



**NANO KATKILARLA VE
MİKROYAPI TASARIMI
İLE SERT POLİÜRETAN MALZEMENİN
ISIL İLETKENLİĞİNİN AZALTILMASI
Doktora Tezi**

Oktay UYSAL

Eskişehir 2019

**NANO KATKILARLA VE MİKROYAPI TASARIMI İLE SERT
POLİÜRETAN MALZEMENİN ISIL İLETKENLİĞİNİN AZALTILMASI**

Oktay UYSAL

DOKTORA TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Haziran, 2019**

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1308F309 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

Bu tez çalışması T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı San-Tez programı kapsamında "Mikroyapı tasarımı ve nano katkılarla katı poliüretanın ısı iletkenliğinin azaltılması" adıyla 0053.STZ.2013-1 koduyla desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Oktay UYSAL'ın "NANO KATKILARLA VE MİKROYAPI TASARIMI İLE SERT POLİÜRETAN MALZEMENİN ISIL İLETKENLİĞİNİN AZALTILMASI" başlıklı tezi 25/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Ünvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Ender SUVACI
Üye	: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
Üye	: Prof. Dr. Servet TURAN
Üye	: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK
Üye	: Prof. Dr. Necmettin CANER

.....

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

NANO KATKILARLA VE MİKROYAPI TASARIMI İLE SERT POLİÜRETAN MALZEMENİN ISIL İLETKENLİĞİNİN AZALTILMASI

Oktay UYSAL

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Haziran 2019

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

Bu çalışmada, yerli kil hammaddesinden başlanarak modifikasyon ile nano kil eldesi çalışılmış ve modifiye edilen kilin sert poliüretan (PU) köpük üretiminde kullanımı ile hücre boyutu, hücre dağılımı gibi yapısal özellikler ve ısı iletim ve basma mukavemeti özelliklerine etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca, atık PU malzemesinin geri dönüştürülerek toz halinde yeni PU üretiminde katkılanması ile hücre oluşumuna etkileri ve ısı iletim ve mekanik özelliklerdeki değişim incelenmiştir. Bunun yanında PU oluşumu esnasında akışın yönlendirilmesi ile hücre boyutlarında ve şeklinde değişim ve ısı iletim ve mekanik özelliklerdeki değişimler de incelenmiştir. Hidrofilik özellikteki kil hammaddesi Hegzadesiltrimetilamonyum bromit (CTAB) modifikasyon ajanı kullanılarak modifiye edilmiş ve hidrofobiklik seviyesi 13°'den 80°'ye çıkarılmıştır. Modifikasyon ile tabakalar arası mesafe 12,5 Å'dan 18,8 Å'a çıkarılmıştır. Modifiye edilen kil kullanılarak üretilen kompozitin hücre boyutu standarda göre %65 azaltılmış ve ısı iletiminde de %8'lik bir azalma sağlanmıştır. Atık PU tozu kullanılarak üretilen sert PU üründe ise hücre boyutu %15 oransal olarak indirilmiş ve ısı iletim de %2,5 oranında azaltılmıştır. Yönlendirme ile hücre boyutları %35 oranında küçültülmüş ve buna bağlı olarak da ısı iletkenlik %6,5 oranında azaltılabilmektedir. Tüm çalışmalarda basma mukavemeti de incelenmiş ve özellikle buzdolabı uygulamasında alt sınır olan 120 kPa seviyesinin altına düşmediği görülmüştür. Çalışmada elde edilen en düşük ısı iletkenlik değeri 20,7 mW/mK olmuştur.

Anahtar Sözcükler: Poliüretan, Nano kil, Poliüretan atık, Morfoloji Kontrolü, Isı yalıtım.

ABSTRACT

REDUCTION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF THE RIGID POLYURETHANE MATERIAL WITH NANO ADDITIVES AND DESIGN OF MICROSTRUCTURE

Oktay UYSAL

Department of Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, June 2019

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI

The modification and production of nano-clay from local clay sources have been studied. The nano-clay produced has been used in rigid polyurethane (PU) as an additive, and the structural changes of polyurethane such as cell size and distribution and the change of thermal and mechanical properties of rigid polyurethane have been evaluated. In addition to this, the recycling of the polyurethane rags to powder form and the usage of the powder in the rigid polyurethane to change the cell structure and the related thermal and mechanical property changes has been studied. Additionally, the control of the flow of the polyurethane to change the cell size and distribution and related changes of the thermal and mechanical properties has been studied. The hydrophilic clay has been modified by hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), and the hydrophobicity of the clay is increased from 13° to 80° . The intergallery distance of the clay is increased from 12.5 \AA to 18.8 \AA . The cell size of the rigid polyurethane has been decreased by 65% by the addition of the modified clay, 15% by the addition of recycled PU powder, and the thermal conductivity is decreased by 8% and 2.5% respectively. With the flow control, the cell size has been decreased by 35%, and the thermal conductivity is decreased by 6.5%. At all the trials, the compressive strength of the polyurethane, which is a critical property for the refrigerator application has been followed and found to be not less than the lower critical value of 120 kPa. The lowest thermal conductivity attained in this study is 20.7 mW/mK.

Keywords: Polyurethane, Nano Clay, Recycled Polyurethane, Morphology Control, Thermal Insulation.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

..... (İmza)

Oktay UYSAL

TEŞEKKÜR

Senelerdir içimde ukte kalmış olan Doktora yapmamış olmayı, beni Doktoraya layık görerek, başlamam yönünde cesaretlendirmesi ve benim gibi yaşı geçkin ve zihni katılaşmaya yüz tutmuş bir mühendisi doktor olma yolunda sabırla ve ilgiyle ince ince işleyen, güçlü bilgi birikimi ve deneyimini benimle aklıma girmesi için tekrar tekrar sabırla paylaşan çok değerli danışman hocam ve dostum Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Doktoram süresince değerli bilgileri ve deneyimleri ile bana ışık tuttukları için değerli hocalarım Prof. Dr. Yücel ŞAHİN ve Prof. Dr. Servet TURAN'a,

Doktora değerlendirmemde bulunarak değerli vakitlerini ve fikirlerini paylaşan değerli hocalarım Prof. Dr. Hayrettin TÜRK ve Prof. Dr. Necmettin CANER'e,

Doktoram süresince bana sıkıştığım her an koşulsuz destek veren Doç. Dr. Murat ERDEM'e,

Gece gündüz demeden yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Kübra ORTAÇ ve Aysun GENÇTÜRK'e,

Arçelik firması ile proje yapabilmemiz konusundaki desteğinden dolayı dostum ve komşum Tanju BAYRAMLI' ya, Proje süresince tüm ihtiyaçlarımızda bize tam destek olan dostlarım Gökşin SAYER ve Metin KAYA'ya ve PU laboratuvarının emektar işçileri Mehmet SİLİCİ, Bünyamin İNCE, Süleyman BEYAZ ve Barış ŞEBER'e, 6 Sigma çalışmalarında analiz ve yorum konusunda büyük destek sağlayan İhsan GÜLER'e,

Doktora çalışmasını Santez projesi ile destekleyen, ülkemiz sanayisinin Amiral Gemisi ve şehrimizin göz bebeği Arçelik Buzdolabı İşletmesi'ne,

Doktoraya başlama sebepim olan, ülkemiz inovasyonunda lider kuruluşlardan değerli şirketimiz ENTEKNO'ya,

Tezım süresince aileme görevlerimde eksiklerimi hep hoş gören, geç çalışma saatlerinde sıcakık çaylar getirerek sevgisi ve ilgisiyle bana güç veren, beni sürekli teşvik eden çok sevgili eşim Figen UYSAL'a, O'ndan çalıp Doktorama kullandığım tüm

vakitler için gösterdiği anlayıştan dolayı sevgili kızım Asu Meriç UYSAL'a, Duaları ile benim arkamda sürekli oldukları için güzel anneciğim Eser UYSAL'a ve canım kayınvalidem Fidaye YÜREKDURMAZ'a, Doktora süresince beni sürekli destekleyen ve yüreklendiren sevgili abilerim Hilmi UYSAL ve Hakan UYSAL'a

Sonsuz teşekkürler...

Son ama en önemlisi olarak da sonsuz ilhamın kaynağı yüce Rabbime, bu uzun yolculukta beni benle yalnız bırakmadığı ve bana destek olan tüm dostlarımı ve güzel ailemi bana bahşettiği için sonsuz şükürler olsun,



Oktay UYSAL

Haziran-2019

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Poliüretan Köpük Malzemesi	3
1.1.1. Sert köpük poliüretan oluşum basamakları.....	5
1.2. PU Köpüklerde Isıl İletim	11
1.3. Poliüretanda Mekanik Özellikler	13
1.4. Poliüretanda Yapı-Özellik İlişkileri	13
1.5. Poliüretan Hücre Yapısı İle İlgili Literatür	15
1.6. Türkiye Kil Madeni Değerlendirmesi.....	16
1.7. Poliüretan Geri Dönüşümü ve Bunun Sürdürülebilirlik Açısından Önemi	17
1.8. Çalışmanın Amaçları.....	18
1.9. Tezin Yapısı.....	19
2. YÜZEYİ MODİFİYE EDİLMİŞ KİL KATKILANARAK POLİÜRETAN ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	20
2.1. Giriş.....	20
2.2. Malzemeler ve Deneysel Yöntem.....	21
2.2.1. Kil yapısı ve özellikleri	21
2.2.2.Deneysel Yöntem.....	36
2.3. Sonuçlar	44
2.3.1.Modifikasyon basamağı süreç optimizasyonu.....	44

2.3.2. Kil yüzey modifikasyonunun tabakalar arası mesafe ve hidrofobikliğe etkisi	55
2.3.3. Modifiye killerin PU köpük yapısına ve özelliklerine etkisi	56
2.4. Değerlendirme ve Tartışma	61
3. PU TOZU YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN HETEROJEN ÇEKİRDEKLENMEYE ETKİLERİ VE BUNUN PU MATRİSİNDE REOLOJİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ VE BUNA BAĞLI OLARAK POLİÜRETANDA ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERDE DEĞİŞİMLER	72
3.1. Giriş.....	72
3.2. Malzemeler ve Deneysel Yöntem.....	72
3.2.1. PU tozunun hazırlanması ve karakterizasyonu	72
3.2.2. PU tozu katkılı kompozit sert köpük denemeleri	74
3.2.3. Karakterizasyon.....	75
3.3. Sonuçlar	77
3.3.1. Hücre boyutlarında değişim	77
3.3.2. Poliöl viskozitesindeki değişim	95
3.3.3. Isıl iletimde değişim	95
3.3.4. Basma mukavemetinde değişim	99
3.4. Değerlendirme ve Tartışma	99
4. PU HÜCRELERİNİN BÜYÜME KOŞULLARININ ISIL İLETKENLİĞE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ	104
4.1. Giriş.....	104
4.2. Deneysel Yöntem.....	104
4.3. Sonuçlar	108
4.3.1. Hücre boyutlarında değişim	108
4.3.2. Isıl iletimde değişim	117
4.4. Değerlendirme ve Tartışma	117
4.4.1. Yönlendirme ile ısıl iletim yönünde hücre boyutu düşmesi	118
4.4.2. Hücre boyutlarının ısıl iletim yönünde anizotropisi	119
4.4.3. Hücre boyutundaki azalmanın ısıl iletim etkisi.....	120
4.4.4. Hücre birleşmesinin etkileri.....	120
5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	122
5.1. Sonuç ve Tartışma	122

5.2. Öneriler.....	124
KAYNAKÇA	128
EKLER	
EK-1 Birinci aşama parametreler ve karakterizasyon sonuçları	133
ÖZGEÇMİŞ	



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Sert PU köpüğün oluşum özellikleri	10
Çizelge 2.1. Bazı Kuaternet amonyum tuzlarının yapıları ve kısaltmaları.....	34
Çizelge 2.2. PU/Kil nanokompozit oluşturulmasında kullanılabilir killerin iyi dağılım gösterebilmesi için sahip olması gerekli özellikler.....	35
Çizelge 2.3. Esan saflaştırılmış kil tane boyut ölçüm sonuçları.....	38
Çizelge 2.4. Esan saflaştırılmış kil özellikleri	38
Çizelge 2.5. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin değişim kapasite ölçüm sonuçları.....	39
Çizelge 2.6. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin yoğunluk ölçüm sonuçları.....	39
Çizelge 2.7. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin kimyasal analiz sonuçları.....	39
Çizelge 2.8. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin yüzey alanı ölçüm sonuçları.....	39
Çizelge 2.9. Kil modifikasyonu 1.Aşama parametreleri	42
Çizelge 2.10. Eczacıbaşı Esan saflaştırılmış kil x-ışınları floresans analizi.....	43
Çizelge 2.11. En uygun modifikasyon parametreleri	49
Çizelge 2.12. İkinci aşama 6 Sigma deney faktörleri	49
Çizelge 2.13. İkinci aşama 6 Sigma deneyleri.....	50
Çizelge 2.14. Belirlenen optimum deney koşulları	53
Çizelge 2.15. Kullanılan yüzdelere göre sisteme verilen çekirdeklenme ajan yüzey alanları	66
Çizelge 2.16. Estravis vd.larının çalışması ile doktora çalışması sonuçları karşılaştırılması.....	67
Çizelge 2.17. Cloisite 30B ve ENTAR461 özellikleri karşılaştırma tablosu	68
Çizelge 3.1. Standart (Katkısız) numune hücre boyutları ve aspekt oranı	79
Çizelge 3.2. %2,5 PU katkılı numune hücre boyutları ve aspekt oranı	80
Çizelge 3.3. %5 PU katkılı numune hücre boyutları ve aspekt oranı	86
Çizelge 3.4. %10 PU katkılı numune hücre boyutları ve aspekt oranı	89
Çizelge 3.5. %15 PU katkılı numune hücre boyutları ve aspekt oranı	92

Çizelge 3.6. PU tozu katkı miktarının değişimi ile hücre aspekt oranında değişim.....	94
Çizelge 3.7. PU tozu katkısı ile köpük yoğunluğunda değişim.....	96
Çizelge 4.1. Yönlenmeye bağlı olarak hücre boyutları ve aspekt oranında değişim....	109
Çizelge 4.2. Yönlendirme numunelerinin hücre boyut dağılımı	116
Çizelge 4.3. Ölçüm konumuna göre ısıl iletkenlik değişimi ve yüzdeleri.....	120



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Nüfus artışı ve enerji tüketimindeki artış grafiği (http-1)	1
Şekil 1.2. Yıl bazında kalan fosil yakıt miktarları (http-2).....	1
Şekil 1.3. Bir ev içerisinde enerji tüketiminin dağılımı (http-3)	2
Şekil 1.4. Sert köpük poliüretanın kapalı hücre yapısının SEM görüntüsü.....	3
Şekil 1.5. Laboratuvar ölçekli sert PU köpük oluşumu gösterimi	4
Şekil 1.6. PU köpük oluşum süreci.....	5
Şekil 1.7. Polimer-gaz çözeltisinde homojen ve heterojen çekirdeklenme	6
Şekil 1.8. Homojen hücre çekirdeklenmesi	7
Şekil 1.9. Tipik bir çekirdeklenme prosesi şematik gösterimi.....	7
Şekil 1.10. Heterojen hücre çekirdeklenmesi	9
Şekil 1.11. PU ısı iletim mekanizmaları	11
Şekil 1.12. Işıma ile iletim mekanizması.....	12
Şekil 1.13. Kapalı PU köpük temsili yapısı	12
Şekil 1.14. Hücre boyutu ve ısı iletkenlik ilişkisi.....	14
Şekil 1.15. Hücre boyutu ve ısı iletkenlik ilişkisi (Kabakçı vd. 2015).....	14
Şekil 2.1. Kil tetrahedral ve oktahedral tabaka yapısı (http-7).....	21
Şekil 2.2. 2:1 Smektit tabakalı yapısı (Olad, 2011).....	22
Şekil 2.3. 2:1 Smektit kil yapısı (Bradley, 1945)	24
Şekil 2.4. Kil tabakaları arası ve bazal mesafe	25
Şekil 2.5. Kilin tabakalar arası değişebilir iyonlarının alkilamonyum iyonları ile yer değiştirme prosesi ile modifiye edilmesi (Olad,2011).....	26
Şekil 2.6. Organik onyumların kil galerileri arasında farklı biçimlerde yerleşimi (Olad,2011).....	27
Şekil 2.7. Organokillerin hazırlama yöntemi Örnek çalışma -1 (Yunfei Xi,2004)	30
Şekil 2.8. Organokillerin hazırlanma yöntemi Örnek çalışma - 2(Vaia vd.,1994).....	31
Şekil 2.9. Farklı modifikasyon ajanlarının yapıları	33
Şekil 2.10. Etil grup yapısı	33
Şekil 2.11. Metil grup yapısı	33
Şekil 2.12. Kuaterner amonyum yapısı (Breakwell vd.,1995)	34
Şekil 2.13. Cloisite 30B yapısı	35

Şekil 2.14. Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kimyasal yapısı	35
Şekil 2.15. Kilin CTAB ile modifiyasyonunun şematik gösterimi.....	36
Şekil 2.16. Esan saflaştırılmış kil x-ışınları kırınım eğrisi	37
Şekil 2.17. Esan saflaştırılmış kil temas açısı ölçüm görüntüsü.....	37
Şekil 2.18. Esan saflaştırılmış kil tane boyut ölçümü.....	38
Şekil 2.19. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin tabakalar arası mesafe ölçüm sonuçları.....	40
Şekil 2.20. Kil modifikasyon süreci	41
Şekil 2.21. Kil modifikasyon aşamalarının deney düzenekleri	42
Şekil 2.22. Serbest döküm yöntemi	44
Şekil 2.23. 1.Aşama tabaka arası mesafe ölçüm sonuçları	45
Şekil 2.24. 1.aşama temas açısı ölçüm sonuçları.....	46
Şekil 2.25. Kil dağıtıcı ortam bileşimi ile tabakalar arası mesafe arasındaki 6 Sigma ilişkisini gösteren grafik	47
Şekil 2.26. Kil dağıtıcı ortam sıcaklığı ile tabakalar arası mesafe 6 Sigma ilişkisini gösteren grafik	48
Şekil 2.27. Kil dağıtıcı oranı, dağıtıcı ortam bileşimi ikili etkisinin tabakalar arası mesafe arasındaki 6 Sigma ilişkisini gösteren grafik.....	48
Şekil 2.28. Deney faktörlerinin etkisi	51
Şekil 2.29. Modifikasyon ajan miktarının tabakalar arası mesafe üzerinde etkisi	51
Şekil 2.30. Modifikasyon ajan miktarının temas açısı ölçüm sonuçlarına etkisini gösteren regresyon grafiği	52
Şekil 2.31. Karışım sıcaklıkları ve sürelerinin temas açısı ölçüm sonuçlarına etkisini gösteren regresyon grafiği	52
Şekil 2.32. Kilin katyonik yüzey aktif madde ile modifikasyon sürecinin şematik gösterimi	54
Şekil 2.33. Modifikasyon öncesi ve sonrası tabakalar arası mesafedeki değişim	55
Şekil 2.34. Modifikasyon ile kilin temas açısındaki değişim (Derece)	56
Şekil 2.35. ENTAR461 katkılı PU hücre boyut grafiği.....	56
Şekil 2.36. ENTAR461 katkılı PU köpüklerin SEM görüntüleri	57
Şekil 2.37. ENTAR461 katkılı PU açık hücre oranı grafiği.....	58
Şekil 2.38. ENTAR461 katkılı PU ısı iletkenlik grafiği.....	59
Şekil 2.39. ENTAR461 katkılı PU ısı iletkenlik iletim tiplerine ayrılmış grafik	59

Şekil 2.40. ENTAR461 katkılı PU ısı iletkenlik grafiği - Işıma kaynaklı iletim	60
Şekil 2.41. ENTAR461 katkılı PU ısı iletkenlik grafiği - Katı iletimi	60
Şekil 2.42. ENTAR461 katkılı PU basma mukavemet grafiği.....	61
Şekil 2.43. Değişebilir katyonların modifikasyon ardından değişimi	62
Şekil 2.44. Alüminyum oranının modifikasyon ardından değişimi.....	62
Şekil 2.45. Katyon yer değişimi ile tabakalar arası mesafenin açılması şematik gösterimi	63
Şekil 2.46. Modifikasyon öncesi ve sonrası kil bağ yapıları	64
Şekil 2.47. Homojen çekirdeklenme ve tane büyümesi.....	65
Şekil 2.48. Heterojen çekirdeklenme ve tane büyümesi.....	65
Şekil 2.49. Yüzey hidrofobikliğine bağlı olarak kabarcık oluşumu	65
Şekil 2.50. Dodekahedron yapısı.....	67
Şekil 2.51. Polimer içerisinde oluşan gaz kabarcığının büyümesi	70
Şekil 3.1. PU tozu SEM görüntüsü.....	73
Şekil 3.2. PU tozu temas ölçümü görüntüsü.....	74
Şekil 3.3. Su ve poliöl'ün PU tozundan basılmış disk üzerindeki yayılma davranışı.....	74
Şekil 3.4. 24 saat öğütölerek elde edilmiş PU tozunun elek dağılımı	75
Şekil 3.5. PU tozu katkılı PU kompozit üretimi akım şeması	75
Şekil 3.6. PU tozu katkılı PU köpüklerden morfoloji incelemesi için alınan numune şekli.....	76
Şekil 3.7. PU tozu katkılı PU kompozitlerin SEM inceleme metodoloğisi.....	76
Şekil 3.8. Standart numune SEM incelemesi-1	77
Şekil 3.9. Standart numune SEM incelemesi-2	78
Şekil 3.10. Standart numune SEM incelemesi-3	78
Şekil 3.11. Standart numune SEM incelemesi-4	79
Şekil 3.12. Standart numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği.....	79
Şekil 3.13. Standart numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği	80
Şekil 3.14. % 2,5 katkılı numune SEM incelemesi-1	81
Şekil 3.15. % 2,5 katkılı numune SEM incelemesi-2.....	81
Şekil 3.16. % 2,5 katkılı numune SEM incelemesi-3.....	82
Şekil 3.17. % 2,5 katkılı numune SEM incelemesi-4.....	82
Şekil 3.18. % 2,5 katkılı numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği	83
Şekil 3.19. % 2,5 katkılı numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği.....	83

Şekil 3.20. %5 katkılı numune SEM incelemesi-1	84
Şekil 3.21. %5 katkılı numune SEM incelemesi-2	84
Şekil 3.22. %5 katkılı numune SEM incelemesi-3	85
Şekil 3.23. %5 katkılı numune SEM incelemesi-4	85
Şekil 3.24. %5 katkılı numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği	86
Şekil 3.25. %5 katkılı numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği.....	86
Şekil 3.26. %10 katkılı numune SEM incelemesi-1	87
Şekil 3.27. %10 katkılı numune SEM incelemesi-2.....	87
Şekil 3.28. %10 katkılı numune SEM incelemesi-3.....	88
Şekil 3.29. %10 katkılı numune SEM incelemesi-4.....	88
Şekil 3.30. %10 katkılı numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği	89
Şekil 3.31. %10 katkılı numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği.....	89
Şekil 3.32. %15 katkılı numune SEM incelemesi-1	90
Şekil 3.33. %15 katkılı numune SEM incelemesi-2.....	90
Şekil 3.34. %15 katkılı numune SEM incelemesi-3.....	91
Şekil 3.35. %15 katkılı numune SEM incelemesi-4.....	91
Şekil 3.36. %15 katkılı numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği	92
Şekil 3.37. %15 katkılı numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği.....	92
Şekil 3.38. Katkısız ve PU katkılı numune SEM görüntüleri.....	93
Şekil 3.39. PU tozu katkı miktarının değişimi ile ortalama hücre boyut değişimi - Uzun ve kısa kenar	94
Şekil 3.40. PU tozu katkı miktarının değişimi ile poliol-pentan karışımı viskozitesinde (cps) değişim	95
Şekil 3.41. PU tozu katkı miktarının değişimi ile ısı iletkenlikte değişim	97
Şekil 3.42. PU tozu katkı miktarının değişimi ile ısı iletkenlikte değişim - İletim tiplerine ayrılmış	97
Şekil 3.43. PU tozu katkı miktarının değişimi ile ışın kaynaklı ısı iletimin değişimi	98
Şekil 3.44. PU tozu katkı miktarının değişimi ile katı üzerinden ısı iletimin değişimi.	98
Şekil 3.45. PU tozu katkı miktarının değişimi ile basma mukavemetinde değişim	99
Şekil 3.46. İki köpük karşılaşması.....	99
Şekil 3.47. PU tozu katkı miktarının değişimi ile kolon kalınlığı değişimi	102
Şekil 3.48. Hücre boyutu değişimi ile taşıyıcı kolon sayısında değişim	102
Şekil 3.49. Hücre boyutu değişimi ile taşıyıcı kolon sayısında değişim	103

Şekil 4.1. Mini mold kalıbı	105
Şekil 4.2. Alüminyum plaka yerleştirilmiş halde mini mold kalıbı görüntüsü.....	105
Şekil 4.3. Mini mold kalıbı içine yerleştirilen alüminyum plakalar	106
Şekil 4.4. Mini mold kalıbına PU dökümünün yapıldığı bölgenin resmi.....	106
Şekil 4.5. Yönlendirme denemesi (2 plakalı)	107
Şekil 4.6. Yönlendirme denemesi.....	107
Şekil 4.7. PU hücre boyut ölçümlerinin yapılma şekli	108
Şekil 4.8. Yönlendirme numunesi konumuna göre hücre boyutunda değişim	110
Şekil 4.9. Plakasız numunelerin hücre boyut dağılımı - 1'nci bölge	110
Şekil 4.10. Plakasız numunelerin hücre boyut dağılımı - 2'nci bölge	111
Şekil 4.11. Plakasız numunelerin hücre boyut dağılımı - 3'ncü bölge	111
Şekil 4.12. Plakasız numunelerin hücre boyut dağılımı - Her üç bölge	111
Şekil 4.13. Tek plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 1'nci bölge.....	112
Şekil 4.14. Tek plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 2'nci bölge.....	112
Şekil 4.15. Tek plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 3'ncü bölge.....	113
Şekil 4.16. Tek plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - Tüm bölgeler	113
Şekil 4.17. İki plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 1'nci bölge	114
Şekil 4.18. Çift plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 2'nci bölge.....	114
Şekil 4.19. Çift plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 3'ncü bölge.....	115
Şekil 4.20. Çift plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - Tüm bölgeler	115
Şekil 4.21. Yönlenebilir olarak ısıl iletkenlikte değişim	117
Şekil 4.22. Michelle, Brendan ve Dacia (2005) çalışmalarında kullanılan kalıplar.....	118
Şekil 4.23. Michelle, Brendan ve Dacia (2005) dik yönde alınan numunelerin hücre çapı değişimi	118
Şekil 4.24. Paralel (Akış) yönünde alınan numuneden görüntü	119
Şekil 4.25. Kalıplar arası mesafe değişimine göre polimer akışında değişim	121

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

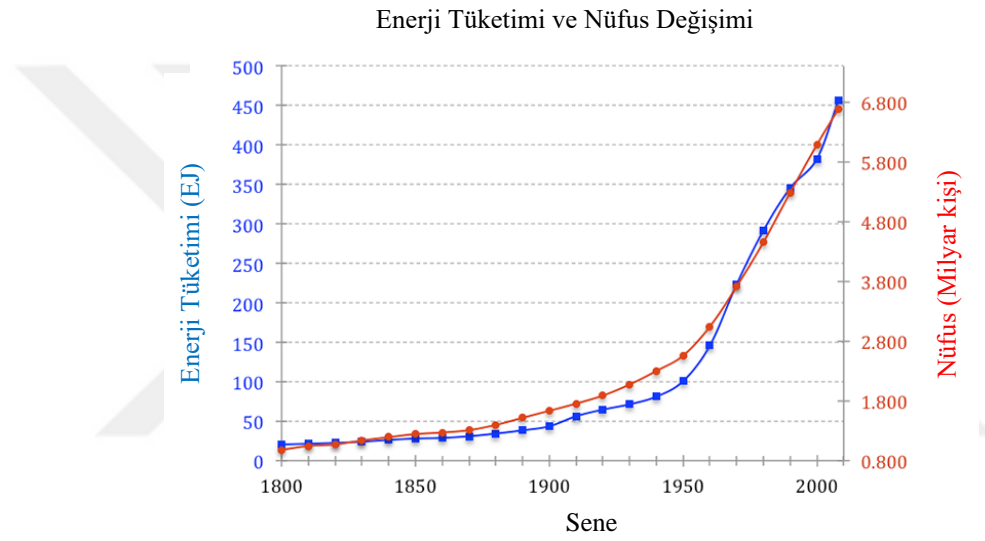
a	: Kenar ölçüsü
Å	: Angstrom
ABDMA	: Alkilbenzildimetil amonyum bromür
AgNO ₃	: Gümüş nitrat
Al	: Alüminyum
BET	: Brauner Emmett Teller yüzey alanı
BİBAM	: Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç Araştırma Merkezi
BTBA	: Benziltributil amonyum klörür
BTEA	: Benziltrietyl amonyum klörür
BTMA	: Benziltrimetil amonyum klörür
C ₀	: Gaz molekülü konsantrasyonu
°C	: Santigrat derece
C30B	: Cloisite 30B Nanokil
Ca	: Kalsiyum
CFC	: Klorflorokarbon
CO ₂	: Karbondioksit
CP	: Siklopentan
CTAB	: Hegzadesiltrimetilamonyum bromür
CTMA	: Setiltrimetil amonyum bromür
d	: Hücre çapı
d	: Hücre boyutunu
d-aralığı	: Bazal düzlem mesafesi
ε	: Hücre duvarı emisivitesini
f _s	: Kolon oranı
f ₀	: Kritik çekirdek oluşturmak için gaz moleküllerinin birleşme hızı
f(θ)	: Heterojenlik faktörü
Fe	: Demir
Fe ₃ O ₄	: Demir oksit
ΔG	: Gibbs serbest enerji
ΔG _{hetero} *	: Heterojen çekirdeklenme için Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG _{homo} *	: Homojen çekirdeklenme için Gibbs serbest enerji değişimi

g/cm ³	: Yoğunluk
GWP	: Global ısınma potansiyeli
HCFC	: Hidrokloroflorokarbon
K	: Potasyum
k	: Isıl iletkenlik
KDK	: Katyon değiştirme kapasitesi
kg	: Kilogram
kPa	: Kilopaskal
KOH	: Potasyum hidroksit
m ³	: Metreküp
m ² /g	: Yüzey alanı
MDI	: Metilen difenilizosiyanat
Mg	: Magnezyum
mK	: Metrekelvin
MPa	: Megapaskal
mW	: Miliwatt
Na	: Sodyum
-NCO	: İzosiyanat grubu
nm	: Nanometre
O	: Oktahedral
O	: Oksijen
ODP	: Ozon eksilme potansiyeli
ODTMA	: Oktadesiltrimetil amonyum bromür
OH	: Hidroksil
OS	: Oda Sıcaklığı
ΔP	: Basınç değişimi
pMDI	: Polimerik 4,4'-difenilmetan diizosiyanat
PU	: Poliüretan
P ₂ O ₅	: Difosfor pentaoksit
PTMA	: Feniltrimetil amonyum klörür
r	: Hücre yarıçapı
r*	: Kritik yarıçap
Si	: Silikon

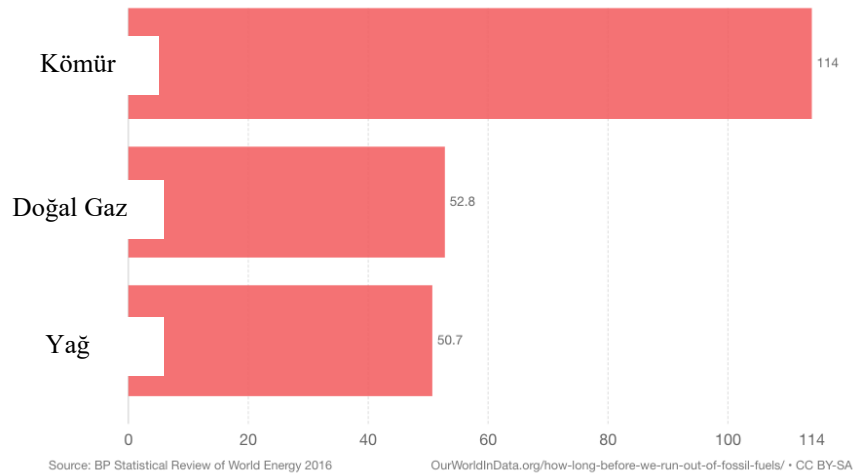
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
t	: Hücre duvar kalınlığı
T	: Sıcaklığı
T	: Tetrahedral
TBAC	: Tetrabutil amonyum klörür
TDMA	: Tetradesiltrimetil amonyum bromür
TEAC	: Tetraetil amonyum klörür
TEMS	: Tetrametilsilan
TiO ₂	: Titanyum dioksit
USD	: Amerikan doları
V	: Hacim
ZnO	: Çinko oksit
XRD	: x-ışınları kırınımı
XRF	: x-ışınları floresans spektroskopisi
$\lambda_{toplama}$: Toplam ısı iletkenlik
λ_{gaz}	: Gaz ile ısı iletim
$\lambda_{katı}$: Katı üzerinden ısı iletim
$\lambda_{ışınım}$: Işınım ile ısı iletim
λ_r	: Işıma kaynaklı ısı iletim
λ_s	: Gözeneksiz katı polimer ısı iletimi
δ	: Porozite
θ	: Temas açısı
μm	: Mikrometre
σ	: Polimer yüzey gerilimi
σ	: Stefan Boltzman katsayısını
%	: Yüzde
eq/mol	: Yük yoğunluğu
%	: Yüzde
Π	: Gözenek
ρ_s	: Katı yoğunluğu
ρ_f	: Köpük yoğunluğu
ρ_g	: Gaz yoğunluğu

1. GİRİŞ

Dünyamızın nüfusunun artışı ve teknolojinin gelişimi ile bağlantılı olarak enerji tüketimi de artmaktadır. Son 50 yılda nüfus neredeyse 3 kat artmıştır. Enerji tüketimi de nüfus artışı ile orantılı olarak artmaktadır (Şekil 1.1). Tüketilen enerjinin büyük bölümü fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Fosil yakıt kullanımı önemli ölçüde doğaya zarar vermektedir. Mevcut kullanılan enerji kaynakları ise tükenmektedir. British Petroleum (BP)'nin 2016 yılı Dünya Enerjisi İstatistiksel Raporuna göre kömür'ün 114, doğal gaz'ın 53, petrol'ün 50 yıl sonra tükeneceği tahmin edilmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.1. Nüfus artışı ve enerji tüketimindeki artış grafiği ([http-1](#))



Şekil 1.2. Yıl bazında kalan fosil yakıt miktarları ([http-2](#))

Sürdürülebilir gelecek için enerji harcamasına yol açan etmenlerin belirlenip bunlarla ilgili çözümler geliştirilmesi çok önemlidir. Şekil 1.3’de evlerimizde enerji tüketimi yapan cihazlar ve bunların yıllık tüketimleri görülmektedir. Buzdolapları 24 saat çalışan bir cihaz olması nedeniyle en yüksek enerji harcayan cihazlardan birisidir. Yalnızca Türkiye’deki 20 milyon buzdolabı olduğu düşünüldüğünde yıllık toplam enerji sarfiyatı Keban Barajının bir yıllık üretimine eşdeğer miktardadır. Buzdolaplarında enerji tüketiminin azaltılması yönünde çalışmalar bu anlamda çok önemlidir.

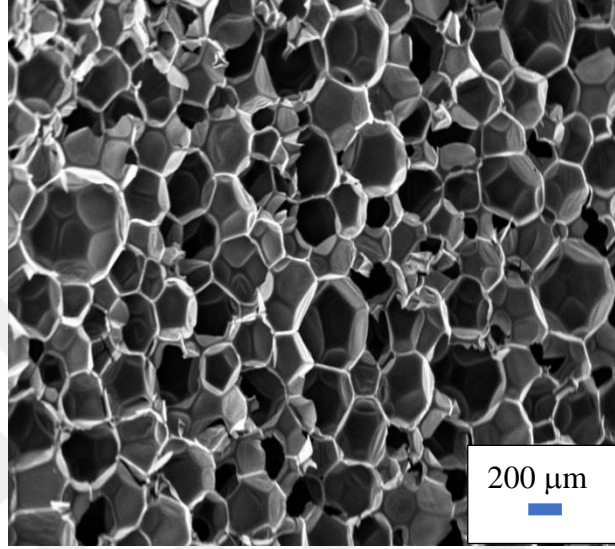


Şekil 1.3. Bir ev içerisinde enerji tüketiminin dağılımı (<http://3>)

Buzdolaplarında enerji tüketimine yol açan en önemli etmen soğutma amaçlı olarak buzdolabı kompresörünün çalışmasıdır. Buna ek olarak, buzdolabının ısı yalıtkanlığı da bu anlamda enerji harcamasını belirleyen en temel unsurlardan birisidir. Buzdolaplarında ısı yalıtkanlık için kullanılan ana unsur poliüretan esaslı köpüklerdir. Poliüretan (PU) köpük çok düşük ısı iletkenliği ile buzdolaplarının yalıtkanlığını sağlamaktadır. Sert PU köpükler diğer yalıtkan malzemelere göre yüksek ısı, ses ve elektriksel yalıtkanlık vb. birçok avantaja sahiptir. Isı yalıtımında yaygın olarak kullanılan poliüretanların ısı iletkenliğini daha da azaltarak fiziksel ve ısı özelliklerini geliştirmek için günümüzde önemli bir gayret ve ilgi vardır. Bu eğilim buzdolabı üreticilerinin de daha az enerji sarf eden buzdolaplarının geliştirilmesi çalışmalarında etkili olmaktadır.

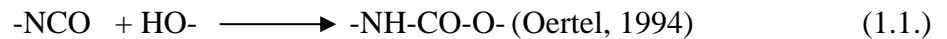
1.1. Poliüretan Köpük Malzemesi

PU köpükler temel özelliklerine göre iki ana grupta ele alınabilir: Esnek ve sert. Buzdolaplarında kullanılan PU köpükler “Sert” poliüretandır. Sert köpük PU, kapalı hücre yapısında, esnek olmayan, kompakt ağ yapılı, çok iyi ısı yalıtım özelliği olan bir malzemedir (Şekil 1.4).

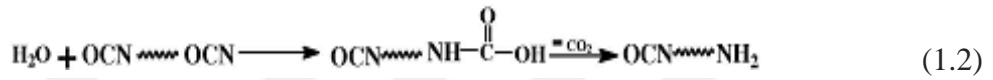


Şekil 1.4. Sert köpük poliüretanın kapalı hücre yapısının SEM görüntüsü

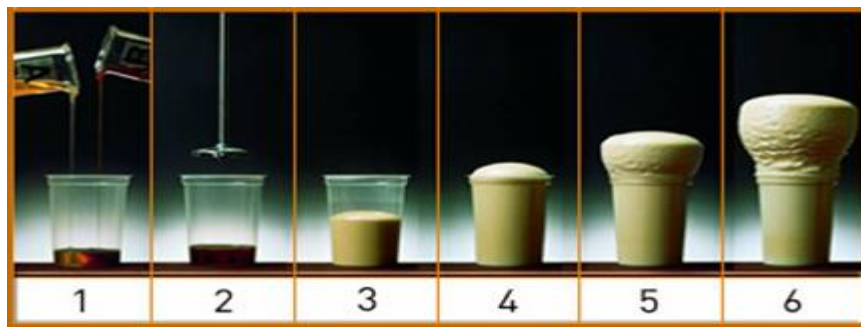
PU kimyası temelde, izosiyanat grubunun (-NCO) aktif hidrojen içeren bileşikle reaksiyonuna dayanır (Oertel, 1994). Sert PU köpük, poliizosiyanat ve poliölün katalizör, yüzey aktif madde ve şişirici ajan varlığında reaksiyonu sonucu oluşur. Yüzey aktif maddeler, küçük ve homojen dağılımlı hücre oluşumuna yardımcı olur. Şişirici ajan olarak geleneksel kloroflorokarbon (CFC) ve hidrokloroflorokarbon (HCFC) türlerinin yerine günümüzde CO₂ ve hidrokarbonlar (örn; pentan) kullanılmaktadır. CFC ve HCFC şişirici ajanları, dünyada artan ODP (ozone depletion potential) ve GWP (global warming potential) tehlikesi nedenleriyle Montreal Protokolü kararıyla yasaklanmışlardır (Klempner ve Frisch, 1991), (Singh, 2002).



Sert köpük PUda genellikle izosiyanat olarak metilen difenildiizosiyanat (MDI) kullanılır. İzomerleri, 2,2'-MDI, 2,4'-MDI ve 4,4'-MDI'dir. Ancak sert PU köpükte, 4,4' izomeri kullanılmaktadır. İzosiyanatlar, %NCO içeriği ve fonksiyonelliği yani her moleküldeki NCO grubu miktarı ile ayırt edilir. Hidroksil (OH-) sayıları (KOH/g) ile ayırt edilirler. Hidroksil sayıları molekül ağırlıkları ile ters orantılıdır. Polieter ve poliesterpolioller, sert PU köpükte kullanılan polioller çeşitleridir (Klempner ve Frisch, 1991), (Saunders ve Frisch, 1964). Köpük oluşumu kimyasal ya da fiziksel şişirme ile olabilir. Kimyasal şişirme ajanı olarak CO₂ örnek verilebilir. İzosiyanat ve suyun reaksiyonu sonucunda CO₂ açığa çıkar (1.2).



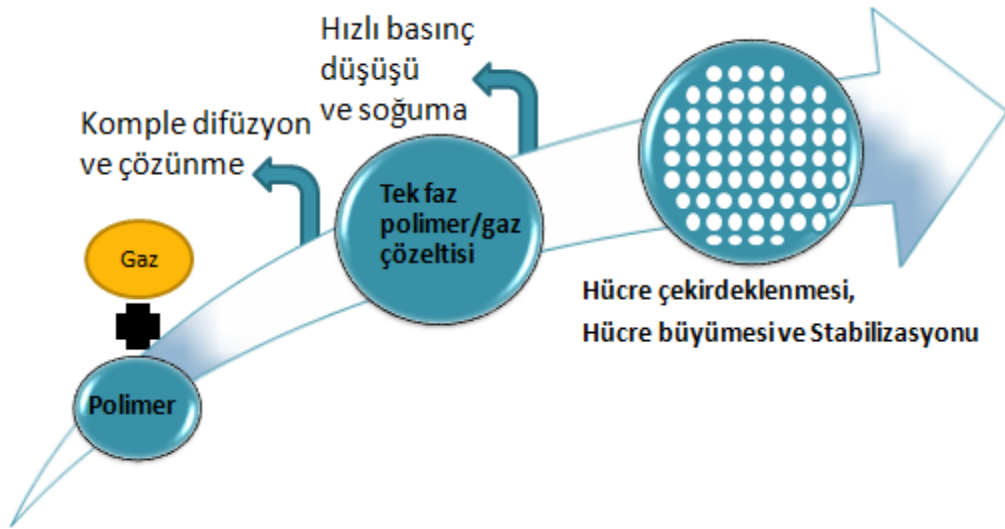
Düşük buharlaşma noktasına sahip çoğunlukla sıvı formdaki fiziksel şişirici ajanlar (örn. CFC, pentan), ekzotermik bir reaksiyon olan köpük oluşumu esnasında açığa çıkan ısı sonucunda gaz formunda buharlaşırlar. Poliizosiyanat ve poliollerün katalizör, yüzey aktif madde ve şişirici ajan varlığında karıştırılması ile reaksiyon gerçekleşir. Köpüklenme basamakları, polioller ve MDI karıştırıldıktan sonra kremalaşma zamanı, jelleşme zamanı, tack free zamanı ve kürleşme olarak özetlenebilir (Klempner ve Frisch, 1991), (Saunders ve Frisch, 1964) (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Laboratuvar ölçekli sert PU köpük oluşumu gösterimi

1.1.1. Sert köpük poliüretan oluşum basamakları

Sert PU köpüğün oluşumu dört basamaklıdır: gaz çözünme, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve hücre kararlılığı basamağı (Şekil 1.6). Çekirdeklenme için gereken itici güç termodinamik kararsızlıktır. Bu kararsızlığı sağlayan da ani çözünürlük değişimidir. Doyurma basıncı ve sıcaklık faktörleri çözünürlük değişimine neden olurlar. Çözünürlük değişimi, reaksiyon enjeksiyonla dökümde önemli bir parametre olarak karşımıza çıkar. Çünkü reaksiyon enjeksiyonla dökümde, karıştırma kafasında çarpışan poliöl ve izosiyanat karışımı kalıba enjekte edildiğinde yüksek basınçtan atmosferik basınca geçmekte ve bu çekirdeklenme mekanizmasını tetiklemektedir. Gazların çözünürlüğünün en çok basınçtan etkilendiği düşünülürse şişirici gazın davranışı çekirdeklenmeyi, hücrelerin büyüklüğünü ve dağılımını etkilemektedir.



Şekil 1.6. PU köpük oluşum süreci

Bu dört basamak aşağıda açıklanmıştır:

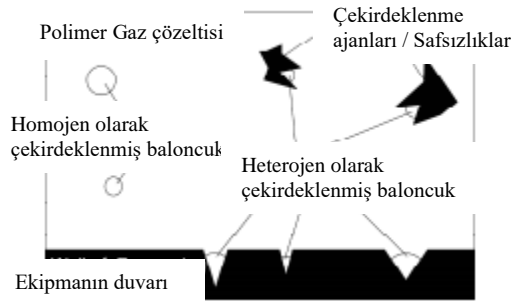
1.1.1.1. Gaz çözünme basamağı

Köpük oluşumunun ilk adımıdır; gaz/polimer çözeltisi oluşur. Bu basamakta iki faktör göz önüne alınmalıdır; polimeri doyurmak için gereken gaz miktarı ve bunun için geçen süre. Polimeri doyurmak için gereken gaz miktarı, gazın çözünürlüğü ile açıklanabilir. Gaz/polimer çözeltisindeki gaz konsantrasyonu hücre oluşumuna büyük ölçüde etki etmektedir (Klempner ve Frisch, 1991). Yüksek kaliteli köpük eldesi için homojen polimer/gaz karışımı gerekmektedir. Bu da sistem basıncı ve polimere gaz

difüzyonu ile yönetilir. Homojen bir karışım sağlanamazsa, köpükte homojen olmayan hücre yapısı ve düşük hücre yoğunluğu gözlenir. Sistem basıncı ile beraber, polimere gaz difüzyonu hücre oluşumunu etkileyen etmenlerdir. Sistem basıncı, çözünürlük basıncından mutlaka büyük olmalıdır.

1.1.1.2. Hücre çekirdeklenmesi basamağı

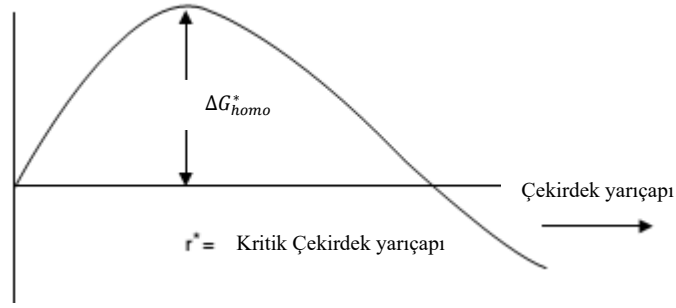
Çekirdek oluşumu sert polimerik köpüğün kapalı hücre yapısını sağlayan aşamadır. Polimerin şişirici gaz ile doyurulmasından sonra sistemi aşırı doymuş (gaz çözünürlüğünün azalması) hale getiren durumlar; sıcaklığın artması (Kumar ve Suh, 1990) ya da basıncın düşmesidir (Baldwin ve ark, 1994). Aşırı doymuş sistemdeki termodinamik kararsızlığı dengelemek için çekirdekçiklerin oluşumu başlar; sistem düşük enerjili kararlı yapıya geçer. Klasik çekirdeklenme teorilerinde hücre çekirdeklenmesi iki tür olarak sınıflandırılır: homojen ve heterojen çekirdeklenme (Lee ve Ramesh, 2004). Klasik çekirdeklenme teorisinde, kritik yarıçapı geçen büyür; geçemeyen kaybolur. Hiçbir safsızlık bulunmayan sistemdeki çekirdeklenme homojen çekirdeklenmedir. Safsızlık yüzeylerini kullanarak oluşan çekirdeklenme ise heterojen çekirdeklenmedir (Şekil 1.7).



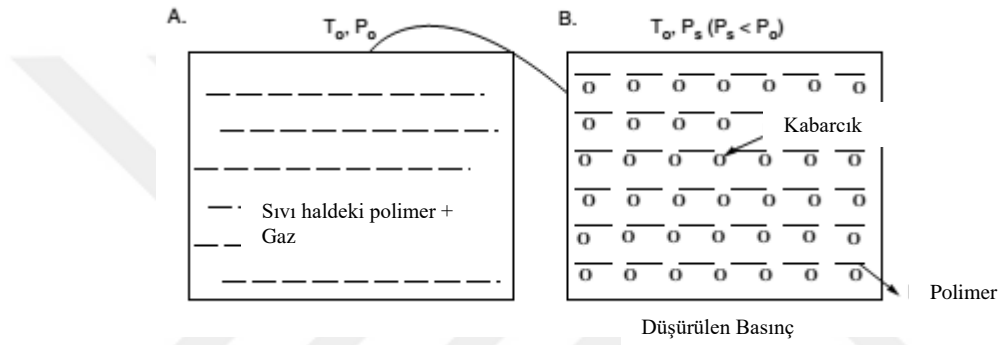
Şekil 1.7. Polimer-gaz çözeltisinde homojen ve heterojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, ikinci bir fazın ana faz içinde oluşumunu ifade eder. Homojen çekirdeklenme, yeterli sayıda çözünmüş gaz molekülü kritik yarıçapı geçecek yarıçapta bir yığın oluşturduktan sonra oluşur. Bu durum Şekil 1.8'de gösterilmektedir (Lee ve Ramesh, 2004).



Şekil 1.8. Homojen hücre çekirdeklenmesi



Şekil 1.9. Tipik bir çekirdeklenme prosesi şematik gösterimi

Polimer T_0 sıcaklığında, belli bir basınç altında (P_0) gaz ile doyurulduktan sonra, basıncı P_0 'dan P_s 'ye düşürüldüğünde içerisinde ikinci bir faz oluşumu gözlenir (Şekil 1.9). Çok küçük hücre oluşumu termodinamik kararsızlığın bir sonucudur. Hücreler oluştuğunda polimer hacminde yeni yüzeyler oluştururlar. Embriyoların genel formu küresel olduğu için matematik ifadeleri termodinamik yasalarla ifade etmek kolaylaşır. Homojen çekirdeklenme için Gibbs serbest enerjisini şu şekilde ifade edebiliriz:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.3)$$

Bu formülde,

r = hücre yarıçapı, ΔP =basınç düşüşü, σ =polimerin yüzey gerilimi

ΔG maksimum değerini, kritik yarıçapta, r^* , alır. Yarıçapa göre bu denklemin türevi alınır ve sıfıra eşitlenirse kritik yarıçap şu şekilde ifade edilir:

$$r = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad (1.4)$$

Kritik çekirdeğin homojen çekirdeklenmesi için gereken aktivasyon serbest enerjisi şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta G^*_{\text{homo}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta P^2} \quad (1.5)$$

Burada σ =polimerin yüzey gerilimi, ve $\Delta P=P_{\text{sat}}-P_s$ aşırı doyma basıncıdır. P_{sat} gazın doyma basıncı ve P_s çevre basıncıdır ki bu basınçta çekirdeklenme gözlenir. Genellikle P_s atmosferik basınca eşittir.

Çekirdeklenme hızı klasik çekirdeklenme teorisinden yola çıkılarak ifade edilebilir. Colton ve Suh (1987)'a göre gaz-polimer sistemindeki homojen çekirdeklenmede:

$$N_{\text{homo}} = f_0 C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{\text{homo}}}{kT}\right) \quad (1.6)$$

f_0 = kritik çekirdek oluşturmak için gaz moleküllerin birleşme hızı frekans faktörü

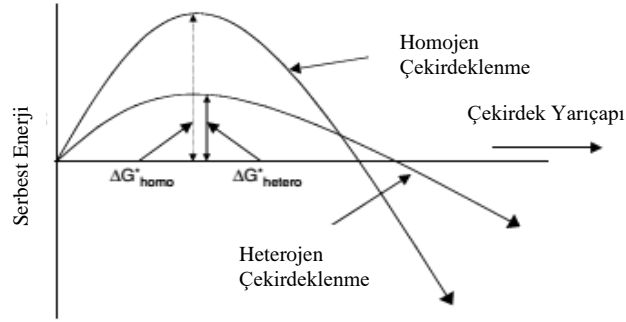
C_0 =gaz molekülü konsantrasyonu

(1.5) ve (1.6) Eşitliklere bakıldığında aşırı doyma derecesi arttığında kritik yarıçap ve kritik serbest enerji azalmaktadır. Bunlardan yola çıkarak şu önemli sonuçlara varabiliriz:

- Fiziksel olarak bakarsak polimerde daha çok gaz bulunması hücre oluşumunu kolaylaştırmaktadır.
- Benzer şekilde, basınç düşüş oranı (hızı) arttıkça hücre çekirdeklenme hızı artmaktadır.

Heterojen çekirdeklenme

Katkı içeren polimer sistemlerinde görülen çekirdeklenme türüdür. Yüzeyde hücre oluşumunun temel faydası çekirdeklenme için katalizör görevi görmesidir. Küçük parçacıkların ya da oyukların sistemde bulunması hücre oluşumu için gereken aktivasyon enerjisini düşürmeye yarar (Şekil 1.10.) (Lee ve Ramesh, 2004).



Şekil 1.10. Heterojen hücre çekirdeklenmesi

Heterojen çekirdeklenmenin termodinamiği ve matematiksel ifadesi için heterojenlik faktörünü homojen çekirdeklenme denkleminde dahil etmişlerdir:

$$\Delta G^*_{hetero} = \Delta G^*_{homo} f(\theta) \quad (1.7)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (1.8)$$

$$\Delta G^*_{hetero} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta P^2} f(\theta) \quad (1.9)$$

θ =temas açısı, $f(\theta)$ =heterojenlik faktörü, σ =polimer-gaz hücre arayüzey gerilimi

Widya ve Macosko (2005) çalışmalarında nanokilin potansiyel olarak çekirdeklenme ajanı olarak hizmet edebileceğini ve daha küçük kabarcıkların oluşumunu sağlayabileceğini ifade etmişlerdir. Kang vd. (2009) PU matris içerisinde iyi dağıtılmış nanotaniclerin çekirdeklenme için kritik aktivasyon enerjisini düşürerek bol miktarda kabarcık çekirdeklenmesine yol açabileceğini oluşturabileceğini belirtmişlerdir. Patro vd. (2008) kilin kürlenmiş köpük malzemede dar hücre boyut dağılımına ve hücre boyutlarında küçülmeye gaz kabarcıklarının çekirdeklenmesini sağlayarak yol açtığını göstermişlerdir.

