T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TİTANAT BAĞLAYICI AJANININ ODUN TOZU KATKILI SERT POLİÜRETAN KÖPÜK KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasemin UYGUN

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Biyokompozit Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

OCAK 2024

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TİTANAT BAĞLAYICI AJANIN ODUN TOZU KATKILI SERT POLİÜRETAN KÖPÜK KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasemin UYGUN
(19278603029)
ORCID: 0000-0003-2245-169X

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Biyokompozit Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Meral AKKOYUN KURTLU
ORCID: 0000-0002-8113-5534

OCAK 2024

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 19278603029 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Yasemin UYGUN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TİTANAT BAĞLAYICI AJANININ ODUN TOZU KATKILI SERT POLİÜRETAN KÖPÜK KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan iüri önünde basarı ile sunmustur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Meral AKKOYUN KURTLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Pınar TERZİOĞLU** .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr.Üyesi Özge ÇELİK .....
Bursa Uludağ Üniversitesi

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 29.01.2024

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Yasemin UYGUN

İmzası:

Kızlarım Elif ve Merve'ye

ÖNSÖZ

"Titanat Bağlayıcı Ajanının Odun Tozu Katkılı Sert Poliüretan Köpük Kompozitlerin Özelliklerine Etkisinin Araştırılması" adlı bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde tecrübelerini benimle paylaşan, her zaman destek olan, sabreden, yol gösteren ve motive eden danışmanım Doç. Dr. Meral Akkoyun Kurtlu'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarında değerli vaktinden zaman ayıran Dr. Öğr. Üyesi Fatma Demirci'ye, Arş. Gör. Ahmet Aydın ve Arş. Gör. İnal Kaan Duygun'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başlama konusunda motive eden ve her koşulda yanımda duran hayat arkadaşım Özcan Uygun'a, zorlu sürece uyum sağlayan ve sabırla annelerinin onlara vakit ayırmasını bekleyen, Dünya'da sahip olduğum en değerli varlıklarım yavrularım Elif ve Merve'ye, beni büyüten, maddi ve manevi desteğini asla eksik etmeyen annem Hatice ve babam H. Basri Eroğlu'na, her zaman yanımda olan kardeşlerim Ayşegül ve Samet'e, desteklerini eksik etmeyen ikinci ailem Mürüvvet ve Emin Uygun'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Malzeme temini konusunda destek olan Şirin Kasnak firmasından aile dostumuz Fatih Kürşat Abdullahoğlu'na ve bu süreçte moral desteği veren tüm arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2024 Yasemin UYGUN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER ..... **viii**
KISALTMALAR ..... **x**
SEMBOLLER ..... **xii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiv**
ÖZET ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Amacı 1
2. KURAMSAL TEMELLER **3**
2.1 Poliüretan Köpükler 3
2.1.1 Poliüretan köpük çeşitleri ve üretimi 5
2.1.2 Sert poliüretan köpük malzemeler 8
2.1.3 Sert poliüretan köpüklerin üretim yöntemleri 9
2.2 Odun Tozu Katkıları 11
2.2.1 Odun malzemelerinin genel özellikleri 11
2.2.2 MDF tozunun karakteristik özellikleri 13
2.2.3 Kayın tozunun karakteristik özellikleri 14
2.2.4 Ihlamur tozunun karakteristik özellikleri 15
2.3 Bağlayıcı Ajanlar 16
2.3.1 Silan bağlayıcı ajanlar 16
2.3.2 Titanat bağlayıcı ajanlar 17
2.4 Kompozit Malzemeler 20
2.5 Biyokompozit Malzemeler 22
2.6 Biyokompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri 24
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **27**
3.1 MDF Katkılı Biyokompozitler 27
3.2 Ihlamur Ağacı Tozu Katkılı Biyokompozitler 28
3.3 Kayın Tozu Katkılı Biyokompozitler 28
3.4 Odun Tozu Katkılı Biyokompozitler 29
4. MALZEME VE YÖNTEM **32**
4.1 Malzemeler 32
4.2 Odun Tozlarının Titanat ile Kaplama Yöntemi 33
4.3 Odun Tozu Katkılı Sert Poliüretan Köpük Üretimi 35
4.4 Karakterizasyon Yöntemleri 35
4.4.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi 35
4.4.2 Isıl iletkenlik analizi 36
4.4.3 Mekanik test analizi 36
4.4.4 Mikroyapı analizi 36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **37**
5.1 FTIR Sonuçları 37

5.2 Isıl İletkenlik Sonuçları 38
5.3 Çekme Testi Sonuçları 42
5.4 Mikroyapı Sonuçları 45
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 51
KAYNAKLAR 52
ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

KISALTMALAR

ANOVA : Analysis of variance
Al_2O_3 : Alüminyum oksit
$Al(OH)_3$: Aluminyum hidroksit
ASTM D : American Society for Testing and Materials
B_4C : Bor karbür
CO^2 : Karbondioksit
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HCFC-141B : Diklorofloroetan
IHL : Ihlamur
KAY : Kayın
MDI : Metilen difenil diizosiyanattır
MDF : Medium densify fibreboard
NCO : İzosiyanat
OH- : Hidroksil
OPK : Odun plastik kompozit
PA : Poliamid
PE : Polietilen
PHB : Polihidroksibütirat
PLA : Polilaktik asit
PMDI : Poli4,4'-difenil metan diizosiyanat
PP : Polipropilen
PVC : Polivinilklorür
PUI : İntegral - yarı sert poliüretan
RIM : Reaksiyon, enjeksiyon ve kalıplama
RPUF : Sert poliüretan biyoköpük malzeme
SiC : Silisyum karbür
Si_3N_4 : Silisyum nitrür
SPK : Sert poliüretan köpük
TDI : Toluen diizosiyanatın
Ti : Titanat

TiC : Titanyum karbür

TPU : Termoplastik poliüretan

UV : Ultraviyole

WF : Çam ağacı

SEMBOLLER

cm	**:** Santimetre
cm^{-1}	**:** Dalga sayısı
g/cm	**:** Gram/ santimetre
mm	**:** Milimetre
MPa	**:** Megapascal
rpm	**:** Dakikada devir sayısı
w/m.k	**:** Isı iletkenlik katsayısı
°C	**:** Santigrat derece
µ	**:** Mikron
%	**:** Yüzde

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Poliüretanlara katılan bileşenler ve etkileri 5
Çizelge 2.2 : Polimer kompozitlerde kullanılan titanat türleri 18
Çizelge 2.3 : Silanlarla karşılaştırıldığında titanatların fonksiyonel bölgelerinin sayısı 19
Çizelge 4.1 : Titanat kalplı biyokatkılı PU köpük kompozit üretiminde kullanılan katkı oranları. 33
Çizelge 5.1 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ısıl iletkenlik değerleri. 39
Çizelge 5.2 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitler ısıl iletkenlik değerleri. 40
Çizelge 5.3 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitler ısıl iletkenlik değerleri. 41
Çizelge 5.4 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri. 42
Çizelge 5.5 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri. 43
Çizelge 5.6 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri. 45
Çizelge 5.7 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ortalama hücre çapları. 46
Çizelge 5.8 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ortalama hücre çapları. 46
Çizelge 5.9 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ortalama hücre çapları. 47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Poliüretanın kimyasal yapısı. 3
Şekil 2.2 : Poliüretan köpük üretim aşamaları 7
Şekil 2.3 : Poliüretan köpük değişim aşamaları 8
Şekil 2.4 : Laminasyon üretim yöntemi 10
Şekil 2.5 : Odunun tipik yapısı: (a) makroskobik kütük seviyesi, (b) mikroskobik hücre seviyesi ve (c) moleküler seviyesi 12
Şekil 2.6 : Odun işleme prosesi 13
Şekil 2.7 : MDF levha örneği 14
Şekil 2.8 : Kayın kereste örneği 15
Şekil 2.9 : Ihlamur kereste örneği 16
Şekil 2.10 : Organosilanların genel yapısı 17
Şekil 2.11 : Tetraetil ortotitanatın kimyasal formülü..... 20
Şekil 2.12 : Kompozit malzemeler 21
Şekil 2.13 : Matris malzemelerine göre kompozitler 21
Şekil 2.14 : Biyokompozitlerin sınıflandırılması..... 23
Şekil 2.15 : Polimer kompozitlerin sınıflandırılması 24
Şekil 2.16 : Biyokompozitlerin kompaundlama prosesi 25
Şekil 4.1 : Titanat kaplama işlemi sonrası odun tozu/etanol/titanat süspansiyonları. 34
Şekil 4.2 : Odun tozları (soldan sağa ıhlamur, kayın ve MDF). 34
Şekil 4.3 : Titanat ile kaplanmış odun tozları (soldan sağa ıhlamur, kayın ve MDF). 34
Şekil 4.4 : Odun tozu katkılı sert poliüretan köpük üretim aşamaları. 35
Şekil 5.1 : Kaplamasız (a) ve titanat kaplı (b) ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin FTIR spektrumları. 37
Şekil 5.2 : Kaplamasız (a) ve titanat kaplı (b) kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin FTIR spektrumları. 38
Şekil 5.3 : Kaplamasız (a) ve titanat kaplı (b) MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin FTIR spektrumları. 38
Şekil 5.4 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak ısıl iletkenlik değişimleri. 39
Şekil 5.5 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak ısıl iletkenlik değişimleri. 40
Şekil 5.6 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak ısıl iletkenlik değişimleri. 41
Şekil 5.7 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değişimleri. 43
Şekil 5.8 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değişimleri. 44

Şekil 5.9 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değişimleri. 45
Şekil 5.10 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin mikroskop görüntüleri. 48
Şekil 5.11 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin mikroskop görüntüleri. 49
Şekil 5.12 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin mikroskop görüntüleri. 50

TİTANAT BAĞLAYICI AJANININ ODUN TOZU KATKILI SERT POLİÜRETAN KÖPÜK KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Poliüretan, kauçuğa alternatif bir malzeme olarak keşfedilmiş olup, iki ana madde olan poliol ve izosiyanatın reaksiyonuyla oluşmaktadır. Zaman içerisinde poliüretan malzemeler çeşitlenmiş ve özellikle yalıtım amacıyla sert poliüretan köpük sistemleri (PU) üretilmiştir. Genel yapılarında köpük hücreleri kapalıdır. Kimyasal yapılarından dolayı yanma dirençleri düşük ve termal bozunma eğilimleri yüksek olduğundan uygulama alanları sınırlıdır. Soğutucular, iç ve dış yalıtım gibi amaçlarla kullanılabilirler.

Bu çalışmada PU köpük kompozit yapı içerisinde en az bir biyomalzeme kullanarak biyokompozit malzeme üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu anlamda, odun tozu katkılı sert poliüretan köpük kompozit elde edilmesi planlanmaktadır. Bu amaçla, odun tozu olarak ıhlamur, kayın ve orta yoğunluklu lifli levha (MDF) tozlarının kullanılması hedeflenmiştir. Ayrıca, elde edilen köpük kompozit yapıların özellikle daha yüksek mekanik özelliklere sahip olabilmesi açısından titanat (Ti) bağlayıcı ajan ile odun tozları kaplanacaktır ve böylece çift aşamalı üretim gerçekleştirilecektir. Titanat bazlı bağlayıcı maddeler, titanyum içeren organometalik ara yüzey kimyasallarıdır ve polimerik kompozitleri güçlendirmek için kullanılırlar. Kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirirler ve kompozitlerin nem direncini arttırabilirler. Elde edilen ürünlerin kimyasal yapıları, mikroyapıları, ısıl özellikleri ve mekanik özellikleri incelenecektir.

Elde edilen numunelerin test sonuçları değerlendirildiğinde FTIR sonuçlarında titanat ile kaplanmış ıhlamur, kayın ve MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin spektrumları katkısız sert PU köpük ile benzer pikler sergilediği görülmektedir. PU köpüğe eklenen katkıların köpük ile etkileşime girmediği anlaşılmaktadır. Ayrıca, kaplama yapılmadan eklenen ıhlamur ve kayın tozları PU köpük yapısını daha iletken hale getirirken, titanat kaplı ıhlamur ve kayın tozlarının PU köpük yapısını daha yalıtkan hale getirmiştir. Buna karşın, MDF katkısı PU köpük yapısını daha iletken hale getirmiştir. İlaveten, ıhlamur katkılı PU köpük numunelerin çekme değerleri incelendiğinde yapıya katkı eklendiğinde değerlerde düşüş olduğu, kopma uzaması değerinde ise ağırlıkça %20 ve %30 numunelerde artış gözlenmiştir. Özellikle, titanat kaplı ıhlamur katkılı PU köpük numunelerde kopma uzaması değerindeki artış ağırlıkça %20 ve %30 numunelerde önemli ölçüde yükselmiştir. Kayın katkılı PU köpük numunelerin çekme değerleri incelendiğinde yapıya kaplamasız katkı eklendiğinde değerlerde %5-%20 bandında artış olduğu gözlenmiştir. Kopma uzaması değerinde ise kaplamasız ve Ti kaplı kayın katkılı numunelerde özellikle ağırlıkça %20 ve %30 numunelerde belirgin oranda artış gözlenmiştir. MDF katkılı SPK numunelerde yapıya kaplamasız katkı eklendiğinde değerlerde ağırlıkça %5 katkı oranında artış olduğu ancak katkı miktarı arttıkça

düşüş yaşandığı, Ti kaplamada kaplamasız numunelere göre çekme değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Katkılar genel olarak katkısız PU köpüğe kıyasla hücre çapının düşmesine sebep olmuştur ancak Ti kaplamalı numunelerde kaplamasız numunelere oranla çapının daha stabil kaldığı görülmüştür. Köpük içerisine eklenen katkılar çekirdeklenme noktası olarak görev almış ve bu nedenle oluşan gözenek sayısının artmasına sebep olmuştur.

Anahtar kelimeler: Köpük Biyokompozit, Titanat Bağlayıcı Ajan, Odun Tozu, Sert Poliüretan Köpük.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF TITANATE COUPLING AGENT ON THE PROPERTIES OF WOOD POWDER ADDED RIGID POLYURETHANE FOAM COMPOSITES

SUMMARY

Polyurethane was first discovered as a result of an alternative material to rubber. These materials were formed by the reaction of two main substances, polyol and isocyanate. Rigid polyurethane foam systems (PU) are produced for insulation. In their general structure, foam cells are closed. Due to their chemical structure, they have low burning resistance and high tendency to thermal decomposition, therefore their application areas are limited. They can be used such as coolers, interior and exterior insulation.

In this study, it is aimed to produce biocomposite material by using at least one biomaterial in the rigid polyurethane foam composite structure. In this sense, it is planned to obtain rigid polyurethane foam composite with wood powder additives. For this purpose, it is aimed to use linden, beech and medium density fibreboard (MDF) powders as wood powder. In addition, wood powders will be coated with titanate (Ti) coupling agent in order to ensure that the resulting foam composite structures have higher mechanical properties, and thus two-stage production will be carried out. Titanate-based agents are titanium-containing organometallic interfacial chemicals and are used to strengthen polymeric composites. They improve the mechanical properties of composites and can increase the moisture resistance of composites. The chemical structures, microstructures, thermal properties and mechanical properties of the resulting products will be examined.

When the test results of the samples obtained are evaluated, it is seen that the FTIR spectra of linden, beech and MDF powder filled PU foam composites coated with titanate in the FTIR results exhibit similar peaks as the pure PU foam. It is understood that the additives introduced to PU foam do not interact with the foam. Linden and beech powders added without coating made the PU foam structure more conductive, but titanate-coated linden and beech powders made the PU foam structure more insulating. On the other hand, MDF additive made the PU foam structure more conductive. Furthermore, when the tensile values of linden-added PU foam samples were examined, a decrease was observed in the values when fillers were added to the structure, and an increase in the elongation at break value was observed in the samples with 20% and 30% by weight. Especially, the increase in the elongation at break value for titanate-coated PU foam samples is noticeably higher in 20% and 30% by weight filled samples. When the tensile values of PU foam samples with beech filler were examined, it was observed that there was an increase in the values in the range of 5%-20% in the case of uncoated fillers filled to the structure. A significant increase in the elongation at break value was observed for uncoated and titanate-coated samples, especially in the case of 20% and 30% by weight filled samples. It was observed that in MDF reinforced PU foam samples, when uncoated

filler was added to the structure, there was an increase in the values for the sample filled at 5% by weight, but as the amount of filler increased, a decrease was observed and compared to the uncoated samples in Ti coating, there was an increase in the tensile values. Fillers generally caused the cell diameter to decrease compared to pure PU foam, but the cell diameter remained more stable for titanate-coated samples compared to uncoated samples. The fillers added into the foam served as nucleation points and therefore caused an increase in the number of cells formed.

Keywords: Foam Biocomposite, Titanate Coupling Agent, Wood Powder, Rigid Polyurethane Foam

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Otto Bayer 1937 yılında kauçuğa alternatif malzeme arayışı içindeyken poliüretan malzeme keşfedilmiş ve geçmişten bugüne çok çeşitli kullanım alanlarında kendine yer edinen farklı türleri olan bir polimerdir. Poliüretanlar iki ana madde olan poliol (hidroksil OH-) ile izosiyanatın (NCO) tepkimeye girmesiyle oluşur. Elde edilen poliüretan malzemenin özelliklerini bu iki ana madde belirlemekle birlikte özellikleri iyileştirebilmek için farklı katkılar da eklenebilir [1].

Poliüretanlar üretim ve kullanım kolaylığı sağladığı için önemli bir polimerik malzeme sınıfı olup otomotiv, beyaz eşya, mobilya, medikal, yapı, giyim vb sektörlerde döşeme, paketleme, yalıtım gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılarak günlük yaşantımızda önemli yer tutmaktadır. Poliüretan köpük tek bileşenli izolasyon amacıyla kullanılan dolgu ve derz malzemesidir. Havada bulunan nem ile kürleşme islemi geçekleşir ve bu sonuncunda genleşir. Poliüretan köpük, iki ana malzemesi olan hidroksil (OH-) sonlu poliol ve izosiyanat (NCO) dır. Reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayan katalistler ve kabarmayı sağlayan köpürtücüler ile sonlu reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Bileşenler uygun koşullarda karıştırıldığında, ekzotermik reaksiyon sonucu katı hal almaktadır [2].

Sert (rijit) poliüretan köpükler genel olarak poliüretanlar ile aynı olup, hücre yapılarının %90- 92 si kapalı yapıda olduğu için sert köpük ismin almışlardır. Ancak kimyasal yapısı sebebiyle yanma dirençlerinin düşüklüğü, yüksek ısıl bozunma yatkınlığı gibi zayıf özellikler nedeniyle uygulama alanlarında kısıtlama yaşarlar. . Soğutucular, iç ve dış cephe yalıtımı, buzdolabı, bekçi kulübesi gibi özellikle yalıtımı ilgilendiren birçok yerde kullanılabilirler.

Kompozit malzemeler en az iki ya da daha fazla biribirinden farklı malzemenin bir araya gelerek oluşturulduğu yeni malzeme türleridir. .Her geçen gün kompozit malzemelere olan ilgi artmaktadır. Bu malzeme gruplarından en az bir tanesi biyolojik kaynaklı olarak kullanıldığı durumlarda biyokompozit malzeme elde edilir.

Azalan petrol kaynakları, çıkarılması ve işlenmesi sırasında çevreye verdiği zarar ve işleme maliyetlerinin artması nedeniyle petrol bazlı üretimden gittikçe uzaklaşılmaktadır. Diğer yandan küresel ısınma ve karbon dioksit emisyonu nedeniyle artan sera etkisi, çevre dostu ürünlere ve üretim yöntemlerine olan ilgiyi her geçen gün arttırmaktadır. Böylece biyokompozit malzemelerin önemi oldukça fazladır.

Polimer alanında ve özellikle poliüretanlarla çalışan birçok araştırmacı petrokimyasal poliollerin yerini alacak sürdürülebilir ve yenilenebilir biyo bazlı polioller üzerinde çalışmaya devam etmektedir. Bu çalışmalar sayesinde çevre dostu sürdürülebilir RPU ürünler elde etmek için çeşitli yönler ele alınabilir.

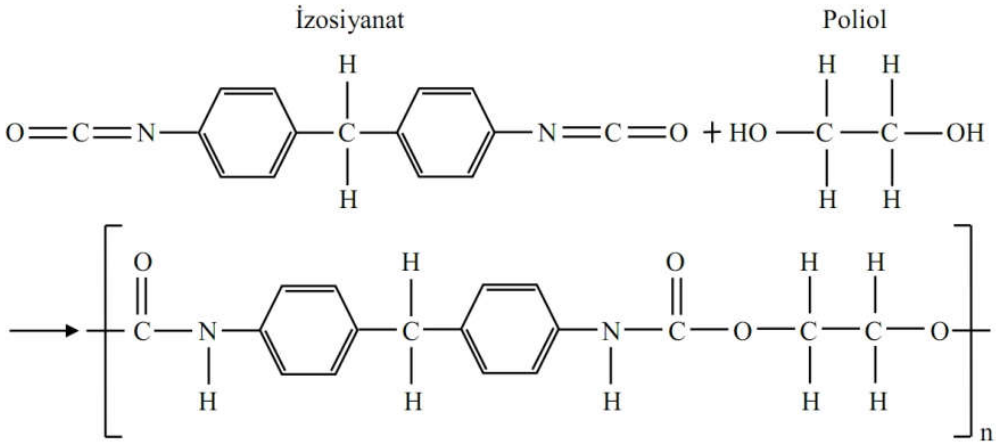
Bu yüksek lisans tez çalışmasında odun tozu biyo katkılarının titanat bağlayıcı ajan ile işlem yapıldığında sert poliüretan köpüklerinin (SPK) mikroyapı, mekanik ve termal özellikleri incelenerek, bu kompozitlerde katkıların kimyasal yapısının, tane boyutunun ve oranının karışımların işleme parametreleri üzerindeki etkisi araştırılacaktır. Biyo katkı malzemesi olarak ıhlamur ağacı tozu, kayın ağacı tozu ve MDF tozu kullanılacaktır. Doğada en çok bulunan organik maddelerden biri odun tozudur ve bu çalışma da kolay ulaşılabilir bir malzeme ile biyokompozit malzeme üretimi gerçekleştirilecektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Poliüretan Köpükler

Profesör Otto Bayer, 1937 yılında Almanya Farben Laboratuarlarında, naylonla rekabet edebilecek polimer elyafları sentezlerken poliüretanı geliştirdi [1]. Günümüzde yaşam alanlarında tercih edilen birçok ürünün üretiminde kullanılan poliüretan köpüklerin önemi düşünüldüğünde, bu icat polimer kimyasındaki en büyük buluşlar arasında yer almaktadır.

