



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



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

Şekil Hafızalı Polimerler ve Tekstil Uygulamaları

Shape Memory Polymers and Textile Applications

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

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 1 Ekim 2018 (1 October 2018)

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

Nazife KORKMAZ MEMİŞ, Sibel KAPLAN (2018): Şekil Hafızalı Polimerler ve Tekstil Uygulamaları, Tekstil ve Mühendis, 25: 111, 264-283.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920182511111>

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

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



Derleme Makale / Review Article

ŞEKİL HAFIZALI POLİMERLER VE TEKSTİL UYGULAMALARI

Nazife KORKMAZ MEMİŞ*
Sibel KAPLAN

Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 28.11.2017

Kabul Tarihi / Accepted: 30.04.2018

ÖZET: Şekil hafızalı polimerler, çevresel uyaranların etkisi ile özelliklerinde belirgin değişiklikler gösterebilen akıllı malzemelerdir. Son yıllarda, akıllı tekstiller grubunda yer alan şekil hafızalı polimerlerle ilgili çalışmalarda, çoğunlukla sıcaklık ve su/nem duyarlılığa yoğunlaşmıştır. Literatürdeki çalışmalarda şekil hafızalı polimerlerin tekstil uygulamaları lif çekimi, iplik ve kumaş oluşumu, film, kaplama, laminasyon ve bitim işlemlerinden oluşmaktadır. Bu çalışma kapsamında, şekil hafızalı polimerlerin yapı ve şekil hafıza mekanizmalarının yanı sıra, bu özelliğin polimerden tekstil malzemesine dönüşümü ile ilgili uygulamalar da ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ayrıca şekil hafızalı polimerlerin belirtilen tekstil üretim proseslerindeki kısıtlamaları ile yakın gelecekteki potansiyel uygulamaları da tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Şekil hafızalı polimerler, akıllı tekstiller, şekil hafızalı lif/iplik, şekil hafızalı kumaş, şekil hafızalı laminasyon/kaplama, şekil hafızalı bitim işlemi.

SHAPE MEMORY POLYMERS and TEXTILE APPLICATIONS

ABSTRACT: Shape memory polymers are smart materials that could exhibit significant changes in their properties with effect of environmental stimuli. In recent years, studies covering shape memory polymers, a branch of smart textiles, have focused on temperature and water/humidity sensitivity. In literature, textile applications of shape memory polymers consist of fibre spinning, yarn and fabric formation, film, coating, lamination and finishing applications. In this study, structural and shape memory mechanisms of shape memory polymers were explained and applications related to transformation of shape memory property from polymer to textile material were examined in detail. Furthermore, limitations of shape memory polymers in the mentioned textile production processes and their potential applications in near future were also discussed.

Keywords: Shape memory polymers, smart textiles, shape memory fiber/yarn, shape memory fabric, shape memory lamination/coating, shape memory finishing.

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

DOI: 10.7216/1300759920182511111, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Günümüzde polimerik malzemeler yaşamımızın hemen hemen her alanına girmiş ve gündelik polimerlerden veya ileri mühendislik polimerlerinden mamul ürünler olarak hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Polimerik malzemeler ilk yıllarda çoğunlukla statik yapısal parçalar olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte özellikle son yıllarda kimya sektöründe kaydedilen gelişmeler ve farklı sektörlerin istekleri doğrultusunda çevresel faktörlere karşı özel fonksiyonlar sergileyen ileri mühendislik polimerleri daha fazla dikkat çekmektedir. Bilimsel olarak akıllı polimerler ya da çevresel faktörlere karşı duyarlı polimerler olarak adlandırılan bu malzemeler, sahip oldukları orijinal şekillerini hafızalarında koruyarak sıcaklık [1-4], ışık [5-6], elektrik [7-10], pH [11-13], su/nem [14-18], manyetik alan [19-22], solvent (çözücü) [23] ve iyonik kuvvet [24] gibi çeşitli çevresel uyarıların etkisiyle geçici şekilden orijinal (kalıcı) şekline geri dönüş yeteneğine sahip malzemelerdir. Duyarlı alaşım ve seramik malzemelerle karşılaştırıldığında düşük maliyet, kolay işlenebilirlik, yüksek geri kazanılabilirlik, yapı ve fonksiyon çeşitliliği gibi avantajlar nedeniyle çevresel faktörlere duyarlı polimerler son yıllarda hem akademik hem de endüstriyel çevrelerde yoğun ilgi görmektedir. Çevresel faktörlere duyarlı polimerler, hareket mekanizmalarına göre şekil hafızalı polimerler (SMP) ve şekil değiştiren polimerler olarak sınıflandırılmaktadır [25]. SMP'ler şeklini, geçici olarak deforme olmuş halinden önceden programlanmış orijinal şekline, bir dış uyarının etkisiyle kontrollü bir biçimde değiştirilebilen akıllı malzemeler ailesinin eşsiz bir dalıdır [26, 27]. Bu malzemeler yüksek elastik deformasyon, düşük maliyet, düşük yoğunluk, biyoyumluluk ve biyo-bozunurluk gibi polimerlerin yaygın avantajlı özelliklerini taşımaktadırlar. Ayrıca kolay işlenebilirlik, yüksek geri kazanılabilirlik ve geniş aralıklı şekil geri kazanım sıcaklıkları nedeniyle SMP'ler son yıllarda akıllı malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Belirtilen avantajların yanı sıra çevresel faktörler etkisiyle benzersiz şekil değiştirme kabiliyetleri; SMP'lerin akıllı ve fonksiyonel tekstiller [28], akıllı medikal cihazlar [29], elektrokimyasal cihazlar [30], yapay kaslar ve robot [31], biyomimetik cihazlar [32], elektronikler için ısıyla büzülebilen ambalajlar [33], mikroelektromekanik sistemler [34], uzay araçlarında kendi kendini ayarlayabilen yapılar [35], minyatür manipülatör lokomotifler [36], aktüatörler ve sensörler [37], sönümleyici malzemeler, araç parçaları, oyuncak, saç bakımı ve kimyasal reaksiyonlarda kimyasal besleme gibi birçok farklı alanda kullanılmasını sağlamaktadır [38].

Malzeme ve üretim teknolojileri alanında kaydedilen gelişmelere bağlı olarak geçtiğimiz birkaç yıl içerisinde akıllı fonksiyonel tekstil uygulamalarıyla ilgili çalışmalar dikkat çekmektedir [39-42]. Son yıllarda akıllı fonksiyonel tekstil uygulamalarıyla ilgili çalışmalarda luminesans (parlayan) tekstiller [43], tekstil esası ekranlar [44, 45], duyguları algılayabilen giysiler [46], kendi kendini temizleyen tekstiller [47], sıcaklık ve nem yönetimi yapabilen tekstiller [48] ve kendinden hareketli tekstiller [49] geliştirilmiştir. Çevresel sinyalleri algılayabilen ve ilgili sinyallere cevap verebilen şekil hafızalı polimerler, bahsedilen fonk-

siyonel akıllı tekstillerin geliştirilmesinde birçok araştırmacıya ilham kaynağı olmuştur.

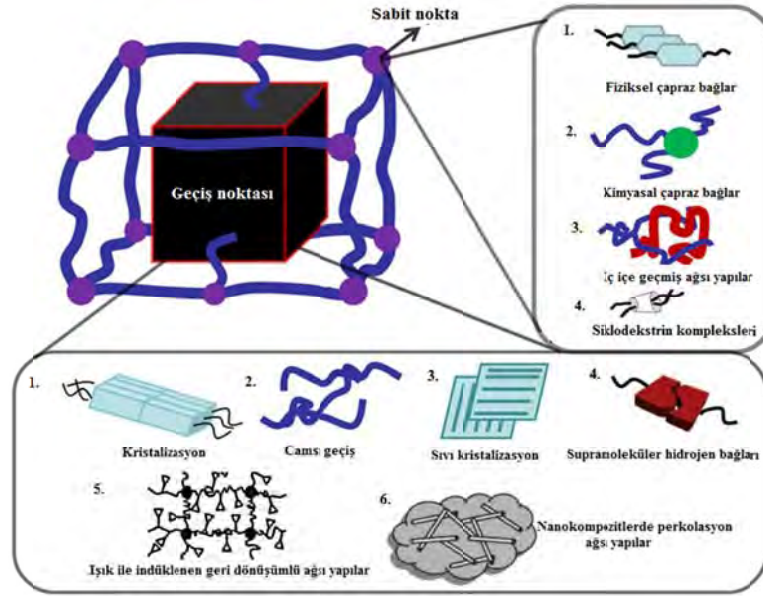
1.1. Şekil Hafızalı Polimerlerin Yapısal Özellikleri

Son yıllarda SMP'ler ile ilgili yapılan kapsamlı araştırmalar; bu polimerlerin sentezi, karakterizasyonu, yeni mekanizma ve potansiyel uygulama alanları dâhil olmak üzere farklı yönlerden yürütülmektedir. SMP'ler, moleküler düzeyde çapraz bağlanmanın (birincil çapraz bağlanmalar) olduğu sabit noktalardan ve bu noktaları birbirlerine bağlayarak makroskopik şeklini kazandıran geçiş noktalarından oluşan elastik polimerik ağı yapılarıdır. SMP'lerin yapıları Şekil 1'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. SMP'lerde sabit noktalar, yapıdaki kimyasal (kovalent bağlar) ya da fiziksel bağlanmaların ve bunlar arasındaki polimer segmentlerinin entropik özellikleri ile kalıcı şeklin hatırlanmasını sağlamaktadır. Sabit noktalardaki fiziksel çapraz bağlanmalar kristaller, amorf sert segmentler veya iç içe geçmiş (entangled chains) zincirler arasında oluşmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda siklodekstrin inklüzyonu esaslı supramoleküler kompleksler de fiziksel sabit noktalar olarak kabul edilmektedir. Geçiş noktaları ise şekil kararlılığı ve şekil geri dönüşümünden sorumludur [38].

SMP'lerde polimerik ağı yapılar kimyasal ve/veya fiziksel çapraz bağlar, iç içe geçmiş yapılar ile oluşmaktadır [50-53]. Geçiş noktaları olarak ise genellikle düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip amorf faz [54, 55], düşük erime sıcaklığına sahip yarı-kristalin faz [56, 57] ve düşük izotropizasyon sıcaklığına sahip sıvı kristalin faz [58, 59] olmak üzere polimer segmentlerinin farklı termal geçiş noktaları kullanılmaktadır. Ayrıca supramoleküler yapılar, ışık ile indüklenen geri dönüşümlü ağı yapılar, çözücüler tarafından oluşturulan tersinir hidrojen bağları ve perkolasyon selüloz nanokristalitlerin oluşturduğu (nanowhisker) ağı yapılar da son yıllarda geçiş noktası olarak kullanılmaktadır (Şekil 1). Şekil hafızalı polimerlerde kullanılan bütün geçiş sistemlerinde, entropik elastik kuvvetler polimer segmentleri arasında oluşmaktadır. Bu nedenle polimer segmentleri arasında moleküller arası kuvvetler ve/veya kovalent bağ ile oluşan fiziksel veya kimyasal etkileşimlerin olması gerekmektedir.

SMP'ler, geçiş noktaları ve sabit nokta yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Geçiş noktalarının duyarlı olduğu uyarının türüne göre SMP'ler; sıcaklık, ışık, elektrik alan, manyetik alan ve su/nem duyarlı şekil hafızalı polimerler olarak sınıflandırılmaktadır. Özellikle sıcaklık duyarlı SMP'ler geçiş noktasının türüne göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) tipi şekil hafızalı polimer ya da kristal erime sıcaklığı (T_m) tipi şekil hafızalı polimer olarak da iki kategoriye ayrılabilir [40].

Moleküller arası kuvvetler ve/veya kovalent bağ ile oluşan sabit noktaların yapısına göre ise SMP'ler, kimyasal çapraz bağlanmış ve fiziksel çapraz bağlanmış SMP'ler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Kimyasal çapraz bağlanmış SMP'ler, termoset SMP olarak da adlandırılmaktadır. Fiziksel çapraz bağlanmış olanlar ise en az iki segment içeren polimer morfolojisi gerektirmektedir ve termoplastik SMP'ler olarak adlandırılmaktadır [1].



Şekil 1. Şekil hafızalı polimerlerin olası formları.

1.2. Şekil Hafızalı Polimerlerin Şekil Hafıza Mekanizması

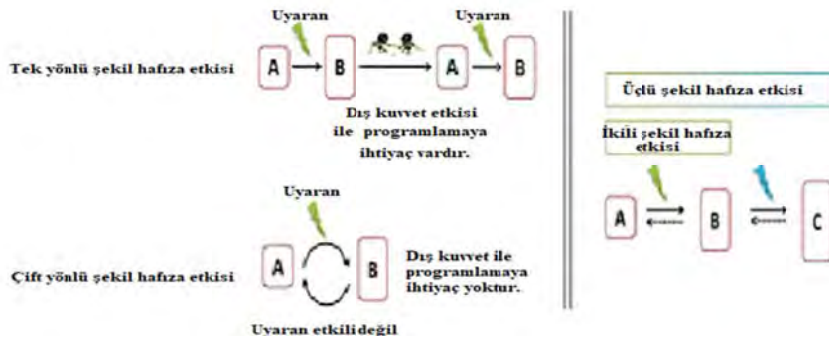
Günümüzde SMP'lerle ilgili yapılan çalışmaların çoğu tekstil, malzeme mühendisliği ve biyomedikal cihazlar gibi farklı alanlarda sahip oldukları geniş olası uygulamalarından dolayı sıcaklık duyarlı şekil hafızalı polimerlere odaklanmıştır [60-64]. Bu tip SMP'ler, genellikle kalıcı şeklin hatırlanmasını sağlayan fiziksel (kristaller, amorf sert segmentler veya iç içe geçmiş zincirler) veya kimyasal çapraz bağlı sabit noktalar ve şekil geri dönüşümünden sorumlu sıcaklığa duyarlı anahtar geçiş noktasından oluşmaktadır. SMP'lerde şekil hafıza özelliği, programlama ve şekil geri kazanımı olmak üzere iki temel adımda meydana gelmektedir. Kalıcı orijinal şeklindeki sıcaklık duyarlı SMP malzeme, geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklığa ısıtılıp deformasyon yoluyla geçici şeklini almaktadır. Bu aşamada malzeme, polimerin anahtar geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulurak çapraz bağlara büyük bir iç gerilim yüklenmesi ile geçici şeklin sabitlenmesi sağlanmaktadır. Yapılan bu işlemler, programlama olarak adlandırılmaktadır. Sıcaklık duyarlı SMP'lerde şekil geri kazanımı ise anahtar geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklık değerlerinde tetiklenmektedir. Malzeme dışarıdan bakıldığında geçici şeklindedir ancak kalıcı

şeklini hafızasına kaydetmiştir. Sıcaklığın polimerin anahtar geçiş sıcaklığının üstündeki değerlere artırılması SMP anahtar geçiş noktasının erimesine ya da kauçuğumsu hale gelmesine dolayısıyla da çapraz bağlarda yüklenen iç gerilimin serbest bırakılmasının bir sonucu olarak şekil geri kazanımına neden olmaktadır (Şekil 2) [65].

Belirtilen yapısal özelliklerin yanı sıra SMP'ler, şekil hafıza özelliğine göre tek yönlü ve çift yönlü olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çift yönlü (tersinir) şekil hafıza etkisine sahip polimerler, uyaran etkisi altında orijinal ve geçici şekli arasındaki şekil değişimini bir dış kuvvete maruz kalmadan gerçekleştirebilen malzemelerdir. Tek yönlü olanlar ise germe, çekme ve eğme gibi bir dış kuvvet etkisi ile geçici şekil kazandırılıp şekil hafıza etkisini bu kuvvetin ortadan kaldırılmasıyla gerçekleştirebilmektedir (Şekil 3). Son yıllarda şekil hafızalı polimer sentez ve malzeme üretim teknolojilerinde yaşanan gelişmelerle birlikte araştırmacılar, ikili veya üçlü hafızaya sahip SMP'ler olarak adlandırılan ve iki şekil (geçici ve orijinal) almasına ek olarak üçüncü bir şekli daha aklında tutabilen malzemelere odaklanılmışlardır (Şekil 3).



Şekil 2. Şekil hafıza özelliği.