1.1.1.3. Hücre büyümesi basamağı

Hücre çekirdeklenmesi basamağından sonra, hücrenin içindeki ve dışındaki basınç değişiminden dolayı hücre büyümeye başlar. Hücre oluşumunun ardından sıvı faz içerisindeki gaz, hücre içerisine difüzyonla girer. Polimerin viskozitesi, gaz konsantrasyonu, köpürme sıcaklığı, çekirdeklenme ajanı miktarı ve doğası köpük büyüme modelini kontrol ederler (Lee ve Ramesh, 2004). Laplace eşitliğine (Eşitlik 1.10) göre küçük hücre içerisindeki gaz basıncı, büyük hücre içerisindeki gaz basıncından daha fazladır. Gaz, yüksek basınç alanından düşük basınç alanına difüze olacaktır. Bu nedenle gaz küçük hücrelerden büyük hücrelere doğru akar.

$$\Delta p = \delta \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.10)$$

1.1.1.4. Hücre kararlılığı basamağı

Hücre duvarlarının strese maruz kaldığında zarar görmemesi ve yükseldiğinde yer çekimine karşı konumunu koruması için hücre kararlılığı önemlidir. Bunun için de yoğunluğunun düşük olmaması veya çapraz bağ yapısı fazla olması gerekmektedir. Sıcaklık köpük kararlılığını etkileyen önemli faktörlerdendir. Sıcaklıktaki artış hem viskoziteyi hem de yüzey gerilimini düşürür; böylece strese dayanamayacak kadar ince hücre duvarlarına sebep olur. Açıklanan hücre oluşum basamaklarının genel bir değerlendirmesi Çizelge 1.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Sert PU köpüğün oluşum özellikleri

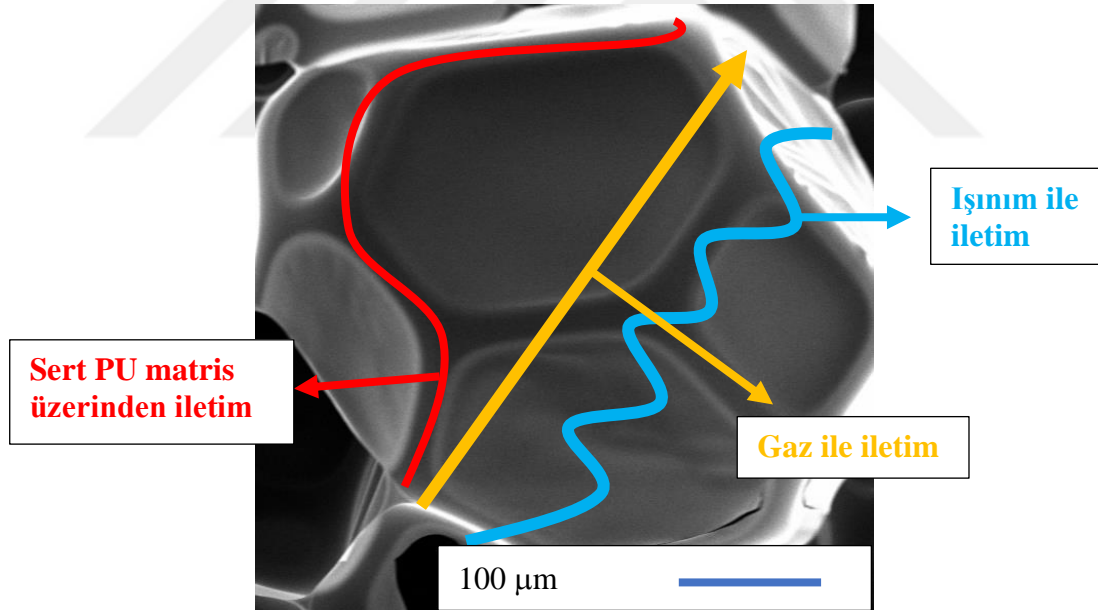
İncelenen Özellik	Açıklama
Malzeme	Sert PU köpük
Oluşum mekanizması	Hücre çekirdeklenmesi
Hücre çekirdeklenmesi nedeni	Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan gaz ile gelen termodinamik kararsızlık
Hücre büyümesi	Difüzyon kontrolünde
Hücre yapısı	Kapalı hücre
Hücre açıklığı	Hücre büyümesi kinetiğinden, katalizörlerden, yüzey aktif malzemelerden ve çevreleyen koşullardan etkilenir

1.2. PU Köpüklerde Isıl İletim

PU köpüklerde ısıl iletkenlik üç mekanizma ile gerçekleşmektedir: Kapalı hücreler içerisindeki gaz tarafından iletim, katı polimer matris üzerinden iletim ve hücre duvarlarından oluşan ışınım ile iletim (Widya ve Macosko, 2005). Bu ısıl aktarım biçimleri Eşitlik 1.11 ile gösterilmiştir:

$$\lambda_{\text{toplam}} = \lambda_{\text{gaz}} + \lambda_{\text{katı}} + \lambda_{\text{ışınım}} \quad (1.11)$$

Hücrenin içindeki gaz ısıl iletkenlik üzerinde güçlü etkiye sahiptir. Katı polimer matris üzerinden ısıl iletim, hücrenin katı kısmı toplam hacmin ancak %3 ile %6'sını oluşturduğundan göreceli olarak daha az önemlidir. Gaza bağlı ısıl iletkenlikten sonra en önemli etkiye sahip faktör ışınımaya dayalı ısıl iletimdir. Işınımaya dayalı ısıl iletimin toplam ısıl iletimin % 25'i olduğu ifade edilmektedir (Torpey, 1987). Isıl iletim biçimleri Şekil 1.11'de şematik olarak gösterilmiştir.



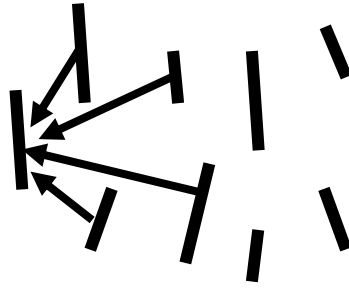
Şekil 1.11. PU ısıl iletim mekanizmaları

Işınım dışındaki terimler direk olarak kullanılan köpükleştirici ajana ve PU'nun kendisine bağlıdır. Bu nedenle bunlarda değişim ancak farklı malzemeler (PU dışında ve köpükleştirici ajan olarak farklı gazlar) kullanmak ile mümkündür. Işınım ise PU'nun oluşum yapısına dayalıdır. Bu nedenle oluşum mekanizmalarında yapılabilecek değişikliklerle değiştirilebilmesi mümkündür. Işınım kaynaklı ısıl iletim toplam ısıl iletimin % 25'ini temsil etmektedir. Işınım kaynaklı ısıl iletimin azaltılabilmesi için öncelikle bu özelliği

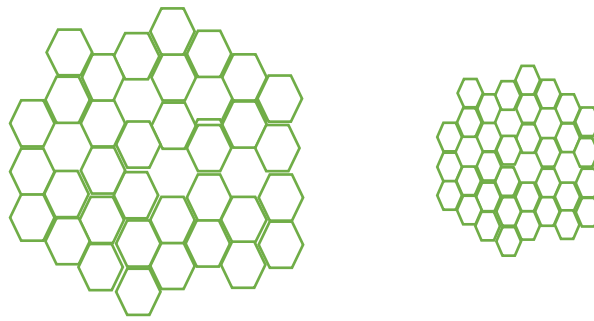
etkileyen yapısal unsurların incelenmesi gereklidir. Glicksmann (1994) köpük yapılarında ışıma kaynaklı ısıl iletimi Eşitlik 1.12 ile ifade etmiştir.

$$\lambda_r = 4\left(\frac{\varepsilon}{2-\varepsilon}\right)\sigma T^3 d \quad (1.12)$$

Eşitlikte ε , hücre duvarı emisivitesini, σ , Stefan Boltzman katsayısını, T , sıcaklığı ve d , hücre boyutunu göstermektedir. ε , bir malzemenin yüzeyinden yayılan enerjinin siyah gövde olarak da bilinen mükemmel bir yayıcıdan yayılan enerjiye oranı olarak tanımlanır. ε , 0 (mükemmel yansıtıcı) ve 1 (mükemmel yayıcı) arasında boyutsuz bir sayıdır (http-4). Bir yüzeyin emisivitesi yalnızca malzemeye dayalı değil aynı zamanda yüzeyin doğasına da bağlıdır. Örneğin, temiz ve parlak bir metal yüzeyin emisivitesi düşük iken, kaba ve oksitlenmiş bir metal yüzey yüksek emisiviteye sahiptir. Emisivite yüzeyin sıcaklığına, dalga boyuna ve açığa da bağlıdır. Kapalı hücrelerin içindeki gaz şeffaf olarak sayıldığından, hücre duvarı ve kolonları emisiviteyi sağlamaktadır. Köpüklerde ışıma kaynaklı iletimi Şekil 1.12’de gösterildiği gibi küçük farklı ölçülerde yüzeylerin ışıma enerjisini emip, yansıtması ile açıklayabiliriz. Kapalı PU için hücre yapısı Şekil 1.13.’de gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Işıma ile iletim mekanizması



(a) Görece büyük hücreler

(b) Görece küçük hücreler

Şekil 1.13. Kapalı PU köpük temsili yapısı

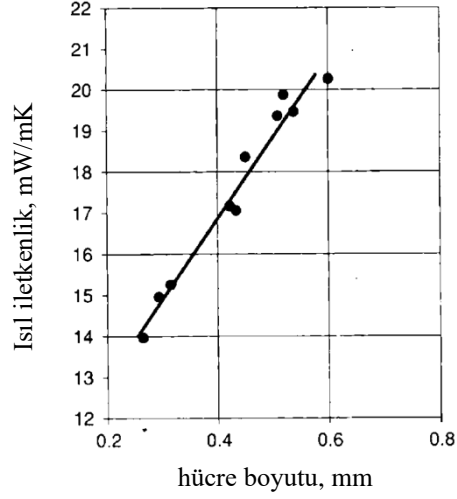
Eşitlik 1.12'den de görülebileceği gibi λ_r hücre boyutu (d) ile doğrudan orantılıdır. Hücre boyutu düştükçe ışıma kaynaklı ısı iletim de azalmaktadır. Biedermann vd. (2001) çalışmalarında hücre boyutunun azaltılması ile ışıma kaynaklı ısı iletimin de azaldığını göstermiştir.

1.3. Poliüretanda Mekanik Özellikler

Sert PU köpükler yüksek miktarda birbirine çarpaz bağlanmış kapalı hücreli düşük yoğunluklu termoset malzemelerdir. Mekanik özellikler yoğunluk, hücre yapısı ve üretim prosesine dayalıdır. Mekanik özellikler içerisinde basma mukavemeti önemli bir yer tutar. Dışarıdan uygulanan gerilim hücre yapısını deforme eder ve belirli bir noktadan sonra hücreleri yıkar. Basma mukavemeti ile kapalı hücreli köpüklerin boyutsal kararlılığı arasında önemli bir bağlantı vardır. Sıcaklık değiştiğinde, iç basınç hücre içindeki gazların genleşmesi veya büzülmesi ile değişir bu atmosferik basınca göre bir basınç farkına yol açar. Köpüğün boyutsal olarak bu koşullar altında kararlı olabilmesi için basma mukavemeti bu basınç farkından yüksek olmalıdır. Örneğin köpük soğuduğunda gazlar yoğunlaşınca 1 barlık bir maksimum basınç farkı oluşur. Bu nedenle, kapalı hücreli yapılar için minimum 0,1 MPa (100 kPa) basma mukavemeti tavsiye edilir (Oertel, 1994). Çalışmalarında ısı iletkenlik yanında sürekli olarak basma mukavemeti de incelenmiştir. Arçelik A.Ş. tarafından verilen minimum 120 kPa değerinin altına inilmemeye çalışılmıştır.

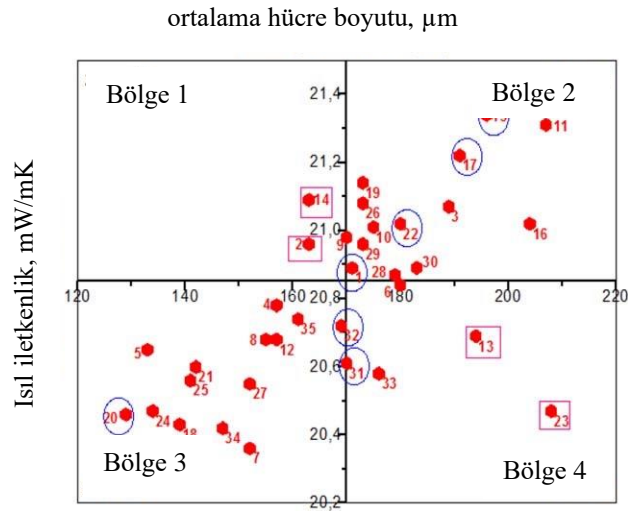
1.4. Poliüretanda Yapı-Özellik İlişkileri

PU temel yapısı kapalı hücrelerden oluşmaktadır. Kapalı hücrelerin içerisindeki gaz özellikle ısı iletkenlik özelliğini etkilemektedir. Bunun yanında hücre yapısı da hem mekanik hem de ısı özellikleri etkilemektedir. Widya ve Macosko (2005) çalışmalarında hücre boyutu ile ısı iletkenlik ilişkisini Şekil 1.14'deki gibi göstermişlerdir. Şekil 1.14'den görülebileceği gibi hücre boyutu düştükçe ısı iletkenlik de azalmaktadır.



Şekil 1.14. Hücre boyutu ve ısı iletkenlik ilişkisi

Kabakçı vd. (2017) çalışmalarında hücre boyutu ısı iletkenlik ilişkisini incelemiştir. Çalışma sonuçları Şekil 1.15’de gösterilmiştir. Bu çalışmada da genel olarak hücre boyutu ile ısı iletkenliğinin ilişkisi diğer literatürde görüldüğü gibi boyut arttıkça iletkenliğin arttığı biçimde gerçekleşmiştir.



Şekil 1.15. Hücre boyutu ve ısı iletkenlik ilişkisi (Kabakçı vd. 2015)

1.5. Poliüretan Hücre Yapısı İle İlgili Literatür

Nano ilavelerle hücre boyutlarının azaltılarak PU'da ısı iletkenliğin düşürülmesi konusunda birçok çalışma görölmektedir. Boinowitz vd. (2006) patentlerinde mikron altı kalsiyum karbonat katkısının bir dağıtıcı ile birlikte uygulandığında % 0,05 ve 0,1 oranlarında dahi hücre boyutunu önemli ölçüde düşürdüğünü göstermiştir. Çalışmalarında tabakalı yapıların katkılandığında viskoziteyi önemli ölçüde arttırdığını ifade etmişlerdir. Kang vd. (2009) makalelerinde sert PU içerisine modifiye kil (Cloisite 30B) ve Aerosil 200 katı katkılarını ve TEMS (Tetrametilsilan) sıvı katkısının hücre boyutu ve ısı, mekanik özellikler üzerinde etkilerini incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre hücre boyutunun düşürülmesinde en etkili olan katkının sıvı TEMS katkısı olduğunu belirlemişlerdir. Bu bulgunun nedeni olarak da nano kil ve diğer katı katkıların ortam viskozitesini çok yükseltmesi ve artan yüzey enerjisi nedeniyle çekirdeklenmenin güçleştiğidir. Widya ve Macosko (2005) çalışmalarında sert PU içerisinde nano kil katkısı ile PU özelliklerinde değişimi incelemiştir. Nano kil katkılması ile hücre boyutunun küçüldüğünü gözlemlemiş ve buna bağlı olarak da gaz difüzyonunun azaldığını belirlemişlerdir. Kim vd. (2007) sert PU köpüklerde organokil (nanokil) katkısıyla çevreci gazlar kullanılarak ısı iletim özelliklerinde değişimi incelemişlerdir. Çalışmalarında sonuç olarak ısı iletkenliğin köpükleştirici ajanın ısı iletimine, organokil katkısına ve bunun yanında proses koşullarına bağlı olduğunu değerlendirmişlerdir. Literatürdeki çalışmalarda hücre boyutlarının düşürülmesi için katkı olarak kullanılan malzemeler arasında pudra, silika ve nano kil görölmektedir. Bunların içerisinde nano kil literatürde daha ağırlıklı olarak kullanılmıştır. Ancak, bu malzemelerin direk polimer matris içine katılabilmeleri kolay değildir. Sıklıkla polimer matris içine uyumlu hale getirilebilmesi için yüzeylerinin modifiye edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Mittal, 2009). Bu yüzey modifikasyonları kil tabakalarının yüzey enerjisinde azalmaya yol açar ve polimer ile uyumlu hale gelmesini sağlar (Olad, 2011). Kil modifikasyon sürecinin maliyeti yüksektir. Modifikasyonla ulaşılabilen hidrofobiklik seviyesi de oldukça kısıtlıdır. Hidrofobiklik seviyesi temas açısı ile genel olarak ifade edilmektedir. Bir malzemenin hidrofobik olarak adlandırılabilmesi için su ile temas açısının 90° ve üzeri olması gereklidir. Ticari olarak bulunabilen modifiye killerin hidrofobiklik seviyesi ise nadiren 90° ve üzerine ulaşabilmektedir.

Mathis ve Chandler (2000) çalışmalarında PU köpük malzemede pozisyon ve yönlenmeye bağlı olarak ısı iletkenliğin değişimini incelemişlerdir. alışmalarında enjeksiyon yöntemi ile üretilen PU köpüklerin köpük yükselme yönüne dik ve paralel olarak farklı konumlarda ısı iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Buldukları sonuçlar paralel yönde ısı iletkenliğin dikey yöne göre daha fazla olduğu; kalıbın üstüne doğru köpük yoğunluğu ve ısı iletimin düştüğu ve anizotropinin azaldığı yönünde olmuştur. Michelle vd. (2005) PU köpüklerin yoğunluk ve mekanik özelliklerinin hücre boyutu, kenar uzunluğu, duvar kalınlığı, kenar kalınlığı ve anizotropi gibi hücre morfolojisi parametrelerinden etkilendiğini ifade etmiştir. Huber ve Gibson (1988) alışmalarında polimer köpüklerin hücrelerinin genel olarak yükselme yönünde uzadığını ve yükselme yönüne dik yönde ise eşkenar olduğunu ve eksenel simetrik bir yapıda olduğunu belirtmişlerdir. Köpük hücre yapısının düzensiz olarak yönlenme sergilemesi anizotropik köpüklerin oluşumuna yol açmaktadır. Köpüklerin anizotropik olması ısı iletkenlik gibi yapısal özellikleri de etkilemektedir.

Akkoyun ve Suvacı (2016) alışmalarında TiO_2 , ZnO ve Fe_3O_4 malzemelerinin PU içine katılanmasının reolojik özelliklere ve mikroyapıya etkilerini çalışmışlardır. alışmalarında, hücre boyutlarının düşürülebilmesi için sisteme katılması gerekli minimum bir kritik yüzey alanı olduğunu ifade etmişlerdir. Bu değer çalışmalarında $30 m^2$ olarak ifade edilmiştir. Belirtilen değerin üzerinde katkılama yapıldığında hücre boyut dağılımının genişlediği ve hücre birleşmesinin arttığı ifade edilmiştir. Akkoyun ve Suvacı çalışmalarında katkıların aspekt oranlarının artması ile perkolasyon threshold değerinin de azaldığını gözlemlemişlerdir. Aspekt oranı arttığı katkı tipinden bağımsız olarak hücre boyutunun da düştüğu çalışmalarında gösterilmiştir.

1.6. Türkiye Kil Madeni Değerlendirmesi

Türkiye bentonit olarak bilinen kil yataklarında dünyada önemli ölkelerden birisidir. Ölkemiz 281 milyon ton bentonit ile dünya rezervinin % 15'ine sahiptir ([http-5](http://5)). Ancak ölkemizden yapılan ihracata baktığımızda MTA'nın 2017 verilerine göre ([http-6](http://6)) ihraç edilen bentonit miktarı 592333 ton ve ortalama değer 0,11 USD/kg olarak gerçekleşmiştir. Ölkemizin kg başına ortalama 1-2 USD olan ihracat rakamı zaten düşük iken, bentonit kilinin ihracatı daha da düşük bedellere yapılmaktadır. Oysa nano kil satış fiyatları 2-20 USD/kg'lara çıkabilmektedir. Ölkemizin kaynaklarını katma değer üksek

ürünlere dönüştürmek bu anlamda ülkemizin stratejik hedefleri için de büyük önem taşımaktadır.

1.7. Poliüretan Geri Dönüşümü ve Bunun Sürdürülebilirlik Açısından Önemi

PU köpük malzemesinin dünyada kullanımının artması ile çok büyük miktarlarda atık malzemenin de atık olarak değerlendirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Ortalama bir buzdolabı 6,36 kg PU içermektedir (Wenqing vd. 2012). Ülkemizde 2017 yılında üretilen buzdolabı sayısı 8,5 milyonun üzerindedir (http-9). Yaklaşık bu miktarda buzdolabının hurda olduğunu düşünürsek bir yıllık oluşan PU atığı yaklaşık 55000 tonu bulmaktadır. PU'ların yoğunluğunun 30 kg/m^3 olduğu düşünülürse ülkemizdeki PU atığının kaplayacağı hacim 1,8 milyon m^3 olmaktadır. Atığın 1 metre yükseklikte düzenlendiğini düşünsek her yıl 5 tane Eskişehir'deki 400000 m^2 alan üzerine kurulu Sazova parkı kadar alanı kaplayacak PU atığı üretiliyor demektir. PU atıklarının bertaraf edilmesinde 3 temel yöntem kullanılmaktadır:

1. Toprağa gömülmesi
2. Yakılması
3. Geri kazanımı

PU'nun yoğunluğunun çok düşük olması nedeniyle toprağa gömülmesi sürdürülebilir bir yaklaşım değildir. Ayrıca, PU doğal koşullarda bozunması çok güç olduğundan Hollanda, İsveç, Danimarka, İsviçre gibi Avrupa ülkelerinde toprağa gömülmesi de yasaklanmıştır. Bu yasakların diğer Avrupa ülkelerinde de yaygınlaşması beklenmektedir. Bu nedenle bu yöntem etkili bir yöntem değildir.

Yakılması ısı geri kazanımı için bir yöntem gibi görülmektedir. 1 kg PU'nun yanması ile elde edilen kalorifik değer hemen hemen kömür ile aynı derecededir. Bu şekilde yakarak atığın % 99'u ortadan kaldırılabilir. Ancak eğer yanma tam olmazsa zehirleyici gazlar çıkabilmekte ve bu da atmosferi kirletmektedir. Bu nedenle bu yöntem de zaman içerisinde kullanılmaktan vazgeçilmiştir.

Çevremizi koruma yönünde bilinç geliştikçe sürdürülebilir bir gelecek için insanlar kaynaklarımızın en etkin şekilde kullanılmasına daha da fazla önem vermektedir. Bu nedenle geri dönüşüm yaklaşımları daha yoğun biçimde ele alınmaktadır. PU geri dönüşümü iki yolla yapılabilmektedir: Fiziksel ve Kimyasal.

Fiziksel geri dönüşüm: Bu yöntemde yapılan PU atıklarının yalnızca fiziksel formunun değiştirilmesidir. PU köpüklerin öğütülmesi ile formunun değiştirilip mevcut ürünlerde kullanılması bu yolla mümkün olabilmektedir. Ancak bu yöntem de oldukça yavaş ve verimsiz bir yöntemdir.

Kimyasal geri dönüşüm: PU'nun polimerizasyonu geri dönüşümlüdür. Uygun koşullar, ısı, basınç ve katalizör gibi sağlandığında PU başlangıç malzemelerine dönüşebilmektedir (Wenqing vd. 2012). Ancak kimyasal geri dönüşümün yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmesi, büyük miktarlarda üretim için iş güvenliğinin sağlanmasında güçlükler, dönüştürülmesi ardından ilave saflaştırma işlemi gerektirmesi ve dönüşümü esnasında ortaya çıkan yan ürünlerin kontrolündeki güçlükler nedeniyle dezavantajları bulunmaktadır. PU atığın geri dönüşümü için uygun yöntemler halen araştırılmaktadır.

1.8. Çalışmanın Amaçları

Yukarıdaki bilgiler ışığında bu çalışmanın amaçları bilimsel ve teknolojik olarak iki gruba ayrılmaktadır.

a) Bilimsel Amaçlar

- ✓ Kil yüzey modifikasyonunun kil yüzey özelliklerine ve yapısına bağlı değişimi hakkında temel anlayış geliştirilmesi,
- ✓ Modifiye edilmiş killerin katkılanmasının PU mikroyapı gelişimi üzerine etkisini anlamak,
- ✓ PU köpüklerde mikroyapı-özellik ilişkisi konusunda anlayış geliştirmek,
- ✓ Öğütülmüş geri dönüşüm PU tozlarının katkılanmasının PU mikroyapı ve özelliklere etkisini anlamak,
- ✓ PU üretimi sürecinde yönlendirme yapılmasının PU mikroyapı ve özelliklere etkisini anlamaktır.

b) Teknolojik amaçlar

- ✓ Nano kil kullanımıyla ısı iletkenliği düşük PU üretimi,
- ✓ Çevreci ve sürdürülebilir bir teknoloji olarak atık PU'ların toz haline getirilip PU üretimi içinde kullanımıyla ısı iletkenliği düşük ve basma mukavemeti yeterli PU üretimidir.

1.9. Tezin Yapısı

Yukarıda belirtilen amaçları gerçekleştirmek için yapılan çalışmalar tezde aşağıdaki sırayla sunulmuştur:

Tezin Birinci Bölümünde, çalışmanın yapılması ardındaki temel nedenler anlatılmış, ardından çalışmaya temel olacak bilgiler sunulmuştur.

Tezin İkinci Bölümünde, Yüzey modifikasyonunun killerde hidrofobikliğe ve tabakalar arası mesafeye etkisi, bu özelliklerin PU matrisinde eksfoliasyona ve reolojik özelliklere etkisi ve buna bağlı olarak PU'da ısıl ve mekanik özelliklerde değişimler sunulmaktadır

Tezin Üçüncü Bölümde, Atıktan geri dönüştürülmüş PU tozunun yüzey özelliklerinin heterojen çekirdeklenmeye etkileri ve bunun PU matrisinde reolojik özelliklere etkisi ve buna bağlı olarak PU'da ısıl ve mekanik özelliklerde değişimler yer almaktadır.

Tezin Dördüncü Bölümde, PU hücrelerinin büyüme koşullarının mikroyapı ve buradan da ısıl iletkenliğe etkilerinin belirlenmesine yönelik çalışmalara yer verilmiştir.

Tezin Beşinci ve son bölümde, yukarıdaki 3 bölümde elde edilen sonuçların birbiriyle karşılaştırılması ile genel bir değerlendirme sunulmaktadır. Bu bölümde ayrıca gelecekte bu alanda yapılabilecek çalışmalara yönelik öneriler yer almaktadır.

2. YÜZEYİ MODİFİYE EDİLMİŞ KİL KATKILANARAK POLİÜRETAN ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

2.1. Giriş

Polimerik malzemelerin pudra, kalsiyum karbonat, fiber vb. katkıları kullanılarak özelliklerinin geliştirilebildiği bilinmektedir (Mittal, 2009). Katkı kullanılarak elde edilen ürünler genel olarak polimer kompozitler olarak adlandırılmaktadır. Katkıları ile malzeme özelliklerinin geliştirilebilmesi için çoğunlukla yüksek miktarlarda katkılamaya yapılması gerekmektedir. Bu durumda nihai kompozitin yapısını ağırlaştırmaktadır (Mittal, 2009). Polimer özelliklerini daha da geliştirmek yönünde artan talepler farklı arayışlar doğurmuştur ki polimer nanokompozitler bu arayışlardan doğmuştur. Polimer nanokompozitlerde katkı malzemesinin en az bir boyutu 100 nm ve altındadır. Nanotaneler polimer özelliklerini oldukça düşük seviyelerde kullanımla dahi önemli ölçüde etkileyebilmektedir.

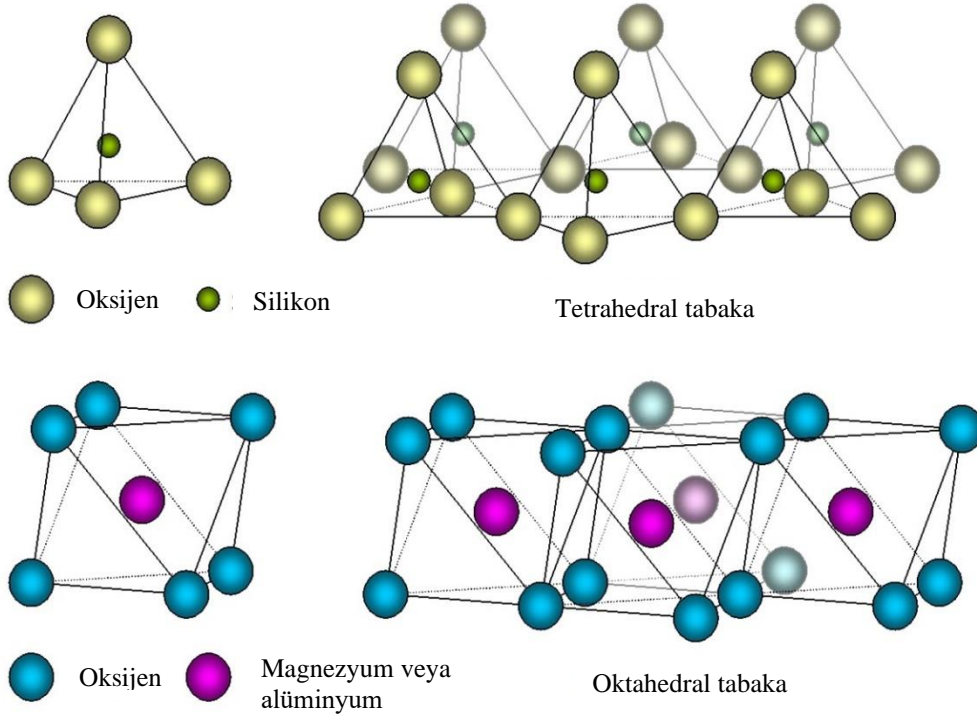
Polimer nanokompozitler içinde tabakalı silikat katkılı yapılar önemli yer tutmaktadır (Mittal, 2009). Tabakalı silikat yapılar kolay bulunabilir ve ucuz olmaları nedeniyle de kullanıma çok uygun malzemelerdir. Ancak bu malzemelerin direkt polimer matris içine katılabilmeleri kolay değildir ve polimer matris içine uyumlu hale getirilebilmesi için sıklıkla yüzeylerinin modifiye edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Mittal, 2009).

Tabakalı silikat yapılarının bir başka ismi de “nano kil”dir (Patel vd., 2006). Bu yapılar nano kil denmesinin nedeni yapının tane boyutunun nano boyutlarda olması değil, katkı olarak kullanıldığı ortamlarda nano kalınlıkta tabakalarına ayrılarak işlev görebilmesidir. Widya ve Macosko (2005) çalışmalarında sert PU içerisinde nano kil katkısı ile PU özelliklerinde değişimi incelemiştir. Nano kil katkılanması ile hücre boyutunun küçüldüğünü gözlemlemiş ve buna bağlı olarak da gaz difüzyonunun azaldığını belirlemişlerdir. Polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanması için kil tabakalarının polimer matris içinde doğrudan fiziksel olarak karıştırılması yeterli olamamaktadır (Olad, 2011). Karışımın yapılamamasının temel nedeni kil tabakalarının hidrofilik yapısının hidrofobik polimerlerle uyumlu olmaması ve tabakaların aglomere halinde bulunmasıdır. Bu nedenle kil tabakalarının yüzeyleri modifiye edilerek yüzey polaritelerinin polimer polaritesi ile uyumlu hale getirilmesi gereklidir (Olad, 2011).

2.2. Malzemeler ve Deneysel Yöntem

2.2.1. Kil yapısı ve özellikleri

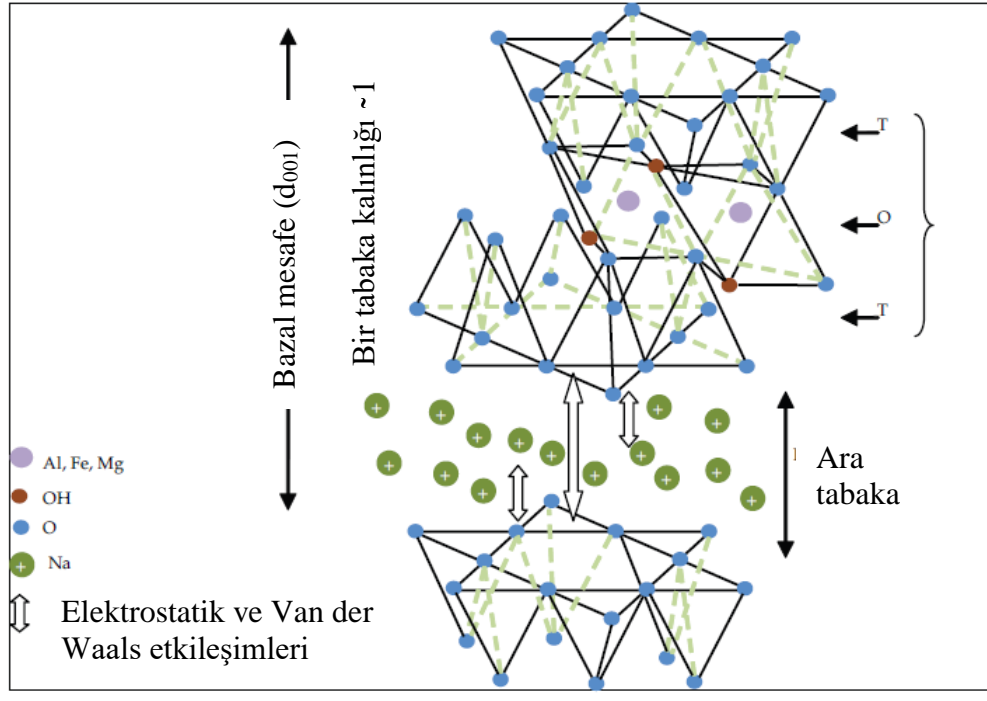
Killer tabakalı yapıya sahip olan ve tabaka yapısı silisyum atomunun dört oksijen ile çevrili olduğu tetrahedral tabakalar ve alüminyum ve magnezyum gibi metallerin sekiz oksijen atomu ile çevrili olduğu oktahedral tabakalardan oluşan yapılardır.



Şekil 2.1. Kil tetrahedral ve oktahedral tabaka yapısı (<http-7>)

Tetrahedral (T) ve oktahedral (O) tabakalar birbirlerine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanırlar. Paylaşılmamış oksijen atomları hidroksil formundadır. Oktahedral ve tetrahedral tabakaların iki ana biçimde düzenlenmesi söz konusudur. Birisinde bir tetrahedral tabaka bir oktahedral tabakaya (1:1) bağlıdır. Bu yapıya örnek kaolen grubudur. Bu grupta tabakalar arası mesafe 0,7 nm civarındadır. Bir oktahedral tabakanın iki tetrahedral tabaka arasında kaldığı (2:1) yapılara filosilikatlar denir ve toplam kalınlıkları 0,94 nm'dir. 2:1 filosilikatlar tabakalar arasında iyon olmaması durumunda elektrostatik olarak nötrdür ve bu durumda pirofilit olarak bilinir. Ara tabakada iyon olmaması nedeniyle tabakalar su ile genişleyemez. Tetrahedral tabakalardaki alüminyum silisyum ile yer değiştirdiğinde 2:1 mika yapısı elde edilir. Bu yer değiştirme ile oluşan negatif yük tabakalar arasına potasyum katyonu eklenmesi ile dengelenir. Potasyum katyonunun ve Si/Al tetrahedral tabakasındaki yaratılan boşluğun

aynı büyüklükte olması nedeniyle potasyumun varlığı ara tabaka genişlemesine yol açmaz. Bu nedenle mika yapısında 2:1 tabakalar birbirine sıkı şekilde bağlıdır ve şişme veya tabakaların ayrılması mümkün değildir. Nötür pirofilit içindeki alüminyum katyonları kısmen iki değerlikli magnezyum veya demir katyonları ile yer değiştirilirse smektit grubu oluşur. Bu yer değiştirme ile oluşan eksi yük ara tabakadaki sodyum veya kalsiyum iyonları ile dengelenir. Tabakalar üzerinde yaratılan yük lokal olarak sabit değildir ve tabakadan tabakaya değişebilir. Tabakalar için ortalama yük değeri katyon değiştirme kapasitesi (KDK) ölçümü ile hesaplanabilir. Ara tabakaya giren katyonların eşit olmayan büyüklükleri nedeniyle bir ara tabaka mesafesi meydana gelir. Bu mesafeye d-aralığı (d_{001}) veya bazal düzlem mesafesi denilir (Şekil 2.2.) (Olad,2011).



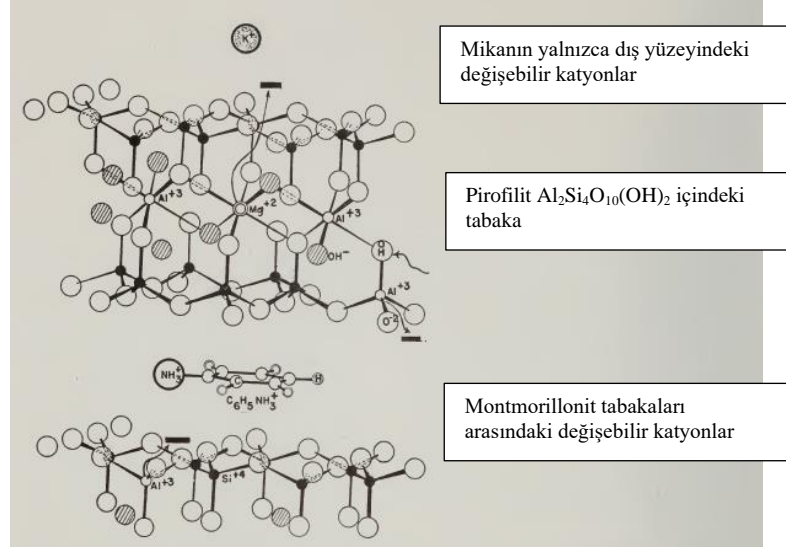
Şekil 2.2. 2:1 Smektit tabakalı yapısı (Olad, 2011)

Killerin bazal düzlem mesafesi x-ışını difraksiyon tekniğiyle bulunabilir. Ara tabaka mesafesi kilin doğasına ve ara tabaka katyonların şişme ve hidrasyon derecelerine de bağlıdır. Montmorillonitler için bu mesafe 1 nm civarındadır. Tabakaları bir arada tutan elektrostatik ve Van der Waals kuvvetleri görece zayıftır ve ara tabaka mesafesi yük yoğunluğuna, ara tabaka katyonu yarıçapına ve hidrasyon derecesine bağlıdır. Ara tabaka mesafesinin geniş olması ve tabakalar arası kuvvetlerin zayıflığı nedeniyle tabakalar arasındaki katyonlar sulu çözeltilerde hidrate olabilir. Buna kilin şişmesi denilir. Ara tabaka mesafesi ve tabakalar arası zayıf kuvvetler nedeniyle özellikle hidrate yapıda

başka moleküller tabakalar arasında girebilir ve tabakalı yapının genişlemesine ve hatta tabakaların ayrılmasına yol açabilir. Smektit kil minerallerinin polimerler için sıklıkla tercih edilen bir katkı malzemesi olmasını sağlayan interkalasyon/eksfoliasyon özelliği bundan kaynaklanmaktadır.

2.2.1.1. Killerde hidrofilitik ve hidrofobiklik

Araştırmalar yüzey silikat oksijenlerinin hidrojen bağı nedeniyle su adsorpsiyonunda önemli olduğunu göstermiştir. Sposito ve Prost (1982) adsorplanan su moleküllerinin uzaysal olarak yerleşiminin büyük ölçüde yer değişebilir katyonlar tarafından kontrol edildiğini ifade etmiş fakat yüzey silikatlarının rolünün de ihmal edilmemesi gerektiğini söylemişlerdir. Bazal düzlem oksijenlerinin su ile hidrojen bağı yapabilme yeteneği Si-O ve Al-O bağlarının Lewis bazı (elektron çifti donör) yeteneğine dayalıdır. Sposito ve Prost (1982) tetrahedral-yer değiştirilmiş filosilikatlarda Al-O yüzey oksijenlerinin görece kuvvetli Lewis bazı olması gerektiği ve bu nedenle güçlü hidrojen bağları oluşturması beklendiğini ifade etmişlerdir. Benzer olarak Chen (1976) sentetik zeolitlerin alüminyum miktarı arttıkça hidrofilitliğinin arttığını bulmuştur. Chen bu bulgu nedeniyle zeolitlerde hidrofilitik özelliğin alümina tetrahedrasından kaynaklandığına karar vermiştir. Farmer ve Russel (1971) çalışmalarında tabakalı silikat yapıların anyonlarının normal olarak bir veya daha fazla su molekülü tabakaları ile ayrıldığını belirtmiştir. Bu su molekülleri birbiriyle, silikat anyonlarının yüzey oksijenleri ile ve yük dengeleyici yer değişebilir katyonlar ile etkileşebileceğini ifade etmişlerdir. Silikat anyonlarında pozitif yük eksikliği ya tetrahedral tabakalarda (örn. saponit ve vermikulit) veya oktahedral tabakada (montmorillonit ve hektorit) yer değişiminden kaynaklanır. İlk durumda eksi yük en az üç yüzey oksijeni arasında dağılırken ikinci durumda dört silisyum-oksijen tetrahedrasının koordinasyonunda en az on yüzey oksijeni arasında paylaşılır. İkinci durumda yüzey oksijenleri zayıf elektron donörleridir (zayıf Lewis bazı).



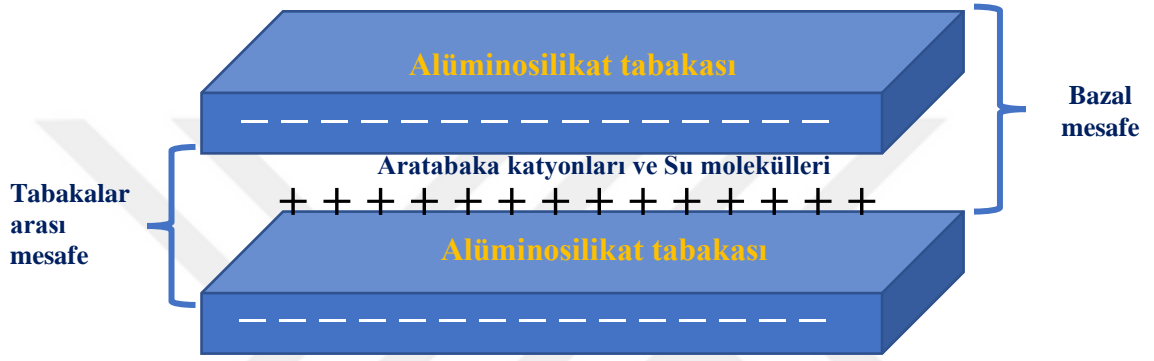
Şekil 2.3. 2:1 Smektit kil yapısı (Bradley, 1945)

Benzer olarak, Sposito ve Prost (1982) oktahedral yer değişim olan smektitlerde yüzey oksijenlerinin su ile oktahedral yük eksikliğinin delokalizasyonu sebebiyle zayıf bağ kuracağını belirtmiştir. Buna karşı olarak Bleam (1990) oktahedral yük eksikliğinin polihedranın kation-oksijen koordinasyonu ötesinde delokalize olamayacağını belirtmiştir. Bleam (1990) hem oktahedral yer değişimi olan smektitlerde ve hem de nötr tabakalı filosilikatlarda (pudra gibi) yüzey oksijenlerinin verimli bir şekilde hidrojen bağı yapabilmesi için Lewis bazikliklerinin çok düşük olduğunu ifade etmiştir. Pudra ve pirofilit gibi nötr tabakalı filosilikatlar hidrofobik olarak bilinir. Ancak smektitler için metal yer değiştirebilir katyonların güçlü hidrasyon eğilimi siloksan yüzeylerin hidrofilikliğini veya hidrofobikliğini gölgelemektedir. Eğer smektitlerin temel olarak hidrofilik karakteristiği yerdeğişebilir metal katyonlarından kaynaklansaydı bunların hidrofobik organik katyonlarla yer değiştirilmesi durumunda kilin hidrofilik yapısı büyük ölçüde azaltılabilirdi. Bu hidrofobik organik bileşiğin direkt olarak kil yüzeyine adsorpsiyonunu kolaylaştırırdı. Alternatif olarak eğer siloksan yüzeyleri kendi doğası gereği hidrofilik ise sudan önemli ölçüde hidrofobik organik moleküllerin adsorpsiyonu suyun tercihen adsorplanması nedeniyle oluşamazdı.

2.2.1.2. Killerde tabakalar arası mesafe

Smektit ve vermikulit gibi 2:1 yapıda olan killerde ara tabakalarda su molekülleri ile birlikte alkali veya alkali toprak katyonlar bulunur. Ara tabaka pozisyonları düşük alan güçlü katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulmuşsa 1,2 nm, yüksek alan kuvvetine sahip katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulduysa 1,5 nm ve su

molekülleri yerine farklı polar moleküller ile doldurulmuşsa 1,5 nm üzerinde açıklığa sahip olacaktır (Bergaya vd. 2006). Şekil 2.4'de kil tabakaları arasındaki ara tabaka mesafesi temsili olarak gösterilmiştir. Montmorillonit esaslı killerin iki ana tipinden birisi olan kalsiyum montmorillonitin ara tabaka mesafesi 1,42 nm'dir. Sodyum montmorillonitler için ise bu mesafe 1,22 nm'dir. Kalsiyum montmorillonitte iki tabaka su bulunurken sodyum montmorillonitte tek tabaka su bulunur. (Murray, 2007)



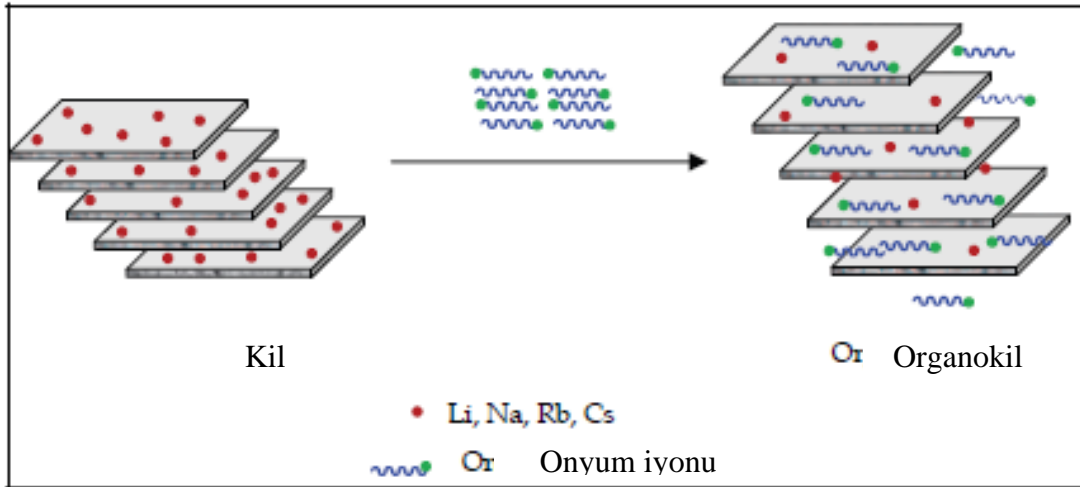
Şekil 2.4. Kil tabakaları arası ve bazal mesafe

2.2.1.3. Killerin hidrofobikliğini ve tabakalar arası mesafesini arttırmak için yüzey modifikasyonu

Killer kolay bulunabilir olmaları ve düşük maliyetleri nedeniyle kompozit uygulamalarında sıklıkla kullanılan malzemelerdendir. Ancak çoğu durumda nano tabakalarına ayrılarak polimer matris içerisine katılmalarında güçlükler oluşabilmektedir. Bu güçlüklerin aşılabilmesi için silikatların organik olarak modifiye edilmeleri gerekmektedir. Alüminasilikat grubundaki montmorillonitler su içerisinde kolayca 1 nm'lik plakalar halinde ayrılabilmeleri nedeniyle polimer nanokompozitlerde sıklıkla kullanılır (Mittal, 2009). Polimer ve kil tanelerinin hiçbir ön işlem yapılmadan direkt fiziksel olarak karıştırılması ile kil tabakalarının polimer matris içerisinde iyi bir şekilde dağılmasını sağlamak ve polimer/kil nanokompozitlerini hazırlamak mümkün değildir. Kil yapıları hidrofilik içyapısı nedeniyle hidrofobik polimerlerle uyumsuzdur. Hidrofilik kil tabakalarının hidrofobik polimer zincirleri ile kimyasal/fiziksel uyumsuzluğu kil nano tabakalarının polimer matris içerisinde dağılmasını engellemekte ve zayıf arayüz bağlantılarına yol açmaktadır. Uyumsuzluk ve zayıf arayüz bağlantıları dağılmayı ve nanokompozitlerin sağlanması beklenen üstün özelliklere ulaşılmasına imkan

tanımamaktadır. Kil tabakalarının hidrofobik ajanlarla modifiye edilmesi polimer zincirleri ile daha uyumlu olması için gereklidir. Bu yüzey modifikasyonu ile kil tabakalarının yüzey enerjisi azalırken yüzey polaritesi polimerin polaritesine uyumlu hale gelmektedir. Organokiller düşük yüzey enerjileri sayesinde polimerler ile daha iyi uyum sağlayabilmekte ve polimer molekülleri organokilin ara tabaka boşluklarına belirli koşullar sağlandığında daha rahat girebilmektedir.

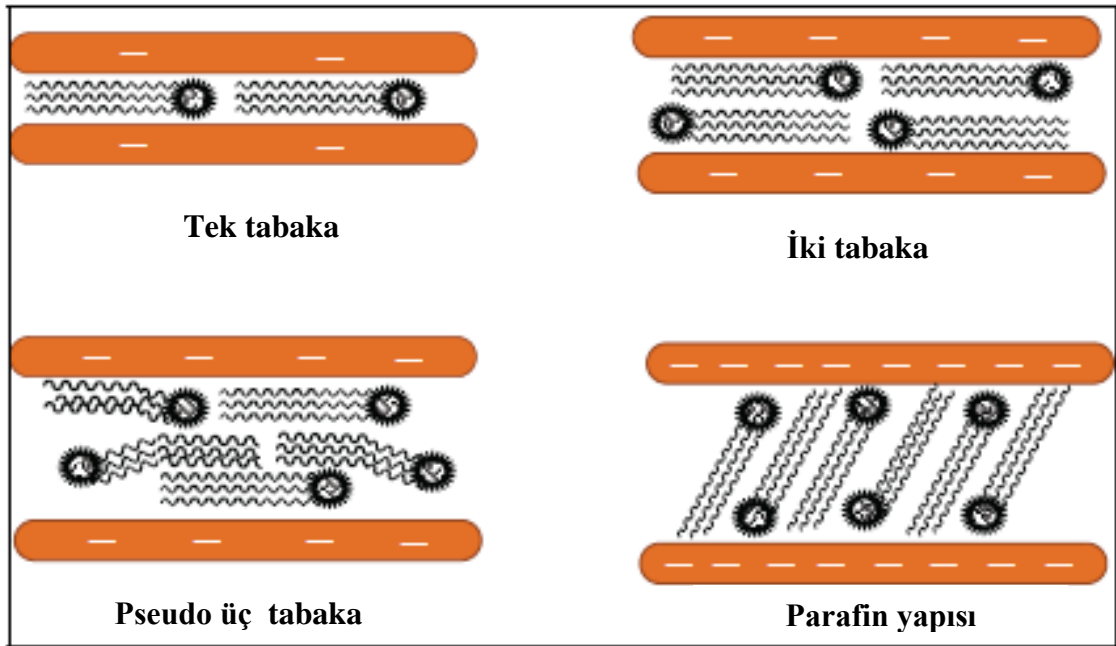
Kil tabakalarının yüzey modifikasyonu ara tabakada bulunan sodyum ve kalsiyum katyonlarının katyon yer değiştirme prosesi ile alkilamonyum veya alkilfosfonyum (onium) katyonları ile yer değiştirilmesi ile sağlanabilmektedir. Yüzey modifikasyonu ile kil tabakalarının hidrofobikliği arttığı gibi alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları ara tabakalara girerek tabakalar arası mesafeyi de arttırıp böylece polimer zincirlerinin boşluklara daha rahat girmesini sağlamaktadır. Alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları ayrıca polimer zincirleri ile etkileşime girecek fonksiyonel gruplar da sunarak polimerizasyonu başlatıp böylece arayüz etkileşimlerini arttırabilmektedir. Şekil 2.5’de iyon yer değiştirme prosesi ile kil tabakalarının modifiye edilmesi gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Kilin tabakalar arası değişebilir iyonlarının alkilamonyum iyonları ile yer değiştirme prosesi ile modifiye edilmesi (Olad,2011)

İyon yer değiştirme prosesi içerisinde hidrate halde ara tabaka katyonları bulunan sulu bir çözelti içinde gerçekleştirilmektedir. Tek değerlikli sodyum katyonlarının hidrasyona olan eğilimi iyon yer değiştirme prosesini kolaylaştırmakta ve kil tabakalarının organik modifikasyonunun verimini arttırmaktadır. İçinde kalsiyum gibi iki değerlikli katyonlar bulunan killerde kalsiyum kolayca hidrate olamayacağından bu

nedenle iyon yer değiştirme prosesi verimli olmamaktadır. Bu nedenle kalsiyum içeren iki değerlikli katyonlar kolay yer değiştirilebilir sodyum katyonları ile modifikasyon öncesi yer değiştirilmelidir. İyon yer değiştirme prosesi ile organik modifikasyonun etkinliği kil tabakalarının yüzey yüküne de bağlıdır. Kil tabakalarının yüzey yük yğunluğu kilin doğasına ve hazırlanma koşullarına bağlıdır. Kil tabakasının yüzey yük yğunluğu yüksek olduğunda (rneğin mika için 1 eq/mol) , tabakalar arası elektrostatik çekim kuvveti çok yüksek olacaktır. Bu nedenle ara tabaka katyonları hidrate olamayacak ve iyon yer değiştirme uygulanamayacaktır. Orta yk yğunluklarında (0,5 – 0,8 eq/mol) (rneğin vermikulit) kısmi genişleme ve katyonların hidrasyon potansiyeli yüksek olacaktır. Ancak vermikulit gibi killerde ara tabakalarda iki değerlikli katyonlar bulunduğundan ve bu katyonların hidrasyon eğilimi düşük olduğundan genişlemesi güç olacaktır. Düşük yük yğunluklu (0,25 – 0,5 eq/mol) montmorillonit gibi kil türlerinde tabakalar arası elektrostatik çekim kuvveti zayıftır. Ayrıca MMT tabakaları arasındaki hidrasyon eğilimi yüksek sodyum katyonlarının varlığı bu kil türlerinin genişleme, organik modifikasyon yapılabilme ve dağılma yeteneklerini arttırmaktadır. Organokillerin yapıları ve bazal düzlem mesafeleri organik onyum iyonunun molekül boyutuna ve modifikasyon sonrası ara tabaka boşluğundaki bulunma şekline de bağlıdır. şekil 2.6'da organik katkıının kil tabakaları arasında farklı şekillerde yerleşimleri gösterilmektedir (Olad,2011).



şekil 2.6. Organik onyumların kil galerileri arasında farklı biçimlerde yerleşimi (Olad,2011)

Düşük yük yoğunluklarında onyumun organik kuyruğu kil tabakasına paralel yerleşebilir. Kil tabakasının yük yoğunluğu arttırıldığına iki veya daha fazla tabaka oluşturulabilir ve bu da tabakalar arası mesafenin artmasına yol açar. Yük yoğunluğu daha da arttığında parafin yapısı oluşarak ara tabaka mesafesi daha da arttırılabilir. Sıcaklığın arttırılması ile onyum moleküllerinin galeriler arasında hareketliliğinin artması ile de bazal düzlem mesafesi arttırılabilir.