Poliüretanlar yapılarında hidroksil (OH) sonlu poliol ile diizosiyanat (NCO) üretan bağlantısı oluşturmak üzere reaksiyona girer ve polimer grubunu oluşturur (Şekil 2.1). Bileşenlere uygun katalizör katılarak karıştırıkdığında ekzotermik reaksiyon tepkimesiyle katı hale geçmektedir. . Polimerler grubunda çok talep görmesinin sebebi sıvı monomerler ve düşük enerji gereksinimi ile kolayca elde edilmesidir [2]. Dayanıklılık, tokluk ve kimyasal direnç poliüretanın avantajları arasındadır [3]. Poliol ve izosiyanatın yapı özellikleri poliüretanın yapı özelliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar.



Şekil 2.1 : Poliüretanın kimyasal yapısı.

Poliüretan malzemeler çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Prototip üretimde, koruyucu ekipmanlarda, soğutma sektöründe, yalıtım sektöründe, ayakkabı, yapı ve

izolasyon sektörü, mobilya sanayinde tahta taklidi olarak, uçak sanayi, otomotiv endüstrisi, savunma, tıbbi ve medikal ürünler, ambalaj sanayi ve denizcilik gibi çok geniş alanlarda kullanıma sahiptirler [4].

Poliüretanların genel özellikleri polimer yapısına bağlı olduğundan, yapı değiştirilerek mukavemet, rijitlik ya da esnekliğe sahip olacak şekilde ayarlanabilir.

- Darbe direnci yüksektir dolayısıyla yırtılmaya, kırılmaya ve şişmelere karşı dirençlidir.
- Aşınma direnci yüksektir bu nedenle aşınmanın yoğun olduğu birçok uygulamada çözüm yolu olarak uygulanabilir.
- Üretimi kolaydır. Sıvı poliüretan karmaşık kalıp boşluklarında bile kolayca şekil aldığından, basınçlı kalıp ve prese ihtiyaç duyulmaz.
- Gerilme ve sıkıştırmaya dayanıklıdır.
- En önemli dezavantajı yanmaya eğilimi olmasıdır. Bunu engellemek amacıyla farklı katkı maddeleri eklenebilir.

Poliüretanın bileşenlerine kısaca bakacak olursak;

İzosiyanat; poliüretan üretiminde ana katkı maddelerinden ilkidir. Ham maddesi petroldür. Poliüretan yapımında sıvı kimyasal ve sertleştirici olarak kullanılır. Moleküllerinin her birinde iki veya daha fazla izosiyanat grubu bulunur, oldukça reaktifdir ve kimyasal olarak N=C=O ile gösterilirler. Piyasada sıklıklaaromatik diizosiyanatlar, toluen diizosiyanat (TDI) ve metilen difenil diizosiyanat (MDI) tercih edilir. Bunun en önemli nedeni reaktiliğinin fazla olması ve maliyetinin az olmasıdır. TDI ve MDI endüstriyel tip izomerlerin karışımıdır ve özellikle MDI polimerik içeriklidir.

Poliol; poliüretan üretiminde ana katkı maddelerinden ikincisidir. Çoklu hidroksil grupları içeren organik bir bileşiktir. Poliol, polimer kimyasında ve gıda biliminde farklı amaçlar için kullanılabilir. Polimerik polioller yatak, buzdolabı ve dondurucu için köpük yalıtımı, otomobil koltuklarında, elastomerik ayakkabı yapıştırıcısı yapmak için kullanılırlar.

Katalizörler; katılma reaksiyonlarını hızlandıran reaksiyon yapıcılardır [5].

Köpürtücüler; karboksilik asit yada su izosiyanatla katılma reaksiyonu verirken CO_2 gazı oluşur ve kabarma sağlanır. Katı polimer matrisi ve gaz fazı oluşturan ajanlardır. Düşük kaynama sıcaklığına sahip fiziksel kabartma ajanları reaksiyona

girdiklerinde ısı açığa çıkar ve buharlaşır, kapalı hücre yapısına sahip poliüretanlarda büyük oranda hücre içinde hapis olduğunda, ısı ve ses yalıtımı sağlanır. Kabartıcılar arasında diklorofloroetan (HCFC-141B) ve metilenklorit örnekleri verilebilir [5].
Yanmayı önlemek için fosfor, halojen ve nitrojen gibi yanma geciktiriciler katılabilir. Hammaddenin yüzey geriliminin düşürülmesine yardımcı olmak için köpük stabilizatörleri eklenebilir. Tüm bunlara ilaveten poliüretan malzemenin kullanım yerine göre eklenen özel katkılar renklendiriciler, oksidasyon inhibitörleri, UV stabilizatörler, antioksidanlar, hidroliz stabilizatörler poliüretanlara katılan bileşenler ve etkileri genel olarak Çizelge 2.1 de belirtilmiştir.

Çizelge 2.1 : Poliüretanlara katılan bileşenler ve etkileri [3].

Bileşenler	Etkileri
İzosiyanat	PU reaktivite ve kürleme
Poliol	Elastik polimer üretimi
Katalizör	Reaksiyonu hızlandırır
Pigment	Malzemeye renk katar
Çapraz Bağlayıcılar	Mukavemet ve sertlik için mekanik destek sağlar
Köpürtücüler/ Yüzey aktif madde	Üretime yardımcı olmak, köpük hücre yapısını kontrol etmek
Alev geciktiriciler	Malzemenin yanıcılığını azaltmak
Dolgular	Sertlik ve mukavemeti arttırmak, maliyeti azaltmak

Katı polimer faz içinde dağılmış gaz fazından oluşan yapılar polimerik köpük malzeme olarak sınıflandırılır. Açık hücreli ve kapalı hücreli olmak üzere olmak üzere iki yapıdan bahsedilir; hücrelerin şekli ve büyüklüğü, hücre duvarlarının kalınlığı, uzunluğu yapının hangisine ait olduğunu anlamak için önemlidir [7]. Poliüretan köpüklerin etkili bir izolasyon malzeme olmasının en önemli özelliği sıkı hücre yapısına sahip olmasıdır.

2.1.1 Poliüretan köpük çeşitleri ve üretimi

Poliüretan köpük malzemeler fiziksel özellikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanlarına göre beş çeşit ana grup altında sınıflandırılmaktadır;

- Sert poliüretan (rijit) köpük malzemeler
- Esnek (flexible) poliüretan (PUF) köpük malzemeler
- İntegral - yarı sert poliüretan (PUI) malzemeler
- Reaksiyon, enjeksiyon ve kalıplama (RIM) poliüretan malzemeler
- Termoplastik poliüretan (TPU)

2.1.1.1 Sert (rijit) poliüretan köpük malzemeler

Sert poliüretan köpük sistemleri, %90-92 gibi yüksek kapalı hücre miktarı ve sert bir yapı verdikleri için sert köpük sistemleri olarak adlandırılmıştır. İçerisinde bulunan yalıtım gazları sebebiyle ısı iletkenlik katsayısı değeri oldukça düşüktür hatta yalıtım konusunda iyi olan taş yünü, polistren ve ahşap ile karşılaştırıldığında onlardan daha düşüktür. Isı yalıtımı en ayırt edici özelliği olduğu için yalıtım esas kullanım amacıdır. Ayrıca, sektörel bazda kullanım alanı çok geniştir. Isıtıcı ve soğutucu sistemlerin tümünde hatta dekoratif amaçlı ahşap benzeri ürünlerin üretiminde de kullanılır.

2.1.1.2 Esnek poliüretan köpük malzemeler

Esnek poliüretan köpükler, diğer köpük malzemeler gibi poliol ve izosiyanat içeren üretan grupları ile birbirine bağlı –OH grubu içeren açık hücreli, köpürtülmüş kopolimerlerdir. Halk arasındaki en genel adı süngerdir. Sınırlı boyutta esneme ve yeniden şekil alma özelliğine sahip köpük olarak da tanımlanabilir. Hafiflik ve sağlamlık özelliği nedeniyle yatak, mobilya, otomotiv gibi bir çok sektörde tercih edilir.

2.1.1.3 İntegral - yarı sert poliüretan malzemeler

Yarı sert diğer adıyla integral poliüretan köpüklerin iç yapıları açık hücreli ve esnek, dışı ise sert ve kısmi esneyebilen yapıdadır. Köpüklere yarı sert köpükler denir. En önemli özellikleri darbe emme, söndürme ve soğurmadır. Bu nedenle daha çok vibrasyon önleyici, gürültü ve ses yalıtımı amacıyla kullanılır. Titreşim sönümleme özelliğinin ön planda olduğu otomotiv sektöründe, soğurma özelliği ile filtre, klima ve fan vb., ses yalıtımı özelliği ile elektrik süpürgelerinde, çeşitli spor gereçlerinde endüstriyel kullanımı mevcuttur.

2.1.1.4 RIM poliüretan malzemeler

RIM kelimesi İngilizce olarak Reaction-Injection-Moulding yani reaksiyon, enjeksiyon ve kalıplama kelimelerinin kısaltılmasından oluşmaktadır. RIM parçalar, sert, darbe dayanımı ve yoğunluğu yüksek, dirençli parçalardır. Özellikle otomobil ve ağır makine sanayinde kullanımı oldukça yaygındır. Özellikle otomobil torpido, ön göğüslük, kapı panelleri, kamyon tampon kirişleri, ızgara ve çamurluklar bu sistemle üretilen parçalardır.

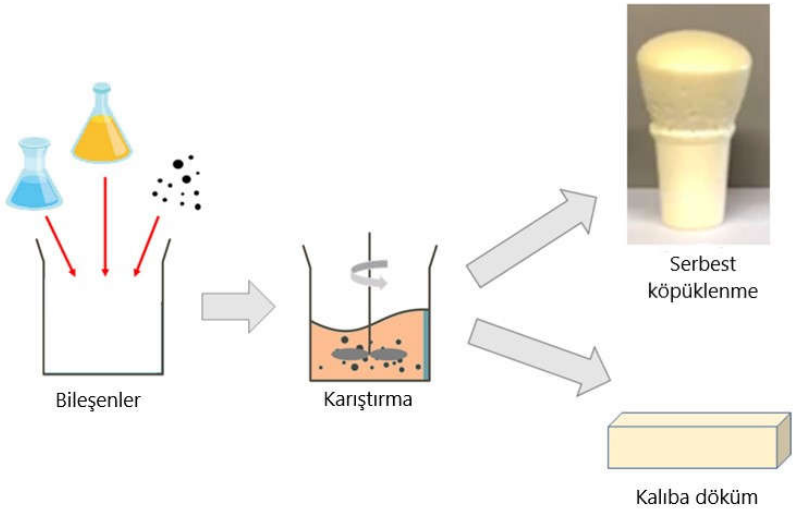
2.1.1.5 Termoplastik poliüretan

Termoplastik poliüretan (TPU), bir diizosiyanat ile bir veya daha fazla diol arasında bir poliadisyon reaksiyonu ile oluşan polimer kategorisindedir. Polimer defalarca yeniden işlenebildiğinden çokça tercih edilir. TPU yüksek uzama ve çekme mukavemetine sahip, aşınmaya dayanıklı ve esnektir [10]. Çok yönlü özelliklere sahip olması nedeniyle pazardaki yeri her geçen gün artmakta ve otomotiv sektöründe, zemin kaplamaları ve ayakkabı sektöründe geniş bir kullanım olanağı sağlamaktadır. Koruyucu kaplamalar ve yapıştırıcılar için organik çözücü kullanılarak işlem yapılabilir.

2.1.1.6 Poliüretan köpük üretim aşamaları

Poliüretan köpüklerin üretimi kolaydır fakat yapısal özellikleri ve kalitesi çabuk etkilenen malzemelerdir. Bu nedenle, üç ana unsur oldukça önemlidir; kullanılan hammadde, kalıp ve makine. Dolayısıyla istenilen ürünü tam olarak üretebilmek için ortam şartları ve üretim koşullarının maksimum seviyede uygun hale getirilmesi önemlidir.

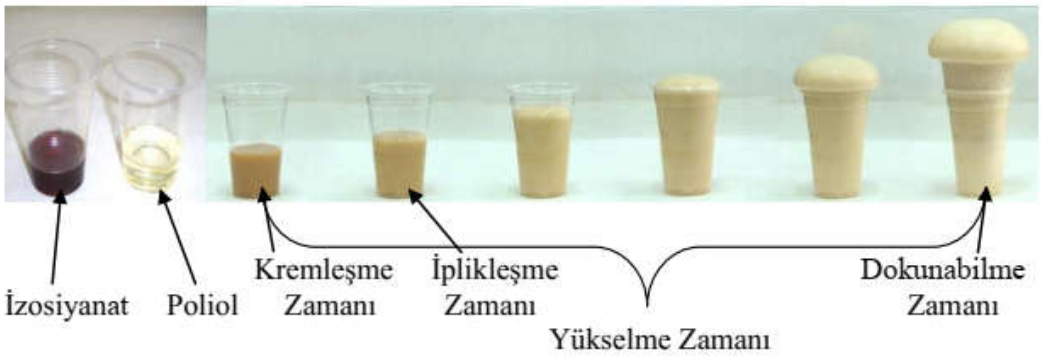
Belirlenmiş oranlarda poliol, izosiyanat ve gerekirse ilave katkılar karıştırma kabına alınarak, mekanik karıştırıcıda karıştırılır ve köpüklenme başladığı anda kalıba döküm yapılır [8]. Poliüretan köpük üretim aşamalarını Şekil 2.2'de yer almaktadır.



Şekil 2.2 : Poliüretan köpük üretim aşamaları [11].

Poliüretan köpük üretim esnasında kendi içinde bazı değişim evrelerinden geçmektedir ve bu aşamalar Şekil 2.3'de verilmiştir. İlk aşama kremleşme zamanıdır; poliol ile izosiyanatın karıştırıldığı andan reaksiyonun başlama zamanına kadar geçen süredir. İkinci aşama iplikleşme zamanıdır. Kremleşme ve yükselme zamanı arasında geçen çapraz bağların oluştuğu ve viskozite artışının olduğu dilimde jel oluşmaya başlar. Bu sırada köpüğe dokunulursa iplikleşmenin olduğu elle hissedilebilir, bu nedenle bu aşamaya iplikleşme zamanı olarak tanımlanır. Köpük yükselmeye ve genleşmeye devam ederken belli bir süre sonunda durur. Duruncaya kadar geçen süreye yükselme zamanı denir. Tam bu esnada köpüğe dokunulursa ele yapışmaya devam eder o nedenle, kürlenmesini beklemek gerekmektedir. Karışımın başlamasından köpüğün ele ya da herhangi bir cisme yapışmadığı zamana kadar olan aşamaya da dokunabilme aşaması denir [8].

Poliüretan malzemelerin üretimi genel olarak sert poliüretan malzemelerin üretim sistemleri ile aynı olduğundan, üretim yöntemleri sert poliüretan malzemelerin detaylandırılacağı bölümde yer alacaktır.



Şekil 2.3 : Poliüretan köpük değişim aşamaları [8].

2.1.2 Sert poliüretan köpük malzemeler

Sert poliüretan köpükler en belirgin yanı kapalı hücreli olması, alçak yoğunluğa sahip olması ve termoset yapılı olmalarıdır. Odukça geniş kullanım alanı olan köpükler polimerik betonlarda, yalıtım malzemesi olarak, dolgu macunları, ambalaj malzemeleri başlıca örnekleridir [12].

Genel olarak özellikleri şu şekilde listelenebilir:

- Üretiminde ısı gereksinimi yoktur.
- Birçok farklı türde malzemeye rahatça tutunarak yapışabilirler.
- Köpüğün yoğunluğu oldukça değişken değerlerde olabilir.

- Apolar çözücülere petrol, yağ gibi dayanıklıdır.
- Köpüğün ısı yalıtımının yüksek olması düşük yoğunluğuna bağlıdır [13].

Sert poliüretan köpük, enerji verimliliği yüksek olan, ticari köpükler arasında en düşük ısıl iletkenliğe sahip çok yönlü yalıtım sağlayan polimerlerdendir. Özellikle konut sektöründe daha güvenli, ucuz yapılar elde edilmesinde öenmli yere sahiptir. Üretimi kolay olduğundan yakıt ve inşaat maliyetleri önemli ölçüde düşer [9]. Sahip olduğu yüksek yalıtım özellikleri sayesinde inşaat sektörüne ek olarak buzdolabı ve dondurucularda da ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılabilir. Otomotivde araba kapıları arasında, tampon ve çamurluk gibi parçalarda oldukça yoğun olarak kullanılmaktadır. Gemi sanayi, ambalajlama sanayi, spor malzemeleri, mobilya sektörü gibi çok geniş bir alanda kullanılır. Ev tipi buzdolapları, dondurucular ve su ısıtıcılarında da oldukça yoğun kullanımı vardır. Malzemelerde olması istenen bir çok olumlu özelliği barındıran sert poliüretan köpükler, yalıtım amacı dışında teknelerde bulunan can simidi, can yeleği, dubalar ve diğer denizcilik ekipmanlarında da kullanım için uygundur. Uçaklarda, sert poliüretan köpükler, kanat ve gövde yapılarında sertleştirici ajanlar ve dolgu maddeleri olarak kullanılmaktadır [14].

2.1.3 Sert poliüretan köpüklerin üretim yöntemleri

2.1.3.1 Slabstock üretim yöntemi

Slabstock köpük, levha ya da blok köpük olarak da adlandırılmaktadır. Slabstock köpükler sürekli proses yöntemi ile üretilmektedir. Farklı uygulamalarda köpük boyutları seçilmekte ve kesilerek kullanılmaktadır. Slabstock köpüklerin üretimi sürekli üretim olarak yatay bir konveyör tipi makine sayesinde gerçekleştirilir. Bu teknikte hammadde yüksek hızda çalışan bir miksere pompalanarak sürekli ilerleyen konveyörler üzerine dökülür ve köpük oluşumu burada gerçekleşir. Kesikli üretimlerde ise kalıp kullanılarak üretim gerçekleştirilmektedir. Slabstock (blok) yöntemi çoğunlukla sünger üretiminde uygulanmaktadır [16].

2.1.3.2 Yerinde döküm

Üretilmek istenen parçanın kalıbına doğrudan döküm yaparak malzeme elde edilir. Bu yöntem çoğunlukla buzdolabı, derin dondurucu gibi cihazlarda, sandviç paneller ve benzeri gibi uygulamaların üretimi için kullanılmaktadır. Ayrıca, tankların iç ve

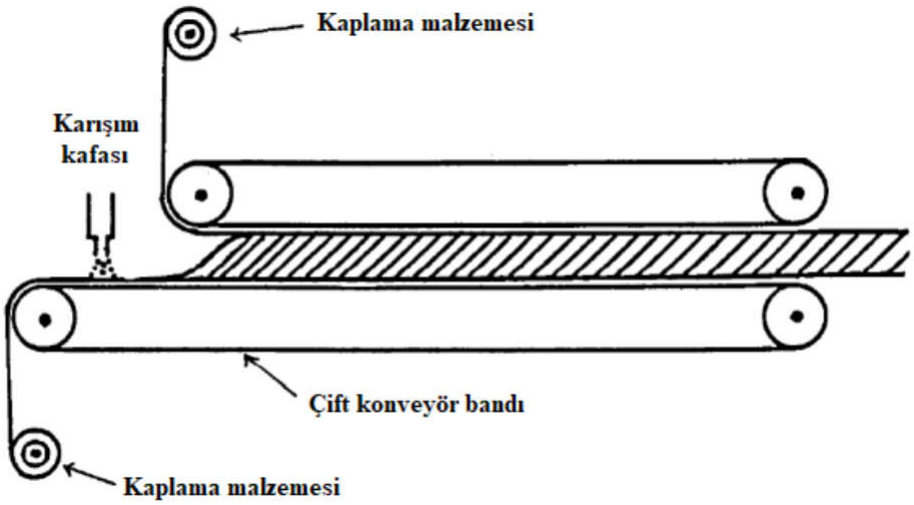
dış izolasyonunda, LPG tank yalıtımında, kimyasal tank izolasyonunda gibi izolasyon gereken bir çok noktada kullanılmaktadır [15].

2.1.3.3 Kalıplama

Poliüretan köpük üretim yöntemlerinden bir diğeri de kalıplama yöntemidir. İzosiyanat ve poliol karışımları alçak ve yüksek basınçlı makineler yardımıyla kalıba enjeksiyon şeklinde uygulanmaktadır. Karışım basınç aracılığı ile farklı hatlardan geçerek, makinenin kafa kısmına taşınmaktadır. Kafa kısmında iki ürün birbiriyle karıştıktan sonra kalıba boşaltılmaktadır. Kalıp malzemesi olarak genellikle alüminyum, silikon ve polyester kalıplar kullanılmaktadır. Kalıplar uygulama esnasında 25-50^{o}C sıcaklığında olabilmektedir. Kalıplama yöntemiyle en çok kullanılan poliüretan köpüklerin başında, direksiyon, vites topuzu, iç trim parçalar, mazot filtreleri ; mobilya sektöründe ise yastık, koltuk gibi ürünler gelmektedir [17].

