



Preparation of thermo-responsive shape memory copolyester thermoplastic elastomer (COPE) and poly(ethylene-co-vinyl acetate) polymer blends

Emre Tekay*

Department of Polymer Engineering, Yalova University, Yalova, 77200, Turkey

Highlights:

- Preparation of COPE/EVA blend through melt mixing
- Determination of shape memory properties
- Effect of composition on morphology

Keywords:

- Shape memory
- polymer blend
- COPE
- EVA
- morphological properties

Article Info:

Research Article
Received: 19.04.2020
Accepted: 13.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.722364

Correspondence:

Author: Emre Tekay
e-mail:
emre.tekay@yalova.edu.tr
phone: +90 226 815 5957

Graphical/Tabular Abstract

Shape memory polymers (SHP) are smart materials that can change their shape when stimulated with an external stimulus such as heat, humidity, magnetic field and electric field. Thermo-responsive shape memory polymers have the ability to change their temporary shape with their permanent shape when they are exposed to an external heat stimuli and this ability gives them great potential for sensor, actuator, medical and packaging applications. Thermally sensitive shape memory polymers need at least two functional components. One of them is the switch component and it is responsible for fixing the temporary shape. The other component is the elastomeric component and it provides required driving force to recover the permanent shape. In this study, thermo-responsive shape memory copolyester thermoplastic elastomer (COPE) and poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) polymer blends were prepared and their shape memory characteristics were investigated.

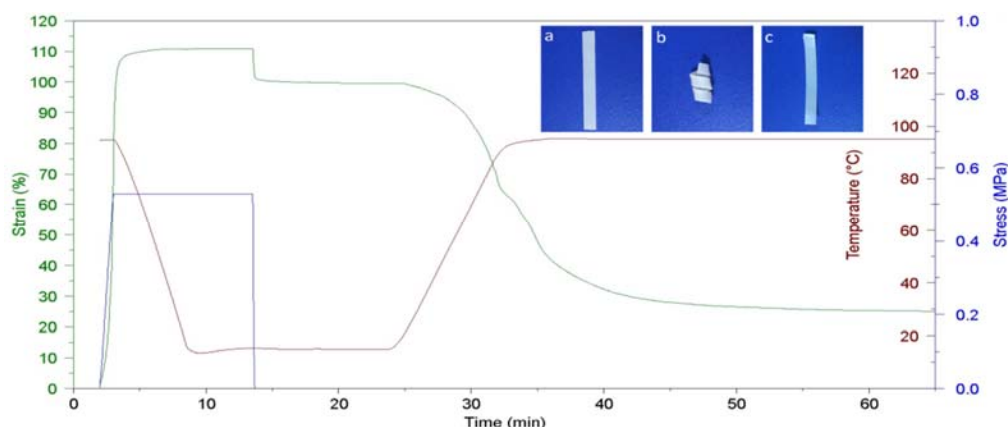


Figure A. Thermo-mechanical graph of the 50C-50E blend and photographs of shape memory behavior.

Purpose: The aim of this study is preparation of novel thermally responsive shape memory COPE/EVA polymers blends and report their characteristics.

Theory and Methods:

COPE/EVA polymer blends were prepared through melt mixing of switch component EVA and elastic component COPE. Morphological, thermal, mechanical and shape memory properties of the prepared blends were investigated.

Results:

Scanning Electron microscopy (SEM) analysis showed that the polymer blend containing 50 wt% COPE and 50 wt% EVA showed co-continuous morphology, while other compositions were found to exhibit droplet morphologies. Among the blends, the 30C-70E exhibited 94.88% shape fixing ratio and 89.20% shape recovery ratio. On the other hand, 50C-50E blend with relatively higher deformability, showed the optimum shape fixing and recovery ratios. The shape memory analysis of the 50C-50E polymer blend in hot water showed that after the material was deformed and cooled, it retained its temporary shape, and when it was reheated, it quickly returned to its permanent shape.

Conclusion:

Novel thermally responsive shape memory COPE/EVA polymer blends were produced via melt mixing method. According to the thermo-responsive shape memory property analyses, the shape fixing (R_f) and shape recovery (R_r) ratios were increased when the amount of EVA increase in the polymer blend.



Isıl-duyarlı şekil hafızalı kopoliester termoplastik elastomer (COPE) ve poli(etilen-ko-vinil asetat) (EVA) polimer harmanlarının hazırlanması

Emre Tekay*^{ID}

Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- COPE/EVA polimer harmanlarının eriyik harmanlama ile hazırlanması
- Şekil hafızası analizi
- Kompozisyonun morfoloji üzerine etkisi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 19.04.2020

Kabul: 13.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.722364

Anahtar Kelimeler:

Şekil hafızası,
polimer harman,
COPE,
EVA,
morfolojik özellikler

ÖZET

Isıl-duyarlı şekil hafızalı polimerler (ŞHP) bir ısı uyarıcı varlığında şeklini değiştirebilme yeteneğine sahip olan akıllı malzemelerdir. Bu çalışmada, farklı oranlarda kopoliester termoplastik elastomer (COPE) ve poli(etilen-ko-vinil asetat) polimerleri kullanılarak, eriyik harmanlama yöntemiyle ısı-duyarlı şekil hafızalı polimer harmanlar hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer harmanların morfolojik, ısı, mekanik ve şekil hafızası özelliği incelenmiştir. Ağırlıkça %50 COPE ve %50 EVA içeren polimer harman eş-sürekli morfolojisi gösterirken, diğer kompozisyonların damlacık morfoloji sergilediği belirlenmiştir. EVA varlığında COPE polimerinin erime ve kristalizasyon sıcaklığı artarken, EVA polimerinin erime ve kristalizasyon sıcaklıkları değişmemiştir. Isıl-duyarlı şekil hafızası analizleri sonucunda, polimer harman içerisindeki EVA miktarı arttıkça şekil sabitleme (R_f) ve şekil geri kazanım (R_r) oranlarının yükseldiği görülmüştür. 30C-70E polimer harmanının, %94,88 şekil sabitleme oranı ve %89,20 şekil geri-kazanım oranı ile en iyi şekil hafıza özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Diğer yandan, yüksek deforme edilebilirlik ve ortalama R_f ve R_r değerleriyle, 50C-50E polimer harmanı, optimum özellikler sergilemiştir. 50C-50E polimer harmanının sıcak su içerisindeki şekil hafızası analizi, malzemenin deforme edilip soğutulmasından sonra geçici şeklini koruduğunu ve tekrar ısıtıldığında hızlı bir şekilde kalıcı şekline büyük oranda geri döndüğünü göstermiştir.

Preparation of thermo-responsive shape memory copolyester thermoplastic elastomer (COPE) and poly(ethylene-co-vinyl acetate) polymer blends

H I G H L I G H T S

- Preparation of COPE/EVA blend through melt mixing
- Determination of shape memory properties
- Effect of composition on morphology

Article Info

Research Article

Received: 19.04.2020

Accepted: 13.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.722364

Keywords:

Shape memory,
polymer blend,
COPE,
EVA,
morphological properties

ABSTRACT

Thermo-responsive shape memory polymers (SMP) are smart materials that have the ability to change their shape in the presence of a heat stimuli. In this study, Thermo-responsive shape memory polymer blends which contain different portions of copolyester thermoplastic elastomer (COPE) and poly (ethylene-co-vinyl acetate) polymers were prepared by using melt mixing method. Morphological, thermal, mechanical and shape memory properties of the prepared blends were investigated. The polymer blend containing 50 wt% COPE and 50 wt% EVA showed co-continuous morphology, while other compositions were found to exhibit droplet morphology. While the melting and crystallization temperature of the COPE polymer increased in the presence of EVA, the melting and crystallization temperatures of the EVA polymer did not change. Thermo-responsive shape memory property analyses showed that the shape fixing (R_f) and shape recovery (R_r) ratios were increased when the amount of EVA increase in the polymer blend. 30C-70E blend exhibited 94.88% shape fixing ratio and 89.20% shape recovery ratio indicating the best shape-memory property. On the other hand, 50C-50E exhibited optimum properties with relatively higher deformability and moderate R_f and R_r values. The shape memory test of the 50C-50E polymer blend in hot water showed that after the material was deformed and cooled, it retained its temporary shape, and when it was reheated, it quickly returned to its permanent shape.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: emre.tekay@yalova.edu.tr / Tel: +90 226 815 5957

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Şekil hafızalı polimerler (ŞHP); ısı, nem, manyetik alan, elektrik alan gibi bir dış-uyarıcı ile uyarıldıklarında şekillerini değiştirebilen akıllı malzemelerdir [1, 2]. Isıya duyarlı şekil hafızalı polimerler ise bir ısı uyarıcı varlığında geçici şekillerini kalıcı şekilleriyle değiştirebilme kabiliyetine sahip polimerlerdir [3, 4]. Bu malzemeler geçiş sıcaklıklarının üzerinde bir sıcaklığa ısıtıldıklarında geçici şekillerinden kalıcı şekillerine dönüş yaparlar ve bu özellikleriyle sensör, aktüatör, ambalaj ve medikal uygulamaları için potansiyel taşımaktadırlar [1]. Isıl duyarlı şekil hafızalı polimerler en az iki fonksiyonel bileşene ihtiyaç duyarlar. Bunlardan biri faz değiştiren anahtar bileşendir ve geçici şeklin sabitlenmesinden sorumludur. Diğer bileşen olan elastomerik bileşen ise kolaylıkla deforme edilebilir ve şekil geri kazanımını sağlamak için gerekli itici gücü sağlar [5].

Şekil hafızalı polimerler yapısal olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi kovalent çapraz bağ veya fiziksel çapraz bağ içeren amorf ya da kristalin kopolimerler, diğeri ise polimer harmanlarıdır. Kopolimerler yüksek performanslı şekil hafızası özelliği sergilese de, sentezleri ve karakterizasyonları karmaşık ve zahmetlidir. Polimer harmanları, ŞHP üretiminde hazırlanış ve tasarım bakımından çok daha basit bir yol sunar. Şekil hafızalı polimer harmanlar genellikle, birbiriyle uyumsuz olan, bir elastomer bileşen ve faz değiştirebilen bir anahtar bileşenden oluşur. Elastomer bileşen herhangi bir kauçuk veya termoplastik elastomer olabilirken, anahtar bileşen amorf ya da kristalin bir polimer olabilir. Bileşenlerin uyumsuzluğu nedeniyle optimum şekil hafızası performansına, uygun faz morfolojisi ile ulaşılabilmektedir [3].

