TAŞITLAR İÇİN ŞEKİL HAFIZALI VE ENJEKSİYON PROSESİNE UYGUN KENDİ KENDİNE İYİLEŞEBİLEN TERMOPLASTİK KOMPOZİT MALZEMELER GELİŞTİRİLMESİ VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Aycan KARAMAN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TAŞITLAR İÇİN ŞEKİL HAFIZALI VE ENJEKSİYON PROSESİNE UYGUN KENDİ KENDİNE İYİLEŞEBİLEN TERMOPLASTİK KOMPOZİT MALZEMELER GELİŞTİRİLMESİ VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Aycan KARAMAN
0000-0002-0983-7662

Prof. Dr. Murat YAZICI
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır
TEZ ONAYI

ÖZET

Doktora Tezi

TAŞITLAR İÇİN ŞEKİL HAFIZALI VE ENJEKSİYON PROSESİNE UYGUN KENDİ KENDİNE İYİLEŞEBİLEN TERMOPLASTİK KOMPOZİT MALZEMELER GELİŞTİRİLMESİ VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Aycan KARAMAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat YAZICI

Hayatın her alanında kullandığımız polimer malzemeler, kullanımları sırasında farklı nedenlerle çatlama, kırılma, şekil deformasyonları gibi çeşitli hasarlara uğramaktadırlar. Bu hasarlar özellikle mühendislik polimerlerinin kullanıldığı ürünlerde meydana geldiğinde ciddi kazalara, yaralanmalara, ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. Bu sorunları giderebilmek adına kendi kendini onaran polimer malzemeler, şekil hafızalı polimer ve polimer matrisli kompozit malzemeler geliştirilmektedir. Bu tez çalışmasında PBT/PBS (Polibütilen tereftalat/ Polibütilen Süksinat)] termal duyarlı şekil hafıza özelliği kazandırılmış termoplastik polimer karışımı geliştirilmiş ve sonrasında bu polimer karışım matrislerinden toz karbon fiber takviyesiyle elektroaktif şekil hafızalı polimer kompozit malzemeler üretilmiştir. Geliştirilen ısıl duyarlı şekil hafızalı polimer karışımların termal özellikleri DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) yöntemiyle analiz edilmiştir. Geliştirilen şekil hafızalı termoplastik polimer karışımın ve kompozitin ısı ve elektrik ile aktif olabilen şekil hafıza performansı ayrı ayrı incelenmiştir. Üretilen kompozit numunelerin mekanik özelliklerini ölçmek için çekme testi yapılmış ve kırık yüzeyler SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ile incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalara ek olarak otonom olmayan kendi kendine onaran malzemeler geliştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında seramik makroküreler üretilmiş, içerisine iyileşme ajanı olarak ftalat reçine ve peroksit bazlı kürleştirici kullanılmıştır. Matris olarak hem ftalat reçine, hem de epoksi kullanılmıştır. Matrislerin kendi kendini onarma özelliğini ölçebilmek adına bası testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan testler neticesinde dikkate değer oranlarda iyileşme gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şekil hafızalı termoplastik polimer karışım, Toz elyaf takviyeli termoplastik kompozit.
2025, xvii + 78 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

DEVELOPMENT OF SHAPE MEMORY AND SELF-HEALING THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS SUITABLE FOR INJECTION PROCESS FOR VEHICLES AND INVESTIGATION OF THEIR PERFORMANCE

Aycan KARAMAN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Automotive Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Murat YAZICI

Polymer materials that we use in every field of life are subject to various damages such as cracking, breaking, and deformation during their use for various reasons. These damages, especially when they occur in products where engineering polymers are used, cause serious accidents, injuries, and economic losses. In order to eliminate these problems, self-healing polymer materials, shape memory polymers, and shape memory polymer matrix composite materials are being developed. In this thesis, a thermoplastic polymer mixture with thermally sensitive shape memory properties (PBT/PBS (Polybutylene terephthalate/Polybutylene Succinate)) was developed and then electroactive shape memory polymer composite materials were produced from these polymer mixture matrices with powder carbon fiber reinforcement. The structural analyses of the developed thermally sensitive shape memory polymer mixtures were performed with FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy). In addition, the thermal properties of the mixtures were analyzed with the DSC (Differential scanning calorimetry) method. The heat and electricity-activated shape memory performance of the developed shape memory thermoplastic polymer mixture and the composite were examined separately. Tensile tests were performed to measure the mechanical properties of the produced composite samples and the fractured surfaces were examined with SEM (Scanning electron microscope). In addition to these studies, non-autonomous self-healing materials were developed. Within the scope of this study, ceramic macrospheres were produced and phthalate resin and peroxide-based curative were used as healing agents. Both phthalate resin and epoxy were used as matrix. Compression tests were performed to measure the self-healing properties of the matrices. As a result of the tests, significant improvements were observed.

Key words: Shape memory thermoplastic polymer blend, Powder fiber reinforced thermoplastic composite.
2025, xvii + 78 pages.

TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle yoluma ışık tutan değerli hocam Prof. Dr. Murat Yazıcı'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam kapsamında yardımlarını esirgemeyen Uygulamalı Mekanik ve İleri Malzemeler araştırma grubu üyesi hocalarım ve arkadaşlarıma, özellikle tez çalışmam kapsamında yaptığım üretim süreçlerinde sonsuz desteğini hissettiğim Eslem Şahin'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan, her türlü sıkıntımı ve derdimi paylaşan anneme ve babama doktora eğitimim boyunca da yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.
Son olarak lisansüstü hayatım boyunca beni destekleyen, motivasyonumu yükselten sevgili eşime ve enerjisiyle bana güç veren canım oğluma çok teşekkür ederim.

Aycan KARAMAN
11/08/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET viii
ABSTRACT ix
TEŞEKKÜR x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ xv
ÇİZELGELER DİZİNİ xviii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 3
2.1. Şekil Hafızalı Malzemeler 3
2.1.1. Şekil Hafızalı Alaşımlar 3
2.1.2. Şekil Hafızalı Seramikler 5
2.1.3. Şekil Hafızalı Polimerler 6
2.2. Şekil Hafızalı Polimer Kompozitler 8
2.2.1. Şekil hafızalı polimer kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi 9
2.2.2. Atermal uyarıcılarla tetiklenen şekil hafızalı polimer kompozitler 11
2.3. Şekil Hafızalı Polimer Karışımlar 15
2.3.1. Şekil hafızalı polimer/polimer karışımlar 16
2.3.2. Kristal polimer/amorf polimer karışımları 16
2.3.3. Kristal polimer/kristal polimer karışımları 17
2.3.4. Elostomer/kristal veya amorf karışımları 18
2.4. Kendi Kendini Onaran Polimerler 18
2.4.1. Otonom Sistemler 19
2.4.2. Otonom Olmayan Sistemler 20
3. MATERYAL ve YÖNTEM 22
3.1. Şekil Hafızalı Termoplastik Polimer Karışım Matris Malzemesi Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu 22
3.1.1. Üretim süreci 23
3.1.2. Şekil hafıza testi 30
3.1.3. Mekanik testler 31
3.1.4. Termal testler 32
3.1.5. Yapı analizi 33
3.2. Şekil Hafızalı Termoplastik Polimer Karışım Matris Malzemeli Kompozit Malzemeler Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu 32
3.2.1.Üretim süreci 33
3.2.2. Şekil hafıza testi 34
3.2.3. Mekanik testler 35
3.2.4. Yapı analizi 35
3.2.5. Termal testler 35
3.3. Ftalat Reçine Dolgulu Seramik Kabuklu Makrokapsüllerin Üretimi Ve İyileştirme Performansının Değerlendirilmesi 36
3.3.1. Üretim süreci 36
3.3.2. Mekanik testler 39
3.3.3. Termal testler 40
3.3.4. Yapı analizi 41
4. BULGULAR 42
4.1. Şekil Hafızalı Termoplastik Polimer Karışımların Karakterizasyonu 42

4.2. Şekil Hafızalı Termoplastik Polimer Kompozitlerin Karakterizasyonu 49
4.3. Ftalat Reçine Dolgulu Seramik Kabuklu Makrokapsüllerin Karakterizasyonu…….57
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 67
KAYNAKLAR 70
ÖZGEÇMİŞ 78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
PBS	Polibütilen süksinat
PBT	Polibütilen teraftalat
SMA	Şekil hafızalı alaşımlar
NiTi	Nitinol
Tk	Kritik sıcaklık
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
Tm	Erime sıcaklığı
SMP	Şekil hafızalı polimerler
CF	Karbon fiber
GF	Cam fiber
SMPC	Şekil hafızalı polimer kompozit
CB	Karbon siyahı
CNT	Karbon nanotüp
Fe3O4	Demir oksit
EVA	Poli(etilen-ko-vinil asetat)
p –AP	p-aminodifenilimid
2W-SME	İki yönlü şekil hafıza etkisine
UV	Ultraviyole
CPPC	Klorlu poli(propilen karbonat)
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
PETG	Polietilen tereftalat glikol
ABS	Akrilonitril Bütadiyen Stiren
SiC	Silisyum karbür
PVA	Polivinil alkol
PLLA	Poli(L-laktid)
TPU	Termoplastik poliüretan
SMPU	Şekil hafızalı poliüretanın
PLA	Polilaktit asit
PMMA	Poli metil metakrilat
PPC	Poli(propilen karbonat)
PBAT	Polibütilen adipat tereftalat
PPy	Polipirol
PCL	Polikaprolakton
SEBS-g-MA	Maleatlanmış poli(stiren-b-etilen/bütilenb-stiren)
BMA-ko-iBMA	Poli(bütil metakrilat-ko-izobutil metakrilat)
HMDI	4,4'-bis-metilensikloheksan diizosiyanat
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
DAP	Dialil ftalat
PS	Polistiren
FTIR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
SiO_2	Silikon dioksit

$Al_2 O_3$	Alümina
C	Karbon
H	Hidrojen
O	Oksijen

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Şekil hafızalı alaşımların prensibi	4
Şekil 2.2.	a) Şekil hafızayı, b) süper elastikliği tanımlayan gerilim-gerinim eğrileri	6
Şekil 2.3.	SMP'lerin şekil hafıza davranışının şematik gösterimi	8
Şekil 2.4.	Otonom olmayan sistemlerde hasar onarım mekanizması	19
Şekil 2.5.	Otonom sistemlerde hasar onarım mekanizması a) mikrokapsül, b) mikro vasküler ağlar	21
Şekil 3.1.	Elektrikli ısıtıcı ile eritilen polimer karışımı	24
Şekil 3.2.	Polimer eritmede kullanılan laboratuvar tipi fırın	24
Şekil 3.3.	Laboratuvar mikseri ve dispersiyon tipi karıştırıcı uç	25
Şekil 3.4.	Sıcak Pres	25
Şekil 3.5.	Sıcak pres ile preslenen ince filmler a) %10 PBT, %20 PBT içeren karışımlar	26
Şekil 3.6.	a) %10 PBT içeren, b) %20 PBT içeren c) %30 PBT içeren, d) %40 PBT içeren karışımlar	26
Şekil 3.7.	Erime sırasında yanan polimer karışımı ve ince filmi	27
Şekil 3.8.	Masaüstü ektrüzyon cihazı	28
Şekil 3.9.	Laboratuvar tipi ultra santrifüj değirmen	29
Şekil 3.10.	Masaüstü ektrüzyon cihazında filament üretimi	30
Şekil 3.11.	Çekme testi düzeneği	31
Şekil 3.12.	Şekil hafızalı polimer kompozitin üretim prosesi	34
Şekil 3.13.	Makroküre üretiminde kullanılan a) PS köpük, b) seramik çamuru, c) seramik çamuru ile kaplanan PS köpükler	37
Şekil 3.14.	İçi boş seramik makroküreler	38
Şekil 3.15.	İçi dolu seramik kapsüllerin üretimi	38
Şekil 3.16.	Tek bir kapsülün 35x büyütme ile görüntülenen SEM görüntüsü	39
Şekil 3.17.	Kapsül cidar kalınlığı ve SEM görüntüsü	39
Şekil 3.18.	Bası testi için hazırlanan test numuneler	40
Şekil 4.1.	Numunelerin asıl şekilleri ve geçici şekilleri	42
Şekil 4.2.	Isıtma sonrası asıl şekillerine dönen numuneler	43
Şekil 4.3.	Çekme testi sonuçları	45
Şekil 4.4.	DSC Analizi Sonuçları a) %10 PBT içeren, b) %20 PBT içeren, c) %30 PBT içeren, d) %40 PBT içeren karışımı	47
Şekil 4.5.	Polimer karışım numunelerin SEM görüntüleri	49
Şekil 4.6.	Kompozit numune ve geçici şekli	50
Şekil 4.7.	Joule etkisiyle ilk şekline dönen numune	52
Şekil 4.8.	Joule etkisiyle ilk şekline dönen numunenin termal kamera görüntüsü	52
Şekil 4.9.	Kompozit numunenin çekme testi sonucu	54
Şekil 4.10.	Kompozit numunenin SEM görüntüsü	56
Şekil 4.11.	Kompozit numunenin DSC analizi	57
Şekil 4.12.	Ftalat reçinesi ve kürleyicisinin FTIR analizi	58
Şekil 4.13.	TGA/DTA analizi	59
Şekil 4.14.	DSC analizi	60

Şekil 4.15. Tek kapsülün bası testi sonuçları 62
Şekil 4.16. Bası testi sırasında malzemedeki değişim 63
Şekil 4.17. Ftalat reçinenin kullanıldığı bası test numuneleri 64
Şekil 4.18. Epoksi matristen oluşturulan numunelerin bası test sonuçları 66

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 4.1.	Şekil sabitleme ve şekil geri dönme oranları	44
Çizelge 4.2.	Kompozit numunenin şekil sabitleme ve şekil geri dönüşüm oranları	53

1. GİRİŞ

Termoplastik kompozit malzemeler geri dönüştürülebilir olmaları, getirdikleri üretim kolaylıkları, hafifliklerinin yanında seri üretime uygun olmaları nedeniyle, tüm taşıtlarda (kara/hava/deniz) tercih edilen malzemeler haline gelmektedir. Bu tercihleri iklim krizine neden olan taşıt emisyonlarının düşürülmesi ve çevre kirliliğini sıfır atık projeleri ile ortadan kaldırmaya dönük devletlerarası anlaşmalarla (Paris iklim anlaşması vb.) ortaya konan hedefleri yakalamak için getirilen regülasyonlarda yönlendirmekte ve zorlamaktadır. Bu doğrultuda termoplastik kompozit yapılar yüksek özgül mukavemet, özgül rijitlik ve korozyon dirençleri gibi özellikleri ile taşıtlarda metal parça ikamesi için kullanılmakta ve taşıtların ağırlığını ve dolayısı ile zararlı emisyonlarını azaltmaktadır. Bu nedenle tercih edilmesinin yanı sıra, kullanılan parçaların kullanım ömürlerini yükseltmek ve kullanım sonrası çevreye zarar oluşturmayacak şekilde geri dönüşümünü sağlayarak yüksek katma değerli yeni ürünlere dönüştürmek de sürdürülebilirliği sağlama açısından, termoplastik kompozit malzemeler büyük potansiyel barındırmaktadır.

Kompozit malzemelerin kullanıldığı çok fazla alanda farklı şartlar altında karşılaşılabilecek temel sorunlar bölgesel deformasyonlar, çatlaklar, katmanlar arası arayüzde ayrışma ve lif/matris arayüz kopmaları şeklinde ortaya çıkmaktadır. Uygulama yerine bağlı olmaksızın bu genel hasarları kendi kendine tamir edebilen sürekli elyaf takviyeli termoplastik kompozit malzeme geliştirilmesi durumunda sorunların ortaya çıktıktan sonra giderilmesi, bakım masraflarının azaltılması, ürün ömürlerinin yükseltilmesi ve daha güvenli/emniyetli hale getirilmesi mümkün olacaktır. Bu doğrultuda lokal deformasyonların kendiliğinden giderilebilmesi için şekil hafızalı termoplastik karışım matris malzemelerin geliştirilmesi ve farklı mekanizmalar ile çalıştırılarak bölgesel deformasyonların ve istenmeyen yapısal şekil değiştirmelerin giderilmesi mümkündür. Bu sayede kullanım esnasında oluşabilecek aşırı deformasyonlar, şekil bozuklukları (örneğin bir araç jantının gelen lokal bir yük nedeniyle bölgesel deformasyonu) uygun şekil hafıza tetikleme teknikleri ile (elektrik alan uygulaması ve ısı gibi) geri kazanılarak, ürünlerin kullanım ömrü artırılacaktır. Aynı zamanda kendi kendini onarma özelliğine sahip malzemeler ile yapıdaki bölgesel

çatlakların tamiri de mümkündür. Farklı mekanizmalar ile (otonom ve otonom olmayan) malzemeye kendi kendine iyileşme özelliği kazandırmak mümkündür.

Tez çalışmasının ilk aşamasında ısıl duyarlı şekil hafızalı polimer karışımı geliştirilmiştir. Bu doğrultuda farklı oranlarda PBS(polibütilen süksinat)/PBT (polibütilen teraftalat) polimer karışımı hazırlanmıştır. Bu karışımların mekanik testleri, yapı analizleri, termal analizleri ve şekil hafıza testleri yapılmıştır. İkinci aşamada ise en iyi şekil hafıza özelliği gösteren polimer karışımları matris olarak kullanılmış ve öğütülmüş karbon fiber takviyesi ile elektroaktif şekil hafızalı termoplastik kompozit malzemeler üretilmiştir. Kompozit malzemelerin şekil hafıza testleri, mekanik testleri, termal analizi ve yapı analizi yapılmıştır. Öğütülmüş karbon fiber takviyesi sayesinde geliştirilen polimer karışımları hem elektroaktif hale gelmiş hem de mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır. Bu çalışmalara paralel olarak otonom olmayan (makroküre çalışmaları) kendi kendine onaran malzemelerle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında seramik makroküreler üretilmiş, içerisine iyileşme ajanı olarak ftalat reçine ve peroksit bazlı kürleştirici kullanılmıştır. Matris olarak hem ftalat reçine, hem de epoksi kullanılmıştır. Matrislerin kendi kendini onarma özelliğini ölçebilmek adına bası testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan testler neticesinde dikkate değer oranlarda iyileşme gözlemlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Gelişen bilim ve teknolojiyle birlikte malzeme bilimi alanında klasik bir anlayış olan kullanılan malzemelerin kullanım süresince özelliklerini değiştirmemesi kavramı artık değişime uğramakta ve bunun yerine malzemelerin kullanım sırasında faydalı değişimlere uğramaları istenmektedir. Dışardan gelen uyarılara özelliklerini değiştirerek cevap veren akıllı malzemeler ortam koşulları ile mücadele etmek yerine, ortam koşullarına uyum sağlamakta ve dış uyarılara cevap verebilmektedir. Günümüzde mühendislik yapılarının, problemleri anlayan, bu problemlere uygun cevaplar verebilen akıllı malzemelerden meydana gelmesi istenmektedir. Akıllı malzemelerin bir sınıfını şekil hafızalı malzemeler oluştururken, diğer sınıfını da kendi kendini onaran malzemeler oluşturmaktadır. Bu bölümde tezin konusunu oluşturan şekil hafızalı polimer karışım ve kompozitleri ile kendi kendini onaran akıllı malzemeler detaylı olarak anlatılmış ve yapılan güncel çalışmalara yer verilmiştir.

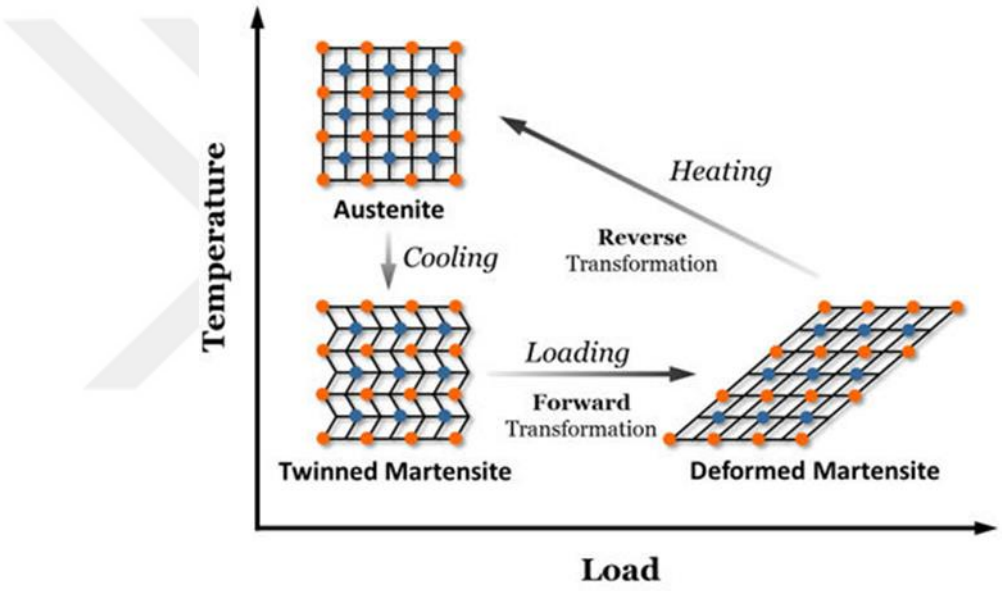
2.1. Şekil Hafızalı Malzemeler

Şekil hafızalı malzemeler dışarıdan gelen harici bir uyaranın (sıcaklık, pH, elektrik, manyetik, ışık vb.) tetiklemesiyle, bozulmuş geçici şeklinden kalıcı asıl şekline dönme yeteneğine sahip malzemelerdir. Şekil hafızalı malzemeleri temel olarak üç kategoride sınıflandırabiliriz. Bunlar; şekil hafızalı alaşımlar, şekil hafızalı seramikler ve şekil hafızalı polimerlerdir.

2.1.1. Şekil hafızalı alaşımlar

Şekil hafızalı alaşımlar (SMA) ilk defa 1932 yılında Arne Ölander tarafından keşfedilmiştir. Sonrasında William Buehler ve Frederick Wang'ın 1962 yılında bir nikel-titanyum (NiTi) (nitinol) alaşımında şekil hafıza etkisini ortaya çıkarmasıyla büyük önem kazanmıştır (Jani ve ark., 2014). Şekil hafızalı alaşımların şekil hafıza özelliği, yapısındaki mikro ve makro yapılar arasındaki faz dönüşümlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Daha basit anlatacak olursak belli kritik bir sıcaklığın altında ve üstünde sahip olduğu farklı kristal yapısı sayesinde, sıcaklık değişimiyle şekil değişimi

tetiklenmektedir. Metal alaşımları termoelastik martensitik dönüşüm gösteriyorsa ve deformasyon ikizlenmeyle gerçekleşiyorsa şekil hafıza özelliği vardır diyebiliriz (Çakmak ve Kaya, 2017). SMA'lar iki farklı fazda bulunmaktadırlar. Yüksek sıcaklıklarda östenit fazı, düşük sıcaklıklarda ise martenzit fazı oluşmaktadır. Bir SMA martenzit fazda deforme edilirse östenit fazının oluşmaya başladığı sıcaklığa ısıtıldığında büzülmeye, yani orijinal haline geri dönmeye başlar. Bu dönüşüm, uygulanan yüksek yükler altında bile mümkündür ve bu nedenle, yüksek çalıştırma enerji yoğunlukları ile sonuçlanır (Holman ve ark., 2021). Şekil 2.1' de sıcaklık ve yüklemeye bağlı olarak bir alaşımın nasıl şekil hafıza özelliği gösterdiği şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.1. Şekil hafızalı alaşımların prensibi (Chu ve ark., 2012)

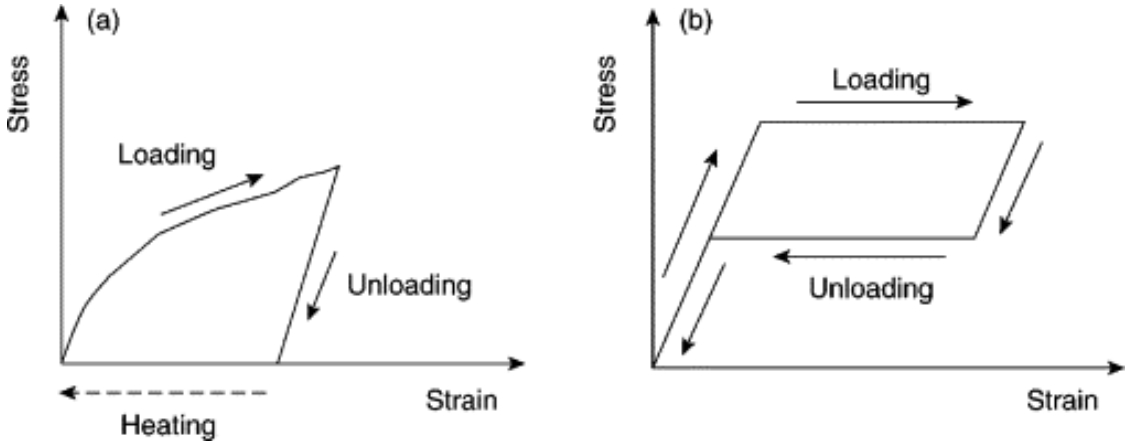
SMA'lar tek yönlü şekil hafızalı, çift yönlü şekil hafızalı ve süperelastiklik olmak üzere 3 farklı şekil hafıza özelliğine sahiptir. Tek yönlü şekil hafıza özelliğine sahip alaşımlar martenzit fazında deformasyona uğratılarak geçici şekli kazanırlar. Östenit oluşum sıcaklığına ısıtıldığında kalıcı şekillerine geri dönerler. Eğer herhangi bir deformasyon uygulanmazsa geçici şekil martenzit fazına soğutulduğunda tekrar kazanılamaz. Çift yönlü şekil hafıza özelliğinde ise östenit sıcaklığının üstünde kalıcı şekline dönen alaşım tekrar martenzit oluşum sıcaklığına soğutulduğunda herhangi bir mekanik kuvvet uygulanmasa dahi geçici şeklini alır. Süperelastiklik ise östenit fazının kararlı olduğu sıcaklılarda malzemenin şekil hafıza özelliğine sahip olmasıdır. Bu sıcaklıklar

malzemeye kuvvet uygulanır ve yapının martenzite dönüşmesi ve deformasyona uğraması sağlanır. Kuvvet kaldırıldığında ise östenit faz oluşur ve kalıcı şekil kazanılmış olur. Yani dönüşüm sıcaklıktan bağımsız olarak gerçekleşir. Demir esaslı alaşımlar, soy metaller ve bakır esaslı alaşımların şekil hafıza özelliğinin olduğu bilinmektedir (Çakmak ve Kaya, 2017). Şekil hafızalı alaşımlar otomotiv, sağlık, havacılık, uzay ve inşaat gibi farklı sektörlerde kullanılmaktadır (Li ve ark., 2012).

2.1.2. Şekil hafızalı seramikler

Şekil hafızalı seramik malzemeler yüksek çalışma sıcaklığı, iyi termal kararlılık, yüksek korozyon direnci gibi özellikleriyle şekil hafızalı alaşımlara kıyasla bazı avantajlara sahiptir. Çoğu şekil hafızalı seramikler, alaşımlarda olduğu gibi martenzitik faz dönüşümü ile şekil hafıza özelliği sergiler. Martenzitik dönüşümler, bir kristal yapıdan diğerine hızlı, yer değiştiren özel bir faz dönüşümü türüdür (Pang ve ark., 2022). Ancak silika cam gibi bazı seramiklerin ise ısıl işlemin neden olduğu hacim değişikliği sebebiyle şekil hafıza özelliği gösterdiği bilinmektedir (Zaeem ve ark., 2019).

