

**SELÜLOZİK NANO/MAKRO PARTİKÜLLERLE DESTEKLENMİŞ STİREN
MALEİK ANHİDRİT (SMA) KOMPOZİTLERİNİN KÖPÜKLENDİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**2012
DOKTORA TEZİ**

DENİZ AYDEMİR

**SELÜLOZİK NANO/MAKRO PARTİKÜLLERLE DESTEKLENMİŞ STİREN
MALEİK ANHİDRİT (SMA) KOMPOZİTLERİNİN KÖPÜKLENDİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Deniz AYDEMİR

**Bartın Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**BARTIN
ŞUBAT 2012**

KABUL:

Deniz AYDEMİR tarafından hazırlanan “SELÜLOZİK NANO/MAKRO PARTİKÜLLERLE DESTEKLENMİŞ STİREN MALEİK ANHİDRİT (SMA) KOMPOZİTLERİNİN KÖPÜKLENDİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak oy birliğiyle kabul edilmiştir. 10/02/2012

Başkan: Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ (BÜ)

Üye : Prof. Dr. Selman KARAYILMAZLAR (BÜ)

Üye : Prof. Dr. Ayhan ÖZÇİFÇİ (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Hülya KALAYCIOĞLU (KTÜ)

Üye : Doç. Dr. Fatih MENGELOĞLU (KSÜ)

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. 09.03./2012

Prof. Dr. Ali Naci TANKUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Deniz AYDEMİR

ÖZET

Doktora Tezi

SELÜLOZİK NANO/MAKRO PARTİKÜLLERLE DESTEKLENMİŞ STİREN MALEİK ANHİDRİT (SMA) KOMPOZİTLERİNİN KÖPÜKLENDİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Deniz AYDEMİR

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ

Şubat 2012, 175 sayfa

Doğal materyal destekli kompozitler, genellikle polimer matriks içerisinde çeşitli destek materyalleri kullanılarak güçlendirilmektedir. Ancak elde edilen kompozitler yüksek yoğunluk göstermektedir. Kompozitlerin bu davranışını iyileştirmek için, farklı şişirme materyalleri kullanılarak (kimyasal yâda fiziksel materyaller) yoğunluğun düşürmesi amacıyla köpükleme işlemi yapılmaktadır. Bu çalışma da, stiren maleik anhidrit (SMA) polimer matriks olarak kullanılmıştır (kullanım oranı %66). SMA’de maleik anhidrit graflanma oranı %10’dur. Destek materyali olarak odun unu, nişasta, α -selüloz, mikrokristalin selüloz ve nanoselüloz 30% oranında polimer matriks’e eklenmiştir. Reaktif ekstrüzyon süresince yapışmayı engellemek için kompozitlerin hazırlanmasında %4 oranda lubrikant (farklı yağ ve asitleri içeren -madde) eklenmiştir. Tüm materyaller kurutulduktan sonra, SMA ekstrüzyonla - nano/makro partiküller ile karıştırılmıştır. Ekstrüzyon işlemi süresince, polimer-partikül karışımı selülozun hidrosil grupları ve SMA’in maleik anhidrit grubu arasında esterleşme

ÖZET (devam ediyor)

reaksiyonuyla oluşan - su buharı kullanılarak köpüklendirilmiştir. Elde edilen su buharı önce hücre oluşumunu başlatmış (hücre çekirdeklenmesi) ve karışımın tamamlanmasıyla kompozit eriyiğinde baloncukların büyümesini sağlamıştır. Bu şekilde elde edilen baloncuklar, kompozit köpüklendirme dayından çıkarken düşük basıncın yardımıyla büyümeye devam etmiştir. Soğutma prosesi sonrası, SMA matriks termoplastik kompozitleri, çift vidalı ekstruder kullanılarak 220°C ve 60 devir/dk rotor hızında üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, en iyi köpüklenmenin SMA-Nişasta kompozitlerinde meydana geldiği belirlenmiştir. SMA-mikrokristalin selüloz kompozitlerinde kısmen köpüklendirilme sağlanabilmiştir. Bunun, mikrokristalin selülozun kristalinitesinin yüksek olması ve SMA ile iyi bir reaksiyon sağlayamamasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Genişleme oranlarına göre nişasta-SMA kompozitleri yine en yüksek değeri vermiştir. Bunun sonucu olarak yoğunlukta önemli azalmalar belirlenmiştir. Elektron mikroskop sonuçlarına bakıldığında köpük hücrelerinin dağılımının, genellikle heterojen olduğu ve örnek kesitlerinde 2 kısımdan oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca örneğin öz kısımlarında farklı çaplara ve boyutlara sahip hücreler bulunduğu ve dış tabakalara doğru hücre çaplarının ve boyutunun azaldığı belirlenmiştir. Mekanik özellikler ve termal analizlere bakıldığında tüm SMA matriks kompozitlerin özelliklerinin, SMA polimer kompozitlerinin özelliklerinin gerisinde kalmıştır.

Anahtar Sözcükler: Köpüklendirme işlemi, Nano/makro Materyaller, Stiren Maleik Anhidrit, Desteklenmiş Kompozitler, Termoplastik Kompozitler.

Bilim Kodu : 502.07.01

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

CHARACTERIZATION AND FOAMING OF CELLULOSIC NANO/MACRO FILLER REINFORCED STYRENE MALEIC ANHYDRIDE (SMA) COMPOSITES

Deniz AYDEMİR

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Forest Industrial Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Gokhan GÜNDÜZ

February 2012, 175 pages

Natural filler-based composites have generally been reinforced using various forms of fillers in polymer matrices, but the resulting composites typically exhibit high densities. For improving this attribute, composites can be foamed to decrease their density by using different blowing agents (chemical or physical agents). In this study, styrene maleic anhydride SMA was used as a polymer matrix (ratio of using is at 66%). The grafting ratio of maleic anhydride in SMA was 10%. Wood flour, starch, α -cellulose, microcrystalline cellulose and cellulose nano fibrils as reinforcing agents in the polymer matrix were added at 30% filler loading. The lubricant loading of 4% was also used in preparing the composites to prevent sticking during reactive extrusion. After the materials were dried, SMA was mixed with nano/macro fillers through extrusion compounding. During the extrusion mixing process, the polymer-reinforcing material melts were foamed using the water by-product which is obtained from the esterification reaction between maleic anhydride and the hydroxyl groups of the cellulose. The water by-product initially started the bubble formation (cell nucleation) and

ABSTRACT (continued)

with completion of mixing, provided growing of bubbles in the composite melt. The resulting bubbles continued to grow with the help of low pressure as the composite exited the foaming die. After the cooling process, the SMA matrix thermoplastic composites were produced at 60 rpm for 220°C with twin screw extruder. According to the results obtained, the best foaming was determined for starch reinforced SMA composite. Whereas it can be found that microcrystalline cellulose-SMA composite was partially foamed after extrusion. This status was found to cause since microcrystalline cellulose which has high crystallinity (about %80) cannot adequately react. According to expansion ratio, the best result was found to starch-SMA composites. Scanning electron microscopy results demonstrated that the foamed cell distribution is heterogeneous and composed of two sections. It was found that there are cells with different diameters and dimensions in the center of the sample and the cell size and dimensions through core decreased, but amount of cells increased through the skin of the sample. As seen as mechanical properties and thermal analysis, properties of the all SMA matrix composite were found to be low as compare with pure SMA polymer composites.

Key Words: Foaming Process, Cellulose Nano Fibrils, Styrene Maleic Anhydride, Reinforced Composites, Thermoplastic Composites.

Science Code: 502.07.01

TEŞEKKÜR

“Selülozik Nano/Makro Partiküllerle Desteklenmiş Stiren Maleik Anhidrit (SMA) Kompozitlerinin Köpüklendirilmesi ve Karakterizasyonu” isimli bu çalışma, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Gökhan GÜNDÜZ’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmanın yapılması için maddi desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumunun (TUBİTAK), Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı’na (BİDEB-2214 Yurt Dışı Doktora Araştırma Programı) ve çalışmanın yürütülmesinde her türlü desteği sağlayan University of Maine’e ve özellikle büyük desteklerini gördüğüm ve bilgilerinden yararlandığım Prof. Dr. Douglas J. GARDNER, Dr. Yousoo HAN ve Alper KIZILTAŞ’a teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin daha iyi bir şekle ulaşmasına katkı sağlayan ve tavsiyelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Hülya Kalaycıoğlu, Prof. Dr. Selman KARAYILMAZLAR, Prof. Dr. Ayhan ÖZÇİFÇİ ve Doç. Dr. Fatih MENGELOĞLU’na teşekkür ederim. Çalışmanın yürütülmesi, örneklerimin üretilmesi ve deneylerin yapılmasında önemli katkılar sağlayan Christ WEST, Wesley BASON ve ekibine teşekkür ederim. Ayrıca kristalinite analizlerinde değerli bilgilerinden yararlandığım sayın Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA’ya ve tezimin son okumasını gerçekleştiren sayın Yrd. Doç. Dr. Ayhan GENÇER’e yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm babam Hüseyin AYDEMİR, annem Meryem AYDEMİR, eşim Esra ÖZYURT AYDEMİR ve kızım Zeynep Serra AYDEMİR’e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmayı ülkemizin bölünmez bütünlüğünü koruyan gazi ve şehitlerimize ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xvii
SİMGELEr VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER	1
1.1 GİRİŞ	1
1.2 POLİMER MATRİKS KOMPOZİTLER VE ÇALIŞMADA KULLANILAN MATERİYALLERE AİT GENEL BİLGİLER.....	2
1.2.1 Polimer Matriks, Stiren Maleik Anhidrit (SMA)	5
1.2.2 Çalışmada Kullanılan Nano/Makro Destek Materyalleri.....	6
1.2.2.1 Odun Unu	6
1.2.2.2 Alfa Selüloz.....	7
1.2.2.3 Mikrokristalin Selüloz (MKS).....	8
1.2.2.4 Nanoselüloz.....	9
1.2.2.5 Nişasta.....	9
1.2.3 SMA ve Nano/Makro Destek Materyal Arası Reaksiyon ve Suyun Oluşumu	10
1.3 ÇALIŞMANIN YAPISI ve AMAÇLARI.....	12
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÖZETİ.....	15
2.1 POLİMERLER.....	15

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2 POLİMER VE POLİMER MATRİKS KOMPOZİTLER.....	16
2.2.1 Mikro/Mikro Destek Materyalleri	17
2.2.2 Nano Ölçekli Destek Materyalleri	18
2.3 POLİMER MATRİKS/DESTEK MATERYAL ARASINDAKİ ETKİLEŞİMLER	19
2.3.1 Polimer Matriks kompozitlerde Yüzeyler ve Fazlar Arası İlişkiler.....	20
2.3.2 Islanma, Yapışma ve Dispersiyon (Yayılma).....	21
2.3.2.1 Kimyasal Bağlanma	22
2.3.2.2 Elektrostatik Bağlanma	23
2.3.2.3 Mekaniksel Bağlanma	24
2.3.2.4 Materyaller Arası Difüzyon.....	24
2.4 POLİMER KOMPOZİTLERİN KÖPÜKLENDİRİLMESİ	25
2.4.1 Köpükendirilmiş Polimer Kompozitlerde Kullanılan Destek Maddeleri ve Tipleri ...	27
2.4.1.1 Köpükendirilme Prosesine Makro/Mikro Partiküllerin Etkileri	29
2.4.1.2 Köpükendirilme Prosesine Nano Partiküllerin Etkileri.....	30
2.4.2 Polimer Köpükendirmede Temel Esaslar.....	31
2.4.2.1 Hücre Çekirdeklenmesi	32
2.4.2.2 Hücre Büyümesi.....	35
2.4.2.3 Köpükendirilme Sonrası Hücre Çökmeleri	36
2.4.2.4 Köpük Yapısı ve Köpükendirilme Şartları	37
2.4.2.5 Polimer/Gaz Çözelti Formülasyonu	39
2.4.2.6 Köpükendirmede Faz Değişimleri	40
2.4.3 Polimer Matriks Kompozitlerin Yapı ve Karakterizasyonu.....	42
2.4.4 Köpükendirme Prosesinde Kullanılan Şişirme Materyalleri.....	44
2.4.4.1 Kimyasal Köpükendirme Maddesi.....	46
2.4.4.2 Fiziksel Köpükendirme Maddesi	48
2.4.4.3 Isıyla Genişleyen Partikülle Odun Polimer Kompozitlerin Köpükendirilmesi ..	48
2.4.5 Köpükendirilme İşleminde Kullanılan Yöntemler	50
2.4.5.1 Yığın (Batch) Köpükendirme	50
2.4.5.2 Kesintili Köpükendirme	51
2.4.5.3 Kesintisiz Extruder ile Köpükendirme	52
2.4.5.4 Enjeksiyon Kalıplama ile Köpükendirme	53

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 3 MATERYAL VE METOT	55
3.1 KULLANILAN MATERYALLER.....	55
3.2 SMA – PARTİKÜL ARASI YAN ÜRÜN SU MİKTARLARININ BELİRLENMESİ VE KÖPÜKLENDİRİLMİŞ KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI	55
3.2.1 SMA – Partikül Arası Reaksiyonla Yan Ürün Su Miktarının Belirlenmesi	56
3.2.2 Köpükendirilmiş SMA/Partikül Kompozitlerin Hazırlanması.....	59
3.3 KULLANILAN METOTLAR.....	61
3.3.1 Partiküllerin Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler	62
3.3.1.1 X-ışını kırınım analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi ...	62
3.3.1.2 Nano/Makro Materyalin Hidroksil Grubuna Ulaşılabilirliğinin Belirlenmesi	62
3.3.1.3 Termogravimetrik Analiz (TGA)	63
3.3.2 Köpükendirilmiş Kompozitlerin Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler	63
3.3.2.1 Morfolojik Özellikler	63
3.3.2.2 Fiziksel Özellikler.....	64
3.3.2.3 Mekaniksel Özellikler	67
3.3.2.4 Teknolojik Özellikler	68
3.3.2.5 Isıl Özellikler.....	69
3.3.2.6 İstatistik Yöntem.....	72
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA	73
4.1 PARTİKÜL VE KÖPÜKLENDİRİLMİŞ KOMPOZİTLERE AİT BULGULAR.....	73
4.2 NANO/MAKRO MATERYAL VE SMA ARASI REAKSİYONLA ELDE EDİLEN YAN ÜRÜN (ŞİŞİRME MATERYALİ) MİKTARLARINA AİT BULGULAR	75
4.2.1 Elde Edilen Yan Ürün Su Miktarları	75
4.2.2 Partiküllerin Serbest Hidroksil Grubuna Ulaşılabilirlik Katsayıları.....	78
4.3 NANO/MAKRO MATERYAL VE SMA TERMOPLASTİK KOMPOZİTLERİNİN KÖPÜKLENDİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONUNA AİT BULGULAR.....	80
4.3.1 Morfolojik Özellikler	81
4.3.1.1 Elektron Mikroskobu Analizi	81

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.3.1.2 Stereo Mikroskop Analizi	103
4.3.1.3 Partikül Kristalinitesinin Köpük Morfolojisi Üzerine Etkisi.....	107
4.3.2 Fiziksel Özellikler.....	112
4.3.2.1 Köpüklendirme Sonunda Elde Edilen Genişleme Oranları	112
4.3.2.2 Yoğunluk.....	114
4.3.2.3 Su Alma ve Kalınlığına Şişme	116
4.3.3 Mekaniksel Özellikler	121
4.3.3.1 Normal ve Spesifik Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü.....	122
4.3.3.2 Basıncıta Elastikiyet Modülü	129
4.3.4 Teknolojik Özellikler	132
4.3.4.1 Mikro Sertlik	132
4.3.5 Isıl Özellikler	134
4.3.5.1 Termal Gravimetrik Analiz	134
4.3.5.2.Dinamik Mekaniksel Analiz (DMA)	139
4.3.5.3 Erime Akışkanlığı.....	148
BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	151
KAYNAKLAR	157
ÖZGEÇMİŞ	175

ŞEKİLLER DİZİNİ

No	Sayfa
1.1 SMA Kopolimerinin Yapısı	5
1.2 SMA ve Selüloz Lifler Arasındaki Kimyasal Reaksiyon	11
1.3 Asit Kataliziyle Karboksil Asit ve Alkoller Arasında Tipik Kimyasal Reaksiyonlar ..	11
1.4 Bir Elektron Donör Kataliziyle Bir Karboksilik Fonksiyonel Grup ve Hidroksil Fonksiyonel Grup Arasındaki Kimyasal Reaksiyon.....	12
2.1 Polietilen Matriks ve Odun Arasındaki Yapışma.....	19
2.2 Odun Polimer Kompozitlerin Enine Kesitlerinde Yüzeyler ve Fazlar Arası Bölgelerin Şematik Tarifi.....	21
2.3 Masif Bir Yüzeyde Bir Damlanın Temas Açısı	21
2.4 Farklı Yapışma Mekanizmaları	23
2.5 Sıvı Bir Kabukta Baloncuk Oluşumunun Şematik Diyagramı.....	35
2.6 Devamlı Köpüklendirme Prosesinde Basınç Düşme Oranının Etkisi	38
2.7 Ekstrujın Köpüklendirilmesinde Gaz-Odun Unu/Plastik Sistemlerinin İdeal Morfolojik Değişimi	41
2.8 Birleştirme kimyasalı kullanılan ve kullanılmayan köpüklendirilmiş HDPE ve Odun Unu/HDPE kompozitlerinin boşluk oranı üzerine KSM tipinin etkisi	47
2.9 Köpüklendirilmiş PP/%50 Odun Unu Kompozitlerinde %5 TKM Kullanımının Elektron Mikroskobu Görüntüleri	49
2.10 Yığın (batch) Köpüklendirmeyele Mikro Selülar Köpüklendirme	50
3.1 Bir Sıvı Yoğunlaştırma Aparatı Eklenmiş Termal Karışım Sisteminin Şematiksel Görünümü	57
3.2 Reaksiyon Sonunda Soğuk Duvarlardaki Yoğunlaşma ve Sıvıların Toplanması	58
3.3 Reaksiyon Sonrası Elde Edilen Örneklerin Depolanması.....	58
3.4 Kompozitlerin Üretilmesinde ve Köpüklendirilmenin Gerçekleştirilmesi İçin Kullanılan Çift Vidalı Extruder	60
3.5 Köpüklendirilmiş Kompozitlerin Kurutulması ve Test Örneklerinin Hazırlanması....	61
3.6 DMA' de Çift Konsollu Kiriş Modu.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.7 Materyallerin Viskoelastik Davranış Bölgeleri.....	71
4.1 Reaksiyonla Toplanan Sıvı Miktarı ve Hidroksil Grubuna Ulaşılabilirlik Arası İlişki	80
4.2 Lubrikantsız üretilmiş olan SMA polimer matriks kompozitinin Görünümleri.....	82
4.3 Lubrikantlı üretilmiş olan SMA polimer matriks kompozitinin Görünümleri.....	83
4.4 Lubrikantsız köpüklendirilmiş olan SMA/odun unu polimer matriks kompozitinin Görünümleri.....	85
4.5 Lubrikantlı köpüklendirilmiş olan SMA/odun unu polimer matriks kompozitinin Görünümleri.....	86
4.6 Lubrikantsız köpüklendirilmiş olan SMA – α -selüloz polimer matriks kompozitinin Görünümleri.....	87
4.7 Lubrikantlı köpüklendirilmiş olan SMA – α -selüloz polimer matriks kompozitinin Görünümleri.....	88
4.8 Lubrikantsız köpüklendirilmiş olan SMA/nanoselüloz polimer matriks Kompozitinin Büyütmedeki Görünümleri.....	90
4.9 Lubrikantlı köpüklendirilmiş olan SMA/nanoselüloz polimer matriks Kompozitinin Görünümleri.....	91
4.10 Lubrikantsız köpüklendirilmiş olan SMA/nişasta polimer matriks Kompozitinin Büyütmedeki Görünümleri.....	93
4.11 Lubrikantlı köpüklendirilmiş olan SMA/nişasta polimer matriks Kompozitinin Büyütmedeki Görünümleri.....	94
4.12 Köpüklendirilmiş olan SMA/Mikrokristalin selüloz polimer matriks Kompozitinin Görünümleri.....	95
4.13 Köpüklendirilmiş Kompozitlerin Hücre Boyutları Arası İlişki.....	99
4.14 Köpüklendirilmiş Kompozitlerin Hücre Duvar Kalınlıkları Arası İlişki.....	100
4.15 Lubrikantsız Örneklerde Hücre Boyutu ve Hücre Yoğunluğu Arası İlişki.....	100
4.16 Lubrikantsız Örneklerde Hücre Duvar Kalınlığı ve Hücre Boyutu Arası İlişki.....	101
4.17 Lubrikantsız Örneklerde Hücre Duvar Kalınlığı ve Hücre Yoğunluğu Arası İlişki ...	101
4.18 Lubrikantlı Örneklerde Hücre Boyutu ve Hücre Yoğunluğu Arası İlişki.....	102
4.19 Lubrikantlı Örneklerde Hücre Boyutu ve Hücre Yoğunluğu Arası İlişki.....	102
4.20 Lubrikantlı Örneklerde Hücre Duvar Kalınlığı ve Hücre Yoğunluğu Arası İlişki.....	103
4.21 Saf SMA Polimer Kompozitinin Stereo Mikroskop Görüntüleri.....	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.22 Köpüklendirilmiş SMA – Odun Unu Kompozitinin Stereo Mikroskop Görüntüleri ..	104
4.23 Köpüklendirilmiş SMA – α -selüloz Kompozitinin Stereo Mikroskop Görüntüleri	105
4.24 Köpüklendirilmiş SMA – Nanoselüloz Kompozitinin Stereo Mikroskop Görüntüleri.....	105
4.25 Köpüklendirilmiş SMA – Nişasta Kompozitinin Stereo Mikroskop Görüntüleri.....	106
4.26 Köpüklendirilmiş SMA – MKS Kompozitinin Stereo Mikroskop Görüntüleri.....	106
4.27 Kompozitlerde Kullanılan Nano/Makro Partiküllerin X – Işını Kırınım Analizi	108
4.28 Lubrikantlı Örneklerde Kristalinite İndeks ve Hücre Yoğunluğu Arası İlişki.....	110
4.29 Lubrikantsız Örneklerde Kristalinite İndeks ve Hücre Boyutu Arası İlişki	111
4.30 Toplanan Sıvı Miktarı ve Hidroksil Grubuna Ulaşılabilirlik Arası İlişki.....	113
4.31 Kompozitlerin Su Alma Oranları ve Deney Süresi Arası İlişki	118
4.32 Kompozitlerin Hacimsel Genişleme Oranlarına Ait Değerler	121
4.33 Kompozitlerin Spesifik Eğilme Dirençlerine Ait Bazı Değerler.....	123
4.34 Köpüklendirilmiş kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü dirençleri	126
4.35 Kompozitlerin Spesifik Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü Üzerinde Yoğunluğun Etkisi.....	128
4.36 Kompozitlerin Spesifik Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü Üzerinde Kristalinite İndeksinin Etkisi	128
4.37 Kompozitlerin Basıncıdaki Yükleme-Deformasyon Eğrisi	130
4.38 Spesifik Basıncıta Elastikiyet Modülü Dirençlerine Ait Bazı Değerler	131
4.39 Kompozitlerin Spesifik Mikro Sertliklerine Ait Değerler	133
4.40 Polimer ve Destek Partiküllerinin TGA ve DTG Analizi.....	135
4.41 SMA ve Köpüklendirilmiş Kompozitlerin TGA ve DTG Analizi	137
4.42 Lubrikantsız Kompozitlerin Elastik Modülleri	140
4.43 Lubrikantlı Kompozitlerin Elastik Modülleri.....	140
4.44 Lubrikantsız Kompozitlerin Viskoz Modülleri	141
4.45 Lubrikantlı Kompozitlerin Viskoz Modülleri	142
4.46 Lubrikantsız Kompozitlerin Oda Sıcaklığı ve Tg'deki Elastik Modülleri.....	143
4.47 Lubrikantlı Kompozitlerin Oda Sıcaklığı ve Tg'deki Elastik Modülleri.....	143
4.48 Lubrikantsız Kompozitlerin Elastik ve Viskoz Modüllerinden Tg Değerleri.....	144
4.49 Lubrikantlı Kompozitlerin Elastik ve Viskoz Modüllerinden Tg Değerler	145

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.50 2. Köpüklendirme Yapılan Kompozitlerin Elastik Modülleri.....	146
4.51 2. Köpüklendirme Yapılan Kompozitlerin Viskoz Modülleri	146
4.52 2. Köpüklendirme Yapılan Kompozitlerin Oda Sıcaklığı ve Tg'deki Elastik Modülleri	147
4.53 2. Köpüklendirme Yapılan Kompozitlerin Elastik ve Viskoz Modüllerinden Tg Değerleri.....	147

TABLULAR DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 SMA` in Bazı Materyal Özellikleri	6
3.1 Çalışmada Kullanılan Karışım Oranları	56
3.2 Karışım sisteminin deneysel parametreleri.....	56
3.3 Çalışmada Kullanılan Karışım Oranları	59
4.1 Köpüklendirilmiş kompozitlerin morfolojik özelliklerine ait bulgular	73
4.2 Kompozitlerin fiziksel özelliklerine ait bulgular.....	73
4.3 Kompozitlerin mekanik özelliklerine ait bulgular.....	74
4.4 Kompozitlerin teknolojik özelliklerine ait bulgular	74
4.5 Kompozitlerin ısı özelliklerine ait bulgular	74
4.6 Partiküllerin özelliklerine ait bulgular.....	75
4.7 Reaksiyon Sonrası Elde Edilen Su Miktarının Varyans Analizi.....	76
4.8 Kompozit Türüne Bağlı Olarak Su Miktarına Ait Duncan Test Sonuçları.....	76
4.9 Partiküllerin Hidroksil Gruplarına Ulaşılabilirlik Değerine Ait Varyans Analizi.....	78
4.10 Partiküllerin hidroksil gruplarına ulaşılabilirliğine ait duncan test sonuçları	79
4.11 Köpüklendirilmiş Kompozitlere Ait Hücre Boyutları ve Hücre yoğunlukları.....	96
4.12 Köpüklendirilmiş Kompozitlere Ait Hücre Özellikleri	97
4.13 Kompozitlerde Kullanılan Nano/Makro Partiküllerin Kristalinite İndeksleri.....	109
4.14 Köpüklendirilmiş kompozitlerin genişleme oranlarına ait varyans analizi	112
4.15 Köpüklendirilmiş kompozitlerin genişleme oranları ve duncan testi	113
4.16 Partiküllerin Yoğunluk Değerine Ait Varyans Analizi.....	115
4.17 Partiküllerin yoğunluk değeri ve duncan testi.....	115
4.18 Köpüklendirilmiş Kompozitlerin Çok Yönlü varyans Analizi	117
4.19 Köpüklendirilmiş kompozitlerin su alma miktarları ve bu değerlere ait duncan testi. 117	
4.20 Köpüklendirilmiş kompozitlerin şişme oranlarına ait çok yönlü varyans analizi.....	119
4.21 Kompozitlerin şişme miktarları ve bu değerlere ait duncan testi	120
4.22 Köpüklendirilmiş Kompozitlerin Eğilme Dirençlerine Ait Varyans Analizi.....	122
4.23 Köpüklendirilmiş kompozitlerin eğilme dirençlerine ait duncan testi.....	122

TABLÖLAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.24 Köpükendirilmiş Kompozitlerin Eğilmede Elastikiyet Modülüne Ait Varyans Analizi	125
4.25 Köpükendirilmiş kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü dirençlerine ait ortalama, standart sapma, varyasyon katsayısı ve duncan testi	125
4.26 Kompozitlerin Basınçta Elastikiyet Modülüne Ait Varyans Analizi	129
4.27 Kompozitlerin Basınçta Elastikiyet Modülüne Ait Duncan Testi	129
4.28 Kompozitlerin Mikro Sertlik Değerlerine Ait Varyans Analizi	132
4.29 Kompozitlerin Mikro Sertlik Değerlerine Ait Duncan Testi	133
4.30 Saf SMA ve Partiküllere Ait TGA Eğrilerinin Analizi.....	137
4.31 SMA ve Köpükendirilmiş Kompozitlerinin TGA Eğrilerindeki Değerler	138
4.32 Köpükendirilmiş Kompozitlerin Erime Akışkanlığı Değerine Ait Varyans Analizi .	148
4.33 Köpükendirilmiş Kompozitlerin Erime Akışkanlığı Değerine Ait Duncan Testi	149

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SMA	: Stiren Maleik Anhidrit
MAPP	: Maleik Anhidrit Poli propilen
ABS	: Akrlonitril bütendin stiren
UF	: Üre Formaldehit
PS	: Poli stiren
HDPE	: Yüksek yoğunluklu poli etilen
TMK	: Boşluklu termoplastik mikro küreler
PVC	: Poli vinil klorit
PMMA	: Poli metal metakrilat
PETG	: Poli etilen teraftalat glikol
SMA238	: % 10 MA grubu içeren SMA
XRD	: X Işını kirinim Analizi
TGA	: Termal gravimetrik analiz
DTGA	: Diferansiyel TGA
DMA	: Dinamik mekaniksel termal analiz
MFI	: Erime akışkanlığı
Lubrikant	: Çeşitli yağ ve yağ asitleri
ASTM	: Amerikan Standardı
KSM	: Kimyasal şişirme maddeleri
FSM	: Fiziksel şişirme maddeleriyle

SİMGELER

HV	: Mikro sertlik birimi
RPM	: Devir/dakika
@	: Saat
T _g	: Cam Geçiş Noktası
T _m	: Kristalin Erime Sıcaklığına

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

T_c	: Kristalizasyon Noktası
γ_{SV}	: Yüzey enerjileri ya da yüzey gerilimleri
γ_{SL}	: Katı/sıvı
γ_{LV}	: Sıvı/gaz
θ	: Yüzey Açısı
ρ_f	: Köpük yoğunluğu
\emptyset	: Hacim genişleme oranı
ΔT	: Sıcaklık artışı
$\Delta T/\Delta t$: Sıcaklık artış oranı
ΔP	: Çekirdeklenme basınç düşüşü
$\Delta P/\Delta t$: Uygun basınç düşme oranı
CO_2	: Karbondioksit
N_2	: Nitrojen
Ar	: Argon

BÖLÜM I

GENEL BİLGİLER

1.1 GİRİŞ

Son yıllar da, polimer ve farklı partiküller kullanılarak birçok kullanım alanında yararlanabilmek için polimer matriks kompozitler üretilmektedir. Elde edilen bu kompozitler yapı sektöründe, mobilya sektöründe ve daha birçok sektörde kullanıma sahip olabilmektedir. Bu kompozitlerin metal ve çeliğe göre daha hafif olması ve istenilen özelliklere sahip kompozitlerin üretilmesi nedeniyle özellikle otomobil sektöründe artan bir Pazar payına sahip olmuştur. Bu kompozitler uzun bir tarihe sahip olmalarına rağmen endüstriyel olarak üretilmesi, bazı sorunlardan dolayı uzun yıllar almıştır.

Dünya ekonomilerindeki kötüleşmeler ve daha ucuz ürüne olan talebin artması nedeniyle 1990lı yıllarda üretimi ve kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu kompozitler öncelikle Kuzey Amerika'da yapı sektöründe yer ve tavan kaplamaları gibi uygulamalarda kullanılmıştır. Daha sonra Amerika Birleşik Devletlerinde benzer uygulamalar için kullanılmaya başlanmıştır. Bu ülkelerde yaygın kullanılmasına karşın gerek Avrupa ülkelerinde gerekse ülkemizde yeterince tanınmadığından kullanım alanları sınırlı kalmıştır. Buna karşın son 10 yıllarda bu kompozitlerle ilgili sempozyum ve konferanslara Avrupa ve ülkemizden katılan bilim adamları dikkate alındığında bu ürünlerin kullanımının yaygınlaştığı söylenebilir.

Bu kompozitlerin kullanımı yaygınlaştıkça malzemenin daha ucuza, daha hafif ve daha kullanılabilir bir malzeme olması için birçok çalışma yürütülmektedir. Özellikle otomotiv sektöründe araçların ağırlıkları azaldıkça yakıt tasarruflarının arttığı düşünüldüğünde daha hafif kompozitlerin kullanımı cazip hale gelmiştir. Bu nedenle kompozitlerde poroz yapı oluşturarak kompozitlerin yoğunluğunu azaltmak için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu poroz yapıyı elde etmek için çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Bunun sonucunda istenilen poroz yapı ve düşük yoğunluklu kompozitler üretilmektedir. Buna karşın bu işlemler

süresince kullanılan köpüklendirme kimyasallarının çevreye verdiği zarar nedeniyle birçok bilim adamı daha doğal şişirme materyali ile çalışmak için farklı yöntemler araştırmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada da hem maliyeti azaltmak hemde herhangi bir kimyasal kullanmamak için doğal partikül ve SMA kullanılarak elde edilen kompozitler partikül-polimer arasında meydana gelen yan ürün ile köpüklendirilme sağlanmıştır. Elde edilen bu köpüklendirilmiş kompozitlerin hücre morfolojisi ve karakterizasyonu araştırılmıştır.

1.2 POLİMER MATRİKS KOMPOZİTLER VE ÇALIŞMADA KULLANILAN MATERYALLERE AİT GENEL BİLGİLER

Polimerler, yüzyıldan daha az bir sürede, hayatımızın her yerinde birçok alanı etkileyen bir global endüstri haline gelmiştir. 2000 yılına kadar 200 milyon ton sentetik polimer ya da çeşitli plastik ürünü yaygın olarak kullanıma ulaşmıştır ve 350 milyar dolarlık bir pazar meydana gelmiştir. Bu miktar, aynı yılda dünyada tüketilen petrol miktarının %5'ine ve odun kullanımının %2'sine ulaşmıştır (Carragher 2003). 2006 yılı için polimer ya da plastik kullanımının 720 milyar dolar'a yükseldiği ve 2010 için bu miktarın 906 milyar dolar'a yükseleceği tahmin edilmektedir (URL-1, 2011). Dünya çapında bu kadar yoğun kullanım alanına sahip olan polimerler, performansları moleküler ağırlıklarına göre belirlenen yüksek molekül ağırlığına sahip materyaldir. Polimerler doğal (selüloz, nişasta, kallojen) ve sentetik (polipropilen, polietilen, polistiren) olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır ve birçok özelliğinden dolayı farklı kompozitlerin üretiminde çok yaygın olarak yararlanılmaktadır (Carley 1993). Polimer kompozitlerde, matriks materyal olan polimerler, destek materyalini her yönden saran bir faz şeklindedir. Polimer matriksler; genellikle düşük maliyetli, ısıtıldığında kolayca eriyen, odun, metal, seramik... vb. gibi destek materyalleriyle desteklendiği zaman işlenme kolaylığı sağlayabilecek esnekliğe sahip malzemedir. Polimerler ısıyla genişleme ve daralmaya meyil göstermekle birlikte, birçok materyale göre daha az su absorbe edebilmektedir. Ayrıca iyi dizayn edilmiş polimer kompozitlerinde su absorpsiyonu etkili bir şekilde engellenebilmektedir (Clemons 2008).

Polimer kompozitler, genelde yapısal olarak zayıf oldukları için mekanik özellikleri düşüktür. Bu düşük direnç yanında, özellikle düşük şok direncine sahip oldukları için, farklı destek materyalleri ile birlikte kullanılmasında önemli faydalar sağlanmaktadır. Yüksek performanslı materyallerle desteklenmiş polimer kompozitler yüksek direnç özellikleri ve yüksek modüle sahip olurlar (Dönmez Çavdar 2011). Destek materyali kompozit içerisinde belirli yüzeylere

sahiptir ve destek materyali polimer matriksle ya kimyasal bir bağla bağlanmış ya da polimer matriksin içerisine gömülmüş haldedir. Bu tip kompozitlerde fiziksel ve mekanik özellikler polimer matriks kadar destek materyalinin özelliklerine göre de önemli değişimler gösterebilmektedir. Genelde destek materyalleri, yük taşıma rolü oynarken polimer matriksin destek materyallerini istenilen düzen ve yerde tutmakla birlikte, yük transferinde ve kompoziti dış ekstrem şartlara karşı korunmasına da yardımcı olduğu belirlenmiştir (Ichhaporla 2008). Son 20 yıldır araştırmacılar, polimer fiyatlarının yükselmesinden yeni alternatifler aramış ve fiziksel, mekanik, termal ve reolojik özellikleri daha ucuz bir yolla iyileştirebilmek için nano ölçekte destek materyallerinden yararlanarak çeşitli araştırmalar yapmıştır. Bu şekilde elde edilen kompozitler de polimer nano kompozit olarak adlandırılmıştır (Houphouet-Boigny 2007; Maniar 2004). Polimer nano kompozitlerde nano seviyede destekleme, makro ya da mikro materyallerle karşılaştırıldığında, daha fazla yüzey alanı sağlandığı için mekanik ve termal özellikleri önemli ölçülerde yükselmiştir (Hussain vd. 2006; Pavlidou ve Papaspyrides 2008). Araştırmalarda en çok; selüloz, kil, metal, silika, vb. gibi nano ölçekte destek materyalleri kullanılmakta ve bu şekilde kullanılacak materyal ürünleri gün geçtikçe artmaktadır. Bu şekildeki polimer/nano destekli nanokompozitlerin birleşimleri ve istenilen özelliklerin elde edilmesi gittikçe daha da kolaylaşmaktadır (Vaia vd. 2007).

Yapılan birçok çalışmaya rağmen nano kompozitler yeni çalışılan bir konu olduğu için bu konuda halen çözülememiş ciddi sorunlar bulunmaktadır. Özellikle nano partiküllerin çok küçük boyutlarda olması, partiküller arasındaki Wan der Waals kuvvetleri, polimer/nano partikül arasındaki yüzey enerjisinden kaynaklanan farklılıklar ve diğer polimer matriks kompozitlerle karşılaştırıldığında partiküllerin bir birine karşı güçlü çekimleri ciddi dispersiyon sorununa yol açmaktadır (Thostenson vd. 2005). Ayrıca, nano partiküllerin polimer matriks içerisinde dağılımının kontrol edilebilmesi partiküller çok küçük olduğundan çok zor olmakta ve çoğu zaman partiküllerin dağılımları kontrol edilememektedir (Thostenson vd. 2005; Vaia vd. 2007; Wang ve Stein 2008). Birçok kullanım alanı için nano/makro partiküllerle ya da liflerle desteklenmiş kompozitler üretilmiş olup farklı kullanım alanları için farklı özellikte kompozitlerin üretimi ve kullanımı artmaktadır. Polimer matriks kompozitlerin yapı sektöründe kullanımının yanında, otomobil sektöründe, çeşitli ses ve ısı izolasyonu uygulamalarında ve diğer tüketim/endüstriyel ürünlerde yaygın olarak kullanımları giderek artmaktadır (Smith ve Walcott 2006).

Genelde, odun polimer kompozitleri; yüksek dirence, düşük bakım masrafları, yüksek boyutsal kararlılık, neme ve biyolojik saldırılara karşı yüksek dirence ve kolay geri dönüşüm özelliklerine sahiptir. Fakat, bir çok olumlu özelliklerine rağmen, çoğu uygulama yerinde masif odunla karşılaştırıldığı zaman, yüksek yoğunluk ve düşük şok direncinden dolayı odun polimer/plastik kompozitlerin kullanımı sınırlanmaktadır. Bu yüzden, yoğunluğu azaltmak ve şok direncini artırmak için bazı yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri de polimer matriks kompozitlerde köpüksü yapıların oluşturulmasıdır. Bu sayede, yoğunlukları azaltılmış, spesifik mekanik özellikleri iyileştirilmiş (şok direnci, sertlikleri ve çekme direnci gibi), çivi ve vida tutma dirençleri yükseltilmiş ürünler elde edilmiş olacaktır. Ayrıca, köpüksü yapıya sahip malzemelerden bu yapıya sahip olmayan polimer matrikslere göre daha iyi yüzeyler ve daha keskin ve daha düzgün kenarlar elde edilebilmektedir. Üretimi süresince, gazın plastikleştirme etkisinden daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek hızda üretilebilmekte, sonuç olarak daha düşük maliyetle köpüklendirilmiş polimer matriks kompozitler elde edilebilmektedir (Schut 2001).

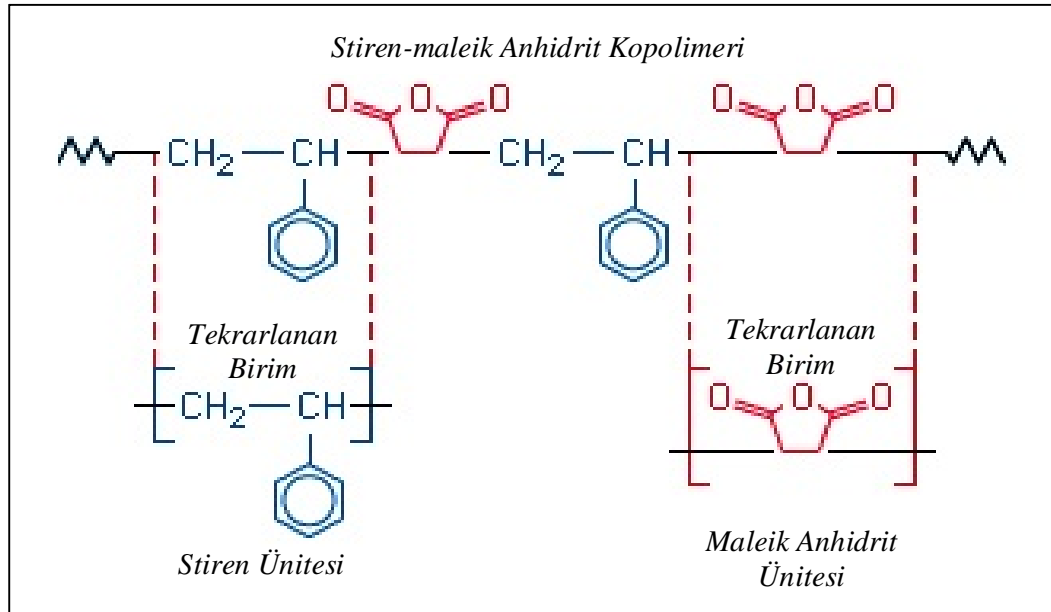
Bütün bu iyi yönlerine rağmen köpüklendirilmiş polimer matriks kompozitlerin önemli bir dezavantajı, yoğunluk azalmasından dolayı kırılma ve eğilme direncinde önemli kayıpların meydana gelmesidir. Bu dezavantaj; iç tabakalarda köpüklendirilmiş polimer matriks kompozit, dış tabakalarda köpük yapıya sahip olmayan kompozitler kullanılarak sandviç yapısında üretilmesiyle giderilebilmektedir (Ekstruder kullanılarak dış tabakaların daha sıkı olması sağlanmakta ve dışı sert iç kısmı köpüklü kompozitler kolaylıkla elde edilebilmektedir). Bu iyileşme uygun polimer/destek materyali oranları sağlanarak, polimer ve destek materyallerinin yapışmasını artırmak için çeşitli bağlayıcı kimyasallar kullanılarak da sağlanabilmektedir (Clemons 2008).

Bu tip köpüklendirilmiş polimer kompozitler; otomobil sektöründe (iç, dış kaplamalarda, vites ekipmanında ve lastiklerde), bazı yapı ürünlerinde özellikle ağırlık taşıma özelliği zayıf olan pencere ve kapı profillerinde, duvar kaplamalarında, ... vb. uygulamalarda, ses ve ısı izolasyonlarında ve sayısız tüketim/endüstriyel ürünlerde kullanılabilir (Klempner ve Frisch 1992). Polimer matriks kompozitlerin yapısal uygulamalarda da kullanılması için birçok nano/makro bileşen bağlayıcı kimyasallar veya farklı şişirme kimyasalları kullanılarak yeni çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmamızda; farklı doğal nano/makro destek partikül kullanarak stiren maleik anhidrit termoplastik kompozitlerinde, köpüklendirme özellikleri

araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan polimer matriks ve nano/makro partiküllere ait genel özellikler kısaca özetlenmiştir.

1.2.1 Polimer Matriks, Stiren Maleik Anhidrit (SMA)

Stiren maleik anhidrit (SMA yâda SMAnh) amorf olan PVC gibi polimerlerin ısı yalıtma özelliklerini iyileştiren bir polimer olarak bilinmektedir. SMA çeşitli alaşım, karışım ve diğer plastiklerle kullanıldığında; termal performansı, yüzey polaritesini ve karışabilirliği iyileştirmek için, amorf termoplastik ve ko-polimerlerde ise uyumluluk sağlayıcı olarak kullanılabilir. Yüksek performanslı termoplastik polimer olarak uzun süredir kullanılan SMA, amorf ve kristalin termoplastiklerde fonksiyonel katkı maddesi ve uyumluluk sağlayıcı olarak, günümüzde çok yaygın kullanılmaktadır. SMA kopolimeri, polar maleik anhidrit (sertlik, termal stabilite ve kimyasal reaktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir) ve polar olmayan stirenin (polimerin işleme zorluğunu azaltmaktadır) birleşmesiyle elde edilmektedir (URL-2, 2011). Şekil 1.1 SMA ko-polimerinin oluşum yapısını göstermektedir.



Sekil 1.1 SMA kopolimerinin yapısı (Britanica 2011).

Stiren, etil benzenin dehidrojenasyonu ile açık renkli bir sıvı olarak elde edilmektedir. Maleik anhidrit, benzen yâda bütenin oksidasyonu ile beyaz bir katı olarak elde edilmektedir. Bu iki monomerin serbest radikal indikatörlerle polimerize olması sağlanarak bir karışım prosesiyle karıştırılmasıyla termoplastik bir polimer elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen polimer,

polimerik zincir boyunca iki farklı birimin tekrarlanmasıyla oluşur (Britanica 2011). Termoplastik bir polimer olan stiren maleik anhidrit'in bazı özellikleri Tablo 1.1'de gösterilmiştir.

Tablo 1.1 SMA'nın bazı materyal özellikleri (Chow 2003).

Özellik	Değer	Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	1,08	Su Alma (%)	0,1
Yüzey Sertliği	RL105	Yanıcılık UL94	HB
Çekme Direnci (MPa)	52	Malz. Kuruma Saati @ (°C)	2@90
Elastikiyet Modülü (GPa)	3	Erime Sıcaklığı Aralığı (°C)	230-270
Çentikli Şok (kJ/m)	0,03	Kalıp şişme kalınlığı (%)	0,4
Lineer Genişleme (°C x 10 ⁻⁵)	7	Kalıp Sıcaklık Aralığı (°C)	50-70
Kopmada Uzama (%)	1,8	Maks. Proses Sıcaklığı (°C)	75
Sünme de uzama (%)	2	Ses Direnci (log ohm.cm)	15

@: saat

SMA'nın çeşitli karışımlarda kullanımları süresince sıcaklık değişimleri iyi kontrol edilmelidir. En iyi karışımları, çift vidalı extruder ile sağlanabilmektedir. Karışıma ilave edilen SMA miktarının düşük olduğu kompozitlerde tek vidalı extruder'da kullanılabilir. Tipik ekstrüzyon'da karışım şartlarında, besleme kısmının sıcaklığı 120°C ve optimum erime sıcaklığı için day sıcaklığı 220°C olmalıdır (Chow, 2003).

1.2.2 Çalışmada Kullanılan Nano/Makro Destek Materyalleri

Çalışmada nano, mikro ve makro materyallerin, hidroksil grup ve maleik anhidrit grupları arası meydana gelen reaksiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Kullanılan partiküller ve özellikler aşağıda verilmiştir.

1.2.2.1 Odun Unu

Çok küçük görünüme sahip olan odun unu öğütülmüş bir destek materyalidir. Polimer yâda plastik kompozitlerde genellikle 400 µm kalınlıklı olan 40 mesh öğütülmüş odun unları kullanılmaktadır. Kullanılan odun unları 50-150 µm, 100-200 µm, 200-450 µm ve 250-700 µm kalınlıkta olmak üzere 4 grupta sınıflandırılabilir. Odun ununun partikül boyutunun artmasıyla erimiş kompozitlerde daha iyi akışkanlık, kalıplamada daha düşük genişleme ve daha yüksek eğilmede elastikiyet modülü sağlanabilmektedir. Odun ununun hacim kütle

yoğunluğu genellikle 0,1–0,3 g/cm³ civarındadır. Genellikle en boy oranları 3/1 ve 5/1 arasında değişmekte olup, özgül kütleleri 1,3-1,4 g/cm³ arasındadır (Niska ve Sain 2008).

Odon; selüloz, hemiselüloz, lignin ve çeşitli ekstraktif maddeler içermektedir. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında erimeyen odun, 190°C üzerinde parçalanmaya başlar. Bu parçalanmanın, lignin ve hemiselülozların bozulmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Odunun en önemli bileşenlerinden olan selüloz 240°C üzerinde parçalanma reaksiyonları göstermektedir (Klyosov 2007). Odun unu gerek düşük maliyetinden gerekse kolay ulaşılabildiği için birçok kompozitte destek materyali olarak kullanılmaktadır. Termosetlerin (Fenol formaldehit ve melamin formaldehit) odun unu ile kullanımı özellikle odun esaslı levha üretiminde yaygındır. Termoplastiklerde, odun ununun destek materyali olarak kullanımının iyi bir potansiyele sahip olduğu belirtilmektedir. Odun ununun polimerler ile işlenmesi süresince; düşük yoğunluk ve düşük soyulma direnci gibi önemli özellikleri diğer yaygın kullanılan destek liflerine karşın daha avantajlı kılmaktadır (Nunez vd. 2002, Hristov vd. 2004). Yüksek direnç ve yüksek modül özelliklerine sahip polimer ve partikül yüzeyler arasına karışım sağlandığı takdirde, kompozitlerin istenilen şekiller ve özelliklerde elde edilmesi mümkün olmaktadır. Polimer ve odun unu arasındaki yapışmanın ya da etkileşimin zayıf olduğu veya uyumsuzlukların meydana geldiği karışımlarda; etkin kuvvetler kompozitin yüzeyler arasında etkili bir şekilde iletilemez ve kolayca ayrılma ve deformasyonlar oluşabilmektedir. Bu tip sorunlarda yüzeyler arası etkileşimleri artırmak için yüzey aktif maddeleri yâda uyumsuzluk giderici kimyasalların kullanılmasıyla destek partikülü/polimer yüzeyleri modifiye edilerek, bağlanma sorunları giderilebilmektedir. İnorganik materyallerle karşılaştırıldığında, odunun hidrofilik yapısı ve yüzeyindeki farklı kimyasal grupların birbirine bağlanma olasılığı çok önemli avantajlar sağlayabilmektedir (Qiu vd. 2005, Shibata vd. 2005, Thielemans ve Wool 2005).

1.2.2.2 Alfa Selüloz

Alfa selüloz polimeri, odun hamurunun delignifikasyonu ile elde edilen kalıntı lifsel maddedir. Son zamanlarda α -selüloz öğütülmüş meyve kabukları, pirinç sapları ve mısır koçanından da elde edilebilmektedir (Okhamafe vd. 1991, 1992). Alfa selüloz, %17,5'lük Sodyum Hidroksit çözeltisinde, çözünmeyen β ve γ -selüloz'dan farklıdır. Alfa selüloz, partikül yoğunluğu 1,59 g/cm³, yığın yoğunluğu 0,36 g/cm³ ve porozitesi 0,77 olan yumuşak yapıya sahip bir materyaldir. Mikrokristalin selüloz diye bilinen bu materyal yüksek kristalli selüloz

gibi davranış göstermektedir. Su alma kapasitesi, kendi ağırlığının %4,5 katıdır (Uhumwangho 2005). Alfa selüloz partikülleri, 15-20 µm çap, 50-100 µm uzunluk ve 200 civarında polimerizasyon derecesine sahip partiküllerdir (Bayer 1998; Haupt ve Boettger 2006). Selüloz liflerinin; genellikle lifsel ürünler, tekstil, kâğıtçılık ve çeşitli ürünlerde yaygın kullanımı bulunmaktadır. Bunların yanında, plastik sanayide, çeşitli filmlerin yapımında kalınlık sağlayıcı olarak yararlanılmaktadır. Kompozit materyallerde güçlendirme maddesi olarak kullanım fikri daha yeni olduğu için kullanımı çok yaygın değildir. 1970 ve 1980'li yıllar boyunca, selüloz liflerinin yerini daha üstün özelliklerinden dolayı sentetik lifler almıştır. O zamandan beri, selüloz liflerinin kullanımı halat üretimi, kıyafet, halı ve diğer dekoratif ürünlerin yapılmasıyla sınırlanmıştır. Son birkaç yılda, selüloz liflerinin plastik sanayide destek materyali olarak kullanılabilirliğinin artması ve plastik veya polimer fiyatlarındaki yükselmeye paralel olarak bu liflerin kullanımı tekrar artmıştır (Roberts ve Etherington 2011).

1.2.2.3 Mikrokristalin Selüloz (MKS)

Alfa selüloz kullanılarak üretilen mikrokristalin selülozun diğer materyallerle uyumluluğunun yüksek olması, akışkanlığı ve sıkıştırılabilirliğinin iyi olmasından MKS; eczacılık, gıda sektörü, kâğıt ve kâğıt ürünlerinde ve yapısal kompozitler gibi birçok sektörde kullanılabilir. Mikrokristalin selüloz, mikrokristal formda yaklaşık 250 glikoz molekülü bir zincir şeklindedir ve doğada, birkaç mikrokristal birbirlerine bağlanmış formda bulunmaktadır. Bir selüloz mikrofibrili; amorf selülozların, mikrokristalleri çevrelemesiyle meydana gelmektedir. Eğer amorf selüloz uzaklaştırılırsa, oluşan ürün mikrokristalin selüloz olarak adlandırılır. Mikrokristalin selüloz; güçlü bir mineral asit olan hidrojen klorit ile hidrolitik degradasyon sonucunda saflaştırılmış selülozun amorf bölgelerinin uzaklaştırılmasıyla elde edilen kristalit kümelerinden oluştuğundan yüksek kristalin bir yapıya sahiptir (Hanna vd. 2001). Bu yüzden, elde edilen ürünün özellikleri; üretimde kullanılan hammadde ve üretim şartlarına göre değişim gösterebilmektedir. Mikrokristalin selüloz; düşük basınçta düşük kimyasal reaktivite ve birçok materyalle yüksek uyumluluğa sahiptir. Bunun yanında mikrokristalin selüloz; beyaz renkte, kokusuz, tatsız olup, içerisinde organik veya inorganik herhangi bir katkı maddesi bulunmamaktadır. Çoğu organik çözültide, seyreltik asitlerde ve suda çözünmezler. Ayrıca poroz olan yüzeyindeki kapılar hareketlikten dolayı yüksek su alma kapasitesine sahiptir. Bu porozluğu; ıslanabilirliğini ve hızlı kurumasını sağlamaktadır. Az oranlarda lubrikantla (yağlayıcı bileşikler) birlikte,

mikrokristalin selüloz iyi akış davranışları gösterir (Mashadi ve Newton 1987; Psomiadou vd. 1996).

1.2.2.4 Nanoselüloz

Son 10 yılda, birçok sanayi ürünü ve yapısal kompozitlerin üretiminde nano yapıda selülozdan yararlanmak için yoğun bir çalışma yapılmaktadır. Elde edilen bu nano yapıdaki selüloz, yüksek en boy oranına (keçeleşme oranı) sahip nano boyutlu liflerden oluşan bir materyaldir (Pandey vd. 2010). Ortalama boyutları, 5-20 nanometre genişlik ve 2 µm uzunluğa sahip olabilmektedirler. Düşük konsantrasyonlarda plastiğimsi bir görünüme sahiptirler. Nanoselüloz, normal şartlar altında ince olan açık renkli bir jel yâda viskoz bir sıvı özellikleri göstermektedir. Fakat çalkalandığında daha ince ve daha az viskoz olup akışkan hale gelebilmektedir. Bu özellik tiksotropi olarak da adlandırılmaktadır. Çekme kuvvetleri durduğunda (çalkalama ile oluşan), bu jelimsi görünüm orijinal haline geri dönmektedir (Koskinen 2010). Selüloz lifleri genelde; yüksek basınç, sıcaklık ve hızlarda etki yapan homojenleştiricilerle odun yâda odun esaslı lifleri içinde barındıran herhangi bir selüloz lifinden izole edilerek ayrılmaktadır. Nanoselüloz yüksek oranda kristallik oranı sağlanan asit hidroliziyle; doğal lifler kullanılarak homojenleştirme süresince (100 ile 1000 nanometre) rijit nano partiküller olarak elde edilebilmektedir. Nanoselüloz çok sayıda hidrojen gruplarına sahip olduğu için, kümelenme genişlikleri CP/NMR ile ölçülmüş ve 17 nm civarı olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan kristallik çalışmalarında da nano selülozun “kristallik I” düzenlenmesinde olduğu ve kristalinite değerinde ortalama %63 olduğu belirlenmiştir. Birçok life göre üstün özelliklere sahip kristalin selüloz birçok materyalin üretilmesinde kullanılmaktadır. Nanoselüloz’dan yapılan filmler, yüksek direnç değerleri (200 MPa civarı), yüksek sertlik (20 GPa civarı) ve yüksek yükleme (%12) özelliğine sahiptir (Koskinen 2010).

1.2.2.5 Nişasta

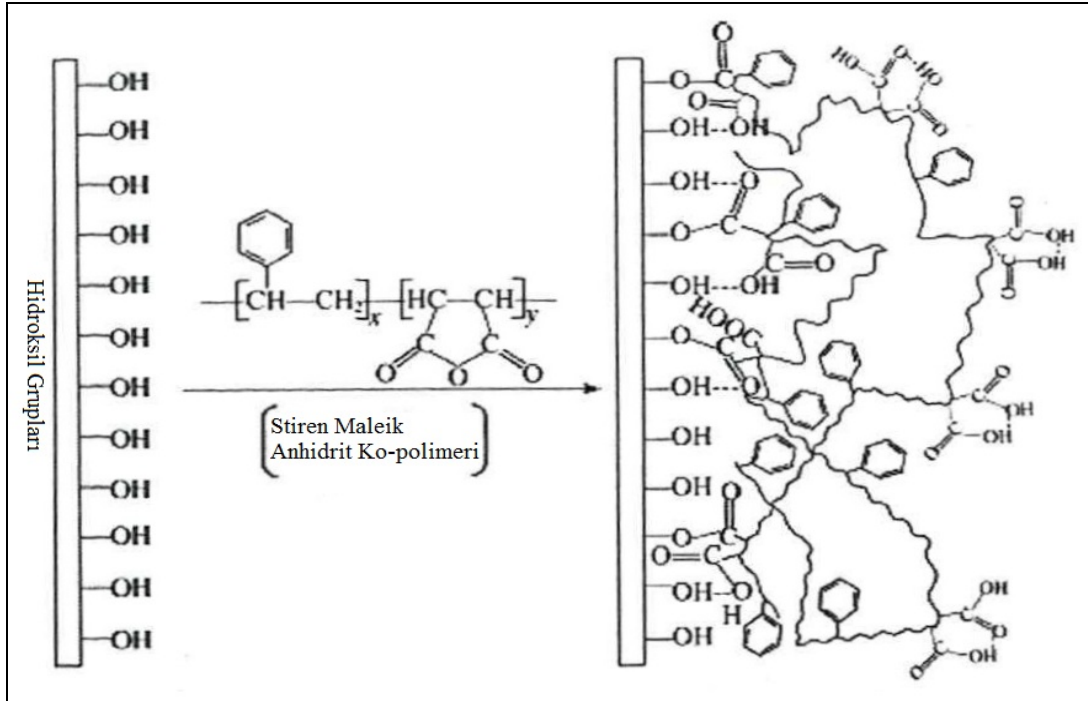
Nişasta, glikozidik bağlarla birbirlerine bağlanan çok sayıda glikoz birimlerini içinde bulunduran bir karbonhidrattır. Bu polisakkaritler, bir enerji deposu olarak tüm yeşil bitkilerden üretilebilir. İnsan vücudundaki en yaygın karbonhidrattır ve patates, buğday, mısır ve pirinç gibi temel gıdalarda çok yüksek miktarda bulunmaktadır. Saf nişasta, beyaz, tatsız ve kokusuz bir tozdur. Soğuk su yâda alkolde çözünmezler. Lineer ve helikal amiloz ve dallanmış amilopektin gibi iki tip moleküle sahiptir. Bitkiye bağlı olarak, nişasta %20-25

amiloz ve %75-80 amilopektin içermektedir (Dursun vd. 2010). Nişasta molekülleri, yarı kristalin granüllerde rastgele bir düzende bulunmaktadır. Her bitki türü, eşsiz bir nişasta granül boyutlarına sahiptir. Pirinç nişastasası nispeten diğer nişasta tiplerine göre daha küçük olup yaklaşık 2 µm`dur. Patates nişastasasının boyutu daha geniş olup 100 µm`a kadar çıkabilmektedir. Amilozlar, amilo pektinden çok daha küçük moleküldür. Nişasta, ısıtıldığı zaman suda çözünebilir. Granüller şişer ve daralarak yarı kristalin yapı kaybolur. Daha küçük amiloz molekülleri granüllerin dışına doğru çıkmaya başlar ve su tutan bir ağimsı bir oluşum meydana gelerek karışımın viskozitesinin arttığı belirlenmiştir. Bu işlem nişastanın jelleşmesi olarak adlandırılır. Nişasta birçok sektörde kullanılmasına rağmen en fazla kâğıt üretiminde, yapıştırıcı madde olarak kullanılmaktadır (Dursun vd. 2010).

1.2.3 SMA ve Nano/Makro Destek Materyal Arası Reaksiyon ve Suyun Oluşumu

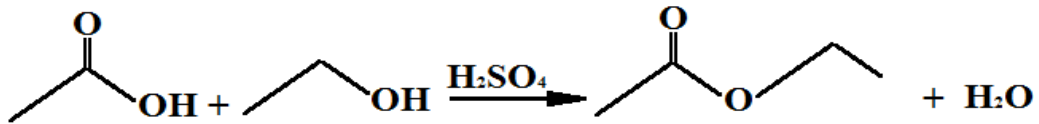
Stiren maleik anhidrit reaktif ko-polimeri (SMA), ekstrüksiyon polimerin işlenmesi süresince odun materyalin yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek şişirme kimyasalı olarak rol alan bir yan ürün olan suyun oluşumunu sağlamaktadır. Köpüklenme mekanizmasını araştırmak için bir sıvı toplama cihazı bulunan ve yüksek sıcaklıkta çalışabilen bir sistem elde edilen sıvı miktarını belirleme de kullanılmıştır. Destek partikülleri ve SMA arasındaki reaksiyonla elde edilen sıvı yan ürünün, extruderda köpüklenmenin sağlanmasında yeterli olup olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen sıvının kimyasal değerlendirilmesinin yapıldığı bir çalışmada destek partikülleri ve SMA arasındaki reaksiyon sonucunda destek partiküllerinden çıkan ekstraktifler ve çeşitli yağ asitlerinin bulunduğu su bazlı bir çözelti elde edildiği belirlenmiştir (Han ve Gardner 2010). Elde edilen sıvı yan ürün miktarının, polimer/destek partikül karışım şartları ve formülasyonuna bağlı olduğu gözlenmiştir. Bu konuda ilk çalışmalar, Gardner vd. (1994) ve Liu vd. (1994) tarafından odun lifleriyle SMA ve polistiren kullanılarak yapılmıştır. Yine Simonsen vd. (1998) eski gazete kâğıtları, çam ve kavak odunu ile SMA'yi yüksek hızda karıştırıcılarda karıştırılıp, enjeksiyon kalıplamada örnekler elde etmiştir. Yapılan analizler sonucunda, odun-SMA kompozitlerinin sertliği, direnci ve çentikli şok direncinin, saf SMA kompozitlerinin özellikleriyle aynı ya da daha yüksek olduğunu belirlemiştir. Ayrıca aynı çalışmada, odun hidroksil gruplarıyla maleik anhidrit gruplarının reaksiyonunun; odun ile maleik anhidrit polipropilen (MAPP) reaksiyonuna benzediği hipotezine varmıştır. Odun ile MAPP reaksiyonu, son 15 yıldır birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Rowell vd. 1991; Matuana vd. 2001; Zhang vd. 2002; Li ve Matuana 2003; Keener vd. 2004; Lu vd. 2005). FTIR ve X ışını foto elektron spektroskopisi kullanılarak

deneysel analiz kanıtları temel alındığında, MAPP üzerindeki anhidrit gruplarının odun ya da selüloz üzerindeki hidroksillerle bir ester bağı oluşturduğu, odun lifi ve MAPP arasındaki kovalent ve ikincil hidroksil bağlarının sonucu olarak daha iyi yapışma sağladığı için kompozit özelliklerini iyileştirdiği (Şekil 1.2) belirlenmiştir (Han vd. 2009).



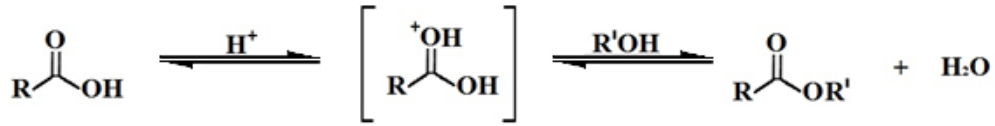
Şekil 1.2 SMA ve Selüloz Lifler Arasındaki Kimyasal Reaksiyon (Han vd. 2009).

Şimdiye kadar yapılan çalışmaların çoğu MAPP veya SMA ve odun unu arasında meydana gelen reaksiyon mekaniğinin ester bağlarıyla sonuçlandığını göstermiştir. Bu çalışmada karboksilik asit ve alkol arasında meydana gelen esterleşme reaksiyonunun yan ürününün su olduğu ve bu suyun kompozitlerin köpüklenmesinde kullanılması araştırılmıştır. Bu reaksiyon Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Asit Kataliziyle Karboksil Asit ve Alkoller Arasında Tipik Kimyasal Reaksiyonlar (Han vd. 2009).

Önceden yapılan çalışmalarda suyu genel reaksiyon mekanizmasında göz ardı edildiği belirtilmektedir. Bununda MAPP veya SMA ile odun liflerinin reaksiyonunda kullanılan deneysel prosedürlerden kaynaklandığı belirtilmektedir. Tipik olarak bu reaksiyonlar; odun ve polimerlerin birleştirilmesiyle ya da bu reaksiyon sonrası kurumayı takip eden organik ortamda meydana gelmektedir. SMA ile odun arasındaki esterleşme reaksiyonundan su oluşumu araştırılmış ve genellikle bu yan ürün olan su alkolle esterleşebilen herhangi bir kontaminasyon olasılığını azaltma amacıyla kullanılmıştır. Hemiselüloz degradasyonundan bir kontaminant olan bazı asidik asitler; ester bileşenlerinin oluşması için asitler alkolle reaksiyona girdikten sonra bu degradasyon ürünleri suda kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir. Bu reaksiyonda, yan ürün olarak bir mol ester ve bir mol su meydana gelir. Odundan hidroksil gruplarıyla maleik anhidrit sisteminde furan anhidrit yapısı bir elektron donorü olarak bir hidroksil grubundan kırılır ve odunun hidroksilleriyle esterleşir (Şekil 1.4) (Han vd. 2009).



Şekil 1.4 Bir Elektron Donör Kataliziyle Bir Karboksilik Fonksiyonel Grup ve Hidroksil Fonksiyonel Grup Arasındaki Kimyasal Reaksiyon (Han vd. 2009).

Acık furan anhidrit halkası; yan ürün olarak su oluşturan odunun hidroksilleriyle tekrar reaksiyona giren karboksilik asidin yeni oluşan bir fonksiyonel grubuyla reaksiyondan ayrılmaktadır (Han vd. 2009). Çalışmamızda, SMA-odun unu, α -selüloz, mikrokristalin selüloz, nanofibril selüloz ve nişasta arasındaki reaksiyon mekanizmasını incelemek için sıvı toplama aparatlı, ısıyla karışım yapabilen bir test aleti yapılmıştır ve yoğunlaşan su daha sonra yapılabilecek kimyasal analizler için toplandı.

1.3 ÇALIŞMANIN YAPISI VE AMAÇLARI

Çalışma üç ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, Nano/makro materyallerin, hidroksil grup sayıları, reaksiyon sonunda elde edilen su ve bu veriler arası ilişkiler incelenmiştir.

İkinci bölümde ise köpüklendirme süresince çift vidalı ekstrudır`da yüksek sıcaklık altında elde edilecek yan ürün su ile polimer matrisin köpüklendirilmesi, üretilmesi ve bu

kompozitlerin özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada, herhangi bir şişirme malzemesi kullanmadan yan ürün su ile SMA matriks termoplastik kompozitlerinin köpüklenme mekanizması araştırılmıştır. Spesifik amaçlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir;

- Köpükendirilmiş nano/makro-SMA termoplastik kompozitlerinin üretilmesi ve karakterizasyonu,
- Nano/Makro-SMA termoplastik kompozitlerinin fiziksel, mekanik ve termal özellikleri üzerinde farklı destek materyallerin etkisi,
- Nano/Makro materyallerin hidroksil gruplarına ulaşılabilirlikleri ile yan ürün ve köpüklenme performanslarını değerlendirilmesi,
- Köpükendirme üzerinde nano ve makro materyallerin performansı, kristallik indeksinin etkilerinin belirlenmesi,
- Morfolojik yapı üzerinde köpükendirilmenin etkilerinin belirlenmesi,
- Köpükendirilme sonrası yüksek genişleme oranı sağlayarak düşük yoğunlukta kompozitler elde etmektir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 POLİMERLER

Polimerler, kovalent bağlar yardımıyla monomer denilen birimlerin birden çok sayıda bir araya gelerek oluşturdukları yüksek molekül ağırlığına sahip materyallerdir (Carley 1993). Polimer kelimesi, yunanca çok anlamına gelen poli ve parça anlamındaki meros`dan gelmektedir. Polimerler doğal (selüloz, kollagen, keratin... vb.) yada sentetik (polipropilen, polietilen...vb.) olabilmektedir. Bir polimere, stabilizator, plastikleştirici yada diğer katkı materyalleri ilave edilirse plastik olarak adlandırılmaktadır (Osswald ve Menges 1996; Maya vd. 2007).

