

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUMAŞ TAKVİYELİ POLİETİLEN MALZEMENİN ŞEKİL HAFIZASI
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tunca Zeki BERKKURT

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Katı Cisimlerin Mekaniği Programı

ARALIK 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUMAŞ TAKVİYELİ POLİETİLEN MALZEMENİN ŞEKİL HAFIZASI
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tunca Zeki BERKKURT
(503141510)**

**Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Katı Cisimlerin Mekaniği Programı**

Tez Danışmanı: Y. Doç. Dr. Atakan ALTINKAYNAK

ARALIK 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503141510 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Tunca Zeki BERKKURT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KUMAŞ TAKVİYELİ POLİETİLEN MALZEMENİN ŞEKİL HAFIZASI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda

Tez Danışmanı : **Yard. Doç. Dr. Atakan ALTINKAYNAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet DEMİRKOL**
FMV Işık Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa BAKKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 24 Kasım 2016
Savunma Tarihi : 23 Aralık 2016

Anneme ve babama...

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde geliştirilen bir malzemenin, içerik olarak kumaş takviyeli polietilen kompozitin şekil hafızası özelliklerini belirlemek için yapılmıştır. Deneyler Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olduğum FMV Işık Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nün Malzeme ve Ölçüm Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu yüksek çalışmada yapılan literatür taramasının, izlenen deneysel yöntemlerin ve alınan sonuçların ileride benzer çalışmalarda bulunacak kimselere yardımcı olması umulmaktadır.

Bu tez çalışmasının başlangıcından bitimine kadarki süreçte, her an bana destek olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Atakan ALTINKAYNAK'a, bana her türlü yardımı ve toleransı göstermiş olan iş arkadaşım Öğr. Gör. Olcay TÜRKOĞLU'ya, tezin deneylerinin tamamlanmasında yoğun emek veren Yüksek Tekniker Sadettin OZAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans öğrenimimin en sıkıntılı zamanında beni yalnız bırakmayan ve bana yol gösteren Prof. Dr. Ahmet ARAN'a da ayrıca teşekkür etmek isterim.

Kasım 2016

Tunca Zeki BERKKURT
(Makine Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Araştırması	1
1.2.1 Şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA)	2
1.2.2 Şekil hafızalı polimerler (ŞHP) ve kompozitler (ŞHK)	3
1.2.2.1 Şekil hafızalı polimerlerin sınıflandırılması	5
1.2.3 ŞHA'larla ŞHP'lerin kısaca karşılaştırılması	18
1.2.3.1 Biyouyumluluk meseleleri	19
2. DENEYLER	21
2.1 Malzeme Özellikleri	21
2.2 Numunenin Hazırlanışı	22
2.3 Deney Tertibatı ve Kurulumu	25
2.4 İzlenilen Prosedür ve Deney Sonuçları	27
2.4.1 Deney prosedürü	27
2.4.2 Yüzeyi işlenmemiş numunenin ekstrüzyon yönünde çekilmesinden elde edilen sonuçlar	29
2.4.3 Yüzeyi işlenmiş numunenin ekstrüzyon yönünde çekilmesinden elde edilen sonuçlar	31
2.4.4 Yüzeyi işlenmemiş numunenin ekstrüzyon yönüne dik yönde çekilmesinden elde edilen sonuçlar	34
3. SONUÇ	39
3.1 Deney Sonuçlarının Yorumlanması	39
3.2 Uzgörü ve Temenniler	40
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	43

KISALTMALAR

ŞHM	: Şekil Hafızalı Malzeme
ŞHA	: Şekil Hafızalı Alaşım
ŞHP	: Şekil Hafızalı Polimer
ŞHK	: Şekil Hafızalı Kompozit
PE	: Polietilen
LDPE	: Düşük Yoğunlukta Polietilen
MDPE	: Orta Yoğunlukta Polietilen
HDPE	: Yüksek Yoğunlukta Polietilen
MALDPE	: Maleik Anhidrit Düşük Yoğunlukta Polietilen

SEMBOLLER

ϵ_p	: Kalıcı Şekil Değişimi
ϵ_u	: Geçici Şekil Değişimi
ϵ_m	: En Büyük Şekil Değişimi
ϵ_r	: Boyutsal Geri Dönme Miktarı
R_r	: Boyutsal Geri Dönme Kararlılığı
R_f	: Sabitlik Oranı
T_g	: Camsı Hâle Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Ergime Sıcaklığı
$T_{geçiş}$	: Faz Dönüşüm Sıcaklığı
E	: Young Modülü
G	: Kayma Modülü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Camlaşma dönüşüm sıcaklığıyla şekil hafızaları tetiklenen termoset ŞHP'ler.	6
Çizelge 1.2 : Ergime sıcaklığıyla şekil hafızaları tetiklenen yarı kristalin termoset ŞHP'ler.....	7
Çizelge 1.3 : Fiziksel yollarla çapraz bağlanmış blok kopolimerler ve karışımlardan üretilen ŞHP'ler.	8
Çizelge 1.4 : Fiziksel yollarla çapraz bağlanmış multiblok poliüretan kopolimerlerden üretilen ŞHP'ler.	9
Çizelge 1.5 : LDPE'nin peroksit içeriğine göre ısı özellikleri.	14
Çizelge 1.6 : Vücutta sindirilebilen ŞHP'ler.	17
Çizelge 1.7 : ŞHA'larla ŞHP'lerin kısa bir karşılaştırılması.	19
Çizelge 2.1 : 1. Deney boyunca okunan sıcaklık ve birim şekil değişimi değerleri..	29
Çizelge 2.2 : 2. Deney boyunca okunan sıcaklık ve birim şekil değişimi değerleri..	32
Çizelge 2.3 : 3. Deney boyunca okunan sıcaklık ve birim şekil değişimi değerleri..	35

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Şekil hafızalı malzemeler.	1
Şekil 1.2 : ŞHA'ların hafıza mekanizması	2
Şekil 1.3 : Geçiş sıcaklığının ergime(a) ve camlaşma(b) sıcaklığı olduğu örneklerde şekil hafızası mekanizması.	3
Şekil 1.4 : İki farklı termomekanik döngüsel deneyin şematik gösterimi.	5
Şekil 1.5 : Boyutsal geri dönme miktarı ölçümleri ve boyutsal geri dönme kararlılığına göre numune hazırlama prosedürü diyagramı.	13
Şekil 1.6 : İki ayrı geçiş sıcaklığında iki farklı hafıza davranışının gözlemlenmesi.	15
Şekil 1.7 : Çapraz bağlı EOC80/LDPE15/HDPE5'nin dörtlü şekil hafızasının 10 °K.dk ⁻¹ sabit hızla ısıtılarak geri dönme-sıcaklık diyagramında gözlemlenmesi.	16
Şekil 1.8 : Damarı tıkayan kan pıhtısının ŞHP yardımıyla çekilip alınmasının gösterimi.	17
Şekil 2.1 : Takviye kumaş miktarının polietilenin çekme dayanımına etkisi.....	21
Şekil 2.2 : Takviye kumaş miktarının polietilenin young modülüne etkisi.....	22
Şekil 2.3 : Atık kumaş ve r-LDPE'nin elekten çıkmış hâli.	22
Şekil 2.4 : Malzemenin ekstrüzyondan çıkıp haddeye girişi.	23
Şekil 2.5 : Sıcak kalıpta preslenme işlemi.....	23
Şekil 2.6 : Polimer ve kompozitlerin çekme deneyi için ASTM D638-08 standardı ölçü boyutları.	24
Şekil 2.7 : Tesviye edilerek standart boyutlara getirilmiş bir numune.....	24
Şekil 2.8 : Testometric M500-30 CT çekme tertibatı.	25
Şekil 2.9 : Deney kurulumunun şematik gösterimi.	25
Şekil 2.10 : İçerisine ısı çiftin gömüldüğü yalancı numune.	26
Şekil 2.11 : ŞHP deney döngülerinin uygulanışı.	27
Şekil 2.12 : ŞHP deney döngülerinin uygulanışı.	28
Şekil 2.13 : ŞHP deney döngülerinin uygulanışı.	28
Şekil 2.14 : 1. Deneye göre malzemenin şekil hafızası davranışı.	31
Şekil 2.15 : 2. Deneye göre malzemenin şekil hafızası davranışı.	34
Şekil 2.16 : 3. Deneye göre malzemenin şekil hafızası davranışı.	36

KUMAŞ TAKVİYELİ POLİETİLEN MALZEMENİN ŞEKİL HAFIZASI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Şekil hafızalı malzemeler geçtiğimiz yüzyılın ikinci yarısından itibaren çeşitli bilim dallarının dikkatini çekmiş, özellikle de malzeme biliminde kendine çok önemli bir yer edinmiştir. Diğer akıllı malzemelerle karşılaştırıldıklarında, bu malzemelerin sınaî kullanım alanlarının genişliği, araştırmacıların üzerinde yoğunlaşmalarına neden olmuştur. İlk kez 1950’li yıllarda, bazı alaşımların östenitik-martenzitik faz dönüşümlerinde rastlanılan bu özelliklerle ilgili yapılan çalışmalar, yapılan araştırmalar sonucunda sınaî ve tıbbî uygulamalara öncüllerinden çok daha uygun olan Nitinol (Ni-Ti)’ün keşfiyle ivme kazanmıştır.

Şekil hafızalı alaşımların açtığı yeni ufuklar bilim insanlarına, bu tür malzemelerin daha geniş alanlarda kullanılabilmesi için itki sağlamış, mevcut şekil hafızalı alaşımlardan daha ucuz ve daha kolay bir şekilde imal edilebilecek yeni malzemelerin arayışı içine sokmuştur.

1980’li yıllarda polimerler üzerine yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin ve kompozitlerinin de benzer özelliklere sahip oldukları ortaya konmuştur. Şekil hafızalı alaşımlarinkine göre çok farklı bir mekanikle, çapraz bağlı polimerlerin hemen hemen tümünde “şekil hafızası” gözlemlenmiştir. Polimer ailesinin çeşitliliği, alaşımlara göre hammadde ve imalat maliyetlerinin düşüklüğü ve bazı mekanik ve kimyasal özellikler açısından üstünlükleri, bu malzeme üzerine ilgiyi arttırmış, şekil hafızalı polimerlerin uygulama alanlarının arttırılabilmesi için bu malzemelerin, içerikleri ve üretim yöntemleriyle oynanarak, özelliklerinin yeniden biçimlendirilmesi için yapılan çalışmaların hızlanmasına neden olmuştur. Özellikle tıbbî uygulamalarda, alaşımlara görece yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle polimerler, gün geçtikçe daha çok tercih edilir olmuştur. Dikişlerden, protezlere, kalp stentlerinden kulak kanalı kalıplarına pek çok cerrahî uygulamada artık şekil hafızalı polimerler kullanılmaya başlanmıştır.

Bu tez çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde geliştirilen bir malzemenin, içerik olarak kumaş takviyeli polietilen kompozitin şekil hafızası özelliklerini belirlemek için yapılmıştır. Söz konusu malzemedan alınan, aynı standartta, fakat hazırlanma biçimlerinde farklılık gösteren 3 ayrı numune üzerinde yapılan deneylerde, bu malzemenin hafıza geçiş sıcaklığı ve hafıza mekanizmasının özellikleri ortaya çıkartılmıştır. Deneyler, bir ısı oda içerisinde numuneler standart döngülere sokularak yapılmış ve ısı çiftler yardımıyla sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Bu deneylere göre kullanılan kumaş takviyeli polietilenin hafıza geçiş sıcaklığı 42 °C, sabitlik oranının % 60-70 arası ve boyutsal geri dönme kararlılığına da yaklaşık % 95 olarak elde edilmiştir. Ayrıca deneylerden çıkartılan bir başka sonuç da, malzemenin ekstrüzyon yönünün veya yüzey işleminin bu özelliklerde önemli bir

değişikliğe yol açmıyor olmasıdır. Bu çalışmada elde edilen verilerin bu tip malzemelerin hafıza davranışlarının modellenmesinde ve bu malzemenin türevlerinin hafıza özelliklerinin ortaya çıkartılmasında faydalı olması umulmaktadır.

INVESTIGATION OF SHAPE MEMORY CHARACTERISTICS OF FABRIC REINFORCED POLYETHYLENE MATERIAL

SUMMARY

Shape memory materials have made an attractive domain for scientists from miscellaneous branches, starting by the second half of the twentieth century. Especially on materials science, they have had a great place for their unique characteristics. Compared to the other smart materials, these have a broad fields of use in many industries, and because of that reason scientists and engineers from different fields have been interested in this new phenomenon. First time, in 1950s, those materials are introduced as Au-Cd alloys, thanks to their austenitic-martensitic phase transition which permits them to “remember” their fore shape by the change of crystalline structure. But since recovery strains of those materials were not significant, they could not prove a significant importance at first step. And then, by the discovery of Nitinol (nickel – titanium alloy), shape memory alloys could reach an important point among the smart materials. Nitinol’s formidable mechanical characteristics for shape memory alloy uses in practical life paved the way of shape memory materials to a further horizon. Starting with the defence industry, Nitinol got used in various industries and became an important material in medical uses due to its rare properties.

Thanks to Nitinol’s use in different technologies, scientists looked forward to find new materials with better characteristics, lower costs of production and cheaper raw materials. Since shape memory alloys were neither cheap, nor easy to manufacture, people turned their eyes to other materials with similar properties.

During the 1980s, in the studies performed on polymers and their composites, scientists discovered that these materials have a similar characteristics as well. Of course different by the mechanics of those alloys, almost all of the cross linked polymers, copolymers and composites could prove a “shape memory”. As mentioned above, metal alloys had this characteristics, since they could change their crystalline structure during their phase transitions, as martensitic-austenitic transition. But in the polymers’ case, they “remember” their former shape thanks to their latent energy locked in the cross links when they are cooled. Basically, when polymers are cooled below their melting or glass-transition point, they show different characteristics and their viscoelastic behavior changes or gets halted. So, a cross linked polymer material deformed in a heated medium, cooled to a temperature below one of these transitions gets fixed and can not recover its original shape until it is reheated above this transition temperature.