Seramik malzemelerde sıcaklığı bağlı olarak iki farklı davranış gözlemlenebilir. Bunlardan biri süper elastikiyet, diğeri şekil hafıza özelliğidir. Sıcaklık, faz denge dönüşüm sıcaklığından yüksekse malzeme süper elastik özellik gösterir. Süper elastik davranışında, malzemeye uygulanan yük kaldırıldığında gerinim tamamen geri kazanılır ve bir gerilim-gerinim histerezis döngüsü elde edilir. Sıcaklık, denge dönüşüm sıcaklığından düşükse, şekil hafıza özelliği gözlenir ve uygulanan yük kaldırdıktan sonra büyük bir artık gerinim oluşur ve malzemenin orijinal şeklini ve fazını geri kazanmak için denge sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılması gerekir (Lotfolahpour ve ark., 2023). Aşağıda Şekil 2.2'de şekil hafızayı ve süper elastik özelliği tanımlayan gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir.



Şekil 2.2. a) Şekil hafızayı, **b)** süper elastikliği tanımlayan gerilim-gerinim eğrileri (Ebrahimi ve ark., 2023)

Şekil hafızalı seramiklerden zirkonya bazlı seramikler sahip oldukları yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu, iyi aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı gibi üstün özellikleri sebebiyle özellikle son yıllarda odak noktası haline gelmiştir (Zhang ve Zaeem, 2019). Zirkonyanın tetragonal ve monoklinik fazları arasında stres veya sıcaklık kaynaklı geri kazanılabilir faz dönüşümü olması nedeniyle şekil hafıza ve süper elastik davranışları göstermektedir (Lotfolahpour ve ark., 2023).

Şekil hafızalı seramikler, biyomedikal ve havacılık gibi farklı endüstrilerde geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Moshkelgosha ve Mamivand, 2020).

2.1.3. Şekil hafızalı polimerler

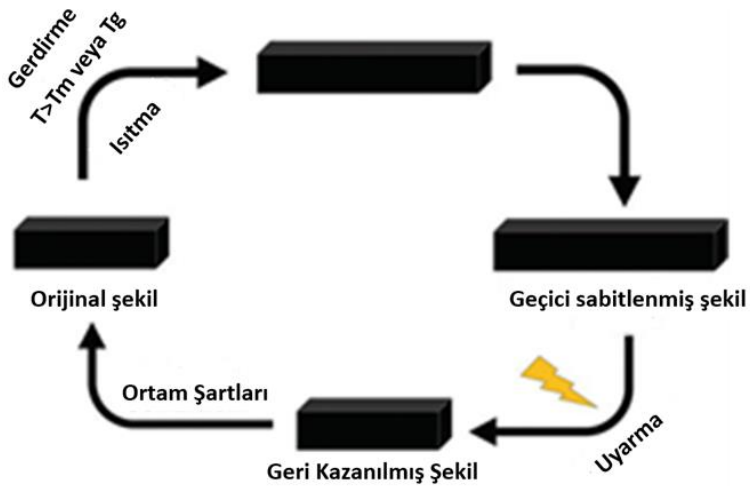
Şekil hafızalı polimerler (SMP) dışarıdan gelen harici bir uyaranın (sıcaklık, pH, elektrik, manyetik, ışık vb.) tetiklemesiyle, bozulmuş geçici şeklinden kalıcı asıl şekline dönme yeteneğine sahip malzemelerdir (Zhao ve ark., 2015). Bu sayede malzeme deformasyona uğradığında önemli ölçüde şekil bozukluğunu gidermek mümkündür. İlk olarak 1941 yılında diş hekimliğinde kullanılmak üzere Vernon ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. 1960'lı yıllarda ısıyla büzüşen polietilen farklı uygulamalarda kullanılmaya başlamıştır (Voit ve ark., 2010). Özellikle son 20 yılda şekil hafızalı polimerler yoğun ilgi görmüş ve geliştirilmeye devam etmektedir.
Şekil hafıza özelliği temelde iki kurala bağlıdır;

• Birinci kural; polimer yapısında çapraz bağlanmanın (birincil çapraz bağlar) olduğu sabit noktalar ve bu noktaları birbirine bağlayarak malzemeye görünen şeklini veren polimer segmentler (yumuşak faz) olmalıdır. Yumuşak faz genellikle uzun zincirli moleküllerden oluşur.

• İkinci kural ise; geçici şeklin sabitlenebilmesi için polimer segmentleri arasında güçlü ikincil çapraz bağlanmanın (sert faz) olması gerekir. Sert faz genellikle kısa zincirli moleküllerden oluşur.

Uygun programlama koşulları ile elde edilen geçici şekil ikincil çapraz bağlanmalar ile sabitlenir. Kalıcı şekle geri dönüş ise birincil çapraz bağlanmalar ve bunlar arasındaki polimer segmentlerinin entropik özellikleri ile kontrol edilir. Yumuşak faz ve sert faz birbirine kimyasal veya fiziksel çapraz bağlar ile bağlıdır. Sert fazın geçiş sıcaklığı yumuşak faza göre daha yüksektir.

Polimer malzemenin ilk kalıcı şekli kalıplama veya mekanik işleme gibi yöntemlerle elde edilir. Ardında geçici şekli vermek için malzeme kritik sıcaklık (Tk) dediğimiz camsı geçiş veya erime (Tg veya Tm) sıcaklığın üzerine ısıtılarak bükme, germe veya sıkıştırma gibi çeşitli deformasyonlara maruz bırakılır. Geçici şekli sabitlemek için polimer oda sıcaklığına soğutulur. Kalıcı şekli tekrar kazanabilmesi için polimerin bir dış uyaran tarafından uyarılması gerekir ve ardından kalıcı şeklinin tamamını veya bir kısmını kazanmış olur. Şekil 2.3'de şekil hafızalı polimerlerin şekil hafıza davranışı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. SMP'lerin şekil hafıza davranışının şematik gösterimi (Thakur, 2017)

Hem termoset hem de termoplastik polimerlerin şekil hafıza özelliği bulunmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen epoksi (Liu ve ark., 2022), siyanat (Xie ve ark., 2021), termoset poliüretan, poliimid (Li ve ark., 2022), polistiren (Erkmen ve Bayram, 2021) tipik termoset şekil hafızalı polimerlerdir. Termosetlerle kıyaslandığında termoplastik polimerlerin geri dönüştürülebilir olması, onları daha tercih edilir hale getirmektedir. Termoplastik poliüretan, polikaprolakton (Lee, 2018), polilaktik asit (Mehrpouya, 2021), poli eter eter keton (Wu ve ark., 2014), polivinil alkol (Lin ve Zhou, 2021) iyi şekil hafıza özelliğine sahip olduğu bilinen termoplastiklerdir.

2.2. Şekil Hafızalı Polimer Kompozitler

Şekil hafızalı polimerler havacılık (Chen ve ark., 2019), biyomedikal uygulamalar (Zhang ve ark., 2023), elektronik (Huang ve ark., 2023) gibi çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Ancak polimer malzemelerin özellikleri kullanım yerine göre yetersiz kalabilmektedir. Bu noktada devreye kompozit malzemeler girmektedir. Şekil hafızalı polimer kompozitlerin üretilme amaçlarından birisi, düşük mekanik özelliklere sahip polimerin özelliklerinde iyileşme sağlamaktır. Bir diğer amaç ise, genellikle ısıl duyarlı olduğu bilinen şekil hafızalı polimerleri atermal uyarıcılar ile aktif hale getirerek şekil hafıza mekanizmasını tetiklemektir.

2.2.1. Şekil hafızalı polimer kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi

Şekil hafızalı polimerlerde, deformasyonlu şekilden kalıcı şekle geçişi, hasar sırasında malzeme içerisinde depolanan enerji sağlamaktadır. Şekil hafızalı polimer kompozitlerde, polimere katılan takviye malzemesi polimerin şekil kurtarma stresini arttırarak, deformasyonun iyileşme oranını artırmaktadır. Karbon fiber (CF), cam fiber (GF), kevlar fiber, karbon nanotüpler, karbon siyahı, grafen, metal ve metal oksitler, kristal polimerler şekil hafızalı polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan takviyelerdir.

Fiberler

Kompozit malzemelerde en çok kullanılan katkı malzemeleri fiberlerdir. Fiberler sayesinde polimer matris malzemenin zayıf olan mekanik özelliklerinde artış sağlanarak yük taşıma kapasitesi arttırılır. Fiberler matris malzemeye kazandırılmak istenilen özelliğe göre kısa, uzun veya mikrofiber olarak kullanılabilirler. Üstün mekanik özellikleri sayesinde en çok kullanılan fiberler karbon ve cam fiberlerdir. Bunların yanında kevlar fiberlerde kullanım yeri bulmaktadır. Karbon fiberler, yüksek özgül mukavemet, kimyasal direnç, yüksek sıcaklık direnci ve düşük termal genleşme gibi mükemmel özelliklere sahiptir (Andrew ve ark., 2019). Yapılan bir çalışmada CF takviyesinin şekil hafıza özelliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kompozit malzeme saf SMP ile karşılaştırıldığında şekil kurtarma oranında önemli bir artış gözlemlenmiş (Park ve ark., 2014). Bir çalışmada CF takviyeli SMPC (şekil hafızalı polimer kompozit)'ler incelenmiştir. %90'a kadar şekil geri kazanımı olan iyi bir şekil hafıza özelliği elde edilmiştir (Wang ve ark., 2017). Bir başka çalışmada tek yönlü CF takviyeli bir SMPC laminatın termo-mekanik özellikleri incelenmiştir. Üretilen numunelerin iyi şekil geri dönüşüm özellikleri nedeniyle uzayda katlanabilir yapılarda kullanılma potansiyeline sahip olduğunu belirtilmiştir (Lan ve ark., 2020). Sonuç olarak şekil hafızalı kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan CF takviyeli SMP'lerin programlama süreçleri boyunca daha yüksek Young modülü, eğilme modülü ve eğilme gerilmesi değerlerine sahip olduğu ve geri kazanım sırasında daha kararlı geri kazanım kuvveti elde edildiği söylenebilir (Cheng ve ark., 2019).

Cam fiberle yapılan çalışmalar da cam fiber takviyesinin matris malzemenin şekil hafıza özelliğini olumlu etkilediğini göstermiştir. Yapılan bir çalışmada cam elyaf takviyeli stiren bazlı SMPC'lerin mekanik davranışını ve boyut kararlılığı incelenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) altında, cam elyaf takviyesinin mekanik özellikleri ve depolama modülünü iyileştirdiği sonucuna varılmıştır (Azzawi ve ark., 2017). Başka bir çalışma cam elyaf takviyesinin matrisin mekanik özelliklerinde ve geri kazanım gerilimlerinde önemli iyileştirmeler sağladığını ve saf SMP'ler gibi mükemmel şekil hafızası davranışı sergilediğini göstermiştir (Shaki ve ark., 2025). Son olarak epoksi bazlı cam elyaf takviyeli SMPC'lerin Young modülünün ve eğilme mukavemetinin önce arttığı ve daha sonra artan dolgu oranıyla hafifçe azaldığı bulunmuştur (Wei ve ark., 2013).

Kevlar fiber ve cam fiber kullanılarak üretilen şekil hafızalı epoksi matrisli kompozitler incelenmiştir. Kevlar takviyeli şekil hafızalı kompozit malzemenin şekil sabitleme oranının %99,3 ve cam elyaf takviyeli şekil hafızalı kompozit malzemenin şekil sabitleme oranının %99,0 olduğu bildirilmiştir (Jing ve ark., 2012).

Karbon nanotüpler, karbon siyahı ve grafen

Karbon malzemeler, zengin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve polimer malzemeler ile iyi kombinasyonları nedeniyle şekil hafızalı polimerlerde takviye malzemesi olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Karbon bazlı takviye malzemesi olarak en yaygın kulanım yeri bulan malzemeler karbon siyahı (CB) ile birlikte karbon nanotüpler (CNT) ve grafendir.

Yapılan çalışmalar karbon malzemelerin takviye olarak kullanıldıkları polimer malzemenin mekanik özelliklerinde iyileşme sağlayarak şekil hafıza davranışına olumlu katkı yaptığını göstermiştir. CB takviyesinin saf SMP'ye etkisini inceleyen çalışmalardan birinde matris malzemesi olarak siyanat/polibütadien epoksi kullanılırken (Wang ve ark., 2016), diğerinde poliüretan kullanılmıştır (Arun ve ark., 2020). Her iki çalışmanın sonucu göstermiştir ki CB takviyesi elastik modülde artış sağlayarak şekil geri kazanım oranında iyileşme sağlamıştır. Ayrıca şekil geri kazanım süresinde düşüş gözlemlenmiştir. Benzer şekilde grafen takviyesi ile hazırlanan epoksi/siyanat ester karışım kompozitlerinin

(Wang ve ark., 2018) ve poliüretan matrisli kompozitlerin (Kim ve ark., 2015) şekil hafıza davranışı incelendiğinde elastik gerinim enerjisindeki artışla beraber şekil geri kazanım oranında iyileşme gözlemlenirken, şekil geri kazanım süresinde azalma kaydedilmiştir. Karbon nanotüp düşük yoğunluklu iyi termal ve elektriksel özellikleri sayesinde yüksek performanslı polimer kompozit üretiminde kullanılan bir takviye malzemesidir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki CNT takviyesi SMP'nin şekil hafıza davranışını arttırmaktadır. Polivinil alkol/kitosan karışım matrisinde takviye malzemesi olarak kullanılan CNT depolama modülünde artış göstererek, kalıcı şekle geri dönme oranında, süresinde ve stresinde iyileşmeler sağlamıştır (Pirahmadi ve ark., 2020).

2.2.2. Atermal uyarıcılarla tetiklenen şekil hafızalı polimer kompozitler

Atermal uyarıcılarla şekil hafıza mekanizmasını tetiklemek, aslında dolaylı yoldan malzemeyi ısıtma prensibine dayanır. Işığa duyarlı, manyetik olarak uyarılabilen, mikrodalga ile uyarılabilen şekil hafızalı polimerler geliştirmek mümkündür. Bunların dışında elektrik ile şekil hafıza özelliğini aktif etmek de mümkündür. Şekil hafızalı polimeri termal yöntemle uyarmadan sonra en sık kullanılan ve pek çok avantaj sağlayan yöntem elektrik ile uyarımdır.

Işık ile uyarılan şekil hafızalı polimer kompozitler

Işık duyarlı şekil hafızalı polimerler ışığı açıp kapatarak aktif edilirler. Farklı dalga boylarına sahip ışık altında şekil hafıza özelliğini tetiklemek mümkündür. En büyük avantajlarından birisi bölgesel olarak şekil hafıza özelliği uyarılabilir ve uzaktan kontrol edilebilir olmasıdır. Mevcut ışığa duyarlı SMP'ler çoğunlukla sikloadisyon veya cis-trans izomerizasyon reaksiyonlarına dayanır. Bu nedenle, bu reaksiyonları geçirebilen belirli fonksiyonel gruplar polimer tasarımında mutlaka olmalıdır. Alternatif olarak, ışığa duyarlı SMP'ler, fototermal bir etkinin şekil kurtarma tepkisini tetikleyebildiği daha düşük sıcaklıklarda harekete geçen ısıl duyarlı SMP'ler olarak anlaşılabilir. Bu durumlarda, Fe_3O_4 (demir oksit) gibi malzemeler genellikle ısı transferini iyileştirmek ve şekil hafızası etkisini artırmak için bu SMP'lere katkı malzemesi olarak eklenir (Fang ve Liang, 2025). Huang ve arkadaşları, antrasen-fonksiyonelleştirilmiş SMP'lerin floresan

özelliğinden ve geri dönüşümlü foto-sikloadisyon reaksiyonlarından yararlanarak ışığa duyarlı bir dövme yaptılar. Çalışmada 365 nm ışık altında, antrasen grupları arasındaki dimerizasyon reaksiyonunun düzlemsel π-π konjugasyon yapılarını değiştirdiği ve floresan etkisini ortadan kaldırdığı tespit edimiş. 254 nm ışık altında ise yapının tersine çevrilebilir olduğu kanıtlanmış. Bu sayede aydınlatmanın süresi ve yeri, dövme desenini uzaktan kontrol etmek için hassas bir şekilde programlanabilir (Hang ve ark., 2023). Li ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, matris olarak poli (etilen-ko-vinil asetat) (EVA) ve hem ışık emici hem de ısı kaynağı olarak p-aminodifenilimid (p -AP) kullanılarak mükemmel ışıkla aktif edilebilen iki yönlü şekil hafıza etkisine (2W-SME) sahip yeni bir polimer kompozit üretilmiş (EVA/p-AP). 365 nm ultraviyole (UV) ışığın altında p-AP'nin belirgin ışık tepkisi davranışından yararlanarak, EVA/p-AP kompoziti ışıkla uyarılan mükemmel bir 2W-SME sergilemiş (Li ve ark., 2018). Bir başka çalışmada, kolay eriyik karıştırma yoluyla klorlu poli(propilen karbonat) (CPPC) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT'ler) iletken kompozitlerine dayalı kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahip ışıkla harekete geçen şekil hafızalı polimer kompozitler üretilmiş. MWCNT/CPPC kompozitlerinin şekil hafıza davranışlarının yalnızca kızılötesi ışıkla değil aynı zamanda doğal güneş ışığıyla da tetiklenebileceği bulunmuş. Kompozitlerin şekil kurtarma işlemi (0,2 mm kalınlık) doğal güneş ışığı altında 39 saniye içinde tamamlanmış (Cui ve ark., 2020).

Manyetik uyarılan şekil hafızalı polimer kompozitler

Manyetik duyarlı SMP'ler, manyetik alan uyarısının neden olduğu önemli deformasyonun ardından orijinal şekillerine geri dönebilen mekanik olarak işlevsel malzemelerdir. Polimer matrisine gömülmüş ve alternatif bir manyetik alana tabi tutulmuş manyetik nanopartiküller kullanılarak uzaktan ısıtma yoluyla önceden belirlenmiş bir formu yeniden kazanma yeteneğine sahiptirler. En çok kullanılan nano parçacıkların başında Fe_3O_4 gelmektedir. Fe_3O_4 nanoparçacıkları ile takviyelendirilmiş biyo-bazlı benzoksazin/epoksi nanokompozitlerden manyetik ve ışığa duyarlı SMP'ler geliştirilmiş. Nanokompozitlere %0-5 ağırlık aralığında Fe_3O_4 nanoparçacık eklenmesinin SMP performansını önemli ölçüde artırabileceği, yani şekil sabitliğini ve şekil geri kazanımın oranını sırasıyla %93 ve %98'e kadar artırabileceği gözlemlenmiş (Leungpuangkaew ve

ark., 2023). Bir başka çalışmada PETG(polietilen tereftalat glikol)-ABS(Akrilonitril Bütadiyen Stiren)-Fe_3O_4 nanokompozitlerinden türetilen manyetotermal çift uyarımlı SMP geliştirilmiş. Sonuçlar, SMP etkisinin Fe_3O_4 eklenmesiyle iyileştirildiğini ve 4D baskı için potansiyel kullanımlar sağladığını ortaya koymuş (Mirasadi ve ark., 2024). Başka bir çalışmada Fe_3O_4 nanoparçacıkları ile takviyelendirilmiş biyo-bazlı benzoksazin/poliüretan polimer karışımlarından yapılmış yeni bir manyetik-tepkili üçlü SMP'ler geliştirilmiş. En iyi şekil hafıza özelliği %96 şekil sabitliği ve %94 şekil geri kazanımı ile 60/40 karışım oranında elde edilmiş. Ayrıca %7 ağırlık oranında $Fe_3\ O_4$ nanoparçacık bulunduran polimer karışımları %98 şekil sabitliği, %98 şekil geri kazanımı oranı ve 8 saniyede şekil geri kazanım süresi kaydedilmiştir (Ruenpanya ve ark, 2025).

Mikrodalga ile uyarılan şekil hafızalı polimer kompozitler

Mikradalga ile uyarılabilen şekil hafızalı polimerlerde elektromanyetik dalga, termal enerjiye dönüştürülerek dağıtılır. Mikrodalga, diğer elektromanyetik dalgalardan daha uzun bir dalga boyuna sahiptir ve dolayısıyla daha fazla nüfuz edilebilirliğe sahiptir. Mikrodalga ile uyarılabilen SMP'lerin en önemli avantajı, uzaktan şekil hafıza mekanizmasının harekete geçirilmesinin yanı sıra, deformasyon ve şekil geri dönüşümü saniyeler içinde tamamlanmaktadır. SMP bileşenleri büyük boyutlara sahip olduğunda, ısıtma verimliliği sınırlıdır. Bu durumlarda, mikrodalga ile şekil hafıza mekanizmasının tetiklenmesi tercih edilen bir seçenek haline gelmektedir. Mikrodalgaların saf SMP'ler üzerinde ısıtma etkisi olmadığından, SMP'lere mikrodalgayı soğurabilecek takviye malzemeleri eklenmektedir. SMP'ye güçlü mikrodalga emilim özelliğine sahip nanopartiküller takviye edilir. CNT, karbon siyahı, silisyum karbür (SiC) gibi malzemeler mikrodalga aktivasyonu için kullanılan takviye maddelerinden bazılarıdır. Du ve arkadaşları, silisyum karbür nanoparçacıklarını polivinil alkol (PVA) ilave ederek şekil hafıza özelliğini uyarmış. Çubuk şeklinde bir numune geliştirmişler. Numune çubuğunun 300 W ışınlama altında ağırlıkça %1,5 SiC takviyesi için bir dakikadan daha kısa sürede şekil geri dönüşümünün tamamlandığını bildirmişler (Du ve ark., 2015). Liu ve arkadaşları, karbon nanotüpler ile takviyelendirilen SMP'nin mikrodalga ile şekil hafıza özelliğinin tetiklenme davranışını incelemişler. Düşük miktarlarda CNT takviyeli kompozitlerin mikrodalga radyasyonuna tepkisiz olduğunun gözlemlenmesine rağmen,

eklenen CNT miktarı veya mikrodalga frekansı önemli ölçüde arttığında şekil hafıza davranışının tetiklendiği gözlemlenmiş. Kompozit içerisinde ağırlıkça %1, %3 ve %5 CNT varlığı mikrodalga radyasyonu ile başarılı bir şekilde şekil hafıza davranışı etkinleştirilmiş (Yu ve ark., 2014).

Su ile uyarılan şekil hafızalı polimer kompozitler

Su ile uyarılabilen SMP'ler, makromoleküler zincirlerin esnekliğini artıran ve geçiş sıcaklığını azaltan su moleküllerinin plastikleştirici etkisine dayanmaktadır. Su ile uyarılabilen şekil hafızalı polimerler genellikle sağlık sektöründe kullanılmaktadır. Düşük maliyet, kolay hazırlanma ve sulu ortamın biyouyumluluğu nedeniyle, suya duyarlı SMP'ler özellikle biyomedikal uygulamalar için diğer sistemlerin ötesinde umut verici bir aday olarak kabul edilmiştir. Zayıf hidrofilisiteye sahip polimerlerin su emme özelliğini arttırmak için organik veya inorganik katkı malzemeleri ilavesi yapılmaktadır. Liu ve arkadaşları, selüloz nanokristallerini polikaprolakton ve polietilen glikol ile kimyasal olarak çapraz bağlayarak su kaynaklı şekil hafızalı bir kompozit geliştirmiş. Bu kompozit 5 dakika içinde kısmen su kaynaklı şekil kurtarma (%86) sergilediği gözlemlenmiş (Liu ve ark., 2015). Zou ve arkadaşları, poli(L-laktid) (PLLA) matris içine belirli bir ikincil yapıya sahip ipek fibroini takviyesi ilavesiyle, su ile tetiklenebilen iki yönlü şekil hafıza etkisi gösteren kompozitleri başarılı bir şekilde üretilmişler (Zou ve ark., 2024). Liu ve arkadaşları, yüksek çekme mukavemeti (51 MPa), yüksek geri kazanım gerilimi (12 MPa), yüksek enerji çıkışı (0,98 J/g) ve aşırı ortamlara tolerans (-196 °C'de büyük şekil verilebilirliğini korur) özelliğine sahip şeffaf ve neme duyarlı bir şekil hafızalı poliüreyi başarılı bir şekilde hazırlamışlar (Liu ve ark., 2023).

Elektrik ile uyarılan şekil hafızalı polimer kompozitler

SMP'lerin genellikle yalıtkan malzemeler olduğu bilinmektedir. Ancak şekil hafızalı polimer kompozitler için iletken bir yol, dahili olarak veya yüzeyde oluşturulabilir. Karbon siyahı, karbon nanotüpler veya karbon fiberler gibi karbon malzemelerin matrise dahil edilmesi, elektrotermal etki yoluyla elektrikle çalışan şekil hafıza özelliğinin tetiklenmesine olanak tanır. Homojen ısıtma, uzaktan kontrol edilebilirlik ve geçici

şekilden kalıcı şekle geri dönüş süresinin düşük olması elektroaktif şekil hafızalı polimerlerin en önemli avantajlarıdır. Elektroaktif şekil hafızalı polimer kompozitler, esas olarak Joule ısıtması nedeniyle, bir elektrik voltajına tabi tutulduğunda önceden belirlenmiş bir şekle geri dönme yeteneğine sahip akıllı malzemelerdir. Elektroaktif şekil hafızalı polimerler malzemenin doğrudan ısıtılması yerine, nispeten düşük bir çalıştırma voltajı aracılığıyla dolaylı ısıtmaya yanıt verecek şekilde tasarlanmıştır. Zhang ve arkadaşları, termoplastik bir Nafion polimeri ve ultra ince elektroeğirilmiş poliakrilonitril bazlı karbonize nanofiber membranlardan oluşan kompozit malzemeleri araştırmış. 14V'luk düşük bir voltaj uygulanarak, malzeme hızla tetiklenmiş ve sadece 5 saniyede tam olarak şeklini geri kazanmıştır (Zhang ve ark., 2014). Wan ve arkadaşları, 25 V'da 16 saniye boyunca elektriksel uyarım altında hızlı şekil değiştirme davranışı gösteren doğrudan 4D baskı için poli(D, L-laktik asit-ko-trimetilen karbonat)/CNT nanokompoziti geliştirmiştir (Wan ve ark., 2019). Cortés ve arkadaşları, gömülü çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile amorf termoset poli(etilen glikol) diakrilat/poli(hidroksietil metakrilat) matrisinden oluşan fotokürlenebilir ve elektrikle aktive edilen bir SMP kompoziti tasarladı. Yüksek şekil sabitleme ve kurtarma oranlarına ek olarak, Joule etkisiyle ısıtılması SMP kompozitlerinin modüler ve seçici kurtarılmasına olanak sağladığını gösterdi (Cortes ve ark., 2021). Dorigato ve arkadaşları, yaklaşık 12V'luk bir akım uygulayarak joule ısıtma etkisiyle bir dakikada 60 °C'ye ulaşabilen, %4 ağırlıkça MWCNT ve %2 ağırlıkça karbon siyahı içeren sinerjik bir polibütilen tereftalat geliştirdiler (Dorigato ve ark., 2018).

2.3. Şekil Hafızalı Polimer Karışımlar

Polimer malzemelerin bazıları yapısal özellikleri sayesinden kendinden şekil hafıza özelliğine sahiptir. Yapılarındaki yumuşak ve sert segmentlerin varlığı şekil hafıza özelliğini ortaya çıkartmaktadır. Yumuşak segmentler matris fazı, sert segmentler ise anahtar gibi davranmaktadır. Bu mekanizmanın bilinmesi şekil hafıza özelliğine sahip yeni polimerlerin tasarlanmasında kullanılmaktadır. Ancak bu özellikteki polimer ağlarının sentezi ve karakterizasyonu oldukça zordur. Polimer karışımları yeni şekil hafızalı polimer malzeme geliştirmenin en kolay ve etkili yollarından biridir. Polimer karışımları hazırlamak, ayrıca şekil hafızalı polimerin mekanik özelliklerini geliştirmek

için de kullanılan yöntemlerden biridir. Farklı şekil hafızalı polimer karışımı hazırlama yöntemleri bulunmaktadır.