Çok fazlı polimer harmanlarda, şekil değiştirmenin gerçekleştiği sıcaklık (T_{trans}) olarak camsı geçiş sıcaklığı (T_g) yerine daha keskin ve belirlenmesi daha kolay olan erime sıcaklığı (T_m) tercih edilir [4]. Polimer harman, şekil değiştirme sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta ($T > T_{trans}$) deforme edildiğinde zincir segmentleri yer değiştirir ve üzerindeki yük kaldırılmadan şekil değiştirme sıcaklığının altında bir sıcaklığa ($T < T_{trans}$) soğutulursa geçici şekil sabitlenir ve kalıcı şekle dönmek için kullanılacak olan entropik enerji, sistem içerisinde depolanır. Sıcaklık tekrar şekil değiştirme sıcaklığının üzerine çıkarıldığında ($T > T_{trans}$), malzeme eski şekline geri döner [2]. Şekil hafızası özelliği gösteren poli(stiren-b-bütadien-b-stiren) (SBS)/poli(kaprolakton) (PCL), termoplastik poliüretan (TPU)/PCL, etilen-propilen-dien kauçuğu (EPDM) / poli(etilen-ko-1-octen) (PEO) [1-3], EVA/PCL, TPU/PEO, poli(laktik asit) (PLA)/ poli(vinil asetat) (PVAc) gibi polimer harmanları içeren çalışmalar literatürde raporlanmıştır [6-8].

Bu çalışma kapsamında, şekil hafızalı polimer harmanın şekil geri kazanımını sağlayacak elastomerik bileşen olarak termoplastik elastomer ailesinin bir üyesi olan ester bazlı

termoplastik elastomer (TPE-E) veya kopoliester (COPE) termoplastik elastomer olarak bilinen poly(eter-b-ester) kullanılmıştır. COPE'ler ilk kez Dupont tarafından Hytrel adıyla üretilmiş, sert kristalin poli(butilen tereftalat) (PBT) ve yumuşak amorf poli(eter glikol) segmentlerden oluşan üstün performanslı polimerlerdir [9]. Yüksek erime noktasına sahip kristalin PBT segmenti, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip kristallenemeyen polieter segment için fiziksel çapraz bağ görevi görür [10]. COPE'ler kauçukların fiziksel özelliklerine ve termoplastiklerin kolay işlenebilirliğine sahiptir [11]. Sert segment/yumuşak segment oranı blok kopolimerin kristallliğini etkiler ve böylelikle polimere ait mekanik özelliklerin istenildiği gibi tasarlanmasına izin verir [8]. Bu malzemeler darbeye, yırtılmaya, sünmeye, aşınmaya karşı dirençlidirler ve bu özellikleriyle polikarbonat (PC), poli(etilen tereftalat) (PET) ve poli(vinil klorür) (PVC) gibi bir çok kırılğan polimerin özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılmıştır [11].

Isıl-duyarlı şekil hafızalı polimer harmanın şekil sabitleme ve şekil değişimini sağlayacak anahtar bileşen olarak ise yarı-kristal bir kopolimer EVA kullanılmıştır. EVA, etilen ve vinil asetatın kopolimerizasyonu ile elde edilen, içerdiği vinil asetat ko-monomer miktarına göre de elastomer veya plastik karakter kazanan bir yarı-kristalin kopolimerdir [12]. Bu özellikleriyle, EVA'nın ısı-duyarlı şekil hafızası özelliği sergileyen polimer harmanlarda kullanıldığı çalışmalar raporlanmıştır. Wang ve çalışma grubu, nitril kauçuğu (NBR) ve EVA kullanarak hazırladıkları polimer harmanda şekil sabitleme ve şekil geri kazanım oranlarını %95'ten daha yüksek bulmuşlardır [5]. Bir diğer çalışmada, Zhang ve çalışma grubu farklı oranlarda poli(l-laktik asit) (PLLA) ve EVA kullanarak hazırladıkları harmanlarda, PLLA miktarı arttıkça morfolojinin damlacık morfolojiden sürekli morfolojiye geçiş yaptığını ve harman içerisinde EVA miktarı arttıkça şekil sabitleme ve şekil geri kazanım oranının geliştiğini raporlamışlardır [13]. Lai ve çalışma grubu, farklı olefin blok kopolimerler (OBC) ve EVA kullanarak hazırladıkları harmanlarda %80'in üzerinde şekil sabitleme ve %90'ın üzerinde şekil geri kazanım oranları elde ettiklerini vurgulamışlardır [14].

Bu çalışma kapsamında literatürden farklı olarak, değişik oranlarda bir termoplastik elastomer olan COPE ve bir yarı-kristalin polimer olan EVA polimerleri kullanılarak eriyik harmanlama yöntemiyle yeni ısı-duyarlı şekil hafızalı polimer harmanları hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemelerin; ısı-duyarlı şekil hafızası performansları, mekanik, reolojik ve morfolojik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Isıl-duyarlı ŞHP harmanların üretiminde kullanılan COPE polimeri, Hytrel G3548L (sertlik 35 Shore D, eriyik akış indeksi 10 g/10min 190°C/2,16 kg) ticari koduyla Dupont

(ABD) firmasından ve ağırlıkça %18 vinil asetat içeren EVA polimeri, Alcludia PA-538 (sertlik 38 Shore D, eriyik akış indeksi 2 g/10min 190°C/2,16 kg) ticari koduyla Repsol (İspanya) firmasından temin edildi. Kloroform ve toluen Sigma-Aldrich (ABD) firmasından satın alındı.

2.2. ŞHP Harmanların Hazırlanması (Preparation of SMP Blends)

Değişik oranlarda COPE ve EVA içeren polimer harmanlar eriyik harmanlama yöntemiyle dahili karıştırıcı (RTX-M40 Kökbir Makina, Türkiye) kullanılarak üretildi. Eriyik harmanlama işlemi 180°C sıcaklık, 80 rpm rotor hızı ve 8 min karıştırma süresiyle gerçekleştirildi. Hazırlanan polimer harmanlara ait isim kodları ve kompozisyonları Tablo 1’de verilmiştir. Elde edilen polimer harmanlar bir sıcak pres (Gülner Makina, Türkiye) yardımıyla 190°C sıcaklık, 110 bar basınç altında 2 min sıcak preslenerek eritildi ve daha sonra 15°C sıcaklık, 130 bar basınç ile 3 min preslenerek soğutulularak 50x50x1mm³ (plaka-1) ve 70x70x0,35 mm³ (plaka-2) şekillerinde kalıplandı.

Tablo 1. Hazırlanan ŞHP harmanlara ait kompozisyonlar
(Compositions of prepared SMP blends).

Kod	COPE Miktarı (ağırlıkça %)	EVA Miktarı (ağırlıkça %)
30C-70E	30	70
40C-60E	40	60
50C-50E	50	50
60C-40E	60	40
70C-30E	70	30

2.3. ŞHP Harmanların Karakterizasyonu (Characterization of SMP Blends)

ŞHP harmanların morfolojik özellikleri, sıcak presle şekillendirilmiş numunelerin sıvı azot altında kırılmış yüzeyleri aşındırıldıktan sonra Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi ile incelendi. 30C-70E ve 40C-60E polimer harmanlarının yüzeyleri kloroform ile oda sıcaklığında 15 min, 70C-30E ve 60C-40E harmanlarının yüzeyleri ise toluen ile 50°C sıcaklıkta 20 min bekletilerek aşındırıldı. 50C-50E polimer harmanının yüzeyi ise her iki çözücü ile ayrı ayrı aşındırıldı. Aşındırılmış yüzeyleri altın ile kaplanan numunelerin SEM analizleri, Inspect S50 (FEI Inc. -ABD) cihazıyla gerçekleştirildi.

Polimer harmanı oluşturan COPE ve EVA polimerleri arasındaki etkileşimler FTIR (Fourier transform infrared) spektroskopisi (Perkin Elmer 1600 FTIR-ATR – ABD) ile incelendi. FTIR analizinden önce analizi yapılacak olan saf COPE, saf EVA ve 50C-50E harmanı 3 h süreyle 80°C’de vakum etüvünde kurutuldu.

ŞHP harmanların dönüşüm sıcaklığı (T_{trans}) ve kullanılan polimerlerin diğer geçiş sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleriyle, DSC-Q200 (TA Instruments, ABD) cihazı kullanılarak, inert azot gazı atmosferi altında belirlendi. Analizler üç basamakta

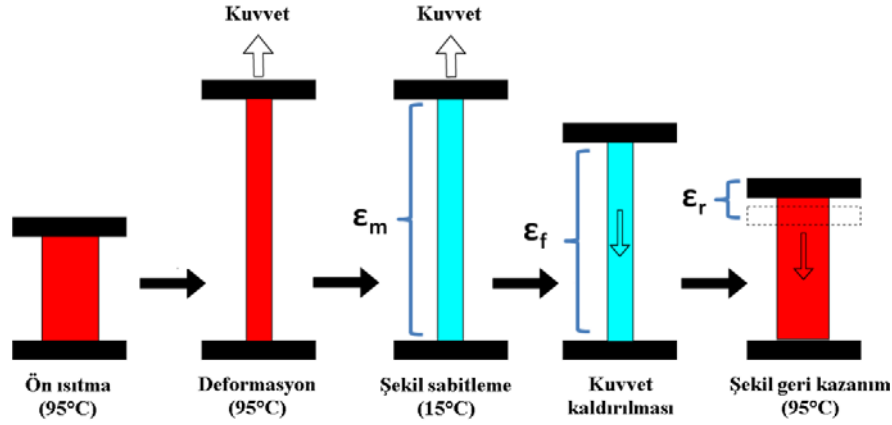
gerçekleştirildi; ilk basamakta numuneler oda sıcaklığından 210°C’ye 20°C/min hızla ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 1 min bekletilerek ısı geçişleri silindi. İkinci basamakta -75°C sıcaklığa 10°C/min hızla soğutuldu ve üçüncü basamakta 10°C/min hızla tekrar 210°C’ye ısıtıldı. Erime sıcaklıkları (T_m) endotermik pik maksimumlardan, kristalizasyon sıcaklıkları (T_c) ise ekzotermik pik maksimum değerlerinden bulundu. EVA polimeri içerisindeki polietilene (PE) ait ve COPE polimeri içerisindeki PBT’ye ait kristallenme dereceleri (X_c), DSC analizinin üçüncü basamağında elde edilen erime piklerinin erime entalpileri kullanılarak ve Eş. 1’den yararlanılarak hesaplandı.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \times \frac{1}{W} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte, ΔH_f ilgili polimere ait erime entalpisi, ΔH_{f0} ilgili polimerin %100 kristalin haline ait erime entalpisini, W ilgili polimerin polimer harman içerisindeki ağırlık oranını temsil etmektedir. Hesaplamalarda, polietilen ve PBT için ΔH_{f0} değerleri sırasıyla 293 J/g [15] ve 144,5 J/g [10] olarak alındı.

