



**KİL KATKILARIN SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN
ISIL İLETKENLİK ve BASMA DAYANIMI
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Kübra SARPER

Eskişehir, 2019

**KİL KATKILARIN SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN ISIL
İLETKENLİK ve BASMA DAYANIMI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Kübra SARPER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Murat ERDEM

Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Şubat, 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1504F173 no.lu proje ve Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı SAN-TEZ Programı tarafından kabul edilen 0053.STZ.2013-1 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Kübra SARPEN'in "Kil Katkıların Sert Poliüretan Köpüklerin Isıl İletkenlik ve Basma Dayanımı Özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı tezi 11/02/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Murat ERDEM	
Üye	: Prof. Dr. Ender SUVACI	
Üye	: Prof. Dr. Necmettin CANER	

Prof.Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

KİL KATKILARIN SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN ISIL İLETKENLİK ve BASMA DAYANIMI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Kübra SARPER

Kimya Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat 2019

Danışman: Doç. Dr. Murat ERDEM

Günümüzde enerjinin dünyanın en önemli ve sürekli gündem maddelerinden biri olduğu tartışmasız bir gerçektir. Bu nedenle enerjinin verimli kullanımı, sürdürülebilirliği ve enerji tasarrufu güncelliğini koruyan konulardır. Isı yalıtımı cam/taş yünü, polistiren köpükler, poliüretan köpükler, fenol köpüğü vb. malzemeler ile sağlanmaktadır. Bu malzemeler arasında düşük ısı iletkenlikleri nedeniyle sert poliüretan köpükler (SPK) ön plana çıkmaktadırlar ve bu malzemelerin yalıtım performansının iyileştirilmesi her geçen gün daha da önem kazanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, SPK'ya kıyasla ısı iletkenliği düşürülmüş sert poliüretan köpük nanokompozitler (SPKN) üretilmiştir. Bentonit (B) farklı fonksiyonel özelliklere sahip suda çözünür bileşikler ile modifiye edilmiş, modifiye killerin karakterizasyonu için X-ışını kırınımı, temas açısı ölçer, elementel analiz ve termogravimetrik analiz cihazları ile infrared spektrometresi kullanılmıştır. Modifiye killeri SPKN üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmış, kil türünün ve katkı miktarının köpüğün ortalama hücre boyutu, kapalı hücre içeriği, ısı iletkenliği, yoğunluğu ve basma mukavemeti üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen hemen hemen tüm SPKN'ler için katkı içermeyen SPK'ya kıyasla ortalama hücre boyutunda, ısı iletkenlikte ve basma mukavemeti değerlerinde azalma gözlenirken, kapalı hücre içeriği ve yoğunluk değerlerinde artış tespit edilmiştir. En düşük ısı iletkenlik değeri (20,80 mW/m.K, %11 azalma), B-DMODAB katkılı SPKN'de gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bentonit, Modifiye kil, Sert poliüretan köpük, Nanokompozit, Isı iletkenlik

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF CLAY BASED ADDITIVES ON THE THERMAL CONDUCTIVITY AND COMPRESSIVE STRENGTH PROPERTIES OF RIGID POLYURETHANE FOAMS

Kübra SARPER

Chemistry Program

Eskişehir Technical University, Graduate School of Science, February 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Murat ERDEM

Today, it is an indisputable fact that energy is one of the most important and ongoing topic. Therefore, the efficient use and sustainability of energy and energy savings will continue to protect its relevance for quite a long time. Thermal insulation is provided with using glass/mineral wool, polystyrene foam, polyurethane foam, phenol foam etc. Among these materials, rigid polyurethane foams (SPK) becomes predominant over others due to the low thermal conductivity and the improvement of the insulation performance of them has become more important issue day by day.

In this thesis study, clay added rigid polyurethane foam nanocomposites (SPKN) with lower thermal conductivity compared to SPK were synthesized. Bentonite (B) was modified with water-soluble compounds having different functional properties. X-ray diffraction, contact angle measurements, elemental and thermogravimetric analysis and infrared spectrometry were used for the characterization of modified clays. B and modified clays were used as additive for the synthesis of SPKNs. The effects of clay type and amount on the average cell size, closed cell content, thermal conductivity, density and compressive strength of foams were investigated. For almost all SPKNs, average cell size and thermal conductivity were lower than those of SPK, while closed cell content and density were higher. The lowest thermal conductivity (20,80 mW/m.K) was obtained with 7% of B- DMODAB added SPKN.

Keywords: Bentonite, Modified clay, Rigid polyurethane foam, Nanocomposite, Thermal conductivity

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının şekillenerek bugünkü haline gelmesinde büyük desteği olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Murat ERDEM'e,

Bu çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için maddi destek sağlayan Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na,

Yüksek lisans tezim süresince bilgi ve deneyimleriyle desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan ve değerli önerilerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Necmettin CANER'e,

Tezim boyunca, bilgi birikiminden yararlandığım ve her zaman yanımda olan Sayın Doç. Dr. Bilge ERDEM'e

Tezimin tüm aşamalarında destek sağlayan ve kendimi her zaman evimde gibi hissettiğim ENTEKNO'ya,

Bu uzun süreçte sabırla yol gösteren, doğru yola sevkeden, bilgilerini ve imkanlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bana inanan Sayın Oktay UYSAL'a,

Yüksek lisans tezim süresince ortak bir çalışma yapmama olanak sağlayan ve kapılarını sonuna kadar açan ARÇELİK A.Ş.'ye

Tezim boyunca, ARÇELİK A.Ş.'de fikirleri ile yardımcı olan, çalışmalarım için gerekli ortamları sağlayan, inançlarını eksik etmeyen ve her zaman yol gösteren Sayın Gökşin SAYER'e, Sayın Metin KAYA'ya ve Sayın Muhammed Ali Duran ÜNLÜTÜRK'e,

ARÇELİK A.Ş.'de deneysel çalışmalarımı yaptığım süre boyunca çok büyük destekleri olan değerli PU Karışım Odası ekibi üyeleri; Sayın Mehmet SİLİCİ, Sayın Bünyamin İNCE, Sayın Süleyman BEYAZ ve Sayın Barış ŞEBER'e

Bu süreçte yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden yararlandığım çalışma arkadaşlarım, Sayın Dr. Murat AVCI'ya, Elif KABAKCI'ya, Gürol Özhan DEMİREL'e, Ozan UYLAS'a, Sevinç DAĞ'a, Tayfun ÖZMEN'e, Burcu Ceren

DABAK’a, Dr. Sultan Funda EKTİ’ye, Emre AKDOĞAN’a, Tuğçe GÜNEY’a, Ayça DENİZ’e ve Aysun GENÇTÜRK’e,

Destegini bir an bile esirgemeyen, bana her zaman inanan ve her zaman elimden tutan hayat arkadaşım Serhat SARPER’e,

Son olarak bugüne gelmemde büyük emekleri olan, bana her zaman güvenen ve inanan, yaşamımın her anında bana destek olan aileme,

en içten teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Kübra SARPER

Şubat 2019

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 Anadolu 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.

Kübra SARPER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
GİRİŞ	1
1. TEORİK BİLGİLER	3
1.1. Poliüretanlar.....	3
1.2. Poliüretan Eldesi için Temel Bileşenler	7
1.2.1. Polioller	7
1.2.2. İzosiyanatlar	10
1.2.3. Şişirici ajanlar	13
1.2.4. Zincir uzatıcılar	15
1.2.5. Katalizörler	16
1.2.6. Yüzey aktif maddeler	19
1.3. Sert Poliüretan Köpükler	20
1.3.1. Köpük oluşum mekanizması	22
1.3.2. Isı transfer mekanizmaları	23
1.4. Sert Poliüretan Köpük/Kil Nanokompozitler	25
1.4.1. Polimer/kil nanokompozit hazırlama yöntemleri	26
1.4.2. Killer	29
1.4.2.1. Bentonit.....	33
1.4.2.2. Katyon değişim kapasitesi (KDK)	34

1.4.2.3. <i>Kil modifikasyonu</i>	35
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler.....	45
3.2. Bentonitin Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi ve Modifikasyon Süreçleri.....	46
3.2.1. Amin fonksiyonelliği içeren bileşikler ile modifikasyon	47
3.2.2. Hem hidroksil hem de amin fonksiyonelliği içeren bileşikler ile modifikasyon	48
3.2.3. Yüzey aktif maddeler ile modifikasyon	48
3.2.3.1. <i>CTAB ile modifikasyon</i>	48
3.2.3.2. <i>DMODAB ile modifikasyon</i>	48
3.2.4. Organosilan bileşikleriyle ile modifikasyon.....	49
3.2.4.1. <i>APTES ile modifikasyon</i>	49
3.2.4.2. <i>TMES ile modifikasyon</i>	50
3.2.5. pDADMAC ile modifikasyon.....	50
3.3. Sert Poliüretan Köpük Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	51
3.4. Aletli Analizler ve Kullanılan Diğer Cihazlar/Makineler	52
4. BULGULAR VE YORUM.....	54
4.1. Bentonit Karakterizasyonu	55
4.2. Modifiye Kil Karakterizasyonu	59
4.2.1. B-NH ₂ kodlu killerin karakterizasyonu	59
4.2.2. B-NH ₂ _OH kodlu killerin karakterizasyonu	61
4.2.3. B-YAM kodlu killerin karakterizasyonu	64
4.2.4. B-OS kodlu killerin karakterizasyonu	67
4.2.5. B-pDADMAC kodlu kilin karakterizasyonu.....	69
4.2.6. Temas açısı ve elementel analiz sonuçları	71
4.3. Sert Poliüretan Köpük Nanokompozitleri Karakterizasyonu	73
4.3.1. Köpük yoğunluğu	74
4.3.2. Kapalı hücre içeriği.....	75
4.3.3. Ortalama hücre boyutu	76
4.3.4. Isıl iletkenlik	78
4.3.5. Basma mukavemeti	81

5. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	83
5.1. Genel Değerlendirme	83
5.2. Öneriler	86
KAYNAKÇA.....	87
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1.	Poliüretanların tarihsel gelişimi	6
Tablo 1.2.	Yaygın olarak kullanılan polioller	8
Tablo 1.3.	Poliüretan eldesinde kullanılan polioller türlerinin kıyaslaması	9
Tablo 1.4.	PU eldesinde kullanılan bazı önemli izosiyanat bileşikler	11
Tablo 1.5.	MDI ve pMDI'ların bazı özellikleri	12
Tablo 1.6.	pMDI niteliği ile uygulama alanı ilişkisi	12
Tablo 1.7.	Bazı şişirici ajanların fiziksel ve çevresel özellikleri	14
Tablo 1.8.	İdeal şişirici ajan özellikleri	15
Tablo 1.9.	Önemli bazı zincir uzatıcılar	16
Tablo 1.10.	Bazı amin katalizörler ve uygulamaları	17
Tablo 1.11.	Organometalik katalizörler ve uygulamaları	18
Tablo 1.12.	Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırılması	32
Tablo 1.13.	Killerin özellikleri ve analiz yöntemleri	32
Tablo 3.1.	Bentonitin fiziksel ve kimyasal özellikleri	45
Tablo 3.2.	Modifikasyon bileşiklerine ilişkin bazı özellikler	46
Tablo 4.1.	Bentonit modifikasyonu için kullanılan bileşikler, grup kodları ve organobentonit kodları	54
Tablo 4.2.	B ve organobentonit yapıları için uygulanan karakterizasyon süreçleri	55
Tablo 4.3.	Modifiye killere ilişkin temas açısı sonuçları ve gram kil başına modifikasyon bileşiği miktarları	73
Tablo 4.4.	Katkı türüne ve oranına bağlı olarak kompozit yoğunluğunun değişimi	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Poliüretan oluşumu.....	3
Şekil 1.2. İzosiyanatın su ile tepkimesi ve üre oluşumu.....	3
Şekil 1.3. Biüret ve allofanat oluşum reaksiyonu	4
Şekil 1.4. Poliüretanlarda yapı-özellik ilişkisi.....	5
Şekil 1.5. İzosiyanat trimerizasyon reaksiyonu ile izosiyanurat oluşumu.....	18
Şekil 1.6. Silikon temelli yüzey aktif madde yapısı	19
Şekil 1.7. Yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı köpük yapısındaki değişim.....	20
Şekil 1.8. Sert poliüretan köpükte hücre morfolojisi.....	21
Şekil 1.9. Eşdeğer ısı yalıtım sağlayan çeşitli malzeme kalınlıkları	21
Şekil 1.10. Poliüretan köpüğün oluşum süreci sırasında zamana bağlı değişimler	23
Şekil 1.11. Molekül ağırlığı ve λ_G arasındaki ilişki.....	24
Şekil 1.12. Nano ölçekte dolgu türleri	25
Şekil 1.13. İnterkale ve eksfoliye yapılar	27
Şekil 1.14. Çözeltilerin birleştirilmesi yönteminin şematik gösterimi	28
Şekil 1.15. Yerinde polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi.....	28
Şekil 1.16. Eriyik yönteminin şematik gösterimi	29
Şekil 1.17. (a)Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabaka, (c) Tek bir oktahedral yapı ve (d) Oktahedral tabaka	30
Şekil 1.18. 1:1 yapısı	31
Şekil 1.19. 2:1 yapısı	31
Şekil 1.20. Montmorillonit yapısı.....	33
Şekil 1.21. Bentonitin HDTMA ile modifikasyonu	36
Şekil 1.22. Alkilamonyum katyonlarının tabakalar arası alanda yönelme şekilleri	37
Şekil 3.1. B'nin modifikasyonunda kullanılan amin fonksiyonelliği içeren bileşiklerin kimyasal yapıları.....	47
Şekil 3.2. TRİS ve APOL'ün kimyasal yapıları	48
Şekil 3.3. CTAB'in kimyasal yapısı	48
Şekil 3.4. DMODAB'nin kimyasal yapısı.....	49
Şekil 3.5. APTES'in kimyasal yapısı	49
Şekil 3.6. TMES'in kimyasal yapısı	50

Şekil 3.7.	pDADMAC'ın kimyasal yapısı.....	50
Şekil 3.8.	Serbest döküm tekniği ile SPK/SPKN eldesi	51
Şekil 3.9.	a)Su sirkülasyonlu ısıtmalı kalıp sistemi ve b)köpük kesme/yüzey düzleme makinesi	53
Şekil 4.1.	B için XRD deseni.....	56
Şekil 4.2.	B için FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.3.	B'ye ait termogram.....	58
Şekil 4.4.	B'ye ait temas açısı ölçüm fotoğrafı.....	58
Şekil 4.5.	B ve B-NH ₂ kodlu killer için XRD desenleri	59
Şekil 4.6.	B ve B-NH ₂ kodlu killer için FTIR spektrumları	60
Şekil 4.7.	B ve B-NH ₂ grup kodlu killere ait termogramlar	61
Şekil 4.8.	B, B-APOL ve B-TRİS için XRD desenleri.....	62
Şekil 4.9.	B, B-APOL ve B-TRİS için FTIR spektrumları.....	63
Şekil 4.10.	B, B-APOL ve B-TRİS'e ait termogramlar.....	64
Şekil 4.11.	B, B-CTAB ve B-DMODAB için XRD desenleri	65
Şekil 4.12.	B, B-CTAB ve B-DMODAB için FTIR spektrumları	66
Şekil 4.13.	B, B-CTAB ve B-DMODAB'ye ait termogramlar	66
Şekil 4.14.	B, B-APTES ve B-TMES için XRD desenleri.....	67
Şekil 4.15.	B, B-APTES ve B-TMES için FTIR spektrumları.....	68
Şekil 4.16.	B, B-APTES ve B-TMES'e ait termogramlar	69
Şekil 4.17.	B ve B-pDADMAC için XRD desenleri	70
Şekil 4.18.	B ve B-pDADMAC için FTIR spektrumları	70
Şekil 4.19.	B ve B-pDADMAC'a ait termogramlar	71
Şekil 4.20.	B, B-CTAB ve B-DMODAB için temas açısı ölçümüne ait fotoğraflar.....	72
Şekil 4.21.	a). B ve B-NH ₂ ; b). B, B-NH ₂ _OH, B-YAM, B-OS ve B-pDADMAC katkı SPKN'ler için kapalı hücre içeriğinin katkı miktarına bağlılığı	76
Şekil 4.22.	B katkı SPKN'lerin SEM görüntüleri. a) %1, b) %3, c) %5, d) %7 katkı SPKN'ler.....	77
Şekil 4.23.	a)B ve B-NH ₂ ; b)B, B-NH ₂ _OH, B-YAM, B-OS ve B-pDADMAC katkı SPKN'ler için ortalama hücre boyutunun katkı miktarına bağlılığı	78
Şekil 4.24.	a)B ve B-NH ₂ ; b) B, B-NH ₂ _OH, B-YAM, B-OS ve B-pDADMAC katkı SPKN'ler için ısı iletkenliğinin katkı miktarına bağlılığı.....	80

Şekil 4.25. a)B ve B-NH₂; b) B, B-NH₂_OH, B-YAM, B-OS ve B-pDADMAC katkı
SPKN'ler için basma mukavemetinin katkı miktarına bağılılığı 82



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

APOL	: 3-Aminopropanol
APTES	: (3-Aminopropil)trioksisilan
B	: Bentonit
BDMAEE	: Bis[2-(N,N-dimetilamino)-etil]eter
B-NH ₂	: Amin fonksiyonelliğine sahip grup
B-NH ₂ _OH	: Hem amin hem hidroksil fonksiyonelliğine sahip grup
B-pDADMAC	: pDADMAC ile modifiye edilmiş bentonit
B-OS	: Silan fonksiyonelliğine sahip grup
B-YAM	: Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş bentonit grubu
CFC	: Kloroflorokarbon
CFC-11	: Trikloroflorometan
CO ₂	: Karbondioksit
CPN	: Kıl/poliüretan nanokompozit
CTAB	: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
d ₀₀₁	: Temel tabakalar arası açıklık
DABCO	: 1,4-Diazabisiklo[2.2.2]oktan
DAP	: Diaminopropan
DAP-MMT	: Diaminopropan ile modifiye edilmiş montmorillonit
DBTDL	: Dibütildilaurat
DEPP	: N,N'-dietilpiperazin
DMAEE	: 2-(2-dimetilaminoetoksi)etanol
DMBA	: N,N-Dimetilbenzilamin
DMCHA	: N,N-Dimetilsikloheksilamin
DMEA	: N,N-Dimetiletanolamin
DMOA	: N,N-Dimetiloktilamin
DMODAB	: Dimetildioktadesilamonyum bromür
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	: Diferansiyel ısı analiz
DTG	: Diferansiyel termogravimetri
DTMA	: Dodesiltrimetilamonyum
EDA	: Etilendiamin
FC	: Florokarbon

FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
GWP	: Küresel ısınma potansiyeli
HCFC	: Hidrokloroflorokarbon
HCFC-141b	: 1,1-Dikloro-1-floroetan
HCFO	: Hidroklorofloroolefin
HDA	: Hekzadesilamin
HDI	: Heksametilen diizosiyanat
HDTMA	: Hekzadesiltrimetilamonyum
HFC	: Hidroflorokarbon
HFC-245fa	: 1,1,1,3,3-Pentafloropropan
HFM	: Isı akış ölçer
HFO	: Hidrofloroolefin
HNT	: Halloysit
IPDI	: İzoforon diizosiyanat
KA	: Potasyum asetat
KDK	: Katyon değişim kapasitesi
KO	: Potasyum oktoat
MDI	: 4,4'-Difenilmetan diizosiyanat
MLMN	: Melamin
NDI	: Naptalen diizosiyanat
NTMA	: Nontrimetilamonyum
ODP	: Ozon tabakasının incelme potansiyeli
pDADMAC	: Polidiallildimetilamonyum klorür
pMDI	: Polimerik izosiyanat
PPDI	: Parafenilen diizosiyanat
PU	: Poliüretan
QAF	: Kuarterner amonyum format
RIM	: Reaksiyon enjeksiyon döküm
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SPK	: Sert poliüretan köpük
SPKN	: Sert poliüretan köpük nanokompozit
TA	: Isıl analiz
TEA	: Trietilamin

TEMS	: Tetrametilsilan
TDI	: Toluen diizosiyanat
TGA	: Termogravimetrik analiz
TMES	: Trimetiletoksisilan
TMDI	: 2,2,4-Trimetil-1,6-hekzametilen diizosiyanat
TMP	: Trimetilol propan
TMPPDA	: N,N,N',N'-Tetrametil-p-fenilendiamin
TRIS	: Tris(hidroksimetil)aminometan
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık
XDI	: Ksilen diizosiyanat
XPU	: Çapraz bağlı poliüretan
XRD	: X-ışını kırınım

GİRİŞ

Dünyadaki nüfus artışı, sanayileşme ve kentleşme enerjiye olan talebin ve dolayısıyla da enerjinin insanoğlu için öneminin her geçen gün artmasına neden olmaktadır. Tüm dünyada alternatif enerji kaynaklarının kullanımına yönelik çalışmalar hızla artmakla birlikte, en ucuz enerjinin korunan enerji olduğu da unutulmamalıdır. Enerji verimliliği; üretim miktarını ve kalitesini düşürmeden ve ekonomik kalkınmayı/sosyal refahı engellemeden tüketilen enerji miktarının en aza indirilmesidir. Enerji verimliliği denildiğinde akla ilk gelen olgulardan biri ise ısı yalıtımıdır. Isı yalıtımı, enerjinin korunması noktasında kazanımlar sağlar ve ısı enerjisinin sıcak ortamdan soğuk ortama akışını minimum düzeye indirmek amacıyla yapılan bir uygulamadır. Günümüzde küresel ısınmanın ciddi bir tehdit oluşturmasına bağlı olarak geliştirilen enerji politikaları, "her türlü enerjinin ve doğal kaynakların en rasyonel, en verimli şekilde en az kayıpla kullanılması" adına yenilikçi malzemelerin üretilmesini önerirken, her geçen yıl artan kullanım miktarı ile sert poliüretan köpükler (SPK'ler) yalıtım sektöründe ön plana çıkmaktadır.

SPK'lerin ısıl iletkenliği yaklaşık olarak 22,0 mW/m.K'dir ve bu değer çeşitli süreçler ile daha da düşürülebilir. Killer, poliüretan köpüklerin ısı yalıtım özelliğini iyileştiren nano boyutlu katkılardandır ve köpük oluşum mekanizmasına etki ederek daha küçük boyuta sahip hücrelerin oluşumunu sağlarlar. Daha küçük hücre boyutu ölçüm yapılan alanda daha fazla hücre olmasına ve hücreler arasındaki ısı transferini oluşturan radyasyonla (ışınım) iletimin azalmasına neden olmaktadır. SPK'ler ve geleneksel dolgu SPK kompozitler ile kıyaslandığında SPK-kil nanokompozitleri (SPKN'ler) geliştirilmiş ısı yalıtım performansı, iyileştirilmiş mekanik özellikler, güç tutuşurluk (kısmen), düşürülmüş gaz geçirgenliği ve yüksek boyutsal kararlılık gibi üstün özellikler sağlarlar.

Organobentonitlerin SPK'ye katkılanması ile basma mukavemetinden taviz vermeden ısıl iletkenliğin azaltılması bu tez çalışmasının teknolojik amacını oluştururken, farklı fonksiyonel gruplara sahip bileşikler ile B modifikasyonu gerçekleştirmek, elde edilen katkıların nihai köpük yapısı ve özellikleri üzerine etkilerini incelemek çalışmanın bilimsel amaçlarını oluşturmaktadır. Organobentonitler SPK'lere farklı oranlarda katkılanmış ve SPKN'ler elde edilmiştir. Organobentonitlerin ve SPKN'lerin karakterizasyonu için fourier dönüşümlü infrared spektrometre, elementel analiz cihazı, X-ışını kırınım analiz sistemi, optik temas açısı ölçer, termogravimetrik analiz cihazı,

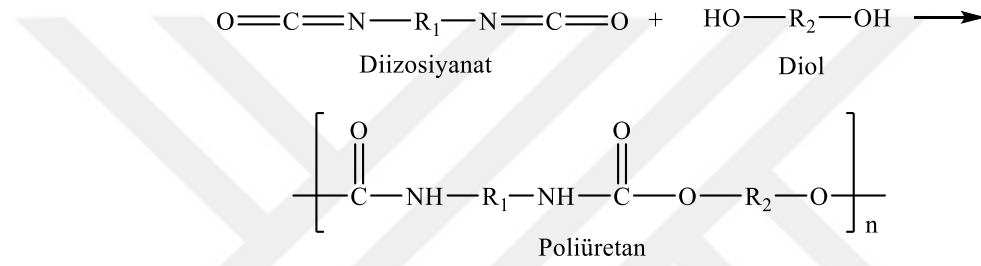
taramalı elektron mikroskobu, gaz yer değiştirmeli piknometre, ısı akış metre sistemi ve üniversal test cihazı kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, ısıl iletkenliği SPK'ye kıyasla düşürölmüş, bununla birlikte basma mukavemeti korunmuş/iyileştirilmiş SPKN yapıları elde edilmiştir.



1. TEORİK BİLGİLER

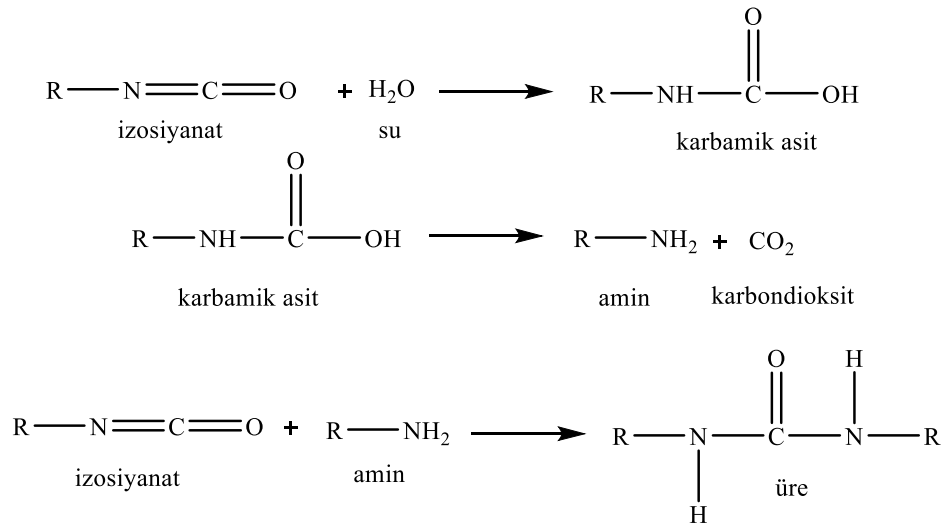
1.1. Poliüretanlar

Poliüretanlar (PU'lar), yapılarında çok sayıda üretan grubu ($-\text{NHCOO}-$) içermelerinin yanı sıra, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, eterler, amidler, üre ve izosiyanürat grupları da içerebilirler. Üretanların oluşumu, izosiyanatların aktif hidrojen içeren bileşiklerle reaksiyonu temeline dayanır. Polifonksiyonel izosiyanatlar ile mol başına en az iki aktif hidrojen içeren poliollerin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda (Şekil 1.1), sert veya esnek köpük, elastomer, kaplama, yapıştırıcı ve sızdırmazlık malzemeleri vb. uygulamalarda kullanılan PU'lar elde edilir.



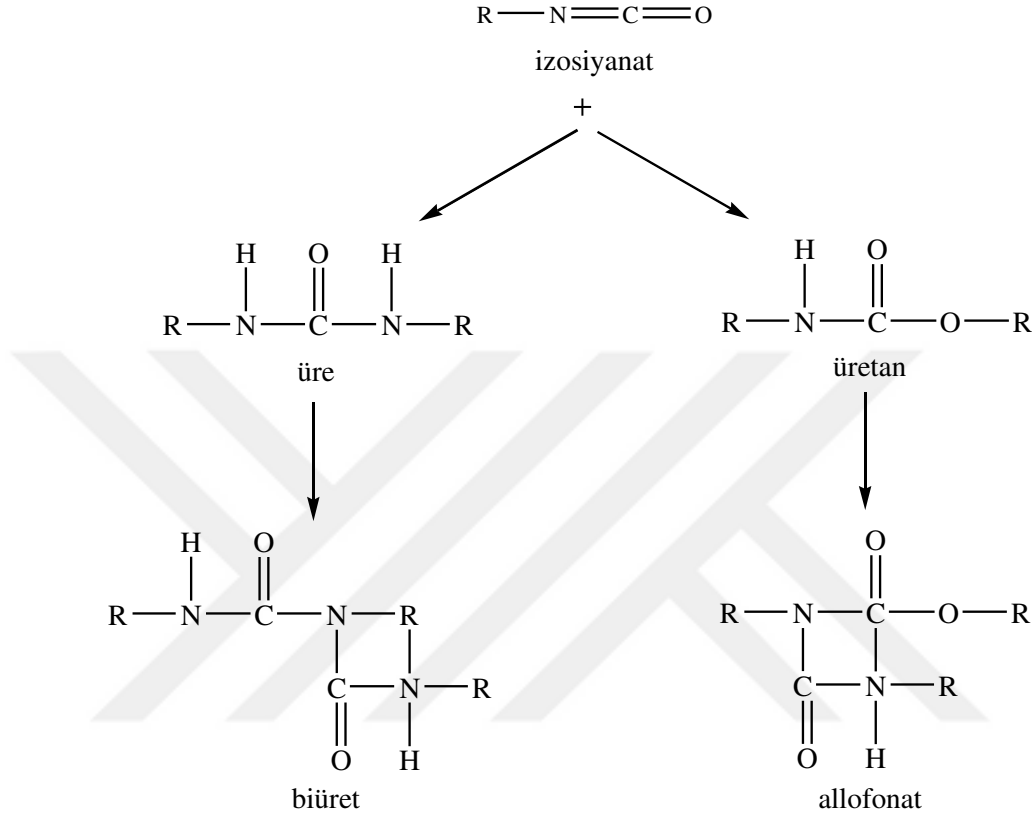
Şekil 1.1. Poliüretan oluşumu

İzosiyanat bileşiği bir poliöl yerine su ile tepkimeye girerse, ürün olarak kararsız karbamik asit oluşur. Karbamik asit su kaybederek bir amin bileşiğini ve karbondioksiti, amin ise ortamda bulunan fazla izosiyanat ile reaksiyona girerek üreyi oluşturur (Şekil 1.2) (Buist ve Lowe, 1965).



Şekil 1.2. İzosiyanatın su ile tepkimesi ve üre oluşumu

İkincil reaksiyonlar aktif hidrojen atomu ile üretan veya üre grubunda bulunan azot atomu arasında gerçekleşir. İzosiyanatın üretan ve üre ile reaksiyonu sonucu allofanat ve biüret yapısı oluşur (Şekil 1.3) (Buist ve Lowe, 1965).



Şekil 1.3. Biüret ve allofanat oluşum reaksiyonu

Termoset veya termoplastik karakterde olabilen PU'lar, sert/yumuşak bir köpük yapısında olabileceği gibi esnek elastomer yapıda da bulunabilirler. PU'nun kimyasal ve fiziksel özellikleri, reaksiyona giren poliol ve izosiyanatın türüne bağlı olarak da büyük ölçüde değişebilir. PU için mümkün olan birçok farklı kimyasal yapı ve fiziksel form, onu çok yönlü ve yaygın olarak kullanılan bir malzeme haline getirmektedir. PU'lar için yapı-özellik ilişkisi Şekil 1.4'de sunulmaktadır. Polimer zincirlerinin fiziksel formuna göre (dallanmış, düz zincirli vb.) veya çapraz bağlanma oranına bağlı olarak, PU'ların hangi özelliklere sahip olabileceği ve hangi ticari uygulamalarda kullanılabileceği belirlenebilir. Şekil 1.4'de sağ köşede aşırı dallanma ve zincir sertliğini temsil eden SPK'ler yer almaktadır. Bu nedenle; bu uç noktada, termoset sert köpüklerin en yüksek çapraz bağlanma ve zincir sertliği seviyesine sahip olduğu söylenebilir (Szycher, 1999).



Şekil 1.4. Poliüretanlarda yapı-özellik ilişkisi

PU'ların günlük yaşantımıza girişi 1937 yılında Prof. Otto Bayer'in temel PU formülünü keşfetmesiyle olmuştur. Bilim adamlarının her geçen gün geliştirdiği formülasyonlar ile kullanım alanı genişleyen PU'nun tüketimi her yıl yaklaşık olarak %5 artış göstermektedir. PU'nun tarihsel gelişimindeki önemli dönüm noktaları Tablo 1.1'de sunulmuştur.

Tablo 1.1. *Poliüretanların tarihsel gelişimi (Khudyakov, Zopf ve Turro, 2009; Szycher, 1999; [http-1](#); [http-2](#); [http-3](#))*

Yıllar	Durumlar
1937	Temel poliüretan formülasyonu Prof. Otto Bayer tarafından oluşturuldu.
1940	Uçaklarda sert poliüretan köpük kullanılmaya başlandı.
1941	Bağlayıcı/yapıştırıcı malzeme olarak cam, metal endüstrisinde kullanılmaya başlandı.
1948	Bira fiçılarında yalıtım amacıyla kullanıldı.
1953	Sünger endüstrisinde kullanılmaya başlandı.
1955	Termoplastik elastomer patenti alındı.
1959	Kloroflorokarbonlar ilk kez şişirici ajan olarak kullanılmaya başlandı. NASA tarafından geliştirilen poliüretan astarlı uzay elbiseleri Merkür görevinde kullanıldı.
1960	Sandviç panellerde kullanılmaya başlandı.
1961	Polimer-kil nanokompozitleri ilk kez literatürde yer aldı.
1966	Ayakkabılarda poliüretan devri başladı.
1969	Daha fazla güvenlik için otomobil tamponlarında kullanılmaya başlandı.
1971	Medikal seviyede poliüretan-silikon elastomer patenti alındı.
1972	Münih Olimpiyat Stadyumu'nda yüzey kaplama amacıyla poliüretan kullanıldı.
1973	Tekerlekli patenler geliştirildi.
1979	Bina yalıtımında tercih edilen ürün olmaya başladı.
1981	Poliüretan sörf tahtası ilk defa yapıldı.
1985	Otomobillerde enerji absorplayan köpük olarak tercih edildi.
1990	Poliüretan yalıtımlı pencere çerçeveleri kullanılan ev yapıldı.
1991	İlk ticari poliüretan hafızalı köpük yatak geliştirildi.
1993	Alifatik biyostabil poliüretan elastomer patenti alındı. İnce duvarlı tıbbi hortumlar (kateterler) geliştirildi.
1995	Bisiklet lastikleri performans arttırmak için poliüretandan yapıldı.
2001	Otomobil lastikleri performans arttırmak için poliüretandan yapıldı.
2003	Hidrokloroflorokarbonlar bu yıldan beri poliüretan sentezinde kullanılmamaktadır.
2007	Raylı araçlar için kısmen köpük dolgulu balast yatağı, gürültü kirliliği ve bakım gereksinimlerini azalttı.
2008	% 100 yüksek hızlı poliüretan mayolar dünya standartlarında yüzücülere mükemmel bir seçim sundu.
2011	Almanya'da poliüretan üretimi için karbondioksit kullanan ilk tesis kuruldu.
2013	Formula 1'de güvenlik amacıyla kullanılan parça lastikler yerini poliüretan bloklara bıraktı.
2014	Hafif, dayanıklı, yüksek performanslı ve kolay işlenebilir yapısı nedeniyle elektrikli arabaları poliüretan köpük kullanılmaya başlandı.
2016	Esnek poliüretan köpükler ön plana çıkmıştır.
2017	Mobilya ve iç mekan uygulamaları ön plana çıktı.
2018	Tenisçilerin topa daha iyi spin verebilmeleri için şişirilmiş termoplastik poliüretan kullanıldı.