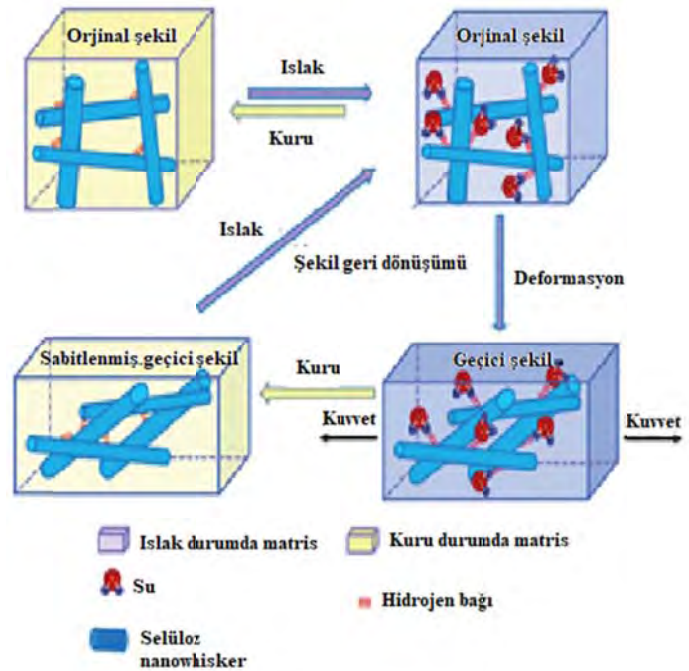


Şekil 3. SMP'lerin şekil hafıza etkisi mekanizmasının şematik gösterimi [66].

Son yıllarda özellikle biyomedikal ve doku mühendisliği gibi bazı alanlarda kullanılan malzemeler için uygulama sıcaklığı, oda sıcaklığı (~20°C) veya 37°C (vücut sıcaklığı) gibi dar bir sıcaklık aralığı ile sınırlı olması nedeniyle termal olmayan uyaranlara karşı duyarlı şekil hafıza etkisine sahip polimerik yapıların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [67]. Polimerlerin su ile polimer matrisinde sergilediği düşük geçiş sıcaklığına bağlı olarak şekil değiştirme özelliği gösteren su/neme duyarlı şekil hafızalı polimerler, bu sorunu çözmek için kullanılabilir. Su/nem ile indüklenen şekil hafızalı polimerler, şekil geri dönüşümü vücut sıvısına maruz kaldıktan sonra meydana geldiği için özellikle biyomedikal uygulamalar için daha uygundur. Son yıllarda bu tip termal olmayan uyaranlara karşı giderek artan ilgi, hem akademik hem de endüstriyel çevrelerde dikkat çekmektedir [24].

Su/neme duyarlı şekil hafızalı polimerler, su/nem etkisi ile indüklenebilen ve ekstra ısı enerjisinden bağımsız şekil geri dönüşüm oranı ile termal şekil hafızalı polimerlerden daha çevre dostu ve yeşil enerji tasarrufu sağlayan bir yaklaşımdır. Bu yapılarda, polimer tarafından emilen su molekülleri; moleküller arası hidrojen bağlarının kopmasını, plastikleştirme etkisini ve camsı geçiş sıcaklığının düşmesini sağlayarak belirgin derecede şekil geri dönüşümüne neden olmaktadır [68]. Eğer şekil hafızalı polimer yapısında bulunan/yapısına eklenen hidrofilik gruplar veya suda çözünebilen yapılar içeriyorsa [69- 71] su/nem etkisi ile şekil geri kazanımı hızlanmaktadır [72]. Bu noktadan hareketle son yıllarda özellikle kimyasal moleküler tasarımın karmaşıklığı ve suyla indüklenme özelliğinin polimer segmentlerinin yapısal özelliğine bağlı olarak değişmesi nedeniyle suya duyarlı şekil hafıza etkisine sahip polimerik yapıların elde edilmesinde farklı yaklaşımlar dikkat çekmektedir. Nanoteknoloji alanında yaşanan gelişmelerle birlikte araştırmacılar belirtilen sorunların çözümünde, polimer matris malzemesine çeşitli nano dolgu maddelerin eklenmesi ile elde edilen kompozit/nanokompozit malzemelerin elde edilmesine odaklanmıştır. Dış uyarana tepki verilmesini sağlayan "anahtar geçiş" elemanının polimerik matris malzemesi ile fiziksel birleşiminden meydana gelen şekil hafızalı kompozit/nanokompozit malzemeler şekil hafıza döngüsünde iki fazlı kopolimer gibi davranarak uygun şekil hafıza etkisinin elde edilmesini sağlamaktadır [72]. Polimer matrisine eklenen karbon nanotüp [73], grafen [74], cam partikülleri [75, 76] ve selüloz nanokristalit (nanowhisker) [77-80] (Şekil 4) gibi nano dolgu

maddeleri, yüksek performanslı şekil hafıza etkisinin yanı sıra malzeme mukavemet özelliklerinde de artış elde edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 4. Selüloz nanokristalit (nanowhisker) perkolasyon ağı içeren poliüretan kompozit malzeme için suya duyarlı şekil hafıza mekanizması [81].

2. SICAKLIK DUYARLI ŞEKİL HAFIZALI POLİMERLER

Şekil hafızalı polimer yapılan araştırmalarda akıllı tekstil malzemeleri üretimi için lif (makro, mikro ve nanolif), solüsyon [82, 83], film [84-87], köpük [88, 89], kaplama [90, 91], bitim işlemi maddesi [92], laminasyon [92, 93], dokusuz yüzey [94, 95], dokuma ve örme kumaş [96] gibi farklı formlarda kullanılabilir. Şekil hafızalı polimerlerin tekstil uygulamalarında sıcaklık duyarlı şekil hafızalı polimerler özellikle bu polimerler arasında sistematik bilgi birikiminin en çok olduğu şekil hafızalı poliüretanlar (SMPU), yapılarındaki sert ve yumuşak segmentlerin tipi ve oranına bağlı olarak geniş sıcaklık aralığında değişen

geçiş sıcaklığına sahip olmaları, kolay şekillendirilebilmeleri, geniş yelpazeye yayılan hammadde ve katkı maddesi potansiyelleri ile dikkat çekmektedir [24, 97]. Sıcaklık duyarlı şekil hafıza özelliğine sahip termoplastik poliüretan polimeri, sert ve yumuşak tersinir faz olmak üzere iki farklı segment içeren heterojen bir yapıya sahiptir. Mikro yapıda segmentler arasındaki termodinamik uyumsuzluk faz ayırımına neden olmaktadır. Mikro yapıda meydana gelen bu faz ayırımı mekanik özelliklerini ve şekil hafıza performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Belirtilen avantajlarından dolayı tekstil uygulamalarında şekil hafızalı polimerik yapılarla ilgili akademik ve endüstriyel araştırmaların büyük bir çoğunluğu sıcaklık duyarlı SMPU ile ilgilidir ve ilerleyen bölümlerde SMPU merkezli tekstil uygulamalarına odaklanılmıştır.

2.1. Şekil Hafızalı Lifler

SMP'ler, günümüzde farklı üretim teknikleri ile lif formuna getirilebilmekte ve bu formda kolaylıkla tekstil ürünlerinde kullanılabilir. Şekil hafızalı alaşım (SMA) teller ile karşılaştırıldığında SMP lifler tekstil, giyim ve ilgili ürünlerde büyük bir uygulama potansiyeline ve avantaja sahiptir. SMA teller, mekanik ve yüzey özellikleri nedeniyle genellikle kumaş yüzeyinde çıkıntı oluşturmaktadır. Gereğinden fazla kullanılan SMA teller, kumaş tutumunun serleşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, sert tutum ve düşük uzayabilirlik özelliği nedeniyle bu yapılardan kumaş oluşturmak veya bu yapıları kumaş yapısı içerisine entegre etmek kolay değildir. SMP lifler ise polimerik yapıları nedeniyle insan vücudu ile uyumlu malzemelerdir. Günümüzde çeşitli polimer işleme ve lif eğirme teknikleri ile lif haline getirilebilen SMP'ler, tek başına ya da çeşitli geleneksel tekstil lifleri ile birlikte iplik formuna getirilerek örme, dokuma veya giysi içerisine entegre edilerek tekstil sektöründe kullanılmaktadır [65].

Şekil hafızalı polimerlerden konvansiyonel lif eğirme teknikleri ile lif elde edilebilmesi, akıllı tekstillerin geliştirilebilmesi için kaydedilen önemli adımlardan biridir. Polimer uygun molekül ağırlığı, viskozite veya uygun erime noktasına sahip olduğu sürece lif çekimi mümkün olmakla birlikte tekstil uygulamaları için yeterli mukavemet, uzama, tutum ve elde edilen lif yapısının işlenebilirliği parametrelerinin de dikkate alınması gerekmektedir.

Şekil hafızalı polimerler yaş (ıslak) [98-102], eriyikten [103-116], kuru lif çekim [117], jel [118, 119], reaksiyon ve elektro üretim (elektrospinning) ile lif çekimi gibi farklı yöntemler ile lif formuna getirilebilmektedirler. Çoğunlukla şekil hafızalı lif üretimi için eriyikten, yaş ve elektro üretim (elektrospinning) lif çekim yöntemleri kullanılsa da kuru lif çekim yöntemi de biyomedikal alanda sınırlı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, molekül ağırlıklı polimerlerden lif çekimi için kullanılan jel eğirme yöntemi, Maksimkin ve arkadaşları [118] tarafından ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) polimerinden şekil hafızalı lif üretiminde kullanılmıştır. Benzer şekilde jel lif eğirme yöntemi ile şekil hafızalı lif üreten Litvinov ve arkadaşları [119], germe-çekme işlemi esnasında UHMWPE lif morfolojisi ve moleküler boyutta meydana gelen değişimleri de

incelemişlerdir. Elde edilen şekil hafızalı lifler yüksek oranda kristalin faz içermekle birlikte germe çekme işlemi esnasında oluşan nano boşluklar nedeniyle yalnızca %1 oranında amorf bölge içermektedir. Yaş lif çekim yöntemi özellikle SMP'lerin lif formunda tekstil uygulamalarına öncelik etmiş yöntemlerden biridir [98-102]. Bu yöntem ile elde edilen şekil hafızalı lifler, tek başlarına iplik formuna getirilebildikleri gibi genellikle çeşitli geleneksel tekstil lifleri ile birlikte uygulama alanına bağlı olarak özlü iplik, friksiyon ya da fantezi iplik formuna getirilerek de kullanılmaktadır [102]. Yaş lif çekim yöntemi, şekil hafızalı liflerin tekstil uygulamaları için çekim parametreleri, lif özellikleri ve oluşumu ile ilgili birçok teorik ve pratik bilgi sağlamıştır. Bununla birlikte yaş çekim yönteminde lif eğirme hızının düşük olması verimi olumsuz yönde etkilemektedir. Termal büzülme ve geri dönüşümü olmayan gerinim şekil hafızalı liflerin şekil değiştirme performansı üzerinde etkili parametrelerdir [99]. Yaş çekim yöntemi ile elde edilen liflerde sıcaklık duyarlı şekil hafıza özelliğini iyileştirmek için sert segmentlerin kristalinite, faz ayırımı ve lif yapısı üzerine önemli değişimlere sebep olan termofiksaj işlemi uygulanmaktadır. Termofiksaj işlemi sonucu, şekil hafızalı lifler, çevresel uyaranlara daha duyarlı hale gelmekte ve giysilik kullanım şartlarına da uyumlu hale gelmektedirler. Bu yöntemle elde edilen lifler diğer lif çekim yöntemlerine kıyasla daha düşük mukavemet, elastik modül ve daha sert bir tutuma sahiptir. Belirtilen dezavantajlar yaş lif çekim yöntemi ile elde edilen liflerin dokuma, örme gibi konvansiyonel tekstil üretim metodlarında kullanımı sınırlıdır.

Eriyikten lif çekim yöntemi özellikle şekil hafızalı liflerin üretilmesinde yaş lif çekim yönteminde karşılaşılan düşük üretim hızı ve solvent ihtiyacını ortadan kaldırmak için çeşitli araştırma grupları tarafından kullanılmıştır. Eriyikten lif çekme yöntemi ile ilk defa şekil hafıza lifler, Kaursioin ve Agrawa tarafından ticari MM-4510 tipi SMPU polimeri kullanılarak üretilmiştir [103]. Çalışma kapsamında lif üretim prosesinin yanı sıra germe çekme ve termofiksaj işlemlerinin lif mukavemet ve şekil hafıza performansı üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Meng ve arkadaşları [103-109] yığın polimerizasyonu yöntemine göre sentezledikleri ve tekstil malzemelerinde geniş kullanım alanı bulan SMPU polimerinden eriyikten lif çekim yöntemi ile lif elde etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda lif oluşumu, şekil hafıza özellikleri ile lif morfolojisi, kimyasal yapısı ve uygulanan son işlemler arasındaki ilişki ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen şekil hafızalı lifler, yaş çekim yöntemi ile elde edilen SMPU liflere kıyasla daha yüksek mukavemet, uzama, lineer yoğunluk ve elastisite özelliğinin yanı sıra şekil kararlılığı ve şekil geri kazanım özelliklerine sahiptir. Bir başka çalışmada Meng ve arkadaşları [113] eriyikten lif çekim yöntemi ile sıcaklık duyarlı iç çapa sahip hollow (boşluklu) filamentler üretmişlerdir. Bu içi boşluklu lif yapısı, şekil hafıza etkisi ile iç boşluk çapını sıcaklık uyarandaki değişim ile değiştirebilmektedir. SMPU içi boşluklu lifler, lif boşluk çapındaki değişim sayesinde giysilerde ısı yönetiminin yanı sıra akıllı filtrasyon, kontrollü ilaç salınımı ve sıvı transferi gibi farklı alanlarda potansiyel kullanım alanına sahiptir. Ayrıca, Meng ve ark. farklı bir çalışmada aynı lif çekim yöntemi ile polimerizasyon esnasında ve sonrasında

da karbon nanotüp ekleyerek hem daha yüksek mekanik ve şekil hafıza özellikleri hem de elektro aktif şekil hafızalı lifler elde etmişlerdir [112]. Aynı grup tarafından PEG bazlı akıllı kopolimerlerden eriyikten lif çekim yöntemi ile elde edilen şekil hafızalı lifler, yapılarındaki PEG sayesinde termoregülasyon özelliği de sergileyebilmektedir [106].

