

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**AYAKKABI TABANI OLARAK KULLANILACAK
KOMPOZİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ
ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR**

Caner GÜLEN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

**Bilim Dalı Kodu:
Sunuş Tarihi: 10.07.2015**

Bornova-İZMİR

2015

Caner GÜLEN tarafından **yüksek lisans tezi** olarak sunulan “Ayakkabı Tabanı Olarak Kullanılacak Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi Üzerine Araştırmalar” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 10/07/2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Doç. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA
Raportör Üye	: Doç. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Ayakkabı Tabanı Olarak Kullanılacak Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi Üzerine Araştırmalar” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

10/07/2015

Caner GÜLEN

ÖZET**AYAKKABI TABANI OLARAK KULLANILACAK KOMPOZİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR**

GÜLEN, Caner

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA

Temmuz 2015, 109 sayfa

Ayakkabı sektörü ülkemizde önemli bir ticaret potansiyeline sahip olmakla birlikte, ihracatta sürekli artan bir paya sahip olarak ekonominin önemli bir unsuru haline gelmiştir. Ayakkabının teknik özelliklerinin geliştirilmesine ve ayak sağlığı açısından daha konforlu bir ayakkabı üretilmesine yönelik bilimsel çalışmaların yetersizliği, ayakkabı sektörünün en önemli eksikliklerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada, birçok sektörde gelişim gösteren ve kullanım alanı bulan kompozit malzemelerin ayakkabı tabanı olarak kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Bu amaçla, meşe palamudu kadeh ve tırnaklarından oluşan özütler ile valeks taneni üretiminde açığa çıkan meşe palamudu atıkları bitkisel dolgu maddesi olarak kullanılmış, termoplastik poliüretan ise kompozit malzemenin matris fazını oluşturmuştur. Ağırlıkça yüzde olarak farklı oranlarda üretilen polimer kompozit tabanların çeşitli test ve analizlerle özellikleri değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, meşe palamudu atıkları ile doldurulan kompozit malzemenin, dolgu maddesiz termoplastik poliüretan tabanlara göre çekme dayanımında bir miktar düşüş gözlenmekle birlikte, yırtılma dayanımı ve sertlik özelliklerinin geliştiği tespit edilmiştir. Ağırlıkça %10 oranında meşe palamudu atığı ile doldurulan kompozit plakalar, ayakkabı tabanı olarak kullanım amacıyla en uygun fiziksel, termal ve karakteristik özelliklere sahiptir.

Anahtar sözcükler: Ayakkabı tabanı, polimer kompozit, termoplastik poliüretan, meşe palamudu.

ABSTRACT**STUDIES ON DEVELOPMENT OF COMPOSITE MATERIALS TO
BE USED AS FOOTWEAR OUTSOLE**

GÜLEN, Caner

MSc in Materials Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA

July 2015, 109 pages

Footwear industry which has important commercial potential in our country has become significant role in economy as growing constantly share in exports. It is considered one of the most important shortcomings of the footwear industry to insufficient study on the subject academically in order to improve technical features of footwear and produced more comfortable footwear for foot health. In this research, it has been investigated to be used of composite materials which become widespread in many sector, as footwear outsole.

With this purpose, the extracts consisting of cup and nails of valonia and valonia wastes grow out of valex tannin production has been used as natural filler while the polyester based thermoplastic polyurethane has been used as polymer matrix of the composites. The properties of produced composites with different proportions in percent by weight have been evaluated by various test and analysis.

Consequently, tensile strength of the composites filled with valonia based materials has slightly decreased while the tear strength and hardness features have been improving compared with unfilled TPU sample. The composite sample filled with %10 valonia wastes by weight has the optimal results as physical, thermal and characteristic to be used as footwear outsole.

Keywords: Footwear outsole, polymer composite, thermoplastic polyurethane, valonia oak.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman bana destek olan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA başta olmak üzere, tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT'a, kompozit malzemelerin üretimi konusunda bana destek olan ve laboratuvarını açan Sayın Doç. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU'na, kompozit malzemelerin üretimi safhasında daima yanımda olan Arş. Gör. Metehan ATAGÜR'e, tez çalışmam boyunca daima destek olan değerli arkadaşım Mak. Müh. Fatma ERDOĞAN'a, üretim laboratuvarını kullanmama izin veren Budin Masterbatch firmasına, üretilen malzemelerin karakterizasyon çalışmalarını yürütmemde katkı sağlayan Ege Üniversitesi Deri Mühendisliği Bölümü Fiziksel Test ve Enstrümental Analiz Laboratuvarı, Ege Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Bilimler Araştırma Laboratuvarı (FABAL) ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (MAM)'ne ve hayatımın her anında olduğu gibi eğitim ve öğrenimim boyunca daima yanımda ve destek olan değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1 Ayakkabı Tabanı	3
2.2 Kompozit Malzemeler	11
2.3 Polimer Matrisli Kompozitler	19
2.4 Bitkisel Dolgulu Polimer Kompozitler	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1 Materyal	38
3.1.1 Termoplastik poliüretan	38
3.1.2 Meşe Palamudu esaslı dolgu maddeleri	39
3.2 Yöntem	41

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.1 Kompozit üretiminde kullanılacak hammaddelerin hazırlanması.....	41
3.2.2 Meşe palamudu ile doldurulan termoplastik poliüretanın ekstrüzyon işlemi... ..	42
3.2.3 Kompozit granüllerin hidrolik pres ile kalıplanması	48
3.2.4 Mekanik testler.....	50
3.2.4.1 Çekme mukavemeti testi.....	50
3.2.4.2 Yırtılma mukavemeti testi	51
3.2.4.3 Shore sertlik tayini	53
3.2.5 Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR+ATR) çalışmaları	53
3.2.6 Termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları.....	53
3.2.7 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) çalışmaları	54
3.2.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları.....	55
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1 Dolgu Maddesi Konsantrasyonunun Malzemenin Fiziksel Özelliklerine Etkisine İlişkin Bulgular.....	57
4.1.1 Çekme dayanımı ile ilgili bulgular.....	57
4.1.2 Yırtılma dayanımı ile ilgili bulgular.....	63
4.1.3 Shore sertlik tayini ile ilgili bulgular	66

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Çalışmasına Ait Bulgular.....	68
4.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) Çalışmasına Ait Bulgular	77
4.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Çalışmasına Ait Bulgular.....	88
4.5 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Çalışmasına Ait Bulgular.....	92
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	96
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Hevea ve guayule kauçuğun cis formundaki kimyasal yapısı (Vahapoğlu, 2007)	5
2.2. Stiren bütadien kauçuğu (SBR) (Vahapoğlu, 2006)	6
2.3. Vulkanizasyon prosesi (NIIR, 2015)	7
2.4. Enjeksiyonla kalıplama prensibi (OSHA Technical Manual, 1999).....	8
2.5. Termoplastik poliüretanın yapısı (Marieş et al., 2008).....	10
2.6. Kompozitlerin matrislerine göre sınıflandırılması (Esfandiari, 2008).....	15
2.7. Disperse parçacık dolgulu polimer kompozit (Callister, 2004)	24
2.8. (a) Sürekli lif dolgulu kompozit, (b) Kısa lif dolgulu kompozit (Mazumdar, 2002)	25
2.9. Kompozit malzeme mikro yapısının şematik gösterimi (Erden vd., 2009)	26
2.10. Basınçla kalıplama tekniği ile kompozit üretimi (Bulut ve Erdoğan, 2011) 28	
2.11. Şematik olarak enjeksiyon vidası (Hüner, 2008)	29
2.12. Ekstrüderin şematik gösterimi (Bodur, 2010).....	29
2.13. Ağaç liflerinin hücre duvarı yapısı (Dinwoodie, 1989)	33
2.14. Ağaç hücre duvarı yapısının şematik gösterimi (Hietala, 2013).....	34
3.1. TPU kimyasal yapısı (Huntsman)	38
3.2. Meşe palamudu kadehlerinin ekstraksiyon şeması (Soluk, 2010)	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.3. Dolgu maddelerinin öğütülmesinde kullanılan öğütücü.....	41
3.4. Hammadde olarak kullanılan meşe palamudu esaslı dolgu maddeleri ve TPU	42
3.5. Çalışmada kullanılan ekstrüzyon hattı.....	43
3.6. Çalışmada kullanılan plastik kırma makinesi	44
3.7. Ekstrüder kontrol paneli	45
3.8. Ekstrüder haznesinden malzemelerin beslenmesi	46
3.9. Ekstrüder hattından kompozit malzeme çıkışı.....	47
3.10. Ekstrüzyon prosesiyle elde edilen kompozit granüller	47
3.11. Hidrolik pres cihazı.....	49
3.12. Tip 2 kalıp standardına göre çekme dayanımı numunesi (TS EN 12803:2003)	50
3.13. Çekme dayanımı deney numunesi uzunluğu	51
3.14. Pantolon yırtılma deneyi numunesi (TS EN 12771:2004)	52
3.15 Pantolon deney numunesinin çekme cihazına yerleştirilmesi	52
3.16 Termogravimetrik analiz cihazı.....	54
3.17 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	56
3.18 Püskürtmeli kaplama (sputter coater) ünitesi	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. MPA dolgu maddesi miktarının malzemenin çekme dayanımı özelliklerine etkisi.....	58
4.2. MPÖ dolgu maddesi miktarının malzemenin çekme dayanımı özelliklerine etkisi.....	59
4.3. Meşe palamudu atıklarının dolgu maddesi olarak kullanıldığı kompozitlerin gerilim gerinim grafikleri.....	61
4.4. Meşe palamudu özütlerinin dolgu maddesi olarak kullanıldığı kompozitlerin gerilim gerinim grafikleri.....	62
4.5. MPA dolgu maddesi miktarının malzemenin yırtılma dayanımına etkisi	64
4.6. MPÖ dolgu maddesi miktarının malzemenin yırtılma dayanımına etkisi	65
4.7. MPA dolgu maddesi miktarının kompozit malzemenin sertlik özelliğine etkisi.....	67
4.8. MPÖ dolgu maddesi miktarının kompozit malzemenin sertlik özelliğine etkisi.....	67
4.9. Termoplastik poliüretan (TPU) granüllerinin FT-IR spektrumu	69
4.10. Öğütülmüş MPA partiküllerinin FT-IR spektrumu	69
4.11. Öğütülmüş MPÖ partiküllerinin FT-IR spektrumu	70
4.12. MPA dolgulu kompozit granüllerin FT-IR spektrumları	71
4.13. MPA dolgulu kompozit taban plakalarının FT-IR spektrumları.....	71
4.14. MPÖ dolgulu kompozit granüllerin FT-IR spektrumları	72

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. MPÖ dolgulu kompozit taban plakalarının FT-IR spektrumları	72
4.16. TPU, MPA ve MPA ile doldurulmuş kompozit granüllerin 1800-600 cm ⁻¹ frekans aralığında bant titreşimleri	75
4.17. TPU, MPA ve MPA ile doldurulmuş kompozit granüllerin 3600-2600 cm ⁻¹ frekans aralığında bant titreşimleri	75
4.18. TPU, MPÖ ve MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerin 1800-600 cm ⁻¹ frekans aralığında bant titreşimleri	76
4.19. TPU, MPÖ ve MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerin 3600-2600 cm ⁻¹ frekans aralığında bant titreşimleri	76
4.20. TPU polimer matrise ait TG-DTG eğrileri	77
4.21. MPA bitkisel dolgu maddelerinin TG-DTG eğrileri	78
4.22. MPÖ bitkisel dolgu maddelerinin TG-DTG eğrileri	78
4.23. %10 MPA - %90 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri	79
4.24. %20 MPA - %80 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri	80
4.25. %30 MPA - %70 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri	80
4.26. %10 MPA - %90 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri.....	81
4.27. %20 MPA - %80 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri.....	82
4.28. %30 MPA - %70 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri.....	82
4.29. %10 MPÖ - %90 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.30. %20 MPÖ - %80 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri	84
4.31. %30 MPÖ - %70 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri	84
4.32. %10 MPÖ - %90 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri.....	85
4.33. %20 MPÖ - %80 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri.....	86
4.34. %30 MPÖ - %70 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri.....	86
4.35. Polimer matris ve meşe palamudu esaslı dolgu partiküllerinin DSC eğrileri	88
4.36. MPA dolgulu kompozit granüllerin DSC eğrileri.....	89
4.37. MPÖ dolgulu kompozit granüllerin DSC eğrileri.....	90
4.38. MPA ile doldurulan kompozit taban plakalarının DSC eğrileri	90
4.39. MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının DSC eğrileri	91
4.40. Doldurulmamış TPU taban plakasının SEM görüntüleri.....	93
4.41. %10 MPA ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri ...	93
4.42. %20 MPA ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri ...	93
4.43. %30 MPA ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri ...	94
4.44. %10 MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri ...	94

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

4.45. %20 MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri ...94

4.46. %30 MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri ...95

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kompozit işleme tekniklerinin sınıflandırılması (Mazumdar, 2002).....	27
2.2. Ağacın kimyasal bileşenleri (Hietala, 2013).....	35
3.1. Kimteks TPU E65A kimyasal ve fiziksel özellikleri	39
3.2. Meşe palamudu özütleri ve taneni çıkartılmış meşe palamudu atıklarının kimyasal analiz değerleri (Şen ve Yalçın, 2011)	40
3.3. Kompozit granül üretimi için kullanılan ekstrüderin teknik özellikleri.....	43
3.4. Kompozit granül üretim değişkenleri	44
3.5. Hidrolik pres cihazında uygulanan parametreler	49
4.1. Üretilen kompozit malzemelerin çekme dayanımı özelliklerine ilişkin bulgular	57
4.2 Üretilen kompozit malzemelerin yırtılma dayanımı özelliklerine ilişkin bulgular	63
4.3. Üretilen kompozit malzemelerin sertlik özelliklerine ilişkin bulgular	66
4.4. TPU matris, MPA dolgu maddesi ve MPA ile doldurulan kompozit granüllerinin FT-IR spektrumlarına ait fonksiyonel gruplar	73
4.5. TPU matris, MPÖ dolgu maddesi ve MPÖ ile doldurulan kompozit granüllerinin FT-IR spektrumlarına ait fonksiyonel gruplar	74
4.6. TGA değerlerine ilişkin bulgular	87
4.7. Malzemelerin DSC analizi ile tespit edilen erime sıcaklığı değerleri.....	92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat derece
D	Çap
L	Vida uzunluğu
MPa	Mega paskal
T _e	Erime sıcaklığı
T _{%10}	%10 kütle kaybındaki sıcaklık
T _{%50}	%50 kütle kaybındaki sıcaklık
<u>Kısaltmalar</u>	
EVA	Etilen vinil asetat
EPM	Etilen propilen kauçuğu
MPA	Meşe palamudu atıkları
MPÖ	Meşe palamudu kadeh ve tırnaklarından oluşan özütler
NBR	Akrilonitril bütadien kauçuğu
PVC	Polivinil klorür
SBR	Stiren bütadien kauçuğu
TPU	Termoplastik poliüretan

1. GİRİŞ

Ülkemizde önemli bir ticaret potansiyeline sahip olan ayakkabı sektörü yeterli gelişimi gösterememektedir. Ayrıca konu ile ilişkin akademik olarak yeteri kadar çalışma yapılmamakta ve bu şekilde sektörde istenen gelişme sağlanamamaktadır. Ayakkabı; kadın, erkek, genç ve çocukların ayaklarını dış etkenlerden korumak için kullandıkları, yüz ve tabanları çeşitli malzemelerden yapılmış bir ayak giysisidir. Kullanılan bu çeşitli malzemelerin kendine has avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Ayakkabı tabanları kullanılan malzemeye göre kösele, kauçuk ve polimer esaslı taban olarak üçe ayrılır. Ayakkabı tabanı olarak kullanılan kösele, ayakkabıya farklı bir özellik kazandırmasına karşın yüksek fiyat ve yüksek su emicilik, doğal kauçuk ise yüksek fiyat dezavantajlarına sahiptir. Kösele ve doğal kauçuğa nazaran daha ucuz olan PVC, EVA, Poliüretan gibi polimer esaslı malzeme kullanılarak üretilen ayakkabı tabanlarının, üretildikleri polimerlerin özelliklerine göre farklı yumuşaklık, esneklik, aşınma dayanımı, kimyasallara karşı dayanıklılık, kayma direnci gibi özellikler kazanmasına rağmen bu özelliklerin tamamı tek bir taban malzemesinde yakalanamamaktadır.

Polimer esaslı malzemeler, kolay biçim verilebilir olması, özgül ağırlıklarının düşük olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımları nedeniyle çeşitli endüstrilerde olduğu gibi ayakkabı taban üretiminde de yaygınlaşarak kullanılmaktadır. Birçok üstün özelliğinin yanında sertlik ve dayanıklılık özelliklerinin düşük olması, polimer esaslı malzemelerin güçlendirilmesi için çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla 1950'lilerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmeye başlanmıştır. Uzun zaman uçak sanayisindeki ihtiyaçların yönlendirdiği kompozit malzeme gelişimleri, son dönemde yeni birçok sektörde birçok farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Polimer matrisli kompozit malzemelerin hafifliklerine oranla üstün mekanik özellikleri, bu malzemelerin birçok endüstride uygulama alanı bulmasına neden olmuştur.

Ayakkabı tabanı olarak kullanılabilecek kompozit malzemelerin geliştirilmesi, geleneksel taban üretim yöntemlerinde kullanılan malzemelerin tek

başlarına karşılayamadıkları ve ayakkabı tabanında bulunması istenen birçok özelliğin bir bütün halinde elde edilmesine imkân verecektir. Polimer matrisli kompozitler, yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Ayakkabı tabanı olarak kullanılacak polimer matrisli kompozit malzemeler, dayanıklılık, sertlik ve aşınma direnci yönünden kösele ve doğal kauçuk tabanlardan üstün olacaktır. Bunun yanında hafif olmalarından dolayı kullanım kolaylığı, yüksek mukavemet ve minimum hafiflik istenen profesyonel spor ayakkabıları için gelecek vaat etmektedir. İstenen özellikleri sağlayan malzeme üretimi için uygun malzemelerin seçimi, işlenmesi ve bunların son mamul ürün haline getirilebilmesi için tamamen yeni bir yöntem gerekmektedir. Polimer kompozit malzemelere ihtiyaç duyulmasının sebebi genel olarak ham madde ve çevresel ihtiyaçlar ile birlikte kullanılan polimer malzemelerde farklılık arayışlarıdır. Bu sebeple kompozit malzemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Tez projesinin amacı geleneksel sentetik ayakkabı tabanı üretiminde kullanılan polimer malzemelerin, bitkisel esaslı doğal dolgu malzemeleri ile doldurulmasıyla beklenen bütün ideal özellikleri karşılayan ayakkabı taban malzemesinin üretilmesidir. Bu üretim yöntemi ile tarımla ilgili endüstrilerin ve deri sanayine bitkisel tanen üreten işletmelerin atık yükünün azaltılması ve taban malzemesi içeriğindeki organik madde miktarının artışıyla ayak konforu ve sağlığına daha uygun, doğayla özdeş bir ürün elde edilmesi de hedeflenmiştir. Elde edilen sonuçlar, ayakkabı taban üreticilerine farklı bir bakış açısı sağlayacak, ayakkabı taban ihracatını arttırıcı, taban ithalatını azaltıcı bir adım olacak ve pazarda yeni açılımlar sağlaması yönünden ayakkabı sektörüne katkıda bulunacaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 Ayakkabı Tabanı

Ayakkabı, kadın, erkek ve çocukların ayaklarını dış etkenlerden koruyan, topluma verilmek istenen imajı pekiştiren, farklı ortam ve koşullarda kullanılan bir giyim eşyası olup, yüz ve tabanları çeşitli malzemelerden yapılmış ayak giysisi olarak tanımlanmıştır (Zirek ve Özcömert, 2003).

Ayakkabı sanayi, deri konfeksiyon, saraciye ve diğer deri mamulleri sanayinde olduğu gibi birkaç malzeme türü ile çalışan bir sektör değildir. Ayakkabı üretiminde, birbirinden farklı çok sayıda malzemenin bir araya getirilmesi, ayakta konfor ve giyim hijyenin sağlanması, arzu edilen sağlamlık ve estetiğin kazandırılması, söz konusu malzemelerle her tip ve numaradaki ayakkabılarda bir örnekliliğin temin edilmesi gibi çok önemli hususlara dikkat edilmelidir (Karavana, 2014).

Ayakkabıya ait ilk bulgulara Avrupa’da bulunan mağaralarda rastlanmıştır. M.Ö. 12500 – 15000 yıllarına ait olduğu kabul edilen paleolitik mağara resimlerinde erkeklerin deri, kadınların ise kürk çizme giydikleri görülmüştür. Bir başka bulgu ise M.Ö. 8000 yıllarına ait Amerika yerlilerinin giydiği sandaletlerdir. Eski insanların ilk kullandıkları ayakkabı türü “sandal” olarak kabul edilmiştir. Bir taban ve birkaç bağcıktan oluşan bu sandallar Antik Mısır’da yüksek kesimin ayağını korumuştur. Bulduğu çağda uygarlık yönünden çok ileri durumda olan ve Mezopotamya’da yaşayan Asurlar ava giderken uzun konçlu çizmeler giymişlerdir. İlk ökçeli tabana sahip ayakkabılarda Asurlarda görülmüştür. M.Ö. 500’lerde Roma İmparatorluğu’nda insanların cinsiyetine ve toplum içindeki sınıfına göre kürklü, sivri, köşeli, yuvarlak burunlu ve senatörler ile patriklerin kullandığı kalkık burunlu ayakkabılar yaygın olmuştur. 17. Yüzyılda Avrupa’da genel olarak çizme giyilmiştir. Amerika’da kadınlar ve erkekler yüksek topuklu, sağlam, deri ayakkabılar giymişleridir (Karavana, 2014).

Türk kültüründe ayakkabı biçimleri Orta Asya’dan başlayarak çeşitlenip değişik adlarla anılmıştır. Orta Asya’da başta çizme olmak üzere çarık, başmak

gibi ayakkabı türleri giyilmiştir. Çizme, keçe çoraplar ile giyilmiş ve bazen çizmenin iç tabanına dikilmiştir. Orta ve İç Asya'da ve Anadolu'da görülebilen mestlerin böylece erken tarihlerden itibaren ortaya çıktığı söylenmektedir. Osmanlı İmparatorluğu'nda özellikle yeniçerilerin giydiği yumuşak çizmelere duyulan ihtiyaç ayakkabıcılığın gelişmesini sağlamıştır. İnce işçilik ve çeşitli işleme teknikleriyle süslenmiş saray için üretilen pabuç, çizme, terlik gibi ürünler bugün Topkapı Sarayı Pabuç Hazinesi'nde bulunmaktadır (Çoruhlu, 2003; Kuru ve Paksoy, 2014).

Ayakkabının türü giyenin sosyal konumunu da göstermiştir. Geçmişte Anadolu'nun hemen her yöresinde rastlanan el yapımı ayakkabılar, tüketim alışkanlıklarının değişmesi, bilim ve teknolojinin ilerlemesi ile yerini fabrika üretimi ayakkabılara bırakmıştır. Dünya'da olduğu gibi ülkemizde de ayakkabı yapımında gelişen teknolojilerden yararlanma giderek artmış ve ayakkabı sanayi oluşmuştur (Özdemir ve Çelik, 2013).

Ayakkabı iki ana bölümden oluşur. Bunlardan ilki saya olarak adlandırılan, değişik parçaların birbirine dikilmesiyle ortaya çıkan ve ayakkabının taban haricinde kalan üst parçasıdır. İkincisi ise polimer, kauçuk, kösele veya neolitten oluşan taban kısmıdır. Taban ayakkabının en önemli parçalarından biridir. Hem dayanıklı hem de esnek olmak zorundadır (Bonham et al., 1980; Karavana, 2012).

Geleneksel ayakkabı tabanları doğal tabanlar ve yapay tabanlar olarak iki ana sınıftan oluşur. Doğal taban malzemeleri kösele tabanlar ve doğal kauçuk tabanlardır. Yapay taban malzemeleri ise genel olarak kauçuk ve polimer esaslı taban olarak ayrılmaktadır (Karavana, 2012).

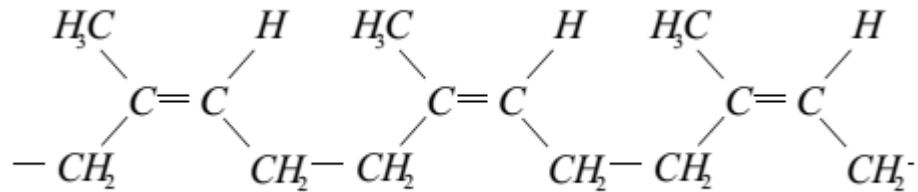
Kösele büyükbaş hayvan derilerinin bitkisel tabaklama yöntemiyle işlenmesi sonucu elde edilen bir taban malzemesidir. Bitkisel tabaklanan derilerin çok büyük bir bölümü kösele üretimi için kullanılmaktadır. Bitkisel tabaklama yöntemleri gözden geçirildiğinde çeşitli ülkelerde kolayca bulunabilen bitkisel tanen veya tanen karışımlarına dayanan üretimin yapıldığı görülür. Örneğin, İtalya'da mimoza, kebrako ve kestane karışımı ile kösele üretilirken, Türkiye'de palamut, az miktarda mimoza ve kebrako, Güney Amerika'da kebrako ve mimoza

kullanılır. Genel olarak bir yörede hangi tanen elde ediliyorsa o tanene dayalı tabaklama yapılır. Tabaklama şekilleri incelendiğinde, süreye bağlı olarak, yavaş veya geleneksel yöntemle tabaklama, hızlandırılmış tabaklama ve çok hızlı tabaklama olmak üzere üç şekilde tabaklama yapıldığı ve kösele üretildiği görülmektedir (Dikmelik, 1994).

Kösele tabanın hazırlanması amacıyla kullanılacak kösele taban malzemesi kabaca kesilir ve kopya frezesi ile tam boyuta getirilir. Kullanılacak dış taban kösesi, düzgün lif yapılı, sıkı ve güzel görünüşlü olmalıdır. Ayrıca görünen bir özrü olmamalıdır. Dış tabanın çalışılabilir duruma gelmesi için kuru köselenin lifli yapısı su ile yeterince doyuncaya kadar suda iyice ıslatılmalı ve yumuşaması sağlanmalıdır. Köselenin yumuşatılması işleminin süresini kısaltmak amacıyla vakumlu veya basınçlı tip tavlama makinelerinden birisi kullanılabilir (Karavana, 2014).

Kösele tabanlar sağlıklı, hafif ve yüksek hava geçirgenliğine sahip taban malzemeleridir. Ancak düşük aşınma dayanımı, düşük kayma direnci, yüksek su emicilik ve yüksek fiyat dezavantajları barındırırlar (Çavunt, 2005).

Kauçuk, *Hevea Brasiliensis* ve *Guayule Shrub* gibi bazı tropik bitkilerin lateks olarak adlandırılan sütümsü öz suyundan doğal halde ya da petrol ve alkolün bileşimlerinden suni olarak elde edilen bir malzemedir. Doğal kauçuk üretiminde *Hevea Brasiliensis*'in iç kabuğunda bulunan lateks, seyreltik asit ve formik asit gibi kimyasal maddelerle pıhtılaştırılarak su yüzeyinde katman halinde toplanır. Çeşitli işlemlerle fazla suyu atılan katmandan ham kauçuk elde edilir. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı 2-methyl-1,3 butadien amprik formülüyle ifade edilmektedir (Şekil 2.1.) (Vahapoğlu, 2007).

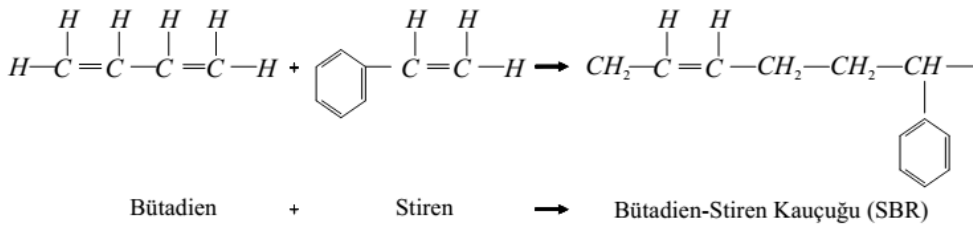


Şekil 2.1. Hevea ve guayule kauçuğun cis formundaki kimyasal yapısı (Vahapoğlu, 2007)

Doğal kauçuk tabanlar pahalı olmalarına rağmen yüksek aşınma dayanımı, yüksek kayma direnci, kimyasallara karşı dayanıklılık gibi avantajlı özelliklere sahiptirler (Çavunt, 2005).

Doğal kauçuğun pahalı bir malzeme olması ve özellikle birinci ve ikinci dünya savaşları sırasındaki aşırı talep insanları sentetik kauçuk yapmaya yöneltmiş ve günümüzde kullanılan birçok sentetik kauçuk malzemesinin keşfine vesile olmuştur. Günümüz teknolojisinde en fazla tüketilen sentetik kauçuk çeşitleri, Stiren Bütadien Kauçuğu (SBR), Bütadien Kauçuğu (BR), Etilen Propilen Kauçuğu (EPM ve EPDM) ve Akrilonitril Bütadien Kauçuğu (NBR)'dur (Vahapoğlu, 2006).

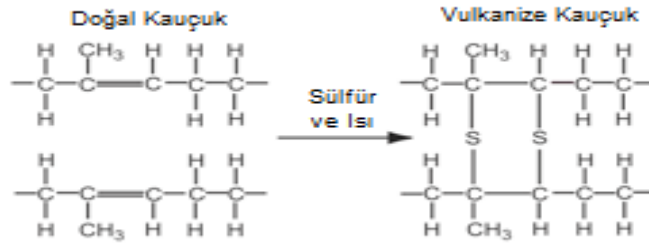
Doğal kauçuk yerine en yaygın kullanım alanına sahip Stiren Bütadien Kauçuğu (SBR) 1:3 oranında stiren/bütadien emülsiyonunun polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 2.2). Polimerizasyon reaksiyonu sıcak SBR kauçukları için 50°C işlem sıcaklığında, soğuk SBR kauçukları için ise 4°C işlem sıcaklığında uygulanmaktadır. Dodesil Merkaptan ürünün sertlik özelliğini kontrol etmek amacıyla modifiye edici olarak kullanılır. Soğuk SBR kauçukları sıcak SBR kauçuklarına oranla daha fazla doğrusal bir moleküler yapıya sahiptir ve buda fiziksel özelliklerinin daha üstün olmasını sağlar (Niyogi, 2007).



Şekil 2.2. Stiren bütadien kauçuğu (SBR) (Vahapoğlu, 2006)

Charles Goodyear'ın 1840 yılında vulkanizasyon işlemini bulmasıyla kauçuğun soğukta sertleşmesi ve sıcakta yumuşayarak yapışkan hale gelmesi gibi olumsuz özellikleri giderilmiş ve kauçuk alanında teknolojik çalışmalar başlamıştır. Vulkanizasyon, doğal kauçuk veya benzer polimerlerin sülfür veya eşdeğer geliştirici ya da hızlandırıcı kimyasalların ilavesi ile daha dayanıklı malzemeler haline gelmesi için uygulanan kimyasal bir işlemdir. Bu katkı

maddeleri, polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturarak dış kuvvet altında zincirlerin birbiri üzerinden kaymasını önler ve istenilen mekanik özellikleri malzemeye kazandırır (Şekil 2.3.) (Caruthers vd., 2003; Vahapoğlu, 2007; Mark ve Erman, 2011).

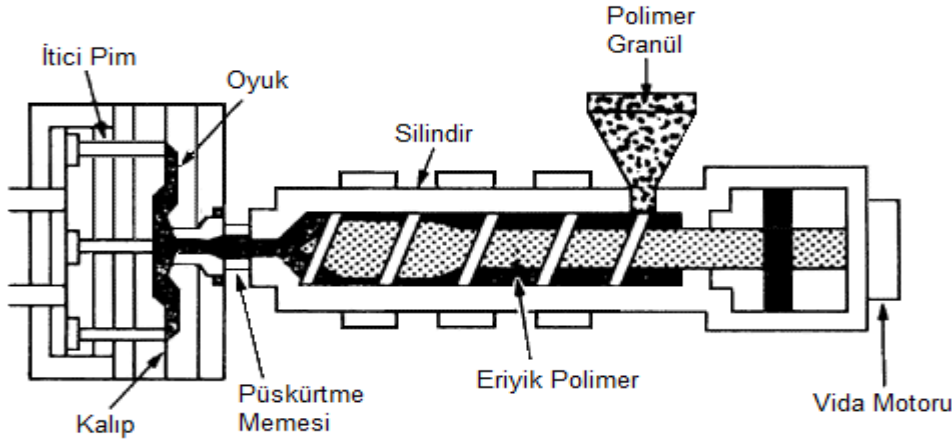


Şekil 2.3. Vulkanizasyon prosesi (NIIR, 2015)

Vulkanizasyon işlemleri 140 - 180°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Kauçuğun fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek ve proses süresini kısaltmak için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. Organik hızlandırıcılar vulkanizasyon süresini, işlem sıcaklığını ve vulkanizasyon işleminde gerekli sülfür miktarını azaltmış, kauçuğun mekanik özelliklerini geliştirmiş ve işlem maliyetlerini düşürerek kauçuğun sanayide yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur. Katkı maddesi olarak kullanılan antioksidanların kauçuğun yaşlanmasına engel olduğu bulunmuştur. Vulkanizasyon işleminde bir diğer önemli katkı maddesi olan karbon siyahı malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmekte ve aşınma direncini artırmaktadır (Vahapoğlu, 2007).

Vulkanizasyon yöntemi ile ayakkabı tabanı üretimi ilerleyen yıllarda yerini enjeksiyon yöntemi ile üretime bırakmaya başlamıştır. 1963 yılında Polivinil Klorür (PVC) enjeksiyon yöntemi gelişmiş ve ayakkabı taban üretiminde kullanılmaya başlamıştır. PVC'den birkaç yıl sonra, 1966 yılında Poliüretan (PU) enjeksiyonu ayakkabı yapımında kullanıma girmiştir. Enjeksiyonla kalıplama işleminde termoplastik malzemeler tercih edilir. Termoplastikler yapı bakımından sıcaklık karşısında yumuşayıp akıcı hale gelirler ve soğutulduğu zamanda sertleşmek suretiyle sadece fiziksel bir değişim gösterirler. Bu sebepten termoplastiklerin biçimlendirilmesinde enjeksiyonla kalıplama tercih edilir.

Enjeksiyonla kalıplama işlemi, malzemenin ısıtılarak akıcı hale getirilmesi ve kapalı soğuk kalıba itilmesi, kalıp içinde soğumak suretiyle sertleşerek istenilen biçimi alması prensibine dayanır (Şekil 2.4.). Hammaddenin tek bir işlemde istenilen şekilde kalabilmesini sağlaması ve birçok durumda imal edilen ürün için son işlem gerektirmemesi, bu metodu seri mal üretimi için oldukça uygun bir hale getirmektedir (İdrizoğlu ve Doğan, 2007; Karavana, 2014).



Şekil 2.4. Enjeksiyonla kalıplama prensibi (OSHA Technical Manual, 1999)

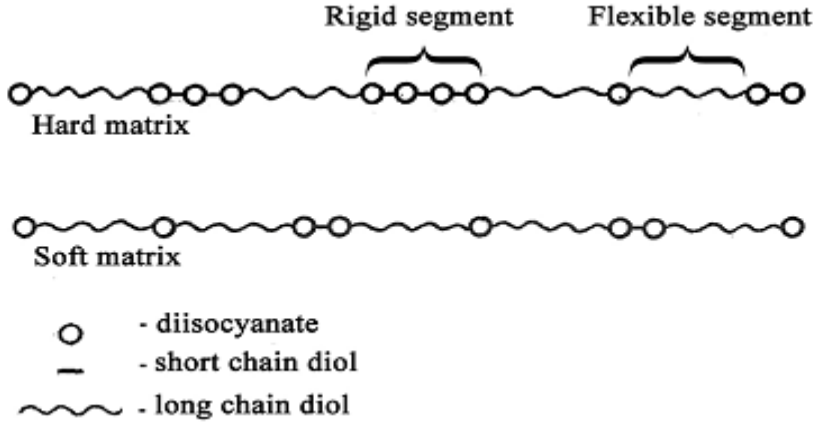
Enjeksiyon kalıplama yönteminde kullanılan Polivinil Klorür (PVC) özgül ağırlığı yaklaşık olarak $1,2 \text{ kg/m}^3$ olan gözenekli ve katı görünümlü bir malzemedir. Saf formdaki PVC katı ve esnek olmayan bir özelliğe sahiptir ve bu haliyle pencere çerçeveleri gibi bazı uygulamalar için tercih edilebilir. Ayakkabı tabanı olarak kullanımı için bazı plastikleştiricilerin yardımıyla belli bir elastikiyet derecesi kazandırılması gerekir. Bu sıvı plastikleştiriciler kalıplama işleminden önce PVC içerisine karıştırılarak kullanılırlar ve ayakkabı dış tabanları için bileşimin yaklaşık olarak %50'sini oluştururlar. Plastikleştiriciler PVC yapısındaki polimer zincirlerinin birbirleri üzerinden kaymasına imkân vererek malzemenin esneme özelliği kazanmasını sağlarlar. Plastikleştiricilerin PVC bileşimi içindeki oranı, ayakkabı tabanının esneme özelliği, çatlama direnci ve aşınma dayanımı gibi kullanım özellikleri üzerinde de belirleyicidir (Hanhi, K., 2007; Intertek, 2011).

Etilen Vinil Asetat (EVA) çoğunlukla dış taban ve ara taban olarak kullanılan bir malzemedir ve arzu edilen malzeme özelliklerine göre değişen

oranda etilen (C_2H_4) ve vinil asetat ($CH_3COOCH=CH_2$) kopolimerizasyonundan meydana gelir. EVA'nın mikro gözenekli yapısı kalıplama işlemi sırasında malzemenin içindeki azot gazını tahliye eden kimyasal bir ajan kullanılarak doldurulur. Kalıp açıldığında genişleyerek ortaya çıkan kabarcıklar, malzemenin kısa bir süre içinde kalıp iç hacmine yayılmasını sağlayan bir etkiye sahiptir. EVA, özgül ağırlığı $0,5 \text{ kg/m}^3$ 'ün altında olan son derece hafif bir malzemedir. Azot kabarcıkları birçok durumda malzemenin %80'ini teşkil edebilir ve buda malzemenin iyi bir tamponlama özelliği kazanmasına yardımcı olur. EVA'nın düşük özgül ağırlığı göz önüne alındığında, yetersiz aşınma dayanımının dış tabanlar için oluşturduğu sorunlara rağmen avantajlı bir malzeme olma özelliği vardır. Oldukça düşük sıcaklıklarda bile mükemmel bir esneme ve çatlama dayanımına sahiptir. Bir taban malzemesi olarak EVA'nın dezavantajı diğer taban malzemelerine göre nispeten düşük kayma direncine sahip olmasıdır. Son yıllarda üretim ve kalıplama tekniklerindeki gelişmelerle birlikte özellikle terlik üretimi başta olmak üzere birçok ayakkabı tabanı EVA ve EVA bazlı malzemelerden yapılmaktadır (Intertek, 2010).