Bugün PU dünyası; PU hibritleri/kompozitleri ve izosiyanatsız PU'lardan oluşan birçok farklı alanda çok yönlü uygulamaları ile uzun bir yol kat etmiştir. Basit sentez aşamaları ve nihai ürünün üstün özelliklerinden dolayı PU'ya olan ilgi her geçen gün daha da artmaktadır.

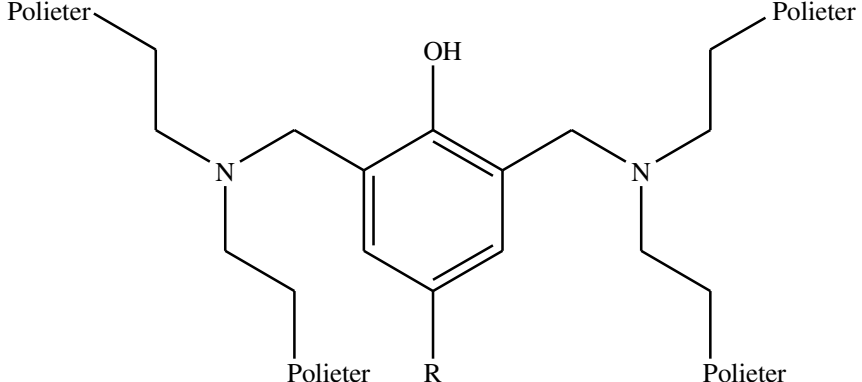
1.2. Poliüretan Eldesi İçin Temel Bileşenler

Fiziksel, mekanik, ısı, morfolojik özelliklerinin yanısıra işlenebilme ve son kullanım özellikleri de PU'nun kimyasına ve dolayısıyla da kendisini oluşturan bileşenlere bağlıdır. İstenilen özelliklerde PU sentezlemek için yapıyı moleküler seviyede tasarlamak gerekmektedir. PU sentezine kullanılan bileşenler; polioller, izosiyanatlar, şişirici ajanlar, katalizörler ve yüzey aktif maddeler şeklinde sınıflandırılabilir.

1.2.1. Polioller

Polioller, tek bir molekülünde izosiyanat ile reaksiyona girebilecek en az iki reaktif hidroksil grubu içeren, genellikle sıvı halde bulunan maddelerdir. Makro glikoller olarak da adlandırılan polioller, nihai poliüretan özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir (Szycher, 1999). Esnek sızdırmazlık, esnek köpük ve sert köpük uygulamalarında sırasıyla ağırlıkça yaklaşık %90, %70 ve %30 oranlarında polioller kullanılmaktadır (Sonnenschein, 2015). Polioller kendi içlerinde yapıları, üretim süreçleri, fonksiyonellikleri ve fiyatları açısından farklılıklar gösterirler. Tablo 1.2'de yaygın olarak kullanılan bazı poliollerin yapıları verilmiştir.

Tablo 1.2. Yaygın olarak kullanılan polioller (Sonnenschein, 2015)

$\text{H} \left[\text{O} - \text{R} - \text{O} - \text{R} \right]_n \text{O} - \text{R} - \text{OH} \quad \text{Polieter}$	
$\text{H} \left[\text{O} - \text{R}' - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n \text{O} - \text{R}' - \text{OH} \quad \text{Poliester}$	
$\text{HO} - \text{R} - \text{O} \left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{R} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{R} \right]_n \text{OH} \quad \text{Polikarbonat}$	
$\text{I} \left[\begin{array}{c} \\ \text{C}_x \\ \\ \text{O} = \text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \\ \text{C}_y \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{R} - \text{OH} \end{array} \right]_n$	Akrilik
$\text{HO} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Polibütadien diol
	Mannich Poliöl

Polieter polioller farklı fonksiyonellik ve hidroksil sayılarına göre mobilya sektöründe sünger üretiminde, otomotiv sektöründe direksiyon simidi üretiminde, yalıtım sektöründe panellerde ve buzdolaplarında, tekstil sektöründe kaplamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Düşük viskozite ve düşük sıcaklıklarda esneklik sağlama gibi özellikleri nedeniyle tercih edilirler. Poliester polioller, aromatik veya alifatik dikarboksilik asitler ile glikollerin reaksiyonu ile sentezlenirler ve polieter poliollerden sonra PU üretimi için kullanılan en önemli ikinci polioller grubudur. Poliester esaslı PU'lar, polieter temelli benzerlerine kıyasla daha iyi ısı dayanımı ve alev geciktirme özelliklerine ve üstün bir çözücü direncine sahiptirler. Bu yapıların en önemli uygulamaları ise, elastomerler, esnek köpükler, ayakkabı taban sistemleri, kaplamalar, yapıştırıcılar, sert köpükler, sentetik deri ve sızdırmazlık malzemeleridir (Kadkin vd., 2003). PU sentezinde kullanılan polioller yapılarına ilişkin bir kıyaslama Tablo 1.3'de verilmiştir.

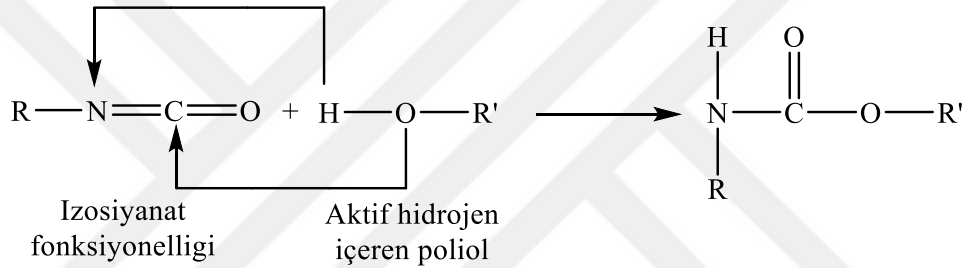
Tablo 1.3. Poliüretan eldeğinde kullanılan polioller türlerinin kıyaslaması (Sonnenschein, 2015)

Polioller cinsi	Avantajları	Dezavantajları
Propilen oksit ve etilen oksit esaslı polieter polioller	Yüksek hidroliz direnci, düşük maliyet, düşük viskozite, yüksek esneklik	Oksidatif kararsızlık, düşük modül değerleri, ısı kararsızlık, kolay tutuşma
Tetrahidrofuran esaslı polieter polioller	Yüksek hidroliz direnci, yüksek modül değerleri	Oksidatif kararsızlık
Alifatik poliester polioller	Oksidatif kararlılık, yüksek modül değerleri	Yüksek viskozite, düşük hidroliz direnci
Aromatik poliester polioller	Alev geciktirici özellik, yüksek modül değerleri	Yüksek viskozite, düşük esneklik
Polikarbonat polioller	Yüksek hidroliz direnci, oksidatif kararlılık, yüksek modül değerleri	Yüksek viskozite, yüksek fiyat
Akrilik polioller	Yüksek hidroliz direnci, oksidatif kararlılık	Yüksek viskozite, yüksek fiyat, düşük esneklik
Polibütadien polioller	Düşük sıcaklıkta esneklik, çözücü dayanımı	Yüksek viskozite, ısı ile oksitlenme, yüksek fiyat

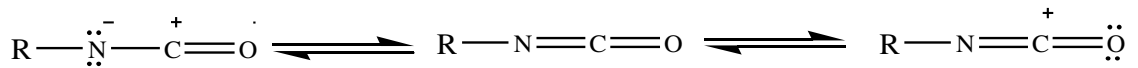
1.2.2. İzosiyanatlar

PU sektörünün temeli olan izosiyanatlar, en zor üretilen organik kimyasallar arasında yer alan, yapısında iki veya daha fazla izosiyanat ($-NCO$) grubu bulunduran reaktif maddelerdir. Bu fonksiyonel grup, kimyasal reaksiyonları kontrol etme gücüne sahiptir. Ticari olarak kullanıma uygun organik izosiyanatlar; alifatik, sikloalifatik, aromatik ve heterosiklik poliizosiyanatlar olarak gruplandırılmaktadır (Szycher, 1999). PU eldesinde kullanılan bazı izosiyanatlar Tablo 1.4’de sunulmuştur.

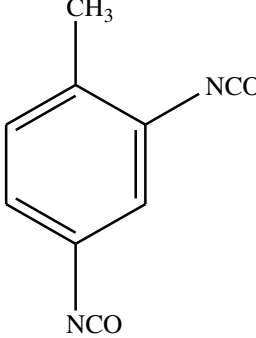
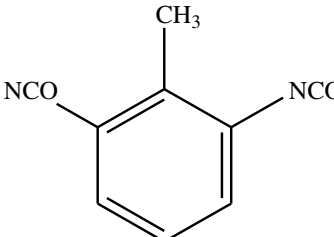
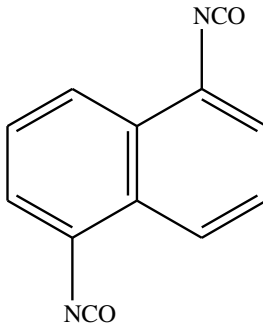
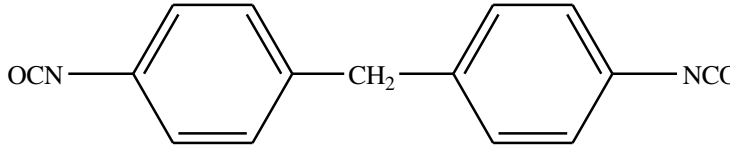
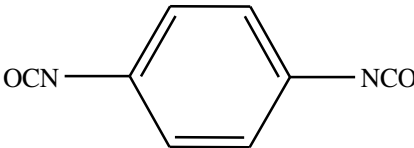
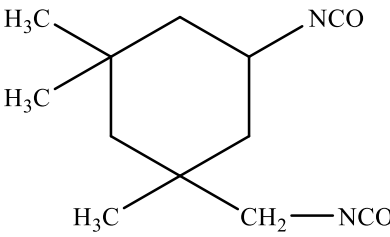
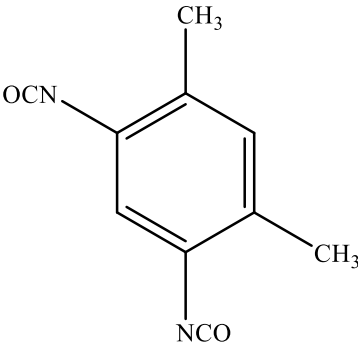
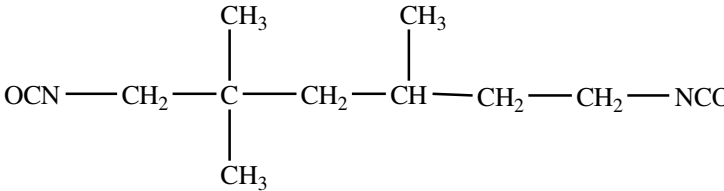
İzosiyanat bileşikleri, genellikle aktif hidrojene sahip moleküllere karşı oldukça reaktiftirler. Bu tür aktif hidrojenler ise, genel olarak alkol ve amin fonksiyonelliğine sahip moleküllerde ve suda bulunurlar (Sonnenschein, 2015).



Yapısal olarak izosiyanatlar, siyanatların ($ROCN$) ve nitril oksitlerin ($RCN-O$) izomerleridir. İzosiyanatların rezonans yapıları aşağıda verilmiştir.



Tablo 1.4. PU eldesinde kullanılan bazı önemli izosiyanat bileşikleri

 2,4-Toluen diizosiyanat (2,4-TDI)	 2,6-Toluen diizosiyanat (2,6-TDI)	 1,5-Naftalin diizosiyanat (NDI)
 4,4'-Difenilmetan diizosiyanat (MDI)		
 para-fenilen diizosiyanat (PPDI)		OCN(CH₂)₆NCO 1,6-Hekzametilen diizosiyanat (HDI)
 3-Izosiyanatometil-3,5,5-trimetilsikloheksil izosiyanat (Izoforon diizosiyanat, IPDI)	 4,6-Ksilen diizosiyanat (XDI)	
 2,2,4-Trimetil-1,6-hekzametilen diizosiyanat (TMDI)		

İzosiyanatların yüksek reaktivitesi, merkez karbon atomunun düşük elektron yoğunluğundan kaynaklanır (Sonnenschein, 2015). Aromatik izosiyanatlar (MDI, TDI

vb.), alifatik izosiyanatlardan (HDI, IPDI vb.) daha reaktiftir. Aromatik izosiyanatlar grubunda yer alan polimerik MDI (pMDI), düşük fonksiyonellik (reaksiyona girebilen fonksiyonel grup) ve düşük viskoziteleri nedeniyle sert/esnek/integral köpük, yapıştırıcı ve kaplama uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. MDI ve pMDI'nın bazı özellikleri Tablo 1.5'de paylaşılmıştır.

Tablo 1.5. MDI ve pMDI'ların bazı özellikleri (Szycher, 1999)

Özellik	MDI	pMDI
Fiziksel form	Katı	Sıvı
Molekül ağırlığı (g/mol)	250	≈ 450
Eşdeğer ağırlık (g)	125	≈ 225
Fonksiyonellik	2	>2
Kaynama noktası (°C)	170	Mevcut değil
Parlama noktası (°C)	213	210 - 230
Alev noktası (°C)	Mevcut değil	220 - 250

pMDI, farklı uygulamalarda kullanılmak üzere modifiye edilebilir. Bu modifikasyonlar ile pMDI'lar farklı fonksiyonellik değerlerine sahip olurlar ve uygulama alanları çeşitlenir (Tablo 1.6).

Tablo 1.6. pMDI niteliği ile uygulama alanı ilişkisi (Szycher, 1999)

Fonksiyonellik	pMDI tanımı	Uygulamaları
2,01-2,1	Modifiye edilmiş, sıvı MDI	Mikrogözenekli elastomer, yapışkanlar, kaplamalar
2,1-2,3	Düşük fonksiyonelli pMDI	Sert ve yarısert köpükler, yapışkanlar
2,5	Düşük viskoziteli pMDI	Yüksek yoğunluklu köpükler
2,7	Düşük viskoziteli pMDI	Düşük yoğunluklu sert köpükler
2,7-3,1	Yüksek fonksiyonelli pMDI	Sert ve izosiyanurat köpükler

1.2.3. Şişirici ajanlar

Şişirici ajanlar, hem köpük oluşum sürecinde hem de sonrasında köpüğün performans özelliklerinin belirlenmesinde önemli rolü olan bileşenlerdir. Günümüze dek bu amaçla birçok ajan kullanılmasına rağmen, kloroflorokarbon (CFC) türü şişirici ajanların kullanımı en yüksek yalıtım performansı, en iyi fiziksel özellikler, güvenli ve basit işleme özellikleri nedeni ile yaygın olmuştur. CFC şişirici ajanlarının kullanımı 50'li yılların başlarında trikloroflorometan (CFC-11) ile başlamış ve CFC-11 90'lı yılların ortalarına kadar yaygın olarak kullanılmıştır. Ozon tabakasının incelmeye kaygısı nedeniyle Montreal Protokolü ile CFC'lerin kullanımının yasaklanmasının ardından yüksek performans köpükler için *ikinci nesil* şişirici ajanları olan hidrokloroflorokarbonlar (HCFC'ler) geliştirilmiştir. SPK için en yaygın olarak kullanılan şişirici ajanlardan biri 1,1-dikloro-1-floroetan (HCFC-141b) olmuştur. CFC-11 ile kıyaslandığında, HCFC-141b kullanımına geçiş ozon tabakasının incelmeye potansiyelini (ODP) %90 oranında azaltmış olsa da çıkan yasalar HCFC tipi şişirici ajanların kullanımının aşamalı olarak azalmasına neden olmuştur. Bu durum *üçüncü nesil* yüksek performanslı şişirici ajanlar olan hidroflorokarbonların (HFC'ler) gelişiminin yolunu açmıştır. Üçüncü nesil şişirici ajanları arasında SPK'lerde en çok kullanılan 1,1,1,3,3-pentafloropropan (HFC-245fa) olmuştur. HFC-245fa ozon tabakasını koruma anlamında yeterli olmuş, aynı zamanda birçok köpük uygulamasında gerekli görülen alev geciktiricilik ve yüksek performans özelliklerini de sağlamıştır. Dünyanın birçok yerinde HCFC teknolojisinden HFC teknolojisine geçiş tamamlansa da bazı bölgelerde HCFC'lerin kullanımı kısmen de olsa devam etmektedir. Son dönemlerde ise, dördüncü nesil şişirici ajanlar hidrofloroolefinler (HFO'lar) ve hidroklorofloroolefinler (HCFO'lar) karşımıza çıkmaktadır. HFO'lar ve HCFO'ların her ikisi de önceki nesil şişirici ajanlarına göre ODP ve küresel ısınma potansiyeli (GWP) değerleri ile daha çevrecidir (Singh, 2001; Modesti, Aduani ve Simioni, 2000; Lim, Kim ve Kim, 2010). Köpük formülasyonunda şişirici ajan olarak CFC'lerin yerine kullanılan en uygun alternatiflerden biri de n-pentan ya da izomerleridir. Pentanlar kolay ulaşılabilirlik, düşük fiyat ve en önemlisi sıfır ODP ve düşük GWP değerleri nedeniyle mükemmel aday konumundadırlar. Bazı şişirici ajanlara ait bilgiler Tablo 1.7'de yer almaktadır.

Tablo 1.7. Bazı şişirici ajanların fiziksel ve çevresel özellikleri (http-4)

<i>Şişirici Ajan</i>	<i>Kimyasal Formül</i>	<i>Molekül Ağırlığı (g/mol)</i>	<i>Kaynama Noktası (°C)</i>	<i>Alev Alma</i>	<i>ODP</i>	<i>GWP</i>	<i>Isıl iletkenlik (mW/m.K) (25°C)</i>
CFC-11	CCl ₃ F	137,4	23,7	-	1	1	8,5
HCFC-22	CHClF ₂	86,5	-40,8	-	0,055	0,36	10,8
HCFC-141b	C ₂ FH ₃ Cl ₂	117,0	32,0	+	0,11	0,12	10,1
HCFC-142b	C ₂ F ₂ H ₃ Cl	100,5	-9,2	+	0,065	0,42	12,9
HFC-134a	C ₂ F ₄ H ₂	102,0	-26,3	-	0	0,25	13,7
HFC-152a	C ₂ F ₂ H ₄	66,0	-24,7	+	0	0,03	14,3
HFC-245fa	C ₃ F ₅ H ₃	134,0	15,3	-	0	0,24	13,0
HFC-365mfc	C ₄ F ₅ H ₅	148,0	40,2	+	0	0,21	10,6
Neopentan	C ₅ H ₁₂	72,0	36,0	+	0	0,00044	14,0
İzopentan	C ₅ H ₁₂	72,0	28,0	+	0	0,00037	13,6
Siklopentan	C ₅ H ₁₀	70,0	19,0	+	0	0,0004	12,4
CO ₂	CO ₂	44,0	-78,5	-	0	0,00015	16,0

Şişirici ajan tercihinde dikkat edilmesi gereken en önemli özellikler Tablo 1.8’de özetlenmiştir. Bu bilgiler ışığında ideal şişirici ajan profili oluşturulabilir. Sistem içerisinde daha hızlı buharlaşması köpük oluşum sürecini olumlu etkileyeceği için, şişirici ajanın kaynama noktasının düşük olması istenmektedir. Şişirme yeteneği, kimyasalın molekül ağırlığına bağlı bir özelliktir; dolayısıyla molekül ağırlığı düşük olan şişirici ajanların şişirme yetenekleri yüksektir. Tüm şişirici ajanlar zamanla atmosfere difüze olurlar. Karbondioksitin difüzyonu günler içinde gerçekleşirken; CFC’lerin, HCFC’lerin, HFC’lerin ve hidrokarbonların difüzyonları yıllar içinde gerçekleşmektedir. Difüzyon hızının yüksek olması, köpüğün ısıl yalıtım performansının zamanla daha hızlı bir şekilde kötüleşmesi anlamına gelir. Köpük oluşum sürecinin ekzotermik olmasından dolayı şişirici ajanın yanması köpüğün birçok özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden şişme sırasında ısı kontrolünün sağlanması oldukça önemlidir. Bu noktada, düşük buhar basıncına, yanma özelliğine ve ısisına sahip bir şişirici ajanın varlığı avantaj olacaktır.

Tablo 1.8. *İdeal şişirici ajan özellikleri*

<i>Özellik</i>	<i>İdeal Parametre</i>
Kaynama noktası	Düşük
Molekül ağırlığı	Düşük
Şişirme yeteneği	Yüksek
Difüzyon hızı	Yavaş
Poliol içerisindeki çözünürlüğü	Fazla
Alev alma özelliği	Düşük
Yalıtım özelliği	Fazla
Toksik/Eko-toksik özelliği	Sıfır
ODP	Sıfır
GWP	Düşük
Buhar basıncı	Düşük
Sistem içerisindeki dengesi	Stabil
Yanma ısısı	Düşük
Maliyeti	Düşük

1.2.4.Zincir uzatıcılar

Zincir uzatıcılar, PU'ların mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan düşük molekül ağırlıklı, genellikle hidroksil veya amin fonksiyonelliğine sahip yapılardır. PU omurgasındaki sert/yumuşak segment oranı, polimerin performansı ve nihai özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. PU'daki sert segment içeriği polimerin mekanik özelliklerinin yanısıra ısı ve hidroliz kararlılığını da kontrol etmektedir. Yumuşak segment genellikle bir polieter veya poliester polioller tarafından, sert segment ise bir diizosiyanat ve zincir uzatıcı tarafından oluşturulur. Yumuşak segment esneklik sağlarken, sert segment fiziksel çapraz bağlanma noktaları ile sisteme sağlamlık ve sertlik katmaktadır (Jiang vd., 2018). Üç önemli zincir uzatıcı Tablo 1.9'da sunulmuştur.

Tablo 1.9. Önemli bazı zincir uzatıcılar (Szycher, 1999)

Zincir Uzatıcı	Molekül Formülü
Doğrusal yapıda diol (1,4-Bütandiol)	HO—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —OH
Doğrusal yapıda amin (Etilen diamin)	H ₂ N—CH ₂ —CH ₂ —NH ₂
Dallanmış yapıda triol (Trimetilol propan)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C—H}_2\text{C—C—CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$

Hidroksil grupları içeren zincir uzatıcılar izosiyanatla yavaş reaksiyon vermektedir. Yeterince hızlı reaksiyon için bir veya birden fazla katalizör gerekmektedir. Hidroksil grupları içeren zincir uzatıcılar için bir başka potansiyel zorluk ise, poliol içerisinde sınırlı çözünürlükleridir. Bu yüzden, kullanılabilecek zincir uzatıcı miktarı da sınırlıdır. Amin grupları içeren zincir uzatıcılar, hidroksil grupları içerenlere göre daha hızlı reaksiyon verirler, fakat bazen reaksiyon çok hızlı gerçekleşir. Bu ise nihai PU yapısında bozulmalara neden olabilmektedir (Szycher, 1999).

Zincir uzatıcının miktarı ve cinsi, PU eldesindeki prosese uygun olmalı, ideal fiziksel özellikleri sağlayacak şekilde seçilmelidir. Poliol ile zincir uzatıcı arasındaki oran değiştirilerek PU'ya istenilen form kazandırılabilir. Zincir uzatıcılar da, katalizörler ve diğer katkılar gibi poliol ile ön karıştırmaya tabi tutularak formülize hale getirildikten sonra PU oluşumunda kullanılmaktadırlar.

1.2.5. Katalizörler

Tersiyer aminler, organometalik bileşikler ve karboksilik asit tuzları, izosiyanatın polioller ve su ile olan reaksiyonunu hızlandırırlar. Amin katalizörleri, şişirici katalizörleri olarak da bilinmektedir. Bunun sebebi, izosiyanat-su reaksiyonunu (CO₂ çıkışına neden olur) izosiyanat-poliol reaksiyonundan daha iyi katalizlemeleridir. Özel amin katalizörleri kullanılarak her iki reaksiyonu da aynı anda hızlandırmak mümkündür (Randall ve Lee, 2010). Bazı amin katalizörleri ve uygulamaları Tablo 1.10'da sunulmuştur.

Tablo 1.10. Bazı amin katalizörler ve uygulamaları (Randall ve Lee, 2010)

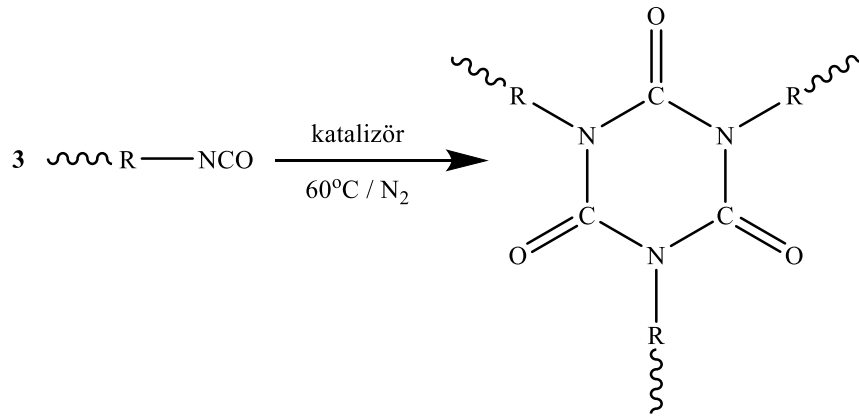
Katalizör	Formül	Karakteristiği ve kullanımı
N,N-Dimetiletanolamin (DMEA)	$C_4H_{11}NO$	Ucuz Esnek ve sert köpükler
N,N-Dimetilsiklohekzil- amin (DMCHA)	$C_6H_{11}N(CH_3)_2$	Ucuz, keskin koku Sert köpükler
Bis[2-(N,N-dimetilamino)- etil]eter (BDMAEE)	$(CH_3)_2N(CH_2CH_2)_2O$	Esnek köpüklerde mükemmel şişme katalizörü Yüksek elastikiyet ve soğuk kalıp köpükler
1,4-Diazabisiklo[2.2.2]- oktan (DABCO)	$C_6H_{12}N_2$	Çok iyi jel amin katalizörü Tüm köpükler
2-(2-dimetilaminoetoksi)- etanol (DMAEE)	$(CH_3)_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	Düşük yoğunluklu paketleme köpüklerde reaktif katalizör
N,N-Dimetilbenzilamin (DMBA)	$C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$	Karakteristik koku Polyester bazlı esnek köpüklerde, prepolimer hazırlamak için
N,N'-dietilpiperazin (DEPP)	$(C_2H_5)_2C_4H_8N_2$	Dengeli kürleme katalizörü Esnek ve yarı-esnek sistemler

Organometalik bileşikler, izosiyanat-su şişme reaksiyonunu katalizler. Organokalay bileşikleri ile birlikte organocivalar ve organokurşunlar en sık kullanılan organometalik katalizörlerdir. Hızlı kürlenme nedeniyle civa katalizörleri elastomerler için uygundur. Kurşun katalizörleri ise genellikle sert spreyc köpüklerde kullanılırlar. Fakat civa ve kurşun katalizörleri insan sağlığı açısından olumsuz etkilere yol açmaktadırlar (Randall ve Lee, 2010). Bazı organometalik katalizörler ve uygulama alanları Tablo 1.11’de verilmiştir.

Tablo 1.11. Organometalik katalizörler ve uygulamaları (Randall ve Lee, 2010)

Katalizör	Karakteristiği ve Kullanımı
Kalay oktoat	Polieter bazlı esnek köpükler, kalıplanmış esnek köpükler
Dibütilkalay dilaurat (DBTDL)	Mikrogözenekli köpükler, elastomerler, kalıplama sistemleri, reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama (RIM)
Dibütilkalay merkaptit	2 bileşenli sistemler için hidroliz dayanımı
Fenilmerkürük propiyonat	Elastomerler
Kurşun oktoat	Sert spreyc köpükler
Potasyum asetat/oktoat (KA/KO)	İzosiyanurat köpükler
Kuarternar amonyum formatlar (QAF)	İzosiyanurat köpükler
Demir asetilasetonat	Döküm elastomer sistemi (özellikle TDI esaslı)

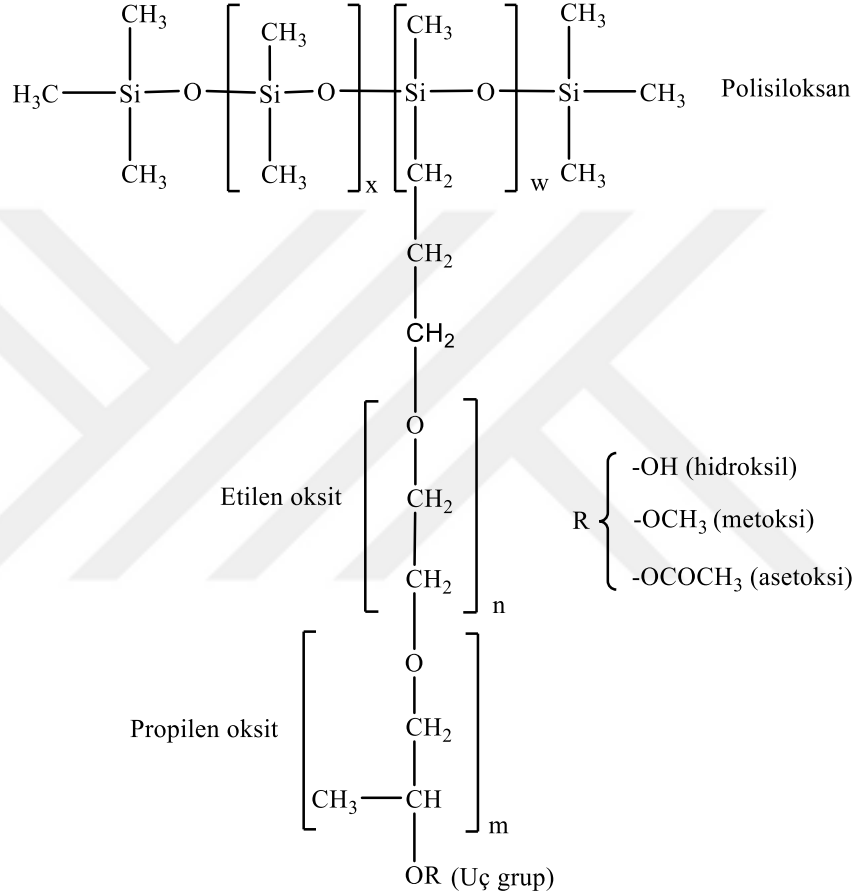
Karboksilik asitin sodyum, potasyum ve kuarternar amonyum tuzları trimerizasyon reaksiyonunu katalizlerler (Şekil 1.5). İzosiyanatın katalizör varlığında trimerizasyonu sonucunda yüksek ısı kararlılığı ve dolayısıyla alev geciktirme özelliğine sahip izosiyanurat köpük yapıları oluşur (Du, He ve Zhou, 2018).



Şekil 1.5. İzosiyanat trimerizasyon reaksiyonu ile izosiyanurat oluşumu

1.2.6. Yüzey aktif maddeler

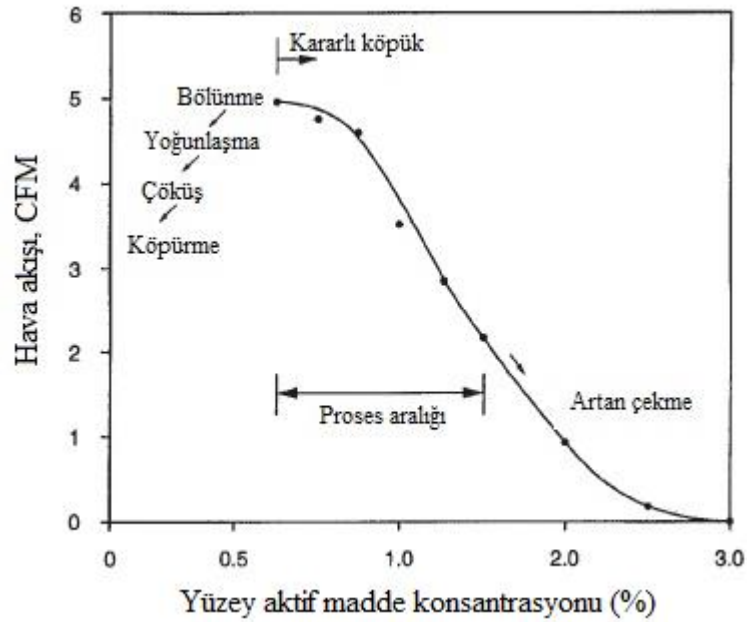
PU eldesinde sıklıkla kullanılan silikon yüzey aktif maddeler, silikon-polieter kopolimerleridir (Şekil 1.6). Polisiloksan; etilen oksit, propilen oksit ve yapının reaktivitesinden sorumlu bir uç gruptan oluşur ve polisiloksanın özellikleri fonksiyonel grupların varlığına ve bunların yapıdaki yüzde miktarına göre farklılık göstermektedir.



Şekil 1.6. Silikon temelli yüzey aktif madde yapısı (<http-5> ve <http-6>)

Yüzey aktif maddeler, PU köpüğün hedeflenen özelliklerini elde etmeye yardım ederler. Hava geçirgenliği ve hücre boyutu gibi özellikler, formülasyonda kullanılan yüzey aktif maddenin yapısından etkilenir. Daha yüksek polisiloksan içeriğine sahip yüzey aktif maddeler, daha düşük yüzey gerilimi sağlayacak, karıştırma sırasında ortaya çıkan kabarcıkların sayısı artacak, dolayısıyla da daha küçük boyutlu hücreler elde edilecektir (Zhang vd., 1999). Daha küçük hücre boyutu ise malzemenin yalıtım ve mekanik performansına doğrudan etki edecektir.

Hammaddelerin uyumluluğunu arttırmanın yanısıra, yüzey geriliminin istenen seviyeye düşürülmesi, gaz kabarcıklarının çekirdeklenmesi, şişen köpüğün stabilizasyonu ve hücrelerin kontrollü olarak büyümesi de yüzey aktif maddeler tarafından kontrol edilmektedir. Yüzey aktif madde performansı, formülasyona ve köpük uygulama koşullarına bağlıdır (Zhang vd., 1999; Lim, Kim ve Kim, 2008). Formülasyonun tolere edebileceği konsantrasyon aralığında kullanıldığında köpüğün hedef değerleri elde edilebilmektedir. Şekil 1.7 incelendiğinde, yüzey aktif maddenin kütleye %0,6-1,5 aralığında kullanılması ile stabil köpük yapısının oluştuğu ve fazla yüzey aktif madde kullanıldığında ise köpük yapısında çekmenin arttığı görülmektedir.