Since polymers form a vast material family, and it is possible to observe this shape memory characteristics, merely in all of them, they offer us a vast diversity of options in use. In addition, their chain structure property enhance tailoring of their properties, such as adding new polymers with different transition points, may result

with a new copolymer with multishape memory i.e. by producing a copolymer with different polymer components, it is possible to produce a shape memory material that can recover more than one shape (up to four as far as known). Hence it gives us flexibility of different characteristics, such as fixicity rate, recovery rate and recovery strain.

Compared to the shape memory alloys, shape memory polymers have many advantages. As they are polymers, first of all, they are low-weighted, thus this makes them more applicable in many ways. They are usually more elastic than many other materials and that makes their recovery strains greater, although not proportionally. But above all they are much cheaper and easier to produce. To produce a Nitinol or any other industrially used shape memory alloy part, costs mostly circa \$100, while most of the polymers cost less than \$10 per pound, and to produce polymers do not require a high level metallurgy as shape memory alloys do.

Another advantage of the shape memory polymers was their superior biocompatibility when compared with shape memory alloys. Since most of the metal alloys are active materials for *in vivo* applications, shape memory alloys, as well, are not very compatible for every medical operation. On the other hand polymers are chemically much more stable and that makes them more biocompatible and some of them are biodegradable as well. Thus they are more useful for medical purposes where shape memory effect is desired.

Because of all these advantages that we listed above, in many areas shape memory polymers are getting preferred as this technology improves. Especially in surgical operations they started to replace shape memory alloys rapidly. From sutures to enclose wounds quickly to blood clot removal operators, they proved their success in medical applications. In this field, it is another advantage of polymers that they are chemically more stable than alloys, so their *in vivo* applications are less dangerous for human health in long term. Since some of the shape memory polymers are biocompatible and biodegradable at the same time, unlike the shape memory alloys, biomedical industry inclined on them now.

In this master's thesis study, we have observed shape memory characteristics of fabric(made of cotton) reinforced polyethylene. This is a composite material extruded in 180 °C, then rolled, and finally hot pressed in order to cross-link the polymer chains. Cotton whiskers in the material are (assumed that) randomly distributed. The material itself, is first introduced in a graduate study in Istanbul Technical University in order to introduce an alternative material for various products. In our experiments we prepared 3 different samples from the same material plate with different surface processes and extrusion orientations according to the ASTM D638 standard. Then we exercised cycles of loading and unloading under a thermally controlled medium. For these work, we have used a tensile testing machine and a thermal chamber. Temperature is observed via thermocouples and elongation values are recorded with a computer program compatible to our testing device.

In our test results, we observed that our material has a fixicity rate between 60-70% and a recovery rate of around 95%. Also we recorded that transition temperature for this material is 42 °C. These results yielded that neither extrusion orientation, nor surface processes do not have any significant effect on material's shape memory

characteristics (so not on their mechanical properties). We hope that our study will be helpful for those who will research similar materials' shape memory characteristics and will be modelling type of materials shape memory behavior.

1. GİRİŞ

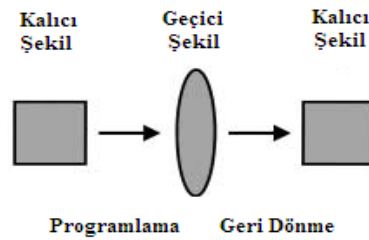
Bu yüksek lisans tez çalışması kumaş takviyeli polietilenin şekil hafızası özellikleriyle ilgili olup, bu alanda günümüze kadar yapılmış çalışmaların bir araştırmasını, malzeme hakkında temel bilgileri, üzerinde yapılan deneyleri ve sonuçların tartışılmasını içermektedir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı kumaş takviyeli kompozit malzemelerin şekil hafızası özelliklerini ortaya konması ve muhtemel kullanım alanları için deney sonuçlarının yorumlanmasıdır. Bu amaçla, İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde üretilen kumaş takviyeli polietilen malzeme termomekanik deney döngülerine tâbi tutulmuş ve elde edilen hafıza verileri kaydedilerek, malzemenin bu alandaki özellikleri çıkartılmaya çalışılmıştır. Yapılan deneyler, ısı oda kullanılarak ortam sıcaklığının kontrol altında tutulduğu, çekme deneyleridir.

1.2 Literatür Araştırması

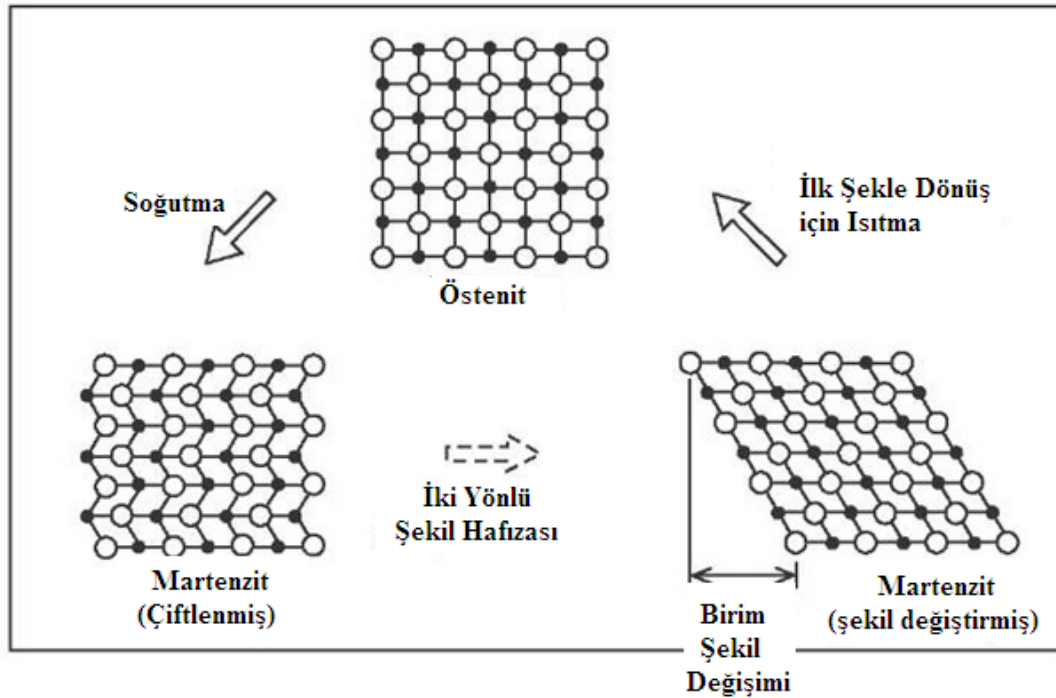
Mekanik özellikleri dış etkilerle (sinyallerle) kontrol edilebilen malzemelere “akıllı malzemeler” denir. Şekil hafızalı malzemeler, şekilleri sıcaklık, pH, manyetik alan veya elektrik akımı sinyaliyle “programlanabilen” akıllı malzemelerdir (Şekil 1.1). Bu malzemeler iki ana gruba ayrılırlar: şekil hafızalı alaşımlar ve şekil hafızalı polimerler/kompozitler.



Şekil 1.1 : Şekil hafızalı malzemeler.[1]

1.2.1 Şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA)

Sıcaklık değişimiyle katı-katı faz dönüşümü görülen malzemelerin, bir fazda şekillendirildikten sonra ısıtılarak faz değiştirdiğinde hiçbir yük uygulamaksızın, kendiliğinden ilk şekillerine döndükleri gözlemlenmiştir. Bunun nedeni östenitik-martenzitik faz dönüşümü sırasında alaşımın kafes yapısını değiştirmesi ve hareket eden atomların ilk yerlerine geri dönmeye çalışmalarıdır (Şekil 1.2) [1]. Bu olay düzlemsel kaymaya benzer bir mekanizma ile gerçekleşir. Günümüzde hâlâ en çok kullanılan şekil hafızalı malzemeler ŞHA'lardır [2]. Bunun başlıca nedeni bazı ŞHA'ların faz dönüşüm sıcaklıklarının vücut sıcaklığına yakın olması ve bu malzemelerin biyouyumlu olmasıdır (tıbbî uygulamalar için). Önceleri Au-Cd ve daha sonrasında Nitinol (Ni-Ti) alaşımı, vücut sıcaklıklarına yakın geçiş sıcaklıkları ve iki taraflı hafıza, biyouyumluluk ve süperelastisite özellikleriyle ticarî bir ürün hâline gelmeyi başarmışlardır. Ancak tüm bu artıların yanında, yüksek maliyetleri, istenmeyen rijitlikleri, %8'den düşük geri dönme miktarları ve değiştirilmesi görece daha zor olan geçiş sıcaklıkları ŞHA'ların kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.



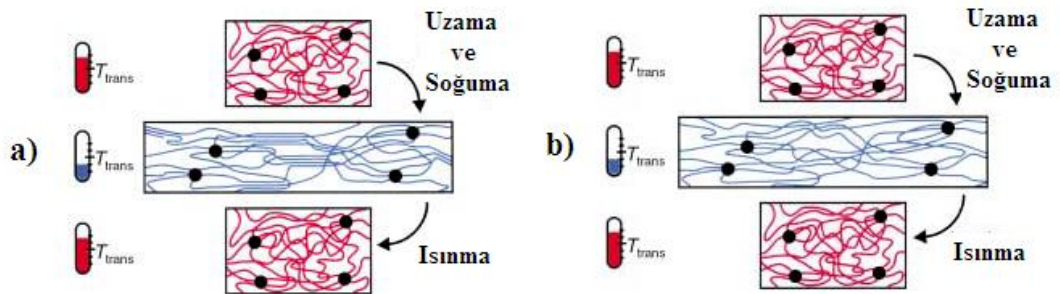
Şekil 1.2 : ŞHA'ların hafıza mekanizması

1.2.2 Şekil hafızalı polimerler (ŞHP) ve kompozitler (ŞHK)

Her ne kadar polimer malzemelerin elastik hafızalarının olduğu ilk kez 1941’de, ŞHA’lardan bile önce (1951), rapor edildiyse de ilk ŞHP çalışmaları polietilenlerle 1960’larda başlamıştır. 1980’lerin sonundan itibaren ŞHP’lere olan ilgi artmış, 2006’da yapılan bir araştırmaya göre de bu konuda çıkan yayınların %40’ı Japonya’da yazılmıştır. Bu alandaki 90’lardan önceki çalışmalar genellikle bu malzemelerin endüstriyel üretimi üzerinedir [2].

ŞHP’ler deforme olduktan sonra gerilmesiz ortamda bir sinyalle uyarıldığında, tekrardan şekil değiştirme öncesi şekline geri dönen malzemelerdir. Polimer malzemeler de, mekanizma olarak tamamen farklı olsa da, ŞHA’lar gibi hafıza özelliğine sahiptirler. Polimerlerdeki şekil hafızası davranışı yüksek miktarda geri döndürülebilir şekil değişimi ve boyutsal geri dönme kararlılığına olarak tanımlanmıştır. Isıl dönüşümlerin ŞHP’ler üzerinde gerilme çekmesi, boyutsal geri dönme kararlılığına, gerilme salması gibi etkileri olur.

ŞHP’lerde şekil hafızası mekanizması polimer ağının çok çeşitli elastisite özellikleri sayesinde farklı yollarla elde edilebilmektedir. Fiziksel veya kovalent çapraz bağlanmış polimerler T_e (kristalin durumda) veya T_c (amorf durumda) üzerinde yüksek şekil değişimlerine ulaşabilirler. Bu polimer zincirlerinin deformasyonu sonucunda gerçekleşen entropi eksilmesine bağlı yeni bir Young modülü ortaya çıkar ve buna *entropi elastisitesi* denir [3]. $T > T_{kritik}$ (T_c , T_e veya diğer) hâli için polimer ağları “süperelastisite” özelliği gösterir ve polimer zincir parçaları serbestçe şekil değiştirirler ve maksimum entropiyle rastgele kaymaya/dönmeye eğilimli olurlar (Şekil 1.3).



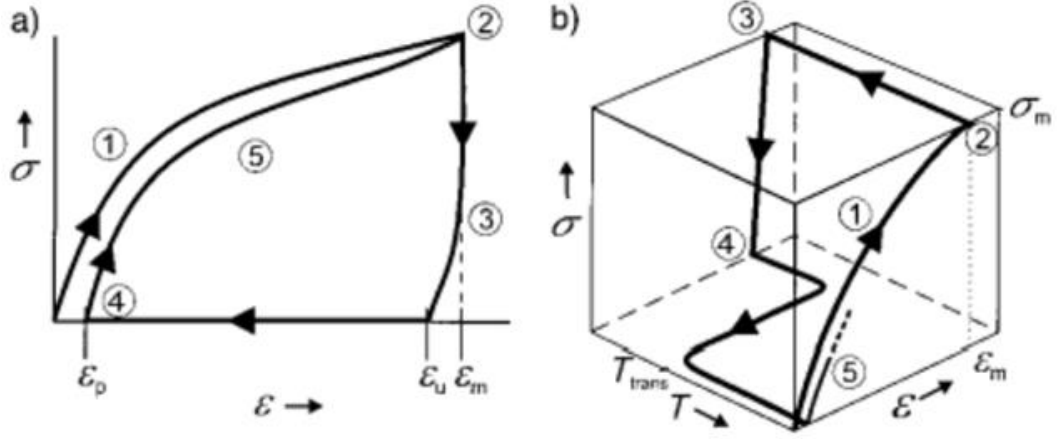
Şekil 1.3 : Geçiş sıcaklığının ergime(a) ve camlaşma(b) sıcaklığı olduğu örneklerde şekil hafızası mekanizması.[4]

Kauçuk elastisite teorisine göre kayma modülü çapraz bağ yoğunluğu ve sıcaklıkla orantılıdır: $G = \nu K_B T = \rho RT/M_c$. makroskopik olarak, polimerlerdeki şekil hafızası, çekme uzaması, gerilme ve sıcaklığın gösterildiği bir grafikte gözlemlenebilir (Şekil 1.4). Şekil hafızası etkisi döngüsel, termomekanik çalışmalarla nicelendirilebilir. Bir malzemenin hafıza özelliklerini tespit etmek için gereken ısı oda kullanılarak yapılacak çekme deneyleridir. Deneylerin döngüsü sırasıyla mekanik-ısıl işlemlerin peşpeşe uygulanmasıyla kurulur, numune ısıtılıp, çekilir, ve daha sonrasında geçiş sıcaklığının altına düşürülüp yükü kaldırılır ve programlanmış olur. Numunenin tekrar geçiş sıcaklığının üstüne ısıtılmasıyla ilk şekline dönmeye çalışmasına “geri dönme” denir[4]. Bu deneylerde yük boşaltma işlemi gerilmenin “0” olana kadar çekme tertibatı çenelerinin konumlandırılmasıyla sağlanır. Çekmenin yanı sıra şekil hafızasının ölçülmesi için eğme deneyi de yapılabilir. Bu durumda R_b boyutsal geri dönme kararlılığı, θ_i geçici şeklin açısı, θ_f ise geri dönme sonrası şeklin açısı olacak ve bunların arasındaki ilişki de $R_b = \frac{\theta_i - \theta_f}{\theta_i}$ bağıntısıyla gösterilecektir.