Üretilen polimer harmanların statik mekanik özellikleri 1 kN yük hücresine sahip Zwick/Roell universal test cihazı kullanılarak gerçekleştirilen çekme testleriyle incelendi. Çekme testleri oda sıcaklığında ve 50 mm/min çekme hızıyla gerçekleştirildi. Test numuneleri sıcak preste üretilen plaka-2’den ISO 527-5a standardına uygun bıçak kullanılarak kesildi.

Polimer harmanların ısı-duyarlı şekil hafızası performansları DMA-Q800 (TA Instruments, ABD) Dinamik Mekanik Analiz cihazıyla çekme modunda ve kuvvet kontrolü yöntemiyle belirlendi. Test örnekleri sıcak preste üretilen plaka-2’den 5x25x0,35 mm³ ölçülerinde kesilerek gerçekleştirildi. Test prosedürü dört basamaklı olarak gerçekleştirildi; 1) *Deformasyon*: test örnekleri sabit hızla EVA polimerinin erime sıcaklığının biraz üzerinde belirlenen dönüşüm sıcaklığına (T_{trans}) ısıtıldı. T_{trans} sıcaklığı DSC analiziyle EVA polimerinin erime sürecinin tamamlandığı sıcaklığın üzerinde bir sıcaklık olan 95°C olarak belirlendi. Test örneği bu sıcaklıkta, sıcaklık dengelenene kadar 2 min tutuldu ve daha sonra sabit kuvvetle çekilerek deforme edildi. 2) *Şekil Sabitleme*: Deformasyona uğramış haldeki örnek, üzerindeki kuvvet sürdürülerek şekil sabitleme sıcaklığına (T_{fix}) kadar soğutuldu. T_{fix} sıcaklığı DSC analiziyle EVA polimerinin kristalizasyon sürecinin tamamlandığı sıcaklığın altında bir sıcaklık olan 15°C olarak belirlendi. Test örneği bu sıcaklıkta 5 min tutularak, geçici şeklini alması sağlandı (ϵ_m). 3) *Kuvvetin kaldırılması*: Şekil sabitleme sıcaklığındaki örneğin üzerindeki gerilim kaldırıldı ve 10 min beklenerek geçici şekildeki sabitlenen deformasyon belirlendi (ϵ_f). 4) *Şekil Geri Kazanım*: Örnek tekrar T_{trans} sıcaklığı olan 95°C’ye 10°C/min hızla ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 min beklenerek polimer harmanın ilk şekline geri dönüşü izlendi. Şekil hafızası performansının analizi Şekil 1’de şematize edilmiştir. Geri dönüş adımı tamamlandıktan sonra kalıcı



Şekil 1. Şekil hafızası analiz prosedürü şeması (Scheme for procedure of shape memory analysis).

gerinim (deformasyon) miktarı (ϵ_r) belirlendi. Elde edilen veriler kullanılarak polimer harmanlara ait şekil sabitleme oranı (R_f) ve şekil geri kazanım oranı (R_r) Eş. 2 ve Eş. 3 kullanılarak belirlendi [16].

$$R_r = \frac{\epsilon_m - \epsilon_r}{\epsilon_m} \quad (2)$$

$$R_f = \frac{\epsilon_f}{\epsilon_m} \quad (3)$$

COPE/EVA polimer harmanlarının sıcak su ortamındaki şekil hafızası performansı, sıcak su banyosu kullanılarak incelendi. Bu amaçla, seçilen numunenin sıcak preste hazırlanan plaka-1 numunesinden $5 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$ boyutlarında kesilen örnek, 95°C (T_{trans}) sıcaklığa sahip su içerisine daldırılarak 10s süreyle ısıtıldıktan sonra helis şeklinde deforme edilerek, üzerindeki yük kaldırılmadan 15°C (T_{fix}) sıcaklığa sahip su içerisine daldırılarak 30s süreyle soğutuldu ve geçici şekli verildi. Helis şeklindeki polimer harman, tekrar 95°C sıcaklığa sahip su içerisine daldırılarak örneğin eski şekline dönüşü izlendi.

Polimer harmanların reolojik özellikleri bir paralel disk reometre yardımıyla (DHR-1 TA Instruments, ABD) frekans taraması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Analiz prosedürü olarak; 0,15 ile 100 rad/s frekans aralığı, 0,1 gerinim ve 180°C sıcaklık kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Morfolojik Karakterizasyon (Morphological Characterization)

Polimer harmanların sıvı azot altında kırılmış ve yüzeyleri aşındırılmış SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2a, b ve c, toluen kullanılarak EVA fazının uzaklaştırılmasıyla, Şekil 2d,e ve f ise kloroform kullanılarak COPE fazının uzaklaştırılmasıyla elde edilmiştir. Görüntülerden açıkça görüldüğü üzere, polar COPE ve göreceli daha az polar EVA polimerleri arasındaki uyumsuzluktan dolayı oluşan yüksek ara yüzey gerilimi nedeniyle, polimer harmanlar bütün kompozisyonlar için faz-ayrılmış yapı sergilemiştir [9, 17,

18]. Düşük yükleme oranlarından (ağırlıkça %30) yüksek yükleme oranlarına gidildikçe, hem COPE hem de EVA fazının küresel damlacık-benzeri yapıdan, eş-sürekli yapıya ve daha sonra matris faza dönüştüğü görülmektedir. 70C-30E harmanında küresel damlacıklar halinde dağılan EVA fazı (Şekil 2a), 60C-40E harmanında artan EVA miktarı ile daha büyük bölgeler oluşturarak eş-sürekli benzeri morfoloji (Şekil 2b) oluşturmuştur. 50C-50E kompozisyonunda EVA fazı COPE fazı ile eş-sürekli faz oluşturmuş (Şekil 2c ve f) ve daha yüksek EVA yüklemelerinde (ağırlıkça %60 ve %70) ise EVA fazı matris faza, COPE fazı ise dağılan faza (Şekil 2d ve e) dönüşmüştür. Polimer harmanlarda kullanılan polimerler arasındaki viskozite farkı, harmanın morfolojisinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Sürekli fazın viskozitesi, dağılan fazdan yüksek ise difüzyon kısıtlamasından dolayı dağılan faz daha küçük parçacıklar halinde ve daha düzenli bir dağılım sergiler. Eğer dağılan fazın viskozitesi daha yüksek ise dağılım, daha büyük parçacıklar halinde ve düzensiz şekilde gerçekleşecektir [19]. Şekil 2d ve f 'de görülen fibrilli COPE fazı, düşük viskoziteli COPE polimerinin göreceli yüksek viskoziteli EVA fazı içinde uzama akışı gerçekleştirmesinden kaynaklanmış olabilir [9, 20]. Yine viskozite farkı nedeniyle düşük yükleme oranında (ağırlıkça %30), EVA fazının oluşturduğu damlacıklar (Şekil 2a) göreceli olarak COPE fazının oluşturduğu damlacıklardan (Şekil 2d) daha büyüktür. Bu durum, eriyik harmanlama sırasında yüksek viskoziteli EVA fazının daha düşük viskoziteli COPE fazını daha küçük parçalara ayırması ve birbirinden ayrılan parçaların tekrar birleşmesinin COPE fazı tarafından engellenmesinden kaynaklanmış olabilir. Morfolojik analizler sonucu EVA baskın kompozisyonların uyumluluk açısından daha iyi olduğu söylenebilir [20].

3.2. FTIR Analizi (FTIR analysis)

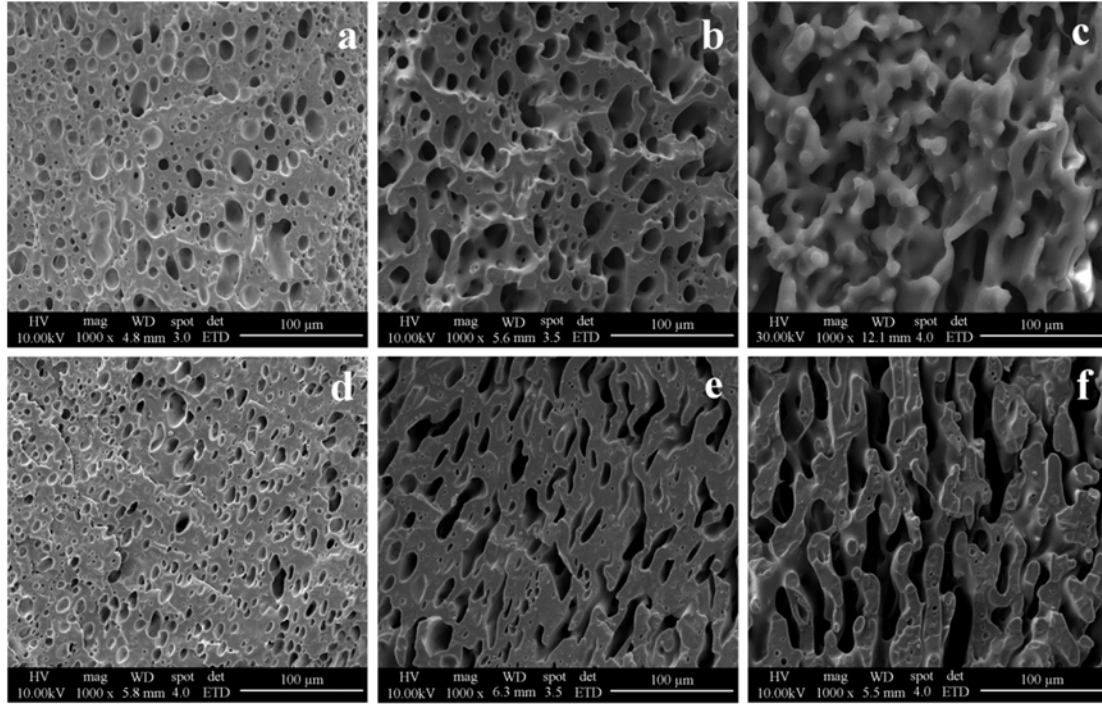
COPE ve EVA polimerleri arasındaki etkileşimler, 50C-50E harmanına ait FTIR analiziyle incelenmiş olup analize ait spektrumlar Şekil 3'de verilmiştir. Bununla birlikte, eriyik harmanlama sırasında COPE ve EVA arasında olası transesterifikasyon ile aşılama ihtimalini değerlendirmek için, 50C-50E harmanından COPE fazı kloroform ile uzaklaştırılmış ve kalan polimerin (50C-50E (A)), FTIR

analizi gerçekleştirilmiştir. COPE fazının uzaklaştırılmasından sonra kalan EVA fazına ait spektrumda COPE polimerine ait karakteristik piklere rastlanılmaması, harmanlama koşullarında COPE'nin EVA polimerine aşılama reaksiyonunun gerçekleşmediğini göstermektedir. Diğer yandan, COPE polimerine ait 1714 cm^{-1} 'deki karbonil ve 1099 cm^{-1} 'deki eter gerilme piklerinin [21, 22], 50C-50E harmanında sırasıyla 1716 cm^{-1} ve 1102 cm^{-1} değerlerine kayması, iki polimeri arasındaki dipol-dipol etkileşimlerden kaynaklanmış olabilir [23]. Buna paralel olarak, EVA polimerine ait 1018 cm^{-1} 'deki C-O gerilme piki, 50C-50E harmanında 1020 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu durum, COPE polimerinin karboksilik asit uç gruplarında bulunan hidroksil