2.2.1.4. Modifikasyon yöntemleri

Killeri ve kil minerallerini modifiye etmek için farklı birçok yöntem vardır. Bu yöntemler arasında organik ve inorganik katyonlarla iyon yer değiştirme yapılması, inorganik ve organik anyonların bağlanması (genelde kenarlara), organik bileşiklerin aşılması (grafting), asitlerle reaksiyon, farklı polihidroksi metal katyonlarla sütunlama, taneler arası ve içi polimerizasyon, dihidroksilasyon ve kalsinasyon, smektitlerin delaminasyonu ve reagregasyonu, liyofilizasyon, ultrasonik ve plazma sayılabilir (Bergaya ve Lagaly, 2001). Alkilamonyum iyonları ile iyon yer değiştirme en bilinen ve organokilleri hazırlamak için en çok tercih edilen yöntemdir. (Lucilene, 2008). Organik bileşiklerle etkileşime girerek oluşturulan killer “organokil” olarak adlandırılır. Bu konuda literatürde birçok çalışma görülmektedir. Giesecking çalışmasında metilen mavisinin ara tabaka katyonlarının yer değiştirilmesinde çok etkili olduğunu bulmuştur. Montmorilonit, beidelit ve nontronit tipi kil mineralleri farklı aminlerin hidroiyodür veya hidroklorür çözeltileri ile etkileştirilir. Kil mineralleri organik iyonları adsorbe eder ve böylece bazal düzlem mesafesi kalsiyum ve hidrojen gibi küçük katyonlar içeren kil minerallerine göre artırılmış olur (Giesecking,1939). Kil-organik kompleksleri arasında endüstriyel anlamda en önemlisi smektit ve kuaternar amonyum tuzlarından hazırlanan organokillerdir. Ernst patentinde genişleyebilen ve organik sıvılar içerisinde jel oluşturabilen organokillerin elde edilmesi prosedürünü anlatmıştır (Ernst,1950). Jordan organokillerin genişlemesi ile ilgili faktörleri ve killerin hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüşümünü çalışmıştır. Organofilik bentonitler bentonitin farklı alifatik amonyum tuzları ile reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Organokillerin genişlemesi farklı organik sıvı ve karışımlarda çalışılmıştır. Jordan çözünme derecesinin aşağıdaki üç faktöre bağlı olduğunu belirlemiştir (Jordan,1949):

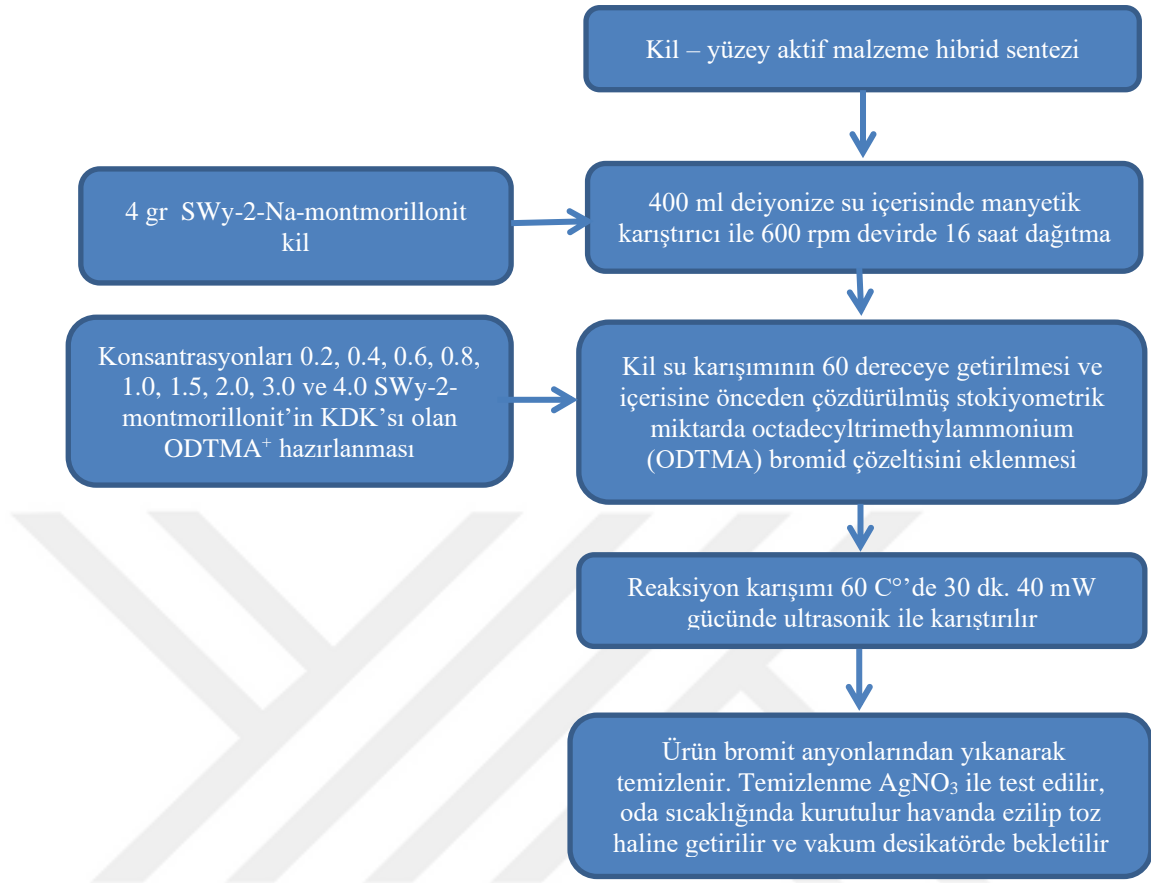
1. Kil tanelerinin organik malzeme ile yüzeylerinin kaplanma derecesi
2. Kil mineralinin organik katyonlarla yer değiştirme kapasitesi
3. Organik sıvının doğası

Kil minerallerinin polimer matris içerisinde başarılı şekilde dağıtılabilmesi için uygun organofilizasyon prosedürü anahtar işlemdir. Organofilik unsur kil mineralinin enerjisini düşürecek ve organik polimer ile daha uyumlu hale gelmesini sağlayacaktır (Lucilene vd., 2008). Kil mineralleri arasında smektitler, özellikle montmorillonit, yüksek kation yer değiştirme kapasitesi, genişleme özelliği, adsorpsiyon özelliği ve yüksek yüzey alanı nedeniyle geniş kullanım alanı bulmuştur (Lucilene vd., 2008). Organokillerin sentezi kil minerallerinin organik bileşiklerle reaksiyon mekanizmalarına dayalıdır. Smektitler ve vermikulitlerde ara tabaka boşluklarındaki su moleküllerinin polar moleküllerle yer değiştirmesi halinde reaksiyon gerçekleşmiş olur. Nötr organik bileşikler ara tabaka kationları ile kompleks yapılar oluşturabilir. Smektitler için nötr moleküllerin adsorpsiyonu farklı kimyasal etkileşimlerle gerçekleşir:

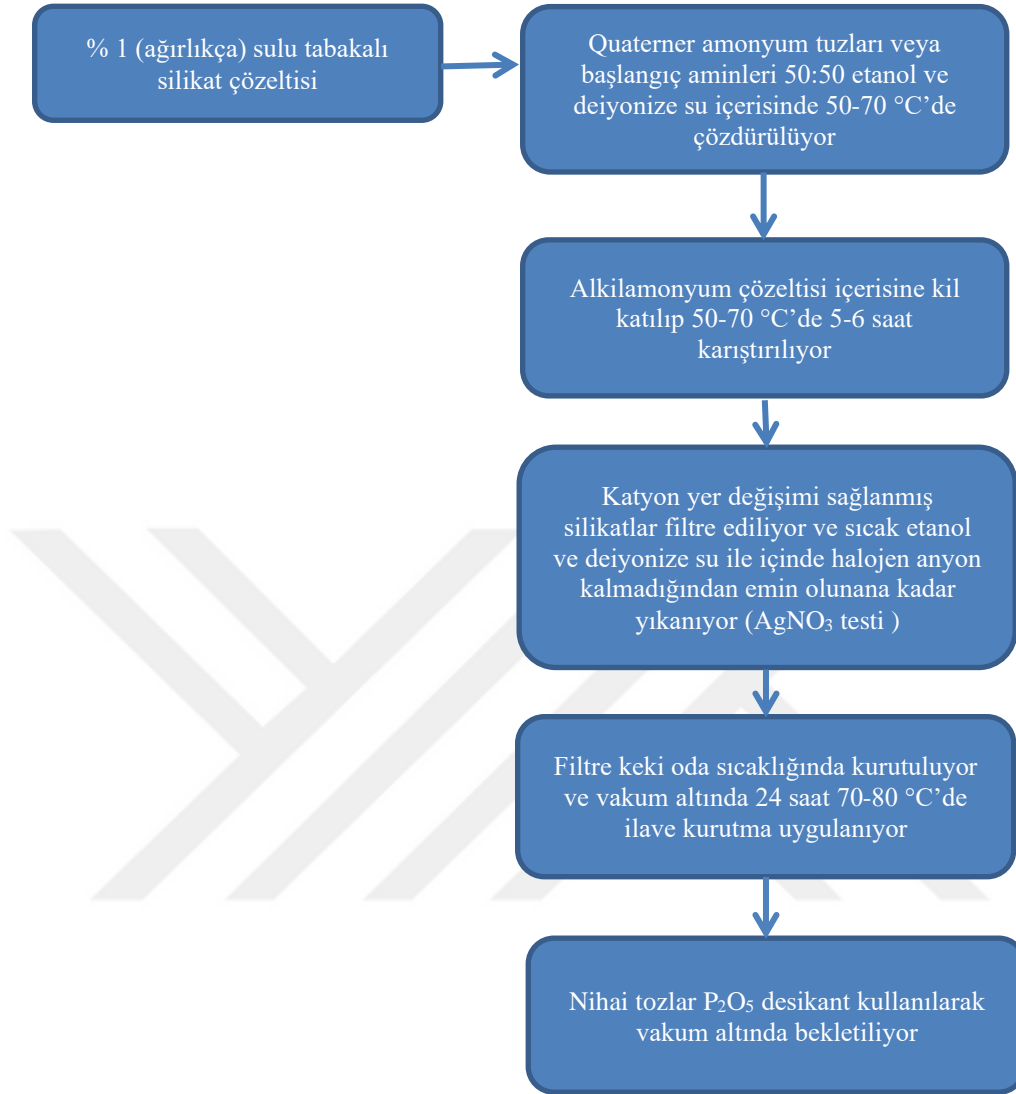
- Hidrojen bağları
- İyon çift kutup etkileşimi
- Asit baz reaksiyonları
- Yük transferi
- Van der Waals kuvvetleri

Ara tabaka kationları farklı organik kationlarla yer değiştirilebilir. Sütunlama reaksiyonları, yani reaktif yüzey grupları ve organik bileşenler ile kovalent bağ oluşturması birçok kil mineralinin yüzeyinin hidrofobik hale getirilmesi için önemli bir basamaktır. Yalnızca 2:1 kil mineralleri sütunlama reaksiyonu ile organik ajanlarla etkileşecek kenar yüzeylerdeki silanol ve aluminol gruplarını sağlayabilmektedir (Bergaya vd., 2006).

Kation yer değiştirme yöntemi uzun yıllardır kullanılmaktadır. Yöntemde sulu çözelti içerisinde kuaternar alkilamonyum kationları ile kil mineralinin ara tabaka kationları yer değiştirilmektedir. Farklı organik bileşikler de bu yöntemde kullanılabilir. Literatürde kation yer değiştirmenin pek çok farklı örneğini görmek mümkündür. Yunfei Xi ve arkadaşlarının çalışmasında izlenen yöntem Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Yunfei Xi vd.,2004). Vaia vd. (1994) yapmış oldukları çalışmada Şekil 2.8’ de gösterilen şekilde organokilleri sentezlemiştir.



Şekil 2.7. Organokillerin hazırlama yöntemi Örnek çalışma -1 (Yunfei Xi,2004)



Şekil 2.8. Organokillerin hazırlanma yöntemi Örnek çalışma - 2(Vaia vd.,1994)

Literatürde görülen sentez yöntemleri incelendiğinde aşağıdaki değişkenlerin sürece etki ettiği görülmektedir:

- ✓ Modifikasyon ajan tipi ve miktarı
- ✓ Karıştırma yöntemi ve süresi
- ✓ Çözücü ortam tipi
- ✓ Sıcaklık

Yukarıdaki değişkenleri dikkate alarak ekonomik anlamda en uygun süreç parametrelerini belirleyebilmek amacıyla modifikasyon süreci için bir 6 sigma çalışması yürütülmüştür.

2.2.1.5. Modifikasyon ajan tipi seçimi

Kilin PU içerisinde etkin dağılımını sağlayabilmek için modifikasyon ajanı seçiminde dikkat edilmesi gerekli çeşitli noktalar vardır. Bu noktalar aşağıda ele alınmıştır.

Zincir uzunluğu

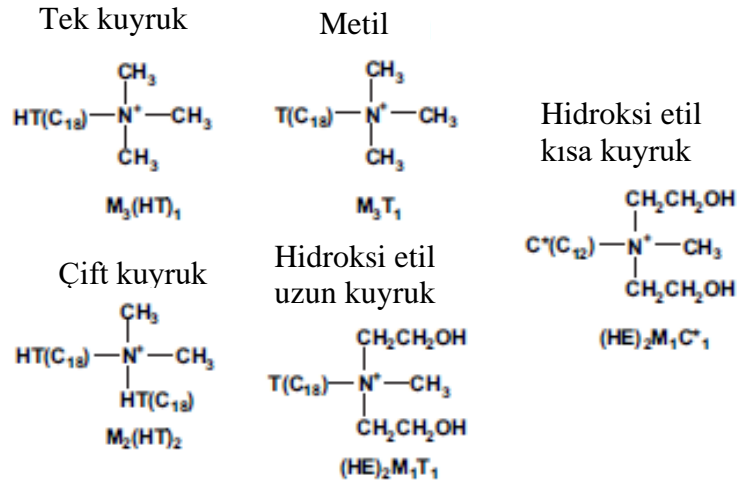
Kilin interkalasyonunda modifikasyon ajanının zincir uzunluğunun önemli olduğu literatürde ifade edilmiştir (Wang, 1998). Wang vd. çalışmalarında zincir uzunluğu farklı olan C12 ($C_{12}H_{25}NH_3^+$) ve C18 ($C_{18}H_{37}NH_3^+$) alkil amonyum katyonlarını kil modifikasyonunda kullanarak elastomerik PU kil nanokompozitleri üretmiş ve geniş açılı X-ışınımı kırınımı tekniği (WAXD) ile tabakalar arası mesafenin değişimini incelemiştir. Zincir uzunluğu fazla olan C18 modifikasyon ajanı kullanıldığı durumlarda tabakalar arası mesafenin C12'ye kıyasla daha fazla olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir.

Hidroksil grup varlığı

Dan vd. (2006) termoplastik PU/kil nanokompozitleri ile ilgili çalışmalarında hidroksil grubu içeren modifikasyon ajanı kullanıldığında dağılmış yapılı (eksfoliye) nanokompozitlerin elde edilebildiğini belirtmiştir. Modifikasyon ajanında hidroksil grubu bulunmadığında ancak interkale yapı elde edilebildiğini ifade etmişlerdir.

Alkil kuyruk sayısı

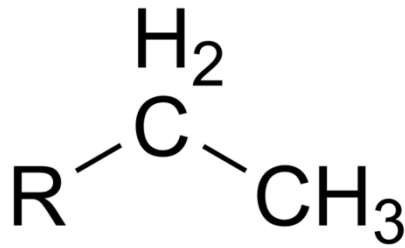
Chavarria ve Paul (2006) termoplastik PU kil nanokompozitleri için yaptıkları çalışmada modifiye kildeki amonyum iyonunun iki yerine tek alkil kuyruğuna sahip olduğunda kilin daha iyi dağılma davranışı sergilediğini göstermişlerdir. Şekil 2.9'da çeşitli modifikasyon ajanlarının yapıları gösterilmiştir.



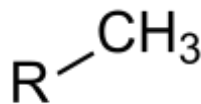
Şekil 2.9. Farklı modifikasyon ajanlarının yapıları

Etil, Metil grupların bulunması

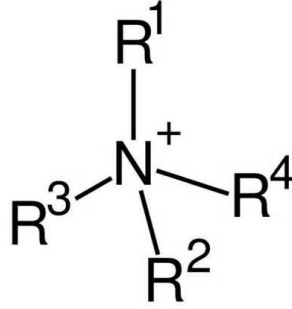
Chavarria ve Paul (2006) azota bağlı grubun hidroksietil grubu olmasının, hidroksimetil olmasına göre daha iyi dağılım sağladığını ifade etmişlerdir. Etil grup yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Metil grubu yapısı da Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Kuarternar alkilamonyum tuzları katyonik yüzey aktif malzemeleridir ve organokil hazırlanmasında en yaygın kullanılan organik bileşiklerdir (Şekil 2.12).



Şekil 2.10. Etil grup yapısı



Şekil 2.11. Metil grup yapısı



Şekil 2.12. Kuarterner amonyum yapısı (Breakwell vd.,1995)

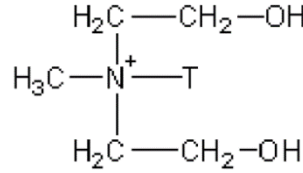
Organokil polimer nanokompozitleri söz konusu olduğunda kuarterner alkilamonyum tuzunun tipi kil minerali ve polimer arasındaki etkileşimi etkiler. Apolar polimerler (polipropilen, polietilen gibi) için kil mineralleri dialkil dimetilamonyum tuzları ile modifiye edilirken polar polimerler (poliamid ve PU gibi) alkil benzil dimetilamonyum tuzları veya alkil hidroksietilamonyum tuzları ile modifiye edilir. Çeşitli kuarterner amonyum tuzlarının yapıları ve kısaltmaları Çizelge 2.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı Kuarternet amonyum tuzlarının yapıları ve kısaltmaları

İsmi	Yapısı	Kısaltması
Setiltrimetil amonyum bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	CTMA
Tetradesiltrimetil amonyum bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	TDMA
Alkilbenzildimetil amonyum klorür	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3\text{Cl}$	ABDMA
Benziltrimetil amonyum klorür	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	BTMA
Benziltrietyl amonyum klorür	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	BTEA
Benziltribütül amonyum klorür	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3\text{Cl}$	BTBA
Feniltrimetil amonyum klorür	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	PTMA
Tetraetyl amonyum klorür	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NCl}$	TEAC
Tetrabütül amonyum klorür	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NCl}$	TBAC

Şekil 2.13’den görülebileceği gibi yaygın olarak kullanılan ABD menşeyli cloisite serisi killerde yalnızca C30B’de hidroksietil grubu bulunmaktadır. Yukarıdaki bilgiler

ışığında PU modifikasyonunda kullanılabilecek modifikasyon ajanının sahip olması gerekli özellikler Çizelge 2.2’de topluca gösterilmiştir.

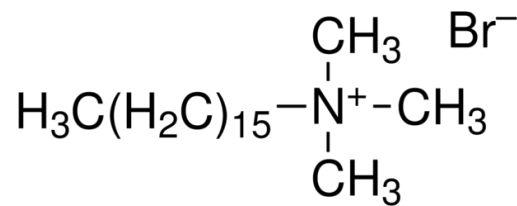


Şekil 2.13. Cloisite 30B yapısı

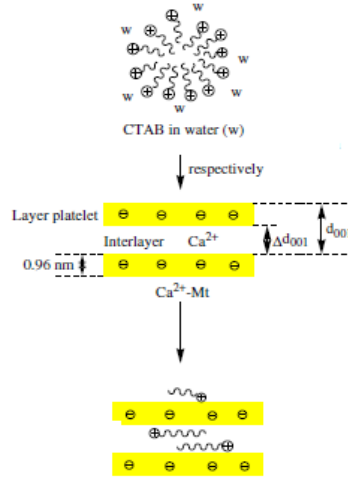
Çizelge 2.2. PU/Kil nanokompozit oluşturulmasında kullanılabilecek killerin iyi dağılım gösterebilmesi için sahip olması gerekli özellikler

Parametre	Kompozit oluşumuna etkisi	Kaynak
Organik modifikasyon ajanının zincir uzunluğu	Zincir uzunluğunun artması interkalasyon derecesini artırıyor	Wang (1998)
Hidroksil grup varlığı	Modifikasyon ajanında hidroksil grup olması halinde eksfoliasyon gerçekleşiyor. Hidroksil grup olmadığında ancak interkalasyon olabiliyor	Dan vd. (2006)
Alkil kuyruğunun sayısı	Alkil kuyruğunun sayısının bir olmasının daha iyi sonuç verdiği görülmüştür	Chavarria ve Paul (2006)
Etil veya metil grup varlığı	Hidroksietil grubunun metil grubundan daha etkili olduğu ifade edilmiştir	Chavarria ve Paul (2006)

Bu doktora tez çalışmasında görece uzun zincir yapısına sahip olması, alkil kuyruk sayısının tek olması, ekonomik olması ve kolay bulunabilirliği nedeniyle Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) modifikasyon ajanı olarak kullanılmıştır. CTAB’ in kimyasal yapısı Şekil 2.14’de gösterilmektedir. Modifikasyonun gerçekleşmesi ile CTAB moleküllerinin kil tabakaları arasına yerleşmesi şematik olarak Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kimyasal yapısı



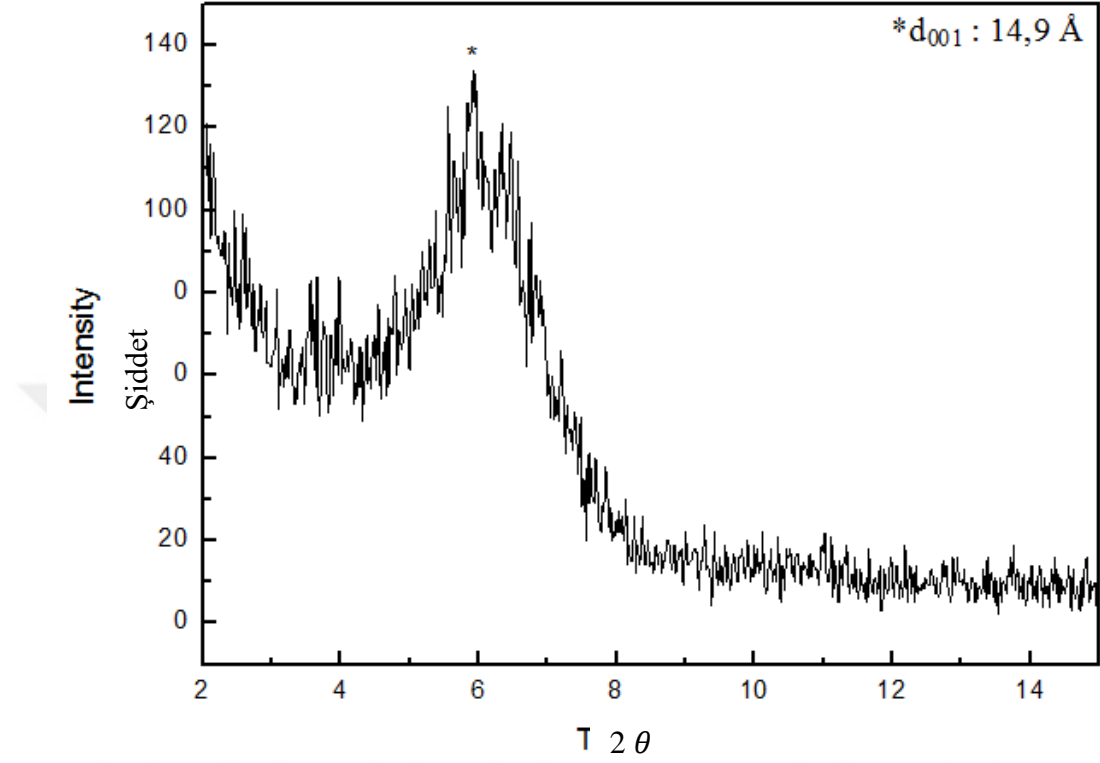
Şekil 2.15. Kilin CTAB ile modifiyasyonunun şematik gösterimi

Tezin bu bölümünde ülkemizden elde edilen kil ile başlanarak, bu kilin modifiye edilerek PU için uygun hale getirilmesi ve modifiye edilmiş kil kullanılarak sert PU'nun hücre boyutlarını küçültüp ısı iletiminin azaltılması hedeflenmiştir.

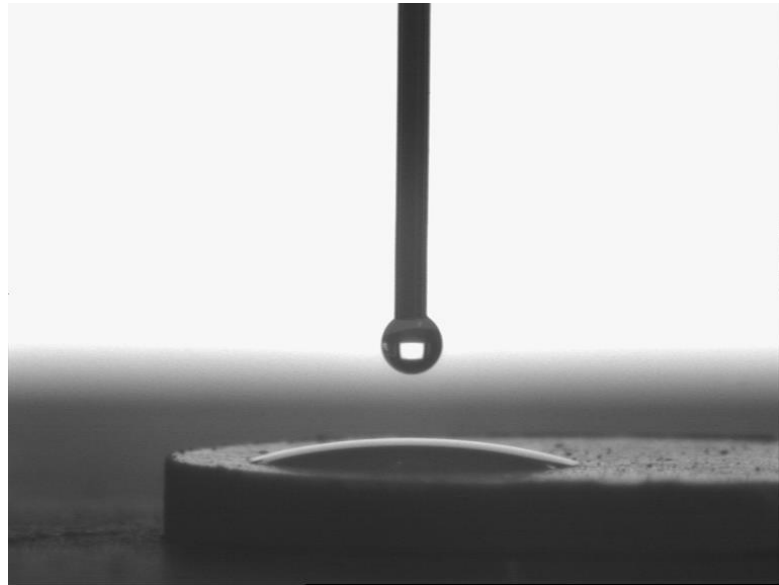
2.2.2. Deneysel Yöntem

Doktora tez çalışmasının bu bölümünde ülkemizdeki Esan (Eczacıbaşı) firmasının ürettiği saflaştırılmış montmorillonit esaslı bentonit kullanılmış, bu kilin modifikasyon işlemi için Çin'den Vtolo firmasının VTO-KURTEL marka CTAB modifikasyon ajanı tedarik edilmiştir. Modifikasyon süreci 6 Sigma yaklaşımı ile ele alınmış ve sürecin optimum koşulları belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda modifiye edilen kil'in, modifikasyonun etkinliğinin görülebilmesi için modifikasyon öncesi ve sonrası x-ışınları kırınımı (XRD) tekniği ve temas açısı ölçümü tekniği kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan montmorillonit esaslı Esan saflaştırılmış kilin tabakalar arası mesafe ölçümü Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Ölçüm sonucuna göre tabakalar arası mesafenin 14,9 Å olduğu belirlenmiştir. Temas açısı ölçümleri damla boyut analizörü (Krüss DSA 100) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.17). Kilin temas açısının 16° ve hidrofilik yapıda olduğu görülmektedir. Kilin tane boyut ölçümü Mastersizer tane boyut ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 2.18 ve Çizelge 2.3'de gösterilmiştir. Esan saflaştırılmış kilin diğer özellikleri Çizelge 2.4'de gösterilmiştir. Yoğunluk ölçümü Helyum piknometresi (Accupyc II 1340, Micromeritics) ile yapılmıştır. Katyon değişim

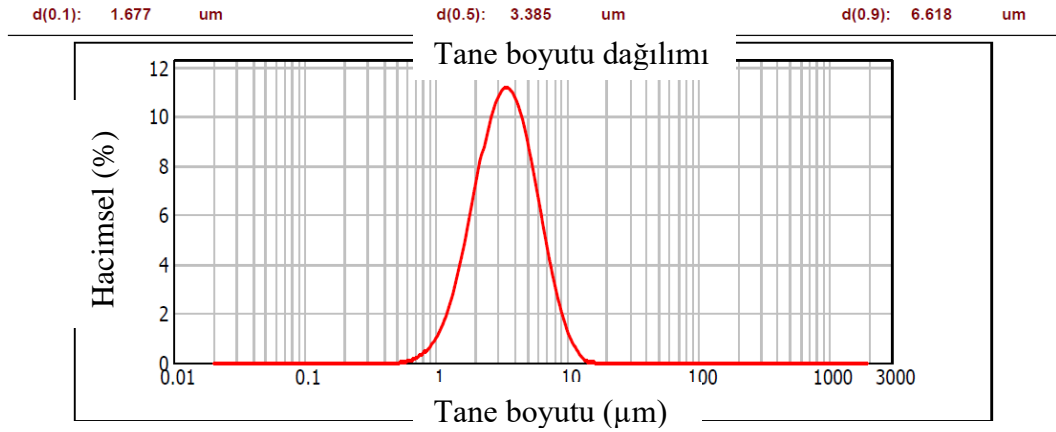
kapasitesi metilen mavisi yöntemi ile belirlenmiştir. Yüzey alanı Micromeritics ASAP 2420 cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 2.16. Esan saflaştırılmış kil x-ışınları kırınım eğrisi



Şekil 2.17. Esan saflaştırılmış kil temas açısı ölçüm görüntüsü



Şekil 2.18. Esan saflaştırılmış kil tane boyut ölçümü

Çizelge 2.3. Esan saflaştırılmış kil tane boyut ölçüm sonuçları

	Tane boyutu (µm)
d10	1,677
d50	3,385
d90	6,618

Çizelge 2.4. Esan saflaştırılmış kil özellikleri

Ölçülen özellik	Ölçüm sonucu
Yoğunluk	2,31 g/cm ³
Katyon değişim kapasitesi	76 mmol/100 gr kil
Yüzey alanı (BET)	62 m ² /g

Çalışmalarda karşılaştırma amacıyla ticari nano killer de tedarik edilmiştir. Bu amaçla tedarik edilen killer aşağıdaki gibidir. Bu killerin özellikleri ise Çizelge 2.5 – 2.8’de ve Şekil 2.19’da gösterilmiştir.

- Esan Nano Kil (Eczacıbaşı)
- Cloisite 30B (Southern Clay- ABD)
- Cloisite 15 (Southern Clay- ABD)
- Nanomer I.28E (Nanocor-ABD)

Çizelge 2.5. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin değişim kapasite ölçüm sonuçları

Kil kodu	Katyon değişim kapasitesi (mmol/100 g kil)
Esan saf kil	76
Cloisite 30B	66
Cloisite 15	57
Nanomer I.28E	54
Esan Nano	44

Çizelge 2.6. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin yoğunluk ölçüm sonuçları

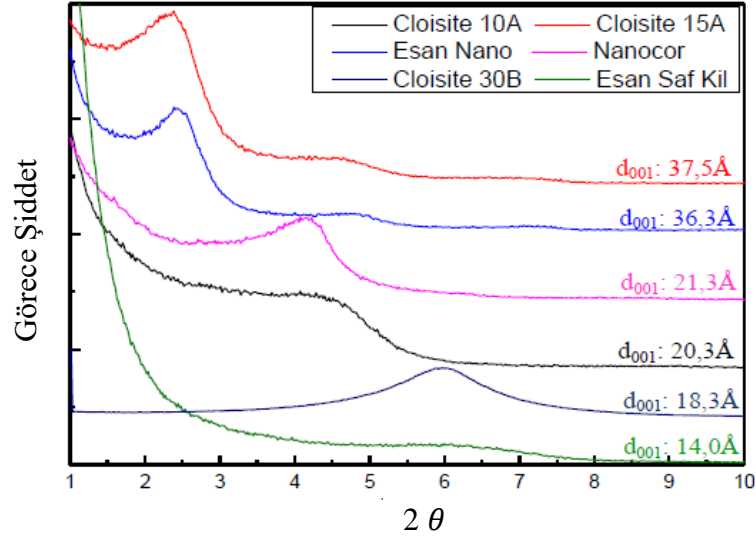
Kil kodu	Yoğunluk (g/cm ³)
Esan saf kil	2,31
Cloisite 30B	1,95
Cloisite 15	1,54
Nanomer I.28E	1,77
Esan Nano	1,43

Çizelge 2.7. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin kimyasal analiz sonuçları

Kil kodu	Si (%)	Al (%)	Mg (%)	Na (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)
Esan saf kil	67,5	13,1	3,9	0,8	1,5	2,4	1,3
Cloisite 30B	41,5	16,5	2,1	-	0,1	0,7	5,7
Cloisite 15	33,5	12,0	1,6	0,5	0,4	0,5	4,5
Nanomer I.28E	42,7	13,4	2,7	0,2	0,7	0,1	4,7
Esan Nano	41,8	8,6	2,5	-	0,6	0,6	1,0

Çizelge 2.8. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin yüzey alanı ölçüm sonuçları

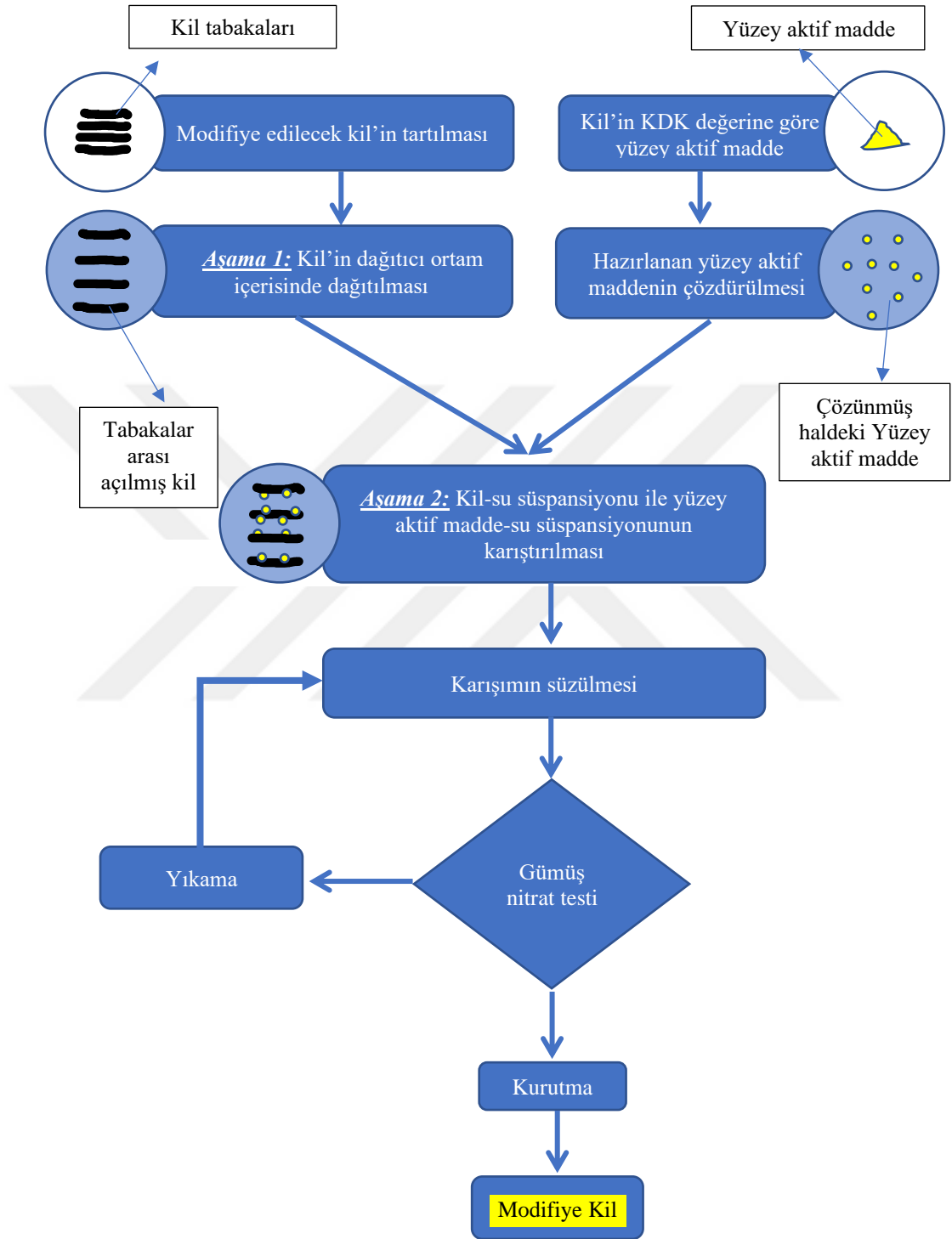
Kil kodu	Yüzey alanı (m ² /g)
Esan saf kil	62,06
Cloisite 30B	13,27
Cloisite 15	13,72
Nanomer I.28E	16,27
Esan Nano	23,66



Şekil 2.19. Çalışma kapsamında değerlendirilen ticari killerin tabakalar arası mesafe ölçüm sonuçları

2.2.2.1. Modifikasyon süreç parametrelerinin belirlenmesi

Modifikasyon süreci iki aşamalıdır. Birinci aşama kilin uygun koşullarda şişirilmesi, ikinci Aşama modifiye ajanlarının kil tabakaları arasına yerleştirilmesidir. Bu aşamalar Şekil 2.16'da gösterilmiştir. İlk aşamada kil uygun bir ortamda dağıtılarak tabakaların arasının açılması sağlanır. Kilin KDK değeri hesaplanır ve buna bağlı olarak yeterli gelecek miktarda modifikasyon ajanı su içerisinde çözülür. Çözünmüş haldeki modifikasyon ajanı ile tabakalar arası açılmış kil karıştırılır. Karıştırma süresi ve sıcaklığı da bir değişken olarak çalışmada ele alınmıştır. Modifikasyon ajanı karışma esnasında kil tabakaları arasına yerleşir.

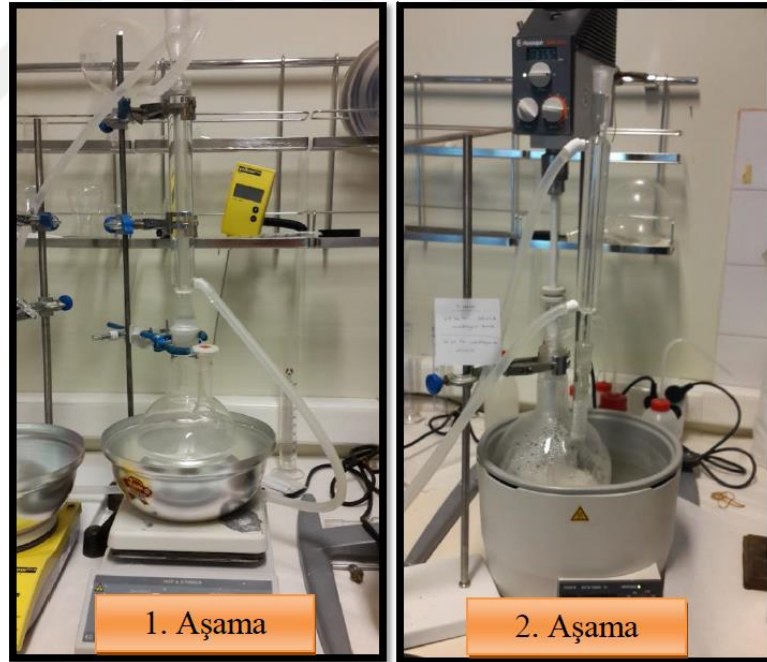


Şekil 2.20. Kil modifikasyon süreci

Modifikasyonda parametre optimizasyonu için 6 Sigma yöntemi ile deney planı çıkarılmıştır. Yapılan 6 Sigma deney parametreleri Çizelge 2.9’da gösterilmiştir. 6 Sigma metodolojisi kullanılarak yukarıdaki değişkenler için tasarlanan 144 adet deney yapılmıştır. Deneylerde kullanılan düzenekler Şekil 2.21’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Kil modifikasyonu 1.Aşama parametreleri

Parametreler	Değişken A	Değişken B	Değişken C	Değişken D	Değişken Sayısı
Kil:Dağıtıcı Oranı	1:10	1:25	1:50	1:100	4
Dağıtıcı Ortam Bileşimi	% 100 su	% 10 su-%90 metanol	%50 su-%50 metanol	% 90 su-%10 metanol	4
Dağıtıcı ortam sıcaklığı	Oda sıcaklığı (-25°C)	50°C	90°C	-	3
Dağıtma Süresi	1 saat	12 saat	24 saat	-	3
Toplam Deney Sayısı					144



Şekil 2.21. Kil modifikasyon aşamalarının deney düzenekleri

2.2.2.2. Killerin yüzey modifikasyonu

Doktora çalışmasında mümkün olduğunca yerli kaynaklar kullanılarak üretim amaçlandığından Eczacıbaşı Esan firmasından modifikasyon amaçlı montmorillonit esaslı saflaştırılmış kil tedarik edilmiştir. Tedarik edilen bu kilin modifikasyon için önemli görülen özelliklerinden katyonların oranı x-ışınları floresans (XRF) spektroskopisi yöntemiyle ölçülmüştür (Çizelge 2.10). Yapı içerisinde değişebilir katyonlardan kalsiyumun ve sodyumun bulunduğu ve bunlardan kalsiyumun daha yüksek oranda olduğu görülmektedir. Modifikasyon aşamasında sodyum ve kalsiyum gibi yer değişebilir katyonlar kilden ayrılarak yerlerine modifikasyon ajanının geçmesi beklenmektedir.

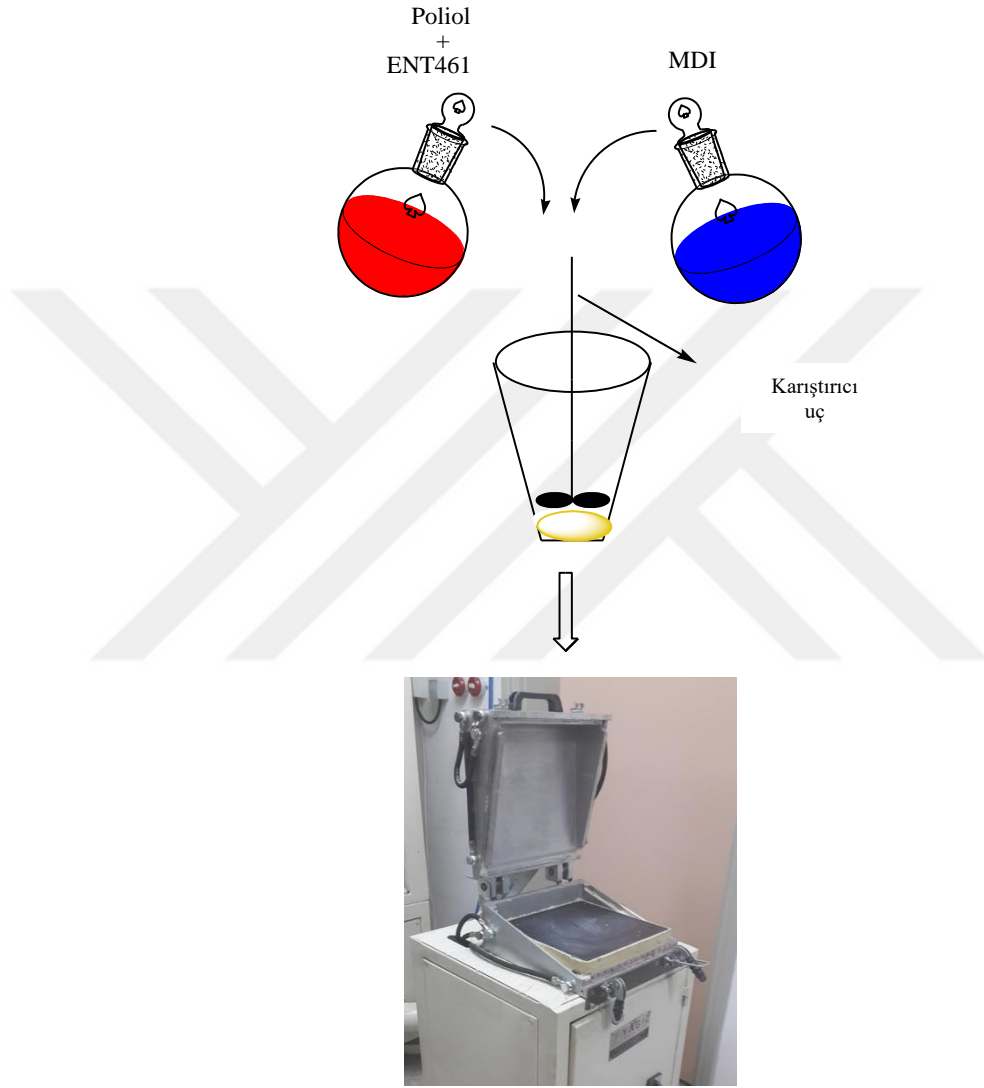
Çizelge 2.10. Eczacıbaşı Esan saflaştırılmış kil x-ışınları floresans analizi

Element	Ağırlıkça yüzdesi %
Si	67,46
Al	13,1
Mg	3,9
Na	0,78
K	1,50
Ca	2,36
Fe	1,33
Ateş Zaiyatı	9,23

2.2.2.3. Modifiye killerin PU köpük yapısına ve özelliklerine etkisi

Modifiye edilen kil polioliol-pentan karışımına hacimce %1,2 , %2,9 , %5,8 , %8,8 ve %11,7 oranlarında katkılanmış ve PU köpük yapısı ve buna bağlı özellikler incelenmiştir. Karışımlar Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde önce kilin polioliol-pentan karışımında mekanik olarak dağıtılması ve ardından Silverson marka L5M model yüksek kayma hızlı karıştırıcı ile 2 dakika dağıtılması şeklinde uygulanmıştır. Dökümler ise Şekil 2.22'de gösterilen su sirkülasyonlu ısıtmalı kalıba Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Viskozitenin artmasından dolayı % 11,7 değerinin üzerine çıkılmamıştır. Katkılama öncesi standart (katkısız) köpük hazırlanmıştır. Köpüklerin ısıl iletkenlikleri, basma mukavemetleri, açık hücre oranları ve hücre boyutları ölçülmüştür. Serbest döküm yöntemi şematik olarak Şekil 2.34'te gösterilmiştir. Elde edilen köpüklerin Isıl iletkenlik,

açık hücre oranları ve hücre boyutları Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde ölçülmüştür. Basma mukavemetleri ARÇELİK AŞ. Buzdolabı İşletmesi Karışım Laboratuvarı'nda ölçülmüştür.



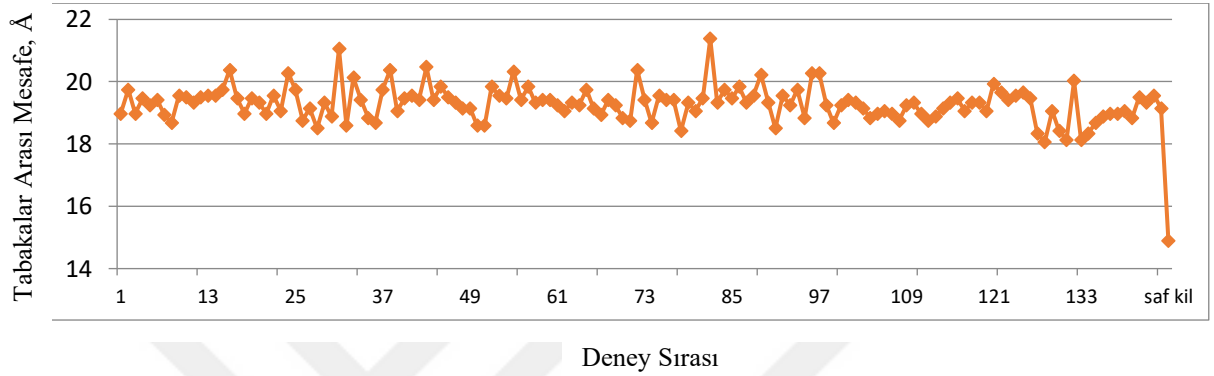
Şekil 2.22. Serbest döküm yöntemi

2.3. Sonuçlar

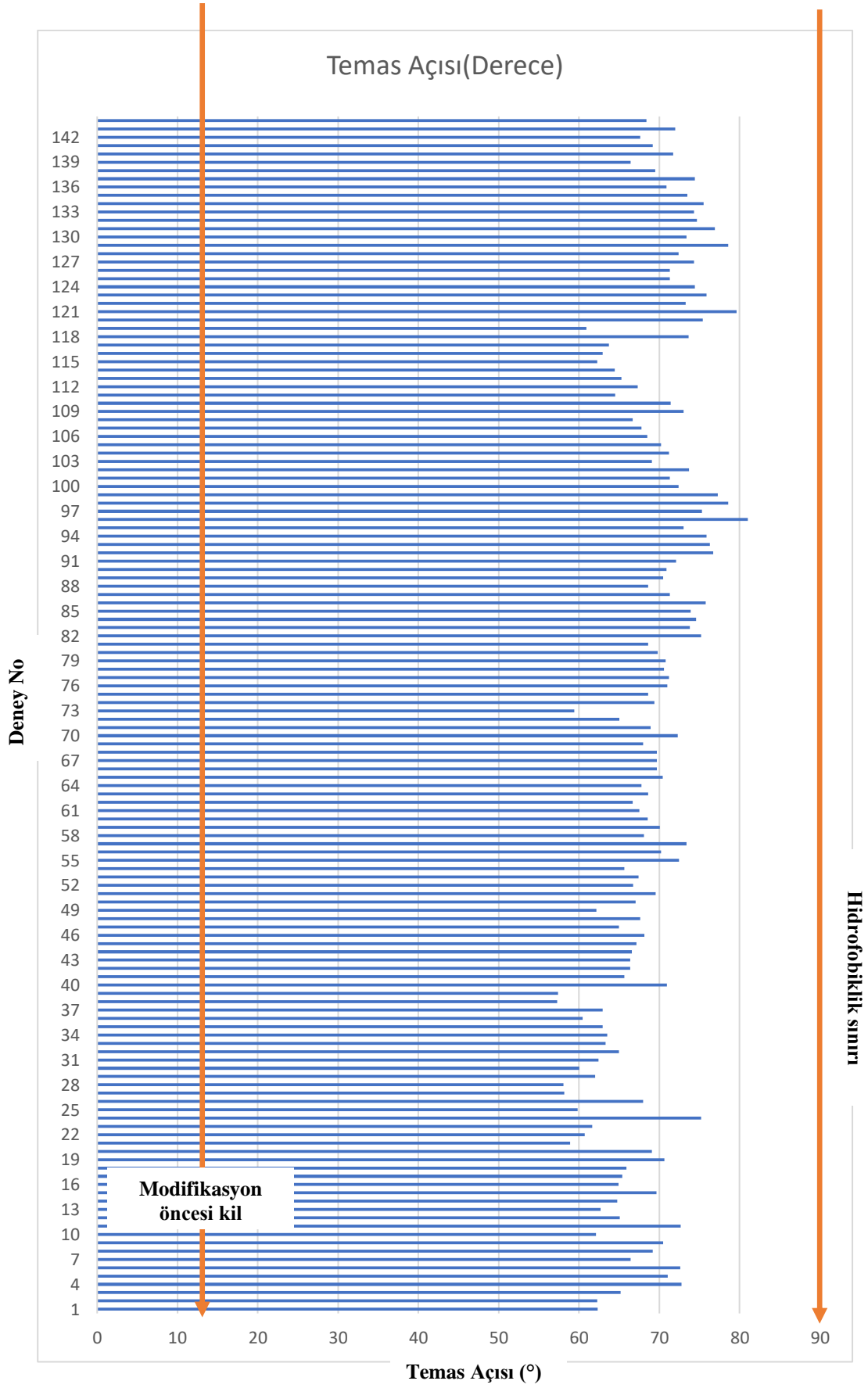
2.3.1. Modifikasyon basamağı süreç optimizasyonu

Birinci Aşama değişkenleri ve karakterizasyon sonuçları EK-1'de yer almaktadır. Modifikasyonun ilk aşaması için değerlendirilen değişkenler "kil dağıtıcı oranı, dağıtıcı ortam bileşimi, dağıtma süresi"dir. Modifikasyonun başarısının görülebilmesi için ise

yapılan deneylerde elde edilen modifiye killerin tabaka arası mesafe ve temas açısı değerleri ölçülmüştür. Tabaka arası mesafe için en iyi sonuç **21,38 Å** iken, temas açısı için en iyi sonuç **81°**dir. Tabakalar arası mesafe sonuçları grafik halinde Şekil 2.18’de gösterilmiştir. Hidrofobikliği gösteren temas açısı sonuçları ise Şekil 2.24’da gösterilmiştir.

