KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT)/TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KARIŞIMLARININ MEKANİK, TERMAL ÖZELLİKLERİ VE ŞEKİL HAFIZA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

SEYHAN BOYACIOĞLU

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT)/ TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KARIŞIMLARININ MEKANİK, TERMAL ÖZELLİKLERİ VE ŞEKİL HAFIZA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

SEYHAN BOYACIOĞLU

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Yrd.Doç.Dr. İlke ANAÇ
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 20.06.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, PLA/TPU karışımlarının vücut sıcaklığında şekil hafıza özelliği göstermelerini sağlamak amacıyla, daha önce şekil hafıza çalışmalarında denenmemiş olan, PLA'nın plastikleştirilmesi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil hafıza özelliklerini anlamak amacıyla birçok detaylı test uygulanmıştır.

Tez çalışmamda desteğini esirgemeyen, çalışmalarıma yön veren, bana güvenen ve yüreklendiren danışmanım Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans öğrenimim boyunca görüşleri ile çalışmalarıma katkıda bulunan, karşılaştığım her zorlukta desteğini ve zamanını esirgemeyen hocam Yrd. Doç.Dr. Mehmet KODAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarım sırasında, birçok aşamada beni destekleyen Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarı'ndaki her bir çalışma arkadaşıma ayrı ayrı teşekkür ediyorum.

Kimya Mühendisliği lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca, üzerimdeki emekleri için minnettar olduğum tüm hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca bana maddi manevi güç veren en büyük destekçilerim, her aşamada sıkıntılarımı ve mutluluklarımı paylaşan sevgili babam Ayhan BOYACIOĞLU, annem Sabiha BOYACIOĞLU ve kardeşim Serhan BOYACIOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Haziran - 2017 Seyhan BOYACIOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 2
1.1. Poli(laktik asit) (PLA) 2
1.2. Termoplastik poliüretan (TPU) 4
1.3. Polimerlerde Şekil Hafıza Özelliği 5
1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri 8
1.4.1. Üretim teknikleri 8
1.4.1.1. Çift vidalı ekstrüder 8
1.4.1.2. Enjeksiyon prosesi 8
1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri 8
1.4.2.1. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) 8
1.4.2.2. Çekme testi 9
1.4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) testi 10
1.4.3. Şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi 11
2. LİTERATÜR TARAMASI 13
3. MALZEMELER VE YÖNTEM 18
3.1. Kullanılan Malzemeler 18
3.2. Eriyik Harmanlama 19
3.3. Karakterizasyon Testleri 19
3.4. Şekil Hafıza Karakterizasyonu 20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 23
4.1. Termal Özellikler 23
4.2. Eriyik Harmanlama Düşey Kuvvetleri 26
4.3. Mekanik Özellikleri 28
4.4. Morfolojik Özellikler 30
4.5. Şekil Hafıza Özelliklerinin İncelenmesi 37
4.5.1. PLA/TPU karışımlarında şekil sabitlenme 37
4.5.2. PLA/TPU oranının etkisi 38
4.5.3. PLA/TPU karışımlarının şekil geri kazanımına deformasyon oranı etkisi 44
4.5.4. PLA/TPU karışımlarının stres altında şekil geri kazanımının incelenmesi 46
4.5.5. PLA/TPU karışımlarında geri kazanımın tekrarlanabilirliğinin incelenmesi 49
4.5.6. PLA/TPU karışımlarında geri kazanıma plastikleştirici (1000 g/mol PEG) konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi 50
4.2.7. PLA/TPU karışımlarında geri kazanıma programlama sıcaklığının etkisinin incelenmesi 51

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 54
KAYNAKLAR 58
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 62
ÖZGEÇMİŞ 63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. PLA'nın kimyasal yapısı 2
Şekil 1.2. PLA'nın sentez metodları 3
Şekil 1.3. Poliüretanın kimyasal yapısı 4
Şekil 1.4. DSC cihazının yapısı 9
Şekil 1.5. Tipik bir çekme testinin gerilme-gerinim grafiği 10
Şekil 1.6. SEM cihazının yapısı 11
Şekil 3.1. (a) Numunenin etüvde belirli bir sıcaklıkta ısınması (b) yükün ısınan numuneye asılması (c) standart yük ile belirlenen oranda deformasyonun gerçekleşmesi (d) deforme edilen numunenin yük kaldırılmadan oda sıcaklığına soğutulması 20
Şekil 3.2. Deforme edilmiş örneğin 40°C'den 60°C'ye 1,5 °C/dk ile ısınan su tankı içerisine yerleştirilmesi 21
Şekil 4.1. PEG ile plastikleştirilmiş PLA'nın DSC termogramları 24
Şekil 4.2. %10 1000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş farklı PLA/TPU oranları 27
Şekil 4.3. %10 oranında farklı tür PEG ile plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımı 30
Şekil 4.4. Saf PLA polimerinin SEM altındaki görüntüsü 250x 30
Şekil 4.5. (%10 PEG1000)PLA karışımının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x 31
Şekil 4.6. 50PLA/50TPU karışımının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x 32
Şekil 4.7. (%10 PEG1000)50PLA/50TPU karışımının farklı büyütme oranında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x 33
Şekil 4.8. (%10 PEG8000)50PLA/50TPU karışımının farklı büyütme oranında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x 34
Şekil 4.9. (%10 PEG35000)50PLA/50TPU karışımının farklı büyütme oranında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x 35
Şekil 4.10. (%10 PEG1000)20PLA/80TPU karışımının farklı büyütme oranında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x 36
Şekil 4.11. %10 1000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş farklı PLA/TPU oranları 37
Şekil 4.12. 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 ve 20/80 PLA/TPU karışımlarının 40-60°C arasında şekil geri kazanımı (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%, ısıtma hızı 5°C/dk). 39
Şekil 4.13. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA80/TPU20, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%) 41

Şekil 4.14. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA60/TPU40, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%) 42
Şekil 4.15. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA50/TPU50, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%) 42
Şekil 4.16. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA40/TPU60, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%) 43
Şekil 4.17. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA20/TPU80, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%) 43
Şekil 4.18. PEG1000 kullanılarak plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımlarında şekil geri kazanımına deformasyon oranının ve sıcaklığın etkisi (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı %30, 75, 100, 150 ve 200) 44
Şekil 4.19. 1000 g/mol PEG içeren 50/50 and 20/80 PLA/TPU karışımlarının 40-60°C arasında 5°C aralıklarla test edilmesi. Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon (a) %75 and (b) %150. 46
Şekil 4.20. 1000 g/mol PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışıma farklı oranlarda stres etkisinin (0, 12, 60, 150, 185 ve 245 kPa) geri dönüşe yüzdesine etkisi 47
Şekil 4.21. 1000 g/mol PEG içeren 50/50 ve 20/80 PLA/TPU karışımlarına 12 kPa stresin geri dönüşe yüzdesine etkisi 48
Şekil 4.22. 1000 g/mol PEG içeren PLA/TPU karışımlarına 150 kPa stresin geri dönüşe yüzdesine etkisi 48
Şekil 4.23. 1000 g/mol PEG içeren PLA/TPU karışımlarına 245 kPa stresin geri dönüşe yüzdesine etkisi 49
Şekil 4.24. 1000 g/mol PEG içeren 20/80 PLA/TPU karışımlarının 45°C'de %25 deforme edilerek şekil hafıza özelliklerinin 3 kez tekrarlanması 50
Şekil 4.25. 0, 10, 20 % PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışımları 45°C'de %100 deformasyona maruz bırakılarak programlanmıştır. 51
Şekil 4.26. 20% 1000 PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışımları hem 45°C'de hem 60°C'de %100 deforme edilmesi ile şekil geri kazanım oranları 52
Şekil 4.27. %100 deforme edilen 20% oranında 1000 g/mol PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışımı 52
Şekil 4.28. KOU harflerinin şeklinde üretilip deforme edilen 50/50 PLA/TPU karışımının 50°C'de ilk haline geri gelerek KOU oluşturması. 53

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Kullanılan malzemeler, alındıkları firmalar ve özellikleri 18
Tablo 3.2. Tez çalışmasında yapılan tüm karakterizasyon testlerinin özetleri 22
Tablo 4.1. Saf PLA, (1000, 8000, 35000 g/mol ağ. 10% PEG) PLA ve PLA/TPU DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar 25
Tablo 4.2. PLA ve 50/50 PLA/TPU karışımlarında mekanik özelliklerin PEG moleküler ağırlığıyla değişimi 29
Tablo 4.3. PLA/TPU karışımlarında mekanik özelliklerin karışım oranıyla değişimi 29

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

$\varepsilon u(N)$	: Yükün kaldırılmasının ardından malzemenin boyu
$\varepsilon p(N)$	: Malzeme geri dönüşünü tamamladıktan sonraki boyu
$\varepsilon p(N-1)$	: Malzemenin ilk boyunu
$\varepsilon 1(N)$	: Yük hala uygulandığı boy
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
$T_{geçiş}$	: Geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı

Kısaltmalar

PEG	: Poli (Etilen Glikol)
PLA	: Poli (Laktik Asit)
TPU	: Termoplastik Poliüretan

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT)/TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KARIŞIMLARININ MEKANİK, TERMAL ÖZELLİKLERİ VE ŞEKİL HAFIZA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, farklı molekül ağırlıklarına sahip poli(etilen glikol) (PEG) ile plastikleştirilmiş poli(laktik asit) (PLA)/termoplastik poliüretan (TPU) karışımlarının mekanik ve termal özellikleri ile şekil hafıza özellikleri incelenmiştir. Kullanılan PEG'lerin moleküler ağırlıkları 1000, 8000 and 35000 g/mol olarak belirlenmiştir. Karışımlar, PLA/TPU oranı ağırlıkça 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 ve 20/80 olacak şekilde eriyik harmanlama tekniği ile hazırlanmıştır. Üretilen karışımların karakterizasyonu diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), çekme testi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi için farklı sıcaklık ve yük koşullarında yükleme etkisi, PLA/TPU oranının etkisi, plastikleştirici oranının etkisi, plastikleştirici türünün etkisi, deformasyon miktarının etkisi, tekrarlanabilirliğin etkisi ve programlama sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Tez çalışmasının sonuçları incelendiğinde, DSC sonuçlarına göre kullanılan PEG tipleri arasında molekül ağırlığı düşük olanın PLA'yı daha iyi plastikleştirdiği görülmüştür. SEM analizleri sonucunda plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımları arasındaki karışımın iyi olduğu görülmüştür. Çekme testi sonuçlarında PEG ve TPU ilavesi ile PLA'nın kırılganlığının giderildiği ve sünek bir hale gediği görülmüştür. Şekil hafıza test sonuçlarında ise plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımları ile vücut sıcaklığına yakın sıcaklıklarda şekil kazanımları elde edilmiştir. Böylece vücut içi uygulamalarda kullanılmak üzere biyobozunur ve biyouyumlu polimer karışımları elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyomedikal Uygulamalar, Plastikleştirici, Poli(Laktik Asit), Şekil Hafızalı Polimerler, Termoplastik Poliüretan.

MECHANICAL, THERMAL PROPERTIES AND SHAPE MEMORY BEHAVIOUR OF PLASTICIZED POLY(LACTIC ACID)/THERMOPLASTIC POLYURETHANE BLENDS

ABSTRACT

In this master thesis, the mechanical, thermal properties and shape memory behaviors of plasticized (with different moleculer weight poly (ethylene glycol)) poly (lactic acid) / thermoplastic polyurethane (PLA/TPU) blends were investigted. The molecular weights of PEG were determined as 1000, 8000 and 35000 g/mol. The PLA and TPU blends were prepared with various ratio as 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 and 20/80 by using melt blending technique. The characterizations were carried out with differential scanning calorimetry (DSC), tensile tests and scanning electron microscopy (SEM). Various shape memory tests consist the various load effects, the effects of PLA/TPU ratio, plasticizer type, plasticizer ratio, deformation rates, effects of stress against the recovery, repeatability and programming temperatures. According the results of this thesis, it was found that the lowest moleculer weight of the PEG was plasticized the PLA better that others. SEM images showed the PLA and TPU were mixed homogenously. According the tensile test results, the addition of PEG and TPU was increased ductility of the PLA. By plasticizing the PLA, the high recovery ratios were obtained at near human body temperatures. Thanks to this study, the biodegradible and biocompetible polymer blends were obtained which are potential candidate for human body applications.

Keywords: Biomedical Applications, Plasticizing, Poly(Lactic Acid), Shape Memory Polymers, Thermoplastic Polyurethane.

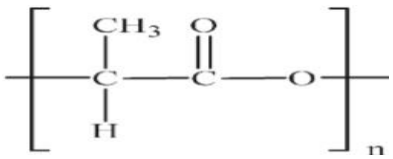
GİRİŞ

Geçmiş yıllardan günümüze dek yenilenebilir kaynaklardan üretilebilecek biyobozunur polimerlerin geliştirilmesi oldukça ilgi çeken bir konu olmaktadır. Sürdürülebilir ve yenilenebilir kaynaklardan üretilebilecek polimerlerin geliştirilmesi aynı zamanda sera ve toksik gazların salınımını azaltmaktadır ve yenilenemez petrol türevli kaynaklara olan bağımlılığında önüne geçecektir [1]. Petrol türevli malzemeler ile yer değiştirebilecek, yenilenebilir ve biyobozunur malzemelerin geliştirilmesinde tarımsal kaynaklar en önemli kaynaklar arasında yer almaktadır. Bunlara örnek olarak nişasta, proteinler, selüloz ve bitkisel yağlar örnek olarak verilebilir [2,3]. Ambalaj, tarım, tıp vb. alanlarda biyobozunur polimerlere olan ilgi özellikle son yıllarda giderek artmıştır. En genel ve potansiyel kullanımı olan biyopolimerler ise nişasta, kitosan, jelatin, PLA ve PHA vb. polimerlerdir [4]. Biyobozunur polimerlerin fiziksel özellikleri, hidrolitik bozunma profilleri ve biyolojik uyumlulukları bazı biyobozunur polimerleri biyomedikal ürünler arasında oldukça önemli bir konuma getirmiştir. Biyobozunur polimerlerin en önemlilerinden birisi olan poli(laktik asit) (PLA) ise son yıllarda endüstriyel olarak üretilebilmesi ve üretim maliyetinin düşmesi sonucu ilgi odağı haline gelmiştir [5]. Yapılan çalışmalarda biyobozunur polimerlerin yeterli mekanik dayanım, biyobozunma ve biyouyumluluk özellikleri sebebiyle ilaç taşınımı [6,7], ameliyat ipleri [8,9], doku mühendisliği [10] uygulamaları gibi çeşitli medikal uygulamalarda yer aldıkları görülmüştür [11]. Bu polimerleri I. direkt olarak biyokütleden ekstrakte edilenler (polisakkaritler ve proteinler), II. yenilenebilir biyo temelli monomerlerden klasik sentez yöntemi üretilenler (PLA) ve III. mikroorganizmalar ya da genetiği değiştirilmiş bakteriler tarafından üretilen polimerler (bakteriyel selüloz vs.) olacak şekilde üç grupta sınıflandırabilir [12]. Sonraki bölümde sırası ile poli(laktik asit) (PLA) ve termoplastik poliüretan (TPU) polimerlerinin kimyasal yapıları ve özellikleri ile ilgili detaylı bilgiler verilecekt

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Poli(laktik asit) (PLA)

Bir alifatik polyester olan poli(laktik asit) (PLA), sahip olduğu avantajlar sayesinde günlük hayatımızda kullanılan poliolefin gibi petrol türevli polimerlerin yaratmış olduğu problemlere karşı bir çözüm olabilmektedir. PLA'nın biyolojik sıvılar ile teması 1970'li yıllarda Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu (FDA) tarafından onaylanmıştır. PLA'nın diğer polimerlere göre avantajlarından en önemlileri; biyobozunurluğu, yenilenebilirliği, biyouyumluluğu ve kolay işlenebilirliği olarak sıralanabilir [13]. Özellikle, PLA'nın mısır ve pirinç gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilebilir olması petrole bağımlılığı düşürerek mevcut olan enerji krizlerinin çözümünde uygun bir alternatif olarak görülmektedir. Bu eşsiz polimerin doğada biyobozunması sonucunda karbondioksit ve su açığa çıkarken; insan sağlığına olumsuz veya toksik bir etkisi bulunmamaktadır. Diğer polimerlerden önemli bir farkı da çok yönlü işlenebilirliğinin olmasıdır. Dökme film, ekstrüzyon, şişirme ve lif çekme gibi yöntemler ile işlenebilmesi onu PEG, PHAs ve PCL gibi diğer biyopolimerlerden ayırmaktadır [14].



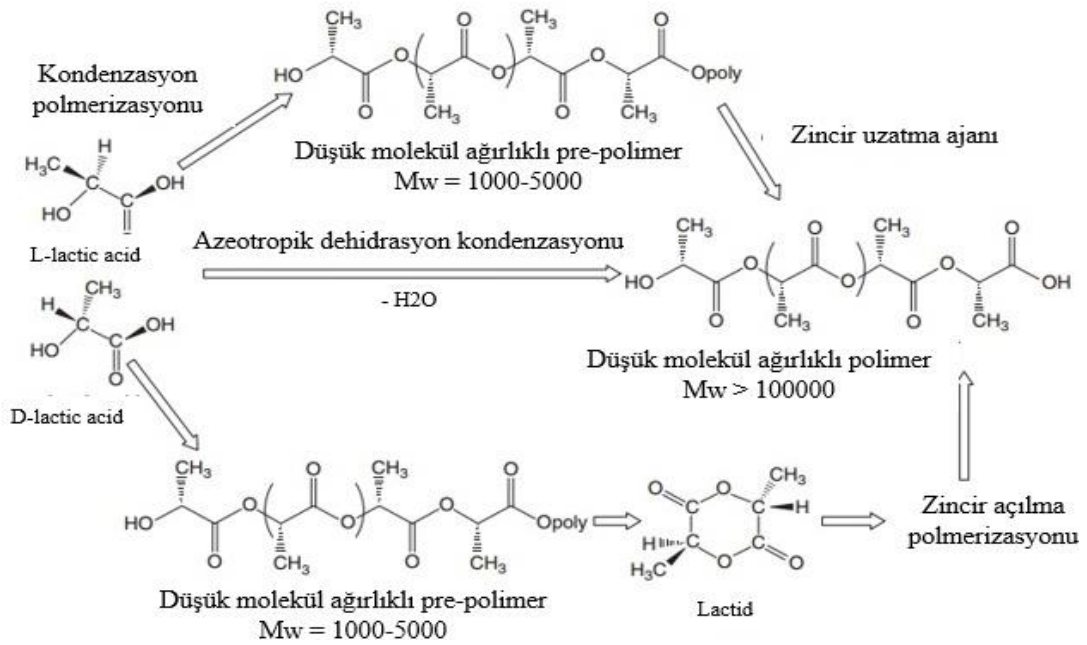
Şekil 1.1. PLA'nın yapısı

Çevre dostu bir biyomalzeme olan PLA'nın avantajlarının yanı sıra kullanımını sınırlayan dezavantajları da bulunmaktadır. Ana zincirde bulunan ester gruplarının hidrolize uğrayarak bozunması bazen yıllar alabilmektedir bu da PLA'nın medikal ve ambalaj sektöründe kullanılmasını sınırlayabilmektedir. Oldukça kırılgan bir malzeme olan PLA, %10'dan daha düşük değerlerde kopmada uzama değerine sahiptir. Buradan yola çıkılarak,

PLA'nın kullanılabilmesi için modifiye edilerek mekanik özellikleri iyileştirilmesi gerektiği anlaşılır. Ambalaj endüstrisinde gaz geçirgenliğinin düşük olması oldukça önemlidir.

PLA'nın sahip olduğu limitli gaz bariyer özelliği, ambalaj sektöründeki kullanımını da negatif yönde etkilemektedir. Tüm bu dezavantajları ve yüksek maliyeti nedeniyle henüz hak ettiği ilgiyi göremese de bilim insanları PLA'nın tercih edilebilirliğini arttıracak çalışmalarda bulunmaktadırlar [1].

PLA'nın sentezi birkaç adımdan oluşan, laktik asit üretimi ile başlayıp polimerizasyon ile biten prosestir. Şekil 1.2.'de PLA sentezinin 3 farklı metod ile gerçekleşmesi görülmektedir. Birinci yöntem, laktik asitin kondenzasyon polimerizasyonu yöntemi ile molekül ağırlığı düşük, kırılgan ve kullanışsız bir polimerin sentezlenmesidir. Ancak dışarıdan ilave edilen bir bağlayıcı ajan ile molekül ağırlığı yüksek ve uzun zincirli bir polimer elde edilir. İkinci yöntem ise laktik asitin azitropik dehidratif kondenzasyonudur. Bu yöntem ile herhangi bir zincir uzatıcıya gerek kalmadan yüksek molekül ağırlıklı PLA sentezlenebilir. Üçüncü yöntem ise laktidin halka açılma reaksiyonu ile PLA oluşumudur [15].

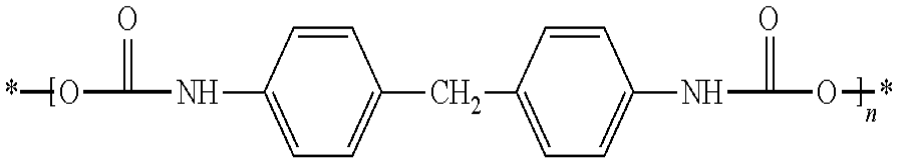


Şekil 1.2. PLA'nın sentez metodları

1.2. Termoplastik poliüretan (TPU)

Bir termoplastik poliüretan içinde kopolimerin sert segmenti (SS), zincir uzatıcının diizosiyanata katılmasıyla oluşur. Yumuşak segment (YS) ise uzun, esnek polieter ya da poliester zincirini içerir. TPU içerisinde bulunan bu SS ve YS birbirlerine üretan grupları sayesinde bağlanırlar. Oda sıcaklığında, düşük erime noktasına sahip yumuşak segmentler, polar ve yüksek erime noktasına sahip sert segmentlerle uyumlu değillerdir. Bu yüzden poliüretan, yapısında bulunan yumuşak ve sert segmentlerin kimyasal uyuşmazlığından dolayı iki fazlı mikro yapıya sahiptir. Sert segmentler, camsı ya da yarı kristalin alanları oluştururken, poliol yumuşak segmentler, sert segmentlerin farklı oranlarda dağılmış olduğu amorf ya da kauçuğumsu yapıdadır. Bu mikro faz ayırımının neticesinde yüksek modül ve yüksek tersinir deformasyon gibi iyi fiziksel ve mekaniksel özellikler ortaya çıkmaktadır. SS'lerin erime sıcaklığının üzerinde ısıtılmaları durumunda polimer, homojen viskoz eriyik hale gelerek enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, üfleme ile kalıplama vb. gibi termoplastik tekniklerle işlenebilmektedir.

Poliüretanlar, termoplastik olarak işlenebilen ilk homojen elastomerlerdir. Bu faz ayrımının derecesi, sert/yumuşak segmentlerin ağırlık bakımından oranına, zincir uzatma reaktifinin tipine, yumuşak segmentin tipine ve molekül ağırlığına, üretan bağları arasındaki H bağı oluşumuna, proses ve reaksiyon şartlarına bağlıdır [16,17,18,19]. Poliüretanın kimyasal yapısı şekil 1.3.'te görülmektedir.



Şekil 1.3. Poliüretanın kimyasal yapısı

1.3. Polimerlerde Şekil Hafıza Özelliği

Son yıllarda, çeşitli alanlarda kullanılabilme potansiyellerinden dolayı akıllı malzemelere olan ilgi giderek artmaktadır. Akıllı malzemelerin en önemli sınıflarından birisi de şekil hafıza özelliğine sahip malzemelerdir. Bu malzemeler genellikle alaşımları, seramikleri ve polimerleri kapsamaktadır. Şekil hafıza özelliğine sahip polimer; hafiflik, düşük yoğunluk, kolay işlenebilirlik, biyobozunurluk ve biyouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı diğerlerinden ayrılırlar [20]. Günümüzde şekil hafızalı polimerler; akıllı kaplama, tekstil, ambalaj sektörü ve medikal gibi alanlarda karşımıza çıkabilmektedirler [21].

Temel olarak üretildikleri kalıcı şekilden programlama yöntemi ile geçici bir şekil aldırılan polimerlerin, bir dış etki ile tekrar ilk kalıcı halini alabilmesi şekil hafıza davranışı olarak ifade edilmektedir. İlk şeklin geri kazanılmasını tetikleyen dış etkilere örnek olarak ışık, kimyasallar, ısı ve manyetik alan vb. örnek olarak gösterilebilir [22].

Erişilebilir literatürde en yaygın olarak kullanılan tetikleyici dış etmen ise ısı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yüksek lisans tez çalışmasında da ısı etkisi ile şekil hafıza özelliği incelenecektir.

Isı yardımı ile aktive olan şekil hafızalı polimerler belirli bir karakteristik geçiş sıcaklığına ($T_{geçiş}$) sahiptirler. Bu geçiş sıcaklığı, şekil geri kazanımının başlayacağı sıcaklığı ifade etmektedir.

