



**İLETKEN DOLGULU ŞEKİL HAFIZALI POLİÜRETAN
HAZIRLAMA VE KARAKTERİZASYONU**

Leyla URANBEY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2019

Leyla URANBEY tarafından hazırlanan “İLETKEN DOLGULU ŞEKİL HAFIZALI POLİÜRETAN HAZIRLAMA VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Çetin KARATAŞ

İmalat Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Şükran KATMER

Uçak Gövde Motor Bakım Ana Bilim Dalı, Kapadokya Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 25/12/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım 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, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Leyla URANBEY

25/12/2019

İLETKEN DOLGULU ŞEKİL HAFIZALI POLİÜRETAN HAZIRLAMA VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Leyla URANBEY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2019

ÖZET

Şekil hafızalı polimerler (ŞHP); elektrik alan, pH, sıcaklık, ışık, manyetizma veya nem gibi bir dış uyarana maruz kaldıklarında büyük bir deformasyondan sonra orijinal şekillerini geri kazanabilen malzemelerdir. Bu özellikleri ile endüstride pek çok alanda kullanımları mümkündür. Bu çalışmada, elektrik akımıyla aktifleşerek kontrollü olarak şekil değiştirebilen, şekil hafızalı polimer kompaund geliştirildi. Ticari olarak temin edilen şekil hafızalı termoplastik poliüretan (ŞHPU), ekonomik üretim göz önünde bulundurularak düşük maliyetli ve elektrik iletimi yüksek olan karbon siyahı (KS) ile farklı oranlarda katkılanarak, elektroaktif şekil hafızalı polimer kompaundları hazırlandı. Bu kompaundlar hazırlanırken ŞHPU ve KS nin hidrodinamik çapları dinamik ışık saçılımı yöntemi ile belirlendi. ŞHPU/KS kompaundların homojen olup olmadıkları optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) taramaları ile, yapısal karakterizasyonları ATR-FTIR ile, morfolojik karakterizasyonları XRD ölçümleri ile, yüzey özellikleri temas açısı ölçümleri ile, elektrik iletkenlikleri dört-nokta ölçümleri ile, termal özellikleri diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve termogravimetrik (TGA) analiz ölçümleri ile, dinamik-mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) testleri ile, mekanik özellikleri çekme-germe testleri ile, ve reolojik özellikleri ergime akış indeksi (EAI) ölçümleri ile aydınlatıldı. ŞHPU/KS kompaundların bu karakteristik özelliklerine KS katkılama oranlarının etkileri araştırıldı. Çalışmanın sonunda, ŞHPU/20KS kompaundun şekil hafızalı ticari bir malzeme olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Bilim Kodu : 20115

Anahtar Kelimeler : Şekil hafızalı poliüretan, karbon siyahı, elektro aktif malzeme

Sayfa Adedi : 60

Danışman : Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE FILLER
CONTAINING SHAPE MEMORY POLYURETHANE

(M. Sc. Thesis)

Leyla URANBEY

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

ABSTRACT

Shape memory polymers (SMP) are the materials that can recover their original shape after a large deformation when exposed to an external stimulus such as electric field, pH, temperature, light, magnetism or humidity. With these properties, it is possible to use in many areas in the industry. In this study, a shape-memory polymer compound was developed which is capable of changing its shape when subjected to an electric current. Electroactive shape memory polymer compound was prepared by mixing commercially available and economically viable thermoplastic shape memory polyurethane (SMPU) with carbon black (CB), which has low cost and high electrical conductivity, by adding at various proportions. Hydrodynamic diameters of the SMPU and CB were determined by dynamic light scattering (DLS). Structural, morphological, homogeneity, rheological, tensile, electrical and thermal characterizations of the SMPU/CB compound was carried out by ATR-FTIR spectroscopy, X-ray diffraction analysis (XRD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical analyses (DMA), melt flow index, mechanical tests, four-probe measurements and differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) methods, respectively. The effects of CB doping ratios on these characteristics of SMPU/CB compounds were investigated. It was concluded that SMPU/20CB compound can be used as a commercial material having shape memory characteristics.

Science Code : 20115

Key Words : Shape memory polyurethane, carbon black, electro active material

Page Number : 60

Supervisor : Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım aşamasında göstermiş olduğu sabrı, desteği ve engin bilgileri için tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a, çalışmalarım sırasında beni yönlendiren, destekleyen, yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen ve DLS cihazını kullanmayı öğreten değerli Arş. Gör. Gökçe ÇALIŞ'a, four-probe ölçüm cihazı kullanım imkânı sağlayan ve değerli öğütlerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Bekir SARI'ya, kıymetli bilgilerini ve teknik desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Çetin KARATAŞ'a, termal kamera ölçümleri ve şekil hafızalı poliüretan temininde yardımcı olan, değerli vaktini bana yardım etmek için ayıran Dr. Öğr. Üyesi Şükran KATMER'e, extruder numune alımı, çekme-germe testleri, optik mikroskop ölçümleri, bütün emekleri, sabrı, yardımları ve kıymetli bilgileri için Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ'e, Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi'nde gerçekleşen ergime akış indeksi ölçümleri için Arş. Gör. A. Onur ÖZDEMİR'e, Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleşen EAI ölçümleri için Öğr. Gör. İbrahim ŞEN'e, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi'nde gerçekleşen Temas Açısı ölçümleri için Doç. Dr. Gökhan DEMİREL'e, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi'nde gerçekleşen ATR-FTİR ölçümleri için Öğretim Gör. Sinan ÖREN'e, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleşen; TGA, DSC, XRD ve DMA ölçümleri için Prof. Dr. Vural BÜTÜN ve Öğr. Gör. Gökhan SOLMAZ'a, DSC ölçümleri için Prof. Dr. Haluk KORALAY ve Yusuf ÖZNAL'a, XRD ölçümleri için Gazi Fotonik Araştırma Merkezine, Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi'nde gerçekleşen SEM ölçümleri için Öğr. Gör. Dr. Meryem POLAT GÖNÜLLÜ'ye ve maddi manevi tüm destekleri için canım ailem; babam Hacı URANBEY, kardeşim Burak URANBEY ve sevgili Emre BASAT'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. AKILLI MALZEMELER.....	3
2.1. Şekil Hafızalı Polimerler	4
2.1.1 Şekil hafızalı polimer türleri	6
2.1.2. Şekil hafızalı polimer kompozitler	7
2.1.3. Şekil hafızalı polimer karakterizasyonları	8
2.2. Şekil Hafızalı Poliüretan	8
2.3. Karbon Siyahı.....	9
3. DENEYSEL KISIM.....	11
3.1. İletken Şekil Hafızalı Poliüretan Karbon Siyahı Kompaundu Hazırlanması	11
3.1.1. ŞHPU'nun kriyojenik öğütülmesi	11
3.1.2. Çözeltilerden film dökme yöntemi ile kompaund hazırlanması	12
3.1.3. Ekstruderda eriyik karıştırma yöntemi ile kompaund hazırlanması	12
3.2. Tanecik Boyutu Ölçümü	13
3.3. Yapısal Analiz Çalışmaları.....	14

Sayfa

3.4. Morfolojik Analiz Çalışmaları	15
3.4.1. X-ışını kırınımı analizi	15
3.4.2. SEM analizi	15
3.4.3. Optik mikroskop	16
3.5. Yüzey analiz çalışmaları	17
3.6. Termal Analiz Çalışmaları	19
3.6.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi	19
3.6.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	19
3.7. Reolojik Karakterizasyon Çalışmaları.....	20
3.7.1. Ergime akış indeksi analizi	20
3.7.2. Dinamik mekanik analiz (DMA)	21
3.7.3. Mekanik çekme-germe testleri.....	22
3.8. Elektriksel analiz çalışmaları	23
3.9. Şekil hafıza testleri	23
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	25
4.1. Kriyojenik Öğütülmüş ŞHPU/KS Filmleri İçin Yapılan Analiz Sonuçları.....	25
4.1.1. Kriyojenik öğütülmüş ŞHPU için tanecik boyutu ölçümü.....	25
4.1.2. Kriyojenik öğütülmüş ŞHPU için yapısal analiz sonuçları.....	26
4.1.3. Kriyojenik öğütülmüş ŞHPU için iletkenlik ölçüm sonuçları	27
4.1.4 Kriyojenik öğütülmüş ŞHPU için yüzey özelliklerin analizi.....	28
4.2. Ekstruderden Alınan ŞHPU/KS Kompoundları İçin Yapılan Morfolojik Analiz Çalışması Sonuçları	31
4.2.1. XRD analizi sonuçları	31
4.2.2. SEM analizi sonuçları	32
4.2.3. Optik mikroskop sonuçları.....	34

Sayfa

4.3. Termal Analiz Çalışmaları Sonuçları	35
4.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi sonuçları.....	35
4.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları	37
4.4. Reolojik Karakterizasyon Analizleri Sonuçları.....	40
4.4.1.Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları.....	40
4.4.2. Mekanik çekme germe testleri sonuçları.....	42
4.4.3 Ergime akış indeksi analizi sonuçları.....	44
4.5. Şekil hafıza testleri sonuçları	47
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR	53
EKLER.....	57
Ek-1	58
Ek-2.....	59
ÖZGEÇMİŞ	60

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Şekil hafızalı poliüretanın özellikleri.....	9
Çizelge 4.1. Kriyojenik olarak öğütülmüş ŞHPU için hidrodinamik çap sonuçları	26
Çizelge 4.2. ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerin temas açısı değerleri	29
Çizelge 4.3. ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerin $\cos(\theta)$ değerleri ve sıvı fazların yüzey enerjisi değerleri	30
Çizelge 4.4. ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerin yüzey enerjisi ve kritik yüzey gerilimi değerleri	31
Çizelge 4.5. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun camsı geçiş sıcaklığı	37
Çizelge 4.6. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun bozunma sıcaklıkları	39
Çizelge 4.7. ŞHPU ve ŞHPU/KS kompaundun camsı geçiş sıcaklıklarında modül değerleri	42
Çizelge 4.8. ŞHPU filmlerinin çekme germe testi ölçümleri sonuçları.....	43
Çizelge 4.9. ŞHPU/20KS filmlerinin çekme testi ölçümleri sonuçları.....	44
Çizelge 4.10. ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerinin EAI sonuçları.....	45
Çizelge 4.11. ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerin viskozite sonuçları	47

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Şekil hafıza etkisinin gösterimi.....	5
Şekil 2.2. Poliüretan yapısı	9
Şekil 2.3. Karbon siyahı iletkenlik mekanizması gösterimi	10
Şekil 3.1. Temas açısı gösterimi.....	17
Şekil 3.2. Dört nokta iletkenlik ölçme cihazı şematik gösterimi	23
Şekil 4.1. ŞHPU taneciği hidrodinamik çap gösterimi	25
Şekil 4.2. Kriyojenik olarak öğütülmüş ŞHPU için hacimce ortalama hidrodinamik çap.....	26
Şekil 4.3. ŞHPU ve ŞHPU/20KS ATR-FTİR spektrumu	27
Şekil 4.4. İletkenlik ölçüm sonuçları.....	28
Şekil 4.5. a. ŞHPU su temas açısı b. ŞHPU nitrobenzen temas açısı c. ŞHPU etanol temas açısı d. ŞHPU/KS su temas açısı e. ŞHPU/KS nitrobenzen temas açısı f. ŞHPU/KS etanol temas açısı	29
Şekil 4.6. ŞHPU $\cos(\theta)$ yüzey gerilimi (γ) grafiği	30
Şekil 4.7. ŞHPU/20KS $\cos(\theta)$ yüzey gerilimi (γ) grafiği.....	30
Şekil 4.8. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun XRD diyagramları	32
Şekil 4.9. ŞHPU/20KS kompaundun SEM görüntüleri	33
Şekil 4.10. ŞHPU/20KS kompaundun optik mikroskop görünümü	34
Şekil 4.11. ŞHPU numunesinin optik mikroskop görünümü.....	35
Şekil 4.12. ŞHPU numunesinin DSC diyagramı.....	35
Şekil 4.13. ŞHPU/20KS kompaundun DSC diyagramı	36
Şekil 4.14. ŞHPU numunesinin TGA termogramı.....	38
Şekil 4.15. ŞHPU/20KS kompaundun TGA termogramı	39
Şekil 4.16. ŞHPU DMA reogramı.....	41

Şekil	Sayfa
Şekil 4.17. ŞHPU/20KS kompaundun DMA reogramı	41
Şekil 4.18. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun kuvvet-uzama grafiği.....	43
Şekil 4.19. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun EAI-sıcaklık grafiği.....	46
Şekil 4.20. Kapiler reometrenin gösterimi	46
Şekil 4.21. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun viskozite-sıcaklık grafiği.....	47
Şekil 4.22. Fitillerin termal kamera görüntüleri.....	49

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. a. Öğütme işlemi öncesi ŞHPU granüllerin görüntüsü b. Kriyojenik öğütme sonrası elde edilen ŞHPU tozunun görüntüsü	11
Resim 3.2. Film dökme yöntemi ile hazırlanan ŞHPU/KS kompaundu.....	12
Resim 3.3. ŞHPU/KS kompaundlarının hazırlandığı ekstruder cihazı.....	13
Resim 3.4. Dinamik ışık saçılımı (DLS) cihazı.	14
Resim 3.5. Thermo Marka ATR-FTIR Cihazı	14
Resim 3.7. Leica marka optik mikroskop cihazı	17
Resim 3.8. PerkinElmer marka DSC cihazı	19
Resim 3.9. Instron marka EAİ ölçüm cihazı	20
Resim 3.10. PerkinElmer marka DMA Cihazı.....	22
Resim 3.11. Shimadzu marka çekme-germe testi cihazı	22
Resim 3.12. a.Voltaj regülatörü cihazı b. Regülatörde voltaj uygulanan filament.....	24
Resim 4.1. ŞHPU/KS kompaundu çekme germe testi numunesi	42
Resim 4.2. Termal kamera ile görüntülenen numuneler	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Λ	Lamda (dalga boyu)
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
G'	Elastiklik modülü
G''	Kayıp modülü
Hz.	Hertz
J	Joule
K	Kelvin
kV	Kilovolt
M	Molarite
rpm	Dakikadaki devir sayısı
S/cm	Siemens/santimetre
$\tan\delta$	Kayıp faktörü
w/v	Kütle hacim oranı

Kısaltmalar**Açıklamalar****AFM**

Atomik Kuvvet Mikroskobu

ATR-FTIRAzaltılmış Toplam Reflektans- Fourier Dönüşümlü
Infrared Spektrofotometresi**DLS**

Dinamik Işık Saçılımı

DMA

Dinamik mekanik analiz

DSC

Diferansiyel Tarama Kalorimetresi

EAI

Ergime akış indeksi

ISO

Uluslararası Standartlar Teşkilâtı

KS

Karbon Siyahı

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

ŞHA

Şekil hafızalı alaşım

ŞHP

Şekil hafızalı polimer

ŞHPU

Şekil hafızalı poliüretan

TEM

Geçirimli elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

THF

Tetrahidrofuran

T_m

Erime sıcaklığı

T_g

Camsı geçiş sıcaklığı

T_c

Kristalleşme sıcaklığı

T_{geçiş}

Geçiş sıcaklığı

UV

Ultraviyole

XRD

X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Farklı malzemelerin bir araya getirilip yüksek sıcaklıkta eritilerek karıştırılması ile oluşan malzemelere kompaund denir. Kompaundlar taşıyıcı bir polimerin dolgu malzemesi katkısı ile fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesiyle amacıyla oluşturulur. Bu dolgu malzemeleri; karbon siyahı, grafit, grafen, karbon nanotüpler, karbon elyaflar, inorganik malzemeler, metal tanecikler vb. olabilir.

Taşıyıcı polimer fazının dolgu malzeme katkısı ile yüksek mekanik veya ısı dayanımı göstermesi, iletkenliğinin artması veya üretim maliyetini düşürmesi gibi avantajlar sağlaması beklenir.

İletken polimerler; elektriksel iletkenliği kendi elektronları ile sağlayan polimerlerdir. Polimer zincirindeki elektronlar ana zincir boyunca konjuge çift bağlar yardımı ile taşınır. Polimerler yalıtkan malzemeler olarak bilinirken, uygulanan iki yöntem ile iletken polimer haline gelirler. Polimerlere metal tozlar eklenmesi ile hazırlanan kompaund bu yöntemlerin ilkidir. İkinci yöntem ise, polimer içerisinde uygun bir tuz çözerek iyonik iletkenlik yaratmaktır. Bu yöntemlerde polimerler yalıtandır, bağlayıcı faz olarak davranır ve kısmen iletkenlik kazanır. Kompaund ise istenilen iletkenliğe getirilebilir. İlk kez 1977 yılında Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid [1] poliasetilen filmlerinin flor, klor veya iyot buharında yükseltgenmesi ile iletken polimer elde etmiştir. Bu poliasetilen filmlerin iletkenlikleri 10^4 S/cm seviyesine gelerek araştırmacılara 2000 yılı Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır. Günümüzde bilinen iletken polimerler; polipirol, polianilin, politiyofen ve bunların türevlerini de içeren pek çok sayıda polimerlerdir.

Yarı iletken polimerler, 10^{-6} ile 10^2 S/cm arasında iletkenlik gösteren polimerlerdir. İletken veya yarı iletken polimerler veya ısı transferi sağlayabilen karbon siyahı (KS) içeren polimer kompaundları, endüstriyel alanlarda birçok uygulamada kullanılmıştır. İletken polimer kompaundların avantajı, genel işleme tekniklerini kullanarak malzeme işlemeyi kolaylaştıran ve bu nedenle üretim maliyetlerini düşüren yapıda olmalarıdır.

Daha önce yapılan araştırmalarda karbon siyahı katkısı ile şekil hafızalı poliüretan laminant oluşturularak iletken kompaund elde edildiği raporlanmıştır. Shaojun Chen ve

diğerlerinin rapor ettiği çalışmada; iyi elektrik iletkenliği nedeniyle iyi elektro-aktif şekil geri kazanımı elde edilmiştir. Bu alışma, akıllı malzemelerin geliştirilmesinde laminant tekniğinin uygulanması konusunda yenilikçi olmuştur [2].

Li ve diğerlerinin yaptığı çalışmada; çözeltiden film dökme tekniğinin kullanıldığı raporlanmıştır. Bu çalışmaya göre KS katkı oranının artması ile iletkenliğin doğrusal olarak arttığı belirtilmiştir. Ancak, bu çalışmadaki SEM görüntülerinde homojenliğin yeteri kadar iyi olmadığı ve bu nedenle %20 oranında KS katkılamada kompozitin iletkenliğinin $4,9 \times 10^{-4}$ S/cm değerinde olduğu, %25 oranında KS katkısı olduğuunda ise kompozitin iletkenliğinin $5,2 \times 10^{-2}$ S/cm değerine yükseldiği raporlanmıştır. KS katkı oranı %30'a çıkarıldığında büyük bir değişim gözlenmediği ve iletkenliğin $8,4 \times 10^{-2}$ S/cm olduğu belirtilmiştir. Bundan yola çıkararak; KS katkı oranını %25'in üzerine çıkarmak iletkenlik değerlerinde bir fark yaratmamakla beraber kompozitin homojenliğini sağlamada olumsuz bir rol oynadığı raporlanmıştır [3].