2.1.3.4 Laminasyon

Laminasyon yöntemi lamine levha uygulamalarında kullanılan bir yöntemdir ve alüminyum folyo, kraft ve asfalt kağıtları gibi kaplama malzemeleri elde edilir. Laminasyon tekniğinin şematik gösterimi Şekil 2.4'de verilmektedir. Alçı levha gibi kaplama malzemeleri , çatı ve duvar levhaları bu yöntemle üretilen malzemelerdir. Özetle yapı malzemelerinin yarı-sürekli üretiminde kullanılabilmektedir [17].



Şekil 2.4 : Laminasyon üretim yöntemi [17].

2.1.3.5 Kapalı kalıp RIM yöntemi

RIM prosesi reaksiyon (reaction), enjeksiyon (injection) kalıplama (moulding) kelimelerinin kısaltılmasından oluşmuş olup, reaktif olan iki bileşenin karıştırılması ve daha sonra yüksek basınçlı bir mikser yardımıyla kapalı bir kalıp içerisine dökülmesi aşamalarından oluşur. Bu proses ile ince ve geniş ürünlerin üretimi yapılabilir. Sert köpük RIM ürünlerine örnek olarak ofis makineleri, bilgisayar gövdeleri, sandalye kaplamaları, rüzgarlık, çamurluk gibi otomotiv parçaları verilebilir [18].

2.1.3.6 Sandviç panel üretim yöntemi

Sert poliüretan köpük sandviç paneller, altı yüzlü, iki tarafı geniş ve dört tarafı da çerçeveden oluşan bir yapıya sahiptir. Köpük karışımı kapalı panel boşluğun içine dökülerek o alanda genleşmesi sağlanır. Küçük ölçekli panellerin üretimi, kesikli proses ile gerçekleştirilirken sürekli proses yüksek verimliliğe sahiptir, ancak başlangıç yatırım maliyetleri yüksektir. Sandviç paneller özellikle dondurulmuş gıdaları taşıyan nakliye araçlarında ve soğuk hava depolarında tercih edilir [18].

2.1.3.7 Püskürtme

İki bileşenli sert köpük sistemleri, yaklaşık 10°C ve daha yüksek bir sıcaklıkta bir yüzey üzerine püskürtürek uygulanan yöntemdir. Sprey yalıtımın özllikle uygulandığı alanlar, ağır yağ depolama tankları, soğuk hava depoları ve gemi kilerlerinin duvar yüzeyleri gibi dış mekan tanklarıdır [16].

2.2 Odun Tozu Katkıları

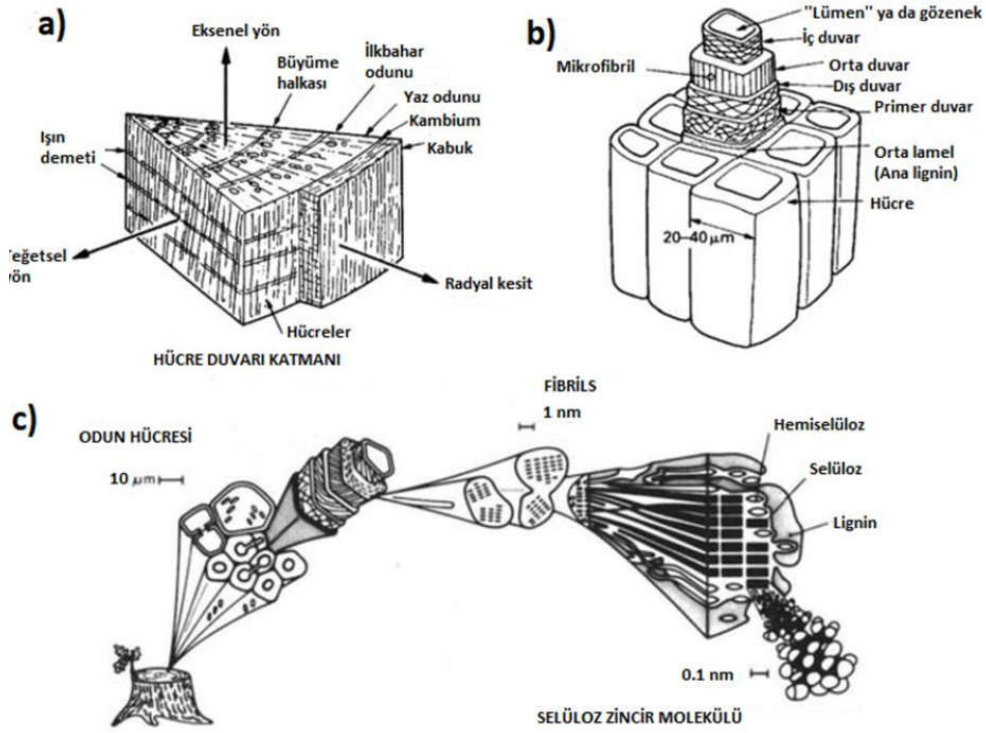
2.2.1 Odun malzemelerinin genel özellikleri

Doğal malzemelerden olan odun yapısı itibariyle kompleks bir anatomiye sahiptir ve yapısal olarak gözenekli, lifli ve anizotropiktir. Geniş yapraklı ve iğne yapraklı olmak üzere iki ana türe ayrılmaktadır. İğne yapraklı ağaçların çam, köknar, sedir ve ladin gibi türleri vardır. Geniş yapraklı ağaçların ise meşe, akçaağaç ve dişbudak gibi türleri vardır [19].

Odun hücreleri ağacın gövdesi boyunca birbirine paralel olarak konumlanmış, içi boş, iğ şeklinde hücrelerden meydana gelir. Liflerin içi boş merkezine lümen denir ve içleri reçine, sakız gibi tortularla dolu olabilir. Birbirlerine sıkıca bağlı olan bu

lifler bir araya gelerek odunun yapısını oluştururlar. Odun liflerinin uzunluğu değişkendir. Geniş yapraklılarda ortalama 1 mm iken iğne yapraklılarda ise 3,8 mm'dir [20].

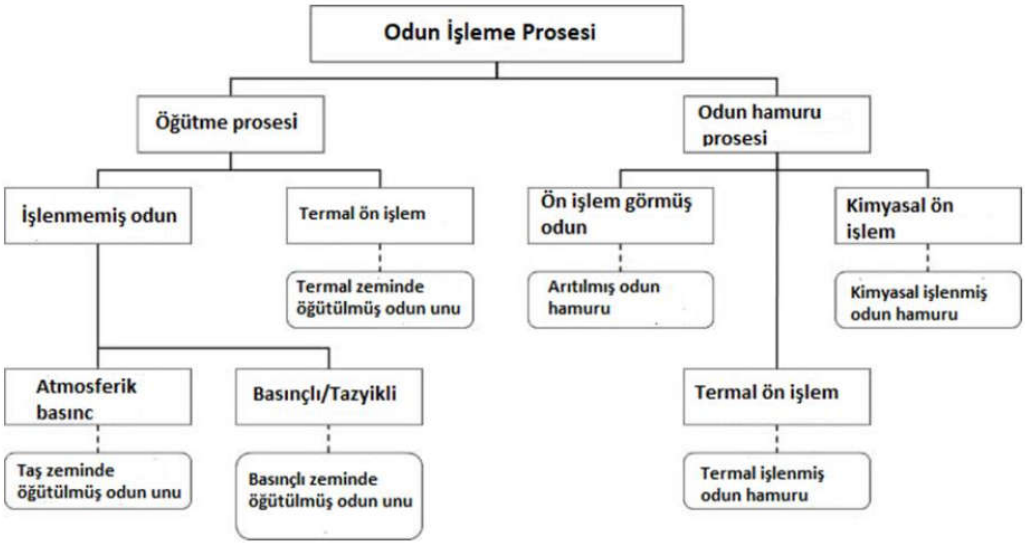
Odun maddesi; üç boyutlu yapısı ile selüloz, hemiselüloz (yarı selüloz) ve ligninden oluşur (Şekil 2.5). Odunun mukavemetini ve yapısal stabilitesini sağlayan ana bileşen selülozdur ve ağırlıkça %60-90 oran aralığında kristal yapıdan oluşur. Kristal yapısı monoklinik ve triklinik birim hücrelerin karışımından oluşur. Hemiselülozların molekül ağırlığı selülozinkinden düşüktür. Beş ve altı karbonlu şekerlerden oluşan polimerik hemiselülozlar odunun yapısında bulunur. Lignin ise çeşitli hidroksil gruplarının çapraz bağlanarak oluşturduğu düzensiz dizilimli, amorf yapılardaki polimer ağlarıdır ve selüloz lifleri içinde ve arasında kimyasal bir yapıştırıcı görevi görür [21].



Şekil 2.5 : Odunun tipik yapısı: (a) makroskobik kütük seviyesi, (b) mikroskobik hücre seviyesi ve (c) moleküler seviyesi [22, 23].

Odun liflerini dolgu malzemesi olarak kullanabilmek için işlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla iki çeşit odun işleme prosesi kullanılır: öğütme ve hamur haline getirme. Öğütme; el ya da mekanik değirmenler yardımıyla malzemenin kimyasal bileşimleri değiştirilmeden daha küçük parçalara ayrılması işlemidir ve kimyasal işlem uygulanmaz. Odun hamuru oluşturma işlemi ise mekanik ve kimyasal yollarla

malzemenin hamurlaştırılması işlemine dayanır [22]. Odun işleme prosesi şematik olarak Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 : Odun işleme prosesi [22].

2.2.2 MDF tozunun karakteristik özellikleri

Orta yoğunluklu levha (MDF: Medium Density Fiberboard), orta sertlikte bir lif levha olup, termo mekanik olarak odun veya diğer lignoselülozik hammaddelerden elde edilir. Üretimi kısaca şu şekildedir; liflerin belirli bir rutubet derecesine kadar kurutulduktan sonra yaklaşık %9-11 oranında sıcakta sertleşen bir tutkal ile karıştırılarak sıcaklık ve basınç altında preslenmesiyle oluşan homojen yapıda levhadır (Şekil 2.7). MDF'nin kalınlığı 80-60 mm, yoğunluğu ise genelde 0,55-0,80 g/cm arasında değişmekte olup, çoğunlukla 0,70-0,80 g/cm arasında üretilmektedir [25].

MDF panellerin mekanik ve fiziksel özellikleri iyi olup, işlenebilirlikleri de gayet kolaydır. Fiziksel özellikleri ile masif ağaç malzemeye iyi bir alternatif olarak kullanılabilir. Yüzey dekorasyonu için çok çeşitli kalıplama yeteneğine sahip olduğundan bina ve mobilya sektöründe en çok kullanılan odun kompozitlerinden birisidir. Evdeki tüm yaşam alanlarında mutfak dolaplarında, banyoda, mobilyada tercih edilen bir üründür. Her türlü yüzey işlemi için uygun olup; imalatçıların kullanımına hazır ürün halinde kullanılabilmektedir.



Şekil 2.7 : MDF levha örneği [26].

2.2.3 Kayın tozunun karakteristik özellikleri

Kayın (*Fagus*), kayıngiller (Fagaceae) familyasının *Fagus* cinsinden değerli orman ağaçlarına verilen addır. Türkiye'de doğu kayını ve Avrupa kayını olarak iki doğal türü bulunur. Uzun ömürlü ve kışın yapraklarını döken ağaçlardandır. Kullanım alanları oldukça geniştir.

Mobilya, kontraplak, araba, parke, ayakkabı kalıbı, ambalaj sandığı, oyuncak, sandal ve fırın kürekleri, alet sapları, iş ve marangoz tezgâhları, maden direği, yakacak odun gibi çok farklı ve geniş alanlarda kullanılmaya müsaittir. Kayın tomruğundan elde edilen kereste ürünleri çatlamaya çok müsait olduğundan dolayı hava akımının yoğun olduğu alanlarda ve güneş ışığına doğrudan maruz bırakılmaması gerekir. Çatlamayı engellemek amacıyla ve tam reaksiyon almak için kereste fırınlarında 15 gün ile 6 ay arasında fırınlanması gerekmektedir. Fırınlama işlemi yapılmadığında ağaç içerisindeki nem kerestelerde yamulmalara ve çarpılmalara neden olabilir [27].

Kayın kereste açık renkli, gözenekli, oldukça sert ve çizilmeye karşı dayanıklı bir türdür ve cilayı çok iyi kabul eder. Görsel özellikleri iyi olduğundan işlendiğinde birçok tasarımla iyi uyum sağlayabilen bir üründür. Özelliklerini iyileştirmek için buharlanır ve akabinde fırınlanır, bu sayede her yerindeki nem miktarı eşitlenmiş olur (Şekil 2.8).

Buharlanmış kayın kereste ile ilgili bir diğer avantaj, rengindeki ufak değişimdir. Buharlama süresine bağlı olarak, açık kırmızımsı renkli kayın kereste daha dolgun bir kırmızıya doğru renk alır. Bu renklenmenin sebebi doğal olarak içinde bulundurduğu renk pigmentlerinin okside olmasıdır. Bir diğer önemi de bu renklenmenin her noktada eşit ve kalıcı olmasıdır. Bu sayede, orta kısmının gri tona dönerek farklılaşmasının önüne geçilmektedir [28].



Şekil 2.8 : Kayın kereste örneği [29].

2.2.4 Ihlamur tozunun karakteristik özellikleri

Ihlamur (Tilia), Ebegümecigiller familyasına bağlı, Kuzey Yarımküre'nin ılıman ve yarı tropik bölgelerinde yetişen ağaç cinsidir. Ihlamur gövdesinden çiçek ve tomurcuğuna kadar geniş alanda değerlendirilen ayrıca park ve bahçelerde de süs bitkisi olarak yetiştiriliren bir ağaç türüdür. Ihlamurun kabukları; ip, hasır vb. üretiminde, odunu; kurşun kalem, çizim tahtası, odun kömürü yapımında , yaprakları ve çiçekleri ise tıbbi amaçlı ve kozmetik sektöründe değerlendirilmektedir.

Ihlamur türlerinden tıbbi değeri olanların çiçeklerinde uçucu yağ bulunur ve içeriğinde parnesol adı verilen seskiterpenik bir madde bulunmaktadır. Ihlamur kabuklarında bulunan maddelerin yatıştırıcı özelliği olup, safra kesesi ve karaciğer hastalıklarına karşı hazırlanan preperatların içeriğine dahil edilir. Ihlamur çiçekleri ise kozmetikte kullanılır. Göğüs yumuşatıcı, idrar söktürücü, bronşları açıcı, mide kramplarını giderici, terletici, albümin oranını düşürücü, çarpıntı ve uykusuzluğu giderici, safra ve balgam söktürücü gibi tıbbı özelliklerinin yanı sıra banyo sularına katılması halinde teskin edici ve dinlendirici etkisi de tıbbi belirtilebilir [30].

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi, ıhlamur kereste açık renkli, yumuşak,işlenmesi oldukça kolay olup, orman ürünleri sektöründe birçok alanda, özellikle mobilya yapımında kullanılmaktadır. Ihlamur ağacı kerestenin yumuşak oluşu oymacılığı kolaylaştırdığı için genellikle oymalı mobilya yapımında tercih edilir.Ayrıca homojen dokuya sahip oluşu da mobilya kullanımında hem desenli hem düz yüzeylerle kombine edilebilmesini mümkün kılar [31].



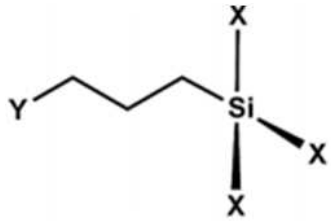
Şekil 2.9 : Ihlamur kereste örneği [32].

2.3 Bağlayıcı Ajanlar

Polimer kompozit malzemelerde polimer matris ile katkı maddesi arasındaki ara yüzeysel etkileşimler zayıftır. Bu zayıflık malzemenin düşük mekanik özellikler sergilemesinin temel sebebidir [33]. Kompozitlerin mekanik özellikleri için bu iki faz arasındaki ara yüzeysel bağlanma önem arz etmektedir ve bu etkileşimlerin arttırılması sayesinde mekanik olarak daha dayanıklı kompozitler elde edilebilir. Kompozit malzemeleri oluşturan farklı fazlar arasındaki bağlanmayı iyi gerçekleştirmenin önemli yolu bağlayıcı ajanların kullanımıdır [34, 35]. Bağlayıcı ajanlar, polimer matris ile dolgu yüzeyi arasında kimyasal bağlanmayı gerçekleştiren moleküllerdir ve bunların amacı dolgu ve polimer ara yüzey bağ dayanıklılığının arttırılması, bu sayede kompozit malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesidir [47]. Ticari olarak en yoğun kullanılan kimyasal bağlayıcı ajanlar organofonksiyonel silanlardır. Silanlara ilave olarak titanat, zirkonat bağlayıcı ajanları ve organik asit-krom klorid kompleksleri de kullanılmaktadır [33, 36, 37].

2.3.1 Silan bağlayıcı ajanlar

Silan bağlayıcı ajanlar, $Y\text{-}(CH_2)_n\text{-}Si\text{-}X_3$ genel formülüne sahiptirler ve X, hidroliz olabilen bir gruptur ve alkoksi, halojen ve amin olabilir. Katkı maddelerinin yüzeylerindeki hidroksil grupları ile reaksiyona girerek kararlı bağlar oluşturan grup X grubudur. Y ise organo-fonksiyonel bir gruptur ve polimer ile uyumluluk için önemlidir [33, 38]. Ticari olarak kullanılan silanlar genellikle alkoksi tabanlıdır ve silikon merkeze bağlı organik bir grup içerir. Genel formülleri $Y\text{-}(CH_2)_3Si(OR)$ olarak verilir. Organo-fonksiyonel Y grubu polimer ile bağlanmayı sağladığından, polimer ile maksimum uyum içinde olmalıdır. Silanlar genellikle renksiz ve düşük viskoziteli sıvılardır [33, 38, 39].



X = Hidroliz olabilen fonksiyonel grup
Y = Organo-fonksiyonel grup

Şekil 2.10 : Organosilanların genel yapısı [40].

Silan bağlayıcı ajanlar, kompozit malzeme içinde bulunan çeşitli fazları birbirine bağlayan maddelerdir ve genellikle organik reçineler ile inorganik dolgu maddeleri veya liflerdir. Normalde bu yüzeylerde aralarında zayıf bağlar bulunur ancak silanlar moleküler köprüler oluşturarak kararlı, suya veya kimyasallara karşı dirençli bağlar oluşmasını sağlarlar [41, 42].

2.3.2 Titanat bağlayıcı ajanlar

Titanat bağlayıcı ajanlar titanyum içeren organometalik arayüz kimyasallarıdır ve genellikle polimer endüstrisinde parçacıkların matrise olan afinitesini artırarak polimerik kompozitleri güçlendirmek amacıyla kullanılırlar [43, 44]. Titanatlar polimerin uyumsuz sınırlamalarını düzelterek, inorganik katkı maddeleri ile iyi kimyasal bağlanma ve dağılım sağlar. Titanatların moleküler formülü XO–Ti-$(OY)_3$'dür. XO- inorganik substrat ile reaksiyona giren alkoksi grubudur ve -OY organofonksiyonel kısmıdır. Y kısmı farklı gruplar içerir, termoplastikler (benzil ve bütil gibi), termosetler (amino ve metakril gibi) ve bağlayıcı gruplar (pirofosfat veya karboksil gibi). Bu bileşenlerin her biri kompozitte farklı işlevler gerçekleşmesini sağlamaktadır.

Titanat bağlayıcı ajanlar kompozitlerin arayüzey bağlanmasında, geliştirilmiş homojen katkı maddesi dispersiyonu ve kompozitlerin geliştirilmiş mekanik özelliklerinde çok iyi sonuçlar verir. Az miktarda eklenen titanat kompozitlerin neme karşı direncini oldukça arttırabilir. Yeni nesil titanatlar kullanıcı dostudur, diğer katkılarla birleştirilmesi kolaydır, işleme sırasında ön işleme gerek duymazlar ve eski titanatlara kıyasla daha uygun maliyetlidir.

Polimer kompozitlerin imalatında çoğunlukla alkoksit titanatlar kullanılır. Çizelge 2.2'de çeşitli titanat türleri gösterilmiştir. Kompozit ve özelliklerine bağlı olarak farklı titanat türleri kullanılır. Yeni neolkoksi titanatlar, monoalkoksi titanat

analoglarından yalnızca birleştirme maddesi molekülünün substratla reaksiyona girebilen tarafında farklılık gösterir.

Çizelge 2.2 : Polimer kompozitlerde kullanılan titanat türleri [43].

Malzeme	TCA türü	Katkısı
Naylon 6/mika	TPT	Geliştirilmiş darbe ve çekme mukavemeti.
PP/RHA	LICA 38	Geliştirilmiş darbe dayanımı.
PE/metal tozu	LICA 12	Metal tozu ve bağlayıcı arasında geliştirilmiş bağlanma.
PP/talk	LICA 12	Arttırılmış darbe mukavemeti ve geliştirilmiş dolgu maddesi dağılımı.
PVC/TiO_2,$CaCO_3$, ZnO	TCA	Geliştirilmiş uyumluluk, geliştirilmiş termal kararlılık ve geliştirilmiş darbe dayanımı ve dayanıklılık.
PP/uçucu kül	LICA 38	Geliştirilmiş termal ve mekanik özellikler.
HDPE/talk	KR 12/H	Azaltılmış boşluk içeriği, artırılmış sertlik ve çekme mukavemeti.
PP/bentonit	LICA 12	En düşük su emme özelliği, geliştirilmiş çekme mukavemeti.

