

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BOR BİLEŞİKLERİNİN ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK SERT
POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN ÜRETİMİNDE
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OSMAN YELER

DENİZLİ, OCAK - 2015

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



**BOR BİLEŞİKLERİNİN ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK SERT
POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN ÜRETİMİNDE
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OSMAN YELER

DENİZLİ, OCAK - 2015

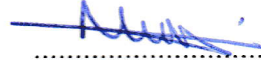
KABUL VE ONAY SAYFASI

Osman YELER tarafından hazırlanan “**BOR BİLEŞİKLERİNİN ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK SERT POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN ÜRETİMİNDE KULLANIMININ İNCELENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 09.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

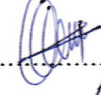
Jüri Üyeleri

İmza

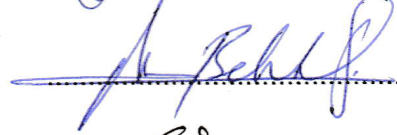
Danışman
Doç. Dr. Mehmet Fevzi KÖSEOĞLU



Eş Danışman
Prof. Dr. Nazım USTA



Üye
Prof. Dr. Numan Behlül BEKTAŞ



Üye
Prof. Dr. Vedat UYAK



Üye
Yrd. Doç. Dr. Burçin DEDA ALTAN



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/01/2015. tarih ve ...03/20.... sayılı kararıyla onaylanmıştır..



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



OSMAN YELER

ÖZET

**BOR BİLEŞİKLERİNİN ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK SERT
POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN ÜRETİMİNDE
KULLANIMININ İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OSMAN YELER
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. MEHMET FEVZİ KÖSEOĞLU)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. NAZIM USTA)
DENİZLİ, 2015**

Otomotiv ve yalıtım sektörlerinde çok yaygın bir şekilde kullanım alanı bulan sert poliüretan köpük malzemeler, kimyasal yapısı gereği kolay bir şekilde tutuşup yanabilmektedirler. Bu malzemelerin kullanımlarından dolayı oluşabilecek yangınlarda, can ve mal kayıplarının en aza indirilebilmesi için, zayıf olan bu yönlerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir. Sert poliüretan köpük malzemelerin yanma dirençlerinin artırılabilmesi için kullanılan en yaygın yöntem, poliüretan üretimi esnasında malzemenin içerisine değişik alev geciktirici maddeler ilave etmektir. Bu tez kapsamında, Türkiye’de üretilen borik asit, bor oksit, susuz boraks, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, disodyum oktaborat tetrahidrat ve çinko borat ile amonyum polifosfat ve pentaeritritolden oluşan kabaran alev geciktirici sert poliüretan köpük içerisine toplam kütleyle göre % 5-20 arasında değişen oranlarda dolgu maddesi olarak ilave edilmiştir. Elde edilen köpüklerin özellikleri UL-94, termogravimetrik analiz (TGA), mikroskop, gaz piknometre ve ısı iletim katsayısı ölçüm cihazlarında test edilerek, alev geciktirici maddelerin köpüğe olan etkileri araştırılmıştır. Deney sonuçlarına göre, bor içeren köpükler ham köpükle kıyaslandığında köpüğün yanma direncini dikkate değer bir şekilde artırdığı görülmüştür. Aynı zamanda bu çalışmayla bor oksit, boraks pentahidrat ve disodyum oktaborat tetrahidratın tek başlarına sert poliüretan köpükte alev geciktirici olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Bununla birlikte bütün bor bileşikleri, kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanıldıklarında köpüğün yanma direncini daha da artırdığı belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Sert poliüretan köpük, bor bileşikleri, alev geciktirici, ısıl bozunma, yanma

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE UTILIZATION OF BORON COMPOUNDS AS FLAME RETARDANTS IN PRODUCTIONS OF RIGID POLYURETHANE FOAM MATERIALS

MSC THESIS

OSMAN YELER

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

MECHANICAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. MEHMET FEVZİ KÖSEOĞLU)

(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. NAZIM USTA)

DENİZLİ, 2015

Rigid polyurethane foam materials, being widely used in automotive and insulation industry, can be easily ignited and burnt due to the chemical structure. The weak properties of polyurethane materials must be developed and treated for minimizing the loss of life and property in any fire occurred owing to the usage of polyurethane materials. The most common method used for improving fire resistance of polyurethane is that different flame retardant matters are added into the polyurethane raw materials. In this thesis, boron compounds produced in Turkey which are boric acid, boron oxide, anhydrous borax, borax pentahydrate, borax decahydrate, disodium octaborate tetrahydrate, zinc borate and intumescent flame retardant composed of ammonium polyphosphate and pentaerythritol were added as filler into rigid polyurethane foam in the proportions ranging from 5 to 20 % of total weight. Properties of the rigid foams were determined by using UL-94, thermogravimetric analysis (TGA), microscope, gas pycnometer and thermal conductivity meter to investigate the effects of flame retardants. According to experimental results, rigid polyurethane foams containing boron compounds were found to be higher fire resistance in compared with pure foams. Also it was found that boron oxide, borax pentahydrate, disodium octaborate tetrahydrate could be used separately as flame retardants for rigid polyurethane foams. Besides, when the boron compounds were used with intumescent flame retardant, the better fire resistance was obtained.

KEYWORDS: Rigid polyurethane foam, boron compounds, flame retardant, thermal degradation, combustion.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	3
2. POLİÜRETAN KÖPÜKLER VE LİTERATÜR BİLGİSİ	4
2.1 Poliüretan Köpüklerin Tanımı.....	4
2.2 Poliüretan Köpüğün Bileşenleri	6
2.2.1 İzosiyanatlar	6
2.2.2 Polioller.....	6
2.2.3 Katalizörler ve yüzey aktifleyici maddeler	7
2.2.4 Kabartıcı maddeler	7
2.2.5 Alev geciktirici maddeler	8
2.2.5.1 Halojen içeren alev geciktiriciler	9
2.2.5.2 Halojen içermeyen alev geciktiriciler	10
2.2.5.2.1 Metal hidroksit bileşiklerleri	10
2.2.5.2.2 Fosfor içeren alev geciktiriciler	11
2.2.6 Kalıp ayırıcılar	11
2.3 Poliüretan Köpük Malzemeler.....	12
2.3.1 Sert poliüretan köpükler	12
2.3.2 Esnek poliüretan köpükler	13
2.3.3 Yarı –Sert (İntegral) poliüretan köpükler	14
2.4 Bor	14
2.4.1 Borun başlıca kullanım alanları	17
2.4.1.1 Cam endüstrisi	17
2.4.1.2 Seramik endüstrisi	17
2.4.1.3 Deterjan endüstrisi	18
2.4.1.4 İnşaat ve çimento endüstrisi	18
2.4.1.5 Nükleer uygulamalar	18
2.4.1.6 Tarım.....	18
2.4.1.7 Metalurji	19
2.4.1.8 Sağlık	19
2.4.1.9 Enerji.....	19
2.4.1.10 Alev geciktirici madde	19
2.5 Fiyatlar	20
2.6 Literatür Bilgisi	21
3. DENEY SİSTEMLERİ VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ.....	28
3.1 Üretimde Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemleri	28
3.2 Elle Sert Poliüretan Köpük Üretimi.....	30

3.3	Sert Poliüretan Köpüğün Özelliklerini Belirlemek İçin Kullanılan Test Cihazları	34
3.3.1	Bardak üretimi.....	35
3.3.2	Yoğunluk tespiti.....	35
3.3.3	Ortalama hücre boyutu tespiti.....	36
3.3.4	Açık ve Kapalı hücre oranı tespiti.....	38
3.3.5	Isı iletim katsayısı ölçümü	40
3.3.6	UL-94 yanma deneyi	41
3.3.7	Termogravimetrik analiz (TGA)	44
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
4.1	Borik Asit Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler	47
4.2	Disodyum Oktaborat Tetrahidrat Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler.....	53
4.3	Çinko Borat Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler	58
4.4	Boraks Pentahidrat Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler	62
4.5	Susuz Boraks Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler	67
4.6	Bor Oksit Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler	71
4.7	Boraks Dekahidrat Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler	78
4.8	Bor İçeren Sert Poliüretan Köpük Malzemelerin Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	83
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	94
6.	KAYNAKLAR	97
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	102

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: 2008 yılında ülkelere göre bor hakkında yazılmış akademik makale dağılımları	3
Şekil 2.1: Köpük oluşumuna kadar geçen süreler (a) ham maddeler (b) kremleşme süresi (c,d,e,f,g) yükselme süresi (h) dokunma süresi ..	5
Şekil 2.2: Çeşitli alev geciktirici maddelerin zamana bağlı CO oluşumları	10
Şekil 2.3: Çeşitli malzemelerin ısı iletim katsayıları.....	13
Şekil 2.4: Bor ürünlerinin üretim yöntemleri.....	16
Şekil 2.5: Tez kapsamında kullanılan alev geciktiricilerin fiyatları.....	20
Şekil 3.1: (a) Köpük üretiminde kullanılan kalıp (b) gaz çıkış delikleri	28
Şekil 3.2: Isıtmalı pres altındaki kalıp	29
Şekil 3.3: (a) Hassas terazi (b) homojenizatör ve mekanik karıştırıcı.....	30
Şekil 3.4: (a) Köpük üretiminde kullanılan maddeler (b) alev geciktirici maddenin poliol içerisine homojenize edilmesi	31
Şekil 3.5: (a) Piston silindir düzeneği şematik resmi (b) homojenize olmuş poliol ve alev geciktirici tozun piston silindir düzeneğine dökülmesi	31
Şekil 3.6: Kalıbın iç yüzeylerine kalıp ayırıcı sürülmesi.....	32
Şekil 3.7: (a) Piston silindir düzeneği içerisindeki karışımın mekanik karıştırıcıyla karıştırılması (b) karışımın piston silindir düzeneğiyle kalıba dökülmesi	32
Şekil 3.8: (a) Köpüğün kalıptan çıkarılması ve kodlanması (b) köpüğün kütlesinin belirlenmesi	33
Şekil 3.9: Üretilen köpüklerin test cihazları için uygun boyutlara getirilmesi ..	34
Şekil 3.10: Şartlandırıcı ünitesi	34
Şekil 3.11: (a) Ham bardak üretimine göre EB48'li ürünlerin yükselme miktarları (b) kalıbı tam dolduran EB48'li köpükler	35
Şekil 3.12: Köpüğün kütlesinin tartılması ve kumpasla boyutlarının belirlenmesi	36
Şekil 3.13: Hücre boyutu tespit işlemi ve Nikon marka mikroskop cihazı	37
Şekil 3.14: Ortalama hücre çapının belirlenmesi	38
Şekil 3.15: Gaz piknometre cihazı	39
Şekil 3.16: Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı	41
Şekil 3.17: UL-94 yanma testi düzeneği ve kabini	42
Şekil 3.18: (a) Numunelerin üzerine çizilen çizgiler (b) numunelerin üzerine konulduğu ızgara	43
Şekil 3.19: UL-94 yanma deneyi.....	43
Şekil 3.20: Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı	44
Şekil 4.1: BA dolgulu köpüklerin bardak üretimleri.....	48
Şekil 4.2: BA dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları.....	49
Şekil 4.3: BA dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları.....	50
Şekil 4.4: BA dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri.....	51
Şekil 4.5: BA tozunun TG ve DTG eğrileri.....	51
Şekil 4.6: BA dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri	52
Şekil 4.7: DOT dolgulu köpüklerin bardak üretimleri	53
Şekil 4.8: DOT dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları	54

Şekil 4.9: DOT dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları	55
Şekil 4.10: DOT dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri	55
Şekil 4.11: DOT tozunun TG ve DTG eğrileri	56
Şekil 4.12: DOT dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri.....	57
Şekil 4.13: ZB dolgulu köpüklerin bardak üretimleri	58
Şekil 4.14: ZB dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları	59
Şekil 4.15: ZB dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları	60
Şekil 4.16: ZB dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri	60
Şekil 4.17: ZB tozunun TG ve DTG eğrileri	61
Şekil 4.18: ZB dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri.....	62
Şekil 4.19: EB48 dolgulu köpüklerin bardak üretimleri	63
Şekil 4.20: EB48 dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları	64
Şekil 4.21: EB48 dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları	64
Şekil 4.22: EB48 dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri	65
Şekil 4.23: EB48 tozunun TG ve DTG eğrileri	65
Şekil 4.24: EB48 dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri.....	66
Şekil 4.25: EB68 dolgulu köpüklerin bardak üretimleri	67
Şekil 4.26: EB68 dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları	68
Şekil 4.27: EB68 dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları	69
Şekil 4.28: EB68 dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri	70
Şekil 4.29: EB68 tozunun TG ve DTG eğrileri	70
Şekil 4.30: EB68 dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri.....	71
Şekil 4.31: BO dolgulu köpüklerin bardak üretimleri.....	72
Şekil 4.32: BO dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları.....	74
Şekil 4.33: BO dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları.....	74
Şekil 4.34: Yalnız BO içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri....	75
Şekil 4.35: BO+AP dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri.....	76
Şekil 4.36: BO tozunun TG ve DTG eğrileri.....	76
Şekil 4.37: BO dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri	77
Şekil 4.38: BD dolgulu köpüklerin bardak üretimleri.....	78
Şekil 4.39: BD dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları.....	80
Şekil 4.40: BD dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları.....	80
Şekil 4.41: BD dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri.....	81
Şekil 4.42: BD tozunun TG ve DTG eğrileri.....	81
Şekil 4.43: BD dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri	82
Şekil 4.44: 20BOR içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri.....	84
Şekil 4.45: 5AP15BOR içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri ..	84
Şekil 4.46: 10AP10BOR içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri	85
Şekil 4.47: 15AP5BOR içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri ..	85
Şekil 4.48: 20BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları	86
Şekil 4.49: 5AP15BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları	86
Şekil 4.50: 10AP10BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları	87
Şekil 4.51: 15AP5BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları	87
Şekil 4.52: 20BOR içeren köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri	89
Şekil 4.53: 5AP15BOR içeren köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri	90
Şekil 4.54: 10AP10BOR içeren köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri	91
Şekil 4.55: 15AP5BOR içeren köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri	92

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Ülkelerin bor rezerv miktarları	15
Tablo 2.2: Rafine bor ürünleri ve kimyasal formülleri	16
Tablo 4.1: Poliol ve izosiyanatın özellikleri.....	45
Tablo 4.2: Sert poliüretan köpük üretiminde kullanılan maddelerin miktarları	46
Tablo 4.3: Alev geciktirici maddelerin kimyasal formülleri	46
Tablo 4.4: BA dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri	48
Tablo 4.5: DOT dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri.....	53
Tablo 4.6: ZB dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri.....	58
Tablo 4.7: EB48 dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri.....	63
Tablo 4.8: EB68 dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri.....	67
Tablo 4.9: BO dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri	73
Tablo 4.10: BD dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri	78

SEMBOL LİSTESİ

- X** : Rastgele çizilen çizgi uzunluğu (μm)
- n** : Rastgele çizilen çizgi uzunluğu boyunca kesişen hücre sayısı
- t** : Ortalama hücre giriş uzunluğu (μm)
- d** : Ortalama hücre boyutu (μm)
- V** : Küplerin geometrik hacmi (cm^3)
- L** : Küpün kenar uzunluğu (cm)
- W** : Küpün kenar genişliği (cm)
- H** : Küpün yüksekliği (cm)
- V_{spec}** : Cihazın ölçtüğü hacim (cm^3)
- A** : Numunelerin yüzey alanları toplamı (cm^2)
- V_s** : Numuneleri kesme işlemi sonucunda oluşan açık hücreli kısmın hacmi (cm^3)
- Q_v** : Açık hücre oranı (%)
- C_v** : Kapalı hücre oranı (%)
- W_v** : Hücre cidarı oranı (%)
- Q_{ve}** : Düzeltilmiş açık hücre oranı (%)
- s_g** : Köpüğün gözeneksiz (solid) haldeki yoğunluğu (g/cm^3)

KISALTMALAR

- AP** : Amonyum polifosfat : pentaeritritol (2:1)
- APP** : Amonyum polifosfat
- ASTM**: Amerikan test ve malzeme topluluğu
- BA** : Borik asit
- BD** : Boraks dekahidrat
- BO** : Bor oksit
- DOT** : Disodyum oktaborat tetrahidrat
- DTG** : Diferansiyel termogravimetri
- EB48** : Boraks pentahidrat
- EB68** : Susuz boraks
- HCFC**: Hidrokloroflorokarbon
- HFC** : Hidroflorokarbon
- LOI** : Sınırlı oksijen indeksi (kızdırma kaybı testi)
- MDI** : Difenil metan diizosiyanat
- NCO** : Azot-karbon-oksijen fonksiyonel grubu
- OH** : Hidroksil molekülü
- PER** : Pentaeritritol
- PUR** : Sert poliüretan köpük
- SEM** : Taramalı elektron mikroskobu
- TDI** : Toulen diizosiyanat
- TG** :Termogravimetrik
- TGA** : Termogravimetrik analiz
- ZB** : Çinko borat

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden bugünlere gelmemi sağlayan, tanıştığımız ilk günden itibaren kimi zaman hoca-öğrenci, kimi zaman iki meslektaş, kimi zaman iki arkadaş olarak konuşarak bana olan güvenlerini ve inançlarını her zaman hissettiren, sadece tez konusunun belirlenmesi ve çalışmaların yönlendirilmesinde değil hayata dair her konuda destekleriyle, bilgileriyle ve tecrübeleriyle yoluma ışık tutarak yol gösteren saygıdeğer danışman hocalarım Doç. Dr. Mehmet Fevzi KÖSEOĞLU'na ve Prof. Dr. Nazım USTA'ya, malzemelerin üretimi ve bazı test cihazlarının kullanılmasında bana yol gösterip, bilgilerini ve teknik desteğini sonuna kadar sunan değerli hocam Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU'ya, malzemelerin açık ve kapalı hücre oranı testlerini gerçekleştirmemi sağlayan Doç. Dr. Sami Gökhan ÖZKAL'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimin laboratuvar çalışmaları, köpük üretimi ve üretilen numunelerin bütün deneyleri bitinceye kadar geçen süre zarfında her zaman güler yüzü ve hoş sohbetiyle beraber yardımlarını esirgemeyen değerli tez arkadaşım Arş. Gör. Fatih DEMİRYUĞURAN'a, akademik hayatım süresince her gün bir arada çalışmaktan haz ve gurur duyduğum, kafamı her kaldırdığımda güler yüzü ve değerli yorumlarıyla hem tez konusunda hem de akademik çalışmalar konusundaki yardımlarından dolayı değerli oda arkadaşım Arş. Gör. Erkin AKDOĞAN'a ve birlikte çalışmaktan çok keyif aldığım Mühendislik Fakültesinde çalışan değerli hocalarıma ve asistan arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan cihazlar ve ekipmanlar, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 108T246 nolu proje (2010) kapsamında temin edildiğinden dolayı TÜBİTAK'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, benim bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, hayatımın her anında bana her zaman moral ve güç veren, maddi ve manevi destekleriyle hep yanımda olan canım aileme gösterdikleri sevgi, sabır ve anlayış için teşekkür ediyorum.

1. GİRİŞ

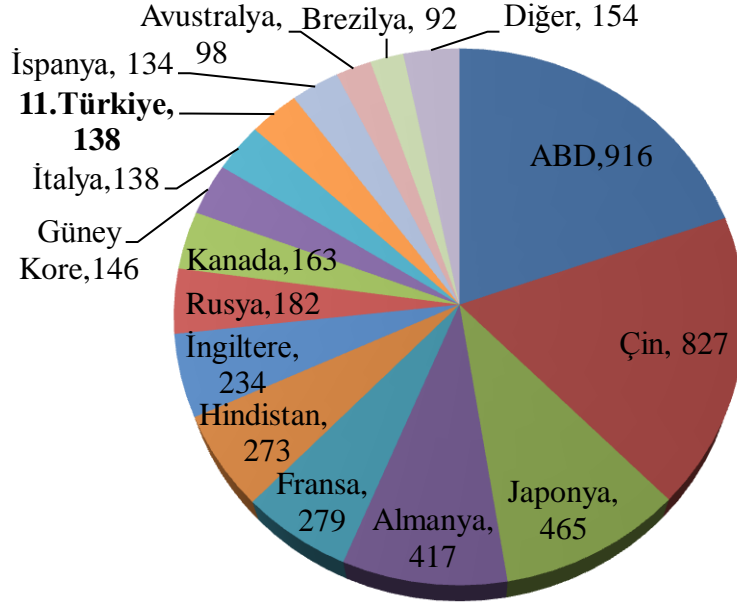
Sert poliüretan köpük malzemeler, izosiyanat ile poliolün kimyasal reaksiyonlarıyla üretilen polimerlerdir. Poliüretan malzemeler düşük üretim maliyetleri, kolay şekil almaları ve amaca uygun üretilibilmeleri nedeniyle son yıllarda özellikle otomotiv ve yalıtım sektörlerinde çok yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmaktadırlar. Ancak sert poliüretan köpük malzemeler ısı etkiye maruz kaldığında kolay bir şekilde ısı bozunmalara uğrayabilmekte ve yanabilmektedirler. Bu malzemelerin kullanımından dolayı oluşabilecek can ve mal kayıplarının en aza indirilebilmesi için, zayıf olan bu yönlerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir.

Sert poliüretan köpük malzemelere, ısı bozunma ve yanmaya karşı direnç kazandırmak için çeşitli alev geciktirici maddeler eklenmektedir. Alev geciktirici maddeler poliüretana iki şekilde eklenmektedir. Bunlar ya ana malzeme miktarını sabit tutup üzerine çeşitli alev geciktirici maddeleri “katkı maddesi” olarak ekleme ya da ana malzeme miktarını bir miktar azaltarak, malzemeye azaltılan miktar kadar çeşitli alev geciktirici maddeleri “dolgu maddesi” olarak eklemedir. Eklenen katkı ve dolgu maddeleri, poliüretan malzemelerin yapısal, fiziksel, mekanik, termal ve yanma direnci özelliklerine etki etmektedir. Poliüretan malzemelerin özelliklerini belirlemek için son yıllarda hem bilim camiasında hem de sanayide çok fazla çalışmalar yapılmaktadır. Bu yoğun çalışmalar ile her geçen gün yeni alev geciktirici maddeler geliştirilmekte ve geliştirilen bu maddelerin malzemelere nasıl etki ettikleri araştırılmaktadır. Son zamanlarda bor içeren minerallerin alev geciktirici maddeler olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Bor, metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir element olup doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmayan bir maddedir. Bu yüzden bünyelerinde değişik oranlardaki bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olarak doğada bulunur. Günümüzde yaklaşık olarak 230 çeşit bor minerali bilinmekte olup, bu minerallerin çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özelliklerden dolayı, bor ürünleri endüstride otomotiv, nükleer, tarım, cam, kimya,

elektronik, polimer malzemeler, nanoteknoloji, metalurji ve inşaat gibi çok geniş bir alanda kullanım alanı bulmaktadır (Eti Maden-1).

Bor minerali bakımından çok zengin olan Türkiye, dünyadaki bilenen bor rezervlerinin yaklaşık % 73'üne sahiptir (Eti Maden-1). Türkiye'de üretilen bu bor içerikli minerallerin çok büyük bir kısmı doğrudan yurt dışına ihraç edilmektedir. Bu mineralleri alan yabancı firmalar da, bu minerallerden katma değeri yüksek ürünler elde ederek bütün dünyaya ve Türkiye'ye satmaktadırlar. Eti Maden 2013 yılı faaliyet raporuna göre, Türkiye ürettiği bor ürünlerinin satışlarından toplam 825,3 milyon dolar gelir elde etmiştir. Elde ettiği bu gelirin % 97'sini yurt dışı satışlarından, % 3'ünü ise yurt içi satışlarından gerçekleştirmiştir (Eti Maden-1). Dolayısıyla Türkiye dünya çapında bor üreticisi olmasına rağmen, bora dayalı ya da bor kullanan sanayi ve endüstrilerde yeterli derecede gelişmemiştir. 2003 yılında kurulan Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'nün (BOREN) çalışmalarıyla bor minerallerinin daha etkili ve verimli kullanılması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda BOREN kurumunun verdiği destekler ve iş birlikleri ile birçok proje gerçekleştirilmeye çalışılmaktadır. Ancak bütün bu çalışmalara rağmen sahip olduğu yüksek miktardaki ve kalitedeki bor madeni rezervlerini kullanmada Türkiye sanayisi ve endüstrisi istenilen seviyede değildir. Aynı zamanda üniversitelerde de, bor mineralinin daha etkin kullanımı üzerine çalışmalar devam etmektedir. Şekil 1.1' de akademik veritabanlarından bilgiler toplanılarak, 2008 yılı içerisinde bor minerali ile ilgili yazılmış akademik makale sayılarının ülkelere göre dağılımları verilmektedir. Bu araştırmaya göre, toplam yazılmış 138 makaleyle Türkiye, ülkeler arası sıralamada İtalya ile beraber 11. sırada yer bulmuştur. Bu veriler açık bir şekilde şu sonucu ortaya çıkarmaktadır; bor minerallerini araştırarak daha etkili ve verimli kullanım alanları geliştirmeyi hiç bor madeni olmayan ya da yok sayılacak kadar az olan ülkeler, dünyadaki bor rezervlerin büyük çoğunluğunu (% 72,8) sahip olan Türkiye'den daha fazla ilgi göstermişlerdir (Yavuz 2009). Dünyada bor alanında gerçekleştirilen Ar-Ge faaliyetleriyle, bor mineralinin kullanımı ve bu minerali kullanılarak geliştirilen yeni teknolojilerin sayısı her geçen gün artmaktadır. Yabancı ülkeler, bor madenini savunma, uzay, enerji, gıda, otomotiv gibi birçok sektörde kullanırken, bu değerli madenin büyük çoğunluğunu sahip olan Türkiye, bor ürünlerini çoğunlukla cam ve seramik sanayide kullanmaktadır.



Şekil 1.1: 2008 yılında ülkelere göre bor hakkında yazılmış akademik makale dağılımları (Yavuz 2009)

Üretim miktarıyla bor madeninin en büyük üreticisi olan Türkiye, bu madeni daha etkili ve verimli kullanabilmesi için yeni bor ürünleri ve teknolojileri geliştirmesi, bor ürünlerinin kullanım alanlarının yaygınlaştırılması ve artırılması gerekmektedir. Böylece ülke ekonomisine daha fazla katma değer sağlayabilecek yeni bor pazarlarının oluşmasının yolu açılacaktır.

1.1 Tezin Amacı

Bu tezin ana amacı, Türkiye’de üretilen rafine bor bileşiklerini (borik asit, bor oksit, susuz boraks, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, disodyum oktaborat tetrahidrat) kullanılarak ısıl bozunma ve yanmaya dirençli sert (rijit) poliüretan köpük malzemeler geliştirmektir. Ayrıca şu an Türkiye’de üretimi bulunmayan ama yakın zamanda üretimine başlanacak olan ve literatürde yaygın olarak kullanılan çinko boratın da sert poliüretan köpüğe etkisi araştırılmıştır. Isıl bozunma ve yanma özelliklerinin yanı sıra, malzemelerin diğer özelliklerindeki değişimler de inceleme kapsamında tutulmuştur. Aynı zamanda tez kapsamında, bor bileşiklerinin alev geciktiriciler sektöründe yaygın olarak kullanılan amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritolden (PER) oluşan kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanımının etkileri araştırılmıştır.

2. POLİÜRETAN KÖPÜKLER VE LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1 Poliüretan Köpüklerin Tanımı

Poliüretan köpükler, belli oranlardaki “NCO” grubuna dahil olan izosiyanatlar ile “OH” grubuna dahil poliollerin uygun katalizör ve kabarma ajanlarıyla birlikte reaksiyona girmesiyle, ekzotermik bir reaksiyon sonucu kabarmayla ortaya çıkan polimer malzemelerdir.

Poliüretan köpükler, ilk kez Alman bilim adamı Otto Bayer tarafından 1937 yılında keşfedilmiştir. Poliüretan prosesi, kısa bir şekilde polioldaki hidroksil (OH⁻) molekülleriyle, izosiyanatdaki (NCO) moleküllerinin birbirine bağlanmasıyla polimerleşme gerçekleşir. Bu polimerleşme esnasında izosiyanat ile poliölün birleşmesiyle üre ve karbondioksit gazı (CO₂) oluşur. Oluşan üre malzemenin sert (rijit) bir yapıda olmasına katkıda bulunurken, CO₂ malzemenin kabarmasını sağlar. Malzemenin daha fazla miktarda kabarması ya da başka bir ifadeyle daha düşük yoğunlukta bir malzeme elde edilmek istenirse, malzemenin içine ilaveten pentan türevleri, sıvı karbondioksit (CO₂) ve kısmen su gibi çeşitli kabartıcı maddeler eklenebilmektedir (Url-1). Poliüretan köpüğü oluşturmak için kullanılan malzemeler olan poliöl, izosiyanat, kabartıcı ajanlar gibi maddelerin yanı sıra, malzemenin içerisine özel hızlandırıcılar, özel hücre düzenleyiciler ve köpüğün yanma özelliklerini iyileştirmek için karışıma alev geciktirici maddeler ilave edilebilmektedir.