Bu tez çalışması kapsamında yapılan araştırmada, karbon siyahı (KS) katkılı şekil hafızalı poliüretan (SHPU) kompaundu üretilmesi amaçlandı. Bu amaç doğrultusunda şHPU/KS kompaundu çözeltiden film dökme yöntemi ile hazırlandı. Çözelti hazırlanırken mekanik ve ultrasonik karıştırma yöntemleri kullanıldı. Bu kompaund hazırlama yöntemi ile homojen dağılım gösteren film oluşumu hedeflendi. Karakterizasyon yöntemleri ile de kompaundun homojen dağılım gösterdiği ve iletkenliğin doğrusal olarak arttığı görüldü. Heterojen dağılım olması durumunda; KS taneciklerin elektrik iletme mekanizmalarının boşluklar ile aksayacağı ve kompaundun her tarafında eşit iletkenlik göstermeyeceği düşünüldü. Bu nedenle şHPU/KS filmlerinde KS taneciklerinin homojen dağılım göstermesine önem verildi. Elde edilen kompaundun yüksek iletkenlik, yüksek termal ve mekanik dayanımının yanı sıra şekil hafızası özelliği göstermesi de amaçlandı.

2. AKILLI MALZEMELER

Dış uyaranlara karşı kendiliğinden hissetme, iyileşme, harekete geçme ve şekil değiştirme gibi akıllı yanıtlar veren malzemelere akıllı malzemeler denir. “Akıllı malzeme” terimi ilk olarak 1980'lerde kullanılmıştır. Bu akıllı malzemelerin çoğu deformasyondan sonra orijinal şekillerini hatırlayabilen şekil hafızalı malzemelerdir. Çeşitli fiziksel formlarda ve yaklaşık 20 farklı ikili, üçlü ve dördü alaşımların şekil hafızası etkisi gösterdiği 1960'ların sonlarından beri bilinmektedir [4].

Isıl uyarıma cevap verebilen şekil hafızalı malzemeler, sıcaklığa bağlı olarak belirli bir durum için orijinal şeklini ezberleme yeteneğine sahiptirler. İki yönlü ve tek yönlü şekil hafızası etkisi arasında ayrım yapabilirler. İki yönlü etki durumunda, alaşımlar soğuk durum için bir şekli ve sıcak durum için bir şekli hatırlar ve uygun sıcaklık uygulayarak, istenen forma yeniden gelebilirler. Tek yönlü etki durumunda, alaşımlar yalnızca sıcak şekli hatırlar ve bu nedenle düşük sıcaklıkta yeniden şekillendirildikten sonra, ısıtma sonrası orijinal hallerini geri kazanırlar.

Sıcaklıklar, alaşım için kullanılan metallere ve imalat işlemine bağlıdır. ŞHA telleri, olası herhangi bir yeni şekli öğrenme yeteneğine sahiptir. Bunları programlamak için, tellerin yeni bir şekilde tutulması ve ısıtılması gerekir. Bu işlemten sonra yeni şekil hafızaya alınır. Bu özellikleri, ŞHA'dan karmaşık anten formlarını üretme imkânı vermektedir. Ayrıca, kullanım ömürleri bir milyon üzerinde yeniden şekillenme döngüsüne ulaşmaktadır. ŞHA malzemelerin dezavantajları da vardır. Ortam sıcaklığına duyarlıdırlar ve iletkenlikleri düşüktür [5]. Başka bir şekil hafızalı malzeme sınıfı, ilk olarak 1984'te ticari olarak üretilen manyetik alan, ışık veya ısıyla aktif hale getirilebilen şekil hafızalı polimerlerdir. İki veya bazen üç şekli koruyabilirler.

Son zamanlarda, 2013 yılında MIT'deki bir grup tarafından şekil hafızalı seramik rapor edilmiştir. Elektroeolojik ve magnetoreolojik akışkanlar içeren kompozitler de şekil hafızalı malzemelerdir [4].

Tofaş Türk Otomobil Fabrikası A.Ş. ticari ve binek otomobillerde yer alan motor boşluğunun alt kısmına motor altı muhafaza kapağı yapmak için şekil hafızalı malzeme

kullanmıştır. Motor altı muhafaza kapağı motor boşluğunda yer alan parçaların korunması için yerleştirilmiştir. Ancak motor boşluğundaki hava sirkülasyonunu engellediği düşünüldüğü için şekil hafızalı malzeme kullanılmıştır. Çalışmanın amacı, aracın motor boşluğundaki sıcaklığın yükselmesi durumunda kendiliğinden açılan motor altı muhafaza kapağı üretimini gerçekleştirmektir. Şekil hafızalı malzeme kullanımıyla, motor boşluğundaki hava belirli bir sıcaklığa ulaştığında ve bu sıcaklığı aştığında kendiliğinden açılan motor altı muhafaza kapağı üretilmiştir. Böylece motor boşluğu içerisinde yer alan sıcak hava dış ortama çıkar ve sıcaklık düşmesi ile motor altı muhafaza kapağı tekrar eski şeklini alarak kapanır. Sonuç olarak motor boşluğunda hava sirkülasyonu şekil hafızalı malzeme kullanımı ile sağlanmıştır [6].

2.1. Şekil Hafızalı Polimerler

Şekil hafızalı polimerler önemli akıllı malzemelerdir. Isı, çözücü, elektrik alan veya manyetik alan gibi dış uyarılara maruz kaldıklarında geçici olarak şekil değiştirirler. Tekrar dış uyarana maruz kaldıklarında tersinmez olarak orijinal şekillerine dönerler. Bunlar tek yönlü şekil hafıza özelliği gösteren polimerlerdir. Dış uyarana maruz kaldıklarında büyük bir deformasyondan sonra tekrar dış uyarana ihtiyacı duymadan orijinal şekillerini geri kazanabilen polimerler ise çift yönlü şekil hafızalı polimerlerdir. Bunlar iki yöntem ile elde edilir. Birincisi yarı krsitalin polimer ağları kullanılarak kimyasal sentez ile elde etme, ikincisi ise şekil hafızalı laminant kompozit hazırlanarak fiziksel yöntem ile elde etmedir. Çift yönlü ŞHP'lerin geri kazanım oranı yüksek ve elde edilmesi kolaydır. Bu nedenle kullanımları avantajlıdır [2].

Üç yönlü şekil hafıza özelliğine sahip polimerler iki farklı geçici şekil ve dolayısıyla iki farklı geçiş sıcaklığına sahiptir. İki fazlı ağ yapısına sahip polimerlerdir ve çift yönlü ŞHP'lerde olduğu gibi fiziksel ve kimyasal çapraz ağ yapısı ile laminant kompozit hazırlama yöntemleriyle elde edilebilirler [7].

Şekil hafızalı polimerlerin geçici deforme şekle sahip olması ve orijinal şekillerini hatırlaması sabit bir faz olarak hareket eden bir sabit bileşene ve tersinir bir faz olarak hareket eden bir yumuşak bileşene sahip olmalarından kaynaklanır. Sabit faz, polimer zincirlerinin 'serbest' akışını engeller. Tersinir faz ise, şekil hafızasında deformasyona uğrayan ve esneklikten sorumlu olan kısımdır.

Bu faz, şekilden şekle geçiş sıcaklığının ($T_{\text{geçiş}}$) altında veya üstünde orijinal biçime doğru bırakılırken, deforme olmuş şeklin geçiş sıcaklığının altında dondurulmasıyla "moleküler bir anahtar" olarak işlev görür. İkincil çapraz bağlar ile geçici şekil sabitlenir [8]. Dış uyarana maruz kalan polimer zincir yapılarında değişiklikler oluşmaz. Camsı geçiş sıcaklıklarına kadar ısıtıldıklarında konformasyon değişimlerine uğrayabilirler. Camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkıldığında polimer zincirleri düzenli bir dizilime geçer. $T_{\text{geçiş}}$ adı verilen geçiş sıcaklığı üzerinde zincirler esnektir [9].

SHP'lerin ağ zincirleri amorf ya da kristal olabilir ve bu nedenle geçiş sıcaklığı ya bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ya da erime sıcaklığıdır (T_m) [8].

Şekil hafızalı polimer yumuşak bileşen kristalli yapıdan oluşuyor ise geçiş sıcaklığı erime sıcaklığına (T_m) eşittir. Eğer yumuşak bileşen amorf yapıdan oluşuyorsa geçiş sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığına (T_g) eşittir. Bu sıcaklığa anahtarlama sıcaklığı da denebilir. Polimerin yapısal özellikleri göz önünde bulundurularak şekil hafıza özelliği incelenebilir [10].



Şekil 2.1 Şekil hafıza etkisinin gösterimi

Daha önceki araştırmalarda elektroaktif ısıtma sağlanması için dış ısıtıcıya gerek kalmadan etkinleşebilen şekil hafızalı polimerler üzerine çalışılmıştır. Kompozitlere iletken katkı maddeleri eklenerek şekil hafıza etkileri incelenmiştir. Bunlar; karbon nanatüpler, karbon elyaflar, karbon lifler, karbon siyahı, grafit, metal parçacıklar gibi iletken malzemelerdir. Bu malzemeler düşük direnç sağlayabilir ve elektroaktif hale gelebilirler [11]. Ancak genelde yüksek maliyet, işleme ve homojen dağılım zorluğu gösterirler. KS katkısı bu dezavantajları içermez. Bu nedenle bu çalışmada iletken dolgu malzemesi olarak toz KS kullanılmıştır. Katkı malzemeleri elektriksel iletkenlik için manyetik alanda hizalanarak polimer içerisinde zincirler üzerinde elektron aktarımını sağlarlar [12]. Bu aktarım için serbest elektronu bulunmayan polimerlere doplama işlemi yapılır. Doplama; bir polimere elektron verilmesi ya da polimerden elektron uzaklaştırılmasıdır. Bu amaç için polimere

eklenen kimyasal maddelere ise dopant denir. Doplama yapılan polimerlerin iletkenliği dopantın türüne göre artış gösterir. Dopantın uzaklaştırılması ile de tekrar yalıtkan hallerine dönerler. Polimerlerde serbest elektron oluşturmak için uygulanan ikinci yöntem ısı veya ışık ile uyarmaktır.

Isıya duyarlı şekil hafızalı polimerler Joule ısıtması ile etkin hale gelir. Joule ısıtması farklı yöntemlerle sağlanabilir. Bazı şekil hafızalı polimerler su veya çözücüye batırılır polimerin şekil hafıza geçiş sıcaklığı düşer, şekil geri kazanımı gerçekleşir. Çözücü molekülleri polimer fazında plastikleştirici olarak davranır [8].

2.1.1. Şekil hafızalı polimer türleri

Şekil hafızalı polimerler, termoset ve termoplastiklerden oluşurlar. Kimyasal olarak çapraz bağlanmış olanları termoset, fiziksel olarak çapraz bağlanmış olanları termoplastiktir. Termoplastikler, belirli çözeltilerde eritilebilir veya çözülebilirler. Polimer zincirlerinin fiziksel olarak çapraz bağlanarak kristalin veya camsı fazların oluşturulmasıyla elde edilir. Termosetler kovalent bağlarla çapraz bağlanırlar. Bu polimerler çapraz bağlayıcı eklenerek sentezlenebilir. Polistiren, poliüretanlar ve poliolefinler gibi polimerler bunlara örnektir. Termoplastik ve termosetler karşılaştırıldığında; termosetler kayma gerilimi altında daha az deformasyon gösterirler, dolayısıyla şekil geri kazanımı sırasında geri dönüşümsüz deformasyon daha azdır, daha iyi kimyasal, termal, mekanik ve şekil hafızası özellikleri gösterirler. Termoplastik poliüretan şekil hafızalı polimerinin şekil geri kazanım oranı, şekil geri kazanım döngüsünde genellikle %90-95 aralığındadır. Ek olarak, havaya maruz kaldığında, neme karşı çok hassastır ve bu nedenle dengesiz mekanik özellikler gösterir. Şekil hafızalı epoksi termoset polimer daha iyi özelliklere sahiptir. Şekil geri kazanma oranı %98–100'e yaklaşabilir. Ayrıca, nem ve radyasyona karşı daha iyi bir uyumluluk sağlar [8].

2.1.2. Şekil hafızalı polimer kompozitler

Şekil hafızalı polimerlere dolgu maddesi eklenmesi yoluyla şekil hafızalı kompozitler elde edilebilir. Bu dolgu maddeleri tanecik veya lif yapısında olabilir. Bu çalışmada tanecik dolgu maddesi olarak karbon siyahı kullanılmıştır.

Genel olarak, tanecikler veya kısa liflerle dolu şekil hafızalı polimer kompozitleri, yüksek elektriksel iletkenlik, manyetik dayanıklılık veya mikro ölçekte yüksek sertlik gibi bazı özel fonksiyonlar geliştirirler. Bu nedenle, bu tip şekil hafızalı polimer kompozitler çok fonksiyonlu bir malzeme olarak çalışılmaktadır [8].

Bazı araştırmalarda şekil hafızalı polimerlere nikel gibi metal katkıları yapılmıştır. Yanju Liu a ve arkadaşları ŞHPU/KS kompozitini nikel zincirleri oluşturarak ve nikel taneciklerini rastgele dağıtarak katkılamışlardır. Zayıf manyetik alan altında oluşturulan nikel zincirlerin KS tanecikleri arasında köprü görevi görerek elektriksel iletkenliği artırdığı belirtilmiştir. Bu çalışmada dolgu maddesi ve metal tanecik eklenmesi ile iletkenlik artışı gerçekleştiği rapor edilmiştir [13].

Xing Zhou ve diğerleri; ŞHPU ile grafen ve montmorilloniti (MMT) eriyik karıştırma yöntemi ile farklı oranlarda karıştırarak termoplastik poliüretan (TPU)/MMT–grafen oksit (GO) kompozitini elde ettiklerini raporlamışlardır. Elde ettikleri kompozitin termal ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. DSC analizinde TPU/MMT–GO kompozitin erime sıcaklığının saf ŞHPU’nun erime sıcaklığından yüksek olduğunu raporlamışlar ve bunu katkı maddeleri ile ŞHPU zincirlerinin hareketlerinin kısıtlanması ile açıklamışlardır [14].

Qinghao Meng ve arkadaşları; ekstruder kullanarak ŞHPU içerisine çok katmanlı karbon nanotüp (ÇKKN) dahil ettiklerini raporlamışlardır. Hazırlanan kompozitin yüzey ve morfolojik özelliklerini incelemişler, kompozitin bükülebilirliğinin, ÇKKN içeriği arttıkça önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir. Ekstrüzyon yöntemi ile homojen olarak dağıtılan ÇKKN taneciklerin kompozit içinde homojen dağılımını SEM görüntüleri ile desteklemişlerdir. Bu homojen dağıtımın getirisi olarak ŞHPU/ÇKKN kompozitin yüksek gerilme mukavemeti gösterdiğini raporlamışlardır [15].

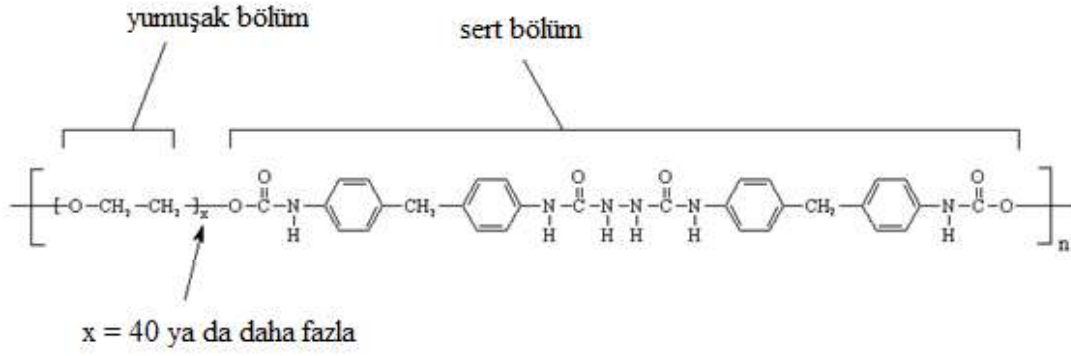
Daha önce yapılan çalışmalarda da görüldüğü gibi; şekil hafızalı polimerlere yapılan katkılar polimer matriksin termal, iletkenlik, mekanik ve şekil hafıza özelliklerini iyileştirir. Bu çalışmada da iletken katkı maddesi ilavesi ile şekil hafızalı polimerin elektriksel iletkenliğinde, mekanik dayanımında ve sertliğinde artış görüldü. Ekstrüzyon yöntemi ve çözeltiden film dökme yöntemi ile numune hazırlanması bu sonuçların alınmasına yardımcı oldu.

2.1.3. Şekil hafızalı polimer karakterizasyonları

Şekil hafızalı polimerler için ana karakterizasyon teknikleri; hidrodinamik çaplarını belirlemek için Dinamik Işık Saçılımı (DLS), kimyasal yapılarını aydınlatmak için ATR-FTIR ve Raman spektroskopisi, yüzey morfolojisini gözlemlemek için SEM, TEM ve optik mikroskop ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM), morfolojik özelliklerini belirlemek için XRD, reolojik özelliklerini incelemek için ergime akış indeksi (EAI), yüzey özelliklerini görmek için temas açısı ölçümleri kullanılır. Elektriksel iletkenlikleri ise dört nokta (four-probe) iletkenlik ölçerle ölçülür. Termal özelliklerini belirlemek için TGA ve DSC, mekanik özelliklerini belirlemek için çekme germe testleri ve dinamik mekanik analiz (DMA) kullanılır. Şekil hafıza özelliklerinin gözlemi için ise termomekanik testler uygulanır.

2.2. Şekil Hafızalı Poliüretan

ŞHP türleri arasında ŞHPU, çeşitli gelişmiş uygulamalar için en uygun polimerlerden biridir. Termoplastik, termoset, köpük, elastomer ve lif gibi çeşitli formları mevcuttur. Camsı ve kauçuk olarak iki fazlı bir yapıya sahiptir. Yapısındaki sert ve esnek zincirler; geniş sıcaklık aralığında çeşitli kullanım avantajları sağlar. ŞHPUda birimler, yüksek bir camsı geçiş sıcaklığına sahip uzun zincirli bir diizosiyanatlardan ve zincir uzatıcılardan, yumuşak birimler makrodiollerden oluşur [9]. Bu tür ŞHPUlar yüksek şekil hafıza geri kazanımı, gerilme dayanımı ve mekanik dayanım gösterebilirler. Şekil hafızalı poliüretan, yüksek oranlarda şekil geri kazanılabilirlik (maksimum geri kazanılabilir gerinim > % 400), geniş şekil değiştirme sıcaklığı aralığı (30 ila 70 °C), iyi biyouyumluluk ve iyi işleme yeteneği ile diğer şekil hafızalı polimerler ile karşılaştırıldığında birçok avantaj sağlar [8].



Şekil 2.2. Poliüretan yapısı

Bu çalışmada; Shape Memory Polymer Technologies Inc. (Japonya)'den temin edilen Diaplex MM 4520 (Eter tip) termoplastik şekil hafızalı poliüretan (ŞHPU) kullanıldı. Polimerin üretici firmadan alınan özellikleri Çizelge 2.1.'de verildi. ŞHPU'nun özellikleri karakterizasyon deneyleri sırasında da ayrıca incelendi.