Yüksek sıcaklıklarda gerilme uygulanarak elde edilen elastik şekil değişimleri soğuma sırasında sabitlenebilir. Bu durumda polimer zincirlerinin ilk konumlarına geri dönmeleri camlaşma, kristalleşme veya başka bir nedenle engellendiğinde, yapılan iş numunenin içinde gizli şekil değişimi enerjisi(latent strain energy) hâlinde saklanabilir. Kritik sıcaklığın üzerine ısıtıldığında ise, numune Çapraz bağlar tarafından belirlenen “ilk” şekline dönmek için yeterli enerjiyi bulur. Numunenin geri döndüğü ilk şekli çapraz bağlar kurulurken belirlenir. Lastiğin rijitliği ve şekil değiştirme sırasında saklayacağı enerji elastiklik ve kayma modüllüer (E' ve G'); dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğu belirler.

Camsı halde polimer parçalarının hareketlerinin tümü donuk durumdadır. Isıl aktivasyonun artmasından sonra kauçuksu elastiklik durumu başlar. Elastomerlerde gerilme kısa bir süre uygulanırsa şekil değişimi tamamiyle elastik olacaktır. Ancak uzun süreli gerilme uygulandığında gevşeme olacak, polimer zincirleri birbirlerinden kayarak şekil değişimine yol açacaktır. Aynı şekilde sıcaklığı camlaşma sıcaklığının üstüne çıkartmak polimer parçaları arasında hareketi arttıracığından benzer bir etki yaratacaktır. İdeal bir elastomerde iç enerji şekil değişimiyle değişmeyeceğinden, serbest enerji için Helmholtz denklemi $U = -T\Delta S$ şekline gelecektir (Entropi

Elastisitesi). λ 'nın uzama miktarı(l/l_0), N'nin parça sayısı, k'nın ise Boltzmann sabiti olduğu enerji formülü: $U = k.N.(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$ 'tür. Herhangi bir elastomer eğer elastik şekil değişiminin geri dönmesi sıcaklığın kritik bir derecenin altına inmesi sonucu durursa, şekil hafızası özelliği göstermiş olur [4].



Şekil 1.4 : İki farklı termomekanik döngüsel deneyin şematik gösterimi. [4]

ŞHP'ler yalnızca bir ısıtıcı (veya ısı ortam) ile ısıtılarak değil, kızılötesi ışık tutularak da geçiş sıcaklığının üzerine çıkartılabilirler. En baştaki tanımda da belirtildiği gibi, ŞHM'ler sıcaklık dışında pH, elektrik, manyetizme veya ışıkla da programlanabilir ve tetiklenebilirler. Ancak bu çalışmada özellikle ısı sinyallerle ilgilenilmiştir. Isıl sinyalin dolaylı yollarla verildiği, bu gibi uygulamalarda malzemenin içinde iletken seramikler, karbon karası ve karbon nanotüpler gibi dolgular ısı iletimini kolaylaştırabilir [4]. Böyle fototermal etkiyle ısıtılmak istenen bir malzemede, parçacıkların moleküler yapısı da göz önünde bulundurulmalıdır.

1.2.2.1 Şekil hafızalı polimerlerin sınıflandırılması

Şekil hafızalı polimerler camsı, kristalin, kompozit ve jel olmak üzere mikro yapılarına göre sınıflandırılırlar. Polimerin veya kompozitin mikroyapısı, o malzemenin hafıza özelliğinin mekanizmasını da belirleyen etkidir.

Sınıf I: ŞHP olarak çapraz kovalent bağlanmış camsı termoset ağları

En basit ŞHP'ler çapraz kovalent bağlı camsı polimerlerdir. Keskin bir geçiş sıcaklıkları ve bu sıcaklığın üzerinde de yüksek elastiklikleri vardır. Bu malzemeler üretilirken şekilleri kovalent olarak sabitlendiği için, kalıcı şekillerinin değiştirilmesi

zordur. Bu sınıfın bazı örnekleri iki ayrı geçiş sıcaklığı gösterebilmektedirler. Yalnızca kimyasal olarak çapraz bağlı polimerlerin dışında, geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üzerinde olan ve molekül ağırlıkları yüksek ($>10^6$ g.mol⁻¹) polimerler de, geçiş sıcaklığı üzerindeki sınırlı hareket kabiliyetleri ve camsı hâle geçiş sonrası sabit şekillerini korumaları nedeniyle bu sınıfa dahildirler. Bu malzemelerin dezavantajları geçiş sıcaklıklarının ve şekil enerjilerinin değiştirilmesinin zor olması, yüksek sıcaklıklarda sürünmeye maruz kalmaları ve yüksek molekül ağırlıkları ve sınırlı hareket kabiliyetleri nedeniyle üretimlerinin zor olmasıdır (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1 : Camlaşma dönüşüm sıcaklığıyla şekil hafızaları tetiklenen termoset ŞHP'ler. [2]

Malzeme	Geçiş sıcaklığı (°C)	Diğer özellikler
P(MMA-co-VP)–PEG yarı-IPNler	65	Yarı izofenik
Copolyester	48-66	Vücutta sindirilebilirlik
P(AA-co-MMA)–PEG	60	Geniş geçiş aralığı
Mısır yağı kopolimeri	0-90	Biyomalzeme
PMMA–PBMA kopolimerleri	20-110	Optik şeffaflık
Epoksi	50-80	Takviye dolgu
Balık yağı kopolimerleri	30-109	Vücutta Sindirilebilirlik
PET-PEG kopolimeri	80'e kadar	-
P(MA-co-MMA)–PEG	50-90	-
Stirenli soya yağı kopolimerleri ve DVB	30-110	Biyomalzeme
Stiren kopolimeri	-	Optik şeffaflık
Termoset PU	56'ya kadar	Süngersilik(Su)
Termoset PU	0-150	Ester
Dehidroklorine çapraz bağlı PVC	80	-
Polinorbornen	40	Keskin T _c
Mol. ağı. yüksek PMMA	105	T _c altında şekillendirilebilirlik

Sınıf II: ŞHP olarak çapraz kovalent bağlanmış yarı kristalin termoset ağları

Camsı polimerlerin camsı hâle geçiş sıcaklığının yanı sıra, kristalin polimerlerin ergime sıcaklığı da benzer bir hafıza olayını, daha da keskin bir biçimde, tetiklemektedir. Yine kalıcı şekil, malzemenin üretim aşamasında çapraz bağlar kurulurken elde edilir. Bu sınıftaki malzemeler süperelastiklikleri, değiştirilebilir elastiklik modülleri ve hızlı geri dönüşleri nedeniyle tercih edilirler. Bu malzemeler ergime sıcaklıklarının üzerindeki şekillerinin yanı sıra, kristalin hâlde de ikinci bir geçici şekilde kalabilir, dolayısıyla iki farklı şekli hafızalarında tutabilirler. Ayrıca doğrudan ısıtmanın yanı sıra, elektrik akımıyla da ısınarak hafıza mekanizmaları tetiklenebilir (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2 : Ergime sıcaklığıyla şekil hafızaları tetiklenen yarı kristalin termoset ŞHP'ler.[2]

Malzeme	Geçiş sıcaklığı (°C)	Diğer Özellikler
Polikaprolakton	54-58	Oda sıcaklığında γ ışınıyla çapraz bağlanma
EVA + nitril Kauçuk	85	-
Polietilen(PE)	~120	Elektron ışınıyla çapraz bağlanma
PCO-CPE karışımı	58	Kauçukların seçici çapraz bağlanmaları
PCL-BA kopolimeri	45	Morötesi polimerleşme
Poli (ODVE)-co-BA	42	Keskin geçiş
EVA + CSM	~80	Tutuşma geciktirici
Polikaprolakton	54-58	Ayrık zincir yok

Sınıf III: ŞHP olarak fiziksel yollarla çapraz bağlanmış kopolimerler

Üretim kolaylığı smp'ler için ayrı bir mesele oluşturmaktadır. Polivinilasetat(PVAc) – polilaktikasit (PLA) karışımı bu sınıfın, bu kolaylığı sağlayan bir örneğidir. Bu sınıfta termoplastiklerin kristalin veya rijit camsı özellikleri fiziksel çapraz bağlanmış gibi hafıza mekanizmasını sağlayabilir. Malzeme kritik sıcaklığı geçtiği anda akmaya başlar ve yeniden şekillendirilebilir. Bazı kopolimerlerde iki ayrı kritik sıcaklık, dolayısıyla da iki ayrı hafıza bulunabilir. Bazı blok kopolimerlerde ve poliüretanlarda yumuşak fazdan geçiş keskin bir şekilde gerçekleşir, bu da iyi bir hafıza özelliğine işaret eder. Bu malzemelerin geçiş sıcaklığı içeriklerinin oranlarıyla oynayarak değiştirilebilir. Bu sınıfta karışımın içinde kristalin yapısını kaybetmeyen kısım fiziksel olarak çapraz bağ görevini üstlenir ve diğer kısmın camsı hâle geçiş sıcaklığı da geçiş sıcaklığını belirler. Kristalin ve camsı hâller dışında, bazı karışımlarda, hidrojen bağları veya iyonik bağlar da, fiziksel bağların yerine hafıza mekanizmasını sağlayabilir (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.3 : Fiziksel yollarla çapraz bağlanmış blok kopolimerler ve karışımlardan üretilen ŞHP'ler.[2]

Malzeme	Sert parça	Yumuşak parça	Şekil sabitlenmesi (°C)
POSS telekelik	POSS	PEG	$T_m = 55$
PLAGC çok bloklu kopolimer	PLLA kristalin bölgede	camsı kopolimer, T_c	$T_g = 40-50$
Aramid/PCL	Aramid	PCL veya poliTHF	$T_m = 20-35$
PVDF/PVAc Blends	PVDF kristalleri	PVDF/PVAc camsı bölgede	T_g
Poly (ketone-ko-alkol)	Mikro- kristalin parçalar	Camsı poliketon E-P/CO	T_g
PCL-b-ODX	ODX(oligo(p-dioksanon) diol)	PCL	T_m
PLA/PVAc karışımları	PLA kristalleri	PL/PVAc camsı bölgede	T_g
Poli (1-heksadesen)-co-PP	PP kristalleri	PHD kristalleri	T_m
PE-co-PMCP	Polietilen	Poli(metilen-1,3siklopentan)	T_m

Çizelge 1.3 (devamı) : Fiziksel yollarla çapraz bağlanmış blok kopolimerler ve karışımlardan üretilen ŞHP'ler.[2]

POSS–PN blok kopolimeri	POSS	PN	T _g
PA–PCL	Poliamid (nylon 6/6,6)	Polikaprolakton	T _m
ET-co-PEO	PET kristalleri	PEO kristalleri	T _m
PE-co-Naylon 6	Nylon 6	Polietilen(PE)	T _m
PS–TPB	Polystiren	Polibütadien	T _m

Sınıf IV: ŞHP olarak fiziksel yollarla çapraz bağlanmış yarı kristalin blok kopolimerler

Bu malzemelerde geçiş sıcaklığı için camsı hâle geçiş sıcaklığı yerine bileşenlerinden birinin ergime sıcaklığı işlev görür. Bu bileşenin ergime sıcaklığının üstüne çıkıldığında diğer bileşen, malzeme içinde süreksiz bir katı oluşturur ve fiziksel bir çapraz bağ görevi görür. Bu nedenle malzeme içerisindeki iki bileşenden birine “sert”, diğerine de “yumuşak” denir. Bu malzemelerde geçiş sıcaklığını katı tarafın camsı hâle geçiş sıcaklığına yakın belirlenmesi durumunda sürünme mekanizmasının devreye girmesi nedeniyle malzemenin hafızasındaki şekle dönüş miktarı azalmaktadır. Malzeme içeriğindeki “sert” ve “yumuşak” bileşimiyle oynanarak malzemenin geçiş sıcaklığı değiştirilebilir (Çizelge 1.4) [2].

Çizelge 1.4 : fiziksel yollarla çapraz bağlanmış multiblok poliüretan kopolimerlerden üretilen ŞHP'ler.[2]

Zincir genişletici	Yumuşak parça	Di izosiyanat	Şekil sabitlenmesi (°C)
POSS	PDLA-co-PCL	MDI	T _g = 45
4,4' Dihidroksi bifenil (DHBP)	Fenoksi reçinesi/PVC ile PCL karışımı	Heksametilen di-izosiyanat (HDI)	T _g = -50-66
1,6-HD	HDI-1,2-BD	4,4'-MDI	40-53

Çizelge 1.4 (devamı) : fiziksel yollarla çapraz bağlanmış multiblok poliüretan kopolimerlerden üretilen ŞHP'ler.[2]

1,4' Bütandiol	Poli(etilen diapat, 300, 600, 1000 Da	MDI	$T_g = 10-50$
1,4 Bütan glikol, etilen glikol bis (2- hidroksietil) hidrokinon, bisfenol A + etilen oksit, bisfenol A + propilen oksit	Polipropilen glikol, 1-4 butanglikol adipat, politetrametilen glikol, polietilen glikol, bisfenol A+ propilen oksit	2,4- Tolüen di-izosiyanat, 4,4'-difenil metan diziosiyarat, heksametilen dizosiyanat	$T_m = 50'$ ye kadar
1,4- BD	Poli (tetrametilen glikol) (PTMG)	MDI	$T_m = 25$
1,4- BD	PCL diol	MDI	$T_m = 57-63$
BEBP veya BHBP	PCL diol	MDI	$T_m = 40$
DHBP	PCL diol	HDI	$T_m = 38-60$
1,4- BD	PCL diol	MDI	$T_m = 0-46$
BD + DMPA	PCL diol	MDI	$T_m = 50$

Hidrojeller

“Yıgın” ŞHP'lerin yanı sıra jel hâlinde ŞHP'ler de vardır ve elastiklik özellikleri genellikle daha iyidir. Şekil hafızalı kauçuklarla benzer şekilde, şekil hafızalı jeller de hidrofil ve hidrofob bileşenlerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuştur. Bu malzemelerin kristalinleşmesi, sabitleşme fazı olarak işlev görür ve bazı jellerde bu geçişte elastiklik modülü 100 kat değişebilir (10-0.1 MPa) [2].