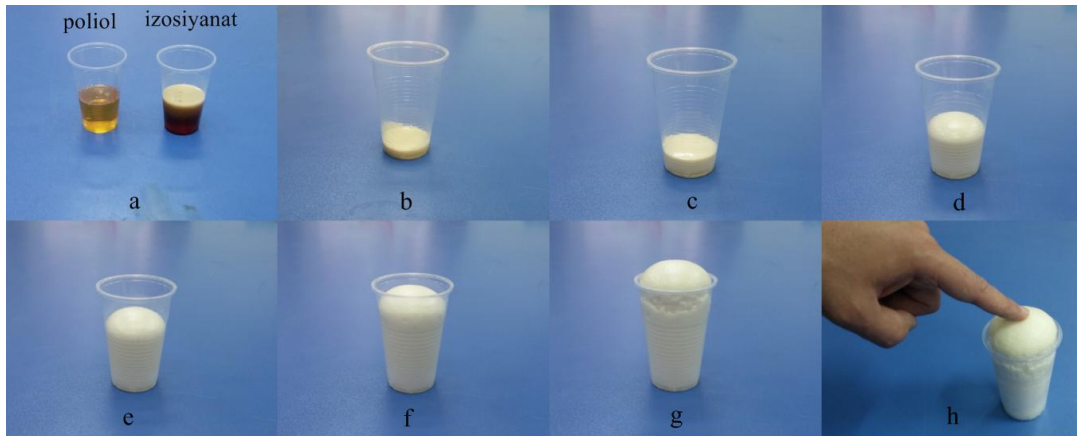
Köpük malzemeler, reaksiyon boyunca köpürerek üç boyutta ilerleme gösterdiklerinden dolayı, içerisinde buldukları kalıbın şeklini alırlar. Poliüretan köpüğün ana ham maddelerin birbirine karıştırılıp son numune olarak köpük oluşumuna kadar geçen süre kremleşme, jelleşme ve dokunma süresi olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

I. Kremleşme süresi: Poliöl ve izosiyanatın birbirine karıştırılmasıyla oluşan karışımdan, reaksiyonun başlama anına kadar geçen süredir. Kullanılan köpüğün

cinsine ve kullanım yerine göre kremleşme zamanı genel olarak 5-25 saniye arasında değişmektedir (Url-2).

II. Jelleşme süresi: Kremleşme zamanının bitiminden itibaren, köpük hızlı bir şekilde köpürerek yükselmeye başlar ve bir süre sonra reaksiyon tamamlanıp yükselme durur. Malzemenin köpürerek yükselmeye başlamasıyla durması arasında geçen zamana jelleşme süresi denir. Buna aynı zamanda köpüğün kabarma ya da köpürme sırasında malzemenin içinde iplikleşme yapıları görüldüğü için iplikleşme süresi de denir. Poliüretan köpüğün cinsine ve kullanım yerine göre bu süre 20 -100 saniye arasında değişmektedir (Url-2).

III. Dokunma süresi: Jelleşme süresi bitip köpüğün yükselmesi durduğu anda hemen köpüğe dokunulursa, köpük dokunulan cisme yapışmaktadır. Yükselmenin durup reaksiyonun tam olarak tamamlandıktan bir süre sonra dokunulduğunda, köpük dokunulan herhangi bir cisme yapışmaz. Köpürerek yükselmenin tamamlandığı andan, köpüğe dokunulduğunda köpüğün yapışmayıp katı özellik kazanımına kadar geçen süreye dokunma süresi denir (Url-2). Şekil 2.1' de bu süreler gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Köpük oluşumuna kadar geçen süreler (a) ham maddeler (b) kremleşme süresi (c,d,e,f,g) yükselme süresi (h) dokunma süresi

Yukarıda tanımlanan sürelerin tamamlanmasının ardından katı malzeme olarak poliüretan köpük oluşmuştur. Ancak katı köpük oluşmasına rağmen, köpüğün iç kısmında hala tam olarak tamamlanmayan reaksiyonlar olduğu için köpük malzeme en az 24 saat ister düşük sıcaklıktaki bir fırında ister normal atmosfer

ortamında bekletilmelidir. Köpük malzemenin üzerinde herhangi bir işlem yapılacaksa 24 saat prosesini tamamladıktan sonra yapılmalıdır (Url-2).

2.2 Poliüretan Köpüğün Bileşenleri

2.2.1 İzosiyanatlar

İzosiyanatlar, “NCO” yüzde içeriğine ve bir moleküldeki “NCO” sayısına bakılarak adlandırılan, poliöl sistemle karıştırıldığında onunla ekzotermik reaksiyona giren kimyasallardır. Bu tür hidrokarbonların tatlı, hoş bir kokuları olduğundan genel olarak "aromatik" olarak adlandırılırlar. “NCO” sayıları izosiyanatlar için ayırt edici bir özelliktir. “NCO” içeriği % 31,5 olan difenil metan diizosiyanat (MDI) ve “NCO” içeriği % 48,2 olan toluen diizosiyanat (TDI) en çok bilinen ve kullanılan izosiyanat maddeleridir (Url-3).

2.2.2 Polioller

Polioller, yapısında OH⁻ (hidroksil) grubu ihtiva eden, OH⁻ sayısı ya da molekül ağırlıklarına göre tanımlanan kimyasallardır. Poliüretan köpük üretiminde kullanılan polioller, içerisine uygun oranlarda konulan katalizör, silikon, renklendirici, kabartıcı ajan, yüzey gerilimini düşüren maddeler ve diğer kimyasalların oluşturduğu bir karışımdır. Bu maddeler poliöl sistemin içerisine önceden katılabilir ya da uygulama sırasında karıştırılarak ilave edilebilir. Polioller içerisinde bu kadar madde bulundurduğundan dolayı aynı zamanda “poliöl sistem” olarak adlandırılabilirler (Url 2,3). Genelde polioller, polieter poliöl ve poliester poliöl olmak üzere iki çeşittir. Ancak polieter bazlı polioller, poliester bazlı poliollere göre daha yaygın kullanılmaktadırlar. Bunun başlıca nedenleri; polieter bazlı olanlar, poliester bazlı olanlara göre viskozitesinin ve üretim maliyetinin daha düşük olmasıdır.

Normal şartlar altında polieter poliöl ile poliester poliöl arasındaki farkı görmek imkansızdır. Her iki poliöl cinsine göre son ürün elde edilip, ürünün

uluslararası standartlara ve ölçüm metotlarına göre termal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesiyle bu farklılıklar görülebilmektedir. Polieter polioller, daha erken keşfedilmesi, üretim prosesinin kolay olması, geçmişte üretim maliyetin düşük olması, viskozitesinin düşük olması ve sert, yarı-sert ve esnek köpüklerin üretimi için moleküler ağırlığının büyük oranda değişmesi nedeniyle poliester poliollere göre daha çok tercih edilmektedir. Ancak poliester poliolla üretilen ürünlerin hem çok daha iyi yanmazlık ve termal kararlılık sağlaması hem de gelişen teknoloji ile birlikte poliester poliollerin fiyatlarının uygun seviyelere dönmesiyle ve aynı zamanda yanma standartları her geçen gün önem kazanmasıyla beraber üreticiler yüzlerini tekrar poliester poliollere döndürmeye başlamaktadır (Sağbil 2013).

2.2.3 Katalizörler ve yüzey aktifleyici maddeler

Katalizörler, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında hem kendi kimyasal yapısında hem de ilave edildiği maddenin kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana getirmeden tepkimedenden çıkan maddelerdir. Yüzey aktifleyici maddeler ise, suda veya sulu bir çözeltide çözüldükleri zaman, yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiklerdir.

2.2.4 Kabartıcı maddeler

Poliüretan köpükte hücre oluşumunu sağlayan ana bileşen olan kabartıcı maddeler, izosiyanat ile reaksiyonundan oluşan karbondioksit gazı ile kabarmayı sağlayan maddelerdir. Genel olarak, kabartıcı ajanlar düşük kaynama noktasına sahip maddelerdir ve bu maddelerin büyük bir kısmı kapalı hücreler içerisinde hapsolmüktür. Bu maddeler poliollerin içerisine önceden ilave edilebileceği gibi üretim esnasında da katılabilirler. Kabartıcı ajan miktarı arttıkça kabarma miktarı artmakta, dolayısıyla malzemenin yoğunluğu düşmektedir. Günümüzde hidrokloroflorokarbonlar (HCFC), hidroflorokarbonlar (HFC), hidrokarbonlar (pentan ve türevleri), sıvı karbondioksit (CO₂) ve kısmen su kabartıcı ajan olarak

kullanılabilmektedir (Url-3). Hidrokarbonlar yanıcı madde oldukları için uygun güvenlik önlemleri alındıktan sonra kullanılmalıdır.

2.2.5 Alev geciktirici maddeler

Poliüretan köpükler hafiflik, istenilen yoğunlukta üretilebilme kolaylığı, düşük ısı ve elektrik iletimi, uzun kullanım ömrü, düşük su emme yeteneği, çarpışmalarda sönmüleme etkisi gibi birçok özelliklerinden dolayı çok yaygın kullanım alanına sahiptirler. Fakat poliüretan, yüksek ısıya veya aleve maruz bırakıldığında kolay bir şekilde alev alıp yanabilmekte ve yangınlara sebep olabilmektedir. Yangınlar, insanların ölümlerine veya ağır maddi kayıplara yol açabilmektedir. Dünya’da her geçen gün insan sayısının ve sanayileşmenin hızlı bir şekilde artmasının sonucu olarak, her yıl meydana gelen yangınların sayısı ve yangınlardan dolayı oluşan maddi kayıpların miktarı artmaktadır. Bir yangın her 30 saniyede ilk büyüklüğünün iki katına ulaşabilirken, yangının başladığı andan itibaren 4 dakika gibi kısa bir süre içinde yangının yayılımı % 1100 oranında artmaktadır. Isı saniyede yaklaşık 27 m yükselirirken, yangınlardan dolayı meydana gelen ölümlerin büyük bir kısmı evlerde uyku esnasında gerçekleşmektedir (Kaya ve Öz 1999).

Dünyanın en gelişmiş bölgeleri olan Avrupa, Amerika, Rusya ve Çin’de yapılan bir yangın araştırmasına göre, bu bölgelerde her yıl 12 milyondan fazla yangın meydana gelmiştir. Oluşan yangınlarda 166000 civarında insan ölmüş, çok sayıda insanda yaralanmıştır ve araştırma verilerine göre maddi kayıp miktarı yıllık 500 milyon dolar civarındadır (Manor ve Georlette 2005). Bu sayılara ve miktarlara bakıldığında malzemelerin yanma dirençlerinin artırılmasının ne kadar önemli olduğu açıkça görülmektedir. Literatürde poliüretan köpüklerin yanma dirençlerinin iyileştirilmesi ve geliştirmesi için birçok yöntem mevcuttur. Köpük malzemelerin aleve karşı dirençlerinin artırılmasında kullanılan en yaygın ve en etkili yöntemlerden biri köpük karışımının içerisine çeşitli alev geciktirici maddeler ilave etmektir. Alev geciktirici maddelerden genelde iki özellik istenmektedir. Öncelikle alev geciktirme etkisine sahip olması ve daha sonra da içine ilave edildiği ana malzemenin mekanik, elektriksel, morfolojik ve termal özelliklerine zarar vermemesi

beklenilmektedir (Kaya ve Öz 1999, Karadal 2010). Bu yüzden alev geciktiriciler hakkında dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de, kullanılan alev geciktiricinin hangi malzemeye ve hangi miktarda ilave edileceğinin belirlenmesi çalışmalarıdır. Literatürde çeşitli polimer malzemelere kullanım amacına göre % 1-60 arası değişen oranlarda alev geciktirici maddeler eklenebilmektedir. Ancak ilave edilen alev geciktirici madde cinsi ve miktarı ana malzemenin özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Bu yüzden polimerin cinsine göre en uygun alev geciktirici madde cinsini ve optimum alev geciktirici madde miktarını belirlemek için yoğun bir çalışma yapmak gerekmektedir (Karadal 2010).

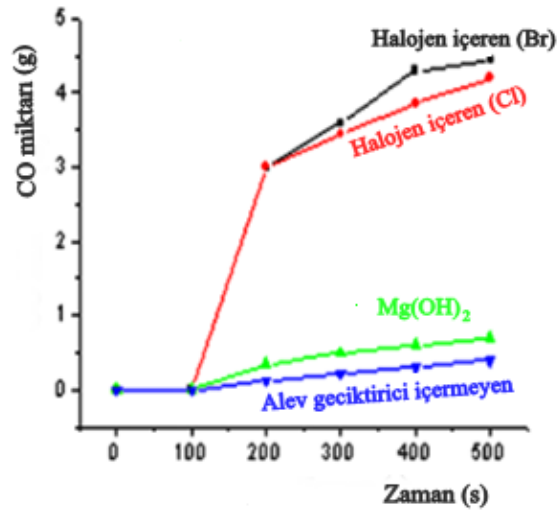
Günümüzde alev geciktirici başlığı altında yanmaya dayanıklı ve alevin yayılmasına engel olabilecek birçok alev geciktirme özelliği olan maddeler bulunmaktadır. Öyle ki bu malzemeler inşaat, elektriksel ve elektronik parçalar, değişik kablo ve plastik malzemeleri, yalıtım ve tekstil ürünleri gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanıldıklarından dolayı endüstriyel bir pazar oluşturmakta ve bu pazar her geçen gün büyümektedir. Alev geciktirici maddelerin dünyada yıllık toplam üretimi 2 milyon ton civarında ve yaklaşık 3,6 milyar dolarlık bir pazarı kapsamakta olup, bu malzemelerin en büyük tedarikçileri Kuzey Amerika ve Avrupa ülkeleridir (Url-4).

Alev geciktirici maddeler içerdikleri element ve bileşik tiplerine göre, hedefledikleri polimer tiplerine ya da temel etki mekanizmalarına göre çeşitli açılardan sınıflandırılabilirler. Karşın (Url-4), en genel bir şekilde halojen içeren ve halojen içermeyen alev geciktirici maddeler olarak iki grupta toplanabilmektedir.

2.2.5.1 Halojen içeren alev geciktiriciler

Polimerler yanarken yanma işlemini geliştiren gaz fazında serbest radikaller oluştururlar. Halojenli alev geciktiriciler bu radikallerin oluşmasını engellemeye çalıştıkları için yanan maddelerden çıkan duman miktarının artmasına sebep olurlar. Bu alev geciktiriciler malzemelerin yanmasını önleyemezler ama katastروفik yanmayı engellediği için yangınlarda hasarı sınırlar ve kurtarma operasyonları için zaman kazandırır (Kaya ve Öz 1999). Ancak halojenli alev geciktiricilerin eklenildiği malzemenin yanması sonucu, çevreye ve insan sağlığına zarar veren HCI

ve özellikle CO gibi maddeler ortaya çıkmaktadır. Bu maddeler korozif ve zehirleyici etki yaptıkları gibi aynı zamanda dikkate değer duman yoğunluğu ile boğucu etkiye neden olurlar (Karadal 2010). Halojen içeren alev geciktirici maddelerin özellikle bromlu türleri Kuzey Amerika'da dumandan zehirlenen insan sayısının artmasına sebep olmuştur. Bu nedenden ötürü halojen içeren alev geciktiriciler, Avrupa ülkelerinde kullanımı yasaklanmıştır. Şekil 2.2' de alev geciktirici içermeyen, halojen içeren (Bromürlü ve Klorürlü) ve halojen içermeyen ($Mg(OH)_2$) alev geciktirici maddelerin zamana bağlı olarak CO oluşumları verilmiştir.



Şekil 2.2: Çeşitli alev geciktirici maddelerin zamana bağlı CO oluşumları (Çelik ve Atay 2010)

2.2.5.2 Halojen içermeyen alev geciktiriciler

Literatürde, halojen içermeyen birçok alev geciktirici madde (metal hidroksitli, azotlu, fosforlu, silisyum bazlı) bulunmasına rağmen en önemli ve en çok kullanılan alev geciktiriciler aşağıdaki gibi özetlenebilirler.

2.2.5.2.1 Metal hidroksit bileşikleri

Bu tür alev geciktiriciler ilave edildikleri malzemenin yanarak bozunması esnasında, ısıyla beraber kendi özellikleri olan bünyelerindeki suyu açığa çıkararak

ortamdan ısı emer ve bozunma sıcaklığının yükselmesini engellemeye çalışırlar. Endotermik olarak ortaya çıkan bu su, hem polimerin maruz kaldığı ısıyı emerek bozunma hızını düşürmekte hem de buhar fazında yanabilen gaz ürünlerinin konsantrasyonunu seyreltmektedir. Ancak bu malzemeler SO₂, HCl ve CO₂ gibi yanıcı olmayan ama zehirli gazları ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Url-4).

2.2.5.2 Fosfor içeren alev geciktiriciler

Bu tür alev geciktiriciler, yanma sırasında ısının etkisiyle kabarak eklenildiği polimerin oksijenle temasını engelleyen bir koruyucu tabaka (char layer) oluşturlar. Bu koruyucu tabaka sanki kömürleşmiş bir tabaka gibi malzemenin yüzeyini kaplayıp alev ile oksijen arasındaki bağlantıyı kesip alevi engellemeye çalışır. En çok bilinen fosforlu alev geciktirici madde amonyum polifosfattır (APP) (Url-4).

Metal hidroksit bileşikleri ve fosfor içeren alev geciktiricilerin yanı sıra son zamanlarda, dünyadaki rezervlerinin büyük bir kısmı (% 72,8) Türkiye’de bulunan bor minerali, oksit bileşen şeklinde bulunması ve ergime sıcaklığının yüksek olması sebebiyle alev geciktirici madde olarak kullanılmaktadır. Bor mineralleri genelde ısıyı maruz kaldığında eriyerek camsı bir katman oluşturmakta ve bu camsı tabakanın aleve karşı bir bariyer oluşturup yanmayı engellemektedir. Alev geciktirici olarak kullanılan başlıca bor bileşikleri borik asit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat ve çinko borattır. Son yıllarda çinko borat alev geciktirici madde pazarında çok fazla ilgi görmektedir (Eti Maden, Boren).

2.2.6 Kalıp ayırıcılar

Kalıp ayırıcılar, poliüretan köpük ile kalıp arasında ince bir film tabaka oluşturarak, köpüğün kalıptan kolay ve deforme olmadan ayrılmasını sağlayan kimyasal maddelerdir. Bu sektörde kullanılan kalıp ayırıcılar genellikle su veya solvent bazlı olup, kullanım alanına ve amacına göre seçilmektedir. Kalıp ayırıcı kalıbın yüzeyine uygulanırken, kullanılan kalıp ayırıcının miktarından daha çok önemli olan ayırıcı maddenin kalıp yüzeyine homojen bir şekilde uygulanmasıdır.

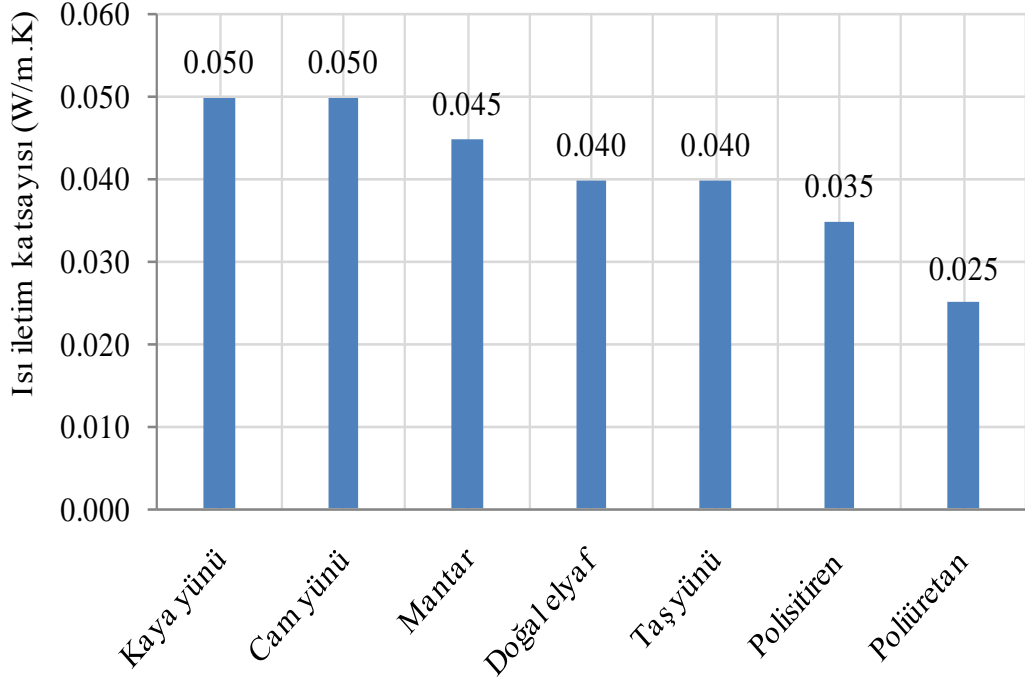
Köpüğe en uygun olan kalıp ayırıcının belirlenmesinde, poliüretanın tipi, kalıp malzemesinin yapısı, kalıbın yüzey kalitesi ve geometrisinin bilinmesi gerekmektedir olup, bu kriterlere göre seçim yapılmalıdır (Url-5). Kalıp ayırıcı maddenin kullanırken optimum miktarda homojen olarak kullanılması, kalıbın daha geç kirlenmesine, kalıptan çıkan köpüğün yüzeyinin daha kaliteli ve temiz olmasına yardımcı olmaktadır.

2.3 Poliüretan Köpük Malzemeler

Poliüretan köpükler termoset malzemelerdir ve köpük üretiminde kullanılan poliöl sistem ve izosiyanatın özelliklerine bağlı olarak sert, esnek ve yarı-sert (integral) olmak üzere üç farklı köpük oluşmaktadır.

2.3.1 Sert poliüretan köpükler

Sert poliüretan köpükler, poliöl ve izosiyanatın birbirine karıştırılmasıyla, köpük yapılarının yüksek oranda kapalı hücrelerden oluşan, sert ve düşük yoğunluklu köpüklerdir. Kapalı hücrelerin içinde hapsolan kabartıcı gazların düşük ısı iletim katsayısı geçirgenliğinden dolayı genellikle yalıtım malzemesi olarak kullanılırlar. Bu malzemeler, üretildikten sonra ısı iletim katsayılarında malzemenin yaşlanmasından dolayı bir miktar yükselme olsa da, bu küçük artıştan sonra uzun yıllar düşük ısı iletim katsayılarını koruyabilmektedirler. Hafif ve uzun ömürlü olan bu köpükler, 6-1200 kg/m³ arasında değişen yoğunluklarda isteğe göre istenilen yoğunlukta kolay bir şekilde üretilebilmektedirler. Düşük ısı iletim katsayısına sahip olan sert poliüretan köpükler, en düşük kalınlıkta en iyi ısı iletim katsayısına sahip yalıtım malzemeleridir (Url-6). Sert poliüretan köpükler, yüksek miktarda kapalı hücre içerdiklerinden dolayı, havada bulunan nemin köpüğün içerisine nüfuz etmesine izin vermezler. Hem bu özelliklerinden hem de düşük ısı iletim katsayısına sahip olup, uzun yıllar boyunca bu özelliklerini koruyabilmelerinden dolayı poliüretan malzemeler son yıllarda soğuk hava depoların izolasyonunda, frigorifik taşıtlarda, binaların taban, duvar, teras, çatı yalıtımlarında en çok tercih edilen malzemelerdir. Şekil 2.3' de çeşitli malzemelerin ısı iletim katsayıları gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Çeşitli malzemelerin ısı iletim katsayıları (Ur1-7)

Sert poliüretan köpükler, kalıba döküm ve püskürtme (sprey) yöntemleri ile istenilen yüzeye ve şekle göre üretimleri gerçekleştirilebilmektedir. Kalıba döküm yöntemi, klasik olarak poliöl ve izosiyanat karışımının bir kalıbın içerisine dökülmesi ve karışımın kalıp içerisinde sertleşmesi sağlanarak yapılan köpük üretimi yöntemidir. Sprey poliüretan sert köpük yöntemi ise, reaksiyon süresi hızlandırılmış poliöl ve izosiyanatın poliüretan makinesinin yardımıyla püskürtülmesi yöntemiyle yapılan ve çok kısa sürede sertleşebilen köpüklerin üretim yöntemidir. Aynı zamanda döküm yöntemiyle dekoratif amaçlar için son yıllarda özellikle mobilya sektöründe değişik ahşap ürün taklitli köpük üretimler Türkiye ve dünya pazarında boy göstermektedir (Çakmakçı ve Kahraman 2014).

2.3.2 Esnek poliüretan köpükler

Halk arasında sünger olarak bilinen esnek poliüretan köpükler, poliöl ile izosiyanatın reaksiyonu sonucu oluşan, açık hücreli, bir kuvvet uygulandığında belirli bir esneme yapabilen ve kuvvet kaldırıldığında yeniden ilk formuna dönebilme yeteneği olan köpüklerdir. Genelde bu malzemeler, uzun bloklar halinde üretilip, daha sonra istenilen boyutlarda kesme işlemine tabi tutularak üretimi

gerçekleşmektedir. Ancak bazı durumlarda esnek köpükler özel olarak üretilen kalıplara (otomobil koltuğu kalıbı vs.) dökülerek sünger üretimi yapılabilmektedir. Bu köpüklerin sıkıştırılabilir olması, enerji sönümlene yeteneğinin olması, kolay işlenebilirlik, esneklik ve uzun ömre sahip olmaları gibi birçok avantajlarından dolayı başta otomotiv, mobilya, yatak ve koltuk sektörleri olmak üzere birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

2.3.3 Yarı –Sert (İntegral) poliüretan köpükler

İçyapısı esnek ve açık hücreli, kabuk kısmı sert ve kısmen esneyebilen köpük malzemelere yarı-sert (integral) poliüretan köpükler denir. Bu malzemeler yüksek yoğunluklu, sert, darbelere dayanıklı ve dirençli malzemelerdir. İntegral poliüretan köpükler titreşim sönümlemede, otomotiv sektöründe (direksiyon, tampon), ofis mobilyalarında (kolçak), cop ve oyuncak ürünlerinde kullanılmaktadır.

2.4 Bor

Bor, metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip olan, tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmayıp borun oksijen ile bağlanmasıyla oluşan bor minerali (B_2O_3) şeklinde bulunan ve günümüzde doğada çeşitli metal ve ametal elementlerle yaptığı bileşiklerle yaklaşık 230 çeşit minerali olan maddedir (Eti Maden-1).

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir element olup, yüksek konsantrasyonlardaki ekonomik bor yatakları dünyada Türkiye, A.B.D. ve Rusya'da bulunmaktadır. Dünyadaki önemli bor yatakları bu ülkelerde olup, ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika'da yer alan “And Kemer”, Türkiye'nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemer” ve Doğu Rusya'dır. Dünyada şu an bulunan bor rezervleri göz önünde bulundurulduğunda % 72,8 ile Türkiye ilk sırada yer almakta olup, diğer ülkelerde bulunan bor mineralleri Tablo 2.1' de gösterilmiştir (Eti Maden-2).