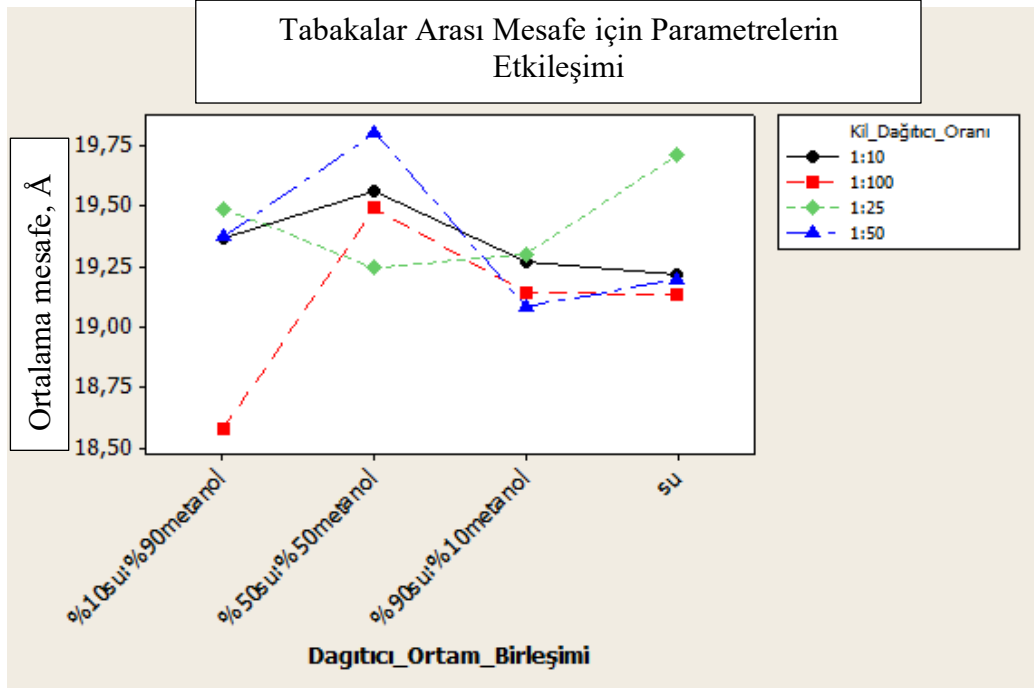


Şekil 2.23. 1.Aşama tabaka arası mesafe ölçüm sonuçları

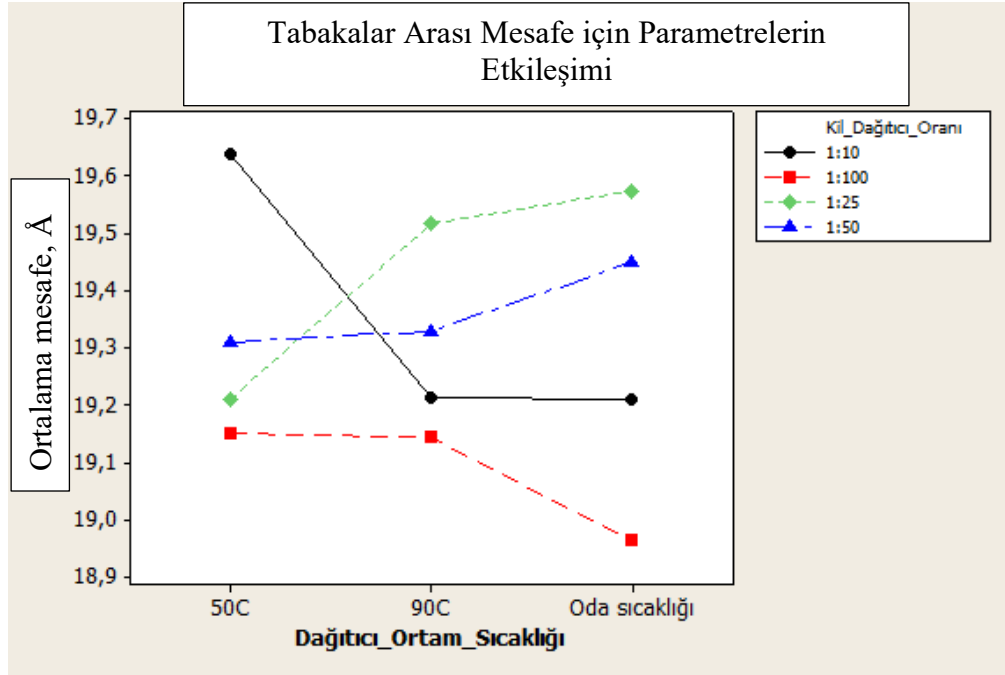


Şekil 2.24. 1.aşama temas açısı ölçüm sonuçları

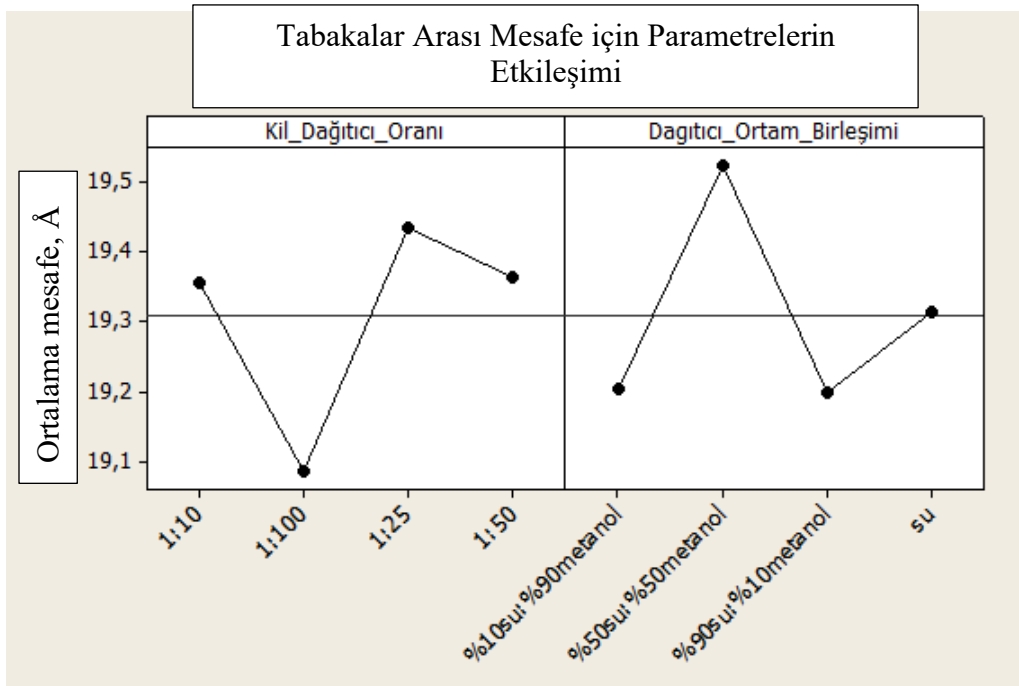
Analiz sonuçları Şekil 2.25 – 2.27’de gösterilmiştir. 6 Sigma sonuçları değerlendirildiğinde tabakalar arası mesafe üzerinde birincil etkiyi kil dağıtıcı oranının, ikincil etkiyi ise dağıtıcı ortam bileşiminin gösterdiği belirlenmiştir. Bu etkiler yanında kil dağıtıcı ortamı ile dağıtıcı ortam bileşiminin ikili etkisinin de olduğu görülmüştür. Bunun dışındaki etmenlerin tabakalar arası mesafe üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir. En yüksek tabaka arası mesafe olan 21,381Å’a bakıldığında bu sonuç değişkenlikler göz önüne alındığında 19,8865 Å +/- 1,36 olarak değerlendirilmiştir. Yukarıdaki bilgiler ışığında modifikasyonun ilk aşaması için tabakalar arası mesafeyi belirleyen optimum değerlerin Çizelge 2.11’de gösterildiği değerlerde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.25. Kil dağıtıcı ortam bileşimi ile tabakalar arası mesafe arasındaki 6 Sigma ilişkisini gösteren grafik



Şekil 2.26. Kil dağıtıcı ortam sıcaklığı ile tabakalar arası mesafe 6 Sigma ilişkisini gösteren grafik



Şekil 2.27. Kil dağıtıcı oranı, dağıtıcı ortam bileşimi ikili etkisinin tabakalar arası mesafe arasındaki 6 Sigma ilişkisini gösteren grafik

Çizelge 2.11. *En uygun modifikasyon parametreleri*

Parametre	Değer
Kil Dağıtıcı oranı	1:25
Dağıtıcı ortam Birleşimi	%50 su: %50 metanol
Dağıtıcı Ortam Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı
Dağıtma süresi	1 saat

6 Sigma analizinde yukarıda belirlenen etkilerin sonuç üzerinde etkilerinin kısıtlı olduğu da çalışmada görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkılarak sonuçlara etki eden deneyde belirlenen parametreler dışında faktörlerin olduğu değerlendirilmiştir. Modifikasyon ajanının eklendiği 2nci aşamaya 6 Sigma deney tasarımı yapılarak bu faktörlerin etkilerinin de belirlenmesi amaçlandı. Bu amaçla Çizelge 2.12’de görülen değişkenler belirlendi ve deneyler yapıldı.

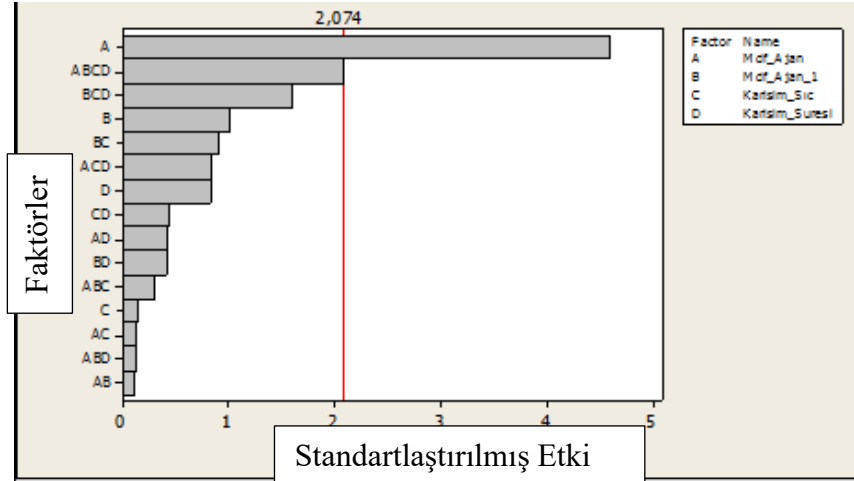
Çizelge 2.12. *İkinci aşama 6 Sigma deney faktörleri*

Değişken	Seviyesi
Modifikasyon ajan miktarı	KDK’ya oranla 1 ve 2 katı
Dağıtıcı ortam	Su; % 50 su- % 50 metanol
Karışım sıcaklığı	25 °C; 80 °C
Karışım süresi	1 saat; 4 saat

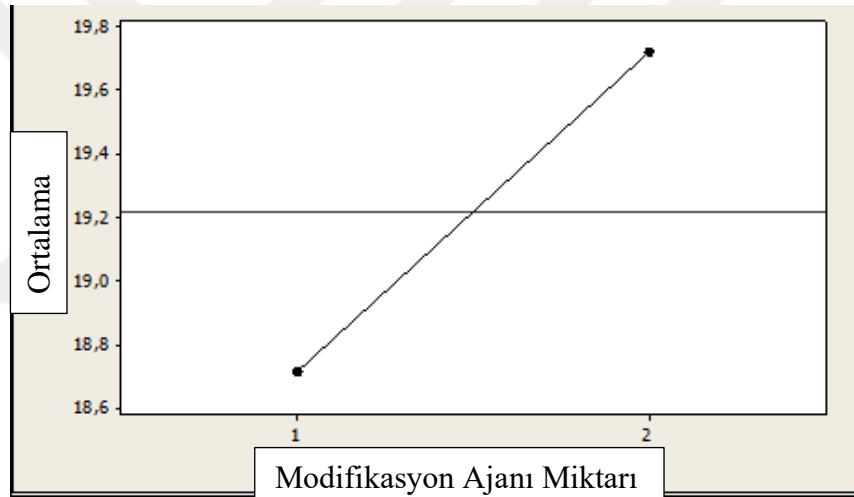
Yapılan deneyler ile elde edilen modifiye killerin tabakalar arası mesafede değişkenliği ve hidrofobiklik ölçümleri yapılmıştır. Tabakalar arası mesafe sonuçları ve temas açısı ölçüm sonuçları Çizelge 2.13’de sunulmuştur. Tabakalar arası mesafe ölçümleri 6 Sigma metodolojisi ile değerlendirildiğinde Şekil 2.28 ve 2.29’da gösterilen sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan değerlendirmede belirlenen 4 değişkenden yalnızca A değişkeninin yani modifikasyon ajan miktarının tabakalar arası mesafe üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Diğer değişkenlerin etkisi ise düşüktür. Modifikasyon ajan miktarının etkisi ise Şekil 2.29’da gösterilmiştir.

Çizelge 2.13. İkinci aşama 6 Sigma deneyleri

Sıra No	Modifikasyon Ajan Miktarı (KDK'ya oranla)	Modifikasyon Ajan Dağıtıcı Ortamı	Karışım Sıcaklığı, °C	Karışım Süresi, saat	Tabakalar Arası Mesafe, Å	Temas Açısı Ölçüm sonuçları, Derece
1	1	Su	25	1	18,22	79,37
2	2	Su	25	1	19,56	71,95
3	1	% 50su-% 50metanol	25	1	18,5	77,53
4	2	% 50su-% 50metanol	25	1	20,89	76,96
5	1	su	80	1	18,84	72,5
6	2	su	80	1	19,94	68,23
7	1	% 50su-% 50metanol	80	1	18,93	78,63
8	2	% 50su-% 50metanol	80	1	18,76	70,04
9	1	su	25	4	19,42	78,83
10	2	su	25	4	20,79	66,08
11	1	% 50su-% 50metanol	25	4	19,24	72,17
12	2	% 50su-% 50metanol	25	4	20,38	69,27
13	1	su	80	4	18,89	79,73
14	2	su	80	4	19,56	75,26
15	1	% 50su-% 50metanol	80	4	17,75	79,43
16	2	% 50su-% 50metanol	80	4	20,28	66,42
17	1	su	25	1	18,76	79,8
18	2	su	25	1	18,51	66,94
19	1	% 50su-% 50metanol	25	1	18,42	79,31
20	2	% 50su-% 50metanol	25	1	19,24	70,3
21	1	su	80	1	18,76	80,69
22	2	su	80	1	20,23	66,37
23	1	% 50su-% 50metanol	80	1	18,51	70,96
24	2	% 50su-% 50metanol	80	1	19,15	71,41
25	1	su	25	4	18,22	74,19
26	2	su	25	4	19,51	67,74
27	1	% 50su-% 50metanol	25	4	18,51	74,23
28	2	% 50su-% 50metanol	25	4	18,26	65,73
29	1	su	80	4	18,67	73,32
30	2	su	80	4	19,94	72,5
31	1	% 50su-% 50metanol	80	4	18,97	73,71
32	2	% 50su-% 50metanol	80	4	19,75	71,5
33	1,5	su	52,5	2,5	20,03	74,61
34	1,5	% 50su-% 50metanol	52,5	2,5	19,47	73,79
35	1,5	su	52,5	2,5	19,89	72,02
36	1,5	% 50su-% 50metanol	52,5	2,5	19,37	76,4
37	1,5	su	52,5	2,5	19,33	75,73
38	1,5	% 50su-% 50metanol	52,5	2,5	18,84	73,06



Şekil 2.28. Deney faktörlerinin etkisi



Şekil 2.29. Modifikasyon ajan miktarının tabakalar arası mesafe üzerinde etkisi

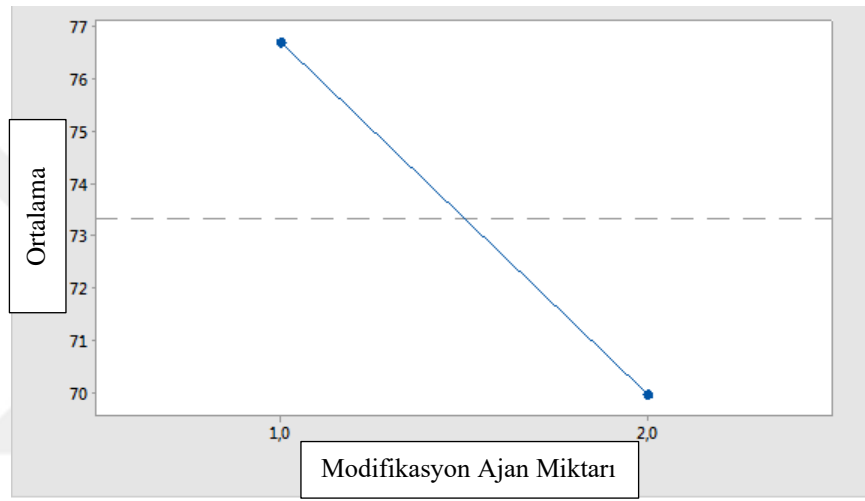
Modifikasyon ajan miktarı arttıkça tabakalar arası mesafenin daha da açıldığı görülmektedir. Modifikasyon ajanının kil tabakalarına bağlanarak tabakaları birbirinden ayırdığı ve bu nedenle ajan miktarı arttıkça tabakalar arası mesafenin de açıldığı görülmektedir. Kil modifikasyonunda 2'nci aşama temas açısı ölçüm sonuçları 6 Sigma metodolojisi ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda oluşan regrasyon modeli aşağıdaki gibidir:

$$\text{Ortalama Temas Açısı} = 89,17 - 6,73 * \text{Modifikasyon Ajanı Miktarı} - 0,0886 * \text{Karışım Sıcaklığı} - 2,303 * \text{Karışım Süresi} + 0,0356 * \text{Karışım sıcaklığı} * \text{Karışım Süresi}$$

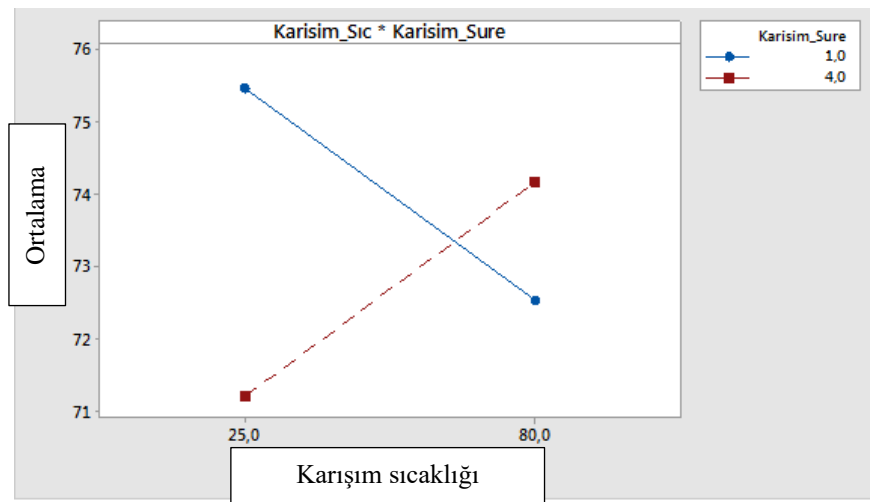
(2.1)

Bu denklemde 89,17 değişmez katsayıdır. Modifikasyon ajanı, karışım sıcaklığı ve karışım süresi denklemde bağımsız değişkenlerdir. Bu bağımsız değişkenlerin önünde yer alan katsayılara bakıldığında en büyük etkiye modifikasyon ajan miktarının sahip olduğu görölmektedir. Modifikasyon ajan miktarı denklemde yol göstericidir.

Bu faktörlerin temas açısına olan etkileri Şekil 2.30 ve Şekil 2.31’de yer almaktadır. Modifikasyon ajan miktarının temas açısı ölçüm sonuçlarına etkisine (Şekil 2.30) bakıldığında, 1 KDK değeri ile hazırlanan modifiye killerin 2 KDK ile hazırlanan modifiye killere göre daha yüksek temas açılara sahip olduğu görölmektedir.



Şekil 2.30. Modifikasyon ajan miktarının temas açısı ölçüm sonuçlarına etkisini gösteren regresyon grafiği



Şekil 2.31. Karışım sıcaklıkları ve sürelerinin temas açısı ölçüm sonuçlarına etkisini gösteren regresyon grafiği

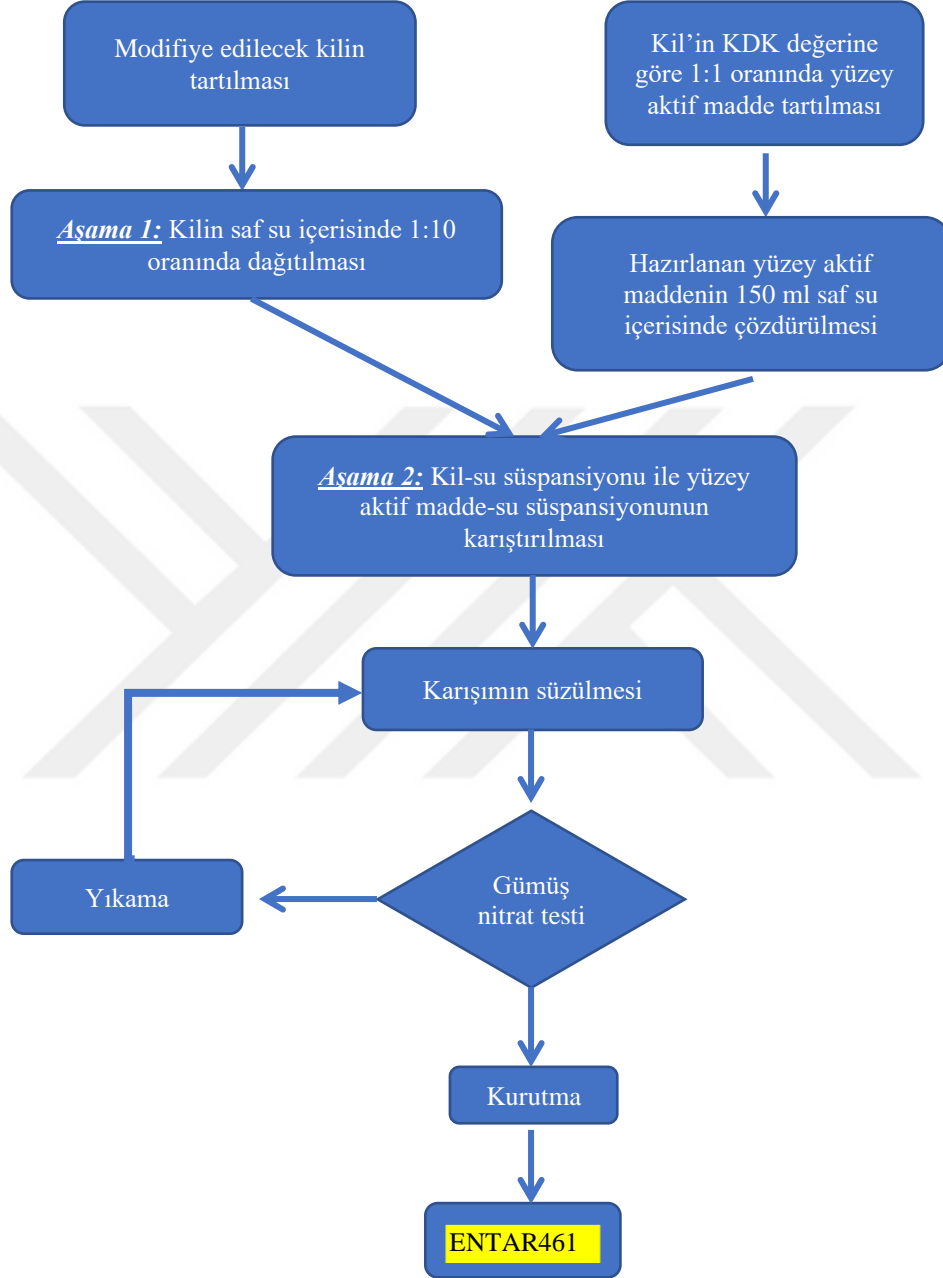
Şekil 2.26’da karışım sıcaklıkları ve karışım sürelerinin ikili etkileşimleri sonucu ortaya çıkan temas açılarına ilişkin grafik yer almaktadır. Şekilde temas açısının yüksek olduğu iki nokta vardır. Biri 4 saat 80°C’de gerçekleştirilen modifikasyonlara aitken diğeri 1 saat 25°C’de gerçekleştirilen modifikasyonlara aittir. Zamandan ve enerjiden tasarruf sağlamak amacıyla 1 saat 25°C’de gerçekleştirilen modifikasyon süreci ilerleyen denemelerde kullanılmak üzere seçilmiştir. Bu şartlar altında optimum modifikasyon parametreleri belirlenmiştir (Çizelge 2.14)

Çizelge 2.14. *Belirlenen optimum deney koşulları*

Sıra Numarası	Çalışma numarası	Modifikasyon Ajan Miktarı	Dağıtıcı Ortam Bileşimi	Karışım Sıcaklığı	Karışım Süresi	Temas Açısı
1	1	1	su	25	1	79,37
17	17	1	su	25	1	79,8

Hidrofobiklik açısından değerlendirdiğimizde ise modifikasyon ajan miktarı artışının hidrofobikliği düşürdüğü gözlemlenmiştir. Diğer parametrelerin hidrofobiklik üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde hem tabaka arası açıklık hem de temas açısı yüksek olması amaçlanırsa optimum modifikasyon ajanı kullanımının önemli olacağı görülmektedir.

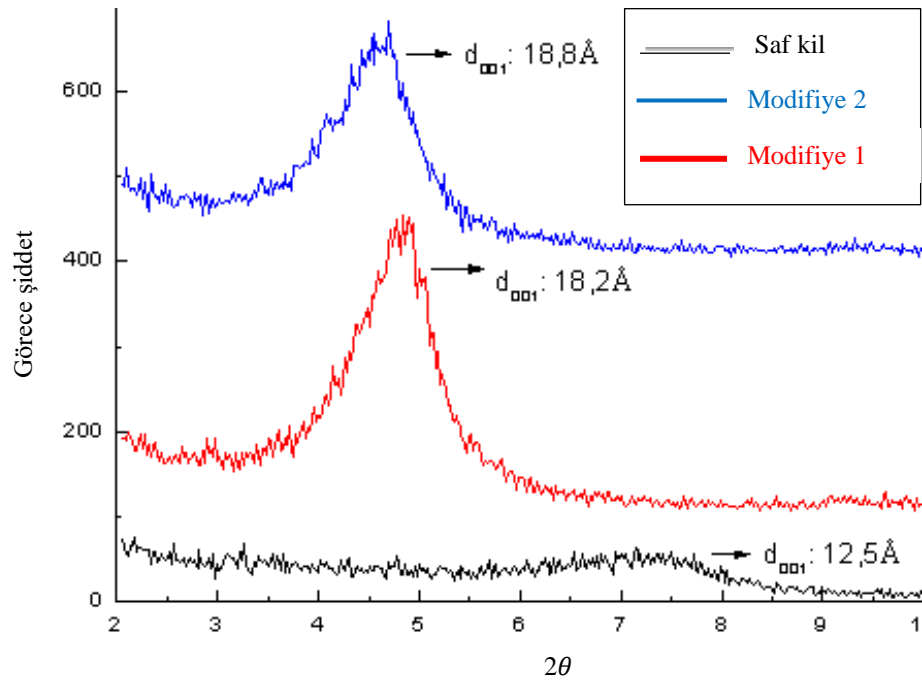
Yukarıdaki bilgiler ışığında aşağıdaki modifikasyon sürecine karar verilmiştir. Modifikasyon süreci Şekil 2.32’de gösterilmiştir.



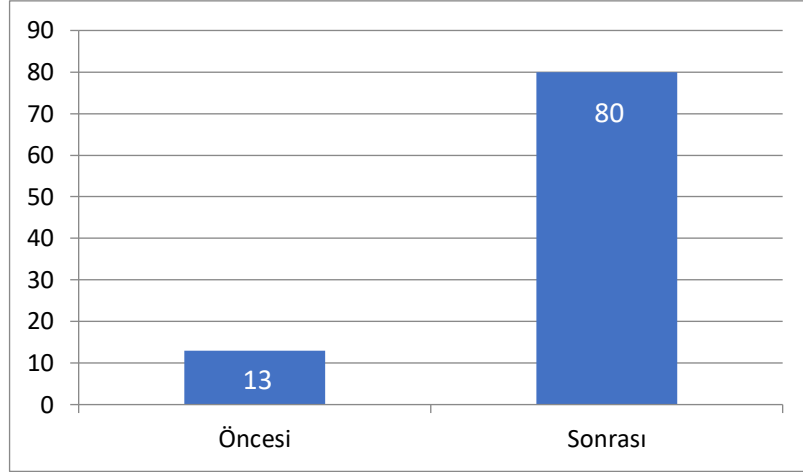
Şekil 2.32. Kilin katyonik yüzey aktif madde ile modifikasyon sürecinin şematik gösterimi

2.3.2. Kil yüzey modifikasyonunun tabakalar arası mesafe ve hidrofobikliğe etkisi

Yapılan modifikasyonlarla Esan Saflaştırılmış kilin tabakalar arası mesafesi 12,5 Å' dan 18 Å üzerine çıkmıştır (Şekil 2.33). Modifikasyon sonrasında temas açısında önemli artış sağlanmıştır. Modifikasyon sonrası temas açısındaki değişim Şekil 2.34'de gösterilmiştir. Modifikasyonla birlikte kil yapısının neredeyse hidrofobik yüzey özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Seçilen parametreler doğrultusunda modifiye kile ENTAR461 kodu verilmiştir ve PU köpük üretimi için yapılacak serbest döküm çalışmaları üretilen bu kille yapılmıştır.



Şekil 2.33. Modifikasyon öncesi ve sonrası tabakalar arası mesafedeki değişim

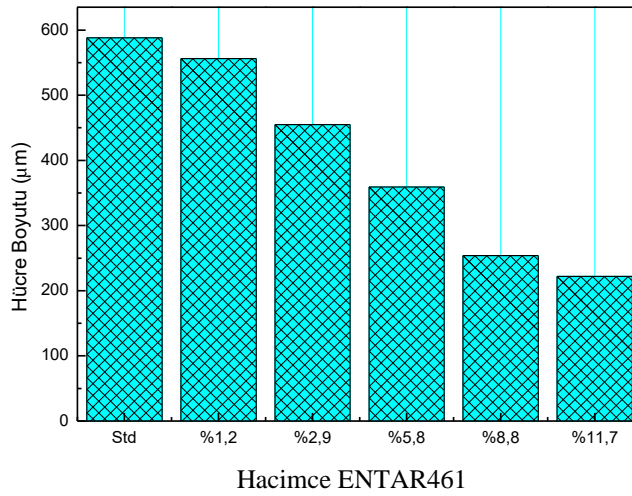


Şekil 2.34. Modifikasyon ile kilin temas açısındaki değişim (Derece)

2.3.3. Modifiye killerin PU köpük yapısına ve özelliklerine etkisi

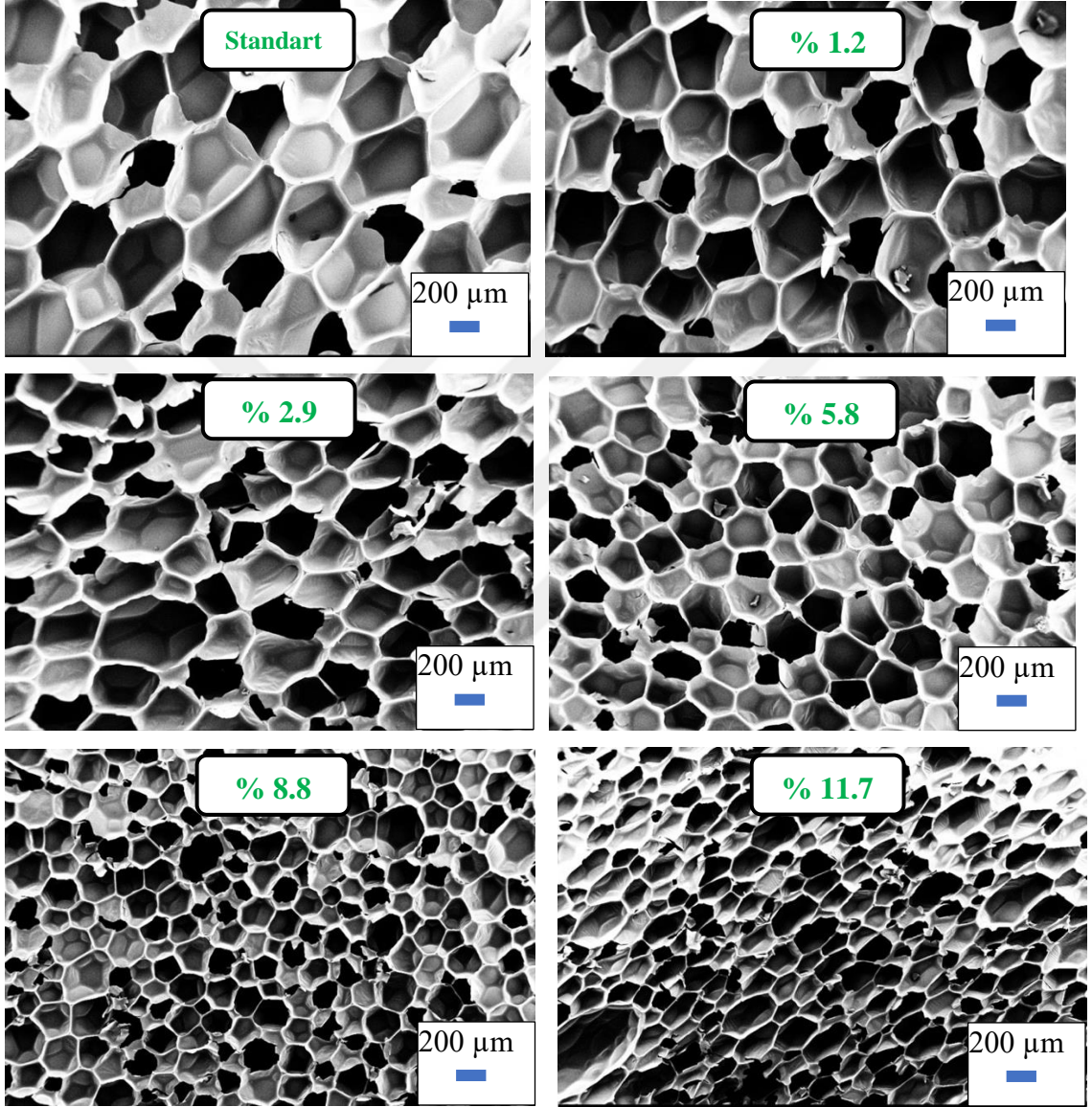
Köpüklerin hücre yapılarının incelenmesi için köpükler üzerinden ısı iletim yönünden Şekil 3.2’de gösterilen şekilde alınan örnekler Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan ZEISS Ultra Plus marka taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiştir.

Hazırlanan köpüklerin ısı iletkenlikleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Linseis 300 ısı iletim ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Köpüklerin basma mukavemetleri Arçelik firmasında bulunan Zwick Roell evrensel test cihazında test edilmiştir. ENTAR461 katkılı PU köpüklerin ortalama hücre boyut değişim grafiği Şekil 2.35 ’de sunulmaktadır.



Şekil 2.35. ENTAR461 katkılı PU hücre boyut grafiği

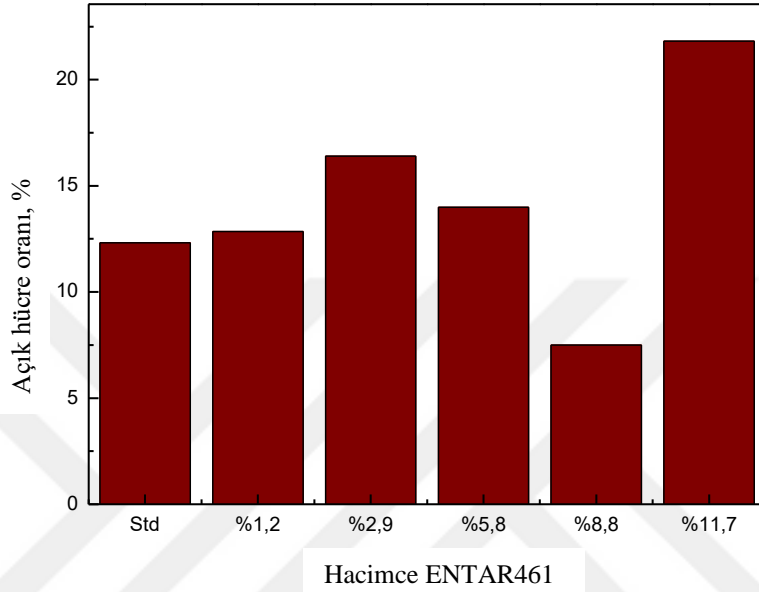
ENTAR461 katkılı killerin farklı katkı oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 2.36'da gösterilmiştir. Katkı oranı arttıkça hücrelerin küçüldüğü görüntülerden de net bir şekilde anlaşılmaktadır.



Şekil 2.36. ENTAR461 katkılı PU köpüklerin SEM görüntüleri

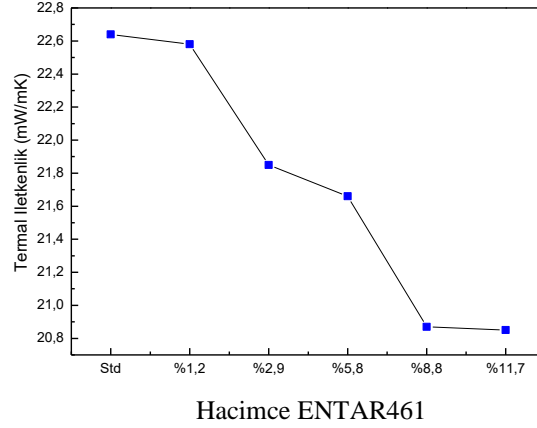
Hücre pencere alanı ve kolonların boyundaki azalma hücre boyutunda azalmaya sebep olmaktadır. Kil katkısından dolayı hücre boyutlarında azalma gözlenmektedir. Kil partikülleri hücre boyutunu azaltmada 2 role sahiptir. İlk rol gaz kabarcıkları için nükleasyon ajanı görevi görmeleri ve ikinci rol kil partiküllerinin birbirleriyle

birleşmelerinin azalmasından dolayı viskozitedeki artıştır (Mondal ve Khakhar, 2007). Hücre boyutlarındaki değişim grafiğinde ısı iletkenlik grafiğiyle benzer şekilde PU'ya katılan kil oranının artmasıyla hücre boyutlarının azaldığı gözlenmektedir. ENTAR461 katkı PU köpüklerin açık hücre oranları değişim grafiği Şekil 2.37'de sunulmaktadır.



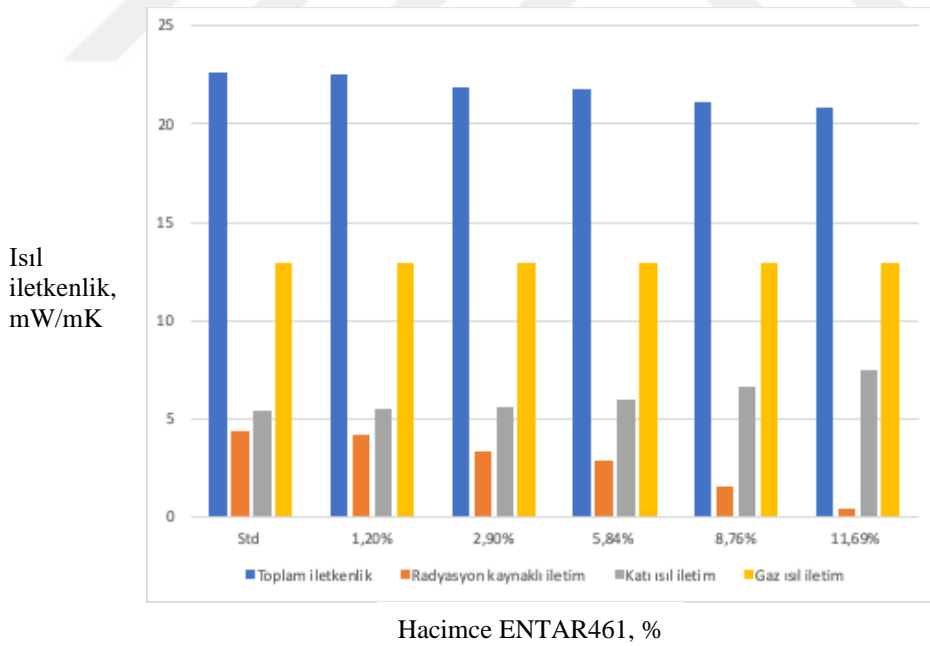
Şekil 2.37. ENTAR461 katkı PU açık hücre oranı grafiği

Şekil 2.37'de katkı oranının artmasıyla açık hücre oranlarında genel bir artış gözlenmektedir. Yapı içerisinde kil tabakalarının artışı hücrelerin patlamasına ve kapalı olan hücrelerin açık yapıya dönüşmesine sebep olabilir. Sert PU köpükten üstün performans elde etmek için köpüğün mümkün olduğunca kapalı yapıda olması ve bu yapıyı koruması istenir. ENTAR461 katkı PU köpüklerin ısı iletkenlik değişim grafiği Şekil 2.38'de sunulmaktadır.



Şekil 2.38. ENTAR461 katkılı PU ısı iletkenlik grafiği

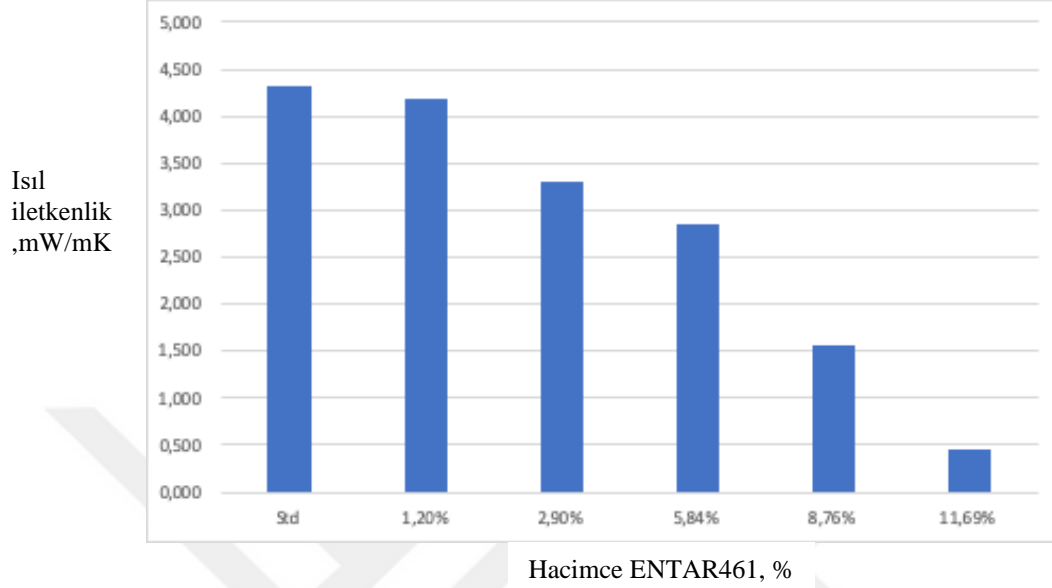
ENTAR461 kilinin PU'ya farklı hacimsel oranlarda katkılanması ile ısı iletkenlikte gözle görülür bir azalma olmuştur. En düşük ısı iletkenlik değeri hacimce %11,7 kil katkılanması ile gözlenmektedir. %11,7 oranında yapılan katkılama ile standart köpüğe göre ısı iletkenlikte %8'lik bir azalma söz konusudur. ısı iletkenlik sonuçlarının iletim tiplerine bağlı olarak ayrımı ise Şekil 2.39'da sunulmuştur.



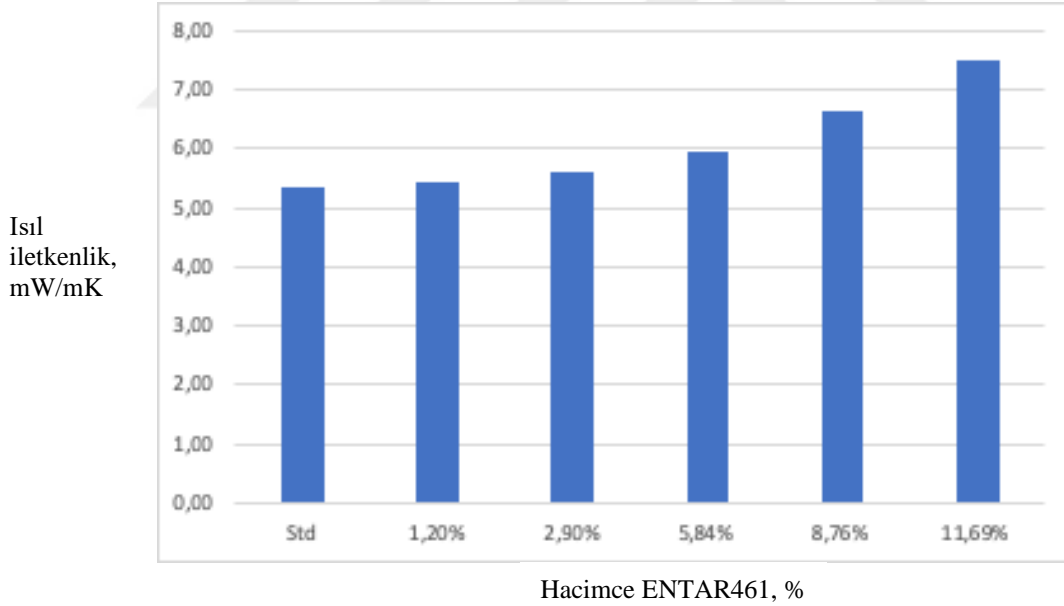
Şekil 2.39. ENTAR461 katkılı PU ısı iletkenlik iletim tiplerine ayrılmış grafik

ısı iletim tiplerinden özellikle ışımaya ile iletimin azaldığı gözlemlenirken, katı iletiminin bir miktar arttığı görülmektedir. Işıma ile iletme ayrı olarak baktığımızda ise Şekil 2.40'daki sonucu görmekteyiz. Şekil incelendiğinde ışımaya ile iletimin % 54

oranında azaldığı görülmektedir. Katı iletimin ise (Şekil 2.41) % 40 civarında arttığı görülmektedir.



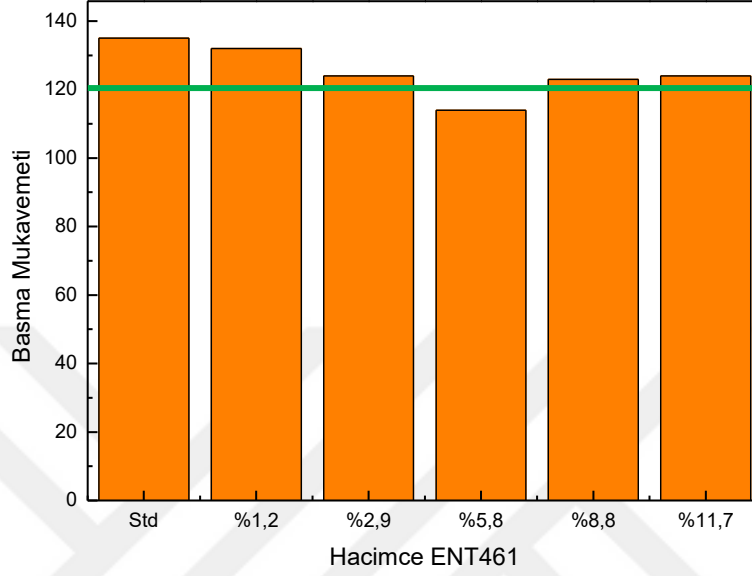
Şekil 2.40. ENTAR461 katkılı PU ısı iletkenlik grafiği - Işıma kaynaklı iletim



Şekil 2.41. ENTAR461 katkılı PU ısı iletkenlik grafiği - Katı iletimi

ENTAR461 katkılı PU köpüklerin basma mukavemet değişim grafiği Şekil 2.42’da sunulmaktadır. Bir buzdolabı için sert PU köpüğün ısı iletkenlik katsayısı önemli olduğu kadar basma mukavemeti özelliği de önemlidir. Çünkü bir buzdolabı gövdesinin sağlamlığı ve uzun ömürlü oluşu için yeterli mukavemete sahip PU köpük önemli bir unsurdur. Genel olarak buzdolabı sektöründe PU’nun basma mukavemetinin 120

N/mm²'den büyük olması istenmektedir. Şekil 2.42 incelendiğinde olarak farklı hacim oranlarında ENTAR461 kilinin PU'ya katkılanması ile basma mukavemetlerinin genel olarak istenilen değerlerde olduğu görülmektedir.



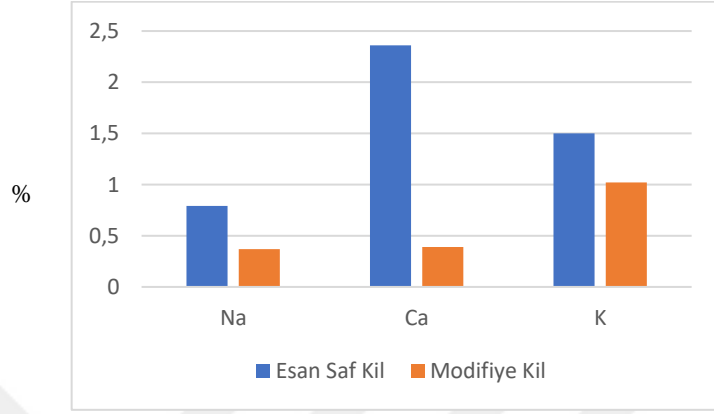
Şekil 2.42. ENTAR461 katkılı PU basma mukavemet grafiği

2.4. Değerlendirme ve Tartışma

Bu bölümde, PU hücre yapısının değiştirilmesi için nanokil katkısı üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla yerli kil kaynaklarından başlanarak modifikasyon süreci ele alınmış ve belirlenen modifikasyon süreci uygulanarak ENTAR461 nano kili geliştirilmiştir. ENTAR461 nanokil yapı olarak temas açısı modifiye edilmemiş kile göre % 615 (13°'den 80°'ye) arttırılmış ve PU yapısının tabakalar arasında girebilmesi için de tabakalar arası mesafesi de % 44 (12,5 Å'den 18 Å'ye) arttırılmıştır. Hidrofobikliği yüksek ve tabakalar arası mesafesi arttırılmış nano kilin PU özelliklerine etkisi incelenmiştir. PU özellikleri arasında ısıl iletkenlik, basma mukavemeti, kapalı hücre oranı özellikleri değerlendirilmiştir. % 10 kil katkısı ile hücre boyutu 330 mikrondan 230 mikron'a düşürülmüş ve buna bağlı olarak da ısıl iletkenlik % 3 oranında düşmüş, basma mukavemetinin ve kapalı hücre oranının da olumsuz etkilenmediği görülmüştür.

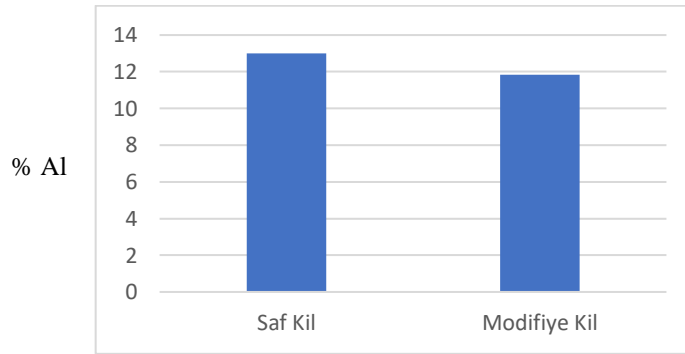
Hidrofobikliğin artışı değerlendirildiğinde, Sposito ve Prost (1982) su moleküllerinin adsorplanmasının, ki bu hidrofobikliği göstermektedir, büyük ölçüde yer değişebilir katyonlar tarafından kontrol edildiğini belirtmişlerdir. Modifikasyon ile yer değişebilir katyonların değişimi Şekil 2.43'de gösterilmiştir. Buradan da

görülebileceği gibi değişebilir katyonların en önemlileri olan sodyum (Na), kalsiyum (Ca) ve potasyum (K), toplam %4,65'den %1,78'e düşürülmüştür. Bu %62'lik bir düşüşe tekabül etmektedir. Hidrofobikliğin artmasının sebeplerinden en önemlisi bu değişimdir.



Şekil 2.43. Değişebilir katyonların modifikasyon ardından değişimi

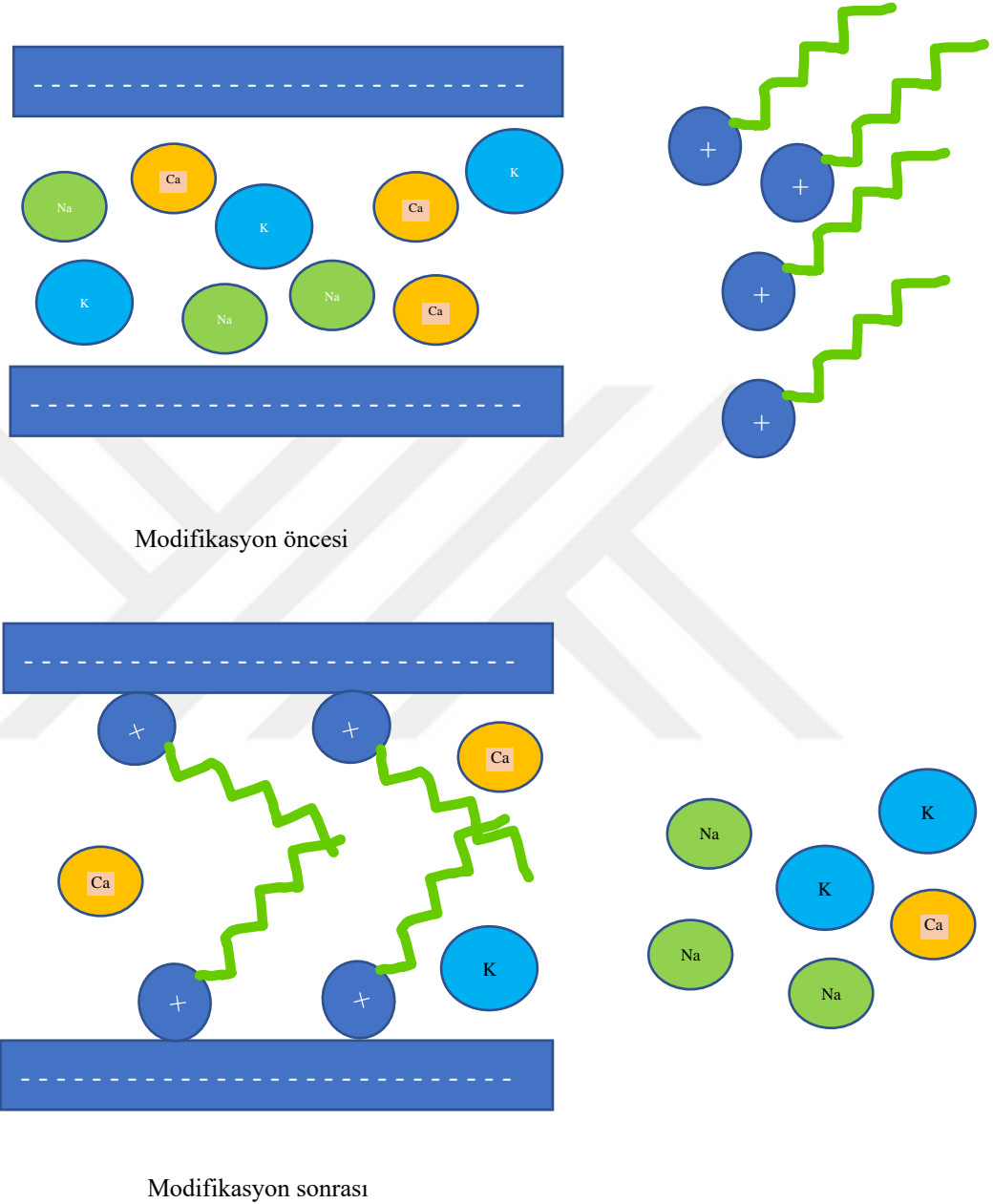
Sposito ve Prost (1982) Al-O yüzey oksijenlerinin güçlü hidrojen bağları oluşturmasının beklendiğini ifade etmiştir. Chen (1976) sentetik zeolitlerde alüminyum miktarının artışının hidrofobikliği arttırdığını bulmuştur. Doktora çalışmasında modifikasyonun ardından alüminyum miktarında da düşme olduğu görülmektedir (Şekil 2.44). Alüminyum oranında yaklaşık %10 azalma sağlanabilmiştir. Bu azalmanın da hidrofobikliğin artışına etkisi olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 2.44. Alüminyum oranının modifikasyon ardından değişimi

Killerde tabakalar arası mesafeyi belirleyen tabaka arasına giren yapıların molekül büyüklükleridir. Örneğin potasyum Si/Al tetrahedral tabakasındaki boşluğun aynı büyüklüğünde olması nedeniyle ara tabaka genişlemesine yol açamaz. Ara tabakaya eşit olmayan büyüklükte katyonların girmesi halinde bir ara tabaka mesafesi oluşur. Tabakalar arasındaki genişliğin artmasını süreç olarak Şekil 2.45 ile gösterebiliriz. Şekil

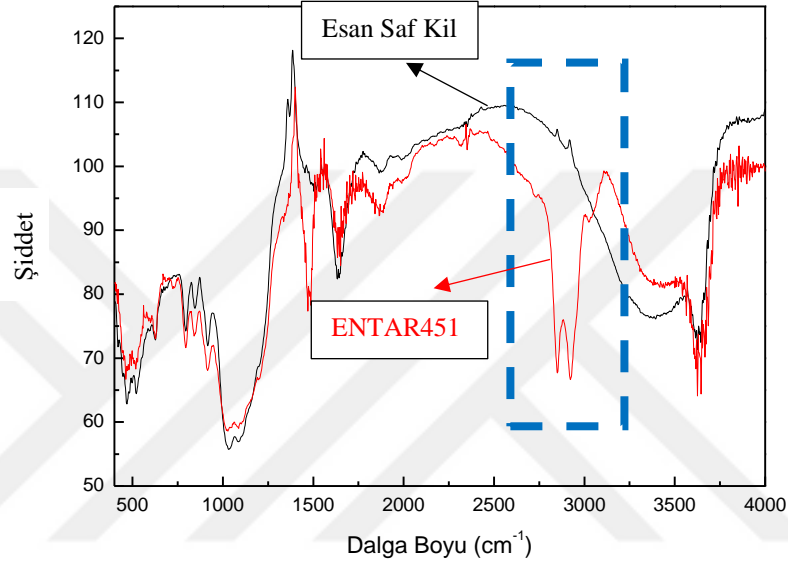
2.43’de verildiği gibi katyon sayılarının düşmüş olması yapı arasına katyonlar yerine uzun zincirli modifikasyon ajanlarının girdiğinin göstergesidir. Uzun zincirleri nedeniyle tabakalar arası mesafenin de açılması beklenen bir sonuçtur.