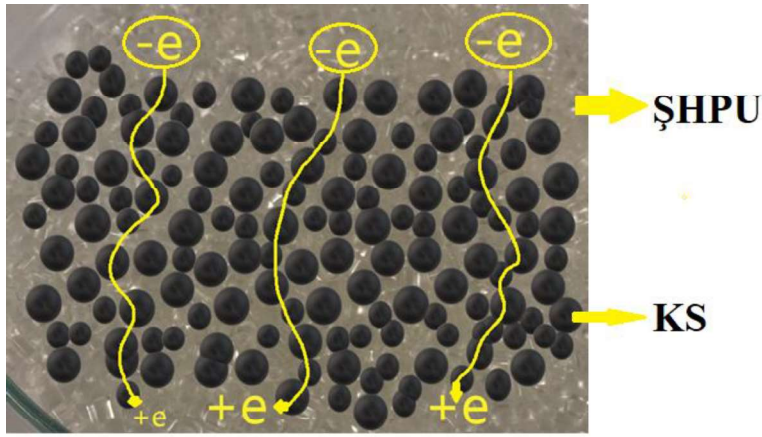
Çizelge 2.1. Şekil hafızalı poliüretanın özellikleri

Özellikler	Birim	Camsı Bölge	Kauçuk Bölge
Özkütle	g/cm ³	1,25	
Camsı Geçiş Sıcaklığı	°C	45	
Ergime Akış İndeksi (200 °C, 5 kg)	g/10dakika	48	
Uzama	%	30-50	>600
Çekme Dayanımı	MPa	55	10
Elastik Modül	Mpa	2150	-

2.3. Karbon Siyahı

Karbon siyahı (KS), bir takviye maddesi olarak kullanımı, bir pigment ve plastiklerde elektriksel olarak iletken veya UV kararlaştırıcı bir madde olarak kullanımı da dahil olmak üzere geniş yayılım uygulamaları olan bir endüstriyel karbon malzemesidir [16].

Amorf formdaki KS, polimer ve kompozit endüstrisinde genel olarak iletken dolgu maddesi/katkı maddesi olarak kullanılır. Kauçuk endüstrisinde antistatik ajan, boyadaki pigment veya renklendirici olarak kullanılabilir. Karbon siyahının dezavantajı, yapısal özelliklerinden dolayı yüksek erime viskozitesi göstermesidir [17]. İletken dolgu maddeleri arasında, düşük maliyetli olması nedeniyle ticari açıdan en uygun olanlarından biridir. İşleme kolaylığı ve iletken katkısı ile endüstriyel alanlarda kullanıma uygundur. Bu çalışmada ortalama 50 μm tanecik boyutlarında ve küresel yapıdaki toz halde bulunan karbon siyahı kullanılmıştır. Karbon siyahının poliüretan içerisindeki elektrik iletme mekanizması Şekil 2.3’de görüldüğü gibidir.



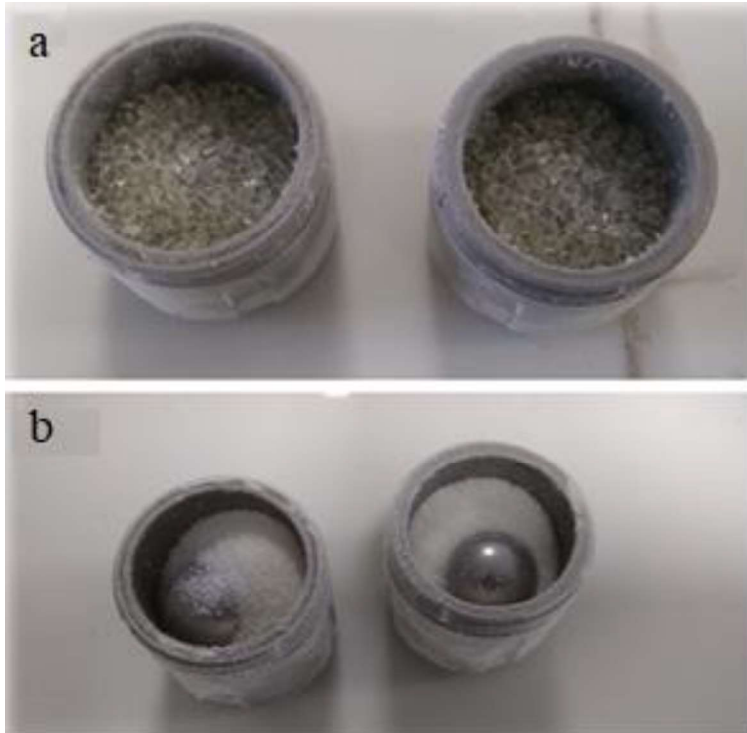
Şekil 2.3. Karbon siyahı iletkenlik mekanizması gösterimi

3. DENEYSEL KISIM

3.1. İletken Şekil Hafızalı Poliüretan Karbon Siyahı Kompaundu Hazırlanması

3.1.1. ŞHPU'nun kriyojenik öğütülmesi

Şekil hafızalı poliüretan (ŞHPU) granülleri Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Retsch mm400 marka (Almanya) titreşimli bilyalı öğütücüde kriyojenik öğütme ile parçalandı (Resim 3.1.b). Bilyalı öğütücünün; yatay konumda radyal salınımlar gerçekleştiren, paslanmaz çelik öğütme hazneleri yarıya kadar ŞHPU granülleri ile dolduruldu (Resim 3.1.a). Her hazneye öğütücünün büyük bilyalarından birer adet yerleştirildi. Bilyalar öğütme hazneleri içindeki hareketleri ile yüksek enerji üreterek öğütmeye yardımcı oldu. Öğütme hazneleri 15 dakika sıvı azot içerisinde bekletildi. Tamamen soğumuş olan öğütme hazneleri 30 Hz frekansta 5 dakika süreyle çalıştırıldı. Film hazırlamak için gerekli öğütülmüş ŞHPU miktarına ulaşana kadar bu işleme devam edildi.



Resim 3.1. a. Öğütme işlemi öncesi ŞHPU granüllerinin görüntüsü
b. Kriyojenik öğütme sonrası elde edilen ŞHPU tozunun görüntüsü

3.1.2. Çözeltiden film dökme yöntemi ile kompaund hazırlanması

Kriyojenik öğütülmüş ŞHPU, tetrahidrofuran (THF) (Sigma-Aldrich %99) içerisinde çözülerek %10 (w/v)'luk çözeltisi hazırlandı. Hazırlanacak kompaundlar için KS bir gün boyunca vakum etüvde 40 °C de bekletildi. %0, %5, %10, %12,5, %15, %17,5, %20 ve %25 oranlarında KS içeren ŞHPU/KS kompaundlarını hazırlamak için 10 mL %10'luk ŞHPU çözeltisi ile uygun miktarda KS karıştırıldı. KS'nin homojen dağılması için karışımlar cam tüplerde, mekanik karıştırıcıda 3 kere 5'er saat karıştırıldı ve ardından 30 dakika 50 °C'da ısıtıldı. Son olarak 1 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletilerek karışım homojen hale getirildi. Filmlerin hazırlanması için çözeltiler cam petri kaplarına döküldü ve THF çözücüsünün uçması için önce çeker ocakta ve ardından vakum etüvde birer gün bekletildi (Resim 3.2).



Resim 3.2. Film dökme yöntemi ile hazırlanan ŞHPU/KS kompaundu

3.1.3. Ekstruderda eriyik karıştırma yöntemi ile kompaund hazırlanması

Homojen olarak dağılmış kompaund eldesi için Bursa Teknik Üniversitesi'nde bulunan Polmak Plastik marka ve Laboratuvar tipi (18 mm model) çift vidalı ekstruder cihazı (Türkiye) kullanıldı (Resim 3.3). Granül ŞHPU ve toz KS, %20 KS içerecek oranda

karıştırıldı. Bu toz karışım eriyik olarak karıştırılmak üzere 185-205 °C sıcaklık aralığında çalışan ekstrudere ana besleme bölgesinden sürekli beslendi. Ekstruderin vida dönme hızı 10 rpm ve ana besleme vidası dönme hızı 2 rpm olarak ayarlandı. İşlem sonunda ekstruderden filament halinde alınan kompozit granül haline getirildi.



Resim 3.3. ŞHPU/KS kompozitlerinin hazırlandığı ekstruder cihazı

3.2. Tanecik Boyutu Ölçümü

Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Malvern Nano ZS marka Dinamik Işık Saçılımı (DLS) cihazı (İngiltere) ile tanecik boyutu tayin edildi (Resim 3.4). DLS cihazında, He-Ne lazer ışık kaynağından çıkan monokromatik ışık ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) numuneye gönderilir ve cihaz numuneden saçılan ışığın şiddetinden yararlanarak tanecik boyutunu hesaplar. Bu amaçla kriyojenik öğütülen 0,1 g ŞHPU örneği 5 mL 0,1 M NaCl çözeltisinde dağıtıldıktan sonra ultrasonik banyoda bir süre bekletilerek homojenize edildi. Daha sonra bu dispersiyondan 1 mL alınarak 25°C'de DLS cihazında tanecik boyutu ölçümleri gerçekleştirildi.



Resim 3.4. Dinamik ışık saçılımı (DLS) cihazı.

3.3. Yapısal Analiz Çalışmaları

ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompundunun yapısal analizi Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Thermo Scientific Nicolet iS5 model elmas mercekli Azaltılmış Toplam Reflektans- Fourier Dönüştürümlü Infrared Spektrofotometresi (ATR-FTIR) cihazı (ABD) ile 16 kez tarama yapılarak gerçekleştirildi (Resim 3.5). Analiz için ŞHPU/20KS ve ŞHPU filmleri kullanıldı.



Resim 3.5. Thermo Marka ATR-FTIR Cihazı

3.4. Morfolojik Analiz Çalışmaları

3.4.1. X-ışını kırınımı analizi

Hazırlanan kompounların kristalinitesi Osmangazi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Malvern Panalytical Empyrean marka PIXcel3D hibrit dedektörü ve İCore ile dCore özelliğine sahip yeni geliştirilen MultiCore optiklere sahip X-ışını Kırınımı (XRD) (4 kW jeneratör, $-111^{\circ} < 2\theta < 168^{\circ}$ çalışma aralığı ve 2θ için $\pm 0.01^{\circ}$ standart sapma,) cihazı (İngiltere) ile analiz edildi. XRD desenleri $2 \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ tarama aralığında alındı. Örnek olarak ŞHPU/20KS ve ŞHPU filmi kullanıldı. Analiz; $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) ışını gönderilerek numunelerin kristalin bölgelerinin karakteristik kırınım açılarının ölçülmesine dayanır.

3.4.2. SEM analizi

SEM analizi Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Malzeme ve Metalürji Mühendisliği'nde bulunan JEOL marka JSM 6060LV model konik lens içeren, düşük vakum moduna sahip, 0,5-30 kV ve 15X-100.000X büyütme yapabilen SEM cihazında (Tokyo, Japonya) yapıldı. Ekstruderden alınan ŞHPU/20KS granüllerin kesit yüzeylerine 1-20 nm kalınlığında metal kaplama yapabilen Polaron Range marka SC 7620 Sputter Coater Model altın kaplama cihazında (Quorum Technologies, İngiltere) altın kaplama yapılarak SEM numunesi hazırlandı (Resim 3.6). 40-5000 büyütme aralığında ve 20 Pa vakum altında çalışılarak KS taneciklerinin ŞHPU içerisindeki dağılımı incelendi.



Resim 3.6. Altın kaplama yapılmış ŞHPU/20KS granüller

3.4.3. Optik mikroskop

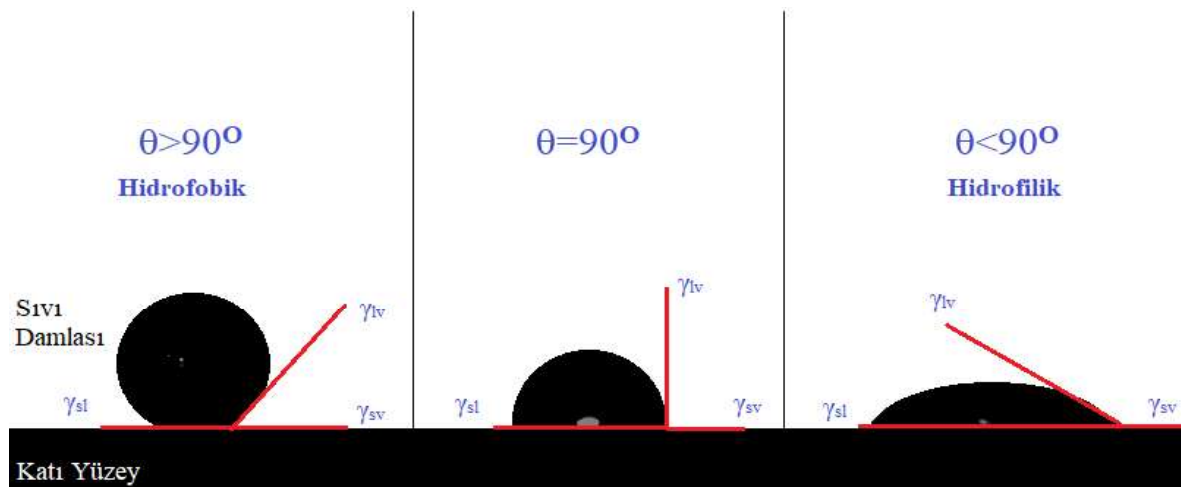
Çekme germe testi yapılan ŞHPU/20KS ve ŞHPU filmlerinin kopan ve esneyen kısımları Bursa Teknik Üniversitesi'nde bulunan Leica DM LB2 marka optik (Japonya) incelendi ve karşılaştırıldı. Leica DM LB2 cihazı; Hg 50 / Hg 100, Xe 75 veya Halojen (12V / 100W) ışık kaynaklarını kullanır (Resim 3.7). 115-230V ve 50-60 Hz frekans aralığında çalışır. Merkezlenebilir açıklığa sahip aydınlatıcı LRF, alan diyaframı, stop lambası ve BG38 filtresi gibi 25'ten fazla filtre sistemine sahiptir.



Resim 3.7 Leica marka optik mikroskop cihazı

3.5. Yüzey analiz çalışmaları

ŞHPU/20KS ve ŞHPU filmlerinin yüzey temas açılarının ölçümü için Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan SEO Phoenix 300 model temas açısı ölçüm cihazında (10/220 V, 50/60 Hz., Kore) filmlere 5 μ L su, nitrobenzen ve etanol damlatılarak görüntüleri alındı. Katı ve sıvı yüzey arasındaki temas açısının gösterimi Şekil 3.1'de verildi.



Şekil 3.1 Temas açısı gösterimi

ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun Image J yazılımı kullanılarak temas açıları hesaplandı. Hesaplanan temas açıları ve sıvı fazların bilinen yüzey gerilimleri kullanılarak ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun yüzey enerjileri hesaplandı. Bu hesaplama için Zisman Teorisi Grafik Yöntemi kullanıldı. Deneyde kullanılan su, nitrobenzen ve etanol sıvıların yüzey gerilimlerine literatürden ulaşıldı [19]. Bu değerler kullanılarak $\cos(\theta)/\gamma$ (yüzey gerilimi) grafiği çizildi (Şekil 4.6 ve 4.7). $\cos(\theta)/\gamma$ eğrisinin $\cos(\theta) = 1$ noktasına ekstrapolasyonu, katının kritik yüzey gerilimini (γ) verdi.

Zisman'a göre kritik yüzey gerilimi ile yüzey serbest enerjisi aynı değerdir [19]. Ancak daha sonra yapılan araştırmalarda bunun tüm malzemeler için doğru olmadığı raporlanmıştır [20]. Bu nedenle Fowkes Yaklaşımı Young Denklemi ile birleştirilerek ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun yüzey enerjileri hesaplandı. Zisman grafiklerinden elde edilen $Y = MX + C$ formundaki doğru denkleminin M ve C terimleri sıvının dispersive ve polar terimlerini, serbest yüzey enerjisi ise bu dispersive ve polar bileşenlerinin toplamını ifade etmektedir [21]. 'Eş. 4.3'de deneyde kullanılan ve yüzey gerilimi bilinen ilk sıvı için, 'Eş. 4.4'de yüzey gerilimi bilinen ikinci sıvı için yazılan denklemler birleştirilerek 'Eş. 4.5'de verilen $Y = MX + C$ formundaki denklem elde edilmiştir. Bu denklemde verilen polar ve dispersive bileşenlerin toplanması ile ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun yüzey enerjileri hesaplandı.

Young denklemi aşağıdaki gibidir;

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (4.1)$$

γ_{sv} : Katı yüzey-hava arasındaki serbest yüzey enerjisi

γ_{sl} : Katı yüzey-sıvı arasındaki serbest yüzey enerjisi

γ_{lv} : Sıvı-hava arasındaki serbest yüzey enerjisi

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4.2)$$

γ : Serbest yüzey enerjisi

γ^d : Serbest yüzey enerjisinin dispersive terimi

γ^p : Serbest yüzey enerjisinin polar terimi

Fowkes Yaklaşımı aşağıdaki gibidir;

$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_1 = 2 (\gamma^d \gamma_1^d)^{1/2} + 2 (\gamma^p \gamma_1^p)^{1/2} \quad (4.3)$$

$$(1 + \cos \theta_2) \gamma_2 = 2 (\gamma^d \gamma_2^d)^{1/2} + 2 (\gamma^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (4.4)$$

$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_{lv} / 2 (\gamma_{lv}^p)^{1/2} = (\gamma^d)^{1/2} (\gamma_{lv}^d / \gamma^p)^{1/2} + (\gamma^p)^{1/2} \quad (4.5)$$

3.6. Termal Analiz Çalışmaları

3.6.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

11,97 mg ŞHPU ve 14,66 mg ŞHPU/20KS kompaundun Osmangazi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan PerkinElmer marka DSC 8000 cihazında (sıcaklık için $\pm 0,05^\circ\text{C}$ standart sapmaya, (-180°C) - 750°C çalışma aralığına ve $0,01$ – $300^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızına sahip, ABD) ŞHPU/20KS ve ŞHPU granüllerin azot atmosferinde ölçümleri alındı (Resim 3.8). ŞHPU numunesi ve ŞHPU/20KS kompaundu 25°C - 600°C sıcaklık aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ tarama hızında termal olarak analiz edildi. Ölçüm sonuçlarından; ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun camsı geçiş, kristallenme ve erime sıcaklığı belirlendi.



Resim 3.8. PerkinElmer marka DSC cihazı

3.6.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Osmangazi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda, ŞHPU/20KS ve ŞHPU filmlerinin PerkinElmer STA8000 TGA cihazında (25°C - 1600°C çalışma aralığına, sıcaklık için $\pm 0,5^\circ\text{C}$ (25 - 1000°C) standart sapmaya, $0,1$ - $100^\circ\text{C}/\text{dakika}$ (25 - 1000°C) ısıtma hızına ve $0,2 \mu\text{g}$ ağırlık doğruluğuna sahip, ABD) ölçümleri alındı. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun TGA analizi $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ tarama hızında, azot gazı atmosferinde, 25°C - 600°C sıcaklık aralığında yapıldı. Ölçüm sonuçlarına göre ŞHPU/20KS kompaund ve ŞHPU numunelerinin sıcaklık artışı sırasında gerçekleşen kütle kayıpları ve ardından bozunma

sıcaklıkları incelendi. ŞHPU ve ŞHPU/20KS numunelerinin ölçüm sonuçları karşılaştırıldı.

3.7. Reolojik Karakterizasyon Çalışmaları

3.7.1. Ergime akış indeksi analizi

ŞHPU/20KS ve ŞHPU granüllerin ergime akış indeksleri; Bursa Teknik Üniversitesi'nde bulunan Instron marka MF20 model EAI cihazında (ABD) ISO 1133 ve ASTM D1238 standartlarına uygun şekilde analiz edildi (Resim 3.9). Ceast görsel akış yazılımı ile istenilen verilere bilgisayar ortamında ulaşıldı. 185-200 °C sıcaklık aralığında 5 kg ve 10 kg yükleme yükleri ile çalışıldı. 10 saniyede kılcaldan akan numune tartıldı, 10 dakikada akan madde miktarı g/10 dakika olarak hesaplandı. Ölçümlerden elde edilen veriler ile kompaundun viskozitesi, kayma hızı ve kayma gerilimi hesaplandı, ŞHPU ile karşılaştırıldı.



