



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ESASLI ISI-DUYARLI ŞEKİL HAFIZALI
POLİMER HARMANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMRE PALABİYİK

DANIŞMAN: DOÇ. DR. EMRE TEKAY

**YALOVA
TEMMUZ 2024**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ESASLI ISI-DUYARLI ŞEKİL HAFIZALI POLİMER
HARMANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMRE PALABIYIK
218115005

DANIŞMAN: DOÇ. DR. EMRE TEKAY

YALOVA
TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ESASLI ISI-DUYARLI ŞEKİL HAFIZALI POLİMER HARMANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İmza

EMRE PALABIYIK



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Doç. Dr. Emre TEKAY'a teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme teşekkür ederim. Ayrıca Prof. Dr. Sinan ŞEN'e destekleri için teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (Proje No: 2022/AP/0001) teşekkür ederim.

Temmuz - 2024

Emre PALABIYIK



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	11
1.1 Tezin Amacı	12
2. GENEL BİLGİLER.....	13
2.1 Akıllı Malzemeler.....	13
2.2. Şekil Hafızalı Polimerler	14
2.3. Şekil Hafızalı Polimerlerin Uyarıcı Yöntemleri	14
2.3.1 Isı etkisi ile tetikleme yöntemi.....	15
2.3.2 Ph değişimi tetikleme yöntemi	15
2.3.3 Manyetik alan etkisi ile tetikleme yöntemi.....	16
2.3.4 Işık etkisi ile tetikleme yöntemi.....	16
2.4 Amorf Şekil Hafızalı Polimerlerin Mekanizması	16
2.5 Uygulama Alanları	18
2.6 Şekil Hafızalı Polimer Harmanlar	19
2.7 Termoplastik Poliüretan (TPU)	21
2.7.1 Ester esaslı termoplastik poliüretanlar	22
2.7.2 Eter esaslı termoplastik poliüretanlar	23
2.7.3 Karbonat esaslı termoplastik poliüretanlar	24
2.8 Poli(butil metakrilat-ko-izobutil metakrilat) (PBMA-co-PiBMA).....	25
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	27
4. MALZEMELER VE YÖNTEMLER.....	31
4.1 Polimer Harmanların Hazırlanması	31
4.2 Polimer Harmanların Kalıplanması	32
4.3 Karakterizasyon	33
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi.....	35
5.2 FTIR Analizi.....	35

5.3 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizi	36
5.4 DMA (Dinamik Mekanik Analiz)	38
5.5 Çekme Testi.....	40
5.6 TGA (Termogravimetrik Analiz)	42
5.7 Isı-Duyarlı Şekil Hafızası Analizi	44
6. SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ	56



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

KISALTMALAR

ABS	: Akrilonitril bütadien stiren
COPE	: Kopoliester Elastomerleri
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
IPN	: İnterpenetrating Polimer Ağları
PCL	: Poli(E-Kaprolakton)
PBMA-co-PiBMA	: Poli(butil metakrilat-ko-izometakrilat)
PE	: Polietilen
PLA	: Polilaktik Asit SBS: Poli(Stiren-B-Bütadien-B-Stiren)
SBC	: Stiren Blok Kopolimerleri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ŞHP	: Şekil Hafızalı Polimer
T	: Sıcaklık
T _{cr}	: Sabitleyici/Tetikleme Sıcaklığı
T _g	: Camısı Geçiş Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
T _m	: Erime Sıcaklığı
TPE	: Termoplastik Elastomer
TPO	: Termoplastik Olefinler
TPU	: Termoplastik Poliüretan
TPV	: Termoplastik Vulkanizatlar
T _{trans}	: Şekil Dönüşüm Sıcaklığı

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 4.1. Üretilen harmanlara ait kompozisyonlar.....	31
Tablo 5.1. TPU/PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait DSC sonuçları.	38
Tablo 5.2. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait DMA sonuçları.....	40
Tablo 5.3. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait çekme testi sonuçları.....	42
Tablo 5.4. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait termogravimetrik analiz sonuçları.	44
Tablo 5.5. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarının şekil hafızası analiz sonuçları.	46
Tablo 5.6. 50T-50B polimer harmanının farklı şekil dönüm sıcaklıkları için şekil hafızası performansları.	47
Tablo 5.7. 50T-50B polimer harmanının basamaklı şekil geri kazanım oranları.	48
Tablo 5.8. 50T-50B polimer harmanının çevrimsel şekil hafızası performans sonuçları.	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Isıya duyarlı ŞHP'nin moleküler mekanizması. [12]	14
Şekil 2.2. ŞHP'lerde Şekil Hafıza Etkisi için Termomekanik Döngü [16].	18
Şekil 2.3. Farklı ŞHP Türleri İçin Termal Olarak İndüklenen Şekil Hafızası Etkisinin Moleküler Mekanizması [15].	21
Şekil 2.4. Poliüretan segmentlerinin gösterimi [27].	22
Şekil 2.5. TPU sentezinde kullanılan difonksiyonel poliester poliollerin kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları, T_g , T_m noktaları [29].	23
Şekil 2.6. Termoplastik poliüretanların sentezi için yaygın olarak kullanılan eter bazlı polioller [29].	24
Şekil 2.7. En yaygın kullanılan polikarbonat polioller ve kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları, T_g , T_m noktaları [29].	25
Şekil 2.8. Poli(butıl metakrilat-ko-izobutıl metakrilat) (PiBMA-co-PiBMA) Kimyasal Yapısı.	25
Şekil 4.1. Üretilen TPU / PBMA-PiBMA polimer harmanları.	32
Şekil 4.2. Sıcak presle kalıplanan TPU / PBMA-PiBMA polimer harmanlarına ait plakaları.	32
Şekil 5.1. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait SEM görüntüleri a) 90T-10B, b) 80Y-20B, c) 70T-30B, d) 60T-40B ve e) 50T-50B.	35
Şekil 5.2. TPU, BMA-co-iBMA ve 50T-50B harmanına ait FTIR spektrumları.	36
Şekil 5.3. TPU/PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait DSC termogramları a) endotermik eğriler ve b) ekzotermik eğriler.	38
Şekil 5.4. TPU/BMA-co-iBMA harmanlarına ait DMA grafikleri a) Depolama modülü – Sıcaklık grafiği ve b) $\tan \delta$ – Sıcaklık grafiği.	40
Şekil 5.5. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.	41
Şekil 5.6. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait termogravimetrik analiz eğrileri a) Ağırlık kaybı – sıcaklık eğrileri ve b) Türevsel ağırlık kaybı –sıcaklık eğrileri.	43
Şekil 5.7. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait termomekanik şekil hafızası analizi grafikleri a) 90T-10B, b) 80T-20B, c) 70T-30B, d) 60T-40B ve 50T-50B.	46
Şekil 5.8. 50T-50B polimer harmanının farklı şekil dönüm sıcaklıkları için termomekanik şekil hafızası grafikleri a) 30°C ve b) 40°C.	47
Şekil 5.9. 50T-50B polimer harmanının basamaklı şekil geri kazanım grafiği.	48
Şekil 5.10. 50T-50B polimer harmanının çevrimsel şekil hafızası grafiği.	49
Şekil 5.11. 50T-50B harmanının geçici U-şekli şekil hafızası performansı a) Şekil programlama ve b) 50T-50B harmanına ait 50°C sıcak su içerisindeki şekil geri kazanımı.	50

TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ESASLI ISI-DUYARLI ŞEKİL HAFIZALI POLİMER HARMANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Şekil hafızalı polimerler, dış uyaranlara tepki verebilen ve akıllı polimerler kategorisinde önemli bir yere sahip olan malzemelerdir. Bu polimerler, bir dış uyaran yardımıyla şekillerini değiştirebilirler. Isıya duyarlı şekil hafızalı polimerler, geçici şekiller ile kalıcı şekiller arasında dönüşüm sağlamak için ısı kullanır ve bu tür polimerler, şekil hafızalı polimerler arasında en yaygın olanlarıdır. Isıya duyarlı şekil hafızalı polimerik malzemeler, kalıcı şeklin geri kazanılmasını sağlayan bir elastomer ve geçici şeklin korunmasını sağlayan bir anahtar polimer kullanılarak polimer karışımları şeklinde üretilebilir. Bu çalışmada, elastomer fazı ester esaslı termoplastik poliüretan (TPU) ve anahtar fazı poli(butil-co-izobutil metakrilat) (PBMA-co-PiBMA) olan farklı kompozisyonlara sahip polimer karışımları eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlandı. Ağırlıkça TPU/PBMA-co-PiBMA oranı 90/10, 80/20 ve 70/30 olan karışımlarda, TPU sürekli fazı içinde PBMA-co-PiBMA fazının damlacık şeklinde dağıldığı; 60/40 ve 50/50 karışımlarında ise eş-sürekli morfolojinin oluştuğu gözlemlendi. Dinamik mekanik analizlerde (DMA), TPU'nun ester bloğu ile PBMA-co-PiBMA polimerinin uyumlu olduğu, polimer karışımlarında camsı geçiş sıcaklığının (T_g), TPU'nun yumuşak bloğu ile PBMA-co-PiBMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığı arasında değerler aldığı ve camsı geçiş sıcaklığının PBMA-co-PiBMA miktarı ile doğru orantılı olarak arttığı belirlendi. Saf polimer bileşenlerin ve üretilen polimer karışımlarının ısı geçiş özellikleri DSC analiziyle irdelendi. PBMA-co-PiBMA varlığında TPU'nun yumuşak segmentinin camsı geçiş sıcaklığı genel olarak artış gösterdi. Bununla birlikte, iki polimer arasındaki etkileşimler nedeniyle TPU'nun sert segmentinin erime sıcaklığında ve kristalizasyon sıcaklığında artışlar elde edildi. Isıya duyarlı şekil hafızası analizlerinde, PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça hem şekil sabitleme (R_f) hem de şekil geri dönüşüm (R_r) oranlarının arttığı ve 50/50 oranına sahip kompozisyon için %98'in üzerinde R_f ve R_r değerleri elde edildiği görüldü. Termogravimetrik analizlerde (TGA), karışım içerisinde PBMA-co-PiBMA varlığında TPU'nun bozunma başlangıç sıcaklıklarının azaldığı, ancak TPU'nun ester bloğunun maksimum bozunma sıcaklığı ve maksimum bozunma hızının arttığı tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Şekil Hafızalı Polimer, Polimer Harman, TPU, Akrilik Polimer.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE BASED THERMO-RESPONSIVE SHAPE MEMORY POLYMER BLENDS

ABSTRACT

Shape memory polymers are materials that can respond to external stimuli and hold an important place in the category of smart polymers. These polymers can change their shape with the help of an external stimulus. Thermally responsive shape memory polymers use heat to transition between temporary and permanent shapes, and these types of polymers are the most common among shape memory polymers. Thermally responsive shape memory polymeric materials can be produced as polymer blends using an elastomer that enables the recovery of the permanent shape and a switch polymer that maintains the temporary shape. In this study, polymer blends with different compositions, where the elastomer phase is ester-based thermoplastic polyurethane (TPU) and the switch phase is poly(butyl-co-isobutyl methacrylate) (PBMA-co-PiBMA), were prepared using the melt blending method. In the blends with TPU/PBMA-co-PiBMA ratios of 90/10, 80/20, and 70/30 by weight, it was observed that the PBMA-co-PiBMA phase was dispersed in droplet form within the continuous TPU phase; whereas in the blends with ratios of 60/40 and 50/50, a co-continuous morphology was formed. Dynamic mechanical analyses (DMA) showed that the ester block of TPU and PBMA-co-PiBMA polymer were compatible, and in the polymer blends, the glass transition temperature (T_g) was found to lie between the T_g of the soft block of TPU and the T_g of PBMA-co-PiBMA, increasing proportionally with the amount of PBMA-co-PiBMA. The thermal transition properties of the neat polymer components and the produced polymer blends were examined with DSC analysis. It was observed that the glass transition temperature of the soft segment of TPU generally increased in the presence of PBMA-co-PiBMA. Additionally, due to the interactions between the two polymers, increases were observed in the melting temperature and crystallization temperature of the hard segment of TPU. In thermally responsive shape memory analyses, it was found that as the amount of PBMA-co-PiBMA increased, both the shape fixing (R_f) and shape recovery (R_r) ratios increased, and values above 98% were obtained for the composition with a 50/50 ratio. Thermogravimetric analyses (TGA) showed that in the presence of PBMA-co-PiBMA within the blend, the onset decomposition temperatures of TPU decreased, but the maximum decomposition temperature and the maximum decomposition rate of the ester block of TPU increased.

Anahtar Kelimeler: Shape Memory Polymer, Polymer Blend, TPU, Acrylic Polymer.

1. GİRİŞ

Şekil hafızalı polimerler (ŞHP'ler), 1980'lerde keşfedilen ve hızla büyüyen bir akıllı malzeme dalıdır. Yenilikçi bir malzeme olarak ŞHP'ler, kendine özgü yetenekleri sayesinde Malzeme bilimini devrim niteliğinde değiştirme potansiyeline sahiptir. Son yıllarda, dış yük altında önemli deformasyonlar ile geçici şekillerini koruyabilme ve dış bir uyarıcı uygulandığında orijinal şekillerine geri dönebilme yetenekleri ile umut verici malzemeler olarak ortaya çıkmışlardır [1]. ŞHP 'ler üzerindeki araştırmalar son yirmi yılda ilginç ve önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Ancak, ŞHP'lerin gelişimi (veya tesadüfi keşfi) oldukça erken başlamıştır. 1940'lara geri dönersek, Vernon ve arkadaşları "şekil hafızasını" ABD patentinde dış malzemeleri (metakrilat ester reçinesi) üzerine tanımlamışlardır [2-4]. ŞHP 'lerin gelişiminde bir sonraki önemli dönüm noktası, 1960'larda ısı ile çeken polietilenlerin (PE) kullanımı olmuştur [5, 6]. Yaklaşık yirmi yıl sonra, bugün tanıdığımız haliyle bu alan özellikle Japonya ve ABD'de gelişmeye başlamıştır. Endüstriyel uygulamalara yönelik araştırmalar, bu malzemelerin temel işleyişini ve tasarım ilkelerini inceleyen akademik çalışmalarla desteklenmiştir.

Genel olarak, ŞHP'ler en az iki farklı "faz" barındırır: sabit bir ağ yapısına sahip olan stabil faz ve dış bir tetikleyiciyle aktive edilebilen ikinci bir anahtar faz. Stabil faz, ŞHP'nin tamamını dengede tutar ve orijinal şeklin korunmasını sağlar; bu fazın deformasyonu, şeklin geri kazanılmasının ana itici gücüdür. Bu stabil faz, kimyasal çapraz bağlar, kristal fazlar veya birbirine geçen ağlar aracılığıyla elde edilebilir. İkinci faz, malzemenin geçici şeklini sahip olduğu kristallenme, camsı geçiş, farklı sıvı kristal fazlar arasındaki geçiş, geri dönüşümlü kovalent veya kovalent olmayan bağlar ile geçici olarak sabitler. Ayrıca, segmental yeniden düzenlemeye izin veren diğer uyarana duyarlı (örneğin, redoks reaksiyonları ile geçiş yapan) alanlar da uygulanabilir [7, 8].

Şekil hafızalı polimerik malzemelerin üretimi için kullanılan yöntemlerden biri farklı özelliklere sahip polimerlerin kullanıldığı polimer harmanların üretimidir. Polimer harman şeklinde üretilen ŞHP'ler genellikle, başlangıç şeklinin korunmasını sağlayan elastomerik bir sabit faz ile geçici şeklin sabitlenmesinden sorumlu olan bir anahtar fazdan oluşur. Elastomerik faz bir çapraz-bağlı kauçuk olabileceği gibi, elastomerik özelliklere sahip bir termoplastik elastomer (TPE) de olabilir. Bu faz, ŞHP'in kalıcı şeklini korumakla birlikte, geçici şekilden kalıcı şekle geri dönüş için gerekli olan geri çekme kuvvetini de sağlamakla görevlidir. Anahtar faz ise, yarı-kristalin ya da amorf bir polimer olabilir ve şekil sabitleme aşamasında elastomerik

komponentin oluşturduğu geri çekme kuvvetine karşı koyarak şeklin sabitlenmesini sağlar. şekil hafızalı polimerin şekil dőnőřőm sıcaklığını (T_{trans}) anahtar fazın ısıl geçiş sıcaklığı belirler ve bu sıcaklık için yarı kristalin polimerlerde erime sıcaklığı, amorf polimerlerde ise camsı geçiş sıcaklığından yararlanılır. T_{trans} sıcaklığının őrzerinde, anahtar faz mekanik őrzelliklerini kaybeder ve bu sayede elastomer faz ile birlikte deforme edilebilir. Sıcaklık T_{trans} sıcaklığının altına dőřőrőldőėünde ise anahtar sertleşir ve geçici şeklin sabitlenmesini sağlar. Sıcaklık tekrar T_{trans} sıcaklığına çıkarıldığında anahtar faz yumuşar ve elastomerik fazın oluşturduğu entropik geri çekme kuvveti yardımıyla şHP başlangıç şekline geri döner [9].