Silanların aksine, titanatlar inorganik arayüz üzerindeki serbest protonlarla reaksiyona girer ve su olmadan inorganik yüzey üzerinde organik titanyum monomoleküler katmanlar oluşturur. Titanatın atomik tek katmanlarda inorganik/organik substrata bağlanması, hava boşluklarının, hidrofobikliğin ve gerilim/gerinim aktarımı için tam bir sürekli fazın ortadan kaldırılmasına olanak tanır [45].

Bağlayıcıların çok işlevli olması veya hidrolitik olarak kararlı olabilmesi için belirli hidrofobik kısımlara sahip olması gerekir. Titanatlar kompozit malzemelerdeki katkıların işlevselliğini arttırır. Bu katkı maddelerinin polimerlerde işlev gördüğü farklı mekanizmalar, titanat molekülünün çeşitli mekanizmalarının altı ayrı işleve ayrılmasıyla açıklanabilir. Bu alanlar silanlarda iki işlevli iken, titanatlarda altı işlevsel bölge vardır (Çizelge 2.3).

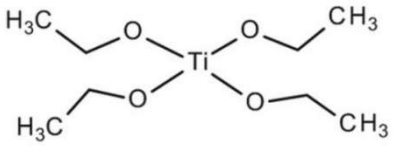
Çizelge 2.3 : Silanlarla karşılaştırıldığında titanatların fonksiyonel bölgelerinin sayısı [43].

Titanatlar	Silanlar
(1) (2) (3) (4) (5) (6) [RO-]n-Ti-[-OX R' Y]4-n	(1) (5) [RO-]-3Si-[- R' Y]

Bu malzemelerin performans farklılıkları şu şekilde açıklanmaktadır:

Eşleşme fonksiyonu (1) (RO)n=hidroksil veya protonlarla hidrolize edilebilir veya substratla reaktif grup. Fonksiyon (1) katkı maddesi-substrat reaksiyon mekanizmalarıyla ilgilidir, fonksiyonlar (2) ila (6) ise polimer reaktiftir. Silanol-siloksan su yoğunlaşma mekanizması olan silan fonksiyonu, silanın 100°C'nin altındaki sıcaklıktaki ortamlara verdiği reaksiyonları sınırlar. Bu özellik, termoplastik veya elastomer eriyiğinde 100°C'nin üzerinde yerinde reaksiyon olasılığını ortadan kaldırır. Bu reaksiyon titanatlarla mümkündür. Kataliz fonksiyonu (2) (Ti)=dört değerlikli titanyum veya katalitik olmayan silikon (Si). Ti-O bağı ayrışma yeteneğine sahiptir, böylece transesterifikasyona, transalkilasyona ve repolimerizasyon gibi diğer katalitik mekanizmalara izin verir. Hetero-atom fonksiyonu (3) (X)=fosfat, sülfonil, karboksil gibi bağlayıcı fonksiyonel gruplar ve şişme, yanma hızı kontrolü, korozyon önleme özelliği, elektron trasnsfer kontrolü. Termoplastik fonksiyon (4) (R')=alifatik ve non-alfatik gibi termoplastik fonksiyonel gruplar uzun hidrokarbon zincirleriyle dolaşma ve van der Waals kuvvetleriyle bağlanma sağlayan polar izopropil grupları, bütil grupları veya aromatik benzil grupları. Termoset fonksiyonu (5) (Y)=termoset reaktivitesini sağlayan ve dolguyu polimere kimyasal olarak bağlayan akril, metakril ve amino grupları gibi termoset fonksiyonel grupları. Fonksiyon (6) 4n=mono-, di- veya tri-organofonksiyonel hibrit titanatlar olası formlardır. Bu nedenle, fonksiyon (1) katkı maddesi/fiber substrat reaksiyon mekanizmalarıyla ilgilidir, fonksiyonlar (2) ila (6) ise polimer reaktiftir [43].

Bu tez çalışmasında titanat bağlayıcı ajanlarından tetraetil ortotitanat kullanılmıştır ve kimyasal formülü $(C_2H_5O)_4Ti$ Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



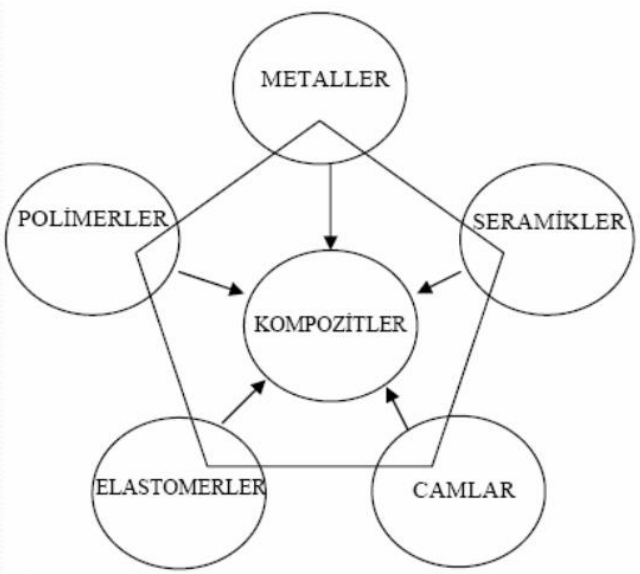
Şekil 2.11 : Tetraetil ortotitanatın kimyasal formülü.

Tetraetil ortotitanat hava ve su varlığında stabil olan kimyasal bir bileşiktir. Literatür araştırmasında kullanım alanlarına verilen örnekler arasında atık su arıtımında kullanıldığında, metal iyonlarıyla sinerjik etkilere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, endüstriyel ve biyolojik atık akışlarında nitrojenin uzaklaştırılmasında uygulamaları vardır. Tetraetil ortotitanat, metal iyonlarıyla şelatlar oluşturabilir ve biyolojik numunelerde proteinleri stabilize etmek için indirgeyici madde olarak kullanılabilir. Bu bileşik aynı zamanda yüksek atom numarasından dolayı (Ti=47) bir x-ışını kristal yapı belirteci olarak da kullanılabilir [46].

2.4 Kompozit Malzemeler

Doğada milyonlarca yıldır var olan kendiliğinden oluşmuş kompozit malzemelerin yanı sıra insan yapımı kompozitlerin oluşumu da söz konusudur. Eski Mısır'da kil ve samanın karıştırılarak kerpiç yapılması, Moğollar tarafından ağaç, toynak ve kemiklerin birleştirilmesi ile yapılan kompozit yaylar en eski bilinen örneklerdendir [48]. 1900'lü yılların başından itibaren gelişen sanayileşme ile üretilen kompozit malzemelerin çeşitliliği artmış ve farklı sektörlerde kullanımı yaygınlaşmıştır. Havacılık, su altı, biyomühendislik gibi ileri teknoloji uygulamalarında fonksiyonel, dayanımı yüksek malzemelere ihtiyaç duyulduğundan kompozit malzemelere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. En az iki ya da daha fazla birbiri içinde çözünmeyen malzemenin bir araya gelerek elde edilen daha iyi kombinasyonlu malzemelere kompozit malzemeler denir (Şekil 2.12). Bileşenlerde biri matris diğeri ise takviye fazı olarak isimlendirilir. Kompozit malzemeler çok fazlıdır ve fazlar birbirinden farklı ve belirgin bir arayüz ile ayrılmışlardır. Kompozit malzemeleri oluşturan bileşenler birbirleriyle katı-eriyik yapmazlar, kimyasal olarak inert davranırlar. Bunların içerisinde çözünmezler ve büyük oranlarda termodinamik ve boyutsal kararlılıklarını korurlar. Sıcaklık, kimyasal ve mekanik aşınma gibi etkilerle düşük

miktarlarda çözünme meydana gelebilir ve bileşenler arasında arayüzey reaksiyonları oluşabilir [48].

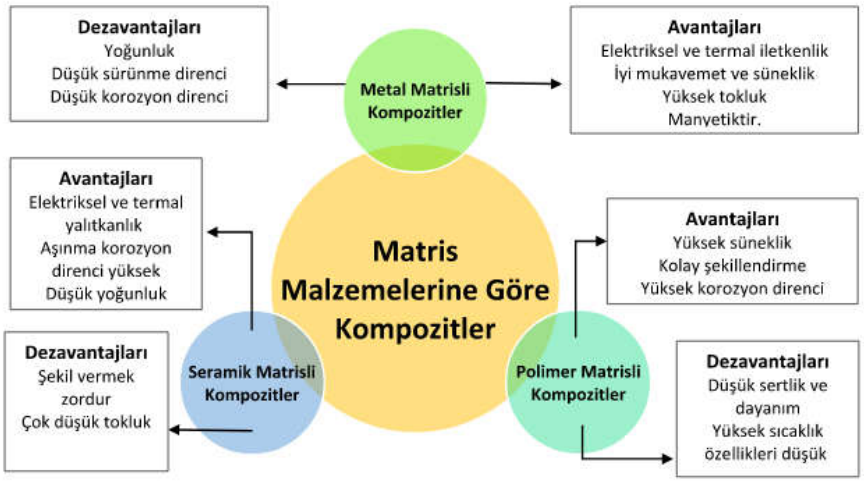


Şekil 2.12 : Kompozit malzemeler [49].

Kompozit malzemeler birçok farklı özelliği iyileştirmek amacıyla üretilmektedirler. Bunlardan bazıları mukavemet, termal dayanım, elektrik iletkenliği, akustik özellikler, fiyat, ağırlık, estetik görünüm vb.'dir [50].

Kompozitler matris elemanına göre üçe ayrılır; (Şekil 2.13)

- Metal matrisli kompozitler
- Seramik matrisli kompozitler
- Polimer matrisli kompozitler.



Şekil 2.13 : Matris malzemelerine göre kompozitler [51].

Metal matrisli kompozitler; metallerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla metal matrise sahip kompozitlere metal matrisli kompozit denir. Matris malzemelerine örnek olarak alüminyum, magnezyum, titanyum, fiberlere örnek olarak ise silisyum ve karbür verilebilir.

Seramik matrisli kompozitler; Bu amaçla aluminyum oksit (Al_2O_3), silisyum karbür (SiC), silisyum nitrür (Si_3N_4), bor karbür (B_4C), titanyum karbür (TiC) gibi yapısal ve fonksiyonel nitelikli yüksek teknoloji seramikleri kullanılmaktadır. Uzay sanayisi, sağlık sektöründe, askeri amaçlı parçalarda yoğun olarak kullanılmaktadır.

Polimer matrisli kompozitler; Metal ve seramik matrise nazaran daha yoğun kullanım alanı sağlarlar. Polimer malzemeler düşük üretim maliyeti, kolay şekil almaları nedeniyle talebin yoğun olduğu malzemelerdir. Polimer matrisli kompozitler parçacık katkılı ve sürekli elyaf olarak iki gruba ayrılır. Parçacık katkılı kompozitler matris malzeme içine parça şeklinde eklenen farklı malzemenin bulunması ile elde edilir. Parçacıkların sertliği numunenin mukavemetini doğrudan etkiler.

2.5 Biyokompozit Malzemeler

En az iki ya da daha fazla malzemenin bir araya gelerek oluşturduğu yeni oluşuma kompozit malzeme denir, kaynaklardan en az biri doğal kaynaklardan elde edildiğinde ise biyokompozit malzeme olarak adlandırılır. Artan dünya nüfüsu nedeniyle her geçen gün petrole olan talep artmakla birlikte hem petrolün azalması hem de dünyaya verdiği zarar sebebiyle alternatif çözümlere ilgi artmaktadır. Aynı zamanda karbon dioksit emisyonu nedeniyle artan sera gazı sebebiyle etkilerini hissetmeye başladığımız küresel ısınma nedeniyle çevre dostu ürünlere ve üretim yöntemlerine olan ilgi de her geçen gün artmaktadır. Gelişen teknolojik imkanlarla birlikte daha gelişmiş malzeme üretimi cazip hale gelmektedir. Plastikler ucuz ve kolay ulaşılır olmalarına karşın uzun ömürlü olduklarından kullanım ömürleri bittikten sonra çevresel atık olarak birikir [52].

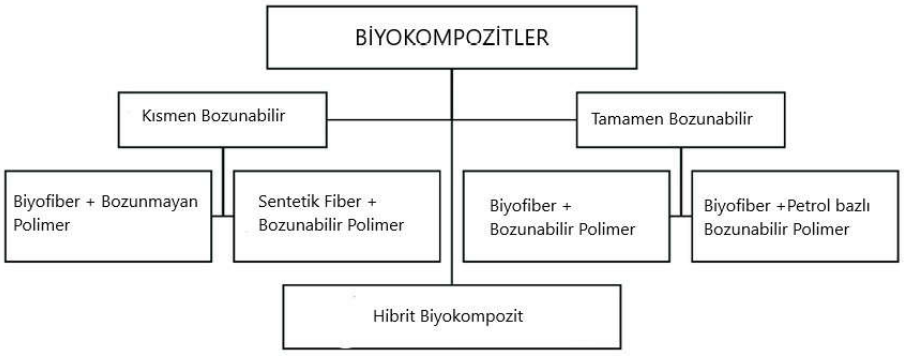
Bilimsel olarak biyokompozit malzemelerin önemi 2. Dünya savaşından sonra anlaşılmaya başlansa da çok eski zamanlardan günümüze kadar kullanıldığına dair birçok örnek verebiliriz. Antik çağlarda kırılgan malzemelerin içine sağlamlaştırmak için bitkisel lifler kullanılmıştır. Yeni malzemelerin en çok ihtiyaç duyulduğu zamanlar savaş zamanları olup, yeni ürünler keşfedilerek sıklıkla buralarda kullanılmıştır. Moğollar daha iyi savaşabilmek için farklı lif yönlerine sahip

hayvansal tendonları yayın esneyen kısımlarında kullanmışlardır. Aynı zamanda yine ihtiyaçtan doğan kenevir gibi doğal elyafları ağaç reçineleriyle birleştirip miğfer, zırh ve kalkan gibi ekipmanlar üreten Emeviler ve Spartalılardır [53].

Biyokompozit malzemeler mevcut malzemelerin sahip olduğu sertlik, kolay aşınabilme gibi özellikleri iyileştirme maksadı taşımaktadır. Bu özelliklerden bazıları şu şekildedir; korozyona uğramama, estetik görünme, biyo uyumluluk sergileme, yüksek kırılma tokluğu ve yorulma direnci gibi avantajlar sunabilme, üretildikleri bileşenlerine bağlı olarak hafif olabilme, manyetik alanlarının insan dokusuna yakınlığı sayesinde ileri teşhis sistemleri ile uyumlu olabilme gibi [54].

Biyokompozit malzemelerin dezavantajı olarak tercih edilmelerini kısıtlayan en önemli faktör maliyettir. Çoğunluğu yeni malzeme olan biyokompozitlerin üretimi için kullanılan teknikler, yöntemlerin geliştirilmesi için yapılmakta olan araştırmalar, kullanılan teçhizat ve sistemler ürünün ekonomik sınırlar dışında olmasında etkili olan unsurlar olarak sayılabilmektedir.

Biyokompozit malzemeler kısmen bozunabilir ve tamamen bozunabilir olarak iki ayrı grup altında incelenebilir (Şekil 2.14).

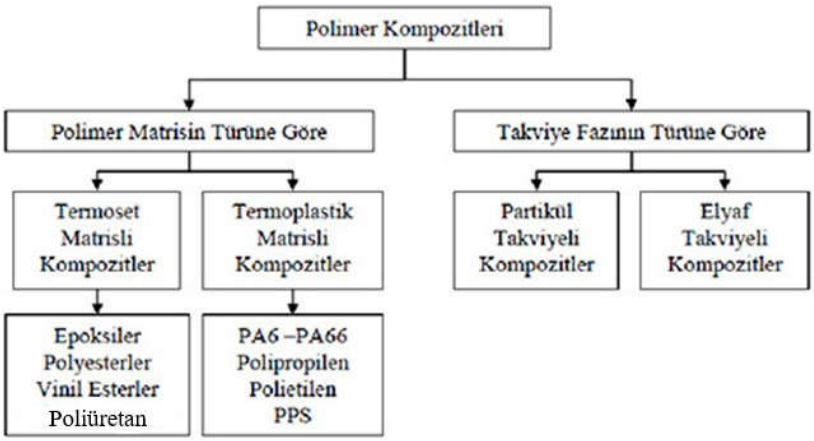


Şekil 2.14 : Biyokompozitlerin sınıflandırılması.

Biyobozunabilir (biodegradable) kompozitler içerisinde canlı organizma varlığı nedeniyle bozunabilen maddelerdir ve genellikle dolgu maddeleri biyoliflerdir (örneğin, lignoselüloz fiberler gibi). Bu malzemeler yenilenebilir, hafif, ve çevre dostudur. Günümüzde ağırlıklı olarak bu alanda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Biyobozunabilir kompozitler biyomedikal sektöründen başlayıp, tarım, paketleme ve mühendislik alanlarında çok geniş kapsama alanına sahip kompozitlerdir. Kullanımı sınırlayan önemli faktörlerden bazıları şu şekildedir; hidrofobik polimer matrisle uyumsuzluk veya yeteri kadar uyumlu olmama, termal hassasiyet ve alevlenme [55].

Kısmen biyobozunabilir kompozitlerin elde edilmesinde sentetik termoplastik ve termoset malzemeler kullanılır. Bu malzemeler kullanım yerlerindeki amaca uygun olarak üretilirler ve zaman içinde ortam şartlarına bağlı olarak kısmen bozunma yaşayabilirler.

Doğal fiber katkılı biyokompozitler matris ve doğal lif olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal lifler; bitkisel (tohum, meyve, odun, sap, yaprak, lif, saman gibi…), hayvansal (yün, saç, ağ gibi) ve mineral (asbest, seramik vb.) üç ana grupta incelenebilir. Matris grubu ise petrokimyasal bazlı ve bio-bazlı olmak üzere iki ana grupta incelenebilir. Petrokimyasal bazlı termoset ve termoplastikler, bio-bazlı olarak ise gluten, nişasta, buğday, soya fasulyesi, polilaktik asit (PLA), poli-β-hidroksibütirat (PHB) sayılabilir (Şekil 2.15). Bu tez çalışmasında odun tozu katkılı polimer termoset matrisli kompozitler araştırılacaktır.



Şekil 2.15 : Polimer kompozitlerin sınıflandırılması [56].

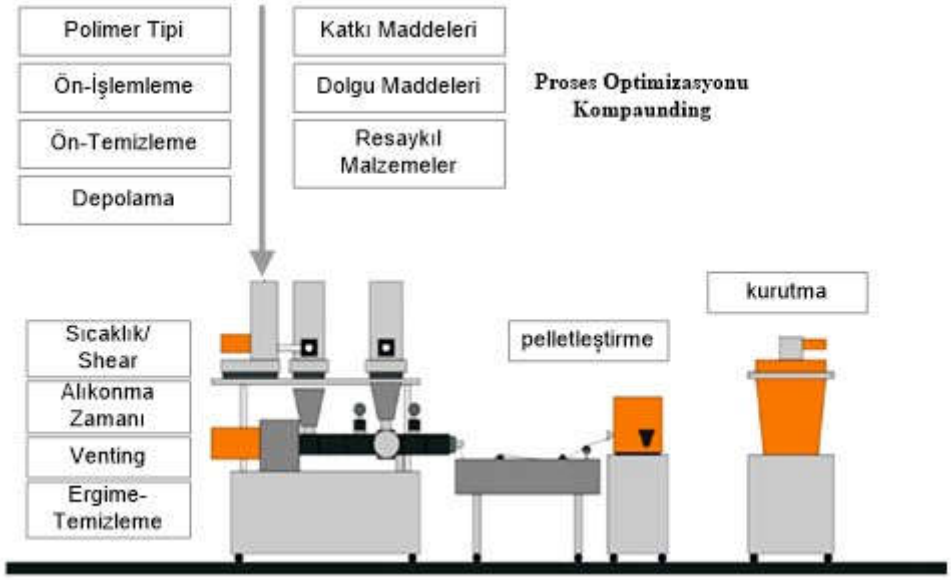
2.6 Biyokompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Biyokompozit malzemelerin üretim teknikleri genellikle plastik malzemeler veya kompozitlerin üretim yöntemleri ile aynıdır: pres kalıplama, elle yığma, filament sarma, pültrüzyon, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, sıkıştırmayla kalıplama, reçine transfer kalıplama ve levha kalıplama.

Biyokompozitlerin üretiminde kompaundlama aşaması oldukça önemlidir. Kompaundlama, bir ürünü örneğin bir kompoziti son ürün haline getirmek amacıyla gerekli maddeler veya katkı maddeleriyle karıştırarak satılabilir ve kullanılabilir son şekline getirme yöntemidir [57]. Kompaundlama işlemi ile polimer malzemelere

dolgu maddeleri, fiberler ve katkı maddeleri eklenerek, iyi dispersiyon sağlanması, uygun formda ve işlenebilecek özelliklerde taneciklerin elde edilmesi sağlanır.

Kompaundlama işleminde termoplastik polimer,dışarıdan ısıtmayla veya ekstrüderde mekanik etkileşimle ısınarak ergir. Bu aşamada odun formundaki fiber genellikle un forma getirilerek diğer katkı maddeleriyle beraber ilave edilir. Karışım ekstrüderden doğrudan istenilen son ürün olarak alınabilir veya paketlenerek daha sonra kullanılabilir [55]. Kompaundlama işleminde sıcaklık, alıkonma zamanı, havasını alma ve temizleme aşamaları önemlidir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 : Biyokompozitlerin kompaundlama prosesi [55].

Termoplastik biyokompozitlerin üretiminde kullanılan malzemeler, ham petrol bazlı polimerler olan polipropilen(PP), polivinilklorür (PVC), polietilen(PE), poliamid (PA) biyobazlı polimerlerden polilaktik asit (PLA), polihidroksibütirat (PHB), fiberlerden keten, kenevir, sisal, odun, selüloz fiberler ve az miktarda da olsa cam fiberlerdir.

