

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN ISIL YALITIM ÖZELLİĞİNE
YÜZEY MODİFİKASYONU UYGULANMIŞ SELÜLOZ NANO
KRİSTALLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Oğul SAZCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Afife Binnaz YORUÇ HAZAR

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Çağatay ELİBOL

Aralık, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN ISIL YALITIM ÖZELLİĞİNE YÜZEY
MODİFİKASYONU UYGULANMIŞ SELÜLOZ NANO KRİSTALLERİN
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Oğuler SAZCI tarafından hazırlanan tez çalışması 13.12.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Çağatay ELİBOL
Türk-Alman Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tarık EREN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Reza NOFAR, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz YORUÇ HAZAR sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Sert Poliüretan Köpüklerin Isıl Yalıtım Özelliğine Yüzey Modifikasyonu Uygulanmış Selüloz Nano Kristallerin Etkisinin İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Oğuler SAZCI

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Teknoloji Transfer Ofisinin YTÜTTO443 numaralı projesi ve ARÇELİK A.Ş. tarafından desteklenmiştir.



Anneme
ve
Babama

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca tecrübeleri doğrultusunda verdiği tavsiyeler, bana kazandırdığı farklı bakış açıları ve kattığı tüm değerlerden dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bana verdiği destek için Dr. Öğr. Üyesi Çağatay ELİBOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi paylaşımı ve manevi desteği için Fizikokimya Anabilim Dalı Arş. Gör. Volkan UĞRAŞKAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmamın gerçekleşebilmesi için ARÇELİK A.Ş. ARGE imkânlarını sunan Malzeme Teknolojileri Takım Lideri Dr. Mustafa SEZER'e ve Cahit Can ÇANAKÇI'ya; ayrıca bana yardımcı olan diğer tüm AR-GE çalışanlarına içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda çalışmaya başladığım ilk günden bu yana bana her konuda destek olan ve bilgi birikimini benimle paylaşan Ebru AYDIN ve Abdullah TORAMAN'a teşekkür ederim. Birlikte yürüttüğümüz çalışmalarda bana yardımcı olan Berkay ÇAĞDAŞ ve diğer Biyoteknoloji Laboratuvarı bünyesindeki tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazım sürecimizde bana vermiş olduğu desteklerden dolayı Arş. Gör. Ozan AYDIN'a ve benden manevi desteklerini esirgemeyen Kamil KUTLU'ya teşekkür ederim.

Son yıllarda bana manevi olarak çok büyük destek veren Teknisyen Şaban CEYLAN'a ve Dr. Öğr. Üyesi Rıdvan GECÜ'ye teşekkür ederim.

Oğulur SAZCI

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
2 SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLER	3
2.1 Giriş	3
2.2 Poliüretan Köpük Çeşitleri.....	4
2.2.1 Düşük Yoğunluklu Esnek Köpükler	4
2.2.2 Düşük Yoğunluklu Sert Köpükler	4
2.2.3 Yüksek Yoğunluklu Esnek Köpükler	4
2.3 Poliüretan Hammaddeleri	5
2.3.1 Polioller	5
2.3.2 İzosiyanatlar	6
2.3.3 Katkı Maddeleri	8
2.4 Termal İletkenlik Mekanizması	14
3 SELÜLOZ NANO KRİSTALLERİ	16
3.1 Selüloz Nano Kristallerin Yapısı ve Özellikleri.....	16

3.2 Yüzey Modifikasyonları	18
3.2.1 Polimetilhidrosiloksan (PMHS) ile Yüzey Modifikasyonu	21
4 DENEYSEL YÖNTEM	23
4.1 Malzemeler	23
4.2 Ekipmanlar.....	23
4.3 Deneysel Yöntem	23
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	27
5.1 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	27
5.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) Analizi	27
5.1.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	29
5.1.3 Termogravimetrik Analiz (TGA)	31
5.1.4 Raman Spektrometresi Analizi.....	33
5.1.5 X-Ray Fotoelektron Spektrometresi Analizi.....	35
5.1.6 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	41
5.1.7 Su ile Yüzey Temas Açısı Analizi.....	43
5.1.8 Poliol Viskozite Analizleri	44
5.1.9 Hücre Boyutu Analizi.....	45
5.1.10 SPK Kompozitlerin Isıl İletkenlik Analizleri.....	47
6 SONUÇ	49
KAYNAKÇA	50
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	55

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat Derece
μm	Mikrometre
cm	Santimetre
eV	Elektron Volt
g	Gram
K	Kelvin Derece
m	Metre
mg	Miligram
W	Watt
λ	Isıl İletkenlik Katsayısı
J	Joule

KISALTMA LİSTESİ

BE	Bağlanma Enerjisi
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy
HFO	Hidrofloro olefin
PDMS	Polidimetilsiloksan
PMHS	Polimetilhidrosiloksan
PÜ	Poliüretan
SEM	Scanning Electron Microscopy
SNK	Selüloz Nano Kristalleri
SPK	Sert Poliüretan Köpük
s-SNK	Silanlanmış Selüloz Nano Kristalleri
TGA	Thermogravimetric Analysis
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Crystallography

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Sert poliüretan köpük üretimi (laboratuvar ölçekli) [10]	4
Şekil 2.2 (a) esnek (a) ve (b) sert köpük yapılarının SEM görüntüsü [11].....	4
Şekil 2.3 Polieter ve poliester polioller[10]	6
Şekil 2.4 HFO 1336mzz-Z ve siklopentan yapısı	13
Şekil 2.5 Sert poliüretan köpüklerde ısı iletme katkı sağlayan faktörler [1]	14
Şekil 3.1 Ağaçtan selüloza hiyerarşik yapı [35]	17
Şekil 3.2 Selüloz molekülleri içinde ve arasında oluşan hidrojen bağları [34] ...	19
Şekil 3.3 Nanoselüloz yapılarına uygulanan çeşitli yüzey modifikasyonları [36]	20
Şekil 3.4 Sililasyon işlemi	21
Şekil 3.5 Polimetilhidrosiloksan (PMHS) kimyasal yapısı	22
Şekil 4.2 (a) Poliöl tartımı, (b) SNK ve poliölün karışma işlemi, (c) köpük kalıbı	25
Şekil 4.3 Kurlenme tamamlandıktan sonra kalıptan çıkarılmış olan sert poliüretan köpük (SPK)	26
Şekil 5.1 Ham SNK FT-IR ATR spektrumu	27
Şekil 5.2 PMHS ve s-SNK FT-IR spektrumu karşılaştırması	28
Şekil 5.3 SNK ve s-SNK FT-IR spektrumları karşılaştırması	29
Şekil 5.4 SNK'nın DSC diyagramı.....	30
Şekil 5.5 s-SNK'nın DSC diyagramı	31
Şekil 5.6 SNK'nın DT/TGA diyagramı	32
Şekil 5.7 s-SNK'nın DT/TGA diyagramı.....	33
Şekil 5.8 SNK Raman analizi sonucu	34
Şekil 5.9 s-SNK Raman analizi sonucu.....	35

Şekil 5.10 SNK ve s-SNK yapılarının XPS genel tarama spektrumları.....	36
Şekil 5.12 SNK'nın C 1s yüksek çözünürlüklü taraması.....	38
Şekil 5.13 s-SNK'nın O 1s yüksek çözünürlüklü taraması.....	39
Şekil 5.14 s-SNK'nın C 1s yüksek çözünürlüklü taraması	40
Şekil 5.15 s-SNK'nın C 1s yüksek çözünürlüklü taraması	41
Şekil 5.16 SNK ve s-SNK XRD diyagramları	42
Şekil 5.17 SNK yüzey temas açısı ölçümü (2 tekrar verilmiştir.)	43
Şekil 5.18 s-SNK yüzey temas açısı ölçümü (2 tekrar verilmiştir.)	43
Şekil 5.19 Viskozite ölçümlerinin karşılaştırması	44
Şekil 5.20 Referans ve kompozit SPK numunelerinin ışık mikroskobu ile hücre boyutu görüntüleri (a. Referans 50x, b. SPK2,0 50x, c. sSPK2,0 50x, d. sSPK2,0 100x büyütme).....	46
Şekil 5.21 Referans ve kompozit SPK numunelerinin FEG-SEM ile hücre boyutu görüntüleri (a. referans, b. SPK2,0, c. sSPK2,0, d. sSPK2,5).....	47

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Çeşitli üçüncül amin katalizörler ve kullanım alanları.....	9
Tablo 4.1 SPK kompozit bileşenleri (toplam bileşen ağırlığı 450 g)	24
Tablo 5.1 SNK ve s-SNK katkısı ile üretilen SPK kompozitlerin ortalama hücre boyutu değerleri	45



Sert Poliüretan Köpüklerin Isıl Yalıtım Özelliğine Yüzey Modifikasyonu Uygulanmış Selüloz Nano Kristallerin Etkisinin İncelenmesi

Oğuler SAZCI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Çağatay ELİBOL

Sunulan çalışmada; çekirdeklenmeyi arttırıcı ajan kullanımı ile sert poliüretan köpüklerin (SPK) ısı iletim katsayısının düşürölmesi sağlanmıştır. Köpük içerisindeki hücre boyutunun düşürölmesi ve dolayısı ile ışı nım ile ısı iletimin azaltılması sonucunda SPK'ların toplam ısı iletim katsayısı düşürölmüştür. Bu amaçla çekirdeklenmeyi arttırıcı katkı olarak selüloz nanokristaller (SNK) kullanılmıştır. Kompozit köpük üretimi sırasında katkı ve matris ara yüzey uyumunun arttırılması için SPK'larda yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeye benzer özellikli polimetilhidrosiloksan (PMHS) kullanılarak SNK yüzeylerine modifikasyon uygulanmıştır. Hızlı ve düşük maliyetli bu yüzey modifikasyonu ile, SNK'ların su ile yüzey temas açısı yaklaşık 21°'den 136°'ye çıkarılarak hidrofobiklik kazandırılmıştır. Buna ek olarak, modifiye edilmemiş SNK ile modifiye SNK'ların termal özellikleri DSC, DT/TGA; kimyasal özellikleri ise FT-IR, Raman ve XPS; kristallik derecesi ise XRD analizleri ile belirlenmiştir. Literatürdeki eksiklikler göz önüne alınarak yapılan bu karakterizasyon çalışmaları ile, PMHS kullanılarak SNK yüzeylerine uygulanan silanlama işleminin selülozun kimyasal yapısına etkisi incelenmiştir. Son olarak modifiye ve ham SNK

yapılar; %0,5, %1, %1,5, %2 ve %2,5 oranlarında poliöl içerisine katılmış ve kompozit sert poliöretan köpöklör üretilmiştir. Üretilen bu köpöklörün termal iletkenlik ölçömleri, hücre boyutu ve yoğunluk analizleri yapılmıştır. Hem ham SNK hem de modifiye SNK yapıların ısıl iletkenlik katsayısında düşüş sağlanmıştır. Silanlanmış SNK yapının, arttırılmış ara yüzey uyumu neticesinde ısıl yalıtımı daha fazla arttırması ve aynı zamanda poliöl ile karıştırıldığında viskoziteyi daha az yükseltmesi sebebiyle ham SNK'ya göre daha performanslı olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sert poliöretan köpöklör, ısıl iletkenlik, selöloz nanokristaller, nanokompozit, yüzey modifikasyonu



Investigation of The Effect of Surface-Modified Cellulose Nanocrystals on The Thermal Insulation Properties of Rigid Polyurethane Foams

Oğuler SAZCI

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. Çağatay ELİBOL

In this study; The thermal conductivity coefficient of rigid polyurethane foams (SPK) has been reduced by the use of nucleation enhancing agent. As a result of reducing the cell size in the foam and thus reducing the thermal conductivity by radiation, the overall thermal conductivity of the CMBs was reduced. For this purpose, cellulose nanocrystals (SNK) were used as nucleation-enhancing additives. During the production of composite foams, SNK surfaces were modified by using polymethyl-hydro siloxane (PMHS), which is similar to the surfactant commonly used in SPKs, to increase the additive and matrix interfacial compatibility. With this fast and low-cost surface modification, the surface contact angle of SNKs with water was increased from approximately 21° to 136°, thereby providing hydrophobicity. In addition, the thermal properties of unmodified SNK and modified SNKs are DSC, DT/TGA; chemical properties are FT-IR, Raman, and XPS; The degree of crystallinity was determined by XRD analysis. With these characterization studies, taking into account the deficiencies in the literature, the effect of silanization applied on SNK surfaces using PMHS on the chemical

structure of cellulose was investigated. Finally, modified and unmodified SNK structures; 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, and 2.5% were added to polyol and rigid polyurethane foams were produced. Thermal conductivity measurements and cell size analyzes of these foams were made. The thermal conductivity coefficient of both unmodified SNK and modified SNK structures decreased. It has been determined that the silanized SNK structure is more performant than the raw SNK, as it increases the thermal insulation more as a result of the increased interface compatibility and at the same time increases the viscosity less when mixed with polyol.

Keywords: Rigid polyurethane foams, thermal conductivity, cellulose nanocrystals, nanocomposite, surface modification

1.1 Literatür Özeti

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen literatür incelemesinin neticesinde aşağıdaki bulgular edinilmiştir.

Sert PÜ köpüğün ısı yalıtım özelliklerinden üç ısı iletimi olgusu K- faktörü olarak gösterilen genel termal iletkenlik ile açıklanmaktadır. Bu ısı iletim olgularından biri olan ısı ışınım katsayısı; köpük yoğunluğu, hücre duvarları sayısı ve hücre boyutu ile bağlantılıdır [1].

Yüzey aktif maddeler, polimerizasyon sırasında hızla büyüyen hücrelerin birleşmesini önlemektedir. Hücre birleşmesi, bu etki olmadan köpüğün tamamen çökmesine neden olmaktadır [2].

Hidrofloroolefin (HFO) şişirici ajanlar hidrokarbon esaslı şişirici ajanlara kıyasla daha iyi ısı yalıtım özellikleri göstermeleri ve ayrıca yanıcılığının olmaması sebeplerinden dolayı endüstriyel uygulamalarda yüksek performans sağlamaktadır. Fakat birim miktar maliyetinin yüksek olması nedeniyle maliyetin ön plana çıktığı uygulamalarda tercih edilememektedir [3].

Silan ajanları ile yapılan yüzey modifikasyon işlemleri son zamanlarda çok ilgi çekmektedir. 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve 3-2-(2 aminoetilamino) etilamino propil-trimetoksisilan (TAMS) en çok tercih edilen silanlayıcı ajanlardır [4], [5].

Lin ve ark. ahşap yüzeyine polimetilhidrosiloksan (PMHS) ile silanlama işlemi yapmışlar ve yüzeyin hidrofobik hale geldiğini göstermişlerdir [6].

You ve ark. ise selüloz nanokristal (SNK) yüzeyine PMHS ile modifikasyon yapılabileceğini göstermişler ve su ile yüzey temas açısı ölçümlerinde yaklaşık 140° değerini elde etmişlerdir. Böylece SNK yüzeyine hidrofobik özellik kandırmışlardır [7].

Fakat literatürde, SNK yüzeyine PMHS ile yapılan modifikasyon çalışmaları ve modifikasyon mekanizmasına ait bilimsel bulguların yetersiz olduğu görülmüştür. Bu konuda SNK yüzeyine yapılmış olan modifikasyona ait tek bir çalışma mevcuttur. You ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, SNK yüzeyine PMHS'nin kovalent olarak bağlanma mekanizması açıklanmıştır. Ancak yapılmış olan karakterizasyon çalışmalarının bağlanma mekanizmasını yeterli düzeyde açıklayamadığı belirlenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Doğal ve yaygın olarak bulunan selülozdan elde edilen selüloz nano kristalleri çok fonksiyonlu bir biyopolimerdir. Bu çalışma ile birçok alanda yalıtım malzemesi olarak kullanılan sert poliüretan köpüklerin ısı iletkenliği düşürülerek ısı yalıtım kabiliyetinin artırılması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda selüloz nano kristalleri çekirdeklenmeyi artırıcı katkı olarak kullanılmıştır. Ayrıca bu SNK yapıları polimetilhidrosiloksan ile silanlanarak matris ile ara yüzey uyumunun geliştirilip çekirdeklenme etkisinin artırılması, dolayısı ile ısı iletiminin düşürülmesi amaçlanmıştır. Daha yüksek maliyetli şişirici ajanlar yerine daha düşük maliyetli SNK ajanlar kullanılarak ısı yalıtımında iyileşme sağlanması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

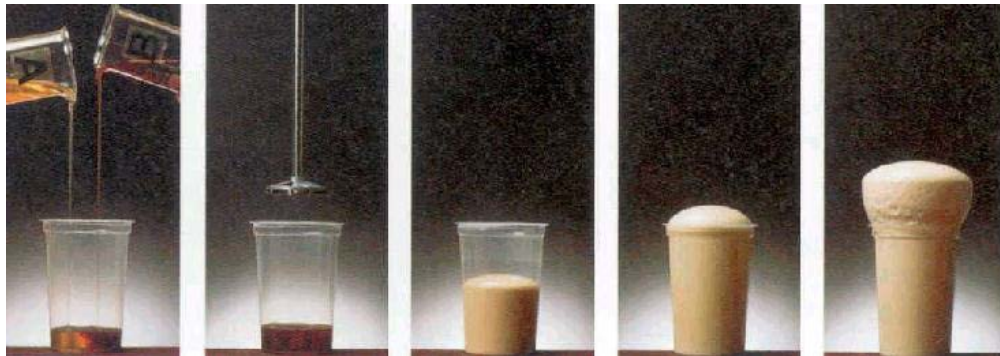
SNK, yüzeyinde bulunan hidroksil grupları sebebiyle yüksek yüzey enerjisine sahip bir nano malzemedir. Yüksek yüzey enerjisi nedeniyle sert poliüretan köpük (SPK) üretimi sırasında çekirdeklenmenin arttırılabilmesi mümkün olabilmektedir. Bu özellik yardımıyla SPK içinde daha düşük hücre boyutu elde edilmektedir. Elde edilen düşük hücre boyutu ısı iletimi azaltabilmekte ve böylece köpük malzemenin genel ısı iletim katsayısı düşürülebilmektedir. Yüzeyin PMHS ile silanlanarak hidrofobik hale getirilmesi ve matris içindeki dağılımının arttırılması yoluyla, SNK'nın mevcut hücre küçültme etkisini daha da arttırılabileceği öngörülmüştür.

2 SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLER

2.1 Giriş

Sert poliüretan köpükler; özellikle buzdolabı ve çeşitli endüstriyel ürünlerde yalıtım uygulamalarında yaygın olarak kullanılabilen termoset malzeme sınıfını temsil eder. Bu spektrum içinde kapalı hücreli sert köpükler, uygun düşük ısı iletkenlik değerlerde ile genişletirildiklerinde mükemmel ısı yalıtım özelliklerinden dolayı önemli bir alt kategoridir. Bu önemine rağmen sert poliüretan köpükler, onları çeşitli endüstriyel uygulamalarda arzu edilen bir seçenek haline getiren ek avantajlara da sahiptir. Yüksek mekanik mukavemetleri, güçlü yapışma eğilimleri ve iyi işlenebilirlikleri en önemli avantajlarıdır[8], [9]. Bu üçünün kombinasyonu, sert poliüretan köpüğün kullanımının eşsiz olduğu sandviç paneller ve buzdolapları gibi ürünlerde belirginleşmektedir. Köpükler, son derece karmaşık şekil ve formlara sahip kalıplarda bile üretilebilmektedir. Köpük yapımında ilk aşama; poliöl ve izosiyanattan oluşan iki düşük viskoziteli sıvının karıştırılması ve dökülmesidir [10].