Tablo 2.1: Ülkelerin bor rezerv miktarları (Eti Maden-2)

Ülkeler	Toplam Rezerv (bin ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezerv (% B ₂ O ₃)
Türkiye	955300	72,8
A.B.D.	80000	6,1
Rusya	100000	7,6
Çin	47000	3,6
Arjantin	9000	0,7
Bolivya	19000	1,4
Şili	41000	3,2
Peru	22000	1,7
Kazakistan	15000	1,2
Sırbistan	24000	1,7
Toplam	1312300	100

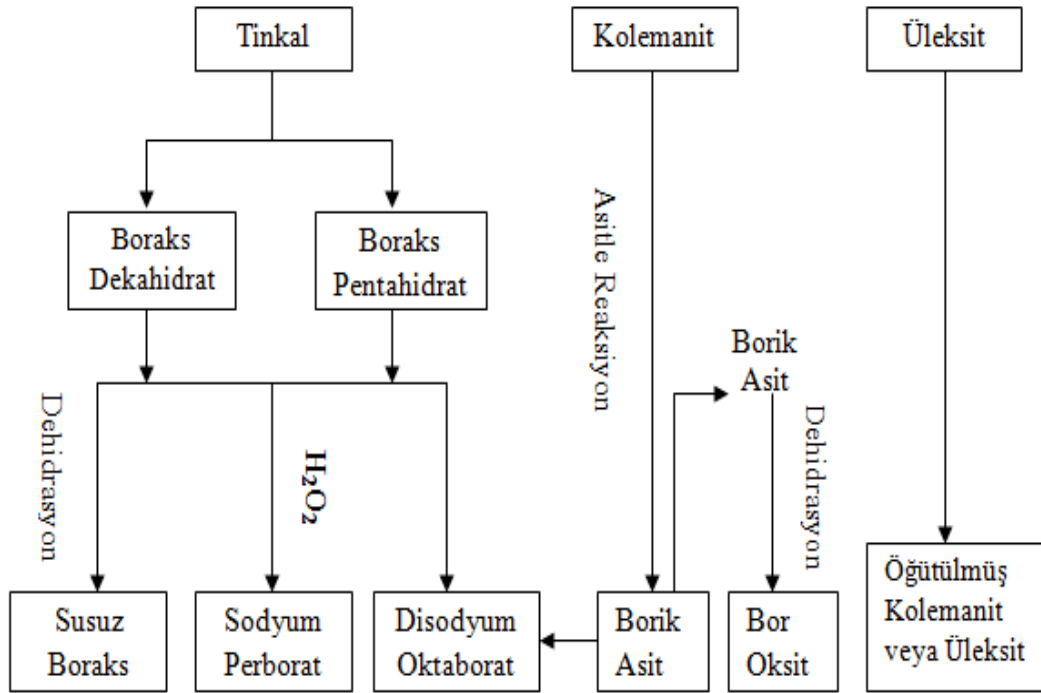
Türkiye’de bulunan bor yataklarının büyük bir kısmı Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek ve Kütahya-Emet bölgelerinde bulunmakta olup, bu madenlerin işletmesinden Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü’nün sorumluluğu altındadır. Bu bölgelerden elde edilen bor mineralleri genel olarak konsantre bor ürünleri ve rafine bor ürünleri olmak üzere ikiye ayrılır. Bor mineralleri fiziksel işlemde geçirilip zenginleştirilmesiyle konsantre bor ürünleri elde edilir. Daha sonra fiziksel işlemle zenginleştirilen bor ürünlerine kimyasal süreçlere tabi tutulup rafine edilerek rafine bor ürünleri elde edilir (Eti Maden-2).

Türkiye’de elde edilen konsantre ürünler; kolemanit, tinkal ve üleksit rafine ürünler ise; borik asit, bor oksit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks ve disodyum oktaborat tetrahidrattır. Konsantre ürünlerden tinkal (Na₂B₄O₇.10H₂O) sodyum bazlı, kolemanit (2CaO.3B₂O₃.5H₂O) kalsiyum bazlı ve üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O) ise sodyum+kalsiyum bazlı bor minerali olarak bilinmektedir. Bu konsantre ürünlerden elde edilen rafine ürünler ve kimyasal formülleri Tablo 2.2’de gösterilmiştir (Eti Maden-2).

Tablo 2.2: Rafine bor ürünleri ve kimyasal formülleri (Eti Maden-2)

Borik asit	H_3BO_3
Bor oksit	B_2O_3
Boraks pentahidrat (Etibor-48)	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Boraks dekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Susuz boraks (Etibor-68)	$Na_2B_4O_7$
Disodyum oktaborat tetrahidrat (Etidot-67)	$Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$

Şekil 2.4' de görüldüğü üzere, konsantre bor ürünleri olan Tinkal, Kolemanit ve Üleksit'ten çeşitli kimyasal işlemler uygulanarak farklı yapılarda ve formüllerde bor türevleri elde edilmektedir. Elde edilen bu bor ürünleri, uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, alev geciktiriciler, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Eti Maden-2).



Şekil 2.4: Bor ürünlerinin üretim yöntemleri (Eti Maden-2)

2.4.1 Borun başlıca kullanım alanları

Birçok bilim insanının “21. Yüzyılın Petrolü ve Sanayinin Tuzu” olarak tanımladığı bor madeninin çok geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Bu madeni Amerika uzay teknolojileri ve askeriye sistemlerde kullanılırken, dünyadaki bor mineralini büyük bir kısmına sahip olan ve gelecekte bu madenin tek üreticisi olabilecek ülke olan Türkiye’de cam ve seramik alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Eti Maden). Başlıca bor mineralinin kullanım alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

2.4.1.1 Cam endüstrisi

Bor minerallerinin ana kullanım yerlerinden biri olan cam endüstrisinde bor ürünleri, erimiş haldeki cam ara mamulüne ilave edildiğinde, camın viskozitesini artırmakta, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükseltmekte, camların çizilme ve kimyasal maddelere karşı direncini artırmakta olup, özellikle ısı yalıtımın önemli olduğu yerlerde kullanılan camlarda kullanılmaktadır. Cam sanayide en çok kullanılan bor ürünleri borik asit, bor oksit, susuz boraks ve kolemanit olup, bu bor mineralleri cam elyafı, borosilikat camlar ve fiber optiklerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Eti Maden, Boren).

2.4.1.2 Seramik endüstrisi

Seramik endüstrisinde bor ürünleri yaygın olarak seramik sırlarda ve emaye kaplamada kullanılmaktadır. Sabit bir alt tabaka üzerinde erimiş ince bir kaplama olan sır ve emaye de kullanılan bor ürünleri eriyiğin viskozitesini azaltıp akışkanlığını artırarak daha düzgün ve parlak yüzeylerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu endüstride kullanılan bor mineralleri aynı zamanda termal genişleme katsayısını düşürerek malzeme ile camsı tabaka arasında daha iyi bir uyum olmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca emaye kaplamada kullanılan borlar malzemenin dekoratif görüntü sağlamasında, daha düşük sıcaklıklarda camsı tabakanın malzemeye kaplamasında ve yapışmasında katkıda bulunmaktadır (Bayça ve diğ. 2003).

2.4.1.3 Deterjan endüstrisi

Birçok maddenin birleşmesiyle elde edilen deterjanlarda bor ürünlerinden biri olan sodyum perborat yaygın bir şekilde ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Sodyum perborat lekelerin ya da kimyasal maddelerin atom ve moleküllerini ayırarak çamaşırların temizlenmesine yardımcı olmaktadır (Eti Maden).

2.4.1.4 İnşaat ve çimento endüstrisi

Özellikle son yıllarda bor ürünleri inşaat ve çimento endüstrisinde kullanım alanı bulmaktadır. Bor ürünlerinin çimento üretiminde kullanılmasıyla, üretilen çimentoların beton dayanıklılığının arttığı görülmüştür. Borlu çimento, beton yol ve baraj inşaatında dayanıklılığı, nükleer santral ve hastanelerin röntgen odalarında zararlı maddelerin çevreye kaçmasını engellemesi nedeniyle inşaatlarda tercih edilmekte olup, gelecek yıllarda bu konuyla daha fazla gelişmelerin olacağı ön görülmektedir (Yenialaca 2009).

2.4.1.5 Nükleer uygulamalar

Nükleer uygulamalarda bor ürünlerinden özellikle bor karbür ve titan-bor alaşımları bu sektörde kullanılmaktadır. Bor atomu, nötronlara karşı oldukça duyarlı olup, nötronları çok fazla yutabildiğinden dolayı nükleer santrallerde kullanılmaktadır (Eti Maden, Boren).

2.4.1.6 Tarım

Değişken ölçülerde birçok bitkinin temel maddelerinden biri olan bor minerali tarım sektöründe ya bitkilerin gelişimini artırmak ya da zararlı, istenmeyen bitkilerin büyümesini ve çoğalmasını engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Tarımda en çok kullanılan bor ürünleri, susuz boraks, boraks pentahidrat, disodyum oktaborat tetrahidrat ve sodyum pentaborattır (Eti Maden).

2.4.1.7 Metalurji

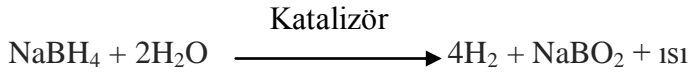
Bu sektörde kullanılan bor mineralleri yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu, temiz ve çapaksız bir sıvı oluşturur. Bu sıvı, demir dışı metal sanayide koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır (Eti Maden, Boren).

2.4.1.8 Sağlık

Sağlık sektöründe bor, nötron yakalama terapisi (Boron Neutron Capture Therapy) adı verilen yöntemle kanser tedavisinde kullanılmaktadır (Eti Maden).

2.4.1.9 Enerji

Bilimsel çalışmaların sürekli olarak gelişmesi sonucu, yüksek miktarda hidrojen içeren bor ürünlerinden biri olan sodyum bor hidrürün suyla tepkimesi sonucu hidrojen gazı oluşmakta ve elde edilen bu hidrojen gazı otomobillerde yakıt enerjisi olarak kullanılabilir (Erarslan ve Karakoç 2002).



Reaksiyon sonucu oluşan sodyum metaboratın çevreye karşı zararlı bir etkisi olmayışı, yanmaz, patlamaz, depolanması kolay ve yenilenebilir olması nedeniyle bu sistemin avantajlarıdır. Ama günümüzde şu anki teknoloji ile bu sistemin sağlıklı bir şekilde çalışabilmesi için bazı teknik ve ekonomik problemlerin çözülmesi gerekmektedir. Bu yüzden bu sistemin ancak gelecekte araçlarda yakıt enerjisi olarak kullanılabilirdiğinden bahsedilebilmektedir (Erarslan ve Karakoç 2002).

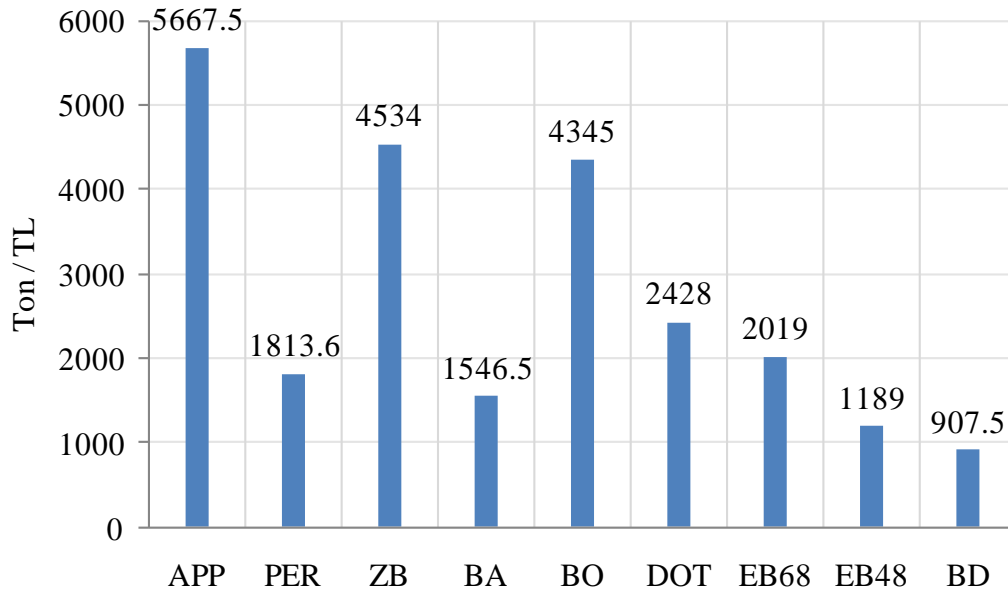
2.4.1.10 Alev geciktirici madde

Alev geciktirici maddeler, maddelerin yanabilirlik özelliklerini düşürerek yanma dirençlerini artıran maddelerdir. Günümüzde bu amaçla birçok değişik alev geciktirici madde bulunmaktadır. Bor, oksit bileşen şeklinde bulunması ve ergime

sıcaklığının yüksek olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklı olup, yanma esnasında eriyerek yanan malzeme üzerinde camsı bir katman oluşturarak yanan malzemeyi kaplamaktadır. Malzemenin üzerine kaplayan katman tabaka yanmayı sağlayan alevin oksijen ile temasını keserek yanmayı engellemektedir. Bor minerallerinin yanma üzerine gösterdikleri bu davranıştan dolayı, son zamanlarda alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan borlu alev geciktirici maddeler boraks, borik asit ve çinko borattır. Boraks pentahidrat, boraks dekahidrat ve borik asit selülozik malzemelerde; çinko borat plastik malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Eti Maden, Boren).

2.5 Fiyatlar

Tez kapsamında kullanılan alev geciktirici madde fiyatları Şekil 2.5’ de verilmiştir. APP 2500 dolar/ton fiyatından, ZB 2000 dolar/ton fiyatından ve PER 800 dolar/ton fiyatından internet araştırması sonucu takribi olarak alınmıştır. Bu minerallerin fiyatları 09.11.2014 tarihinde 1 dolar, 2,267 TL kur fiyatına göre dönüştürülmüştür. Diğer alev geciktirici maddelerin fiyatları 1-30 Eylül 2014 tarihleri arasında Türkiye’deki bor minerallerini işletme ve satışından sorumlu olan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü’nün satış fiyatlarıdır (Eti Maden).



Şekil 2.5: Tez kapsamında kullanılan alev geciktiricilerin fiyatları

2.6 Literatür Bilgisi

Bor içeren minerallerin poliüretan köpüklerde alev geciktirici olarak kullanımıyla ilgili literatürde farklı çalışmalar bulunmakta olup, aşağıda bu çalışmaların bir kısmı özetlenmektedir.

Zarzyka (2013^a) çalışmasında, 2-hidroksipropil oksamit (BHPOD) ile borik asidi (BA) esterleme reaksiyonuna katarak, BHPOD-BA bileşimini elde etmiştir. Bu bileşik, ilk önce poliöl içerisine eklenerek katkılı poliöl oluşturulmuştur. Ardından katkılı poliölü izosiyanat ile karıştırılarak poliüretan köpük elde edilmiştir. Elde edilen köpüklerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) testiyle, mekanik özellikleri basma dayanımı testiyle ve içyapıları mikroskop ile belirlenmeye çalışılmıştır. BHPOD-BA içeren poliüretan köpükler, bor içermeyen BHPOD köpüklere göre daha yüksek ısıl kararlılık ve basma dayanımı göstermiştir.

Zarzyka (2013^b) çalışmasında, poliöl bileşeni olarak borik asitle esterleşme yaparak elde ettiği hidroksipropil üreyi difenilmetan diizosiyanat ile karıştırarak sert poliüretan köpük elde etmiştir. Bor ve azot atomlarının köpüğe olan etkileri termogravimetrik analiz (TGA), basma dayanımı ve sınırlı oksijen indeksi (LOI) deneyleriyle araştırılmıştır. Deneylerin sonucunda, borun köpüğe ilave edilmesiyle köpüğün mekanik ve termal özelliklerini artırdığı görülmüştür. Ama elde edilen köpüklerdeki yanma özelliklerinin iyileşmesini sağlayan temel maddenin azot atomu olduğu ifade edilmiştir. Uygun oranlarda karıştırılan bor ve azot atomlarının sinerjik etki göstererek köpüğün özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir.

Paciorek-Sadowska (2012) gerçekleştirmiş olduğu çalışmasında, (2-metilenoksi-3 hidroksipropil) üre ve borik asidi karıştırarak, elde ettiği karışımı rijit poliüretan-poliizosiyanat (PUR-PIR) köpüğün içerisine ilave etmiştir. İlave edilen maddelerin etkilerini belirlemek için basma dayanımı, kapalı hücre oranı tespiti, ısı iletim katsayısı ölçümü ve köpüklerin su absorbe etme yeteneği ölçümü testleri yapılmıştır. Elde edilen sert köpüklerde, daha az kırılma, daha yüksek basma dayanımı, daha düşük ısı iletkenliği ve standart köpükle karşılaştırıldığında borlu köpüklerin dikkate değer bir şekilde daha az tutuşurluk gösterdiği belirlenmiştir.

Lubczak ve diğ. (2012) yürüttükleri çalışmalarında, (1,3,5-tris (2-hidroksietil)) izosiyanat ile borik asidi karıştırdıktan sonra elde ettikleri bu karışımı

alkali karbonat ile reaksiyona katarak, sert poliüretan köpükler elde etmişlerdir. Elde edilen köpüklerin özellikleri viskozite, termogravimetrik analiz, basma dayanımı testleriyle ve köpüğün içerisindeki maddeler spektrum analizleriyle belirlenmeye çalışılmıştır. Test sonuçlarına göre, borlu köpükler daha az tutuşma özelliği göstermiştir.

Czuprynski ve diğ. (2010^a) çalışmalarında, borik asit türevlerini ve 2-metilenoksi-2-hidroksietil üreyi değişik oranlarda sert poliüretan-poliizosiyanat (PUR-PIR) içerisine ilave ederek, PUR-PIR köpükler elde etmişlerdir. Dikey UL-94 yanma, termogravimetrik analiz, basma dayanımı, su absorbe etme yeteneği, kırılma ve spektrum testleriyle köpüklerin özellikleri belirlenmiştir. Oluşturulan köpükler, standart köpükle karşılaştırıldığında daha az tutuşurluğun yanı sıra, kırılma hızında azalma, daha iyi basma dayanımı ve daha yüksek kapalı hücre oranı göstermiştir.

Czuprynski ve diğ. (2010^b) yürüttükleri çalışmalarında, toplam kütle % 2,5-20 aralığında değişen oranlarda talk, alüminyum hidroksit (ATH), kireç taşı, nişasta ve boraks maddelerini sert poliüretan köpük içerisine ilave etmişlerdir. İlave edilen katkı maddelerinin köpüğün yoğunluğu, basma dayanımı, kapalı hücre oranı, tutuşabilirliği, yumuşama noktası ve kırılma hızı üzerine etkileri araştırılmıştır. Alüminyum hidroksit (ATH) ve talk köpüğün basma dayanımını ve kapalı hücre oranını artırırken, kırılma hızını ve tutuşabilirliğini azaltmıştır. Kireç taşı, nişasta ve boraks maddelerinin ise basma dayanımını azalttığı tespit edilmiştir.

Barikani ve diğ. (2010) gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında, amonyum polifosfat, melamin siyanürat, alüminyum trihidrat, boraks ve genleştirilmiş grafiti (EG) belli oranlarda sert poliüretan köpüğe ekleyerek, köpüğün termal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Sınırlı oksijen indeksi testinde (LOI) amonyum polifosfatın en etkili alev geciktirici olduğu belirlenmiştir. Çalışmada genel olarak alev geciktirici maddelerin ilavesiyle hücre büyüklüklerinin azaldığı ve dolgu miktarı arttıkça basma dayanımının arttığı görülmüştür. Bu genel yönelimden bir istisna olarak, poliüretana kütlece % 15 seviyelerinde boraks eklenildiğinde, boraksın poliüretanın basma dayanımında önemli bir şekilde azalmaya neden olduğu belirtilmiştir.

Czuprynski ve diğ. (2006^a) yürüttükleri çalışmalarında, belli oranlardaki borik asit, propan-1,2-diol ve sülfürik asidi karıştırarak 2-hidroksipropil, 2-hidroksibütül ve 3-hidroksi tiodietilen boraks bileşiklerini (BT2HB, BT2HP ve BTHTE) elde etmişlerdir. Bu bileşikler değişik oranlarda sert poliüretan-poliizosiyanat (PUR-PIR) köpüklere ilave edilerek, köpüklerin termal özellikleri termogravimetrik analiz testiyle incelenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, BT2HB, BT2HP ve BTHTE köpük karışımında tipik bir zincir genişletici olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda bu maddeler köpüğün termal özelliklerinin gelişmesine yardımcı oldukları belirlenmiştir. Köpüğün kütle kaybının başladığı ve kütle kaybının en yüksek olduğu sıcaklıklar, katkı maddesi olmayan köpüklerle karşılaştırıldığında arttığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar katkı maddesi olarak kullanılan boraksların PUR-PIR'in termal özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Czuprynski ve diğ. (2006^b) çalışmalarında, borik asit ve glikolün esterleşmesi yoluyla, 2-hidroksibütül borat, 3-hidroksi-tiodietilen borat, 3-klor-2-hidroksi-1-propoksi-1-metilpropil borat ve 3-klor-2-hidroksi-1-propoksi-tiodietil borat bileşiklerini elde etmişlerdir. Bu bileşikler değişik oranlarda sert poliüretan-poliizosiyanat (PUR-PIR) köpüklerinin içerisine ilave edilmiştir. Polimer malzemelerde kullanılan ısı iletim katsayısı ölçümü, kapalı hücre oranı tespiti, kırılma, sınırlı oksijen indeksi (LOI) ve dikey UL-94 yanma standart testleriyle köpüklerin özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sert köpüklerin daha yüksek basma dayanımı, daha yüksek içerikli kapalı hücre oranı, daha düşük kırılma ve dikkate değer bir şekilde tutuşabilirlikte azalma gösterdikleri tespit edilmiştir.

Cui ve diğ. (2012) çalışmalarında, belli miktarlarda borik asit ve boraks dekahidratı karıştırmışlardır. Daha sonra bu karışıma çinko nitrat karıştırılarak çinko borat toz halinde elde edilmiştir. Elde edilen bu tozun üretim aşamalarındaki koşulları ve ZnO:B₂O₃:H₂O mol oranları değiştirilerek üç tane farklı çinko borat türü elde edilmiştir. En son olarak da bu tozlar poliüretan içerisine ilave edilerek, köpüklerin termal ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Çinko borat içeren köpüklerin maksimum ayrışma sıcaklığının arttığı belirlenmiştir. Ayrıca çinko borat içeren köpüklerin gözeneklerinin daha küçük olduğu ve hücre duvarlarının kalınlaştığı görülmüştür. Aynı zamanda bu köpüklerin basma dayanımı özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir.

Yıldız ve diğ. (2009) çalışmalarında, poliüretan film kompozisyonunun içerisine farklı miktarlarda çinko borat (kütlece % 0,5, 1, 3, 5 ve 7) eklenerek kompozitler elde edilmiş ve elde edilen kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, kompozitlerin mekanik özelliklerinde hafif bir azalma, termal özelliklerinde hafif bir iyileşme tespit edilmiştir. Aynı zamanda çinko boratlı poliüretan filmlerde boratın alev geciktirici özelliğine ek olarak yüksek oksidatif kararlılık gösterdiği belirlenmiştir.

Gao ve diğ. (2011) yürüttükleri çalışmalarında çinko borat (ZB) nanopartiküllerini, polipropilen glikol fosfat ester (PPG-P) ile oleik asidi (OA) modifiye ederek, poliüretanın içerisine ilave etmişlerdir. Poliüretanın özellikleri termogravimetrik analiz, SEM ve Fourier dönüşüm spektroskopisi yöntemleriyle belirlenmiştir. Oleik asidin küçük miktarlarda eklenmesiyle çinko borat nanopartiküllerinin poliüretan içerisinde dağılmasının daha homojen olduğu tespit edilmiştir. Bu arada oleik asitle modifiye edilmiş çinko borat partikülleri, poliüretanın termal kararlılığının üstünde çok önemli etkilere sahip olduğu belirtilmiştir.

Zhao ve diğ. (2011) gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında, mikrokapsüllenmiş amonyum polifosfat (MAPP) ile bor fosfatı (BP) termoplastik poliüretan (TPU) içerisine ilave etmişler ve elde edilen kompozitlerin özelliklerini araştırmışlardır. Kütlece % 15 MAPP ve kütlece % 2 BP içeren TPU kompozitleri, UL-94 yanma deneyinde V-0 seviyesinde yanma özelliği göstermiştir. Bu çalışmada, farklı BP ve MAPP kombinasyonları geliştirilerek daha etkili alev geciktirici özelliği olan TPU kompozitleri elde edilebileceği belirtilmiştir.

Tuzcu (2010) çalışmasında, alüminyum trihidroksit (ATH), çinko borat (ZB), borik asit (BA), disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT), pentaeritritol (PER), perlit, uçucu kül ve amonyum polifosfatı (APP) toplam kütleye göre % 2,5, % 5 ve % 7,5 oranlarında esnek, sert ve termoplastik poliüretanlara ilave etmiştir. İlave edilen alev geciktirici maddelerin, poliüretanların mekanik ve termal özellikleri üzerine etkileri UL-94 yanma, konik kalorimetre, ısı iletim katsayısı ölçümü, motorlu taşıtlar güvenlik standardı (MVSS 302) testleriyle araştırılmıştır. Bu çalışmayla, APP:PER'in (2:1) oranında sert ve esnek poliüretan köpüklere ilave edildiğinde köpüklerin yanma direncinin kayda değer ölçüde iyileştiği belirlenmiştir. Diğer alev

geciktirici maddelerin bu oranlarda poliüretanlara ilave edilmesiyle, poliüretanların özelliklerinde dikkate değer bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir.

Tarakcılar (2011) çalışmasında, termik santrallerden elde edilen uçucu kül ile amonyum polifosfat ve pentaeritritolden oluşan kabaran alev geciktirici maddeleri poliüretan enjeksiyon makinesi yardımıyla sert poliüretan köpüğe ilave etmiştir. Elde edilen sert poliüretan köpüklerin hem yanma, ısı iletim katsayısı ve basma dayanım özellikleri hem de köpüklerin morfolojik özellikleri standart test cihazlarıyla incelenmiştir. Ucuz ve çevreci olan uçucu külün poliüretana ilave edilmesiyle, köpüğün maliyetinin önemli ölçüde azaltılabileceği ifade edilmiştir. Toplam kütleyle göre % 5 ve % 7,5 oranlarında ilave edilen alev geciktiricilerle köpüğün termal kararlılığının ve termal direncinin arttığı ve aynı zamanda uçucu kül ile kabaran alev geciktiricinin birlikte kullanıldıklarında sinerjik bir etki gösterdikleri belirlenmiştir.

Akdoğan (2011) çalışmasında, toplam kütlenin % 10'u olacak şekilde katkı maddesi olarak amonyum polifosfat ile pentaeritritölü (1:0), (1:1), (2:1) ve (3:1) oranlarında sert poliüretan köpük içerisine ilave etmiştir. Aynı zamanda uçucu kül, toplam kütleyle göre % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 oranlarında dolgu maddesi olarak sert köpüğün içerisine ilave edilerek, uçucu kül ve diğer alev geciktiricilerin köpüğe olan etkileri araştırılmıştır. Sert poliüretan köpükte yoğunluk artınca basma dayanımının artarak iyileştiği ama yoğunluk artımıyla ısı iletim katsayısının da kayda değer bir biçimde arttığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda ilave edilen alev geciktirici maddelerin poliüretan köpüğün yanma özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir. Köpüğün içerisine ilave edilen maddelerin partikül boyutlarının köpüğün mekanik ve termal özelliklerini etkileyen faktörlerden olduğu tespit edilmiştir. Kaba olarak eklenen uçucu külün köpüğün mekanik özelliklerini kötüleştirdiği, ince olarak eklenen uçucu küllerin ise mekanik özellikleri iyileştirdiği bu çalışmayla belirlenmiştir.

Usta (2012) çalışmasında, uçucu külü toplam kütleyle göre % 5 ve amonyum polifosfat (APP) ile pentaeritritolden (PER) oluşan kabaran alev geciktiriciyi (2:1) oranında toplam kütleyle göre % 5 oranlarında sert poliüretan köpüğün içerisine ilave etmiştir. Üretilen sert poliüretan köpüklerin termal özellikleri konik kalorimetre testiyle araştırılmıştır. Konik kalorimetre testi sonuçlarına göre, uçucu kül ve APP-PER ilavesinin köpüğün termal kararlılığını ve termal direncini ham köpüğe göre

dikkate değer bir şekilde iyileştirdiği belirlenmiştir. İlave edilen alev geciktirici maddelerle CO₂, CO, NO ve duman emisyonlarının azaldığı tespit edilmiştir.

Değirmenci (2011) çalışmasında, çinko borat, alüminyum trihidroksit (ATH), TCPP (Tris(klor-izopropil)fosfat), sentetik borat ve TCP'i (Trikresil fosfat) sert poliüretan köpük ve PVC (Poli-vinil klorür) malzemelerinin içerisine % 5-50 arasında değişen oranlarda ilave edilerek malzemelerin mekanik ve termal özellikleri araştırılmıştır. Çinko borat ve diğer bor ürünlerinin köpük içerisine ilave edilip yanmazlık özelliği göstermesi ancak yüksek miktarlarda ilave edilmesiyle gerçekleştiği belirlenmiştir. Aynı zamanda bu çalışma borik asidin yalnız başına alev geciktirici olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Paciorek-Sadowska ve diğ. (2012) gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında, sentezleyerek elde ettikleri borat bileşimini belli oranlarda sert poliüretan köpük içerisine ilave ederek, boratın köpüğün yanma özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Molekül yapısının içinde bor ve azot atomu içeren bu madde, köpüğün yanma direncini önemli bir şekilde artırdığı tespit edilmiştir. Bor ve azot atomlarının etkisiyle toplam ısı yayılımında azalma, köpüğün tutuşmasında gecikme ve daha az emisyon oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir. Bor bileşiklerinin sert poliüretan köpükte alev geciktirici olarak kullanılması köpüğün özelliklerine olumlu yönde geliştirebileceği bu çalışma ile ortaya sürülmüştür.