Kompozitler ve seramikler gibi çok çeşitli materyallerden ultra ince lifler oluşturmak için kullanılan elektrik alan ile lif çekimi yöntemi, şekil hafızalı polimerler için de kullanılmaktadır. Jung ve arkadaşları tarafından SMPU polimerinden yaklaşık 700 nm boyutunda nanoliflerin elde edildiği çalışma, şekil hafızalı nanolif üretimi ile ilgili ilk çalışmadır [120]. Bu çalışmayı takip eden yıllarda birçok farklı araştırmacı ve çalışma grubu tarafından özellikle SMPU polimerinden nanolifler ve şekil hafıza performansları ayrıntılı olarak incelenmiştir [121-131]. Diğer malzeme formlarıyla karşılaştırıldığında şekil hafızalı nanolif ve nanolif dokusuz yüzeyler; uyarılara daha kısa sürede hızlı cevap verme, daha geniş geri kazanım kuvvetleri, hızlı ve daha yüksek geri kazanım oranı ve gelişmiş su buharı geçirgenliğinin yanı sıra ilave edilen partikül ve yapılarla antibakteriyellik vb. fonksiyonel özellikler gibi avantajlara sahiptir. Hong Kong Politeknik Üniversitesi'nde Hu ve grubu tarafından sentezlenen SMPU solüsyonlarından şekil hafızalı nanolifler elektrik alan lif çekim yöntemi ile başarılı şekilde elde edilmiştir [121, 122, 123, 125, 130]. Hu ve grubunun SMPU nanolifler ve şekil hafıza özellikleri ile yaptıkları sistematik araştırmalarda şekil hafızalı nanolif çapı polimer solüsyonuna uygulanan voltaj, polimer besleme oranı, polimer solüsyonuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir [122, 123]. SMPU nanolifler filmlere kıyasla daha düşük geçiş sıcaklığına sahip olmanın yanı sıra termal özellikleri de elektrospinning ve rekristalize koşullarına bağlı olarak değişmektedir [124]. SMPU nanoliflerden elde edilen dokusuz yüzey kumaşlar, yün ve pamuk kumaşlara kıyasla daha yüksek şekil kararlılığı (%80) ve şekil geri kazanım (%98) oranının yanı sıra su buharı geçirgenliği özelliğine de sahiptir [125]. Özellikle koruyucu giysilerde su buharı geçirgenliği, kumaşın nefes alabilirliğinin yanı sıra toksik kimyasal direncini de artırdığı için gerekli özelliklerden biridir. Ortam şartlarına (sıcaklık ve bağıl nem) göre değişen ve yüksek su buharı geçirgenliği özelliğine sahip (gözenek boyutunun değişimine bağlı olarak) şekil hafızalı lifler özellikle son yıllarda belirtilen nedenden dolayı dikkat çekmektedir [126-128]. Benzer şekilde Park ve arkadaşları, şekil hafızalı nanoliflerin akıllı giyim malzemesi olarak kullanılabilirliğini, nanolif çekimini koruyucu bir kumaş yüzeyine yaparak araştırmışlardır [8]. Ayrıca günümüzde şekil hafızalı nanolifli yapılara karbon nanotüp, karbon siyah, gümüş, karbon nanolif, grafen, selüloz nanolif ve manyetik partiküller [132-138] gibi çeşitli nanopartikül, nanolif, kimyasal madde eklenmesi ya da özel fonksiyonel grupların sentezlenmesi yoluyla kompozit yapıların üretilmesi multifonksiyonel özelliklerin yanı sıra tersinir şekil değişimi, iki yönlü-çoklu şekil hafıza etkisi ve birden fazla uyarana tepki verebilen malzemelerin elde edilmesini sağlamıştır [139, 140]. Bununla birlikte şekil hafızalı nanolifler suni kan damarları, kontrolü ilaç salınımı, doku iskelesi ve yara örtülelerinde de kullanım potansiyeline sahiptir [140-144].

Şekil hafızalı lifler, tek başlarına iplik formuna getirilebildikleri gibi genellikle çeşitli geleneksel tekstil lifleri ile birlikte iplik formuna getirilerek de kullanılmaktadır. SMP liflerden elde edilen karışım iplikler uygulama alanına bağlı olarak özlü iplik, friksiyon ya da fantezi iplik formundadır. Düşük uzama özellikli şekil hafızalı polimerik lifler özlü iplik ve dokuma için uygun iken daha yüksek uzama özelliğine sahip olanlar ise örme işleminin yanı sıra elastik özlü iplik ve kılıf iplikleri için de uygundur.

2.2. Şekil Hafızalı Polimerik Kumaşlar

Şekil hafızalı polimerik liflerden konvansiyonel tekstil üretim teknikleri ile elde edilen kumaşlar, çevresel koşullardaki değişime kendi kendini düzenleyerek uyum sağlayan akıllı tekstil materyallerinin üretiminde kullanılmaktadır. Kumaşların şekil hafıza özellikleri kumaş yapısı (dokuma/örme/dokusuz yüzey), kalınlığı, eğilme ve çekme özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Şekil hafızalı polimerlerden çeşitli eğirme yöntemleri ile elde edilen liflerin kullanıldığı örme veya dokuma kumaş yapıları, şekil hafızalı lifin tutumundan dolayı oldukça serttir. Belirtilen bu nedenden dolayı şekil hafızalı lifler doğal liflerle karıştırılarak ya da özlü iplik formunda kullanılmaktadır. Öte yandan, şekil hafızalı lif ve ipliklerden ve farklı liflerle karışımlarından elde edilen dokuma ve örme kumaşlarda istenilen düzeyde şekil hafıza etkisinin elde edilebilmesinin yanı sıra bu yapılarda dikkat edilmesi gereken noktalar da vardır. Örme kumaşlarda ilmek hareketinin esnekliği, kumaşın şekil hafıza kararlılığına engel olabileceken dokuma kumaşlarda ise kumaş katılığı da şekil hafızalı lif/ipliklerin şekil geri kazanım etkisinin azalmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, kumaşlardaki SMPU lifleri camsı geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak (oda sıcaklığından daha yüksek) uzatılarak geçici şekle getirilirler. SMP lif ve ipliklere verilen bu geçici uzama, kumaş büzülmesine neden olabileceği için şekil hafızalı kumaşların üretimi esnasında dikkate alınması gerekmektedir. Geçici şekil/uzama kumaş büzülmesinin yanı sıra şekil hafıza performansını da etkilemektedir. Son yıllardaki çalışmalarda kumaş üretim metodlarına alternatif olarak şekil hafızalı liflerden elde edilen dokusuz yüzey kumaşlar da dikkat çekmektedir [38, 40]. Bu bölümde şekil hafızalı lif ve ipliklerden elde edilen örme, dokuma kumaşların yanı sıra damping/sönümleyici kumaşlar hakkında da bilgi verilecektir.

2.2.1. Şekil Hafızalı Liflerden Elde Edilen Örme Kumaşlar

Literatürdeki çalışmalarda şekil hafızalı örme kumaşlar, genellikle farklı oranlarda pamuk lifi ile şekil hafızalı lif karışımının ya da özlü iplik yapısının kullanılması ile elde edilen kumaş yapılarıdır [49, 96, 114-116, 145]. Liu vd. [96] tarafından yapılan çalışmada SMPU lifleri ve farklı oranlardaki pamuk-SMPU lif karışımlarından oluşan ipliklerden örülen kumaşların sıcaklığa karşı duyarlılığının değerlendirilmesi için bu kumaşların torbalanma deformasyonu ve şekil geri dönüş özellikleri farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir. Elde edilen kumaşların şekil hafıza özellikleri, SMPU lif içeriğindeki artışa bağlı olarak artmıştır. Kumaş yapısının şekil hafıza performansındaki en önemli

parametre SMPU lif içeriği oranı ve oryantasyonudur [49, 96, 144]. Üretilen SMPU kumaşlar; oda sıcaklığında geçici buruşuk şeklinde, sıcaklığın artması ile orijinal pürüzsüz şekline geri dönme kabiliyetine sahiptir (Şekil 5). Ayrıca, SMPU liflerinden elde edilen belirli boyuta sahip giysilerin farklı kişilerin bedenlerine uyacak şekilde deforme edilmesi durumunda, genişletilen giysi iyi bir şekil sabitleme özelliğine sahip olduğu için ekstra bir kuvvet olmadan yeni boyutuna uyum sağlamıştır (Şekil 6). Kurutma işlemi ile SMPU lifinin geçiş sıcaklığının üstünde ise kumaş geçici şeklinden ilk orijinal şekline dönmüştür.

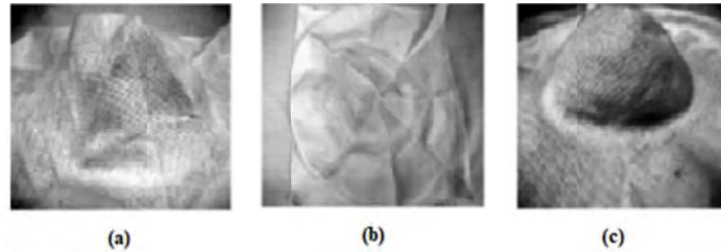
2.2.2. Şekil Hafızalı Liflerden Elde Edilen Dokuma Kumaşlar

Şekil hafızalı lif veya ipliklerden elde edilen şekil hafızalı kumaşlarda, şekil hafızalı materyal genellikle atkı yönünde kullanılmaktadır [96, 146-150]. Şekil hafızalı liflerden dokuma kumaş eldesine yönelik olarak Liu ve ark. 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada [96] şekil hafıza özelliğine sahip özlü iplikler, atkı ipliği olarak kullanılmıştır. Kullanılan iplikler iyi dokunabilirlik, şekil kararlılığı ve geri kazanım özelliğine sahiptir. Stylios ve ark. [147] ve Chan Vili [148] de çalışmalarında SMP lif, iplik ve bu ipliklerden dokuma kumaşlar üretmişlerdir. Bu çalışmalarda da şekil hafızalı polimerik filamentler, atkı yönünde kullanılmış ve şekil hafıza etkisi için gevşek ve aralıklı bir şekilde dokunmuştur. Elde edilen kumaş, hem sıcaklık hem de nem yönetimi yapabilen şekil hafızalı kumaş örneğidir (Şekil 7).

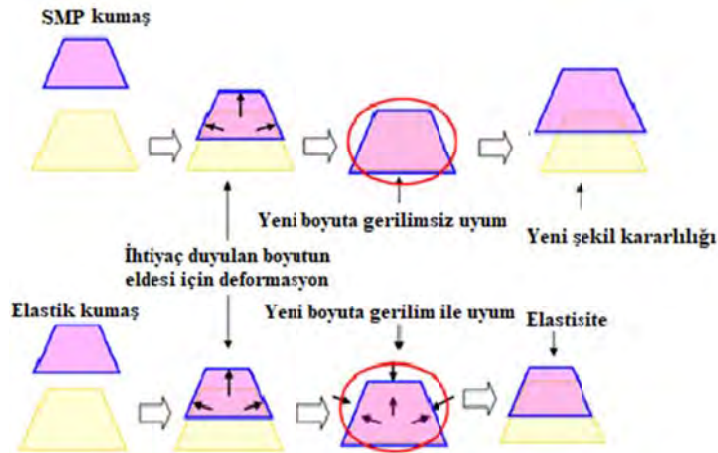
Hu ve grubu tarafından yapılan çalışmada ise, ring ve friksiyon eğirme yöntemi ile elde edilen pamuk ve SMP liflerinin oluşturduğu özlü iplik ile şekil hafızalı dokuma kumaş yapısı elde edilmiştir. Elde edilen kumaş yapısında diğer çalışmalara benzer olarak şekil hafızalı iplik sadece atkı yönünde kullanılmıştır. Şekil hafızalı dokuma kumaş atkı yönünde yüksek olmakla birlikte çözümlü yönünde de kumaş yapısına bağlı olarak kuvvetlerin transfer edilmesi nedeniyle iyi şekil hafıza performansı sergilemiştir [62].

Şekil hafızalı lif kullanılarak edilen jakarlı dokuma kumaşlarda ise pamuk veya poliester jakarlı kumaş ile karşılaştırıldığında şekil hafızalı kumaşların kırışık önleme etkisi sağladığı ve üç boyutlu bir şekil meydana getirebildiği görülmüştür. Bu nedenle, jakarlı dokuma kumaşlarda şekil hafızalı ipliklerin kullanılmasının kabul edilebilir olduğu belirtilmiştir [149].

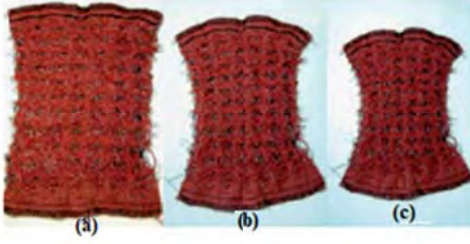
SMP'ler, camsı geçiş sıcaklığı (anahtar geçiş noktası) civarında sahip oldukları sönümleme özelliği sayesinde darbe enerjisini absorbe edebilirler [150]. AlliedSignal Inc. [151] tarafından SMP lifleri kullanılarak (Securus lifleri) geliştirilen otomotiv emniyet kemeri kumaşı, SMP darbe sönümleme özelliğinin ticari uygulamasına örnektir. Emniyet kemerini oluşturan Securus lifleri, poli(etilen tereftalat)-poli(kaprolakton) kopolimerinden eriyikten çekim yöntemi ile elde edilmiş liflerdir. SMP lifleri kullanılarak geliştirilen bu emniyet kemeri, kinetik enerjiyi absorbe eder ve sönümleme etkisi ile yolcu emniyetini etkili bir şekilde artırabilmektedir.



Şekil 5. Şekil hafızalı kumaşların; 160°C'de orijinal 3 boyutlu şekli (a), oda sıcaklığında buruşturulmuş şekli (b), sıcaklığın artışı ile ilk orijinal şekle geri dönüşü (c) [40].



Şekil 6. SMP liflerinden ve elastik liflerden elde edilen giysilerin vücut şeklini alabilme performansları [38].



Şekil 7. SMP iplikler ile dokunmuş kumaşların 50°C'de başlangıç (a), 30 saniye (b) ve 60 saniyede (c) şekil geri kazanımı [148].

2.3. Şekil Hafızalı Polimerik Film, Laminasyon ve Bitim İşlemi Uygulamaları

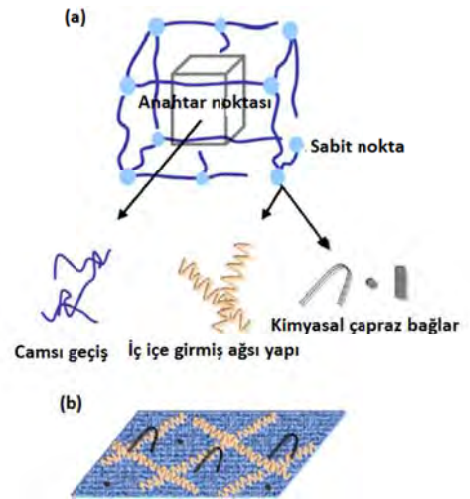
Şekil hafızalı polimerik filmlerin laminasyonlu/lamine akıllı kumaşlarda fonksiyonel özelliklerin elde edilmesine yönelik birçok farklı uygulaması mevcuttur. SMP filmlerin tekstil materyallerine çeşitli üretim metotları ile uygulanması su iticilik, rüzgâr iticilik, su buharı geçirgenliği, dikiş kolaylığı ve buruşma geri kazanımının yanı sıra kırışma dayanımı gibi fonksiyonlarının elde edilmesini sağlamaktadır [34]. Elde edilen bu fonksiyonel özelliklerin optimize edilmesi için SMP filmlerin termomekanik özellikleri [84], molekül ağırlıkları [85], camsı geçiş sıcaklıkları veya kristal erime noktalarının [86] yanı sıra fiziksel ve su buharı geçirgenlik özelliklerinin üzerinde etkili olan yapısal parametreler [90, 152, 153] farklı çalışma grupları tarafından incelenmiştir.

Su buharı geçirgenlik fonksiyonu (WVP) özellikle sıcaklık duyarlı şekil hafıza etkisine sahip polimerik filmlerin, çevresel koşullardaki değişime adapte olabilen bir özelliğidir. Bu özellik, sıcaklık duyarlı şekil hafıza etkisine sahip polimerik filmlerin tekstil endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlamıştır. Özellikle şekil hafızalı segmente poliüretan polimeri, farklı sıcaklık ve nem koşullarındaki benzersiz WVP özelliklerinden dolayı nefes alabilen lamine edilmiş gözeneksiz kumaşlarda son yıllarda sık kullanılmaya başlanmıştır. Geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde moleküler zincirlerin agregasyonundan dolayı WVP düşük iken geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklık değerlerinde ise serbest hacim boşluk sayısının ve yarıçapının artması nedeniyle keskin bir şekilde artmaktadır. Sıcaklık değişiminin yanı sıra yüksek nem değerlerinde daha yüksek WVP özelliği elde edilirken düşük nem değerlerinde ise WVP değeri azalmaktadır [154]. Vücut sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığının üstünde ise filmin moleküler serbest hacmi önemli ölçüde artar ve ısı ve su buharının terleme yoluyla rahat bir şekilde çevreye aktarılmasını sağlar. Vücut sıcaklığı SMPU camsı geçiş sıcaklığının altında olduğunda moleküler serbest hacim azalarak hava ve su moleküllerinin geçmesini önler. Sonuç olarak şekil hafızalı film, vücut sıcaklığının sabit tutulmasını sağlamaktadır. Bu özellik, oda sıcaklığının üstünde ve altındaki sıcaklıklarda düşük ve yüksek geçirgenlik değerleri ile termal yalıtım sağlamaktadır. Bu nedenle şekil hafızalı segmente poliüretan ile lamine edilmiş kumaşlar, soğuk ve sıcak iklim koşullarında değişen su buharı geçirgenliği ve yalıtım özellikleriyle yüksek termal konfor fonksiyonuna sahip olmaktadır [154].