2.3.1. Şekil hafızalı polimer/polimer karışımlar

Şekil hafızalı bir polimeri kendisiyle karışabilen başka bir polimer ile karıştırarak, şekil hafızalı polimerin mekanik özelliklerini arttırmak ve geçiş sıcaklığını ayarlayabilmek, şekil hafıza özelliğini iyileştirmek mümkündür. Polietilen treftalat glikol (PETG)/termoplastik poliüretan (TPU) karışımlarının 4D şekil hafıza özelliği araştırılmış. PETG, oda sıcaklığında mükemmel şekil sabitliği ancak sınırlı geri kazanım kapasitesi gösterirken, TPU iyi geri kazanım ancak zayıf şekil sabitliği göstermektedir. Eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanan karışımlar, tek tek polimerlerin gösterdiği şekil hafıza özelliğine kıyasla daha kararlı şekil hafıza özelliği göstermiştir. PETG/TPU (50/50) karışımı bükme modunda yaklaşık %97'lik bir sabitlik oranı ve yaklaşık %93'lük bir geri kazanım oranı sergilerken, burulma modunda yaklaşık %100'lük bir sabitlik oranı ve yaklaşık %87'lik bir geri kazanım oranı sergilemiş (Cunha ve ark., 2024). Başka bir çalışmada, geçiş sıcaklığını değiştirmek ve şekil hafızalı poliüretanın (SMPU) mekanik mukavemetini artırmak için termoplastik SMPU'yu poli(vinil klorür) ile karıştırmışlar. Poli(vinil klorür) ayrıca SMPU'nun yumuşak segmentiyle de karışabilir bir polimerdir. Karışımların geçiş sıcaklığının, farklı bileşen oranlarıyla sorunsuz bir şekilde değişebilir olduğunu kanıtlamışlar (Jeong ve ark., 2001).

2.3.2. Kristal polimer/amorf polimer karışımları

Kristalin ve amorf polimerlerin karıştırılması, yeni şekil hafızalı polimer malzemeler oluşturmak için kolay bir yöntemdir. Bu tür şekil hafızalı polimerler, iki polimerin karıştırılmasıyla hemen elde edilebildikleri için kovalent olarak çapraz bağlı SMP'lere göre çok daha yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Kristalin fazdaki polimer çapraz bağlayıcı yapı görevi görürken (sert segment) ve amorf fazdaki polimer (yumuşak segment) geçişi sağlar. Yapılan bir çalışmada polilaktit asit (PLA)/poli metil metakrilat (PMMA) eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanmış ve 4D yazdırılarak şekil hafıza davranışı incelenmiş. PLA/PMMA ağırlık oranının %50/50 olduğu karışımlar, %100

şekil kurtarma oranı ve şekil sabitliği elde ederek en iyi şekil hafızası performansını göstermiş (Doostmohammadi ve ark., 2024). Başka bir çalışmada, etilen-vinil asetat kopolimeri (EVA) ve poli(propilen karbonat) (PPC) karışımları eriyik hazırlama yöntemiyle kimyasal olarak çapraz bağlanarak üçlü şekil hafızalı bir polimer hazırlanmış. Farklı karışım oranlarına ve morfolojilere sahip EVA/PPC karışımlarının hepsinin %90'ın üzerinde şekil sabitleme oranı ve %90'a yakın şekil kurtarma oranı ile mükemmel üçlü-şekil hafıza özelliği sergilediği gösterilmiş (Shi ve ark., 2021).

2.3.3. Kristal polimer/kristal polimer karışımları

Sert segment olarak kristalin bir polimer ve yumuşak segment olarak ikinci kristalin polimeri kullanalarak, şekil hafızalı polimer karışımları üretmek mümkündür. Yapılan bir çalışmada, polilaktik asit (PLA)/ polibütilen adipat tereftalat (PBAT) karışımları ağırlıkça %15, %30 ve %45 oranlarında hazırlanmış ve 4D olarak yazdırılmış. Mekanik özellikler, şekil hafızası etkileri, morfoloji ve termal davranışlar araştırılmış. Sonuçlar, PLA'nın ağırlıkça %45 oranında PBAT ile karıştırılmasının birkaç saniyede %220 uzama ve %93 şekil geri kazanımı ile mükemmel şekil hafıza özelliği gösterdiğini kanıtlamış. Diğer iki PLA/PBAT karışımı, 8 saniyeden kısa sürede %100'e yakın şekil geri kazanımı göstermiş (Rahmatabadi ve ark., 2024). Başka bir çalışmada, farklı oranlarda polipirol (PPy) dolgusu kullanılarak poli(laktik asit) (PLA)/polikaprolakton (PCL) karışımı hazırlanmış. Üçlü şekil hafıza ve kendi kendini iyileştirme özellikleri incelenmiş. Dolgu maddesi kullanılmadan hazırlanan 80:20 PLA/PCL oranındaki karışımda optimum üçlü geri kazanım oranları, sırasıyla %92, %87 ve %93 olarak hesaplanmış. PPy dolgulu karışımlarda farklı kompozisyonların çoğunluğu için %95'i aşan şekil geri kazanım oranları elde edilmiş. Aynı zaman PPy dolgusu ile hazırlanan kompozitlerde şekil hafıza özelliği fototermal olarak aktif edilmiş. Son olarak polimer karışım nanokompozitleri %90'ı aşan verimliliklerle mükemmel kendi kendini iyileştirme özellikleri göstermiş (Wang ve ark., 2023).

2.3.4. Elostomer/kristal veya amorf karışımları

Düşük sıcaklıkta termal geçişe sahip bir polimer ile bir elastomerin karıştırılmasıyla, şekil hafıza özelliğine sahip polimer malzemelerin üretilmesi mümkündür. Yapılan bir çalışmada, maleatlanmış poli(stiren-b-etilen/bütilenb-stiren) (SEBS-g-MA)/poli(etilen-ko-vinil asetat) (EVA) karışımları hazırlanmış ve 4D olarak basılmış. Karışımların karışım sonrası ve 3D basıldıktan sonra ayrı ayrı şekil hafıza özellikleri incelenmiş. Ağırlıkça 60/40 oranında SEBS-g-MA/EVA içeren karışım, %93,1 şekil sabitleme oranı ve %98,7 şekil kurtarma oranı göstererek yüksek bir şekil hafıza özelliği sergilemiş. Ayrıca aynı oranda karıştırılan karışım ile hazırlanan filament ile 3D yazıcıda basılan numuneler geçici şekillerini büyük ölçüde koruyabilirken, kısa bir süre içerisinde orijinal şekillerine geri dönmüşler (Tekay ve ark., 2023). Başka bir çalışmada, etilen-vinil asetat kopolimeri (EVA)/poli(bütil metakrilat-ko-izobutil metakrilat) (BMA-ko-iBMA) polimerlerinden karışımlar hazırlanmış ve yine 4D olarak basılmış. Karışımın üretim hemen sonrası ve 3D yazıcı da yazıldıktan sonra şekil hafıza özellikleri ayrı ayrı incelenmiş. En iyi şekil hafıza özelliği ağırlıkça 60/40 oranındaki EVA/BMA-ko-İBMA karışımında elde edilmiş. 55°C gibi düşük bir sıcaklıkta (T_{trans}) %94,1 şekil sabitleme ve %94,5 şekil geri dönme oranı ile yüksek bir şekil hafıza özelliği göstermiş. Son olarak aynı orandaki karışımdan üretilen filament 3D yazıcılarda kullanıma uygun, farklı alanlarda kullanılabilecek, yine 55°C sıcaklıkta uyarılabilen şekil hafızalı parça üretimine imkan sağladığı kanıtlanmış (Tekay ve ark., 2024).

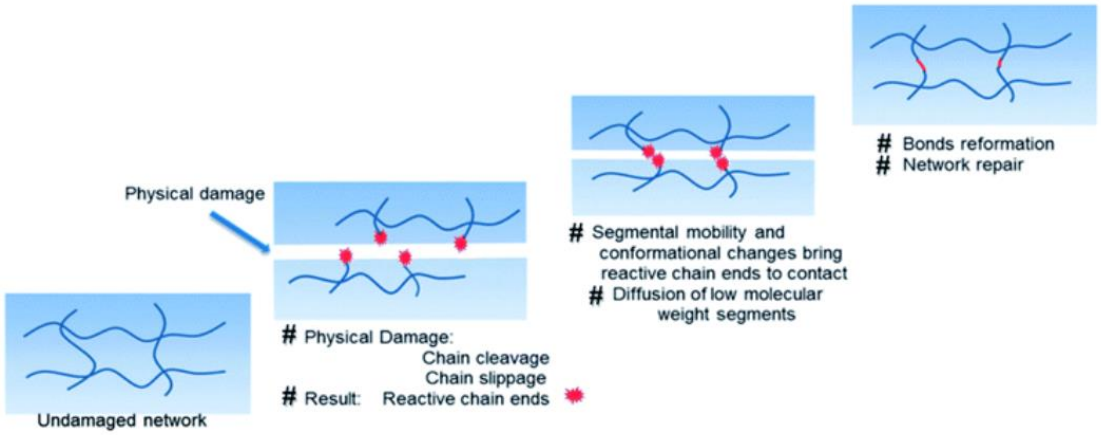
2.4. Kendi Kendini Onaran Polimerler

Doğada bulunan pek çok malzeme sahip olduğu doğal özelliklerini koruyabilme, hasar aldığından onarabilme kabiliyetine sahiptir. Örneğin insan vücudu yaralandıktan sonra kanamayı yaralı bölgeyi onararak durdurabilme özelliğine sahiptir. Benzer şekilde ağaç kabukları da alttaki dokulara zarar gelmemesi için kendi kendini onarabilme kabiliyetine sahiptir. Canlı yapıların bu özellikleri sayesinde yaşam süreleri uzamaktadır. Doğadan ilham alınarak bilim insanları 1980'lerde kendi kendine onaran malzemeler üzerinde çalışmaya başlamışlar (Zhu ve ark., 2020). Kendi kendini onaran polimer malzemelerde, çatlaklar veya aşınmalar gibi hasarları farklı yöntemlerle onarabilen ve özelliklerini

koruyan malzeme sınıfıdır. Kendi kendini onarma özelliği sayesinde polimer malzemelerin dayanımı artmakta, bakım maliyetleri azalmakta ve ürünlerin kullanım ömrü artmaktadır. Polimer malzemelerin kendi kendini onarma mekanizmaları, polimerin geri dönüşümlü kimyasal bağlarının veya dinamik etkileşimlerinin hasarlı bölgeyi onarmasına dayanan içsel sistemler ve mikrokapsüller veya damar ağları gibi yapı içerisine gömülü iyileştirme ajanlarına dayanan dışsal sistemler olarak iki farklı başlık altında sınıflandırılır.

2.4.1. Otonom olmayan (içsel) sistemler

Otonom olmayan sistemlerde polimer malzemelerin kendi kendine iyileşmesi yapıdaki Diels-Alder reaksiyonları ve disülfür bağları gibi geri dönüşümlü kovalent bağlar ve hidrojen bağları, iyonik bağlar gibi dinamik kovalent olmayan etkileşimler ile gerçekleşmektedir (Ghanbari ve ark., 2024). Şekil 2.4'de otonom olmayan sistemlerde hasarın kendi kendine iyileşme mekanizması verilmiştir.



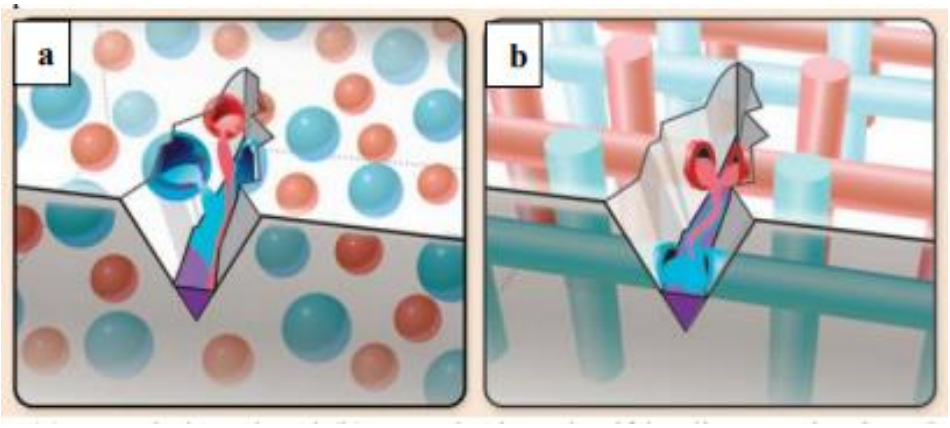
Şekil 2.4. Otonom olmayan sistemlerde hasar onarım mekanizması (Willocq ve ark., 2020)

Otonom olmayan sistemlerde hasarlı bölgeyi onarabilmek için ısı, ışık, su, manyetik etki gibi harici bir uyaran sayesinde yapıdaki bağlar tersinir olarak görev yapar ve hasar onarımı gerçekleşir. Bu sayede polimer malzemenin birden çok hasar alması durumunda hasar onarımı mümkündür.

Yapılan bir çalışmada, poliüretan monomerlerinin değişim reaksiyonu yoluyla otonom olmayan kendi kendine iyileşme özelliği incelenmiş. Geri dönüşümlü kovalent bağlara sahip poliüretan polimer ağının, daha iyi mekanik mukavemet ve elastik modülü ile %85'e kadar artan kendi kendine iyileşme verimliliğine sahip olduğu sonucuna varılmış (Kuhla ve ark., 2018). Bir başka çalışmada ise, otonom olmayan kendi kendine iyileşme mekanizmasına sahip epoksi matrisli ultra hızlı, oldukça etkili kaplamalar geliştirilmiş. Burada, dörtlü hidrojen bağlı monomer olan üreido-pirimidinon'un, otonom olmayan kendi kendini onaran bir epoksi kaplamada amin sonlandırılmış bir oligo (propilen glikol) bağlayıcı aracılığıyla epoksi matrisinin polimer bağlarına bağlandığı görülmüş. Epoksi matris, suya daldırıldığında bile, herhangi bir harici tetikleyici olmaksızın yaklaşık 5 dakika içinde kendi kendini onarmış (Liu ve ark., 2021).

2.4.2. Otonom (dışsal) sistemler

Otonom kendi kendine iyileşme özelliğine sahip polimer malzemelerde temel iyileşme mekanizması, polimer matris içerisine önceden yerleştirilmiş iyileştirme ajanlarının, hasarlı bölgeyi tamir etmesi prensibine dayanmaktadır. Otonom sistemlerde kendi kendini iyileştirme matris moleküllerinin yapısal bir modifikasyonuna gerek duymaz. Otonom kendi kendini onaran malzemelerin imalatında, iyileştirici madde ve kürleştiricisi genellikle polimer matrise gömülmeden önce mikro veya makro kapsüller ve boru hatları (örneğin, içi boş lifler ve mikro vasküler ağları) gibi yapılarda saklanır (Zhu ve ark., 2015). Çatlak algılama ve onarım mekanizması manuel bir müdahale olmaksızın başlar ve ilerler. Parça hasar gördüğünde iyileştirme ajanının içinde bulunduğu kapsüller veya vasküler ağlarda çatlayarak iyileştirme ajanı ve kürleştiricisi serbest kalır. Bu sayede hasarlı bölge iyileştirme ajanı sayesinde onarılır. Otonom sistemlerin en büyük dezavantajı tek seferlik iyileştirme sağlanır. Şekil 2.5'de otonom sistemlerin hasar onarım mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.5. Otonom sistemlerde hasar onarım mekanizması a) mikrokapsül, b) mikro vasküler ağlar (Khan ve ark., 2018)

Yapılan bir çalışmada, makro düzeyde yapısal iyileşme için epoksi ve sertleştirici maddelerin kapsüllenmesiyle makro kapsüller geliştirilmiştir. Üretilen kapsüller, kendi kendini iyileştirebilen sandviç yapılar üretmek için bir alüminyum petek çekirdeğine yerleştirilmiş. Geliştirilen sandviç yapı darbe testlerine tabi tutulmuş. Deneysel sonuçlar, sandviç yapının etkili bir kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip olduğunu ve bu özelliğini çoklu tekrarlanan yüklemeler altında koruduğunu göstermiş. Ayrıca, petek alüminyum sandviç yapıların enerji emme kapasitesi hem yarı statik hem de yüksek hızlı darbe yükleri altında yaklaşık %80 oranında artmış (Özer ve ark., 2021). Başka bir çalışmada, elektrospreyleme ve arayüz polimerizasyonunun entegre edilmesi yöntemiyle, 4,4'-bis-metilensikloheksan diizosiyanat (HMDI) içeren mikrokapsüller başarıyla sentezlenmiş ve epoksi matris içerisine gömülmüştür. Kaplama olarak kullanılan bu malzemenin kendi kendine iyileşme özelliği incelenmiş. Sonuçlar, sentezlenen mikrokapsüllerin %93 ağırlıkta son derece yüksek bir çekirdek içeriği sergilediğini ve kuru havada 28 gün sonra %88 ağırlıkta kaldığını göstermiş. Matris üzerinde oluşturulan çatlağın mikroküreler sayesinde başarılı bir şekilde onarıldığı görülmüş (Zhang ve ark., 2024). Başka bir çalışmada, iyileştirici ajan olarak alkid vernik reçinesi ve kabuk için selüloz asetat kullanılarak kendi kendini onaran mikro vasküler ağları polidimetilsiloksan matrisinin içine yerleştirilmiş. Malzemenin kendi kendini iyileştirme özelliği incelenmiş. Bu nanofiber ağ yapısı yalnızca etkili ajan salınımını garantilemekle yetinmeyip, aynı zamanda tekrarlanan kendi kendini iyileştirmeyi desteklediği ve %95'i aşan verimlilik gösterdiği kaydedilmiş (Ji ve ark., 2022).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, şekil hafızalı polimer karışımları ve kompozitlerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonu üzerine bir inceleme yapılmıştır. Polimerik malzemeler, şekil hafızası, kendi kendine iyileşme gibi üstün özelliklere sahip olmaları nedeniyle birçok uygulama alanında tercih edilmektedir. Bu araştırmada, polibütilen süksinat (PBS) ve polibütilen teraftalat (PBT) karışımları, farklı oranlarda hazırlanarak şekil hafızası, mekanik özellikler, yapı analizi ve ısıl analizler gibi çeşitli testlerden geçirilmiştir. PBS/PBT karışımının en iyi şekil hafıza özelliği sergileyen oranına, karışımın malzeme özelliklerini geliştirmek amacıyla %5 öğütülmüş karbon fiber ilavesi ile kompozit üretimi yapılmıştır. Elde edilen kompozitlerin elektroaktif şekil hafıza özellikleri incelenmiş, ayrıca mekanik testleri, termal analiz ve yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, kendi kendini onarma yeteneğine sahip polimer kompozitlerin geliştirilmesine yönelik olarak içi boş seramik makroküreler hazırlanmış ve bu kürelerin içi, iyileştirme ajanı olarak kullanılan ftalat reçinesi ve onun kürleyicisi ile ayrı ayrı doldurulmuştur. Hazırlanan mikroenkapsülasyon yapısındaki bu makroküreler, termoset (epoksi reçine) ve (ftalat esaslı) matris sistemleri içerisine homojen şekilde yerleştirilmiştir. Elde edilen numuneler üzerinde kontrollü bası testleri uygulanarak, oluşan çatlakların iyileşme potansiyeli değerlendirilmiş; sistemin kendi kendini onarma performansı mekanik bütünlük ve çatlak kapanma davranışları üzerinden analiz edilmiştir. Bu bölümde, kullanılan materyallerin hazırlanması, testlerin uygulanma yöntemleri ve analiz süreçleri detaylı olarak açıklanacaktır.

3.1. Şekil Hafızalı Termoplastik Polimer Karışım Matris Malzemesi Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

Şekil hafızalı polimer karışımı elde etmek için PBS/PBT karışımı hazırlanmıştır. PBS yarı kristalin olup biyobozunur bir malzemedir. İyi bir çekme mukavemeti, termal stabilite ve darbe direnci sergiler. PBT polimer malzemesi de yarı kristalin bir yapıda olup, özellikle düşük maliyeti ve düşük yoğunluğu sebebiyle otomotiv sektöründe tercih sebebi olmaktadır. Karışımda PTT MCC Biochem Company Limited firmasından satın alınan 114°C erime noktasına sahip olan PBS yumuşak faz olarak, Resinex BMY A.Ş.

firmasından alınan 225°C erime sıcaklığına sahip PBT sert faz olarak görev yapmaktadır. Karışımlar ağırlıkça PBT oranı % 10, 20, 30 ve 40 olacak şekilde ayarlanmış ve farklı metodlarla karıştırılmıştır.

3.1.1. Üretim süreci

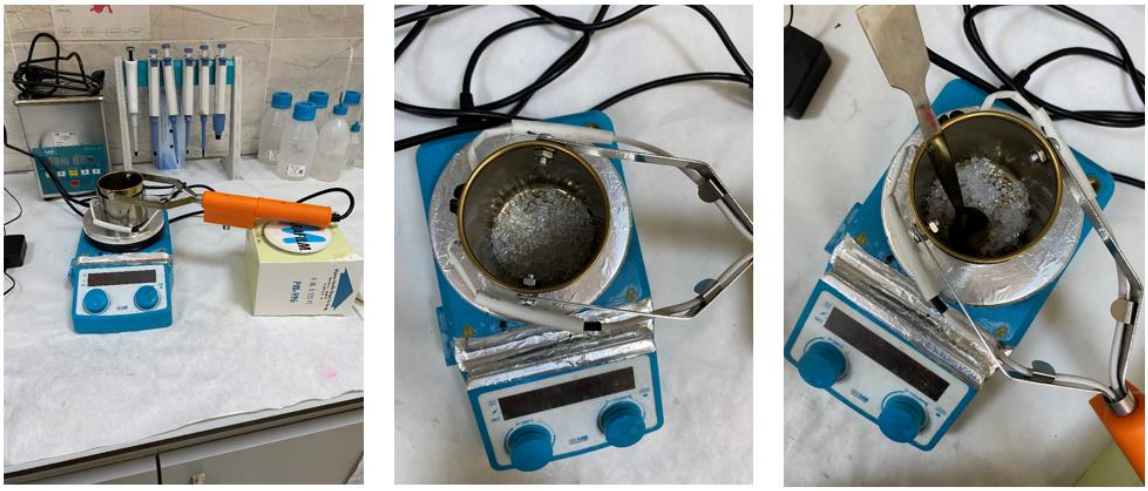
PBS/PBT karışımı hazırlamak için mekanik yöntemler seçilmiştir. Temel prensip istenilen oranda hazırlanan granül veya toz polimerler sıcaklık altında eritilecek ve mekanik yöntemle karıştırılacaktır. Bu amaçla çalışmalarda iki farklı yöntem kullanılmıştır.

Yüksek hızlı karıştırıcılar ile karıştırma

Termoplastik polimer malzemelerden olan PBT ve PBS polimerleri şekil hafızalı polimer matris geliştirmek için sıcaklık altında eritilerek karıştırıldı. Bu doğrultuda aşağıda belirtildiği gibi farklı oranlarda PBS/PBT karışımları hazırlandı.

- %10 PBT, % 90 PBS (karışım miktarı 30gr)
- %20 PBT, % 80 PBS (karışım miktarı 30gr)
- %30 PBT, % 70 PBS (karışım miktarı 30gr)
- %40 PBT, % 60 PBS (karışım miktarı 30gr)

Karışımdaki bileşenler ağırlıkça verilen oranlarda hesaplandı ve farklı iki yöntemle yaklaşık 230°C'ye ısıtıldı. İlk yöntemde elektrikli ısıtıcı kullanıldı. Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Elektrikli ısıtıcı ile eritilen polimer karışımı

Diğer yöntemde ise fırın içerisinde erime gerçekleşene kadar tutuldu (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Polimer eritmede kullanılan laboratuvar tipi fırın

Erime gerçekleştikten sonra her iki ısıtma yönteminde de polimer karışımı laboratuvar tipi mikser ile karıştırıldı. Karıştırıcı uç olarak Şekil 3.3'deki dispersiyon tipi pervane kullanıldı.



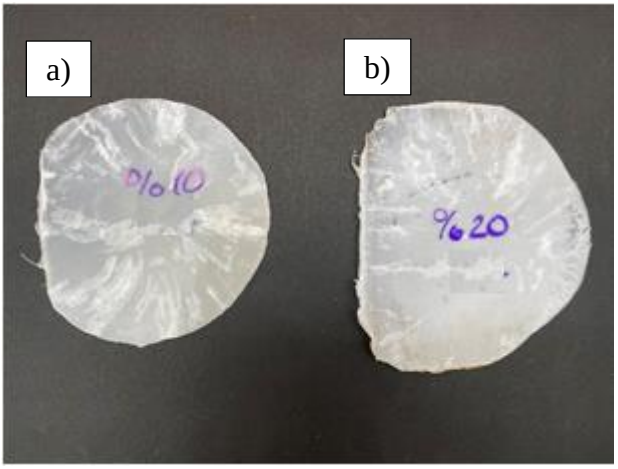
Şekil 3.3. Laboratuvar mikseri ve dispersiyon tipi karıştırıcı uç

Elde edilen karışım daha sonra sıcak pres ile preslenmek üzere manuel olarak iki plaka arasında sıkıştırıldı. Şekil 3.4'de kullanılan sıcak pres verilmişti.



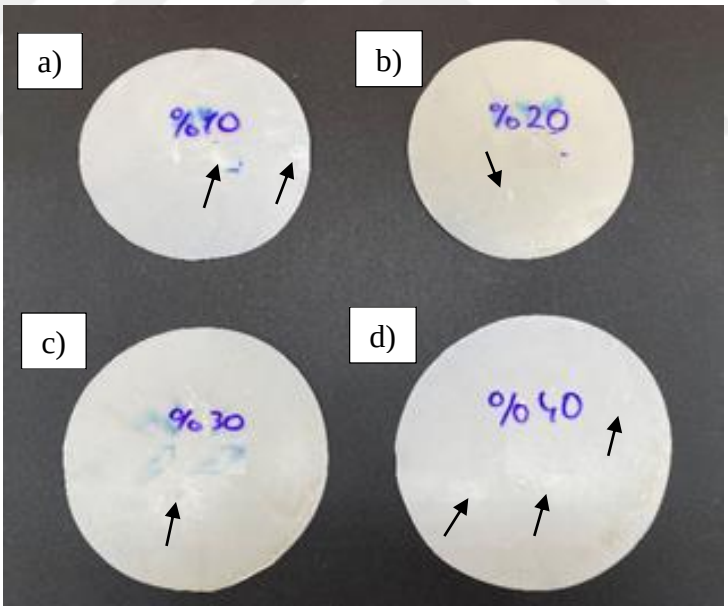
Şekil 3.4. Sıcak Pres

İnce film üretmek üzere sıcak pres 250°C ye ayarlandı. Hazırlanan karışımlar preste 1 ton ile basıldı. Üretilen filmler Şekil 3.5'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi basıncın etkisiyle polimer karışımındaki bileşenler sahip oldukları farklı viskoziteleri sebebiyle yapı içerisinde birbirinden ayrışmıştır.