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, elastomer bileşeni termoplastik elastomer ailesinin bir őryesi olan termoplastik poliőrretan (TPU) ve anahtar bileşeni bir akrilik polimer olan Poli(butil metakrilat-ko-izometakrilat) (PBMA-co-PiBMA) olan yeni tip ısı-duyarlı şekil hafızalı polimer harmanların geliştirilmesi amaçlanmıştır. TPU/PBMA-co-PiBMA oranı ağırlıkça 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 ve 90/10 olan kompozisyonlara sahip polimer harmanlar bir dahili karıştırıcı yardımıyla eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlandıktan sonra, sıcak pres kullanılarak analizlerde kullanılmak őrzere kalıplandı. őrretilen polimer harmanların ısıl, mekanik, morfolojik ve ısı-duyarlı şekil hafızası őrzellikleri, kullanılan polimerlerin miktarlarının bir fonksiyonu olarak detaylı olarak incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

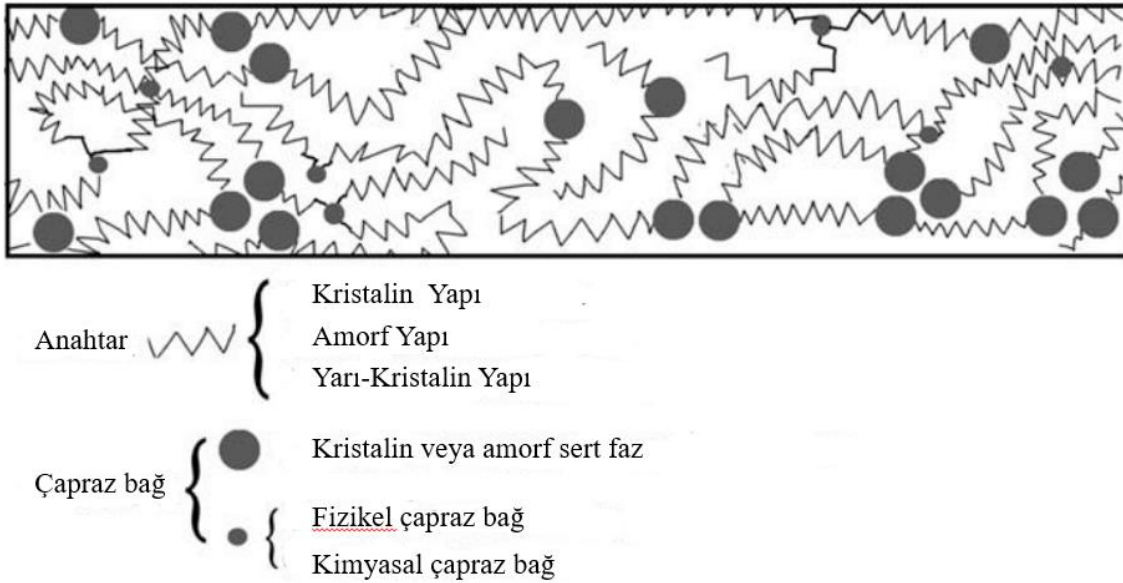
2.1 Akıllı Malzemeler

Akıllı malzemeler, ısı, sıcaklık, mekanik ve manyetik etkilerle değişim gösterebilen veya bu etkilere tepki verebilen malzemelerdir. Bir malzemenin akıllı malzeme olarak nitelendirilmesi için o malzemenin niteliğinde ve fazında değişim gerçekleşmesi ve bu değişimin geri döndürülebilir olması gerekmektedir. Akıllı malzemeler, başka bir deyişle gelişmiş malzemeler olarak adlandırılır. Tek bir kesin tanımla sınırlandırılmazlar. Bu malzemeler, belirli dış uyarıcılara maruz kaldıklarında eski şekillerine geri dönebilirler veya çevresel değişimlere uygun şekilde tepki gösterebilen üstün malzemeler olarak tanımlanabilirler. Akıllı malzemeler, özelliklerine göre aktif ve pasif olarak kategorize edilirler. Pasif akıllı malzemeler, belirli bir enerji türünü iletme kabiliyetine sahiptir. Örneğin, optik fiberler elektromanyetik dalgaları taşımak için kullanılabilir. Aktif malzemeler ise iki kategoriye ayrılır: birincisi, dış uyarıcılara maruz kaldıklarında özelliklerini değiştiremeyenler, örneğin foto kromatik gözlükler güneş ışığına maruz kaldıklarında sadece renk değiştirirler. Diğer türler ise bir enerji formunu (ısı, elektriksel, kimyasal, mekanik ve optik) başka bir enerji formuna dönüştürebilirler, örneğin piezoelektrik malzemeler dış zorlamaya maruz kaldıklarında elektrik yükü üretebilirler. Bazı önemli özellikler bu malzemeleri diğerlerinden ayırır, örneğin:

- Geçicilik, çeşitli dış uyarıcılara tepki verebilirler,
- Anilik: tepki süresi çok kısadır,
- Kendiliğinden harekete geçme: Kendi başlarına hareket edebilir, görünüm ve şekillerini değiştirebilirler.
- Seçicilik: Tepkileri belirli koşullara göre bölünmüş ve öngörülebilir bir şekilde gerçekleşir.
- Doğrudanlık: tepki sadece tetikleyici olaya özgüdür,
- Şekil değiştirme: malzeme dış uyarıcılara göre şeklini değiştirebilir,
- Kendini teşhis etme: malzeme yüzeylerindeki çatlakları otomatik olarak tespit edebilirler.
- Kendini onaran: hasar gördüklerinde kendiliğinden onarım yapabilirler veya onarılabilirler [10].

2.2. Şekil Hafızalı Polimerler

Şekil hafızalı polimerler (ŞHP 'ler) sıcaklık, ışık, elektrik alanı, manyetik alan, pH, belirli iyonlar veya enzim gibi uygun uyarıcılar altında şekillerini geçici bir şekilden orijinal (veya kalıcı) şekillerine hızla değiştirebilirler. Bunlar arasında uyarıcıya duyarlı ŞHP 'ler, ısı duyarlı ŞHP, endüstride yaygın olarak çalışılan ve kullanılan tipik bir ŞHP 'dir. Şekil 2.1'de, ısı duyarlı şekil hafızası etkisinin (ŞHP) moleküler mekanizması gösterilmektedir. Isıya duyarlı ŞHP'ler genellikle fiziksel çapraz bağlanma yapısına, kristal ve amorf sert faza veya kimyasal çapraz bağlanma yapısına sahiptir. Ayrıca, kristal, amorf veya sıvı-kristal fazın düşük sıcaklık geçişi bir anahtar rolü oynar. Genel olarak, kalıcı şekil, iç gerilimin sıfır ya da oldukça düşük olduğu bir durumda bulunur. Eğer ŞHP bir deformasyona maruz kalırsa, polimerin şekil dönüşüm sıcaklığının altına soğutulmasıyla çapraz bağ yapısında önemli miktarda iç gerilim depolanabilir. Polimer, şekil dönüşüm sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, ŞHP, çapraz bağ yapısında depolanan iç gerilimin serbest bırakılması sayesinde kalıcı şekline geri döner [11].



Şekil 2.1. Isıya duyarlı ŞHP'nin moleküler mekanizması. [12]

2.3. Şekil Hafızalı Polimerlerin Uyarıcı Yöntemleri

Şekil hafızalı polimerlerin şekil geri kazanım etkisi çeşitli yollarla tetiklenebilir. En yaygın ve klasik yöntem, ısı kullanmaktır; ancak son zamanlarda, araştırmacılar başka tetikleme yollarına da odaklanmıştır. Isı her durumda ideal bir çözüm sunmadığı için, Joule ısınması denilen bir teknik devreye girmektedir.

Bu yöntemde, örnek üzerine elektrik akımı uygulanarak ısıtma gerçekleştirilir. Joule ısınmasının avantajı, ısının çok kısa sürede sağlanması ve yüksek sıcaklıkta çalışan fırınlara ihtiyaç duyulmamasıdır. Polimer matrisler, iletken parçacıklarla, örneğin karbon bazlı dolgularla zenginleştirildiğinde, yarı iletken polimerler oluşturulabilir. Bu tür kompozitler elektrikte aktive edilebilir. Ayrıca, kızılötesi radyasyon veya manyetik alan gibi diğer tetikleme yöntemleri de mevcuttur. [13]. Çoğu uygulamada şekil hafızalı polimerlerin doğrudan etkinleştirmek için sıcak su veya gaz kullanmak uygun olmadığından, ilgili çalışmalar çok az ilgi görmüştür. Bir başka seçenek olarak, şekil hafıza etkisini başlatmak için şekil hafızalı polimerlere elektrik, ışık, manyetizma veya nem gibi uyaranlara duyarlı özel fonksiyonel dolgular eklenebilir [12].

2.3.1 Isı etkisi ile tetikleme yöntemi

Özellikli ısı-duyarlı şekil hafızalı polimerler (ŞHP'ler), polimer biliminde yaygın olarak kullanılan ve sıkça karşılaşılan malzemelerdir. Bu polimerlerde, polimer zincirlerinin camsılaşması veya kristallenmesi geçici çapraz bağlar olarak işlev görerek boyutsal değişiklikleri stabilize ederken, şekil geri kazanımı ısı ile tetiklenir. Isı-duyarlı ŞHP'ler, amorf polimerlerde camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ve kristalin polimerlerde erime sıcaklığına (T_m) ulaşıldığında, eski şekillerine geri dönebilme özelliğine sahiptirler. ŞHP'lerin tipine bağlı olarak T_{trans} olarak adlandırılan termal geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtılıp, dış bir kuvvetle yeniden şekillendirilmesi ve son olarak da T_{trans} altında soğutulması ile tipik termomekanik döngü tamamlanır [14].

2.3.2 Ph değişimi tetikleme yöntemi

Polimer özelliklerinin değişimi, mevcut iyonize olabilen fonksiyonel grupların malzemenin iyonize olması ve belirli bir pH'ta yük kazanmasıyla gerçekleşir. Benzer yüklü gruplar arasındaki itme kuvveti, şekil hafızalı polimer zincirlerinin genişlemesine yol açar ve pH değiştiğinde bu itme kuvveti kaybolarak malzemeler orijinal şekline ve konumuna geri döner. PH duyarlı polimerler, ilaç dağıtımı ve mikro işleme gibi birçok alanda umut vadetmektedir. Ancak, bu malzemelerdeki tersinirlik ve değişiklikler, genellikle çevre için zararlı olan çözücü değişimlerine ihtiyaç duyduklarından dolayı bir dezavantaj olarak kabul edilir. Bu kısıtlamalara rağmen, pH'a duyarlı malzemelerin potansiyeli dikkate değer bir şekilde öne çıkmaktadır[15].

2.3.3 Manyetik alan etkisi ile tetikleme yöntemi

Manyetik alan duyarlı polimerler, belirli manyetik nanopartiküllerle yüklenmiş nanokompozitler hazırlanarak elde edilebilir. Manyetik bir alanın etkisi altında ısı açığa çıkaran malzemeler manyetik nanodogular olarak tanımlanabilir. Nanokompozitlerin şekil programlaması ısı ile tetiklenen şekil hafızalı polimerlerde olduğu gibi elde edilir. ekil hafızalı bir malzemenin orijinal formuna geri dönme sürecinin, nano boyuttaki dolguların manyetik bir alan altındayken Joule etkisiyle tetiklendiği anlaşılmaktadır. Manyetik alan, ferromanyetik şekil hafızalı polimerler olarak bilinen manyetik nanopartiküller (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Ni, vb.) içeren ŞHP kompozitleri içinde iç ısıtma oluşturabilir. Demir oksit (Fe_3O_4), manyetik alanların etkisi ile birlikte ısı oluşturan malzemeler olarak tanımlanabilir ve bu tür malzemeler manyetik ısı indükleyici dolgular olarak bilinir.

Bunları bir ŞHP'ye entegre etmek, manyetik alanla uzaktan harekete geçirilebilecek bir şekil hafızalı kompozit üretmek için bilinen bir uygulamadır [15].

2.3.4 Işık etkisi ile tetikleme yöntemi

Işıkla uyarılan şekil hafızalı polimerler, ısı duyarlı şekil değiştiren polimerlere kıyasla anlamlı avantajlara sahiptir. Bunun nedeni, fotoaktivasyonun, ısı işlemlerle ortaya çıkabilecek doku hasarını üretmemesidir ve biyomedikal uygulamalar alanında son derece etkili olabilir. Üç tür foto-uyarılabilir molekül olduğu bilinmektedir. UV ışığına maruz kaldıklarında konfigürasyonlarını trans'dan cis'e ve tersi yönde değiştirme yeteneğine sahip moleküller, katyonik indüklenmiş polimerizasyon ile elde edilen moleküller ve foto-uyarılabilir moleküller [15].

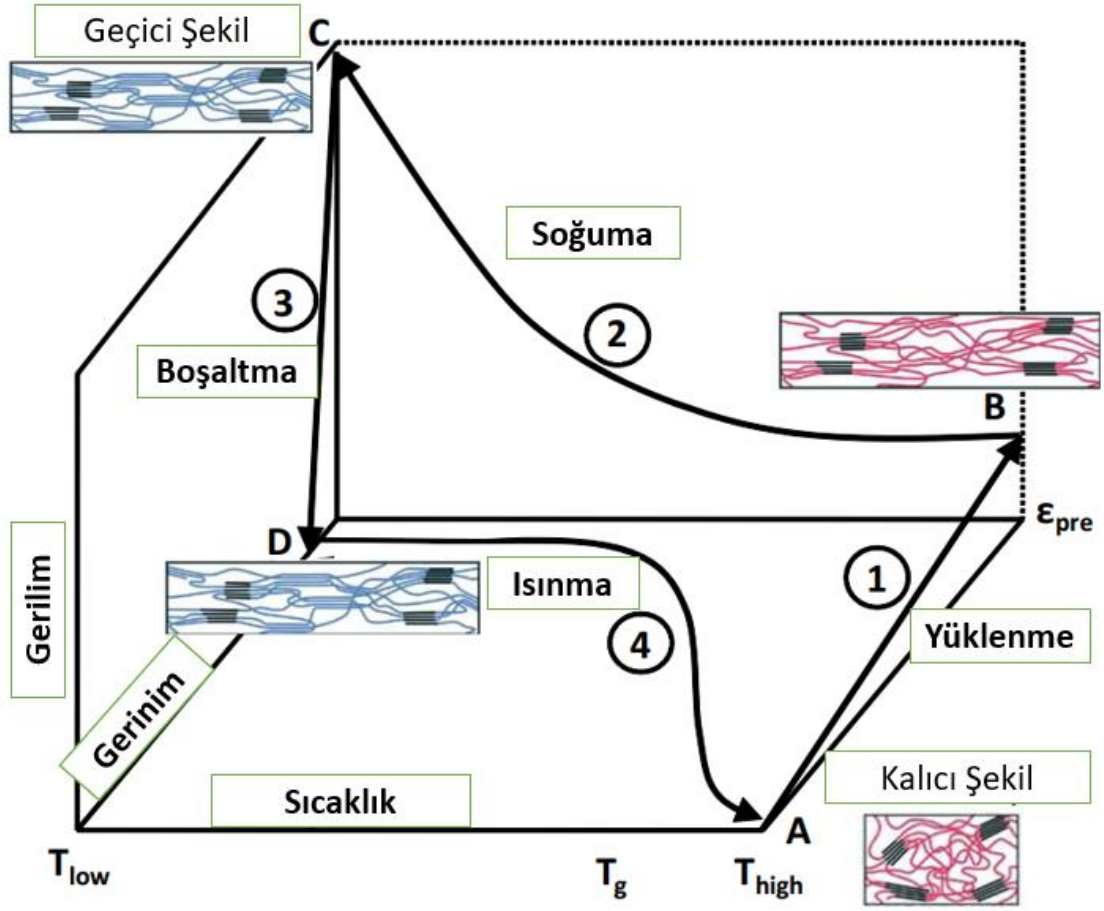
2.4 Amorf Şekil Hafızalı Polimerlerin Mekanizması

T_g 'nin üzerindeki sıcaklıklarda polimer kauçuk formunda bulunur ve bu durumda malzemenin sertliği, T_g 'nin altındaki bir sıcaklığa göre daha düşük olur. Yani, malzeme yüksek sıcaklıklarda daha yumuşak ve elastik hale gelir, düşük sıcaklıklarda ise daha serttir. Sonuç olarak, kauçuk fazdaki bir ŞHP için geniş ölçekli deformasyonlar mümkündür, çünkü polimer zincirleri nispeten düşük sertlik nedeniyle daha kolay hareket edebilir ve esneyebilir. Sıcaklık T_g 'nin altında olduğunda, polimer camsı fazda bulunur ve bu durumda polimerin sertliği artar. Artan sertlik, polimerin büyük ölçekli hareketlerini kısıtlar. Yani, düşük sıcaklıklarda polimer daha sert hale gelir ve hareket kabiliyeti azalır. Bu nedenle, sadece küçük, elastik hareketler

mümkündür. bir malzeme kauçuk fazında deformasyona uğradığında, bu deformasyon camsı faza geçiş sırasında 'dondurulabilir' ve korunabilir. Yani, malzeme camsı faza geçtikten sonra, deformasyonlu hali uzun süre boyunca değişmeden kalır, ancak ısıtıldığında deformasyonun geri kazanılması mümkün olacaktır.

Şekil hafızası etkisini sağlayan tam termomekanik döngü aşağıdaki adımlarda özetlenmiştir. Ayrıca, Şekil 2.2, şekil hafızası etkisinin şematik moleküler temsili ve gerilme-şekil değiştirme sıcaklık alanındaki termomekanik döngüyü sunmaktadır [15].

1. ŞHP'yi $T > T_g$ (kauçuk fazı) sıcaklığında istenilen deformasyon değerine getirilir. Kauçuk fazında kuvvet uygulandığında, moleküler zincirler esnediği için büyük deformasyonlar (şekil değişiklikleri) meydana gelebilir. Bu deformasyonlar, sistemin entropisinin azalmasına neden olur.
2. Deformasyon sabit tutulur ve malzeme sıcaklığı T_g 'nin altına indirilir. Sert camsı fazı moleküler zincirlerin hareket etmesini engellediği için deformasyon depolanır ve yeni yapı 'geçici şekil' olarak adlandırılır.
3. Numuneyi $T < T_g$ (cam fazı) sıcaklığında önceden belirlenmiş bir gerilme seviyesine (örneğin, sıfır gerilme) geri yüklenir ve üzerindeki gerilim yükü tamamen kaldırılır. Cam fazında elastik boşaltma nedeniyle oluşan şekil değişikliği genellikle ihmal edilebilir düzeydedir. Malzeme şeklini korumaya devam etmektedir.
4. Malzeme üzerindeki gerilim kaldırılıp ve malzeme T_g 'nin üzerinde olacak şekilde ısıtılır. Moleküler zincirler serbestçe hareket edebilir ve polimer, geçici şekilden daha yüksek bir entropi durumuna sahip olan orijinal, kalıcı şekline geri döner.



Şekil 2.2. ŞHP'lerde Şekil Hafıza Etkisi için Termomekanik Döngü [16].

2.5 Uygulama Alanları

ŞHP'ler, harmanlar ve kompozitleri, uzaydan otomobillere kadar birçok alanda kullanılabilir. Son zamanlarda en çekici uygulamalar, menteşeler, kirişler, borular, antenler, optik yansıtıcılar, güneş yelkenleri ve şekil değiştiren kaplamalar dahil olmak üzere havacılıkta açılır bileşenler ve yapılar için olmuştur [17-19]. Şekil hafızalı malzemeler, biyomedikal ve otomotiv sektörlerinde geniş bir uygulama yelpazesi sunmaktadır. Biyomedikal alanda, doku mühendisliği için kullanılan iskeletler, minimal invaziv cerrahi implantlar, kendiliğinden sıkışan dikişler, geri çekilebilen stentler, ilaç salınım sistemleri ve esnek biyo-elektronikler gibi çeşitli yenilikçi çözümler dikkat çekmektedir. Otomotiv sektöründe ise otomobil aktuatörleri, kendini iyileştiren kompozit sistemler, koltuk montajları, uyumlu lensler, yeniden yapılandırılabilir depolama kutuları, termal ve ışık hassas gıda ambalajları, açılır yapılar ve akıllı tekstil ürünleri gibi uygulamalar kullanılmaktadır. Şu anda bazı bu uygulamalar aktif olarak kullanılırken, diğerleri gelecekte geliştirilmek üzere araştırılmaktadır. [20-23].