Kompaundlama ve ekstrüzyon proseslerindeki en genel kısıtlama süreçte sadece kısa fiberlerin kullanılabilmesidir. Uzun fiberlerin kullanıldığı durumunda farklı yöntemleri ihtiyaç duyulur.

Bu tez çalışmasında incelenecek olan odun tozu katkılı poliüretan köpük malzemeler termoset polimer matrisli biyokompozitler sınıfına dahil olmaktadır. Üretim teknikleri geleneksel kompozit yöntemlerine benzer; elle yatırma ve püskürtme, reçine transfer kalıplama, vakum infüzyon ve sıkıştırma kalıplama gibi yöntemler

uygulanır. Termoset biyopolimerlerle çalışmanın dezavantajı kürleme için yüksek sıcaklıklar gerekmesidir; genellikle 150°C'nin üstünde çalışılır ve bu durum üretim koşullarını ve malzemeleri sınırlar ayrıca doğal fiberlerin çoğu da 175°C dolayındaki üretim sıcaklığına uzun süre dayanamaz.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu tez çalışmasında incelenecek olan titanat bağlayıcı ajanının odun tozu katkılı sert poliüretan köpük kompozitlerin özelliklerine etkisi ile ilgili yapılan literatür araştırmalarından elde edilen bilgiler aşağıda derlenmiştir.

3.1 MDF Katkılı Biyokompozitler

Madhoushi ve diğ. (2016) henüz biyokompozit malzeme üretiminde aktif olarak kullanılmayan MDF tozu ile bir kompozit malzeme elde etmiş ve nanokil parçacıklarının biyokompozitlerin (MDF zımpara tozu/polietilen/nanokil esaslı) eğilme ve darbe mukavemetleri ile çekme mukavemetleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla lignoselülozik malzeme olarak orta yoğunlukta fiber levha zımpara tozu ve termoplastik polimer olarak polietilen kullanılmıştır. Ek olarak maleik anhidrit aşılanmış polietilen, bir uyumlaştırıcı ajan olarak üç ağırlık oranında (%0, 3 ve 6) kullanılmış ve kil (Cloisite 15A), dört ağırlık oranında (%0, 2, 4 ve 6) kullanılmıştır. Numune hazırlamak için çift vidalı ekstrüder ve ardından sıcak presleme yöntemi kullanılarak ahşap kompozitler üretilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda uyumlaştırıcı ajanın biyokompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirdiğini göstermişler. Ancak, bu iyileştirmede nanokil parçacıklarının da etkisi olduğu izlenmiştir. Ayrıca, biyokompozitlerin mikroyapısı taramalı elekron mikroskobu ile incelenmiştir. Nanokil parçacıkları, uyumlaştırıcı ajan ve bunların etkileşimi, kompozitlerin elastik modülü ve çekme dayanımını etkilediği görülmüştür. Uyumlaştırıcı ajan oranı arttıkça nanokil parçacıklarının tüm olumsuz özelliklerinin iyileştirildiği gösterilmiştir [58].

Özmen ve diğ. (2014) üretim esnasında açığa çıkan lif levha atıklarının odun plastik kompozit üretiminde odun tozu yerine alternatif olarak değerlendirilmesini hedeflemişler. Odun plastik kompozit (OPK) üretiminde polimer matris olarak polipropilen seçilmiş ve ağırlıkça %10 ile %50 arasında lif levha atık tozu ile çift vidalı ekstrüder kullanılarak granül halde üretim gerçekleştirilmiştir. Elde edilen granüllerden 25 cm×25 cm×2 mm ebatlarında sıcak pres kalıplama yöntemiyle odun

plastik kompozitler üretilmiştir. Numunelerin çekme, eğilme ve darbe direnç testleri yapılmıştır. Sonuçlar, MDF toz oranının artmasına bağlı olarak çekme ve darbe direnç değerlerinde belirgin düşüşler gözlenmiştir. MDF tozu takviyeli kompozitlerin elastik modülü ve eğilme direnci değerleri ASTM D 6662 standardına göre istenen değerlerin çok üstünde olduğundan plastik kereste kullanım alanlarında kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır [59].

3.2 Ihlamur Ağacı Tozu Katkılı Biyokompozitler

Biyokompozit teknolojisi yeni gelişmekte olan bir sektör olduğundan araştırma konuları kısıtlı kalabilmektedir. Yapılan literatür araştırmasında ıhlamur ağacı tozu ile üretilen poliüretan yada kompozit malzeme gözlenmemiştir. Bu tez çalışması ile literatüre katkıda bulunulması ve ıhlamur tozunun poliüretan köpük üretiminde kullanılması açışından kaynak oluşturulması hedeflenmiştir.

3.3 Kayın Tozu Katkılı Biyokompozitler

Altay ve diğ. (2022), yangın geciktiricilerle muamele edilmiş ve poliüretan/poliüre hibrit reçine ve epoksi reçine ile kaplanmış doğu kayınının (Fagus orientalis) kopma modülü ve basma dayanımı gibi bazı mekanik özellikleri ile ağırlık kaybı ve sıcaklık değerleri gibi bazı yangın özelliklerini araştırmak amacıyla çalışma yapmışlardır. Kaplamalar epoksi ve poliüretan/poliüre hibrit reçinelere dayanmaktadır. Kaplama işleminden önce öncelikle bor kimyasalları ve amonyum sülfat gibi yangın geciktiriciler kullanılarak emprenye yöntemi uygulanmıştır. Doğu kayını borik asit ve boraks karışımının (1:1) %3'lük sulu çözeltisi ve amonyum sülfat ile emprenye edilmiştir. Doğu kayını epoksi reçine ile astarlanmış ve daha sonra bir poliüretan/poliüre hibrit reçine ile kaplanmıştır. Sonuçlar, poliüretan/poliüre ve epoksi reçine kaplı doğu kayını ağacının kopma modülü ve basma dayanımının, işlem görmemiş ve kaplamasız (kontrol) gruba göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Poliüretan/poliüre ve epoksi reçine kaplamalardan önce uygulanan yangın geciktiriciler, doğu kayınının kopma modülünün ve basma dayanımının bir miktar azalmasına neden olmuştur. Poliüretan/poliüre ve epoksi reçine kaplı doğu kayınının ağırlık kaybı ve sıcaklık değerleri, uygulama yapılmayan ve kaplama yapılmayan (kontrol) gruba göre daha yüksek bulunmuştur. Bununla birlikte,

poliüretan/poliüre ve epoksi reçine kaplamalardan önce yangın geciktirici işlemler doğu kayını ağacının yanma özelliklerini iyileştirmiştir [60].

Daneschvar ve diğ. (2019), poliüretan yapıştırıcıların önemli bileşikleri olan poliolleri yenilenebilir kaynaklardan hazırlama üzerine çalışmışlardır. Kayın ağacı talaşı, iki fazda yeni bir çözücü olarak etilen karbonat ve katalizör olarak sülfürik asit kullanılarak sıvılaştırılmıştır. Sıvılaştırma işleminin ilk aşaması 110 ila 160°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve ikinci aşamada katalizör içeriği incelenmiştir. Biyopoliol, poliüretan yapıştırıcıların hazırlanması için iki tip izosiyanat, poli4,4'-difenil metan diizosiyanat (PMDI) ve toluen diizosiyanatın (TDI) farklı NCO/OH oranlarında harmanlanmasıyla iki tip poliüretan yapıştırıcı kullanılmıştır. Sıvılaşma sıcaklığının poliolün asit ve hidroksil sayısı ve verimi gibi özellikleri üzerinde büyük etkisi olmuştur. Ayrıca, 130°C'de ve 120 dakikada %85 verimle elde edilen poliolün poliüretan yapıştırıcıların hazırlanması için uygun bir poliol olduğu bulunmuştur. Molar oranın (NCO/OH) %1,7'ye yükseltilmesiyle kayma mukavemeti arttırılmıştır. PU PMDI ve PU TDI için elde edilen optimum kayma mukavemetleri sırasıyla 1,64 MPa ve 1,46 MPa elde edilmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi sonuçları, hidroksil gruplarının (OH) varlığı nedeniyle kayın ağacı talaşının bir poliol kaynağı olabileceğini göstermiştir. Poliüretan yapıştırıcılarda poliol ve izosiyanat arasında üretan bağları oluşabilir ve malzeme üretimi gerçekleştirilebilir [61].

3.4 Odun Tozu Katkılı Biyokompozitler

Ye ve diğ. (2022) ahşap liflerinin biyokompozit malzeme teknolojisi ve küresel sürdürülebilirlik için kaçınılmaz bir seçim olduğunu öngörmüşlerdir. Bu araştırmada, farklı parçacık boyutlarına sahip atık kavak tozu, sıcak kalıplama yoluyla iyi mekanik ve su geçirmez özelliklere sahip tutkalsız biyokompozitler hazırlamak için kullanılmıştır. Daha büyük boyutlu ahşap tozundan yapılan biyokompozitler daha iyi gerilme mukavemetine (40,3 MPa) sahipken, daha küçük boyutlu ahşap tozundan yapılan biyokompozitler daha yüksek bükülme mukavemetine (50,5 MPa) sahiptir. Biyokompozitlerin kalınlık şişme oranı, 24 saat suda bekletildikten sonra yalnızca %4,26 olarak elde edilmiştir. Biyokompozitlerin kesit morfolojisi, hücre duvarı çökmelerinin ara yüzey bağlanmasını arttırdığını göstermiştir. Kimyasal analiz, ligninin vitrifikasyon geçişi için selüloz ve hemiselüloz ile yeniden polimerize

olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, mükemmel mekanik özelliklere sahip biyokompozitler, formaldehit salınımına sahip değilken, yapıştırıcılardan yapılan ve mobilya malzemesi olarak uygulanan ve daha temiz üretim konsepti doğrultusunda uygulanan geleneksel yoğunluk levhalarının yerini alabilecektir [62].

Kerche ve diğ. (2020) hint yağı ve ham gliserin içerikli bir poliol ve ağırlıkça %10 çam ağacı parçacıkları kullanılarak üretilen sert poliüretan biyoköpük malzemesini (RPUF) serbest döküm yöntemiyle üretmiştir. Serbest yükselme altında üretilen bir kontrol grubu ile birlikte iki farklı hapsetme derecesinin (%70 ve %50) etkisini araştırmışlar. Sonuçlar, deneysel karakterizasyonlardan önce ANOVA analizleri kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmişir. Kapalı ortamda üretilen RPUF, serbestçe genişleyenlere kıyasla daha küresel ve homojen hücre yapıları oluşturmuştur. Ayrıca, %50'lik bir sınırlandırma derecesi altında üretilen katkılı RPUF, çok yüksek basınç ve çekme mukavemetleri sergilerken, malzemenin termal iletkenliğinin, hapsetme ile azaldığı gösterilmiştir [63].

Marcovich ve diğ. (2009) odun tozu (çam ağacı) (WF) ile güçlendirilmiş hafif poliüretan (PU) kompozitlerden otomobil iç panelleri, inşaat ve akustik yalıtım uygulamalarında kullanılabilecek köpük kompozitlerini incelemiştir. Matris olarak geri dönüştürülmüş bir poliol'den formüle edilmiş çapraz bağlı bir PU kullanılmıştır. Ağırlıkça %0,5, 10, 15 ve 20 odun tozu kullanılmıştır. Takviyeli kompozitlerin mekanik performansı, çekme, üç nokta eğilme ve dinamik mekanik testler yoluyla incelenmiştir. Mukavemet ve depolama modülü değerlerinin katkı oranı ile arttığını göstermişler. $Al(OH)_3$ ilavesi düşük WF oranlı kompozitlerin yanıcılığını azaltmadığını ve bununla birlikte, ağırlıkça %20 WF ile hazırlanan kompozitler için bir iyileşme olduğu gözlemlenmiştir [64].

Shi ve diğ. (2009) odun tozu/poliüretan köpük (PUF) hibrit kompozitleri elde etmek için çalışmıştır. Ağırlıkça %20'ye kadar odun tozu içeren sert PUF'ler, polimerik 4,4 difenilmetan diizosiyanat, polioller, silikon yüzey aktif madde, dibutin dilaurat/dimetiletanolamin katalizörleri ve damıtılmış sudan (kimyasal köpürtme ajanı) başarıyla üretilmiştir. Poliollerin hidroksil değeri, odun tozu partikül boyutu, odun tozu içeriği, izosiyanat indeksi ve su miktarının köpüğün sıkıştırma özelliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Hücrenin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir ve odun tozları ile farklı su içeriklerinde farklı yoğunluklarda odun tozu katkılı PUF hazırlanmıştır. Sıkıştırma özelliği ve yoğunluk arasındaki

ilişki, güç yasasına göre kurulmuştur. Odun tozunun eklenmesi, PUF'nin sıkıştırma özelliğini iyileştirirken, çekme ve eğilme özelliklerini azalttığı gösterilmiş. PUF'nin termal stabilitesi, odun tozunun ilavesiyle iyileştirilmiştir. [65].

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1 Malzemeler

Biyokatkılı sert poliüretan köpüğün mikroyapısı incelendiğinde kapalı hücreli ve boşluklu bir yapısı olduğu gözlemlenir. Bu çalışmada, malzemenin iç yapısını ve özelliklerini iyileştirmek amacıyla boşluklu yapıya çeşitli katkı maddeleri eklenerek elde edilen yeni malzemenin yapı özellikleri incelenmiştir.

Biyokatkılı sert poliüretan köpüğün üretim aşamasında kullanılan ham maddeler olan poliol (KIMrigid RD 057, hidroksil numarası 270 mg KOH/g^3, yoğunluk 1,03 g/cm^3, viskozite 0,4 Pa.s, ağırlıkça %4.4 su içeriği) ve izosiyanat (İzokim RD 001, NCO içeriği %31, yoğunluk 1,23 g/cm^3, viskozite 0,2 Pa.s) Kimpur Polyurethane (İstanbul/Türkiye) tarafından tedarik edilmiştir. PU içerisine biyokatkı olarak öğütülmüş odun tozu malzemeler eklenmiştir. Ayrıca, katkılar titanat bağlayıcı ajan ile kaplandıktan sonra köpük içerisine ilave edilerek kaplanmış biyokatkılı sert poliüretan köpük üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada üç çeşit odun tozu kullanılmıştır: MDF tozu, ıhlamur ağacı kerestesi tozu ve kayın ağacı kerestesi tozu. Bu malzemeler Şirin Kasnak (Bursa/Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Odun tozlarının tümü ilk olarak 25 μm elekten elenmiştir ve daha sonra etüvde 100°C sıcaklıkta iki saat boyunca nemlerinin giderilmesi için kurutulmuştur. Ayrıca, bağlayıcı ajan olarak tetraetil ortotitanat (Merck) kullanılmıştır.

İlk aşamada referans ürün olarak kullanılacak olan saf sert poliüretan köpüğün üretimi poliol karışımının izosiyanata ağırlık oranı 100:58.4 (izosiyanat indeksi = 100) olarak gerçekleştirilmiştir. Saf PU köpük üretim aşamasında poliol bir dakika boyunca 2000 RPM hızda mekanik karıştırıcıda karıştırılır ve bu sürenin sonucunda poliol karışımı içerisine izosiyanat eklenerek karıştırma beş saniye daha devam eder. Daha sonra, elde edilen karışım hemen yüzeyi yağlanmış dikdörtgen şekilli metal bir kalıba (30 cm×30 cm×4 cm) dökülür ve köpük yapı elde edilir. Tüm karakterizasyonlar üretimden en az 24 saat sonra gerçekleştirilmiştir.

Biyokatkılı sert poliüretan köpük üretiminde Çizelge 4.1'de belirtilen katkı oranları kullanılmıştır. Çizelgede kullanılan tüm katkı maddeleri ve kısaltmaları belirtilmiştir. Katkı oranları belirlenirken literatür araştırmaları baz alınarak, ağırlıkça farklı oranlarda katkıların malzeme yapısına etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada, biyokatkı olan odun tozunun, titanat bağlayıcı ajan ile modifiye edildikten sonra bağlayıcı ajanın sert poliüretan köpüklerde arayüzey tutunmaya faydası incelenerek, literatüre katkı sağlanması planlanmaktadır.

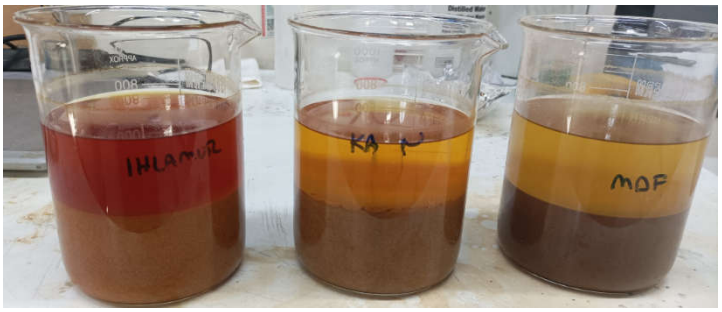
Çizelge 4.1 : Titanat kaplı biyokatkılı PU köpük kompozit üretiminde kullanılan katkı oranları.

Numune	**Kısaltma**	**Poliol içerisindeki biyokatkı oranı (ağırlıkça %)**
PU/Ti Kaplamalı IHLAMUR 5	PU/Ti-IHL5	5
PU/Ti Kaplamalı IHLAMUR 10	PU/Ti-IHL10	10
PU/Ti Kaplamalı IHLAMUR 20	PU/Ti-IHL20	20
PU/Ti Kaplamalı IHLAMUR 30	PU/Ti-IHL30	30
PU/IHLAMUR 5	PU/IHL5	5
PU/IHLAMUR 10	PU/IHL10	10
PU/IHLAMUR 20	PU/IHL20	20
PU/IHLAMUR 30	PU/IHL30	30
PU/Ti Kaplamalı KAYIN 5	PU/Ti-KAY5	5
PU/Ti Kaplamalı KAYIN 10	PU/Ti-KAY10	10
PU/Ti Kaplamalı KAYIN 20	PU/Ti-KAY20	20
PU/Ti Kaplamalı KAYIN 30	PU/Ti-KAY30	30
PU/KAYIN 5	PU/KAY5	5
PU/KAYIN 10	PU/KAY10	10
PU/KAYIN 20	PU/KAY20	20
PU/KAYIN 30	PU/KAY30	30
PU/Ti Kaplamalı MDF 5	PU/Ti-MDF5	5
PU/Ti Kaplamalı MDF 10	PU/Ti-MDF10	10
PU/Ti Kaplamalı MDF 20	PU/Ti-MDF20	20
PU/Ti Kaplamalı MDF 30	PU/Ti-MDF30	30
PU/MDF 5	PU/MDF5	5
PU/MDF 10	PU/MDF10	10
PU/MDF 20	PU/MDF20	20
PU/MDF 30	PU/MDF30	30

4.2 Odun Tozlarının Titanat ile Kaplama Yöntemi

Odun tozlarının titanat ile kaplanmasının ilk aşamasında, odun tozları etüvde 100°C'de 24 saat boyunca kurutulur. Daha sonra bu tozlar yaklaşık olarak 400 mL etanol içerisine eklenerek 10 dk. boyunca Heidolph marka manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında homojen bir süspansiyon elde edilene kadar karıştırılır. Devamında,

ağırlıkça %2,5 oranında tetraetil ortotitanat karışıma eklenir ve 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda 750 rpm karıştırma hızında karıştırma devam eder. Titanat ile kaplama işlemi sonucunda elde edilen süspansiyonlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Titanat kaplama işlemi sonrası odun tozu/etanol/titanat süspansiyonları.

Daha sonra, süspansiyonlar yaklaşık 12 saat bekledikten sonra kaplanmış odun tozlarının dibe çökmesi sağlanır ve son olarak elde edilen tozlar etüvde 100°C'de 24 saat boyunca kurutulur. Odun tozlarında geçirdikleri titanat kaplama işlemi neticesinde bir miktar şişme meydana gelmiş ve renk değişimi yaşanmıştır. Bu çalışmada kullanılan saf ve titanat ile kaplanmış ıhlamur, kayın ve MDF tozları Şekil 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir.



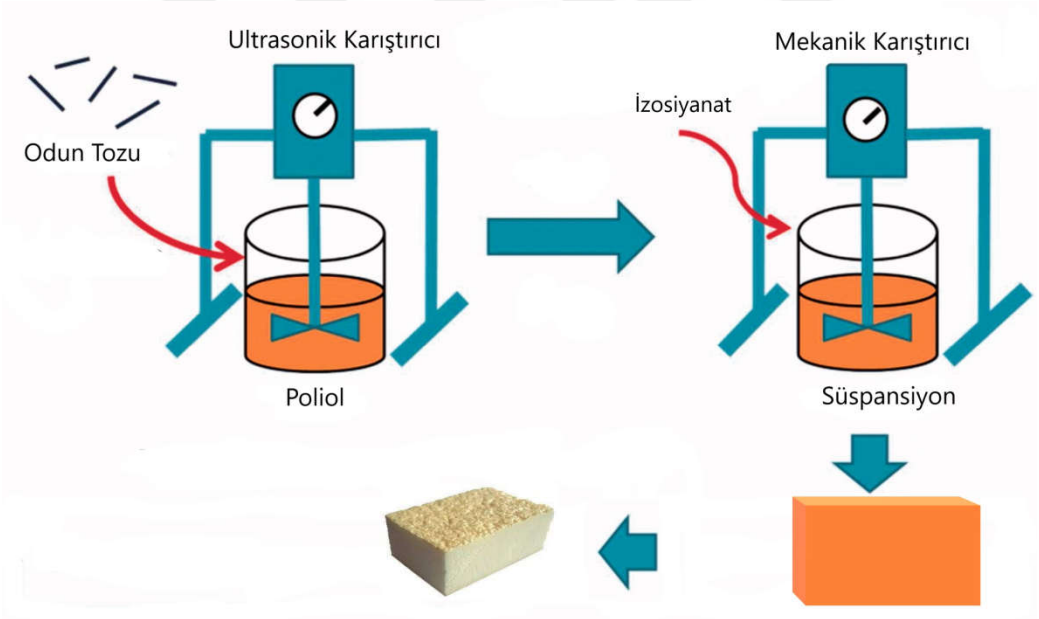
Şekil 4.2 : Odun tozları (soldan sağa ıhlamur, kayın ve MDF).