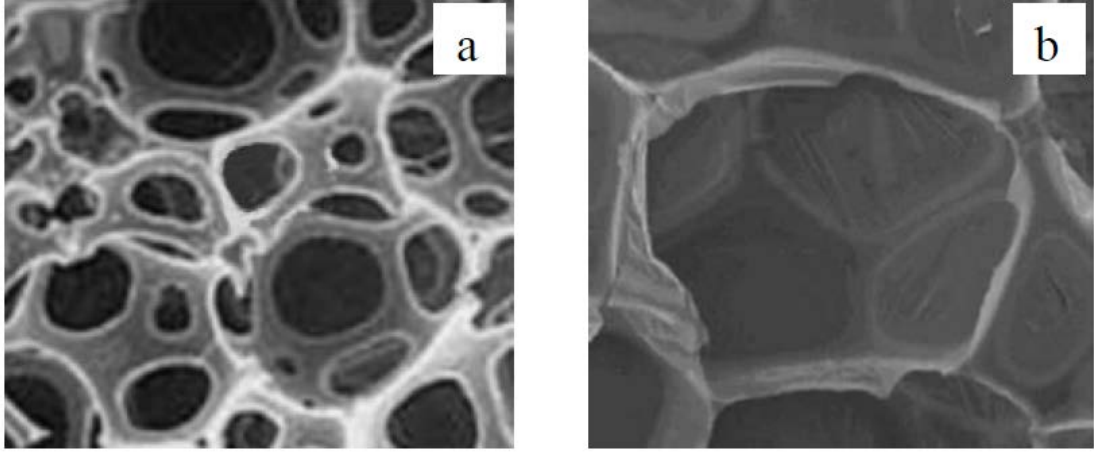
Reaksiyona giren kütle, 5-20 saniye sonra kremsi bir görünüm alır ve bu görüntü gaz kabarcığı çekirdeklenmesinin gerçekleştiğini gösterir. 30-120 saniye sonra köpük yükselerek son şeklini almaktadır. Son olarak, birkaç dakikadan birkaç saate kadar süren bir kürlenme aşaması olduğu da düşünülmelidir [10]. Bu süreç şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Sert poliüretan köpük üretimi (laboratuvar ölçekli) [10]

2.2 Poliüretan Köpük Çeşitleri

Düşük yoğunluklu esnek köpükler, düşük yoğunluklu sert köpükler ve yüksek yoğunluklu esnek köpükler, oluşturulabilecek üç tip köpüktür. Esnek ve sert köpük yapısı şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 (a) esnek (a) ve (b) sert köpük yapılarının SEM görüntüsü [11]

2.2.1 Düşük Yoğunluklu Esnek Köpükler

Yoğunluğu 10 ile 80 kg/m³ arasında olan, açık ve hafif çapraz bağlı hücrelerden oluşan malzemelerdir. ‘Slabstock’ veya ayrı ayrı kalıplanmış pedler şeklinde esnek köpükler üretilmektedir. Açık hücre yapılı, yarı sert versiyonları da mevcuttur ancak kimyasal bileşimleri farklıdır [11], [12].

2.2.2 Düşük Yoğunluklu Sert Köpükler

Kapalı hücreli, yüksek çapraz bağlı polimerlerdir. Her bir hücrenin içinde hasar görmemiş duvarları olduğundan gaz hareketini imkânsız hale getirmektedirler. Bu malzemeler, olağanüstü ısı yalıtım özelliklerini ağırlıklarına göre sağlam bir yapıyla birleştirmektedir. Bu köpükler, en az %90 kapalı hücrelere ve 30 kg/m³e eşit veya daha fazla yoğunluğa sahip olmalıdırlar [11], [12].

2.2.3 Yüksek Yoğunluklu Esnek Köpükler

Yoğunluğu 100 kg/m³’ten büyük olanlardır. Mikroselüler elastomerler ve kalıplanmış kendiliğinden kabuklanan köpükler bu sınıfa dahildir. Hücresel bir

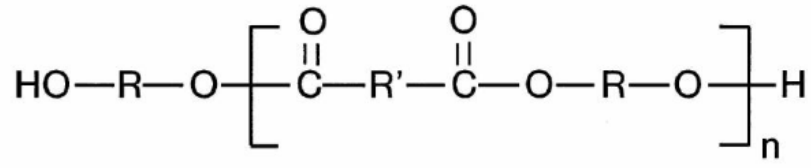
çekirdeğe ve nispeten yüksek yoğunluğa sahip parçalar, kendi kendine kabuk oluşturma veya entegre yüzey köpüğü teknikleri kullanılarak yapılmaktadır [13].

Mikroselüler elastomerler genellikle kapalı hücrelilerdir ve $400-800 \text{ kg/m}^3$ aralığında bir yoğunluğa sahiptirler. Kendiliğinden kabuklaşan köpükler ve mikro-hücreli elastomerler en yaygın olarak ulaşım araçlarının döşemelerinde, yapı malzemeleri yalıtımında, ayakkabı sektöründe kalıp parçalarında kullanılmaktadırlar. Büyük köpük blokları üretebilmek için yüksek miktarlarda poliüretan oluşturulmaktadır, bunlar daha sonra dilimlenir ve ısı yalıtımı için çeşitli uygulamalarda kullanılırlar [12].

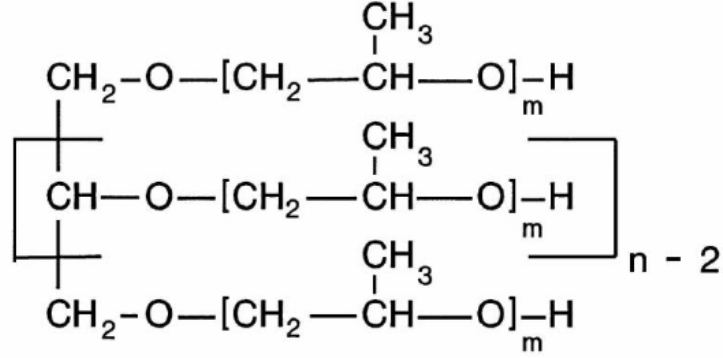
2.3 Poliüretan Hammaddeleri

2.3.1 Polioller

İzosiyanatlar; hidroksilik, karboksilik ve amin grupları gibi aktif hidrojenlere sahip olup herhangi bir molekül ile reaksiyona girebilmektedir. Sert köpükler için, birincil ve ikincil hidroksil grubu içeren polieter polioller büyük öneme sahiptir, bunu daha eski uygulamaya sahip olan polyester polioller takip etmektedir [14]. Her ikisi de, hidroksil işlevselliği ve moleküler ağırlık söz konusu olduğunda, polieter poliollerin açık farkla en geniş olası moleküler yapı çeşitliliğini sağladığı şekil 2.3 ile temsil edilmektedir. Şekil 2.3'te sırasıyla dal (branch) başına alkoksitlerin sayısı ve poliölün dallarının sayısı m ve n harfleri ile ifade edilmiştir. Tipik olarak poliölün "işlevselliği" olarak adlandırılan bu son özellik, alkoksilasyon için kullanılan ilk başlatıcı moleküle bağlı olarak 2 ile 8 arasında değişebilmektedir. Esnek köpük poliollerinin aksine, sert köpük poliolleri, başlatıcı molekülün ilk haline kıyasla nispeten küçüktür. Bunun nedeni çapraz bağlama ve üre çökeltme yoluyla elde edilen sert köpüğün nihai yüksek sertlik gereksinimidir. Sonuç olarak, başlatıcının moleküler ağırlığı bazen toplam poliöl moleküler ağırlığının %70'i kadar yüksek olabilmektedir [15]. Başlatıcının karakteri böylece katı köpük oluşumu sırasında poliölün performansına yansımaktadır.



Polieter polioli



Poliester polioli

Şekil 2.3 Polieter ve poliester polioller[10]

Sert köpük uygulamaları için polyester polioller neredeyse her zaman aromatik kökenlidir ve hammadde kaynağı açısından karakterize edilmektedir. Fitalik anhidrit (FA), dimetil tereftalat (DMT) veya polietilen tereftalat (PET) geri dönüşümü; etilen glikol, dietilen glikol veya trioller ve pentaeritritol gibi daha yüksek fonksiyonel kimyasalların yoğunlaştırılmasıyla üretilmektedirler. Bu kısımlar Şekil 2.1’de sırasıyla R' ve R ile temsil edilmiştir[14]. Polyester polioller, nispeten düşük maliyetleri ve ayrıca köpüğe gelişmiş alevlenebilirlik performansı veren aromatik gruplarının mevcudiyeti nedeniyle sert poliüretan köpük üreticileri tarafından daha fazla ilgi görmeye başlamışlardır[16].

2.3.2 İzosiyanatlar

Poliol, su ve formülasyonun diğer bileşenlerinden fonksiyonel gruplarla reaksiyona girmek için ihtiyaç duyulan NCO grubunun kaynağı izosiyanat tarafından sağlanmaktadır. Günümüzde endüstride kullanılan her izosiyanatta en az iki izosiyanat grubu bulunmaktadır.

İzosiyanatların kimyasal etkilerini bilmek önemlidir. Poliöl/izosiyanat oranı, ürünün hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini kısmen belirler. İzosiyanatlar genellikle polimere sertliğini veren bileşenlerdir.

Üç ana izosiyanat kategorisi; aromatik, alifatik ve siklo-alifatik izosiyanatlardır. Sert poliüretan köpükler için kullanılan izosiyanatın %95'inden fazlası, artan reaktiviteleri ve avantajlı ekonomileri nedeniyle aromatik izosiyanatlardan oluşmaktadır. Toluen diizosiyanat (TDI), geçmiş dönemlerde kullanılan ana izosiyanattı, ancak bu 1960'larda difenilmetan diizosiyanatlar (MDI) ve bunların polimerik yan ürünleri (pMDI) ticari olarak sunulduğunda değişmiştir. O zamandan beri, MDI ve pMDI üretiminde çok önemli bir kapasite artışı yaşanmıştır. 1984'ten bu yana, MDI/pMDI, küresel kullanım açısından TDI'yi geride bırakmıştır.

İzosiyanatlar; poliöl moleküllerinin bağlanması ve köpüğe sertliği ve ısı direnci veren üre bağlarının üretilmesi dahil olmak üzere sert poliüretan köpük malzemelerde çeşitli işlemlere sahiptir. Ayrıca su ile reaksiyona girerek köpürme için iyi bir gaz olan CO₂ üretmektedirler. İzosiyanatların % NCO konsantrasyonu, işlevselliği, viskozitesi ve asitliği, onun tanımlayıcı özellikleri olmaktadır. Ayrıca asitlik, reaktiviteyi değiştirme kapasitesine sahip önemli bir bileşendir.

Aromatik diizosiyanatlar, alifatik diizosiyanatlardan daha reaktif olduklarından, alifatik diizosiyanatlar tarafından oluşturulan poliüretan köpüklerin daha sert olduğu bilinmektedir. Alifatik izosiyanatlar, polimerik izosiyanatlardan daha yüksek oksidatif stabiliteye sahip olsa da, MDI ve TDI daha zayıf oksidatif stabiliteye sahiptir.

Yüksek dirençli, yarı esnek ve mikro hücreli köpükler, çeşitli metilen difenil diizosiyanat (MDI) türleri kullanılarak üretilmektedir. Di, tri ve daha yüksek fonksiyonelliğe sahip poliizosiyanatlar, poliamin karışımının fosgenasyonundan kaynaklanan damıtılmamış reaksiyon karışımında farklı oranlarda mevcut bulunmaktadır. Viskoziteleri, fonksiyonellikleri ve reaktiviteleri sayesinde polimerik MDI'ler birbirinden ayırt edilebilmektedir. Ek olarak, polimerik MDI ve TDI harmanları da kullanılmaktadır.

2.3.3 Katkı Maddeleri

Gazı köpük içinde verimli bir şekilde yalıtım için gaz üretildiğinde köpük duvarın yeterince sağlam olması gerekir. Şişirme ajanları, katalizörler, yüzey aktif maddeler ve çapraz bağlama ajanları gibi bazı katkı maddeleri sadece küçük miktarlarda dahil edilmesine rağmen, köpürtme prosesi için çok önemlidirler [17].

2.3.3.1 Katalizörler

Poliüretan yapma sürecinde, katalizörler çok önemlidir, çünkü hem polimerin nihai özelliklerini hem de zincir uzamasına, zincir yayılmasına ve çapraz bağlanmaya yol açan kimyasal işlemlerin gerçekleşme hızlarını etkilemektedir [18].

Tepkimeyi hızlandırmanın yanı sıra, zincir yayılma süreci (esas olarak hidroksil-izosiyanat tepkimesi) ile köpürme tepkimesi arasında doğru bir denge oluşturmak için katalizörler kullanılmaktadır.

Polimerin yeterli bir şekilde "kürlenmesi" için gerekli işlemlerin tamamlanması, katalizörlerin oynadığı bir diğer önemli roldür.

Üçüncül aminler ve metal katalizörler, özellikle kalay katalizörler, en sık kullanılan iki tip katalizördür. İzosiyanat-hidroksil ve izosiyanat-su reaksiyonları, üçüncül aminler tarafından katalize edilir. Üçüncül amin katalizörlerinin kimyasal yapısı ne kadar etkili olduklarını etkiler; genel olarak, aminin bazikliği ve amino nitrojenin sterik koruması azaldıkça verimlilik artmaktadır. Trietilendiamin, N-alkil morfolinler, N,N,N',N' Tetrametiletilediamin, N,N,N',N'-Tetrametil-1,3 Butandiamin, N,N'-ikameli piperazinler ve dialkilanolaminler bunlardan birkaçını teşkil etmektedir (Tablo 2.1). Ayrıca bu üçüncül aminler en çok kullanılan üçüncül amin katalizörleri olmaktadır [19].

İzosiyanat-su üfleme arasındaki reaksiyon üzerinde bir etkileri olmasına rağmen, jelleşme katalizörleri olarak organometalik katalizörler kullanılmaktadır. Organociva ve organokurşun katalizörler de kullanılmasına rağmen, organokalaylar en popüler organometalik katalizörlerdir. Hızlı kürlenme ve jelleşmeye karşı mükemmel seçicilik ile uzun bir çalışma periyodu sağladıkları için

civa katalizörleri elastomerler için mükemmeldir. Buna rağmen sert sprey köpüklerde kurşun katalizörler sıklıkla kullanılmaktadır [18], [19].

Tablo 2.1 Çeşitli üçüncül amin katalizörler ve kullanım alanları

Katalizörler	Kullanım alanları ve Özellikleri
N, N-Dimetetilatanolamin	Ucuz, esnek ve sert köpüklerde Sert ester için asit temizleyici Yangın geciktirilmiş köpükler
N, N-Dimetilsikloheksilamin	Sert köpükler Ucuz ve şiddetli koku
Bis (N, N-Dimetilaminoetil) eter	Esnek üfleme katalizörü Yüksek esnekliğe sahip ve soğuk kalıplanmış köpüklerde
N, N, N',N',N''- Pentametildietilenetriaminy	İzosiyanürat levha stoğu ve kalıplanmış sert köpükler İyi şişirme katalizörü
1,4-Diazabisiklo [2,2,2]oktan	Yüksek performanslı amin jelasyon katalizörü
2-(2-Dimetilaminoetoksi) etanol	Düşük yoğunlukta kullanılan reaktif katalizör Ambalaj köpükleri
2-(2-Dimetilaminoetoksi) etil metil-amino) etanol	Yüksek esneklik ve esnek köpüklerde kullanılan düşük kokulu üfleme katalizör Düşük Vinil lekelenmesi

Tablo 2.1 Çeşitli üçüncül amin katalizörler ve kullanım alanları (devamı)

N, N', N'- Tris (3dimetilaminopropil)	Sert poliüretanlarda kullanılan düşük kokulu reaktif katalizör
Hekzahidrotriazin	Yüksek dirençli köpüklerin üretimi
Dimorfolinodietileter	Tek bileşenli ve dolgu köpüklerde kullanılır Düşük kokulu katalizör
N, N-Dimetilbenzilamin	Tek bileşenli köpüklerde ve sızdırmazlık maddelerinde kullanılan düşük kokulu katalizör

Sert poliüretan köpük katalizörleri olarak üçüncül aminler, aromatik aminler, kuaterner amonyum tuzları, alkali metal karboksilatlar ve organo-kalay bileşikleri dahil olmak üzere çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır [20]. Bu maddelerin katalitik aktiviteleri, aktif bölgede destekleyici bir rol oynayan sterik engel ile, esas olarak ise baziklikleri tarafından belirlenmektedir [20]. Örneğin, poliol formülasyonundaki artık asidik kimyasallar, üçüncül aminlerin etkisini azaltmaktadır. Yalnızca asitle bloke edilmiş amin katalizörünün aktif amin vermek üzere köpürme sırasında ayrışmasından sonra aktif hale gelen "gecikmeli etki" katalizörleri ile bu etki başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu katalizörler, formik asit tuzları olarak kullanıldıklarında, ancak daha yüksek bir sıcaklıkta bozunduktan sonra aktif hale gelmektedirler. Güçlü bir jelleşme ve trimerizasyon aktivitesine sahip oldukları, bir şekilde pürüzsüz köpük yükselme profilini korudukları için, kuaterner amonyum tuzları sıklıkla kullanılmaktadır[11]. Alkali metal karboksilatlar trimerizasyon ve sertleştirme için güçlü katalizörlerdir. Daha yumuşak yükselen oran profilleri sunarken, daha yüksek moleküler ağırlıklı karboksilatlar, belirli bir katalitik etki sağlamak için yüksek oranlarda eklenmesi gerekmektedir.

2.3.3.2 Yüzey Aktif Maddeler

Poliüretan köpüklerin üretiminde noniyonik silikon bazlı yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddeler genel olarak daha düşük yüzey gerilimi, uyumsuz bileşenlerini emülsiyon haline getirmek, karıştırma sırasında kabarcıkların çekirdeklenmesini teşvik etmek, hücre duvarlarını inceltme, köpüğü stabilize etmekte ve köpük reaksiyonuna eklenen veya köpük reaksiyonu sırasında oluşan herhangi bir katının köpük önleyici etkisine karşı koymaktadır [2], [21].

Yüzey aktif maddelerin oynadığı en önemli rol, hücre duvarlarının stabilitesini sağlamaktır. Bu durum sayesinde sürfaktanlar, polimerizasyon yoluyla kendi kendini desteklemek için yeterli güce ulaşana kadar hızla büyüyen hücrelerin birleşmesini önlemektedir. Hücre birleşmesi, bu etki olmadan köpüğün tamamen çökmesine neden olmaktadır [2].

Polidimetil siloksan-polieter kopolimerleri, poliüretan sektöründe en sık kullanılan yüzey aktif maddelerdir. 1950'lerin sonlarından beri, diğer organik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin yerini çoğunlukla "silikon yüzey aktif maddeleri" almıştır. Bunun nedeni kısmen, geleneksel organik yüzey aktif maddeler için sadece 30 dyne/cm'ye karşılık yüzey gerilimlerini yaklaşık 20 dyne/cm'ye indirebilmeleridir.

Si-O-C veya Si-C bağları yoluyla aynı esnek -O-Si-O-Si- omurgasına aşılanmış polieter zincirleri ile kombinasyon halinde olansiloksan yüzey aktif maddelerin yüzey aktif özellikleri, yüksek moleküler ağırlıklı metil açısından zengin bölgelerden kaynaklanmaktadır.

Silikon yüzey aktif maddeler genellikle poliol formülasyonlarına %0.4 ila %2.0 (ağ.) arasında değişen konsantrasyonlarda eklenmektedir. Moleküler yapı, çeşitli köpük sistemlerinin benzersiz işleme gereksinimlerine uyacak şekilde polidimetilsiloksan omurgasının uzunluğu ve bileşiminin yanı sıra asılı polieter zincirlerinin miktarı, uzunluğu ve bileşimi değiştirilerek ayarlanabilmektedir [22]. Sert köpük için yüzey aktif maddeler tipik olarak molekül başına 10 ila 50 Si birimine sahipken, polieter zincirlerinin ortalama moleküler ağırlığı 400 ila 1500 g/mol arasındadır [22].

Polisiloksan/polieter oranı normalde 3/1 ila 10/1 ve etilen oksit seviyesi yaklaşık %50 ila %100 aralığındadır. Yüzey aktif maddenin toplam moleküler ağırlığı 1500 ila 15000 g/mol aralığında değişmektedir. Genel olarak, polisiloksanın moleküler ağırlığı arttığında, sert polioller formülasyonlarındaki yüzey aktivitesi de artmaktadır. Polieterin moleküler ağırlığının artırılması, çözünürlüğü artırırken yüzey aktivitesini azaltır. Sonuç olarak; hücre stabilitesi emülsifikasyon ile birlikte geliştirilebilmektedir. Yüksek etilen oksit içeriği, aynı zamanda yüzey aktivitesini ve akış özelliklerini azaltırken poliollerde çözünürlüğü artırma eğilimindeyken, yüksek propilen oksit seviyesi, izosiyanatlarda çözünürlüğü artırma eğiliminde olmaktadır [23], [24].

2.3.3.3 Çapraz Bağlayıcı ve Zincir Uzatici Kimyasallar

Zincir uzaticılar ve çapraz bağlayıcılar olarak adlandırılan düşük moleküler ağırlıklı hidroksil ve amin sonlu bileşikler; poliüretan elyafların, elastomerlerin, yapıştırıcıların ve ayrılmaz kabuklu ve mikro hücreli köpüklerin polimer morfolojisi için önem teşkil etmektedir [25]–[27].

Üretan sert bölüm alanları, amorf polieter (veya poliester) yumuşak bölüm alanları arasındaki çapraz bağlar olarak işlev görür ve bu malzemelerin elastomerik özellikleri, polimerin sert ve yumuşak kopolimer bölümlerinin faz ayrımından kaynaklanmaktadır.

Birincil polar olmayan, düşük erime noktalı yumuşak bölümler, polar, yüksek erime noktalı sert bölümlerle uyumsuzdur ve bu faz ayrımına neden olmaktadır.