İki yönlü şekil hafızalı elastomerler

İki yönlü eyleyici olarak iş görebilecek akıllı malzemelere olan ilgi arttıkça, özellikle de yapay kas üretimi için, iki yönlü %30 şekil değişimi, 350 kPa gerilme ve 5-10

Hz'lik cevap hızına olan ihtiyaç da ortaya çıkmıştır. Yukarıda ele alınan polimerler arasında, likit kristal elastomerler iskelet-kas yapısını en iyi taklit edenler olmuştur. İki yönlü ŞHA'larla karşılaştırıldıklarında bu malzemeler %300'lere varan şekil değişimi hafızalarıyla önemli bir avantaja sahiptirler. Ayrıca likit kristal elastomerler doğrudan ısıtmanın yanı sıra ışıkla veya elektrikle de tetiklenebilmektedirler [2].

Nanokompozitlerin yapısı

Nanokompozitlerin viskozitesi kil içeriği arttıkça artar, bu durumda kil tabakalarına etkiyen kayma gerilmesi artar ve bu tabakaların sıyrılması kolaylaşır. Katılan takviye içerikler matriks malzemenin ergime sıcaklığı olan T_e 'i çok az etkilerler, bu sıcaklık malzemenin kristalinliğiyle değişir [7].

Nanokompozit malzemenin matriksinde, polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayan çapraz bağlar, kristalin bölgeler ve kil tabakaları vardır. Zincirlerin etkinleşmesi için gerekli sıcaklık seviyesi bu bölgelerin her biri için farklıdır. Bu geçiş çeşitliliğinden ötürü keskin bir geçiş sıcaklığı gözlemlenmemektedir [7].

1.2.2.2 Polietilenin şekil hafızası davranışını gözlemlemek için yapılan deneyler

Yukarıda da bahsedildiği gibi polimerlerde ve kompozitlerde şekil hafızası davranışını gözlemleyebilmek ve özelliklerini belirleyebilmek için termomekanik deney döngüleri uygulanır. Diğer deneylerde olduğu gibi, bu deneylerde de polimer ve kompozit malzemeler için belirlenmiş olan ASTM 638D standartları uygulanır. Deney numunesinin hazırlanışı ve deney prosedürleri ise, üzerindeki çalışılacak malzemeye göre değişmektedir.

ŞHP deneyleri için PE numunenin hazırlanması

Ticarî olarak önem taşıyan ilk şekil hafızalı polimer malzeme radyasyonla iyonize edilerek çapraz bağlanmış polietilen (PE) olmuştur. Saf PE'in normal şartlarda geçiş (cevap) sıcaklığı ergime sıcaklığı olan 100 °C olarak belirlenmiştir[5]. Malzeme çift vidalı ekstrüzyon makinasında 125 °C'de 5 dakika karıldıktan sonra polimer-peroksit karışımı 160 °C'de sıcak presten geçirilir. Yüksek yoğunluklu polietilen(HDPE) numuneleri 180 °C'ta karıldıktan sonra aynı işlemlerden geçirilir. Farklı takviye

malzeme ve oranlarıyla hazırlanan kompozitlerin/kopolimerlerin işlemleri de farklılık gösterir.

Polietilen ve Polipropilen'in çapraz bağlanmasıyla üretilen kopolimer malzeme yukarıdakine benzer bir şekilde üretilir. PE ve PP pelletleri önceden 80 °C'de kurutulduktan sonra 170 °C'de karılıp, bağlayıcılar eklendikten sonra oda sıcaklığına soğutulur, sonrasında 170 °C'da 20 MPa basınç altında 30 dakika sıcak preslenerek PP ve PE zincirleri arasında çapraz bağlar kurulur. Bu numunedeki çapraz bağ oranını bulmak için, preslenmeden önceki(W_i) ve sonraki ağırlıklarını(W_f) kullanıyoruz: $f_g^w = (W_f/W_i) \times 100$. Numunelerin kristalinleşme derecesi ise şu bağıntıyla bulunur: $X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\infty} \cdot w \times 100$ [6]. ΔH polimerin ve mükemmel kristalinin ergime entalpisi, w ise polimerin harmandaki(blend) ağırlıkça oranıdır. Bu iki polimer malzemenin harmanlanmasından ortaya çıkan kopolimerin 3 ayrı şekil hafızası vardır ve bu şekiller arasındaki geçiş sıcaklığının harmanlama oranıyla değiştiği gözlemlenmiştir. Buna daha sonraki kısımlarda değinilecektir.

Hazırlanan malzemeden, daha önce de belirtilen ASTM D638 standartlarına uygun ölçüde çekme numuneleri kesilir. Numunelerin yüzey özellikleriyle ilgili belirlenmiş herhangi bir standart olmamakla birlikte yapılan çalışmalarda yüzey işlemleri belirtilebilir.

PE ile yapılan ŞHP deneyleri

Her ne kadar bugüne değin ŞHP'lerin şekil hafızaları üzerine birçok çalışma yapıldıysa da, bu alanda herhangi bir standart yöntem konmamıştır. Yukarıda aktarılan çalışmalarda genellikle yapılan deney tek eksenli çekme deneyi döngülerinden oluşmaktadır [2][4][8][9][10]. Bundan önce yapılan çalışmalarda izlenilen prosedüre göre; sırasıyla numune, geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılır, çekilir, geçiş sıcaklığının altına soğutulur, yük kaldırılır, şekil değişimi miktarı ölçülür, tekrar geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılır, arta kalan şekil değişimi miktarı ölçülür ve tekrar yük uygulanarak döngü devam eder. Denklem 1.1, 1.2 ve 1.3'te de görüleceği üzere, bu deneylerde en büyük şekil değişimi, ε_m , geçici şekil değişimi ε_u ve kalıcı şekil değişimi, ε_p ölçülür ve bu değerler kullanılarak boyutsal geri dönme miktarı, ε_r , boyutsal geri dönme kararlılığı, R_r ve sabitlik oranı, R_f hesaplanır [2][4].

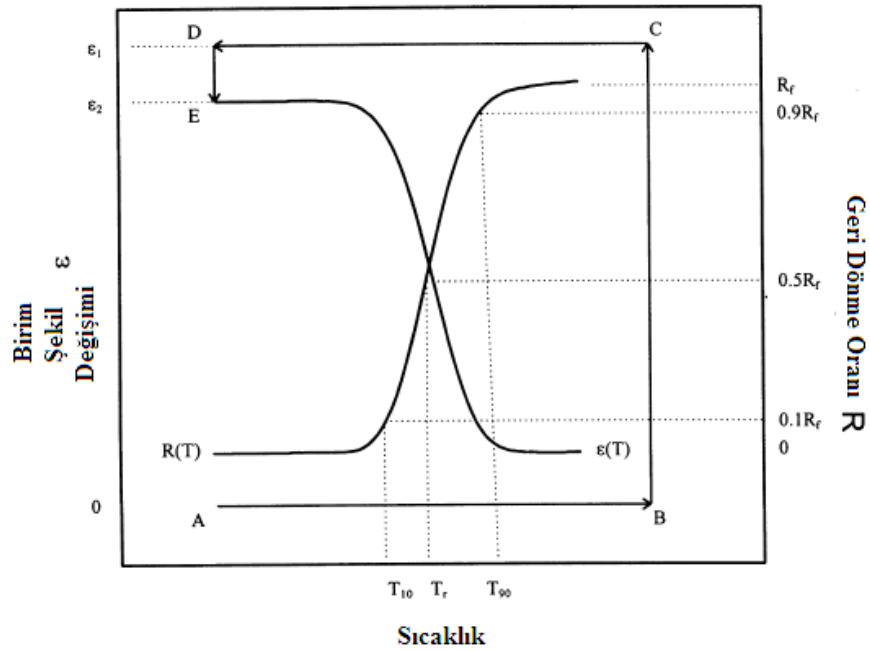
$$R_f = \frac{\varepsilon_{u(N)}}{\varepsilon_m} \quad (1.1)$$

$$R_r = \frac{[\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)]}{[\varepsilon_m - \varepsilon_p(N-1)]} \quad (1.2)$$

$$R_{r,bütün} = \frac{[\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)]}{\varepsilon_m} \quad (1.3)$$

Ölçümler dinamik mekanik termal analiz cihazıyla yapılmıştır. Numunelerin ısınma hızı 2.7 °C/dakika'dır. Şekil değişimi $\varepsilon(T)$, geridönme oranı $R(T)$, geri dönme hızı ise V_r ile gösterilmiştir. Polietilen üzerinde yapılan deneylerin sonucu, malzemenin yoğunluğuna göre değişmektedir (Şekil 1.5). Burada T_{90} ve T_{10} değerleri $0.1R_f$ ve $0.9R_f$ geri dönme oranları için sıcaklık değerleri, $\frac{dT}{dt}$ ise standart ısınma hızıdır.

Polietilen numuneler $T = 160 \pm 1$ °C'de programlanırlar. Birim zamanda birim şekil değişimi, $\dot{\varepsilon}$, HDPE için 50 s^{-1} , LDPE için 200 s^{-1} , EOC için 1000 s^{-1} 'dir ve devamında numune 20 °C'a düşürülür. Çeneler arası mesafe, gerilme sıfır oluncaya kadar düşürülür ve ε_u , geçici şekil değişimi ölçülür. Numune daha sonra $\varepsilon = 0$ olana kadar tekrar basılır ve 160 °C'ye tekrar ısıtılır. 45 dakika kadar bekledikten sonra cihazda okunan yük 0.05 N olur ve bu noktada ε_p , kalıcı şekil değişimi okunur [8].



Şekil 1.5 : Boyutsal geri dönme miktarı ölçümleri ve boyutsal geri dönme kararlılığına göre numune hazırlama prosedürü diyagramı.[8]

Yukarıda bahsedilen çalışmalarda [8] çapraz bağlanmış LDPE numuneleri ise, biri ergime sıcaklığının altındaki 90 °C’de, diğeri ise hemen üstündeki 120 °C’de olmak üzere iki farklı sıcaklıkta çekilmiştir. Ölçme boyu 40 mm olup, çekme hızı dakikada 100 mm’dir. Malzemenin kristalinleşme düzeyi mekanik ve ısı özelliklerini çok fazla etkileyebilir. Çapraz bağların bulunması veya bulunmaması LDPE içerisindeki peroksit miktarını belirlediğinden, ergime sıcaklığını ve füzyon ısını etkilemektedir (Çizelge 1.5).

Çizelge 1.5 : LDPE’nin peroksit içeriğine göre ısı özellikleri.[8]

Peroksit yüzdesi (%)	Füzyon ısısı, ΔH_f (J.g ⁻¹)	Ergime sıcaklığı (°C)
0.0	60.6	116.6
0.5	55.3	115.8
1.0	53.7	115.0
1.5	51.5	113.8
2.0	50.3	112.2
2.5	47.3	111.3
3.0	42.2	109.2

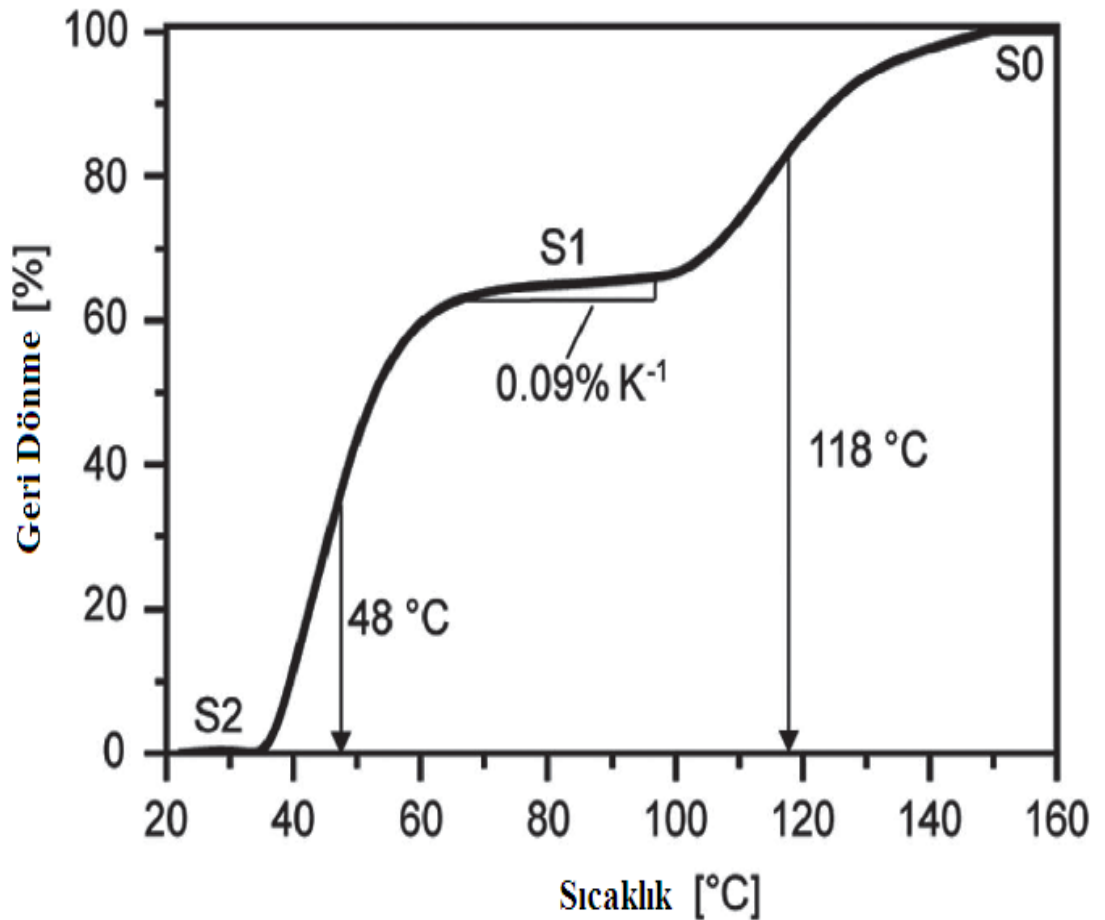
Ergime sıcaklığının altında, 90 oC’de çekilen numuneler, ergime sıcaklığının üstünde çekilenlerden daha farklı bir kristalin yapısına sahip olacaklardır. Numunenin bu sıcaklıkta çekilmesi kristalin yapıdaki kusurların şekillenmesine yol açacaktır. Ancak yine de bu sıcaklıkta çekilen numunenin geçiş sıcaklığı, PE’in ergime sıcaklığıyla ilişkilidir, bu nedenle 90 oC’de çekilen numunenin geçiş sıcaklığı, 120 oC’de çekilene göre daha aşağılarda olacaktır.