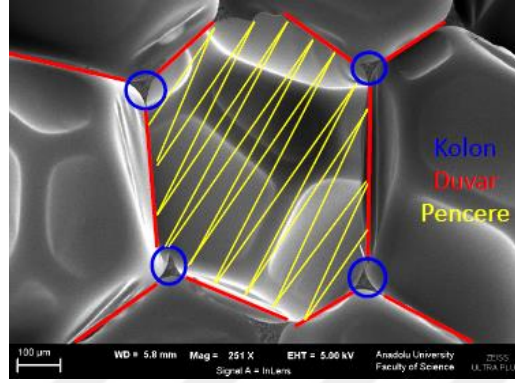


Şekil 1.7. Yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak köpük yapısındaki değişim (<http-7>)

1.3. Sert Poliüretan Köpükler

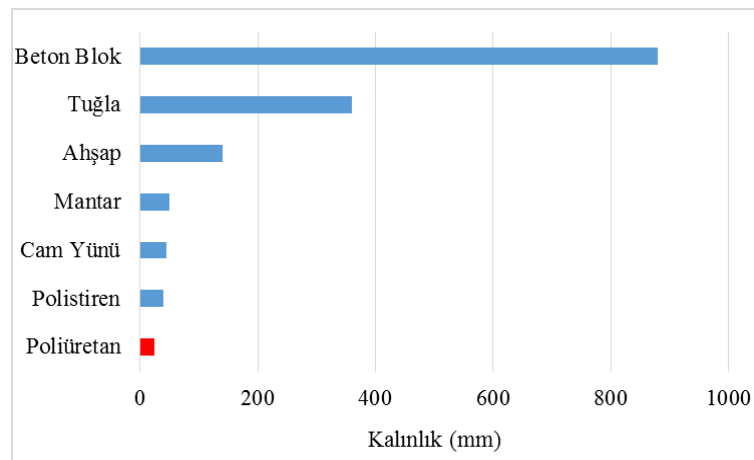
Enerjinin ülkelerin sürdürülebilir büyümelerinin vazgeçilmezi olduğu gerçeği dikkate alındığında; maliyet ve fiyat değişkenliklerinden dolayı ya yeni enerji kaynaklarının bulunması ya da mevcut enerjinin tasarruflu kullanılması şarttır. Enerjinin verimli kullanılmasının en etkin yolu ısı yalıtımıdır. Bu yaklaşım göz önüne alındığında, kapalı hücre yapısına sahip ve hücrelerin içerisinde yalıtımı sağlayan gazlar bulunduran köpükler en umut verici yalıtım malzemeleridir.

Köpüklerde hücreler iki yapısal bölümden oluşur: Katı alan (duvar ve kolon olarak da adlandırılır) ve pencere alanları (boşluklar olarak adlandırılır) (Şekil 1.8). SPK’lerde yüksek oranda kapalı olan pencereler gaz difüzyonunu kısıtlar ve böylelikle yalıtım performansında artış sağlanır (Lim, Kim ve Kim, 2008).



Şekil 1.8. Sert poliüretan köpükte hücre morfolojisi

SPK, kapalı hücre yapısında, düşük yoğunluklu ve yüksek oranda çapraz bağlı polimerik bir yalıtım malzemesidir. Hücrelerin içerisinde hapsolan şişirme ajanının düşük ısı geçirgenliği sayesinde soğuk depoların ve yapıların taban-duvar-teras-çatı yalıtımlarında günden güne en çok tercih edilen malzeme olmaya başlamıştır. Hafif ve uzun ömürlü olan SPK, en düşük kalınlıkta en verimli yalıtım malzemesidir (Şekil 1.9). Daha iyi yalıtım değerleri elde etmek için proses parametrelerinin değiştirilmesi ile SPK’lerin hücre yapısı, ısıl ve mekanik özelliklerinde değişiklik yapmak mümkündür (Kabakci vd., 2017).



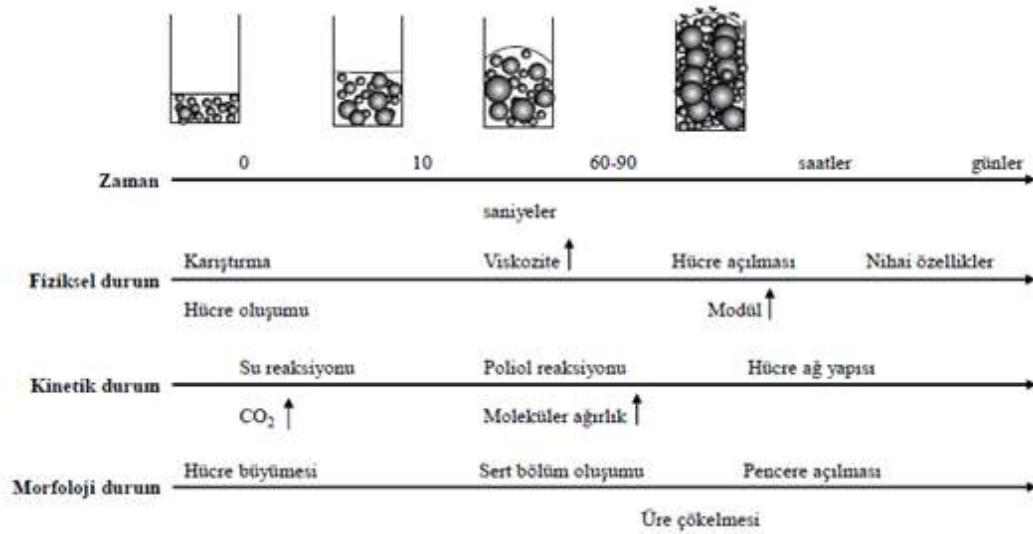
Şekil 1.9. Eşdeğer ısı yalıtım sağlayan çeşitli malzeme kalınlıkları

SPK oluşum sürecinde, formülasyondaki su ile izosiyanat moleküllerinin reaksiyona girmesi sonucu oluşan karbondioksit gazı karışımın köpürmesini sağlar. Bu reaksiyon, şişirme reaksiyonu ya da kimyasal şişirme olarak bilinmektedir (şekil 1.2). Ancak karbondioksit tek başına köpük yoğunluğunu istenilen düzeye düşürmekte yeterli olmadığından, karışımda HCFC-141b veya pentan gibi yardımcı şişirme ajanları da kullanılır. Hücrelerin içerisinde hapsolan şişirme ajanının düşük ısıl iletkenliği sayesinde mkemmел bir ısı yalıtımı sağlanmaktadır. Oluşan hücrelerin duvar kalınlığının ve boyutlarının kontrolünü sağlamak ve yüksek oranda kapalı hücre yapısı elde etmek için de özel hücre düzenleyiciler kullanılır. SPK’leri ön plana çıkaran özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Szycher, 1999):

- ✓ Mkemmел ısıl yalıtım performansı
- ✓ Yüksek su geçirme dayanımı
- ✓ Yüksek mekanik zellikler
- ✓ Geniş sıcaklık aralığında ısıl dayanım
- ✓ Düşük yoğunluk
- ✓ İyi yaşlanma zellikleri
- ✓ Düşük su buharı geçirgenliği
- ✓ Düşük su absorpsiyonu
- ✓ Düşük maliyet

1.3.1. Köpük oluşum mekanizması

SPK oluşumu, eş zamanlı olarak yürüyen kimyasal ve fiziksel süreçler ile gerçekleşir. İzosiyanat-su/poliol molekülleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar nedeniyle önemli miktarda ısı açığa çıkar. Bu esnada, ortamdaki şişirici gaz varlığı nedeni ile fiziksel süreç de başlamış olur, yani şişme (köpük oluşumu) gerçekleşir. şişme süreci kremleşme ile başlar, jelleşme ile devam eder ve yapışma halinin son bulması ile biter. şekil 1.10’da PU oluşumuna ilişkin süreç-zaman izelgesi yer almaktadır.



Şekil 1.10. Poliüretan köpüğün oluşum süreci sırasında zamana bağlı değişimler (Sonnenschein, 2015)

Kremleşme zamanı (cream time), kabarcığın büyümeye başladığı zamana karşılık gelir. Hücrelerin oluşmaya başlamasıyla birlikte karışım rengi koyu kahverengiden krem rengine döner ve köpük bu noktada viskoelastiktir. Bir çubuk yardımıyla köpüğe defalarca dokunulur ve köpükten iplikleşmenin (herhangi bir uzamanın) gözlemlenmediği süre jelleşme zamanı (gel time) olarak isimlendirilir. Yapışma sonu (tack-free time) ise, köpüğün yapışkan halini kaybettiği noktadır ve bu süre köpüğün kalıptan çıkarılacağı zamana karşılık gelir (Lim, Kim ve Kim, 2008).

1.3.2. Isı transfer mekanizmaları

SPK'lerin düşük ısı iletkenliğe sahip olmaları köpüğün en önemli özelliğidir. Isıl iletkenlik, sabit sıcaklıkta ölçülmektedir ve birimi W/m.K (Watt/metre.Kelvin) veya mW/m.K olarak ifade edilmektedir. Köpüğün ısı iletkenliği, dört ayrı iletim mekanizmasının toplamı olarak ifade edilir: Katı üzerinden ısı iletkenlik, şişirici gazın ısı iletkenliği, radyasyon yoluyla ısı iletkenlik ve konveksiyon (taşınım, akışkan içindeki akımlar vasıtasıyla) yoluyla ısı iletkenlik. SPK'lerin hücre boyutlarının küçük olmasından dolayı konveksiyon ihmal edilebilir düzeydedir. Bu yüzden toplam ısı iletkenlik üç mekanizmanın toplamı olarak ifade edilebilir (Randall ve Lee, 2010).

$$\lambda_T = \lambda_K + \lambda_G + \lambda_R$$

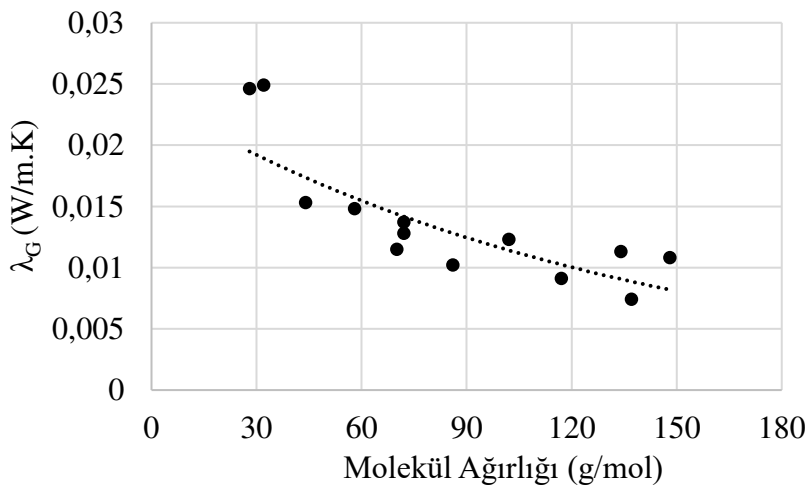
$\lambda_T = \text{Köpüğün toplam ısı iletimi}$

$\lambda_K = \text{Katı ısı iletimi}$

$\lambda_G = \text{Gaz ısı iletimi}$

$\lambda_R = \text{Radyasyon ısı iletimi}$

Yalıtım amacıyla kullanılan köpüğün ısı iletimi hücre içindeki gazın/gaz karışımının iletkenliğine, katı polimerin iletkenliğine ve hücreler arası radyasyona bağlıdır. Isının radyasyon ile taşınımını azaltmak hücreleri daha küçük boyutlara getirmekle mümkünken, polimer katısı üzerinden ısı taşınımı köpük yoğunluğunun düşürülmesi ile azaltılabilmektedir. Küçük ortalama hücre boyutu ve düşük köpük yoğunluğu köpüğün ısı iletimini düşürecek, buna karşın daha ince hücre duvarları radyasyon yolu ile iletimi arttıracaktır. Bu nedenle, SPK’lerde ısı iletim tam bir denge konusudur. Toplam yalıtım kapasitesinin %10-30’u radyasyon yoluyla ısı iletiminden kaynaklanmaktadır (Minogue, 2000). Ortalama hücre boyutu ve köpük yoğunluğunun sabit olduğu noktada köpüğün yalıtım kapasitesinin %65-80’i hücre içerisindeki gaz/gaz karışımından kaynaklanmaktadır (Jarfelt ve Ramnäs, 2006). Gazların molekül ağırlıkları ile ısı iletkenlikleri arasında bir ilişki söz konusudur. Molekül ağırlığı daha yüksek olan gazlar, ısı iletkenlik değerinde azalmaya sebep olacağından tercih edilirler. Gazların molekül ağırlıkları ile ısı iletkenlik değerleri arasındaki ilişki Şekil 1.11’de sunulmuştur.

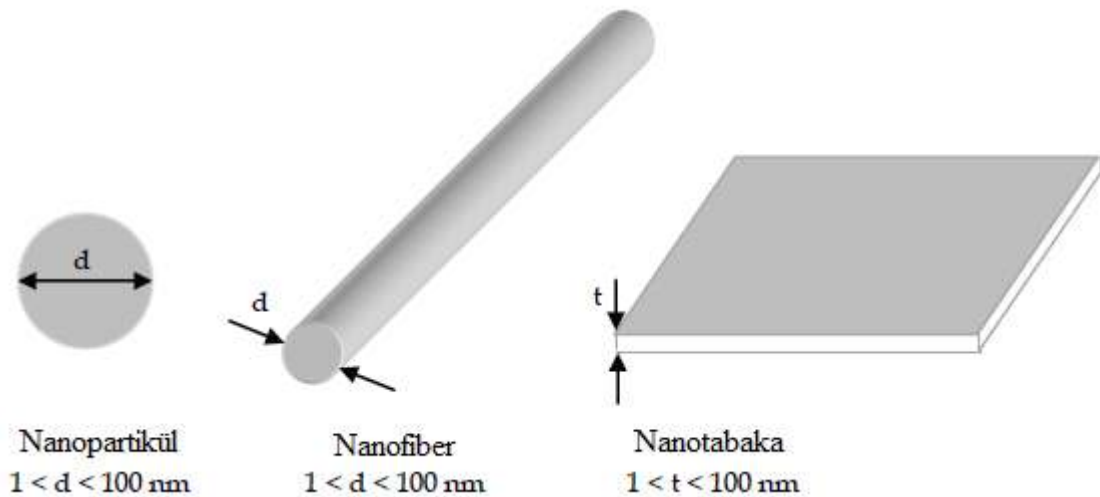


Şekil 1.11. Molekül ağırlığı ve λ_G arasındaki ilişki (Randall ve Lee, 2010)

1.4. Sert Poliüretan Köpük/Kil Nanokompozitler

Nanokompozitler, kompozit malzemeler içerisinde son yıllarda daha da ön plana çıkmaktadırlar. En az bir bileşenin en az bir boyutunun nanometre ölçeğinde olması kompozit malzemenin nanokompozit olarak tanımlanmasında yeterlidir. Nanopartikül, nanofiber ve nanotabaka olarak değişebilen dolgu şekillerinin ortak özelliği 1-100 nm aralığında bir boyuta sahip olmasıdır (Reddy, 2011). Şekil 1.12’de farklı dolgu şekilleri yer almaktadır.

İlk olarak, Wang ve Pinnavia (1998) tarafından PU/kil nanokompozit elastomerlerinin eldesi ve özelliklerinin incelenmesinin ardından, günümüze dek birçok kil katkılı PU matrisli nanokompozit sistemi çalışılmış ve sentezlenen kompozitlerde kilin rolü ayrıntılı olarak incelenmiştir (Tien ve Wie, 2001; Yao vd., 2002; Corcione ve Maffezzoli, 2009). Organokilin SPK matrise ilave edilmesi ile ısı yalıtım performansı ve mekanik özelliklerde ciddi iyileşmeler elde edilmiş, ısı kararlılık artmış, kil tabakaları bariyer özellik göstererek yaşlanma sürecini geciktirmiş, alev alma/yanma süreçlerinde iyileşmeler elde edilmiş, yapışma özelliği ve korozyon direnci gibi kaplayıcılık özelliklerinde gelişme kaydedilmiştir (Gleiter, 1992; Kresta vd., 1998; Tien ve Wie, 2001; Heidariana vd., 2010; Pattanayak ve Jana, 2005; Song vd., 2005; Xia ve Song, 2006; Chen-Yang vd., 2007; Pegoretti vd., 2008).

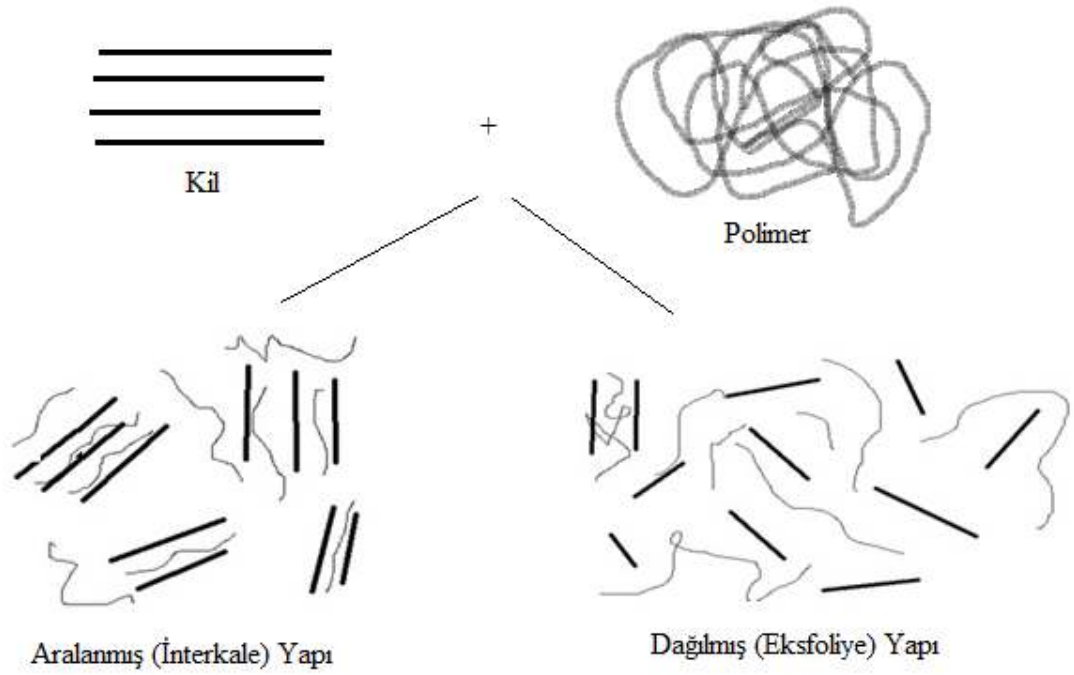


Şekil 1.12. Nano ölçekte dolgu türleri (Reddy, 2011)

1.4.1. Polimer/kil nanokompozit hazırlama yöntemleri

Polimerler, kovalent bağlar ile birbirine bağlanan ve tekrar eden yapısal birimlerden oluşmuş makromoleküllerdir. Polimerik malzemeler ile birlikte polimer matrisli nanokompozitlerin günlük yaşantımızdaki yeri her geçen gün belirgin bir biçimde artmaktadır. Kompozit malzemeler, fiziksel veya kimyasal özellikleri farklı iki veya daha fazla bileşenden (dağıtıcı faz ve dağılan faz/fazlar) oluşmaktadır. Birçok polimer matrisli kompozit, ham polimere göre daha iyi özellikler sergilemektedir. Kompozit performans değerlendirmesinde, dağılan faz (dolgu, katkı, takviye vb.) ile polimer matrisi arasındaki etkileşim türü ve düzeyi, partikül boyutu ve partikül şekli en önemli faktörlerdir. Tabakalı silikatlar, yani kil yapıları polimer matrisli kompozit sistemleri için sıklıkla kullanılan inorganik dolgu/katkı maddeleridir.

Polimer/kil nanokompozitlerin amaçlanan performansı gösterebilmesi, tüm kompozit yapılarda olduğu gibi, dağılan fazın yani kil tabakalarının dağıtıcı faz yani polimer matris içindeki dağılımı ile doğrudan ilişkilidir. Kil tabakaları ile polimer matris arasındaki etkileşime bağlı olarak kompozit yapıda iki tür morfoloji söz konusu olabilir: interkale yapı ve eksfoliye yapı. Bu yapılar Şekil 1.13'de gösterilmektedir. İnterkale yapıda, polimer zincirleri kil tabakaları arasına girer fakat kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılmamıştır. Eksfoliye yapıda ise, kil tabakalarının tam olarak birbirinden ayrılması ve polimer matriste rastgele dağılması söz konusudur (Masenelli-Varlot vd., 2002).



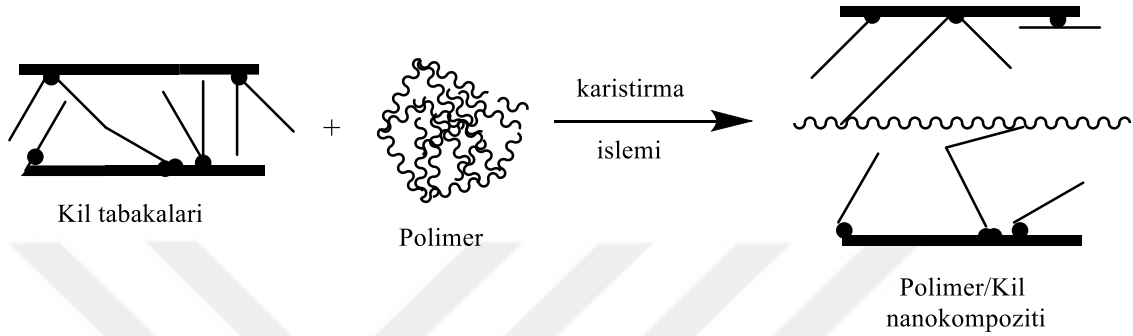
Şekil 1.13. İnterkale ve eksfoliye yapılar (Bhattacharya, 2016)

Polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanmasında 3 temel yöntem mevcuttur: Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi, yerinde polimerizasyon yöntemi ve eriyik yöntemi (Alexandre ve Dubois, 2000).

Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi

Silikat tabakalarının polimer çözeltisi içerisinde birbirinden ayrılması ve tabakaların pul pul dağılması temeline dayanan bir süreçtir. Bu yöntemde; ilk olarak kilin uygun bir çözücünde şişirilmesi ve zayıf Van der Waals kuvvetleri ile etkileşen silikat tabakalarının birbirinden ayrılması sağlanır. Aynı bir yerde uygun çözücünde çözülmüş polimer ile çözücünde dağıtılmış kil süspansiyonu birleştirilir. Silikat tabakaları arasında yer alan çözücünün yerine geçen polimer zincirleri tabakalar arası mesafeyi arttırmalar. Son adım ise, çözücünün buharlaştırılması (ya da karışımın çökmesi) ile nanokompozit oluşumudur (Turhan, 2010). Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi Şekil 1.14’de özetlenmiştir.

yöntemin en önemli avantajı, ekstrüzyon gibi geleneksel polimer işleme prosesleri ile uyumlu olması ve çözünmeyen ya da polimerizasyon ile nanokompoziti hazırlanamayan polimerlerle de çalışılabilmesidir (Alexandre ve Dubois, 2000). Bu yöntemdeki en önemli kısıtlardan biri ise kil katkılama oranının ağırlıkça %4'ün üzerine çıkamamasıdır (Topsoy, 2017). Eriyik yöntemi Şekil 1.16'da özetlenmiştir.



Şekil 1.16. Eriyik yönteminin şematik gösterimi (Nguyen, 2007)

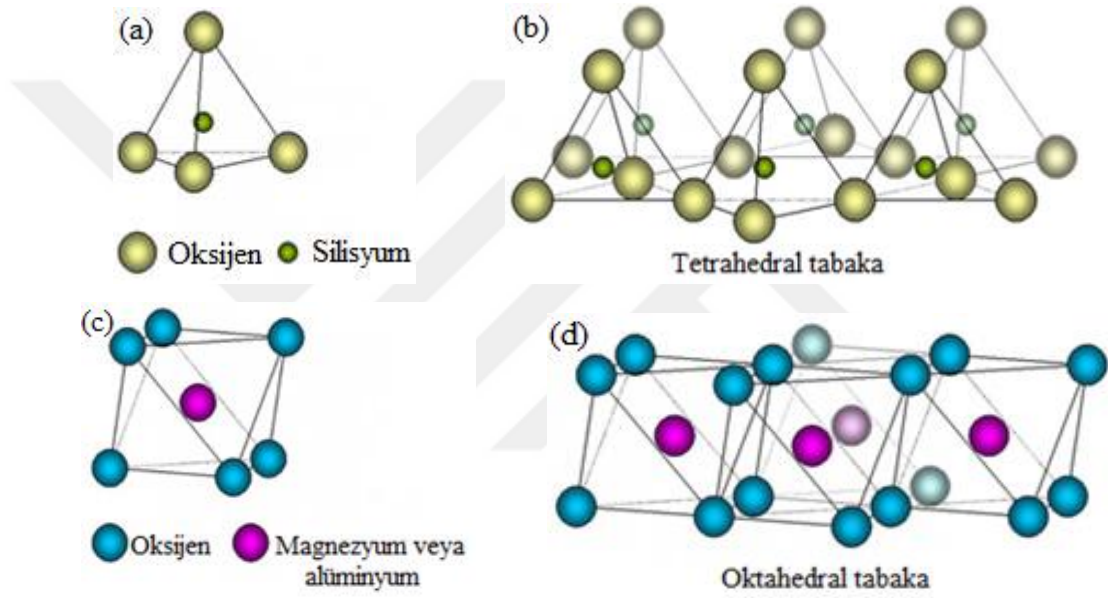
Nanokompozit hazırlama yöntemlerinin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Çözeltilerin birleştirilmesi yönteminde çözünür bir polimer ile çalışma yapılırken, çözünmeyen polimerler için eriyik yöntemi tercih edilir. Yerinde polimerizasyon yönteminde ise, silikat tabakalarının monomer ile ıslanması ve ardından polimerleşmenin tabakalar arasında gerçekleşmesi, değişen polimerleşme derecesine göre nihai kompozit özelliklerinde farklı etkilere yol açabilir.

1.4.2. Killer

Killer; genellikle uygun su içeriklerinde plastik özellik gösteren, ince taneli minerallerden oluşmuş, ısıtıldığında ya da kurutulduğunda sertleşen ve doğal olarak meydana gelen malzemelerdir. Killerin içinde bulunan mineraller genellikle iki mikrondan daha küçük olan silikatlardır ve bir virüs ile aynı boydadırlar. Dünya yüzeyinde bol miktarda bulunabilen killer, neredeyse tüm tortul kayaçların önemli bir bileşenidirler. Türüne bağlı olarak killer, küçük parçacık boyutu, eşsiz kristal yapı, katyon değişim özelliği, plastik davranış, katalitik kabiliyet, şişme davranışı ve düşük geçirgenlik gibi özel özelliklere sahiptirler.

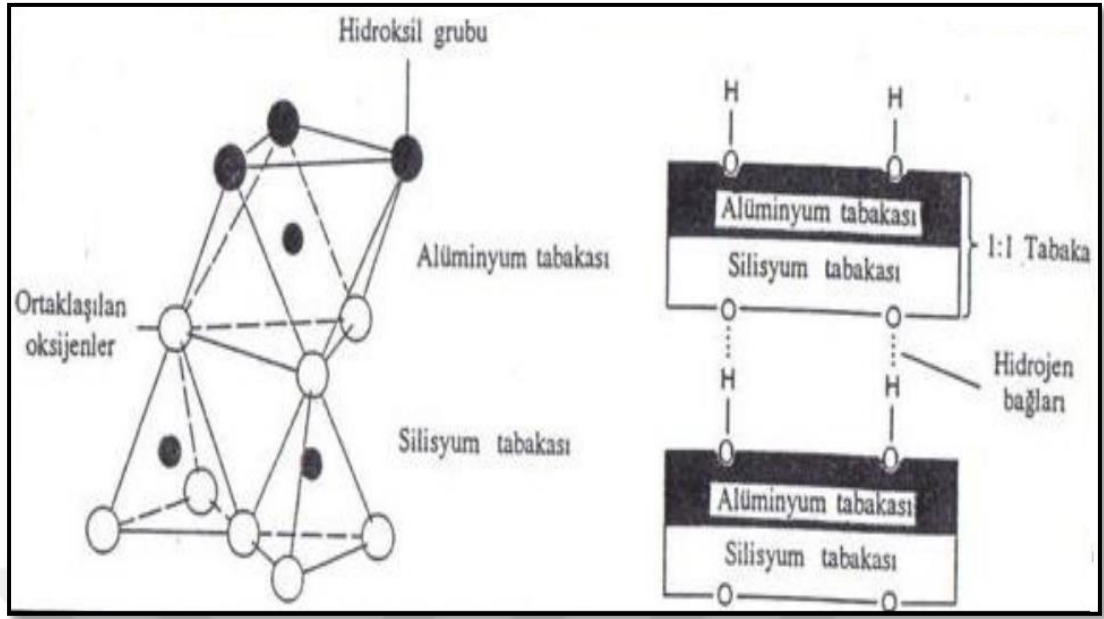
Kil mineralleri yaygın olarak fillosilikatlar veya tabakalı silikatlarıdır. Killer yapılarında Si, Al ve O'nun yanısıra farklı oranlarda Na, K, Ca, Mg veya Fe gibi diğer

elementleri de içerirler. Kil yapısının iki temel bileşeni vardır: bir köşe bağlantılı tetrahedral tabaka ve bir kenar paylaşımlı oktahedral tabaka. Silisyum atomu tetrahedralin ortasında ve dört oksijen atomuna eşit uzaklıktaysa silika tetrahedral yapı (Şekil 1.17a) oluşur. Tetrahedral yapıların üç köşesi kendi aralarında paylaşılarak tetrahedral tabakaları (Şekil 1.17b) oluştururlar. Magnezyum veya alüminyum atomu oktahedralin ortasında ve altı oksijen atomuna eşit uzaklıktaysa oktahedral yapı (Şekil 1.17c) oluşur. Oktahedral yapıların köşeleri kendi aralarında paylaşılarak oktahedral tabakaları (Şekil 1.17d) oluştururlar.



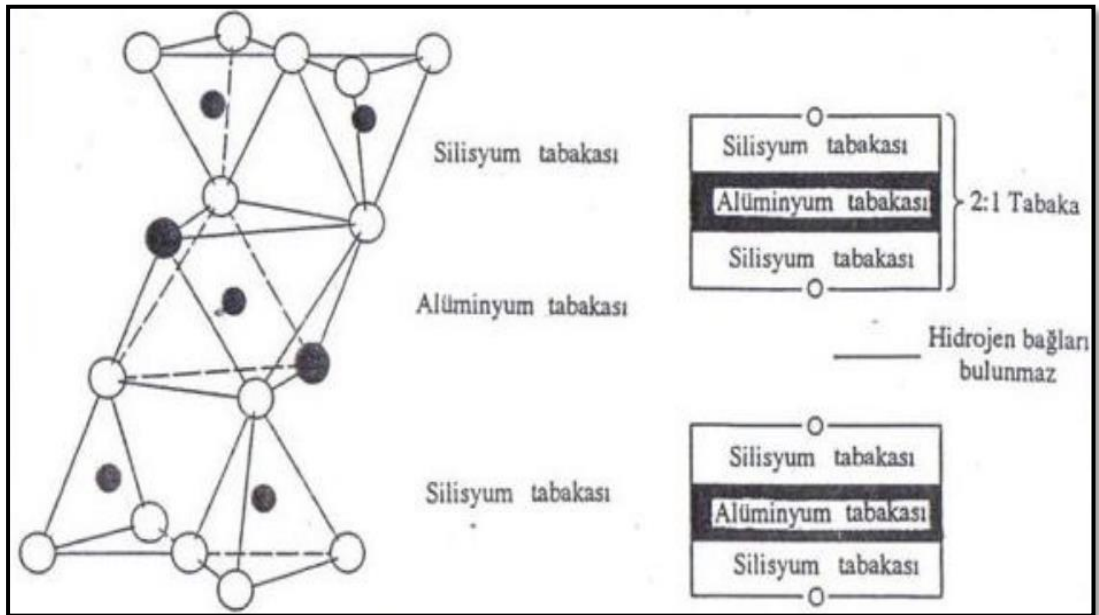
Şekil 1.17. (a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabaka (c) Tek bir oktahedral yapı ve (d) Oktahedral tabaka

Kil mineralleri tabaka yerleşimi açısından iki tür halinde bulunmaktadır. Bir tetrahedral tabaka ile bir oktahedral tabakanın bağlanmasıyla iki tabakalı mineraller olarak adlandırılan 1:1 (T:O) katmanı oluşur (Şekil 1.18). Kaolinit, dicit ve nakrit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 'ün polimorfları) iki tabakalı minerallere örnektir. Halloysite, kaolinitin hidratlaşmış bir şeklidir ve özellikle tropik bölgelerde bu minerale rastlamak mümkündür.



Şekil 1.18. 1:1 yapısı (<http-8>)

İki tetrahedral tabakanın bir oktahedral tabakayı aralarına almasıyla 3 tabakalı mineraller olarak adlandırılan 2:1 (T:O:T) katmanlı oluşur (Şekil 1.19). En çok bilinen örneği, iki silika tabakası ile kuşatılmış bir gibbsit tabakasından oluşan montmorillonittir. İllitin yapısal formülü $K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$ şeklinde olup yapısı trioktahedral, 2:1 (T:O:T) şeklinde düzenlenir.



Şekil 1.19. 2:1 yapısı (<http-8>)

Tetrahedral ve oktahedral yapılardaki merkezi pozisyonlar (genellikle Si, Mg veya Al) diğer katyonlarla yer değiştirebilir, bu da net yükün değişmesine neden olur. Tabakalardaki/birimlerdeki bu katyon değişimlerine, tabaka morfolojisine ve net yüzey yüküne bağlı olarak farklı mineral türleri ortaya çıkacaktır. Killer kristal yapılarına, bulundukları ortamlara ve kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılabilirler. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırılması Tablo 1.12'de verilmiştir (Grim, 1953).

Tablo 1.12. *Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırılması (Grim, 1953)*

Tabaka	Grup	Cins
2 tabakalı olanlar	Kaolinit grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit, Halloysit
3 tabakalı olanlar	Smektit grubu, İllit Grubu, Vermikulit Grubu	Montmorillonit, Mit, Vermikulit
4 tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit	Sepiyolit, Atapuljit, Paligorsikit

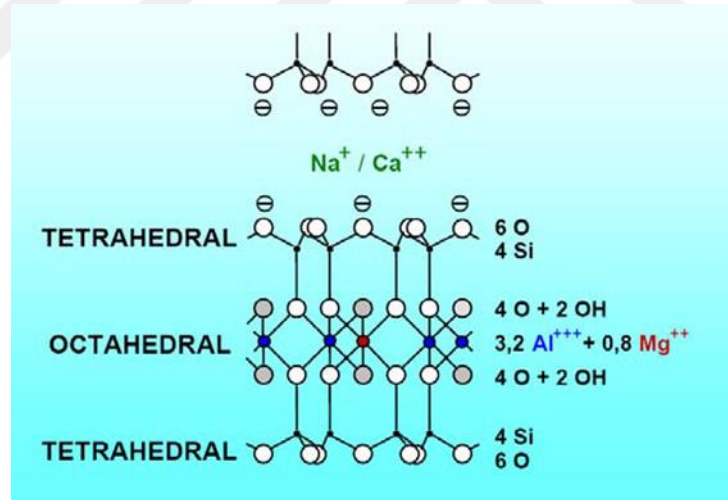
Kilin kalitesini; kil mineralinin türü ve kimyasal bileşimi belirlerken diğer yandan kil dışı minerallerin varlığı ve bunların kil içindeki oranları da kalitenin belirlenmesinde önemli rol oynar. Fiziksel özelliklerine, kimyasal özelliklerine, jeolojik oluşumlarına ve kullanım alanlarına göre de killeri sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflandırmayı yapabilmek için killerin iyi analiz edilmeleri gerekmektedir. Killerin analiz yöntemleri Tablo 1.13'de sunulmaktadır (Baysal, 2010).