Termoplastik poliüretanın şekil hafıza özellikleri, daralmış koroner kan damarlarında kullanılmak üzere yeni, tamamen polimerik ve kendiliğinden genişleyebilen stentlerin tasarlanmasını mümkün kılmaktadır. Bu tür stentler, ilaç teslim fonksiyonu da sağlayarak restenoz ve trombozun önemli ölçüde azaltılmasına yardımcı olabilir. Kullanım alanı sadece kardiyal alanda sınırlı değildir, aynı zamanda daralma veya tümörlerle mücadele eden diğer organlarda da uygulanabilir, örneğin solunum yolu, yemek borusu, idrar yolu gibi [24]. Bilgisayar destekli tasarım, bilgisayar destekli mühendislik ve eklemeli imalat teknolojilerinin kombinasyonu, ilginç şekil hafıza polimer tabanlı aktüatörlerin geliştirilmesine yönelik olarak incelenebilir ve karlı bir şekilde uygulanabilir [25].

2.6 Şekil Hafızalı Polimer Harmanlar

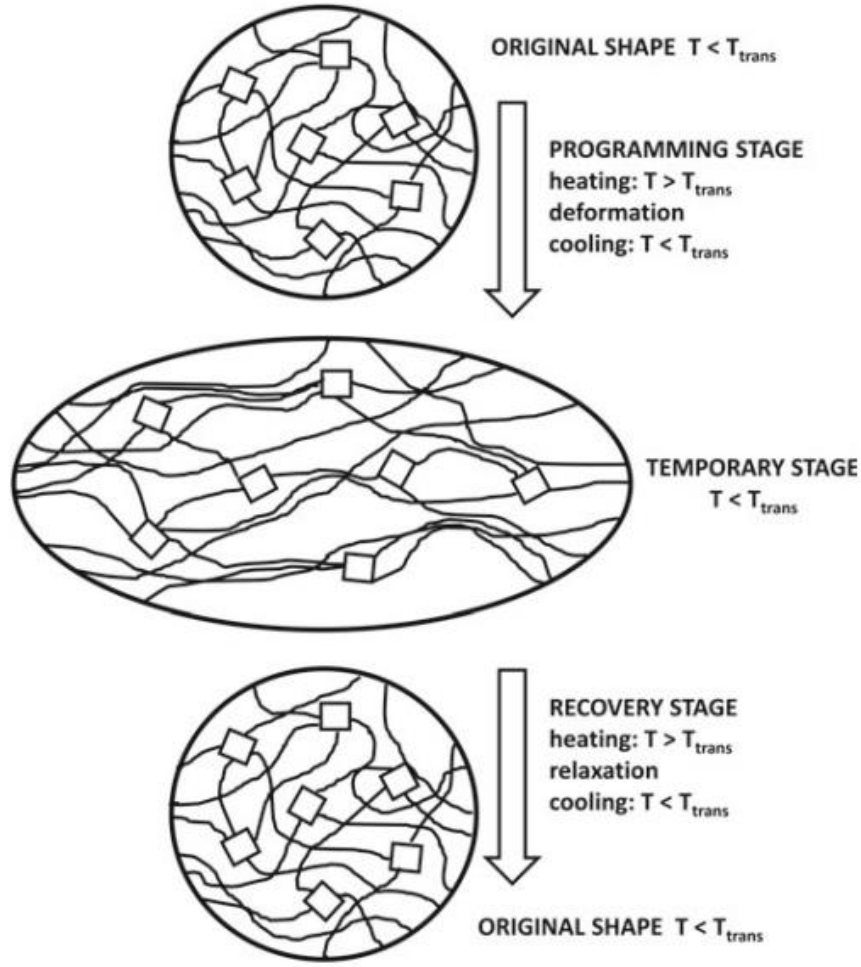
Şekil hafıza etkisine sahip polimerler, genellikle iki ana tür harman içerir. Birincisi, uyumlu blendler olarak adlandırılan polimer harmanlarıdır. Bu tür blendler, uyumlu moleküler yapılar içerir ve genellikle iyi bir mekanik performans sergilerler. İkincisi ise uyumsuz blendlerdir. Uyumlu olmayan moleküler yapıları nedeniyle, bu tür blendler genellikle daha farklı mekanik özellikler ve şekil hafıza davranışları gösterirler. Bu iki tür harman, şekil hafıza etkisinin farklı uygulamalarında kullanılır. Her ikisi de mekanik ve termal özellikleri artırma potansiyeli nedeniyle endüstriyel uygulamalar için ilgi çekicidir. Harman yapmak basittir ve bu polimerlerin özelliklerini iyileştirebilir. Harmanlanabilir karışımlar, poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve polidioksanon gibi yarı kristalin polimerlerden veya PCL bazlı poliüretanlar ile poli(vinil klorür) veya fenolik reçine gibi yarı kristalin ve amorf polimerlerden yapılabilir. Teorik olarak karışabilirlik, harmanın tek bir T_g sıcaklığına sahip olmasına neden olsa da farklı bölgelerdeki her bir polimerin farklı konsantrasyonları T_g 'yi farklılaştırır. Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) matrisi ile poli(stiren-b-bütadien-b-stiren) (SBS) veya PLGA ile PLGA gibi karışmayan polimerler de şekil hafıza polimerlerinin örnekleridir. Ayrıca, iç içe geçmiş ağ yapısına sahip karışabilir polimerlerin belirli kombinasyonları, interpenetrating polimer ağları (IPN'ler) olarak adlandırılır. Bu IPN'ler, çeşitli özellikler ve performanslar sunarak şekil hafıza uygulamalarında kullanılabilir. Bu IPN'ler de yukarıda belirtilen T_g sorununun diğer karışabilir polimerlerde olduğu gibi çözülmesi durumunda şekil hafıza özellikleri sergileyebilir.

Şekil hafıza polimerlerinin (ŞHP) sentezinde, hemen hemen tüm polimerizasyon yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler arasında katılma, kondensasyon, serbest radikal ve fotokimyasal polimerizasyon ile radyasyon reaksiyonu yer alır. Polimerlerin şekil hafıza etkisi, polimer zincirleri arasındaki güçlü etkileşimlerin oluşturulmasıyla sağlanır. Bu etkileşimler, genellikle

elastik entropik kuvvetler, kovalent bağlar veya moleküller arası etkileşimler yoluyla elde edilen fiziksel veya kimyasal ağ noktalarının varlığından kaynaklanır.

Şekil hafıza polimerlerinin (ŞHP) bu özel davranışları gösterebilmesi için belirli bir morfolojiye sahip olmaları gerekmektedir. Bu polimerler, çapraz bağlama özellikleri, bileşimleri, yapıları ve morfolojilerine göre genellikle dört ana yapıya ayrılır: kimyasal olarak çapraz bağlı, fiziksel olarak çapraz bağlı, polimer karışımları ve polimer kompozitleri. ŞHP'lerin moleküler yapısı genellikle kimyasal veya fiziksel bağlarla çapraz bağlı sert segmentler ve dönüşüm segmentleri olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır. Sert segmentler, kimyasal çapraz bağlar, kristaller, camsı bölgeler veya zincir dolaşıklıkları gibi yapı elemanları içerir ve bu yapı, polimerin orijinal şeklinin korunmasını sağlar. Dönüşüm segmentleri ise ağ düğümleri arasında bulunan ve geri dönüşümlü şekil değişiklikleri geçiren polimer zincirleridir. Bu yumuşak segmentler, geçiş sıcaklıklarında geri dönüşümlü moleküler anahtarlar olarak işlev görür ve amorf veya kristal yapıda olabilir. Dolayısıyla, bu geçiş sıcaklıkları camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime noktası sıcaklığı (T_m) olarak adlandırılır. [15].

Şekil 2.3'de farklı ŞHP türleri için termal olarak indüklenen şekil hafızası etkisinin moleküler mekanizması gösterilmiştir.



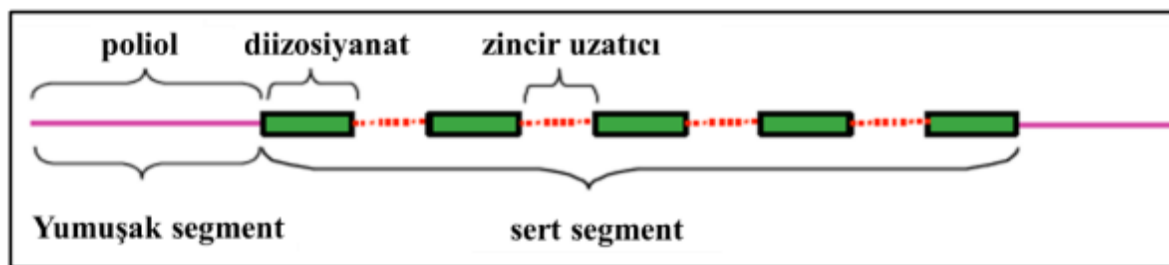
Şekil 2.3. Farklı ŞHP Türleri İçin Termal Olarak İndüklenen Şekil Hafızası Etkisinin Moleküler Mekanizması [15].

2.7 Termoplastik Poliüretan (TPU)

TPU'lar sıklıkla 'segmentli poliüretan blok kopolimerleri' olarak adlandırılır ve stiren blok kopolimerleri (SBC'ler), termoplastik olefinler (TPO'lar), termoplastik vulkanizatlar (TPV'ler) ve kopoliester elastomerleri (COPE'ler) içeren büyük ve ticari olarak önemli bir termoplastik elastomerler (TPE'ler) ailesinin bir alt kümesini oluşturur. TPE'ler, kauçukların esnekliği ve dayanıklılığı ile termoplastiklerin işlenebilirliğini birleştirir. Küresel TPE talebinin 2011 yılına kadar yıllık %6,3 artarak 3,7 milyon tona ulaşması öngörülmektedir. TPU malzemeleri, yıllık olarak satılan TPE polimerlerinin hacminin yaklaşık %15'ini oluşturmaktadır. Bu sınıftaki malzemelerin üstün performanslı kısmında yer alırlar ve yüksek mukavemet, dayanıklılık ve özel formülasyonlar açısından çok yönlülükleri ile bilinirler.

TPU'ların yaygın uygulama alanları arasında otomotiv iç mekanları, ayakkabılar, esnek hortum ve tüpler, cep telefonu düğmeleri, kapaklar, contalar ve o-ringler, yapıştırıcılar, kablo kılıfları,

Termoplastik poliüretanlar (TPU'lar), ortalama moleküler ağırlığı 1.000 ila 3.000 g/mol aralığında olan poliöl (eter, ester ve karbonat bazlı dioller) ile alifatik veya aromatik diizosiyanatların reaksiyonu ile elde edilir. Sentezlenen malzemeler, çeşitli sert ve yumuşak segmentlerin farklı seviyelerde ayrıldığı bileşenlerden oluşur. TPU'ların mekanik ve termal özellikleri, kullanılan monomerlerin kimyasal yapısı, hacim fraksiyonu ve sert ile yumuşak segmentler arasındaki etkileşimlere bağlı olarak değişir. Şekil 2.4'de TPU'nun sert ve yumuşak segmentlerini gösteren şekil mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Poliüretan segmentlerinin gösterimi [27].

Poliüretanların sentezinde genellikle polyester bazlı polioller kullanılır ve bunlardan bazıları, poliüretanların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan polyester poliolleridir. Polyester polioller genellikle alifatik dikarboksilik asitler (örneğin süksinik asit ve adipik asit) veya aromatik dikarboksilik asitler (örneğin tereftalik asit) ile birlikte düşük moleküler ağırlıklı dioller (örneğin 1,2-etanediol veya 1,4-bütanediol) kullanılarak üretildiği bilinmektedir. Bu malzemeler, polyester polioller üretiminde sıkça tercih edilen bileşenlerdir.

22

Chemical structure	Name and abbreviation	M_n (g/mol)	Hydroxyl number (mg KOH/g)	Acidity index (mg KOH/g)	T_g (°C)	T_m (°C)
	poly(ethylene adipate) glycol PEAD or PEA	2000	—	0.02	-46	52
	poly(butylene adipate) glycol or poly(tetramethylene adipate) glycol PBA	1000 2000	56	—	-71	56
	polycaprolactone PCL	1000–3600	56	—	-72	59
	bio- poly(butylene succinate) glycol PBS	1000 2000	—	—	—	—
	the vegetable oil-derived difunctional polyester CO1	1320	—	—	-60	59
	the vegetable oil-derived difunctional polyester CO2	1900	—	—	-54	67
	the vegetable oil-derived difunctional polyester CO3	3500	—	—	-54	70
	bio- polyester hydroxyl termi- nated based on dimer fatty acids (rapeseed oil) RPO	3000 3300	40 33	0.25	—	—
	bio- polyester polyol obtained with azelaic acid and 1,9- nonanediol PAN	500–1500	—	—	—	—
	polyricinoleate diols were syn- thesized with methyl ricinoleate PR	2580	43.5	0.68	—	—

Şekil 2.5. TPU sentezinde kullanılan difonksiyonel poliester poliollerin kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları, T_g , T_m noktaları [29].

2.7.2 Eter esaslı termoplastik poliüretanlar

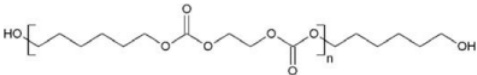
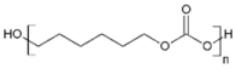
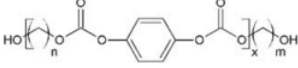
Poli(eter-üretan)ler, poli(ester-üretan)lere kıyasla mükemmel hidrolitik stabiliteye sahiptir, çünkü poli(ester-üretan)lerin yumuşak segmentleri hızlı hidrolize uğrar. Ancak, poli(eter-üretan)ler oksidatif bozunmaya karşı duyarlıdır, bu da zincirlerin kesilmesine ve çapraz bağlanmasına yol açar. TPU sentezinde genellikle kullanılan eter bazlı polioller, örneğin poli(etilen glikol), poli(tetrametilen glikol) ve diğerlerini sunar. Poli-eter polioller zincir uzunluğunun artmasıyla birlikte erime noktası da yükselir. Bu poliollerin camsı geçiş sıcaklıkları -96C'den -24C'ye kadardır. Şekil 2.6'de termoplastik poliüretanların sentezi için yaygın olarak kullanılan eter bazlı polioller ve kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları, T_g , T_m noktaları gösterilmektedir [30].

Chemical structure	Name and abbreviation	M_n (g/mol)	T_m (°C)	T_g (°C)
	poly(ethylene oxide) PEO poly(ethylene glycol) PEG	987 2000, 4600, 8000	38	-72
	poly(tetramethylene glycol) PTMG poly(tetramethylene oxide) PTMO	1014 2000	23	-96
	poly(tetrahydrofuran) PTHF poly(hexamethylene oxide) PHMO	988 433-1180	42 30-47	-35
	poly(octamethylene) oxide POMO	947	67	-24
	poly(decamethylene oxide) PDMO	875	70	-25
	poly(propylene oxide) PPO poly(propylene glycol) PPG	2000	-	-70
	fluorinated polyether diol PFGE	2089	-	-

Şekil 2.6. Termoplastik poliüretanların sentezi için yaygın olarak kullanılan eter bazlı polioller [29].

2.7.3 Karbonat esaslı termoplastik poliüretanlar

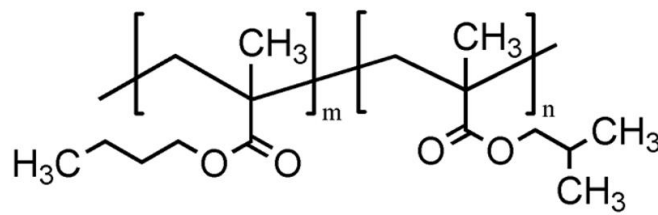
Birçok polikarbonat bazlı olan polioller, oda sıcaklığındaki bir ortamda kristalin bir yapı sergiler, katı davranış gösterir. Bu poliollerin kullanımıyla elde edilen malzemeler genellikle sert ve nispeten esnek olmayan elastomerlerdir, çünkü yumuşak segmentlerin kristallenmesi bu durumu sağlar. Şekil 2.7’de en yaygın kullanılan polikarbonat polioller ve kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları, T_g , T_m noktaları gösterilmektedir, ancak karbonat kopolimer bazlı mikro dioller de kullanılabilir. Örnek olarak verilebilir ki, poli(ϵ -kaprolakton-b-heksametilen karbonat-b- ϵ -kaprolakton)diol (PCL-b-PHMC-b-PCL) (M_n 2,023 g/mol) ve poli(pentametilen karbonat-ko-heksametilen karbonat)diol (PPMC-b-PHMC-b-PPMC) (M_n 2,000 g/mol) [31].

Chemical structure	Name and abbreviation	M_n (g/mol)	T_g (°C)	T_m (°C)
	Poly(hexyl ethyl) carbonate diols PHCD	865–2017	–	–
	Poly(1,6-hexyl carbonate) diol PCDO	893	–68	41
	Aromatic polycarbonate diols APCO	1000–2000	–	–
	1,18-octadec-9-endiol (prepared from oleic acid) ODEDO	–	–	–

Şekil 2.7. En yaygın kullanılan polikarbonat polioller ve kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları, T_g , T_m noktaları [29].

2.8 Poli(butil metakrilat-ko-izobutil metakrilat) (PBMA-co-PiBMA)

Poliakrilatlar ve polimetakrilatlar sırasıyla akrilik asit ve metakrilik asitten üretilirler ve aralarında en çok bilinen çeşiti poli(metil metakrilat)'tır. Bu malzemelerin fizikokimyasal özelliklerini zincirlerinde bulunan süstitüe grupların yapısına doğrudan bağlıdır. Akrilik polimerler transparanlık, elastisite, hava koşullarına dayanım, rezilyans, kolay fonksiyonellendirme, biyo-uyumluluk ve düşük maliyetleriyle ilgi çekmektedirler [32]. Poli(bütıl metakrilat-ko-izobütıl metakrilat) kopolimeri boyalar, bağlayıcılar, elektronik uygulamalar, ambalajlar ve yapıştırıcılar gibi alanlarda kullanılan, göreceli düşük camsı geçiş sıcaklığına (yaklaşık 35°C) sahip amorf bir polimerdir [33].