Polimerler genelde moleküler organizasyonlarına göre değişen, özellik ve davranışlarına göre üç tipte sınıflandırılırlar. *Termosetler*, aşırı bir şekilde çapraz bağlanma yapan polimerlerdir ve bu bağlanma sonucu polimerin yapısı değişir ve tekrar eski yapısına dönemezler (Carley 1993). Termoset polimerler sertleştiğinde, sıcaklığın artması derece derece polimerin degrade olmasına sebep olmaktadır. Termoset polimerlerde üç boyutlu ağimsı bir yapı moleküllerin kimyasal katılımıyla şekillenir ve polimerizasyon reaksiyonu (sertleşme reaksiyonu) süresince çapraz bağlanma oluşur. Termosetler yüksek ısı altında erimezler. Ancak, çapraz bağlanma sayısı düşük olduğunda, artan sıcaklıklarda erime ihtimalleri olabilir (Mallick ve Zhou 2003; Friedrich vd. 2005). Termoset polimer; epoksileri, fenoller ve izosiyanatları içermektedir. *Termoplastik polimer*, tekrar tekrar ısıyla yumuşayıp sertleşebilen polimerdir. Soğudukları zaman, uzun moleküllerin hareketi sınırlandırıldığı için sertleşme hareketi göstermektedir. Bir termoplastik polimerde, moleküller kimyasal olarak bir arada bulunmaz ve zayıf ikincil bağlarla ya da Van der Waals ve hidrojen bağları gibi moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulur. Isıtıldığında, katı bir termoplastikte bu ikincil bağlar kırılabilir ve moleküller birbirlerine nispeten daha fazla yaklaşır ya da basınç uygulandığında yeni bir konfigürasyona dönüşür. Soğutulduğunda, moleküller yeni bir konfigürasyonda sertleşebilir ve ikincil bağlar yeniden düzenlenmektedir. Böylece termoplastikler istenildiği takdirde ısıyla yumuşayan,

eriyen ve tekrar şekil alabilen hale ulaşır. Polietilen, poli karbonatlar ve naylon termoplastiklerdendir. Eğer termoplastik polimer molekülleri, eriyik halden soğumaya başladığında yapısı düzensiz kalırsa, bu tip polimerler amorf termoplastikler olarak düşünülür ve katılma sıcaklığı da *cam geçiş noktası* (T_g) olarak bilinir. Bazı termoplastik polimerler soğudukları zaman tekrarlanan moleküler bir düzen alırlar. Bu durumda bu polimerler yarı kristalin polimerler olarak adlandırılır. Yarı kristalin polimerlerin kristallik seviyeleri %40-80 arasındadır. *Camsı geçiş sıcaklığı* (T_g) yanında, yarı kristal polimerler *kristalin erime sıcaklığına* (T_m) sahiptir (Clemons 2008). *Elastomerler*; çekme kuvveti altında, çok yüksek oranda uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığı anda ilk uzunluğuna dönen çapraz bağlanmış kauçuğumsu polimerlere, ya da başka bir deyişle ağimsı yapılara denir. En çok kullanılanları; poliizopiren olarak adlandırılan kağuçuk, polibutadiyen, poliizobutilen ve poliüretandır (Zhen Yu ve Wing Mai 2006).

Günlük hayatta hemen hemen her yerde en az bir polimerik ya da plastik malzeme görebiliriz. Polimer materyaller hayatımızın birçok yönünde farklı malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Uygun maliyetli bir malzeme olan polimerler; birçok tasarım engelini aştığından kompozit ürününde, yapı materyallerinde, çeşitli araç gereçlerin yapımında, otomotiv sektörü gibi birçok sektörde tercih edilmektedir.

2.2 POLİMER VE POLİMER MATRİKS KOMPOZİTLER

Kompozit materyaller polimer matriks ve destek materyal olarak en az iki farklı materyalden oluşmakta ve kendi kompozitlerin'den farklı özelliklere sahip olmaktadır. Polimer matriks, devamlı bir faz halindedir. Destek materyalleri devamlı ya da kesintili lifler ya da partikül tozlar halinde olabilmektedir. Polimerler çok farklı kompozitlerin üretilmesinde; düşük yoğunluklu, kolay şekil alabilen, korozyona karşı direnç gösterebilen, düşük sertliğe sahip olan, metallerle karşılaştırıldığında dirençli olduğundan çok yaygın kullanılmaktadır. Bu durum polimer kompozitlerin temellerini oluşturmaktadır. Günümüzde farklı amaçlar için üretilen polimer kompozitler; mekanik, termal, elektrik ya da optik özellikleri iyileştirme amacıyla kullanılmaktadır. Polimer kompozitler genellikle esneklik, sağlamlık, mekanik direnç, sertlik ve kimyasal direnç bakımından avantajlara sahiptir. Termal kararsızlığı, işlenebilirlik ve yorma dirençlerinin düşük olması, polimer kompozitlerin dezavantajlarından (Mallick 2007). En önemli yapısal uygulamaları; paketleme endüstrisi, hava, uzay araçları, otomotiv sektörü, mobilya, spor aletleri, liman altyapıları, elektronik, yapı

sektörü, elektrik endüstrisi, sağlık sektörü,...vb. yerlerdir. Polimer kompozitlerinde, matriks materyalin rolü, destek partiküllerini bir arada tutmaktır. Kimyasallara karşı ve nem ve çeşitli biyolojik zararlılara ve çeşitli darbe/çarpmalara karşı destek materyalinin yüzeyini korumaktır. Destek materyali ve matriks materyal arasındaki etkileşim büyük önem arz etmektedir. Bu etkileşimlerin zayıf olduğu kompozitlerde lif ya da destek materyali ile polimer matriks arasındaki yapışmayı ve matriks polimerin ıslanabilirliğini artırmak için destek materyallerine bazı bağlayıcı kimyasallar uygulanabilmektedir. Böylece, kompozit materyaldeki matriks ve destekleyici materyaller daha iyi bağlanacak ve daha dirençli kompozitler elde edilebilecektir (Friedrich vd. 2005).

2.2.1 Makro/Mikro Destek Materyalleri

Polimer kompozitlerde destek materyalleri, son ürün olan kompozit için çok önemlidir. Uygun destek materyal tipinin seçimi, destek materyalinin hacim ve en-boy oranı (keçeleşme oranı) kompozitlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bu destek materyalleri, bir metal ya da bir seramik gibi inorganik tozlar, karbon ya da bir metalik toz gibi organik bir materyal ya da bir polimer olabilir. Bir kompozitin yapısal ağırlığını etkileyen faktörler; metalik destek materyalleri, destek materyallerinin boyutu, sertliği, şekli ve destek materyalinin dağılımlarıdır. Az oranlarda partikül kullanıldığında, partiküller arasındaki mesafe büyüktür bu nedenle partiküllerin homojen dağılması ya da yönlendirilmesi polimer matrikste sınırlı seviyede gerçekleşmektedir. Tanecikli mineral partiküller genellikle sertliği artırır fakat çatlama direncini ve kabalığını düşürürler (Ray ve Easteal 2007; Tchoudakov vd. 1996). Polimer endüstrisinde, farklı destek materyalleri, kompozitin özelliklerini değiştirmek ve maliyetleri düşürmek için kullanılmaktadır. Bir destek materyali, küresel, polihedron ya da lifler gibi çeşitli geometrik şekillerde olabilir. Tarihi perspektiften bakıldığında, bir destekçi materyalin ilk kez ticari kullanımını, Goodrich'in lastiğe karbon karasını ilave etmesidir. Bunu Baekland`in fenol formaldehit plastiğine odun unu eklemesi takip etmiştir (Harnby vd. 1992).

Özellikler bakımından irdelendiğinde, partikül oranı ve karıştırılması yanında partikül morfolojisi, boyutu, dağılımı, yüzey alanı ve enerjisi gibi destek materyallerinin genel karakteristikleri; reolojik özellikleri etkilediği için farklı partiküllerle desteklenmiş polimer kompozitlerin birçok özelliğini etkilemektedir. Partiküllerin şekillerini gösteren partikül morfolojisi reolijiyi ve karışıma ekleme oranlarını etkiler. Kompozit sistemin; serbest yüzey

enerjisi, destek materyali ve matriks polimer arasındaki faz sınırları, partiküllerin her birine tutunan polimer matriksin enerji sınırlarını ya da matriksteki dağılımlarının nasıl olduğunu göstermektedir. Nisbi fazların bir arada kalmaları için ayrı ayrı her fazın moleküllerinin çekim kuvvetleri partiküllerin homojen ya da heterojen yayılmalarından sorumludurlar. Yüzey enerjileri; hem yüzey alanı hem de kompozisyonlarının bir fonksiyonudur. Bazı kompozit materyallerde moleküllerin çekim kuvvetleri zayıf olduğu için kompozitlerin özellikleri olumsuz etkilenmektedir. Bu yüzden karışımdaki materyallerin yüzeyleri modifiye edilerek, yüzey enerjileri değiştirilir. Böylece daha iyi kompozit materyaller elde edilebilmektedir. Reolojik ve fiziksel özellikleri önemli oranlarda etkileyen, partiküllerin eklenme oranları ve karışım şekilleri de önemli değişkenlerdir (Ray ve Easteal 2007). Sanayide birçok farklı partikül kullanılmaktadır. En yaygın kullanılanları; karbon, kalsiyum karbonat, kil, talk, cam lifi, mika, odun ve silikalardır (Harnby vd. 1992).

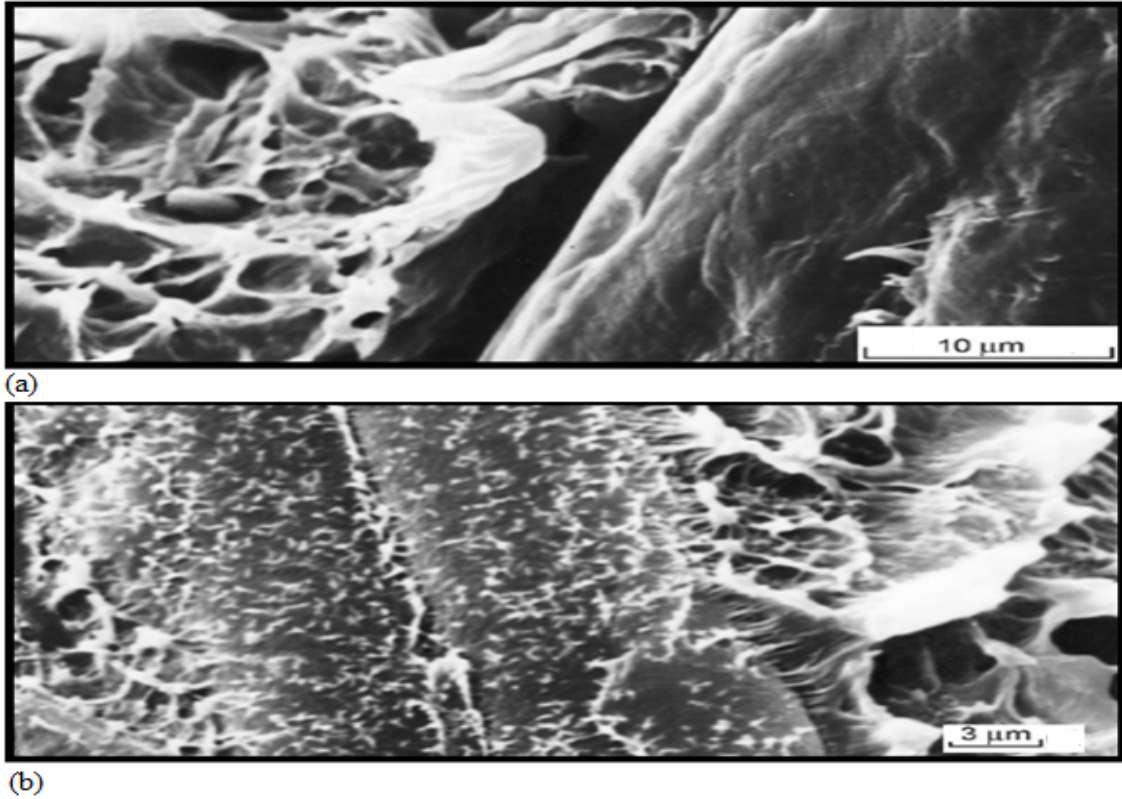
2.2.2 Nano Ölçekli Destek Materyalleri

Nano partiküllerle güçlendirilmiş polimer kompozitlerin mekanik özelliklerindeki iyileşme birçok çalışmada belirlenmesine rağmen, nano ölçekli partiküllerin temel ilkeleri halen çalışılmakta olan bir konudur. Mikro boyutlu partiküllerle karşılaştırıldığında, nano boyutlu partiküllerin çok az oranlarının polimer kompozitin özelliklerini gözle görünür şekilde etkilediği belirlenmiştir. Nano partiküllerin en-boy oranı (nano killer için 1000:1 gibi) ve yüksek yüzey alanı, mekanik özelliklerin iyileşmesi için daha homojen ve daha fazla güçlendirilmiş bağlanma sağlayabileceği teorik olarak ispatlanmıştır. Polimer ve partiküllerin yüzey alanlarındaki etkileşimler (fiziksel ve/veya kimyasal) ciddi bir şekilde kompozitin yük taşıma etkinliğini ve elde edilen karışımın mekanik özelliklerini etkilemektedir. Bu konuda yapılan ilk çalışmalarda, nano partiküllerin destek verme mekanizmaları araştırılmış ve bu araştırılma süresince partiküllerin çevresinde bir etkileşim bölgesi olduğu (fazlar arasındaki bölgelerde) varsayılmıştır (Diang vd. 2003; Darber vd. 2003). Bu bölgede polimerler, kompozitte mekanik zarara sebep olabilecek dış ortamdan gelen yüklere karşı daha yüksek seviyede direnç gösterebilirler. Mikro partiküllerle desteklenmiş polimerler için, kendi bölgelerindeki etkileşim alanlarının oranı genel polimer özelliklerini etkilemek için yeterli değildir. Böyle durumda, yük transferi anahtar bir konu olmaktadır. Fakat nano partiküllerin boyutları çok küçük olduğu için, büyük yüzey alanlardaki etkileşim, nano partiküllerle tamamıyla kaplanabileceğinden bu bölgelerde büyük oranlarda etkileşim bölgeleri elde edilebilmektedir. Böylece, bu bölgelerdeki (kristal polimerler için T_m , amorf polimerler

için T_g) polimer özelliklerindeki değişim doğrudan polimer kompozitin özelliklerine yansımaktadır. Özetle, hem fazlar hem de yüzeyler arası bölgeler, nano kompozitlerin özelliklerinin ve desteklenme etkinliğinin belirlenmesinde çok önemli rol oynayabilmektedir (Wong vd. 2003; Barber vd. 2004).

2.3 POLİMER MATRİKS/DESTEK MATERYAL ARASINDAKİ ETKİLEŞİMLER

Çeşitli partiküllerle desteklenen polimer matriks kompozitlerin yapısı ve özellikleri, kompozit materyalin fiziksel ve mekanik özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynar. Genelde, partikül ve polimer matriks arasındaki yapışma ve fazlar arası etkileşim (Şekil 2.1) kompozit sertliğine çok az etki eder. Fakat yapışma ve fazlar arası etkileşimin iyi olup olmaması, nem stabilizasyonunu, yorma gibi uzun süreli özellikleri, kabalık ve direnç gibi özellikler üzerinde çok önemli etkilere sahiptir. Yapışma, birleştirme ya da uyumluluk sağlayan kimyasallarla iyileştirilebilir (Oksman ve Bengtsson 2007; Niska ve Sanadi 2008).



Şekil 2.1 Polietilen Matriks ve Odun Arasındaki Kötü (a) ve İyi (b) Bağlanma (Oksman ve Bengtsson 2007).

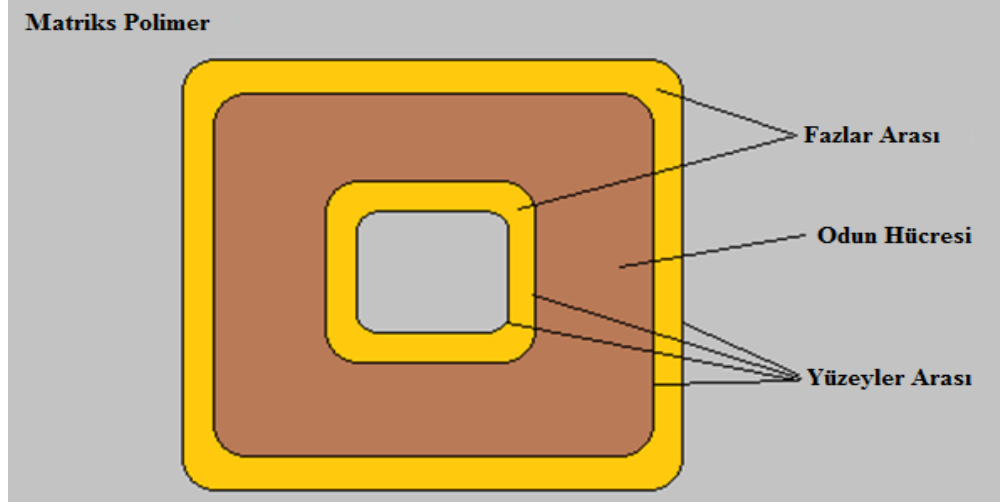
Partikül yüzeyleri, polimer matriksle farklı etkileşimlere sahip olabilir. Yapılan çalışmalara göre odun unu gibi lifsel partiküller ve doğal destek materyallerinin heterojen yapılarından dolayı birçok yapışma problemi meydana gelebilmektedir. Bu değişkenlik, doğal partiküller üzerinde hem düşük hem de yüksek yüzey enerjilerinin bulunabilmesinden kaynaklanmaktadır. Bazı bölgeler matriksle herhangi bir etkileşim göstermez. Buna karşın diğer kısımları, polimer molekülleriyle spesifik etkileşim alanları sağlar. Bazı liflerin yüzeyleri kaba ya da düzgün bir yapıya sahip olabilmektedir. Bundan doğabilecek kötü etkileşimlerde lif yüzeyleri modifiye edilerek bu alanlardaki etkileşimler iyileştirilebilmektedir (Ruckenstein 1969; Pizzi ve Mittal 2003; Niska ve Sanadi 2008).

Şekil 2.1'de odun-polimer kompozitlerinin iç yapılarının elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Burada polietilen odun kompozitlerinde iyi ve kötü yüzeyler arası yapışma farkı net bir şekilde görülmektedir. Şekil 2.1 (a)'da hiçbir uyumsuzluk giderici kullanılmadığı zaman odun polimer kompozitlerinin mikro yapısını göstermektedir. Burada, odun lif yüzeyleri hayli düz ve temiz, buna karşın polietilen matriks ise hayli kaba görülmektedir. Üstelik, lif ve matriks polimer arasında boşluk ya da çukurlar göze çarpmaktadır. Bu durum da yapışmanın kötü olduğunu göstermektedir. Şekil 2.1 (b) bir uyum sağlayıcı eklendiği zaman polietilen odun unu kompozitlerinin mikro yapısını göstermektedir. Şekilde, uyum sağlayıcılar kısmen kaplanmış olan odun ununu polimer matriksden ayırmanın daha zor olduğu görülmektedir. İki bileşen arasında boşluk ya da küçük yarıklar bulunmamaktadır. Bu da kompozitin iç yüzeyinde güzel bir yapışma olduğunu göstermektedir (Niska ve Sanadi 2008).

2.3.1 Polimer Matriks Kompozitlerde Yüzeyler ve Fazlar Arası İlişkiler

Yüzeyler arası etkileşim, iki materyalin yüzeylerinin arasında kalan iki boyutlu yüzeyde meydana gelir. Buna karşın fazlar arası etkileşim; lif ya da partikülün polimer matriks topağının arasındaki üç boyutlu topaklanmış bölgelerdeki etkileşimler olarak tanımlanır. Polimer matriks ve partiküller arasındaki zayıf etkileşim aralarındaki yapışmayı azaltır (Ruckenstein 1969; Pizzi ve Mittal 2003). Şekil 2.2 bir polimer kompozitin enine kesitinde yüzeyler ve fazlar arasının şematik bir yapısı gösterilmektedir. Şekilde iki yüzeyin olduğu görülmektedir. Bunlardan biri fazlar ve odun hücreleri arasında, diğeri ise fazlar ve polimer matriks arasındadır. Şekil incelendiğinde bir kompozitte meydana gelebilecek olan farklı yıkım senaryoları görülmektedir. En basit durumdan bakıldığında; partikül fazı arası yüzey,

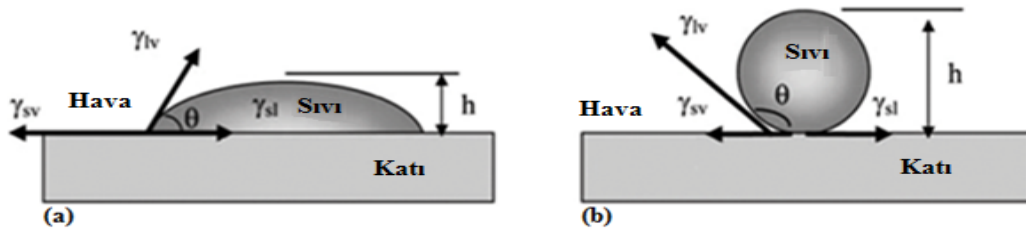
matriks fazı arası yüzey, yada fazlar arasında yapışma hatası (kohezif) olabilmektedir. Fakat genelde odun polimer kompozitlerde hatalar çok daha komplekstir. Bu durum kompozit yüzeylerin eğri ve dengesiz doğasından kaynaklanmaktadır (Niska ve Sanadi 2008).



Şekil 2.2 Odun Polimer Kompozitlerin Enine Kesitlerinde Yüzeyler ve Fazlar Arası Bölgelerin Şematik Tanımı (Niska ve Sanadi 2008).

2.3.2 İslanma, Yapışma ve Dispersiyon (Yayılma)

İslanma ve yayılma, iki faz arasında iyi bir yapışmanın sağlanması için çok büyük bir öneme sahiptir. İslanma bir yüzeyle temas eden sıvının, yüzeyle yaptığı açı olarak tanımlanabilir (Şekil 2.3) (Aydın 2004; Jabbari ve Peppas 1994). Odun termoplastik kompozitlerinde, odun ve polimer yüzeyleri arasında direk yüzeyler arası temas açısının derecesiyle karakterize edilir. Yapışma, yükün iki materyal arasında iletilebildiği iki yüzeyin bir arada birleşmesidir ve iki yüzeyi ayırmak için gereken iş miktarıyla belirlenebilir. Dispersiyon derecesi, kollodial bir sistemde karışım derecesini göstermektedir (Mitchell 2004; Niska ve Sanadi 2008).



Şekil 2.3 Masif Bir Yüzeyde Bir Damlanın Temas Açısı, İslanma(a) ve İslanmama Durumu(b) (Aydın 2004).

İyi bir dispersiyon kolladiyal olarak kararlı bireysel partiküllerin homojen dağılımlarıyla meydana gelir. Kötü bir dispersiyon partikül yığınlarından kaynaklanmaktadır. Islanma, dispersiyon ve yapışma birbirine çok yakın olan üç konsepttir. Islanma, önemlidir fakat kompozitlerde yapışmayı ve iyi dispersiyonu sağlamada yeterli bir şart değildir. İyi bir ıslanma bile, dispersiyonun yeterli olacağını göstermez ve iyi bir lif matriks yapışmasını garanti edemezler. Islanma genellikle Young eşitliği (eşitlik 2.1) ile ifade edilmektedir (Niska ve Sanadi 2008).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (2.1)$$

Burada;

γ_{SV} : Yüzey enerjileri ya da katı/buhar yüzey gerilimleri

γ_{SL} ve γ_{LV} : Katı/sıvı ve sıvı/gaz yüzeyler

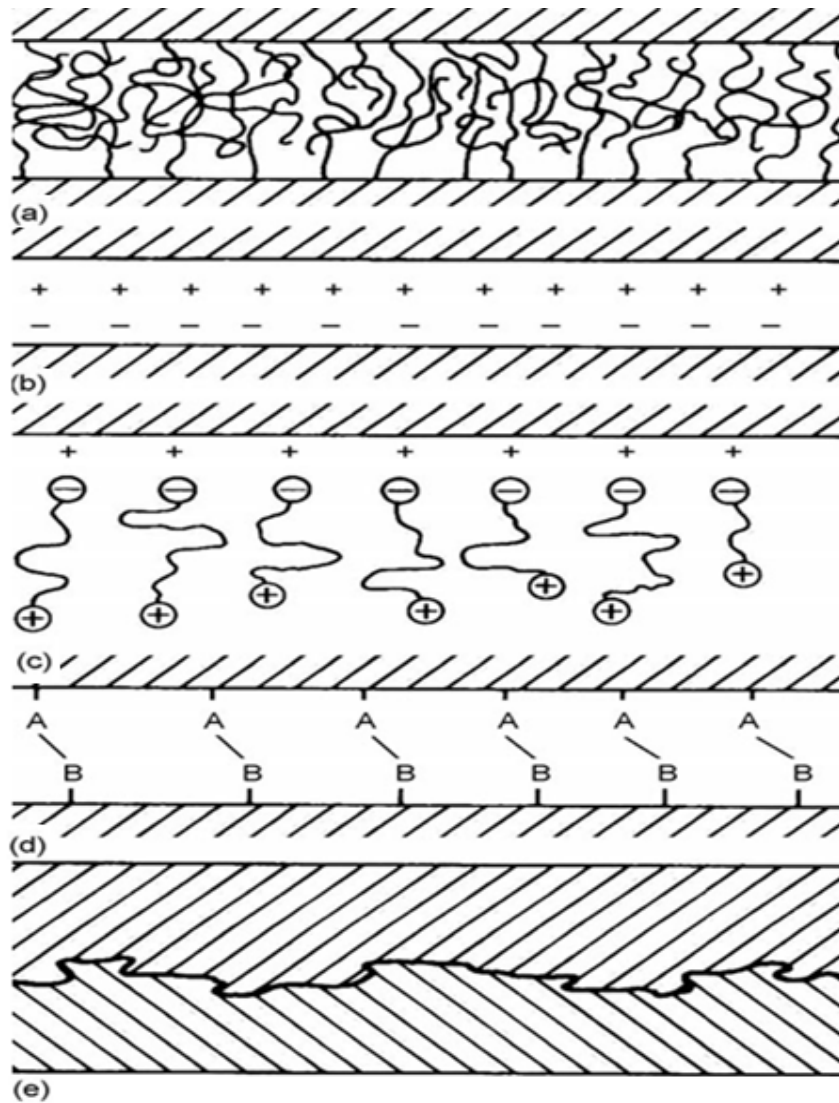
İdeal olarak ıslanmanın tamamlanması, için θ sıfır olmalıdır. θ ne kadar yüksek olursa penetrasyonun olması için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Polimer eriyiklerinde yüzey gerilimlerinin azaltılması sürfaktantlar kullanılarak sağlanabilir. Fakat, partikül yüzey enerjisini artırmak yada daha düşük polimer yüzey enerjisi gibi sistemlerin yüzey enerjisinin değişimi ıslanmanın iyileşmesiyle sonuçlanabilir. Bu iyileşme ayrıca yüzey aktif maddelerinin eklenmesiyle ya da uygun yüzey muamelelerinin kullanımıyla sağlanabilir. İyi bir yapışma ve ıslanma için ön şarttır. İkinci şart ise fazlar arasında temasın sağlanmasıdır. Islanmamış alanlar çok zayıftır ve yapışma direncine katkı sağlayamamaktadır (Mitchell 2004; Niska ve Sanadi 2008).

2.3.2.1 Kimyasal Bağlanma

Kovalent bağlanma, polimer matriksteki uygun kimyasal gruplar ve partikül yüzeylerindeki kimyasal gruplar arasında oluşur. Kimyasal bağlanma, partikül yüzeyleri ve matriksteki bazı moleküller arasında oluşur (Mitchell 2004). Yüzeyler arası direnç, kimyasal bağ sayısı ve bağ tipine bağlıdır. Polimer kompozitlerde, silan gibi gruplar matriks ve partiküller arasında kimyasal köprü oluşturabilmektedir. Bir siloksan köprüsü, partikülün yüzeyinde oluşur, buna karşın silanın diğer ucu polimerle etkileşim içine girer (Bengtsson and Oksman 2006). Maleatlanmış poliolefinler partikül yüzeyinde bir kimyasal bağ oluşturmak için kullanılabilir ve anhidrit aşılansmış polimer moleküllerinin diğer ucu fiziksel olarak matriks polimerle birleşir (Oksman ve Clemons 1998).

2.3.2.2 Elektrostatik Bağlanma

Materyallerde, bir yüzeyi negatif ve diğer ucu pozitif bir kuvvet gibi iki yüzey arasında farklı akımlar, çekim kuvvetleriyle beraber oluşabilir. Yüzeyler arası direnç, bu bağların sayısı ve yoğunluğuna göre değişim gösterebilmektedir. Bu kuvvetler, iyonik, hidrojen bağlanma, asit – baz etkileşimleri, dipol dipol ve polar etkileşimler ve Van der Waals kuvvetlerini kapsamaktadır (Şekil 2.4) (Dillard vd. 2002; Niska ve Sanadi 2008).



Şekil 2.4 Farklı Yapışma Mekanizmaları: (a) İnterdifüzyonu takiben moleküler birleşmeyle şekillenen bağlanma, (b) Elektrostatik Çekimle Şekillenen Bağlanma, (c) Yüzeydeki Polimer Oriyantasyonu İle Oluşan Anyonik Yüzeyi Çeken Moleküllerin Sonunda Katyonik Grupların Oluşması (d) Yüzeydeki A grupları ve Diğer Yüzeydeki B grubu Arasındaki Kimyasal bağlanma (e) Sıvı Bir polimer, Katı Bir Yüzeyi Islattığında Şekillenen Mekaniksel Bağlanma (Niska ve Sanadi 2008).

2.3.2.3 Mekanik Bağlanma

Mekanik bağlanma, iki yüzeyin fiziksel kenetlenmesiyle oluşabilir. Makaslama sürtünmesi; böyle durumlarda önemli olmaktadır. Yüzey kabalığı, yüzey alanı artacağı için yapışmayı artıracaktır. Mekanik yapışmanın bu türü, tek ya da her iki faz sıvı ise oluşabilir ve moleküler seviyede zayıf ikincil bağlarda hiç etkileşim olmasa da yük transferi mümkün olabilir (Dillard vd. 2002).

Odun polimer kompozitleri matriks polimer düşük viskoziteye sahip olduğu zaman bu bağlanma oluşur ve bu mekanizma etkili yük transferine önemli bir katkı yapabilir (özellikle uyum sağlayıcılar ya da yüzey aktif maddeleri kullanılmamasına rağmen). Böyle durumlarda mekanik yük transferi yüksek olabilmesine rağmen; yorma gibi uzun süreli özellikler ya da odun lifine su absorpsiyon oranı gibi özelliklerde çok az iyileşme görülmüştür ya da hiç iyileşme sağlanamamıştır (Dillard vd. 2002).

2.3.2.4 Materyaller Arası Difüzyon

İki molekül arasında moleküler birleşmeden iki polimer arasında etkileşimlerin oluşması mümkündür. Yapışma ve etkileşim seviyesi, moleküler birleşme miktarına bağlıdır. Moleküler birleşme, difüzyon seviyesine bağlıdır ve minimum polimerizasyon derecesi, yapışma direncinin yükseltilmesi için gereklidir. Maleatlanmış propilen (MAPE) anhidrit polimerinin maleik grupları ve odun lif yüzeyleri arasında kimyasal bağlanma oluşur. Bunun yanında MAPE diğer ucu PE matrikste yüzeyler arası difüzyonla sonuçlanır (Oksman ve Clemons 1998).

Polimer zincirin uzun olması moleküler birleşme süresince optimal yük transferi elde etmek için gereklidir. Matriks ve odun lifleri arasında daha güçlü bir moleküler etkileşim, o kadar büyük yapışma direnci ve o kadar iyi bir yük transfer etkisiyle gösterebilir. En güçlü yapışma olan kovalent bağlar; lif ve birleştirme kimyasalı ya da matrikslerin kendisi arasında oluşur. Yüzeyler arası modifikasyonla, bu tip etkileşimler elde edilebilir. Yüzeyler arası mesafe boyunca hidrojen bağları, diğer asit-baz etkileşimleri, dipol-dipol etkileşimleri ve dispersiyon kuvvetleri, yapışmanın iyileşmesi için bir etki sağlamaktadırlar. Kovalent bağların avantajları, odun lifi ve poli propilen arasında yapılan birçok deneyde belirlenmiştir (Sanadi vd. 1993).

2.4 POLİMER KOMPOZİTLERİN KÖPÜKLENDİRİLMESİ

Köpüklerin ticari olarak ilk kullanılanları olan fenolik reçine köpükleri 1909 yılında ilk defa Baekeland tarafından çalışılmıştır. Bu köpük tipinin II. Dünya Savaşı'nın ilk zamanlarına kadar (1945) ticari olarak kullanımı gerçekleşmemiştir (Frisch ve Saunders 1972). Bayer firması ve çalışanları tarafından 1937 yılında rijit poliüretan köpüklerin keşfi ile hava ve deniz araçlarında kullanımı yaygınlaşmış ve II. Dünya Savaşı boyunca bu malzemeler Almanya`da çok yaygın kullanılmıştır. Fakat daha hafif materyal arayışları 1949 yılında Epoksi köpüklerinin geliştirilmesiyle sonuç vermiştir. Özellikle elektronik parçaların kapsüllenmesi için yaygın bir kullanıma ulaşmıştır. Daha sonraki ekstrüksiyon yönteminde ticari olarak en fazla kullanılan polimerlerden biri de 1960lı yılların sonlarına doğru Polistiren olmuştur (Frisch ve Saunders 1972). Genişleyebilen polistiren boncuklar ya da peletlerle çekirdeklenme işlemi ve materyallerin ekstrüksiyon ile karıştırılması bu gelişmeleri takiben gerçekleşmiştir (Klempner ve Frisch 1991).

Endüstride kullanılabilen köpükler; kimyasal bileşimlerine, polimer yapısının rijitliği, kristalinite derecesi ve çapraz bağ yapma derecesine bağlı olarak esnek ya da yarı esnek köpükler ve rijit köpükler olarak sınıflandırılmaktadır (Frisch ve Saunders 1972). Esnek ya da yarı esnek köpükler; taşıma, paketleme, contalama ve bazı mobilya ürünlerinde kullanılabilir. Rijit köpükler ise; yapı ve inşaat sektörü, çeşitli sıvı taşıma tankları, çeşitli cihazlar ve aletlerde, deniz araçları ve paketleme endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Klempner ve Frisch 1991; Jacobsen ve Pierick 2001).

Son 10 yıldır polimer köpüklendirmede birçok çalışma yapılmaktadır. Buna rağmen bu yöntem, teorik olarak hala net bir şekilde anlaşılabilen birçok faktör bulunmaktadır. Birçok çalışma halen; polimer içerisinde basınçtan oluşan gaz baloncuklarının davranışlarını tahmin etmek ve bir polimerden başka bir polimere geçişebilen polimer reolojisinde gerilme kuvvetlerinin bulunduğu alanların mekaniğini anlamak amacıyla yürütülmektedir. Köpüklerin kapsamı, termoplastiklerden başlayıp çapraz bağ yapan lastik materyallere kadar geniş kapsamlı polimerleri içerdiği için fenomenolojik olarak; köpüklendirilmiş polimerlerin sınıflandırılması yoluna gidilmiştir. Köpük materyallerin sınıflandırılması için kullanılabilir olan çeşitli fenomenolojik özelliklerin; polimerin kimyasal yapısı, polimerin bileşimi, morfolojik karakteristiği, mekanik özellikleri, üretim metotları ve polimer matriks tipine bağlı olduğu ifade edilmiştir. Polimerik köpüklendirme; poliüretan, polistiren, polivinil

klorit, epoksi, üre formaldehit, lateks, silikon, floro polimerler ve polioliifinler gibi çok sayıda polimer üzerinde uygulanabilmektedir (Shutov 1991).

Polimerik köpükler, disiplinler arası çalışma olanağı olan ve birçok uygulama alanından hem akademik camiada hem de endüstride yoğun ilgi duyulan, polimer materyallerin daha yoğun matriksle çevrelenmiş gaz boşluklarını bulduran kompozit materyaller olarak tanımlanmaktadır. Köpüklendirme teknolojisi; polimer bilimi ve mühendisliği, termodinamik, reoloji, akışkanlar mekaniği, kütle ve ısı transferi, ve ekipman dizaynı gibi birçok farklı bilimsel bilgi birikimi gerektirmektedir. Birçok araştırmacı tarafından, köpüklendirme prosesinin yönetilmesi için gerekli prensiplerin anlaşılmasına rağmen, köpüklendirme prosesinin dizaynı hala laboratuvar kapsamında yapılmaktadır. Günümüzde köpüklendirme için endüstri atıkların kullanımı, geri dönüştürülebilirliği, yanma özellikleri, kloroflorokarbon şişirme maddesiyle ozon tabakasının zarar görmesi, mikroselüler köpükler gibi yeni konsept köpük materyallerin çalışılması ve bunlara ait özelliklerin araştırılması süresince önemli zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu zorlukların yanında, işlem süresince köpük yapısı ve köpük oluşumunu doğrudan etkileyen köpük hücre çekirdeklenmesi ve büyümesinde tam yönetim parametrelerinin öğrenilmeside çok önemli olmaktadır. Sonuç olarak, ilgili alanlardaki köpük hücre çekirdeklenme termodinamiği ve hücre büyüme dinamikleri gibi temel çalışmalar çok önemli olmaktadır (Klempner ve Frisch 1991).

Farklı polimerler, birçok uygulama için düşük yoğunluk elde etmek amacıyla köpüklendirilmektedir ki; böylece ağırlıkta azalma, ağırlığa göre yüksek direnç (direnç özelliklerinin yoğunluğa oranı olan spesifik direncin yüksek olması), ısı ve ses izolasyonu, su yüzeyinde batmama özelliğinde iyileşme, enerji dağılımının sağlanması, yüksek absorpsiyon, işlemede kolaylık ve rahatlık sağlanabilecektir. Polimerik köpükler, polimerik materyale göre iki kısma ayrılırlar. Bunlar; tekrar işlenebilme özelliğine sahip olan termoplastik köpükler [Polistiren, polivinil klorit, poliasetal, akrilonitril bütadien stiren (ABS), poli ester (poli butilen teraftalat)] ve poli olefinler [(poli etilen, poli propilen),...vb gibi] ve çapraz bağ yapmış ve tekrar işlenemeyen termoset (poliüretan, poli izosiyanur, fenolikler, epoksi, silikon, üre formaldehit (UF),...vb gibi) köpüklerdir. Köpükler, kapalı ya da açık hücre içerebilir. Kapalı hücre köpükleri, her selüler yapının çevresinde bulunan tam bir hücre duvarına sahiptir. Buna karşın açık hücre köpüklerinde, hücre duvarları tamamıyla kaybolmuş ve sadece kenar destekleri kalmıştır. Genelde, açık hücre köpükleri su ve neme karşı daha yüksek absorpsiyon kapasitesi, gazlara ve buhara karşı daha yüksek geçirgenlik ve daha iyi ses ve ısı

absorpsiyonuna sahiptir. Kapalı hücre köpükleri genelde rijittir, buna karşın açık hücre köpükleri genellikle esnektir. Açık ya da kapalı hücrelerin oluşumu malzeme seçimi ve köpüklendirme proses kontrolüne bağlıdır. Tipik köpüklendirme teknikleri içinde; ekstrüksiyon, basınçlı kalıplama, enjeksiyon kalıplama, reaktif enjeksiyon kalıplama, ve katılaştırma metodu yer almaktadır (Aubert ve Clough 1985; Dixon vd. 1993).

Genelde bir köpüklendirme sisteminin tipik formülasyonunda; polimer matriks (yada polimer), köpüklendirme maddesi (yada şişirme kimyasalı), çekirdeklendirme maddesi ve diğer gerekli katkı maddeleri (yanma engelleyiciler, yüzey aktif maddeleri, kataliz,...vb. gibi) yer almaktadır. Köpük hücrelerinde gaz fazı oluşturan iki tip köpüklendirme maddesi bulunmaktadır. Bunlar, kimyasal şişirme maddesi ve fiziksel şişirme maddesidir. Kimyasal şişirme maddeleri, kimyasal reaksiyonlar ve termal parçalanmayla köpüklendirme şartları altında CO₂ ve N₂ gazlarının yayılmasını sağlayabilmektedir. Fiziksel köpüklendirme maddeleri ise, kloro flor karbonlar (freons), uçucu hidrokarbon/alkol ve inert gazlardır (CO₂, N₂, Argon ya da su). Tipik bir köpüklendirme prosesinde, hem homojen hem de heterojen çekirdeklenme, eş zamanlı olarak oluşabilir. Hücre yapısının kontrol edilebilmesi ve homojen hücre boyutuna sahip olması için, çekirdeklenme materyali olarak adlandırılan bazı organik, inorganik ya da metal tozları çekirdeklenme enerjisini azaltmak amacıyla kullanılabilir. Genelde bu amaç için; talk, silikon oksit, titanyum oksit ve kaolin kullanılmaktadır. Çekirdeklenme maddelerinin iyi bir dağılım göstermesi, gaz fazında çekirdeklenme noktalarının oluşmasına yardımcı olabilir. Talk, özellikle poli stiren izolasyon köpüklerinin ekstrüksiyonda işlenmesinde çekirdeklenme maddesi olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Çekirdeklenme etkisi, çekirdeklenme maddesinin yüzey muamelesi, dağılımı, şekli ve boyutsal değişimlerinden etkilenebilmektedir (Sasthav ve Cheung 1993).

2.4.1 Köpüklendirilmiş Polimer Kompozitlerde Kullanılan Destek Maddeleri ve Tipleri

Polimer endüstrilerinde, farklı tip partiküller, kompozisyon özelliklerini modifiye etmek ve maliyeti düşürmek için kullanılmaktadır. Bir destek partikülü; küre, çok yüzlü, ya da kısa lifler gibi birçok geometrik şekillerde olabilmektedir. Tarihi perspektiften bakıldığı zaman, bir destek partikülün ilk defa ticari kullanımı; 20. yüzyılın başlarında, Goodrich'in lastik polimerine karbon partiküllerini ve Baekeland'ın ise fenol formaldehit içine odun parçalarını ilave etmesiyle başlanmıştır (Blumberg vd. 1981).

Özelliklerdeki değişim bakımından incelendiğinde; partikül morfolojisi, boyutu ve dağılımı, yüzey alanı ve enerjisi, kullanım oranları ve sıkıştırılma oranları, partikülün genel karakteristikleri ve reolojik özelliklerindeki değişim kompozit özelliklerini etkilemektedir. Partikül şekli incelendiğinde partikül morfolojisi, reolojik özelliklerini etkilemektedir (Blumberg vd. 1981).

Yüzey alanındaki değişimler, kötü yüzeyler, çatlamar, boşluklar ve gedikler gibi partiküllerin sahip oldukları kötü oluşumlar, polimer matriks kompozitlerde; kötü dispersiyonun, reolojik ve optimum yükleme oranlarının nasıl bir değişime sahip olduğunu gösteren kılavuz olarak kullanılabilir. Bir partikül ve onu çevreleyen matriks arasında faz sınırı; polimer matriks kompozitlerin serbest yüzey alanı partikülü ıslatan matriks polimerin enerji bariyeri yada matristeki partikülün dağılımları moleküllerin arasındaki bir çekimin sonucudur. Yüzey enerjisi hem yüzey alanı hem de kompozisyonunun bir fonksiyonudur. Ticari olarak kullanılan partiküllerin yüzeyleri bazen çeşitli kimyasallarla modifiye edilir ya da serbest yüzey enerjisini değiştirmek için yüzeyi kaplanabilmektedir. Ekleme oranı ve sıkıştırmanın her ikisi de reolojik ve fiziksel özellikler için önemli katkılar sağlayabilir. Yaygın olarak kullanılan partiküllerin bazıları, endüstriyel olarak da hayli sık kullanılabilir. Elastomerler, termoplastiklerde (termoplastik elastomerler dâhil) çok yaygın kullanılmış ve dünya çapında çok sayıda müşteri tarafından kullanılan önemli malzeler bulunmaktadır. Polimerik materyallerde kullanılan bu partiküllerin bazı yaygın örnekleri, karbon siyahı, kalsiyum karbonat, kil, talk, cam lif ve tanecikleri, mika, odun ve kabuk unu ve silikadır. Silikon dioksit olarak bilinen silika polimorfik kristalin formda, amorf modifikasyon ve sıvı formda bulabilmektedir (Blumberg vd. 1981).

Destek partiküllerinin yanında silika genelde; kurutucu adsorbant ve güçlendirme materyali olarak yada kataliz elemanı olarak kullanılabilir. Partiküllerin fonksiyonel özellikleri, polimer matriks üzerinde dramatik bir etkiye sahip olabilmektedir. Bu özelliklerin bazıları; özgül kütle, hacim yoğunluk değeri, optiksel yansıma, kırılma oranı, nem kaybı, termal karanlık ve termal genişleme olarak bilinmektedir (Blumberg vd. 1981; Harnby vd. 1992). Bu özellikler; polimer matriks kompozitlerin mekanik, optik, reolojik, termal ve fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir rol oynar. Güçlü bir polariteye sahip olan partiküller silika gibi toplanma ya da topaklanma ve ayrışmaya meyilli olabilmektedir. Bu ve benzer partiküller için, yüksek karışım oranları gerekmektedir. Lastik elastomerlerde endüstriyel olan partiküllerin en eski kullanılanlarından biri, destek amaçlı kullanılan, karbon karalarıdır. Karbon karası gibi polar

olmayan partiküllerin karıştırılması kolaydır. Böyle durumlarda, bireysel partiküller arası kuvvetlerin olması ve polimer eriğinde katı partiküllerin homojen karıştırılmış kompozitleri hazırlamak özellikler üzerinde kritik bir role sahiptir (Harnby vd. 1992).

Bir partikül, polimerin kristalizasyonu süresince heterojen çekirdeklenme maddesi olarak rol alabilmektedir. Bu durumda, partikülün çekirdeklenme etkisi; partikül konsantrasyonu, partikül parça boyutu, şekli, bileşimi, polimer matrikste partikül parçalarının dağılımları ve partiküllerin yüzey modifikasyonu, polimere partikül ekleme prosesi ve polimer-partikül arasında gerçekleşen etkileşimlerden kompozitler üzerinde önemli farklılıklara sebep olmaktadır (Blumberg vd. 1981).

Yapılan çalışmalarda, kompozite eklenen partikül oranı 0`dan %15`e artırılırken kristallik derecesi ve kristalizasyon için yarılanma zamanı azalmıştır. Polimer partikül karışımlarında, partikül konsantrasyonu artarken oluşan makro moleküllerin yoğunluğundaki değişim ve mobilitedeki azalma, kristalinitenin azalmasıyla ilgilidir. Konformasyonel sınırlardan makro moleküller, kristalizasyon prosesinde yer almazlar. Buna ilaveten, kristalizasyon yarılanma zamanı, kristalizasyon oranında azalma sağlayabilen partikül içeriğindeki artışlar ile düşer. Çekirdeklenme merkezlerinin sayısındaki artış, kristalin süper moleküler yapısının boyutlarının azalmasıyla sonuçlanmaktadır (Khunova vd. 1988).

2.4.1.1 Köpüklendirilme Prosesine Makro/Mikro Partiküllerin Etkileri

Birçok çalışma (Lee 1985; Hepburn ve Alam 1991; Park ve Cheung 1997) kristalizasyon etkisinin, polimer/partikül yüzeyleri arasında önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bu sonuçlar baloncuk çekirdeklenmesinin nasıl oluştuğunu göstermektedir. Çekirdeklenme merkezlerinin miktarı, artan partikül konsantrasyonu için, oluşan baloncukların sayısı artabilir. Fakat boyutları polimer matriksin kristalizasyonu ile sınırlanabilir. Bu nedenle, baloncuk oluşumunun büyüme işlemini de etkilediği belirtilmektedir.

Colton ve Suh (1987a, b, c) amorf polimerlerin mikroselüler köpükte çekirdeklenme prosesinin; çözünürlük, konsantrasyon ve herhangi bir katkı maddesinin yüzeyleri arasındaki enerjisine bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, çalışmalarında çok düşük seviyelerdeki karışımlarda katkı maddelerinin çözünürlük sınırı altında; homojen çekirdeklenmenin

gerçekleştiği polimerin serbest hacminin artmasında da rol oynadığını belirlemişlerdir. Bu çözünürlük sınırı üzerinde, heterojen çekirdeklenme meydana gelmektedir. Homojen çekirdeklenmede genelde çekirdeklenme aktivasyon enerjisi daha düşüktür. Katkı maddelerinin çözünürlük sınırında ya da yakınlarında, homojen ve heterojen çekirdeklenme mekanizması beraber oluşmaktadır. Yazarlar ayrıca polistiren ve çinko sterat kullanmış ve çalışma sonunda çeşitli basınçlarda, çözünürlük sınırının etkisinin olduğunu belirlemiştir.

2.4.1.2 Köpüklendirilme Prosesine Nano Partiküllerin Etkileri

Fonksiyonel nano partiküller ve polimerik köpüklendirme teknolojisinin birleşmesiyle elde edilen nano kompozit köpükler yardımıyla; hafif, yüksek dirençli ve çok fonksiyonel olan yeni sınıf materyaller elde edilebilir. Tüm bu çalışmalar; iki parçada araştırılmaktadır. Bunlar; nano partiküllerin morfoloji üzerine etkileri ve köpük özellikleri üzerine etkisi olmak üzere iki kısımdadır.

Köpük Morfolojisi Üzerine Etkisi:

Bu konudaki ilk çalışmalar; nano kil, nano silika, ve nano ölçekli blok polimerler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Nano partiküllerin çok ince boyut ve geniş yüzey alanı, partikül, polimer matriks ve gaz arasında çok yakın bir temas sağlamaktadır. Üstelik, düşük partikül konsantrasyonunda yüksek etki sağlanabilmektedir. Bu düşük konsantrasyonda kullanımlarda, polimerik köpüklendirme potansiyel olarak yüksek etkili çekirdeklenme sağlamaktadır. Geleneksel mikro boyutlu köpük çekirdeklendiriciler ile karşılaştırıldığında nano killer; PP, PS, Naylon, PLA, PC, PU, PVC ve poliamit gibi çeşitli polimerik matrikslerden çok üstün performans göstermiştir. Bu çalışmalarda, hücre yoğunluğu heterojen çekirdeklenme etkisini gösteren düşük kil konsantrasyonunda, konsantrasyon artışı ile lineer olarak arttığı belirlenmiştir (Shi vd. 1996; Di Maio vd. 2005).

Köpük morfolojisi üzerinde partikül dispersiyonu ve yüzey kimyasının etkisi araştırılmış ve kil dispersiyonuyla elde edilen PS-nano kil köpüklerinin, en küçük hücre boyutu ve çok yüksek yoğunluk gösterdiği belirlenmiştir. Başka bir çalışmada organik kil yüzeyi PMMA ile aşılındığı zaman, PMMA` da CO₂ ve karbonil gruplar arasındaki güçlü çekim yüzeyler arası çekimi düşürmüş ve baloncuk çekirdeklenmesini artırmıştır. Hücre boyutunun azalması ve hücre yoğunluğunun artışı üzerinde nano kil`in benzer etkilere sahip olduğu, %5 kil

konsantrasyonunda termoset nano kompozitlerinde belirlenmiştir. Bu sistemde boyut azalması üzerinde nano kil'in etkinliği, termoplastik köpüklerde olduğundan daha güçlü değildir (Cao 2005). Nano partiküllerin varlığı, hücre boyutunu azaltmaya meyil gösterir. Daha fazla baloncuk çekirdeklenirse, baloncuk büyümesi için daha az gaz miktarına ihtiyaç vardır ve bu durum hücre boyutunun azalmasına yol açmaktadır (Okamoto vd. 2001; Strauss ve D'Souza 2004).

Köpük Özellikleri Üzerine Etkisi:

Nano partiküllerin keçeleşme oranı ve geniş yüzey alanı; mekanik dirençler, bariyer performansını, yanmaya karşı direncini, boyutsal ve termal kararlılığın da içinde olduğu geniş kapsamlı köpük özelliklerini iyileştirmek için büyük bir potansiyele sahiptir. Partiküllerin nano ölçekte ya da mikro metre altında oldukları dikkate alındığında köpüklendirilmiş kompozitlerin desteklenmesi için önemli yararları vardır. Saf polimer kompozit köpükleriyle karşılaştırıldığında, polimer nano kompozit köpüklerinin özelliklerinde önemli iyileşmeler meydana gelmektedir. PS-kil nano kompozit köpüklerinin çekme modülü, saf PS köpüğü ve PS-talk kompozit köpükleriyle karşılaştırılmıştır. Benzer hacim yoğunluklarında, nano kil içeren PS kompozitleri, en yüksek modüllere sahip olduğu belirlenmiştir (Han vd. 2003).

Bir çalışmada %3 organo kil içeren PVC matriks köpüklerinin, saf PVC köpüklerinden çekme direncinin %17.9, eğilme direncinin %25.9 ve uzama oranının %250 daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Lee vd. 1998). Poli amit-kil nano kompozit köpüklerinin çekme direnci ve şok direnci çalışılmış ve enjeksiyon kalıplama ile üretilen poliamit köpükleri, mikroselülar yapı gösteren, saf poliamit örnekleriyle karşılaştırıldığında şok direncinin yükseldiği belirlenmiştir (Kharbas vd. 2003). Bu iyileşmenin köpük morfolojisinin değişimine sebep olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Lee vd. 1998; Kharbas vd. 2003; Han vd. 2003).

2.4.2 Polimer Köpüklendirmede Temel Esaslar

Birçok farklı polimer, polimerik köpük elde etmek için kullanılabilir. Bazı standartlar, polimerik köpükleri, tekrar işlenebilen termoplastik köpükler ve tekrar işlenemeyen termoset köpükler olarak iki şekilde sınıflandırılırken diğer standartlar, bu sınıflandırmayı köpük hücrelerinin boyutlarına göre yapmaktadır. Polimerik köpükler, makro selülar köpük (> 100 µm), mikro selülar köpük (1-100 µm), ultra mikro selülar köpük (0.1-1µm), ya da nano selülar

köpük ($< 0.1 \mu\text{m}$) olarak sınıflandırılabilir. Farklı materyal kompozisyonlarına, köpük morfolojisine, fiziksel özelliklere ve termal karakteristiklere bakılarak incelendiğinde, polimerik köpükler rijit ya da elastik köpükler olarak sınıflandırılabilirler (Patton vd. 2002; Wiemann vd. 2005).

Farklı hücre morfolojisi bakımından ise, polimerik köpükler ya açık hücreli ya da kapalı hücreli olarak sınıflandırılabilirler. Köpük materyali ve köpükendirme prosesi seçilerek, açık hücre ya da kapalı hücre oluşumu kontrol edilebilir. Kapalı hücre köpüklerinde her selüler yapı, komple bir hücre duvarıyla çevrilidir ve tüm hücreler ayrıdır. Açık hücre köpüklerinde, tüm hücreler hücre duvarı yokluğunda neredeyse birbirlerine bitişik haldedir. Üstelik köpük yapıları, hücre duvarı yerine, daha farklı bir destek yapısına sahiptirler. Köpükendirilme işleminde bazı temel esaslar bulunmaktadır. Bunlar; hücre çekirdeklenmesi ve büyümesi, köpükendirilme sonrası hücre çökmesi ve birleşmeleri, köpükendirilme sırasında damlacık oluşumu, yüzeyler arası çekim, köpük yapısı ve köpükendirilme şartları, köpükendirilme de şişirme maddesidir (Landrock 1995; Lee 2000). Köpükendirmede önemli esaslar sırayla kısaca verilmiştir.

2.4.2.1 Hücre Çekirdeklenmesi

Polimer köpükendirmede; çekirdeklenme, yeni bir gaz fazının ilk homojen polimer/gaz çözeltisinden uzaklaştırma prosesi olarak tanımlanabilir. Genellikle, homojen ve heterojen çekirdeklenme olarak adlandırılan iki tip çekirdeklenme şekli vardır (Colton ve Suh 1987a).

Homojen Hücre Çekirdeklenmesi

Homojen çekirdeklenme de, çekirdeklenme oranı (N_{hom}) aşağıdaki (Eşitlik 2.2) gibi ifade edilebilir (JH Han ve CD Han 1990; Lee ve Flumerfelt 1996; Punnathannam ve Corti 2002).

$$N_{\text{hom}} = V_0 C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Burada;

C_0 : ilk fazın birim hacminde bulunan çözülmemiş gaz moleküllerinin sayısı,

k_B : Boltzmann sabiti,

T : sıcaklık ($^{\circ}C$),

ΔG_{hom}^* : Kritik boyutta bir çekirdek için gerekli olan homojen kritik çekirdeklenme enerjisi,

V_0 : Hem yüzey gerilimi hem de gaz moleküllerinin kütesinin bir fonksiyon kinetiği.

Kritik çekirdeklenme enerjisi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir. Bu Eşitlik 2.3 ve 2.4'de gösterilmektedir:

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\gamma_{lv}^3}{3\Delta P^2} \quad (2.3)$$

ve buna karşılık gelen kritik baloncuk boyutu (r) ise:

$$r^* = \frac{2\gamma_{lv}}{\Delta P} \quad (2.4)$$

Bu eşitsizlikte;

γ_{lv} : sıvı-gaz yüzey gerilimi,

ΔP kritik çekirdek içinde ve etrafı çevreleyen sıvı çevresi arasındaki basınç farklılığıdır.

Polimerin tamamen şişirme maddesiyle doyurulduğu ve polimerdeki şişirme maddesinin kısmi molar hacminin sıfır olduğu varsayıldığında, ΔP doyma basıncı olarak alınabilir (Fletcher 1958; Colton ve Suh 1987a, b; Landrock 1991).

Heterojen Hücre Çekirdeklenmesi

Çekirdeklenme maddeleri, katkı maddeleri ya da indikatör kalıntıları gibi maddelerin varlığında polimer köpüklenmede heterojen çekirdeklenme gerçekleşmektedir. Tipik olarak çekirdeklenme; daha düşük aktivasyon enerjisinde partikül yüzeyinde gerçekleşir. Heterojen çekirdeklenme oranı Eşitlik 2.5 ile ifade edilebilir (Colton ve Suh 1987c; JH Han ve CD Han 1990).

$$N_{\text{het}} = V_{\text{het}} C_{\text{het}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{het}}^*}{kT}\right) \quad (2.5)$$

Burada;

V_{het} : Frekans faktörüdür (Bu faktör, atomların titreşim frekansı, difüzyon için aktivasyon enerjisi ve kritik çekirdeğin yüzey alanının kompleks bir fonksiyonu olan V_0 'a benzemektedir).

C_{het} partikül konsantrasyonu ile ilgili olabilen heterojen çekirdeklenme alanlarının konsantrasyonudur.

Çekirdeklenme alanlarına kritik bir embriyo oluşması için kritik Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki Eşitlik 2.6 ve 2.7 ile ifade edilebilir:

$$\Delta G_{het}^* = \frac{\Delta G_{hom}^*}{2} f(\theta) \quad (2.6)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (2.7)$$

Burada $f(\theta)$, partiküllerin varlığından dolayı enerji kaybıdır. Temas açısının bir fonksiyonu olan θ , partikül-gaz-polimer yüzeyleri arasında oluşur. Çekirdeklendirici boyutu dikkate alındığında (Fletcher 1958), ΔG_{het}^* başka bir şekilde ifade edilebilir ve bu Eşitlik 2.8, 2.9, 2.10, 2.11'de gösterilmiştir.

$$\Delta G_{het}^* = \frac{\Delta G_{hom}^*}{2} f(m, w) \quad (2.8)$$

$$f(m, w) = 1 + \left(\frac{1-mw}{g}\right)^3 + w^3 \left[2 - 3 \left(\frac{w-m}{g}\right) + \left(\frac{w-m}{g}\right)^3 \right] + 3mw^2 \left(\frac{w-m}{g} - 1\right) \quad (2.9)$$

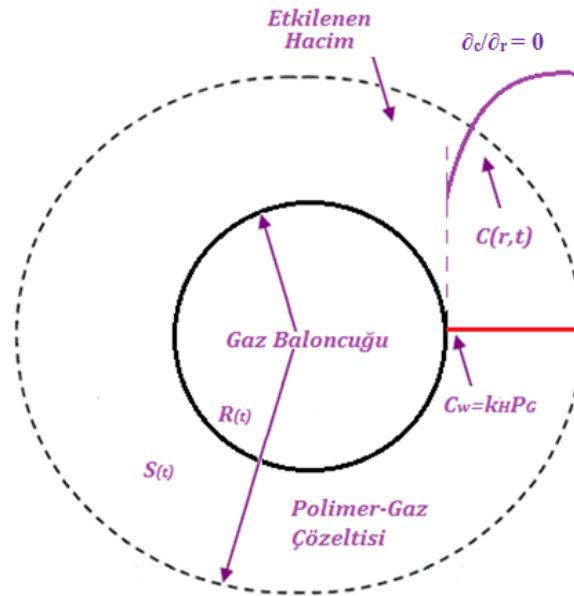
$$m = \cos\theta, w = \frac{R}{r^*} \quad (2.10)$$

$$g = (1 + w^2 - 2mw)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Burada $f(m, w)$ hem temas açısı θ hem de çekirdeklendirici yüzeyin eğriliğiyle etkilenen enerji kaybıdır. Küçük bir temas açısı ve geniş bir yüzey eğimi, kritik enerjinin daha yüksek oranda düşmesine ve sonuç olarak artan bir çekirdeklenme oranını sağlamaktadır (Shimoda vd. 2001).

2.4.2.2 Hücre Büyümesi

Hücre büyümesi; yeterli kütle, momentum ve sıvılar arasında ısı geçişlerinin şart olduğu bir prosestir. Hücre büyümesini tanımlayan hemen hemen tüm modeller hücre teorisinden ilham almaktadır. Ulaşılabilen sınırsız gaz miktarına sahip sıvıyla çevrelenen bir tek baloncuğun hücre büyümesini tarif eden bir model hücre büyümesi için kullanılmaktadır. Her hücrenin küre şekilli bir yapıda eşit ya da sabit kütleyle sahip olduğu varsayılmaktadır (Shimoda vd. 2001). Baloncuk oluşumunun şematik diyagramı Şekil 2.5`de gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Sıvı Bir Kabukta Baloncuk Oluşumunun Şematik Diyagramı (Shimoda vd. 2001).

Çeşitli varsayım ve hesaplamalarda, baloncuk oluşumu üzerine, integral kütle (gaz) dengesi, hareket hesapları ve baloncuk çevreleyen sıvı fazda farklı kütle (çözünmeyen gaz) dengesi aşağıdaki eşitsizlikler 2.12-2.14 ifade edilebilmektedir.

$$\frac{dR_b}{dt} - \frac{(P_G - P_L)R_b}{4\eta} = \frac{\gamma_{lv}}{2\eta} \quad (2.12)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi P_G R_b^3}{3RT} \right) = 4\pi R_b^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\dot{R}_b R_b^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2.14)$$

Burada;

P_G ve P_L sırasıyla, eriyik polimerdeki ve baloncuk içindeki basınçtır,

r , baloncuk yarı çapı,

\dot{R}_b baloncuk büyüme oranı,

η newtonyen viskozite,

\mathfrak{R} gaz sabiti,

c gaz konsantrasyonu

D ise difüzyon olarak ifade edilmiştir (Shimoda vd. 2001).

2.4.2.3 Hücre Birleşmeleri ve Hücre Çökmeleri

Köpük Hücreleri, ekstrüksiyon day çıkışında ya da yakınlarında çekirdeklendikten sonra, köpükendirme gazının çekirdeklenen hücrelere difüzyonu polimer matriks içerisinde yayıldığı sürece büyümeye devam edebilmektedir. Hücre duvarları/membranları, genişlemeyi devam ettirecek kadar esnek bir yapıdadır. Hücrelerin genişlemeleri, polimer matriks içerisindeki tüm çözülmüş gaz bittiği anda sona erer ya da polimer matriks kristalleşir ve daha fazla büyüme gerçekleşemeyecek derecede sert bir yapı haline dönüşür (Klempner ve Frisch, 1991 ve 1992).

Köpüklenme süresince, hücre büyüme mekanizması; viskozite, difüzyon katsayısı, gaz konsantrasyonu ve bir miktar çekirdeklenmiş baloncuklar gibi kinetik sistem parametreleriyle yönlendirilmektedir. Ayrıca, polimer matriks yükselen sıcaklıklarda yumuşamaktadır. Böylece hücre büyümesine karşın daha düşük direnç göstermektedir. Genişleyen hücreler birbirleriyle temas ettikleri zaman, bitişik hücreler birleşmeye meyil göstermektedirler ve böylece toplam yüzey enerjisi hücrelerin birleşmesiyle düşmektedir (Adamson 1990; Klempner ve Frisch 1992). Hücreler birleşmeye meyillidir. Çünkü yeterli serbest enerjiye sahip olup, eriyiğin akışı boyunca makaslama stresi, hücrelerin uzamasına imkân vermektedir. Hücre birleşmelerini azaltmak için en uygulanabilir yol; dallanma, çapraz bağlanma, sıcaklık kayıpları, moleküler ağırlığın kontrolü, dağılımı ve karışımının kontrolü olarak sıralanmıştır (Park vd. 1996).

Hücre kopmaları; iki hücreyi ayıran gergin ince hücre membranlarının, hücre büyümesi boyunca oluşan çekme kuvvetlerini dengeleyebilmek için yeterli güce sahip olmadığı zaman

meydana gelmektedir. Ayrıca, şekillenme süreci boyunca oluşan çekme kuvvetlerinin nüfuz ettiği alanların, çekirdeklenmiş baloncukların uzamasına katkı sağladığı da söylenebilir. Bu genişlemelere paralel hücre birleşmeleride artmaktadır. Hücreler birleşirken, başlangıçtaki hücre popülasyon yoğunluğu bozulur. Bu durumda, diğer kritik bir konuda, hücre çökmeleridir. Hücre çökmelerine; plastik eriği yüksek sıcaklıklarda iken, yüksek difüzyondan dolayı atmosfere çıkış yapan gaz sebep olmaktadır. Başka bir deyişle, çözünmemiş gazların çoğu; çekirdeklenmiş hücrelere içten difüzyon olmak yerine atmosfere çıkmaya daha çok meyil göstermektedirler (Park vd. 1996).

Park vd. (1996; 1998a,b) yaptıkları çalışmada, hücre büyümesi süresince hücre birleşmesini ve gaz çıkışını engelleyebilen bir proses geliştirmişlerdir. Hücre birleşmeleri, eriyiğin direncini artırmak için homojen bir şekilde plastik/gaz çözeltisini soğutarak azaltılmıştır. Gaz kaçışı; katı bir yüzey oluşması için ekstruderden çıkan polimer matriksin yüzeyi soğutularak kontrol edilmiştir. Özetle, homojen bir hücre büyümesinin kontrolünü sağlamak için gereken faktörler: (1) Şişirme gazının en uygun miktarda kullanmak (çözünebilirlik sınırı altında), (2) Atmosfere çıkan gazın difüzyonunu minimize etmek, hücre çökmelerini azaltma ve şişirme maddesini etkin bir şekilde kullanabilmek, (3) Hücre duvarlarının kopması hücre birleşmelerini azaltmaktadır (Park vd. 1998a, b).

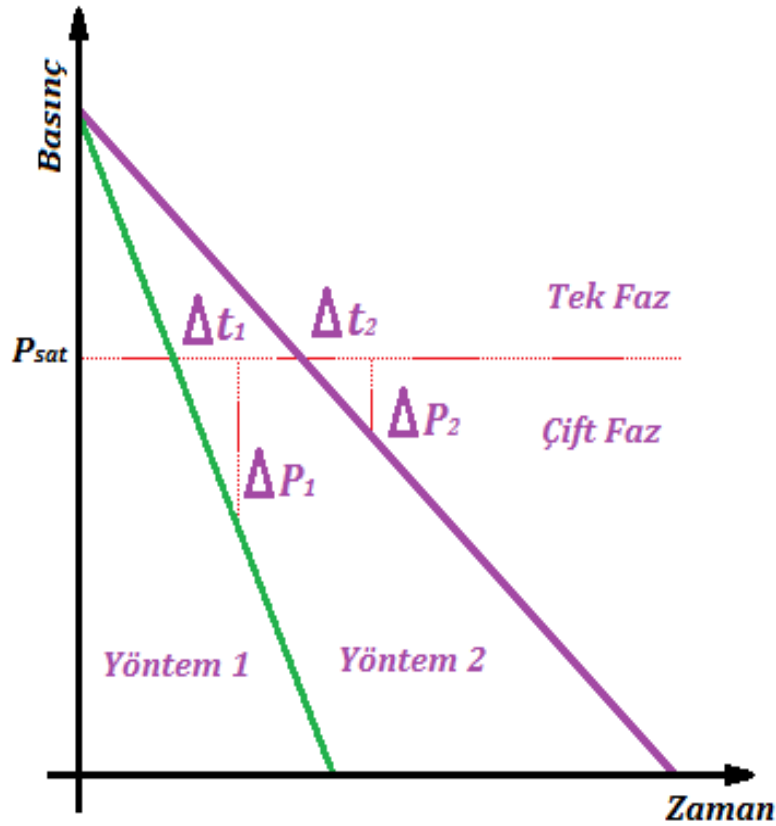
2.4.2.4 Köpük Yapısı ve Köpüklendirilme Şartları

Köpük yapısı; hücre yoğunluğu, boyutu ve morfolojisiyle karakterize edilebilir. Köpük yapısı ve köpüklendirme şartları arasındaki ilişki son zamanlarda önemli bir şekilde ilgi çekmektedir. Basınç, basınç azalma oranı, sıcaklık, gaz konsantrasyonu gibi farklı önem arz eden köpüklendirme şartları, son hücre yapısının belirlenmesinde hayati bir rol oynamaktadır. Kesintili köpüklendirme prosesinde; daha yüksek bir doygunluk basıncı, çekirdeklenme enerjisini azaltabilir ve böylece çekirdeklenme oranı ve son hücre yoğunluğu artırılabilir (Kumar ve Weller 1993, 1994; Goel ve Beckman 1994; Park ve Suh 1996a,b; Sumarno vd. 2000).

Basınç azalma oranı, hücrelerin büyüebileceği zaman periyodunu etkileyebilmektedir ve hızlı bir basınç düşüşü baloncuk genişlemesini sınırlayabilir. Bu durum daha küçük hücre boyutu ve daha yüksek hücre yoğunluğuna sahip köpük morfolojisiyle sonuçlanabilir. Sürekli ekstrüzyon köpüklendirme prosesinde, basınç düşme oranı farklı bir tarz da hücre

yoğunluğunu etkilemektedir (Şekil 2.6). Sistemdeki çözünmeyen gaz miktarı, doygunluğa ulaşma basıncıyla yönlendirilir (P_{sat}). P_{sat} üzerinde, karışım tek bir faz halindedir. Day boyunca, aynı basınç düşüşü olan iki yöntem şeklinde gösterilmektedir. Her iki durumda da day'daki basınç profilinin lineer olduğu varsayılmaktadır (Kumar ve Weller 1994; Sumarno vd. 2000).

Yöntem 1'in basınç düşüş oranı (dP/dt) açık bir şekilde Yöntem 2'den yüksektir ve buda Yöntem 1'de daha yüksek termal kararsızlık ve bunun yanında daha fazla çekirdeklenme oranı oluşmaktadır. Böylece aynı çekirdeklenme zamanında ($Dt_1 = Dt_2$) daha fazla baloncuk Yöntem 1 kullanılarak elde edilebilir (Kumar ve Weller 1994; Sumarno vd. 2000).



Şekil 2.6 Devamlı Köpüklendirme Yönteminde Basınç Düşme Oranının Etkisi (Park vd. 1995a,b).