Resim 3.9. Instron marka EAI ölçüm cihazı

EAI testinde elde edilen değerler ile aşağıdaki formüller kullanılarak kayma gerilmesi, viskozite ve kayma hızları hesaplandı.

$$\tau_w = \frac{\Delta P \cdot R_c}{2L} = \frac{F \cdot R_c}{2L\pi a^2} \quad (4.6)$$

τ_w : Duvardaki kayma gerilmesi

R_c : Kılcal kanalın yarıçapı [mm]

ΔP : Kılcal kanal boyunca basınç düşmesi [Pa]

L : Kılcal kanalın boyu [mm]

$$\gamma_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (4.7)$$

γ_a : Kayma hızı [1/s]

Q : Hacimsel debi [mm³/s]

$$\eta = \frac{\tau_w}{\gamma_a} \quad (4.8)$$

η : Viskozite [Pa.s]

$$\eta = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.9)$$

A = Molekül ağırlığı ve sıvının molar hacmine bağlı sabit

E_a = Moleküller arası akışı başlatmak için gereken aktivasyon enerjisi

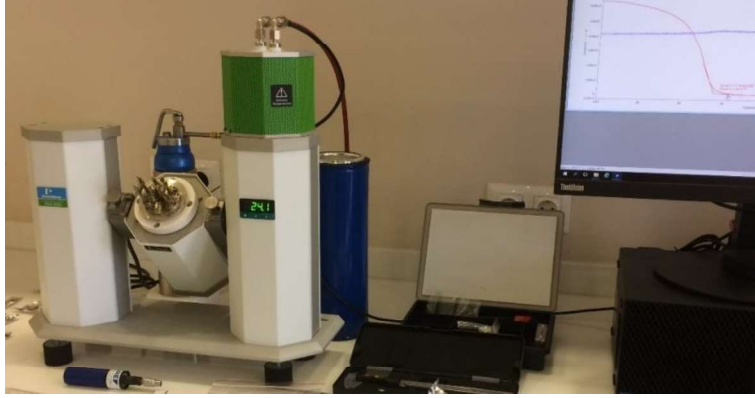
R = Gaz sabiti (kal/mol)

T = Sıcaklık (K)

3.7.2. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Osmangazi Üniversitesi Merkez Laboratuvarında, ŞHPU/20KS ve ŞHPU granüllerin PerkinElmer marka Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazında (0,1-20°C/dakika ısıtma hızına, (-150)-400°C çalışma aralığına, 0,002-10 N kuvvet aralığına ve 0,01-600 Hz. frekans aralığına sahip, ABD) Tension–Rectangle metodu ile azot gazı ortamında ölçümleri alındı (Resim 3.10).

ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundların DMA analizi -50 - 100 °C sıcaklık aralığında yapıldı. Bu sıcaklık aralığında ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun $\tan(\delta)$ ve depolama modülü (G') değerlerinin sıcaklığa bağlılığı incelendi. Kayıp Faktörü ($\tan\delta = G''/G'$) değeri kayıp modülünün (G'') elastiklik modülüne (G') oranıdır.



Resim 3.10. PerkinElmer marka DMA Cihazı

3.7.3. Mekanik çekme-germe testleri

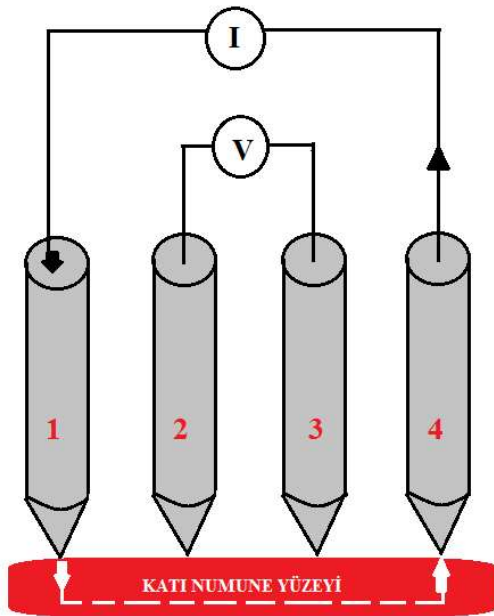
ŞHPU/20KS granülleri çekme germe numunesi hazırlamak için THF’de çözüldü. Film olarak döküldükten sonra bir gün çeker ocakta bekletildi. Hazırlanan filmler Bursa Teknik Üniversitesi’nde bulunan Instron 6054 marka numune hazırlama cihazı (ABD) ile yaklaşık 0,1 mm kalınlık, 50 mm uzunluk ve 1 mm genişlikte kesildi. Hazırlanan çekme testi numuneleri ile Bursa Teknik Üniversitesi’nde bulunan Shimadzu AGS-X marka (Japonya) çekme testi cihazında 30 mm/dakika hızında ölçümler yapıldı (Resim 3.11). ŞHPU/20KS ve ŞHPU numunelerine ait uzama, yüzde uzama, kuvvet, Young modülü değerleri elde edildi.



Resim 3.11. Shimadzu marka çekme-germe testi cihazı

3.8. Elektriksel analiz çalışmaları

Çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanan filmlerin iletkenlikleri ölçülerek ŞHPU/KS kompaundun KS içerik optimizasyonu yapıldı. %0-25 aralığında farklı oranlarda KS tozu içerecek şekilde hazırlanan ortalama 0,25 mm kalınlığındaki filmlerin; Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Entek Elektronik marka FPP-460A model Dört-Nokta (Four-Probe) İletkenlik Ölçer Cihazı (Türkiye) kullanılarak 20 °C sabit sıcaklıkta farklı noktalardan iletkenlikleri ölçüldü ve en az üç ölçümün ortalaması alındı. ŞHPU/KS kompaundun muhtelif oranlardaki KS katkısı ile iletkenliğindeki değişimler incelendi. Dört-Nokta iletkenlik ölçerde iletkenlik; katı numune yüzeyine iç iki elektrottan (Şekil 3.2, problemler 2 ve 3) voltaj uygulanıp, dış iki elektrottan (Şekil 4.2., problemler 1 ve 4) akım ölçülmesi yöntemi ile elde edilir.

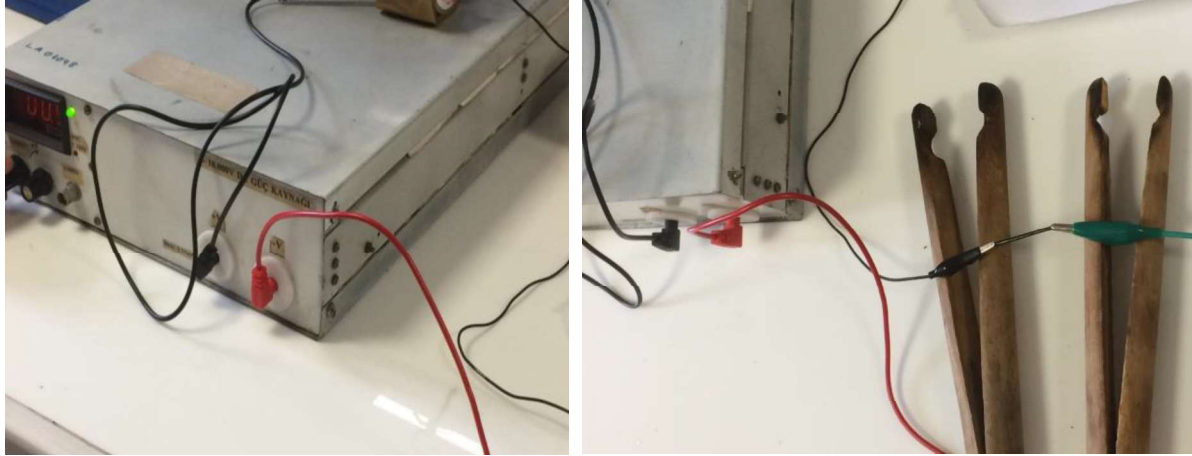


Şekil 3.2. Dört nokta iletkenlik ölçme cihazı şematik gösterimi

3.9. Şekil hafıza testleri

ŞHPU/20KS oranındaki filamentler ve filmler şekil hafıza testlerinde kullanıldı. Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan voltaj regülatöründe (0-12 K_v/mm voltaj uygulayabilen, ma akım çeken, Atatürk Üniversitesi Elektrik-Elektronik Müh. Tarafından üretilen, Türkiye), yaklaşık 2 mm çapında ve 50 mm uzunluğundaki filamentlere ve film

kesitine mA akım seviyesinde 9000 volta kadar voltaj uygulanarak, üzerlerinden geçen ısı akışı termal kamera ile kayıt altına alındı (Resim 3.12). Deneyler; farklı numunelerle tekrarlandı.



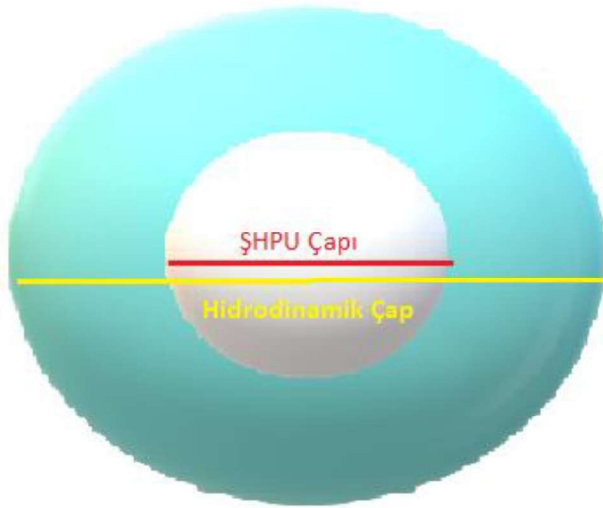
Resim 3.12.a.Voltaj regülatörü cihazı b. Regülatörde voltaj uygulanan flament

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

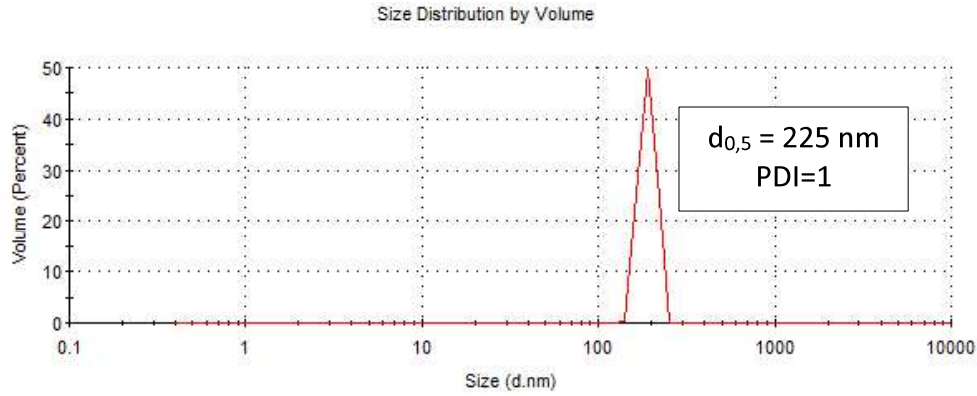
4.1. Kriyojenik Öğütülmüş ŞHPU/KS Filmleri İçin Yapılan Analiz Sonuçları

4.1.1. Kriyojenik öğütülmüş ŞHPU için tanecik boyutu ölçümü

ŞHPU tanecik boyutları, ŞHPU/20KS kompaundun hazırlanması sırasında nihai ürünün birbiri içinde homojen dağılımına olan etkisinden dolayı önem taşımaktadır. Bu nedenle ŞHPU granülleri kriyojenik olarak bilyalı değirmende öğütüldü (Başlık 3.1.1). Öğütülen ŞHPU 0,1 M NaCl içinde dağıtılarak elektriksel çift tabaka kalınlığının baskılanması ve hidrodinamik çapın gerçeğe yakın çıkmasına çalışıldı. ŞHPU taneciği ve etrafında oluşan elektriksel çift tabaka hidrodinamik çapı oluşturdu (Şekil 4.1). Kriyojenik öğütme ile hazırlanan numunelerin ölçüm sonuçlarının ortalaması (ortalama 5 ölçüm); ortalama tanecik hidrodinamik çapının 225 nm boyutuna indirilebildiğini gösterdi (Şekil 4.2), elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 4.1’de verildi. Sonuç olarak ŞHPU için hidrodinamik çap boyutlarının birbirine yakın olduğu ve tanecik boyutlarının homojen dağıldığı belirlendi.



Şekil 4.1. ŞHPU taneciği hidrodinamik çap gösterimi



Şekil 4.2. Kriyojenik olarak öğütülmüş ŞHPU için hacimce ortalama hidrodinamik çap.

Çizelge 4.1. Kriyojenik olarak öğütülmüş ŞHPU için hidrodinamik çap sonuçları

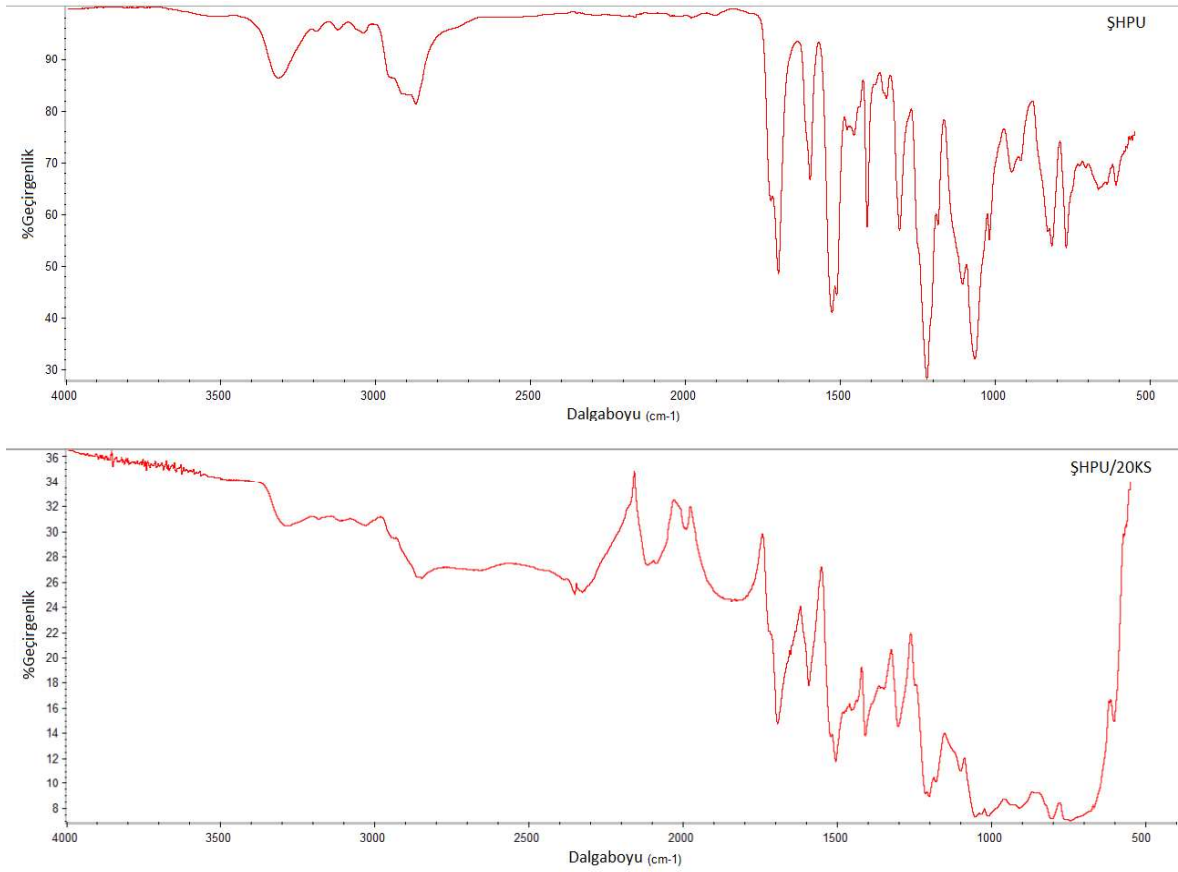
Ölçüm	Hidrodinamik Çap ($d_{0,5}$, nm)
1	189
2	245
3	191
4	284
5	216
Ortalama ($d_{0,5}$)	225 ± 40

4.1.2. Kriyojenik öğütülmüş ŞHPU için yapısal analiz sonuçları

ATR-FTIR analizi için ŞHPU/20KS compoundundan THF içinde film dökülerek numune hazırlandı. Bu filmler için kriyojenik olarak öğütülmüş ŞHPU kullanıldı. Film hazırlama işlemi başlık 3.1.2.'de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi.

Hazırlanan ŞHPU/20KS filmlerin ATR-FTIR spektrumları, saf ŞHPU ve karbon siyahının ATR-FTIR spektrumları ile karşılaştırıldı. ŞHPU/20KS filminin ATR-FTIR spektrumunda (Şekil 4.3) saf ŞHPU'nun parmak izi bölgesi pikleri (1698 cm^{-1} de C=O karbonil gerilme piki, $1594\text{-}1507 \text{ cm}^{-1}$ de C—N gerilme ve N—H bükülme pikleri, $1450\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{CH}_2$ titreşim pikleri, 1215 cm^{-1} de C—N gerilme piki, $1065\text{-}769 \text{ cm}^{-1}$ de C—O—C gerilme pikleri) ve karbon siyahının $2115,75 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki spesifik C≡C titreşim piki gözlemlendi. $3299,24$

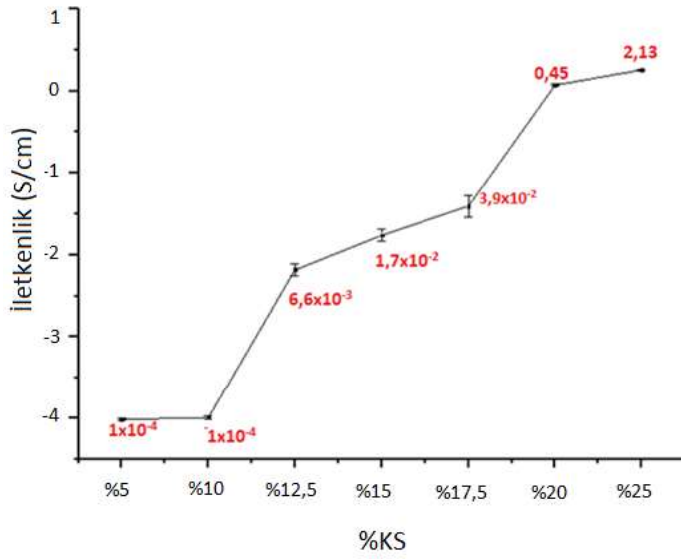
cm^{-1} dalga boyunda ŞHPU'ya ait N—H gerilme piki görüldü. ŞHPU'ya ait benzer N—H gerilim FTIR pikleri Jasmeet Kaursoin ve arkadaşının yaptığı deneyde görüldü [18]. Amin Babaie ve diğerlerinin gerçekleştirdiği FTIR deneyinde de PU için benzer sonuçlar raporlanmıştır [18]. Sonuç olarak hazırlanan kompaundun yapısındaki ŞHPU ve KS varlığı FTIR spektrumlarla desteklendi.



Şekil 4.3. ŞHPU ve ŞHPU/20KS ATR-FTİR spektrumu

4.1.3. Kriyojenik öğütölmüş ŞHPU için iletkenlik ölçüm sonuçları

Fengkui Li ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmalarda %20 KS katkılı poliüretan kompaundun iletkenliğinin 4.9×10^{-4} S/cm olduğu rapor edildi [3]. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında bizim ürettiğimiz %20 KS katkılı ŞHPU/20KS kompaunddan elde edilen 0,45 S/cm iletkenlik değerinde; kriyojenik öğütmenin avantajı olduğu ve KS taneciklerin ŞHPU içinde homojen dağıtılmasının iletkenlik artışına olumlu katkısının olduğu sonucuna varıldı. ŞHPU/20KS kompaundun iletkenlik değeri, yapılacak çalışmalar için uygun bulundu.