Şekil 2.8. Poli(butil metakrilat-ko-izobutil metakrilat) (PiBMA-co-PiBMA) Kimyasal Yapısı



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Nasim Sabahi vd. yapmış oldukları çalışmada, aynı sert segmentten oluşan, ancak yumuşak segmentleri adipik asit poliester ve poli(kaprolakton) diollerinden üretilmiş iki farklı termoplastik poliüretan (TPU) ile poli(kaprolakton) (PCL) eriyik karıştırılarak termo-duyarlı ŞHP'ler geliştirilmiştir. Çevrimsel termomekanik testler, adipik asit bazlı TPU/PCL karışımları ile karşılaştırıldığında, PCL diol bazlı TPU/PCL karışımlarının, düşük sıcaklıklarda geri kazanımı başlatabilme yetenekleri gözlenmiş ve %90 geri kazanım (R_f sıcaklıkları ($\sim 45^\circ\text{C}$ ve $R_r > 90$)) sergilediğini göstermektedir. Ya pılan çalışmanın şekil hafızası özelliklerinde, oranlara göre geri dönüş özellikleri değişiklik göstermiştir. Tüm PCL bazlı karışımlar %90'ın üzerinde R_f gösterirken, adipik asit bazlı polimerler kullanıldığında %70-%80 aralığında R_f elde edilmiştir. Tüm PCL bazlı ve adipik asit bazlı numuneler, yüksek şekil geri kazanım performansı (%85'ten fazla) sergilemiştir [34].

S.-M. Lai & Y.-C. Lan vd.'nin yaptıkları çalışmada PLA ve TPU, PLA'nın şekil hafızalı etkisini geliştirmek amacıyla şekil hafızalı karışımlar oluşturmak için dahili karıştırı kullanılarak eritilerek harmanlanmış olan üç farklı ön deformasyon sıcaklığında ($25, 80, 120^\circ\text{C}$) ön deformasyona tabi tutulan PLA/TPU karışımlarının şekil hafıza davranışları, çeşitli geri kazanım sıcaklıklarında incelenmiştir. 25°C ön deformasyon sıcaklığında TPU ilavesi, PLA/TPU (50/50) karışımları için PLA'nın şekil geri kazanım oranını 160°C 'de 93.5 ± 0.4 'e kadar önemli ölçüde arttırılmıştır. Ön deformasyon sıcaklıklarının artmasıyla şekil sabitleme yeteneği arttığı görülmüş ancak şekli geri kazanma yeteneği azaldığı görülmüştür. PLA/TPU (50/50) karışımları için şekil hafızası indeksi, 60°C 'nin üzerindeki geri kazanım sıcaklıklarında yaklaşık 62.1 ± 2.6 ile denge değerine ulaşmıştır. PLA/TPU (70/30) karışımları için şekil hafızası indeksi, 80°C 'nin üzerindeki geri kazanım sıcaklıklarında yaklaşık 66.9 ± 1.7 'ye ulaşmıştır. Bu nedenle, PLA/TPU (70/30) karışımı oda sıcaklığında daha yüksek bir şekil hafızası indeksi göstermektedir. 80°C 'deki ön deformasyon sıcaklığında, PLA'nın şekil hafızası indeksi 160°C 'lik geri kazanım sıcaklığında yaklaşık olarak 78.0 ± 1.4 seviyesine çıkmıştır. Öte yandan, PLA/TPU (50/50) karışımının şekil hafızası indeksi 85.5 ± 1.9 ile daha yüksek bir değere ulaşmış ve bu, PLA/TPU (70/30) karışımının 81.6 ± 1.7 olan değerinden daha fazladır. Ayrıca, 120°C ön deformasyon sıcaklığında, şekil hafızası indeksi geri kazanım sıcaklığı arttıkça yavaş bir şekilde yükselmiştir. Geri kazanım sıcaklığı 160°C 'ye ulaştığında, PLA/TPU (50/50) karışımı için şekil hafızası indeksi 93.5 ± 0.4 oldu ve bu değer diğer karışım kompozisyonları ve saf reçineler arasında en yüksek değeri temsil etti [35].

Xin Jing vd. yapmış oldukları çalışmada PLA/TPU blendinin özelliklerini ve şekil hafızası davranışlarını incelemişlerdir. Polilaktik asidin (PLA) cam geçiş sıcaklığı yaklaşık 60°C olup, özgül ağırlığı 1.24 g/cm³'tür. 210°C'de 2.16 kg yük altında, 14 g/10 dakikalık bir eriyik akış indeksine sahiptir. Buna karşılık, termoplastik poliüretan (TPU) 238°C cam geçiş sıcaklığı, 1.12 g/cm³ özgül ağırlık ve 190°C'de 8.7 kg yük altında 10-20 g/10 dakikalık bir eriyik akış indeksine sahiptir. PLA ve TPU, 75°C'de 12 saat süreyle kurutulmuş ve sonra belirli oranlarda bir çift vidalı ekstrüderde karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, karışım soğutulmuş ve peletlenmiştir. Karışımlar, PLA'nın ağırlık oranlarına göre PLA60%, PLA70%, PLA80% ve PLA90% hazırlanmıştır. Deney sonuçlarına göre, 70°C sıcaklıktaki suya maruz bırakılan tüm örnekler hızla başlangıçtaki şekillerine geri dönmüştür. Ancak, PLA70% ve PLA80%'in aksine, PLA60%'ın geçici şeklini tam olarak koruyamadığı ve kalıcı formuna dönme kabiliyetini kaybettiği tespit edilmiştir. Bu sorunun, yüksek TPU içeriğiyle bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Yüksek TPU içeren karışımlarda, TPU'nun yüksek elastikiyeti nedeniyle, oda sıcaklığında dış kuvvetler kaldırıldığında iç streslerin serbest bırakıldığı görülmüştür. Bu serbest kalan iç stresler, şekil sabitleme oranının düşük olmasına yol açmış ve sonuç olarak PLA60%'ın geri kazanım oranı da düşmüştür. Statik mekanik test için, tüm karışımların üç döngü boyunca %90'ın üzerinde geri kazanım oranları ile iyi geri kazanım özelliklerine sahip olduğu gösterildi, PLA içeriği arttıkça sabitleme oranı artma eğilimindeydi. TPU oranı artış gösterdikçe şekil sabitleme oranı azalmıştır. PLA80% numunelerinin, yüksek PLA içermesi nedeniyle üçüncü çekme testinin yapıldığı esnada kırıldığı görülmüştür[36].

S. Boyacıoğlu ve arkadaşları PEG ile plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımlarının şekil hafızası davranışlarını incelemişlerdir. PLA (ticari adı: PLI005) NaturePlast Şirketinden satın alınmıştır. Yoğunluğu, erime sıcaklığı ve MFI (eriyik akış indeksi) sırasıyla 1.25 g/cm³, 145-150°C ve 190°C/2.16 kg'da 10-30 g/10 dakikadır. Kaprolakton diol bazlı termoplastik poliüretan Lubrizol Şirketi tarafından karşılanmıştır. Sertliği 77 Shore-A'dır. Polietilen glikol (PEG, ortalama moleküler ağırlık: 1000, 8000 ve 35000 g/mol) Sigma-Aldrich'ten plastikleştirici olarak kullanılmıştır. İlk olarak, PLA PEG'lerle plastikleştirilmiştir. PLA/PEG karışımları için vida hızı, hazne sıcaklığı ve bekleme süresi sırasıyla 100 rpm, 180°C ve 1 dakikadır. Daha yüksek TPU bileşiminin, 40-55°C aralığında plastikleştirilmemiş PLA/TPU karışımları için daha yüksek geri kazanım oranlarına neden olduğu bulunmuştur. Ayrıca, daha yüksek PLA içeriği şekil sabitleme oranlarını artırdığı görülmüştür. Plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımları, plastikleştirilmemiş versiyonlarına kıyasla daha düşük sıcaklıklarda daha etkili bir şekil geri kazanımı göstermiştir. Test sıcaklıkları arttıkça, tüm karışımlar daha yüksek geri kazanım

oranları sergilemiştir. Bu durum, karışımlardaki geçiş fazasının PLA olmasından ve PLA zincirlerinin gevşemesinden kaynaklanıyor olabilir. Yani, sıcaklık arttıkça PLA zincirleri daha kolay gevşediği için geri kazanım daha iyi hale gelmektedir. En düşük moleküler ağırlığa sahip PEG, düşük sıcaklıklarda en yüksek geri kazanımı sağlamıştır. Ayrıca, 20/80 PLA/TPU karışımları, TPU'nun yüksek elastikiyeti sayesinde ağırlık oranlarının hepsinde daha yüksek geri kazanım oranları göstermiştir. En yüksek test sıcaklığında en yüksek PLA içeriğine sahip karışım (80PLA/20TPU) için maksimum geri kazanım oranı %97 olarak elde edilmiştir [37].

Farzaneh Memarian vd.'nin yapmış olduğu çalışmada TPU/ABS polimer karışımlarının şekil hafızası özellikleri incelendi. TPU polimerindeki ABS miktarının arttığında, R_f başlangıçta saf TPU için %96.7'den 80/20 karışımında %93.9'a hafifçe azalmış ve daha sonra %30 ABS eklenmesiyle %66.5'e önemli bir düşüş göstermiştir. Bu değişimin, PCL zincirlerinin serbest hareket edememesi ve ABS'nin başlangıç uzunluğuna ve sertliğine düzgün bir şekilde adapte olamamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, TPU polimerine ABS eklenmesi şekil sabitleme kapasitesini artırırken, şekil geri kazanım kapasitesini azaltmıştır. Şekil geri kazanım testleri tekrarlandığında, geri kazanım oranında bir miktar azalma gözlemlenmiştir. Numuneler, ilk testte daha düşük bir geri kazanım oranı göstermiştir; bu durum, moleküler segment oryantasyonu ve gevşeme etkilerinden kaynaklanmaktadır. TPU/ABS karışımının termal stabilitesi, TPU'ya ABS eklenmesiyle düşmüştür. Son olarak, TPU/ABS karışımlarının şekil hafızası çalışmaları, saf TPU için -50°C 'ye soğutularak gerçekleştirilen çalışmada %96,7'den 80/20 karışımı için %93,9'a ve 70/30 karışımı için %66,5'e önemli ölçüde azaldığını gösterdi [38].



4. MALZEMELER VE YÖNTEMLER

Ravathane R130A70 ticari kodlu 71 Shore A sertliğine sahip ester esaslı termoplastik poliüretan (TPU) Ravago (Kocaeli, Türkiye) firmasından temin edildi. Ortalama molekül ağırlığı (Mw) 354000 olan Poli(butil metakrilat-ko-izobutil metakrilat) (PBMA-PiBMA) (CAS: 9011-53-4) Sigma-Aldrich (Missouri, ABD) polimeri firmasından satın alındı.

4.1 Polimer Harmanların Hazırlanması

TPU / PBMA-PiBMA polimer harmanları Kökbir/RTX-M40 (İstanbul, Türkiye) marka/model dahili karıştırıcı (internal mixer) kullanılarak eriyik harmanlama yöntemiyle üretildi. TPU / PBMA-PiBMA harmanları 180°C’de 80 rpm rotor hızıyla 5 dk harmanlandı. Üretilen harmanlara ait isimlendirmeler ve harman kompozisyonları Tablo 4.1’de verilmiştir. Üretilen TPU / PBMA-PiBMA harmanlarına ait görseller sırasıyla Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Üretilen harmanlara ait kompozisyonlar.

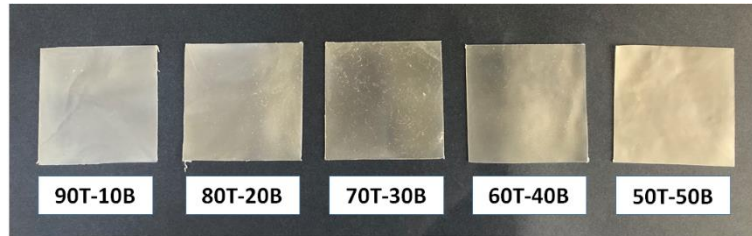
Malzeme	TPU (ağırlıkça %)	PBMA-PiBMA (ağırlıkça %)
90T-10B	90	10
80T-20B	80	20
70T-30B	70	30
60T-40B	60	40
50P-50B	50	50



Şekil 4.1. Üretilen TPU / PBMA-PiBMA polimer harmanları.

4.2 Polimer Harmanların Kalıplanması

Üretilen farklı kompozisyonlara sahip TPU / PBMA-PiBMA (90T/10B, 80T/20B, 70T/30B, 60T/40B) polimer harmanları bir laboratuvar tipi çift kademeli pres (Gülner, Türkiye) yardımıyla kalıplandı. Kalıplama için $70 \times 70 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ve $70 \times 70 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ölçülerine sahip kalıplar kullanıldı. Kalıplama işlemi ısıtma ve soğutma olarak iki basamakta gerçekleştirildi. Isıtma basamağında 190°C sıcaklıkta 2 dk süreyle 120 bar basınç uygulanarak malzemenin erimesi sağlandı. Soğutma basamağında ise 15°C sıcaklıkta 3 dk süreyle 130 bar basınç uygulayarak eriyik polimer harmanın soğutulmasıyla kalıplama işlemi tamamlandı. Kalıplanmış polimer harmanların görselleri Şekil 4.2 verilmiştir. Polimer harmanlar başarıyla kalıplanmış ve ilgili karakterizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.2. Sıcak presle kalıplanan TPU / PBMA-PiBMA polimer harmanlarına ait plakaları.

4.3 Karakterizasyon

Polimer harmanların ısı geçiş sıcaklıkları TA Instruments/Q800 (Deliver, ABD) marka/model DSC cihazıyla azot atmosferinden gerçekleştirildi. Analizler -70°C ile 220°C derece aralığında üç basamak olarak uygulandı. İlk basamakta örnekler 25°C 'den 220°C 'ye kadar $50^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızla ısıtılarak termal geçişleri silindi. İkinci basamakta, 220°C 'den -70°C 'ye $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızla soğutma adımı ve son basamakta -70°C 'den 220°C 'ye $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızla tekrar ısıtma gerçekleştirildi. Endotermik ısı geçişler son ısıtma basamağından elde edildi.

Üretilen harmanların dinamik mekanik analizleri elektrikli soğutucuya sahip bir TMA 7100/Hitachi (Tokyo, Japonya) termomekanik analiz cihazı yardımıyla -60°C ile 180°C aralığında çekme modunda gerçekleştirildi. Analiz için $3^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve 0.1 Hz frekans kullanıldı.

Polimer harmanların faz morfolojileri bir SEM cihazı (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 microscope, Philips, Eindhoven, Hollanda) yardımıyla incelendi. SEM analizi için örnekler öncelikle sıvı azot ortamında kırıldı ve kırık yüzeyler 45 dk süreyle asetona daldırılarak akrilik fazın seçimli aşındırma ile uzaklaştırılması sağlandı. Analiz öncesi yüzeyler altın ile kaplandı.

Polimer bileşenler arasındaki etkileşimler, Perkin Elmer 1600 FTIR-ATR spektrofotometre (Massachusetts, ABD) yardımıyla 650 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalgaboyu aralığında incelendi.

Üretilen malzemelerin mekanik özellikleri 1 kN yük hücresine sahip Zwick/Roell (Zwick, Almay) universal test cihazıyla oda sıcaklığında $50\text{ mm}/\text{dk}$ çekme hızıyla gerçekleştirilen testlerle belirlendi.

Malzemelerin ısı kararlılıkları bir Seiko Instruments TG/DTA 6300 (Tokyo, Japan) TGA cihazı yardımıyla incelendi. Analizler azot atmosferinde 35°C ile 600°C aralığında $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla gerçekleştirildi.

Üretilen harmanların ısı-duyarlı şekil hafızası performan analizleri için elektrikli soğutucuyla donatılmış olan TMA 7100/Hitachi (Tokyo, Japonya) termomekanik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Analizler azot atmosferinde, çekme modunda ve sabit gerilim prosedürüyle dört aşamalı olarak uygulandı. Analizin ilk aşamada polimer harman örneği şekil dönüşüm sıcaklığına (T_{trans}) kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta sıcaklığın dengelenmesi için 1 dakika beklendi. T_{trans} sıcaklığındaki örnek üzerine uygun sabit gerilim uygulanarak %35-%40 aralığında gerinimlerde deforme edildi (ϵ_1). İkinci aşamada deformasyon durumundaki örnek üzerindeki kuvvet sabit tutularak sıcaklık şekil sabitleme sıcaklığına (T_{fix}) kadar soğutularak bu sıcaklıkta 3 dakika süreyle beklenerek geçici şeklin sabitlenmesi sağlandı. Üçüncü aşamada T_{fix}

sıcaklığında bulunan örnek üzerinden uygulanan kuvvet kaldırıldı ve örneğin koruyabildiği geçici deformasyon miktarı belirlendi (ε_2). Analizin son aşamasında sıcaklık tekrar T_{trans} sıcaklığına kadar ısıtılarak 40 dakika süreyle örneğin geçici şeklinden kalıcı şekline şekil geri kazanımı sağlandı. Analiz sonunda örnek üzerinde oluşan kalıcı deformasyon miktarı belirlendi (ε_3). Polimer harmanların şekil hafızası permanslarının ölçüsü olan şekil sabitleme oranı (R_f) ve şekil geri kazanım oranı (R_r) Eşitlik (4.3a) ve Eşitlik (4.3b) yardımıyla hesaplandı [39].

$$R_f = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (4.3a)$$

$$R_r = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2} \quad (4.3b)$$

Şekil hafızası performansı en iyi olan polimer harmanlar için yukarıdaki prosedür üç kez art arda uygulanarak, polimer harmanların tekrarlanan deformasyonlar için performansları değerlendirildi.