Yöntem 1 ile elde edilen son köpük mikroskobik olarak, daha yüksek hücre yoğunluğuna sahip olacaktır. Köpük yapılarının sıcaklığa bağımlılığı çok karmaşıktır. Çünkü viskozite, yüzey gerilimi, çözünürlük ve difüzyon etkisi gibi fiziksel özellikleri sıcaklığa karşı çok hassastır. Köpük yapısındaki son değişimler tüm bu parametrelerin etkileşimlerinin bir

sonucudur. Örneğin, sıcaklıktaki olağan bir artış, polimer matriksin yüzey geriliminde bir azalmaya sebep olmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, çekirdeklenme enerji bariyeri azalacak ve çekirdeklenme oranı ve son hücre yoğunluğu artacaktır. Fakat, başka bir bakışla, bir polimerin yüzey gerilimi, çözünmemiş gaz oranıyla da düşebilmektedir (Park ve Cheung 1997).

Yüksek bir sıcaklık; yüzey geriliminin düşüşünü azaltan daha düşük gaz çözünürlüğüne sebep olmaktadır. Böyle bir durumda, hem çekirdeklenme oranı hem de hücre yoğunluğu azalacaktır. Son hücre yapısını sıcaklığın nasıl etkilediğini belirlemek için basit bir yol yoktur. Genellikle, daha yüksek gaz konsantrasyonu, daha yüksek çekirdeklenme oranı ve daha iyi hücre morfolojisi elde edilebilmektedir. Fakat hücre yoğunluğunun, çözünürlük sınırına benzeyen gaz konsantrasyonunun belirli değerlerinin ötesine çıktığında sabit olacağı bulunmuştur (Park ve Cheung 1997).

2.4.2.5 Polimer/Gaz Çözelti Formülasyonu

Homojen bir tek faz plastik/gaz çözeltisinin oluşumu, aralıksız ince hücreli polimer matriks kompozit köpüklerinin elde edilmesi için gerekli bir oluşumdur. Aynı zamanda bu oluşum, polimer içerisindeki büyük miktardaki çözülmüş gazdır ki, mikroselüler çekirdeklenme için yönlendirici bir kuvvet olan ani çözülebilirlik değişimi için bir olanak sağlayabilir. Bu gaz partiküller içerisinde çözünmez veya plastikleşmezler ve bu proses süresince katı bir faz halindedir (Matuana vd. 1997). Bu durum, karışımda çözülemeyen gaz miktarını sınırlar ve homojen çekirdeklenme için yararlanılabilmektedir. Katı partiküller ve plastik matriksin yüzeyler arası etkileşimler, heterojen çekirdeklenme için önemli bir kuvvet olmaktadır (Throne 1996).

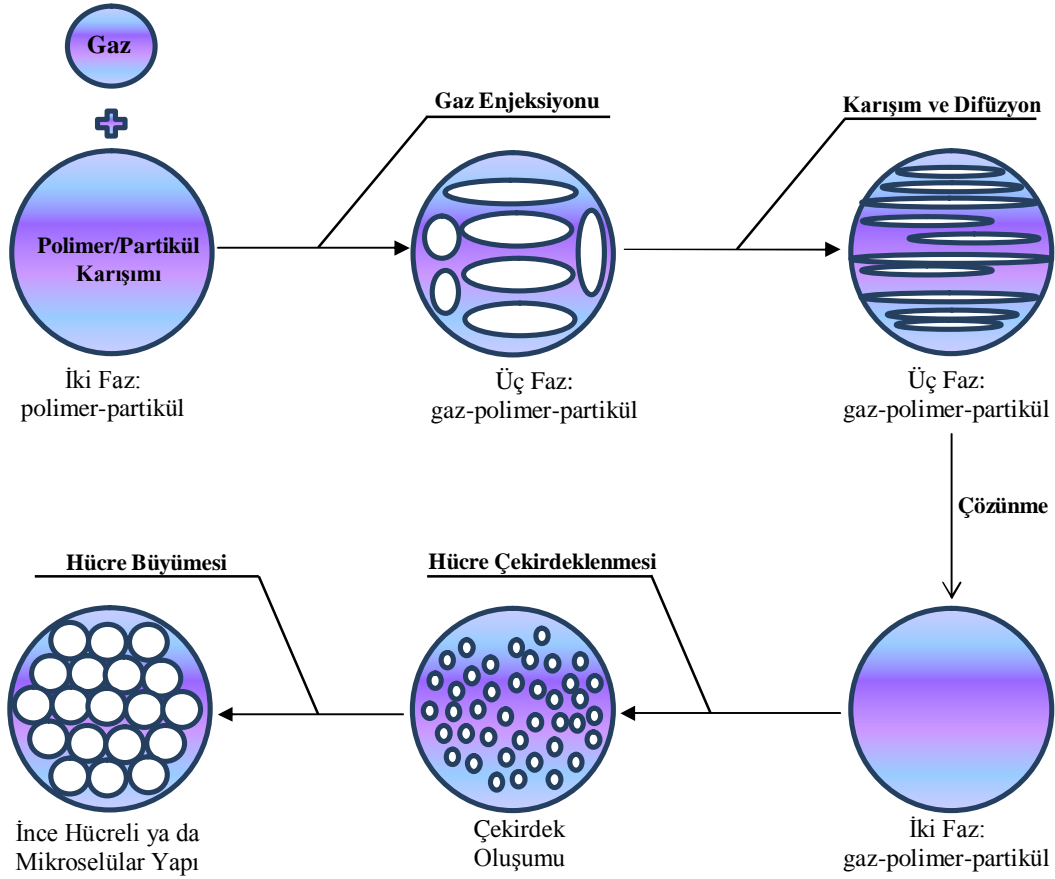
Polimer matriks kompozit eriyiklerinde yeterli oranda şişirme maddesinin kullanılması; çözülmüş gazın, son elde edilen polimer matriks köpüklerde istenmeyen çok geniş boşluklara sebep olabilmesinden istenen bir durum değildir. Bu nedenle enjekte edilen gaz miktarı, polimerde çözünebilir gaz sınırı altında olmalıdır. Fakat karışım süresince polimere, partiküllerin eklenmesi çözünürlüğü etkileyebileceği için, enjekte edilen gaz miktarına dikkat edilmelidir. Yapılan bir çalışmada, odun ununun polimere eklenmesinin odun polimer kompozitlerde gazın son çözünürlüğünü artırdığı belirlenmiştir (Guo vd. 2007, Guo vd. 2004b).

Polimer matrikste odun ununun eklenmesi, ya odun unu ve polimer matriks, arasındaki yüzeyler arasında ya da odun ununun kendi içerisinde bir miktar boşluk bulunabilmektedir (proses süresince tamamıyla çökmemiş olan selülar odun yapısında delikleri yada boşlukları gibi). Boşluk hacmi, daha fazla gaz molekülleri içerebilir ve bu şekilde, açık bir şekilde çözünürlülüğü artar. PP ve PE gibi hidrofobik polimer için, partikül ve polimerler arasında yüzeyler arası bölgeler ıslanmazlar. Fazlar arası bölgeler, hızlı gaz hareketi için kanal olarak hizmet verir (Matuana vd. 1996a,b) ve böylece etkili bir difüzyon sağlanabilir. Böyle bir durumda birleştirme kimyasalı, higroskopik odun unu ve higroskopik polimer zincirleri arasında bağlanmayı sağlamak için kullanıldığı zaman bu durum daha net görülebilir. Bu bağlanmalar sadece lokal olarak görülmektedir ve polimerle tüm lifin ıslanmasına sebep olmaz ve böylece gaz akışı için bu kanallar tıkanmaz. Fakat, odun ununu tamamıyla ıslatan polimerler odun ununa gaz difüzyon prosesini engeller ve böylece difüzyon direncini ve polimere içerisinde gazın difüzyon zamanının artmasına sebep olmaktadır (Guo vd. 2008).

2.4.2.6 Köklendirmede Faz Değişimleri

Polimer kompozitler; ya kimyasal şişirme maddeleriyle (KSM) ya da fiziksel şişirme maddeleriyle (FSM), ekstrüksiyon, enjeksiyon kalıplama ya da baskıyla kalıplama gibi çeşitli prosesler yardımıyla üretilebilir. Farklı üretim yöntemleri olsa da köpüklenme temel mekanizmaları benzerdir. Çünkü, polimer matriks kompozitlerin ekstrüksiyon köpüklenmesi endüstriyel olarak çok yaygın kullanılmaktadır (Guo vd. 2008).

Şekil 2.7 ekstrüjın prosesinde faz değişimleri gösterilmiştir. Bu şekilde, köpükleştirilmiş polimer matriks kompozitlerin üretilmesi için kesintisiz ekstrüksiyon prosesi süresince ideal olarak bir gaz-partikül/plastik sistemlerde oluşması gereken morfolojik değişimleri açıklamaktadır. Başlangıçta, odun unu ve plastik (ya da birleştirme kimyasalları, çekirdeklenme maddeleri, UV stabilizeleri, renk maddeleri... vb. gibi) karıştırılarak yüksek sıcaklıkta birleştirilmesi için işlenmektedir. Bu karışım, bir ekstrüksiyon sistemine verilir ve bir eriyik durumuna getirilir (Guo vd. 2008).



Şekil 2.7 Ekstrujın Köpükendirilmesinde Gaz-Odun Unu/Plastik Sistemlerinin İdeal Morfolojik Değişimi (Guo vd. 2008).

Şişirme gazlarının çözünabilir bir miktarı, ekstrudır'da odun unu/plastik karışımına verilir ve bu üç fazlı plastik/gaz/odun unu karışımı köpükendirilir. Gaz baloncukları, daha küçük baloncuklara ayrılır ve makaslama karışımı süresince baloncuklar uzamaya devam eder. Böylece, polimer matriks içerisinde gaz difüzyonu süresince yüzey alanı artar ve difüzyon mesafesi azalır. Sonuç olarak, plastikte gaz ayrışması hızlanır. Yükselen sıcaklık ve basınçta (örneğin doyumluk basıncı üstünde), gaz karışıma nüfuz etmekte ve bu gaz konsantrasyonu karışım içerisinde gaz çözünmediği için iki fazlı plastik-gaz/odun unu karışımı oluşmaktadır. Basınç azalmaksızın, karışımın sıcaklığı köpükendirilmenin sonuna doğru düşer ve eriyiğin direnci artar. Köpükendirme sonuna doğru çekirdeklenme dayında hızlı bir basınç düşüşü meydana gelir. Plastikteki gaz çözünürlülüğü; matriks içerisinde homojen olarak dağılan çok sayıda çekirdek oluşması için yönlendirici kuvvet olan termodinamik kararsızlıkla hızlı bir şekilde düşmektedir (Guo vd. 2008).

Çözünmemiş gaz, düşük basınç ve sıcaklık altında büyüyen çekirdeklere nüfuz etmektedir. Eriyiğin sıcaklığı optimum seviyededir. Bu nedenle polimerin eriyik direnci artar hücreler büyür ve hücre duvarları incelirken hücre duvarının kopmasını engellemek için direnç yetersiz kalmaktadır. Büyüme süresince baloncukların kopmalarını engellemek için polimer matriks yeterli oranda sert değildir. Plastik/odun unu kompozitlerinde çekirdeklenmiş baloncuklar düşük basınç altında büyümeye devam eder ve son olarak ince hücreli köpük yapısı elde edilmektedir. Bu morfolojik özellikleri özetlemek için, üç temel proses mekanizması vardır. Bunlar; (1) Yüksek proses basıncı altında, bir polimere çözünebilir miktardaki şişirme gazını tamamıyla çözmek, (2) Homojen olarak köpüklendirilmiş polimer/gaz çözeltisinde termodinamik kararsızlığın olması, (3) Köpükleri birleşme ve parçalanmadan korurken, baloncuk büyümesinin kontrol mekanizmalarıdır (Guo vd. 2008).

2.4.3 Polimer Matriks kompozitlerin Yapı ve Karakterizasyonu

Çok sayıda hücre içeren polimer matriks köpükler selülar yapılarının belirlenmesi için genelde elektron mikroskobu yardımıyla karakterize edilir. Polimerik köpükler için sık sık kullanılan karakterizasyon terminolojisi (örneğin; köpük yoğunluğu, hacim genişleme oranı, boşluk oranı, hücre yoğunluğu, ve ortalama hücre boyutları...vb gibi) odun polimer köpükleri içinde genellikle kullanılmaktadır (Matuana vd. 1996a,b).

Köpük Yoğunluğu; köpüklendirilmemiş materyalin yoğunluk kaybını direk olarak gösteren yapısal parametrelerden biridir. Köpük yoğunluğu, aşağıdaki Eşitlik 2.15 kullanılarak hesaplanabilir:

$$\rho_f = \frac{M}{V} \quad (2.15)$$

Burada;

M ve V; sırasıyla odun polimer kompozit köpüklerinin hacim ve kütlesini göstermektedir.

Ayrıca, kompozitlerin yoğunluğu örneğin havadaki ağırlığının sudaki ağırlığına oranı ve 0,9975 ile çarpılmasıyla da belirlenebilir (ASTM C693).

Hacim Genişleme Oranı; odun polimer kompozit köpüklerinin hacim değişimini açıklamak için çok sık kullanılmaktadır ve aşağıdaki Eşitlik 2.16'da görüldüğü gibi köpük yoğunluğuyla ters ilişkilidir.

$$\emptyset = \frac{\rho_f}{\rho} \quad (2.16)$$

Burada;

\emptyset ; hacim genişleme oranı,

ρ ; köpükendirilmemiş odun polimer örneklerinin yoğunluğu,

f ; ise odun polimer kompozit köpük örneklerinin yoğunluğunu göstermektedir (Matuana vd. 1996a).

Boşluk oranı (V_f) belirlemek için Eşitlik 2.17 kullanılmaktadır.

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho} \quad (2.17)$$

Mekanik özellikler, genelde köpük yoğunluğuyla doğru orantılıdır (Landrock 1995). İstenilen uygulamalar için uygun olan odun plastik köpük yoğunluğunun en uygun aralığını belirlemek ve bunu sağlamak için üretim metotlarını kontrol etmek önem arz etmektedir. Köpük yoğunluğu ve hacim genişleme oranı, açık-kapalı hücreler, hücre boyutlarının ya da dağılımlarının uniform halde olması gibi hücre geometrisi, odun polimer kompozit köpüklerinin özelliklerini büyük oranda etkilemektedir. Yüksek odun unu içeriğine sahip odun polimer kompozit köpükleri, daha büyük açık hücre yapıları gösterirler (Landrock 1995).

Hücre Yoğunluğu, N_0 ; köpükendirilmemiş materyale göre metre karedeki hücre miktarı olarak tanımlanır. Aşağıdaki Eşitlik 2.18 yardımıyla hesaplanabilir (Matuana vd. 1998; Kumar ve Suh 1990; Rodrigue vd. 2006).

$$N_0 = \left(\frac{NM^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{1}{1 - V_f} \right] \quad \text{yada} \quad N_f = \left[\frac{n}{A} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (2.18)$$

Burada;

N_0 mikro fotoğraftaki baloncukların sayısı,

A ve M, sırasıyla alanı ve mikro fotoğraftaki büyütme faktörüdür.

Boşluk oranı ve hücre yoğunluğu kullanılarak, ortalama hücre boyutu (d) aşağıdaki Eşitlik 2.19 ile hesaplanabilir (Matuana vd. 1998).

$$d = \left(\frac{6V_f}{\pi N_0 (1 - V_f)} \right)^{1/3} \quad (2.19)$$

Geleneksel köpük ürünleriyle karşılaştırıldığında, 10 μm daha küçük hücre boyutlu ve 109 hücre/ cm^3 ' den daha yüksek hücre yoğunluklu mikroselüler plastikler daha iyi özellik göstermektedirler (Suh 1996).

İyi bir şekilde üretildiği zaman, mikroselüler köpükler, köpüklenilmemiş parçalardan beş kat daha yüksek bir şok direnci göstermektedir (Shimbo vd. 1995; Park vd. 1998a ve b). Mikroselüler plastikler yüksek özellikler gösterdikleri için, araştırmacılar nanometre düzeyde hücre boyutuna sahip nano-selüler köpükler gibi daha yüksek hücre yoğunluğuna sahip ve daha küçük hücre boyutlu köpüklerin üretilmesi üzerine çalışmaktadır. Çok sayıda küçük ve homojen dağılmış hücre içerebilen odun polimer kompozit köpükleri üretilebilirse, spesifik mekaniksel özellikleri önemli ölçüde iyileştirilebileceği tahmin edilmektedir (Matuana vd. 1996a, 1998, 2004).

2.4.4 Köpükendirme Prosesinde Kullanılan Şişirme Maddeleri

Bir polimer karışımı ya da polimerik bir materyal içerisinde bir selüler yapı oluşturan malzeme, şişirme materyali olarak tanımlanmaktadır. Çoğu polimerik köpük materyalinde gaz fazı, köpükendirme prosesi süresince kullanılan şişirme maddeleriyle elde edilmektedir. Şişirme materyalleri, basınç düştüğü zaman genişleme etkisi gösteren gazları, gaz fazına dönüştüğünde hücrelerin büyümesine yardım eden sıvıları ve bir gaz elde etmek için kataliz etkisi altında parçalanarak ya da reaksiyon veren kimyasal materyalleri kapsamaktadır. Bu maddeler, polimer köpüklerin üretilmesi ve performansında çok önemli rol oynamaktadır. Ayrıca bu materyaller, köpük yoğunluğunun kontrol edilmesinde dominant bir faktördür.

Köpük yoğunluğu yanında, son kullanıcının kullanımına uygun olacak köpük morfolojisi ve mikroselüler yapıyı da etkilemektedir. İzolasyon gibi bazı uygulamalarda, şişirme materyalleri köpüğün uzun dönem performansında önemli bir rol oynar (Eaves 2004).

Birçok kapalı köpük hücrelerine sahip köpük materyallerden, şişirme kimyasallarının uzaklaşması onlarca yılı bulabilmektedir. Bazılarında ise paketlenme ve destek materyallerinde kullanılanlar, köpüğün selüler yapısı, köpük oluşumunu takip eden sürede şişirme kimyasallarının uzaklaştığı malzemelerdir. Böyle durumlarda, açık hücreli köpükler tercih edilmektedir. Şişirme materyallerinin çok önem arz etmediği yerler olan su yüzeyine konulan yüzer cisimler, şok direnci düşük olabilen uygulamalar ve yapısal uygulamalarda, kapalı hücreli köpükler tercih edilebilir. Üretim süresince, şişirme maddesinin ve proses yönteminin seçimi birbirine bağlı konulardır. Yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin köpüklendirilmesinde (polistiren (PS), poliolefinler, poliamitler ve poliesterler... vb. gibi), köpüklendirme maddeleri köpük oluşumu ve şekillendirilme süresince daha kolay işlenmesi için erime viskozitesi, polimerlerin termal özellikleri ve bunların sonucu olarak reolojik özellikleri modifiye edilmektedir. Bu polimerizasyon olduğu durumlarda, tipik poliüretan, epoksi ya da fenolik köpüklerin oluşumu süresince köpüklenme ve şekillenme tek basamakta gerçekleşir. Bu süre içerisinde, şişirme maddeleri kompozitin sadece erime viskozitesi ve ısı özelliklerini değil ayrıca uyumluluk özelliklerini, re-aktivitelerini ve faz karışımlarını da etkileyebilmektedirler (Suh vd. 2000; Singh 2002).

Termoset ve termoplastik köpüklendirme de kullanılan farklı şişirme materyalleri vardır. Bunlardan en yaygın kullanılanları karbondioksittir (CO₂). İzosiyanat-su reaksiyonuyla elde edilebilen karbondioksit gazı ilk köpüklendirilme çalışmalarında poliüretan köpükler için temel bir köpüklendirme maddesi olarak kullanılmıştır. Buna karşın; metil klorit ya da butilen gibi düşük kaynama noktasına sahip sıvıların polistiren gibi termoplastik köpükler için temel bir köpüklendirilme maddesi olarak kullanımı da olmuştur (Suh vd. 2000; Singh 2002).

Yıllardan beridir, polimer köpüklerin ticari olarak kullanımı essiz performansları ve işlenme gereksinimlerinden gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde, köpüklendirilme işlemlerinde çok farklı şişirme materyalleri kullanılmaktadır. Bu şişirme materyalleri genellikle fiziksel ve kimyasal olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal şişirme materyalleri, genelde standart sıcaklık ve basınçta katı olup gaz oluşumunda kimyasal bir dönüşüm sergilemektedir. Buna karşın fiziksel şişirme maddeleri, standart basınç ve sıcaklıklarda sıvı ya da gaz hallerinde bulunurlar

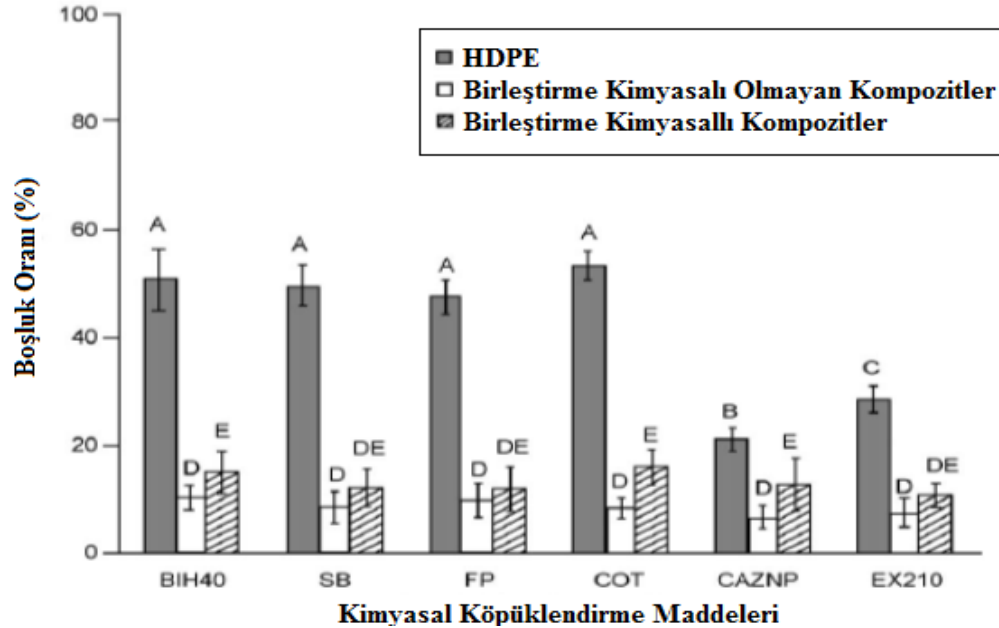
ve genişleme veya hal değişimi meydana gelebilir. Bu sınıflandırılma için tek bir istisna, CO₂ gazını elde etmek için İzosiyanat ile tepkimeye giren poliüretan köpüğünü üretmek için çok yoğun kullanılan bir sıvı olan suyla ilgilidir. Hala kimyasal ya da fiziksel olup olmadığı tartışılmaktadır (Eaves 2004).

2.4.4.1 Kimyasal Köpüklendirme Maddeleri

Kimyasal şişirme maddeleri (KSM) ısıtıldığında termal olarak kararlı olmayan kimyasallardır. Belirli parçalanma sıcaklıklarında parçalanarak şişirme gazı açığa çıkarmaktadırlar. Fiziksel şişirme maddeleri (FSM) ile karşılaştırıldığında, KSM genelde çok daha pahalıdır fakat özel bir proses ekipmanına ihtiyaç duyulmaz (enjeksiyon sistemi gibi). Geleneksel plastik işleme ekipmanları, KSM ile kullanılabilir. KSM'nin diğer bir avantajı da; atmosferik şartlarda ya da yüksek basınç altında kullanılabilmesidir. Örneğin, dönen kalıplamalarda atmosferik basınçta genellikle kullanılabilir. Buna ilaveten, KSM'nin parçalanmasından kalan kalıntılar, hücre çekirdeklenmesini iyileştirmek için çekirdekendirme maddesi olarak kullanılabilir. Odun unu seviyeleri düşük olduğunda, odun polimer kompozitlerin köpüklendirilmesinde, çekirdeklenme etkisi yapacağı açıktır (Rodrigue vd. 2006).

KSM, endotermik ve ekzotermik olarak iki ayrı kategoriye ayrılabilir. Endotermik KSM sıcaklığa maruz kaldığında, genellikle CO₂ gazı ortaya çıkarır; buna karşın ekzotermik KSM, kimyasal parçalanma reaksiyonları süresince ısı açığa çıkarır ve bazen başka gazlarla birleşmeleri sonucunda nitrojen (N₂) gazı oluşumu gösterebilirler. CO₂ gazıyla karşılaştırıldığında, polimere düşük difüzyon oranından N₂ gazı çok daha etkili bir şişirme materyalidir. Şişirme materyali olarak N₂ gazı kullanıldığında hücre büyümesini kontrol etmek daha kolay olmaktadır. Ekzotermik KSM parçalanmaya başladığı zaman, KSM tamamıyla gazlaşırken parçalanma ve gaz oluşumu eş zamanlı olarak devam etmektedir. Bunun sonucu olarak dar sıcaklık aralıklarında daha hızlı bir parçalanma meydana gelebilir. Ekzotermik KSM ile elde edilen sıcaklık genelde polimer matrikslerin yumuşamasına katkı sağlar. Bu yumuşama büyük baloncuklu zayıf selülar yapının meydana geldiği köpüklenme işlemi süresince hücre birleşmelerinin oluşumunu destekleyebilmektedir (Klempner ve Frisch 1991). Buna karşın; endotermik KSM, devam eden parçalanmalarını desteklemek için ilave ısıya ihtiyaç duymaktadır. Bu durum polimeri soğutmaya yardımcı olur, erime viskozitesini artır, selülar yapıyı kararlı hale getirir ve hücre birleşmelerini azaltır (Klempner ve Frisch 1991).

Sonuç olarak, daha uzun parçalanma zamanına ve daha geniş sıcaklık aralığına sahiptir. KSM, hem granül hem de saf formda kullanılabilir (polimer taşıyıcılar kullanılarak ya da kullanılmaksızın). KSM granülündeki polimer taşıyıcının KSM ve polimer matriks arasındaki uyumluluğu artırdığı ve hücre morfolojisini iyileştirdiği belirlenmiştir (Reedy 2000). Ekzotermik olanların, odun/PVC kompozitlerinin ekstrüzyon köpüklendirmelerde endotermiklerden daha küçük boyutlu hücreleri oluşturduğu gözlenmiştir (Mengeloglu ve Matuana 2004). Fakat Li ve Matuana (2003) KSM tiplerinin (endotermik ve egzotermik karşılaştırıldığında) ve buldukları formların (saf ya da granül halleri), saf yüksek yoğunluklu polietilen ve odun unu/yüksek yoğunluklu polietilen kompozit köpüklerinde oluşan boşluk oranlarını etkilemediğini belirlemişlerdir. Bu sonuçlara; üç farklı endotermik KSM (BIH40, sodyum bikarbonat (SB) ve FP) ve üç farklı egzotermik KSM (Celogen-OT, Celogen-AZNP, ve EX210) kullanılarak varılmıştır. Şekil 2.8; birleştirme kimyasalı kullanılarak ve kullanılmadan köpüklendirilmiş saf yüksek yoğunluklu polietilen ve odun unu/yüksek yoğunluklu polietilen kompozitlerinin boşluk oranları üzerinde KSM tiplerinin etkilerini göstermektedir. Ayrıca birleştirme kimyasalı kullanımında odun polimer kompozit köpüklerinin boşluk oranını artırdığı belirlenmiştir. Odun unu/yüksek yoğunluklu polietilen kompozitlerinde sağlanan ortalama hücre boyutunun, KSM içeriğine bağlı olarak değişmediği gözlenmiştir (Li ve Matuana 2003a,b).



Şekil 2.8 Birleştirme kimyasalı kullanılan ve kullanılmayan köpüklendirilmiş HDPE ve odun unu/HDPE kompozitlerinin boşluk oranı üzerine KSM tipinin etkisi (Li ve Matuana 2003).

Rizvi vd. (2007) yaptığı çalışmasında ekstrüzyon da odun polimer kompozitlerin köpükendirilmesinde altı farklı KSM kullanmıştır. Sonuçta neredeyse tüm KSM tiplerinde benzer yoğunluk azalması gözleendiği belirlenmiştir. Ayrıca, odun polimer kompozitlerin köpükendirilmesinde göz önünde tutulması gereken 4 temel maddenin olduğu varsayımına varılmıştır. (1) Verilen KSM'nin parçalanma sıcaklıkları polimer erime sıcaklığından yüksek olmalı, fakat odun ununun degradasyon sıcaklığından daha düşük olmalıdır. Ayrıca KSM, odun unu degradasyonu gerçekleşmeden selülar yapı için tamamıyla parçalandığı garanti edilmelidir (2) Proses sıcaklığı, odun unundan çıkabilecek uçucuların oluşumunu azaltmak için olabildiğince düşük tutulmalıdır (3) Önemli kriterlerden biride erime sıcaklığının üzerinde bir parçalanma sıcaklığına sahip KSM seçmek (4) Bunların yanında, gazın verimi, gaz bileşim ve dispersiyonun kötüleşmesi ve maliyet gibi polimerlerde genel olan köpükendirilme de dikkate alınan faktörler olup KSM seçiminde dikkate alınmalıdır.

2.4.4.2 Fiziksel Köpükendirme Maddesi

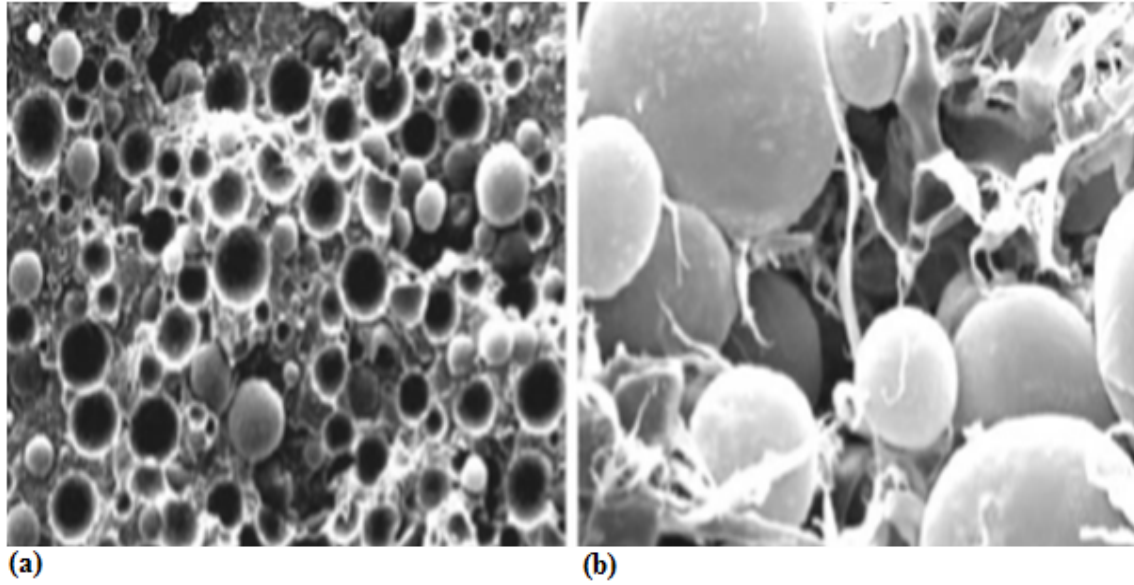
Fiziksel şişirme maddeleri (FSM), plastik ya da kompozitlerde selülar bir yapı elde etmek için işlem boyunca hal değişimi yaşayan sıvılardır. FSM, köpükendirilme boyunca enjekte edilen sıkıştırılmış gaz formunda olmaktadır. KSM'ye göre, FSM ekonomiklik, daha iyi hücre morfolojisi, daha geniş hacim genişleme oranı ve uygulama süresince herhangi bir sıcaklık sınırına sahip olmaması önemli yararlar sağlamaktadır. Fakat kullanımları konvansiyonel ekipmanların modifikasyonlarını gerektirir ve teknolojik olarak zor bir konudur. FSM, halokarbonlar (kloroflorokarbonlar (KFK) ve hidrokloroflorokarbonlar (HKFK)) ve hidrokarbonlar gibi kimyasalları kapsamaktadır. Fakat, çevre için ciddi zararları olduğundan günümüzde kullanımı kısıtlanmıştır. Karbondioksit (CO₂), nitrojen (N₂) ve Argon (Ar) gibi inert gaz şişirme maddelerinin alternatifleri gün geçtikçe kabul edilmektedir. Çünkü bunlar çevreye dost ve ozon tabakasına zararsız materyallerdir. Fiziksel şişirme maddeleri, tüm yoğunluk aralıklarında hem termoset hem de termoplastik köpükendirilmiş tüm plastik tiplerinin üretilmesinde kullanılmaktadır (Dey vd. 1996).

2.4.4.3 Isıyla Genişleyen Partikülle Odun Polimer Kompozitlerin Köpükendirilmesi

Termoplastik mikro küreler, bir gazın etrafını kaplayan polimer kabuklarını içinde bulduran küçük küresel partiküllerdir. Isınmayla dış termoplastik kabuk yumuşar ve kabuk içindeki gaz genişler, bunun sonucunda mikro kürenin hacminde dramatik bir artış meydana gelmektedir.

Mikro kürelerin partikül boyutu, genişlemeyen köpüklerde 10 ile 32 mm arasında değişmektedir. Mikro küreler çapının dört katı yada hacminin altmış katı genişleyebilmektedir (Ahmed 2004). Burada genişleyen ve genişlemeyen olmak üzere iki tip mikro küresel partikül bulunmaktadır. Genişlemeyen mikro küreler; baskı mürekkeplerinde, kâğıt, tekstil, poliüretan, PVC gibi birçok alanlarda şişirme maddesi olarak kullanılmaktadır. Genişleyen mikro küreler; çeşitli uygulamalarda (lif destekli kompozitler, sentetik köpükler) hafif partiküller olarak kullanılır. Genişleyebilen parçalar, birçok uygulamada köpüklendirme maddesi olarak kullanılabilirler.

Ahmed (2004) ekstrüzyonda odun polimer köpüklerinin üretilmesi için bir köpüklendirme maddesi olarak boşluklu termoplastik mikro kürelerin (TMK) kullanımını araştırmıştır. %3'lük TMK kullanımı, yaklaşık %20-30 odun unu içerikli PP/odun polimer kompozitler için %38lik bir yoğunluk düşüşü sağlamıştır. Eğilme modülü odun unu içeriğinin artışıyla arttı ve bu artış saf PP'dekinin iki katı kadar olmuştur. Ayrıca, odun polimer kompozitlerdeki mikro kürelerin destek maddesi olarak davranış gösterdiği belirlenmiştir (Ahmed 2004).



Sekil 2.9 Köpüklendirilmiş PP/%50 Odun Unu Kompozitlerinde %5 TKM Kullanımının Elektron Mikroskobu Görüntüleri (a) büyütme x29, (b) büyütme x100 (Ahmet 2004).

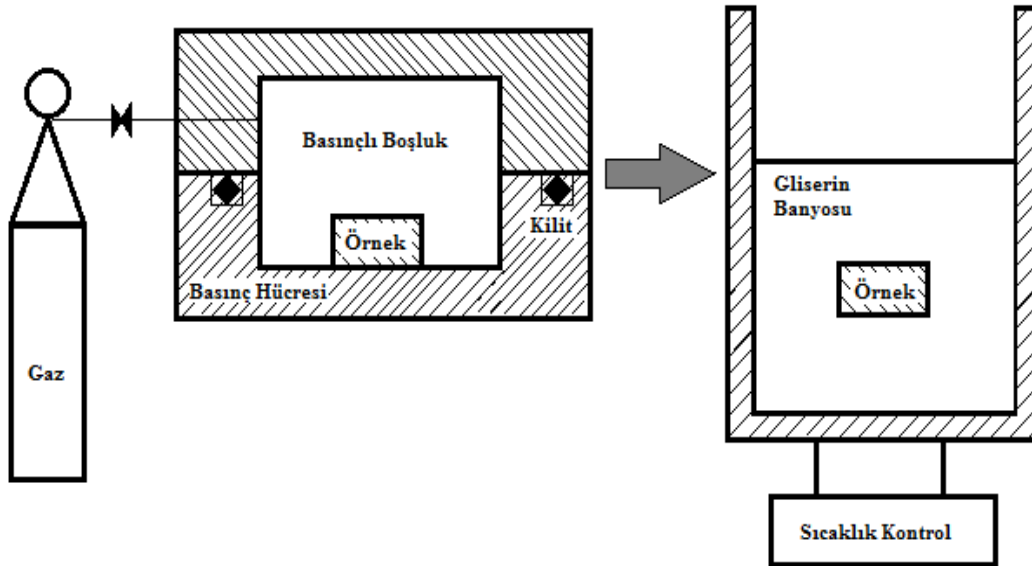
Sekil 2.9 %5 TMK ile köpüklendirilmiş PP/%50 odun unu elektron mikroskobu görüntülerini göstermektedir. Özellikle Amerika'da ticari olarak köpüklendirme maddesi olarak ısıyla genişleyen mikro küreler yaygın olarak kullanılmaktadır (Ahmed, 2004).

2.4.5 Köpükendirilme İşleminde Kullanılan Yöntemler

Basit bir mikro selülar köpükendirme işlemi üç basamaktan ibarettir. Bunlar; materyallerin karışımı, hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesidir. Çekirdeklenmeyle tüm hücrelerin oluşumunu sağlamak için, iyi bir karışımla homojen bir çekirdeklenme olmasını sağlamak önemlidir. Bir faz ayırımı sonucu oluşan hücre çekirdeklenmesi, kritik boyutlardaki çekirdeğin termodinamik bir kararsızlık göstermesi sonucu oluşmasıdır. Böyle bir kararsızlık; ya bir sıcaklık artışından ya da basınç kaybından dolayıdır. Hücre büyümesi ise; akışkanlar dinamiği, kütle ve ısı transferi ve polimer reolojisiyle kontrol edilebilen kompleks bir prosedürdür. Bu temel basamakları takip ederek, mikro selülar köpüklerin oluşturulmasında, yığın (batch), yarı kesintili, kesintisiz ekstrüzyon, rotasyon kalıplama ya da enjeksiyon kalıplama ile köpükendirme prosesiyle üretim yapılabilmektedir (Han 2003).

2.4.5.1 Yığın (Batch) Köpükendirme

Yığın (batch) köpükendirmede (Şekil 2.10) basınçlı bir otoklav içine yerleştirilir ve seçilmiş sıcaklık ve basınçta köpükendirme maddesiyle (CO_2 , N_2 ...vb. gibi) doyurulur (Han 2003).



Şekil 2.10 Yığın (batch) Köpükendirmeye Mikro Selülar Köpükendirme (Doroudiani vd. 1998; Kumar ve Weller 1994).

Doyurma zamanı, gaz difüzyonu ve örnek boyutlarına göre 7 saatten 2-3 güne kadar değişebilir. Doyurma işlemi sonrası, hücre çekirdeklenmesini yönlendiren iki kuvvet vardır.

Doyurma sıcaklığı nispeten yüksek ise (örneğin cam geçiş sıcaklığı (T_g) yakınında ya da üzerinde), bu doyurma sıcaklığı köpüklendirme sıcaklığı olarak düşünülebilir. Örneğin basınç hızla düştüğü zaman bu sıcaklıkta köpüklenme gerçekleşmesiyle çekirdeklenme basınç düşüşü (ΔP) ve uygun basınç düşme oranına bağlı olarak ($\Delta P/\Delta t$) gerçekleşir. Aksi takdirde, doyma sıcaklığı çok düşük ve T_g altında ise, basınç polimer matriksin rijitliğinden dolayı ortamdaki uzaklaştığı zaman çekirdeklenme gerçekleşmez. Doyurulmuş örnek, köpüklerin elde edilmesi için yüksek sıcaklıklı su banyosuna bırakılır. En yüksek sıcaklık köpüklendirme sıcaklığıdır ve çekirdeklenmeyi yönlendiren kuvvetler ise sıcaklık artışı (ΔT) ve sıcaklık artış oranıdır ($\Delta T/\Delta t$). İkinci seçeneğin avantajı; gaz çözünürlüğünün düşük doygunluk sıcaklığında yüksek olmasıdır. İki seçeneğin birleşimi ayrıca örneklerin çekirdeklenmesinde kullanılabilir. Hücre çekirdeklenmesi sonrası, hücre büyümesi kontrol edilebilir ve daha sonra T_g 'si altındaki bir sıcaklıkta örnek sönmeyi takiben hücre büyümesi duraksamaktadır (Kumar ve Weller 1993, 1994; Moore 2001; Han 2003).

2.4.5.2 Kesintili Köpüklendirme

Kumar ve Schirmer (1995, 1997) katı halde mikroselüler polimerlerin plakalarını üretmek için yaptıkları çalışmada yığın (batch) köpüklenmeden yararlanılarak kesintili köpüklendirilme prosesi geliştirilmiştir. Bu proses için; başta polimer katmanlarının arasına bir gaz kanalı oluşturan materyal yerleştirilen katı polimer rulo plakaları hazırlanmaktadır. Gaz kanalı oluşturan materyal, poroz kâğıt plakları, partiküllü materyaller ve ağimsi yapılar gibi esnek gaz geçişine izin veren bir katman içermelidir. Daha sonra, polimer katmanı ve gaz kanalı oluşturan materyal, genellikle oda şartlarında istenilen gaz konsantrasyonunu sağlamak için yeterli zaman periyodunda yüksek yoğunluklu köpüklendirme maddesine (CO_2 ...vb gibi) maruz bırakılır. Son olarak, basınç serbest bırakılır ve doymuş polimer rulosu, sıcaklık T_g 'nin üzerinde olduğu bir su ya da yağ banyosu olan ısıtma istasyonu altında ısınır ve gazın geçiş yaptığı materyalden kademe kademe ayrılır. Bu yöntem oda sıcaklığı üstünde T_g 'ye sahip olan polimerler için uygundur. Bu polimerler, polistiren (PS), polivinil klorit (PVC), ABS, poli metal metakrilat (PMMA), poli etilen (PET) ve poli etilen teraftalat glikol (PETG) köpükleri için uygun bir yöntemdir.

2.4.5.3 Kesintisiz Extruder ile Köpüklendirme

Yığın (batch) prosesle karşılaştırıldığında, kesintisiz ekstrüsiyon köpüklendirme sistemi, yüksek üretkenlik, kolay kontrol ve esnek ürün şekillendirme yapılabiliğinden daha ekonomiktir. Geleneksel ekstrüsiyon prosesinde; köpük üretilmesi için bazı modifikasyonlar yapılması gereklidir. Köpüklendirilme öncesi CO₂ enjeksiyonu için bir port, homojen çözünürlük elde etmek için bir özel karıştırma parçası ve köpüklendirme day parçasına ihtiyaç duyulmaktadır. Ekstrüsiyon köpüklendirme, bir vidalı ya da iki vidalı ekstruder yada iki ekstruder`ın bir arada yer aldığı ve karıştırma ve sıcaklık soğutma kontrol ünitesinin her ekstruder`da bağımlı değişken olduğu tandem ekstruder da yapılabilmektedir (Han 2003).

Tipik bir köpüklendirme (Park ve Suh 1996a,b; Park vd. 1995a,b) ekstruder hattına CO₂ enjekte edildikten sonra polimer plastikleşmeye başlar. Polimer ve partikül besleme haznesinden day`a doğru azalan bir sıcaklık profili genellikle köpüklendirme ekstrüsiyon için kullanılmaktadır. Besleme ünitesinden gaz enjeksiyon kısmına doğru sıcaklık artışı, polimerin tamamıyla eritilmesini sağlamaktadır. Gaz ekstruder hattına enjekte edildiğinde buradaki düşük sıcaklık viskoziteyi düşürmek için kullanılabilir. Düşük bir Köpüklendirme sıcaklığı (ya da day sıcaklığı) her zaman iyi bir köpük sıcaklığı elde etmek için istenir. Statik mikserler gibi karıştırma elemanları karıştırma etkisini ve erime sıcaklığı kontrolünü iyileştirmek için ekstruder`a ilave edilebilir. Polimer eriği ve köpüklendirme maddesini içinde bulunduran homojen bir faz çözeltisi, vidanın dönüşüyle ve karıştırma etkisiyle elde edilebilmektedir. Day boyunca; hızlı ve büyük basınç düşüşleri hücre çekirdeklenmesinin oluşumunu sağlamaktadır (Park ve Suh 1996a,b).

Buradaki basınç düşmeleri ya da sıcaklık artışlarının amaçları polimer eriğinde gaz çözünürlüğünü azaltmak ve böylece faz ayrılmasını elde etmektir. Kesintisiz ekstrüsiyon köpüklendirme prosesi yığın (batch) köpüklendirme`den üç yönle daha farklıdır: (1) Gazın doygunluk miktarı yerine, ölçülen gaz miktarı sistemde çözündürülür (2) Önemli bir çekirdeklenmeyi yönlendirici kuvvet olan basınç eğimi; doygunluk basıncı yerine, akış miktarına bakılmaktadır (3) Köpüklendirilme sıcaklığı her zaman ekstrüsiyon dayının sıcaklığıdır. Çekirdeklenme dayı sonrası; şekillendirme dayı, elde edilen ürünün şeklinin kontrol edilmesi ve köpük genişlemesinin kontrolü için gereklidir (Han 2003).

2.4.5.4 Enjeksiyon Kalıplama ile Köpüklendirme

Köpük enjeksiyon kalıplama, şekil verilme yanında, gaz çözünürlüğü, hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesini birleştiren yaygın kullanımı olan diğer polimer işleme tekniğidir. Ekstrüzyon köpüklendirme prosesiyle karşılaştırıldığında, köpük enjeksiyon kalıplaması kendine has avantajları bulunmaktadır. Örneğin, kompleks geometriye sahip parçaları üretmek mümkündür. Köpüklendirme'nin yapılması süresince doğru boyutlu enjeksiyon ucu yada kalıp girişi, basınç düşüşü (yada basınç düşme oranı) seçilerek, çekirdeklenme için yüksek termodinamik kararsızlık sağlamak mümkün olabilmektedir. Günümüzde, köpüklendirme maddesi olarak CO₂ kullanılarak köpük enjeksiyon kalıplama ile, güçlü mekanik özelliklerle hafif ürünler üretmek için uygulanmaktadır (Han 2003). Genellikle enjeksiyon kalıplama ile köpüklendirme; erime akışkanlığını artırmakta, daha düşük enjeksiyon basıncı sağlamakta, daha hızlı üretim imkânı vermekte, daha yüksek boyutsal kararlılık sağlamakta ve kalıplanmış parçalarda daha fazla ağırlık kazançları sağlayabilmektedir (Jacobsen ve Pierick 2001; Moore 2001).

CO₂ ilavesini takiben viskozitedeki azalma; daha hızlı enjeksiyon hızı, daha düşük enjeksiyon basıncı ve daha düşük kapanma kuvveti elde edilmesine imkan vermektedir. Sağlanan homojen hücre dağılımı ve genişleme ile daha yüksek boyutsal kararlılık ve düşük yüzey kusurları elde edilebilir. Köpüklendirme maddesinin kullanımını takiben viskozitedeki azalma, kalıba akış süresince liflerin kırılmasını engelleyebilir ve lif oryantasyonunu azaltabilir (Han 2003).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 KULLANILAN MATERYALLER

Çalışmada kullanılan stiren maleik anhidrit kopolimeri (SMA238), Nova Kimya Ürünlerinden (*Calgary, Alberta, Kanada*) temin edilmiştir. SMA238, %10 maleik anhidrit grubuna sahip olan 1,08 özgül kütle ve 232°C'de erime sıcaklığına sahip bir polimerik materyaldir. Çalışmada; sarıçam odun unu (40 mesh), nişasta, α -selüloz, mikrokristalin selüloz ve nanoselüloz destek partikülleri olarak kullanılmıştır.

3.2 SMA – PARTİKÜL ARASI YAN ÜRÜN SU MİKTARLARININ BELİRLENMESİ VE KÖPÜKLENDİRİLMİŞ KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışmalar iki kademe gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk etabında köpüklenmede kullanılacak olan yan ürün olan su (maleik anhidrit grupları ve bio-partiküllerin hidroksil grupları arasında yan ürün su, yüksek sıcaklıkta meydana gelen reaksiyonla oluşmaktadır) miktarları araştırılmıştır. Elde edilen bu yan ürün çalışmada kullanılmayıp sadece miktarın ne kadar olduğunun belirlenmesi için yürütülmüştür. Köpüklenme çalışmalarında şişirme materyali çok önemli bir etkiye sebep olduğu için miktarların belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle şişirme materyaline etkisinin olmaması için lubrikant (TPW 113) kullanılmamıştır. İkinci etapta ise partiküller ve polimer, çift vidalı ekstruder içerisine verilmiş ve karışımları sağlanmıştır. Partiküller ve polimer ekstruder içerisinde karışırken esterleşme reaksiyonu ile yan ürün su meydana gelmektedir. Bu yan ürün çevre sıcaklığının yüksek olmasından dolayı buharlaşarak gaz fazına geçmiştir. Bu karışım (partikül-polimer ve gaz) ekstruder içerisinde çıkışa doğru ilerlerken sıkışmadan dolayı gaz basıncını artırmıştır. Bu sayede polimer içerisinde çekirdeklenme meydana gelmektedir. Bu karışımın ekstruder başından çıkması ve gaz basıncının ani düşüşüyle karışımlar genişlemiştir. Elde edilen bu kompozitlerin soğutulmasıyla polimer matriks kristalleşmekte ve köpüklenir hale gelmektedir. Bu şekilde köpüklenirilmiş SMA matriks polimer kompozitleri üretilmiştir.

3.2.1 SMA – Partikül Arası Reaksiyonla Yan Ürün Su Miktarının Belirlenmesi

SMA polimer matrisi, her seferde farklı bir destek partikülü (odun unu, nişasta, α -selüloz, mikrokristalin selüloz ve nanoselüloz) ile karıştırılmıştır. Karışım işlemi için yüksek sıcaklıkta çalışabilen ve bir karıştırma ünitesine sahip BreBender (*BreBender Şirketi; Duisburg, Almanya*) marka bir makina kullanılmıştır. Çalışma boyunca 220°C sıcaklık ve 60 dev./dak. karıştırma hızı kullanılmıştır. Tüm karışımlar 200 g olacak şekilde hazırlanıp, eş zamanlı olarak BreBender'a ilave edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan karışım oranları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Çalışmada Kullanılan Karışım Oranları.

Polimer Matrisi	Partikül	Lubrikant
SMA (%70)	Odun Unu (%30)	-
SMA (%70)	Nişasta (%30)	-
SMA (%70)	α -selüloz (%30)	-
SMA (%70)	Mikrokristalin selüloz (%30)	-
SMA (%70)	Nano selüloz (%30)	-
SMA (%100)	-	-

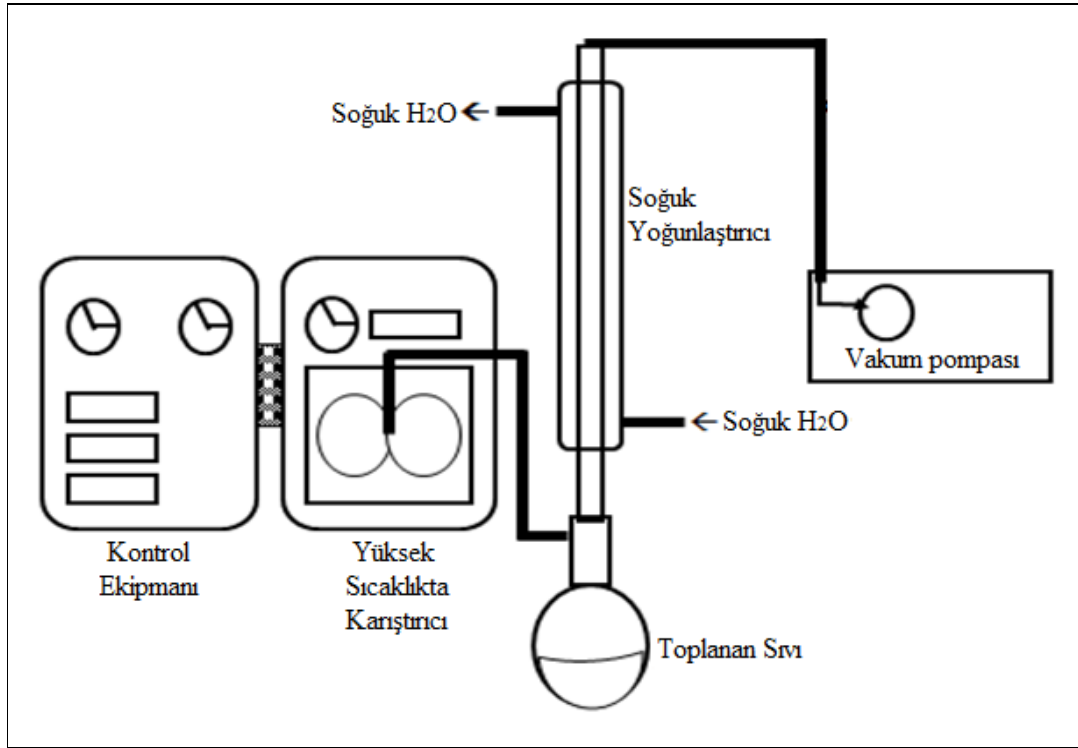
Bu çalışmanın yapılmasında; karıştırıcı, buharın çekilmesinde kullanılan vakum pompası ve suyun yoğunlaştığı kısım olan Allihn parçasından oluşan bir sistem kullanılmıştır (Şekil 3.1). Çalışmanın yürütüldüğü deney şartları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Karışım sisteminin deneysel parametreleri.

Özellikler	Deney Şartları	Not
Karıştırıcı Sıcaklığı	220 °C	SMA T _m =232 °C
Erime Sıcaklığı	Maksimum 240 °C	190 – 220 °C arasında
Reaksiyon Zamanı	Yaklaşık 5 dk.	-
Örnek Ağırlığı	200 g	SMA ve Partikül karışımı
Rotor (rpm)	60 rpm	Ortalama Değer
Toplanan Su Sıcaklığı	15 °C	Soğuk Yan Ürün

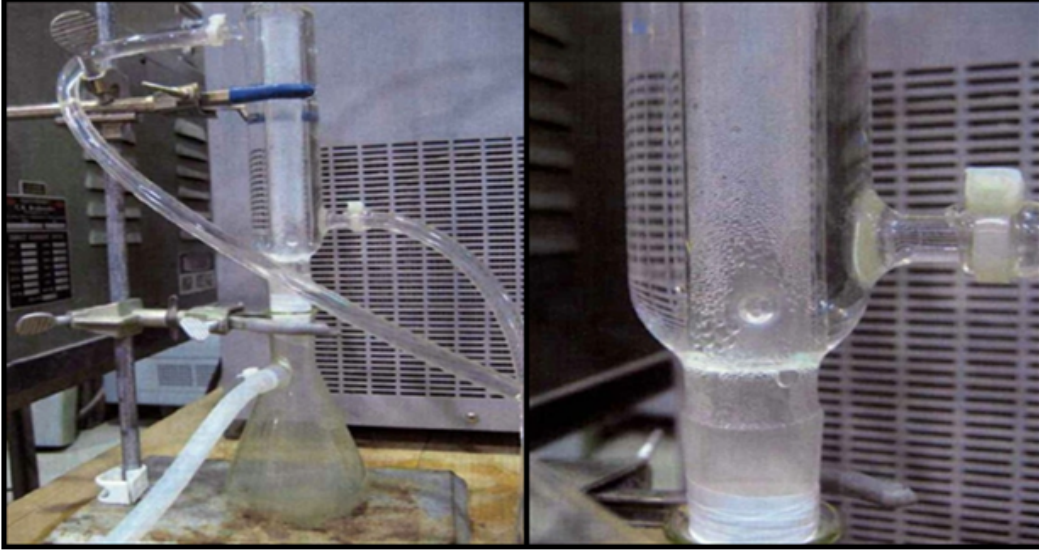
Her bir karışım içerisinde 140 g SMA ve 60 g destek partikülü içerecek şekilde hazırlanmıştır. SMA kopolimeri karıştırıcı'ya konulmuştur ve bunu takiben sistemin tork miktarının yükseldiği görülmüştür. Bunu takiben polimerin erimesiyle yüksek tork eski stabil haline

dönmüştür ve polimerin tamamıyla erimesi için 10 dak. beklenmiştir. Destek partikülü ve lubrikant karışımı hızlı karıştırıcılarda 2000 dev./dak. hızda ve 1 dak. karışım süresiyle homojen olarak karıştırılmıştır. Bu karışım, polimerin tamamen erimesiyle sisteme yavaş yavaş ilave edilmiştir. Bu ilaveyle birlikte tork, aniden yükselmiş ve partikülün polimerle karışması ile tork eski haline dönmüştür. Tüm karışımında reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika daha beklenmiştir. SMA ve partiküllerin reaksiyonu sırasında meydana gelen yan ürünlerin toplanmasında kullanılan boru sisteminin, partiküllerle tıkanmaması için birkaç dakika boru sistemi kapalı tutulmuştur. Reaksiyon sonunda oluşan yan ürün su, 220°C'de buharlaşmıştır. Oluşan buhar, 5 mm Hg kuvvetindeki vakum basıncıyla toplanmaya çalışılmıştır. Bu basınç seviyesi, toplanan sıvı miktarlarını maksimize etmek için ön incelemeler sonucunda seçilmiştir. Eğer vakum çok yüksek olursa buharın sistem içerisinden çok hızlı uzaklaşmıştır. Bu durumda toplanan sıvı miktarının azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle ne kadar sıvının elde edilebileceği belirlenmemektedir. Eğer tam tersi (vakum basıncı düşük) olursa buhar sistemden yeterince çekilememektedir. Bu yüzden vakum kuvveti birkaç deneme sonrası belirlenmiştir. Suyun toplanması sonrası makine durdurulmuş ve örnekler sistemden çıkarılmıştır.



Şekil 3.1 Bir sıvı yoğunlaştırma aparatı eklenmiş termal karışım sisteminin şematik görünümü (Han ve Gardner 2010).

Bu sıvı toplama işlemi süresince sistemden alınan su buharının Allihn sisteminde (silikon borunun sıcaklığı oda şartlarında olduğu için) ve silikon boruların duvarlarında bir miktar buharın yoğunlaştığı belirlenmiştir. Sistemden alınan ve sıvı toplama borusunda yoğunlaşan buhar balonda toplanmıştır. Balonda toplanan sıvı örnekleri ağırlıkları ölçülerek daha sonra yapılabilecek kimyasal analizler için küçük cam şişelere konulmuştur. Meydana gelen yoğunlaşma Şekil 3.2’ de ve elde edilen sıvıların depolanması Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Reaksiyon sonunda soğuk duvarlardaki yoğunlaşma ve sıvıların toplanması (Fotograf: Yousoo Han 2010).



Şekil 3.3 Reaksiyon sonrası elde edilen örneklerin depolanması (Fotograf: Deniz Aydemir 2011).

3.2.2 Köpükendirilmiş SMA/Partikül Kompozitlerin Hazırlanması

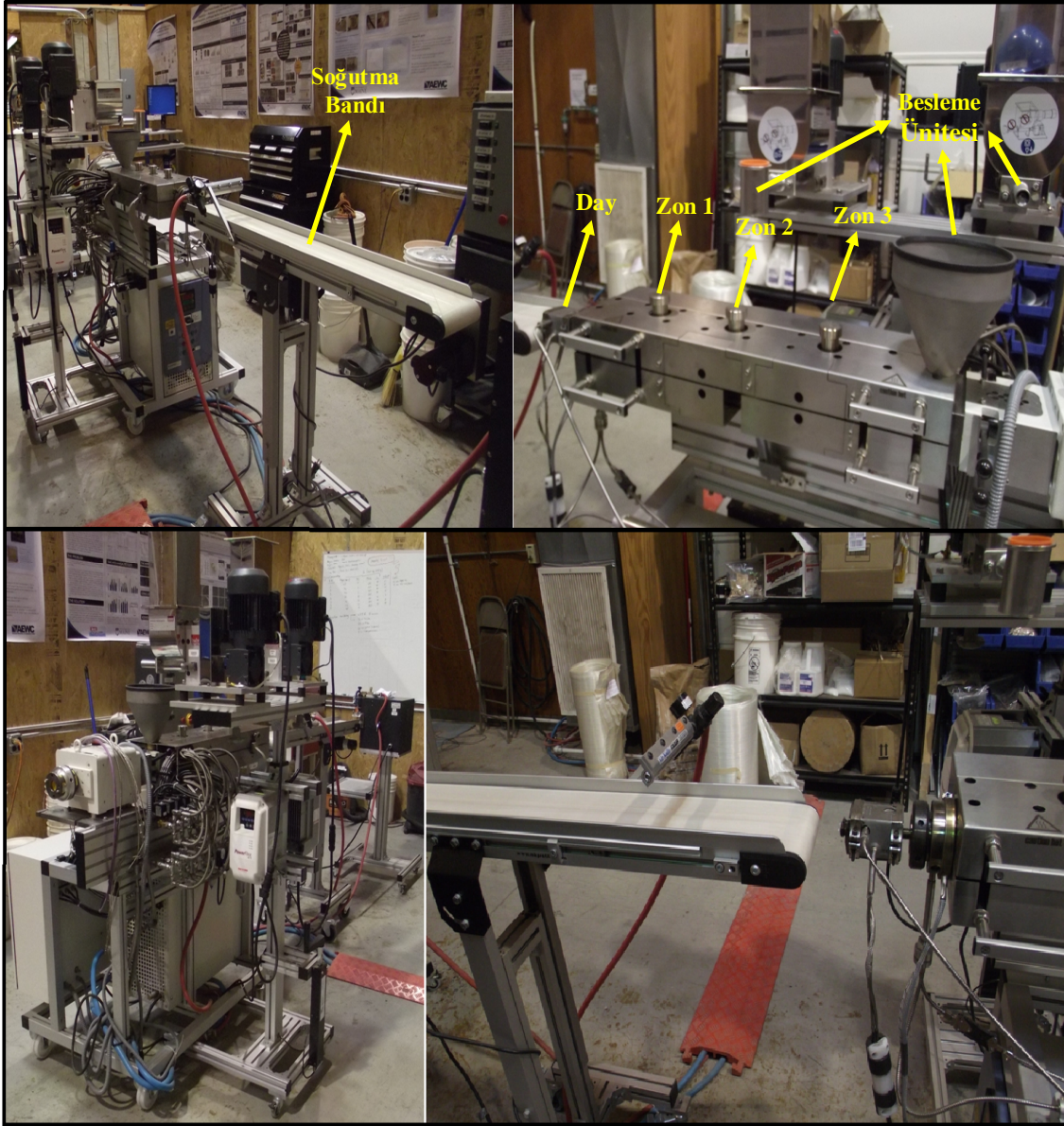
Partiküllerle desteklenmiş SMA termoplastik kompozitlerinin köpükendirilmesi çift vidalı ekstruder kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.4). Karışım için kullanılacak tüm materyaller öncelikle 80°C sıcaklıkta 1 gün etüvde bekletilmiştir. Çalışmada kullanılan karışımlara ait oranlar Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3 Çalışmada Kullanılan Karışım Oranları.

Polimer Matriks	Partikül	Lubrikant
SMA (%66)	Odun Unu (%30)	TPW113 (%4)
SMA (%66)	Nişasta (%30)	TPW113 (%4)
SMA (%66)	α -selüloz (%30)	TPW113 (%4)
SMA (%66)	Mikrokristalin selüloz (%30)	TPW113 (%4)
SMA (%66)	Nano selüloz (%30)	TPW113 (%4)
SMA (%96)	-	TPW113 (%4)

Extruder'a SMA ve destek materyalleri ayrı yerlerden farklı besleme hızlarıyla ilave edilmiştir. SMA, ekstruder da doğabilecek problemlere karşı %4 lubrikant ile karıştırılmıştır. Tüm materyallerin karıştırılması süresince ekstruder zone sıcaklıkları 210°C (örnek girişi), 220°C (extruder iç sıcaklığı) ve 210°C (day çıkış sıcaklığı) olarak ayarlanmıştır. Bunun yanında diğer ekstruder değişkenleri olan vida hızı =50 devir/dk, karışım süresince uygulanan basınç = 40 PSI ve kuvvet = 34 Nm olarak kullanılmıştır. Partiküller ve polimer besleme ünitesine doldurulmuştur. Burada materyaller yoğunluklarına bağlı olarak farklı hızlarda ekstruder içerisine verilmiştir. Extruder'da karışım süresince yüksek sıcaklıkta partiküller ve SMA fonksiyonel grupları arasında reaksiyon meydana gelmiş ve elde edilen bu yan ürün su (yüksek sıcaklık yardımıyla oluşan su buharı) kompozit karışımını çekirdeklendirme (köpükendirmenin başlangıcı) amacıyla kullanılmıştır. Çekirdeklenen örnekler ekstruder sonuna doğru köpük hücresinin meydana gelmesini sağlamış ve ekstruder çıkışında basınç farkından örnekler genişleyerek hücre büyümesi meydana gelmiştir. Ayrıca ekstruder'ın ucunda kullanılan 1 mm çapına ve 100 mm uzunluğuna sahip bir day vasıtasıyla serbest köpüklenmenin daha yüksek bir hızda ve daha yüksek bir basınç altında olması sağlanmıştır. Day çıkışı köpüklenen ve genişleyen kompozitler, bir soğutucu yardımıyla, soğutulmuş ve bir kumpas yardımıyla örnek genişlemesi ölçülmüştür. Köpüklenme sonrası gerçekleştirilen hızlı

soğutma işlemi, elde edilen köpük hücrelerinin birleşmelerini engellemek ve hücre çökmelerinin olmaması için gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 Kompozitlerin üretilmesinde ve köpüklendirilmenin gerçekleştirilmesi için kullanılan çift vidalı ekstruder (Fotoğraf: Deniz Aydemir 2011).

Extruder sonrası elde edilen örneklerin köpük yapısı üzerine kullanılan lubrikantın (çeşitli yağ ve yağ asitleri) nasıl bir etkisinin olduğunu araştırmak için aynı kademeler tekrar kullanılarak lubrikantsız köpüklendirme işlemi tekrarlanmıştır. Sonuçta elde edilen örnekler çeşitli deneyler için gerekli boyutlandırma işlemleri gerçekleştirilerek etüvde 80°C sıcaklıkta 1 gün bekletilmiştir (Elde kompozitler ve boyutlandırma Şekil 3.5'de verilmiştir).



Şekil 3.5 Köpüklendirilmiş kompozitlerin kurutulması ve test örneklerinin hazırlanması (Fotoğraf: Deniz Aydemir 2011).

3.3 KULLANILAN METOTLAR

Kompozitlerin özelliklerini etkileyen partiküller üzerinde x-ışını kırınım spektroskopisi ile kristallik analizi, hidroksil grubuna ulaşılabilirlik ve ısı özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen köpüklendirilmiş kompozitlerin morfolojik özellikleri, hücre boyutları ve hücre yoğunlukları belirlenmiştir. Örneklerin fiziksel özelliklerinden; yoğunluk, köpüklenmeyle genişleme oranı, su alma oranı ve kalınlığına şişme oranı belirlenmiştir. Mekanik özelliklerden; eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü, basınçta elastikiyet modülü ve bu özelliklere ait spesifik direnç özellikleri belirlenmiştir. Aynı zamanda ısı özelliklerinden; termogravimetrik analiz (TGA) ve türev termogravimetrik analiz (DTGA), dinamik mekaniksel özellik (DMA) ve erime

akışkanlığı (MFI) belirlenmiştir. Örnekler ASTM D4762 – 11 (2011) standardına göre örnekler test edilmiştir.

3.3.1 Partiküllerin Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler

3.3.1.1 X-ışını kırınım analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi

Köpüklendirilme üzerinde partiküllerin kristallik derecelerinin nasıl bir etkisi olduğunun araştırılması için X-ışını kırınım analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizi, 45 kV voltaj ve 40 mA elektrik akımında kullanılan Ni-filtreli Cu K α (1.540562 Å) ışın kaynağı (Model X'Pert PRO, Philips PANalytical, Netherlands) yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınım spektroskopuyla yürütülmüştür. Örnekler 0.02° adımlarla 5° - 40° 2 θ aralığında taranmıştır. Silikon nötr arka plaka, örnek tutuculardan herhangi bir tepe noktası olmadığından emin olmak için konulmuştur. Aynı örnek tutucu pozisyonu ve aynı örnek tutucu (tutucu ve silikon nötr plaka), tüm test boyunca her deneme için kullanılmıştır. Kompozitlerin kristalinite indeksi, kristalin tepe noktaları altındaki toplam alana tüm tepe nokta eğrileri altındaki toplam alanın oranı kullanılarak hesaplanmıştır (Rabiej 1991, 2003 ve Dencheva vd. 2005). Kristalinite indeks değerleri Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$KI (\%) = \frac{\sum A_c}{\sum (A_c + A_a)} \quad (3.3)$$

Burada;

A_c : Kristalin tepeler altındaki toplam alan,

A_a : amorf üst noktalar altındaki toplam alan,

KI: % cinsinden kristalinite indeks değerlerini göstermektedir.

3.3.1.2 Nano/Makro Materyalin Hidroksil Grubuna Ulaşılabilirliğinin Belirlenmesi

Bu test metodu, birincil ve ikincil hidroksil grup içeren polimerlerde hidroksil grup sayılarını ölçmek için kullanılmaktadır. Bu metod hidroksil grubu içeren birçok materyal için kullanılabilir. ASTM D 4274-05 standardına göre; asidik anhidrit ilave edilmiş piridin çözeltisi içerisine örnekler konularak 98°C sıcaklıktaki bir su banyosunda 24 saat bekletilerek

asetillendirilmiştir. Daha sonra örnekler çıkarılarak oda şartlarında soğumaları sağlanmıştır. Örnekleri titrasyona hazırlamak için örnekler içerisine buz ve fenol fitalein ilave edilmiş daha sonra 0,5 N NaOH çözeltisiyle titrasyon gerçekleştirilmiştir. Titrasyon sonunda renk değişimi olduğu saniye kaydedilerek aşağıdaki Eşitlik kullanılarak hidroksil numaraları (mg KOH/g) belirlenmiştir.

$$\text{Hidroksil Numarası} = \frac{[(B-A)N \times 56.1]}{W} \quad (3.1)$$

Burada;

A=Örneğin titrasyonu için gerekli NaOH (ml)

B=Örneksiz kabın titrasyonu için gerekli NaOH (ml)

N=NaOH normalitesi (N)

W= kullanılan örnek miktarı (g) olarak ifade edilmektedir.

3.3.1.3 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kompozitlerin üretilmesinde kullanılan partiküllerin ısı özellikleri yaklaşık 10 mg'lık örnekler üzerinde TGA/SDRA851 model Mettler Toledo analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her örnek, oksidasyonunu engellemek için 20 ml/dk'ya eşit akış oranında nitrojen gazı altında 10°C/dak. ısıtma hızıyla sıcaklığı oda sıcaklığından 600°C kadar tarama yapılmaktadır. Her partikül için üç farklı örnek kullanılmıştır ve sonuçlar test edilen örneklerin ortalaması olarak ifade edilmiştir (Kızıltaş vd. 2011).