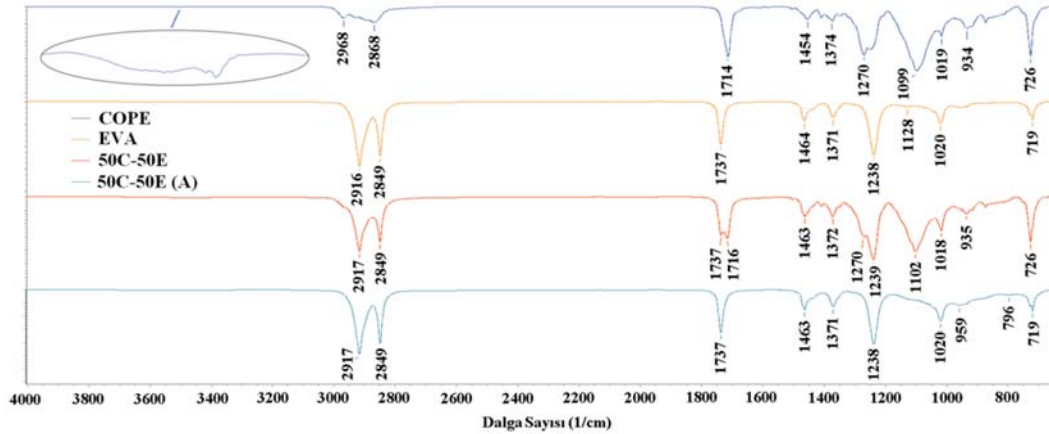
grupları ($3450\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş pik) [24] ile EVA'nın ester oksijeni arasında hidrojen bağı kurması veya COPE üzerindeki polar gruplarla gerçekleştirdiği dipol-dipol etkileşimlerinden kaynaklanmış olabilir.

3.3. DSC Analizi (DSC Analysis)

Polimer harmanlara ve saf polimerlere ait DSC analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Bununla birlikte, Şekil 4'te saf polimerlere ve COPE/EVA harmanlarına ait endotermik termogramlar ve Şekil 5'te ekzotermik termogramlar verilmiştir. Şekil 4'te EVA kopolimerine ait pik maksimum sıcaklıkları (T_m) incelendiğinde, COPE varlığının erime



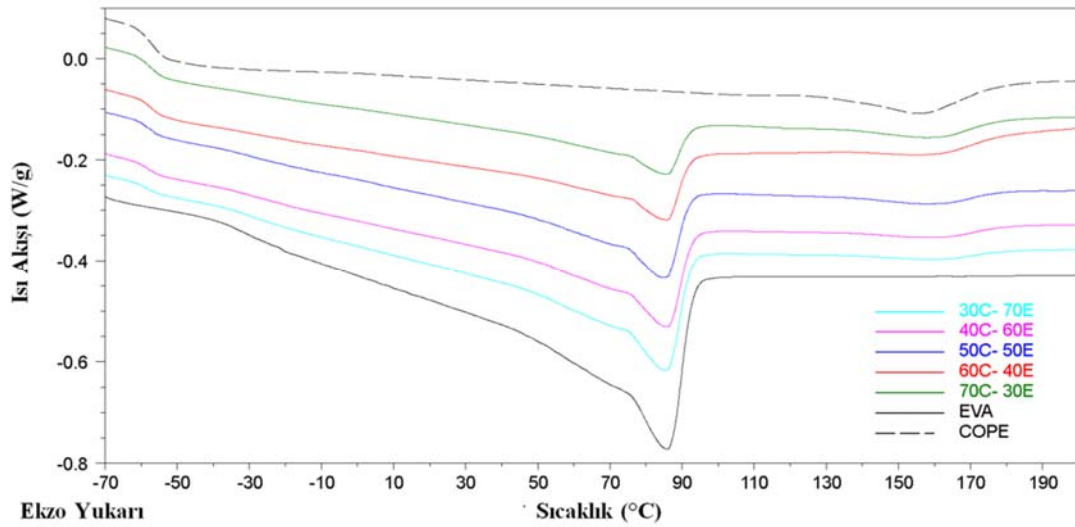
Şekil 2. ŞHP harmanların aşındırılmış yüzey SEM görüntüleri (1000x magnifikasyon); a)70C-30E, b) 60C-40E, c) 50C-50E(polimer harmandaki COPE fazı), d) 30C-70E, e)40C-60E ve f) 50C-50E(polimer harmanındaki EVA fazı)
(The etched surface of SMP blends; a)70C-30E, b) 60C-40E, c) 50C-50E (COPE phase in the blend), d) 30C-70E, e)40C-60E ve d) 50C-50E (EVA phase in the blend)



Şekil 3. Saf COPE, saf EVA, 50C-50E harmanı ve aşındırılmış 50C-50E harmanına ait FTIR spektrumları
(The FTIR spectra of neat COPE, neat EVA, 50C-50E blend and etched 50C-50E blend).

Tablo 2. Polimer harmanlara ve saf polimerlere ait DSC analiz sonuçları
(results of DSC analysis of polymer blends and neat polymers)

Malzeme	T _{gEVA} °C	T _{cEVA} °C	T _{mEVA} °C	ΔH _{fEVA} J/g	X _{CEVA} %	T _{gCOPE} °C	T _{cCOPE} °C	T _{mCOPE} °C	ΔH _{fCOPE} J/g	X _{CCOPE} %
70C-30E	-29,0	67,1	86,0	12,5	14,2	-58,6	124,1	160,1	4,1	4,0
60C-40E	-28,7	67,2	86,0	16,4	14,0	-58,0	124,1	160,6	3,8	4,3
50C-50E	-29,5	67,1	84,3	21,5	14,7	-57,9	123,4	159,8	3,2	4,5
40C-60E	-28,9	67,0	86,1	25,2	14,3	-58,2	125,7	161,6	2,7	4,6
30C-70E	-29,1	67,2	85,8	29,5	14,4	-59,0	124,4	161,6	2,0	4,7
COPE	-56,6	108,7	156,6	8,5	5,9
EVA	-32,1	66,6	86,2	42,1	14,4

**Şekil 4.** Polimer harmanlara ve saf polimerlere ait endotermik erime pikleri
(Endothermic melting peaks of the polymer blends and neat polymers)

sıcaklığını çok etkilemediği söylenebilir. Endotermik erime sürecinin hem saf EVA hem de polimer harmanlarda 95°C'nin hemen öncesinde tamamlandığı izlenmiştir. Böylelikle, ısıl-duyarlı şekil hafızalı polimer harmanlar için dönüşüm sıcaklığı (T_{trans}) 95°C olarak belirlenmiştir. EVA polimerinin erime entalpilerinden yararlanılarak hesaplanan kristalizasyon dereceleri karşılaştırıldığında ise COPE elastomerinin varlığının EVA polimeri yapısındaki polietilen segmentin kristallenmesi üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür.

COPE termoplastik elastomerinin erime sıcaklığı incelendiğinde ise, EVA polimeri varlığında PBT segmentin erime sıcaklığının yükselme eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Bu durum, PBT polimeri üzerindeki karboksilik asit ve karbonil (C=O) gruplarının (Şekil 2), EVA polimerine ait ester oksijeni ve karbonil (C=O) gruplarıyla olan etkileşimler ve iki polimer arasında kurulabilecek olan olası fiziksel etkileşimler sayesinde gerçekleşmiş olabilir. Erime sıcaklığının aksine, EVA varlığında COPE elastomerinin kristalizasyon derecesi azalmaktadır (Tablo 2). EVA polimeri ile COPE arasındaki ikincil etkileşimler, COPE üzerindeki PBT blokların kristallenmesini engellemiş olabilir. Ancak, PBT kristalizasyon derecesi azalırken erime sıcaklığının

yükselmesi, PBT segmentin saf haline göre daha az sayıda ve daha büyük sferülitler oluşturmasıyla açıklanabilir [25].

Şekil 5'te saf polimerlere ve polimer harmanlara ait ekzotermik kristalizasyon pikleri görülmektedir. EVA'nın kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon derecesinin COPE varlığından etkilenmediği belirlenmiştir. Bütün polimer harmanlarda, kristalizasyon pik maksimum sıcaklıkları 67°C dolayında değişmektedir ve kristalizasyon yaklaşık 35°C sıcaklıkta tamamlanmaktadır. Kristalizasyonun tamamlandığı bu sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklık olan 15°C, COPE/EVA şekil hafızalı polimer harmanları için şekil sabitleme sıcaklığı (T_{fix}) olarak belirlenmiştir. COPE termoplastik elastomerin PBT segmentine ait kristalizasyon sıcaklığı incelendiğinde (Şekil-3b), polimer harmanlarda, EVA varlığında COPE'nin kristalizasyon pik maksimum sıcaklığının 108°C'den 125°C'ye kadar yükseldiği görülmektedir. Bu durum, yüksek eriyik viskozitesine sahip EVA polimerinin düşük viskoziteli COPE için kristallenmeyi başlatabileceği bir nükleasyon ajanı gibi davranmasından kaynaklanmış olabilir [25-27].

Harmanları oluşturan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 2'de verilmiştir. EVA polimerine ait T_g değerinin COPE varlığında yaklaşık 3°C yükseldiği görülmektedir. Bu

durum, EVA içindeki amorf bölgede bulunan polar yapılı vinil asetat gruplarının COPE'nin polar yapılı kristalin PBT bloklarıyla etkileşiminin sonucunda hareketlerinin kısıtlanmasından kaynaklandığı olasıdır. Yumuşak amorf EVA faz ile sert kristalin PBT blok arasındaki bu etkileşimler aynı zamanda COPE'nin PBT blokunun kristallik oranının azalmasını da nedeni olabilir. PBT bloklardaki kristallik oranının azalması, COPE'nin yumuşak segmentine ait camsı geçiş sıcaklığının (-56, 55°C) da yaklaşık 2°C daha düşük sıcaklıklara inmesine neden olmuş olabilir.