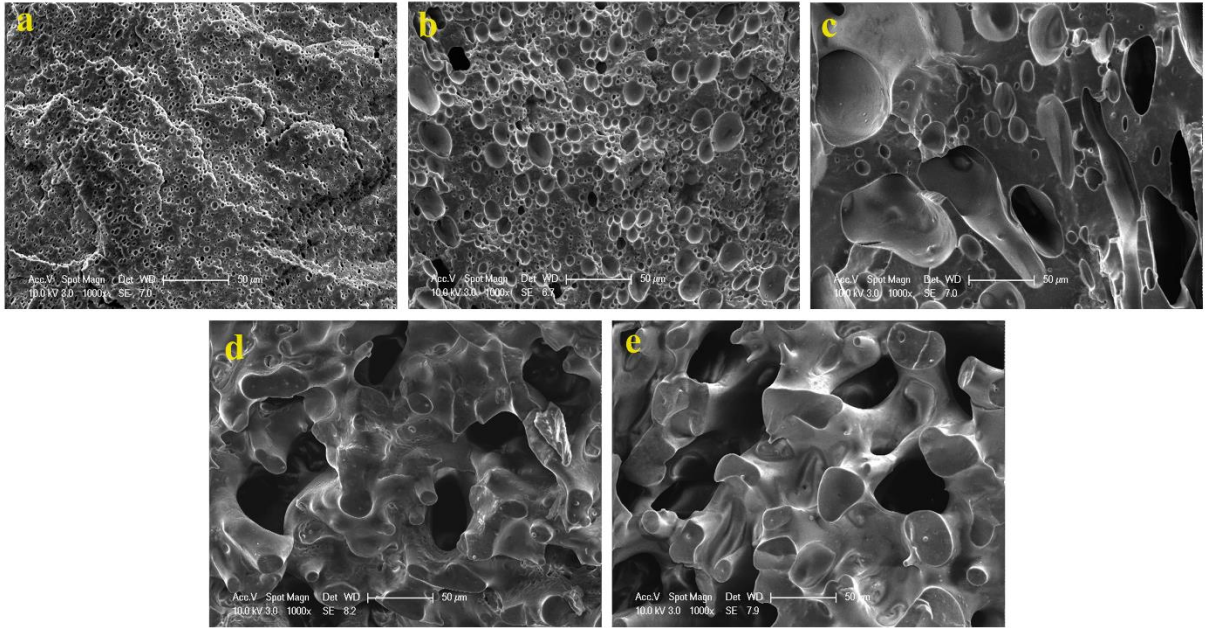
Bir başka şekil hafızası performans analizi olarak en iyi performansa sahip polimer harman için farklı T_{trans} sıcaklıkları için şekil hafızası analizleri tekrarlandı.

En yüksek performansı sergileyen örneklerin sıcaklığa bağlı şekil geri kazanım performansları 10°C sıcaklık aralıklarında 15'er dakikalık sürelerle takip edildi ve her bir sıcaklık için gerçekleşen şekil geri kazanım oranları hesaplandı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Polimer harmanların faz dağılımları, akrilik bileşenin aşındırıldığı kırık yüzeylerin SEM görüntüleriyle incelendi. Şekil 5.1’de TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait görüntüler verilmiştir. Harmanların tamamı faz ayrımlı morfoloji göstermiştir. Dağılan faz olan PBMA-co-PiBMA polimeri, 90T-10B harmanında küresel tanecikler halinde sürekli TPU faz içerisinde homojen dağılım sergilemiştir (Şekil-5.1a). 80T-20B harmanında, PBMA-co-PiBMA polimer miktarının artmasından dolayı kürelerin boyutu ve boyut dağılımı artmıştır (Şekil-5.1b). 70T-30B harmanında dağılan fazın küresel geometrisinin bozulduğu ve deforme adacıklar şeklinde ve oldukça büyük boyutlarda dağılımın olduğu görülmektedir (Şekil-5.1c). 60T-40B ve 50T-50B harmanlarında PBMA-co-PiBMA fazının morfolojisinin artık dağılan faz olmadığı, ve TPU ile eş-sürekli morfoloji oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil-5.1d ve Şekil-5.1e).

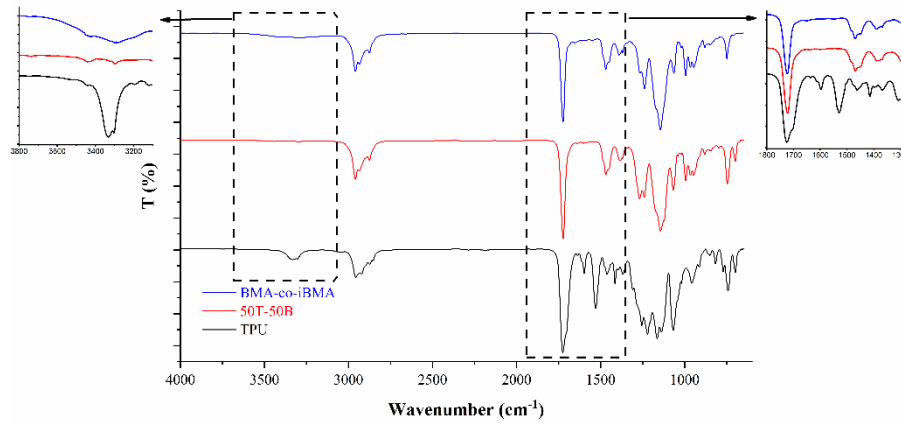


Şekil 5.1. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait SEM görüntüleri a) 90T-10B, b) 80Y-20B, c) 70T-30B, d) 60T-40B ve e) 50T-50B.

5.2 FTIR Analizi

Polimer bileşenler arasındaki etkileşimleri incelemek amacıyla; saf bileşenler ve 50T-50B harmanının FTIR spektrumları incelendi. Analize ait spektrumlar Şekil-5.2’de verilmiştir. Saf TPU polimeri $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında -NH gerilme titreşimi pikleri sergilemiştir [40]. 3333 cm^{-1} ’de gözlenen güçlü pik hidrojen bağı yapan -NH bağına aitken, 3441 cm^{-1} ’de gözlenen zayıf pik ise serbest -NH bağlarına aittir [41]. Piklere ait alanlar göz önünde

bulundurulduğunda saf TPU'ya ait $-NH$ gruplarının çoğunluğun H-bağı gerçekleştirdiği söylenebilir. Bununla birlikte, $1650-1780\text{ cm}^{-1}$ aralığında bölünmüş $-C=O$ gerilme titreşim (amid-I) piki yer almaktadır [41, 42]. Bu piklerde 1703 cm^{-1} piki H-bağı yapan karbonillere ve 1725 cm^{-1} 'deki pik ise H-bağı yapmayan karbonillere aittir [41, 43]. PBMA-co-PiBMA polimerine ait $-C=O$ gerilme titreşim piki ise 1723 cm^{-1} bandında elde edilmiştir [44]. 50T-50B harmanına ait spektrum incelendiğinde TPU'a ait H-bağı yapan $-NH$ gruplarının oluşturduğu pikin (3333 cm^{-1}) şiddetinin oldukça azaldığı, diğer taraftan harmana ait $-C=O$ pikinin tek pik maksimuma sahip olduğu ve H-bağı yapan karbonillere ait 1703 cm^{-1} pikinin kaybolduğu görülmektedir. Bu durum, TPU'nın kendi içinde gerçekleştirdiği H-bağlarının PBMA-co-PiBMA varlığında kurulamamasından kaynaklanmış olabilir. Diğer taraftan, TPU'nun $-NH$ gruplarıyla PBMA-co-PiBMA üzerinde bulunan karbonil grupları arasında H-bağları kurulmuş olabilir [44]. Hidrojen bağlarının kırılması, ve PBMA-co-PiBMA ile oluşan yeni etkileşimler; sert blok ve yumuşak blok arasındaki faz ayrımını azaltmış ve fazlar arasındaki uyumluluğu arttırmış olabilir [43].

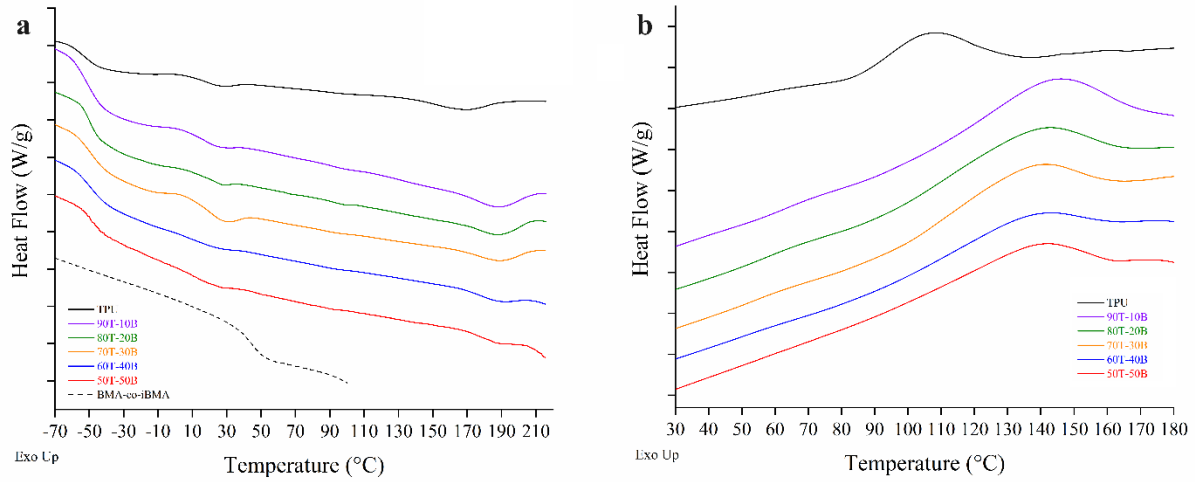


Şekil 5.2. TPU, BMA-co-iBMA ve 50T-50B harmanına ait FTIR spektrumları.

5.3 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Analizi

Saf polimer bileşenlerin ve üretilen polimer harmanların ısı geçiş özellikleri DSC analiziyle irdelenmiştir. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait endotermik eğriler Şekil-5.3a'da ve ekzotermik eğriler Şekil-5.3b'de verilmiştir. Analize ait sonuçlar ise Tablo 5.1'de özetlemiştir. Saf TPU'nun yumuşak ester segmentinin camsı geçiş sıcaklığı ($T_{g\text{ ss}}$) -53.97°C ve aynı segmentin erime sıcaklığı ($T_{m\text{ ss}}$) 27.47°C olarak ölçülmüştür. TPU'nın sert segmentinin camsı geçiş sıcaklığı ($T_{g\text{ HS}}$) ve erime sıcaklığı ($T_{m\text{ HS}}$) sırasıyla 89.59°C ve 169.05°C olarak belirlenmiştir. Sert segmentin kristalizasyon sıcaklığı ise ($T_{c\text{ HS}}$) 106.84°C 'de görülmüştür. Polimer harmanın diğer bileşeni PBMA-co-PiBMA 45.66°C 'de camsı geçiş sıcaklığı

sergilemiştir. Üretilen polimer harmanlarda, PBMA-co-PiBMA varlığında TPU'nın yumuşak segmentinin camsı geçiş sıcaklığı genel olarak artış göstermiştir. Diğer taraftan, PBMA-co-PiBMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığı termogramlarda görülmemektedir. TPU'nın yumuşak bloku olan 1-4 butilen adipat ile PBMA-co-PiBMA arasındaki uyumluluk camsı geçiş sıcaklıklarının birbirine yaklaşmasını sağlamış ve tek camsı geçiş sıcaklığı gözlenmiştir [45]. Göreceli yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip PBMA-co-PiBMA varlığı yumuşak bloğun molekül hareketlerini kısıtlamış ve tersine PBMA-co-PiBMA molekülleri ise TPU'nın yumuşak bloku ile birlikte kauçuksu faza geçmiştir. Diğer taraftan TPU'nın sert blokunun kendi içindeki H-bağlarının azalması ve olası PBMA-co-PiBMA ile H-bağı oluşturmaları, sert segmente kovalent bağlı durumdaki yumuşak segmentin camsı geçişini geciktirmiş olabilir [46]. Yumuşak bloğun erime sıcaklığı 90T-10B ve 80T-20B için çok büyük değişimler sergilememiş, 70T-30B harmanında artış göstermiş ve daha yüksek PBMA-co-PiBMA yüklenmesi durumunda ise azalmıştır. Yüksek konsantrasyonda PBMA-co-PiBMA varlığında TPU'nın sert blokunun metakrilat kopolimeriyle meşgul olması, yumuşak bloğun daha erken erimesine neden olmuş olabilir. Sert blokun camsı geçiş sıcaklığı (T_{gHS}) 90T-10B ve 80T-20B için kayda değer değişimler göstermezken, daha yüksek PBMA-co-PiBMA yüklendiğinde düşüş sergilemiştir. H-bağlarının kaybolması nedeniyle TPU'nın sert ve yumuşak fazları arasındaki uyumluluğun artması sert segmentin camsı geçiş sıcaklığını düşürmüş olabilir. PBMA-co-PiBMA varlığında TPU'nın sert segmentinin erime sıcaklığı (T_{mHS}) önemli miktarda artış sergilemiştir. Bu durum, TPU'nın sert blokunun PBMA-co-PiBMA polimeri ile etkileştiğini kanıtlamaktadır. İki polimer arasındaki etkileşimler erime sıcaklığının artışına neden olmuştur. TPU'nın kristalizasyon sıcaklığı (T_{cHS}) da benzer şekilde önemli derecede artış sergilemiştir. PBMA-co-PiBMA kopolimerinin göreceli olarak TPU'nın yumuşak segmentinden daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olması, TPU'nın sert segmentinin erken kristallenmesine neden olmuş ve nükleasyon ajanı etkisi göstermiştir.



Şekil 5.3. TPU/PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait DSC termogramları a) endotermik eğriler ve b) ekzotermik eğriler.

Tablo 5.1. TPU/PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait DSC sonuçları.

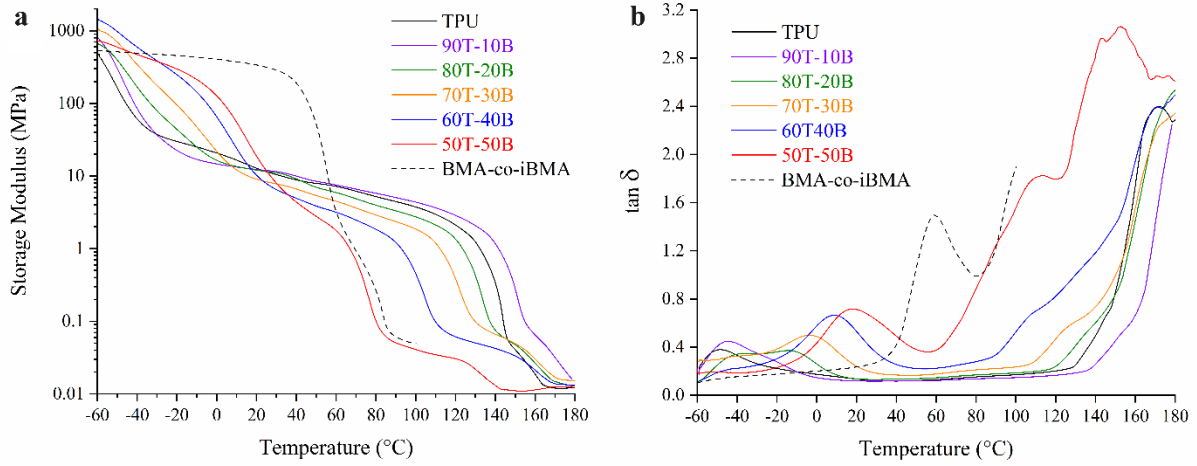
Malzeme	$T_{g\ SS}$ (°C)	$T_{m\ SS}$ (°C)	ΔH_{SS} (J/g)	$T_{g\ HS}$ (°C)	$T_{m\ HS}$ (°C)	ΔH_{HS} (J/g)	$T_{c\ HS}$ (°C)	$T_{g\ PBMA-co-iBMA}$ (°C)
TPU	-53.97	27.47	0.4082	89.94	169.05	2.129	106.84	-
90T-10B	-51.16	26.29	0.7115	90.39	188.18	2.773	143.17	-
80T-20B	-49.58	27.77	0.5813	90.26	187.34	2.209	141.21	-
70T-30B	-48.56	29.44	1.213	86.95	188.60	2.053	139.79	-
60T-40B	-50.20	25.25	0.584	85.35	187.72	0.9386	139.87	-
50T-50B	-47.63	24.84	0.613	71.20	186.19	0.424	141.22	-
PBMA-co-PiBMA	-	-	-	-	-	-	-	45.66

5.4 DMA (Dinamik Mekanik Analiz)

Saf polimerlerin ve üretilen TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait depolama modülü-sıcaklık ve $\tan\delta$ -sıcaklık grafikleri sırasıyla Şekil-5.4a ve Şekil-5.4b’de, analiz sonuçları ise Tablo 5.2’de verilmiştir. Saf TPU elastomerinin yumuşak segmentine ait camsı geçiş sıcaklığı ($T_{g\ SS}$) -48.26°C’de $\tan\delta$ pik maksimumu göstermiş ve camsı halden kauçuksu duruma geçişten dolayı depolama modülünde düşüş gözlenmiştir. TPU’ın sert bloku ise 134.1°C’de camsı geçiş sergilemiş ($T_{g\ HS}$) ve depolama modülünde ikinci bir azalma belirlenmiştir. Saf PBMA-co-PiBMA polimeri ise camsı geçiş sıcaklığını 58.96°C’de sergilemiştir. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarında PBMA-co-PiBMA varlığında TPU’ın yumuşak blokunun camsı geçiş

sıcaklığının miktara bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Bu durum, DSC analiziyle örtüşmektedir ve TPU'nun yumuşak segmenti ile PBMA-co-PiBMA polimeri arasındaki uyumluluktan kaynaklanmaktadır. 90T-10B harmanında $\tan\delta$ pik maksimum değerinin -43.84°C 'ye yükseldiği ve bir omuz vererek daha geniş bir sıcaklık aralığında sönümleme yaptığı görülmüştür (Şekil-5.4b). 80T-20B harmanında yumuşak segmentin iki $\tan\delta$ pikine sahip olduğu ve en yüksek sönümlemeyi -14.47° 'de, 70T-30B harmanında ise yeni oluşan $\tan\delta$ pikinin daha yüksek sıcaklığa kayarak maksimum sönümlemeyi -3.49°C 'de gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Daha yüksek oranda PBMA-co-PiBMA içeren 60T-40B ve 50T-50B harmanlarında camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 8.85°C ve 18.35°C olarak ölçülmüştür. Uyumsuz polimer harmanlarda, polimer harmanı oluşturan bileşenlerin kendilerine ait camsı geçiş sıcaklıkları korunurken, uyumlu polimer harmanlarda her iki polimer harmanın camsı geçiş sıcaklığının arasında bir sıcaklıkta camsı geçiş sıcaklığı gözlenmektedir [47]. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarında TPU'nun T_{gSS} sıcaklığı ve $T_{gBMA-co-iBMA}$ sıcaklıkları 90T-10B, 80T-20B ve 70T-30B harmanları için birbirine yaklaşarak kısmi uyumluluk sergilerken, 60T-40B ve 50T-50B harmanlarında tek camsı geçiş sıcaklığı görülmüş ve tam uyumluluk elde edilmiştir. TPU polimerinin sert segmenti ve PBMA-co-PiBMA polimeri arasındaki etkileşim, TPU'nun yumuşak segmentinin hareketlerini kısıtlarken, aynı zamanda TPU'nun yumuşak segmenti PBMA-co-PiBMA polimer molekül hareketlerini kolaylaştırarak camsı geçiş sıcaklığını düşürmüş olabilir. Diğer taraftan, 90T-10B harmanı haricinde diğer harmanlarda PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça TPU'nun sert blokunun camsı geçiş sıcaklığı azalış göstermiştir. Bu durum, TPU'nun kendi içerisinde yaptığı H-bağlarının azalması nedeniyle faz ayrımının kısıtlanması ve TPU'nun PBMA-co-PiBMA polimeriyle kurduğu etkileşimlerden kaynaklanmış olabilir.