3.3.2 Köpüklendirilmiş Kompozitlerin Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler

3.3.2.1 Morfolojik Özellikler

Elde edilen kompozitlerin morfolojik özellikleri araştırılmıştır. Bu özellikler, köpük hücre boyutları, hücre duvar kalınlığı, örneğin enine kesitindeki hücre yoğunlukları gibi köpük yapısı ve özellikleri bu bölümde incelenmiştir. Bunun için örnekler elektron mikroskobu ve stereo mikroskop yardımıyla görüntülenmiştir.

Elektron Mikroskop Analizi:

Köpük morfolojisi, AMR 1000 taramalı elektron mikroskobu (*AMRay Şirketi*) kullanılarak karakterize edilmiştir. Örnekler sıvı nitrojende dondurularak kırılmıştır. Kırılmış yüzeyler altınla kaplanmıştır. Elde edilen verilerle paint program yazılımı kullanılarak, hücre duvar kalınlıkları ve hücre boyutları belirlenmiştir. Bu incelemeler süresince çoğunlukla 50 ve daha fazla baloncuk içeren fotoğraflar seçilmiştir. Hücre boyutları ve hücre duvar kalınlıkları elde edilen fotoğraflar kullanılarak belirlenmiş ve mikron cinsinden ifade edilmiştir. Bu fotoğraflardaki baloncuk sayısının hesaplaması sonrası, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hücre yoğunluğu belirlenmiştir. Hücre yoğunluğu aşağıdaki Eşitlik 3.2'de (Kumar ve Suh 1990; Rodrigue vd. 2006) hesaplanmıştır.

$$N_f = \left[\frac{n}{A} \right]^2 \quad (3.2)$$

Burada;

A = cm² cinsinden fotoğraf alanı,

n = hücre boyutu (mikron)

Nf = hücre yoğunluğu (hücre/cm²) ifade etmektedir.

Stereo Mikroskop Analizi:

Köpükleştirilmiş partikül/SMA termoplastik kompozitlerinin makro yapısının araştırılması için Zeiss stereo mikroskop kullanılmıştır. Bu çalışmayla mikro köpük hücrelerinin dağılımları ve köpük yapıları incelenmiştir. Bu çalışmada enine kesitleri zımparalanmış ve düzeltilmiş yüzeyler kullanılmıştır.

3.3.2.2 Fiziksel Özellikler

Köpüklendirme süresince kompozitlerin genişleme oranları ve köpüklendirme sonrası elde edilen kompozitlerin fiziksel özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır.

Köpüklendirme Sonunda Elde Edilen Genişleme Oranları:

Extruder çıkışı kompozitlerin genişleme değerleridir. Kompozitler ekstruder başından çıkarken ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 0,001 duyarlılığa sahip bir kumpasla yapılmıştır. Köpüklendirilmiş örneklerin genişleme oranları aşağıdaki Eşitlik 3.4'e göre hesaplanmıştır.

$$GO(\%) = \frac{(G_{ilk}-G_{son})}{G_{ilk}} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

GO = köpüklendirme sonrası genişleme oranları,

G_{ilk} = saf SMA'in çap miktarı,

G_{son} = köpüklendirme sonrası örneklerin genişleme miktarı.

Yoğunluk:

Farklı partiküllerle desteklenen köpüklendirilmiş SMA termoplastik kompozitlerinin yoğunluklarını belirlemek için örnekler $103 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 1 gün etüvde kurutulmuştur. Yoğunluk belirlenirken tüm çalışmalar ASTM D 792-98 standardına uygun yürütülmüştür. Yoğunluk testi, örnek boyutu standartta herhangi bir boyut olarak ifade edildiğinden basınçta elastikiyet modülü belirlenmesi sonrası kalan örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deney örneklerinin ilk olarak havadaki ağırlıkları belirlenmiş, ardından örnekler bir batırıcı yardımı ile $25 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki destile su içerisine tamamen daldırılarak sudaki ağırlıkları ölçülmüştür. Aşağıdaki Eşitlik yardımıyla yoğunluk değerleri belirlenmiştir.

$$\text{Yoğunluk } (\rho) = 0,9975 \times \left(\frac{A_h}{A_s} \right) \quad (3.5)$$

Burada;

ρ = kompozitlerin yoğunlukları,

A_h = kompozitlerin etüv sonrası ağırlıkları,

A_s = kompozitlerin etüv sonrası hacimlerini, göstermektedir.

Su Alma ve Kalınlığına Şişme:

Çalışmada su alma özellikleri ASTM D 1037 ve kalınlığına şişme EN 317 standardına göre yapılmıştır. Bu standartlara göre her bir kompozit çeşidi için toplam altı örnek $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler 0,001 g hassasiyetle Precision marka hassas terazide tartılmıştır. Örnekler daha sonra su banyosunda saf suya konulmuş ve oda sıcaklığında 24 saatten 1 haftaya kadar tutulmuştur. Her seferinde örnekler su banyosundan çıkarılmıştır. Örnek yüzeyleri bir bez yardımıyla silinmiş ve örneklerin ağırlıkları tekrar belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre; örneklerin su absorpsiyonu aşağıdaki Eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır;

$$W (\%) = \left[\left(\frac{W_{\text{son}} - W_{\text{ilk}}}{W_{\text{ilk}}} \right) \right] \times 100 \quad (3.6)$$

Burada;

W =Kompozitlerin % cinsinden su alma değerleri,

W_{son} =24 saat su banyosunda bekletilen kompozitlerin doymuş ağırlığı,

W_{ilk} =Kompozitlerin tam kuru ağırlığı.

Örneklerin kalınlığına genişlemesi (şişme) belirlenirken absorpsiyon deneyindeki kurallar uygulanmıştır. Tam kuru ağırlık ve 24 saatten 1 haftaya değişen sürelerde su içerisinde bekletilmiş örneklerin kalınlıkları 0,001 mm duyarlılıktaki bir kumpasla ölçülmüştür. Elde edilen veriler aşağıdaki Eşitlik ile hesaplanmıştır;

$$G (\%) = \left[\left(\frac{K_{\text{son}} - K_{\text{ilk}}}{K_{\text{ilk}}} \right) \right] \times 100 \quad (3.7)$$

Burada;

G =Kompozitlerin % cinsinden kalınlığına şişme değerleri,

K_{son} =24 saat su banyosu sonundaki kompozitlerin kalınlıkları,

K_{ilk} =Kompozitlerin tam kuru haldeki kalınlık değerleri.

3.3.2.3 Mekanik Özellikler

Elde edilen kompozitler yüksek bir porozluğa sahip olmaktadır. Bu meydana gelen yeni yapının eğilme, eğilmede elastikiyet ve basınçta elastikiyet modülü ve spesifik direnç özellikleri araştırılmıştır.

Spesifik/Normal Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü:

Köpüklendirilmiş örneklerin eğilme özellikleri (eğilme direnci, σ_e ; eğilmede elastikiyet modülü, E) Instron 8801 Üniversal Test Makinesi kullanılarak ASTM D 790-07 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deney esnasında levha örneklerinin yerleştirildiği dayanaklar arasındaki açıklık 80 mm ve test hızı 1.27 mm/dk. olarak ayarlanmıştır. Bu deney 3 nokta eğilme testi olarak gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin eğilme direnci Eşitlik 3.8 ve eğilmede elastikiyet modülü Eşitlik 3.9'a göre hesaplanmıştır. Buna göre;

$$\sigma_e = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times d^2} \text{ (MPa)} \quad (3.8)$$

Eğilmede elastikiyet modülü;

$$E = \frac{F \times L^3}{4 \times b \times d^3 \times \Delta} \text{ (MPa)} \quad (3.9)$$

F = Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N),

L = Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm),

d = Örnek kalınlığı (mm),

b = Örnek genişliği (mm) olarak ifade edilmektedir.

Δ =Eğilme miktarı (sehim) (mm)

Her tip kompozit için 6 farklı tekerrür kullanılmıştır ve elde edilen verilerin aritmetik ortalaması kullanılmıştır. Köpüklendirilmiş örneklerde önemli olan spesifik eğilme direnci olduğu için elde edilen değerler ait oldukları kompozitin yoğunluğuna bölünerek belirlenmiştir.

Basınçta Elastikiyet Modülü:

Köpüklendirilmiş ve kontrol örnekleri ASTM D695–10 standardı kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmanın yapılması için Instron Mekanik test makinası kullanılmıştır. Tüm eğilme testleri, 1,27 mm/dk hızda gerçekleştirilmiştir. Çalışma da kullanılan basınç örnekleri 1 cm çapında ve 5 cm uzunluğunda olacak şekilde hazırlanmıştır. Örnekler kırılma yapısı nedeniyle basınç başlıkları örneklerin kırılmasını engellemek için bir bezle sarılmış ve daha sonra deneyler gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin basınçta elastikiyet modülü Eşitlik 3.10'a göre hesaplanmıştır. Buna göre;

$$E_b = \frac{F_{\max}}{a \times b} \quad (2.10)$$

E_b = basınçta elastikiyet modülü (MPa),

F_{\max} = kırılma anındaki maksimum kuvvet (N)

a = örneklerin kalınlığı (mm),

b = örneklerin genişliği (mm) olarak ifade edilmiştir.

3.3.2.4 Teknolojik Özellikler

Mikro Sertlik:

Köpüklendirilmiş ve kontrol örnekleri ASTM D2583–07 standartı kullanılarak seçilmiştir. Örneklerin yüzeyleri düzgün bir şekil verilerek zımparalanmıştır. 1 cm genişlikli ve 5 cm uzunluklu örnekler sertlik makinasının tablasına konulmuş ve herhangi bir hareketi engellemek için sıkıştırılmıştır. Makinanın ucunda bulunan bir bilyenin malzeme içerisine girmesi sağlanmıştır. Bu işlem gerçekleştirilirken 9,8 N yükleme kuvveti kullanılmıştır. Bu yük malzeme üzerinde 10 saniye süreyle bekletilmiştir. Malzeme meydana gelen açılma bir stereo mikroskop yardımıyla ölçülmüştür. Belirlenen açılma ve makinenin bilya çapı kullanılarak sonuçlar makine tarafından otomatik olarak verilmektedir.

3.3.2.5 Isıl Özellikler

Elde edilen örneklerin ısıl özellikleri kullanıldıkları yerlerde çok büyük önem arz etmektedir. Bunun için elde edilen örneklerin ısıl özellikleri; termogravimetrik analiz (TGA) ve türev termogravimetrik analiz (DTG), dinamik mekaniksel termal analiz (DMA) ve erime akışkanlığı (MFI) ile araştırılmıştır.

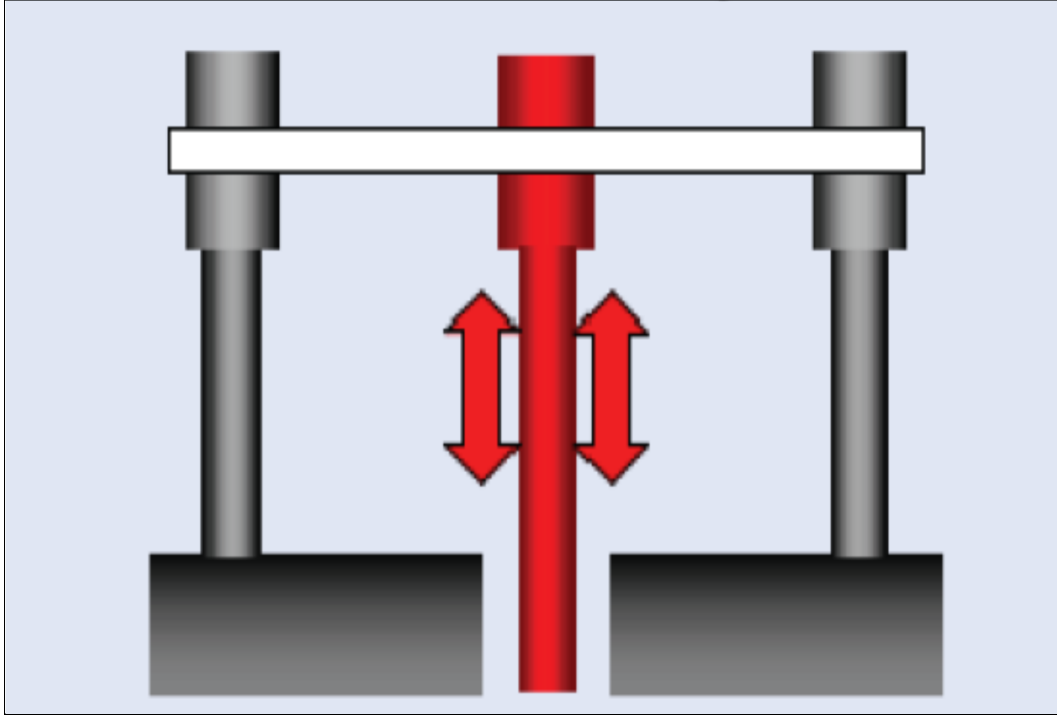
Termal Gravimetrik Analiz (TGA):

TGA örnek ağırlığının, deney esnasında sıcaklık ya da zamana göre değişiminin ölçümüdür. DTG ise TGA eğrilerinin sıcaklık ya da zamana bağlı birinci türevi alınarak elde edilmektedir. Bu değerlerde ağırlık değişimini göstermektedir. TGA ölçümleri yaklaşık 10 mg'lık örnekler üzerinde TGA/SDRA851 model bir Mettler Toledo analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney öncesi TGA kapsülleri temizlenmiş ve daraları alınmıştır. Bunu takiben örnekler kapsüllere yerleştirilmiş ve deney başlatılmıştır. Oksidasyonu engellemek için her örnek 20 ml/dk'ya eşit akış oranında nitrojen gazı altında 10°C/dk ısıtma hızıyla sıcaklığı oda sıcaklığından 600°C kadar tarama yapılmıştır. Öğütülen örneklerden rastgele alınan üç farklı örnek TGA analizi için kullanılmıştır ve sonuçlar test edilen örneklerin ortalaması olarak ifade edilmiştir (Kızıltaş vd. 2011).

Dinamik Mekaniksel Analiz (DMA):

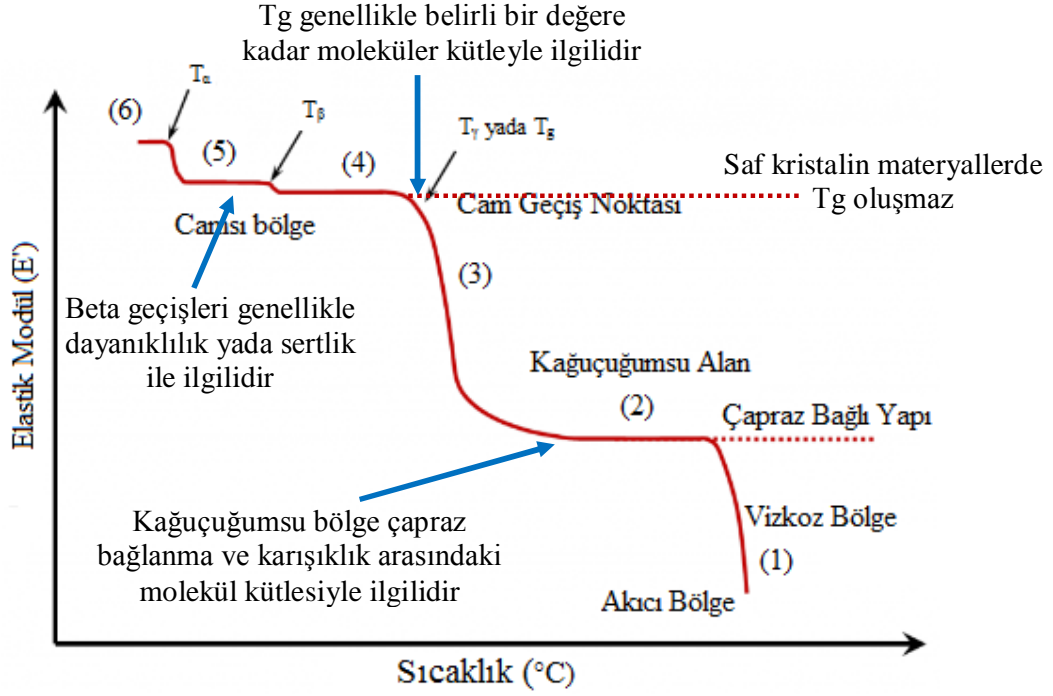
DMA polimer esaslı kompozit materyallerin viskoelastik davranış karakterizasyonu için çok sık kullanılmaktadır. Viskoelastik materyallerin özelliklerini açıklamak için iki karmaşık modül kullanılmaktadır. Bunların ilki; deforme oldukları zaman materyallerin enerjiiyi geri-verme yeteneği olarak ifade edilen *Elastik modül E'* (depolama modülü) ve ikincisi de bir materyal deforme olduğu zaman ısıya enerji geçişini gösteren *Viskoz modül E''* (kayıp modül) olarak adlandırılır. Viskoz modül viskoelastik materyallerde sönme etkisini ve moleküler arası sürtünmeden dolayı enerji kaybını gösterir. Ayrıca bu iki modülün birbirlerine oranını ifade etmek için, *kayıp tanjantı* ($\tan \delta = E''/E'$) ile tanımlanmaktadır. Genellikle, kayıp tanjantı artarken; materyaldeki enerji oluşumu ve yayılması yükselir (URL-3, 2012, Kurtuldu 2007). Çalışmada termo mekaniksel özellikleri karakterize etmek için, dinamik mekaniksel analiz

yöntemi kullanılmıştır. Deneyle, 50 Hz frekansta aynı şartlar altında çift konsol hareketiyle (Şekil 3.6) yürütülmüştür.



Şekil 3.6 DMA'de Çift Konsollu Kiriş Modu (Kurtuldu 2007).

Örnekler, yaklaşık 25mm X 5mm X 2mm boyuta sahip dikdörtgen şekilli olarak hazırlanmıştır. DMA çalışmaları, aşağıdaki prosedüre göre yapılmıştır; Örnekler, oda sıcaklığından, -50°C sıcaklığa $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ soğutma oranı kullanılarak soğutulmuş, -50°C sıcaklıkta 5 dk kadar bekletilmiş ve daha sonra örnekler -50°C sıcaklıktan $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma oranı kullanılarak 150°C kadar ısıtılmıştır. Bu deneylerin gerçekleşmesi süresince; elastik modül (yada depolama modülü) E' , Viskoz modül (yada kayıp modülü) E'' ve $\tan \delta$ eğrileri (iki modül arası ilişki) DMA tarafından kaydedilmiştir. Elde edilen verilere göre sonuçlar değerlendirilmiştir. Materyallerin vizkoelastik davranışları Şekil 3.7'de verilmiştir. DMA'den T_g belirlemek için 4 farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar; (1) Tan Delta eğrisinin tepe noktası, (2) Viskoz modül eğrisindeki tepe noktası, (3) elastik modül eğrisinin yarı yüksekliği ve (4) elastik modül eğrisinin onsetsinden hesaplanabilmektedir (Aitken vd. 1991). T_g değerleri elde edilirken 2, 3 ve 4. Yöntemler kullanılarak T_g değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 3.7 Materyallerin Vizkoelastik Davranış Bölgeleri (DMA Guide, 2008).

Numarayla gösterilmiş alanlar farklı ısıl ve moleküler değişimleri göstermektedir: (6) Local molekül hareketleri; (5) Molekül omurgasındaki dönmeler ve esnemeler; (4) Moleküllerin omurgasındaki yan zincirlerin hareketi; (3) Ana molekül zincirinin hareketlenmesi; (2) Molekül zincirinin büyük ölçekte gördüğü değişimler; (1) Zincirlerin kayması (Ferry 1980; Shaw ve McKnight 2005; Gabbott 2007; DMA Guide, 2008).

Erime Akışkanlığı (MFI):

Erime akışkanlığı testi, ASTM D 1238-06 göre belirlenmiştir. Örnekler, Dynisco tarafından üretilen bir laboratuvar erime akışı ölçerle test edilmiştir. Standarda göre, polimer matriks kompozitler prosedürdeki şartlar altında, 230°C sıcaklık ve 2,16 kg yük kullanılarak test edilmiştir. Bu test süresince, belirli bir erime süresi ve bu erime süresini takiben 30 saniyelik kesme zamanları kullanılmıştır. Kompozitlerin erime akışkanlığı, belli bir kesilme zamanıyla bölünerek elde edilen materyalin ağırlığına göre hesaplanmıştır. Geleneksel olarak uygulanan ağırlık ve spesifik bir sıcaklıkta 10 dakikada gram cinsinden ifade edilmiştir (g/10 dak.). Her kompozit için 6 ayrı tekerrür kullanılmıştır. Elde edilen tüm değerlerin ortalama bir değeri belirlenerek bu ortalama sonuçlar kullanılmıştır.

3.3.2.6 İstatistik Yöntem

Elde edilen kompozitlerin testleri sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi amacıyla, basit varyans analizi (BVA) kullanılmıştır. Kompozitler arasında değişkenlerin etkilerinin anlamlı olup, olmadıkları belirlenmiştir. Etkilenmenin anlamlı çıkması halinde ortalama değerler Duncan testi ile karşılaştırılmıştır. Sadece kompozitlerin su alma ve kalınlığına şişme değerlerinde iki farklı değişken olduğundan çoğul varyans analizi (ÇVA) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla SPSS 16.0 İstatistik paket programı kullanılarak değerler incelenmiştir. Ayrıca Microsoft Ofis Excel 2010 paket programı kullanılarak aritmetik ortalamalar, standart sapma ve varyasyon katsayıları belirlenmiştir.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 PARTİKÜL VE KÖPÜKLENDİRİLMİŞ KOMPOZİTLERE AİT BULGULAR

Köpüklendirilmiş SMA matris kompozitlere ait morfolojik, fiziksel, mekanik, teknolojik ve ısıl özelliklerine ait aritmetik ortalamalar Tablo 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de verilmiştir. Çalışmada kullanılan partiküllere ait özellikler Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.1 Köpüklendirilmiş kompozitlerin morfolojik özelliklerine ait bulgular.

Örnekler	Lubrikantlı			Lubrikantsız		
	Hücre Boyutu (µm)	Hücre Yoğunluğu (Hücre/cm ³)	Hücre Duvar Kalınlığı (µm)	Hücre Boyutu (µm)	Hücre Yoğunluğu	Hücre Duvar Kalınlığı (µm)
SMA/Nişasta	633,10	5,49E+06	187,55	320,37	8,57E+07	33,18
SMA/Odun Unu	471,15	1,07E+07	98,21	292,06	4,96E+07	62,35
SMA/Nanoselüloz	534,26	1,63E+06	108,48	429,69	5,49E+06	56,99
SMA/MKS	532,55	6,86E+05	147,32	522,55	1,09E+06	138,63
SMA/α-selüloz	307,29	1,85E+07	76,19	650,78	6,98E+06	96,73

Tablo 4.2 Kompozitlerin fiziksel özelliklerine ait bulgular.

Örnekler	Yan Ürün Miktarları (g)	Genişleme Oranı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Su Alma (%)	Genişleme (%)
Saf SMA	-	-	1,12 (0,01)	4,35 (0,02)	0,1 (0,01)
SMA + Nişasta	2,49 (0,3)	22,75 (3,02)	0,64 (0,05)	20 (0,04)	3,50 (0,03)
SMA + α-selüloz	0,47 (0,05)	20,77 (2,72)	0,77 (0,04)	7,69 (0,01)	1,54 (0,03)
SMA + Nanoselüloz	0,41 (0,06)	11,01 (1,41)	0,87 (0,06)	7,14 (0,01)	1,80 (0,03)
SMA + Odun Unu	0,18 (0,02)	9,45 (0,91)	0,81 (0,06)	5,26 (0,03)	1,78 (0,02)
SMA+MKS	0,08 (0,01)	10,35 (2,53)	0,99 (0,04)	4,76 (0,01)	0,23 (0,03)

Parantez içerisindeki değerler standart sapma değerlerini göstermektedir.

Tablo 4.3 Kompozitlerin mekanik özelliklerine ait bulgular.

Örnekler	Spesifik Eğilme Direnci (MPa)	Spesifik Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	Spesifik Basınçta Elastikiyet Modülü (MPa)
Saf SMA	62,04 (6,72)	1,75 (0,24)	92,60 (5,88)
SMA + Nişasta	9,09 (0,36)	0,70 (0,06)	38,05 (3,75)
SMA + α -selüloz	24,21 (1,21)	1,42 (0,03)	77,84 (4,48)
SMA + Nanoselüloz	18,49 (1,87)	1,12 (0,07)	73,04 (4,11)
SMA + Odun Unu	26,73 (3,74)	1,72 (0,11)	72,45 (7,23)
SMA+MKS	28,77 (1,85)	1,45 (0,04)	73,88 (10,1)

Parantez içerisindeki değerler standart sapma değerlerini göstermektedir.

Tablo 4.4 Kompozitlerin teknolojik özelliklerine ait bulgular.

Örnekler	Mikro Sertlik (HV)
Saf SMA	11,29 (1,6)
SMA + Nişasta	13,59 (0,67)
SMA + α -selüloz	23,54 (0,34)
SMA + Nanoselüloz	20,17 (0,64)
SMA + Odun Unu	21,39 (1,21)
SMA+MKS	14,12 (0,04)

Tablo 4.5 Kompozitlerin ısı özelliklerine ait bulgular.

Örnekler	Kompozit TGA		Erime Akışkanlığı (g/10 dk)
	Sıcaklık (°C)	Kütle Kaybı (°C)	
Saf SMA	381,6	96,00	4,48 (0,2)
SMA + Nişasta	304	92,16	2,02 (0,1)
SMA + α -selüloz	325,3	93,16	2,16 (0,2)
SMA + Nanoselüloz	308	85,61	1,56 (0,1)
SMA + Odun Unu	334,7	90,75	2,78 (0,1)
SMA+MKS	338,6	95,42	3,02 (0,2)

Not: TGA değerlerine ait sıcaklık değerleri kompozit ve partiküllerin %10'daki degradasyon sıcaklıklarıdır. Kütle kayıplarına ait veriler ise toplam kütle kaybına aittir.

Tablo 4.6 Partiküllerin özelliklerine ait bulgular.

Örnekler	OH Grubuna Ulaşılabilirlik (mg.KOH/g)	Kristalinite İndeks (%)	TGA	
			Sıcaklık (°C)	Kütle Kaybı (%)
Nişasta	895,75 (99,59)	30,6	289,7	77,46
α -selüloz	482,55 (22,61)	47	305,3	82,46
Nanoselüloz	409,82 (47,51)	60,9	279,2	75,83
Odun Unu	250,19 (2,52)	61,2	269,4	97,77
Mikrokristalin selüloz	303,27 (39,42)	80,5	316,2	83,78

4.2 NANO/MAKRO MATERYAL VE SMA ARASI REAKSİYONLA ELDE EDİLEN YAN ÜRÜN (ŞİŞİRME MATERYALİ) MİKTARLARINA AİT BULGULAR

SMA'deki maleik anhidrit grupları ve odun yüzeylerinde bulunan serbest hidroksil gruplarının yüksek sıcaklıkta birbirleriyle reaksiyona girdiği bilinmektedir. Fakat yapılan çalışmalarda bu reaksiyon sonucunda yan ürün olarak elde edilen su göz ardı edilmektedir. Fakat, çalışmamızda elde edilen yan ürün suyun miktarları araştırılmıştır. Bu şekilde elde edilen su bir şişirme maddesi olacağı için miktarlarının bilinmesi önemlidir. Elde edilen bu sıvı miktarları köpükendirilmenin yapılabileceğini gösteren önemli bir ön gösterge olacaktır. Reaksiyon sonucunda elde edilen su miktarı üzerinde etkili olan, partiküllerin sahip oldukları serbest hidroksil grubuna ulaşılabilirlikleri, toplanan yan ürün su miktarı ve bu iki faktör arasındaki ilişki bu kısımda incelenmiştir.

4.2.1 Elde Edilen Yan Ürün Su Miktarları

Partikül olarak; sarıçam odun unu, alfa selüloz, mikrokristalin selüloz (MKS), nanoselüloz ve nişasta seçilmiştir. Polimer matriks olarak Stiren Maleik Anhidrit (SMA) kullanılmıştır. Partiküller ve polimer, BreBender karıştırıcı içerisinde 15 dakika reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Reaksiyon boyunca karıştırıcının sıcaklığı 220°C olarak ayarlanmıştır. Bu karışım süresince, oranlarda sıvı meydana gelmiştir. BreBender karıştırıcı'da oluşan bu yan ürün vakum yardımıyla çekilmiş ve *Allinh* olarak adlandırılan boru sistemine çekilmiştir. Buraya çekilen su buharı, sistemin soğuk duvarlarına çarptıktan sonra yoğunlaşmış ve bu su bir cam balon kullanılarak toplanmıştır. Toplanan sıvılar balondan alınarak ağırlıkları ölçülmüştür. Elde edilen sıvıların istatistiksel olarak önemli olup olmadığı yapılan Basit Varyans Analizi ile irdelenmiştir. Buna göre yapılan Varyans Analizi Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7 Reaksiyon sonrası elde edilen su miktarının varyans analizi.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Önem Seviyesi
Gruplar Arası	12,03	4	3,01	532,82	0,000*
Gruplar İçinde	0,06	10	0,01		
Toplam	12,08	14	*) p < 0,05		

Yapılan varyans analizi, toplanan sıvı miktarlarındaki değişimin birbirlerine göre anlamlı olduğunu göstermiştir. Hangi partiküller arasında anlamlı farklılık olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi, değerlere ait ortalamalar, standart sapma ve varyasyon katsayıları Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8 Kompozit türüne bağlı olarak su miktarına ait Duncan test sonuçları.

Örnekler	Ortalama (g)	Standart Sapma (±)	Varyasyon Katsayısı (%)	Duncan Test
SMA + Nişasta	2,49	0,30	11,8	a
SMA + α-selüloz	0,47	0,05	10,6	b
SMA + Nanoselüloz	0,41	0,06	14,7	b
SMA + Odun Unu	0,18	0,02	10,3	c
SMA+MKS	0,08	0,01	14,0	c

Elde edilen sonuçlara göre yan ürün su miktarları 2,49 g ile SMA – Nişasta karışımının reaksiyonu sonucunda oluşmuştur. Tablo 4.8’de ortalama sıvı miktarları ve Duncan testi sonuçlarına göre α-selüloz/nanoselüloz ve odun unu/mikrokristalin selüloz arasında elde edilen sıvı miktarlarının kendi aralarında anlamlı olmadığı belirlenmiştir. Mikrokristalin selüloz’da ise diğerlerine göre az oranda sıvı elde edilmiştir. Bunun sebebinin MKS’un yüksek kristalin yapısının sebep olduğu tahmin edilmektedir. Bu kristalin yapı nedeniyle, maleik anhidrit ile reaksiyona giren hidroksil grup sayısının az olduğu ve bu nedenle az miktarda sıvının elde edildiği söylenebilir.

Elde edilen su miktarı yada şişirme materyali dikkate alınarak köpüklenme oranının daha fazla sıvı elde edilen SMA–Nişasta karışımında olacağı ve en az köpüklenmenin de yüksek

kristallik oranlarından SMA – mikrokristalin selüloz karışımında meydana geleceği söylenebilir.

Iwamoto ve Itoh (2005) yaptıkları çalışmada maleik anhidritle odunu modifiye etmişlerdir. Bu proses süresince odunun sahip olduğu serbest hidroksil grup miktarı kadar maleik anhidritle reaksiyona girdiği bulunmuştur. Benzer sonuç çalışmamızda da elde edilmiş ve serbest hidroksil gruplarının sayısı kadar maleik anhidrit grubu ile birleştiği belirlenmiştir. Yine bu çalışmada maleik anhidrit ve serbest hidroksil gruplarının genelde çapraz bağlanma yaptığı da belirlenmiştir. Ayrıca, odun ve maleik anhidrit modifikasyonunda asit anhidrit'e rastlandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte maleik anhidrit ve serbest hidroksil grupları arasındaki reaksiyon sonucunda çeşitli oranlarda yan ürün su oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Yine başka bir çalışmada Silverstein vd. (1974) maleik anhidrit ve odun arasındaki reaksiyon sonucunda benzer bir yan ürün su oluşumundan bahsetmiştir. SMA-odun kompozitlerinde, her iki materyalin yüksek sıcaklıkta ekstrüzyon işlemi süresince belli miktarlarda su ya da su buharı oluşturduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu suyun ise köpükendirme işleminde kullanım potansiyelinin yüksek olduğundan bahsedilmiştir. Ayrıca, elde edilecek sıvı miktarının stirenin maleik yüzdesine ve reaksiyona eklenen odun unu yüzdesine bağlı olduğu da yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir.

Benzer bir çalışmada odun unu ve SMA polimerinin reaksiyonu sonucunda odun unu-SMA kompozitlerinin köpükendirilmesi denenmiştir. Bu karışımla meydana gelen reaksiyon sonucunda elde edilen yan ürün miktarının su 0,130 (g) ile 0,392 (g) arasında değiştiği saptanmıştır. Çalışmada elde edilen sıvı miktarlarının yüksek standart sapmaya sahip olduğu ve bu durumun sistemde meydana gelebilen buhar kaçışından ya da kullanılan sistemden kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Han ve Gardner 2010; Han vd. 2009).

Çalışmamızda SMA ve odun unu reaksiyonu sonucu elde edilen sıvı miktarının 0,128 (g) ile 0,380 (g) civarı olduğu düşünüldüğünde sonuçlar diğer çalışmalara benzer olduğu söylenebilir. Diğer partiküllerle SMA arasında yapılan benzer bir çalışma yoktur. Bu nedenle sonuçlar karşılaştırılamamıştır. Mikrokristalin selüloz ile SMA arasında iyi bir reaksiyon gerçekleşmemesi sonucunda istenen miktarda sıvı elde edilememiştir. Bu nedenle de bu karışımlarda köpüklenmenin parçalı bir şekilde olacağı tahmin edilmektedir.

4.2.2 Partiküllerin Serbest Hidroksil Grubuna Ulaşılabilirlik Katsayıları

SMA ve partiküllerin reaksiyonu sonucunda her kombinasyon için farklı oranlarda yan ürün su elde edilmiştir. Nişastanın yüksek amorf yapısından olayı diğer partiküllere göre serbest hidroksil gruplarının kopması çok daha kolay olmuştur. Bunun sonucunda yüksek oranda sıvı elde edilmiştir. Selülozik materyallerin kimyasal yapısı gereği çapraz bağlandığı için SMA ile yeterince bağlanma yapamadığından nişastada elde edilen sıvı miktarına ulaşamadığı sonucuna varılmıştır. Bu durumu kanıtlamak için, destek materyallerinde kimyasal bağlanmadan sorumlu olduğu düşünülen, serbest hidroksil gruplarına ulaşılabilirliğin hangi destek maddesi için ne kadar olduğu araştırılmıştır. Bunun için yapılan titrasyonla hidroksil grup sayıları belirlenmiştir. Elde edilen verilerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını belirlemek için yapılan varyans analizi Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9 Partiküllerin hidroksil gruplarına ulaşılabilirlik değerine ait varyans analizi.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Önem Seviyesi
Gruplar Arası	1123656,95	4	280914,23	110,58	0,000*
Gruplar İçinde	38102,52	15	2540,16		
Toplam	1161759,47	19			

*) p < 0,05

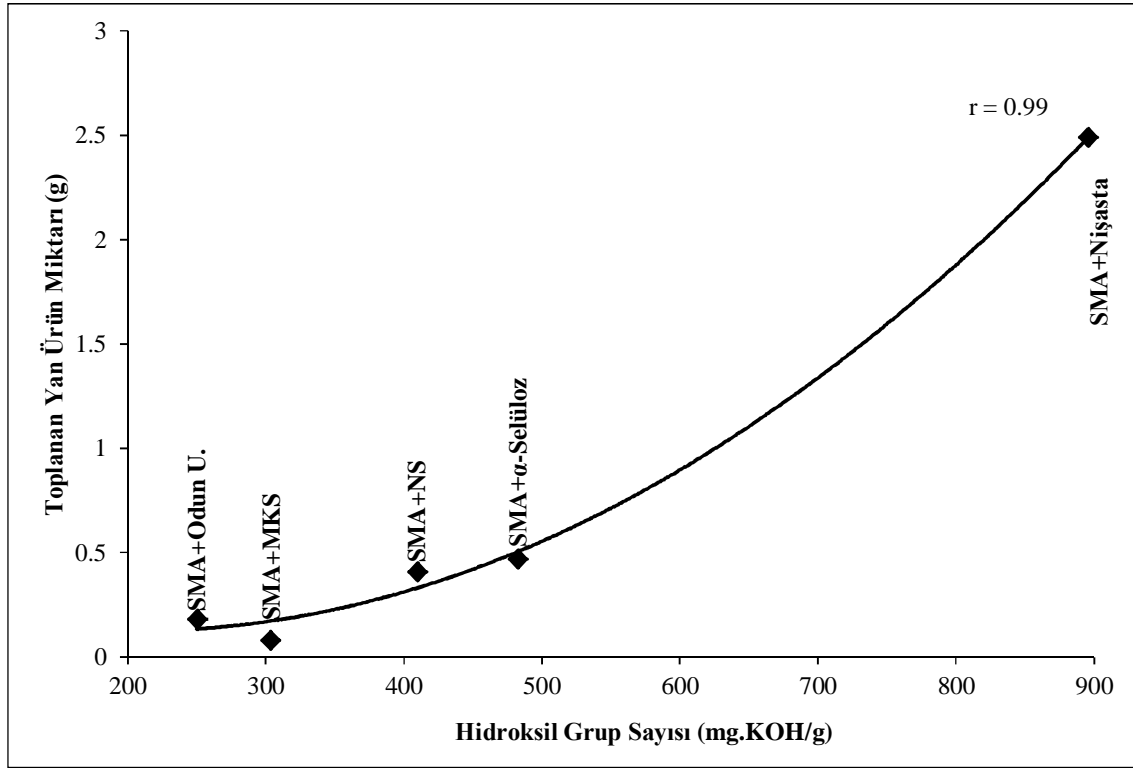
Yapılan varyans analizi, toplanan sıvı miktarlarındaki değişimin birbirlerine göre anlamlı bir değişim olduğunu göstermiştir. Bu değişimin hangi partiküller arasında olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi, değerlere ait ortalamalar, standart sapma ve varyasyon katsayıları Tablo 4.10’da verilmiştir. Elde edilen veriler dikkate alındığında; elde edilen yan ürün su oranlarının hidroksil grup sayılarıyla birbirlerine paralellik gösterdiği görülmektedir. Sonuçlara göre en yüksek hidroksil grup sayısı nişasta partikülünde tespit edilmiştir. Odunu ve MKS-SMA karışımlarında hidroksil gruplarına ulaşılabilirlik ve toplanan sıvı miktarları karşılaştırıldığında aralarında ters bir orantı olduğu belirlenmiştir. Bu görülen ters orantının sebebinin tahmin edildiği gibi MKS’un yüksek kristalinitesinden kaynaklanabileceği yada kristalin yapının bozulmasının zor olmasından reaksiyon tamamiyle gerçekleşmediğinden kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 4.10 Partiküllerin hidroksil gruplarına ulaşılabilirliğine ait Duncan test sonuçları.

Örnekler	Ortalama (mg.KOH/g)	Standart Sapma (±)	Varyasyon Katsayısı (%)	Duncan Test
SMA + Nişasta	895,75	99,59	11,11	a
SMA + α-selüloz	482,55	22,61	4,68	b
SMA + Nanoselüloz	409,82	47,51	11,59	b
SMA + Odun Unu	250,19	2,52	1,01	c
SMA+MKS	303,27	39,42	12,9	c

Elde edilen bu veriler; reaksiyon sonucunda toplanan su miktarlarıyla karşılaştırıldığında, sonuçların birbirleri arasında önemli derecede ilişkili olduğu belirlenmiştir. Bu durumda elde edilen sonuçların birbirlerinin doğruluklarını kanıtladığı söylenebilir. Yapılan bir çalışmada Tze ve Gardner (2007) eski gazete kâğıtları ve kavak/çam odununun SMA ile yüksek sıcaklıkta karıştırmıştır. Elde edilen bu kompozitlerin özellikleri araştırılmıştır. Atık gazete kâğıtlarında elde edilen su alma ya da yapışma sonuçlarının odun ununa göre daha zayıf olduğu gözlenmiştir. Atık gazete kâğıtlarına yapılan serbest hidroksil grubuna ulaşılabilirlik testleri sonucunda, değerlerin düşük olduğu ve bu nedenle maleik anhidrit gruplarıyla yapışmanın istendiği gibi olmadığı belirlenmiştir.

Maleik anhidrit ve odun arasında meydana gelen esterleşmeyle ilgili şimdiye kadar birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda reaksiyon oluşumu ve yan ürünlerinin kimyasal yapılarının kanıtlanmasında; x ışını foto elektron spektroskopisi ve infrared spektroskopisi kullanılmıştır. Maleik anhidrit ve odun yüzeylerindeki hidroksil grupları arasında bir ester oluştuğu ve yan ürün olarak bir miktar suyun elde edildiği belirtilmiştir. Bu esterleşme reaksiyonlarıyla elde edilecek kompozitlerin içerisindeki maleik anhidrit ve odun lifleri arasında kovalent bağ oluşması sağlanarak, hidrojen bağlanmasından daha güçlü bir yapışma sağlandığı belirtilmiştir (Rowell vd. 1991; Matuana vd. 2001; Keener vd. 2002; Zhang vd. 2002; Li ve Matuana 2003a,b; Lu vd. 2005). Elde edilen esterleşme yan ürünün polimer kompozitlerin köpüklendirilmesi ile ilgili fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle ekstruder süresince oluşacak bu yan ürün suyun köpüklendirmede kullanımı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 Reaksiyonla toplanan sıvı miktarı ve hidroksil grubuna ulaşılabilirlik arası ilişki.

Çalışma sonucu elde edilen yan ürün su miktarları ve hidroksil grup sayısı arasında bir ilişki belirlenmiştir (Şekil 4.1). MKS hariç diğer partiküllerle SMA'in reaksiyonu sonucu elde edilen su miktarı ile hidroksil grubuna ulaşılabilirlik katsayılarının ikinci derece bir ilişki gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 4.1'e bakıldığında toplanan yan ürün su ve hidroksil grubuna ulaşılabilirliğin $r=0.99$ oranında bir korelasyon olduğu görülmektedir.

4.3 NANO/MAKRO MATERYAL VE SMA TERMOPLASTİK KOMPOZİTLERİNİN KÖPÜKLENDİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONUNA AİT BULGULAR

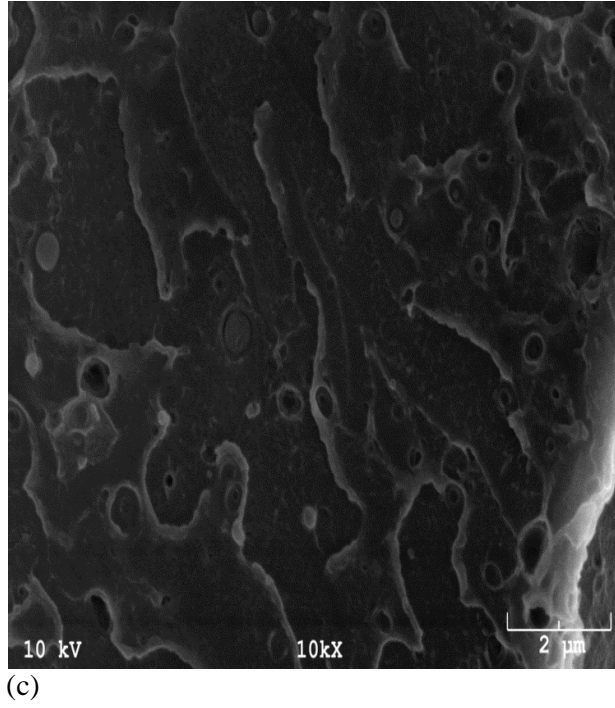
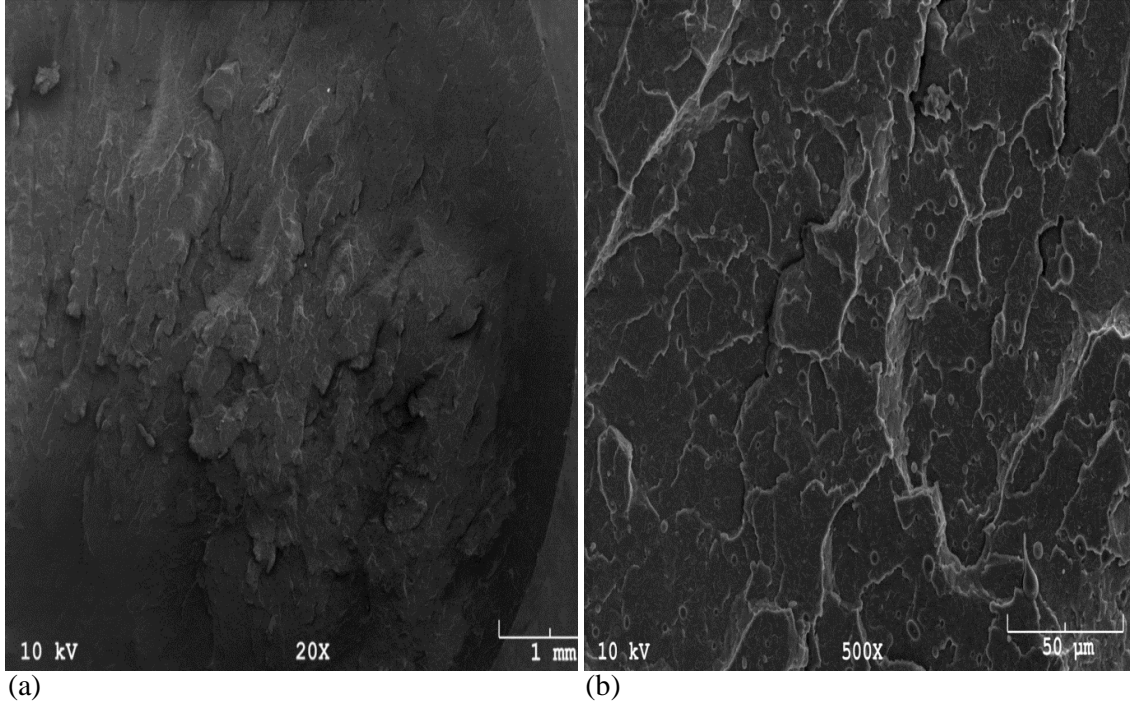
Enerji ihtiyacı ve maliyetlerin artmasıyla, birçok endüstride daha hafif yapı materyalleri aranmaktadır. Özellikle otomotiv, uzay araçları ve yapı endüstrisi gibi sektörlerde köpüksü malzemeler istenen bir malzeme haline gelmiştir (Nam vd. 2002; Han vd. 2003). Bu nedenle polimer olarak, stiren maleik anhidrit ve farklı nano/makro partiküller çalışmamız için seçilmiştir. Bu partiküller kompozit içerisinde hem çekirdeklendirici hem de destek partikülü yaptığı için nano ve makro partiküllerin etkileri ayrıca araştırılmıştır. Köpükleme sonrası elde edilen örneklerin morfolojik, fiziksel, mekanik, teknolojik, ısıl ve partikül kristalinitesinin köpüklenme üzerine etkileri bu bölümde incelenmiştir.

4.3.1 Morfolojik Özellikler

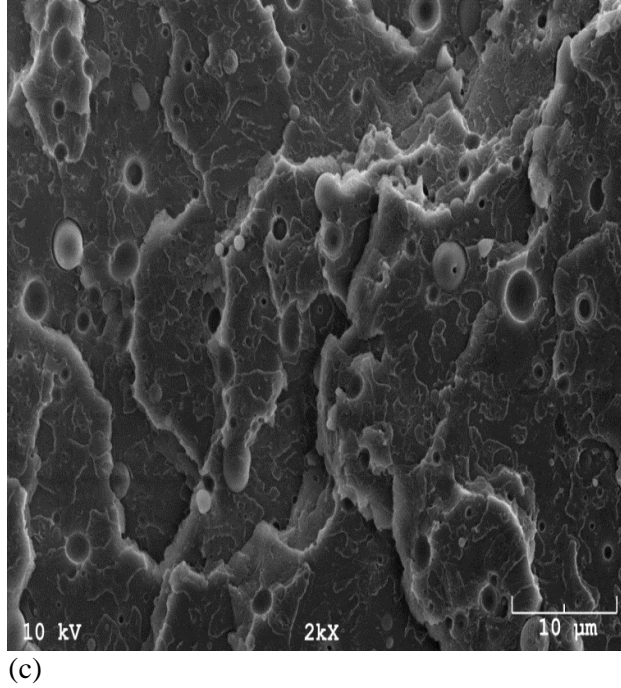
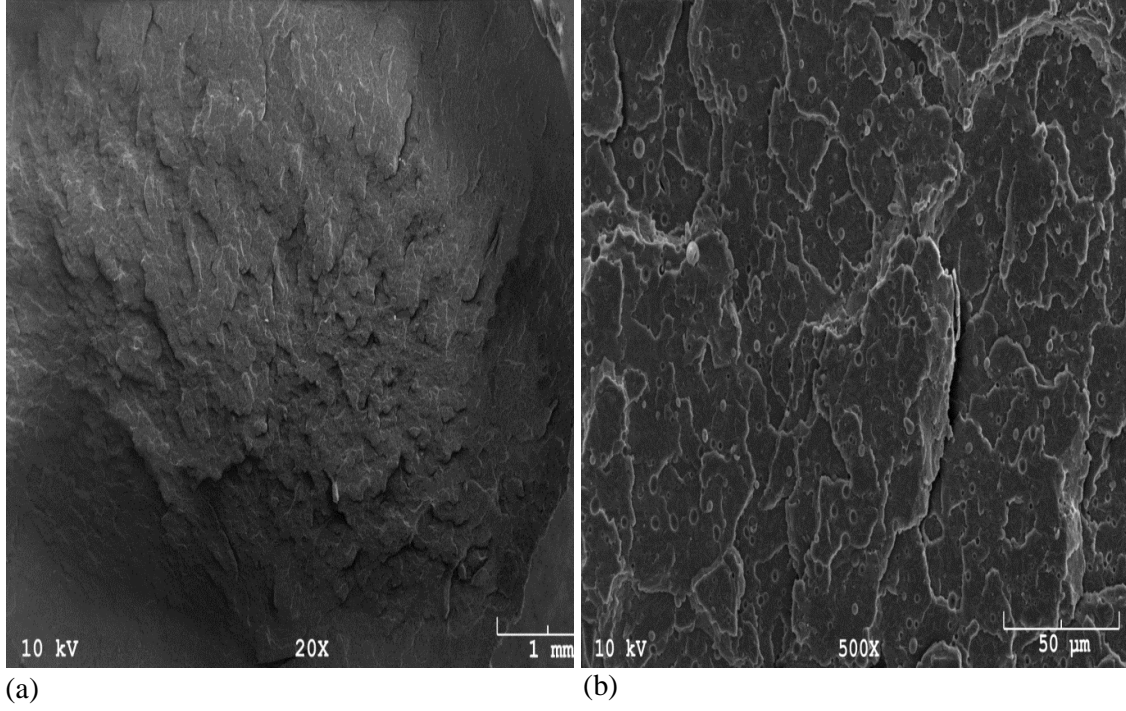
Her materyal gibi polimer matriks kompozitlerde de moleküler yapı ve moleküllerin dağılma yönleri (partiküllerin yönlendirilebilmesi... vb. gibi) materyalin özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Ayrıca, polimerlere ilave edilen farklı makro/nano partiküller moleküler yapıyı, konformasyon özelliklerini ve polimer-partikül etkileşimlerini değiştirmektedir. Partiküllerin köpüklendirilmede çekirdeklenmeye olan etkilerinden morfolojik yapı değişmektedir.

4.3.1.1 Elektron Mikroskobu Analizi

Odun polimer kompozitleri, odunla karşılaştırıldığında daha düşük şok direnci, daha yüksek yoğunluk ve daha düşük vida/çivi tutma dirençlerine sahiptir. Bu nedenle birçok kullanım alanı için kullanımları sınırlıdır ve bu yüzden birçok araştırmacı çeşitli köpüklendirme materyalleri kullanarak odun polimer kompozitlerini olabildiğince küçük hücreli bir şekilde köpüklendirmek için büyük çabalar sarf etmektedir. Ayrıca, bu işlemin sonucunda daha hafif materyaller üretilebilmekte hem de maliyet biraz daha azaltılabilmektedir. Bu şekilde üretilen malzemeler için daha farklı kullanım yerleri bulunmaktadır (Rizvi vd. 2002a,b; Zhang vd. 2005; Rizvi vd. 2005). Şekil 4.2 ile Şekil 4.3'de lubrikansız ve lubrikantlı hazırlanan SMA polimer kompozitlerinin farklı büyütme faktörlerinde fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 4.2 Lubrikantsız üretilmiş olan SMA polimer matriks kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görüntüleri.



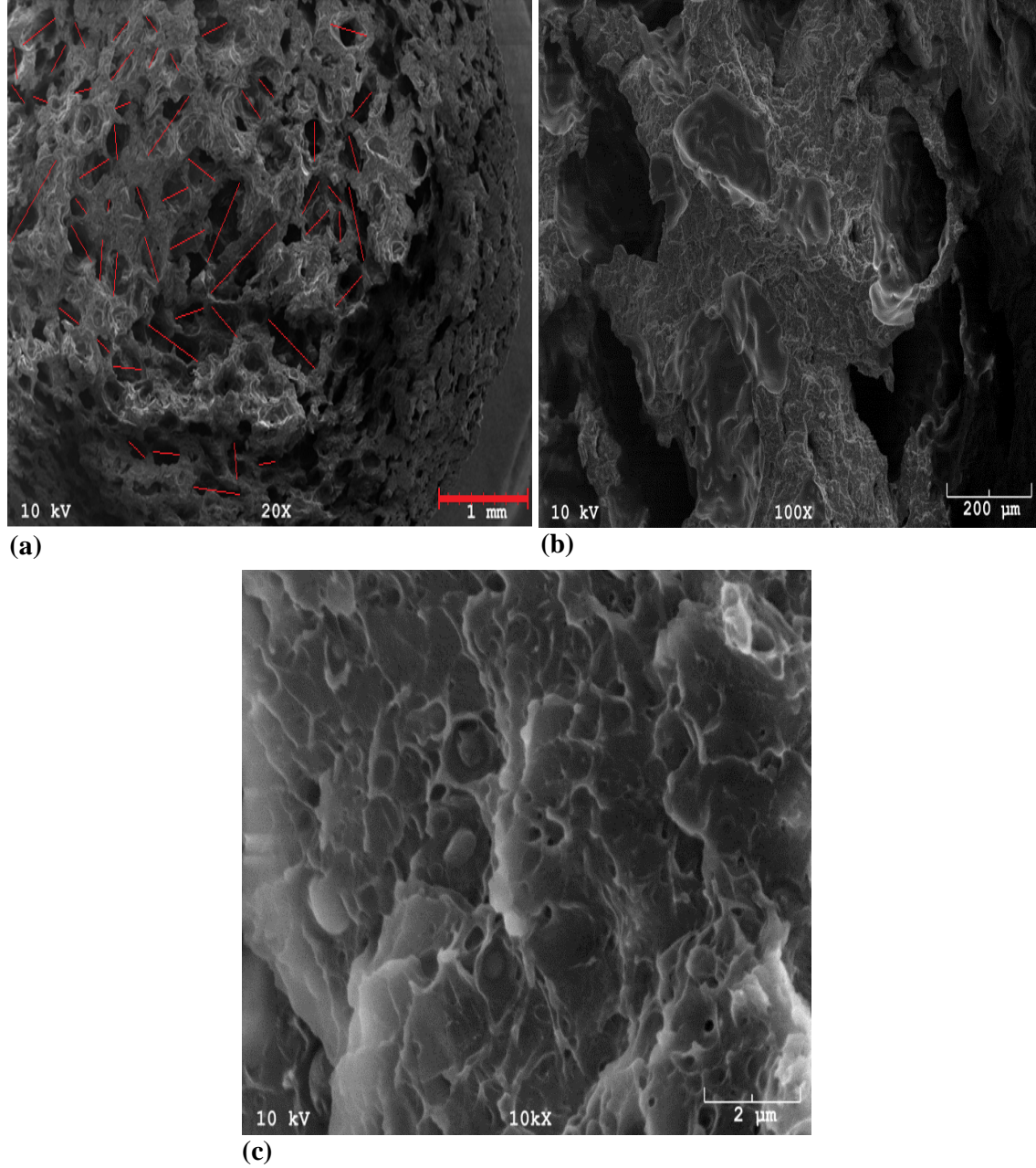
Şekil 4.3 Lubrikantlı üretilmiş olan SMA polimer matriks kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görünüşleri.

Köpük özellikleri, hücre boyutunun azalması ve homojenliğin artmasıyla iyileşmektedir. Bu nedenle çalışmaların çoğu farklı partiküller ve polimerler kullanılarak bu morfolojik yapının incelenmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmada; odun unu, α -selüloz, mikrokristalin selüloz, nanoselüloz ve nişasta partikülleri ve %10 maleik anhidrit grubuna sahip olan SMA

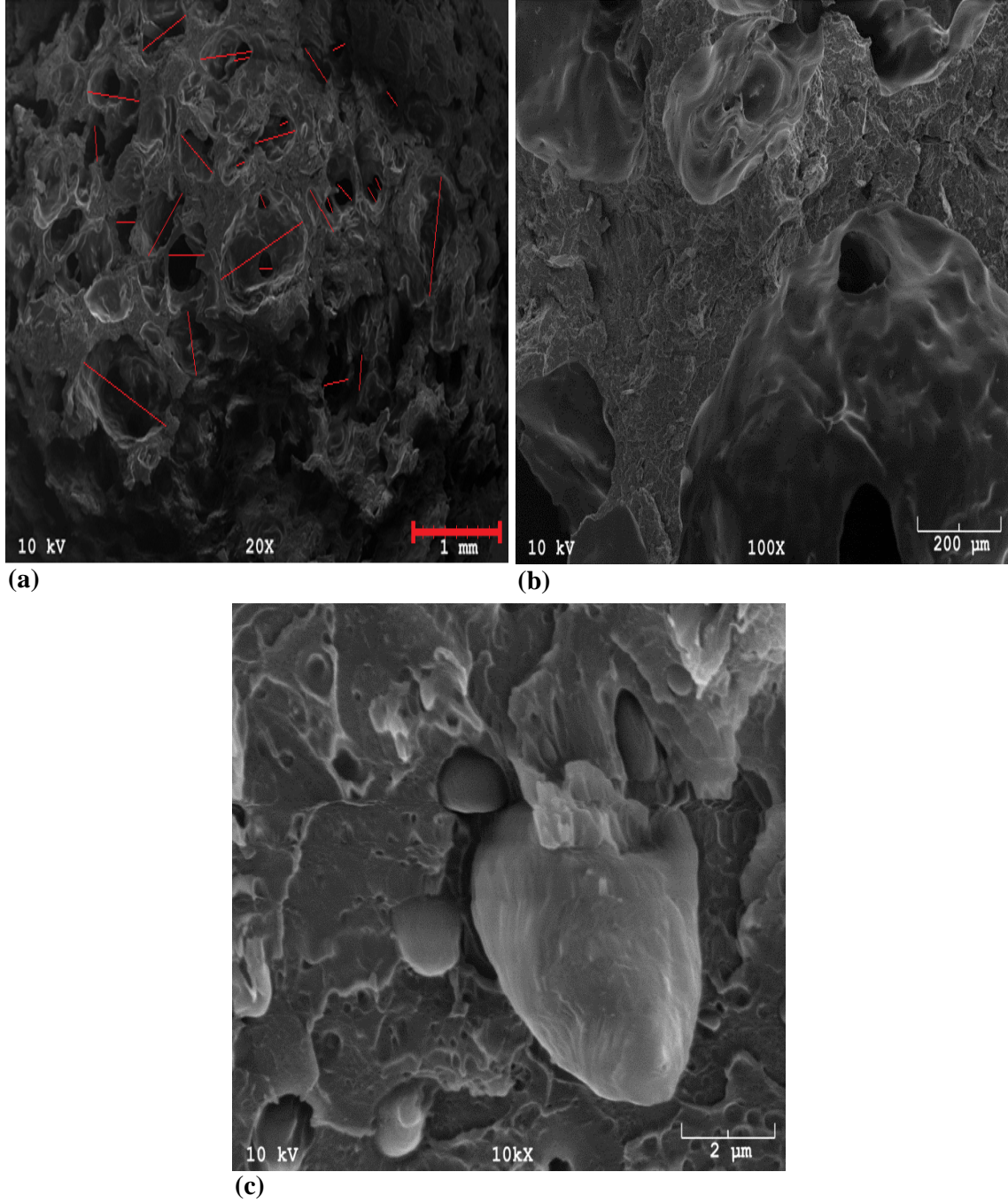
polimeriyle karıştırılmıştır. Bu karışım yüksek sıcaklık altında çift vidalı ekstruder'da karıştırılma süresince meydana gelen reaksiyon ile yan ürün su oluşmuştur. Oluşan bu su, ekstruder içerisinde yüksek sıcaklıktan dolayı buharlaşmıştır. Oluşan buhar polimer matriks karışımı içerisinde yayılmaya başlamıştır. Su buharı, partikül-matriks yüzey enerjilerinin farklı olduğu kısımlarda çekirdeklenmelerin başlamasını sağlamıştır. Bu nedenle ilk köpük hücrelerinin bu kısımlarda meydana geldiği söylenebilir. Extruderda karıştırılarak çıkışa itilen karışım yüksek bir basınç içerisinde. Bu nedenle matriks içerisinde çözünen su buharı dışarıya çıkamamakta ve iç/dış basınçtan dolayı daha düzgün yüzeylerin oluşmasını sağlamıştır. Böylece bu kompozitler içerisinde poroz yapılar elde edilmiştir. Bu işlem boyunca birçok polimer kompozitin üretilmesinde kullanılan lubrikantın, köpüklenme yapısı üzerinde etkisi olup olmadığı ayrıca incelenmiştir. Öncelikle karşılaştırma yapılabilmesi için lubrikantsız SMA ve lubrikantlı SMA polimer kompozitlerin elektron mikroskop görüntüleri incelenmiştir. Kompozitlerdeki değişimlerin daha kolay incelenebilmesi için fotoğraflar, 20X, 500X ve 10 kX büyütme oranında verilmiştir. SMA polimer kompozitlerine ait resimler incelendiğinde lubrikantlı ve lubrikantsız hazırlanmış kompozitlerin, küçük boşluklar dışında herhangi bir poroz yapının olmadığı görülmektedir. Bu durumdan SMA polimer kompozitlerinin morfolojik yapısı üzerine lubrikantın önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Şekil 4.4 ve 4.5'e bakıldığında, SMA/odun unu kompozitlerinin köpüklenme sonrası elde edilen hücrelerin genelde heterojen yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca, köpüklenmenin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve hücrelerin birbirleri ile birleşmeleri sonucunda daha büyük boşlukların oluştuğu göze çarpmaktadır. Yapılan analizler sonucunda lubrikantsız örneklerin en büyük hücre boyutu 500 µm ve en küçük hücre büyüklüğünün ise 125,00 µm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, 20x büyütmeli resimler kullanılarak belirlenen hücre yoğunlukları 4,96E+07 hücre/cm³ olarak belirlenmiştir. Lubrikant kullanılan kompozitler için en küçük olarak belirlenen hücre boyutu 125,00 µm iken en büyük boyuta sahip olan hücrenin ise 937,50 µm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen hücre yoğunluğunun daha homojen olduğu görülmüştür. Bu kompozitler için hücre yoğunluğunun 1,07E+07 hücre/cm³ olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak SMA/odun unu kompozitleri için belirlenen veriler yan ürün su ile elde edilen köpüklenmenin başarılı olduğunu göstermektedir. Ancak meydana gelen hücre birleşmelerinin ve heterojen yapının giderilmesi için farklı sıcaklıklar araştırılabilir. Köpüklenmede lubrikant kullanımı ortalama hücre boyutunu artırmış (292,06 µm'dan 471,15 µm'a), hücre sayısını (125'den 75'e) düşürmüş ve hücre yoğunluğunu azaltmıştır.

Şekiller incelendiğinde köpüklendirmenin lubrikantsız örnekler de daha homojen olduğu söylenebilir. Gerek lubrikantlı gerekse lubrikantsız 100X resimlere bakıldığında resimlerin heterojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca her iki resimde de çok küçük hücre oluşumlarının da olduğu belirgindir. Bu resimlerdeki hücrelerin elips şekilleri, ekstruder çıkışında örneklerin hızlı bir şekilde soğutulmadığı için hücre birleşmelerinin ve hücre sönmelerinin meydana gelmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



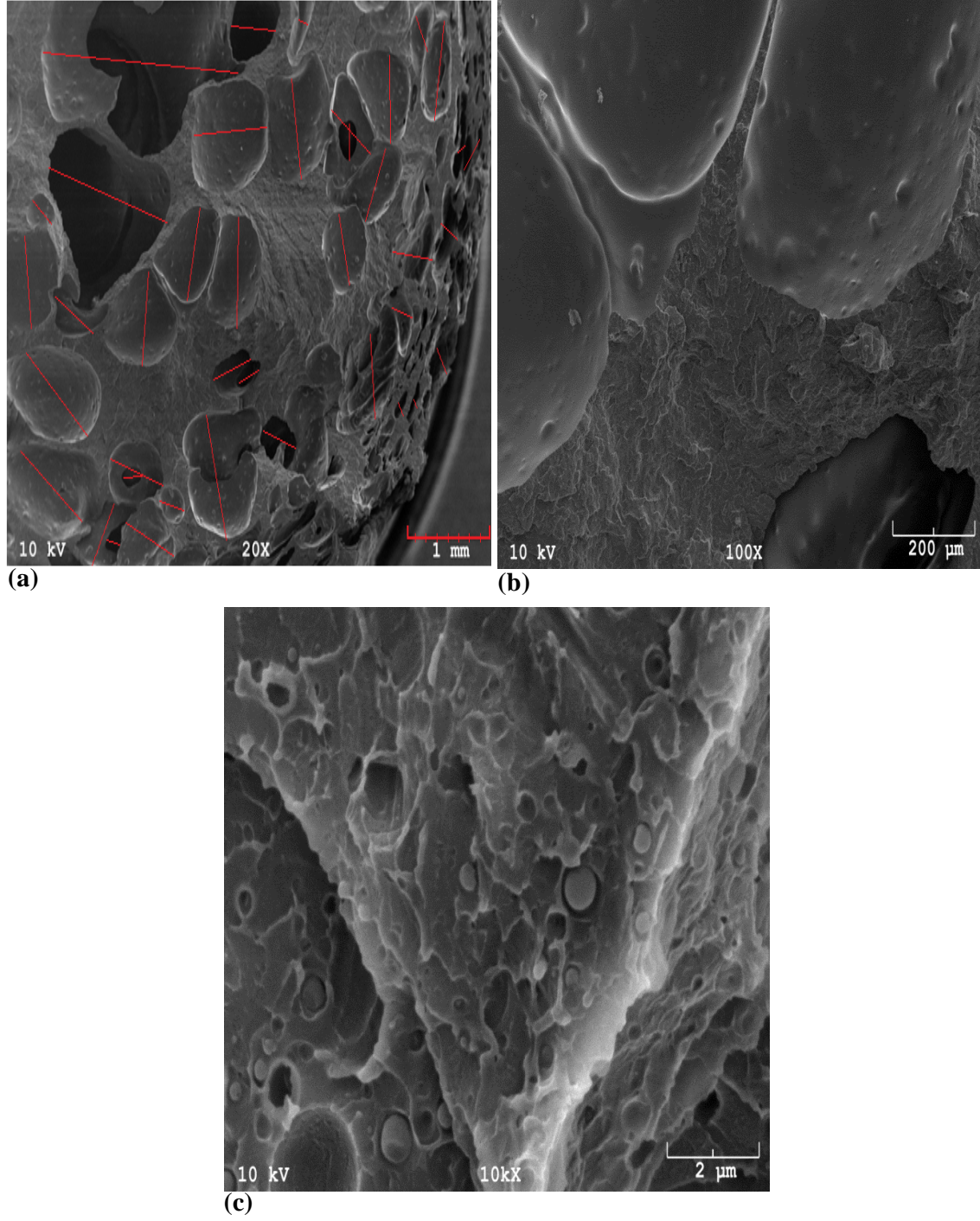
Şekil 4.4 Lubrikantsız köpüklendirilmiş olan SMA/odun unu polimer matris kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görünüşleri.



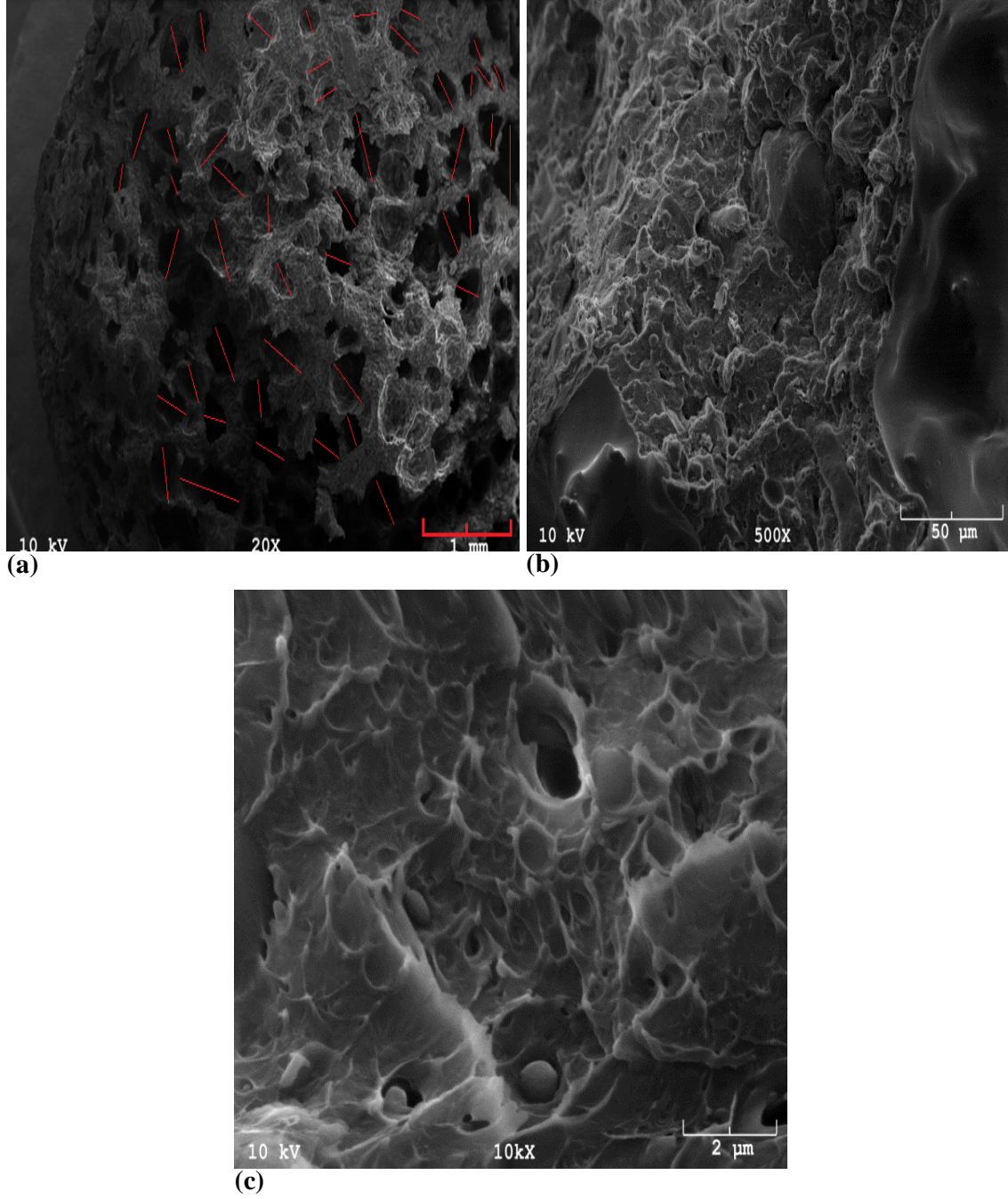
Şekil 4.5 Lubrikantlı köpüklendirilmiş olan SMA/odun unu polimer matris kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görünüşleri.