Tablo 1.13. *Killerin özellikleri ve analiz yöntemleri (Baysal, 2010; Oruçoğlu ve Hacıyakupoğlu, 2010)*

Killerin özellikleri	Analiz yöntemleri
Nitel ve nicel mineralojik analizleri	X-ışınları kırınımı (XRD)
Mineralojik analizler için yardımcı yöntemler	Diferansiyel ısı analiz (DTA), Termogravimetri (TGA), Diferansiyel termogravimetri (DTG), Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)
Killeri oluşturan partiküllerin şekli, boyutu ve türünün belirlenmesi	Optik ve elektron mikroskopi
Partiküllerin kolloidal ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi	Kil süspansiyonlarına uygulanan elektroforez
Killerin yüzey özelliklerinin incelenmesi	Adsorpsiyon, Geçirgenlik, Titrimeri, Porozimetri, Kalorimetri, Mikroskopi ve Spektroskopik teknikler (FTIR ve UV-Vis)
Killerin verdiği tepkimelerin incelenmesi	Gaz ve sıvı kromatografisi, Kütle spektroskopisi

1.4.2.1. Bentonit

Esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olan B, en az %85 montmorillonit içeren koloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. B’de safsızlık olarak kaolin ve illit mineralleri ile kuvars, jips, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi mineral olmayan maddeler de bulunmaktadır (Erdem, 2010). Montmorillonit ilk olarak 1847 yılında Fransa’nın Montmorillon bölgesinde bulunmuştur ve adını bu bölgeden almaktadır. Montmorillonit, iki silisyum tetrahedralinin arasında bir alüminyum oktahedraliyle oluşan, T:O:T yapısında 3 tabakalı bir kil mineralidir (Şekil 1.20). Birim yapılar van der Waals bağlarıyla birbirlerine bağlıdır. Tabakalar arasında sodyum ya da kalsiyum iyonları bulunmaktadır. (Yalçınkaya, 2008). Tekrarlayan birimlerin, bir tabaka ve bir tabakalar arası boşluk içeren yapısına d-aralığı (d_{001}) veya tabakalar arası mesafe denir ve X-ışını kırınım desenlerinden ölçülebilir veya hesaplanabilir. Montmorillonit için her bir T:O:T tabakasının kalınlığı 1 nanometredir (Reddy, 2011).



Şekil 1.20. Montmorillonit yapısı (Großmann, 2004)

Smektit killerinin başında yer alan B, merkezi alüminyum oktahedral tabakası olan ve iki silika tetrahedral tabakadan oluşur. Oktahedral tabakadaki Mg^{2+} ve Al^{3+} ve tetrahedral tabakadaki Si^{4+} ve Al^{3+} katyonlarının birbiri ile yer değiştirmesinden dolayı kalıcı negatif yüklere sahiptir. Bu negatif yük, kafes yapısında değiştirilebilir katyonların (Na^+ , Ca^{2+} vb.) varlığı ile dengelenir. Ara tabakada bulunan inorganik katyonlar, iyon değişim mekanizması yoluyla organik katyonlarla değiştirilir. Sulu çözeltide, su molekülleri kafes yapısına girer ve killerin şişmesine neden olurlar. Kil minerallerinin

suya karşı davranışları, bu minerallerin sınıflandırılmasında ana faktörlerden birisidir. B'ler esas itibariyle suda şişen sodyum esaslı B'ler, daha az şişen dengeli kalsiyum ve sodyum (dengeli oranda) içeren B'ler ve suda şişmeyen kalsiyum esaslı B'ler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılırlar (İpekoğlu vd., 1997). Şişen B'ler sulu süspansiyonlarında 8,5-9,5 pH değerinde ve yeşil, gri ve krem renginde olabilirken; şişmeyenler 4-7 pH değerinde ve yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında olabilirler (Albayrak, 1990; Adamis ve Williams, 2005).

B, tane boyutu ve şekli, yüzey özellikleri, absorpsiyon/adsorpsiyon özellikleri, kolay bulunabilir olması, kimyasal/fiziksel dayanıklılığa sahip olması, şişme özelliği gibi avantajlarından dolayı endüstride büyük öneme sahiptir (İpekoğlu vd., 1997). Kimyasal bileşimi ve safsızlık miktarı kullanım alanını belirleyen temel etkenlerdir. Başlıca kullanım alanları: adsorpsiyon özelliğinden dolayı atık su arıtımında, plastikleştirici etkisinden dolayı seramik ve döküm endüstrilerinde, bulanıklık veren ya da toksik küflerin uzaklaştırılması amacıyla gıda endüstrisinde, saflaştırma amacıyla ilaç/farmasotik/kozmetik endüstrisinde, emülsiyeye edici özelliği nedeniyle petrol endüstrisinde, plastisite özelliği nedeniyle döküm endüstrisinde, harcın homojen olmasını sağlamak ve dayanıklılığı arttırmak amacıyla çimento üretiminde, kıvamlaştırıcı ve emülsiyeye edici özelliği nedeniyle dolgu maddesi olarak boya ve mürekkep üretiminde, dolgu maddesi olarak kağıt endüstrisinde, bağlayıcı ajan olarak hayvan yemlerinde, katalizör olarak bazı organik sentezlerde, kolloidal ve dispersiyon etkileri nedeniyle temizlik malzemeleri üretiminde, kalınlaştırma ve stabilizasyon amacıyla lastik ve kauçuk üretiminde, su tutma özelliği nedeniyle yangın söndürücü olarak, yüksek süspansiyon özelliğinden dolayı yapıştırıcı üretiminde, mekanik ve ısı özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla polimer endüstrisinde, yüksek katyon değişim kapasitesi özelliğinden dolayı radyoaktif atıkların (^{137}Cs ve ^{90}Sr) sudan arıtımında (Erdem, 2010).

1.4.2.2. Katyon değişim kapasitesi (KDK)

Katyonları değiştirebilme kabiliyeti, B'nin temel özelliklerinden birisidir. Değişebilir katyonların hidrasyonu B'nin şişmesine olanak sağlar. B'nin katyon değişim kapasitesine sahip olmasının iki kökeni vardır. İlki, değişebilir katyonlar ile yük dengeli montmorillonitin tetrahedral ve oktahedral tabakalarında izomorf süstitüsyonun neden olduğu kalıcı negatif yüküdür. Yükün diğer kaynağı pH'a bağlıdır ve tabakaların kenar

bölgelerindeki –OH gruplarının protonasyonu ve deprotonasyonundan kaynaklanır (Muurinen, 2011).

Bergaya, Lagaly ve Vayer (2013), kil minerallerinin KDK'larının tanımlanması ve belirlenmesi için bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada iki noktaya odaklanmışlardır:

- I. KDK'yı ölçmek için en iyi yöntem
- II. Ölçülen KDK'nın belirtilen şartlar altındaki gerçek anlamı

KDK ölçüm metodlarının çoğunun temel fikri, B'de yer alan katyonun indeks katyonu adı verilen bir başka katyon ile yer değiştirmesidir. Değişebilir katyonların etkin bir şekilde yerini alabilmesi için indeks katyonunun seçiciliğinin yüksek olması gerekmektedir. Kil mineralleri atom yarıçapı küçük katyonlardan daha çok büyük katyonları tercih ederler. B'ler için bu tercih aşağıdaki sırayı izler:



B'lerin katyon değiştirme kapasiteleri ve hızları, iyon değiştirme ortamının koşullarına (sıcaklık, basınç, derişim vb.), B cinsine ve tane boyutuna bağlıdır. Heterojen değişim reaksiyonlarında, daha yüksek yüke sahip katyonlar monovalent iyonlardan daha çok tercih edilir. Kil minerallerinin KDK'ları, mevcut olan değişebilir katyonların miktarı olarak tanımlanabilir. Geleneksel olarak 100 g kilde mili eşdeğer (meq/100g kil) olarak tanımlanır.

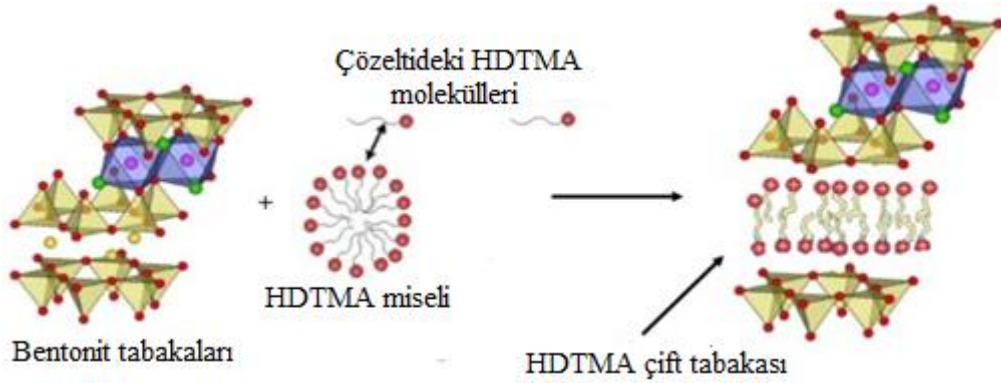
1.4.2.3. Kil modifikasyonu

Killerde ara tabakalarda bulunan inorganik katyonların organik katyonlar ile yer değiştirmesi, hidrofilik kilin hidrofobik karakterini arttırır. Doğal killerin organik katyonlarla yüzey modifikasyonu, adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa neden olur (Baskaralingam vd., 2006; Anirudhan ve Ramachandran, 2015).

Tarihte ilk organokil üretimi, M.Ö. 185 yıllarında porselenin ince cidarlı olması için ürenin kullanılması ile başlamıştır. Kil minerallerinin değişebilir katyonlarını genellikle 6 ile 18 karbon içeren alkilamonyum, dialkilamonyum ve kuarterner amonyum katyonları ile yer değiştirerek, kullanılan organik bileşiğin karakterine bağlı olacak şekilde organokiller oluşturulur. Organokiller, tabakaları arasına giren organik katyonun büyüklüğüne ve şekline bağlı olarak farklı iki yapı göstermektedir. On karbon atomundan

daha uzun zincir yapısına sahip organik katyonlar katmanlar arasına girdiğinde ayrı bir tabaka şeklinde mineral yüzeyinde yer almaktadır. Bu katyonların yapıya girmeleri sonucunda d_{001} değeri montmorillonitte 1,79-2,29 nm, vermikulit mineralinde ise yaklaşık 2,8 nm'ye ulaşabilmektedir. On karbon atomundan daha kısa zincir uzunluğuna sahip organik katyonlar katmanlar arasına girdiğinde bazı alanlar boş kalır. Bu şekilde olan yerleşim sonucunda yüzeyin bu katyonlar tarafından kaplanmayan kısımları hidrofilik, kaplanan kısımları ise hidrofobik karakter gösteren amfibik özellik taşımaktadır. Kısa zincirli organik katyonların yapıya girmesi sonucunda d_{001} 1,38 -1,52 nm değerlerine ulaşmaktadır (Önal, 1997).

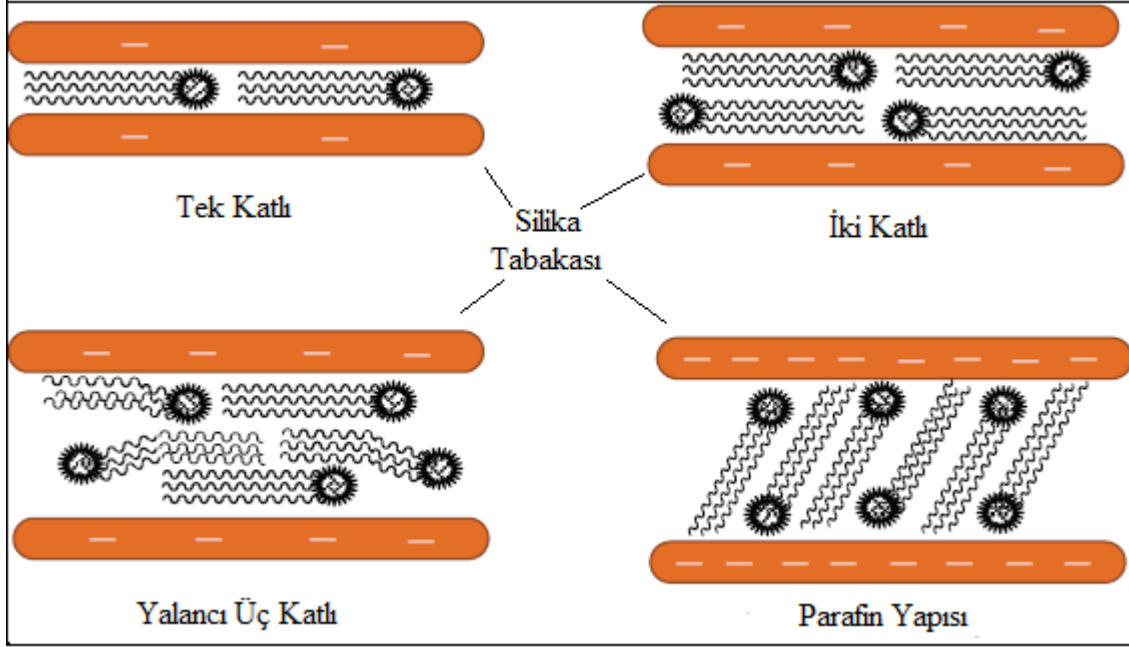
Büyük alkil (-R) gruplu $[(CH_3)_3NR]^+$ ya da $[(CH_3)_2NRR']^+$ genel formülüne sahip kuarterner amonyum katyonları ile oluşturulan organokillere örnek olarak heksadesiltrimetilamonyum ($R=C_{16}H_{33}$, HDTMA), dodesiltrimetilamonyum ($R=C_{12}H_{25}$, DTMA) ve nontrimetilamonyum ($R=C_9H_{19}$, NTMA) katyonları ile hazırlanan killer verilebilir. Bu büyük katyonlar kildeki Na^+ ve Ca^{2+} gibi değişebilen katyonlarla yaklaşık olarak stokiyometrik oranlarda yer değiştirebilmektedir (Baysal, 2010). HDTMA ile hidrofilik bentonitin iyon değişim tepkimesinin şematik gösterimi Şekil 1.21'de verilmiştir.



Şekil 1.21. Bentonitin HDTMA ile modifikasyonu (Anirudhan ve Ramachandran, 2015)

Kil katmanları arasına giren katyonların yönlenme şekilleri katyonun büyüklüğüne yani alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Bu katyonlar tabakalar arası alanda tek katlı, iki katlı, psödo üç moleküler (yalancı üç

katlı) ya da parafin yapısı halinde dizilebilmektedir. Bu yönelenmeler Şekil 1.22’de görülmektedir (Baysal, 2010).



Şekil 1.22. Alkilamonyum katyonlarının tabakalar arası alanda yönelenme şekilleri (Reddy, 2011)

Mineralin yük yoğunluğunun düşük olması durumunda kısa zincirli katyonlar tek katlı olarak dizilmektedir. Eğer alkilamonyum zinciri mineralin yüküne göre büyükse alkilamonyum katyonları iki katlı biçimde dizilmektedir. Yük yoğunluğu daha fazla ise psödo üç moleküler, yük yoğunluğunun aşırı olması halinde parafin yapısı şeklinde yerleşmektedir. Organokilleri elde etmek için çeşitli organik katyonlar kullanıldığı gibi değişik polimerik maddeler ve organik asitler de kullanılabilir. Bu şekilde elde edilen killerin adsorplama kapasitesi ve gözenek yapısı gibi yüzey özellikleri, tabakalar arasına giren maddenin büyüklüğüne ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Organokillerde tabakalar arası uzaklık, yüzey alanı ve gözeneklilik gibi yüzey özellikleri, tabakalar arasına giren alkil, dialkil ya da kuarterner amonyum katyonunun büyüklüğüne (alkil zincir uzunluğuna) bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak, alkil zincir uzunluğunun artması ile tabakalar arası uzaklık artarken yüzey alanı azalmaktadır. Ancak gözeneklilik fazla değişmemektedir (Muurinen, 2011).

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

SPK'nin mükemmel ısı yalıtım performansı ve iyi mekanik özellikleri bu malzemelerin özellikle soğutma sanayinde yoğun kullanımını beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, hem akademik hem de ilgili sektör araştırmacıları köpüğün özellikle bu iki niteliğini daha da iyileştirmek için yoğun bir biçimde çalışmaktadır. Konu ile ilgili olarak son yıllarda yapılmış bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Kresta vd., 2002 yılında yayınlamış oldukları patent çalışmasında, Cloisite 10A kilinin SPKN'nin ortalama hücre boyutunda azalmaya neden olarak ısı yalıtım performansında %6'ya kadar iyileşme sağladığını ifade etmişlerdir. Bununla birlikte hücre çeperlerinde konumlanan kil tabakalarının bariyer etkisi sağlayarak köpüğün yaşlanmasını (zamanla ısı yalıtım performansının azalmasını) geciktirdiğini belirtmişlerdir.

Widya ve Macosko (2005), Cloisite 30B ile SPKN'ler oluşturmuşlar, ortalama hücre boyutu ve buna bağlı olarak ısı iletkenlik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Organokilinin difüzyon bariyeri davranışı gösterdiğini, böylece hücre gazlarının kaçışını önlediğini belirtmişlerdir. Aynı zamanda killerin bir kabarcık çekirdeklenme ajanı olarak davrandığını, bu şekilde daha küçük hücre oluşumunun sağlandığını ifade etmişlerdir. Hücre boyutunun %60 oranında azaltılması halinde ısı iletkenliğin %30'lara kadar varan oranlarda düşürülebildiği belirlenmiştir.

Harikrishnan, Patro ve Khakhar (2006), Cloisite Na⁺, Cloisite 15A, Cloisite 25A, Cloisite 20 A ve Cloisite 93A'yı kullanarak farklı SPKN'ler sentezlemişlerdir. Modifiye killerin her biri yapılarında farklı organik modifikasyon bileşikleri içermektedirler. Nano katkıların hücre açıcı olarak davrandıkları görülmüş, katkı miktarının artmasıyla birlikte köpüklerdeki açık hücre içeriğinin arttığı belirlenmiştir. Modifiye killerin hücre açıcı etkileri Cloisite Na⁺'ya kıyasla daha belirgin olmuş, poliole kıyasla kütlece %2 Cloisite Na⁺ içeren SPKN için ısı iletkenlik değeri katkısız köpüğe kıyasla %6,5 azalırken, %5 Cloisite 25A ve Cloisite 20 A katkılı SPKN'ler için bu değer sırasıyla %2,7 ve %7,6 artmıştır. Basma mukavemeti değerlerinin de kil varlığından genel olarak olumsuz etkilendiği görülmüştür.

Seo vd. (2006), amin modifiye organokil yapısını pMDI ile modifiye etmişler, farklı oranlarda organokil içeren SPKN'ler sentezlemişlerdir. Burada amaç polimerik MDI ile kilin polimer yapısına uyumunu ve eksfoliasyon derecesini arttırmak olmuştur. Elde edilen SPKN'lerde ortalama hücre boyutunun azaldığı buna bağlı olarak ısı iletkenlik değerlerinin de düştüğü görülmüştür. Mekanik özelliklerde en iyi değerler %3 katkı oranında elde edilmiş, yazarlar kil varlığında köpüğün tutuşma özelliklerinde de olumlu değişiklikler olduğunu ifade etmişlerdir.

Kim vd. (2007), su, siklopentan, HFC-365mfc ve HCFC-141b gibi çevre dostu şişirici ajanlar kullanılarak hazırlanan pMDI ile modifiye edilmiş Cloisite 30B katkılı SPKN'ler için çeşitli karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişler, şişirme ajanı olarak suyun kullanıldığı yapılarda çekme mukavemetinin diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca SPKN'ler için SPK'ye kıyasla çekme mukavemeti daha yüksek, ortalama hücre boyutu ise şişirici ajanın türünden bağımsız olarak her koşulda daha düşük olmuştur. En düşük ısı iletkenlik değeri şişirici gaz olarak HCFC-141b'in kullanıldığı SPKN'lerde elde edilmiştir.

Xu vd. (2007), çalışmalarında poliole göre ağırlıkça %1, %2, %4 ve %8 oranlarında organokil ilavesi yapmışlardır. %2 organokil ilavesinde ortalama hücre boyutu azalmaktadır ve eş boyutlu taneler oluşmaktadır. Bu durum malzemenin basma ve çekme mukavemetinin artmasına katkı sağlamıştır. %8 oranında organokil varlığında ise hücre morfolojisinde bozulmalar gözlenmiş, bununla birlikte hücrelerin birleşmesi ile daha büyük hücrelerin oluştuğu görülmüştür. Tüm bunlar mekanik özelliklerde kötüleşmeyi beraberinde getirmiştir. Bu çalışmadaki dikkat çekici husus organokilin şişirici ajan görevi görmesidir. Köpük oluşum sürecinde herhangi bir fiziksel veya kimyasal şişirici ajan kullanılmamış, organokilin ara katmanları arasındaki bağlı su nedeniyle şişme basamağı gerçekleşmiştir.

Han vd. (2008), silan tip bağlantı ajanları kullanarak organokil yapısını polimerik MDI ile modifiye etmişlerdir. Öncelikle pMDI organik silan ile etkileştirilmiş, ardından ortama organokil ilave edilmiştir. Silan bileşiği, kil yüzeyi ile polimer zincirleri arasında bir köprü görevi görmüş, kilin polimerik matris içinde eksfoliasyonuna katkıda bulunmuştur. Küçülen hücre boyutuyla birlikte, ısı iletkenliğinin azaldığı belirlenmiştir.

Patro vd. (2008), modifiye edilmemiş vermikuliti ayrı ayrı hem poliol ile hem de izosiyanat ile karıştırarak SPKN'ler sentezlemişlerdir. XRD ve TEM çalışmaları, kil tabakalarının polimer matrisi içerisinde kısmen eksfoliye olmuş halde bulunduğunu göstermiştir. Nanokompozitlerin kapalı hücre içeriği, kil miktarı artışıyla az da olsa artmıştır. Basma mukavemeti ve modül değerlerindeki iyileşme, kil izosiyanat içerisinde dağıtıldığında daha belirgin olmuş, basma mukavemetinde katkısız köpüğe kıyasla neredeyse %40 artış sağlanmıştır. Diğer yandan, katkılama ile birlikte ısı iletkenlik değerinde de katkısız köpüğe kıyasla %10'lara kadar daha düşük değerler elde edilmiştir.

Kang vd. (2009), çeşitli katı ve sıvı katkıların SPK'lerin morfolojik, mekanik ve ısı iletkenlik performanslarına etkilerini araştırmışlardır. Tetrametilsilanın (TEMS) sıvı katkı olarak kullanılmasıyla elde edilen kompozit yapılarda, katı katkıları olarak Aerosil 200 ve Cloisite 30B'nin kullanılmasıyla elde edilen SPKN'lere kıyasla daha küçük ortalama hücre boyutu değerleri elde edilmiş, bununla ilişkili olarak ısı iletkenlik değerleri de daha düşük olmuştur. En yüksek kapalı hücre içeriğine de TEMS kullanıldığında ulaşılmıştır. SPKN'ler için elde edilen basma mukavemeti değerleri daima katkısız köpüğe kıyasla daha yüksek olmakla birlikte, Aerosil 200'ün bu anlamdaki etkisinin diğer katılara göre bir miktar daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Thirumal vd. (2009), montmorillonit temelli bir organokil olan Cloisite 30B kullanarak sentezledikleri su ile şişirilmiş SPKN'lerin yoğunluklarını belirlemişler, mekanik ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Tüm bunların yanısıra, kil katkısının ısı iletkenlik ve alev geciktirme etkileri de araştırılmıştır. Katkı miktarı poliole göre %1 ile 10 arasında değiştirilmiş, %3'e kadar basma mukavemetinin arttığı, daha yüksek miktarda kil ilavesiyle bu değerin düştüğü gözlemlenmiştir. Isı iletkenlik ise, ortalama hücre boyutundaki değişime benzer biçimde %5 katkı miktarına kadar azalmasına karşın daha yüksek miktarda kil ilavesiyle artmıştır. Termogravimetrik analizler, artan katkı miktarının nanokompozitlerin ısı bozunma sıcaklığında az da olsa artışa neden olduğunu ortaya koymuştur.

Kim vd. (2012), sıvı silan bileşiklerinin ve bazı organokillerin sert PU-poliizosiyanurat köpüklerin morfolojik ve mekanik özellikleri ile ısı iletkenlikleri üzerine etkilerini inceledikleri çalışmalarında tüm katkıların köpüklerin ortalama hücre boyutunu ve ısı iletkenliğini azalttığını belirlemişlerdir. Bu anlamda en etkin katkı TEMS

olmuştur. Organokil/TEMS karışımından oluşan katkı da TEMS'e benzer etki yaratmıştır. Katkılama ile birlikte PU-poliizosiyanurat köpüklere ilişkin basma mukavemeti değerlerinde de iyileşmeler görülmüş, organokil katkılı PU-poliizosiyanurat nanokompozitin ısı kararlılığının ise diğer türlere kıyasla daha iyi olduğu belirtilmiştir.

Danowska vd. (2013), farklı nanokatıkların SPK'lerin özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Katkı olarak Cloisite 30B, sentetik tabakalı silikat yapısı Laponite RD ve bentonit kullanılmıştır. XRD sonuçları, polimer zincirlerinin bentonit tabakaları arasında interkale olacak şekilde dağıldığını gösterirken, diğer katıklar için eksfoliye nanokompozit yapısı gözlenmiştir. Cloisite 30B ve Laponite RD katkılı SPKN'ler için katkısız köpüğe kıyasla basma mukavemeti daha yüksek olmuş, bentonit katkısının mekanik özellikleri hemen hemen etkilemediği görülmüştür. Kil katıklarının köpüklerin ısı kararlılıklarını genel olarak arttırdığı gözlemlenmiştir.

Liszkowska, Czuprynski ve Paciorek-Sadowska (2013), sert PU-poliizosiyanurat köpük içerisine toplam poliöl ve diizosiyanat kütlesinin %2,5-10'u aralığında silika, kaolin ve epoksi reçine katkılamışlardır. Köpüklerin ısı dayanımı üzerine en büyük etkiyi silika yapmıştır. Tüm katıklar, köpüklerin kapalı hücre içeriklerini ve hücre duvar kalınlıklarını arttırmış, hücre boyutlarını ise azaltmıştır. Buna karşın, epoksi reçine ve silika katkılı köpükler için yoğunluk ile birlikte basma mukavemeti de katkısız köpüğe kıyasla azalmıştır. Tüm katkılı köpükler için ısı iletkenlik değerleri katkısız köpüğe kıyasla az çok düşük olmuş, %10 silika varlığında ısı iletkenlik 33 mW/m.K'den 30 mW/m.K değerine düşmüştür.

Pauzi vd. (2014), diaminopropan ile modifiye edilmiş montmorilloniti (DAP-MMT) hurma yağı esaslı biyo SPK'ya küttelece %2-10 oranında katkılamışlardır. Köpüklerin yüzey morfolojisi, yoğunluğu, basma mukavemeti ve ısı özellikleri incelenmiştir. DAP-MMT içeriğine bağlı olarak eksfoliye veya interkale yapının oluştuğu belirlenmiştir. XRD analizinde, %4'ün altında eksfoliye yapılara rastlanırken bu değer üzerindeki katkı oranlarında interkale yapılar gözlenmiştir. DAP-MMT içerikleri değiştiğinde farklı hücre boyutlarına sahip kapalı hücreler gözlenmiştir. TGA ve basma dayanımı test sonuçları %4'e kadar katkılama ile hem ısı kararlılığın hem de basma dayanımının arttığını ortaya koymuştur.

Kabakcı (2015) gerçekleştirmiş olduğu tez çalışmasında, ARÇELİK A.Ş.'deki mevcut üretim teknolojilerini kullanarak, sert poliüretan köpük üretimindeki süreç parametrelerinin nihai köpük yapısı üzerine etkilerini incelemiş, mikro yapı ile ısı iletkenlik ve basma mukavemeti özellikleri arasında ilişki kurmuştur. Deneyler için, 6 Sigma metodolojisine göre bir deney tasarımı oluşturulmuştur. Yapılan ön çalışmalara ve literatür bilgilerine dayanılarak deney tasarımında kullanılacak süreç parametreleri belirlenmiştir. Deney sırası takip edilerek 35 adet sert poliüretan köpük, laboratuvar ölçekli RIM cihazından kalıba enjekte edilerek başarıyla üretilmiştir. Belirlenmiş 6 süreç parametresinden köpük özellikleri üzerine en az ve en fazla etki edenlerinin sırasıyla kür süresi ve kalıp sıcaklığı olduğu belirlenmiştir.

Akkoyun ve Suvacı (2016), farklı tipte ve şekillerdeki nano dolguların (TiO_2 , ZnO ve Fe_3O_4), poliöl/dolgu süspansiyonlarının reolojik davranışlarına, SPKN oluşum süreci ve köpüğün mikroyapısı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Poliöl/nano dolgu süspansiyonlarının reolojik perkolasyon eşiğinin, nano dolgu tipinden bağımsız olarak, küresel olmayan nano dolguların en boy oranı arttıkça azaldığı görülmüştür. Reaksiyon kinetiği sonuçlarına göre, nano dolgu tipinden bağımsız olarak, kritik yüzey alanının (yaklaşık 30 m^2) üstünde, yüzey alanı arttıkça reaksiyon hızının arttığı görülmektedir. Oksit yüzeylerin eklenmesi nihai hücre boyutunu bu kritik yüzey alanı değeri sağlanana dek düşürmüştür. Bununla birlikte, bu kritik değerin üstünde hücre boyutu dağılımı genişlemiş ve hücre boyutu artık yüzey alanı ile ilişkilendirilemez hale gelmiştir. Ayrıca, reaksiyon hızındaki artışın, kontrolsüz hücre çekirdeklenmesi ve büyümesine ve dolayısıyla kontrolsüz köpük yapısı oluşumuna neden olduğu belirtilmiştir.

Estravis vd. (2016), farklı oranlarda (ağırlıkça %0,5, 1, 3 ve 5) Cloisite 30B içeren ve su ile şişirilen SPK yapılarını sentezlemişlerdir. XRD ve FTIR çalışmaları ile nanotabakalar ile PU zincirleri arasında etkileşim olduğunu ortaya koymuşlardır. Köpük oluşum sürecinde kil parçacıklarının dağılımını arttıran bu etkileşim şişme ve jelleşme gibi reaksiyon profilini oluşturan basamaklarda dengesizliğe yol açmıştır. Yapılan ölçümlerde ağırlıkça %1 ilavedeki ısı iletkenlik değerindeki azalmanın fazla olduğu ve artan konsantrasyonlarla birlikte değerin arttığı bulunmuştur.

Dzulkifli, Yahya ve Majid (2017), hurma yağı esaslı SPK'ye diamino propan (DAP) ile modifiye edilmiş montmorillonit katkılamışlardır. Ağırlıkça %1 ve %3 DAP-

MMT ilave edilerek kapalı kalıp dökümleri yapılmış ve katkılamanın köpüğün yapısı ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. XRD analizleri, modifikasyon sonrasında MMT için d_{001} değerinin 9,872Å'den 10,974Å'e arttığını göstermiş, ağırlıkça %1 katkı varlığında eksfoliye yapı, %3 katkılama ile ise kısmen eksfoliye yapı oluşmuştur. %1 ilave ortalama hücre boyutunu azaltırken, %3 katkılama yapıldığında ortalama hücre boyutunda artış gözlenmiştir.

Lorusso vd. (2017), nanopartiküllerin SPKN'lerin ısı iletkenlik ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Küresel TiO₂ (Aeroxide P25) ve çubuk şeklinde halloysite (HNT) sonikasyon tekniği ile ağırlıkça %2-10 aralığında PU matrisinde dağıtılmıştır. Mekanik özelliklerde en yüksek performans PU/TiO₂ köpüklere aittir. Bunun sebebi, nanopartiküllerin hücre duvarına yerleşmesi ve duvar kalınlığının artmasıdır. Isıl iletkenlik değerleri açısından ise PU/HNT köpükler yüksek performans sergilemişler, %8'e kadar katkılama ısı iletkenlik değerlerinde azalmayı beraberinde getirmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, yüksek aspekt oranlı HNT nanopartikül yapısı küresel TiO₂'ye daha iyi sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Bunun sebebinin ise, HNT nanopartiküllerinin çekirdeklenme enerjisini daha fazla azaltması olduğu ifade edilmiştir.

Santiago-Calvo vd. (2018), nanosilika (Aerosil®A200, Aerosil®R812 ve Aerosil®R974) ve nanokillerin (Cloisite®Na⁺ ve Cloisite®30B) SPKN oluşum reaksiyon kinetiği, mikroyapı, ısı ve mekanik özellikler, viskoelastik özellikler üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Reaksiyon kinetiği FTIR spektroskopisi ile incelenmiş ve izosiyanat tüketiminin kullanılan dolgunun tipine ve fonksiyonel gruplara bağlı olduğu bulunmuştur. Nanosilika içeren köpükler, nanokil içerenlere göre daha yüksek izosiyanat tüketimi gösterirken, hidrofilik gruplar içeren nanopartiküller daha düşük izosiyanat tüketimi sağlamıştır. Aerosil®R974 ve Cloisite®Na⁺ ile hazırlanan köpüklerde şişme reaksiyonunun hızlandığı ve buna bağlı olarak yoğunluğun azaldığı gözlenmiştir. Aerosil®A200 ile hazırlanan köpükte şişme reaksiyonunun hızlı olması ve şişme ve jelleşme süreleri arasındaki farkın artması hücresel yapının bozulmasına neden olmuştur. İzosiyanat dönüşüm derecesinin yüksek olması daha düşük hareketliliğe sahip polimer zincirlerinin oluşumunu sağladığından köpüğün viskoelastik özellikleri de bundan etkilenir. Ayrıca yüksek dönüşüm daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına da neden olmuştur. Analiz edilen tüm nanopartiküllerin çekirdekleştirici ajan olarak işlev gördükleri, ortalama hücre boyutunu ve hücre boyut dağılımının homojenliğini

azalttıkları gözlenmiştir. Katkı oranının artması açık hücre içeriğinin de artmasına neden olmuştur. Genel olarak kil içeren köpüklerde ısıl iletkenlik ve basma mukavemeti değerleri azalmıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Çalışma kapsamında kullanılan bentonit (B) Eczacıbaşı Esan'dan temin edilmiştir ve montmorillonit esaslıdır. B'nin bazı özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bentonitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül formülü	$(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_26\text{H}_2\text{O}$
Tane boyut analizi (μm)	D(0,1): 1,677; D(0,5): 3,385; D(0,9): 6,618
Yoğunluk (g/cm^3)	2,31
Aspekt oranı	1350
Yüzey alanı (m^2/g)	75
KDK (meq/100g)	76

B'nin modifikasyonu için kullanılan hegzadesilamin (HDA), trietilamin (TEA), dimetiloktilamin (DMOA), etilendiamin (EDA), melamin (MLMN), N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamin (TMPPD), tris(hidroksimetil)aminometan (TRIS), 3-aminopropanol (APOL), hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB), dimetildioktadesilamonyum bromür (DMODAB), poli(diallildimetilamonyum klorür) (pDADMAC, %20'lik sulu çözeltisi), (3-aminopropil)trioksisisilan (APTES) ve trimetiletoksisisilan (TMES) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. PU köpük eldesinde kullanılan formülize poliol (Dow Chemicals, CAS No: 75-56-9) polieter esaslıdır ve hidroksil değeri 386 mg KOH/g, yoğunluğu 1,08 g/cm^3 , su içeriği %2,5 ve viskozitesi 5900 mPa.s'dır. İzosiyanat bileşiği ise polimerik 4,4'-metilen difenil diizosiyanat (pMDI, Dow Chemicals, CAS No: 101-68-8) olup, serbest NCO değeri %31, yoğunluğu 1,23 g/cm^3 , viskozitesi 200 mPa.s'dır. Modifikasyon bileşiklerine ilişkin özellikler Tablo 3.2'de özetlenmiştir.