Birden fazla şekil hafızalı PE karışımlarının davranışlarının kontrolü

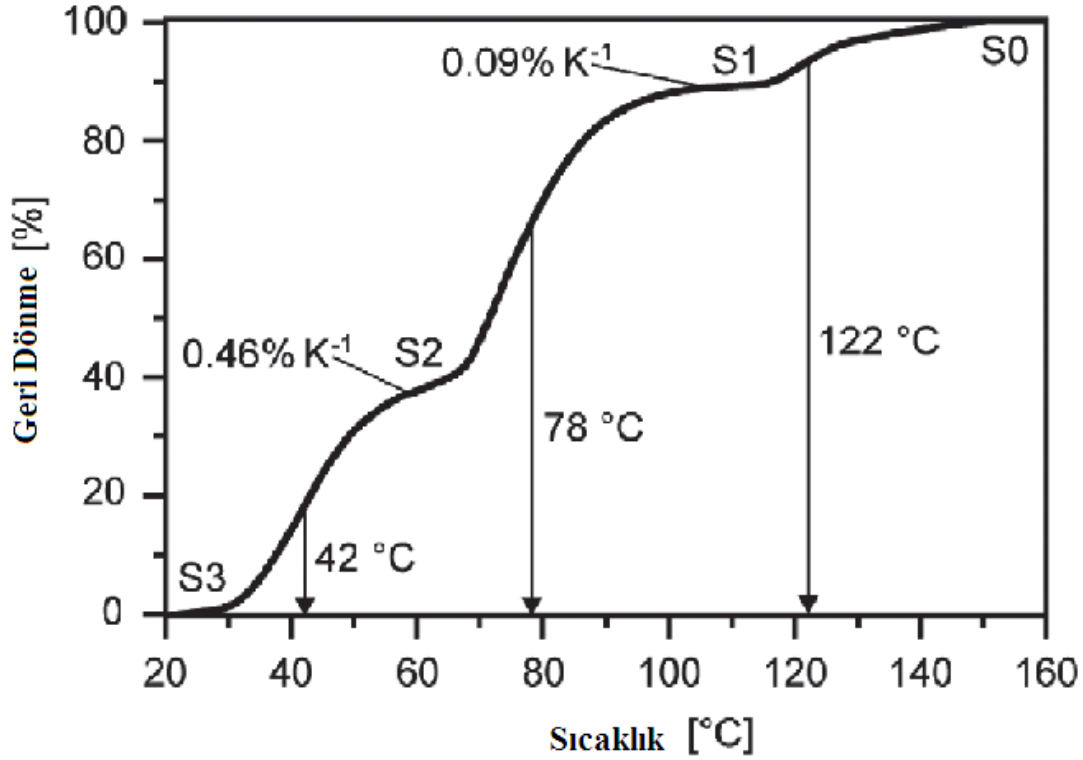
Birden fazla hafızası olan malzemelerde her bir şekil, farklı kristalinlerin hafızasında saklı kalır. Bu şu şekilde yapılır; malzeme önce birinci hafıza sıcaklığına yükseltip, çekilir, sonra oda sıcaklığına soğutulup yük kaldırılır, devamında birinciden daha

düşük olan ikinci hafıza sıcaklığına ısıtılır ve çekilir, böylece ikinci kez programlanmış olur. Devamında iki ayrı hafızanın kristalin yapısını bozmayacak bir sıcaklığa düşürülür malzeme. Programlanan malzeme tekrar ısıtıldığında önce ikinci, sonra da ilk hafızasındaki şekle gelecektir (Şekil 1.6). Malzeme içeriğindeki çeşitlilik arttıkça, hafıza sayısı da artabilir ve aynı mekanikle programlanır [9].

PE karışımlarıyla yapılan çalışmalarda [9] görülmüştür ki katılan malzeme çeşidi arttıkça hafıza sayısı da artabilmektedir ve katılan malzemelerin miktarına göre geçiş sıcaklıkları da değişmektedir (Şekil 1.7). PE kopolimerin birden fazla hafızası bulunması durumunda geçiş sıcaklıkları hafızadaki şekil sayısına göre değişirler ve bu kontrol edilebilir. İki hafızalı malzeme doğrudan 160 °C'ye, 3 hafızalı olan önce 85, sonra 160 °C'ye, 4 hafızalı olan ise sırasıyla 63, 110 ve 160 °C'ye ısıtılarak kalıcı şekil değişimleri gözlemlenir. Numuneler, boyutsal geri dönme kararlılığının sağlıklı bir şekilde ölçülebilmesi için, her geçiş sıcaklığında 10'ar dakika bekletilmişlerdir.



Şekil 1.6 : İki ayrı geçiş sıcaklığında iki farklı hafıza davranışının gözlemlenmesi.[9]



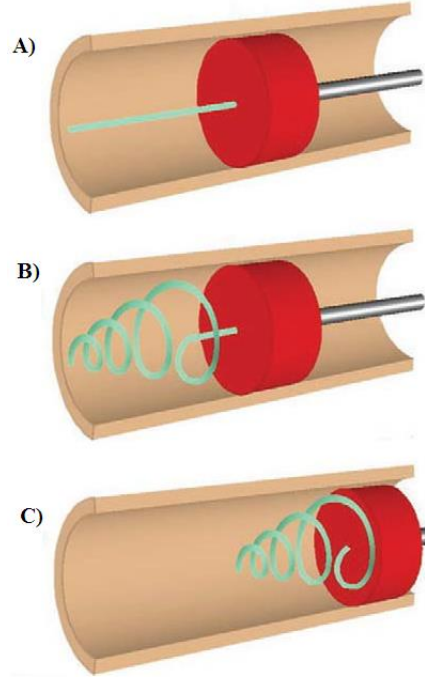
Şekil 1.7 : Çapraz bağlı EOC80/LDPE15/HDPE5'nin dörtlü şekil hafızasının 10 °K.dk⁻¹ sabit hızla ısıtılarak geri dönme-sıcaklık diyagramında gözlemlenmesi.[9] S3: 3. Geçici şekil, S2: 2. Geçici şekil, S1: 1. Geçici şekil, S0: kalıcı şekil.

1.2.2.3 ŞHP'lerin kullanım alanları

ŞHP'ler ilk keşfedildiklerinden bu yana ısıtmayla çeken bantlardan sıcaklık ölçerlere ve eyleyicilere kadar pek çok alanda kullanıldılarsa da günümüzde en çok tıbbî uygulamalarına yoğunlaşmıştır. Sınıf I ve sınıf II malzemeler ortodonti uygulamalarında kullanılmakla birlikte, termoplastiklerden vücutta sindirilebilen dikişler de üretilmiştir.

ŞHP'lerin en basit biyomedikal uygulamaları kalp-damar cerrahisinde, kan pıhtılarının çekilip alınmasında görülebilir (Şekil 1.8). Yine ilginç bir uygulamada vücutta sindirilebilen ŞHP'lerin, obezlerin öğünlerine katılmasıdır; bu ŞHP'ler midede şekil değiştirerek mide çeperine temas ettiklerinde bireyde doygunluk hissi yaratırlar. Şekil hafızalı köpükler ise kulak protezi üretilecek hastaların kulak kanallarının şeklini doğru bir biçimde çıkartmada kullanılmaktadırlar. ŞHP'ler medikal uygulamalarda kullanılırken, vücutta zehir etkisi yaratmamaları ve yaratacak kimyasallara dönüşmemeleri en önemli konudur. Tedavi amaçlı kullanılan ŞHP'lerin

ayrıca vücutta sindirilebiliyor olması da arzu edilir. Bir malzemenin hem şekil hafızalı hem de vücutta sindirilebilir olması onu çoklu işlevli kılar (Çizelge 1.6) [10].



Şekil 1.8 : Damarı tıkayan kan pıhtısının ŞHP yardımıyla çekilip alınmasının gösterimi.[11]

Çizelge 1.6 : Vücutta sindirilebilen ŞHP'ler.[10]

Polimer	Hafıza özellikleri	Sindirilme özellikleri %50/tamamen	Laboratuar ortamında biyoyumluluk	Canlı vücutta biyoyumluluk
Poli(ϵ -kaprolakton) dimetakrilat ve n-bütül akrilat	3. döngü $R_f = \%93-98$ $R_r = \%95$	Fosfat tampon çözeltisi (ph7.4, 37 °C) 140 günden sonra kütle kaybı yok	Sterilizasyon tekniğine göre istatistiksel olarak ciddi hücre patlaması	Kamera ile gözlem Damar oluşumuna aksi bir etkisi yok
Rac-dilaktid ve diglikolidin yıldız şekilli oligoesterleri	5. döngü $R_f \geq \%99$ $R_r \leq \%97$	Suya denk tampon çözeltisi (ph7, 37 °C) 80 gün/150 gün	Veri yok	Veri yok

Çizelge 1.6 (devamı) : Vücutta sindirilebilen ŞHP'ler.[10]

Poli(ε-kaprolakton) PEG ve CA grupları temelli zincir genişleticilerden multiblok kopolyesterler	3. Döngü R _f = %100 R _r = %88	Fosfat tampon çözeltisi (ph7.2, 37 °C) 25 gün sonra %5/-	Veri yok	Veri yok
Oligo(ε- kaprolakton) dioller, oligo (ρ- kaprolakton) dioller ve diizosiyanat	3. Döngü R _f = %98-99..5 R _r = %98-99	Suya denk tampon çözeltisi (ph7, 37 °C) 270 gün/-	Metaloproteinaz matrikslerle(MM P) ve MMP'lerin inhibitörleriyle istatistiksel bir fark yok	Kamera ile gözlem Açık damar veya kılcal yok
Poli(L-laktit) ve poli [(glikolit-co-(ε-kaprolakton)] parçaları içeren multiblok kopolimerler	3. Döngü R _f ~ %99.0 R _r ~%99.6	Fosfat tampon çözeltisi (ph7.2, 37 °C) 154 gün/-	Veri yok	Veri yok

1.2.3 ŞHA'larla ŞHP'lerin kısaca karşılaştırılması

ŞHA'larla ŞHP'ler genel hafıza özelliklerinin(boyutsal geri dönme miktarı, boyutsal geri dönme kararlılığı, sabitlik oranı vb.) yanı sıra kullanım alanlarına göre dikkate alınacak pek çok konuda (örneğin dayanım, yalıtkanlık, kimyasal kararlılık vb.) birbirlerine üstünlük sağlamaktadırlar ve bu durum gereksinim duyulan uygulamaya göre bizi bu iki grup malzemeden birini seçmeye iter. Aşağıda, Çizelge 1.7'de ŞHA'larla ŞHP'lerin kısaca bir karşılaştırılması bulunmaktadır. Malzemenin mekanik ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra uygulanacağı alana göre imal edilebilirliği de gözönünde bulundurulmalıdır. ŞHP'ler imalat kolaylığı açısından ŞHA'lardan üstündür.