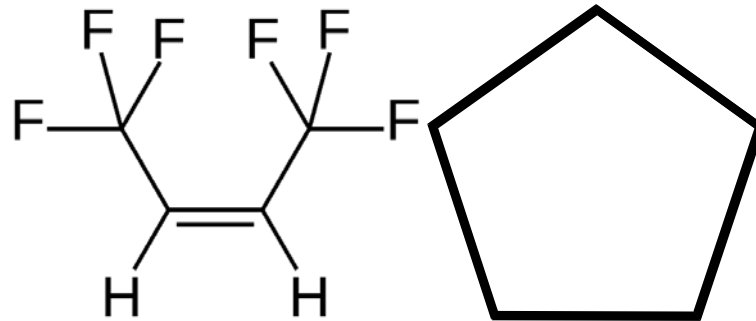
Köpüğün moleküler yapısı ve özellikleri, çapraz bağlama ajanından önemli ölçüde etkilenir. Çapraz bağlama yoğunluğunun, köpük ürünlerinin ne kadar iyi çalıştığı üzerinde doğrudan bir etkisi vardır. Düşük çapraz bağlama yoğunluğuna sahip köpükte daha iyi esneklik ve dayanıklılık görülebilir. Buna karşılık, yüksek çapraz bağlama yoğunluğuna sahip köpüğün sertliği daha yüksektir. İzosiyanatlar ve polieter polioller, özellikle polieter polioller, çapraz bağlanma yoğunlukları ile moleküler ağırlıkları ve fonksiyonellikleri arasında yakın bir ilişkiye sahiptir [28].

İzosiyanat ve zincir uzaticılardan üretilen sert bölümler sert ve hareketsizdir, oysa yüksek moleküler ağırlıklı poliollerden oluşturulan yumuşak bölümler hareketlidir ve tipik olarak sarmal oluşumda bulunmaktadır. Sert bölümlerin yumuşak

bölmelere kovalent bağlanması, polimer zincirlerinin plastik olarak akmasını önleyerek elastomerik esnekliğe neden olmaktadır. Yumuşak bölümlerin bir kısmı, mekanik deformasyonun bir sonucu olarak çözülerek gerilir ve sert bölümler stres yönünde hizalanmaktadır [29]. Yüksek çekme mukavemeti, uzama ve yırtılma direnci değerleri, sert bölümlerin yeniden oryantasyonunun ve bundan kaynaklanan sağlam hidrojen bağının bir sonucudur. Eğilme, termal ve kimyasal direnç özellikleri, zincir uzatıcı seçiminden fazlaca etkilenmektedir. Etilen glikol, 1,4-bütandiol (1,4-BDO veya BDO), 1,6-heksandiol ve sikloheksan dimetanol en önemli zincir uzatıcılardır. Bu glikollerin tümü, iyi faz ayrımı, farklı sert segment alanları ve iyi eriyebilirliğe sahip eritilerek işlenebilir poliüretanlar sağlamaktadırlar [28].

2.3.3.4 Şişirici Ajanlar

Köpüğün yapısı, poliüretanın fiziksel özellikleri ve hücre gazlarının tümü, sert poliüretan köpüklerin ısı iletimini etkilemektedir. Gazlar ve polimer matris yoluyla ısıtım, konveksiyon ve iletimin ısı iletimine katkıları, genel ısı transferine bağlıdır. PÜ köpüklerin küçük hücre boyutu nedeniyle konveksiyonun ısı iletme etkisi göz ardı edilebilmektedir [30]. Yoğunluğun azalmasıyla iletim lineer olarak düşmektedir. ısıtımın ısı transferine katkısı yoğunluğu yaklaşık 28 kg/cm³ olan köpüklerde minimuma ulaşmaktadır. Bu yoğunluğun üzerinde, artan hücre boyutu ile ısıtım ile ısı transferi azalmakta, ancak bu yoğunluğun üzerinde artmaktadır. Düşük yoğunlukta oluşan hücre duvarları ısıtım emmede daha az etkili olmaktadır [31].



Şekil 2.4 HFO 1336mzz-Z ve siklopentan yapısı

Yalıtım uygulamaları için köpük yoğunluğu normalde 30 ila 45 kg/cm³ arasında tutulmakta ve geleneksel yüksek basınçlı köpük üretim prosedürleri kullanılarak

150 μm 'ye kadar küçük hücre boyutları elde edilebilmektedir. Hücre gazı, PU köpüğün genel termal iletkenliğinin en büyük bölümünü oluşturmaktadır. Köpüğü oluşturmak için kullanılan fiziksel şişirme maddesi normalde çeşitli gazlardan oluşan gaz fazının en büyük bileşenidir. Hidrokarbonlar (HC), özellikle pentan izomerleri, günümüzde en sık kullanılan şişirme ajanlarından (Şekil 2.2). Düşük sera etkisi potansiyeline (SEP) ve 0,013 ile 0,015 (W/m.K) arasında termal iletkenliğe sahip olmanın yanı sıra, HC'ler aynı zamanda ucuzdur. Son derece yanıcı olmasına rağmen, PÜ sektörü HC'leri şişirme ajanı olarak güvenli bir şekilde başarıyla kullanabilmekte ve uygulayabilmektedir. Hidro-floroolefinler (HFO), son zamanlarda PÜ sektörü için kullanımı artmaya başlayan yeni bir şişirici ajandır (Şekil 2.4). Bu yeni şişirici ajanlar yanıcı değildirler, sıfır veya düşük ozon tüketme potansiyeli (OTP), SEP'e ve 0,010 ile 0,011 (W/m.K) arasında termal iletkenliğe sahiptir. Bu çevre dostu şişirici maddeler kullanılarak 0,016 ila 0,018 (W/m.K) aralığında ısı iletim değerlerine sahip PU köpükler üretilebilmektedir. HFO şişirici ajanları, ısı yalıtım değerlerinin önemli olduğu, yanıcılığın önemli olduğu durumlarda kullanılır. Kazanılan bu faydalar ile, bu şişirici ajanların daha yüksek maliyetlerini (HC'lere göre) amortismanı sağlanabilmektedir [3].

2.4 Termal İletkenlik Mekanizması

Sert PU köpüğün ısı yalıtım özelliklerinden üç ısı transferi olgusunun; iletim, konveksiyon ve ısı ışıınının sebep olduğu iyi bilinmektedir. Köpüğün yoğunluğu hücre duvarları ve hücre pencereleri üzerindeki malzeme dağılımı ile birlikte bu oluşum, K-faktörü olarak gösterilen genel termal iletkenlik ile açıklanmaktadır (Şekil 2.5) [1].

$$K\text{-faktörü} = \lambda_{\text{gaz iletimi}} + \lambda_{\text{katı iletimi}} + \lambda_{\text{radyasyon}}$$

Şekil 2.5 Sert poliüretan köpüklerde ısı iletme katkı sağlayan faktörler [1]

Birim hacim başına en az ısınım saçan hücre penceresi oluşumu, son derece düşük yoğunluklarda özellikle önemli olmaktadır. Işınım katkısı ve K-faktörü, yoğunluk arttıkça birim hacim başına daha fazla hücre penceresi bulunamayacağından düşmektedir. Bu etki, K-faktör profilindeki artış eğilimini açıklayan polimer

iletimindeki bir artışla daha büyük yoğunluklarda azalmaktadır. Buna benzer olarak, hücre boyutu küçüldükçe ısınımın ısıl iletkenliğe oranı azalmaktadır. Sabit yoğunluk ve hücre gaz miktarına sahip 100 μm 'den küçük hücreler için 1 (mW/m. K)'nin altında değerlere ulaşmaktadır [3].

Polimerin kimyasal yapısı, köpüğün yoğunluğu ve köpüğün hücresel seviyesinde duvarlar ve pencereler arasındaki dağılım, katı matris yoluyla iletimden ne kadar ısı transfer edileceğini etkilemektedir [14], [32]. Köpüğün uzun vadeli boyutsal kararlılığını, izin verilen en düşük köpük yoğunluğu kısıtlamaktadır. Bu nedenle K-faktörünü azaltmak için en ilgi çekici yöntem ısınım ile ısı transferini azaltmak olmaktadır. Polimerin ısınım enerjisini emme kapasitesi, polimerik köpükte ısı iletimine ısınım katkısını etkilemektedir [14], [33]. Poliüretan köpükler, kalın, şeffaf pencereler ve opak duvarların bir kombinasyonundan oluşmaktadır. Hücre boyutu küçüldükçe opak engellerin sayısı artar. Polimerik yapının değiştirilmesi yoluyla veya ısınım enerjisini emecek, yansıtacak veya dağıtacak katkı maddeleri ekleyerek polimerik malzemenin ısınım enerjisiyle etkileşim kapasitesini arttırmak, ısınım ile oluşan ısıl iletimini azaltmak için alternatif bir yöntem olarak görülmektedir. Aynı zamanda polimer matris içerisine çekirdeklenmeyi sağlayıcı ve daha küçük hücre boyutu oluşturabilen katkıların eklenmesi neticesinde ısınım ile ısıl iletimi düşürülebilecektir. Bu yöntem ile şişirici HFO'lar gibi pahalı ajanlar yerine daha ucuz katkıları kullanılması ile K-faktöründe iyileşme sağlanacaktır. Özellikle de doğada yaygın olarak bulunan ve sürdürülebilir katkı maddelerinden olan selülozun hidrolizi ile elde edilen selüloz nano kristallerin (SNK) sert PU köpük içerisinde kullanımı ile bu tez kapsamında ısıl yalıtkanlığın artırıldığı kanıtlanmıştır.

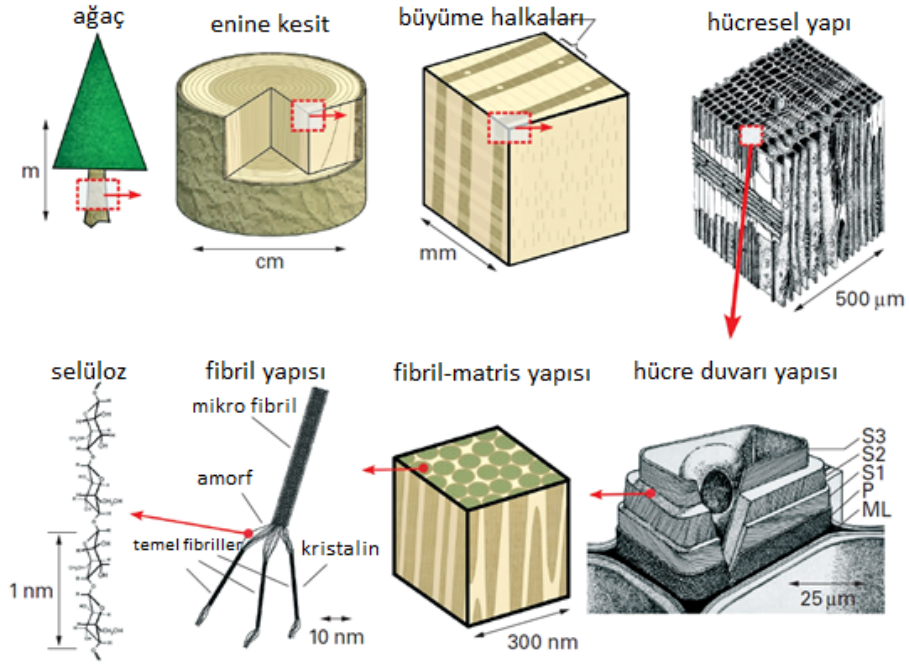
3.1 Selüloz Nano Kristallerin Yapısı ve Özellikleri

Bitkilerden elde edilen doğal lif; lignin, hemiselüloz, mumlar ve özütleyiciler içeren büyük ölçüde yarı kristalli selüloz mikrofibrille güçlendirilmiş amorf matrisler ve doğal olarak oluşan hücresel hiyerarşik biyokompozitlerden oluşmaktadır. Böylece, mikrofibril kümeleri lignoselülozik lifleri oluşturmaktadır. En az malzeme ile maksimum mukavemet elde etmek için bitkilerin yapısı çeşitli selüloz oranlarına sahiptirler. Örneğin, ahşap %40-50 arası selüloz içermektedir.

Petrol dışındaki yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklardan yapılan ürünler daha fazla talep görmektedir. Yeryüzündeki en yaygın polimer olan selüloz hem toksik olmayan hem de biyolojik olarak parçalanabilen en bol yenilenebilir kaynaktır. Alkali özütleme ve ağartma, bitki liflerinden selüloz çıkarmak için kullanılan iki kimyasal işlem örneğidir. Bu doğal olarak oluşan polimerin yarı kristal yapısı ve hiyerarşik dizilimi, nanopartiküllerin yukarıdan aşağıya mekanik veya kimyasal bir dekonstrüksiyon yöntemi kullanılarak elde edilebilmesini mümkün kılmaktadır (Şekil 3.1). Günümüzde hem akademisyenler hem de endüstri nanoselüloza büyük ilgi göstermektedir [34].

Selüloz nanokristaller (SNK) selüloz nanofibril (SNF) ve bakteriyel nanoselüloz (BNS) üç ana türüdür. Tüm türler kimyasal olarak aynıdır, ancak kullanılan hammadde kaynaklarına ve ekstraksiyon tekniklerine göre parçacık boyutu, morfoloji, kristallik ve diğer birkaç özellik açısından farklılık göstermektedirler.

Selüloz, hemiselüloz ve lignin, lignoselülozik biyokütlenin üç ana bileşenidir. Bitkilerin hücre duvarlarında selüloz, toplam malzemenin yaklaşık %35 ila %50'sini oluşturmaktadır. Selobiyoz tekrarlayan zincirine β 1,4-bağlı anhidro-d-glukozlu lineer homopolisakkaritlerden oluşmaktadır.



Şekil 3.1 Ağaçtan selüloza hiyerarşik yapı [35]

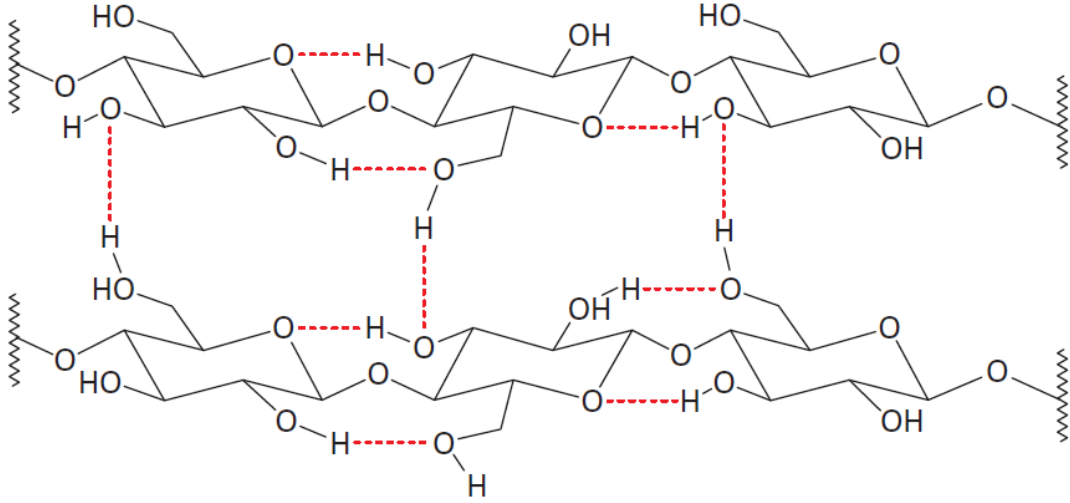
Genellikle selüloz fibrillerinden asit hidrolizi ile üretilen yüksek mukavemetli bir tür olan nanoselüloz, nanokristalin selüloz olarak bilinir ve ayrıca selülozun nanokristal, selüloz nanokristalleri veya selüloz nanofilamentleri (nanowhisker) olarak da bilinmektedir. 2-20 nm çapında ve 100-500 nm uzunluğunda kısa, pirinç benzeri veya çubuk şeklinde bir yapı oluşmaktadır. Ayrıca tamamen, selülozdan oluşmakta ve bu selülozun çoğunluğu, selüloz fibrillerinin asit hidrolizi sonucunda üretilen nano boyutlu kristalize bölgelerden oluşmaktadır. Amorf bölgeler hidroliz edilirken kristalin bileşenler bozulmadan kalmaktadır. Bu ekstraksiyon tekniğine göre, selüloz nanokristalleri kısa çubuk şekline ve yüksek derecede kristallığe sahip olmaktadır.

Bolluk, yenilenebilirlik, yüksek en boy oranı, üstün mekanik özellikler ve biyouyumluluk gibi çekici ve istisnai nitelikleri nedeniyle, nanoselüloz son zamanlarda en önemli yeşil malzemelerden biri haline gelmiştir. Genel olarak nanoyapı formundaki selüloz olduğu anlaşılan nanoselüloz, ayırt edici özelliklerinden dolayı popülerlik kazanan bir malzeme sınıfıdır. Nanoselüloz öncelikle bitkilerden elde edilmekte, ancak bakteri ve alglerde de bulunabilmektedir. Selülozun çoğunluğu amorf ve kristal bölgelerden oluşur ve bu kısımlar kaynağa bağlı olarak değişmektedir.

Nanoselülozda kristallik oranı yüksektir. Nanoselülozun dikkate alınması gereken en kritik özelliklerinden biridir ve kristallik yüzdesi veya derecesi (CrI) olarak ifade edilir. Bir numunenin x-ray kırınımının kristalin kısmının, onun genel kırınım bölümüne oranı, kristallik derecesini belirlemek için kullanılabilir. Nanoselülozun mekanik ve fiziksel özellikleri, bir X-ışını difraktometresi kullanılarak hesaplanan kristallik indeksi tarafından belirlenmektedir.

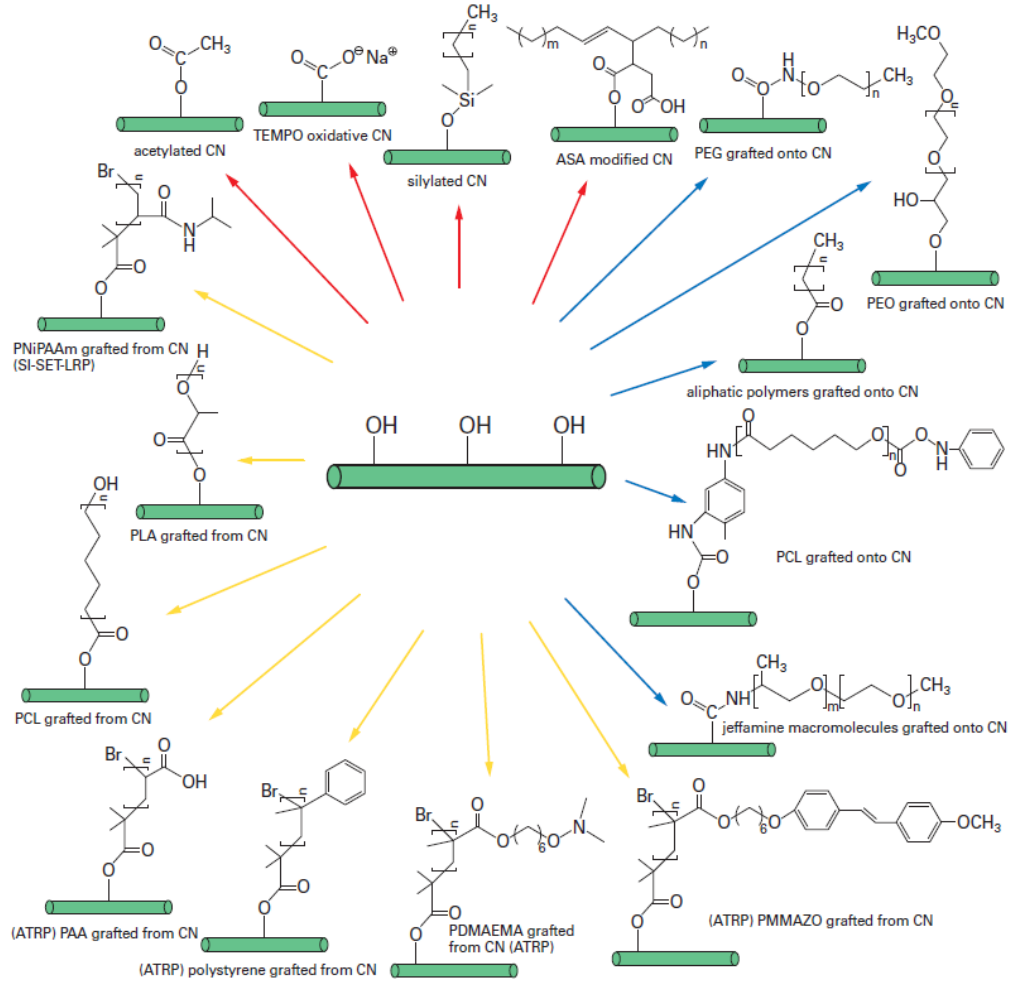
3.2 Yüzey Modifikasyonları

Polimer nanokompozitlerde takviye olarak selüloz nanokristaller, mikrofibril selüloz ve bakteriyel selüloz kullanımı kapsamlı araştırmaların konusu olmuştur. Malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinin, matris içindeki nano dolgunun dispersiyonu etkinliğinden ve nano dolgu-matris ara yüzey uyumunun yeterliliğinden önemli ölçüde etkilendiği iyi bilinmektedir. Doğal hidrofilikliği nedeniyle, nanoselüloz takviyelerinin suda çözünmeyen veya suda dağılmayan polimer matrislerde iyi dağılması zor olmaktadır. Bu kısıtlama esas olarak nanoselülozun suya olan güçlü afinitesinden ve organik çözücülerde kolayca dağılmasının zorluğundan kaynaklanmaktadır. Nano boyutlu ve fibriller mimarileri nedeniyle, selülozik nanopartiküller, artan hidrojen bağ kuvveti sebebiyle topaklanma sergilemektedir (Şekil 3.2). Kovalent ve kovalent olmayan birleştirme yöntemleri kullanılarak, kendi kendine kümeleşmeyi engellemek ve sulu olmayan çözeltilerde etkili dağılımı arttırmak için selüloz nanoparçacıklarının yüzeyine hidrofobik kimyasallar ile modifikasyon yapılabilir. Selüloz nanoparçacıklarının yüzey hidroksil grupları, hidrofobik küçük moleküllerin birleştirilmesi, polimerlerin ve oligomerlerin aşılması ve hidrofobik maddelerin bunlara adsorbe edilmesi gibi çok çeşitli yöntemler kullanılarak kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir. Geliştirilmiş nanodolgu-matris etkileşiminin, matristen dağılmış faza yük aktarımını iyileştirmesi beklenmektedir, bu da malzemenin yük taşıma kabiliyetini iyileştirecektir. Ek olarak, nanoparçacıkların yüzeyi, fonksiyonelleşmeyi arttırmak için de için modifiye edilebilmektedir[34], [36], [37].