Tablo 3.2. Modifikasyon bileşiklerine ilişkin bazı özellikler

Kod	Fonksiyonel Grup Niteliği	Molekül formülü	Mol kütlesi (g/mol)
HDA	Amin	C ₁₆ H ₃₅ N	241,46
TEA	Amin	N(CH ₂ CH ₃) ₃	101,19
DMOA	Amin	CH ₃ (CH ₂) ₇ N(CH ₃) ₂	157,30
EDA	Amin	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	60,10
MLMN	Amin	C ₃ H ₆ N ₆	126,12
TMPPD	Amin	C ₆ H ₄ [N(CH ₃) ₂] ₂	164,25
TRIS	Amin ve hidroksil	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	121,14
APOL	Amin ve hidroksil	C ₃ H ₉ NO	75,11
CTAB	Kuarterner amonyum	C ₁₉ H ₄₂ N ⁺ Br ⁻	364,45
DMODAB	Kuarterner amonyum	[CH ₃ (CH ₂) ₁₇] ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ Br ⁻	630,95
APTES	Silan	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	221,37
TMES	Silan	C ₅ H ₁₄ OSi	118,25
pDADMAC	Polimer	(C ₈ H ₁₆ NCl) _n	değişken

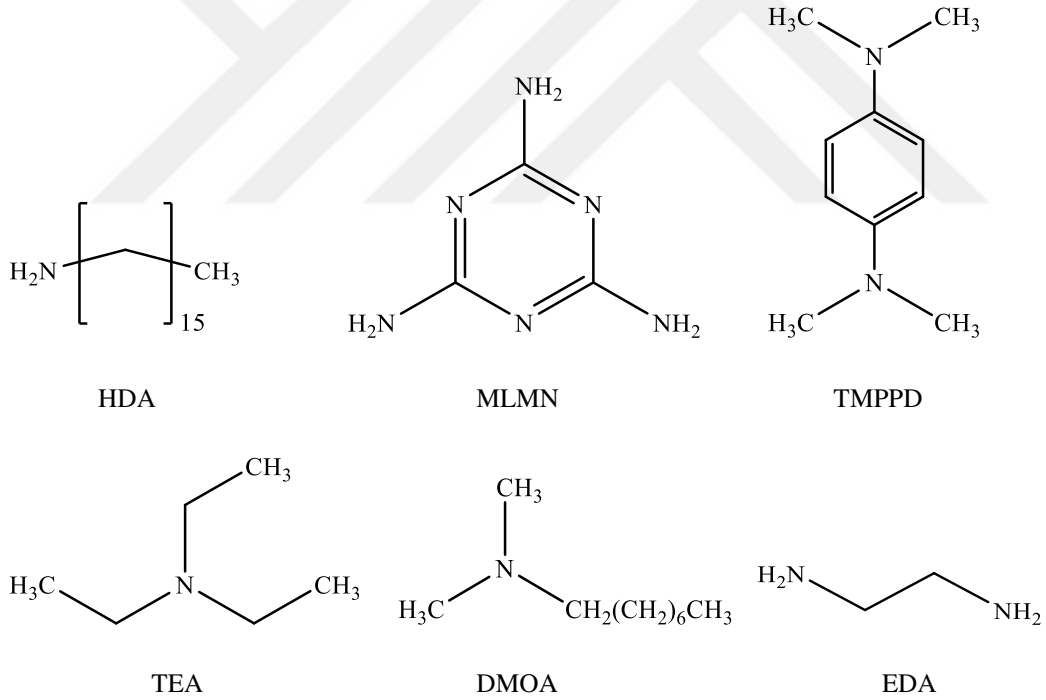
3.2. Bentonitin Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi ve Modifikasyon Süreçleri

B'nin katyon değiştirme kapasitesinin (KDK) belirlenmesi için metilen mavisi yöntemi kullanılmıştır. Diğer yöntemlere göre daha hızlı ve kolay olan bu yöntem, metilen mavisinin adsorpsiyonu temeline dayanır (Bergman ve O'Konski, 1963). İlk olarak UV-Vis spektrofotometre kullanılarak farklı derişimlerde metilen mavisi çözeltilerinin absorbans değerleri ölçülmüş ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. 500 ppm'lik derişime sahip 50 mL metilen mavisi çözeltilisinin üzerine 100 g B ilave edilmiş, karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmıştır. Katı, karışımdan süzülerek ayrılmış, süzüntüde kalan metilen mavisi miktarı spektrofotometrik yöntemle metilen mavisinin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu olan 664 nm'deki absorbans değerleri okunarak belirlenmiştir. B'nin adsorpladığı boyar madde miktarı üzerinden KDK hesaplanmıştır.

Bu çalışma kapsamında 13 adet modifikasyon bileşiği kullanılarak 5 grup organobentonit sentezlenmiştir. Tüm modifikasyon süreçleri, B'nin KDK değerinin molce 1,5 katı modifikasyon bileşiği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Amin fonksiyonelliği içeren bileşikler ile modifikasyon

B'nin farklı sayıda ve yapıda amin fonksiyonelliği içeren bileşikler ile modifikasyonu literatüre benzer biçimde gerçekleştirilmiştir (Tyan, Liu ve Wei, 1999). İlk olarak, uygun miktarda amin bileşiği 500 mL saf suda çözülmüş ve 0,01 N HCl ile bir miktar asitlendirilmiştir. Ardından çözeltiye 10 g B eklenmiş, karışım refluks altında 60°C'de 3 saat boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Organobentonit süzülerek karışımdan ayrılmış ve bol miktarda saf su ile yıkanmıştır. Son aşamada ise, 80°C'de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Kimyasal yapıları Şekil 3.1'de verilen modifikasyon bileşikleri ve kullanım miktarları ise şu şekildedir: HDA (2,75 g), MLMN (1,42 g), EDA (0,69 g), TEA (1,15 g), DMOA (1,8 g) ve TMPPD (1,87 g). Elde edilen organobentonitlere ise sırasıyla B-HDA, B-MLMN, B-EDA, B-TEA, B-DMOA ve B-TMPPD kodları verilmiştir.



Şekil 3.1. B'nin modifikasyonunda kullanılan amin fonksiyonelliği içeren bileşiklerin kimyasal yapıları

3.2.2. Hem hidroksil hem de amin fonksiyonelliği içeren bileşikler ile modifikasyon

Bu bölümde gerçekleştirilen modifikasyon süreçleri Bölüm 3.2.1'e benzer biçimde 1,38 g TRİS veya 0,85 g APOL ile 10'ar g B kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon için kullanılan bileşiklerin kimyasal yapıları Şekil 3.2'de verilmiş olup, elde edilen organobentonitlere B-TRİS ve B-APOL kodları verilmiştir.

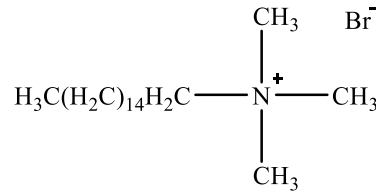


Şekil 3.2. TRİS ve APOL'ün kimyasal yapıları

3.2.3. Yüzey aktif maddeler ile modifikasyon

3.2.3.1. CTAB ile modifikasyon

250 mL metanol-su (%50 V/V) çözeltisi üzerine 10 g B eklenmiş ve oda sıcaklığında 1 saat mekanik olarak karıştırılmıştır. Bu karışım üzerine CTAB (Şekil 3.3) çözeltisi (150 ml; %50 v/v metanol/su; 5,7g CTAB) ilave edilmiş, karışım 80°C'de 4 saat mekanik olarak karıştırılmıştır. Katı süzülerek ayrılmış, bol miktarda saf su ile yıkanmış ve 80°C'de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Elde edilen organobentonite B-CTAB kodu verilmiştir.

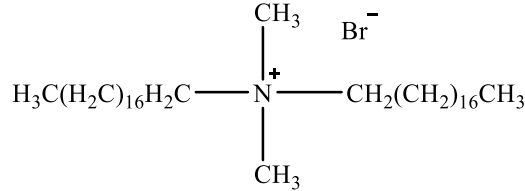


Şekil 3.3. CTAB'in kimyasal yapısı

3.2.3.2. DMODAB ile modifikasyon

Kimyasal yapısı Şekil 3.4'de verilen DMODAB'nin 7,2 g'ı 500 mL saf su içerisinde çözülmüş, üzerine 10 g B ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 1 gün

boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır (Xi, Frost ve He, 2007). Katı süzülerek ayrılmış, ardından bol miktarda saf su ile yıkanmış, 80°C'de 1 gün boyunca kurutulmuş ve B-DMODAB olarak kodlanmıştır.

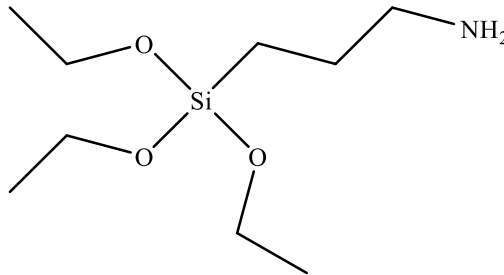


Şekil 3.4. DMODAB'nin kimyasal yapısı

3.2.4. Organosilan bileşikleri ile modifikasyon

3.2.4.1. APTES ile modifikasyon

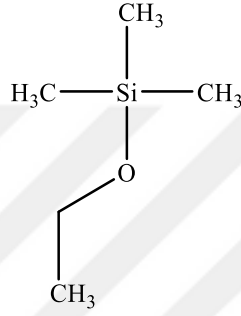
İlk olarak teflon bir kapta B'nin toluen içerisindeki dispersiyonu hazırlanmıştır. Bunun için 10 g B 350 mL toluen içerisinde bir prob sonikatör kullanılarak 5 dakika boyunca dağıtılmıştır. Ardından karışım üzerine 10,6 mL APTES (Şekil 3.5) ilave edilmiş ve sonikasyon 30 dakika daha devam ettirilmiştir. Ayrı bir beherde hazırlanan %80'lik (V/V) etil alkol çözeltisi (350 mL) bu dispersiyon üzerine ilave edilmiş, elde edilen karışım 4 saat reflux altında mekanik olarak karıştırılmıştır (Salehi-Mobarakeh vd., 2012). Oda sıcaklığına soğutulan karışımdan süzülerek ayrılan organobentonit, sırasıyla etanol ve saf su ile yıkanmıştır. 1 gün boyunca 80°C'de kurutulan katıya B-APTES kodu verilmiştir.



Şekil 3.5. APTES'in kimyasal yapısı

3.2.4.2. TMES ile modifikasyon

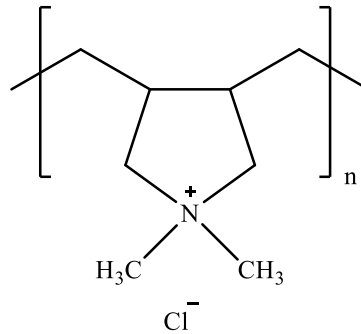
10 g B 300 mL diklorometan içerisinde ultrasonik banyoda 10 dakika süreyle dağıtılmış, su banyosuna alınan karışım 40°C'de 1 saat manyetik olarak karıştırılmıştır. Ardından karışım üzerine 7,3 mL TMES (Şekil 3.6) ilave edilmiş, karıştırma işlemine aynı sıcaklıkta 24 saat daha devam edilmiştir (Ianchis vd., 2011). Karışımdan süzülerek ayrılan organobentonit bol miktarda diklorometan ile yıkanmış, 80°C'de 1 gün boyunca kurutulmuş ve B-TMES olarak kodlanmıştır.



Şekil 3.6. TMES'in kimyasal yapısı

3.2.5. pDADMAC ile modifikasyon

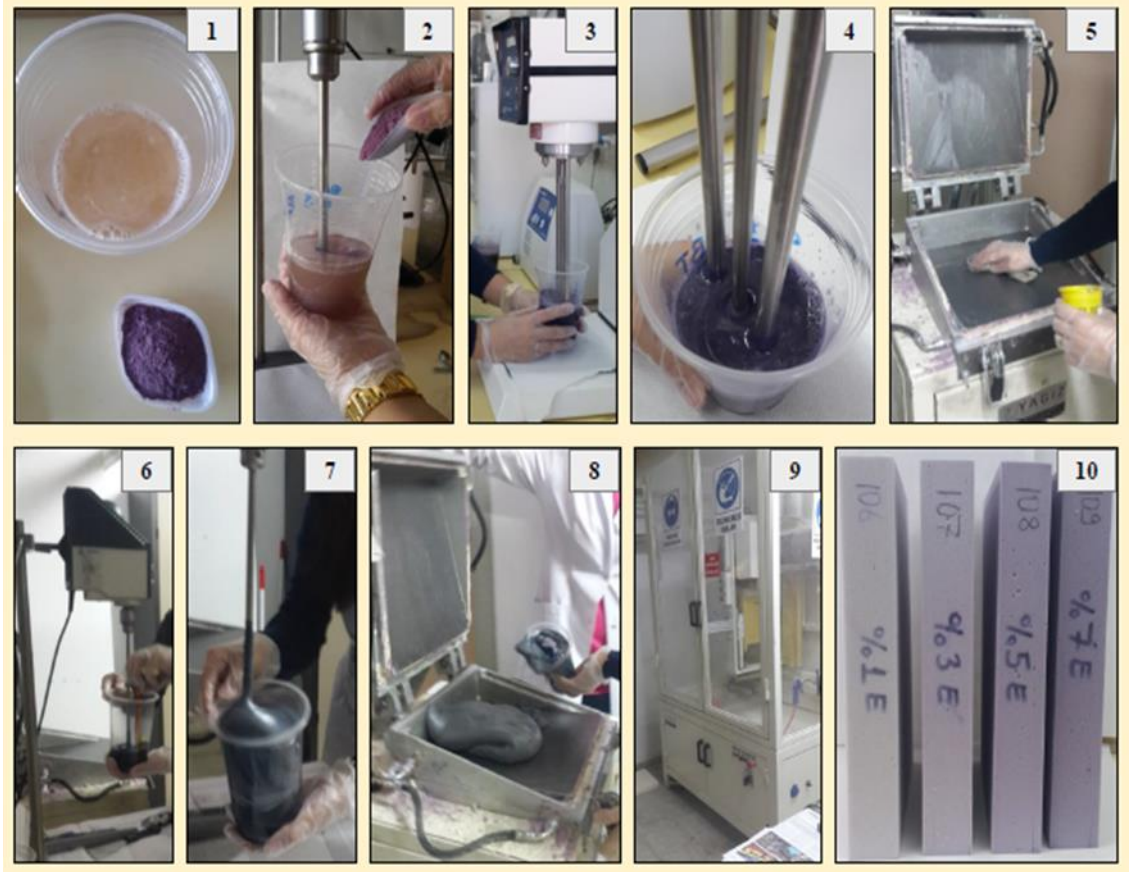
Kuarterner amonyum fonksiyonelliğine sahip pDADMAC (Şekil 3.7) ile B modifikasyonu için 50 mL pDADMAC sulu çözeltisi (%20'lik) üzerine sırasıyla 100 mL saf su ve 10 g B ilave edilmiş, 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmıştır (Gunister, Bozkurt ve Catalgil-Giz, 2013). Karışımdan süzülerek ayrılan katı bol miktarda saf su ile yıkanmış, 80°C'de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Elde edilen organobentonite B-pDADMAC kodu verilmiştir.



Şekil 3.7. pDADMAC'ın kimyasal yapısı

3.3. Sert Poliüretan Köpük Nanokompozitlerin Hazırlanması

SPK ve SPKN'lerin üretiminde serbest döküm tekniği kullanılmış, süreç Şekil 3.8'de görsel olarak ifade edilmiştir.



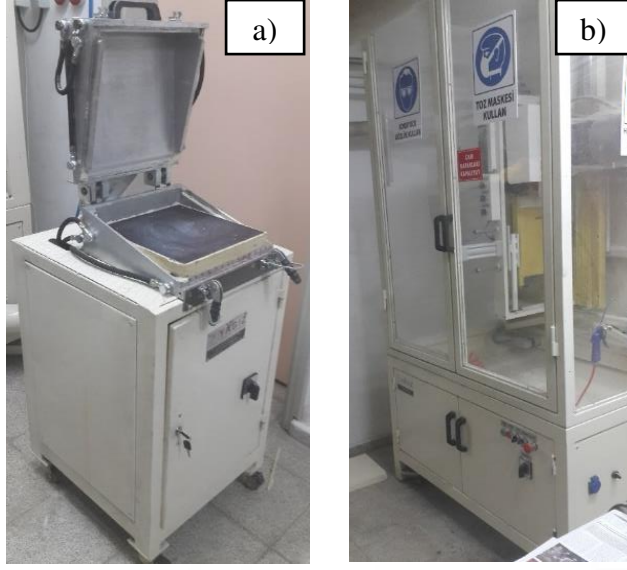
Şekil 3.8. Serbest döküm tekniği ile SPK/SPKN eldesi

SPKN eldesi için 1,0 L'lik polipropilen bardağa uygun miktarda formülize poliol konmuş, ardından katkı ilave edilmiştir (Şekil 3.8'de resim-1). B veya organobentonit miktarı poliole oranla kütlece %1, %3, %5 ve %7 olmuştur. Karışım ilk olarak 5 dakika mekanik karıştırıcı ile 1000 rpm'de (Şekil 3.8'de resim-2), ardından ise yüksek hızlı karıştırıcı kullanılarak 5000 rpm'de 2 dakika boyunca karıştırılmış (Şekil 3.8'de resim-3 ve 4) ve böylece katkının poliol içerisinde iyice dağılması sağlanmıştır. Döküm yapılacak kalıp temizlenerek kalıp ayırıcı sürülmüştür (Şekil 3.8'de resim-5). Mekanik karıştırıcı ile 500 rpm'de karıştırılan katkılı poliol üzerine pMDI eklenmiştir (Şekil 3.8'de resim-6 ve 7). Yaklaşık 10 saniye daha karıştırılan ve şişmeye başlayan köpük (Şekil 3.8'de resim-7), sıcaklığı 37°C (± 2)'de sabitlenmiş su sirkülasyonlu kalıba hızla dökülmüştür (Şekil

3.8’de resim-8) ve kalıp kapatılarak 5 dakika boyunca kürlenmeye bırakılmıştır. Levha şeklinde kalıplanmış köpük, yan kesme ve yüzey düzleme makinesi (şekil 3.8’de resim-9) yardımıyla yaklaşık 30 cm×30 cm×4 cm (en×boy×yükseklik) boyutlarına getirilmiştir (şekil 3.8’de resim-10). SPK  retimi de SPKN’lerin üretimine benzer biçimde katkı kullanmaksızın gerçekleştirilmiştir.

3.4. Aletli Analizler ve Kullanılan Diğer Cihazlar/Makineler

Katkıların fonksiyonel grup analizleri, fourier dönüşümlü infrared spektrometre (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum 100) kullanılarak yapılmıştır. Modifiye yapıların, karbon ve azot içerikleri elementel analiz cihazı (Vario III Elementar) ile belirlenmiştir. Kil yapılarına ilişkin tabakalar arası mesafe  l  mleri X-ışını kırınım analiz sistemi (XRD, Bruker D8 Advance) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri, optik temas açısı  l  r (Kruss DSA100) ile gerçekleştirilmiş, killerin hidrofobik/hidrofilik karakterleri bu sonuçlara göre değerlendirilmiştir. Kil ve bazı köpüklerin ısıl kararlılıkları termogravimetrik analiz cihazı (TGA, Seteram Labsys) kullanılarak incelenmiştir. SPK ve SPKN’lerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Carl Zeiss Ultra Plus) ile incelenmiş, açık/kapalı hücre oranları ASTM D-6226 standardına göre gaz yer değerıtmeli piknometre (Micromeritics AccuPyc II 1340) kullanılarak belirlenmiş, ısıl iletkenlikleri ASTM C518 standardına göre ısı akış metre cihazı (Heat flow meter, Linseis HFM 300) kullanılarak ölçülmüş, mekanik mukavemetleri ise ASTM D-1621 standardına göre  niversal test cihazı (Zwick Roell Z010) kullanılarak ölçülmüştür. Köpüklerin ortalama hücre boyutları SEM görüntülerinin üzerinden ImageJ programı kullanılarak belirlenmiştir. Köpükler, 30×30×10 cm³ (en×boy×derinlik) hacme sahip bir su sirkülasyonlu kalıp sistemi (şekil 3.9a) kullanılarak kalıplanmıştır. Kalıptan  ıkarılan köpüklerin istenilen ebatlarda kesilerek tüm yüzeylerinin tıraşlanması/düzlenmesi için ise köpük kesme/yüzey düzleme makinası (şekil 3.9b) kullanılmıştır. Kil katkılarının poliol içerisinde dağıtılması için sırasıyla mekanik karıştırıcı (IKA RW16) ve yüksek hızlı karıştırıcı (Silverson L5M) kullanılmıştır.



Şekil 3.9. a) Su sirkülasyonlu ısıtmalı kalıp sistemi ve b) köpük kesme/yüzey düzleme makinesi

4. BULGULAR VE YORUM

Bu tez çalışmasındaki deneysel süreç temel olarak aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- **Kil modifikasyonu:** SPK matrisine uyum sağlayabilecek organobentonit yapılarının elde edilmesi amaçlanmıştır. Kil olarak bir ticari ürün olan Eczacıbaşı Esan bentonit (B), modifikasyon bileşiği olarak ise Tablo 4.1’de sunulan farklı fonksiyonel gruplara sahip bileşikler ve suda çözünür bir polimer kullanılmıştır. Bu bileşiklere sahip oldukları fonksiyonelliklere bağlı olarak grup kodları verilmiştir.

Tablo 4.1. Bentonit modifikasyonu için kullanılan bileşikler, grup kodları ve organobentonit kodları

Modifikasyon bileşiği	Grup Kodu	Organobentonit Kodu
Trietilamin	B-NH ₂	B-TEA
Hekzadesilamin		B-HDA
Dimetiloktilamin		B-DMOA
Etilendiamin		B-EDA
Melamin		B-MLMN
N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamin		B-TMPPD
Triaminopropanol	B-NH ₂ _OH	B-APOL
Tris(hidroksimetil)aminometan		B-TRİS
Hekzadesiltrimetilamonyum bromür	B-YAM	B-CTAB
Dimetildioktadesilamonyum bromür		B-DMODAB
(3-aminopropil)trietoksisilan	B-OS	B-APTES
Trimetiletoksisilan		B-TMES
Poli(diallildimetil amonyum klorür)	-	B-pDADMAC

- **Organobentonit yapılarının karakterizasyonu:** Modifikasyon süreçleri FTIR, TGA, XRD ve temas açısı ölçümleri yardımıyla değerlendirilmiştir (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. B ve organobentonit yapıları için uygulanan karakterizasyon süreçleri

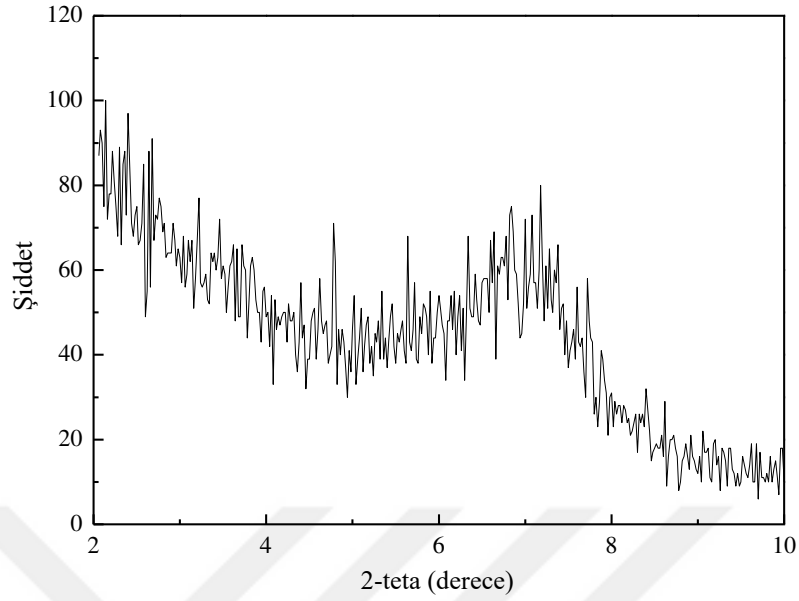
Özellik	Ölçüm Yöntemi/Sistemi
Kasyon değişim kapasitesi	Metilen mavisi yöntemi (Yalnızca B için)
Tabakalar arası mesafe	XRD
Temas açısı (su ile)	Optik temas açısı ölçüm sistemi
Fonksiyonel grup analizi	FTIR
Isıl davranış	TGA

- **Organobentonitlerin PU matrise katkılanması:** Serbest döküm tekniği ile B ve organobentonitlerin katkılıandığı sert poliüretan köpük nanokompozit (SPKN) yapıları elde edilmiştir.
- **Kompozitlerin karakterizasyonu:** Elde edilen kompozitlerin uygulamaya yönelik olarak performanslarının ne olacağı hakkında ipucu verecek karakterizasyon verilerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu noktada temel değerlendirme kriteri olarak, köpük yapıların ısı iletkenlikleri ve basma mukavemetleri seçilmiştir. Bunların yanı sıra, morfolojik karakterizasyon, kapalı hücre içeriği, ortalama hücre boyutu ve yoğunluk ölçümleri bahsi geçen bu kriterleri destekleyen diğer karakterizasyon çalışmaları olmuştur.

4.1. Bentonit Karakterizasyonu

B'nin KDK değeri metilen mavisi yöntemi (Bölüm 3.2) ile 76 mmol/100 g olarak belirlenmiştir.

Kil minerallerinin karakterizasyonunda kullanılan en önemli yöntemlerden biri XRD analizleridir. Şekil 4.1'de B'ye ilişkin XRD deseni verilmiştir.



Şekil 4.1. B için XRD deseni

Bragg eşitliğinden (4.1) faydalanılarak, B'nin d_{001} değeri 12,5 Å olarak hesaplanmıştır.

$$d_{001} = n \times \lambda / 2 \times \sin \theta \quad (4.1)$$

$$2\theta = 7,0 \text{ ise; } \theta = 3,5$$

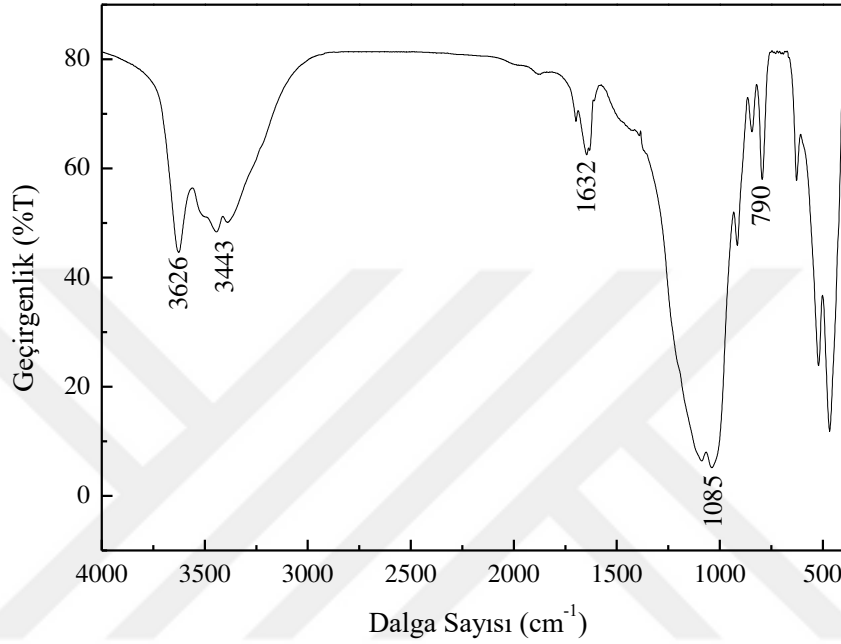
$$d_{001} = 1 \times 1,54 / 2 \times \sin(3,5)$$

$$d_{001} = 12,5 \text{ Å}$$

Eşitlikte; d_{001} temel tabakalar arası uzaklık (Å), λ x-ışınlarının dalgaboyu (Å), θ gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açı ve n ise kırınım derecesini göstermektedir. X-ışını kaynağı Cu tüptür ($\lambda=1,54$ Å).

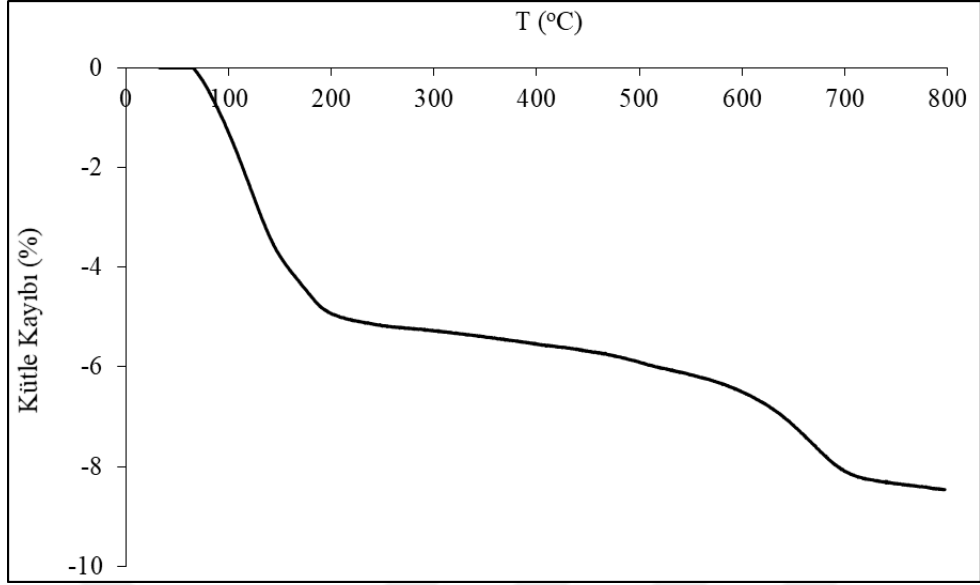
FTIR, kil ve organokil yapılarının kimyasal karakterizasyonu için oldukça faydalı bilgiler sağlayan önemli bir tekniktir. Şekil 4.2'de B'nin FTIR spektrumu paylaşılmıştır. 470 cm^{-1} ile 520 cm^{-1} 'de sırasıyla oktahedral Si–O–Si ve Si–O–Al bükülme titreşimlerinden kaynaklı pikler görülmektedir. 790 cm^{-1} 'de Si–O–Al düzlem içi gerilme titreşimi, 820 cm^{-1} civarında Al–O düzlemdışı gerilme titreşimi ve 915 cm^{-1} civarında O–H deformasyon titreşimlerine ilişkin pikler görülmüştür. Si–O asimetrik gerilme titreşimlerine ilişkin pikler ise $1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ arasında belirgindir. 1632 cm^{-1} 'de keskin

pik B yapısındaki suya ait –OH deformasyonuna işaret eder. 3443 cm^{-1} 've 3626 cm^{-1} 'deki pikler ise Si–O yüzeyine hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerine ait –OH gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Tabak vd., 2007; Türkaslan, 2006; Ha ve Xanthos, 2011).



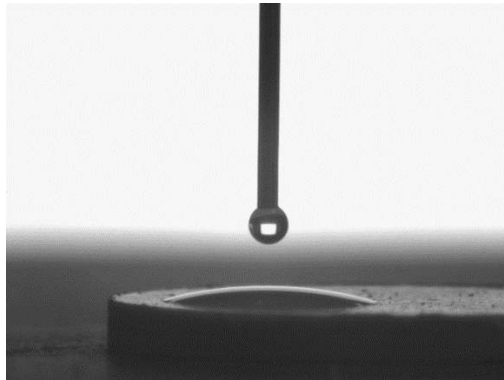
Şekil 4.2. B için FTIR spektrumu

Organik bir içeriğe sahip olmayan B için sıcaklığa bağlı kütle kayıpları, yapı yüzeyinde adsorplanmış ve yığın fazda kristal halde bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. B'ye ilişkin termogram incelendiğinde (Şekil 4.3), ilk olarak 60°C-200°C aralığında yüzeye fiziksel olarak adsorbe olan suyun uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybı görülmekte, ardından 570°C-720°C aralığında ise tersinmez dehidroksilasyondan (kil tabakaları arasında koordine olarak bulunan suyun uzaklaşmasından) kaynaklanan kütle kaybı gözlenmektedir (Önal, 1997). Toplam kütle kaybı %9 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. B'ye ait termogram

Su damlası ile yapılan temas açısı ölçümleri yüzeyin hidrofilik/hidrofobik özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Su damlasının kil yüzeyinde yayılma davranışı kilin hidrofilik karakterini ortaya koyarken, yayılmadan küre şeklinde kalması hidrofobik yüzey özelliğine işaret eder. Bir katıya hidrofobik denilebilmesi için katı yüzey ile su damlası arasındaki temas açısının 90° 'den büyük olması gerekir (Binks ve Lumsdon, 2000). Şekil 4.4'de disk haline getirilmiş B'nin temas açısı ölçümüne ilişkin fotoğraf görülmektedir. Su damlası B yüzeyinde yayılmış, yüzeyi ıslatmıştır. $15,6^\circ$ olarak belirlenen temas açısı değeri yüzeye ilişkin hidrofilik karakteri ortaya koymuştur.