Şekil 4.6 ve 4.7'deki resimler lubrikant kullanılmadan ve kullanılarak hazırlanan köpüklendirilmiş SMA/ α -selüloz kompozitlerini göstermektedir. Şekillere bakıldığında lubrikantlı örneklerin hücre yoğunluklarının lubrikantsızlara göre daha fazla olduğu ve hücrelerin homojenliğinin öz kısımlarda daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüzey kısımlara doğru hücre yoğunluğunun arttığı ve hücre boyutunun küçüldüğü belirlenmiştir. Lubrikantsız

örneklerin en küçük hücre boyutu 125,00 μm iken en yüksek boyuta sahip hücrenin ise 1562,50 μm olduğu görülmektedir. Yapılan analizler sonucunda hücre yoğunluğunun lubrikantsız örneklerde $6,98\text{E}+06$ hücre/ cm^3 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6 Lubrikantsız köpüklendirilmiş olan SMA – α -selüloz polimer matriks kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görünüşleri.



Şekil 4.7 Lubrikantlı köpüklendirilmiş olan SMA – α -selüloz polimer matris kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görünümleri.

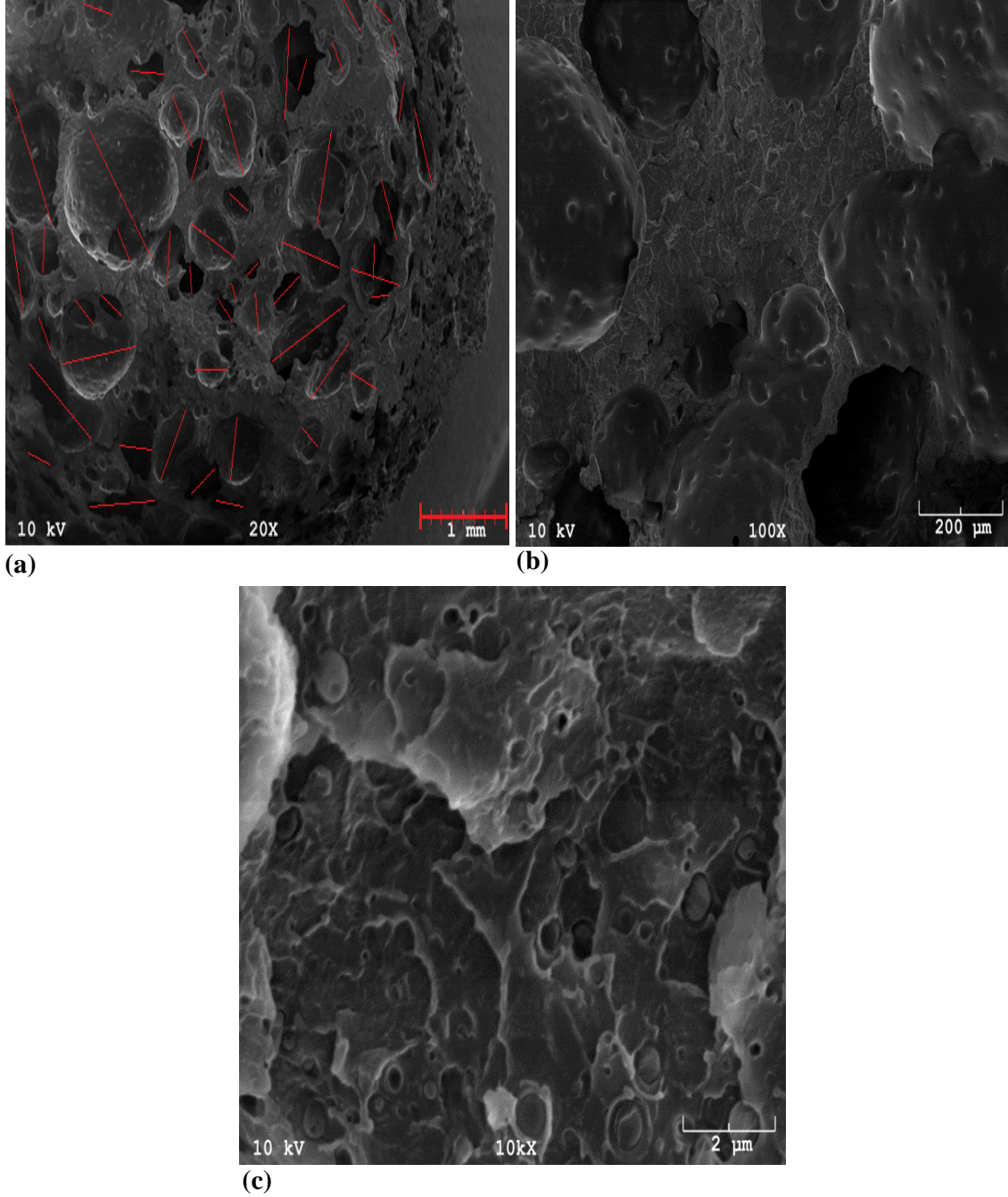
Şekiller incelendiğinde lubrikant ilave edilerek yapılan SMA/ α -selüloz kompozitlerinin morfolojik yapısının lubrikantsız örneklere göre daha farklı olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Lubrikantlı örneklerin lubrikantsızlara göre önemli bir şekilde farklı olduğu gözlenmektedir. Bu durum SMA polimerinin extrudurda yapışma sorunundan yüzeylerde açılan boşluklardan su buharının uzaklaşması ya da gereğinden fazla şişirme maddesinin

bulunmasından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. Lubrikant kullanımıyla bu drumun önüne geçildiği için daha homojen bir yapının oluştuğu söylenebilir. Lubrikantlı örnekler bakıldığında en küçük ve en büyük hücre boyutu 62,50 µm ve 750 µm tespit edilmiştir. Bu örnekler için hücre yoğunluğu 1,58E+07 hücre/cm³ olarak belirlenmiştir. Resimler incelendiğinde lubrikantlı (307,29 µm) örneklerin ortalama hücre boyutlarının lubrikantsızlara (650,78 µm) göre daha küçük olduğu gözlenmiştir.

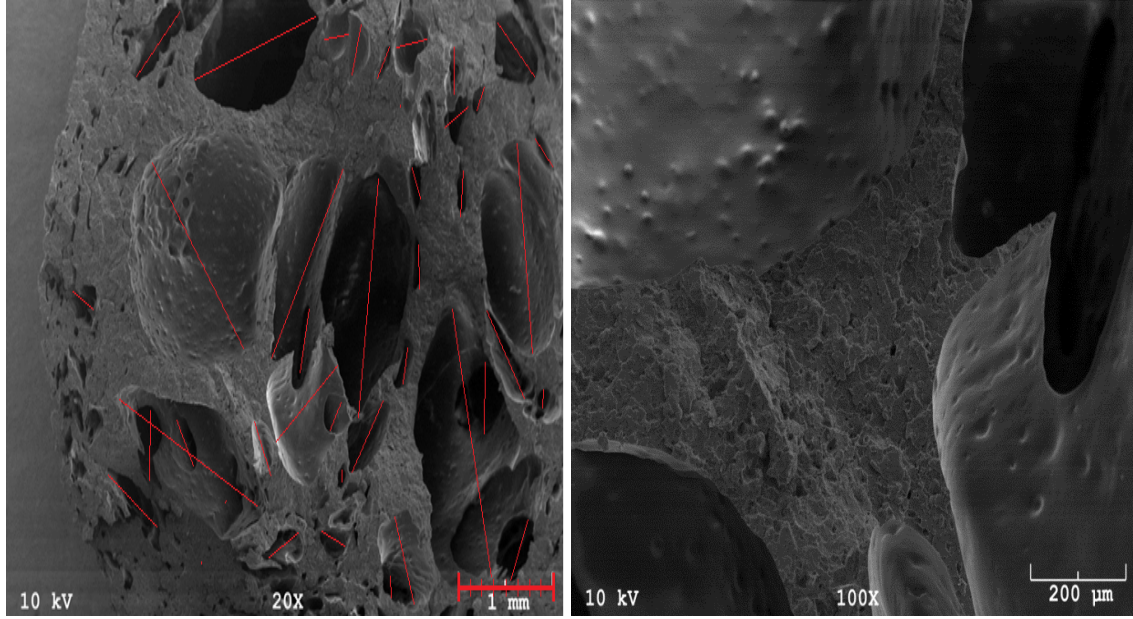
Fotoğraflar incelendiğinde hücre çeper kalınlığının lubrikantsız örneklerden daha ince olduğu görülmektedir. Yapılan incelemeler sonucunda hücre birleşmelerinin lubrikantlı örneklerde daha az olduğu görülmüştür. Lubrikantlı örneklerde hücre sayısının daha fazla olduğu ve buna bağlı olarak hücre yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir. Hücre duvar kalınlıklarına bakıldığında bazı kısımlarda ince, bazılarında ise kalın bir oluşum göze çarpmaktadır. Lubrikantsızlarda ise hücre birleşmelerinden hücre çeper kalınlıklarındaki değişim daha sınırlı olduğu görülmektedir. Özellikle lubrikantlı örnekler göre büyük hücre birleşmeleri göze çarpmaktadır. Lubrikantsızlarda dikkat çeken bir nokta ise hücre oluşumları ya da çekirdeklenmelerin kompozitin yüzey kısımlarda çok daha fazla olmasıdır. Ayrıca bu hücrelerin yatay bir şekilde oluşmaları da hücre çekirdeklenmelerinin gerçekleşmesi sonrası hücre büyümesinin sınırlı olmasındandır. Kısmen büyümüş olan hücrelerin extruderden çıkmasıyla su buharı kompozitten uzaklaşmış ve bu kısımlardaki hücreler sönmüştür. Sönmüş olan bu hücreler soğutma paletlerinde soğuması süresince yüzeydeki hücrelerin yatay hale gelerek kristalleştiği belirlenmiştir. Bu nedenle yapılacak köpüklenmelerde yüzey tabakalarının daha yoğun yapılması bu problemin azaltılmasında önemli bir rol alabilir.

Şekil 4.8 ve 4.9 arasındaki resimler, lubrikant kullanılmadan ve kullanılarak hazırlanan köpüklenmiş SMA/Nanoselüloz kompozitlerini göstermektedir. Kompozitlerin köpüklenmesi üzerine makro ve mikro partiküllerin etkileri birçok çalışmacı tarafından araştırılmıştır ve halen bu çalışmalar sürmektedir. Bu çalışmada makro, partiküllerin yanında nano partiküllerin nasıl bir köpüklenme ve çekirdeklenme etkisi göstereceği araştırılmıştır. Şekillere bakıldığında lubrikantlı üretilen kompozitlerde yüksek oranlarda hücre birleşmelerinin olduğu gözlenmektedir. Bu nedenle büyük boşluklar görülmektedir. Bu kompozitlerde, hücre boyutları yüksek ve hücre yoğunlukları buna paralel düşüktür. Lubrikantsız üretilen SMA matris kompozitlerinde ise hücrelerin daha küçük boyutlu ve hücre yoğunluğunun daha yüksek olduğu söylenebilir. Lubrikant kullanımından dolayı hücre birleşmelerinin daha az sayıda olduğu gözlenmektedir. Yine diğer kompozitlerle

karşılaştırıldığında yüzeye doğru gidildikçe hücre yoğunluğu artmakta ve hücre boyutu düşmektedir. Lubrikantlı örneklerde en düşük hücre boyutu 37,5 mikron iken en büyük boyutlu olan 2062,50 mikron olduğu ve hücre yoğunluğunun $1,63E+06$ hücre/cm³ olduğu hesaplanmıştır. Lubrikantsız örneklerde ise en küçük ve en büyük hücre boyutu 62,50 mikron ve 1250,00 mikron iken hücre yoğunluğu $5,49E+06$ hücre/cm³ olarak belirlenmiştir.

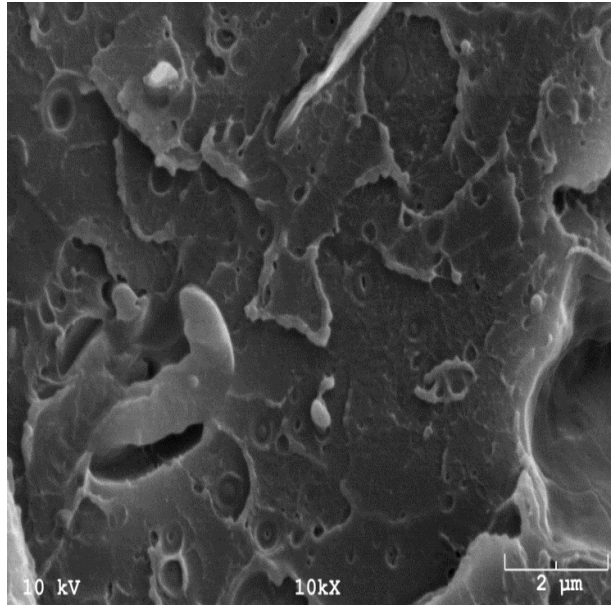


Şekil 4.8 Lubrikantsız köpüklendirilmiş olan SMA/nanoselüloz polimer matriks kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görünümleri.



(a)

(b)



(c)

Şekil 4.9 Lubrikantlı köpüklendirilmiş olan SMA/nanoselüloz polimer matris kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görünümleri.

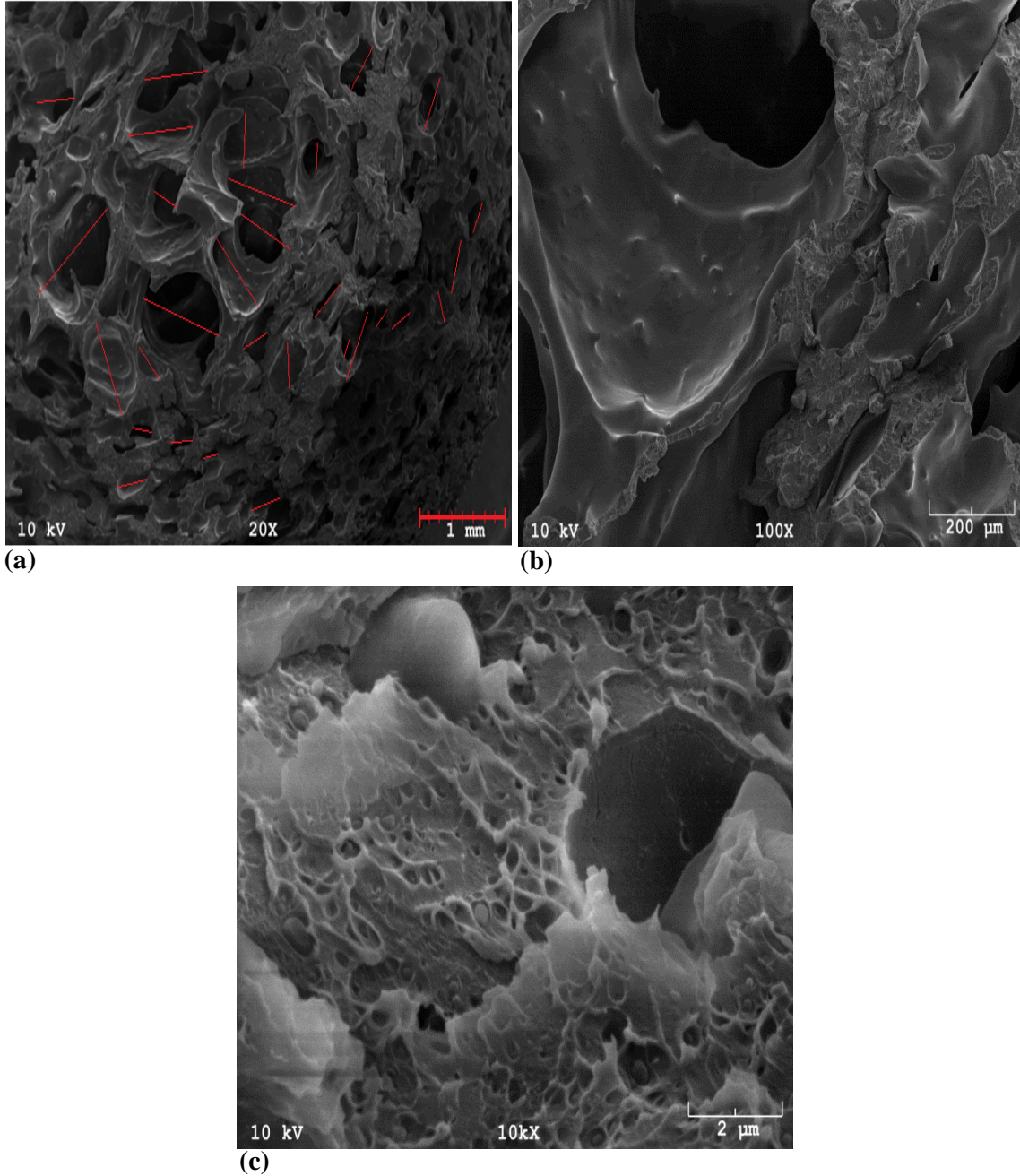
20X resimler incelendiğinde, lubrikantlı örneklerde yüksek oranda hücre birleşmeleri görülmektedir. Buna karşın lubrikantsız örneklerde hücre birleşme oranları daha azdır. Lubrikantsız kompozitler öz bölgelerde sahip olduğu hücre yoğunluğu, lubrikantlı örneklerin öz kısımlarında sahip olduğu hücre yoğunluğundan daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Her iki kompozitte de yüzey kısımlara doğru hücre boyutları düşmekte ve buna bağlı olarak hücre yoğunlukları yükselmektedir. Resimlere bakıldığında bu artış lubrikantsız örneklerde daha

yüksek olduğu belirlenmiştir. Hücre çeper kalınlığı incelendiğinde yine lubrikantlı hücrelerin kalınlıklarının hücre birleşmelerinden daha düşük olduğu görülmektedir. 100X büyütme resimlere bakıldığında da hücre yoğunluklarındaki farklılık göze çarpmaktadır. Lubrikantlı ve lubrikantsız örneklerde hücrelerin bu kadar farklılık göstermesi, kullanılan %4 oranındaki lubrikantın karışım süresince sıvılaştığı, yüksek sıcaklık ve basınç altında buharlaşarak ekstra şişirme materyali olarak görev yapmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, başka bir sebepten nano partiküllerin çalışılmasında önemli bir sorun olan dispersiyon problemi. SMA yüksek yapışkanlığından dolayı tam anlamıyla partiküllerle karışmadığı ve birçok partikülün bir arada kalması ve bu noktada büyük hücrelerin oluşmasına sebep olabilir.

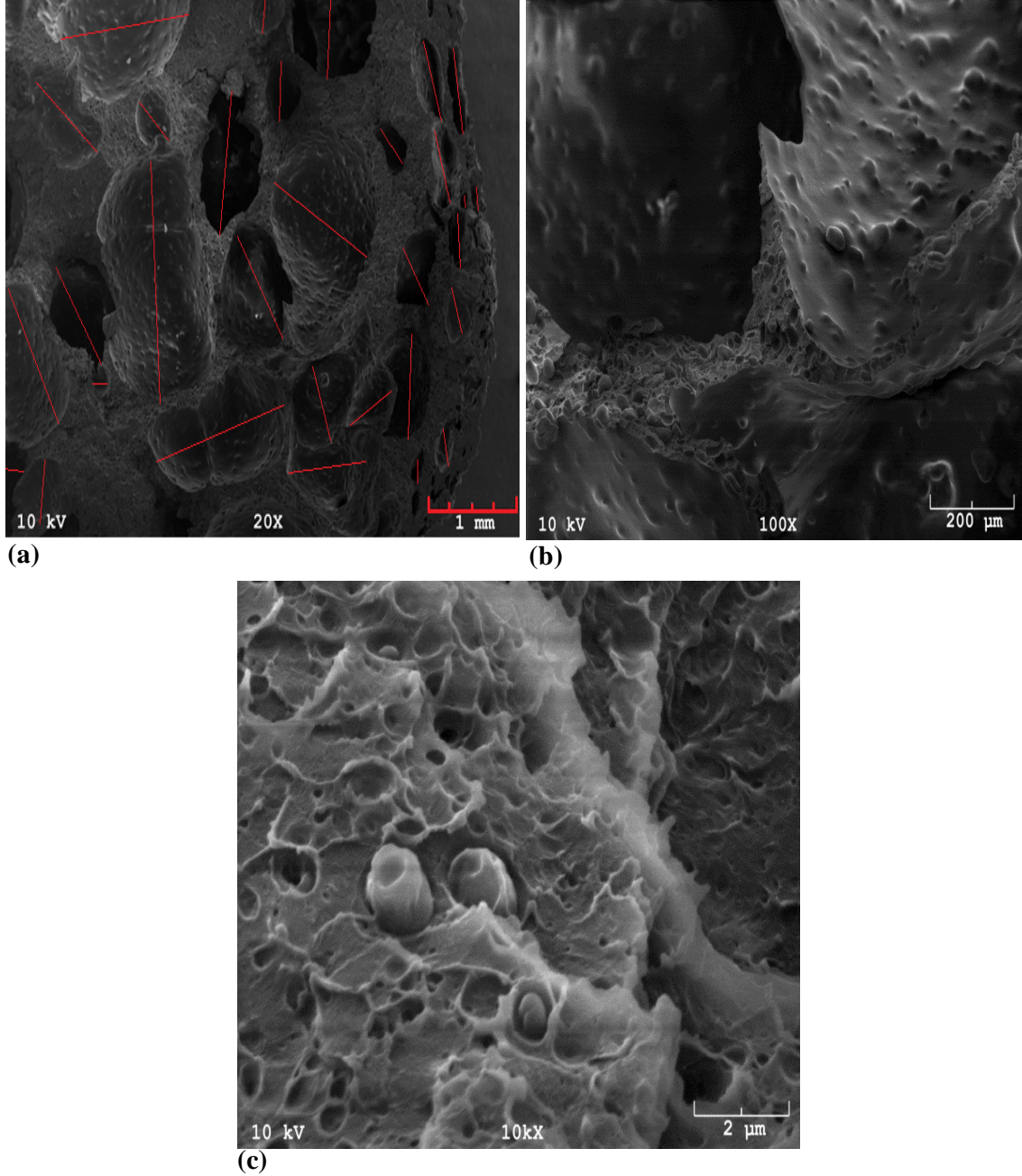
Nanoselülozlarda özellikle hidrojen bağlarından yüksek oranda gruplaşma göstermeleri bu partiküllerin karıştırılmasında çok ciddi problemler oluşturmaktadır. Lubrikant kullanılmış kompozitlerde hücre yoğunluğunun düşük ve çok fazla hücre birleşmelerinin olduğu ayrıca hücre yapısının heterojen olduğu görülmektedir. Lubrikantsız örneklerle karşılaştırıldığında nano selüloz/matriks karışımının ekstruder içerisinde homojen olarak gerçekleştirilemediğini ortaya koymaktadır. Lubrikantın (yağ ve yağ asitleri) özellikle öz kısımlarda şişirme kimyasalı gibi görev yapmış olabileceği düşünülen diğer bir nedendir. Fazladan kullanılan şişirme materyallerinin yüksek oranda heterojenliğe ve hücre birleşmelerine sebep olduğu yapılan birçok çalışmada da belirlenmiştir (Reignier vd. 2006; Sendjarevic ve Klempner 2004). Nano selüloz kullanılan çalışmalarda çok ciddi dispersiyon sorunları olabildiği için, benzer çalışmaların nano partikül kullanılarak yapılması yeni bilgilerin elde edilmesi için önemli olacaktır.

Şekil 4.10 ve 4.11 arasındaki resimler, lubrikant kullanılmadan ve kullanılarak hazırlanan köpüklendirilmiş SMA/Nişasta kompozitlerini göstermektedir. Nişasta-SMA kompozitleri için lubrikant kullanımı hücre boyutlarının büyümesine yol açmıştır. Bununla beraber hücre yoğunluğunun azalmasına sebep olmuştur. Ayrıca bu durumun fazla oranlarda şişirme materyalinden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. Diğer kompozitlerde rastlandığı gibi SMA/Nişasta kompozitlerinde de hücre birleşmelerine rastlanmıştır. Bu nedenle tüm köpüklendirilmiş kompozitlerde hücre birleşmesinden büyük hücre oluşumlarına rastlanmıştır. Kompozitlerde köpüklenme oranının yüksek olması ve yüksek genişleme oranının sağlanmıştır. Buna karşın ekstruder sonrasında örnekler hızla soğutulamadığı için kompozitler elips şeklinde sertleşmiştir. Bu şekilde üretilen örneklerde hücrelerin (özellikle yüzeyinde bulunanların) yatay bir hücre oluşumu göstermesine sebep olmuştur. Buna karşın

en iyi köpüklenme performansı gösteren kompozit nişasta-SMA kompozitleri olmuştur. Yapılan hesaplamalara göre lubrikantsız kompozitlerde hücre boyutları en büyük 1187,50 μm iken en küçük olarak 25,00 μm olarak belirlenmiştir. Bu kompozitlere ait hücre yoğunluğunun ise $8,57\text{E}+07$ hücre/ cm^3 olarak belirlenmiştir. Lubrikatlı üretilen kompozitlerin ise en küçük hücre boyutu 62,50 mikron civarında iken en büyük boyuta sahip olan hücre ise 1875,00 hücre/ cm^3 olduğu ve hücre yoğunluğunun ise $5,49\text{E}+06$ hücre/ cm^3 olarak bulunmuştur.



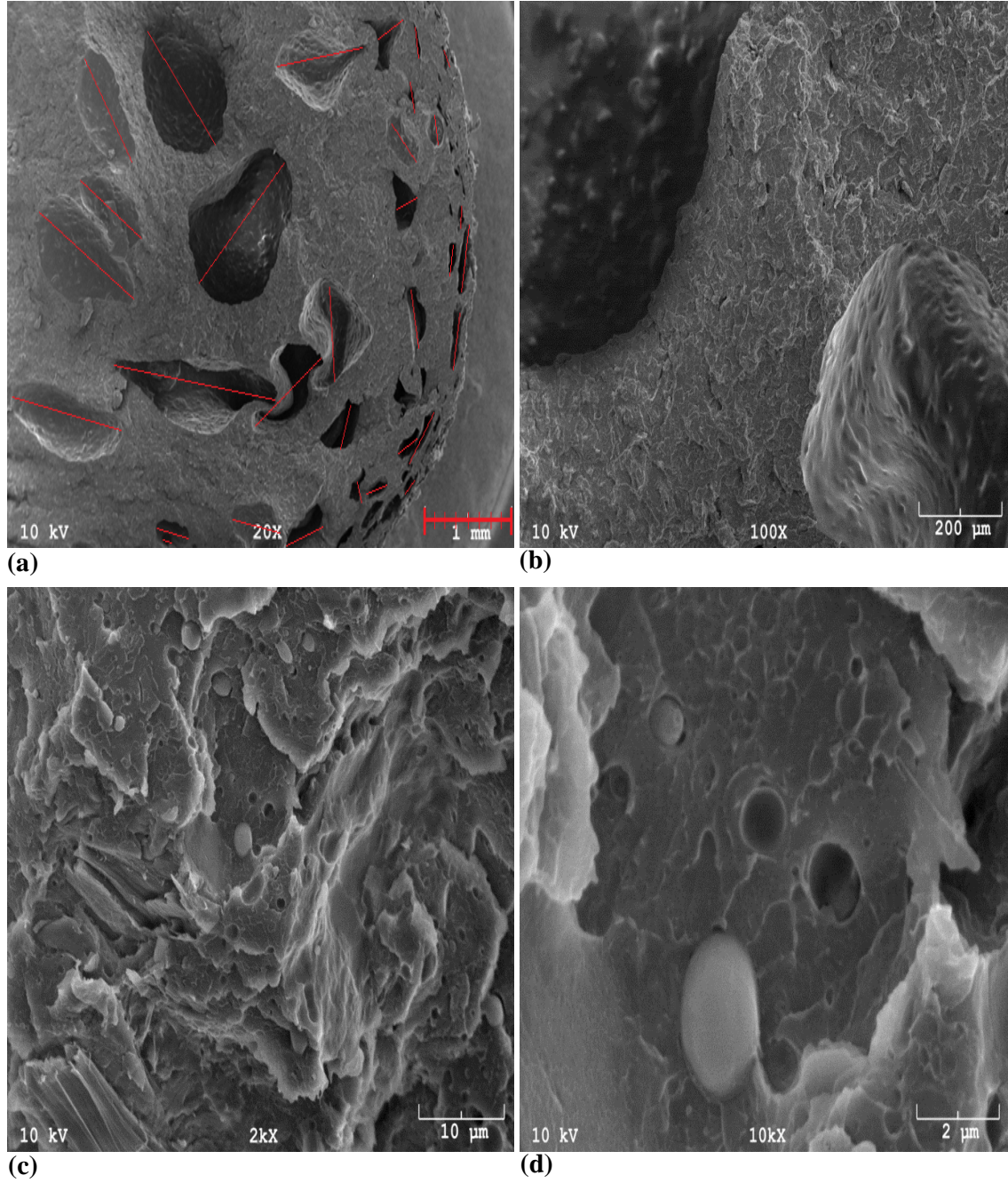
Şekil 4.10 Lubrikantsız köpüklendirilmiş olan SMA/nişasta polimer matris kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görünüşleri.



Şekil 4.11 Lubrikantlı köpüklendirilmiş olan SMA/nişasta polimer matris kompozitinin (a) 20x, (b) 500x ve (c) 10kx büyütmedeki görünümü.

Şekil 4.12'deki resimler, lubrikant kullanılarak hazırlanan köpüklendirilmiş SMA/MKS kompozitlerini göstermektedir. Lubrikantsız örnekler çok benzer olduğu için konulmamıştır. Köpüklendirme işlemi sonucunda en kötü performansı gösteren partikül mikrokristalin selüloz olmuştur. Bu durum MKS ve SMA arasında elde edilen su miktarının az olması ve köpüklendirme işlemi için bu su miktarının yeterli gelmemesinden kaynaklandığı söylenebilir.

Şekillere bakıldığında elde edilen örneklerin parçasal olarak köpüklendirilebildiği görülmektedir.



Şekil 4.12 Köpüklendirilmiş olan SMA/Mikrokristalin selüloz polimer matris kompozitinin (a) 20x, (b) 500x, (c) 10kx ve (d) 10 kx büyütmedeki görünümleri.

SMA-MKS kompozitlerinde elde edilen hücrelerin büyük boyutlarda olduğu ve hücre yoğunluğunun köpüklendirmenin tam anlamıyla gerçekleşmemesinden düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, öz kısımlarda büyük olan hücrelerin yüzeylere doğru küçüldüğü ve

hücrelerin sayısının artmasına paralel olarak hücre yoğunluğunun arttığı göze çarpmaktadır. Şekiller incelendiğinde hücrelerin SMA/Nişasta kompozitlerinde olduğu gibi yatay bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda en büyük hücre boyutunun 1187,50 mikron civarında olduğu ve en küçük hücre boyutunun ise 62,5 mikron olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre hücre yoğunlukları $6,86E+05$ hücre/cm³ olarak belirlenmiştir. MKS selüloz için lubrikantlı ve lubrikantsız örnekler arasında çok fazla bir değişim fark edilmemiştir. Lubrikantsız örneklerde en büyük hücre boyutunun 1145,00 mikron civarında olduğu ve en küçük hücre boyutunun ise 62,5 mikron ve hücre yoğunlukları $1,09E+06$ hücre/cm³ olarak belirlenmiştir.

Köpüklendirilmiş SMA-Nano/Makro partikül termoplastik kompozitlerinin köpük morfolojisi araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre genellikle öz kısımlarda daha yüksek olan hücre boyutlarının dış tabakalara doğru küçüldüğü belirlenmiştir. Hücre yoğunluğunun hücre boyutlarına göre özden dış tabakalara doğru arttığı da elektron resimlerinde gözlenmektedir. Genellikle elde edilen kompozitlerin köpük hücrelerinin birleşmesi sonucunda büyük hücrelerin meydana geldiği bulunmuştur. Nano partikül kullanılarak yapılan köpüklendirmede büyük heterojen oluşumların çok fazla olduğu makro partiküllerde ise bu oluşumların daha az olduğu gözlenmiştir. Özellikle odun unu ve α -selüloz kullanılarak elde edilen kompozitlerde hücrelerin daha homojen olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan MKS partiküllerinin bu tip köpüklenme yönteminde kullanılmasının da yeterli köpüklendirici elde edilemediği için, elde edilecek poroz yapının parçalı olacağı söylenebilir. Elde edilen hücre morfolojisi kısaca Tablo 4.11 ve 4.12’de özetlenmiştir.

Tablo 4.11 Köpüklendirilmiş kompozitlere ait hücre boyutları ve hücre yoğunlukları.

Örnekler	Lubrikantlı			Lubrikantsız		
	Hücre Boyutu (μm)	Hücre Yoğunluğu (Hücre/cm ³)	Hücre Duvar Kalınlığı (μm)	Hücre Boyutu (μm)	Hücre Yoğunluğu	Hücre Duvar Kalınlığı (μm)
SMA/Nişasta	633,10	$5,49E+06$	187,55	320,37	$8,57E+07$	33,18
SMA/Odun Unu	471,15	$1,07E+07$	98,21	292,06	$4,96E+07$	62,35
SMA/Nanoselüloz	534,26	$1,63E+06$	108,48	429,69	$5,49E+06$	56,99
SMA/MKS	532,55	$6,86E+05$	147,32	522,55	$1,09E+06$	138,63
SMA/ α -selüloz	307,29	$1,85E+07$	76,19	650,78	$6,98E+06$	96,73

Tablo 4.12 Köpüklendirilmiş kompozitlere ait hücre özellikleri.

Örnekler	Lubrikantlı			Lubrikantsız		
	Hücre Sayısı	En Küçük Hücre Boyutu (μm)	En Büyük Hücre Boyutu (μm)	Hücre Sayısı	En Küçük Hücre Boyutu (μm)	En Büyük Hücre Boyutu (μm)
SMA/Nişasta	60	62,50	1875,00	150	25,00	1187,50
SMA/Odun Unu	75	125,00	937,50	125	125,00	500,00
SMA/Nanoselüloz	40	37,50	2062,50	60	62,50	1250,00
SMA/MKS	30	62,50	1187,50	35	62,50	1145,00
SMA/ α -selüloz	115	62,50	750,00	65	125,00	1562,50

Sonuçlara göre köpüklendirme en iyi SMA/Nişasta kompozitlerinde sağlanmıştır. Köpüklendirmenin en başarısız olduğu kompozitler ise SMA/MKS için olduğu söylenebilir. Köpüklenme α -selüloz ve odun unu kompozitleri için elde edilen hücreler daha homojen, hücre boyutları birbirlerine yakın ve hücre yoğunluğunun yüksek olduğu belirlenmiştir.

Benzer bir çalışmada yüksek yoğunluklu poli etilen (YYPE), etilen vinil asetat ve yıllık bitki unları kullanılarak, kimyasal bir şişirme materyali ile köpüklendirme yapılmıştır. Elde edilen verilere göre hücre yapısının köpüklendirici miktarına göre önemli oranlarda değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca yıllık bitki unu kullanımının artışına bağlı olarak hücre boyutlarının küçüldüğü ve hücre yoğunluğunun büyük oranlarda arttığı belirlenmiştir (Hemmasi vd. 2011). Bu durum iki şekilde açıklanabilir. Birincisi, matriksin erime Viskozitesi köpüklendirme süresince yükselir ve partikül oranının artması, hücre büyümesine karşı direncin artmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle küçük hücreli yapılar meydana gelebilir. İkincisi ise, polimer matriks içerisinde homojen dağılmış olan partiküllerin, hücre morfolojisini iyileştirmesinden kaynaklanabilir (Matuana vd. 1998). Aynı zamanda yapılan çalışmalar sonucunda partiküllerin hem çekirdeklenme maddesi olarak görev yaptığı hem de bu oluşan çekirdeklenme etkisinin heterojen olmasına sebep olduğu belirlenmiştir (Rodrigue vd. 2001).

Yine yapılan bir çalışmada, şişirme maddesinin oranları sabit tutulmuştur. Bu durumda matriks içerisinde köpüklendirme için yeterli oranda gaza ulaşamadığı belirlenmiştir. Bu nedenle elde edilen hücrelerin küçük ve dar olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, örneklerin hücre yapısında heterojen büyümeye çok fazla rastlanmadığı belirlenmiştir (Rodrigue ve Gasselin 2003; Zang vd. 2005). Fakat, çalışmamızda köpüklendirme için kullanılan su buharı miktarının sabit olmadığı ve farklı oranlara ulaştığı için hücreler arasındaki heterojenliklerin

fazla olduğu söylenebilir. Bu nedenle örneklerin yüzey kısımlarında hücre büyümesinin tam olarak gerçekleşmediği belirlenmiştir. Farklı oranlarda şişirme maddeleri kullanıldığında (çalışmamızda olduğu gibi), şişirme kimyasalları polimer matrikse düşük miktarda etki etmektedir. Buna bağlı olarak hücreler hacimce küçük ve yoğunlukları yüksek olmaktadır. Tam aksine; şişirme materyali yüksek oranlarda polimere etki ettiğinde hücrelerin boyutları ya da hacimleri artmakta veya var olan küçük hücreleri daha da büyütürken heterojen büyümeye sebep olduğu belirlenmiştir (Klempner ve Frisch 1991). Bu nedenle SMA/nanoselüloz ile yapılan kompozitlerde çok büyük ve çok küçük hücre oluşumuna sebep olduğu söylenebilir. Hücre boyutlarına göre kompozitlerin sahip oldukları hücre duvarları kalınlıkları da farklılık göstermektedir. Hücre boyutları ne kadar küçük olursa kompozitler o kadar kalın hücre duvarına sahip olurken hücre boyutları arttıkça hücre duvarlarının da incelendiği gözlenmektedir.

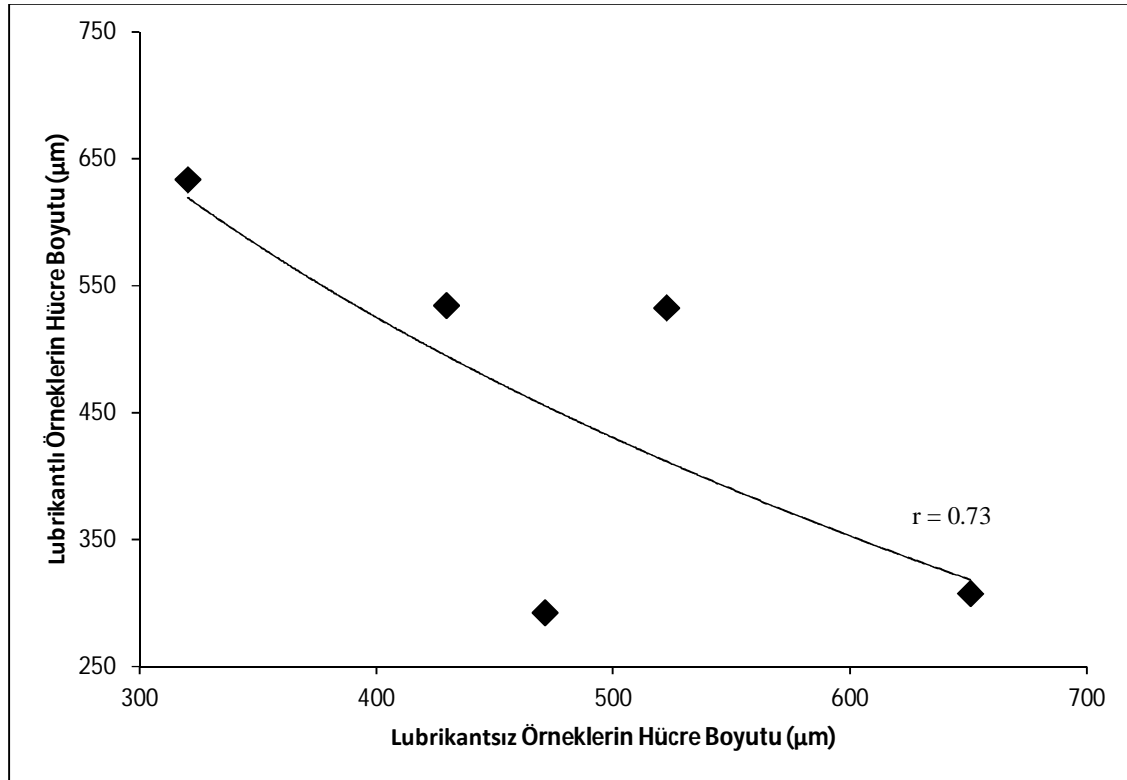
Han ve Gardner (2010) yaptıkları çalışmada, SMA ve odun unu karışımları yan ürün su (hidroksil grubu ile maleik anhidrit gruplarının reaksiyonu sonucunda oluşan su) ile köpüklenmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, kompozitlerin özünde elde edilen köpük hücrelerinin heterojen ve büyük boyutlarda olduğu ve ayrıca hücre yoğunluğunun yüzey tabakalarına göre daha az olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca bazı hücrelerin köpüklenme süresince aşırı büyüyerek birbirlerinin sınırlarına girdikleri ve daha sonra birleşerek büyük hücreleri oluşturdukları belirlenmiştir. Bu durumun kompozitlerde yoğunluğu veya ağırlığı azalttığı için önemli bir avantaj olabileceğine vurgu yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda kompozitin öz kısımlarında hücre boyutlarının 100 mikron ile 2 mm arasında değiştiği; buna karşın yüzey kısımlarında birkaç mikron çapında hücrelerin bulunabileceği ifade edilmiştir. Elde edilen hücrelerin yoğunluğunun açık hücreli yapıda olduğu belirlenmiştir.

Yine yapılan başka bir çalışmada PVC polimeri, odun unu ve çok duvarlı karbon nano tüp kullanılmıştır. Bu karışım ekzotermik kimyasal köpükendirici olarak Azodikarbon Amit yardımıyla basınçla kalıplama yöntemi kullanılarak köpükendirilmiştir. Karbon nano tüp kullanılan kompozitlerin hücre yoğunluklarının yüksek olduğu ve hücre boyutlarının küçük olduğu belirlenmiştir. Karbon nano tüp yardımıyla odun polimer kompozitlerinde iyi poroz yapıların oluşturulabileceği ifade edilmiştir (Farsheh vd. 2011).

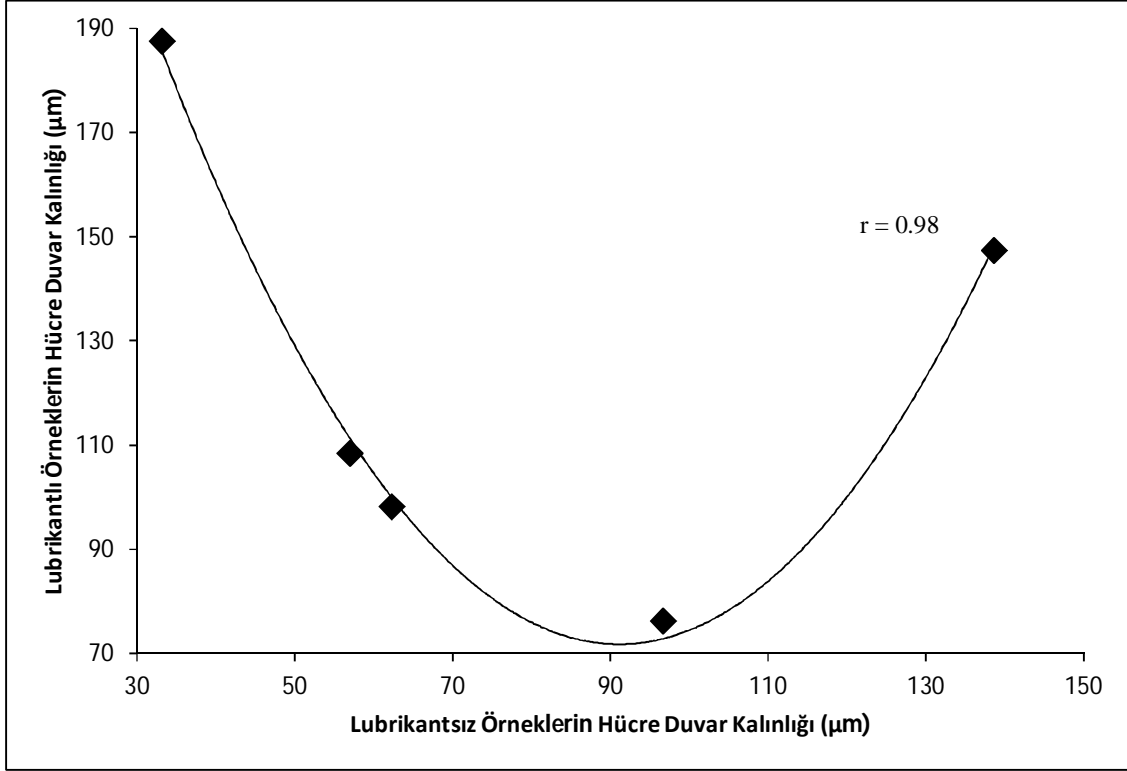
Guo vd. (2007) yaptıkları çalışmada polietilen, odun unu ve %5 nano kil kullanılmış ve nano partikülün köpükendirme üzerinde etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, nano kil ilavesi

ile hücrelerin daha küçük olduğu ve birim hacimdeki hücre sayısı (hücre yoğunluğunun) arttığı belirlenmiştir. Nano partikül kullanılmasıyla hücre çekirdeklenme mekanizmasının bozulmasına neyin sebep olduğu henüz bilinmemesine rağmen, nano partiküllerin heterojen çekirdeklenme oranını artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada, çekirdeklenmeyi engelleyen aktivasyon enerjisinin nano partiküllerin varlığı ile ani bir düşüş göstermiştir. Bu durumun çekirdeklenme oranını artırdığını ve oluşan hücrelerin sayısının artmasına olumlu etkiler sağladığı belirlenmiştir. Buna karşın nano partiküllerle yapılan köpüklendirmelerde genellikle bozuk hücrelerin meydana geldiği ve heterojen çekirdeklenmenin yoğun bir şekilde olduğu belirlenmiştir.

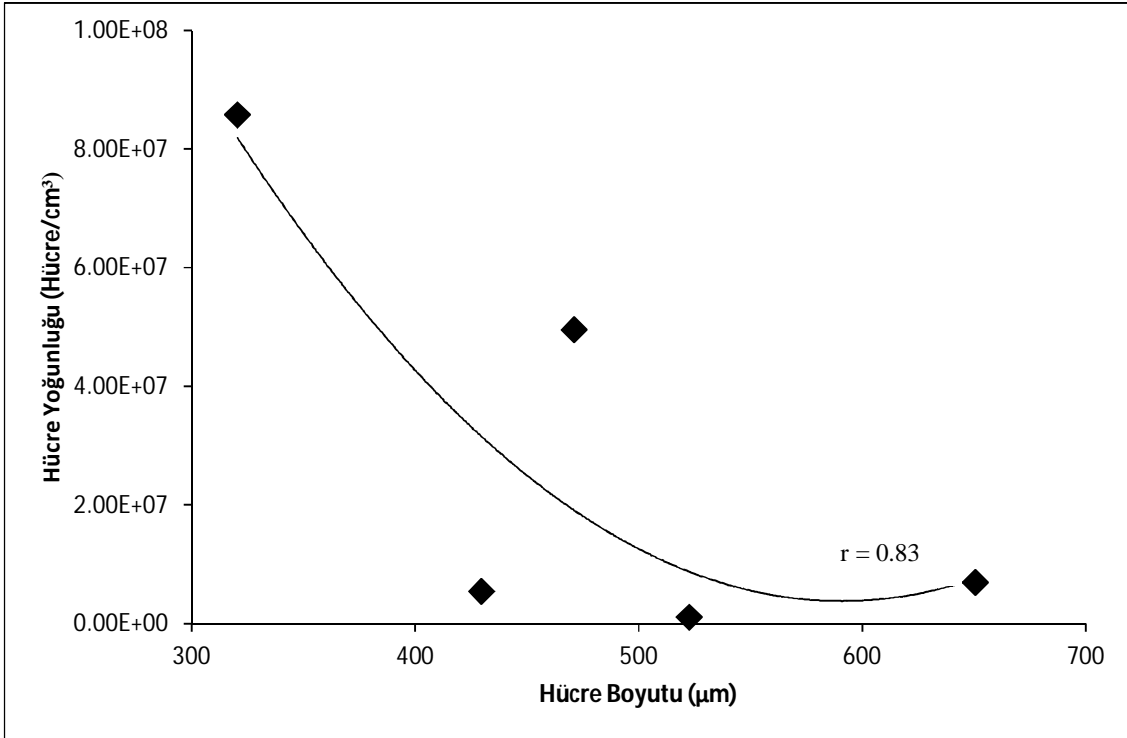
Çalışmamızda, morfolojik analizlerden elde edilen verilerden köpük yoğunluğu, ortalama hücre boyutu ve hücre çeper kalınlığı arasında ilişkiler Şekil 4.13 – 4.20’de verilmiştir. Bu şekillere göre hücre yoğunluğu ve boyutları arasında bir ters orantı olduğu söylenebilir. Ayrıca, bu iki değişkenin bir biri arasında önemli bağlantılar olduğu da görülmektedir.



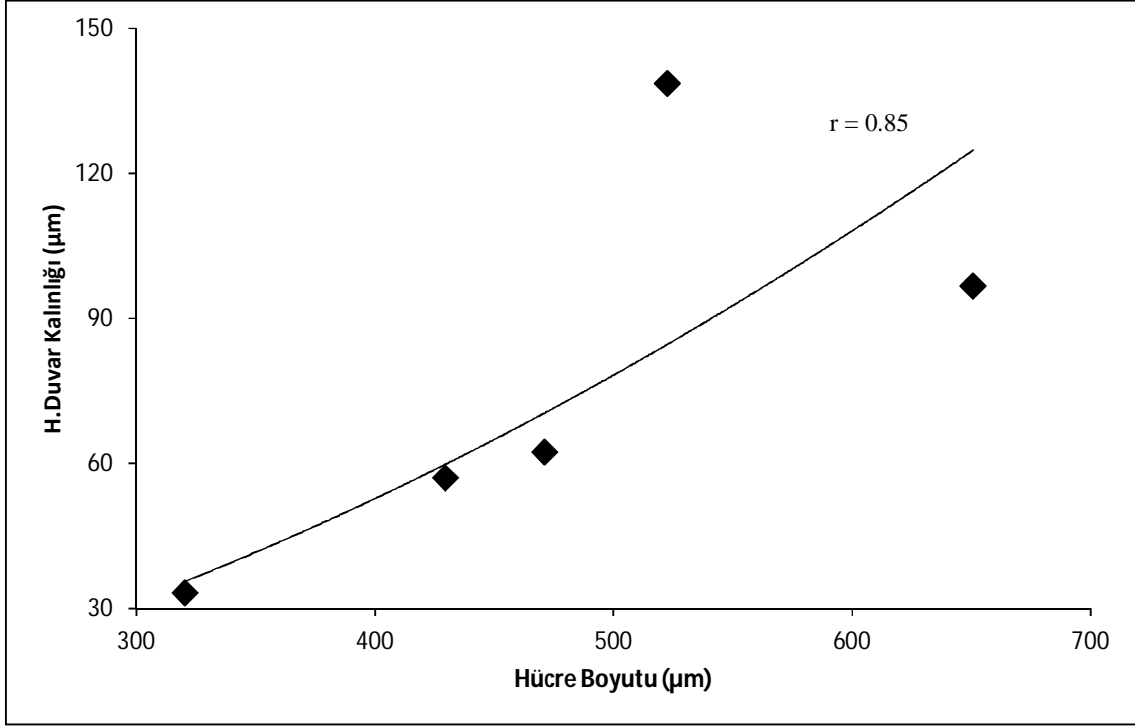
Şekil 4.13 Köpüklendirilmiş kompozitlerin hücre boyutları arası ilişki.



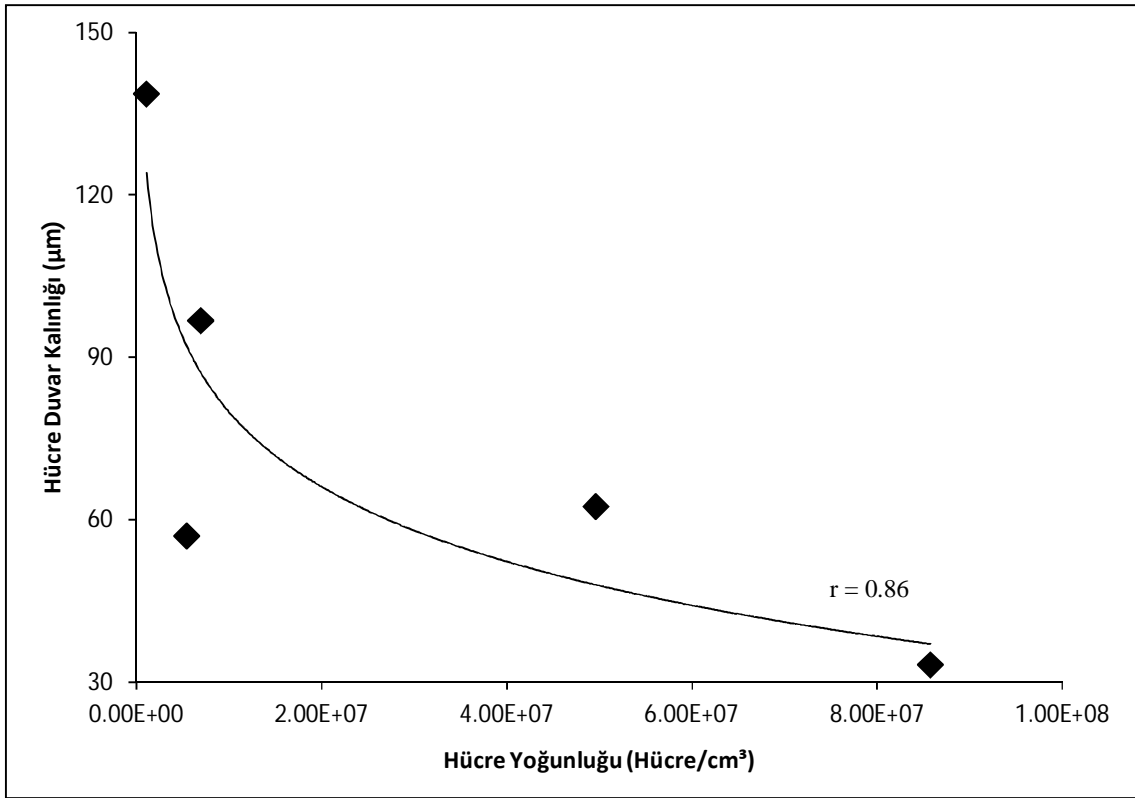
Şekil 4.14 Köpüklendirilmiş kompozitlerin hücre duvar kalınlıkları arası ilişki.



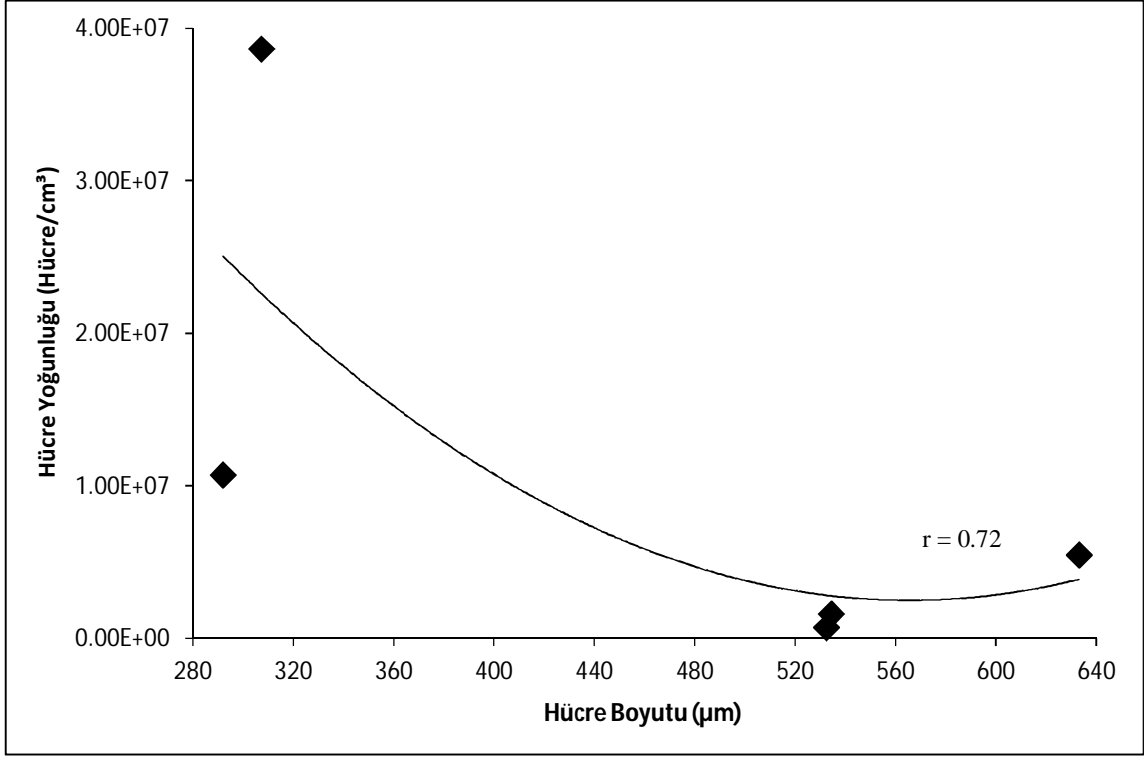
Şekil 4.15 Lubrikantsız örneklerde hücre boyutu ve hücre yoğunluğu arası ilişki.



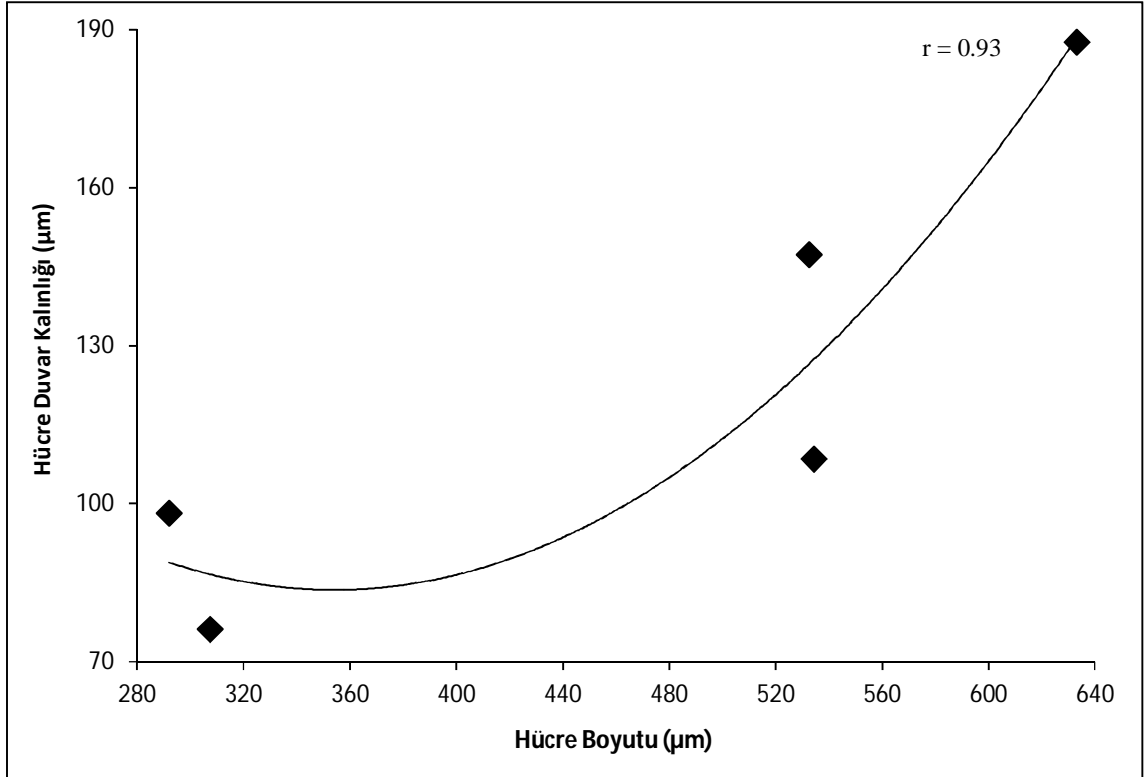
Şekil 4.16 Lubrikantsız örneklerde hücre duvar kalınlığı ve hücre boyutu arası ilişki.



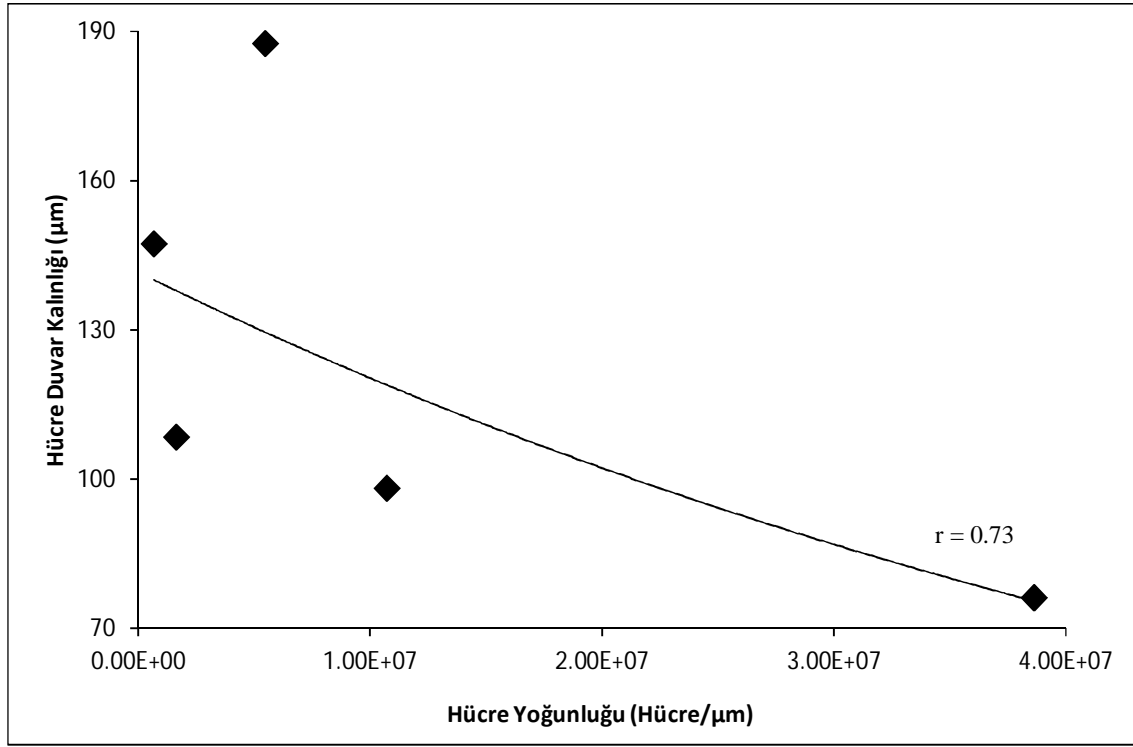
Şekil 4.17 Lubrikantsız örneklerde hücre duvar kalınlığı ve hücre yoğunluğu arası ilişki.



Şekil 4.18 Lubrikantlı örneklerde hücre boyutu ve hücre yoğunluğu arası ilişki.



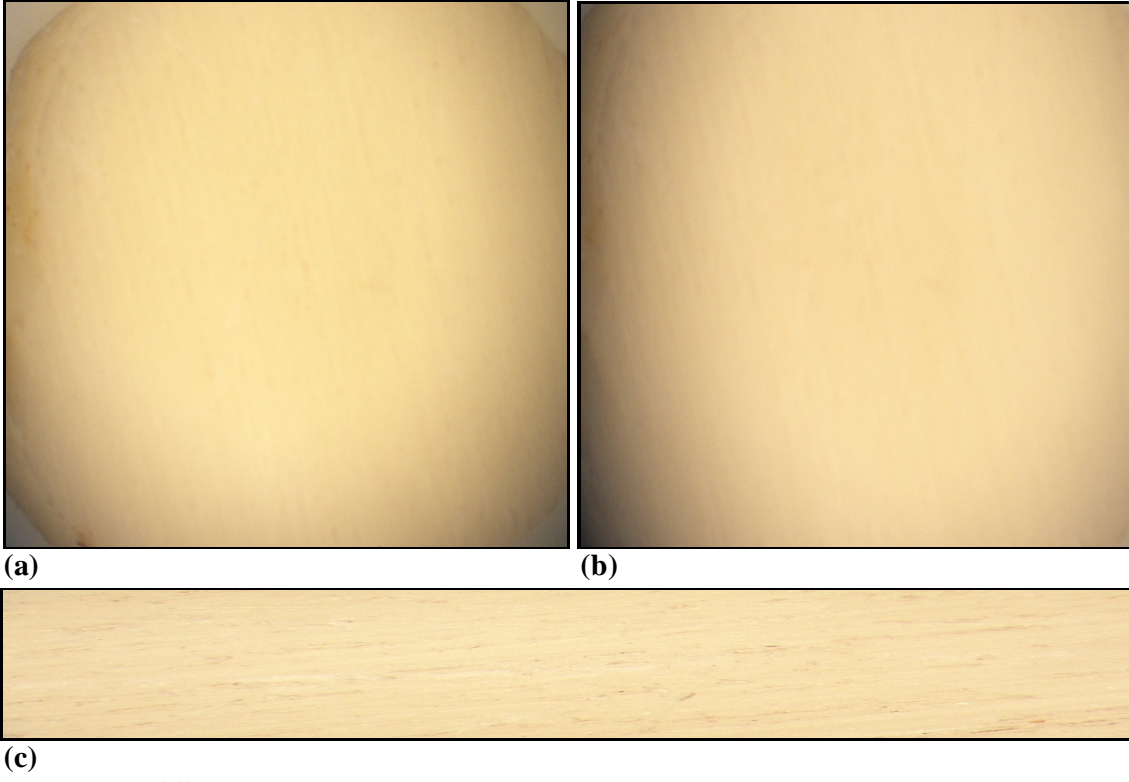
Şekil 4.19 Lubrikantlı örneklerde hücre boyutu ve hücre duvar kalınlığı arası ilişki.



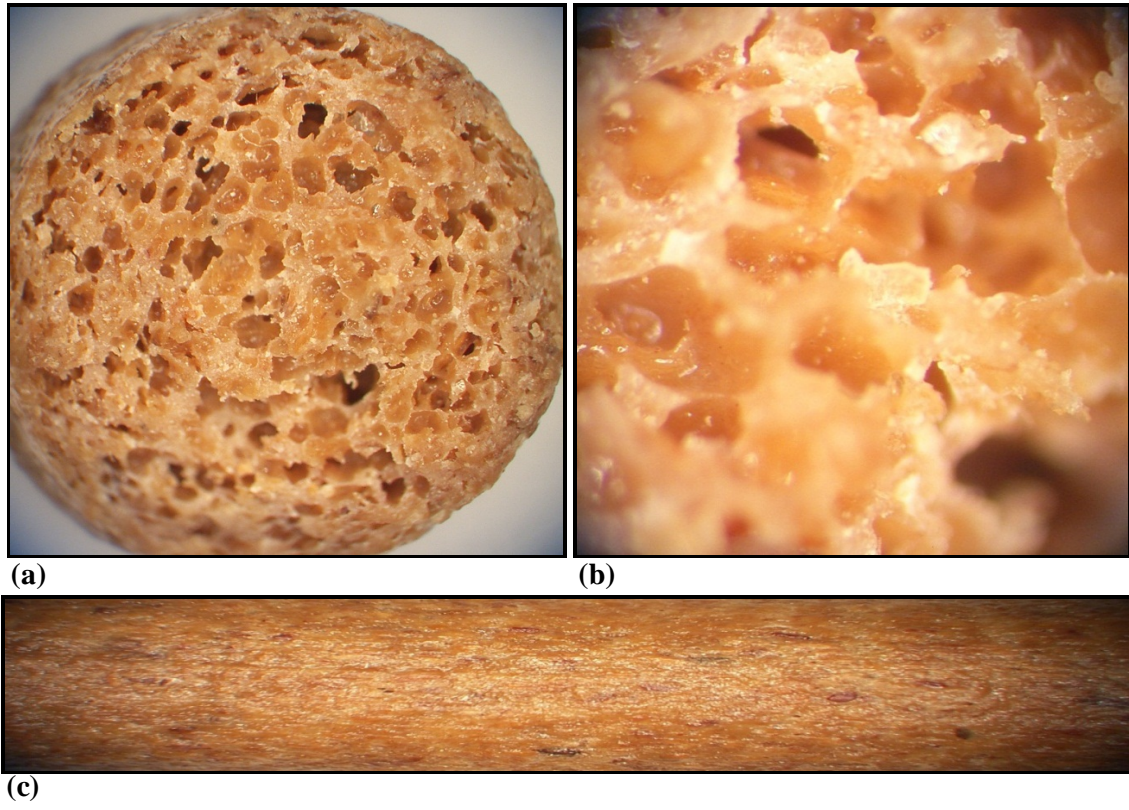
Şekil 4.20 Lubrikantlı örneklerde hücre duvar kalınlığı ve hücre yoğunluğu arası ilişki.