Termoplastik poliüretan (TPU), termoplastik elastomerler (TPE) olarak bilinen malzemeler sınıfına girmektedir. Çapraz bağlı elastomerlerle (kauçuk) hemen hemen aynı elastikiyet özelliklerine sahip olup aynı zamanda termoplastiklerin sunduğu işleme ve geri dönüştürülebilme avantajlarını barındırır. TPU diizosiyanat ve iki işlevli poliollerin poliadiyon reaksiyonu ile oluşur. Polioller uzun zincirli diol yada kısa zincirli diol olabilir. Uzun zincirli polioller diizosiyanat ile meydana gelen kombinasyonda esnek özellik kazandırırken kısa zincirli dioller sertlik ve dayanıklılık özelliğini sağlar (Şekil 2.5.). TPU'nun özellikleri başlangıç bileşenlerinin çeşit ve oranlarına ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişir. Bunun yanında, reaksiyonda kullanılan polioller tipi elde edilecek poliüretanın özelliklerinde son derece önemli bir etkiye sahiptir. Poliüretan üretiminde kullanılacak iki tip polioller bulunmaktadır: fonksiyonel grubu $-OH$ olan polieter ve polyester. Polyester bazlı TPU yüksek mekanik özellik ve termal dayanımın yanında, mineral yağ ve hidrolik sıvılara karşı yüksek direnç gösterir. Ancak yoğun şekilde ıslak koşullarda kullanıldığında mekanik özelliklerinin bozulmasına neden olan hidrolize uğramaya yatkındır. Polieter bazlı TPU ise hidrolize karşı daha dirençli, düşük sıcaklıklarda daha iyi esneme

özelliklerine sahip ve mikrobiyolojik bozulmaya karşı daha dayanıklıdır (Marieş et al., 2008; Muehren and Westerdale, 2012).



Şekil 2.5. Termoplastik poliüretanın yapısı (Marieş et al., 2008)

TPU tabanlar, PVC ve diğer kauçuk tabanlarla karşılaştırıldığında daha üstün bir aşınma dayanımına sahiptir. Alifatik TPU tabanlar, üstün mekanik özelliklerinin yanında ultraviyole ışınlarına karşı dayanıklı oldukları için üstün bir renk kararlılığına sahiptirler. Günümüzde 70 Shore D sertlik değerinin üzerinde bile tamamen kristal berraklığında şeffaf TPU tabanlar üretilebilmektedir. Spor ayakkabı ve iş güvenliği ayakkabılarının taban üretiminde nefes alabilir TPU tabanlar optimum konfor şartlarını sundukları için tercih edilirler (Mills, 2003; Aschan et al., 2005).

Günümüzde gerek üretim maliyetlerini düşürmek, gerekse spor ayakkabı veya güvenlik ayakkabısı gibi özel kullanım amacı taşıyan ayakkabılara yüksek mekanik mukavemet, kayma direnci, su buharı geçirgenliği gibi farklı özellikler kazandırmak amacıyla kompozit taban üretimi çalışmaları hız kazanmıştır. Fenol reçinesi ile muamele edilmiş bambu liflerinin kauçuk içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılmasıyla elde edilen kompozit ayakkabı tabanının, Young Modülü ve sertlik değerlerinin arttığı, mekanik olarak optimum özellikler kazandığı ve fenolik reçineyle muamele edilen sert bambu liflerinin buz üzerinde çivi etkisi oluşturarak tabanın buzlu yüzeye penetre olmasını sağladığı ve bu sayede kayma direncini geliştirdiği bildirilmiştir (Toda et al., 2007).

Ayakkabı üretimi sırasında kumlama ve taşlama gibi işlemlerde ortaya çıkan atıkların toz haline getirilerek kauçuk taban üretiminde dolgu maddesi olarak kullanımı üzerine yapılan bir çalışmada %20 dolgu maddesi ilave edilerek üretilen akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) malzemenin sertlik, yırtılma dayanımı, gerilme dayanımı, esneklik ve aşınma direnci gibi mekanik özelliklerinde artış olduğu, endüstriyel atıkların değerlendirilmesi bakımından da verimli sonuçlar elde edildiği raporlanmıştır (Ferreira et al., 2010).

Kompozit doğal ve sentetik kauçuk taban üretiminde Etilen Vinil Asetat (EVA) atıklarının ağırlıkça %20 oranında dolgu maddesi olarak kullanılmasının mümkün olduğu ve böylece EVA atıkları için sürdürülebilirliğin sağlanabileceği bildirilmiştir (Lopes et al., 2014).

NR/SBR karışımı kauçuk tip elastomerlerde mika tozu ve karbon siyahının dolgu malzemesi olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür. Mika tozu dolgulu malzemenin birim maliyetinde %5,2 ile %12 arasında düşüş olacağı tespit edilmiş, taban malzemesi için istenen standart değerler baz alınarak elde edilen mekanik deney verileri incelendiğinde aşınma değerleri haricinde genelde mekanik değerlerin olumlu olduğu belirlenmiştir. Çok yüksek aşınma ve yırtılma dayanım değerlerinin aranmadığı durumlarda mika tozu dolgusunun gerek mekanik değerlerinin uygun olması gerekse düşük maliyet bakımından tavsiye edilebilir bir dolgu maddesi olduğu bildirilmiştir (Akçakale vd., 2011).

2.2 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, tek başlarına kullanıldıklarında sahip oldukları özelliklerden daha iyi bir özellik kazanması için iki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan malzemeler olarak tanımlanır. Metal alaşımların aksine, kompoziti oluşturan malzemeler kendi kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini muhafaza eder. Kompozit malzemelerin ana avantajı, yüksek mukavemet ve sertliği düşük yoğunlukla sunarak bitmiş ürünün ağırlığını azaltmasıdır (Campbell, 2010).

İki veya daha fazla sayıdaki farklı özelliklere sahip malzemenin birleştirilmesiyle meydana gelen kompozit malzemeler bilerek veya bilmeyerek binlerce yıldır insanoğlunun sorunlarını çözmek için kullanılmıştır. İlk kompozit malzeme örnekleri M.Ö. 3000’li yıllarda Babiller ve Asurlar tarafından kullanılan farklı türlerdeki harçlar olarak gösterilebilir. M.Ö. 2800’lü yıllarda tabakalar halinde lamine edilmiş tahta parçaları, kil hamurunun içine katılan keçi kılları en önde gelen örneklerdir. Malzemenin tarih içindeki gelişim, değişim ve çeşitlenme süreci incelendiğinde, saf ve doğal malzemenin kullanımdaki payının zamanla azaldığı, buna karşılık gelişen teknolojiyle birlikte, birden fazla malzemenin değişik tekniklerle bir araya getirildiği, amaca uygun özellikler taşıyan kompozit malzemelerin gitgide arttığı, yaygınlaştığı açıkça görülmektedir (Demirel, 2007; Karacaer, 2009).

Kompozit malzeme kavramının ortaya çıkması ve bir mühendislik konusu olarak ele alınması 1940’lı yılların başında gerçekleşmiştir. Kompozit malzemelerin gelişimi ise, II. Dünya savaşı esnasında mevcut malzemelerin tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi ile başlamış ve o zamandan beri bu malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri genişleyerek devam etmiştir. Otomotiv, havacılık, uzay ve savunma gibi endüstrilerdeki hızlı teknolojik gelişim ve artan rekabet, yüksek performansa sahip ürünlerin tasarlanmasına yol açmış, bu durum da hafif ve yüksek mukavemetli malzemeleri gerekli kılmıştır. Bu ihtiyaca cevap vermek üzere, 1950 yılından itibaren kompozit malzemeler üretilmeye başlanmış ve gün geçtikçe kullanım alanları giderek yaygınlaşmıştır. Kompozit malzemelerin geliştirilmesi için tahrik edici güç malzemelerde yüksek dayanım/yoğunluk ve yüksek elastik modülü/yoğunluk oranı elde etmek olmuştur (Demirel, 2007; Öztürk, 2009; Türkmen ve Köksal, 2013).

1940’ların sonlarında geliştirilen Cam Dolgulu Polyester – CTP (Glassfiber Reinforced Polyester – GRP) ilk modern polimer esaslı kompozit malzemedir. Bu malzeme kullanılarak gerçekleştirilen ilk uygulama radar kubbelerinin yapımı olmuştur. Daha sonra uçak pervaneleri 1950’li yıllarda kompozit malzemenin yapılmaya başlanmıştır. Boeing 707 ve 727 uçaklarında cam ve karbon elyaf; Boeing 767’de ise örmeli karbon ve kevlar dolgulu epoksi kompozit malzemeler

kullanılarak iniş kapısı dişlisi, kanat, sabit ve arka kenar dengeleyicisi yapılmıştır. Bu yapılan kompozit ile metal versiyona göre 2 kat daha fazla uçuş zamanı elde edilmiştir. 1986 yılında kanatlar, uçak ön gövdesi, yatay stabilizatörü, irtifa dümeni, dümen pedalı, aşağı sarkan kanat ve kapaklar, kanatçıklar ve kanat üzeri kaplaması yeniden tasarlanmış ve karbon/epoksi malzemeden üretilmiş ve yapılan denemelerde kırılma (bozulma) olmaksızın performanslarında iyileşme gözlenmiştir (Arıcasoy, 2006; Demirel, 2007).

Ülkemizde “fiberglas” diye tanınan CTP malzemeler, 1960’lı yılların başından itibaren Türkiye’de sıvı depoları, çatı levhaları, küçük boyda deniz teknelerinin yapımı gibi alanlarda kullanılmıştır. Seri üretimi yapılmış ilk yerli otomobil olan “Anadol” un kaportası bu malzemeden üretilmiştir (Öztürk, 2009).

Seramiklerin, polimerlerin ve metallerin birbirine nazaran üstün ve zayıf özellikleri bulunmaktadır. İhtiyaç duyulan bir parça veya sistemin oluşturulabilmesi için birçok karakteristiğe gerek duyulabilir. Plastik kadar hafif, metal kadar tok ve seramik kadar sert bir malzemenin oluşturulması imkânsız olmasına rağmen günümüzde bu malzemelerin sahip oldukları üstün özelliklere yakın değerler sunan kompozit malzemeler üretilmektedir. Kompozit malzeme kavramı bu ölçüde önem kazanmaktadır (Ekşi, 2007).

Mikroskobik boyutta incelendiğinde heterojen bir malzeme olan kompozitler, dolgu maddeleri veya dolgu maddesi edici lifler ve yoğunlaştırılabilir matris olarak adlandırılan iki yada daha çok bileşenin birleştirilmesi ile oluşur. Matris fazı, metal, seramik veya polimer orijinli olabilir. Matris kompozite şeklini, yüzey görünüşünü ve çevresel dayanımını verirken, lifli dolgu maddesi fazı meydana gelen gerilimleri taşıyarak makroskopik sertlik ve mukavemet kazandırır. Kompozit malzemeler, kendisini oluşturan bileşenlerin en çok arzu edilen özelliklerini birleştirirken bu bileşenlerin istenmeyen özelliklerini de ortadan kaldırdıkları için birçok üstün mekanik ve fiziksel özellikler sağlayabilirler (Mark et al, 1985; Sohn et al, 2000).

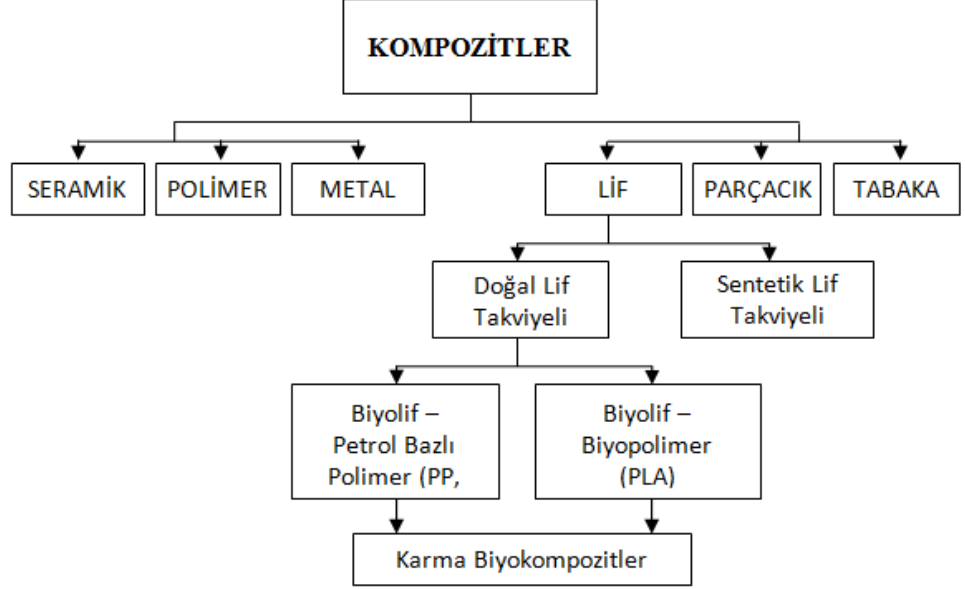
Kompozit yapılarda matrisin üç temel fonksiyonu vardır. Bunlar, dolgu maddelerini bir arada tutmak, yükü dolgu maddelerine dağıtmak ve dolgu

maddelerini çevresel etkilerden korumaktır. İdeal bir matris malzemesi başlangıçta düşük viskoziteli bir yapıda iken daha sonra dolgu maddelerini sağlam ve uygun bir şekilde çevreleyebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir. Kompozit yapılarda yükü taşıyan dolgu maddelerin fonksiyonlarını yerine getirmeleri açısından matrisin mekanik özelliklerinin rolü çok büyüktür. Örneğin, kesme yükü altındaki bir gerilmeye dayanım, dolgu maddeleriyle matris arasında iyi bir yapışma ve matrisin yüksek kesme mukavemeti özelliklerini gerektirir (Ahrabi, 2009).

Kompoziti oluşturan en önemli malzeme olan matrisin dolgu maddesi elamanlarını bir arada tutmanın dışında daha birçok kritik görevi üstlenir. Çoğu dolgu maddesi gevrek veya kırılmandır. Matris fazı, bunların yüzeylerini dış ve çevresel etkilere karşı koruyup dirençlerini artırmakta, kompozit üzerine gelen yükü dolgu maddesine homojen olarak dağıtmakta ve kompozit içerisindeki hata ihtimalini azaltmaktadır. Kompozitin sıcaklığa, kimyasal etkileşme ve neme direnci öncelikle matris tarafından belirlenir. Yüksek performanslı kompozit malzeme üretimi için matris malzemesi dolgu maddelerinin arasına emdirilmeli, dolgu maddeleri tam olarak ısıtılabilmesi, kimyasal veya belli şartlarda yapışma bağı oluşturulmalı, mümkün olan en düşük basınç ve sıcaklıkta hızlı şekilde kürleşme yapılabilmelidir. Yükün matristen dolgu maddesi elamanına iletilmesi, arayüzey vasıtasıyla sağlandığından, matris ile dolgu maddesi arasındaki arayüzey bağının güçlü olması gerekmektedir. Ara yüzey bağının güçlü olması için matris fazı ve dolgu maddeleri arasındaki fiziksel ve kimyasal uyumun iyi olması gerekir. Ayrıca dolgu maddelerinin matris içerisine homojen olarak dağılabilmesi, üretim tekniği ile birlikte matris ve dolgu maddesi arasındaki uyuma da bağlıdır (Özkök, 2004).

Kompozitler, sürekli bir faz oluşturan matris malzemesinin yapısına göre metal matrisli, seramik matrisli ve polimer matrisli olarak sınıflandırılırlar. Dolgu maddelerinin özelliklerine göre ise parçacık dolgulu, lif dolgulu ve tabakalı kompozit olarak ayrılırlar. Doğal liflerin dolgu maddeleri olarak kullanılmasıyla biyokompozitler elde edilir. İki veya daha fazla dolgu maddesinin kombinasyonu ile elde edilen kompozitler karma kompozitler olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.6.). Polimer matrisli kompozitlerin üretimi metal

matrisli ve seramik matrisli kompozitlere göre daha kolaydır. Bunun nedeni polimer matrisli kompozit üretiminde nispeten daha düşük işlem sıcaklıklarının yeterli olmasıdır (Esfandiari, 2008; Sapuan and Mujtaba, 2009).



Şekil 2.6. Kompozitlerin matrislerine göre sınıflandırılması (Esfandiari, 2008)

Metal matrisli kompozitlerin üretim ve kullanımları son 20 yılda teknolojik gelişmelerle birlikte, özellikle otomotiv endüstrisi ile uzay ve havacılık sektöründe artış göstermiştir. Bu malzemelere ilişkin araştırma ve geliştirme faaliyetleri günümüzde bütün dünyanın ilgi odağı haline gelen bir konudur. Metal matrisli kompozitler, tek bileşenli malzemelerle ulaşılamayan yüksek elastik modül, yüksek mukavemet ve yüksek aşınma direnci gibi özellikleri sağlamak üzere en az biri metal ve metal alaşımı, diğeri SiC, TiC, B₄C ve Al₂O₃ gibi seramik dolgu maddesi olmak üzere iki farklı sistemin birleşimi ile elde edilmektedir. Bu malzemeler çoğunlukla yüksek basınçlı infiltrasyon döküm, sıkıştırılmalı döküm, vakum infiltrasyon döküm, karma döküm ve basınçsız metal infiltrasyonu gibi sıvı infiltrasyon teknikleri kullanılarak üretilirler. Üretimde kullanılan diğer yöntemler ise toz metalürji teknikleri, matris malzemenin dolgu maddeleri üzerine sprey püskürtme yöntemi ile püskürtülmesi, fiziksel buharlı bırakım, sıcak presleme ve kendiliğinden yayılan reaktif birleşim yöntemidir. Metal matrisli kompozitler, mukavemetteki artış, yüksek sertlik, aşınma dayanımı ve daha düşük yoğunluk gibi avantajlara ek olarak yüksek limitlerdeki çalışma

sıcaklıklarında oksidasyon direncinin de artmasını sağlarlar (Kurşun, 2011; Mahajan and Aher, 2012).

Metal matrisli kompozitler, parçacık dolgulu, kedi bıyığı (whisker) dolgulu, kırık lif dolgulu ve sürekli lif dolgulu olmak üzere dört ana sınıfta toplanabilir. Parçacık dolgular malzemenin izotropikliğini bozmadan mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Toz metalürjisi yöntemiyle üretilen parçacıklar maliyet, depolama, taşıma ve kompozit malzemenin üretimi sırasında kolaylık sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda parçacık dolgulu kompozit malzemelerde çekme dayanımının parçacık büyüklüğü, parçacıklar arası mesafe ve parçacık yüzdesinden etkilendiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda, gerilme dayanımı, ısıl yorulma ve sürünmenin önemli olduğu endüstriyel uygulamalarda, basınçlı döküm veya toz metalürjisi yöntemi ile üretilen SiC ve Al₂O₃ esaslı kedi bıyığı (whisker) dolgulu metal matrisli kompozitler tercih edilmektedir. Kedi bıyığı dolgu maddeleri 0,1 - 2 µm çap ve 10 - 20 µm uzunluğundadır. Kedi bıyığı dolgulu kompozitler, parçacık dolgulu metal matris kompozitlerden daha iyi yük taşıma kapasitesine sahiptirler. Ancak şekillendirme ve işleme esnasında, kedi bıyığı dolgu maddelerinin kırılması, mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir. Sürekli lif dolgulu kompozitler, lif yönünde oldukça yüksek elastiklik modülü ve çekme dayanımı değerleri vermektedir. Fakat enine kesitlerindeki çekme dayanımları ise oldukça düşüktür (Uygur ve Saruhan, 2004).

Metal matris kompozitlerde çoğunlukla kullanılan dolgu maddeleri ve matris ürünleri karbon grafit/bakır, grafit/alüminyum, silisyum karbür(SiC)/alüminyum ve silisyum karbür(SiC)/magnezyumdur. Titanyum ve nikel dolgulu alüminyum gibi metaller arası kompozitler alüminitlerin sıcaklık artışıyla artan verim gücü özelliğine sahip olmaları nedeniyle önem kazanmaktadır. Alüminyum metal matrisli kompozitler tek parçalı malzemelere göre daha yüksek dayanım, rijitlik, aşınma direnci, yorulma dirençlerinden ve alüminyum alaşımlarının hafiflik, yüksek korozyon direnci, yüksek mukavemet, süneklik, kolay ekstrüde edilmesi, kolay geri dönüşümü, iyi ısı ve elektrik iletkenliği gibi üstün özelliklerinden dolayı otomotiv, uçak, uzay, taşıt, tarım ve yapı endüstrilerinde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Alüminyum metal matrisli kompozitlerin uygulama alanlarının önümüzdeki yıllarda da artacağı

beklenmekte ve bu malzemeler, endüstriyel problemlerin çözümündeki teknolojik olgulardan birisi olarak görülmektedir. Bunların yanı sıra üretim fiyatlarının düşürülmesinde de bu malzemelerin etkili olacağı tahmin edilmektedir. Metal matrisli kompozitlerin üstün kullanım dayanıklılığı, mukavemeti ve sertlik değerleri bu malzemelerin fren çatalı, pompa bloğu, dişli, kasnak, şaft, fren balataları, motor blokları, bağlantı elemanları ve pistonlar gibi birçok otomobil bileşeninin üretiminde uzun yıllardır kullanımına yol açmıştır. Bunun yanında, SiC elyaf ile doldurulmuş alüminyum tabakalar gibi sürekli lif dolgulu kompozit sistemler piyasada ticari olarak yaygın şekilde bulunmaktadır (Kurşun, 2011; Mahajan and Aher, 2012).

Seramik malzemeler, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, kimyasal kararlılık, sertlik, erozyon ve aşınmaya karşı direnç ve hafif olması gibi avantajlarından dolayı yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak, seramik malzemelerin gevrek olmaları nedeniyle mekanik yüklere maruz kaldıklarında düşük tokluk gösterdiklerinden çeşitli alanlarda kullanılmaları sınırlıdır. Bu durumun telafisi seramik matris yapının içerisine çeşitli dolgu maddeleri katılarak kompozit malzemelerin üretilmesiyle çözülebilmektedir. Seramik matrisli kompozitler, yapısal gevreklik sorununun üstesinden gelmek ve üstün sertlik ve mukavemet özelliklerine sahip monolitik seramiklerde yüksek mekanik güvenilirlik elde etmek için üretilirler (Chawla, 2003; Nas vd., 2013).

Seramik matrisli kompozitler, seramik matris içerisine gömülü dolgu maddesi liflerinden oluşur. Okside olabilir veya okside olmayan çeşitli seramik malzemeler dolgu maddeleri yada matris olarak kullanılabilirler. Ayrıca lif yapıları olarak oldukça geniş bir çeşitliliğe sahiptirler. Bu nedenle, seramik matrisli kompozitler spesifik uygulamaların gereksinimlerine göre üretilerek çeşitlendirilebilirler. Seramik matrisli kompozitler, yüksek termal ve mekanik dayanıklılığın gerekli olduğu uygulamalarda önem taşır. Büyük bir çeşitliliğe sahip olan seramik matrisli kompozitlerin sınıflandırılması dolgu maddeleri ve matris malzemesinin özelliklerine göre yapılmaktadır. Okside olmayan dolgu maddesi lifleri genel olarak karbon veya silikon karbür, okside olabilir dolgu maddesi lifleri ise alümina, mullit veya silikadan yapılmıştır. Okside olmayan matris malzemeleri ise çoğunlukla silikon karbür, karbon veya silikon ve silikon

karbür karışımından oluşur. Okside olabilen matris malzemeleri alümina, zirkon dioksit, mullit yada başka bir alümina silikattan oluşur. Genellikle okside olabilen dolgu maddeleri okside olabilen matris ile okside olmayan dolgu maddeleri da okside olmayan matris ile birleştirilir. Çoğu seramik matrisli kompozit, genellikle %1 ile %30 arasında değişen oranlarda gözenekler içerirler. Dolgu maddelerin yapısı malzemenin mekanik özellikleri üzerinde son derece etkilidir (Raether, 2013).

Polimer matrisli kompozitler, matris olarak bir termoplastik veya termoset polimerin kullanıldığı kompozitlerdir. Geleneksel olarak, dokuma formundaki cam lifinin polyester reçine içine gömülü halde üretilmesiyle elde edilen malzeme polimer kompozitlerin en bilinen örneğidir. Bu malzemeler kimyasallara dayanıklı boru, vana, basınçlı kap ve reaktör üretimleri de dâhil olmak üzere 200°C sıcaklığı aşmayan ticari ve endüstriyel uygulamalarda değerlendirilir. Çok sayıdaki polimer reçine formülasyonları, kürleşme ajanları ve dolgu maddeleri geniş bir yelpazede farklı özelliklere sahip malzemelerin üretilmesine imkân sağlar. Dolgu maddelerinin miktarı arttıkça kompozitin mukavemeti yükselir. Polimer matrisli kompozitlerin en önemli özellikleri yüksek özgül mukavemet (mukavemet/ özgül ağırlık) ve özgül elastisite modülüdür. Örneğin, yüksek mukavemetli çeliklerde özgül mukavemetin 110 Nm/gr olmasına karşın cam lifi polyesterlerde 620 Nm/gr'dır. Diğer taraftan karbon lifi epoksida 700 Nm/gr ve kevlar epoksida 886 Nm/gr'dır. Karbon liflerinin özgül elastisite modülü alüminyumunkinin 5 katı kadardır. Bu üstünlüklerinden dolayı polimer kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde alüminyum alaşımlarına tercih edilir (Mahajan and Aher, 2012, Akbay, 2012).

Kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artması dolayısıyla kullanımlarının gerektirdiği mekanik, ısıl ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlerin geliştirilmesi ya da mevcut polimerlerin dolgu maddeleri ile istenilen özelliklere getirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır. Polimerler genel olarak fiberler ve tanecikler ile dolgu maddesi edilmektedir. Fiber dolgulu polimerik kompozit yapılarda, polimer matrisler çeşitli şekillere sahip fiberler ile dolgu maddesi edilebilmektedir. Günümüzde polimer matrisler nano boyutlara

sahip (10^{-9} m.) tanecikler ile de dolgu maddesi edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler polimerik nanokompozitler olarak adlandırılmıştır. Dolgu parçacıklarının nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir ve çok düşük tanecik yoğunluklarında bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli artışlar görülebilmektedir. Polimerik nanokompozit malzemeler en son geliştirilen kompozit malzemeler grubunu oluşturmaktadır (Şen, 2010).

Son yıllarda, çeşitli uygulamalarda kullanılan geleneksel polimer kompozitlerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda temel rolü yenilenebilir malzemeler ile üretilen kompozitler oluşturmaktadır. En az bir bileşeni biyobazlı veya biyolojik olarak bozunabilir malzemedan oluşan kompozitler biyokompozit olarak adlandırılır. Petrol türevi maddeler yerine biyokompozitlerin kullanımının temel faydaları yenilenebilir olmayan fosil hammaddelerin arz ve talebinde ortaya çıkan dengesizliklerin önlenmesi, sürdürülebilir atık yönetiminin sağlanması, karbon emisyonunun azaltılması ve malzemelerin biyobozunabilirlik özelliklerinin geliştirilmesi veya geri dönüşüm süreçlerinin kolaylaştırılmasıdır. Bitki materyali içeriğine sahip polimer kompozitler başta otomotiv ve yapı sektörü olmak üzere özellikle Avrupa'da ekonominin çeşitli alanlarında kullanılmaya başlamıştır. Aynı zamanda biyokompozit üretim ve ticaret marketinde küresel çapta bir büyüme gözlenmektedir. Günümüzde kenaf, sisal, jüt, keten, kenevir, ahşap tozu, rami, bambu, pamuk elyafı ya da Hindistan cevizi gibi doğal lif içeriğine sahip kompozitler üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır (Korach et al., 2014).

2.3 Polimer Matrisli Kompozitler

Polimer bazlı malzemeler üzerine yapılan araştırmalarla birlikte 1960'lı yıllardan itibaren sanayinin dikkatini çeken kompozitler teknolojik sorunlara çözüm getirmek için giderek yaygınlaşan bir şekilde kullanılmış ve günümüzde önemli bir mühendislik malzemesi haline gelmiştir. Tipik olarak polimer kompozit bir malzeme, matris reçine içine gömülü dolgu maddelerinden oluşur. Dolgu maddeleri lif, parçacık veya filament şeklinde olabilir. Matris olarak kullanılan polimer bazlı reçine ise termoset veya termoplastiktir. Matris

malzemesi kompozitin istenen performansı gösterebilmesi için oldukça önemli olan çeşitli fonksiyonları yerine getirir. Dolgu maddelerini izole ederek malzemede çatlak oluşumunu ve yayılmasını yavaşlatır. Matris olarak kullanılacak polimer reçinenin seçimi malzemenin süneklik, darbe direnci vb. mekanik özelliklerini doğrudan etkiler. Örneğin, süneklik özelliği yüksek bir polimerin matris olarak kullanımı malzemenin tokluk özelliğini artıracaktır. Yüksek tokluk gereksinimi olan uygulamalar için termoplastik bazlı kompozitler seçilir (Mazumdar, 2002).

Başlangıç hammaddelerine bağlı olarak birçok farklı polimer kullanılabilir. Belirli polimer sınıfları içinde kullanılabilir sayısız varyasyon bulunmaktadır. Yaygın olarak kullanılan polimer matrisler polyster, vinil ester, epoksi, fenolik reçine, poliamid, polipropilen ve polieter ketondur. Ticari olarak kullanılan polimer matrisli kompozitlerin matris fazı termoplastik veya termoset olarak sınıflandırılmakla birlikte, son zamanlarda geliştirilen matris reçineleri termoset ve termoplastiklerin bilinen geleneksel özelliklerini bir hayli geliştirmiştir (Johns, 1988; Thomas et al., 2012).

Termoset reçineler, kürleştiklerinde üç boyutlu bir yapı kazanan çapraz bağ oluşturma kabiliyetine sahip polimer matrislerdir. Termosetler geri dönüşümsüz bir şekilde kürleşirler ve kürleştikten sonra yeniden şekillendirilemezler. Termoset reçineler reaktif bir matris malzemesidir. Isı ve katalizörlerle muamele edildiğinde genellikle çapraz bağlı bir yapı meydana getirerek kürleşirler ve tekrar ısıtıldıklarında yumuşamazlar. Makro moleküller birbirlerine kısa aralıklarla kovalent bağlarla bağlanarak ağimsi bir yapı oluşturur. Bu ağ yapı sıcaklık ve basınç altında kürleşerek meydana gelir ve tekrar çözülmez. Bu sebeple bir kez kürleşip şekillendirildikten sonra kimyasal yapı bozulana kadar, tekrar yumuşatmak, şekillendirmek ve kaynatmak mümkün değildir. Sıcak ortamda kimyasal yapıları bozulana kadar önemli oranda yumuşamadıkları için sıcaklığa karşı daha dayanıklıdır (Hüner, 2008; Hayes and Gammon, 2010).

Polimer kompozit üretimine dair ilk çalışmalar ağırlıklı olarak termoset matris kullanılarak gerçekleşmiştir. Son yıllarda otomotiv uygulamalarında kullanılmak üzere termoset matrisli kompozitlere ilgi duyulmuştur. Kompozit

malzemede dolgu maddelerin etkisini elde edebilmek için dolgu maddesi lifleri ve polimer reçine arasında iyi bir adezyon olmalıdır. Epoksi ve fenolik matris gibi termoset reçineler, bitkisel dolgu maddelerinin hücre duvarları ile –OH grubu üzerinden kovalent çapraz bağlar oluşturabilirler. Kompozit üretiminde oda sıcaklığında kürleşen düşük viskoziteli termoset reçineler kullanılır. En yaygın kullanılan termoset reçinelerden olan epoksi, kürleşme sırasında uçucu maddeler üretmez ve bu boşluksuz kompozit üretimi için arzu edilen bir özelliktir. Bu nedenle polyester reçineye göre daha pahalı olmalarına rağmen katma değeri yüksek bitkisel dolgululu kompozit üretimi için potansiyel taşırlar (Deo, 2010).

Epoksi reçinenin fonksiyonel grubunu üç üyeli gergin halka yapısındaki oksijenden oluşan oksiran oluşturur. Epoksi reçineler, destek yapılarına bağlı olarak düşük veya yüksek viskoziteli sıvı veya katı olabilir. Düşük viskoziteli epoksi kullanımı ile yüksek basınç ve sıcaklık uygulamaya gerek olmadan dolgu maddesi liflerinin güçlü bir şekilde ıslatılması mümkündür. Epoksi reçineler için en sık kullanılan kürleşme ajanları primer ve sekonder aminlerdir. Epoksi reçinenin avantajları kürleşme boyunca düşük polimerizasyon çekmesi, yüksek mekanik mukavemet, kimyasallara ve solventlere karşı mükemmel dayanım ve dolgu maddesi lifleriyle yüksek adezyon kabiliyeti olarak gösterilebilir. Epoksi reçinelerin en önemli dezavantajı ise uzun kürleşme süreleri gerektirmesi ve kalıptan ayrılma karakteristiklerinin kötü olmasıdır (Deo, 2010).

Termoplastik reçineler yüksek molekül ağırlığına sahip doğrusal veya dallanmış polimer zincirlerinden oluşur. Isı ve basınç uygulanarak yeniden şekillendirilebilirler. Yaygın olarak kullanılan termoplastiklerin bazılarının düşük camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değerlerine sahip olması oda sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda sertliklerinin de düşük olmasına neden olur. Termoplastiklerin en büyük avantajı, polimer zincirlerinin termosetler gibi çapraz bağlı olmaması nedeniyle yeniden eriyebilir ve şekillendirilebilir olmalarıdır. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimer zincirlerinin bir sonucu olarak yüksek viskoziteye sahip olmaları nedeniyle termoplastik kompozitlerin üretimi genel olarak daha zordur. Üretim sırasında yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektirir (Nyström, 2007; Hayes and Gammon, 2010).

Termoplastiklerin sahip olduğu doğrusal moleküllerde zinciri oluşturan ünitelerin arasında çok kuvvetli kovalent bağlar bulunmaktadır. Moleküller arasında ise fiziksel bir bağ bulunmamaktadır. Sadece molekülleri bir arada tutan zayıf elektrostatik çekme kuvvetleri vardır. Bu moleküller arası kuvvet zincirlerinin birbirine göre hareketlerini engelleyen, ısıya karşı duyarlı bir kuvvettir. Dolayısıyla doğrusal molekül zincirlerinden oluşan bir termoplastik ısıtıldığında moleküller arasındaki kuvvet zayıflar, molekül zincirleri birbirlerine göre hareket bakımından sıvılara benzer şekilde serbest hale gelir ve malzemeye bir kalıpta kolayca şekil verilebilir. Malzeme soğutulduğunda, moleküller arası kuvvet büyür ve molekül zincirlerini verilen yeni şekilde dondurur. Ancak çok ısı verilirse molekül zincirleri kopar ve malzeme özelliklerinde bir yıpranma meydana gelir (Hüner, 2008).

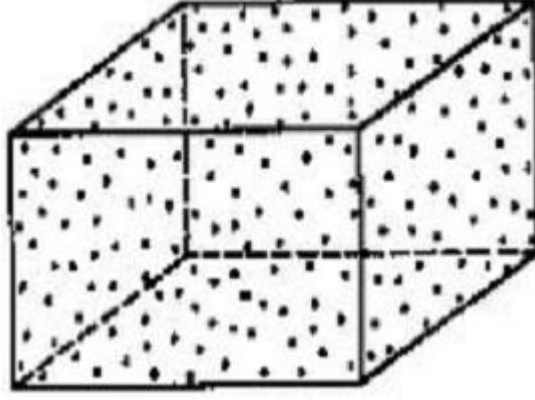
Termoplastik reçineler, termosetlerle karşılaştırıldığında daha yüksek kopma uzamasına sahiptir. Bu özellikleri onlara matris mikro çatlakları gibi birçok mekanik hasara karşı daha iyi direnç sağlar. Kompozit üretiminde yaygın olarak kullanılan termoplastik matrisler yüksek tokluk ve darbe dayanımı özelliğine sahip naylon, yüksek kimyasal ve aşınma direncine sahip polieter eter keton (PEEK), yüksek mekanik ve termal direnç ve uygun maliyete sahip polifenilen sülfid (PPS) ve nispeten yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarda kullanıma imkân veren polimid (PAI)'dir. En sık kullanılan termoplastik matris olan polipropilen (PP) ise yüksek spesifik mukavemet ve kimyasallara karşı çok iyi dirence sahip düşük maliyetli sünek bir malzemedir (Karpuz, 2005).

Kompozit içindeki dolgu maddesi fazı sürekli filament, kısa elyaf, levha, küremsi veya düzensiz parçacıklar gibi, şekillerine, geometrik düzenlerine ve kompozit içindeki konsantrasyonlarına göre sınıflandırılan bir dizi formda bulunabilirler. Matris fazı kompozite rijitlik ve çevresel etkilere karşı dayanım sağlarken, dolgu maddesi fazı kompozite mukavemet ve sertlik kazandırır. Kompozit yapılar dolgu fazının özelliklerine göre parçacık dolgulu kompozitler, lif dolgulu kompozitler ve yapısal kompozitler olarak üç grup altında incelenir. Lif dolgulu kompozitler kendi aralarında sürekli lif, kısa lif ve uzun lif dolgulu kompozit olarak ayrılırlar. Sürekli lifler tek eksenli, çift eksenli, çok yönlü, rastlantısal düzlemlili veya üç boyutlu olabilir. Yapısal kompozitler içinde en sık

kullanılan iki tür ise katmanlı kompozit ve sandviç yapılardır (Smith and Yeomans, 2002; Callister, 2004).

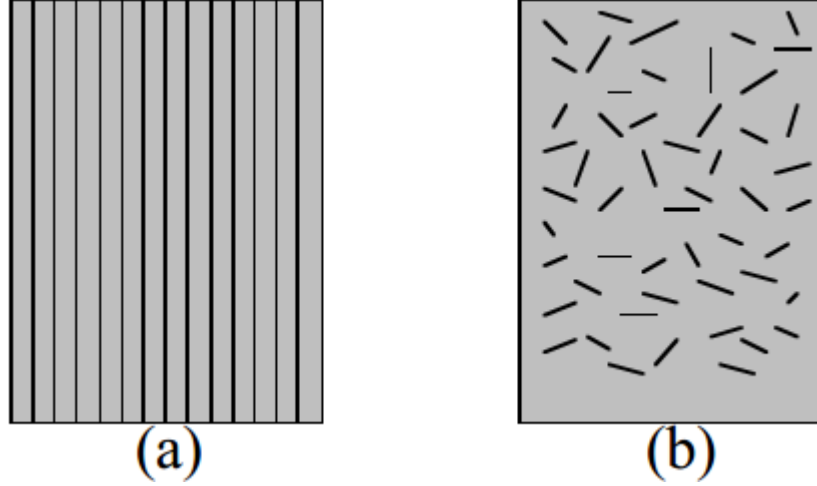
Parçacık dolgulu polimer kompozitler birçok uygulamada geniş bir kullanım alanına sahiptir ve ileri kompozit malzemelere duyulan ilgiyle birlikte günümüzde parçacık dolgulu kompozitler üzerine birçok araştırma ve geliştirme çalışması yapılmaktadır. Parçacık dolgu maddeleri kompozitin sertliğini ve ısıl eğilme sıcaklığını geliştirirler, büzülme sıcaklığını azaltırlar ve kompozite estetik bir görünüm katarlar. Aynı zamanda kompozitin özgül ısı değerini düşürdükleri ve ısıl iletkenliği geliştirdikleri için birçok üretim prosesinde verimliliği artırabilirler. Parçacık dolgu maddeleri, çoğu zaman polimer matrisin sahip olmadığı alev geciktirici yada iletkenlik gibi farklı işlevsel özellikleri malzemeye kazandırmak için polimerlerin içerisine yerleştirilirler. Parçacık dolgulu polimer kompozitlerin özellikleri, dolgu maddesi ve matris fazları arasındaki etkileşime, bu iki fazın kendi özelliklerine ve kompozisyonlarına göre belirlenir (Arencón and Velasco, 2009).