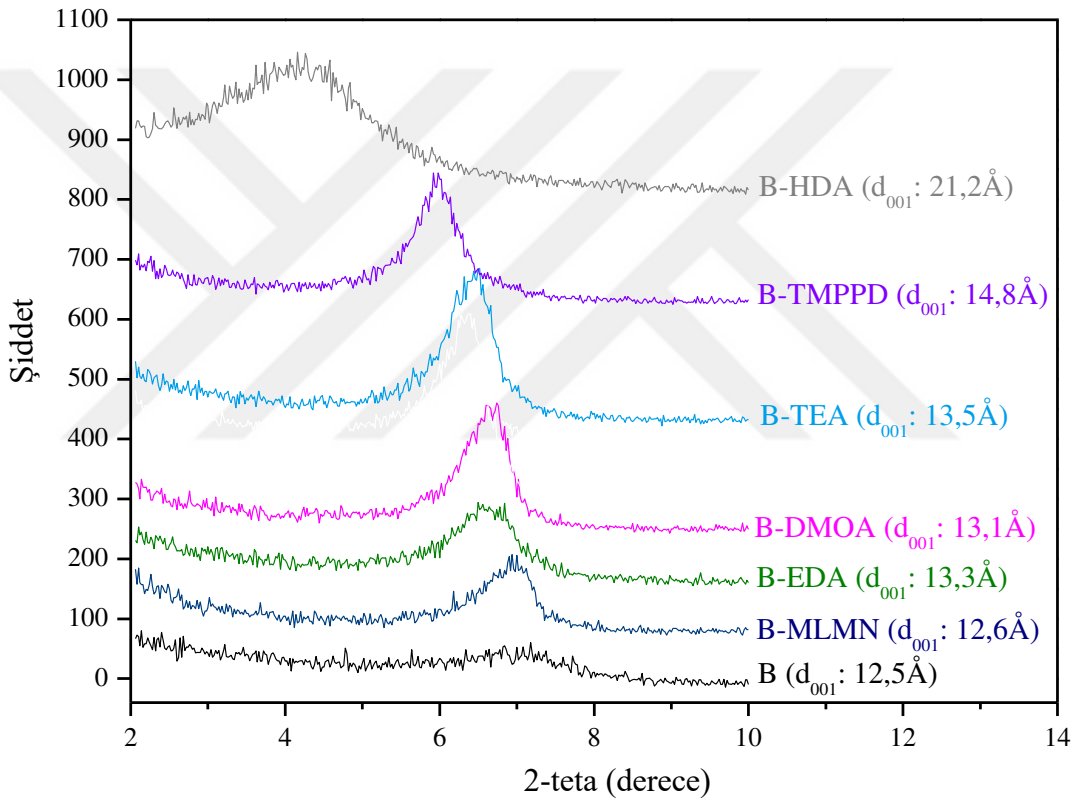


Şekil 4.4. B'ye ait temas açısı ölçüm fotoğrafı

4.2. Modifiye Kil Karakterizasyonu

4.2.1. B-NH₂ kodlu killerin karakterizasyonu

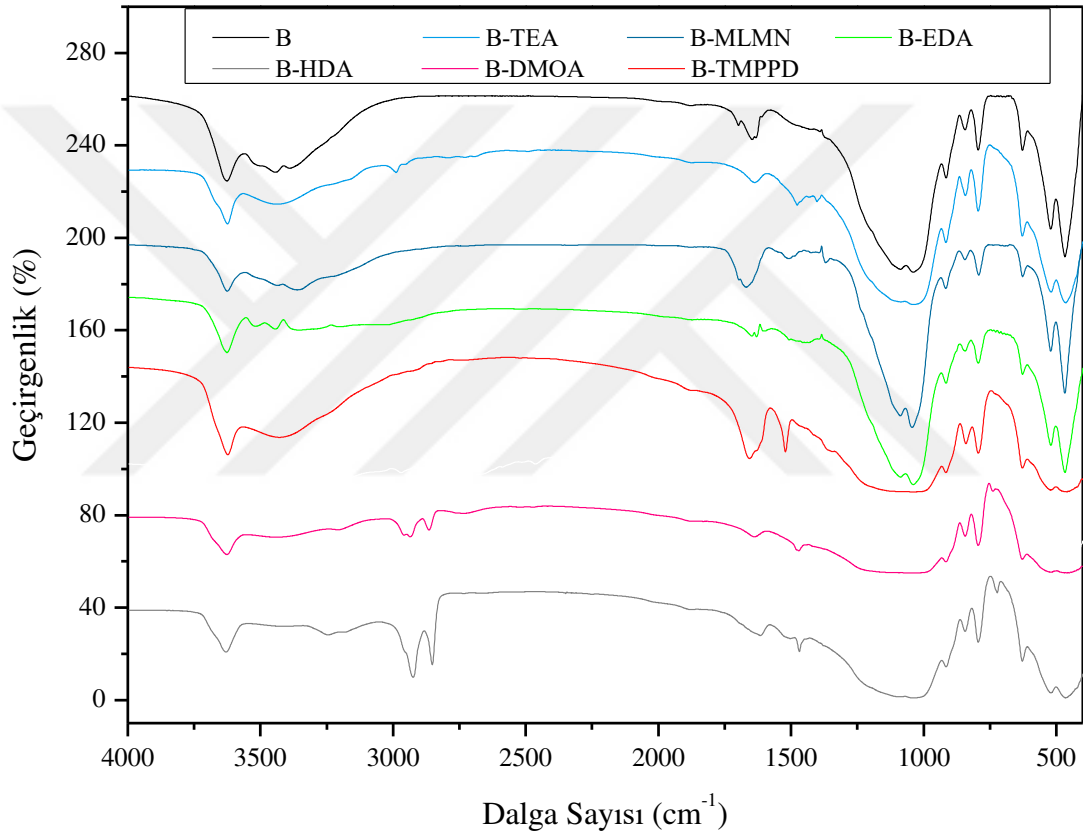
Şekil 4.5’de B ve B-NH₂ grup kodlu killeri için XRD desenleri ve d_{001} değerleri verilmiştir. Tüm modifiye killerde d_{001} değeri B’ye kıyasla daha yüksek olmuş, en yüksek tabakalar arası açılma (21,2 Å) HDA ile modifikasyon sürecinde sağlanmıştır. HDA’nın diğer bileşiklere kıyasla daha büyük olan molekül çapının bu sonucun ortaya çıkmasına sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.5. B ve B-NH₂ kodlu killeri için XRD desenleri

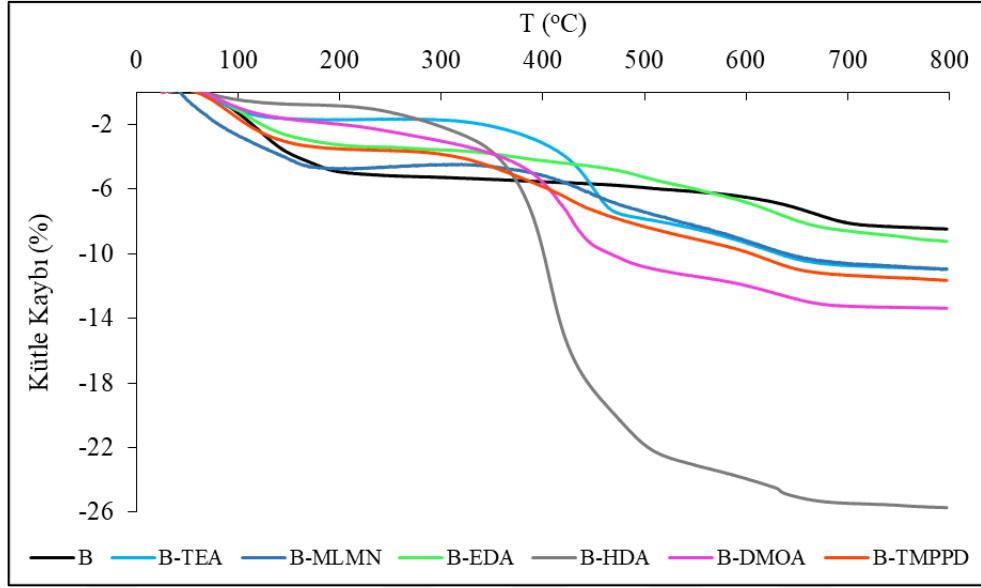
Şekil 4.6’da killeri için FTIR spektrumları verilmiştir. B-TEA yapısı için, 2490-3000 cm⁻¹ arasında yeni piklerin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu piklerin –CH₂ gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca, 1350-1480 cm⁻¹ arasında yer alan pikler –C-H gruplarına ait eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. B-HDA ve B-DMOA killeri için ilişkili FTIR spektrumlarında, yaklaşık 2800 cm⁻¹ ile 3000 cm⁻¹ aralığında görülen pikler yine –CH₂ gruplarının simetrik ve antisimetrik eğilmelerine ilişkindir. B-MLMN için

3348 cm^{-1} ve 3125 cm^{-1} 'de gözlenen pikler melamindeki N-H gerilme titreşimlerine, 1580 cm^{-1} civarında yer alan pik ise primer aminden kaynaklı N-H eğilme titreşimini işaret etmektedir. B-EDA için de benzer pikler gözlenmiştir. Diğer yandan, B-EDA yapısındaki amin fonksiyonelliğine ait piklerin kil yapısındaki suya ilişkin pikin altında kaldığı düşünülmektedir. 1520 cm^{-1} 'deki ve 1655 cm^{-1} deki pikler aromatik halkanın varlığını göstermesi bakımından önemlidir ve kilin TMPPD ile modifikasyonu için açık bir kanıttır.



Şekil 4.6. B ve B-NH₂ kodlu killer için FTIR spektrumları

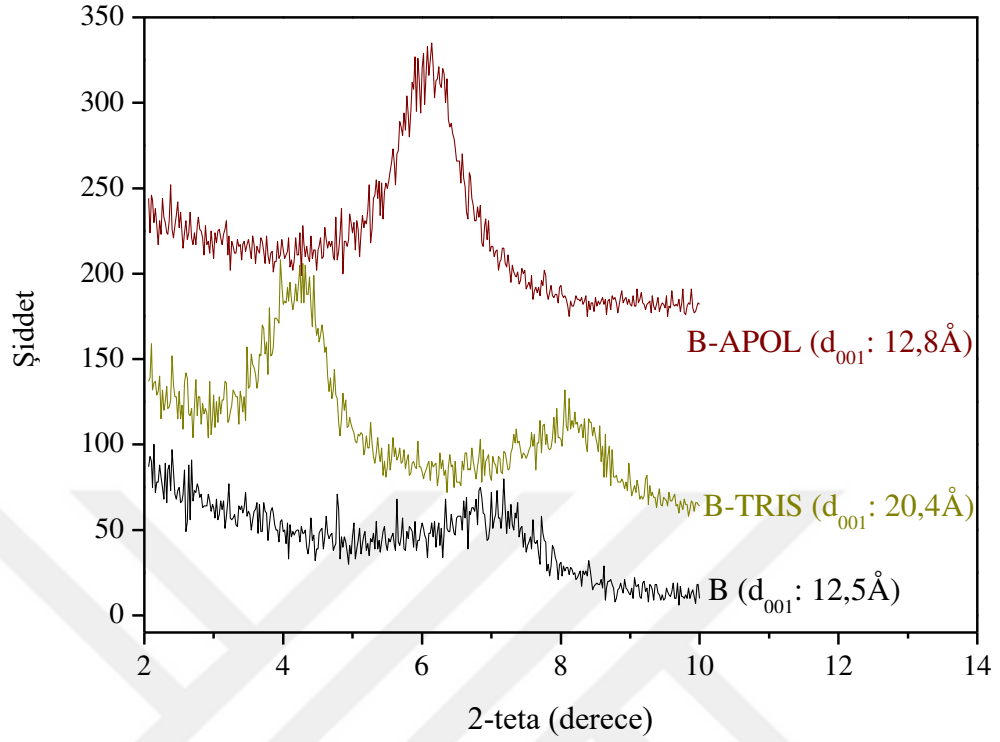
B-NH₂ serisine ilişkin termogramlar incelendiğinde (Şekil 4.7), herbir modifiye kil için toplam kütle kayıplarının elementel analiz sonuçları ile uyumlu olduğu göze çarpmaktadır. Elementel analiz sonuçlarından yapılan hesaplamalar gram kil başına modifikasyon bileşiği miktarlarının sırasıyla 37,8 mg EDA; 47,9 mg TEA; 53,9 mg MLMN; 89 mg DMOA; 91,4 mg TMPPD ve 228 mg HDA olduğunu ortaya koymuştur. Sıcaklığa bağlı kütle kaybı miktarı sıralaması da buna benzer olmuş; B'den sonra en düşük kütle kaybı B-EDA için, en yüksek kütle kaybı ise B-HDA için gözlenmiştir.



Şekil 4.7. B ve B-NH₂ grup kodlu killere ait termogramlar

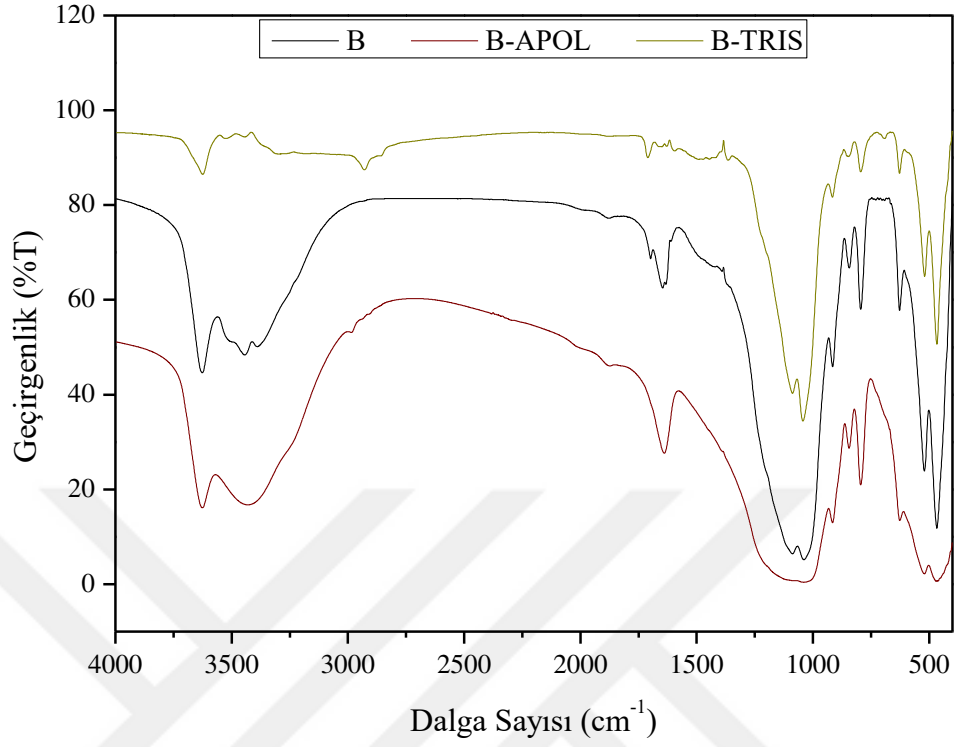
4.2.2. B-NH₂_OH kodlu killerin karakterizasyonu

Şekil 4.8’de B ve B-NH₂_OH grup kodlu killeri için XRD desenleri ve d_{001} değerleri verilmiştir. B için 12,5 Å olan bu değer B-APOL ve B-TRIS için sırasıyla 12,8 Å ve 20,4 Å olmuştur. Aradaki bu farkın, molekül başına TRIS’in 4 adet fonksiyonel grup (1 amin ve 3 hidroksil) içermesine karşın APOL’ün 2 adet içermesinden (1 amin ve 1 hidroksil) ve TRIS’in molekül yapısının APOL’dan daha büyük olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir.



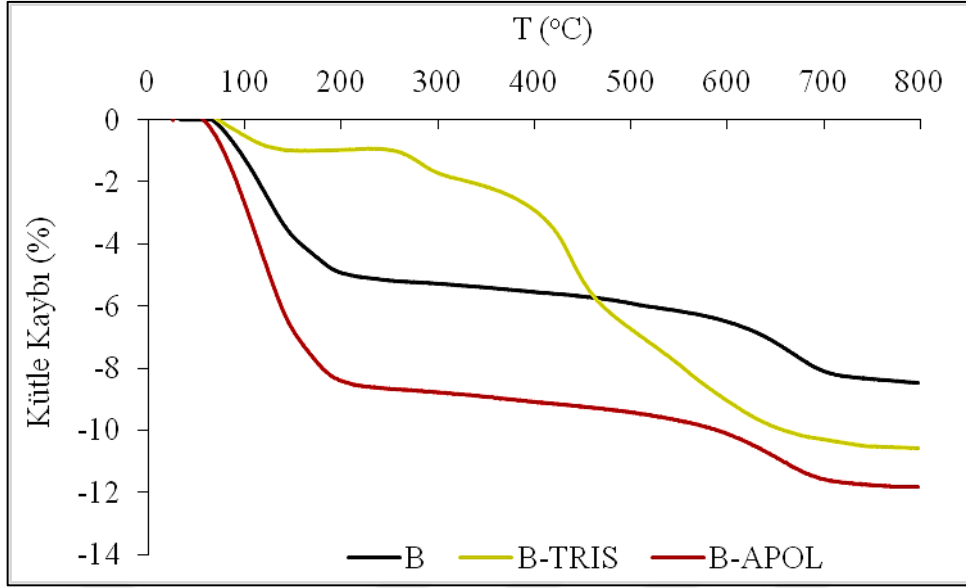
Şekil 4.8. B, B-APOL ve B-TRİS için XRD desenleri

FTIR spektrumları dikkate alındığında (Şekil 4.9), B-APOL ve B-TRIS için 2850-3000 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler $-\text{CH}_2$ gruplarının varlığına ilişkin bir kanıt olarak değerlendirilebilir. Bu pikler özellikle B-TRİS için daha da belirgindir ve bu durum yüksek d_{001} değeri sonuçları ile uyumludur.



Şekil 4.9. B, B-APOL ve B-TRIS için FTIR spektrumları

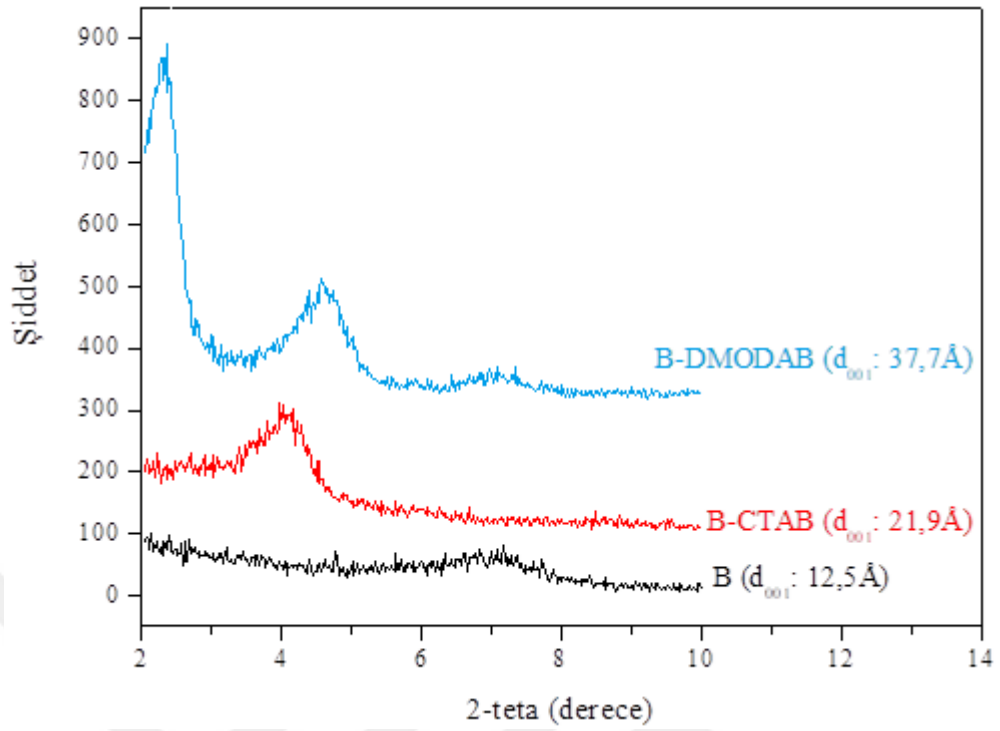
Elementel analiz sonuçlarından yapılan hesaplamalar gram modifiye kil başına modifikasyon bileşiği miktarlarının sırasıyla 35,2 mg APOL ve 31,6 mg TRİS olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlara paralel olarak, Şekil 4.10'daki termogram incelendiğinde B-APOL'ün B-TRİS'e kıyasla toplam kütle kaybının daha fazla olduğu görülmektedir. B-APOL'ün küçük moleküler yapısı nedeniyle tabakalar arasına daha fazla miktarda yerleştiği söylenebilir.



Şekil 4.10. B, B-APOL ve B-TRIS'e ait termogramlar

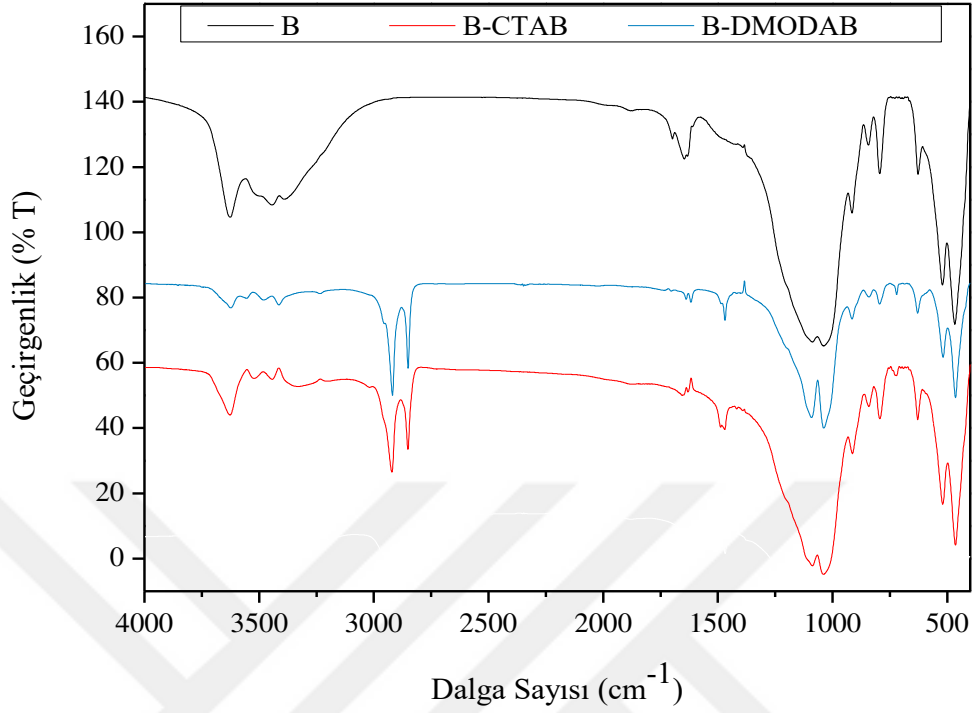
4.2.3. B-YAM kodlu killerin karakterizasyonu

Şekil 4.11'de B ve B-YAM grup kodlu killeri için XRD desenleri verilmiştir. B-CTAB ve B-DMODAB için d_{001} değerleri sırasıyla 21,9 Å, ve 37,7 Å olarak belirlenmiştir. Literatürde, kuaterner amonyum iyonuna bağlı iki adet uzun alkil zincirine sahip yapıların tek alkil zincirine sahip yapılara kıyasla tabakalar arası mesafeyi daha fazla açtığı belirtilmektedir. Bunun sebebinin ise, iki uzun zincir içeren yapıların kil tabakaları arasına parafin tipi yerleşmesi, buna karşın tek zincirli amonyum tuzları için ise iki katlı ya da yalancı üç katlı yerleşme olduğu ifade edilmektedir (Delbem vd., 2010). CTAB yapısında 3 adet metil ve 1 adet hekzadesil grubu bulundururken, DMODAB yapısında 2 adet metil ve 2 adet oktadesil grubu bulundurmaktadır. DMODAB'nin CTAB'e kıyasla daha büyük bir molekül olması ve kil tabakaları arasında CTAB'e kıyasla parafin tipi konumlanması nedeniyle böyle bir farkın ortaya çıktığı düşünülmektedir.



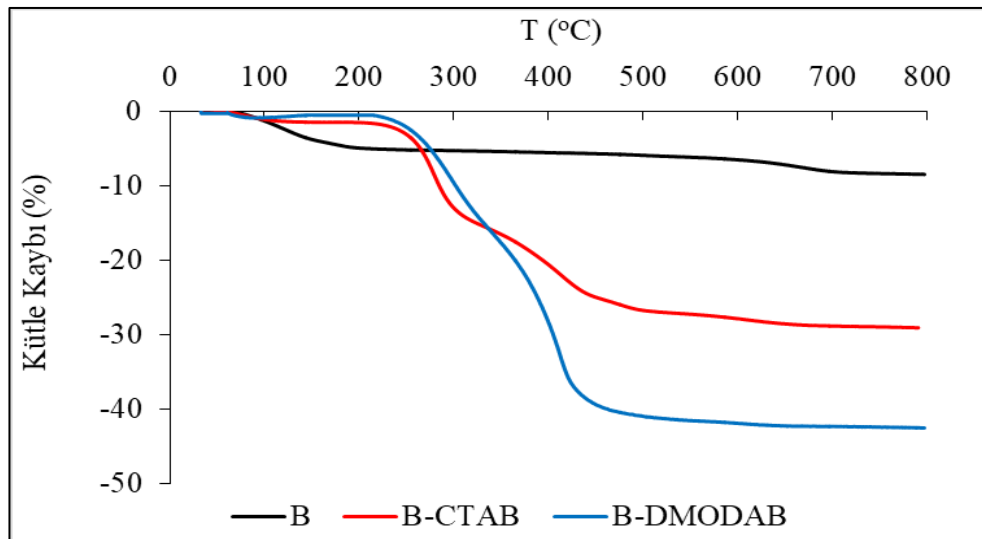
Şekil 4.11. B, B-CTAB ve B-DMODAB için XRD desenleri

B-CTAB ve B-DMODAB için FTIR spektrumları benzer olmuştur (Şekil 4.12). Yaklaşık 2930 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla $-\text{CH}_2$ grubuna ilişkin antisimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine ilişkindir. 1480 cm^{-1} 'deki pik ise yine CH_2 varlığına işaret eden eğilme titreşimlerine aittir.



Şekil 4.12. B, B-CTAB ve B-DMODAB için FTIR spektrumları

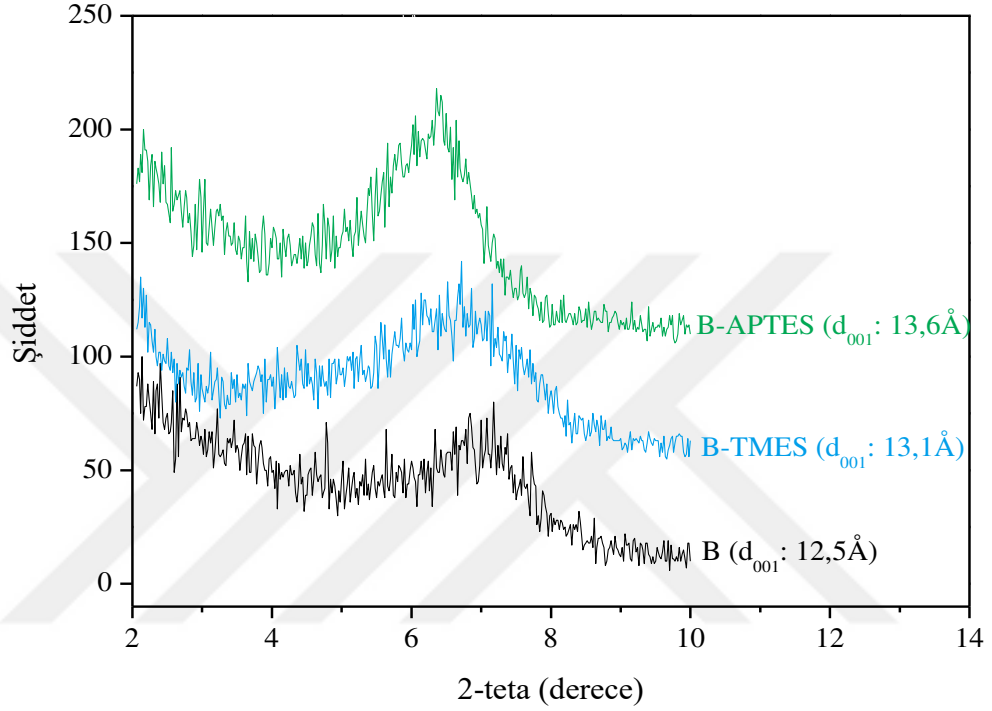
B-CTAB ve DMODAB için gram kil başına modifikasyon bileşiği miktarları sırasıyla 303,2 mg ve 451,1 mg olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar Şekil 4.13’de verilen termogramlardaki toplam kütle kayıpları ile uyumlu olup, B-DMODAB için kütle kaybı neredeyse %45 seviyesinde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.13. B, B-CTAB ve B-DMODAB’ye ait termogramlar

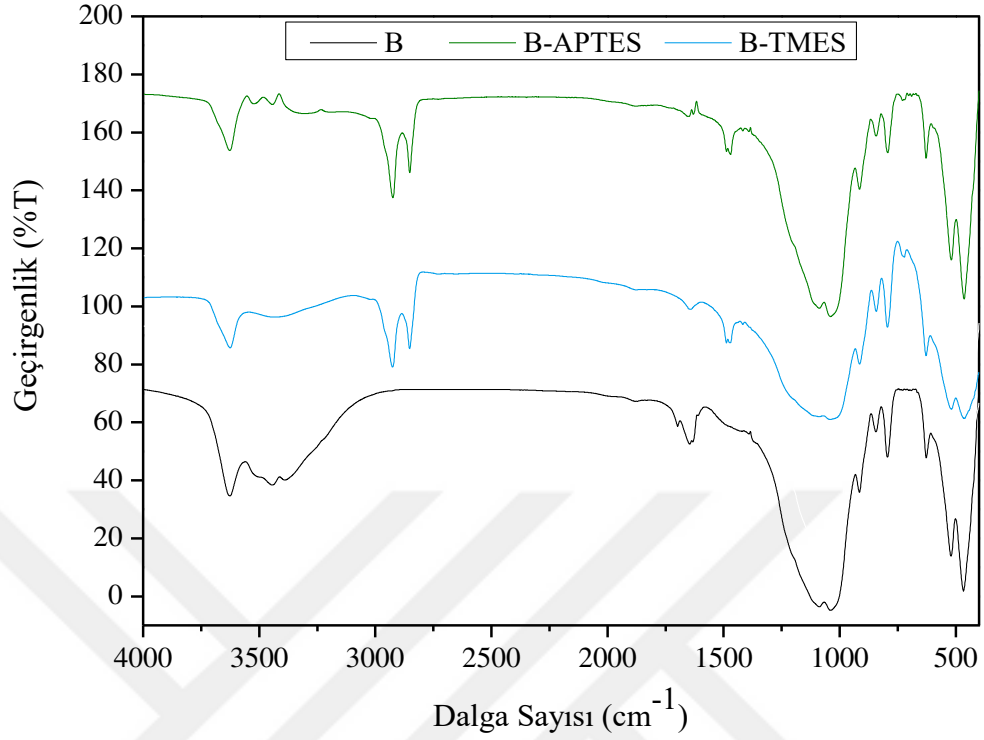
4.2.4. B-OS kodlu killerin karakterizasyonu

Şekil 4.14’de B ve B-OS grup kodlu killer için XRD desenleri verilmiştir. B-APTES ve B-TMES için d_{001} değerleri sırasıyla 13,6 Å ve 13,1 Å olarak belirlenmiştir.



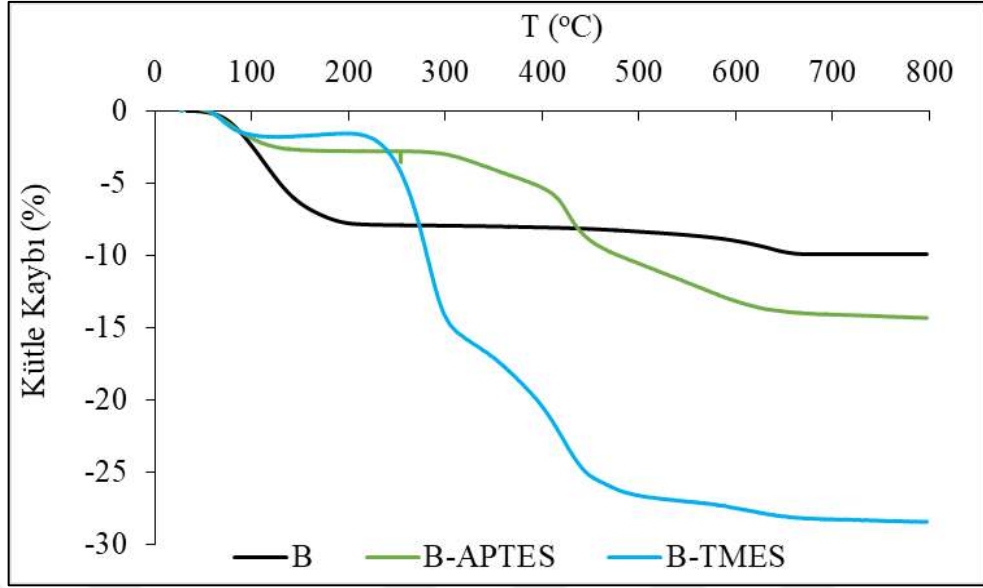
Şekil 4.14. B, B-APTES ve B-TMES için XRD desenleri

FTIR spektrumları (Şekil 4.15) incelendiğinde, B-APTES ve B-TMES için yaklaşık 2930 ve 2855 cm^{-1} ’de $-\text{CH}_2$ gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine ilişkin pikler gözlenmektedir. 1493 cm^{-1} ’de yer alan $-\text{CH}_2$ bükülme titreşimi, silanlanmış B’nin üzerindeki organik yapıların varlığını doğrulamaktadır (He vd., 2013). Yaklaşık 3310 cm^{-1} ’de görülen bant $-\text{NH}_2$ grubunun gerilme titreşimini işaret eder ve sadece B-APTES’in spektrumunda gözlenmektedir (Zhao vd., 2004).



Şekil 4.15. B, B-APTES ve B-TMES için FTIR spektrumları

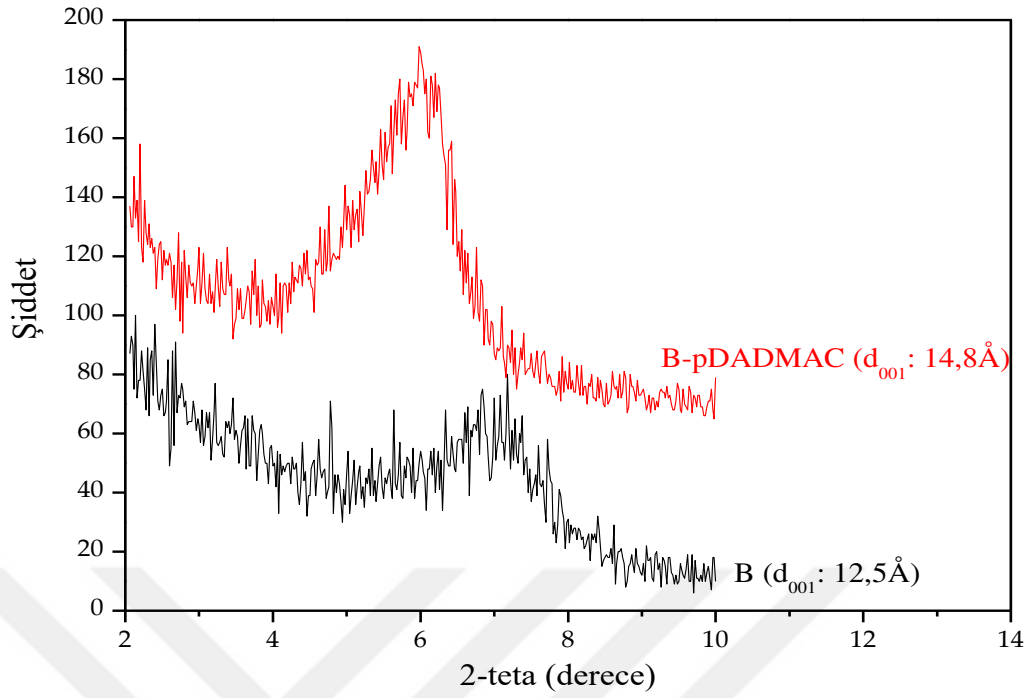
Killerin termogramları Şekil 4.16’da verilmiştir. B-APTES ve B-TMES için 220-600°C aralığında çok basamaklı kütle kayıpları gözlenmektedir. Bu aşamalar, APTES ve TMES’in interkalasyonunu, B’nin yapısında yer alan Si-OH ve Al-OH gruplarının kenarlarına, dış yüzeyine ve üzerine aşılannmış silan yapılarının ve B’nin tabakaları içinde bulunan Al-OH grupları üzerinde aşılannan APTES ve TMES’i içerir (Yuan, Southon ve Liu, 2008). B-APTES için toplam kütle kaybı %14’tür. Salehi-Mobarakeh ve ark. (2012) çalışmasında da APTES modifiye montmorillonit yapısındaki toplam kütle kaybının %14 olduğu görülmüştür. Bentonit için toplam kütle kaybı %9 iken, bu değeri B-TMES için %29’dur.