4.3.1.2 Stereo Mikroskop Analizi

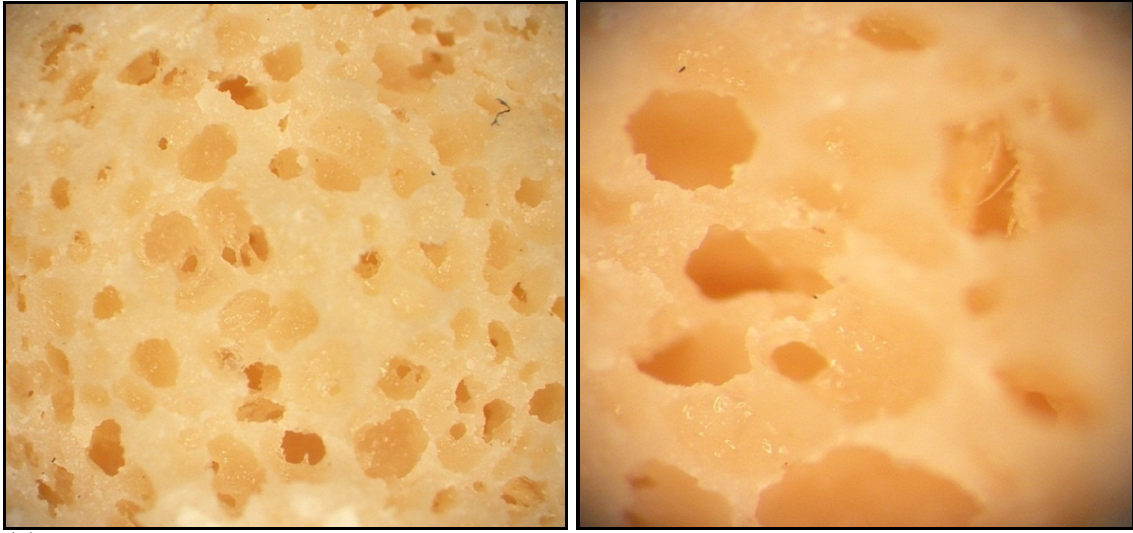
Benzer yoğunluk dağılımlarına sahip tek tip tabaka halinde olan kompozitler yan ürün su kullanılarak çift vidalı ekstruder yardımıyla elde edilmiştir (Şekil 4.21 – 4.26). Elde edilen kompozitlerin köpüksü yapısı stereo mikroskop yardımıyla incelenmiştir. Köpük hücrelerinin boyutları kompozit içerisinde buldukları yerlere göre değişiklik göstermektedir. Şekiller SZX7 Stereo Mikroskobu kullanılarak 5.6X ile 7X (400 μm ile 1 mm) arasında büyütme kullanılarak çekilmiştir. Han ve Gardner (2010) yaptığı çalışmada ekstruder sonrası köpüklendirilmiş olan eriyiğin soğutularak tekrar kristalleşmesi süresince polimer matriks içerisinde hücre büyümesi meydana geldiğini belirlemişlerdir. Oluşan bu hücre oluşumunun heterojen çekirdeklenme şeklinde gerçekleştiğini belirlenmiştir. Yüzey tabakalarında ise çok küçük hücreler meydana geldiğini bulmuşlardır. Bu oluşan heterojen hücrelerin partiküllerin topaklandığı bölgelerde daha yoğun olduğunu belirlemişlerdir. Aynı oluşum bu çalışma da elde edilen örneklerde de tespit edilmiştir. Birkaç hücrenin birleşmesiyle daha büyük hücrelerin olduğu elektron mikroskobunda da belirlendiği gibi stereo mikroskopuyla da net bir şekilde görülebilmektedir. Bu şekilde hücre birleşmelerinin gerçekleşmesi kompozitlerin yoğunluklarında heterojenliklerin artmasına sebep olmaktadır.



Şekil 4.21 Saf SMA polimer kompozitinin stereo mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.22 Köpüklendirilmiş SMA – odun unu kompozitinin stereo mikroskop görüntüleri.



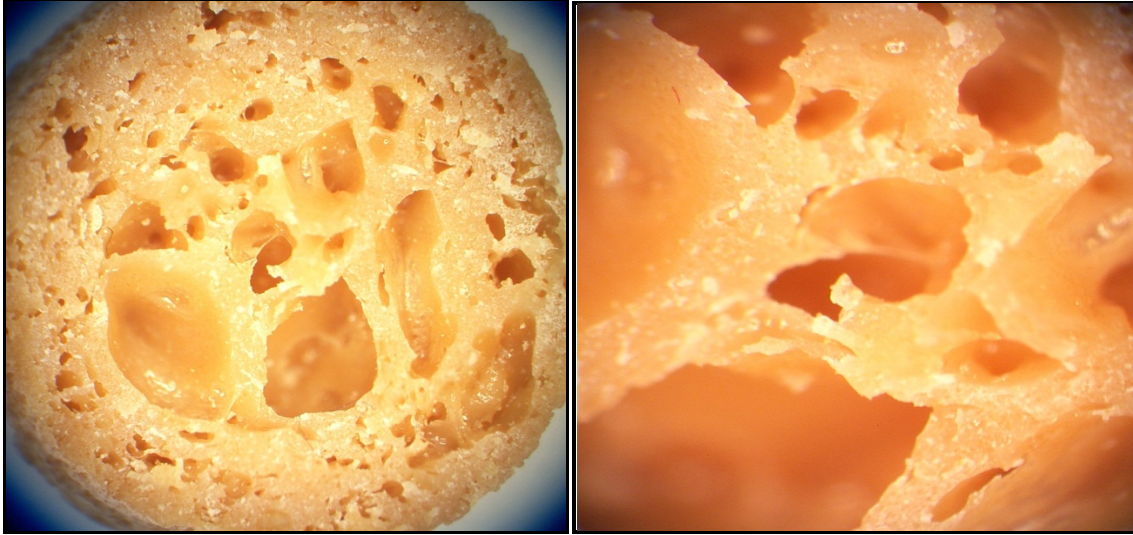
(a)

(b)



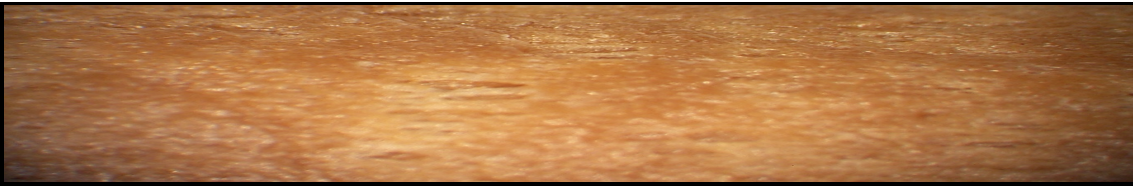
(c)

Şekil 4.23 Köpüklendirilmiş SMA – α -selüloz kompozitinin stereo mikroskop görüntüleri.



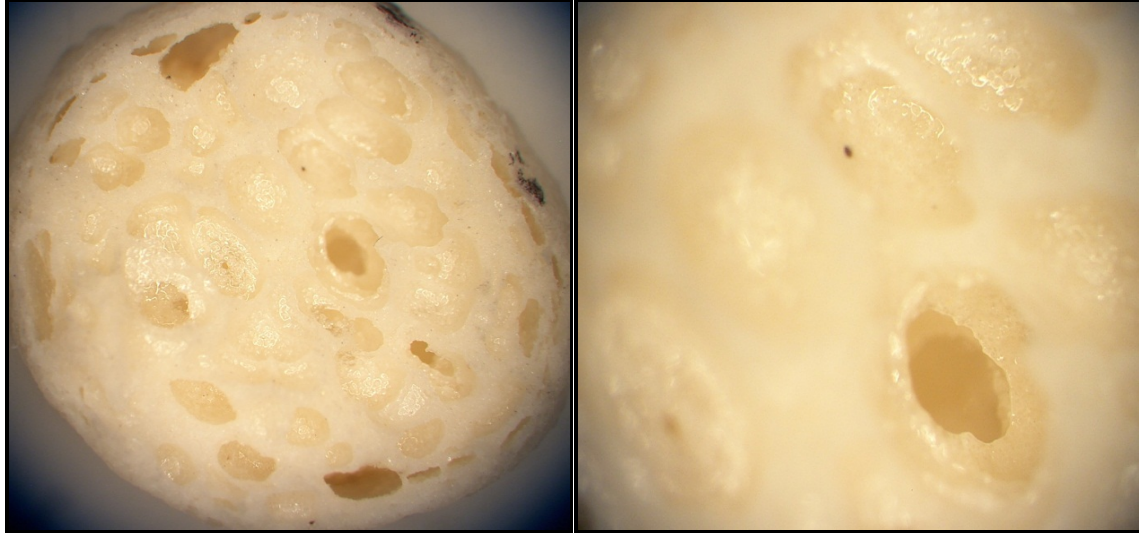
(a)

(b)



(c)

Şekil 4.24 Köpüklendirilmiş SMA – nanoselüloz kompozitinin stereo mikroskop görüntüleri.



(a)

(b)



(c)

Şekil 4.25 Köpükendirilmiş SMA – nişasta kompozitinin stereo mikroskop görüntüleri.



(a)

(b)



(c)

Şekil 4.26 Köpükendirilmiş SMA – MKS kompozitinin stereo mikroskop görüntüleri.

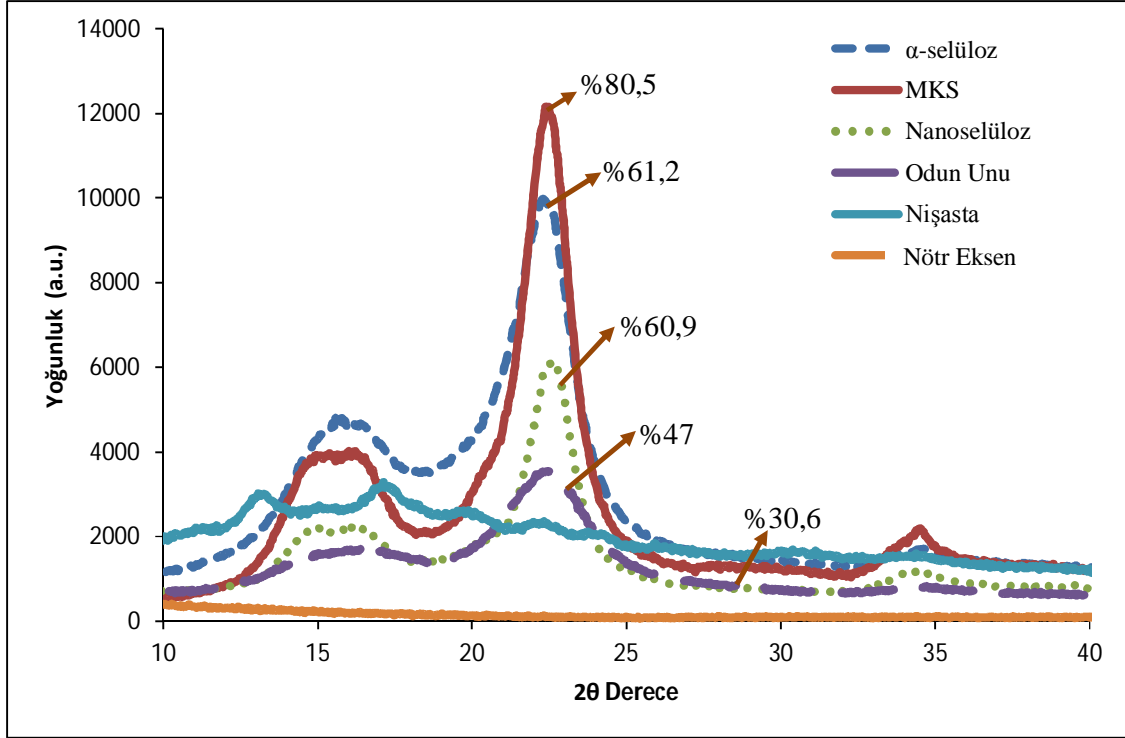
Elde edilen kompozitlerde görülen hücre birleşmeleri, hücrelerin dağılımlarının ve boyutlarının heterojen olmasına ya da açık veya kapalı hücreler gibi hücre yapılarının oluşumuna sebep olabilmektedir. Genellikle köpüklendirilmiş kompozitlerinde köpük hücrelerinin, hücre membranlarındaki boşluklardan ya da kırılmış hücrelerden açık hücre yapılarına sahip oldukları bilinmektedir. Ayrıca, bu şekildeki çalışmalarda erime direnci erime elastikiyeti büyük önem taşımaktadır. Partiküllerin eklenme oranları ya da eklenme hızları bu özellikleri etkileyebileceğinden büyük öneme sahiptir. Özellikle, yüksek oranlarda eklendiklerinde zayıflayan erime direncinden dolayı hücre duvarlarının membranları zayıflar. Şişirme materyalinin matriks içerisinde ilerlemesiyle bu membranlar kolayca kırılabilmektedir ve bu durum hücre birleşmelerini artırmaktadır (Han ve Gardner 2010).

Şekillere bakıldığında kompozitlerin yüzey tabakalarına yakın kısımlarda hücre boyutları azalmış ve hücre yoğunlukları artmıştır. Hücre boyutlarının 25 mikron ile 2,18 mm arasında değiştiği belirlenmiştir. Öz kısımlara doğru gidildikçe hücre boyutları artmakta ve hücre yoğunlukları azalmaktadır. Öz kısımlardaki hücre büyümeleri yoğunluk azalması için olumlu etkiler gösterebilmesine rağmen mekanik özellikler için bu durum olumsuz bir sonuç doğuracağı söylenebilir. Hücre boyutları yüzeyde genellikle 100 mikron ile 2 mm civarındadır. Hücre yapıları genelde açık sistemdir. Yüzey tabakalarında ise 50 mikron altında birkaç hücre bulunabilmektedir. Sonuç olarak hedeflenen yan ürün olan su ile elde edilmek istenen köpüklendirilme sağlanmıştır. Bu köpüklendirmenin hücre boyutları, daha az heterojen olan α -selüloz ve odun için daha etkili olduğu söylenebilir. Buna karşın nişasta köpüklenme sonrası büyük hücre yapılarına sahip olmuştur ve bu nedenle kompozitin yoğunluk azalması fazla olacaktır. Ayrıca genişleme oranları da dikkate alındığında SMA/Nişasta kompozitlerin daha yüksek performans gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmada SMA/MKS kompozitleri ise SMA ve mikrokristalin selüloz arasında oluşması beklenen yeterli yan ürün elde edilememesi sonucunda köpüklendirme kısmen başarılabilmiştir. Bu nedenle bu yöntem MKS için uygun bir yöntem değildir.

4.3.1.3 Partikül Kristalinitesinin Köpük Morfolojisi Üzerine Etkisi

Polimer ya da polimer matriks kompozitlerin köpüklenmesi, polimerde hızlı bir şekilde çözünürlülüğü azalan şişirme materyalleriyle doyurulmasıyla sağlanabilmektedir. Genelde, yarı kristalin polimer köpüklerin selülar yapısını kontrol etmek, amorf polimerlerinkinden daha zordur. Çünkü; şişirme materyalleri kristal yapıda çözünmedikleri için köpüklenme

işlemi süresince köpüklendirilen polimer/gaz karışımı homojen bir dağılıma sahip olmamaktadır (Michaels ve Bixler 1961a,b). Üstelik, hücre çekirdeklenmesi yarı kristalin polimerlerin heterojen doğasından homojen bir hücre yapısı elde edilememektedir. Bu kısımda, partiküllerin kristalliklerinin elde edilecek poroz yapıyı nasıl etkileyeceğini belirlemek için X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD) kullanılarak elde edilen partikül kristalinite Index değerlerinin poroz yapı üzerine etkisi araştırılmıştır.



Şekil 4.27 Kompozitlerde kullanılan nano/makro partiküllerin X – ışını kırınım analizi.

Şekil 4.27'ye bakıldığında en yüksek tepe noktasını MKS partikülünün verdiği görülmektedir. Diğer selüloz esaslı partiküller de MKS'un tepe noktası gösterdiği koordinatlarda tepe noktaları göstermekte ve MKS göre daha düşük tepe noktası göstermektedir. En düşük tepe noktaları ise Nişasta'ya aittir. Elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan kristalinite Index değerleri Tablo 4.13'de verilmiştir. Elde edilen verilere bakıldığında grafikteki en yüksek tepe noktası olan MKS'un en yüksek kristalinite indeks değerine sahip olduğu ve bu değer % 80,50 olduğu belirlenmiştir. Yine Tablo 4.12'ye bakıldığında; odun unu, α-selüloz ve nanoselüloz'un kristalinite indeks değerlerinin sırasıyla % 47, % 60,9 ve % 61,2 olduğu belirlenmiştir. En düşük kristalinite indeks değerinin ise % 30,6 ile nişasta partikülüne ait olduğu bulunmuştur. Zhang vd. (2011b,c) nanoselüloz'un elde edilmesi ve üretilmesi üzerine

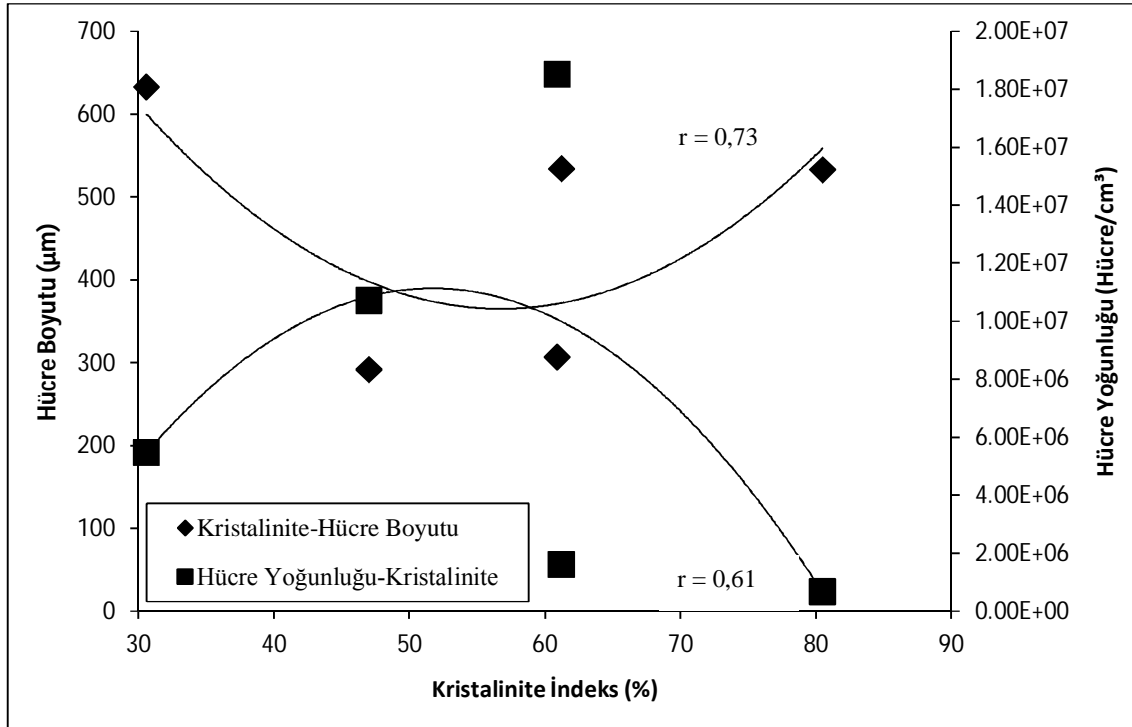
yaptığı çalışmada nanoselülozun kimyasal yöntemle elde edilmiş ve nano selülozun kristalinite indeksinin %59 ile %70 arasında değiştiğini belirlemiştir. Başka bir çalışma da ise ağartılmış ve ağartılmamış buğday sapından elde ettikleri kâğıt hamurlarını kullanılarak holoselüloz, selüloz ve alfa selülozun kristalinite indeksleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; holoselüloz için kristalinite indeksinin %65, selüloz için %55.2 ve alfa selüloz için ise %46.4 olarak bildirmişlerdir (Gümüşkaya ve Usta 2002). Çalışmamızda alfa selüloz için elde edilen sonuçlara göre bu değer daha düşük olmasının yıllık bitki saplarındaki alfa selülozlarla, odundan elde edilenler arasındaki farktan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Buna karşın Selüloz II ile yapılan kristallik analizinde ise Selüloz II için kristalinite indeksi %61 ile %67 arasında değiştiği belirlenmiştir (Hindeleh ve Johanson 1974).

Tablo 4.13 Kompozitlerde Kullanılan Nano/Makro Partiküllerin Kristalinite İndeksleri

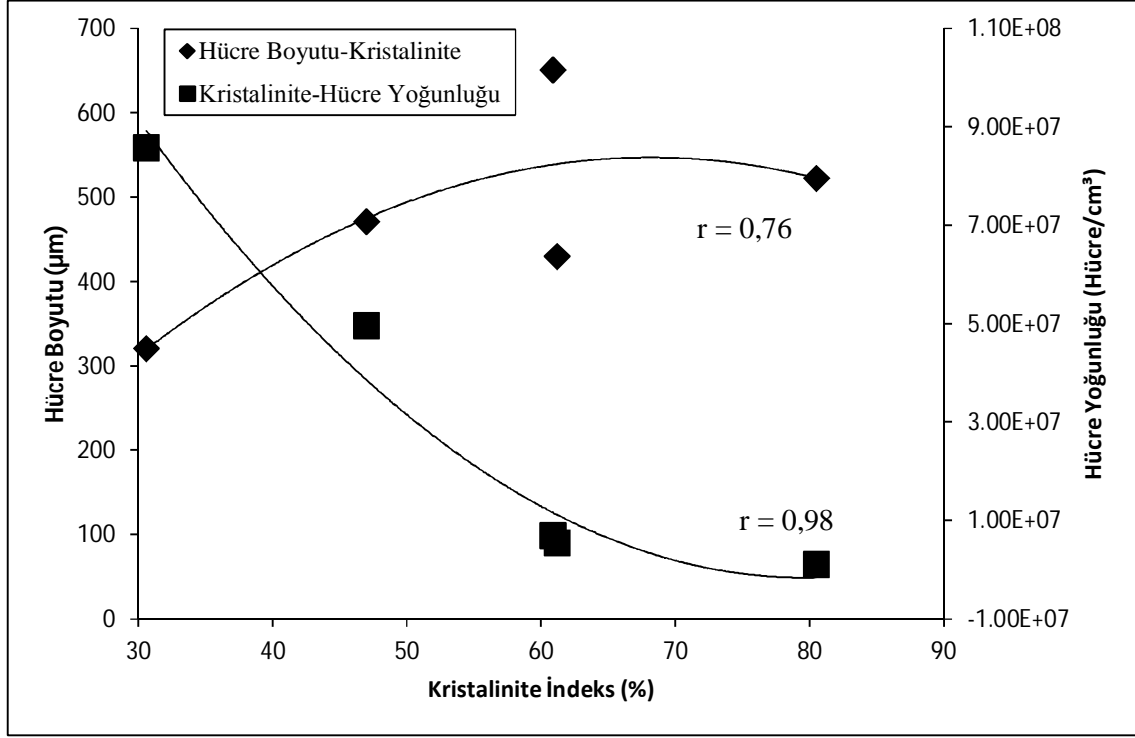
Örnekler	Kristalinite İndeksi (%)
Nişasta	30,6
Odun Unu	47
α -selüloz	60,9
Nanoselüloz	61,2
MKS	80,50

Literatürle karşılaştırıldığında, X Işını Kırınım Spektroskopu (XRD) ile sonrası elde ettiğimiz sonuçlarla benzerlik gösterdiği söylenebilir. Odun unu ile yapılan bir çalışmada, odunun yıllık halkalarına göre kristallik değerlerindeki artışlar araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda yıllık halka sayısı arttıkça odunun kristalinite indeks değerlerinin %39,6 ile başlayıp 14. yıllık halkaya gelindiğinde %50,2 ile maksimum değere ulaştığı bildirilmiştir. Yıllık halka sayısının 42. halkaya ulaşması sonucunda kristalinite indeksinin %43,6' ya düştüğü belirlenmiştir. Bu halkadan önceki diğer belirtilmeyen halkalarda bu değeri %47'ler civarında değiştiği bulunmuştur (Anderson vd. 2003). Çalışmamızda elde edilen verilere göre odunun kristallik indeksinin %47 olduğu düşünüldüğünde benzer değerlere ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca, nişastanın kristalinite indeksinin araştırıldığı başka bir çalışmada da bu değer %30 civarı olduğu belirtilmiştir. Fakat, bu sonuç mısır nişastasası için belirlenen bir değer olduğu için bu değer patates nişastasası için ± 5 oranında değişebileceği tahmin edilmektedir (Rindlav-Westling vd. 2002). Yine nişastayla yapılan başka bir çalışmada nişastanın kristalin indeks değerinin %30 ile 40 arasında olduğu belirlenmiştir (Nuwamanya vd. 2010). Sonuçta tüm bu elde edilen referans sonuçlarına bakıldığında belirlenen kristalinite değerlerinin doğruluk paylarının yüksek olduğu söylenebilir. Köpüklenmeyle elde edilen farklı poroz yapıları

üzerinde, kristallik indeks değerlerinin etki ettiği söylenebilir. Daha düşük kristalinite'ye sahip örnekler daha çok amorf bölgeler içerdikleri için gazla doyurulmaları süresince daha fazla gaza ihtiyaç duyabilmektedirler. Artan gaz miktarı, köpüklenme süresince daha fazla termodinamik kararsızlık ve daha büyük hücre popülasyon yoğunluğuna sebep olabilmektedir (Park vd. 1998a,b). Yapılan başka bir çalışmada Antunes (2010) karbon nano lifi ve nano killerle desteklenmiş polipropilen kompozitleri üzerinde kristalinitenin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar nano kompozitlerin, poli propilen polimer kompozitlere göre daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kristalinitenin artışı nano partiküllerin iyi dispersiyonlarının önemli etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Nano partiküllerin çekirdeklenme etkilerinin iki partikül içinde benzer olduğu belirlenmiştir. Kristalinite indeksleri poli propilen polimer kompozitleri için 46,2% iken nano killerle destekli kompozitlerde %49 civarı olduğu; buna karşın karbon nano fiber için kristallik indeksinin % 46 ile %49 arasında değiştiği belirlenmiştir. Sonuçta partikül kristalinitesinin hücre yapısı üzerine etkisinin olduğu ve morfolojik yapıyı değiştirdiği ifade edilmiştir. Çalışmamızda, elde edilen partikül kristalinitesi ve hücre yoğunluğu arasında bir ilişki olup olmadığı araştırılmıştır. Bunun için belirlenen sonuçlar aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4.28 Lubrikantlı örneklerde kristalinite indeks ve hücre yoğunluğu arası ilişki.



Şekil 4.29 Lubrikantsız örneklerde kristalinite indeks ve hücre boyutu arası ilişki.

Elde edilen kristalinite indeks ve hücre yoğunluğu arasındaki ilişki Şekil 4.28 ve 4.29'da verilmiştir. Şekillere bakıldığında kristalinitenin artışıyla hücre yoğunluğunun düştüğü görülmektedir. Kristalinitenin en düşük olduğu SMA/Nişasta kompozitlerinin yüksek bir genişleme ve iyi bir köpüklenme elde edilmesine rağmen SMA/Odun unu ve SMA/ α -selüloz kompozitleri, küçük hücreli ve hücre yoğunluğu en yüksek kompozit olmuştur. Sonuç olarak, kullanılan partiküllerin kristalinitesinin köpüklenme üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda düşük kristallığe sahip olan örneklerin köpüklendirilmesi süresince karışım daha fazla yumuşayabilmektedir. Bu nedenle matriksin gerekenden fazla plastikleşmesi, hücrelerin çekirdeklenmesini ve büyümesini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir (Doroudiani vd. 1996). Benzer olarak, bir çalışmada, Poli laktik asit kompozitlerinin morfolojisi üzerine kristalinitenin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kristalinitenin PLA kompozitlerinin hücre yapılarını etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca yüksek kristallığe sahip PLA kompozitlerinde; gaz çözünürlüğünün düştüğünü, matriks sertliğinin arttığını ve bu nedenlerle daha zor köpüklenme meydana geldiği bilirlenmiştir (Zhai vd. 2009).

4.3.2 Fiziksel Özellikler

Köpüklendirilmiş SMA/Partikül kompozitlerinin fiziksel özellikleri üzerinde, oluşan porozitenin nasıl etki gösterdiği araştırılmıştır. Özellikle meydana gelen reaksiyon sonucunda, fonksiyonel grup sayısındaki azalmanın sonucu olarak, su absorpsiyonlarında, şişme ve yoğunluk gibi temel özellikleri üzerine reaksiyonun etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

4.3.2.1 Köpüklenme Sonunda Elde Edilen Genişleme Oranları

Köpüklenme ile polimer matriks kompozitlerin şok dirençlerini ve yumuşak yapısı iyileştirilebilmektedir. Ayrıca, hacimdeki artışla malzeme maliyeti de olumlu olarak etkilenmektedir (Martini vd. 1982; 1984). Termodinamik kararsızlık (polimer eriyiğinde gaz çözünürlüğünün hızlı bir şekilde düşmesi) sonucunda köpüklenme oluşarak elde edilen kompozitlerde genişleme olmaktadır. Bu durumu daha iyi yönetebilmek için çift vidalı ekstruder kullanılmış ve genişleme oranları belirlenmiştir. Elde edilen verilerin Varyans Analizi Tablo 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.14 Köpüklendirilmiş kompozitlerin genişleme oranlarına ait varyans analizi.

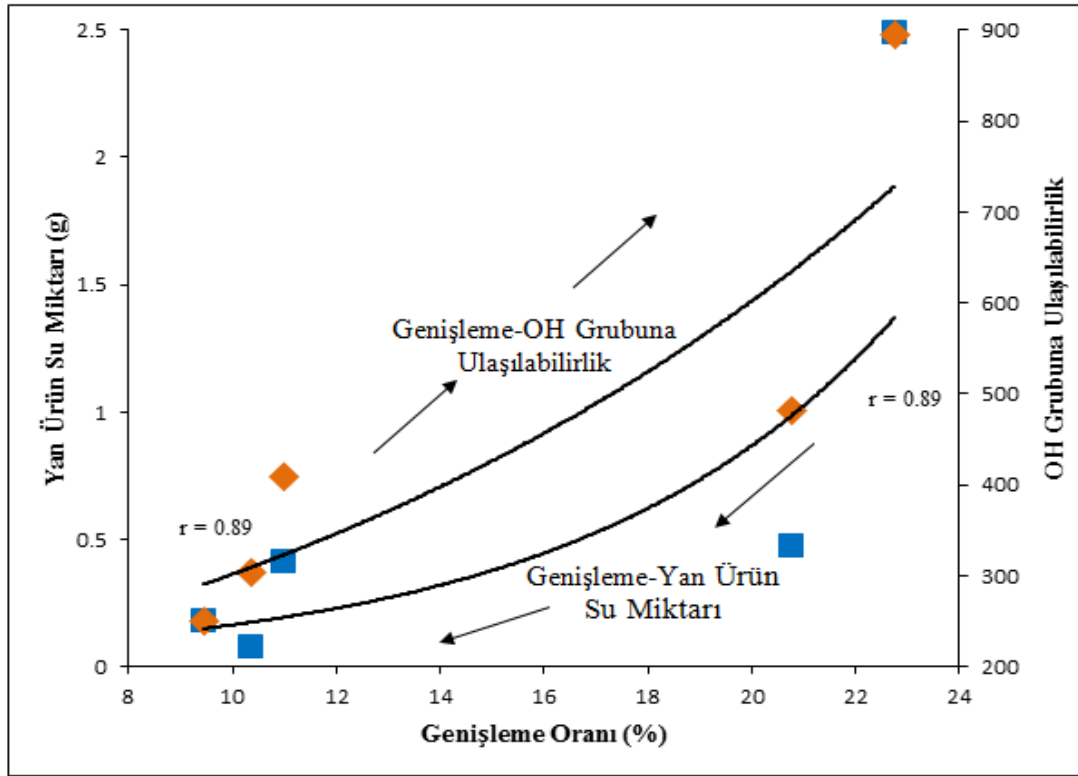
Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Önem Seviyesi
Gruplar Arası	4204,52	4	1051,13	177,28	0,000*
Gruplar İçinde	711,48	120	5,92		
Toplam	4916,01	124	*) p < 0,05		

Varyans analizine göre çalışmada kullanılan köpüklendirilmiş örneklerde meydana gelen genişleme değerleri anlamlı bir farklılık göstermiştir. Tablo 4.15 göre en yüksek genişleme oranı SMA/Nişasta kompozitlerinde elde edilmiştir. Bu durumun reaksiyon sonucunda elde edilen şişirme maddesi olan suyun diğer partiküllerden daha yüksek olduğundan yada nişasta partikülünün yumuşak ve zayıf bir moleküler yapıya sahip olmasından kaynaklanmış olabileceği tahmin edilmektedir. Yine Tablo 15'e göre en düşük genişleme miktarı odun ununda gerçekleşmiştir. Yapılan Duncan testine göre odun unu, nanoselüloz ve mikrokristalin selüloz arasında istatistiksel bir farklılık bulunamamasına rağmen diğer partiküller arasında önemli bir farklılık vardır.

Tablo 4.15 Köpükendirilmiş kompozitlerin genişleme oranları ve Duncan testi.

Örnekler	Ortalama (%)	Standart Sapma (±)	Varyasyon Katsayısı (%)	Duncan Test
SMA + Nişasta	22,75	3,02	13,27	a
SMA + α -selüloz	20,77	2,72	13,09	b
SMA + Nanoselüloz	11,01	1,41	12,81	c
SMA + Odun Unu	9,45	0,91	10,24	c
SMA+MKS	10,35	2,53	14,78	c

Köpüklenme sonrası genişleme değerleri, hidroksil grubuna ulaşılabilirlik ve elde edilen su miktarı arası ilişki araştırılmıştır ve elde edilen sonuç Şekil 4.30' da gösterilmiştir.



Şekil 4.30 Toplanan sıvı miktarı ve hidroksil grubuna ulaşılabilirlik arası ilişki.

Şekle bakıldığında, toplanan yan ürün ve genişleme oranı arasında $r=0,89$ oranında bir korelasyon olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda OH grubuna ulaşılabilirlik ve genişleme oranı arasında da $r=0,89$ oranında bir korelasyon olduğu vardır. Elde edilen veriler genişleme oranının hem yan ürün su miktarına, hem de OH grup sayısı arasında benzer ilişki olduğunu göstermiştir. Bu durumda genişleme üzerinde her iki değişkenin de önemli etkisinin olduğu söylenebilir.

Yapılan bir çalışmada talk dolgulu Polipropilen matriks kompozitleri, CO₂ ile köpüklendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre şişirme materyalinin miktarının artmasıyla kompozitlerin genişleme oranlarının arttığı gözlenmiştir. Gereğinden daha yüksek sıcaklıklarda köpüklendirme yapılmasıyla; gazın yayılımında, gaz oranının büyük miktarının yüzeylerden uzaklaştığı belirlenmiştir. Bu nedenle, istenilen köpüklenmeyi geri kalan gaz miktarının sağlamada yetersiz kaldığı belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda (140-150°C) yapılan köpüklendirmeye % 0,8 ve %5 talk içerikli PP matriks kompozitlerde %12 ile % 15 arasında genişleme sağlanmıştır (Kaewmesri vd. 2006).

Nano partiküllerin köpüklenme ile genişleme oranlarının araştırıldığı bir çalışmada, poli etilen matriks odun polimer (%30 ve %50 oranında) kompozitlerine %5 oranında nano kil eklenmiş ve genişleme oranı, hücre morfolojisi ve hücre yoğunluğu araştırılmıştır. Çalışma sonuçları nano partiküllerin hücre yoğunluğunu ve genişleme oranlarını arttığı ve hücre morfolojisinin iyileştiği belirlenmiştir (Guo vd. 2007). Yine yapılan bir çalışmada % 80 polistiren ve %20 odununu kompozitleri, %1 hidroserol bileşik (HC) ve odun rutubeti (%8) kullanılarak düşük sıcaklıklarda (110 ve 200°C arasında) köpüklendirilmiştir. Çalışma sonucunda 130°C ve 140°C sıcaklıklarda köpüklendirmede % 9 ile %20 arasında değişen genişleme oranları gerçekleştiği belirlenmiştir. %20 oranında genişleme sağlanmasının; polimerin sertliği yanında, hidroserol bileşiklerin ve su buharının (odun rutubetinden kazanılan) kompozitin yüzeyinden uzaklaşmayı, düşük basıncın yardımıyla elde edildiği ifade edilmiştir (Rizvi vd. 2000). Tüm bu elde edilen genişleme oranlarına bakılarak nişasta ve α -selüloz SMA kompozitlerinde yüksek bir genişleme oranı elde edildiği söylenebilir. Çalışmamızda kullanılan nanoselülozun köpüklendirme yeteneğinin nano kil ile yapılan köpüklendirme sonucu elde edilen genişleme oranlarına göre daha düşük olduğu görülmektedir. Odununu için elde edilen genişleme oranlarının elde edilen sıvı miktarının yeterli gelmediğinden veya odununun tam kuru halde kullanılmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

4.3.2.2 Yoğunluk

Köpüklendirilmiş SMA/nano-makro partikül kompozitlerinin yoğunlukları ASTM D792 standardına göre suyun yer değiştirme yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Köpüklendirme süresince ne kadar çok çekirdeklenme ve hücre büyümesi meydana gelirse yoğunluk düşüşü o kadar fazla olacaktır. Ayrıca, çeşitli partiküllerin kompozit içinde bulunması kompozitin yoğunluğunu yükseltmesi yanında kompozitin köpüklenmesi süresinde çekirdeklendirici

madde olarak görev yapmasını da sağlamaktadır. Böylece, kompozitte daha fazla çekirdeklenme oluşacak ve buna bağlı hücre büyümesiyle kompozitin yoğunluğunun daha fazla düşeceği belirlenmiştir. Ayrıca, bu durum şişirme maddesinin konsantrasyonu ile da doğrudan etkilenebilmektedir (Maffei 2006).

Elde edilen yoğunluk değerleri arasındaki değişimin istatistiksel öneme sahip olup olmadığını belirlemek için yapılan Varyans Analizi Tablo 4.16’da verilmiştir.

Tablo 4.16 Partiküllerin yoğunluk değerine ait varyans analizi.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Önem Seviyesi
Gruplar Arası	0,450	5	0,090	37,093	0,000*
Gruplar İçinde	0,029	12	0,002		
Toplam	0,479	17			

*) p < 0,05

Yapılan varyans analizine göre; çalışmada kullanılan partiküllerde meydana gelen yoğunluk değerleri anlamlı bir farklılık göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre; saf SMA polimer kompozitin yoğunluğu 1,12 g/cm³ iken köpüklendirme sonrası en düşük yoğunluk SMA/Nişasta kompozitlerinde 0,64 g/cm³ olduğu belirlenmiştir. En yüksek yoğunluk ise mikrokristalin selülozda elde edilmiştir. Bunun sebebi de yeterince köpüklendirme maddesi elde edilemediğinden istenilen oranda köpüklenme gerçekleşmemiş olmasındandır. Ayrıca, SMA/odun unu ve SMA/nanoselüloz kompozitlerinin yoğunluklarının Duncan analizi sonucunda benzer olduğu ve istatistiksel olarak aralarında anlamsız olduğu belirlenmiştir. Yapılan Duncan test sonuçları aşağıda Tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.17 Partiküllerin yoğunluk değeri ve Duncan testi.

Örnekler	Ortalama (g/cm ³)	Standart Sapma (±)	Varyasyon Katsayısı (%)	Duncan Test
Saf SMA	1,12	0,01	0,89	a
SMA + Nişasta	0,64	0,05	7,81	b
SMA + α-selüloz	0,77	0,04	5,19	c
SMA + Nanoselüloz	0,87	0,06	6,90	d
SMA + Odun Unu	0,81	0,06	7,41	d
SMA+MKS	0,99	0,04	4,04	e

İstatistiksel analizlerde elde edilen yoğunluk değerlerinin 0,64 ile 1,12 arasında değiştiği; en düşük ve yüksek yoğunluk azalma oranının nişasta ve MKS için % 42,85 ve %11,60 olduğu belirlenmiştir.

Yapılan benzer bir çalışmada, SMA/odun kompozitleri yan ürün su ile köpüklendirilmiş ve elde edilen kompozit yoğunluklarının 0,84 g/cm³ ile 0,93 g/cm³ arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek yoğunluk düşüşü gerçekleşen kompozitlerin yoğunlukları % 30 ve % 20 olarak belirlenmiştir (Han ve Gardner 2010).

Diğer bir çalışmada PVC/odun unu plastik kompozitlerinde çok duvarlı karbon nano tüplerle elde edilen nano kompozitler azot dikarbon amit kimyasal şişirme maddesiyle köpüklendirilmiştir. Elde edilmiş sonuçlara göre karbon nano tüp ve şişirme maddesinin yoğunluk düşüşü üzerine önemi etkileri olduğu belirlenmiştir. Karbon nano tüpsüz PVC/odun kompozitlerinin %3 köpüklendirme maddesi ile köpüklendirilmesi sonucunda yoğunlukta %23'den daha fazla bir azalma (1,314 g/cm³'den 1,012 g/cm³'e) belirlenmiştir. %1 ve %2 konsantrasyonda karbon nano tüp ilave edilmiş PVC/odun unu kompozitlerinde %3 köpüklendirme maddesiyle köpüklendirilmesi sonrası yoğunluk düşüşünün sırasıyla %27 ve %31 olduğu belirlenmiştir (Farsheh vd. 2011). Yapılan başka bir çalışma da odun unu ve poli propilen kompozitleri, ekzotermik kimyasal şişirme maddeleriyle köpüklendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek yoğunluk kaybı PP/Odun unu kompozitler için %31 olarak belirlenmiştir (Bledzki ve Faruk 2002). Literatür değerlerine göre çalışmamız sonucunda ulaşılan sonuçların benzer değerler gösterdiği görülmüştür.

4.3.2.3 Su Alma ve Kalınlığının Şişme

Elde edilen köpüklendirilmiş örneklerin, su alma ve kalınlığının şişme davranışlarının nasıl olduğunu belirlemek için köpüklendirilmiş örneklerin su alma değerlerinin çok yönlü varyans analizi (MANOVA) sonuçları (Tablo 4.18) ve su alma oranları, standart sapma ve Duncan testi (Tablo 4.19) verilmiştir. Elde edilen verilerin anlamlı olup olmadığını değerlendirmek için yapılan Duncan testi (p < 0,05 düzeyinde) günler, kompozitler ve gün*kompozitler arasında meydana gelen değişimlerin anlamlı olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.18 Köpüklendirilmiş kompozitlerin çok yönlü varyans analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalamaların Karesi	F	Önem Seviyesi
Gün	0,041	6	0,007	11,886	0,000*
Kompozitler	0,246	5	0,049	85,861	0,000*
Gün * kompozitler	0,031	30	0,001	1,811	0,018*
Hata	0,048	84	0,001	*) p < 0,05	
Toplam	5,719	126			

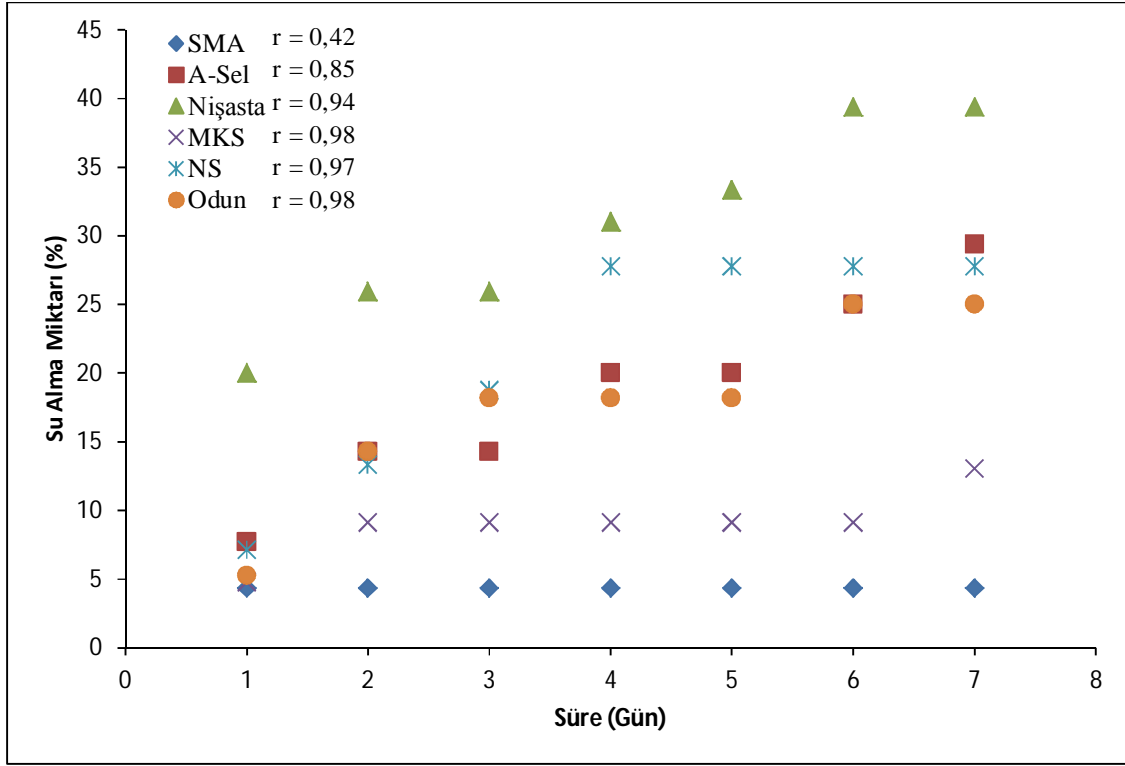
Tablo 4.19 Köpüklendirilmiş kompozitlerin su alma miktarları ve bu değerlere ait Duncan testi.

Örnekler	İ V	Su Alma (g)							
		Tam Kuru	1.gün	2.gün	3.gün	4.gün	5.gün	6.gün	7.gün
SMA	x	0,22A	0,23A	0,23A	0,23A	0,23A	0,23A	0,23A	0,23A
	±s	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03
	%v	10,93	11,09	6,81	15,03	10,68	16,16	6,89	15,71
A-Sel	x	0,12A	0,13AB	0,14AB	0,14AB	0,15AB	0,15AB	0,16B	0,17B
	±s	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
	%v	11,79	9,87	16,31	9,03	9,16	15,22	7,58	12,86
Nişasta	x	0,20A	0,25AB	0,27B	0,27B	0,29C	0,30C	0,33D	0,33D
	±s	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02	0,01	0,06
	%v	14,14	14,43	15,71	13,05	15,28	7,19	2,06	16,87
MKS	x	0,20A	0,21AB	0,22AB	0,22AB	0,22AB	0,22AB	0,22AB	0,23C
	±s	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
	%v	7,07	6,73	6,58	3,29	3,12	6,58	9,73	6,15
NS	x	0,13A	0,14AB	0,15AB	0,16AB	0,18B	0,18B	0,18B	0,18B
	±s	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
	%v	9,87	10,03	16,23	15,15	13,62	13,47	6,34	14,26
Odun	x	0,18A	0,19AB	0,21AB	0,22B	0,22B	0,22B	0,24C	0,24C
	±s	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02
	%v	12,12	14,89	10,35	16,44	11,52	12,86	13,97	9,03

İV: istatistiksel veriler anlamına gelmektedir.

Tablo 4.19'e bakıldığında en az su alma değerinin 7 gün sonunda saf SMA polimerine ait olduğu görülmektedir. İlerleyen süre birçok polimer matriks kompozit için su alma değerinde yükselme sağlamıştır. En yüksek artışın, yüksek amorf luğa ve en yüksek serbest hidroksil grubuna sahip olan, SMA/Nişasta kompozitlerinde olduğu belirlenmiştir. SMA/Nişasta kompozitlerini diğer selülozik partiküllere göre daha az su alan ve yüksek kristal yapıya sahip SMA/MKS kompozitleri takip etmektedir. Şekil 4.31 köpüklendirilmiş kompozitlerin su absorpsiyon davranışlarını göstermektedir. Yapılan korelasyon analizlerinde süre ve su alma

değerleri arasında her kompozit için yüksek bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Genellikle kompozitlerin korelasyon katsayılarının (r) saf SMA kompozitleri dışında, %85 ile %98 arasında değişen değerler aldığı belirlenmiştir. Yine en yüksek su alma oranı SMA/Nişasta kompozitlerine aitken en düşük su alma oranının SMA polimer kompozitine ait olduğu belirlenmiştir.



Çizelge 4.31 Kompozitlerin su alma oranları ve deney süresi arası ilişki.

Farsheh vd. (2011) çok duvarlı karbon nano tüp (0, 1 ve 2%) ile doldurulmuş PVC/Odun nano kompozitlerinin 150°C sıcaklıkta azodikarbon amit ile köpüklendirilmesi sonunda su alma değerlerini araştırmıştır. Köpüklendirilmiş kompozitlerin kontrol örneklerine göre daha yüksek su alma yüzdesi gösterdiği belirlenmiştir. Bu yüzdenin, hücre boyutları ve yoğunluğuna bağlı olarak, iki katına kadar yükselebildiği bulunmuştur. Köpüklendirme maddesinin artmasıyla boşluk oranlarının yükseldiği ve bu artışa paralel olarak su alma yüzdelерinin arttığı gözlenmiştir. Buna karşın, karbon nano tüp miktarının artmasıyla da su alma yüzdelерinin azaldığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin karbon nano tüpün doğası gereği su itici olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bunun yanında fazla su absorpsiyonu sonucunda örneklerin boşluklarına suyun penatre olmasıyla buralarda da depolanma

olabilmektedir. Sonuç olarak kompozitlerin köpüklendirilmesi ve morfolojik yapılarının su alma yüzdelerini önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur.

Yapılan başka bir çalışma da; Zeolit, CaCO₃, selüloz ve luffa lifleri ile karıştırılan PVC polimer kompozitleri azodikarbon amit ile 190°C sıcaklıkta köpüklendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; saf PVC köpüklendirilmiş kompozitlerinin, su alma yeteneklerinin daha az olduğu belirlenmiştir. Bu durumun; elde edilen örneklerin yüzey özellikleri ve iç kısımlarında meydana gelen boşluklardan kaynaklandığı belirtilmektedir. Herhangi bir saf PVC köpüklerinin su alma oranlarının %10,1 ile %23,2 arasında olduğu belirlenmiştir. Selüloz ve luffa lifleriyle güçlendirilen PVC kompozitlerinde ise bu değerlerin %4,7 ile %43,7 arasında olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada %75 su alma yüzdesi ile CaCO₃'ün en yüksek sonucu verdiği bulunmuştur. Bu durumun saf PVC'ye göre partiküllerin su alma kapasitelerinin daha fazla olmasından kaynaklandığı ve ayrıca köpüklendirme sonrası meydana gelen toplam poroz yapının hacmine bağlı olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, köpüklendirilmiş kompozitlerde su almayı etkileyen en büyük faktörün; açık boşluk oranının kapalı boşluk oranına ve örneğin toplam boşluk hacmine bağlı olduğu bilirlenmiştir (Demir vd. 2008).

Saf SMA'in su alma oranının düşük olması ve partiküllerin ilavesi ile su alma değerinin artışının; yukarıdaki çalışmada da belirtildiği gibi partiküllerin daha yüksek absorpsiyon yeteneklerine sahip olmasından kaynaklanmıştır. Elde edilen genişleme değerleri için yapılan çok yönlü varyans analizi Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.20 Köpüklendirilmiş kompozitlerin şişme oranlarına ait çok yönlü varyans analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalamaların Karesi	F	Önem Seviyesi
Gün	0,536	6	0,089	1,619	0,152*
Kompozitler	81,163	5	16,233	294,347	0,000*
Gün * kompozitler	1,050	30	0,035	0,635	0,919*
Hata	4,632	84	0,055	*) p < 0,05	
Toplam	10775,954	126			

Varyans analizi incelendiğinde, günlerin ve gün*kompozitlerin kendi aralarındaki değişimler istatistiki olarak önemli bulunamamıştır. Buna karşın kompozitlerin kendi aralarındaki şişme

değerlerinde istatistiki olarak fark olduğu tespit edilmiştir. Su alma değerleri sonucunda meydana gelen şişme miktarı Tablo 4.21’de verilmiştir.

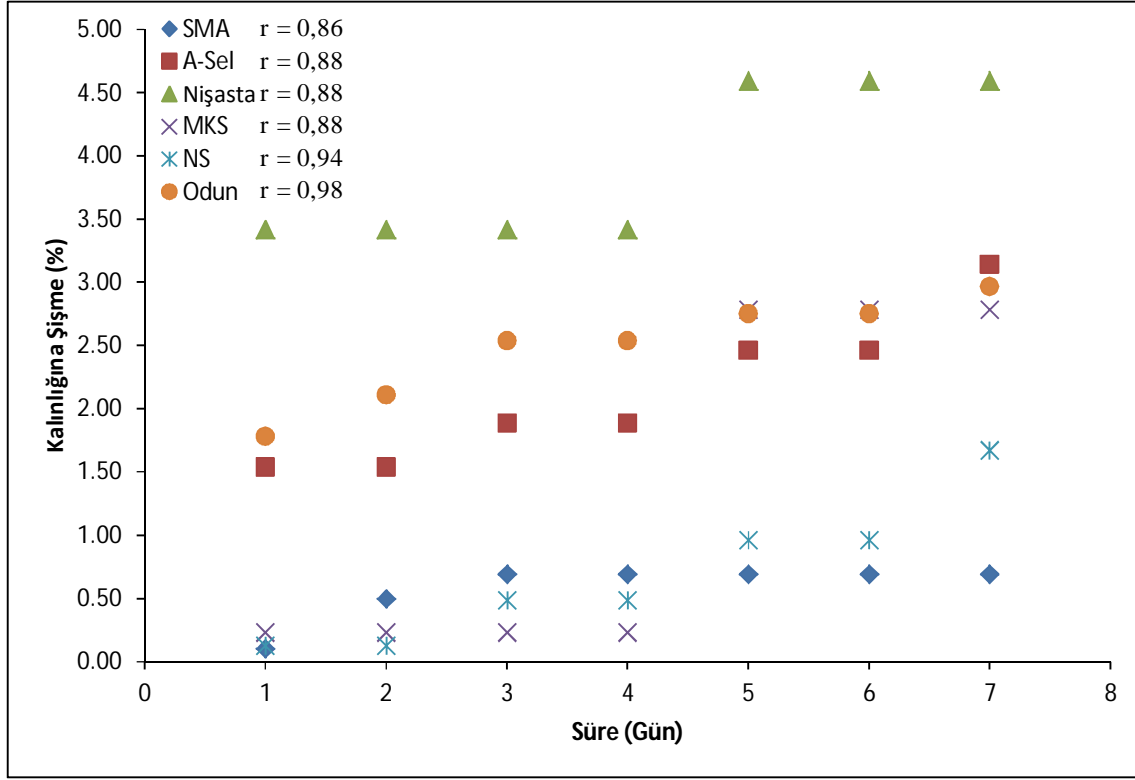
Tablo 4.21 Kompozitlerin şişme miktarları ve bu değerlere ait Duncan testi.

Örnekler	İV	Hacimsel Genişleme (mm)							
		Tam Kuru	1.gün	2.gün	3.gün	4.gün	5.gün	6.gün	7.gün
SMA	x	10,10A	10,11A	10,15AB	10,17AB	10,17B	10,17B	10,17B	10,17B
	±s	0,05	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02
	%v	0,49	0,14	0,28	0,14	0,29	0,21	0,28	0,21
A-Sel	x	8,33A	8,46B	8,46B	8,49BC	8,49BC	8,54BC	8,54BC	8,6C
	±s	0,05	0,03	0,04	0,03	0,01	0,04	0,03	0,03
	%v	0,59	0,33	0,41	0,33	0,17	0,41	0,33	0,33
Nişasta	x	10,19A	10,55B	10,55B	10,55B	10,55B	10,68C	10,68C	10,68C
	±s	0,06	0,03	0,04	0,06	0,01	0,04	0,04	0,02
	%v	0,56	0,27	0,4	0,54	0,13	0,33	0,4	0,2
MKS	x	8,73A	8,75A	8,75A	8,75A	8,75A	8,98B	8,98B	8,98B
	±s	0,06	0,03	0,04	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04
	%v	0,65	0,32	0,48	0,4	0,08	0,47	0,08	0,4
NS	x	8,24A	8,25A	8,25A	8,28AB	8,28AB	8,32B	8,32B	8,38B
	±s	0,06	0,03	0,02	0,01	0,01	0,04	0,04	0,03
	%v	0,65	0,32	0,48	0,4	0,08	0,47	0,08	0,4
Odun	x	8,84A	9AB	9,03AB	9,07AB	9,07AB	9,09AB	9,09AB	9,11AB
	±s	0,06	0,02	0,06	0,02	0,01	0,04	0,04	0,02
	%v	0,64	0,24	0,63	0,23	0,16	0,47	0,47	0,23

İV: istatistiksel veriler anlamına gelmektedir.

Çalışmada meydana gelen şişme miktarlarına bakıldığında sonuçların günlere göre değişim göstermediği görülmektedir. Genelde hacimsel artışların saf SMA ve partikül destekli kompozitlerde anlamlı olduğu belirlenmiştir. Yine tabloya göre saf SMA`ın 4. günde şişme hızı tamamen durmuştur. Buna karşın diğer partiküllerle desteklenmiş SMA kompozitler ise 7.gün’e kadar genişlemeye devam etmiştir. Su alma değerlerinde olduğu gibi en az şişme değerleri SMA`ya aitken en yüksek genişleme değer, ise nişastalı SMA kompozitlerinde belirlenmiştir.

Farsheh vd. (2011) yaptıkları çalışma sonucunda saf PVC köpüklerinin ve partiküllerle desteklenmiş kompozitlerin şişme davranışları araştırılmıştır. Sonuçlara göre, köpüklendirilmiş kompozitlerin saf PVC köpüklerine göre daha yüksek şişme yüzdesi gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen bu yüzdenin; su alma değerinde olduğu gibi hücre boyutları ve yoğunluğuna bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 4.32 Kompozitlerin hacimsel genişleme oranlarına ait değerler.

Şekil 4.32'ye bakıldığında genişleme oranları ve deney süresi arasında tüm kompozitler için bir ilişki bulunmuştur. SMA/Nişasta, SMA/MKS ve SMA/ α -selüloz kompozitlerinin genişleme oranı-deney süreleri arasındaki ilişkinin ise benzer olduğu görülmektedir. Su alma testinde aralarındaki değişimin anlamsız olduğu saf SMA kompozitlerinin, şişme oranları ve gün arasında önemli bir ilişki belirlenmiştir. SMA/NS ve SMA/Odun unu kompozitlerinde ise diğer kompozitlere nazaran daha yüksek bir ilişki belirlenmiştir.

4.3.3 Mekanik Özellikler

Çift vidalı ekstruder kullanılarak elde edilen köpüklendirilmiş kompozitlerin yoğunluklarındaki azalma oranları %11,60 ve % 42,85 arasında değişmektedir. Bu nedenle yoğunluk değişimleri mekanik özellikleri büyük oranda etkilemektedir. Bunun yanında meydana gelen poroz yapı nedeniyle kompozitler heterojen bir özellik gösterebilmektedir. Bu nedenle köpüklendirme sonunda örneklerin eğilme ve eğilmede elastikiyet modülü yanında yeni bir kavram olan spesifik eğilme ve eğilmede elastikiyet özelliklerinin belirlenmesi de büyük önem arz etmektedir.

4.3.3.1 Normal ve Spesifik Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü

Test örnekleri, ASTM’de belirtilen standarda göre her kompozit için altı farklı tekrar kullanılarak Instron test makinesinde test edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen verilerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığı yapılan varyans analizi (Tablo 4.22) ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.22 Köpüklendirilmiş kompozitlerin eğilme dirençlerine ait varyans analizi.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Önem Seviyesi
Gruplar Arası	14843,85	5	2968,77	225,17	0,000*
Gruplar İçinde	342,79	26	13,18		
Toplam	15186,64	31			

*) p < 0,05

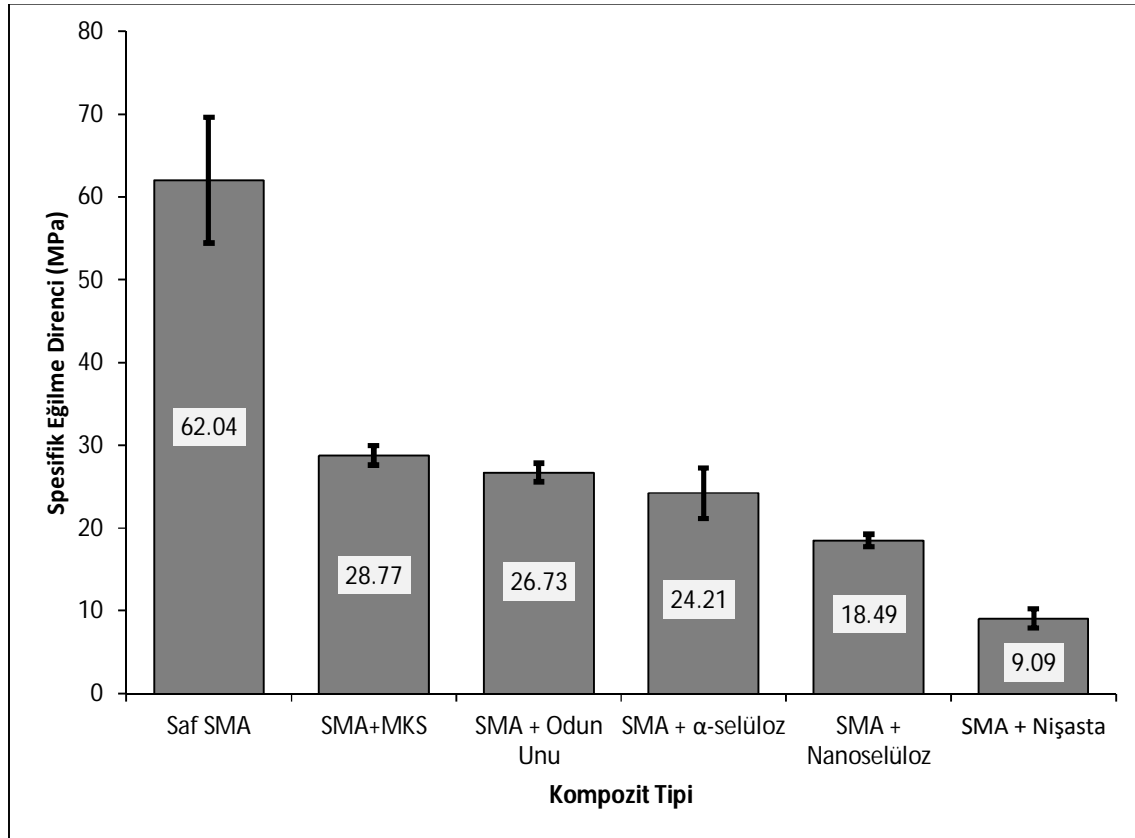
Elde edilen sonuçlar her formülasyonun eğilme dirençlerindeki değişimlerin anlamlı olduğunu göstermiştir. Bu değişimlerin hangi grupta ne kadar olduğu yapılan Duncan testiyle araştırılmıştır. Şekil Tablo 4.23'de ortalamalar, standart sapma, varyasyon katsayısı ve Duncan testi verilmiştir.

Tablo 4.23 Köpüklendirilmiş kompozitlerin eğilme dirençlerine ait Duncan testi.

Örnekler	Ortalama (MPa)	Standart Sapma (±)	Varyasyon Katsayısı (%)	Duncan Test
Saf SMA	69,48	7,56	10,89	a
SMA+MKS	28,48	1,18	4,16	b
SMA + Odun Unu	20,85	3,08	14,77	c
SMA + α-selüloz	18,64	1,12	5,99	c
SMA + Nanoselüloz	16,08	1,8	7,32	c
SMA + Nişasta	5,82	0,75	12,96	d

SMA termoplastik bir polimer olduğu için yüksek eğilme direncine sahiptir. Kompozitlerde köpüklendirilme sonrası meydana gelen porozlu yapı, tüm kompozitlerin eğilme dirençlerinin düşmesine sebep olmuştur. Eğilme dirençlerindeki kayıplar en yüksek SMA/Nişasta kompozitlerinde %91,63 olarak gerçekleşmiştir. Bu kaybın yüksek olmasının yoğunluktaki

ciddi azalmalara ve genişleme oranlarındaki yüksek değerlere bağlı olduğu söylenebilir. Ayrıca, nişasta partiküllerinin mekanik özelliklerinin zayıf olması da kompozitlerde direnç kayıplarına katkı sağlayan faktör olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, elektron mikroskop analizlerine göre de yüksek porozite ve düşük hücre yoğunluğu bu durumu kanıtlamaktadır. Köpüklendirme sonrası ise en az düşüş mikrokristalin selülozda %59,01 olarak gerçekleşmiştir. Azalmanın diğer kompozitlere göre daha az olması yoğunluktaki düşüşün az olmasından ve köpüklendirilmenin tam anlamıyla gerçekleşmemiş olmasından kaynaklanmaktadır. MKS için kristallik yüzdesi çok yüksek olduğu için; kompozitlerin mekanik özelliklerinin diğer partiküllerle karşılaştırıldığında daha fazla artırmış olacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle SMA/MKS kompozitlerinde düşüşün daha fazla olabileceği tahmin edilmektedir (Bilindiği üzere kristallikteki artışları kompozitlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde arttırmaktadır). Yapılan Duncan testi sonucunda SMA/MKS, saf SMA ve SMA/Nişasta kompozitleri arasındaki değişim istatistiksel olarak anlamlı iken; SMA/Nanoselüloz, SMA/odun unu ve SMA/ α -selüloz arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunamamıştır.



Şekil 4.33 Kompozitlerin spesifik eğilme dirençlerine ait değerler.

Köpüklendirilme sonunda meydana gelen yoğunluk değişiminden her kompozit farklı bir şekilde etkilenmiştir. Bu nedenle köpüklendirilmiş kompozitler için spesifik mekanik özellikler daha önemli bir hal almıştır. Şekil 4.33 elde edilen köpüklendirilmiş kompozitlerin spesifik eğilme dirençlerini göstermektedir. Spesifik eğilme dirençleri belirlenirken kompozitlerin eğilme dirençleri köpüklendirme sonrasındaki kompozit yoğunluklarına bölünerek elde edilmektedir. Kompozitlerden SMA/Nişasta kompozitlerinde meydana gelen kayıp miktarının en yüksek olduğu belirlenmiştir. En az kayıp olan karışım ise SMA/MKS kompozitleri için gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu duruma köpüklenmenin parçasal olmasının büyük etkisi bulunmaktadır.

Yapılan bir çalışmada, SMA ve Odun unu kullanılarak elde edilen kompozitler, maleik anhidrit ve odun arasında meydana gelen reaksiyonla elde edilen yan ürün su ile köpüklendirilmiş ve bu köpüklendirme işleminde tek vidalı ekstruder kullanılmıştır. Örnekler tek tip kalıp kullanılarak yüzeyi yüksek yoğunluklu iç kısmı porozlu düşük yoğunluklu numuneler elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin eğilme direncinin *19.62 MPa* ile *25.43 MPa* arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bazı değerlerin çok düşük olmasının sebebi ise yapılan köpüklendirmenin bazı kısımlarda yoğun, bazı kısımlarda da daha az olmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (Han vd. 2009).

Simonsen vd (1998) yaptıkları çalışmada odun ununun SMA (%14) üzerinde güçlendirme etkisinin ne kadar olacağı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre saf SMA polimer kompozitlerin eğilme direnci için 80 MPa civarında bir değer belirlenmiştir. %30 oranında odun unu ile güçlendirilme sonrasında SMA/odun unu kompozitlerinin eğilme direnci 80 MPa olarak tespit edilmiştir. Odun unu oranı %40'a çıkarıldığında ise eğilme direnci bir miktar düşerek 75 MPa üzerinde bir değere ulaşılmıştır. Fakat, bu değerlerin bu kadar yüksek olması bu kompozitlerin köpüklendirilmemesinden kaynaklanmaktadır. Yine başka bir çalışmada %30 odun unu ile güçlendirilmiş PP kompozitlerin ekzotermik köpüklendiriciler kullanılarak poroz bir yapıya sahip olması sağlanmıştır. Daha sonra örneklerin spesifik eğilme direnci araştırılmış ve saf PP kompozitlerde spesifik eğilme direncinin 46.9 MPa olduğu bulunmuştur. Köpüklendirilme sonrası bu kompozitlerin spesifik eğilme dirençleri azalarak 43.5 MPa olduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda PP yoğunluğu 1.01 g/cm³ iken köpüklenme sonrasında yoğunluğun 0.77 g/cm³ olduğu belirlenmiştir (Bledzki ve Faruk 2005).

Yine yapılan başka bir çalışmada %30 odun unu/PP kompozitleri %4 endotermik kimyasal köpükendirici (ESC 5313) ile 150°C sıcaklıkta köpükendirilmiştir. Köpükendirilmemiş kompozitler 46 MPa civarında eğilme direnci değerine sahip iken köpükendirilmiş kompozitlerin 36 MPa civarı olduğu saptanmıştır (Bledzki ve Faruk 2006). Eğilmede elde edilen yük-deformasyon ve kristal bölge kullanılarak eğilmede elastikiyet dirençleri belirlenmiştir. Kompozitler için belirlenen elastikiyet modülü sonuçlarının istatistiksel olarak önemli olup olmadığı varyans analiziyle belirlenmiştir (Tablo 4.24).

Tablo 4.24 Köpükendirilmiş kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Önem Seviyesi
Gruplar Arası	7515286,45	5	1503057,30	83,92	0,000*
Gruplar İçinde	465685,97	26	17910,99		
Toplam	7980972,42	31			

*) p < 0,05

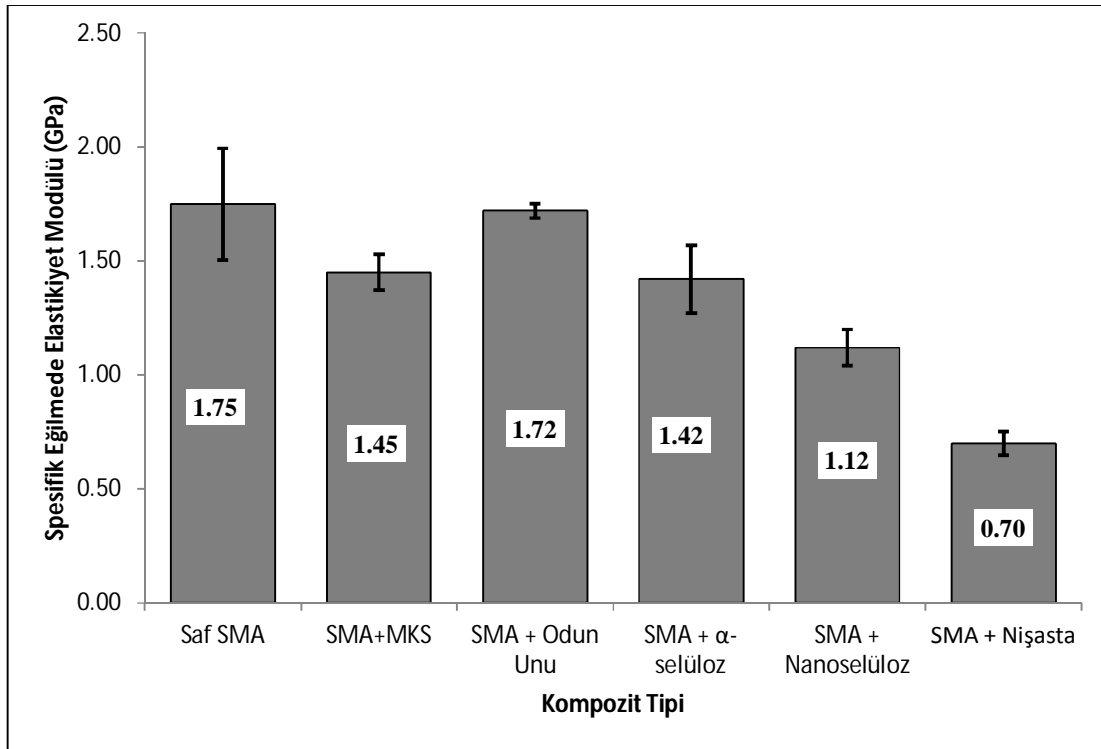
%99 önem düzeyinde yapılmış olan varyans analizi sonucunda her kompozit için elde edilen verilerin istatistiksel öneme sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değişimin hangi formülasyonda önemli olduğu Tablo 4.25’de gösterilmiştir.