Jeong ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada, amorf geri dönüşüm fazlı şekil hafızalı segmente poliüretan polimerinden elde edilen membran ile kaplanmış kumaşların WVP özelliklerini araştırmışlardır [154]. Literatürdeki diğer çalışmalara benzer şekilde akıllı WVP fonksiyonu, yarı kristalin tersinir bir faza sahip SMPU'ların erime noktası sıcaklığı civarında gözlenmiştir. Bu konuda Hu ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda [40] şekil hafızalı film; kumaş kaplaması, laminasyon ve kumaş katmanları arasına astar olarak kullanmıştır.

Şekil hafızalı polimerik lif ya da iplikler ile şekil hafızalı kumaş eldesinin yanı sıra şekil hafızalı polimer çözeltisinin alternatif bir bitim maddesi olarak kumaş/tekstil yapısına aktarıldığı bitim işlemi prosesi ile de diğer yöntemlere kıyasla daha az miktarda polimer kullanarak fonksiyonel özelliklere sahip tekstil materyalleri elde edilebilmektedir [155].

Özellikle sıcaklık uyarımına karşı duyarlı şekil hafızalı polimerlerin bitim işleminde kullanımı ile elde edilen kumaşlar, SMP'in geçiş sıcaklığının üzerine çıktığında buruşuk ve rastgele kırıştırmış formdan orijinal düz veya katlı şeklini geri kazanabilmektedir. Kumaşlara uygulanan şekil hafızalı bitim işleminin genel mekanizması Şekil 8'de gösterilmiştir. SMP ile işlem görmüş kumaşta SMP ağları ile lifler arasındaki çapraz bağlar, ağ noktalarını oluşturur ve yumuşak segmentler SMP'nin anahtar noktası görevini yapmaktadır. Böylece SMP'in şekil hafıza etkisi yıkama sırasında özelliğini koruyacak şekilde kumaşa aktarılmış olur. Ağlar arasına nüfuz ederek oluşan ve lif yüzeyine aşıl原因an şekil hafızalı makromoleküllerden oluşan katman, şekil hafıza özelliklerinin daha dayanıklı olmasını sağlayarak bu özelliğin kumaşa transfer edilmesini sağlamaktadır. Kırışıklık dayanımına yönelik pamuklu kumaşların SMPU ile bitim işlemine tabii tutulması ilk defa Yequi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [155]. Konu ile ilgili özellikle Hong Kong Politeknik Üniversitesi'nde Hu ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda SMP bitim işlemi uygulanmış kumaşların buruşma geri kazanımı, kat sabitlenmesi, düz görünüm ve torbalanma geri dönüş özellikleri sistematik olarak değerlendirilmiştir [83, 156-160].



Şekil 8. Şekil hafızalı bitim işlemi uygulamasında; uygulanan SMP'nin anahtar geçiş noktaları (a) bitim işlemi uygulanmış kumaş (b) [4].

Özellikle pamuklu kumaşlar, hidrojen bağlarının kopması ve kayması nedeniyle giyim, yıkama ve depolama sırasında oluşan küçük kuvvetlerle bile kolaylıkla buruşabilmektedir. Şekil 9'da gösterildiği gibi SPMU ile bitim işlemi görmüş kumaşlar, üzerlerine buhar üfleme işlemi ile nem ve sıcaklık etkisiyle orijinal düz şekillerine bir dakika içerisinde kolaylıkla geri dönebilmektedir. SPMU bitim işlemi ile buruşma geri kazanımın yanı sıra su geçirmez, nefes alabilir ve termal konfor özellikleri de eş zamanlı tek bir işlem ile elde edilebilmektedir. Ayrıca, kırışma dayanımına yönelik günümüzde en çok tercih edilen DMDHEU (dimetiloldihidroksietilen üre) kıyasla SMP bitim işlemi sağlığa zararlı formaldehit salgılamamaktadır. BTCA (1,2,3,4-bütan tetra-karboksilik asit) polikarboksilik asit içeren bir diğer buruşmazlık bitim işleminin aksine SPMU bitim işlemi, kumaşın beyazlık indeksi ve mukavemet değerlerini belirgin bir şekilde etkilememektedir. Hatta SPMU bitim işlemi bir dereceye kadar kumaş mukavemet özelliklerini artırmıştır [161].

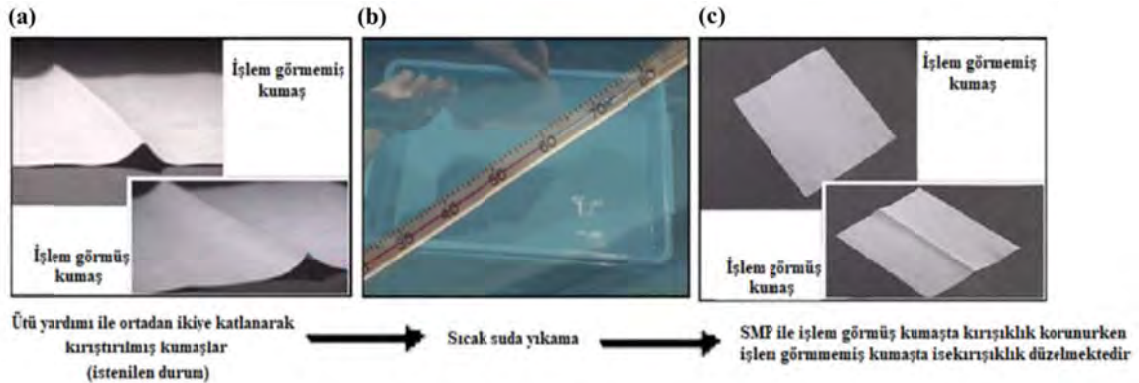
Buruşma/kırışma düzelmesi özelliğinin yanı sıra kumaşlara SMP ile bitim işlemi uygulanması sonucu uygulama ve kullanım alanına bağlı olarak kat izi veya kat tutma özelliği (istenilen durum) de kazandırılabilir. Orta kısmından katlanmış SPMU ile bitim işlemi görmüş ve görmemiş kumaşlar, yaklaşık olarak 60°C (şekil hafızalı polimerin anahtar geçiş sıcaklığı) civarında sıcak su ile yıkanır, işlem görmüş kumaşlar katlanmış yapıyı korurken (orijinal şekle geri dönüş) işlem görmemiş kumaşlarda kat açılmaktadır (Şekil 10).

Yünlü kumaşlara da pamuklu kumaşlara benzer şekilde SPMU emülsiyonu eşliğinde şekil hafızalı bitim işlemi uygulanmıştır. Şekil hafızalı işlem uygulanmış yünlü kumaşların boncuklanma direnci, dokunsal, esneklik ve mukavemet özelliklerinin korunmasıyla birlikte şekil hafıza etkili boyutsal stabilite, düz görünüm, kat tutma, giyim sırasında veya yıkama sonrasında torbalanma geri kazanımı gibi özelliklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. SMP emülsiyonu ile işlem görmüş kumaş, SPMU emülsiyonunun yün liflerinin yüzeyini kaplaması ve bu nedenle keçeleşme etkisinin azalması nedeniyle ham kumaşa kıyasla daha yüksek bir boyutsal stabilite değerine sahiptir. Ayrıca, SMP ile bitim işlemi yün lifleri arasındaki sürtünmeyi azalttığı için keçeleşmeyi de önemli ölçüde azaltmaktadır (Şekil 11). İşlem görmüş yün kumaşın 25 yıkamadan sonra bile dokusu aynı kalırken işlem görmemiş kumaş 5 yıkamadan sonra keçeleşmektedir [83].

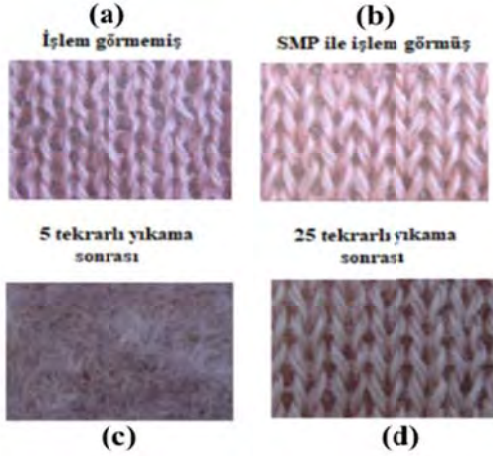
Şekil hafızalı bitim işlemi teknolojisi aynı zamanda yıkama, dehidrasyon, bitim işlemi ajanı, kurutma, kütleme ve soğutma için yün kumaşlara uygulanabilir [159, 160]. Şekil hafızalı bitim işlemi ile kumaşlara yeni fonksiyonel özellikler eklenebilmesine rağmen hala bu konu ile bazı sıkıntıların çözüme ulaştırılması gerekmektedir. Şekil hafızalı bitim işlemlerinde iyi bir şekil hafıza etkisinin elde edilebilmesi için uygulanan madde miktarına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde kalın SMP kaplamalar özellikle yün ve pamuk gibi kumaşlarda tutumun kötüleşmesine sebep olabilmektedir.



Şekil 9. SPMU uygulanmış kumaşın buruşma düzelmesi mekanizması: kumaşların buruşturulması (a), şekil geri kazanım için kumaşlara buhar üfleme (b), buruşukluğun düzelmesi ve ilk şekle geri dönüş (c) [161].



Şekil 10. SPMU uygulanmış kumaşın kat tutma mekanizması: kumaşlara ütü ile kat izi verilmesi (a), sıcak suya daldırma (b), kat izinin tekrar oluşumu ve ilk şekle geri dönüş (c) [161].



Şekil 11. Yünlü kumaşın ham (a), SMP ile işlem görmüş (b), ham kumaşın 5 tekrarlı yıkama sonrası (c), işlem görmüş kumaşın 25 tekrarlı yıkama sonrası (d) yüzey görüntüleri [82].

3. ŞEKİL HAFIZALI POLİMER PERFORMANS TESTLERİ VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

Şekil hafızalı polimerlerin şekil hafıza özelliklerinin yanı sıra kimyasal, fiziksel özelliklerini karakterize etmek için kullanılan yöntem ve prensipler bu kısımda özetlenmiştir. Bahsedilen yöntem ve analizler; polimer, film, lif, filament, iplik, köpük ve şekil hafızalı polimerlerin farklı formlardaki tekstil uygulamaları için geçerlidir.

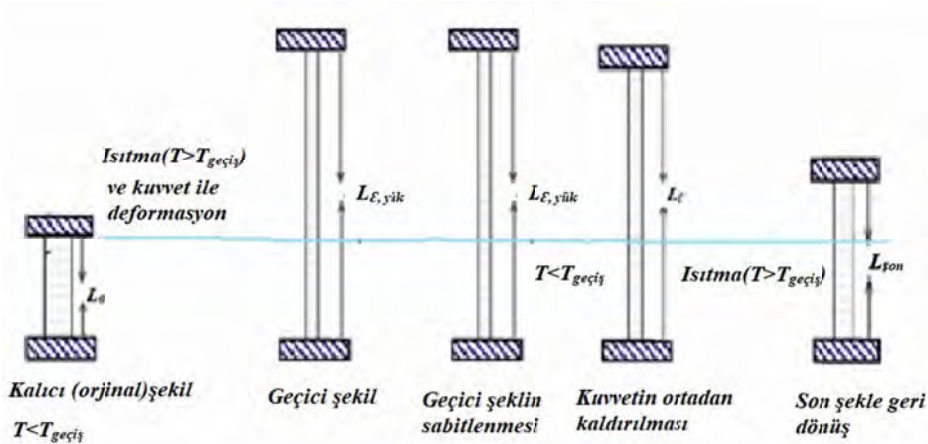
3.1. Şekil Hafıza Performansını Belirlemeye Yönelik Testler

Şekil hafızalı polimerlerin özellikle sıcaklık uyarımı ile aktive edilen polimerlerin şekil hafıza özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılan testler bu bölümde özetlenmiştir. Bu bölümde bahsedilen testler ile şekil hafızalı polimerlerin şekil hafıza özelliklerini tanımlayan şekil kararlılığı, şekil geri kazanım oranı ve şekil geri kazanım gerilimi gibi farklı parametreler belirlenmektedir.

3.1.1. Termomekanik Döngü Testleri

Literatürde ilk olarak Tobushî ve arkadaşları [163] tarafından geliştirilen termomekanik döngü testleri sıcaklık kontrollü üniteye sahip mekanik test cihazı ile şekil hafıza performansının kantitatif olarak belirlendiği bir test yöntemidir [97, 144, 164]. Şekil hafızalı polimerlerin özellikleri, termomekanik döngü testi ile polimere uygulanan programlama prosedürüne ve kontrol edilen parametrelere bağlı olarak gerilme kontrollü veya uzama kontrollü olarak belirlenebilmektedir [164, 165]. Yaygın olarak kullanılan uzama kontrollü döngü termomekanik testte, önceden tanımlanan uzama ve sıcaklık şekil hafızalı polimere uygulanır ve zamana bağlı uzunluk kaydedilir. N döngüden oluşan uzama tipi termomekanik döngü testi Şekil 12'de gösterilen adımlardan oluşmaktadır.

Bu test yöntemi ile şekil hafıza performansını belirlemek için kullanılan iki parametre olan şekil sabitleme oranı (R_f) ve şekil geri kazanım oranı (R_r) Eşitlik 1 ile hesaplanır.



Şekil 12. Şekil hafızalı bir polimerin gerilme kontrollü termomekanik döngü testine ait adım programı.

Adım 1: Şekil hafızalı polimer kalıcı (orjinal) şeklinden dış bir kuvvet yardımı ile deformasyon sıcaklığında yani genellikle camsı geçiş sıcaklığının ($T_{geçiş}$) üzerindeki bir değerde belirlenen geçici uzamaya ($L_{ε,yük}$) maruz bırakılır.

Adım 2: Şekil hafızalı polimerin geçici şeklinin sabitlenmesi için camsı geçiş sıcaklığının altına (genellikle oda sıcaklığı değerleri) ilk aşamada uygulanan kuvvet altında soğutulur.

Adım 3: Geçici şekil üzerindeki gerilim ortadan kaldırılır ve sabitlenen geçici uzama değeri $L_ε$ kaydedilir.

Adım 4: Geçici şekil üzerindeki kuvvet kaldırıldıktan sonra numune tekrar geçiş sıcaklığının üstüne ısıtılarak orijinal şeklini alınması sağlanır. Bu aşamadaki numune boyutu L_{son} olarak kaydedilir. Bu aşama ile ilk döngü tamamlanmış olur ve numune ikinci döngü için hazırdır.

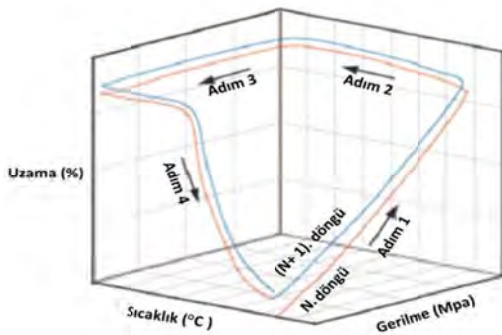
$$R_f = \frac{L_{ε} - L_0}{L_{ε,yük} - L_0}, \quad R_r = \frac{L_{ε,yük} - L_{son}}{L_{ε,yük} - L_0} \quad (1)$$

Denklemlerde;

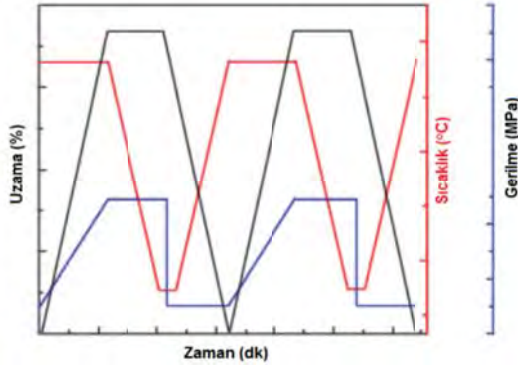
L_o : Orijinal uzunluk, $L_{e,yük}$: Kuvvet etkisi ile uzatılan uzunluk, L_c : Kuvvet etkisi ortadan kaldırıldığında sabitlenmiş uzunluk ve L_{son} : Sıcaklık etkisi ile elde edilen son uzunluk değerini belirtmektedir.