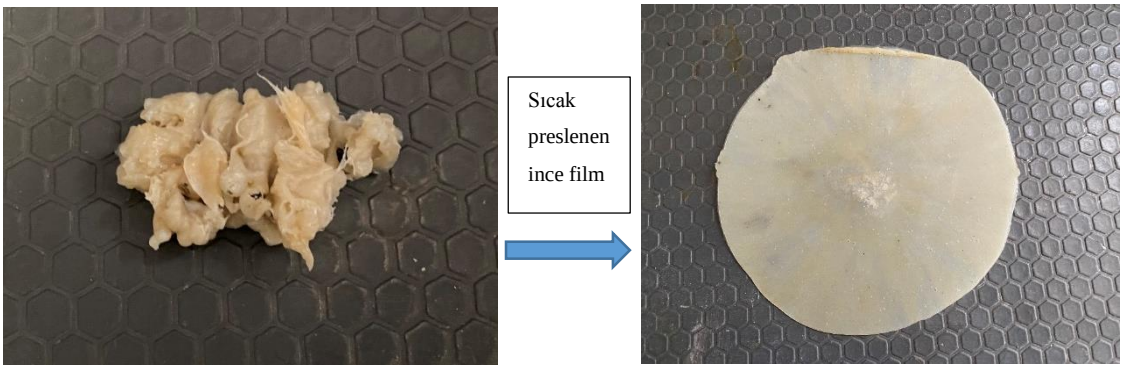
Şekil 3.5. Sıcak pres ile preslenen ince filmler a) %10 PBT, %20 PBT içeren karışımlar

Polimer bileşenleri arasındaki bu ayrışmayı önlemek adına filmler kalıbın ağırlığıyla (yaklaşık 15kg) basıldı. Ancak Şekil 3.6'da görüldüğü üzere bölgesel ayrışmalar tespit edildi.



Şekil 3.6. a) %10 PBT içeren, **b)** %20 PBT içeren **c)** %30 PBT içeren, **d)** %40 PBT içeren karışım

Bu yöntemin en temel problemlerinden biri de polimerleri eritme sırasında yaşanan yanma olayı oldu. Homojen bir karışım elde edebilmek adına tam erimenin gerçekleşmesi gerekir. Ancak bu sırada polimerlerde uzun süre sıcaklığa maruz kaldıkları için yanma meydana geldi. Şekil 3.7'de yanan polimer karışımları verilmiştir.

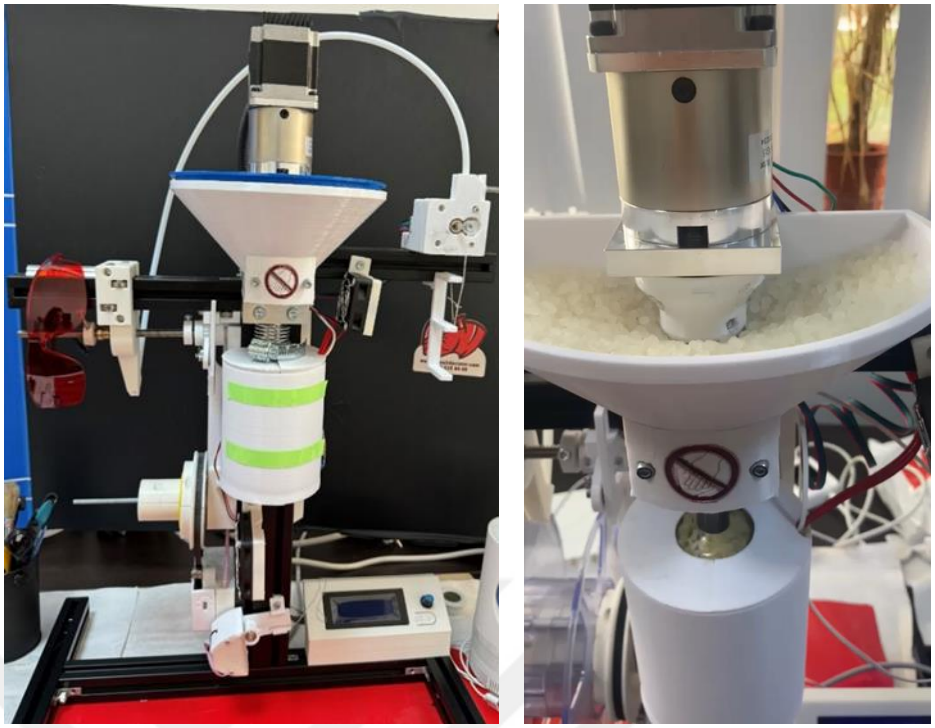


Şekil 3.7. Erime sırasında yanan polimer karışımı ve ince filmi

Karşılaşılan problemler neticesinde bu üretim tekniğinin uygun olmadığı sonucuna varıldı. Alternatif üretim teknikleri değerlendirildi ve polimer karışımı hazırlamada en çok kullanılan bir diğer yöntem olan ekstrüzyon yöntemiyle karışım hazırlama yöntemi seçildi.

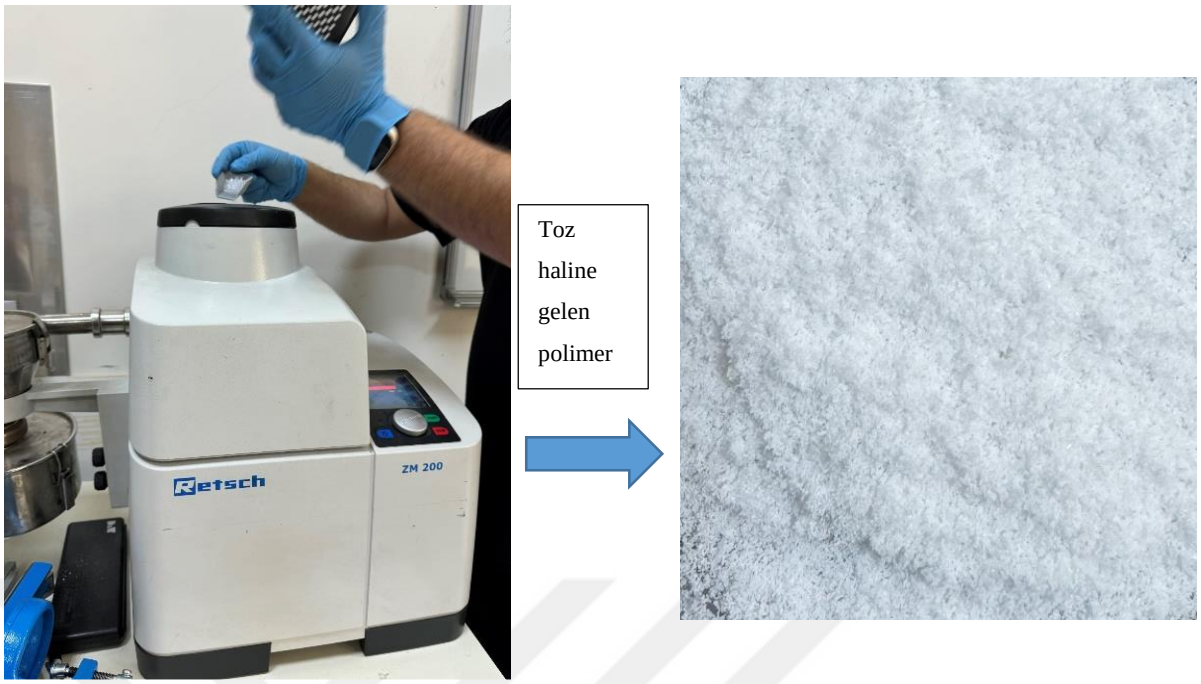
Masaüstü ekstrüzyon cihazı ile karıştırma

Şekil hafızalı polimer karışımı hazırlamak için satın alınan masaüstü ekstrüder cihazı (Şekil 3.8) ile denemeler yapılmıştır. Granül halinde kullanılan polimer bileşenlerin cihaz tarafından homojen bir şekilde ektrüde edilemediği gözlemlenmiştir. Cihazın daha homojen bir karışım yapabilmesi için kullanılan polimer bileşenlerin toz halinde olmasına karar verilmiştir.



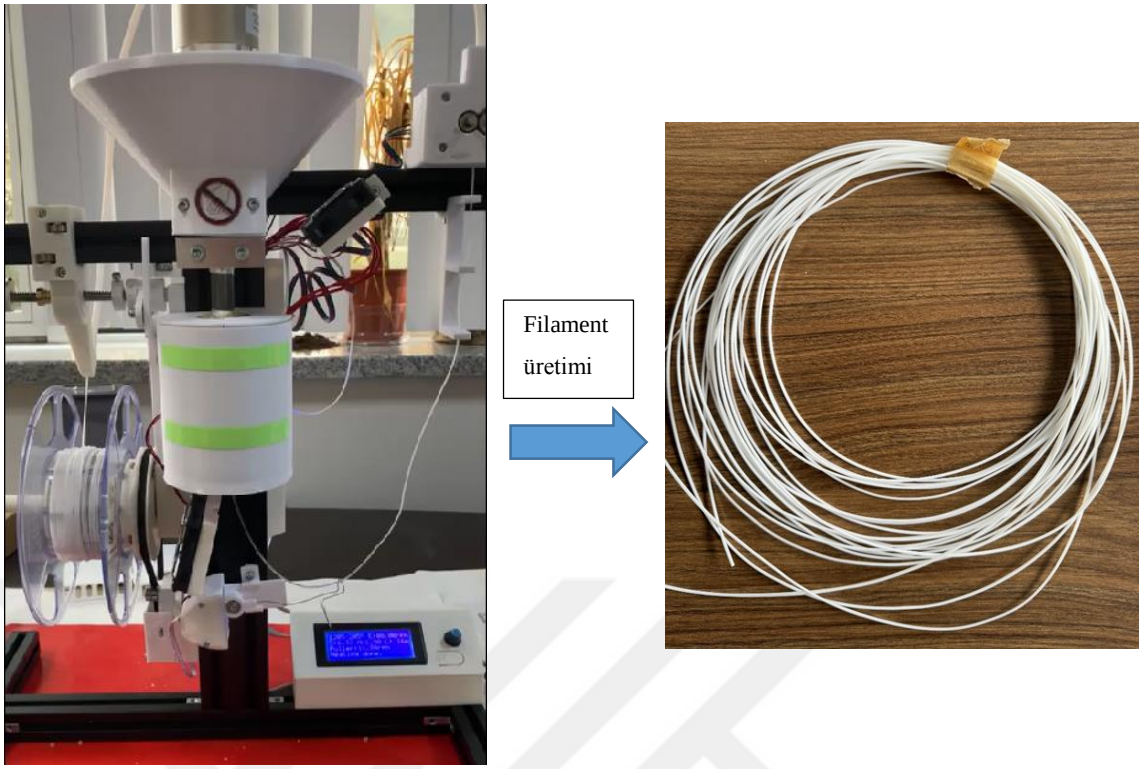
Şekil 3.8. Masaüstü ektrüzyon cihazı

Granül halindeki polimerler laboratuvar tipi ultra santrifüj değirmeni ile öğütülmüş ve toz haline getirilmiştir (Şekil 3.9). Bu işlem sırasında bazı problemler yaşanmıştır. Öğütme sırasında sürtünmeden dolayı aşırı ısınan polimerlerde yanma ve topaklanma meydana gelmiştir. Bu sorunu çözebilmek adına sıvı azot kullanılmıştır. Granül halindeki polimerler ilk olarak sıvı azot içinde bir süre bekletilmiştir. Ardından az miktarda polimer değirmene konulmuş ve öğütülmüştür. Bu yöntemle çalışmalarıma yetecek kadar polimer toz haline getirilmiştir.



Şekil 3.9. Laboratuvar tipi ultra santrifüj değirmen

PBT/PBS karışımında PBS'nin yumuşak segment, PBT'nin ise sert segment olarak görev yapması beklenmektedir. Bu nedenle PBT/PBS oranı sırasıyla ağırlıkça 10/90, 20/80, 30/70 ve 40/60 olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar ilk önce mekanik olarak karıştırılmıştır ve ektrüzyon cihazında filament olarak çekilmiştir (Şekil 3.10). Ekstrüzyon sıcaklığı 230°C, vida hızı ise 8 rpm olarak optimize edilmiştir.



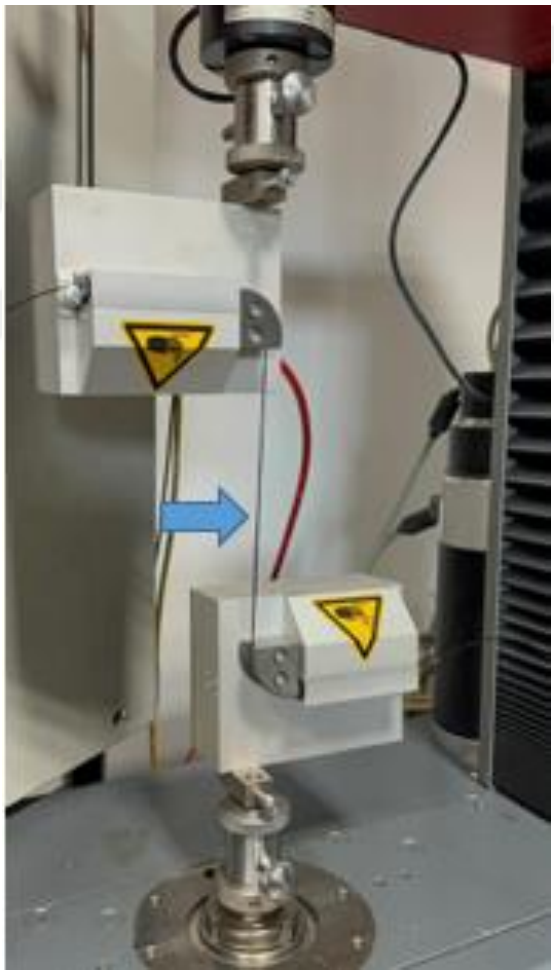
Şekil 3.10. Masaüstü ektrüzyon cihazında filament üretimi

3.1.2. Şekil hafıza testi

Farklı oranlarda üretilen karışımlar şekil hafıza testi için 16cm uzunluğunda şeritler halinde kesilmiştir. Numunelere geçici şekillerini vermek için yarıçapı 2,55cm olan bir kalıp kullanılmıştır. Numuneler 90°C sıcaklıkta bu kalıba yerleştirilmiş ve O şeklinde bükülmesi sağlanmıştır. Ardından numuneler oda sıcaklığına soğutulmuş ve kalıptan çıkartılmıştır. Bu sayede geçici şekil sabitlenmiştir. Her bir karışım oranında geçici şeklin sabitlenme oranı farklıdır. Sabitleme oranı numunelerin her iki ucu arasındaki uzunluk ölçülerek hesaplanmıştır. Ardından numuneler, asıl şekillerine dönmesi için tekrar 90°C'deki fırına konulmuştur. Yaklaşık iki dakika bu sıcaklıkta bekletilmiş ve fırından çıkartılmıştır. Bu zaman dilimi şekil geri dönüşümü için yeterli gelmiştir. Fırından çıkartılan numuneler geri dönüşüm oranını hesaplamak için tekrar ölçülmüştür.

3.1.3. Mekanik testler

Bu çalışmada, polimer karışımından ürettiğimiz filamentlerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla tek eksenli çekme testi uygulanmıştır (Şekil 3.11). Çekme testleri, ISO 527 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler ortam sıcaklığında yapılmıştır. Her bir karışım oranı için 5 numune test edilmiştir. Bu testler sonucunda numunelerin çekme dayanımı, elastik modülü ve kopma uzaması gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler, malzemenin yapısal dayanımı ile şekil hafızası özellikleri arasındaki ilişkiyi değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Çekme testi düzeneği

3.1.4. Termal testler

Bu çalışmada, farklı oranlarda hazırlanan PBS/PBT karışımlarının termal özelliklerini belirlemek amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi uygulanmıştır. Analizler, TA Instruments – DSC 25 marka cihaz kullanılarak, inert atmosferde (argon ortamında) gerçekleştirilmiştir. Numuneler oda sıcaklığı ile 300°C sıcaklık aralığında, 10°C/dak ısıtma ve soğutma hızları uygulanarak, cam geçiş sıcaklığı (Tg), erime noktası (Tm) ve kristallenme davranışı gibi termal geçişler incelenmiştir. DSC analizi, PBS ve PBT bileşenleri arasındaki termal etkileşimleri ve faz davranışlarını ortaya koymak açısından önemli veriler sunmuştur. Elde edilen sonuçlar, karışımların morfolojisini, termal kararlılığını ve şekil hafızalı özellikler için uygun çalışma aralıklarını belirlemede temel teşkil etmiştir.

3.1.5. Yapı analizi

PBS/PBT karışımlarının yüzey morfolojisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler, iletkenlik sağlamak amacıyla numunelere önceden ince bir altın kaplama uygulanarak gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülemeleri, yaklaşık 10.000x büyütme oranında, Zeiss marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Bu analiz sayesinde, farklı oranlardaki PBS/PBT karışımlarının yüzey yapısı, faz dağılımı ve morfolojik özellikleri detaylı olarak gözlemlenmiştir. Elde edilen mikro yapı görüntüleri, karışım içerisindeki bileşenlerin birbiriyle etkileşimi ve malzemenin homojenliği hakkında önemli bilgiler sunmuş, ayrıca mekanik ve termal özelliklerle olan ilişkilerin değerlendirilmesine olanak sağlamıştır.

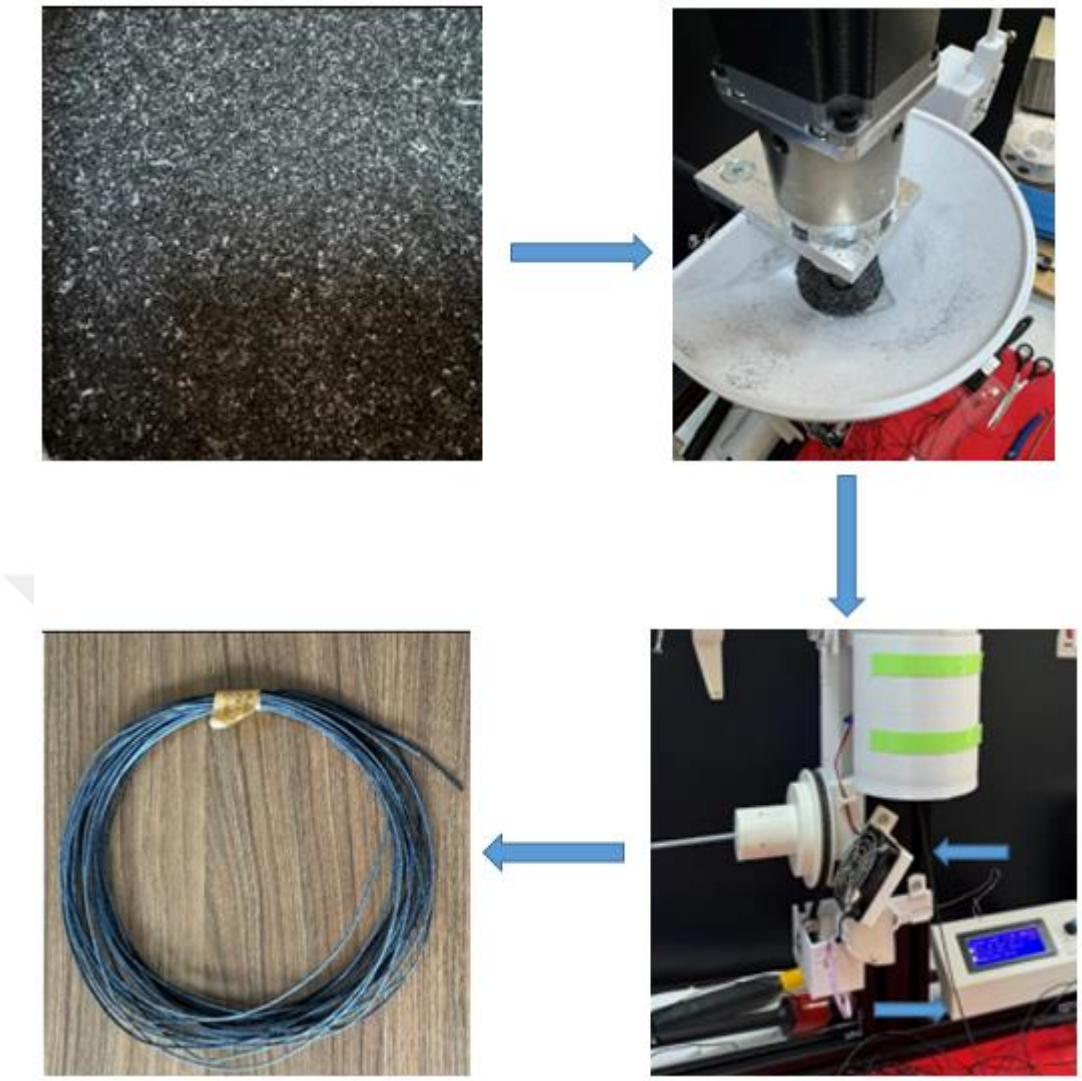
3.2. Şekil Hafızalı Termoplastik Polimer Karışım Matris Malzemeli Kompozit Malzemeler Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde, şekil hafıza özelliği gösterebilen termoplastik polimer karışım matrisli kompozit malzemelerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Matris sistemi olarak, en iyi şekil hafıza özelliği gösteren PBS/PBT karışım oranı seçilmiş, en uygun şekil hafızalı davranış gösteren kompozit yapı elde

edilmeye çalışılmıştır. Belirlenen karışım oranı, elektroaktif şekil hafızalı kompozit elde etmek amacıyla öğütülmüş karbon fiber ile takviye edilmiştir. Geliştirilen malzemelerin karakterizasyonu kapsamında; çekme testi ile mekanik performans, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapısal analizler ve DSC analizi ile termal özellikleri belirlenmiştir. Bu analizler doğrultusunda, geliştirilen kompozit sistemin yapısal bütünlüğü, bileşenler arası uyum ve şekil hafızalı özelliklerle olan ilişkisi detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Çalışma, otomotiv gibi ileri mühendislik uygulamaları için hafif, geri dönüştürülebilir ve fonksiyonel malzeme alternatifleri sunmayı hedeflemektedir.

3.2.1.Üretim süreci

Üretilen şekil hafızalı polimer karışımlarının şekil hafıza testi yapıldıktan sonra, en iyi şekil hafıza özelliği gösteren karışım oranı ağırlıkça %60 PBS/%40 PBT olarak belirlenmiştir. Bu karışımı elektroaktif şekil hafızalı kompozit yapmak için içerisine iletkenlik katmak amacıyla toz karbon fiber katılmıştır. Kullanılan toz CF elektrik direnci $1{,}5*10^3$ Ω.cm'dir. Toz CF'nin karışımdaki oranı ağırlıkça %5 olarak belirlenmiştir (Li ve ark., 2019). Bu orandaki katkı ilavesi matris içerisinde ağ yapı oluşturarak elektrik iletkenliğini sağlamaktadır. Daha az miktarda katkı elektrik iletkenliği sağlamazken, oran arttıkça matris içerisinde aglomerasyona sebep olarak mekanik özelliklerde düşüş yaşanabilmektedir. Bileşenler ağırlıkça belirlenen oranlarda önce mekanik olarak karıştırılmış ardından masaüstü ekstrüder cihazında filament olarak üretilmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Şekil hafızalı polimer kompozitin üretim prosesi

3.2.2. Şekil hafıza testi

Kompozit numunelerin şekil hafıza testi polimer karışımlara benzer şekilde yapılmıştır. İlk numuneler 16cm uzunluğunda kesilmiş ve 2,55cm yarı çapında kalıp ile 90°C'de O şeklinde bükülmüştür. Ardından numuneler fırından çıkartılmış ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu sayede numunelerin geçici şekilleri sabitlenmiştir. Geçici şekle sahip numunelerin asıl şekillerine dönebilmesi için bu sefer ise doğrudan ısı enerjisi kullanılmamıştır. Bunun yerine elektrik akımı ile joule ısıtma etkisi sağlanarak numunelerin şekil hafıza özelliği tetiklenmiştir. Doğru akım kaynağı kullanılarak numunelerden akım geçirilmiş ve numunelerin ısınarak ilk şekline dönmesi sağlanmıştır.

3.2.3. Mekanik testler

Polimer karışım matrisli CF katkılı olarak ürettiğimiz filamentlerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla tek eksenli çekme testi uygulanmıştır. Çekme testleri, ISO 527 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler ortam sıcaklığında yapılmıştır. Her bir karışım oranı için 5 numune test edilmiştir. Bu testler sonucunda numunelerin çekme dayanımı, elastik modülü ve kopma uzaması gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler, malzemenin yapısal dayanımı ile şekil hafızası özellikleri arasındaki ilişkiyi değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır.

3.2.4. Yapı analizi

Karbon fiber takviyeli PBS/PBT kompozitlerinin mikro yapısal özelliklerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Numuneler, yüzey iletkenliğini artırmak amacıyla analiz öncesinde ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır. Görüntüleme işlemi, yaklaşık 10.000x büyütme oranında, Zeiss marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. SEM analizleri, karbon fiberlerin polimer matris içerisindeki dağılımını, ara yüzey etkileşimlerini ve yapışma durumunu gözlemlemeye olanak sağlamıştır. Ayrıca, takviye malzemenin matris ile olan uyumu ve kompozit yapının homojenliği değerlendirilmiştir. Elde edilen görüntüler, kompozitlerin mekanik performanslarını etkileyen mikro yapısal faktörlerin anlaşılmasına katkı sağlamıştır.

3.2.5. Termal testler

Bu çalışmada, en iyi şekil hafıza özelliği gösteren PBS/PBT karışım oranına ağırlıkça %5 öğütülmüş karbon fiber katılmış ve üretilen kompozit numunenin termal özelliklerini belirlemek amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi uygulanmıştır. Analizler, TA Instruments – DSC 25 marka cihaz kullanılarak, inert atmosferde (argon ortamında) gerçekleştirilmiştir. Numuneler oda sıcaklığı ile 300°C sıcaklık aralığında, 10°C/dak ısıtma ve soğutma hızları uygulanarak, cam geçiş sıcaklığı (Tg), erime noktası (Tm) ve kristallenme davranışı gibi termal geçişler incelenmiştir. DSC analizi, karbon fiber katkısının kompozit numunenin ısıl özelliklerine etkisini belirlemede kullanılmıştır.

3.3. Ftalat Reçine Dolgulu Seramik Kabuklu Makrokapsüllerin Üretimi Ve İyileştirme Performansının Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında, kendi kendine iyileşme özelliğine sahip polimer sistemlerin geliştirilmesi amacıyla ftalat esaslı reçine ile doldurulmuş seramik kabuklu makrokapsüller üretilmiştir. Üretilen makrokapsüller termoset matrisli polimer sistemlere entegre edilmiştir. Hasar oluşumu sırasında kapsüllerin çatlamasıyla birlikte reçinenin hasarlı bölgeye salınması ve böylece mikroçatlakların onarılması hedeflenmiştir. Üretilen numunelerin kendi kendine iyileşme performansı, bası testi ile değerlendirilmiş ve iyileştirici kapsüllerin yapıya entegrasyonunun mekanik bütünlüğe olan katkısı nicel olarak analiz edilmiştir. Bu kapsamda, geliştirilen sistemlerin özellikle darbe sonrası yapısal dayanımın korunması açısından umut vadeden sonuçlar sunduğu görülmüştür.

Ftalat reçineyi karakterize etmek için FTIR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi), TGA (Termogravimetrik Analiz) ve DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi) testleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler, iyileştirici ajan olarak kullanılan ftalat reçinenin kimyasal yapısını, termal stabilitesini ve termal geçişlerini anlamak amacıyla kullanılmıştır.