Şekil 2.45. Katyon yer değişimi ile tabakalar arası mesafenin açılması şematik gösterimi

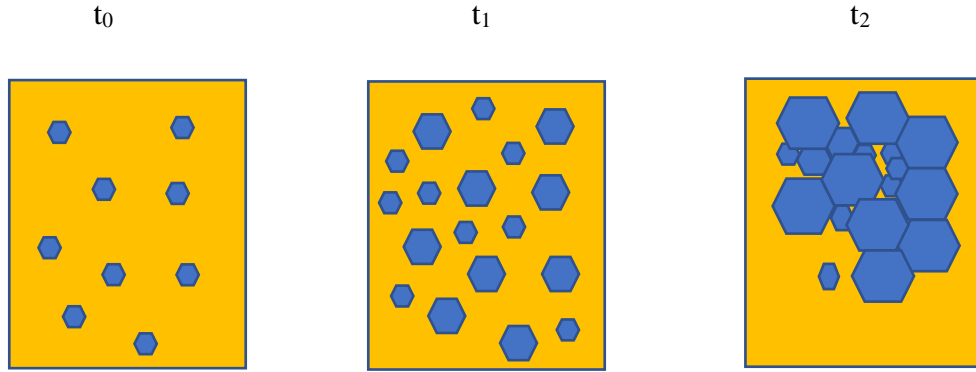
Modifikasyon ile kimyasal bağların değişimi de incelenmiştir. İnceleme Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan Shimadzu IR Tracer 100 model FTIR cihazı ile modifikasyon öncesi ve sonrası bağ yapısı incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 2.46’da sunulmuştur. Spektrumda 529 cm^{-1} Si-O bağı, 692 cm^{-1} Kuartz, 836 cm^{-1} AlMgOH bağı, 875 cm^{-1} AlFeOH, 915 cm^{-1} AlAlOH, 1035

cm^{-1} Si-O düzlemsel, 1113 cm^{-1} Si-O düzlem dışı, 1639 cm^{-1} OH hidrasyon, 3440 cm^{-1} OH hidrasyon, 3623 ve 3697 cm^{-1} ise OH gerinim bağlarına denk gelmektedir (Patel vd. 2006). Özellikle 3000 cm^{-1} bölgesine yakın bölgelerde modifikasyon ardından yeni bağ yapılarının oluştuğu görülmektedir. Bu bölgedeki bağların CH_2 ve CH_3 bağları olduğu bilinmektedir. Buradan yola çıkarak modifikasyon ardından modifikasyon ajanlarının kil tabakları ile bağ oluşturduğu değerlendirilmiştir.

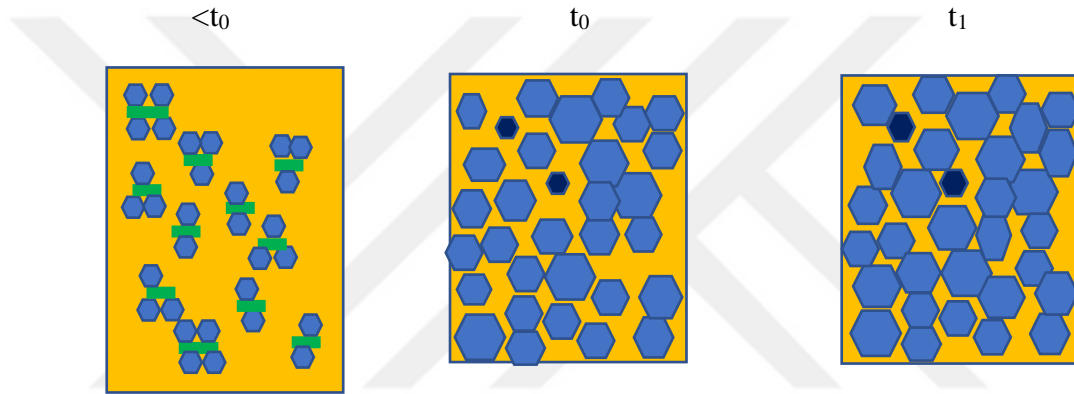


Şekil 2.46. Modifikasyon öncesi ve sonrası kil bağ yapıları

PU yapısında ortalama hücre boyutunun düşmesi mekanizma olarak Şekil 2.46 ve 47’de gösterildiği şekliyle açıklanabilir. Homojen çekirdeklenme söz konusu olduğunda (katkısız) Şekil 2.47’de görüldüğü gibi bir hücre oluşumu ve büyümesi süreci olması beklenir. Bu durumda önce çekirdeklenenler büyürken, süreç içinde daha geç çekirdeklenenler ise daha küçük hücreler olarak kalır. Şekil 2.48’de ise heterojen çekirdeklenme için ilave yüzeylerin olması durumunda sürecin nasıl ilerleyeceği gösterilmektedir. Bu durumda çekirdeklenme için gerekli enerji çok daha az olacağından çekirdeklenme homojen duruma göre daha erken gerçekleşecek ve çekirdeklenme yüzeyleri katkılar tarafından sağlanacaktır. Bu anlamda ne kadar fazla yüzey sunulabilirse o kadar fazla çekirdeklenme imkanı olacaktır.

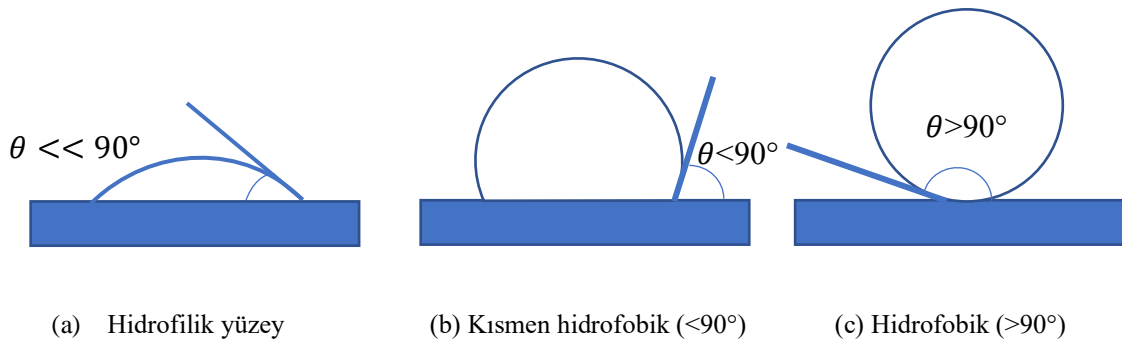


Şekil 2.47. Homojen çekirdeklenme ve tane büyümesi



Şekil 2.48. Heterojen çekirdeklenme ve tane büyümesi

Çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için yüzeyin de çekirdeklenmeye müsait olması gerekir. Bunu da sağlayacak olan hidrofobik yüzeylerdir. Hidrofobik olması halinde yüzeyde oluşan kabarcığın büyüüp gelişmesi şansı daha fazla olacaktır (Şekil 2.49). Doktora çalışmasında geliştirilen ENTAR461 kili hidrofobik olmamasına rağmen 80° temas açısına sahip olması nedeniyle çekirdeklenme için hidrofilik kile kıyasla çok daha iyi bir yüzey sunmaktadır. Süreç sırasında heterojen çekirdeklenme yanında homojen çekirdeklenme de devam etmektedir.



Şekil 2.49. Yüzey hidrofobikliğine bağlı olarak kabarcık oluşumu

ENTAR461'in yüzey alanı 35,1 m²/g olduğundan hacimce % 8,8 kil katkılandığında yüzey olarak doktora çalışmasında kullanılan kalıp içerisinde 592 m²'lik bir kil yüzeyi sağlanmış olmaktadır. Oluşan hücrelerin dodekahedron (Şekil 2.50) olduğu bilgisinden bilinen kalıp alanı için belirli bir hücre boyutunda kaç adet hücrenin olması gerektiği hesaplanabilir. Dodekahedron'un alan ve hacim formülleri (2.2)'de gösterildiği gibidir. Formülde "a" bir kenarın ölçüsünü göstermektedir.

$$V = \frac{15+7\sqrt{5}}{4} a^3 \quad (2.2)$$

$$A = 3\sqrt{25 + 10\sqrt{5}} a^2 \quad (2.3)$$

$$Diyagonal \ ölçü = a\sqrt{3} \quad (2.4)$$

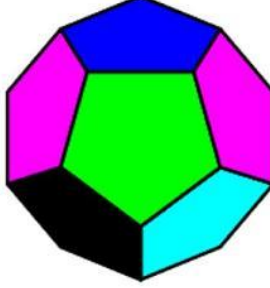
Dökümlerde kullanılan kalıp 4950 cm³ 'dür. 200 mikrometrelik (µm) bir hücrenin kenar ölçüsü formül 2.4'den hesaplanabilir. Buradan hesapla 200 µm bir hücrenin kenarı 115 µm olacaktır. Bir kenarı 115 mikron olan bir dodekahedron hücrenin toplam yüzey alanı 2,73X10⁻³ cm² ve hacmi de 1,165X10⁻⁵ cm³ olarak hesaplanmıştır. Kalıbın hacmi 4950 cm³ olduğundan bu kalıp içerisinde 4,25X10⁸ adet hücre bulunabilir. Dodekahedron'un çekirdeklenmesi bir yüzeyinin çekirdeklenme ajanı üzerine teması ile başlayacağını düşünürsek hesaplanan sayıdaki hücre için yaklaşık 10⁵ cm²'lik bir heterojen çekirdeklenme ajan yüzeyi gerekmektedir. Doktora çalışmasında kullanılan yüzdelere göre sisteme verilen çekirdeklenme ajan yüzey alanı Çizelge 2.15'deki gibidir:

Çizelge 2.15. Kullanılan yüzdelere göre sisteme verilen çekirdeklenme ajan yüzey alanları

Standart	%1,2	%2,9	%5,8	%8,8	%11,7
-	7,93*10 ⁵ cm ²	19,83*10 ⁵ m ²	39,66*10 ⁵ m ²	59,5*10 ⁵ m ²	79,3*10 ⁵ m ²

Bu hesaplamadan bakıldığında yeterli miktarın en an 8 katı yüzeyin sisteme sağladığı görülmektedir. Ancak bu hesaplamada kil'in BET yüzey ölçümüne göre tüm

alanlarının aktif çekirdeklenmeye katkı verdiği varsayılmaktadır ki bunun gerçekleşme ihtimali düşüktür.



Şekil 2.50. Dodekahedron yapısı

Estravis vd. (2016) çalışmalarında nano kil olarak Southern Clay firmasının Cloisite 30B kilini kullanarak sert PU hücre yapısını ve ısıl iletkenlik özelliğinde değişimi incelemişlerdir. Çalışmalarında ağırlıkça %0,5 ,1 , 3 ve 5 oranlarında kili poliöl içerisine katmışlardır. Cloisite 30B'nin yoğunluğunun $1,98 \text{ g/cm}^3$ olduğu göz önüne alınırsa bu oranlar hacimsel olarak yaklaşık yarı yarıyadır, yani %0,25, 0,5, 1,5 ve 2,5 oranlarında nanokil kullanılmıştır. Bu oranlardan doktora çalışmasında 1,2 ve 2,9 değerleri ile karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlar görülmektedir:

Çizelge 2.16. Estravis vd.larının çalışması ile doktora çalışması sonuçları karşılaştırılması

İncelenen yapı ve özellik	Estravis vd.	Doktora çalışması sonuçları
Ortalama hücre boyutu		
Katkısız	470 μm	580 μm
% 1.2	-	550 μm
% 1.5	360 μm	-
% 2.5	370 μm	-
% 2.9	-	450 μm

İki çalışmanın sonuçları karşılaştırıldığında Estravis vd.larının çalışmasında elde edilen en düşük ortalama hücre boyutu 360 μm olarak gerçekleşmiş ve bu katkısız'a oranla % 7,65'lik bir iyileşme göstermiştir. Doktora çalışmasında benzer oranlarda % 7,7 iyileşme sağlanabilmiş ancak diğer çalışmadan farklı olarak katkı oranı arttırıldıkça iyileşme daha da artmıştır. Doktora çalışmasında ulaşılabilen maksimum hücre boyutu

küçülmesi % 38'lerdedir. Bu değer Estravis vd.larının sonuçlarından çok daha iyi seviyededir. Estravis vd.daşlarının çalışmasında hücre boyut dağılımlarının değişimi (histogram) de incelenmiştir. Çalışmalarında hücre boyutunun nanokil katkısı ile azaldığı ve dağılımın genişlediği görülmektedir. Katkı oranı arttıkça ortalama hücre boyutu azalsa da ortalama boyuttan çok daha büyük hücrelerinin sayısında da artış görülmektedir. Heterojen çekirdeklenme olması durumunda homojen çekirdeklenmenin de aynı zamanda olabilmesi nedeniyle çekirdek boyutlarının dağılımının homojen çekirdeklenmeye göre genişlemesi anlamlıdır. Belirli bir katkı oranından sonra hücre birleşmesi olabileceği yönünde bir ipucu vermektedir. Estravis vd.nın çalışmasında kullanılan Cloisite 30B kili ile ENTAR461'in bazı özellikleri karşılaştırılmıştır. ENTAR461 Cloisite30B'ye kıyasla oldukça yüksek yüzey alanına sahiptir. Bunun yanında temas açısı da daha yüksektir, daha hidrofobiktir. Bu anlamda polimer yapısı ile daha uyumlu olduğu değerlendirilebilir. Daha yüksek oranlarda katılabilmesinin açıklaması bu uyum olarak değerlendirilebilir. Cloisite 30B'nin yüzey alanının ENTAR461'e göre yaklaşık 3 kat düşük olması ve hidrofobikliğinin de daha düşük olması heterojen çekirdeklenme yüzeyi olarak etkinliğinin ENTAR461'e göre düşük olması beklenir.

Çizelge 2.17. Cloisite 30B ve ENTAR461 özellikleri karşılaştırma tablosu

ÖZELLİKLER	CLOISITE 30B	ENTAR461
B.E.T. Yüzey alanı	13,27 m ² /g	35,1 m ² /g
Tabakalar arası mesafe	18,8 Å	18 Å
Temas açısı	72±3° (Van Hooghten vd. 2014)	80°

Mondal ve Khakhar (2006) çalışmalarında kil katkılı sert PU köpük üretimi ve özelliklerini çalışmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları killer Southern Clay firmasının Cloisite 30B ve Cloiste Na⁺ killeridir. Mondal ve Khakhar çalışmalarında her iki kil katkısının da hücre boyutunu düşürdüğünü göstermiş ve buna bağlı olarak mekanik özellikleri incelemişlerdir. Basma mukavemetlerinin kil katkısı ile arttığını ifade etmişlerdir. Çalışmalarında kil katkısının hücre boyutunu düşürebilmesinin iki sebebi olabileceğini belirtmişlerdir. Bunlar gaz kabarcıkları için çekirdeklenme yeri olarak davranabilmeleri ve ortam viskozitesini arttırarak hücre birleşmesini azaltmaları. Çalışmalarında yükselme yönüne paralel yönde basma mukavemetinin artmasına karşın, yükselme yönüne dik yönde basma mukavemetinin neredeyse sabit kaldığını

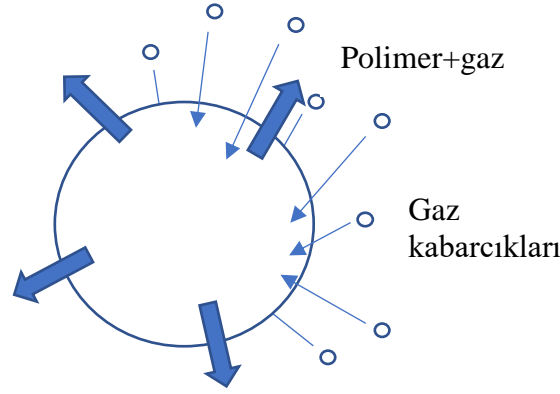
göstermişlerdir. Doktora çalışmasında basma mukavemeti ölçümleri yükselme yönüne dik yönden yapılmıştır. Çalışmada basma mukavemetinde önemli bir farklılık olmaması Mondal ve Khakhar çalışması ile örtüşmektedir. Viskozite artışı çekirdek büyümesinde önemli rol oynamaktadır. Kritik hücre boyutunu aşarak oluşabilen çekirdek içinde gaz bulunduracaktır. Bu çekirdeğin içerisine polimer matris içinde bulunan diğer gaz kabarcıkları da difüze olacaktır. Gaz kabarcıklarının difüzyonu ile çekirdek büyümek isteyecektir. Bu noktada polimer-gaz bileşiminin viskozitesi etkili olacaktır. Yüksek viskoziteye sahip bir ortamda hem gaz kabarcıkları çekirdeğin içine difüze olmakta güçlük çekecek hem de çekirdek büyümekte zorlanacaktır. Büyüyebilmesi için yüzey gerilimini aşabilmesi gerekecektir. Bu da daha fazla gazın içine difüze olabilmesi ve içeride oluşan basıncın dış basıncı yenebilecek seviyeye gelmesi ile olabilecektir. Ramesh (2004) kritik çekirdeğin yarı çapı için aşağıdaki formülü vermiştir.

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad (2.5)$$

Bu formülde σ , yüzey gerilimini ifade etmektedir. ΔP , ise basınç farkını göstermektedir. Serbest döküm tekniğinde basınç farkını yaratan unsur karıştırma değildir. Yüzey gerilimi (viskozite) arttıkça oluşacak kritik çekirdeğin de daha büyük olması gerekecektir. Kritik çekirdeğin oluşabilmesi için gerekli Gibbs serbest enerjisi ise aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir.

$$N = f_0 C_0 e^{\left\{ \frac{-\Delta G_{hom}^*}{kt} \right\}} \quad (2.6)$$

Bu formülde f_0 , gaz moleküllerinin kritik bir çekirdeğe katılma frekansını, C_0 , ise gaz konsantrasyonunu göstermektedir. Yapı içerisinde gaz moleküllerinin miktarı bu anlamda önemlidir. Karıştırma yöntemi sistem içerisine hava kabarcıkları katması nedeniyle gaz konsantrasyonunu da arttırmaktadır (Ramesh, 2004). Doktora çalışmasında kullanılan yüksek kayma hızlı karıştırıcılar yapı içerisine daha çok hava kabarcığı katma potansiyeline sahiptir. Ortamın sıcaklığı ve viskozitesi ise gaz moleküllerinin kritik çekirdeğe katılma frekansını etkilemektedir. Viskozitenin yüksekliği katılmayı da güçleştirmektedir. PU reaksiyonu ekzotermik olması nedeniyle çözeltinin ısınması ile gaz molekülleri de daha hareketli olacak ve kritik çekirdeklere daha kolay katılabilecektir.



Şekil 2.51. Polimer içerisinde oluşan gaz kabarcığının büyümesi

Akkoyun ve Suvacı (2016) çalışmalarında farklı oksit malzemelerin sert PU köpük içine katılanmasının reolojik özelliklere ve mikroyapıya etkilerini çalışmışlardır. Çalışmalarında hücre boyutlarının düşürülebilmesi için sisteme katılan katkı için bir kritik yüzey alanı olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışmalarında kullanılan kalıp için bu değeri 30 m^2 olarak belirlemişlerdir. Bu değer üzerine çıkıldığında reaksiyon kinetiklerinin değiştiği ve bu değer üzerinde sağlanan yüzeylerin hücre boyutunu değiştirmek ile ilişkilendirilemeyeceği ve hücre boyut dağılımının da genişleyeceği gösterilmiştir. Buradan yola çıkarak bir hesaplama yapıldığında kullandıkları kalıbın hacmine bu değer bölündüğünde birim hacim için gerekli katkı yüzeyi de bulunabilir. Bu değer hesaplamalarda $0,0375 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ olarak çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan kalıbın hacmi 4950 cm^3 'dür. Buradan hesapla kullanılması gerekli yüzey 186 m^2 'dir. ENTAR461 yüzey alanı ölçümlerimde $35,1 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak görülmüştür. Bu durumda sınır değere ulaşabilmek için kullanılması gereken minimum katkı miktarı 5,3 gramdır. Nanokil katkılama çalışmasında en az katkılama oranında 4,44 gram kullanıldığı düşünülürse sınır değerinin altında başlayıp diğer oranlarda ise sınır değerinin üzerinde kalındığı görülmektedir. Denemelerde en düşük katkı oranından itibaren yapısal olarak hücre boyutunun azaldığı ve buna bağlı olarak ısıl iletkenlik özelliğinde de azalma olduğu görülmüştür. Bu anlamda nano kil katkısının Akkoyun ve Suvacı (2016) çalışmalarına göre farklı davrandığı ve kritik yüzeyin üzerinde katılmasına rağmen hücre boyutlarını düşürmede etkin olduğu gözlemlenmiştir. Basma mukavemetinde ise bir düşme gözlemlenmemiştir.

Widya ve Macosko (2005) çalışmalarında Southern Clay firmasının Closite 30B nano kilini izosiyanat içerisine toplam ağırlığın %1'ine kadar katkılayarak hücre boyutlarında değişimi, viskozite değişimi ve basma mukavemeti değişimi özelliklerini

alışmışlardır. Basma mukavemetinde kil katkısı ile azalma olduğu ancak hücre boyutlarının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Çalışmada katkılama özellikle poliol tarafında yapılmıştır. İzosiyanat tarafı reaktif olması ve proses uygulanabilirliği güç olması nedeniyle Arçelik A.ř. yetkililerinin de görüşleri doğrultusunda çalışılmamıştır. İleride bu yönde de çalışmalar gerçekleştirilebilir.



3. PU TOZU YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN HETEROJEN ÇEKİRDEKLENMEYE ETKİLERİ VE BUNUN PU MATRİSİNDE REOLOJİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ VE BUNA BAĞLI OLARAK POLİÜRETANDA ISIL VE MEKANİK ÖZELLİKLERDE DEĞİŞİMLER

3.1. Giriş

PU hücre boyutunun düşürülmesi amacıyla kullanılan nano killer topaklanma eğilimindedir ve hidrofilik yapıları nedeniyle polimer içerisinde karıştırılmaları zordur. Kil tabakalarının polimer zinciri içinde rahat dağılmasının sağlanması için kil yüzeylerinin hidrofobik ajanlarla modifiye edilmesi gereklidir. Yukarıda 2nci bölümde belirtildiği gibi bu yüzey modifikasyonları kil tabakalarının yüzey enerjisinde azalmaya yol açar ve polimer ile uyumlu hale gelmesini sağlar (Olad, 2011). Kil modifikasyon sürecinin maliyeti ise oldukça yüksektir. Modifikasyonla ulaşılabilen hidrofobiklik seviyesi de kısıtlıdır. Hidrofobiklik seviyesi temas açısı ile genel olarak ifade edilmektedir. Bir malzemenin hidrofobik olarak adlandırılabilmesi için su ile temas açısının 90° ve üzeri olması gereklidir. Ticari olarak bulunabilen modifiye killerin hidrofobiklik seviyesi ise nadiren 90° ve üzerine ulaşabilmektedir. Modifikasyona ihtiyaç duyulmadan kullanılacak hidrofobikliği yüksek, ucuz ve kolay bulunabilen bir katkı malzemesi PU sert köpük sistemlerinde endüstriyel olarak geniş uygulama imkanı bulabilecektir. PU katı atıklarından üretilen PU tozları hidrofobik özellikte olması nedeniyle PU matrisi ile uyumlu, atık malzemedan üretilmesi nedeniyle ucuz ve PU atıklarının bol bulunabilmesi nedeniyle de kolay bulunabilir bir malzemedir. Bu nedenle literatürde görülen diğer alternatiflere göre önemli avantajlara sahiptir. Ayrıca bu atıkların kullanımı ile önemli bir atığın da geri kazanımı söz konusu olabilecektir. Bu nedenle bu bölümde PU toz katkılarının PU sert köpüklerde kullanımı ve buna bağlı olarak da PU hücre yapısına ve ısı iletme etkileri incelenmiştir.

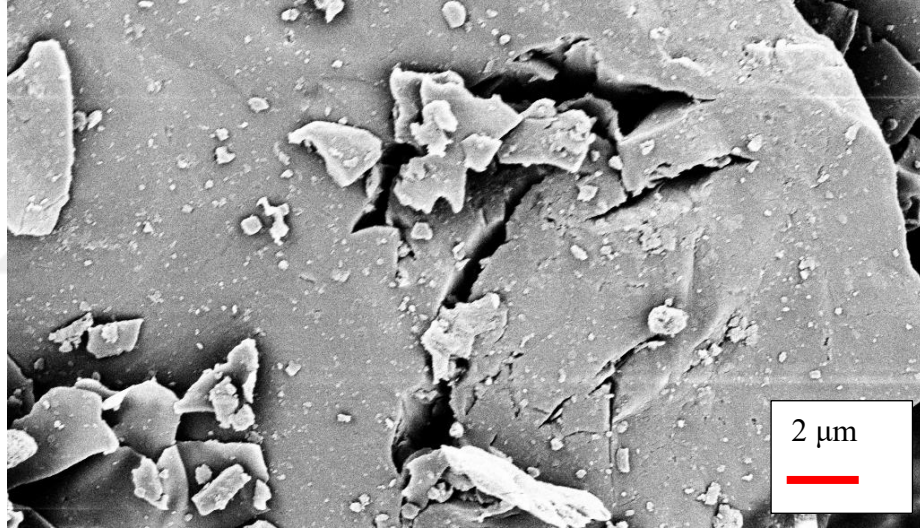
3.2. Malzemeler ve Deneysel Yöntem

3.2.1. PU tozunun hazırlanması ve karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan PU tozları için başlangıç malzemesi olarak Arçelik firmasından kırpık PU'lar tedarik edilmiştir. Tedarik edilen PU kırpıkları 24 saat bilyalı değirmen kullanılarak öğütülmüştür. Öğütülen tozların yoğunluğu Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç Araştırma Merkezi (BİBAM) bünyesindeki Micromeritics Accupyc-II 1340 gaz

piknometresinde ölçülmüştür. Ölçüm sonucu görülen yoğunluk $1,32 \text{ g/cm}^3$ 'dür. PU kırıklarının Brauner Emmett Teller (BET) yüzey alanı Micromeritics ASAP 2420 cihazı ile ölçülmüş ve $0,64 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Bu değer killere kıyasla çok düşük olması nedeniyle PU kırıkları bilyalı değirmende 24 saat öğütülmüştür. 24 saat öğütme ardından yüzey alanı $5,79 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye ulaştırılmıştır. Ticari olarak bulunabilen nano killerden Cloisite 30B'nin yüzey alanının $7,54 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu göz önüne alınırsa bu değer ticari olarak bulunan killere yakın bir değerdir.

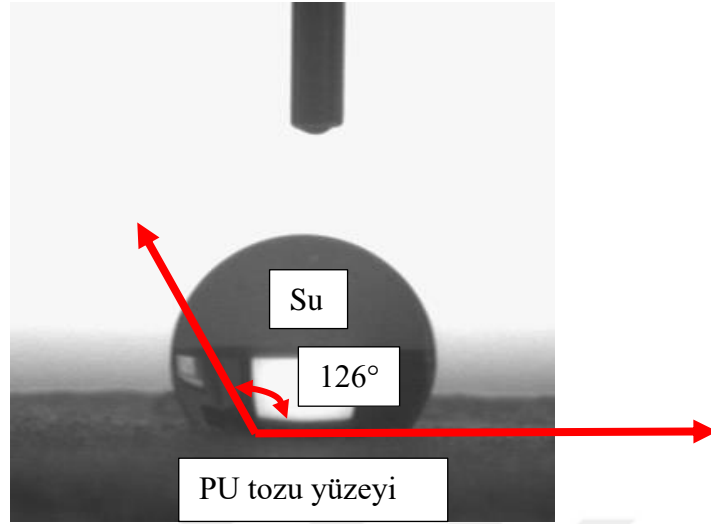
Çalışmada poliylol olarak polieter bazlı Dow Chemical formülize poliylol, köpükleştirici ajan olarak Siklopentan (CP) 95 ve izosiyanat olarak da polimerik 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (pMDI) (Dow Chemical Company) kullanılmıştır. PU tozunun yüzeyi Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. Yüzeyinin heterojen çekirdeklenmeye yol açabilecek yarıklara sahip olduğu Şekil 3.1'de görülmektedir.



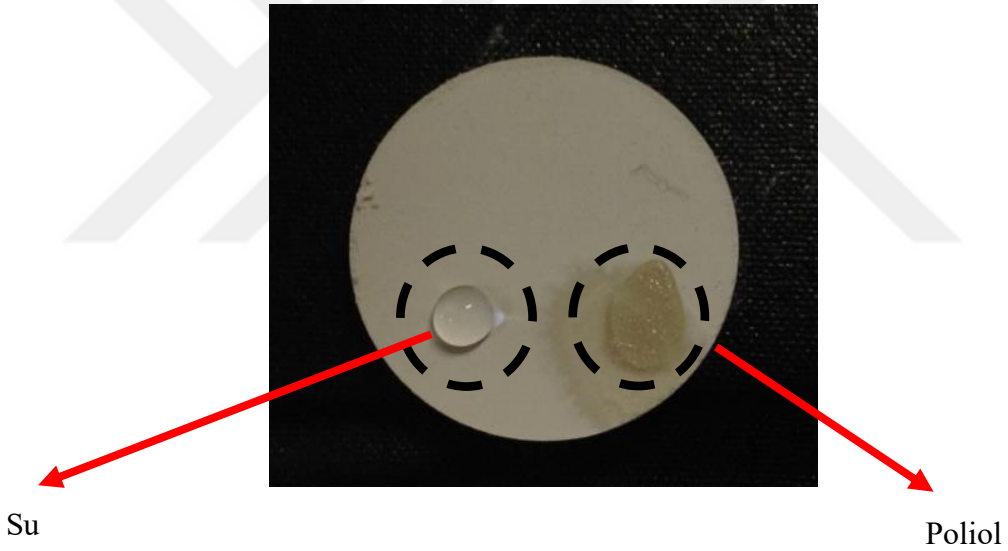
Şekil 3.1. PU tozu SEM görüntüsü

Hidrofobiklik ölçümü için su ile temas açısı Biolin Scientific C204A temas açısı ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm sonucu Şekil 3.2 'de görülmektedir. Temas açısının $135^\circ \pm 10$ olduğu ve PU tozunun hidrofobikliğinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Sui le temas açısının PU tozunun sert PU uygulamasında uyumluluğu için önemli bir gösterge olmasına yanında polyol sistemine uyumunun da görülebilmesi için PU tozu disk olarak preslenmiş ve diskin üzerine su ve poliylol ayrı ayrı damlatılmıştır. Şekil 3.3'de bu işlem ardından durum gösterilmektedir. Şekil 3.3.'den de görülebileceği gibi su damla olarak kalırken poliylol'ün yapı üzerine rahatça yayıldığı görülmektedir. Bu da PU'nun

poliol ile uyumunu göstermektedir.



Şekil 3.2. PU tozu temas ölçümü görüntüsü

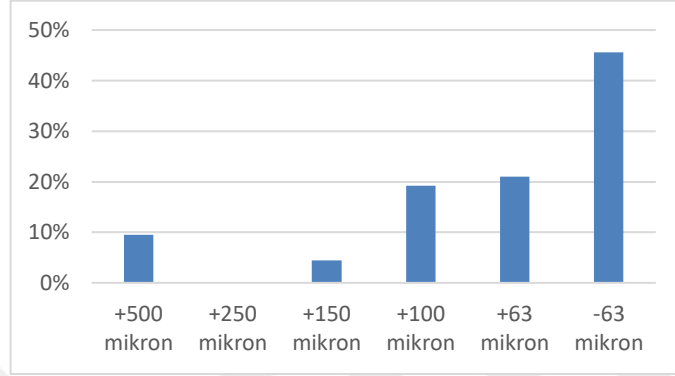


Şekil 3.3. Su ve poliol'ün PU tozundan basılmış disk üzerindeki yayılma davranışı

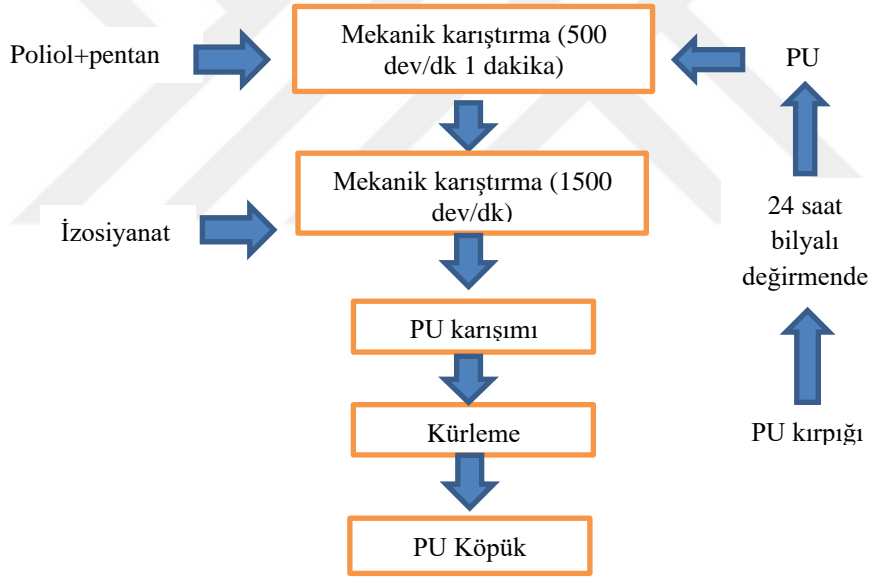
3.2.2. PU tozu katkıli kompozit sert köpük denemeleri

PU tozu poliol pentan karışımına hacimsel olarak % 2,5, 5, 10 ve 15 oranlarında katılmıştır. PU tozu poliol+pentane karışımı içerisine Heidolph Hei-Torque 400 karıştırıcıda 500 devir/dk hızda 1 dakika süreyle karıştırılarak eklenmiştir. PU tozu katkıli poliol+pentan karışımı içerisine izosiyanat mekanik karıştırıcı içerisine 1500 devir/dk hızda eklenmiş ve köpük yükselmeye başladığında karışım durdurulmuş ve karışım 35±3 °C sıcaklığındaki alüminyum kalıp içerisine dökülmüştür. Kalıp içerisinde 5 dakika süreyle kürlenene PU köpük kürlenme süresi ardından kalıptan çıkarılmış ve streç film ile

sarılarak 24 saat kürlenmeyi tamamlaması için bekletilmiştir. 24 saat ardından kesimi yapılarak ısıl iletkenlik ölçümü için uygun ölçülerde kesilerek karakterize edilmiştir. PU tozunun tane boyut dağılımı Şekil 3.4.'de gösterilmiştir. PU tozu katkılı kompozit malzeme eldesi süreci Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



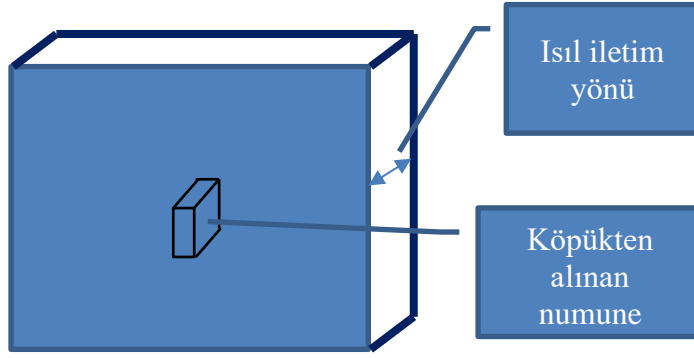
Şekil 3.4. 24 saat öğütülerek elde edilmiş PU tozunun elek dağılımı



Şekil 3.5. PU tozu katkılı PU kompozit üretimi akım şeması

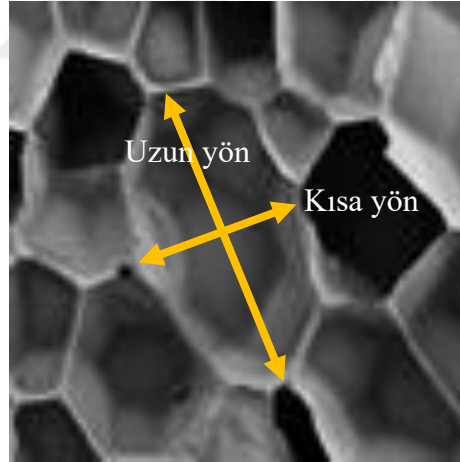
3.2.3. Karakterizasyon

Köpüklerin hücre yapılarının incelenmesi için köpükler üzerinden ısıl iletim yönünden Şekil 3.6'da gösterilen şekilde alınan örnekler Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç Araştırma Merkezi (BİBAM) da bulunan Hitachi TM3030 Plus marka taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir.



Şekil 3.6. PU tozu katkılı PU köpüklerden morfoloji incelemesi için alınan numune şekli

SEM görüntüleri ImageJ görüntü analiz programı kullanılarak hücre boyut dağılımları belirlenmiştir. Hücre boyutları Şekil 3.7’de gösterildiği gibi minimum 100 hücreden uzun ve kısa yönlerden ölçülerek değerlendirilmiştir. Hazırlanan köpüklerin ısı iletkenlikleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Linseis 300 ısı iletim ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Köpüklerin basma mukavemetleri Arçelik firmasında bulunan Zwick Roell evrensel test cihazında test edilmiştir.



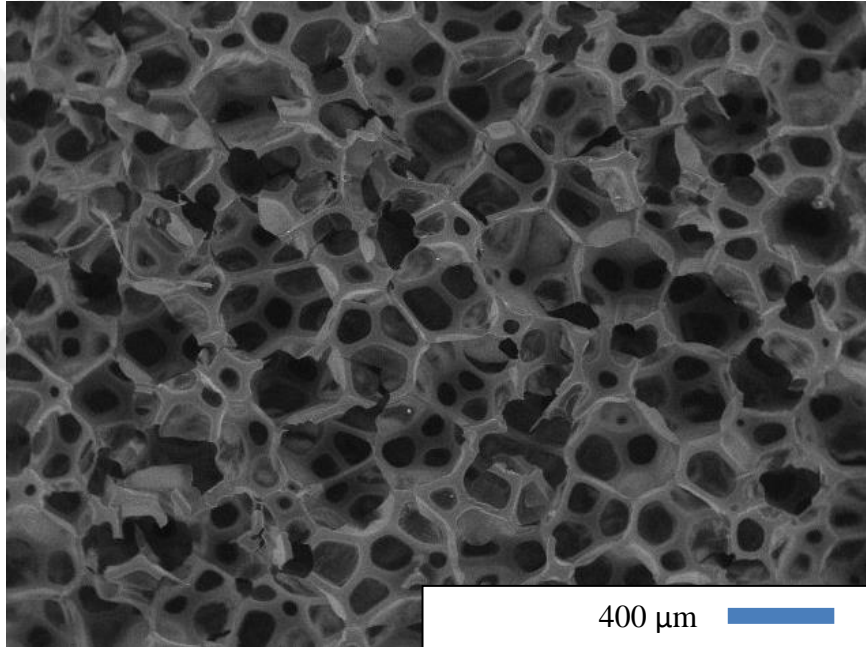
Şekil 3.7. PU tozu katkılı PU kompozitlerin SEM inceleme metodolojisi

3.3. Sonuçlar

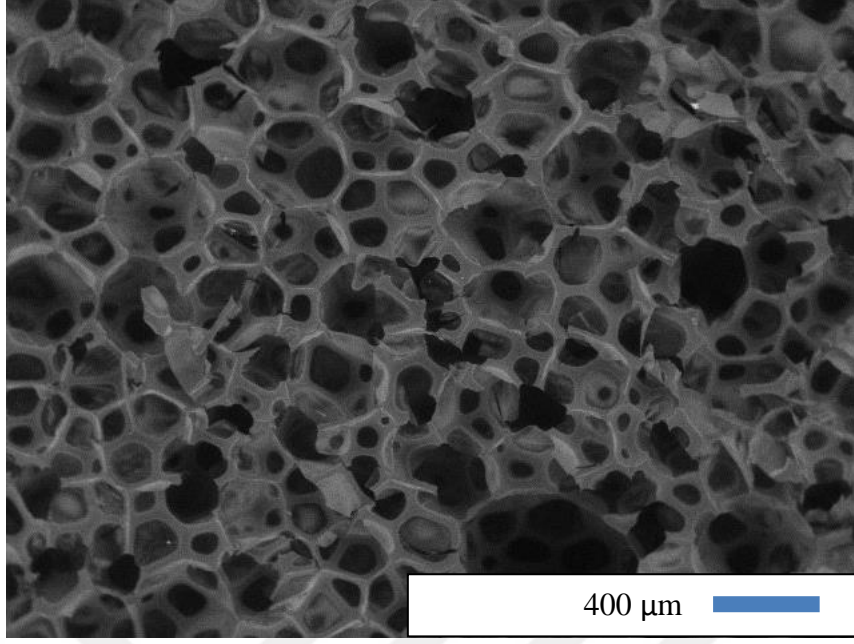
3.3.1. Hücre boyutlarında değişim

3.3.1.1. Standart (Katkısız) numune SEM inceleme sonuçları

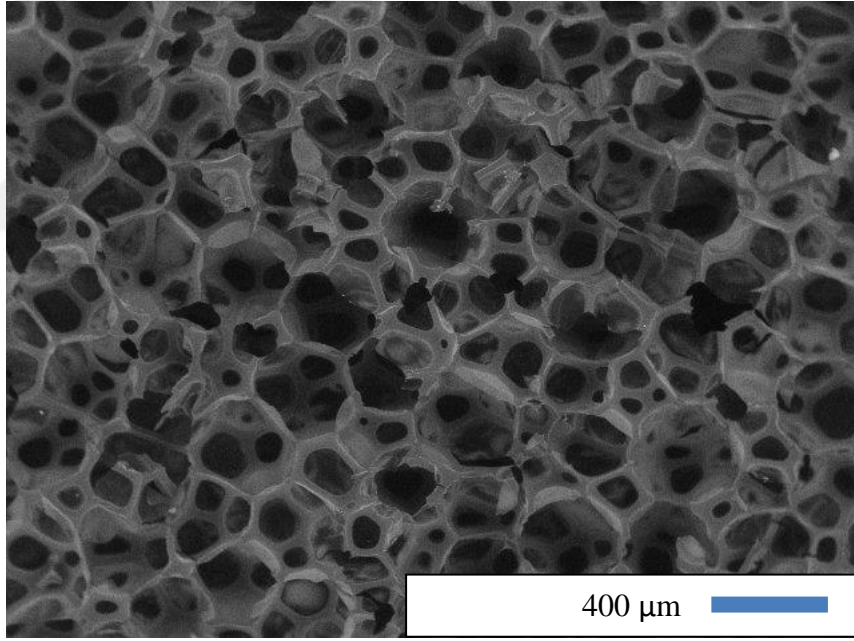
Katkı yapılmadan üretilen PU köpüklerin taramalı elektron mikroskopi incelemelerinden rnekler Şekil 3.8 ve 3.11 arasında gösterilmiştir. Standart numunelerin hücre boyutu değerlendirme sonrası elde edilen ortalama hücre boyutu ve hücre uzun ve kısa yönü arasındaki oranı gösteren aspekt oranı izelge 3.1’de hücre boyut dağılımı ise Şekil 3.12 ve 3.13’de sunulmaktadır. Hücre boyut dağılımı değerlendirildiğinde tek tepelikli ve düzgün bir dağılım olduğu görülmektedir. Yapı içerisinde büyük hücrelere nadiren rastlanmaktadır.



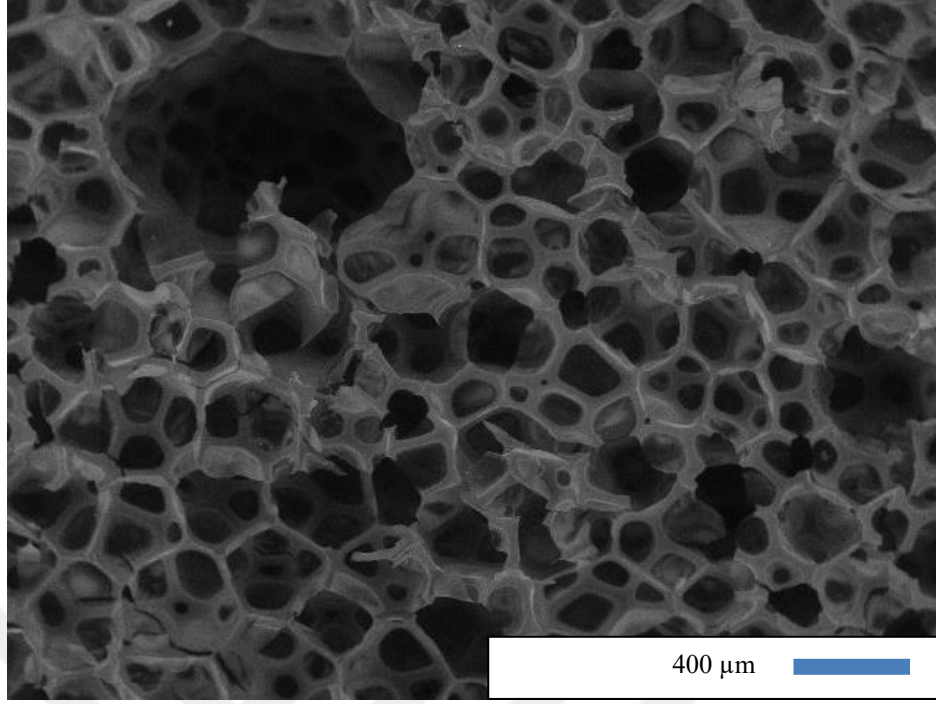
Şekil 3.8. Standart numune SEM inceleme-1



Şekil 3.9. Standart numune SEM incelemesi-2



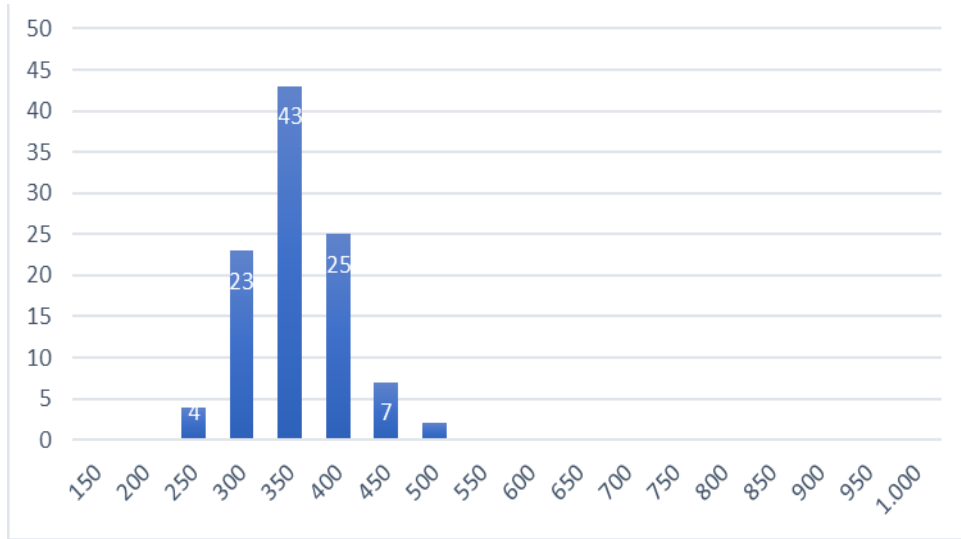
Şekil 3.10. Standart numune SEM incelemesi-3



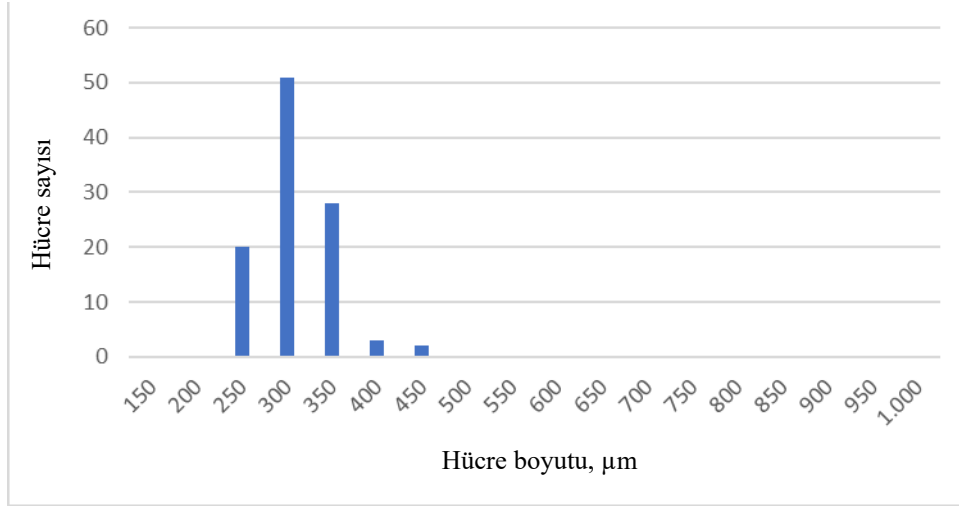
Şekil 3.11. Standart numune SEM incelemesi-4

Çizelge 3.1. Standart (Katkısız) numune hücre boyutları ve aspekt oranı

Hücre uzun yön (Mikron)	Hücre kısa yön (Mikron)	Aspekt oranı (Uzun yön/Kısa yön)
381	334	1,14



Şekil 3.12. Standart numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği



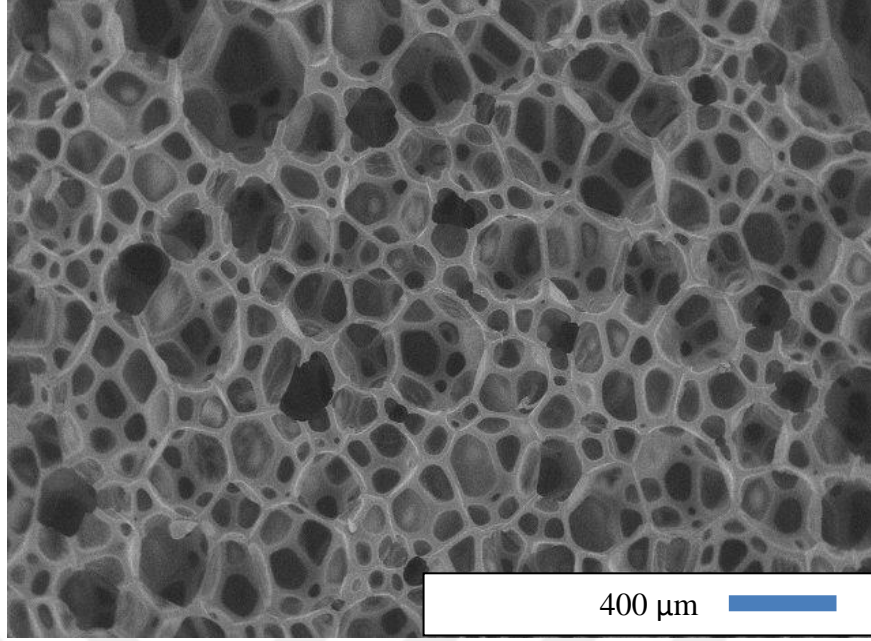
Şekil 3.13. Standart numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği

3.3.1.2. %2,5 PU tozu katkılı numune SEM inceleme sonuçları

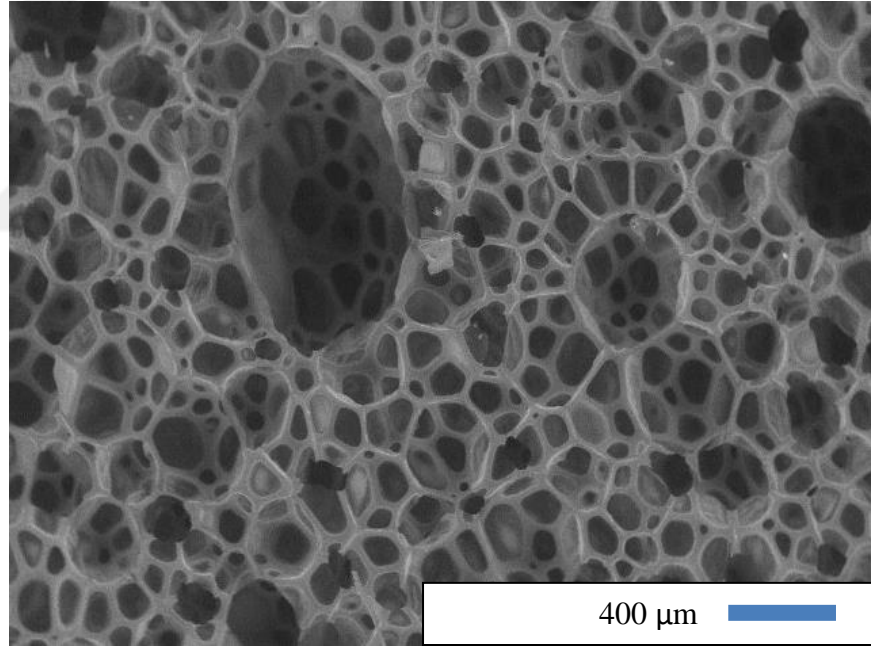
%2,5 PU tozu katkısı yapılarak üretilen PU köpüklerin taramalı elektron mikroskopu incelemelerinden örnekler Şekil 3.14 ve 3.17 arasında gösterilmiştir. % 2,5 katkılı numunelerin hücre boyutu 100 adet hücrenin uzun ve kısa kenarlarının ölçümü ile değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonrası elde edilen ortalama hücre boyutu ve hücre uzun ve kısa yönü arasındaki oranı gösteren aspekt oranı Çizelge 3.2’de gösterilmiştir. Hücre boyutlarının %10 civarında standarda kıyasla azaldığı ve aspekt oranının ise değişmediği görülmüştür. Hücre boyut dağılımı ise Şekil 3.18 ve 3.19’da gösterilmiştir. Hücre boyut dağılımı değerlendirildiğinde standart ile karşılaştırıldığında hücre boyut dağılımının genişlediği, iki tepelikli bir yapı olduğu ve büyük olasılıkla hücre birleşmesi yoluyla oluşmuş büyük hücrelerin görülebildiği bir yapı gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.2. %2,5 PU katkılı numune hücre boyutları ve aspekt oranı