Parçacık dolgulu kompozitler kendi aralarında dispersiyon destekli ve parçacık destekli olarak ikiye ayrılır. Dispersiyon destekli kompozitlerde parçacık dolgu maddelerinin boyutu genellikle 0,01-0,1 μm gibi düşük değerlere sahiptir (Şekil 2.7.). Partikül boyutları nanometrik değerlere yaklaştıkça, daha geniş arayüzey bölgeleri elde edilir ve kompozitin mekanik özellikleri gelişir. Parçacık destekli kompozitlerde ise daha büyük boyutlardaki kaba parçacıkların geniş miktarda polimer matris içerisinde dağılımı söz konusudur (Callister, 2004, Archer et al., 2014).



Şekil 2.7. Disperse parçacık dolgulu polimer kompozit (Callister, 2004)

Lif dolgulu polimer kompozitlerde kullanılan dolgu maddeleri uzun ve sürekli liflerden dokuma kumaşlara, kısa kesilmiş liflerden hasır şekline kadar birçok farklı formda bulunabilir (Şekil 2.8.). Her konfigürasyon farklı özelliklere sahiptir. Lif dolgulu kompozitin özellikleri, büyük ölçüde dolgu maddesi lifinin polimer matris içindeki yönüne bağlıdır. Unutulmaması gereken nokta yükün lif eksenini boyunca taşıyacağı ve bu eksen doğrultusunda optimum mukavemetin elde edileceğidir. Uzun ve sürekli lif eksenini boyunca gelen gerilmelerde kompozit, polimer matrisin tek başına taşıyabileceği gerilimin çok üzerinde bir dayanım gösterir. Kısa kesilmiş dolgu maddesi liflerinde aynı ekseninde elde edilen verim sürekli liflere nazaran daha düşüktür. En uygun lif formu uygulamanın türüne ve üretim yöntemi dikkate alınarak arzu edilen özelliklere göre seçilir. Yapısal uygulamalar için uzun ve sürekli lifli dolgu maddesi önerilirken, yapısal olmayan uygulamalar için kısa lifler dolgu maddeleri olarak tavsiye edilir. Kısa lifli polimer kompozitlerin üretiminde enjeksiyon veya basınçla kalıplama yöntemleri kullanılırken, uzun ve sürekli liflerin üretiminde filament sargısı, pultrüzyon ve rulo sargı yöntemleri kullanılır (Mazumdar, 2002).

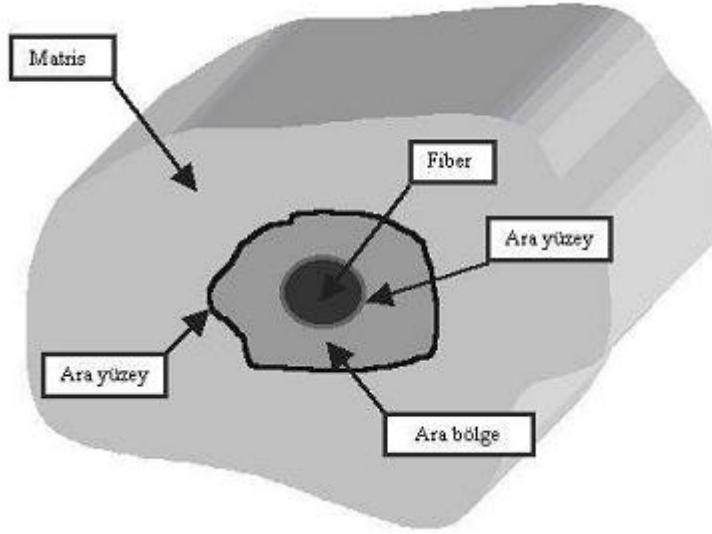


Şekil 2.8. (a) Sürekli lif dolgulu kompozit, (b) Kısa lif dolgulu kompozit (Mazumdar, 2002)

Yapısal kompozitler spesifik bir kompozit sınıfı olup, özellikleri yalnızca yapısındaki bileşenlerin özelliklerine göre değil, aynı zamanda bu bileşenlerin geometrik şekillerine bağlı olarak değişen bir malzeme türüdür. Yapısal kompozitler katmanlı kompozit ve sandviç kompozit olarak iki sınıfa ayrılırlar. Katmanlı kompozitlerde tercih edilen gerilme yönüne göre tabaka halinde iki yönlü bir katman dolgu maddesi yer alır. Bu tabakalar gereksinimlere göre birbirine kaynatılabilir veya yapıştırılabilirler. Katmanlı kompozitler hafiflik, düşük maliyet ve yüksek mukavemet değerlerini koruyarak korozyon direncinin geliştirilmesi için tasarlanmıştır. Sandviç kompozitler ise hafif bir dolgu maddelerin bir kaplama maddesi ile birleştirilmesiyle meydana gelen ince tabakalardan oluşur. Kullanılan dolgu maddeleri ve kaplama malzemesi tek başlarına yeterli dayanım ve rijitliğe sahip değildir ancak bu malzemelerden üretilen kompozit her iki özelliğe de sahip olur. Kaplama yüzeyi düzlemsel yüklere ve aynı zamanda enine eğilme gerilmesine karşı direnç gösterir. Dolgu maddesi tabakası ise yüzeye dik gelen deformasyonlara karşı direnç gösterir ve bu düzlemde belli bir derecede kesme sertliği kazandırır. Sandviç yapılar, binaların çatıları, zemin ve duvar malzemeleri gibi yapı uygulamalarında ve uçakların gövde ve kanatları gibi çeşitli bileşenlerinde tercih edilir (Callister, 2004).

Kompozit malzemenin bileşenleri arasındaki ara yüzeyleri içerdiği düşünülen ara bölge, literatürde ara yüzey olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.9.).

Ara yüzey, bağlayıcı ve dolgu maddesi arasındaki bağı oluşturan, kayda değer bir değişime uğramış kimyasal bileşim olarak tanımlanabilir. Ara yüzeydeki mikro yapı özellik ilişkisi, kompozit malzemenin başarılı olarak tasarımı ve uygun kullanımı için önemli bir anahtardır. Ara yüzey özellikleri, iki bileşenin kimyasal/morfolojik doğası ve fiziksel/termodinamik uyumuna bağlıdır ve kompozitin genel performansını etkiler. Kompozit malzeme mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ara yüzeyin gerektiğince kontrolü, her bir fiber/matris sistemine özgü olan tutunma mekanizmasının anlaşılmasını ve ara yüzeyin fiziko-kimyasal karakterizasyonunu gerektirir. Tutunma; mekanik etkileşim, adsorpsiyon ve ıslanma, elektrostatik çekim, kimyasal bağ, reaksiyon bağı ve takas reaksiyonu bağı gibi mekanizmalara bağlıdır. Temel mekanizmaların yanı sıra, Hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri ve diğer düşük enerjili kuvvetler de göz önüne alınabilir (Erden vd., 2009).



Şekil 2.9. Kompozit malzeme mikro yapısının şematik gösterimi (Erden vd., 2009)

Matris üzerine etki eden yük ara yüzey üzerinden dolgu maddelerine aktarılır. Bu nedenle ara yüzey yapısı ve özellikleri, kompozit malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Aynı zamanda kompozitin kırılma davranışı ara yüzeydeki tutunma gücüne bağlıdır. Zayıf bir ara yüzey düşük sertlik ve mukavemete sebep olurken yüksek bir kırılma direnci sağlar. Diğer yandan güçlü bir ara yüzey, kompozitin sertlik ve mukavemet özelliklerini geliştirecek ancak kırılma direncinin düşük olmasına ve

malzemenin gevrek bir davranış göstermesine neden olacaktır. Ara yüzey bağı dolgu maddesi ve matris fazları arasındaki adezyon ile oluşur. Kompozitin üretimi sırasında bu adezyonun meydana gelebilmesi için matris ve dolgu maddesi yakın temas haline getirilmelidir. Islanabilirlik belli bir ölçüde sıvının katı yüzey üzerinde yayılması olarak tanımlanabilir. Dolgu maddelerin yüzeyinin pürüzlendirilmesi sonucu matris tarafından ıslatılabilirliği gelişerek ara yüzey gücünün artması sağlanabilir (Matthews and Rawlings, 1994).

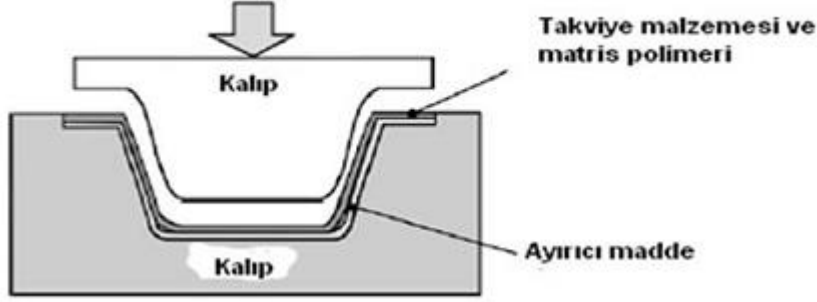
Polimer matrisli kompozitlerin imalatında çeşitli yollar kullanılmaktadır (Çizelge 2.1.). Kalıplanacak parçanın geometrik şekli, boyutu, reçine türü ve özellikleri, dolgu maddesi şekli, malzemeden beklenen özellikler üretim yöntemi seçimini etkileyen esas faktörlerdir (Mazumdar, 2002).

Çizelge 2.1. Kompozit işleme tekniklerinin sınıflandırılması (Mazumdar, 2002)

POLİMER KOMPOZİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ			
TERMOSET MATRİS		TERMOPLASTİK MATRİS	
Kısa Lif Dolgulu	Sürekli Lif Dolgulu	Kısa Lif Dolgulu	Sürekli Lif Dolgulu
Sac Kalıplama Bileşiği	Filament Sargısı	Enjeksiyon Kalıplama	Isıl Biçimlendirme
Basınçlı Püskürtme Kalıplaması	Pultruzyon	Hava Basınçlı Kalıplama	Bant Sarma
Kütle Kalıplama Bileşiği	Reçine Transferiyle Kalıplama		Basınçla Kalıplama
Püskürtme İle Kalıplama	El Yatırması		Otoklav
Enjeksiyon Kalıplama	Otoklav Prosesi		Membran Şekillendirme
	Rulo Sarma Metodu		

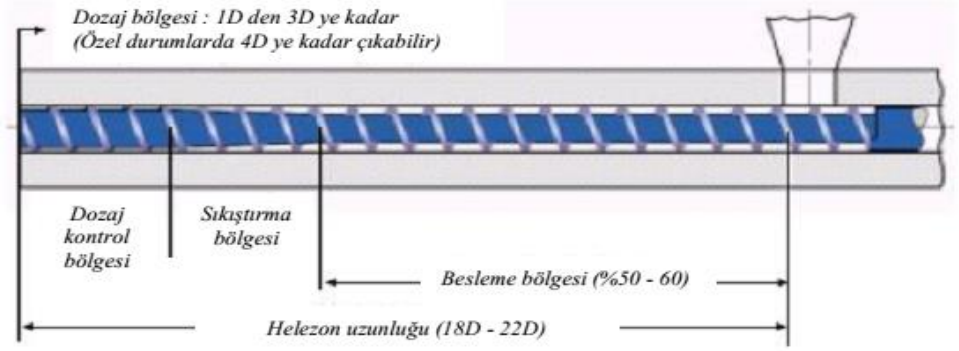
Basınçla kalıplama yönteminde kalıba alınan malzemenin biçimlendirme sıcaklığı, basıncı ve süresi malzeme cinsine ve biçimlendirilecek parçanın büyüklüğü ile konstrüksiyonuna göre değişir. Genelde bu değerler basınç için 7-80MPa, sıcaklık için 135-200°C ve polimerizasyon süresi için 1-20 dakika olarak verilebilir. Genellikle iki kalıp kullanılan kalıplama tekniğinde matris ile emdirilmiş dolgu maddesi malzemesi önceden ayırıcı madde uygulanan alt kalıba yerleştirildikten sonra üst kalıp parçası kapatılarak basınç uygulanmaktadır (Şekil

2.10.). Yoğunlaşma polimerizasyonu ile reçine rijit hale gelir. Daha sonra kalıp açılarak koniklikten yararlanmak sureti ile parçalar bazen çıkarıcı millere gerek olmadan bazen ise çıkarıcı miller kullanılarak dışarıya alınır (Eker, 2009; Bulut ve Erdoğan, 2011).



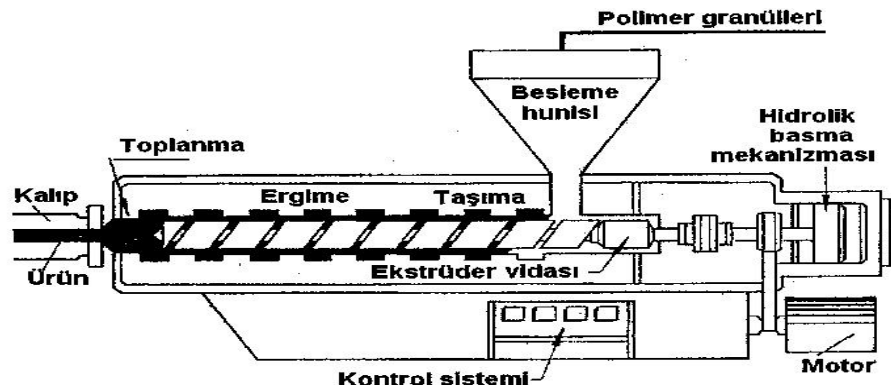
Şekil 2.10. Basınçla kalıplama tekniği ile kompozit üretimi (Bulut ve Erdoğan, 2011)

Enjeksiyon kalıplama tekniği en az iki parçadan oluşan ve iki parça arasında kalıp boşluğu denilen bir boşluğa sahip bir kalıbın, kalıp boşluğuna ergimiş plastiğin belli bir basınçta enjekte edilmesi ve soğuyup katılaştıktan sonra kalıbın açılarak parçanın kalıptan alınması işlemi olarak ifade edilebilir. Plastik malzemeyi eriten ve kalıba basan helezon veya helezon sistemleri enjeksiyon makinesinin en önemli parçalarındandır. Normal şartlarda makine çalışırken huni doludur ve işlenecek hammadde direkt olarak huniden enjeksiyon grubunun besleme bölgesine, oradan da helezonun hareketleri sayesinde ısınıp eriyerek meme boşluğuna akar. Helezonlar genellikle, besleme bölgesi, sıkıştırma bölgesi ve dozaj bölgesi olarak üç farklı bölgeden meydana gelirler (Şekil 2.11.). Besleme bölgesinde tanecikli, parçacıklı veya toz halindeki katı malzeme taşınır ve sıkıştırma bölgesine iletilir. Bu bölgede helezonun akış derinliği malzeme düşük yoğunlukta olsa bile oldukça geniş tutulmuştur. Sıkıştırma bölgesi besleme bölgesinden alınan malzemenin sıkıştırıldığı kısımdır. Bu bölgede taşıma işleminin stabilitesi genelde malzemenin tam olarak erimesi ve sıkıştırma bölgesinin sonuna ulaşması için geçen zamana bağlıdır. Dozaj bölgesinde homojen hale gelmiş olan malzemenin sıcaklığı enjeksiyon yapılacak sıcaklığa yükseltilir ve malzeme kalıplanmaya hazır hale gelir (Hüner, 2008).



Şekil 2.11. Şematik olarak enjeksiyon vidası (Hüner, 2008)

Ekstrüzyon tekniği termoplastiklerin şekillendirilmesinde büyük ölçüde kullanılan sürekli bir yöntemdir. Ekstruder bir malzemeyi zorlayarak dışarı sevk eden bir makine olarak düşünülebilir (Şekil 2.12.). Vidalı ekstruder, katı polimeri etkin ve kesintisiz bir şekilde eriyik haline getirir ve yüksek viskozitedeki eriyiği pompalayarak basınç altında çıkışa gönderir. Ekstrüzyon süreci sonunda polimerin kimyasal özelliklerinde önemli bir değişiklik görülmemektedir. Ekstrüzyon makinesinde, enjeksiyon makinesinde olduğu gibi toz veya granül halindeki reçine, bir besleme hunisinden sürekli olarak bir ısıtma silindrine gönderilir, burada bulunan sonsuz vidanın yardımı ile ileri itilir, silindirde ilerledikçe gerek silindir cidarından aldığı ısı ile gerekse kaymanın meydana getirdiği iç sürtünmeden dolayı ısınır, yumuşar ve erir. Silindirin ucuna ulaştığında belli bir miktar depolanır ve buradan makinenin ucuna bağlı olan ve mamulün kesit şeklini tayin eden bir kalıptan basılarak geçmeye zorlanır ve böylelikle kalıbın boşluğunun şeklini alan ürün elde edilir (Bodur, 2010).



Şekil 2.12. Ekstruderin şematik gösterimi (Bodur, 2010)

Ekstrüderin performansı büyük ölçüde vida tasarımına ve çalışma koşullarına bağlıdır. Vidanın temel geometrik değişkenleri vida sayısı ve geometrisi, kanal derinliği ve ekstrüder boyunca derinlik değişimi, vida ile kovan arasındaki radyal açıklık olarak gösterilebilir. Tek vidalı ekstrüderlerde, polimer malzemesine ve istenen çıkış özelliklerine göre eritme ve basınç bölgeleri daha uzun olabilirken, iki veya daha fazla vidanın bir arada kullanıldığı ekstruderlerde bölüm sayıları birden fazla (örneğin iki eritme bölgesi, iki basınç bölgesi) olacak şekilde tasarım edilebilmektedir. İki vidalı ekstrüderlerde beslenen hammaddeler iki vida veya vida ile kovan arasındaki boşluklarda sıcaklık, kesme gerilmesi ve basıncın etkisiyle eriyik hale gelerek silindir ucuna doğru hareket eder. Ekstrüzyon işleminin temel değişkenleri vida hızı ve sıcaklık değişimidir. Temel konstrüksiyon parametreleri ise vida uzunluğu (L) ve çapı (D) olup bunların birbirine oranı (L/D) ekstrüder karakteristiğini belirlemektedir. L/D büyük ölçüde ekstrüderden çıkışı, polimer çıkış süresini ve polimere ısı transferi için uygun silindir yüzeyini belirler (Kohlgrüber and Wiedmann, 2007; Bodur, 2010).

2.4 Bitkisel Dolgulu Polimer Kompozitler

Polimer esaslı kompozit malzemeler için yapılan araştırmalar polimer formülasyonları üzerine yeni yollar açmış ve spesifik uygulamalar için optimum özelliklere sahip yeni nesil kompozitlerin üretimine imkan vermiştir. Ağaç gövdesi parçacıklarının öğütülmesi ile elde edilen ahşap unlarının dolgu maddesi malzemesi olarak kullanılması günümüz polimer kompozit üretiminde kurulu bir teknoloji halini almıştır. Bitkisel esaslı partiküllerin ve bitkisel liflerin dolgu maddeleri olarak kullanılması üzerine yıllardır süre gelen teknolojik araştırmalar günümüzde artan bir ivmeyle devam etmektedir. Buğday samanı, badem kabuğu, pirinç kabuğu, ananas yaprağı ve hindistan cevizi meyve liflerinden elde edilen bitkisel partiküllerin dolgu maddeleri olarak kullanımı yaygın şekilde araştırılmıştır. Bitkisel lif kaynaklı dolgu maddeleri geleneksel inorganik dolgu maddeleriyle karşılaştırıldığında üretim parkuru için aşındırıcı olmayan özellikleri, yenilenebilir olmaları, düşük yoğunlukları ve makul mukavemet ve sertlik değerleri ile bazı avantajlar sağlamaktadır. Bitkisel liflerin mineral dolgulara göre üstünlükleri dayanıklı ve rijit olmaları, hafiflikleri, uygun maliyetleri, yenilenebilir ve çevre dostu malzemeler olmaları ve bol ham madde

kaynaklarından kolay temin edilebilmeleridir. Ancak, yüksek su geçirgenlikleri, hidrofob polimerlerle adezyon kabiliyetlerinin düşük olması ve yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için uygun olmamaları bitkisel liflerin kullanımını kısıtlayan temel faktörlerdir (Imoisili et al., 2013).

Ağaç ve selüloz lifleri gibi bitkisel dolgu maddeleri, bu malzemelerin yenilenebilirlik ve biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliklerinden dolayı sürdürülebilir çevresel malzemeler olarak kabul edilirler. Doğal liflerin birçok çekici özelliğinden biride kompost edildikleri veya yakıldıkları zaman çevreye aşırı bir karbon dioksit salınımı yapmamasıdır. Günümüzde çevresel kaygılar nedeniyle inorganik malzemeler yerine çevre dostu sürdürülebilir malzemelere duyulan gereksinim giderek artmaktadır. Bu nedenle selüloz lifleri ile doldurulmuş biyokompozitlerin uygulama alanları da gün geçtikçe gelişmekte, aynı zamanda bu malzemelerden beklenen performans talepleri de aynı oranda artmaktadır. Biyokompozitler üzerine yapılan araştırmalar ağırlıklı olarak kompozitin hazırlanmasında kullanılan hammaddeler üzerine yoğunlaşmış, üretim prosesinin ortaya çıkan son ürün üzerinde önemli bir etkisi olmasına rağmen proses ile ilgili araştırmalar ikinci planda kalmıştır. Polimer kompozit üretiminde endüstriyel olarak tercih edilen en yaygın yöntem ekstrüzyon üretim yöntemidir ve günümüzde biyokompozit üretiminde de ağırlıklı olarak ekstrüzyon prosesi tercih edilir (John and Thomas, 2008).

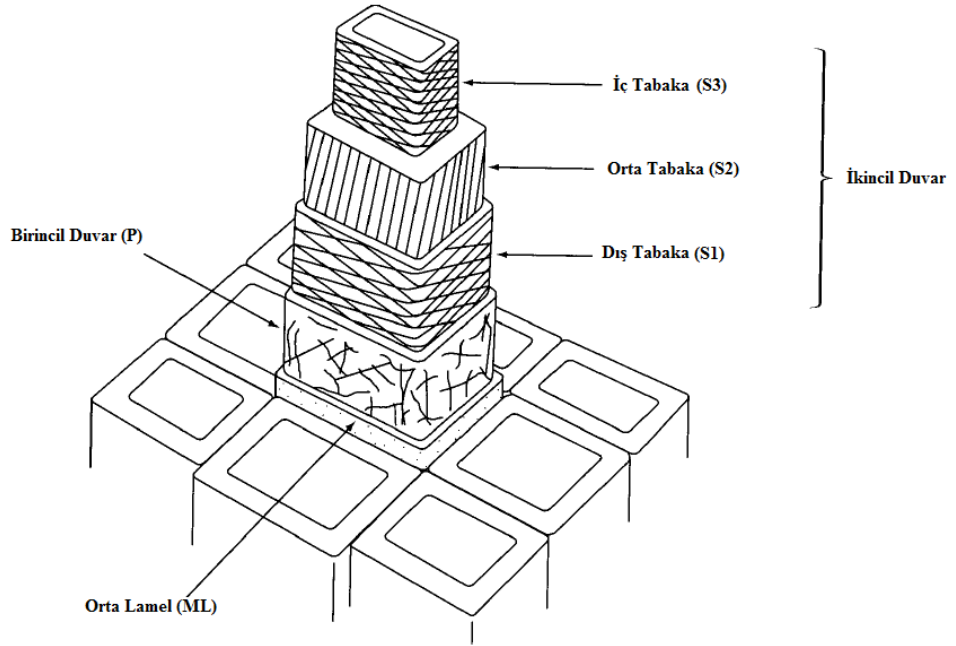
Ağaçtan elde edilen özütler ile doldurulan kompozitlerde genellikle ağaç gövdesinin son derece küçük partiküllerinden oluşan ve ahşap unu olarak isimlendirilen öğütülmüş parçacıklar dolgu maddesi olarak kullanılır. Daha önce gerçekleştirilen çalışmalar, yüksek en-boy oranına sahip ağaç parçacıklarının dolgu maddesi olarak kullanıldığında kompozitin mukavemetini artırdığını göstermiş, ancak büyük parçacıkların ekstruder içerisine besleme ve proses süreçlerinde ortaya çıkardığı zorluklar nedeniyle ahşap unu haline getirilmeden kullanımı son derece nadir olmuştur (Stark and Rowlands, 2003).

Lif terimi, tek bir iğ biçimli ağaç hücresi anlamına gelmektedir. Bu terim çoğu zaman yanlış bir şekilde ağaç parçacıklarını tanımlamak içinde kullanılır. Ağaç yapısındaki lifler kağıt üretiminde kullanılan proseslere benzer mekanik ve

kimyasal yöntemler ile ağaçtan uzaklaştırılabilir. Oldukça yüksek bir uzunluk-çap (L/D) oranına sahip olan lifler yüksek mukavemet değerleri ile kompozit için iyi bir dolgu malzemesi olma potansiyeli taşırlar. Ancak, yüksek maliyetleri ve üretim sırasında ortaya çıkardığı zorluklar ağaç polimer kompozitlerin üretiminde liflerin ahşap unu kadar yaygın bir ticari kullanım alanı bulamamalarına neden olmuştur. Ağaç liflerine göre daha uygun fiyatı ve üretim esnasında kolay kullanımı ile ağaç polimer kompozitlerde kullanılan en yaygın dolgu maddeleri olan ahşap unları, ağaç gövdesindeki lif demetlerinden meydana gelen küçük ağaç parçacıklarından oluşur ve bu parçacıkların uzunluk-çap (L/D) oranları 1 ile 5 arasında değişen küçük değerlere sahiptir. Çeşitli partikül boyutlarında kullanılabilen ahşap unları genel olarak 180-840 µm arasındaki partikül boyutlarına sahiptir. Ahşap unları ağırlıklı olarak ağaç endüstrisine ait atıklardan temin edilir ve öğütücüler ile boyutlarının istenen oranlarda küçültülmesi, boyut sınıflandırmalarının yapılması ve kurutma olmak üzere üç temel işlemden geçirilerek dolgu maddeleri olarak ağaç polimer kompozit üretiminde kullanıma hazır hale getirilir (Clemons, 2008).

Lignin, hemiselüloz ve çeşitli ekstraktlardan meydana gelen bir matris içerisinde gömülü halde bulunan selülozun hücresel yapılarından oluşan ağaç parçacıkları bu yapıları ile doğal bir kompozit olarak düşünülebilir. Doğada en az 60000 farklı türde ağaç bulunmaktadır. Bu ağaçların türüne ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak karakteristikleri ve hücresel yapılarındaki bileşenlerin miktarları değişkenlik gösterir. Ağaç türleri, yumuşak ve sert ağaçlar olmak iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Botanik bilimlerine ait literatürde, yumuşak ağaçlar çam ve ladin gibi açık tohumlu ve çoğunlukla kozalaklı ağaçlardır. Sert ağaçlar ise huş ağacı ve çınar gibi çoğunlukla geniş yapraklı ve kapalı tohumlu ağaçlardır. Sert ağaçlar, elma ağacı gibi bir meyve ağacı veya meşe palamudu gibi sert kabuklu ağaçlarda olabilir. Sert ağaçlar, yumuşak ağaçlara göre daha karmaşık bir yapıya ve çok sayıda farklı hücre çeşitlerine sahiptir. Yumuşak ağaçların dikey yapısı trakeit olarak adlandırılan uzun ve sivri hücrelerden oluşur. Trakeit yumuşak ağaç türlerinin lifleri olarak kabul edilir. Sert ağaç türlerinde ise lifler 1-2 mm uzunluğa ve 20 µm genişliğe sahip olup iyi sertlik ve kabarma özellikleri sağlarlar (Hakkila, 1998; Coulson, 2011).

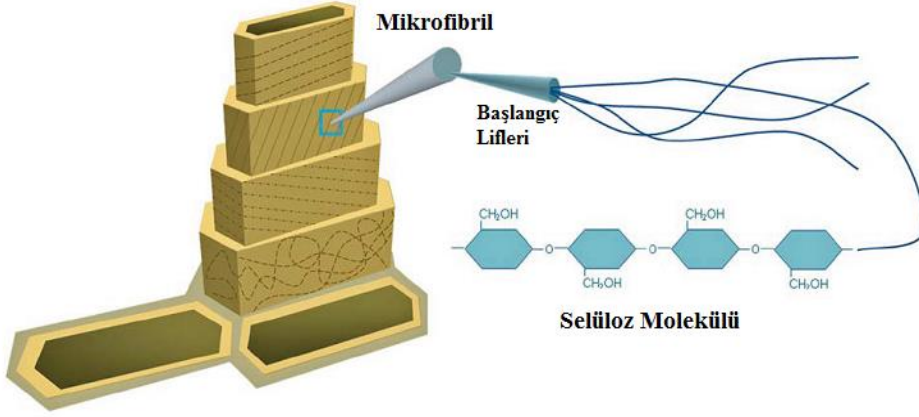
Ağaç hücrelerine ait hücre duvarı yapısı oldukça karmaşıktır. Hücre duvarı, orta lamel (ML), birincil duvar (P) ve ikincil duvar (S) olmak üzere üç tabakadan meydana gelir (Şekil 2.13.). Orta lamel (ML) aslında hücre duvarına ait bir yapı değildir, birbirine bitişik lif hücrelerini birbirinden ayırır. Orta lamel (ML) son derece yüksek lignin içeriğine sahiptir ve amorf karakterlidir. Birincil duvar (P) ağaç lifi hücre duvarının en dış tabakasıdır. Esas olarak lignin ve pektinlerden oluşan ince bir yapıdadır. İkincil duvar, S1, S2 ve S3 olarak gösterilen üç ayrı tabakadan oluşur. Bu tabakalar farklı yapı ve kimyasal kompozisyonlara sahiptir ancak temel farklılıkları mikrofibril hizalarıdır. S1 lignin içeriği zengin ve ince olan dış tabakadır. S2 tabakası yüksek selüloz içeriği nedeniyle teknik olarak oldukça değerlidir. Hücre duvarı kalınlığının yaklaşık %75'ini oluşturur. S3 tabakası genel olarak hemiselüloz yapılı ve ince bir tabakadır (Hakkila, 1998; Smook, 1999).



Şekil 2.13. Ağaç liflerinin hücre duvarı yapısı (Dinwoodie, 1989)

Mikrofibriller bir arada bulunan selüloz molekülü demetlerinden oluşan yapılardır (Şekil 2.14.). Başlangıç liflerini oluşturan selüloz demetlerinin çapı yaklaşık olarak 3,5 nm'dir. Fibriller içinde bulunan selüloz molekülleri düzenli veya düzenli olmayan yapıdaki kristalin veya amorf bölümlerden oluşur. Kristalin bölümler daha güçlüdür ve çözücülerin yada reaktiflerin bu bölümlere nüfuz

etmesi daha zordur. Mikro fibrillerin yapısındaki başlangıç liflerini oluşturan demetlerin hücre duvarı içinde birbirinden ayrılması ile ortaya çıkan lifçikler selüloz nanolifleri olarak adlandırılır (Chinga-Carrasco and Diserud, 2011; Bulut ve Erdoğan, 2011).



Şekil 2.14. Ağaç hücre duvarı yapısının şematik gösterimi (Hietala, 2013)

Ağacın temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktlardır (Çizelge 2.2.). Lif karakterini belirlemesi nedeni ile selüloz ağaç içerisinde bulunan en önemli maddedir. Bitkisel liflerin kimyasal yapısının büyük bir kısmını oluşturan selüloz genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan bir polisakkarittir. n harfi tekrarlayan sakkarit moleküllerini yada polimerizasyon derecesini belirtir. Selüloz içerikli malzemelerin özellikleri üzerinde polimerizasyon derecesinin son derece büyük bir etkisi vardır. Selüloz makromolekülleri birçok glikoz yapıtaşının oksijen köprüleriyle birbirine bağlanması sonucu oluşmuştur. Her bir glikoz yapıtaşında 3 tane hidroksil grubu bulunması nedeniyle selüloz makromolekülleri lif içerisinde tek başlarına bulunmayıp hidrojen köprüleriyle birbirlerine bağlanmaktadır (Smook, 1999; Bulut ve Erdoğan, 2011).

Hemiselüloz dallanmış heterojen polisakkarit yapıda beş farklı şeker molekülünden oluşur. Bunlar glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz ve arabinozdur. Hemiselüloz, selüloza göre daha düşük moleküler ağırlığa ve polimerizasyon derecesine sahip olup daha kolay çözünür ve bozunur. Lignin oldukça karmaşık yapılı, yüksek polimerizasyon derecesine sahip amorf bir maddedir. Ligninin

temel amacı, liflerin bir arada tutunmasını sağlamak ve lifleri birbirinden ayıran orta lamel tabakasını oluşturmaktır. Bunlara ek olarak, reçine asitleri, yağ asitler, turpenoit bileşikler ve alkoller gibi çeşitli maddelerde az miktarda ağaç yapısında yer alır. Ekstraktlar olarak adlandırılan bu maddeler ağacın renk, koku, tat, çürüme direnci, yoğunluk, higroskopiklik ve yanma özellikleri gibi karakterlerinin belirlenmesinde rol oynarlar. Bu maddelere ekstrakt adının verilmesinin nedeni çeşitli çözücülerle ekstraksiyon işlemine tabi tutularak ağaçtan uzaklaştırılabilir olmalarıdır (Wiedenhoeft, 2010).

Çizelge 2.2. Ağacın kimyasal bileşenleri (Hietala, 2013)

BİLEŞEN	YUMUŞAK AĞAÇ	SERT AĞAÇ
Selüloz	% 42 ± 2	% 45 ± 2
Hemiselüloz	% 27 ± 2	% 30 ± 5
Lignin	% 28 ± 2	% 20 ± 4
Ekstraktlar	% 3 ± 2	% 5 ± 3

Ağaç gövdesinden elde edilen dolgu maddesi ve matris polimerinin sahip olduğu özellikler kompozitin özellikleri üzerinde belirleyicidir. Kompozitin sertlik özelliği, özellikle bitkisel dolgu maddesinin şekli, boyutu, matris içindeki dispersiyonu ve bitki türüne bağlı olarak dolgu maddesinin sahip olduğu yapısal içeriğe göre değişmektedir. Bitkisel dolgu maddelerinin partikül boyutları mekanik özellikler üzerinde önemli bir rol oynar. Küçük partiküllü bitkisel dolgu maddelerinden gelen fenolik -OH grupları ile poliüretanın izosiyanat (NCO) grupları arasında daha geniş bir yüzey alanı sağlanmasından dolayı daha yüksek mekanik dayanım elde edilmektedir. Kompozit örneklerin kırılma yüzeylerine dair yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, partikül boyutları 150-180 µm aralığında olan dolgu maddesi malzemesinin poliüretan ile temas ettiği ara yüzeyde yüksek bir yüzey alanına sahip olduğunu ve bu nedenle OH grupları ve NCO grupları arasındaki reaksiyon sonucu poliüretan matris ve bitkisel dolgu maddesi etkileşiminin yüksek olduğu tespit edilmiştir (Oksman and Bengtsson, 2007; Navarro et al., 2012).

Bitkisel dolgu maddesi ve matris polimeri arasındaki arayüzey adezyonu kompozitin mukavemet, nem tutma ve uzun süreli kullanım özelliklerini belirler. Selülozik lifleri bir arada tutan kuvvetli hidrojen bağları liflerin termoplastik polimer içinde homojen bir dağılım göstermesini önler. Bu nedenle arayüzey etkinliğini artırmak için bazı yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılabilir. Selülozik dolgu maddeleri çeşitli konsantrasyonlardaki sodyum hidroksit (NaOH) ile uygun sıcaklık ve sürelerde muamele edildiğinde dolgu maddesi fazı yüzeyinde polimer ile etkileşime girebilecek çok sayıda açık selüloz uçları oluşturmakta, selüloz fibrillerine etki ederek, selülozun polimerizasyon derecesini düşürmekte, dolgu maddesi yüzeyini pürüzlü hale getirerek polimer ile olan arayüzeyde mekaniksel bağlanmayı geliştirmektedir. Silan ve isosiyanat gibi bağlayıcı maddeler polimer matris ile selülozik dolgu maddesi fazı arasında belli bir modüle sahip çapraz bağlı arayüzey oluşturur. Maleik anhidrid gibi bağlayıcı maddeler polar karakterli dolgu maddesi fazı ile apolar özellikteki polimer matris arasında uyum artırıcı olarak işlev görmektedir. Maleik anhidrid asit aşılınmış polimerler, dolgu maddesi fazının hidroksil grupları ile hidrojen ve ester bağları oluşturur (Oksman and Bengtsson, 2007; Bulut ve Erdoğan, 2011).

Geri dönüşüm ve sürdürülebilirlik gibi kavramların ön plana çıktığı günümüzde, dolgu maddesi materyali olarak kullanılan doğal partiküllerin biyolojik olarak parçalanabilirlik ve geri dönüştürülebilirlik özellikleri, düşük yoğunluk, yüksek özgül mukavemet değerlerinin yanı sıra bitkisel kökenli doğal kaynakların yenilenebilir olması nedeniyle ekolojik materyaller gelişim göstermektedir. Gelecekte ağaç esaslı kompozitlere duyulan ihtiyacın çok önemli bir ölçüde artacağı çok açık bir gerçektir. Bu talep için en belirgin etmen bütün mal ve hizmetlere olan talebi ve pazarı etkileyen nüfus artışıdır. Dünya nüfus artışı, yılda yaklaşık olarak 90 milyona ulaşmaktadır. Dünyada yıllık olarak 3,5 milyar ton kurutulmamış odun kullanılmaktadır. Yani kişi başına düşen odun miktarı 0,7 ton civarındadır (Mengeloğlu ve Alma, 2002; Doan et al., 2006).

Dünyanın en büyük endüstrileri arasında yer alan deri endüstrisinin yıllık sepi maddesi ihtiyacının %30'u bitkisel sepi maddeleriyle karşılanmaktadır. Bitkisel sepi maddesi ihtiyacının büyük bölümü ise Meşe Palamudu özütü ile karşılanmaktadır. Antik çağlardan beri dericilik ve boyacılıkta kullanılan Meşe

Palamudunun kadeh ve tırnakları yanında meyvesinden de insan ve hayvan gıdası olarak faydalanılmıştır. Meşe Palamudu özleri yurt içinde geniş bir kullanım alanına sahip olmakla birlikte yurt dışına da ihraç edilmektedir (Şen vd., 2006).