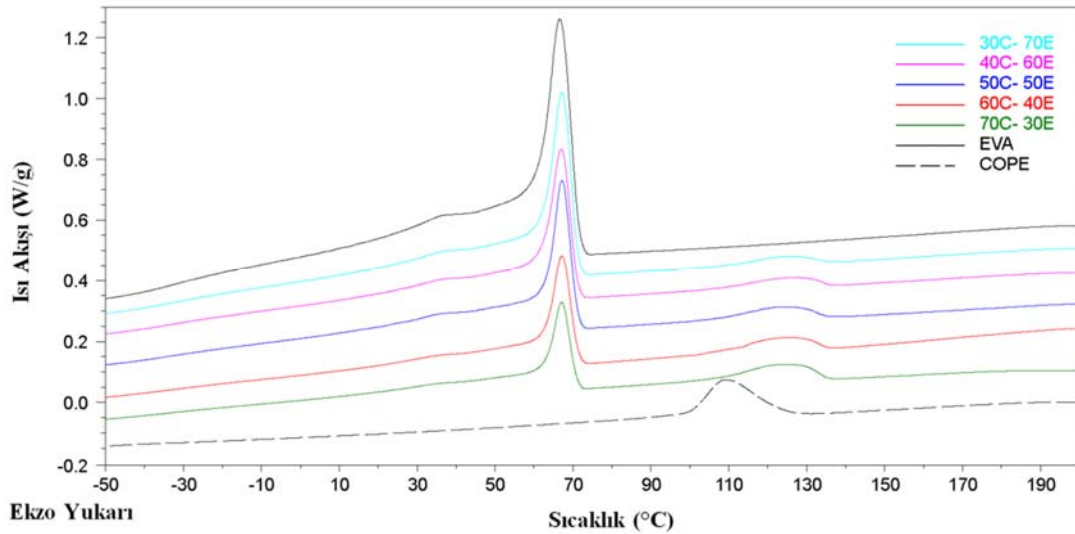
3.4. Mekanik Özellikler (Mechanical Properties)

Polimer harmanlar ve saf polimerlerin statik mekanik özellikleri, oda sıcaklığında gerçekleştirilen çekme testleriyle analiz edilmiştir. Analize ait sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Hazırlanan bütün polimer harman kompozisyonları saf EVA ve saf COPE'ye göre daha düşük çekme mukavemeti, kopma uzaması ve tokluk değeri sergilemiştir. Bu durum, EVA ve COPE arasındaki uyumsuzluk nedeniyle ara yüzey etkileşimlerinin azlığından ve saf polimerler içerisindeki sürekliliğin azalmasından kaynaklanmaktadır [19]. EVA'nın baskın olduğu harmanlarda mekanik özelliklerin, COPE fazının baskın olduğu harmanlara göre daha iyi olması, yüksek viskoziteli

EVA fazının düşük viskoziteli COPE fazını daha küçük parçacıklar halinde dağıtması ve bu harmanlarda polimerler arasındaki etkileşimlerin daha yüksek olmasından ve böylece uygulanan gerilimin fazlar arasında birbirine aktarılabilmesinden kaynaklanabilir (Şekil 2) [11]. En düşük çekme mukavemeti, kopma uzaması ve tokluk değerini her iki fazın da sürekli morfoloji gösterdiği C50-E50 harmanı sergilemiştir (Şekil 2). Bu durum, polimer harman içerisinde herhangi bir fazın matris özelliği sergilememesi nedeniyle, uygulanan gerilimin iki polimer faz arasındaki zayıf etkileşimler tarafından karşılanmasından ve neticesinde erken kırılmanın oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu durum, polimerlerden birinin matris ve diğerinin dağılan faz olduğu harmanlarda, yukarıda bahsedilen özelliklerin C50-E50 harmanına göre göreceli daha yüksek değerler sergilemesiyle de örtüşmektedir. Elastik modül değerleri beklenildiği üzere harmanı oluşturan iki polimerin modül değerlerinin arasında değerler almaktadır. Polimer harmanda göreceli daha sert bileşen olan EVA (38D Shore) miktarı arttıkça ve yumuşak COPE (35D Shore) miktarı azaldıkça modül değerinin arttığı belirlenmiştir [11].

3.5. Şekil Hafızası Özellikleri (Shape Memory Properties)

Polimer harmanlara ait şekil sabitleme (R_f) ve şekil geri kazanım (R_r) oranları DMA cihazı kullanılarak çekme



Şekil 5. Polimer harmanlara ve saf polimerlere ait ekzotermik kristalizasyon pikleri
(Exothermic crystallization peaks of the polymer blends and neat polymers)

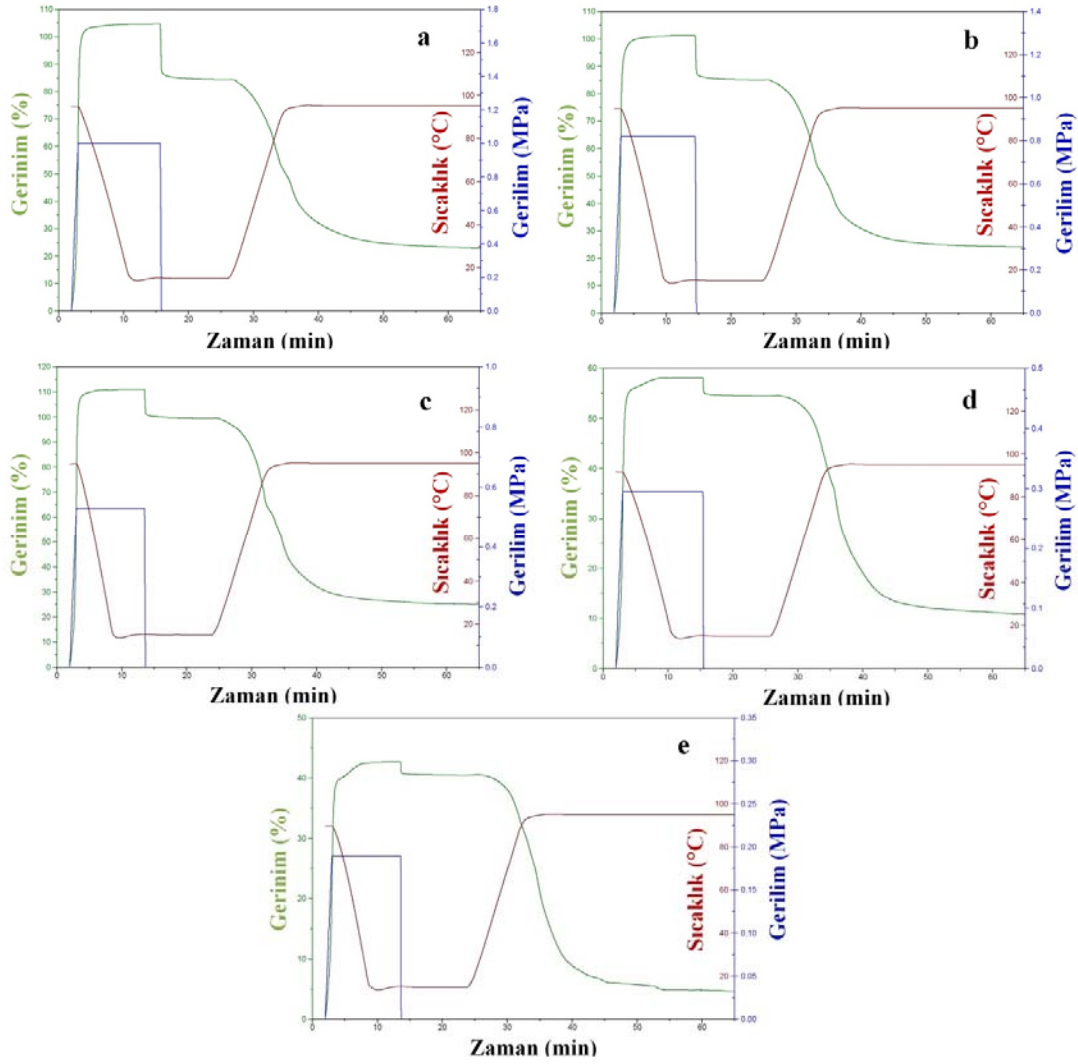
Tablo 3. Polimer harmanlara ve saf polimerlere ait çekme test sonuçları
(Tensile test results of polymer blends and neat polymers)

Malzeme	Elastik Modül MPa	Çekme Mukavemeti MPa	Kopma Uzaması %	Tokluk Nmm
COPE	32,3 ± 0,8	13,8 ± 0,8	813,1 ± 87,9	4077,0 ± 834,8
EVA	42,8 ± 2,9	19,3 ± 2,7	602,8 ± 148,8	3926,1 ± 1079,3
70C-30E	34,0 ± 0,8	5,1 ± 0,3	322,6 ± 46,5	844,9 ± 144,7
60C-40E	35,1 ± 1,5	4,9 ± 0,1	284,8 ± 0,7	722,3 ± 6,2
50C-50E	36,8 ± 2,0	4,7 ± 0,6	188,9 ± 35,2	478,8 ± 108,3
40C-60E	37,9 ± 0,5	6,8 ± 0,9	375,2 ± 42	1102,9 ± 202,5
30C-70E	38,3 ± 0,6	8,0 ± 0,7	379,6 ± 25,4	1345,1 ± 113,6

modunda ve kuvvet kontrolü metoduyla belirlenmiştir. Şekil sabitleme ve şekil geri-kazanım çevrimi, gerilim ve sıcaklık değişkenlerine bağlı olarak gerinim (deformasyon) değerlerinin ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Analize ait termomekanik grafikler Şekil 6'te ve analiz sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Polimer harmanlar öncelikle, anahtar bileşen olan EVA'nın erime sıcaklığının üzerindeki 95°C'ye (T_{trans}) ısıtılmış ve sabit gerilimle deforme edilmiştir. Deforme haldeki harmanların üzerlerindeki yük kaldırılmadan EVA'nın kristalizasyonunun tamamlandığı şekil sabitleme sıcaklığı (T_{fix}) 15°C'ye soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 5 min bekletilerek malzemenin geçici şeklini alması sağlanmıştır (ϵ_m). COPE polimerinin matris olduğu 70C-30E ve 60C-40E ile eş-sürekli morfolojiye sahip 50C-50E polimer harmanları başlangıç boyutlarının yaklaşık %100'ü kadar deforme edilebilirken, EVA polimerinin matris olduğu 40C-60E ve 30C-70E harmanları ise, deformasyonun EVA polimerinin erime sıcaklığının üzerinde (yüksek viskoz karakter) gerçekleşmesinden dolayı sırasıyla ancak %58 ve %48