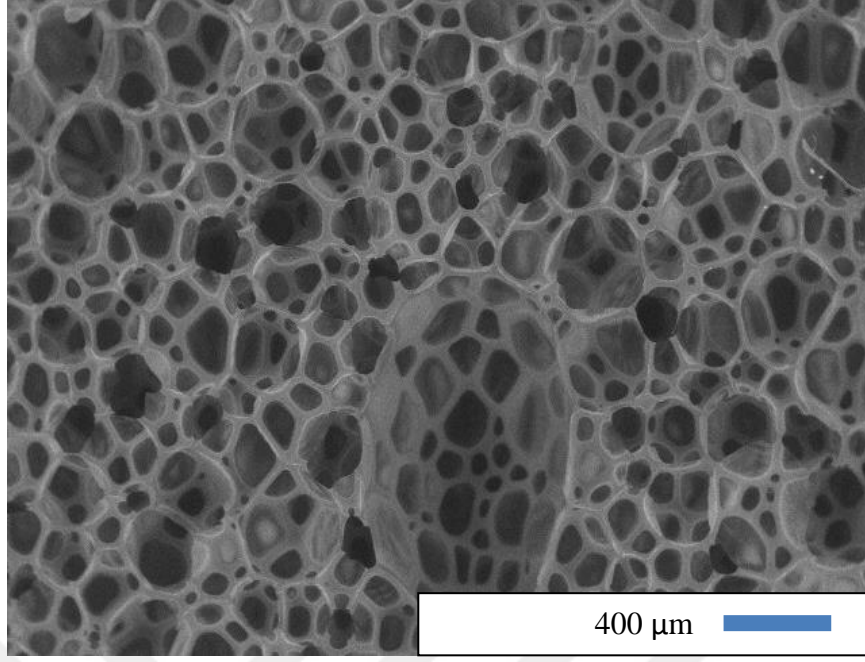
Hücre uzun yön (µm)	Hücre kısa yön (µm)	Aspekt oranı (Uzun yön/Kısa yön)
340	293	1,16



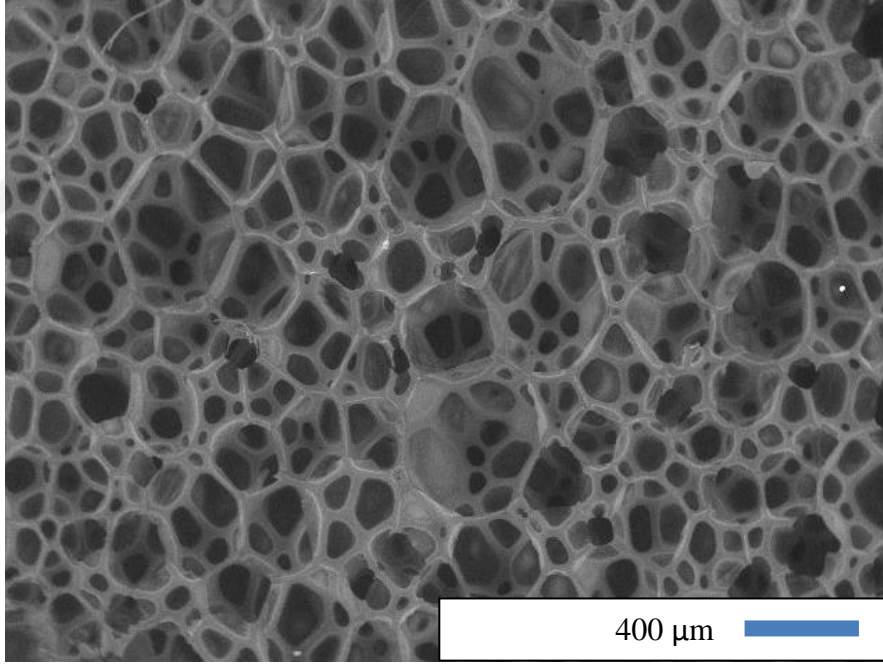
Şekil 3.14. % 2,5 katkılı numune SEM incelemesi-1



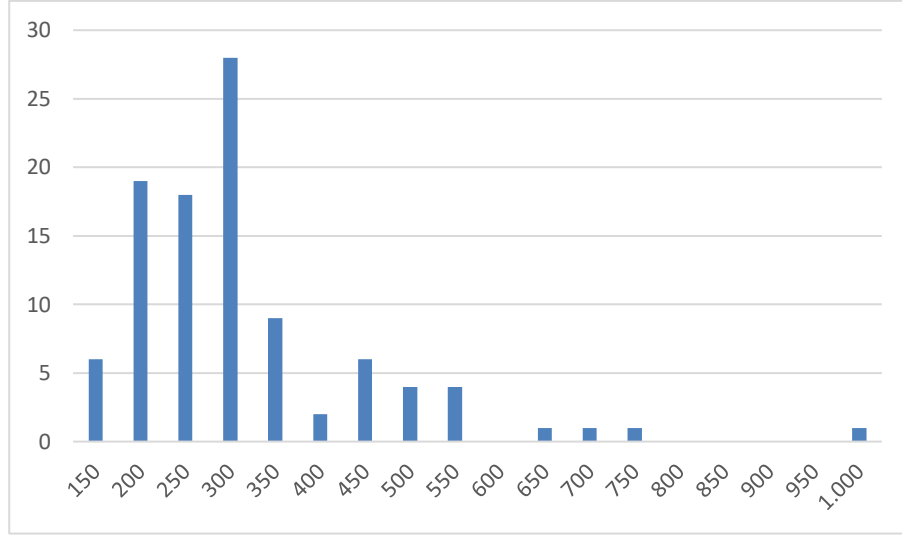
Şekil 3.15. % 2,5 katkılı numune SEM incelemesi-2



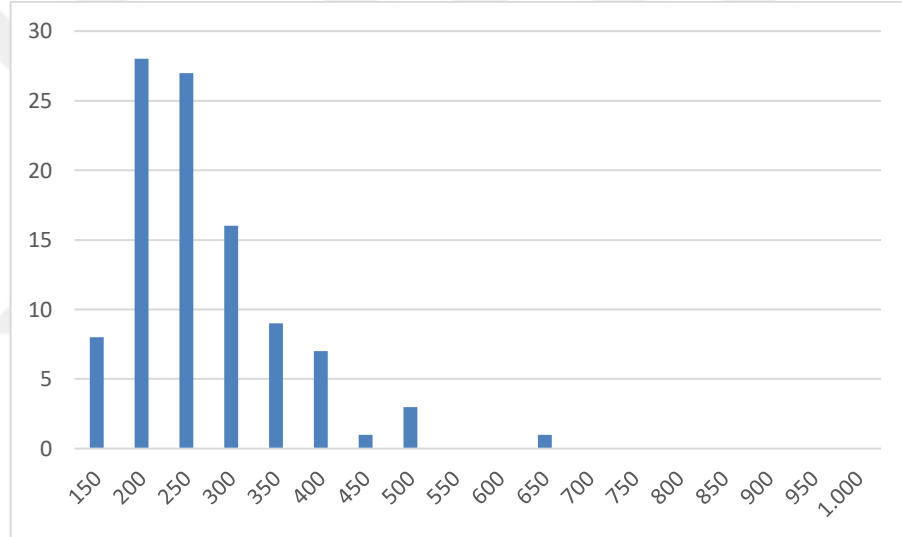
Şekil 3.16. % 2,5 katkı numune SEM incelemesi-3



Şekil 3.17. % 2,5 katkı numune SEM incelemesi-4



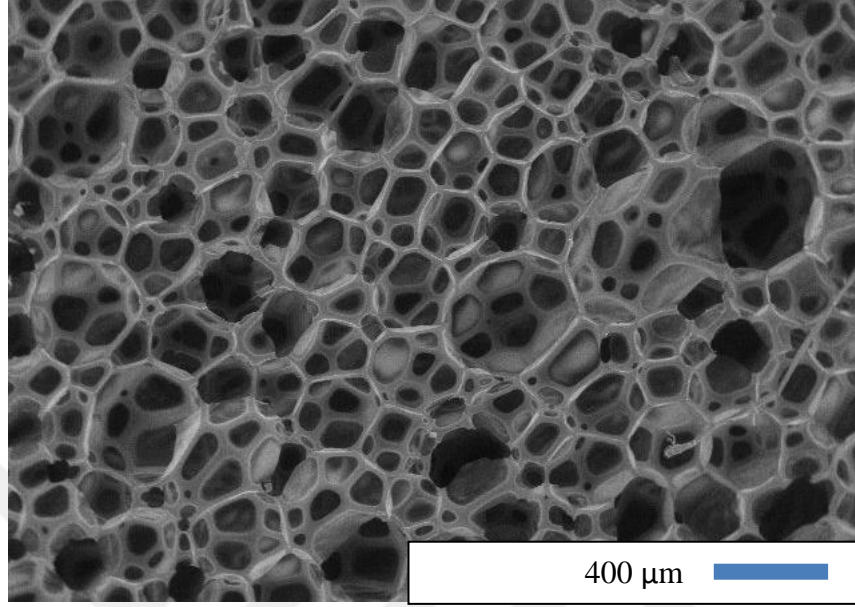
Şekil 3.18. % 2,5 katkılı numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği



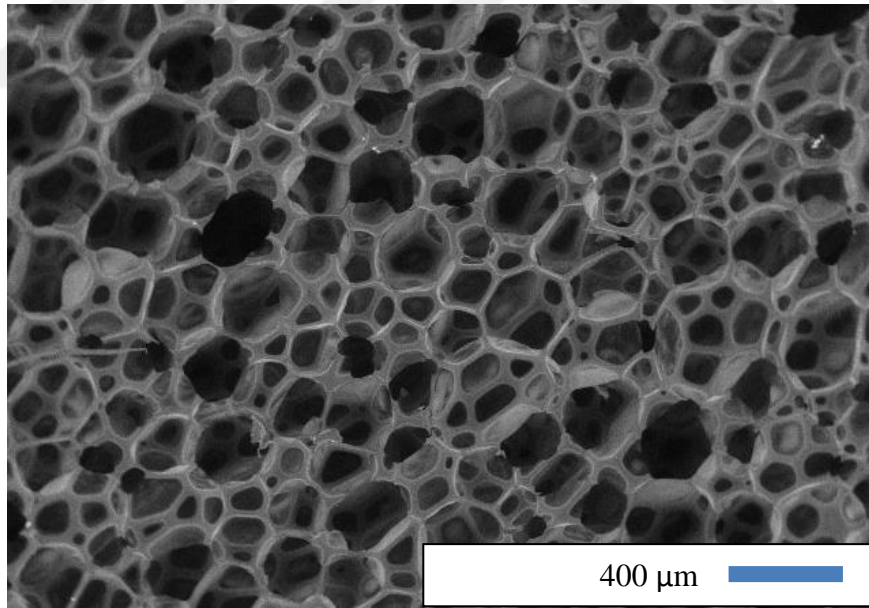
Şekil 3.19. %2,5 katkılı numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği

3.3.1.3. %5 PU tozu katkıli numune SEM inceleme sonuçları

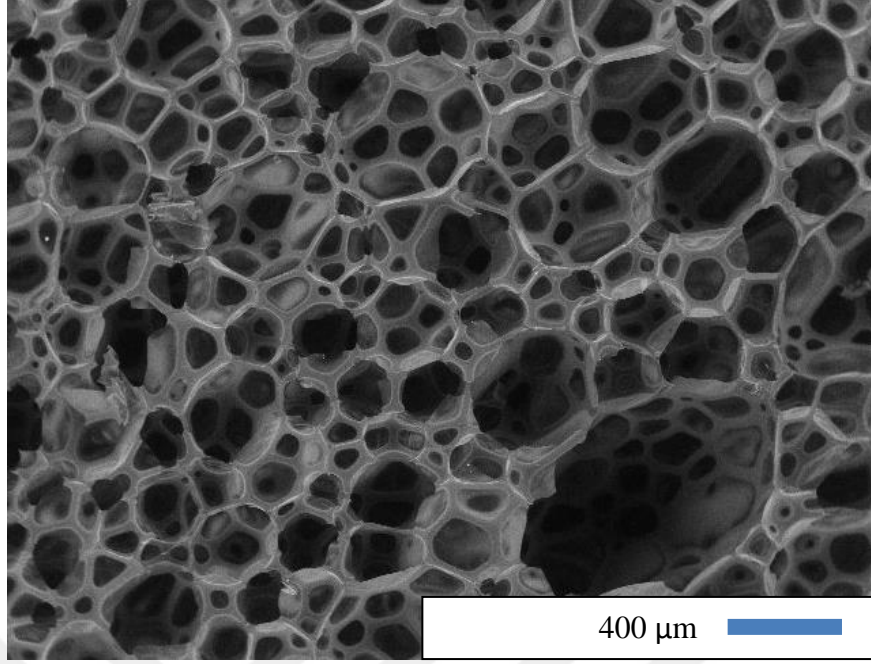
%5 PU tozu katkısi yapılarak üretilen PU köpüklerin taramalı elektron mikroskopi incelemelerinden örnekler Şekil 3.20 ve 3.23 arasında gösterilmiştir.



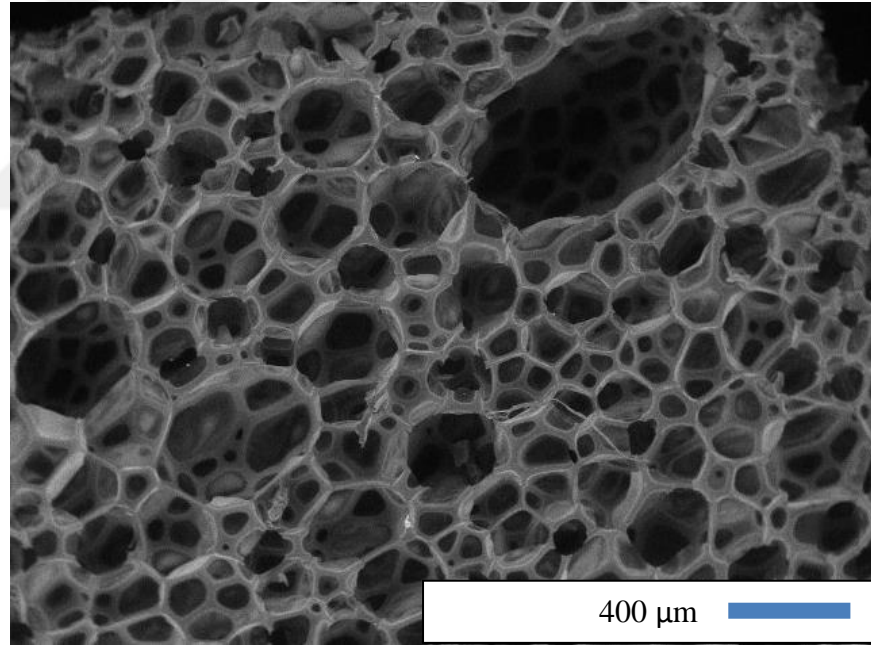
Şekil 3.20. %5 katkıli numune SEM incelemesi-1



Şekil 3.21. %5 katkıli numune SEM incelemesi-2



Şekil 3.22. %5 katkılı numune SEM incelemesi-3

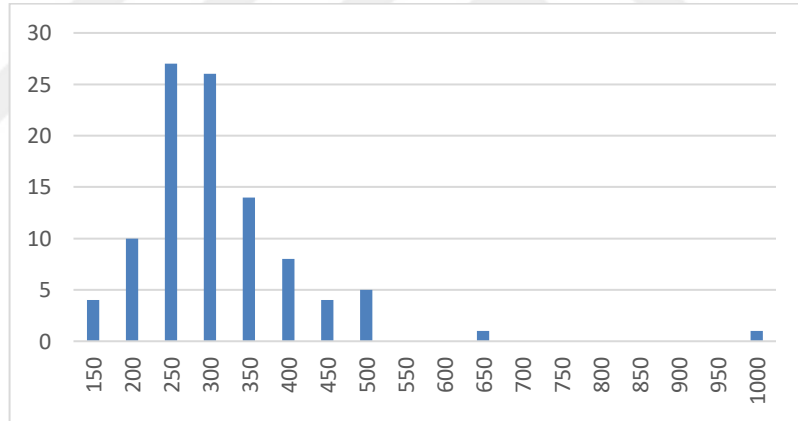


Şekil 3.23. %5 katkılı numune SEM incelemesi-4

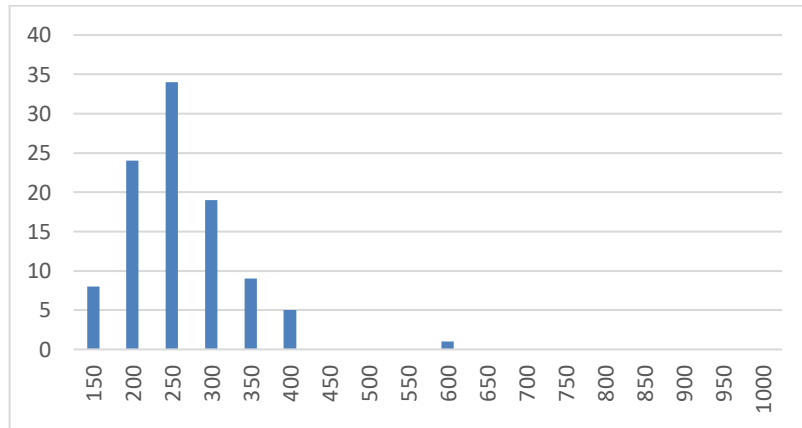
%5 katkılı numunelerin hücre boyutu 100 adet hücrenin uzun ve kısa kenarlarının ölçümü ile değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonrası elde edilen ortalama hücre boyutu ve hücre uzun ve kısa yönü arasındaki oranı gösteren aspekt oranı Çizelge 3.3’de gösterilmiştir. Hücre boyutlarının %10 civarında standarda kıyasla azaldığı ve aspekt oranının ise değişmediği ve hücre boyutunda azalmanın %2,5 katkı oranına kıyasla devam ettiği görülmüştür. Hücre boyut dağılımı ise Şekil 3.24 ve 3.25’de gösterilmiştir. Hücre boyut dağılımı değerlendirildiğinde standart ile karşılaştırıldığında hücre boyut dağılımının genişlediği ancak % 2,5 katkı oranında görülen ölçüde iki tepelikli bir yapı oluşmadığı ve hücre birleşmesi ile büyük hücrelerin yer yer görülebildiği bir yapı gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.3. %5 PU katkılı numune hücre boyutları ve aspekt oranı

Hücre uzun yön (Mikron)	Hücre kısa yön (Mikron)	Aspekt oranı (Uzun yön/Kısa yön)
337	286	1,18



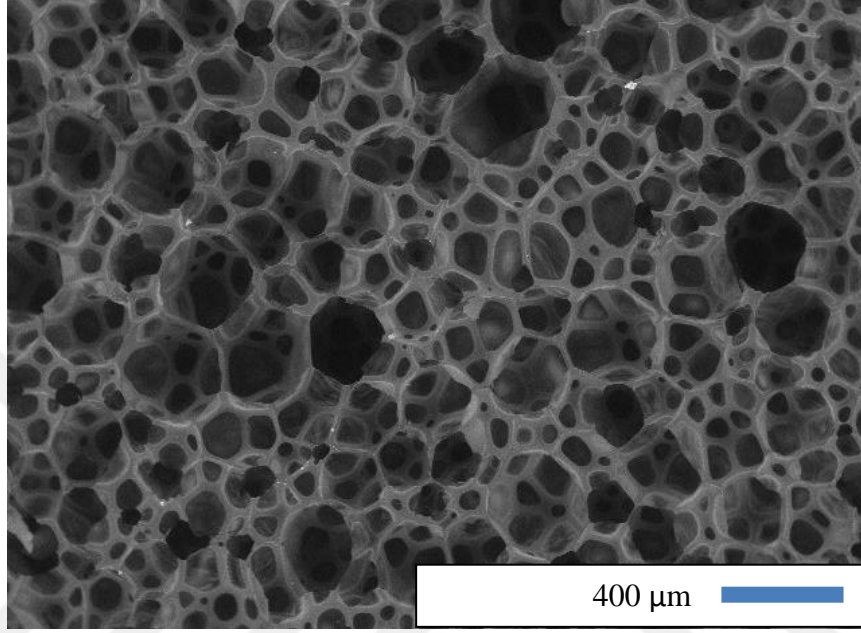
Şekil 3.24. %5 katkılı numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği



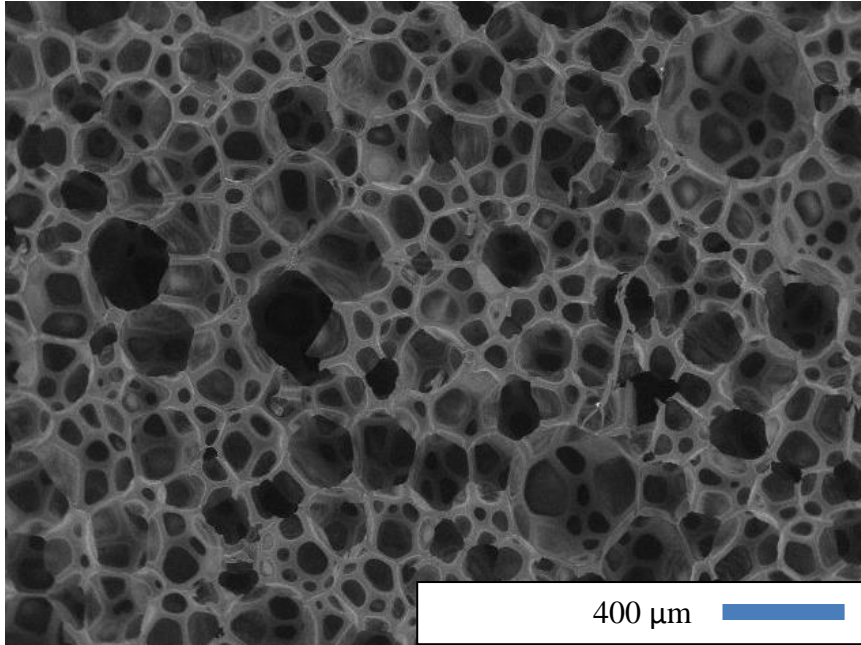
Şekil 3.25. %5 katkılı numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği

3.3.1.4. %10 PU tozu katkıli numune SEM inceleme sonuçları

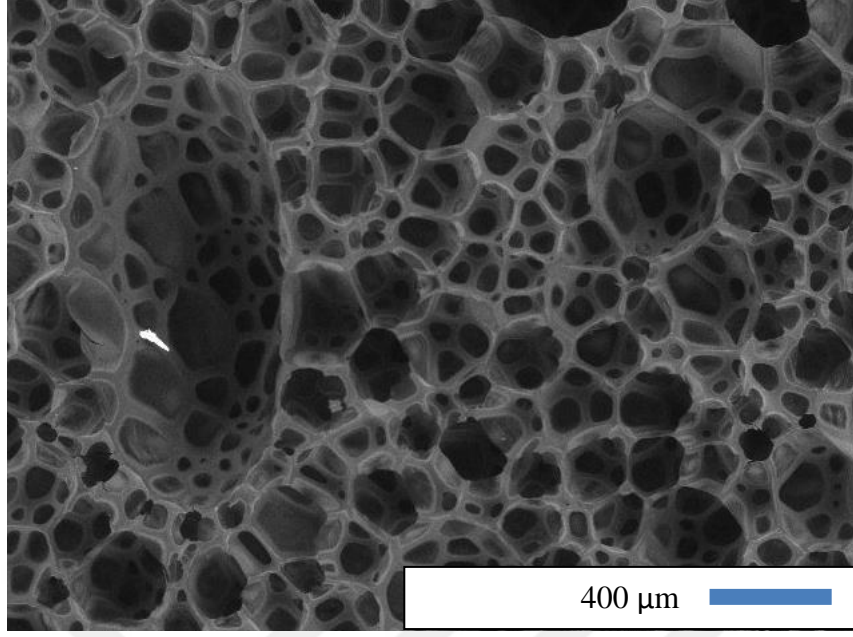
%10 PU tozu katkısı yapılarak üretilen PU köpüklerin taramalı elektron mikroskopi incelemelerinden örnekler Şekil 3.26 ve 3.29 arasında gösterilmiştir. % 10 katkıli numunelerin hücre boyutu 100 adet hücrenin uzun ve kısa kenarlarının ölçümü ile değerlendirilmiştir.



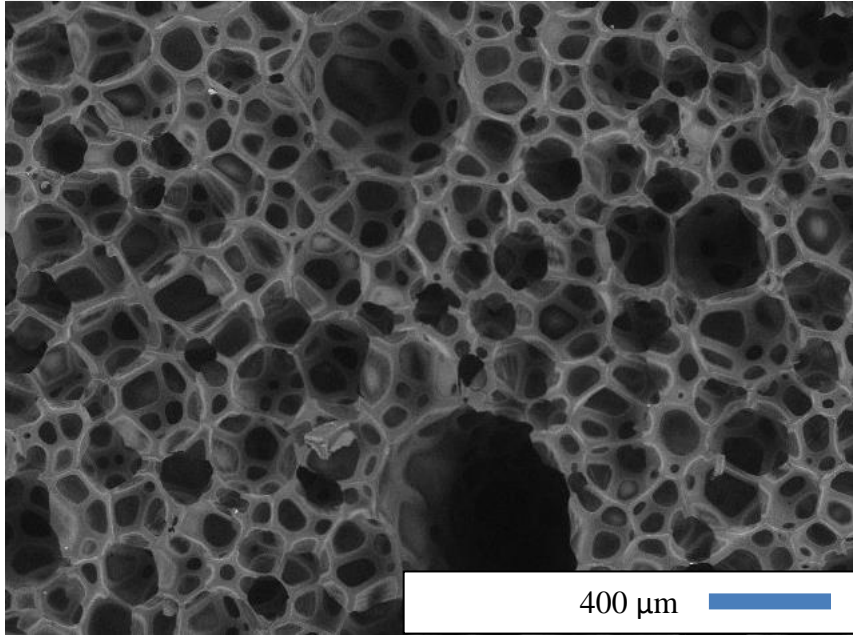
Şekil 3.26. %10 katkıli numune SEM incelemesi-1



Şekil 3.27. %10 katkıli numune SEM incelemesi-2



Şekil 3.28. %10 katkılı numune SEM incelemesi-3

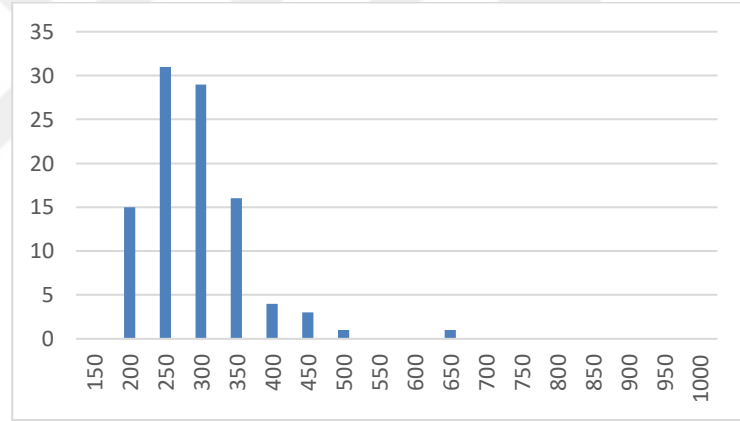


Şekil 3.29. %10 katkılı numune SEM incelemesi-4

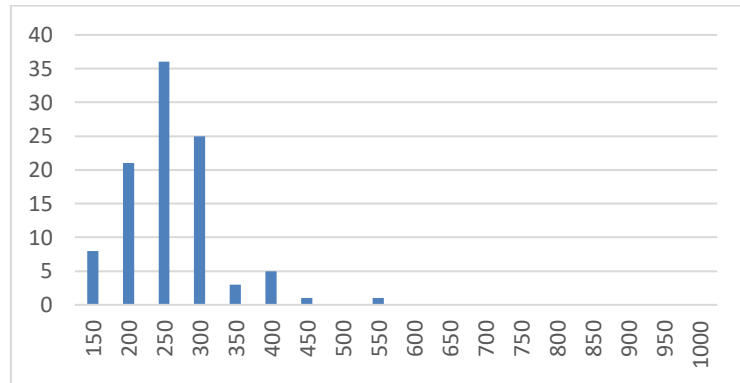
Değerlendirme sonrası elde edilen ortalama hücre boyutu ve hücre uzun ve kısa yönü arasındaki oranı gösteren aspekt oranı aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. Hücre boyutlarında % 5'e kıyasla önemli bir değişim görülmemiştir ancak standarda kıyasla % 10 azalma yine görülmüştür. Hücre boyut dağılımı ise Şekil 3.30 ve 3.31'de gösterilmiştir. Hücre boyut dağılımı değerlendirildiğinde standart ile karşılaştırıldığında hücre boyut dağılımının hafif genişlediği görülse de iki tepelik yapı olmadığı ancak balina tipi dev hücrelerin varlığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.4. %10 PU katkılı numune hücre boyutları ve aspekt oranı

Hücre uzun yön (Mikrometre)	Hücre kısa yön (Mikrometre)	Aspekt oranı (Uzun yön/Kısa yön)
317	285	1,11



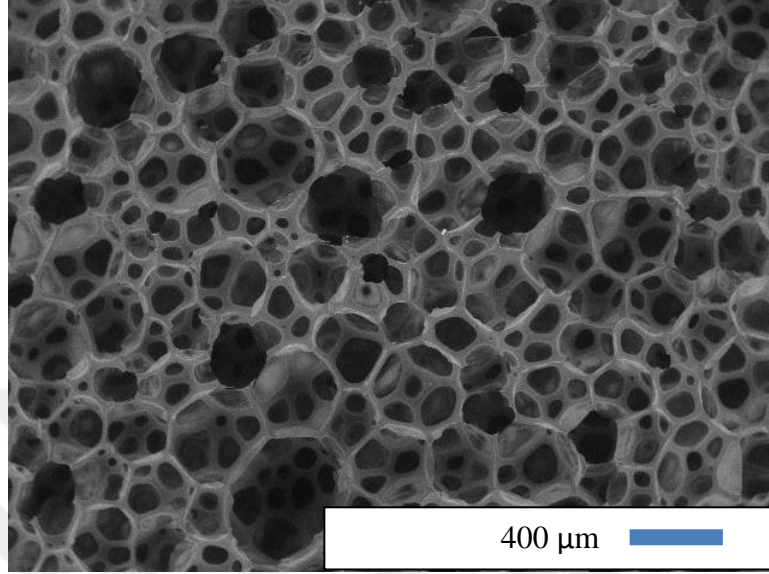
Şekil 3.30. %10 katkılı numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği



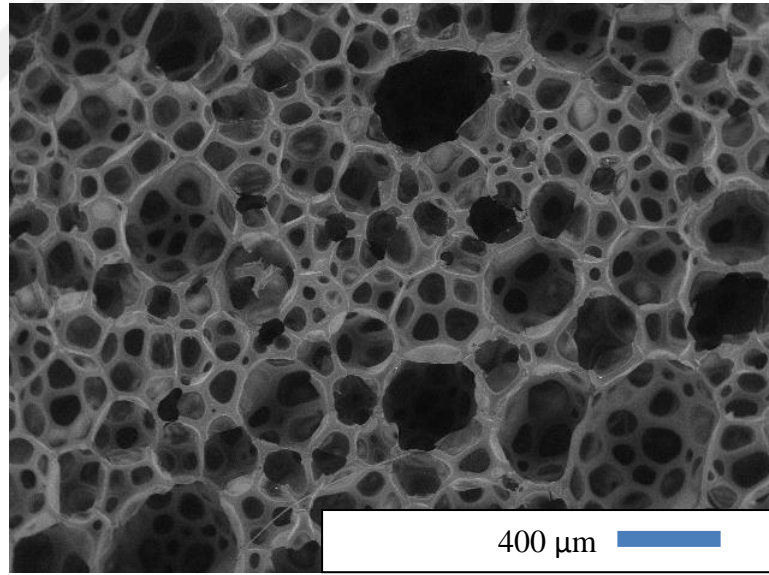
Şekil 3.31. %10 katkılı numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği

3.3.1.5. %15 PU tozu katkıli numune SEM inceleme sonuçları

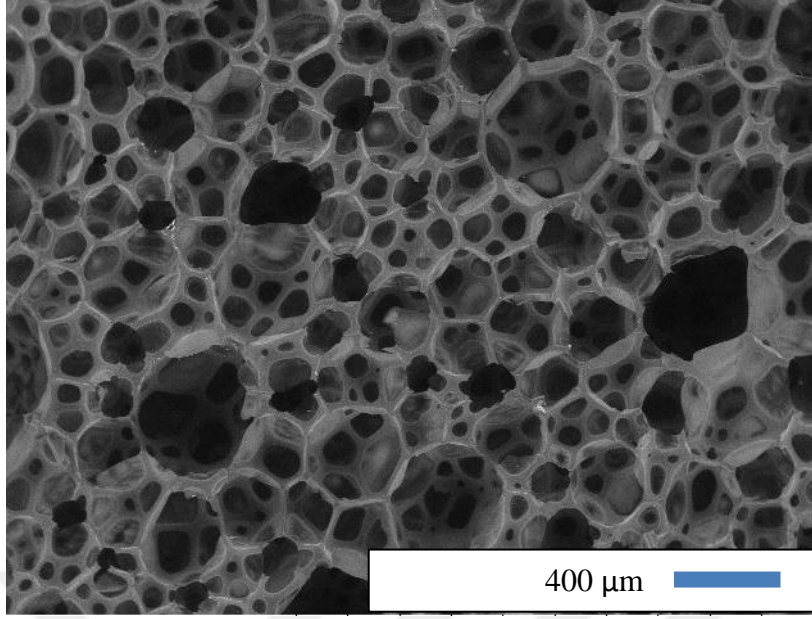
%15 PU tozu katkısı yapılarak üretilen PU köpüklerin taramalı elektron mikroskobu incelemelerinden örnekler Şekil 3.32 ve 3.35 arasında gösterilmiştir.



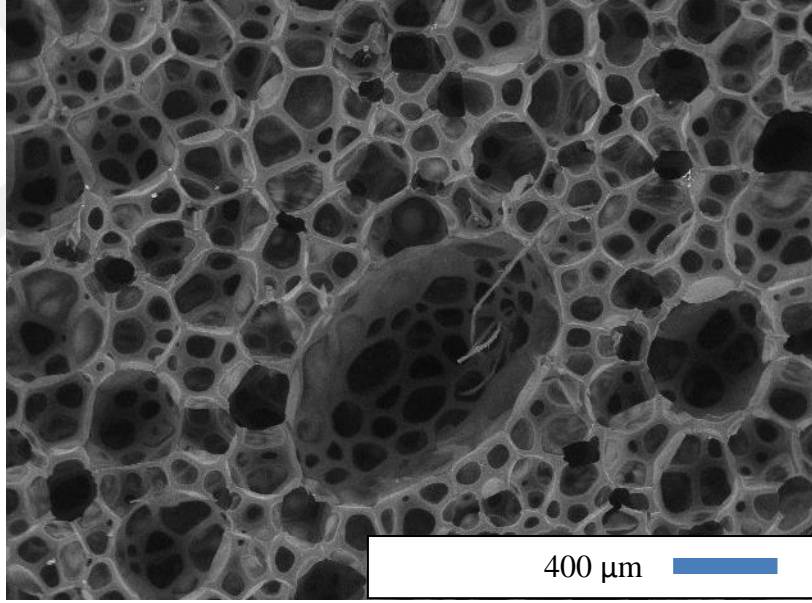
Şekil 3.32. %15 katkıli numune SEM incelemesi-1



Şekil 3.33. %15 katkıli numune SEM incelemesi-2



Şekil 3.34. %15 katkı numune SEM incelemesi-3

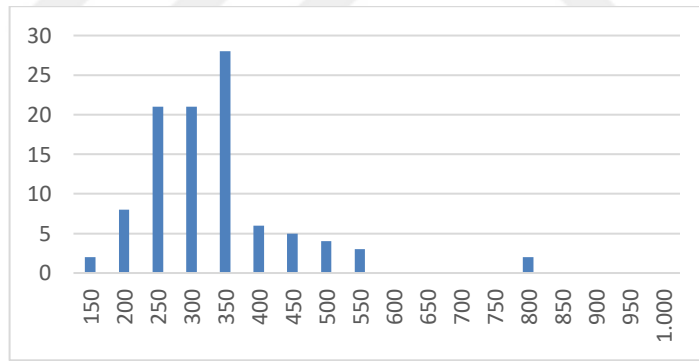


Şekil 3.35. %15 katkı numune SEM incelemesi-4

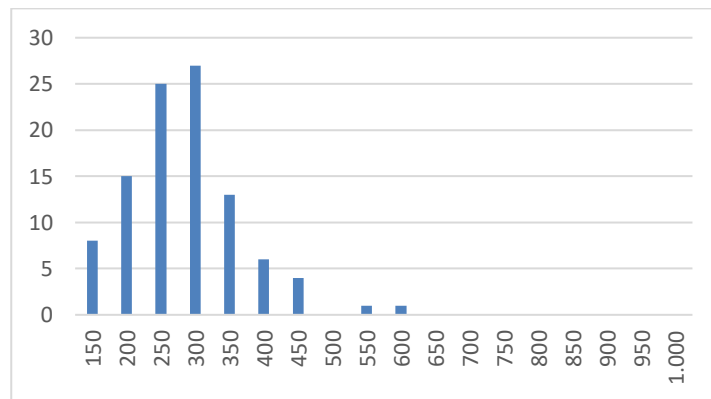
%15 katkılı numunelerin hücre boyutu 100 adet hücrenin uzun ve kısa kenarlarının ölçümü ile değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonrası elde edilen ortalama hücre boyutu ve hücre uzun ve kısa yönü arasındaki oranı gösteren aspekt oranı Çizelge 3.5.'de gösterilmiştir. Hücrelerde boyutlarında %5 ve 10 oranlarına kıyasla hafif artmış gözükmemektedir. Ancak standarda kıyasla %10 azalma korunmaktadır. Aspekt oranı da standart seviyesindedir. Hücre boyut dağılımı ise Şekil 3.36 ve 3.37'de gösterilmiştir. Hücre boyut dağılımı değerlendirildiğinde standart ile karşılaştırıldığında hücre boyut dağılımının genişlediği görülse de iki tepelik yapı olmadığı ancak balina tipi dev hücrelerin varlığı gözlemlenmiştir. %15 katkı oranında diğer katkı oranlarına kıyasla ufak hücreler yanında çok sayıda birleşmiş büyük hücrelerin de olduğu görülmektedir. Ancak bu büyük hücreler genelde hücre birleşmesi ile oluşmuş hücrelerdir. Katkı oranı arttıkça genel eğilim olarak hücrelerin birleşerek iri hücrelere dönüştüğü gözlemlenmektedir.

Çizelge 3.5. %15 PU katkılı numune hücre boyutları ve aspekt oranı

Hücre uzun yön (Mikron)	Hücre kısa yön (Mikron)	Aspekt oranı (Uzun yön/Kısa yön)
355	312	1,14

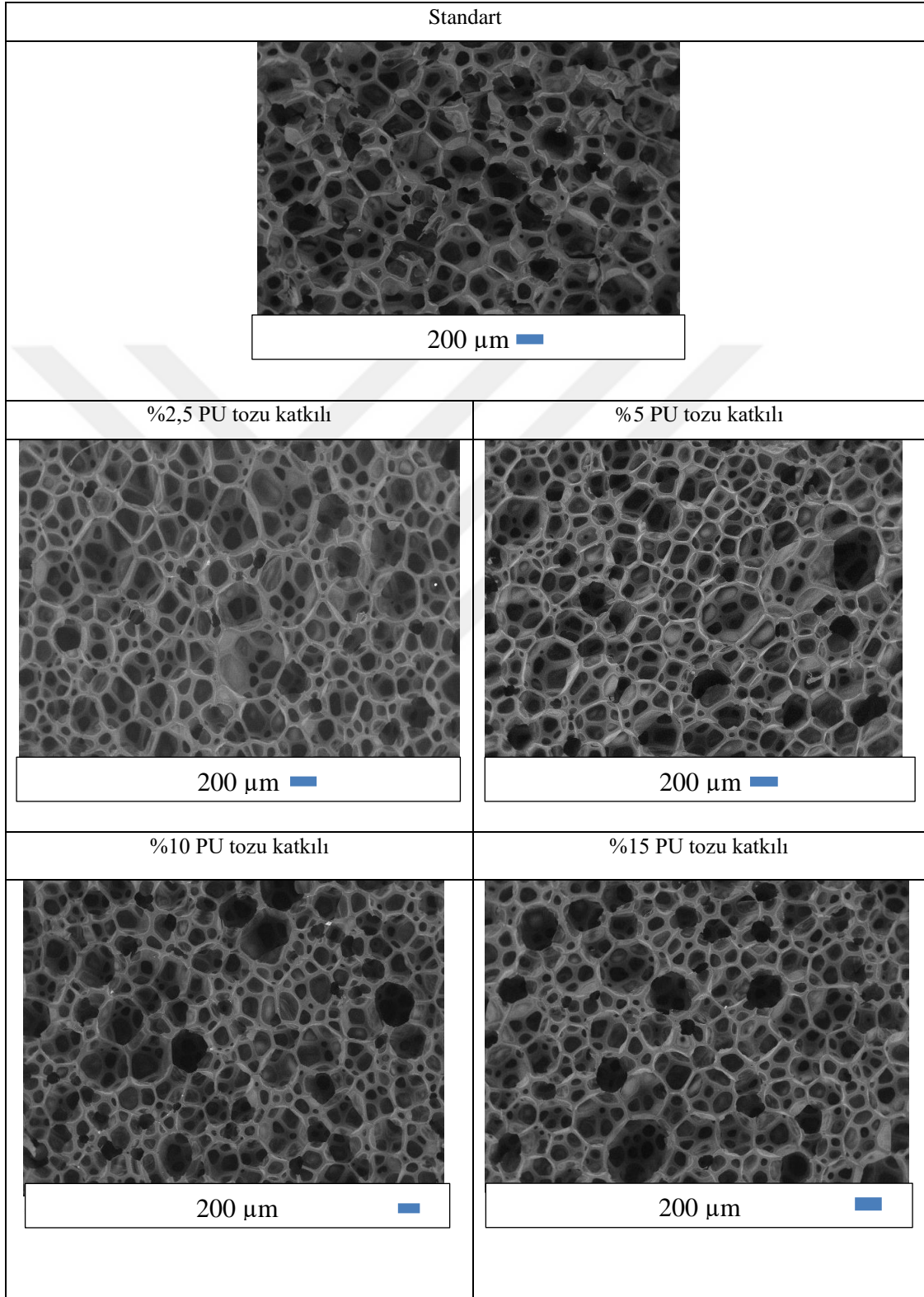


Şekil 3.36. %15 katkılı numunelerin uzun yön hücre boyut dağılımı grafiği

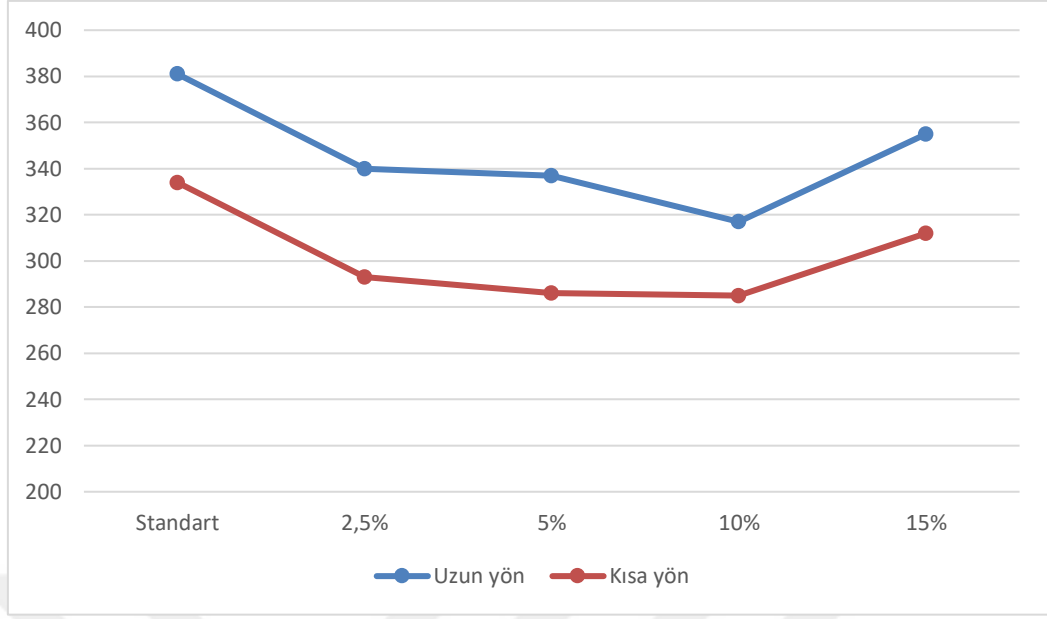


Şekil 3.37. %15 katkılı numunelerin kısa yön hücre boyut dağılımı grafiği

Farklı katkı oranlarında SEM görüntüleri ve hücre boyut dağılımları Şekil 3.38 ve 3.39'da toplu olarak gösterilmiştir:



Şekil 3.38. Katkısız ve PU katkılı numune SEM görüntüleri



Şekil 3.39. PU tozu katkı miktarının değişimi ile ortalama hücre boyut değişimi - Uzun ve kısa kenar

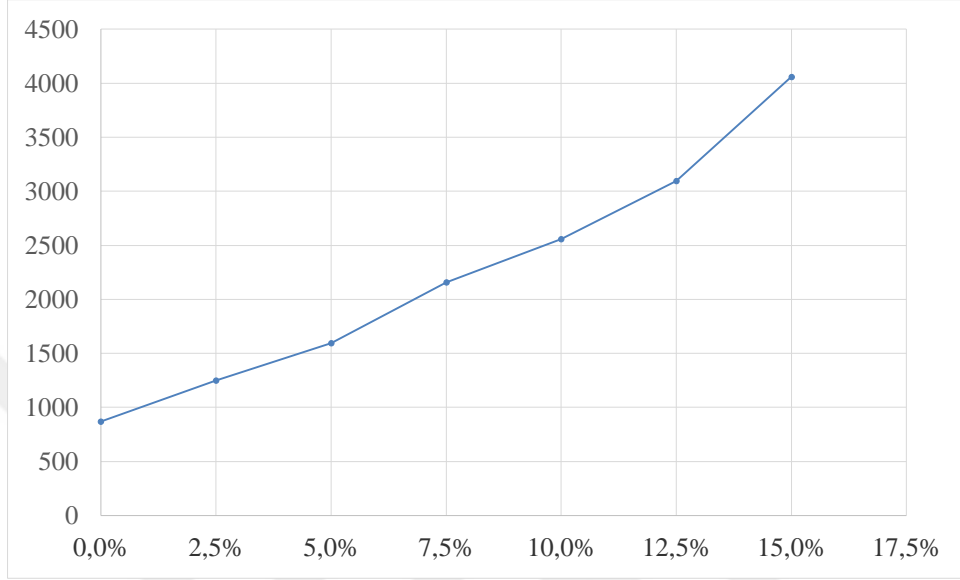
Katkı miktarı arttıkça aspekt oranının değişimi Çizelge 3.6'da gösterilmiştir. Hücre aspekt oranının katkı miktarı ile belirgin değişimi görülmemiştir.

Çizelge 3.6. PU tozu katkı miktarının değişimi ile hücre aspekt oranında değişim

Katkı oranı	Aspekt oranı
Standart	1,14
% 2.5	1,16
% 5	1,18
% 10	1,11
% 15	1,14

3.3.2. Poliöl viskozitesindeki değişim

Katkı miktarı arttırıldıkça vizkozitede değişim Anadolu Üniversitesi BİBAM'da bulunan Brookfield DVB marka rheometre ile ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 3.40'da gösterilmiştir. Katkı oranı arttırıldıkça karışımın viskozitesi de artmaktadır.



Şekil 3.40. PU tozu katkı miktarının değişimi ile poliöl-pentan karışımı viskozitesinde (cps) değişim

3.3.3. Isıl iletimde değişim

PU tozu katkısı ile ısıl iletimde değişim Şekil 3.41'de gösterilmiştir. Isıl iletimin % 10 katkı oranına kadar düşme sergilediği daha yüksek katkı oranlarında ise yükselerek standart seviyesine gerilediği görülmüştür. Isıl iletimin eldeki verilerle hesaplanması ile elde edilen ışımaya iletimi dikkate alındığında Şekil 3.42'de görüldüğü gibi üç iletim şekli görülmektedir. Beklendiği gibi ışımaya ile iletim katkı yapıldıkça azalmaktadır. Işımaya ile iletim azalmasına rağmen katı iletiminin artması durumu nedeniyle toplam ısıl iletimin beklendiği kadar düşmediği görülmektedir. Katı iletiminin artmasının temel iki nedeni yapı içerisinde katkı oranı arttıkça ve hücre boyutu küçüldükçe porozitenin azalması ve katkı miktarının artışıdır. PU köpük içindeki katı matrisin ısı iletimi denklem 3.1. uyarınca hesaplanabilir (Biedermann vd., 2001).

$$\lambda_m = \lambda_s \frac{(1-\Pi)}{3} \left[f_s \left(\frac{a}{b} \right)^{1/2} + 2(1 - f_s)(a|b)^{1/4} \right] \quad (3.1)$$

a ve b = Hücre boyutları

Π , Porozite

λ_s ; Gözeneksiz katı polimer ısı iletimi

f_s ; kolon oranı

$\lambda_s = 197(1+0.0017T)10^{-3} \text{ W(mK)}^{-1}$ (oda sıcaklığında $297 \cdot 10^{-3}$)

$$f_s = 1 - \left[\frac{t \cdot 3,46 \cdot \rho_s}{d \cdot \rho_f} \right] \quad (3.2)$$

Bu denklemde;

t = Hücre duvar kalınlığı ($0,5 \mu\text{m}$ (Glicksman,1994))

d= Hücre çapı

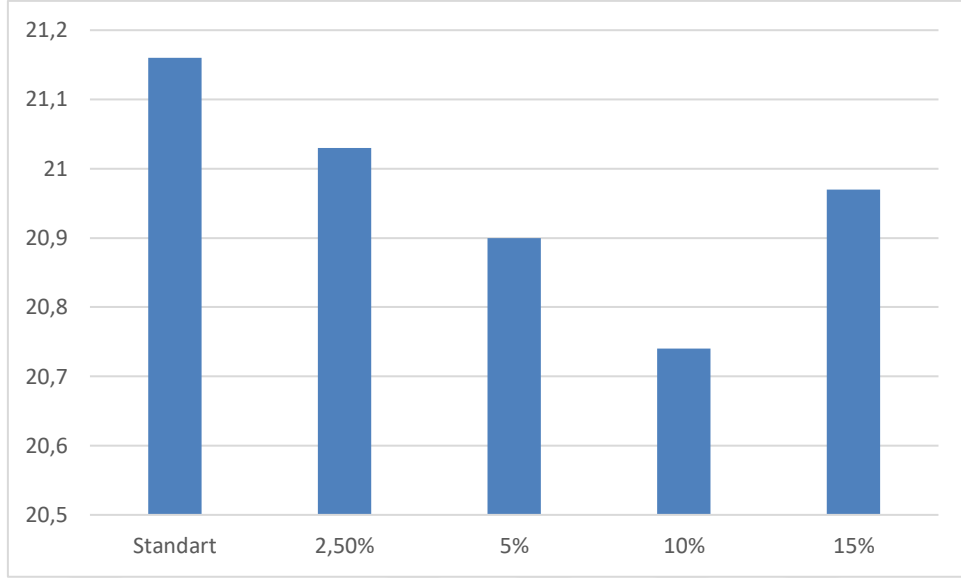
ρ_s =katı yoğunluğu (1250 kg.m^{-3}) (Biedermann, 2001)

$$\delta \cong 1 - \frac{\rho_f}{\rho_g} \quad (3.3)$$

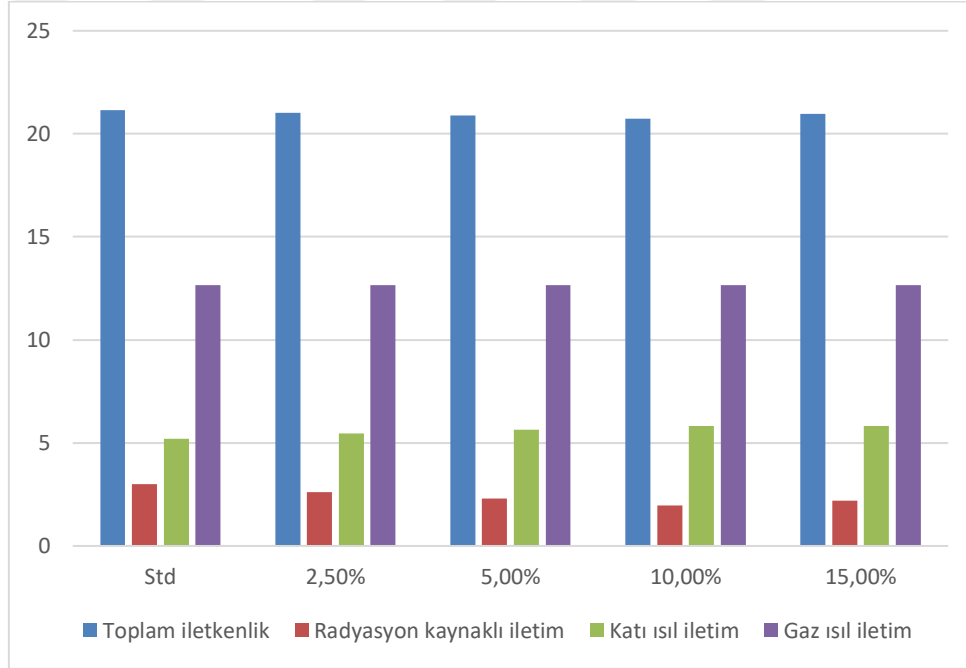
Bu denklemde δ , poroziteyi, ρ_f , köpük yoğunluğunu, ρ_g , gaz yoğunluğunu göstermektedir (Biedermann vd., 2001). Çizelge 3.7’de köpük yoğunlukları ölçüm sonuçları görülmektedir.