Şekil 4.4. İletkenlik ölçüm sonuçları

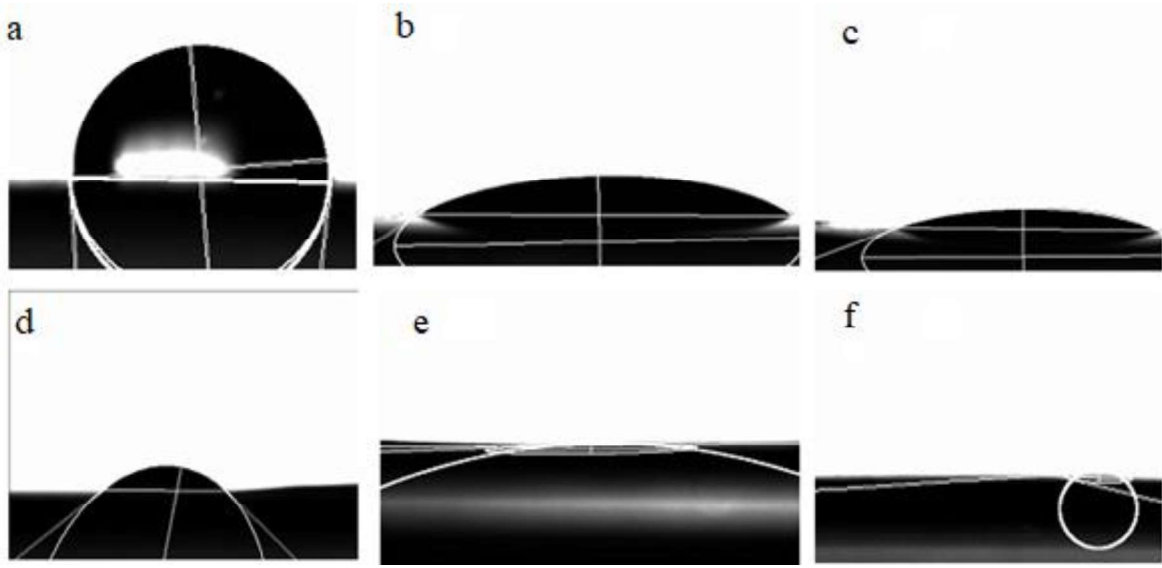
ŞHPU iletkenliği 10^{-5} S/cm mertebesinde iken, KS ilavesi ile iletkenliğin doğrusal olarak arttığı (Şekil 4.4) görüldü. KS katkısının %25 olmasıyla hazırladığımız ŞHPU/25KS filmin iletkenliğinin artmasına rağmen homojenize etme ve eriyik çekme problemleri gözlemlendiği için karbon siyahı katkılamanın optimum değeri %20 olarak belirlendi.

4.1.4 Kriyojenik öğütülmüş ŞHPU için yüzey özelliklerin analizi

ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun temas açısı değerleri Çizelge 4.2’de verildi. Temas açıları incelendiğinde; ŞHPU filmine su damlatıldığında temas açısının $\theta > 90^\circ$ olduğu, yani hidrofobik bir polimer gibi davrandığı anlaşıldı (Şekil 4.5). ŞHPU filmine nitrobenzen ve etanol damlatıldığında ise θ açısının azalarak ŞHPU nun ıslanabilirliğinin arttığı anlaşıldı. ŞHPU/20KS kompaundu su damlatıldığında temas açısı $\theta < 90^\circ$, yani hidrofilik bir kompaund yapısı gösterdiği anlaşıldı. Nitrobenzen ve etanol damlatıldığında ise ŞHPU/20KS kompaundun temas açısı büyük ölçüde azalarak ıslanabilirliğinin arttığı görüldü. Elde edilen bu sonuçlara göre; KS katkısı ŞHPU/20KS kompaundun ıslanabilirlik özelliklerini artırdı.

Çizelge 4.2 .ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerinin temas açısı değerleri

Sıvı Faz	ŞHPU Temas Açısı ($^{\circ}$)	ŞHPU/20KS Temas Açısı ($^{\circ}$)
Su	91	44
Nitrobenzen	42	4
Etanol	24	0

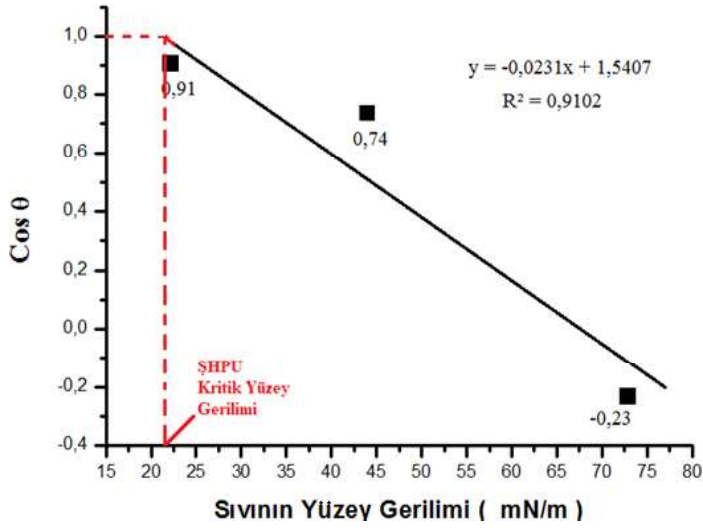


Şekil 4.5.a. ŞHPU su temas açısı b. ŞHPU nitrobenzen temas açısı
 c. ŞHPU etanol temas açısı d. ŞHPU/KS su temas açısı
 e. ŞHPU/KS nitrobenzen temas açısı f. ŞHPU/KS etanol temas açısı

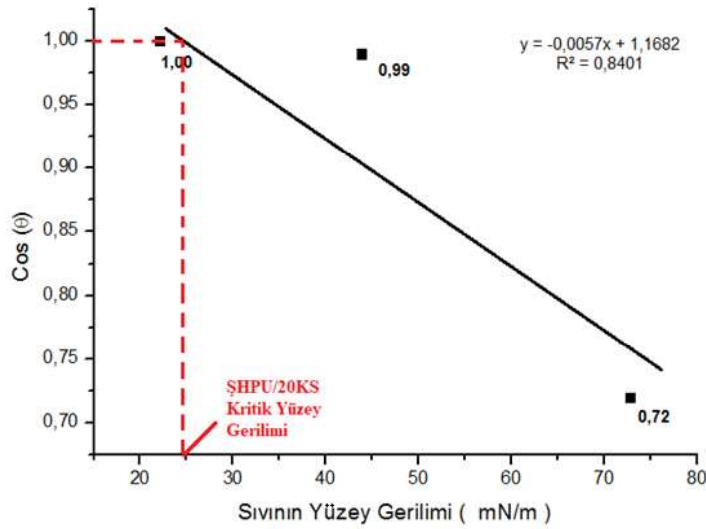
Çizelge 4.3'te sıvı fazların bilinen yüzey gerilimleri ile ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun hesaplanan $\cos(\theta)$ değerleri verilmiştir. Bu veriler doğrultusunda Şekil 4.6 ve 4.7'de verilen Zisman grafikleri çizilmiştir.

Çizelge 4.3. ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerin $\cos(\theta)$ değerleri ve sıvı fazların yüzey enerjisi değerleri

Sıvı Faz	Yüzey Gerilimi (mN/m)	ŞHPU $\cos(\theta)$	ŞHPU/20KS $\cos(\theta)$
Su	72,8	-0,23	0,72
Nitrobenzen	43,9	0,74	0,99
Etanol	22,1	0,91	1



Şekil 4.6. ŞHPU $\cos(\theta)$ yüzey gerilimi (γ) grafiği



Şekil 4.7. ŞHPU/20KS $\cos(\theta)$ yüzey gerilimi (γ) grafiği

Daha önce Soboleva ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada poli(vinilalkolün) yüzey enerjisi Zisman teorisi yöntemi ile hesaplandığı, kritik yüzey geriliminin (γ_c), γ_{lv} değerine eşit

olduğu raporlanmıştır [22].

ŞHPU ve ŞHPU/20KS malzemelerin kritik yüzey gerilimlerinin sırasıyla 22 ve 25 mN/m ve serbest yüzey enerjilerinin ise sırasıyla 1,5176 ve 1,1625 J/m² oldukları belirlendi (Çizelge 4.4). Beklendiği gibi malzemelerin kritik yüzey gerilimlerindeki artmayla orantılı olarak yüzey enerjileri de azalma göstermiş ve ŞHPU/20KS kompaund endüstriyel olarak daha kullanışlı hale getirilmiştir.

Çizelge 4.4. ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerin yüzey enerjisi ve kritik yüzey gerilimi değerleri

	ŞHPU	ŞHPU/20KS
Kritik Yüzey Gerilimi (γ , mN/m)	22	25
Serbest Yüzey Enerjisi (σ , J/m ²)	1,5176	1,1625

4.2. Ekstruderden Alınan ŞHPU/KS Kompoundları İçin Yapılan Morfolojik Analiz Çalışması Sonuçları

4.2.1. XRD analizi sonuçları

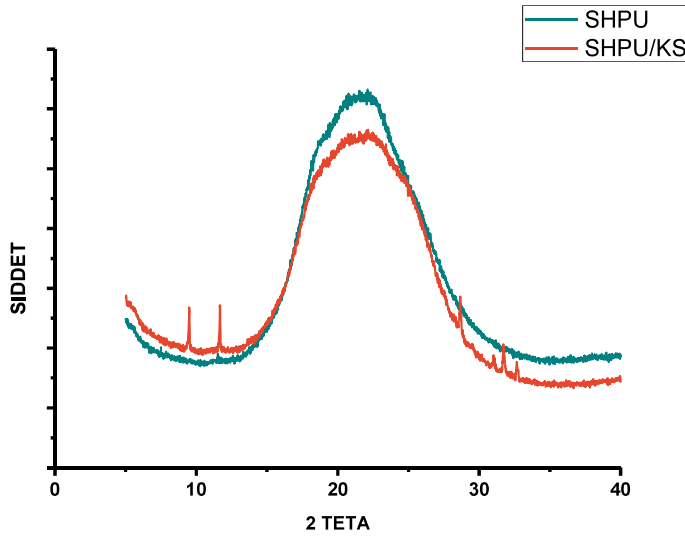
Jasmeet Kaursoin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada şekil hafızalı poliüretan fiberin XRD analizini yapmış ve $2\theta = 19,5^\circ$ de en yüksek piki rapor etmişlerdir [23]. Bu çalışmada ŞHPU yapısı tamamen amorf veya zayıf kristalli bir yapı olarak yorumlanmış, DSC analizi ile de desteklenmiştir.

Masahiro Iijima ve arkadaşlarının şekil hafızalı polimerler üzerine yaptığı çalışmalara bakıldığında ise ŞHPU XRD deseninde kristalin veya yarı-kristalin pikler gözlemlendiği rapor edilmiştir [24].

Xing Zhou ve arkadaşlarının ŞHPU için aldıkları XRD deseninde de $2\theta = 20^\circ$ de en yüksek pik ve geniş amorf pik görüldüğü rapor edilmiştir [14].

Bizim yaptığımız çalışmada ŞHPU/20KS için alınan XRD sonuçları ile daha önceki araştırmaların XRD sonuçları benzerlik göstermektedir.

ŞHPU/20KS'ye ait olan XRD desenleri incelendiğinde; $2\theta = 9-12^\circ$, aralığında 2 tane kristalin pik ve $2\theta = 28-33^\circ$ aralığında ise 4 tane küçük kristalin pikler görüldü. Hem ŞHPU ve hem de ŞHPU/20KS numuneleri en yüksek pik değerini literatür ile uyumlu olarak $2\theta = 22^\circ$ de verdi [14,23]. ŞHPU'ya ait desenlerde amorf pikler gözlenirken, KS katkısı ile kristal piklerin ortaya çıktığı gözlemlendi. Bu analiz ile kompaund içerisindeki KS varlığı doğrulandı (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun XRD diyagramları

4.2.2. SEM analizi sonuçları

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM); ŞHPU/20KS granüllerin 2500 ve 5000 büyütme oranı ile morfolojik özellikleri incelendi.

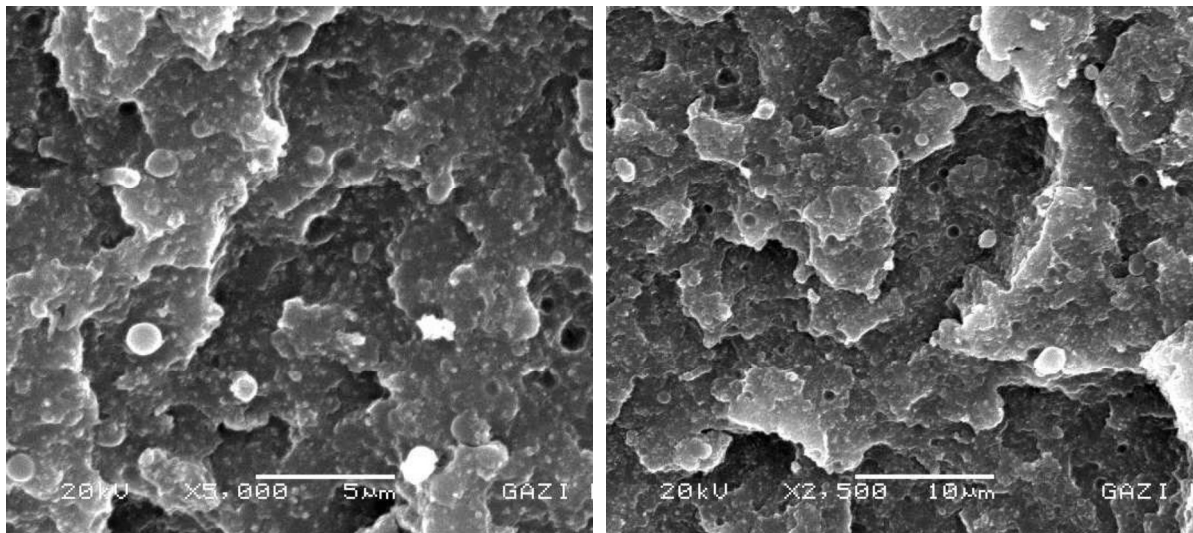
ŞHPU/20KS granüllerin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.9); şekil hafızalı poliüretanın amorf fazı içerisinde küresel yapıya sahip farklı büyüklüklerdeki KS taneciklerinin homojen dağılım gösterdiği anlaşıldı. Bu homojen dağılımın oluşması, ŞHPU/20KS kompaundun hazırlanmasında kullanılan ekstruder cihazı ile $185-205^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığı aralığının uygun olduğunu teyit etti (Bölüm 3.1.3).

ŞHPU içerisinde küresel yapıda farklı boyutlarda bulunan KS taneciklerinin en fazla $1\ \mu\text{m}$ çapa sahip olduğu SEM görüntülerinde görüldü. Daha büyük boyutlarda KS taneciklerin poliüretan yapısında kalmasının nedeni hidrofobik yapıdaki KS tanecikleri ile polar yapıda

olan poliüretan arasındaki kısmi zayıf ıslanabilirlik kararlılığıdır. Şekil 4.9'da 2500 büyütmedeki SEM görüntüsünde mevcut boş delikler KS taneciklerinin çökmesi ile meydana geldiği Li ve arkadaşlarının poliüretan/iletken karbon siyahı üzerine yaptığı yapı, elektriksel iletkenlik, gerinim geri kazanım davranışı üzerine yaptığı çalışmada da rapor edilmiştir [3].

Shaojun Chen ve arkadaşları elektroaktif çift yönlü ŞHPU/KS kompaundu elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Chen ve arkadaşları elde ettikleri ŞHPU/KS kompaundun homojenliğini SEM görüntüleri ile desteklemiştir. KS içeriği arttıkça, parçacıkların birbirleriyle temas ederek “elektron tünelleme etkisini” oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle, KS içeriği arttığında ŞHPU/KS kompozitinde temasa geçen KS taneciklerinin sayısı yüksek olacağından elektrik iletimini arttırabileceğini belirtmişlerdir [2].

Karbon siyahının homojen dağılımı; ŞHPU/20KS kompaundun lokal ısınmasını engellediği (Bölüm 4.5) ve reolojik özelliklerini iyileştirdiği (Bölüm 4.4) daha sonra yapılan testlerden anlaşıldı. KS tanecikleri ŞHPU içinde elektrik iletkenliğini sağladığından, ŞHPU/20KS kompaund içinde homojen dağılımı da iletkenliğin %20 oranındaki kompaundlarda daha yüksek olmasını destekledi. İletkenlik ölçümlerinde ŞHPU/20KS kompaundu için alınan değerlerin (Bölüm 4.1.3) SEM görüntülerinde ortaya çıkan KS taneciklerinin birbirlerine teması ile sağlandığı anlaşıldı [2].

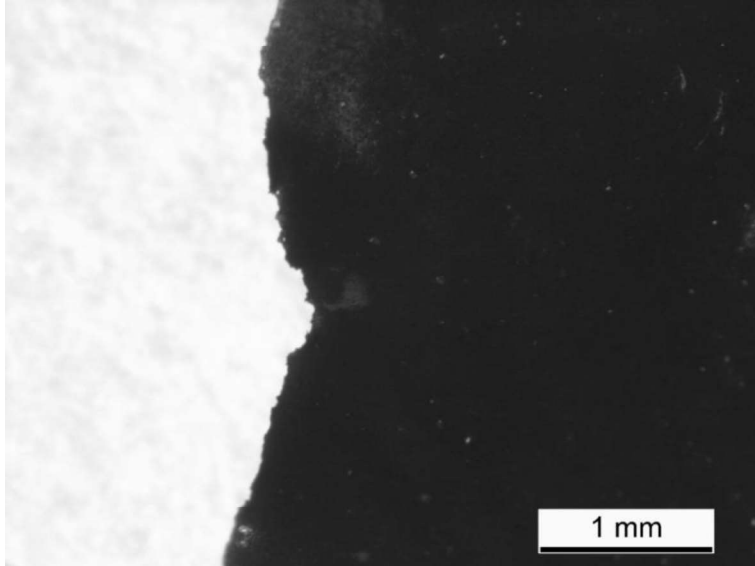


Şekil 4.9. ŞHPU/20KS kompaundun SEM görüntüleri

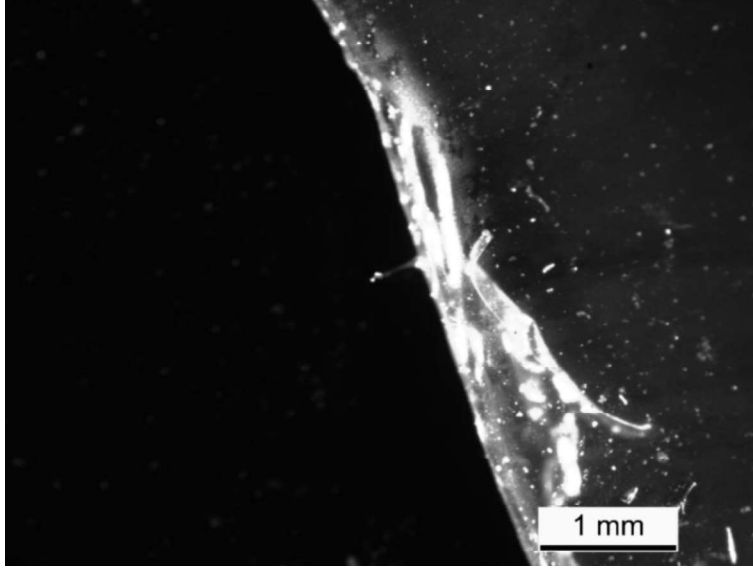
4.2.3. Optik mikroskop sonuçları

ŞHPU ve ŞHPU/20KS den THF içinde dökülen filmlerden hazırlanan çekme-germe testi numunelerinin test sonunda uğradıkları kopma noktaları optik mikroskopta incelendiğinde; ŞHPU numunesinin sünerek, ŞHPU/20KS kompaundun ise sünmeden koptuğu gözlemlendi (Şekil 4.10 ve 4.11). Bu da karbon siyahının şekil hafızalı kompaundda sünekliği azalttığını, gevrekliği artırdığını gösterdi. ŞHPU/20KS kompaundun mekanik çekme germe testlerinden alınan sonuçlar (Başlık 4.4.2.) optik mikroskop görüntüleri ile de doğrulandı.

Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde KS'nin ŞHPU/20KS kompaundu içinde homojen dağılmış olduğu anlaşıldı (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. ŞHPU/20KS kompaundun optik mikroskop görünümü

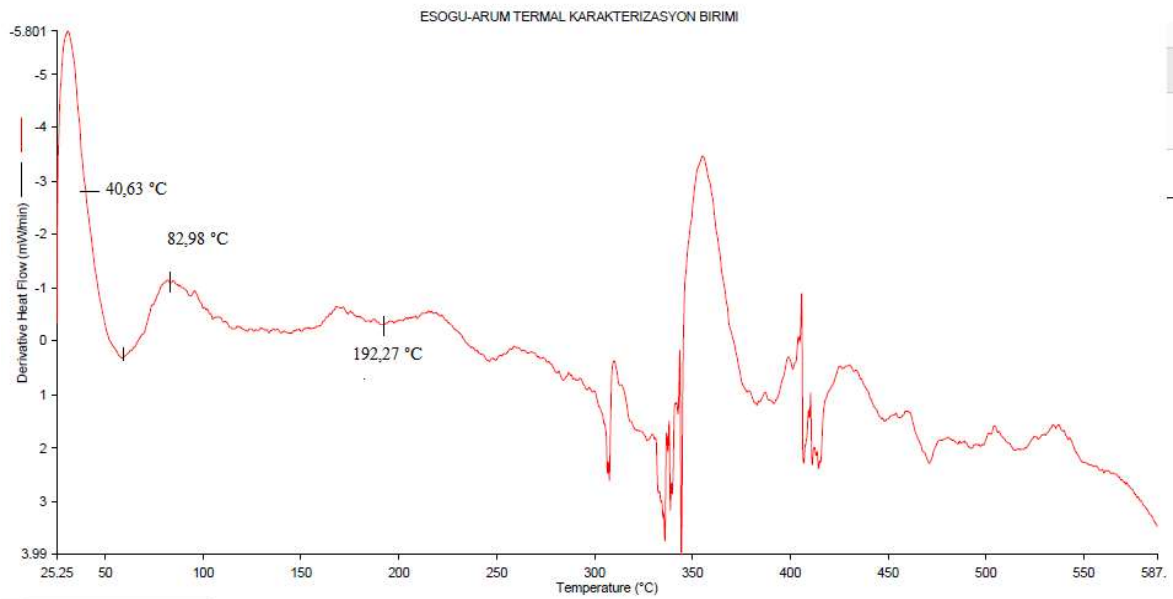


Şekil 4.11. ŞHPU numunesinin optik mikroskop görünümü

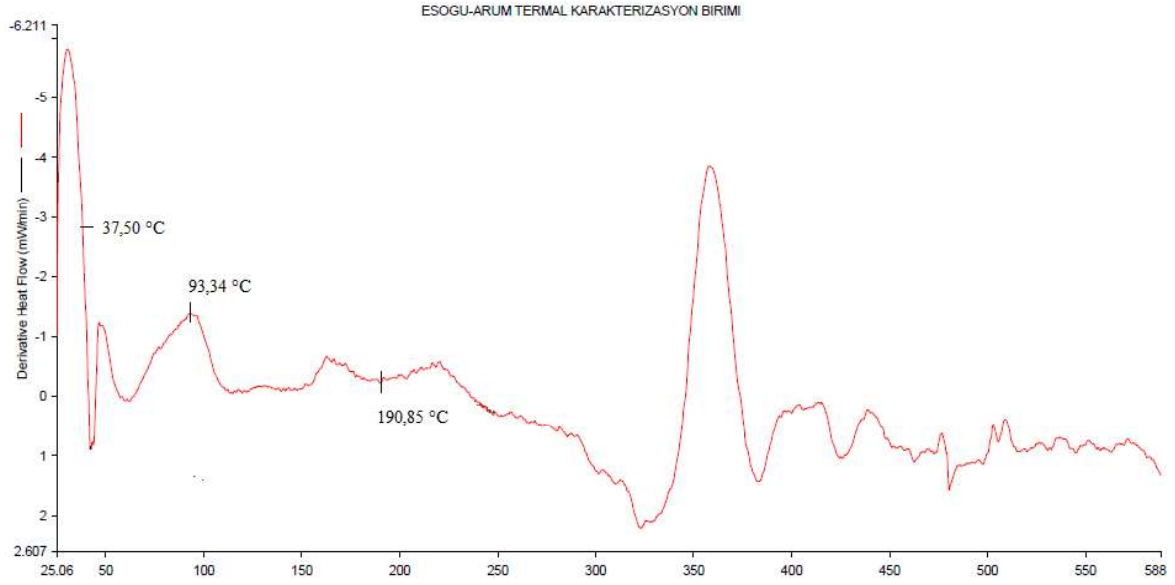
4.3. Termal Analiz Çalışmaları Sonuçları

4.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi sonuçları

ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun DSC termogramlarından (Şekil 4.12 ve 4.13) elde edilen camısı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) değerler Çizelge 4.5'te verildi.



Şekil 4.12. ŞHPU numunesinin DSC diyagramı



Şekil 4.13. ŞHPU/20KS kompaundun DSC diyagramı

Yubing Dong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada farklı oranlarda silika içeren epoksi/silika kompozitini elde ettiklerini ve elde ettikleri bu epoksi/silika kompozitin DMA analizinde; dolgu malzemesinin ağırlıkça %1,5'i aştığında, T_g 'nin azalmaya başladığını raporlamışlardır. Dong ve arkadaşları T_g 'deki bu düşüşü; dolgu içeriğindeki artışın polimer zincirlerinin serbest hacminin artırmasına bağlı olarak yorumlamışlardır [25]. Ying-Ling Liu ve arkadaşları nano ölçekli koloidal silika kullanarak epoksi/silika nanokompoziti elde ettiklerini ve bu nanokompozitin DSC analizinde saf epoksi reçineden daha düşük T_g gösterdiğini raporlamışlardır. Liu ve arkadaşları T_g düşüşünü; epoksi bölgelerindeki silika parçacıklarının plastikleştirici etkisine ve epoksi reçinenin serbest hacmini artırmasına bağlamışlardır. Yüksek silika içerikli epoksi/silika nanokompozitlerin polimer zincir hareketlerinin silika bölgeleri tarafından engellendiğini raporlamışlardır [26]. Bu çalışmada elde edilen termal analiz değerlerine göre; KS'nin ŞHPU/20KS malzemenin camı geçiş ve erime sıcaklığını azalttığı, kristallenme sıcaklığını artırdığı görüldü (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun camsı geçiş sıcaklığı

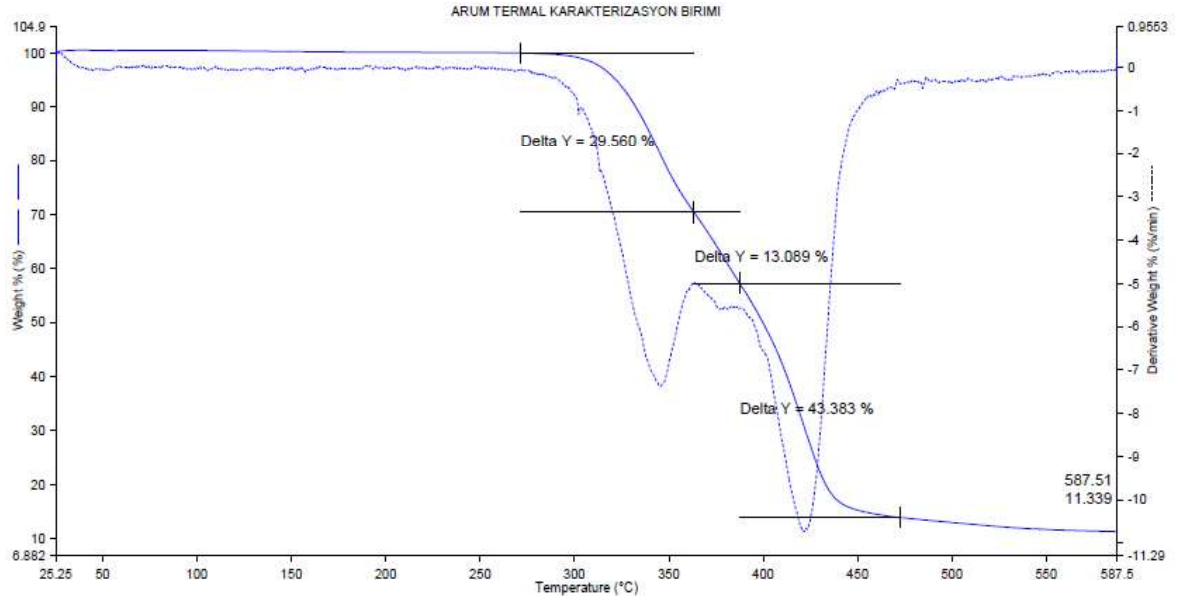
	ŞHPU	ŞHPU/20KS
T _g (°C)	40,63	37,50
T _c (°C)	82,98	93,34
T _m (°C)	192,27	190,85

(T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) değerleri

Bu durum ŞHPU zincirlerinin KS yüzeyine adsorpsiyonu ile taneciklerin polimer serbest hacmine dâhil olarak, polimer molekülerinin zincir hareketliliğini ve esnekliği engellemesi ile açıklanabilir [25,26]. DSC den elde edilen ŞHPU/20KS kompaundun kristallenme sıcaklığındaki artış XRD analizi sonuçlarını da desteklemektedir.

4.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

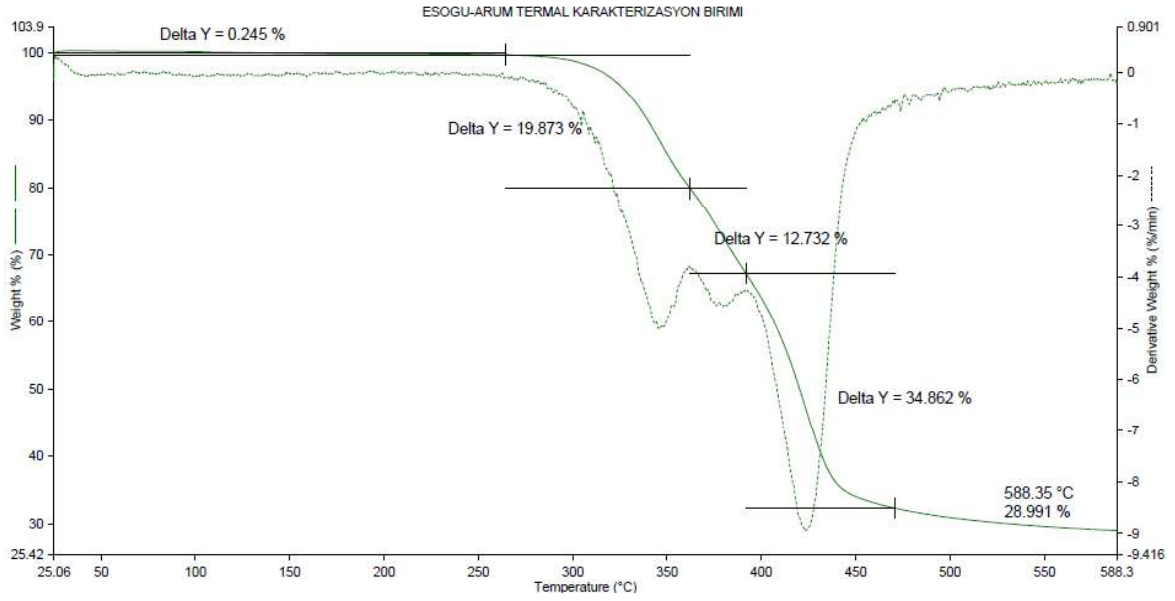
Yapılan deneyde ŞHPU'nun termogramında; 25-270 °C sıcaklık aralığında nem, çözücü gibi uçucular uzaklaştı. Bu sonuç Ayesha Kausar ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile uyumludur; saf poliüretanın 274 °C'ye kadar kütle kaybı yaşamadığını raporlanmıştır [27]. 270-475 °C aralığında ŞHPU termogramı incelendiğinde (Şekil 4.14) üç basamakta kütle kaybı görülür. Daha önce Mariappan ve arkadaşları da TPU'nun TGA analizinde üç aşamada termal bozunma meydana geldiğini raporlamıştır. İlk aşamadaki kütle kaybının sert bölümlerde, ikinci ve üçüncü aşamalarda kütle kaybının yumuşak bölümlerde gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Yumuşak kısımlarda bulunan ester gruplarının (Şekil 2.2) poliüretanın kararlı yapısını oluşturduğunu raporlamışlardır [28]. Buna ek olarak El-Shekeil ve arkadaşları elyaf ile güçlendirilmiş TPU kompozitin termal özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada saf TPU'ya ait TGA termogramında 363 °C civarında oluşan pikin poliöl-izosiyanat bağının kopmasından kaynaklandığını, daha sonra izosiyanatın buharlaşıp poliölün ayrışmaya devam ettiğini raporlamışlardır [29].



Şekil 4.14. ŞHPU numunesinin TGA termogramı

Bu bigilere göre kütle kaybının ilk basamağında; 363 °C’de %29,56 oranında kütle kaybı ŞHPU’nun sert birimlerinde (segment) bulunan en düşük bağ enerjisine sahip C–N (B.E. 292 kJ/mol) bağlarının kırılması ile oluşan izosiyanatın uzaklaşmasından dolayıdır. Kütle kaybının ikinci basamağında; 388 °C’de %13,09 oranında kütle kaybı gerçekleşti. ŞHPU poliöl yapısında bulunan daha düşük bağ enerjisine sahip C–O (B.E. 350 kJ/mol) bağları bu basamakta kırıldı. Kütle kaybının 3. basamağında; 475 °C’de %43,38 oranında kütle kaybı belirlendi. ŞHPU yapısında bulunan en yüksek bağ enerjisine sahip N–H (B.E. 391 kJ/mol) ve C–C (B.E. 344 kJ/mol) bağları bu basamakta kırıldı. 587 °C dereceye gelindiğinde ŞHPU %11,34 oranında kül bıraktı.

ŞHPU/20KS termogramı incelendiğinde (Şekil 4.15) üç basamakta kütle kaybı yaşandığı anlaşıldı. Deney için kullanılan 14,66 mg ŞHPU/20KS kompaundun termogramında 25-265 °C aralığında nem, çözücü gibi uçucuların uzaklaşması, 265-474 °C aralığında yaklaşık %71,01 oranında kütle kaybı belirlendi. Termogramın ilk basamağında 363 °C’de aralığında %19,87 oranında, ikinci basamağında; 390 °C’de aralığında %12,73 oranında ve 3. Basamağında; 474 °C’de aralığında %34,86 oranında kütle kaybı gerçekleşti 587 °C dereceye gelindiğinde ŞHPU %28,99 oranında kül bıraktı (Çizelge 4.6).



Şekil 4.15. ŞHPU/20KS kompaundun TGA termogramı

ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun TGA termogramlarından elde edilen değerlerin daha önce yapılmış çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür [27-29].

Çizelge 4.6. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun bozunma sıcaklıkları

Numune	Bozunma Sıcaklıkları (°C)			Kalan Madde Miktarı (%)
	1. Aşama	2. Aşama	3. Aşama	
ŞHPU	363	388	475	11,34
ŞHPU/20KS	363	390	474	28,99

ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun TGA termogramları karşılaştırıldığında, KS katkısının yanma sonucu kalan kül miktarını artırdığı görüldü. Kütle kaybının üçüncü basamağında karbonun yanma adımı gerçekleştiği için ŞHPU/20KS kompaundu daha fazla kül bırakmış oldu. Strzemiecka ve arkadaşlarının karbon siyahı üzerine yaptığı araştırmalarda da C-C bağ kırılmalarının aynı sıcaklık aralığında gerçekleştiği raporlanmıştır [30].

Sonuç olarak, ŞHPU yapısında topaklanma meydana getiren KS taneciklerin ŞHPU/KS kompaundun termal kararlılığının kısmi olarak azalmasına neden olduğu sonucuna varıldı [14].

4.4. Reolojik Karakterizasyon Analizleri Sonuçları

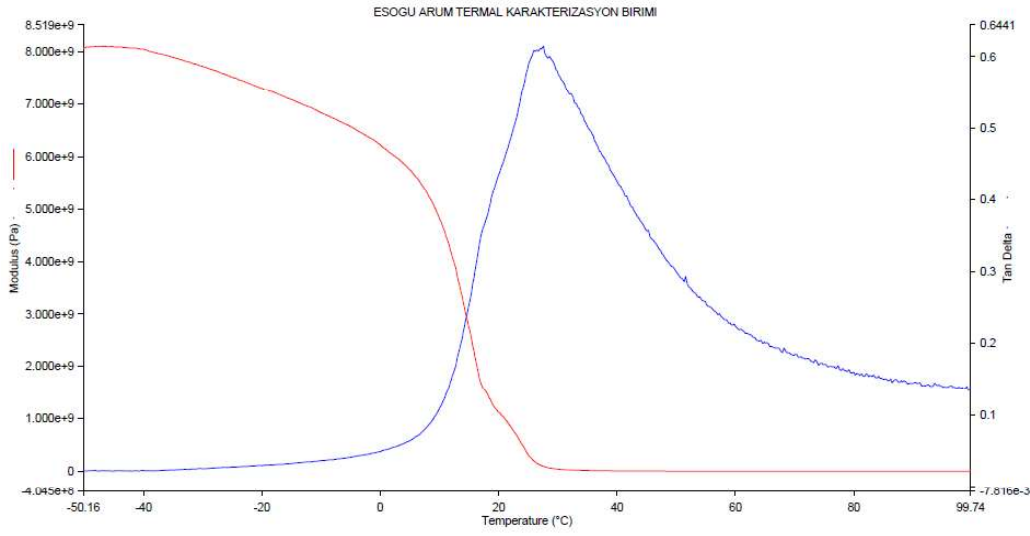
4.4.1. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları

Sofla ve arkadaşları yaptıkları çalışmada nano tabakalı grafen kullanarak ŞHPU/grafen nanokompoziti elde ettiklerini ve bu nanokompozitin DMA analizinde grafen oranının artışı ile G'' ve G' değerlerinin arttığını raporlamışlardır. Bu artışa, grafen nano tabakaların ŞHPU zincirlerinin hareketlerini kısıtlamasının neden olduğunu belirtmişlerdir [31].