Dogan ve Unlu (2014) yürüttükleri çalışmalarında, bor bileşikleri olan çinko borat (ZnB), borik asit (BA) ve bor oksidi (B₂O₃) kırmızı fosfor (RP) içeren epoksi reçine içerisine ilave etmişlerdir. İlave edilen maddelerle reçinenin özelliklerinde meydana gelen değişimler sınırlı oksijen indeksi (LOI), UL-94 yanma, SEM, termogravimetrik analiz, konik kalorimetre ve Fourier dönüşüm spektroskopisi testleriyle araştırılmıştır. Alev geciktirici maddeler toplam kütleye göre % 5, % 10 ve % 15 oranlarında epoksi reçineye ilave edilmiştir. RP:bor bileşikleri oranlarının LOI ve UL-94 sonuçlarına göre (12:1), (9:1), (7:3) ve (5:5) olarak ayarlanması belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre; epoksi kompozitine (9:1) oranında ZnB ve BA ilavesiyle ve (7:3) oranında B₂O₃ ilavesiyle yanma özelliklerinin en iyi bu oranlarda iyileştiği tespit edilmiştir. Bor bileşiklerinin epoksi kompozite eklenmesiyle birlikte, kompozitlerde daha düşük ısı yayılım hızı gerçekleşmiş ve bor minerallerinin kömürleşme verimini (char yield) artırılmasında oldukça yararlı

oldukları belirlenmiştir. ZnB ve BA bünyelerinde bulunan yapısal suyu ısıyla beraber salmasıyla kömürleşmeye katkıda buldukları tespit edilmiştir. Ama çalışmanın en önemli sonucunun; bor oksitin epoksinin yanma direncini en çok iyileştiren bor bileşiği olduğu anlaşılmıştır.

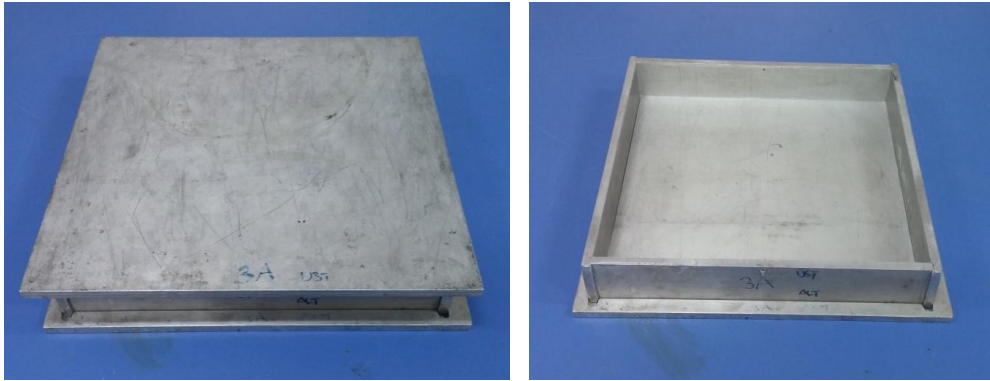
Unlu ve diğ. (2014) gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında, alüminyum trihidroksit (ATH) ile bor bileşikleri olan kolemanit, üleksit, borik asit, bor oksit, melamin borat ve ganidinyum boratı % 10-40 arasında değişen oranlarda farklı içeriklerdeki epoksi reçine içerisine ilave etmişlerdir. Alev geciktirici madde ilave edilen kompozitlerin özelliklerini sınırlı oksijen indeksi (LOI), UL-94 yanma, konik kalorimetre, termogravimetrik analiz (TGA) ve SEM testleriyle belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmayla kolemanit ve üleksit dışındaki bor bileşiklerinin yanma dirençlerinin ATH'dan daha iyi olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bor bileşiğinin türüne göre farklı alev geciktirici mekanizmalarının oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca kütlece % 40 BO içeren kompozitin en düşük ısı yayılım hızına sahip olduğu belirlenmiştir.

İbikcan ve Kaynak (2014) çalışmalarında, kablo malzemesi olarak kullanılan düşük yoğunluklu polietilen ve etilen vinil asetat karışımı içerisine alüminyum hidroksit ile birlikte değişik oranlarda çinko borat, borik asit ve bor oksit bileşiklerini ilave etmişlerdir. Sınırlı oksijen indeksi (LOI), UL-94 yanma ve konik kalorimetre test analizleri, belli miktardaki alüminyum hidrokside bor bileşiklerinin ilave edilmesiyle malzemenin alev geciktirici özelliğinin arttığını göstermiştir. Aynı zamanda yanmadan sonra kalan kalıntıların analiz sonuçları, yanma özelliklerindeki bu iyileşmenin hem gaz hem de yoğuşma fazlarında alüminyum hidroksitin fiziksel bariyer mekanizmasına bor bileşiklerinin katkısından kaynaklandığı belirlenmiştir.

3. DENEY SİSTEMLERİ VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

3.1 Üretimde Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemleri

Köpük üretiminde kullanılan kalıp, AA5083 alüminyum alaşımlı malzemeden yapılmış ve bir alt kapak, bir üst kapak ve bir çerçeve olmak üzere üç parçadan oluşmaktadır. Kalıbın boyutları, üretilen numunenin boyutları 350x350x50 mm olacak şekilde tasarlanmıştır. Köpüğün kalıp içerisine dökülmesinden sonra köpüğün kabarıp yükselmesi sırasında çeşitli gazlar çıkmakta olup, bu gazların kalıbın içerisinden tahliye edilmesi gerekmektedir. Eğer bu gazlar kalıp içerisinden tahliye edilmezse; köpük yukarıya doğru yükselerek kabarıırken, bu gazları kalıbın tavanına doğru sürükleyecek ve bir noktada çıkan gazların basıncı ile kabaran köpük sıkışıp, köpük üzerinde boşluklar ve hatalar oluşacaktır. Bu yüzden bu gazların çıkması için kalıbın çerçevesine 2 yüzeyde 3 adet, diğer 2 yüzeyde 1 adet olacak şekilde toplam 8 tane 3 mm çapında delikler açılmıştır. Şekil 3.1' de tez kapsamında kullanılan alüminyum kalıp ve bu kalıba açılan gaz tahliye delikleri gösterilmiştir (Tuzcu 2010).



(a)



(b)

Şekil 3.1: (a) Köpük üretiminde kullanılan kalıp (b) gaz çıkış delikleri

Sert poliüretan köpüğün içerisinde eklenen alev geciktirici maddeler, havadan veya herhangi bir nedenle içerisinde nem tutmuş olabilir. Bu yüzden kullanılan her bir alev geciktirici madde, üretime başlamadan önce fırında ortalama 110 °C sıcaklığında kurutma işlemine tabi tutularak, olması muhtemel olan nem ve su alev geciktirici maddelerden uzaklaştırılmıştır.

Poliüretan köpüğün kalıp içerisine dökülmeden önce kalıbın çok soğuk veya çok sıcak olması istenmez. Çünkü eğer kalıp çok sıcak olursa, poliölün içinde bulunan kabartıcı ajanlar çok çabuk buharlaştıkları için köpürmede istenilen başarı sağlanamaz. Aynı şekilde kalıp çok soğuk olursa da, bu sefer kimyasal reaksiyon ekzotermik olarak gerçekleştiği için ısının bir kısmı kalıba transfer olacak ve reaksiyon sonucunda istenilen kabarma sağlanamayacaktır. Bu yüzden üretime başlamadan önce kalıp, ısıtmalı presin sıcaklığı 40 °C'ye getirilmiş ve yaklaşık 30 dakika ısıtmalı pres altında tutularak, ön ısıtma yapılmıştır. Şekil 3.2' de ısıtmalı pres altında ön ısıtma yapılan kalıp gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Isıtmalı pres altındaki kalıp

3.2 Elle Sert Poliüretan Köpük Üretimi

Laboratuvar ölçekli üretimler küçük miktarlarda oldukları için genellikle elle üretim yapılmaktadır. Elle üretim yapılabilmesi gerekli olan ekipmanlar Şekil 3.3' de gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.3: (a) Hassas terazi (b) homojenizatör ve mekanik karıştırıcı

Poliol ve izosiyanat oda koşullarında sıvı, alev geciktirici maddeler genellikle toz halindedirler. Genel olarak alev geciktirici maddeler poliölün içerisine ilave edilirler. Çünkü alev geciktirici tozlar, homojenizatör cihazı vasıtasıyla poliölün içerisine homojenize edilir. Homojenizatör de hassas bir cihaz olduğu için, kimyasal yapısı gereği sert bir malzeme olan izosiyanatın cihaz içerisinde kalıp zamanla sertleşerek cihazı zarar verme olasılığı vardır. Ayrıca herhangi bir nedenle izosiyanatın içerisinde bir miktar su bulunması durumunda, izosiyanat su ile hemen reaksiyona girip küçük katı, sert partiküller oluşturabilir ve bu sert partiküller köpüğü kabarıken olumsuz etkileyebilir. Bu iki olasılığı ortadan kaldırmak için alev geciktirici toz maddeler poliöl içerisine ilave edilmiştir. Şekil 3.4' de köpüğün ana ham maddeleri poliöl ve izosiyanat ile yanma direncini artırmak için köpük içerisine ilave edilen alev geciktirici madde (a) ve alev geciktirici maddenin homojenizatör yardımıyla poliole homojenize edilmesi (b) gösterilmiştir.



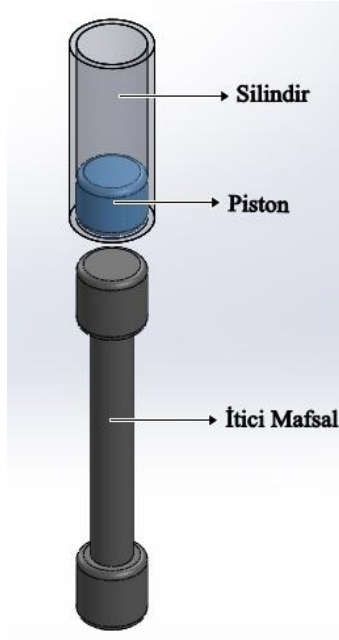
(a)



(b)

Şekil 3.4: (a) Köpük üretiminde kullanılan maddeler (b) alev geciktirici maddenin poliöl içerisinde homojenize edilmesi

Homojenizatör ile karıştırılan alev geciktirici toz ve poliöl daha sonra piston silindir düzeneğini içerisinde dökülür. Piston-silindir düzeneği, bir silindir boru, bir piston ve bir itici mafsaldan oluşmaktadır. Silindir boru içerisinde alüminyum folyo ile kaplı piston sızdırmaz olacak şekilde yerleştirilmiştir. Sızdırmaz olan sistemin içerisinde poliöl ve alev geciktirici tozlu karışım Şekil 3.5 (b)' deki gibi dökülür.



(a)



(b)

Şekil 3.5: (a) Piston silindir düzeneği şematik resmi (b) homojenize olmuş poliöl ve alev geciktirici tozun piston silindir düzeneğine dökülmesi (Tuzcu 2010)

Karışım hazırlandıktan sonra, yaklaşık 30 dakika rezistanlı pres altında tutulan kalıp, presten çıkartılır. Köpüğün kalıba yapışmaması ve köpüğün düzgün ve pürüzsüz bir şekilde kalıptan çıkabilmesi için kalıbın iç yüzeyleri bir fırça yardımıyla uygun kalıp ayırıcıyla Şekil 3.6' da gibi sürülerek hazırlanır.

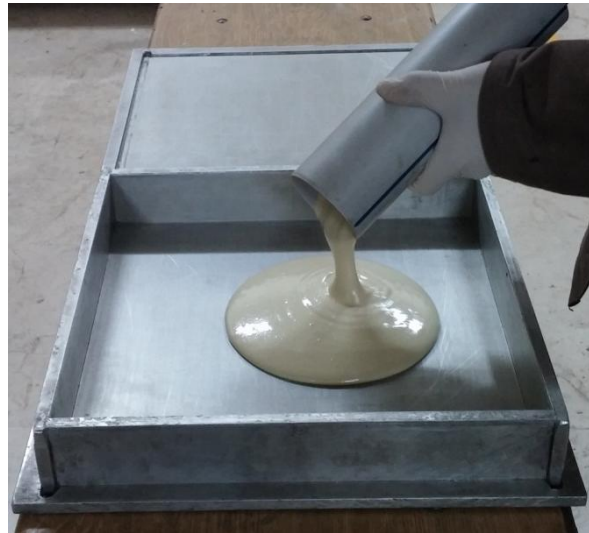


Şekil 3.6: Kalıbın iç yüzeylerine kalıp ayırıcı sürülmesi

Piston-silindir düzeneği içerisinde daha önceden belirlenen izosiyanat, hassas terazi vasıtasıyla tartılıp, piston-silindir düzeneği içerisine ilave edilir. Hızlı bir şekilde mekanik karıştırıcıda 3000 min^{-1} dönme hızında 15 saniye karıştırılarak, karışım ön ısıtma yapılmış ve kalıp ayırıcı sürülmüş kalıbın içerisine dökülür. Şekil 3.7' de karıştırma ve kalıba dökme görüntüleri verilmektedir.



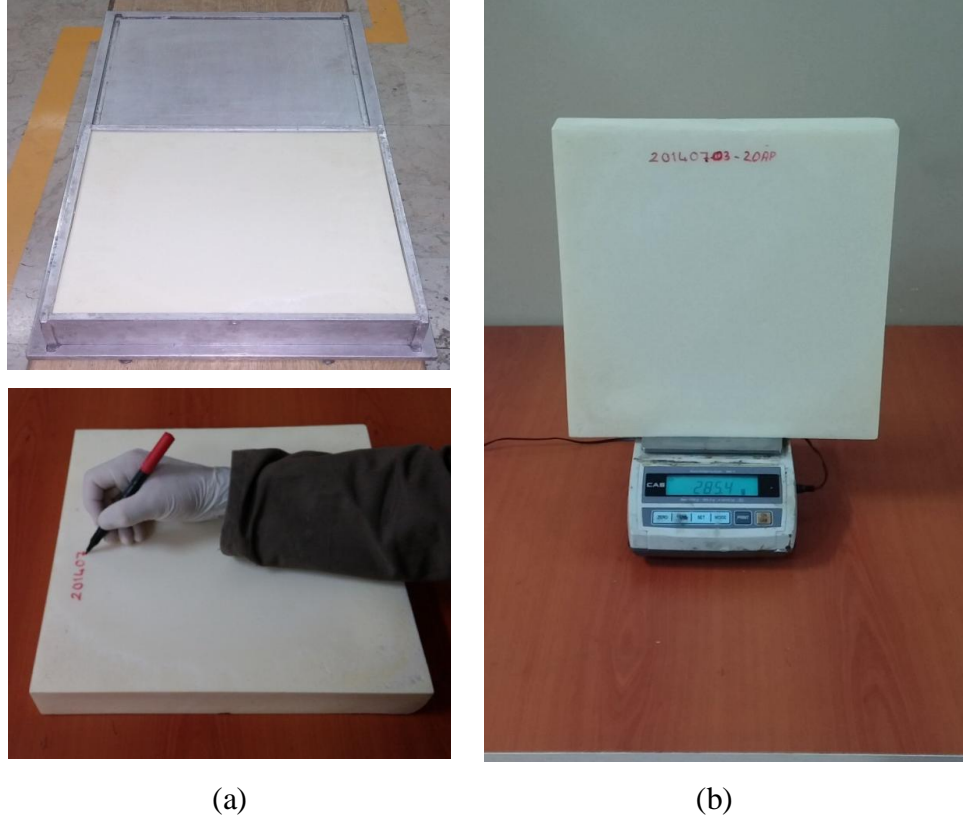
(a)



(b)

Şekil 3.7: (a) Piston silindir düzeneği içerisindeki karışımın mekanik karıştırıcıyla karıştırılması (b) karışımın piston silindir düzeneğiyle kalıba dökülmesi

Kalıbın üst kapağı hızlıca kapatılarak, kalıp yaklaşık 40 °C sıcaklığında bulunan rezistanslı pres ile sıkıştırılmış ve sert poliüretan köpüğün oluşması için, ısıtmalı pres altındaki kalıba yaklaşık 30 dakika kürleme işlemi yapılmıştır. Kürleme işlemi bittikten sonra, kalıptan çıkartılan sert poliüretan köpüğün varsa çevresindeki çapaklar temizlenmiştir. Şekil 3.8’ deki gibi köpüğün kütlesi tartılıp, üretim tarihi ve kodu köpüğün üzerine yazıldıktan sonra köpükler oda koşullarında polimerleşme reaksiyonunu tamamlaması için 24 saat bekletilmiştir.



Şekil 3.8: (a) Köpüğün kalıptan çıkarılması ve kodlanması (b) köpüğün kütlesinin belirlenmesi

Köpükler polimerleşme reaksiyonunu tamamladıktan sonra köpüğün özelliklerini belirlemede kullanılan test cihazları için, standartlarda belirtilen ölçülere göre elektrikli şerit testere ile kesme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9). Test cihazları için kesilen numuneler testlerin standartlarına göre, istenen sıcaklık ve bağıl nemde hazırlanması için Şekil 3.10’ da gösterilen şartlandırıcı yardımıyla şartlandırılmıştır.



Şekil 3.9: Üretilen köpüklerin test cihazları için uygun boyutlara getirilmesi



Şekil 3.10: Şartlandırıcı ünitesi

3.3 Sert Poliüretan Köpüğün Özelliklerini Belirlemek İçin Kullanılan Test Cihazları

Sert poliüretan köpüğün yapısal, mekanik ve termal özelliklerini belirlemek için birçok farklı test yöntemleri mevcuttur. Tez kapsamında köpüğün özelliklerini belirlemek için kullanılan test cihazları aşağıda belirtilmiştir.

3.3.1 Bardak üretimi

Bardak ile köpük üretimi basit bir test yöntemi olup, alev geciktirici madde ilavesiyle köpüğün yapısının bozulup bozulmayacağını, köpürüp köpürmeyeceğini ve köpürse dahi yeterli miktarda yükselip yükselmeyeceğini hakkında bilgi vermektedir. Köpüğün yapısının bozulup bozulmadığı tespiti gözle açık bir şekilde tespit edilebilmektedir. Alev geciktirici maddenin köpüğün yükselmesini olumlu veya olumsuz bir katkı yapıp yapmayacağı yorumu üretilen bir ham bardak üretimi ile kıyaslama yapılarak değerlendirilebilmektedir. Nitekim ham bardak üretimiyle kıyaslanıp, ham bardak üretimine göre daha yüksek köpüren dolgulu köpüklerin kalıbı doldurmalarında herhangi bir problem görünmezken, ham bardak üretimine göre daha az köpüren dolgulu köpüklerin kalıbı doldurmada problem yaşadıkları uygulama esnasında görülmüştür. Şekil 3.11’ de EB48 minerali için yapılmış bardak üretimleri ve kalıbı tam dolduran köpüklerin görüntüleri verilmektedir. Tez kapsamında kullanılan kalıbın yüksekliği 5 cm olduğun için, köpürerek 5 cm geçen her numunenin elle üretimine geçilmesine karar verilmiştir.



(a)



(b)

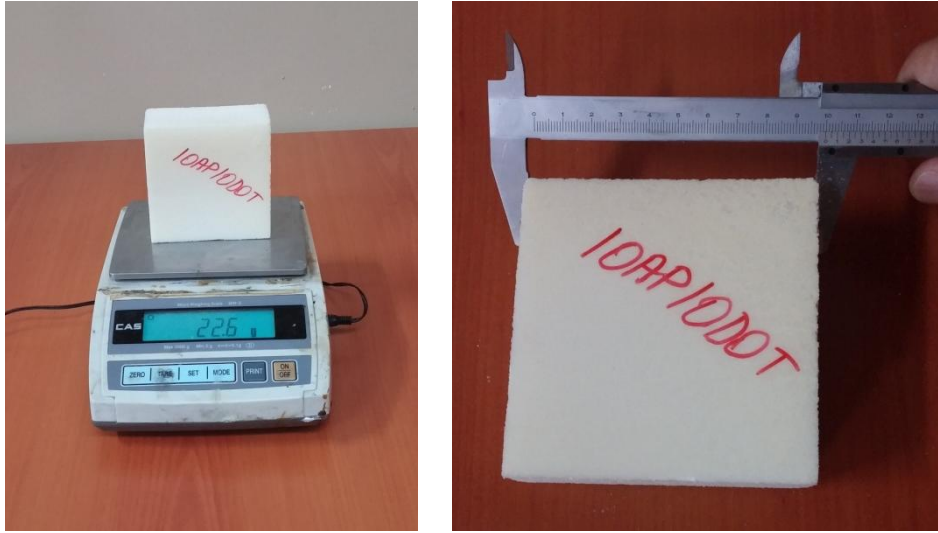
Şekil 3.11: (a) Ham bardak üretimine göre EB48’li ürünlerin yükselme miktarları (b) kalıbı tam dolduran EB48’li köpükler

3.3.2 Yoğunluk tespiti

Yoğunluk, sert poliüretan köpükler için çok önemli bir parametredir. Çünkü yoğunluk köpüğün hemen hemen bütün özelliklerini doğrudan etki etmektedir. Örneğin, yoğunluk arttıkça köpüğün basma dayanımı artmakta, tanecik boyutu

küçülmekte ama aynı zamanda ısı iletim katsayısı artmaktadır. Bu yüzden sert poliüretan köpük hangi amaç için kullanılacaksa yoğunluk o amaca göre belirlenmelidir.

Tez kapsamında üretilen köpüklerin yoğunluklarını tespit etmek için iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntem köpük kalıbı tam doldurmuş ise, kütlesi hassas terazi ile tartılıp not edilmiş, hacmi ise kalıbın boyutları dikkate alınarak bulunmuş ve yoğunluk hesaplanmıştır. Ancak alev geciktirici madde ilavesiyle bazı numuneler kalıbı tam dolduramamıştır. Bu durumda olan numuneler için, test standartlarına göre kesilen parçaların kumpas ile boyutları ölçülerek hacmi hesaplanmıştır. Ardından numunelerin hassas terazide kütleleri tartılıp, yoğunlukları hesaplanmıştır. Şekil 3.12’ de kumpas ile boyutları belirlenen ve kütleleri tartılan köpüklerin görüntülerinden bir örnek verilmektedir.



Şekil 3.12: Köpüğün kütlesinin tartılması ve kumpasla boyutlarının belirlenmesi

3.3.3 Ortalama hücre boyutu tespiti

Sert poliüretan köpüğün hücre boyutunun belirlenmesi, köpüğün mekanik ve özellikle ısı iletim katsayı değerlerinin analiz edilip doğru yorumlanması bakımından çok büyük bir önem arz etmektedir. Hücre yapılı köpük malzemelerde, hücre boyutu tespiti için literatürde ASTM D3576-04 standarttı kullanıldığı belirtilmektedir. Bu standartta göre, hücre yapısı incelemek malzemenin yüzeyi düzgün bir şekilde kesilmiştir. Kesilen yüzeydeki hücrelere zarar vermeyecek şekilde hücreler, boya

kalemi ile boyanmış ve Şekil 3.13’ de gösterilen mikroskop altında köpüklerin hücre boyutları incelenmiştir.



Şekil 3.13: Hücre boyutu tespit işlemi ve Nikon marka mikroskop cihazı

Üretilen bütün numuneler bu şekilde boyanarak Nikon marka SMZ1500 model mikroskop ile köpüklerin hücreleri sayılmıştır. Mikroskopla köpüğün hücre tanelerini sayabilmek için en uygun büyütmenin 30x’de olduğu bilgisayar ortamında belirlenmiştir. Bilgisayar ortamına aktarılan görüntü üzerinde standartta belirtildiği gibi rastgele yatay ve dikey çizgiler çizilmiştir. Bu rastgele çizilen çizgilere kesişen hücreler sayılarak, çizilen çizginin uzunluğuna kesişen hücre sayısı bölünmüş ve standartta belirtilen katsayı ile çarpılarak ortalama hücre boyutu hesaplanmıştır. Hesaplama yöntemi aşağıdaki gibi formülize edilmektedir.

$$t = \frac{X}{n} \quad (3.1)$$

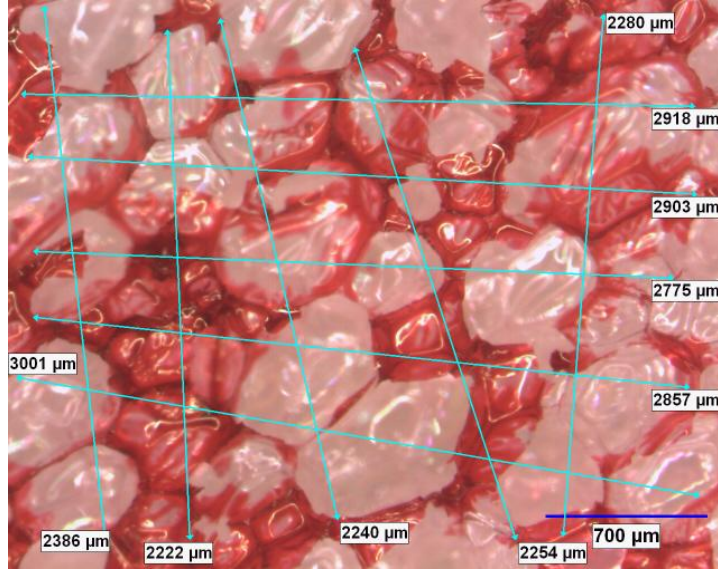
$$d = 1,623 \times t \quad (3.2)$$

burada;

X rastgele çizilen çizgi uzunluğunu (μm), n çizilen çizgi uzunluğu boyunca kesişen hücre sayısını, t ortalama hücre giriş uzunluğunu (μm) ve d ortalama hücre boyutunu (μm) temsil etmektedir.

Tez kapsamında yapılan hücre boyutu testinde bilgisayara aktarılan görüntü üzerinde rastgele beş yatay beş dikey çizgi çizilmiştir. Bu çizgilerin uzunluğu, çizgilerle kesişen toplam hücre sayısına bölünüp, standartta verilen sabit katsayı ile çarpılarak beş yatayda beş dikeyde olmak üzere 10 tane ortalama hücre boyutu tespit

edilmiştir. Elde edilen bu 10 ortalama hücre boyutunun ortalaması alınarak, hücrelerin birbiri üzerinde veya hücre sınırının net olmadığı durumlardan kaynaklanabilecek hataların en aza indirgenmesi hedeflenmiştir. Şekil 3.14’ de ortalama hücre çapının belirlenmesi için beş yatayda ve beş dikeyde çizilen çizgilerin görüntüsü verilmektedir.