Tablo 4.25 Köpükendirilmiş kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü dirençlerine ait ortalama, standart sapma, varyasyon katsayısı ve Duncan testi.

Örnekler	Ortalama (MPa)	Standart Sapma (±)	Varyasyon Katsayısı (%)	Duncan Test
Saf SMA	1958,84	246,11	12,56	a
SMA+MKS	1435,84	50,93	3,55	b
SMA + Odun Unu	1345,73	149,53	11,11	b
SMA + α-selüloz	1106,02	32,49	2,94	c
SMA + Nanoselüloz	978,45	79,35	8,11	c
SMA + Nişasta	442,15	79,32	14,82	d

Kompozitler içerisinde en yüksek elastikiyet modülü, eğilme direncinde olduğu gibi saf SMA kompozitlerinde meydana gelmiştir. SMA polimer matriksine karıştırılan partiküller kristalliklerine bağlı olarak eğilme ve eğilmede elastikiyet modülü üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Ayrıca kompozite katılan bu partiküller, köpükendirilme süresince hem

çekirdeklendirici hem de kompozitlerde destekleyici görevi yapabilmektedir. Köpüklendirilme sonucunda en yüksek kayıp yine kristalliği düşük olan, en düşük yoğunluğa ve en yüksek genişleme ya da porozluğa sahip SMA/Nişasta kompozitlerinde gerçekleşmiştir. Kontrol örnekleriyle karşılaştırıldıklarında elastikiyet modüllerindeki kayıp oranı %77,42 olarak hesaplanmıştır. Buna karşın en az elastikiyet modülünde kayıp ise mikrokristalin selüloz'da %26,70 olarak hesaplanmıştır. Bu durumun yoğunluktaki düşüşün az ve köpüklendirilmenin tam anlamıyla gerçekleşmemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca MKS için kristallik yüzdesi çok yüksek olduğu için kompozitlerin mekanik özellikleri diğer partiküllerle karşılaştırıldığında elastikiyet modülünü daha fazla artıracak da tahmin edilmektedir. Bu sonuçların yanında Duncan testi sonucuna göre SMA/MKS – SMA/Odun Unu ve SMA/Nanoselüloz – SMA/ α -selüloz kompozitleri kendi aralarındaki değişimler istatistiksel olarak anlamlı değilken; diğer kompozitler arasında önemli bir istatistiksel fark olduğu belirlenmiştir.

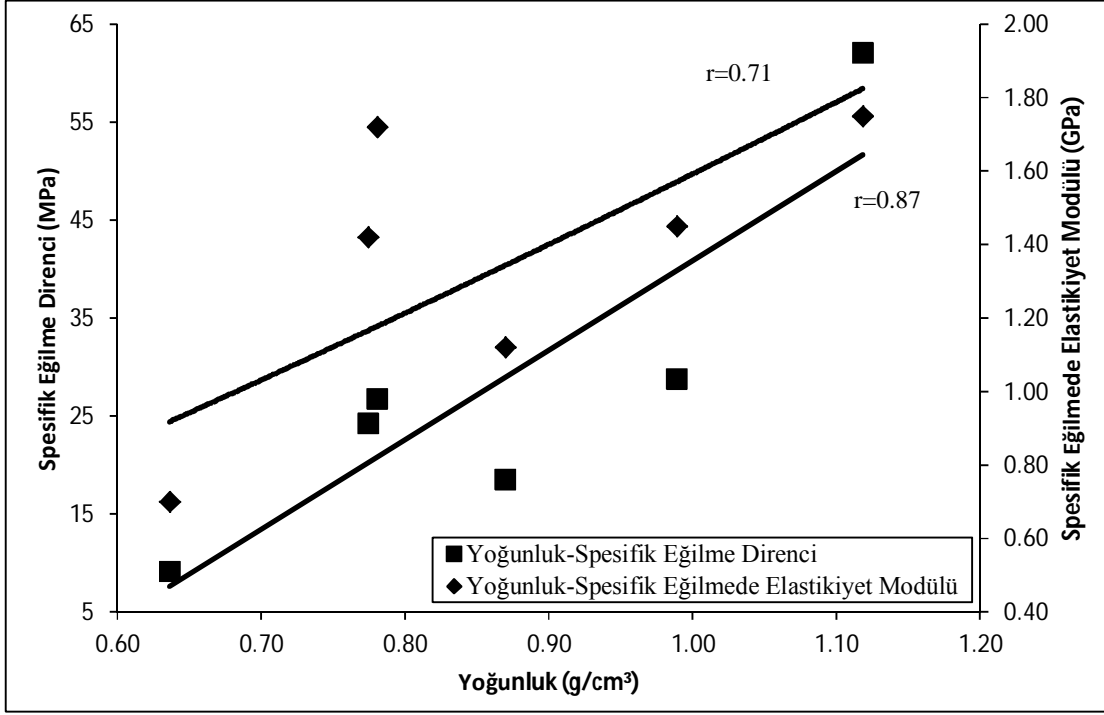


Şekil 4.34 Köpüklendirilmiş kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü dirençleri.

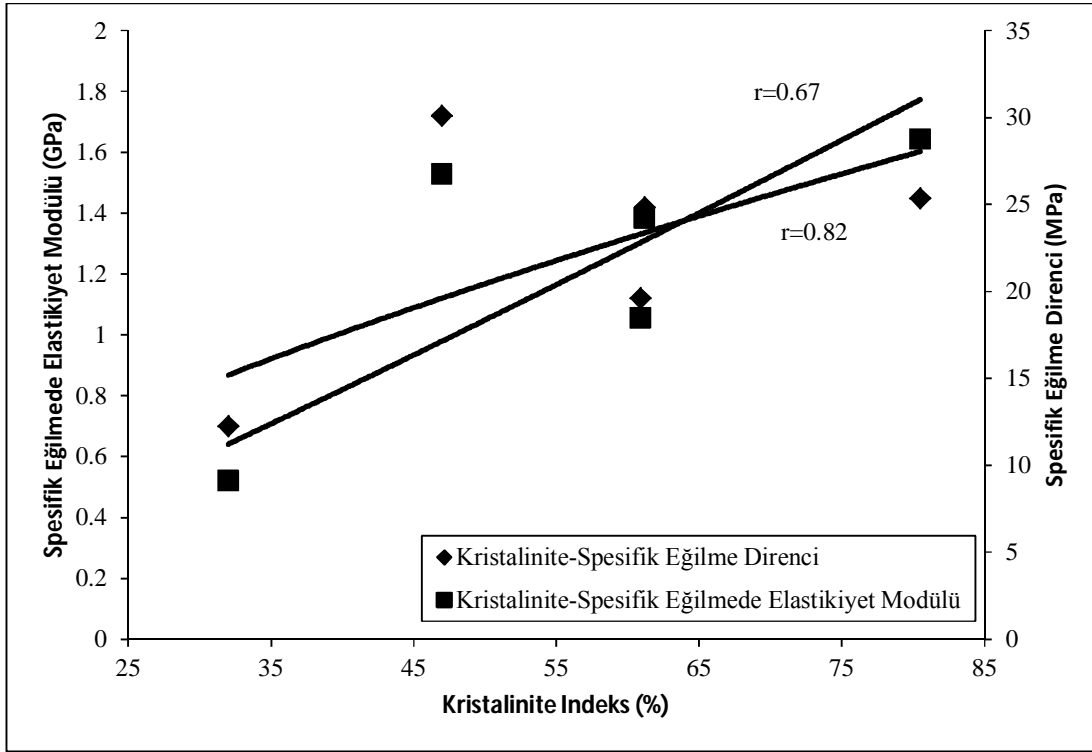
Şekil 4. 34'de elde edilen köpüklendirilmiş kompozitlerin spesifik eğilmede elastikiyet modülleri verilmiştir. Spesifik elastikiyet modülleri yine spesifik eğilme direncinde olduğu gibi kompozitlerin kendi yoğunluklarına bölümüyle hesaplanmaktadır. Şekle göre en fazla

elastikiyet modülü kaybı SMA/Nişasta kompozitlerinde ve yine en az kayıp SMA/MKS kompozitleri için olduğu belirlenmiştir. Han vd. (2009) yaptıkları çalışmada; SMA/Odun unu kompozitleri, karışım sũresince oluşan yan ũrũn su ile kũpũklendirilmiřtir. Örnekler bir tip kalıp kullanılarak yũzeyi yũksek yoğunluklu; iç kısmı porozlu, dũřũk yoğunluklu Örnekler elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin eğilmede elastikiyet modũlũnũn 2.50 GPa ile 3.53 GPa arasında değiştiği ifade edilmiştir. Bazı değerlerin çok dũřũk olmasının sebebi ise yapılan kũpũklendirmenin bazı kısımlarda yoğun, bazı kısımlarda daha az olmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir. Simonsen vd (1998) odun ununun SMA (%14) ũzerinde ne kadar gũlendirme etkisinin olacağının araştırıldığı bir çalışmada, saf SMA polimer kompozitlerinin eğilmede elastikiyet modũlleri 6 GPa civarı olduğu belirlenmiştir. SMA polimer kompozitine %30 oranında odun unu ilave edilmesiyle bu modũlũn 5.5 GPa'a dũřtũđũ saptanmıştır. SMA/odun unu kompozitlerinin elastikiyet modũlũnũn %40 odun unu ilavesi ile maksimum seviyeye çıkararak 7 GPa' a yũkseldiđi bulunmuştur.

Bledzki ve Faruk (2006) %30 odun unu ile gũlendirilmiř PP kompozitleri %4 kũpũklendirici materyalle (endotermik kimyasal kũpũklendirici ESC 5313) farklı sıcaklıklarda kũpũklendirilmiřtir. Kũpũklendirilmiř kompozitlerin direnç değerleri en yũksek 150°C sıcaklıkta yapılan kũpũklendirme işlemi sonrası sağlandığı saptanmıştır. Sıcaklık 150°C ũzerine çıktığında kompozitlerin mekanik Özelliklerinin Önemli Őlũde azaldığı saptanmıştır. 150°C sıcaklıkta yapılan kũpũklendirme sonrasında elde edilen elastikiyet modũlũnũn optimum sonuç olduğu belirlenmiştir. Eğilmede elastikiyet modũlũnũn kũpũklendirilmemiř kompozitlerde 46 MPa civarındayken; kũpũklendirilmiř kompozitlerinse 36 MPa civarında olduğu saptanmıştır. Spesifik eğilme direnci ve eğilme elastikiyet modũlũ yoğunluğa gũre değer işim gũsterdiđi için bu ũ değer işkenin aralarındaki ilişki Şekil 4.35'de verilmiştir. Şekle bakıldığında yoğunluğun spesifik eğilme direnci ve elastikiyet modũlũyle aralarında Önemli bir ilişki olduğu gũrũlmektedir. Bu ilişki spesifik eğilme direnci-yoğunluk arası $r = \%85$ ve spesifik elastikiyet modũlũ-yoğunluk arasında ise $r = \%71$ gibi gũlũ bir ilişki belirlenmiştir. Bũtũn bu sonuçlara gũre yoğunluk, eğilme ve eğilmede elastikiyet modũlũ arasında bir ilişki olduğu gũrũlmektedir. İlişkinin beklenenden daha dũřũk olması kompozitlerin porozitesi nedeniyle ani kırılmalardan veya bazı bũlgelerdeki heterojen oluşumlardan kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. Ayrıca hũcre birleşmelerinden dolayı istenmeyen bũyũk hũcre oluşumları ve yoğunluk, mekanik Özellikler ũzerinde de olumsuz sonuçlara sebep olduğu sũylenebilir.



Şekil 4.35 Kompozitlerin spesifik eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü üzerinde yoğunluğun etkisi.



Şekil 4.36 Kompozitlerin spesifik eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü üzerinde kristalinite indeksin etkisi.

Şekil 4.35 ve 36'ya bakıldığında spesifik eğilme direnci ve spesifik eğilmede elastikiyet modülünün yoğunluk ve kristalinite arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Buna karşın kristalinite ve eğilmede elastikiyet modülü arasında $r=0.67$ oranında diğer özelliklere göre daha zayıf bir ilişkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

4.3.3.2 Basınçta Elastikiyet Modülü

Köpüklendirilmiş örnekler, ASTM'de ilgili standarda göre Instron test aleti kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin çok kırılabilir olabileceği düşünülerek örnek-yük başlığı arasında temas halinde olan kısımlarına bir yumuşak bez parçası bağlanmıştır. Daha sonra elde edilen bu verilerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını belirlemek için Varyans Analizi (Tablo 4.26) gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.26 Kompozitlerin basınçta elastikiyet modülüne ait varyans analizi.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Önem Seviyesi
Gruplar Arası	19635,19	5	3927,03	92,52	0,000*
Gruplar İçinde	1273,29	30	42,44		
Toplam	20908,48	35			

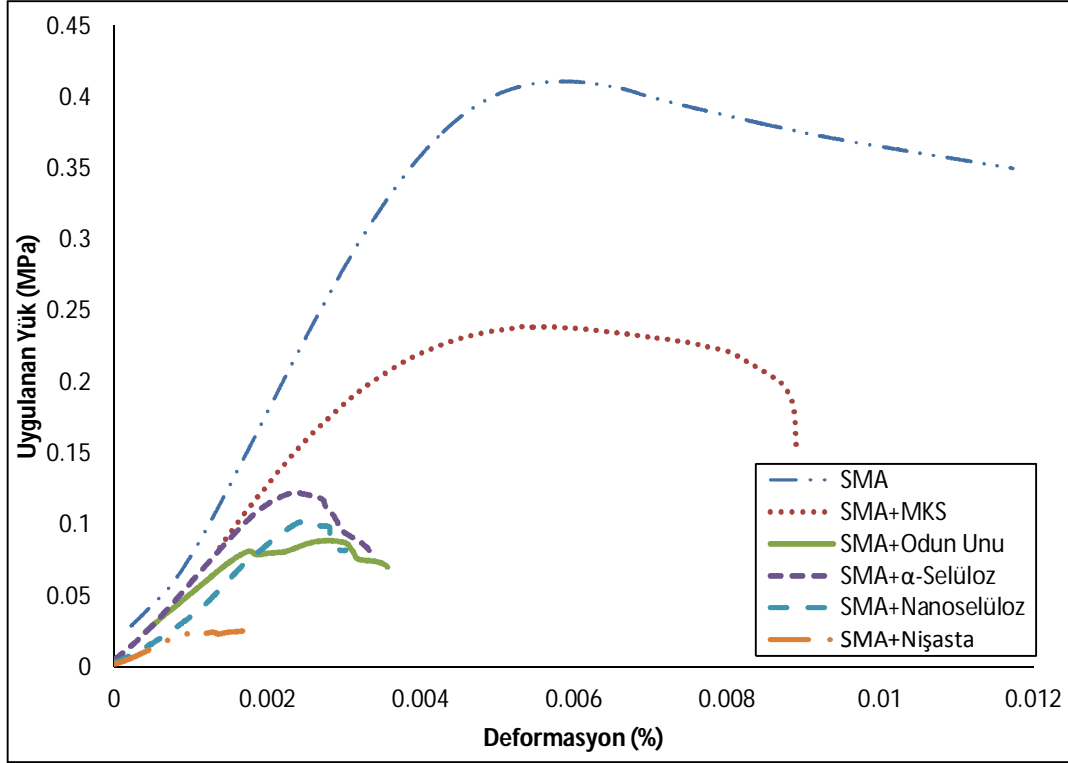
*) $p < 0,05$

Yapılan varyans analizine göre örneklerdeki değişimlerin anlamlı olduğu belirlenmiştir. Bu değişimlerin hangi gruplar arasında anlamlı olduğunu belirlemek için Duncan testi (Tablo 4.27) gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.27 Kompozitlerin basınçta elastikiyet modülüne ait duncan testi.

Örnekler	Ortalama (MPa)	Standart Sapma (\pm)	Varyasyon Katsayısı (%)	Duncan Test
Saf SMA	103,71	956,50	6,36	a
SMA+MKS	73,14	145	13,67	b
SMA + Odun Unu	59,20	912,40	9,98	c
SMA + α -selüloz	59,94	500,72	5,76	c
SMA + Nanoselüloz	63,03	483,28	5,63	c
SMA + Nişasta	24,35	349,21	9,88	d

Yapılan bu test sonucunda odun unu, α -selüloz ve nano selüloz arasında istatistiksel anlamda önemli bir fark bulunamamıştır. Bunun dışında, diğer örnekler arasında önemli bir fark olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.27'ye göre en yüksek basınçta elastikiyet modülü saf SMA için belirlenirken en düşük basınçta elastikiyet modülü ise SMA/Nişasta kompozitleri için bulunmuştur. Basınçta elastikiyet modülünün belirlenmesinde meydana gelen yükleme ve deformasyon oranları Şekil 4.37'de görülmektedir.

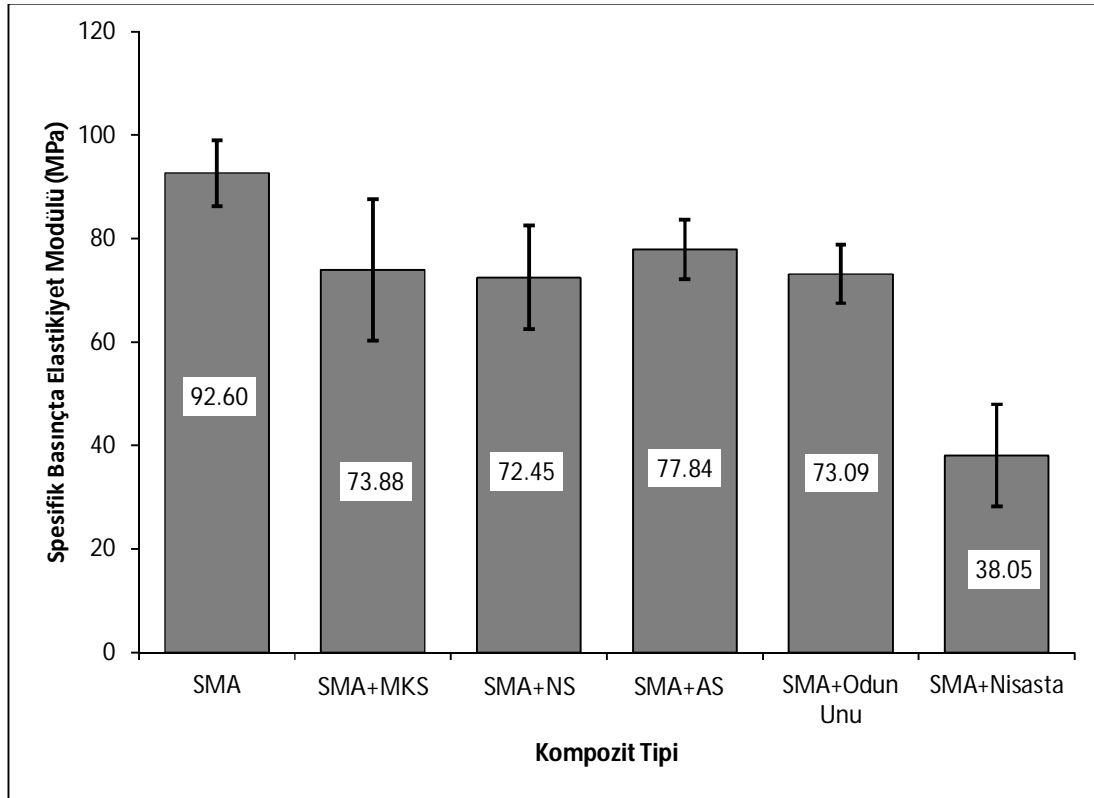


Şekil 4.37 Kompozitlerin basınçtaki yükleme-deformasyon eğrisi.

Elde edilen sonuçlara göre en yüksek yükleme ve deformasyon değeri saf SMA'ya aitken bu kompoziti SMA/MKS kompozitleri takip etmiştir. Tüm mekanik özellikler içerisinde en düşük sonuçları veren SMA/Nişasta kompoziti yükleme ve deformasyon değerlerinde de en düşük sonuçları vermiştir. Diğer partiküller içerisinde ise α -selüloz, nanoselüloz ve odun unu-SMA kompozitleri ise birbirlerine benzer sonuç vermişlerdir. Buna karşın arasındaki değişimleri istatistiki olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir. Elde edilen SMA polimer kompozit ve köpüklendirilmiş SMA matriks kompozitlerin spesifik basınç modülleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek değerleri saf SMA ve SMA/ α -selüloz kompozitleri verirken, MKS, NS ve odun unu-SMA kompozitlerinin spesifik basınçta

elastikiyet modüllerinin birbirlerine yakın olduğu belirlenmiştir. En düşük spesifik basınçta elastikiyet modülü ise SMA/ Nişasta kompozitlerinde belirlenmiştir.

Benzer bir çalışmada; PU polimeri fonksiyonel çok duvarlı karbon nano tüp (0,2, 0,5 ve 1%) ile güçlendirilerek köpüklendirilmiştir. Elde edilen verilere göre, basınçta elastikiyet modülü ile basınç direncindeki değişimlerin birbirlerine çok benzediği ve köpüklenme ile benzer bir şekilde etkilendikleri belirlenmiştir. Saf PU polimer kompozitlerin hem basınç hem de basınçta elastikiyet modüllerinin elde edilen veriler içerisinde en düşüğü olduğu bulunmuştur. Diğer nano tüp içeren kompozitlerin ise partikül oranları 0,2'den 1'e doğru artırıldığında, hem basınç direnci hem de basınçta elastikiyet modülünün azaldığı tespit edilmiştir (partikül oranının artmasıyla kompozite desteklik vermesi ve hem direnç hem de elastikiyetin artışı beklenmesine rağmen). Bu durumun partikül oranının artmasıyla homojen dağılımın gerçekleşmemesinden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle artan partikül oranlarının da polimer ve partikülün karıştırılma süresinin de uzatılmasıyla bu problemin giderilebileceği sonucuna ulaşılmıştır (Zhang vd. 2011a).



Şekil 4.38 Spesifik basınçta elastikiyet modülü dirençlerine ait bazı değerler.

Şekil 4.38'e göre en yüksek spesifik basınçta elastikiyet modülü en yüksek değere sahiptir. Sonuçlara göre SMA/Nişasta kompozitlerinde bu değer en düşüktür olduğu görülmektedir. Diğer kompozitlerin ise spesifik basınçta elastikiyet modülü değerlerinin birbirlerine yakın olduğu söylenebilir. Ito vd. (2006) yaptıkları çalışmada polikarbonat matris/SMA/nano kil kompozitleri ve polikarbonat/SMA kompozitleri, 240°C sıcaklıkta CO₂ kullanılarak köpüklendirilmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre nano kompozitlerin basınçta elastikiyet modüllerinin ve spesifik basınçta elastikiyet modüllerinin, diğer kompozitlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yine nano kompozitlerin deformasyonun %30-40 oranında daha iyi olduğu bulunmuştur. Bunun da örneğin yapısında nano killerin akış yönünde düzenlenmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

4.3.4 Teknolojik Özellikler

Materyallerin mekaniksel özellikleri yanında malzemenin kullanımı süresince önemli olan diğer bir etkene teknolojik özelliklerdir. Bu kısımda köpüklendirilmiş kompozitlerin mikron alanda sertlik özellikleri araştırılmıştır.

4.3.4.1 Mikro Sertlik

Elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri yanında diğer bir özelliği de sertliktir. Köpüklendirme işleminin kompozitler üzerinde nasıl bir etki yaptığı araştırılmıştır. Tablo 4.28`de sertlik değerlerine ait varyans analizi sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.28 Kompozitlerin mikro sertlik değerlerine ait varyans analizi.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Önem Seviyesi
Gruplar Arası	269,877	5	53,975	28,862	0,000*
Gruplar İçinde	33,662	18	1,870		
Toplam	303,540	23			

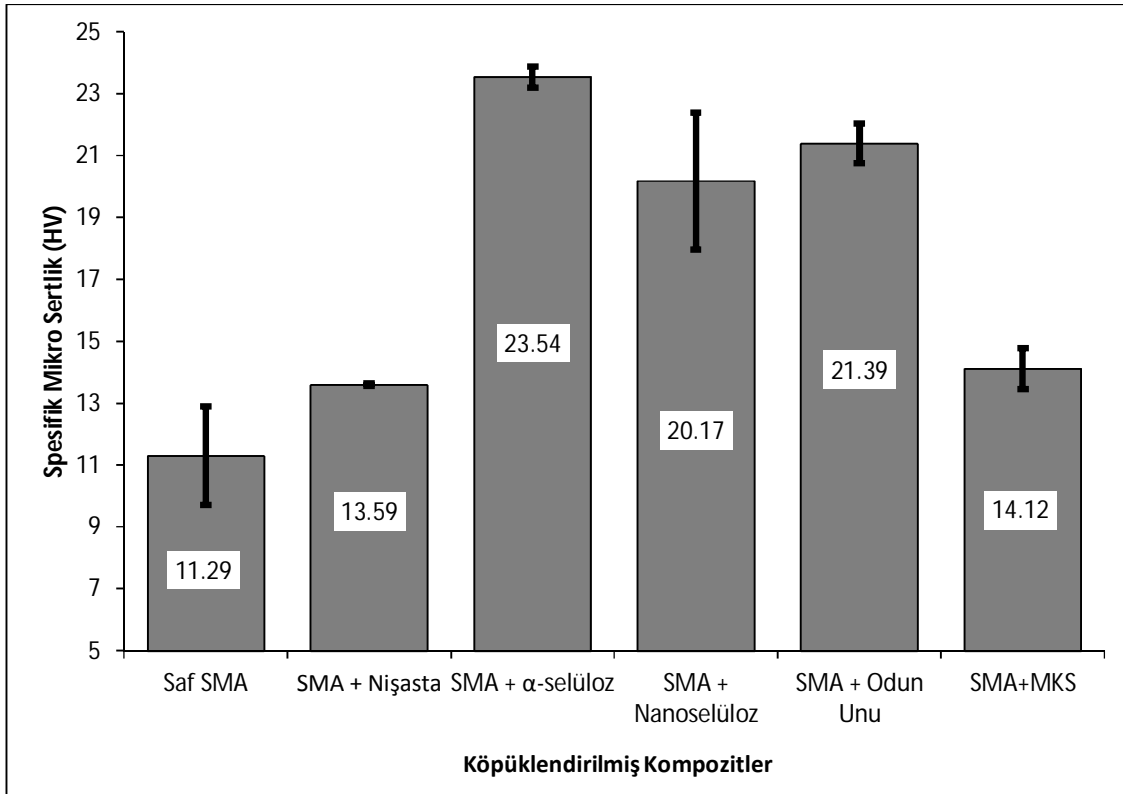
*) p < 0,05

Yapılan varyans analizi sonrası örneklerin sertlik değerleri arasında köpüklendirmenin önemli bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu farklılıkların hangi kompozitler arasında olduğu yapılan Duncan testi araştırılmıştır.

Tablo 4.29 Kompozitlerin mikro sertlik değerlerine ait Duncan testi.

Örnekler	Ortalama (HV)	Standart Sapma (\pm)	Varyasyon Katsayısı (%)	Duncan Test
SMA	12,65	1,60	12,62	B
SMA + Nişasta	8,70	0,67	7,67	c
SMA + α -selüloz	18,13	0,34	1,89	a
SMA + Nanoselüloz	17,55	0,64	3,66	a
SMA + Odun Unu	17,33	2,21	12,77	a
SMA+MKS	13,98	0,04	0,31	b

Tablo 4.29 kompozitlere ait standart sapma, varyasyon katsayısı, kompozitlerin sertliklerine ait ortalamalar ve Duncan testini göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek mikro sertlik SMA/ α -selüloz kompozitleri için belirlenmiştir. En düşük mikro sertlik ise SMA/Nişasta kompozitleri için belirlenmiştir. Duncan testi sonuçlarına göre α -selüloz, nanoselüloz ve odun unu/SMA kompozitleri istatistiksel olarak kendi aralarında anlamsız iken diğer kompozitlerdeki değişimler anlamlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.39 Kompozitlerin spesifik mikro sertliklerine ait değerler.

Hesaplanan spesifik mikro sertlik değerlerine göre (Şekil 4.39) en yüksek sertlik SMA+ α -selüloz kompozitleri için belirlenmiştir. Bu kompozitleri odun unu ile desteklenmiş kompozitler takip etmiştir. Şekil 4.39'a bakıldığında SMA/Nişasta kompozitlerinin de saf SMA kompozitlerinden daha yüksek sertlik değeri verdiği görülmektedir. Verilere göre köpüklendirmenin mikro sertlik üzerine olumsuz bir etkisi olmadığı söylenebilir.

4.3.5 Isıl zellikler

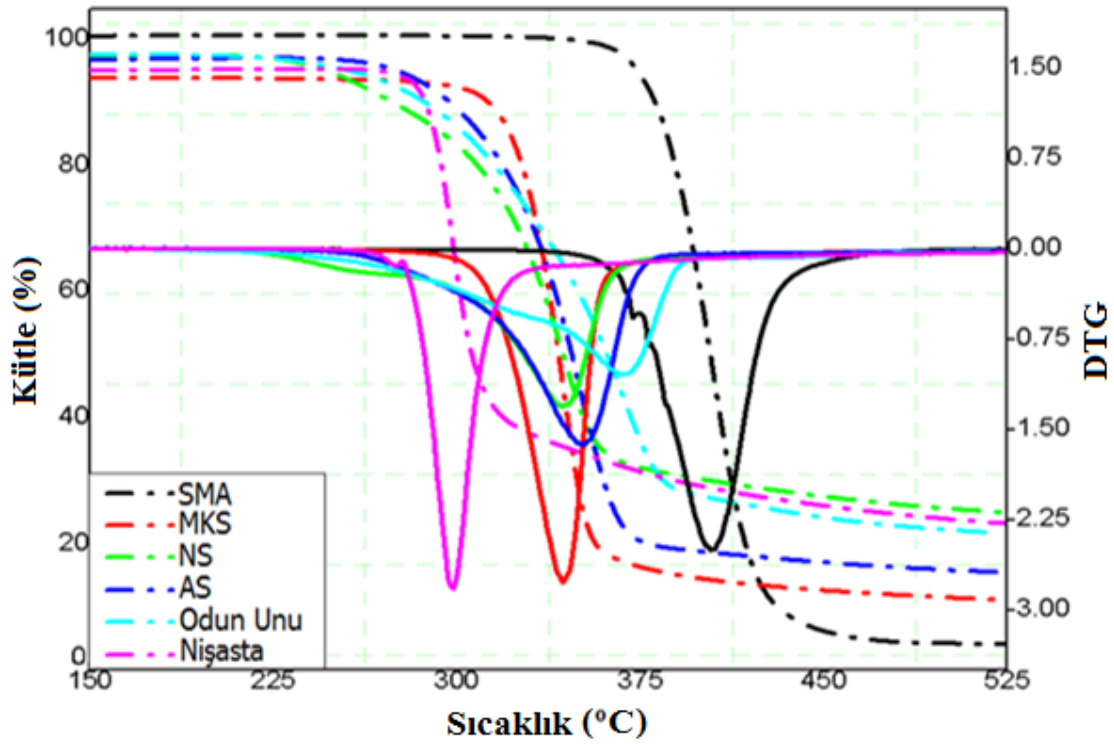
Saf SMA ve köpüklendirilmiş SMA matriks kompozitlerin ısıl stabilitesinin nasıl değiştiğini belirlemek için bu analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerle termal bozulmanın daha net grldği Diferansiyel TGA eğrileri de belirlenmiştir. Kompozitlerin kpklendirilmesiyle elde edilen kompozitlerin, DMA (viskoelastik özellikler) analizleri yapılarak, Viskoz ve elastik modülleri belirlenmiştir. Ayrıca, kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan lubrikantın mekanik özellikleri dşrdği bilinmektedir. Bu nedenle lubrikantlı ve lubrikantsız kompozitler karşılaştırılma amacıyla DMA'de çalışılmıştır. Ayrıca, viskoelastik özellikler üzerinde ikinci köpüklendirme işleminin etkisi DMA kullanılarak araştırılmıştır. Bu deneylerin yanında polimer matriks kompozitlerin akış davranışını belirlemek için erime akışkanlığı testleri de gerçekleştirilmiştir.

4.3.5.1 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz, termal analiz tekniklerinden biridir ve kütle değişimleriyle malzemenin termal stabilitesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, bu analiz; yapı bileşenlerinin belirlenmesinde, termal ve oksidatif stabilizasyon çalışmalarında ve tahmini kullanım süresini belirlemek için reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesinde kullanılabilir. TGA; kontrollü bir ortamda, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyon olduğu deney süresince, malzemede meydana gelen kütle kayıplarının ölçülmesidir (Hassel 1991). Bu değerler, materyalin bileşenleri yanında, materyallerin termal stabilizasyonu hakkında çeşitli bilgiler sağlamaktadır.

Bu alışmada; TGA analizi partiküllerin, saf ve köpüklendirilmiş SMA/partikül kompozitlerin ısıl stabilitesinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Çalışmamızda öncelikle saf SMA ve partiküllerin analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA ve DTGA analizleri Şekil 4.40'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde saf SMA polimerinin sıcaklık artışıyla sabit kaldığı ve

350°C’de yavaş bir şekilde bozunma reaksiyonlarının başlamasıyla kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir. SMA için kütle kaybının gerçekleştiği nokta ise 450°C ve üzerindeki bölgelerdir. Buna karşın; partiküllerle karşılaştırıldığında, SMA kütlelerinin %95,99’nun parçalandığı belirlenmiştir. SMA’den sonra MKS 63,20°C ile diğer partiküllere göre daha geç bozunmaya uğrayan partikül olmuştur. MKS’de maksimum bozunma ise 300°C üzerinde meydana gelmektedir. Buna karşın diğer selülozik partiküller olan odun unu için bozunmaya başlama sıcaklığı: 32,75°C, α -selüloz için 59,71°C, nanoselüloz için 52,70°C ve nişasta için de 50,20°C olduğu belirlenmiştir. Partiküller için sıcaklıkların bu kadar düşük olması rutubet kaybından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.40 Polimer ve destek partiküllerinin TGA ve DTG analizi.

Diferansiyel TGA değerlerine bakıldığında en yüksek sıcaklık SMA için görülürken, en düşük sıcaklık ise nişasta için görülmektedir. Diğer partiküllerin degradasyon derecelerinin birbirlerine yakın olduğu belirlenmiştir. Bu durum odun unu \rightarrow α -selüloz \rightarrow mikrokristalin selüloz \rightarrow nanoselüloz birbirlerinin farklı boyutlardaki halleri olduğu düşünüldüğünde DTGA değerlerinin birbirlerine yakın olmaları normal olarak düşünülebilir. Odun ununun bu kadar erken bir kütle kaybına uğraması odundan uzaklaşan uçucu bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle hem sıcaklık hem ısıya maruz kalma zamanıyla odunda kütle kaybı hızlı bir

şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca, bu burum odun materyalin rutubet değerlerinin araştırılmasında ve sahip oldukları uçucu bileşenlerin miktarlarının tespitinde de kullanılabilir. Guo vd. (2004a) yaptıkları bir çalışmada farklı sıcaklıklarda odun ununun TGA termogramlarını incelemiştir. Elde edilen sonuçlar düşük sıcaklıklarda odun unundan uzaklaşan uçucu bileşenlerin olabileceği sonucuna varmışlardır. Ayrıca bu sonucun uçucu bileşenlerin miktarlarının belirlenmesinde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Köpüklendirilmiş PP/odun unu kompozitlerinin ısıl stabilitesi ve karakterizasyonunun araştırıldığı bir çalışmada odun unu TGA eğrileri incelenmiştir. Isıtma periyodu süresince odundan serbest su yada bağlı su ve uçucu organik maddelerin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda kütle kaybının kaydedilmiş olacağı belirtilmiştir. Odun unu için en yüksek kütle kaybının 150, 175, 200 ve 225°C sıcaklıklarda olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ekstrüzyon süresince köpüklendirme sıcaklığının 200°C geçmemesi tavsiye edilmiştir (Zhang 2005).

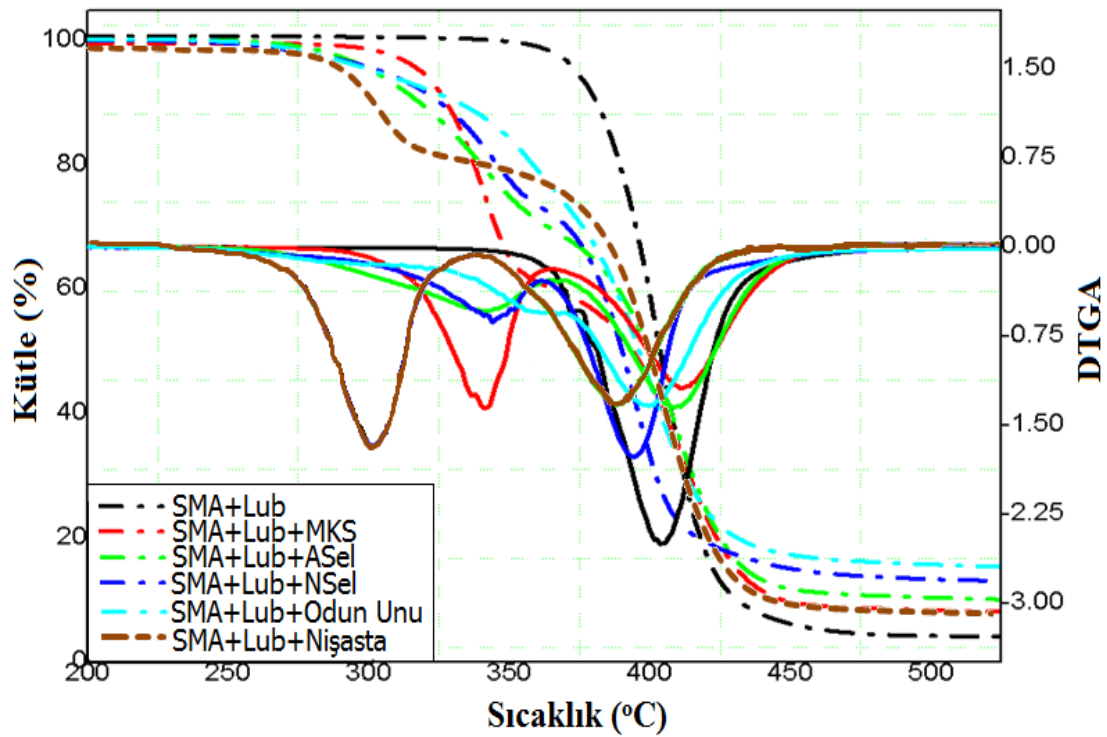
Başka bir çalışmada ise; doğal polimerlerden ortaya çıkan su veya su buharının şişirme işlemi süresince polimerlerin çözünürlüğünü zayıflattığı ve köpük yapısını kötüleştiği belirlenmiştir (Rizvi vd. 2001). Bu nedenle köpüklendirme öncesi doğal polimerlerde rutubetin uzaklaştırılmasının, köpük yapısı ve özelliklerinin doğru bir şekilde incelenmesi için önemli olduğu belirtilmektedir (Rizvi 2002a). Rutubetin uzaklaşmasıyla odun ununun ekstrüzyonunda işlenmesinde önemli oranda degrade olabileceği belirlenmiştir (Stark 2001).

En düşük sıcaklıkta %10 kütle kaybı değerleri veren partikül odun unu iken en iyi ısıl kararlılık saf SMA polimerlerinde tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı devam ederken en düşük sıcaklıkta %50 degradasyona uğrayan partikül Nişasta iken yine en iyi performansın SMA'de olduğu görülmüştür. 525°C sıcaklık sonunda en fazla bozunan ve en az kalıntı miktarına sahip partikül odun olurken; bu partikülü, SMA polimeri takip etmiştir. Yine kalıntı miktarlarına göre en yüksek kalıntıya sahip olan partikül nanoselüloz olmuştur. Bu kalıntı oranlarına göre en yüksek kütle kaybı odun ununda ve sonra SMA polimerinde gerçekleşmiştir. En az kütle kaybı meydana gelen partikül ise nanoselüloz olmuştur ve nanoselüloz'u ise nişasta takip etmiştir. Partiküllere ve saf SMA polimerine ait ısıl davranışları daha net belirlemek için, Şekil 4.40 özetlenerek %10 ve %50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar, toplam kütle kaybı ve kalıntı miktarları Tablo 4.29'da verilmiştir.

Tablo 4.30 Saf SMA ve partiküllere ait TGA eğrilerinin analizi.

Örnekler	%10 Kütle Kaybındaki Sıcaklık (°C)	%50 Kütle Kaybındaki Sıcaklık (°C)	Kalıntı Miktarı (%)	Kütle Kaybı (%)
SMA	380,32	401,46	4,01	95,99
Nişasta	289,66	309,71	22,54	77,46
Nanoselüloz	279,15	343,94	24,17	75,83
α -selüloz	305,25	349,51	17,54	82,46
MKS	316,20	350,34	16,22	83,78
Odun Unu	269,43	337,40	2,23	97,77

Köpüklendirilmiş kompozitlerin ısıl stabiliteyi üzerinde partiküllerin nasıl bir etki göstereceklerini araştırmak için yapılan TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.40’da verilmiştir.



Şekil 4.41 SMA ve köpüklendirilmiş kompozitlerin TGA ve DTG analizi.

Şekil incelendiğinde SMA+Lub polimer kompozitlerin 322,50°C’de bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu durumda, lubrikant SMA’in ısıl stabilitesi üzerine kötü bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Lubrikant kullanımının ısıl stabiliteyi %7,5 oranında etkilediği bulunmuştur. Ayrıca, kompozitlerin içerisinde en kötü ısıl stabiliteye sahip örneğin

SMA+Lub+Nanoselüloz kompozitleri göstermiştir. Bu kompozitler için bozunmaya başlama sıcaklığı 200,11°C olarak belirlenmiştir. Bu değerler SMA+Lub+Odun unu için 222,70°C, SMA+lub+ α -selüloz için 252,80°C, SMA+Lub+nişasta için 254,72°C ve SMA+Lub+mikrokristalin selüloz için ise 274,71°C olduğu belirlenmiştir. DTG değerlerine bakıldığında ise Nişasta ve MKS partikülleri ait değerlerle, SMA+Lub+Nişasta ve SMA+Lub+MKS kompozitlerinin değerleri benzer olduğu görülmektedir. Buna karşın, diğer partiküller ise SMA'nın DTG değerlerine yakın yerde tepe noktaları vermiştir. Köpüklendirilmiş kompozitlere bakıldığında %10 ve %50'de meydana gelen kütle kayıplarına karşılık gelen, sıcaklık değerlerine ve kütle kayıplarına (Tablo 4.41) bakıldığında %10 kütle kaybında en iyi performansı gösteren kompozit 334,71°C ile SMA+Lub+Odun unu kompozitidir. En kötü termal performans 303,99°C sıcaklıkla SMA+Lub+Nişasta kompozitlerinde belirlenmiştir. %50 kütle kaybındaki sıcaklıklara bakıldığında en iyi performans nişasta kompozitindedir. Bunun yanında SMA+Lub+ α -selüloz (402,13°C) ve SMA+Lub+MKS (402,63°C) kompozitleri çok yakın değerlerle SMA+Lub+Nişasta kompozitini (402,87°C) takip etmektedir. En kötü performans ise SMA+Lub+Nanoselüloz (387,60°C) ve SMA+Lub+Odun Unu (396,91°C) kompozitlerinde belirlenmiştir.

Tablo 4.31 SMA ve köpüklendirilmiş kompozitlerinin TGA eğrilerindeki değerler.

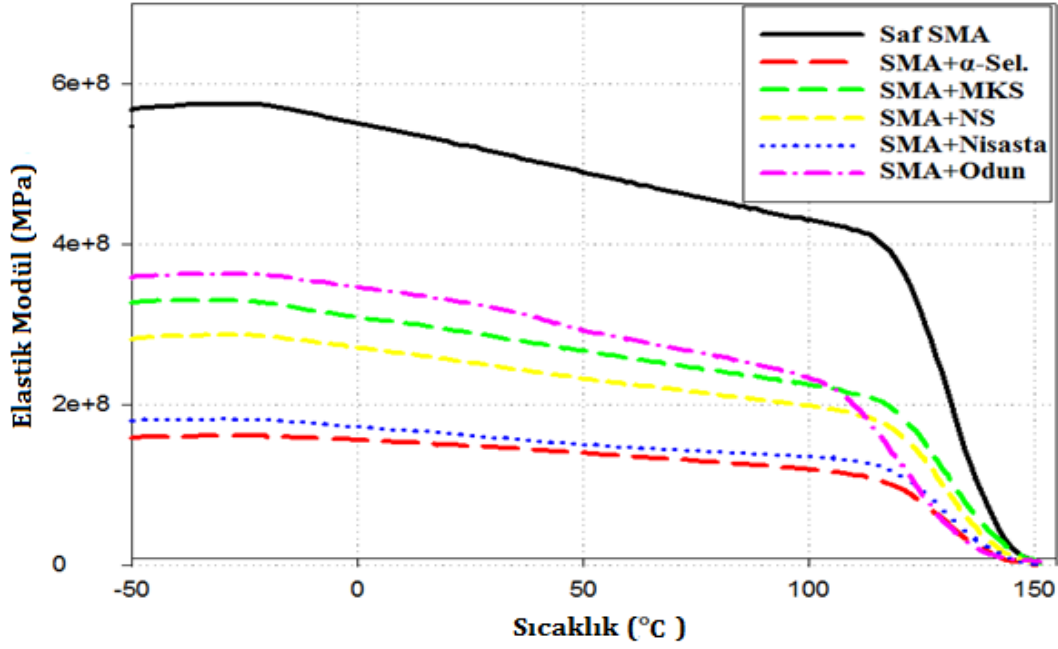
Örnekler	%10 Kütle Kaybındaki Sıcaklık (°C)	%50 Kütle Kaybındaki Sıcaklık (°C)	Kalıntı Miktarı (%)	Kütle Kaybı (%)
SMA+Lub	381,55	403,80	4,00	96,00
SMA+Lub+Nişasta	303,99	402,87	7,84	92,16
SMA+Lub+Nanoselüloz	307,99	387,60	14,39	85,61
SMA+Lub+α-selüloz	325,33	402,31	6,84	93,16
SMA+Lub+MKS	338,64	402,63	4,58	95,42
SMA+Lub+Odun Unu	334,71	396,91	9,25	90,75

Kompozitler içerisinde en yüksek kalıntıya %14,39 bir değer ile SMA/Nanoselüloz kompozitleri sahiptir. En iyi ısıl stabilite ise yine bu kompozitler için %85.61 oranında toplam kütle kaybı için belirlenmiştir. Kütle kaybı oranlarına göre en kötü özellik gösteren SMA polimeri olmuştur. Tüm TGA ve DTG değerlerine bakıldığında SMA polimer kompozitlerinin yanma performansını hiçbir partikül iyileştirememiş ve ısıl stabilitede azalmalar önemli oranlarda gözlenmiştir.

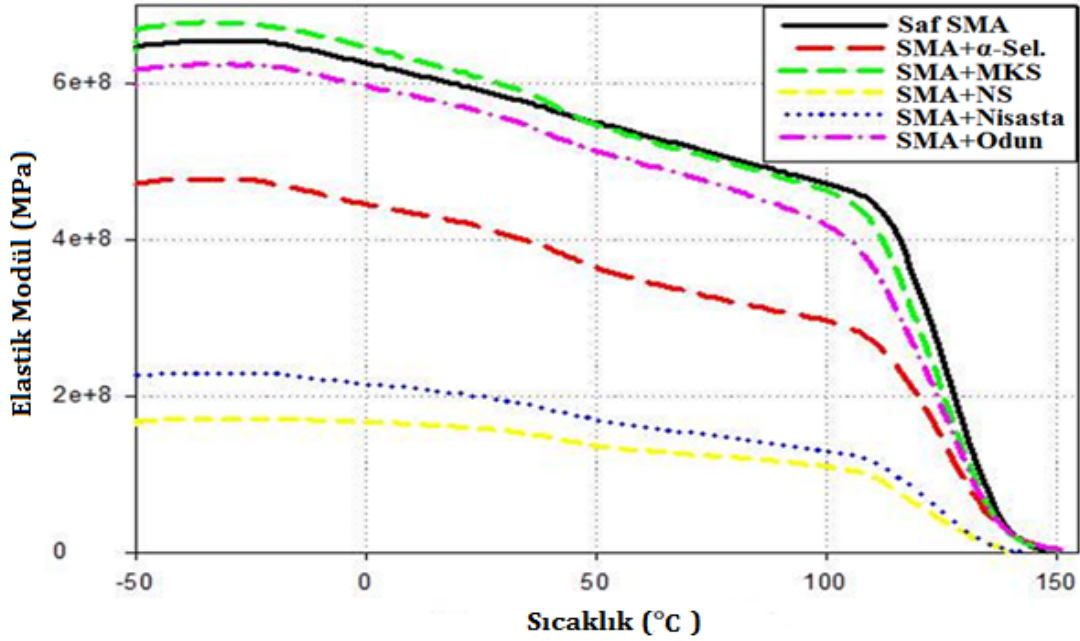
4.3.5.2.Dinamik Mekaniksel Analiz (DMA)

DMA yada DMTA olarak bilinen bu ekipman periyodik tarzda, numuneye küçük yüklemeler uygulayan bir teknikte çalışmaktadır. Böylece, strese karşı materyallerin verdiği tepki, sıcaklık değişimleri, frekans gibi veriler elde edilebilmektedir. DMA sertlik ve darbe ölçtüğü için elastik, Viskoz modüller ve tanjant delta (tan delta) elde edilebilmektedir. Sinüzoidal bir kuvvet uygulandığı zaman elastik modül (depolama modülü) ve Viskoz modül (kayıp modülü) belirlenebilmektedir. Elastik modül; ya E' ya da G' olarak ifade edilebilir ve elastik modül örneğin elastik davranışını göstermektedir. Aynı zaman da elastik modül kranksaft hareketleri süresince depolanan enerji miktarının ölçüsüdür. Viskoz modül ise E'' olarak ifade edilir. Elastik modülün, Viskoz modüle oranı tan delta değerini verir ve bu değer darbe faktörü olarak ifade edilir. Viskoz modül kranksaft hareketi süresince kaybedilen enerjinin bir ölçüsüdür. E'' değeri, malzemenin tam Tg noktasında maksimum değere ulaşmaktadır. Bu nedenle viskoz akıştan dolayı malzemedeki enerji kaybı ve ısıyı yayma yeteneği olduğu söylenebilir. Bu değer bir materyalin yapısında enerjinin dağılımının ölçüsüdür (DMA Guide 2008). DMA'den elde edilen sonuçlara göre lubrikantsız ve lubrikantlı üretilen kompozitlerin ortalama elastik modülleri sırasıyla Şekil 4.42 ve 4.43'de verilmiştir.

Elastik modüllere bakıldığında, lubrikantsız örneklerde en yüksek modülü SMA polimer kompozitleri vermiştir. İlave edilen partiküllerin ve köpüklendirme işleminin elastik modülleri üzerine olumsuz yönde bir etkisi olmuştur. Lubrikantsız örneklerde α -selülozun, nişastaya göre daha düşük elastik modülüne sahip olduğu belirlenmiştir. Bu düşüşün kompozitlerin yapılarına bağlı olduğu ve SMA/Nişasta kompozitlerinin daha elastik bir yapıda olmasından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. Lubrikantlı üretilen kompozitlere bakıldığında SMA/MKS kompozitleri SMA polimer kompozitlere göre daha iyi bir performans göstermiştir. Bu değer 50°C sıcaklıktan sonra SMA'ın sahip olduğu modülün altına düştüğü görülmüştür. Her iki şekilde incelendiğinde 120-150°C arasında kompozitlerin elastik modüllerinde ani düşüşlerin meydana geldiği görülmektedir. Sabit bir azalma gösteren polimerlerin bu aralıkta ani düşüş göstermeleri polimer matriks kompozitlerin camsı geçiş noktalarından (Tg) kaynaklanmış olduğu tahmin edilmektedir. Yapılan çalışmalarda, polimer yada polimer matriks kompozitlerin, camsı bölge sonrasındaki sıcaklıklarda, viskozitenin arttığı ve polimer zincir değişkenliğinden ani şekillerde elastik modüllerinde azalmalar gösterdiği belirlenmiştir (Kim vd. 2005; 2006). Köpüklendirilmiş tüm kompozitler ve SMA polimer kompoziti için bu düşüş plastik bölgeye kadar sürmektedir.



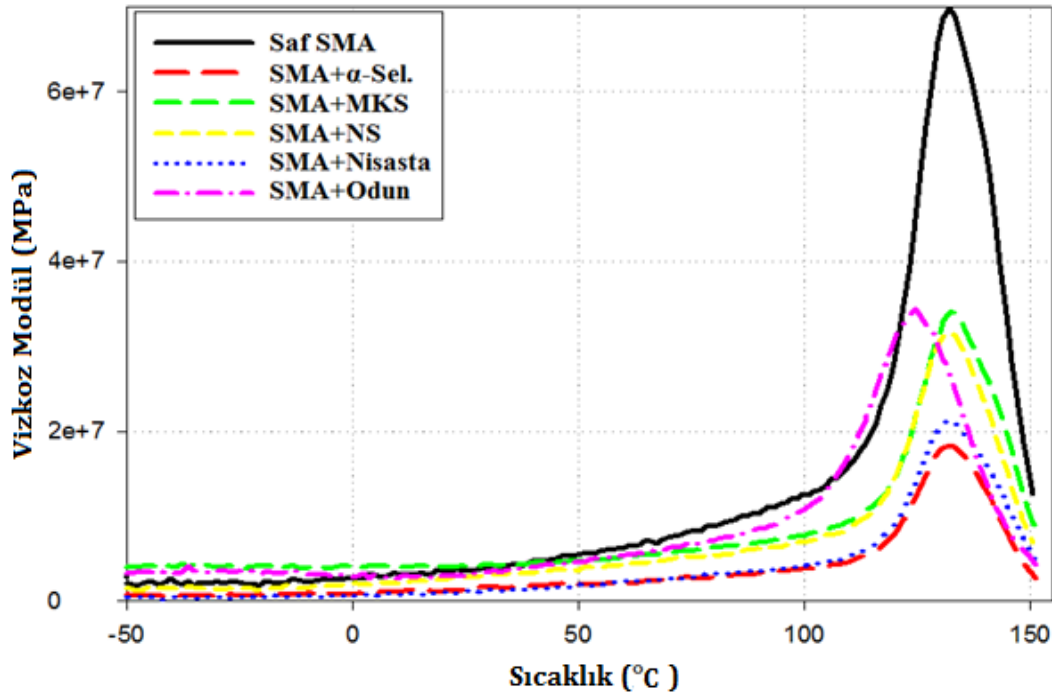
Şekil 4.42 Lubrikantsız kompozitlerin elastik modülleri.



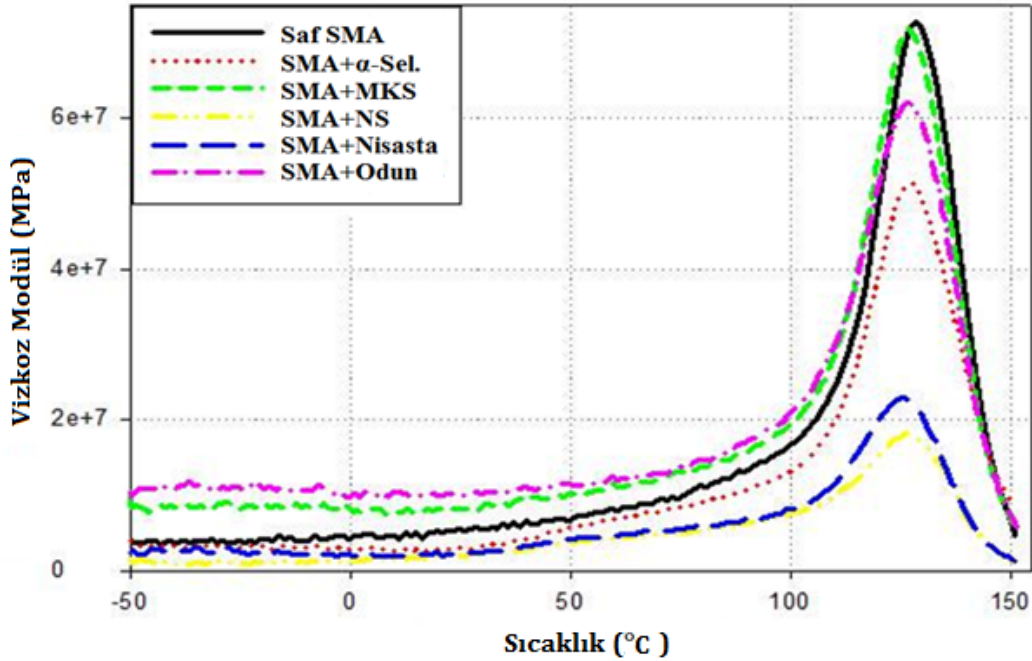
Şekil 4.43 Lubrikantlı kompozitlerin elastik modülleri.

Köpüklendirilmiş örneklere ait viskoz modüller Şekil 4.44 ve Şekil 4.45’de verilmiştir. Viskoz modüllerine bakıldığında, hem lubrikantlı hem de lubrikantsız örnekler için SMA polimer kompozitlerinin viskoz modüllerinin en yüksek değerler verdiği görülmüştür. Lubrikantlı ve lubrikantsız örneklerde partikül ilavesi sonrası değişimler meydana gelmiştir.

Lubrikantsızlara göre, lubrikantlı numunelerde ise kayıp modüllerinin birbirlerine daha yakın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca cam geçiş noktasından elastik modüllerinin, ani düşüş yaşadıkları noktalarda ani yükselmeler gerçekleştirmiştir. Lubrikantlı numunelerde en düşük viskoz modülü α -selüloza ait iken lubrikantlı numunelerde nanoselülozlu numuneler en düşük viskoz modüllerine sahip olmuşlardır. Silanla muamele edilmiş poli propilen polimer kompozitlerin çalışıldığı araştırmada, çalışmamızda da olduğu gibi önce artış meydana gelmiş ve bu artışların silan konsantrasyonunun artmasıyla daha fazla yükseldiği belirlenmiştir. Bu artışı takiben düşüş meydana gelmiştir. Viskoz modülündeki bu artışın sistemin kristalliğinin artmasından kaynaklandığı belirlenmiştir (Liu vd. 2010). Köpüklendirilmiş örneklerin DMTA'da MKS'un daha iyi performans göstermesinin de MKS'da %70'e varan kristallik indeksine sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir. DMA analiziyle oda sıcaklığında ve T_g ' deki viskoz modülü değişim gösterdiği için bu sıcaklıklar altında elastik modülleri de ayrıca araştırılmıştır.



Şekil 4.44 Lubrikantsız kompozitlerin viskoz modülleri.

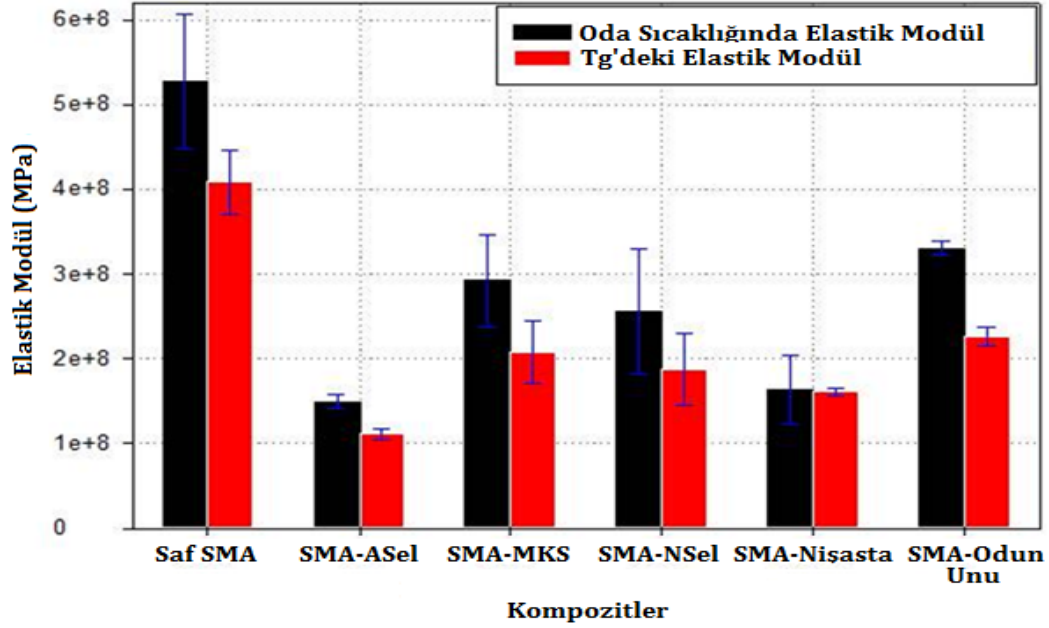


Şekil 4.45 Lubrikantlı kompozitlerin viskoz modülleri.

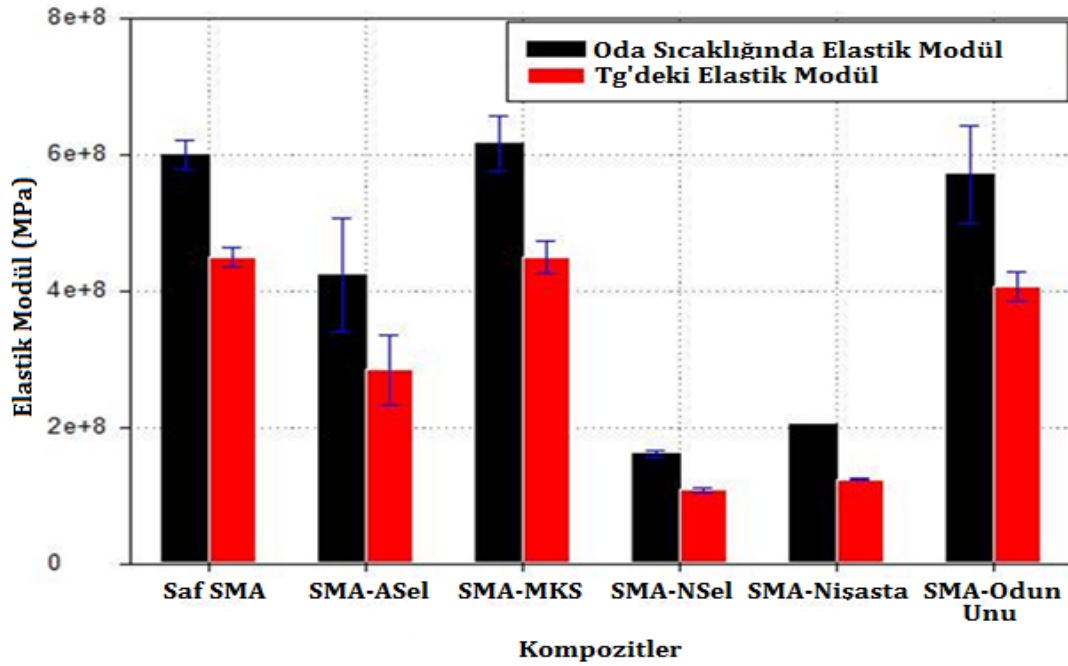
Köpüklendirilmiş kompozitlerin oda sıcaklığında ve T_g sıcaklığında elastik modüllerine bakıldığında (Şekil 4.46 ve 4.47) lubrikantlı örneklerde elastik modüllerinin genel itibariyle daha yüksek çıktığı belirlenmiştir. Lubrikantsız örneklerde odun unu-SMA ve SMA arasında önemli farklar mevcut iken lubrikantlı üretilenlerde çok önemli farklar bulunamamıştır. Lubrikant ilavesi hem oda sıcaklığındaki hem de T_g sıcaklığındaki elastik modülünü önemli ölçüde artırmıştır. Lubrikantsız örneklerde yüksek bir elastik modülü elde edilmişken lubrikantlı örneklerde bu değerler daha düşük olmuştur. Ayrıca nişasta-SMA kompozitlerde de lubrikantsız örneklerinde her iki T_g'de benzer bir değer verirken, lubrikantlı örneklerde bu değerlerden T_g'deki elastik modülünden daha düşük bir değer elde edilmiştir. Eklenen partiküller elastik modüllerini düşürmesine rağmen lubrikant ilavesiyle bu olumsuzluğun tersine döndüğü gözlenmiştir. Bu durumun lubrikantla daha iyi partikül dispersiyonu sağlanmasından meydana geldiği düşünülmektedir.

Genellikle viskoz modül tepe noktası, viskozluğun artması sebebiyle zincir uzaması meydana gelmekte ve bu nedenle başlangıçta artış göstermektedirler (materyaller de yüksek kristalinite yada çapraz bağlanma oluşurken, viskoz modüllerinde genellikle bir artış gözlenmektedir). Bu reaksiyon molekül akışını durdurur ve bu akıştan dolayı oluşacak toplam enerji kaybına katkı sağlamaktadır. Ne kadar az materyal akışkan olursa o kadar az kayıp gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda, tüm reaksiyonlar tamamlanır ve materyalde daha fazla viskoz modül

değişimi gerçekleşmediği bildirilmiştir (Gablott 2007; Shaw ve McKnight 2005). Sonuçlar incelendiğinde bu mekanizma üzerinde köpüklendirme işleminin herhangi bir etkisi olmadığı söylenebilir.

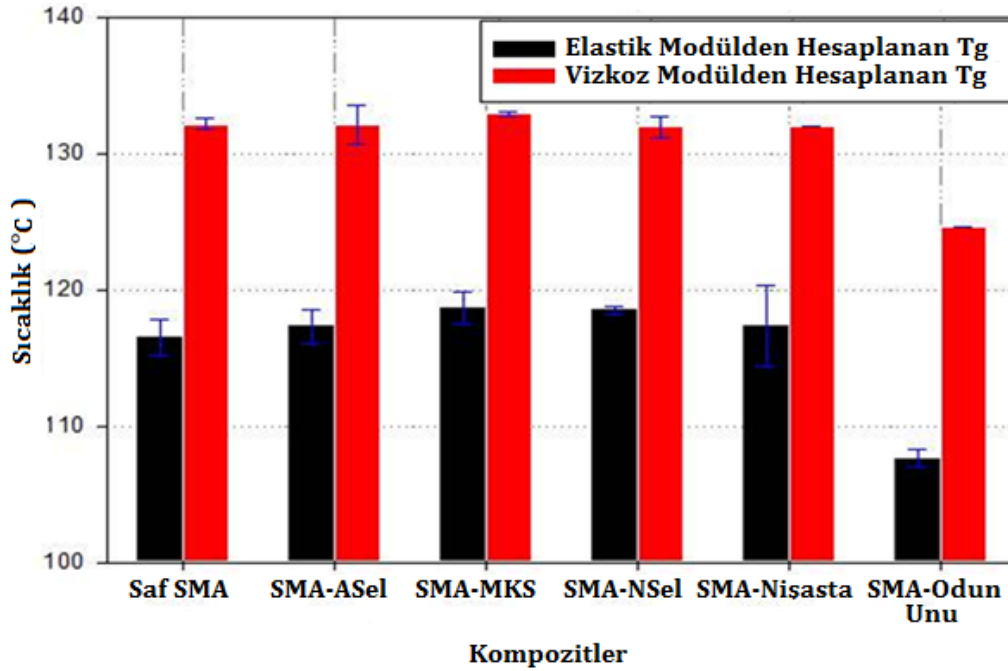


Şekil 4.46 Lubrikantsız kompozitlerin oda sıcaklığı ve Tg'deki elastik modülleri.

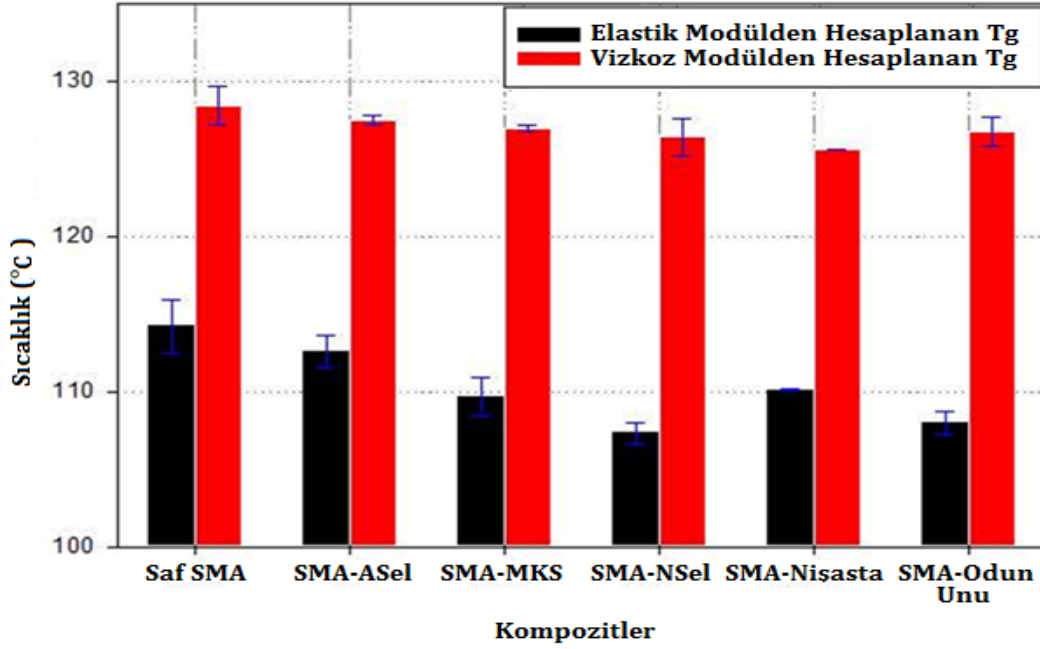


Şekil 4.47 Lubrikantlı kompozitlerin oda sıcaklığı ve Tg'deki elastik modülleri.