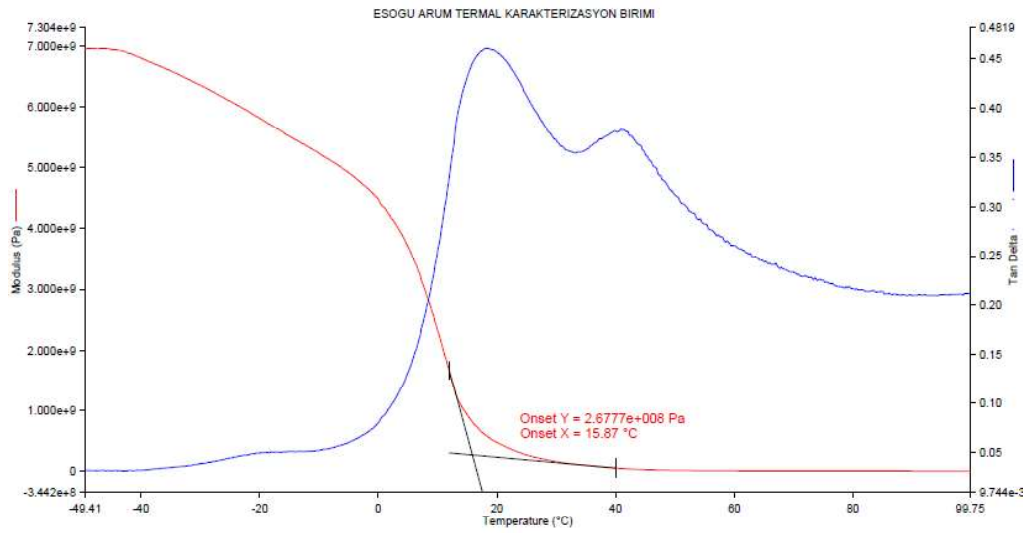
Shaojun Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada laminasyon tekniği ile çift yönlü şekil hafızalı poliüretan hazırladıklarını raporlamışlardır. Hazırladıkları bu kompozitin DMA analizinde 10 °C ila 70 °C aralığında sıcaklığın doğrusal artışı ile depolama modülünün azaldığını belirtmişlerdir. Depolama modülündeki bu azalmanın sıcaklık düştüğünde, elastik polimerin depolama modülünün hızlı bir şekilde orijinal değerine geri dönebileceğini raporlamışlardır [7].

Bu tez çalışması kapsamında yapılan araştırmada camsı geçiş yaşayan her iki numunede de elastiklik modülündeki (G') artış nedeni ile $\tan\delta$ değerleri artan sıcaklık ile azaldı. 50°C'den sonra her iki numunenin de $\tan(\delta)$ eğrisinde küçük pikler gözlemlendi.

Her iki numunede de elastik modül doğrusal sıcaklık artışı ile azaldı. Yüksek sıcaklıkta daha düşük depolama modülü olduğu anlaşıldı. [7,31] Sıcaklık 15,87 °C'yi gördüğünde ŞHPU numunesinin, 26,32 °C'yi gördüğünde ise ŞHPU/20KS numunesinin depolama modülü 0 Paskalda sabitlendi (Şekil 4.16 ve 4.17).



Şekil 4.16. ŞHPU DMA reogramı



Şekil 4.17. ŞHPU/20KS kompaundun DMA reogramı

Reogramlar incelendiğinde (Şekil 4.16 ve 4.17) ŞHPU'ya ait tan (δ) eğrisinin tepe noktası tek T_g değerini ($T_g=27$ °C), ŞHPU/20KS'ye ait tan (δ) eğrisinin iki tepe noktası T_{g1} ve T_{g2} değerini verdiği görüldü ($T_{g1}=19$ °C ve $T_{g2}=41$ °C).

Bu T_g değerleri malzemenin iki fazlı yapısıyla örtüşmektedir. T_{g1} yapısında KS bulunmayan amorf ŞHPU fazın oda sıcaklığı altındaki yumuşama sıcaklığını, T_{g2} yapısında KS dağılan ŞHPU fazın yumuşama sıcaklığını göstermektedir.

Reogramlardan elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarında saf ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun kayıp modülü hesaplandı (Çizelge 4.7). ŞHPU/20KS kompaundun saf

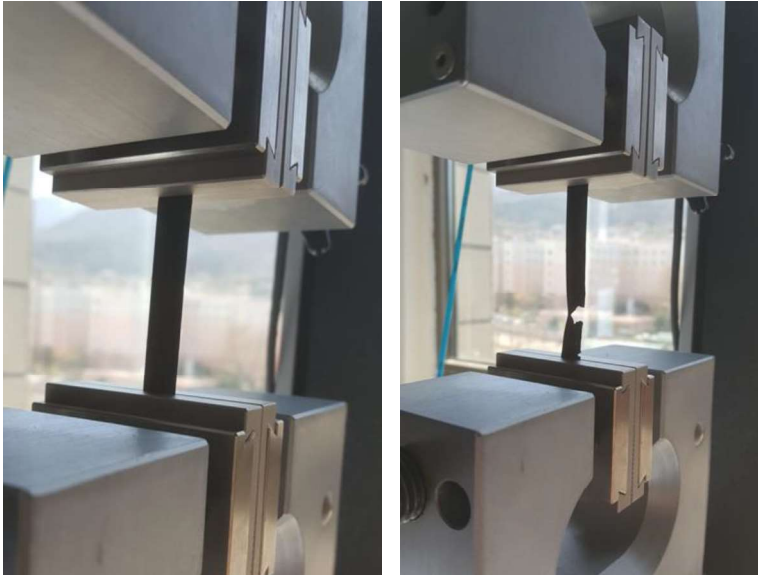
ŞHPU'ya göre G'' ve G' değerlerinin arttığı görüldü. Bu artışa KS taneciklerinin ŞHPU zincirlerin hareketlerini kısıtlamasının sebep olduğu sonucuna varıldı [31]. ŞHPU/20KS kompaundun gevrek davranışı DMA sonuçları ile de desteklendi.

Çizelge 4.7. ŞHPU ve ŞHPU/KS kompaundun camsı geçiş sıcaklıklarında modül değerleri

Numune	T_g (°C)	Kayıp Faktörü ($\tan\delta = G''/G'$)	Kayıp Modülü (G'') (Pa)	Elastik Modülü (G') (Pa)
ŞHPU	27	0,61	1×10^8	2×10^8
ŞHPU/20KS	19	0,46	2×10^8	5×10^8
ŞHPU/20KS	41	0,38	-	-

4.4.2. Mekanik çekme germe testleri sonuçları

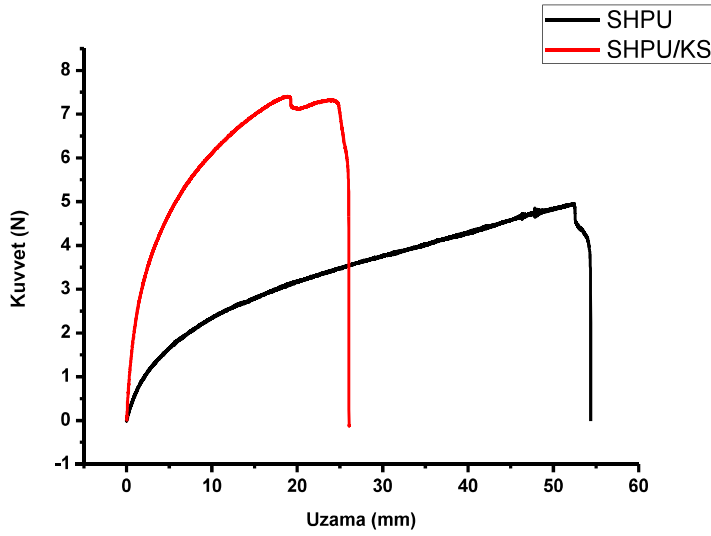
Ölçümler için 3 farklı ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmi kullanıldı. Filmler cihazın tutma bölmeleri arasına yerleştirildi. Sonuçların karşılaştırılabilmesi için her numunede 30 mm/dakika sabit hız değerinde çekme germe testlerine tabi tutuldu. Filmlere kuvvet uygulandığında filmlerin uzadığı ve her birinin koptuğu gözlemlendi (Resim 4.1).



Resim 4.1. ŞHPU/KS kompaundu çekme germe testi numunesi

Şekil 4.18'de verilen ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun kuvvet-uzama grafiği incelendiğinde; kuvvet-uzama eğrilerinin kopma noktasına kadar devam eden boyun tipi elastik bölgenin varlığı belirlendi. Kaursoin ve arkadaşları ŞHPU çekme testinde benzer

sonuçlarla karşılaştıklarını, uzama oranının azalması ile çekme oranının arttığını raporlamışlardır. Bunun sebebinin poliüretan yapısındaki yumuşak zincir birimlerinin çekme yönüne paralel, sert zincir birimlerinin çekme yönüne dik olarak yönlenmesi olduğunu belirtmişlerdir [23]. Bizim yaptığımız çalışmada, ŞHPU'ya ait eğride elastik bölgenin ŞHPU/20KS kompaundun elastik bölgesine oranla daha fazla olduğu görüldü.



Şekil 4.18. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun kuvvet-uzama grafiği

Çekme germe testi ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir:

Çizelge 4.8. ŞHPU filmlerinin çekme germe testi ölçümleri sonuçları

Numune	ŞHPU-1	ŞHPU-2	ŞHPU-3	Ortalama
Kalınlık (mm)	0,11	0,07	0,07	0,08
Genişlik (mm)	10	10	10	10
Uzunluk (mm)	50,42	50,71	50,42	50,51
Hız (mm/dk)	30	30	30	30
Uzama (mm)	83,68	85,02	54,38	74,36
Yüzde Kopma Uzaması (%)	166	168	108	147
Young Modülü (N/mm ²)	17,60	16,72	17,82	17,38
Kuvvet (N)	9,63	5,76	4,96	6,78

Çekme germe testi sonuçlarına göre; saf ŞHPU filmin uzama miktarı daha fazla iken, ŞHPU/20KS filmine uygulanan kuvvetin ve Young modülünün daha fazla olduğu görüldü. ŞHPU filmlerinin ortalama uzama miktarları 74,36 mm iken ŞHPU/20KS filmlerinin

ortalama uzama miktarları 26,55 mm'dir. Uygulanan kuvvetin ortalamaları birbirlerine yakın iken Young modülü ortalamalarında büyük bir fark ortaya çıktı (Çizelge 49). ŞHPU/20KS kompaundun Young modülünün ŞHPU'nun Young modülünden daha yüksek olmasının sebebini; ŞHPU/20KS kompaundun XRD deseninde ortaya çıkan kristalin bölgelerin oluşturduğu düşünüldü (Başlık 4.2.1) Amin Babaie ve diğerleri yaptıkları çalışmada kristallik derecesinin artması ile modülün arttığını raporlamışlardır [18].

Çizelge 4.9. ŞHPU/20KS filmlerinin çekme testi ölçümleri sonuçları

Numune	ŞHPU/20KS-1	ŞHPU/20KS-2	ŞHPU/20KS-3	Ortalama
Kalınlık (mm)	0,07	0,06	0,09	0,07
Genişlik (mm)	10	10	10	10
Uzunluk (mm)	50,37	50,25	50,37	50,20
Hız (mm/dakika)	30	30	30	30
Uzama (mm)	26,06	26,03	27,57	26,55
Yüzde Kopma Uzaması (%)	52	52	55	53
Young Modülü (N/mm ²)	75,77	73,08	75,37	74,74
Kuvvet (N)	7,40	4,70	8,17	6,76

Sonuç olarak KS'nin yapısına girdiği ŞHPU/KS kompaundun mekanik direncini artırdığına, esnekliğini azalttığına ve mekanik direncini artırdığına karar verildi.

4.4.3. Ergime akış indeksi analizi sonuçları

ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundu granüllerin reolojik özellikleri Instron marka Ergime Akış İndeksi (EAI) cihazında yapılan analizler ile incelendi. 185-200 °C sıcaklık aralığında, 5 ve 10 kg yükleme yükleri ile çalışıldı. Granüller EAI cihazına koyulduktan sonra yüksek sıcaklıkta eriyip kılcaldan akan her numune 10 saniyede kesilip tartıldı ve 10 dakikada kapilerden kaç gram numune aktığı bu değerlerden hesaplandı (Çizelge 4.10).

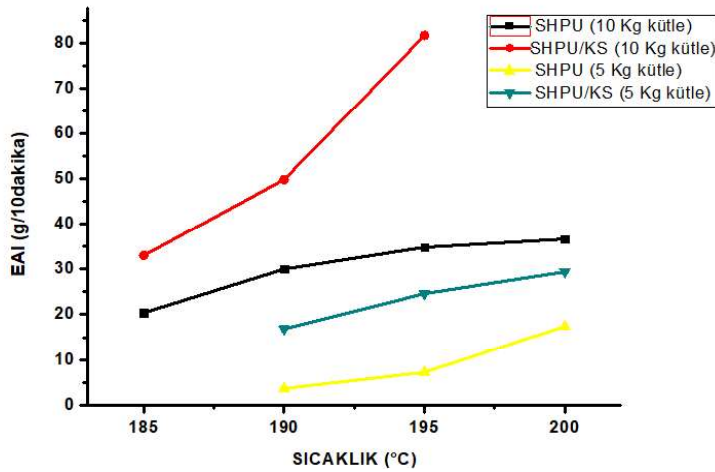
Çizelge 4.10. ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerinin EAİ sonuçları

Sıcaklık (°C)	Yükleme Yüğü (kg)	ŞHPU Akan Numune Miktarı (g)	ŞHPU/20KS Akan Numune Miktarı (g)	ŞHPU EAİ (g/10dakika)	ŞHPU/20KS EAİ (g/10dakika)
185	10	0,34	0,55	20,40	33,00
190		0,50	0,83	30,00	49,80
195		0,58	1,36	34,80	81,60
200		0,61	-	36,60	-
190	5	0,06	0,28	3,60	16,80
195		0,12	0,41	7,20	24,60
200		0,29	0,49	17,40	29,40

ŞHPU granüllerin 10 kg yüklemeye yükündeki EAİ değerleri 185 °C’de 20,40 g/10 dakika iken sıcaklık 200 °C’ye ulaştığında 51,60 g/10 dakika’ya kadar yükseldi. ŞHPU/20KS granüllerin 10 kg yüklemeye yükündeki EAİ değerleri ise 185 °C’de 33,00 g/10 dakika iken 195 °C’de 81,60 g/10 dakika değerine yükseldi. 5 kg yüklemeye yükü ile gerçekleştirilen deneylere bakıldığında elde edilen EAİ değerlerinin sıcaklık ile doğrusal olarak yükseldiği görüldü.

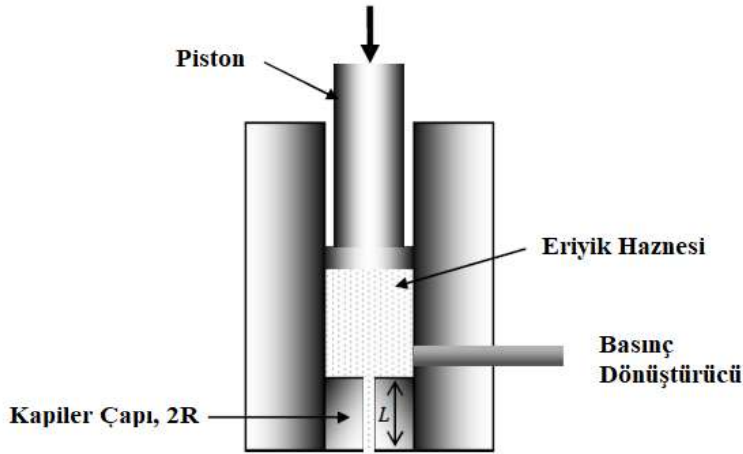
ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun EAİ değerleri incelendiğinde; sıcaklık arttıkça her iki numune için de EAİ değerlerinin arttığı görüldü (Şekil 4.19). Kaursoin ve arkadaşlarının ŞHPU için 170–220 °C sıcaklık aralığında yaptıkları EAİ analizinde de EAİ değerlerinin sıcaklık ile doğrusal olarak arttığı raporlanmıştır. ŞHPU’nun termoplastik bir malzeme gibi davrandığı belirtilmiştir [23].

ŞHPU/20KS kompaundun EAİ değerlerinin saf ŞHPU granüllerin EAİ değerlerinden yüksek olması; KS katkısının malzemenin akışını kolaylaştırdığını gösterdi.



Şekil 4.19. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun EAİ-sıcaklık grafiği

Yüklem miktarının azalması beklendiği gibi her iki numune için de EAİ değerlerini düşürdü. Şekil 4.20'deki EAİ cihazı çizimi incelendiğinde, yüklem yükü azaldığında pistonu uygulanan kuvvetteki azalma ile orantılı olarak numunenin akma hızının azalacağı anlaşılmaktadır. Bu da kılcalardan akan numune miktarının azalmasına sebep oldu.



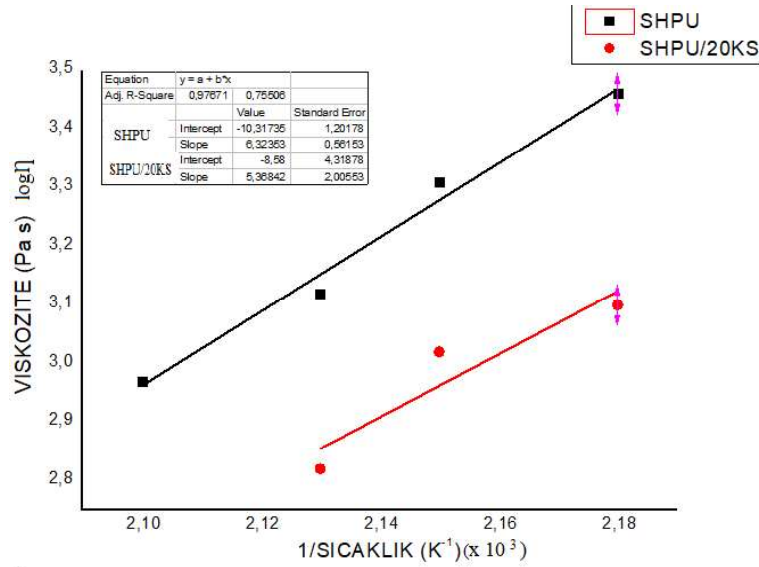
Şekil 4.20. Kapiler reometrenin gösterimi

Hesaplanan viskozite değerleri kullanılarak Arrhenius Eşitliğine göre $\log \eta$ ya karşı $(1/T)$ grafiği çizildi (Şekil 4.21). ŞHPU numuneler için Çizelge 4.11 de verilen viskozite değerleri incelendiğinde; beklendiği gibi artan sıcaklık ve kayma hızı ile viskozitenin azaldığı gözlemlendi. ŞHPU ya %20 oranında KS katkılanması yapıldıktan sonra ŞHPU nun amorf kısımlarına girecek KS taneciklerinden dolayı kompaundda viskozitede artış beklenmesine rağmen viskozite azalması gözlenmesi artan kayma hızı ve sıcaklığın

etkisiyle kompaundun içinde daha fazla serbest hacim oluşması ve malzemenin kayma incilmesi türünden bir non-Newtonian deformasyon göstermesine atfedilebilir [25,26].