Bitkisel esaslı lifsel atıkların en etkin kullanılabilceği alanlardan biri polimer endüstrisidir. Ayrıca, son birkaç yılda polimer fiyatlarındaki artış, polimerlere maliyeti düşük dolgu maddesi liflerin katılmasını gerekli kılmıştır. Bu gelişim polimer endüstrisinde bir maliyet azalması sağlayacağı gibi, ağaç endüstrisine dayalı atıkların daha değerli olmasını ve rasyonel bir şekilde kullanılmasını sağlayacaktır. Bitkisel atıklardan üretilen kompozit malzemeler piyasalarda birincil ürün olma potansiyeline sahiptir. Çünkü üretim esnasında formaldehit çıkarmaması, ürünün yenilenebilirliği ve yeşil sertifika alabilmesi gibi çevresel avantajları olduğu gibi kolay işlenme ve düşük yoğunluk gibi bir takım fiziksel özellikleri de vardır (Rowell, 1995).

Poliüretan reçine, ağaç gövdesinden elde edilen bitkisel liflerin ve ahşapunun mekanik özelliklerini olumsuz etkilemezken kompozit malzemenin elastiklik özelliğini geliştirmektedir. Ağaç gövdelerinden yüksek basınçlı homojenleştirici ile fibrilasyonu gerçekleştirilen ağırlıkça %16,5 oranında ahşap nanofibrilin basınçla kalıplama yöntemi kullanılarak poliüretan filmleri arasına eklenmesi sonucu normal poliüretan dayanımının yaklaşık %500, sertliğinin ise %3000 oranında arttığı tespit edilmiştir. Dolgu maddesi olarak kullanılan öğütülmüş ağaç gövdeleri, düşük maliyetli olmanın yanında, yüksek mukavemet ve modül değerleri, ses yalıtımı ve düşük termal iletkenlik gibi spesifik avantajlar sağlar. Ahşap unu dolgulu poliüretan kompozit çalışmalarında, poliüretanın ana bileşenlerinden biri olan izosiyanat arayüzeyde bağlayıcı madde olarak görev alır. Ağaç gövdelerinden elde edilen partiküller ile muamele edilmiş poliüretan, dolgu maddesiz poliüretana göre daha iyi ısı kararlılık göstermektedir (Oksman et al., 2005; Behrendt et al, 2007; Oksman and Seydibeyoğlu, 2008).

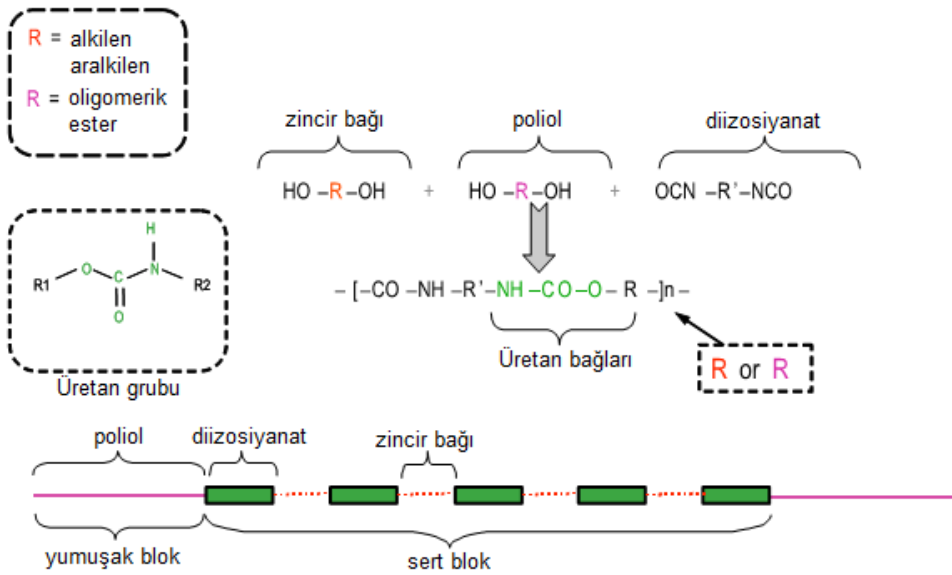
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada, ticari olarak ayakkabı tabanı üretiminde kullanılmakta olan poliester esaslı termoplastik poliüretan (TPU), bitkisel bir tabaklama maddesi olan valeks taneni üretiminde kullanılan meşe palamudu kadeh, tırnak ve meyvelerini içeren özütler (MPÖ) ve valeks taneni üretimi sonrası açığa çıkan meşe palamudu dış kabuğu atıkları (MPA) kullanılmıştır.

3.1.1 Termoplastik poliüretan

Bu çalışmada üretilen kompozit malzemenin matris bileşenini, Kimteks TPU E65A ticari ismi ile anılan ve ayakkabı taban üretiminde kullanılan poliester esaslı termoplastik poliüretan oluşturmaktadır. Kullanılan poliester esaslı termoplastik poliüretan fitalat içermemektedir, yakıt ve yağ direncine sahiptir ve antistatik özelliktedir. Üç temel hammadde olan poliöl, zincir bağı ve diizosiyanatın spesifik yöntemlerle bir araya getirilmesiyle oluşan çok fazlı bir blok kopolimeridir (Şekil 3.1.)



Şekil 3.1. TPU kimyasal yapısı (Huntsman)

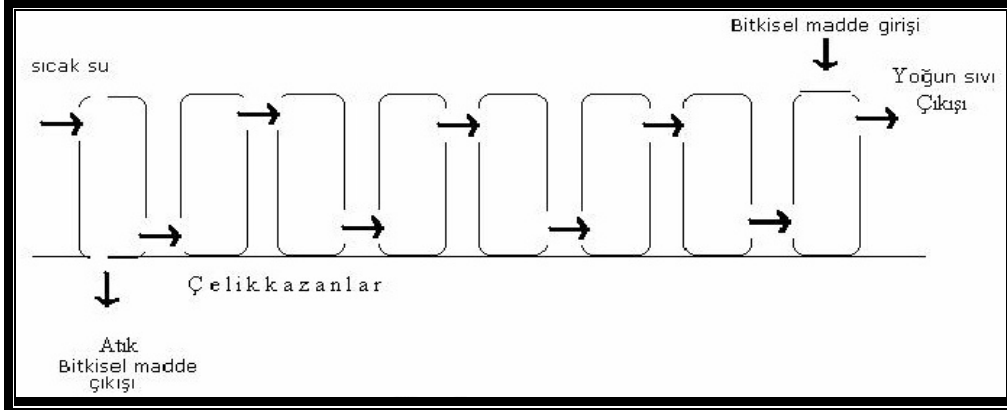
Kimteks TPU E65A'nın sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özellikler aşağıdaki tabloda verilmiştir (Çizelge 3.1.).

Çizelge 3.1. Kimteks TPU E65A kimyasal ve fiziksel özellikleri

	Birim	Değer	Yöntem
Depolama Sıcaklığı	°C	< 40	
Raf Ömrü	ay	12	
Görünüş		Naturel Granül	
Özgül Ağırlık (20°C)	g/cm ³	1,17	ISO 1183
Sertlik	Shore A	67	ISO 868
Çekme Dayanımı	MPa	22	EN 12803
%100 Uzamada Gerilme	MPa	2,5	EN 12803
%300 Uzamada Gerilme	MPa	5	EN 12803
Kopma Uzama	%	620	EN 12803
Yırtılma Dayanımı	kN/m	48	ISO 34
Aşınma Dayanımı	mm ³	38	EN 12770

3.1.2 Meşe Palamudu esaslı dolgu maddeleri

Bu çalışmada üretilen kompozit malzemenin dolgu bileşenini, kadeh, tırnak ve meyvelerden oluşan Meşe Palamudu özütleri ve bitkisel tanen üretiminde ortaya çıkan Meşe Palamudu dış kabuğu atıkları olmak üzere iki grup malzeme oluşturmaktadır. Bu malzemeler Salihli Ar-tu Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Meşe Palamudu özütlerinin ekstraksiyon işlemine tabi tutulması ile deri sanayinde bitkisel tabaklama maddesi olarak kullanılan Valeks taneni elde edilir (Şekil 3.2.). Ekstraksiyon işlemi için Meşe Palamudu kadehleri önce değirmenlerde öğütülür. Öğütülen bitkisel maddeler bakır veya paslanmaz çelik kazanlara alınır. Bitkisel tanenler uygun sıcaklıkta ters akım prensibine göre kazanlardan geçirilir. Elde edilen 2-9 bome yoğunluğundaki sıvı vakumlama yöntemi ile toz haline getirilerek bitkisel tanen elde edilir. Meşe palamudu atıkları, ekstraksiyon işlemi sonrası ortaya çıkan ve posa olarak adlandırılan maddelerdir.



Şekil 3.2. Meşe palamudu kadehlerinin ekstraksiyon şeması (Soluk, 2010)

Valeks taneninin elde edildiği meşe palamudunun tanen miktarları meyve, kadeh ve tırnak bölümlerinde farklı olup, pelit % 6-10, kadeh % 27,5, tırnaklar ise % 34-50 civarında gallik tanen içermektedir. Bunun dışında kadehlerde %10-15 oranında su, meyvelerde ise tanenin dışında şeker (glikoz) bulunmaktadır. Şekerin bulunma oranı da pelitlerde % 9, kadehte ise % 2,7 kadardır. Meşe palamudunun işlem görmemiş numunesi ile tanen üretimi için ekstraksiyona tabi tutulduktan sonra ortaya çıkan taneni çıkartılmış atık materyal numunesinin kimyasal analizleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Meşe palamudu özütleri ve taneni çıkartılmış meşe palamudu atıklarının kimyasal analiz değerleri (Şen ve Yalçın, 2011)

Bileşenler	İşlem Görmemiş (%)	Ekstrakte Edilmiş (Taneni Çıkarılmış) (%)
Holoselüloz	64,80 ± 0,86	66,30 ± 0,39
Lignin	22,60 ± 0,18	27,40 ± 0,04
Kül	3,00 ± 0,04	4,72 ± 0,19
Ekstraktif Madde Miktarı		
Alkol – benzen çöz.	9,60 ± 0,47	1,63 ± 0,23
%1 NaOH çöz.	60,70 ± 0,22	45,30 ± 0,65
Soğuk su çözünürlüğü	39,90 ± 0,11	14,20 ± 0,23
Sıcak su çözünürlüğü	45,90 ± 0,13	20,80 ± 0,06

3.2 Yöntem

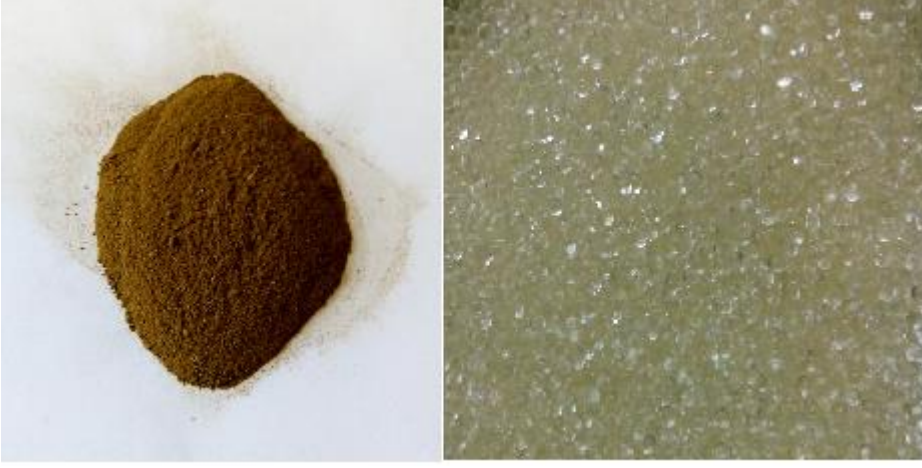
3.2.1 Kompozit üretiminde kullanılacak hammaddelerin hazırlanması

Çalışmada kullanılan dolgu maddeleri, ekstrüzyon sistemine beslenmeden önce AEG marka AMEB 80 FX 2 model öğütücü ile arzu edilen partikül boyutlarına getirme ve kurutma gibi bazı mekanik işlemlere tabi tutulmuştur (Şekil 3.3). Öğütme işleminin ardından, uygun elek serisi kullanılarak 200 μm üzerinde partikül boyutlarına sahip dolgu maddeleri matris polimeri içinde arzu edilen dispersiyonu ve tutunmayı gösteremeyeceği düşünülerek uzaklaştırılmıştır. Çalışmada, çapı 200 μm altında olan meşe palamudu esaslı dolgu maddeleri kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Dolgu maddelerinin öğütülmesinde kullanılan öğütücü

Tüm meşe palamudu esaslı dolgu maddeleri ve polimer granüller ekstrüzyon sistemine beslenmeden önce etüvde 80 °C sıcaklık ve 4 saat süre boyunca kurutulmuştur (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Hammadde olarak kullanılan meşe palamudu esaslı dolgu maddeleri ve TPU

3.2.2 Meşe Palamudu ile doldurulan termoplastik poliüretan karışımının ekstrüzyon işlemi

Çalışma kapsamında, meşe palamudu esaslı malzemeler ile termoplastik poliüretanın doldurularak kompozit ayakkabı tabanlarının oluşturulması hedeflenmiştir.

Kompozit granüller, LabTech marka LTE 20-40 model çift vidalı ekstruder ile 200 µm partikül boyutlarının altındaki meşe palamudu esaslı dolgu maddeleri ve termoplastik poliüretan granülleri kullanılarak oluşturulmuştur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan ekstrüzyon hattı

Çalışmada kullanılan ekstrudere ait teknik bilgiler çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kompozit granül üretimi için kullanılan ekstruderin teknik özellikleri

Vida Çapı	20 mm
L/D Oranı	40:1
Vida Dönme Hızı	0 – 800 d/dk
Ana Motor	15 kW
Maksimum Kovan Sıcaklığı	400 °C
Üretim Kapasitesi	20 kg/saat

Çalışmada kullanılan dolgu maddeleri, meşe palamudu özütleri (MPÖ) ve meşe palamudu atıkları (MPA) olmak üzere iki grup altında sınıflandırılmıştır. Her bir dolgu maddesi grubu, ağırlıkça %10, %20 ve %30 olacak şekilde TPU matris içerisine ilave edilerek ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstruder çıkış kısmında şerit halinde elde edilen kompozit malzeme, plastik kırma makinesinde granül hale getirilmiştir (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan plastik kırma makinesi

Ekstruderin kullanım parametre değerleri Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Kompozit granül üretim değişkenleri

Malzeme	Isıtıcı 1 (°C)	Isıtıcı2 (°C)	Isıtıcı 3 (°C)	Isıtıcı 4 (°C)	Çıkış Sıcaklığı (°C)	Ekstruder vida hızı (devir/dk)
TPU	130	140	142	148	155	250
%10 MPÖ TPU	130	140	142	148	155	250
%20 MPÖ TPU	133	142	144	149	157	250
%30 MPÖ TPU	135	144	146	150	159	250
%10 MPA TPU	130	140	142	148	155	250
%20 MPA TPU	133	142	144	149	157	250
%30 MPA TPU	135	144	146	150	159	250

Üretimin temel aşamaları şu şekildedir:

- Kullanılan polimer türüne bağlı olarak, ekstrüderdeki mevcut ısıtıcıların sıcaklığı ayarlanmış ve istenilen sıcaklıklara ulaşılması için yaklaşık 30 dk beklenmiştir. Kontrol panelinde ısıtıcıların sıcaklık kontrolü ile basınç kontrolü yapılabilmektedir (Şekil 3.7.).



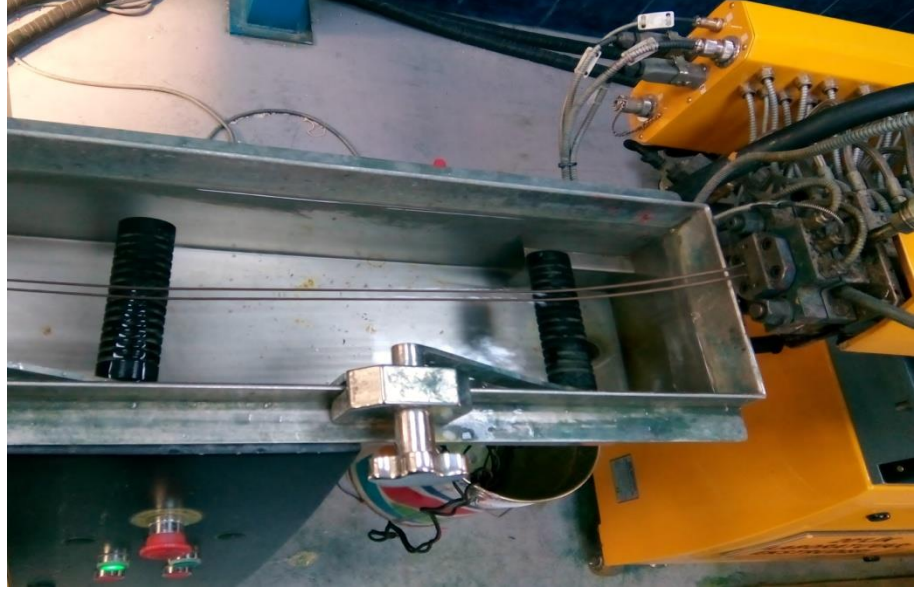
Şekil 3.7. Ekstruder kontrol paneli

- Dolgu malzemeleri ve polimer granüllerin istenilen ağırlıkça yüzde oranlarına göre tartım işlemleri yapılmıştır. Kompozit granül üretimi yapılacak her grup, ağırlıkça %10, %20 ve %30 dolgu maddesi içerecek şekilde 1 kg'lık paketler halinde hazırlanmıştır. Ayrıca, kontrol grubu olarak değerlendirilecek dolgunsuz polimer matris malzemesi de 1 kg olarak hazır hale getirilmiştir.
- Daha önceden ayarlanan sıcaklıklara ulaşmış olan ekstruderin ana motoru çalıştırılarak vidanın dönmeye başlaması sağlanmıştır. İdeal parametrelerin belirlenmesi için bir kısım polimer deneme amacıyla ekstrudere beslenmiş, çıkış özellikleri değerlendirilerek üretimde kullanılacak ideal ekstruder parametreleri tespit edilmiştir.
- Daha önce hazırlanmış olan 1 kg ağırlığındaki paketler sıra ile ekstruderin baş kısmında bulunan hazneden beslenmiştir. Şekil 3.8.'de ekstruder haznesine beslenmiş meşe palamudu partikülleri ve polimer granülleri görülmektedir.



Şekil 3.8. Ekstruder haznesinden malzemelerin beslenmesi

- Kovan içerisinde vidanın dönme hareketiyle ilerleyen termoplastik poliüretan granüller elektrikli ısıtıcılardan aldığı sıcaklık, iki vida veya vida ile kovan arasında oluşan sürtünmeden ortaya çıkan ısı, kesme gerilmesi ve basıncın etkisiyle eriyik hale gelmiş ve böylece dolgu maddesi malzemesi ve eriyik haldeki polimer malzemenin harmanlanarak birbirlerine tutunması sağlanmıştır.
- Vidanın ilerleyişiyle, polimer ve dolgu malzemelerinden oluşan şerit halindeki kompozit malzeme Şekil 3.9.'da görüldüğü gibi dışarı çıkmaya başlamıştır.



Şekil 3.9. Ekstrüder hattından kompozit malzeme çıkışı

- Sürekli olarak ekstrüder çıkışından dışarı çıkan şerit malzeme, su havuzundan geçirilerek plastik kırma makinesine alınmıştır. Plastik kırma makinesine küçük parçacıklar halinde kesilen kompozit malzemeler uygun şekilde paketlenerek kompozit plaka üretimi için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.10).



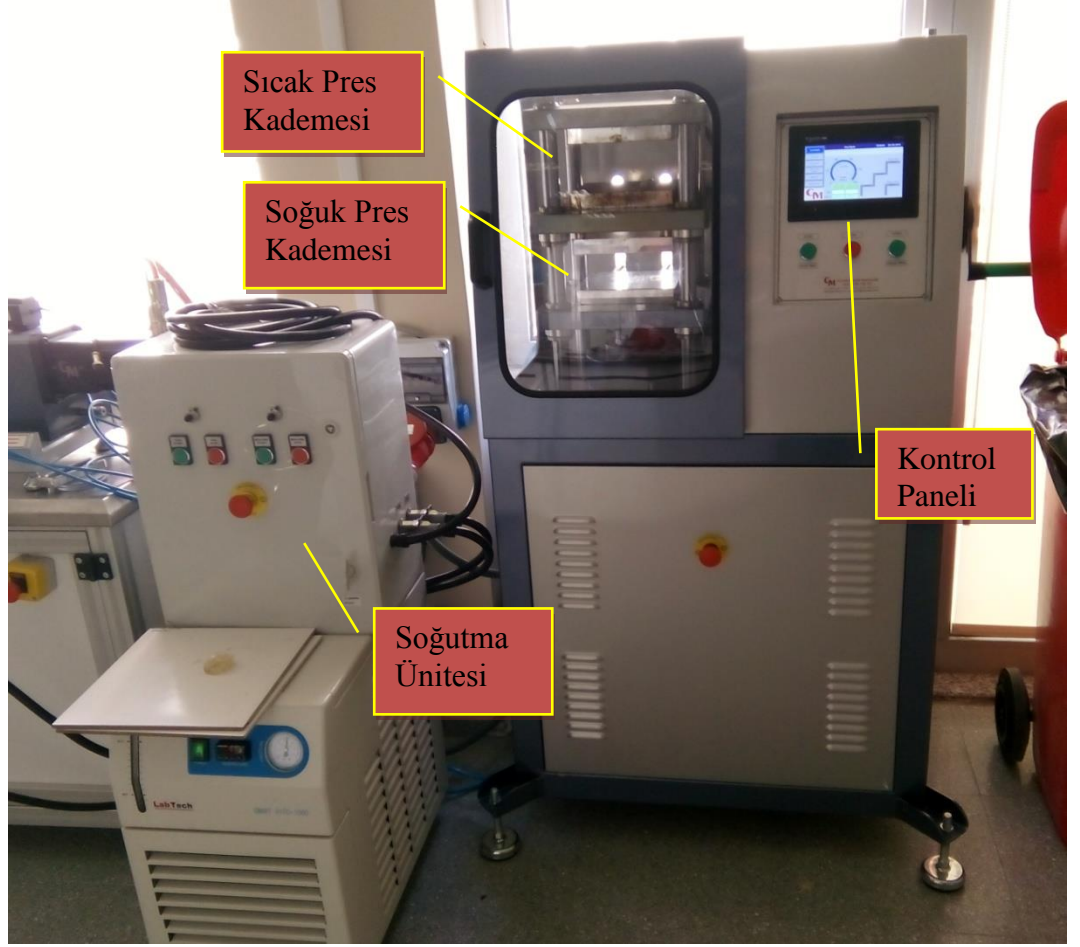
Şekil 3.10. Ekstrüzyon prosesiyle elde edilen kompozit granüller

Dolgu maddesi malzemesi olarak kullanılan MPÖ ve MPA parçacıkları ekstruder vidaları boyunca izledikleri yol sonunda TPU matris içerisinde rastgele bir dağılıma sahiptir. Dolgu maddelerinin partikül boyutu, yüzey özellikleri, besleme düzgünlüğü gibi çeşitli değişkenler dağılım üzerinde etkilidir.

Dolgu maddelerinin düzgün dağılımını sağlayan en önemli işlem malzemenin öğütülerek 100 µm altındaki partikül boyutlarında ekstrudere beslenmesi olmuştur. Dolgu maddelerinin hidrofilik karakterli olması sayesinde hidrofil polimer matris yüzeyinde iyi bir tutunma sağladığı gözlemlenmiştir. Dolgu maddeleri ve polimer matris fazları arasında gözlemlenen tutunma nedeniyle arayüzeyi iyileştirmek adına başka bir katkı malzemesi kullanılmamıştır.

3.2.3 Kompozit granüllerin hidrolik pres ile kalıplanması

Ekstrüzyon makinesinden şerit halinde çıktıktan sonra plastik kırma makinesinde granül hale getirilen kompozit örnekleri Gülnar Ltd. Şti. tarafından üretilen iki kademeli hidrolik pres cihazı kullanılarak taban plakası haline getirilmiştir. Hidrolik pres cihazı, sıcak pres için hareket edilebilir ve ısınabilir iki metal yüzey, soğutma ünitesine bağlı hareket edebilir ayrı iki metal yüzey, sıcaklık, süre ve basınç kontrol ünitesi ile hidrolik koldan oluşmaktadır (Şekil 3.11). Metal yüzeylerin sıcaklığı, kontrol ünitesi kullanılarak istenilen değerlerde ayarlanabilmektedir. Kompozit granüller, pres işlemi uygulanmadan önce sıcak metal yüzeyler üzerinde bulunan kalıp içerisinde 20 dakika boyunca bekletilerek eriyik hale getirilmiştir. Daha sonra, malzemeye belirli bir sıcaklık altında, kalıbın şeklini alabilmesi için gerekli kuvvet (basınç) uygulanmıştır.



Şekil 3.11. Hidrolik pres cihazı

Bu çalışmada, bir dişi ve bir erkek kısımdan oluşan, 150*150*2 mm ebadında bir kalıp kullanılmıştır. Kalıp, sıcak metal yüzeyler arasına konularak, yüzeyleri istenilen sıcaklığa gelene kadar beklenmiştir. Daha sonra kalıbın içerisine kompozit örnekler yerleştirilerek, plaka haline gelmesi için dört aşamalı bir kuvvet (basınç) uygulanmıştır. Çizelge 3.5.'de hidrolik pres işleminde uygulanan parametreler gösterilmektedir. Pres cihazından alınan kalıp açılarak plaka şeklindeki kompozit örnekleri alınmıştır.

Çizelge 3.5. Hidrolik pres cihazında uygulanan parametreler

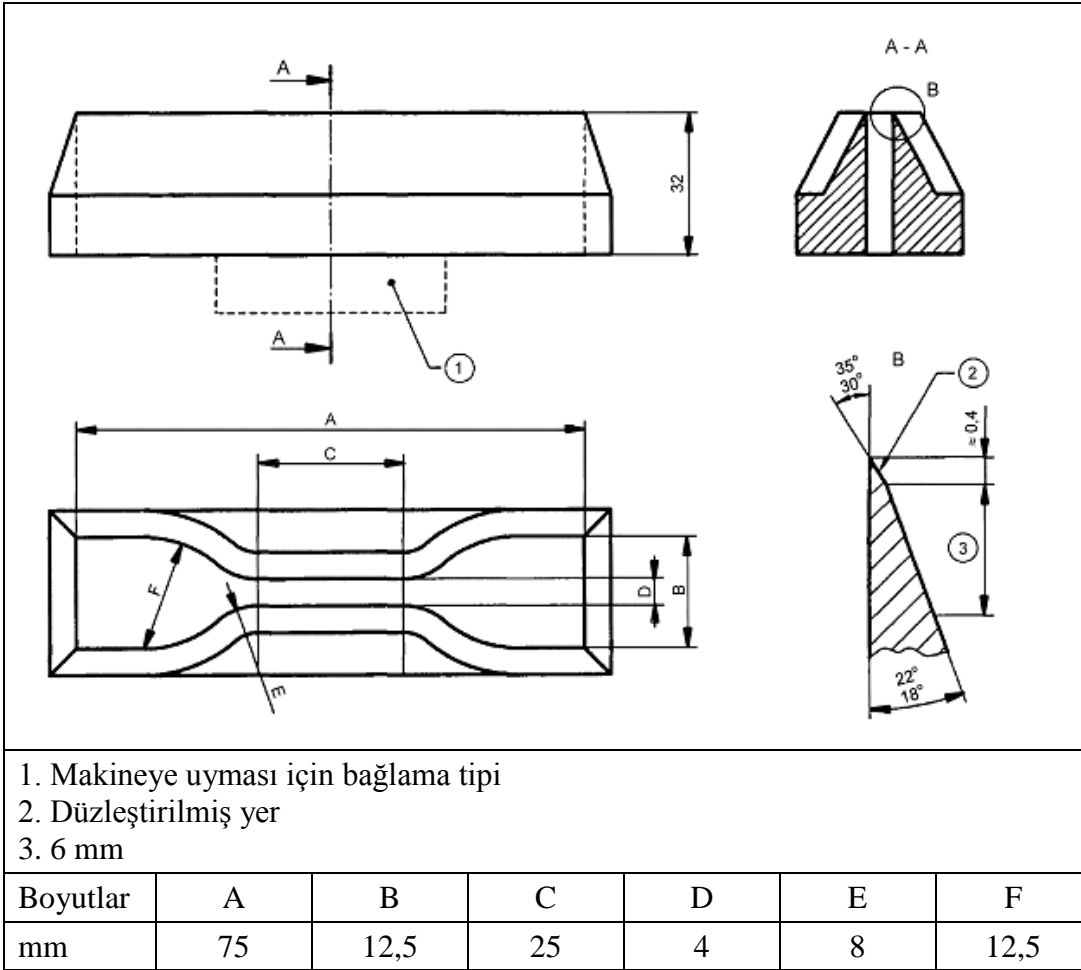
Kademe	Aşama	Sıcaklık (°C)	Süre (sn.)	Basınç (bar)
Sıcak Pres	1	170	30	40
	2	170	30	70
	3	170	60	120
Soğuk Pres	4	25	120	120

3.2.4 Mekanik testler

Üretilen kompozit plakaların mekanik testleri alt başlıklarda belirtilen cihaz ve yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

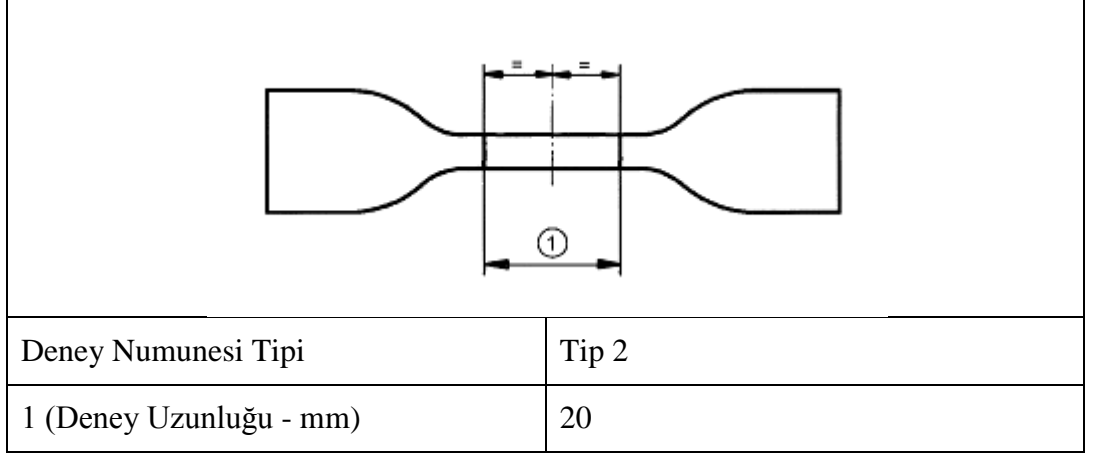
3.2.4.1 Çekme mukavemeti testi

Çekme mukavemeti testi TS EN 12803:2003 (Ayakkabılar – Dış tabanlar için deney metotları – Kopma mukavemeti ve uzama) standardına uygun olarak yapılmıştır. Üretilen kompozit taban plakaları Tip 2 kalıp boyutlarına göre pres bıçak kullanılarak kesilmiştir (Şekil 3.12). Bütün deney numuneleri, deneyden önce 24 saat boyunca TS EN 12222 (2000)'de belirtilen ortam koşullarında şartlandırılmıştır.



Şekil 3.12. Tip 2 kalıp standardına göre çekme dayanımı numunesi (TS EN 12803:2003)

Deney numunesinin ortasındaki ve deney mesafesinin sonlarında her iki uçtaki kalınlık, kalınlık ölçer ile ölçülmüştür (Şekil 3.13). Kesit alanı hesaplanmasında üç ölçümün ortalaması kullanılmıştır.



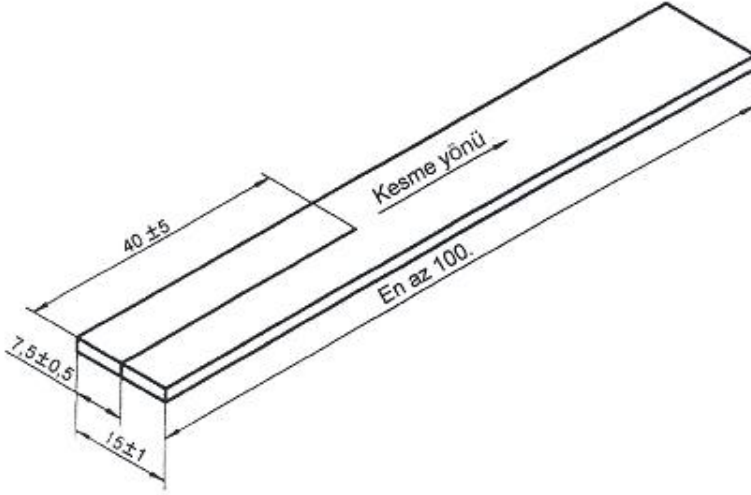
Şekil 3.13. Çekme dayanımı deney numunesi uzunluğu

Deney işlemi, Shimadzu AG-IS mukavemet ölçme cihazında gerçekleştirilmiştir. Deney numunesi, paralel kenarlı kısımlar simetrik olarak çenelere tutturulacak ve böylece çekme kuvveti kesit alanına her yerde eşit olarak dağılmış olacak şekilde çekme cihazına takılmıştır. Çenelerin sabit çekme hızı 100 ± 20 mm/dakika olarak ayarlanmıştır. Kopma anındaki mukavemet ve kopma anındaki uzama değerleri TS EN 12803 (2003)'e göre hesaplanmıştır.

3.2.4.2 Yırtılma mukavemeti testi

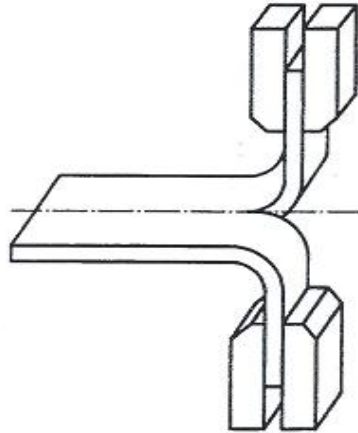
Yırtılma mukavemeti testi TS EN 12771:2004 (Ayakkabılar – Dış tabanlar için deney metotları – Yırtılma mukavemeti) standardına uygun olarak yapılmıştır. Üretilen kompozit taban plakaları pantolon şekilli deney şablonunda istenilen boyutlara göre pres bıçak kullanılarak kesilmiştir (Şekil 3.14). Bütün deney numuneleri, deneyden önce 24 saat boyunca TS EN 12222 (2000)'ye göre şartlandırılmıştır.

Ölçüler mm'dir.



Şekil 3.14. Pantolon şekilli yırtılma deneyi numunesi (TS EN 12771:2004)

Deney numunesinin kalınlığı 2 mm'dir. Deney işlemi, Shimadzu AG-IS mukavemet ölçme cihazında gerçekleştirilmiştir. Deney numunesi, çekme yönünde aynı ekseninde ve çeneler arasında simetrik bir şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 3.15.). Çenelerin ayrılma hızı 100 ± 20 mm/dakika olarak ayarlanmıştır. Deney numunesi tamamen yırtılıncaya kadar çekme işlemine devam edilmiştir. Yırtılma esnasında kuvvet tepe değerlerinin medyanı tayin edilmiş, sadece bir değer varsa o medyan olarak alınmıştır. Yırtılma mukavemeti, kuvvet tepe değerlerinin numunenin medyan kalınlık değerlerine bölünmesiyle Newton/mm cinsinden hesaplanmıştır.



Şekil 3.15 Pantolon deney numunesinin çekme cihazına yerleştirilişi

3.2.4.3 Shore sertlik tayini

Sertlik ölçme deneyleri TS EN ISO 868 (2006) standardına uygun olarak yapılmıştır. Kalıptan çıkarılan malzemelerin sertlik ölçümleri, Durotech marka M202 model Shore Sertlik Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik değerleri Shore A cinsinden ölçülmüştür. Malzemedeki dolgu maddesi dispersiyonu göz önünde alınarak malzemenin çeşitli noktalarından 15 farklı sertlik değeri okunmuştur ve ortalaması alınmıştır.

3.2.5 Fourier transform infrared spektrum (FT-IR+ATR) çalışmaları

Dolgu maddelerinin kompozit taban plakalarının kimyasal yapısında meydana getirdiği değişimleri belirlemek için öğütülmüş bitkisel dolgu maddelerinin, granül haldeki TPU ve kompozitlerin, doldurulmamış TPU taban plakası örneğinin ve doldurulmuş kompozit taban plakalarına ait örneklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FT-IR+ATR spektrometresinde alınmıştır. FT-IR spektrumları alınacak örnekler etüvde 80°C sıcaklıkta 4 saat boyunca kurtulmuş, ardından desikatörde bekletilerek oda sıcaklığına getirilmiştir. Daha sonra, 4000 – 600 cm⁻¹ dalga boyunda 2 cm⁻¹ resolution (ayırım gücü)'da 100 scan (tarama) ile oda sıcaklığında FT-IR spektrumları alınmıştır.

3.2.6 Termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları

TG/DTA cihazı ile malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimleri, aktivasyon enerjileri, kristalleşme sıcaklıkları, camsı geçiş sıcaklıkları, erime ve kaynama sıcaklıkları, öz ısı, reaksiyon kinetiği, ısıl kararlılık gibi termal özellikleri incelenebilmektedir. Numunelerin bir terazi düzeneği üzerinde yer alması sebebiyle sıcaklık ve ağırlığın sürekli ölçülmesi esasına göre analiz gerçekleştirilir. Cihazın maksimum çalışma sıcaklığı 1500 °C'dir.

Araştırma materyali malzemelerde meydana gelen değişimleri belirleyebilmek için öğütülmüş bitkisel dolgu maddeleri, granül haldeki TPU ve kompozitler, doldurulmamış TPU taban plakası örneği ve bitkisel malzemelerle

doldurulmuş kompozit taban plakası örnekleri İYTE (İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü) Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan PerkinElmer marka Diomand TG/DTA model Termogravimetrik analiz cihazında incelenmiştir (Şekil 3.16). Ağırlıkları 4-12 mg arasında değişen örneklerin TG sıcaklık eğrileri sabit N₂ gazı ortamında 10 °C/dak sıcaklık artışı ile 30 °C ile 600 °C aralığında kaydedilmiştir.



Şekil 3.16 Termogravimetrik analiz cihazı

3.2.7 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analiz çalışmaları

DSC tekniği malzemelerin ısı analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. DSC, biri referans diğeri ise numunenin bulunduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır. DSC ölçümü sonunda bir “Sıcaklık-Isı Akışı” grafiği elde edilir.

DSC, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir. DSC'nin temel uygulama

alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. DSC, özgül ısı kapasitesi, faz (hal) değişimi ısısı, faz değişimi sıcaklığı ve tepkime ısısı gibi ısıl değişikliklerin ölçümünde kullanılır. Bu geçişler enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimleri içerir ve DSC tarafından ölçülebilir.

Tez projesi kapsamında araştırılan malzemelerde meydana gelen değişimleri belirleyebilmek için öğütölmüş bitkisel dolgu maddeleri, granül haldeki TPU ve kompozitler, doldurulmamış TPU taban plakası örneği ve bitkisel malzemelerle doldurulmuş kompozit taban plakası örnekleri DSC analiz cihazında incelenmiştir.