Kalıcı yani ilk şekli ile üretilen polimerik malzemeler, sahip oldukları karakteristik geçiş sıcaklığının üzerine ısıtıldıklarında bir kuvvet yardımıyla kolayca deforme edilebilirler. Deformasyon ile geçici şeklini almış malzemeler tekrar geçiş sıcaklığının altına soğutulurlar ise geçici şekil sabitlenmiş olur. Programlama olarak isimlendirilen bu aşamada polimerik malzeme içerisinde ilk şeklini geri kazandıracak enerji depolanmış olur. Ardından tekrar ısının uygulanması ile geçiş sıcaklığının üzerine çıkan malzeme, depolanan enerji sayesinde geçici şeklinden ilk şekline geri döner. Karakteristik geçiş sıcaklığı malzemeden malzeme farklılık gösterirken, malzemenin camsı geçiş sıcaklığı [23] veya erime sıcaklığı [24] olabilmektedir.

Kalıcı şekil, hafızalanan şekil olup polimer zincirleri bu durumda en rahat ve denge yapısına ulaşmış haldedirler. Deformasyon gerçekleştiğinde zincirlerin orijinal oryantasyonu değişir ve soğutularak geçici şekil sabitlendiğinde oluşan zincirler arası yeni etkileşimler elastik geri dönüşe neden olan kuvvetten daha güçlüdürler. Bu sayede malzemeler ilk şekline geri dönmeden geçici şeklini almış olurlar. Geçici şeklini almış örneğin sıcaklığı malzemeye ait geçiş sıcaklığının üzerine çıktığında artan entropi nedeniyle, zincirler arasındaki etkileşimler yenilir ve hafızalan ilk şekil geri kazanılır (zincirler daha düzenli yapıdan düzensiz yapıya geçer) [25].

Bu tez çalışmasında kullanılan ve şekil hafızalı polimerlerin çalışma prensibinin açıklanmasında kullanılan bazı terimler mevcuttur. Bu kısımda bu terimlerin açıklaması yapılacaktır:

Geçiş sıcaklığı ($T_{geçiş}$): Bu sıcaklık değeri malzemenin bir durumdan diğer duruma geçtiği sıcaklık aralığını ifade etmektedir. Malzemelere göre değişken olan geçiş sıcaklığı kullanılan polimerin camsı geçiş sıcaklığı veya erime sıcaklığı olabilmektedir. Bu tür sıcaklık değerleri yapılan termal analizler sonucunda belirlenebilmektedir.

Erime sıcaklığı (T_m): Polimerik malzemelerin katı halden sıvı hale geçtiği sıcaklık olarak ifade edilir. Polimerlerde yarı kristalin fazın amorf faza dönüştüğü sıcaklıktır.

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g): Bu sıcaklık değeri polimerin camsı yapıdan kauçumsu yapıya geçmeye başladığı sıcaklık olarak ifade edilir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkan malzemeleri deforme etmek kolaylaşır.

Şekil geri kazanımından sorumlu bileşen: Kovalent ya da fiziksel (zincir dolaşmaları veya hidrojen bağları) olarak oluşabilen “net-point” olarak tanımlanan bölgelere sahip bileşendir. Şekil hafızalı bir polimerin içerisinde deformasyon esnasında boyutsal kararlılığın korunmasında ve ardında geri dönüşün gerçekleşmesinden sorumludur.

Şekil değişiminden sorumlu anahtar bileşen: Sıcaklık etkisi ile polimer malzeme içerisinde bir fazdan diğer faza geçebilen bileşendir. Anahtar faz olarak da adlandırılan bu bileşen sıcaklık etkisi ile deformasyondan ve aynı zamanda geri dönüşün gerçekleşmesinden sorumlu olan yapıdır [25].

Şekil hafıza özellikleri aşağıda verilen formüller yardımı ile hesaplanabilmektedir;

$$Rr = \frac{\varepsilon u(N) - \varepsilon p(N)}{\varepsilon u(N) - \varepsilon p(N-1)} \qquad (1.1.)$$

$$Rf = \frac{\varepsilon u(N) - \varepsilon p(N)}{\varepsilon 1(N) - \varepsilon p(N-1)} \qquad (1.2.)$$

Burada $\varepsilon 1(N)$ deformasyonun gerçekleştiği ama yük hala uygulandığı boyu ifade eder, $\varepsilon u(N)$ deformasyonun gerçekleştiği ve kuvvetin kaldırılmasının ardından malzemenin boyunu ifade eder, $\varepsilon p(N)$ malzeme geri dönüşünü tamamladıktan sonraki boyunu ifade eder ve $\varepsilon p(N-1)$ ise malzemenin ilk boyunu ifade etmektedir [21].

Mevcut literatürde PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarının şekil hafıza özelliklerinin incelendiği birçok akademik çalışma mevcuttur. Ancak, polimer karışımlarının vücut sıcaklığında şekil hafıza özelliği gösterebilmeleri için yapılan çalışmaların sayısı sınırlıdır. Yapılan çalışmalarda bu tür uygulamalar için genellikle PCL/TPU karışımları kullanılmış veya sentez teknikleri ile düşük molekül ağırlığına sahip polimer karışımları sentezlenmiştir. Bu çalışmada ise vücut sıcaklığında şekil hafıza özelliği gösterebilecek polimer karışımlarını ekonomik olarak üretmek amacıyla poli(laktik asit) kullanılmıştır. PLA'nın ekonomik olarak daha düşük maliyetli olması ve eriyik harmanlama tekniğinin oldukça kolay ve yaygın olması nedeniyle PLA/TPU karışımları çift vidalı ekstrüzyon yardımı ile eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. PLA/TPU karışımlarının vücut sıcaklığında şekil hafıza özelliği göstermelerini sağlamak amacıyla literatürde ilk kez PLA'nın plastikleştirilmesi ile Tgeçiş sıcaklığını düşürme yoluna gidilmiştir. Ayrıca, şekil hafıza prensibinin mantığını daha iyi anlayabilmek amacıyla çeşitli şekil hafıza testleri uygulanarak tek bir kaynakta şekil hafızalı polimerler hakkında detaylı bilgiler literatüre kazandırılmıştır. Bu yüksek lisans tezinin planında ilk olarak Bölüm 1.1'de biyobozunur polimerlerden, ardından bu tez çalışmasında kullanılan polimerlerden ve şekil hafızalı polimerlerin temel prensibinden bahsedilmiştir. 1.3'te kullanılan deneysel teknikler ve cihazların çalışma prensiplerinden bahsedilmiştir. Ardından Bölüm 2.'de PLA'nın plastikleştirilmesi, PLA/TPU karışımlarının hazırlanması ve PLA/TPU karışımlarının şekil hafıza özellikleri ile ilgili yapılan literatür taraması verilmiştir. Bölüm 3'te kullanılan malzemeler ve test yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

Bölüm 4'te tez çalışmalarında yapılan düşey kuvvet, DSC, çekme testi, SEM ve tüm şekil hafıza testleri ile ilgili sonuçlar ve tartışmaları verilmiştir. Bölüm 5'te ise tez çalışması sonunda elde edilen tüm sonuçlar yorumlanmış ve öneriler verilmiştir.

1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.4.1. Üretim teknikleri

1.4.1.1. Çift vidalı ekstrüder

PLA'nın plastikleştirilmesinde kullanılan farklı molekül ağırlıklarına (1000, 8000, 35000 g/mol) sahip PEG ile PLA polimerleri çift vidalı ekstrüder (DSM XPLORE) ile karıştırılmıştır. Ardından plastikleştirilmiş PLA ile TPU karışımlarının hazırlanması da yine çift vidalı 15 mL hacimli ekstrüder içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ekstrüderin vidaları daha iyi bir karışımın sağlanması için eş yönlü dönmektedir. Ayrıca, ekstrüderin kafa bölgesinde bulunan geri besleme kanalı ile harmanlanan eriyik geri beslenmektedir.

1.4.1.2. Enjeksiyon prosesi

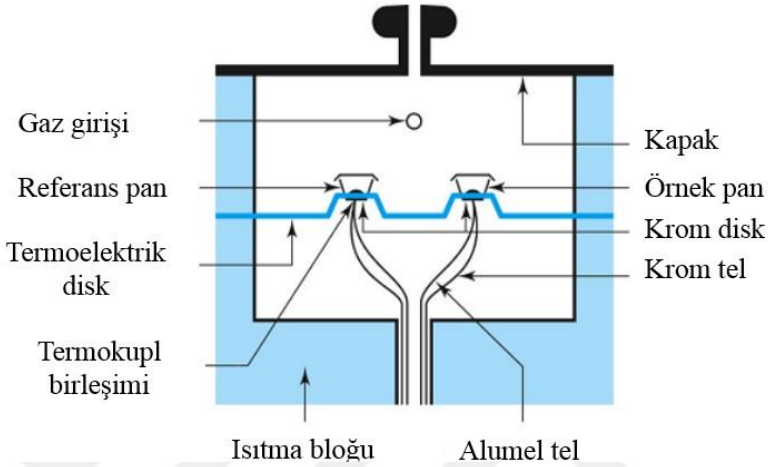
Xplore 15 mL çift vidalı ekstrüder ile karışımların hazırlanmasının ardından ekstrüderin kafa kısmından çıkan eriyip bir piston tabancası yardımı ile enjeksiyon makinesine (DSM XPLORE) transfer edilmiştir. Enjeksiyon prosesinden işleminden önce kalıp sıcaklığı, enjeksiyon basıncı ve süreleri ayarlanmıştır. Transfer tabancasının içerisindeki polimer eriğinin belirlenen basınç profili yardımıyla kalıbı doldurmasıyla test numuneleri üretilmiş olur. Yapılması planlanan testler için çeşitli kalıplar kullanılmıştır.

1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.4.2.1. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümlerinde sıcaklığın fonksiyonu olarak numune ve referansın sıcaklığını arttırmak için verilmesi gereken ısılar arasındaki fark ölçülmektedir. Numune ve referansa test süresince aynı sıcaklıklar uygulanmaktadır. Bu testin uygulanması için çok az miktarlarda numune yeterli olmaktadır. DSC testi hızlı olması, kolay ve erişebilir olmasından dolayı çok sık kullanılmaktadır.

DSC analizlerinde, sabit hız ile sıcaklık değişirken numune ve referansa giren ısı akışı ölçülmektedir. Şekil 1.4'te de görüldüğü gibi temel olarak cihazın içerisinde referans ve numunenin yerleştirildiği iki farklı platform bulunmaktadır. Bir krom disk ve bağlantı teli her bir platformun altına yerleştirilmiştir. Krom bazlı termokupl platformlar arasındaki ısı farkını ölçmektedir.



Şekil 1.4. DSC cihazının yapısı

Polimerlerde DSC, çoğunlukla polimerlerin kompozisyonunu belirlemekte kullanılmaktadır. Standart DSC ölçümleri ile polimerlerin erime noktaları ve camsı geçiş sıcaklıkları belirlenebilmektedir. Ayrıca, polimerlerin degredasyonu da bu metod ile belirlenebilmektedir [26].

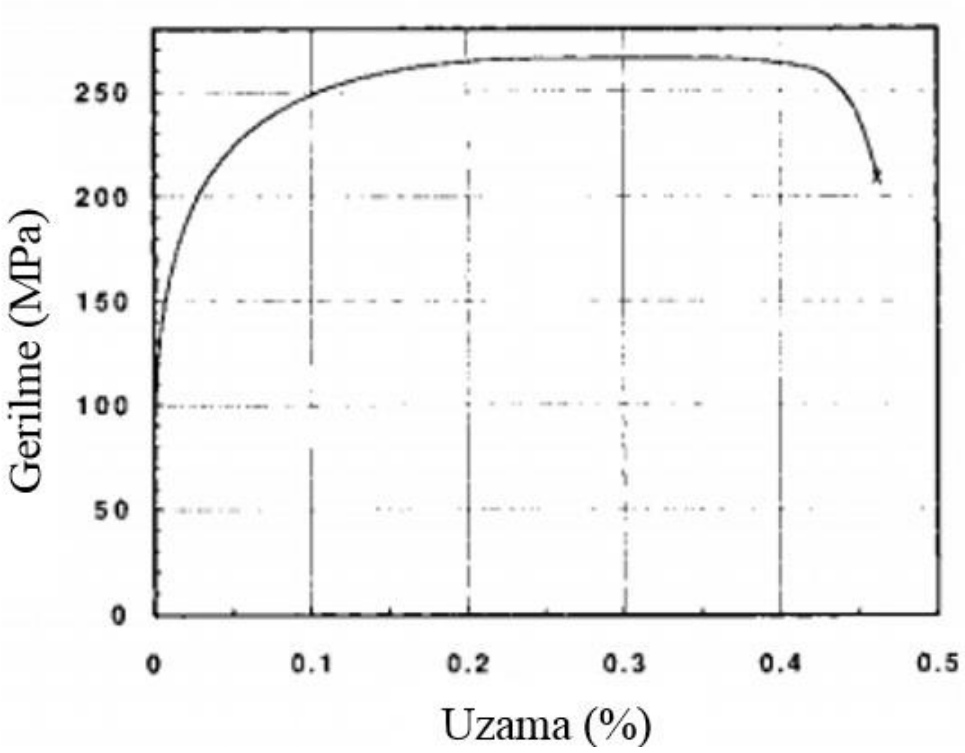
1.4.2.2. Çekme testi

Çekme testleri birçok nedenle kullanılabilmektedir. Çekme testlerinin sonuçları mühendislik uygulamalarında kullanılacak malzemenin seçiminde oldukça önemlidir. Çoğunlukla çekme testleri üretilen malzemelerin kalitesini kontrol etmede kullanılır. Ayrıca geliştirilen bir malzemenin veya prosesin öncekiler ile karşılaştırılmasında yine sıklıkla çekme testi kullanılabilmektedir.

Malzemenin dayanımı öncelikli olarak düşünülen parametrelerden birisidir. Malzemenin dayanımı genellikle plastik deformasyon için gerekli olan stres olarak veya malzemenin dayanabildiği maksimum stres olarak ölçülebilmektedir.

Çekme testlerinde kullanılan test cihazlar çoğunlukla evrensel test cihazları olup; gerilme, sıkıştırma veya bükme şeklinde testleri yapabilmektedirler.

Genel olarak test mekanizmaları elektromekaniksel veya hidrolik olmak üzere iki farklı yöntem ile çalışmaktadırlar. Çekme testinde test cihazına yerleştirilen numunelere gerilim uygulanmaya başlar ve gerilme kuvveti boyunlar arasındaki mesafenin fonksiyonu olarak kayıt edilir. Kuvveti ve uzama verileri sistem tarafından gerilme-gerinim grafiği olarak çizdirilir (Şekil 1.5) [27].

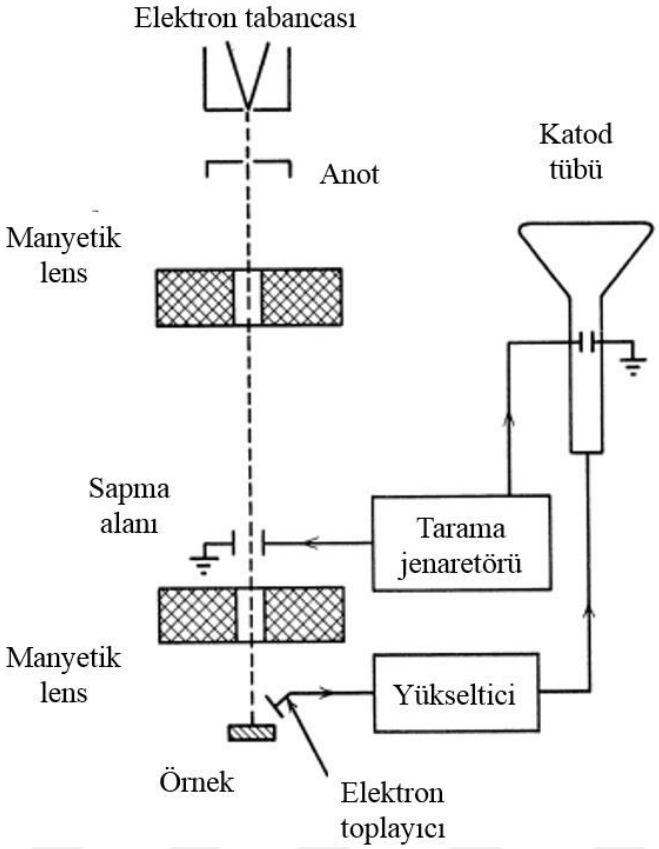


Şekil 1.5. Tipik bir çekme testinin gerilme-gerinim grafiği

1.4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) testi

Şekil 1.6'da taramalı elektron mikroskobunun temel bileşenleri gösterilmektedir. Elektron tabancası anota doğru hızlanan elektronların üretildiği kaynaktır.

Bu elektronlar bir veya birden fazla lensten geçerek numune üzerine düşerler. Numune üzerinde oluşan ikincil elektronlar elektron toplayıcı tarafından algılanır. Yükseltici, numuneden gelen sinyalleri arttırabilmektedir. SEM mikroskoplarının diğer optik mikroskoplara göre avantajı sağladıkları yüksek çözünürlükteki görüntülerdir [28].



Şekil 1.6. SEM cihazının yapısı

1.4.3. Şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi

Daha önce de bahsedildiği gibi şekil hafıza çalışmalarında deformasyon gerçekleştiğinde zincirlerin orijinal oryantasyonu değişir ve soğutularak geçici şekil sabitlendiğinde oluşan zincirler arası yeni etkileşimler elastik geri dönüşe neden olan kuvvetten daha güçlüdürler. Bu sayede malzemeler ilk şekline geri dönmeden geçici şeklini almış olurlar. Geçici şeklini almış örneğin sıcaklığı malzemeye ait geçiş sıcaklığının üzerine çıktığında artan entropi nedeniyle, zincirler arasındaki etkileşimler yenilir ve hafızalanan ilk şekil geri kazanılır [25].

Aşağıda şekil hafıza davranışının incelenmesi için yapılan testler açıklanmıştır:

i. PLA/TPU Oranının Etkisi: Polimer kompozit oranının şekil hafıza üzerine etkileri incelenmektedir.
ii. PEG Molekül Ağırlığının Etkisi: Farklı zincir uzunluğuna sahip PEG türü ile plastikleştirmenin şekil hafıza üzerine etkisi incelenmektedir.

iii. Deformasyon Oranının Etkisi: Farklı oranlarda deformasyonun şekil hafıza özelliklerini nasıl etkilediği incelenmektedir.

iv. Stres Varlığının Etkisi: Şekil hafıza hareketinin tersi yönünde uygulanan stresin etkisi incelenmektedir.

v. Tekrarlanabilirliğin Etkisi: Şekil hafıza davranışı birden fazla tekrar edildiğinde sonucun nasıl değişeceği incelenmektedir.

vi. Plastikleştirici Konsantrasyonunun Etkisi: Plastikleştirici oranının değiştirilmesi ile şekil hafıza davranışının nasıl değişeceği incelenmektedir.

vii. Programlama Sıcaklığının Etkisi: Programlama sıcaklığının şekil hafıza davranışına nasıl etkileyeceği incelenmektedir.

viii. Şekil Sabitlenme Oranı: Malzemenin geçici şeklini koruyup koruyamadığı incelenmektedir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde PLA'nın PEG ile plastikleştirilmesi, PLA/TPU karşımlarının hazırlanması, PLA/TPU karşımlarının şekil hafıza özellikleri ile ilgili son yıllarda yapılan ve erişilebilir literatürde mevcut olan akademik çalışmalar ile ilgili özet bilgiler verilecektir.

Polimerlerde plastikleştirici malzemeler, polimerin istenen özelliklerini iyileştirmek için oldukça sık kullanılırlar. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını düşürmek, uzama değerlerini arttırmak ve proses edilebilirliğini iyileştirmek başlıca kullanım nedenleri arasında gösterilebilir. Tercih edilecek plastikleştiricinin polimer matrisi ile uyumlu ve karışabilir olması gerekmektedir. PLA polimerini plastikleştirmek için sitrat esterler, poli (etilen glikol) (PEG) ve poli (propilen glikol) kullanılabilmektedir. Bu verilen plastikleştiriciler PLA ile uyumlu malzemelerdir [29]. PLA'nın esnekliğini iyileştirmek için ve camsı geçiş sıcaklığını arttırmak için farklı molekül ağırlığına sahip PEG polimeri en çok tercih edilen plastikleştirme yöntemlerinden birisidir. Sheth ver arkadaşları, yaptıkları çalışmada PLA ile PEG polimer karışımlarında PLA/PEG oranının mekanik özelliklere olan etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, eriyik harmanlama yöntemi ile farklı yüzdelerde PLA/PEG filmleri hazırlamışlardır. Çalışma sonunda PEG oranının PLA özelliklerini bariz bir şekilde etkilediği görülmüştür. Polimer karışımı içinde PEG oranı %50'nin altında kullanıldığında malzemenin yüksek kopmada uzama değerleri ve düşük modül değerleri verdiği görülmüştür. Ancak, PEG yüzdesi daha da arttırılınca tam tersi bir durumun gerçekleştiği görülmüştür. Artan PEG oranı karışımdaki kristal yüzdesini ve modülü arttırmış, uzamayı ise düşürmüştür [30]. PLA/PEG oranı ile ilgili yapılan diğer bir çalışmada ise, PEG oranının artması ile kristalinite ve darbe dayanımının arttığı görülmüştür. 1000 g/mol molekül ağırlığında kullanılan PEG'in, PLA camsı geçi sıcaklığını, viskozitesini ve sertliğini düşürdüğü görülmüştür [31]. Özkoç ve arkadaşları, literatürde ilk kez reaktif ve reaktif olmayan POSS takviyeli, PEG ile plastikleştirilmiş PLA'nın mekanik, termal ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacıların amacı plastikleştirilmiş PLA'nın sertliği ve tokluğunu dengelemektir.

Yapılan çalışmanın sonucuna göre, POSS tipinden bağımsız olarak, PEG ile plastikleştirme yapıldığında PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı düşmektedir. PLA/PEG sistemine POSS ilavesi de PLA fazının Tg'sinin düştüğü görülmüştür. Buradan yola çıkarak, POSS nanoparçacıklarının polimer matrisi içerisinde plastikleştirici ajan görevi gördükleri anlaşılmıştır. Ek olarak POSS ilavesi ile PLA/PEG kompozitlerinin termal stabilitesinin önemli ölçüde iyileştiği görülmüştür [32].

Özkoç ve arkadaşları yapmış oldukları diğer bir çalışmada ise, 0, 3 ve 5% oranında organokil (Cloisite 30B) içeren PEG ile plastikleştirilmiş PLA nanokompozitlerinden film hazırlamışlardır. Yapılan çalışamaya göre kristal yüzdeleri PLA ile plastikleştirilmiş PLA'nın neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Polimer matrisine kil ilavesi ile kristal yüzdesi %8 oranında artış olduğu görülmüştür. PLA, PEG ile plastikleştirildiğinde camsı geçiş sıcaklığının düştüğü görülmüştür. PEG oranı %20 oranında olduğunda PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak 30°C azalmıştır. PLA/PEG matrisine organokil ilavesi ile ise PEG'in plastikleştirme etkisi giderek düşmüştür [33]. PLA'nın şekil hafıza özelliği, kendi yapısında bulunan kristalin ve amorf fazların varlığı ile ilişkilidir. PLA yapısında bulunan kristalin fazlar sert fazlar olarak adlandırılırlar. Sert fazlar şekil hafızalı polimerlerde geçici şekil alındığında enerji depolanmasından sorumludurlar. PLA'nın yapısındaki amorf fazlar da anahtar faz olarak bilinirler ve belirli sıcaklıklarda şekil değişikliğin gerçekleşmesi yapıdaki anahtar fazlar ile ilgilidir [34]. Yapılan bir çalışmada, PLA'nın şekil hafıza özelliklerini iyileştirmek için grafen nanoparçacıkları ve yüzeyi modifiye edilmiş grafen nanoparçacıkları içeren PLA nanokompozitleri hazırlamışlardır. Yüzeyi modifiye edilmiş grafen nanoparçacıkların polimer matrisi içerisinde daha iyi dağıldığı görülmüştür. Dağılımın iyi olmasının sonucunda polimer karışımın kristal yüzdesi ve elastisitesinin arttığı görülmüştür. Ayrıca, iyi dağılımın gerçekleşmesi ile birlikte deformasyon sürecinde depolanan enerji miktarı da artmıştır. Depolanan enerjinin artması da geçici şekilden ilk hale dönüş yüzdesini de iyileştirmiştir [34].

Termoplastik poliüretan sahip olduğu iyi mekanik özellikleri, biyouyumluluk ve biyobozunurluk gibi özellikleri ile ön plana çıkan bir polimerdir. TPU'nun yapısı, sert ve yumuşak olmak üzere iki farklı segmentten oluşmaktadır. Sert segment olarak adlandırılan kısımlar diizosiyonatlardan ve zincir uzatıcılardan oluşmaktadır. Öte yandan yumuşak segment ise poliester veya polieter bazlı poliollerden oluşmaktadır.