Şekil 3.2 Selüloz molekülleri içinde ve arasında oluşan hidrojen bağları [34]

Her anhidroglukoz biriminde üç hidroksil grubu bulunduğundan selüloz, moleküler yapısına göre aktif bir kimyasaldır. Bu nedenle, selüloz reaksiyonlarına öncelikle bu hidroksil grupları neden olmaktadır. Selüloz bir karbonhidrat olduğundan, kimyası esasen alkollerinkine benzer olduğundan esterler ve eterler gibi çok sayıda alkol türevi üretmektedir. Selüloz, üç hidroksil grubu içeren şekerlerle kimyasal özellikleri paylaşmasına rağmen, reaktivitesi trihidrik alkolünki ile karıştırılmamalıdır. Doğal selüloz aslında yüksek moleküler ağırlığa sahip oldukça polimerik bir malzemedir. Heterojen koşullar altında, üç hidroksil grubunun doğal kimyasal reaktivitesi, reaksiyona giren ajanın neden olduğu etkiler ve selülozun supramoleküler yapısından kaynaklanan sterik etkiler, bunların ne kadar reaktif olduklarını etkileyebilmektedir. Fonsiyonel niteliklere sahip SNK'lar üretmek için selülozun hidroksil grupları, çeşitli maddelerle kısmi veya tamamen reaksiyonlara girebilmektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Nanoselüloz yapılarına uygulanan çeşitli yüzey modifikasyonları [36]

Karboksilik asit veya aldehit gibi işlevsellikleri tanıtmak için selüloz oksidasyon işlemlerinden geçirilebilir. En çok kullanılan iki teknik, visinal diollerden aldehitler oluşturmak için periyodat oksidasyonu ve birincil alkollerde seçici olarak karboksilik asitler üretmek için nitroksil bazlı oksidasyondur. Hem yüzey modifikasyonu hem de toplu yaklaşım olarak, selülozun 2,2,6,6-Tetrametilpiperidiniloksil radikali (TEMPO) oksidasyonu popülerlik kazanmıştır. Genellikle, TEMPO'yu geri dönüştürmek için katalitik miktarda TEMPO ile oksidasyonda sodyum hipoklorit veya sodyum klorit gibi ikincil bir oksitleyici kullanılır [36].

Selülozun iyi bilinen esterleşme reaksiyonlarına girme yeteneği, selüloz yüzeylerinin hidrofobikleştirilmesini sağlamak için sıklıkla kullanılmaktadır. Asit anhidritler veya açıl klorürler çoğunlukla selüloz esterleştirme işleminde asetilleyici ajanlar olarak kullanılır.

Karboksilik asitteki OH grubu ile alkoldeki H reaksiyona girerek H₂O oluşturarak ayrılır. Bunun sonucunda selüloz nanopartiküllerinin yüzeyinde ester fonksiyonel grubu oluşur. Bir asetil fonksiyonel grubu COCH₃, asetilasyon işlemi yoluyla selüloz nanoparçacıklarının yüzeyine eklenmektedir.

Asetik anhidrit, sülfürik veya perklorik asit az miktarda bir katalizör varlığında doğal selüloza eklendiğinde, malzemeyi aşamalı olarak selüloz asetat ve selüloz triasetata dönüştürebilmektedir. “Asetik asit yöntemi”, endüstride kullanılan selüloz asetatın büyük bir kısmının üretiminde kullanılır. Bu heterojen proseste selüloz önce asetik asit içinde genişletilir ve daha sonra sülfürik asit veya perklorik asit ile katalize edilirken asetik anhidrit ile asetillendirilmektedir. Sürecin istenmeyen bir yan ürünü olarak asetik asit geri kazanılır.

Sililasyon işlemi, selüloz nanoparçacıklarının yüzeyine ikame edilmiş silil gruplarının veya R₃Si'nin eklenmesini gerektirmektedir. Cam fiber takviyeli polimerlerden yapılan kompozitler için arayüzey uyumlaştırma ajanları olarak birçok farklı organofonksiyonel silan oluşturulmuştur. Bir organosilanın genel formülü (RR'R" SiX) iki fonksiyonel sınıf ortaya koymaktadır. Selüloz substrat ile reaksiyon X fonksiyonel grubunu içerir (Şekil 3.4). Bu nedenle, silikon atomu ile selülozik substrat arasındaki bir bağ, selüloz substratının yerini almaktadır. Kenetleme maddelerinde X ve silikon atomu arasındaki bağlantı X hidrolize edilebilen bir alkoksi, asiloksi, amin veya klor tipi gruptur. Metoksi ve etoksi alkoksi grupları en yaygın olanlardır ve reaksiyon yan ürünleri olarak metanol ve etanol üretmektedirler.

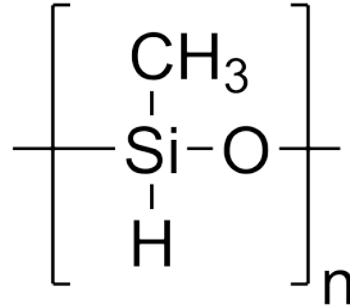


Şekil 3.4 Sililasyon işlemi

3.2.1 Polimetilhidrosiloksan (PMHS) ile Yüzey Modifikasyonu

Selüloz nano kristaller, belirtildiği gibi üstün mekanik özellikler, yüksek en boy oranı, düşük yoğunluk özellikleri sebebiyle nanokompozit uygulamalarında sıklıkla takviye edici olarak kullanılmaktadırlar. Fakat, SNK'nın polar özellikleri ve

polar olmayan polimer ortam veya matrislerle düşük uyumluluğu nedeniyle uygulanabilirliği sınırlıdır. Bu sorunu çözmek için, SNK'lara çeşitli kimyasal yüzey modifikasyonları önerilmektedir. İzosiyanasyon, esterleştirme, sililasyon, oksidasyon ve asilasyon bu modifikasyonlara örnektir.



Şekil 3.5 Polimetilhidrosiloksan (PMHS) kimyasal yapısı

Silanlama ile yapılan yüzey modifikasyonları son zamanlarda popülerleşmiştir. 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve 3-2-(2 aminoetilamino) etil amino propil-trimetoksisilan (TAMS) popüler olan silanlayıcı ajanlardır [4], [5]. Fakat her ne kadar iyi bir hidrofovik yüzey elde edilebilse bile bu silanlayıcı ajanlar ile yapılan modifikasyon işlemi hem uzun sürmekte hem maliyeti yüksek, ayrıca sanayiye uygulanabilirliği düşüktür. Literatürde genellikle ahşap yüzeyine PMHS ile yapılan silanlama işlemlerini görebilmekteyiz [6]. Yapılan bir çalışmada ise SNK'lara uygulanabilirliği kanıtlanmıştır [7]. Ayrıca PMHS'in yapısının, sert poliüretan köpük üretiminde kullanılan PDMS yüzey aktif maddesine benzerliği neticesinde yapılacak olan bu modifikasyon ile kapalı hücre boyutunda düşüşe gidilmesi beklenmektedir (Şekil 3.5). Dolayısı ile ısıtım ile ısı iletimi düşürülerek K-faktöründe iyileşme sağlanması beklenmektedir. Bu çalışma kapsamında SNK'lar PMHS ajanı ile silanlanmıştır. Ardından literatürdeki eksiklik de göz önüne alınarak silanlanmış SNK'ların ayrıntılı analizleri yapılmış ve kovalent olarak SNK yüzeyine bağlandığı kanıtlanmıştır. Elde edilen modifiye SNK'lar çeşitli oranlarda sert poliüretan köpükler içerisine katılarak kompozit köpük malzemeler oluşturulmuştur. Köpük malzemenin termal yalıtımındaki iyileşme analiz edilerek yorumlanmıştır

Tez çalışması kapsamında; birçok alanda yalıtım malzemesi olarak kullanılan sert poliüretan köpüklerin ısı iletkenliği düşürülerek ısı yalıtım kabiliyetinin artırılması üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla; SPK malzemedeki çekirdeklenmeyi artırarak hücre boyutunu küçültebilen SNK yüzeylerin PMHS ile silanlanması incelenmiştir. Böylece daha yüksek maliyetli şişirici ajanlar (HFO gibi) yerine, daha düşük maliyetli SNK yapılar kullanılarak ısı yalıtımında iyileşme sağlanması hedeflenmiştir.

Yukarıdaki hedeflere ulaşabilmek için “DeneySEL Yöntem” başlığı altında; deneySEL çalışmalarda kullanılan malzemeler ve cihazlar ile deneySEL yöntem hakkında bilgi sunulmuştur.

4.1 Malzemeler

DeneySEL çalışmalarda; çekirdekleştirici madde olarak SNK (CelluForce, KANADA), yüzey modifikasyon ajanı olarak PMHS (Mn:1,700-3,200 Da; 176206/Sigma-Aldrich), Karstedt katalizörü (479519 Sigma-Aldrich), yüzey aktif madde ve katalizör içeren polieter ve poliester polioller karışımı (OH değeri: 390 mg/g, DOW), polimerik 4,4-difenilmetandiizosiyanat (pMDI, Wanhua Chemical), siklopentan (CP, LG Chem) ve paraksilen (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

4.2 Ekipmanlar

DeneySEL çalışmalar kapsamında SNK modifikasyonu ve SPÜ köpük kompozit üretimi için; mekanik karıştırıcı, vakumlu etüv, desikatör, vakum pompası, büchner hunisi ve erleni, hassas terazi ve PÜ köpük üretim kalıbı kullanılmıştır.

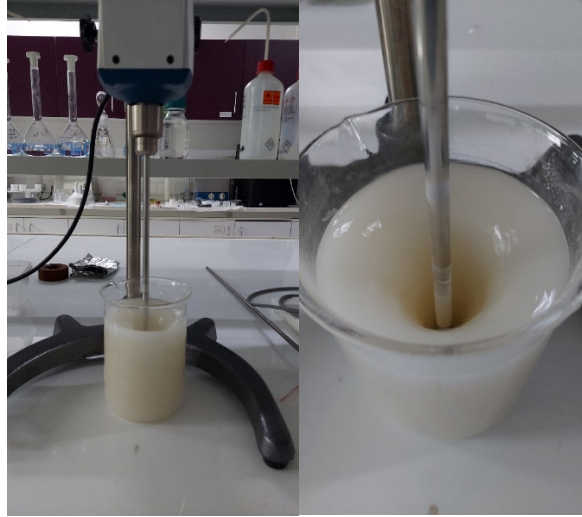
4.3 DeneySEL Yöntem

SNK malzeme cam bir petri kabına alınıp 105°C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Ardından etüvde kurutulmuş SNK yapılar desikatöre konulmuş ve oda sıcaklığına ulaşınca kadar bekletilmiştir. Bu aşamadan sonra ise SNK yapılar, 10 g/L katı sıvı oranında p-ksilen içerisine eklenmiş ve kuvvetli mekanik karıştırma işlemine

tabi tutulmuşlardır. Bu sırada yüzey modifikasyonu için kullanılan silanlayıcı madde olan PMHS, SNK ağırlığının %0,5 oranında p-ksilen/SNK karışımına eklenmiştir. Hemen ardından 100 μ L Karstedt katalizörü solüsyona ilave edilerek, karışım 10 dk boyunca karıştırılmış (Şekil 5.2) ve ardından süzme işlemine alınmıştır. Süzme işlemi, 0,25 μ m por boyutlu PTFE membran filtre kullanılarak Büchner hunisi yardımı ile vakum altında yapılmıştır. Süzme işlemi bittikten sonra aynı düzenekte süzülen silan modifiye SNK yapılar (s-SNK) p-ksilen kullanılarak yıkanmış ve fazla PMHS'den arındırılmıştır. Ardından s-SNK yapılar kurutma işlemi için 60°C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutulmuştur. Elde edilen SNK ve s-SNK yapılara Raman, FT-IR, DSC, TGA, XPS, XRD ve yüzey temas açısı analizleri yapılmıştır.

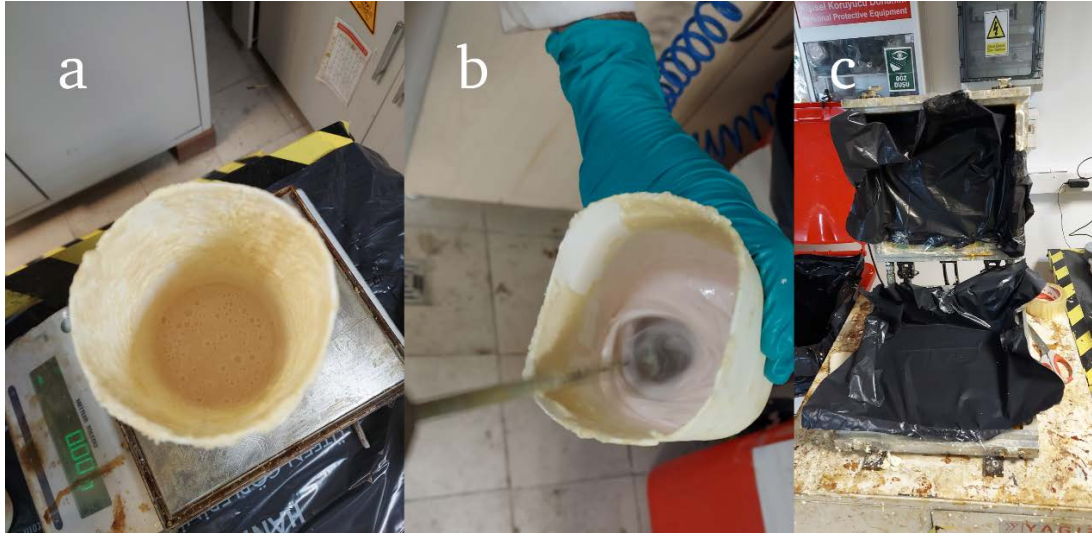
Tablo 4.1 SPK kompozit bileşenleri (toplam bileşen ağırlığı 450 g)

Kompozit Numuneler	Poliol (g)	pMDI (g)	CP (g)	SNK (g)	s-SNK (g)
Referans	173	254,31	23,36	0	0
SPK0,5	172	252,84	23,22	0,86	0
SPK1,0	172	252,84	23,22	1,72	0
SPK1,5	172	252,84	23,22	2,58	0
SPK2,0	171	251,37	23,09	3,42	0
sSPK0,5	172	252,84	23,22	0	0,86
sSPK1,0	172	252,84	23,22	0	1,72
sSPK1,5	172	252,84	23,22	0	2,58
sSPK2,0	171	251,37	23,09	0	3,42
sSPK2,5	171	251,37	23,09	0	4,28



Şekil 4.1 Mekanik karıştırma altında silanlama işlemi

Kurutulan modifiye edilmemiş SNK ve s-SNK yapılar, poliol kütlesi baz alınarak ağırlıkça %0,5-%2,5 aralığında (Tablo 4.1) poliole eklenmiştir (Şekil 4.2). Ardından bu karışım 1 dk boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Bu süreç ardından karışıma şişirici ajan olarak siklopentan eklenmiştir. Yeniden 1 dk karıştırıldıktan sonra izosiyanat eklenerek ve homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Hemen ardından ısıtılmış alüminyum kalıba dökülmüştür. Kalıp kapatılmış ve kürlenme için 5 dk beklenmiştir.



Şekil 4.2 (a) Poliol tartımı, (b) SNK ve poliolün karışma işlemi, (c) köpük kalıbı

Bütün kompozit oranları için bu işlemler 2 kere tekrarlanmıştır. Elde edilen köpüklerden 2'şer tane 30x30x3 cm boyutlarında numuneler kesilmiştir. Toplamda her bir oran için 4 numune hazırlanmış ve takiben ısıl iletkenlik

katsayıları ölçülmüştür. Elde edilen her numuneye ayrıca yoğunluk ve hücre boyutu analizleri yapılmıştır.

Bu bölümden itibaren modifiye olmayan selüloz nano kristallerden SNK; PMHS ile modifiye edilmiş olanlardan ise s-SNK olarak bahsedilecektir.



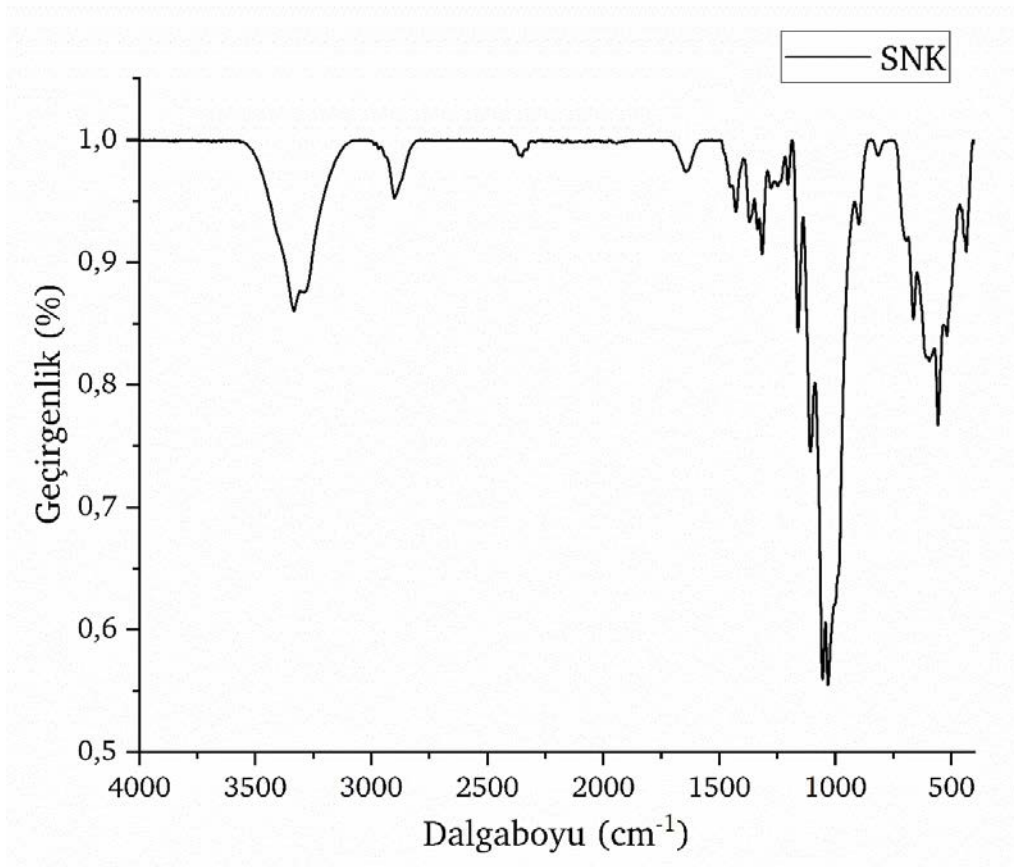
Şekil 4.3 Kurlenme tamamlandıktan sonra kalıptan çıkarılmış olan sert poliüretan köpük (SPK)

5.1 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Modifiye SNK (s-SNK) ve üretilen sert PÜ köpük kompozitlerin karakterizasyonu için XRD, FT-IR, yüzey temas açısı ölçümü, XPS, Raman, DSC, TGA, ısı iletim katsayısı, viskozite ve hücre boyutu ölçümü (ışık mikroskobu ve FEG-SEM ile) yapılmıştır.