DSC analizinde aşığıdaki metot kullanılarak araştırma konusu malzeme örneklerinden ölçümler alınmıştır.

Ağırlıkları 1,4 – 4 mg arasında değişen örnekler alüminyum numune kapları içerisine hava almayacak şekilde kapatılmıştır. DSC ısı değişim eğrileri 10 ml/dak akış hızına sahip N₂ gazı ortamında 10 °C/dak sıcaklık artışı ile 20 °C ile 200 °C aralığında kaydedilmiştir.

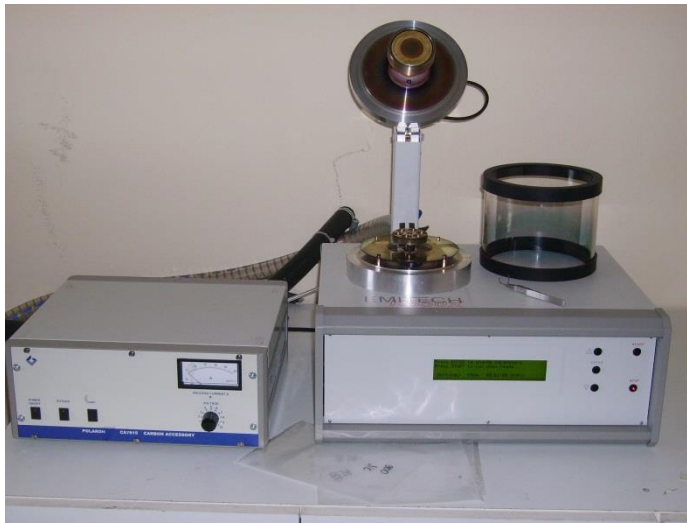
3.2.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları

Taramalı elektron mikroskobu katı haldeki numunenin yüzey morfolojisini incelemek için geliştirilen analitik metotlardan birisidir. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi; yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların bir numune üzerine gönderilmesi sonucu, elektronlar ile numune atomları üzerinde oluşan çeşitli etkileşimlerden yararlanılarak görüntü elde etme şeklindedir. Bu cihaz ile malzemelerin mikro ve nano boyuttaki yapıları görüntülenebilmektedir.



Şekil 3.17 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Meşe palamudu esaslı bitkisel dolgu maddeleriyle oluşturulan kompozit plakaların yüzeyinde ve yapısında meydana gelen değişimleri belirleyebilmek için doldurulmamış polimer taban plakası örneği ve bitkisel malzemelerle doldurulmuş kompozit taban plakası örnekleri İYTE (İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü) Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan FEI marka Quanta250 FEG model Taramalı Elektron Mikroskobunda incelenmiştir (Şekil 3.17). Örnekler Taramalı Elektron Mikroskobunda incelemeye alınmadan önce, EMITECH marka K550X model püskürtmeli kaplama (sputter coater) ünitesinde 2 dakika süre ile saf altın ile kaplanmıştır (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 Püskürtmeli kaplama (sputter coater) ünitesi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Dolgu Maddesi Konsantrasyonunun Malzemenin Fiziksel Özelliklerine Etkisine İlişkin Bulgular

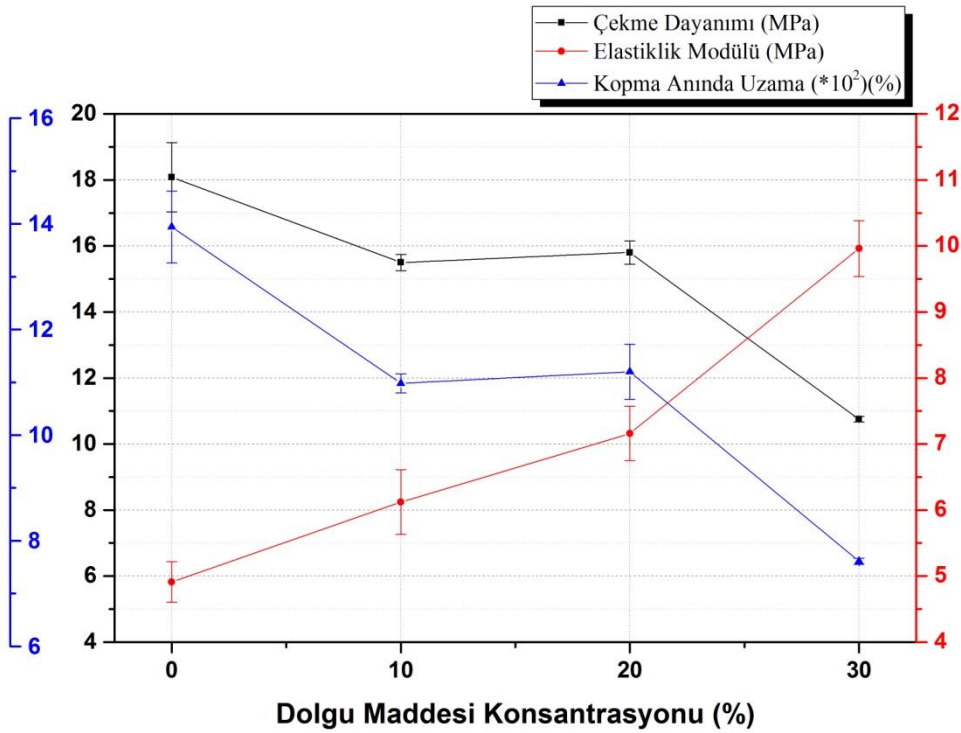
4.1.1 Çekme dayanımı ile ilgili bulgular

Kontrol grubu olarak üretilen TPU taban plakası ve ağırlıkça yüzde olarak farklı oranlarda bitkisel dolgu maddesi kullanılarak üretilen kompozit taban plakası örneklerinin çekme dayanımına ilişkin bulgular Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Üretilen malzemelerin maksimum çekme dayanımı değerleri 9,73 MPa ve 18,08 MPa aralığında değişmektedir.

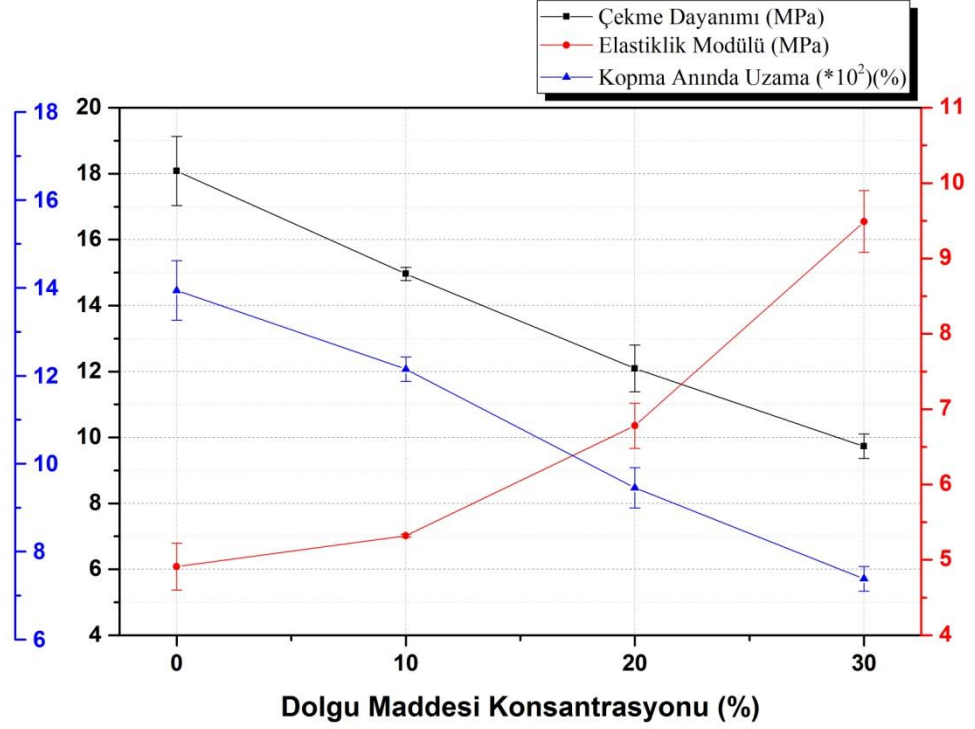
Çizelge 4.1. Üretilen kompozit malzemelerin çekme dayanımı özelliklerine ilişkin bulgular

Malzeme	n	Veriler	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastiklik Modülü (MPa)	Kopma Anında Uzama (%)
TPU	3	Min. Değer	16,02	4,50	1264,40
		Maks. Değer	19,42	5,53	1495,60
		Ort. Değer ± Std. Hata	18,08 ± 1,05	4,91 ± 0,31	1393,60 ± 68,13
%10 MPÖ - % 90 TPU	3	Min. Değer	14,73	5,29	1168,50
		Maks. Değer	15,36	5,35	1265,70
		Ort. Değer ± Std. Hata	14,96 ± 0,20	5,32 ± 0,02	1215,70 ± 28,10
%20 MPÖ - % 80 TPU	3	Min. Değer	11,00	6,20	872,80
		Maks. Değer	13,43	7,17	1031,10
		Ort. Değer ± Std. Hata	12,09 ± 0,71	6,78 ± 0,30	945,30 ± 46,20
%30 MPÖ - % 70 TPU	3	Min. Değer	9,02	8,89	690,40
		Maks. Değer	10,26	10,28	788,10
		Ort. Değer ± Std. Hata	9,73 ± 0,37	9,49 ± 0,41	738,20 ± 28,20
% 10 MPA - % 90 TPU	3	Min. Değer	15,05	5,44	1063,10
		Maks. Değer	15,90	7,06	116,20
		Ort. Değer ± Std. Hata	15,50 ± 0,25	6,12 ± 0,49	1098,10 ± 17,50
% 20 MPA - % 80 TPU	3	Min. Değer	15,13	6,34	1022,50
		Maks. Değer	16,35	7,58	1197,10
		Ort. Değer ± Std. Hata	15,80 ± 0,36	7,16 ± 0,41	1126,00 ± 52,90
% 30 MPA - % 70 TPU	3	Min. Değer	10,65	9,19	748,80
		Maks. Değer	10,93	10,02	768,50
		Ort. Değer ± Std. Hata	10,75 ± 0,09	9,96 ± 0,42	760,90 ± 6,10

İstatiksel veriler incelendiğinde, meşe palamudu esaslı dolgu maddesi miktarının kompozit malzeme içerisindeki konsantrasyonun artmasıyla maksimum çekme dayanımı değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Ağırlıkça % 10 ve % 20 MPA dolgulu kompozitlerin maksimum çekme dayanımları birbiri ile benzer bir sonuç verirken, ağırlıkça % 30 MPA dolgulu kompozit malzemede ise bu değer daha düşük çıkmıştır. MPÖ dolgulu kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonlarındaki artışla ters orantılı olarak çekme dayanımı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Doldurulmamış TPU taban plakasının maksimum çekme dayanımı 18,08 MPa ile en yüksek sonucu verirken, % 30 MPA dolgulu kompozit ve % 30 MPÖ dolgulu kompozit taban plakası örnekleri ise sırasıyla 10,75 MPa ve 9,73 MPa değerleri ile en düşük çekme dayanımına sahip örneklerdir. Dolgu maddesi konsantrasyonunun malzemelerin çekme özelliklerine etkisi Şekil 4.1 – 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. MPA dolgu maddesi miktarının malzemenin çekme dayanımı özelliklerine etkisi



Şekil 4.2. MPÖ dolgu maddesi miktarının malzemenin çekme dayanımı özelliklerine etkisi

Meşe palamudu esaslı dolgu maddesi miktarının artışıyla maksimum çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen düşüşün nedeninin bitkisel dolgu maddeleri ile TPU matris arasında gözlemlenen arayüzey tutunmasının zayıflığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bitkisel dolgu maddelerinin yapısındaki -OH grupları ve diğer bazı polar karakterli gruplar, bitkisel dolgu maddesi fazı ile polar karakterli olmayan polimer matris fazının yüzeyleri arasında uyumsuzluğa neden olmaktadır (Ismail et al., 2011).

TPU, polar karakterli olmayan yapısı ile polar karakterli meşe palamudu esaslı dolgu maddeleri ile uyumlu değildir ve bu durum çekme dayanımı değerlerinde düşüşe yol açmıştır.

Alkali işlem, silan, isosiyanat ve titanat gibi bağlayıcı maddelerin ilavesi ve asetilasyon gibi yüzey modifikasyon işlemleri, bitkisel dolgu maddesinin -OH grupları ile etkileşime girerek hidrofob karakterli polimer matris içerisinde dispersiyonuna ve yüksek bir arayüzey tutunmasının oluşmasına katkıda bulunmaktadır (Bulut ve Erdoğan, 2011).

Yüzey modifikasyonu amacıyla kullanılan katkı maddelerinin düşük miktarlardaki ilavesi ile kompozit malzemelerin çekme dayanımlarında artış meydana gelmesi beklenmektedir.

Meşe palamudu esaslı dolgu maddelerinin kompozit malzeme içerisindeki konsantrasyonunun artmasıyla malzemelerin kopma anındaki uzama değerlerinde düşüş tespit edilmiştir. MPÖ ile doldurulan kompozit malzemelerin kopma anında uzama değerleri dolgu maddesi miktarının malzeme içindeki oranının artmasıyla ters orantılı bir şekilde azalmaktadır. MPA dolgulu kompozit malzemelerde ise ağırlıkça %10 ve %20 oranlarında dolgu maddesi içeriğine sahip kompozit malzemelerin kopma anında uzama değerleri, TPU taban plakasının kopma anında uzama değerinden düşük olmakla birlikte birbirine benzer bir aralıkta elde edilmiştir. Kopma anındaki uzama değerleri incelendiğinde, üretilen malzemeler içerisinde en yüksek uzama değeri orijinal boyuna oranla %1393,6 ile doldurulmamış TPU taban plakasına ait iken, en düşük uzama değerleri ise sırasıyla %760,9 ile %30 MPA dolgulu taban plakasına ve %738,2 ile %30 MPÖ dolgulu taban plakasına aittir.

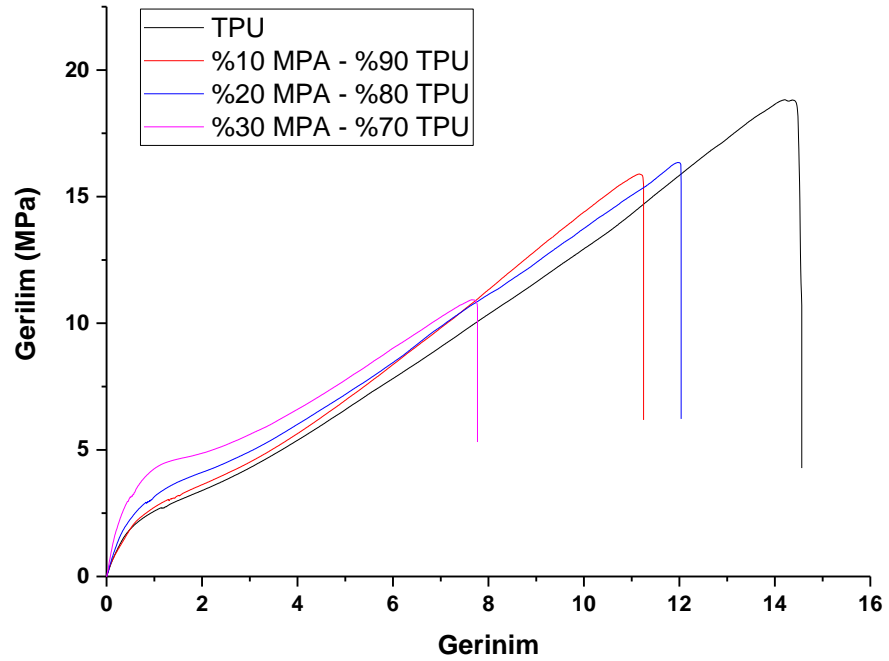
Dolgu maddesi miktarındaki artışla birlikte malzemelerin kopma anında uzama değerlerinde meydana gelen düşüşün sebebi meşe palamudu esaslı dolgu maddelerinden kaynaklanan sertlik etkisidir. Meşe palamudu lignin içeriği nedeniyle sert liflere sahip bir malzemedir. Lignin, selüloz, hemiselüloz ve diğer ekstraktlar gibi, meşe palamudunun yapısında doğal bir karışım halinde yer almaktadır (Şen and Yalçın, 2011). Sonuç olarak, meşe palamudu esaslı dolgu maddelerinin kompozit içerisindeki miktarlarının artması, TPU matrisin daha gevrek bir yapı kazanmasını sağlayarak kopma anındaki uzama miktarını azalttığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.1.).

Üretilen malzemelerin ortalama elastiklik modülü değerleri 4,91 MPa ile 9,96 MPa aralığında yer almaktadır. MPA dolgulu kompozitlerde elde edilen elastiklik modülü değerleri doldurulmamış TPU taban plakasına ait elastiklik modülü değerine göre belirgin bir oranda artmıştır. Doldurulmamış taban plakasının elastiklik modülü değeri 4,91 MPa olarak bulunurken, %10 MPA dolgulu kompozitlerde bu değer 6,12 MPa, %20 ve %30 MPA dolgulu

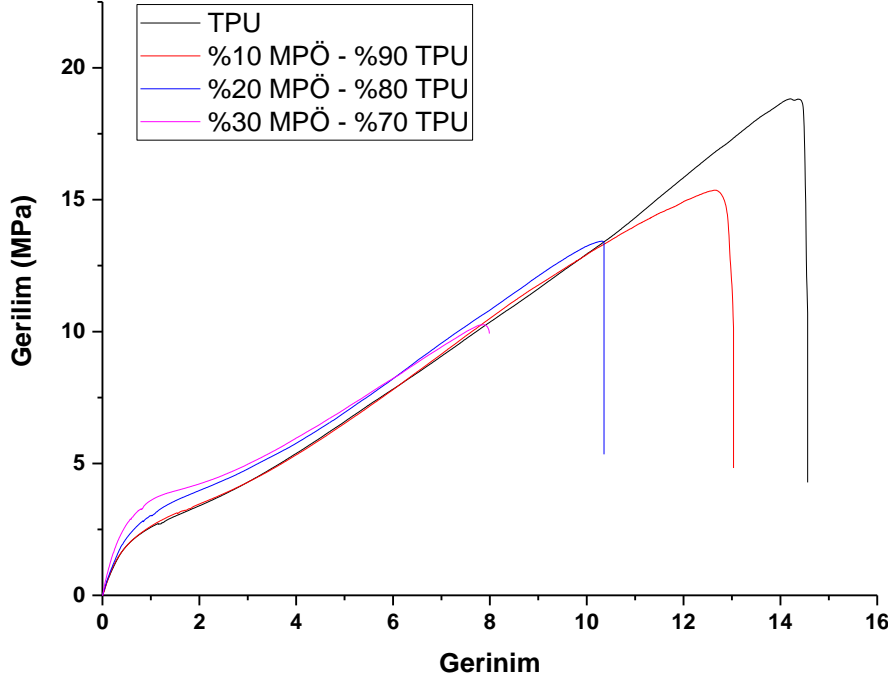
kompozitlerde ise sırasıyla 7,16 ve 9,96 MPa olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, MPÖ dolgulu kompozitlerin elastiklik modülü değerleri de TPU taban plakası örneğinin elastiklik modülü değerine göre doğrusal bir artış göstermiştir. %10 MPÖ dolgulu kompozitlerde elastiklik modülü değeri 5,32 MPa, %20 ve %30 MPÖ dolgulu kompozitlerde ise sırasıyla 6,78 ve 9,49MPa olarak tespit edilmiştir.

Bitkisel dolgu maddeleri polimer matris malzemeleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir elastiklik modülüne sahip oldukları bilinmektedir. Bunun bir sonucu olarak, bitkisel dolgu maddesi fazı ve polimer matris fazının bir karışımı olarak üretilen kompozit malzemenin elastiklik modülünün, polimer matrisin kendisinden daha yüksek olması beklenir (Mengeloğlu ve Karakuş, 2008).

Şekil 4.3 – 4.4’de MPA dolgulu ve MPÖ dolgulu kompozit taban plakaları ile kontrol grubu olarak üretilen TPU taban plakasına ait gerilim gerinim grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Meşe palamudu atıklarının dolgu maddesi olarak kullanıldığı kompozitlerin gerilim gerinim grafikleri



Şekil 4.4. Meşe palamudu özütlerinin dolgu maddesi olarak kullanıldığı kompozitlerin gerilim gerinim grafikleri

Üretilen kompozit malzemelerin akma dayanımları dolgu maddesi miktarındaki artışla birlikte artmaktadır. Gerilim gerinim grafiklerinden görüldüğü üzere, %30 MPA dolgulu ve %30 MPÖ dolgulu kompozit taban plaka örneklerinin başlangıç noktasından plastik bozulma bölgesine geçişi süresince diğer üretilen malzemelerden daha yüksek bir gerilim uygulanmıştır. Bu durum, meşe palamudu esaslı dolgu maddelerinin sertlik özelliklerini ve polimer matristen daha yüksek elastik modülüne sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Diğer yandan, %30 MPA dolgulu kompozit örnek ile %30 MPÖ dolgulu kompozit örnek, diğer üretilen malzemelerle karşılaştırıldığında en düşük gerilim altında ilk sırada kopmuştur. Bu durum, yüksek miktarda meşe palamudu esaslı malzemeler ile doldurulan kompozit malzemelerin diğer üretilen malzemelerle karşılaştırıldığında daha yüksek gevrekliğe sahip olduğunu göstermektedir (Ismail et al., 2011). Dolayısıyla, gerilim gerinim eğrileri çekme dayanımı ile ilgili elde edilen bulguları desteklemektedir.

4.1.2 Yırtılma dayanımı ile ilgili bulgular

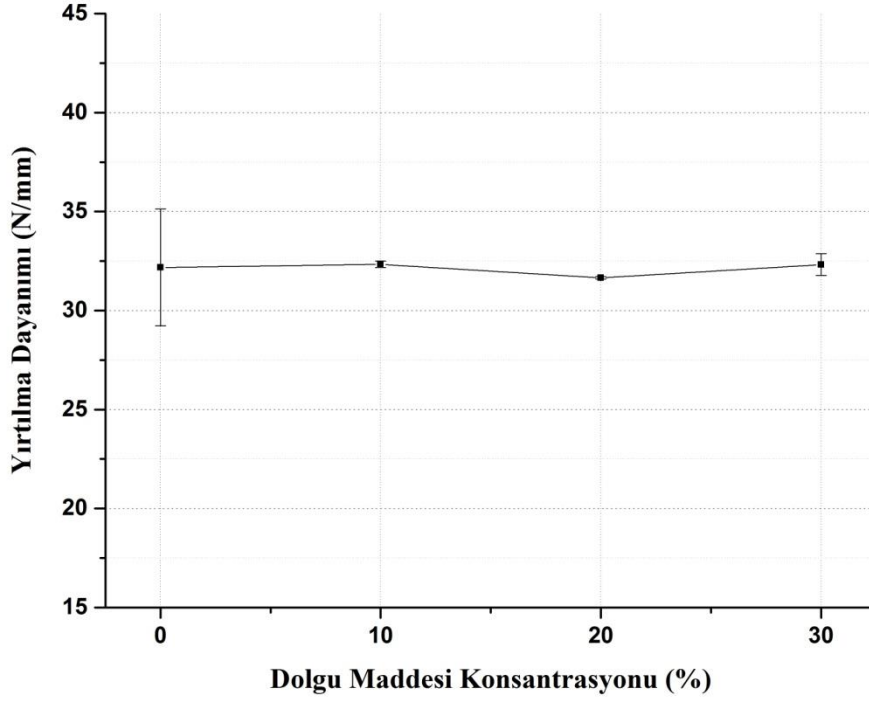
Kontrol grubu olarak üretilen TPU taban plakası ve ağırlıkça yüzde olarak farklı oranlarda bitkisel dolgu maddesi kullanılarak üretilen kompozit taban plakası örneklerinin yırtılma dayanımına ilişkin bulgular Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir. Üretilen malzemelerin yırtılma dayanımı değerleri 27,97 N/mm ve 32,91 N/mm aralığında değişmektedir.

Çizelge 4.2 Üretilen kompozit malzemelerin yırtılma dayanımı özelliklerine ilişkin bulgular

Malzeme	n	Veriler	Yırtılma Dayanımı (N/mm)
TPU	3	Minimum Değer	26,31
		Maksimum Değer	35,65
		Ortalama Değer ± Standart Hata	32,18 ± 2,95
%10 MPÖ - % 90 TPU	3	Minimum Değer	27,20
		Maksimum Değer	31,56
		Ortalama Değer ± Standart Hata	29,24 ± 1,27
%20 MPÖ - % 80 TPU	3	Minimum Değer	23,65
		Maksimum Değer	30,73
		Ortalama Değer ± Standart Hata	27,97 ± 2,19
%30 MPÖ - % 70 TPU	3	Minimum Değer	32,31
		Maksimum Değer	33,75
		Ortalama Değer ± Standart Hata	32,91 ± 0,43
%10 MPA - % 90 TPU	3	Minimum Değer	32,13
		Maksimum Değer	32,64
		Ortalama Değer ± Standart Hata	32,34 ± 0,16
%20 MPA - % 80 TPU	3	Minimum Değer	31,58
		Maksimum Değer	31,77
		Ortalama Değer ± Standart Hata	31,65 ± 0,06
%30 MPA - % 70 TPU	3	Minimum Değer	31,38
		Maksimum Değer	33,27
		Ortalama Değer ± Standart Hata	32,32 ± 0,55

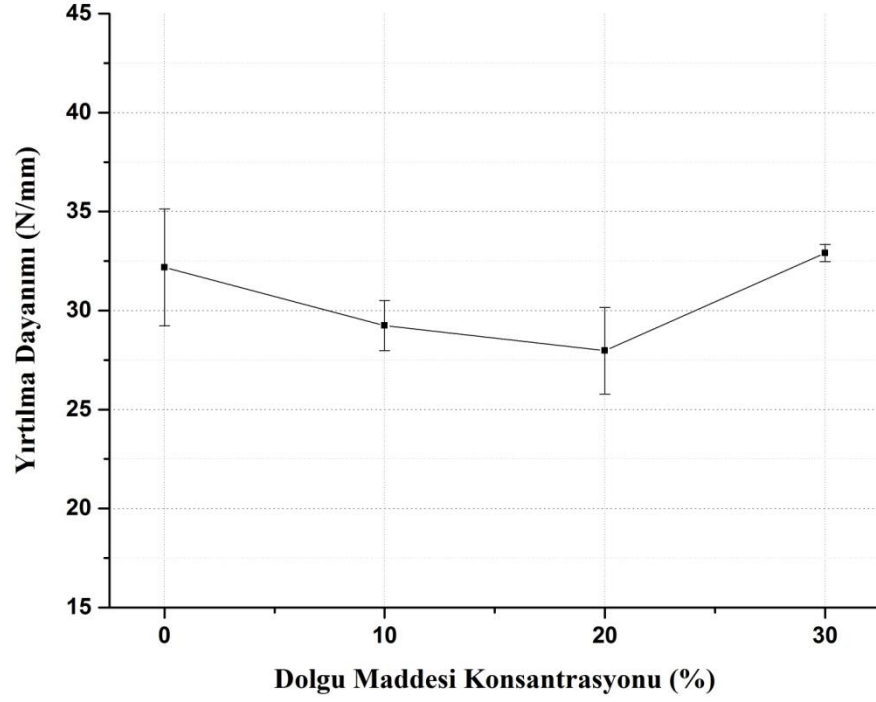
İstatiksel veriler incelendiğinde, dolgu maddesi konsantrasyonunun artmasıyla birlikte MPA ile doldurulan kompozit malzemelerin yırtılma dayanımlarında önemli bir değişiklik meydana gelmediği görülmüştür.

Doldurulmamış TPU taban plakasına ait yırtılma dayanımı değeri 32,18 N/mm olarak elde edilirken, MPA dolgulu kompozit taban plakaları arasında en yüksek yırtılma dayanımı değeri 32,34 N/mm ile ağırlıkça %10 MPA dolgulu kompozit taban plakası örneğine aittir. Dolgu maddesi konsantrasyonunun MPA dolgulu kompozit malzemelerin yırtılma dayanımı özelliklerine etkisi Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. MPA dolgu maddesi miktarının malzemenin yırtılma dayanımına etkisi

MPÖ dolgulu taban plakalarına ait yırtılma dayanımı bulguları incelendiğinde ise, ağırlıkça % 10 ve % 20 oranlarında MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının yırtılma dayanımı değerlerinin, TPU taban plakası ile karşılaştırıldığında bir miktar düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % 30 MPÖ dolgulu kompozit taban plakasının yırtılma dayanımı ise üretilen tüm malzemeler içerisinde yırtılma dayanımı yönünden en iyi sonucu vermiştir. Ağırlıkça % 20 MPÖ dolgulu kompozit malzemenin yırtılma dayanımı 27,97 N/mm ile en düşük değere sahipken, % 30 MPÖ dolgulu kompozit malzeme örneğinin yırtılma dayanımı değeri 32,91 N/mm olarak tespit edilmiştir. Dolgu maddesi konsantrasyonunun MPÖ dolgulu kompozit malzemelerin yırtılma dayanımı özelliklerine etkisi Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. MPÖ dolgu maddesi miktarının malzemenin yırtılma dayanımına etkisi

Ayakkabı tabanları için arzu edilen minimum yırtılma dayanımı değerleri, günlük kullanım ayakkabıları için 7 N/mm, yüksek performans beklenen ayakkabılar için ise 10 N/mm'dir (Ferreira et al., 2010).

Tez çalışması kapsamında üretilen bütün ayakkabı taban plakalarının ayakkabı ile ilgili birçok teknik şartname ve standart kapsamında uygun yırtılma dayanımı değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Selüloz esaslı liflerle doldurulan polimer kompozitlerde, kısa lifli dolgu maddeleri ile doldurulan malzemeler, uzun lifli dolgu maddeleri ile doldurulan malzemelere göre daha yüksek yırtılma dayanımına sahip olmaktadır. Dolgu maddelerin partikül büyüklüğünün düşük olması yırtılma dayanımının yüksek olmasına katkı sağlar. Bununla birlikte, partikül dolgulu selülozik kompozitlerin yırtılma dayanımı özellikleri, dolgu maddesi partiküllerinin polimer matris içerisinde yüksek derecede dispersiyonuna ve dolgu maddesi yüzeyi ile polimer matris yüzeyi arasında güçlü bir arayüzey adezyonuna bağlıdır (Crespo et al., 2009; Zattera et al., 2014).

Ağırlıkça %10 ve %20 oranlarında MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarına ait örneklerin nispeten düşük yırtılma dayanımına sahip olmalarının nedeni, üretim sürecinden kaynaklanan bir nedenle dolgu maddelerinin polimer matris içerisinde iyi bir şekilde disperse olamaması olarak düşünülmektedir.

4.1.3 Shore sertlik tayini ile ilgili bulgular

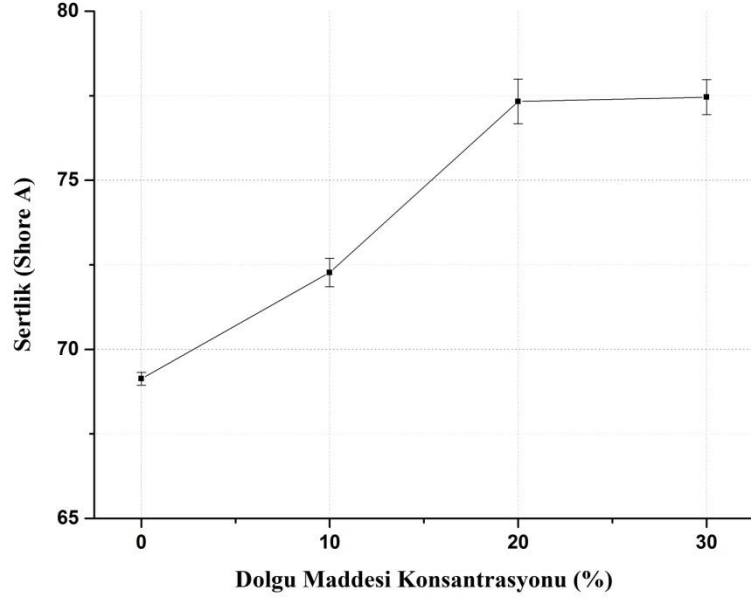
Kontrol grubu olarak üretilen TPU taban plakası ve ağırlıkça yüzde olarak farklı oranlarda bitkisel dolgu maddesi kullanılarak üretilen kompozit taban plakası örneklerinin Shore sertliğine ilişkin bulgular Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Üretilen malzemelerin Shore sertliği değerleri 69,13 Shore A ve 79,33 Shore A sertlik birimi aralığında değişmektedir.

Çizelge 4.3. Üretilen kompozit malzemelerin sertlik özelliklerine ilişkin bulgular

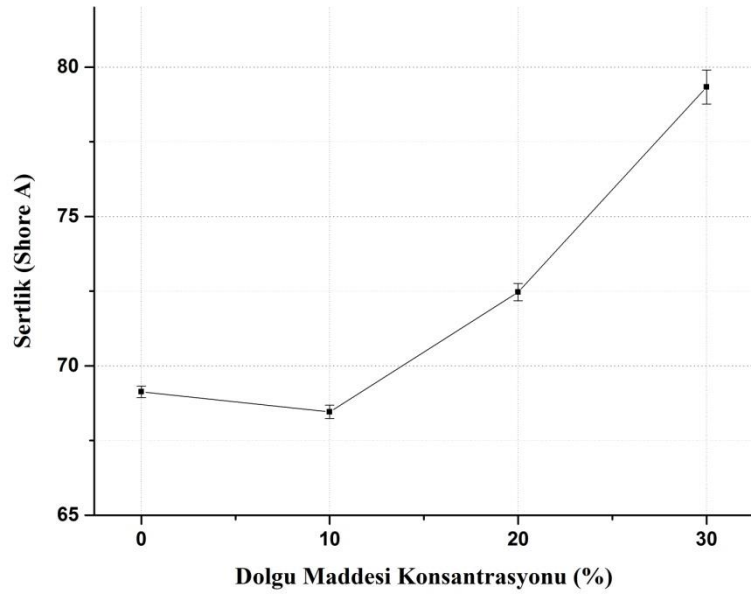
Malzeme	n	Veriler	Sertlik Dayanımı (Shore A)
TPU	15	Minimum Değer	69,00
		Maksimum Değer	69,20
		Ortalama Değer ± Standart Hata	69,13 ± 0,19
%10 MPÖ - % 90 TPU	15	Minimum Değer	68,00
		Maksimum Değer	68,80
		Ortalama Değer ± Standart Hata	68,46 ± 0,22
%20 MPÖ - % 80 TPU	15	Minimum Değer	72,00
		Maksimum Değer	73,00
		Ortalama Değer ± Standart Hata	72,47 ± 0,29
%30 MPÖ - % 70 TPU	15	Minimum Değer	77,20
		Maksimum Değer	81,00
		Ortalama Değer ± Standart Hata	79,33 ± 0,57
%10 MPA - % 90 TPU	15	Minimum Değer	70,40
		Maksimum Değer	73,60
		Ortalama Değer ± Standart Hata	72,27 ± 0,42
%20 MPA - % 80 TPU	15	Minimum Değer	75,60
		Maksimum Değer	79,20
		Ortalama Değer ± Standart Hata	77,33 ± 0,66
%30 MPA - % 70 TPU	15	Minimum Değer	76,80
		Maksimum Değer	77,80
		Ortalama Değer ± Standart Hata	77,46 ± 0,52

Çizelge 4.3. incelendiğinde, dolgu maddesi konsantrasyonunun artmasıyla birlikte MPA dolgulu kompozit taban plakalarının sertlik değerlerinde ciddi bir

artış meydana geldiği görülmektedir. MPA ile doldurulan kompozit malzemeler içerisinde en yüksek sertlik özelliği 77,33 ve 77,46 Shore A değerleri ile sırasıyla ağırlıkça %20 ve %30 MPA dolgulu kompozit malzemelerin sahip olduğu belirlenmiştir. Dolgu maddesi konsantrasyonunun MPA dolgulu kompozit malzemelerin sertlik özelliğine etkisi Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. MPA dolgu maddesi miktarının kompozit malzemenin sertlik özelliğine etkisi



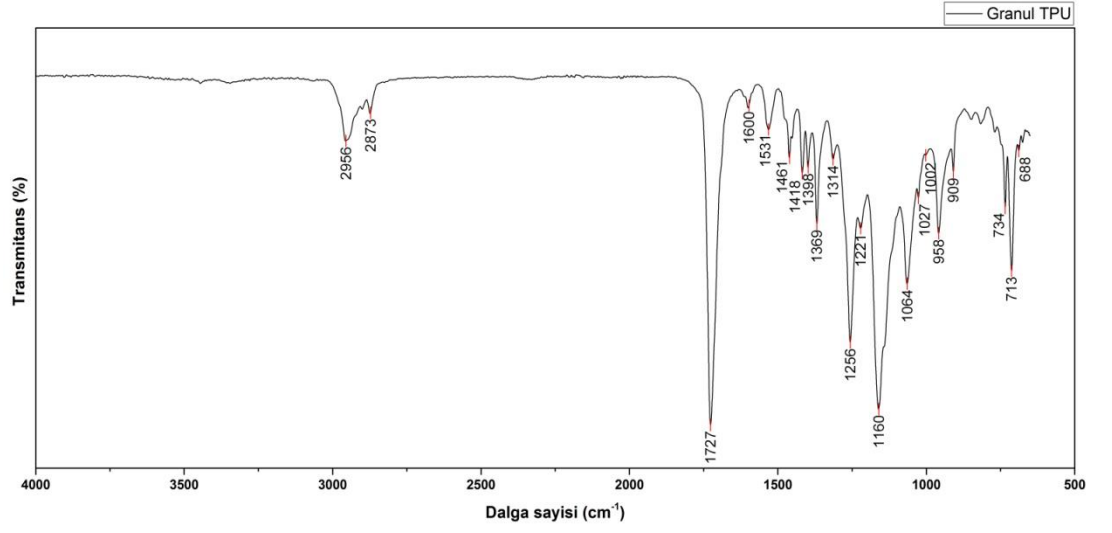
Şekil 4.8. MPÖ dolgu maddesi miktarının kompozit malzemenin sertlik özelliğine etkisi

Diğer yandan, MPÖ dolgulu kompozit taban plakalarının sertlik özellikleri incelendiğinde, ağırlıkça %10 MPÖ ile doldurulan kompozit malzemenin TPU taban plakası ise benzer bir Shore A değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça %20 ve %30 oranlarında MPÖ ile doldurulan kompozit malzemelerin sertlik değerlerinin ise, TPU taban plakası örneğinin sertlik değeri ile karşılaştırıldığında doğru orantılı bir artış gösterdiği görülmüştür. MPÖ dolgu maddesi konsantrasyonunun malzemenin sertlik özelliklerine etkisi Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Üretilen malzemeler içerisinde en yüksek sertlik değeri 79,33 Shore A ile ağırlıkça %30 MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakasına aittir.