Kompozitlerin Tg değerleri elastik modülleri yardımıyla incelenmiştir. Değerlere bakıldığında lubrikantlı odun unu-SMA dışında diğer tüm kompozitlerin depolama modülleri 130°C sıcaklığın üzerindedir. Lubrikantsız numunelerde ise Tg değerleri genelde 130°C derecenin alt kısmında kalmıştır. Genellikle elastik modülünden elde edilen Tg değerleri viskoz modülünden elde edilen Tg değerlerine göre daha yüksek çıkmıştır. Tg'deki bu değişimlere sebep olduğu düşünülen 3 farklı faktör bulunmaktadır. Bu faktörlerden ilki, polimer kompozitlere ilave edilen çeşitli partiküllerin veya katkı materyallerinin oranının %10'u geçmesidir ki bu nedenle Tg değeri değişebilmektedir. İkinci olarak, Örneklerin rutubet değerlerine etkisi olabilmektedir. Örnekler desikatörde kurutulsa bile Tg değerinde düşmeye sebep olabilecek oranda rutubet içerebilmektedirler. Üçüncü olarak, odun partikülleri polimer kompozitlere az oranlarda eklense bile bunların Tg değerini değiştirebilme özelliği bulunmaktadır (Cho vd. 2011; Sulkowski vd. 2010; VanHouten ve Baird 2010). Bu faktörler nedeniyle üretilen kompozitlerde Tg değerleri değişmiştir. Ayrıca lubrikantın Tg değeri üzerinde önemli farklılıklar sağladığı da çalışmada elde edilen sonuçlara göre söylenebilir. Fakat bu durumun sadece SMA matriks ya da SMA polimer kompozitleri için mi yoksa tüm polimer kompozitlerde mi aynı etkiyi gösterdiği araştırılmalıdır. Elde edilen kompozitlere ait Tg değerleri Elastik ve Viskoz modülden hesaplanmıştır (Şekil 4.48 ve 49).

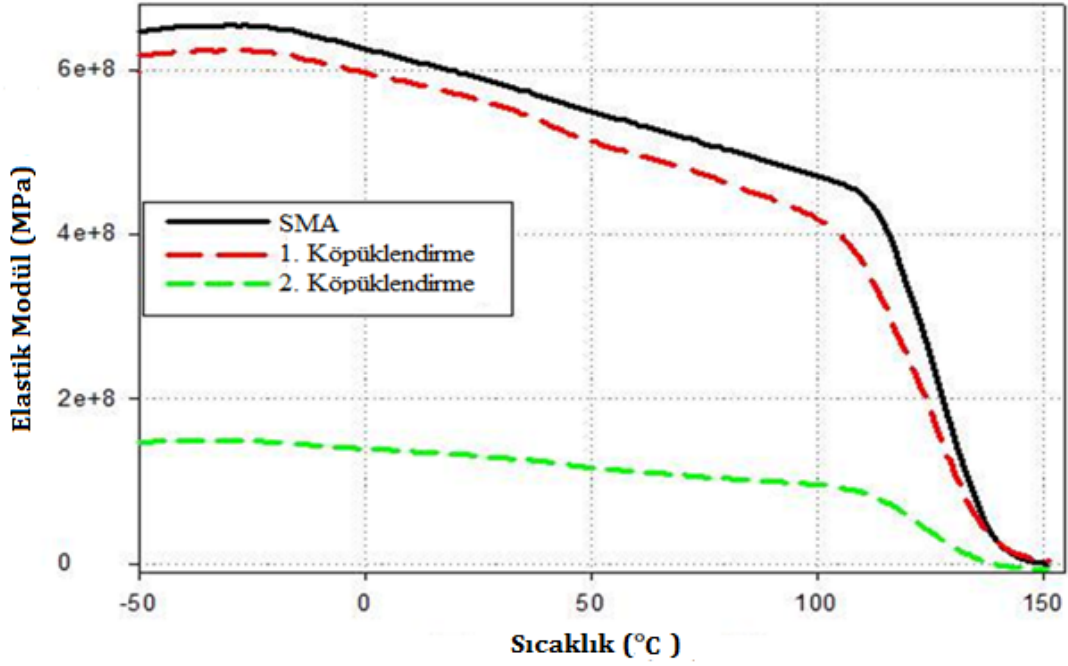


Şekil 4.48 Lubrikantsız kompozitlerin elastik ve viskoz modüllerinden Tg değerleri

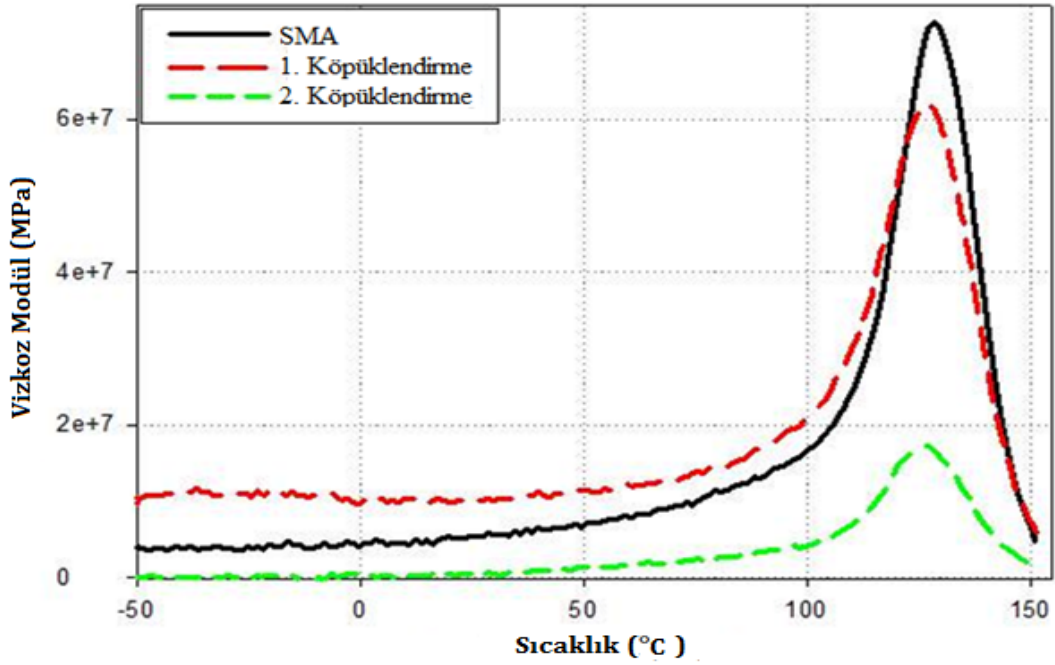


Şekil 4.49 Lubrikantlı kompozitlerin elastik ve viskoz modüllerinden Tg değerleri.

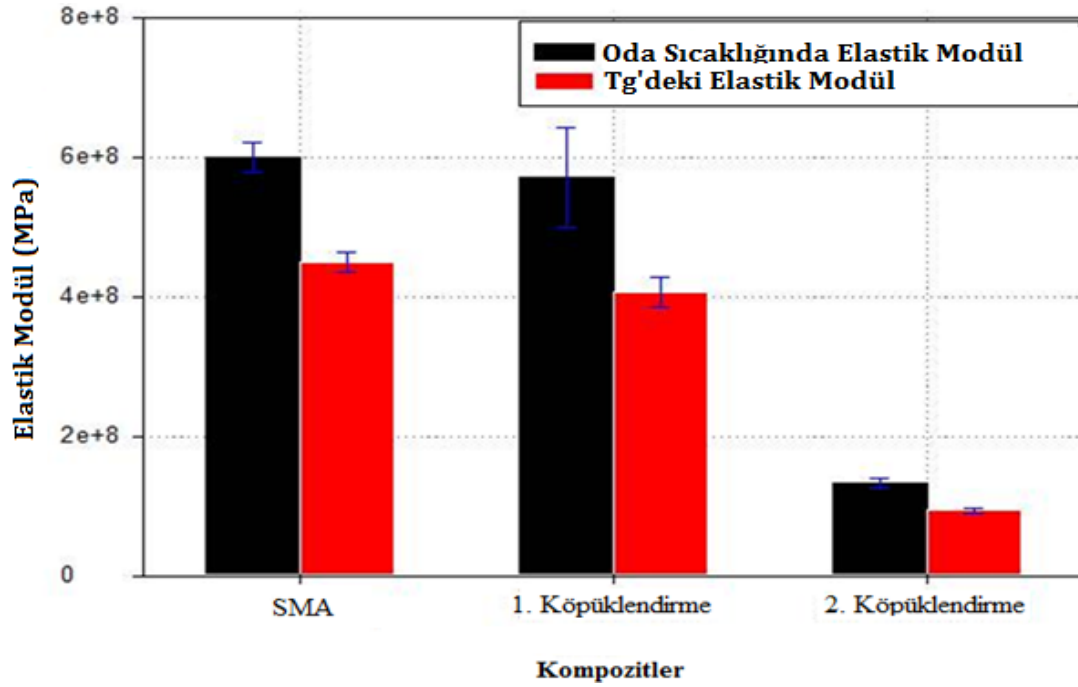
Elde edilen bu değerler sonucunda iyi bir köpükendirme sağlanmış ve MKS hariç daha iyi DMTA performansı gösteren odun unu kompozitlerinin 2. defa köpükendirilmesinin viskoelastik özellikleri nasıl etki göstereceğini belirlemek için 2. köpükendirme yapılmıştır. Sonuçlara göre morfolojik özelliklere bakıldığında 1. köpükendirme yapılan örneklerden çok fazla bir değişim göstermemiştir. Buna karşın DMTA performansında anlamlı bir değişim olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.50'ye bakıldığında ikinci yapılan köpükendirme işleminin örneklerin elastik modüllerinin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Örneklerin elastik modülleri ve bu modüle paralel olarak değiştiği görülen viskoz modüllerinde de (Şekil 4.50 ve 51) benzer bir durum söz konusudur. Burada yine en az viskoz modülü 2. köpükendirmeye üretilmiş olan SMA-odun unu termoplastik kompozitlerinde elde edilmiştir. Oda sıcaklığında ve Tg'deki elastik modüllerine bakıldığında (Şekil 4.52 ve 53) yine SMA polimer kompozitlerin modülleri en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. 1. köpükendirilme yapılmış olan kompozitlerin elastik modülleri SMA kompozite göre daha düşüktür. Fakat, SMA polimer kompozitleri ile yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. 2. köpükendirme işlemi ise elastik modülü önemli ölçüde azalmaya sebep olmaktadır. Elde edilen Tg değerleri incelendiğinde 1. ve 2. köpükendirmenin benzer olduğu belirlenmiştir.



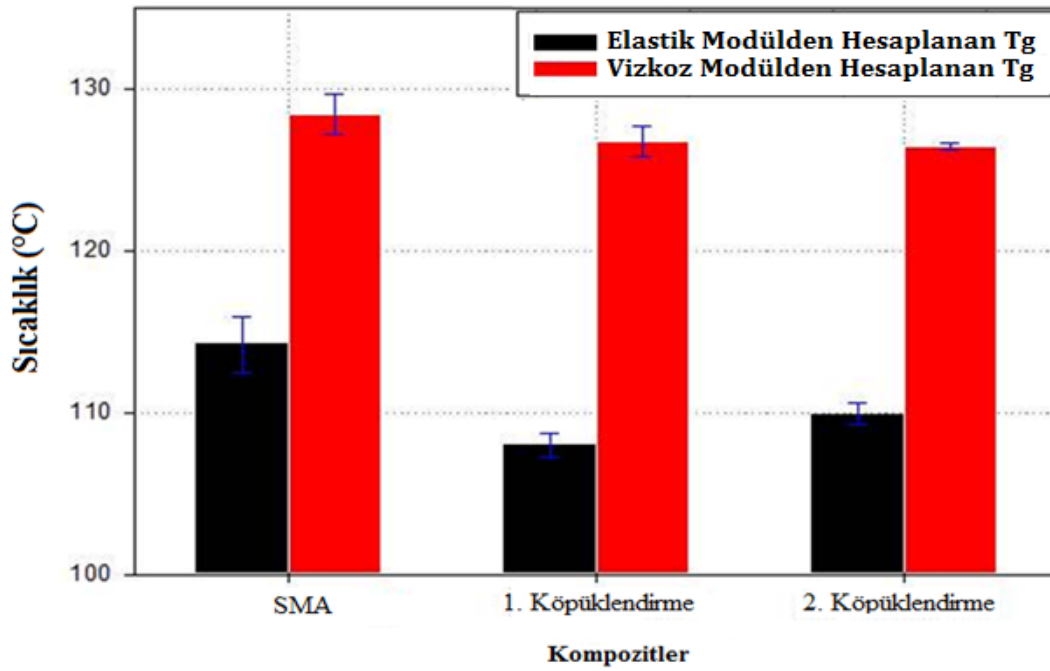
Şekil 4.50 2. Köpüklendirme Yapılan Kompozitlerin Elastik Modülleri.



Şekil 4.51 2. Köpüklendirme Yapılan Kompozitlerin Viskoz Modülleri.



Şekil 4.52 2. Köpüklendirme Yapılan Kompozitlerin Oda Sıcaklığı ve Tg'deki Elastik Modülleri.



Şekil 4.53 2. Köpüklendirme Yapılan Kompozitlerin Elastik ve Viskoz Modüllerinden Tg Değerleri.

Köpüklendirilmiş SMA matriks kompozitlerinin dinamik mekanik analizi üzerinde farklı partikül tiplerine göre çeşitli oranlarda değişim göstermiştir. Genellikle partiküllerin ilavesi

DMA özellikleri üzerinde bir iyileşme gösterememiştir. Elastik modülleri artan sıcaklıkla azalmıştır. Bu eğilim geçiş bölgeleri çevresinde çok ani şekilde azalmalar şeklinde görülmektedir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler polimer zincirlerinin sıcaklıkla beraber akışkanlıklarındaki azalmadan dolayı ani değişim gösterdiğini kanıtlamıştır (Cowie 1991, Hamdan vd. 2010). Camsı geçiş bölgesi çevresinde (yaklaşık – 50°C ile 100°C arasında) polimer matriks kompozitlerin elastik modüllerdeki değişimin küçük seviyelerde olduğu görülmektedir. Fakat camsı geçiş bölgesine girişle viskoz modüllerde ani artışlar meydana gelmiştir. Kayıp modüllerindeki bu artışın polimer matriks karışımında çapraz bağlanmadan dolayı polimer zincir hareketlerinden kaynaklandığı ifade edilmektedir (Namboodiri ve Tripathy 1992, Sombatsompop 1998). Tg değerlerinden hesaplanan elastik modüllere bakıldığında genellikle tüm kompozitler için oda sıcaklığında hesaplanan elastik modülleri yüksek çıkmıştır. Hesaplamalar sonucunda elastik modül ve viskoz modül tepe noktalarından elde edilen verilerle hesaplanmış olan Tg değerleri en yüksek viskoz modülünden elde edilmiştir. Sonuç olarak köpüklenmeyle birlikte elde edilen kompozitlerin DMTA verileri SMA polimer kompozitlerden daha düşük seviyelerde olduğu belirlenmiştir.

4.3.5.3 Erime Akışkanlığı

Erime akışkanlık özelliği, polimer kompozitlerinde çok yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu test, materyal metot kısmında belirtildiği gibi, 220°C sıcaklıkta 2,16 kg yük altında saf SMA ve köpüklendirilmiş kompozitlerin akışkanlıkları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek yapılan Varyans Analizi Tablo 4.31’de verilmiştir.

Tablo 4.32 Köpüklendirilmiş Kompozitlerin Erime Akışkanlığı Değerine Ait Varyans Analizi.

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Kareler ortalaması	F	Önem Seviyesi
Gruplar Arası	15,86	5	3,172	1,969E4	0,000*
Gruplar İçinde	0,002	12	0,000		
Toplam	15,862	17	*) p < 0,05		

%99 önem düzeyinde yapılmış olan Varyans Analizi sonucunda her kompozit için elde edilen verilerin istatistiksel öneme sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değişimin hangi formülasyonda önemli olduğu Tablo 4.32’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.33 Köpüklendirilmiş Kompozitlerin Erime Akışkanlığına Ait Duncan Testi.

Örnekler	Ortalama (g/10min)	Standart Sapma (±)	Varyasyon Katsayısı (%)	Duncan Test
Saf SMA	4,48	0,2	4,42	A
SMA + Nişasta	3,02	0,1	3,31	B
SMA + α -selüloz	2,78	0,2	7,19	C
SMA + Nanoselüloz	2,16	0,1	4,61	D
SMA + Odun Unu	1,56	0,1	6,40	D
SMA+MKS	2,02	0,2	9,89	D

Elde edilen köpüklendirilmiş ve saf SMA kompozitinin erime akışkanlıkları partiküllerin ilavesiyle düşmüştür. En belirgin düşüş odun ununda gerçekleşirken; en az değişim de SMA/Nişasta karışımında belirlenmiştir. Duncan analizine göre de tüm kombinasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli farklar olduğu belirlenmiştir. Polimere odun yada lignoselülozik materyallerin eklenmesi karışımın viskozitesini artırmaktadır. Guo vd (2004b) kullanılarak yaptıkları bir çalışmada odun ununun eklenme yüzdesi artarken elde edilecek kompozitin viskozitesinin de arttığı belirlenmiştir.

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Global endüstride enerji maliyetlerinin düşürmek, havacılık ve otomotiv sektöründe yakıt tasarrufu sağlamak, konut ve yapı endüstrisinde daha iyi termal stabilizasyon elde etmek için hafif materyaller üzerinde çalışılmaktadır. Bu maksatla birçok polimerik malzeme ve nano/makro dolgu materyalleri kullanılarak çeşitli özelliklere sahip kompozitler üretilmektedir. Fakat, elde edilen bu kompozitlerin gerek ağırlık gerekse maliyetlerinin yüksekliğinden kullanım alanları kısıtlı kalmaktadır. Bu nedenle, farklı kimyasal ve fiziksel şişirme materyali kullanılarak kompozit içerisinde düzenli bir şekilde yayılmış ve ince çaplara sahip poroz yapıda kompozitlerin üretilmesi önem kazanmıştır. Elde edilen bu poroz yapı kompozitlerin yoğunluklarını azaltarak çok daha hafif materyaller üretilmesine imkân sağlayabilmektedir. Bütün bu gelişmeler yanında köpüklendirme için kullanılan materyallerin kimyasal yapıda olmaları ve çevreye verdikleri zarardan dolayı 2010 yılında Montreal Protokolü olarak adlandırılan antlaşmaya göre bu materyallerin kullanılması kısıtlanmıştır. Bunun sonucu köpüklendirilmenin daha doğal maddeler kullanılarak yapılması büyük önem arz etmektedir.

Bu gelişmeler ışığında çalışmamızda polimer matriks olarak stiren maleik anhidrit polimeri ile destek materyalleri; odun unu, nişasta, α -selüloz, mikrokristalin selüloz ve nanoselüloz kullanılmıştır. Elde edilen bu kompozitin köpüklendirilmesini sağlamak için stiren maleik anhidrit'in yapısında bulunan maleik anhidrit grubu ile doğal polimerik materyallerde bulunan serbest hidroksil gruplarının yüksek sıcaklık altında reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Böylece kimyasal olmayan ve çevreyle tamamiyle dost şişirme materyali elde edilmiştir. Elde edilen bu şişirme materyalinin köpüklendirmeyi sağlamada yeterli performans gösterip gösteremeyeceği araştırılmıştır. Bu reaksiyonla berber iki grup arasında meydana gelen yan ürün olan su miktarı belirlenmiştir. Yapılan ön çalışmalar sonucunda ortalama olarak 0.70 (g) ile 3 (g) (%70/%30 SMA-partikül oranı) arasında yan ürün elde edilmiştir. Ön değerlendirilmeler sonucunda elde edilen su miktarının en yüksek Nişasta polimerinde, en az olarakta mikrokristalin selülozdadır.

Su miktarındaki değişimlere sebep olan hidroksil grubuna ulaşılabilirlik testinde en yüksek hidroksil grubunun nişasta da olduğu ve bu nedenle en yüksek yan ürün suyun nişastadan elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca, en az su miktarı elde edilen mikrokristalin selüloz için hidroksil grubuna ulaşılabilirlik testinde ise hidroksil grubunun yüksek olduğu fakat yüksek kristallik oranlarından dolayı yeterli reaksiyon meydana gelmediği belirlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında köpüklendirme işleminin yan ürün su ile gerçekleştirilip gerçekleştirilemeyeceği araştırılmıştır. Köpüklendirme işlemi için çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. Karışım sıcaklığı 220°C olacak şekilde ayarlanmıştır. SMA ve partiküller eş zamanlı olarak iki besleme zonundan ekstruder'a ilave edilmiştir. Karışım süresince vida hızı: 50 devir/dk, uygulanan basınç: 40 PSI ve kuvvet: 34 Nm'dir. Köpüklendirilmiş örneklerin ekstruder'dan daha geç çıkması köpüklenmenin daha uzun sürmesi için ekstruder çıkışı bir day kullanılarak uzatılmıştır. Extruder boyunca iki materyal karıştırılmıştır. SMA'in vidalara yapışmaması ve olası problemleri engellemek için lubrikant kullanılmıştır. Extruder boyunca örnekler köpüklendirilmiştir.

Köpüklenme sonucunda yapılan analizlere göre SMA/Mikrokristalin selüloz kompozitleri dışında diğer tüm kompozitlerin köpüklendirilme işlemi başarıyla sağlanmıştır. Köpüklendirilme işlemi lubrikantın bir etkisinin olup olmadığını belirlemek için lubrikantsız örneklere de uygulanmıştır. Elde edilen elektron mikroskobu görüntülerine göre; SMA/ α -selüloz kompozitleri hariç lubrikantlı örneklerin lubrikantsızlara göre daha büyük hücreler içermekte ve daha kalın duvar kalınlığına sahip olduğu belirlenmiştir. Genel itibariyle tüm kompozitlerde hücreler heterojen bir şekilde yayılım göstermiş ve ayrıca hücre birleşmelerinin olduğu belirlenmiştir. Köpüklenmenin makro/nano partiküllerle dolgulu kompozitlerde nasıl bir değişime sebep olduğuda araştırılmıştır. Sonuçlar göre makro partiküllerin daha homojen, daha ince bir hücre yapısına ve daha yüksek hücre yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. SMA/Nanoselüloz nanokompozitlerinde oluşan hücrelerin heterojen olduğu, hücre birleşmelerinin çok fazla oluşandan dolayı büyük hücrelerin oluştuğu ve bu hücrelerin boylarının 2 mm geçtiği belirlenmiştir. Nanokompozitlerin köpüklendirilmesinde heterojen hücre oluşumu hala çözülememiş bir problemdir. Bu yüzden bu konuda yeni çalışmaların yapılması yeni bilgilerin ortaya konmasını sağlayabilir.

Stereo mikroskop analizinde elde edilen sonuçlar kompozitlerin hücre morfolojisine daha makroskobik bir bakıştan ışık tutmuştur. Yüzey incelemelerinde α -selüloz ve odun unu destekli kompozitlerin yüzeyleri daha düzgün ve yüzeyde 3-5 tane birkaç mikron boyutunda

ince boşluklar bulunduğu gözlenmiştir. İncelemeler sonucunda homojen bir hücre yapısında oldukları ve hücrelerinin genellikle yuvarlak bir şekle sahip olduğu belirlenmiştir. Nişasta ve nanoselüloz/SMA kompozitlerinin yüzeylerinin pürüzlü ve yüzeylerinde 5'den fazla mikron boyutunda boşluklar bulunduğu belirlenmiştir. SMA/MKS kompozitlerinde ise köpükendirilmenin tam anlamıyla sağlanamadığı görülmüştür. Yüksek kristallik indeksleri nedeniyle bu kompozitlerde sağlanamamış olan köpükendirilme sonucunda, kullanılan partiküllerin kristallik yapılarının köpükendirilme üzerinde etkili olup olmadığı da araştırılmıştır. X ışını kırınım spektroskopi analizine göre partiküllerin kristallikleri belirlenmiştir. Sonuçlara göre kristallik sırasıyla MKS>Nanoselüloz> α -selüloz>Odununu>Nişasta şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu şekle göre SMA-biopartikül kompozitlerinin hem köpükendirme maddesinin elde edilmesi üzerinde hem de köpükendirilme üzerinde kristalinitenin etkilerinin olduğu ortaya konmuştur.

Fiziksel özelliklerden genişleme oranları, yoğunluk ve su alma değerleri incelenmiştir. Genişleme oranları en yüksek nişasta destekli kompozitlerde (%22.75) elde edilirken, buna karşın en düşük genişleme oranı MKS destekli kompozitlerde (%10.35) elde edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda, su miktarı-genişleme oranı ve hidroksil grubuna ulaşılabilirlik arasında önemli ilişkiler olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın temel amaçlarından biri yoğunluk değerlerinde yüksek oranlarda bir azalma sağlamaktır. Yapılan analizlere göre SMA/Nişasta kompozitlerinde %42.85, SMA/ α -selüloz kompozitleri için %31.25, SMA/Odununu kompozitleri için %27.65 azalma sağlanarak amaçlanan azalmanın sağlandığı söylenebilir. Mikrokristalin selüloz ve Nanoselüloz için bu amaç tam anlamıyla sağlanamamıştır. Elde edilen köpükendirilmiş kompozitlerin, su alma ve genişleme değeri araştırılmış ve en az genişleme ve su alma değerlerinin SMA polimer kompozitlerinde olduğu belirlenmiştir. Buna karşın en yüksek su alma ve genişleme değeri SMA/Nişasta kompozitlerinde belirlenmiştir. Su alma değerleri 7 gün boyunca artıp maksimuma ulaşmıştır. Buna karşın genişleme oranları 3. ve 4. günde yavaşlamış ve 7.gün sonuna doğru artmıştır.

Mekanik analizler incelendiğinde, mekanik özelliklerin yüksek kristalliğe sahip ve köpükendirme işleminin tam olarak gerçekleştirilemediği SMA/MKS kompozitlerinde diğer kompozitlere göre yüksek olduğu görülmektedir. Buna karşın köpükendirilmenin başarılı olduğu diğer polimer matriks kompozitlerle karşılaştırıldığında köpükendirilmiş SMA/Odununu kompozitleri daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. Sadece basınç direnci için SMA/ α -selüloz kompozitleri daha üstün performans göstermiştir. Elde edilen kompozitler

yapısı gereği yüksek porozlu bir halde olduğu için mekanik özelliklerin düşük olmasının hayli doğal olduğu söylenebilir. Mikrosertlik değerleri incelendiğinde yüzeysel olarak yapılan bir analiz olduğu için poroz yapıdan çok etkilenmediği görülmüştür. Yapılan analizler 1-10 mikron arası derinlik ve genişlikte yapıldığından SMA-Nişasta kompozitleri hariç diğer tüm kompozitler saf SMA polimer kompozitlerinden yüksek değer elde edilmiştir. Nişasta ise yumuşak bir yapıda olduğundan sertlikteki azalmanın bundan meydana gelmiş olacağı tahmin edilmektedir.

Köpüklendirilmiş kompozitlerin ısı özellikleri kullanım yerleri için büyük öneme sahiptir. Bu nedenle çalışmada kullanılan partiküllerin ve elde edilen polimer matris kompozitlerin TGA ve DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler SMA polimer kompozitlerin ısı kararlılığının diğer partiküllere göre yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca TGA analizi sonucunda en yüksek kütle kaybı da SMA polimer kompozitlerinde elde edilmiştir. DTG değerlerinden de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Selüloz esaslı partiküllerin aralarında önemli bir fark görülemediği. Nişasta, Nanoselülozdan sonra daha fazla kalıntı maddeye sahip olan partikül olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, köpüklendirilmiş kompozitlerin TGA analizlerine bakıldığında iki degradasyon eğrisi görülmektedir. Bunlardan ilki partiküllerin degradasyona uğraması ve diğeri SMA polimerinin degradasyon bölgelerini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar kullanılan tüm partiküllerle yapılan kompozitlerin SMA polimer kompozitlerinin ısı özelliklerini iyileştiremediğini göstermektedir.

Örneklerin viskoelastik özelliklerinin belirlenmesinde DMA kullanılmıştır. Yapılan bu analizle köpüklendirilmiş kompozitlerin elastik modül ve viskoz modülleri araştırılmıştır. Sonuçlara göre en iyi performansı odun ununun gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle, ikinci köpüklendirilmenin nasıl bir etki göstereceğini araştırmak için en iyi performansı göstermiş olan SMA/Odun ununun kompozitleri kullanılmıştır. Bunun sonucunda, elastik modül ve kayıp modülünün önemli derecede azaldığı belirlenmiştir. Termal özelliklerden diğeri erime akışkanlığıdır, sonuçlara göre en yüksek erime akışkanlığının saf SMA polimerine aitken en düşük erime akışkanlığı odun ununa ait olduğu belirlenmiştir. Tüm bu veriler genelde polimer matris kompozitlerin benzer özellikler gösterdiği, literatür sonucunda da belirlenmiştir.

Çalışmamız sonucunda üretilen köpüklendirilmiş polimer ya da polimer matris kompozitler dünya genelinde çok yaygın kullanıma ulaşmış olan bir üründür. Bu materyaller 1987 yılında

2,28 milyon ton kullanılmaktayken bu oran 1996 yılında 3,3 milyon ton'a ulaşmıştır. 2001 yılında 4 milyon ton olduğu (Lee 2000) ve 2011 yılı sonunda çok daha yüksek bir orana yükseleceği tahmin edilmektedir. Elde edilen bu kompozitler birçok endüstride rahatlıkla kullanılabilir. Elde ettiğimiz kompozitlerimizde yüksek çarpma özelliklerinden dolayı çeşitli mobilyalarda, taşımacılıkta taşınan ürünleri koruma amacıyla, yapı sektöründe dolgu olarak kullanılabilir. İzolasyon amaçlarıyla gerek yapı sektöründe gerekse otomobillerin darbeye dayanıklı olması gereken bölgelerinde kullanılabilir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı olduğu için otomotiv sektöründe motor kapakları ve diğer aksanlarında uygundur. Ayrıca paketleme sektöründe meyve taşıma veya başka ürünlerin korunmasında kullanılabilir. Hem yumuşak hem düzgün yüzeyle hemde termoplastik bir kompozit oldukları için yüksek dirence sahiptirler. Direnç gerekebilecek ve yumuşak bir yapıya sahip olması istenen bölgelerde kullanılabilir. Ayrıca poroz yapısından dolayı tutunmayı artıracağından atletizm salonlarında, yapı sektöründe, marinalarda, tıbbi olarak dekore edilmesi mecburi binaların iç dekorasyonunda yer kaplaması olarak veya ısı izolasyon amaçlı kullanımı tavsiye edilebilir. Elde edilen sonuçlara göre öneriler sırayla aşağıda belirtilmiştir. Bunlar;

- Çalışmada köpüklenmeyi gerçekleştirmek için elde edilen yan ürün su mikrokristalin selüloz dışında diğer partiküller için yeteri oralarda olduğu belirlenmiştir. Düşük yoğunluklu malzemelerin üretilmesinde tamamıyla çevreye dost bu yöntem kullanılması tavsiye edilebilir. Yapılan elektron mikroskop analizi köpüklenmenin başarılı olduğunu göstermektedir,
- Reaksiyon sonrası elde edilecek su miktarının maleik anhidrit grup miktarına ve serbest hidroksil grubuna bağlı olduğu bulunmuş ve partiküllerin hidroksil grubuna ulaşılabilirlik katsayılarının artmasıyla elde edilen su miktarının arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle bu yöntem için yüksek hidroksil grubuna sahip partiküller kullanılmalıdır. Ancak bu yöntemin kullanılabilirliğinin kısıtlayıcı etkisi olacağı söylenebilir, yapılacak yeni çalışmalarla bu problemin çözülmesi gerekmektedir,
- Morfolojik analizler sonucunda en küçük ortalama hücre boyutlarının lubrikantlı üretilen kompozitler için SMA/Odun Unu ve SMA/ α -selüloz kompozitlerinde ayrıca lubrikantsız olanlarda SMA/Nişasta ve SMA/Odun Unun'da belirlenmiştir. Bu kompozitlerin direnç değerlerinin diğer kompozitlere göre daha homojen ve daha üstün olduğu görülmektedir. Bu nedenle endüstride bu kompozitler kullanılabilir,

- Elde edilen köpüklendirme başarılı olmasına rağmen hücre birleşmeleri heterojen hücre oluşumları meydana getirmiştir. Bu oluşumların farklı sıcaklık ve partikül oranları değiştirilerek denenmesi ve bu heterojen yapının daha homojen bir hale gelmesi için çalışılması gerekmektedir,
- Diğer yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında hücre boyutlarının daha büyük olduğu ve buna paralel olarak hücre yoğunluğunun düşük olduğu belirlenmiştir. Bu hücre oluşumlarının daha küçük olması için partiküllerin oranlarının daha az tutulması tavsiye edilebilir,
- Morfolojik analizlerde rastlanan rastgele çekirdeklenmelerin giderilmesi için polimer partikül karışımlarının daha homojen bir şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu nedenle nano ölçekli partiküllerin daha yüksek devirlerde karıştırılması tavsiye edilebilir.
- Kristalinite indeks ve köpüklendirme, hücre boyutu ve yoğunluğu gibi faktörlerle ilişkili olduğu belirlenmiştir. Kristalinitesi yüksek partiküllerin bu yöntemde iyi bir çekirdeklendirici ya da destek partikülü olamayacağı söylenebilir.
- Köpüklenme sonucunda kompozitlerde önemli yoğunluk azalmaları belirlenmiştir. En düşük yoğunluk 0.64 g/cm^3 olarak SMA/Nişasta kompozitleri için belirlenmiştir. Elde edilen kompozitler özellikle dekorasyon, dolgu materyalleri, ses ve ısı izolasyonları, duvar veya tavan kaplaması olarak kullanılabilir,
- Mekanik analizler sonucunda SMA polimer kompozitlerine göre tüm kompozitlerin özelliklerinin daha zayıf olduğu görülmüştür. Buna karşın SMA/Odun Unu ve SMA/ α -selüloz kompozitlerinin otomotiv sektöründe araçların çeşitli kısımlarında kullanılabilir.
- Termal analizlerden TGA sonuçlarına göre en iyi performansı SMA polimer kompozitleri göstermiş onu SMA/Odun Unu ve SMA/ MKS kompozitleri takip etmiştir. Bu sonuçlar ışığında 200°C 'ye kadar tüm kompozitlerimizin kullanılabilceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Adamson AW** (1990). *Physical Chemistry of Surface*. 6th ed., John Wiley International, New York, 757 s.
- Ahmed M** (2004). Thermoplastic microspheres as blowing agents for wood filled plastics. *Conference of Wood-Plastic Composites 2004*, Vienna, Austria, 14-16 September, 1-6 s.
- Aitken D, Burkinshaw SM, Cox R, Catherall J, Litchfield RE, Price DM ve Todd NG** (1991) Determination of the Tg of wet acrylic fibers using DMA. *Journal of Applied Polymer Science*, 47: 263 – 269.
- Anderson S, Serimaa R, Paakkari T, Saranpaa P ve Pesonen E** (2003). Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (*Picea abies*). *Journal of Wood Science*, 49: 531–537.
- Antunes M, Realinho V ve Velasco JI** (2010). Foaming behaviour, structure, and properties of polypropylene nanocomposites foams. *Journal of Nanomaterials*, 2010:1-5.
- ASTM C693** (2008). Standard Test Method for Density of Glass by Buoyancy. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.
- ASTM D 1238-06** (2011).Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.
- ASTM D 4274-05** (2011).Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.
- ASTM D 790-07** (2011).Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.
- ASTM D4762–11** (2011). Standard Guide for Testing Polymer Matrix Composite Materials. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- ASTM D695 – 10** (2011). Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.
- ASTM D 792-98** (2011). Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.
- ASTM D2583 – 07** (2011). Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.
- Aubert JH ve Clough RL** (1985). Low-density, microcellular polystyrene foams. *Polymer*, 26 (13): 2047-54.
- Aydın İ** (2004) Çeşitli Ağaç Türlerinden Elde Edilen Kaplamaların İslanabilme Yeteneği ve Yapışma Direnci Üzerine Bazı Üretim Şartlarının Etkileri. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği ABD, Trabzon, 300 s.
- Barber AH, Cohen SR, Kenig S, ve Wagner HD** (2004). Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix. *Composites Science and Technology*, 64 (15): 2283-2289.
- Bayer EA, Chanzy H, Lamed R, Shoham Y** (1998) Cellulose, cellulases and cellulosomes. *Current Opinion in Structural Biology*, 8: 548–557.
- Bengtsson M ve Oksman K** (2006). The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites. *Composite Part A*, (37): 752 – 765.
- Bledzki AK ve Faruk O** (2002). Microcellular wood fibre reinforced polypropylene composites in an injection moulding process. *Cellular Polymer*, 21(6): 417-429
- Bledzki AK ve Faruk O** (2006). Injection molded microcellular wood fiber-polypropylene composites. *Composite Journal*, 37: 1358-1367.
- Bledzki AK ve Faruk Ö** (2005). Effects of the chemical foaming agents, injection parameters, and melt-flow index on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection-molded wood-fiber/polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 97: 1090–1096.
- Blumberg JG, Falcone JS, Smile LH, Netting DI** (1981) *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. Kirk-Othmer. Wiley-Interscience: Vol. 10, p 198, New York.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Britanica** (2011) Properties of Styrene-Maleic Anhydride Copolymer, Britanica Ansiklopedisi. [http : // www.britannica.com / EBchecked / topic / 1551219 / styrene-maleic – anhydride-copolymer](http://www.britannica.com/EBchecked/topic/1551219/styrene-maleic-anhydride-copolymer) (14 July 2011).
- Cao X, Lee LJ, Widya T ve Macosko C** (2005). Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. *Polymer*, 46 (3): 775-783.
- Carley JF** (1993). *Whittington's Dictionary of Plastics*. 4. Ed., Technomic Publishing Company, CRC Press, Lancaster, 575 s.
- Carraher CE** (2003) *Polymer Chemistry*, 6. ed., Marcel Dekker, CRC Press, New York, 875 s.
- Cho H, Hong SM ve Koo CM** (2011). Crystallization and the mechanical and rheological properties of decrosslinked – crosslinked-high-density polyethylenes using a supercritical fluid. *Journal of Applied Polymer Science*, 120: 2090–2094.
- Chow CD** (2003). Molecular weights of styrene–maleic anhydride copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 20 (6): 1619-1626.
- Clemons** (2008). Raw materials for wood polymer composites. *Wood Polymer Composites*, ed. C. Clemons, CRC Press, NewYork, 1-10 s.
- Colton JS ve Suh NP** (1987a). The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives. 1. Theoretical considerations. *Polymer Engineering and Science*, 27 (7): 485-492.
- Colton JS ve Suh NP** (1987b). The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives. 2. Experimental results and discussion. *Polymer Engineering and Science*, 27 (7): 493-499.
- Colton JS ve Suh NP** (1987c). Nucleation of microcellular foam - theory and practice. *Polymer Engineering and Science*, 27 (7): 500-503.
- Cowie JWG** (1991). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. 2nd Ed., Blackie Academic and Professional, Glasgow, 433 s.
- Darber AH, Cohen S, Wagner HD** (2003). Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength. *Applied Physics Letters*, 82 (23): 4140-4142.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Demir H, Sipahioğlu M, Balköse D, Ülkü S** (2008). Effect of additives on flexible PVC foam formation. *Journal of Materials Processing Technology*, 195: 144–153.
- Dencheva N, Nunes TG, Oliveira MJ ve Denchev Z** (2005). Crystalline structure of polyamide 12 as revealed by solid-state ¹³C NMR and synchrotron WAXS and SAXS. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 43 (24): 3720-3733.
- Dey SK, Jacob C ve Xanthos M** (1996). Inert-gas extrusion of rigid PVC foam. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2(1): 4138-4143.
- Di Maio Y, Iannace S, Di Maio E ve Nicolais L** (2005). Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43 (6): 689-698.
- Diang W, Eitan A, Fisher FT, Chen X, Dikin DA, Andrews R, Brinson LC, Schadler LS ve Ruoff RS** (2003). Direct observation of polymer sheathing in carbon nanotube-polycarbonate composites. *Nano Letters*, 3 (11): 1593-1597.
- Dillard DA ve AV Pacius** (2002). *Surfaces, Chemistry and Applications: Adhesion Science and Engineering*. Elsevier, Netherland, 781 s.
- Dixon DJ, Johnston KP, Bodmeier RA** (1993). Polymeric materials formed by precipitation with a compressed fluid antisolvent. *AIChE Journal*, 39(1): 127-39.
- DMA Guide** (2008) Introduction to dynamic mechanical analysis (DMA). DMA Guide of Parkin Elmers, USA, 23 s.
- Doroudiani S, Park CB ve Kortschot MT** (1998). Processing and characterization of microcellular foamed high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends. *Polymer Engineering Science*, 38(7): 1205-1215.
- Doroudiani S, Park CB ve M. Kortschot** (1996). Effect of the crystallinity and morphology on the microcellular foam structure of semicrystalline polymers. *Polymer Engineering Science*, 36: 34-41.
- Dözmez Çavdar A** (2011). Farklı lignoselülozik ve termoplastik maddelerle üretilen odunplastik kompozitlerin özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği ABD, Trabzon, 281 s.
- Dursun S, Erkan N, Yeşiltaş M** (2010) Application of natural biopolymer based nanocomposite films in seafood. *Journal of Fisheries Sciences*, 4(1): 50-77.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Eaves D** (2004). *Handbook of Polymer Foams*. 1st ed., Rapra Technology Ltd. United Kingdom, 562 s.
- Fletcher NH** (1958). Size effect in heterogeneous nucleation. *Journal of Chemical Physics*, 29(3): 572-576.
- Farsheh AT, Talaeipour M, Hemmasi AH, Khademieslam H ve Ghasemi I** (2011). Investigation on the mechanical and morphological properties of foamed nanocomposites based on wood flour/pvc/multi-walled carbon nanotube. *BioResources*, 6(1):841-852.
- Ferry JD** (1980) *Viscoelastic Properties of Polymers*. 1st Ed., John Wiley & Sons, USA, 672 s.
- Frisch KC ve Saunders JH** (1972). *Plastic Foams*. M. Dekker, New York, 1023 s.
- Friedrich K, Zhang Z, Schlarb AK** (2005). Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. *Composites Science and Technology*. 65 (15-16): 2329-2343.
- Gardner DJ, Liu FP, Wolcott MP, Rials TG** (1994). Improving interfacial adhesion between wood fibers and thermoplastics: a case study examining chemically modified wood and polystyrene. *In the proceedings of the Second Pacific Rim Biobased Composites Symposium*, Vancouver, Canada. pp 55 - 63.
- Gabbott P** (2007) *Principles and Applications of Thermal Analysis*. 1st Ed., Wiley-Blackwell, USA, 480 s.
- Goel SK and Beckman EJ** (1994). Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon-dioxide. 1. Effect of pressure and temperature on nucleation. *Journal of Polymer Engineering Science*, 34(14) 1137-1147.
- Guo G, Rizvi GM, Park CB, Lin WS** (2004a). Critical processing temperature in the manufacture of fine-celled plastic/wood fiber composite foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 621-629.
- Guo G, Wang KH, Rizvi GM, Kim YS ve Park CB** (2004b). Effects of Wood-Fiber Content on the Density and Morphology of mPE/Wood-fiber Composites. *8th Woodfibre Conference*, May 10-11, Toronto, Ontario.
- Guo G, Rizvi GV ve Park CB** (2008). *Interactions between Wood and Synthetic Polymers*. *In Wood Polymer Composites*. Ed. C. Clemons, WoodHead Publishing Limited, CRC Press, NewYork, 1-10.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Guo G, Wang KH, Park CB, Kim YS ve Li G** (2007) Effects of nano-particles on density reduction and cell morphology of extruded mpe/wood-fiber/nano composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 104: 1058-1063.
- Gümüşkaya E ve Usta M** (2002) Crystalline structure properties of bleached and unbleached wheat straw (*Triticum aestivum* L.) soda-oxygen pulp. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 26: 247-252.
- Hamdan S, Talip ZA, Rahman MR, Ahmed AS ve Islam MS** (2010) Dynamic young's modulus measurement of treated and post-treated tropical wood polymer composites (WPC). *BioResources*, 5 (1): 324-342.
- Han JH ve Han CD** (1990) Bubble nucleation in polymeric liquids. 1. Bubble nucleation in concentrated polymer-solutions. *Journal of Polymeric Science: Part B: Polymer Physic*, 28 (5): 711-741.
- Han X** (2003) Continuous Production Of Microcellular Foams. Dissertation Thesis, The Ohio State University, Department of Chemical Engineering, USA.
- Han X, Zeng C, Lee LJ, Koelling KW ve Tomasko DL** (2003) Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂. *Polymer Engineering and Science*; 43 (6): 1261-1275.
- Han Y ve Gardner D** (2010) Foamed Styrene-Based WPC Using Physical Blowing Agent Created During Reactive Extrusion. *10th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites & Cellulose Nanocomposites Symposium*. May 11-13, Madison, Wisconsin, USA.
- Han Y, Gardner D ve West C** (2009) Development of Foamed Engineering Wood Plastic Composites. Advanced Structures and Composite Center (AEWC) Report 09-50, Project Number 564, Orono, ME, USA.
- Hanna M, Biby G ve Miladinov V** (2001) Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion. US Patent 6,228,213.
- Harnby N, Edwards MF, Nienow AW** (1992) *Mixing in the Process Industries*. 2nd. Ed, M. Dekker: Oxford, 414 s.
- Hassel RL** (1991) Thermomechanical analysis instrumentation for the characterization of materials. *American Laboratory*, 23(1): 30-40.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Haupt, M ve Boettger T** (2006) Microwave supported preparation of α -cellulose for analysis of $\delta^{13}\text{C}$ in tree rings. *Analytical Chemistry*, 78 (20): 7248-7252.
- Hemmasi AH, Khademi-Eslam H, Pourabbasi S, Ghasemi I ve Talaiepour M** (2011) Cell morphology and physico-mechanical properties of HDPE/EVA/rice hull hybrid foamed composite. *Bioresources*, 6(3): 2291-2308.
- Hepburn C ve Alam N** (1991) Influence of fillers on rubber foam properties. *Cellular Polymers*. 10 (2): 99-116.
- Hindeleh AM ve Johanson DJ** (1974) Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibres: 2. viscose rayon. *Polymer*, 15: 697 – 705.
- Houphouet-Boigny C** (2007) Fiber Reinforced Polypropylene Nanocomposites. Disertation Thesis, Iowa State University, Institute of Technology (EPFL), Lausanne, 251 p.
- Hristov VN, Krumova M, Vasileva St, ve Michler GH** (2004) Modified polypropylene wood flour composites. II. Fracture, deformation, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2): 1286-1292.
- Hussain F, Hojjati M, Okamoto M ve Gorga RE** (2006) Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of Composite Materials*, 40 (17): 1511-1575.
- Ichhaporia PK** (2008) Composites from Natural Fibers. North Carolina State University, Disertation Thesis, North Carolina, 105 p.
- Ito Y, Yamashita M ve Okamoto M** (2006) Foam processing and cellular structure of polycarbonate-based nanocomposites. *Macromolecular Material Engineering*, 291: 773–783.
- Iwamoto Y ve Itoh T** (2005) Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (I): dimensional stability and durability of treated wood. *Journal of Wood Science*, 51: 595–600.
- Jacobsen K ve Pierick D** (2001) Microcellular Foam Molding: Advantages and Application Examples. 29th Annual Conference and New Product Design Competition of SPI's Structural Plastics Division; Atlanta, GA; USA; 1-3 Apr, 1923-1933.
- Jabbari E ve Peppas NA** (1994) Polymer-polymer interdiffusion and adhesion. *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, 34 (2): 205-241.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kaewmesri W, Lee PC, Park CB ve Pumchusak J** (2006) Effects of CO₂ and talc contents on foaming behavior of recyclable high-melt-strength PP. *Journal of Cellular Plastics*, 42; 405-428.
- Keener TJ, Stuart RK ve Brown TK** (2004) Maleated coupling agents for natural fibre composite. *Composite Part A*, 35 (3): 357-362.
- Khunova V, Smatko V, Hudec I ve Beniska J** (1988) Influence of filler on the polypropylene structure. *Progress Colloid Polymer Science*, 78: 188-191.
- Kharbas H, Nelson P, Yuan M, Gong S, Turng LS ve Spindler R** (2003) Effects of nano-fillers and process conditions on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection molded polyamide Nanocomposites. *Polymer Composites*, 24 (6): 655-671.
- Kim HS, Kim S, Kim HJ ve Yang HS** (2006) Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochimica Acta* 451: 181–188.
- Kim HS, Yang HS, Kim HJ, Lee BJ ve Hwang TS** (2005) Thermal properties of agro-flour-filled biodegradable polymer bio-composites. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 81 (2005) 299–306.
- Kiziltas A, Gardner DJ, Han Y ve Yang HS** (2011) Dynamic mechanical behavior and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC)-filled nylon 6 composites. *Thermochimica Acta*, 519: 38–43.
- Klempner D ve Frisch KC** (1991). *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Oxford University Press, New York City, Hanser, Munich, Vienna, 584 s.
- Klempner D ve Frisch KC** (1992). *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. 1st Ed., Oxford University Press, New York, 456 p.
- Klyosov AA** (2007). Composition of Wood–Plastic Composites: Cellulose and Lignocellulose Fillers. *In Wood Plastic Composites*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 702 s.
- Koskinen TM** (2010). *Nano Fibrillated Cellulose*. Finnish Center for Nanotechnology Report, UPM, Finland.
- Kumar V ve Schirmer HG** (1995). Semi-continuous production of solid-state PET foams. *ANTEC'95*. Vol. II-Materials; p. 2189-92, Boston, Massachusetts; USA.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kumar V ve Schirmer HG** (1997). Semi-continuous Production of Solid State Polymeric Foams. US Patent 5,684,055, NewYork, USA.
- Kumar V ve Suh NP** (1990) A process of making microcellular thermoplastic parts. *Polymer Engineering Science*, 30 (20): 1323-1337.
- Kumar V ve Weller J** (1994). Production of microcellular polycarbonate using carbon-dioxide for bubble nucleation. *Journal of Engineering for Industry-Transactions of The Asme*, 116 (4): 413-420.
- Kumar V ve Weller JE** (1993). A Process to produce microcellular PVC. *International Polymer Processing*, 8 (1): 73-80.
- Kurtuldu G** (2007). Mechanical Properties of Boron Nitride Nanotube/Epoxy Polymer Composites. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Makine Mühendisliği, İstanbul, 126.
- Landrock AH** (1995). *Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications*. Noyes Publications, New Jersey, 482 s.
- Lee BL** (1985). The relationships between mixing and properties of filled polymers and foams. *Polymer Composite*, 6 (2), 115-122.
- Lee JH ve Flumerfelt RW** (1996). Refined approach to bubble nucleation and polymer foaming process: dissolved gas and cluster size effects. *Journal of Colloid and Interfacial Science*, 184(2): 335-348.
- Lee M, Tzoganakis C ve Park CB** (1998). Extrusion of PE/PS blends with supercritical carbon dioxide. *Polymer Engineering Science*, 38 (7): 1112-1120.
- Lee ST** (2000). *Foam Extrusion: Principles and Practice*. CRC Press, NewYork, 344 s.
- Li Q ve Matuana LM** (2003a). Foam extrusion of high density polyethylene/wood-flour composites using chemical foaming agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(14): 3139-3150.
- Li Q ve Matuana LM** (2003b). Surface of cellulosic materials modified with functionalized polyethylene coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2): 278-286.
- Liu FP, Wolcott MP, Gardner DJ, Rials TG** (1994). Characterization of the interface between cellulose fibers and a thermoplastic matrix. *Journal of Composite Interfaces*, 2(6):419-432.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Liu H, Chuai C, Iqbal M, Wang H, Kalsoom BB, Khattak H ve Khattak MQ** (2010). Improving foam ability of polypropylene by crosslinking. *Journal of Applied Polymer Science*, 122: 973–980.
- Lu JZ, Negulescu IL ve Wu Q** (2005). Maleated wood-fiber/high density polyethylene composites: coupling mechanisms and interfacial characterization. *Composite Interfaces* 12 (1):125-140.
- Maffei M** (2006). Characterization of Foaming Phenomena of Polypropylene Filled With Azodicarbonamide and Silica. A Thesis Presented to The Graduate Faculty of the University of Akron, 254 s.
- Mallick PK ve Zhou YX** (2003). Yield and fatigue behavior of polypropylene and polyamide-6 nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 38(15): 3183-3190.
- Maniar KK** (2004). Polymeric nanocomposites: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43(2): 427–443.
- Martin JE, Suh NP ve Waldman FA** (1982). Microcellular closed cell foams and their method of manufacture. US Patent 4473665.
- Martini JE, Suh NP, Waldman FA** (1984). Microcellular Closed Cell Foams and their Method of Manufacture. US Patent No. 4,473,665.
- Mashadi AB, Newton JM** (1987) The characterization of the mechanical properties of microcrystalline cellulose: a fracture mechanics approach. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 39 (12): 961-965.
- Matuana LM, Park CB ve Balatinecz JJ** (1996a). Characterization of Microcellular foamed PVC/cellulosic-fiber composites. *Journal of Cellular Plastics*, 32(5), 449-469.
- Matuana LM, Park CB ve Balatinecz JJ** (1996b). Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. *Polymer Engineering Science*, 37(7): 1137-1147.
- Matuana LM, Balantinecz JJ, Sodhi RNS ve Park CB** (2001). Surface characterization of esterified cellulosic fibers by xps and ftir spectroscopy. *Wood Science and Technology*, 35 (3): 191-201.
- Matuana LM, Park CB ve Balatinecz JJ** (1997) Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. *Polymer Engineering Science*, 37(7): 1137-1147.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Matuana LM, Park CB ve Balatinez JJ** (1998). Cell morphology and property relationships of microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. *Polymer Engineering Science*, 38(11): 1862-1872.
- Matuana LM, Park CB ve Balatinez JJ** (2004). The Effect of low levels of plasticizer on the rheological and mechanical properties of polyvinyl chloride/newsprint-fiber composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 3(4): 265-273.
- Maya JJ, Rajesh AD, Laly PA ve Sabu T** (2007). Cellulosic fibre-reinforced green composites. *Composite Interfaces*, 14 (7-9): 733-751.
- Mengeloglu F ve Matuana LM** (2004). Foaming of rigid PVC/wood flour composites through a continuous extrusion process. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7(3): 142-148
- Michaels AS ve Bixler HJ** (1961a). Solubility of gases in polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 50, 393-412.
- Michaels AS ve Bixler HJ** (1961b). Flow of gases in polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 50, 413-439.
- Mitchell BS** (2004) *An introduction to Materials Engineering and science: For Chemical and Materials Engineering, Chapter I: The structure of Materials*. John Wiley and Sons Inc. USA, 907s.
- Moore S** (2001). Foam molding resurgence: sparks competition among processes. *Modern Plastics*, 78(11): 23-25.
- Nam PH, Maiti P, Okamoto M, Kotaka T, Nakayama T, Takada M, Ohshima M, Usuki Hasegawa AN, and Okamoto H** (2002). Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 42 (9): 1907-1918.
- Namboodiri CSS ve Tripathy** (1992). Plastic rubber composites. *Process Application*, 17: 171-175.
- Niska KO ve Sain M** (2008). *Wood Polymer Composites*. 1st ed. C. Clemons, WoodHead Publishing Limited, CRC Press, USA, 366 s.
- Niska KO ve Sanadi AR** (2008). *Interactions between wood and synthetic polymers. In Wood Polymer Composites*. ed. C. Clemons, WoodHead Publishing Limited, CRC Press, NewYork, USA, 366 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Nunez AJ, Sturm PC, Kenny JM, Aranguren MI, Marcovich NE, ve Reboredo MM** (2002). Mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science* 88 (6): 1420-1428.
- Nuwamanya E, Baguma Y, Emmambux N ve Rubaihayo P** (2010). Crystalline and pasting properties of cassava starch are influenced by its molecular properties. *African Journal of Food Science*, 4(1):8-15.
- Okamoto M, Nam HP, Maiti P, Kotaka T, Hasegawa N ve Usuki A** (2001). A House of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites under elongational flow. *Nano Letters*, 1 (6): 295-298.
- Okhamafe AO, Igboechi AC ve Obaseki TO** (1991). Cellulose extracted from groundnut shell and rice husk: I. Preliminary physicochemical characterization. *Pharm World Journal*, 8:120-123.
- Okhamafe AO, Igboechi AC, Ubrufih CE, Akinyemi BO ve Ighalo MO** (1992). Cellulose extracted from groundnut shell and rice husk: 2. disintegrant properties. *Pharm World Journal*, 1: 11-16.
- Oksman K ve Bengtsson M** (2007). Wood fibre thermoplastic composites; processing, properties and future developments. In *Engineering Biopolymers; Homopolymers, Blends and Comp.*, Ed. S. Fakirov and D. Bhattacharyya, Hansa Publisher, 887 s.
- Oksman K ve Clemons C** (1998). Mechanical properties and morphology of impact modified Polypropylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, (67): 1503 – 1513.
- Osswald TA ve Menges G** (1996). *Materials Science of Polymers for Engineers*. 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, New York, 618 s.
- Pandey JK, Lee CS ve Ahn SH** (2010). Preparation and properties of bio-nanoreinforced composites from biodegradable polymer matrix and cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(4): 2493-2501.
- Park CB ve Cheung LK** (1997). A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams. *Polymer Engineering Science*, 37 (1): 1-10.
- Park CB ve Suh NP** (1996a). Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element. *Polymer Engineering Science*, 36 (1): 34-48.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Park CB ve Suh NP** (1996b). Rapid polymer/gas solution formation for continuous production of microcellular plastics. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 118: 639-645.
- Park CB, Baldwin DF ve Suh NP** (1995a). Effect of the pressure drip rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers. *Polymer Engineering Science*, 35 (5): 432-440.
- Park CB, Baldwin DF ve Suh NP** (1995b). Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers. *Polymer Engineering Science*, 35(5): 432-440.
- Park CB, Behraves AH ve Venter RD** (1996). *A Strategy for Suppression of Cell Coalescence in the Extrusion of Microcellular HIPS Foams*, in Khemani K, Polymeric Foams: Science and Technology, CRC Press, Washington, 220 s.
- Park CB, Behraves AH ve Venter RD** (1998a). Low-Density, Microcellular Foam Processing in Extrusion Using CO₂. *Polymer Engineering Science*, 38(11), 1812-1823.
- Park CB, Doroudiani S ve Kortschot MT** (1998b). Processing and characterization of microcellular foamed high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends. *Polymer Engineering Science*, 38(7): 1205-1215.
- Patton RD, Pittman CU, Wang L, Hill JR ve Day A** (2002). Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon fiber/phenolic matrix composites. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33 (2): 243-251.
- Pavlidou S ve Papaspyrides CD** (2008). A review on polymer-layered silicate Nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33 (12): 1119–1198.
- Pizzi A ve Mittal KL** (2003) *Handbook of Adhesive Technology*, Revised and Expanded. CRC Press, USA, 1036 s.
- Psomiadou E, Arvanitoyannis I ve Yamamotoa N** (1996). Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols—Part 2. *Carbohydrate Polymers*, 31 (4): 193-204.
- Punnathannam S ve Corti DS** (2002). Homogeneous bubble nucleation in stretched fluids: cavity formation in the superheated lennard-jones liquid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41: 1113-1121.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Qiu W, Zhang F, Endo T ve Hirotsu T** (2005). Effect of maleated polypropylene on the performance of polypropylene/cellulose composite. *Polymer Composite* (26), 448-453.
- Rabiej M** (2003). Application of the genetic algorithms and multi-objective optimisation to the resolution of X-Ray diffraction curves of semicrystalline polymers. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 11(5): 83-87.
- Rabiej S** (1991). A comparison of two x-ray diffraction procedures for crystallinity determination. *European Polymer Journal*, 27(9): 947-954.
- Ray S ve Easteal AJ** (2007) Advances in polymer-filler composites: macro to nano. *Materials and Manufacturing Processes* 22(6):741-749.
- Reedy ME** (2000). How chemical foaming agent improve performance and productivity. *Plastics Engineering*, 56(5), 47-50.
- Reignier J, Gendron R ve Champagne M** (2006) Extrusion foaming of poly (lactic acid) blown with CO₂: toward 100% green material. *Book of Blowing Agents and Foaming Processesing*, Munich, Germany, s. 1-8 s.
- Rindlav-Westling A, Stading M, Gatenholm P** (2002). Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends. *Biomacromolecules*. 3(1): 84-91.
- Rizvi GM, Guo GG, Park CB ve Kim YS** (2005). Critical issues in extrusion foaming of plastic/woodliber composites (review). *Cellular polymers*, 24(6): 347-362.
- Rizvi GM, Lin WS, Guo G, Pop-Iliev R ve Park CB** (2001) Effect of moisture on the cellular structure of HDPE/wood fiber composite foams. *SPE Topical Conference*, Montreal, 35-49.
- Rizvi GM, Lin WS, Park CB ve Guo G** (2002b) Volatile emissions from wood-fibre in extrusion of plastic/wood-fibre composite. *Polymer Processing Society Conference (PPS-18)*, Guimaraes, Portugal, paper 220, 270-277.
- Rizvi GM, Matuana LM ve Park CB** (2000). Foaming of PS/wood fiber composites using moisture as a blowing agent. *Polymer Engineering and Science*,40 (10): 2124-2132.
- Rizvi GM, Park CB ve Guo G** (2007). Strategies for processing wood plastic composites with chemical blowing agents. *Journal of Cellular Plastics*, 44(2): 125-137.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Rizvi GM, Pop-Iliev R ve Park CB** (2002a). A novel system design for continuous processing of plastic/wood-fiber composite foams with improved cell morphology. *Journal of Cellular Plastics*, 38: 367-383.
- Roberts MT ve Etherington D** (2011) Bookbinding and the Conservation of books A Dictionary of Descriptive Terminology. Ed. Frederick R. Goff, Online Book: <http://cool.conservation-us.org/don//>, SGML Documents (15.11.2011).
- Rodrigue D and R. Gosselin** (2003). The Effect of Nucleation Agents on Polypropylene Foam Morphology. *5th Blowing Agents and Foaming Processes Conference*, 169-177 s.
- Rodrigue D, Souici S ve Twite-Kabamba E** (2006). Effect of wood powder on polymer foam nucleation. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 12(1): 19-24.
- Rodrigue D, Woelfle C ve Daigneault LE** (2001). The effect of nucleating agent particle size and specific surface area of foam morphology, a new descript. *RAPRA 3th International Blowing Agents and Foaming Processes*, Germany, Paper 22, 5-12.
- Rowell RM, Youngquist JA, McNatt D** (1991). Composites from recycled materials. In *Proceeding 25th International Particleboard/Composite Materials Symposium*, Washington, 301-314 s.
- Ruckenstein E** (1969) The wetting of a solid surface by a liquid. *Chemical Engineering Science*, 24 (8): 1223-1226.
- Sanadi AR, Rowell RM ve Young RA** (1993). Evaluation of wood-thermoplastic interphase shear strengths. *Journal of Materials Science*, 28 (23): 6347 – 6352.
- Sasthav M ve Cheung HM** (1993). Microcellular polymeric materials from microemulsions: control of microstructure and morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 47(3): 499-511.
- Schut JH** (2001). Foaming expands possibilities for wood fiber composites. *Plastics Technology*, 47 (7):58-65.
- Sendijarevic V ve Klempner D** (2004) *Polymeric Foams And Foam Technology*. Hanser Gardner Publication Ltd, USA, 552 s.
- Shaw MT ve McKnight WJ** (2005) *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. 3th Ed., John Wiley & Sons, USA, 308 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Shi H, Lan T ve Pinnavaia TJ** (1996). Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymer–Organoclay Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 8 (8): 1584-1587.
- Shibata S, Cao Y ve Fukumoto I** (2005). Effect of bagasse fiber on the flexural properties of biodegradable composites. *Polymer Composite* 26 (5), 689-964.
- Shimbo M, Balwin DF ve Suh NP** (1995). The Viscosity behavior of microcellular plastics with varying cell size. *Polymer Engineering Science*, 35(17): 1387-1393.
- Shimoda M, Tsujimura I, Tanigaki M ve Ohshima M** (2001). Polymeric foaming simulation for extrusion processes. *Journal of Cellular Plastics*, 37 (6): 517-536.
- Shutov FA** (1991) Cellular structure and properties of foamed polymers. *In Handbook of polymeric foams and technology*, Ed. Klemmner, D. and K. C. Frisch, USA, 552 s.
- Silverstein RM, Bassler GC ve Morrill TC** (1974) Spectrometric Identification of Organic Compounds. 3rd ed. Wiley, USA, 496 s.
- Simonsen J, Jacobson R, Rowell RM** (1998). Properties of styrene-maleic anhydride copolymers containing wood-based fillers. *Forest Products Journal*, 48(1):89-92.
- Singh SN** (2002). Blowing agents for polyurethane foams. *Rapra Review Report*, 12(10): 142-155.
- Smith PM and Wolcott MP** (2006). Opportunities for wood/natural fiber plastic composites in residential and industrial applications. *Forest Products Journal*, 56 (3):4-11.
- Sombatsompop N** (1998). Dynamic mechanical properties of ground flexible polyurethane foam particles and carbon-black-filled rubber vulcanisates. *Polymer Plastic Technology Engineering*, 37 (1): 1-18.
- Strauss W ve D'Souza NA** (2004). Supercritical CO₂ processed polystyrene nanocomposite foams. *Journal of Cellular Plastics*, 40 (3): 229-241.
- Stark N** (2001) Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 14 (5): 421-432.
- Suh KW, Park CP, Maurer MJ, Tusim MH, Genova R, Broos R ve Sophia DP** (2000). Lightweight cellular plastics. *Advanced Materials*, 12 (23): 1779-1789.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Suh NP** (1996). Microcellular Plastics. *In Innovation in Polymer Processing*, Stevenson J F (Ed.), Hanser, Munich, 504 s.
- Sulkowski WW, Bartecka G, Sulkowska A, Borek J, Maślanka S, Danch A ve Moczyński M** (2010). Relaxation properties of composites obtained from polyurethane and rubber waste. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 523 (1): 173-181.
- Sumarno Sato Y, Takishima S ve Masuoka H J** (2000). Production of polystyrene microcellular foam plastics and a comparison of late- and quick-heating. *Applied Polymer Science*, 77 (11): 2383-2395.
- Tchoudakov R, Breuer O, Narkis M ve Siegmann A** (1996). Conductive polymer blends with low carbon black loading: Polypropylene/polyamide. *Polymer Engineering and Science* 36 (10): 1336-1346.
- Thielemans W ve Wool R** (2005). Kraft lignin as fiber treatment for natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composite*, 26 (5), 695-705.
- Thostenson ET, Li C ve Chou TW** (2005). Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65: 491-516.
- Throne J** (1996). *Thermoplastic Foams*. Sherwood Publishers, Hinckley, Ohio, 545 s.
- Tze WT ve Gardner D** (2007). Swelling of recycled wood pulp fibers: effect on hydroxyl availability and surface chemistry. *Wood and Fiber Science*, 33 (3): 364-376.
- Uhumwangho MU ve Okor RS** (2005). Effect of humidity on the disintegrant property of α -cellulose: A technical note. *AAPS Pharm Science and Technology*, 6 (1): 31-34.
- URL-1** (2011) <http://plasticsnews.com/fyi-charts/materials.html?id=1199483786>. Plastic News, World plastic resins consumption – 2006 vs. 2010, 11 July 2011.
- URL-2** (2011) <http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1630&Paper=styrene-maleic-anhydride-SMA-is-an-excellent-compatibilizer-for-ABS-and-PMMA>. Plastemart Web Site, Information of SMA, 14 July 2011.
- URL-3** (2012). <http://www.abdn.ac.uk/somc/dmta.hti>. University of Aberdeen Web Site, 08/01/2012.
- Zhen Yu MZ ve Wing Mai Y** (2006). *Polymer Nanocomposites*. 1. Basım, Woodhead Publishing, Cambridge, 560 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Vaia R, Koerner H, Lu W ve Manias E** (2007). Polymer nanocomposites with prescribed morphology: going beyond nanoparticle-filled polymers. *Chemistry of Materials*, 19 (11): 2736-2751.
- VanHouten DJ ve Baird DG** (2009) Generation and characterization of carbon nano-fiber-poly (arylene ether sulfone) nanocomposite foams. *Polymer*, 50: 1868–1876.
- Wang Z ve Stein A** (2008) Morphology control of carbon, silica, and carbon/silica nanocomposites: from 3D ordered macro/mesoporous monoliths to shaped mesoporous particles. *Chemistry of Materials*, 20 (3): 1029-1040.
- Wiemann K, Kaminsky W, Gojny FH ve Schulte K** (2005) Synthesis and properties of syndiotactic poly (propylene)/carbon nanofiber and nanotube composites prepared by in situ polymerization with metallocene/MAO catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206 (15): 1472-1478.
- Wong M, Paramsothy M, Xu XJ, Ren Y, Li S, ve Liao K** (2003) Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface. *Polymer*, 44 (25): 7757-7764.
- Zhai W, Ko Y, Zhu W, Wong A ve Park CB** (2009) A Study of the crystallization, melting, and foaming behaviors of polylactic acid in compressed CO₂. *International Journal of Molecular Science*, 10: 5381-5397.
- Zhang F, Qiu W, Yang L, Endo T ve Hirotsu T** (2002). Mechanochemical preparation and properties of a cellulose-polyethylene composite. *Journal of materials Chemistry*, 12: 24-26.
- Zhang J, Rizvi GM ve Park CB** (2011b). Effects of wood fiber content on the rheological properties, crystallization behavior, and cell morphology of extruded wood Fiber/HDPE composites foams. *BioResources*, 6(4): 4979-4989.
- Zhang J, Rizvi GM ve Park CB** (2011a). MWNT reinforced polyurethane foam: Processing, characterization and modelling of mechanical properties. *Composites Science and Technology* 71: 877–884.
- Zhang LP, Tang HW, Qu P, Li SA, Qin Z, ve Sun Q** (2011c) Spectral property of one-dimensional rodlike nono cellulose. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 31 (4):1097-1100.
- Zhang S, Rodrigue D ve Riedl B** (2005). Preparation and morphology of polypropylene/wood flour composite foams via extrusion. *Polymer Composite*, 26: 731-738.

ÖZGEÇMİŞ

Deniz AYDEMİR, 1982 yılında Denizli'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Isparta'da tamamladı. Isparta Şehit Ali İhsan Lisesinden mezun oldu. 2000 yılında Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2004 Bahar döneminde "iyi" derece ile mezun oldu. 2005 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri mühendisliği, Odun Mekaniği ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2007 yılında Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı ve halen aynı bölümde doktora öğrencisidir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi,
Orman Endüstri Mühendisliği
74200 BARTIN

Tel : 0 (378) 223 5077

Faks : 0 (378) 223 5042

E-posta : aydemir@bartin.edu.tr