5.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) Analizi

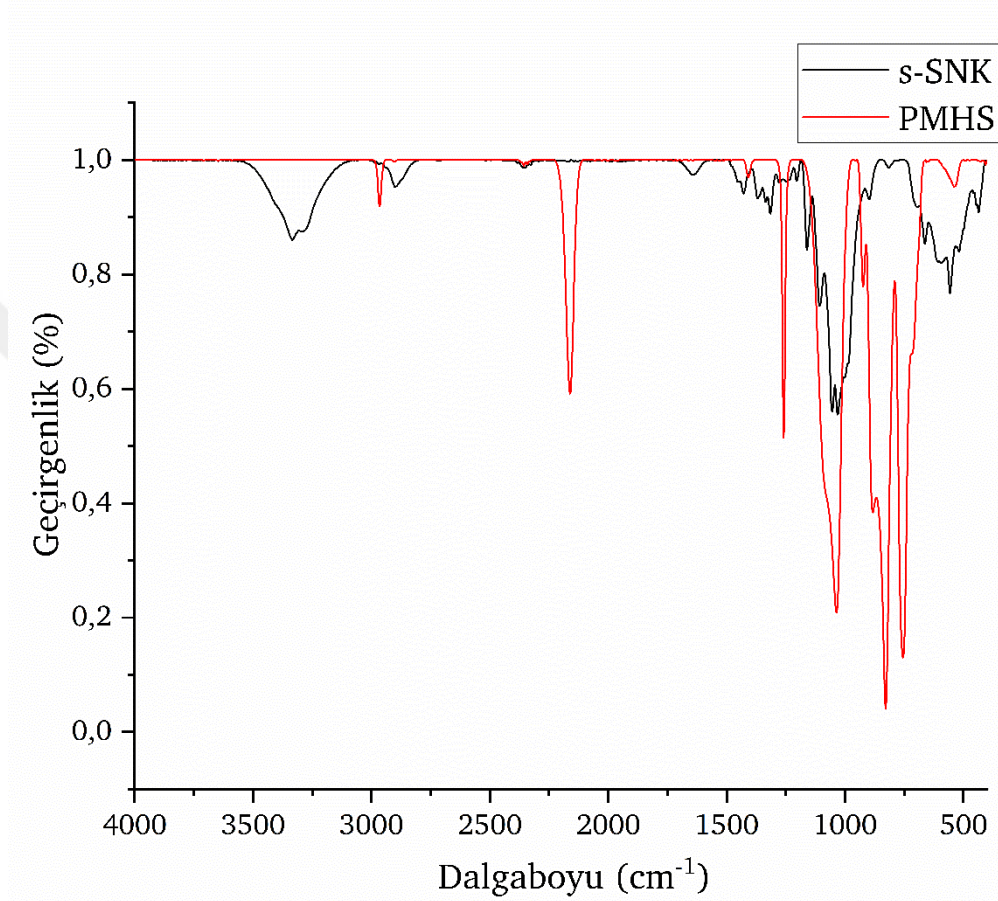
FT-IR analizleri Bruker Tensor 27 marka ve model cihazda 32 tarama üzerinden yapılmıştır.



Şekil 5.1 Ham SNK FT-IR ATR spektrumu

Şekil 5,2'deki IR spektrumuna baktığımızda SNK yapısının tipik piklerini görmekteyiz. Bunlar sırasıyla; 3000–3600 cm⁻¹ aralığındaki geniş bant hidrojen

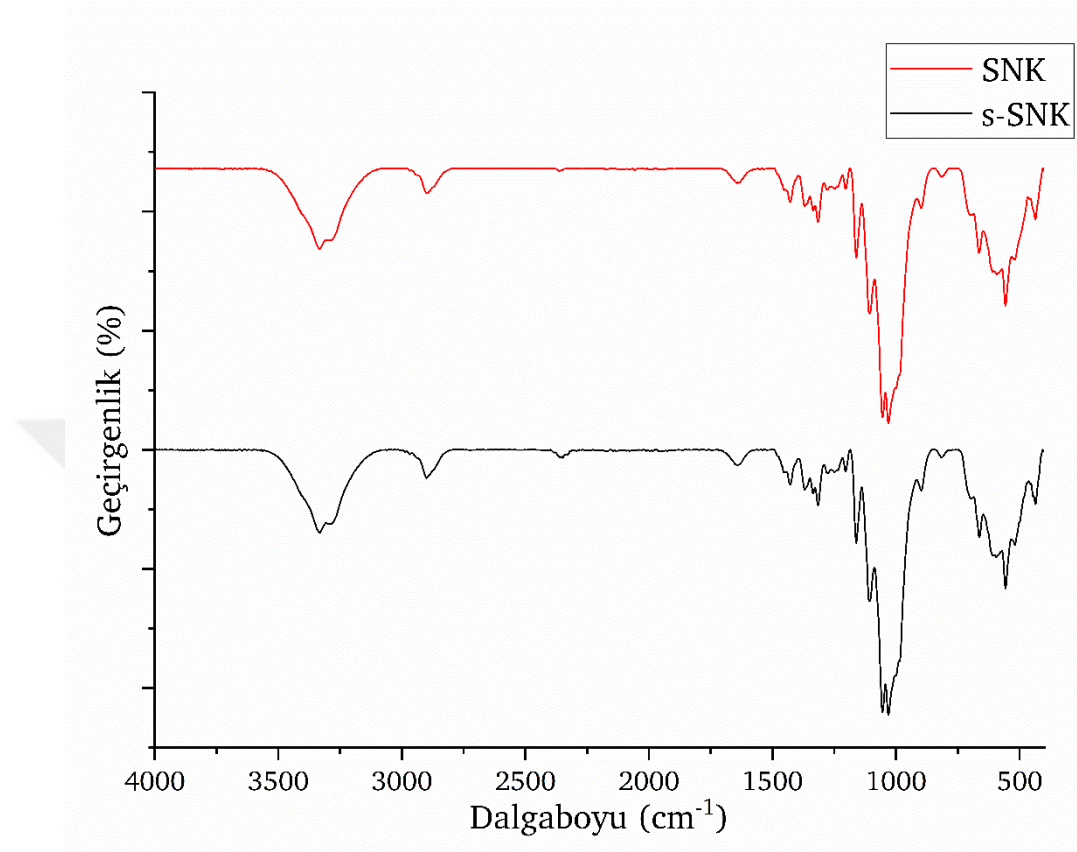
bağına sahip hidroksil gruplarını; 2850–2900 cm^{-1} 'deki pik C–H gruplarının gerilme titreşimlerini; 1700–1750 cm^{-1} 'deki pik karbonil ve/veya karboksil gruplarını; 1050–1100 cm^{-1} 'deki pikler C–O gruplarının titreşimlerini ve son olarak 700–720 cm^{-1} 'deki pikler C–H ve CH_2 gruplarının titreşimlerini göstermektedir [34].



Şekil 5.2 PMHS ve s-SNK FT-IR spektrumu karşılaştırması

Silanlayıcı ajan olarak kullanılan PMHS ve s-SNK'nın IR spektrumları Şekil 4.5'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. PMHS'nin 2950 cm^{-1} civarında gösterdiği pik Si-CH₃ bağlarının gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Aynı zamanda bu bölgede selülozun yapısında bulunan C-H gruplarının (metil grubu dâhil) titreşimi bulunmakta ve bu sebeple bu bölgeden yola çıkılarak modifikasyonun varlığını açıklamak uygun olmamaktadır. Literatürde bu durum aksi şekilde belirtilmiştir [7]. Fakat bu çalışmanın daha önceki bölümlerinde bahsedildiği üzere, PMHS kullanılarak yapılan silanlama sonucunda literatürde ayrıntılı kimyasal karakterizasyon eksikliğinin bulunduğu açıktır. PMHS'nin 1500-750 cm^{-1}

arasındaki diğer piklerine baktığımızda ise selülozun birçok piki ile çakıştığını ve ayrıca, bir polimer olan selülozun da yayvan pikler vermesi sebebiyle bu bölgede de inceleme yapmak mümkün olmamaktadır.



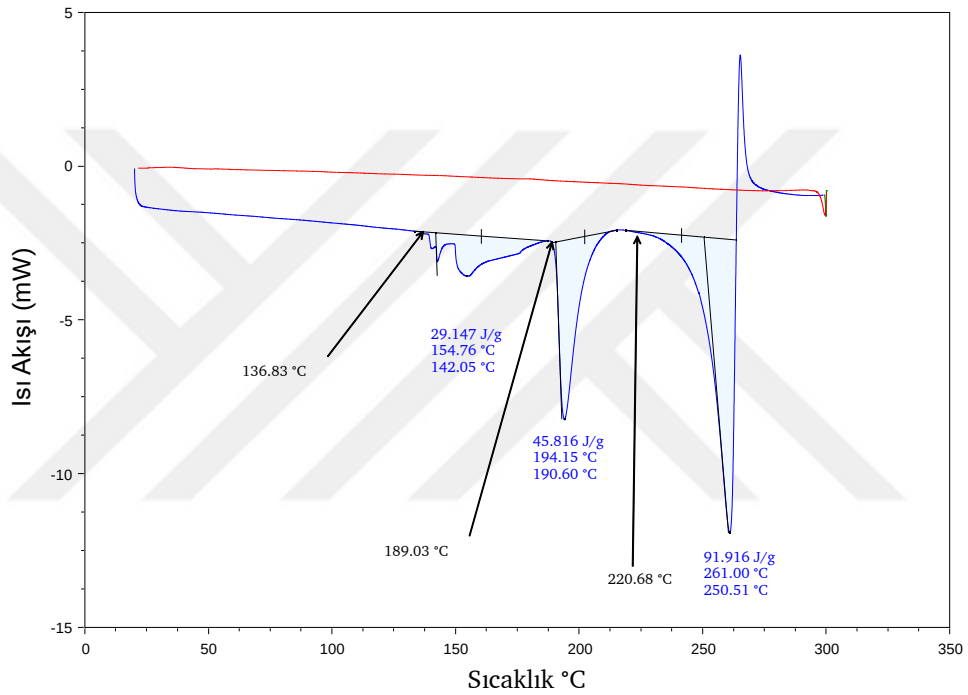
Şekil 5.3 SNK ve s-SNK FT-IR spektrumları karşılaştırması

SNK ve s-SNK yapıların IR spektrumları karşılaştırıldığında önemli bir farklılık belirlenememektedir (Şekil 5.3). Bu durumun sebebi, ATR yönteminin hassasiyetinin az olabilmesinden ve/veya kullandığımız silanlayıcı ajanın (PMHS) bir polimer olması sebebi ile selüloz molekülüne yaklaşırken sterik engel yaratmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha hassas kimyasal karakterizasyon yöntemlerinin gerekliliği bu durumla açıklanmaktadır.

5.1.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

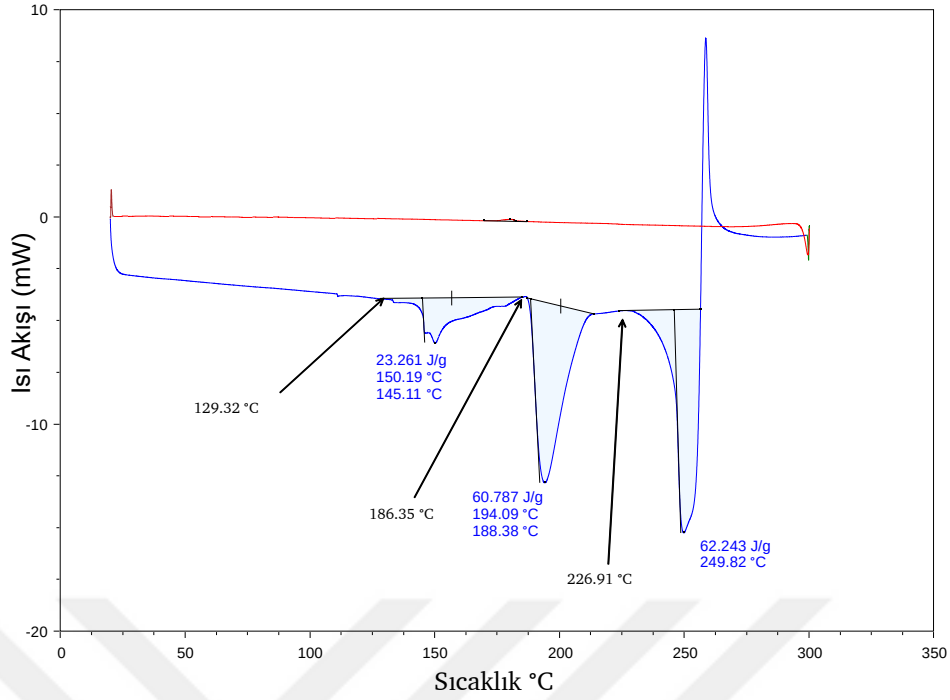
Sırasıyla 6,1 mg ve 10,3 mg SNK ve s-SNK numunelerinden alüminyum DSC krozelerine konularak hermetik olarak kapatılmıştır. 20°C ile 300°C arasında 10°C/dk hızda ısıtılmıştır. Analizler TA Instruments TA500 cihazı ile yapılmıştır. Bütün DSC analizlerine ait grafiklerde, aşağı yön endotermik reaksiyonları göstermektedir.

SNK'nın DSC diyagramına göre (Şekil 5.4), 136,83°C sıcaklıkta erime reaksiyonunun başladığını ve 154°C'de ise tepe noktasına ulaştığını görmekteyiz. Bu reaksiyonun entalpi değeri ise 29,147 J/g olarak tespit edilmiştir. Ardından 189,03°C'de başlayan reaksiyon, selülozun tipik bozunma ürünlerinden biri olan levoglukozana dönüşüm reaksiyonu olarak değerlendirilmiştir [38]. Dönüşüm entalpisi bu reaksiyonda 45,816 J/g ölçülmüş olup, reaksiyonun tepe noktasında ise 194,15°C'ye ulaştığı belirlenmiştir. 220,68°C'de başlayan reaksiyon ise bozunma reaksiyonlarının devamı sonucunda oluşmaktadır.



Şekil 5.4 SNK'nın DSC diyagramı

Silanlanmış numuneye baktığımızda erime reaksiyonunun başlangıç sıcaklığının yaklaşık 7°C azaldığını görmekteyiz (şekil 5.5). Bu durum PMHS ile yüzey modifikasyonu sonucunda selülozun yüzeyindeki hidroksil grupların azalması ile açıklanabilir. Yani azalan hidroksil gruplarının sonucunda selüloz zincirleri arası hidrojen bağı yoğunluğu azaldığı ve erime sıcaklığının bu sebeple düştüğü düşünülmektedir.



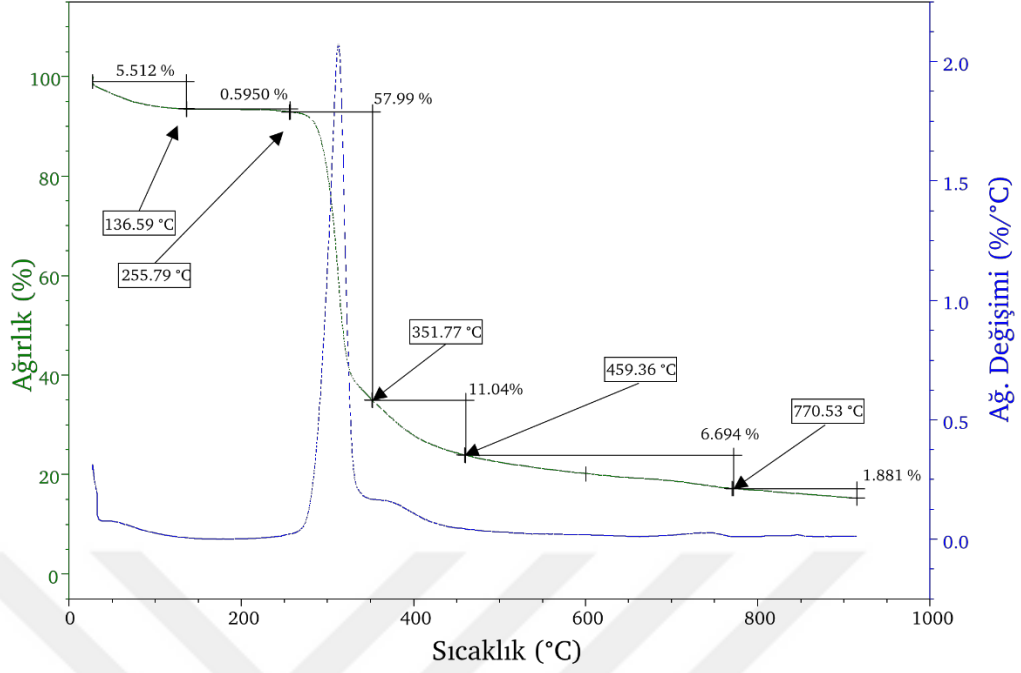
Şekil 5.5 s-SNK'nın DSC diyagramı

İkinci reaksiyonda s-SNK'nın dönüşüm entalpisi gram başına 60,787 J olarak ölçülmüştür. Bu sonuç; selülozun modifikasyonu ile farklılaşan yapısının karmaşıklaşması neticesinde, dönüşüm için daha yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duymasından veya yüzeye bağlanan PMHS polimerinin selüloz molekülünün genel kararlılığını arttırmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

5.1.3 Termogravimetrik Analiz (TGA)

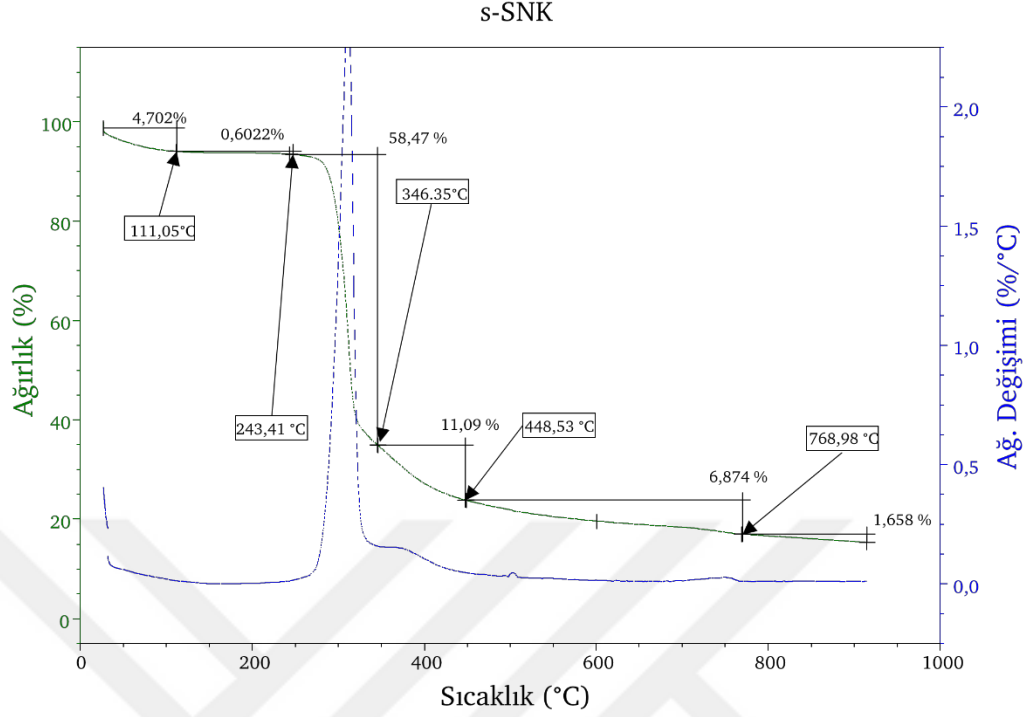
TGA analizleri TA Instruments TGA Q500 cihazında yapılmıştır. SNK için 17,17 mg numune ve s-SNK için 10,65 mg numune kullanılmıştır. Numuneler 20°C'den 950°C'ye kadar analize tabi tutulmuştur. Şekil 5.6'da verilen SNK'nın TGA analizlerine ait diyagramdan; 136,59°C'de %5,51'lik nemden kaynaklı bir ağırlık kaybı, 255,79°C'de ise bozunmanın başladığı görülmektedir. 255,79°C'den 351°C'ye kadar %58'e yakın ve ortalama derece başına %2 ağırlık kayıpları oluşmuştur. Yaklaşık 459°C'de ağırlık değişiminin azaldığı ve sabitleşmeye başladığı tespit edilmiştir. 600°C ve 950°C'de sırasıyla %20,17 ve %15,29 oranlarında kül kalıntısı oluşmuştur.