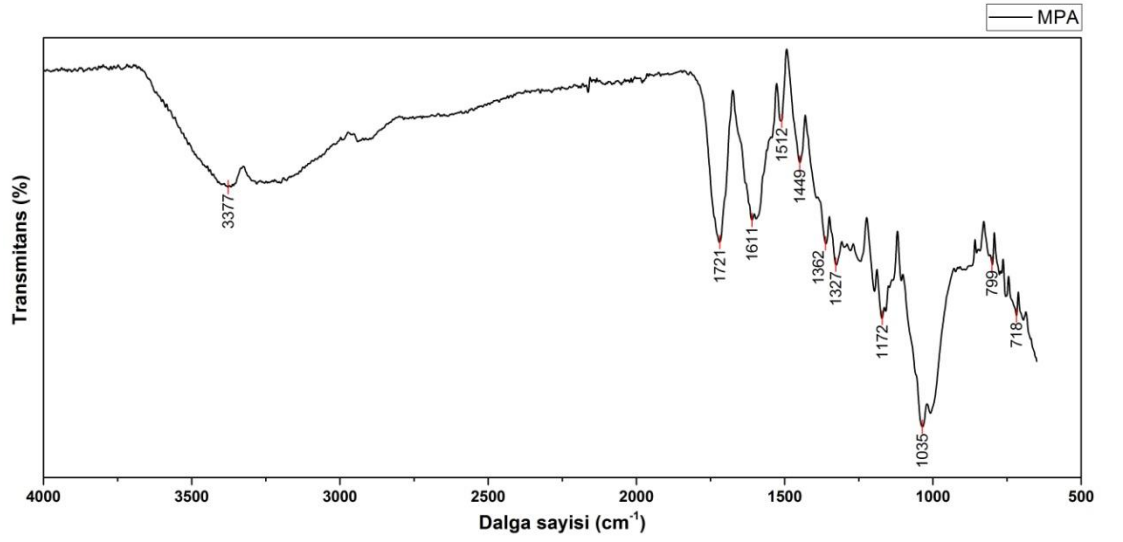
Genel olarak, meşe palamudu esaslı dolgu maddelerinin kompozit malzeme içerisindeki konsantrasyonunun artması ile malzemenin sertlik özelliğine ilişkin Shore A değerlerinde meydana gelen artışın, bitkisel dolgu maddelerinin rijit yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Meşe palamudu esaslı bitkisel dolgu maddeleri nispeten daha yumuşak bir malzeme olan TPU polimer matrisin daha yüksek bir sertlik özelliği kazanmasına katkı sağlamıştır.

4.2 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Çalışmasına Ait Bulgular

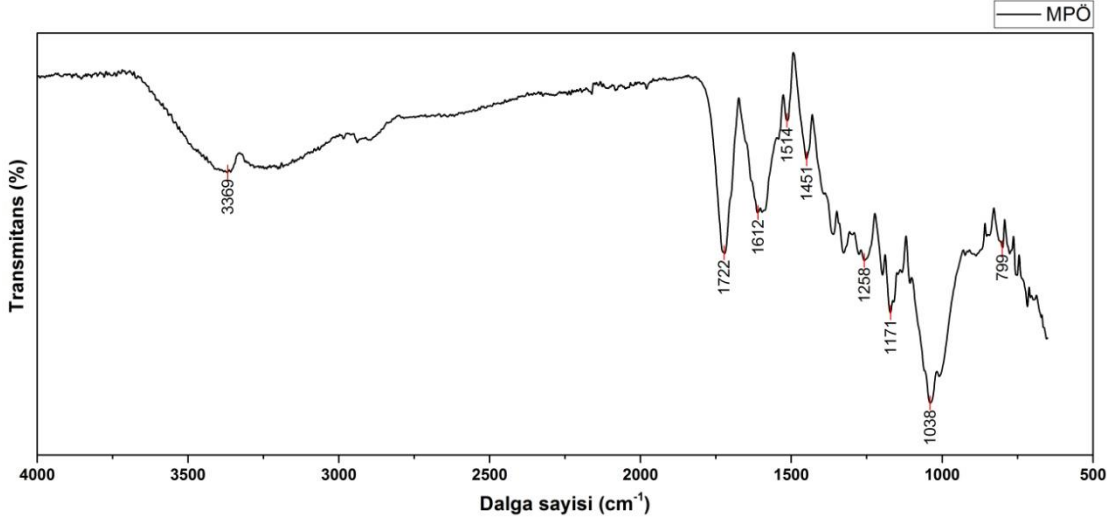
Kompozit ayakkabı taban plakalarının üretiminde hammadde olarak kullanılan TPU polimer matris malzemesi ile MPA ve MPÖ bitkisel dolgu maddelerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.9 – 4.11’de verilmiştir. TPU ve meşe palamudu esaslı dolgu maddelerinden elde edilen spektrumların literatürde verilmiş olan IR bandları ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. Termoplastik poliüretan (TPU) granüllerinin FT-IR spektrumu



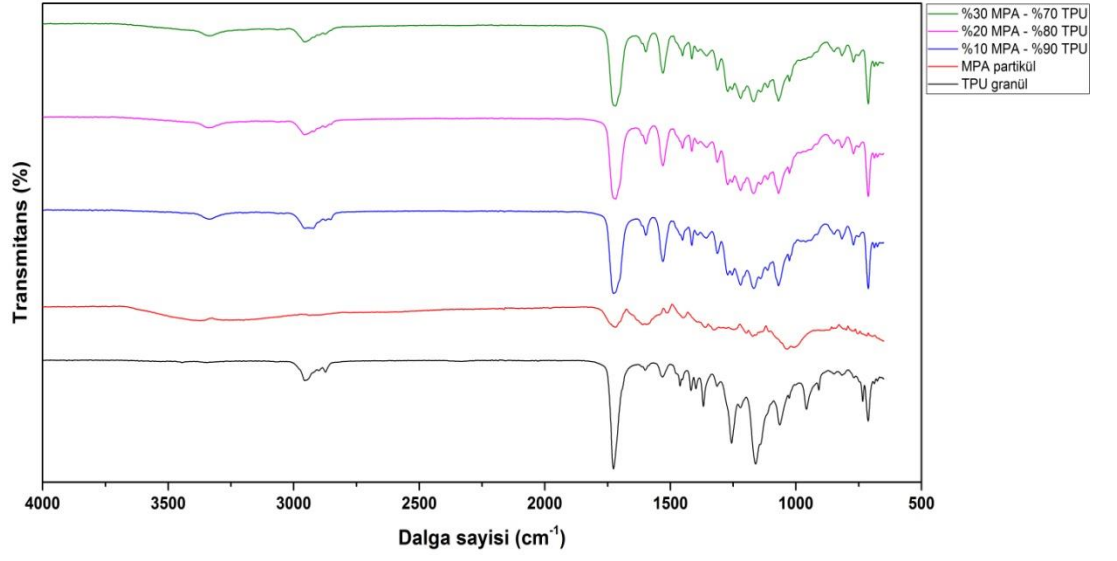
Şekil 4.10. Öğütülmüş MPA partiküllerinin FT-IR spektrumu



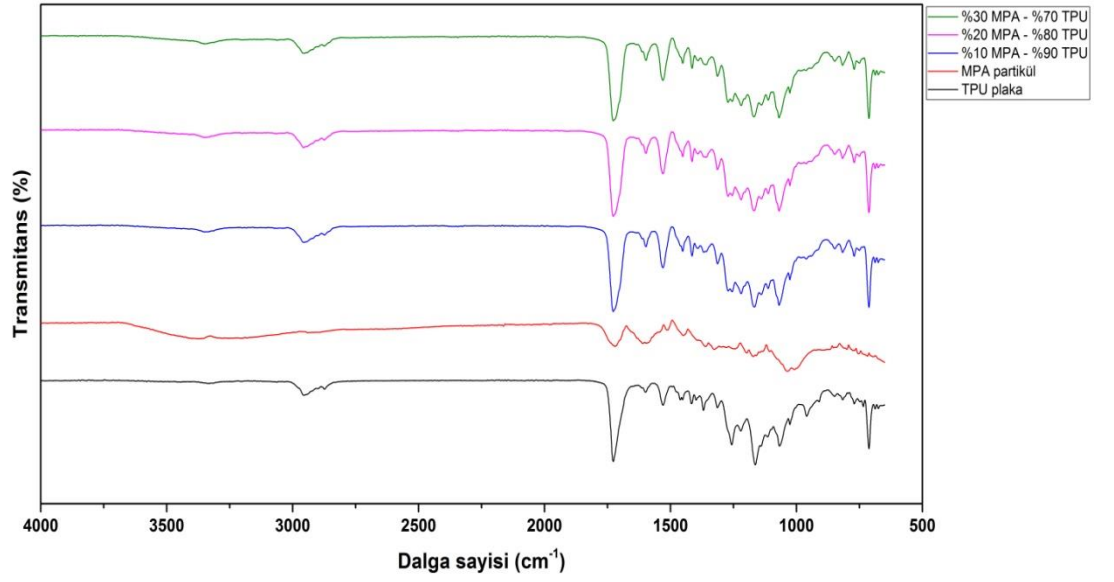
Şekil 4.11. Ögütülmüş MPÖ partiküllerinin FT-IR spektrumu

TPU granülleri ve meşe palamudu esaslı ögütülmüş bitkisel dolgu maddelerine ait FT-IR spektrumları incelenmiştir. 3500 – 3250 cm^{-1} 'deki pikler fenolik yapıya farklı şekillerde bağlı olan hidroksil gruplarını göstermektedir. 3000 – 2850 cm^{-1} aralığında yer alan pikler alifatik C – H bağlarını göstermektedir. 1760 – 1665 cm^{-1} aralığındaki pikler karbonil gruplarını ifade etmektedir. 1665 – 700 cm^{-1} arasındaki bölgede yer alan pikler karbonil ve fenolik gruplar ile süstitüe olmuş aromatik yapıları göstermektedir. 1315-1037 cm^{-1} aralığında belirlenen piklerin tanenlerde bulunan fenol gruplarına ait olduğu düşünülmektedir (Skoog and West, 1981; Gönültaş ve Uçar, 2011).

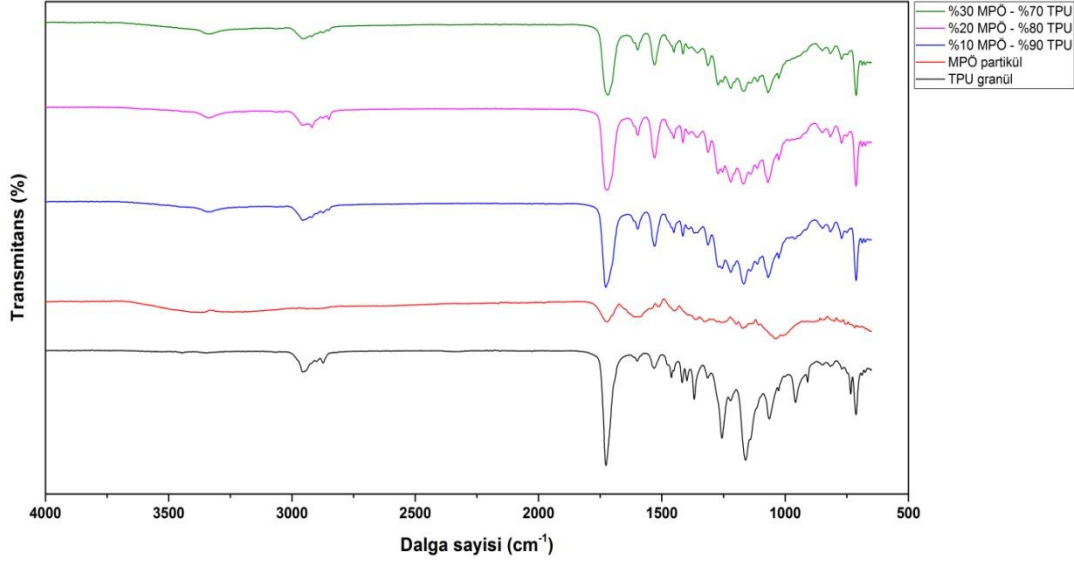
MPA ve MPÖ dolgulu kompozit granül ve taban plakalarına ait FT-IR spektrumları, kompozitin bileşenlerini oluşturan TPU matris ve bitkisel dolgu maddelerinin spektrumları ile birlikte Şekil 4.12 – 4.15'de verilmiştir.



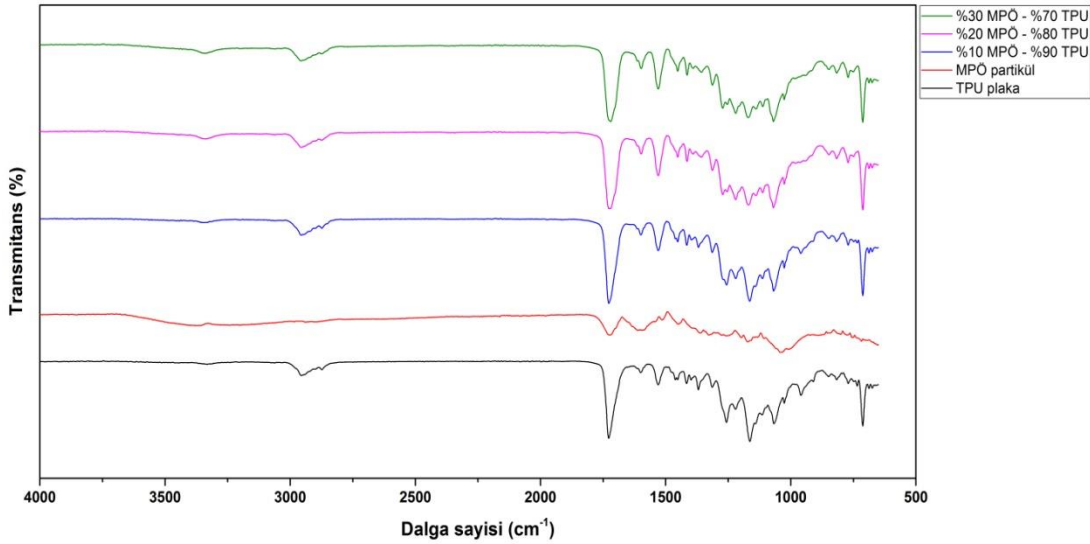
Şekil 4.12. MPA dolgulu kompozit granüllerin FT-IR spektrumları



Şekil 4.13. MPA dolgulu kompozit taban plakalarının FT-IR spektrumları



Şekil 4.14. MPÖ dolgulu kompozit granüllerin FT-IR spektrumları



Şekil 4.15. MPÖ dolgulu kompozit taban plakalarının FT-IR spektrumları

1727 cm^{-1} bandındaki pik TPU matrisin ürethan bağlarından kaynaklanan karbonil gruplarını göstermektedir. Genel olarak, meşe palamudu esaslı bitkisel dolgu maddelerinin kompozit içerisindeki miktarının artmasıyla birlikte, karbonil gruplarını gösteren frekanstaki piklerin keskinliğinde bir düşüş meydana gelmiştir. 3500 – 3250 cm^{-1} bandında tespit edilen pik bitkisel dolgu maddelerinin fenolik –OH gruplarını göstermektedir. Bitkisel dolgu maddelerinin kompozit malzeme içerisindeki varlığıyla birlikte TPU matrisin spektrumlarında

gözlemlenmeyen fenolik gruplara ait pikler, kompozit malzemelerin FT-IR spektrumlarında gözlemlenmiştir (Carvalho et al., 2010).

Kompozit maddelerin üretiminde hammadde olarak kullanılan TPU ve meşe palamudu esaslı dolgu maddeleri ile birlikte, üretilen kompozit granüllere ait FT-IR spektrum bandları ve bu bandlardaki fonksiyonel gruplar Çizelge 4.4 – 4.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. TPU matris, MPA dolgu maddesi ve MPA ile doldurulmuş kompozit granüllerinin FT-IR spektrumlarına ait fonksiyonel gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)					Moleküler Bağ	Fonksiyonel Grup
TPU	MPA	C ₁	C ₂	C ₃		
-	3377	3339	3339	3341	O – H gerilme	Alkoller
2956	-	2955	2958	2957	C – H gerilme	Alkanlar
2873	-	-	-	-		
1727	1721	1726	1717	1718	C = O gerilme	Karboksilik asitler
1600	1611	1598	1597	1598	N – H eğilme	1° Aminler
1531	1512	1529	1529	1530	N – O asimetric gerilme	Nitro bileşikleri
1461	1449	1451	1451	1452	C – C gerilme	Aromatikler
1418	-	1414	1414	1415		
1398	-	-	-	-		
1369	1362	1358	1355	1356	C – H bükülme	Alkanlar
1314	1327	1313	1313	1314	C – N gerilme	Aromatik aminler
1256	-	1254	1271	1271		
1221	-	1220	1220	1220	C – N gerilme	Alifatik aminler
1160	1172	1167	1168	1168		
1064	-	1069	1069	1069		
1027	1035	1026	1026	1027		
1002	-	-	-	-	C – O gerilme	Anhidritler
958	-	-	-	-		
910	-	-	-	-		
-	-	848	849	849	C-H eğilme (para, 1 bant), (orto, 1 bant), (mono, 2 bant), (meta, 3 bant)	Aromatikler
-	-	816	817	816		
734	799	771	771	770		
713	718	712	712	712		
688	-	687	687	688		

Not: TPU, termoplastik poliüretanı; MPA, ekstraksiyon işlemi sonrası açığa çıkan meşe palamudu esaslı atık posa maddeleri; C₁, C₂ ve C₃ sırasıyla ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranında MPA ile doldurulmuş kompozit granülleri ifade eder.

Çizelge 4.5. TPU matris, MPÖ dolgu maddesi ve MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerinin FT-IR spektrumlarına ait fonksiyonel gruplar

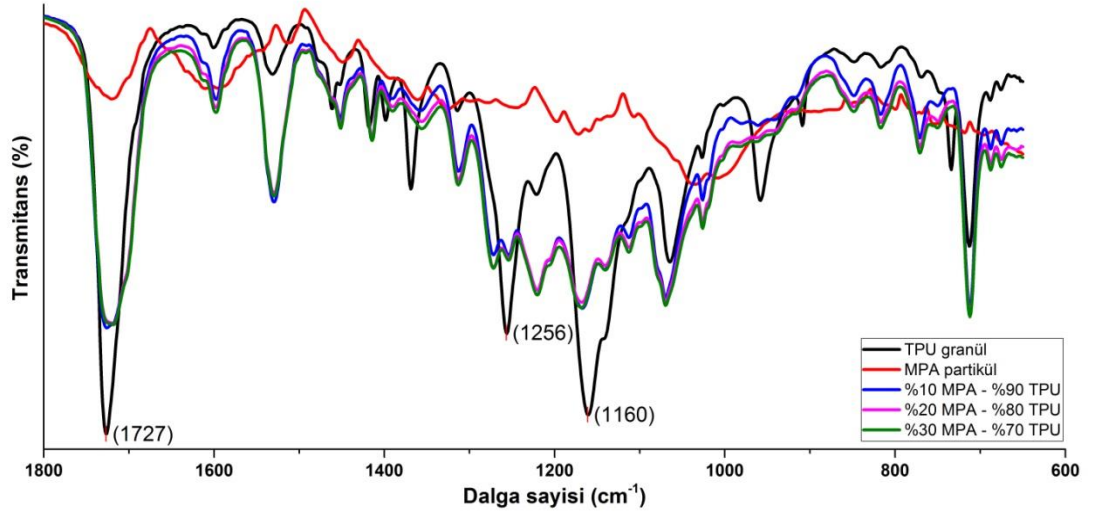
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)					Moleküler Bağ	Fonksiyonel Grup
TPU	MPÖ	C ₁	C ₂	C ₃		
-	3369	3341	3339	3340	O – H gerilme	Alkoller
2956	-	2957	2919	2957	C – H gerilme	Alkanlar
2873	-	-	-	-		
1727	1722	1727	1725	1719	C = O gerilme	Karboksilik asitler
1600	1612	1598	1597	1598	N – H eğilme	1° Aminler
1531	1514	1529	1529	1530	N – O asimetrik gerilme	Nitro bileşikleri
1461	1451	1451	1451	1452	C – C gerilme	Aromatikler
1418	-	1414	1414	1415		
1398	-	-	-	-		
1369	-	1358	1356	1356	C – H bükülme	Alkanlar
1314	-	1313	1313	1314	C – N gerilme	Aromatik aminler
1256	1258	1255	1254	1271		
1221	-	1220	1220	1220	C – N gerilme	Alifatik aminler
1160	1171	1167	1168	1168		
1064	-	1069	1069	1069		
1027	1038	1026	1026	1027		
1002	-	-	-	-	C – O gerilme	Anhidritler
958	-	-	-	-		
910	-	-	-	-		
-	-	848	848	848	C-H eğilme (para, 1 bant), (orto, 1 bant), (mono, 2 bant), (meta, 3 bant)	Aromatikler
-	-	816	816	816		
734	799	770	771	770		
713	-	-	712	711		
688	-	687	675	688		

Not: TPU, termoplastik poliüretanı; MPÖ, meşe palamudu kadeh ve tırnaklarından oluşan özütler; C₁, C₂ ve C₃ sırasıyla ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranında MPÖ ile doldurulan kompozit granülleri ifade eder.

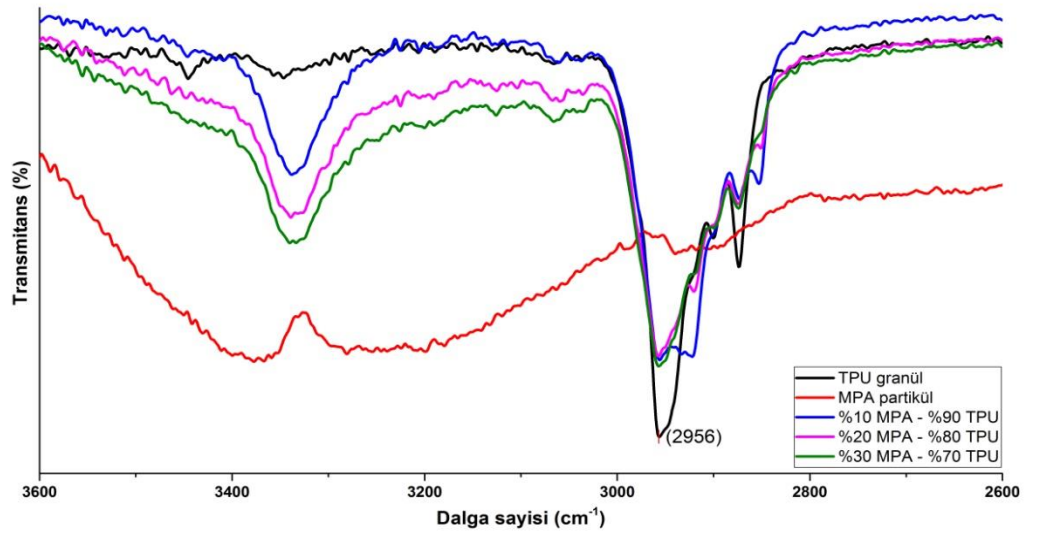
Elde edilen veriler incelendiğinde MPA ve MPÖ dolgu maddelerinin birbirine benzer spektrumlara sahip olmasının, bu dolgu maddeleri ile üretilen kompozitlerin de benzer dalga sayılarında band titreşimi göstermesine neden olduğu söylenebilir. TPU matris polimerinin spektrumlarında gözlemlenen 2873, 1398, 1002, 958 ve 910 cm⁻¹ bandlarının MPA ve MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerin FT-IR spektrumlarında gözlemlenmediği ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, MPA ve MPÖ ile doldurulan kompozitlerin, bitkisel dolgu maddelerindeki fenolik gruplardan kaynaklanan 3500-3250 cm⁻¹ frekans

aralığında O – H gerilme bağlarına ait band titreşimlerine sahip olduğu ve 848-849 cm^{-1} ile 816-817 cm^{-1} frekanslarında yeni band titreşimleri verdiği tespit edilmiştir.

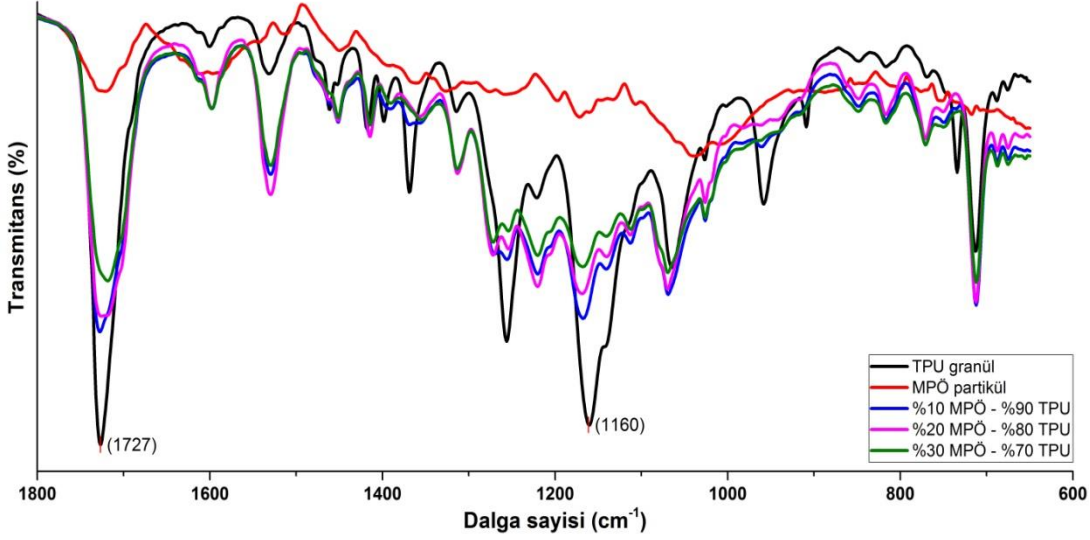
MPA ve MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerin çeşitli frekans aralıklarında TPU matris ve meşe palamudu esaslı dolgu maddelerine ait FT-IR spektrumları ile karşılaştırılmış spektrum grafikleri Şekil 4.16 – 4.19’da verilmiştir.



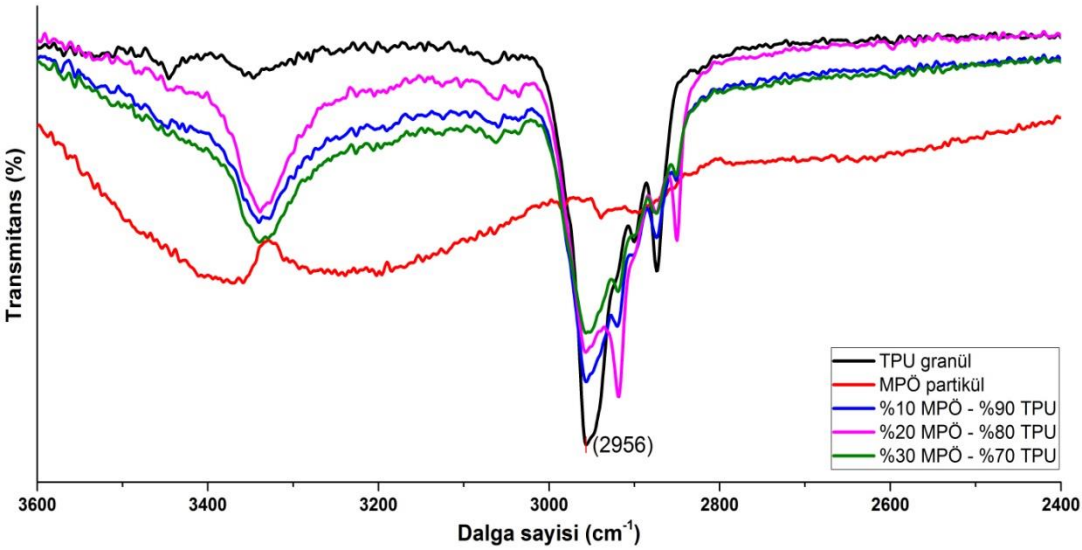
Şekil 4.16. TPU, MPA ve MPA ile doldurulmuş kompozit granüllerin 1800-600 cm^{-1} frekans aralığında bant titreşimleri



Şekil 4.17. TPU, MPA ve MPA ile doldurulmuş kompozit granüllerin 3600-2600 cm^{-1} frekans aralığında bant titreşimleri



Şekil 4.18. TPU, MPÖ ve MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerin 1800-600 cm^{-1} frekans aralığında bant titreşimleri



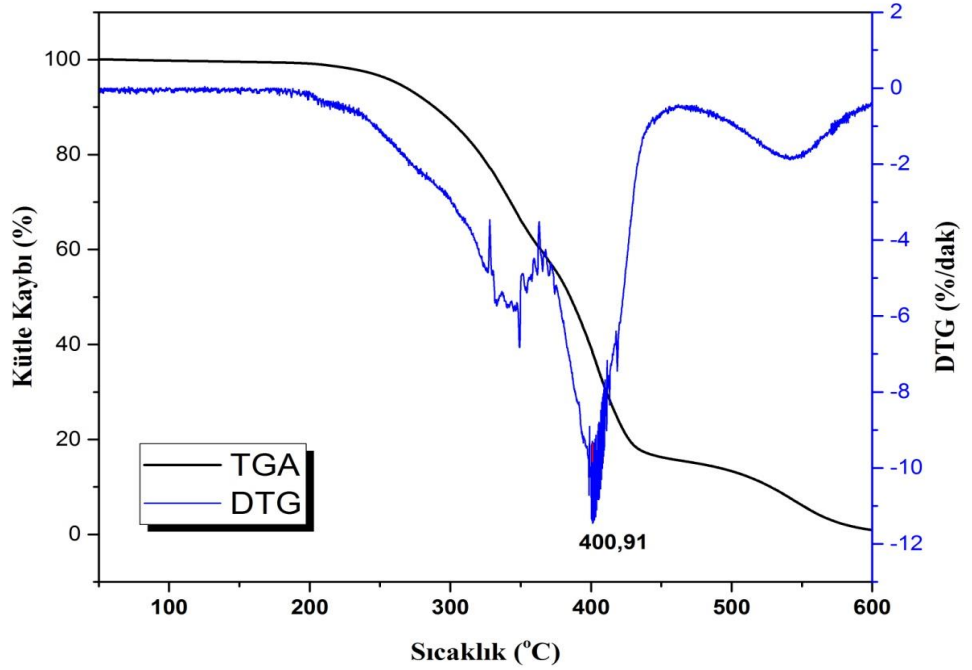
Şekil 4.19. TPU, MPÖ ve MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerin 3600-2600 cm^{-1} frekans aralığında bant titreşimleri

Üretilen kompozit malzemelere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, bant titreşimlerinin kompozitin yapısını oluşturan TPU matris ve meşe palamudu esaslı dolgu maddelerine ait spektrum piklerinin karakteristik yapılarından etkilendiği ve bant dalga boylarının kompozit içerisindeki dolgu maddesi konsantrasyonu ile paralel olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Kompozit granül örneklerine ait spektrumlar, bitkisel dolgu maddelerinin başarı ile TPU matris içersine

yüklendiğini ve bu iki bileşenin karakteristik özelliklerini bütünleştiren yeni bir malzeme üretildiğini ortaya koymaktadır.

4.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) Çalışmasına Ait Bulgular

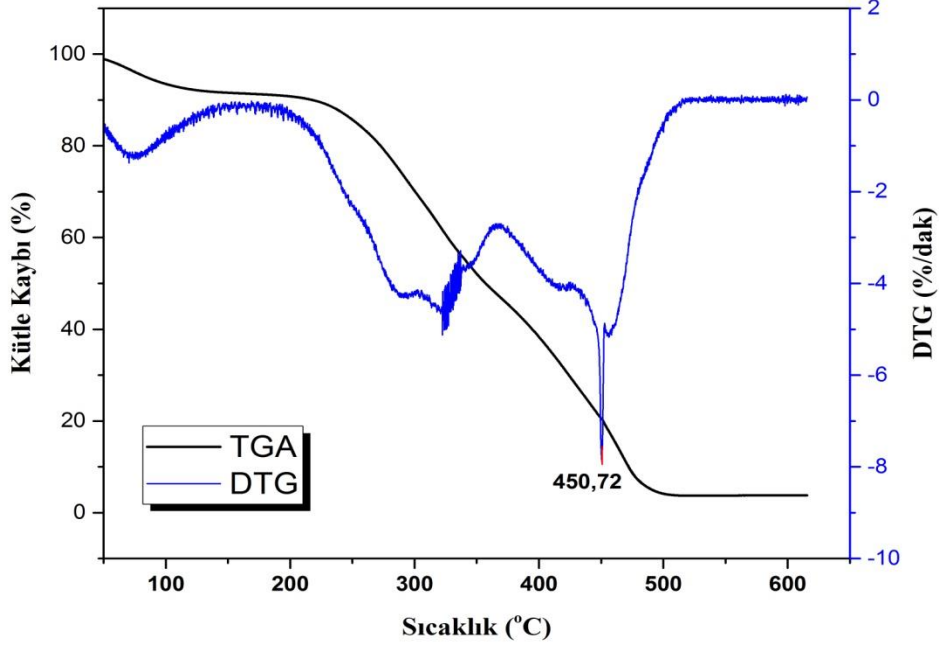
Kompozit malzemelerin üretiminde hammadde olarak kullanılan TPU polimer matris, MPA ve MPÖ bitkisel dolgu maddeleri ile üretilen kompozit granüller ve kompozit taban plakalarının sıcaklığa bağlı değişimleri TGA analizi ile incelenmiştir. Üretimde kullanılan hammaddeler ile üretilen kompozit malzemelerin elde edilen TG-DTG grafikleri Şekil 4.20 – 4.34’de gösterilmektedir. Malzemelere ait TGA analizi sonucu elde edilen bulgular Çizelge 4.6’da verilmiştir. Örneklerin karşılaştırması %10 ve %50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ve DTG eğrisi ile elde edilen maksimum bozunma pik değerleri üzerinden yapılmıştır.



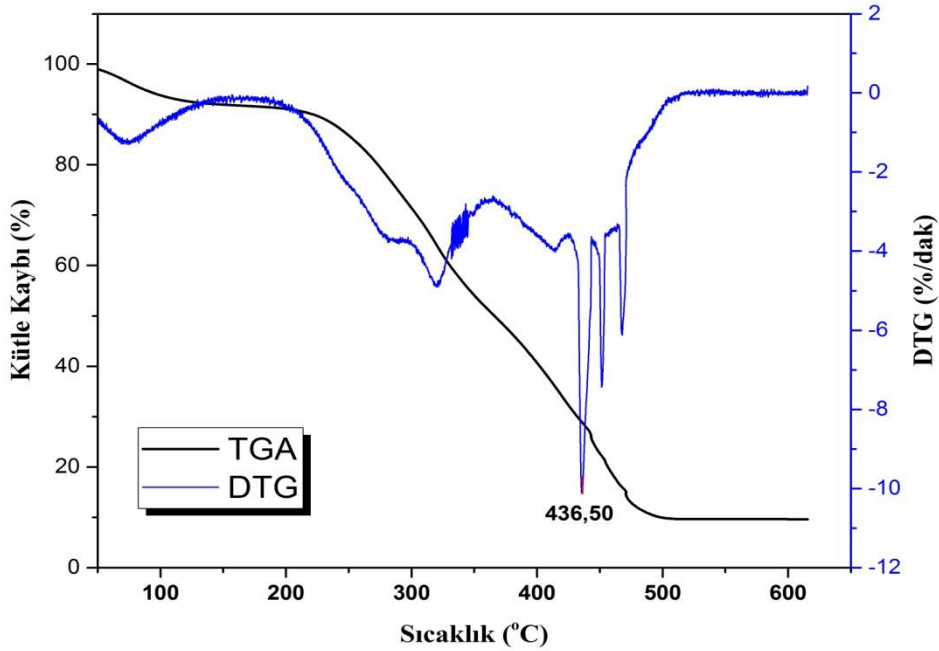
Şekil 4.20. TPU polimer matrise ait TG-DTG eğrileri

TPU polimer matrisin termal analiz verileri incelendiğinde DTG eğrisinde elde edilen majör bozunma sıcaklığı 400,91 °C olarak bulunmuştur. 100 °C’de kütle kaybının %99,78’ini koruyan TPU 288,75 °C’de %10 oranında, 385,12 °C’de ise

%50 oranında kütle kaybına uğramıştır. TPU ile ilgili elde edilen TGA analizi değerleri literatür ile uyumluluk göstermektedir (Beyer, 2006).

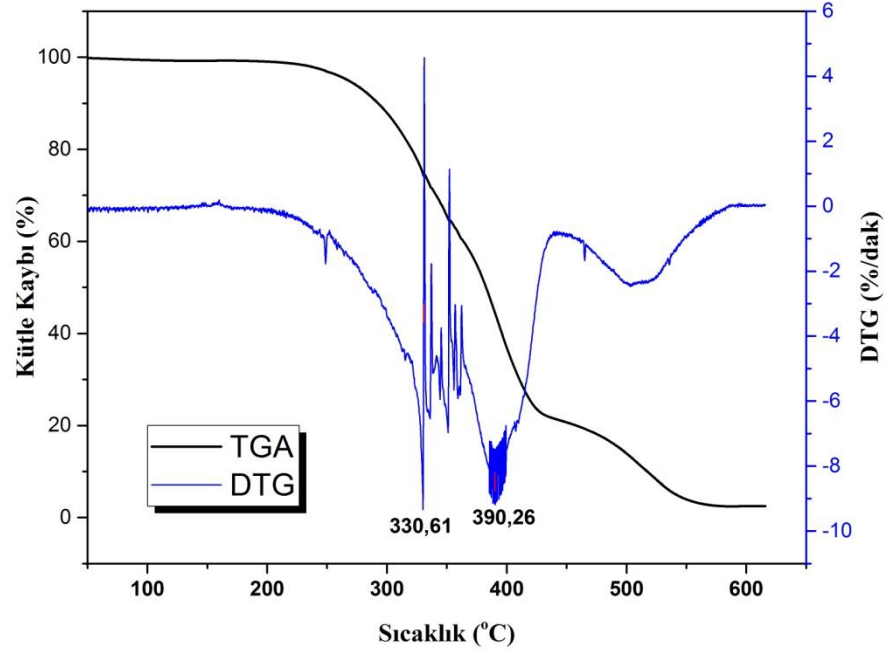


Şekil 4.21. MPA bitkisel dolgu maddesinin TG-DTG eğrileri



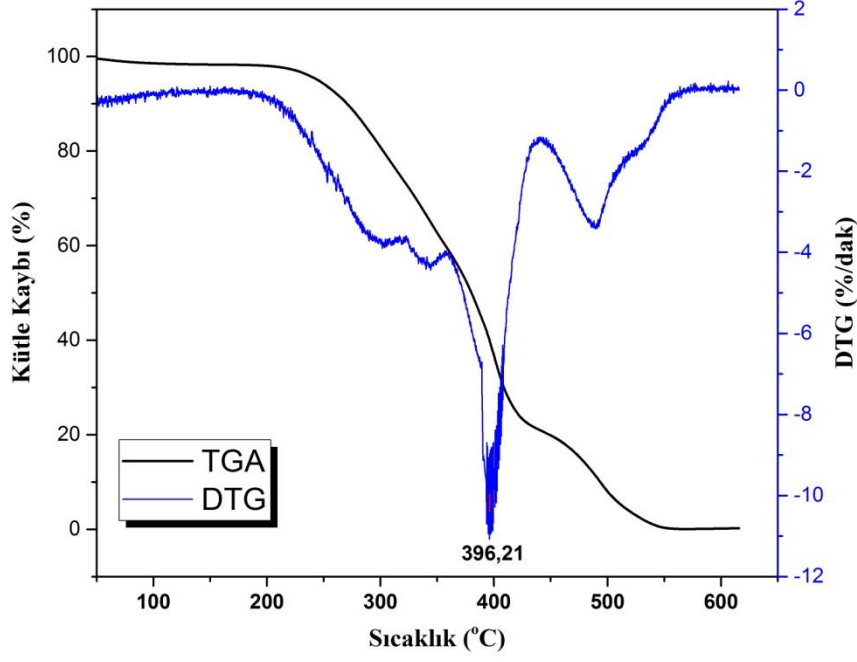
Şekil 4.22. MPÖ bitkisel dolgu maddesinin TG-DTG eğrileri

MPA ve MPÖ bitkisel dolgu maddelerinin DTG eğrilerinden elde edilen majör bozunma sıcaklıkları sırasıyla 450,72 °C ve 436,50 °C olarak tespit edilmiştir. MPA'nın %10 ve %50 oranında kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri 217,84 °C ve 357,05 °C olarak bulunurken, MPÖ'nün aynı oranlarda kütle kaybı yaşadığı sıcaklık değerleri 221,55 °C ve 366,14 °C olarak tespit edilmiştir. Her iki bitkisel dolgu maddelerinin DTG eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklığı değerleri, TPU polimer matrise göre yüksek çıkmıştır. Ancak, TPU'nun %10 ve %50 oranında kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri bitkisel dolgu maddelerine göre daha yüksektir.