Eşitlik 1'de görüldüğü gibi şekil sabitleme oranı, verilen geçici şeklin hangi oranda sabitlenebildiğini, şekil geri kazanım oranı ise programlanmış geçici şeklin geri kazanımının değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Termomekanik döngü testi sonuçları genel olarak Şekil 13'te gösterilen grafik türleri ile incelenir [166, 167].

(a)



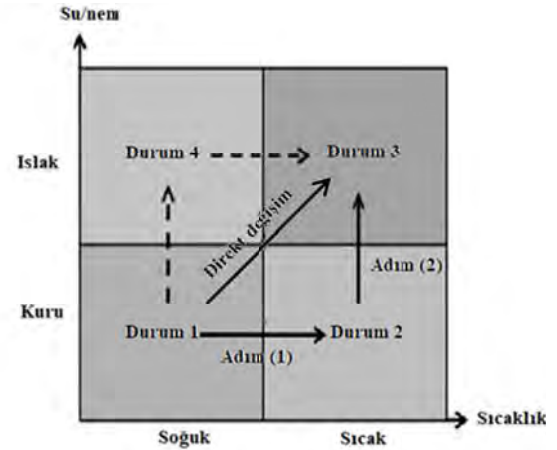
(b)



Şekil 13. Termomekanik döngü test sonuçlarının üç boyutlu (a) ve iki boyutlu grafik gösterimi (b) [167].

Sıcaklık duyarlı polimerlerin şekil hafıza özellikleri yukarıda anlatıldığı gibi belirlenirken son yıllarda dikkat çeken hem sıcaklık hem de su/neme karşı duyarlı şekil hafızalı polimer ve kompozit yapıların şekil hafıza performanslarının belirlenmesinde ise termomekanik test yönteminin sıcaklık ve su/nem uyarısını içerecek şekilde modifiye edilmesi ile elde edilen mekanik-termal-sulu programlama test prosedürü kullanılmaktadır [168]. Bu test prosedüründe numunenin şekil hafıza özellikleri, farklı su/nem ve sıcaklık koşullarında durum geçişlerine bağlı olarak değişmektedir (Şekil 14).

Polimer sentezi veya modifikasyon yöntemleriyle sıcaklık ve su/neme duyarlı olarak üretilen polimerleri şekil hafıza özelliklerinin tayininde kullanılan metot [168] ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 14. Sıcaklık su/nem duyarlı polimerlerin farklı ortam şartlarındaki durum geçişleri, **Adım (1)**: Oda sıcaklığından polimerin yumuşak segmentinin geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklığa ısıtılması, **Adım (2)**: Geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklığa sahip suya daldırılması, **Direkt değişim**: Oda sıcaklığından direkt olarak sıcak suya daldırılması [168].

Durum 1 (Soğuk-kuru): Sıcaklık (T_g 'nin altındaki sıcaklık) ve ıslaklık anahtar geçiş noktalarının (hidrojen bağlarının güçlü olduğu durum) 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) fakat ıslaklık anahtar geçiş noktasının aktif olmaması (hidrojen bağlarının güçlü olduğu durum) nedeniyle su/nem etkisiyle şekil hafıza etkisini sergileyemediği durum.

Durum 3 (Sıcak-ıslak): Sıcaklık (T_g 'nin üstündeki sıcaklık) ve ıslaklık anahtar geçiş noktalarının aktif olması (hidrojen bağlarının kopması, bir kısmının su molekülleri ile bağ yapması ve plastikleşme etkisi) nedeniyle hem sıcaklık hem de suya duyarlı şekil hafıza etkisini sergileyebildiği durum.

Durum 4 (Soğuk-ıslak): Sıcaklık duyarlı şekil hafıza etkisini sergileyemediği (T_g 'nin altındaki sıcaklık) fakat ıslaklık anahtar geçiş noktasının aktif olması (hidrojen bağlarının kopması, bir kısmının su molekülleri ile bağ yapması ve plastikleşme etkisi) nedeniyle suya duyarlı şekil hafıza etkisini sergileyebildiği durum.

Numuneye hem sıcaklık hem de su/nem etkisi altında belirli uzama oranlarında geçici şekli verilmektedir (programlama). Sonraki aşamalarda Şekil 14'te gösterilen tüm durum geçişlerinin şekil hafızalı polimere uygulanmasıyla farklı ortam şartlarında (sıcaklık ve su/nem) geri dönüş miktarları uzunluklar üzerinden hesaplanmaktadır. Bahsedilen mekanik-termal-sulu programlama test prosedüründe, yukarıda sadece sıcaklık uyarımı için tanımlanan şekil sabitleme oranı (R_f) ve şekil geri kazanım oranı (R_r) bahsedilen kademeli geri kazanıma göre bir miktar modifiye olmaktadır (Eşitlik 2).

$$R_f = \frac{L_{\epsilon} - L_o}{L_{\epsilon,yük} - L_o} \quad R_r = \frac{L_{\epsilon,yük} - L_w}{L_{\epsilon,yük} - L_o} \quad (2)$$

Denklemlerde;

L_o : Orijinal uzunluk, $L_{e,yük}$: Kuvvet etkisi ile uzatılan uzunluk, L_e : Kuvvet etkisi ortadan kaldırıldığında sabitlenmiş uzunluk ve L_w : Sıcak su etkisi ile elde edilen son uzunluk değerini belirtmektedir.

Bu iki parametreye ek olarak su/nemden ve sıcaklıktan dolayı meydana gelen geri kazanım oranlarının (p) belirlendiği bir parametre de hesaplanmaktadır (Eşitlik 3).

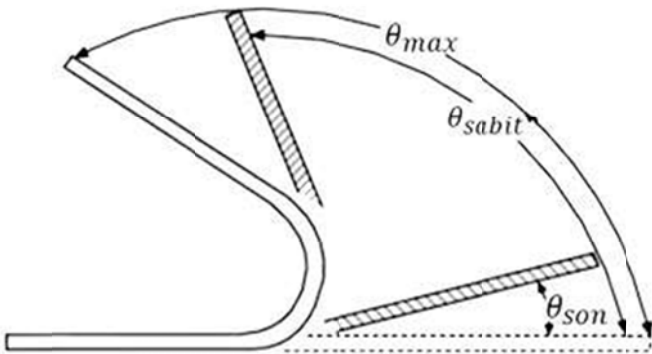
$$p = \frac{L_T - L_w}{L_e - L_w} \times 100 (\%) \quad (3)$$

Bu denklemde;

L_e : Kuvvet etkisi ortadan kaldırıldığında sabitlenmiş uzunluk, L_T : Sıcaklık etkisi ile elde edilen uzunluk, L_w : Sıcak su etkisi ile elde edilen son uzunluk değerini belirtmektedir. Toplam şekil geri kazanım içerisinde sadece sıcaklık etki oranının belirlenmesi için yukarıda özetlenen 3. aşamadaki uzunluk (su etkisi olmadan önceki boyut; L_T), Eşitlik (2)'de yerine koyulmuştur.

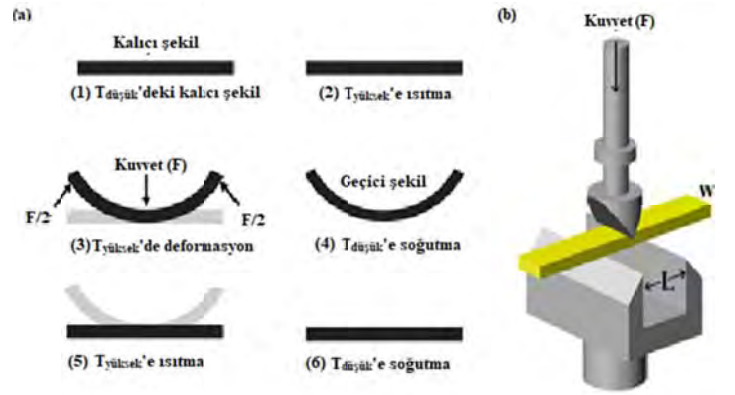
3.1.2. Şekil Hafıza Testlerinde Kullanılan Farklı Prosedürler

Malzemelerin şekil hafıza performansının belirlenmesinde sık kullanılan yöntemlerden biri de bükülme testidir. Bükülme test yöntemi, termomekanik döngü testlerine kıyasla daha kolay bir test yöntemi olmakla birlikte bu test yönteminde bir cihaza ihtiyaç duyulmamaktadır. Literatürde ilk defa Lin ve arkadaşları [169, 170] tarafından kullanılan bu yöntem, kolay olması ve bir cihaza ihtiyaç duyulmaması nedeniyle günümüzde de araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadır. Test yöntemi şematik olarak Şekil 15'te gösterilmiştir. Yukarıda termal ve termal/sulu test prosedürlerinde anlatılan belirli oranda uzatma işleminin materyale belirli bir form verme şeklinde değiştirildiği bu yöntemde ısıtılan numune, belirli bir açı (θ_{max}) kazandırılmak üzere tam ortasından katlanır. Şekil hafızalı polimerin soğutulduktan ve kuvvet kalktıktan sonra sabitlenen açısı θ_{sabit} geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılarak orijinal şekline (θ_{son}) geri döner. Yukarıda açıklanan şekil kararlılığı ve şekil geri kazanımı parametrelerinin ölçülen açılar üzerinden hesaplanmaktadır [26, 171].



Şekil 15. Bükülme testinde ölçülen açılar [26, 171].

Şekil hafızalı polimerlerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer bükülme testi, daha karmaşık olan üç nokta eğilme testidir. Bu test yöntemi numunenin eğilme sırasında oluşan gerilme-uzama eğrisi hakkında bilgi sağlamaktadır. Test yöntemindeki adımlar şematik olarak Şekil 16'da gösterilmiştir. Üç nokta eğilme testinde numuneye uygulanan maksimum deformasyon termomekanik döngü testlerinininkinden daha düşüktür. Termomekanik test yönteminde uygulanan %150 değerine ulaşabilen geçici deformasyon oranları üç nokta eğilme yönteminde, deformasyonun karmaşıklığı ve geri kazanım oranlarının düşük olması nedeniyle kullanılmamaktadır. Bu yöntemde %20-30 oranındaki geçici deformasyonlarla küçük kuvvetler karşısındaki deformasyon simüle edilerek daha yüksek şekil geri kazanım oranları elde edilmektedir [172].



Şekil 16. Üç nokta eğilme test yönteminin şematik olarak gösterimi [172].

Gall ve arkadaşları [173] ise bahsedilen test yöntemlerinden farklı olarak dinamik mekanik analiz (DMA) cihazını termoset şekil hafızalı polimer ve kompozitlerin şekil hafıza özelliğini araştırmak için kullanmışlardır. Belirli sınırlamalar altındaki geri kazanılabilir kuvvet testleri, DMA cihazında gerçekleştirilmiştir. Deforme edilmiş ve soğutulmuş numuneler, üç nokta eğilme aparatına yerleştirilmiş ve prob ucu sadece numunenin iç yüzeyi ile temas ettirilmiştir. Prob ucu yer değiştirme kontrolü ile sabit tutulurken sıcaklık artırılmış ve geri kazanılabilir kuvvet ölçülerek malzemenin şekil hafıza yeteneği belirlenmiştir. Bahsedilen yöntem özellikle günümüzde şekil hafızalı polimer sentezi ve kompozit yapıların şekil hafıza performanslarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bükülme ve üç nokta eğilme test yönteminin yanı sıra gerdirilmiş/uzatılmış ve bükülmüş haldeki malzemelerin şekil hafıza performansları bası yönünde kuvvet kullanılarak da araştırılmıştır. Tey vd. [172] yapmış oldukları çalışmada MF5520 ($T_g = 63^\circ\text{C}$) tipi şekil hafızalı köpük malzemenin şekil hafıza özelliklerini aynı sıcaklık ve kuvvet prosedürünü bası yönünde uygulayarak incelemiştir. Ayrıca, çekme gerilmesine dayanmayan jel ve son derece hidrofilik şekil hafızalı polimerlerin de mekanik özellikleri genel olarak basma testi ile belirlenmektedir.

Yukarıda bahsedilen prosedürler dışında şekil geri kazanımının farklı kullanım alanları ve ihtiyaçlara yönelik metotlar da geliştirilmiştir. Malzemelerin şekil hafıza performansı ve

özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise metodun mikroskop altında uygulanmasıdır [174, 175]. Sıcaklık-mikroskop testinde, diğer yöntemlerden farklı olarak şekil geri kazanım hızı da tespit edilmektedir.

3.2. Termal, Yapısal ve Kimyasal Karakterizasyonlar

3.2.1. Termal Karakterizasyonlar

Şekil hafızalı tekstil malzemelerinde şekil hafıza performans özelliklerinin açıklanabilmesi için şekil hafızalı polimerlerin faz değişim sıcaklığıyla birlikte ısı kararlılıklarının bilinmesi de önemlidir. Termal analizler bu parametreleri belirlemek ve materyalin kimyasal/fiziksel yapısıyla ilgili bilgi edinmek amacıyla kullanılan en önemli direkt yöntemlerdir. Şekil hafızalı polimerik malzemelerin termal karakterizasyonu diferansiyel tarama kalorimetri (DSC), DMA ve termogravimetrik analiz (TGA) cihazları ile gerçekleştirilmektedir.

DSC, şekil hafızalı polimerlerin performanslarında belirleyici parametre olan camsı geçiş sıcaklığı, erime ve kristalleşme sıcaklığı, erime ve kristalleşme entalpisi, polimer malzemelerin kristalleşme derecesi, ısı kapasitesi ve faz dönüşümlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

DMA, malzemeye salınımlı bir kuvvet uygulanmasından sonra malzemenin bu kuvvete karşı verdiği cevabı analiz eder. Elde edilen bu veriler, depolama veya kayıp modülü gibi karmaşık modüllerin yanı sıra sönümlenme veya faz açısı (δ) ile birlikte viskozite verilerinin hesaplanmasını sağlar. DMA, polimer modül ve viskozitelerinin sıcaklık veya frekansın bir fonksiyonu olarak hızlı bir şekilde taranmasını sağlar. Buna ek olarak, DMA polimer zincirlerinin hareketlerine karşı çok duyarlıdır. Bu nedenle bu yöntem şekil hafızalı polimerler gibi polimerik malzemelerin modül değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan camsı geçiş sıcaklıklarının ölçümü için DSC'ye alternatif ve daha hassas bir yöntem olarak da kullanılır.

TGA, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. TGA, şekil hafızalı polimerlerin şekil hafıza etkisi planlanmadan önce termal stabilite özelliklerinin basit ve hızlı bir şekilde değerlendirilmesi için çok kullanışlı bir araçtır [9].

3.2.2. Görüntü Temelli Yapısal Karakterizasyonlar

Taramalı elektron mikroskopu (SEM), materyallerin yüzey morfolojilerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Şekil hafızalı polimerlerde yüzey morfolojisinin yanı sıra nano ya da mikro boyutta kimyasal yapıdaki faz ayırımı da SEM analizleri ile tespit edilebilmektedir.

Geçirimli elektron mikroskopu (TEM), segmente şekil hafızalı poliüretanların morfolojisi ve iki fazlı yapısı, bağlantı ve segment içeriğinin bir fonksiyonu olarak ara yüzey kalınlığının, kristal ve amorf bölgelerin boyutuna ve dağılımına bağlı olarak incelenmesini sağlamaktadır [9].

Atomik kuvvet mikroskopu (AFM), günümüzde nano boyuta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Bahsedilen kuvvetler duruma bağlı olarak mekanik temas kuvveti, Van der Waals kuvveti, kılcallık kuvveti, kimyasal bağ, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet, Casimir kuvveti, çözünme kuvveti gibi kuvvetlerden oluşmaktadır. Şekil hafızalı polimer sistemlerinde AFM ile yüzey değişkenlerinin ölçümü, ağısı yapıdaki farklı kristal ve amorf bölgelerin moleküler yapısının ve morfolojisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Belirtilen amorf ve kristalin bölge yapısı ve dağılımının yanı sıra bu bölgeler arasındaki çapraz bağ ve kristalizasyon davranışının AFM ile belirlenmesi farklı şekil hafızalı polimer sistemlerindeki şekil değişim etkisinin anlaşılmasını sağlamaktadır [175].