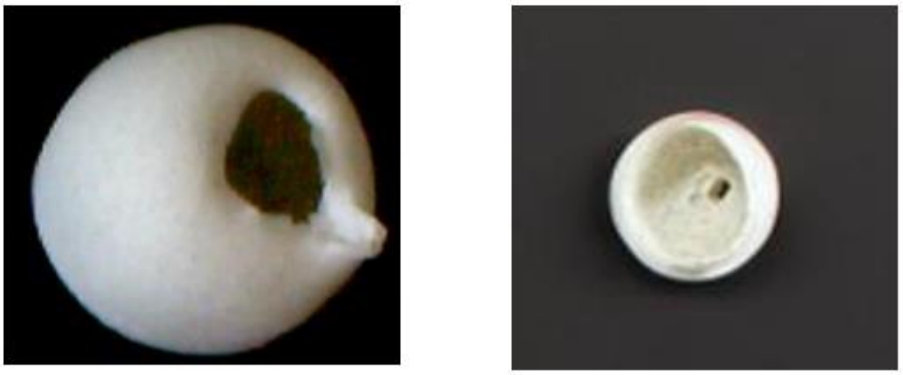
3.3.1. Üretim süreci

Çalışmada %55 silikon dioksitin (SiO_2) ve %17 oranında Alümina ($Al_2\ O_3$) içeren Refsan marka seramik döküm çamuru, plastikleştirici sınıfından termoset ftalat reçine, peroksit bazlı kürleştirici ve Ecomar R15 epoksi A-B reçineleri kullanılmıştır. Kürleşme için peroksit bazlı bir başlatıcı kullanıldığından, genellikle bu başlatıcılar uygulama sırasında eklenir ve bu sayede tek komponentli bir sistemden iki bileşenli bir reaksiyon elde edilir. Kapsül üretimi için ilk olarak polistiren (PS) köpük tanecikleri seramik çamuru ile kaplanmıştır (Şekil 3.13). Seramik çamuru ile iki adımda kaplanan PS köpük tanecikler, 60˚C'de ön kurumaya bırakıldı. Önceden kurutulmuş kapsüller ikinci kez seramik kil ile kaplandı. Daha sonra 1040 °C'de 4 saat boyunca sinterlendi. Bu adımda kaplanan PS köpük de eriyerek içi boş kapsül oluşumunu sağlamıştır. İlk kaplama

sonucunda ince cidarlı kırılgan bir kabuk yapısı elde edilmiştir. İkinci kaplama yapıldığında ise daha rijit bir kabuk yapısı oluşmuştur (Şekil 3.14).

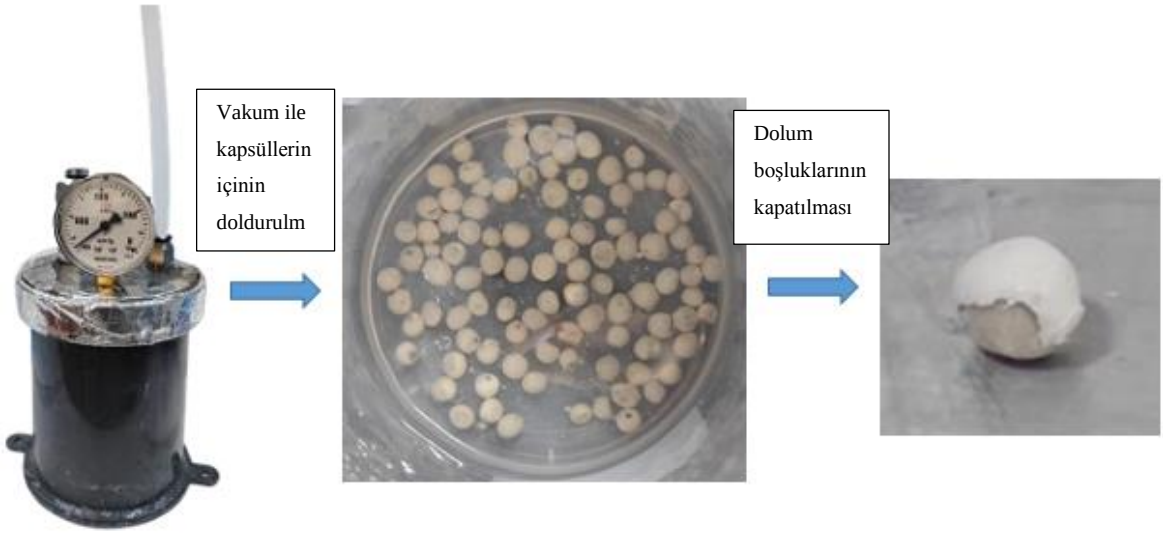


Şekil 3.13. Makroküre üretiminde kullanılan **a)** PS köpük, **b)** seramik çamuru, **c)** seramik çamuru ile kaplanan PS köpükler



Şekil 3.14. İçi boş seramik makroküreler

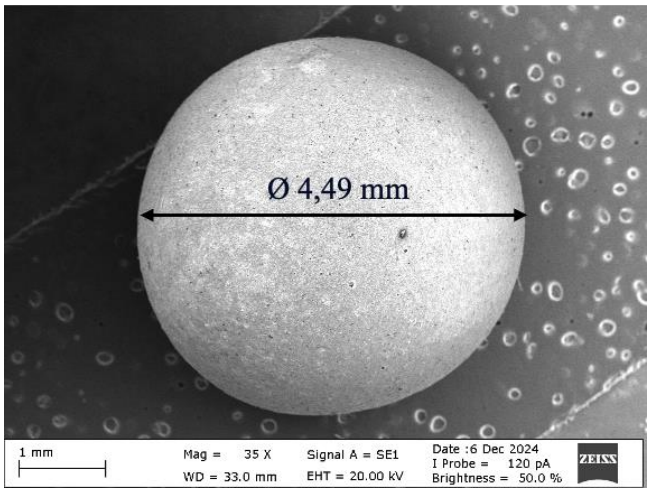
Elde edilen içi boş kapsüllerin içerisine vakum yöntemiyle iyileştirici ajan olan dialil ftalat reçine ve peroksit bazlı kürleştirici ayrı ayrı emdirilmiştir. Dolum boşlukları tekrar seramik ile kapatılarak matris içerisinde yerleştirilmeye hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.15).



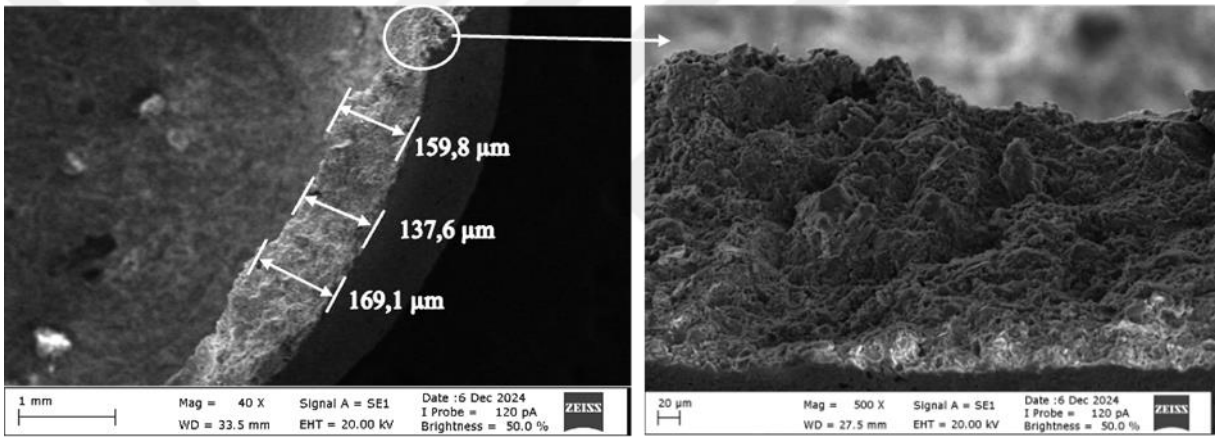
Şekil 3.15. İçi dolu seramik kapsüllerin üretimi

Kürleme için peroksit bazlı bir başlatıcı kullanıldığından, bu başlatıcılar genellikle uygulama sırasında eklenir. Bu, tek bileşenli bir sistemden iki bileşenli bir reaksiyonla sonuçlanır.

Kapsüllerin çapı ortalama olarak 4,5 mm arasında değişirken (Şekil 3.16), kabuk yapısının kalınlığı ortalama 150 µm olarak değişmektedir (Şekil 3.17).



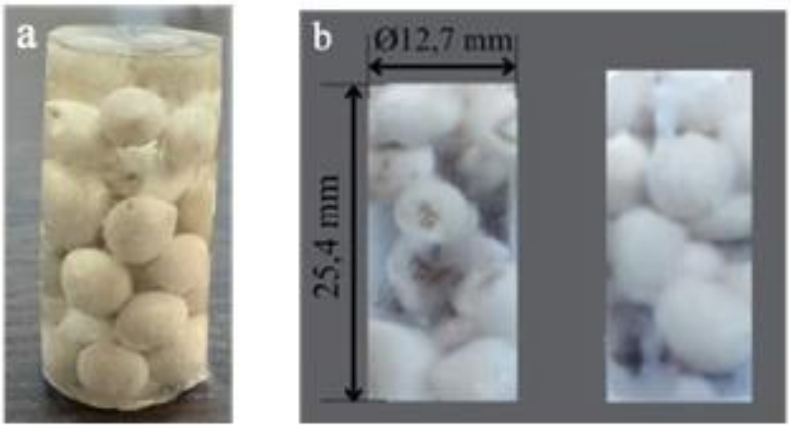
Şekil 3.16. Tek bir kapsülün 35x büyütme ile görüntülenen SEM görüntüsü



Şekil 3.17. Kapsül cidar kalınlığı ve SEM görüntüsü

3.3.2. Mekanik testler

Ftalattan oluşan matris içerisinde ftalat dolgulu seramik kapsüllerin bulunduğu bası numuneleri ASTM D695 standardına göre hazırlanmıştır (Şekil 3.18). Silindirik bası numunesi içerisine yaklaşık 20 adet kapsül yerleştirilmiştir. Bunlardan 16 tanesi Dap dolgulu, 4 tanesi ise kürleme malzemesi içeren peroksit dolgulu seramik kapsüllerdi. Her test için 5'er adet numune test edilmiştir. Aynı test matris malzemenin epoksi olarak değiştirilmesiyle de tekrar edilmiştir. Aynı zamanda 4-5 mm çapındaki tek kapsüllerin basma kuvvetine karşı gösterdiği direnç kuvveti 2 mm/dk hızla test edilmiştir.



Şekil 3.18. Bası testi için hazırlanan test numuneleri

3.3.3. Termal testler

Kürlenme sonucunda oluşan yapının TGA (Termogravimetrik Analiz) testi yapılmıştır. Test, Shimadzu DTG-60H markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. TGA analizi, ftalat reçinenin termal kararlılığını ve bozunma sıcaklıklarını belirlemek için yapılmıştır. TGA eğrileri, malzemenin belirli sıcaklıklarda kütle kaybını göstermiş ve bu sayede reçinenin termal dayanım aralığı belirlenmiştir. Bu analiz, reçinenin iyileştirme sürecinde kullanılacak sıcaklıklara uygun olup olmadığını değerlendirmek amacıyla önemlidir. Elde edilen sonuçlar, ftalat reçinenin belirli bir sıcaklık aralığında termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) testi, malzemede meydana gelen fiziksel veya kimyasal değişikliklerin enerji ile ilişkilendirilmesini sağlar ve TGA ile birlikte kullanıldığında kütle kaybı ve termal olayların eş zamanlı analiz edilmesine olanak tanır.

Kürlenme sonucunda oluşan yapının DSC testi yapılmıştır. Test, 5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızları ile argon ortamında numunelerin termal özelliklerini analiz etmek için DSC TA Instrument - DSC 25 markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. DSC analizi, ftalat reçinenin termal geçişlerini (örneğin, cam geçiş sıcaklığı, erime noktası) tespit etmek amacıyla yapılmıştır. Bu analiz, reçinenin polimer matrisle uyumluluğunu ve iyileşme sürecinde sergileyeceği davranışları anlamak için kritik öneme sahiptir. DSC sonuçları, ftalat reçinenin termal geçiş noktalarını ve bu geçişlerin iyileştirme sürecine olan

etkilerini ortaya koymuştur. Bu geçişler, reçinenin malzemeye uygun bir şekilde entegre edilip edilemeyeceğini belirlemek için kullanılmıştır.

3.3.4. Yapı analizi

İyileştirme ajanı olarak temin edilen ftalat reçine, kürleştiricisi ve kürlenme sonrası yapıları FTIR testi ile incelenmiştir. Test, Shimadzu IRTracer-100 markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi, ftalat reçinenin kimyasal yapısındaki fonksiyonel grupların varlığını ve bu grupların yerleşimini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Spektrumdaki belirgin tepe noktaları, reçinenin kimyasal yapısına dair bilgileri sağlamıştır. Örneğin, C=O ve C-O bağlarına ait pikler ftalat yapısının karakteristik özelliklerini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, reçinenin doğru yapıya sahip olduğunu ve iyileştirici ajan olarak kullanılabilirliğini teyit etmektedir.

4. BULGULAR

4.1. Şekil Hafızalı Termoplastik Polimer Karışımların Karakterizasyonu

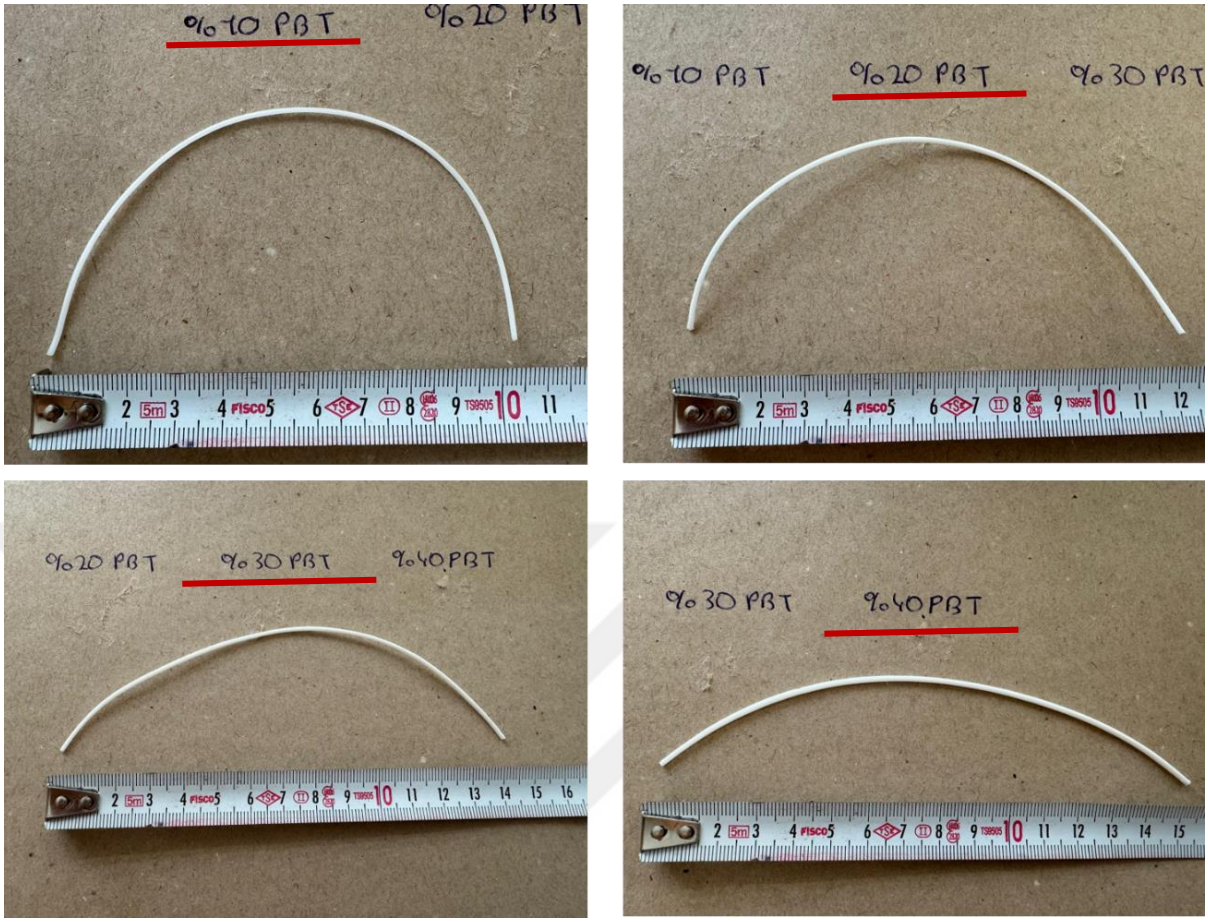
Şekil hafıza testi

Şekil hafıza özelliğini ölçmek için hazırlanan polimer karışım numuneleri, kullanılan kalıp ve 90°C sıcaklıkta geçici şeklini alan numuneler Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Numunelerin asıl şekilleri ve geçici şekilleri

Geçici şekle sahip numunelerin 90°C sıcaklık altında kalıcı, asıl şekillerine dönmesi sağlanmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Isıtma sonrası asıl şekillerine dönen numuneler

Numuneleri ölçümler sonrası şekil sabitleme oranı ve şekil geri dönüşüm oranları hesaplanmıştır. Hesaplamalar aşağıdaki denklem 4.1 ve 4.2'ye göre yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Şekil Sabitleme Oranı; ⟶ l_0 numunelerin her iki ucu arasındaki ilk uzunluk = 16cm

⟶ l_1 şekil sabitleme sonrası numunelerin her iki ucu arasındaki uzunluk

$$\text{Şekil sabitleme oranı} = \frac{l0 - l1}{l0} * 100 \qquad (4.1)$$

Şekil Geri Dönme Oranı; ⟶ l_2 şekil geri dönme sonrası numunelerin her iki ucu arasındaki uzunluk

$$\text{Şekil geri dönme oranı} = \frac{l2 - l1}{l0} * 100 \qquad (4.2)$$

Çizelge 4.1. Şekil sabitleme ve şekil geri dönme oranları.

Numuneler	**Şekil sabitleme oranı**	**Şekil geri dönme oranı**
Numune 1 (%10 PBT içeren karışım)	% 81,25	% 43,75
Numune 2 (%20 PBT içeren karışım)	% 75	% 50
Numune 3 (%30 PBT içeren karışım)	% 87,5	% 75
Numune 4 (%40 PBT içeren karışım)	% 93,75	% 87,5

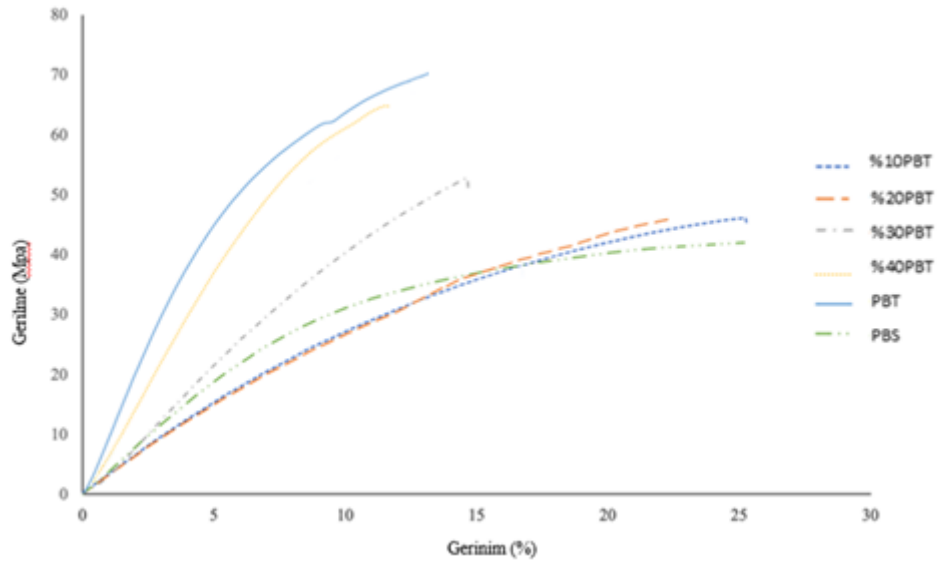
Yapılan şekil hafıza testleri sonucunda, PBS/PBT karışımlarında PBT içeriğinin artışına paralel olarak şekil sabitleme oranı (R_f) ve şekil geri kazanım oranı (R_r) değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Özellikle %40 PBT içeren karışım, her iki parametre açısından da en yüksek performansı göstermiştir. Bu durum, PBT'nin kristalin yapısının şekil sabitleme yeteneğini artırması ve termomekanik hafızanın geri kazanım aşamasında elastik enerji depolama kapasitesine katkı sağlaması ile ilişkilendirilebilir. Buna karşın, %10 PBT içeren sistemde, amorf fazın baskın olması nedeniyle şekil sabitleme ve geri dönüş oranlarının en düşük seviyelerde kaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, PBT içeriğinin artırılmasının, PBS/PBT karışımlarının şekil hafıza davranışlarını optimize etmede etkili bir strateji olduğunu göstermektedir.

Çekme testi

Şekil 4.3'te farklı oranlarda hazırlanmış PBS/PBT polimer karışımlarının çekme testine ait gerilme-gerinim eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde, PBT içeriğinin artmasıyla birlikte çekme sırasında numunelerin daha yüksek kuvvet taşıyabildiği gözlemlenmektedir. Özellikle saf PBT ve %40 PBT içeren karışımlar, yüksek maksimum kuvvet değerleri sergileyerek malzemenin mekanik dayanımının arttığını ortaya koymaktadır. Saf PBS ve düşük PBT içeriğine sahip (%10 ve %20) numunelerde ise maksimum kuvvetin daha düşük

olduğu ve deformasyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, PBT'nin yüksek kristallik derecesi ve mekanik dayanımının PBS'ye kıyasla daha üstün olmasından kaynaklanmaktadır.

Mekanik dayanım ve elastik modülündeki bu artış, şekil hafıza performansına doğrudan etki etmektedir. Yüksek elastik modül ve kristalin yapı, deformasyon sırasında sabitlenen geçici şeklin daha etkin bir şekilde korunmasını ve ısı etkisiyle orijinal şekle dönüşün daha kuvvetli bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu bağlamda, %40 PBT içeren karışım, sadece çekme testinde değil, aynı zamanda şekil hafıza testlerinde de en yüksek geri kazanım ve sabitleme oranlarını sergilemiş ve optimum performansı göstermiştir. Bu sonuçlar, PBT'nin malzeme içerisindeki oranının artırılmasının, hem mekanik hem de fonksiyonel (şekil hafıza) özellikler açısından avantaj sağladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.3. Çekme testi sonuçları

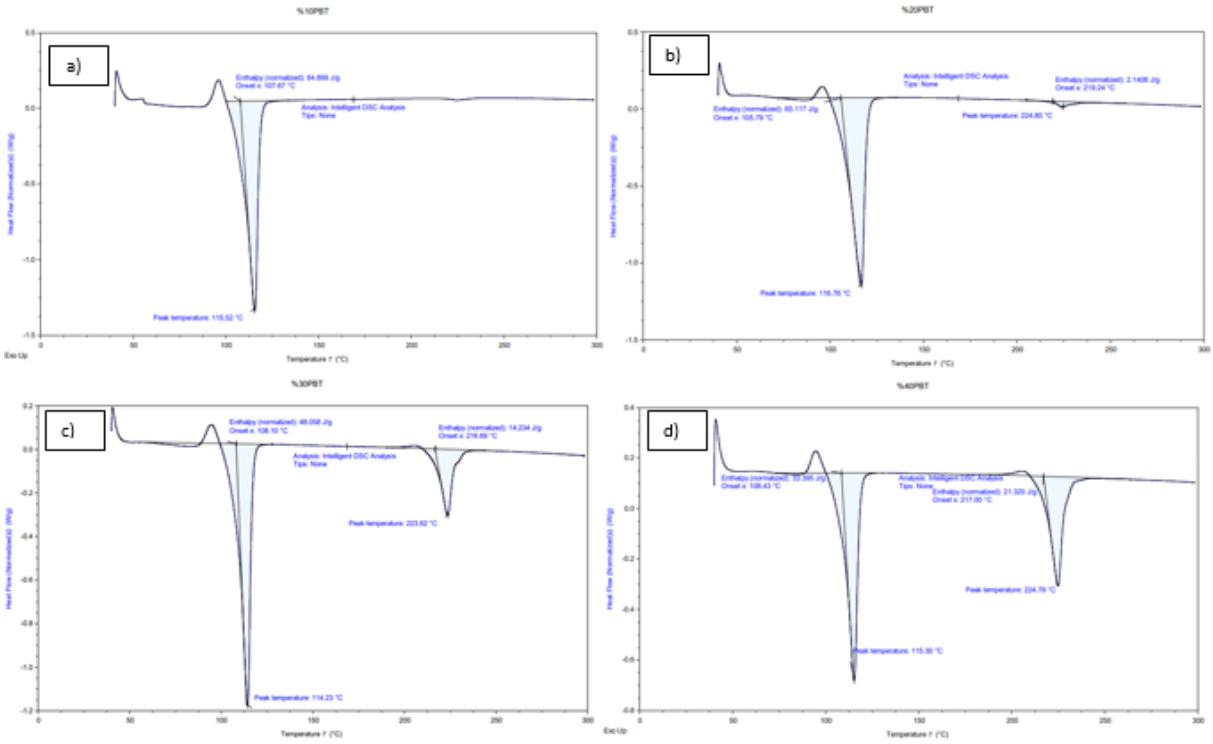
DSC analizi

DSC analiz sonuçları (Şekil 4.4), %10, %20, %30 ve %40 PBT içeriğine sahip PBS/PBT karışımlarının erime sıcaklıkları (Tm), cam geçiş sıcaklıkları (Tg) ve kristalleşme davranışları açısından önemli bilgiler sunmaktadır.

Tüm numunelerde yaklaşık 100–115 °C arasında yer alan birinci endotermik pik, PBS fazının erime sıcaklığına karşılık gelmektedir. PBT oranı arttıkça bu piklerin

sıcaklıklarında ve entalpi değerlerinde bazı değişimler gözlemlenmiştir. Özellikle %30 ve %40 PBT içeren numunelerde, 220–230 °C civarında ikinci bir endotermik pik belirgin şekilde ortaya çıkmakta olup, bu pikler PBT fazının erime sıcaklığını temsil etmektedir. PBT oranı arttıkça, bu yüksek sıcaklıktaki piklerin daha baskın hale geldiği ve entalpi değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, malzeme içinde PBT'nin kristal faz olarak daha belirgin bir yapı oluşturduğunu ve termal kararlılığının arttığını göstermektedir. Özellikle %40 PBT içeren numunede, hem PBS hem de PBT'ye ait erime pikleri belirgin şekilde ayırt edilmekte ve bu durum faz ayrımı olduğunu ve iki ayrı kristalin fazın birlikte varlığını işaret etmektedir.

Ayrıca, PBT içeriği arttıkça erime entalpisi (ΔHf) değerlerinde artış gözlenmiş, bu da kristal oranının ve termal enerji absorpsiyonunun arttığını göstermektedir. Bu yapı, şekil hafıza özelliklerini destekleyici bir özellik olarak öne çıkmaktadır. Kristalin faz miktarındaki artış, geçici şeklin sabitlenmesini ve ısı etkisiyle geri kazanımın daha etkili gerçekleşmesini sağlar.



Şekil 4.4. DSC Analizi Sonuçları a) %10 PBT içeren, b) %20 PBT içeren, c) %30 PBT içeren, d) %40 PBT içeren karışımı

SEM analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.5'de verilmiştir. Farklı PBT/PBS oranlarına sahip kompozitlerin mikroyapısal özelliklerini detaylı biçimde ortaya koymuştur. Matris fazlarının dağılımı, faz ayrımları ve homojenlik derecesi şekil hafıza davranışını doğrudan etkilemektedir.