Çizelge 1.7 : ŞHA'larla ŞHP'lerin kısa bir karşılaştırılması.[2]

Yoğunluk(g/cm ³)	0.9–1.1	6–8
Şekil değişimi miktarı (%)	%800'e kadar	8%
T < T _{tran} hâlinde elastiklik modülü (GPa)	0.01–3	83 (NiTi)
T > T _{tran} hâlinde elastiklik modülü (GPa)	(0.1–10)x10 ⁻³	28–41
Şekil değişimi için gerekli gerilme (MPa)	1–3	50–200
İlk şekle dönerken oluşan gerilme (MPa)	1–3	150–300
Kritik sıcaklıklar (°C)	210–100	210–100
Geçiş aralıkları (°C)	10–50	5–30
Geri dönme hızı	<1 s – 6-7 dk.	<1 s
Isıl iletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0.15–0.30	18 (NiTi)
Biyouyumluluk ve vücutta sindirilebilirlik	Hem uyumlu, hem de sindirilebilir olabilirler	Bazıları uyumlu(NiTi), Sindirilemezler
Üretim koşulları	<200 °C, düşük basınç	>1000 °C ve yüksek basınç
Korozyon dayanıklılığı	Mükemmel	Mükemmel
Maliyet	<\$20/kg	~ \$500/kg

1.2.3.1 Biyouyumluluk meseleleri

Şekil hafızalı malzemelerin biyomedikal uygulamalarda, vücut sıvılarıyla, örneğin kanla tepkimeye girmemesi esastır. Nitinol bu nedenle ortodonti, ortopedi ve stent uygulamalarında en geniş kullanım alanına sahip olan malzemedir. Ancak yapılan araştırmalarda Ni-Ti'ün damarlardaki kullanımlarında, üzerinde bakteri üremesine uygun bir yüzey oluşturduğundan, ortamdaki hücrelerin gelişmesine engel oluşu ve hücrelerin öldüğü gözlemlenmiştir. Her ne kadar kateter gibi uygulamalarda Ni-Ti diğer malzemelere göre çok daha iyi performans gösterse de, vücut içerisinde uzun süreli işlev gördüğünde hücreler için zehir etkisi yaratmaktadır. Buradaki sorun Ni

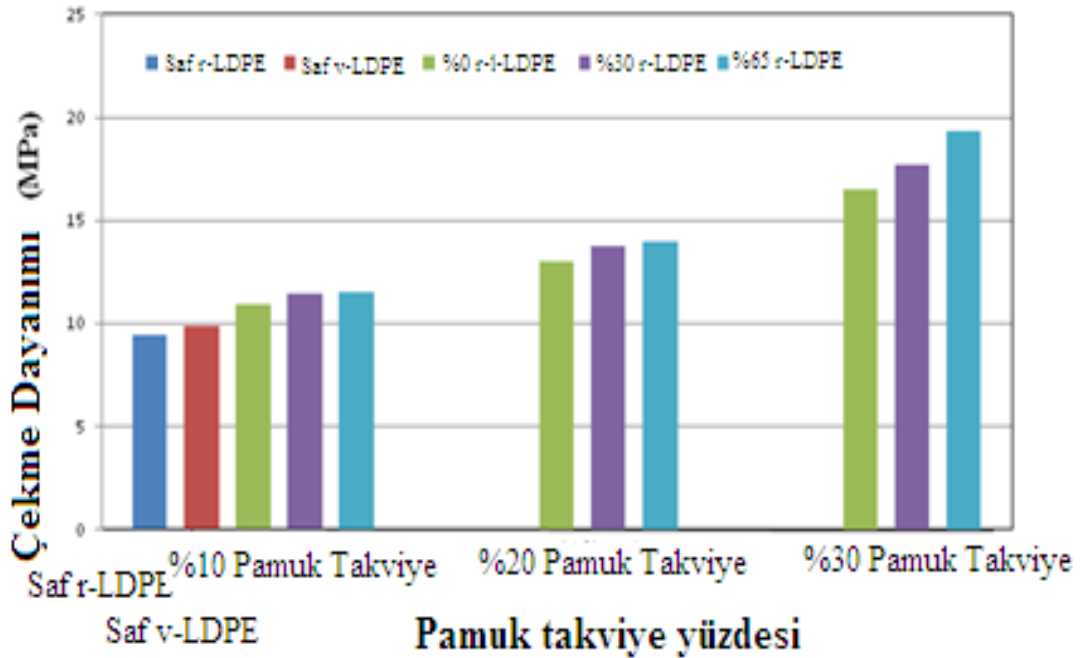
iyonlarının vücut içerisinde tepkimeye girmeye eğilimli olmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık bazı polimerler, örneğin poliüretan ailesinden bazı malzemeler, biyouyumluluk açısından mükemmel özellik göstermektedirler. Burada önemli olan, kullanılan kopolimerin içindeki diğer parçaların (yumuşak veya sert) özellikleridir. Politetraflüoretilen ve polietilentereftalat gibi kimyasal kararlılık gösteren polimerler de bu uygulamalarda kullanılabilirler [11].

2. DENEYLER

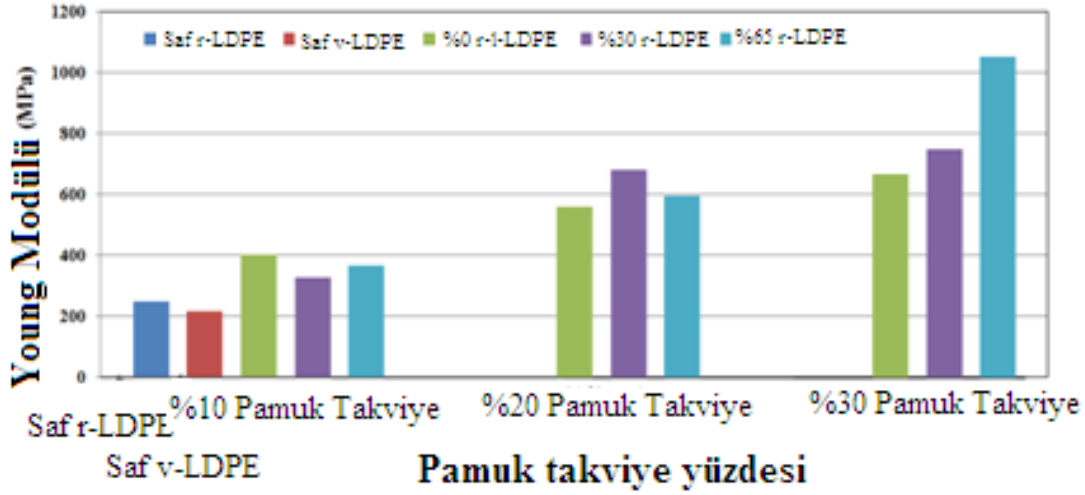
2.1 Malzeme Özellikleri

Şekil hafızası özelliklerini araştırdığımız malzeme İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde geliştirilmiş bir kompozittir. Düşük yoğunlukta polietilen (LDPE, %65), geri dönüştürülmüş düşük yoğunlukta polietilen (r-LDPE, %20), arayüzey bağlayıcısı (MALDP, %5) ve atık kumaşın (%10) karılıp, ekstrüzyondan geçirilip, haddelenip, sıcak preslenmesiyle imal edilmektedir. Malzemenin hafıza özelliklerini belirleyecek olan iplikler arası çapraz bağlar, son işlemde kurulmaktadır. [12].

Farklı oranlarda, aynı bileşenlerle ve aynı yöntemlerle imal edilmiş olan malzemenin çeşitli türevleriyle ilgili yayınlanan makalelerde takviye kumaş miktarı arttıkça malzemenin dayanımının ve rijitliğinin arttığı ve gevrekleştiği ortaya konmuştur (Şekil 2.1 ve 2.2) [12].



Şekil 2.1 : Takviye kumaş miktarının polietilenin çekme dayanımına etkisi.[12]



Şekil 2.2 : Takviye kumaş miktarının polietilenin young modülüne etkisi.[12]

2.2 Numunenin Hazırlanışı

Atık kumaş ve geri dönüştürülmüş polietilen önce karılmış ve devamında da orta dereceli elekten geçirilmiştir (Şekil 2.3). Elekten geçirilen karışım, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve arayüzey bağlayıcısı (MALDPE) eklenerek vidalı ekstrüzyon makinasında tekrar karılmıştır. Yaklaşık 3 kg LDPE için, 450 gr. atık kumaş ve 900 gr. r-LDPE eklenmiştir.



Şekil 2.3 : Atık kumaş ve r-LDPE'nin elekten çıkmış hâli.

Malzeme daha sonra řu ekstrüzyon parametreleri altında ergitilip, vidayla karılıp, ekstrüzyondan çıkartılmıştır: 1. Hazne sıcaklığı: 180 °C, 2. Hazne sıcaklığı: 185 °C, 3. Hazne sıcaklığı: 190 °C, Kalıp sıcaklığı: 195 °C, Vida hızı: 30 dev/dk. Ekstrüzyon kalıbının çıkışında haddelendikten (Şekil 2.4) sonra malzeme 10 dakika sıcak preslenmiştir (Şekil 2.5).

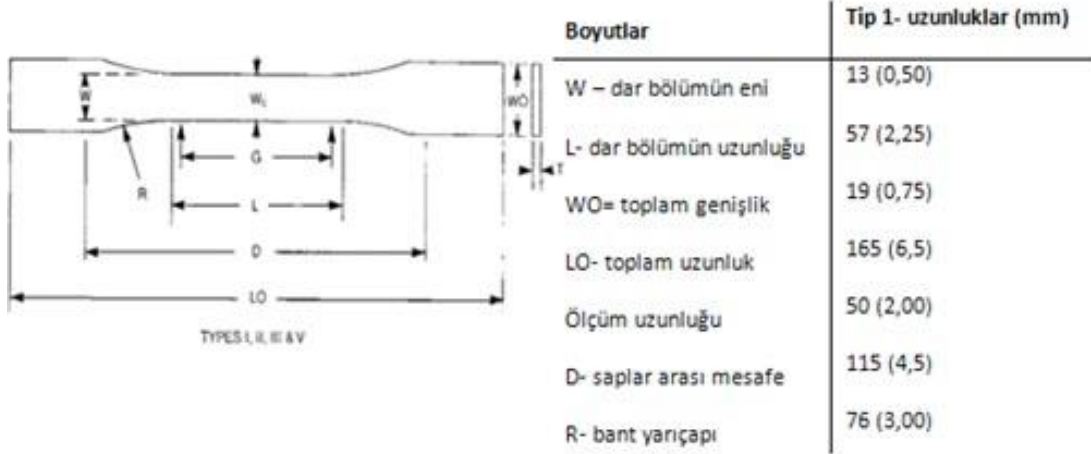


Şekil 2.4 : Malzemenin ekstrüzyondan çıkıp haddeye girişi.



Şekil 2.5 : Sıcak kalıpta preslenme işlemi.

Malzeme presten çıktıktan sonra, çıplak gözle muayene edilmiş, uygun kısımlarından, biri ekstrüzyon yönüne dik, diğer ikisi ekstrüzyon yönünde çekilmek üzere, üç numune çıkartılmış ve yukarıda adı geçen ASTM D638-08 standartlarına (Şekil 2.6) uygun biçimde tesviye edilmiştir (Şekil 2.7). Ekstrüzyon yönünde çekilecek iki numuneden birinin yüzeyi zımparalanarak net boyutlara indirilmiştir.



Şekil 2.6 : Polimer ve kompozitlerin çekme deneyi için ASTM D638-08 standardı ölçü boyutları.



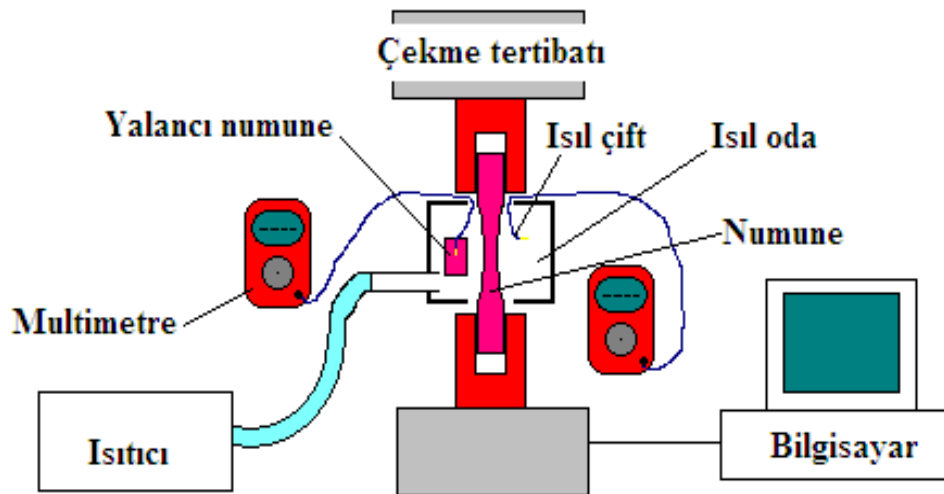
Şekil 2.7 : Tesviye edilerek standart boyutlara getirilmiş bir numune.

2.3 Deney Tertibatı ve Kurulumu

Deney tertibatı bir adet Testometric M500 – 30CT çekme tertibatı(Şekil 2.8), bir adet ısıl oda, ısıtıcı olarak bir adet 80 Watt'lık ısı kaynağı, ortam ve numune sıcaklıklarını ayrı ayrı ölçebilmek için iki K tipi ısıl çift ve iki multimetre, numunenin iç sıcaklığını kestirebilmek amacıyla hazırlanmış ısıl çiftin içine gömüldüğü bir adet yalancı numune, uzama keşfi için bir adet ekstansometre ve çekme verilerinin kaydedilip işlendiği bir adet bilgisayardan oluşmaktadır (Şekil 2.9).

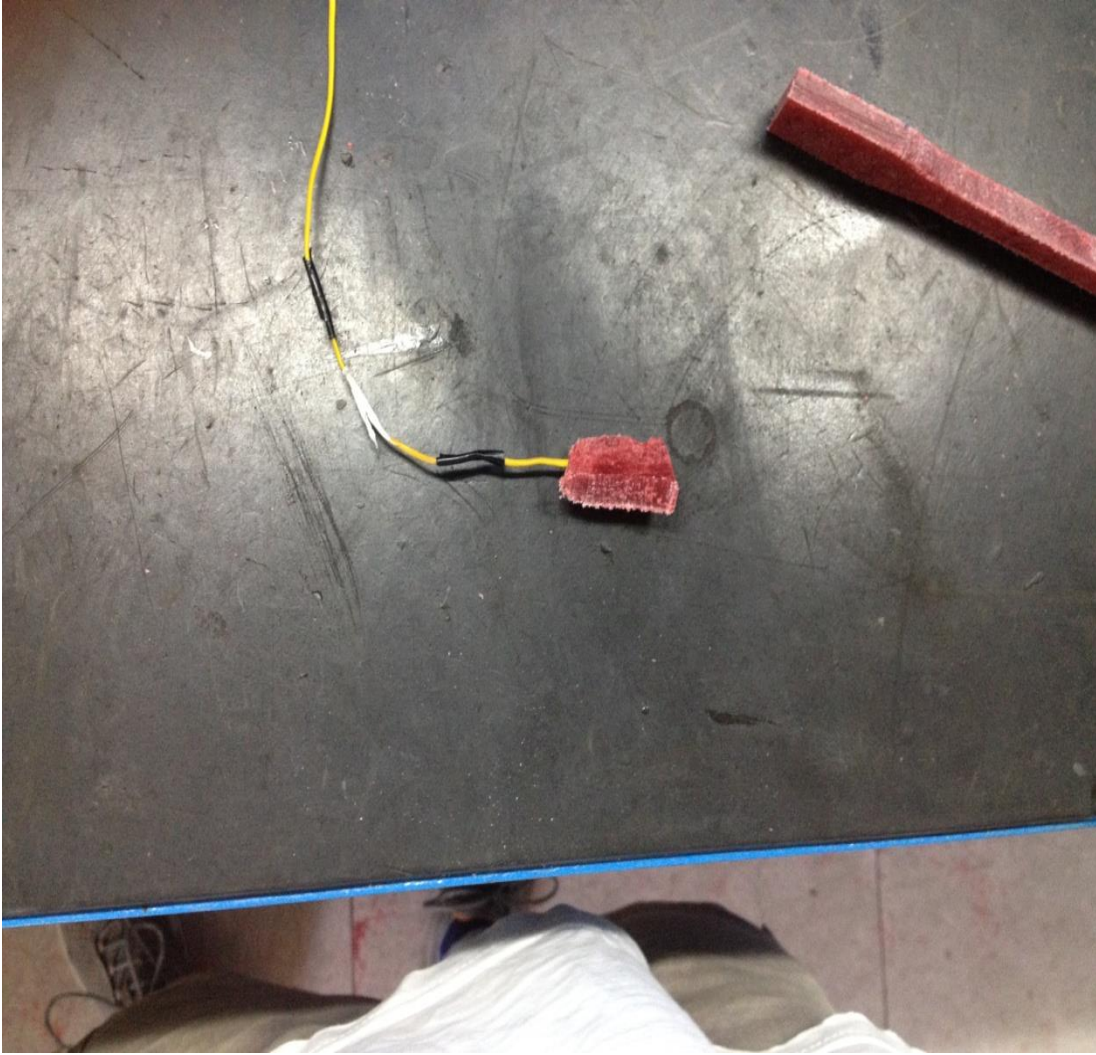


Şekil 2.8 : Testometric M500-30 CT çekme tertibatı.