Uygulama alanına bağlı olarak, TPU polimerlerinin sert ve yumuşak segmentlerinin oranları değiştirilebilmektedir. Yumuşak segmentler, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler ve genel olarak yumuşaktırlar. Sert segmentler ise genel olarak polar, kristallenebilen ve moleküller arası bağlar ile sabitlenmiş bölgelerdir. Sert segmentler TPU içerisinde fiziksel çapraz bağ oluşturmaktadırlar. Yumuşak segmentler ise TPU'ya elastik özellik kazandırmaktadırlar [35]. TPU'nın poliester ve polieter içeren yumuşak segmentleri PLA ile uyumludurlar bu nedenle TPU, PLA'nın toklaştırılmasında kullanılabilmektedir [36].

Feng ve arkadaşları, farklı oranlarda hazırlanan PLA/TPU karışımlarının özelliklerini incelemişlerdir. PLA matrisi içerisine TPU ilavesi ile birlikte, PLA'nın kırılganlığı azalarak sünek bir hala geçtiği ve deformasyonun boyun vermediği görülmüştür. Araştırmacılara göre, PLA ile TPU'nun kısmı karışabilir olması ve aralarında oluşan hidrojen bağlardan dolayı, PLA içerisindeki TPU karışımının homojen olduğu görülmüştür. Ayrıca PLA içerisine TPU ilavesi ile birlikte polimer malzemenin çatlak oluşumuna karşı gösterdiği direncin de arttığı görülmüştür [37]. Doğan ve arkadaşları, eriyik harmanlama ile hazırlanan PLA/TPU karışımlarının uyumluluğunu ve şekil hafıza özelliklerini daha da iyileştirmek amacı ile 1,4 fenilen diizosiyanat (PDI) kullanmışlardır. PDI ilavesi ile reaktif eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan karışımlarda TPU ilavesi ile PLA'nın kırılgan yapıdan sünek bir yapıya geçtiği görülmüştür. PDI ile PLA'nın –OH/-COOH son grupları ve TPU'nun –OH son guruplarının arasındaki potansiyel etkileşimler sayesinde uyumluluğun artması hedeflenmiştir. Yapılan testler sonucunda, PDI ile PLA/TPU karışımının uyumluluğunun, mekanik ve şekil hafıza özelliklerinin iyileştiği görülmüştür [34].

Zhao ve arkadaşları, eriyik harmanlama ile hazırlanan ve %20 oranında TPU içeren PLA/TPU karışımlarında tokluk ve dayanımı arttırmak için 4,4 metilen difenil diizosiyanat (MDI) ilavesi ile çalışmalarını yapmışlardır. Araştırmacıların sonuçlarına göre, eriyik harmanlama prosesinde TPU ile MDI arasında bir reaksiyon meydana gelmektedir. PLA/TPU karışımının MDI ile ve MDI olmaksızın reolojik testleri yapılarak reaksiyonun gerçekleştiğini onaylamışlardır. MDI konsantrasyonunun artması ile TPU zincirlerinin uzadığı, dallanmış ve çapraz bağlı TPU zincirlerinin oluştuğu görülmüştür. MDI ilavesi ile PLA/TPU karışımının darbe dayanımının ve uzamasının arttığı görülmüştür [38].

Ajili ve arkadaşları, şekil hafızalı stent amacı ile kullanmak için poliüretan/polikaprolakton(PU/PCL) karışımlarının şekil hafıza özelliklerine odaklanmışlardır. Ağırlıkça %20, 30, 40 ve 50 oranında PCL içeren karışımlar hazırlamışlardır. Araştırmacılara göre, şekil hafızadan sorumlu geçiş sıcaklığı polimer karışımlarının erime sıcaklığıdır ve erime sıcaklığı PU/PCL oranına bağlı olarak değişmektedir. PU/PCL karışımlarından 70:30 oranına sahip karışımın şekil hafıza özelliği gösterdiği sıcaklık aralığı vücut sıcaklığına yakın olduğu görülmüştür. PU/PCL (70/30) karışımın geri dönüş gösterdiği sıcaklığın vücut sıcaklığına yakın olması ve karışımın gösterdiği biyo-uyumluluk, stent uygulamaları için potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [39].

Şekil hafıza özellikleri ile ilgili diğer bir çalışmada Song ve arkadaşları, biyouyumlu PLA/TPU karışımının geri kazanım özelliklerini iyileştirmek için karışım kompozisyonunu ve programlama sıcaklıklarını değiştirerek bir çalışma yapmışlardır. Karışım kompozisyonu olarak 80/20, 65/35, 50/50 TPU/PLA oranlarına sahip karışımlar hazırlanmıştır. Programlama sıcaklığı için de 25, 37 ve 70°C tercih edilmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, PLA oranı ve programlama sıcaklığının artması ile şekil sabitlenme oranı artmıştır. En yüksek şekil geri kazanımı için de en uygun karışım oranları 70°C'de programlanan 80/20 ve 65/35 TPU/PLA karışımlarında elde edilmiştir [40].

Lai ve arkadaşları, şekil hafıza özelliklerini incelemek üzere 70/30 ve 50/50 oranlarına sahip PLA/TPU karışımlarını eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlamışlardır. Hazırlanan karışımların programlanması üç farklı sıcaklıkta (25°C, 80°C ve 120°C) gerçekleştirilmiştir. Test sonuçlarına göre, TPU oranı yüksek olan karışımın en yüksek şekil kazanımı sağladığı görülmüştür. Ayrıca, programlama sıcaklığı arttırıldığında şekil sabitlenme özelliğinin arttığı ancak şekil geri kazanımının azaldığı görülmüştür [41].

Bu yüksek lisans tezinde daha önce literatürde denenmemiş bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı şekil hafızanın gerçekleşeceği geçiş sıcaklığı olarak çalışmaktadır. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 55°C seviyelerinde olduğu için vücut sıcaklığına yakın sıcaklıklarda (40°C - 45°C) herhangi bir geri kazanım olmamaktadır.

PLA’yı PEG ile plastikleştirerek camsı geçiş sıcaklığını 40°C - 45°C civarına kadar düşürerek bu sıcaklıklarda şekil geri kazanımı sağlaması hedeflenmiştir. PLA’yı plastikleştirmek için 1000, 8000, 35000 g/mol molekül ağırlıklarına sahip üç farklı PEG kullanılmıştır. Plastikleştirme işleminin ardından plastikleştirilmiş PLA ile TPU, farklı oranlarda (PLA/TPU: 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 and 20/80) eriyik harmanlama tekniğiyle hazırlanmıştır.

Farklı molekül ağırlıklarına sahip poli(etilen glikol) (PEG) ile plastikleştirilmiş poli(laktik asit) (PLA)/termoplastik poliüretan (TPU) karışımlarının mekanik ve termal özellikleri ile şekil hafıza özellikleri incelenmiştir. Karışımlarda PEG miktarı ve PEG molekül ağırlığı da değişken olarak ele alınmıştır. Üretilen karışımların karakterizasyonu diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), çekme testi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil hafıza özelliklerinin belirlenmesi için ve farklı sıcaklık ve yük koşullarında yükleme etkisi, deformasyon miktarının etkisi, tekrarlanabilirliğin etkisi ve programlama sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan malzemeler Tablo 3.1'de listelenmektedir.

Tablo 3.1. Kullanılan malzemeler, alındıkları firmalar ve özellikleri

MALZEMELER	KAYNAĞI	ÖZELLİKLERİ
PLA	NaturePlast, Fransa	Yoğunluk: 1,25 g/cm^3 MFI: 10-30 g/10 min T_m: 145-150°C
TPU	Lubrizol, Almanya	Sertlik: 77 Shore-A
PEG	Sigma–Aldrich, Almanya	M_n: 1000, 8000, 35000 g/mol

3.2. Eriyik Harmanlama

Eriyik harmanlama prosesinden önce PLA ve TPU polimerleri 65°C'de 24 saat boyunca kurutulmuşlardır. Laboratuvar ölçekli 15 mL hacimli çift vidalı ekstrüder (Xplore Instruments MC 15, Hollanda) eriyik harmanlama için kullanılmıştır. İlk önce 1000, 8000, 35000 g/mol moleküler ağırlıkta %10 oranında PEG kullanılarak PLA plastikleştirilmiştir. Plastikleştirme sırasında proses değişkenleri 100 rpm vida hızı, 180°C kovan sıcaklığı ve 1 dk alıkonma süresi olacak şekilde ayarlanmıştır. Ardından plastikleştirilmiş PLA/PEG karışımları TPU ile karışım hazırlanmak üzere granül haline getirilmiştir.

Sonraki adım olarak plastikleştirilmiş PLA ve TPU eriyik harmanlama yöntemiyle karıştırılmışlardır. Bu sırada vida hızı 100 rpm kovan sıcaklığı 190°C ve alıkonma süresi 3 dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Eriyik harmanlama sürecinde argon gazı ekstrüder kovanının içine sürekli beslenerek meydana gelebilecek termo-oksidatif bozunmanın önüne geçilmiştir. Harmanlama işleminin ardından eriyik, transfer kovanı ile laboratuvar ölçekli enjeksiyon kalıplama cihazına (Xplore Instruments IM 12, Hollanda) transfer edilmiştir. Enjeksiyon işlemi 190 °C eriyik sıcaklığı 30 °C kalıp sıcaklığı ve 10 bar enjeksiyon basıncı koşullarında gerçekleştirilmiştir.

3.3. Karakterizasyon Testleri

DSC analizi Mettler Toledo DSC1 Star System analiz cihazı ile nitrojen atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. DSC testleri için hazırlanan numuneler çekme testleri için basılan çubuklardan kesilerek elde edilmiştir. Test sırasında önce numune 10°C/dk ile -50°C'ye soğutulmuş ardından 250°C'ye 10°C/dk ile ısıtılmıştır.

Çekme testleri ise ISO 527 standardına göre Instron (Model 3345) evrensel test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çekme testinin hızı ise 10°C/dk olarak belirlenmiştir. Her bir karışım için test 5 defa tekrarlanmış ardından ortalaması alınmıştır.

Plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımlarının faz morfolojisi JOEL JSM-6060 marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Sıvı nitrojen ortamında kırılan numunelerin yüzeyi altın ile kaplanarak testler gerçekleştirilmiştir.

3.4. Şekil Hafıza Karakterizasyonu

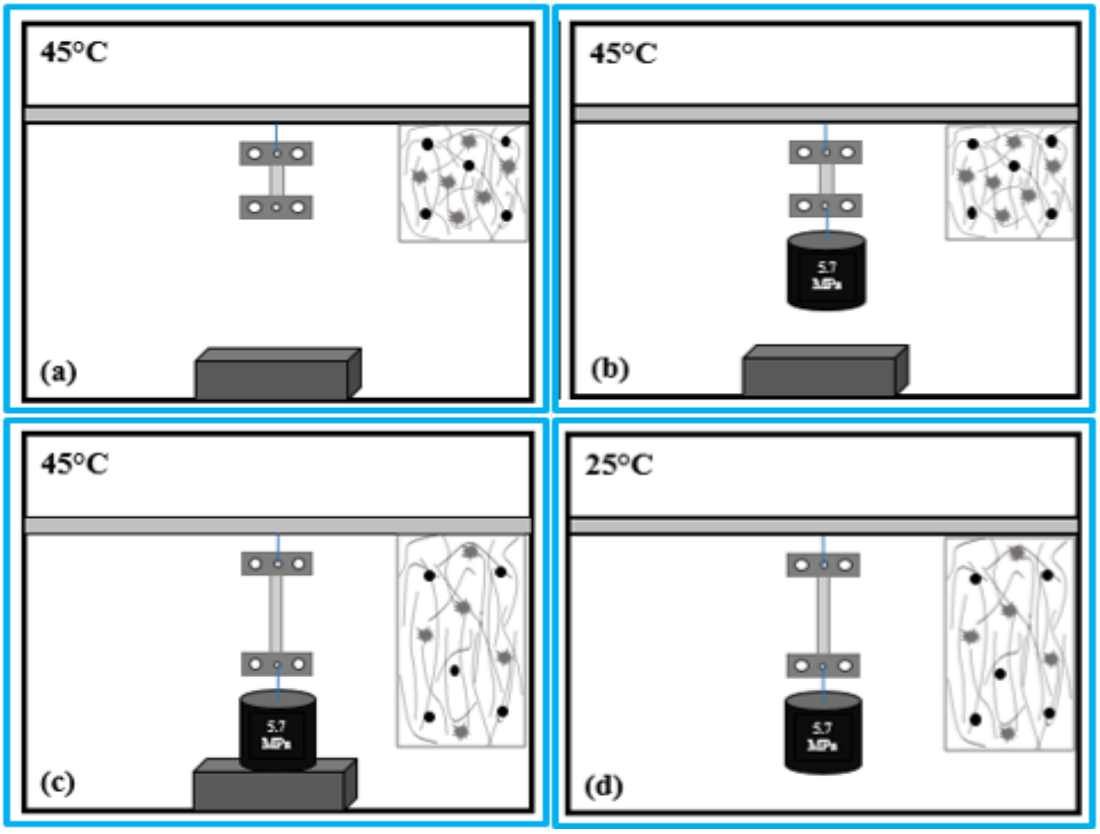
Programlama prosesi:

I. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı, şekil hafıza için önemli olan geçiş sıcaklığı($T_{geçiş}$=45°C) olarak belirlenmiştir. Etüv, programlanma sıcaklığı 45°C'ye ısıtılmıştır. Ardından test numunesi etüvün içine yerleştirilmiştir. Isı dağılımının homojen olması için test çubuğu etüv içerisinde 2 dakika boyunca bekletilmiştir.

II. Test çubuğu 5,7 MPa yük ile 45°C'de %100 deforme edilmiştir. Deforme edilen numune yük kaldırılmadan 10 dakika boyunca oda sıcaklığında bekletilerek geçici şekil sabitlenmiştir.

III. Ardından yük kaldırılarak geçici şeklini almış olan numune elde edilmiştir.

Şekil 3.1'da yukarıdaki anlatılan proses özetlenmiştir.



Şekil 3.1. (a) Numunenin etüvde belirli bir sıcaklıkta ısınması (b) yükün ısınan numuneye asılması (c) standart yük ile belirlenen oranda deformasyonun gerçekleşmesi (d) deforme edilen numunenin yük kaldırılmadan oda sıcaklığına soğutulması



Şekil 3.2. Deforme edilmiş örneğin 40°C'den 60°C'ye 1,5 °C/dk ile ısınan su tankı içerisine yerleştirilmesi

Şekil geri kazanımı:

I. Numunenin boyu ölçülür ardından 40°C'den 60°C'ye 1,5 °C/dk ile ısınan su tankı içerisine yerleştirilir.

II. Sıcaklık yükselirken 40°C, 45°C, 50°C, 55°C ve 60°C'de numunenin boyu ölçülerek şekil geri kazanım oranı hesaplanır. (40°C'nin altında herhangi bir şekil geri kazanımı olmadığı için ölçüm alımı 40°C'den itibaren başlamıştır.)

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi numuneler sabit bir hız ile ısınmakta olan su tankı içerisine yerleştirilmiştir ve 40°C'den 60°C'ye 1,5 °C/dk ile ısıtılmaktadır. Numune ısıtılırken 40, 45, 50, 55 ve 60°C'de şekilde görüldüğü şekil geri kazanımları ölçülerek (1.1. ve 1.2.) formülleri yardımı ile şekil geri kazanım ve şekil sabitlenme oranları hesaplanmıştır. Bu tez çalışmasında yapılacak karakterizasyon testlerinin özet hali Tablo 3.2.'de özetlenmiştir.

Tablo 3.2. Tez çalışmasında yapılan tüm karakterizasyon testlerinin özetleri

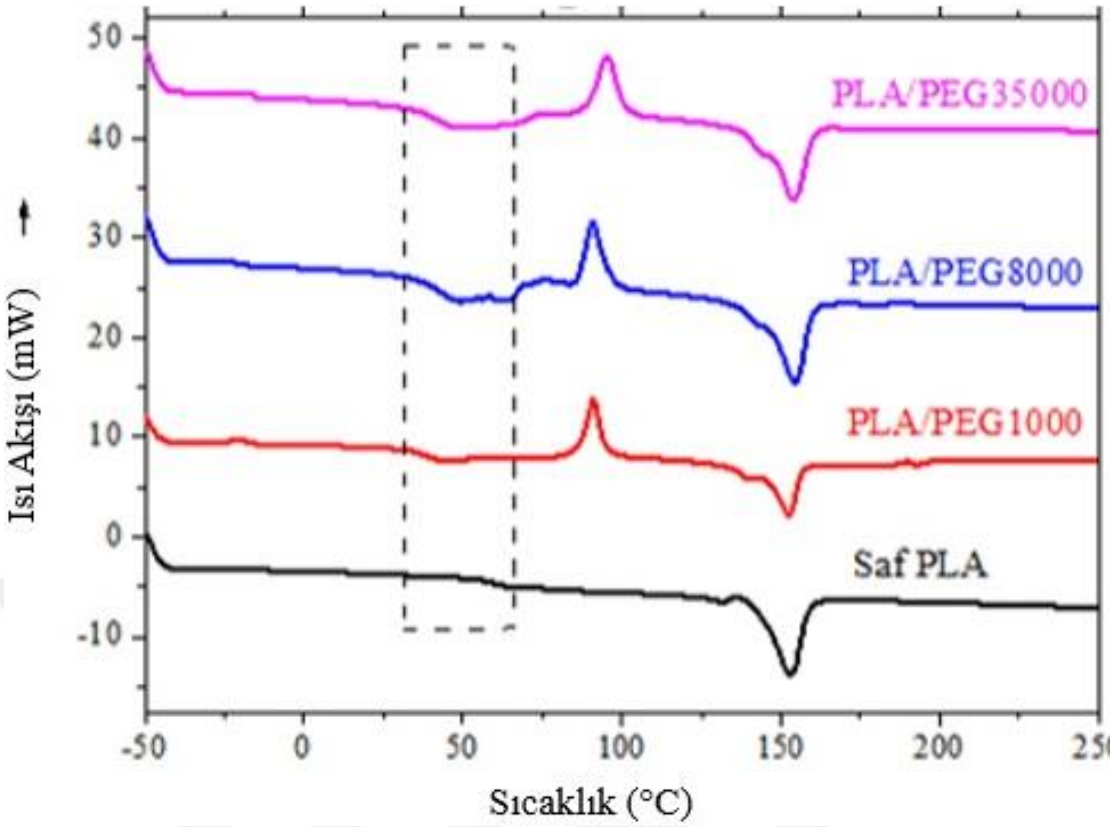
İNCELENEN ÖZELLİKLER	**YAPILAN TEST TÜRLERİ**
Termal Özellikler	DSC Testi
Mekanik Özellikler	Çekme Testi
Eriyik Özellikleri	Düşey kuvvet
Morfolojik Özellikler	SEM
Şekil Hafıza Özellikleri	Şekil Sabitlenme Oranı
	PLA/TPU Oranının Etkisi
	PEG Molekül Ağırlığının Etkisi
	Deformasyon Oranının Etkisi
	Stres Varlığının Etkisi
	Tekrarlanabilirliğin Etkisi
	Plastikleştirici Konsantrasyonunun Etkisi
	Programlama Sıcaklığının Etkisi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Termal Özellikler

PLA, plastikleştirilmiş PLA ve PLA/TPU karışımlarının termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelenmiştir. DSC analizine göre saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 58,1°C ve erime sıcaklığı ise 152,4°C olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada, PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı şekil hafıza özelliğinden sorumludur. Polimer karışımı PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının altında iken deforme edilememekte ve şekil geri kazanımı gerçekleşmemektedir. Plastikleştirilmemiş PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı ne yazık ki vücut sıcaklığında çalışması hedeflenen medikal uygulamalar için uygun değildir. Yaklaşık 58°C olarak belirlenen bu sıcaklık vücut sıcaklığının (37,5°C) çok üzerindedir. Bu sıcaklığın daha düşük değerlere kaydırılabilmesi için PEG kullanılarak PLA plastikleştirilmiştir.

DSC analiz sonuçlarına göre (Şekil 4.1), üç farklı molekül ağırlığına sahip (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG türünün %10 ilavesi ile beklenildiği gibi PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının düştüğü görülmektedir (Tablo 4.1). Farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG polimerleri kıyaslandığında ise en düşük molekül ağırlığına (1000 g/mol) sahip olan PEG türü ile PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını vücut sıcaklığına kadar düşürmek mümkün olmuştur. Düşük molekül ağırlığına sahip, diğer bir değiş ile daha kısa zincir uzunluğuna sahip PEG türü PLA zincirleri arasına daha kolay girebilmekte plastikleştirme görevini daha iyi yapabilmektedir. Plastikleştirici PEG'in molekül ağırlığının artması ile de PLA'nın camsı geçiş sıcaklığındaki düşüşün azaldığı Tablo 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1. PEG ile plastikleştirilmiş PLA'nın DSC termogramları

Üç farklı molekül ağırlıklarına sahip % 10 PEG ile plastikleştirilmiş PLA ile TPU 50/50 oranında eriyik harmanlama ile karıştırıldığında matris içerisindeki PLA/PEG oranı azaldığı için camsı geçiş sıcaklığındaki düşüş azalmıştır. Örneğin; %10 oranında 1000 g/mol PEG içeren PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 37,36°C iken, bu plastikleştirilmiş PLA ile TPU 50/50 oranında karışım yapıldığında PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 47,0°C olmuştur.

TPU ilavesinin ardından da karışımlardaki en düşük camsı geçiş sıcaklığı yine 1000 g/mol PEG içeren karışımlarda gözlemiştir. Karışımların erime noktalarının ise çok değişmediği görülmektedir. PEG'in molekül ağırlığının artması ile plastikleştirici özelliğinin azaldığı görülmektedir.

PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı ve erime sıcaklığı Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1. Saf PLA, (1000, 8000, 35000 g/mol ağ. 10% PEG) PLA ve PLA/TPU karışımlarının DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar

	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
Saf PLA	58,1	-	152,4
(%10PEG1000) PLA	37,4	91,1	152,1
(%10PEG8000) PLA	41,1	91,5	153,7
(%10PEG35000) PLA	42,4	95,1	153,2
50PLA/50TPU	54,9	103,3	151,9
(%10PEG1000) 50PLA/50TPU	47,0	95,7	150,6
(%10PEG8000) 50PLA/50TPU	48,7	97,8	151,9
(%10PEG35000) 50PLA/50TPU	51,7	101,4	152,3

Saf PLA ile 50/50 PLA/TPU karışımı kıyaslandığında PLA matrisine TPU ilavesi ile camsı geçiş sıcaklığı 58,1°C'den 54,9°C'ye düştüğü görülmektedir. Polimer karışımlarının uyumluluğunu ve karışabilirliği camsı geçiş sıcaklıklarının yakınlaşması ile de anlaşılabilmektedir. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığındaki düşüş, diğer bir ifade ile TPU'nun -30°C'daki camsı geçiş sıcaklığına doğru kayması bu iki polimer arasındaki kısmı karışabilirliği göstermektedir [36]. Karışımlarda PLA fazının erime sıcaklığı 152°C civarında elde edilmiş olup, TPU ve PEG ilavesinden bağımsız olarak değişim göstermemiştir. Ancak soğuk kristalizasyon sıcaklığı, T_c, TPU ilavesi ve plastikleştirici eklenmesine bağlı olarak değişmektedir. Saf PLA herhangi bir soğuk kristalizasyon sergilemezken plastikleştirici içeren PLA karışımları soğuk kristalizasyon göstermektedirler. Bunun sebebi, plastikleştirici varlığında düşen eriyik viskozitesine bağlı olarak zincir hareketliliğinin artmasına ve zincirlerin daha kolay istiflenmesine bağlanabilir.

Kullanılan plastikleştiricinin moleküler ağırlığı arttıkça soğuk kristallenme sıcaklığı da yükselmektedir. Bu da yine eriyik viskozitesiyle ilişkilendirilebilir. Düşük moleküler ağırlıklı PEG'in plastikleştirme etkinliği yüksek moleküler ağırlıklıya göre daha fazladır. Bu sebeple yüksek moleküler ağırlıklı PEG kullanıldığında kristallenme için daha yüksek sıcaklık gerekmektedir.

4.2.Eriyik Harmanlama Düşey Kuvvetleri

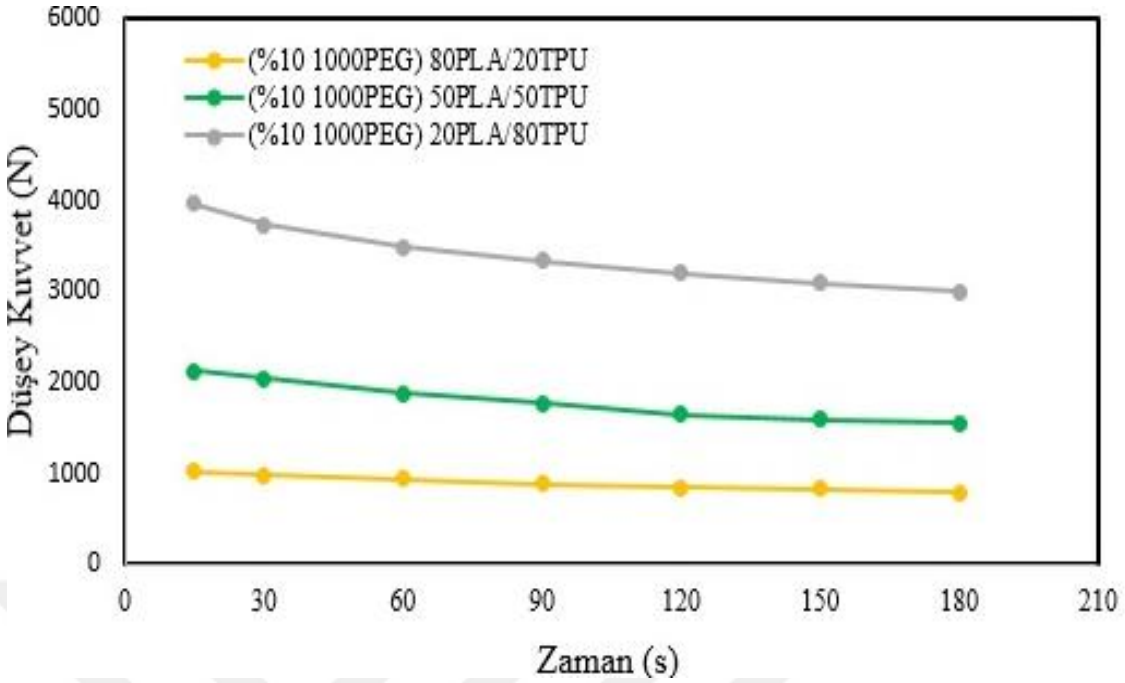
Düşey kuvvet değeri, ekstrüderde eriyik polimerin kovan içerisinde ilerlemesi esnasında vidaların eriyiği aşağıya doğru itmek için uyguladıkları kuvveti ifade etmektedir. Bu kuvvet ekstrüderde bulunan yük hücresi yardımıyla ölçülebilmektedir. Bu değer beslenen malzeme miktarı, kovan sıcaklığı, vida hızı ve malzeme viskozitesi ile değişmektedir.

Bu çalışmada beslenen malzeme miktarı, kovan sıcaklığı ve vida hızı sabit tutulmuştur. Böylece PLA/TPU oranının ve PEG türünün değişmesinin eriyik viskozitesine olan etkisi karşılaştırılabilmektedir.

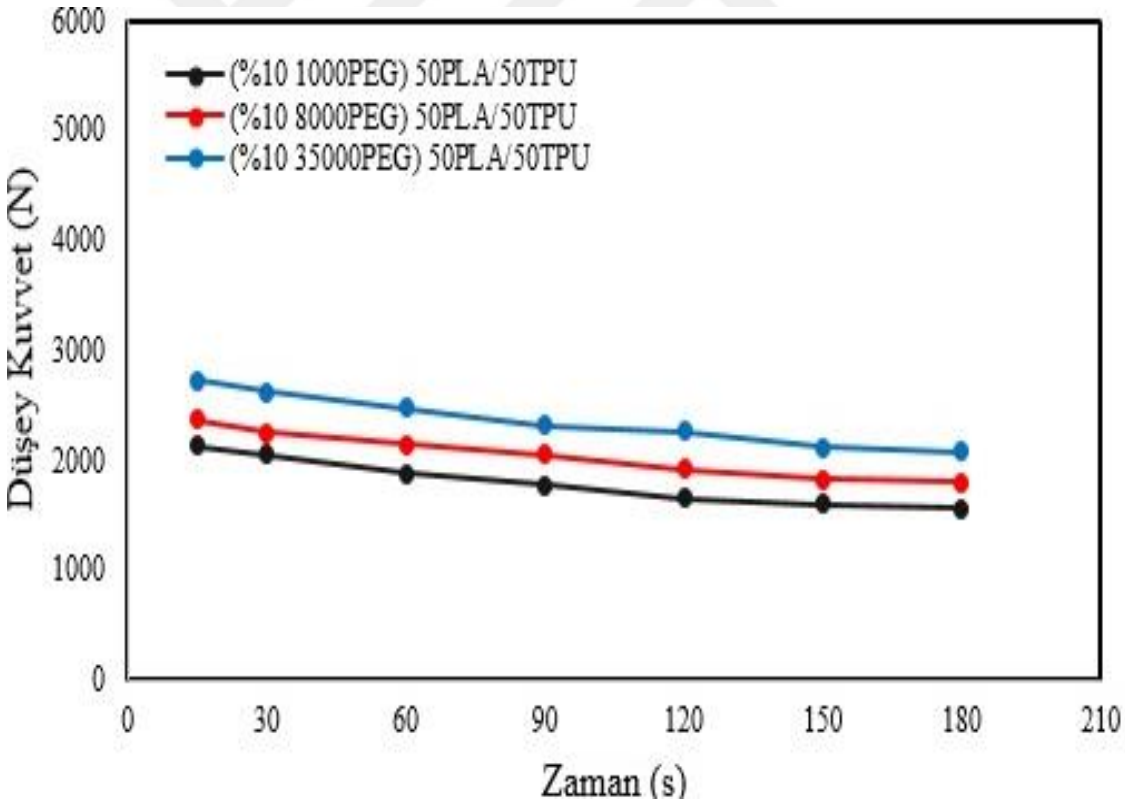
80/20, 50/50 ve 20/80 olmak üzere farklı oranlarda PLA/TPU harmanlarının düşey kuvvet değerleri incelendiğinde, PLA'ya TPU ilave edilmesi ve karışımdaki %TPU oranının artması ile eriyik viskozite değerinin arttığı görülmüştür (Şekil 4.2). Elde edilen bu artış TPU'nun eriyik vizkositesinin PLA'ya nazaran yüksek olmasına ve PLA'daki ester grubu ile TPU'daki yumuşak segmenti oluşturan poliester-poliol grubu arası kimyasal uyuma bağlanabilir[42]. Buna göre PLA/TPU oranlarının düşey kuvvet değerleri arasındaki ilişki 80/20 < 50/50 < 20/80 şeklindedir.

Şekil 4.3'de %10 oranında 1000, 8000 ve 35000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş 50PLA/50TPU oranının düşey kuvvet değerleri gösterilmektedir. Kullanılan PEG türlerinden en iyi plastikleştirici görevi gören 1000 g/mol PEG, karışımın eriyik viskozitesini en çok düşüren PEG türü olmuştur.

PEG türünün moleküler ağırlığı azaldıkça PLA'yı daha iyi plastikleştirerek eriyik viskozitesini düşürmektedir. Plastikleştirme özelliği en düşük olan 35000 g/mol PEG'in ise en yüksek viskoziteye sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. %10 1000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş farklı PLA/TPU oranları



Şekil 4.3. %10 oranında farklı tür PEG ile plastikleştirilmiş 50PLA/50TPU karışımı

4.3. Mekanik Özellikleri

PLA ve 50/50 PLA/TPU karışımlarında mekanik özelliklerin PEG moleküler ağırlığıyla değişimi Tablo 4.2.'de görülmektedir. Saf PLA yüksek modül, yüksek akma dayanımı ve düşük kopma uzaması ile "gevrek" terimiyle karakterize edilmektedir. PLA'ya TPU ilave dildiğinde TPU'nun PLA'ya göre daha sünek özelliğinden dolayı 50/50 karışımda modülü, akma dayanımını ve kopma dayanımı değerleri düşerken kopmadaki uzama değeri artmaktadır.

Plastikleştirici ilavesi ile modül ve akma/kopma dayanımı düşmektedir. Polimerlerde akma dayanımı özellikle zincirleri bir arada tutan ikincil kuvvetlerin yoğunluğuyla ilgilidir. Bir diğer değişle zincirler arasındaki çekim ne kadar fazla ise akma dayanımı da kadar yükselmektedir. Plastikleştiriciler, matrisi oluşturan zincirler arasına girerek ikincil kuvvetleri azaltmakta, böylelikle akma dayanımı düşürmektedir. PEG ilavesiyle de benzer şekilde akma dayanımı ve modül düşmektedir. Ancak zincir hareketliliği arttığından uzama artmaktadır.

Kullanılan plastikleştiricinin moleküler ağırlığı arttıkça PLA içerisindeki çözünürlüğü düşmekte ve böylelikle de plastikleştirme etkinliği azaltmaktadır. Bu azalmaya paralel olarak da modül, akma dayanımı ve uzama üzerindeki etkinliği azalmaktadır.

PLA/TPU karışımlarında mekanik özelliklerin karışım oranıyla değişimi ile Tablo 4.2'de görülebilmektedir. %10 oranında 1000 g/mol PEG içeren karışımlarda TPU oranı arttıkça plastikleştiricinin etkinliği azaltmaktadır. Bunun başlıca sebebinin plastikleştiricinin PLA ile uyumlu olduğu, TPU fazını tercih etmediğidir. Bu sebeple PLA oranındaki azalmaya bağlı olarak plastikleştiricinin de etkinliği azalarak modül ve akma dayanımı artmakta, uzama azalmaktadır.

Tablo 4.2.'de saf PLA, plastikleştirilmemiş PLA/TPU ve plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımlarının modül değerleri, akma dayanımı, kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri görülmektedir.

Tablo 4.2. PLA ve 50/50 PLA/TPU karışımlarında mekanik özelliklerin PEG moleküler ağırlığıyla değişimi

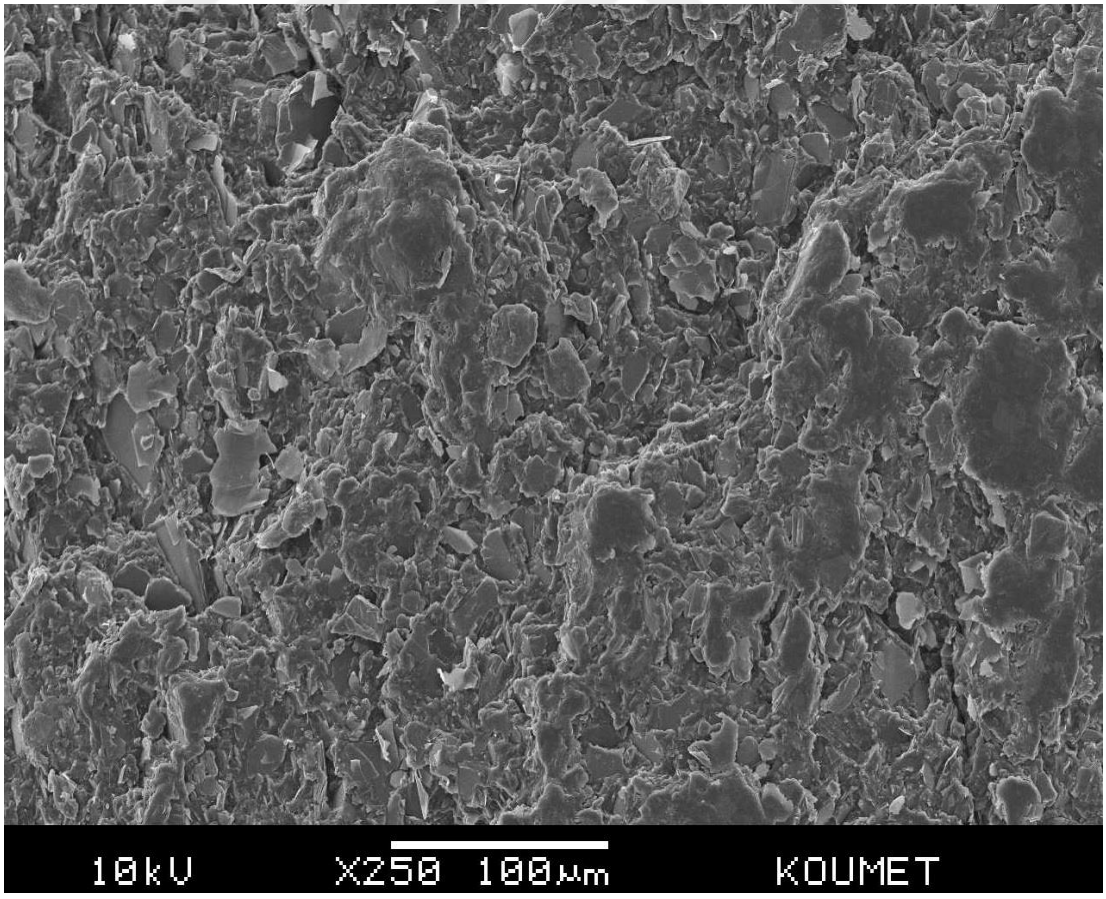
	Young Modülü (MPa)	**Akma Dayanımı (MPa)**	**Kopma Dayanımı (MPa)**	**Kopma Uzaması (%)**
PLA	3713±432	56,8±2,5	55,8±3,2	4,6±0,0
50PLA/50TPU	1563±775	34,1±1,2	10,8±7,6	261,5±0,7
(%10PEG1000) 50PLA/50TPU	1048±120	22,8±1,1	10,9±3,6	656,8±1,1
(%10PEG8000) 50PLA/50TPU	1088±187	25,2±1,9	10,1±5,4	362,5±1,6
(%10PEG35000) 50PLA/50TPU	1523±930	29,0±3,0	12,8±6,3	261,7±0,8

Tablo 4.3. PLA/TPU karışımlarında mekanik özelliklerin karışım oranıyla değişimi

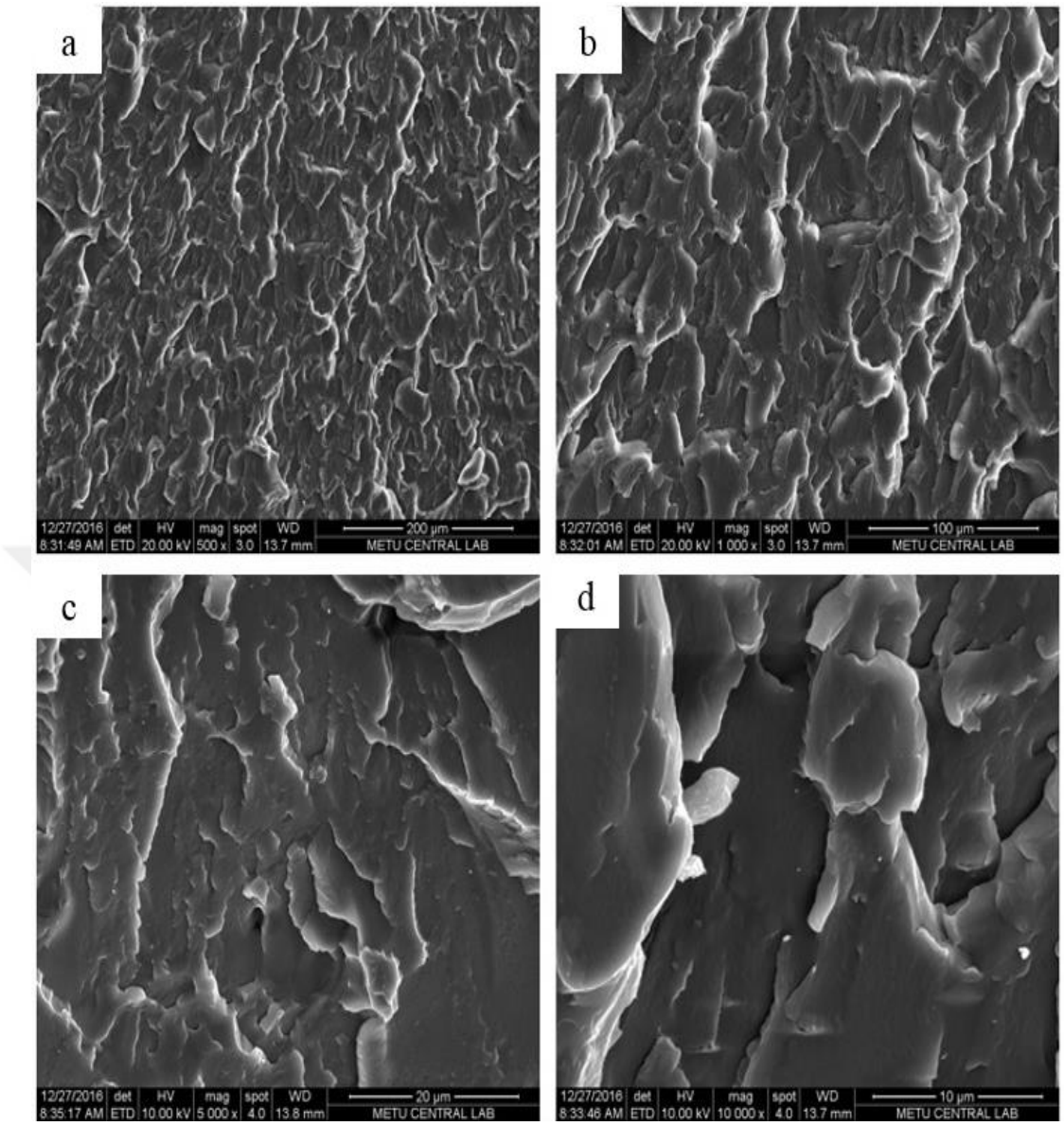
	Young Modül (MPa)	**Akma Dayanımı (MPa)**	**Kopma Dayanımı (MPa)**	**Kopma Uzaması (%)**
(%10PEG1000) 80PLA/20TPU	3102±143	41,5±1,8	41,2±1,9	1353,1±0,5
(%10PEG1000) 50PLA/50TPU	1348±129	22,8±1,2	13,5±3,7	656,7±1,2
(%10PEG1000) 20PLA/80TPU	2527±364	36,2±3,3	14,8±4,2	191,1±0,8

4.4. Morfolojik Özellikler

PLA, PEG/PLA ve PLA/TPU karışımlarının morfolojik özelliklerinin incelenmesi için karışımların kırılma yüzeylerinden SEM görüntüsü alınmıştır. Saf PLA'nın SEM görüntüsü 250x büyütme ile incelenirken diğer karışımların SEM görüntüleri farklı büyütmelerde (500x, 1000x, 5000x ve 10000x) alınmıştır. Polimerler karışımlarında yüksek performansların elde edilmesi, dağılan fazın matris içirişinde homojen bir şekilde dağılması ile ilişkilenmektedir [36]. Şekil 4.4 incelendiğinde PLA'nın kırılma yüzeyinde derin ve geniş çatlaklıkların olduğu görülmektedir. PLA'nın kırılgan yapısından kaynaklanan bu görünüm PLA'ya PEG ve/veya TPU ilavesi azalmaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde, plastikleştirilmiş PLA içerisine TPU ilavesi iki fazlı morfoloji görülmeye başlanmıştır. PLA50/TPU50 karışımında (Şekil 4.6) ve plastikleştirilmiş PLA50/TPU50 karışımlarında (Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9) sürekli faz olan PLA içerisinde homojen olarak dağılmış TPU fazları görülmektedir [36].

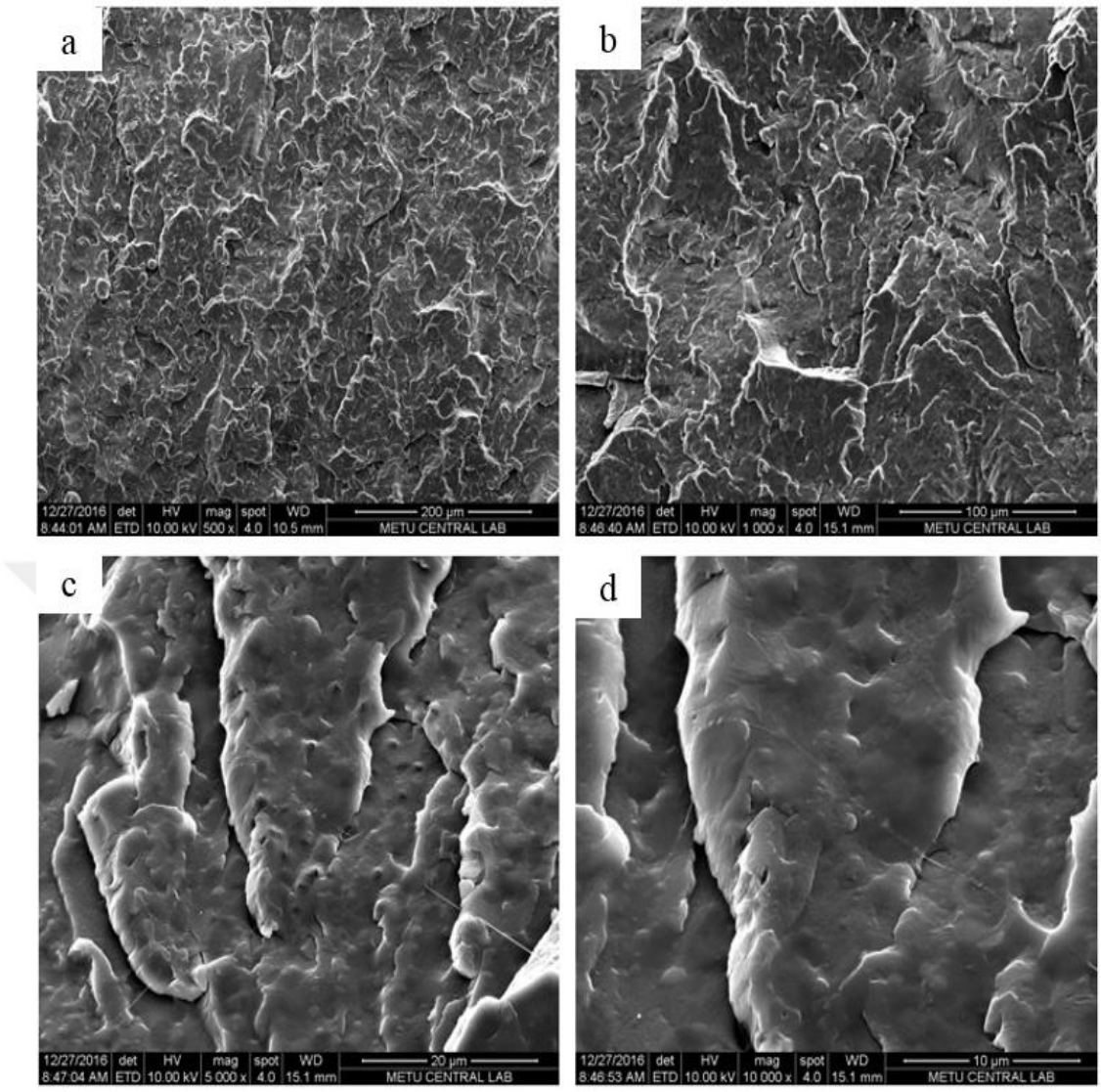


Şekil 4.4. Saf PLA polimerinin SEM altındaki görüntüsü 250x



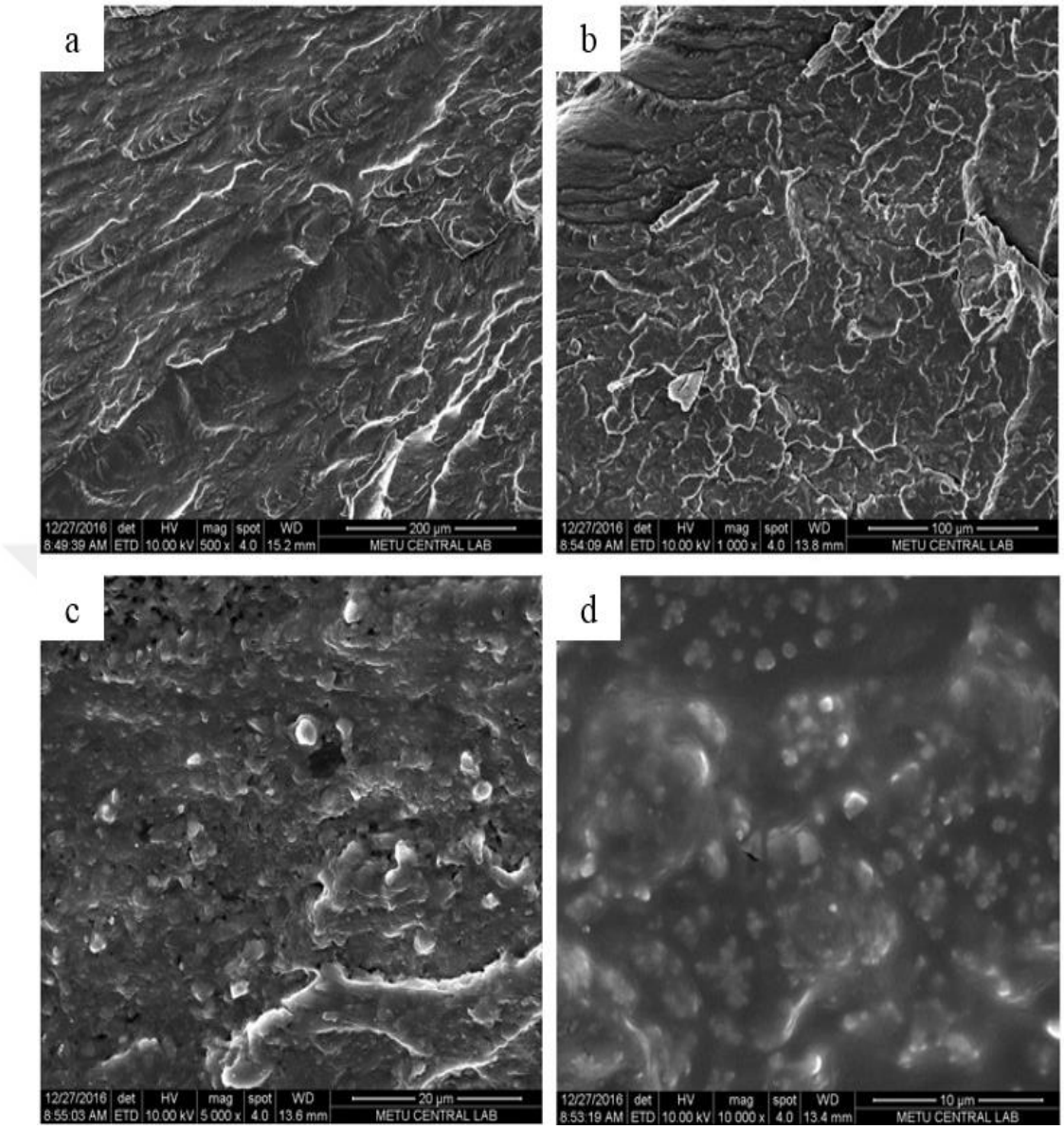
Şekil 4.5. (%10 PEG1000)PLA karışımının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

Şekil 4.5'te %10 PEG ilavesi ile plastikleşen PLA, Şekil 4.4.'te göstermiş olduğu kırılgan yüzey özelliğne sahip polimer görünümünden çıkıp uzamaya sahip polimer görünümü göstermektetir. Buradan yola çıkarak PEG'in plastikleştirici etkisini anlamak mümkündür. Plastikleştirilmiş PLA karışımında herhangi bir faz ayrımının olmadığı görülmektedir.



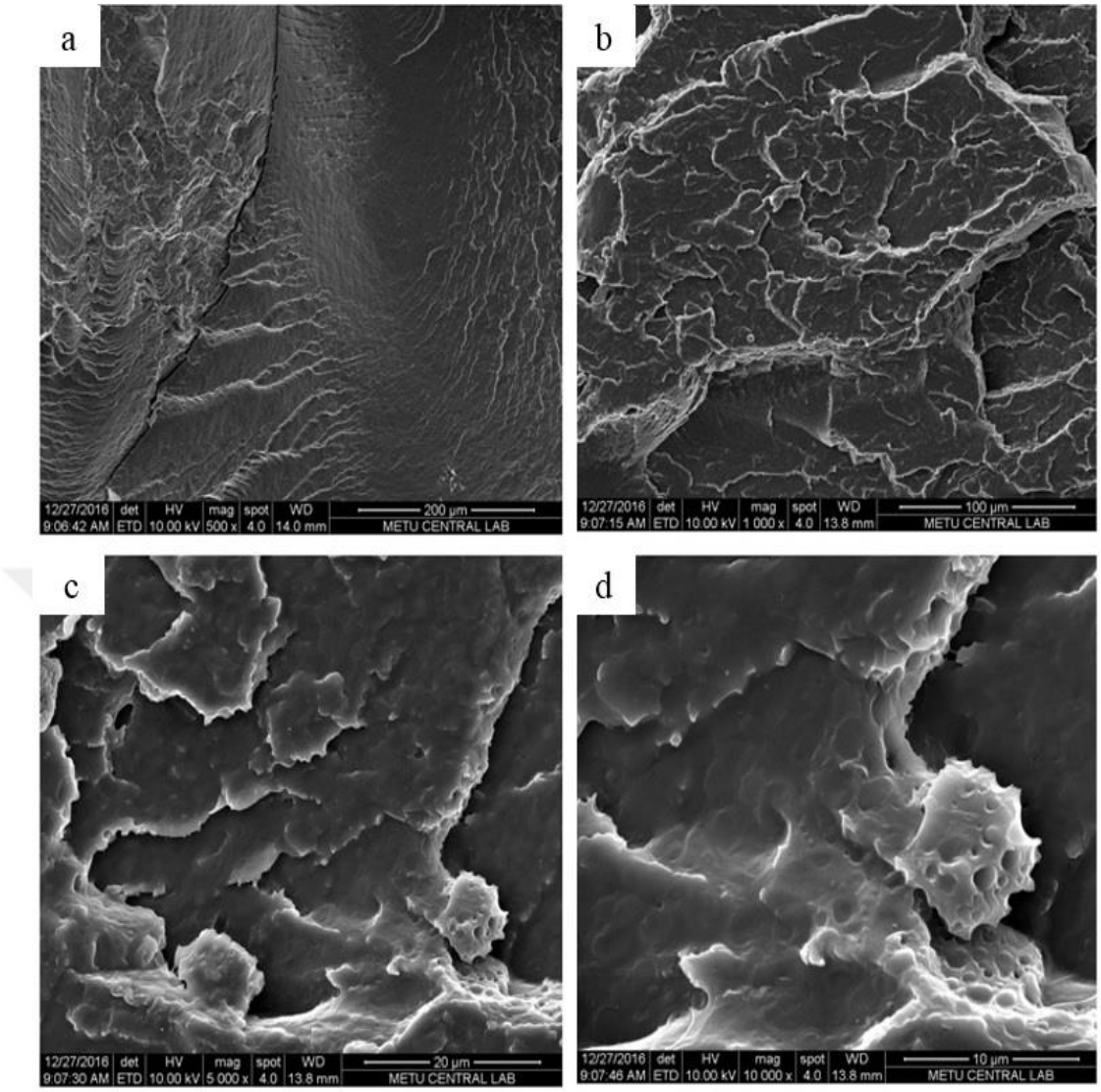
Şekil 4.6. 50PLA/50TPU karışımının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

50PLA/50TPU karışımda (Şekil 4.6) ise sürekli faz PLA olmaktadır ve içerisinde homojen boyutlara sahip dağılmış TPU dispers faz görülmektedir. TPU ilavesi ile PLA'nın kırılganlığı azalarak sünek bir özelliğe sahip olmuştur. Plastikleştirilmemiş PLA/TPU karışımlarının camsı geçiş sıcaklığı plastikleştirilmiş karışımlara göre daha yüksektir.



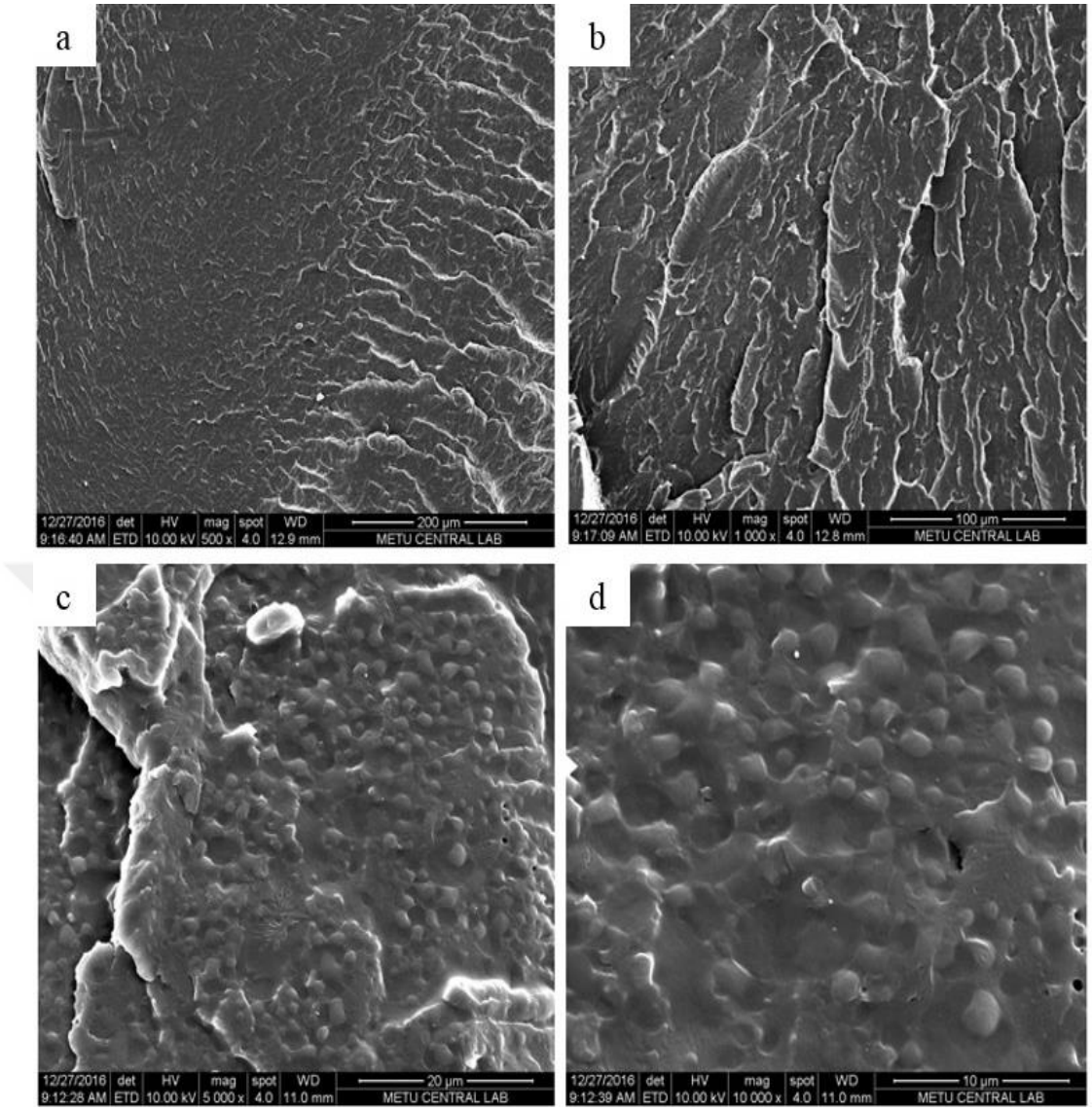
Şekil 4.7. (%10 PEG1000)50PLA/50TPU karışımının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

(%10 PEG1000)50PLA/50TPU karışımda (Şekil 4.7) ise sürekli faz PLA olmaktadır ve içerisinde homojen boyutlara sahip dağılmış TPU dispers faz görülmektedir. Dağılmış olan fazı boyutlarının monodispers olması karışımın iyi gerçekleştiğini ifade etmektedir. 1000 g/mol PEG, 8000 g/mol ve 35000 g/mol PEG türüne göre daha iyi plastikleştirici özelliği gösteren PEG olmuştur



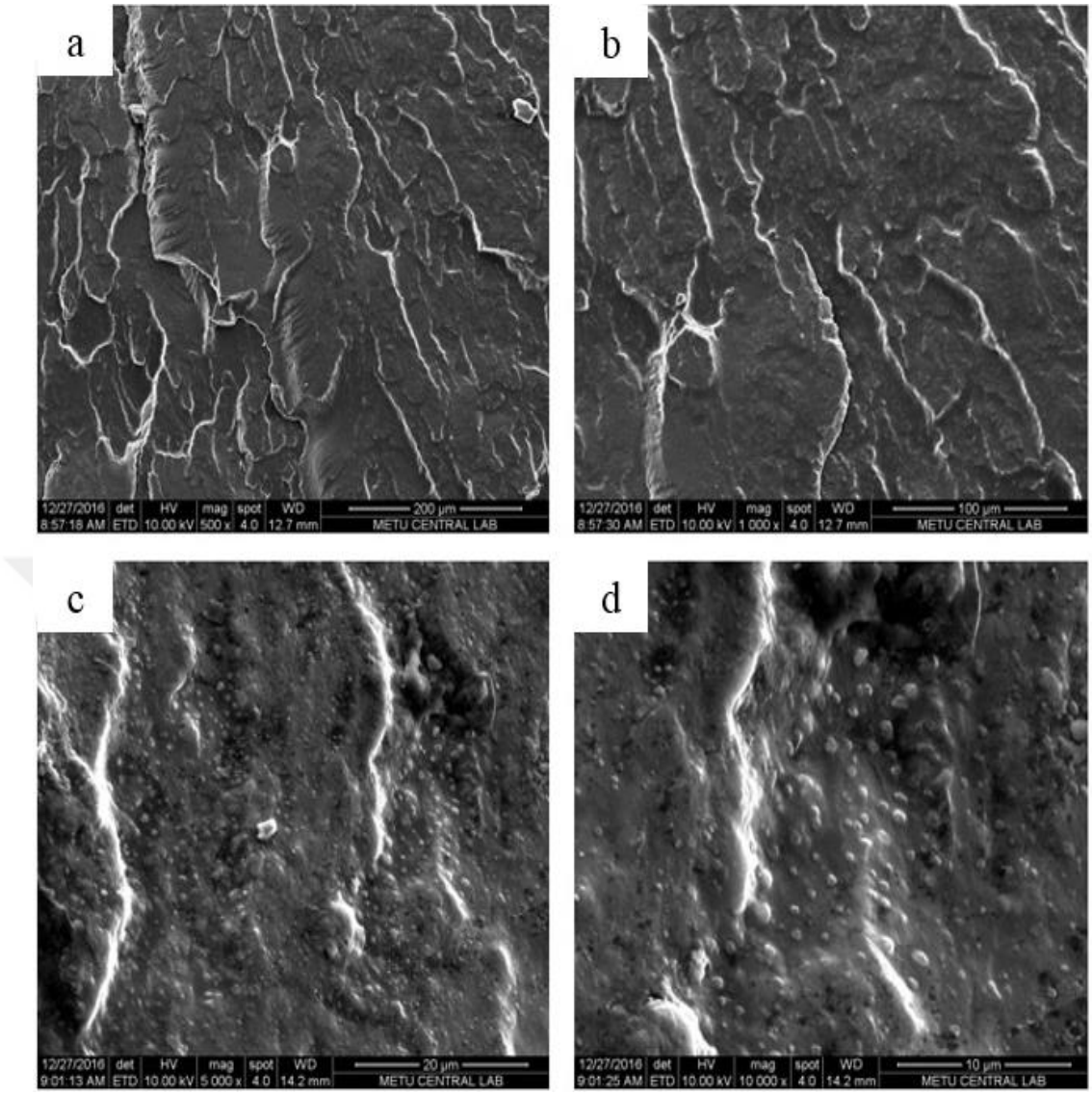
Şekil 4.8. (%10 PEG8000)50PLA/50TPU karışımının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

(%10 PEG8000)50PLA/50TPU karışımda (Şekil 4.8) ise sürekli faz PLA olmaktadır ve içerisinde homojen boyutlara sahip dağılmış TPU dispers faz görülmektedir. Dağılmış olan faz boyutlarının monodispers olması karışımın iyi gerçekleştiğini ifade etmektedir. 8000 g/mol PEG, 35000 g/mol PEG türüne göre daha iyi plastikleştirici özelliği gösteren PEG olmuştur



Şekil 4.9. (%10 PEG35000)50PLA/50TPU karışımının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

(%10 PEG35000)50PLA/50TPU karışımda (Şekil 4.9) ise sürekli faz PLA olmaktadır ve içerisinde homojen boyutlara sahip dağılmış TPU dispers faz görülmektedir. Dağılmış olan faz boyutlarının monodispers olması karışımın iyi gerçekleştiğini ifade etmektedir. 3500 g/mol PEG diğer PEG türlerine göre en az plastikleştirici özelliği gösteren PEG olmuştur.



Şekil 4.10. (%10 PEG1000)20PLA/80TPU karışımının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 5000x ve d) 10000x

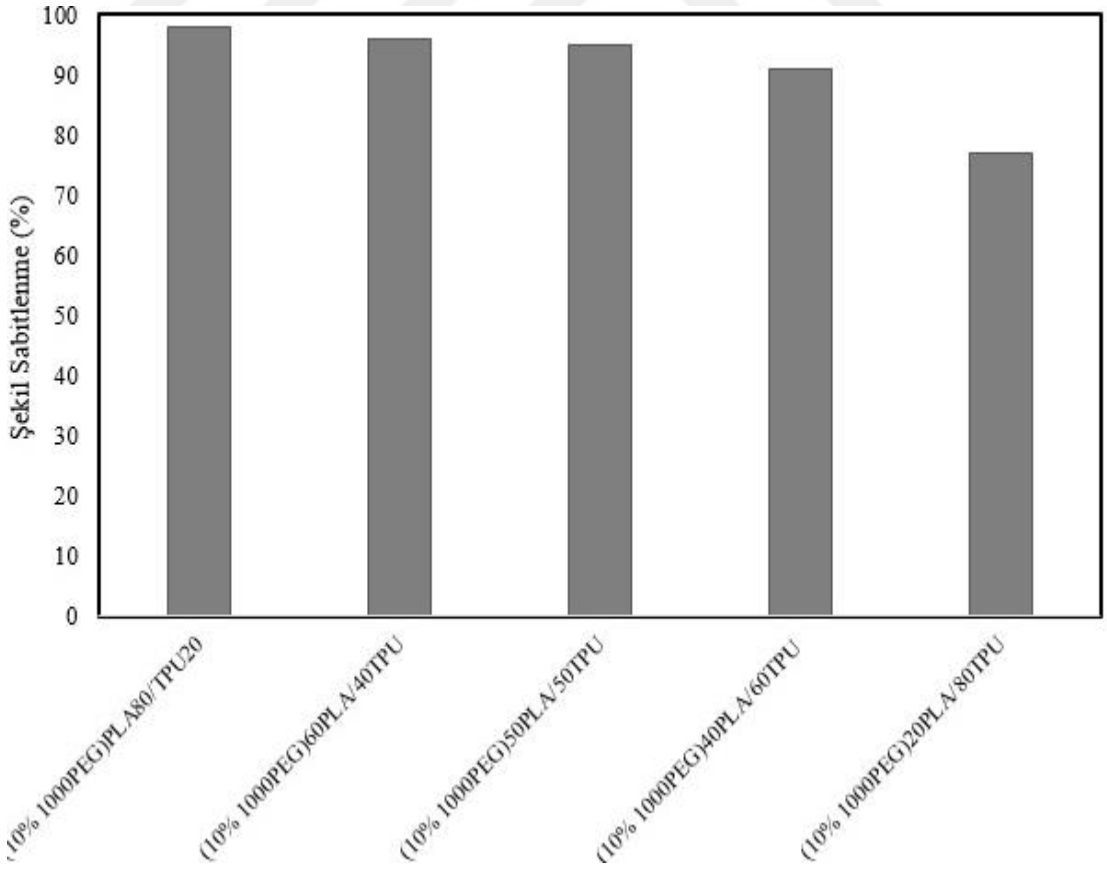
(%10 PEG1000)20PLA/80TPU karışımda (Şekil 4.10) ise sürekli faz TPU olmaktadır ve içerisinde 1-2 mikron boyutlara sahip dağılmış PLA dispers faz görülmektedir. Dağılmış olan PLA fazının boyutlarının monodispers olması karışımın iyi gerçekleştiğini ifade etmektedir.

SEM görüntüleri genel olarak yorumlanmak gerekirse plastikleştiricinin PLA içerisine ilavesi herhangi bir faz ayrımına neden olmamıştır. PLA ile TPU karışımlarında da dispers faz dağılımlarının oldukça iyi olduğu görülmektedir.

4.5. Şekil Hafıza Özelliklerinin İncelenmesi

4.5.1. PLA/TPU karışımlarında şekil sabitlenme

Şekil hafızalı polimerlerin incelenmesinde şekil kazanımının yanı sıra malzemelerin deforme edilmiş haldeki şekillerini ne kadar korudukları da önemlidir. Geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılmış ve bir stresin uygulanması ile deforme edilen numuneler, stres kaldırılmadan soğutularak geçiş şekil sabitlenir. Ardından uygulanan stresin kaldırılması ile sabitlenmiş geçici şeklin değişmeden kalması beklenir. Geçici şeklin sabitlenmesi malzemenin türüne, içeriğine, soğutulan sıcaklığa ve soğuma süresi gibi parametrelere bağlıdır. Bu çalışmada PLA/TPU oranının şekil anlık sabitlenmesine etkisini incelemek amacı ile %10 1000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş farklı oranlardaki PLA/TPU karışımları kullanılmıştır. Numuneler 45°C'deki etüv içerisinde %100 deforme edildikten sonra oda sıcaklığına soğutularak geçici şeklin sabitlenmesi hedeflenmiştir. Şekil 4.11'da farklı oranlardaki PLA/TPU karışımlarının geçici şeklini koruma yüzdeleri görülmektedir.



Şekil 4.11. %10 1000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş farklı PLA/TPU oranları

Şekil sabitlenme oranı en yüksek karışım PLA/TPU 80/20 olan olurken, karışım içerisindeki PLA oranı azaldıkça geçici şeklin sabitlenmesi giderek azalmaktadır (Şekil 4.11). Bu tez çalışmasının devamında da bahsedileceği gibi PLA matris içerisinde şeklin sabitlenmesinden sorumlu anahtar fazdır. TPU ise segmentli yapısı gereği elastik özelliğe sahip ve enerji depolanmasından sorumlu malzemedir. Deforme edilen numuneler içerisinde biriken enerji, PLA'nın zincirlerinin donması ile geçiş şekil içerisinde depolanır. Ancak karışım içerisinde PLA oranı azaldıkça, deforme edilmiş elastik TPU'nun geçici halden ilk haline gelme isteğine karşı koyacak kuvvetler de azalır ve geçici şekilde kayıplar meydana gelir. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda da PLA fazın şekil sabitlemeden sorumlu faz olduğu gösterilmiştir [41,43,44].

4.5.2. PLA/TPU oranının etkisi

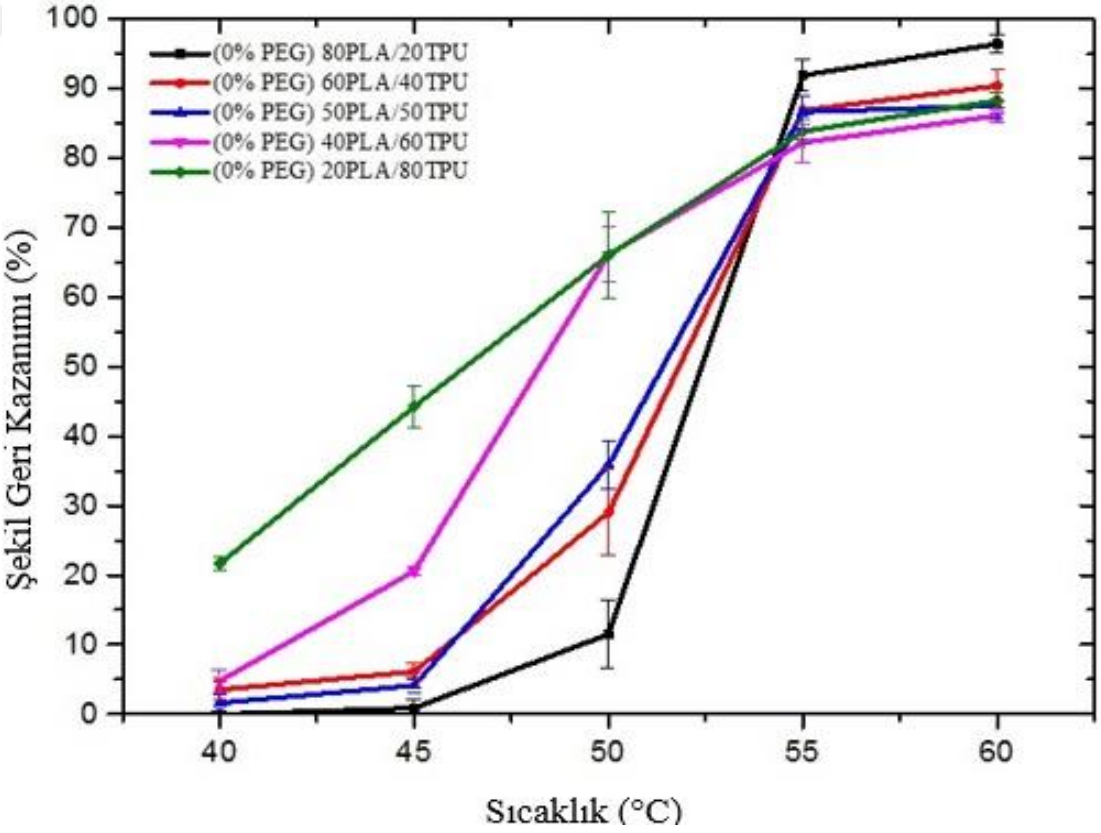
Plastikleştirilmemiş PLA/TPU karışımları 45°C'de programlanmış ve %100 oranında deforme edilip sıcaklığa bağlı olarak şekil geri kazanımları incelenmiştir.

Şekil 4.12'de plastikleştirici içermeyen, PLA/TPU karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak şekil geri kazanımını göstermektedir. Görüldüğü gibi 40-50°C arasında TPU oranı arttıkça geri kazanım yüzdesinin de arttığı görülmektedir. Ancak, 50-55°C aralığında ve 60°C'de PLA oranıyla birlikte geri kazanımı oranı da artmaktadır. Bu durum PLA'nın yaklaşık 56°C olarak belirlenmiş camsı geçiş sıcaklığı göz önünde bulundurularak izah edilebilir.

PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının altında karışımda TPU'nun yumuşak segmentlerin camsı geçiş sıcaklığı düşüktür, aktiftir. Bu aralıkta TPU oranı arttıkça geri kazanım oranı da artmaktadır.

TPU oranındaki artış ile şekil geri kazanımındaki bu artışın sebebi TPU'nun segmentli yapısından kaynaklanmaktadır. Yapısındaki sert segmentler fiziksel çapraz bağ gibi davranarak daha fazla enerji depolanmasını ve elastik davranışın artmasını sağlamaktadır [41]. Bu aralıkta elde edilebilen geri kazanım oranı sıcaklığa ve karışım türüne bağlı olarak %60-70'leri geçmemektedir. Bahsi geçen sıcaklık aralığında PLA zincirleri camsı durumda olduklarından hareketsizdirler.

Sıcaklık PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı olan 56°C civarına geldiğinde PLA zincirleri hareket kabiliyeti kazandığından şekil hafızalama olayına katkı yapmaya başlamaktadırlar. PLA'nın etkili olduğu bu bölgede ise PLA oranı arttıkça geri kazanım oranı artmaktadır. Bir çalışmada Song ve arkadaşları, benzer bir şekilde PLA oranının yüksek olmasının toplam şekil kazanımını arttırdığını ve şekil hafıza özelliği için PLA fazının ne kadar önemli olduğunu vurgulamışlardır [40]. Anahtar faz olan PLA, oranının azalması ile şekil geri kazanım oranının da düştüğü diğer gruplar tarafından da belirtilmiştir [45-46]. En yüksek şekil geri kazanımı (%96-97) en yüksek PLA oranına sahip 80/20 PLA/TPU karışımı tarafından elde edilmiştir.



Şekil 4.12. 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 ve 20/80 PLA/TPU karışımlarının 40-60°C arasında şekil geri kazanımı (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%, ısıtma hızı 5°C/dk).

Tüm PLA/TPU oranları için, PEG içermeyen karışımlar en yüksek oranda şekil geri kazanımı göstermişlerdir. Ancak bu karışımlarda PLA'nın plastikleştirilmemesinden dolayı camsı geçiş sıcaklığı yüksek olduğu için 40°C ve 45°C'deki geri kazanımları düşüktür. Örneğin plastikleştirilmemiş 50/50 PLA/TPU karışımının camsı geçiş sıcaklığı 55°C civarındadır.

Şekil geri kazanımının gerçekleşmesi için ortam sıcaklığının 55°C'nin üzerine çıkması, PLA zincirlerinin katı halden hareketli hale geçmeleri ve TPU'nun depoladığı elastik enerji sayesinde ilk haline şekil geri kazanımı gerçekleşmektedir.

PEG ilavesi ile plastikleştirilmenin ardından PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 55°C'ten 45°C'e kadar düştüğü için yukarıda ifade edilen süreç daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Özellikle Şekil 4.13., 4.14. ve 4.15'te görüldüğü gibi plastikleştirilmiş PLA oranının yüksek olduğu PLA/TPU karışımlarında, plastikleştirilmiş karışımlar 40°C, 45°C ve 50°C'de plastikleştirilmemiş PLA/TPU oranlarına göre daha yüksek şekil geri kazanımı göstermektedirler. TPU oranının %50'nin üzerine çıktığı karışımlarda plastikleştirilmiş PLA'nın etkisi, konsantrasyonundaki azalmaya bağlı olarak azaldığı için karışımların geri kazanım karakterinde TPU baskındır.

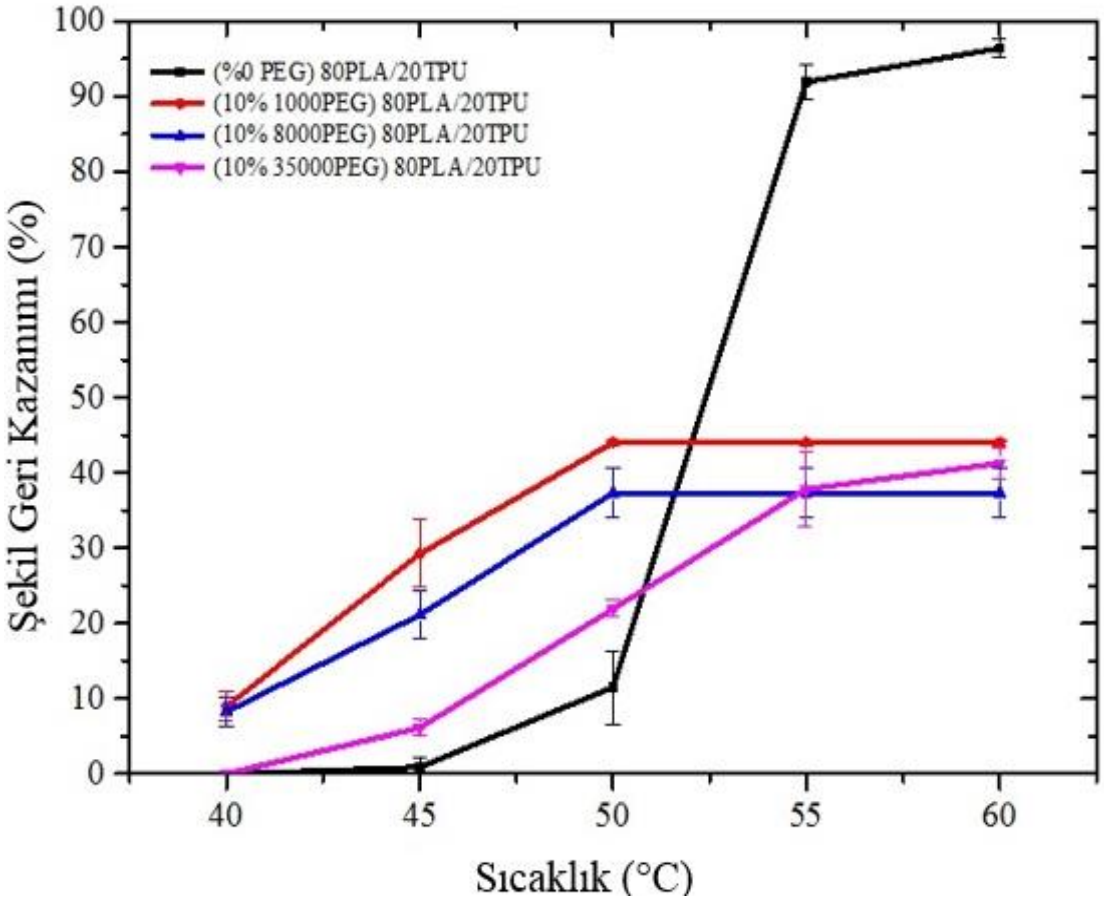
PEG molekül ağırlığının şekil hafıza özelliğine etkisi incelendiğinde PLA/TPU oranından bağımsız olarak 1000g/mol PEG içeren karışımların daha yüksek geri kazanım gösterdikleri görülmüştür. 1000 g/mol PEG'i sırasıyla 8000 ve 35000 g/mol PEG içeren karışımlar takip etmektedir. Plastikleştiricilerin tüm moleküler ağırlık seviyelerinde tüm PLA/TPU karışımının toplam şekil geri kazanımını düşürdüğü görülmüştür.

Plastikleştirilmemiş karışımlarda toplam geri kazanım değerleri daha yüksek iken plastikleştirilmiş karışımlar da düşük sıcaklıklarda yüksek oranda geri kazanım sergilemektedir. PLA fazının plastikleştirici ilavesiyle bir nevi viskozitesinin düşmesi, polimer zincirlerinin daha kolay hareket etmesine imkân tanımakta, bu durum da programlama ve deformasyon adımlarında enerji depolama kapasitesini düşürmektedir.

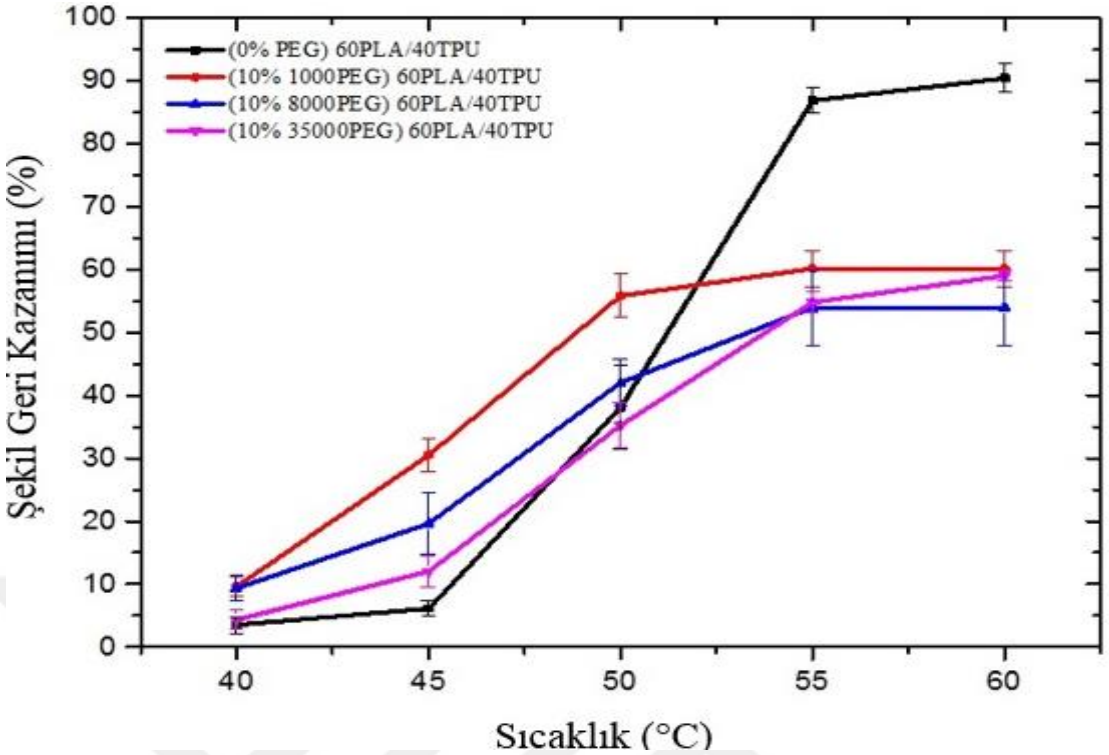
Ancak, sonuçlardan da görüleceği gibi TPU oranını arttırarak toplam geri dönüşümü arttırmak mümkün olmaktadır. Özellikle, yüksek TPU oranlarının kullanılması plastikleştirilmiş PLA'nın etkisini azaltmaktadır.

Bu nedenle Şekil 4.17'deki grafikte yer alan 20/80 PLA/TPU karışımlarında geri dönüş eğrilerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Polimer matrisinde TPU oranının artması ile şekil geri kazanımı 40-60°C gibi geniş bir aralıkta gerçekleşmektedir. Diğer yandan polimer matrisinde TPU oranın azalırsa, PLA'nın camsı geçiş sıcaklığından dolayı şekil geri kazanımının büyük bir çoğunluğu 45-55°C gibi daha dar bir aralıkta gerçekleşebilmektedir.

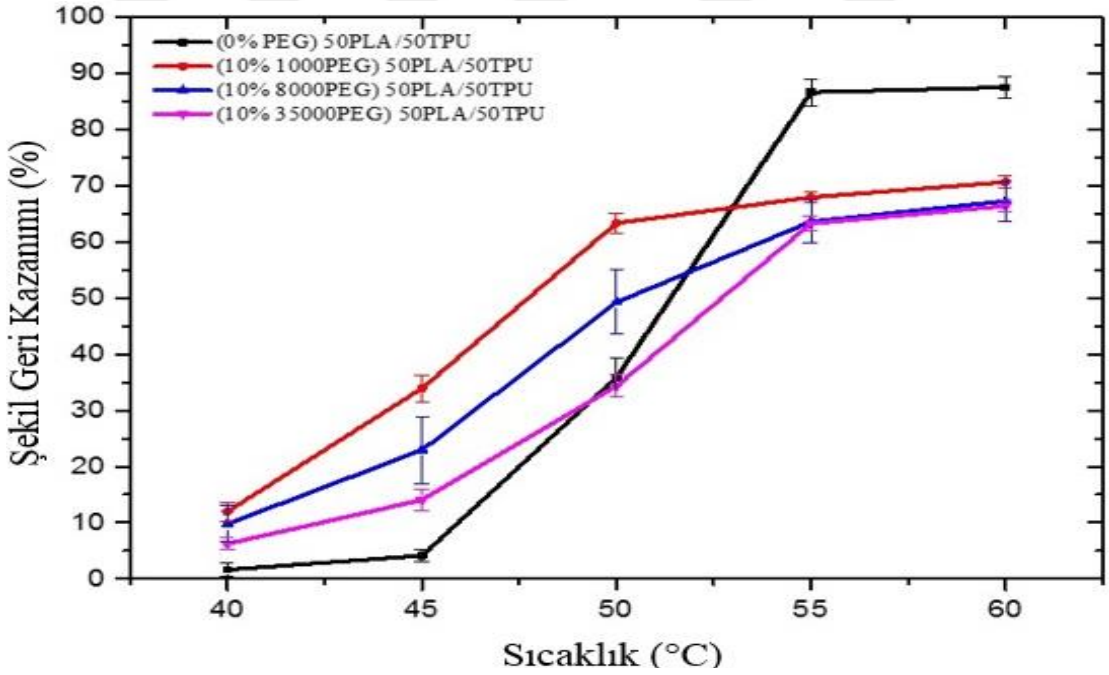
Buna benzer sonuçlar Song ve arkadaşları tarafından da gösterilmiştir. Araştırmacıların çalışmalarına göre, şekil geri kazanım sıcaklık aralığı TPU oranının artması ile genişlemektedir [40]. Sonuç olarak, düşük sıcaklıklardaki geri kazanım oranlarını %50'lere kadar arttırmak için PLA'yı plastikleştirmek ve PLA/TPU oranının optimum olanını bulmak gerekmektedir.



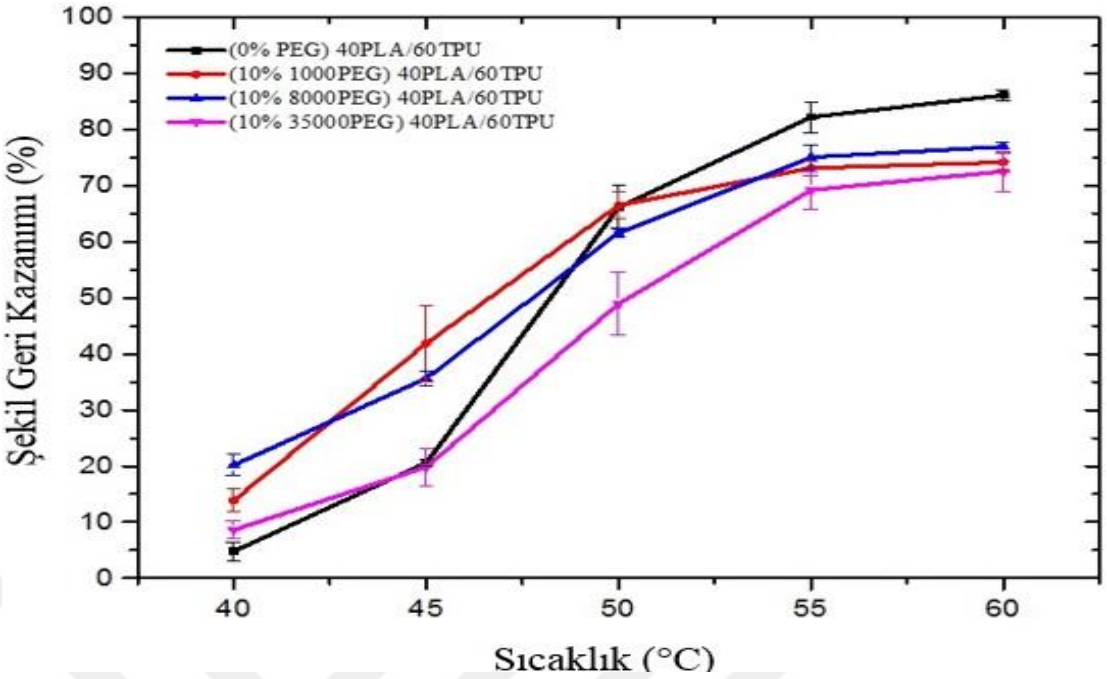
Şekil 4.13. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA80/TPU20, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%)



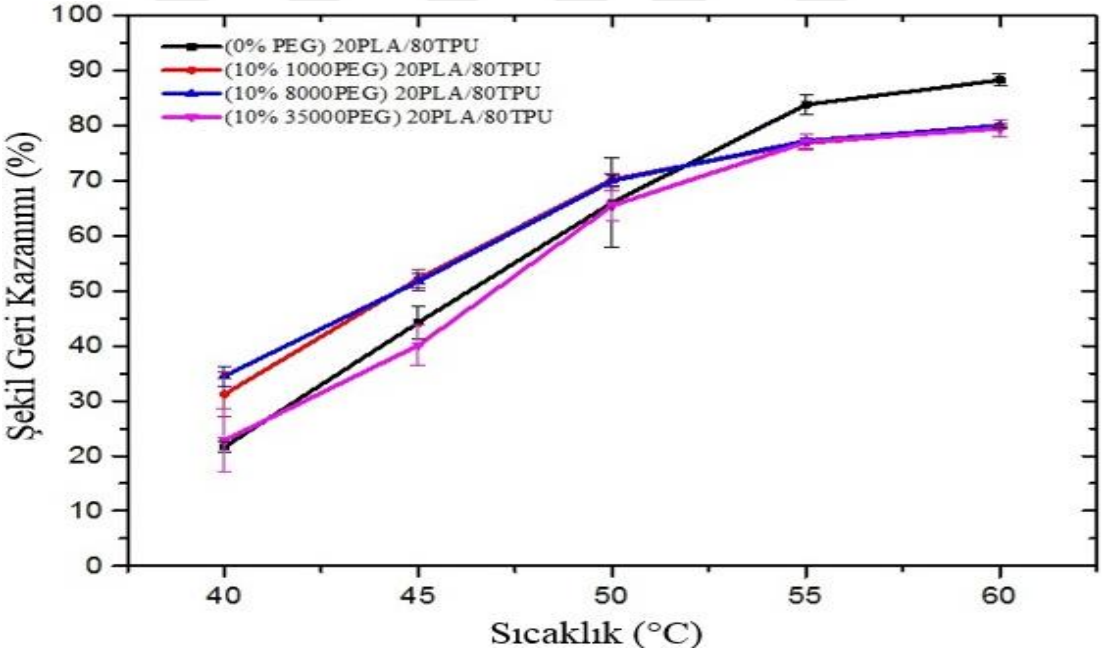
Şekil 4.14. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA60/TPU40, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%)



Şekil 4.15. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA50/TPU50, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%)



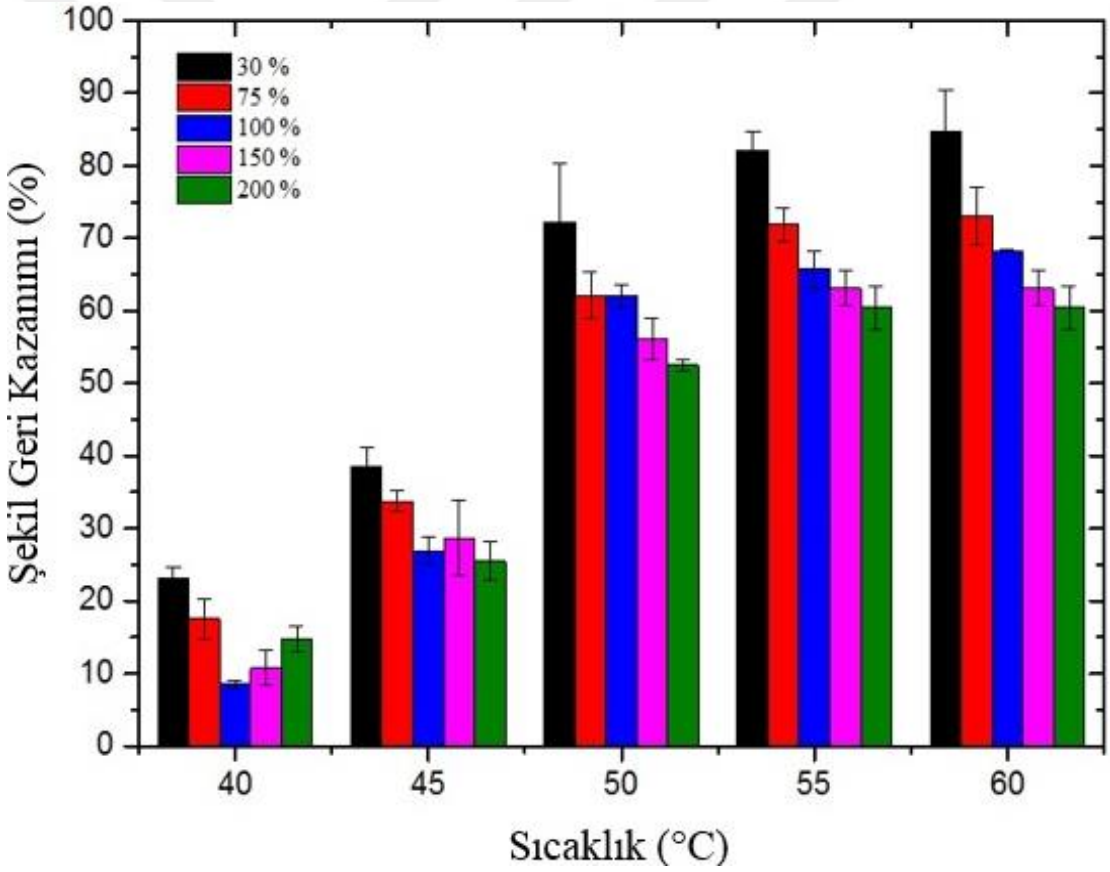
Şekil 4.16. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA40/TPU60, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%)



Şekil 4.17. Plastikleştirilmemiş ve (1000, 8000, 35000 g/mol) PEG içeren PLA20/TPU80, (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı 100%)

4.5.3. PLA/TPU karışımlarının şekil geri kazanımına deformasyon oranının etkisi

En yüksel şekil geri kazanım oranına sahip plastikleştirici 1000 g/mol PEG olduğundan dolayı bu kısımda 1000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş 50/50 PLA/TPU karışımları seçilmiştir. Programlama süresince 5 farklı oranda, %30, %75, %100, %150 ve %200 deforme edilerek deformasyon yüzdesinin şekil geri kazanımına nasıl etki ettiği incelenmiştir. Programlama 45°C'de yapılmış ve geri kazanım deneyleri 40-60°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18'te görüldüğü gibi karışımlarda deformasyon oranları arttırıldığında sıcaklıktan bağımsız olarak şekil geri kazanım oranlarının düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.18. PEG1000 kullanılarak plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımlarında şekil geri kazanımına deformasyon oranının ve sıcaklığın etkisi (Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon oranı %30, 75, 100, 150 ve 200)

%30 deforme edilen numuneler en yüksek geri kazanımı sağlarken %200 deforme edilen numuneler en düşük şekil geri kazanım oranına sahiptirler. Karışımlar, geçici şekil aldırılırken daha az deformasyona uğramaları halinde ilk hallerine tamamen geri dönebilmektedirler.

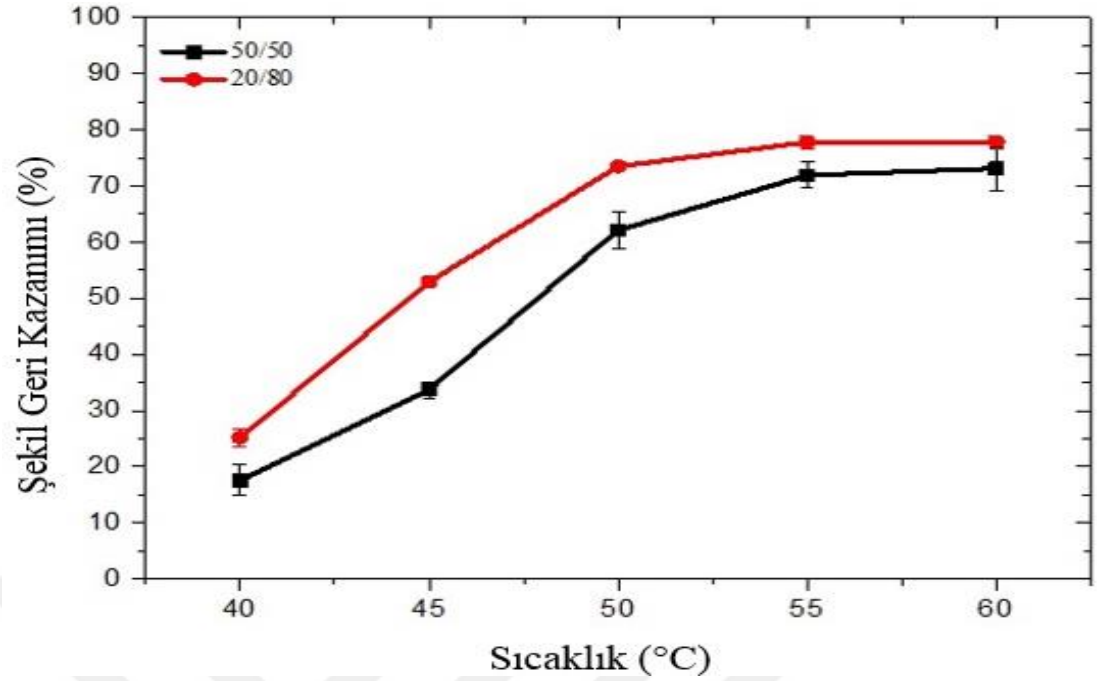
Yüksek oranda deformasyonun bu olumsuz etkisi, PLA/TPU matrisi içindeki amorf kısımların belirli bir miktar deformasyona kadar yapılarını koruyabilmesi ancak bir noktadan sonra plastik deformasyona uğrayarak kalıcı şekil değişikliklerinin gerçekleşmesi ve geri kazanımın bu sebeple azalması ile açıklanabilmektedir.