%10 PBT / %90 PBS Kompoziti:
SEM analizleri, kompozitin morfolojisinin yüksek oranda homojen olduğunu ve faz ayrımının ihmal edilebilir seviyede gerçekleştiğini göstermektedir. Bu oranlarda PBS'nin nispeten düşük elastik modülü, malzemenin geri dönüş esnekliğini artırmakla birlikte, PBT'nin düşük kristalin içeriği termomekanik şekil sabitleme mekanizmasının zayıf kalmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak, şekil hafıza döngüsü boyunca şekil hatırlama oranı düşüktür ve bu da sınırlı termal sabitleme kapasitesine işaret etmektedir.

%20 PBT / %80 PBS Kompoziti:
Görüntülerde belirgin faz farklılıklarının ortaya çıktığı, mikroyapısal düzensizliklerin artmaya başladığı gözlemlenmiştir. PBT oranının artışı ile kristalin fazın hacmi yükselmiş, bu da şeklin termal sabitleme ve şekil geri dönme yeteneğinde iyileşmeye yol açmıştır. Ancak, PBS'nin elastik matrisi ile birlikte, şekil hafıza davranışı hâlâ düşük oranlarda kalmıştır.

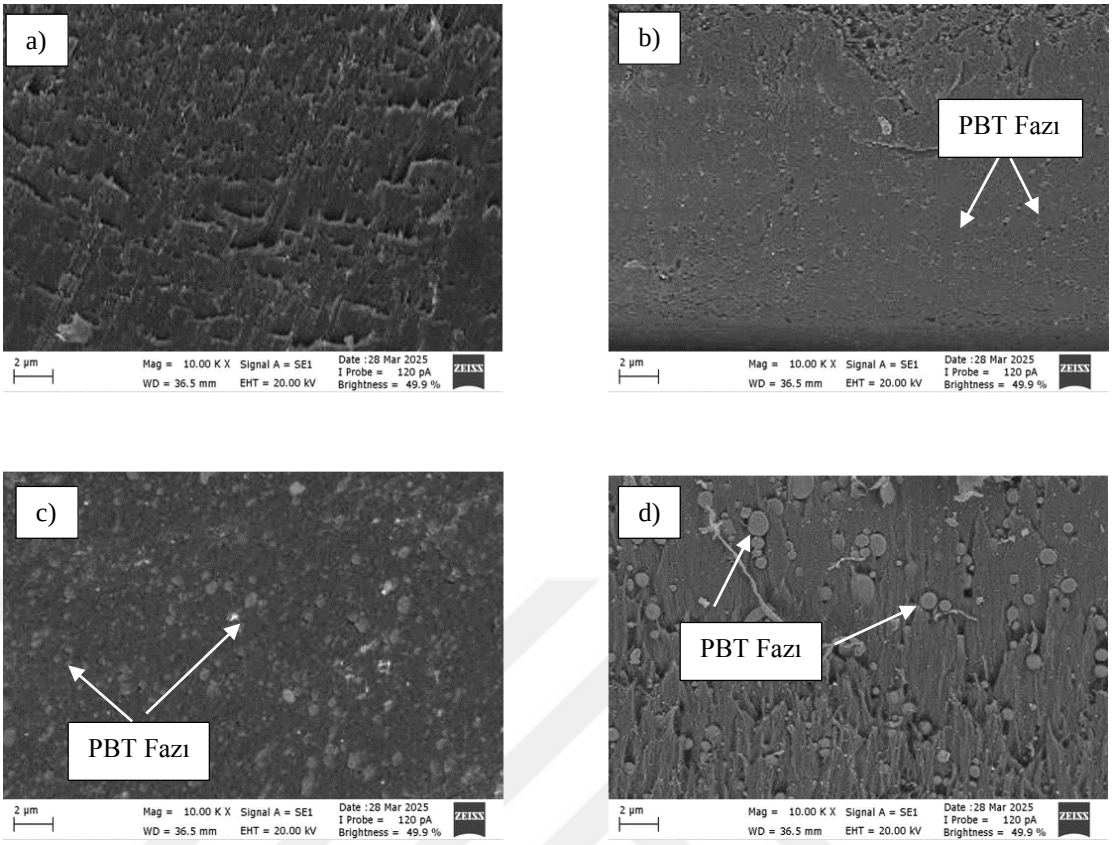
%30 PBT / %70 PBS Kompoziti:
Mikroyapısal analizlerde, belirgin mikrofaz ayrımları tespit edilmiştir. Artan kristalin faz oranı, şekil sabitleme ve şekil geri dönme mekanizmalarının etkinliğini arttırmıştır. PBS'nin esnekliği, şekil deformasyonunun kolaylaşmasını sağlarken, PBT'nin kristalin yapısı termomekanik stabiliteyi artırarak şekil hafıza etkinliğini arttırmıştır.

%40 PBT / %60 PBS Kompoziti:
SEM görüntüleri, belirgin faz ayrımı yapısının oluştuğunu göstermektedir. PBT fazının yoğunluğu ve kristalin oranının artması, malzemenin sertliğini ve şekil sabitleme

kapasitesini maksimum seviyeye çıkarmıştır. Ancak, mikroyapısal heterojenliklerin artması, özellikle faz sınırlarında mekanik zayıflama riskini beraberinde getirebilir. Şekil hafıza davranışı açısından bu kompozit en yüksek performansı sergilemekle birlikte, mekanik dayanımda potansiyel kırılganlıklar göz önünde bulundurulmalıdır.

SEM analizlerinden elde edilen mikroyapısal bilgiler ışığında, PBT oranının artışının kristalin faz oranını yükselterek şekil sabitleme mekanizmasının etkinliğini artırdığı açıkça ortaya konmuştur. Bu durum, şekil hafızalı polimer karışımlarının termomekanik davranışında önemli bir gelişmeye işaret etmektedir. Ancak, kristalin fazın artmasıyla birlikte gözlenen faz ayrımı, ara yüzeylerden kaynaklanabilecek mekanik gerilme birikimi ve dolayısıyla erken çatlak oluşumu gibi sorunlara neden olabilir.

Bu bağlamda, %30–%40 PBT içeriği, şekil hafıza etkinliği ile mekanik bütünlüğün optimum bileşimini sağlamak açısından ideal oran aralığı olarak belirlenmiştir. Uygulama alanının gerekliliklerine bağlı olarak, bu oranlar malzemenin kullanım koşullarına göre yeniden optimize edilmelidir.



Şekil 4.5. Polimer karışım numunelerin SEM görüntüleri, a) %10PBT/%90PBS, b) %20PBT/%80PBS, c) %30PBT/%70PBS, d) %40PBT/%60PBS

4.2. Şekil Hafızalı Termoplastik Polimer Kompozitlerin Karakterizasyonu

Şekil hafıza testi

Şekil hafıza özelliğini ölçmek için hazırlanan polimer karışım kompozit numune, kullanılan kalıp ve 90°C sıcaklıkta geçici şeklini alan numune Şekil 4.6'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Kompozit numune ve geçici şekli

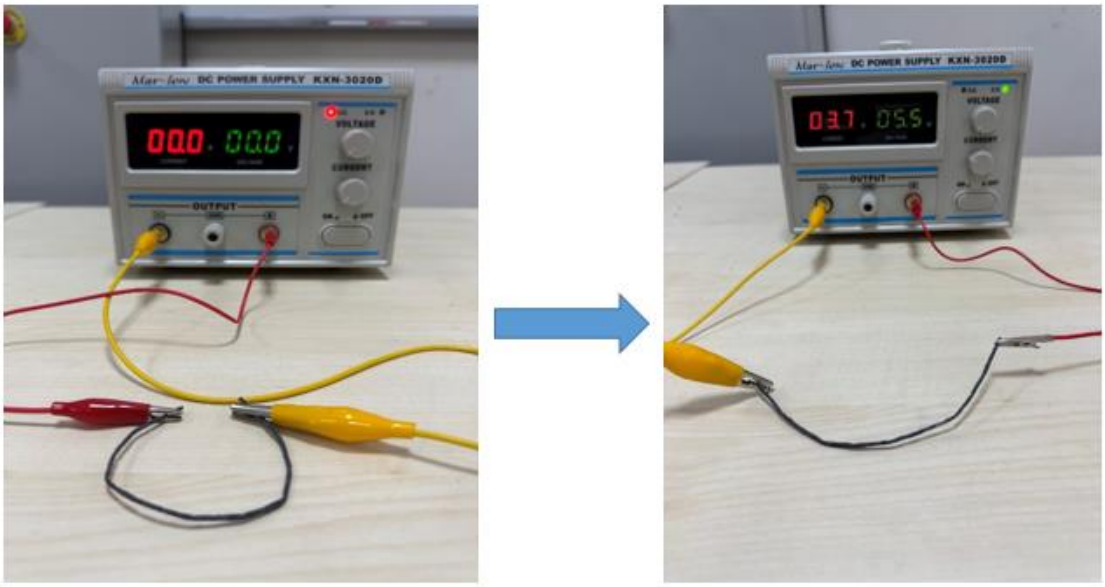
Geçici şekli sabitlenen kompozit numunelerin asıl şekline dönmesi için gerekli ısı elektrik akımıyla sağlanmış ve joule ısıtma ile numunelerin geçici şekilleri kalıcı şekillerine bir miktar dönmüştür (Şekil 4.7). Şekil hafızayı tetiklemek için numuneden geçirilecek akım miktarı deneme yoluyla tespit edilmiştir. Yeterli akım verilmediği takdirde numuneden herhangi bir değişiklik olmamıştır. Fazla akım verildiğinde ise numune doğrudan yumuşayarak şekil hafıza etkisi tetiklenememiştir. Ancak 5.5V'luk gerilim altında numuneden 3,7 amperlik bir akım geçmiş ve şekil hafızanın tetiklenmesi için yeterli gelmiştir. Bu sırada numunenin sıcaklığı termal kamera ile ölçülmüş ve sıcaklık 80-100°C aralığında çıkmıştır (Şekil 4.8). Termal kamera görüntüleri, şekil geri dönüşümün farklı evrelerini temsil etmektedir. İlk görselde (Şekil 4.8. a), numunenin eğilmiş (programlanmış) hali görülmekte olup, bu sırada yüzey sıcaklığı yaklaşık 85 °C'ye ulaşmıştır.

Elektriksel uyarım uygulanmaya devam ettiğinde, karbon fiberlerin elektriksel iletkenliği sayesinde sıcaklık hızla artarak kritik geçiş sıcaklıklarının üzerine çıkmıştır. İkinci ve üçüncü karelerde (Şekil 4.8. a-b), yüzey sıcaklıklarının 87–93 °C arasında değiştiği görülmektedir. Bu sıcaklık aralığı, kompozitin şekil hafıza etkisini göstermesi için yeterli olup, moleküler zincir hareketliliğinin artması ile numune yavaşça orijinal şekline dönmeye başlamıştır.

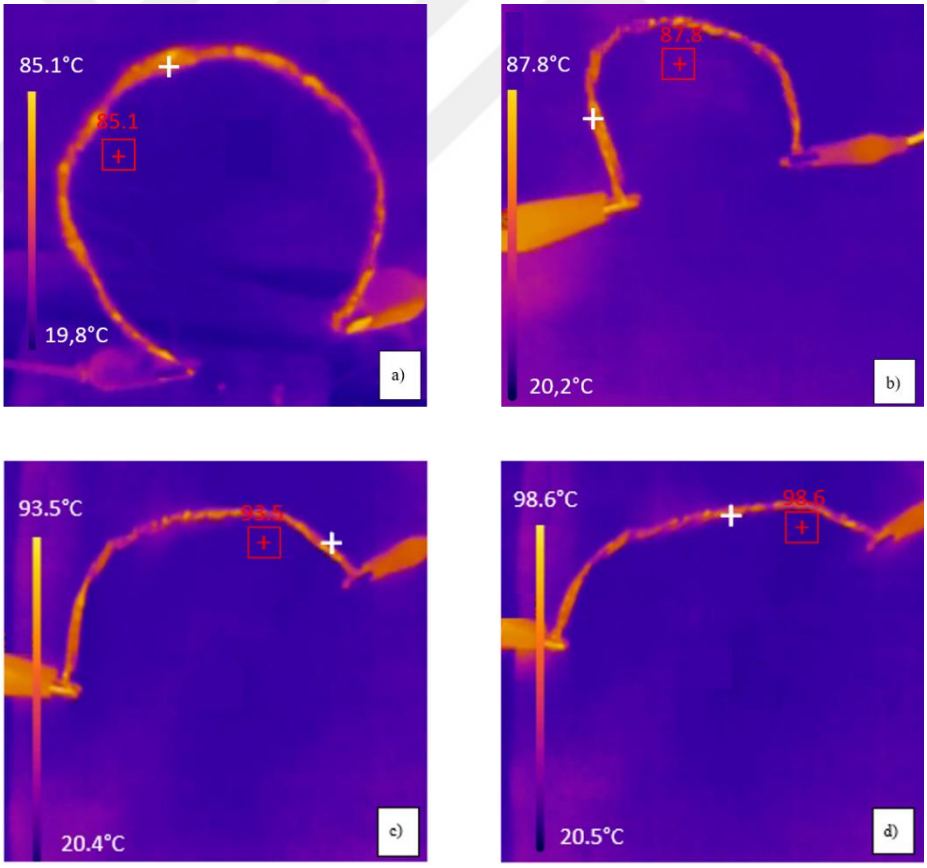
Son karede (Şekil 4.8. d), numunenin neredeyse başlangıçtaki (kalıcı) şekline döndüğü ve yüzey sıcaklığının 98 °C civarında dengelendiği görülmektedir. Geri kazanılan şeklin ölçülmesi sonucunda şekil geri dönme oranı %82,5 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, sistemin büyük oranda kalıcı şekline geri dönebildiğini göstermektedir; ancak geri dönüş oranının %100'e ulaşamaması, aşağıdaki nedenlerle açıklanabilir:

- Karbon fiberlerin homojen dağılmaması sonucu yerel sıcaklık farkları oluşmuş olabilir.
- Matris fazda kalıcı plastik deformasyon meydana gelmiş olabilir.
- Arayüz bağlarının zayıf olduğu bölgelerde, iletkenlik ve ısıl yayılım etkisi sınırlı kalmış olabilir.

Bu sonuçlar, kompozit sistemin hem elektriksel uyarıma yanıt verdiğini hem de yüksek sabitleme ve geri dönüş oranlarına ulaştığını ortaya koymaktadır. Özellikle karbon fiber katkısı, sadece mekanik dayanımı artırmakla kalmamış, aynı zamanda elektrotermal uyarımın verimliliğini de iyileştirerek sistemin elektroaktif şekil hafıza özelliğini mümkün kılmıştır.



Şekil 4.7. Joule etkisiyle ilk şekline dönen numune



Şekil 4.8. Joule etkisiyle ilk şekline dönen numunenin termal kamera görüntüsü a) 5. saniye, b) 20.saniye, c) 35. saniye, d) 50. Saniye

Şekil hafıza özelliğini belirlemede kullanılan şekil sabitleme oranı ve şekil geri dönüşüm oranı denklem 4.1 ve denklem 4.2'ye göre hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kompozit numunenin şekil sabitleme ve şekil geri dönüşüm oranları.

Numune	**Şekil sabitleme oranı**	**Şekil geri dönme oranı**
Numune 5 (kompozit numune)	% 95	% 82,50

Çekme testi

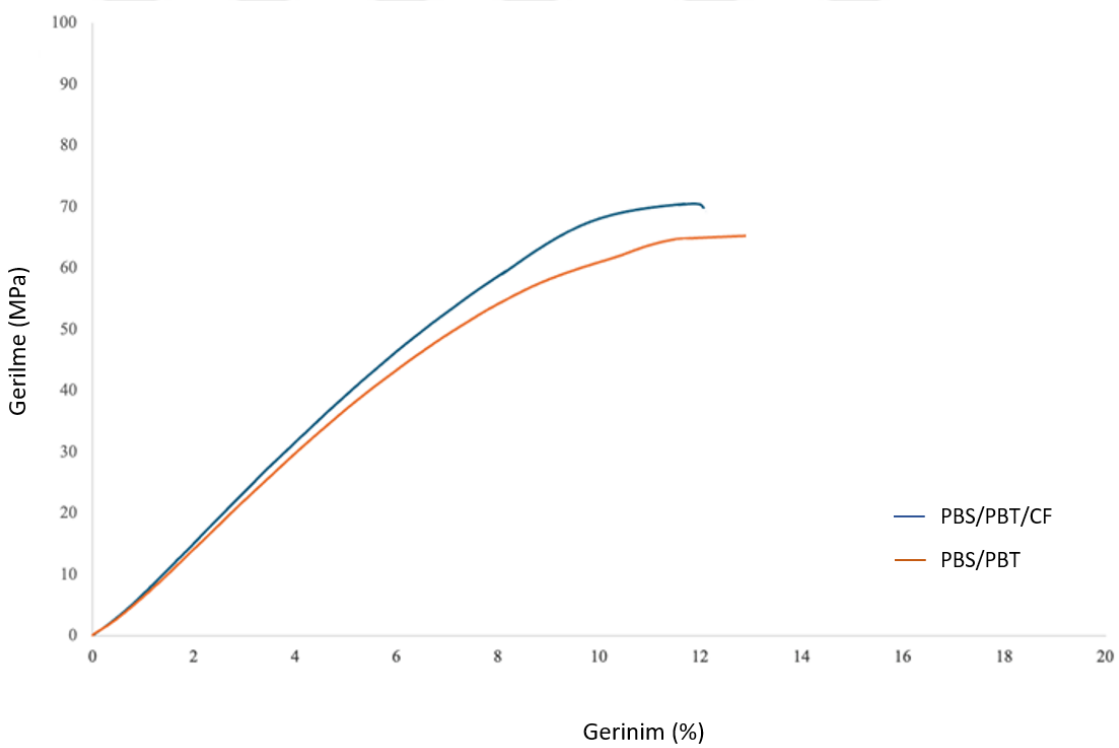
Bu çalışmada, şekil hafızalı polimer sistemlerinin mekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla %60 PBS/%40 PBT oranında hazırlanmış polimer karışımı ve aynı karışıma ağırlıkça %5 oranında öğütülmüş karbon fiber (CF) ilavesiyle elde edilmiş kompozit malzeme numunelerine çekme testi uygulanmıştır. Her iki malzeme sisteminin gerilme-gerinim (stress-strain) eğrileri Şekil 4.9'da karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Gerilme-gerinim eğrisinin elastik bölgesindeki eğim, malzemenin elastik modülünü temsil etmektedir. Eğriler incelendiğinde, PBS/PBT/CF kompozitinin elastik bölgedeki eğiminin, saf PBS/PBT karışımına kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, karbon fiber takviyesi ile birlikte malzemenin rijitliğinde belirgin bir artış meydana geldiğini göstermektedir. Karbon fiberin yüksek elastik modülü sayesinde, kompozit yapı dış yükler altında daha az deformasyona uğramakta ve daha sert bir davranış sergilemektedir. Bu durum, özellikle yüksek rijitlik gerektiren mühendislik uygulamalarında önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Gerilme-gerinim eğrisinin tepe noktası, malzemenin çekme dayanımını temsil etmektedir. PBS/PBT/CF kompozit numunesi, saf PBS/PBT karışımına kıyasla daha yüksek bir maksimum gerilme değeri sergilemiştir. Bu artış, karbon fiberin yük taşıma kapasitesine doğrudan katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Kompozit yapı içerisindeki lifler, matris malzeme ile birlikte yükü paylaşarak daha yüksek çekme dayanımı elde edilmesini sağlamaktadır.

Her iki malzeme sisteminde de gerinim değeri, süneklik hakkında bilgi vermektedir. PBS/PBT karışımı, daha yüksek kopma uzamasına sahipken, karbon fiber katkılı kompozit daha düşük bir kopma gerinimi sergilemiştir. Bu durum, takviye edici faz olan karbon fiberin, yapının sünekliğini sınırlandırdığını ve daha kırılgan bir davranışa yol açtığını göstermektedir. Liflerin varlığı, çatlakların ilerlemesini hızlandırarak kopma anının daha erken gerçekleşmesine neden olmaktadır. Ancak bu özellik, malzemenin uygulama amacına göre olumlu veya olumsuz olarak değerlendirilebilir.

Yapılan mekanik testler neticesinde elde edilen gerilme-gerinim eğrileri, karbon fiber katkısının kompozit yapıya önemli katkılar sağladığını göstermektedir. Takviye edici fazın varlığı, elastik modül ve çekme dayanımını artırırken, süneklik özelliğinde bir azalmaya neden olmuştur. Bu durum, karbon fiber katkılı kompozitlerin, rijitliğin ve mekanik dayanımın ön planda olduğu uygulamalar için uygun olduğunu göstermektedir. Öte yandan, yüksek deformasyon kapasitesinin istendiği uygulamalarda saf PBS/PBT karışımı tercih edilebilir.



Şekil 4.9. Kompozit numunenin çekme testi sonucu

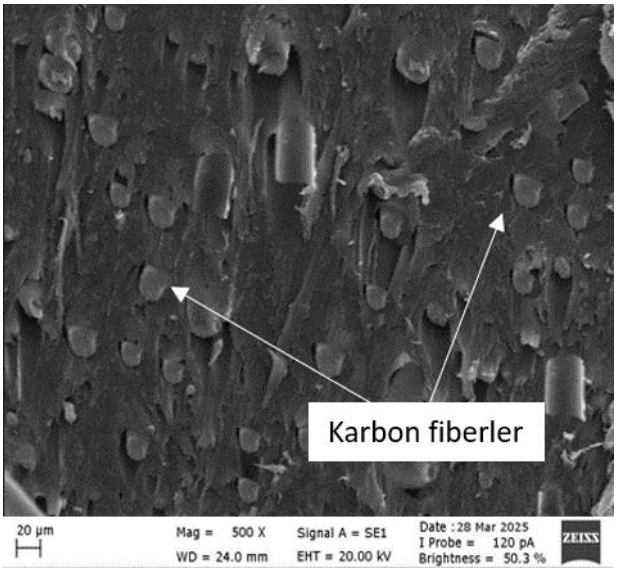
SEM analizi

Şekil 4.10'da %40 PBT/%60 PBS matrisine %5 oranında öğütülmüş karbon fiber ilave edilerek hazırlanan kompozit malzemenin kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntü incelendiğinde, karbon fiberlerin matris fazı içerisinde genel olarak homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. Bu durum, karıştırma ve kompozit hazırlama işlemlerinin etkinliğini göstermesi açısından olumlu değerlendirilmiştir.

Karbon fiberlerin mikroyapı içerisinde belirli bir yönde hizalanma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu yönlenme, özellikle numunenin üretimi sırasında maruz kaldığı yönlü gerilmelere bağlı olarak oluşmuştur. Bu tür yönlenmiş yapılar, şekil hafıza davranışı açısından önemlidir. Çünkü fiberlerin oluşturduğu yönlü iskelet yapı, ısı uygulamasıyla birlikte geri dönüş mekanizmasına katkı sağlayarak daha kararlı bir şekil kazanımına yardımcı olabilir.

Bununla birlikte, bazı karbon fiberlerin çevresinde ara yüzey ayrılmaları gözlemlenmiştir. Bu durum, matris-fiber ara yüzey etkileşiminin her bölgede yeterli olmadığını göstermektedir. Ara yüzeydeki bu zayıflıklar, mekanik yükleme altında enerji sönümleme kapasitesini artırabilirken, şekil hafıza davranışının tam geri dönüş etkinliğini olumsuz etkileyebilir. Ayrıca, bazı fiber çekilme bölgelerinde matristen ayrılan boşluklar ve kenar yırtılmaları dikkat çekmektedir. Bu bulgular, yük aktarımı sırasında karbon fiberlerin yerinden çıkma eğiliminde olabileceğine işaret etmektedir.

Sonuç olarak, yapılan mikroyapısal analizler, karbon fiberlerin kompozit yapı içerisinde iyi bir şekilde dağıldığını ve yönlenme gösterdiğini, bu durumun şekil hafıza performansına olumlu katkı sağlayabileceğini ortaya koymaktadır. Ancak ara yüzey bağlarının iyileştirilmesi adına yüzey aktif ajanlar ya da bağ geliştirici katkı maddelerinin kullanımı, sistemin performansını daha da artırmak adına önerilmektedir.



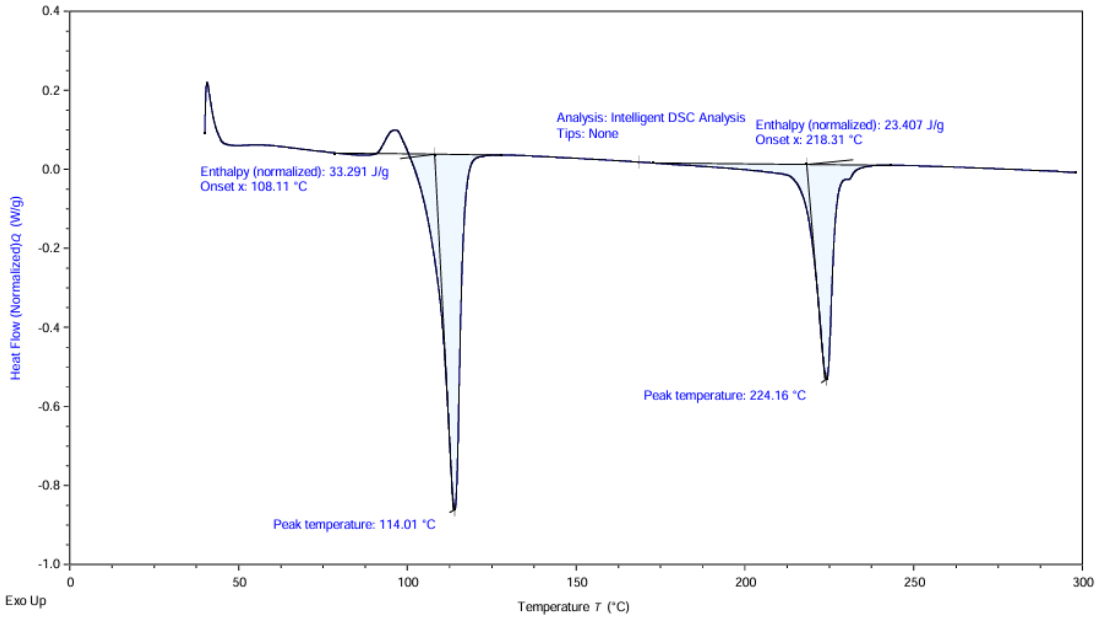
Şekil 4.10. Kompozit numunenin SEM görüntüsü

DSC analizi

Kompozit numuneye yapılan DSC analizinin sonucu Şekil 4.11'da verilmiştir. DSC analiz sonuçları, %5 oranında öğütülmüş karbon fiber ile takviye edilen %40 PBT / %60 PBS kompozit malzemenin, takviyesiz karışıma kıyasla özellikle PBT fazında kristallenme davranışında belirgin değişiklikler ortaya koymuştur. Her iki yapıda da PBS ve PBT'ye ait çiftli erime pikleri gözlenmiş olup, pik sıcaklıkları benzer değerlerde seyretmiştir. Bu durum, karbon fiber takviyesinin matrisin erime sıcaklıklarını ciddi ölçüde etkilemediğini, dolayısıyla şekil sabitleme ve geri dönüşüm sıcaklık aralıklarında önemli bir değişikliğe yol açmadığını göstermektedir.