SNK



Şekil 5.6 SNK'nın DT/TGA diyagramı

s-SNK'nın TGA diyagramını incelediğimizde ise 111,05°C'ye kadar %4,702'lik nem kaybı ve 243,41°C'de ise bozunma başlangıcı görülmektedir (şekil 5.7). İki numunenin bozunma başlangıç sıcaklıkları karşılaştırıldığında DSC analizlerini de doğrulayan bir sonuçla karşılaşılmaktadır. Yani azalan hidrojen bağı yoğunluğu sebebiyle s-SNK'nın bozunma sıcaklığı düşmüştür. Ayrıca bozunma sırasında derece başına ağırlık değişimi de artmıştır. 600°C'de %19,62 ve 950°C'de %15,34 oranında kül kalıntısı belirlenmiştir.

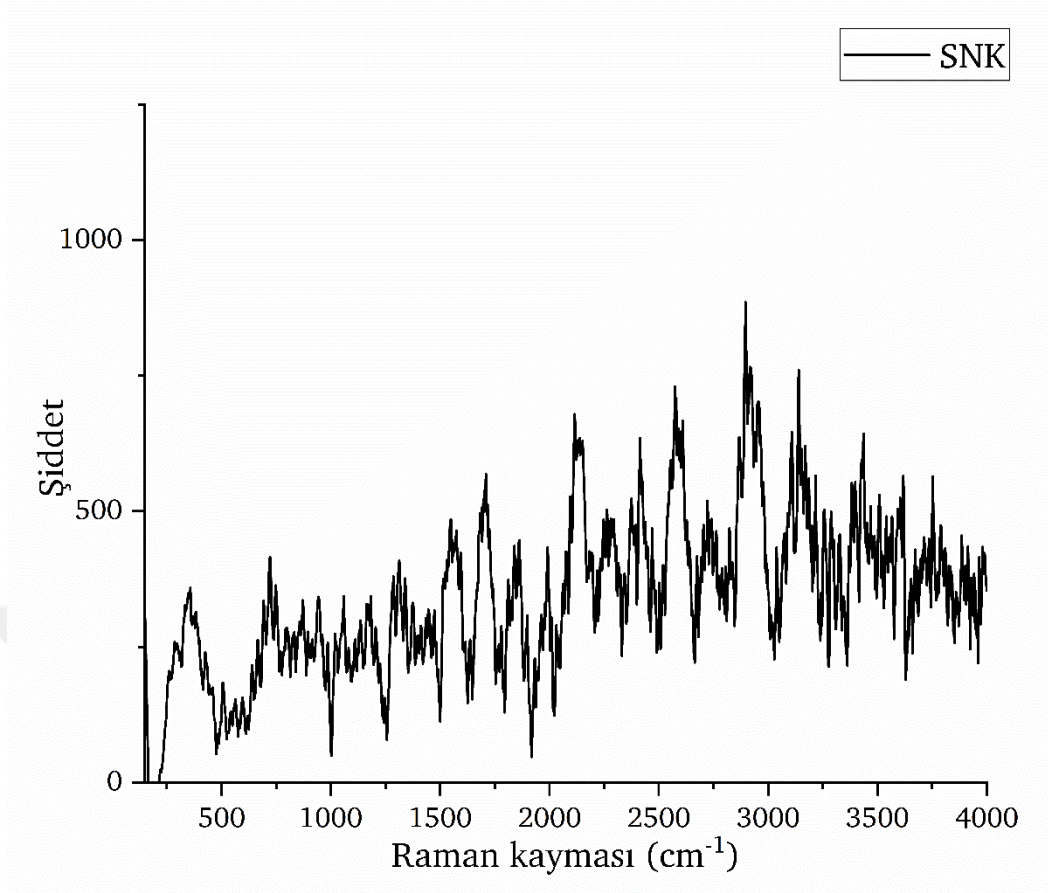


Şekil 5.7 s-SNK'nın DT/TGA diyagramı

Tüm DT/TGA sonuçları; silanlama işleminin termal kararlılığı az da olsa düşürdüğü göstermiştir. Bu sebeple işlem sıcaklığının bozunma sıcaklığına yakın olduğu uygulamalarda silanlama işleminin olumsuz etki gösterebileceği düşünülmektedir. Ayrıca su kullanılarak yapılan yüzey temas açısı analizinde (bkz. 5.1.7/şekil 5.18) tespit edildiği gibi de, s-SNK'nın hidrofobik yapısı neticesinde daha az nem tuttuğu DT/TGA sonuçları ile de örtüşmektedir.

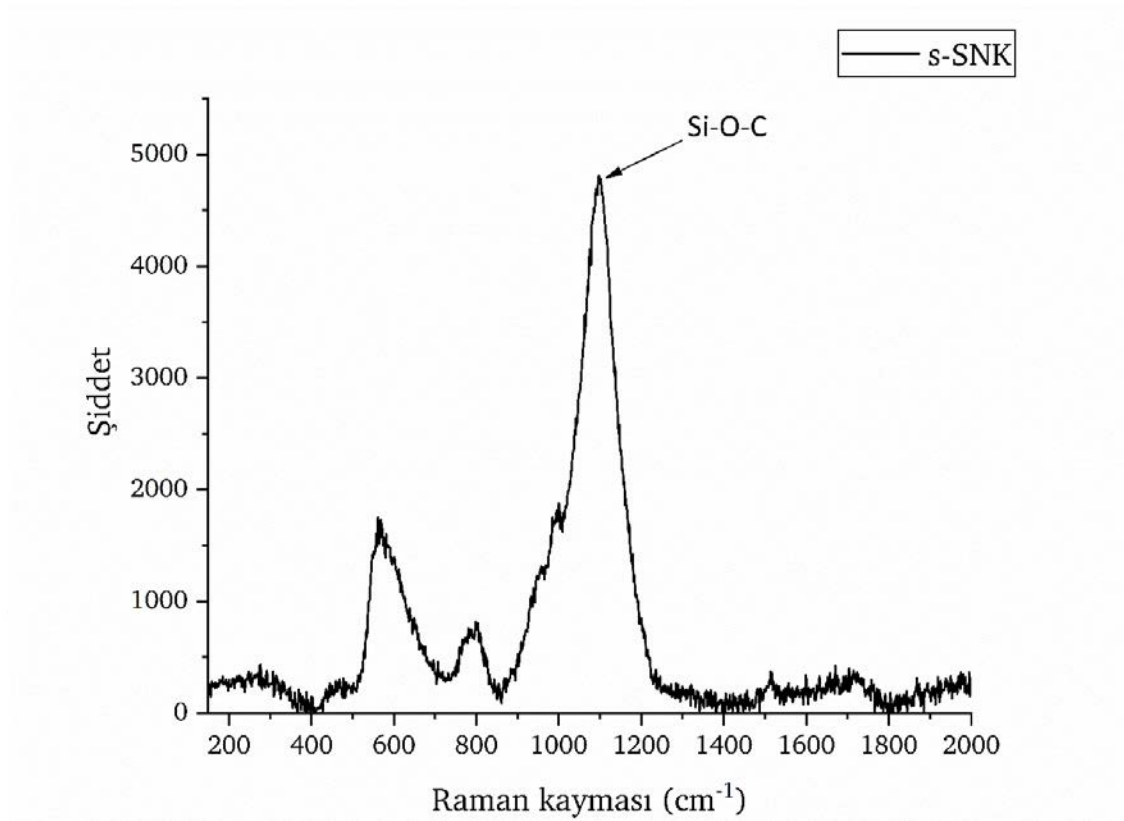
5.1.4 Raman Spektrometresi Analizi

Her ne kadar literatürde ahşap ve kâğıt gibi selüloz içeren malzemelere PMHS ile silanlama işlemi yaygın olarak bulunsa da, SNK özelinde yayın sayısı kısıtlıdır ve mekanizma tam olarak açıklanamamıştır [6], [7]. Bu kapsamda SNK ve s-SNK yapılarına Raman analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına taban çizgisi düzeltilmesi (baseline correction) yapılmış olup s-SNK'nın analiz görüntüsünde sadece pik görülebilen bölge verilmiştir. SNK'nın Raman analizi sonuçları Şekil 5.8'de verilmiştir. Numunenin nano yapılı ve toz formunda bulunması sebebiyle Raman analiz sonucu gürültülü ölçülebilmiş ve Şekil 5.8'de de görüldüğü üzere herhangi bir pik tespit edilememiştir.



Şekil 5.8 SNK Raman analizi sonucu

Ancak s-SNK'nın Şekil 5.9'daki Raman grafiğine baktığımızda yaklaşık 1090 cm⁻¹'de elde edilen pik Si-O-C bağıını temsil etmektedir. Bu sonuç, XPS analizi ile de gösterildiği gibi (bkz. bölüm 5.1.5 şekil 5.13) PMHS polimerinin SNK yapısına kovalent olarak bağlandığını ve yüzeye adsorbe olmadığını kanıtlamaktadır. Yani elde edilen hidrofilikliğin, PMHS'nin yüzeye adsorbe olmasından değil SNK yüzeyini kimyasal olarak modifiye etmesinden kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.

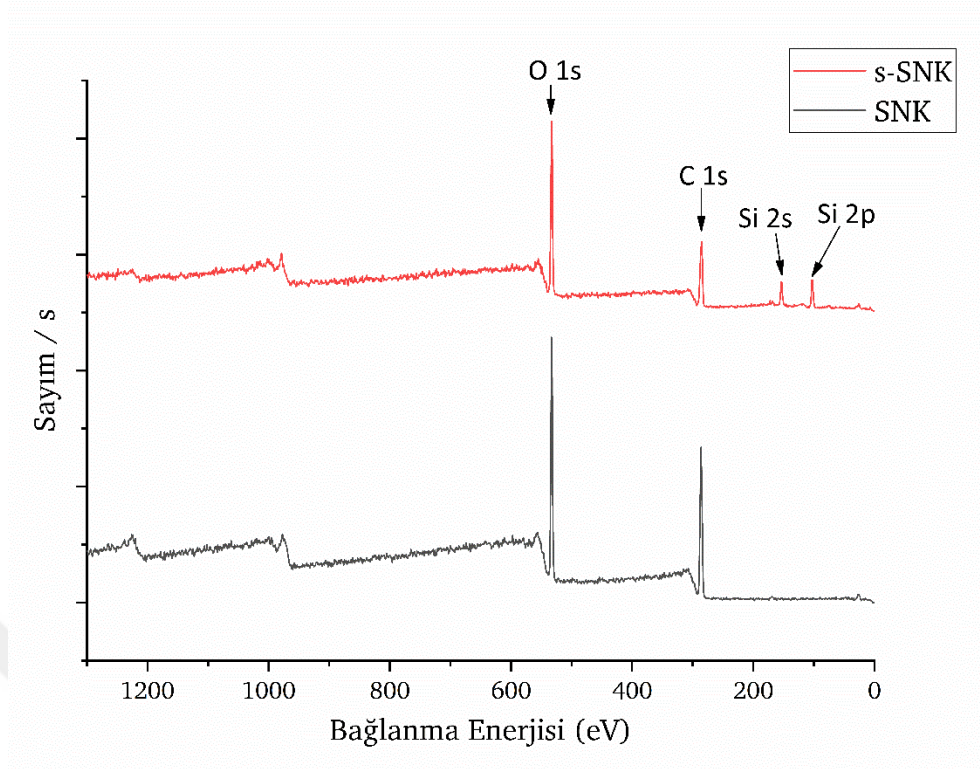


Şekil 5.9 s-SNK Raman analizi sonucu

600 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} 'de tespit edilen pikler ise selüloz molekülü içerisindeki alifatik zincirlerin varlığından kaynaklıdır.

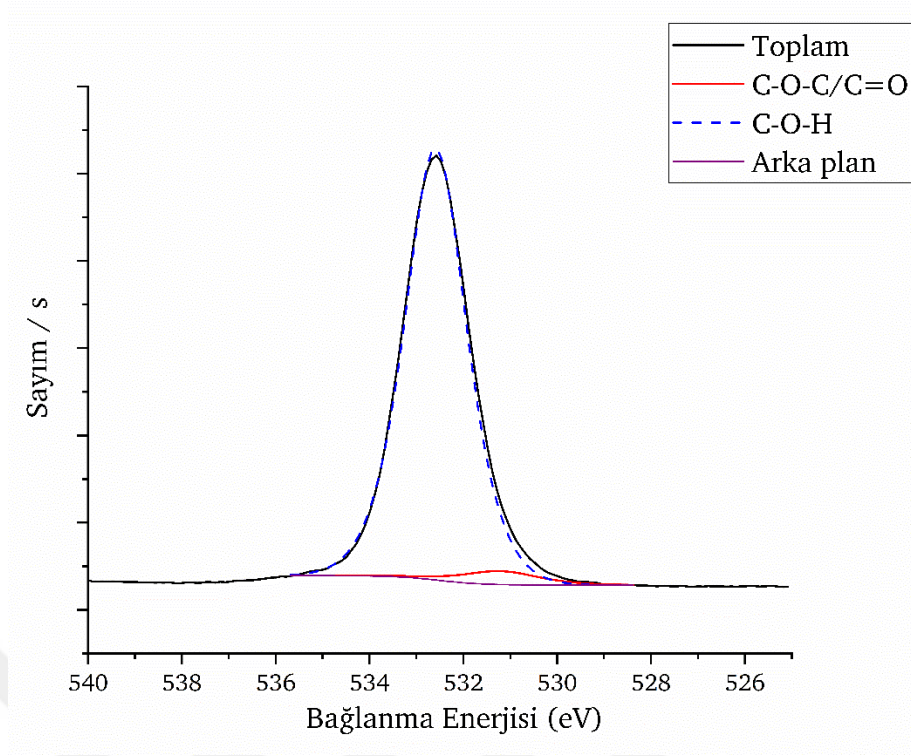
5.1.5 X-Ray Fotoelektron Spektrometresi Analizi

XPS analizleri Thermo Scientific K-Alpha cihazında yapılmıştır. Yüzey modifikasyonun daha ayrıntılı incelenebilmesi için SNK ve s-SNK numunelerine genel XPS taraması ve C 1s, O 1s ve Si 2p bölgelerine yüksek çözünürlüklü tarama yapılmıştır. Genel tarama sonuçları Şekil 5.10'da verilmiştir. Bu sonuçlar göre s-SNK yüzeyinde oluşan Si 2s ve Si 2p pikleri yapı yüzeyinde silisyum içerikli moleküllerin bulunduğunu göstermektedir.



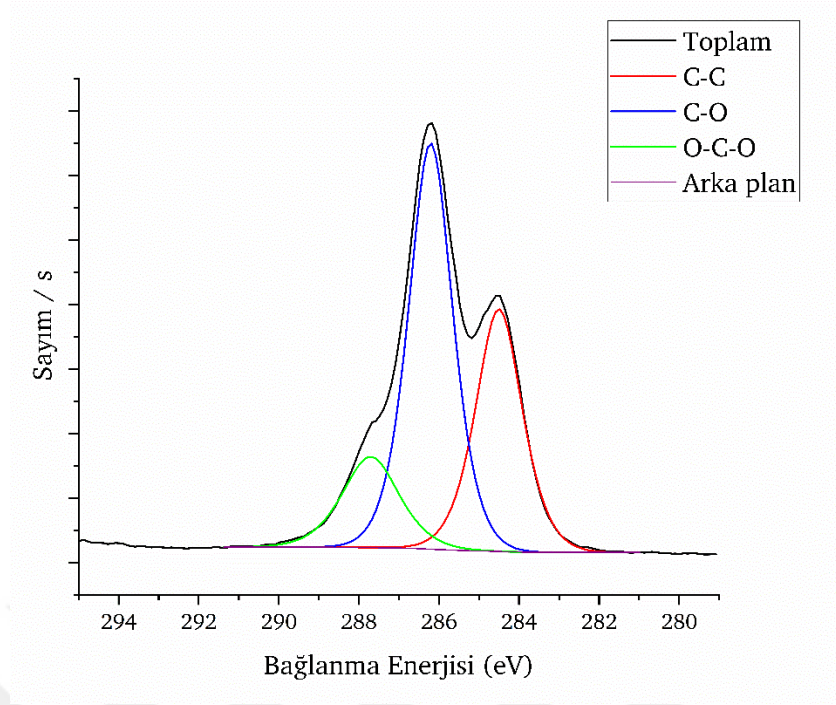
Şekil 5.10 SNK ve s-SNK yapılarının XPS genel tarama spektrumları

SNK'nın yüksek çözünürlüklü XPS analizleri ise; Şekil 5.11'de O 1s ve Şekil 5.12'de C 1s spektrumları ile verilmiştir. Spektrumlara arka plan düzeltmesi (background correction) ve ters evrişim (deconvolution) yapılmıştır. Buna göre O 1s bölgesine baktığımızda 531,1 eV bağlanma enerjisinde (BE) C-O-C ve 532,6 eV'de ise C-O-H yapıları tespit edilmiştir. Bu sonuçların sırasıyla selülozun molekül içi C-O-C, aynı zamanda β 1-4 glikozit bağı ve hidroksil gruplarının neticesinde ortaya çıktığı düşünülmektedir.



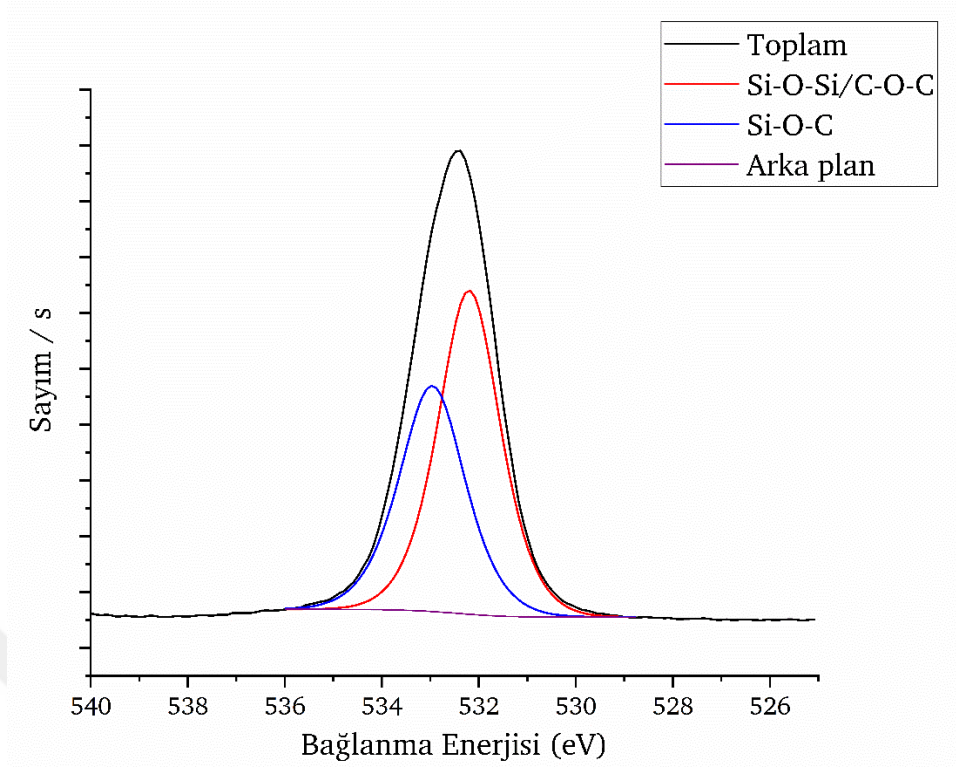
Şekil 5.11 SNK'nın O 1s yüksek çözünürlüklü taraması

C 1s yüksek çözünürlüklü XPS taramasını incelediğimizde ise, beklenebildiği gibi selülozun her şeker biriminde bulunan C-C/C-H, C-O, O-C-O bağları tespit edilmiştir. Bu bağlar sırasıyla 284,5/286,21/287,71 eV BE değerlerinde görülmektedir (Şekil 5.12). Literatür ile karşılaştırıldığında modifikasyon uygulanmamış SNK'nın sonuçları paralellik göstermektedir [39].