Şekil 4.3 : Titanat ile kaplanmış odun tozları (soldan sağa ıhlamur, kayın ve MDF).

4.3 Odun Tozu Katkılı Sert Poliüretan Köpük Üretimi

Odun tozu katkılı sert poliüretan köpük üretim aşamaları Şekil 4.4'de verilmiştir. Elenmiş ve kurutulmuş odun tozları poliol içerisine ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 oranlarında eklenir. İlk aşamada, her poliol/biyokatkı karışımı ultrasonik homojenizatör (Bandelin Electronic UW200) ile 10 dk. boyunca karıştırılarak homojen dağılmış bir süspansiyon elde edilmiştir. Sıcaklık artışını engellemek amaçlı, bu aşama buzlu su ortamında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, literatüre bağlı olarak poliol/odun tozu süspansiyonu DLAB/OS20 PRO marka mekanik karıştırıcı kullanılarak 2000 rpm'de 1 dk. boyunca karıştırılır ve bu süre sonunda izosiyanat eklenerek 5 saniye daha karıştırılır. Hemen sonra, önceden hazırlanan yüzeyi yağlanmış dikdörtgen şekilli kalıba (30 cm×30 cm×4 cm) karışım dökülür ve köpük yapı elde edilir. Tüm karakterizasyon yöntemleri üretimden en az 24 saat sonra kürlenme işlemi bitiminde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4 : Odun tozu katkılı sert poliüretan köpük üretim aşamaları.

4.4 Karakterizasyon Yöntemleri

4.4.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopi ölçümleri Thermoscientific/Nicolet-IS50 spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen

köpük kompozit yapılardaki etkileşimler 4000-600 cm^{-1} dalga boyu aralığında değerlendirilmiştir.

4.4.2 Isıl iletkenlik analizi

Odun tozu katkılı poliüretan köpük kompozitlerin düzlem boyunca ısıl iletkenlik analizleri, Lasercomp Fox 314 (TA Instruments, New Castle, DE) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler 30cm×30cm×4cm boyutlarında hazırlanan köpükler için ASTM C518 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu testler köpüklenme yönüne dik yönde gerçekleştirilmiştir. Test sırasında numune ve ısı akış ölçer, sıcak ve soğuk plakalar arasına yerleştirilerek köpüğün hem üst hem de alt yüzeylerindeki sıcaklık belirlenebilmektedir.

4.4.3 Mekanik test analizi

Odun tozu katkılı PU köpük kompozitlerin mekanik özellikleri çekme testi ile karakterize edilmiştir. Bu ölçümler ASTM D638 standardının V tipi numune boyutu esas alınarak hazırlanan numunelerde gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler için 10 kN kapasiteli SHIMADZU-AGS-X markalı bir mekanik test cihazı kullanılmıştır. Tüm köpük kompozitler ölçümleri 5'er adet numune ile tekrarlanmıştır.

4.4.4 Mikroyapı analizi

Köpük kompozitlerin mikroyapıları, LIC-BM2500 stereo mikroskop cihazı kullanılarak ×80 büyütmede karakterize edilmiştir. Köpüklerin mikroyapı karakterizasyonu, köpüklenme yönüne dik yönde hazırlanan numune kesitleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Hücre çapları, her numune için çeşitli mikroskop görüntülerinden hesaplanmıştır (100 hücrenin ortalama hücre çapı). Bu ölçümler Image J yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

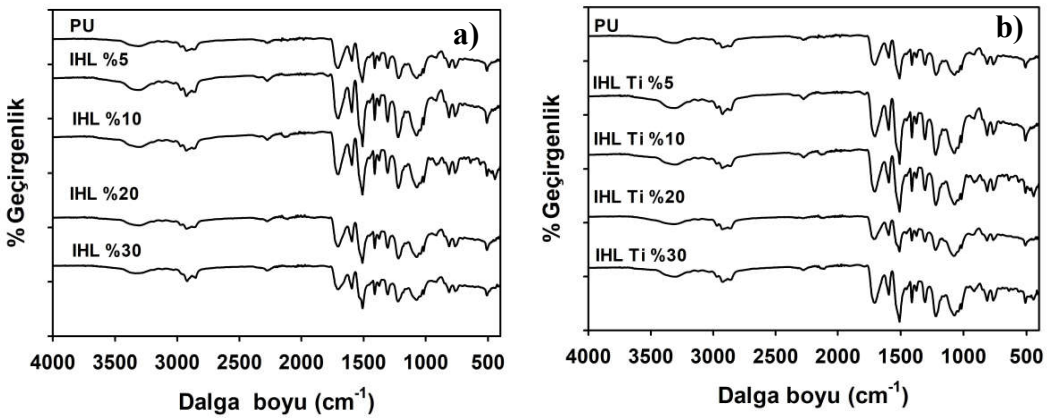
5.1 FTIR Sonuçları

Katkısız PU köpük ve farklı oranlarda (ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30) yüzey işlem görmemiş ve titanat kaplı ıhlamur, kayın ve MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin FTIR spektrumları Şekil 5.1-5.3'te bulunmaktadır.

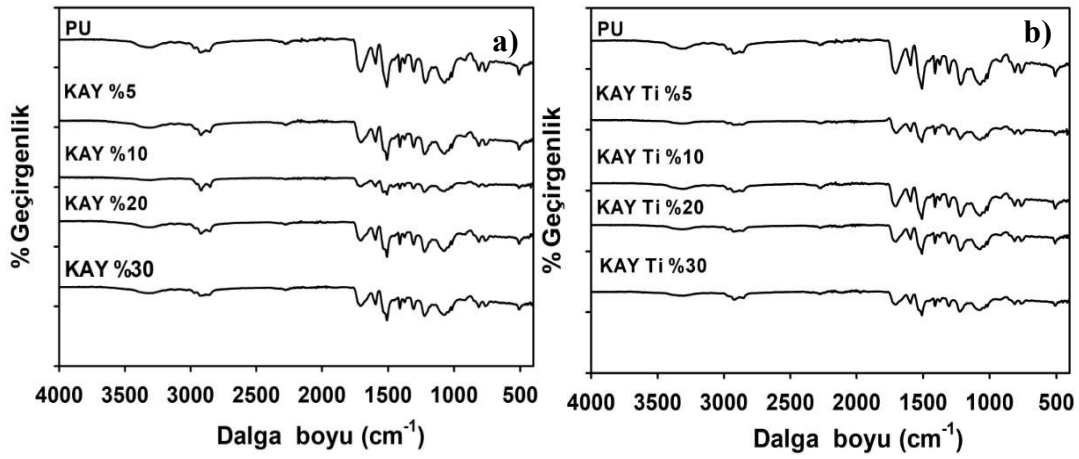
Şekil 5.1-5.3'te görüldüğü üzere katkısız PU köpüklerin ana spesifik adsorpsiyon piklerinin, 1737-1691 cm^{-1} ve 1524 cm^{-1} dalga boyu aralığında izosiyanürat halkasına yönelik titreşim bantlarının varlığıyla ortaya çıktığı görülmektedir. Ayrıca, üretan grubu için 1615-1592 cm^{-1} dalga boyu aralığında titreşim bantlarının varlığı söz konusudur.

İlaveten, yüzey işlem görmemiş ıhlamur, kayın ve MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin spektrumları (Şekil 5.1-5.3 a) incelendiğinde, katkısız sert PU köpük ile benzer pikler sergilediği görülmüştür.

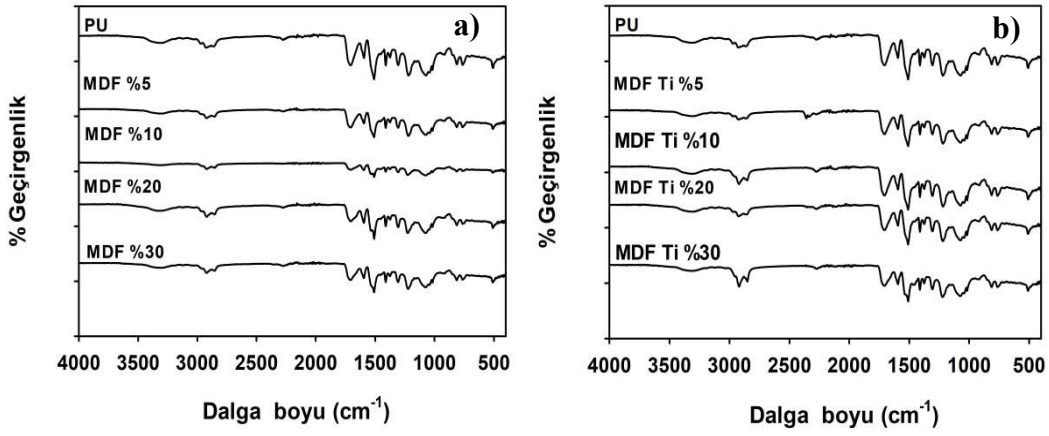
Şekil 5.1-5.3 b) incelendiğinde, titanat ile kaplanmış ıhlamur, kayın ve MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin spektrumları katkısız sert PU köpük ile benzer pikler sergilediği görülmektedir. Bu sonuçlar literatürde elde edilen sonuçlar ile uyumludur [66-69] Ayrıca, katkıların saf PU ile etkileşime girmediği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.1 : Kaplamasız (a) ve titanat kaplı (b) ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin FTIR spektrumları.



Şekil 5.2 : Kaplamasız (a) ve titanat kaplı (b) kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin FTIR spektrumları.



Şekil 5.3 : Kaplamasız (a) ve titanat kaplı (b) MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin FTIR spektrumları.

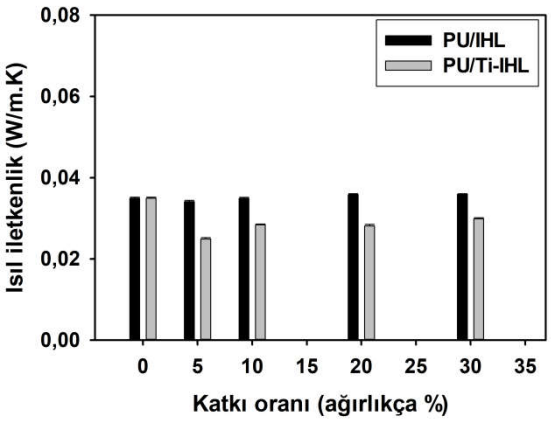
5.2 Isıl İletkenlik Sonuçları

Biyokatkılı PU köpük kompozitlerin ısıl iletkenlik ölçüm sonuçları Çizelge 5.1-5.3'te ve karşılaştırma grafikleri Şekil 5.4 -5.6'da gösterilmiştir.

Ihlamur katkılı köpük kompozitlerin termal iletkenlik değerleri Çizelge 5.1'de ve karşılaştırma grafikleri Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Bu Çizelge'deki sonuçlar değerlendirildiğinde ağırlıkça %20 ve %30 ıhlamur katkılı PU köpüklerin iletkenliği artarak malzeme daha iletken hale gelmiş ancak titanat kaplı ıhlamur katkılı PU köpüklerin iletkenlik değerleri düşerek yalıtkan özellik sergilediği görülmüştür. Sonuç olarak, titanat kaplı ıhlamur ağacı dolgularının kullanılmasıyla PU köpüklerin yalıtım özelliklerinin iyileştirildiği gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ısıl iletkenlik değerleri.

Numune	Isıl iletkenlik katsayısı (W/m.K)
SAF PU/ 0	0,03489 ± 0,0002700
PU/IHL5	0,03410 ± 0,0002090
PU/IHL10	0,03486 ± 0,0002560
PU/IHL20	0,03582 ± 0,0002570
PU/IHL30	0,03593 ± 0,0001390
PU/Ti-IHL5	0,02489 ± 0,0003330
PU/Ti-IHL10	0,02837 ± 0,0002020
PU/Ti-IHL20	0,02812 ± 0,0003630
PU/Ti-IHL30	0,02985 ± 0,0002920

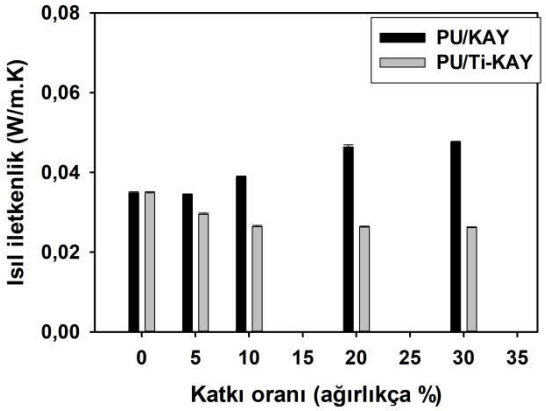


Şekil 5.4 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak ısıl iletkenlik değişimleri.

Kayın katkılı PU köpüklerin termal iletkenlik değerleri Çizelge 5.2 ve karşılaştırma grafikleri Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Çizelge'deki sonuçlar değerlendirildiğinde kayın katkılı PU köpüklerin iletkenliği ağırlıkça %10, %20 ve %30 katkılı yapılarda giderek bir artış göstermiştir. Buna karşın, titanat kaplı kayın katkılı PU köpüklerin iletkenlik değerleri düşerek yalıtkan özellik sergilediği görülmüştür. Sonuç olarak, titanat kaplı kayın ağacı katkının kullanılmasıyla PU köpüklerin yalıtım özelliklerinin iyileştirildiği gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ısıl iletkenlik değerleri.

Numune	Isıl iletkenlik katsayısı (W/m.K)
SAF PU/ 0	0,03489 ± 0,000270
PU/KAY5	0,03442 ± 0,000212
PU/KAY10	0,03895 ± 0,000180
PU/KAY20	0,04640 ± 0,000570
PU/KAY30	0,04763 ± 0,000200
PU/Ti-KAY5	0,02953 ± 0,000320
PU/Ti-KAY10	0,02640 ± 0,000320
PU/Ti-KAY20	0,02630 ± 0,000250
PU/Ti-KAY30	0,02617 ± 0,000200

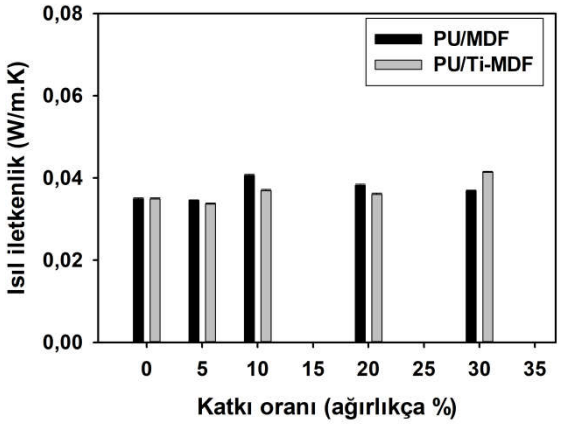


Şekil 5.5 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak ısıl iletkenlik değişimleri.

MDF katkılı PU köpüklerin termal iletkenlik değerleri Çizelge 5.3'de ve karşılaştırma grafikleri Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Çizelge'deki sonuçlar değerlendirildiğinde MDF katkılı PU köpüklerin iletkenliği ağırlıkça 10% katkılı yapıda bir miktar artış göstermiştir ancak diğer numunelerde belirgin bir değişim göstermemiştir. Titanat kaplı MDF katkılı PU köpüklerin iletkenlik değerleri artarak malzemenin daha iletken bir hale geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, titanat kaplı MDF katkının kullanılmasıyla PU köpüklerin iletken özelliklerinin iyileştirildiği gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ısıl iletkenlik değerleri.

Numune	Isıl iletkenlik katsayısı (W/m.K)
SAF PU/0	0,03489 ± 0,000270
PU/MDF5	0,03446 ± 0,000203
PU/MDF10	0,04063 ± 0,000260
PU/MDF20	0,03820 ± 0,000334
PU/MDF30	0,03682 ± 0,000243
PU/Ti-MDF5	0,03366 ± 0,000215
PU/Ti-MDF10	0,03694 ± 0,000276
PU/Ti-MDF20	0,03600 ± 0,000339
PU/Ti-MDF30	0,04140 ± 0,000226



Şekil 5.6 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak ısıl iletkenlik değişimleri.

PU köpüklerin düşük ısıl iletkenlikleri, kapalı ve küçük boyutlu hücresel yapılarından kaynaklanır. Ancak, PU köpüklerin yalıtım performansları zamana bağlı olarak kötüleşmektedir, bunun nedeni kapalı hücreler içerisindeki şişirici gazın atmosfere karışarak yerine atmosferik gazların geçmesi gösterilebilir [70].

Sarper (2019), bentonit ve bentonit kilin modifiye edilmiş çeşitlerinden üretilen kil katkılı PU köpük malzemelerin ısıl iletkenliklerinin değişimini incelemiştir ve genel olarak katkı miktarındaki artışla birlikte ısıl iletkenliğin azaldığı görülmüştür [71].

Katkısız PU ile odun tozu katkılandırılmış PU köpük karşılaştırıldığında genellikle kapalı hücre içeriğinde bir azalma gösterir. Bunun nedeni katkı maddesinin polimer hücrelerin dışında konumlandırılması, çekirdeklenme bölgeleri olarak görev yapması

ve birkaç noktada hücre kenarlarında bozulmalara yol açmasıyla açıklanır. Bu oluşumda ısıl iletkenliğin düşüşüne sebep olmaktadır [72].

Genel bir değerlendirmeyle titanat kaplı odun tozu katkılı PU köpüklerin iletkenlik değerleri artarak malzemelerin daha iletken bir hale geldiği görülmüştür. Sonuç olarak, titanat bağlayıcı ajanı PU köpüklerin iletken özelliklerinin iyileştirildiği gösterilmiştir. Literatür araştırmasında epoksi matrise titanat bağlayıcı ajanların eklenmesi ile arayüz matris arasındaki bağlar gelişmiş bunun sonucunda da gelişmiş termal iletkenlik özelliklerine sahip olunmuştur [73]. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmaları ile uyumludur.

5.3 Çekme Testi Sonuçları

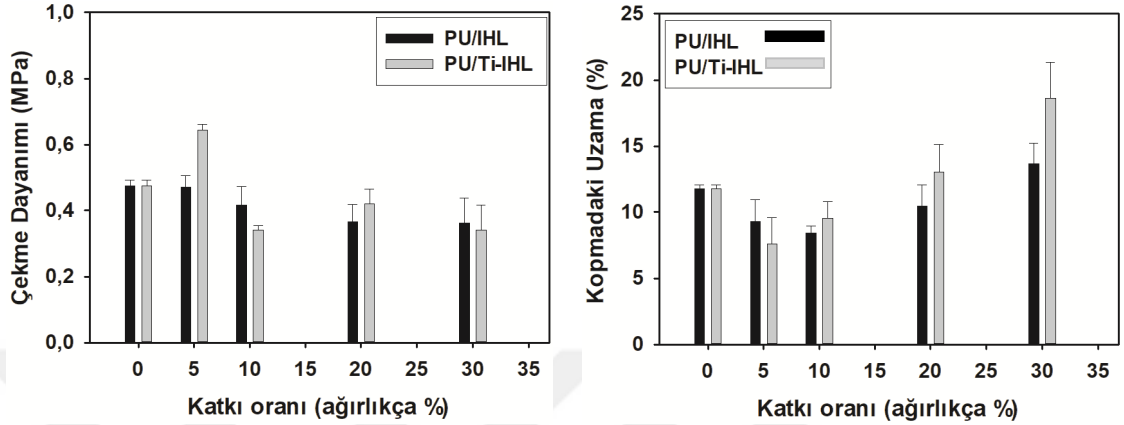
Çekme dayanımı bir malzemenin kopuncaya veya kırılıncaya kadar dayanabileceği en yüksek çekme gerilmesi olarak tanımlanır. Katkısız PU köpük ve farklı oranlarda (ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30) yüzey işlem görmemiş ve titanat kaplı ıhlamur, kayın ve MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin çekme dayanımı ve kopmadaki uzamaları Çizelge 5.4-5.6'da ve karşılaştırma grafikleri Şekil 5.7 -5.9'da gösterilmektedir.

Ihlamur katkılı PU köpük numunelerin çekme değerleri incelendiğinde yapıya katkı eklendiğinde değerlerde düşüş olduğu Çizelge 5.4'de gözlenmiştir. Katkı oranının artışı, çekme dayanımı değerinde iyileştirme anlamında bir değişiklik meydana getirmemiştir. Kopma uzaması değerinde ise ağırlıkça %20 ve %30 numunelerde artış gözlenmiştir. Özellikle Ti kaplanmış katkılar içeren PU köpük numunelerdeki kopmadaki uzama yüzdesindeki artış fark edilir derece yüksektir.

Çizelge 5.4 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri.