Bununla birlikte, PBT fazına ait erime entalpisinin karbon fiber takviyesi ile birlikte 21.32 J/g'den 23.41 J/g'ye yükselmesi, kristallenme derecesinde artış olduğunu göstermektedir. Bu artış, karbon fiberin nükleasyon ajanı olarak görev yapmasıyla açıklanabilir. Kristal fazın artması, şekil hafızalı polimerlerde geçici şeklin daha etkili bir şekilde sabitlenmesini sağlar. Bu bağlamda, takviyeli kompozitin şekil sabitleme oranının daha yüksek olması ve geri dönüşüm davranışının daha kararlı şekilde gerçekleşmesi beklenmektedir.

Sonuç olarak, karbon fiber takviyesi, PBT fazının kristallenmesini teşvik ederek şekil hafıza performansını olumlu yönde etkileyebilecek bir katkı sağlamıştır. DSC bulguları, özellikle termal uyarımlı şekil hafıza davranışının geliştirilmesi açısından kompozit yapıların daha avantajlı olabileceğine işaret etmektedir.



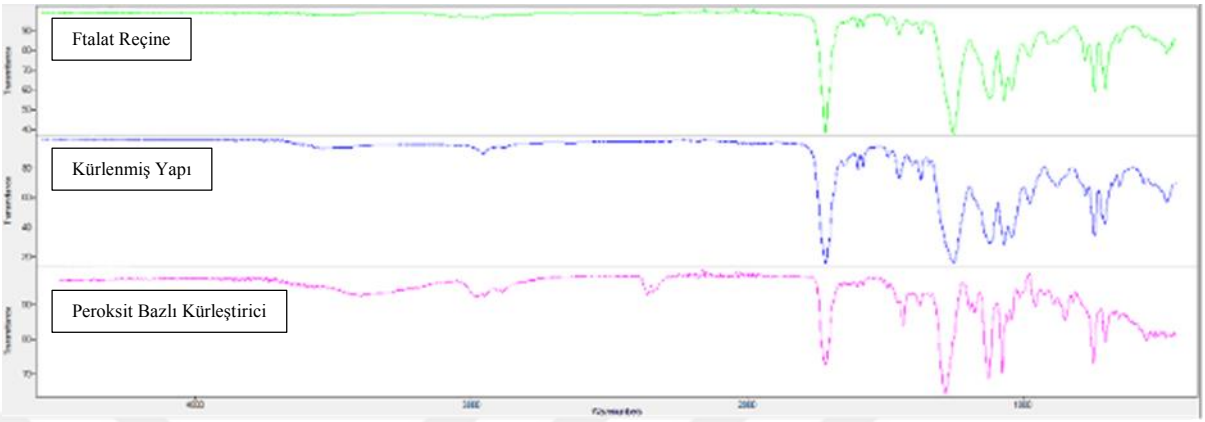
Şekil 4.11. Kompozit numunenin DSC analizi

4.3. Ftalat Reçine Dolgulu Seramik Kabuklu Makrokapsüllerin Karakterizasyonu

FTIR analizi

İyileştirici madde olarak tedarik edilen ftalat reçinesi ve kürleyicinin FTIR sonuçları Şekil 4.12'de gösterildiği gibi verilmiştir. Ftalat reçinesine ait olan spektrumu, 1700 cm^{-1} bölgesinde belirgin bir karbonil tepe noktasına sahiptir. 1200 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} bölgelerinde C-O ve C-H titreşimleri vardır. Peroksit bazlı kürleyicinin grafiğinde, alken C-H titreşimleri 3000 cm^{-1} bölgesindedir. 1700 cm^{-1} bölgesinde bir karbonil tepe noktasına sahiptir. 1200 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} bölgelerinde C-O ve C-H titreşimleri mevcuttur. Peroksitle kürlenen reçinenin spektrumu, 1700 cm^{-1} bölgesinde bir karbonil tepe noktasına sahiptir. 1400 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} bölgelerinde C-H titreşimleri

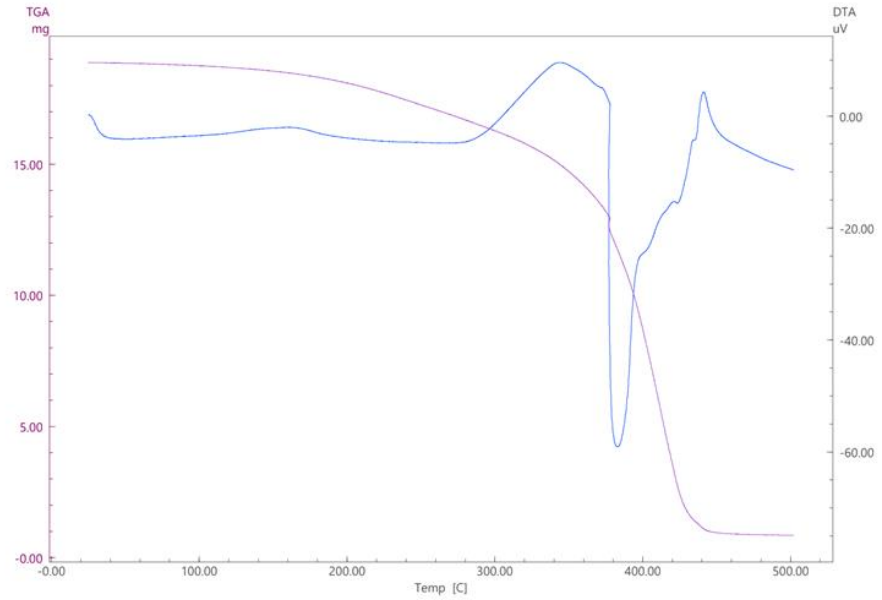
mevcuttur. Her iki malzemenin özelliklerini gösteren bu spektrumlar, kürlenmiş yapıyı göstermektedir.



Şekil 4.12. Ftalat reçinesi ve kürleyicisinin FTIR analizi

TGA/DTA analizi

Sıcaklık-kütle kaybını veren TGA grafiğinde (Şekil 4.13), ilk sıcaklık artışında (0-300°C) kütlede önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu bölge kararlı bir yapı göstermektedir. 300°C'den sonra hızlı bir kütle kaybı gözlenmiştir. Özellikle 400°C civarında büyük bir kütle kaybı vardır. Bu kütle kaybı dialil ftalatın ayrışmaya başladığını ve uçucu bileşenlerin ayrıldığını göstermektedir. 400°C'den sonra kütlenin neredeyse tamamı kaybolmuştur ve bu da tam termal bozunmayı göstermektedir.



Şekil 4.13. TGA/DTA analizi

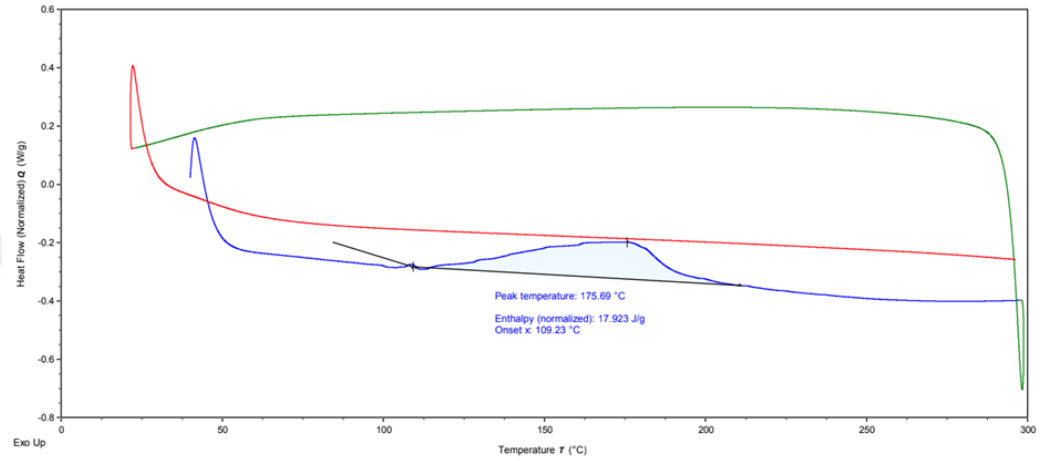
Aynı grafikteki DTA testinde y ekseni termal değişimleri göstermektedir. 300-400°C arasında önemli bir endotermik tepe vardır. Kimyasal bağların kırılmasıyla bozunma sırasında enerjide artış gözlenmektedir. 400°C'den sonra ekzotermik bir reaksiyon ortaya çıkmaktadır. Bu bir yanma veya karbonizasyon reaksiyonunu gösterebilir.

Sonuç olarak diallyl ftalatın termal bozunması 300-400°C aralığında gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde görülen endotermik zirveler yapının bozulduğunu ve termal kararlılığının bu sıcaklık aralığında sona erdiğini doğruluyor. TGA eğrisindeki hızlı kütle kaybı, uçucu ürünlerin ayrıldığını ve yapının tamamen parçalandığını gösteriyor. Bu analizler diallyl ftalatın 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda termal kararlılığını kaybettiğini ve kullanımının bu sıcaklık aralığında sınırlı olabileceğini gösteriyor.

DSC analizi

Şekil 4.14'de gösterilen yeşil eğri endotermik reaksiyonları gösterir. Bu eğri, malzemenin ısı aldığını gösterir. Genellikle erime, cam geçiş sıcaklığı (Tg) veya diğer endotermik reaksiyonlarla ilişkilendirilir. Grafik, 175.69°C'de belirgin bir tepe noktası gösterir ve bu sıcaklıkta malzemede bir faz değişimi olduğunu gösterir. Kırmızı eğri ekzotermik tepkilerdir. Bu eğri, malzemenin ısı verdiğini gösterir. Bu tür reaksiyonlar genellikle

polimerizasyon veya kristalleşme gibi ekzotermik reaksiyonlarla ilişkilendirilir. Buradaki eğrinin negatif olması, ısının açığa çıktığını ve bir reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir. Öte yandan mavi eğri, malzemenin entalpisiyle ilgilidir. Entalpi değeri 17.923 J/g olarak verilmiştir. Ayrıca, başlangıç sıcaklığı (başlangıç) 109.23°C olarak belirtilmiştir. Bu, malzemenin ilk termal değişiminin başladığı sıcaklık olarak belirtilir.



Şekil 4.14. DSC analizi

Bu analiz, malzemenin termal özelliklerini anlamak ve olası kullanımları hakkında bilgi edinmek için yararlıdır. Malzemenin ısıl kararlılığı ve reaksiyonlarının değerlendirilmesinde önemli bir referans noktası sağlar.

Bası testi

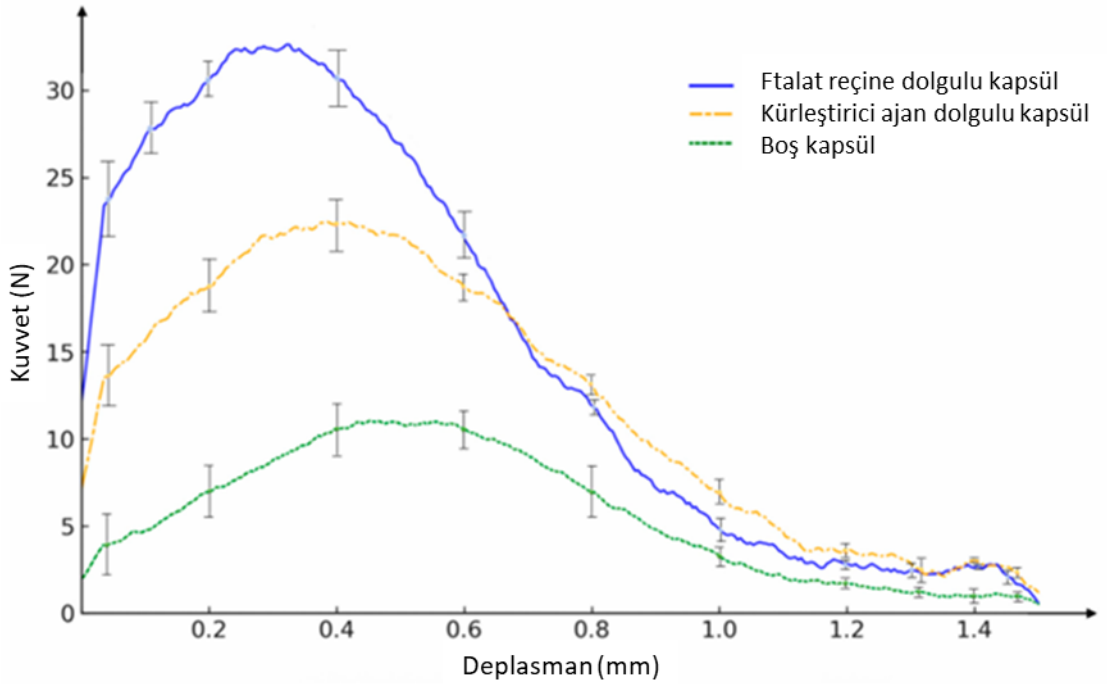
Farklı matris malzemelerinin kapsül mekanik davranışına etkisi araştırıldı. Bu bağlamda, bası testleri yapıldı ve epoksi ve ftalat reçine matrisleri değerlendirildi.

Şekil 4.15, DAP dolgulu, kürleme maddesi dolgulu ve boş kapsül olan seramik kapsüller için sıkıştırma deneylerinin kuvvet-yer değiştirme sonuçlarını göstermektedir. En yüksek mukavemet değeri DAP dolgulu kapsülde elde edilmiştir. Beklendiği gibi, dolgu malzemesi kapsülün mekanik mukavemetini arttırmaktadır. Eğri, diğer kapsüllere göre en yüksek maksimum kuvvet değerine ulaşmaktadır (35±0,98 N). Bu, dolgunun mikrokapsülün kabuğunu desteklediğini ve daha fazla yük taşımasına izin verdiğini

göstermektedir. Maksimum kuvvet noktasından sonra eğrinin ani düşüşü, kapsülün kırılma davranışını göstermektedir. Boş kapsül en düşük mekanik performansı göstermektedir. İç dolgu malzemesinin eksikliği, yapının yük taşıma kapasitesini sınırlamaktadır. Maksimum mukavemet değeri 10±0,63 N civarındadır. Bu, dolgu malzemesinin kapsülün mekanik performansı üzerindeki kritik etkisini göstermektedir. Boş kapsülde sünek davranış gözlemlenebilmektedir. Eğri kademeli olarak azalmaktadır ve ani bir kopma yoktur.

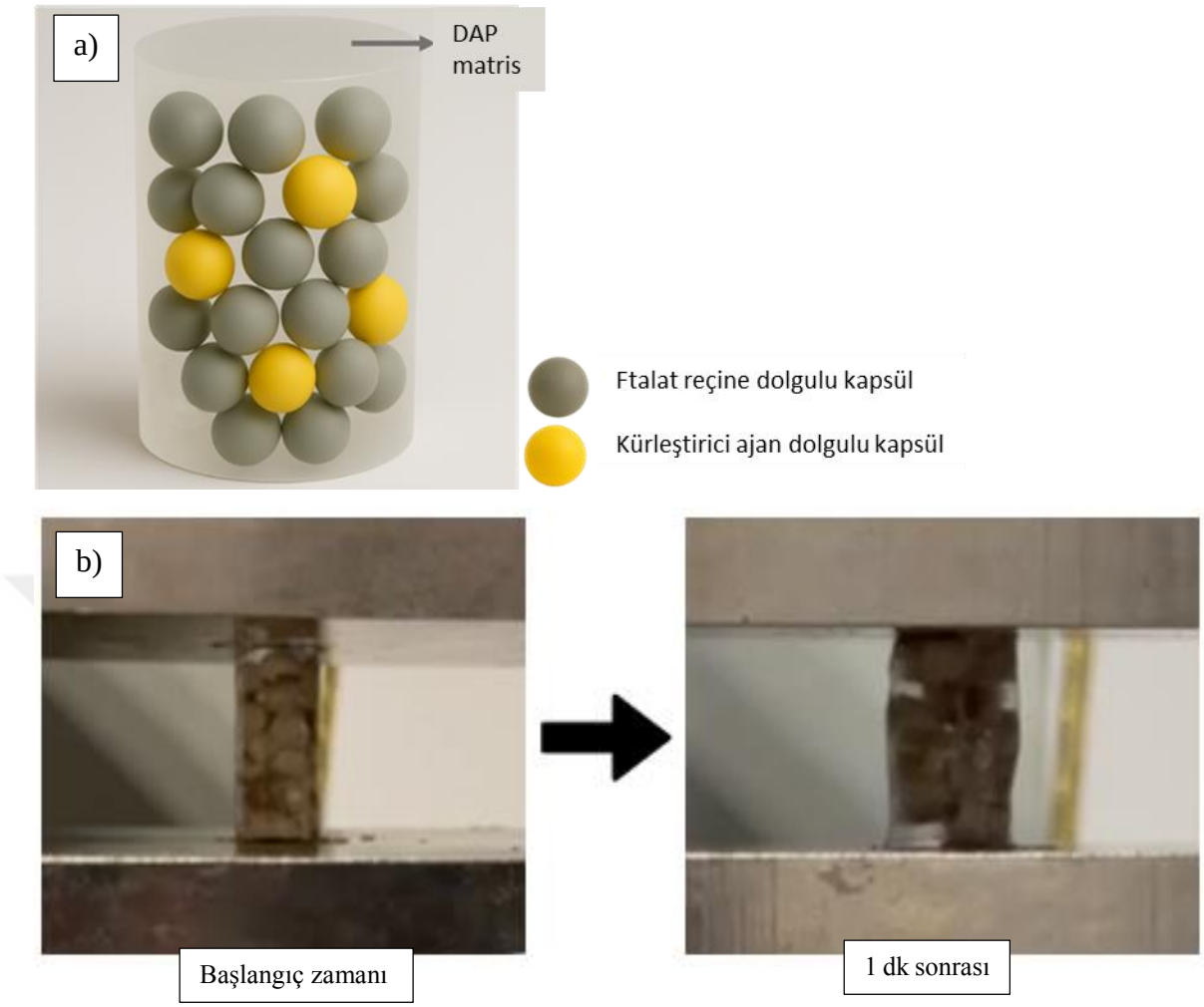
Peroksit bazlı bir kürleme maddesiyle doldurulan kapsül orta düzeyde bir mukavemet sergiler. Reçine dolu kapsülden daha düşük bir mukavemet göstermesine rağmen, boş kapsüle kıyasla önemli bir mekanik kazanç sağlar. Maksimum mukavemet değeri yaklaşık 20±0.86N'dir. Bu değer, dolgu maddesinin kapsüle bir miktar yük taşıma kapasitesi kazandırdığını gösterir. Maksimum mukavemet noktasından sonra, daha düzenli ve kademeli bir azalma gözlemlenir. Bu, kırılmanın daha sünek bir karaktere sahip olduğunu gösterir.

Kuvvet-yer değiştirme eğrileri altındaki alanlar enerji emilim miktarını verir. Eğrilerin sayısal entegrasyonuna dayalı güncellenmiş analize göre, DAP reçine dolu kapsüller 29,56±1,42 N.mm; kürleme maddesi dolu kapsüller 20,4±2,01 N.mm; boş kapsüller ise 11,36±0,92 N.mm'lik bir enerji emilimi sağladı.



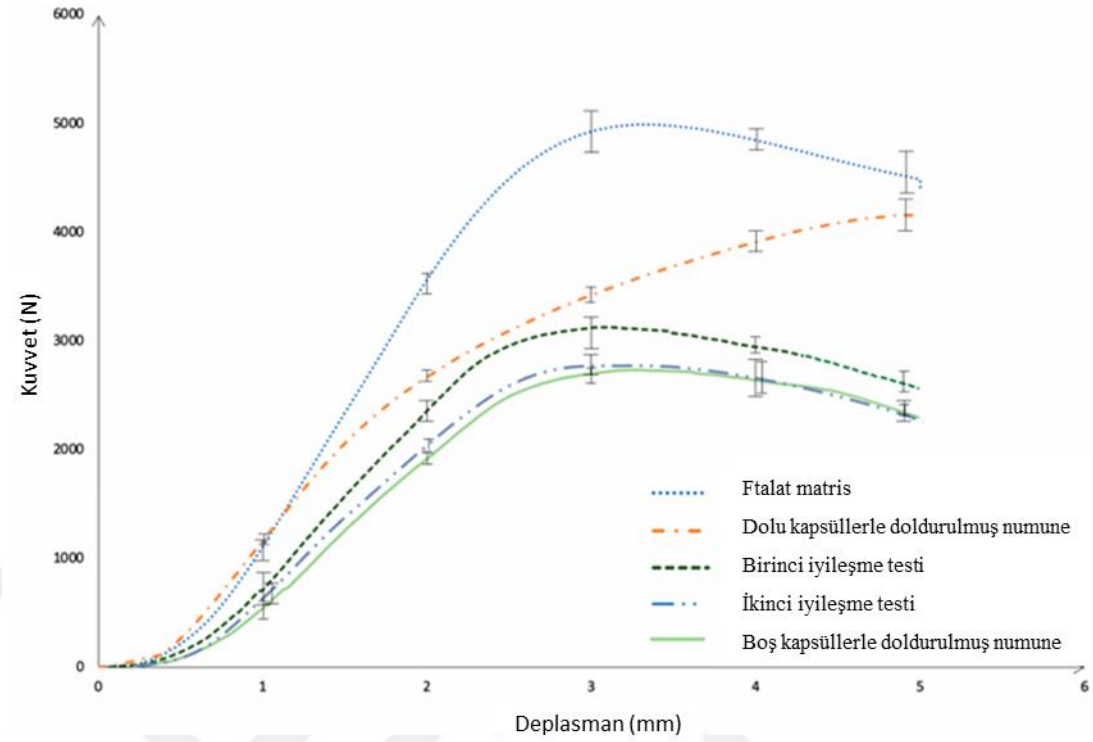
Şekil 4.15. Tek kapsülün bası testi sonuçları

Bası testi standartlarına göre hazırlanan numunelerin deney öncesi ve sonrası görüntüleri Şekil 4.16'da gösterilmektedir.



Şekil 4.16. a) Basınç numunesinin şematik gösterimi, b) bası testi sırasında malzemedeki değişim

Saf DAP matrisi en yüksek mukavemeti sağlamıştır ve referans olarak alınabilir. İyileşme sonrası numune, kapsüllerin onarım kapasitesini başarıyla göstermiştir. Kompozit numunelere eklenmiş dolu kapsüller ve içi boş kapsüller, bası mukavemeti açısından saf DAP numunesinden daha düşük performans göstermiştir. Matris içindeki kapsüllerin etkinliği, dolgu malzemesinin ve kapsül-matris bağının optimizasyonu ile artırılabilir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Ftalat reçinenin kullanıldığı bası test numuneleri

İyileşme verimliliğinin hesaplanması için denklem 4.3 ve denklem 4.4 kullanılmıştır. Denklem 1, mutlak iyileştirme verimliliğini, η(%) tanımlar, kendi kendini iyileştirme sürecinden sonra orijinal (hasarsız) malzemeye kıyasla mekanik bir özelliğin yüzdelik iyileştirmesini temsil eder. Bir malzemenin hasardan sonra işlevini ne kadar etkili bir şekilde geri kazandığını değerlendirmek için literatürde basit ve yaygın olarak kullanılan bir denklemdir.

$$\eta(\%) = 100\left[\frac{\text{İyileşmiş Özellik}}{\text{Başlangıç Özellik}}\right] \tag{4.3}$$

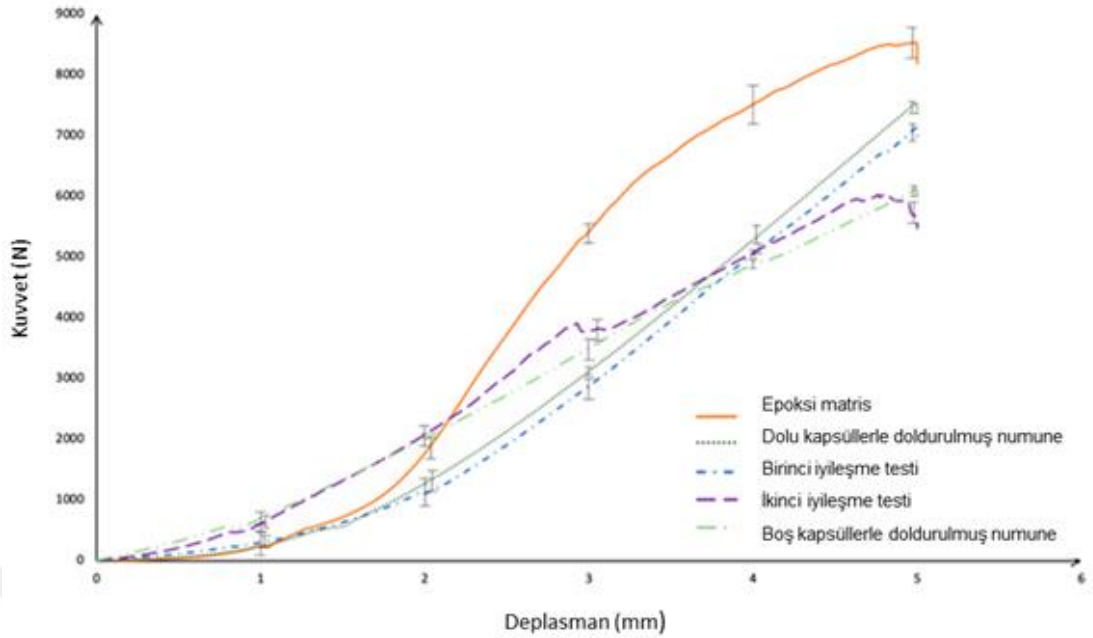
Denklem 2, η'(%) olarak ifade edilen hasara dayalı bir iyileştirme verimliliğini temsil eder; burada iyileştirmeden kaynaklanan iyileşme, hasarın neden olduğu bozulmaya göre hesaplanır:

$$\eta'(\%) = 100\left[\frac{\text{İyileşmiş özellik} - \text{hasar sonrası özellik}}{\text{Başlangıç özellik} - \text{hasar sonrası özellik}}\right] \tag{4.4}$$

Bu ikinci formülasyonda, hasarlı özellik, kontrollü hasar uygulandıktan sonra ancak herhangi bir iyileştirme süreci gerçekleşmeden önce ölçülen mekanik özellik değerine atıfta bulunur. Bu, genellikle önce mekanik hasar oluşturularak, ardından iyileştirmeden sonra ve bozulmamış durumda elde edilen değerlerle karşılaştırılarak yapılır.

DAP matrisi kullanılarak yapılan bu bası testlerinde, ilk iyileşmenin sonunda % 63,5 iyileşme verimliliği elde edilmiş ve ikinci iyileşme testinin sonunda % 56 iyileşme verimliliği elde edilmiştir.

Şekil 4.18'de epoksi matrisinin eğrisi yaklaşık 8620 N'luk bir mukavemet değeri göstermektedir. Epoksinin homojen yapısı ve yüksek mekanik mukavemeti nedeniyle diğer numunelerden daha yüksek bir yük taşıma kapasitesine sahiptir. İçerisinde kapsül gibi başka bir malzeme olmadığından yapısal bütünlüğü yüksektir. Ftalat reçinesi dolgulu matris 7432 N'luk maksimum kuvvet değerine ulaşmıştır. Ftalat reçinesi dolgulu kapsüller epoksi matrisinde mekanik mukavemeti artırma etkisi göstermiş ancak saf epoksiden biraz daha düşük mukavemet sergilemiştir. Ftalat reçinesi kapsülleri matris içinde homojen bir yük dağılımı sağlayarak mukavemeti artırmıştır. Ancak epoksiden daha yumuşak bir malzeme olan ftalat reçinesi yüksek yük altında matrisin mukavemetini sınırlayabilir. Boş kapsüllü test numunesi 6212 N'luk bir kuvvet değeri göstermektedir. Ftalat dolgulu kapsüller içeren numunelere kıyasla biraz daha düşük mukavemet sergilemiştir. Yapılan bası testlerinde, doldurulan kapsüllerden sızan maddelerin iyileşme sonrası kürlenmesi sonucu malzemenin mukavemetinde artış meydana geldiği görülmektedir. Çatlaklara sızan iyileştirici maddeler hasarlı bölgelerde esnek bir yapı oluşturmuştur.