Polarize mikroskop (POM), incelenen cisimlerin optik anizotropik özelliğinden yararlanarak görüntülenmesi için kullanılır. POM ile şekil hafızalı polimerle ilgili yapılan analizlerde genellikle şekil hafıza performansı üzerinde etkili olan kristalinite, kristal bölge dağılımı ve oranı hakkında veriler elde edilmektedir.

Mikroskopik yöntemlerle elde edilen bilgilerin genellikle iki boyutlu olması ve bu nedenle yapının hacimsel özelliklerinin kantitatif olarak belirlenmesinin imkânsız olması gibi dezavantajlar nedeniyle saçılma teknikleri gibi şekil hafızalı polimerlerin yapısıyla ilgili kantitatif bilgi veren ilave yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Polimer kimyasal yapısının morfoloji üzerindeki etkisinin yanı sıra kristal-amorf bölge kinetikleri ve şekil hafıza etkisi ile bağlantılı parametreleri belirlemek üzere X-ışını saçılımı yöntemleri ile tespit edilebilmektedir. Ayrıca, termomekanik döngü testleri ile X-ışını saçılımı yöntemlerinin kombinasyonu, termomekanik programlama ve döngü testleri esnasında morfolojik yapıdaki meydana gelen değişimleri araştırılmasına olanak sağlamaktadır.

3.2.3. Kimyasal Karakterizasyon

FT-IR spektrometresi, SMP uygulamalarında bu polimerlerin kimyasal yapısı ile ilgili birçok veri sağlayabilmekte ve bir SMP sentezi sırasında bir molekül içinde bulunan ağların yapılarındaki farklılıkları incelemek için kullanılabilir.

Jel geçirgenlik kromatografisi, özellikle doğrusal veya dallanmış polimerlerden oluşan SMP sistemlerinin sentez aşaması ve karakterizasyonunda önemli rol oynamaktadır.

Nükleer manyetik rezonans spektrometresi ile şekil hafızalı polimerlerin kimyasal bileşim, polimer ağısı yapısı, çapraz bağ yoğunluğu, şekil geri kazanım oranı ve en önemlisi şekil hafıza performansları ile ilgili moleküler düzeyde bilgi toplanabilmektedir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi tekniği yüzey lokalizasyonu ve duyarlılığı nedeniyle SMP karakterizasyonunda yüzey kompozisyonu ve yüzey değişiklikleri gibi yüzey bileşimi hakkında değerli bilgiler sağlayabilmektedir.

4. ŞEKİL HAFIZALI POLİMERLERİN TEKSTİL SEKTÖRÜNDEKİ UYGULAMALARI

4.1. Sıcaklık Duyarlı Şekil Hafızalı Polimerlerin Tekstil Uygulamaları

Sıcaklık duyarlı ve tek yönlü şekil hafızalı polimerlerin tekstil sektöründe uygulama örnekleri Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1'de özetlenen tekstil uygulamalarının yanı sıra günümüzde farklı şirketler tarafından şekil hafızalı polimer kullanılarak elde edilen Diaplex™ (Şekil 17), MemBrain®, Dermizax® ve Grado Zero Space S1-Suit isimli ticari ürünler [177-181] de tekstil sektöründe kullanılmaktadır.

Tablo 1'de verilen ürünlerin yanı sıra çift yönlü şekil hafıza etkisine sahip SMP yapılarıyla elde edilen ürünler de mevcuttur. Sandviç kumaşlara floke edilerek kullanılan çift yönlü şekil hafıza etkisine sahip polimerik lifler yüksek sıcaklıkta sıkıştırılabilirken düşük sıcaklıkta daha hacimli bir yapıya ve daha yüksek termal yalıtıma sahip olabilmektedir. Benzer şekilde cilt ve kumaş arasındaki mikro klimayı uygun bir şekilde kontrol etmek için insan vücudu sıcaklığının üstünde ve altında 'açık' ve

'kapalı' pozisyonlarda hareket efektine sahip kumaş yapıları da, çift yönlü SMP lifleri ile elde edilebilmektedir [40].

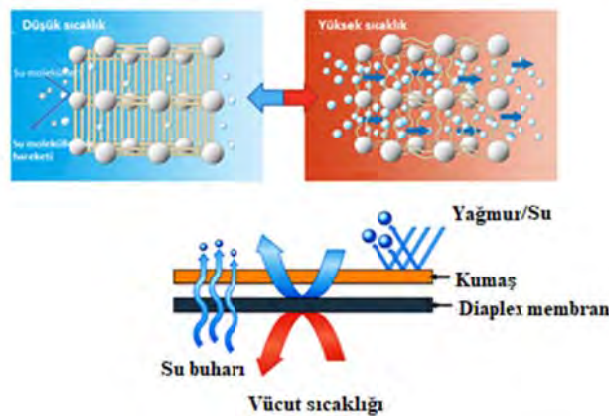
4.2. Su/Nem Duyarlı Şekil Hafızalı Polimerlerin Tekstil Uygulamaları

Dinamik şartlarda sıcaklık ve nem yönetimi yapabilen akıllı tekstil ürünlerinin geliştirilmesi tekstil sektöründe önem kazanan başlıca araştırma konularındandır. Son yıllarda sıcaklık özellikle de nem yönetimine yönelik olarak kullanılmaya başlanılan su/neme duyarlı şekil hafızalı polimerlerin tekstil sektöründeki uygulama örnekleri Tablo 2'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Su ve neme duyarlı şekil hafızalı polimerler ve tekstil uygulamaları, tekstil malzemesinin mikro şeklini ve makro yapısını değiştirip buna bağlı olarak deri ve kumaş arasındaki nem ve ısı yönetimi yaparak kullanıcının konforunu artırmaktadırlar. Bu tip tekstil malzemelerinde eğer giyen kişi aktif kas hareketi ile yorucu egzersiz nedeniyle sıcak hissetmeye ve terlemeye başlarsa kumaştaki pencereler ısı ve terin dışarıya atılması için açılır. Terlemenin olmadığı soğuk bir ortamda ise kumaştaki pencereler kapanır ve giyen kişiyi sıcak tutar [182].

Tablo 1. Sıcaklık duyarlı şekil hafızalı polimerlerin tekstil sektöründeki uygulama örnekleri.

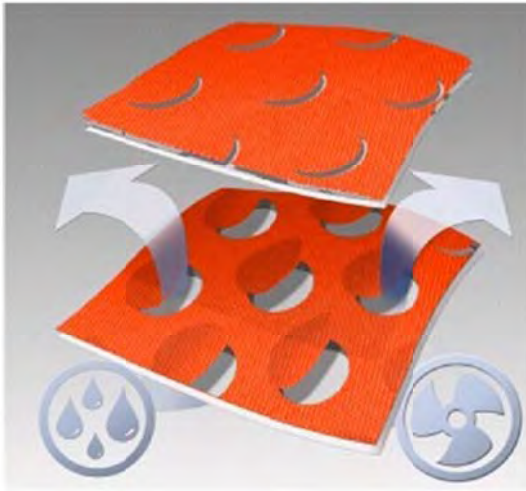
Ürün Formu	Elde Edilen Fonksiyon	Uygulama/Üretim Yöntemi	Referans
Film	Akıllı nefes alabilirlik, yalıtım	Kumaş/film/kumaş	[40, 153, 155, 177-179]
Lif/ stapel karışım	Boyutsal değişim, buruşma düzelmesi, vücuda uygunluk, basınç tedavisi	Örme kumaş	[49, 96, 114, 115, 116, 146, 149, 160,180]
Lif/özlü iplik/stapel karışım	Kuvvet sönmüleme, buruşma düzelmesi, gözenek boyut değişimi, sıcaklık ve nem yönetimi, 3 boyutlu şekil	Dokuma kumaş (atkı/çözüğü)	[146-149]
Şekil hafızalı polimer/film	Akıllı nefes alabilirlik, yalıtım	Kaplama/laminasyon	[70, 152, 177, 181]
Şekil hafızalı polimer	Buruşma düzelmesi, kat tutma, keçeleşmezlik/boyutsal stabilite	Bitim işlemi	[156-160]



Şekil 17. Diaplex™ membran ile lamine edilmiş kumaş kesit yapısının şematik olarak gösterimi [177].

Tablo 2. Su/neme duyarlı şekil hafızalı polimerlerin tekstil sektöründe uygulama örnekleri [40].

	Elde Edilen fonksiyon	Referans
Su/neme duyarlı şekil hafızalı polimerlerin tekstil sektöründe uygulamaları	Su/neme duyarlı şekil hafızalı polimerlerin üretimi	[72]
	Sıcaklık ve nem yönetimi yapabilen tekstiller	[182, 183]
	Tek kullanımlık emici kişisel bakım ürünleri	[184]



Şekil 18. Nike firmasının akıllı havalandırma yapıya sahip "Sphere React Shirt" isimli tişörtü [182].

Ayrıca, neme duyarlı tekstil yüzeylerinin çocuk bezleri, idrar tutamama ürünleri ve kadın bakım ürünleri gibi tek kullanımlık ürünlerde kullanımı ile ilgili çalışmalar incelendiğinde Kimberly-Clark şirketi tarafından alınan patent dikkat çekmektedir [184]. Bu patent çalışmasında elastomerik polimer ve nem absorblayabilen polimerden oluşan tek kullanımlık tekstil yüzeyi yüksek nem koşullarına maruz kaldığında sızıntıyı önleyecek şekilde şekil değiştirmektedir. Bu nedenle neme duyarlı şekil hafızalı tekstil malzemeleri kullanım sırasında istenilen şekli alabilir ve/veya dokusu değiştirebilir. Su/neme duyarlı malzemeler yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan kullanım alanlarının yanı sıra nefes alan giysiler ve insan vücut sıvısı ile uyarılabilen medikal cihazların üretimi için umut verici malzemelerdir.

5. SONUÇ

SMP'ler özellikle fonksiyonel akıllı malzeme ve ürün konusunda tekstil endüstrisine önemli fırsatlar sunmaktadır. Bu polimerlerin tekstil malzemelerine entegre edilmesi ile temel konfor ve performans özelliklerinden kayıp olmadan çevresel değişikliklere tepki gösterebilen akıllı tekstil malzemelerinin üretimi mümkündür. Günümüzde bahsedilen polimerlerin tekstil uygulamaları genellikle sıcaklık duyarlı şekil hafızalı polimerlere yoğunlaşmış durumdadır. Bununla birlikte son yıllarda sıcaklığın yanı sıra su/neme karşı duyarlı yapılar da dikkat çekmektedir. Fonksiyonel akıllı tekstiller için SMP kullanımı büyük ilgi çekse de hala ürün bazında başarılı kullanımı sınırlıdır. Bu çalışmada genel olarak SMP yapısal ve şekil hafıza mekanizmaları hakkında bilgi verildikten sonra polimerden tekstil malzemesine dönüşümü ile ilgili uygulamalar ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çalışma kapsamında şekil hafızalı polimerlerin farklı proseslerle gerçekleştirilen tekstil uygulamalarındaki gerekliliklerin yanı sıra mevcut kısıtlamalar konusu da değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma ile özellikle son yıllarda tekstil sektöründe önem kazanan katma değeri yüksek akıllı tekstil malzemesi üretimi konusunda hem akademisyenlerin hem de sanayicilerin çalışmalarına SMP konusunda katkı sağlamak amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Leng, J. S., Lan, X., Liu, Y. J., & Du, S. Y. (2011), *Shape-memory Polymers and Their Composites: Stimulus Methods and Applications*, Progress in Materials Science, 56, 1077-1135.
- Liu, C., Qin, H., & Mather, P. T. (2007), *Review of Progress in Shape-memory Polymers*, Journal of Materials Chemistry, 17, 1543-1558.
- Lendlein, A., & Langer, R. (2002), *Biodegradable, Elastic Shape-memory Polymers for Potential Biomedical Applications*, Science, 296, 1673-1676.
- Ratna, D., & Karger-Kocsis, J. (2008), *Recent Advances in Shape Memory Polymers and Composites: A Review*, Journal of Materials Science, 43, 254-269.
- Jiang, H. Y., Kelch, S., & Lendlein, A. (2006), *Polymers Move in Response to Light*, Advanced Materials, 18, 1471-1475.
- Lendlein, A., Jiang, H. Y., Jünger, O., & Langer, R. (2005), *Light-induced Shape-memory Polymers*, Nature, 434, 879-882.
- Cho, J. W., Kim, J. W., Jung, Y. C., & Goo, N. S. (2005), *Electroactive Shape-memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes*, Macromolecular Rapid Communications, 26, 412-416.
- Luo, X. F., & Mather, P. T. (2010), *Conductive Shape Memory Nanocomposites for High Speed Electrical Actuation*, Soft Matter, 6, 2146-2149.
- Liu, Y. J., Lv, H. B., Lan, X., Leng, J. S., & Du, S. Y. (2009), *Review of Electro-active Shape-memory Polymer Composite*, Composites Science and Technology, 69, 2064-2068.
- Xiao, Y., Zhou, S. B., Wang, L., & Gong, T. (2010), *Electroactive Shape Memory Properties of Poly(epsilon-caprolactone)/Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2, 3506-3514.
- Feil, H., Bae, Y. H., Feijen, T., & Kim, S. W. (1992), *Mutual Influence of pH and Temperature on the Swelling of Ionizable and Thermo-sensitive Hydrogels*, Macromolecules, 25, 5228-30.
- Han, X. J., Dong, Z. Q., Fan, M. M., Liu, Y., Wang, Y. F., Yuan, Q. J., & Zhang, S. (2012), *pH - induced Shape - memory Polymers*, Macromolecular Rapid Communications, 33(12), 1055-1060.
- Chen, H., Li, Y., Liu, Y., Gong, T., Wang, L., & Zhou, S. (2014), *Highly pH-sensitive Polyurethane Exhibiting Shape Memory and Drug Release*, Polymer Chemistry, 5(17), 5168-5174.
- Chen, S. J., Hu, J. L., Yuen, C.-W., & Chan, L. (2009), *Novel Moisture-sensitive Shape Memory Polyurethanes Containing Pyridine Moieties*, Polymer, 50, 4424-4428.
- Chen, S. J., Hu, J. L., & Zhuo, H. T. (2011), *Study on the Moisture Absorption of Pyridine Containing Polyurethane for Moisture-responsive Shape Memory Effects*, Journal of Materials Science, 46, 6581-6588.
- 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, 114105.
- Yang, B., Huang, W. M., Li, C., Lee, C., & Li, L. (2004), *On the Effects of Moisture in a Polyurethane Shape Memory Polymer*, Smart Materials and Structures, 13, 191-195.
- Yang, B., Huang, W. M., Li, C., & Li, L. (2006), *Effects of Moisture on the Thermo-mechanical Properties of a Polyurethane Shape Memory Polymer*, Polymer, 47, 1348-1356.