Çizelge 3.7. PU tozu katkısı ile köpük yoğunluğunda değişim

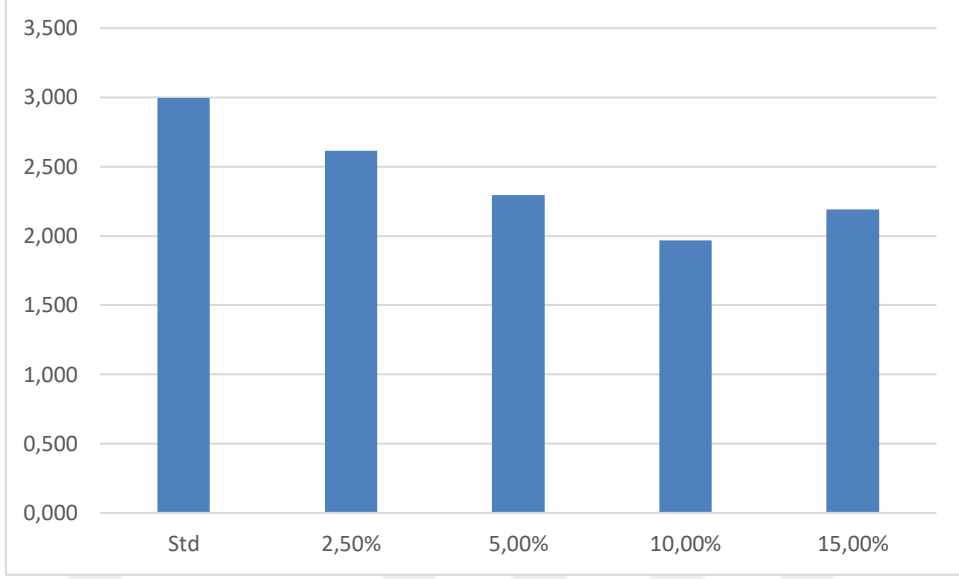
Köpük	Yoğunluk (kg.m^{-3})
Standart	33
% 2,5	34
% 5	35,25
% 10	36,50
% 15	37,20



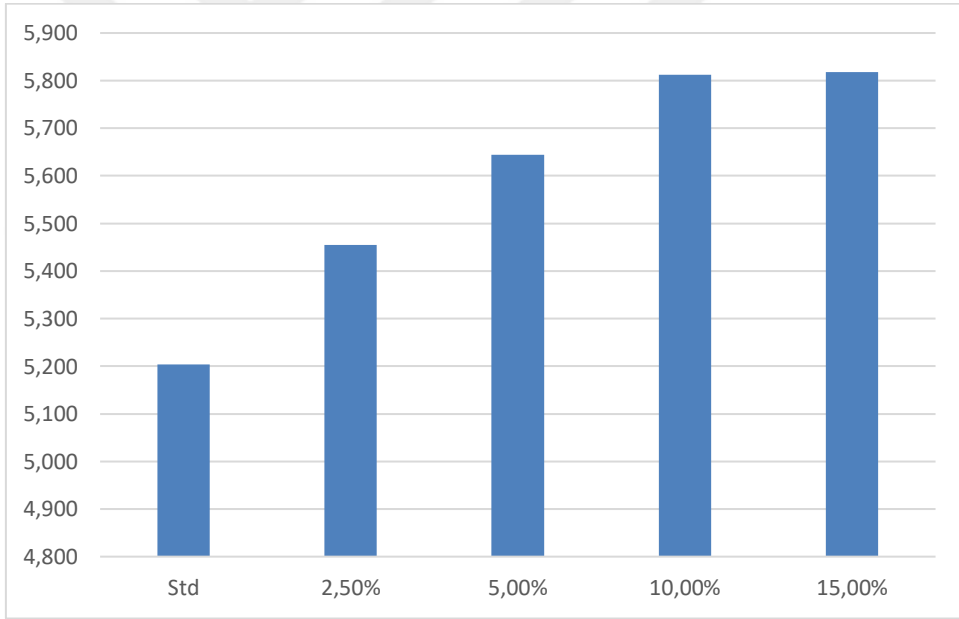
Şekil 3.41. PU tozu katkı miktarının değişimi ile ısıl iletkenlikte değişim



Şekil 3.42. PU tozu katkı miktarının değişimi ile ısıl iletkenlikte değişim - İletim tiplerine ayrılmış



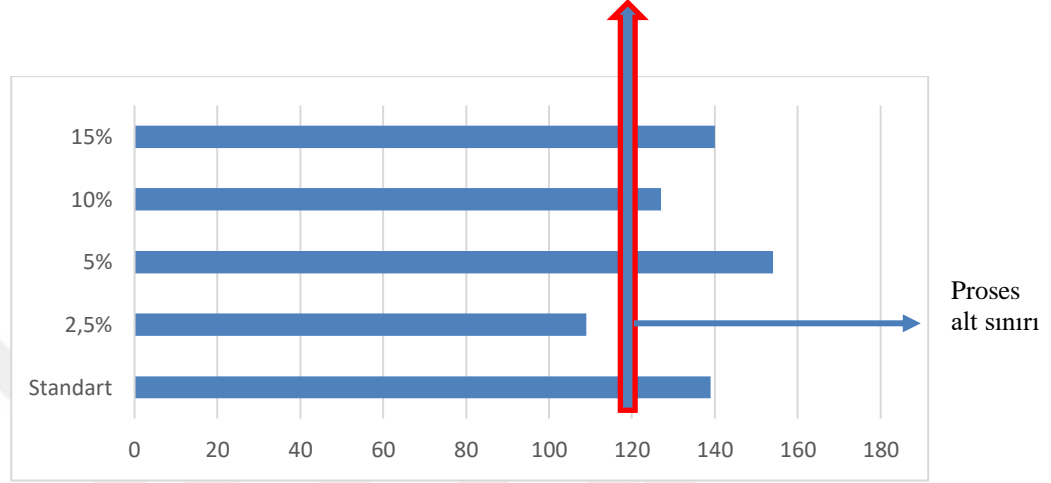
Şekil 3.43. PU tozu katkı miktarının değişimi ile ısıma kaynaklı ısıl iletimin değişimi



Şekil 3.44. PU tozu katkı miktarının değişimi ile katı üzerinden ısıl iletimin değişimi

3.3.4. Basma mukavemetinde değişim

Buzdolapları için önemli bir özellik olan basma mukavemeti de denemelerde ölçülmüştür. PU tozu katkılı örnekler için ölçüm sonuçları Şekil 3.45’de gösterilmiştir. Basma mukavemetinin standart ile benzerlik gösterdiği görülmektedir ve proseslenebilirlik alt sınırının üzerindedir.

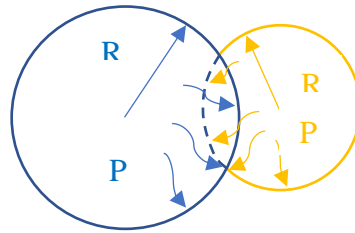


Şekil 3.45. PU tozu katkı miktarının değişimi ile basma mukavemetinde değişim

3.4. Değerlendirme ve Tartışma

PU tozunun katkı olarak hücre boyutlarında azalma sağlayabildiği ve buna bağlı olarak ısı iletkenliğin azaltılabildiği yapılan bu çalışmada görülmüştür. Isıl iletkenliğin düşmesi ise belirli bir katkı oranından sonra devam ettirilememektedir. Katkı oranı arttıkça yapı içerisinde hücre birleşmesi görülmektedir. Yapı içerisinde iki köpük temas ettiğinde köpük içlerindeki gazın basıncına göre iki köpüğün birleşmesi durumu söz konusu olur. Bu birleşim şematik olarak Şekil 3.46 ‘da gösterilmiştir (Altoe ve Clavel, 2000). Laplace eşitliğinden yola çıkılırsa (Eşitlik 3.4), şöyle gösterilir (Altoe ve Clavel, 2000)

$$P_A - P_B = 2\delta \left(\frac{1}{R_A} - \frac{1}{R_B} \right) \quad (3.4)$$



Şekil 3.46. İki köpük karşılaşması

Eşitlik değerlendirildiğinde $R_A < R_B$ olduğundan $P_A > P_B$ olduğu çıkarılabilir. Yani küçük kabarcık içerisindeki basınç büyük kabarcığa göre fazladır. Bu nedenle küçük hücrelerin kararlılığını sağlamak zordur. İç basınçları yüksek olan küçük hücreler ince hücre duvarlarının patlaması ile büyük hücrelerle birleşebilir. Hücre birleşmesi ile ilgili katkılı polimer köpük yapılar literatürü incelendiğinde aşağıdaki bulgulara rastlanmıştır:

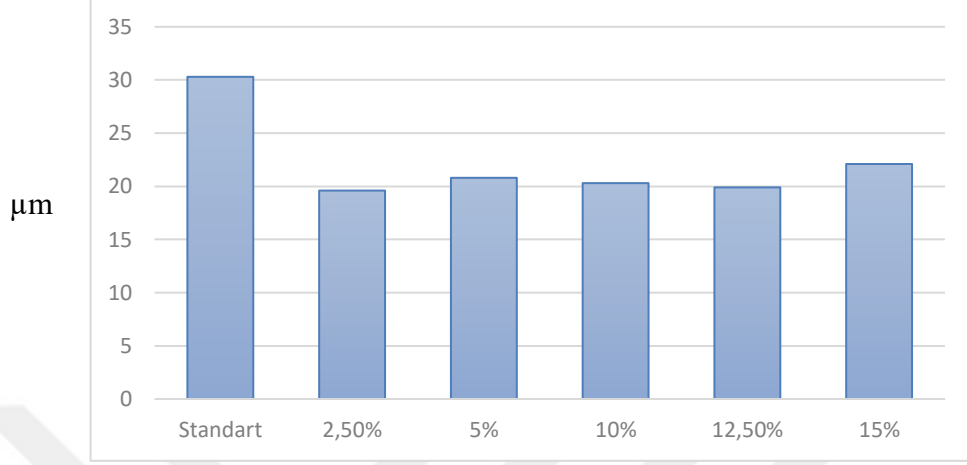
Leung Siu Ning (2009) çalışmasında farklı oranlarda pudranın polisitiren karbondioksit plastik köpük oluşumunda etkilerini incelemiştir. Çalışmada ağırlıkça % 0,5 ile 5 arasında pudra katkı malzemesi kullanmıştır. Pudra miktarının artışının hücre çekirdeklenmesinin başlangıç zamanını öne çektiği ve hücre yoğunluğunu arttırdığını gözlemlemiştir. Başlangıç zamanının öne çekilmesi heterojen çekirdeklenmede çekirdeklenme için gerekli aktivasyon enerjisi düşük olduğundan daha erken hücrelerin oluşumuna imkan vereceğinden burada etkin mekanizma olduğu değerlendirilebilir. Belirli bir oranın üzerinde pudra katkısı yapıldığında büyüyen hücrelerin etrafında oluşan küçük hücrelerin sayısının arttığı ifade edilmiştir. Bu gözlem ile pudra miktarı arttıkça büyüme kaynaklı gerilim ile tetiklenen çekirdeklenmenin hakim mekanizma olduğunu önermiştir. Mondal vd. (2007) kil katkısı kullanarak yaptıkları çalışmada kil katkısının gaz çekirdekleri için bir çekirdeklenme yeri olarak davranacaklarını ve ortam viskozitesini arttırdığı ve bu yolla hücre birleşmesini de azalttığını ifade etmişlerdir. Thirumal vd. (2009) çalışmalarında belirli bir oranın üzerinde kil katkısı kullanıldığında aşırı hücre birleşmesi ve hücre bozulması yaşandığını ifade etmişlerdir. Belirli bir katkı oranına kadar hücre boyutunun azalmasının nano katkıların çekirdeklenme ajanı olarak görev yaptığı ve karışımın viskozitesini artırarak hücre birleşmesini azalttığını ancak yüksek miktarlarda ilave edildiğinde çekirdeklenme yerlerinin aşırı birleşmesi nedeniyle bir hücre büyümesi yaşandığı belirtilmiştir. Akkoyun ve Suvacı (2016) çalışmalarında farklı oksit malzemelerin PU içine katılanmasının reolojik özelliklere ve mikroyapıya etkilerini çalışmışlardır. Çalışmalarında farklı katkılar için perkolasyon sınırını göstermişlerdir. Çalışmalarında hacimsel katkı olarak % 7,2 ile 12,2 arasında değişen perkolasyon sınırları ifade edilmiştir. PU katkılamada da katkı oranı % 10 üzerine geçildiğinde ısı iletimin kötüleştiği görülmüştür. Burada perkolasyon sınırına erişilmiş olabileceği düşünülebilir. İlerleyen çalışmalarda reoloji ile birleştirilmiş çalışmalar yapılarak perkolasyon sınırları belirlenebilir. Akkoyun ve Suvacı (2016) çalışmalarında viskozitenin artması ve daha fazla çekirdek olması nedeniyle hücre boyutlarının azaldığı ifade edilmiştir. PU tozu katkısının artması ile viskozitedeki artış bu doktora çalışmasında

(Şekil 3.47) gösterilmiştir. Bu viskozite artışının hücre boyutlarının azalmasında etkin olabileceği bu anlamda değerlendirilebilir. Akkoyun ve Suvacı (2016) hücre boyutlarının düşürülebilmesi için sisteme katılan katkı için bir kritik yüzey alanı olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışmalarında kullanılan kalıp için bu değeri 30 m^2 olarak belirlemişlerdir. 30 m^2 üzerine çıktığında reaksiyon kinetiklerinin değiştiği ve bu değer üzerinde sağlanan yüzeylerin hücre boyutu ile ilişkilendirilemeyeceği ve hücre boyut dağılımının da genişleyeceği gösterilmiştir. Buradan yola çıkarak bir hesaplama yapıldığında kullandıkları kalıbın hacmine bu değer bölüldüğünde birim hacim için gerekli katkı yüzeyi de bulunabilir. Bu değer hesaplamalarımda $0,0375 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ olarak çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan kalıbın hacmi 4950 cm^3 'dür. Buradan hesapla kullanılması gerekli yüzey 186 m^2 'dir. PU tozlarının yüzey alanı ölçümlerimde $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak görülmüştür. Bu durumda sınır değere ulaşabilmek için kullanılması gereken minimum katkı miktarı 32 gramdır. Çalışmada en yüksek katkılama oranında 22,38 gram kullanıldığı düşünülürse sınır değere yaklaşılmadığı görülmektedir. PU tozu bu çalışmayla uyumlu bir şekilde etki gösterdiği söylenebilir. Ancak ilerleyen çalışmalarda belirtilen sınır değeri geçen katkılama yapıp özellik değişimleri daha detaylı incelenebilir.

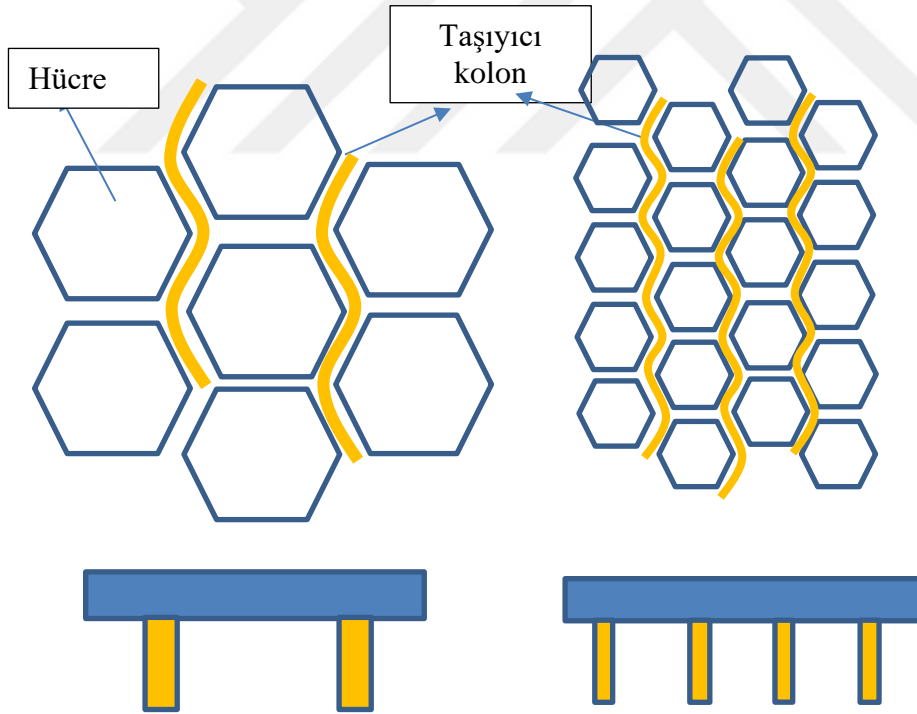
Yukarıdaki bilgilerden yola çıkılırsa belirli bir katkı oranına kadar viskozite artışının hücre boyutlarında azalmaya yol açtığı ancak fazla ilave edilmesi halinde aşırı hücre birleşmeleri görüldüğü değerlendirilmiştir. Görülen bu aşırı hücre birleşmeleri ısı iletim için kısa yollar oluşturarak ısı iletimde artışa yol açmaktadır. Küçük hücrelerin ortalama boyutu katkı oranı arttıkça 150 mikronlara kadar düşmesine karşın bunun yanında hücre birleşmesi de artmakta ve pek çok hücrenin birleşmesi ile oluşan dev hücrelerin belirgin sayıda artışı söz konusu olmaktadır. Bu durum yalnızca ortalama hücre boyutu değerlendirildiğinde görülememektedir.

Basma mukavemeti değerlendirildiğinde katkılama ile basma mukavemetinde önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. Mondal vd. (2007) çalışmalarında köpüğün basma mukavemetinin temel olarak kolonların yapısı ile belirlendiğini ifade etmişlerdir. Basma yönünde daha fazla oranda kolon bulunması durumunda daha yüksek basma mukavemeti elde edilebilecektir. Şekil 3.47'de hücre boyutunun azalması ile ortalama kolon kalınlığında değişim gösterilmiştir. Katkı ile kolon kalınlığı hemen azalmış ancak katkı oranı artması ile kolon kalınlığında daha azalan bir durum görülmemiştir. Kolon kalınlığının azalmasına rağmen basma mukavemetinde azalma görülmemesi hücre

boyutunun azalması ile açıklanabilir. Hücre boyutu azaldığı için birim kolon kalınlığı azalmış olsa da toplam yük taşıyan kolon sayısı artmıştır. Bu durum Şekil 3.48’de şematik olarak gösterilmiştir.

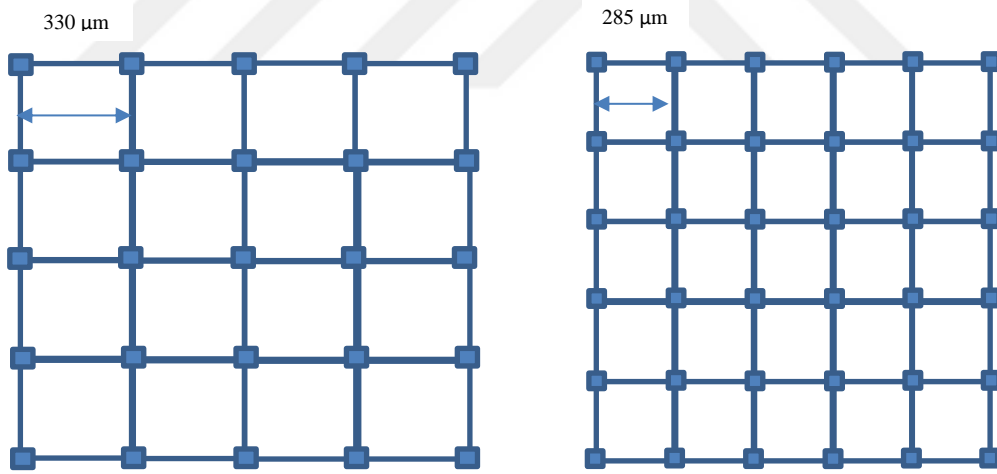


Şekil 3.47. PU tozu katkı miktarının değişimi ile kolon kalınlığı değişimi



Şekil 3.48. Hücre boyutu değişimi ile taşıyıcı kolon sayısında değişim

Bir hesaplama yapmak gerekirse basma mukavemeti ölçümlerinde kullanılan numuneler 10 cm*10 cm olduğundan uygulanan kuvvet 100 cm²'lik bir alana uygulanıyor. Yapı içerisinde yükü taşıyan unsurlar kolonlar olduğu düşünülürse, 100 cm² alandaki taşıyıcı kolon alanı, katkılı ve katkısız için hesaplanabilir. Katkısız köpükte ortalama hücre boyutu 334 µm olduğundan, kolon kalınlıklarının ortalaması da 30 µm olduğundan 100 cm² içerisinde 0,81 cm²'lik bir taşıyıcı kolon bulunmaktadır. Katkılı köpüklerde ise ortalama hücre boyutu 285 µm, kolon kalınlıkları da 20 µm olarak alınırsa, 100 cm²'lik bir alanda 0,49 cm²'lik bir taşıyıcı kolon bulunmaktadır. Taşıyıcı kolon alanı hücre boyutu ve dolayısıyla kolon kalınlığı düşmesi nedeniyle % 60 azalmıştır (Şekil 3.49). Bu hesaplama göre 140 olan basma mukavemetinin 84 seviyelerine düşmesi beklenirken çalışmada bu derecede azalma olmadığı görülmüştür. Bunun açıklaması PU katkısının polimerizasyon aşamasında etkili olarak kolon mukavemetini artırması olarak düşünülebilir. Bu alanda daha kapsamlı çalışmalar yürütülmelidir.



Şekil 3.49. Hücre boyutu değişimi ile taşıyıcı kolon sayısında değişim

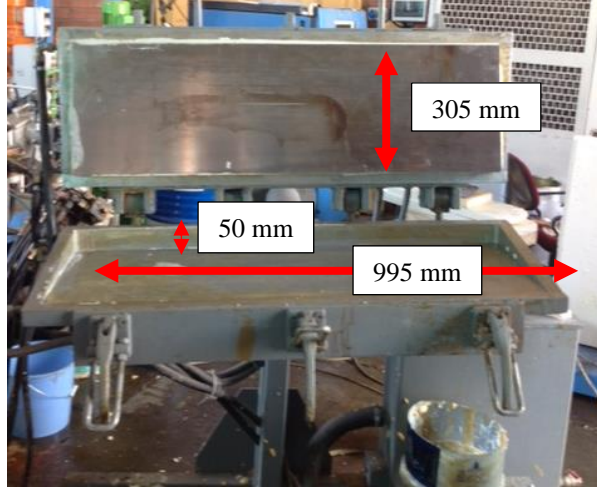
4. PU HÜCRELERİNİN BÜYÜME KOŞULLARININ ISIL İLETKENLİĞE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

4.1. Giriş

PU hücre boyutunun çeşitli katkılarla düşürülmesi yanında farklı bir yaklaşım da hücrelerin büyüme koşullarını yöneterek anizotropik bir hücre yapısı yaratıp bu sayede ısı iletim yönünde daha düşük bir hücre boyutu oluşturmaktır. Anizotropinin malzeme özelliklerinin geliştirilmesinde kullanımı yalnızca köpüklerde değil farklı alanlarda da görülmektedir. Suvacı ve Özer (2005) bir çalışmasında çinko oksit varistörlerde tanelerin yönlendirilmesi ile elde edilen anizotropik yapının varistör özelliklerini geliştirmekte etkilerini incelemiştir. Bunun yanında yine altlıkla tane büyümesi yöntemi ile elde edilen anizotropik yapının alümina malzemesi özelliklerinin yöne bağlı olarak iyileştirilmesinde etkileri çalışılmıştır. Bu bölümde PU köpüklerin anizotropisinin artırılması ile ısı iletkenliklerinin değişimi arasındaki ilişki üzerinde çalışmalar sunulmaktadır.

4.2. Deneysel Yöntem

Çalışmada polioller olarak polieter bazlı Dow Chemical formülize polioller, köpükleştirici ajan olarak CP70 ve izosiyanat olarak da polimerik 4,4'-difenilmetan diisocyanate (pMDI) (Dow Chemical Company) kullanılmıştır. Dökümler Şekil 4.1.'de gösterilen 50 mm yüksekliğe, 995 mm boya ve 305 mm genişliğe sahip mini mold kalıbı içerisine yapılmıştır. Kalıp içerisinde yönlendirmeyi sağlamak için Şekil 4.2 ve 4.3'de gösterildiği gibi 10 mm kalınlıkta plakalar önce bir adet sonra iki adet olmak üzere kalıp içerisine koyulmuştur ve böylece dökülen PU'nun kalınlığı 40 ve 30 mm'lere düşürülmüştür. Mekanik bir karıştırıcı ile pervane tip uç kullanılarak yapılan karışım kalıp içerisine Şekil 4.4'de gösterildiği bölgeye dökülmüştür. Ardından kalıbın kapağı kapatılmış ve yükselme ve kürlenme için 5 dk. beklenmiştir.



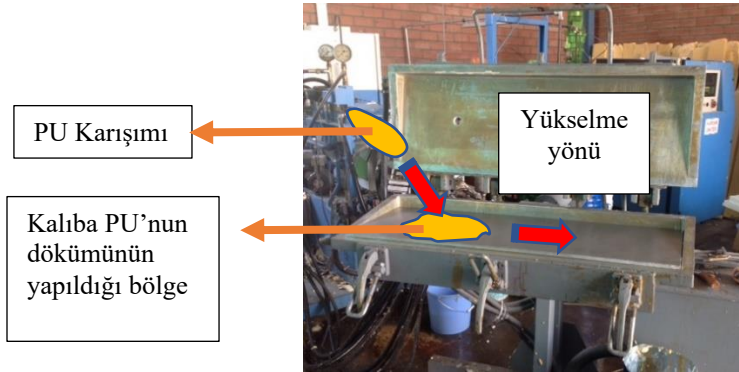
Şekil 4.1. Mini mold kalıbı



Şekil 4.2. Alüminyum plaka yerleştirilmiş halde mini mold kalıbı görüntüsü



Şekil 4.3. Mini mold kalıbı içine yerleştirilen alüminyum plakalar



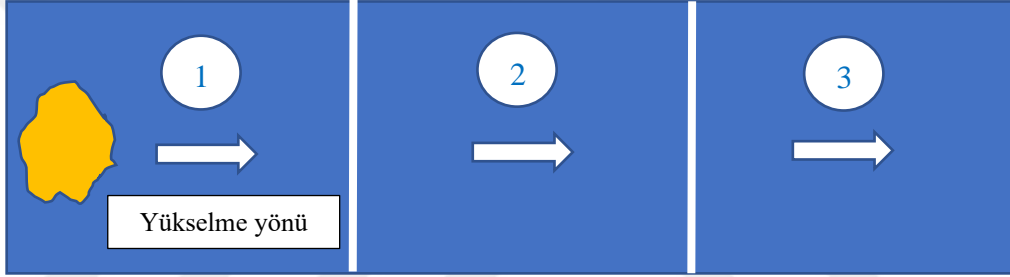
Şekil 4.4. Mini mold kalıbına PU dökümünün yapıldığı bölgenin resmi

İlk olarak plakasız bir döküm yapılmıştır. Dökümde poliol ve izosiyanat mekanik karıştırıcıda karıştırılmış ve PU reaksiyonu başlar başlamaz kalıbın alt kısmına dökülerek ardından kalıp kapatılmış ve kalıp içerisinde PU'nun yükselmesi beklenmiştir. PU'nun kalıbı doldurması ardından 5 dk süreyle kürlenmesi beklenmiş, 5 dk süre sonrasında kalıp açılarak PU alınmıştır. Aynı süreç kalıp içerisine öncelikle tek bir plaka, ardından iki plaka konularak tekrarlanmıştır. 3 plaka konulması da denenmiş ancak kalıbın doldurulmadığı gözlemlenmiştir. 2 Plaka olduğu haliyle dökülen PU köpük örneği Şekil

4.5’de görülmektedir. Üretilen PU kalıpları aşağıda gösterildiği şekilde üç parçaya ayrılmış ve bu parçaların ısıl iletkenlikleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Linseis 300 ısıl iletim ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.

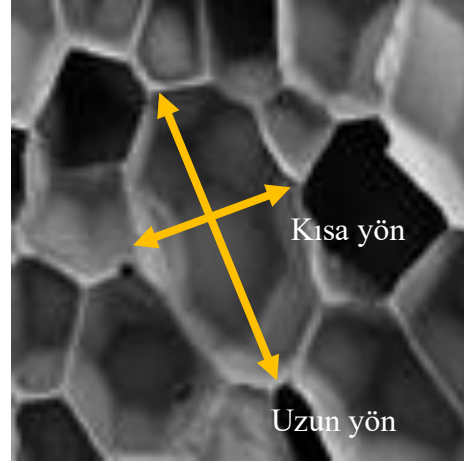
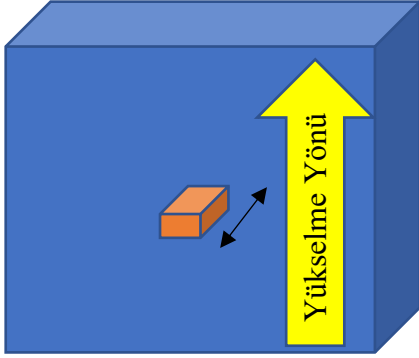


Şekil 4.5. Yönlendirme denemesi (2 plakalı)



Şekil 4.6. Yönlendirme denemesi

Isıl iletkenlikleri ölçülen köpüklerin hücre yapılarının incelenmesi için köpükler üzerinden alınan örnekler Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan Zeiss EVO marka taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. SEM görüntüleri ImageJ görüntü analiz programı kullanılarak hücre boyut dağılımları belirlenmiştir. Hücre boyutları Şekil 4.7’de gösterildiği gibi köpüklerin yükselme yönüne dik kesitinden alınan PU örneklerinden minimum 50 hücreden hücrelerin en uzun ve en kısa yönleri ölçülerek değerlendirilmiştir. Dik kesitten numunelerin incelenmesinin nedeni bu yönün ısıl iletimin ölçüldüğü yön olmasıdır.



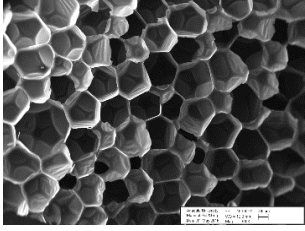
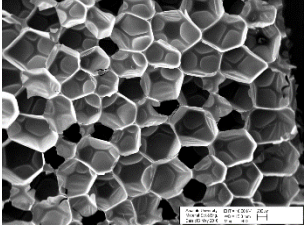
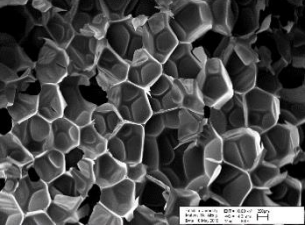
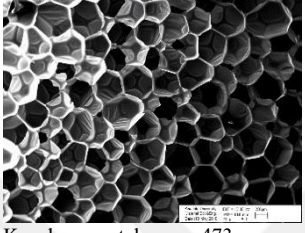
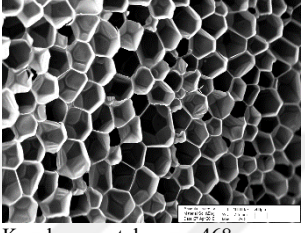
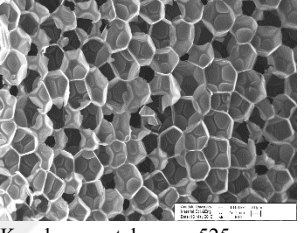
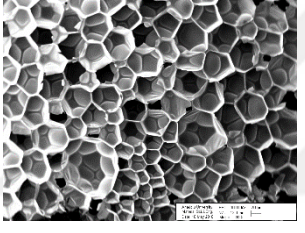
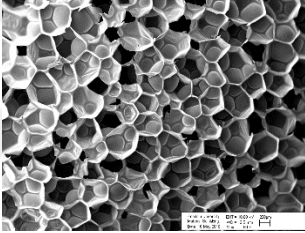
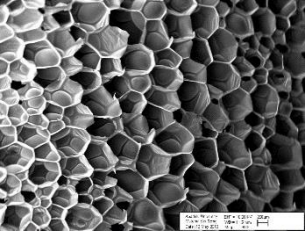
Şekil 4.7. PU hücre boyut ölçümlerinin yapılma şekli

4.3. Sonuçlar

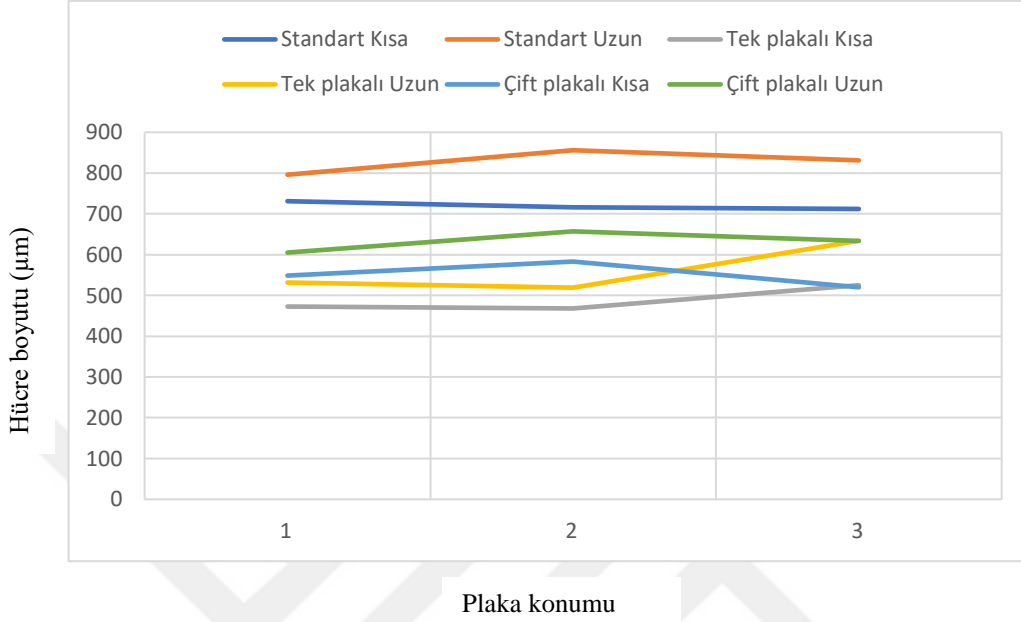
4.3.1. Hücre boyutlarında değişim

Köpüklerin 1, 2 ve 3'ncü bölgelerinden alınan hücre görüntüleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Hücre boyutlarının plaka eklenerek yönlendirme sonucunda plakasız örneğe göre azaldığı görülmüştür. Hücre boyutlarının plaka sayısı arttırıldıkça azalmaya devam etmediği görülmüştür. Hücre boyutunun tek plaka ile % 35 oranında azaltılabildiği görülmüştür. En küçük hücre boyutları tek plakalı dökümlerde elde edilmiştir. Aspekt oranlarında ise belirgin bir değişiklik görülmemiştir.

Çizelge 4.1. Yönlenmeye bağlı olarak hücre boyutları ve aspekt oranında değişim

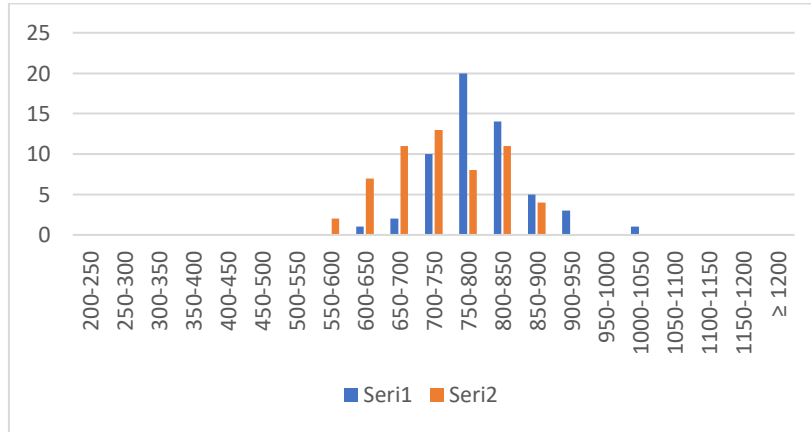
	1	2	3
Plakasız	 <p>Kısa kenar ortalaması: 731 μm Uzun kenar ortalaması: 796 μm Aspekt oranı: 1,096</p>	 <p>Kısa kenar ortalaması: 716 μm Uzun kenar ortalaması: 856 μm Aspekt oranı: 1,205</p>	 <p>Kısa kenar ortalaması: 712 μm Uzun kenar ortalaması: 831 μm Aspekt oranı: 1,178</p>
Tek plaka	 <p>Kısa kenar ortalaması: 473 μm Uzun kenar ortalaması: 532 μm Aspekt oranı: 1,133</p>	 <p>Kısa kenar ortalaması: 468 μm Uzun kenar ortalaması: 519 μm Aspekt oranı: 1,118</p>	 <p>Kısa kenar ortalaması: 525 μm Uzun kenar ortalaması: 634 μm Aspekt oranı: 1,218</p>
Çift plaka	 <p>Kısa kenar ortalaması: 548 μm Uzun kenar ortalaması: 605 μm Aspekt oranı: 1,108</p>	 <p>Kısa kenar ortalaması: 583 μm Uzun kenar ortalaması: 657 μm Aspekt oranı: 1,132</p>	 <p>Kısa kenar ortalaması: 520 μm Uzun kenar ortalaması: 634 μm Aspekt oranı: 1,218</p>

Sonuçların grafiksel olarak Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Tek plakalı numunelerin hücre boyutlarının standart (plakasız) olana göre tüm konumlarda düşük olduğu görülmektedir.

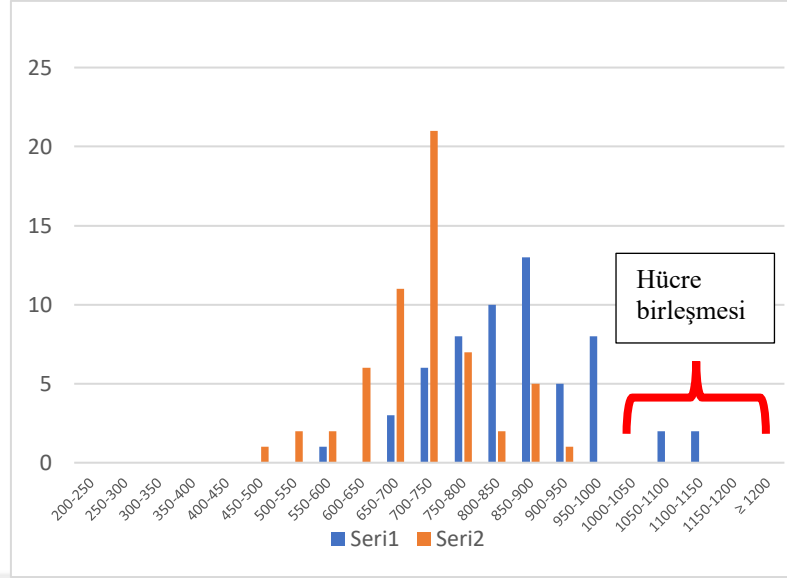


Şekil 4.8. Yönlendirme numunesi konumuna göre hücre boyutunda değişim

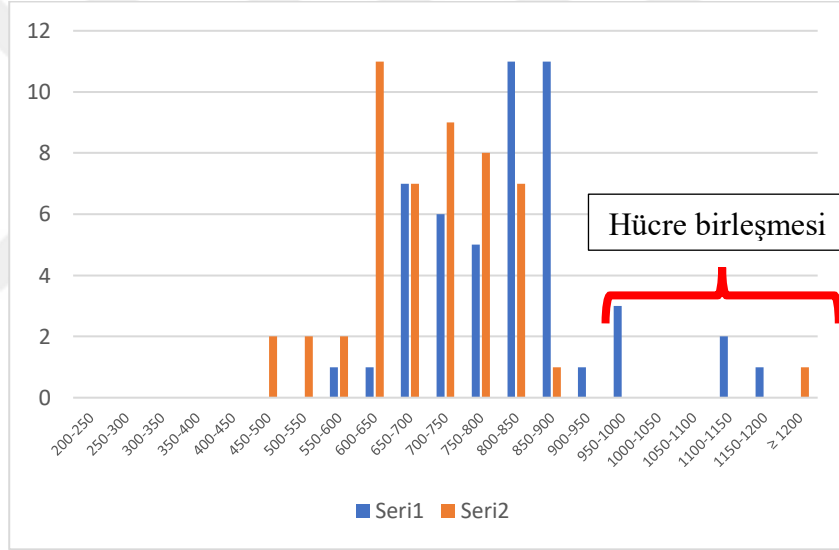
Hücre boyutlarının dağılımları plakasız numune için Şekil 4.9 ile 4.11 arasında gösterilmiştir. İlk kısımda daha normal gözükken hücre boyut dağılımı ilerleyen kısımlarda bozulmakta ve hücre birleşmesi görülmektedir. 3 bölgenin toplu sonuçları Şekil 4.12’de gösterilmiştir. İlk kısımda dengeli görülen hücre dağılımı ilerleme yönüne doğru gidildikçe daha geniş bir dağılıma ve birleşme yaşanmış hücrelere dönüşmektedir. Tek plakalı numunelerde hücre boyut dağılımı Şekil 4.13 ile 4.16 arasında gösterilmiştir. Dağılımların düzgün olduğu ve yoğunlukla 400 – 550 µm aralığında olduğu görülmektedir. Hücre birleşmesi nadir görülmüştür.



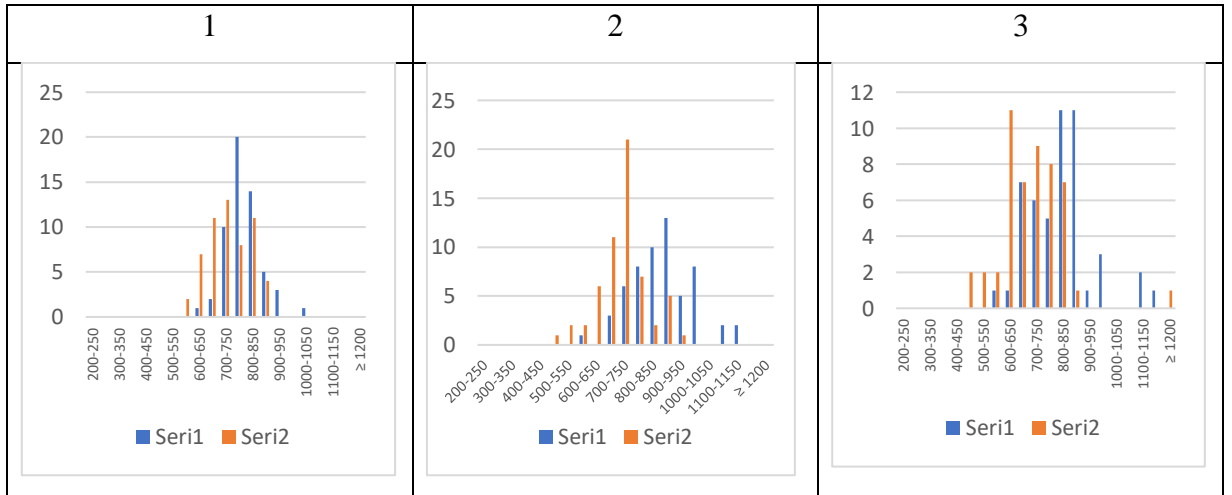
Şekil 4.9. Plakasız numunelerin hücre boyut dağılımı - 1'nci bölge



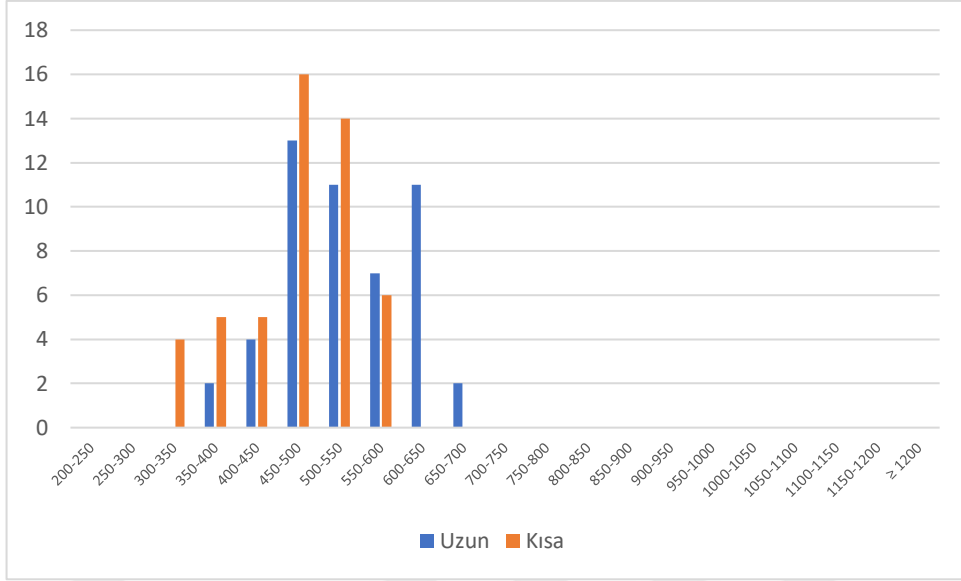
Şekil 4.10. Plakasız numunelerin hücre boyut dağılımı - 2'nci bölge



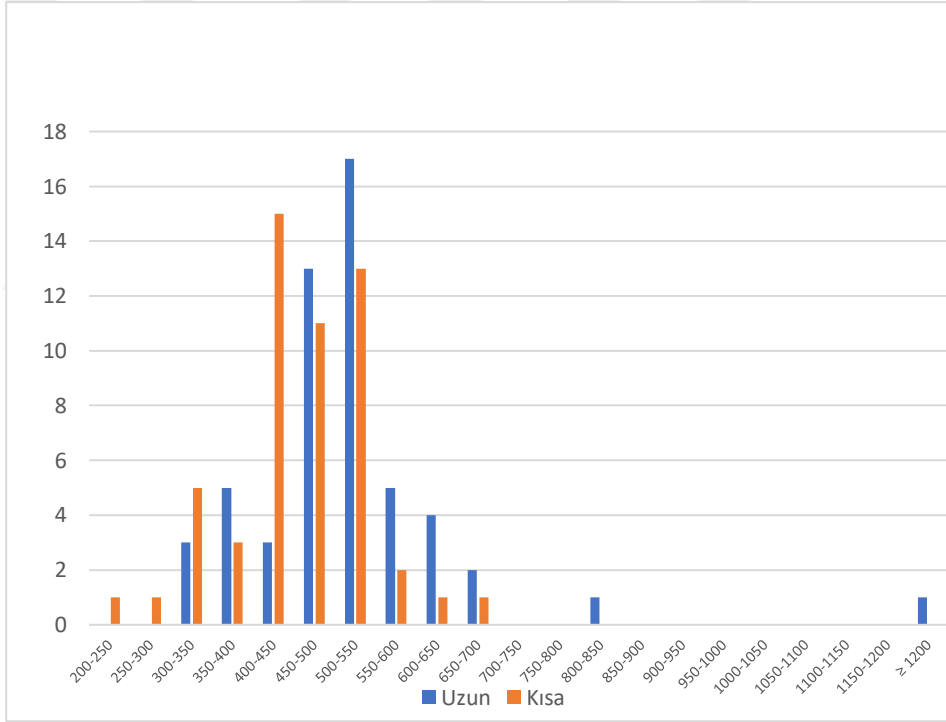
Şekil 4.11. Plakasız numunelerin hücre boyut dağılımı - 3'ncü bölge



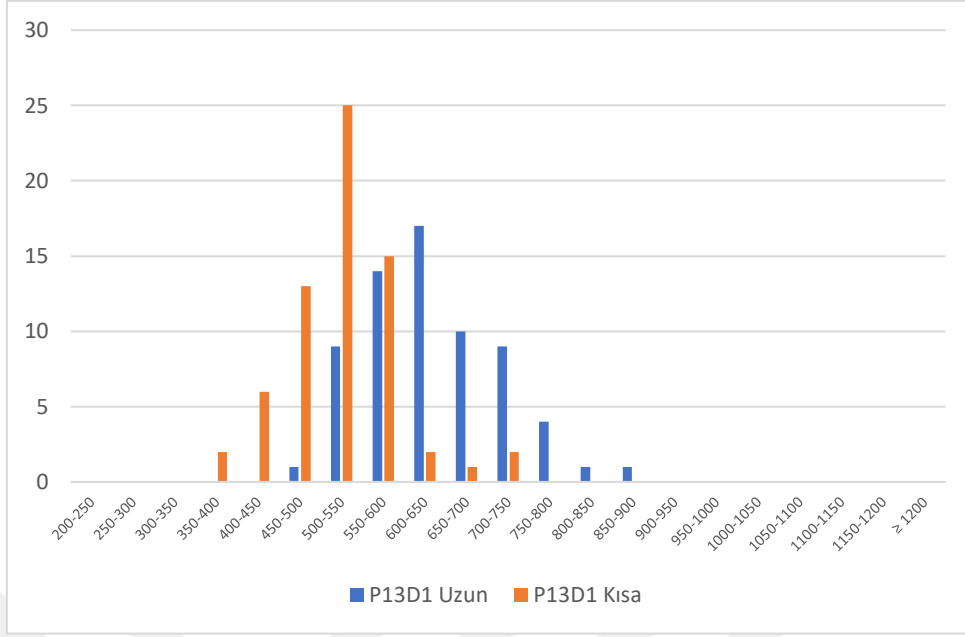
Şekil 4.12. Plakasız numunelerin hücre boyut dağılımı - Her üç bölge



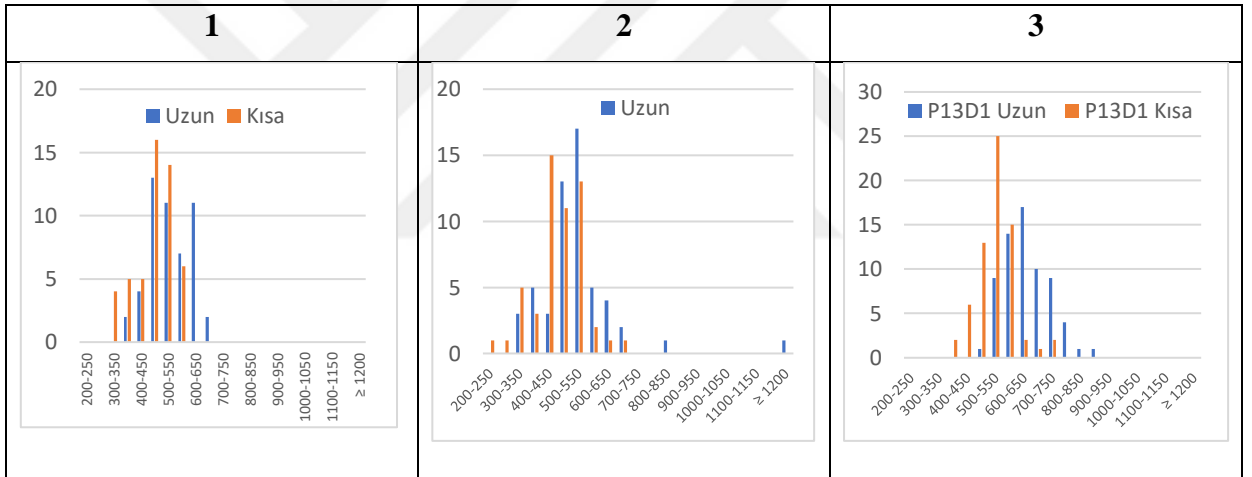
Şekil 4.13. Tek plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 1'nci bölge



Şekil 4.14. Tek plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 2'nci bölge

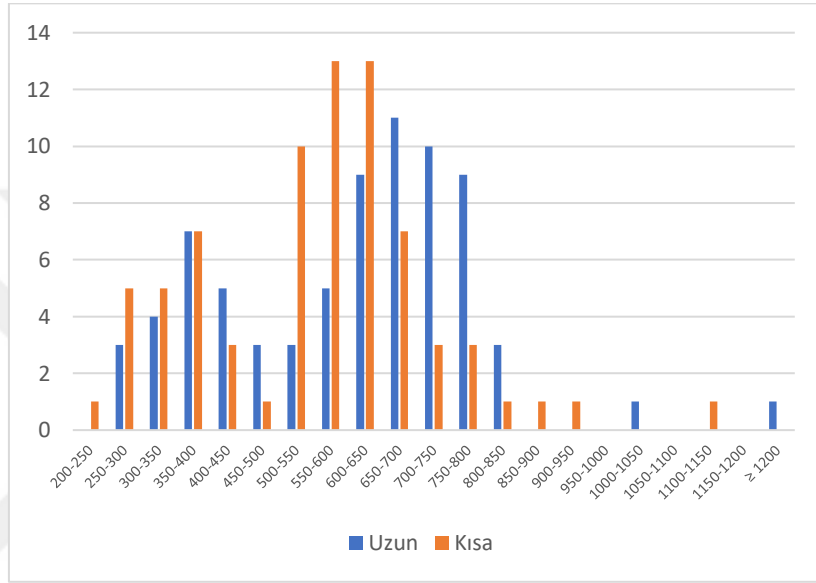


Şekil 4.15. Tek plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 3'ncü bölge

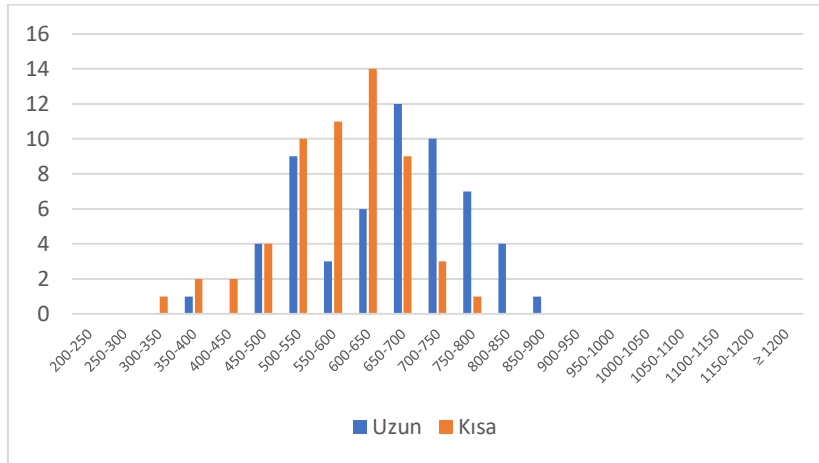


Şekil 4.16. Tek plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - Tüm bölgeler

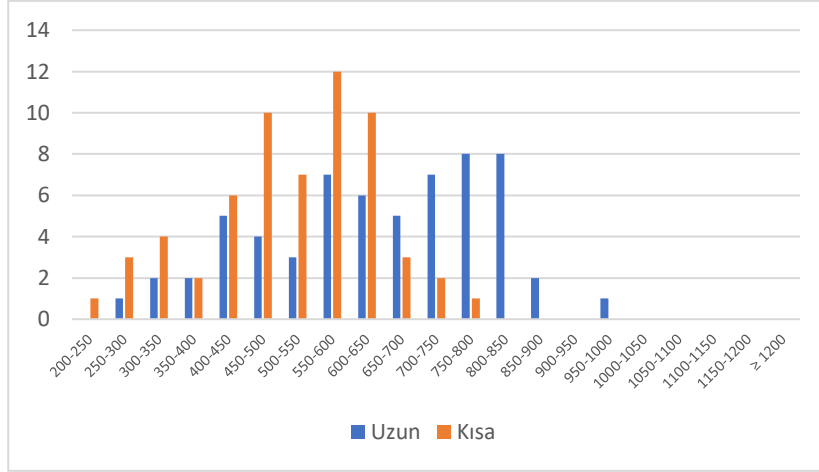
Çift plakalı numunelerde hücre boyut dağılımı Şekil 4.17 ile 4.20 arasında gösterilmiştir. Dağılımlarda çift tepelerin oluştuğu ve bundan yola çıkarak genel bir hücre birleşmesi durumu söz konusu olduğu değerlendirilmiştir. Hücre boyutları tek plakalıya göre 350-400 μm boyutlarına indiği bölgeler varken bunun yanında irileşme olan ve 600-650 μm boyutlarında bölgelerde vardır. Tüm denemelerin hücre boyut dağılımları Çizelge 4.2’de topluca gösterilmiştir.