Çizelge 4.11. ŞHPU ve ŞHPU/20KS filmlerin viskozite sonuçları

Numune	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (1/K)	Kayma Hızı $\dot{\gamma}_a$ (1/s)	Viskozite (η)	Viskozite ($\log \eta$)	Ea (J/mol)
ŞHPU	185	$2,18 \times 10^{-3}$	31,17	2878	3,46	-121,08
ŞHPU	190	$2,15 \times 10^{-3}$	44,39	2019	3,31	
ŞHPU	195	$2,13 \times 10^{-3}$	67,73	1324	3,12	
ŞHPU	200	$2,10 \times 10^{-3}$	95,39	940	2,97	
ŞHPU/20KS	185	$2,18 \times 10^{-3}$	71,07	1264	3,10	-102,79
ŞHPU/20KS	190	$2,15 \times 10^{-3}$	85,81	1045	3,02	
ŞHPU/20KS	195	$2,13 \times 10^{-3}$	136,38	657	2,82	



Şekil 4.21. ŞHPU ve ŞHPU/20KS kompaundun viskozite-sıcaklık grafiği

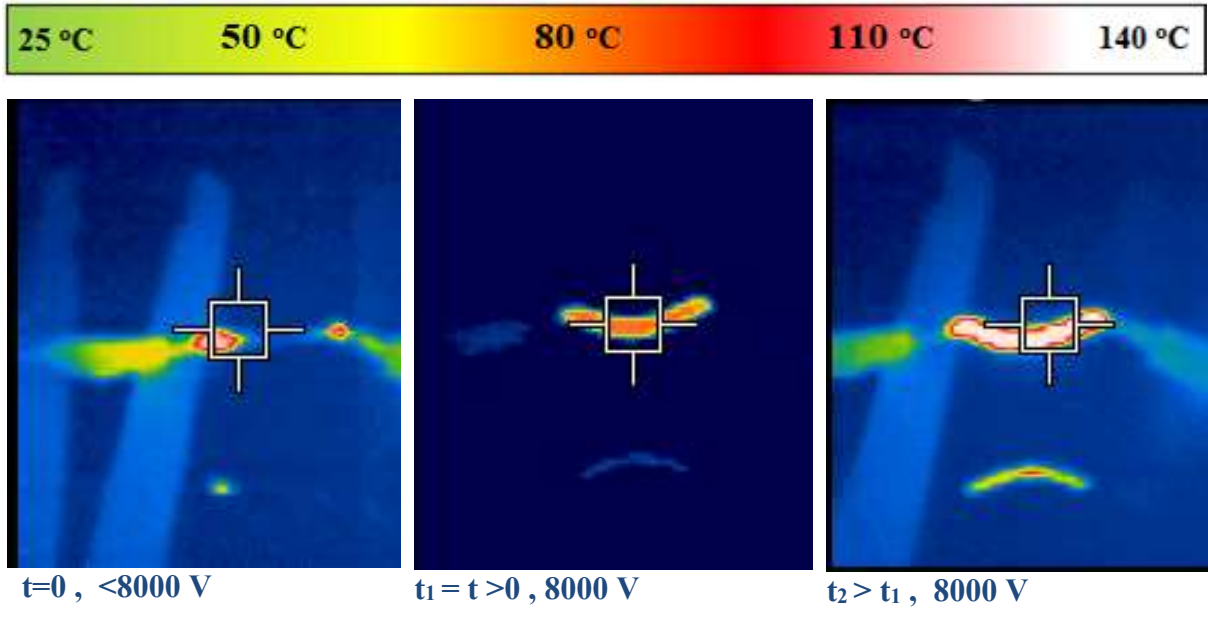
4.5. Şekil hafıza testleri sonuçları

Extruderden alınan yaklaşık 2 mm çapındaki 55 mm uzunluğundaki 3 farklı ŞHPU/20KS fitil (filament) ve 1 adet film kesitine (Resim 4.2); voltaj regülatöründe 100 Volttan başlanarak gerilim uygulandı. Termal kamera ile fitillerdeki ısı değişimleri izlendi (Şekil 4.22).

**Fitol 1****Fitol 2****Fitol 3****Film Kesiti**

Resim 4.2. Termal kamera ile görüntülenen numuneler

56,2 mm uzunluğunda 1,88 mm çapındaki fitil 1’de; 200 volt gerilim uygulandığında numune sıcaklığının 125 °C, 3200 volt gerilim uygulandığında 133 °C olduğu gözlemlendi. 6000 Volt gerilim uygulandığında, numune sıcaklığı 140 °C’ye yükseldi. 8000 Volt gerilime kadar fitilde sıcaklık değişimi gözlenmedi. 8000 Volt gerilimde fitilin bağlanma noktalarında ısınma başladı. Gerilim 8900 volta çıkıldığında numune sıcaklığı 140 °C iken fitil koptu. 55,3 mm uzunluğunda 1,82 mm çapındaki fitil 2’de; numune sıcaklığının 100 volt gerilimde 130 °C, 1000 volt gerilimde 140 °C’ye çıktığı gözlemlendi. 9000 volt gerilime kadar numunenin sıcaklığında değişiklik olmadı. Ancak gerilim 9000 volta geldiğinde sıcaklığı 143 °C’ye çıktı ve noktasal olarak incelmeye başladı. Fitil kopmadı. 50,9 mm uzunluğunda 1,89 mm çapındaki fitil 3’te; 2600 volt gerilime gelindiğinde ısınma gözlemlendi. 7000 volt gerilimde fitilin şekil değişiklikleri gerçekleşti. Fitil içerisinde yanma olduğu ve duman çıkardığı gözlemlendi. 0,28 mm kalınlığındaki film kesitinde ise; 700 ve 800 volt gerilime gelindiğinde noktasal yanmalar görüldü. Gerilim arttıkça ısı akımı fitillerin iç noktalarına doğru ilerledi. Sıcaklıkları 9000 volt gerilime çıkıldığında fitillerin 25 °C değerinden 143 °C değerine kadar yükseldi. Fitillerin iç kısımlarında yanma başladı. Noktasal yanmalar ve kopmalar gözlemlendi.



Şekil 4.22. Fitillerin termal kamera görüntüleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Şekil hafızalı poliüretan ile toz karbon siyahı karıştırılarak iletken ŞHPU/KS kompaundu üretildi.
2. Farklı oranlarda hazırlanan ŞHPU/KS kompaundların dört-nokta iletkenlik ölçümleri ile KS katkısının iletkenliği artırdığı gözlemlendi. Optimum KS katkı oranı %20 olarak belirlendi.
3. ŞHPU filmi ve ŞHPU/20KS kompaundun yapısal, mekanik, reolojik, termal, şekil hafıza özellikleri incelendi.
4. ATR-FTIR analizi ile ŞHPU/20KS kompaundun oluşumu yapısal olarak doğrulandı.
5. DMA analizi ile KS katkısının ŞHPU/20KS kompaundun viskoz modül (G'') ve elastik modül (G') değerlerinin arttığı belirlendi.
6. XRD analizlerinden ŞHPU yapısına KS katkılanması yapıldığında yapıya kristalinite kazandırıldığı gözlemlendi.
7. ŞHPU/20KS kompaundun yüzey morfolojisi SEM ile incelendi ve KS taneciklerin ŞHPU matriksi içinde homojen olarak dağıldığı tespit edildi.
8. ŞHPU/20 KS kompaundun tanecik boyutu DLS ile 225 nm olarak ölçüldü ve homojen bir tanecik dağılımı gözlemlendi.
9. TGA ölçümü ile KS katkısının kompaundun termal dayanımını artırdığı tespit edildi.
10. Yüzey temas açısı ölçümleri ile KS katkısının ŞHPU/20KS kompaundun ıslanabilirlik özelliğini artırdığı belirlendi.
11. Ergime akış indeksi analizleri ile KS katkısının ŞHPU/20KS kompaundun ergime akış indeksini artırdığı, viskozitesini azalttığı tespit edildi.
12. Extruderden elde edilen numuneler ile yapılan şekil hafıza testlerinden üretilen ŞHPU/20KS kompaundun hedeflendiği şekilde elektrik uyarımlı tek yönlü şekil hafıza özelliğine sahip olduğu termal kamera ölçümleri ile belirlendi. ŞHPU/20KS kompaundun dış elektrik alan altında ŞHPU'nun aktifleşme sıcaklığı üzerine ısındığı görüldü. İlerleyen çalışmalarda U formunda numune hazırlanarak kompaundun şekil toparlanma oranlarının belirlenebileceği görüldü.

KAYNAKLAR

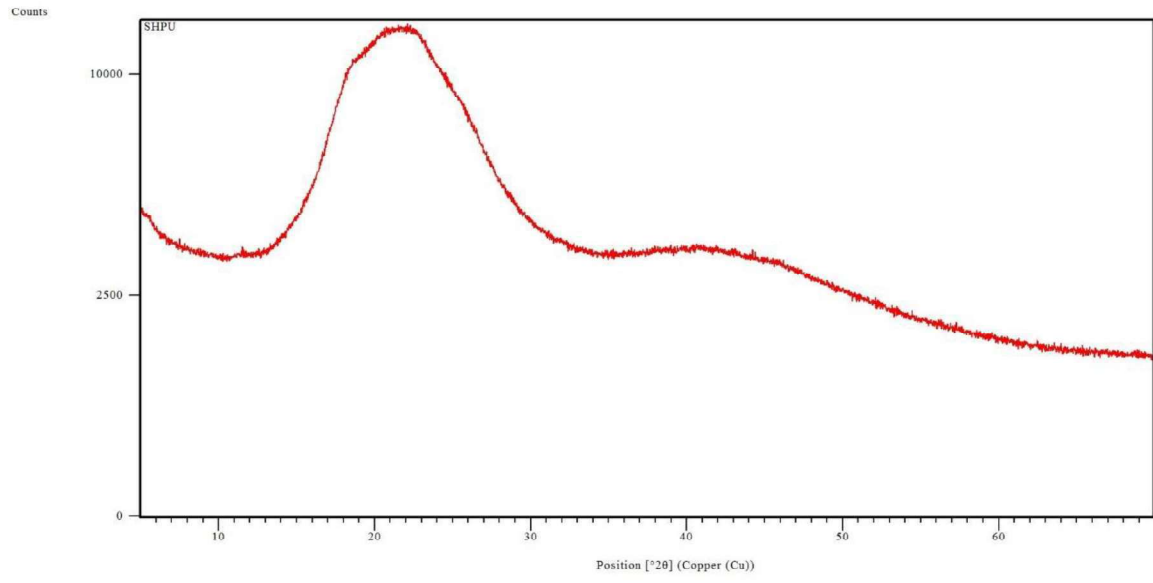
1. Shirikawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang C. K. & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of Electrically Conductive Organic Polymers: Halogen derivatives of poly(acetylene) $(CH)_x^{+'}$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 578-579.
2. Chen, S., Yang, S., Li, Z., Xu, S., Yuan, H., Chen, S., & Ge, Z.(2015).Electroactive Two-Way Shape Memory Polymer Laminates. *Polymer Composites*, 36(3), 439–444.
3. Li, F., Qi, L., Yang, J., Xu, M., Luo, X., & Ma, D. (2000).Polyurethane/Conducting Carbon Black Composites: Structure, Electric Conductivity, Strain Recovery Behavior, And Their Relationships. *Journal of Polymer Science & Application*, (75), 68-77.
4. Bogue, R. (2014). Smart Materials: A Review Of Capabilities And Applications. *Assembly Automation*, 34(1), 16–22.
5. Kowalewski, J., Mahler, T., Reichardt, L., & Zwick, T. (2013). Shape Memory Alloy (Sma)-Based Pattern-Reconfigurable Antenna. *Ieee Antennas And Wireless Propagation Letters*, 12, 1598–1601.
6. Tofaş Türk Otomobil Fabrikası Anonim Şirketi. (2013). Bir Motor Altı Muhafazası. *Türk Patent Ve Marka Kurumu*, (4), 15032.
7. Chen, S., Hu, J., & Zhuo, H. (2010). Properties And Mechanism Of Two-Way Shape Memory Polyurethane Composites. *Composites Science And Technology*, 70(10), 1437–1443.
8. Leng, J., Lan, X., Liu, Y., & Du, S. (2011). Shape-Memory Polymers And Their Composites: Stimulus Methods And Applications. *Progress In Materials Science*, 56, 1077–1135.
9. Lendlein, A., & Kelch, S. (2002). Shape-Memory Effect From shape to permanent shape. *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2034-2051.
10. Memarian, F., Fereidoon, A., Khonakdar, H. A., Jafari, S. H., & Saeb, M. R. (2019). Thermo-Mechanical And Shape Memory Behavior Of Tpu/Abs/Mwcnts Nanocomposites Compatibilized With Abs-G-Mah. *Polymer Composites*, 40(2), 789–800.
11. Gong, X., Liu, L., Liu, Y., & Leng, J. (2016). An Electrical-Heating And Self-Sensing Shape Memory Polymer Composite Incorporated With Carbon Fiber Felt. *Smart Materials And Structures*, 25(3), 1-12.
12. Leng, J. S., Huang, W. M., Lan, X., Liu, Y. J., & Du, S. Y. (2008). Significantly Reducing Electrical Resistivity By Forming Conductive Ni Chains In A Polyurethane Shape-Memory Polymer/Carbon-Black Composite. *Applied Physics Letters*, 92(20),1-4.

13. Liu, Y., Lv, H., Lan, X., Leng, J., & Du, S. (2009). Review Of Electro-Active Shape-Memory Polymer Composite. *Composites Science And Technology*, 69(13), 2064–2068.
14. Zhou, X., Hu, B., Xiao, W. Q., Yan, L., Wang, Z. J., Zhang, J. J., ... Lu, Y. (2018). Morphology And Properties Of Shape Memory Thermoplastic Polyurethane Composites Incorporating Graphene-Montmorillonite Hybrids. *Journal Of Applied Polymer Science*, 135(15), 1-9.
15. Meng, S., Hu, Q. & Zhu, Y. (2007). Shape-Memory Polyurethane / Multiwalled Carbon Nanotube Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, (106), 837–848.
16. Pawlyta, M., Rouzaud, J. N., & Duber, S. (2015). Raman Microspectroscopy Characterization Of Carbon Blacks: Spectral Analysis And Structural Information. *Carbon*, 84(1), 479–490.
17. Kaşgöz, A., Akın, D., & Durmus, A. (2014). Rheological And Electrical Properties Of Carbon Black And Carbon Fiber Filled Cyclic Olefin Copolymer Composites. *Composites Part B: Engineering*, 62, 113–120.
18. Babaie, A., Rezaei, M., & Sofla, R. L. M. (2019). Investigation of The Effects of Polycaprolactone Molecular Weight and Graphene Content on Crystallinity, Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Polyurethane/Graphene Nanocomposites. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 96, 53–68.
19. Zisman, W. A. (1964) Relation Of The Equilibrium Contact Angle To Liquid And Solid Constitution. *In: Advances In Chemistry*, 43, 1-51.
20. Contact, P., & Measurement, A. (2008). Custom-Made Models: From Contact Angle to Surface Free Energy. *Krüß*, (5), 1–5.
21. Cengiz, O. (2010). *Temas Açısı Ölçüm Cihazı Tasarımı*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 103.
22. Soboleva, O. A., Chernysheva, M. G., Myasnikov, I. Y., Porodenko, E. V., & Badun, G. A. (2019). Surface Properties of The Composite Films Based on Poly (Vinyl Alcohol) and Nanodiamonds as Studied by Wetting Techniques And Autoradiography. *American Chemical Society*, 445–452.
23. Kaursoin, J. & Agrawal, A. K. (2007). Melt spun thermoresponsive shape memory fibers based on polyurethanes: effect of drawing and heat-setting on fiber morphology and properties. *Journal of Polymer Science & Application*, 103, 2172.
24. Iijima, M., Kohda, N., Kawaguchi, K., Muguruma, T., Ohta, M., Naganishi, A., Mizoguchi, I. (2015). Effects of Temperature Changes and Stress Loading on The Mechanical and Shape Memory Properties of Thermoplastic Materials With Different Glass Transition Behaviours and Crystal Structures. *European Journal Of Orthodontics*, 37(6), 665–670.

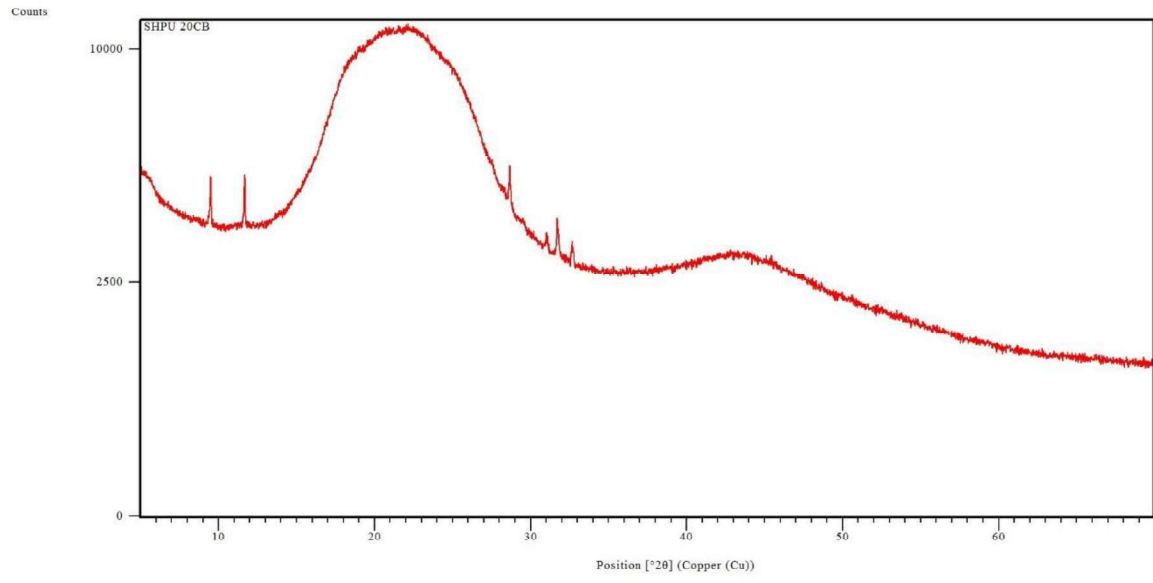
25. Dong, Y., Ni, Q. Q., & Fu, Y. (2015). Preparation and Characterization of Water-Borne Epoxy Shape Memory Composites Containing Silica. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 72, 1–10.
26. Liu, Y., Hsu, C., Wei, W., & Jeng, R. (2003). Preparation and Thermal Properties Of Epoxy-Silica Nanocomposites From Nanoscale Colloidal Silica. *Polymer*, (44), 5159–5167.
27. Mariappan, B., Rajappa, V., & Jaisankar, S. N. (2014). Morphology And Electrical Conductivity of Compatibilized Thermoplastic Polyurethane / Single-Walled Carbon Nanotube Composites. *Procedia Engineering*, (93), 59–65.
28. Kausar, A. (2018). Polyurethane Composite Foams In High- Performance Applications : A Review. *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 57(4), 346–369.
29. El-Shekeil, Y. A., Sapuan, S. M., Abdan, K., & Zainudin, E. S. (2012). Influence Of Fiber Content On The Mechanical And Thermal Properties Of Kenaf Fiber Reinforced Thermoplastic Polyurethane Composites. *Materials And Design*, (40), 299–303.
30. Donate-Robles, J., & Martín-Martínez, J. M. (2014). Applied Surface Science Assessment of The Surface Chemistry of Carbon Blacks by Tga-Ms , Xps And Inverse Gas Chromatography Using Statistical Chemometric Analysis. *Applied Surface Science*, (316), 315–323.
31. Lotfi, R., Sofla, M., Rezaei, M., Babaie, A., & Nasiri, M. (2019). Preparation of Electroactive Shape Memory Polyurethane / Graphene Nanocomposites and Investigation of Relationship Between Rheology, Morphology and Electrical Properties, *Composites Part B*, 175, 53-68.

EKLER

EK- 1 ŞHPU XRD Diyagramı



EK- 2 ŞHPU/20KS XRD Diyagramı



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : URANBEY, Leyla
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27.08.1993, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0542 215 71 21
 e-mail : uranbeyleyla@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2016
Lise	Fatih Sultan Mehmet Lisesi	2011

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-2019	Lakton Çevre Laboratuvarı A.Ş	Kalite Yöneticisi
2019-halen	Abal Çevre İth. İhr. San. Ve Tic. Ltd. Şti	Kalite Yöneticisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Uranbey, L.,(2019). Şekil Hafızalı Poliüretan Hazırlanması ve Karakterizasyonu. 31. Ulusal Kimya Kongresi. Poster Sunumu (p.1-043, p.1-120).

Hobiler

Müzik, Sinema, Uzay Bilimleri



GAZİ GELECEKTİR..