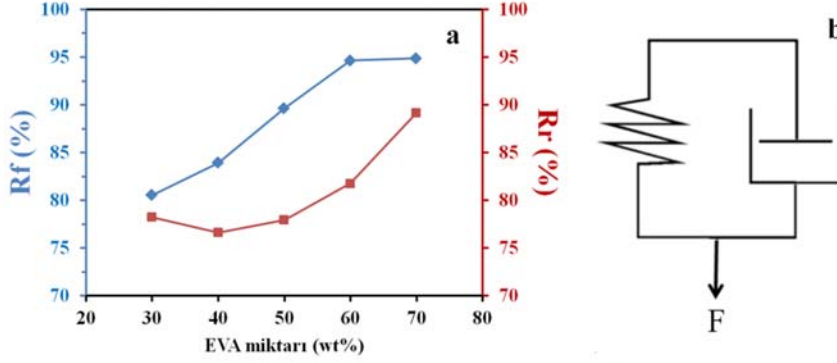
deforme edilebilmiştir. Süre sonunda, soğuyan malzemenin üzerindeki yük kaldırılmış ve harmanın geçici şeklini tamamen alması için 10 min beklenmiştir. Böylelikle, malzemenin geçici şekli hangi derecede koruduğu saptanarak (ϵ_f), malzemenin şekil sabitleme oranı (R_f) Eş. 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Malzemenin şeklinin tamamen sabitlenmesinin ardından sistem tekrar T_{trans} sıcaklığına ısıtılarak şekil hafızalı polimer harmanların sabit şekillerine geri dönmeleri beklenmiştir. Şekil geri kazanımı tamamlanan malzemelerin üzerinde kalan kalıcı deformasyon (ϵ_r) belirlenmiş ve Eş. 2 kullanılarak polimer harmanların şekil geri-kazanım oranları (R_r) hesaplanmıştır. Şekil hafızası analizleri sonucunda elde edilen R_f ve R_r oranları Tablo 4'te ve bu oranların EVA içeriğine göre değişimleri Şekil 7a'da verilmiştir.

Polimer harmanların şekil hafızası özelliği Voigt modeli ile açıklanabilir (Şekil 7b). Modelde birbirine paralel olarak bağlı bulunan bir yay (elastik bileşen) ve bir yağ kutusu



Şekil 6. COPE/EVA polimer harmanlarının şekil hafızası davranışları a) 70C-30E b) 60C-40E c) 50C-50E d) 40C-60E, e) 30C-70E

(Shape memory behavior of COPE/EVA polymer blends a) 70C-30E b) 60C-40E c) 50C-50E d) 40C-60E and e) 30C-70E).



Şekil 7. a) EVA miktarının R_f ve R_r oranlarına etkisi b) Voigt modeli (a) effects of EVA content on R_f and R_r b) Voigt model).

(viskoz bileşen) bulunmaktadır. Polimer harmanlarda elastik bileşen olan yay elastomer fazı ve viskoz bileşen olan yağ kutusu ise anahtar bileşeni temsil etmektedir. Sistem bir dış gerilim ile deforme edildiğinde, eğer deformasyon süresi gecikme süresinden daha uzun olursa yağ kutusu da yay ile birlikte aynı gerinimde deformasyona uğrar. Yük kaldırılırsa, yay tarafından depolanan enerji sayesinde sistem orjinal haline geri döner. Eğer yük kaldırılmadan önce yağ kutusunun viskozitesi çok yüksek olursa, şekil geri kazanımı çok yavaşlar. Bu durum, deforme edilerek T_{fix} sıcaklığına soğutulan polimer harmanın şekil sabitleme sürecini açıklamaktadır. Sistem tekrar T_{trans} sıcaklığına ısıtıldığında ise anahtar bileşenin erimesi sonucu yağ kutusunun viskozitesi tekrar azalır ve elastomer bileşen olan yayı depoladığı enerji sayesinde malzeme eski şeklini tekrar kazanır [7].

Tablo 4. Polimer harmanlara ait şekil hafızası performans testleri sonuçları
(Shape memory performance test results of polymer blends)

Malzeme	R_f (%)	R_r (%)
70C-30E	80,54	78,26
60C-40E	83,94	76,64
50C-50E	89,64	77,96
40C-60E	94,66	81,78
30C-70E	94,88	89,20

Isıl-duyarlı şekil hafızalı polimer harmanlarda genellikle, elastik bileşen miktarının artmasıyla şekil geri-kazanım performansı (R_r), anahtar bileşen miktarının artmasıyla ise geçici şeklin sabitlenmesi performansının (R_f) gelişmesi beklenir [1]. Bu durum, kristalin anahtar fazın deformasyon sonrası aldığı şekli yüksek oranda koruyabilme kabiliyetinden ve kauçuğumsu fazın deformasyon sırasında uygulanan enerjiyi depolayıp, daha sonra anahtar fazın eriyip yumuşaması sonrasında bu enerjiyi yüksek entropiye sahip olduğu deforme pozisyonundan daha düşük entropiye sahip olduğu eski haline geri dönüş için kullanabilme yeteneği ile açıklanabilir.

COPE/EVA polimer harmanlarının şekil sabitleme oranları (R_f) incelendiğinde, polimer harman içerisindeki EVA oranı artmasıyla, harmanın R_f değerinin doğru orantılı olarak

arttığı görülmektedir (Tablo 4 ve Şekil 7b). En düşük R_r oranını %80,54 değeriyle 70C-30E kompozisyonu ve en yüksek R_f oranını ise %94,88 değeriyle 30C-70E sergilemiştir. Düşük oranda EVA yüklemelerinde, COPE matris içerisinde damlacık formunda bulunan EVA partiküllerinin, uygulanan deformasyon sırasında eski haline dönmeye çalışan COPE elastomerinin deformasyona karşı uyguladığı geri dönme kuvvetini karşılamaya yetmemesi şekil sabitleme oranını düşürmektedir. Ancak, polimer harman içindeki EVA miktarının artmasıyla, EVA partiküllerinin birleşerek büyümesi ve COPE miktarındaki azalma sonucu geri dönme kuvvetinin de azalması neticesinde R_f oranı artmıştır [7].

Şekil geri-kazanım oranları (R_r) oranları incelendiğinde (Tablo 4 ve Şekil 7a), elastomer bileşen olan COPE polimerinin matris olduğu harmanlar olan 60C-40E ve 70C-30E için R_r değeri beklenildiği gibi COPE miktarının azalmasıyla doğru orantılı olarak azalma göstermiştir.. Ancak, ağırlıkça %40'tan daha yüksek oranda EVA yüklemelerinde, R_r değerleri EVA yükleme oranıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Bu durum, 50C-50E kompozisyonunda COPE ve EVA polimerlerinin eş-sürekli morfoloji sergilemeleri (Şekil 2c ve f) ile elastomer bileşen olan COPE ve kendiliğinden ısı-duyarlı şekil hafızası özelliği gösterebilen EVA'nın [28, 29] oluşturduğu sinerjistik etkiden kaynaklanmış olabilir. Daha yüksek EVA yüklemelerinde ise 40C-60E ve 30C-70E polimer harmanlarında R_r değerlerinin, beklenenin aksine daha yüksek değerler almasının nedeni, bu harmanlarda T_{trans} sıcaklığında elde edilen deformasyonların (ϵ_m) diğer kompozisyonlarda elde edilen deformasyonlara göre daha düşük olması olabilir [5]. Ayrıca, bu harmanlar içerisinde matris bileşen olan EVA polimerinin (Şekil 2d ve e) kendiliğinden şekil hafızası özelliği göstermesi etkili olmuş olabilir [28, 29].

Hazırlanan polimer harmanların şekil hafızası performansları genel olarak değerlendirildiğinde, yüksek deforme edilebilirlik (ϵ_m) ile birlikte, ortalama R_f ve R_r değerleri sergileyen 50C-50E kompozisyonu öne çıkmaktadır. 50C-50E polimer harmanının sıcak su ortamındaki şekil hafızası davranışı, sıcak su banyosu

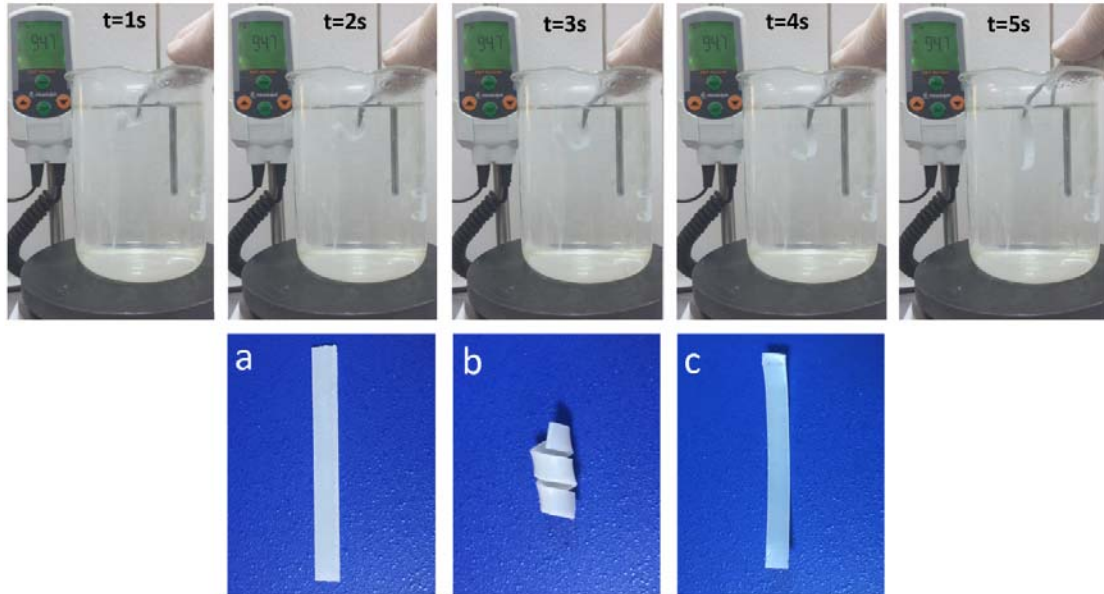
kullanılarak incelenmiştir ve yapılan analize ait görüntüler Şekil 8’de verilmiştir. Polimer harmana ait örnek, öncelikle dönüşüm sıcaklığı olan 95°C sıcaklıktaki suya daldırılarak ve bu sıcaklıkta 10 s süreyle beklenerek EVA fazın erimesi sağlanmıştır. Dönüşüm sıcaklığının üzerindeki örnek, helis şeklinde deforme edilerek şekil sabitleme sıcaklığı olan 15°C’deki suya daldırılarak geçici şeklin sabitlenmesi için 30s beklenmiştir (Şekil 8b). Helis şeklindeki örneğin, tekrar 95°C sıcaklıktaki suya daldırıldığında 5s içerisinde (Şekil 8b) eski şeklini büyük oranda geri kazandığı görülmüştür (Şekil 8c). Bu özellikleriyle hazırlanan COPE/EVA polimer harmanlarının mevcut ısı-duyarlı şekil hafızalı polimerik malzemelere alternatif olabileceği düşünülmektedir.