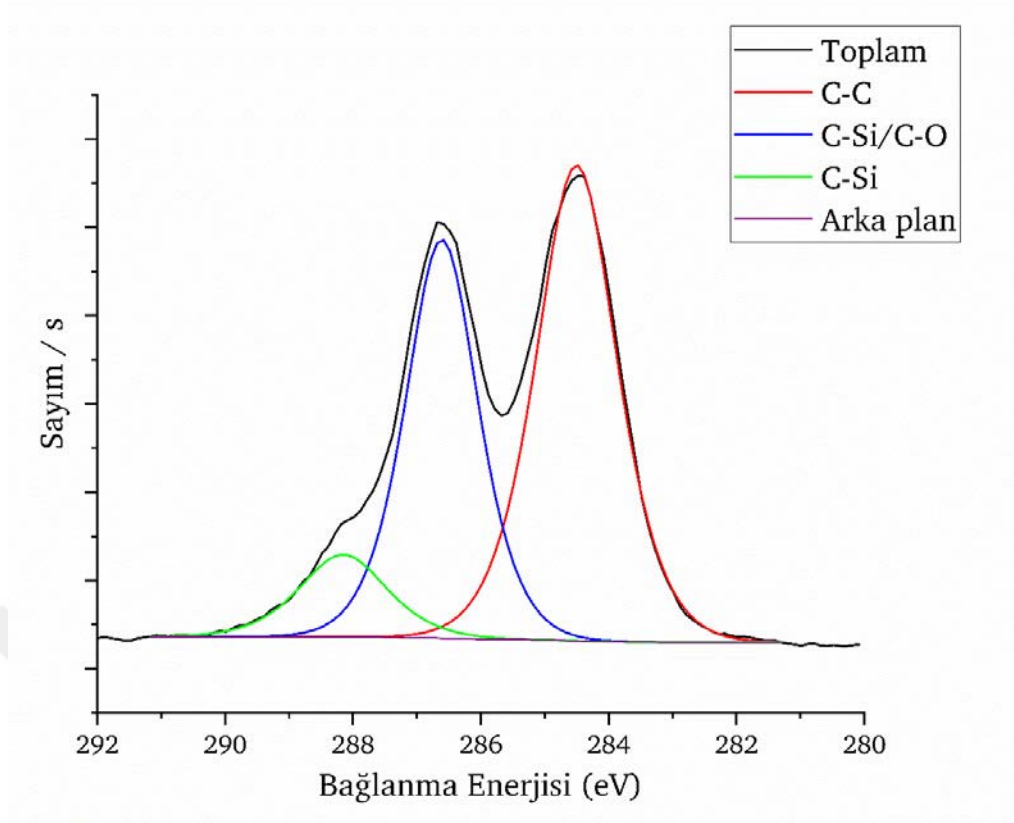
Şekil 5.12 SNK'nın C 1s yüksek çözünürlüklü taraması

PMHS ile yüzey modifikasyonu uygulanmış olan s-SNK'nın XPS ölçümleri yapının aydınlatılması için daha fazla fikir vermektedir. Şekil 5.13'e baktığımızda; 532,2 eV ve 532,96 eV BE'de sırasıyla Si-O-Si/C-O-C ve Si-O-C yapılarının olduğu tespit edilebilmektedir [40]. Si-O-Si piki PMHS molekülünün ana polimer zincirindeki yapıdan ve Si-O-C piki ise PMHS'nin s-SNK yüzeyine kovalent bağlı olduğunu göstermektedir.



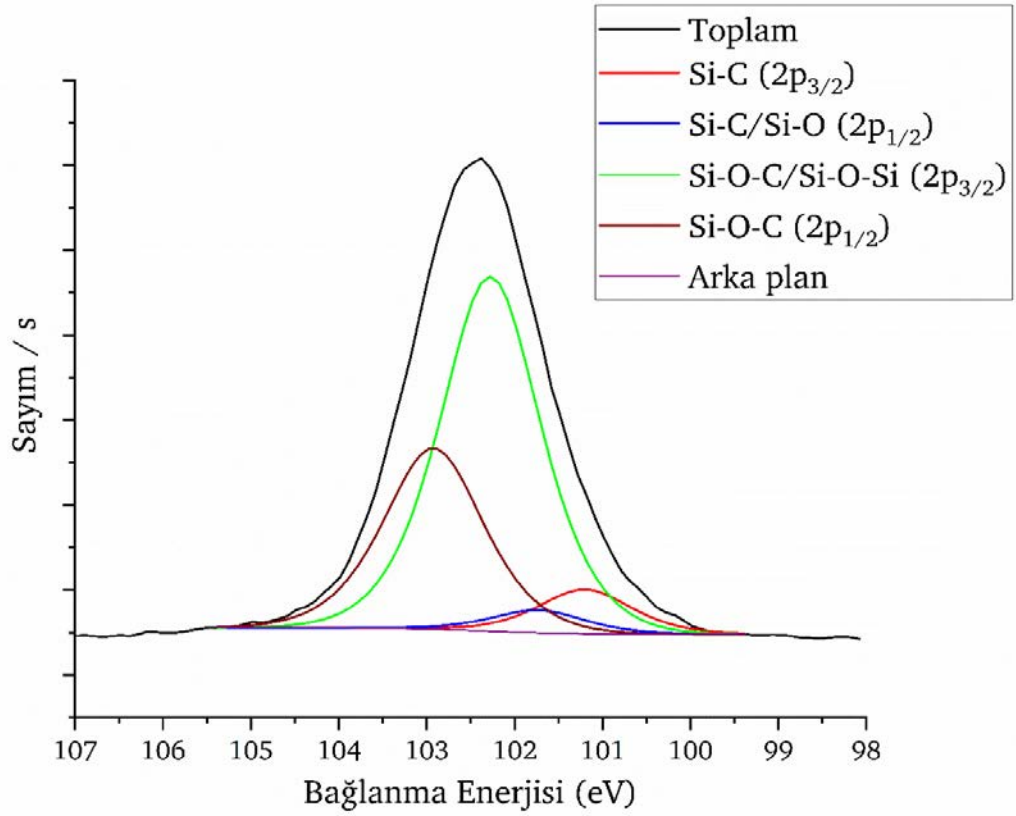
Şekil 5.13 s-SNK'nın O 1s yüksek çözünürlüklü taraması

SNK ve s-SNK'nın C 1s piklerine (şekil 5.14) ayrıntılı olarak bakıldığında; modifiye SNK'da ek olarak C-Si yapılarıyla ilgili piklerin 286,61 eV ve 288,15 eV değerlerinde ortaya çıktığını görmekteyiz [41]. Ayrıca 286,61 eV BE değerindeki pikin, selüloz yapısı içerisindeki C-O bağının veya modifiye edilememiş hidroksil gruplarının varlığının işaretçisi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.14 s-SNK'nın C 1s yüksek çözünürlüklü taraması

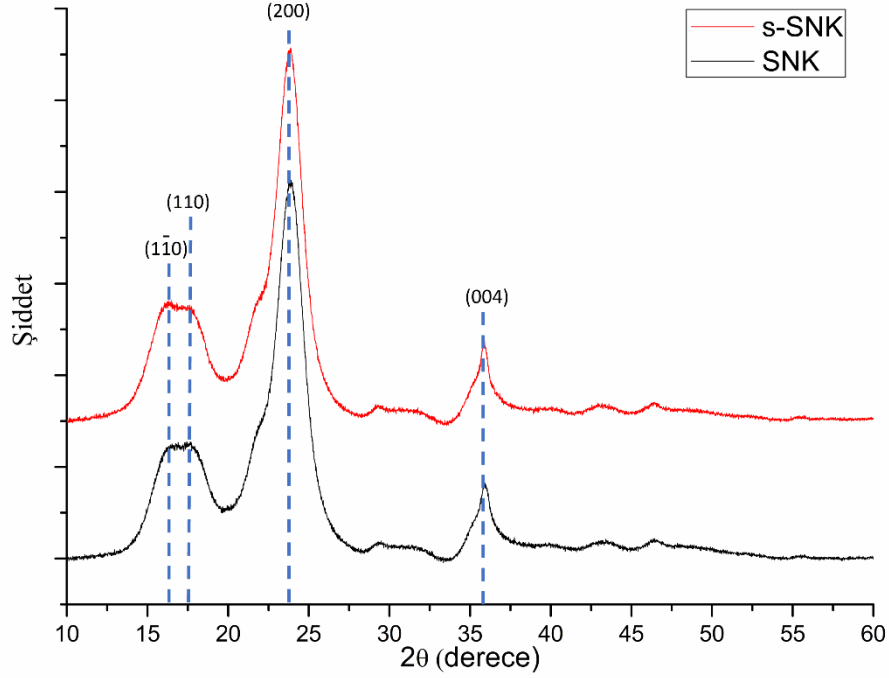
Son olarak s-SNK'nın Si 2p bölgesindeki XPS spektrumuna baktığımızda ise; 101,2 eV, 101,8 eV, 102,28 eV ve 103,1 eV BE değerlerinde sırasıyla Şekil 5.15'te belirtilen bağ yapılarını görmekteyiz [42]. Si-C piklerinin PMHS içerisindeki metil gruplarından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca Si-O-C yapısına ait piklerin elde edilmiş olması; DSC, DT/TGA ve Raman analiz sonuçları ile de uyduğundan yüzey modifikasyon işleminin başarılı olduğu söylenebilir. Si-O-C yapısının oluşabilmesi; Karstedt katalizörü varlığında, selüloz yüzeyindeki hidroksil grubundaki ve PMHS yüzeyindeki hidrojenler dehidrojenaz reaksiyonu sonucunda iki yapının kovalent bağlanmasından kaynaklı olabilir. Yani PMHS ile SNK yüzeyinin silanlanabildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.15 s-SNK'nın C 1s yüksek çözünürlüklü taraması

5.1.6 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

XRD analizleri PANalytical EMPYREAN cihazında yapılmıştır. SNK ve s-SNK numuneleri 10-60° aralığında 0,01° adım ile taranmıştır. Şekil 5.16'da verilen XRD diyagramına göre selüloz Iβ yapısının tipik kristal düzlemleri ile karşılaşılmaktadır [43]. Ayrıca silanlama işleminin SNK'nın kristal yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görülebilmektedir.

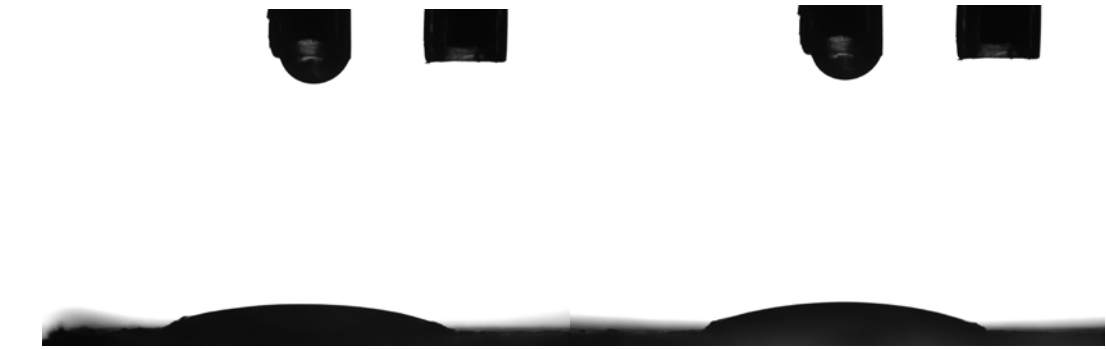


Şekil 5.16 SNK ve s-SNK XRD diyagramları

Kristallik derecesi (CrI) Seger formülasyonuna göre hesaplanmıştır [44]. Bu metoda göre (200) düzlemindeki pik şiddeti ile yaklaşık 20° 2θ açısındaki çukurdan hesaplanan amorf pikin şiddeti birbirinden çıkarılır ve (200) düzlemindeki pik şiddetine bölünmesi ile CrI hesaplanmaktadır [44]. Hesaplama sonucunda SNK ve s-SNK için sırasıyla yaklaşık %85 ve %84 CrI değerleri tespit edilmiştir. Literatürdeki bazı çalışmalarda silanlama işleminin CrI'yı bir miktar düşürdüğü görülebilmektedir [7].

5.1.7 Su ile Yüzey Temas Açısı Analizi

s-SNK ve SNK'ların su ile statik yüzey temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 10 μ L deoionize su damlası kullanılarak yapılmıştır. Modifiye olmayan SNK ile karşılaştırıldığında temas açısının arttığı görülmektedir.



Şekil 5.17 SNK yüzey temas açısı ölçümü (2 tekrar verilmiştir.)

Şekil 5.17'deki görselde verilen sonuçlara göre SNK'nın beklenildiği gibi hidrofilik olduğu görülmektedir. Temas açısı ölçüm sonucu ise ortalama 20,67° olarak ölçülmüştür. Bu sonucun sebebinin selülozun yapısındaki hidroksil gruplarından kaynakladığı bilinmektedir.

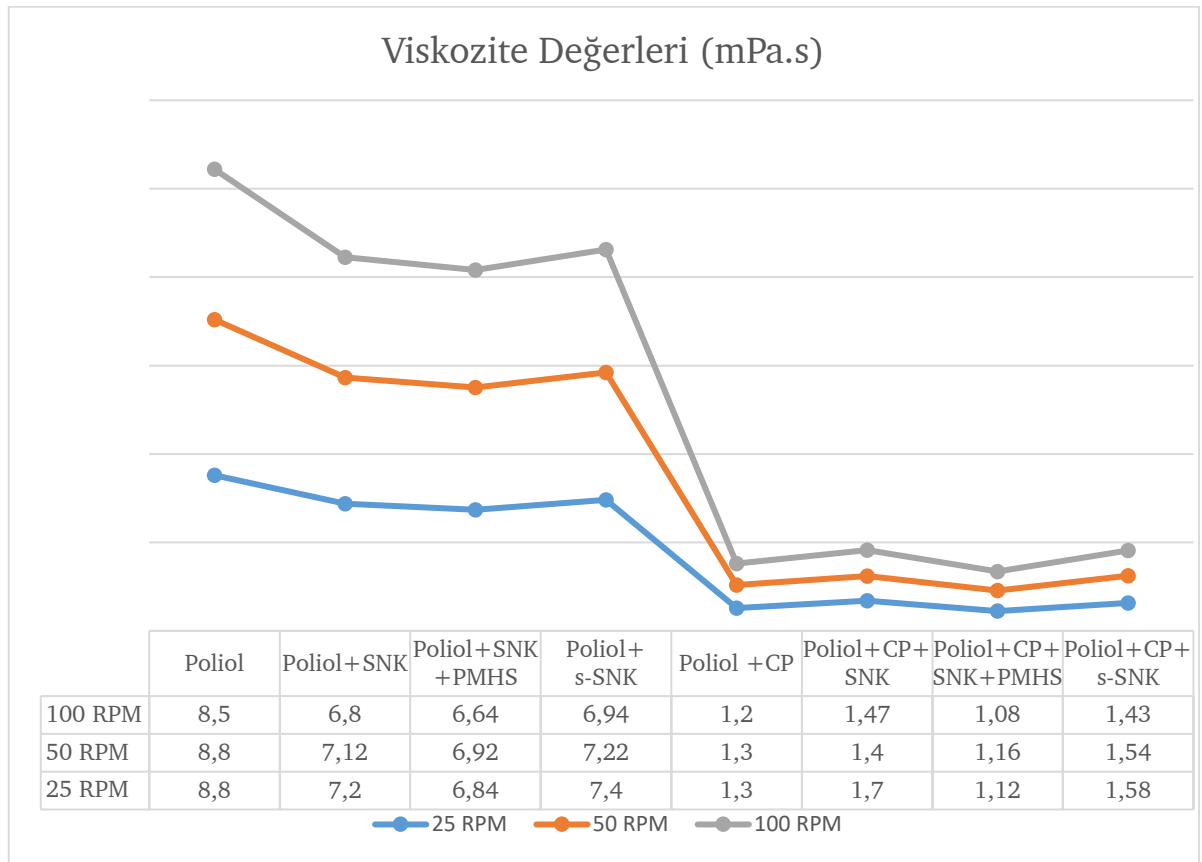


Şekil 5.18 s-SNK yüzey temas açısı ölçümü (2 tekrar verilmiştir.)

Modifikasyon işlemi ardından yapılan yüzey temas açısı ölçümleri Şekil 5.18'de verilmektedir. Bu sonuçlara göre ortalama 136,11° temas açısı elde edilmiştir. Modifikasyon işlemi ile SNK'nın yüzeyinin silanlanması sonucunda hidrofobik bir özellik oluşmuştur. Yani hidroksil gruplarının belirli bir kısmının yerini silanlama sonucunda düşük yüzey enerjili PMHS makromolekülleri almıştır. Önceki bölümlerde verilen XPS ve Raman analizi sonuçlarına göre de, yüzey modifikasyonun PMHS'nin selüloz yüzeyine adsorplanması ile değil hidroksil grubu yerine kovalent olarak bağlanması sonucu elde edildiği belirlenmiştir.

5.1.8 Poliol Viskozite Analizleri

Poliol ve şişirici ajan karışımının viskozitesi büyük çaplı üretim yöntemleri için önemlidir. Viskozitenin istenilen değerden yüksek olması; buzdolabı yalıtım paneli üretimi sırasında panel boşluklarına enjekte edilen poliol+şişirici ajan+izosiyanat karışımının hedef bölgeye ulaşmasını geciktirecektir. Bu sebeple PDMS'e benzer yapıda olması sebebiyle PMHS'nin yüzey aktif madde gibi davranacağı göz önüne alınarak viskozite analizi gerçekleştirilmiştir. İlâveten vizkozite değişimine SNK ve s-SNK'nın etkisi de incelenmiştir.



Şekil 5.19 Viskozite ölçümlerinin karşılaştırması

Viskozite ölçümleri 25, 50 ve 100 rpm olmak üzere 3 farklı hızda gerçekleştirilmiştir (şekil 5.19). SNK ve s-SNK'lar poliol içerisine ağırlıkça %2,5 oranında eklenmiştir. Bu oran, üretilen SPK kompozitlerdeki en yüksek SNK katkı oranı olduğu için seçilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda SNK'nın poliol viskozitesini arttırmadığı fakat poliol+CP karışımına eklendiğinde 100 rpm için viskozitenin 1,2 mPa.s'den 1.47 mPa.s'ye çıktığı tespit edilmiştir. Bu artış yaklaşık %22,5'luk bir artış olmasına rağmen kabul edilebilir seviyelerdedir. Poliol+SNK

karışımına PMHS eklenerek, SNK yüzeyine bağlanmamış PMHS'nin viskoziteye etkisi de incelenmiştir. Bu inceleme sebebi; s-SNK yüzey modifikasyonun adsorpsiyon ile mi yoksa kovalent olarak mı gerçekleştiğinin tespitini ek bir analizle daha doğrulamak için yapılmıştır. Şekil 5.19'a göre karışıma PMHS eklenmesi ile viskozite değerinin düştüğünü görmekteyiz. Bu sonuç PMHS moleküllerinin PDMS molekülüne benzerliğinden kaynaklı yüzey aktif madde davranışı göstermiş olabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca poliol+s-SNK'nın viskozitesinin poliol+SNK+PMHS'den daha yüksek olması PMHS molekülünün kovalent olarak SNK yüzeyine bağlı olduğunu işaret etmekte olup, daha önceki analiz sonuçları ile de uyumlu bulunmuştur. Yani PMHS moleküllerinin büyüklüğü ve s-SNK'nın yüzeyine bağlanması neticesinde s-SNK'nın SNK'ya göre hareket kabiliyetinin kısıtlanmakta ve bu sebeple viskoziteyi arttırdığı düşünülmektedir. Bu karışımların CP eklenmiş hallerinde de benzer sonuçların görülmesi bahsedilen teoriyi güçlendirmektedir.

5.1.9 Hücre Boyutu Analizi

Işıma ile iletimin düşürülebilmesinin bir yolu; SPK içindeki hücre boyutunun düşürülmesi ve dolayısıyla duvar sayısının artmasıdır. Üretilen SPK kompozitlerin ısı iletkenlik düşüşünün açıklanabilmesi için hücre boyutu analizi yapılmıştır. Tablo 5.1'de hücre boyutu değerleri verilmiştir.