Şekil 2.9 : Deney kurulumunun şematik gösterimi.

ŞHP deneylerinde sıcaklık ölçümlerinin mümkün olduğunca hassas bir biçimde yapılması gerekmektedir. Yapılan araştırmada bunun için genellikle sıcaklık ölçüm aparatının numune yüzeyine yapıştırıldığı görülmüştür. Ancak numunenin yüzeyi ile iç kısmı arasında sıcaklık farklılıkları olabileceğinden ve malzemenin sıcaklık değişimine cevabının ölçülmesi kritik olduğundan ısı oda ya numunenin yanında yalancı numune de kullanılmıştır. Normalde kullanılan numunenin iç sıcaklığını ölçmek için, ısı çifti bu numunenin içine gömmek gerekir, bu da malzemenin mekanik özelliklerini etkiler. yalancı numune, numune ile aynı malzemeden, eni ve kalınlığı aynı, boyu daha küçük bir elemandır. Isıl çift bunun içine gömülüdür (Şekil 2.10). Yalancı numunede okunan sıcaklık değeri ile numunenin iç sıcaklığının aynı olduğu kabul edilir.

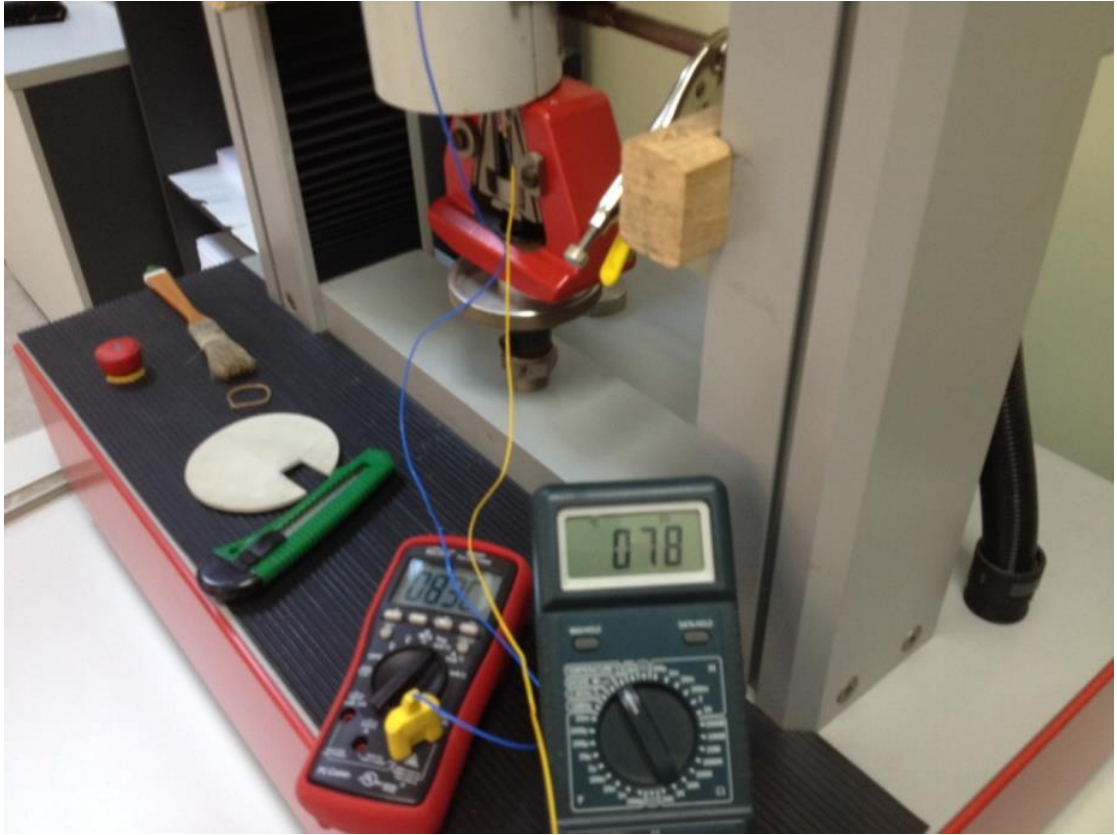


Şekil 2.10 : İçerisine ısı çiftin gömüldüğü yalancı numune.

2.4 İzlenilen Prosedür ve Deney Sonuçları

2.4.1 Deney prosedürü

Deneyler boyunca, daha önce yapılan araştırmalardakiyle aynı prosedür[2][4] izlenmiştir. İzlenilen adımlar sırasıyla şu şekildedir: 1) Numune tertibata bağlanır, ısıtıcı çalıştırılır, numune iç sıcaklığı 80 °C'ye getirilir(ısıtma süresi standart 6 dakikadır). 2) Numune, en büyük şekil değişimi, ϵ_m , %10 oluncaya kadar çekilir. 3) Isıtıcı kapatılır, ısıl oda açılır, yük sabit tutularak numune soğutulur(soğutma süresi standart 13 dakikadır). 4) çekme tertibatının çeneleri birbirlerine yaklaştırılarak yük kontrollü olarak boşaltılır(yük boşaltma süresi standart 5 dakikadır). Yük sıfırlandığında geçici şekil değişimi, ϵ_u , okunur. 5) Numune tekrar 80 °C'ye, standart sürede ısıtılır, ısıl genleşmenin yarattığı basmanın kaybolup, çekme yükünün başladığı sıcaklık kaydedilir (geçiş sıcaklığı, T_g). Yük kontrollü olarak boşaltılır(yük boşaltma süresi 5 dakikadır). Yükün sıfırlandığı anda kalıcı şekil değişimi, ϵ_p , okunur. 6) Tekrar 2. adıma dönülerek yeni döngüye başlanır (Şekil 2.11, 2.12 ve 2.13).



Şekil 2.11 : ŞHP deney döngülerinin uygulandığı.



Şekil 2.12 : ŞHP deney döngülerinin uygulanışı.



Şekil 2.13 : ŞHP deney döngülerinin uygulanışı.

2.4.2 Yüzeyi işlenmemiş numunenin ekstrüzyon yönünde çekilmesinden elde edilen sonuçlar

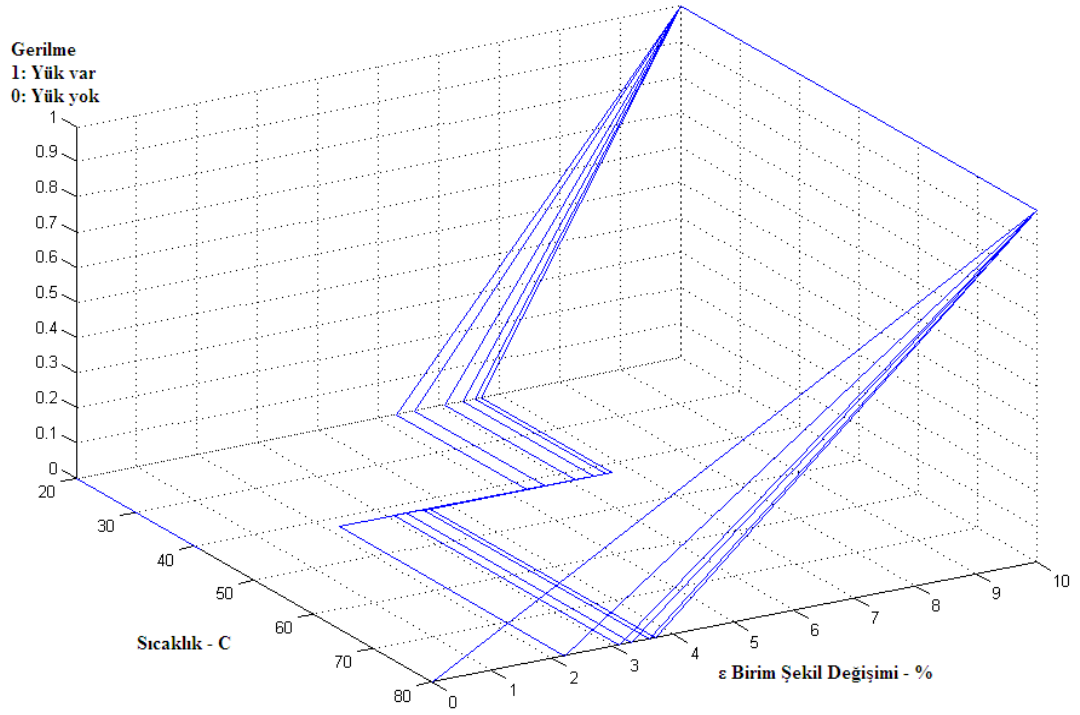
Birinci deneyin verileri aşağıdaki Çizelge 2.1’de görülmektedir. Bu çizelgede en büyük şekil değişimi ε_m , sarı renkle, geçici şekil değişimi, ε_u , mavi renkle, kalıcı şekil değişimi, ε_p ise pembe renkle işaretlenmiştir. Gerilme(σ) sütunundaki “S” değerleri deney döngüsünde ε_m ’e ulaşıldıktan sonra sabit tutulan gerilme miktarını, “0” değerleri ise yükün boşaltıldığı durumu ifade eder. Şekil 2.14’te ise deneyin gerilme-birim şekil değişimi-sıcaklık değişimini göstermektedir.

Çizelge 2.1 : 1. Deney boyunca okunan sıcaklık ve birim şekil değişimi değerleri.

Sıcaklık (°C)	ε (%)	σ(S/0)	R _f	R _r
20	0,00	0		
80	0,00	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,60	0	0,66	
80	2,20	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,60	0	0,66	
80	3,10	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	5,60	0	0,56	
80	3,30	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		

Çizelge 2.1(devamı) : 1. Deney boyunca okunan sıcaklık ve birim şekil değişimi değerleri.

20	5,30	0	0,53	
80	3,70	0		0,940299
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,10	0	0,61	
80	3,70	0		1
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,00	0	0,6	
80	3,70	0		1
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,40	0	0,64	
80	3,60	0		!!!
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,70	0	0,67	
80	3,70	0		0,984375
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	5,60	0	0,56	
80	3,60	0		!!!
80	10,00	S		
20	10,00	S		



Şekil 2.14 : 1. Deneye göre malzemenin şekil hafızası davranışı.

Bu deneyin sonucunda okunan değerlere göre malzemenin ortalama sabitlik oranı, R_f , %61, ortalama boyutsal geri dönme kararlılığı, R_r , ise %96,34 olarak hesaplanır [2]. Malzemenin geçiş sıcaklığı, $T_{geçiş}$, ise 42 ± 2 °C olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık ölçümlerindeki sapmanın nedeni deneylerin yapıldığı ortamdaki oda sıcaklığının deney süresince değişmesi ve ölçüm cihazının cevap süresinin hassas olmamasıdır. Grafikteki sapmalar ise malzemenin iç yapısında makro ölçekte olası değişimlerden, örneğin kumaş ile polietilenin birbirlerinden sıyrılmasından kaynaklanıyor olabilir.

2.4.3 Yüzeyi işlenmiş numunenin ekstrüzyon yönünde çekilmesinden elde edilen sonuçlar

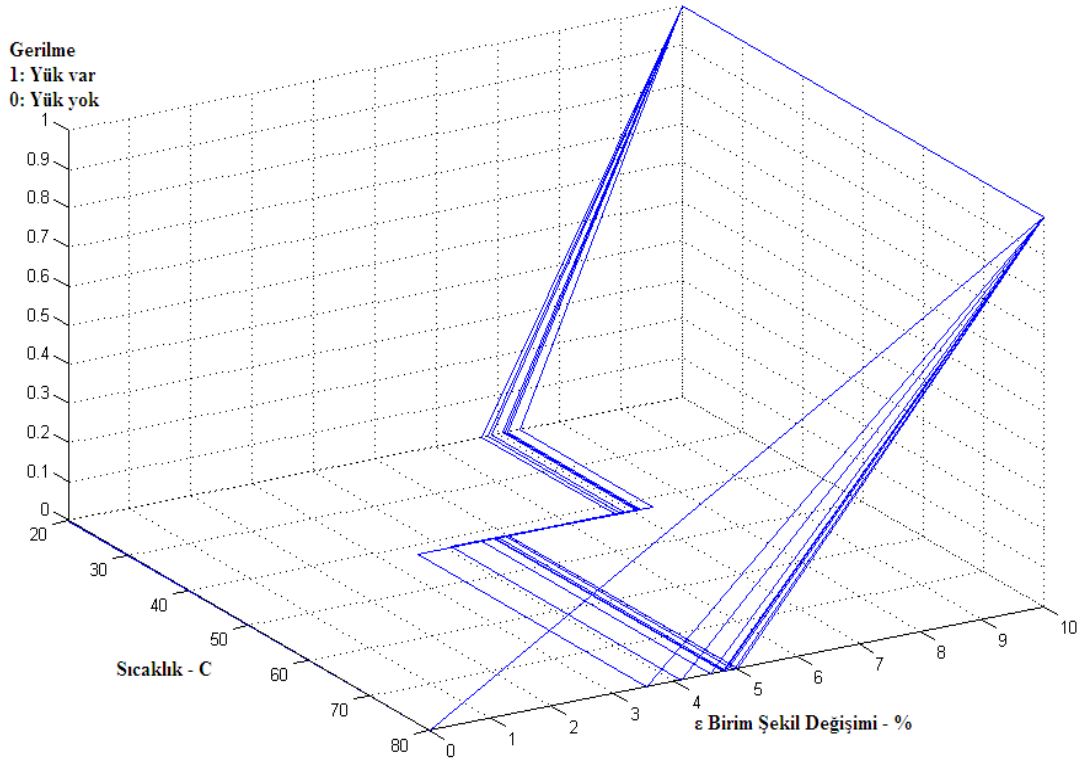
Birinci deneyin verileri aşağıdaki Çizelge 2.2’de görülmektedir. Bu çizelgede en büyük şekil değişimi ϵ_m , sarı renkle, geçici şekil değişimi, ϵ_u , mavi renkle, kalıcı şekil değişimi, ϵ_p ise pembe renkle işaretlenmiştir. Gerilme(σ) sütunundaki “S” değerleri deney döngüsünde ϵ_m ’e ulaşıldıktan sonra sabit tutulan gerilme miktarını, “0” değerleri ise yükün boşaltıldığı durumu ifade eder. Şekil 2.15’te ise deneyin gerilme-birim şekil değişimi-sıcaklık değişimini göstermektedir.