Şekil 4.18. Epoksi matristen oluşturulan numunelerin bası test sonuçları

Denklem 4.3 ve denklem 4.4 iyileşme verimliliğini hesaplamak için kullanılmıştır. İlk iyileşme testi için iyileşme performans oranı %69, ikinci iyileşme testi için ise %58 olmuştur. İyileşmeyi belirlemek için yapılan ilk bası testinde, mukavemet ilk epoksi ve kapsül kombinasyonlarına göre azalmıştır. Hasarlı numuneye ikinci bası testi uygulandıktan sonra elde edilen maksimum kuvvet ilk bası testine göre daha da azalmıştır. Hasarlı numuneye uygulanan ikinci sıkıştırma testinde, elde edilen maksimum kuvvet, birinci teste kıyasla daha da azaldı. Özellikle yaklaşık 2,8 mm'lik bir yer değiştirmede kuvvetteki ani düşüş, iyileştirici maddenin önceki hasar bölgelerini doldurmuş olmasına rağmen, yükleme sonucu yeniden oluşan mikro çatlakların yayılmaya başladığını gösterdi. Bunun nedeni, daha önce zayıflamış bölgelere odaklanan gerilim yoğunlaşmalarının, kritik yük eşiği aşıldığında ani lokalize yırtılmalara yol açmasıdır. Ayrıca, kapsüllerin içindeki iyileştirici ajanın tükenmesi veya ikinci iyileşme döngüsü sırasında kapsül kabuğunun bütünlüğünün kaybolması, tekrarlanan hasarın etkili bir şekilde onarılamaması ve bu zayıf noktalardaki lokalize gerilim yoğunlaşmasına neden olur. Sonuç olarak, kapsüller yalnızca sınırlı sayıda yeniden iyileştirme döngüsüne izin verir ve bu etki, malzeme tasarımında dikkate alınmalıdır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışması kapsamında akıllı malzeme sınıfında bulunan şekil hafızalı polimer karışım ve kopozitleri ile kendi kendini onaran polimer malzemeler incelenniştir. Şekil hafızalı polimer karışımın ve elektroaktif şekil hafızalı polimer karışım kompozit malzemelerin geliştirilmesi, buna paralel olarak kendi kendini onaran polimer malzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Şekil hafızalı polimer malzeme geliştirmek için farklı oranlarda PBS/PBT karışımları hazırlanmıştır. Şekil hafıza testleri sonucunda, farklı oranlarda hazırlanan PBS/PBT karışımlarının şekil hafıza davranışları değerlendirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar, PBT içeriğindeki artışın şekil hafıza performansını olumlu yönde etkilediğini ortaya koymuştur. Özellikle, %10, %20, %30 ve %40 ağırlıkça PBT içeren numuneler karşılaştırıldığında, geri kazanım oranı ve şekil sabitleme oranı gibi temel parametrelerin PBT oranı arttıkça iyileştiği gözlemlenmiştir. Bu bağlamda, en yüksek şekil hafıza performansı %40 PBT içeriğine sahip karışımda elde edilmiştir. Bu durum, PBT'nin kristalin yapısının ve yüksek mekanik dayanımının, şekil hafıza davranışını destekleyici bir rol oynadığını göstermektedir.

En iyi şekil hafıza özelliği gösteren %40 PBT içeriğine sahip karışıma ağırlıkça %5 oranında öğütülmüş karbon fiber katılarak kompozit numuneler üretilmiştir. Karbon fiber katkısı polimer karışımın mekanik özelliklerinde ciddi artış sağlamıştır. Elastik modülü, çekme dayanımı artmıştır. Ayrıca karbon fiberlerin iletken özelliği sayesinde, polimer matrisinde iletken bir ağ yapı elde edilmiş ve polimer karışımın şekil hafıza etkisi elektrik akımının yaratmış olduğu joule ısıtma sayesinde tetiklenmiştir. Joule ısıtma, dışarıdan harici bir ısıtma kaynağıyla tetiklenen şekil hafıza özelliği ile kıyaslandığında, şekil geri dönüşümü için gerekli zamanı kısaltarak avantaj sağladığı tespit edilmiştir.

Kendi kendini onaran malzemelerin mekanik performansı sıkıştırma testi sonuçları ile değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan kapsüller ısıya ve kimyasallara dayanıklı seramik malzemeden yapılmış ve dialil ftalat ile doldurulmuştur. Kapsüllerin malzeme matrisine entegre edilmesiyle elde edilen kendi kendini iyileştirme mekanizmasının etkinliği test edilmiştir. Sonuçlar, iyileşen kapsüllerin malzeme mukavemetini olumlu

yönde etkilediğini ve kendi kendini iyileştirme mekanizmasının uygulanabilir olduğunu ortaya koymuştur.

Sıkıştırma testi sonuçlarına göre, ftalat reçinesi en yüksek mekanik mukavemeti sağlamış ve referans malzeme olarak en iyi performansı göstermiştir. Maksimum kuvvet ve deformasyon kapasitesi diğer tüm numunelerden daha yüksektir. İyileşmeden sonra test edilen numuneler, başlangıçtaki mekanik mukavemetlerini büyük ölçüde geri kazanmıştır ve bu da kapsüllerin çatlak onarımında etkili olduğunu göstermektedir. Bu, seramik kapsüllerin ısıya ve kimyasallara dayanıklılığı sayesinde iyileştirici maddenin başarılı bir şekilde salınmasını sağlamıştır. Dolu kapsüllerle güçlendirilmiş numuneler, içi boş kapsüllerden daha yüksek mekanik mukavemet göstermiş ancak saf reçine kadar yüksek performans göstermemiştir. Bu sonuç, kapsüllerin matrisle etkileşiminin yük taşıma kapasitesine katkıda bulunduğunu göstermektedir. İçi boş kapsüllerle güçlendirilmiş numuneler en düşük mekanik mukavemeti sunmuş ancak enerji emilimi veya kırılma mekanizmasının kontrolü açısından potansiyel göstermiştir.

Kapsüllerin kürleme verimliliği büyük ölçüde DAP sıvısının reaktivitesine, viskozitesine ve miktarına bağlıdır. Bu nedenle, kabuk-matris arayüz etkileşimi yalnızca kapsül salınım mekaniğini kolaylaştıran ikincil bir faktör olarak rol oynar. DAP matrisinde, polar ftalat ester grupları seramik yüzeyde -OH fonksiyonları ile ikincil hidrojen bağları oluşturur. Sinterleme ile gelişen mikro pürüzlü kabuk mekanik kilitleme sağlar ve kapsülün yer değiştirmesini sınırlar. Bu, reaktif malzemenin depolanmasını mümkün kılar. Epoksi matriste kimyasal bağlanma beklenmez. Ancak, kabuğun pürüzlü yüzeyi epoksinin mikro gözenekleri doldurmasına izin verir ve fiziksel bir bağlanma etkisi yaratır. Buradaki zayıf arayüz, kapsüllerin daha kolay kırılmasını ve çatlak yayılması sırasında DAP'ın serbest kalmasını destekler. Böylece, her iki matris türünde de kapsül stabilitesini koruyacak kadar sağlam ancak kırılmaya izin verecek kadar uyumlu bir denge elde edilir.

Sonuç olarak, bu çalışma, hazırlanan polimer karışım ve kompozitlerinin şekil hafıza davranışını, mekanik özelliklerini ve seramik kapsüller kullanılarak hazırlanan kendi kendini onaran malzemelerin mekanik mukavemet özelliklerini, iyileştirme potansiyelini ortaya koymuştur. Şekil hafıza özelliği sayesinde karışım ve kompozit malzeme,

oluşabilecek şekil deformasyonunun tamamını veya bir kısmını onarma özelliğine sahiptir. Kendi kedini onaran polimer malzemede, ısıya ve kimyasallara dayanıklı seramik kapsüllerin etkili bir çatlak onarımı ve mekanik mukavemet çözümü sunduğu gözlemlenmiştir. Bu tür akıllı malzemelerin otomotiv, inşaat ve diğer mühendislik uygulamalarında sürdürülebilirlik, dayanıklılık ve maliyet etkinliği açısından önemli avantajlar sunabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Andrew J.J., Srinivasan S.M., Arockiarajan A. & Dhakal H.N., (2019, Eylül), Parameters influencing the impact response of fiber-reinforced polymer matrix composite materials: a critical review, Composite Structures, 224, https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111007.

Arun D.I., Chakravarthy P. & Kumar K.S.S., (2020, Ağustos), Synergy studies on polyurethanecarbon black, multi-walled carbon nanotube-based heterogeneous electroactive shape memory nanocomposite system, Bulletin of Materials Science, 43, 219, https://doi.org/10.1007/s12034-020-02213-4S.

Azzawi W.A., Islam M.M., Epaarachchi J.A., Leng J. & Li F., (2017, Mayıs), Quantitative and qualitative analyses of mechanical behavior and dimensional stability of styrene-based shape memory composites, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 28(20), https://doi.org/10.1177/1045389X17705210.

Chen T., Bilal O.R., Lang R., Daraio C. & Shea K., (2019, Haziran), Autonomous deployment of a solar panel using elastic origami and distributed shape-memory-polymer actuators, Phys. Rev. Appl., 11 (6), https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.064069.

Cheng X., Chen Y., Dai S., Bilek M.M.M., Bao S. & Ye L., (2019, Aralık), Bending shape memory behaviours of carbon fibre reinforced polyurethane-type shape memory polymer composites under relatively small deformation: characterisation and computational simulation, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 100, 103372, https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103372.

Chu W.S., Lee K.T., Song S.H., Han M.W., Lee J.Y., Kim H.S., Kim M.S., Park Y.J., Cho K.J. & Ahn S.H., (2012, Temmuz), Review of Biomimetic Underwater Robots UsingSmart Actuators, International Journal Of Precision Engineering And Manufacturing, 13(7):1281-1292, https://doi.org/10.1007/s12541-012-0171-7.

Cortés A., Cosola A., Sangermano M., Campo M., González Prolongo S., Pirri C.F., Jiménez- Suárez A. & Chiappone A., (2021, Eylül), DLP 4D- printing of remotely, modularly, and selectively controllable shape memory polymer nanocomposites embedding carbon nanotubes, Adv. Funct. Mater., 31(50), 2106774, https://doi.org/10.1002/adfm.202106774.

Cui X., Chen J., Zhu Y. & Jiang W., (2020, Şubat), Natural sunlight-actuated shape memory materials with reversible shape change and self-healing abilities based on carbon nanotubes filled conductive polymer composites, Chemical Engineering Journal, 382, 122823, https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122823.

Cunha R.B., Brito L.B.Q., Agrawal P., Brito G.F. & Mélo T.J.A., (2024, Haziran), 4D printing of shape memory polyethylene terephthalate glycol/thermoplastic polyurethane (PETG/TPU) blends, Journal of Manufacturing Processes, 119:596-608, https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2024.04.017.

Doostmohammadi H., Kashmarizad K., Baniassadi M., Bodaghi M. & Baghani M., (2024, Aralık), 4D printing and optimization of biocompatible poly lactic acid/poly methyl methacrylate blends for enhanced shape memory and mechanical properties, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 160, 106719, https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2024.106719.

Dorigato A., Brugnara M. & Pegoretti A., (2018), Synergistic effects of carbon black and carbon nanotubes on the electrical resistivity of poly(butylene-terephthalate) nanocomposites, Adv. Polym. Technol., 37(6):1744-1754, https://doi.org/10.1002/adv.21833.

Du H., Song Z., Wang J., Liang Z., Shen Y. & You F., (2015, Haziran), Microwave-Induced shape-memory effect of silicon carbide/poly (vinyl alcohol) composite, Sensors and Actuators A: Physical, 228:1-8, https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.01.012.

Ebrahimi M., Attarilar S., Gode C., Kandavalli S.R., Shamsborhan M. & Wang Q., (2023, Şubat), Conceptual analysis on severe plastic deformation processes of shape memory alloys: mechanical properties and microstructure characterization, Metals, 13(3), 447, https://doi.org/10.3390/met13030447.

Erkmen B. & Bayram G., (2021, Şubat), Improvement in mechanical, electrical, and shape memory properties of the polystyrene-based carbon fiber-reinforced polymer composites containing carbon nanotubes, Journal of Applied Polymer Science, 138(23), https://doi.org/10.1002/app.50541.

Fang L. & Liang L., (2025, Ocak), Rational molecular Design: Advances in Stimuli-Responsive shape memory polymers and composites, European Polymer Journal, 223, 113642, https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113642.

Ghanbari R., Serajian A., Ataei S. & Zare E.N., (2024, Aralık), Intrinsic self-healing Polyurethanes: Advances, Applications, and future prospects, European Polymer Journal, 221, 113566, https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113566.

Holman H., Kavarana M.N. & Rajab T.K., (2021, Mayıs), Smart materials in cardiovascular implants: Shape memory alloys and shape memory polymers, Artificial Organs, 45(5):454-463, https://doi.org/10.1111/aor.13851.

Huang J., Jiang Y., Chen Q., Xie H. & Zhou S., (2023, Kasım), Bioinspired thermadapt shape-memory polymer with light-induced reversible fluorescence for rewritable 2D/3D-encoding information carriers, Nature Communications, 14(1), 7131, https://doi.org/10.1038/s41467-023-42795-1.

Huang X.Z., Hu R.X., Zhang F.H., Liu Y.J. & Leng J.S., (2023, Aralık), Transparent shape memory polyimide enables OLED for smart deformation, Compos. Appl. Sci. Manuf., 175, 107781, https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107781.

Jani J.M. Leary L., Subic A. & Gibson M.A., (2014, Nisan), A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Materials & Design, 56:1078-1113, https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084.

Jeong H.M., Song J.H., Lee S.Y. & Kim B.K., (2001), Miscibility and shape memory property of poly(vinyl chloride)/thermoplastic polyurethane blends, Journal of Materials Science, 36:5457-5463, https://doi.org/10.1023/A:1012481631570.

Ji X., Wang W., Zhao X., Wang L., Ma F., Wang Y., Duan J. & Hou B., (2022, Şubat), Poly(dimethyl siloxane) anti-corrosion coating with wide pH-responsive and self-healing performance based on core−shell nanofiber containers, Journal of Materials Science & Technology, 101:128-145, https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.014.

Jing X.H., Liu Y.Y., Liu Y.X. & Tan H.F., (2012, Kasım), Preparation and properties of shape memory epoxy resin composites, Applied Mechanics and Materials, 214:12-16, https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.214.12.

Khan N.I., Halder S., Gunjan S.B. & Prasad T., (2018), A review on Diels-Alder based self-healing polymer composites, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 377, 012007, https://doi.org/ 10.1088/1757-899X/377/1/012007.

Kim J.T., Jeong H.J., Park H.C., Jeong H.M., Bae S.Y. & Kim B.K., (2015,Mart), Electroactive shape memory performance of polyurethane/graphene nanocomposites, React Funct Polym, 88:1–7, https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.01.004.

Kuhla N., Abenda M., Geitner R., Vitza J., Zechela S., Schmitt M., Popp J., Schuberta U.S. & Hager M.D., (2018, Temmuz), Urethanes as reversible covalent moieties in self-healing polymers, European Polymer Journal, 104:45-50, https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.04.027.

Lan X.Z., Liu L., Liu Y. & Leng J., (2019, Eylül), Thermomechanical properties and deformation behavior of a unidirectional carbon-fiber-reinforced shape memory polymer composite laminate, Journal of Applied Polymer Science, 137(14):48532, https://doi.org/10.1002/app.48532.

Lee N., (2018), Shape Memory Property of PCL/TPU Blends With a Diisocyanate Compatibilize, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilim ve Teknolojisi ABD., Kocaeli.

Leungpuangkaew S., Amornkitbamrung L., Phetnoi N., Sapcharoenkun C., Jubsilp C., Ekgasit S. & Rimdusit S., (2023, Temmuz), Magnetic- and light-responsive shape memory polymer nanocomposites from bio-based benzoxazine resin and iron oxide nanoparticles, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 6(3):215-225, https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.01.003.

Li H.M., Sun D.Q., Cai X.L., Dong P. & Wang W.Q., (2012, Ağustos), Laser welding of TiNi shape memory alloy and stainless steel using Ni interlayer, Materials & Design, 39:285-293, https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.02.031.

Li W., Liu Y. & Leng J., (2018, Temmuz), Light-actuated reversible shape memory effect of a polymer composite, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 110: 70-75, https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.04.019.

Li X., Wang L., Zhang Z., Kong D., Ao X. & Xiao X., (2019, Ağustos), Electroactive High-Temperature Shape Memory Polymers with High Recovery Stress Induced by Ground Carbon Fibers, Macromolecular Chemistry and Physics, 220(17), 1900164, https://doi.org/10.1002/macp.201900164.

Li Y., Pan W., Zhang F. & Leng J., (2022), Shape memory polyimide composites with high storage modulus and high glass transition temperature, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 33(14):1762–1772, https://doi.org/10.1177/1045389X211064347.

Lin L. & Zhou J., (2021, Mart), A facile approach to fabricate shape memory polyvinyl alcohol/short carbon fibre composites with self-folding properties, Bulletin of Materials Science, 44(73), https://doi.org/10.1007/s12034-021-02361-1S.

Liu T., Zhao H., Zhang D., Lou Y., Huang L., Ma L., Hao X., Dong L., Rosei F. & Lau W.M., (2021, Temmuz), Ultrafast and high-efficient self-healing epoxy coatings with active multiple hydrogen bonds for corrosion protection, Corrosion Science, 187, 109485, .

Liu W., He Y. & Leng J., (2023), Humidity-responsive shape memory polyurea with a high energy output based on reversible cross-linked networks, ACS Applied Materials Interfaces, 15(1):2163-2171, https://doi.org/10.1021/acsami.2c18489.

Liu X., Song X., Chen B., Liu J., Feng Z., Zhang W., Zeng J. & Liang L., (2022, Ocak), Self-healing and shape-memory epoxy thermosets based on dynamic diselenide bonds, Reactive and Functional Polymers, 170, 105121, https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105121.

Liu Y., Li Y., Yang G., Zheng X. & Zhou S., (2015, Şubat), Multi-stimulus-responsive shape-memory polymer nanocomposite network cross-linked by cellulose nanocrystals, ACS Applied Materials Interfaces, 7(7):4118-4126, https://doi.org/10.1021/am5081056.

Lotfolahpour A., Huber W. & Zaeem M.A., (2023, Ocak), A phase-field model for interactive evolution of phase transformation and cracking in superelastic shape memory ceramics, Computational Materials Science, 216, 111844, https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111844.

Mehrpouya M., Vahabi H., Janbaz S., Darafsheh A., Mazur T.R. & Ramakrishna S., (2021, Eylül), 4D printing of shape memory polylactic acid (PLA), Polymer, 230, 124080, https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124080.

Mirasadi K., Rahmatabadi D., Ghasemi I., Khodaei M., Baniassadi M., Bodaghi M. & Baghani M., (2024, Mayıs), 3D and 4D printing of PETG–ABS–Fe3O4 nanocomposites with supreme remotely driven magneto-thermal shape-memory performance, Polymers, 16(10):1398, https://doi.org/10.3390/polym16101398.

Moshkelgosha E. & Mamivand M., (2020, Mart), Phase field modeling of crack propagation in shape memory ceramics – Application to zirconia, Computational Materials Science, 174, 109509.

Pang E.L., Olson G.B. & Schuh C.A., (2022, Ekim), Low-hysteresis shape-memory ceramics designed by multimode modelling, Nature, 610:491–495, https://doi.org/10.5281/zenodo.5895143.

Park J.M., Kwon D.J., Wang Z.J., Roh J.U., Lee W.I., Park J.K. & Devries K.L., (2014, Aralık), Effects of carbon nanotubes and carbon fiber reinforcements on thermal conductivity and ablation properties of carbon/phenolic composites, Composites Part B: Engineering, 67:22-29, https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.022.

Pirahmadi P., Kokabi M. & Alamdarnejad G., (2020, Eylül), Polyvinyl alcohol/chitosan/carbon nanotubes electroactive shape memory nanocomposite hydrogels, J Appl Polym Sci, 138(11):2-17, https://doi.org/10.1002/app.49995.

Q. Zhao, H. J. Qi, & T. Xie, (2015), Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding, Progress in Polymer Science, 49–50:79–120, https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.04.001.

Rahmatabadi D., Khajepour M., Bayati A., Mirasadi K., Yousefi M.A., Shegeft A., Ghasemi I., Baniassadi M., Abrinia K., Bodaghi M. & Baghani M., (2024, Ağustos), Advancing sustainable shape memory polymers through 4D printing of polylactic acid-polybutylene adipate terephthalate blends, European Polymer Journal, 216, 113289, https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113289.

Ruenpanya K., Mora P., Karagiannidis P., Bunyanuwat K. & Rimdusit S., (2025, Ocak) Magnetic-responsive triple shape memory polymer from bio-based benzoxazine/urethane polymer alloys with iron oxide nanoparticles, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 8(1):37-47, https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2024.07.001.

Shaki K., Ramachandran V., Mohan R. & Ramachandran B., (2025, Nisan), Shape memory properties of short-glass fiber reinforced epoxy composite programmed below glass transition temperature, Journal of Polymer Materials, https://doi.org/10.32604/jpm.2025.062481.

Shi G., Huang C., Cao X., Zhang L.J., Zheng K. & Ma Y., (2021, Eylül), Triple shape memory effect of ethylene-vinyl acetate copolymer/poly(propylene carbonate) blends with broad composite ratios and phase morphologies, Polymer, 231, 124144, https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124144.

Tekay E., Aybakan B. & Aslan V.U., (2023, Eylül), 4D printable maleated poly (styrene-b-ethylene/butylene-b-styrene)/poly (ethylene-co-vinyl acetate) thermoplastic elastomer blends; effects of blend composition on shape memory and mechanical properties, Additive Manufacturing, 78, 103870, https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103870.

Tekay E., Aybakan B., Aslan V.U. & Orhun T., (2024, Haziran), 4D printing of novel poly (ethylene-vinyl acetate)/poly (butyl methacrylate-co-isobutyl methacrylate) shape memory polymer blends, Applied Materials Today, 38, 102199, https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.10219.

Thakur S,, (2017, Eylül), Shape Memory Polymers for Smart Textile Applications, Textiles for Advanced Applications, https://doi.org/10.5772/intechopen.69742.

Voit W., Ware T., Dasari R.R., Smith P., Danz L., Simon D., Barlow S., Marder S.R. & Gall K., (2010, Aralık), High-strain shape-memory polymers, Advanced Functional Materials, 20(1):162–171, https://doi.org/10.1002/adfm.200901409.

Wan X., Zhang F., Liu Y. & Leng J., (2019, Aralık), CNT-based electro-responsive shape memory functionalized 3D printed nanocomposites for liquid sensors, Carbon, 155:77-87, https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.047.

Wang K., Zhu G.M., Yan X.G., Ren F. & Cui X.P., (2016, Şubat), Electroactive shape memory cyanate/polybutadiene epoxy composites filled with carbon black, Chinese Journal of Polymer Science (English Edition), 34(4):466–474, https://doi.org/ 10.1007/s10118-016-1766-8.

Wang Y., Huang L., Wang X., Lu X., Wang B., Qin Y. & Huang C., (2023, Mart), Photoresponsive triple shape memory polymers with a self-healing function based on poly (lactic acid)/polycaprolactone blends, Polymer Testing, 120, 107966, https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.107966.

Wang Y., Ma T., Tian W., Ye J., Wang X. & Jiang X., (2018, Ocak), Electroactive shape memory properties of graphene/epoxy-cyanate ester nanocomposites, Pigment and Resin Technology, 47(1):72–78, https://doi.org/10.1108/PRT-04-2017-0037.

Wang Z., Liu J., Guo J., Sun X. & Xu L., (2017, Kasım), The study of thermal, mechanical and shape memory properties of chopped carbon fiber-reinforced TPI shape memory polymer composites, Polymers, 9(11), 594, https://doi.org/10.3390/polym9110594.

Wei K., Zhu G., Tang Y., Li X., Liu T. & Niu L., (2013, Ağustos), An investigation on shape memory behaviours of hydro-epoxy/glass fibre composites, Composites Part B: Engineering, 51:169-174, https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.03.036.

Willocq B., Odent J., Dubois P. & Raquez J.M., (2020), Advances in intrinsic self-healing polyurethanes and related composites, RSC Advances, 10:13766–13782, https://doi.org/10.1039/d0ra01394c.

Wu X.L., Huang W.M., Ding Z., Tan H.X., Yang W.G. & Sun K.Y., (2014, Şubat), Characterization of the thermoresponsive shape-memory effect in poly(ether ether ketone) (PEEK), Journal of Applied Polymer Science, 131(3), https://doi.org/10.1002/app.39844.

Xie F., Gong X., Huang L., Liu L., Leng J. & Liu Y., (2021, Nisan), Effects of accelerated aging on thermal, mechanical, and shape memory properties of a cyanate-based shape memory polymer: II atomic oxygen, Polymer Degradation and Stability, 186, 109515, https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109515.

Yu K., Liu Y. & Leng J., (2014), Shape memory polymer/CNT composites and their microwave induced shape memory behaviors, RSC Adv., 4:2961-2968, https://doi.org/10.1039/c3ra43258k.

Zaeem M.A., Zhang N. & Mamivand M., (2019, Nisan), A review of computational modeling techniques in study and design of shape memory ceramics, Computational Materials Science, 160:120-136, https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.062.

Zhang F.H, Wang L., Geng Q.W., Liu Y.J., Leng J.S. & Smoukov S.K., (2023, Ocak), Adjustable volume and loading release of shape memory polymer microcapsules, Int. J. Soc. Netw. Min., 14 (1):77-89, https://doi.org/10.1080/19475411.2023.2166143.

Zhang F.H., Zhang Z.C., Liu Y.J. & Leng J.S., (2014, Mayıs), Electrospun nanofiber membranes for electrically activated shape memory nanocomposites, Smart Materials and Structures, 23(6), 065020, https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/6/065020.

Zhang H., Cheng C. & Guo M., (2024, Ağustos), Fabrication of diisocyanate microcapsules for self-healing anti-corrosion coatings via integrating electrospraying and interfacial polymerization, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 695, 134247, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134247.

Zhang N. & Zaeem M.A., (2019, Mayıs), Nanoscale self-healing mechanisms in shape memory ceramics, npj Computational Materials, 5(54), https://doi.org/10.1038/s41524-019-0194-z.

Zhu D.Y., Rong M.Z. & Zhang M.Q., (2015), Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation, Progress in Polymer Science, 49–50:175-220, https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002.

Zhu M., Liu J., Gan L. & Long M., (2020, Nisan), Research progress in bio-based self-healing materials, European Polymer Journal, 129, 109651, https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109651.

Zou Y., Guo W., Lu X., Sun Z. & Li L., (2024, Şubat), A novel water-induced two-way shape memory polymer based on poly (L-lactic acid)/silk fibroin composites, Composites Communications, 46, 101822, https://doi.org/10.1016/j.coco.2024.101822.

Çakmak Ö. & Kaya M., (2017, Aralık), Akıllı Malzeme Şekil Hafızalı Alaşımların Termodinamiği, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6(2):541-555, https://doi.org/10.17100/nevbiltek.311306.

Özer H., Kuzu E., Özada Ç., Ünal M. & Yazıcı M., (2021, Aralık), The self-healing sandwich panel: Production of epoxy based self-healing capsules, self-healable sandwich panel development, and experimental measurement of self-healing performance, Construction and Building Materials, 310, 125303, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125303.