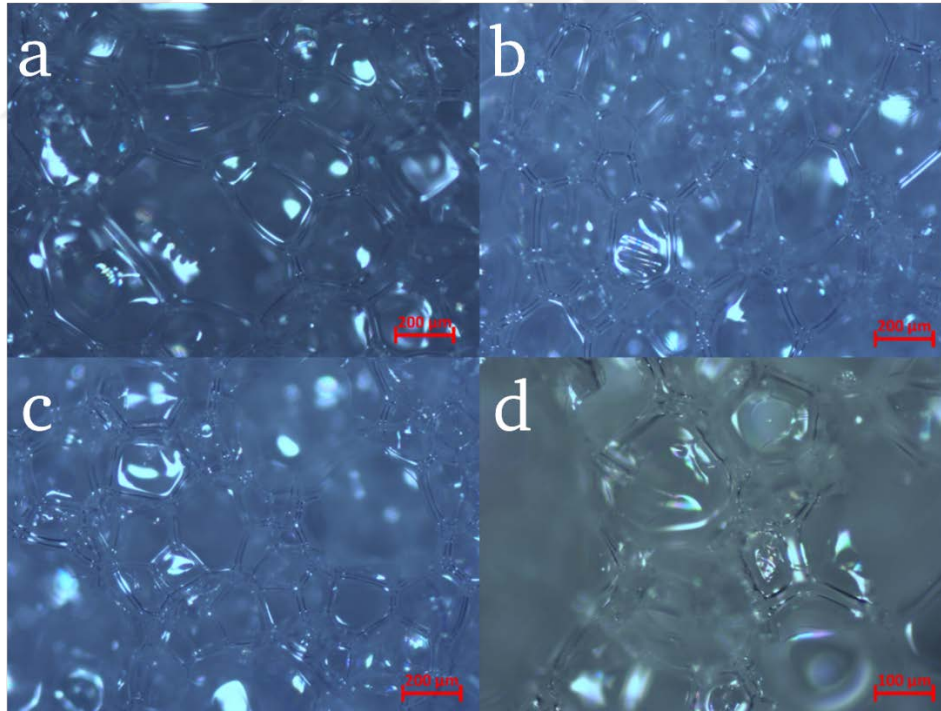
Tablo 5.1 SNK ve s-SNK katkısı ile üretilen SPK kompozitlerin ortalama hücre boyutu değerleri

SPK kompozitler	Ortalama hücre boyutu (μm)
SPK (Referans)	262,20
SPK0,5	222,31
SPK1,0	211,82
SPK1,5	189,60
SPK2,0	167,01

Tablo 5.1 SNK ve s-SNK katkısı ile üretilen SPK kompozitlerin ortalama hücre boyutu değerleri (devamı)

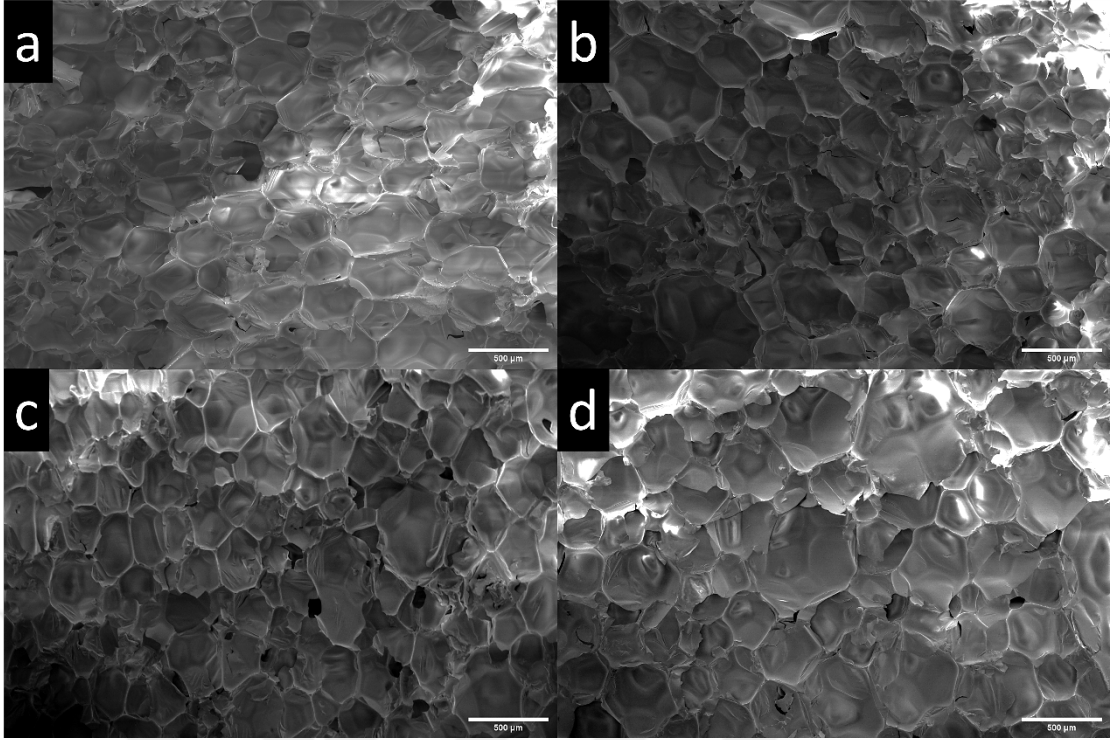
sSPK0,5	232,93
sSPK1,0	192,09
sSPK1,5	162,57
sSPK2,0	157,78
sSPK2,5	145,05

Şekil 5.20’de ise en iyi sonuçların hücre görüntüleri verilmiştir. Bu sonuçların ısı iletkenlik ile paralellik göstermesi neticesinde ısımanın ısı iletme katkısının azaltıldığı sonucu söylenebilmektedir.



Şekil 5.20 Referans ve kompozit SPK numunelerinin ışık mikroskobu ile hücre boyutu görüntüleri (a. Referans 50x, b. SPK2,0 50x, c. sSPK2,0 50x, d. sSPK2,0 100x büyütme)

Aynı zamanda; referans, SPK2,0, sSPK2,0, sSPK2,5 için yapılan FEG-SEM analizi görüntüleri Şekil 5.21’de verilmiştir.



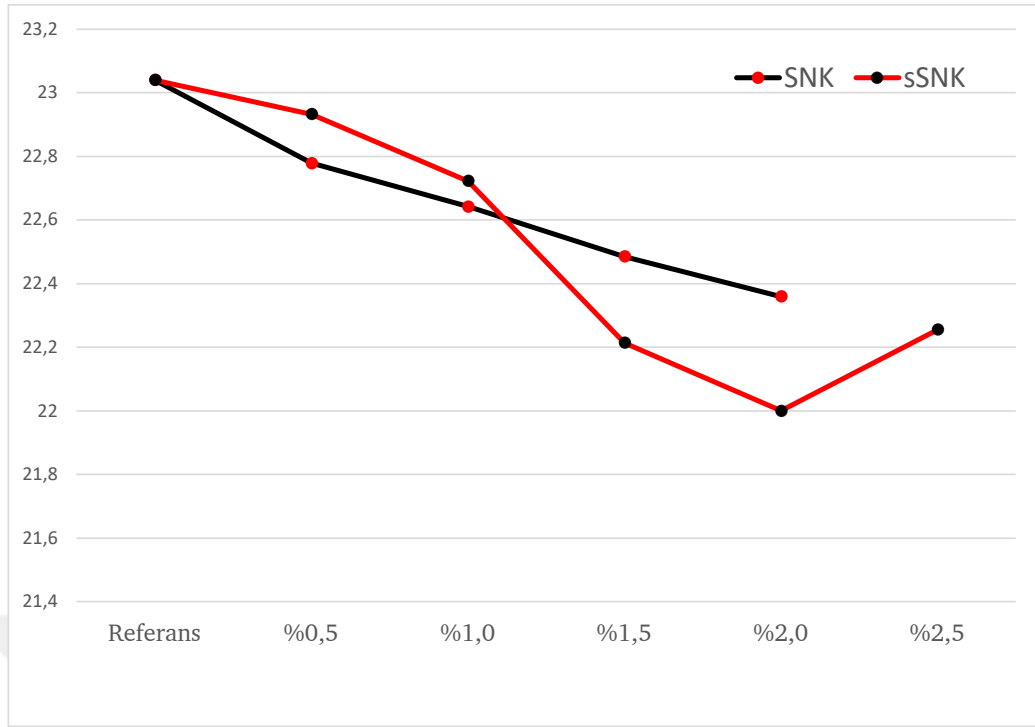
Şekil 5.21 Referans ve kompozit SPK numunelerinin FEG-SEM ile hücre boyutu görüntüleri (a. referans, b. SPK2,0, c. sSPK2,0, d. sSPK2,5)

Elde edilen SEM görüntüleri sonucunda sSPK2,0 numunesinin daha homojen ve küçük hücre boyutuna sahip olduğu görülebilmektedir. Bu sonuç s-SNK'nın matris içerisinde daha homojen olarak dağılabilmesi ile açıklanabilir. Ayrıca %2,5 s-SNK içeren SPK kompozit numunesinde hücre boyutunun arttığı ve bu sonucun ısı iletkenlik sonucuna da yansıdığı bölüm 5.1.10'da da tespit edilmiştir.

5.1.10 SPK Kompozitlerin Isıl İletkenlik Analizleri

Her bir dökümün ardından elde edilen SPK bloğundan 30x30x3cm boyutlarında 2'şer adet numune ısı iletkenlik analizi için kesilmiştir. Toplamda her kompozisyon başına 4 numune ile ölçüm yapılmıştır. Ölçümler, yaşlanmanın sonuçlar üzerindeki etkisini önlemek amacıyla döküm sonrasında kısa bir süre içerisinde yapılmıştır. Ölçümlerde TA Instruments marka Fox 314 model ısı iletkenlik ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması alınmış ve değerler şekil 5.22'de sunulmuştur.



Şekil 5.22 SPK numunelerinin termal iletkenlik analizi sonrası k değerleri (mW/m.K)

Bu sonuçlara göre referans SPK numunesinin 23,04 (mW/m.K) olan ısı iletkenlik katsayısı; %2,0 SNK ilavesi ile 22,36 (mW/m.K) ve %2.0 s-SNK ilavesi ile 22,00 (mW/m.K) k değerine düşürülebilmıştır. Şekil 5.22'deki grafik; yüksek eklenme oranlarında s-SNK'nın daha başarılı olduğunu göstermektedir. Bu sonucun sebebi; silanlama işlemiyle hidrofobiklik davranışının artması (matris-katkı ara yüzey uyumunun artması) neticesinde aglomerasyonun azalması ile açıklanabilir. Aglomerasyonun azalması ile s-SNKlar poliol içerisinde daha geniş bir alanda çekirdeklendirici etki göstermekte ve daha homojen olarak dağılmaktadır.

Elde edilen bulgular göz önüne alındığında; PMHS ile selüloz nanokristalleri başarılı bir şekilde silanlanmış ve hidrofobik bir yüzey elde edilmiştir. XPS, Raman, DSC, TGA ve yüzey temas açısı analizleri, PMHS yapısının dehidrojenaz reaksiyonu ile kovalent olarak selüloz yüzeyine bağlanabildiğini göstermektedir. Literatürde PMHS ile yüzeyi modifiye edilmiş SNK yapıların karakterizasyonunda Raman ve XPS yöntemleri kullanılmadığından, modifikasyon mekanizması yeterli bulgular ile desteklenmemektedir. Bu nedenle mevcut çalışmada; FTIR, DT/TGA ve DSC yanında Raman ve XPS yöntemleri de kullanılarak PMHS ile SNK yüzeyine yapılan modifikasyon mekanizması yeterli bulgular ile desteklenmiş olup, elde edilen sonuçların literatüre önemli katkılar sunması beklenmektedir. Ayrıca bu çalışmaya ek olarak, katı hal NMR analizi ile de modifiye yapının daha da aydınlatılması gereklidir. Yüzeye bağlanan PMHS sayısının ve azalan hidroksil grubu oranının da bir titrasyon yöntemi geliştirilerek kantitatif olarak belirlenmesi, bu çalışmanın bilimsel değerini daha da ileriye götürebilecektir. Özellikle silanlama işlemi sırasında kullanılan katalizör maddenin toplam maliyete etkisinin azaltılması için de çalışmalar yapılması gerekmektedir. Buradan elde edilecek olumlu sonuç toplam kompozit maliyetinin düşürülmesine katkı sağlayacaktır. Hali hazırda HFO gibi revaçta olan şişirici ajanların yüksek maliyetli olması, SNK gibi çevreci çekirdeklenme ajanlarının kullanım olasılığını arttırabilecektir.

Kompozit üretimi sırasında SNK yapılar poliole eklenmiş, ardından şişirici ajan ve izosiyanat eklenmesi ile SPK kompozitler oluşturulmuştur. Fakat SNK yapılar şişirici ajana eklenerek de çalışmanın tekrarlanması ve matris içerisindeki SNK dispersiyonunun incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca manuel karışım hazırlanması ve döküm yapılması sebebiyle de, elde edilen köpüklerin ağırlığında ve yoğunluğunda oluşan tutarsızlıklar k ölçüm sonuçlarını etkileyebilmektedir. Bu sebeple enjeksiyon yönteminin kullanılması ile çalışmaların pilot ölçekte yapılıp sanayiye uygunluğu tespit edilmelidir.

-
- [1] P. Ferkl *et al.*, “Multi-scale modelling of heat transfer in polyurethane foams,” *Chem Eng Sci*, vol. 172, pp. 323–334, 2017.
- [2] R. M. Hill, *Silicone surfactants*, vol. 86. CRC Press, 1999.
- [3] B. Eling, Ž. Tomović, and V. Schädler, “Current and Future Trends in Polyurethanes: An Industrial Perspective,” *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 221, no. 14. Wiley-VCH Verlag, Jul. 01, 2020. doi: 10.1002/macp.202000114.
- [4] H. Zhang, S. P. Song, Y. She, Q. Lang, and J. W. Pu, “Modification of NCC for Improving the wetting property with polyurethane,” in *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 528, pp. 164–167.
- [5] M. Tavakolian, S. M. Jafari, and T. G. M. van de Ven, “A review on surface-functionalized cellulosic nanostructures as biocompatible antibacterial materials,” *Nanomicro Lett*, vol. 12, no. 1, pp. 1–23, 2020.
- [6] W. Lin *et al.*, “Preparation of highly hydrophobic and anti-fouling wood using poly(methylhydrogen)siloxane,” *Cellulose*, vol. 25, no. 12, pp. 7341–7353, Dec. 2018, doi: 10.1007/s10570-018-2074-y.
- [7] X. You, Q. Hu, X. Hu, H. Chen, W. Yang, and X. Zhang, “An effective, economical and ultra-fast method for hydrophobic modification of NCC using poly(methylhydrogen)siloxane,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 6, 2019, doi: 10.3390/polym11060963.
- [8] E. Sharmin and F. Zafar, “Polyurethane: An Introduction,” in *Polyurethane*, InTech, 2012. doi: 10.5772/51663.
- [9] K. Ashida, *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*. CRC press, 2006.
- [10] H. Grünbauer *et al.*, “Rigid Polyurethane Foams,” in *Polymeric Foams*, CRC Press, 2004. doi: 10.1201/9780203506141.ch7.

- [11] S. Rattanapan, "Preparation and Properties of Bio-Based Polyurethane Foam Prepared from Modified Natural Rubber and Poly(ϵ -caprolactone)."
- [12] C.-S. Wu, "A comparison of the structure, thermal properties, and biodegradability of polycaprolactone/chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone/chitosan," *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 1, pp. 147–155, 2005.
- [13] Y. Zhang, D. Rodrigue, and A. Ait-Kadi, "High-density polyethylene foams. I. Polymer and foam characterization," *J Appl Polym Sci*, vol. 90, no. 8, pp. 2111–2119, 2003.
- [14] H. J. M. Grünbauer *et al.*, "Rigid polyurethane foams," *Polymeric foams: mechanisms and materials*, pp. 261–318, 2004.
- [15] Y. Luo, Z. Ye, and J. Yan, "Effects of high functionality polyol on the structure and properties of rigid polyurethane foam," *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 51, no. 3, pp. 154–161, 2022.
- [16] H. Tian, J. Wu, and A. Xiang, "Polyether polyol-based rigid polyurethane foams reinforced with soy protein fillers," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 24, pp. E105–E111, 2018.
- [17] Y. Luo, J. Zou, J. Li, H. Zou, and M. Liang, "Effect of crosslinking agent on properties and morphology of water-blown semirigid polyurethane foam," *J Appl Polym Sci*, vol. 135, no. 42, p. 46753, Nov. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/app.46753>.
- [18] N. v. Gama, A. Ferreira, and A. Barros-Timmons, "Polyurethane foams: Past, present, and future," *Materials*, vol. 11, no. 10. MDPI AG, Sep. 27, 2018. doi: 10.3390/ma11101841.
- [19] A. L. Silva and J. C. Bordado, "Recent developments in polyurethane catalysis: Catalytic mechanisms review," *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 46, no. 1. pp. 31–51, Feb. 2004. doi: 10.1081/CR-120027049.

- [20] K. H. Choe, D. S. Lee, W. J. Seo, and W. N. Kim, "Properties of rigid polyurethane foams with blowing agents and catalysts," *Polym J*, vol. 36, no. 5, pp. 368–373, 2004.
- [21] X. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov, and D. T. Wasan, "Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam," *J Colloid Interface Sci*, vol. 215, no. 2, pp. 270–279, 1999.
- [22] H. Lim, S. H. Kim, and B. K. Kim, "Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams," *Express Polym Lett*, vol. 2, no. 3, pp. 194–200, 2008.
- [23] G. S. Dhaliwal, S. Anandan, M. Bose, K. Chandrashekhara, and P. Nam, "Effects of surfactants on mechanical and thermal properties of soy-based polyurethane foams," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 56, no. 6, pp. 611–629, 2020.
- [24] D. D. Pukale, A. S. Bansode, N. L. Jadhav, D. v Pinjari, and R. R. Kulkarni, "Review on silicone surfactants: Silicone-based gemini surfactants, physicochemical properties and applications," *Tenside Surfactants Detergents*, vol. 56, no. 4, pp. 268–278, 2019.
- [25] J. Xiang *et al.*, "The preparation of sorbitol and its application in polyurethane: a review," *Polymer Bulletin*, vol. 79, no. 4. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 2667–2684, Apr. 01, 2022. doi: 10.1007/s00289-021-03639-4.
- [26] M. Izadi, H. Mardani, H. Roghani-Mamaqani, and M. Salami-Kalajahi, "Effect of poly (amidoamine) dendrimer-grafted silica nanoparticles and different chain extenders on thermal properties of epoxy-modified polyurethane composites," *Bulletin of Materials Science*, vol. 44, no. 3, pp. 1–12, 2021.
- [27] L. Jiang, Y. L. Chen, and C. P. Hu, "Polyurethaneurea aqueous dispersions prepared with diethyltoluenediamine as chain extender," *J Coat Technol Res*, vol. 4, no. 1, pp. 59–66, 2007.
- [28] E. Sharmin and F. Zafar, "Polyurethane: an introduction," *Polyurethane*, pp. 3–16, 2012.

- [29] W. Li, A. J. Ryan, and I. K. Meier, "Effect of chain extenders on the morphology development in flexible polyurethane foam," *Macromolecules*, vol. 35, no. 16, pp. 6306–6312, 2002.
- [30] D. Randall and S. Lee, *The polyurethanes book*. John Wiley & Sons New York, 2002.
- [31] S. N. Singh, *Blowing agents for polyurethane foams*, vol. 12. iSmithers Rapra Publishing, 2001.
- [32] L. R. Glicksman, "Heat transfer and ageing of cellular foam insulation," *Cellular polymers*, vol. 10, no. 4, pp. 276–293, 1991.
- [33] G. F. Smits and J. A. Thoen, "Mathematical modeling techniques to predict important aspects of k-factor aging of CFC-11 free rigid insulation," *Journal of cellular plastics*, vol. 29, no. 1, pp. 57–98, 1993.
- [34] A. Dufresne, *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.
- [35] R. J. Moon, "Nanomaterials in the forest products industry," *McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology, 2008. New York: McGraw-Hill, c2008: Pages 225-228.*, 2008.
- [36] N. Lin, J. Huang, and A. Dufresne, "Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review," *Nanoscale*, vol. 4, no. 11, pp. 3274–3294, 2012.
- [37] H. Kargarzadeh, I. Ahmad, S. Thomas, and A. Dufresne, *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*. John Wiley & Sons, 2017.
- [38] P. Lu and Y.-L. Hsieh, "Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network," *Carbohydr Polym*, vol. 82, no. 2, pp. 329–336, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.073>.
- [39] Z. Matouk *et al.*, "Functionalization of cellulose nanocrystal films using Non-Thermal atmospheric –Pressure plasmas," *Appl Surf Sci*, vol. 511, p. 145566, May 2020, doi: [10.1016/J.APSUSC.2020.145566](https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.145566).

- [40] Š. - Unas Meškinis, A. Vasiliauskas, M. Andrulevičius, D. Peckus, S. Tamulevičius, and K. Viskontas, “materials Diamond Like Carbon Films Containing Si: Structure and Nonlinear Optical Properties”, doi: 10.3390/ma13041003.
- [41] G. P. Lopez, D. G. Castner, and B. D. Ratner, “XPS O 1s Binding Energies for Polymers Containing Hydroxyl, Ether, Ketone and Ester Groups,” 1991.
- [42] J. W. Ma *et al.*, “Carrier mobility enhancement of tensile strained Si and SiGe nanowires via surface defect engineering,” *Nano Lett*, vol. 15, no. 11, pp. 7204–7210, 2015.
- [43] A. D. French, “Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs,” *Cellulose*, vol. 21, no. 2, pp. 885–896, 2014, doi: 10.1007/s10570-013-0030-4.
- [44] A. D. French and M. Santiago Cintrón, “Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index,” *Cellulose*, vol. 20, no. 1, pp. 583–588, 2013.

Konferans Bildirileri

1. O. Sazcı, C.C. Çanakçı, A.B. Hazar Yoruç, “Farklı Hammaddelerden Üretilmiş Selüloz Nano Kristal (SNK) Yapıların Poliüretan Köpük Malzemelerin Isıl İletkenlik Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi” in *3rd Int. Congr. on Engineering Sciences and Multidisciplinary Approaches*, Feb. 2022. [Online]. Available: <https://www.muhendislikbilimlerikongresi.org/>