Şekil 3.14: Ortalama hücre çapının belirlenmesi

3.3.4 Açık ve Kapalı hücre oranı tespiti

Poliüretan köpükler milyonlarca hücreden oluşan yapılardır. Ancak kabarma esnasında gerçekleşen bazı düzensizlikler veya köpüğün içerisine ilave edilen alev geciktirici maddelerden dolayı bir miktar açık hücrelerde oluşmaktadır. Poliüretanın zamanla yaşlanmasına sebep olan açık ve kapalı hücrelerde bulunan gaz miktarının zamanla hava ile yer değiştirmesi, köpüklerin ısı iletim katsayılarında bir miktar artış meydana getirmektedir. Sert poliüretan köpüğün açık-kapalı hücre oranının belirlenmesi için ASTM D6226 standartı kullanılmaktadır. Bu standarda göre belli boyutlara getirilen numunelerin içerisine poliüretan köpüğün gözeneklerinden girebilecek ince bir gaz, belli bir basınçta köpüğün içerisine gönderilir. İnce gaz zamanla köpüğün gözeneklerine girebildiği kadar girerek ilerlemekte ve bir süre sonra sistem içerisindeki basınç salınımı sabit kaldığında cihaz tarafından bu basınç değeri ölçülür. Boyle kanununa göre; ilk durumdaki basınç ile son durumdaki basınç arasındaki oran, numunelerin gözeneklerinden içeri girebildiği hacim ile doğrudan

orantılıdır. Bu hacim ile numunelerin geometrik hacmi arasındaki fark kapalı hücre hacmine eşit olacaktır. Yukarıda anlatılan prensibe göre çalışan Şekil 3.15’ deki gaz piknometre cihazı bu hacmi ölçebilmektedir. Hacmi belirledikten sonra standartta bulunan formüllerle açık-kapalı hücre oranı matematiksel olarak hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.15: Gaz piknometre cihazı

Bu testi gerçekleştirebilmek için 2,5x2,5x2,5 cm boyutlarında sert poliüretan köpükten 2 adet küp kesilmiştir. Bu küpleri elde etmek için kullanılan testerenin 1 cm’inde en az 4 diş olması gerekmektedir. Aksi halde kullanılacak farklı bir testere küp yüzeylerindeki hücrelerde, bir miktar yırtılmaya neden olacağı için tam doğru bir sonuç bulunamayacaktır. Standartta göre, bu küplerden 3 tane küp seti çıkartılmıştır. Köpükten çıkartılan küp setleri 23±2 °C ve % 50±5 bağıl nem koşullarında 24 saat şartlandırılmıştır. Şartlandırma işlemi bittikten sonra küp setleri cihaz haznesinin içerisine konularak, 3 küp setinin hacimleri belirlenmiş ve aşağıdaki formüllere göre açık-kapalı hücre oranı hesaplanmıştır.

$$V = 2 \times (L \times W \times H) \quad (3.3)$$

$$A = 2 \times (6 \times L \times W) \quad (3.4)$$

$$V_s = \frac{(A \times t)}{1,14} \quad (3.5)$$

$$Q_v = \frac{(V - V_{spec})}{V} \times 100 \quad (3.6)$$

$$Q_{ve} = \frac{(V - V_{spec} - V_s)}{V} \times 100 \quad (3.7)$$

$$W_v = \frac{m}{(s_g \times V)} \times 100 \quad (3.8)$$

$$C_v = 100 - Q_{ve} - W_v \quad (3.9)$$

burada;

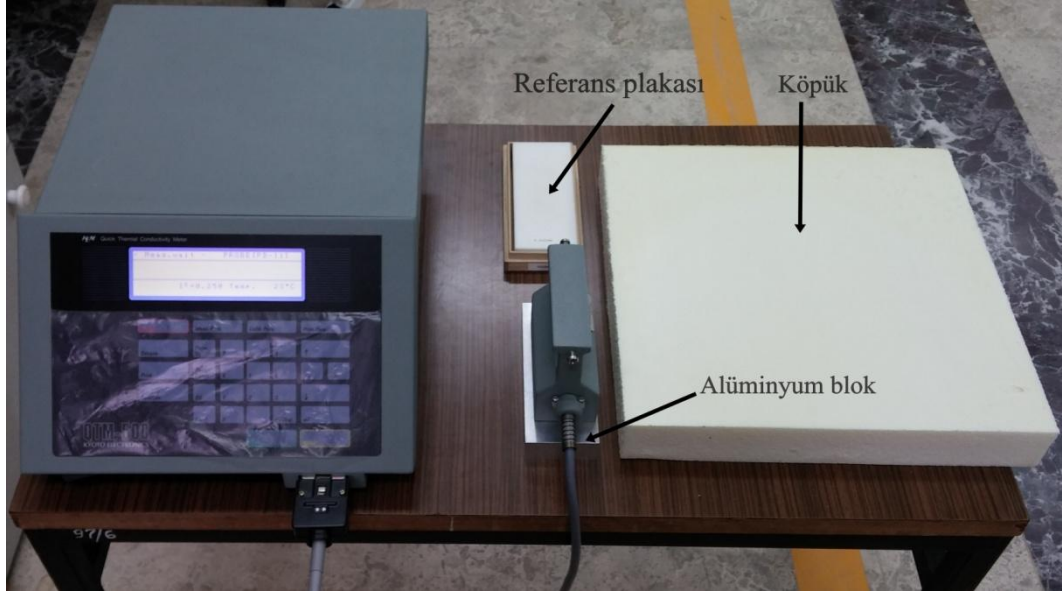
V küplerin geometrik hacmini (cm^3), L küpün kenar uzunluğunu (cm), W küpün kenar genişliğini (cm), H küpün yüksekliğini (cm), V_{spec} cihazın ölçtüğü hacmi (cm^3), A numunelerin yüzey alanları toplamını (cm^2), V_s numuneleri kesme işlemi sonucunda oluşan açık hücreli kısmın hacmini (cm^3), t ortalama kiriş (chord) uzunluğunu (cm), Q_v açık hücre oranını (%), C_v kapalı hücre oranını (%), W_v hücre cidarı oranını (%), Q_{ve} düzeltilmiş açık hücre oranını (%), s_g köpüğün gözeneksiz (solid) halindeki yoğunluğunu (g/cm^3), m numunelerin kütlelerini (g) temsil etmektedir.

3.3.5 Isı iletim katsayısı ölçümü

Sert poliüretan köpükler çoğu zaman yalıtım malzemesi olarak kullanıldığı için, bu malzemelerin ısı iletim katsayısı tespiti çok önemli bir parametre haline gelmektedir. Özellikle ilave edilen alev geciktirici maddelerin etkisiyle, alev geciktirici maddenin miktarına ve özelliğine göre ısı iletim katsayısında çok ciddi değişimler meydana gelebilmektedir. Bu nedenle alev geciktirici maddelerin poliüretan köpüğün ısı iletim katsayısına etkisini araştırmak için, ASTM C1113 standardına göre sıcak tel metoduyla çalışan Kyoto Electronics marka QTM-500 model ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Cihaz termokupl (ısı çifti) sayesinde telde oluşan ilk sıcaklığı ölçer. Ardından cihaz bu sıcaklığın 60 saniye içinde üzerine konduğu malzemenin özelliklerine bağlı olarak gerçekleşen ısı transferi sonucunda son sıcaklığı ölçer. Bu iki sıcaklık farkı ve zaman aralığına göre malzemenin ısı iletim katsayısı cihaz tarafından hesaplanmaktadır. Isınan teli soğutup ilk koşullarına geri getirmek için alüminyum bir blokla soğutulan prob, dengeye geldiğinde tekrar ölçüm alma yöntemiyle çalışmaktadır. Ölçümlere başlamadan önce cihazın kararlı hale gelmesi için prob 30 dakika alüminyum blok üzerinde bekletilmiştir. Kararlı hale gelen cihazın doğru

ölçüm yapıp yapmadığını kontrol etmek için ısı iletim katsayısı belli bir referans plakasından üç adet ölçüm yapılmıştır. Alınan bu üç ölçümün ortalaması, referans plakasının ısı iletim katsayısına yakın bir değerde ise cihazın kararlı hale geldiği kabul edilerek, numunelerin ısı iletim katsayılarını ölçme işlemine geçilmiştir. Şekil 3.16’ da ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı ve parçaların görüntüleri verilmektedir.



Şekil 3.16: Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı

Üretilen her bir numunenin ısı iletim katsayıları zamana bağlı olarak ölçümleri yapılmıştır. Numunelerin ısı iletim katsayılarındaki değişimleri belirlemek için ölçümler 20 günde bir periyodik olarak tekrarlanarak, 80 günlük bir zaman zarfında düzenli olarak takip edilmiştir. Ölçümler numunelerin ortasına yakın farklı üç bölgesinden yapılmış ve bir numuneden alınan üç farklı ölçümün ortalaması alınarak numunelerin ısı iletim katsayıları belirlenmiştir.

3.3.6 UL-94 yanma deneyi

UL-94 yanma testi, polimer malzemenin küçük bir alev bekine belli bir süre maruz bırakıldığında alevin ilerleme miktarını ve ilerleme hızını ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. UL-94 yanma testi, malzemenin cinsine göre yatay yanma testi (UL 94-H) ve dikey yanma testi (UL 94-V) olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Bu test, malzemenin yanma özelliklerini belirlemede detaylı sonuçlar vermez. Ancak poliüretan köpük içerisine ilave edilen alev geciktirici

maddenin yanma özelliklerini etki edip etmediği hakkında hızlı bir şekilde fikir vermektedir. Hızlı bir şekilde deney gerçekleştirebildiği içinde pratikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.17’ de test kapsamında kullanılan UL-94 yanma test cihazı ve kabini gösterilmiştir.

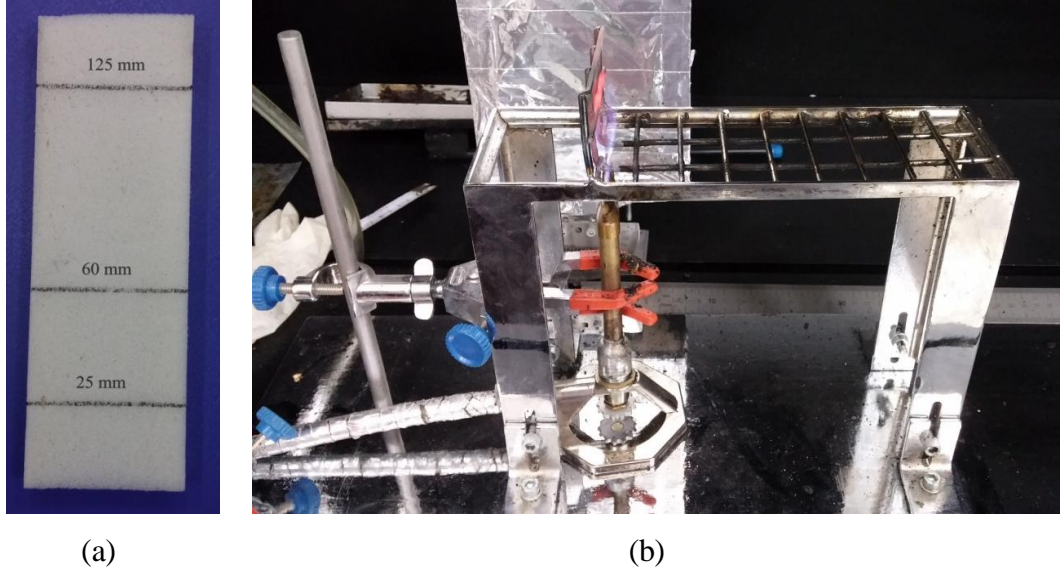


Şekil 3.17: UL-94 yanma testi düzeneği ve kabini

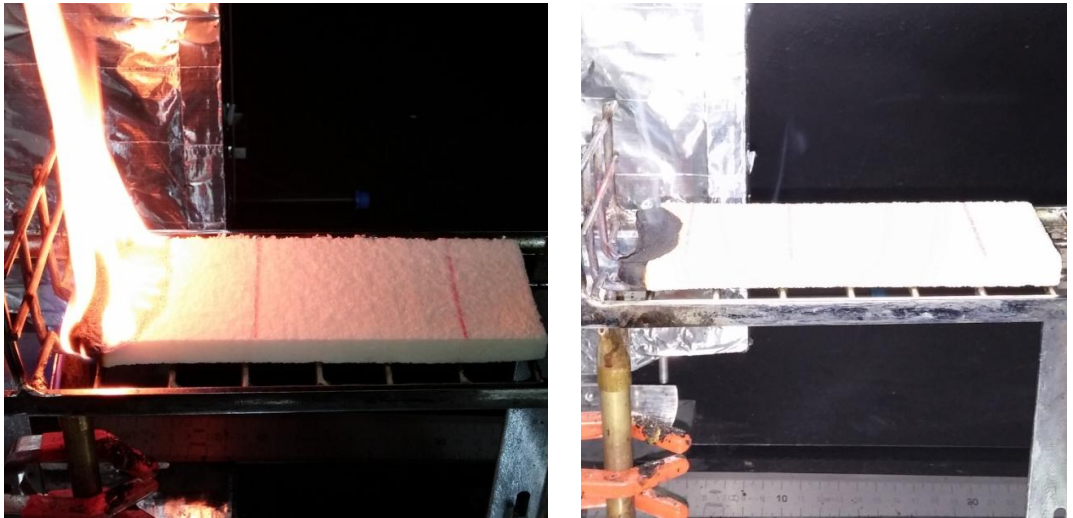
UL-94 yanma deneyi için literatürde birçok yanma standartı mevcut olup, bu tez kapsamında sert poliüretan köpükler için UL-94 (Underwriters Laboratories) standardına göre yatay yanma testi uygulanmıştır. UL 94-H standardına uygun olarak hazırlanan numunelerin boyutları genişlik 50 ± 1 mm, uzunluk 150 ± 5 mm ve kalınlık en fazla 13 mm olacak şekilde köpük malzemesi kesilerek test numuneleri çıkartılmıştır. Elde edilen test numunelerin üzerine uçtan itibaren 25, 60 ve 125 mm ölçülerinde çizgiler çizilmiştir. Deneye başlamadan önce hazırlanan numuneler en az 48 saat 23 ± 2 °C ve % 50 ± 5 bağıl nemde şartlandırılmıştır. Şartlandırılan numuneler şartlandırıcıdan çıkarıldıktan sonra 30 dakika içinde teste tabi tutulmalıdır. Deney için gereken laboratuvar koşulları 15-35 °C ve % 45-75 arasında bağıl nemde olmalıdır. Şekil 3.18’ de numune üzerine çizilen çizgiler (a) ve numunelerin üzerine konulduğu ızgaranın (b) görüntüleri verilmiştir.

Tel ızgara ile ucunda yayıcı bulunan alev beki Şekil 3.18(b)’ deki gibi UL-94 yanma deneyi standartlarına göre yerleştirilmiştir. Sisteme gaz verilerek alev bekinin

yüksekliği 38 ± 2 mm mavi renkli bir alev oluncaya kadar sistem ayarlanmıştır. Alev beki ayarlandıktan sonra numune tel ızgaranın üzerine Şekil 3.19' daki gibi konularak, numune 60 saniye alev bekine maruz bırakılmıştır. Alevin 25 mm çizgisini geğmesinden itibaren sönünceye kadar geçen süre ve ilerlediği mesafe not edilmiştir. Eğer alev sönmeyip, numune tamamen yanmaya devam ederse alevin 125 mm çizgisine ulaştığı süre kaydedilmiştir. Bu durumda alevin ilerlediği mesafe 100 mm olarak alınarak, alev hızı hesaplanmıştır.



Şekil 3.18: (a) Numunelerin üzerine çizilen çizgiler (b) numunelerin üzerine konulduğu ızgara



3.3.7 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), küçük miktarlarda seramik kaplara konan numunelerin, sıcaklığın düzenli olarak artan bir ortamda, artan sıcaklık ile numunelerin kütlelerindeki değişimlerini gösteren test yöntemidir. TGA testi sonucunda kütlenin sıcaklığa göre değişim değerleri cihaz tarafından hesaplanır. Hesaplanan bu değerler bilgisayar ortamına aktarılarak TG eğrileri çizilir. Aynı zamanda bilgisayar ortamında kütlenin sıcaklığa göre değişiminin birinci türevi alınarak DTG eğrileri tespit edilir. Bu eğrilerin sonuçlarına göre, kalan kütle miktarı, dakikadaki kütle değişim hızı ve dakikadaki kütle değişim hızının pik (maksimum) yaptığı noktalar belirlenerek; numunelerin termal özellikleri araştırılmaktadır. Test kapsamında kullanılan ve Şekil 3.20’ de gösterilen Perkin Elmer marka TGA cihazı, 200 ml/min debide gönderilen azot gazı ortamında, her bir dakikada 20 °C’lik bir artış sıcaklığı ile 950 °C’e kadar ısıtma işlemi ayarlanarak, ölçümler yapılmıştır. 10 miligram mertebelerinde seramik kaplar içerisine konan numunelerin, TG ve DTG eğrileri bilgisayar ortamında oluşturularak, numunelerin termal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 3.20: Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında üretimi gerçekleştirilen sert poliüretan köpüğün ana ham maddeleri olan poliöl ve izosiyanat, Elastogran Poliüretan (BASF grup) ticari firmasından temin edilmiştir. Poliöl ve izosiyanatın oranı firma tavsiyesi göz önünde bulundurularak kütlece 100:118 (poliöl:izosiyanat) olacak şekilde ayarlanmış ve bütün üretimlerde bu oran korunmuştur. Temin edilen poliöl ve izosiyanatın yoğunlukları ve viskoziteleri Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1: Poliöl ve izosiyanatın özellikleri (Elastopor H 2011/4)

	Poliöl	İzosiyanat
Yoğunluk (25 °C, kg/m ³)	1130	1230
Viskozite (25 °C, mPa.s)	240	210
NCO miktarı (%)	-	31,5

Genel olarak sert poliüretan köpükler yalıtım amaçlı kullanıldıkları için pratik uygulamalarda en çok 30-60 kg/m³ aralığındaki yoğunluklarda üretilmektedirler. Sert poliüretan köpükler, laboratuvar ölçekli olarak elle üretim yöntemiyle üretilmiştir. Tez kapsamında üretilen köpüklerin yoğunluğu, köpüğü etkileyen bütün parametreler düşünülerek ve ayrıca araştırma grubunun bu konudaki daha önceki çalışmaları ve tecrübeleri göz önünde bulundurularak 45±2 kg/m³ olarak belirlenmiştir.

Tez kapsamında üretilen köpüklere, alev geciktirici maddeler dolgu maddesi olarak köpüğün içerisine ilave edilmiştir. Köpüğün içerisine alev geciktirici madde eklenmesiyle malzemenin yanma dirençleri iyileştirilmeye çalışırken, bir yandan da köpüğün diğer özelliklerinin bundan olumsuz etkilenmemesi sağlanmalıdır. Bu noktada köpüğün içerisine ilave edilecek olan alev geciktirici madde miktarının belirlenmesi çok büyük önem arz etmektedir. Bu miktar, sert poliüretan köpüğün özelliklerine ve araştırma grubunun daha önceki çalışma ve deneyimleri göz önünde tutularak belirlenmiş olup, en uygun dolgu maddesi miktarının toplam kütleye % 20 oranında alev geciktirici madde ilave edilmesiyle gerçekleşebileceği tespit edilmiştir. Tablo 4.2' de poliöl, izosiyanat ve dolgu malzemesi olarak eklenmesi düşünülen alev geciktirici maddenin yüzdeleri ve kütleleri verilmiştir.

Tablo 4.2: Sert poliüretan köpük üretiminde kullanılan maddelerin miktarları

Sert poliüretan köpük	Poliol	İzosiyanat	Alev geciktirici madde	Toplam
Kütle (%)	36,4	43,6	20	100
Kütle (g)	112,7	135,3	62	310

Tez kapsamında, amonyum polifosfat (APP), pentaeritritol (PER) ve Türkiye’de üretilen bor bileşikleri olan borik asit (BA), bor oksit (BO), susuz boraks (EB68), boraks pentahidrat (EB48), boraks dekahidrat (BD), disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT) ve çinko borat (ZB) alev geciktirici madde olarak sert poliüretan köpüğün içerisine dolgu maddesi olarak ilave edilmiştir. Amonyum polifosfat (APP, Exolit AP 423) Clariant-Türkiye firmasından, pentaeritritol MKS Marmara Kimya firmasından ve bor bileşikleri de Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden temin edilmiştir. Eti Maden çinko borat üretim tesisi (Balıkesir-Bandırma) henüz tamamlanmamış olup, yakın zamanda bu ürünün ticari olarak üretiminin ve satışının Türkiye’de gerçekleşebileceği bilinmektedir. Bu yüzden çinko borat Üçgen Pigmentler firmasından (ZB-467) temin edilmiştir. Tablo 4.3’ de tez kapsamında kullanılan alev geciktirici maddelerin kimyasal formülleri gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Alev geciktirici maddelerin kimyasal formülleri

Alev Geciktirici Maddeler	Kimyasal Formülleri
Amonyum polifosfat	$H_{12}N_3O_4P$
Pentaeritritol	$C_5H_{12}O_4$
Borik asit	H_3BO_3
Bor oksit	B_2O_3
Boraks pentahidrat (Etibor-48)	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Boraks dekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Susuz boraks (Etibor-68)	$Na_2B_4O_7$
Disodyum oktaborat tetrahidrat (Etidot-67)	$Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$
Çinko borat (ZB-467)	$4ZnO \cdot 6B_2O_3 \cdot 7H_2O$

Tez kapsamında kullanılan kabaran alev geciktirici maddelerden AP (APP:PER) oranı, Tuzcu (2010) ve Akdoğan’ın (2011) yapmış oldukları çalışmalarda en uygun oranın kütlece (2:1) olarak belirlenmiştir. Bu oran tez kapsamında üretilen bütün sert köpüklerde kullanılmıştır. AP (APP:PER) ve bor

minerallerinin birlikte kullanılmaları hakkında literatürde çok kapsamlı bilgi bulunamamıştır. Ancak, tez kapsamında bor mineralleri ile kabaran alev geciktiricinin birlikte kullanılmasının sert poliüretan köpük üzerinde sinerjik bir etki oluşturabileceği düşünülmüştür. Bu yüzden AP ile bor minerallerinin birlikte kullanım oranları ilgili çalışmalar yapılarak, muhtemel bir sinerjik etkinin yakalanması hedeflenmiştir. Bunun için sert köpük içerisine ilave edilen dolgu maddelerinden, kabaran alev geciktirici miktarı azaltılırken, bor minerali miktarı artırılarak muhtemel etkinin yakalanması araştırılmıştır. Bu hedef doğrultusunda her bir bor ürünü için, kütlece PUR+20AP, PUR+15AP5BOR, PUR+10AP10BOR, PUR+5AP15BOR ve PUR+20BOR dolgu oranlarına sahip sert poliüretan köpükler üretilmiştir. Ayrıca hem malzeme israfından ve zamandan kazanç sağladığı için hem de bir alev geciktirici maddenin eklenildiği malzemeye olan etkisini, eklenilebilen en yüksek oranda maksimum göstereceği bilinen bir gerçek olduğu için, ilk olarak PUR+20BOR ilavesiyle elde edilen köpük üretimi yapılmıştır. PUR+20BOR ilave içeren üretimde herhangi bir problem olursa ya da alev geciktirici madde çok iyi özellik göstermesi durumunda % 5, % 10, % 15 BOR içeren köpüklerin üretimleri yapılmıştır. Üretilen her bir köpük için bardak üretimi, yoğunluk tespiti, hücre boyutu tespiti, açık-kapalı hücre oranı tespiti, zamana bağlı ısı iletim katsayısı ölçümü, UL-94 yanma ve TGA testleri standart olarak yapılmıştır. Aşağıda her bir bor ürünü için üretilen sert poliüretan köpüklerin içerikleri ve testleri kapsamlı bir şekilde ele alınmış ve elde edilen sonuçlar yorumlanmaya çalışılmıştır.

4.1 Borik Asit Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler

Borik asit (BA) dolgulu köpüklerin elle üretimine geçilmeden önce, bardak üretimlerinde ana malzeme miktarı sırasıyla % 5, % 10, % 15 ve % 20 oranlarında azaltılıp, BA miktarı azaltılan miktar kadar köpük içerisine ilave edilerek, artan BA miktarıyla köpüğün yükselme miktarları ve içyapısı basit bir şekilde araştırılmıştır. Şekil 4.1' de görüldüğü gibi BA dolgulu köpükler, ham köpükten daha fazla miktarda kabardığı görülmüş ve bardak deneylerinde herhangi bir sıkıntı görülmediği için elle üretimlerine geçilmiştir.



Şekil 4.1: BA dolgulu köpüklerin bardak üretimleri

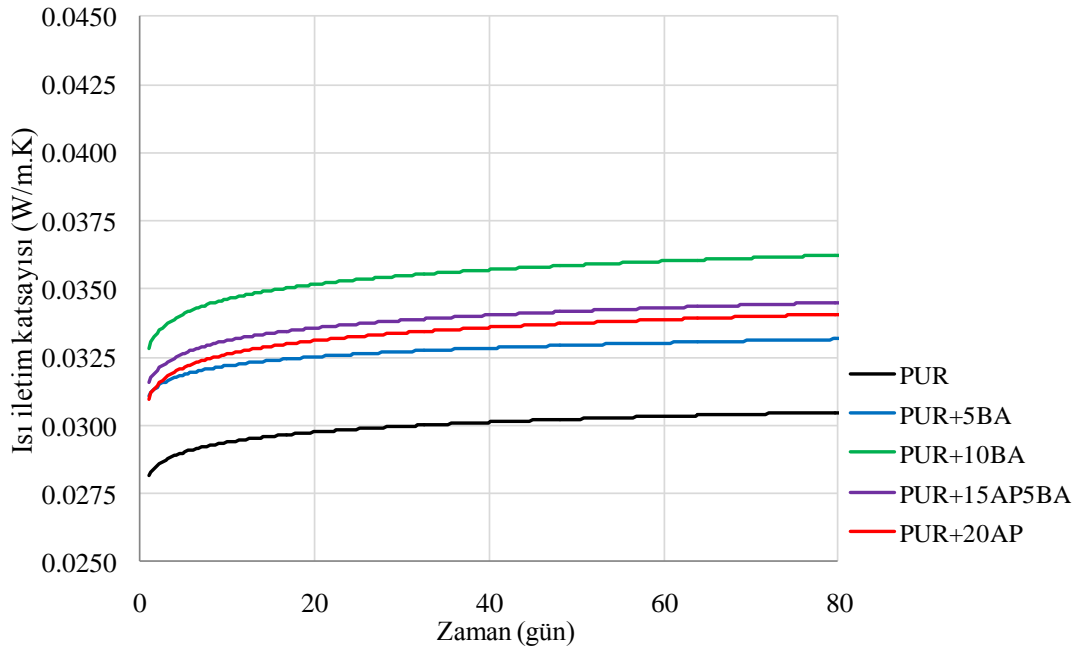
BA dolgulu köpüklerin bardak üretiminde herhangi bir olumsuzluk görünmemesine rağmen elle üretim esnasında bazı numunelerin kalıptan çıkarılmasında problemler oluşmuştur. Köpük içerisine % 10 oranından daha fazla miktarda BA ilave edilmesiyle karışımın kabarmasında gecikme olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda karışım, gecikmeli olarak kabarsa dahi % 10'dan daha fazla miktarda BA ilaveli köpüğün kalıp içerisinde yeterince sertleşmediği ve kalıba oldukça fazla miktarda yapıştığı görülmüştür. Dolayısıyla kompozit yapı kararlı bir yapıya ulaşamadığı için köpük içerisine % 10 oranından daha fazla miktarda BA ilave etmenin sert poliüretan köpüğün oluşmasına engel olduğu olarak değerlendirilmiştir. BA'nın kabaran alev geciktiriciler ile birlikte kullanılmaları durumunda aynı sebeplerden dolayı üretimlerde BA miktarı % 5 daha fazla oranda karışıma ilave edilememiştir. Tablo 4.4' de BA ile elde edilebilen üretimlerin miktarları verilmiştir.

Tablo 4.4: BA dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri

Malzeme kodu	POL	İZO	APP	PER	BA	Toplam(%)
PUR	45,5	54,5	-	-	-	100
PUR+5BA	43,2	51,8	-	-	5	100
PUR+10BA	40,9	49,1	-	-	10	100
PUR+15AP5BA	36,4	43,6	10	5	5	100
PUR+20AP	36,4	43,6	13,32	6,68	-	100

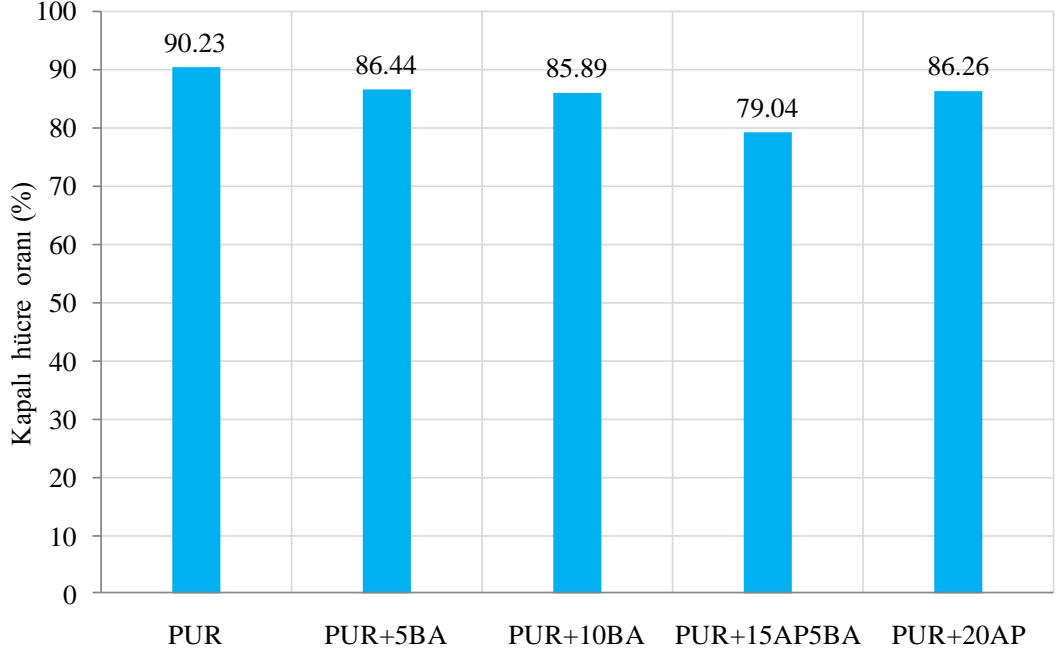
Elde edilen sert poliüretan köpüklerin polimerleşme reaksiyonunu tam olarak tamamlanabilmesi için 24 saat oda koşullarında bekletilmiştir. Şekil 4.2' de gösterilen BA'lı köpüklerin ısı iletim katsayıları, 80 günlük bir sürede düzenli olarak

ölçülmüştür. Bütün köpüklerde gözeneklerin içerisinde bulunan CO₂ gazı zamanla hava ile yer değiştirerek ilk ölçüm değerlerine göre ısı iletim katsayılarında yaklaşık % 10'luk bir artışa sebep olmuştur. Ancak köpükler kendi aralarında kıyaslandıklarında, ilave edilen BA miktarı arttıkça ısı iletim katsayısında ham (PUR) köpüğe göre ciddi bir artış olduğu görülmektedir. 5BA, 15AP5BA ve 20AP içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları birbirine yakın olmakla birlikte, bu köpüklerin ısı iletim katsayıları ham köpüğe göre sırasıyla % 8,6, % 14,2 ve % 12,9'luk bir artış olurken, 10BA içeren köpükte bu artış % 21,9 gerçekleşmiştir.