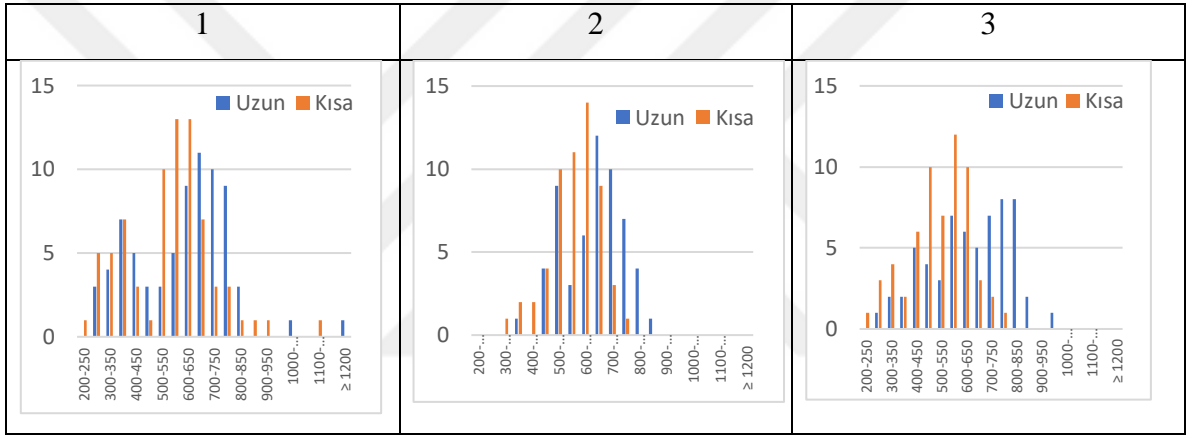
Şekil 4.17. İki plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 1'nci bölge



Şekil 4.18. Çift plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 2'nci bölge

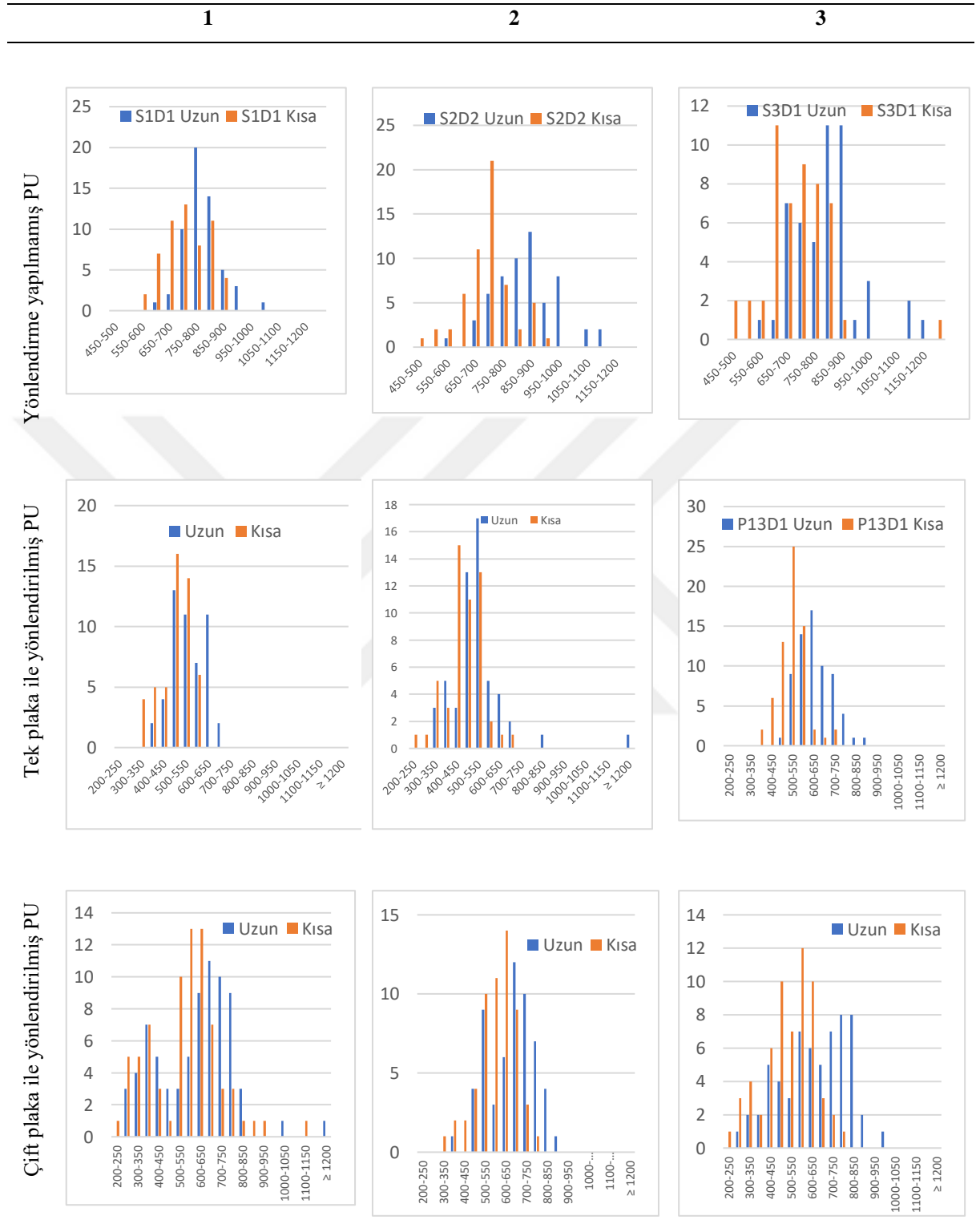


Şekil 4.19. Çift plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - 3'ncü bölge



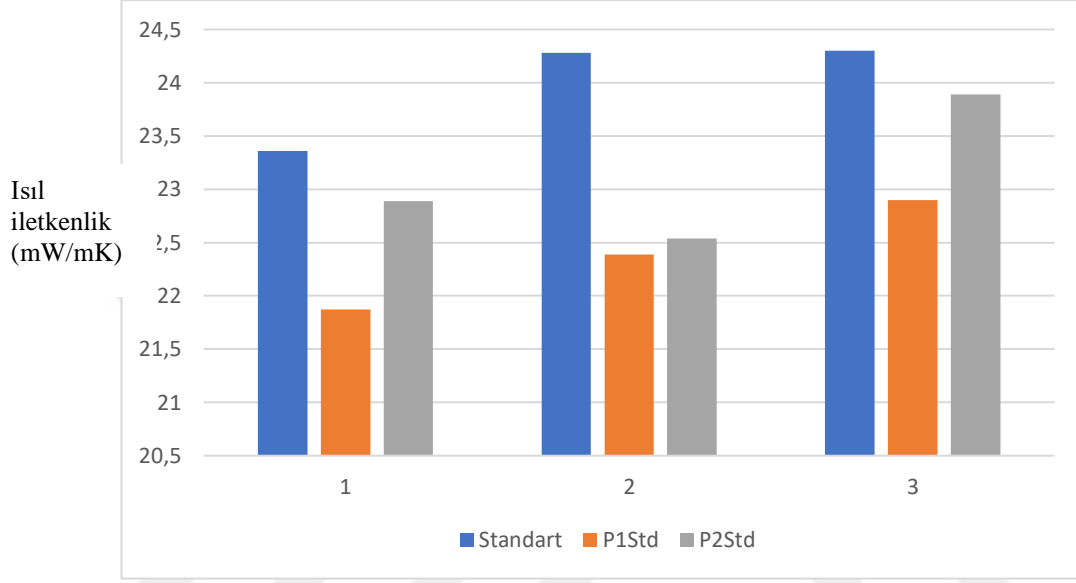
Şekil 4.20. Çift plakalı numunelerin hücre boyut dağılımı - Tüm bölgeler

Çizelge 4.2. Yönlendirme numunelerinin hücre boyut dağılımı



4.3.2. Isıl iletimde değişim

Döküm ardından çıkan kalıpların ısıl iletkenliği ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Isıl iletkenliğin plaka konularak yönlendirme ile azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalmanın tek plakada çift plakaya göre daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 4.21. Yönlenebilir olarak ısıl iletkenlikte değişim

4.4. Değerlendirme ve Tartışma

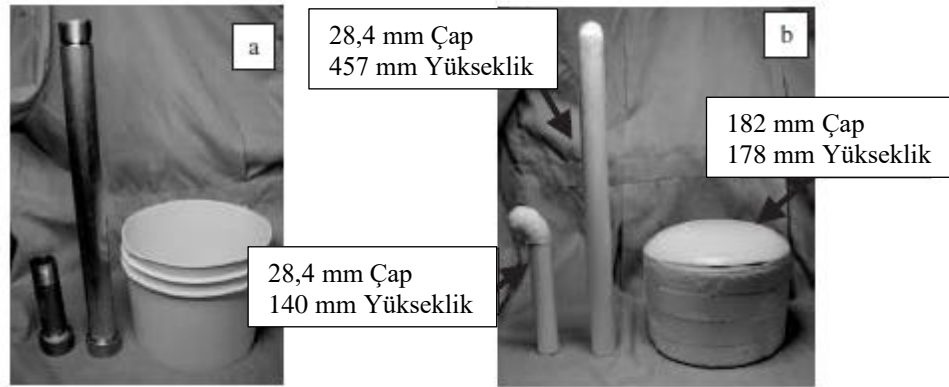
Çalışmada temel olarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- ✓ Yönlendirme ile ısıl iletim yönünde hücre boyutu düşürülebilmektedir
- ✓ Hücre boyutlarının ısıl iletim yönünde anizotropi sergilemediği görülmüştür
- ✓ Hücre boyutundaki azalma ısıl iletimde azalmaya yol açmıştır
- ✓ Yönlendirme için kalıp incelidikçe hücre birleşmesi görülmektedir
- ✓ İncelen kalıplarda ısıl iletimin de yönlendirme yapılmayana göre düşük olmasına rağmen bir kademe inceltelen numuneye göre arttığı gözlemlenmiştir.

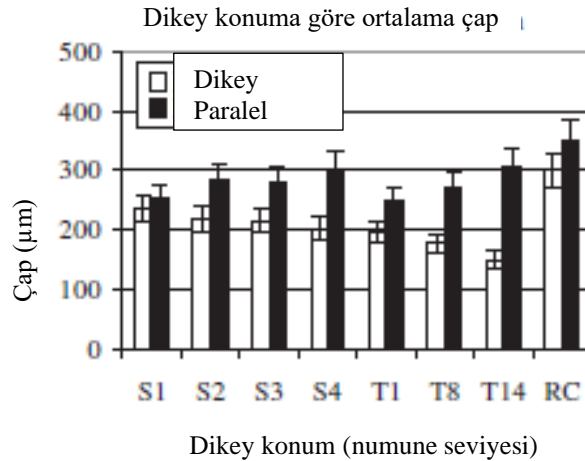
Yukarıdaki sonuçların değerlendirilmesi aşağıda sunulmuştur:

4.4.1. Yönlendirme ile ısı iletim yönünde hücre boyutu düşmesi

Michelle, Brendan ve Dacia (2005) çalışmalarında yuvarlak kesitli PU kalıplarının dar kesitli, kısa ve uzun kalıplara dökülmesi halinde hücre boyutunun azaldığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları kalıpların resimleri ve elde ettikleri hücre boyut değişimi sonuçları Şekil 4.22 ve 4.23’de gösterilmiştir. Çalışmada 182 mm çapından 28,4 mm çapa düşüldüğünde (Yaklaşık % 85 çapta azaltma) hücre boyutlarının dik yönde 260 mikron seviyelerinden 140 mikron seviyelerine kadar azaltılabildiği görülmüştür. Kalıbın boyunun uzun olması ile hücre boyutlarında azalma da daha fazla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada PU köpüklerin morfolojileri yanında mekanik özellikleri incelenmiştir, ancak çalışmada ısı özellikleri incelenmemiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar Michelle, Brendan ve Dacia (2005) sonuçları ile uyumludur. Çalışmada 50 mm olan PU kalınlığı sırasıyla 40 ve 30 mm’ye düşürülmüştür. Bu azalmanın hücre boyutlarını dik yönde 710 mikronlardan 450 mikronlara kadar düşürdüğü görülmüştür.



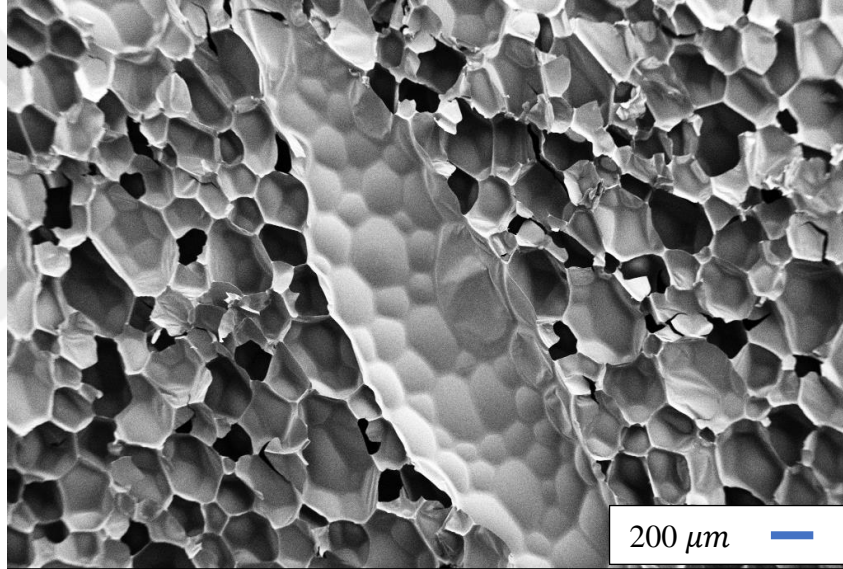
Şekil 4.22. Michelle, Brendan ve Dacia (2005) çalışmalarında kullanılan kalıplar



Şekil 4.23. Michelle, Brendan ve Dacia (2005) dik yönde alınan numunelerin hücre çapı değişimi

4.4.2. Hücre boyutlarının ısı iletim yönünde anizotropisi

Huber ve Gibson (1988) makalelerinde polimer köpüklerin kalıba döküldüklerinde yükselme yönünde uzadığı ve yükselme yönüne dik doğrultuda eşeksenli hücre yapısına sahip olduğu ifade edilmiştir. Aynı çalışmada polimer köpükler için şekil anizotropisinin 1.3 olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada döküm yönüne dik numuneler incelendiğinde hücre anizotropisinin eşeksenliye yakın olduğu görülmektedir. Yapılan doktora çalışmasında yükselme yönüne dik doğrultuda eş eksenli hücre yapısı görülmüştür. Bu sonuç Huber ve Gibson'ın çalışması ile uyumludur. Yükselme yönünde yapılan hücre incelemesinde Şekil 4.24'de görüldüğü gibi anormal hücre büyümeleri görülmüştür. Bu da Huber ve Gibson'ın bulgusu ile uyumludur.



Şekil 4.24. Paralel (Akış) yönünde alınan numuneden görüntü

4.4.3. Hücre boyutundaki azalmanın ısı iletme etkisi

Hücre boyutunun düşmesi ile ısı iletkenliğin azaldığı Rosseland difüzyon denkleminde (Eşitlik 1.12) gösterilmiştir. Tez çalışmasında da hücre boyutu azalması ile ısı iletkenliğin düştüğü gösterilmiştir. Hücre boyutlarının 710 μm 'den 450 μm 'a düşmesi ile (%35 hücre küçülmesi) ısı iletkenlik Çizelge 4.3.'de gösterilen oranlarda düşmüştür. Tek plakalı dökümlerde her üç konumda da belirgin azalma görülmüştür. Çift plakalı da ise sonuçlarda değişkenlik görülmektedir. Çift plakalı dökümlerin sonuçlarındaki bu farklılığın hücre morfolojisi incelemelerinde görülen bölgesel hücre birleşmelerinden kaynaklandığı düşünölmektedir.

Çizelge 4.3. Ölçüm konumuna göre ısı iletkenlik değişimi ve yüzdeleri

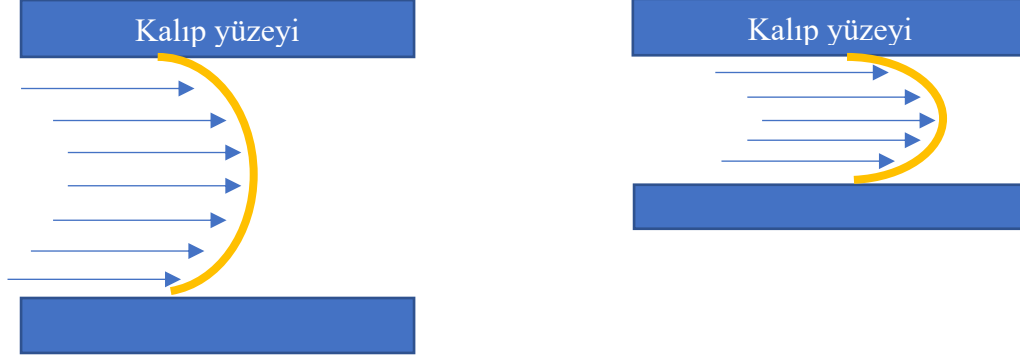
Numune konumu	Plakasız	Tek Plakalı	Çift Plakalı
1	23,36	21,87 (% 6,4)	22,89 (% 2)
2	24,28	22,39 (% 7,8)	22,54 (% 7,2)
3	24,30	22,9 (% 5,8)	23,89 (% 1,7)

4.4.4. Hücre birleşmesinin etkileri

Harikrishnan vd. (2008) çalışmalarında serbest döküm yapılan PU'larda ısı iletkenliği farklı bir yöntemle ölçerek takip etmişlerdir. Yaptıkları ölçümlerde serbest döküm yapılan PU'larda kalıbın üst kısımlarında ısı iletkenliğin alt kısımlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin üst kısımlarda hücre birleşmesi nedeniyle büyük hücrelerin bulunması olduğu belirtilmiştir.

Harikrishnan vd. (2006) bir başka çalışmalarında kil katkısı nedeniyle oluşan hücre birleşmesinin hücre boyut dağılımını genişlettiği ve oluşan büyük hücrelerin ısı iletkenlikte yükselmeye yol açtığını ifade etmişlerdir. Xu vd. (2003) çalışmalarında farklı bir köpük sistemi olan polisitiren köpüklerde hücre oluşumunu kalıp geometrisinin nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Çalışmalarında kalıp geometrisinde kayma kaynaklı oluşan gerilmelerin hücre birleşmesine yol açabildiğini ifade etmişlerdir. Bu durum Şekil 4.25'de gösterilmiştir. Kalıp yüzeyinde akışkan ile yüzey arasındaki gerilim nedeniyle akış merkeze göre daha yavaş olacaktır. Bu durumda kalıba yakın bölgelerde daha kontrollü ve yavaş ilerleme olurken kalıbın merkezinde yüzeylere göre daha hızlı bir ilerleme olacaktır. Kalıplar arası mesafe arttığında ise özellikle merkezde hız artarken kalıp yüzeylerinin gerilimi oluşacak köpük kalınlığı üzerinde daha etkin olacaktır.

düşünülmektedir. Bu durumda kalıbın orta bölgelerinde hızlı akış nedenli hücre birleşmeleri görülebilecekken, kalıp yüzeylerine yakın bölgelerde ise daha kontrollü bir hücre yapısı beklenebilir.



(a) Kalıplar arası mesafe açık iken akış

(b) Kalıplar arası mesafe daraldığında akış

Şekil 4.25. Kalıplar arası mesafe değişimine göre polimer akışında değişim

Bu tez çalışmasında incelleme miktarı arttıkça ısı iletimin azalmasının devam etmemesinin nedeni olarak belirli bir incelleme ardından kayma gerilimlerinin artmasının hücre birleşmelerine yol açması ve bu nedenle oluşan büyük hücrelerin ısı iletkenlikte yükselmeye yol açması olarak değerlendirilmiştir.

5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç ve Tartışma

Tezin 2'nci bölümünde elde edilen sonuçlar temel olarak aşağıdaki gibidir:

- Yerli kil kaynaklarından başlanarak, CTAB modifikasyon ajanı kullanılarak modifikasyon çalışılmıştır.
- Modifikasyonun en etkin olacağı değişkenler üzerinde 6 Sigma çalışması yürütülmüştür.
- 6 Sigma çalışması ile kil dağıtıcı oranının en etkin değişken olduğu ve ikinci sırada etkin değişkenin de dağıtıcı ortam bileşimi olduğu belirlenmiştir.
- En uygun kil dağıtıcı oranının 1:25 olduğu belirlenmiştir.
- En etkin dağıtıcı ortamın ise % 50 su-%50 metanol olduğu görülmüştür.
- Kil dağıtıcı oranı olarak 1:25 kullanılmış ancak dağıtıcı ortam için ikinci en etkin olan % 100 su modifikasyon maliyeti göz önünde bulundurularak tercih edilmiştir.
- Modifikasyonun ikinci aşaması için tek etken parametrenin modifikasyon ajan miktarı olduğu görülmüştür.
- KDK'ya göre 1:2 kullanıldığında tabakalar arası mesafe daha çok açılmaktadır.
- Ancak modifikasyon ajan miktarının artırılması hidrofobiklik özelliği yönüyle tam tersi etki sergilemektedir.
- Bu nedenle tabakalar arası mesafeyi daha çok arttırmaktansa hidrofobikliği yüksek tutabilmek tercih edilmiştir ve KDK'ya oranlar 1:1 modifikasyon ajanı kullanılmıştır.
- Kil dağıtıcı oranı 1:25, % 100 su dağıtıcı ortamda, KDK'ya oranlar 1:1 modifikasyon ajanı kullanılarak yapılan modifikasyon ardından, yerli kilin tabakalar arası mesafesi 12,5Å 'dan 18Å'a ve hidrofobikliği de 13°den 80°ye arttırılabilmektedir.
- Modifikasyon ile değişebilir katyon oranlarında %70'e yakın azalma sağlandığı görülmektedir.
- Yapıdaki hidrofobikliği etkileyen katyonlar azalması ile birlikte hidrofobikliği de %65 (13°den 80°ye) arttırılabilmektedir
- Bu değerler dünyadaki ticari nano killerle karşılaştırılmış ve ticari olarak en çok kullanılan Cloisite 30B kiline göre tabakalar arası mesafesi hemen hemen aynı ancak hidrofobik özellikte daha üstün olduğu görülmüştür.

- Hidrofobikliği yüksek ve tabakalar arası mesafesi arttırılmış nano kilin PU içerisine katkı olarak eklenerek, hücre yapısına ve buna bağlı olarak ısı ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir.
- Artan kil katkı oranı ile hücre boyutları $580 \mu\text{m}$ 'den $230 \mu\text{m}$ 'ye düşürülebilmektedir.
- Hücre boyutu azalması ile orantılı olarak ısı iletkenlik de $22,6 \text{ mW/mK}$ 'den $20,8 \text{ mW/mK}$ 'e düşmüştür.
- Isıl iletkenlik içerisinde iletkenlik türlerinin değişimi incelendiğinde katı iletiminin artan yoğunluktan dolayı $5,36 \text{ mW/mK}$ 'den $7,47 \text{ mW/mK}$ 'ye çıktığı görülmüştür; ışıma kaynaklı iletimin ise $4,323 \text{ mW/mK}$ 'den $0,443 \text{ mW/mK}$ 'e düştüğü görülmüştür.
- Katı iletimi % 40 artarken, ışıma kaynaklı iletimin % 90 azaldığı görülmektedir.
- Bu nedenle toplam ısı iletiminin % 8 azaldığı görülmüştür.

Tezin 3'ncü bölümünde elde edilen sonuçlar temel olarak aşağıdaki gibidir:

- Pu atıkları geri dönüştürülerek toz haline getirilmiştir.
- PU tozu öğütülerek yüzey alanı arttırılmıştır
- Elde edilen PU tozunun $135 \pm 10^\circ$ temas açısına sahiptir ve hidrofobiktir
- Toz haline getirilen hidrofobik PU'lar polyol pentan karışımı içerisine katılanmıştır
- Artan katkı oranı ile hücre boyutları $334 \mu\text{m}$ 'den $285 \mu\text{m}$ 'e düşürülebilmektedir.
- Hücre boyutu azalması ile orantılı olarak ısı iletkenlik de $21,15 \text{ mW/mK}$ 'den $20,75 \text{ mW/mK}$ 'e düşmüştür.
- Isıl iletkenlik içerisinde iletkenlik türlerinin değişimi incelendiğinde katı iletiminin artan yoğunluktan dolayı $5,2 \text{ mW/mK}$ 'den $5,8 \text{ mW/mK}$ 'ye çıktığı görülmüştür; ışıma kaynaklı iletimin ise 3 mW/mK 'den 2 mW/mK 'e düştüğü görülmüştür.
- Katı iletimi % 11 artarken, ışıma kaynaklı iletimin % 35 azaldığı görülmektedir.
- Toplam ısı iletiminin % 2 azaldığı görülmüştür.
- Basma mukavemetinin proses alt sınırının üzerinde kaldığı görülmektedir.

Tezin 2 ve 3'ncü bölümleri karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlar görülmektedir.

- Nano kil katkısı PU tozuna göre daha çok ısı iletimi düşürüyor gözükse de, nano kil katkılı sistemde başlangıç hücre boyutunun ve ısı iletkenliğinin yüksek olmasının bu azalmayı yüksek gösterdiği görülmektedir. PU tozu standart

numunesi neredeyse enjeksiyon ile elde edilen minimum değerdedir. Bu nedenle PU tozu enjeksiyon dökümde elde edilen değerle rekabet etmiş ve sonuçta nano kil ile ulaşılandan daha düşük bir ısı iletkenliğe (20,75 mW/mK) sistemi ulaştırmıştır.

- PU tozu hem geri dönüşümden elde ediliyor olması hem de modifikasyon gibi karmaşık süreçlere ihtiyaç duymaması nedeniyle ideal bir katkı olarak görülmektedir.
- Bu katkı literatürde de ilktir. Bu konuda Arçelik firması ile bir patent başvurusu da yapılmış ve uluslararası patent alınmıştır.

Tezin 4'ncü bölümünde elde edilen sonuçlar temel olarak aşağıdaki gibidir:

- Yönlendirme ile hücre boyutları küçültülebilmektedir
- Tek plaka ile yönlendirme sonucu hücre boyutu 731 μm 'den 532 μm 'ye düşürülmüştür.
- Hücre boyutlarında tek plaka ile sağlanan azalma %28'dir.
- Hücre boyutlarının azalması ile ısı iletkenlikte de azalma sağlanmıştır
- Isı iletkenlikte azalma 23,4 mW/mK'den 21,8 mW/mK'e kadar olmuştur.
- Isı iletkenlikte azalma yaklaşık %7'dir.
- Yönlendirme daha da kalıp arası mesafe daraltılarak yapıldığında hem hücre boyutları artmakta hem de hücre birleşmesi gerçekleşmektedir.
- Yönlendirme belirli bir noktadan sonra yapıyı da bozmaktadır.
- Bu bulgu buzdolabı üretimi için özellikle önemlidir. Buzdolabı üretilirken PU'nun akışı olan yerlerde eklenen kablolar, elektronik parçalar vb. nedeniyle akış mesafesi çok daralabilmektedir. Bu yerlerde ısı iletkenliğinin ve hücre yapısının olumsuz etkilenebileceği bu anlamda değerlendirilmiştir. Yönlendirme ile elde edilen ısı iletkenlik azalışı kil ve PU tozu katkısına kıyaslandığında düşüktür. Yönlendirme tasarımsal olarak kalıplar içerisinde uygulanabilir olması nedeniyle buzdolabı üreticileri tarafından daha kolay uygulamaya alınabileceği düşünülmektedir. Katkılı üretimlerde viskozite artışı nedeniyle sahada uygulamaya alınabilmesi daha güçtür.

5.2. Öneriler

Kil modifikasyonunda hidrofobik ($>90^\circ$) yüzey elde edebilmek için farklı modifikasyon ajanları ile çalışmalara devam edilmelidir. Modifikasyon ajanları

ülkemizde üretilmediğinden önemli bir maliyet oluşturmaktadır. Modifikasyon ajanlarının ülkemizde üretilebilir hale gelmesi bu anlamda yapılacak çalışmaların ticari uygulamalara girebilmesi için de önemlidir.

Ülkemizde çok farklı kil kaynakları mevcuttur. Farklı kil kaynakları tedarik edilerek modifikasyon süreçleri bunlarla çalışılabilir. Çalışmada killerin yüzeylerinin aktivasyonu çalışılmamıştır. Kil yüzeylerinin aktive edilerek ardından modifiye edilmesi çalışılabilir. Modifikasyon ajanı olarak kritik dört özelliği birden sağlayan bir ajan bulunamamıştır. Bu tür bir ajanın bulunması veya geliştirilmesi ve ardından bunla çalışma yapılması değerlendirilebilir. Kil katkılı sistemlerde reoloji çalışmaları detaylı yapılarak buradan da önemli bulgular elde edilebilir. Kil katkısının yapı içerisinde nerede bulunduğu detaylı elektron mikroskop çalışmaları ile bakılamamıştır. Kil katkısının yerinin belirlenmesi ilerideki çalışmalar için de ışık tutabilir.

PU tozu katkısı ile yapılan çalışmada, Akkoyun ve Suvacı (2016) çalışmasında görülen kritik değere ulaşılmamıştır ancak kil katkısında ulaşılmıştır. Bu anlamda oksit malzemeler üzerine yapılan çalışma kil ve PU tozu için de tekrarlanarak önemli bulgular ortaya çıkarılabilir. PU tozu çalışmasında viskozite araştırması kısıtlı olarak yapılmıştır. Bu çalışma daha detaylı reoloji çalışmaları ile desteklenebilir.

Büyüme koşulları ile ilgili çalışma serbest döküm ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma enjeksiyon dökümle gerçekleştirilebilir. Dikey yöndeki hücre incelemesi yanında akış yönündeki hücre incelemesi de çalışmaya katkı sağlayabilir. Büyüme koşulları kalıp yüzeylerinin farklı kaplamalarla iki yüzey arasındaki gerilimin düşürülmesi ile nasıl etkileneceği çalışılabilir. Kalıp yüzeyine yakın bölgelerdeki hücre yapısı ve akışın hızlı olduğu bölgedeki hücre yapısı detaylı incelemelerle görülebilir ve buradan da akış ile ilgili temel bilgiler elde edilebilir.

KAYNAKÇA

- Akkoyun M., Suvacı E., (2016), Effects of TiO₂, ZnO and Fe₃O₄ nanofillers on rheological behavior, microstructure and reaction kinetics of rigid polyurethane foams, *Journal of Applied Polymeric Science*, DOI:10.1002/APP.43658.
- Altoe, P. ve Clavel, P., (2000), Excellent insulation properties and fast demold and optimum process and Applying the power of the And in PU rigid foams for appliances, *DOW Europer SA IDC Laboratories, Polyurethane Conference*.
- Baldwin D.F., Tate, D., Park, C.B., Cha, S.W. and Suh, N.P., (1994), Microcellular Plastics Processing Technology(1), *Journal of Japan Society of Polymer Processing*, 6 (3), 187-194.
- Bensadoun F., Nadir K., Catherine B., Trochu F., ve Ruiz E., (2011), A Comparative Study of Dispersion Techniques for Nanocomposite Made with Nanoclays and an Unsaturated Polyester Resin, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 406087.
- Bergaya F., Theng B.K.G. ve Lagaly G., 2006, *Handbook of Clay Science*, Developments in Clay Science, 1; Elsevier, 2006
- Bergaya, F., Lagaly, G., (2001), Surface modifications of clay minerals, *Applied Clay Science*, 19, 1-3
- Biedermann A., Kudoke C., Merten A., Minogue E., Rotermund U., Ebert H.-P. Ebert, Heinemann U., Fricke J., Seifert H., (2001), Analysis of Heat Transfer Mechanisms in Polyurethane Rigid Foam, *Journal of Cellular Plastics*, 37,
- Blagojevic S.L., Buhin Z., Pustak A., Kovacic R.L., (2012), Influence of Nanosilica on the Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 181-190.
- Bleam, W.F., (1990), The Nature of Cation-Substitution Sites in Phyllosilicates, *Clays & Clay Minerals*, 38, 527-536.
- Boinowitz T., Landers R., Schloens H., (2006), Nanoparticles for the production of polyurethane foam, US 2006/0178443 A1.
- Bradley W.F., (1945), Molecular Associations Between Montmorillonite and Some Polyfunctional Organic Liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 67, 6.
- Breakwell, K.I., Homer, J., Lawrence, M.A.M., McWhinnie, W.R., (1995), Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities, *Polyhedron*, 14, 2511-2518.

- Chavarria, F. And Paul, D.R., (2006), Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: effect of organoclay structure, *Polymer*, 47, 7760-7773.
- Chen, N.Y., (1976), Hydrophobic Properties of Zeolites, *The Journal of Physical Chemistry*, 80, 1.
- Colton, J. and Suh, N., (1987), The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations, *Polymer Engineering Science*, 27, 485–492.
- Dan, C.H., Lee, M.H., Kim, Y.D., Min, B.H., and Kim, J.H., (2006), Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer*, 47, (19), 6718-6730.
- Ernst A.H., (1950), Modified Gel-forming Clay and Process of producing same, *US Patent* 2,531,427.
- Estravis S., Tirado-Mediavilla J., Mercedes S.C., Ruiz-Herrero J.L., Villafarie F., Rodriguez-Perez M.A., (2016), Rigid polyurethane foams with infused nanoclays: Relationship between cellular structure and thermal conductivity, *European Polymer Journal*, 80, 1-15.
- Farmer, V.C. ve Russel, J.D., (1971), Interlayer Complexes in Layer Silicates. The Structure of Water in Lamellar Ionic Solutions. Water on Particle Surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 67, 2737-2749.
- Giesekeing, J.E., (1939), The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals, *Soil Science*, 47, 1-14.
- Glicksman L.R., (1994), Heat transfer in foams, *Low Density Cellular Plastics*, 5, 104-152.
- Harikrishnan G., Macosko C.W., Choi J.H., Bischof J.C. and Singh S.N. (2008), A Simple Transient Method for Measurement of Thermal Conductivity of Rigid Polyurethane Foams, *Journal of Cellular Plastics*, 44; 481
- Harikrishnan G., Patro T., Umasankar and Khakhar D. V., (2006), Polyurethane Foam-Clay Nanocomposites: Nanoclays as Cell Openers, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 7126-7134.
- Hooghten R.V., Gyssels S., Estravis S., Rodriguez-Perez M.A., Moldenaers P., (2014), Understanding the effect of particle surface free energy on the structural and

- mechanical properties of clay-laden rigid polyurethane foams, *European Polymer Journal*, 60, 135-144.
- Huber A.T., Gibson L.J., (1988), Anisotropy of foams, *Journal of Materials Science*, 23, 3031-3040.
- Jordan, J.W. (1949), Organophilic Bentonites. I Swelling in organic liquids, *The Journal of Physical and Colloidal Chemistry*, 53, 294-306.
- Kabakçı E., Sayer G., Suvacı E., Uysal O., Güler İ., Kaya M., (2017), Processing-structure-property relationship in rigid polyurethane foams, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.44870.
- Kang Ji W., Kim J.M., Kim M.S., Kim Y. H. ve Kim W.N., (2009), Effects of Nucleating Agents on the Morphological, Mechanical and Thermal Insulating Properties of Rigid Polyurethane Foams, *Macromolecular Research*, 17 (11), 856-862.
- Kim Y.H., Choi S.J., Kim J.M., Han M.S. ve Kim W.N., (2007), Effects of Organoclay on the Thermal Insulating Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by Environmentally Friendly Blowing Agents, *Macromolecular Research*, 15 (7), 676-681.
- Klempner D., Frisch K.C., (1991), *Handbook of Polymeric Foams and Technology*, Hanser
- Kumar, V., Suh, N.P., (1990), A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts, *Polymer Engineering and Science*, 30 (20), 1323-1329.
- Lee L.J., Zeng C., Cao X., Han X., Shen J., Xu G., (2005), Polymer nanocomposite foams, *Composites Science and Technology*, 65, 2344-2363.
- Lee S.T., Ramesh N.S., (2004), *Polymeric Foams*, CRC Press.
- Leung S.N.S., (2009), Mechanisms of Cell Nucleation, Growth, and Coarsening in Plastic Foaming: Theory, Simulation and Experiment, *Doctor of Philosophy Thesis, Toronto University*, Mechanical and Industrial Engineering department.
- Lucilene B.P., Ana R.M., Francisco R.V.D., (2008), Organoclays: Properties, preparation and applications, *Applied Clay Science* 42, 8-24.
- Mathis N. and Chandler C., (2000), Orientation and Position Dependant Thermal Conductivity, *Journal of Cellular Plastics*, 36:327.
- Michelle C.H., Brendan O. and Jackovich D., (2005), Cell Morphology and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam, *Journal of Cellular Plastics*, 41, 267-285.

- Mittal V., (2009), Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review, *Materials*, 992-1057.
- Mondal P., Khakhar D.V., (2007), Rigid Polyurethane-Clay Nanocomposite Foams: Preparation and Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2802-2809.
- Murray H., (2007), APPLIED CLAY MINERALOGY: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite- Sepiolite, and Common Clays, *Developments in Clay Science*, 2, Elsevier.
- Oertel, G. (1994). *Polyurethane Handbook*. (İkinci Baskı). Hanser.
- Olad A., (2011), Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), ISBN: 978-953-307-202-9.
- Patel H., Somani A., Rajesh S., Bajaj Hari C., Jasra Raksh V., (2006), Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment, *Bulletin of Materials Science*, 29 (2), 133-145.
- Patro T.U., Harikrishnan G., Misra A., Khakhar D.V., (2008), Formation and Characterization of Polyurethane-Vermiculite Clay Nanocomposite Foams, *Polymer Engineering and Science*, 1778-1784.
- Pilon L., Fedorov A.G., Viskanta R., (2000), Gas diffusion in closed-cell foams, *Journal of Cellular Plastics*, 36 (6), 451-474.
- Pravakar M., Khakhar D.V., (2007), Rigid Polyurethane-Clay Nanocomposite Foams: Preparation and Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2802-2809.
- Saunders, J. H., Frisch K. C., (1964), Polyurethane: Chemistry and Technology, Interscience Publishers, Vol. XVI, Part II Technology.
- Singh, S. N., (2002), Blowing Agents for Polyurethane Foams; *Rapra Review Report*, 12; Rapra Technology: Shawbury, UK.
- Sposito, G. ve Prost, R., (1982), Structure of water adsorbed on smectites: *Chemical Reviews*. 82, 553-573.
- Suvacı E., Özer İ.Ö., (2005), Processing of textured zinc oxide varistors via templated grain growth, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1663-1673.

- Suvaci E. and Messing G.L., (2000), Critical Factors in the Templated Grain Growth of Textured Reaction-Bonded Alumina, *Journal of American Ceramic Society*, 83 [8] 2041–48.
- Torpey, M.R., (1987), A Study of Radiative Heat Transfer Through Foam Insulation, *Phd Thesis, MIT*.
- Thirumal M., Dipak K., Nikhil K.S., Manjunath B.S. & Naik Y.P.; (2009), Effect of a Nanoclay on the Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties of Rigid Polyurethane Foam, *Journal of Macromolecular Science, Part A*.
- Umasankar P.T., Harikrishnan G., Misra A., Khakhar D.V., (2008), Formation and Characterization of Polyurethane Vermiculite Clay Nanocomposite Foams, *Polymer Engineering and Science*, 1778 – 1784.
- Wang, Chia-Hao, (2009), Nanoclay-Reinforced Polyurethane, *Doktora Tezi , Güney Kaliforniya Üniversitesi*.
- Wenqing Y., Qingyin D., Shili L., Henghua X., Lili L., Jinhui L., (2012), Recycling and disposal methods for polyurethane foam wastes, *Procedia Environmental Sciences* 16, 167-175.
- Widya T. ve Macosko C.W., (2005), Nanoclay-Modified Rigid Polyurethane Foam, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 44:897–908.
- Vaia R., Rachel A., Teukolsky K. and Emmanuel P.G., (1994), Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chem.Mater.*, 6,1017-1022
- Xu X., Chul B.P., Xu D. and Iliev R.P., (2003), Effects of Die Geometry on Cell Nucleation of PS Foams Blown With CO₂, *Polymer Engineering and Science*, July 2003, 43, (7).
- Yunfei Xi, Zhe D., Hongping H., Ray L.F., (2004), Structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 116-120.
- http-1 : (<https://www.e-education.psu.edu/earth104/node/1347>) (Erişim Tarihi: 20.05.2019)
- http-2: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels> (Erişim Tarihi: 20.05.2019)
- http-3: <https://sondevir.gaste24.com/arsiv/boyu-kucuk-israfi-buyuk-h25071.html> (Erişim Tarihi: 02.06.2019)

http-4: <https://www.npl.co.uk/resources/q-a/why-is-emissivity-important> (Erişim Tarihi: 24.05.2019)

http-5: <http://www.hurriyet.com.tr/ekonomi/turkiyenin-bircok-ilinden-cikiyor-tum-dunyaya-ihrac-ediliyor-40567842> (Erişim Tarihi: 05.06.2019)

http-6: <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/2017-yili-dis-ticaret> (Erişim Tarihi: 05.06.2019)

http-7: <https://blogs.egu.eu/divisions/sss/2014/09/05/lightening-the-clay-i/> (Erişim Tarihi:

http-8: <https://ihsmarkit.com/products/polyurethane-foams-chemical-economics-handbook.html> (Erişim Tarihi: 02.06.2019)

http-9: <https://www.memurlar.net/haber/798030/rekor-sayi-aciklandi-turkiye-de-1-milyon-arac-uretildi.html> (Erişim Tarihi: 02.06.2019)

http-10: <http://www.math.ubc.ca/~cass/courses/m308-05b/projects/cchang/webpages/dodecahedron.html>

EK – 1. 1.Aşama parametreler ve karakterizasyon sonuçları

Sıralama	Çalışma sırası	Kil Dağıtıcı Oranı	Dağıtıcı Ortam Birleşim Oranı (%)	Dağıtıcı Ortam Sıcaklığı (°C)	Dağıtma süresi (Saat)	Tabaka Arası Mesafe (Å)	Temas Açısı (°)
1	1	1:10	su	OS	1	18,973	62,3
2	2	1:10	su	OS	12	19,745	62,25
3	3	1:10	su	OS	24	18,973	65,2
4	4	1:10	su	50	1	19,465	72,75
5	5	1:10	su	50	12	19,238	71,03
6	6	1:10	su	50	24	19,419	72,6
7	7	1:10	su	90	1	18,93	66,43
8	8	1:10	su	90	12	18,673	69,18
9	9	1:10	su	90	24	19,557	70,47
10	10	1:10	%50 su: %50 metanol	OS	1	19,511	62,13
11	11	1:10	%50 su: %50 metanol	OS	12	19,329	72,67
12	12	1:10	%50s u: %50 metanol	OS	24	19,511	65,07
13	13	1:10	%50 su: %50 metanol	50	1	19,557	62,67
14	14	1:10	%50 su: %50 metanol	50	12	19,557	64,78
15	15	1:10	%50 su: %50 metanol	50	24	19,745	69,65
16	16	1:10	%50 su: %50 metanol	90	1	20,378	64,93
17	17	1:10	%50 su: %50 metanol	90	12	19,465	65,4
18	18	1:10	%50 su: %50 metanol	90	24	18,973	65,91
19	19	1:10	%10 su: %90 metanol	OS	1	19,465	70,63
20	20	1:10	%10 su: %90 metanol	OS	12	19,329	69,07
21	21	1:10	%10 su: %90 metanol	OS	24	18,973	58,87

22	22	1:10	%10 su: %90 metanol	50	1	19,557	60,7
23	23	1:10	%10 su: %90 metanol	50	12	19,061	61,63
24	24	1:10	%10 su: %90 metanol	50	24	20,278	75,23
25	25	1:10	%10 su: %90 metanol	90	1	19,745	59,83
26	26	1:10	%10 su: %90 metanol	90	12	18,758	67,97
27	27	1:10	%10 su: %90 metanol	90	24	19,149	58,15
28	28	1:10	%90 su: %10 metanol	OS	1	18,505	58,07
29	29	1:10	%90 su: %10 metanol	OS	12	19,329	62
30	30	1:10	%90 su: %10 metanol	OS	24	18,886	60,03
31	31	1:10	%90 su: % 10metanol	50	1	21,054	62,4
32	32	1:10	%90 su: %10 metanol	50	12	18,589	64,95
33	33	1:10	%90 su: %10 metanol	50	24	20,13	63,33
34	34	1:10	%90 su: %10 metanol	90	1	19,419	63,53
35	35	1:10	%90 su: %10 metanol	90	12	18,843	62,95
36	36	1:10	%90 su: %10 metanol	90	24	18,673	60,47
37	37	1:25	su	OS	1	19,745	62,97
38	38	1:25	su	OS	12	20,378	57,3
39	39	1:25	su	OS	24	19,061	57,37
40	40	1:25	su	50	1	19,465	70,93
41	41	1:25	su	50	12	19,557	65,67
42	42	1:25	su	50	24	19,419	66,36
43	43	1:25	su	90	1	20,479	66,37
44	44	1:25	su	90	12	19,419	66,57
45	45	1:25	su	90	24	19,839	67,15

46	46	1:25	%50 su: %50 metanol	OS	1	19,511	68,13
47	47	1:25	%50 su: %50 metanol	OS	12	19,329	64,96
48	48	1:25	%50 su: %50 metanol	OS	24	19,149	67,63
49	49	1:25	%50 su: %50 metanol	50	1	19,149	62,15
50	50	1:25	%50 su: %50 metanol	50	12	18,589	67,07
51	51	1:25	%50 su: %50 metanol	50	24	18,589	69,53
52	52	1:25	%50 su: %50 metanol	90	1	19,839	66,73
53	53	1:25	%50 su: %50 metanol	90	12	19,557	67,43
54	54	1:25	%50 su: %50 metanol	90	24	19,465	65,63
55	55	1:25	%10 su: %90 metanol	OS	1	20,328	72,47
56	56	1:25	%10 su: %90 metanol	OS	12	19,419	70,23
57	57	1:25	%10 su: %90 metanol	OS	24	19,839	73,37
58	58	1:25	%10 su: %90 metanol	50	1	19,329	68,07
59	59	1:25	%10 su: %90 metanol	50	12	19,419	70,07
60	60	1:25	%10 su: %90 metanol	50	24	19,419	68,53
61	61	1:25	%10 su: %90 metanol	90	1	19,238	67,5
62	62	1:25	%10 su: %90 metanol	90	12	19,061	66,7
63	63	1:25	%10 su: %90 metanol	90	24	19,329	68,6
64	64	1:25	%90 su: %10 metanol	OS	1	19,238	67,77

65	65	1:25	%90 su: %10 metanol	OS	12	19,745	70,4
66	66	1:25	%90 su: %10 metanol	OS	24	19,149	69,7
67	67	1:25	%90 su: %10 metanol	50	1	18,93	69,7
68	68	1:25	%90 su: %10 metanol	50	12	19,419	69,7
69	69	1:25	%90 su: %10 metanol	50	24	19,238	68
70	70	1:25	%90 su: %10 metanol	90	1	18,843	72,3
71	71	1:25	%90 su: %10 metanol	90	12	18,758	68,9
72	72	1:25	%90 su: %10 metanol	90	24	20,378	65
73	73	1:50	su	OS	1	19,419	59,4
74	74	1:50	su	OS	12	18,673	69,4
75	75	1:50	su	OS	24	19,557	68,6
76	76	1:50	su	50	1	19,419	71
77	77	1:50	su	50	12	19,419	71,2
78	78	1:50	su	50	24	18,423	70,6
79	79	1:50	su	90	1	19,329	70,8
80	80	1:50	su	90	12	19,061	69,8
81	81	1:50	su	90	24	19,465	68,6
82	82	1:50	%50 su: %50 metanol	OS	1	21,381	75,2
83	83	1:50	%50 su: %50 metanol	OS	12	19,329	73,8
84	84	1:50	%50 su: %50 metanol	OS	24	19,745	74,6
85	85	1:50	%50 su: %50 metanol	50	1	19,465	73,9
86	86	1:50	%50 su: %50 metanol	50	12	19,839	75,8
87	87	1:50	%50 su: %50 metanol	50	24	19,329	71,3
88	88	1:50	%50 su: %50 metanol	90	1	19,557	68,6

89	89	1:50	%50 su: %50 metanol	90	12	20,228	70,5
90	90	1:50	%50 su: %50 metanol	90	24	19,329	70,9
91	91	1:50	%10 su: %90 metanol	OS	1	18,505	72,1
92	92	1:50	%10 su: %90 metanol	OS	12	19,557	76,7
93	93	1:50	%10 su: %90 metanol	OS	24	19,238	76,3
94	94	1:50	%10 su: %90 metanol	50	1	19,745	75,9
95	95	1:50	%10 su: %90 metanol	50	12	18,843	73
96	96	1:50	%10 su: %90 metanol	50	24	20,278	81
97	97	1:50	%10 su: %90 metanol	90	1	20,278	75,3
98	98	1:50	%10 su: %90 metanol	90	12	19,238	78,6
99	99	1:50	%10 su: %90 metanol	90	24	18,673	77,3
100	100	1:50	%90 su: %10 metanol	OS	1	19,238	72,4
101	101	1:50	%90 su: %10 metanol	OS	12	19,419	71,3
102	102	1:50	%90 su: %10 metanol	OS	24	19,329	73,7
103	103	1:50	%90 su: %10 metanol	50	1	19,149	69,1
104	104	1:50	%90 su: %10 metanol	50	12	18,843	71,2
105	105	1:50	%90 su: %10 metanol	50	24	18,973	70,2
106	106	1:50	%90 su: %10 metanol	90	1	19,061	68,5
107	107	1:50	%90 su: %10 metanol	90	12	18,973	67,8

108	108	1:50	%90 su: %10 metanol	90	24	18,758	66,7
109	109	1:100	su	OS	1	19,238	73
110	110	1:100	su	OS	12	19,329	71,43
111	111	1:100	su	OS	24	18,973	64,5
112	112	1:100	su	50	1	18,758	67,3
113	113	1:100	su	50	12	18,886	65,3
114	114	1:100	su	50	24	19,149	64,47
115	115	1:100	su	90	1	19,329	62,27
116	116	1:100	su	90	12	19,465	62,97
117	117	1:100	su	90	24	19,061	63,7
118	118	1:100	%50 su: %50 metanol	OS	1	19,329	73,67
119	119	1:100	%50 su: %50 metanol	OS	12	19,329	60,9
120	120	1:100	%50 su: %50 metanol	OS	24	19,061	75,4
121	121	1:100	%50 su: %50 metanol	50	1	19,935	79,6
122	122	1:100	%50 su: %50 metanol	50	12	19,651	73,3
123	123	1:100	%50 su: %50 metanol	50	24	19,419	75,9
124	124	1:100	%50 su: %50 metanol	90	1	19,557	74,4
125	125	1:100	%50 su: %50 metanol	90	12	19,651	71,3
126	126	1:100	%50 su: %50 metanol	90	24	19,465	71,3
127	127	1:100	%10 su: %90 metanol	OS	1	18,341	74,3
128	128	1:100	%10 su: %90 metanol	OS	12	18,06	72,4
129	129	1:100	%10 su: %90 metanol	OS	24	19,061	78,6
130	130	1:100	%10 su: %90 metanol	50	1	18,423	73,4
131	131	1:100	%10 su: %90 metanol	50	12	18,14	76,9

132	132	1:100	%10 su: %90 metanol	50	24	20,032	74,7
133	133	1:100	%10 su: %90 metanol	90	1	18,14	74,3
134	134	1:100	%10 su: %90 metanol	90	12	18,341	75,5
135	135	1:100	%10 su: %90 metanol	90	24	18,673	73,5
136	136	1:100	%90 su: %10 metanol	OS	1	18,886	70,9
137	137	1:100	%90 su: %10 metanol	OS	12	18,973	74,4
138	138	1:100	%90 su: %10 metanol	OS	24	18,973	69,5
139	139	1:100	%90 su: %10 metanol	50	1	19,061	66,4
140	140	1:100	%90 su: %10 metanol	50	12	18,843	71,7
141	141	1:100	%90 su: %10 metanol	50	24	19,511	69,2
142	142	1:100	%90 su: %10 metanol	90	1	19,329	67,6
143	143	1:100	%90 su: %10 metanol	90	12	19,557	72
144	144	1:100	%90 su: %10 metanol	90	24	19,149	68,4

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Oktay Uysal

Yabancı Dil : İngilizce, Japonca

Doğum Yeri ve Yılı : Çorum / 1970

E-Posta : okitayu@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2012-2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Doktora
- 1992-1995, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Bölüm , Yüksek Lisans
- 1988-1992, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Bölüm , Lisans
- 2009-Bugüne, Genel Müdür, Entekno A.Ş.
- 2000-2008, Üretim Şefi, Eczacıbaşı, Artema
- 1997-2000 Üretim Mühendisi, Elginkan Holding, Valfsel A.Ş.
- 1992-1995, Mühendis, Makine Kimya Endüstrisi, Pirinç Fabrikası

Yayımları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

Poster ve Bildiriler

1. Characteristics of Bayer Process Scales in a Plant Using Boehmitic Bauxite, AQW 2012 poster, Oktay UYSAL, Gökhan Kürşat DEMİR, Yasemin GÜLDOĞAN and Ender SUVACI, AQW 2012 best poster winner
2. Acid Cleaning of Titanium Based Scales Formen on Preheaters in the Bayer Process İbrahim Haktan AKPINAR, Oktay UYSAL, Yücel ŞAHİN, Yasemin GÜLDOĞAN, Gökhan Kürşat DEMİR, Meral BAYGÜL, TMS 2012 poster
3. Synthesis of high purity SiO₂ and Ta₂O₅ powders and their uses in antireflecting coating, PPM 2013, Çeşme-İzmir-TURKEY, A.Murat AVCI, Oktay UYSAL, B.Yazgan, C.D.Duygu ÖZTÜRK, A.E.S.Özhan, E.Suvacı, E.Özel, Y.Şahin
4. Effect of Montmorillonite Based Organoclay Addition on the Microstructure of Rigid Polyurethane; Oktay Uysal, Kubra Ortac, Bilge Erdem, Ender Suvaci, Metin Kaya, Gökşin Sayer, Polyurethane 2014 conference best poster winner
5. Effect of Nano-Clay Addition on Thermal Conductivity of Rigid Polyurethane; Oktay Uysal, Kubra Ortac, Murat Erdem, Ali Ünlütürk, Ender Suvaci, Metin Kaya, Gökşin Sayer, IMMC 2016, İstanbul

Makaleler

1. Uysal O., Ortaç K., Erdem B., Suvacı E., Kaya M., Sayer G., 2016, Effect of Montmorillonite Based Organoclay Addition on the Microstructure of Rigid Polyurethane; PU Magazine, Pu Magazine- Vol. 13, No. 3 – June/July 2016
2. Akdoğan E., Üreyen M.E., Uysal O., Kaya M., Irmak C., 2018, Yumurta Kabuğu Tozu Katkılanmış Sert Poliüretan Köpükler: Termal İletkenlik, Basma Mukavemeti ve Yanma Davranışlarının İncelenmesi, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 38, 1, 83-93, 2018
3. Kabakçı E., Sayer G., Suvacı E., Uysal O., Güler İ., Kaya M., (2017), Processing-structure-property relationship in rigid polyurethane foams, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.44870.

Patentler

1. Sodyum silikat temelli membran ile kaplı bir elektrot ve üretim yöntem, 2014/02946, Ender Suvacı, Metin Gençten, Koray Bahadır Dönmez, Yücel Şahin, Kadir Pekmez, Oktay Uysal
2. Polisiloksan Temelli Bir Jel Elektrolit Ve Üretim Yöntemi, 2014/05641 , Ender Suvacı, Metin Gençten, Koray Bahadır Dönmez, Yücel Şahin, Kadir Pekmez, Oktay Uysal
3. Yalıtım etkinliği artırılan bir soğutucu, 2014/05697 , Ender Suvacı, Oktay Uysal, Yücel Şahin, Murat Erdem, Metin Kaya, Gökşin Sayer, Özgün Ataç Gültekin
4. A cooling device with improved insulation efficiency , PCT/EP2015/054018 , Ender Suvacı, Oktay Uysal, Yücel Şahin, Murat Erdem, Metin Kaya, Gökşin Sayer, Özgün Ataç Gültekin
5. “KURŞUN ASİT AKÜLERDE KULLANILAN BİR JEL ELEKTROLİT VE ÜRETİM YÖNTEMİ” başlıklı ve 2013/12862 sayılı patent, Yücel ŞAHİN, Metin GENÇTEN, Koray Bahadır DÖNMEZ, Kadir PEKMEZ; Ender SUVACI, Oktay UYSAL