Şekil 4.16. B, B-APTES ve B-TMES'e ait termogramlar

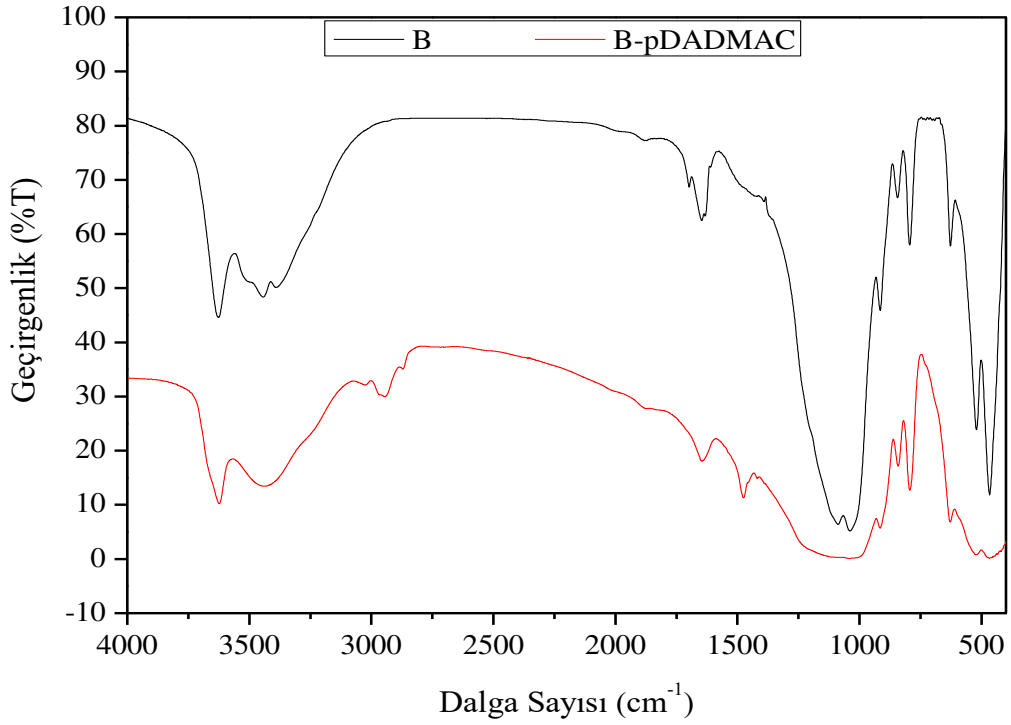
4.2.5. B-pDADMAC kodlu kilin karakterizasyonu

Gunister ve ark. (2013), 4 farklı molekül ağırlığındaki pDADMAC ile kil modifikasyonu üzerine çalışmıştır. Çalışmada tüm süreçler aynı miktar kil ve pDADMAC ile gerçekleştirilmiştir ve ultrasonikasyon ile manyetik karıştırmanın modifikasyona etkileri araştırılmıştır. B için 12,98 Å olan d_{001} değeri ultrasonikasyon ile en fazla 18,38 Å'a (%42 artış) çıkarılmış, manyetik karıştırıcı ile bu değer en fazla 15,34 Å (%18 artış) olmuştur. Şekil 4.17'de B ve B-pDADMAC için XRD desenleri verilmiştir. Modifikasyonla birlikte d_{001} değeri %18'lik artış ile 14,8 Å'e yükselmiştir.



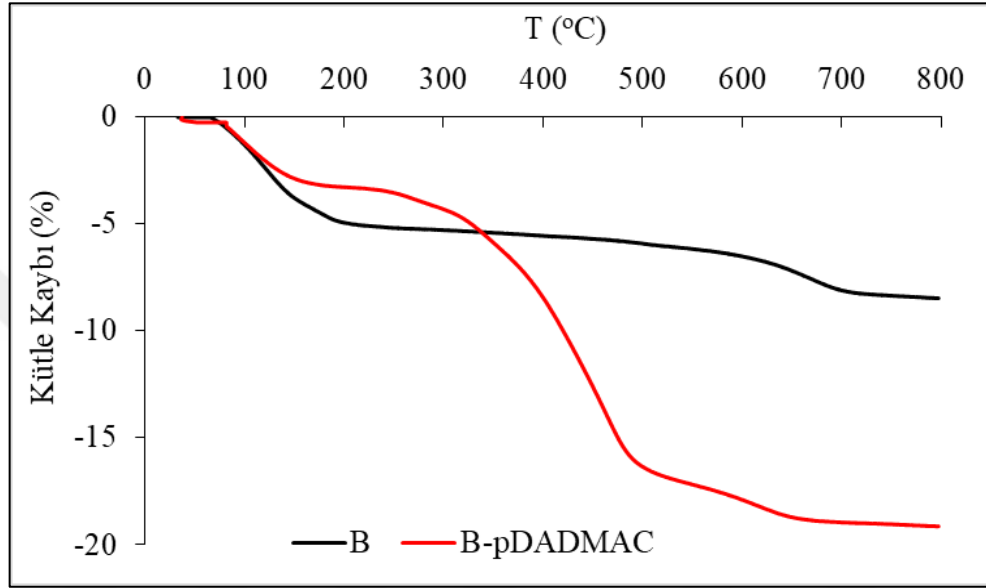
Şekil 4.17. B ve B-pDADMAC için XRD desenleri

Yapılara ilişkin FTIR spektrumları Şekil 4.18’de sunulmuştur. 2945 cm^{-1} ve 2870 cm^{-1} pikleri $-\text{CH}_2$ grubunun sırasıyla antisimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Gunister vd., 2013).



Şekil 4.18. B ve B-pDADMAC için FTIR spektrumları

B-pDADMAC'a ait sıcaklığa bağlı toplam kütle kaybı %19 olmuştur (Şekil 3.19). 100°C civarında yüzey suyunun buharlaşmasından kaynaklı kütle kaybının hem B hem de B-pDADMAC'da benzer şekilde olduğu gözlenmiştir. Yaklaşık 280°C ve 460°C'de gerçekleşen bozunma süreçleri ise pDADMAC'dan kaynaklanmaktadır (Avcı, Lemopulo ve Mathias, 2001).

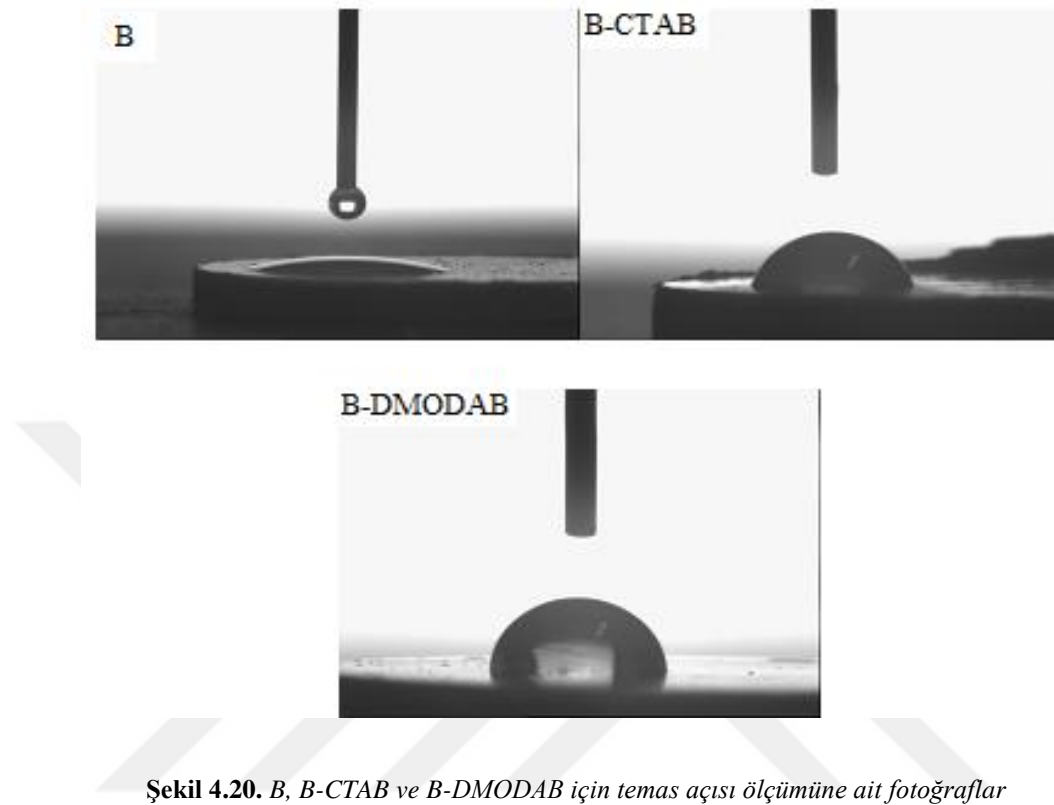


Şekil 4.19. B ve B-pDADMAC'a ait termogramlar

4.2.6. Temas açısı ve elementel analiz sonuçları

Hidrofilik karakterleri ve topaklanma eğilimleri nedeniyle kil tabakalarının hidrofobik polimer matrisi içerisinde homojen bir biçimde dağıtılması oldukça güçtür. Bu nedenle nanokompozit eldesinde kullanılacak killerin su sever özelliğinin mümkün olduğunca azaltılması, yani yüzeyinin mümkün olduğunca hidrofobik karaktere yaklaştırılması avantaj olacaktır. Su damlası ile yapılan temas açısı ölçümleri hidrofobiklik ile ilgili bilgi sağlar. Su damlasının kil yüzeyinde yayılma davranışı kilin hidrofilik karakterini ortaya koyarken, yüzeyde yayılmadan küre şeklinde kalması hidrofobik karakterin baskın olmaya başladığına işaret eder. Bir katıya hidrofobik denilebilmesi için katı yüzey ile su damlası arasındaki temas açısının 90°'den büyük olması gerekir. Şekil 4.20'de disk haline getirilmiş B'nin temas açısı ölçümüne ilişkin fotoğraf görülmektedir. Şekilden de kolaylıkla anlaşılabileceği gibi, su damlası B yüzeyinde

yayılmış, yüzeyi ıslatmıştır. $15,6^\circ$ olarak belirlenen temas açısı değeri yüzeye ilişkin hidrofilik karakteri ortaya koymuştur.



Şekil 4.20. B, B-CTAB ve B-DMODAB için temas açısı ölçümüne ait fotoğraflar

Modifiye killere ilişkin temas açısı sonuçları ve birim miktar kil başına modifikasyon bileşiği miktarları Tablo 4.3’de verilmiştir. En yüksek temas açısı değerleri uzun alkil zincirine/zincirlerine sahip bileşikler ile yapılan modifikasyonlar sonucunda elde edilmiş, B-HDA, B-DMODAB ve B-CTAB için bu değerler sırasıyla $89,6^\circ$, $85,9^\circ$ ve $70,0^\circ$ olmuştur. Birim miktar kil başına modifikasyon bileşiği miktarları da aynı sıralama ile 0,944 mmol HDA, 0,715 mmol DMODAB ve 0,832 mmol CTAB şeklinde olmuştur. Uzun alkil zinciri içermeyen düşük mol kütleli bileşikler ile yapılan modifikasyonlar, modifikasyon verimi (birim miktar kil başına modifikasyon bileşiği mol sayısı) kısmen yüksek olsa dahi (örneğin B-EDA için 0,629 mmol EDA/g B-EDA) yüksek temas açısı ile sonuçlanmamıştır. Bununla birlikte mol kütlesi bakımından yüksek-düşük arası değerlendirilebilecek oktil grubu içeren DMOA ile modifikasyon ise $43,4^\circ$ gibi ortalama bir temas açısı değerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu sonuçlar, kilin sahip olacağı temas açısı değeri üzerine modifikasyon bileşiğindeki alkil zinciri varlığının yanısıra modifikasyon veriminin de katkısının olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 4.3. *Modifiye killere ilişkin temas açısı sonuçları ve gram kil başına modifikasyon bileşiği miktarları*

Kil kodu	Modifikasyon bileşiği	Temas açısı (derece)	Bileşik miktarı [mmol (mg)/g kil]
B	-	15,6	-
B-TEA	Trietilamin	28,7	0,474 (47,9)
B-HDA	Hekzadesilamin	89,6	0,944 (228)
B-DMOA	N,N-Dimetiloktilamin	43,4	0,566 (89,0)
B-EDA	Etilendiamin	17,5	0,629 (37,8)
B-MLMN	Melamin	16,6	0,427 (53,9)
B-TMPPD	N,N,N',N'-Tetrametil-p-fenilendiamin	28,0	0,508 (83,4)
B-APOL	3-Aminopropanol	17,1	0,468 (35,2)
B-TRİS	Tris(hidroksimetil)aminometan	21,9	0,261 (31,6)
B-CTAB	Hekzadesiltrimetilamonyum bromür	70,0	0,832 (303,2)
B-DMODAB	Dimetildioktadesilamonyum bromür	85,9	0,715 (451,1)
B-APTES	(3-Aminopropil)trietoksisilan	24,3	0,070 (15,5)
B-TMES	Trimetiletoksisilan	21,5	0,092 (10,9)
B-pDADMAC	Poli(diallildimetilamonyum klorür)	19,6	-

4.3. Sert Poliüretan Köpük Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Bu bölümde organobentonit katkılı ve katkısız SPK'lerin özellikleri incelenmektedir.

- Köpük yoğunluğu ve kapalı hücre oranı–Piknometre analizleri
- Morfolojik karakterizasyon ve ortalama hücre boyutu–SEM ve Image J analizleri
- Isıl iletkenlik–Isı akış metre analizleri
- Basma mukavemeti–Universal test sistemi ölçümleri

4.3.1. Köpük yoğunluğu

Yoğunluk, kompozitlerin performansının önemli bir göstergesidir ve malzemenin tüm özelliklerine etki etmektedir. Endüstriyel SPK'lerin yoğunluğu 20-50 kg/m³ aralığındadır (Grünbauer vd., 2004). Genellikle kil ilavesiyle SPKN'lerin yoğunlukları artar. Bu artış, iki önemli etkenden kaynaklanır. Bunlardan ilki, kil katkısının yoğunluğunun SPK yoğunluğundan oldukça fazla olmasıdır. Dolgu yüzdesinin artması birim alandaki kütleyi arttırarak, köpük yoğunluğunda artışa neden olmaktadır. Diğeri ise, kil katkılı poliolün katkısız poliole kıyasla viskozitesinde meydana gelen artıştır. Viskozitedeki bu artış ile –OH ve –NCO grupları arasındaki reaksiyon yavaşlar, köpüğün şişmesi SPK'ye göre daha yavaş gerçekleşir, köpük daha fazla genişleyemez ve böylece yoğunluk artar (Gayathri, 2013). Tablo 4.4'de, katkı oranına bağlı olarak SPKN'lerin yoğunluklarındaki değişim verilmiştir. Yoğunluk değerleri, her bir örneği temsil eden 3 parça üzerinden ortalama alınarak belirlenmiştir. SPK için yoğunluk 35,2 kg/m³ iken, SPKN'lerin yoğunlukları 35,0-39,6 kg/m³ aralığındadır. Genel olarak katkı miktarlarındaki artışa paralel olarak yoğunluk değerleri de artmakla birlikte bazı katkıları için düzensiz bir değişim gözlenmiştir. Bu durumun köpük oluşumu sırasında kil tabakalarının sistem içerisinde düzensiz dağılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

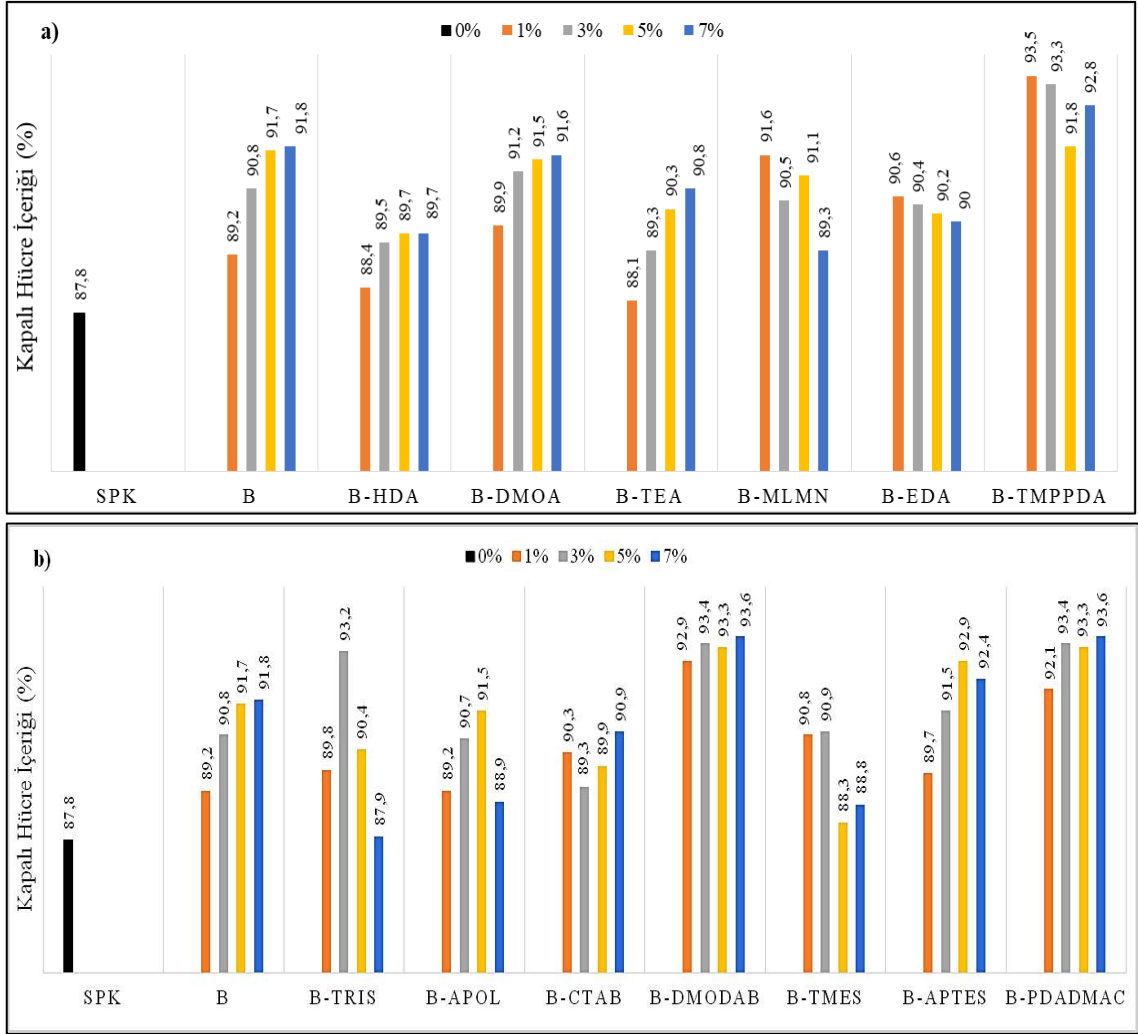
Tablo 4.4. Katkı türüne ve oranına bağlı olarak kompozit yoğunluğunun değişimi

Killerin Kodu	Katkı Oranı, %				Yoğunluk, kg/m ³
	1	3	5	7	
B	36,3	36,7	36,8	37,8	
B-HDA	36,4	36,6	36,1	36,0	
B-MLMN	36,2	37,1	36,5	35,0	
B-EDA	36,1	37,8	39,2	39,6	
B-TEA	36,7	37,3	36,5	36,1	
B-DMOA	36,9	37,5	37,1	36,9	
B-TMPPD	36,0	36,4	36,9	37,1	
B-TRIS	36,0	36,3	36,4	36,7	
B-APOL	35,6	36,1	37,4	37,5	
B-CTAB	36,6	36,9	37,1	37,2	
B-DMODAB	35,3	36,1	36,9	37,1	
B-APTES	35,7	36,3	37,4	37,7	
B-TMES	36,1	36,3	37,3	37,7	
B-pDADMAC	35,5	35,8	35,2	35,4	

4.3.2.Kapalı hücre içeriği

Köpük malzemelerin ısı yalıtım ve mekanik özelliklerini etkileyen diğer bir önemli parametre de kapalı hücre içeriğidir. Bu içerikteki artış, aynı zamanda içerisinde ısı iletkenliği düşük şişirici gaz bulunan hücre sayısının da artması anlamına geleceğinden köpüğün ısı yalıtım performansını olumlu etkiler. Diğer yandan, yüksek mekanik mukavemet de, yüksek kapalı hücre içeriğinin bir sonucudur (Hebda vd., 2015). Literatürde, kil katkılarının hücre açıcı özellik gösterdiği çalışmaların yanı sıra (Harikrishnan, Patro ve Khakhar, 2006), kapalı hücre oranında artışa neden olduğunu gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Patro vd., 2008).

TS EN 14315-1 standardına göre ısı yalıtım amacıyla kullanılan SPK'lerin kapalı hücre içeriği en az %90 olmalıdır (http-9). Bu çalışmada, SPK'nın kapalı hücre içeriği %87,8 olarak belirlenmiştir. Katkılama ile birlikte bu değer bir miktar artmış, %87,9 ile %93,6 arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.21). İstisnasız tüm SPKN'ler için kapalı hücre içeriği SPK'dan yüksek olmuştur. B, B-HDA, B-DMOA ve B-TEA varlığında katkı oranı arttıkça kapalı hücre içeriği de artarken, B-MLMN ve B-TMES varlığında düzensiz bir değişim söz konusudur. Diğer yandan B-APOL, B-CTAB, B-DMODAB, B-APTES ve B-pDADMAC için katkı oranı arttıkça eğilim genel olarak kapalı hücre içeriğinin artması şeklindeyken, B-EDA, B-TMPPDA ve B-TRIS için azalması şeklinde olmuştur.

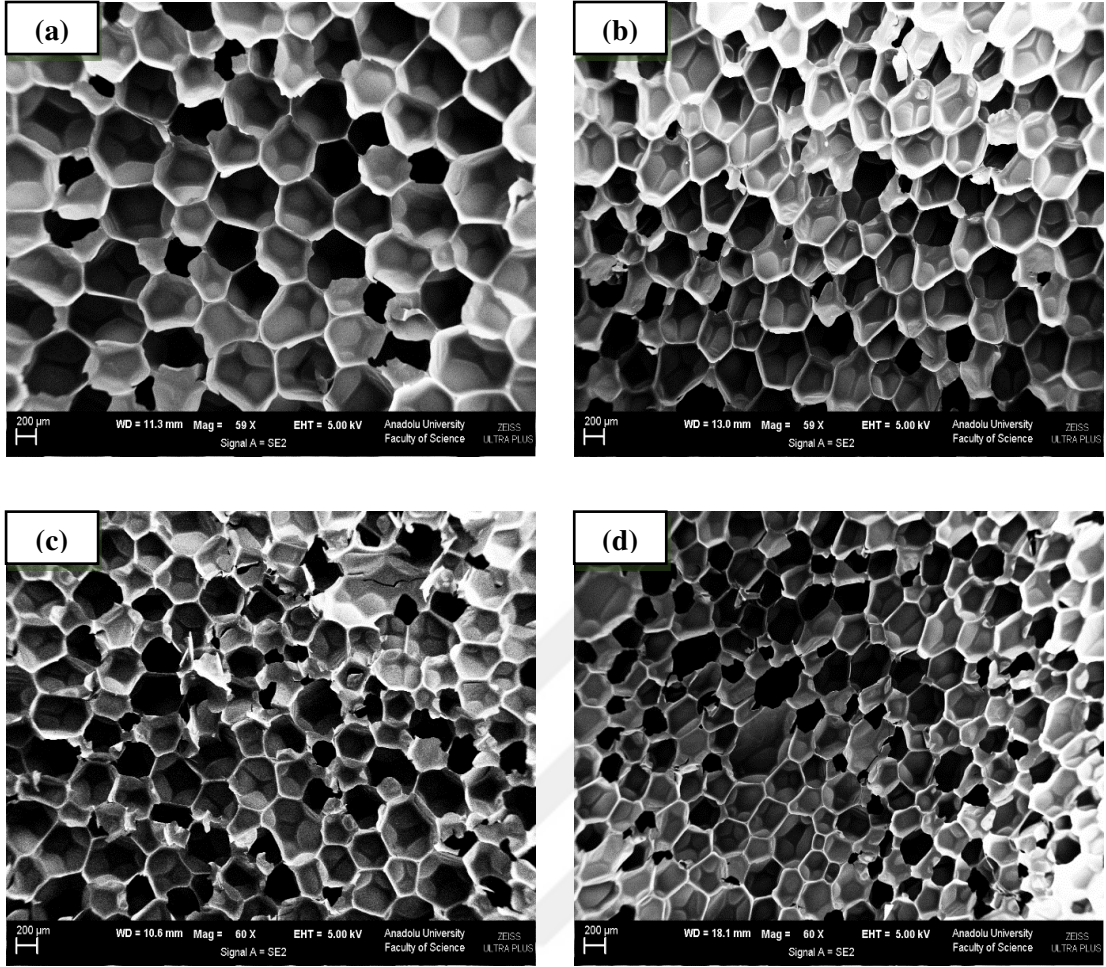


Şekil 4.21. a) B ve B-NH₂; b). B, B-NH₂_OH, B-YAM, B-OS ve B-pDADMAC katkılı SPKN'ler için kapalı hücre içeriğinin katkı miktarına bağlılığı

4.3.3. Ortalama hücre boyutu

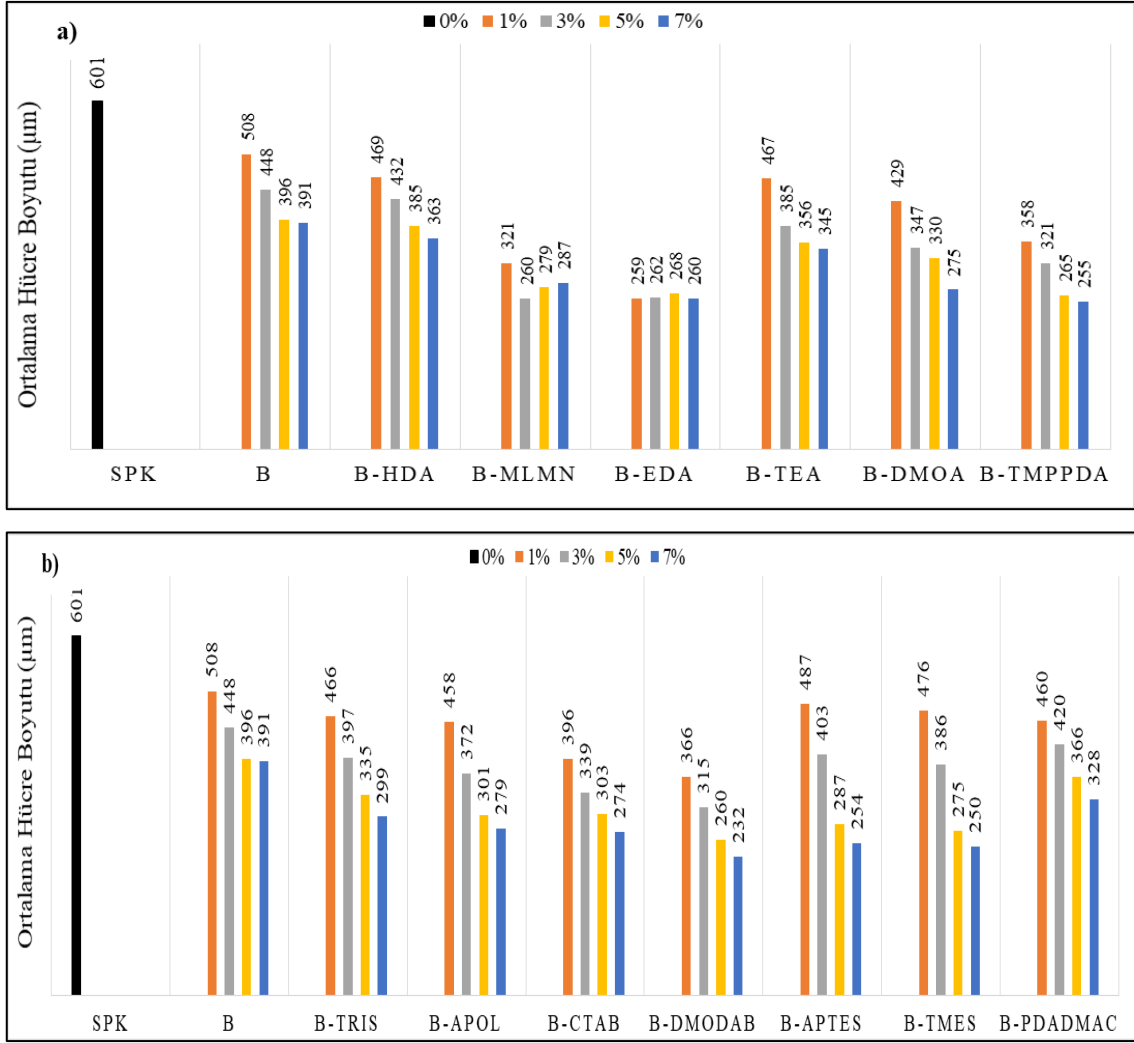
Mondal ve Khakhar (2007), SPKN'lerde ortalama hücre boyutu azalışına kilin katkısının iki mekanizma üzerinden gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Bunlardan ilki, kil tabakalarının gaz baloncukları için çekirdeklenme merkezi olarak davranmasıdır. İkincisi ise kil varlığında artan ortam viskozitesi nedeniyle baloncuklar arasındaki birleşmenin, dolayısıyla da daha büyük boyutlarda hücrelerin oluşumunun önüne geçilmesidir.

Şekil 4.22'de B katkı miktarına bağlı olarak SPKN'lere ilişkin ortalama hücre boyutundaki değişimi görsel olarak ortaya koyan SEM fotoğrafları verilmiştir. Katkı miktarındaki artış ile birlikte köpüklerin hücre boyutlarındaki küçülme açıkça görülmektedir.



Şekil 4.22. B katkılı SPKN'lerin SEM görüntüleri. a) %1, b) %3, c) %5, d) %7 katkılı SPKN'ler

Şekil 4.23'de ise SPKN'ler için katkı türüne ve miktarına bağlı olarak ortalama hücre boyutundaki değişim verilmiştir. B-MLMN ve B-EDA katkılı kompozitler hariç diğerleri için katkı miktarındaki artışa paralel olarak ortalama hücre boyutu da düzenli olarak azalmıştır. SPK için 601 μm olan ortalama hücre boyutu, %7 oranında B, B-pDADMAC, B-EDA, B-TMPPDA, B-TMES ve B-DMODAB varlığında sırasıyla 391 μm (% 34,9 azalma), 328 μm (% 45,4 azalma), 260 μm (% 56,7 azalma) 255 μm (% 57,6 azalma) 250 μm (% 58,4 azalma) ve 232 μm (% 61,4 azalma) değerlerine düşmüştür.



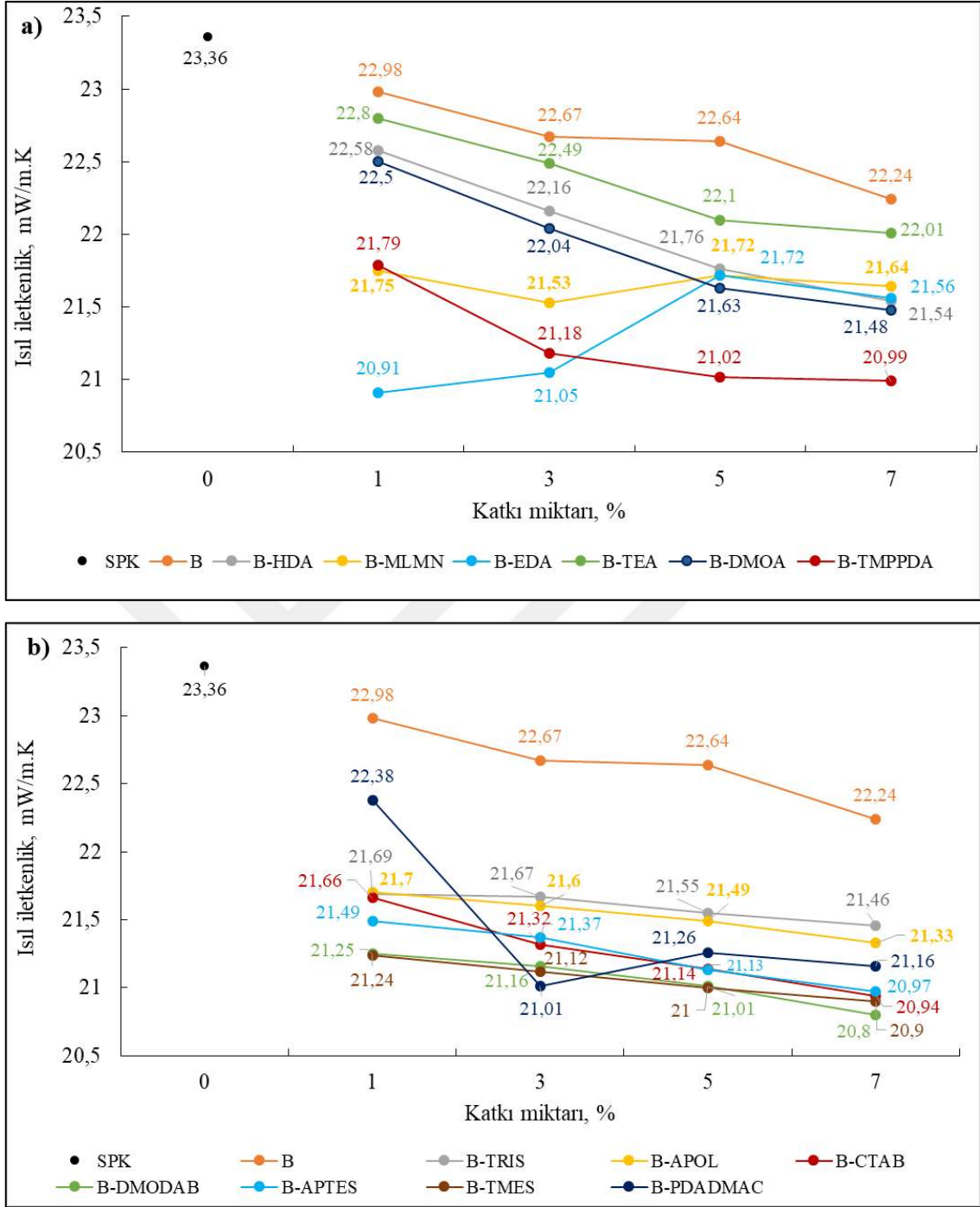
Şekil 4.23. a) *B* ve *B-NH₂*; b) *B*, *B-NH₂_OH*, *B-YAM*, *B-OS* ve *B-pDADMAC* katkılı SPKN'ler için ortalama hücre boyutunun katkı miktarına bağlılığı

4.3.4. Isıl iletkenlik

Artan enerji maliyetleri, azalan fosil yakıtlar ve insanoğlunun enerji elde süreçlerinden kaynaklanan olumsuz çevresel etkiler, mükemmel ısı yalıtım özellikli SPK'leri her geçen gün daha değerli malzemeler haline getirmektedir. SPK'lerin düşük ısıl iletkenlikleri, kapalı ve oldukça küçük boyutlu hücresel yapılarından ve bu hücrelerin içerisindeki düşük ısıl iletkenliğe sahip şişirici gazın varlığından kaynaklanır. Ancak SPK'lerin yalıtım performansları, kapalı hücreler içerisindeki şişirici gazın atmosfere difüze olması ve yerine ısıl iletkenlikleri yüksek olan atmosferik gazların geçmesi nedeniyle zamana bağlı olarak kötüleşmektedir. Hem ortalama hücre boyutunu küçültmeleri hem de yukarıda bahsi geçen şişirici gaz difüzyonunu kısmen

engelleyebilmeleri (difüzyon bariyeri görevi yapmaları) nedeniyle tabakalı kil yapıları SPK'lerin özellikle ısı yalıtım performanslarının artırılması için bir süredir kullanılmaktadırlar (Widya ve Macosko, 2005).