3.6. Reolojik Özellikler (Rheological Properties)

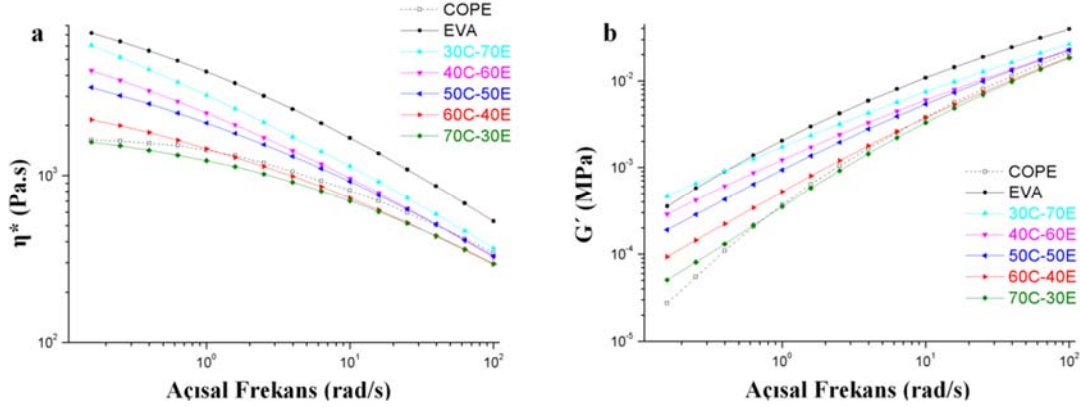
COPE, EVA ve polimer harmanların reolojik özellikleri paralel reometre yardımıyla 180°C’de frekans taraması şeklinde gerçekleştirmiş olup, Şekil 9’da kompleks viskozite (η^*) ve depolama modülü (G') değerlerinin açıl frekansla değişim grafikleri verilmiştir. Saf COPE düşük kayma frekans bölgesinde newtonsal davranış göstermekle birlikte artan frekanslarda kayma incelmeleri sergilemiştir [30]. Diğer yandan, saf EVA ve COPE/EVA polimer harmanların tamamı artan kayma frekansıyla azalan viskozite göstererek newtonsal olmayan kayma incelmeleri sergilemiştir (Şekil 9a). EVA polimeri COPE polimerine göre daha yüksek viskozite değerleri sergilemekle birlikte, yüksek frekanslarda COPE polimeriyle karşılaştırıldığında daha büyük oranda kayma incelmeleri göstermiştir. Bununla birlikte, harmanların viskoziteleri, yüksek viskoziteye sahip EVA’nın harman içindeki miktarı ile doğru orantılı olarak yükselmiştir. Yine düşük frekans değerlerinde, EVA içerisinde ağırlıkça %50 COPE bileşimine kadar viskozite değerindeki azalma, bu orandan sonra daha yüksek şekilde gerçekleşmiştir. Bu

durum büyük olasılıkla, düşük viskoziteli COPE polimerinin harman içerisindeki durumunun sürekli, EVA fazının ise dağılan faz durumuna geçmesinden kaynaklanmaktadır. Saf COPE’nin düşük frekanslarda sergilediği frekans bağımsız newtonsal davranış, COPE/EVA harmanlarında yerini kayma hassas davranışa bırakmış ve frekans arttıkça viskozite azalmıştır. 70C-30E ve 60C-40E harmanlarının saf COPE’den daha düşük viskozite sergilmesi ise, büyük olasılıkla, COPE ile uyumsuz EVA fazının damlacık morfolojisinin iki polimer arasındaki ara yüzey enerjisini düşürmesi ve fazlar arasındaki düşük etkileşimden dolayı ara yüzey kaymasından kaynaklanmaktadır [19, 30]. Bununla birlikte, EVA damlacıklarının COPE matris içerisinde, kayma deformasyonu sırasında kayma yönünde yönlenebilir ve COPE fazı için kaydırıcı etki göstermesi de bu harmanların viskozitelerinin azalmasına neden olmuş olabilir [31, 32].

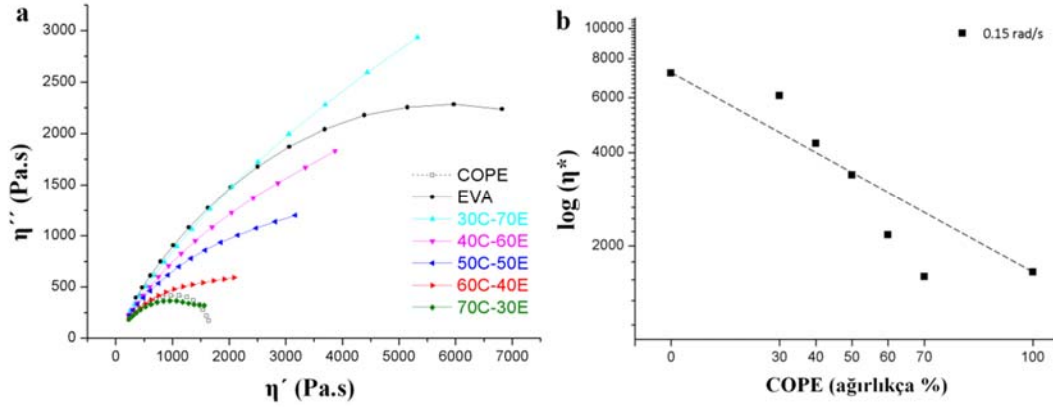
Saf polimerler ve harmanların depolama modülleri artan frekans değerleriyle yükselmiştir (Şekil 9b). Düşük frekans bölgesinde, 30C-70E harmanı, saf EVA’dan daha yüksek modül değeri sergilemiştir. Bu durum, bu kompozisyonda uyumluluğun bir miktar gelişmesi sonucu iki polimere ait moleküller arasındaki dolaşıklıkların artması sonucu modül değerinin yükselmesine neden olmuş olabilir [32]. Bununla birlikte, harmanların düşük frekans bölgesindeki modül değerlerinin kayma hassaslığı, saf COPE’ye kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bu durum, EVA fazının COPE’nin elastik karakterini geliştirdiğini ve relaksasyonun geciktirdiğini göstermektedir [33]. Yüksek frekans bölgesinde, beklenildiği gibi depolama modülleri değerleri artan frekans ile artmıştır ancak, kompleks viskozite değerlerinde olduğu gibi 70C-30E ve 60C-40E harmanlarının modül değerleri, saf COPE’den daha düşük değerler almıştır. Bu durum da bu kompozisyonlardaki uyumsuzluğun yüksek olduğunu ve



Şekil 8. 50C-50E polimer harmanının sıcak su içinde şekil hafızası davranışı (Üstte) şekil geri kazanım süreci, (Altta a) sabit şekil b) geçici şekil ve c) geri kazanılan şekil (Shape memory behavior of 50C-50E polymer blend in hot water (Above) process of shape recovery (Below) a) permanent shape b) temporary shape and c) recovered shape).



Şekil 9. Saf COPE, saf EVA ve polimer harmanlara ait reoloji analiz grafikleri a) kompleks viskozite-frekans eğrileri ve b) depolama modülü-frekans eğrileri (Rheological analyses graphs of neat COPE, neat EVA and polymer blends a) Complex viscosity versus frequency plots b) Storage modulus versus frequency).



Şekil 10. a) Cole-cole eğrisi b) Kompleks viskozitenin COPE miktarıyla değişimi grafiği
(a) Cole-cole plot b) Complex viscosity versus COPE content curve).

uygulanan kayma geriliminin fazlar arasındaki ara yüzeyden birbirine aktarılamadığını göstermektedir. Polimer harmanlarda, COPE ve EVA polimerleri arasındaki etkileşimler, farklı yaklaşımlar kullanılarak reolojik veriler yardımıyla incelenmiştir. Cole-cole grafiği çoğunlukla polimer-polimer harmanları ve polimer kompozitler gibi iki fazlı sistemleri incelemek için kullanılır. Saf polimerlerin ve COPE/EVA harmanlarına ait cole-cole grafiği, Şekil 10a'da verilmektedir. Grafikte, η' , kompleks viskoziteye ait ($\eta^* = \eta' - i\eta''$) dinamik viskozite ($\eta' = G' / \omega$) bileşenini ve η'' , sanal viskoziteyi ($\eta'' = G'' / \omega$) temsil etmektedir [34]. Uyumlu polimer harmanları için, cole-cole grafikleri yarım daire şeklinde gözlenir ve harman kompozisyonlarından bağımsız olarak aynı yarıçapı sürdürür, bununla birlikte yarım daireden sapmalar uyumsuzluğun göstergesidir [34, 35]. COPE/EVA harmanları ve saf polimerlerin cole-cole grafikleri Şekil 10a'da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, bütün harmanların, ölçüm aralığında yarım daire şeklinden saptığı ve grafiklerin harman kompozisyonlarına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Bu durum, bütün COPE/EVA harman kompozisyonları için uyumsuzluğun varlığını göstermektedir [36]. Uyumsuz polimerlerden oluşan harmanlarda, fazlar arasındaki etkileşimleri incelemek için kullanılan bir diğer yaklaşım ise kompleks

viskozitenin harman kompozisyonu ile değişim grafiğidir. COPE/EVA harmanlarına ait 0,15 rad/s'de ölçülen kompleks viskozite değerlerinin COPE miktarı ile değişim grafiği Şekil 10b'de verilmiştir. Düşük frekans değerlerinde, uygulanan kayma gerilimi nedeniyle oluşan molekül yığınlaşmasının viskozite ve elastisite üzerine etkisi daha azdır ve polimerler arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin incelenmesinde kullanılabilir [37]. Uyumsuz polimerler bu yaklaşıma göre üç farklı davranış gösterebilir; a) fazlar arasında güçlü etkileşimlerin görüldüğü homojen harmanların gösterdiği pozitif sapma, b) etkileşimlerin düşük olduğu negatif sapma ve c) etkileşimlerin kompozisyona bağlı olduğu pozitif-negatif sapma [37]. PEO/EVA harmanları, EVA'nın sürekli faz olduğu ağırlıkça %50 COPE içeriğine kadar referans çizgisinden pozitif sapma gösterirken, daha yüksek COPE yüklemelerinde fazlar arasındaki etkileşimler azalmış ve viskozite değerleri negatif sapmalar göstermiştir [19, 37].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışma kapsamında, değişik oranlarda COPE ve EVA polimerleri içeren ısı-duyarlı polimer harmanları hazırlanmıştır. SEM karakterizasyonu ile, bileşen oranının 50/50 olduğunda polimer harmanın eş-sürekli morfoloji