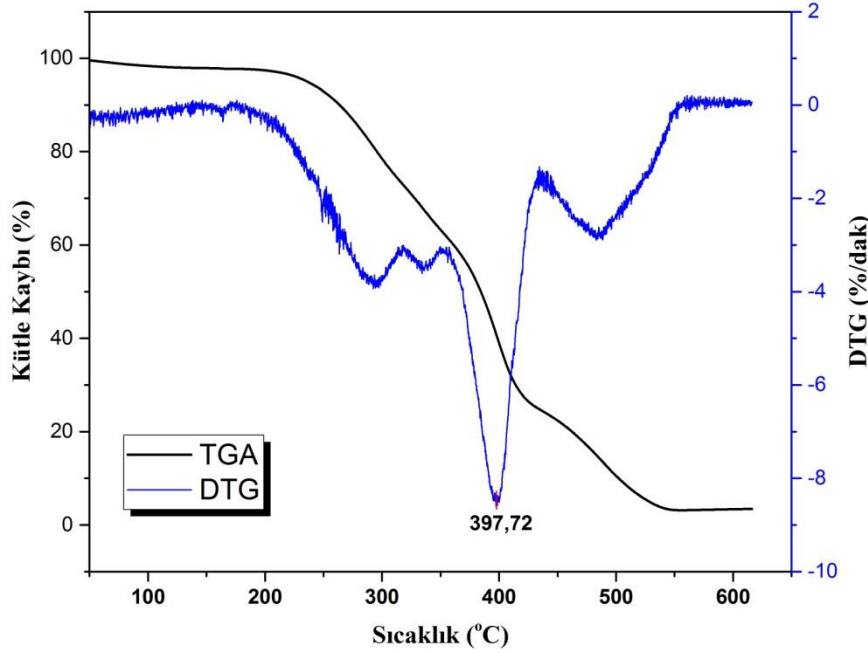
Şekil 4.23. %10 MPA - %90 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri

%10 MPA ile doldurulmuş kompozit granüller, DTG eğrisi üzerinde 330,61 °C ve 390 °C'de iki majör pik verirken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 292,66 °C ve 382,71 °C olarak bulunmuştur.



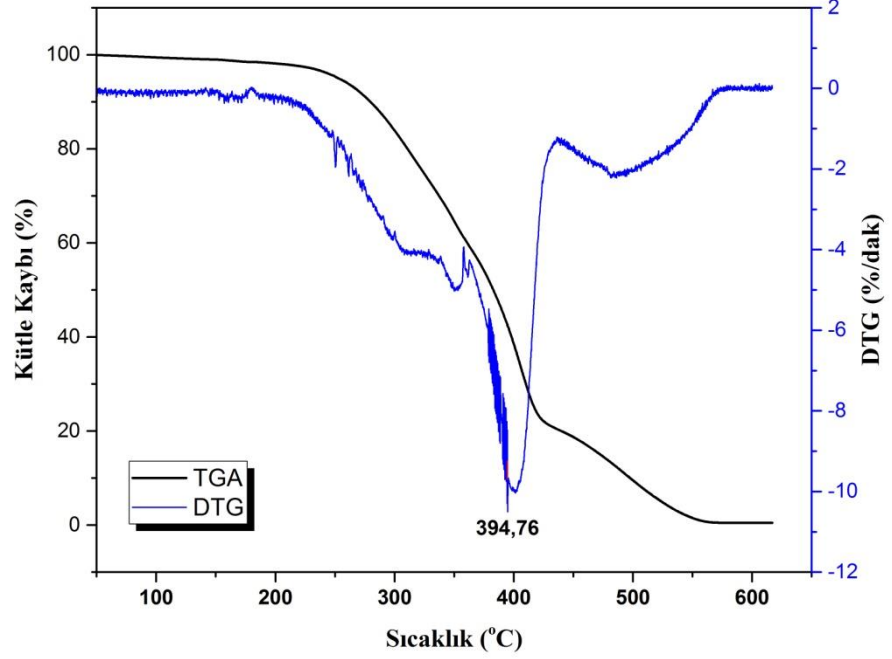
Şekil 4.24. %20 MPA - %80 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri

%20 MPA ile doldurulmuş kompozit granüllerin DTG eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklığı değeri 396,21 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 270,51 °C ve 380,21 °C'dir.



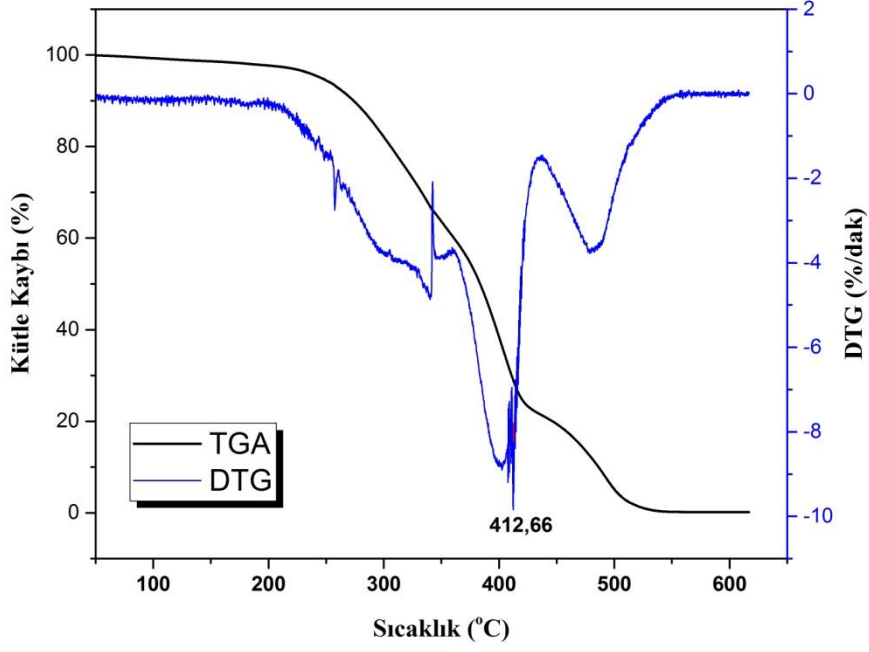
Şekil 4.25. %30 MPA - %70 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri

%30 MPA ile doldurulmuş kompozit granüllerin DTG eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklığı değeri 397,72 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 263,60 °C ve 384,49 °C olarak tespit edilmiştir.



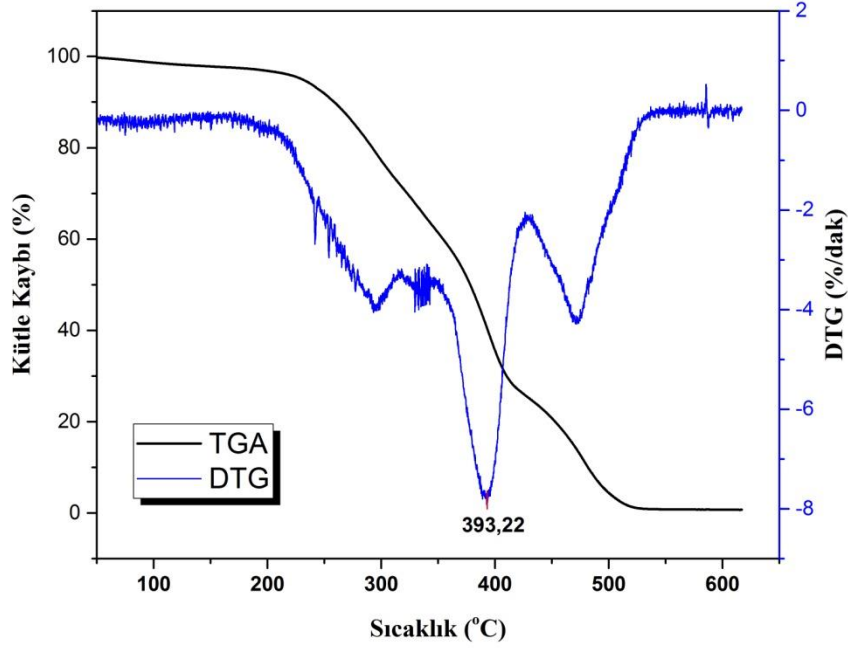
Şekil 4.26. %10 MPA - %90 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri

%10 MPA ile doldurulmuş kompozit taban plakalarının DTG eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklığı değeri 394,76 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 279,67 °C ve 382,77 °C olarak tespit edilmiştir.



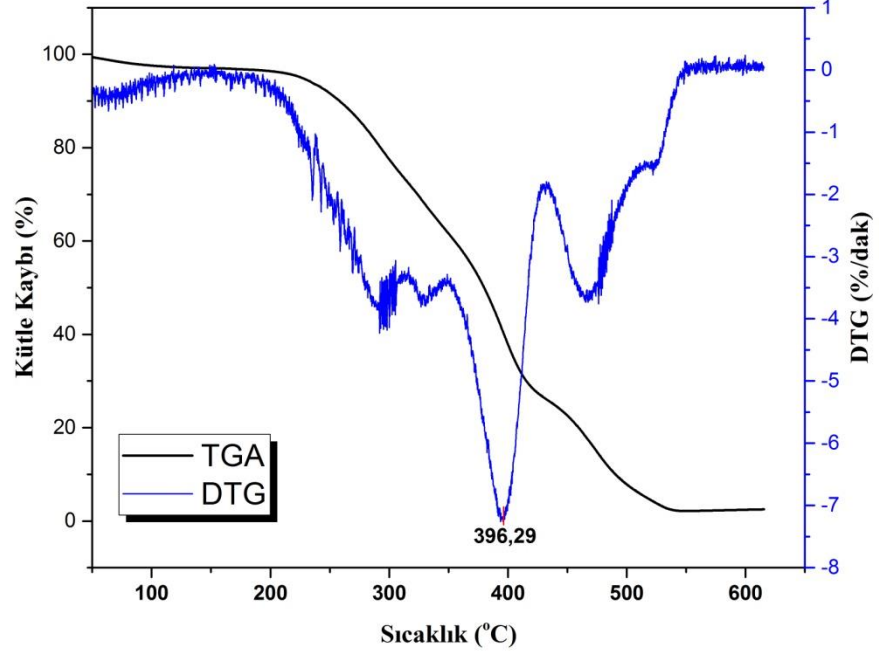
Şekil 4.27. %20 MPA - %80 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri

%20 MPA ile doldurulmuş kompozit taban plakalarının DTG eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklığı değeri 412,66 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 273,83 °C ve 383,55 °C'dir.



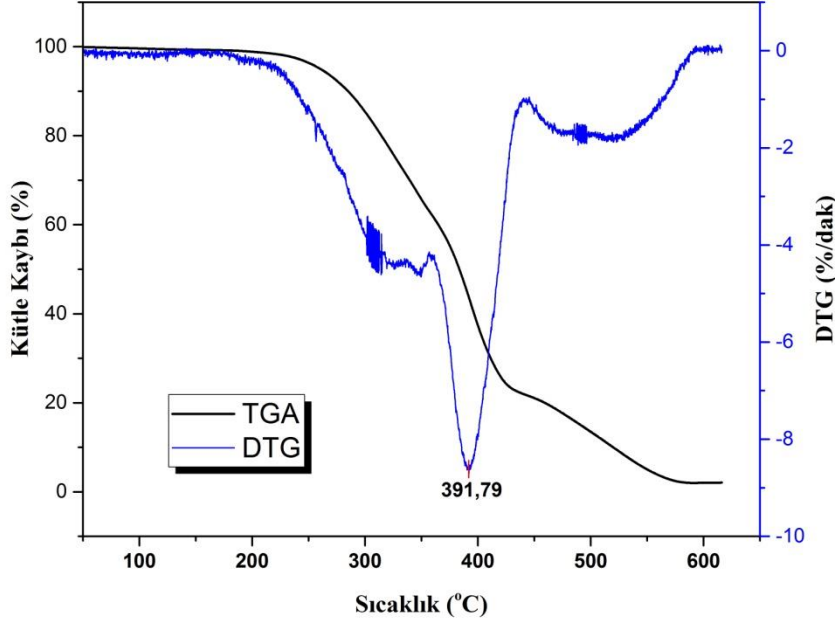
Şekil 4.28. %30 MPA - %70 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri

%30 MPA ile doldurulmuş kompozit taban plakalarının DTG eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklığı değeri 393,22 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 258,57 °C ve 378,25 °C olarak tespit edilmiştir.



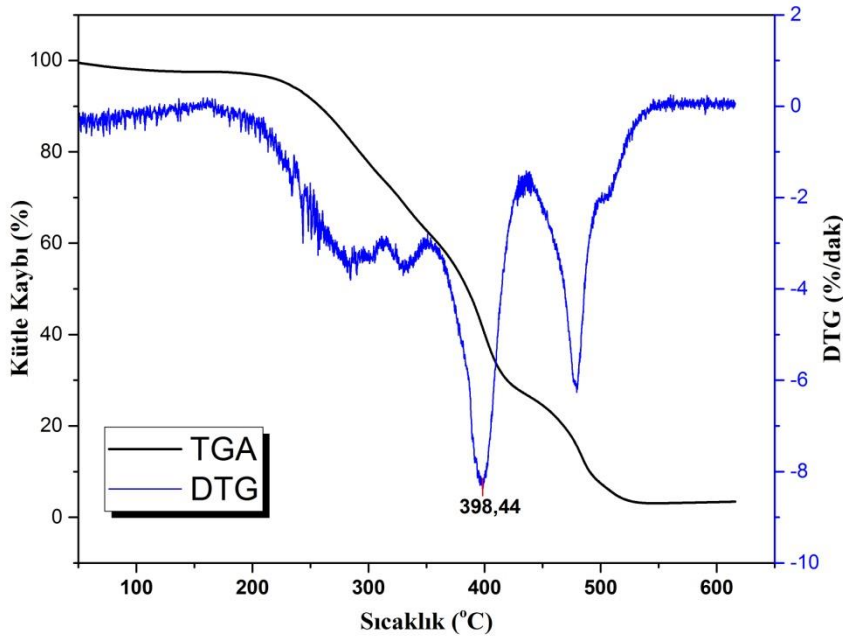
Şekil 4.29. %10 MPÖ - %90 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri

%10 MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerin DTG eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklığı değeri 396,29 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 258,26 °C ve 379,88 °C olarak tespit edilmiştir.



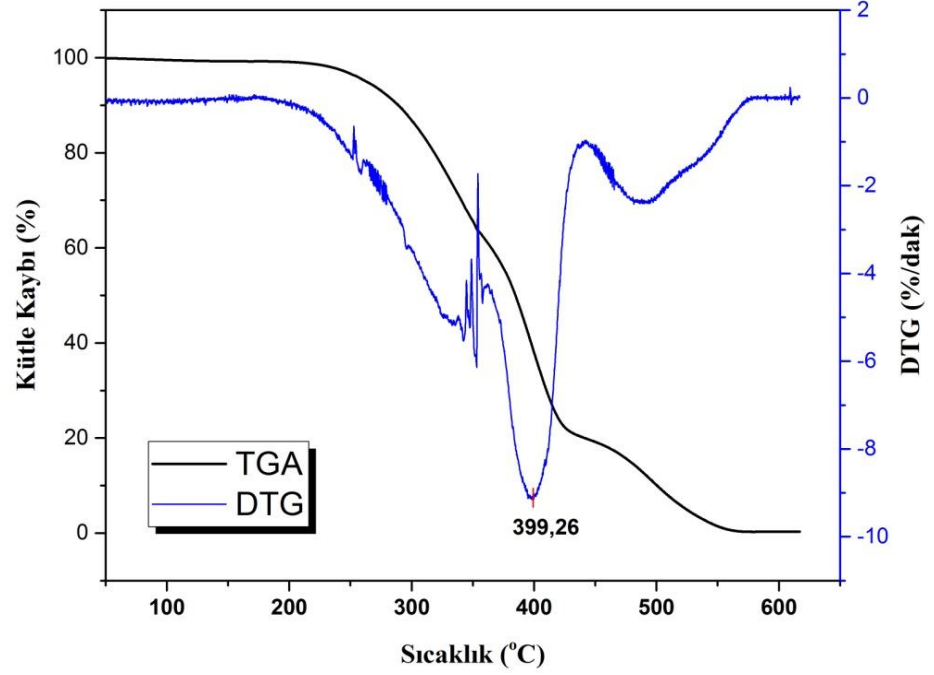
Şekil 4.30. %20 MPÖ - %80 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri

%20 MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerin DTG eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklığı değeri 391,79 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 285,10 °C ve 383,53 °C olarak tespit edilmiştir.



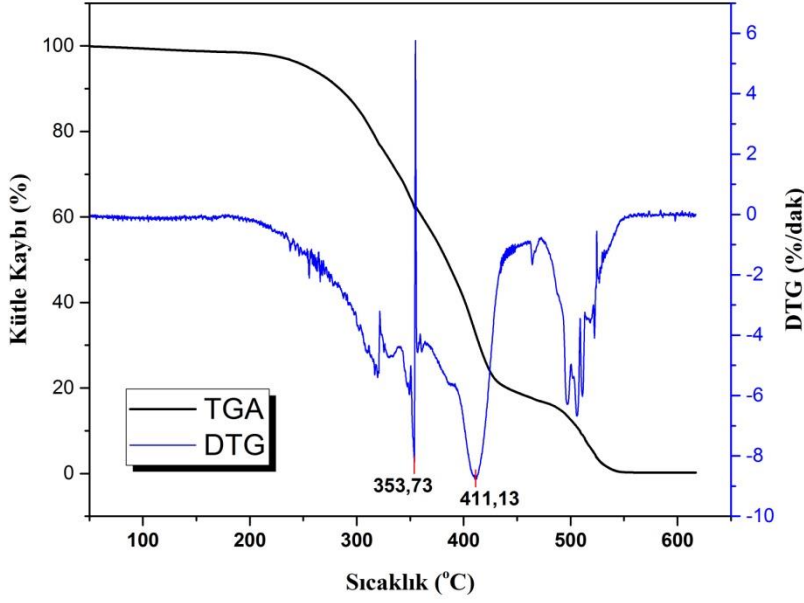
Şekil 4.31. %30 MPÖ - %70 TPU kompozit granüllerin TG-DTG eğrileri

%30 MPÖ ile doldurulmuş kompozit granüllerin DTG eğrisinden elde edilen majör bozunma sıcaklığı değeri 398,44 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 257,85 °C ve 385,16 °C olarak tespit edilmiştir.



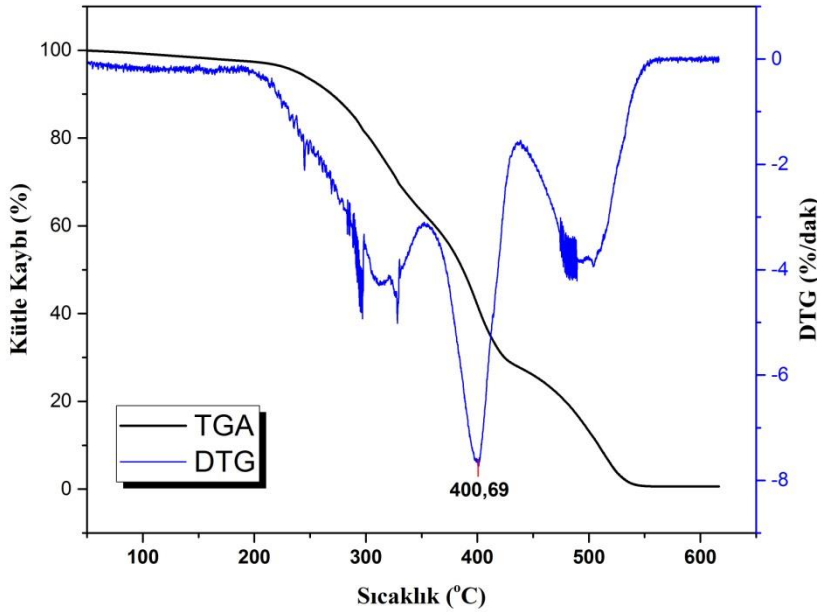
Şekil 4.32. %10 MPÖ - %90 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri

%10 MPÖ ile doldurulmuş kompozit taban plakalarının DTG eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklığı değeri 399,26 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 289,14 °C ve 384,85 °C'dir.



Şekil 4.33. %20 MPÖ - %80 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri

%20 MPÖ ile doldurulmuş kompozit taban plakalarının DTG eğrisinden 353,73 °C ve 411,13 °C’de iki majör pik elde edilirken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 283,96 °C ve 383,78 °C’dir.



Şekil 4.34. %30 MPÖ - %70 TPU kompozit plakaların TG-DTG eğrileri

%30 MPÖ ile doldurulmuş kompozit taban plakalarının DTG eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklığı değeri 400,69 °C olarak bulunurken, %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 269,27 °C ve 387,04 °C olarak tespit edilmiştir.

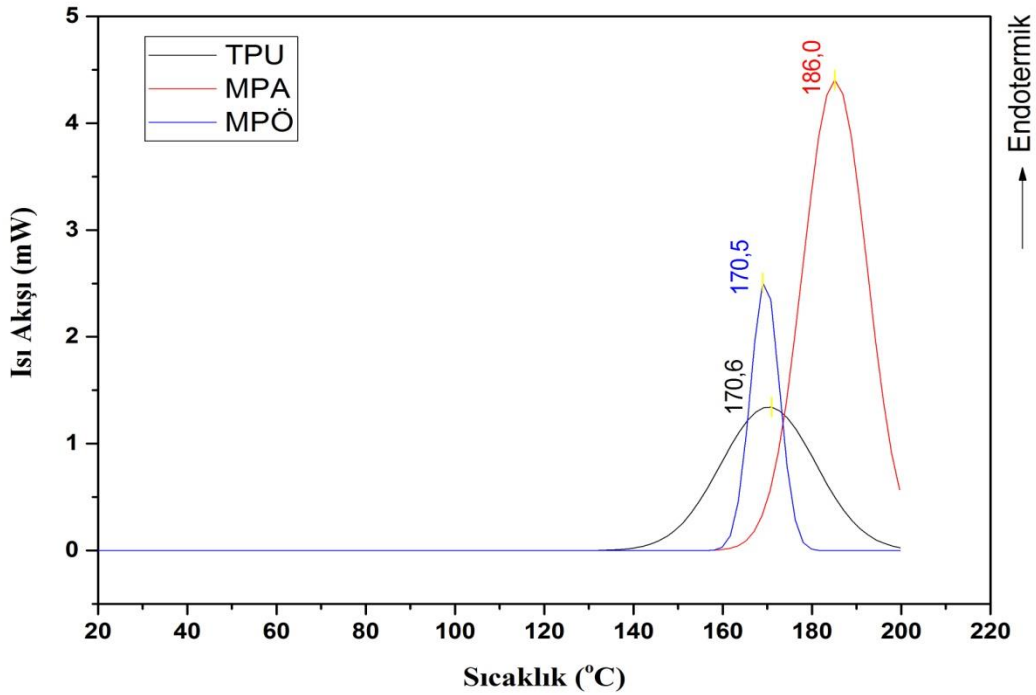
Çizelge 4.6. TGA değerlerine ilişkin bulgular

MALZEME TÜRÜ	T _{%10} (°C)	T _{%50} (°C)	DTG _{maks}	Kütle Kaybı (%)
TPU	288,75	385,12	400,91	99,99
MPA partikülleri	217,84	357,05	450,72	96,39
MPÖ partikülleri	221,55	366,14	436,50	90,39
%10 MPA - %90 TPU kompozit granül	292,66	382,71	390,00	97,50
%20 MPA - %80 TPU kompozit granül	270,51	380,21	396,21	99,75
%30 MPA - %70 TPU kompozit granül	263,61	384,49	397,72	96,56
%10 MPÖ - %90 TPU kompozit granül	258,26	379,88	396,29	97,50
%20 MPÖ - %80 TPU kompozit granül	285,10	383,53	391,79	97,90
%30 MPÖ - %70 TPU kompozit granül	257,85	385,16	398,44	96,59
%10 MPA - %90 TPU kompozit plaka	279,67	382,77	394,76	99,49
%20 MPA - %80 TPU kompozit plaka	273,83	383,55	412,66	98,50
%30 MPA - %70 TPU kompozit plaka	258,57	378,25	393,22	99,29
%10 MPÖ - %90 TPU kompozit plaka	289,14	384,85	399,26	99,72
%20 MPÖ - %80 TPU kompozit plaka	283,96	383,78	411,13	99,19
%30 MPÖ - %70 TPU kompozit plaka	269,27	387,04	400,69	99,39

4.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Çalışmasına Ait Bulgular

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), bir polimer içinde sıcaklığa bağlı hal geçişlerini belirlemek üzere kullanılan yaygın bir termal yöntemdir (Cutter, A.G., 2008). DSC analizi, TPU polimer matrisin erime sıcaklığını (T_e) tespit etmek ve meşe palamudu esaslı dolgu maddelerinin erime sıcaklığı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla kullanılmıştır.

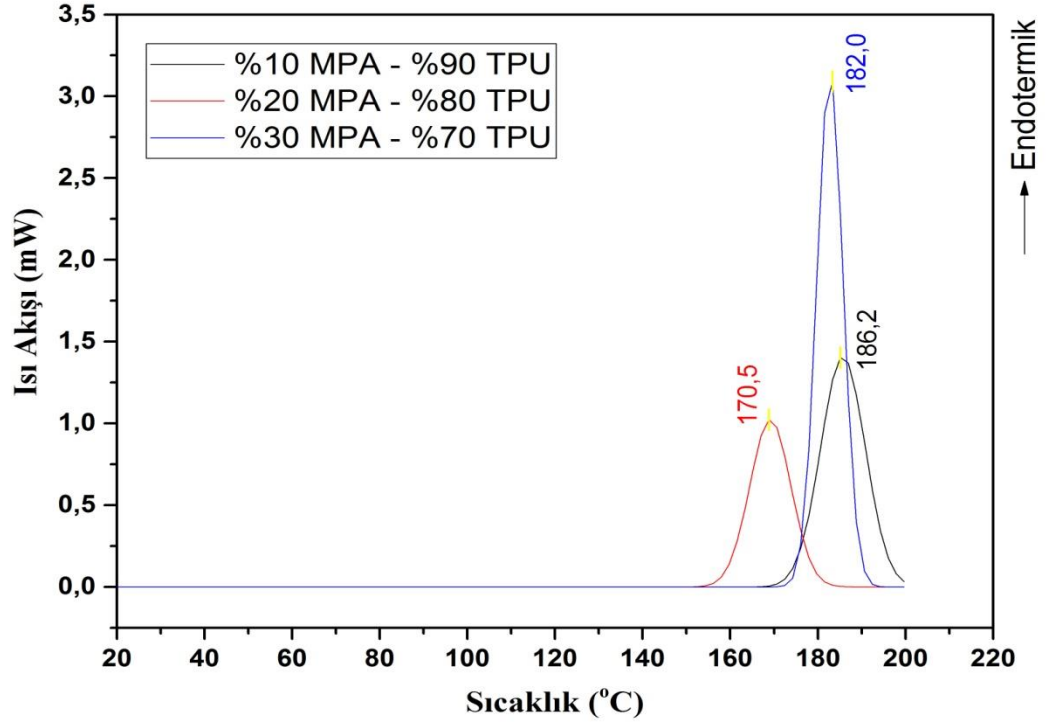
Şekil 4.35 – 4.39’da kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılan hammaddeler ile kompozit granüllerin ve kompozit taban plakalarının düzenlenmiş DSC eğrileri gösterilmiştir. Erime sıcaklıkları DSC eğrilerinde elde edilen endotermik pikler ile belirlenmiş ve bütün malzemeler için erime sıcaklığı değerleri Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.35. Polimer matris ve meşe palamudu esaslı dolgu maddesi partiküllerinin DSC eğrileri

Kompozit üretiminde kullanılan polimer matris ve dolgu maddelerinin DSC eğrileri incelendiğinde, TPU polimer matris ve MPÖ bitkisel dolgu maddelerinin benzer erime sıcaklığı değerlerine sahip oldukları görülmektedir. MPA bitkisel dolgu maddesinin erime sıcaklığı değeri ise TPU matris ve MPÖ dolgu maddesine

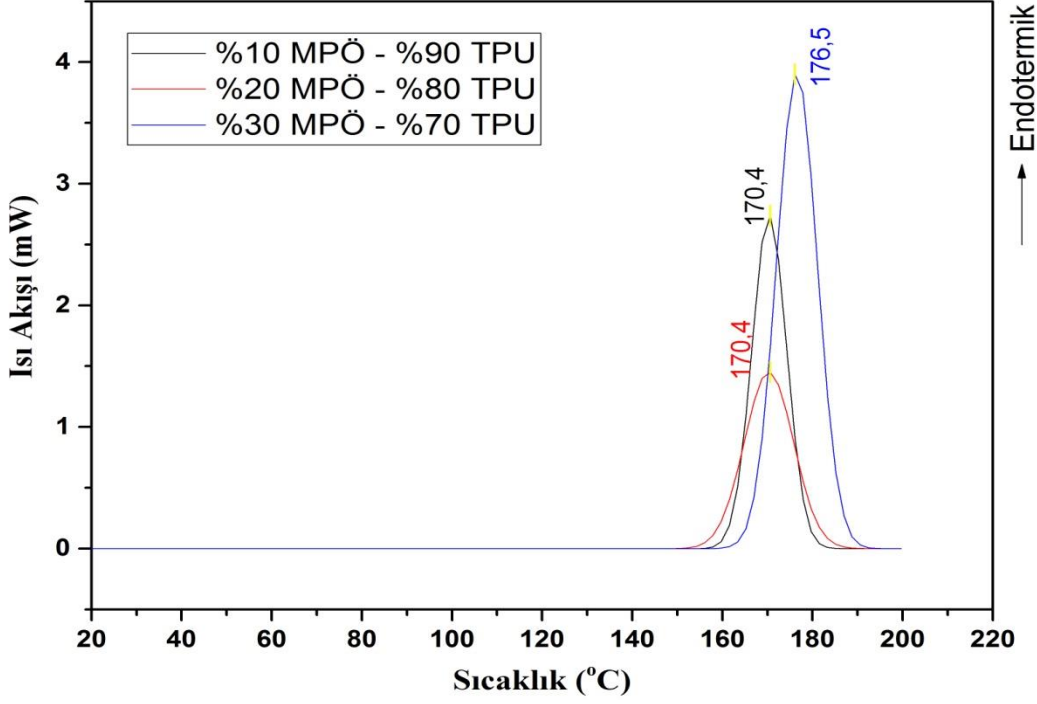
göre belirgin oranda daha yüksek tespit edilmiştir. Meşe palamudu esaslı MPA ve MPÖ dolgu maddelerinin ısı kapasitelerindeki değişimler sonucu vermiş oldukları endotermik pikler TPU polimer matrisine göre daha dar bir sıcaklık aralığında keskin ve dik bir şekilde oluşmuştur.



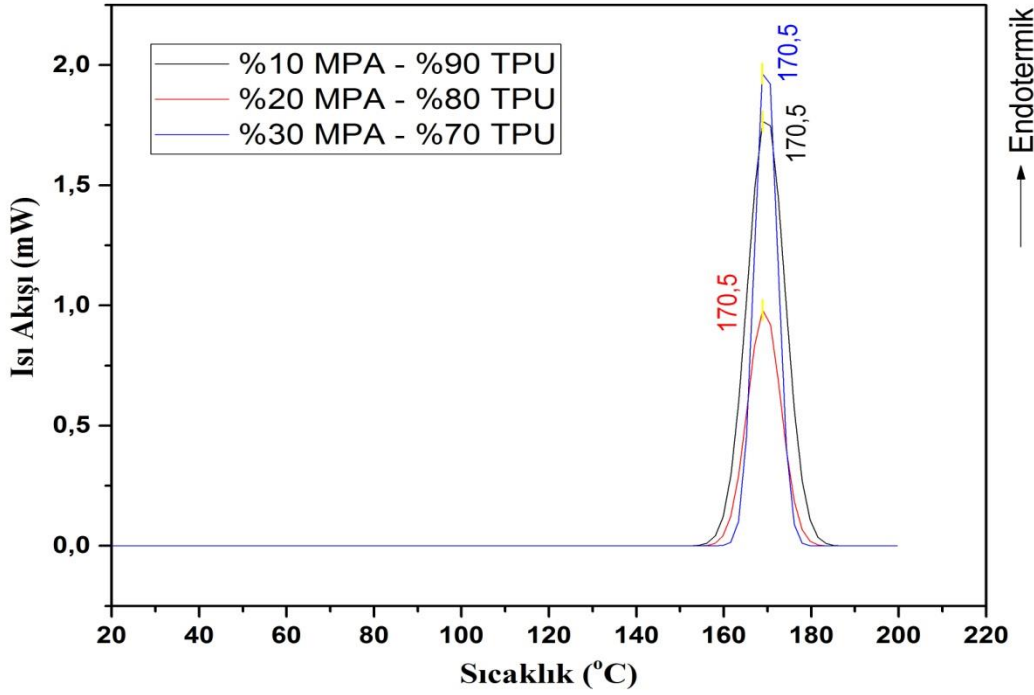
Şekil 4.36. MPA dolgulu kompozit granüllerin DSC eğrileri

MPA dolgulu kompozit granüllerin DSC eğrileri incelendiğinde ağırlıkça yüzde olarak %10, %20 ve %30 MPA ile doldurulmuş kompozit granüllerin gösterdiği en yüksek endotermik pikler sırasıyla 186,2 °C, 170,5 °C ve 182,0 °C'de tespit edilmiştir. %10 ve %30 MPA ile doldurulan kompozit granüllerin erime sıcaklıkları, matris polimeri ve MPA yapısındaki fonksiyonel grupların etkileşimi sonucu MPA dolgu maddesi maddesine yakın değerlerde tespit edilmiştir. %20 MPA ile doldurulan kompozit granül ise TPU ile benzer bir erime sıcaklığı değerine sahiptir.

Ağırlıkça %10 ve %20 MPÖ ile doldurulan kompozit granüllerin aynı erime sıcaklığı değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. %30 MPÖ ile doldurulan örnekte ise nispeten yüksek bir erime sıcaklığı değeri bulunmuştur. Elde edilen değerler TPU ve MPÖ dolgu maddelerinin erime sıcaklığı değerleri ile benzerdir.



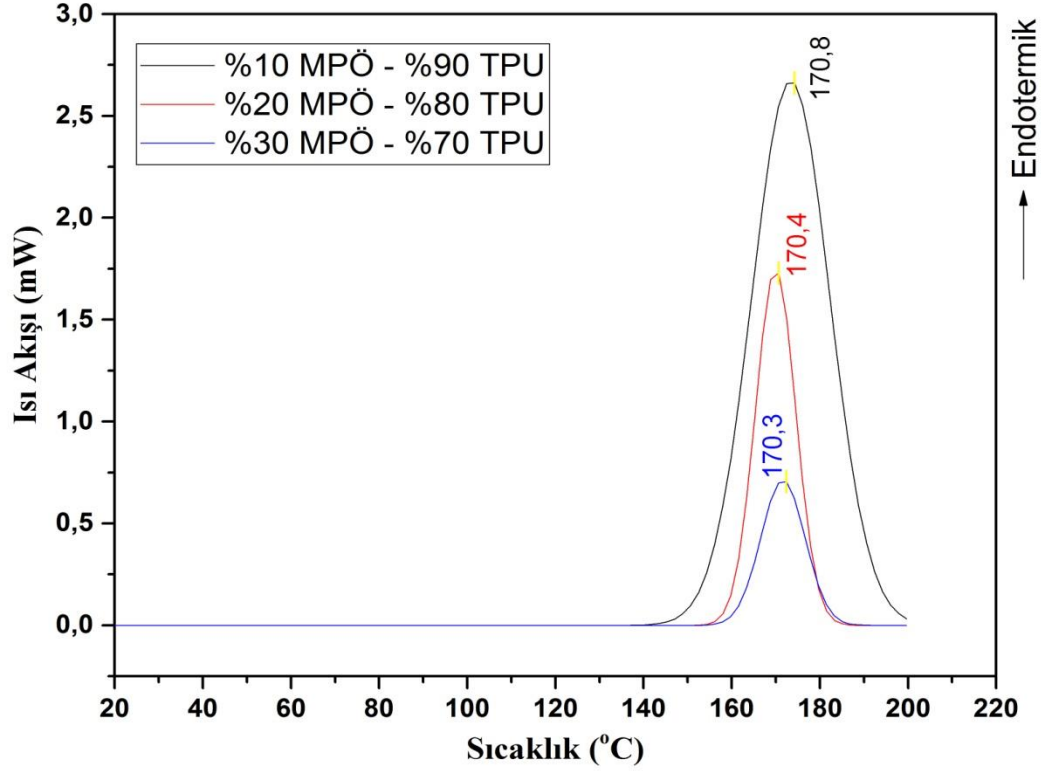
Şekil 4.37. MPÖ dolgululu kompozit granüllerin DSC eğrileri



Şekil 4.38. MPA ile doldurulan kompozit taban plakalarının DSC eğrileri

Ağırlıkça yüzde olarak farklı oranlarda MPA ile doldurulan kompozit taban plakalarının hepsi aynı sıcaklıkta endotermik pikler vermiştir. Bu değerler TPU polimer matrisin erime sıcaklığı ile oldukça benzerdir. Kompozit granül

örneklerde dolgu maddesi miktarına bağlı erime sıcaklığı değerlerinde farklılıklar gözlenirken, bu granüller ile üretilen kompozit plakaların tespit edilen erime sıcaklıkları tümüyle TPU polimer matrisin erime sıcaklığı değerine benzer olarak bulunmuştur.