TPU içinde BMA-co-iBMA kullanımıyla camsı geçiş sıcaklığında ve 25°C 'de daha yüksek sönümleme parametresi ($\tan\delta$) değerleri elde edilmiştir. Bu durum, serbest PBMA-co-PiBMA polimer moleküllerinin camsı geçiş sıcaklığında TPU'nun sert segmentine kovalent olarak bağlı durumdaki yumuşak segmentinden daha yüksek sönümle yeteneğine sahip olmasından kaynaklanmıştır. 25°C 'deki depolama modülü (E') değerleri ise PBMA-co-PiBMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığındaki azalmadan kaynaklı olarak düşük değerler almıştır.



Şekil 5.4. TPU/BMA-co-iBMA harmanlarına ait DMA grafikleri a) Depolama modülü – Sıcaklık grafiği ve b) $\tan \delta$ – Sıcaklık grafiği.

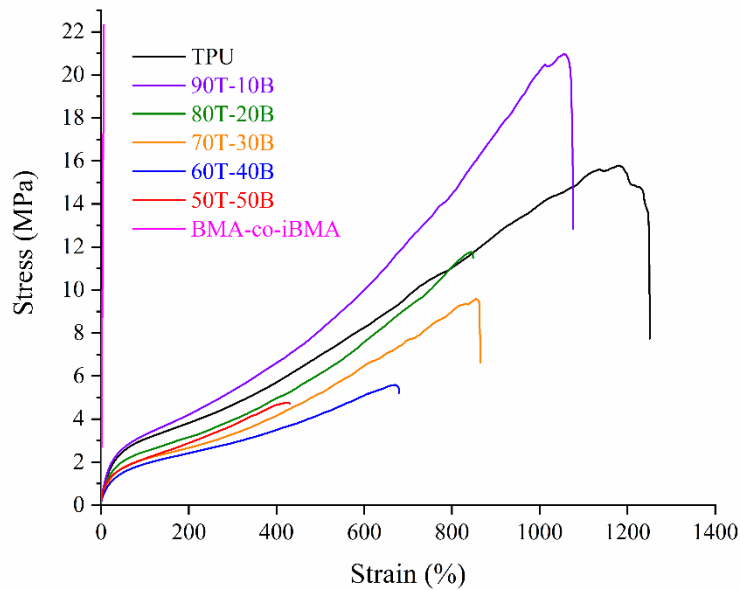
Tablo 5.2. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait DMA sonuçları

Malzeme	$T_{g\ SS}$ (°C)	$\tan \delta$ at T_g	E' (25°C) MPa	$\tan \delta$ (25°C)	$T_{g\ HS}$	$T_{g\ BMA-co-iBMA}$ (°C)	$\tan \delta$ at T_g
TPU	-48.26	0.3787	11.44	0.1252	134.1	-	-
90T-10B	-43.84	0.4485	11.91	0.1164	147.7	-	-
80T-20B	-14.47	0.3705	11.56	0.1303	129.76	-	-
70T-30B	-3.49	0.4981	8.34	0.2042	116.54	-	-
60T-40B	8.85	0.6644	7.91	0.4353	101.61	-	-
50T-50B	18.35	0.7153	11.9	0.6787	73.81	-	-
BMA-co-iBMA	-	-	314.96	0.2485	-	58.96	1.4972

5.5 Çekme Testi

Saf TPU, saf PBMA-co-PiBMA ve TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarının mekanik özellikleri oda sıcaklığında gerçekleştirilen çekme testleriyle belirlendi. Analiz sonucunda elde edilen gerilim gerinim-eğrileri Şekil 5.5’de ve grafiğe ait sonuçlar ise Tablo 5.3’de verilmiştir. Saf TPU termoplastik elastomeri 12.80 MPa elastik modül, 15.69 MPa çekme mukavemeti, %1256.56 kopma uzaması ve 7021.74 Nmm tokluk değeri sergilemiştir. Oda sıcaklığında sert ve kırılğan yapıya sahip olan BMA-co-iBMA için ise 358.59 MPa’lık elastik modül, 20.59 MPa’lık çekme mukavemeti, %6.21 kopma uzaması ve 64.27 Nmm’lik tokluk değeri elde edilmiştir. 90T-10B harmanında elastik modül ve kopma mukavemeti değerleri saf TPU’a göre gelişme göstermiştir. TPU sürekli fazı içerisinde göreceli küçük küresel partiküller şeklinde

homojen dağılım sergileyen PBMA-co-PiBMA fazı, TPU'nun faz yapısını çok etkilememiş ve TPU için takviye edici etkisi yaratmış olabilir. TPU'nun yumuşak segmentine göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olan PBMA-co-PiBMA partikülleri, ester yumuşak segmentle gerçekleştirdiği etkileşimler sonucu bu segmentin hareketlerini kısıtlayarak takviye etmiş olabilir. Aynı harman için kopma uzaması değeri saf TPU'a göre azalmıştır. Küresel PBMA-co-PiBMA partiküllerinin, TPU moleküllerinin hareketlerini kısıtlaması ve TPU fazı için safsızlık oluşturması daha erken kırılmanın yaşanmasına neden olmuş olabilir. Bunun neticesinde tokluk değeri de saf TPU'a göre daha düşük değer almıştır. Polimer harmanlar içerisinde PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça; 80T-20B, 70T-30B ve 60T-40B harmanlarında elastik modül değerleri 90T-10B harmanından daha düşük değerler almıştır. Bu durum, artan PBMA-co-PiBMA miktarlarında TPU'nun yumuşak segmenti ile olan uyumluluğun artması sonucu PBMA-co-PiBMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığındaki azalma, bu polimerin takviye özelliğini ortadan kaldırmış olabilir. 50T-50B harmanında ise camsı geçiş sıcaklığının 25°C'ye yaklaşması nedeniyle polimer harmanın elastik modül değeri 26.02 MPa değerine ulaşmıştır. Polimer harmanların çekme mukavemeti, kopma uzaması ve tokluk değerleri ise içerdiği PBMA-co-PiBMA miktarıyla ters orantılı olarak azalmıştır. Yüksek PBMA-co-PiBMA varlığında TPU'nun yumuşak segmentinin camsı geçiş sıcaklığının yükselmesi ve PBMA-co-PiBMA aralarındaki etkileşimler, süneklik özelliğini azaltmış ve polimer harmanların erken kırılmalarına neden olmuştur. Ancak, saf PBMA-co-PiBMA ile karşılaştırıldığında harmanların tamamı %400'ün üzerinde kopma uzaması ve oldukça yüksek tokluk değerleri sergilemiştir.



Şekil 5.5. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.

Tablo 5.3. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait çekme testi sonuçları.

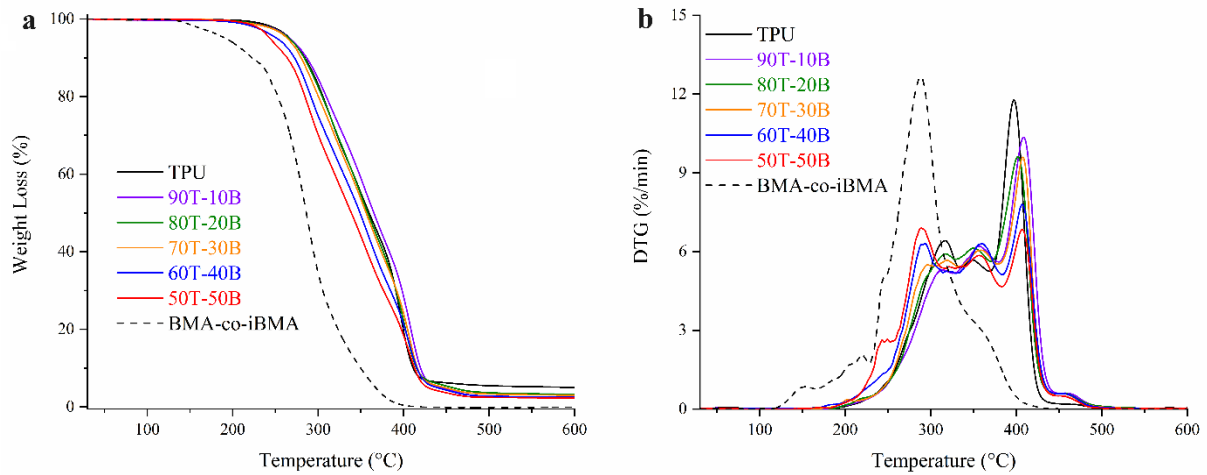
Malzeme	E Modül (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Tokluk (Nmm)
TPU	12.80±1.03	15.69±0.57	1256.56±58.27	7021.74±211.86
90T-10B	15.56±0.18	20.33±1.08	1060.28±27.0	6491.10±356.11
80T-20B	13.31±0.22	11.36±0.40	841.65±6.32	3038.12±56.66
70T-30B	10.87±0.40	9.36±0.50	833.15±37.14	2567.20±283.79
60T-40B	12.34±0.19	5.78±0.35	687.25±15.14	1984.45±179.78
50T-50B	26.02±0.58	5.00±0.31	421.55±11.01	865.54±28.70
BMA-co-iBMA	358.59±14.51	20.56±4.69	6.21±1.70	64.27±33.34

5.6 TGA (Termogravimetrik Analiz)

Saf polimer bileşenlerin ve üretilen TPU/ PBMA-co-PiBMA polimer harmanların ısı kararlılıkları azot atmosferinde gerçekleştiren termogravimetrik analizlerle incelendi. Analize ait ağırlık kaybı-sıcaklık ve türevsel ağırlık kaybı-sıcaklık grafikleri sırasıyla Şekil 5.6a ve Şekil-5.6b’de verilmiştir. Analiz sonuçları ise Tablo 5.4’de sunulmuştur. Saf TPU için bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{d5}) 267.04°C ve %50 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık (T_{d50}) 359.62°C olarak ölçülmüştür. Saf TPU’nın bozunma sürecinin iki basamaklı olduğu görülmektedir. Basamaklardan birincisi TPU’nın sert segmentine ve ikinci basamak ise yumuşak segmente aittir [48-50]. Saf PBMA-co-PiBMA polimeri tek basamakta bozunma gerçekleştirmiştir. Bu polimer için T_{d5} sıcaklığı 191.53°C, T_{d50} sıcaklığı 286.19°C olarak bulunmuştur. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarında T_{d5} değerleri, harman içerisindeki PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça azalmıştır. Bu durum, PBMA-co-PiBMA polimerinin TPU’a göre daha düşük bozunma başlangıç sıcaklığına sahip olmasından kaynaklanmıştır. 90T-10B harmanı dışında T_{d50} sıcaklıkları PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. 90T-10B harmanında düşük miktarda PBMA-co-PiBMA polimerinin varlığında, yumuşak segmentin PBMA-co-PiBMA tarafından takviye edilmesi, TPU moleküller bağlarının termal uyarılmayla gerçekleşen titreşim hareketlerini daha yüksek sıcaklığa taşımış olabilir [51]. Bununla birlikte, PBMA-co-PiBMA varlığında polar karbonil gruplarının sayısının artması nedeniyle yeni H-bağlarının oluşumu da bozunma sıcaklığını arttırmış olabilir [41]. Daha yüksek PBMA-co-PiBMA yüklemelerinde ise, PBMA-co-PiBMA polimerinin düşük bozunma sıcaklığının baskın olması nedeniyle T_{d50} değerleri azalmıştır.

Harmanlarda PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça analiz sonunda kalan kalıntı miktarının genel olarak azaldığı görülmüştür.

Türevsel ağırlık kaybı (DTG) verileri incelendiğinde; saf TPU en yüksek bozunma hızını yumuşak segmentinin bozunması sırasında 11.98 %/dk hızla 397.12°C’de ve saf PBMA-co-PiBMA polimeri en yüksek bozunmasını 12.58 %/dk hızla 285.22°C’de gerçekleştirmiştir. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarında hem TPU’nın hem de PBMA-co-PiBMA’nın maksimum bozunma hızları azalırken, maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar yükselmiştir. Harman içerisindeki TPU miktarının artmasıyla PBMA-co-PiBMA fazının degradasyonu yavaşlamış ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık yükselmiştir. Bu durum, TPU’nın yumuşak segmentinin PBMA-co-PiBMA fazından termal açıdan daha kararlı olmasından kaynaklanmaktadır. TPU’nın yumuşak bloku ile etkileşime giren BMA-co-iBMA molekülleri yumuşak blok tarafından daha kararlı kılınmıştır. Diğer taraftan, TPU’nın yumuşak segmentinin maksimum bozunma hızı harman içerisinde PBMA-co-PiBMA miktarı artışıyla genel olarak azalırken, maksimum bozunma gerçekleştiği sıcaklıklar saf TPU’a göre daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu durum, PBMA-co-PiBMA polimerinin bozunmaya daha erken başlamasından dolayı, harman yüzeyinde karbonizasyonun artması ve oluşan kalıntının fiziksel bariyer görevi görerek bozunmayı yavaşlatmasından kaynaklanmış olabilir [52].



Şekil 5.6. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait termogravimetrik analiz eğrileri a) Ağırlık kaybı – sıcaklık eğrileri ve b) Türevsel ağırlık kaybı –sıcaklık eğrileri.

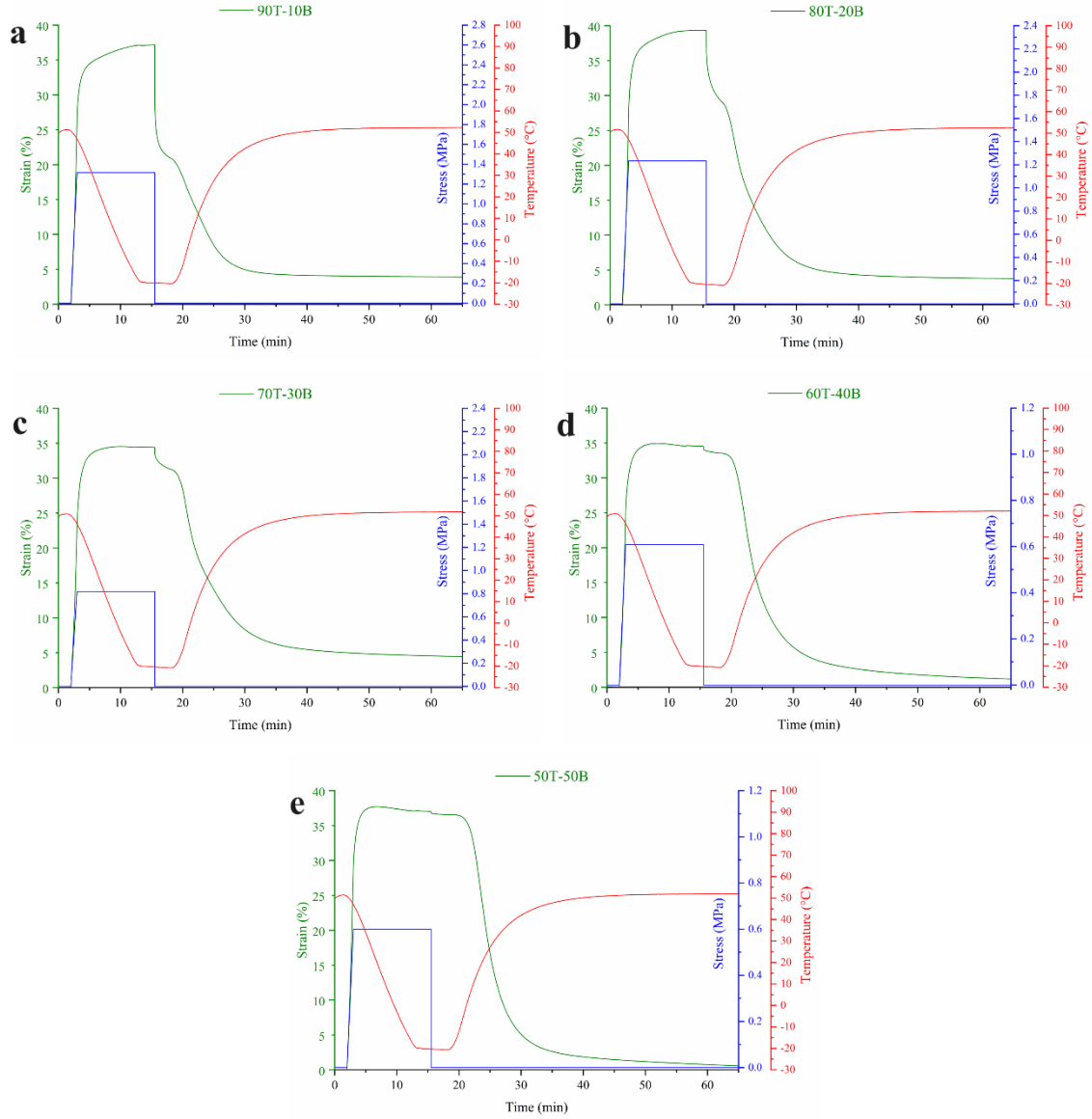
Tablo 5.4. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait termogravimetrik analiz sonuçları.