Çizelge 2.2 : 2. Deney boyunca okunan sıcaklık ve birim şekil değişimi değerleri.

Sıcaklık (oC)	ε (%)	σ	R _f	R _r
20	0,00	0		
80	0,00	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,74	0	0,6735	
80	3,54	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	7,13	0	0,7128	0,914617
80	4,09	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	7,12	0	0,7124	0,915948
80	4,58	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	7,09	0	0,7089	0,960118
80	4,80	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		

Çizelge 2.2 (devamı) : 2. Deney boyunca okunan sıcaklık ve birim şekil değişimi değerleri.

20	7,16	0	0,7156	
80	4,79	0		!!!
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,84	0	0,6837	
80	4,84	0		0,989453
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	7,37	0	0,7373	
80	4,96	0		0,977519
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	7,12	0	0,7124	
80	4,97	0		0,998017
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,91	0	0,691	
80	5,03	0		0,987286
80	10,00	S		
20	10,00	S		



Şekil 2.15 : 2. Deneye göre malzemenin şekil hafızası davranışı.

Bu deneyin sonucunda okunan değerlere göre malzemenin ortalama sabitlik oranı, R_f , %70,53, ortalama boyutsal geri dönme kararlılığı, R_r , ise %96,33 olarak hesaplanır [2]. Malzemenin geçiş sıcaklığı, $T_{geçiş}$, yine 42 ± 2 °C olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık ölçümlerindeki sapmanın nedeni deneylerin yapıldığı ortamdaki oda sıcaklığının deney süresince değişmesi ve ölçüm cihazının cevap süresinin hassas olmamasıdır. Grafikteki sapmalar ise malzemenin iç yapısında makro ölçekte olası değişimlerden, örneğin kumaş ile polietilenin birbirlerinden sıyrılmasından kaynaklanıyor olabilir.

2.4.4 Yüzeyi işlenmemiş numunenin ekstrüzyon yönüne dik yönde çekilmesinden elde edilen sonuçlar

Birinci deneyin verileri aşağıdaki Çizelge 2.3’de görülmektedir. Bu çizelgede en büyük şekil değişimi ϵ_m , sarı renkle, geçici şekil değişimi, ϵ_u , mavi renkle, kalıcı şekil değişimi, ϵ_p ise pembe renkle işaretlenmiştir. Gerilme (σ) sütunundaki “S” değerleri deney döngüsünde ϵ_m ’e ulaşıldıktan sonra sabit tutulan gerilme miktarını,

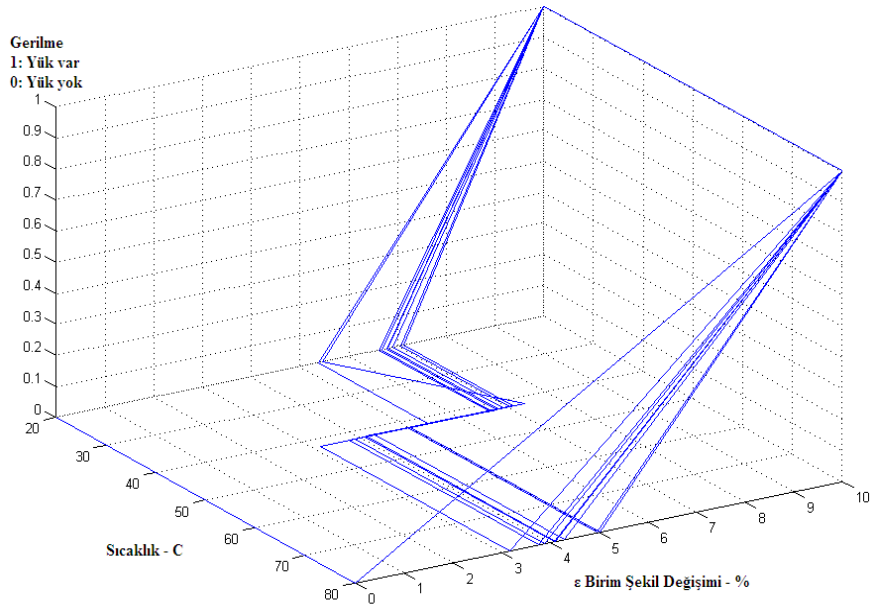
“0” değerleri ise yükün boşaltıldığı durumu ifade eder. Şekil 2.16’da ise deneyin gerilme-birim şekil değişimi-sıcaklık değişimini göstermektedir.

Çizelge 2.3 : 3. Deney boyunca okunan sıcaklık ve birim şekil değişimi değerleri.

Sıcaklık (°C)	ε (%)	σ	R _f	R _r
20	0,00	0		
80	0,00	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	7,06	0	0,7063	
80	3,17	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,68	0	0,6684	0,9138007
80	3,76	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,81	0	0,6808	0,9783792
80	3,89	0		
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,79	0	0,6794	0,9649697
80	4,11	0		

Çizelge 2.3 (devamı) : 3. Deney boyunca okunan sıcaklık ve birim şekil değişimi değerleri.

80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	6,63	0	0,6629	
80	4,09	0		!!!
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	5,37	0	0,5374	
80	4,30	0		0,9641347
80	10,00	S		
20	10,00	S		
20	5,47	0	0,5471	



Şekil 2.16 : 3. Deneye göre malzemenin şekil hafızası davranışı.

Bu deneyin sonucunda okunan değerlere göre malzemenin ortalama sabitlik oranı, R_f , %64,03, ortalama boyutsal geri dönme kararlılığı, R_r , ise %95,24 olarak hesaplanır [2]. Malzemenin geçiş sıcaklığı, $T_{geçiş}$, önceki deneylerle tutarlı olarak 42 ± 2 °C olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık ölçümlerindeki sapmanın nedeni deneylerin yapıldığı ortamdaki oda sıcaklığının deney süresince değişmesi ve ölçüm cihazının cevap süresinin hassas olmamasıdır. Grafikteki sapmalar ise malzemenin iç yapısında makro ölçekte olası değişimlerden, örneğin kumaş ile polietilenin birbirlerinden sıyrılmasından kaynaklanıyor olabilir.

3. SONUÇ

3.1 Deney Sonuçlarının Yorumlanması

Yapılan deneyler sonucunda sabitlik oranının %60-70 arası değiştiği, boyutsal geri dönme kararlılığının ise %95 civarı olduğu tespit edildi. Bu 3 farklı numunede de yapılan deneylerin sonuçları göstermektedir ki malzemenin hafıza özellikleri ekstrüzyon yönünden etkilenmemekte veya çok az etkilenmektedir.

Ayrıca malzemenin geçiş sıcaklığı, $T_{\text{geçiş}}$, $42^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. $T_{\text{geçiş}}$ 'i kesin bir biçimde belirlemek için ayrıca bir deney prosedürü kullanılmış; numune çeşitli sıcaklıklarda programlanmıştır. Yapılan kademeli denemelerde görülmüştür ki malzeme 42°C 'nin altında programlanamamaktadır. Bu sonucu doğrulayan bir başka olgu da, yapılan deneylerde programlanan malzemenin, kalıcı şekle dönmesi için tekrar 80°C 'ye ısıtıldığında, önce ısıl genleşme nedeniyle uzamaya çalışması(basma okunması) ancak 42°C civarında tekrar ilk hâline dönmeye başlaması(çekme okunması)dır.

Deney sonuçları ayrıntılı incelendiğinde, ϵ_u ve ϵ_p değerlerinin belli bir döngü boyunca tutarlı gittikten sonra bir noktada izledikleri dizgenin dışında sonuçlar verdikleri görülmektedir. Bunun nedeni malzemenin homojen yapıda olmaması ve her ne kadar izotropik kabul edilse de(farklı yönlerden alınan numunelerin benzer sonuçlar göstermesi) mikroölçekte anizotropik davranması ve malzemeyi oluşturan kumaş ve polietilenin birbirinden sıyrılmasıdır(delaminasyon).

Kumaş takviyeli polietilenin 42°C 'nin üstünde programlandığında sağladığı boyutsal geri dönme miktarı, ϵ_r , %4 düzeyindedir. Bu, polimerler kıstas alındığında, sınaî uygulamalar için çok düşük bir değerdir. ŞHA'larda dahi bu rakam %8 düzeyine çıkabilmektedir. Her ne kadar boyutsal geri dönme kararlılığı yüksek olsa da malzemenin bu özelliği kullanım alanını ciddi biçimde kısıtlayacaktır. Öte yandan geçiş sıcaklığının 42°C olması ve saf polietileninkiyle karşılaştırıldığında(120°C) insan vücut sıcaklığına çok yakın olması pek çok alanda değişik ürünler için hammadde adayı olduğuna işaret edebilir. Burada bir başka kısıtlayıcı unsur,

malzemenin kumaş takviye içermesi ve bu malzeme mikroorganizmaların üremesi için kuluçka oluşturduğundan, vücut içerisinde kullanılmasının kesinlikle sakıncalı olmasıdır.

3.2 Uzgörü ve Temenniler

Kumaş takviyeli polietilen çok yeni bir kompozit malzeme olduğu için kullanım alanları henüz tam oturmamıştır. Dolayısıyla ŞHP olarak da uygulanabileceği alanlar kesin değildir. Ancak değişik içerik oranları ve programlama koşullarıyla daha pek çok farklı şekil hafızası özelliği ortaya çıkartılabilir. Örneğin, kullanılan kumaş yüzdesi veya polietilen malzeme değiştirilerek geçiş sıcaklığı değiştirilebilir, boyutsal geri dönme miktarı arttırılabilir, sabitlik oranı iyileştirilebilir. Bu durum kumaş takviyeli polietilenler için geniş kullanım alanları vadetmektedir.

Malzemenin türevleriyle yapılacak, daha farklı koşul ve prosedürlerdeki, deneyler yukarıda arzu edilen malzeme özelliklerinin bulunmasında faydalı olacaktır. Bu yüksek lisans tez çalışmasında yapılan literatür taramasının, izlenen deneysel yöntemlerin ve alınan sonuçların ileride benzer çalışmalarda bulunacak kimselere yardımcı olması umulmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Smith W. F. and Hashemi J.** (2009) Foundations of Materials Science and Engineering, McGrawHill, Fourth Edition
- [2] **Liu C., Qin H. and Mather P. T.** (2007). Review of Progress in Shape Memory Polymers, Journal of Materials Chemistry
- [3] **Rubinstein, M. and Colby, R. H.** (2003). Polymer Physics, Oxford University Press, New York.
- [4] **Lendlein, Andreas and Kelch, Steffen.** (2002). Shape Memory Polymers.
- [5] **Li, F., Chen Y., Zhu W., Zhang X. and Xu M.** (1998). Shape Memory Effect of Polyethylene/Nylon 6 graft copolymers, Elsevier Science, Polymer Journal.
- [6] **Zhao, J., Chen, M., Wang, X., Zhao, X., Wang, Z., Dang, Z. M., Ma, L., Hu, G. H. and Chen, F.** (2013). Triple Shape Memory Effects of Cross-Linked, Polyethylene/Polypropylene Blends with Cocontinuous Architecture, American Chemical Society, Applied Materials & Interfaces.
- [7] **Rezanejad, S. and Kokabi, M.** (2007). Shape Memory and Mechanical Properties of Cross-Linked Polyethylene/Clay Composites, Elsevier Science, European Polymer Journal.
- [8] **Hoeher, R., Raidt, T., Rose, M., Katzenberg, F. and Tiller, J. C.** (2013). Journal of Polymer Science, Polymer Physics.
- [9] **Hoeher, R., Raidt, T., Krumm, C., Meuris, M., Katzenberg, F. and Tiller, J. C.** (2013). Tunable Multiple-Shape Memory Polyethylene Blends, 2013, Macromolecular Journals, Macromolecular Chemistry and Physics.
- [10] **Behl, M. and Lendlein, A.** (2007). Shape Memory Polymers Materials Today.
- [11] **El Feninat, F., Laroche, G., Fiset, M. and Mantovani, D.** (2002). Shape Memory Materials for Biomedical Applications, , ResearchGate, Advanced Engineering Materials.
- [12] **Bodur, M. S., Sönmez, H.E., Berkalp, Ö. B. and Bakkal, M.** (2014). Effect of Recycled LDPE Matrix on the Properties of Waste Cotton Fiber Reinforced (WCF-R) Composites, Uşak University Journal of Material Sciences.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Tunca Zeki Berkkurt
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.12.1988 Adana
E-posta : berkkurt@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Makina Fakültesi, İmalat Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2014'ten beri FMV Işık Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışıyor.