



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

Selüloz Nanokristalit (Nanowhisker) İçeren Sıcaklık-Su Duyarlı Poliüretan Nanokompozit Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Production and Analysis of Thermo-Water Responsive Polyurethane Nanocomposites Containing Cellulose Nanocrystallite (Nanowhisker)

Nazife KORMAZ MEMİŞ, Sibel KAPLAN
Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 30 Mart 2018 (30 March 2018)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Nazife KORMAZ MEMİŞ, Sibel KAPLAN (2018): Selüloz Nanokristalit (Nanowhisker) İçeren Sıcaklık-Su Duyarlı Poliüretan Nanokompozit Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Tekstil ve Mühendis, 25: 109, 9-21.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920182510902>

Sorumlu Yazara ait Orcid Numarası (Corresponding Author's Orcid Number) :

<https://orcid.org/0000-0003-1605-0670>



Araştırma Makalesi / Research Article

SELÜLOZ NANOKRİSTALİT(NANOWHISKER) İÇEREN SICAKLIK-SU DUYARLI POLİÜRETAN NANOKOMPOZİT FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nazife KORMAZ MEMİŞ*
Sibel KAPLAN

Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 14.12.2017

Kabul Tarihi / Accepted: 23.02.2018

ÖZET: Bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan şekil hafızalı polimerlerden poliüretana eklenen selüloz nanokristalit (nanowhisker) dolgu maddesi (%5, 10, 20) ile sıcaklığın yanı sıra su/nem duyarlı akıllı nanokompozit filmler üretilmiştir. Kimyasal senteze göre daha ucuz ve kolay olan bu modifikasyonla elde edilen ikinci (su/nem) duyarlılık, termal-mekanik-sulu şekil hafıza test prosedürleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ayrıca, üretilen nanokompozit filmlerde partikül dağılımı ve matris-nanodolgu etkileşimleri SEM, FT-IR ve XRD analizleriyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, beklendiği gibi nanodolgu malzemesinin yapının mekanik özelliklerinde iyileşmenin yanı sıra sıcaklık duyarlılığına ek olarak selüloz nanokristalit (nanowhisker) konsantrasyonu ile doğru orantılı artan su/nem duyarlılığını da oluşturduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şekil hafızalı poliüretan, selüloz nanokristalit (nanowhisker), nanokompozit film

PRODUCTION AND ANALYSIS OF THERMO-WATER RESPONSIVE POLYURETHANE NANOCOMPOSITES CONTAINING CELLULOSE NANOCRYSTALLITE (NANOWHISKER)

ABSTRACT: In this study, smart nanocomposite films possessing both thermal and water/moisture responsiveness were produced with addition of cellulose nanocrystallite (nanowhisker) (5, 10 and 20 wt%) as nanofiller material. The water/moisture responsiveness was obtained by this modification which is easier than chemical synthesis of the polymer and dual sensitivity of the produced nanocomposite films were examined in detail by thermo-mechanical-aqueous shape memory test procedures. Additionally, particle distribution and matrix-nanofiller interactions of the produced films were investigated by SEM, FT-IR and XRD analyzes. According to the results, it was found that mechanical properties of the films improved as expected. Moreover, besides thermal sensitivity, water/moisture sensitivity increased proportional to the cellulose nanocrystallite (nanowhisker) concentration.

Keywords: Shape-memory-polyurethane, cellulose nanocrystallite (nanowhisker), nanocomposite film

* **Sorumlu Yazar/ Corresponding Author:** nazifekorkmaz@sdu.edu.tr <https://orcid.org/0000-0003-1605-0670>

DOI: 10.7216/1300759920182510902, www.tekstilmuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Son yıllarda akıllı özelliklerle de şekil hafızalı polimerlerle (SMP) ilgili yapılan çalışmaların önemli bir kısmı, farklı alanlarda sahip oldukları geniş olası uygulamalarından dolayı sıcaklık duyarlı şekil hafızalı polimerler ile ilgilidir [1-4]. Sıcaklık duyarlı SMP'ler genellikle kristal, amorf sert segment veya iç içe geçmiş (entangled chains) zincirler içeren fiziksel veya çapraz bağlı sabit noktalar ile anahtar geçiş noktasından oluşmaktadır. Bahsedilen polimerlerde sabit noktalar şekil kararlılığını sağlarken anahtar geçiş noktası ise sıcaklık uyarımına bağlı şekil geri kazanımına sebep olmaktadır. Anahtar geçiş noktasının türüne göre sıcaklığa duyarlı SMP'ler, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) tipi şekil hafızalı polimer ya da kristal erime sıcaklığı (T_m) tipi şekil hafızalı polimer olarak sınıflandırılabilir [5].

Sıcaklık duyarlı SMP'lerde şekil hafıza mekanizması, programlama ve şekil geri kazanımı olmak üzere iki adımdan oluşmaktadır. Programlama aşamasında orijinal (kalıcı) şekildeki malzeme, geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklığa ısıtılıp deformasyon yoluyla geçici şeklini almakta ve polimerin anahtar geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulmasıyla çapraz bağlara büyük bir iç gerilim yüklenerek geçici şeklin sabitlenmesi sağlanmaktadır. Sıcaklık duyarlı SMP'lerde şekil geri kazanımı ise anahtar geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklık değerlerinde tetiklenmektedir. Sıcaklığın polimer anahtar geçiş sıcaklığının üstündeki değerlere artırılması, SMP anahtar geçiş noktasının erimesine ya da kauçuğumsu hale gelmesine sebep olmaktadır. Anahtar geçiş noktasında meydana gelen bu değişiklik, çapraz bağlara yüklenen iç gerilimin serbest bırakılmasının bir sonucu olarak şekil geri kazanımına neden olmaktadır [6].

Sıcaklığa duyarlı sistemlerde şekil geri kazanımı yüksek sıcaklık değişimi ile kolayca tetiklenebilirken özellikle biyomedikal ve doku mühendisliği gibi uygulama sıcaklığının 37°C veya oda sıcaklığı gibi dar bir sıcaklık aralığı ile sınırlı olması, sıcaklık duyarlı polimerlerin uygulama alanını kısıtlamaktadır. Bu nedenle son yıllarda termal olmayan uyarımlara karşı duyarlı şekil hafıza etkisine sahip polimerik yapıların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada, geçiş sıcaklığındaki düşüşe bağlı olarak şekil değiştirme özelliği sergileyen su/neme duyarlı şekil hafızalı polimerler dikkat çekmektedir [7]. Bu tip şekil hafızalı polimerlerde su molekülleri polimerin amorf bölgesine nüfuz ederek moleküller arası hidrojen bağlarının kopması sonucu makro moleküllerin esnekliğini artıran plastikleştirme etkisi göstermektedir [8, 9]. Plastikleştirme etkisi ile şekil hafızalı polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa düşebilmekte ve bu fonksiyonlar, şekil hafızalı polimerlerde şekil geri kazanımına neden olmaktadır [10, 11]. Sıcaklık duyarlılıkta olduğu gibi su/neme duyarlı şekil hafızalı polimerler ile ilgili araştırmalar da son yıllarda genellikle poliüretan esaslı polimerler üzerine odaklanmıştır [10, 12]. Bununla birlikte mevcut literatüre göre kimyasal olarak sentezlenen su/neme duyarlı polimerler; düşük elastik modül, sertlik, mukavemet özelliklerinin yanı sıra yavaş difüzyon işlemi nedeniyle şekil geri kazanımının uzun sürelerde gerçekleşmesi ve polimer tarafından absorbe edilen suyun uzaklaştırılmasının zor olması [11, 13-17] gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca,

kimyasal moleküler tasarımın karmaşıklığı nedeniyle bu yapıların elde edilmesinde son yıllarda kompozit/nanokompozit malzemelere yoğunlaşmıştır [18]. Polimer matrisine eklenen karbon nanotüp, grafen, cam partikülleri ve selüloz nanokristalit (nanowhisker) (CNW) gibi nano dolgu maddeleri; yüksek performanslı şekil hafıza etkisinin yanı sıra malzeme mukavemet özelliklerinde de artış elde edilmesini sağlamaktadır [19].

Bahsedilen gelişmelere dayanarak çalışma kapsamında vücut uygulamaları için uygun bir geçiş sıcaklığına sahip şekil hafızalı poliüretanın (SMPU) çift anahtar geçiş noktasına (sıcaklık ve su/nem duyarlı) sahip olmasıyla akıllı malzemelerin üretilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda sıcaklık duyarlı SMPU matrisine CNW'lerin anahtar geçiş elemanı olarak eklenmesi sonucu eş zamanlı olarak hem su/nem hem de sıcaklık duyarlı heterojen çift anahtar geçiş noktasına sahip nanokompozit filmler üretilmiştir. Elde edilen nanokompozit yapılar, polimer matrisin doğası gereği sıcaklık duyarlılık özelliğini korurken nano dolgu (nanofiller) maddesinin sahip olduğu özellikler nedeniyle su/neme karşı duyarlı şekil hafıza etkisine de sahip olmuştur. Eş zamanlı olarak sıcaklık ve su/neme duyarlı filmlerin üretiminde çift işlevli bir polimerin sentezinden daha basit ve ucuz bir yöntem olan kompozit teknolojisi tercih edilmiştir. Farklı miktarlarda CNW içeren SMPU nanokompozit film numunelerinin değişen sıcaklık ve su/nem koşulları (kuru ve ıslak, termal olarak SMPU polimerinin T_g 'sinin altında ve üstünde) altındaki şekil hafıza performansı ve bu performans üzerinde etkili olan parametreler mekanik-termal-sulu programlama testleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, şekil hafızalı polimer matris malzemesine yapılan nanopartikül takviyesinin üretilen nanokompozit filmlerin yapısal, mekanik ve su absorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisi, çeşitli test ve analizlerle incelenmiştir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

Çalışma kapsamında sıcaklık-suya duyarlı nanokompozit film üretmek amacıyla SMP Technologies Inc. Firması'ndan (Japonya) temin edilen MM-3520 tipi termoplastik poliüretan polimeri ($M_n=24473$; $M_w=116483$) matris malzemesi olarak kullanılmıştır. Firma verilerine göre 35°C camsı geçiş sıcaklığına sahip olan polimer, çalışma kapsamında vücut sıcaklığına uyumlu bir geçiş sıcaklığı aralığına sahip olduğu için tercih edilmiştir. Kullanılan polimerin özellikleri ayrıntılı olarak Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Pellet tipi MM-3520 termoplastik poliüretan polimerinin mekanik ve kimyasal özellikleri [20].

	Pellet tipi MM-3520 SMPU	
	Camsı bölge	Kauçuk bölge
Sertlik (HdD)	77	30
Modül (MPa)		2,3
Çekme mukavemeti (MPa)	51	20
Uzama (%)	30-50	>600
Eğilme modülü (MPa)	2450	
Eğilme direnci (MPa)	85	
Özgül ağırlık (g/cm^3)	1,25	
Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) (°C)	35	

Su/neme duyarlı şekil hafıza etkisinin elde edilmesi için nano dolgu malzemesi olarak Nanolinter® (Türkiye) firmasından temin edilmiş CNW'ler kullanılmıştır. Mikrokristalin selülozdan sülfürik asit hidroliz işlemi ile elde edilen CNW'ler firma teknik verilerine göre; 223,90 nm uzunluk, 35,72 nm çap (TEM analiz sonuçları) ve %98,98 kristalinite değerine (XRD analiz sonuçları) sahiptir [21]. Hem selüloz nanokristalit dispersiyonu hem de SMPU çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak ise N,N-dimetilformamid (DMF) (Sigma-Aldrich, ABD) kullanılmıştır.

2.2. Metot

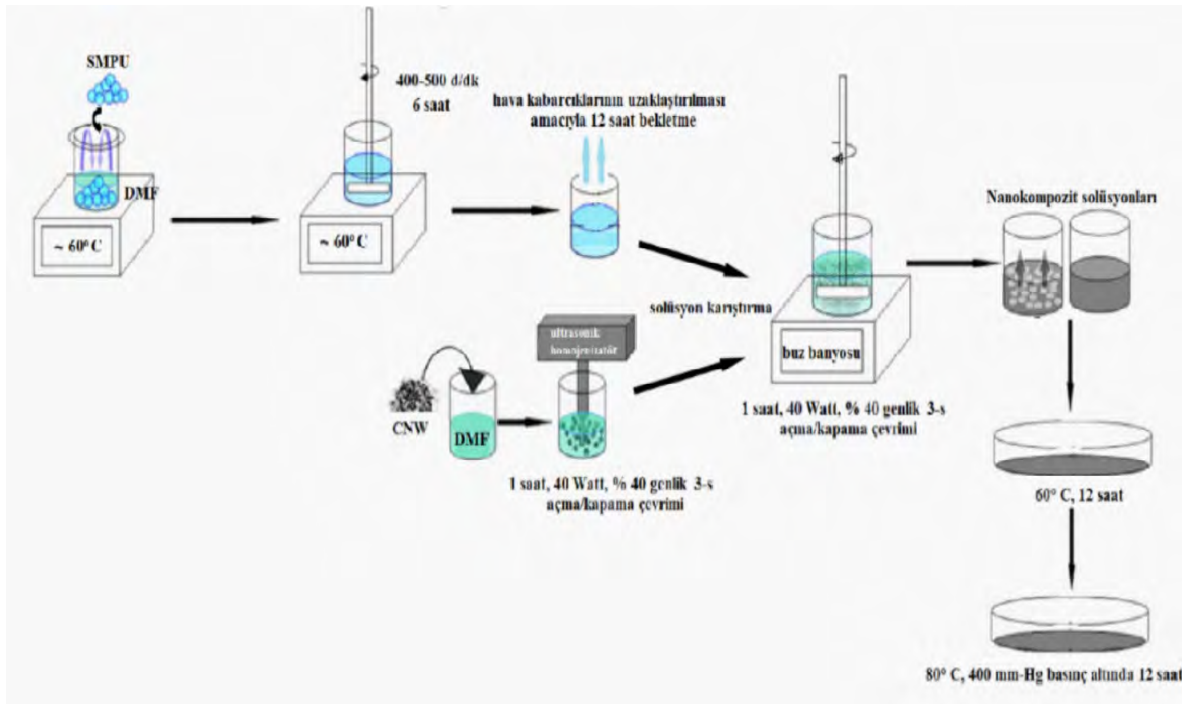
2.2.1. Nanokompozit Film Üretimi

CNW içeren SMPU esaslı nanokompozit filmlerin *çözücü buharlaştırma (solvent casting)* yöntemine göre üretimi Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. İlk olarak kütlece %5 oranında DMF ve SMPU polimer çözeltisi, 60°C'de 400-500 d/dk hız aralığında çalışan bir mekanik karıştırıcı (Sci Finetech, Kore) yardımı ile 6 saat karıştırılmış ve elde edilen çözelti hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için 12 saat bekletilerek film üretimine uygun hale getirilmiştir. İkinci aşamada ise CNW'lerin kütlece %0,5'lik konsantrasyonda DMF içerisindeki homojen ve stabil dağılımı, ultrasonik homojenizatör (Sonopuls HD 2200, Bandelin Sonopuls Corp.) ile 40 Watt, %40 genlik ve 3-s açma/kapama çevrimi ile 1 saat karıştırılması sonucu sağlanmıştır. Karıştırma işlemi, aşırı ısınmayı önlemek için buz

banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ardından, *solüsyon karıştırma* yöntemine göre kütlece farklı oranlarda (%5, 10 ve 20 w/v) selüloz nanokristalit katkılı SMPU çözeltisi elde etmek amacıyla, SMPU çözeltisine (%5, w/v) farklı miktarlarda CNW süspansiyonu (%0,5, w/v) eklenmiş ve ultrasonik homojenizatör ile karıştırılmıştır. Son aşamada elde edilen çözeltiler, cam petri kaplarına 0,2 mm kalınlığında film üretimi gerçekleştirilecek hacimde aktarılmıştır [22]. Literatürde [23], hızlı çözücü buharlaşmasının film yüzeyinde termokapiler düzensizliğe dolayısıyla da pürüzlü film yüzeyine sebep olduğu belirtilmiştir. Belirtilen sorunu ortadan kaldırmak için çalışma kapsamında çözücü uzaklaştırma işlemi öncelikle 12 saat boyunca 60°C'de, sonrasında ise 80°C'de ve 400 mm-Hg basınç altında 12 saatte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanokompozit filmlerin içeriği, kütlece ve hacimce hesaplanmış ve Tablo 2'de gösterilmiştir. Hesaplarda firma verilerinde belirtilen 1,25 g/cm³ SMPU polimer yoğunluğu ve 1,5 g/cm³ CNW yoğunluğu değerleri kullanılmıştır.

Tablo 2. Üretilen nanokompozit filmlerin kütlece ve hacimce içeriği (%).

Numune kodu	Nano dolgu (filler) oranı	
	Kütlece (%)	Hacimce (%)
SMPU	0	0
SMPU-CNW-5	5	4,17
SMPU-CNW-10	10	8,33
SMPU-CNW-20	20	16,67



Şekil 1. Selüloz nanokristalit takviyeli sıcaklık- suya duyarlı poliüretan nanokompozit film üretiminin şematik gösterimi.

2.2.2. Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında üretilen nanokompozit filmlerin kimyasal yapısını analiz etmek için Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) (Perkin Elmer Spectrum BX spektrofotometre, 4000-400 cm^{-1} orta infrared bölgesi) kullanılmıştır. FT-IR analizleri, 4 cm^{-1} çözünürlükte, 2 cm^{-1} aralık ve 16 tarama sayısı ile yapılmıştır.

Filmlerin kristal yapısını karakterize etmek amacıyla $\text{CuK}\alpha$ ışın kaynağına sahip X-ray difraktometre (Bruker D8 Advance, Almanya) (X-RD) cihazı kullanılmıştır. Testler 1,542 Å dalga boyunda, 40 kV gerilim ve 40 mA akım altında gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar 10-60° tarama açısı aralığında, 0,02° tarama adım boyu ve her adım 1 saniye olacak şekilde θ -2 θ adım tarama modunda elde edilmiştir.

Nanokompozit filmlerin yüzey morfolojileri ve SMPU polimerik matris yapısında CNW partikül dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM, Fei Quanta FEG 250, ABD) kullanılarak belirlenmiştir. SMPU polimerik matris yapısında CNW partikül dağılımının belirlenmesi için öncelikle film numuneleri sıvı nitrojen yardımıyla kırılmıştır.

2.2.3. Nanokompozit Filmlerin Mekanik ve Şekil Hafıza Özellikleri

Şekil hafızalı nanokompozit filmlerin mukavemet ve kopma uzama özellikleri Lloyd LR5K Plus Mukavemet Test Cihazı kullanılarak ASTM D-638 standardına göre 25,4 mm ölçüm uzunluğu, 40x10 mm numune boyutlarında ve 10 mm/dk hız ile her bir örnek için beşer tekrarlı olarak belirlenmiştir.

Üretilen nanokompozit filmlerin, sıcaklık duyarlı termoplastik poliüretan matris ve nano dolgu (filler) elemanı olarak kullanılan CNW'lerin özellikleri nedeniyle hem sıcaklık hem de su/nem etkisi ile çoklu şekil değişimi etkisine sahip olması beklenmektedir. Bundan dolayı filmlerin hem sıcaklık hem de su etkisi altındaki şekil hafıza performansları, sık kullanılan termomekanik döngü testinin modifiye edilmesi [22] sonucu elde edilen mekanik-termal-sulu programlama testi kullanılarak belirlenmiştir. Mekanik-termal-sulu programlama testleri, manuel olarak 40x10 mm boyutlarındaki nanokompozit film numuneleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada hem sıcaklık hem de su/nem etkisi için anahtar geçiş sıcaklığı 40°C'ye ayarlanmıştır. Belirtilen sıcaklık hem vücut sıcaklığına yakın bir aralıktadır hem de termoplastik poliüretan polimerinin camı geçiş sıcaklığının (firma verileri ve DSC ve DMA test sonuçlarına göre yaklaşık olarak 35°C) [24] üstünde olmasıyla sıcaklık duyarlı şekil değişimine uygundur.

Çalışma kapsamında kullanılan test prosedüründe programlanmış numunenin anahtar geçiş noktalarına göre şekil hafıza etkisinin gözlenmediği soğuk-kuru (durum 1) durumdan hem sıcaklık duyarlı hem de suya duyarlı şekil hafıza etkisini sergileyebildiği (durum 3) duruma ulaşılması için beş farklı yol vardır (Şekil 2). Üretilen filmlerin çoklu şekil değişimi özelliğini belirlemek için

test prosedüründe ilk olarak en kapsamlı ve her iki anahtar geçiş noktasının aktif olduğu **Yol 2**: durum 1 \rightarrow durum 2 \rightarrow durum 3 yolu seçilmiştir.

Şekil 2'de özetlenen, farklı sıcaklık ve su/nem koşullarında oluşan durumlar ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmıştır:

Durum 1 (Soğuk-kuru): Sıcaklık (T_g 'nin altındaki sıcaklık $\sim 21^\circ\text{C}$) ve ıslaklık (CNW'ler arasındaki hidrojen bağlarının güçlü olduğu durum) anahtar geçiş noktalarının her ikisinin de aktif olmaması nedeniyle şekil hafıza etkisini sergileyemediği durum.

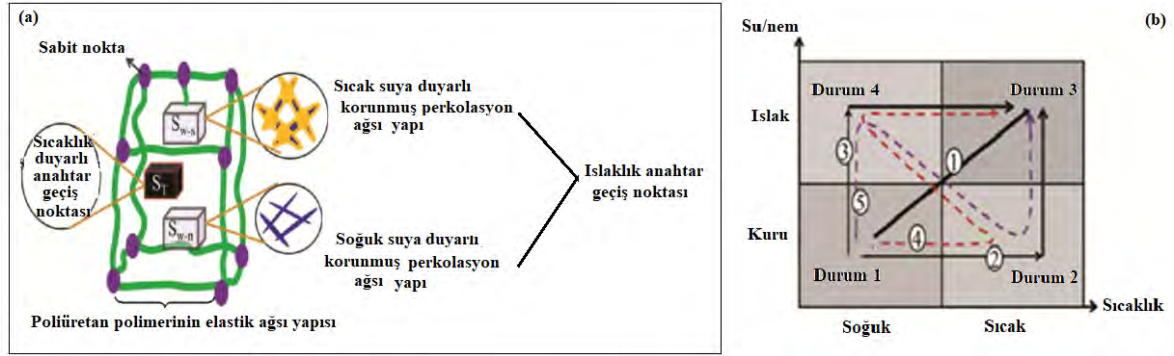
Durum 2 (Sıcak-kuru): Sıcaklık duyarlı şekil hafıza etkisini gösterebildiği (T_g 'nin üstündeki sıcaklık $\sim 40^\circ\text{C}$) fakat ıslaklık anahtar geçiş noktasının aktif olmaması (CNW'ler arasındaki hidrojen bağlarının güçlü olduğu durum) nedeniyle su/nem etkisiyle şekil hafıza etkisini sergileyemediği durum.

Durum 3 (Sıcak-ıslak): Sıcaklık (T_g 'nin üstündeki sıcaklık $\sim 40^\circ\text{C}$) ve ıslaklık anahtar geçiş noktalarının aktif olması (CNW'ler arasındaki hidrojen bağlarının kopması, kopan bağların bir kısmının su molekülleri ile bağ yapması ve plastikleşme etkisi) nedeniyle hem sıcaklık duyarlı hem de suya duyarlı şekil hafıza etkisini sergileyebildiği durum.

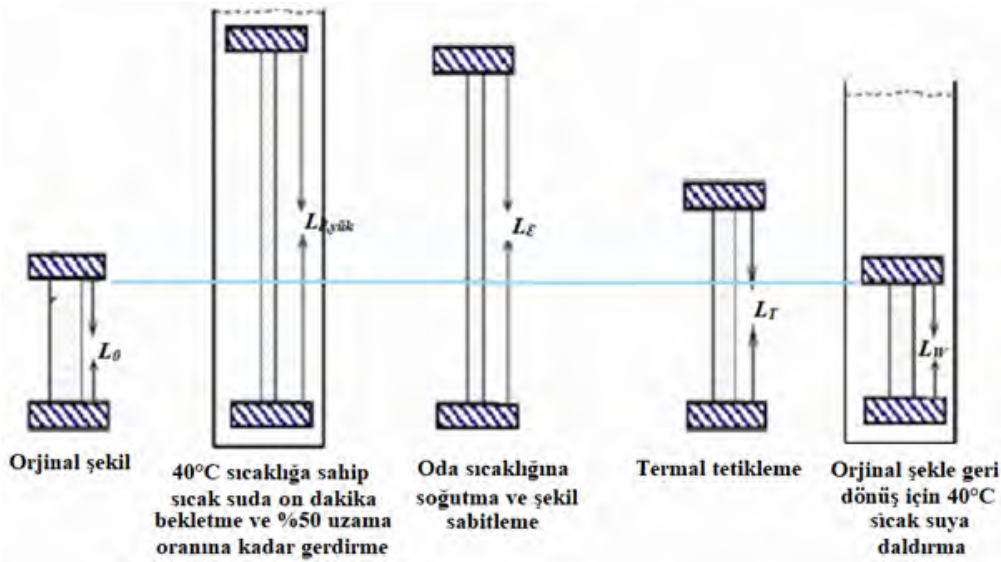
Durum 4 (Soğuk-ıslak): Sıcaklık duyarlı şekil hafıza etkisini sergileyemediği (T_g 'nin altındaki sıcaklık $\sim 21^\circ\text{C}$) fakat ıslaklık anahtar geçiş noktasının aktif olması (CNW'ler arasındaki hidrojen bağlarının kopması, kopan bağların bir kısmının su molekülleri ile bağ yapması ve plastikleşme etkisi) nedeniyle suya duyarlı şekil hafıza etkisini sergileyebildiği durum.

Seçilen yola (**Yol 2**) göre test prosedürleri aşağıda özetlenmiştir (Şekil 3):

1. Şekil hafıza performans testinde, numuneler öncelikle 40°C sıcaklığa sahip sıcak suda on dakika bekletilmiş, manuel olarak %50 uzama oranına kadar gerdirilmiş ve ilk geçici şekil ($L_{\epsilon,yük}$) oluşturulmuştur (programlama). Bu aşama tüm geri kazanım yollarının ilk aşamasıdır.
2. Bir sonraki aşamada, programlanmış yani $L_{\epsilon,yük}$ formundaki numuneler oda sıcaklığına (yaklaşık 21°C) kadar soğutulduktan sonra 18 saat vakum fırınında 30°C'de kurutulup oluşan geçici şeklin sabitlenmesi (L_{ϵ}) sağlanmıştır (şekil sabitleme).
3. Üçüncü aşamada numuneler, termoplastik poliüretan polimerindeki yumuşak segmentin anahtar geçiş sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa (40°C) ısıtılması sonucu ikinci geçici şekil (L_T) elde edilmiştir.
4. Dördüncü aşamada, geçici şekle (L_T) sahip numuneler sıcak suda 10 dakika bekletilerek tekrar orijinal şeklin alınması sağlanmıştır. Son noktadaki orijinal şekle geri kazanım, eş zamanlı olarak aktif olan çift anahtar geçiş noktasına (sıcaklık ve su/nem) bağlı olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 2. SMPU-CNW nanokompozit numunelerinin farklı su/nem ve sıcaklık koşullarındaki çalışma mekanizması (a), oluşan durum ve yollar (b) [22].



Şekil 3. Mekanik-termal-sulu programlama şekil hafıza testindeki germe, şekil sabitleme ve şekil geri kazanım prosedürlerinin şematik olarak gösterimi [22].

Bu prosedüre bağlı olarak toplam şekil sabitleme (R_f) ve şekil geri kazanım (R_r) oranları aşağıda belirtilen formüllere göre hesaplanmıştır.

$$R_f = \frac{L_\varepsilon - L_o}{L_{\varepsilon,yük} - L_o} \quad (1)$$

$$R_r = \frac{L_{\varepsilon,yük} - L_\omega}{L_{\varepsilon,yük} - L_o} \quad (2)$$

Denklemlerde;

L_o :Orijinal uzunluk,

$L_{\varepsilon,yük}$: Kuvvet etkisi ile uzatılan uzunluk,

L_ε :Kuvvet etkisi ortadan kaldırıldığında sabitlenmiş uzunluk ve

L_ω : Sıcak su etkisi ile elde edilen son uzunluk değerini belirtmektedir.

Ayrıca yukarıda belirtilen prosedürde toplam şekil geri kazanım, hem sıcaklık etkisi hem de su etkisi ile meydana geldiği için toplam geri dönüşte sudan kaynaklanan şekil geri kazanım oranı, aşağıda belirtilen formülle hesaplanmıştır.

$$p = \frac{L_T - L_\omega}{L_\varepsilon - L_\omega} \times 100 (\%) \quad (3)$$

Bu denklemde;

L_ε :Kuvvet etkisi ortadan kaldırıldığında sabitlenmiş uzunluk,

L_T :Sıcaklık etkisi ile elde edilen uzunluk,

L_ω : Sıcak su etkisi ile elde edilen son uzunluk değerini belirtmektedir.

Yukarıda ayrıntılı olarak anlatılan *Yol 2*'nin yanı sıra diğer dört farklı yola (*Yol 1*: durum 1 \rightarrow durum 3; *Yol 3*: durum 1 \rightarrow durum 4 \rightarrow durum 3; *Yol 4*: durum 1 \rightarrow durum 2 \rightarrow durum 4 \rightarrow durum 3; *Yol 5*: durum 1 \rightarrow durum 4 \rightarrow durum 2 \rightarrow durum 3) göre de programlanmış numunenin şekil geri kazanımı ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve nanokompozit filmlerin şekil hafıza çevrimleri hakkında bilgi edinilmiştir. Her aşama için şekil geri kazanım oranları hesaplanmıştır.

2.2.4. Su Absorpsiyon Kapasitesi Testi

Nanokompozit filmlerin sıvı absorpsiyon kapasitelerinin (%) belirlenmesi için numuneler vakumlu etüvde 30°C'de 18 saat süreyle kurutulmuştur. Numuneler oda sıcaklığında (21°C) ve 40°C'deki saf su içerisinde bekletilmiş, periyodik olarak toplamda 144 saat boyunca ağırlık değişimleri belirlenmiştir. Tartım sırasında film yüzeyindeki suyu uzaklaştırmak için numuneler birkaç saniyelik kısa bir süre filtre kâğıdında bekletilmiştir. Periyodik ölçümler, filmlerin sıvı alım davranışlarını incelemeye olanak tanımıştır. Absorpsiyon kapasitesi ise süre sonundaki ıslak ve kuru ağırlıklar arasındaki farkın kuru ağırlığa oranının yüzdesel ifadesinden literatür ile uyumlu olarak [25-28] hesaplanmıştır. Ölçümler, her bir örnek için üç tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Farklı oranlarda CNW içeren ve CNW içermeyen referans SMPU nanokompozit filmlerin mekanik, şekil hafıza ve su absorpsiyon kapasitesi özellikleri üzerinde etkili parametrelerle test ve analizler sonucu elde edilen veriler arasındaki ilişkilerin belirlenmesi için temel istatistiksel analiz yöntemleri kullanılmıştır. SMPU polimer matrisin modifiyesi için kullanılan CNW partikül takviyesinin film özellikleri için istatistiksel olarak anlamlı farklar gösterip göstermediği SPSS 22.0 İstatistiksel Paket Programı kullanılarak Tek Yönlü Varyans Analizi ile tespit edilmiştir. Yapılan tüm istatistiksel testlerin sonuçları değerlendirilirken %95'lik güven seviyesi dikkate alınmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Nanokompozit Filmlerin Yapısal ve Kimyasal Karakterizasyonu

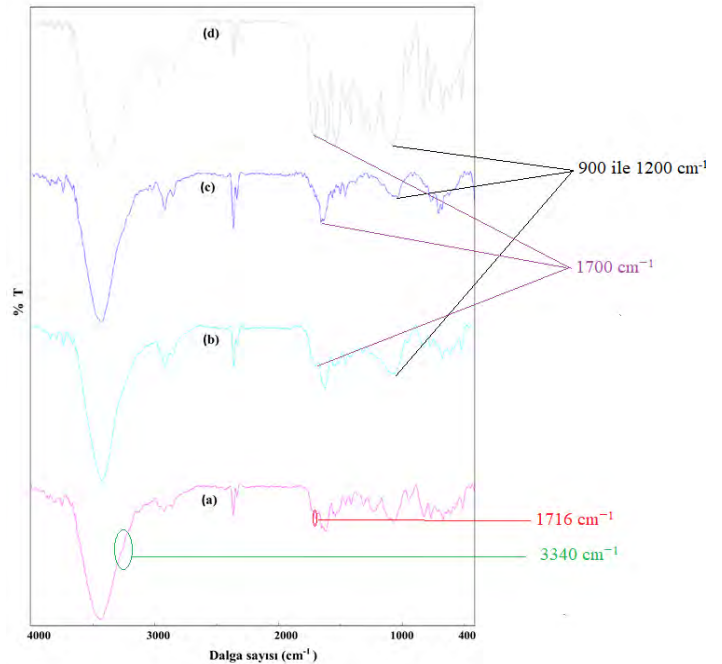
Üretilen nanokompozit filmlerin kimyasal yapıları FT-IR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Şekil 4'te CNW içermeyen referans SMPU film (a) ve farklı oranlarda CNW içeren nanokompozit film numunelerinin (b, c, d) FT-IR spektrumları verilmiştir. Üretilen film numuneleri; ürethanın N-H gerilim titreşimi, CNW'lara ait OH grupları ve ürethan bağlarının karbonil (C=O) grubuna bağlı olarak birbirinden ayırt edilebilir [29, 30].

Şekil 4'teki film numunelerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde:

- ✓ 3100- 3600 cm^{-1} gerilim bölgesinde, hem referans SMPU film numunesinde hem de nanokompozit film numunelerinde 3340 cm^{-1} dalga sayısındaki bant ürethan gruplarının N-H gerilim titreşimine, 3332 ve 3287 cm^{-1} dalga sayısındaki

pikler ise CNW'a ait OH gerilim pikleridir [29]. Nanokompozit film numunelerinde, CNW içeriğinin artışı ile 900-1200 cm^{-1} ve 3200-3600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında selüloza ait OH gerilim pikleri belirgin hale gelmiştir.

- ✓ 1720 cm^{-1} dalga sayısındaki bant, serbest C=O grubunu belirtirken 1700 cm^{-1} dalga sayısındaki bant ise hidrojen bağlı C=O grubunu belirtmektedir [32]. Numunelere ait FT-IR spektrumlarında, referans film numunesinde (a), 1716 cm^{-1} dalga sayısında serbest C=O grubu gözlenirken bu pik CNW içeren nanokompozit film numunelerinde hidrojen bağlı C=O grubu yönüne kaymakta ve son olarak CNW içeriğinin artmasıyla gözlenmemektedir. Ayrıca, CNW içeren nanokompozit film numunelerine ait FT-IR spektrumlarında, hidrojen bağlı C=O gruba ait 1700 cm^{-1} dalga sayısındaki pik yoğunluğunun CNW içeriği artışı ile birlikte genişlemesi ve artması nanokompozit filmlerde CNW içeriği ile artan SMPU-CNW etkileşimlerinin varlığını ortaya koymaktadır.

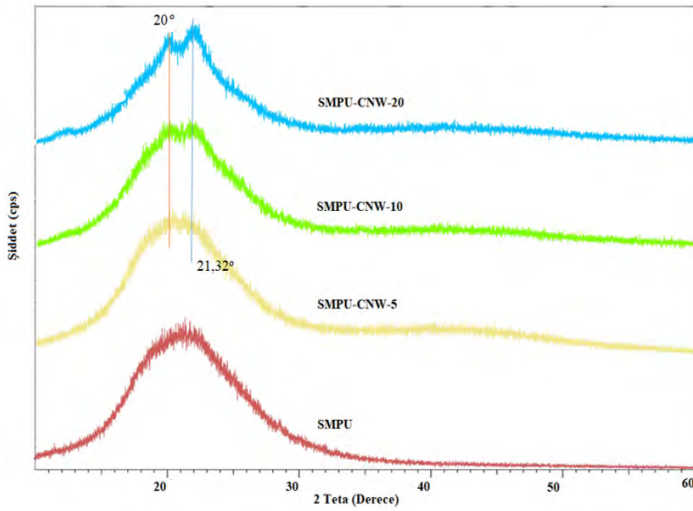


Şekil 4. CNW içermeyen referans SMPU film (a) ve kütlece %5 (b), %10 (c), %20 (d) oranında CNW içeren nanokompozit film numunelerinin FT-IR spektrumları [31].

3.2. Selüloz Nanokristalit Takviyeli Sıcaklık-Su Duyarlı Poliüretan Nanokompozit Filmlerin Kristal Yapısı

Elde edilen nanokompozit filmlerin kristalin yapısını belirlemek için yapılan XRD analiz sonuçları, Şekil 5'te gösterilmiştir. CNW içermeyen referans SMPU film numunelerinin 10-30° aralığında keskin olmamakla birlikte geniş bir difraksiyon eğrisine sahip olduğu görülmektedir. Belirtilen aralıkta $2\theta=20,34^\circ$ gözlemlenen maksimum pik [33, 34], filmlerin nispeten düşük kristaliniteye sahip olduğunu göstere-

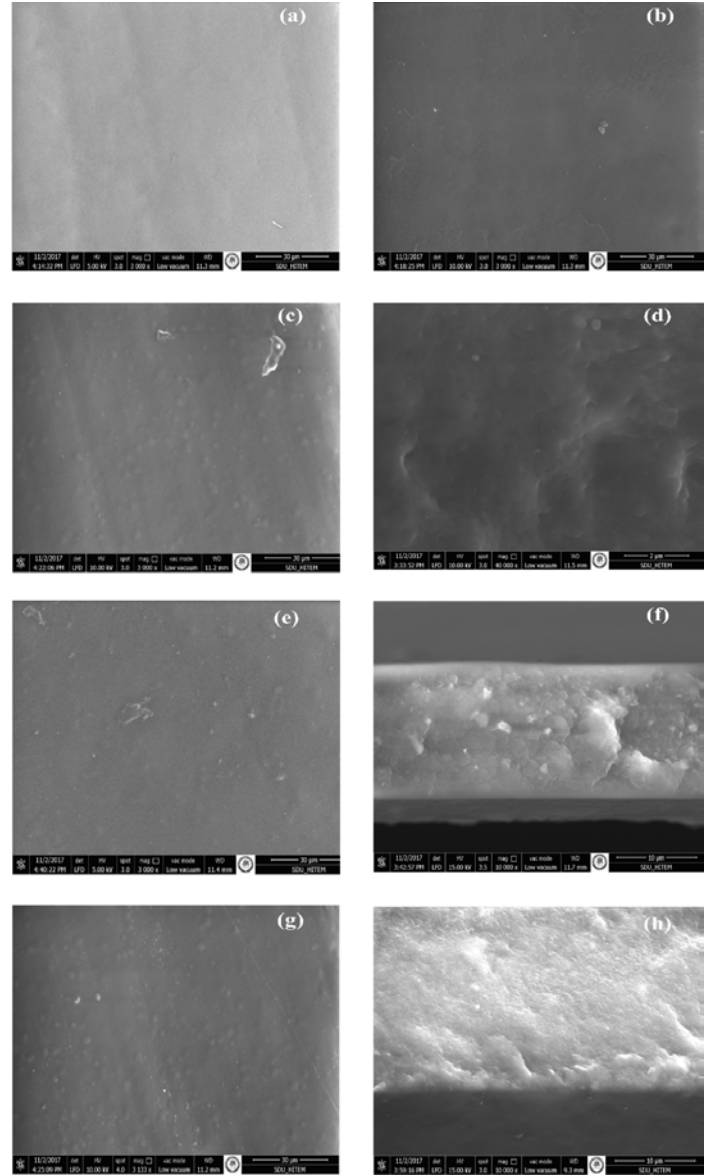
bileceği gibi film yapısındaki kristalin kısımların küçük boyutlu veya amorf bölge yoğunluğunun yüksek olmasını da işaret edebileceği düşünülmektedir. CNW içeren nanokompozit filmlerde yaklaşık $2\theta=20^\circ$ pikinin yanı sıra pik şiddetleri farklı olmakla birlikte $2\theta=21,32^\circ$ değerinde karakteristik selüloz II pikleri de gözlemlenmektedir. $2\theta=21,32^\circ$ değerindeki selüloz I'e oranla daha yüksek kristalin yapıya sahip selüloz II'ye ait karakteristik pikler [35], kütlece %5 oranında CNW içeren film numunelerinde belirgin değildir. %10 ve %20 CNW içeren nanokompozit film yapılarında ise CNW miktarı arttıkça $2\theta=21,32^\circ$ değerindeki selüloz II'ye ait karakteristik pikler daha keskin ve belirgin hale gelmiştir. Bu durum nanokompozit filmlerde CNW katkısı ile meydana gelen kristal karakteri daha net olarak göstermektedir.



Şekil 5. CNW içermeyen referans SMPU film (a) ve kütlece %5 (b), %10 (c), %20 (d) oranında CNW içeren nanokompozit film numunelerinin XRD spektrumları.

3.3. Selüloz Nanokristalit Takviyeli Sıcaklık-Su Duyarlı Poliüretan Nanokompozit Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

Üretilen nanokompozit film yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, CNW içermeyen referans SMPU film numunelerinin hem yüzey görüntüsününün hem de kırılma yüzeylerinin düz ve pürüzsüz olduğu gözlemlenmektedir. Kütlece %5 ve %10 oranında CNW içeren nanokompozit numunelerde nanopartiküller, SMPU matris yapısında homojen olarak dağılırken CNW miktarı kütlece %20'ye ulaştığında ise hem yüzey hem de kesit yapısında nanopartiküller arasında topaklanma nedeniyle düzensiz partikül dağılımı dikkat çekmektedir. CNW miktarı arttıkça topaklanmanın yanı sıra polimer matris kristalitesinin de artması nedeniyle nanokompozit filmler daha kırılğan hale gelmiştir. Bu nedenle kütlece %20 oranında CNW içeren nanokompozit film numunelerinin kırılma yüzeyleri diğer numunelere nispeten daha düzensizdir (Şekil 6 (h)).



Şekil 6. SMPU film SEM görüntüleri CNW içermeyen yüzey (a) ve kesit görüntüsü (b), kütlece %5 CNW içeren film yüzey (c) kesit görüntüsü (d), kütlece %10 oranında CNW içeren film yüzey (e) ve kesit görüntüsü (f), kütlece %20 oranında CNW içeren film yüzey (g) ve kesit görüntüsü (h).

3.4. Sıcaklık-Su Duyarlı Poliüretan Nanokompozit Filmlerin Mekanik Test Sonuçları

Üretilen nanokompozit film numunelerine ait oda sıcaklığındaki kopma mukavemeti ve uzama test sonuçları ve gerilme-uzama eğrileri Tablo 3 ve Şekil 7'de verilmiştir. Test sonuçlarının varyans analizi sonucunda, CNW içermeyen referans SMPU ve kütlece farklı oranlarda CNW içeren nanokompozit film değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Söz konusu mukavemet test sonuçları incelendiğinde, kompozit film numunelerinin kopma mukavemeti ve % uzama değerlerinin CNW içeriğinin artışı ile arttığı gözlemlenmiştir. Mukavemet test sonuçlarına göre nanokompozit

filmlerin kopma anındaki mukavemet değerleri, artan CNW içeriğiyle anlamlı seviyede artış göstermekle birlikte kütlece %10 CNW oranında maksimum değere ulaştığı tespit edilmiştir. Kütlece %5 ve %10 oranında CNW içeren nanokompozit filmlerin kopma mukavemeti değerlerinde referans SMPU filmlere kıyasla yaklaşık olarak %310 ve %1202 oranında iyileşme elde edilmiştir. Kütlece %10'u aşan CNW oranında (%20) ise, gerek dağılımın düzgün olmamasıyla beraber aglomerasyonun artması gerekse polimer matris oranının azalması nedeniyle kütlece %5 ve %10 oranında CNW içeren filmlere kıyasla mukavemet düşüşü gözlenmiştir. Kompozit malzemelerin mekanik performansları, nano dolgu materyali olarak kullanılan partiküllerin matris malzemesinde dağılım durumuna ve polimer matrisi ile etkileşimine bağlıdır. CNW partiküllerinin SMPU matrisi içerisindeki dağılımıyla SEM analizi görüntülerinde de gözlemlenen kütlece %20 CNW oranında üniform olmayan partikül dağılım ve aglomerasyonu, mukavemet test sonuçlarını desteklemektedir. Kütlece %20 oranından daha düşük seviyelerde CNW'lerin SMPU matrisinde iyi bir dağılım sergilediği ve dolayısıyla da dışarıdan uygulanan aktif kuvvetin daha geniş bir yüzeye yayılmasıyla mukavemet değerlerinde artış sağladığı gözlemlenmiştir. Ayrıca test sonuçlarına göre, kompozit film

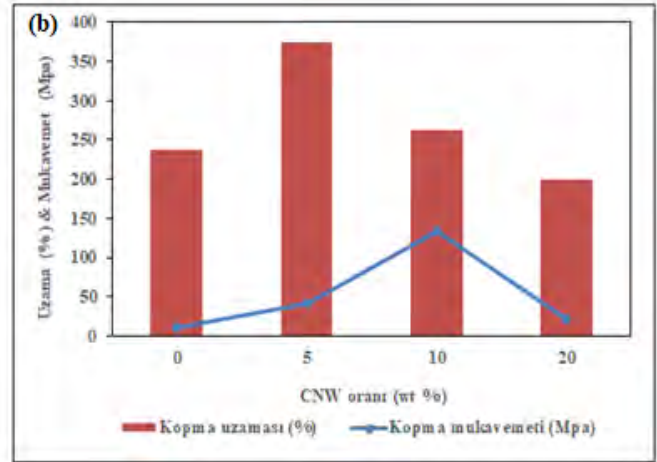
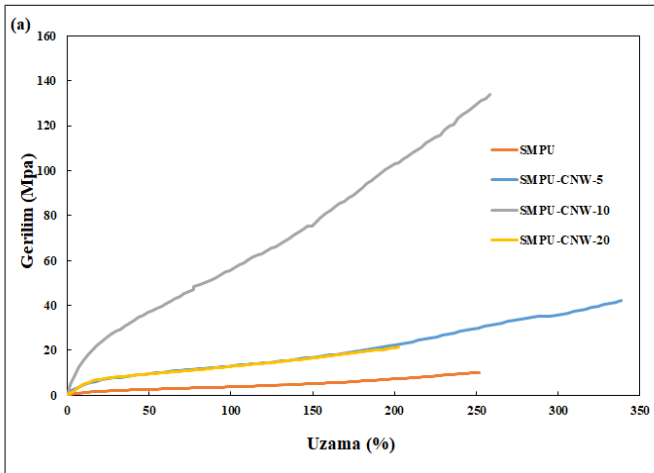
numunelerinin % uzama değerleri de CNW içeriğinin artması ile artış göstermiştir. Filmlere ait % uzama değerleri incelendiğinde, %5 oranında CNW içeren film numunelerinin istatistiksel olarak anlamlı seviyede ($p < 0,05$) en yüksek % uzama değerlerine sahip olduğu gözlemlenirken %20 oranında CNW içeren film numunelerinin ise en düşük değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Kütlece %5 ve %10 oranında CNW içeren nanokompozit filmlerin % uzama değerlerinde referans SMPU filmlere kıyasla yaklaşık olarak %58 ve %10 oranında iyileşme elde edilirken %20 oranında CNW içeren film numunelerinde ise %15 oranında düşüş gözlenmiştir.

3.5. Selüloz Nanokristalit Takviyeli Sıcaklık-Su Duyarlı Poliüretan Nanokompozit Filmlerin Şekil Hafıza Özellikleri

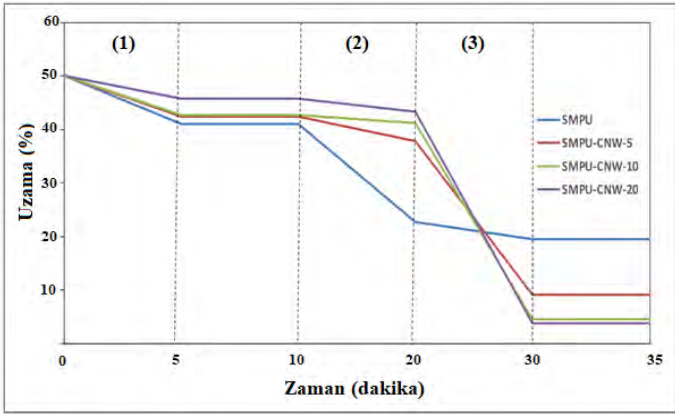
Üretilen nanokompozit filmlerin hem su/nem hem sıcaklığa bağlı şekil hafıza özellikleri mekanik-termal-sulu programlama testleri ile belirlenmiştir. Bu test prosedürü, değişen sıcaklık ve su/nem koşullarında (kuru ve ıslak, termal olarak SMPU polimerinin T_g 'sinin altında ve üstünde) çok aşamalı şekil hafıza testlerini kapsamaktadır.

Tablo 3. Nanokompozit film numunelerinin mekanik özellikleri.

	SMPU	SMPU-CNW-5	SMPU-CNW-10	SMPU-CNW-20
Kopma mukavemeti (Mpa)	10,2925±0,59	42,1452±0,72	134,0192±0,22	21,3256 ±0,13
Kopma mukavemetindeki değişim (%)	---	309,47	1202,11	107,20
Uzama (%)	237,322±17,87	373,856±15,31	261,928±17,87	200,288±13,77
Kopma uzamasındaki değişim (%)	---	57,53	10,37	-15,6



Şekil 7. Nanokompozit filmlerin gerilme-uzama eğrileri (a) ve mekanik özelliklerinin kütlece CNW oranına göre değişimi (b) [31].



Şekil 8. Nanokompozit film numunelerinin sıcaklık ve su etkisi ile şekil geri kazanımı. (1) Kuvvetin ortadan kalkması ile meydana gelen şekil geri kazanımı; (2) Kuru durumda sadece sıcaklık etkisi ile meydana gelen şekil geri kazanımı; (3) 40°C'deki sıcak suya daldırma ile eş zamanlı sıcaklık ve su etkisine bağlı olarak meydana gelen şekil geri kazanımı.

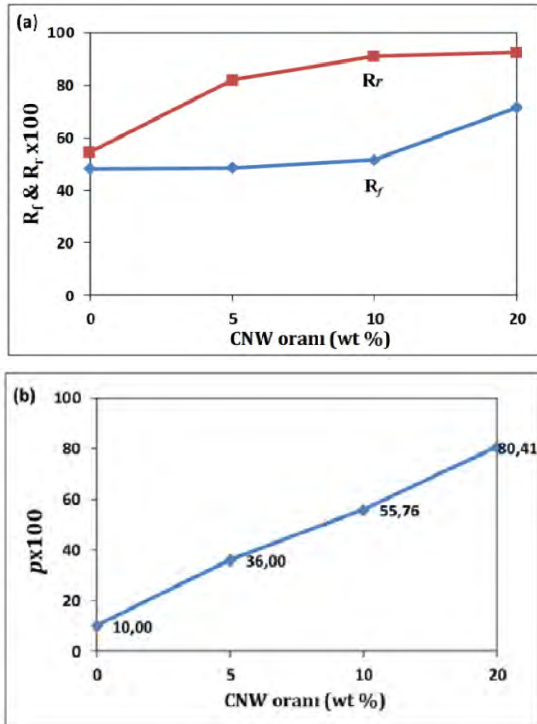
En kapsamlı ve her iki anahtar geçiş noktasının aktif olduğu *Yol 2*: durum 1 → durum 2 → durum 3 yolunun uygulandığı numunelerin boyut değişimleri Şekil 8'de görülmektedir. İlk adımda, CNW içermeyen referans SMPU film numuneleri dış kuvvetin ortadan kalkması ile maksimum geri kazanım değerine sahip iken diğer nanokompozit film numunelerinde bu değer CNW oranının artması ile azalmaktadır. Referans SMPU film numunelerinin toplam şekil geri kazanım değerinin yaklaşık olarak %16'sı bu aşamada gerçekleşirken bu değer en yüksek CNW içeriğine sahip SMPU-CNW-20 nanokompozit film numunelerinde %8'e düşmektedir. Bu aşamada dış kuvvetin ortadan kalkması sonucu şekil kararlılığı, özellikle referans SMPU film numunesinin şekil sabitleme özelliğinin beklendiği şekilde CNW içeren filmlere göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Referans film numunesinde kullanılan termoplastik poliüretanlar, genel olarak kauçuk özelliklerinden dolayı düşük şekil sabitleme özelliğine sahip elastomerlerdir [36]. Şekil hafızalı malzemelerin performans özelliklerinin belirlenmesinde şekil geri kazanımı kadar önemli olan şekil sabitleme oranı, perkolasyon selüloz ağısı yapıdaki güçlü hidrojen bağları nedeniyle CNW takviyesi ile iyileşmiştir.

CNW içermeyen referans SMPU film numuneleri için, toplam şekil geri kazanımının %95'i sadece sıcaklık uyarısının etkili olduğu kuru sıcaklık ortamında gerçekleşirken en yüksek oranda selüloz içeriğine sahip SMPU-CNW-20 nanokompozit film numunesinde ise bu oran %3'tür. Farklı oranlarda CNW içeren diğer nanokompozit numunelerde şekil geri kazanım işlemi sıcak su etkisi ile (3) devam ederken referans SMPU filmler için bu etki suya karşı duyarlı anahtar geçiş noktası içermediği için çok düşük oranlardadır (%5). CNW içeren nanokompozit malzemelerde sıcaklık etkisiyle (2) tamamlanmayan şekil geri kazanımı, kuru durumda perkolasyon selüloz ağısı yapıdaki güçlü hidrojen bağları nedeniyle entropik elastikiyetin kısmen sınırlandırılmış olmasına bağlıdır [22]. Sıcak su içerisinde (3) CNW içeren bütün

nanokompozit film numuneleri yaklaşık olarak orijinal şekillerini geri kazanmışlardır. Bu adımda CNW içeren nanokompozit film numunelerinde meydana gelen şekil geri kazanımı, CNW içeriğine bağlı olarak %57-80 aralığında değişmektedir.

Mekanik-termo- sulu programlama testi ile (1) ve (2) numaralı denklemlere göre hesaplanan şekil sabitleme R_f ve şekil geri kazanım oranı R_r , Şekil 9'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Test prosedürünün ilk kısmı eş zamanlı olarak hem sıcaklık hem de su uyarımını içermektedir. Test sonuçlarına göre genel olarak CNW içeren nanokompozit film numunelerinin şekil sabitleme ve geri kazanım oranları, referans SMPU film numunelerine oranla daha yüksektir. Malzemelerin şekil hafıza performanslarının değerlendirilmesi aşamasında şekil sabitleme oranı, şekil geri kazanım oranına kıyasla daha önemlidir. Film numunelerine ait şekil sabitleme oranı değerleri incelendiğinde, maksimum R_f yaklaşık olarak %70 değerinde kütlece %20 oranında CNW içeren SMPU-CNW-20 nanokompozit film numunelerinde elde edilirken minimum değer ise CNW içermeyen referans SMPU film numunelerinde %45,15 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca R_f değerleri, SMPU matrisine eklenen CNW miktarının artışı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Mekanik-termo- sulu programlama test prosedüründe en yüksek selüloz bileşimine sahip olan (kütlece %20) SMPU-CNW-20 numunesinin, yapısındaki CNW nedeniyle suyla daha fazla etkileşime girmesi beklenmektedir. Bu nanokompozit filmlerde kendi aralarında nispeten daha fazla hidrojen bağı oluşturan CNW partikülleri, suyla temas esnasında su ile hidrojen bağı oluşumunu arttırmaktadır. Dolayısıyla kurutma işlemiyle su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu CNW'ler arasında daha fazla hidrojen bağı oluşumu ile daha yüksek şekil sabitleme özelliği sağlanmaktadır. Çalışmada elde edilen bu sonuç literatür ile uyumludur [36-38].

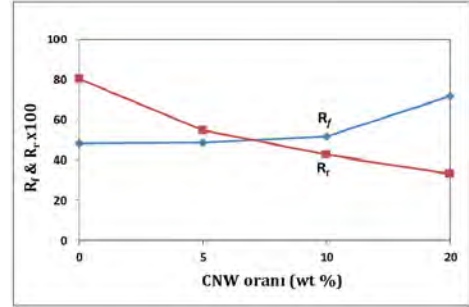
Benzer olarak, SMPU-CNW-20 nanokompozit film numuneleri yaklaşık olarak %92 değerinde maksimum toplam şekil geri kazanım oranına sahip iken referans SMPU film numuneleri ise %55 değerinde minimum şekil geri kazanım oranı göstermektedir. Ayrıca, şekil geri kazanım oranı değerleri de nanokompozit film numunelerinde CNW miktarının artışı ile istatistiksel olarak anlamlı düzeyde ($p < 0,05$) artmaktadır. Şekil geri kazanım prosedüründe CNW içeren nanokompozit numunelerde suyla temasın başladığı ilk anlarda CNW'ler arasındaki hidrojen bağlarına saldıran su molekülleri, kompozit malzemenin depolama modülünün düşmesine dolayısıyla yumuşamasına neden olmaktadır. Bu durum geçici şekle dönüşü kolaylaştırır ve bundan sonraki aşamada kurutma işlemiyle su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu CNW'ler arasındaki hidrojen bağlarıyla üç boyutlu ağısı yapı oluşur ve geçici şekil sabitlenir. Yeniden ısıtma işlemi ile dış uyarım olarak su molekülleri CNW'ler arasındaki ağısı yapının bozulmasına yol açarak şekil geri kazanımını tetiklemektedir [36]. p değerlerine göre (Şekil 9(b)) en iyi şekil hafıza performans özellikleri sergileyen SMPU-CNW-20 nanokompozit film numunelerinde elde edilen toplam şekil geri kazanım oranının yaklaşık olarak %80'i su etkisi nedeniyle meydana gelmiştir ve p değeri CNW oranındaki artışa bağlı olarak artmıştır.



Şekil 9. Nanokompozit film numunelerinin sıcaklık ve su etkisiyle CNW oranına bağlı olarak değişen şekil sabitleme R_f , şekil geri kazanım R_r oranı (a) ve p değerleri (b) [31].

Şekil 8'deki sadece sıcaklık etkisinde geri dönüş meydana geldiğinde elde edilen şekil sabitleme R_f ve şekil geri kazanım R_r oranlarının CNW içeriğine bağlı olarak değişimi de Şekil 10'da görülmektedir. Bu aşamada tekrar ıslatma etkisi olmadığı için

CNW-SMPU nanokompozit numunelerindeki nano dolgu materyali olarak kullanılan selüloz nanokristalitlerin kuru durumda şekil geri kazanım oranı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Şekil sabitleme oranı R_f değerleri, CNW oranının artması ile doğru orantılı olarak artarken şekil geri kazanım oranı R_r değerleri, entropik elastikiyet sınırlaması nedeniyle istatistiksel olarak anlamlı düzeyde azalmıştır.



Şekil 10. Nanokompozit film numunelerinin yalnızca sıcaklık etkisiyle CNW oranına bağlı olarak değişen şekil sabitleme R_f , şekil geri kazanım R_r oranı değerleri [31].

Çalışmada üretilen nanokompozit filmlerin şekil hafıza çevrimleri hakkında bilgi edinmek için beş farklı yol ve yol seçimine bağlı olarak meydana gelen şekil hafıza performansları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Programlanmış nanokompozit film numunelerine ait farklı yollar ile elde edilen şekil hafıza çevrimleri ve şekil geri kazanım oranları Tablo 5'te gösterilmiştir. CNW içeren nanokompozit filmler soğuk su etkisine maruz bırakıldığında, sıcak su etkisinden farklı olarak soğuk suyun SMPU kristal segmentine nüfuz edememesinden dolayı numunelerde küçük oranda şekil geri kazanımı meydana gelmiştir.

Tablo 5. Nanokompozit film numunelerinde ait farklı yollar ile elde edilen şekil geri kazanımları.

Yol	Durum	<i>Kuru sıcaklık (S_T)</i>				<i>Islaklık anahtar geçiş noktası (S_w)</i>								
		SMPU	SMPU-CNW-5	SMPU-CNW-10	SMPU-CNW-20	<i>Sıcak suya duyarlı (S_{w-s})</i>				<i>Soğuk suya duyarlı (S_{w-n})</i>				
						SMPU	SMPU-CNW-5	SMPU-CNW-10	SMPU-CNW-20	SMPU	SMPU-CNW-5	SMPU-CNW-10	SMPU-CNW-20	
1	Durum 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Durum 3	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-
2	Durum 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Durum 2	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Durum 3	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-
3	Durum 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Durum 4	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	Durum 3	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-
4	Durum 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Durum 2	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Durum 4	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	Durum 3	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-
5	Durum 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Durum 4	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	Durum 2	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Durum 3	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-

S_T : Sıcaklık duyarlı anahtar geçiş noktası, S_{w-n} : Soğuk su anahtar geçiş noktası, S_{w-s} : Sıcak su anahtar geçiş noktası, +: uyarana bağlı olarak anahtar geçiş noktasının etkin olduğu durum, -: uyarana bağlı olarak anahtar geçiş noktasının etkin olmadığı durum.

3.6. Su Absorpsiyon Kapasitesi Testi Sonuçları

Referans SMPU ve farklı oranlarda CNW içeriğine sahip nanokompozit filmlerin su absorpsiyon kapasiteleri, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değerlendirilmiş ve elde edilen test sonuçları, Tablo 6'da özetlenmiştir.

Film numunelerinin absorpsiyon kapasiteleri zamana bağlı olarak artmakla birlikte genel olarak 3 gün içinde dengeye ulaşmış, fakat sonuçlardaki olası değişimler nedeniyle 6 günlük sonuçlar esas alınmıştır. Filmlerin absorpsiyon kapasiteleri arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar bulunmuştur ($p < 0,05$). Tablo 6'da görüldüğü gibi her iki sıcaklıkta en yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip film SMPU-CNW-20 iken en düşük kapasiteye sahip film numunesinin ise referans SMPU olduğu tespit edilmiştir. Absorpsiyon kapasitesi değerlerinin, SMPU matris malzemesine eklenen CNW içeriğiyle doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. CNW partiküllerinin hidrofilik yapısı, hidrofobik polimer matris malzemesine sahip nanokompozit filmlerin absorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlamıştır. Referans SMPU film numunelerinde ise su alımı yumuşak segmenti oluşturan poliölün hidrofobikliğinin bir fonksiyonu olarak gerçekleştiği için düşük orandadır [39]. Film numunelerinde matris olarak kullanılan SMPU matrisinin T_g 'sinin üstündeki sıcaklıklarda (40°C) serbest hacmin artmasına bağlı olarak su absorpsiyon kapasitesinde artış meydana gelmiştir [40]. Ayrıca, SMPU matrisinin T_g 'sinin üstündeki sıcaklıklarda, CNW içeren film numunelerinde su molekülleri sıcaklığın etkisi ile birlikte amorf bölgelerin yanı sıra kristalin bölgelerdeki partiküllerle de etkileşime girebilmektedir.

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışma kapsamında üretilen CNW içerikli SMPU filmlerin mekanik-termal-sulu programlama test sonuçlarına göre, polimer matrisin doğası gereği termal duyarlılık özelliğini korurken perkolasyon selüloz ağısı yapıyı oluşturan CNW'ler arasındaki hidrojen bağlarının su etkisi ile tersinir olarak düzenlenebilmesi nedeniyle su/neme karşı da duyarlı hale geldiği tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda homojen nanopartikül dağılımı sağlandığı takdirde CNW katkısı ile nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerinde de iyileşmeler elde edilebileceği düşünülmektedir. CNW konsantrasyonu arttıkça çift duyarlı nanokompozit yapıların şekil sabitleme ve şekil geri kazanım oranlarında iyileşmeler gözlenmiş ve en yüksek sonuçlar kütlece %20 oranında CNW içeren nanokompozit film numunelerinde elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozit film yapılarının başta sportif ve koruyucu giysiler olmak üzere özellikle sıcaklık ve nem yönetimi yapabilen akıllı giysilerin üretiminde çeşitli formlarda kullanılabilceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmayı ÖYP05424-DR-14 No'lu Öğretim Üyesi Yetiştirme Projesi ile destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi'ne ve çalışma kapsamında kullanılan kumaşların temin edildiği Nanolinter firmasına teşekkürlerimizi sunarız.

Tablo 6. Referans SMPU ve SMPU-CNW nanokompozit filmlerin absorpsiyon kapasitesi.

Zaman	21°C'deki absorpsiyon kapasitesi (%)				40°C'deki absorpsiyon kapasitesi (%)			
	SMPU	SMPU-CNW-5	SMPU-CNW-10	SMPU-CNW-20	SMPU	SMPU-CNW-5	SMPU-CNW-10	SMPU-CNW-20
0 dk	0	0	0	0	0	0	0	0
10 dk	0	2,89	2,89	2,89	0	2,63	6,67	9,09
20 dk	1,4	5,88	5,71	5,71	1,59	2,63	6,67	18,19
30 dk	2,86	11,76	14,28	14,28	1,59	5,26	6,67	21,18
40 dk	2,86	12,12	17,14	20	1,59	5,26	8,89	24,24
50 dk	2,86	14,70	17,14	25,71	3,17	13,167	20	24,24
60 dk	3,86	17,65	22,85	31,42	3,17	13,18	20	24,24
120 dk	4	26,47	28,57	34,28	6,35	20,68	20	30,30
1 gün	4,4	26	28	40	7,94	26,31	26,67	48,48
2 gün	5,6	29,41	31,43	51,43	9,52	40	42,105	57,57
3 gün	8,6	32,35	31,43	51,43	9,52	42,10	44,44	60,61
6 gün	8,6	32,35	37,14	51,43	9,52	42,10	44,44	63,64

KAYNAKLAR

1. Yan, L., Aggie, C., JinLian, H., Jing, L., (2007), *Shape Memory Behavior of SMPU Knitted Fabric*, Journal of Zhejiang University Science A, 8(5):830-834.
2. Liu, Y., Lu, J., Hu, J., Chung, A., (2013)., *Study on the Bagging Behavior of Knitted Fabrics by Shape Memory Polyurethane Fiber*, The Journal of The Textile Institute, 104(11), 1230-1236.
3. Jing, L., Hu, J., (2010), *Study on the Properties of Core Spun Yarn and Fabrics of Shape Memory Polyurethane*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, Vol. 18, No. 4(81) pp. 39-42.
4. Mondal, S. (2009), *Recent Developments in Temperature Responsive Shape Memory Polymers*, Mini-Reviews in Organic Chemistry, 6(2), 114-119.
5. Hu, J., Zhu, Y., Huang, H., & Lu, J. (2012), *Recent Advances in Shape-Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications*, Progress in Polymer Science, 37(12), 1720-1763.
6. Hu, J. (2007), *Shape Memory Polymers and Textiles*, Elsevier.
7. Saralegi, A., Fernandes, S.C., Alonso-Varona, A., Palomares, T., Foster, E. J., Weder, C., & Corcuera, M.A., (2013), *Shape-Memory Bionanocomposites Based on Chitin Nanocrystals and Thermoplastic Polyurethane with a Highly Crystalline Soft Segment*, Biomacromolecules, 14(12), 4475-4482.
8. Behl, M., & Lendlein, A. (2007), *Shape-Memory Polymers*, Materials Today, 10(4), 20-28.
9. Lv, H., Leng, J., Liu, Y., & Du, S. (2008), *Shape - Memory Polymer in Response to Solution*, Advanced Engineering Materials, 10(6), 592-595.
10. Huang, W.M., Yang, B., An, L., Li, C., Chan, Y.S., (2005), *Water-Driven Programmable Polyurethane Shape Memory Polymer: Demonstration and Mechanism*, Applied Physics Letters, 86(11), 114105.
11. Yang, B., Huang, W.M., Li, C., Li, L., (2006), *Effects of Moisture on the Thermomechanical Properties of a Polyurethane Shape Memory Polymer*, Polymer 47(4), 1348-1356.
12. Yang, B., W.M. Huang, C. Li, C.M. Lee, and L. Li, (2004), *On the Effects of Moisture in a Polyurethane Shape Memory Polymer*, Smart Materials & Structures, 13(1): 91-195.
13. Mather, P. T., Luo, X., & Rousseau, I. A. (2009), *Shape Memory Polymer Research*, Annual Review of Materials Research, 39, 445-471.
14. Meng, H., & Hu, J. (2010), *A Brief Review of Stimulus-Active Polymers Responsive to Thermal, Light, Magnetic, Electric, and Water/Solvent Stimuli*, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 21(9), 859-885.
15. Lendlein, A., & Kelch, S. (2002), *Shape - Memory Polymers*, Angewandte Chemie International Edition, 41(12), 2034-2057.
16. Meng, Q., & Hu, J. (2009), *A Review of Shape Memory Polymer Composites and Blends*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 40(11), 1661-1672.
17. Huang, W. M., Yang, B., Zhao, Y., & Ding, Z. (2010), *Thermo-Moisture Responsive Polyurethane Shape-Memory Polymer and Composites: A Review*, Journal of Materials Chemistry, 20(17), 3367-3381.
18. Gu, X., & Mather, P. T. (2013), *Water-Triggered Shape Memory of Multiblock Thermoplastic Polyurethanes (TPUs)*, RSC Advances, 3(36), 15783-15791.
19. Wang, W., Liu, Y., & Leng, J. (2016), *Recent Developments in Shape Memory Polymer Nanocomposites: Actuation Methods and Mechanisms*, Coordination Chemistry Reviews, 320, 38-52.
20. http://www.smptechno.com/index_en.html
21. https://www.nanolinter.com/index_tr.html
22. Mondal, S. (2006), *Studies of Structure and Water Vapor Transport Properties of Shape Memory Segmented Polyurethanes for Breathable Textiles* (Doctoral dissertation, The Hong Kong Polytechnic University).
23. Luo, H. (2012), *Study on Stimulus-Responsive Cellulose-Based Polymeric Materials* (Doctoral dissertation, The Hong Kong Polytechnic University).
24. Aslan, S., (2017), *Şekil Hafızalı Polimer Esaslı Fonksiyonel Tekstil Yapılarının Geliştirilmesi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 150s, Isparta.
25. Dagnon, K. L., Way, A. E., Carson, S. O., Silva, J., Maia, J., & Rowan, S. J. (2013), *Controlling the Rate of Water-Induced Switching in Mechanically Dynamic Cellulose Nanocrystal Composites*, Macromolecules, 46(20), 8203-8212.
26. Annamalai, P. K., Dagnon, K. L., Monemian, S., Foster, E. J., Rowan, S. J., & Weder, C. (2014), *Water-Responsive Mechanically Adaptive Nanocomposites Based on Styrene-Butadiene Rubber and Cellulose Nanocrystals-Processing Matters*, ACS Applied Materials & Interfaces, 6(2), 967-976.
27. Liu, Y., Li, Y., Chen, H., Yang, G., Zheng, X., & Zhou, S. (2014), *Water-Induced Shape-Memory Poly (d, l-lactide)/Microcrystalline Cellulose Composites*, Carbohydrate Polymers, 104, 101-108.
28. Mendez, J., Annamalai, P. K., Eichhorn, S. J., Rusli, R., Rowan, S. J., Foster, E. J., & Weder, C. (2011), *Bioinspired Mechanically Adaptive Polymer Nanocomposites with Water-Activated Shape-Memory Effect*, Macromolecules, 44(17), 6827-6835.
29. Santamaria-Echart, A., Ugarte, L., Arbelaz, A., Gabilondo, N., Corcuera, M. A., & Eceiza, A. (2016), *Two Different Incorporation Routes of Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane Nanocomposites*, European Polymer Journal, 76, 99-109.
30. Santamaria-Echart, A., Ugarte, L., García-Astrain, C., Arbelaz, A., Corcuera, M. A., & Eceiza, A. (2016), *Cellulose Nanocrystals Reinforced Environmentally-Friendly Waterborne Polyurethane Nanocomposites*, Carbohydrate Polymers, 151, 1203-1209.
31. Memiş, K. N. ve Kaplan, S. (2017), *Production and Analysis of Cellulose Nanowhisker Reinforced Thermo-Water Responsive Polyurethane Nanocomposites*, 16th International The Recent Progress Symposium on Textile Technology and Chemistry, May 4-5-6 2017, Bursa.
32. Ugarte, L., Santamaria-Echart, A., Mastel, S., Autore, M., Hillenbrand, R., Corcuera, M. A., & Eceiza, A. (2017), *An Alternative Approach for the Incorporation of Cellulose Nanocrystals in Flexible Polyurethane Foams Based on Renewably Sourced Polyols*, Industrial Crops and Products, 95, 564-573.
33. Kaursoin, J., Agrawal, A.K., (2007), *Melt Spun Thermoresponsive Shape Memory Fibers Based on Polyurethanes: Effect of Drawing and Heat-Setting on Fiber Morphology and Properties*, Journal of Applied Polymer Science, 103(4), 2172- 2182.

34. Zhu, Y., Hu, J.L., Yeung, L.Y., Lu, J., Meng, Q., Chen, S., Yeung, K., (2007), *Effect of Steaming on Shape Memory Polyurethane Fibers with Various Hard Segment Contents*, Smart Materials and Structures, 16(4), 969-981.
35. Phinichka, N., & Kaenthong, S. (2017), *Regenerated Cellulose from High Alpha Cellulose Pulp of Steam-Exploded Sugarcane Bagasse*, Journal of Materials Research and Technology.
36. Tan, L., Hu, J., Ying Rena, K., Zhu, Y., & Liu, P. (2017), *Quick Water - Responsive Shape Memory Hybrids with Cellulose Nanofibers*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 55(4), 767-775.
37. Luo, H., Hu, J., & Zhu, Y. (2011), *Polymeric Shape Memory Nanocomposites with Heterogeneous Twin Switches*, Macromolecular Chemistry and Physics, 212(18), 1981-1986.
38. Zhu, Y., Hu, J., Luo, H., Young, R. J., Deng, L., Zhang, S., & Ye, G. (2012), *Rapidly Switchable Water-Sensitive Shape-Memory Cellulose/Elastomer Nano-Composites*, Soft Matter, 8(8), 2509-2517.
39. Padsalgikar, A., Cosgriff - Hernandez, E., Gallagher, G., Touchet, T., Iacob, C., Mellin, L., & Runt, J. (2015), *Limitations of Predicting in Vivo Biostability of Multiphase Polyurethane Elastomers Using Temperature - Accelerated Degradation Testing*, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 103(1), 159-168.
40. Fortunati, E., Luzi, F., Janke, A., Häußler, L., Pionteck, J., Kenny, J. M., & Torre, L. (2017), *Reinforcement Effect of Cellulose Nanocrystals in Thermoplastic Polyurethane Matrices Characterized by Different Soft/Hard Segment Ratio*, Polymer Engineering & Science, 57(6), 521-530.