Numune	Çekme dayanımı (MPa)	Kopmadaki uzama (%)
SAF PU/0	0,475 ± 0,0169	11,8 ± 0,290
PU/IHL5	0,472 ± 0,0339	9,29 ± 1,650
PU/IHL10	0,417 ± 0,0559	8,42 ± 0,554
PU/IHL20	0,366 ± 0,0527	10,4 ± 1,620
PU/IHL30	0,363 ± 0,0754	13,7 ± 1,550

PU/Ti-IHL5	0,644 ± 0,0165	7,59 ± 2,000
PU/Ti-IHL10	0,342 ± 0,0134	9,52 ± 1,290
PU/Ti-IHL20	0,421 ± 0,0432	13,0 ± 2,080
PU/Ti-IHL30	0,341 ± 0,0754	18,6 ± 2,730



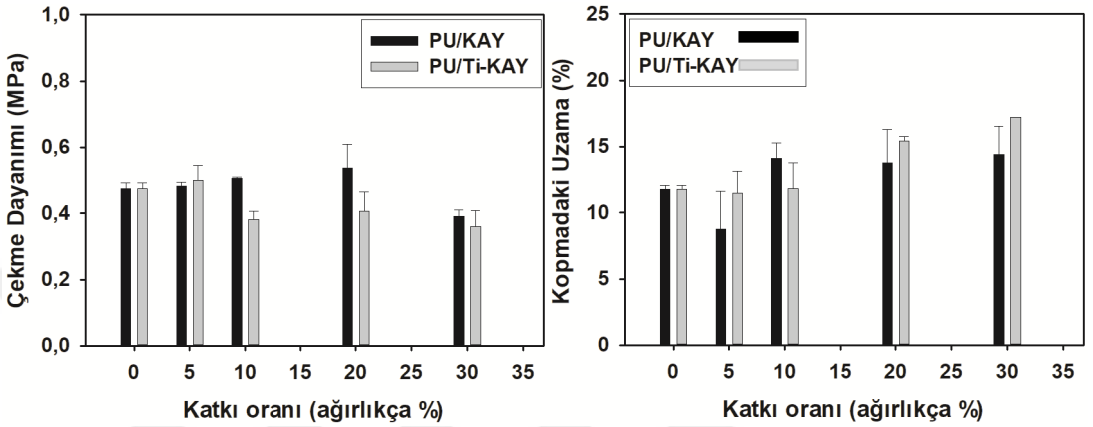
Şekil 5.7 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerinkatkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değişimleri.

Kayın katkılı PU köpük numunelerin çekme değerleri incelendiğinde yapıya kaplamasız katkı eklendiğinde değerlerde %5-%20 bandında artış olduğu ancak ağırlıkça %30 katkı içeren yapıda düşüş olduğu, Ti kaplanmış katkı içeren yapıların ise çekme değerlerinde düşüş olduğu Çizelge 5.5'de gözlenmiştir. Ağırlıkça katkı oranı arttıkça numune içerisindeki topaklaşmalar arttığından çekme değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Kopmadaki uzama değerinde kaplamasız ve Ti kaplamalı katkı içeren numunelerde artış gözlenmiştir. Özellikle ağırlıkça %20 ve %30 Ti kaplı katkı içeren PU köpükler'deki artış %50-%60 bandında olup fark edilir derece yüksektir.

Çizelge 5.5 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri.

Numune	**Çekme dayanımı (MPa)**	**Kopmadaki uzama (%)**
SAF PU/0	0,475 ± 0,0169	11,8 ± 0,290
PU/KAY5	0,483 ± 0,0120	8,76 ± 2,870
PU/KAY10	0,507 ± 0,0040	14,1 ± 1,140
PU/KAY20	0,537 ± 0,0713	13,8 ± 2,510

PU/KAY30	0,392 ± 0,0193	14,4 ± 2,130
PU/Ti-KAY5	0,501 ± 0,0450	11,5 ± 1,630
PU/Ti-KAY10	0,382 ± 0,0249	11,8 ± 1,920
PU/Ti-KAY20	0,407 ± 0,0578	15,4 ± 0,349
PU/Ti-KAY30	0,360 ± 0,0495	17,2 ± 0,012

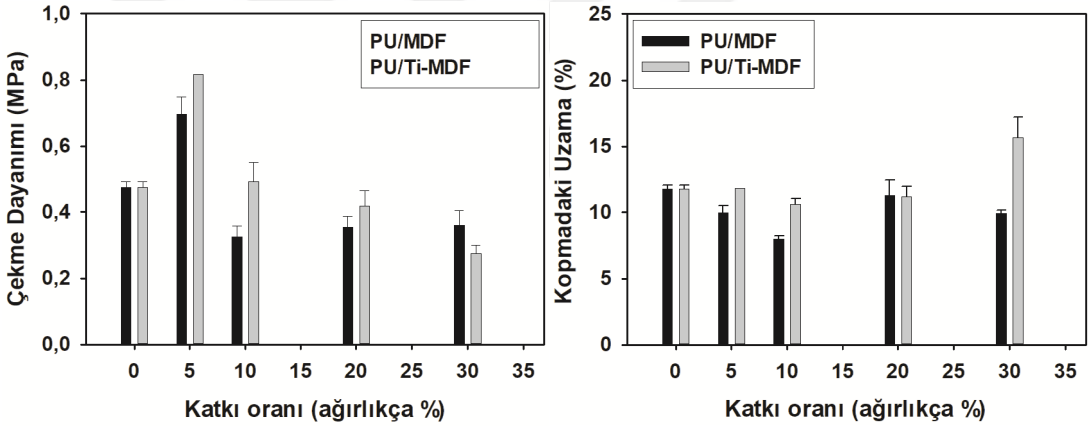


Şekil 5.8 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değişimleri.

MDF katkılı PU köpük numunelerin çekme değerleri Çizelge 5.6'da incelendiğinde yapıya kaplamasız katkı eklendiğinde değerlerde ağırlıkça %5 katkı oranında artış olduğu ancak katkı miktarı arttıkça düşüş yaşandığı, Ti kaplamada ise kaplamasız numunelere göre çekme değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Ti bağlayıcı ajanların, polimer matris ile katkı yüzeyi arasında kimyasal bağlanmayı gerçekleştirir ve polimer arayüzey bağ dayanıklılığını arttırır. Bu sayede, kompozit malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirilmektedir [47]. Ti bağlayıcı ajanın olumlu katkısı literatür ile uyumludur [43, 44]. Katkı oranı arttıkça numune içerisindeki topaklaşmalar arttığından çekme değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Kopmadaki uzama değerinde ise kaplamasız ve Ti kaplı katkı içeren numunelerde düşüş gözlenmiştir. Ti kaplı ağırlıkça %30 MDF içeren PU köpüklerde artış önemli ölçüde yüksektir ve bunun nedeni MDF'nin iyi mekanik ve fiziksel özelliklere sahip kompozit malzeme olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [25].

Çizelge 5.6 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri.

Numune	Çekme dayanımı (MPa)	Kopmadaki uzama (%)
SAF PU/0	0,475 ± 0,0169	11,8 ± 0,290
PU/MDF5	0,696 ± 0,0530	10,0 ± 0,536
PU/MDF10	0,326 ± 0,0321	8,01 ± 0,201
PU/MDF20	0,355 ± 0,0325	11,3 ± 1,150
PU/MDF30	0,360 ± 0,0442	9,91 ± 0,263
PU/Ti-MDF5	0,816 ± 0,0000	11,9 ± 0,000
PU/Ti-MDF10	0,493 ± 0,0582	10,6 ± 0,430
PU/Ti-MDF20	0,419 ± 0,0466	11,2 ± 0,806
PU/Ti-MDF30	0,275 ± 0,0244	15,7 ± 1,540



Şekil 5.9 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin katkı oranına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değişimleri.

5.4 Mikroyapı Sonuçları

Katkısız PU köpük ve farklı oranlarda (ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30) yüzey işlem görmemiş ve titanat kaplı ıhlamur, kayın ve MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ortalama hücre çapları Çizelge 5.7-5.9'da ve mikroyapıları Şekil 5.10-5.12'de gösterilmiştir.

Katkılı PU köpüklerde, katkılar genel olarak katkısız PU köpüğe göre ortalama hücre çapının düşmesine sebep olmuş ancak Ti kaplı katkı içeren PU köpüklerde

kaplamasız numunelere oranla hücre çapı daha stabil kalmıştır. Köpük içerisine eklenen katkılar çekirdeklenme noktası olarak görev almış ve bu nedenle oluşan gözenek sayısının artmasına sebep olmuştur [74].

Çizelge 5.7 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ortalama hücre çapları.

Numune	**Ortalama hücre çapı (µm)**
SAF PU	94,8
PU/IHL5	84,5
PU/IHL10	83,5
PU/IHL20	76,9
PU/IHL30	76,4
PU/Ti-IHL5	77,1
PU/Ti-IHL10	79,2
PU/Ti-IHL20	80,4
PU/Ti-IHL30	81,1

Çizelge 5.8 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ortalama hücre çapları.

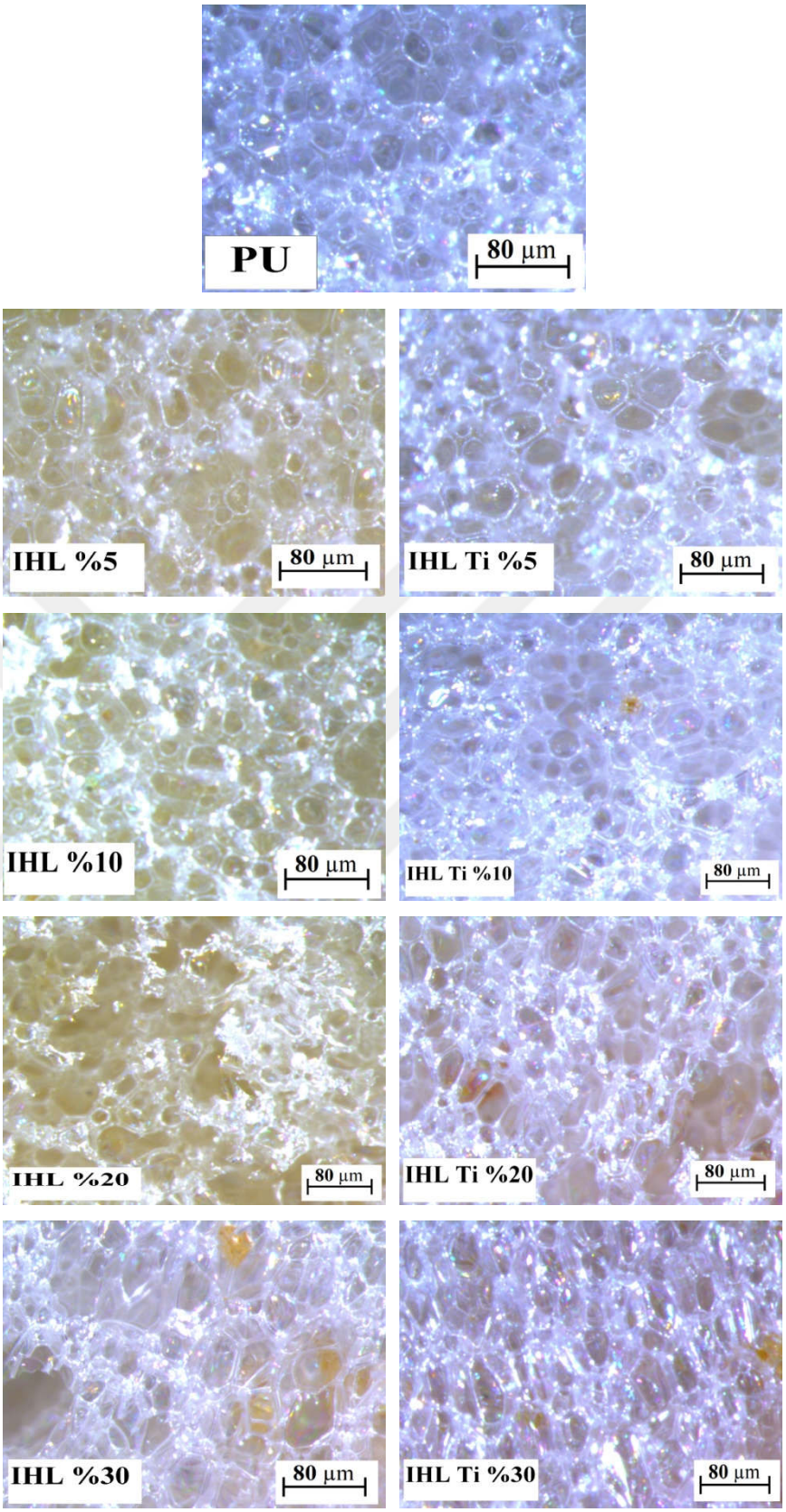
Numune	**Ortalama hücre çapı (µm)**
SAF PU	94,8
PU/KAY5	74,6
PU/KAY10	83,1
PU/KAY20	70,5
PU/KAY30	90,2
PU/Ti-KAY5	90,4
PU/Ti-KAY10	90,0
PU/Ti-KAY20	91,3
PU/Ti-KAY30	90,9

Çizelge 5.9 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin ortalama hücre çapları.

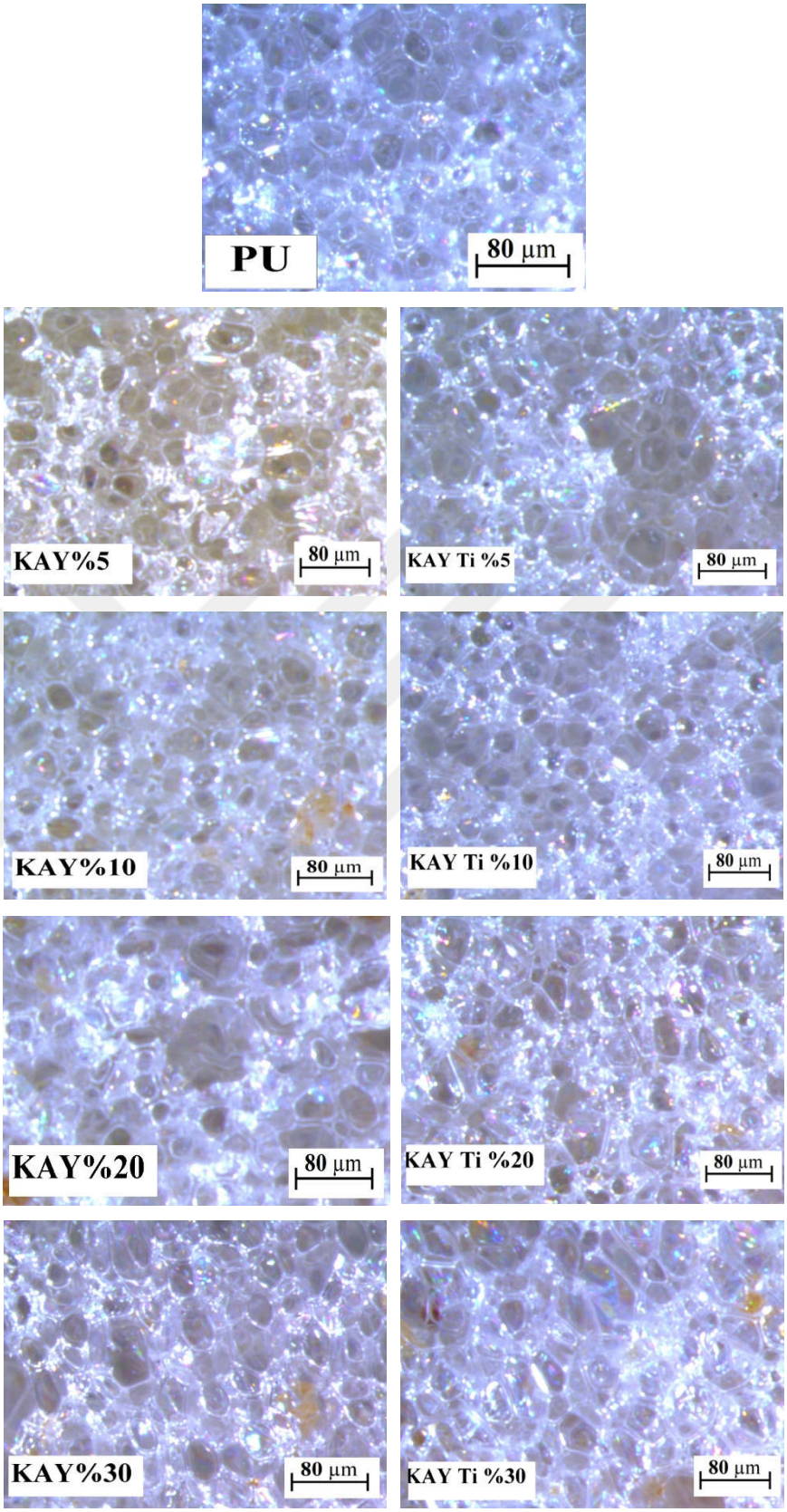
Numune	Ortalama hücre çapı (µm)
SAF PU	94,8
PU/MDF5	80,5
PU/MDF10	83,6
PU/MDF20	81,9
PU/MDF30	69,1
PU/Ti-MDF5	91,4
PU/Ti-MDF10	68,2
PU/Ti-MDF20	75,9
PU/Ti-MDF30	80,8

Mikroskop görüntüleri ele alındığında topaklaşmanın minimum miktarda olduğu gözlenmiştir. Katkıların yüzey alanı/hacim oranı arttıkça Van Der Walls kuvvetlerinin etkisi nedeniyle topaklaşma ihtimalini arttırmaktadır. Bu nedenle, matris içerisine eklenen mikronize boyutlu katkıların homojen olarak dağıtılması oldukça önem arz etmektedir [75]. Topaklaşmanın azaltılması ve etkili bir dağılımın sağlanması için ultrasonifikasyon ve mekanik öğütme gibi yöntemler literatürde önerilmektedir [76]. Mikroyapı örneklerinde topaklanma minimum miktarda görülmektedir ve buradan çıkarılacak sonuç ile katkılar için yapılan işlemlerin mümkün oldukça doğru yöntemle yapıldığıdır.

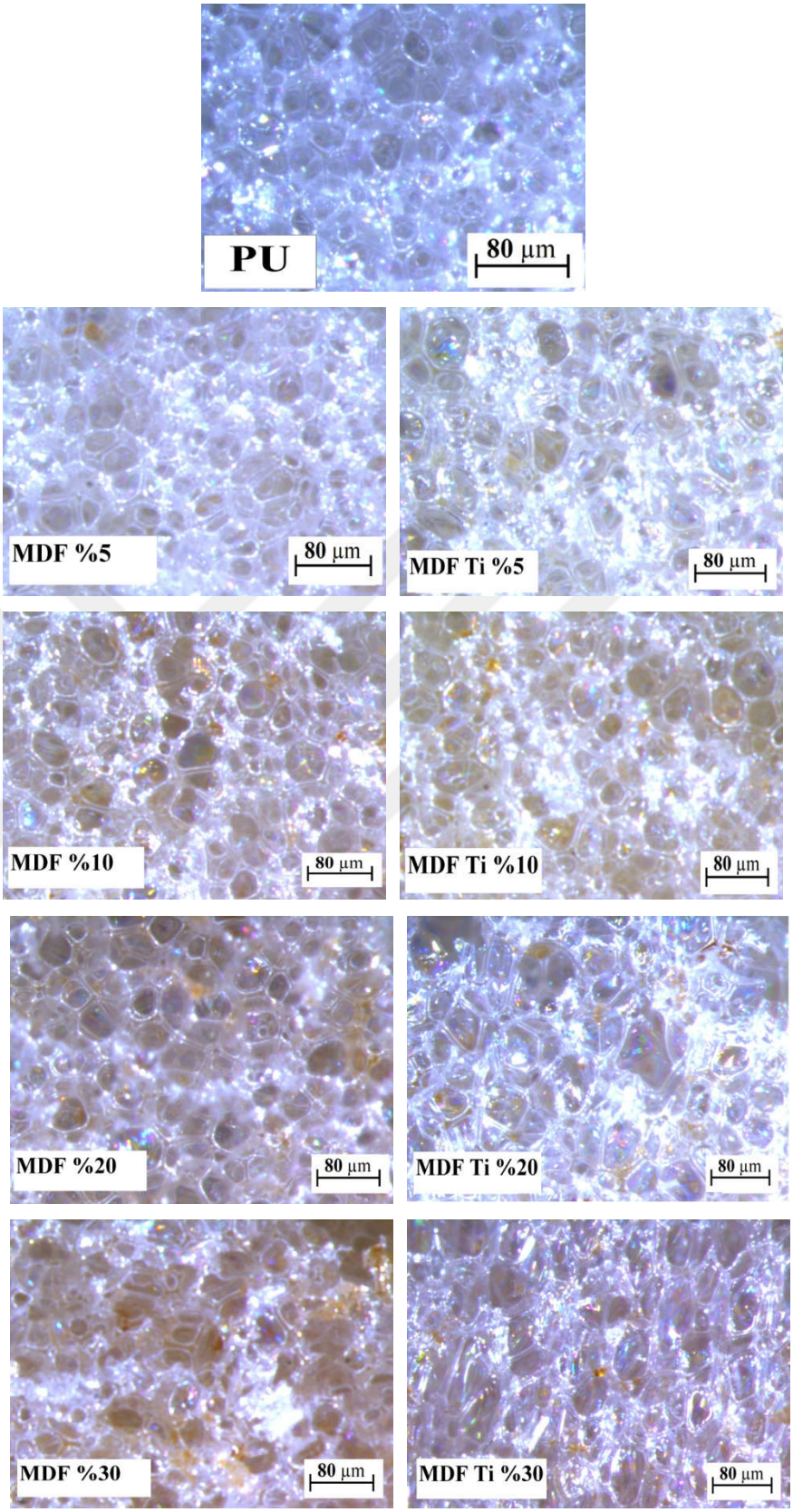
Titanatlar kompozit malzemelerdeki katkıların işlevselliğini arttırır, bu nedenle Ti kaplı katkı içeren PU köpüklerde hücre yapısının kaplamasızlara göre daha stabil olduğu görülmüştür. Elde edilen veriler literatür ile uyumludur [43].