19. Mohr, R., Kratz, K., Weigel, T., Lucka-Gabor, M., Moneke, M., & Lendlein, A. (2006), *Initiation of Shape-memory Effect by Inductive Heating of Magnetic Nanoparticles in Thermoplastic Polymers*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 103, 3540-3545.
20. Schmidt, A. M. (2006), *Electromagnetic Activation of Shape Memory Polymer Networks Containing Magnetic Nanoparticles*, Macromolecular Rapid Communications, 27, 1168-1172.
21. Yu, X. J., Zhou, S. B., Zheng, X. T., Guo, T., Xiao, Y., & Song, B. T. (2009), *A Biodegradable Shape-memory Nanocomposite with Excellent Magnetism Sensitivity*, Nanotechnology, 20, 235702.
22. Zheng, X. T., Zhou, S. B., Xiao, Y., Yu, X. J., Li, X. H., & Wu, P. Z. (2009), *Shape Memory Effect of Poly(d,l-lactide)/Fe₃O₄ Nanocomposites by Inductive Heating of Magnetite Particles*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 71, 67-72.
23. Yu, X., Zhou, S., Zheng, X., Guo, T., Xiao, Y., & Song, B. (2009), *A Biodegradable Shape-memory Nanocomposite with Excellent Magnetism Sensitivity*, Nanotechnology, 20 (23), 235702.
24. Zhao, Q., Qi, H. J., & Xie, T. (2015), *Recent Progress in Shape Memory Polymer: New Behavior, Enabling Materials, and Mechanistic Understanding*, Progress in Polymer Science, 49, 79-120.
25. Behl, M., & Lendlein, A. (2007), *Actively Moving Polymers*, Soft Matter, 3(1), 58-67.
26. Lendlein, A., & Kelch, S. (2002), *Shape - memory Polymers*, Angewandte Chemie International Edition, 41(12), 2034-2057.
27. Bedeloğlu, A. Ç. (2011), *Şekil Hafızalı Alaşımlar ve Tekstil Malzemelerindeki Uygulamaları*, Tekstil ve Mühendis, 18(83), 27-37.
28. Hu, J., Meng, Q., Zhu, Y., Lu, J., & Zhuo, H. (2007), U.S. Patent Application No. 11/907,012.
29. Lendlein, A., & Langer, R. (2002), *Biodegradable, Elastic Shape-memory Polymers for Potential Biomedical Applications*, Science, 296(5573), 1673-1676.
30. Scrosati, B. (Ed.). (1993), *Applications of Electroactive Polymers* (Vol. 75). London: Chapman & Hall.
31. Bar-Cohen, Y. (2001), *Proc. 42nd AIAA Structures, Structural Dynamics, and Materials Conf. (SDM)*, Gossamer Spacecraft Forum (GSF) (Seattle, WA).
32. Xie, T., & Xiao, X. (2008), *Self-peeling Reversible Dry Adhesive System*, Chemistry of Materials, 20(9), 2866-2868.
33. Charlesby, A. (2016), *Atomic Radiation and Polymers: International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials*. Elsevier.
34. Gall, K., Dunn, M.L., Liu, Y., Finch, D., Lake, M., & Munshi, N. A. (2002), *Shape Memory Polymer Nanocomposites*, Acta Materialia, 50, 5115-26.
35. Sokolowski, W. M., Chmielewski, A. B., Hayashi, S., & Yamada, T. (1999), *Cold Hibernated Elastic Memory (CHEM) Self-Deployable Structures* SPIE Int. Symp. on Smart Structures and Materials (Newport Beach, CA).
36. Smela, E., Inganäs, O., & Lundström, I. (1995), *Controlled Folding of Micrometer-Size Structures*, Science, 268, 1735-8.
37. Bar-Cohen, Y., & Zhang, Q. (2008), *Electroactive Polymer Actuators and Sensors*, MRS Bulletin, 3(3), 173-81.
38. Hu, J., & Chen, S. (2010), *A Review of Actively Moving Polymers in Textile Applications*, Journal of Materials Chemistry, 20(17), 3346-3355.
39. Mattila, H. (Ed.). (2006), *Intelligent Textiles and Clothing*, Woodhead Publishing.
40. Hu, J., Meng, H., Li, G., & Ibekwe, S. I. (2012). *A Review of Stimuli-responsive Polymers for Smart Textile Applications*, Smart Materials and Structures, 21(5), 053001.
41. Cho, G., Lee, S., & Cho, J. (2009), *Review and Reappraisal of Smart Clothing*, International Journal of Human-Computer Interaction, 25(6), 582-617.
42. Gu, J. F., Gorgutsa, S., & Skorobogatiy, M. (2010), *Soft Capacitor Fibers Using Conductive Polymers for Electronic Textiles*, Smart Materials and Structures, 19(11), 115006.
43. Kongolo, D. (2008), Assignee. Luminescent Textiles WIPO Patent Application WO/2008/148138.
44. Lee, S. and Starner, T. (2008), *Stop Burdening Your Eyes: A Wearable Electro-tactile Display* 12th IEEE Int. Symp. Wearable Computers (Pittsburgh, PA).
45. Sayed, I., Berzowska, J., & Skorobogatiy, M. (2010), *Jacquard-woven Photonic Bandgap Fiber Displays*, Research Journal of Textile and Apparel, 14(4), 97-105.
46. Studstill, K. (2010), *Emotion Sensing Dress Releases Mood Driven Scents* www.psfk.com/2010/01/ emotion-sensing-dress-releases-mood-driven-scents.html.
47. Qi, K., Chen, X., & Liu, Y., (2007), *Facile Preparation of Anatase/SiO₂ Spherical Nanocomposites and Their Application in Self-cleaning Textiles*, Journal of Materials Chemistry, 17, 3504-8.
48. Mondal, S. (2008), *Phase Change Materials for Smart Textiles-An Overview*, Applied Thermal Engineering, 28, 1536-50.
49. Hu, J., Zhu, Y., Lu, J., Yeung, L. Y., & and Yeung, K.W. (2007), *Uniqueness of Shape Memory Fibers in Comparison with Existing Man-made Fibers*, 9th Asian Textile Conf. Federation of Asian Professional Textile Associations (Taiwan).
50. Li, F., Zhang, X., Hou, J., Xu, M., Luo, X., Ma, D., & Kim, B. K., (1997), *Studies on Thermally Stimulated Shape Memory Effect of Segmented Polyurethanes*, Journal of Applied Polymer Science, 64(8), 1511-1527.
51. Hu, J., Yang, Z., Yeung, L., Ji, F., & Liu, Y. (2005), *Crosslinked Polyurethanes with Shape Memory Properties*, Polymer International, 54(5), 854-859.
52. Luo, H., Liu, Y., Yu, Z., Zhang, S., & Li, B. (2008), *Novel Biodegradable Shape Memory Material Based on Partial Inclusion Complex Formation Between α -Cyclodextrin and Poly (ϵ -caprolactone)*, Biomacromolecules, 9(10), 2573-2577.
53. Zhang, S., Yu, Z., Govender, T., Luo, H., & Li, B. (2008), *A Novel Supramolecular Shape Memory Material Based on Partial α -CD-PEG Inclusion Complex*. Polymer, 49(15), 3205-3210.
54. Lee, B. S., Chun, B. C., Chung, Y. C., Sul, K. I., & Cho, J. W. (2001), *Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect*, Macromolecules, 34(18), 6431-6437.
55. Ping, P., Wang, W., Chen, X., & Jing, X. (2005), *Poly (ϵ -caprolactone) Polyurethane and its Shape-memory Property*, Biomacromolecules, 6(2), 587-592.

56. Hiraoka, K., Tagawa, N., & Baba, K. (2008), *Shape - memory Effect Controlled by the Crosslinking Topology in Uniaxially - deformed Smectic C* Elastomers*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209(3), 298-307.
57. Neuss, S., Blumenkamp, I., Stainforth, R., Boltersdorf, D., Jansen, M., Butz, N., & Knüchel, R. (2009), *The Use of a Shape-memory Poly (ϵ -caprolactone) Dimethacrylate Network as a Tissue Engineering Scaffold*, *Biomaterials*, 30(9), 1697-1705.
58. Thomsen, D. L., Keller, P., Naciri, J., Pink, R., Jeon, H., Shenoy, D., & Ratna, B. R. (2001), *Liquid Crystal Elastomers with Mechanical Properties of a Muscle*, *Macromolecules*, 34(17), 5868-5875.
59. Li, M. H., Keller, P., Yang, J., & Albouy, P. A. (2004), *An Artificial Muscle with Lamellar Structure Based on a Nematic Triblock Copolymer*, *Advanced Materials*, 16(21), 1922-1925.
60. 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.
61. 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.
62. Jing, L., & Hu, J., (2010), *Study on the Properties of Core Spun Yarn and Fabrics of Shape Memory Polyurethane*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 18, 4 (81), 39-42.
63. Mondal, S. (2009), *Recent Developments in Temperature Responsive Shape Memory Polymers*, *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 6(2), 114-119.
64. 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.
65. Hu, J. (2007), *Shape Memory Polymers and Textiles*, Elsevier.
66. Hager, M. D., Bode, S., Weber, C., & Schubert, U. S. (2015), *Shape Memory Polymers: Past, Present and Future Developments*, *Progress in Polymer Science*, 49, 3-33.
67. Yuan, H., Chen, S., Chen, S., & Ge, Z. (2013), *Studies on Moisture-sensitive Shape Memory Behavior of IPDI-BINA Based Polyurethane*. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 4(4), 191.
68. 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.
69. Chen, S., Hu, J., Yuen, C. W., & Chan, L. (2009), *Novel Moisture-sensitive Shape Memory Polyurethanes Containing Pyridine Moieties*, *Polymer*, 50(19), 4424-4428.
70. Chae Jung, Y., Hwa So, H., & Whan Cho, J. (2006), *Water - responsive Shape Memory Polyurethane Block Copolymer Modified with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 45(4), 453-461.
71. Chen, M. C., Tsai, H. W., Chang, Y., Lai, W. Y., Mi, F. L., Liu, C. T., & Sung, H. W. (2007), *Rapidly Self-expandable Polymeric Stents with a Shape-memory Property*, *Biomacromolecules*, 8(9), 2774-2780.
72. 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.
73. Meng, H., & Li, G. (2013), *A Review of Stimuli-responsive Shape Memory Polymer Composites*, *Polymer*, 54(9), 2199-2221.
74. Qi, X., Yao, X., Deng, S., Zhou, T., & Fu, Q. (2014), *Water-induced Shape Memory Effect of Graphene Oxide Reinforced Polyvinyl Alcohol Nanocomposites*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(7), 2240-2249.
75. Correia, C. O., & Mano, J. F. (2014), *Chitosan Scaffolds with a Shape Memory Effect Induced by Hydration*, *Journal of Materials Chemistry B*, 2(21), 3315-3323.
76. Correia, C. O., Leite, Á. J., & Mano, J. F. (2015), *Chitosan/Bioactive Glass Nanoparticles Scaffolds with Shape Memory Properties*, *Carbohydrate Polymers*, 123, 39-45.
77. Liu, Y., Li, Y., Yang, G., Zheng, X., & Zhou, S. (2015), *Multi-stimulus-responsive Shape-memory Polymer Nanocomposite Network Cross-linked by Cellulose Nanocrystals*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(7), 4118-4126.
78. Luo, H., Hu, J., & Zhu, Y. (2011), *Polymeric Shape Memory Nanocomposites with Heterogeneous Twin Switches*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(18), 1981-1986.
79. Luo, H., Hu, J., & Zhu, Y. (2012), *Path-dependent and Selective Multi-shape Recovery of a Polyurethane/Cellulose-whisker Nanocomposite*, *Materials Letters*, 89, 172-175.
80. 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.
81. 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.
82. Yeqiu, L., Jinlian, H., Yong, Z., & Zhuohong, Y. (2005), *Surface Modification of Cotton Fabric by Grafting of Polyurethane*, *Carbohydrate Polymers*, 61(3), 276-280.
83. Hu, J.L., Liu, Y.J., Wang, Q.M., Liu, Y., & Lu, J. (2006), *Shape Memory Finishing for Wool: Synthesis of Polyurethane and Application Methods*, *CN Pat 1818198*.
84. Tobushi, H., Hara, H., Yamada, E., & Hayashi, S. (1996), *Thermomechanical Properties in a Thin Film of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series*, *Smart Materials and Structures*, 5(4), 483.
85. Chen, S., Hu, J., Liu, Y., Liem, H., Zhu, Y., & Meng, Q. (2007), *Effect of Molecular Weight on Shape Memory Behavior in Polyurethane Films*, *Polymer International*, 56(9), 1128-1134.
86. Mondal, S., & Hu, J. L. (2006), *Segmented Shape Memory Polyurethane and its Water Vapor Transport Properties*, *Designed Monomers and Polymers*, 9(6), 527-550.
87. Ding, X. M., Hu, J. L., & Tao, X. M. (2004), *Effect of Crystal Melting on Water Vapor Permeability of Shape-memory Polyurethane Film*, *Textile Research Journal*, 74(1), 39-43.
88. Tobushi, H., Okumura, K., Endo, M., & Hayashi, S. (2001), *Thermomechanical Properties of Polyurethane-shape Memory Polymer Foam*, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 12(4), 283-287.
89. Tobushi, H., Shimada, D., Hayashi, S., & Endo, M. (2003), *Shape Fixity and Shape Recovery of Polyurethane Shape-memory Polymer Foams*, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 217(2), 135-143.

90. Mondal, S., & Hu, J. L. (2007), *Water Vapor Permeability of Cotton Fabrics Coated with Shape Memory Polyurethane*, Carbohydrate Polymers, 67(3), 282-287.
91. Bakhshi, R., Darbyshire, A., Evans, J. E., You, Z., Lu, J., & Seifalian, A. M. (2011), *Polymeric Coating of Surface Modified Nitinol Stent with Poss-nanocomposite Polymer*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 86(1), 93-105.
92. Liem, H., Yeung, L. Y., & Hu, J. L. (2007), *A Prerequisite for the Effective Transfer of the Shape-memory Effect to Cotton Fibers*, Smart Materials and Structures, 16(3), 748.
93. Hu, J.L., Zeng, Y., & Yan, H.J. (2003), *Influence of Processing Conditions on the Microstructure and Properties of Shape Memory Polyurethane Membranes*, Textile Research Journal, 73, 172-178.
94. Walczak, J., Chrzanowski, M., & Krucińska, I. (2017), *Research on a Nonwoven Fabric Made From Multi-block Biodegradable Copolymer Based on L-Lactide, Glycolide, and Trimethylene Carbonate with Shape Memory*, Molecules, 22(8), 1325.
95. Safranski, D. L., Boothby, J. M., Kelly, C. N., Beatty, K., Lakhera, N., Frick, C. P., & Griffis, J. C. (2016), *Thermo-mechanical Behavior and Structure of Melt Blown Shape-memory Polyurethane Nonwovens*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 62, 545-555.
96. Liu, Y., Chung, A., Hu, J., & Lv, J. (2007), *Shape Memory Behavior of SMPU Knitted Fabric*, Journal of Zhejiang University-Science A, 8(5), 830-834.
97. Çakmak, E. G. (2013), "Şekil Hafızalı Poliüretanların Performanslarına Zincir Uzatıcı Miktarı Etkisinin Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
98. Zhu, Y., Hu, J., Yeung, L. Y., Liu, Y., Ji, F., & Yeung, K. W. (2006), *Development of Shape Memory Polyurethane Fiber with Complete Shape Recoverability*, Smart Materials and Structures, 15(5), 1385.
99. Zhu, Y., Hu, J., Yeung, L. Y., Lu, J., Meng, Q., Chen, S., & Yeung, K. W. (2007), *Effect of Steaming on Shape Memory Polyurethane Fibers with Various Hard Segment Contents*, Smart Materials and Structures, 16(4), 969.
100. Meng, Q., Hu, J., Zhu, Y., Lu, J., & Liu, Y. (2007), *Morphology, Phase Separation, Thermal and Mechanical Property Differences of Shape Memory Fibres Prepared by Different Spinning Methods*, Smart Materials and Structures, 16(4), 1192.
101. Meng, Q., Hu, J., Zhu, Y., Lu, J., & Liu, Y. (2007), *Polycaprolactone - based Shape Memory Segmented Polyurethane Fiber*, Journal of Applied Polymer Science, 106(4), 2515-2523.
102. Kaursoin, J., & Agrawal, A. K. (2007), *Melt Spun Thermo-responsive 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.
103. Meng, Q., Hu, J., Zhu, Y., Lu, J., & Liu, Y. (2007), *Morphology, Phase Separation, Thermal and Mechanical Property Differences of Shape Memory Fibres Prepared by Different Spinning Methods*, Smart Materials and Structures, 16(4), 1192.
104. Meng, Q., Hu, J., Zhu, Y., Lu, J., & Liu, Y. (2007), *Polycaprolactone - based Shape Memory Segmented Polyurethane Fiber*, Journal of Applied Polymer Science, 106(4), 2515-2523.
105. Meng, Q., & Hu, J. (2008), *Study on Poly (ε - caprolactone) - based Shape Memory Copolymer Fiber Prepared by Bulk Polymerization and Melt Spinning*, Polymers for Advanced Technologies, 19(2), 131-136.
106. Meng, Q., & Hu, J. (2008), *A Temperature-regulating Fiber Made of PEG-based Smart Copolymer*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(10), 1245-1252.
107. Meng, Q., Hu, J., Yeung, L. Y., & Hu, Y. (2009), *The Influence of Heat Treatment on the Properties of Shape Memory Fibers. II. Tensile Properties, Dimensional Stability, Recovery Force Relaxation, and Thermomechanical Cyclic Properties*, Journal of Applied Polymer Science, 111(3), 1156-1164.
108. Meng, Q., & Hu, J. (2008), *Influence of Heat Treatment on the Properties of Shape Memory Fibers. I. Crystallinity, Hydrogen Bonding, and Shape Memory Effect*, Journal of Applied Polymer Science, 109(4), 2616-2623.
109. Hu, J. L., Meng, Q. H., Zhu, Y., Lu, J., & Zhuo, H. T. (2007), *Shape Memory Fibers Prepared by Wet, Reaction, Dry, Melt, and Electro Spinning*. US Patent, 11(907,012), 6.
110. Yang, Q., & Li, G. (2014), *Investigation into Stress Recovery Behavior of Shape Memory Polyurethane Fiber*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 52(21), 1429-1440.
111. Hu, J., & Lu, J. (2015), *Shape Memory Fibers*, In Handbook of Smart Textiles (pp. 183-207). Springer Singapore.
112. Meng, Q., Hu, J., & Yeung, L. (2007), *An Electro-active Shape Memory Fibre by Incorporating Multi-walled Carbon Nanotubes*, Smart Materials and Structures, 16(3), 830.
113. Meng, Q., Liu, J., Shen, L., Hu, Y., & Han, J. (2009), *A Smart Hollow Filament with Thermal Sensitive Internal Diameter*, Journal of Applied Polymer Science, 113(4), 2440-2449.
114. Kumar, B., Hu, J., & Pan, N. (2016), *Smart Medical Stocking Using Memory Polymer for Chronic Venous Disorders*, Biomaterials, 75, 174-181.
115. Kumar, B., Hu, J., & Pan, N. (2016), *Memory Bandage for Functional Compression Management for Venous Ulcers*, Fibers, 4(1), 10.
116. Narayana, H., Hu, J., Kumar, B., Shang, S., Han, J., Liu, P., & Zhu, Y. (2017), *Stress-memory Polymeric Filaments for Advanced Compression Therapy*, Journal of Materials Chemistry B, 5(10), 1905-1916.
117. Debnath, K., & Singh, I. (Eds.). (2017), *Primary and Secondary Manufacturing of Polymer Matrix Composites*, CRC Press.
118. Maksimkin, A. V., Kharitonov, A. P., Mostovaya, K. S., Kaloshkin, S. D., Gorshenkov, M. V., Senatov, F. S., & Tcherdyntsev, V. V. (2016), *Bulk Oriented Nanocomposites of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Reinforced with Fluorinated Multiwalled Carbon Nanotubes with Nanofibrillar Structure*, Composites Part B: Engineering, 94, 292-298.
119. Litvinov, V. M., Xu, J., Melian, C., Demco, D. E., Moller, M., & Simmelink, J. (2011), *Morphology, Chain Dynamics, and Domain Sizes in Highly Drawn Gel-spun Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fibers at the Final Stages of Drawing by SAXS, WAXS, and 1H solid-state NMR*, Macromolecules, 44(23), 9254-9266.
120. Jung, Y. C., Kim, J. W., Chun, B. C., Chung, Y. C., & Cho, J. W. (2004), *Shape Memory Polyurethane Nanofibers*, Quality Textiles for Quality Life Vols 1, 4, 43-46.