SPKN'lerin ısı iletkenliklerinin katkı miktarına ve türüne bağı olarak değişimi incelendiğinde (Şekil 4.24), genel olarak katkı miktarındaki artışla birlikte ısı iletkenliğinin azaldığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, daha önce ifade edilen ortalama hücre boyutu küçülmesi ve kapalı hücre oranının az da olsa artması sonuçları ile paralel olmuştur. SPK için ısı iletkenlik değeri 23,36 mW/m.K olarak belirlenmiş, %7 B katkılı SPKN'de ısı iletkenlik değeri (22,24 mW/m.K) %4,8 oranında düşüş sağlanmıştır. B-EDA katkılanan SPKN'lerde katkı miktarı artışı ile ısı iletkenlik de genel olarak artarken, B-MLMN katkılanan SPKN'lerde katkılanan miktardan bağımsız bir değişim gözlenmiş, %1 B-MLMN varlığında 21,75 mW/m.K olan ısı iletkenlik değeri %7 katkı varlığında 21,64 mW/m.K olmuştur. Diğer tüm kil yapıları için artan katkı oranı ile ısı iletkenlik değerleri azalmıştır. %7 oranında B-TMPPDA, B-APOL, B-DMODAB, B-TMES ve B-pDADMAC varlığında SPKN'lerin ısı iletkenliklerinde SPK'ye kıyasla sırasıyla %10,1 (20,99 mW/m.K); %8,7 (21,33 mW/m.K); %11 (20,8 mW/m.K); %10,5 (20,9 mW/m.K) ve %9,4 (21,16 mW/m.K) oranında düşüş olmuştur.



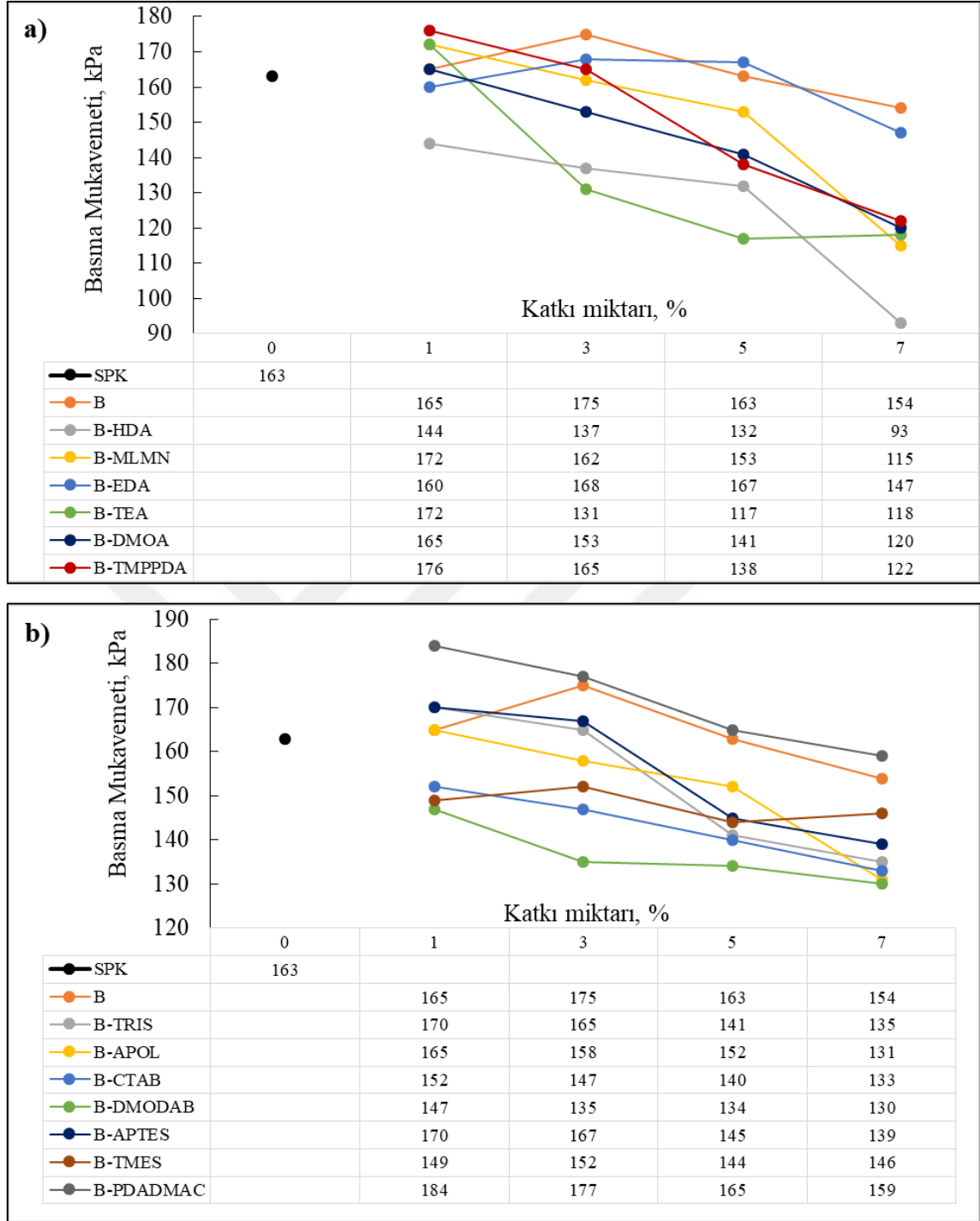
Şekil 4.24. a) B ve B-NH₂; b) B, B-NH₂OH, B-YAM, B-OS ve B-pDADMAC katkılı SPKN'ler için ısı iletkenliğinin katkı miktarına bağlılığı

4.3.5.Basma mukavemeti

Hücresel yapıya sahip köpükler için mekanik mukavemet, malzemenin kullanım alanını belirleyen en önemli etkenlerden biridir. SPK’lerde polimer zincirlerindeki üreteran grupları arasındaki hidrojen bağları yapının mekanik mukavemetini artırır. Katkı olarak tabakalı kil yapıları kullanıldığında, PU zincirlerindeki –NCO grupları ile kil tabakalarının yüzeylerinde yer alan –OH grupları arasında reaksiyon meydana gelir ve polimer zincirleri kil tabakalarına aşılır. Bu şekilde polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağı oluşumu kısmen de olsa engellenebilir. Bu durum ise köpüğün mekanik mukavemetinde azalmaya neden olabilmektedir. Sonuç olarak kil katkılı SPKN’lerde mekanik özellikler üzerinde;

- hücre küçülmesi nedeniyle meydana gelen morfolojik değişimin ve yoğunluk artışının pozitif etkileri
- ile
- üreteran köprü oluşumunun (hidrojen bağı ile) ve dolayısıyla polimerik ağ yapısının oluşumunun kısmen de olsa engellenmesi nedeniyle ortaya çıkan negatif etki belirleyicidir (Cao vd., 2005).

Katkı türü ve miktarındaki değişimin SPKN’lerde basma mukavemeti üzerine etkisi Şekil 4.25’de verilmiştir. SPK için basma mukavemeti 163 kPa olarak belirlenmiştir. Genel olarak katkı miktarındaki artış ile birlikte SPKN’lerin basma mukavemeti değerleri de azalmaktadır. Elde edilen sonuçlar, SPKN’lerin yoğunluklarının hemen hemen tüm katkı oranlarında SPK’ye kıyasla daha yüksek olduğunu, bununla birlikte katkı varlığında ortalama hücre boyutunun daha küçük olduğunu ortaya koymuştur. Bunlara rağmen, basma mukavemeti değerlerinde gözlenen bu düşüş zincirler arası üreteran köprülerinin engellenmesi durumunun bu süreçte daha baskın olduğunu düşündürmektedir. Diğer yandan; bireysel olarak değerlendirildiğinde B, B-EDA ve B-TMES varlığında mukavemet %3 katkı oranına kadar artmış, diğer bazı katkılar için ise %1 katkı oranında mukavemet SPK’ye kıyasla yüksek olmuştur. B-pDADMAC katkısının basma mukavemetine etkisi hemen hemen tüm oranlarda olumlu olmuş, % 7 katkı oranında dahi SPK’ye kıyasla mukavemetin neredeyse azalmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.25. a) B ve B-NH₂; b) B, B-NH₂-OH, B-YAM, B-OS ve B-pDADMAC katkılı SPKN'ler için basma mukavemetinin katkı miktarına bağlılığı

5. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

5.1. Genel Değerlendirme

Bu çalışmanın temel amacı, ısı yalıtım özellikleri iyileştirilmiş (ısı iletkenliği düşürülmüş), bununla birlikte basma mukavemeti değerleri iyileştirilmiş/korunmuş SPKN'ler üretmektir. Bu amaçla, B kili farklı fonksiyonel gruplara sahip bileşikler kullanılarak modifiye edilmiş ve elde edilen organobentonitler SPK'ye farklı oranlarda katılanmıştır. Killerin ve köpüklerin karakterizasyonunda ısı, mikroskopik, spektroskopik enstrümental analiz yöntemlerinin yanısıra bazı fiziksel ölçüm metodları da kullanılmıştır. Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- B, iyon değişim mekanizması ile 13 farklı bileşik kullanılarak başarılı biçimde modifiye edilmiştir.
- B için temas açısı değeri 15,6°'dir. Modifiye kilin temas açısı değeri için belirleyici ana etkenler, modifikasyon bileşiği türü ve modifikasyon verimidir. Uzun alkil zincirine sahip HDA, DMODAB ve CTAB ile modifiye B için hem modifikasyon verimi hem de temas açısı değerleri diğer yapılara kıyasla daha yüksek olmuştur.
- B-HDA (0,944 mmol HDA/g B-HDA), B-DMODAB (0,715 mmol DMODAB/g B-DMODAB) ve B-CTAB (0,832 mmol CTAB/g B-CTAB) için temas açısı sırasıyla 89,6°, 85,9° ve 70,0°'dir. Daha kısa alkil grubu (oktil) içeren DMOA ile modifikasyon (0,566 mmol DMOA/g B-DMOA) sonucunda temas açısı 43,4° iken, düşük mol kütleli EDA ile yapılan modifikasyon (0,629 mmol EDA/g B-EDA) 17,5°'lik temas açısı ile sonuçlanmıştır. Diğer tüm organobentonit yapıları için temas açısı değerleri 16,6° ile 28,7° arasında değişmiştir.
- FTIR ve TGA analizleri, modifikasyon süreçlerinin başarı ile gerçekleştirildiğini desteklemektedir. Modifiye kil yapılarında, ilgili bileşiklerin fonksiyonel grupları FTIR ile tanımlanmıştır. Organobentonitler için ısı etkisiyle toplam kütle kayıpları, birim miktar kil başına düşen modifikasyon bileşiği kütleleri ile doğru orantılı olmuştur.
- Yüzey aktif maddeler kullanılarak elde edilen B-CTAB ve B-DMODAB yapıları için d_{001} değerleri beklendiği gibi en yüksek değerlerdir. CTAB'deki 1 adet hekzadesil grubuna karşılık DMODAB yapısındaki 2 adet oktadesil grubunun

varlığı, B-CTAB için 21,9 Å olan d_{001} değerinin B-DMODAB için 37,7 Å'e yükselmesine neden olmuştur.

- HDA yapısal olarak CTAB'e benzerdir ve her iki yapı da 1 adet hekzadesil grubu içerir. B-HDA için d_{001} değeri (21,2 Å) B-CTAB'in değerine yakındır.
- Hem amin hem de hidroksil fonksiyonelliği içeren B-TRİS ve B-APOL için d_{001} değerleri sırasıyla 20,4 Å ve 12,8 Å olmuştur. Aradaki bu farkın fonksiyonel grup niteliği ve sayısının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- SPKN'lerin yoğunlukları SPK'nin yoğunluğundan daima fazla olmuş, en yüksek yoğunluk değeri % 7 B-EDA katkılı SPKN için 39,6 kg/m³ olarak elde edilmiştir.
- SPK için kapalı hücre içeriği %87,8'dir ve katkılama ile birlikte bu içerik en fazla yaklaşık %6 oranında artmıştır. Çok dikkate değer olmayan bu artışların köpüğün ısı iletkenliği ve basma mukavemeti üzerine ciddi anlamda olumlu bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir.
- İstisnasız tüm katkılar, her katkı oranında, köpüğün ortalama hücre boyutunda ve ısı iletkenliğinde düşüşe neden olmuştur. Katkı miktarı arttıkça hem ortalama hücre boyutu hem de ısı iletkenlik azalmıştır.
- SPK için ortalama hücre boyutu 601 µm iken %7 oranında katkı içeren bazı SPKN'ler için bu değer aşağıdaki gibi olmuştur:
 - ✓ 391 µm----B-----% 34,9 azalma
 - ✓ 328 µm----B-pDADMAC-----% 45,4 azalma
 - ✓ 260 µm----B-EDA-----%56,7 azalma
 - ✓ 255 µm----B-TMPPDA-----% 57,6 azalma
 - ✓ 250 µm----B-TMES-----% 58,4 azalma
 - ✓ 232 µm----B-DMODAB-----% 61,4 azalma
- SPK için ısı iletkenlik 23,36 mW/m.K iken %7 oranında katkı içeren bazı SPKN'ler için bu değer aşağıdaki gibi olmuştur:
 - ✓ 22,24 mW/m.K----B-----% 4,8 azalma
 - ✓ 21,16 mW/m.K----B-pDADMAC-----% 9,4 azalma
 - ✓ 20,99 mW/m.K----B-TMPPDA-----% 10,1 azalma
 - ✓ 20,94 mW/m.K----B-CTAB-----% 10,4 azalma
 - ✓ 20,90 mW/m.K----B-TMES-----% 10,5 azalma
 - ✓ 20,80 mW/m.K----B-DMODAB-----% 11,0 azalma

- SPKN'ler için katkı türüne bağılı olarak ortalama hücre boyutundaki azalış trendi ile ısıl iletkenlikteki azalış trendi birbirine benzediğinden, ısıl iletkenlik düşüşü konusunda belirleyici temel etkenin ortalama hücre boyutundaki düşüş olduğu düşünülmektedir.
- Katkılama ile birlikte basma mukavemeti değerleri genellikle başlangıçta artmış, ancak katkı miktarının yükselmesiyle birlikte mukavemet değerleri düşmüştür. Diğer yandan, hemen hemen tüm SPKN yapıları için basma mukavemeti değerinin, SPK'lerde birçok uygulama için sınır/makul kabul edilebilecek seviye olan 120 kPa değerinin altına düşmediği görülmüştür.

Bu çalışmanın sonucunda, ısıl iletkenliği yaklaşık %11 seviyesinde azaltılmış, bununla birlikte basma mukavemeti değerleri kabul edilebilir seviyede tutulmuş/korunmuş ve nihayetinde endüstriyel anlamda uygulanabilirliği bulunabilecek SPKN'ler elde edilmiştir.

5.2. Öneriler

1. Tüm çalışma boyunca sabit tutulan polioli/izosiyanat kütleli oranı değiştirilerek çalışmalar yürütülebilir ve bu değişimin yapı ve özellikler üzerine etkileri incelenebilir.
2. B'nin modifikasyonu KDK değerinin 1,5 katı kadar modifikasyon bileşiği kullanılarak gerçekleştirilmişti. Farklı stokiyometrilere gerçekleştirilecek modifikasyon süreçlerinin organobentonit ve köpük özellikleri üzerine etkileri incelenebilir.
3. Tezde elde edilen SPKN'lerin alev geciktirici özellikleri, kalıptaki akış özellikleri (flow özelliği) ve polioli/modifiye killerin reolojik özellikleri incelenebilir.
4. Organobentonitlerin formüli polioli içerisindeki dağılımı ve çökme davranışları incelenebilir.
5. Organobentonitlerin SPKN içindeki dağılımı ve hücrelerdeki yerleşim bölgeleri spektroskopik ve mikroskopik yöntemler ile incelenebilir.
6. Formüli polioli yerine formülasyon çalışmaları yapılarak köpük özelliklerine etkileri incelenebilir.
7. Elde edilen organobentonitler farklı PU türlerine (fleksible, elastomer vb.) de katkılanarak incelemeler yapılabilir.

KAYNAKÇA

- Adamis, Z. ve Williams, R.B. (2005). *Bentonite, kaolin, and selected clay minerals*. Cenevre, İsviçre: World Health Organization.
- Akkoyun, M. ve Suvaci, E. (2016). Effects of TiO₂, ZnO, and Fe₃O₄ nanofillers on rheological behavior, microstructure, and reaction kinetics of rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(28), 43658.
- Albayrak, F. (1990). *Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alexandre, M. ve Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1–63.
- Anirudhan, T. S. ve Ramachandran, M. (2015). Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 215–225.
- Avcı, D., Lemopulo, K. ve Mathias, L. J. (2001). Cyclocopolymerization of allyl-acrylate quaternary ammonium salts with diallyldimethylammonium chloride. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 39, 640–649.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S. (2006). Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials, Part B*, 128(2-3), 138–144.
- Baysal, G. (2010). *İyonik sıvılarla modifiye edilmiş montmorillonite polimer nanokompozitlerin hazırlanması*, Doktora Tezi, Diyarbakır: Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bergaya, F., Lagaly, G. ve Vayer, M. (2013). Cation and anion exchange. *Developments in Clay Science*, 5, 333–359.
- Bergman, K. ve O'Konski, C.T. (1963). A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(10), 2169–2177.
- Bhattacharya, M. (2016). Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers. *Materials*, 9, 262.

- Binks, B. P. ve Lumsdon, S. O. (2000). Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, 16, 8622–8631.
- Buist, J. M. ve Lowe, A. (1965). The chemistry of polyurethanes and their applications. *The Annals of Occupational Hygiene*, 8(2), 143–162.
- Cao, X., Lee, L. J., Widya, T., Macosko, C. (2005). Polyurethane/clay nanocomposites foams: Processing, structure and properties. *Polymer*, 46, 775–783.
- Chen-Yang, Y. W., Lee, Y. K., Chen, Y. T., Wu, J. C. (2007). High improvement in the properties of exfoliated PU/clay nanocomposites by the alternative swelling process. *Polymer*, 48(10), 2969–2979.
- Corcione, C. E. ve Maffezzoli, A. (2009). Glass transition in thermosetting clay-nanocomposite polyurethanes. *Thermochimica Acta*, 485(1-2), 43–48.
- Danowska, M., Piszczyk, L., Strankowski, M., Gazda, M., Haponiuk, J. T. (2013). Rigid polyurethane foams modified with selected layered silicate nanofillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 2272–2281.
- Delbem, M. F., Valera, T. S., Valenzuela-Diaz, F. R., Demarquette, N. R. (2010). Modification of a brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts, *Quimica Nova*, 33(2), 309-315.
- Du, M., He, C. ve Zhou, C. (2018). Flame retardant effect of isocyanate trimer on polyisocyanurate foam. *Journal of Polymer Science and Engineering*, 1(1), 1–7.
- Dzulkifli, M. H., Yahya, M. Y. ve Majid, R. A. (2017). Rigid palm oil-based polyurethane foam reinforced with diamine-modified montmorillonite nanoclay. *Materials Science and Engineering*, 204, 012024.
- Erdem, B. (2010). *Heterohalkalı aromatik bileşiklerin doğal killere adsorpsiyonunun incelenmesi*. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Estravís, S., Tirado-Mediavilla J., Santiago-Calvo M., Ruiz-Herrero J. L., Villafañe F., Rodríguez-Pérez M. A. (2016). Rigid polyurethane foams with infused nanoclays: Relationship between cellular structure and thermal conductivity. *European Polymer Journal*, 80, 1–15.
- Gayathri, R. (2013). *Studies on polyurethane and its hybrid foams with micro and nano fillers for low frequency sound absorption*, Yüksek Lisans Tezi. Vandalur, Chennai: B.S. Abdur Rahman University, Polymer Technology.
- Gleiter, H. (1992). Nanostructured materials. *Advanced Materials*, 4(7-8), 474–481.

- Grim, R. E. (1953). *Clay Mineralogy*. Amerika: Mcgraw-Hill Book Company, Inc.
- Großmann, J. (2004). *New generation of nanocomposites for thermoplastic polymers*. Almany: Süd-Chemie AG Moosburg.
- Grünbauer, H. J. M., Bicerano, J., Clavel, P., Daussin, R. D., de Vos, H. A., Elwell, M. J., Kawabata, H., Kramer, H., Latham, D. D., Martin, C. A., Moore, S. E., Obi, B. C., Parenti, V., Schrock, A. K., van den Bosch, R. (2004). Rigid polyurethane foams. Lee, S.T., Ramesh, N.S. (Editörler), *In polymeric foams: Mechanisms and materials* içinde (s. 253–310). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Gunister, E., Bozkurt, A. M. ve Catalgil-Giz, H. (2013). Poly (diallyldimethylammoniumchloride)/sodium-montmorillonite composite; structure, and adsorption properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(3), 1232–1237.
- Ha, J. U. ve Xanthos, M. (2011). Sequential modification of cationic and anionic nanoclays with ionic liquids. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 4(2), 103–107.
- Han, M. S., Kim, Y. H., Han, S. J., Choi, S. J., Kim, S. B. ve Kim W. N. (2008). Effects of a silane coupling agent on the exfoliation of organoclay layers in polyurethane/organoclay nanocomposite foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 376–386.
- Harikrishnan, G., Patro, T. U. ve Khakhar D. V. (2006). Polyurethane foam–clay nanocomposites: Nanoclays as cell openers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(21), 7126–7134.
- He, H., Tao, Q., Zhu, J., Yuan, P., Shen, W., Yang, S. (2013). Silylation of clay mineral surfaces. *Applied Clay Science*, 71, 15–20.
- Hebda, E., Ozimek, J., Raftopoulos, K. N., Michałowski, S., Pielichowski, J., Jancia M., Pielichowski, K. (2015). Synthesis and morphology of rigid polyurethane foams with POSS as pendant groups or chemical crosslinks. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(8), 932–940.
- Heidariana, M., Shishesaza, M. R., Kassirihab, S. M., Nematollahia, M. (2010). Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coating prepared through an ultrasonication assisted process. *Progress in Organic Coatings*, 68(3), 180–188.

- Jarfelt, U. ve Ramnäs, O. (2006). Thermal conductivity of polyurethane foam – Best performance. *10th International Symposium on District Heating and Cooling*, Hanover, Germany.
- Jiang, L., Ren, Z., Zhao, W., Liu, W., Liu, H., Zhu, C. (2018). Synthesis and structure/properties characterizations of four polyurethane model hard segments. *Royal Society Open Science*, 5(7), 180536.
- Ianchis, R., Donescu, D., Corobea, M. C., Nistor, C. I., Petcu, C., Somoghi, R., Fierascu, R. D. (2011). Synthesis of superhydrophobic montmorillonite by edge covalent bonding with monofunctional alkoxysilane. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(12), 1352–1355.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut, A. (1997). Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye.
- Kabakci, E. (2015). *Sert poliüretan köpük üretim süreç parametrelerinin mikroyapı gelişimi ve köpük özelliklerine etkilerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Kabakci, E., Sayer, G., Suvaci, E., Uysal, O., Güler, İ., Kaya, M. (2017). Processing-structure-property relationship in rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(21), 44870.
- Kadkin, O., Osajda, K., Kaszynski, P., Barber, T. A. (2003). Polyester polyols: Synthesis and characterization of diethylene glycol terephthalate oligomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(8), 1114–1123.
- Kang, J.W., Kim, J.M., Kim, M.S., Kim, Y.H., 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.
- Khudyakov, I. V., Zopf D. R. ve Turro N. J. (2009). Polyurethane nanocomposites. *Designed Monomers and Polymers*, 12(4), 279–290.
- Kim, Y. H., Choi, S. J., Kim, J. M., Han, M. S., Kim, W. N., Bang, K. T. (2007). Effects of organoclay on the thermal insulating properties of rigid polyurethane foams blown by environmentally friendly blowing agents. *Macromolecular Research*, 15, 676–681.
- Kim, Y. H., Kang, M. J., Park, G. P., Park, S. D., Kim, S. B., Kim, W. N. (2012). Effects of liquid-type silane additives and organoclay on the morphology and thermal

- conductivity of rigid polyisocyanurate-polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 3117–3123.
- Kresta, J. E., Xiao, H. X., Suthar, B., Li, X. H., Sun, S. P., Klempner, D. (1998). New approach to recycling of thermosets. *Macromolecular Symposia*, 135, 25–33.
- Kresta, J. E., Wu, J. H., Crooker, R. M. (2002). Foam polymer/clay nanocomposites. U.S. Patent, No: EP 1 209 189 A1.
- Lim, H., Kim, S. H., Kim, B. K. (2008). Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams. *eXPRESS Polymer Letters*, 2(3), 194–200.
- Lim, H., Kim, E. Y., Kim, B. K. (2010). Polyurethane foams blown with various types of environmentally friendly blowing agents. *Plastics, Rubber and Composites*, 39(8), 364–369.
- Liszkowska, J., Czuprynski, B., Paciorek-Sadowska, J. (2013). The influence silica, kaolin and epoxy resin on heat and thermal properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Journal of Cellular Plastics*, 49(4), 375–390.
- Lorusso, C., Vergaro, V., Conciauro, F., Ciccarella, G., Congedo, P. M. (2017). Thermal and mechanical performance of rigid polyurethane foam added with commercial nanoparticles. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 7, 1–9.
- Masenelli-Varlot, K., Reynaud, E., Vigier, G., Varlet, J. (2002). Mechanical properties of clay-reinforced polyamide. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(3), 272–283.
- Minogue, E. (2000). *An in-situ study of the nucleation process of polyurethane rigid foam formation*. Doctor of Philosophy. Ireland: Dublin City University, Department of Chemical Science.
- Modesti, M., Aduani, V. ve Simioni F. (2000). Chemical and physical blowing agents in structural polyurethane foams: Simulation and characterization. *Polymer Engineering and Science*, 40(9), 2046–2057.
- Mondal, P. ve Khakhar, D. V. (2007). Rigid polyurethane–clay nanocomposite foams: Preparation and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2802–2809.
- Muurinen, A. (2011). Measurements on cation exchange capacity of bentonite in the long-term test of buffer material (LOT), *Working Report 2010-11*, Finlandiya: POSIVA OY.
- Nguyen, Q. T. (2007). *Process for improving the exfoliation and dispersion of nanoclay particles into polymer matrices using supercritical carbon dioxide*. Doktora Tezi.

- Blacksburg, Va: Virginia Polytechnic Institute and State University, Chemical Engineering.
- Oruçoğlu, E. ve Hacıyakupoğlu, S. (2010). Organo-bentonitler ve karakterizasyonlarında kullanılan yöntemler. *Kibited*, 1(4), 301–317.
- Önal, M. (1997). *Reşadiye/Tokat bentonitinden elde edilen sodyum montmorillonit ile hazırlanan organokillerin adsorplama özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Patro, T. U., Harikrishnan, G., Misra, A. ve Khakhar D. V. (2008). Formation and characterization of polyurethane-vermiculite clay nanocomposite foams. *Polymer Engineering Science*, 48(9) 1778–1784.
- Pattanayak, A. ve Jana, S. (2005). High-strength and low-stiffness composites of nanoclay-filled thermoplastic polyurethanes. *Polymer Engineering and Science*, 45(11), 1532–1539.
- Pauzi N. N. P. N., Majid R. A., Dzulkifli M. H., Yahya M. Y. (2014). Development of rigid bio-based polyurethane foam reinforced with nanoclay. *Composites: Part B*, 67, 521–526.
- Pegoretti, A., Dorigato, A., Brugnara, M., Penati, A. (2008). Contact angle measurements as a tool to investigate the filler–matrix interactions in polyurethane–clay nanocomposites from blocked prepolymer. *European Polymer Journal*, 44(6), 1662–1672.
- Randall, D. ve Lee, S. (2010). *The polyurethanes book*. Hoboken: John Wiley&Sons, Inc., Huntsman International LLC.
- Reddy, B. (2011). *Advances in diverse industrial applications of nanocomposites*: Chapter 7: Polymer/Clay Nanocomposites. IntechOpen.
- Salehi-Mobarakeh, H., Yadegari, A., Khakzad-Esfahlan F., Mahdavian A. (2012). Modifying montmorillonite clay via silane grafting and interfacial polycondensation for melt compounding of nylon-66 nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 1501–1510.
- Santiago-Calvo, M., Tirado-Mediavilla, J., Ruiz-Herrero J. L., Rodríguez-Perez, M. A., Villafane, F. (2018). The effects of functional nanofillers on the reaction kinetics, microstructure, thermal and mechanical properties of water blown rigid polyurethane foams. *Polymer*, 150, 138–149.

- Seo, W.J., Sung, Y.T., Kim, S.B., Lee, Y.B., Choe, K.H., Choe, S.H., Sung, J.Y. ve Kim W.N. (2006). Effects of ultrasound on the synthesis and properties of polyurethane foam/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3764–3773.
- Singh, S. N. (2001). *Blowing agents for polyurethane foams* (Vol. 12). Shrewsbury: ISmithers Rapra Publishing.
- Song, L., Hu, Y., Tang, Y., Zhang, R., Chen, Z., Fan, W. (2005). Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 87(1), 111–116.
- Sonnenschein, M. F. (2015). *Polyurethanes, science, technology, markets, and trends*. Midland, USA: John Wiley and Sons Inc.
- Szycher, M. (1999). *Szycher's handbook of polyurethanes second edition*. Boca Raton, USA: CRC Press.
- Tabak, A., Afsin, B., Çağlar, B., Koksall, E. (2007). Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye). *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 5–11.
- Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., 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: Pure Applied Chemistry*, 46, 704–712.
- Tien, Y. I. ve Wei, K. H. (2001). Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios. *Polymer*, 42, 3213–3221.
- Tien, Y. I. ve Wei, K. H. (2001). High-Tensile-Property Layered Silicates/Polyurethane Nanocomposites by Using Reactive Silicates as Pseudo Chain Extenders. *Macromolecules*, 34(26), 9045–9052.
- Topsoy, O. K. (2017). *Kumarin halkalı polimer-montmorillonit esaslı nanokompozitlerin hazırlanması*. Yüksek Lisans Tezi. Adıyaman: Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Turhan, Y. (2010). *Kil/polivinil türevleri nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Türkaslan, B. E. (2006). *İletken polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Tyan, H. L., Liu, Y. C. ve Wei, K. H. (1999). Thermally and mechanically enhanced clay/polyimide nanocomposite via reactive organoclay. *Chemistry of Materials*, 11(7), 1942–1947.
- Wang, Z. ve Pinnavia, T. J. (1998). Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chemistry Materials*, 10(12), 3769–3771.
- Widya, T. ve Macosko, C. W. (2005). Nanoclay–modified rigid polyurethane foam. *Journal of Macromolecular Science: Part B*, 44, 897–908.
- Xi, Y., Frost, R. L. ve He, H. (2007). Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305(1), 150–158.
- Xia, H. S. ve Song, M. (2006). Intercalation and exfoliation behavior of clay layers in branched polyol and polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer International*, 55(2), 229–235.
- Xu, Z., Tang, X., Gu, A., Fang, Z. (2007). Novel preparation and mechanical properties of rigid polyurethane foam/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 439–447.
- Yalçinkaya, S. E. (2008). *Nanokil-polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yao, K. J., Song, M., Hourston, D. J., Luo, D. Z. (2002). Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites. *Polymer*, 43(3), 1017–1020.
- Yuan, P., Southon, P. D. ve Liu, Z. (2008). Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with aminopropyltriethoxysilane. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(40), 15742–15751.
- Zhang, X. D., Macosko, C. W., Davis, H. T., Nikolov, A. D., Wasan, D. T. (1999). Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 215(2), 270–279.
- Zhao, C., Feng, M., Gong, F., Qin, H., Yang, M. (2004). Preparation and characterization of polyethylene-clay nanocomposites by using chlorosilane-modified clay. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(2), 676–680.

http-1: <http://www.purtek.com.tr/flas-haberler/poliuretanin-tarihcesi.html> (Erişim tarihi: 10.10.2018)

- http-2:**<http://konyapoliuretankaplama.blogspot.com/2017/11/poliuretanin-tarihcesi.html> (Erişim tarihi: 12.10.2018)
- http-3:**<http://polyurethanes.org/en/what-is-it/timeline> (Erişim tarihi: 15.10.2018)
- http-4:**<http://www.unep.fr/ozonaction/information/mmcfiles/1350-e.pdf> (Erişim tarihi: 20.11.2018)
- http-5:**<https://www.slideshare.net/Concentrol/silicone-surfactants-reactivity-analysis-concentrol-63910873> (Erişim tarihi:21.12.2018)
- http-6:**<http://www.foam-expo.com/resources/news-and-editorial/news-container/2017/12/01/testing-the-effect-of-the-reactivity-of-silicone-surfactants-in-polyurethane-rigid-foams/> (Erişim tarihi: 27.12.2018)
- http-7:**https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/5709 (Erişim tarihi: 17.12.2018)
- http-8:**https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/7455/mod_resource/content/0/10.%20Hafta.pdf (Erişim tarihi: 03.01.2019)
- http-9:**https://purest.ee/gallery/Factsheet_22_Differences_between_closed-cell_and_open-cell_spray_polyurethane__PU__foam.pdf (Erişim tarihi: 07.11.2018)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kübra SARPER
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : İSTANBUL / 1990
E-Posta : kubra_ortac@windowlive.com / kbrortac@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2016–Devam ediyor, Arge Departmanı, Flokser Tekstil San. ve Tic. A.Ş.
- 2013–2016, Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş.
- 2013–2019, Yüksek Lisans, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fizikokimya
- 2010–2016, Ön Lisans, Açıköğretim Fakültesi, Dış Ticaret
- 2009–2013, Lisans, Anadolu Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- Erdem, M., Ortaç, K., Erdem, B., Türk, H. (2017). Reaktif organobentonit katkıların sert poliüretan köpüğün bazı performans özellikleri üzerine etkisi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(4), 1209–1219.
- Ortaç, K., Erdem, B., Erdem, M. (2016). Preparation of organo-bentonites as an additive for the improvement of rigid polyurethane foam properties. *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON-2016)*, Bangkok/Tayland.
- Uysal, O., Ortaç, K., Erdem, B., Erdem, M., Suvacı, E., Kaya, M., Sayer, G. (2014). Effect of Montmorillonite Based Organoclay Addition on the Microstructure of Rigid Polyurethane. *PU Magazine International*, 3, Almanya.
- Ortaç, K. (2016). Nano katkılı PU Projesi. *TPM Sözlü Saha Sunumu*, Arçelik A.Ş.
- Ortaç, K., Erdem, M., Erdem, B., Akdoğan, E. (2015). Farklı Tip Fonksiyonellik İçeren Organik/İnorganik Yapılar ile Kil Modifikasyonu ve Karakterizasyonu. *27. Ulusal Kimya Kongresi (Sözlü Sunum)*, Çanakkale/Türkiye.

- Uysal, O., Ortaç, K., Erdem, B., Erdem, M., Suvacı, E., Kaya, M., Sayer, G. (2014). Effect of Montmorillonite Based Organoclay Addition on the Microstructure of Rigid Polyurethane. *Polyurethanes 2014 Technical Conference (Poster Sunumu)*, Texas/ABD.
- Ortaç, K. (2013). Aktif Karbon Üzerine Sulu Çözeltilerden Orange-II ve Metilen Mavisi Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Anadolu Üniversitesi Öğrenci Merkezi (Poster Sunumu)*, Eskişehir/Türkiye.

Ödülleri:

- En İyi Sunum Ödülü
Poster Sunumu: “Effect of Montmorillonite Based Organoclay Addition on the Microstructure of Rigid Polyurethane”, Polyurethanes 2014 Technical Conference, Texas/ABD, 2014.
- Üçüncülük Ödülü
Sözlü Sunum: “Farklı Tip Fonksiyonellik İçeren Organik/İnorganik Yapılar ile Kıl Modifikasyonu ve Karakterizasyonu”, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale/Türkiye, 2015.