Şekil 5.10 : Kaplamasız ve titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpük kompozitlerin mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.11 : Kaplamasız ve titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpük kompozitlerin mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.12 : Kaplamasız ve titanat kaplı MDF tozu katkılı PU köpük kompozitlerin mikroskop görüntüleri.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında titanat bağlayıcı ajanın odun tozu katkılı sert poliüretan köpüklere etkisi araştırılmıştır. Ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 oranlarında odun tozu katkıları ile sert poliüretan köpük üretilmiştir. Odun tozu katkısı olarak ıhlamur, kayın ve MDF kullanılırken, bağlayıcı ajan olarak tetraetil ortotitanat kullanılmıştır. Elde edilen numunelerin FTIR spektroskopi ölçümleri, termal iletkenlik ölçümleri, mekanik test olarak çekme deneyi ve mikroskopik yapı incelemeleri yapılmıştır.

FTIR sonuçları incelendiğinde katkısız olarak üretilen sert poliüretan köpük (SPK) dalga boyları ile kaplamasız odun tozu katkılı PU köpükler ve titanat kaplamalı odun tozu katkılı PU köpükler benzer spektrumlara sahip olup, aralarında belirgin bir fark görülmemiştir. Buradan çıkarılan sonuç, katkıların saf PU ile etkileşime girmemiş olmasıdır.

Termal iletkenlik değerleri incelendiğinde, kaplamasız ıhlamur tozu katkılı PU köpüklerde katkı oranı arttıkça ağırlıkça %20 ve %30 oranında iletkenlik değerlerinin de artarak saf PU köpüğe göre daha iletken hale geldiği, titanat kaplı ıhlamur tozu katkılı PU köpüklerde ise değerlerin düşerek malzemenin daha yalıtkan hale geldiği görülmüştür. Kayın tozu katkılı PU köpüklerde ağırlıkça %5 katkı oranı haricinde katkı oranı arttıkça iletkenlik değerlerinin de artarak saf PU köpüğe göre daha iletken hale geldiği, titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpüklerde ise değerlerin düşerek malzemenin daha yalıtkan hale geldiği tespit edilmiştir. Son olarak, MDF katkılı PU köpüklerde iletkenlik değerleri ağırlıkça %10 da artmış diğer katkı oranlarında saf PU köpük ile aynı kalmış, değişim gerçekleşmemiştir ancak titanat kaplı MDF katkılı PU köpüklerde ise %5 katkı oranında azalma yaşanarak, diğer katkı oranlarında ise değerlerin artarak malzemenin daha iletken hale geldiği görülmüştür. Poliüretan köpüklerin özelliklerinden biri de en düşük ısıl iletkenlik katsayısına sahip yalıtım malzemesi olmasıdır ve titanat kaplı ıhlamur katkılı PU köpükler ile titanat kaplı kayın tozu katkılı PU köpüklerin bu amaçla kullanılabileceği gösterilmiştir.

Mekanik test sonuçlarına bakıldığında, ıhlamur katkılı PU köpüklerin çekme dayanımlarında kaplamasız olan numunelerde katkı oranına bağlı olarak düşüş ancak

Ti kaplamalı olanlarda %5 dışında düşüş yaşandığı gözlenmiştir. Kopmadaki uzama değerlerinde ise genel anlamda kaplamasızlarda ağırlıkça %5-20 arası düşüş ancak %30 katkı içeren numunede artış gözlenmiştir. Özellikle Ti kaplamalı ıhlamur katkılı PU köpüklerde ise %5 oranında düşüşün ardından değer giderek artış göstererek %20 ve %30 bandında saf PU köpüğe göre artış önemli ölçüde yükselmiştir. Kayın katkılı PU köpüklerin çekme dayanımları incelendiğinde yapıya kaplamasız katkı eklendiğinde değerlerde %5-%20 bandında artış olduğu ancak ağırlıkça %30 katkılı yapılarda düşüş olduğu görülmüştür. Ti kaplı katkı içeren numunelerde ise çekme dayanımlarında %5'deki artış sonrası katkı oranına bağlı düşüş gözlenmiştir. Kopmadaki uzama değerlerinde kaplamasız numunelerde %5'de düşerek daha sonra artış göstermiş ve Ti kaplı numunelerde giderek yükselen artış gözlenmiştir. Özellikle ağırlıkça %20 ve %30 Ti kaplı katkı içeren PU köpüklerde gözlemlenen artış %50-%60 bandındadır. MDF katkılı PU köpüklerin çekme dayanımları incelendiğinde PU köpüğe katkı eklendiğinde kaplamasız ve kaplamalı köpüklerde ağırlıkça %5 katkılı yapıda %90 'a yakın artış olduğu ancak katkı miktarı arttıkça kaplamasızlarda %10 daki düşüşten sonra bir miktar artışa girdiği gözlenmiştir. Kopmadaki uzama sonuçlarına bakıldığında kaplamasız numunelerde genel anlamda düşüş yaşanmışken, Ti kaplamalı numunelerde %30 katkı oranına kadar daha stabil veriler elde edilmiştir.

Mikroyapı sonuçları incelendiğinde katkılar genel olarak katkısız PU köpüğe göre hücre çapının düşmesine sebep olmuştur ancak Ti kaplı katkı içeren PU köpüklerde kaplamasız numunelere kıyasla hücre çapının daha stabil kaldığı görülmüştür. Köpük içerisine eklenen katkılar çekirdeklenme noktası olarak görev almıştır ve bu nedenle oluşan gözenek sayısının artmasına sebep olmuştur [74]. Ayrıca, mikroskop görüntüleri incelendiğinde topaklanmanın minimum derecede olduğu gözlenmiştir bunun sonucunda ise PU köpükler üretilirken karıştırma işleminin doğru yapıldığı kanısına varılmıştır.

Bu çalışmanın en önemli kazanımı, literatür bilgisinde ıhlamur katkılı poliüretan malzemeler ile ilgili herhangi bir çalışma bulunamamıştır ve gerçekleştirilen bu çalışma sayesinde literatüre önemli bir katkı sağlanmıştır. Ayrıca, titanat kaplı ıhlamur katkılarının poliüretan malzemenin yalıtkan özelliklerini iyileştirmesi de elde edilen önemli verilerden birisidir. Poliüretan köpüklerde yalıtkanlık önemli bir özellik olduğu için düşük çıkan mekanik özellikler iyileştirilerek, yalıtkanlığı yüksek

yeni tür bir malzeme elde edilebilir. Biyokompozit sektörü yeni gelişmekte olan bir sektör olduğu için veriler kısıtlı kaldığından, ıhlamur tozu, kayın tozu ve MDF tozu ile birlikte bağlayıcı titanat ajanın özellikleri incelenerek literatüre katkı sağlanmış ve yapılacak diğer çalışmaların önü açılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Szycher, M., (2013) Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition, CRC Press Taylor & Francis Group, MA

[2] Url-1 < *https://kimpur.com/tr/poliuretan-nedir*/>, 10.09.2023.

[3] Das, A., & Prakash M., (2020). A brief discussion on advances in polyurethane applications, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Volume 3, Issue 3, July 2020, Pages 93-101

[4] Brito, A., (2020) How polyurethane can be used in today's manufacturing industry, *Reinforced Plastics d Volume 64*, Number 5 September/October

[5] Url-2 <*http://www.tekpol.com.tr>,* 17.06.2023

[6] Efstathiou, K., (2008) *Synthesis and characterization of a polyurethane prepolymer for the development of a novel acrylate-based polymer foam,* Budapest University of Technology and Economics (BME).

[7] Ashby, M.F., **& Gibson, L. J.** (1997) *Cellular Solids*, (2. baskı), Cambridge Solid State Science SeriesYayınları,.

[8] Akdoğan, E. (2011) *Farklı Katkı Maddelerinin Poliüretan Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli

[9] Kabakçı E., (2015) Sert *Poliüretan Köpük Üretim Süreç Parametrelerinin Mikroyapı Gelişimi Ve Köpük Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı. Eskişehir

[10] Url-2<*https://www.ema.gen.tr/wp-content/uploads/2020/05/Termoplastik Poli%C3%BCretan-TR-TPU-Rehberi.pdf*> ,17.07.2023

[11] **Bartczak Grz A., & Borysiak P.,S.,** (2021) , *Highly Insulative PEG-Grafted Cellulose Polyurethane Foams—From Synthesis to Application Properties,* Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, From Synthesis to Application Properties. Materials 2021, 14, 6363.

[12] Dai, C.L., & Fu, L.Y., & Lin, S.Q., & **Yang, L.T., & Zhao, C.S., &** (2012), Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam based on epoxidized soybean oil, *J PolymEnviron*, 20, 230–236

[13] Oğuz N, (2018) *Farklı Hammaddelerden Poliüretan Köpüklerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, İstanbul Üniversitesi*, Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul

[14] Khastgir, D., & & Manjunath, B.S., & Naik, Y.P., & Singha, N.K., Thirumal, M., (2008). Effect Of Foam Density On The Properties Of Water Blown Rigid Polyurethane Foam. *Journal Of Applied Polymer Science,* 108: 1810-1817

[15] Aslantaş, H. , (2020) *Elyaf Takviyeli Kompozit Sert Poliüretan Köpüklerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi , Erciyes

Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Ocak 2020, Kayseri

[16] Eaves, D., (2004), Rigid Polyurethane Foams, Handbook of Polymer Foams, Chapter 4, Rapra Technology Limited, United Kingdom, ISBN: 1-85957-3886, 55-82.

[17] Url-3<*https://www.flokserkimya.com.tr/enerji-dostu-poliuretan-sistemler-ile-tasarruf edin-2/*> , 10.12.2023

[18] Ashida, K., (2007), *Polyurethane Foams, Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology*, Chapter 4, Taylor & Francis Group, New York, ISBN1-58716-159-1, 65-96.

[19] Clemons, C. *(2008). Raw materials for wood-polymer composites.* Wood-Polymer Composites, 1–22.

[20] Silvester, F. D. (1967). Structure of Wood. Timber, pp. 8–13

[21] **Rowell, R. M.** (1984). Penetration and Reactivity of Cell Wall Components. *The Chemistry Of Solid Wood,* pp.175–210.

[22] Aydın, H.Y., Altun S.,(2020) *Odun Kökenli Malzemelerin Takviyesi ile Oluşturulan Polilaktik Asit Matrisli Kompozitler***,** Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 22 (3): 15 Ağustos/August,

[22] Chan,C.C., Halley, P., & Laycock, B., & Richardson, D., & & Pratt,S., & Werker A., Vandi,L., (2018) *Composites of Wood and Biodegradable Thermoplastics*: A Review, Composites of Wood and Biodegradable Thermoplastics: Polymer Reviews, 58:3, 444-494,

[24] Akbulut, T., (1999), *Dünya'da ve Türkiye'de MDF Endüstrisinin Genel Durumu,* LAMİNArT, Mobilya & Dekorasyon & Sanat & Tasarım Dergisi, Ağustos-Eylül, Sayı 3,İstanbul.

[25] Ali Z. & Kumar O., & & Murphy R.J. & Sulaiman, H. R., & Tamyez P.F., (2008) Physical and mechanical properties of flame retardant urea formaldehyde medium density fiberboard,*Journal Of Materials Processing Technology* , Volume 209, Issue 2, 19 January, Pages 635-640 February

[26] Url-4 <*https://www.amazon.com.tr/tahtalar-boyutlar-se%C3%A7ilebilir-dekorasyon-pirograv/dp/B0BJC4KSRR?th=1*> 20.12.2023

[27] Ormancılık Enstitüsü Yayınları (1985), Kayın El Kitabı, Muhtelif Yayınlar Serisi 42 (88s)

[28] **Url-5** <*https://galyangroup.com/sektorler/agac-sanayi/kayin-kereste*>

28.11.2023

[29] Url-6<*https://kentahsap.com.tr/kentahsap/kayin-kereste/*> 28.11.2023

[30] Url-7 Orman Genel Müdürlüğü <*https://atib.ogm.gov.tr/Sayfalar/T%C4%B1bbi%20ve%20Itri%20Bitkilerimizi%20Tan%C4%B1yal%C4%B1m/ihlamur.aspx*> 29.11.2023

[31] Url-8< *https://www.galyangroup.com/sektorler/agac-sanayi/ihlamur-kereste*> 29.11.2023

[32] Url-9< *https://www.koctas.com.tr/i-ahsap-2x8-cm-x-150-cm-1-adet-ihlamur-kereste-cita-tahta-linden-timber-taslak/p/1000626233*>, 29.11.2023

[33] Şahan G.B, (2010) *Hidroksiapatit Katkılı Yapay Kemik Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Bağlayıcı Ajanların Etkileri,* Tez , İstanbul Üniversitesi FBE, Eylül İstanbul

[34] Deb,S., & Bonfield,W., & Wang,M., (2000), Chemically Coupled Hydroxyapatite-Polyethylene Composites: *Processing And Characterisation,* Materials Letters, 44, 119-124.

[35] DeWıjn,J.R., & Blıtterswıjk, C.A., Qıng,L., (1996), Surface Modification Of Hydroxyapatite To İntroduce İnterfacial Bonding With Polyactive, *Journal of Materials Science* : Materials in Medicine, 7(9):551-557

[36] Demjen, Z., & Nagy, J., & Pukanszky, B., & (1998), Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO3 composites, Composites Part A: *Applied Science and Manufacturing*, 29 (3), 323-329.

[37] Demjen, Z., & Foldes, E., & Nagy, J., & Pukanszky, B., (1997), Interaction of Silane Coupling Agents with CaCO3, *Journal of Colloid and Interface Science,* 190 (2), 427-436.

[38] Bonfıeld, W., & Tanner K. E., & Wang, M., (1998), Interfaces in Analogue Biomaterials. *Acta Materialia,* 7, 2509–2518.

[39] Ho, E., & Marcolongo, M., (2005), The Effect Of Coupling Agent On The Local Mechanical Properties Of Bioactive Dental Composites By The Nano-İdentation Technique, *Dental materials,* 21 (7). 656-664.

[40] Pathanatecha,W., (2019) *A Study of Various Parameters Affecting Adhesion of Coatings to Metal Substrates,* Degree Project in Chemical Science and Engineering Second level, 30 credits Märsta, Sweden 2019,

[41] Xanthos, M., (2005), *Functional Fillers For Plastics*, Wiley-VCH, Germany,978-3-527-31054-8.

[42] Bonfıeld, W., & Deb, S., & Wang, M., & Tanner, K.E., & (1996), Hydroxyapatitepolyethylene Composites: Effect Of Grafting And Surface Treatment Of Hydroxyapatite, *Journal of Materials Science*: Materials in Medicine, 7, 191-193.

[43] Azharı C.H., & Elshereksı, N.W., & Ghazalı, M., & Muchtar, A., (2017), Review Of Titanate Coupling Agents And Their Application For Dental Composite Fabrication, *Dental Materials Journal* ; 36(5): 539–552

[44] Aizawa, M., & Miyamat, H.,& Nosaka, Y., (1990) Behavior Of Titanate Coupling Agent On Tio2 Particles. *J Colloid Interface Sci* 1990; 139: 324-330

[45] Monte SJ. (2002) Neoalkoxy Titanate And Zirconate Coupling Agent Additives İn Thermoplastics. *Polym Polym Compos* 2002; 10: 121-172.

[46] Url-10<*https://www.biosynth.com/p/FT60925/3087-36-3tetraethylorthotitanate*> Erişim 1.12.2023

[47] Fan YL, & Hwang, KS. (2007) Properties of metal injection molded products using titanate-containing binders. Mater Trans; 48: 544-549.

[48] Kaboğlu, C., *Kompozit Malzemeler Ders Kitabı* (Powerpoint Sunumu), Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bursa

[49] Özarslan, B.S., (2004). *Alüminyum Esaslı SiC Partikül Takviyeli Metal Matrisli Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi.* İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 123

[50] Kaya A.İ., (2016) Kompozit Malzemeler Ve Özellikleri, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, *Putech&Composites*, Eylül 2016

[51] Url-11< *http://kompozithayalleri.com/matris-nedir/*> 10.12.2023

[52] Mensah, R.,A., & Shanmugama,V., (2021) Circular Economy in Biocomposite Development: *State-Of-The-Art, Challenges And Emerging Trends,* Composites Part C: Open Access, Volume 5, July 2021, 100138

[53] İşlek, H.İ., (2020) *Kompozit Malzemeler ve Kısa Tarihi,* Ağustos 24, 2020

[54] Demir, N.,(2014) *Magnezyum Florür Katkılı Sığır Hidroksiapatit Esaslı Kompozit Biyomalzeme Üretim Ve Karakterizasyonu*, İTÜ Malzeme Bilimi, Mayıs, İstanbul

[55] Beşergil,B.,(2016) , Kompozitler Kitabı, Gazi Kitapevi, Ankara

[56] Ünal A. (2013) *Geri dönüşmüş termoplastik matrisli kompozitlerin otomotiv endüstrisinde uygulaması*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Ensititüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ABD , Yüksek lisans tezi

[57] Beşergil, B.,(2009) *Terimler Sözlüğü,* Ege Üniversitesi Yayını,İzmir

[58] Madhoushi1.M, & Shahrebabak,A.B., (2016) Mechanical and Physical Properties of Green Biocomposite Based on Medium Density Fiberboard Sanding Powder/Polyethylene/ Nanoclay, J Polym Environment (2017) 25:221–228 DOI 10.1007/s10924-016-0799-y , Published online: 4 August 2016

[59] Altuntaş, E., **& Çavuş,V., & Çetin,N.S., & Narlıoğlu N., & Özmen, N**., (2014) *MDF Atıklarının Odun Plastik Kompozitlerin Üretiminde Değerlendirilmesi,* SDÜ Orman Fakültesi Dergisi SDU Faculty of Forestry Journal 2014, 15: 65-71 Araştırma makalesi

[60] Altay, Ç., **& Baysal, E., & Babahan,İ., & Kılıç, H**., **& Toker,H.,** (2022) *Mechanical and fire properties of oriental beech impregnated with fire-retardants and coated with polyurea/polyurethane hybrid and epoxy resins,* Maderas. Ciencia y tecnología 2022 (24): 23, 1-14

[61] Behrooz,R., & Daneshvar, S., & Najafi. S.K., & Sadeghi M.G., (2019) Characterization of Polyurethane Wood Adhesive Prepared from Liquefied Sawdust by Ethylene Carbonate, *Polyols&Polyurethane, BioResources*, 2019 14/1) 796-815

[62] Cai, L., & Ge,S., & Fan,W., & Ye, H., Wang, Y., & Yu, Q., & Zhang, M., & Huang Z., & Manzo, M., & Wang, L., & Xia, C., (2022) *Bio-*

based composites fabricated from wood fibers through self-bonding technology, Chemosphere 287 / 132436

[63] Amico S.C., & Delucis R.A., & Kerche E. F., & Petzhold C.L. (2020). Rigid bio-based wood/ polyurethane foam composites expanded under confinement, *Journal of Cellular Plastics* ,1-12

[64] Andersen E., & Aranguren M., & Marcovıch N.E. , & Racz I. (2009). Wood Flour Recycled Polyol Based Polyurethane Lightweight Composites , *Journal of Composite Materials,* Vol. 43, No. 24

[65] Shi Q.S., & Yuan J. (2009). Effect of the Addition of Wood Flours on the Properties of Rigid Polyurethane Foam, Wiley InterScience, *Journal ofApplied Polymer Science*,Vol. 113, 2902–2909

[66] Abareshi, M.Y., & Chavooshi A., & Madhoushi, M., & Navi, M., & (2014)MDF dust/PP composites reinforced with nanoclay: Morphology, long-term physical properties and withdrawal strength of fasteners in dry and saturated conditions, *ScienceDirect, Construction and Building Materials* 52 (2014)324–330

[67] Lee, C., & Wu, T., & Chen, Y., & Jyh-Horng Wu, (2010) *Characteristics and discrimination of five types of woodplastic composites by FTIR spectroscopy combined with principal component analysis***,** *Holzforschung,* Vol. 64, pp. 699–704, 2010 • Copyright by Walter de Gruyter

[68] Dazmiri, M.K., & Kiamahalleh, M.V., & Kiamahalleh, M.V., & Mansouri, H.R., & Moazami, V., (2019) Revealing the impacts of recycled urea–formaldehyde wastes on the physical–mechanical properties of MDF, *European Journal of Wood and Wood Products* 77:293–299

[69] Altınel, D.B., & Akkoyun, M., (2020) Thermal Transition and Mechanical Properties of Magnetite and Wollastonite Filled Rigid Polyurethane Foams, *European Journal of Science and Technology Special Issue, pp. 138-145, November 2020*

[70] Macosko, C. W. & **Widya, T. &** (2005). Nanoclay–modified rigid polyurethane foam. *Journal of Macromolecular Science: Part B*, 44, 897–908

[71] Sarper, K., (2019) *Kil Katkıların Sert Poliüretan Köpüklerin Isıl İletkenlik Ve Basma Dayanımı Özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, 2019 ,* Eskişehir Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi

[72] Amico, S.C., & Delucis, R., & Kerche, E.F., & Petzhold, C.L., & (2020) Rigid bio-based wood/ polyurethane foam composites expanded under confinement , *Journal of Cellular Plastics* 0(0) 1–12

[73] Zhou,W., (2011) Effect of coupling agents on the thermal conductivity of aluminum particle/epoxy resin composites , *J Mater Sci* (2011) 46:3883–3889

[74] Keles Ö., (2008) İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ders Notu, Bölüm 8

[75] Demirel, Ö., & Demirhan, S., (2021) *Investigation of microstructural properties of high-volume fly ash blended cement mortars including micronized calcite*, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 36:4 , 2255-2269

[76] Metaxa Z.S., & Shah S.P., & Konsta-Gdoutos M.S., & Mondal P., (2009) *Nanoscale modification of cementitious materials.* In Nanotechnology in Construction 3, Springer, Heidelberg, Berlin, 2009.