sergilediği, diğer bileşim oranlarında ise fazlardan birinin diğeri içerisinde damlacıklar halinde dağıldığını görülmüştür. FTIR analizi, EVA ve COPE arasında eriyik harmanlama sırasında aşılama reaksiyonunun olmadığını, ancak iki polimerin polar grupları arasında ikincil etkileşimlerin olabileceğini göstermiştir. EVA varlığında COPE'nin erime ve kristalizasyon sıcaklıklarının yükselmesine rağmen, EVA'nın erime ve kristalizasyon sıcaklıklarında belirgin bir değişim görülmemiştir. Reolojik analizler sonucunda polimerlerin uyumsuz olduğu, bununla birlikte fazlar arasındaki etkileşimlerin kompozisyona bağlı olarak değişebileceği belirlenmiştir. COPE/EVA polimer harmanlarının ısı-duyarlı şekil hafızası analizleri, harman içinde EVA konsantrasyonu arttıkça hem şekil sabitleme oranının hem de şekil geri-kazanım oranının geliştiğini ortaya koymuştur. Optimum şekil hafızası özelliğine sahip olan 50C-50E polimer harmanının, sıcak su içerisinde gerçekleştirilen şekil hafızası analizinde, malzemenin geçici şeklini koruduğu ve ısıtıldığında hızlı bir şekilde eski şeklini büyük oranda kazandığı belirlenmiştir. Bu özellikleriyle, yeni COPE/EVA şekil hafızalı polimer harmanlarının aktüatör ve sensör uygulamaları için potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Jing X., Mi H.-Y., Huang H.-X., Turng L.-S., Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly (ϵ -caprolactone)(PCL) blends as self-knotting sutures, *J. Mech. Behav. Biomed.*, 64 94-103, 2016.
- Chatterjee T., Dey P., Nando G. B., Naskar K., Thermo-responsive shape memory polymer blends based on alpha olefin and ethylene propylene diene rubber, *Polymer*, 78 180-192, 2015.
- Zhang H., Wang H., Zhong W., Du Q., A novel type of shape memory polymer blend and the shape memory mechanism, *Polymer*, 50 (6), 1596-1601, 2009.
- Hoehner R., Raidt T., Rose M., Katzenberg F., Tiller J. C., Recoverable strain storage capacity of shape memory polyethylene, *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 51 (13), 1033-1040, 2013.
- Wang L., Hua J., Wang Z., Facile design of heat-triggered shape memory ethylene-vinyl acetate copolymer/nitrile-butadiene thermoplastic vulcanizates via zinc dimethacrylate induced interfacial compatibilization, *Polym Test*, 76 481-489, 2019.
- Han J. L., Lai S. M., Chiu Y. T., Two-way multi-shape memory properties of peroxide crosslinked ethylene vinyl-acetate copolymer (EVA)/polycaprolactone (PCL) blends, *Polym Adv Technol*, 29 (7), 2010-2024, 2018.
- Kurahashi E., Sugimoto H., Nakanishi E., Nagata K., Inomata K., Shape memory properties of polyurethane/poly (oxyethylene) blends, *Soft Matter*, 8 (2), 496-503, 2012.
- Liu C., Qin H., Mather P., Review of progress in shape-memory polymers, *J Mater Chem*, 17 (16), 1543-1558, 2007.
- Praharaj Bhatnagar M., Mahanwar P., Investigating the compatibility of thermoplastic polyester elastomer/high-density polyethylene blends and its effect on the horizontal flame propagation, *Plast Rubber Compos*, 49 (2), 66-78, 2020.
- Wegner G., Fujii T., Meyer W., Lieser G., Structure and properties of segmented polyether-esters. II. Crystallization behavior of polyether-esters with random distribution of hard segment length, *Angew Makromol Chem*, 74 (1), 295-316, 1978.
- Nagarajan V., Mohanty A. K., Misra M., Blends of polylactic acid with thermoplastic copolyester elastomer: effect of functionalized terpolymer type on reactive toughening, *Polym Eng Sci*, 58 (3), 280-290, 2018.
- Lopes Pereira E. C., Fernandes M. E. C., Pontes K., Soares B. G., Influence of protonic ionic liquid on the dispersion of carbon nanotube in PLA/EVA blends and blend compatibilization, *Front Mater*, 6 234, 2019.
- Zhang Z.-x., He Z.-z., Yang J.-h., Huang T., Zhang N., Wang Y., Crystallization controlled shape memory behaviors of dynamically vulcanized poly (l-lactide)/poly (ethylene vinyl acetate) blends, *Polym Test*, 51 82-92, 2016.
- Lai S.-M., Li C.-H., Kao H.-C., Liu L.-C., Shape Memory Properties of Melt-Blended Olefin Block Copolymer (OBC)/Ethylene-Vinyl Acetate Blends, *J Macromol Sci B*, 58 (1), 174-191, 2019.
- Brogly M., Nardin M., Schultz J., Effect of vinylacetate content on crystallinity and second-order transitions in ethylene—vinylacetate copolymers, *J Appl Polym Sci*, 64 (10), 1903-1912, 1997.
- Wei Y., Huang R., Dong P., Qi X.-D., Fu Q., Preparation of polylactide/poly (ether) urethane blends with excellent electro-actuated shape memory via incorporating carbon black and carbon nanotubes hybrids fillers, *Chin J Polym Sci*, 36 (10), 1175-1186, 2018.
- Tekay E., Nugay N., Nugay T., Şen S., Revolution/rotation-type mixing-assisted masterbatch process for polypropylene-based high-impact ternary nanocomposites, *Polym Compos*, 40 (1), 24-36, 2019.
- Doğu S., Tekay E., Şen S., Effects of EVA-g-MA and EVACO compatibilizers/tougheners on morphological and mechanical properties of PP/EVA/HNT blend polymer nanocomposites, *J Compos Mater*, 54 (16), 2195-2215, 2019.
- Aravind I., Ahn K. H., Ranganathaiah C., Thomas S., Rheology, morphology, mechanical properties and free volume of poly (trimethylene terephthalate)/polycarbonate blends, *Ind Eng Chem Res*, 48 (22), 9942-9951, 2009.
- Jafari S.-H., Hesabi M.-N., Khonakdar H. A., Asl-Rahimi M., Correlation of rheology and morphology and estimation of interfacial tension of immiscible COC/EVA blends, *J Polym Res*, 18 (4), 821-831, 2011.
- Erdem M., Novel N-vinylimidazole based copolymeric hydrogels: Synthesis, characterization and swelling properties, *Journal of the Faculty of Engineering and*

- Architecture of Gazi University, 34 (3), 1470-1481, 2019.
22. Eren Ş., Poyraz B., Gökçe N., Şamandar A., Aykanat B., Subaşı S., Investigation of the initiator effect on mechanical, thermal and chemical properties of polyesters used composite material production, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 33 (4), 1383-1396, 2018.
 23. George G., Selvakumar M., Mahendran A., Anandhan S., Structure–property relationship of halloysite nanotubes/ethylene–vinyl acetate–carbon monoxide terpolymer nanocomposites, J Thermoplast Compos Mater, 30 (1), 121-140, 2017.
 24. Kadam P., Kute R., Mhaske S., Effect of nano-alumina concentration on the properties of poly (vinyl chloride)/thermoplastic polyester elastomer blend system, Iran Polym J, 22 (8), 549-560, 2013.
 25. Lucas-Freile A. d., Sancho-Querol S., Yáñez-Pacios A. J., Marín-Perales L., Martín-Martínez J. M., Blends of ethylene-co-vinyl acetate and poly (3-hydroxybutyrate) with adhesion property, Express Polym Lett, 12 (7), 600-615, 2018.
 26. Tábi T., The application of the synergistic effect between the crystal structure of poly (lactic acid)(PLA) and the presence of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) to produce highly ductile PLA/EVA blends, J Therm Anal Calorim, 138 (2), 1287-1297, 2019.
 27. Liu L., Wang Y., Xiang F., Li Y., Han L., Zhou Z., Effects of functionalized multiwalled carbon nanotubes on the morphologies and mechanical properties of PP/EVA blend, J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 47 (15), 1481-1491, 2009.
 28. Wu X., Huang W., Tan H., Characterization of shape recovery via creeping and shape memory effect in ether-vinyl acetate copolymer (EVA), J Polym Res, 20 (8), 150, 2013.
 29. Lai S.-M., Huang P.-H., Kao H.-C., Liu L.-C., Shape Memory Properties of Melt-Blended Ethylene Vinyl Acetate (Eva)/Metallocene Polyethylene Eco-Blends, J Macromol Sci B, 56 (2), 97-113, 2017.
 30. Ellis C. L., Barry C. M., A study of the synergism of poly (vinyl chloride)/polyether-ester blends, J Vinyl Add Techn, 2 (4), 326-329, 1996.
 31. Choi G. D., Jo W. H., Kim H. G., The effect of the viscosity ratio of dispersed phase to matrix on the rheological, morphological, and mechanical properties of polymer blends containing a LCP, J Appl Polym Sci, 59 (3), 443-452, 1996.
 32. Durmus A., Alanalp M. B., Aydin I., Investigation of rheological behaviors of polyolefin blend type thermoplastic elastomers for quantifying microstructure-property relationships, Korea-Aust Rheol J, 31 (2), 97-110, 2019.
 33. Filippone G., Netti P., Acierio D., Microstructural evolutions of LDPE/PA6 blends by rheological and rheo-optical analyses: Influence of flow and compatibilizer on break-up and coalescence processes, Polymer, 48 (2), 564-573, 2007.
 34. López Manchado M. A., Biagiotti J., Kenny J. M., Rheological behavior and processability of polypropylene blends with rubber ethylene propylene diene terpolymer, J Appl Polym Sci, 81 (1), 1-10, 2001.
 35. Bazli L., Khavandi A., Boutorabi M. A., Karrabi M., Correlation between viscoelastic behavior and morphology of nanocomposites based on SR/EPDM blends compatibilized by maleic anhydride, Polymer, 113 156-166, 2017.
 36. Dordinejad A. K., Jafari S. H., Miscibility analysis in LLDPE/LDPE blends via thermorheological analysis: Correlation with branching structure, Polym Eng Sci, 54 (5), 1081-1088, 2014.
 37. Chen Y., Zou H., Liang M., Thermal, rheological, morphological and mechanical properties of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends, Polym Sci Ser A, 56 (4), 465-471, 2014.