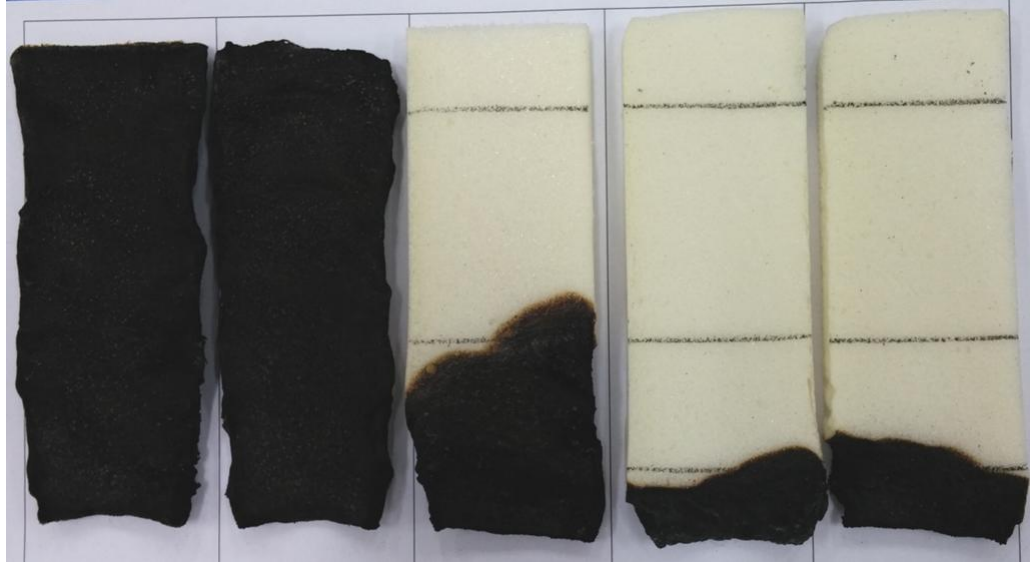
Şekil 4.2: BA dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları

Poliüretan köpükler milyonlarca hücreden oluşmaktadır. Bu hücrelerin bir kısmı açık, bir kısmı kapalıdır. Açık hücrelerde bulunan CO₂ gazı havayla hızlı bir şekilde yer değiştirirken, kapalı hücrelerde bu değişim daha yavaş ve az miktarda olmaktadır. Şekil 4.3' de BA dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları verilmiştir. Genel olarak köpük içerisine alev geciktirici ilave edildiğinde ham köpüğe göre köpüğün kapalı hücre oranı düşmüştür. Dolayısıyla ilave edilen alev geciktirici maddeler gerek partikül büyüklüğü gerekse miktarına göre köpüğün hücre duvarlarına bir miktar zarar vermektedir.



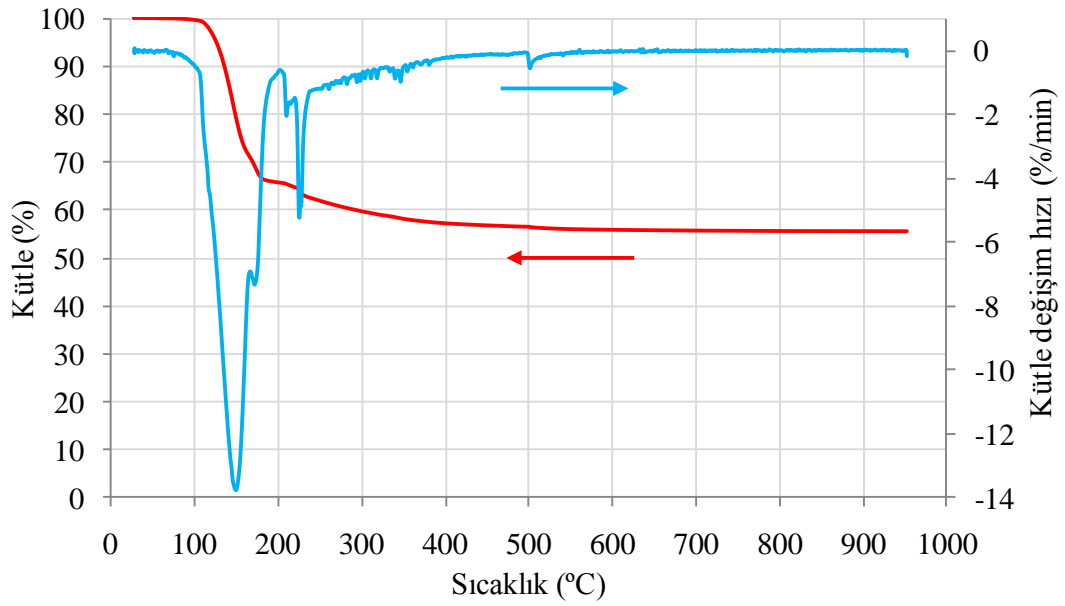
Şekil 4.3: BA dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları

Şekil 4.4’ de gösterilen UL-94 yanma sonuçlarına göre, ilave edilen BA miktarı arttıkça alevin ilerleme mesafesi ve hızı azalmaktadır. PUR ve 5BA içeren köpükler tamamen yanarken, 10BA içeren köpükte alev ikinci referans çizgisinde sönmüştür. Kabaran alev geciktirici eklenen 20AP ve 15AP5BA içeren köpüklerde alev birinci referans çizgisi yakınlarında sönmüştür. BA tozunun azot ortamında düzenli olarak artan sıcaklıkla bozunmalarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.5’ de gösterilmiştir. Borik asit 100 °C’den itibaren ayrışmaya başlayarak metaborik asit (HBO_2) ve suya (H_2O) ayrışmaktadır (Fatih ve diğ. 2006). Sıcaklık 100 °C geçmesiyle oluşmaya başlayan yapısal su, sıcaklık yaklaşık 150 °C’lere ulaştığında buharlaşmakta ve maksimum kütle kaybı bu sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Sıcaklık daha yüksek değerlere ulaştığında ise metaborik asit ayrışma başlayarak bor bileşiklerinin temel minerali olan bor oksit (B_2O_3) ve yapısal suya ayrışmaktadır (Fatih ve diğ. 2006). İkinci sefer oluşan bu yapısal suda buharlaşarak uzaklaştığında bütün bor bileşiklerinin ana minerali olan ve yüksek sıcaklıklar altında kendini koruyabilen B_2O_3 minerali kalmaktadır. Bu mineral oldukça sert olup, 450 °C civarlarında erimeye başlayarak yapışkan bir sıvıya dönüşür ve yüksek sıcaklıklarda kaynamaya başlamaktadır. BA tozu, 950 °C kadar olan ısıtmanın sonucunda yaklaşık % 55 kütlesi kalmıştır. Zaten bu miktar BA’nın içerdiği B_2O_3 mineralinin miktarına eşittir (Fatih ve diğ. 2006).



PUR PUR+5BA PUR+10BA PUR+20AP PUR+15AP5BA

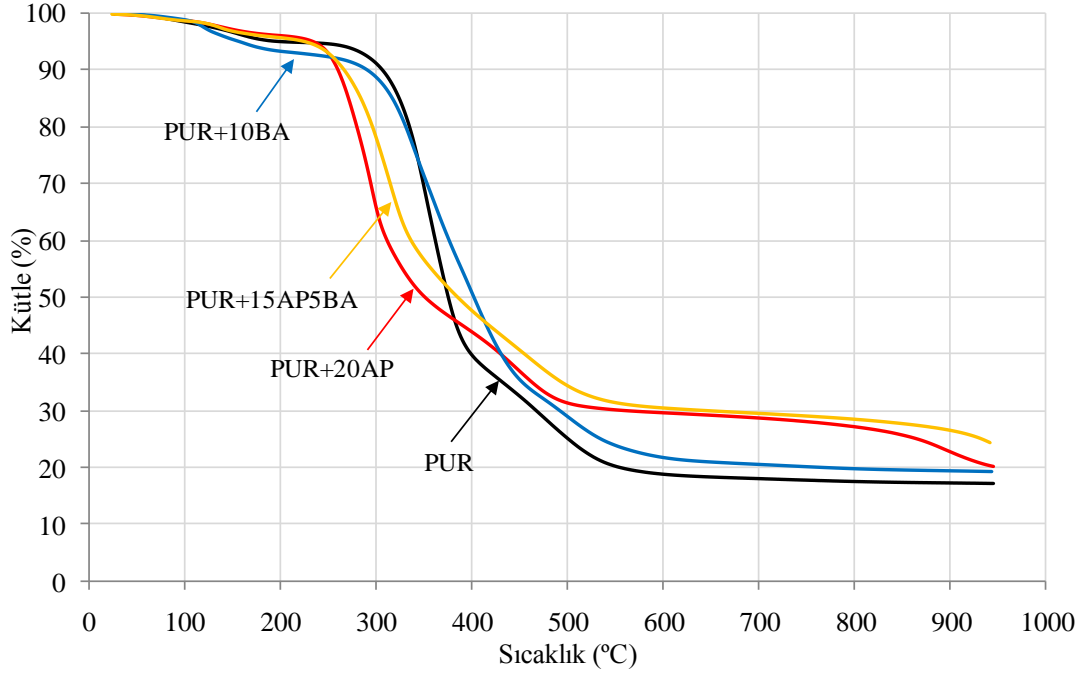
Şekil 4.4: BA dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri



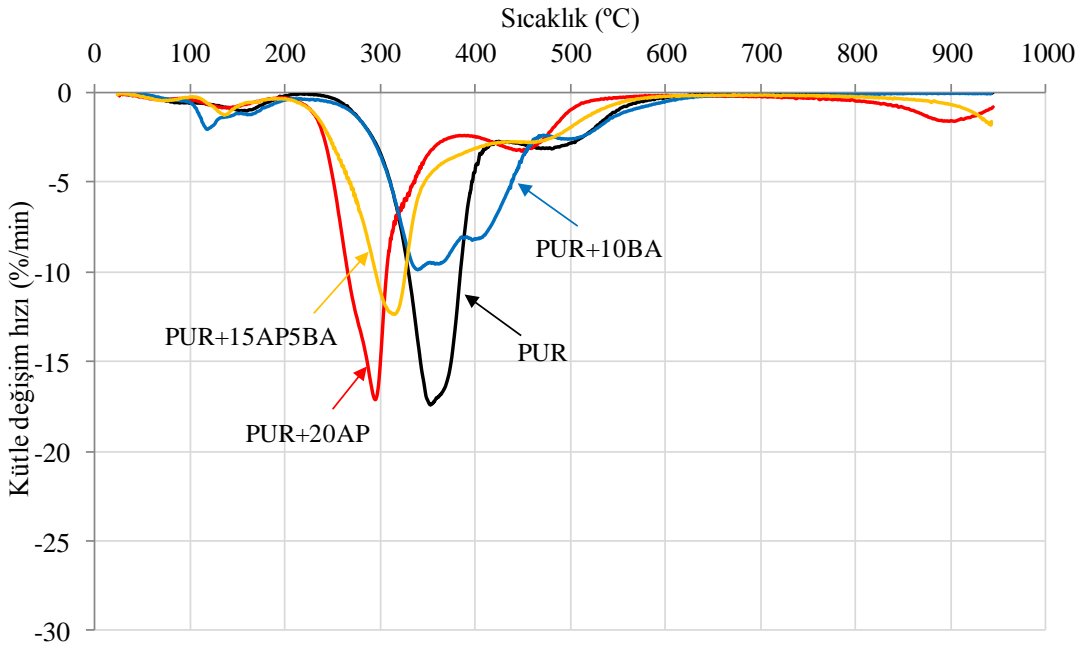
Şekil 4.5: BA tozunun TG ve DTG eğrileri

BA dolgulu köpüklerin kütle kayıplarını ve dakikadaki kütle değişim hızlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.6' da gösterilmiştir. Sert köpük içerisine ilave edilen 10BA ile köpük daha geniş bir sıcaklık aralığında bozunmaya uğramış ve dakikadaki maksimum kütle değişim hızı PUR köpüğe göre % 57,9 oranında azalarak dakikada % 9,54 değerine ulaşmıştır. 15AP5BA ilavesi, 10BA ilavesi gibi malzemenin kütle değişim hızının azalmasına aynı zamanda içerisindeki AP'den dolayı daha düşük sıcaklıkta maksimum bozunmaya uğramasına sebep olmuştur. Ancak bu köpükte daha dar bir aralıkta, hızlı bir şekilde bozunma gerçekleşmiştir.

Bozunma sonunda kalan kütlelere bakıldığında 10BA ile 20AP içeren köpüklerin kalan kütle miktarları hemen hemen aynı olmasına rağmen 15AP5BA içeren köpükte kalan kütle miktarı ham köpüğe göre % 42,7 artmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.6: BA dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

4.2 Disodyum Oktaborat Tetrahidrat Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler

Sert poliüretan köpüklere disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT) ilavesiyle köpüğün kabarma miktarları Şekil 4.7’ de gösterilmiştir. Ham (PUR) köpüğe dolgu maddesi olarak eklenen DOT’un hem kabarmaya hem de köpüğün iç yapısına olumsuz bir etkisi görülmemiş ve elle üretimlerine geçilmiştir.



Şekil 4.7: DOT dolgulu köpüklerin bardak üretimleri

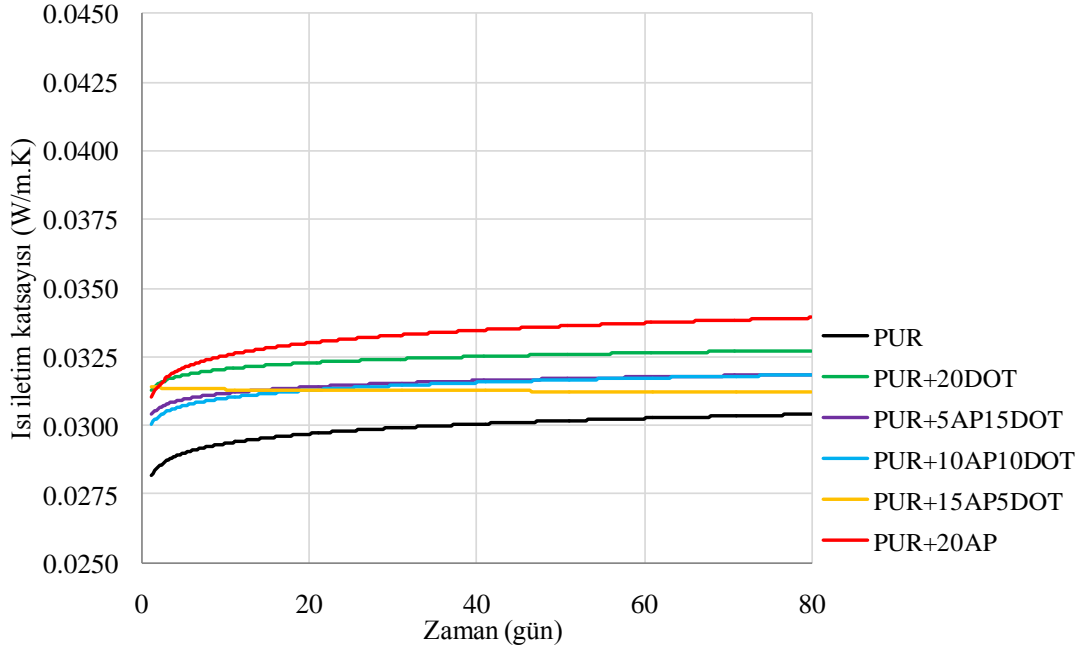
Elle üretimine geçilen DOT dolgulu köpüklerin, hem DOT’un tek başına köpüğe olan etkisini hem de alev geciktirici sektöründe yaygın olarak kullanılan AP (APP/PER, 2/1) ile birlikte kullanımının etkisini araştırmak için Tablo 4.5’ de miktarları verilen sert poliüretan köpükler tez kapsamında üretilmiştir.

Tablo 4.5: DOT dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri

Malzeme kodu	POL	İZO	APP	PER	DOT	Toplam(%)
PUR	45,5	54,5	-	-	-	100
PUR+20DOT	36,4	43,6	-	-	20	100
PUR+5AP15DOT	36,4	43,6	3,32	1,68	15	100
PUR+10AP10DOT	36,4	43,6	6,68	3,32	10	100
PUR+15AP5DOT	36,4	43,6	10	5	5	100
PUR+20AP	36,4	43,6	13,32	6,68	-	100

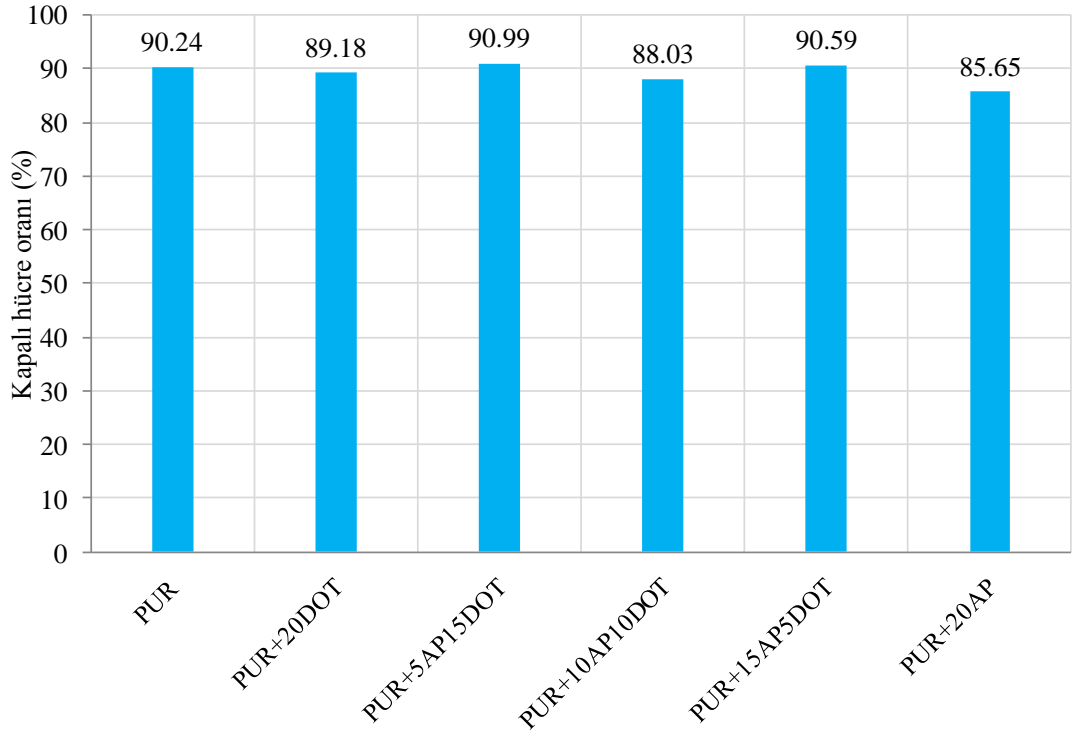
Elde edilen DOT ve AP dolgulu köpüklerin ısı iletim katsayılarındaki değişimler 80 günlük zaman zarfında periyodik olarak ölçülmüştür. Şekil 4.8’ de açık bir şekilde görüldüğü üzere, 20DOT ve AP+DOT ilaveleri ile elde edilen köpüklerin ısı iletim katsayıları birbirine yakın değerlerde ve 20AP ilaveli köpük ile PUR köpüğün ısı iletim katsayıları değerleri arasında değişmektedir. Dolayısıyla hem

yalnız DOT içeren hem de DOT+AP içeren köpüklerin ısı iletim katsayılarında kayda değer bir artış olmamakla birlikte, DOT miktarının azaltılmasıyla ısı iletim katsayısı ham köpüğün ısı iletim katsayısı değerine yaklaştığı görülmektedir.

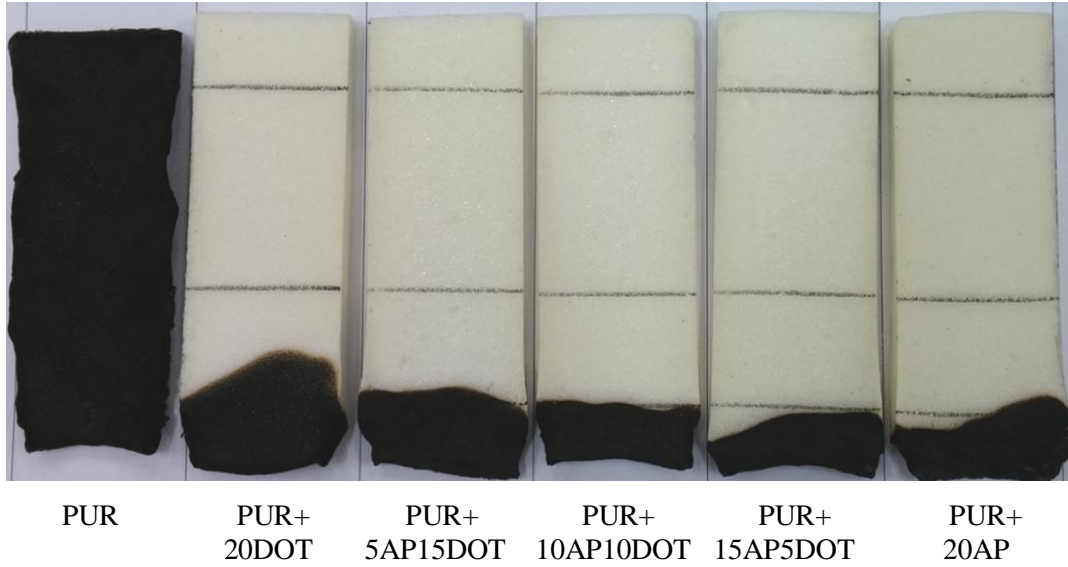


Şekil 4.8: DOT dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları

Isı iletim katsayısının zamanla artmasını dolayısıyla sert poliüretan köpüğün yaşlanmasına neden olan parametrelerin başında açık ve kapalı hücre oranı miktarı gelmektedir. Şekil 4.9' da gösterildiği gibi DOT dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları, ısı iletim katsayılarında olduğu gibi, PUR köpüğe yakın değerlerdedir. DOT dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyleri sonuçlarına bakıldığında, tamamen yanan ham (PUR) köpükle 20DOT eklenen köpüğün UL-94 deneyleri kıyaslandığında gözle görünür bir şekilde alev ilerleme mesafesinde azalma olduğu görülmektedir. Hatta DOT'un AP ile birlikte ilave edilerek elde edilen köpüklerde, alev ilerleme mesafesi birinci referans çizgisi üzerinde ve bu çizginin altında olduğu Şekil 4.10' da açıkça gösterilmektedir. Bu test DOT'un hem tek başına hem de AP ile birlikte sert poliüretan köpüğün yanma direncini kayda değer bir şekilde artırdığını net bir şekilde ortaya koymaktadır.



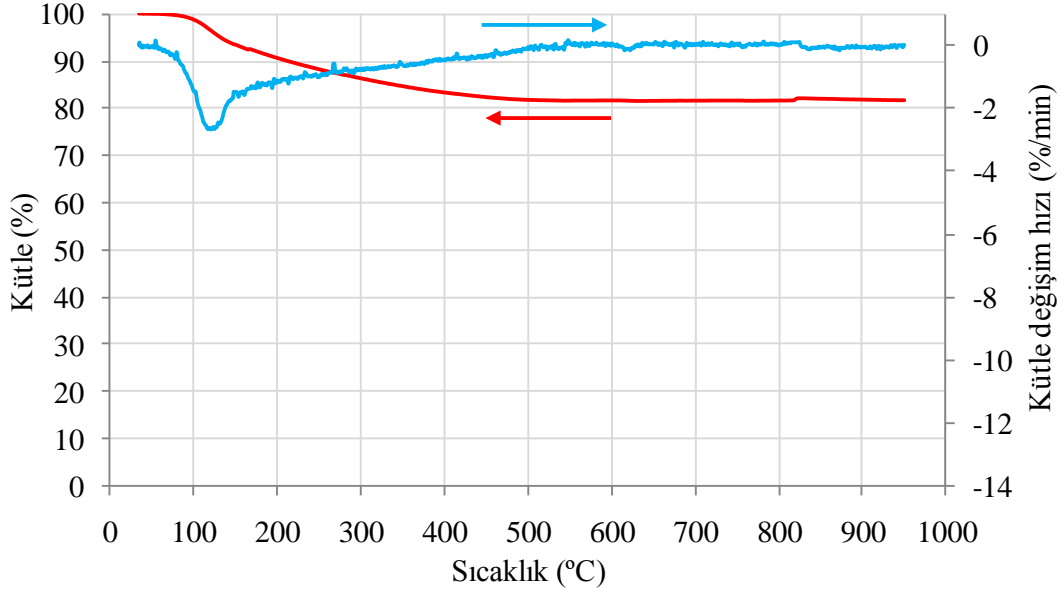
Şekil 4.9: DOT dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları



Şekil 4.10: DOT dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri

Sıcaklığın düzenli olarak artan bir azot atmosferinde DOT tozunun kütle kaybı ve dakikadaki kütle değişim hızını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.11’ de gösterilmiştir. Sıcaklık 100 °C geçmesiyle DOT tozunun içerisinde bulunan maddeler $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ve H_2O olarak ayrışmaktadır. DOT’un ayrışmasıyla oluşan kristal su; sıcaklık 118 °C’de geldiğinde sistemden buharlaşarak uzaklaşmakta ve bu sıcaklıkta maksimum kütle kaybı olduğu görülmektedir. Kristal suyun uzaklaşmasından sonra

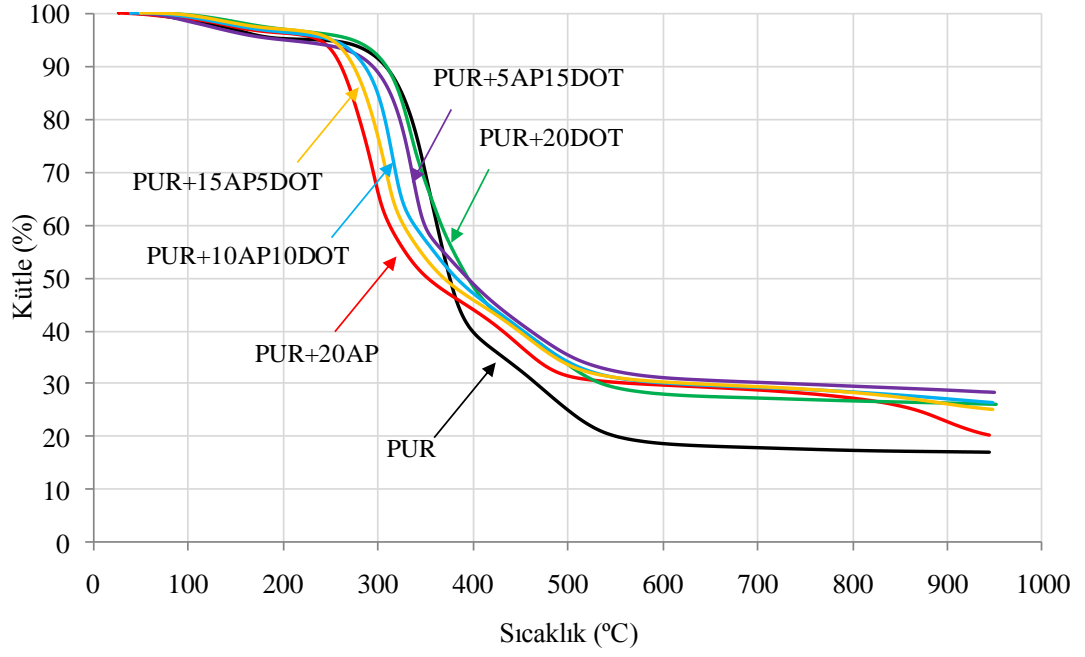
daha yüksek sıcaklıklarda DOT tozu, cam ve seramik üretiminde kullanılan sodyum oksit (Na_2O) ile oldukça sert olan bor minerali B_2O_3 ayrılmaktadır. Ancak bu iki maddenin bozunma sıcaklıkları çok yüksek olduğu için 950 °C sonuna kadar kendilerini korumuşlar ve TGA deneyi sonunda kalan % 80'lik kütleyi bu maddeler oluşturmuşlardır.