Malzeme	T _{d5} (°C)	T _{d50} (°C)	Kalıntı (600°C'de) (%)	TPU Max Bozunma Hızı (%/dk)	TPU Max Bozunma Sıcaklığı (°C)	BMA-co-iBMA Max Bozunma Hızı (%/dk)	BMA-co-iBMA Max Bozunma Sıcaklığı (°C)
TPU	267.04	359.62	5.02	11.98	397.12	-	-
90T-10B	266.93	365.13	2.28	10.51	408.65	5.32	309.82
80T-20B	266.23	357.98	3.30	9.75	402.41	5.99	315.30
70T-30B	264.23	356.11	3.00	9.85	407.97	5.54	292.97
60T-40B	251.87	348.98	2.57	8.02	407.28	6.50	291.16
50T-50B	243.73	338.87	2.28	6.98	407.65	7.09	289.90
BMA-co-iBMA	191.53	286.19	0.00	-	-	12.58	285.22

5.7 Isı-Duyarlı Şekil Hafızası Analizi

Üretilen TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarının ısı-duyarlı şekil hafızası performansları TMA cihazı yardımıyla belirlendi. Polimer harmanların şekil dönüşüm sıcaklığı (T_{trans}) ve şekil sabitleme sıcaklığı (T_{fix}) DMA analizinden yararlanılarak belirlendi. Özellikle yüksek oranda BMA-co-iBMA içeren 50T-50B ve 60T-40B harmanlarının camsı geçiş sıcaklıkları göz önünde bulundurularak, harmanların yumuşak blokunun kauçuksu fazda olduğu 50°C sıcaklığı T_{trans} olarak ve yumuşak blokun camsı olduğu -20°C sıcaklığı T_{fix} olarak seçildi. Polimer harmanlara ait şekil hafızası termomekanik çevrimler Şekil 5.7'de ve analiz sonucu elde edilen şekil sabitleme (R_f) ve şekil geri kazanım (R_r) oranları Tablo 5.5'de verilmiştir. Polimer harmanlarda BMA-co-iBMA miktarı arttıkça ve TPU miktarı azaldıkça hem şekil sabitleme hem de şekil geri kazanımlarında artış gözlemlendi. En düşük R_f değeri %56.98 ile 90T-10B harmanında ve en yüksek R_f değeri %98.68 ile 50T-50B harmanında elde edilirken, en düşük R_r değeri %81.36 ile 90T-10B ve en yüksek R_r değeri %98.91 ile 50T-50B harmanında elde edildi. Şekil sabitleme oranlarındaki (R_f) yükselme PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça polimer harmanların camsı geçiş sıcaklıkları artmıştır ve T_{fix} sıcaklığında (-20°C), camsı halde bulunan yumuşak segment daha yüksek depolama modülü sergilemiştir. Diğer taraftan, PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça polimer harmanın damlacık morfolojisi eş-sürekli morfolojiye dönüşmüş ve PBMA-co-PiBMA fazı da TPU fazı gibi sürekli morfoloji oluşturmuştur. PBMA-co-PiBMA fazının sürekli faz oluşturması, bu fazın mekanik özelliklerinin gelişmesine ve geçici şekildeyken gerilmiş durumdaki TPU moleküllerinin oluşturduğu rezilyans çekme kuvvetine karşı koyabilecek duruma gelmesiyle alakalıdır [53]. Şekil geri kazanım oranları (R_r) da genel

olarak harman içerisinde PBMA-co-PiBMA oranı arttıkça gelişme göstermiştir. En düşük şekil geri kazanımı %81.39 değeriyle 90T-10B harmanında ve en yüksek şekil geri kazanımı ise %98.91 ile 50T-50B harmanında elde edilmiştir. Termomekanik çevrim grafikleri incelendiğinde, TPU'nın sürekli ve PBMA-co-PiBMA polimerinin dağılan faz olduğu (sea-island ya da damlacık morfoloji) 90T-10B, 80T-20B ve 70T-30B harmanlarının analiz sonunda oluşturduğu kalıcı deformasyonların birbirine yakın (yaklaşık %5 gerinim) ve iki polimerin de eş-sürekli morfolojiye sahip olduğu 60T-40B ve 50T-50B harmanlarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, damlacık morfoloji görülen harmanlarda, geçici şekil için uygulanan kuvvetin ağırlıklı olarak harman içinde ana faz olan TPU tarafından karşılanmasıyla açıklanabilir. Kalıcı deformasyonlar, kuvvet altında kristal blokların birbirinden uzaklaşması ve moleküler dolaşıklıkların açılması nedeniyle moleküllerin birbiri üzerinden kaymasıyla gerçekleşir [54]. Üretilen harmanlarda, kuvvet altında TPU'nın hem ester esaslı yumuşak segmentinin kristalleri hem de sert blokun kristalleri ve yumuşak segmentin moleküler dolaşıklıkları açılarak moleküller çekme yönünde yönlendirilmektedir. TPU'nın sert segmentinin plastik deformasyona uğraması ve oryantasyon, kalıcı deformasyonlara neden olabilmektedir [55]. Yüksek oranda TPU içeren harmanlarda birbirinden uzaklaşan kristal blokların ve açılan dolaşıklıkların sayısının fazlalığı kalıcı deformasyonların artmasına katkı sağlamış olabilir [56]. Bununla birlikte, yüksek oranda TPU içeren harmanlarda, aynı deformasyona ulaşmak için daha yüksek kuvvetler uygulanarak daha yüksek iş yapılmıştır. Daha yüksek iş yapılmasının sonucunda, test örneklerinde daha yüksek ısı oluşması depolanan iç enerjinin azalmasına veya moleküllerin gösterebileceği bariyerin aşılmasına neden olmuş olabilir [57]. Eş-sürekli morfoloji ve iki bileşen arasında uyumluluk görülen 60T-40B ve 50T-50B harmanlarında daha düşük kalıcı deformasyonlar elde edilmiştir. Daha yüksek oranda PBMA-co-PiBMA içeren bu harmanlarda, şekil sabitleme sırasında daha yüksek miktarda enerji depolanmış ve şekil dönüşüm sıcaklığına ulaşıldığında bu yüksek enerji sayesinde daha iyi bir elastik geri kazanım sağlanmış olabilir [58, 59]. Diğer taraftan, eş-sürekli morfolojilerde her iki bileşenin de hem şekil sabitlemeye hem şekil geri kazanıma katkısı bulunabilmekte ve genellikle en iyi şekil hafızası performansları bu morfolojide elde edilmektedir [60, 61].

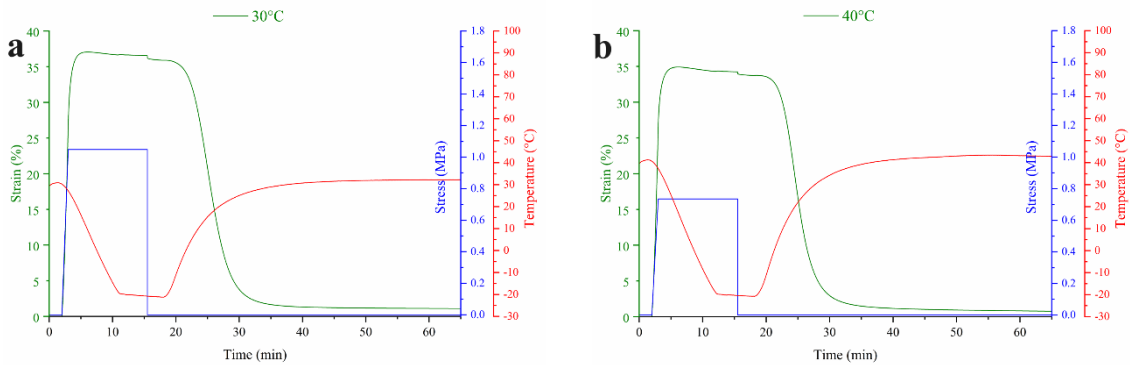


Şekil 5.7. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarına ait termomekanik şekil hafızası analizi grafikleri a) 90T-10B, b) 80T-20B, c) 70T-30B, d) 60T-40B ve 50T-50B.

Tablo 5.5. TPU/ PBMA-co-PiBMA harmanlarının şekil hafızası analiz sonuçları.

Malzeme	R _f (%)	R _r (%)
90T-10B	56.98	81.39
80T-20B	73.98	86.91
70T-30B	91.51	86.14
60T-40B	97.16	96.87
50T-50B	98.68	98.91

Harmanlar arasında en iyi şekil hafızası performansını gösteren 50T-50B harmanının daha düşük şekil dönüşüm sıcaklıklarındaki şekil hafızası etkisi 40°C ve 30°C için incelendi. Analizlere ait grafikler Şekil 5.8’de ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.6’da verilmiştir. Şekil dönüşüm sıcaklığı azaldıkça hem şekil sabitleme hem de şekil geri kazanım oranlarının azaldığı görülmektedir. 50°C için elde edilen %98.68’lik R_f değeri 40°C ve 30°C için sırasıyla %98.48 ve %98.17 olarak ölçülürken, 50°C için belirlenen %98.91’lik R_r değeri 40°C ve 30°C için sırasıyla %97.86 ve %96.94 değerlerine gerilemiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda polimer molekülleri daha hareketlidir ve viskoz karakterin artmasından kaynaklı olarak kuvvet altında birbiri üzerinden kayarak daha hızlı gerilim gevşemesi gerçekleştirilirler. Bu nedenle, TPU elastomer fazı şekil sabitleme sırasında daha düşük elastik geri kazanım sergilemiş ve sıcaklık yükseldikçe şekil sabitleme oranı artmış olabilir [62]. Düşük sıcaklıklarda ise elastik karakter baskındır ve, şekil sabitleme için uygulanan kuvvet kaldırıldığında depolanan yüksek enerjinin salınmasıyla anlık elastik şekil geri kazanımı artmaktadır. Şekil geri kazanım oranlarındaki azalma ise anahtar faz PBMA-co-PiBMA polimerinin düşük sıcaklıkta viskozitesinin daha yüksek olması ve TPU’ın oluşturduğu entropik geri çekme kuvvetini kısmen zorlaştırmasıyla açıklanabilir.

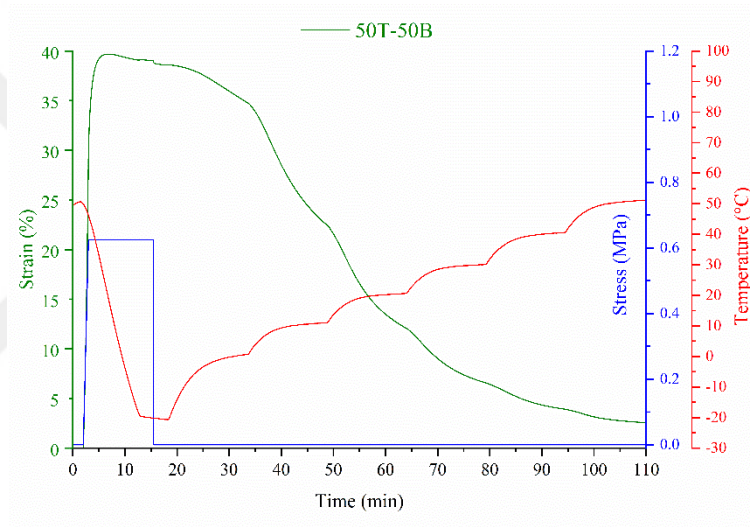


Şekil 5.8. 50T-50B polimer harmanının farklı şekil dönüm sıcaklıkları için termomekanik şekil hafızası grafikleri a) 30°C ve b) 40°C.

Tablo 5.6. 50T-50B polimer harmanının farklı şekil dönüm sıcaklıkları için şekil hafızası performansları.

Sıcaklık	R_f (%)	R_r (%)
30°C	98.17	96.94
40°C	98.48	97.86
50°C	98.68	98.91

50T-50B harmanının hangi sıcaklıkta ne kadar şekil geri kazanımı gerçekleştirdiğini belirlemek için 0°C ile 50°C aralığında her bir 10°C için 15 dk süreli basamaklarla şekil geri kazanımı takip edildi. İlgili analize ait grafik Şekil 5.9'de ve elde edilen veriler Tablo 5.7'de verilmiştir. Polimer harmanın 0°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C için sırasıyla şekil geri kazanımının %9.80, %41.77, %68.70, %82.84, %89.82 ve %93.65'lik oranlarını karşıladığı belirlenmiştir. Tek basamaklı analize göre daha yüksek kalıcı deformasyonun gerçekleşmesi ise, şekil geri kazanım süresinin uzunluğu nedeniyle daha fazla TPU molekülünün gerilim gevşemesi gerçekleştirmesinden kaynaklanmış olabilir. 50T-50 harmanının belirli bir sıcaklıkta keskin bir şekil geri kazanımı göstermemesi ise camı geçiş sürecinin çok geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.



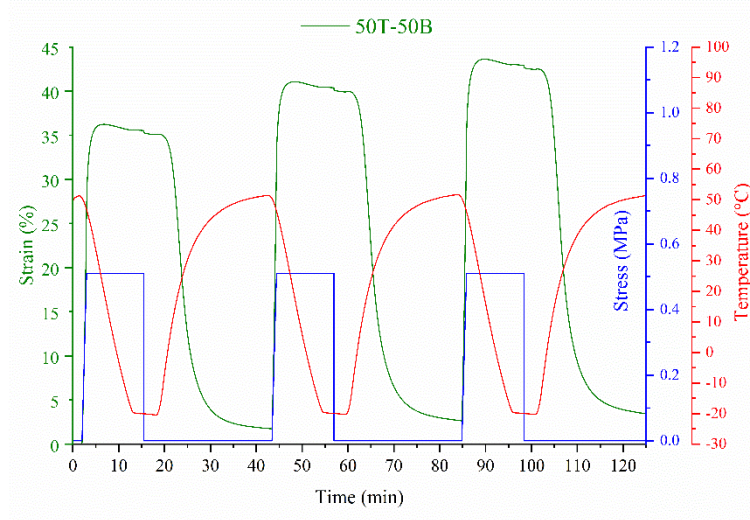
Şekil 5.9. 50T-50B polimer harmanının basamaklı şekil geri kazanım grafiği.

Tablo 5.7. 50T-50B polimer harmanının basamaklı şekil geri kazanım oranları.

Sıcaklık	R _r (%)
0°C	9.80
10°C	41.77
20°C	68.70
30°C	82.84
40°C	89.82
50°C	93.65

50T-50B harmanının tekrarlanan şekil hafızası performansı art arda gerçekleştirilen üç termomekanik çevrim ile irdelendi. Çevrimsel şekil hafızası grafiği Şekil 5.10' da ve her bir

çevrimde elde edilen şekil hafızası oranları Tablo 5.8’de verilmiştir. Tekrarlayan çevrim grafikleri incelendiğinde örnek üzerine aynı kuvvet uygulanmasına rağmen ikinci ve üçüncü çevrimde daha yüksek başlangıç deformasyonu elde edilmiştir. Bu durum, kauçuksu malzemelerde tekrarlanan yüklemelerde gerçekleşen Mullins etkisi olarak da bilinen gerilim gevşemesinden kaynaklanmaktadır. Mullins etkisi; gerilim altındayken polimer moleküllerinin dolaşıklıkların açılması, moleküllerin birbiri üzerinden kaymaları ve bağ kırılmaları gibi etkenlerden kaynaklanmaktadır [63, 64]. Analiz sonucunda elde edilen R_f ve R_r değerleri, tekrarlayan çevrimlerde hem şekil sabitleme özelliğinin hem de şekil geri kazanım özelliklerinin az da olsa geliştiğini göstermiştir. Birinci çevrimde elde edilen %98.71’lik R_f değerinin ikinci ve üçüncü çevrimlerde %98.76 ve %98.81 değerlerine, birinci çevrim için ölçülen %95.01’lik R_r değerinin ise ikinci ve üçüncü çevrimlerde %97.36 ve %97.90 değerine yükseldiği ve performansın neredeyse sabitlendiği belirlenmiştir. Bu durum alıştırma etkisi (training effect) olarak adlandırılmaktadır ve tekrarlayan çevrimler neticesinde şekil hafızası performansları gelişebilmekte ve kararlı kılınabilmektedir [65-68]. İlk çevrimde uygulanan deformasyon sırasında moleküler dolaşıklıkların bir kısmı çözülür ve ilk çevrimden sonra entropinin ve dolaşıklık sayısının azalmasından dolayı şekil geri kazanım oranı artmış olabilir [68]. Analiz sonucunda 50T-50B harmanının şekil hafızası performansının alıştırma çevrimi yardımıyla geliştirilebileceği belirlenmiştir.

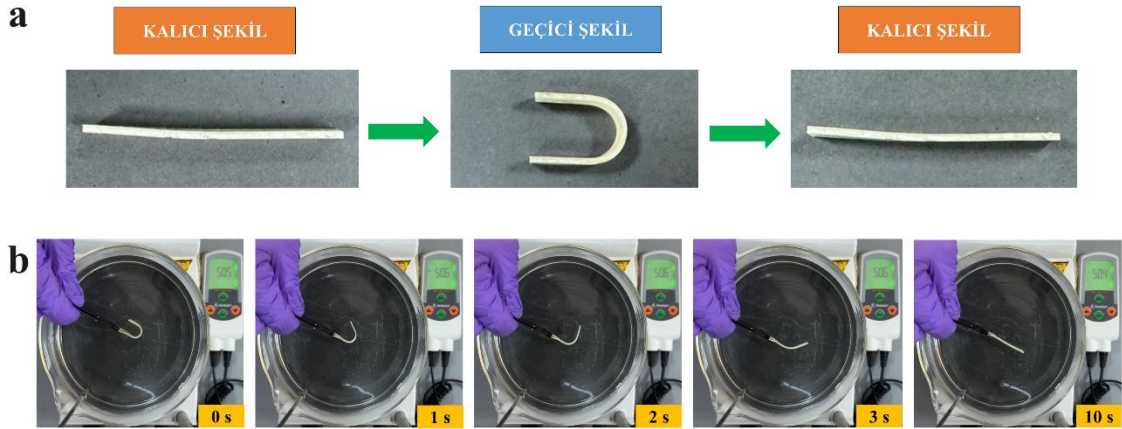


Şekil 5.10. 50T-50B polimer harmanının çevrimsel şekil hafızası grafiği.

Tablo 5.8. 50T-50B polimer harmanının çevrimsel şekil hafızası performans sonuçları.

Çevrim	R _f (%)	R _r (%)
Çevrim-1	98.71	95.01
Çevrim-2	98.76	97.36
Çevrim-3	98.81	97.90

50T-50B harmanının ısı-duyarlı şekil hafızası performansı geçici U-şekli kullanılarak 50°C sıcaklığa sahip su içerisinde gerçekleştirilen uygulamayla izlendi. 40.0x5.0x1.0 mm³ ölçülerine sahip örnek öncelikle 50°C su içerisine daldırılarak 10 s süreyle beklendi ve daha sonra bir kalıp yardımıyla “U” şeklinde deforme edildi. U-şeklindeki örnek 5°C sıcaklıktaki soğuk suya daldırılarak geçici şeklinin sabitlenmesi sağlandı. Son aşamada ise geçici şeklindeki örnek tekrar 50°C sıcaklığındaki suya daldırılarak şekil geri kazanımı sağlanmıştır. Uygulamada kullanılan örneğin başlangıç, geçici ve geri kazanılmış durumları Şekil-5.11a’da ve şekil geri kazanım sürecine ait görseller Şekil-5.11b’de verilmiştir. Analiz sonucunda 50T-50B harmanının geçici U-şeklini tamamen koruduğu ve geçici şeklindeki örneğin 50°C suya daldırıldığında 10 s içerisinde kalıcı şekline tamamen geri döndüğü görülmüştür.