Şekil 4.39. MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının DSC eğrileri

MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının DSC eğrileri incelendiğinde, ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranlarında MPÖ ile doldurulmuş her üç taban plakasının da birbiri ile çok yakın değerlerde erime sıcaklıklarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler kompozitin yapısını oluşturan TPU ve MPÖ ile benzer sonuçları göstermektedir.

Araştırma kapsamında üretilen kompozit granül ve taban plakası örneklerinin yapılarını oluşturan bileşenlerin erime sıcaklıkları ile benzer aralıkta bir erime sıcaklığına sahip oldukları görülmüştür. Kompozit granüllerde dolgu maddesinin etkileşimi belirgin bir şekilde ortaya çıkmış ve özellikle daha yüksek bir erime sıcaklığı değerine sahip MPA ile doldurulan bazı kompozit granüller de yüksek değerlerde endotermik pikler vermiştir. Kompozit taban plakalarında ise TPU polimer matrisin baskın özellikte olduğu ve malzemenin termal

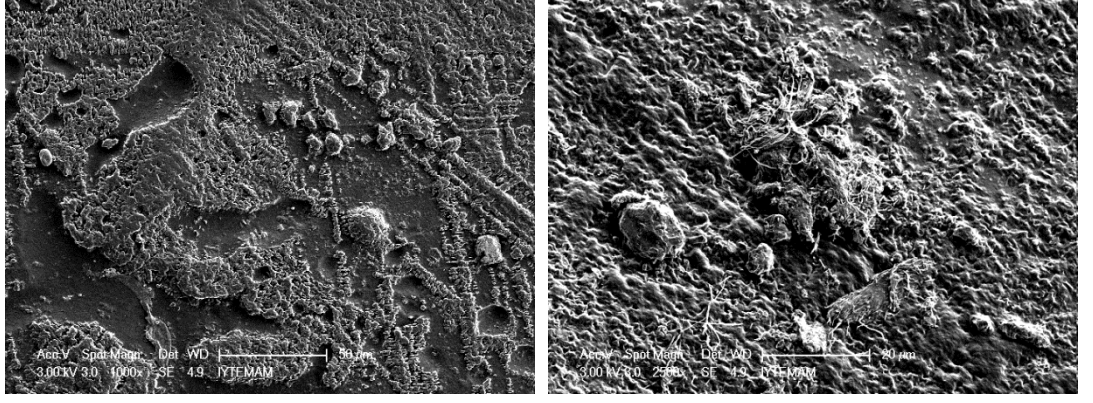
özelliklerinde belirleyici olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kompozit üretiminde sıcaklık parametrelerinin uygun şekilde oluşturulmasına katkı sağlayacaktır.

Çizelge 4.7. Malzemelerin DSC analizi ile tespit edilen erime sıcaklığı değerleri

MALZEME TÜRÜ	T _e (°C)
TPU	170,6
MPA partikülleri	186,0
MPÖ partikülleri	170,5
% 10 MPA - %90 TPU kompozit granül	186,2
%20 MPA - %80 TPU kompozit granül	170,5
%30 MPA - %70 TPU kompozit granül	182,0
%10 MPÖ - %90 TPU kompozit granül	170,4
%20 MPÖ - %80 TPU kompozit granül	170,4
%30 MPÖ - %70 TPU kompozit granül	176,5
% 10 MPA - %90 TPU kompozit taban plakası	170,5
%20 MPA - %80 TPU kompozit taban plakası	170,5
%30 MPA - %70 TPU kompozit taban plakası	170,5
%10 MPÖ - %90 TPU kompozit taban plakası	170,8
%20 MPÖ - %80 TPU kompozit taban plakası	170,4
%30 MPÖ - %70 TPU kompozit taban plakası	170,3

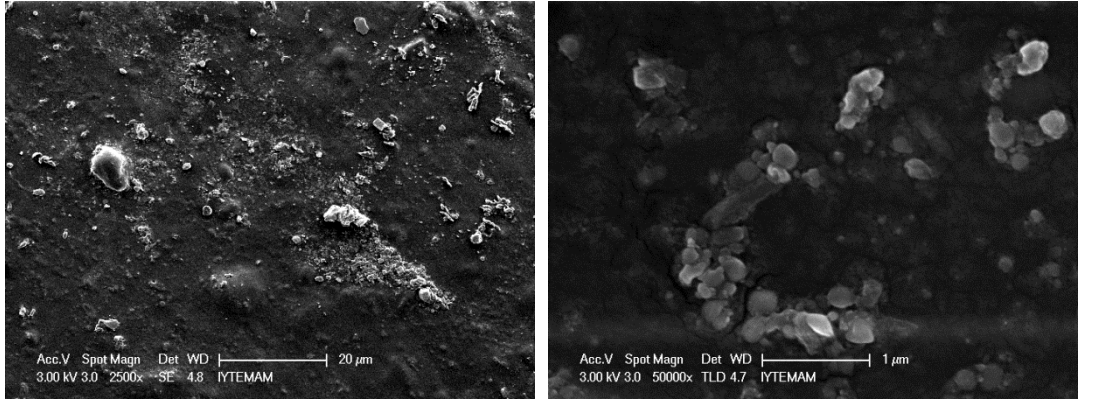
4.5 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Çalışmasına Ait Bulgular

Kontrol grubu olarak üretilen TPU taban plakası ve ağırlıkça yüzde olarak farklı oranlarda MPA ve MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. İncelenen numunelere ait SEM görüntüleri çeşitli büyütme oranlarında alınarak kaydedilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.40 – 4.46’da gösterilmektedir.



Şekil 4.40. Doldurulmamış TPU taban plakasının SEM görüntüleri

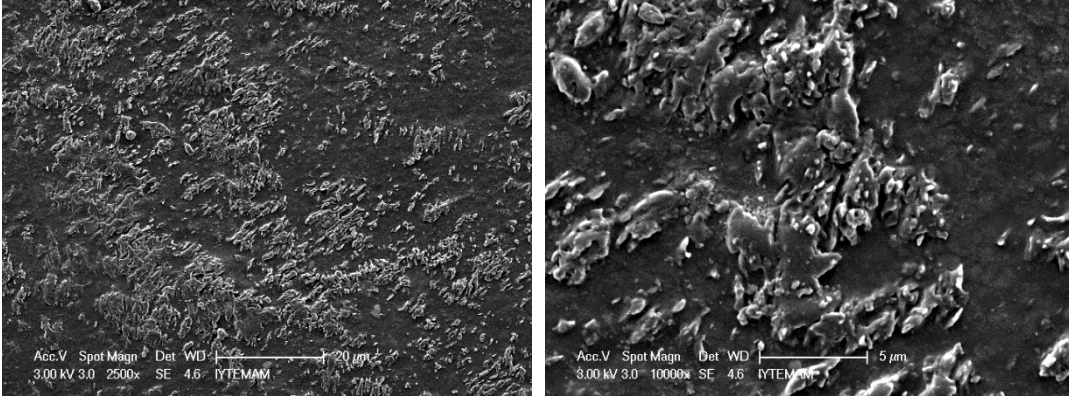
Dolgu maddesiz TPU taban plakasının yüzey analizi incelendiğinde, belirli bölgelerde ergimemiş polimer noktaları gözlemlenmektedir. Yapı içerisinde ergimemiş polimer blokların varlığını azaltmak için üretim parametrelerindeki işlem sıcaklıklarının artırılması gerektiği düşünülmüştür.



Şekil 4.41. %10 MPA ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri

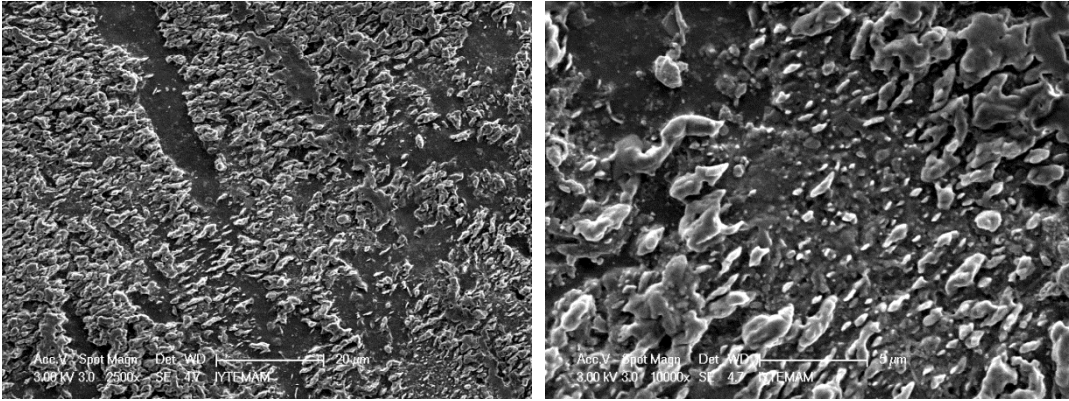


Şekil 4.42. %20 MPA ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri

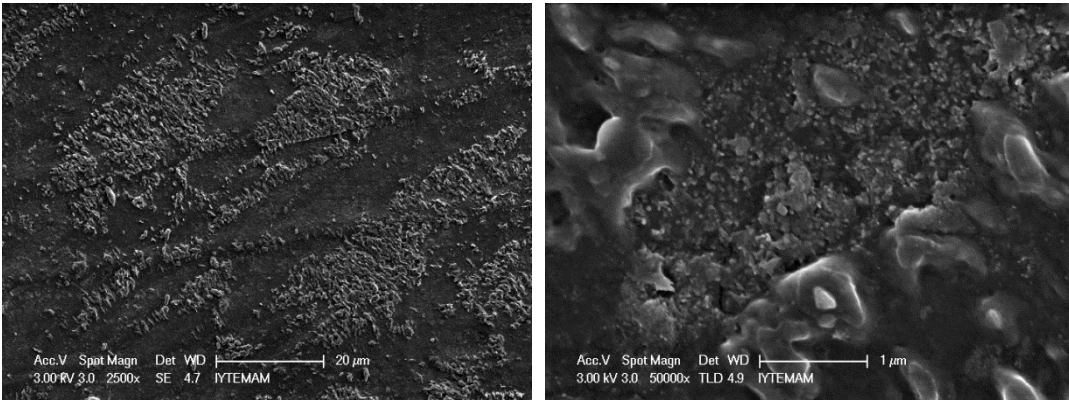


Şekil 4.43. %30 MPA ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri

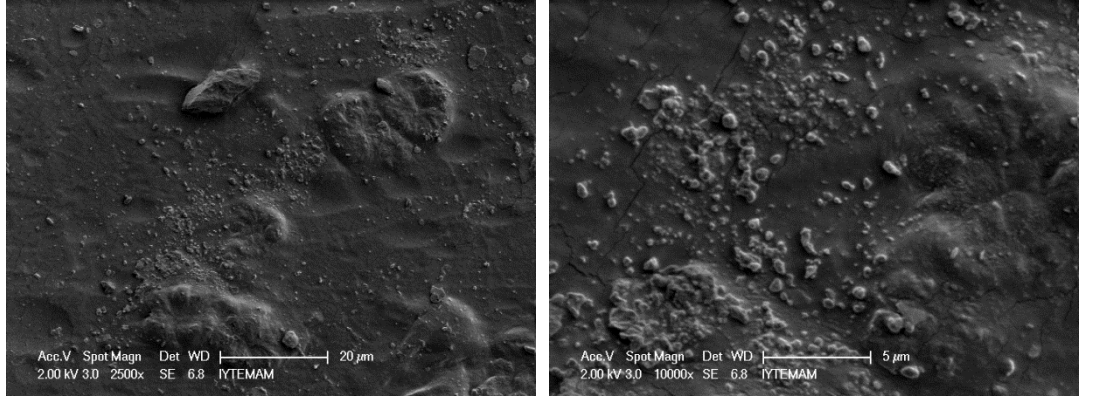
MPA ile doldurulan kompozit plakaların yüzeyleri incelendiğinde, TPU matris polimerinin dolgu maddesi partiküllerinin etrafını sardığı görülmektedir. Bu nedenle dolgu maddesi taneciklerinin TPU matris yüzeyi ile iyi bir arayüzey tutunması oluşturduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.44. %10 MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri



Şekil 4.45. %20 MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri



Şekil 4.46. %30 MPÖ ile doldurulan kompozit taban plakalarının SEM görüntüleri

MPÖ ile doldurulan kompozit plaka tabanlarının yüzeylerinden elde edilen SEM görüntülerinde, dolgu maddesi maddesine ait tanecikler MPA ile doldurulan örneklerle kıyaslandığında daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Bunun nedeni olarak, MPÖ dolgu maddesine ait taneciklerin TPU matris tarafından yeterli şekilde sarılamadığı ve istenen arayüzey tutunmasının yeterince sağlanamadığı düşünülmektedir. MPA dolgulu kompozit plaka örneklerinin MPÖ ile doldurulan örnekler ile kıyaslandığında daha iyi çekme dayanımı değerleri sunması da dolgu maddesi ve polimer matris arasındaki arayüzey tutunmasının MPA dolgulu kompozitlerde daha iyi olduğu görüşünü desteklemektedir.

Genel olarak, ağırlıkça %10 oranında meşe palamudu esaslı dolgu maddeleri ile üretilen kompozit plakalarda iyi bir tanecik dağılımı gözlemlenmiştir. Dolgu maddesi oranının artışıyla birlikte dolgu maddelerine ait taneciklerin belirli bölgelerde yoğunlaşma eğilimine gittiği, bu nedenle dolgu maddesi taneciklerinin matris içerisinde homojen dağılımının olumsuz etkilendiği gözlemlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, bitkisel tabaklama işleminde sıklıkla kullanılan Valeks tanenin üretim hammaddesi olan meşe palamudu kadeh ve tırnakları ile Valeks tanenin ekstraksiyon işleminden açığa çıkan atık posaları termoplastik taban malzemesi içerisinde dolgu olarak kullanılmıştır. Bitkisel esaslı dolgu maddesi kullanımıyla polimer ayakkabı tabanlarının organik madde miktarının artırılması, kösele ve sentetik tabanların olumlu yönlerinin bir araya getirilmesi, ayak konforu ve sağlığının geliştirilmesi, taban malzemesi üretim maliyetlerinin azalması ve bitkisel tanen üretimi yapan işletmelerin atık yüklerinin değerlendirilmesi suretiyle bu işletmelere katkı sağlanması hedeflenmiştir. Ayrıca, gerçekleştirilen çalışmalar ayakkabı ve taban malzemeleri konusunda ülkemizdeki yetersiz sayıdaki bilimsel çalışmaların genişlemesine yardımcı olacak ve bu konuda literatüre katkı sağlayacaktır.

Üretilen kompozit malzemelerin fiziksel özellikleri çekme dayanımı ve yüzde uzama miktarı, yırtılma dayanımı ve sertlik özelliklerinin belirlenmesi ile tespit edilmiştir. Çekme dayanımı sonuçları incelendiğinde, üretilen kompozit taban malzemelerinin maksimum çekme dayanımı ve yüzde uzama miktarı azalırken, elastiklik modülü değerleri artmış, bitkisel dolgunun karakteristik özellikleri nedeniyle TPU matris malzemesine göre daha gevrek bir malzeme elde edilmiştir. Atık posa ile doldurulan kompozit örneklerin, kadeh ve tırnaklardan oluşan meşe palamudu özleri ile doldurulan örneklerle kıyaslandığında çekme dayanımı ile ilgili özelliklerinin daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

TPU matris polimeri ve üretilen bütün kompozit taban plakalarının yırtılma dayanımı değerleri 27,97 – 32,91 N/mm aralığında tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, ayakkabı tabanında arzu edilen minimum yırtılma dayanımı değerlerinin oldukça üzerinde olup, üretilen kompozit örneklerin tümünün yırtılma dayanımı yönünden ayakkabı tabanı olarak kullanılabilir olduğunu ortaya koymuştur.

Malzemelerin sertlik özelliği Shore A sertlik birimi ile ölçülmüş, meşe palamudu esaslı bitkisel dolgu maddelerinin kompozitin sertliğini TPU matris polimerine göre arttırdığı gözlemlenmiştir. Bitkisel dolgu maddelerinin önemli bir

kimyasal bileşeni olan lignin maddesi bu malzemelerin polimerlere göre daha sert malzemeler olmasını sağlar. Çalışmada üretilen kompozit plakaların sertlik değerleri de beklendiği şekilde tek başına TPU polimerin sahip olduğu sertlik değerinden daha yüksek olarak elde edilmiştir.

Kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan hammaddelerin, üretilen kompozit granüllerin ve kompozit plaka örneklerinin FT-IR + ATR cihazı ile spektrumları alınarak bünyesindeki fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Elde edilen spektrumlar değerlendirildiğinde MPA ve MPÖ dolgulu kompozit örneklerin, bileşenlerini oluşturan bitkisel dolgu maddelerinin ve TPU polimerinin karakteristik özelliklerini bir araya getiren özellikte bir karakteristiğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Termal analizlere dair sonuçlar incelendiğinde, meşe palamudu esaslı bitkisel dolgu maddelerinin DTG eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklığı değerleri TPU polimer matrise göre belirgin bir şekilde yüksek çıkmıştır. Ancak, TPU matrisin %10 ve %50 oranlarında kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değeri, bitkisel dolgu maddelerine göre daha yüksektir. DSC analizine ilişkin bulgularda üretilen kompozit malzemelerin erime sıcaklığı (T_e) değerleri genel olarak TPU ile benzer aralıklarda tespit edilmiştir.

Üretilen kompozit plakaların yüzeyleri SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Farklı büyütme oranlarında elde edilen görüntüler incelendiğinde MPA ile doldurulan kompozitlerde, MPÖ ile doldurulan örneklerle kıyasla, dolgu taneciklerinin polimer matris malzemesi tarafından daha iyi sarıldığı ve daha güçlü bir arayüzey tutunmasının elde edildiği görülmüştür. Ağırlıkça %10 oranında dolgu malzemesi ile doldurulan örneklerde daha iyi bir tanecik dağılımı gözlemlenirken dolgu oranının artması ile birlikte polimer matris içerisinde belli noktalarda yığılmalar meydana geldiği ve homojen dağılımın olumsuz etkilendiği görülmüştür.

Genel olarak üretilen malzemelere uygulanan test ve analizler değerlendirildiğinde, Valeks taneninin ekstraksiyonu ile açığa çıkan atık posanın TPU ile daha iyi bir etkileşime sahip olduğu görülmektedir. Bu iki malzeme ile

Üretilen kompozitin daha gcl bir arayüzey tutunmasına sahip olduğu ve bunun bir sonucu olarak MPA dolgulu kompozitlerin tanecik dağılımı ile fiziksel ve termal özellikleri yönünden daha olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Bitkisel tanen üreticileri tarafından atık olarak ortaya çıkan bir maddenin ayakkabı tabanı üretiminde değerlendirilmesi amacıyla daha olumlu sonuçlar vermesi, ilgili işletmelerin atık yükünü ve taban üretim maliyetlerini azaltacak olması nedeniyle avantaj sağlamıştır. Dolgu maddelerinin matris içersinde homojene yakın bir dağılım sağlaması açısından dolgu maddesi konsantrasyonunun ağırlıkça %10 değerinde olması gerektiği, %20'nin üzerindeki konsantrasyonlarda tanecik dağılımının ve malzemenin fiziksel özelliklerinin olumsuz etkilendiği sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar bitkisel dolgulu malzemelerin ayakkabı tabanı üretiminde kullanılması ile ayak konforu ve sağlığının geliştirilmesi, kösele ve sentetik ayakkabıların arzu edilen özelliklerinin birleştirilmesi ve bitkisel tanen üreticilerine katkı sağlaması yönünde umut vaat etmektedir. İleriki çalışmalarda, elde edilen kompozit malzemelerin fiziksel özelliklerini geliştirmek ve istenen özellikleri daha yüksek dolgu maddesi konsantrasyonlarında elde edebilmek adına arayüzey tutunmasını geliştirecek çeşitli yüzey modifikasyon işlemlerinin araştırılması ve üretim sürecine dahil edilmesi tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahrabi, A.Z.**, 2009, Pet Atıkları Kullanılarak Kompozit Malzeme Üretiminin Araştırılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Akbay, T.**, 2012, Kök Çatlağa Sahip Kompozit Kirişlerde Yanal Burkulmanın Deneysel Ve Nümerik Analizi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Bitirme Projesi, İzmir.
- Akçakale, N., Demirer, A. ve Özsert, İ.**, 2011, Ayakkabı Tabanı Olarak Kullanılan NR/SBR Tipi Elastomer Esaslı Malzemenin Mekanik Özelliklerine Cam Küre ve Mika Tozu Etkisinin İncelenmesi, 6th International Advanced Technologies Symposium.
- Arencón, D. ve Velasco, J.I.**, 2009, Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composite materials, 2, 2046-2094, doi:10.3390/ma2042046 ISSN 1996-1944.
- Arıcasoy, O.**, 2006, Kompozit Sektör Raporu, İstanbul Ticaret Odası.
- Aschan, C., Hirvonen, M., Rajamäki, E. and Mannelin, T.**, 2005, Slip Resistance Of Oil Resistant And Non-Oil Resistant Footwear Outsoles İn Winter Conditions, Safety Science 43, p. 373–389.
- Barton, J., Niemczyk, A., Czaja, K., Korach, L. and Sachermajewska, B.**, 2014, Polymer Composites, Biocomposites And Nanocomposites. Production, Composition, Properties And Application Fields, Chemik, 68, 4, 280–287pp.
- Bengtsson, M., Gatenholm, P. and Oksman, K.**, 2005, The Effect Of Crosslinking On The Properties Of Polyethylene/Wood Flour Composites, Compos Sci Technol, 65(10), 1468–79.
- Beyer, G.**, 2006, Flame Retardancy of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites, PU Magazine, Vol. 3, No. 3.
- Bodur, M.S.**, 2010, Geri Dönüşüm İşleminin Tekstil Atığı Dolgulu Polimer Matrisli Karma Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme ve İmalat Programı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bonham, N. J., Burt, W. J., Hughes, T., Loader, C., Page, E. J. and Dunthorn, K. C.**, 1980, Manual of Shoemaking (Eds. Miller, R. G. and Redwood, S. R.), 5th edition, Clarks Ltd. Printing Department, Bristol, England, 337 p.
- Bulut, Y. ve Erdoğan, Ü.H.**, 2011, Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı, *Tekstil ve Mühendis Dergisi*, Yıl 18 - Sayı 82.
- Callister, W.D.**, 2004, Materials Science and Engineering – An Introduction, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Campbell, F.C.**, 2010, Chapter 1: Introduction to Composite Materials, Structural Composite Materials ASM International.
- Caruthers, J.M., Ghosh, P., Katare, S., Patkar, P. and Venkatasubramanian, V.**, 2003, Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model, School Of Chemical Engineering, Purdue University, Y 592 03-R-19, 592p.
- Carvalho, G.M., Fornasieri, M., Alves, J.,W., Muniz, E.C., Filho, A.R., Otaguro, H. and Rubira, A.F.**, 2010, Synthesis and Characterization of Polyurethane Composites of Wood Waste and Polyols from Chemically Recycled Pet, *Composites: Part A* 42 (2011) 189–195pp.
- Chawla, K.K.**, 2003, Ceramic Matrix Composites, Second Edition, ISBN 978-1-4615-1029-1.
- Chinga-Carrasco, G., Yu, Y. and Diserud, O.**, 2011, Quantitative Electron Microscopy of Cellulose Nanofibril Structures From Eucalyptus and Pinus Radiata Kraft Pulp Fibers, *Microscopy and Microanalysis*, 17(04), 563-71.
- Clemons, C.**, 2008, Raw Materials for Wood-Polymer Composites. In: Oksman Niska, K., & Sain, M. (ed.), *Wood-Polymer Composites*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, 1-22pp.
- Coulson, J.**, 2011, *Wood In Construction – How to Avoid Costly Mistakes*, John Wiley & Sons Inc., 220p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Crespo, J. S., Pizzato, L., Lizot, A., Fiorio, R., Amorim, C. L., Machado, G., Giovanela, M. and Zattera, A. J.**, 2009, Synthesis and Characterization of Thermoplastic Polyurethane/Nanoclay Composites, *Materials Science and Engineering C* 29, 474–478pp.
- Cutter, A.G.**, 2008, Development and Characterization of Renewable Resource Based Structural Composite Materials, Master of Science Thesis of University Of California, San Diego.
- Çavunt, S.**, 2005, Malzeme Bilgisi Ders Notları, İstanbul.
- Çoruhlu, Y.**, 2003, Orta ve İç Asya'da Kazı ve Araştırmalarda Elde Edilen Materyale Gore Erken Devir Türklerinde Çizme, Ed. Emine Gürsoy Naskali, Ayakkabı Kitabı, İstanbul.
- Demirel, A.**, 2007, Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Deo, C.R.**, 2010, Preparation And Characterization Of Polymer Matrix Composite Using Natural Fiber Lantana-Camara, Department of Mechanical Engineering National Institute of Technology Rourkela, A Thesis of Doctor of Philosophy, India.
- Dikmelik, Y.**, 1994, Deri Teknolojisi, Sepici Kültür Yayınlar 4, ISBN 978-605-85630-0-1, İzmir.
- Dinwoodie, J.M.**, 1989, Nature's Cellular Polymeric Fibre Composite, The Institute of Metals, London.
- Doan, T. T. L., Gao, S. L. and Mader, E.**, 2006, Jute/ Polypropylene composites (I. Effect of Matrix Modification), *Composites Science and Technology*, 66, 952-963pp.
- Eker, A.A.**, 2009, Plastiklerin Şekillendirilme Yöntemleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Yayınlanmış Ders Notları, İstanbul.
- Ekşi, O.**, 2007, Plastik Esaslı Malzemelerin Isıl Şekil Verme Özelliklerinin İncelenmesi, T.C. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Edirne.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Erden, S., Sarıkanat, M. ve Yıldız, H.,** 2009, Karbon Fiber Dolgulu Termoplastik Kompozitlerde Ara Yüzey Dayanımının Arttırılmasında Kullanılan Yöntemler, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt: 3 No: 1, 39-56s.
- Esfandiari, A.,** 2008, The Statistical Investigation of Mechanical Properties of PP/Natural Fibers Composites, *Fibers and Polymers*, Vol.9 No.1, 48-54pp.
- Ferreira, M.J., Almeida, M.F. and Freitas, F.,** 2010, New Leather and Rubber Waste Composites for Use in Footwear, Society of Plastics Engineers (SPE), 10.1002/spepro.002929.
- Georgieva, D., Nenkova, S. and Behrendt, G.,** 2007, Wood Polymer Composites Using a Binder Based on Polyurethane Recycling Products, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 42, 4, 345-350pp.
- Gönültaş, O. ve Uçar, M.B.,** 2011, Fıstıkçamı (Pinus pinea) Kabuğunun Tanen Bileşimi, I. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu, Kahramanmaraş.
- Hakkila, P.,** 1998, Structure and Properties of Wood and Woody Biomass, Papermaking Science and Technology Forest Resources and Sustainable Management, 117–185pp.
- Hanhi, K., Poikelispää, M. and Tirila, H.M.,** 2007, Elastomeric Materials, Tampere University of Technology The Laboratory of Plastics and Elastomer Technology, Finland.
- Hayes, B.S. and Gammon, L.M.,** 2010, Introduction Composite Materials and Optical Microscopy, Optical Microscopy of Fiber-Reinforced Composites.
- Hietala, M.,** 2013, Extrusion Processing of Wood-Based Biocomposites, Doctoral Thesis of Luleå University of Technology Department of Engineering Sciences and Mathematics Division of Wood and Bionanocomposites, ISBN: 978-91-7439-541-9, Lulea, Sweden.
- Huntsman,** “A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)”, http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide_tpu_screen.pdf, (Erişim Tarihi: 18.06.2015).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hüner, Ü.**, 2008, Plastik Esaslı Kompozit Malzemelerin Sıcak Birleştirme İşlemlerinin İncelenmesi, T.C. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Edirne.
- Intertek**, 2010, “Footwear Materials: EVA”, <https://www.wewear.org/assets/1/7/2010January.pdf>, (Erişim Tarihi: 30.01.2014).
- Intertek**, 2011, “Footwear Materials: PVC”, <https://www.wewear.org/assets/1/7/2011January.pdf>, (Erişim Tarihi: 30.01.2014).
- İdrizoğlu, İ. ve Doğan, S.**, 2007, Hacim Kalıpcılığı, Makine Mühendisliği Projesi 2, T.C. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- Ismail, H., Omar, N.F. and Othman, N.**, 2011, Kenaf Rubber Hybrid Composites, Bio Resources, 6(4), 3742-3756pp.
- John, M. J. and Thomas, S.**, 2008, Biofibres and Biocomposites, Carbohydrate Polymers, 71(3), 343-364pp.
- Johns, L.S.**, 1988, Chapter 3: Polymer Matrix Composites, Advanced Materials by Design.
- Jose, J.P., Malhotra, S.K., Thomas, S., Joseph, K., Goda, K. and Sreekala, M.S.**, 2012, Advances in Polymer Composites: Macro and Microcomposites State of the Art, New Challenges and Opportunities, Polymer Composites: Volume 1.
- Karacaer, Y.**, 2009, Cam Kumaş Dolgulu Delikli SCM Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, T.C. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Karpuz, P.**, 2005, Mechanical Characterization of Filament Wound Composite Tubes by Internal Pressure Testing, A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, Ankara.
- Karavana, H.A.**, 2014, Ayakkabı Teknolojisi Ders Notları, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir (yayımlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kohlgrüber, K. and Wiedmann, W.,** 2007, Co-Rotating Twin-Screw Extruders. Fundamentals, Technology, and Applications, Carl Hanser Verlag GmbH & Co, eISBN: 978-3-446-43341-0, 138-158pp.
- Kurşun, T.,** 2011, Alüminyum Esaslı Sic Dolgulu Metal Matrisli Kompozitlerin Birleştirilmesinde Al_4C_3 Oluşumunun Önlenmesi ve Sinerjik Kontrollü Darbeli MIG (Gmaw-P) Kaynak Yöntemi, *Selçuk Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Teknik-Online Dergi*, Cilt 10, Sayı:1 ISSN 1302/6178.
- Kuru, S. ve Paksoy, A.C.,** 2014, Ayakkabı Modası Perspektifinde Kahramanmaraş Çarık ve Yemenilerinin Yaşam Seyrinin Değerlendirilmesi, *Motif Akademi Halkbilimi Dergisi*, ISSN 1308-4445, İstanbul, 101s.
- Lopes, D., Ferreira, M.J., Russo, R. and Dias, J.M.,** 2014, Natural and Synthetic Rubber/Waste EVA (Ethylene-Vinyl Acetate) Composites For Sustainable Application in the Footwear Industry, *Journal of Cleaner Production*, 1-7pp.
- Mahajan, G.V. and Aher, V.S.,** 2012, Composite Material: A Review over Current Development and Automotive Application, *International Journal of Scientific and Research Publications*, Volume 2, Issue 11 ISSN 2250-3153.
- Mărieş, G.R.E., Bandur, G. and Rusu, G.,** 2008, Influence of Processing Temperature on Some Mechanical-Physical Properties of Thermoplastic Polyurethane Desmopan KA 8377 Used for Injection Moulding of Performance Sport Products, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ.*, Volume 53 (67), 1-2pp.
- Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G. and Menges, G.,** 1985, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley-Interscience, New York, 720pp.
- Mark, J.E. and Erman, B.,** 2011, *Science and Technology of Rubber*, ISBN 0-12-464786-3, 768p.
- Matthews F.L. and Rawlings, R.D.,** 1994, *Composite Materials; Engineering and Science*, Chapman&Hall London, New York.
- Mazumdar, S.K.,** 2002, *Composites Manufacturing, Materials, Product, and Process Engineering*, ISBN 0-8493-0585-3.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Medupin, R.O., Abubakre, O.K., Ukoba, K.O. and Imoisili, P.E.,** 2013, Mechanical Properties of Wood Waste Reinforced Polymer Matrix Composites, *American Chemical Science Journal*, 3(4): 507-513pp.
- Mengeloğlu, F. ve Alma, M. H.,** 2002, Buğday Saplarının Kompozit Levha Üretiminde Kullanılması, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(2), 37-48s.
- Mengelöglu, F. and Karakuş, K.,** 2008, Some Properties of Eucalyptus Wood Flour Filled Recycled High Density Polyethylene Polymer Composites, *Turk. J. Agric. For.* 32, 537-546pp.
- Mills, N.J.,** 2003, Running Shoe Materials, *Materials in Sports Equipment*, Volume 1, 65–99pp.
- Muehren, O. and Westerdale, S.,** 2012, Thermoplastic Polyurethane (TPU) for High Performance Cable Applications: Current Applications and Future Developments, *International Wire & Cable Symposium*, 409-418pp.
- Nas, E., Gökkaya, H. ve Sur, G.,** 2013, Sıcak Presleme Yöntemi Kullanılarak Kompozit Malzemelerin Üretilebilirliği Üzerine Bir Değerlendirme, *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3 (2), 56-65s.
- Navarro, M. V., Vega-Baudrit, J. R., Sibaja, M. R. and Melero, F. J.,** 2012, Use of Rice Husk as Filler in Flexible Polyurethane Foams, *Macromolecular Symposia*, Vol: 321-322, 1, 202-207pp.
- NIIR Board of Consultants and Engineers,** 2015, *The Complete Technology Book on Plastic Films, HDPE and Thermoset Plastics*, NIIR Project Consultancy Services, ISBN: 8178330113, 608p.
- Niyogi, U.K.,** 2007, *Introduction to Fibre Science and Rubber Technology*, Natural and Synthetic Rubber, Shri Ram Institute for Industrial Research.
- Nyström, B.,** 2007, *Natural Fiber Composites Optimization of Microstructure and Processing Parameters*, Lulea University of Technology Department of Applied Physics and Mechanical Engineering Division of Polymer Engineering, ISSN:1402-1757.
- Oksman, K. and Bengtsson, M.,** 2007, *Wood Fibre Thermoplastic Composites: Processing, Properties And Future Developments*, *Handbook of Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends and Composites*, ISBN: 978-3-446-40591-2, 655-671pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- OSHA Technical Manual (OTM)**, 1999, Polymer Matrix Materials: Advanced Composites, Section 3 Chapter 1, TED 01-00-015.
- Özdemir, M. ve Çelik, D.**, 2013, Safranbolu İlçesinde Mest Yapımı, *Karadeniz Sosyal Bilimler Dergisi*, 17. Sayı, Ankara.
- Özkök, Ö.**, 2004, α - Si₃N₄ İçeren Alüminyum Matrisli Kompozit Malzeme Üretimi ve Özelliklerinin Araştırılması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Öztürk, A.U.**, 2009, Sandviç Kompozitlerde “Balpeteği” Yapısının Optimizasyonu, T.C. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü Bitirme Projesi, İzmir.
- Raether, F.**, 2013, Ceramic Matrix Composites: An Alternative for Challenging Construction Tasks, Ceramic Applications.
- Rowell, R. M.**, 1995, A New Generation of Composite Materials From Agro-Based Fiber, 3rd International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Kuala Lumpur, 659-665pp.
- Sapuan, S.M. and Mujtaba, I.M.**, 2009, Composite Materials Technology: Neural Network Applications, ISBN: 9781420093339 368p.
- Seydibeyoğlu, M.Ö. and Oksman, K.**, 2008, Novel Nanocomposites Based On Polyurethane and Micro fibrillated Cellulose, Composites Science and Technology, Vol: 68, 908-914pp.
- Skoog, D.A. and West, D.M.**, 1981, Principles of Instrumental Analysis, II. Ed.
- Smith, P.A. and Yeomans, J.A.**, 2002, Benefits of Fiber and Particulate Reinforcement, Materials Science And Engineering, Vol 2.
- Smook, G. A.**, 1999, Handbook For Pulp and Paper Technologists (2nd ed.), Angus Wilde Publications Inc., 419p.
- Sohn, M.S., Hu, X.Z., Kim, J.K. and Walker, L.**, 2000, Impact Damage Characterisation of Carbon Fibre/Epoxy Composites with Multi-Layer Reinforcement, Composites Part B: Engineering, Volume 31, Issue 8, 681–691pp.
- Soluk, R.**, 2010, Bitkisel Tabaklama Araştırma Projesi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Gerede Meslek Yüksekokulu, Bolu.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Srivastava, S., Schaefer, J.L., Yang, Z., Tu, Z. and Archer, L.A.**, 2014, 25th Anniversary Article: Polymer–Particle Composites: Phase Stability and Applications in Electrochemical Energy Storage, *Advanced Materials*, 26, 201–234pp.
- Stark, N. M. and Rowlands, R. E.**, 2003, Effects of Wood Fiber Characteristics on Mechanical Properties of Wood/Polypropylene Composites, *Wood and Fiber Science*, 35(2), 167-174pp.
- Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K.**, 2010, Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt: 7, No: 1 (111-118) e-ISSN:1304-4141.
- Şen, S., Deniz, İ., Hakimoğlu, İ., Tırak, K. ve Gültekin, Y.S.**, 2006, Meşe Palamudundan Sepi Maddesi Üretimi, Karşılaşılan Sorunlar Ve Çözüm Önerileri, 1. Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünleri Sempozyumu, Trabzon.
- Şen, S. ve Yalçın, M.**, 2011, Meşe palamudu (*Quercus ithaburensis Decne subsp macrolepis*) Atıklarının *Pleurotus ostreatus* Üretiminde Kullanımı, *Ecology*, 20, 78, 60-65s.
- Toda, T., Okubo, K., Fujii, T., Hurutachi, H., Yamanaka, Y. and Yamamura, H.**, 2007, Development of Rubber Shoe Sole Containing Bamboo Fibers for Frozen Roads, 16th International Conference on Composite Materials.
- Türkmen, İ. ve Köksal, N.S.**, 2013, Cam Elyaf Takviyeli Polyester Matrisli Kompozit Malzemelerde (CTP) Elyaf Tabaka Sayısına Bağlı Mekanik Özelliklerin Ve Darbe Dayanımının İncelenmesi, *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, ISSN 1305-1385 8.2 17 – 30s.
- Uygur, İ. ve Saruhan, H.**, 2004, Alüminyum Esaslı Metal Matris Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8, 167-174s.
- Vahapoğlu, V.**, 2006, Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk, *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9 (1).
- Vahapoğlu, V.**, 2007, Kauçuk Türü Malzemeler I. Doğal Kauçuk, *C. B. Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, ISSN 1305-130.
- Wiedenhoeft, A.**, 2010, Structure and Function of Wood, Centennial Edition Wood Handbook - Wood as an Engineering Material, Ch. 3, 2-8pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zattera, A. J., Zimmermann, M. V., Turella, T. C. and Santana, R. M.,** 2014, The Influence of Wood Flour Particle Size and Content on the Rheological, Physical, Mechanical And Morphological Properties of EVA/Wood Cellular Composites, *Materials and Design* 57, 660–666pp.
- Zirek, S. ve Özcömert, M.,** 2003, Ayakkabı Sektör Araştırması, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

10.07.1989 Bolu doğumlu olan Caner GÜLEN, ilköğrenimini Bolu Gazipaşa İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimini Bursa Demirtaşpaşa Ortaokulu'nda ve lise öğrenimini Bursa Süleyman Çelebi Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında girdiği Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü'nden 2012 yılında bölüm birinciliği derecesiyle mezun oldu. Aynı yıl Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Temel düzeyde İspanyolca, profesyonel çalışma yetkinliğinde İngilizce bilmektedir.