121. Zhuo, H., Hu, J., Chen, S., & Yeung, L. (2008), *Preparation of Polyurethane Nanofibers by Electrospinning*, Journal of Applied Polymer Science, 109(1), 406-411.
122. Zhuo, H. T., Hu, J. L., Chen, S. J., & Zhu, Y. (2008), *Study of Shape Memory Nanofibre Nonwoven Fabrics*, In proceedings of the International Conference on Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology (pp. 463-6).
123. Zhuo, H., Hu, J., & Chen, S. (2011), *Study of the Thermal Properties of Shape Memory Polyurethane Nanofibrous Nonwoven*, Journal of Materials Science, 46(10).
124. So, J. H., Jung, S. H., J., Yoon, K. J. and Cho, J. W. (2004), *Quality Textiles for Quality Life*, Vols. 1-4, 121.
125. Zhuo, H., Hu, J., & Chen, S. (2011), *Study of Water Vapor Permeability of Shape Memory Polyurethane Nanofibrous Nonwovens*, Textile Research Journal, 81(9), 883-891.
126. Han, H. R., Chung, S. E., & Park, C. H. (2013), *Shape Memory and Breathable Waterproof Properties of Polyurethane Nanowebs*, Textile Research Journal, 83(1), 76-82. ISO 690.
127. Chung, S. E., Park, C. H., Yu, W. R., & Kang, T. J. (2011), *Thermoresponsive Shape Memory Characteristics of Polyurethane Electrospun Web*, Journal of Applied Polymer Science, 120(1), 492-500.
128. Cha, D. I., Kim, H. Y., Lee, K. H., Jung, Y. C., Cho, J. W., & Chun, B. C. (2005), *Electrospun Nonwovens of Shape - memory Polyurethane Block Copolymers*. Journal of Applied Polymer Science, 96(2), 460-465.
129. Chen, S., Hu, J., Zhuo, H., & Chen, S. (2011), *Effect of MDI-BDO Hard Segment on Pyridine-containing Shape Memory Polyurethanes*, Journal of Materials Science, 46(15), 5294-5304.
130. Zhuo, H., Hu, J., & Chen, S. (2008), *Electrospun Polyurethane Nanofibres Having Shape Memory Effect*, Materials Letters, 62(14), 2074-2076.
131. Budun, S., İlgören, E., Erdem, R., & Yüksek, M. (2016), *Morphological and Mechanical Analysis of Electrospun Shape Memory Polymer Fibers*, Applied Surface Science, 380, 294-300.
132. Leng, J., Lv, H., Liu, Y., & Du, S. (2007), *Electroactivate Shape-memory Polymer Filled with Nanocarbon Particles and Short Carbon Fibers*, Applied Physics Letters, 91(14), 144105.
133. Sahoo, N. G., Rana, S., Cho, J. W., Li, L., & Chan, S. H. (2010), *Polymer Nanocomposites Based on Functionalized Carbon Nanotubes*, Progress in Polymer Science, 35(7), 837-867.
134. Zhang, F. H., Zhang, Z. C., Liu, Y. J., and Leng, J. S. (2014), *Electrospun Nanofiber Membranes for Electrically Activated Shape Memory Nanocomposites*, Smart Materials and Structures, 23(6), 065020.
135. Jeon, H. J., Kim, J. S., Kim, T. G., Kim, J. H., Yu, W. R., & Youk, J. H. (2008), *Preparation of Poly (ϵ -caprolactone)-based Polyurethane Nanofibers Containing Silver Nanoparticles*, Applied Surface Science, 254(18), 5886-5890.
136. Zhang, F., Zhang, Z., Liu, Y., Lu, H., & Leng, J. (2013), *The Quintuple-shape Memory Effect in Electrospun Nanofiber Membranes*, Smart Materials and Structures, 22(8), 085020.
137. 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.
138. Tan, L., Gan, L., Hu, J., Zhu, Y., & Han, J. (2015), *Functional Shape Memory Composite Nanofibers with Graphene Oxide Filler*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 76, 115-123.
139. Gong, T., Li, W., Chen, H., Wang, L., Shao, S., & Zhou, S. (2012), *Remotely Actuated Shape Memory Effect of Electrospun Composite Nanofibers*, Acta Biomaterialia, 8(3), 1248-1259.
140. Mather, P. T., and Luo, X. F. (2011), *Shape Memory Elastomer, Useful e.g. to Form Adaptive Seals Such as Heat-shrinkable Seals that Prevent Water Leaking and Produce Configurable Surgical Tools, Comprises Non-Woven Mat, and Resin Matrix Infiltrated Throughout the Mat*. US2011021097-A1.
141. Mather, P. T., Torbati, A., and Mather, R. (2014), *Near Infrared Fluorescent Marker for Use in e.g. Medical Device During Surgical Procedure in e.g. Mouse, has Electrospun Fibrous Web Formed from Shape Memory Polymer and Near Infrared Dye with Excitation and Emission Wavelength*. US2014303490-A1.
142. Mejía, M. A., Hoyos, L. M., Zapata, J., Restrepo, L. M., & Moneada, M. E. (2016). *Electrospinning of Gelatin and SMPU with Carbon Nanotubes for Tissue Engineering Scaffolds*. In Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC), 2016 IEEE 38th Annual International Conference of the (pp. 4181-4184). IEEE.
143. Tan, L., Hu, J., Huang, H., Han, J., & Hu, H. (2015), *Study of Multi-functional Electrospun Composite Nanofibrous Mats for Smart Wound Healing*, International Journal of Biological Macromolecules, 79, 469-476.
144. Zhuo, H. T., Hu, J. L., & Chen, S. J. (2011), *Coaxial Electrospun Polyurethane Core-shell Nanofibers for Shape Memory and Antibacterial Nanomaterials*, Express Polymer Letters, 5(2), 182-187.
145. 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.
146. Kobayashi, K., & Hayashi, S. (1992), U.S. Patent No. 5,128,197. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
147. Stylios, G. K., Chan, Y. Y. F., Wan, T., Lam, P., & Tang, S. (2005), *Engineering Textile Aesthetics by Shape and Colour Changing Materials*, In 5th Autex World Textile Conference, Portoroz, Slovenia.
148. Chan Vili, Y. Y. F. (2007), *Investigating Smart Textiles Based on Shape Memory Materials*, Textile Research Journal, 77(5), 290-300.
149. Katie, P. K. K. (2010), *The Study of Woven Jacquard Fabrics Using Shape Memory Polymers*, The Hong Kong Polytechnic University Institute of Textiles & Clothing, 109p, Hong Kong.
150. Heung Yang, J. Chul Chun, B., Chung, Y. C., Whan Cho, J., & Gyoo Cho, B. (2004), *Vibration Control Ability of Multilayered Composite Material Made of Epoxy Beam and Polyurethane Copolymer with Shape Memory Effect*, Journal of Applied Polymer Science, 94(1), 302-307.
151. Lim, K. Y., Kim, B. C., & Yoon, K. J. (2002), *Effect of Structural Characteristic on Physical Properties of Copolyesters from Poly (Ethylene Terephthalate) Oligomer and Polycaprolactone*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 40(22), 2552-2560.
152. Cho, J. W., Jung, Y. C., Chun, B. C., & Chung, Y. C. (2004), *Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Fabrics*

- Coated with Shape - memory Polyurethane*. Journal of Applied Polymer Science, 92(5), 2812-2816.
153. Jeong, H. M., Ahn, B. K., Cho, S. M., & Kim, B. K. (2000), *Water Vapor Permeability of Shape Memory Polyurethane with Amorphous Reversible Phase*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 38(23), 3009-3017.
154. Hu, J. L., Zeng, Y. M., & Yan, H. J. (2003), *Influence of Processing Conditions on the Microstructure and Properties of Shape Memory Polyurethane Membranes*, Textile Research Journal, 73(2), 172-178.
155. Yeqiu, L., Jinlian, H., Yong, Z., & Zhuohong, Y. (2005), *Surface Modification of Cotton Fabric by Grafting of Polyurethane*, Carbohydrate Polymers, 61(3), 276-280.
156. Hu, J. L., & Yang, Z. H. (2004), CN 1648143.
157. Hu, J. L., & Fan, H. J. (2004), CN 1648145.
158. Hu, J. L., & Liu, Y. Q. (2004), China Patent: CN1704523.
159. Hu, J. L., Liu, Y. J. Zheng, G. H., & Liu, Y. (2006), China Patent: CN1818198.
160. Hu, J. L., Liu, Y. J., & Liu, Y. (2008), China Patent: CN1818198.
161. Fan, H. J., Hu, J. L., & Ji, F. L. (2004, June), *Environmental-benign Thermal-sensitive Polyurethane for Textile Finishing*, In World Textile Conference 4th Autex Conference, Roubaix, France (Vol. 22).
162. Tobushi, H., Hara, H., Yamada, E., & Hayashi, S. (1996), *Thermomechanical Properties in a Thin Film of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series*, Smart Materials and Structures, 5(4), 483.
163. Knight, P. T., Lee, K. M., Qin, H., & Mather, P. T. (2008), *Biodegradable Thermoplastic Polyurethanes Incorporating Polyhedral Oligosilsesquioxane*, Biomacromolecules, 9(9), 2458-2467.
164. Wagermaier, W., Kratz, K., Heuchel, M. & Lendlein, A. (2010), *Characterization Methods for Shape Memory Polymers*, Shape-Memory Polymers, 226, 97-145.
165. Lendlein, A., Schmidt, A.M. & Langer, R. (2001), *AB-polymer Networks Based on Oligo(epsilon-caprolactone) Segments Showing Shape-memory Properties*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 98 (3), 842-847.
166. Xie, T. (2010), *Tunable Polymer Multi-shape Memory Effect*, Nature, 464 (7286), 267-270.
167. Lin, J. R., & Chen, L. W. (1998), *Study on Shape - memory Behavior of Polyether - based Polyurethanes. I. Influence of the Hard - segment Content*, Journal of Applied Polymer Science, 69(8), 1563-1574.
168. Luo, H. (2012), *Study on Stimulus-responsive Cellulose-based Polymeric Materials*, (Doctoral dissertation, The Hong Kong Polytechnic University).
169. Li, F., Chen, Y., Zhu, W., Zhang, X., & Xu, M. (1998), *Shape Memory Effect of Polyethylene/Nylon 6 Graft Copolymers*, Polymer, 39(26), 6929-6934.
170. Ma, D., Wang, M., Wang, M., Zhang, X., & Luo, X. (1998), *Compositional Heterogeneity, Thermostable, and Shape Memory Properties of Ethylene Oxide - ethylene Terephthalate Segmented Copolymer with Long Soft Segment*, Journal of Applied Polymer Science, 69(5), 947-955.
171. Luo, X., Zhang, X., Wang, M., Ma, D., Xu, M. & Li, F. (1997), *Thermally Stimulated Shape-memory Behavior of Ethylene Oxide-ethylene Terephthalate Segmented Copolymer*, Journal of Applied Polymer Science, 64, 2433-2440.
172. Tey, S. J., Huang, W. M., & Sokolowski, W. M. (2001), *Influence of Long-term Storage in Cold Hibernation on Strain Recovery and Recovery Stress of Polyurethane Shape Memory Polymer Foam*, Smart Materials and Structures, 10(2), 321.
173. Gall, K., Dunn, M. L., Liu, Y., Finch, D., Lake, M., & Munshi, N. A. (2002), *Shape Memory Polymer Nanocomposites*, Acta Materialia, 50(20), 5115-5126.
174. Wagermaier W., Kratz K., Heuchel M., Lendlein A. (2009), *Characterization Methods for Shape-memory Polymers*. In: Lendlein A. (eds) *Shape-memory Polymers*, Advances in Polymer Science, vol 226, Springer, Berlin, Heidelberg.
175. Yahia, L. (Ed.). (2015), *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, Elsevier.
176. Huang, H., Zhang, D., Wang, T. J., Mao, Z. P., Yu, W. D. and Yan, H. J. (2007), Proceedings of the 2007 International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials, Vols. 1 and 2, 546.
177. <http://www2.smp techno.com/en/smp/>
178. Shen, H., & Chou, J. J. (2008), *MemBrain: Improving the Accuracy of Predicting Transmembrane Helices*, PloS one, 3(6), e2399.
179. http://www.toray.com/products/textiles/tex_0050.html
180. <http://www.gradozero.eu/gzenew/index.php?pg=sonesuit&lang=en>
181. Sáenz-Pérez, M., Bashir, T., Laza, J. M., García-Barrasa, J., Vilas, J. L., Skrifvars, M., & León, L. M. (2018), *Novel Shape-memory Polyurethane Fibers for Textile Applications*, Textile Research Journal, 0040517518760756.
182. Nike 2007 Featured Technology, Nike Sphere React Cool <http://store.nike.com/?country=US&lang locale=en US&l=shop,pdp,ctr-inline/cid-100701/pid-240998#l=shop,pdp, ctr-inline/cid-100701/pid-240998>.
183. Mei, Z., Ren, H., Chen, S., Ge, Z., & Hu, J. (2017), *Study on the Moisture Absorption of Zwitterionic Copolymers for Moisture - sensitive Shape Memory Applications*, Polymers for Advanced Technologies.
184. Topolkaev, V. A., & Soerens, D. A. (2003), *Methods of Making Humidity Activated Materials Having Shape-memory*. U.S. Patent No 6,627, 673.