Şekil 5.11. 50T-50B harmanının geçici U-şekli şekil hafızası performansı a) Şekil programlama ve b) 50T-50B harmanına ait 50°C sıcak su içerisindeki şekil geri kazanımı.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında elastomerik bileşeni TPU ve anahtar bileşeni PBMA-co-PiBMA olan polimer harmanlar bir dahili karıştırıcı yardımıyla hazırlandı. Üretilmiş olan harman karışımlarda, kompozisyonun ısı, mekanik, morfolojik ve şekil hafızası özellikleri üzerindeki etkiler araştırılmıştır. Ağırlıkça %10, %20, %30 PBMA-co-PiBMA içeren polimer harmanlarda morfolojinin damlacık morfoloji, %40 ve %50 PBMA-co-PiBMA içeren harmanlarda eş-sürekli morfolojinin oluştuğu görüldü. Polimer harmanların mekanik analizinde 90T/10B harmanı için çekme mukavemetinde gelişme görülmüş olmasına rağmen, PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça genel olarak kopma uzamasında azalma ve buna bağlı olarak hem çekme mukavemeti hem de tokluk mukavemetinde düşüşler gözlemlendi. DSC analizinde polimerler arasındaki etkileşim nedeniyle, PBMA-co-PiBMA varlığında, TPU'nun yumuşak segmentinin T_g değerinin sert segmentinin ise T_m ve T_c değerlerinin arttığı görüldü. Gerçekleştirilen TGA analizinde TPU'nun başlangıç bozunma sıcaklıkları PBMA-co-PiBMA miktarı arttıkça, azalma gösterdi. Ancak TPU'nun maksimum bozunma sıcaklıkları genel olarak artış gösterdi ancak PBMA-co-PiBMA'nın varlığında genel olarak TPU'nun maksimum bozunma sıcaklığı artarken maksimum bozunmanın gerçekleşme hızı azaldı. TPU varlığında PBMA-co-PiBMA polimerinin ise maksimum bozunma sıcaklıkları arttı ve maksimum bozunma hızları azaldı. DMA analizi incelendiğinde polimer harmanlarda harmanı oluşturan bileşenler arasındaki uyumluluktan dolayı harmanı oluşturan bileşenlere ait camsı geçiş sıcaklıklarının arasında camsı geçiş sıcaklıkları elde edildi. DMA'da elde edilen sonuçlara göre ısı-duyarlı şekil hafızası etkisi için şekil sabitleme sıcaklığı polimer harmanın elastomer fazının camsı bölgede bulunduğu 20°C olarak seçildi. Şekil dönüşüm sıcaklığı ise, camsı geçiş sıcaklığından sonra gelen sıcaklık, 50°C olarak seçildi. Polimer harmanlar arasında en iyi şekil hafızası performansı %98.68'lik R_f ve %98.91'lik R_r değeri ile 50T/50B harmanı için elde edildi. Aynı harman için gerçekleştirilen çevrimsel şekil hafızası analizinde alıştırma etkisi sayesinde şekil sabitleme ve şekil geri kazanım oranlarında küçük de olsa gelişmeler elde edildi. Elde edilen bu özellikler ışığında da üretilmiş olan TPU / PBMA-co-PiBMA harmanları özellikle düşük kullanım sıcaklıklarında şekil hafızası etkisi gerektiren uygulamalar için potansiyel taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] D. L. Safranski and J. C. Griffis, *Shape-memory polymer device design*: William Andrew, 2017.
- [2] L. B. Vernon and H. M. Vernon, "Process of manufacturing articles of thermoplastic synthetic resins," ed: Google Patents, 1941.
- [3] W. Rainer and E. Redding, "JJ: Hitov, AW Sloan, WD Stewart: Heatshrinkable polyethylene," ed: Patent of the USA, 1964.
- [4] M. D. Hager, S. Bode, C. Weber, and U. S. Schubert, "Shape memory polymers: Past, present and future developments," *Progress in Polymer Science*, vol. 49, pp. 3-33, 2015.
- [5] R. Perrone, "Heat-shrinkable articles made from silicone rubber–polyethylene compositions," *US Pat*, vol. 3326869, 1967.
- [6] J. Hu, Y. Zhu, H. Huang, and J. Lu, "Recent advances in shape–memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications," *Progress in polymer science*, vol. 37, pp. 1720-1763, 2012.
- [7] H. Meng and G. Li, "A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites," *polymer*, vol. 54, pp. 2199-2221, 2013.
- [8] M. Addington and D. Schodek, "Smart materials and new technologies–For the architecture and design professions, Architectural," ed: Oxford, 2005.
- [9] E. Tekay, "Thermo-responsive shape memory behavior of poly (styrene-b-isoprene-b-styrene)/ethylene-1-octene copolymer thermoplastic elastomer blends," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 32, pp. 428-438, 2021.
- [10] S. Bahl, H. Nagar, I. Singh, and S. Sehgal, "Smart materials types, properties and applications: A review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 28, pp. 1302-1306, 2020.
- [11] T. T. Nguyen, N. S. Goo, V. K. Nguyen, Y. Yoo, and S. Park, "Design, fabrication, and experimental characterization of a flap valve IPMC micropump with a flexibly supported diaphragm," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 141, pp. 640-648, 2008.
- [12] Q. Meng and J. Hu, "A review of shape memory polymer composites and blends," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, pp. 1661-1672, 2009.
- [13] İ. Şengör, "Shape memory polymer composites containing carbon based fillers," Middle East Technical University, Ankara, 341037 2013.
- [14] M. Behl, J. Zotzmann, and A. Lendlein, "Shape-memory polymers and shape-changing polymers," *Shape-memory polymers*, pp. 1-40, 2009.
- [15] K. Strzelec, N. Sienkiewicz, and T. Szmeczyk, "Classification of shape-memory polymers, polymer blends, and composites," *Shape Memory Polymers, Blends and Composites: Advances and Applications*, pp. 21-52, 2020.
- [16] B. L. Volk, "Thermomechanical characterization and modeling of shape memory polymers," Texas A & M University, 2010.
- [17] Y. Liu, H. Du, L. Liu, and J. Leng, "Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review," *Smart materials and structures*, vol. 23, p. 023001, 2014.
- [18] L. Santo, "Shape memory polymer foams," *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 81, pp. 60-65, 2016.
- [19] J. Leng, X. Lan, Y. Liu, and S. Du, "Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications," *Progress in Materials Science*, vol. 56, pp. 1077-1135, 2011.
- [20] Y. L'Hocine, A. Famili, and R. Shandas, "Shape memory polymers for biomedical applications," ed: Oxford: Elsevier, 2015.

- [21] K. Wang, S. Strandman, and X. Zhu, "A mini review: Shape memory polymers for biomedical applications," *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 11, pp. 143-153, 2017.
- [22] Y. Wong, J. Kong, L. K. Widjaja, and S. S. Venkatraman, "Biomedical applications of shape-memory polymers: how practically useful are they?," *Science China Chemistry*, vol. 57, pp. 476-489, 2014.
- [23] Y. Zare and I. Shabani, "Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 60, pp. 195-203, 2016.
- [24] H. Wache, D. Tartakowska, A. Hentrich, and M. Wagner, "Development of a polymer stent with shape memory effect as a drug delivery system," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 14, pp. 109-112, 2003.
- [25] A. Díaz Lantada, "Systematic development strategy for smart devices based on shape-memory polymers," *Polymers*, vol. 9, p. 496, 2017.
- [26] D. Martin, A. F. Osman, Y. Andriani, and G. Edwards, "Thermoplastic polyurethane (TPU)-based polymer nanocomposites," in *Advances in Polymer Nanocomposites*, ed: Elsevier, 2012, pp. 321-350.
- [27] C. Tabak, "Poli (laktik asit)/termoplastik poliüretan tabakalı kompozitlerin şekil hafıza özellikleri," Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 577047, 2019.
- [28] A. Frick and A. Rochman, "Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC)," *Polymer testing*, vol. 23, pp. 413-417, 2004.
- [29] J. Datta and P. Kasprzyk, "Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review," *Polymer Engineering & Science*, vol. 58, pp. E14-E35, 2018.
- [30] T. Liu and L. Ye, "Synthesis and properties of fluorinated thermoplastic polyurethane elastomer," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 131, pp. 36-41, 2010.
- [31] U. Ojha, P. Kulkarni, and R. Faust, "Syntheses and characterization of novel biostable polyisobutylene based thermoplastic polyurethanes," *Polymer*, vol. 50, pp. 3448-3457, 2009.
- [32] C. Corsaro, G. Neri, A. Santoro, and E. Fazio, "Acrylate and methacrylate polymers' applications: Second life with inexpensive and sustainable recycling approaches," *Materials*, vol. 15, p. 282, 2021.
- [33] S. Holding, "Polymers: A Property Database: by Bryan Ellis and Ray Smith (Eds.): CRC Press, Boca Raton, FL, 2009, pp 1,118, ISBN 978-0-8493-3940-0. Price: GBP 495.00, USD 751.50," ed: Springer, 2010.
- [34] N. Sabahi, I. Roohani, C. H. Wang, E. Farajzadeh, and X. Li, "Thermoplastic polyurethane-based shape memory polymers with potential biomedical application: The effect of TPU soft-segment on shape memory effect and cytocompatibility," *Polymer*, vol. 283, p. 126189, 2023.
- [35] S.-M. Lai and Y.-C. Lan, "Shape memory properties of melt-blended polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends," *Journal of Polymer Research*, vol. 20, pp. 1-8, 2013.
- [36] X. Jing, H. Y. Mi, X. F. Peng, and L. S. Turng, "The morphology, properties, and shape memory behavior of polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends," *Polymer Engineering & Science*, vol. 55, pp. 70-80, 2015.
- [37] S. Boyacioglu, M. Kodal, and G. Ozkoc, "A comprehensive study on shape memory behavior of PEG plasticized PLA/TPU bio-blends," *European Polymer Journal*, vol. 122, p. 109372, 2020.
- [38] F. Memarian, A. Fereidoon, and M. Ghorbanzadeh Ahangari, "Effect of acrylonitrile butadiene styrene on the shape memory, mechanical, and thermal properties of

- thermoplastic polyurethane," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 24, pp. E96-E104, 2018.
- [39] K. J. Cha, E. Lih, J. Choi, Y. K. Joung, D. J. Ahn, and D. K. Han, "Shape-memory effect by specific biodegradable polymer blending for biomedical applications," *Macromolecular bioscience*, vol. 14, pp. 667-678, 2014.
 - [40] S. S. Khasraghi, A. Shojaei, and U. Sundararaj, "Bio-based UV curable polyurethane acrylate: Morphology and shape memory behaviors," *European Polymer Journal*, vol. 118, pp. 514-527, 2019.
 - [41] J.-B. Chen, S.-Y. Lin, N. Ahmad, and C.-F. J. Kuo, "Design of Acrylate-Terminated Polyurethane for Nylon Seamless Bonding Fabric Part I: Design of the End-Capping Thermoplastic Polyurethane Adhesive with Acrylate Copolymer," *Polymers*, vol. 14, p. 4079, 2022.
 - [42] H. A. Bolados, M. Hernández-Santana, L. J. Romasanta, M. Yazdani-Pedram, R. Quijada, M. A. López-Manchado, *et al.*, "Electro-mechanical actuation performance of SEBS/PU blends," *Polymer*, vol. 171, pp. 25-33, 2019.
 - [43] Y. Cui, H. Wang, H. Pan, T. Yan, and C. Zong, "The effect of mixed soft segment on the microstructure of thermoplastic polyurethane," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, p. 51346, 2021.
 - [44] M. Begum and Siddaramaiah, "Synthesis and characterization of polyurethane/polybutyl methacrylate interpenetrating polymer networks," *Journal of materials science*, vol. 39, pp. 4615-4623, 2004.
 - [45] L.-Y. Wang, G. Lugito, E. M. Woo, and Y.-H. Wang, "Phase behavior, polymorphism and spherulite morphology in Poly (1, 4-butylene adipate) interacting with two structurally similar acrylic polymers," *Polymer*, vol. 53, pp. 3815-3826, 2012.
 - [46] W. Li, X. Jiang, R. Wu, and W. Wang, "Fast shape recovery by changing the grafting ratio in polyurethane/montmorillonite-poly (methyl methacrylate) composites," *Polymer Journal*, vol. 49, pp. 263-271, 2017.
 - [47] N. Manoj, P. Sivaraman, S. Praveen, R. Raut, L. Chandrasekhar, and B. Chakraborty, "Miscibility and fracture toughness of thermoplastic polyurethane/poly (vinyl chloride)/nitrile rubber ternary blends with special reference to the blend composition," *Journal of applied polymer science*, vol. 97, pp. 1763-1770, 2005.
 - [48] J. Smorawska, M. Włoch, and E. Głowińska, "Structure-Property Relationship and Multiple Processing Studies of Novel Bio-Based Thermoplastic Polyurethane Elastomers," *Materials*, vol. 16, p. 6246, 2023.
 - [49] W. Lei, C. Fang, X. Zhou, Y. Cheng, R. Yang, and D. Liu, "Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders," *Thermochimica Acta*, vol. 653, pp. 116-125, 2017.
 - [50] H. Y. Mi, X. Jing, M. R. Salick, W. C. Crone, X. F. Peng, and L. S. Turng, "Approach to fabricating thermoplastic polyurethane blends and foams with tunable properties by twin-screw extrusion and microcellular injection molding," *Advances in polymer technology*, vol. 33, 2014.
 - [51] X. Jing, X. Li, Y. Di, Y. Zhao, J. Wang, M. Kang, *et al.*, "Effect of the amide units in soft segment and urea units in hard segment on microstructures and physical properties of polyurethane elastomer," *Polymer*, vol. 233, p. 124205, 2021.
 - [52] A. Yazdaninia, S. H. Jafari, M. Ehsani, R. Khajavi, and H. A. Khonakdar, "An assessment on the effect of trifluoropropyl-POSS and blend composition on morphological, thermal and thermomechanical properties of PLA/TPU," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 139, pp. 279-292, 2020.
 - [53] T. Liu, R. Huang, X. Qi, P. Dong, and Q. Fu, "Facile preparation of rapidly electro-active shape memory thermoplastic polyurethane/polylactide blends via phase

- morphology control and incorporation of conductive fillers," *Polymer*, vol. 114, pp. 28-35, 2017.
- [54] J. Hu, Z. Feng, X. Xu, W. Gao, N. Ning, B. Yu, *et al.*, "UV reconfigurable shape memory polyurethane with a high recovery ratio under large deformation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 60, pp. 2144-2153, 2021.
 - [55] H. M. Jeong, B. K. Ahn, and B. K. Kim, "Miscibility and shape memory effect of thermoplastic polyurethane blends with phenoxy resin," *European Polymer Journal*, vol. 37, pp. 2245-2252, 2001.
 - [56] F. Wu, J. Hu, S. Yang, G. Li, H. Chen, and H. Fang, "High-efficiency shape memory copolymers of polycaprolactone/thermoplastic polyurethane fabricated via in situ ring-opening polymerization," *Polymer Engineering & Science*, vol. 63, pp. 1159-1168, 2023.
 - [57] G. Li and A. Wang, "Cold, warm, and hot programming of shape memory polymers," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 54, pp. 1319-1339, 2016.
 - [58] S. Dogan, S. Boyacioglu, M. Kodak, O. Gokce, and G. Ozkoc, "Thermally induced shape memory behavior, enzymatic degradation and biocompatibility of PLA/TPU blends: "Effects of compatibilization", " *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 71, pp. 349-361, 2017.
 - [59] Y. Zhou and W. M. Huang, "Shape memory effect in polymeric materials: mechanisms and optimization," *Procedia IUTAM*, vol. 12, pp. 83-92, 2015.
 - [60] H. Zhang, H. Wang, W. Zhong, and Q. Du, "A novel type of shape memory polymer blend and the shape memory mechanism," *Polymer*, vol. 50, pp. 1596-1601, 2009.
 - [61] Z.-x. Zhang, W.-y. Wang, J.-h. Yang, N. Zhang, T. Huang, and Y. Wang, "Excellent electroactive shape memory performance of EVA/PCL/CNT blend composites with selectively localized CNTs," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 22793-22802, 2016.
 - [62] Y. Wong, Y. Xiong, S. Venkatraman, and F. Boey, "Shape memory in un-cross-linked biodegradable polymers," *Journal of biomaterials science, polymer edition*, vol. 19, pp. 175-191, 2008.
 - [63] P. Moldenaers, S. Thomas, and Y. Grohens, "Interrelated shape memory and Payne effect in polyurethane/graphene oxide nanocomposites3."
 - [64] B. S. Naveen, N. T. Jose, P. Krishnan, S. Mohapatra, V. Pendharkar, N. Y. H. Koh, *et al.*, "Evolution of Shore Hardness under Uniaxial Tension/Compression in Body-Temperature Programmable Elastic Shape Memory Hybrids," *Polymers*, vol. 14, p. 4872, 2022.
 - [65] S. M. Lai and X. F. Wang, "Shape memory properties of olefin block copolymer (OBC)/poly (ϵ -caprolactone)(PCL) blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, p. 45475, 2017.
 - [66] M. Anthamatten, S. Roddecha, and J. Li, "Energy storage capacity of shape-memory polymers," *Macromolecules*, vol. 46, pp. 4230-4234, 2013.
 - [67] X. Li, Y. Pan, Z. Zheng, and X. Ding, "A Facile and General Approach to Recoverable High-Strain Multishape Shape Memory Polymers," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 39, p. 1700613, 2018.
 - [68] M. Staszczak, M. Nabavian Kalat, K. M. Golasinski, L. Urbanski, K. Takeda, R. Matsui, *et al.*, "Characterization of polyurethane shape memory polymer and determination of shape fixity and shape recovery in subsequent thermomechanical cycles," *Polymers*, vol. 14, p. 4775, 2022.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Tekirdağ'da tamamladı. 2014 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünden 2020 yılında mezun oldu. 2020 yılından beri özel sektörde otomotiv sektöründe üretim, proje, kalite departmanlarında görevler almıştır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Emre PALABIYIK, Emre TEKAY, “Preparation And Characterization Of Thermo-Responsive Tpu / Pbm-Co-Pbm Polymer Blends” 4. Uluslararası Fen Bilimlerinde Yeni Ufuklar Kongresi (INCOHIS 2024 SPRING).