Şekil 4.19'da da görüldüğü gibi hem %75 hem de %100 deformasyon oranlarında, 1000 g/mol 20/80 PLA/TPU karışımı, 1000 g/mol 50/50 PLA/TPU karışımına göre daha yüksek şekil geri kazanımlarına sahiptir. Bu tezin daha önceki kısımlarında da bahsedildiği gibi, şekil geri kazanım oranlarının TPU yüzdesi ile arttığı bu testlerde de görülmektedir.

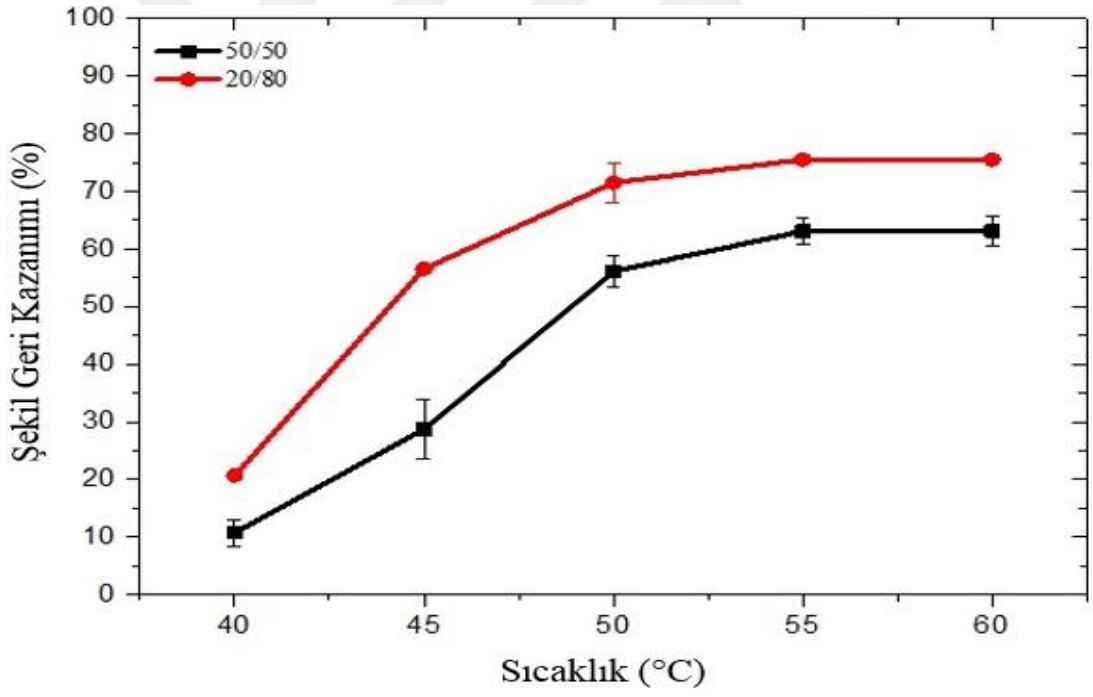
TPU'nun yapısındaki sert segmentler fiziksel çapraz bağ gibi davranarak daha fazla enerji depolanmasını ve elastik davranışın artmasını sağlamaktadır [38].

Plastikleştirilmiş 20/80 ve 50/50 PLA/TPU karışımları incelendiğinde %75 deformasyon gerçekleştiğinde iki farklı oranın eğrileri birbirine daha yakın iken deformasyon %150 olduğunda bu fark daha da açılmıştır. Bunun nedeni de deformasyonlara karşı TPU oranını yüksek olan karışımın daha dayanıklı olması ve PLA oranının yüksek olduğu karışımın ise daha çok kalıcı hasarlara uğramasından kaynaklıdır.

Sonuç olarak deformasyonun artması meydana gelen kalıcı hasarlardan dolayı şekil geri kazanımı azaltmaktadır. Bu nedenle şekil hafızalı biyobozunur ve biyouyumlu şekil hafızalı polimerler, tercih edilen uygulamalarda kullanılırken maksimum şekil geri kazanımının sağlanması amacıyla gerçekleştirilecek deformasyon oranı mümkün olduğunca düşük seviyelerde tutulmalıdır.



(a)



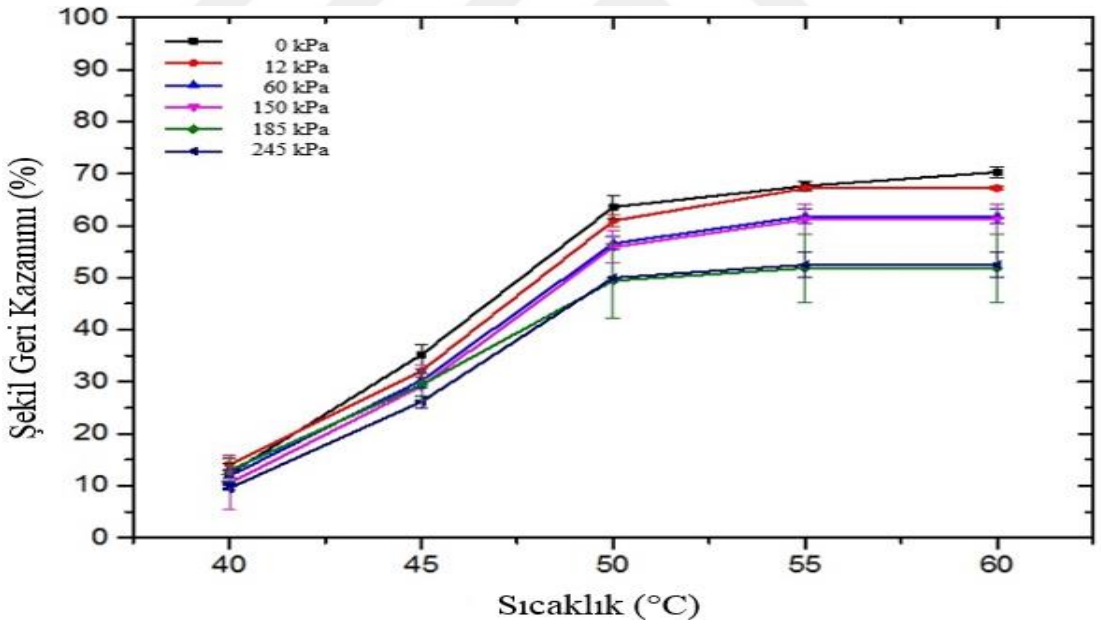
(b)

Şekil 4.19. 1000 g/mol PEG içeren 50/50 and 20/80 PLA/TPU karışımlarının 40-60°C arasında 5°C aralıklarla test edilmesi. Programlama sıcaklığı 45°C ve deformasyon (a) %75 and (b) %150.

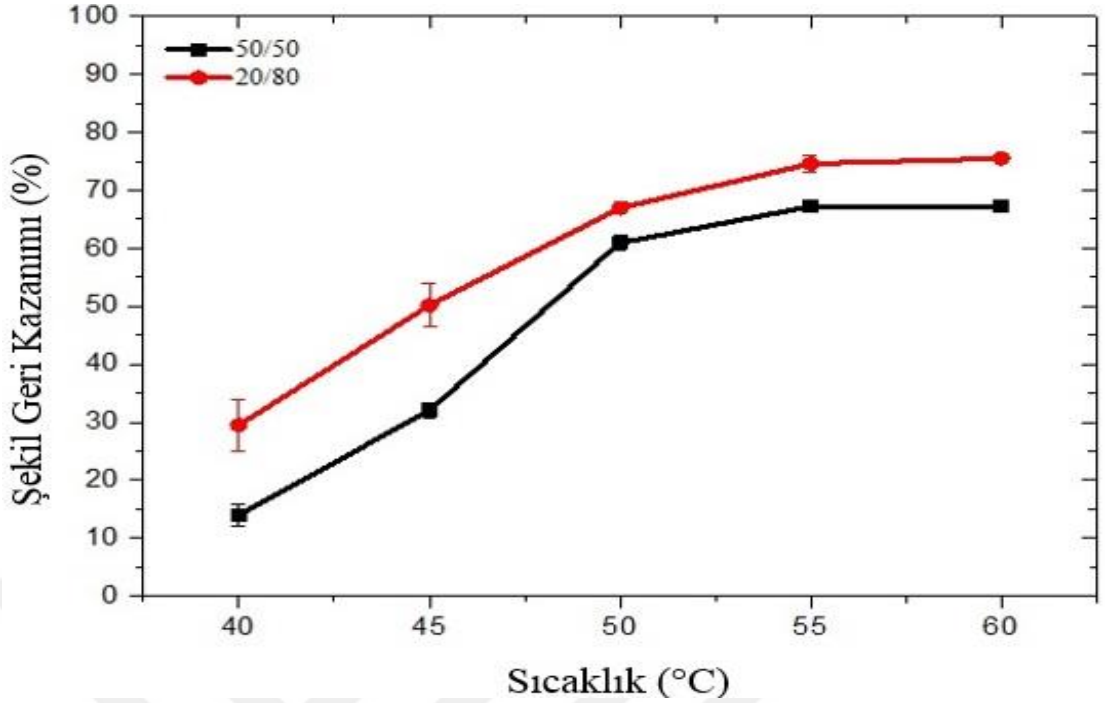
4.5.4. PLA/TPU karışımlarının stres altında şekil geri kazanımının incelenmesi

PLA/TPU karışımlarının stres altında şekil geri kazanımının incelenmesi için PEG1000 içeren 50/50 PLA/TPU karışımları 0, 12, 60, 150, 185 ve 245 kPa strese

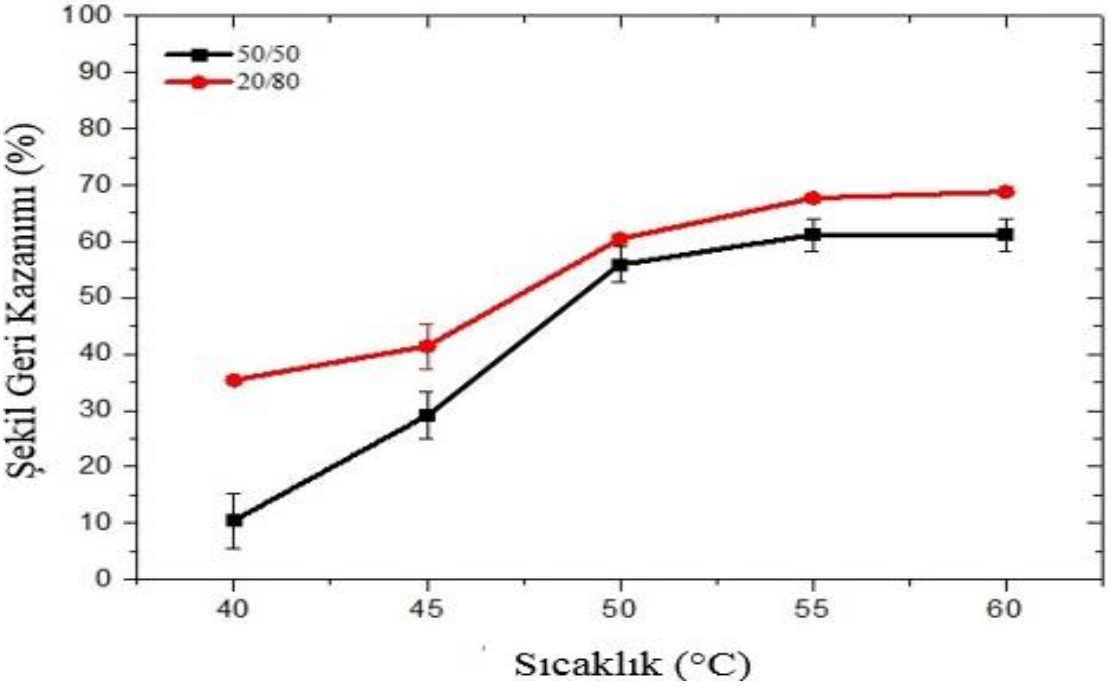
denk gelecek şekilde ağırlıklar asılarak şekil geri kazanımı incelenmiştir. Bu testte programlama sıcaklığı 45°C olarak seçilmiş ve deformasyon oranı %100 olarak uygulanmıştır. Beklenildiği üzere Şekil 4.20'de görüldüğü gibi, uygulanan stresin miktarı arttıkça şekil kazanım oranları olumsuz yönde etkilenmiştir. Hiçbir stres uygulanmadığında toplam geri kazanım oranı %70 iken 245 kPa stres uygulandığında geri kazanım oranı %50'ye düşmektedir. Buradan yola çıkarak karışımların çok fazla şekil geri kazanım oranını kaybetmeden 245 kPa strese kadar yük taşıyabilecekleri anlaşılmaktadır. Bu değer birçok teknik uygulama için oldukça önemlidir. Çünkü geri kazanım sırasında polimerin belirli bir yükü taşıması veya iş yapması uygulama açısından önem arz etmektedir. %10 oranında 1000 g/mol PEG içeren 50/50 ve 20/80 PLA/TPU karışımlarının karşılaştırılması için 12 kPa, 150 kPa ve 245 kPa stres uygulanarak testler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'de görüldüğü gibi uygulanan stresten bağımsız olarak TPU oranı yüksek olan karışımlar (20/80 PLA/TPU) daha fazla şekil kazanım özelliği göstermişlerdir.



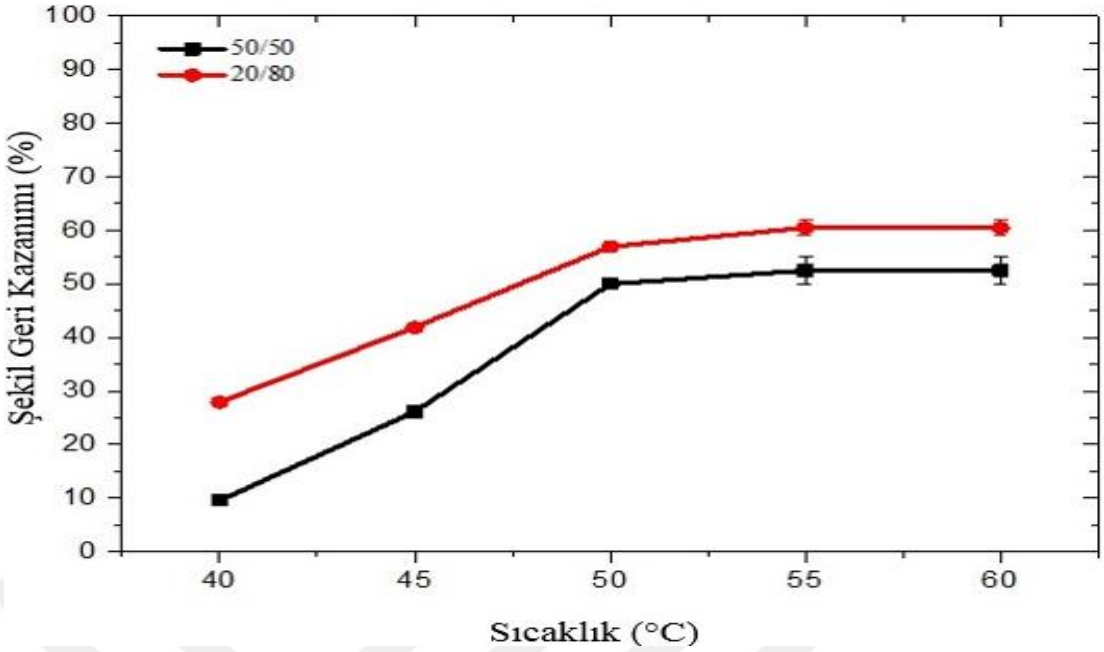
Şekil 4.20. 1000 g/mol PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışıma farklı oranlarda stres etkisinin (0, 12, 60, 150, 185 ve 245 kPa) geri dönüşe yüzdesine etkisi



Şekil 4.21. 1000 g/mol PEG içeren 50/50 ve 20/80 PLA/TPU karışımlarına 12 kPa stresin geri dönüşe yüzdesine etkisi



Şekil 4.22. 1000 g/mol PEG içeren 50/50 ve 20/80 PLA/TPU karışımlarına 150 kPa stresin geri dönüşe yüzdesine etkisi

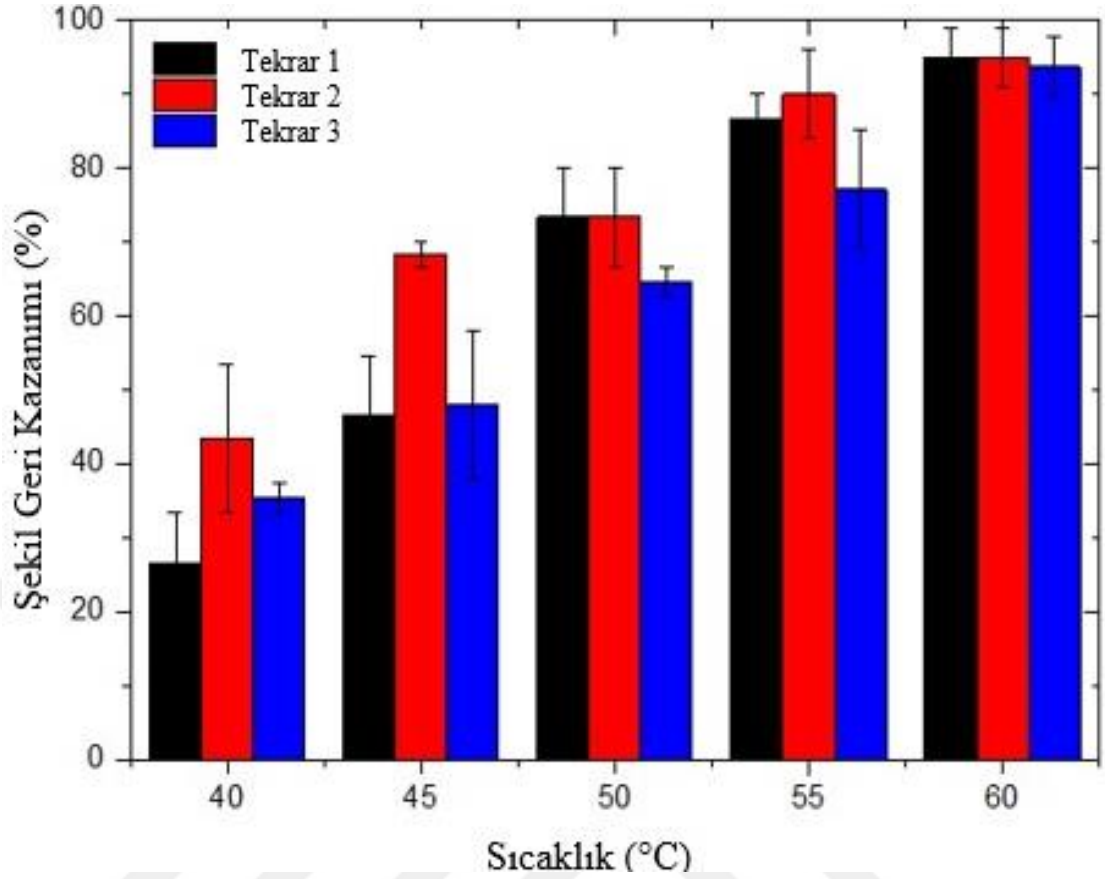


Şekil 4.23. 1000 g/mol PEG içeren 50/50 ve 20/80 PLA/TPU karışımlarına 245 kPa stresin geri dönüşe yüzdesine etkisi

4.5.5. PLA/TPU karışımlarında geri kazanımın tekrarlanabilirliğinin incelenmesi

1000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımlarınında geri kazanımın tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için 20/80 PLA/TPU karışımı 45°C'de %25 deforme edilerek geri kazanım testi 3 defa arka arkaya tekrar edilmiştir.

Şekil 4.24'te görüldüğü gibi her sıcaklık için ikinci tekrar ilk tekrara göre daha yüksek şekil geri kazanımı göstermektedir. Bu durum, önceki geri kazanım testinden kalan enerji birikimlerinin de sonraki tekrarda kendilerini göstermesi ile açıklanabilmektedir. Literatürde D'hollander ve arkadaşları, tekrarlanan test sayısının artışı ile şekil geri kazanımının arttığını vurgulamışlardır [39]. Ancak, bu tez çalışmasında üçüncü tekrarda şekil geri kazanımlarının kalıcı deformelerden kaynaklı olarak azaldığı görülmüştür. İkinci tekrardan sonra numunelerin üzerinde deformasyon oluşumları ve çatlaklar gözle görülmeye başlanmıştır. Bu kalıcı hasarların üçüncü tekrar süresince şekil hafıza özelliklerini olumsuz etkilediği görülmüştür. Bu çalışma için 20/80 PLA/TPU karışımının tercih edilme nedeni ise TPU oranının fazla olmasının bu şekildeki zorlayıcı testlere karşı yapısı gereği PLA'dan daha dayanıklı olmasıdır.

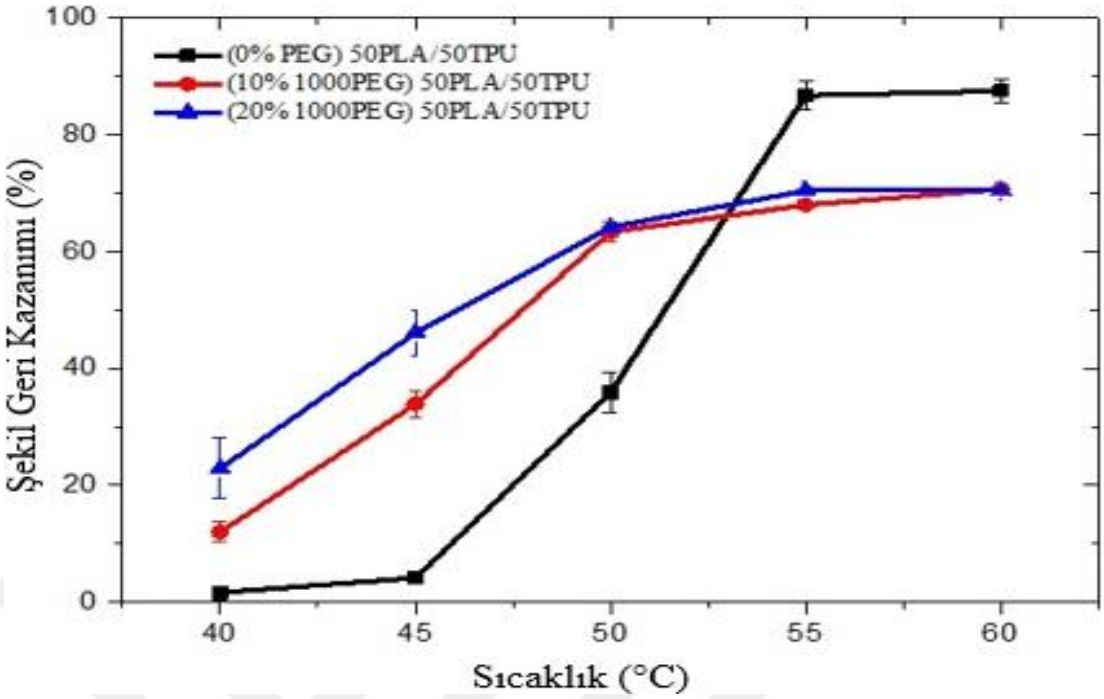


Şekil 4.24. 1000 g/mol PEG içeren 20/80 PLA/TPU karışımlarının 45°C'de %25 deforme edilerek şekil hafıza özelliklerinin 3 kez tekrarlanması

4.5.6. PLA/TPU karışımlarında geri kazanıma plastikleştirici (1000 g/mol PEG) konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi

Plastikleştirici oranının geri kazanımı hangi ölçüde etkileyeceğini incelemek için %0, %10 ve %20 oranlarında 1000 g/mol PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışımları hazırlanmıştır. Yüksek PEG oranı PLA'yı daha iyi plastikleştirerek camsı geçiş sıcaklığını daha da düşürmektedir.

Plastikleştirilmemiş PLA/TPU 45°C'de %5 oranında şekil hafıza özelliği gösterirken %10 PEG ile plastikleştirildiğinde %32, %20 PEG ile plastikleştirildiğinde %45 oranında şekil geri kazanımı göstermektedir (Şekil 4.25). Bu sonuçlar plastikleştirmenin, PLA/TPU karışımlarının geçiş sıcaklığını düşürerek daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek şekil kazanımı sağlamada oldukça önemli olduğunu göstermektedir.