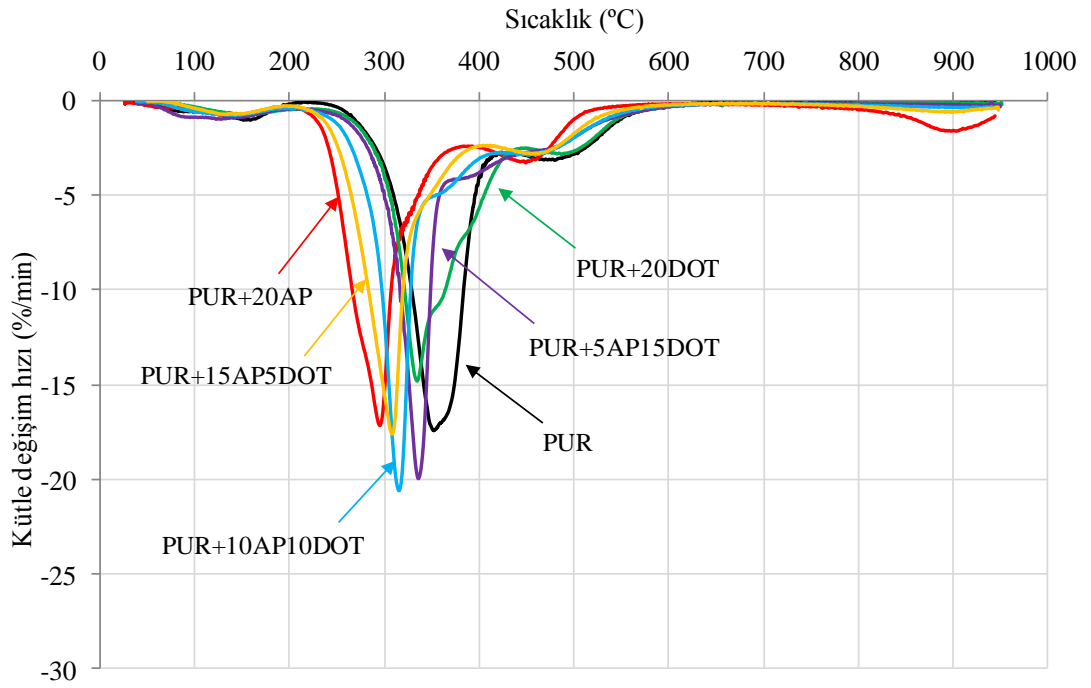
Şekil 4.11: DOT tozunun TG ve DTG eğrileri

DOT dolgulu köpüklerin kütle kayıplarını ve dakikadaki kütle değişim hızlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.12' de gösterilmiştir. Eklenen kabaran alev geciktirici (AP) miktarı arttıkça köpükler daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamakta ve AP kabaran alev geciktiricilerin özelliği olan koruyucu tabaka (char layer) oluşturarak alev ile oksijen arasındaki temasını keserek yanmayı engellemeye çalışmaktadır. Bu mantıkla çalışan 20AP ilaveli köpüğün yanma sonunda PUR köpüğe göre kalan kütlesi %18,1 artmıştır. Köpük içerisine ilave edilen DOT miktarı arttıkça DOT içerisinde bulunan kristal su ortaya çıkmakta ve ortamdan ısı emerek dakikadaki kütle değişim hızını düşürmektedir. Aynı zamanda DOT bünyesinde bulunan Na_2O ve B_2O_3 ısıyla eriyerek camsı bir tabaka oluşturarak malzeme yüzeyini kaplamaktadır. Bu camsı tabaka alev ile oksijen arasında bir bariyer oluşturarak yanmaya engellemeye çalışmaktadır. Öyle ki bu camsı tabaka ve kristal su 20DOT içeren köpükte dakikadaki kütle değişim hızını PUR köpüğe göre % 18,3 azaltmıştır. TGA deneyi sonunda kalan kütlelere bakıldığında DOT içeren köpüklerin kalan kütle miktarları kayda değer şekilde artmaktadır. 20DOT, 5AP15DOT, 10AP10DOT ve

15AP5DOT içeren köpüklerin kalan kütle miktarları ham köpükle kıyaslandığında sırasıyla % 52,7, % 64,9, % 53,6 ve % 46,7 oranlarında artmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.12: DOT dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

4.3 Çinko Borat Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler

Şekil 4.13'de bardak üretimi görüntüleri verilen çinko borat (ZB) dolgulu köpüklerin artan ZB miktarıyla köpüğün kabarma miktarının azaldığı görülmektedir. Öyle ki köpüğe % 20 oranında eklenen ZB miktarıyla, bardak üretimindeki kabarma pet bardağın içerisinden dışarı dahi çıkamamıştır.



Şekil 4.13: ZB dolgulu köpüklerin bardak üretimleri

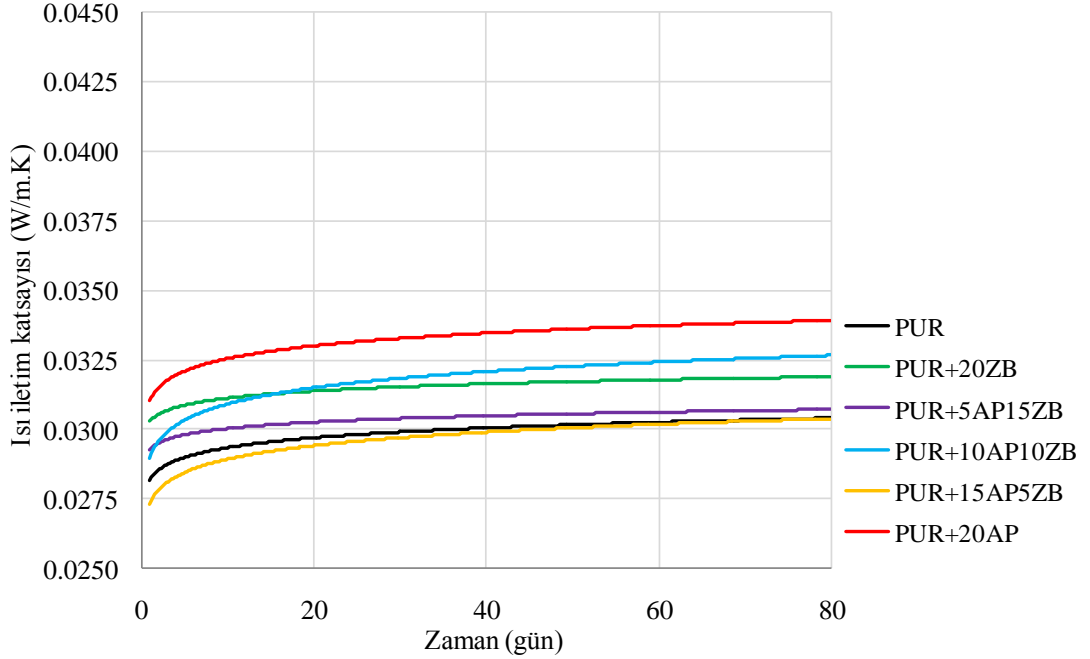
Bardak üretimlerinden ZB dolgulu köpüklerin kalıbı tam dolduramayacağı anlaşılmıştır. Kalıbı tam dolduramamasına rağmen, alev geciktiriciler sektöründe son zamanlarda yaygın olarak kullanılan çinko borat'ın hem tek başına hem de AP ile birlikte kullanımıyla elde edilen karışımlarının sert poliüretan köpüğe olan etkileri araştırılmıştır. Tablo 4.6' da ZB dolgulu köpüklerin üretim miktarları verilmiştir.

Tablo 4.6: ZB dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri

Malzeme kodu	POL	İZO	APP	PER	ZB	Toplam(%)
PUR	45,5	54,5	-	-	-	100
PUR+20ZB	36,4	43,6	-	-	20	100
PUR+5AP15ZB	36,4	43,6	3,32	1,68	15	100
PUR+10AP10ZB	36,4	43,6	6,68	3,32	10	100
PUR+15AP5ZB	36,4	43,6	10	5	5	100
PUR+20AP	36,4	43,6	13,32	6,68	-	100

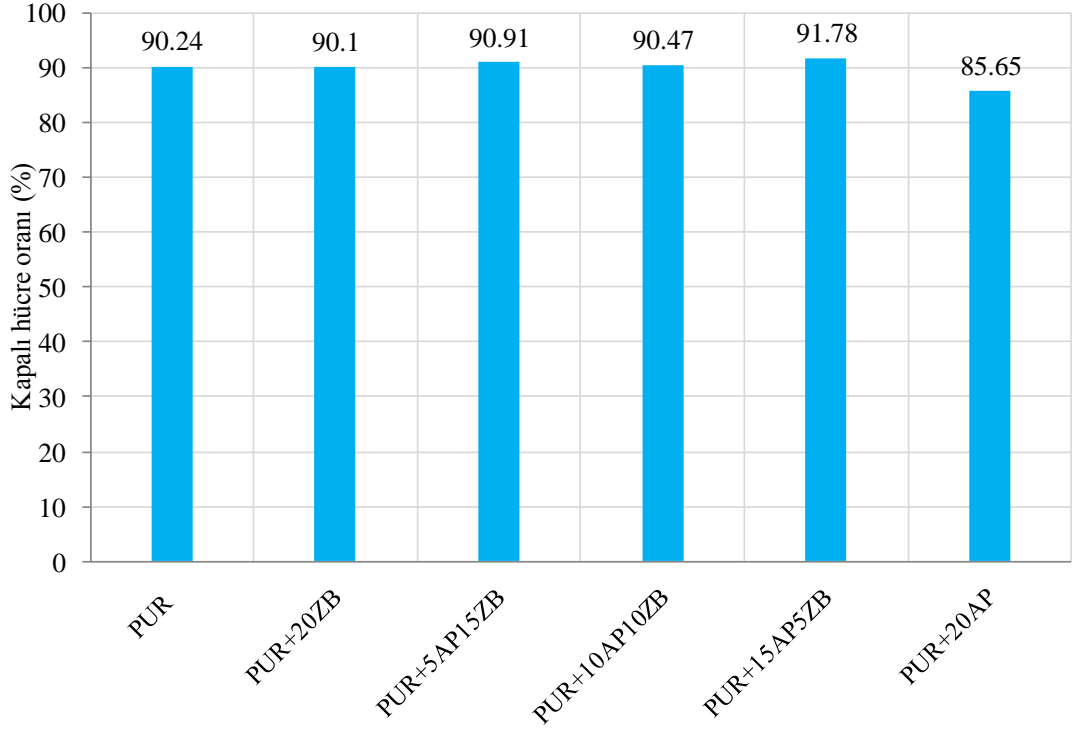
Elle üretimleri gerçekleştirilen ZB dolgulu köpüklerin polimerleşme reaksiyonunun tamamlanmasının ardından tez kapsamında yapılan standart testlere tabi tutulmuştur. Bu köpüklerin 80 günlük zaman zarfında ısı iletim katsayılarındaki değişimlerine bakıldığında, ZB dolgulu köpüklerin ısı iletim katsayıları 20AP ilaveli

köpük ile ham (PUR) köpük arasında değişmektedir. Şekil 4.14' de genel olarak ZB miktarının azalmasıyla ısı iletim katsayısının azaldığı hatta 5AP15ZB ve 15AP5ZB içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları neredeyse ham köpükle aynı değerlerde olduğu görülmektedir. Ancak şaşırtıcı bir şekilde 10AP10ZB içeren köpük ilk ölçümlerde genel teamüle uymasına rağmen, zamanla ısı iletim katsayısında hızlı bir artış meydana gelerek, 80 günün sonunda ham köpüğe göre ısı iletim katsayısı % 10,5 artmıştır.

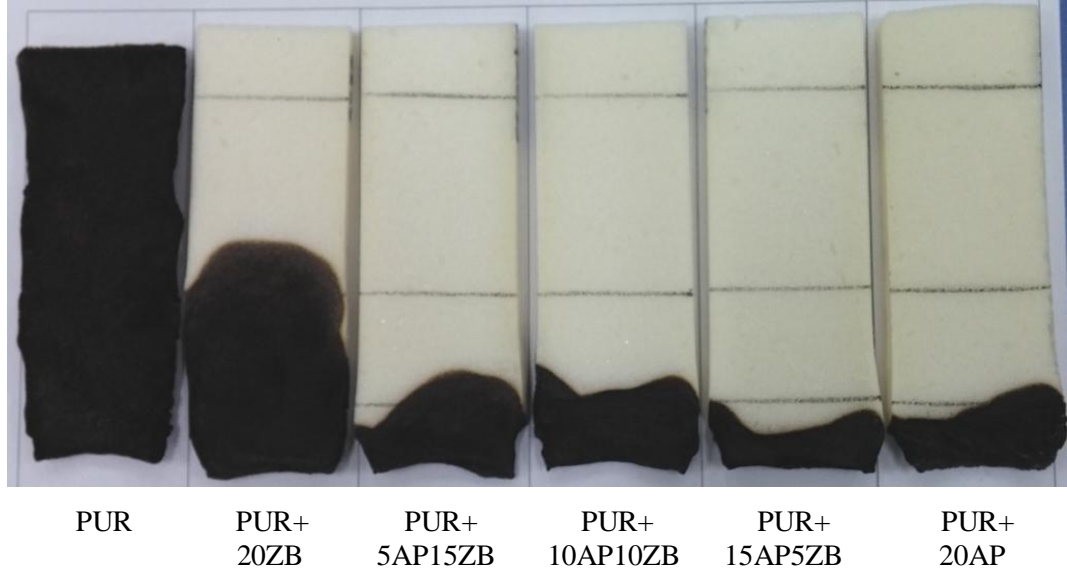


Şekil 4.14: ZB dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları

ZB mineralinin partikül boyutu yeterli miktarda küçük olduğundan sert poliüretan köpüğe eklenen ZB dolgularının köpüğün hücre ve hücre çeperlerine zarar vermemiştir (Cui ve diğ. 2012). ZB dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranlarını gösteren Şekil 4.15' de açık bir şekilde anlaşılacağı gibi, ZB dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları ham (PUR) köpük ile hemen hemen aynıdır. ZB dolgulu köpüklerin UL-94 yanma sonuçlarına gösteren Şekil 4.16' da, tamamen yanan PUR köpüğün yanında % 20 oranında ZB ilavesinin sert poliüretan köpüğün alev ilerleme mesafesini yarıya indirerek, alev ikinci referans çizgisini biraz geçtikten sonra söndüğü görülmektedir. ZB'nin AP ile birlikte ilave edilmesiyle elde edilen köpüklerde ise alev ilerleme mesafesi birinci referans çizgisi civarlarında kalmakta hatta en iyi sonuç veren 15AP5ZB içeren köpükte bu mesafe birinci referans çizgisinin altında olduğu görülmektedir.



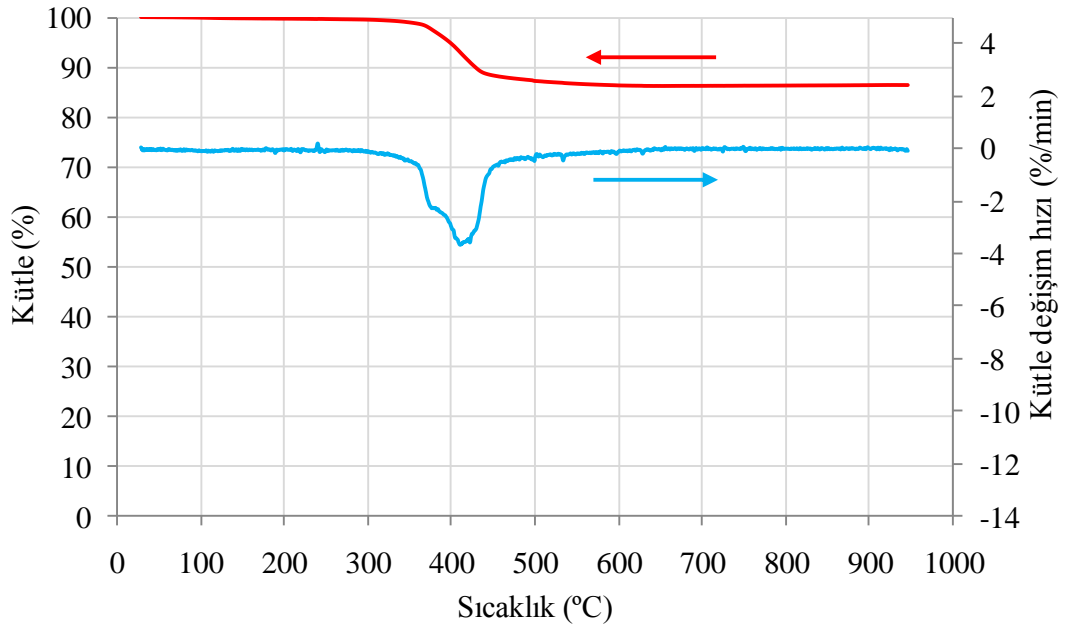
Şekil 4.15: ZB dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları



Şekil 4.16: ZB dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri

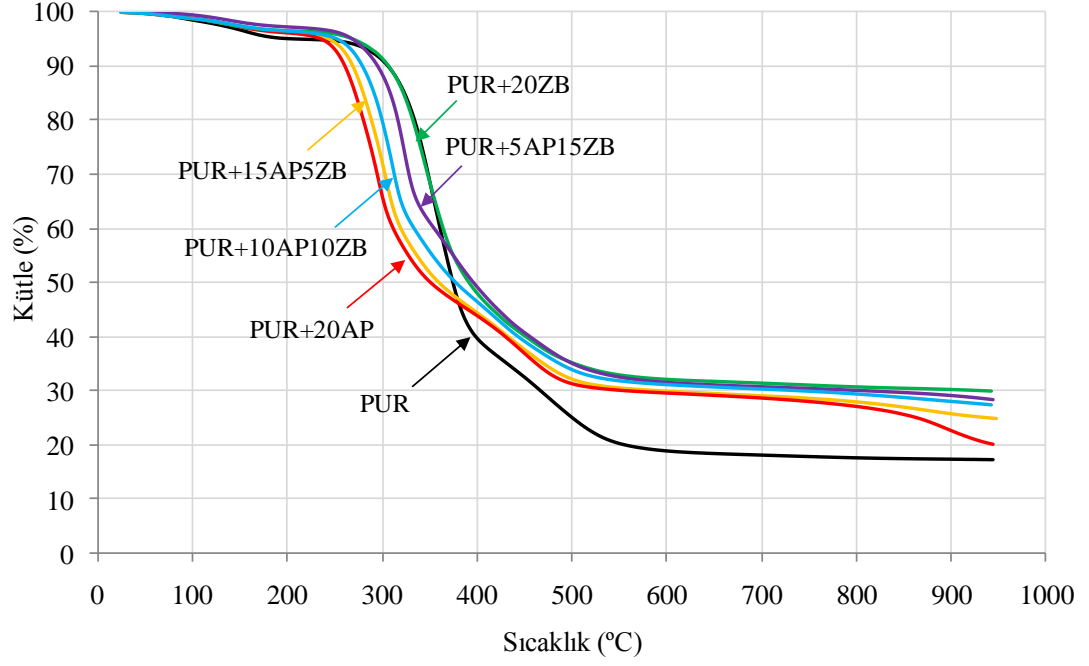
ZB tozunun inert gaz olan azot ortamında, kütle kaybını ve dakikadaki kütle kaybı hızını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.17’ de gösterilmektedir. Genel olarak $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülünü içeren çinko boratlarda sıcaklık 350 °C’nin üzerini çıkmasıyla birlikte yapısında bulunan yapısal su ayrışarak bozunma başlamakta ve 404 °C sıcaklıkta maksimum kütle kaybı hızına ulaşılmaktadır. Yapısal su buharlaşarak sistemden uzaklaştıktan sonra geriye kalan maddeler olan

B₂O₃ ve çinko oksit (ZnO) 950 °C'den çok daha yüksek sıcaklıkta bozundukları için yapılarını korumaktadırlar (Dogan ve Unlu 2014).

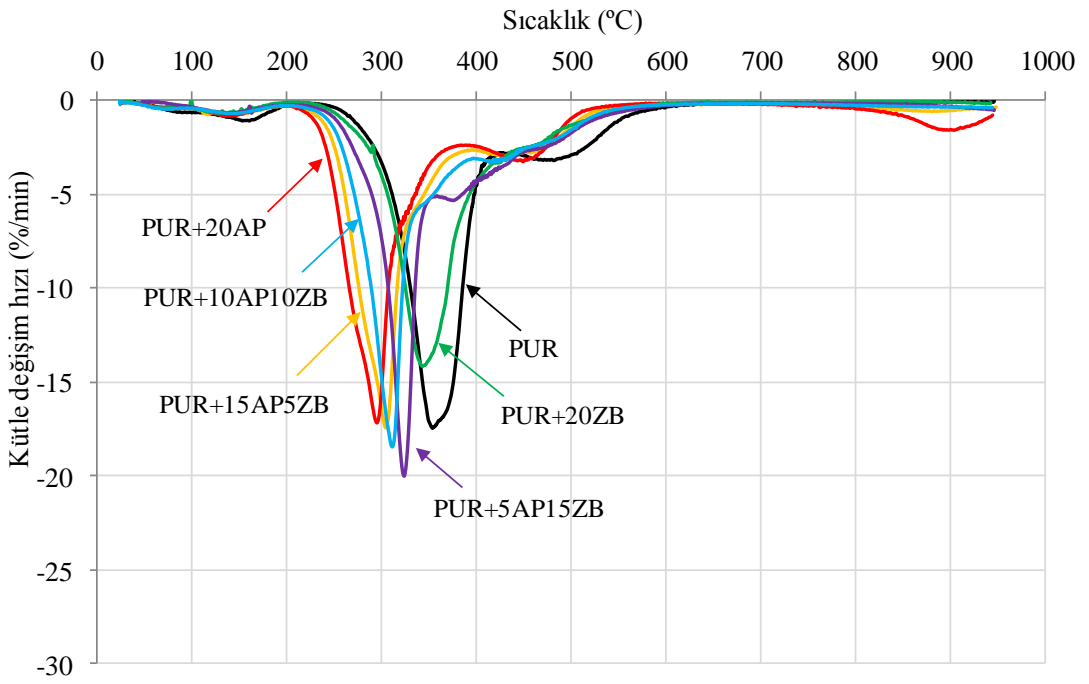


Şekil 4.17: ZB tozunun TG ve DTG eğrileri

ZB dolgulu köpüklerin azot ortamında artan sıcaklıkla bozunma miktarlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.18' de gösterilmiştir. PUR köpük sıcaklık 300 °C geçmesiyle hızlı bir şekilde kütle kaybına uğrarken köpük içerisine ilave edilen AP ile köpükler 250 °C civarında maksimum kütle kaybı oluşmakta ve köpükler daha düşük sıcaklıklarda erken bozunmaya başlamaktadırlar. Köpük içerisindeki AP miktarı azaldıkça erken bozunma sıcaklığı artmaktadır. Köpük içerisine 20ZB ilavesiyle köpük neredeyse PUR köpükle aynı bozunma davranışını sergilemektedir. Ancak ZB ilavesiyle kalan kütle miktarı dikkate değer bir şekilde arttığı görülmektedir. 15AP5ZB içeren köpükte kalan kütle miktarı PUR köpüğe göre % 45,5 artarken, 10AP10ZB, 5AP15ZB ve 20ZB içeren köpüklerde kalan kütle miktarları sırasıyla % 60,5, % 64,6 ve % 73,73 gibi büyük oranlarda artmaktadır. Burada kalan kütle miktarının artmasını sağlayan temel fark, ZB tozunun bozunmasıyla oluşan ve 950 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda bile özelliklerini koruyabilen B₂O₃ ve ZnO minerallerinden kaynaklanmaktadır (Dogan ve Unlu 2014).



(a)



(b)

Şekil 4.18: ZB dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

4.4 Boraks Pentahidrat Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler

Boraks pentahidrat (EB48) içeren köpüklerin sert poliüretan köpükle uyumunu gösteren bardak üretimi testleri Şekil 4.19' da gösterilmekte olup, artan

EB48 miktarıyla yükselme miktarı artmaktadır. Bu artışın nedeninin EB48 bor bileşiğinin kendi içyapısında bulunan yapısal suyun, kabarma ajanı gibi davranarak kabarmaya yardımcı olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 4.19: EB48 dolgulu köpüklerin bardak üretimleri

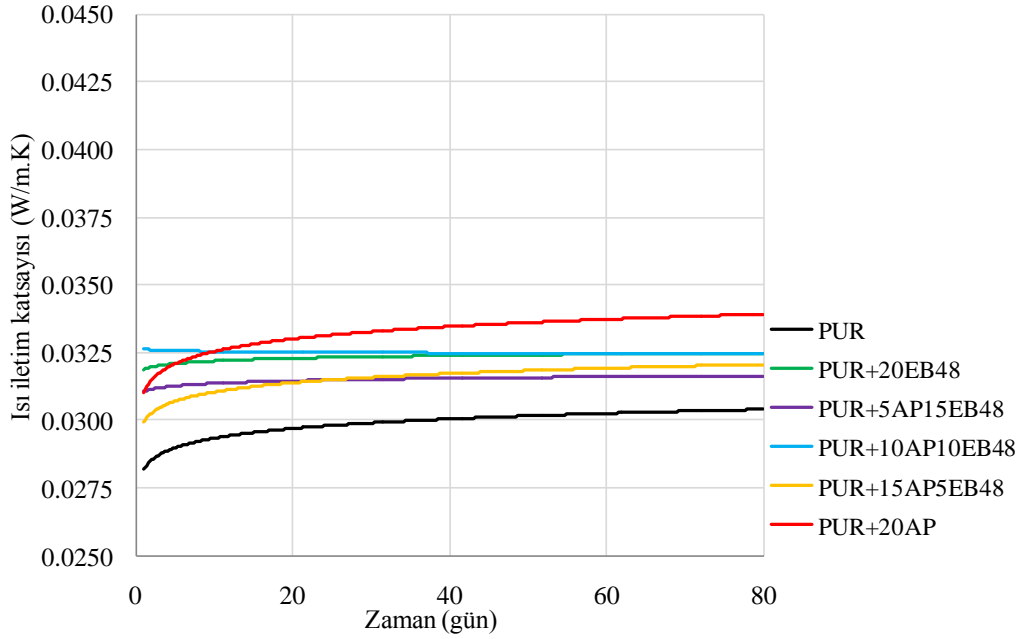
Bardak üretimlerinde herhangi bir problem görülmeyen EB48 mineralinin elle üretimine geçilmiştir. Tablo 4.7’ de hem EB48’in kendi başına hem de kabaran alev geciktirici olan AP (APP/PER, 2/1) ile etkileşimini araştırmak için tez kapsamında üretilen köpüklerin dolgu oranları verilmiştir.