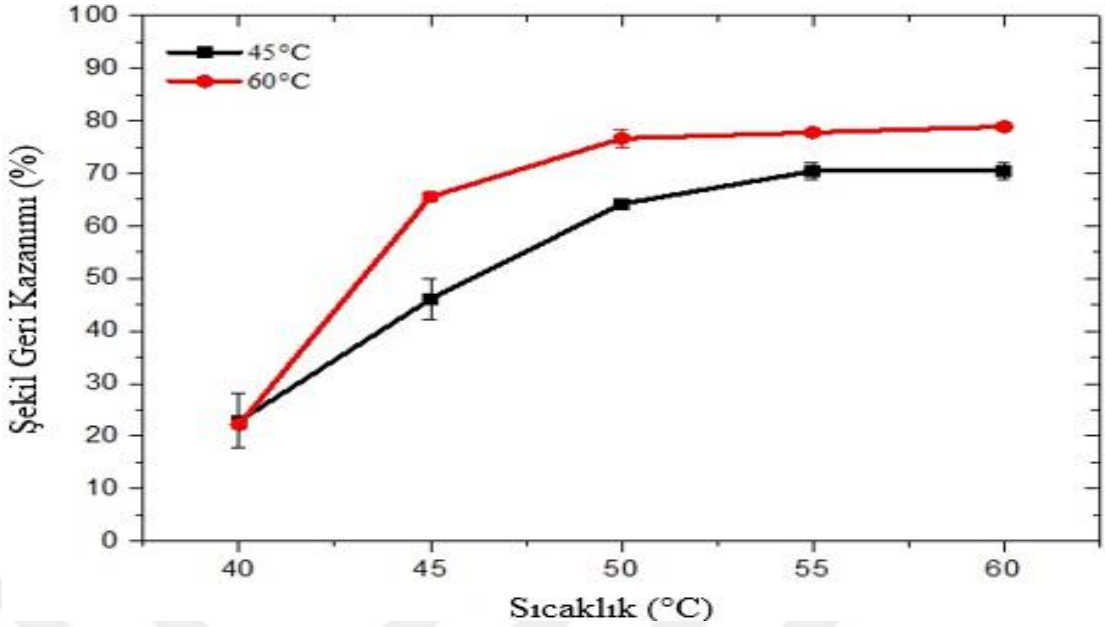


Şekil 4.25. 0, 10, 20 % PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışımları 45°C'de %100 deformasyona maruz bırakılarak programlanmıştır.

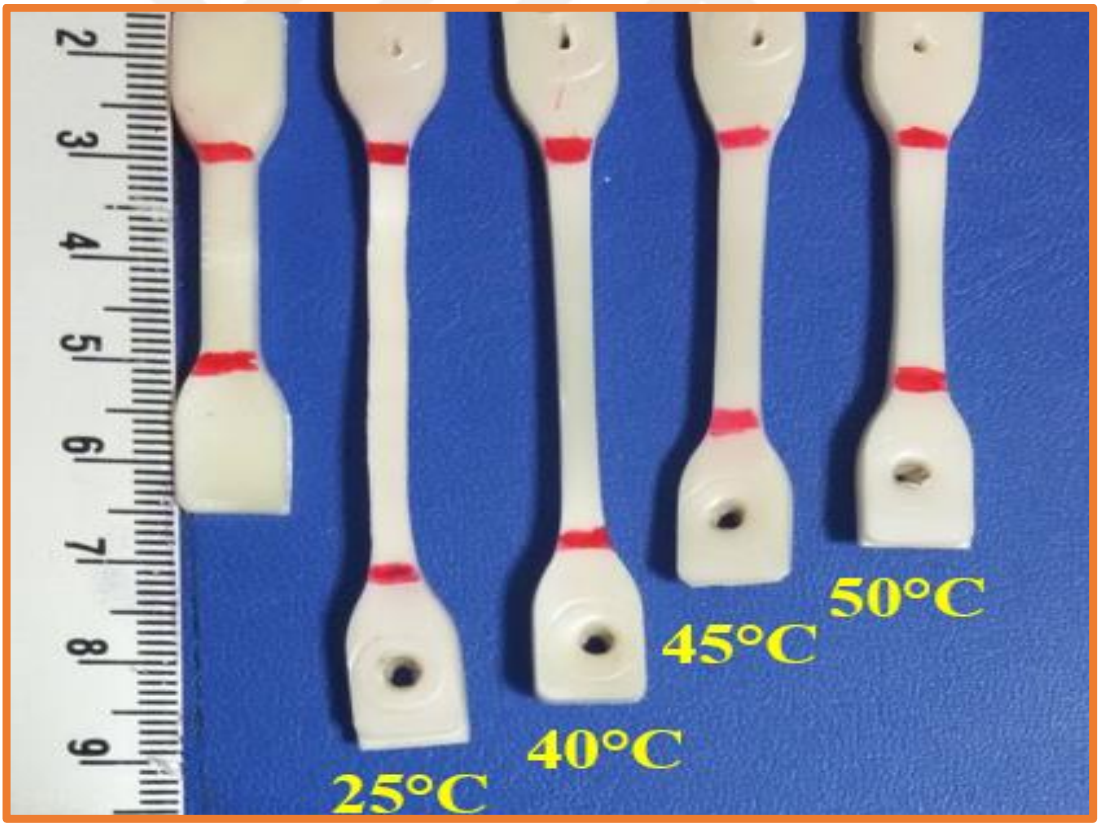
4.2.7. PLA/TPU karışımlarında geri kazanıma programlama sıcaklığının etkisinin incelenmesi

Programlama sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla %20 oranında 1000 g/mol PEG ile plastikleştirilen 50/50 PLA/TPU karışımları 45°C ve 60°C'de deforme edilerek programlanmışlardır. Bu programlama sıcaklıkları anahtar faz olan PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının hemen altı ve hemen üstü olarak belirlenmiştir.

Test sonuçlarına göre yüksek programlama sıcaklıklarında deforme edilen numunelerin daha yüksek şekil geri kazanımı gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.26). 45°C'de programlanan numuneler 45°C'de %45 şekil geri kazanımı sağlarken, 60°C'de deforme edilen numuneler 45°C'de %65 oranında şekil geri kazanımı göstermişlerdir. Bunun nedeni olarak da Tg'nin altındaki deformasyonlarda polimer zincirlerinin hareketsiz olması ve yükün uygulanması ile zorlanmalardan dolayı kalıcı hasarların meydana gelmesi ve geri dönüş oranlarının azalması gösterilebilir. Tg'nin üzerinde ise polimer zincirlerinin hareketli olması ve kolayca deforme olabilmesi söylenebilmektedir.



Şekil 4.26. 20% 1000 PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışımları hem 45°C'de hem de 60°C'de %100 deforme edilmesi ile şekil geri kazanım oranları



Şekil 4.27. %100 deforme edilen 20% oranında 1000 g/mol PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışımı

Yukarıda verilen Şekil 4.27'de kalıcı ilk hali görülen numunenin %100 deforme edilerek geçici şeklini aldırılmış hali görülmektedir (25°C). Ardından farklı sıcaklıklarda şekil geri kazanımı gerçekleşmiş boyutları görülmektedir. Kalıcı şeklinden deforme edilerek geçici şeklini alan numuneler tekrar ısıtılarak kalıcı şekillerini almaları sağlanır. Farklı sıcaklıklardaki boyut değişimleri Şekil 4.27'de görülen cetvel yardımı ile kayıt edilerek formüller yardımıyla şekil geri kazanım oranı hesaplanmaktadır.



Şekil 4.28. KOU harfleri şeklinde üretilip deforme edilen 50/50 PLA/TPU karışımının 50°C'de ilk haline geri gelerek KOU yazısının oluşturması

KOU harfleri şeklinde üretilip deforme edilen 50/50 PLA/TPU karışımının 50°C'de ilk haline geri gelerek KOU yazısının oluşturması da Şekil 4.28'te görülmektedir. Bu şekil hafıza denemesi ile numunelerin farklı yönlerde deforme edilmesine rağmen ilk şekillerini alabildikleri görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında (1000, 8000 and 35000 g/mol) olacak farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG ile plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımlarının vücut sıcaklıklarında şekil hafıza özelliği göstermeleri üzerine çalışılmıştır. Bu bölümde daha önce detaylı olarak tartışılan şekil hafıza testlerinin genel olarak sonuçları yorumlanmıştır. Aşağıda başlıklar halinde verilen özelliklerin şekil hafıza üzerine etkisi incelenerek şekil hafızalı polimerlerin mekanizması üzerine geniş çaplı bilgiler elde edilmiştir.

Yapılan bu tez çalışması ile literatürde bulunan eksiklikler tamamlanmış, endüstriyel olarak ticarileşebilecek bir ürün geliştirilmiş ve aynı zamanda şekil hafızalı polimerler ile ilgili yapılacak sonraki akademik çalışmalar için rehber niteliğinde bir kaynak oluşturulmuştur.

Şekil sabitlenme oranı:

Bu çalışmada farklı oranlardaki PLA/TPU oranının şekil sabitlenmeye etkileri incelenmiştir. Karışım içerisindeki PLA oranı azaldıkça geçici şeklin sabitlenmesi giderek azalmaktadır.

Deforme edilen numuneler içerisinde biriken enerji, PLA'nın zincirlerinin donması ile geçici şeklini almış olan örnek içerisinde depolanır.

Karışım içerisinde PLA oranı azaldıkça, deforme edilmiş elastik TPU'nun geçici halden ilk haline gelme isteğine karşı koyacak kuvvetler de azalır ve geçici şekilde kayıplar meydana gelir.

PLA/TPU oranı:

Polimerlerin şekil hafıza özelliklerinin kontrol edilmesinde ve düzenlenmesinde PLA/TPU oranının çok önemli olduğu bu çalışma sonucunda görülmüştür

Plastikleştirilmemiş karışımlarda, 40-55°C aralığında yüksek TPU oranlarına sahip örnekler yüksek şekil geri kazanımı gösterirken, 60°C'de toplam geri kazanım PLA yüzdesi ile artmaktadır.

Ancak plastikleştirilmiş karışımlarda TPU oranının artması ile toplam geri kazanım değerleri de artmaktadır. Benzer sonuçlar ulaşılabilir literatürde de elde edilmiştir. Ayrıca PLA oranının artması ile birlikte şekil sabitlenme yüzdeleri de literatüre paralel olarak artmaktadır.

PEG türü:

Yapılan DSC sonuçlarına göre molekül ağırlığı düşük olan PEG türününü, PLA'yı daha iyi plastikleştirdiği ve camsı geçiş sıcaklığını daha çok düşürdüğü görülmektedir. Bu nedenle 1000 g/mol PEG seçilerek detaylı şekil hafıza testleri uygulanmıştır. Plastikleştirme etkisi kıyaslanacak olur ise molekül ağırlıkları arasındaki sıralama 1000>8000>35000 g/mol şeklide olur. Yine de tüm PEG türleri ile düşük sıcaklıklarda elde edilen şekil geri kazanımları plastikleştirilmemiş karışımlara göre daha yüksektir.

Deformasyon oranı:

Yapılan testler sonucunca yüksek şekil geri kazanımları elde etmek için deformasyon oranının önemli olduğu görülmüştür. Şekil hafıza test sonuçlarına göre, deformasyon oranı arttığı zaman şekil geri kazanımlarında azalma görülmektedir. Bunun açıklaması olarak malzemenin belirli deformasyon limitlerine kadar dayanabildiği, belirli bir noktadan sonra malzemede kalıcı hasarların meydana gelmesi ile ilişkili olduğu söylenebilir. Ayrıca, 50/50 and 20/80 PLA/TPU karışımların deformasyonlara karşı dayanıklılığı incelendiğinde, TPU oranının yüksek olduğu karışımların deformasyonlara karşı daha dayanıklı dolayısıyla daha yüksek şekil geri kazanımı gösterdikleri anlaşılmıştır.

Yük ile stres uygulanması:

Plastikleştirilmiş PLA/TPU karışımlarının uygulama alanını genişletilmesi için servis halinde iken bazı streslere karşı koyması ve dayanıklı olması gerekebilmektedir.

Bu nedenle şekil geri kazanımı gerçekleşirken numunelere ağırlıklar asılmış ve ağırlıklardan kaynaklı oluşan strese rağmen şekil geri kazanımlarını ne kadar gerçekleştirebildikleri incelenmiştir. Test sonuçlarına göre, 1000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş 50/50 PLA/TPU karışımının 245 kPa (200 g) strese kadar geri dönüş yüzdelerinde az miktarda kayıplar ile çalışabildiği görülmüştür. Ayrıca, TPU oranının yüksek olduğu karışımlarda strese rağmen daha yüksek şekil geri kazanımı görülmüştür.

Tekrarlanabilirlik:

Bu testler 1000 g/mol PEG içeren 20/80 PLA/TPU karışımları ile gerçekleştirilmiştir. Her bir tekrar numuneler 45°C'de %25 deforme edilerek gerçekleştirilmiştir. Literatüre benzer olarak, ikinci tekrarda ilk tekrara göre daha fazla şekil geri kazanımının gerçekleştiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak da ilk tekrarda malzeme zincirleri içerisinde birikmiş olan enerjilerin de ikince tekrarda etkisini gösterdiği düşünülmektedir. Ancak numunelerde meydana gelen deformasyonlardan kaynaklı olarak üçüncü tekrarda şekil geri kazanımları azalmıştır ve numunelerde gözle görülür deformasyonlar görülmüştür.

PEG oranının:

Plastikleştirici oranın etkisini incelemek amacıyla % 0, 10, 20 oranlarına 1000 g/mol PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışımları hazırlanmıştır. Test sonuçlarında PEG oranı yüksek karışımların daha iyi plastikleşmesinden dolayı düşük sıcaklıklarda daha yüksek şekil geri kazanımı gösterdikleri anlaşılmıştır. Plastikleştirilmemiş PLA içeren 50/50 PL/TPU karışımı 45°C'de %5 geri kazanım gösterirken, %20 PEG ile plastikleştirilmiş karışımın bu sıcaklıktaki geri kazanımı %45'ten fazladır.

Programlama sıcaklığının etkisi:

Programlama sıcaklığının şekil geri kazanımına etkisini incelemek amacı ile %20 1000 g/mol PEG içeren 50/50 PLA/TPU karışımı hazırlanmış ve hem 45°C'de hem de 60°C'de deforme edilerek testler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre, yüksek programlama sıcaklıklarının yüksek şekil geri kazanımı sağladığı görülmüştür.

Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde PLA zincirleri rahatlamış ve daha kolay hareket edebilir durumdadır. Dolayısıyla zincirler kalıcı hasarlara uğramadan deformasyona uğrayabilir ve dolayısıyla daha yüksek şekil geri kazanımı gösterirler.

Sonuç olarak ise, PLA/TPU karışımlarının vücut sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yüksek şekil geri kazanımı göstermesi için düşük molekül ağırlığına sahip PEG türü ile plastikleştirilmesi gerekmektedir. PLA/TPU karışımlarının oranı ise optimum olacak şekilde tercih edilmelidir. PLA oranı çok yüksek olduğunda şekil geri kazanımları düşerken, TPU oranı çok yüksek olduğunda ise şekil sabitlenme oranları düşmektedir. Dolayısı ile şekil hafıza özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulduğunda PLA/TPU için 50/50 oranı en optimum oran olarak görülmektedir. Plastikleştiricinin kullanılacağı oran malzemenin geçiş sıcaklığını etkilediği için oldukça önemli bir parametredir. Bu çalışmada plastikleştirici oranının artması ile düşük sıcaklıklarda daha yüksek şekil geri kazanımları elde edilmiştir. Dolayısıyla plastikleştirici oranı %20-25 olarak tercih edilmelidir, daha yüksek oranlara çıkılması durumunda malzemelerin mekanik özelliklerini olumsuz etkilenebilmekte ve faz ayrımı oluşabilmektedir. Uygulama alanına bağlı olarak, deformasyon oranının olabildiğince az olması şekil geri kazanımlarını olumlu etkilemektedir. Ayrıca, deformasyon prosesinde kullanılan sıcaklığı malzemenin geçiş sıcaklığının üzerinde olması oluşabilecek potansiyel zincir hasarlarının önüne geçerek şekil geri kazanımını attırmaktadır. Bu tez çalışması sonucunda vücut sıcaklığında şekil geri kazanımı sağlayacak malzemenin seçiminde tavsiye edilen karışım: %20 oranında 1000 g/mol PEG ile plastikleştirilmiş 50/50 PLA/TPU karışımıdır. 60°C'de deforme edilen bu karışımının deformasyon oranı %100'dür. Bu şartlarda iken bu karışım 45°C'de %65-70 oranında şekil geri kazanımı sağlamaktadır. Eğer deformasyon oranı %100 değil de daha düşük oranlarda gerçekleşir ise şekil geri kazanımı elde edilenden daha da yüksek olabilecektir.

KAYNAKLAR

[1] Tanase E.E., Rapa M., Popa O., Biopolymers Based on Renewable Resources – A Review, *Biotechnologies*, 2014, **18**, 188-195.

[2] Raquez J.M., Habibi Y., Murariu M., Dubois P., Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Progress in Polymer Scienc*, 2013, **38**, 1504– 1542.

[3] Xiaoqing Z., Yesim G., Parveen S., Dachao G., Stuart B., Biodegradation of chemically modified wheat gluten-based natural polymer Materials, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 2309-2317.

[4] Armentano I., Bitinis N., Fortunati E., Mattioli S., Rescignano N., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A., Kenny J.M., Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1720–1747.

[5] Ho C. H., Wang C. H., Lin C. I., Lee Y. D., Synthesis and characterization of TPO- PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends, *Polymer*, 2008, **49**, 3902–3910.

[6] Choi Y., Kim S.Y., Kim S.H., Lee K-S, Kim C., Byun Y., Long-term delivery of all- trans-retinoic acid using biodegradable PLLA/PEGPLLA blended microspheres, *Int. J. Pharm*., 2001, **215**, 67– 81.

[7] Chung T. W., Huang Y. Y., Liu Y. Z. Effects of the rate of solvent evaporation on the characteristics of drug loaded PLLA and PDLLA microspheres, *Int. J. Pharm*., 2001, **212**, 161–169.

[8] Lam K. H., Nijenhuis A. J., Bartels H., Postema A. R., Jonkman M. F., Pennings A. J., Nieuwenhuis P., Reinforced poly(L-lactic acid) fibres as suture material, *J. Appl. Biomater.*, 1995, **6**, 191-197.

[9] Yoneda M., Hayashida K., Izawa K., Shimada K., Shino K., A simple and secure anchoring system for Caspari's transglenoid multiple suture technique using a biodegradable poly-l-lactic acid buton, *Arthroscopy*, 1996, **12**, 293-299.

[10] Ma P. X., Zhang R., Xiao G., Franceschi R. J., Engineering new bone tissue in vitro on highly porous poly(a-hydroxyl acids)/hydroxyapatite composite scaffolds, *Biomed. Mater. Res.*, 2000, **54**, 284-293.

[11] Zeng J. B., Li Y. D., Zhu Q. Y., Yang K. K. Wang X. L., Wang Y. Z., A novel biodegradable multiblock poly(ester urethane) containing poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate) blocks, *Polymer*, 2009, **50**, 1178–118.

[12] Mensitieri G., Di Maio E., Buonocore G.G., Nedi I., Oliviero M., Sansone L., Iannace S., Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources, *Trends in Food Science & Technology*, 2011, **22**, 72-80.

[13] Rasal, R. M., Janorkar, A. V. & Hirt, D. E. (2010). Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**(3) 338-356.

[14] Rhim, J. W. et al., (2006). Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **101**, 3736-3742.

[15] Auras, R., Harte, B., Selke, S., An overview of polylactides as packaging Materials, *Macromolecular Bioscience*, 2004, **4**, 835–864.

[16] Woods G., *The ICI Polyurethane Book*, 2nd ed., John Wiley and Sons, USA, 1990.

[17] Lelah M. D., Cooper S. L., *Polyurethane in medicine*, CRC Press, USA, 1986.

[18] Noshay A., Mcgrath J. E., *Block copolymers:overview and critical survey*, 1st. ed., Academic Press , NewYork, 1977.

[19] Petroviç Z., Ferguson J., Polyurethane elastomers, *Prog.Polym.Sci*., 1991, **16**, 695- 836.

[20] Ratna D., Kocsis J.K., Recent advances in shape memory polymers and composites: a review, *J Mater Sci*, 2008, **43**, 254–269.

[21] Yan B., Gu S.,, Zhang Y., Polylactide-based thermoplastic shape memory polymer nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 366-378.

[22] Xu S., Song J., *Thermal Responsive Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, 1st ed., InTech, China, 2011.

[23] Choi N., Lendlein A., Degradable shape-memory polymer networks from oligo[(L-lactide)-ran- glycolide]dimethacrylates, *The Royal Society of Chemistry*, 2007, **3**, 901-909.

[24] Lee K.M., Knight P.T., Chung T., Mather P.T., Polycaprolactone-POSS chemical/physical double networks, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4730-4738.

[25] Xu J, Song J., Thermal Responsive Shape Memory Polymers for Biomedical Applications, *Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges*, DOI: 10.5772/19256

[26] Kodre K.V., Attarde S.R., Yendhe P.R., Patil R.Y., Barge V.U., Differential Scanning Calorimetry: A Review., *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2014, **3**(1), 39-59.

[27] Davis J.R., *Tensile Testing*, 2nd ed., ASM International.

[28] Nixon W.C., The General Principles of Scanning Electron Microscopy, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, *Biological Sciences*, 1971, **261**, 45-50.

[29] Gumus S., Ozkoc G., Aytac A., Plasticized and Unplasticized PLA/Organoclay Nanocomposites: Short- and Long-Term Thermal Properties, Morphology, and Nonisothermal Crystallization Behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **123**, 2837–2848

[30] Sheth M., Kumar R.A., V. Dave, Gross R.A., and McCarthy S.P., J. Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol), *Appl. Polym. Sci*., 1997, **66**, 1495–1505.

[31] Sungsanit K., Kao N., and Bhattacharya S.N., Effects of Reactive and Nonreactive POSS Types on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Plasticized Poly(lactic acid) *Polym. Eng. Sci*., 2012, **52**, 264–275.

[32] Kodal M., Sirin H., Ozkoc G., Effects of Reactive and Nonreactive POSS Types on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Plasticized Poly(lactic acid), *Polymer Engineering Science*, 2014, **54**, 264–275.

[33] Ozkoc G., Kemaloglu S., Morphology, Biodegradability, Mechanical, and Thermal Properties of Nanocomposite Films Based on PLA and Plasticized PLA, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **114**, 2481–2487.

[34] Keramati M., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., Sabzi M., Incorporation of surface modified graphene nanoplatelets for development of shape memory PLA nanocomposite, *Fibers and Polymers*, 2016, **17**, 1062-1068.

[35] Hong H., Wei J., Yuan Y., Chen F.P., Wang J., Qu X., Liu C.S., A novel composite coupled hardness with flexibleness—polylactic acid toughen with thermoplastic polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**, 855–861.

[36] Dogan S. K., Reyes E. A., Rastogi S., Ozkoc G., Reactive compatibilization of PLA/TPU blends with a diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**, 1–10.

[37] Feng F., Ye L., Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **119**, 2778–2783.

[38] Zhao F., Huang H.X., Zhang S.D., Largely toughening biodegradable poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends by adding MDI, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(48), 42511-42511.

[39] Ajili S.H., Ebrahimi N.G., Soleimani M., Polyurethane/polycaprolactane blend with shape memory effect as a proposed material for cardiovascular implants, *Acta Biomaterialia*, 2009, **5**, 1519–1530.

[40] Song J.J., Chang H.H., Naguib H.E., Biocompatible shape memory polymers actuators with high force capabilities, *European Polymer Journal*, 2015, **67**, 186-198.

[41] Lai S.M., Lan Y.C., Shape memory properties of melt-blended polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends, *J. Polym. Res*. 2013, **20**(140), 1-8.

[42] Hong H., Wei J., Yuan Y., Chen F.-P., Wang J., Qu X., Liu C. S., A novel composite coupled hardness with flexibleness polylactic acid toughen with thermoplastic polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci*., 2011, **121**, 855–861.

[43] Song J., Srivastana I., Kowalski J., Naguib H.E., Fabrication and characterization of foamed polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) (SMP) blend for biomedical and clinical applications, *SPIE Smart Structures*, 2014, **9058**, 9-13.

[44] Song J., Chang H.H., Naguib H.E., Design and characterization of biocompatible shape memory polymer (SMP) blend foams with a dynamic porous structure, *Polymer*, 2014, **56**, 82-92.

[45] D'Hollander S., Assche G.V., Mele B.V., Prez F.D., Novel synthetic strategy toward shape memory polyurethanes with a well-defined switching temperature, *Polymer*, 2009, **50**, 4447–4454.

[46] Wang W., Ping P., Chen X., Jing X., Shape memory effect of poly(L-lactide)-based polyurethanes with different hard segments, *Polymer International*, 2007, **56**, 840–846.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] Dogan, S.K., **Boyacioglu, S**., Kodal, M., Gokce, O., Ozkoc, G., Thermally Induced Shape Memory Behavior, Enzymatic Degradation and Biocompatibility of PLA/TPU Blends: "Effects of compatibilization", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, **71**, 349-361.

[2] **Boyacıoğlu S**., Özkoç, G., Şekil Hafızalı Plastikleştirilmiş PLA/TPU Karışımlarının Özellikleri, *III. Ulusal Kauçuk Kongresi*, İstanbul, 25-26 Kasım 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Bulgaristan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2011 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2015-2017 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Ocak 2017'den itibaren Eurotec Mühendislik Plastikleri firmasında Ar&Ge Mühendisi olarak görev yapmaktadır.