Tablo 4.7: EB48 dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri

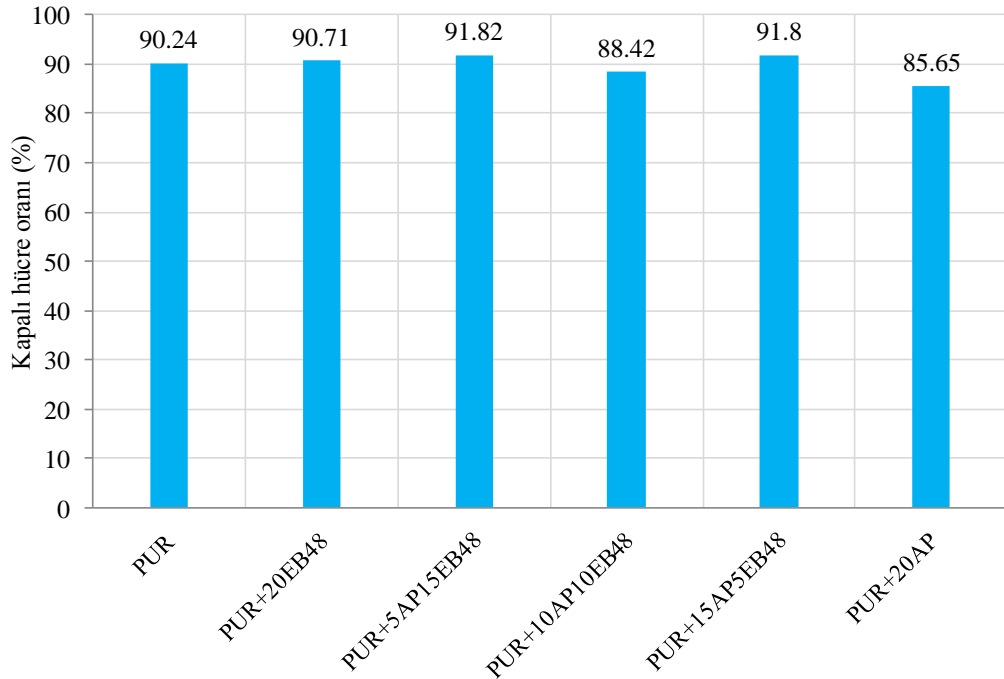
Malzeme kodu	POL	İZO	APP	PER	EB48	Toplam(%)
PUR	45,5	54,5	-	-	-	100
PUR+20EB48	36,4	43,6	-	-	20	100
PUR+5AP15EB48	36,4	43,6	3,32	1,68	15	100
PUR+10AP10EB48	36,4	43,6	6,68	3,32	10	100
PUR+15AP5EB48	36,4	43,6	10	5	5	100
PUR+20AP	36,4	43,6	13,32	6,68	-	100

EB48 dolgu içeren köpükler polimerleşme reaksiyonunu tamamladıktan sonra ısı iletim katsayıları 80 günlük zaman boyunca periyodik olarak ölçülmüştür. EB48 içeren bütün köpüklerin ısı iletim katsayı değerleri ham (PUR) köpük ile 20AP ilaveli köpüğün ısı iletim katsayısı değerleri arasında olduğu Şekil 4.20’ de görülmektedir. EB48 dolgulu köpüklerin ısı iletim katsayısı değerleri birbirine çok yakın olmakla birlikte, şaşırtıcı bir şekilde 80 günlük zaman zarfında ısı iletim katsayıları PUR köpüğe göre yaklaşık % 7 gibi oldukça düşük bir artış göstermiştir. Bu köpüklerin kapalı hücre oranlarındaki değişimlere bakıldığında, EB48’li bütün

köpüklerin kapalı hücre oranları hemen hemen PUR köpüğün kapalı hücre oranına yakın değerlerde olduğu Şekil 4.21' de açık bir şekilde görülmektedir.



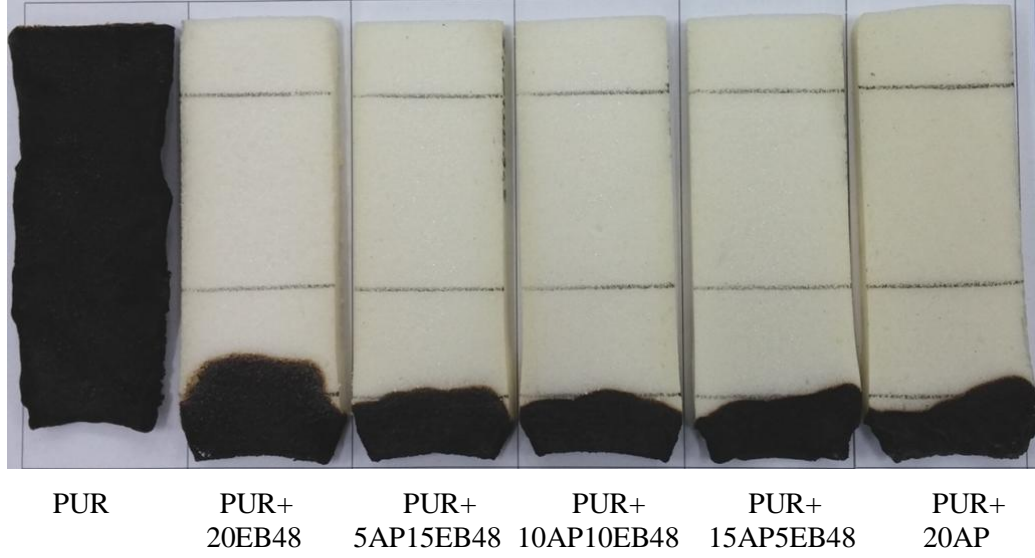
Şekil 4.20: EB48 dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları



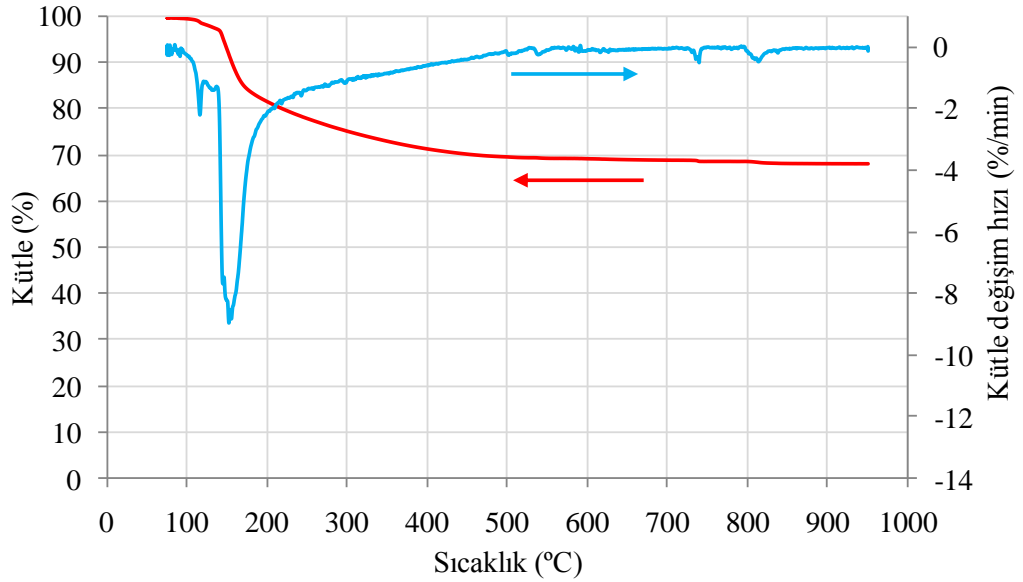
Şekil 4.21: EB48 dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları

UL-94 yanma deney sonuçlarına göre, EB48 içeren köpüklerin alev ilerleme mesafeleri birinci referans çizgisi yakınlarında kalarak PUR köpüğe göre kayda değer bir şekilde azalma olduğu Şekil 4.22' de gösterilmiştir. EB48 tozunun azot atmosferinde bozunma miktarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.23' de

verilmektedir. EB48'in kimyasal yapısında buluna 5 mol su, sıcaklık 100 °C geçtikten sonra bozunmaya başlamakta ve EB48 tozu 152 °C'de dakikadaki maksimum kütle kaybı hızına ulaşmaktadır. Sıcaklık 400 °C'yi geçtikten sonra kristal suyun uzaklaşmasından sonra geriye kalan Na₂B₄O₇ kendi yapısını test sonuna kadar korumaktadır (Şahin ve Bulutcu 2002, 2003).



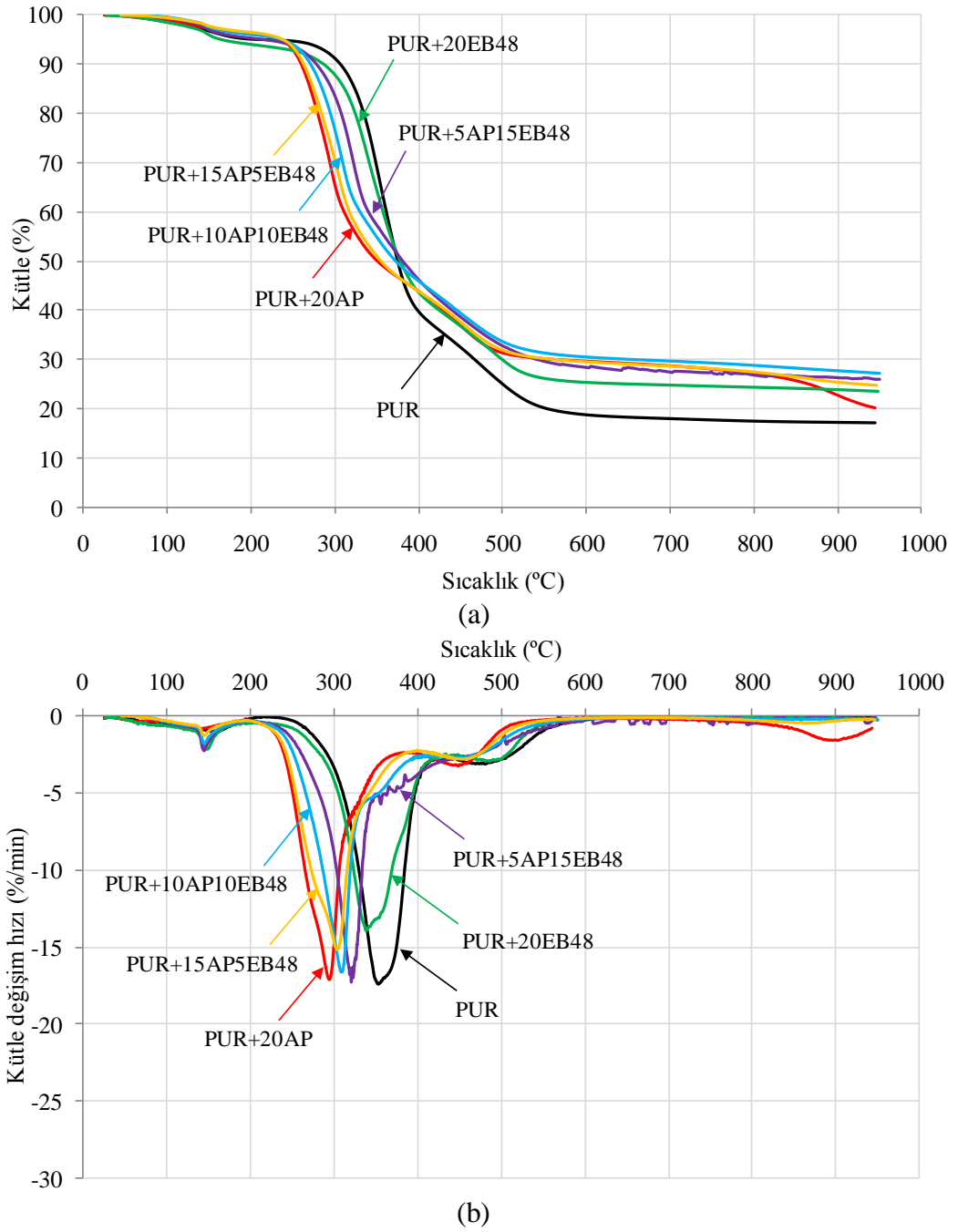
Şekil 4.22: EB48 dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri



Şekil 4.23: EB48 tozunun TG ve DTG eğrileri

EB48 dolgulu köpüklerin kütle kayıplarını ve dakikadaki kütle değişim hızlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.24' de gösterilmiştir. Köpük içerisine eklenen AP miktarı arttıkça köpük daha düşük sıcaklıklarda bozunmaktadır. Ancak EB48 bileşiği sıcaklığın artmasıyla yapısında bulunan 5 mol kristal su ortamdan ısı çekerek, dakikadaki kütle değişim hızını düşürmektedir. Kristal su ortamdan

buharlaşarak uzaklaştıktan sonra geriye kalan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sıcaklıkla eriyerek camsı bir tabaka oluşturmaktadır (Şahin ve Bulutcu 2002, 2003). Oluşan bu camsı tabaka alev ile oksijen arasındaki bağlantıyı keserek köpüğün yanma direncini artırmaktadır. TGA sonucunda kalan kütleler kıyaslandığında AP+EB48 içeren köpüklerin kalan kütle miktarı hem 20AP içeren hem de 20EB48 içeren köpüklerden daha fazladır. 20AP, 20EB48, 15AP5EB48, 10AP10EB48 ve 5AP15EB48 içeren köpüklerin kalan kütle miktarları ham köpüğe göre sırasıyla % 18,1, % 36,7, % 51, % 57,8 ve % 44,5 oranlarında artmıştır.



Şekil 4.24: EB48 dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

4.5 Susuz Boraks Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler

Sert poliüretan köpüklere susuz boraks (EB68) bor bileşiminin ilavesiyle kabarma miktarlarının değişimini ve ilave edilen maddenin sert köpükle uyumunu gösteren bardak üretimleri Şekil 4.25' de gösterilmiştir.



Şekil 4.25: EB68 dolgulu köpüklerin bardak üretimleri

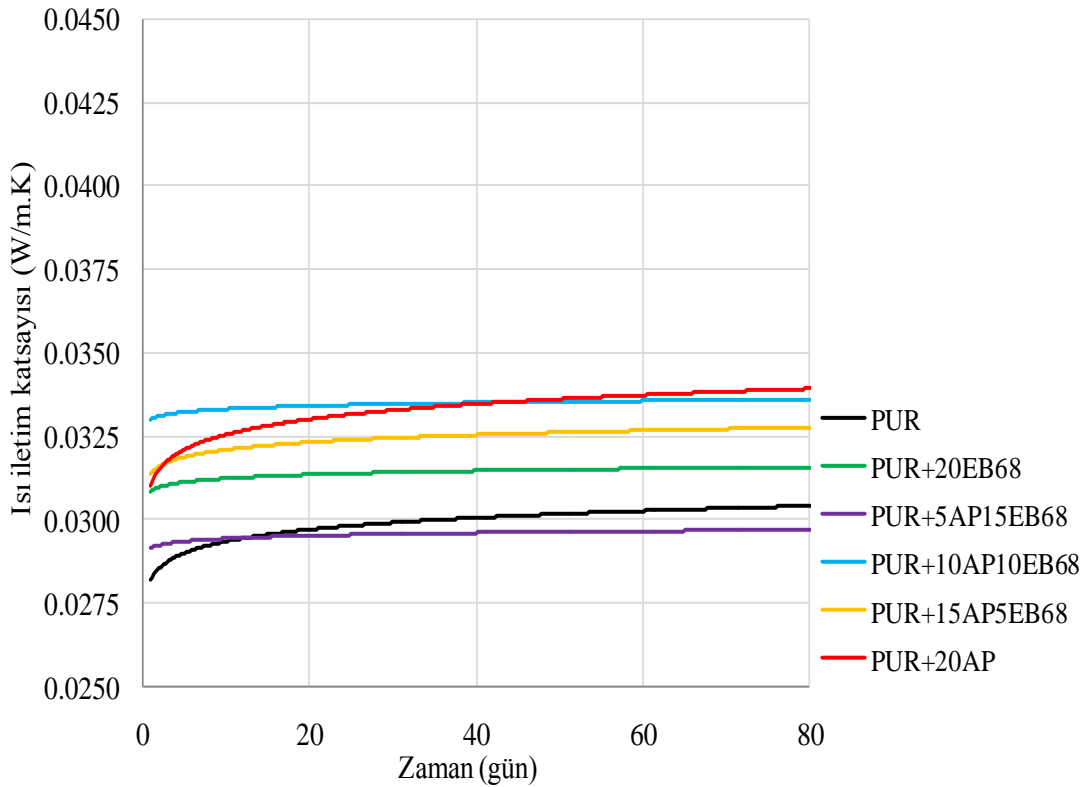
EB68 bileşiminin 20EB68 ilavesinin dışındaki bardak üretimleri ham (PUR) köpükle aynı kabarma miktarına sahiptir ve köpüklerin içyapılarında herhangi bir problem görülmemiştir. Dolayısıyla gerek EB68'in gerekse EB68+AP'li köpüklerin sert poliüretan köpükte nasıl bir etki oluşturduğunu araştırılması için elle üretimlerine geçilmiştir. EB68 dolgulu köpüklerin elle üretiminde kullanılan maddeler ve miktarları Tablo 4.8' de verilmiştir.

Tablo 4.8: EB68 dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri

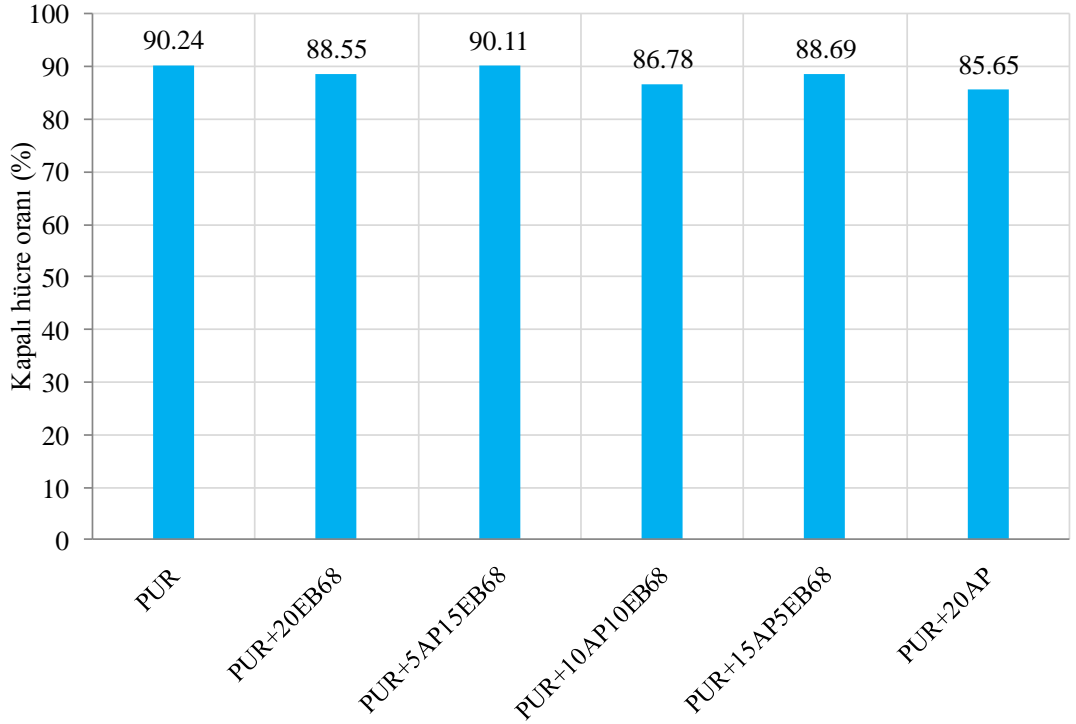
Malzeme kodu	POL	İZO	APP	PER	EB68	Toplam(%)
PUR	45,5	54,5	-	-	-	100
PUR+20EB68	36,4	43,6	-	-	20	100
PUR+5AP15EB68	36,4	43,6	3,32	1,68	15	100
PUR+10AP10EB68	36,4	43,6	6,68	3,32	10	100
PUR+15AP5EB68	36,4	43,6	10	5	5	100
PUR+20AP	36,4	43,6	13,32	6,68	-	100

Elle üretimleri gerçekleştirilen EB68 ilaveli köpüklerin polimerleşme reaksiyonunu tamamlaması için gereken süre dolduktan sonra EB68'in poliüretan köpük üzerinde etkilerini belirlemek için standart testlere geçilmiştir. EB68 içeren köpüklerin ısı iletim katsayılarının 80 günlük süre içinde değişimleri Şekil 4.26' da

gösterilmiştir. % 20 oranında EB68 içeren köpüğün ısı iletim katsayısı ham köpüğe göre % 6,14 artmıştır. EB68 ve AP'nin birlikte ilave edildiği köpüklerin ısı iletim katsayıları AP ile EB68'in köpük içerisindeki miktarlarına göre artmakta ya da azalmaktadır. 5AP15EB68 dolgulu köpüğün ısı iletim katsayısı ham köpükten daha düşüktür. Fakat 10AP10EB68 içeren köpüğün ısı iletim katsayısı ham köpüğe göre % 12 artarak hemen hemen 20AP ilaveli köpüğün ısı iletim katsayısı değerine yaklaşmaktadır. 15AP5EB68 içeren köpüğe bakıldığında ise ısı iletim katsayısı bir miktar düşerek 0,0325 W/m.K değeri civarındadır. EB68 içeren köpüklerin kapalı hücre oranları Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Isı iletim katsayısının en yüksek olduğu 10AP10EB68 içeren köpükte kapalı hücre oranı % 86,78 ile en düşüktür. Isı iletim katsayısının en düşük olduğu 5AP15EB68 içeren köpükte kapalı hücre oranı % 90,11 ile en yüksektir. 20EB68 ve 15AP5EB68 içeren köpüklerde de, ısı iletim katsayıları ile kapalı hücre oranları arasında benzerlik görünmektedir. Dolayısıyla bu test sonuçları birbirini desteklemektedir.

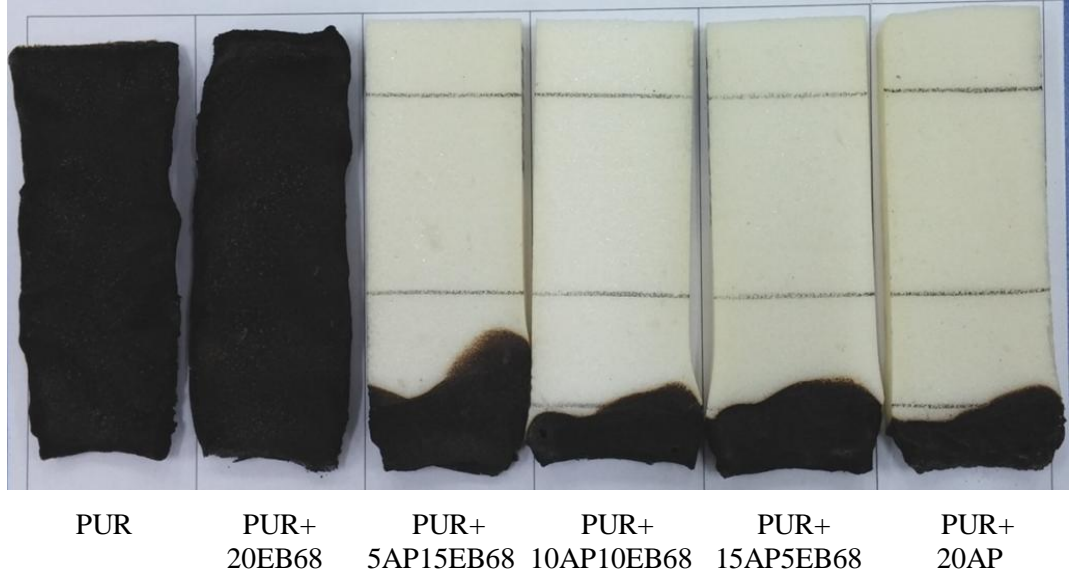


Şekil 4.26: EB68 dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları

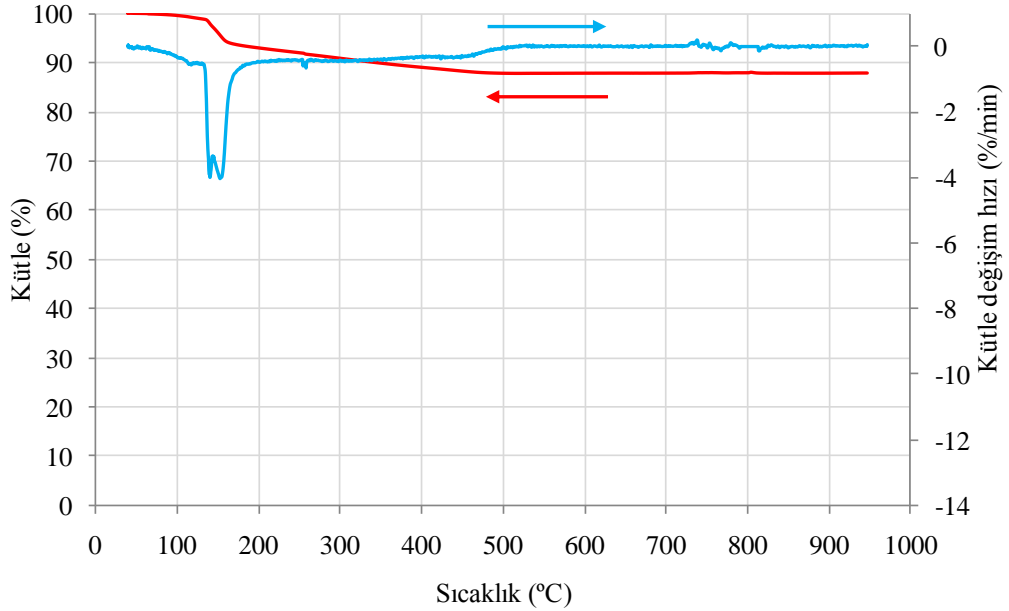


Şekil 4.27: EB68 dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları

EB68 dolgulu köpüklerin UL-94 yanma sonuçlarına bakıldığında, PUR köpük gibi 20EB68 ilave edilen köpükte tamamen yanmaktadır (Şekil 4.28). Ancak bu iki malzemenin yanma hızları çok farklıdır. PUR köpük 2,335 mm/s alev ilerleme hızıyla yanarken, 20EB68 içeren köpük 0,842 mm/s alev ilerleme hızıyla yanmıştır. EB68'in % 20 oranında köpük içerisine ilave edilmesiyle yaklaşık üç kat alev ilerleme hızı yavaşlamıştır. EB68 ile AP'nin birlikte ilave edilmesiyle üretilen köpüklerin yanma hızları ve yanma ilerleme mesafeleri ham köpükle kıyaslandığında gözle görünür bir şekilde azaldığı görülmektedir. Genel olarak AP+EB68 içeren köpüklerin alev ilerleme mesafeleri birinci referans çizgisi yakınlarında kalmıştır. 5AP15EB68, 10AP10EB68 ve 15AP5EB68 içeren köpüklerin alev ilerleme hızları sırasıyla 1,023, 0,717 ve 0,728 mm/s hızlarına düşmektedir. EB68 tozunun sıcaklığın düzenli olarak artan bir azot ortamında kütle kaybını ve dakikadaki kütle değişim hızını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.29' da gösterilmektedir. EB68 oluşturan madde olan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 950 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu için külesini korumaktadır. Yaklaşık 150 °C'de görülen kütle kaybının EB68'in havadan çektiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir.

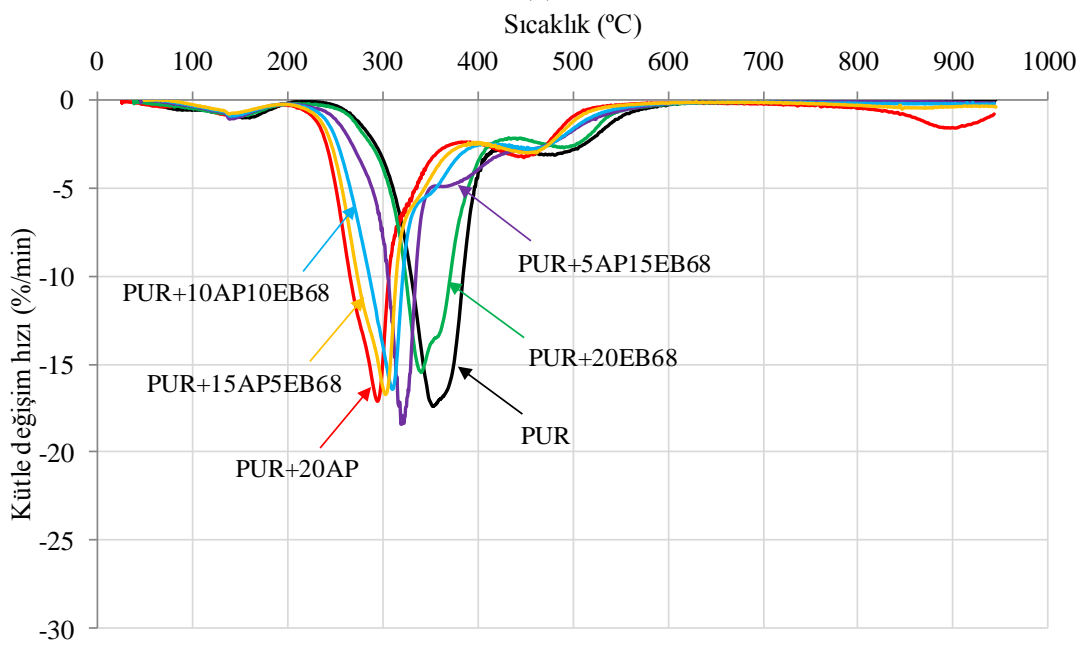
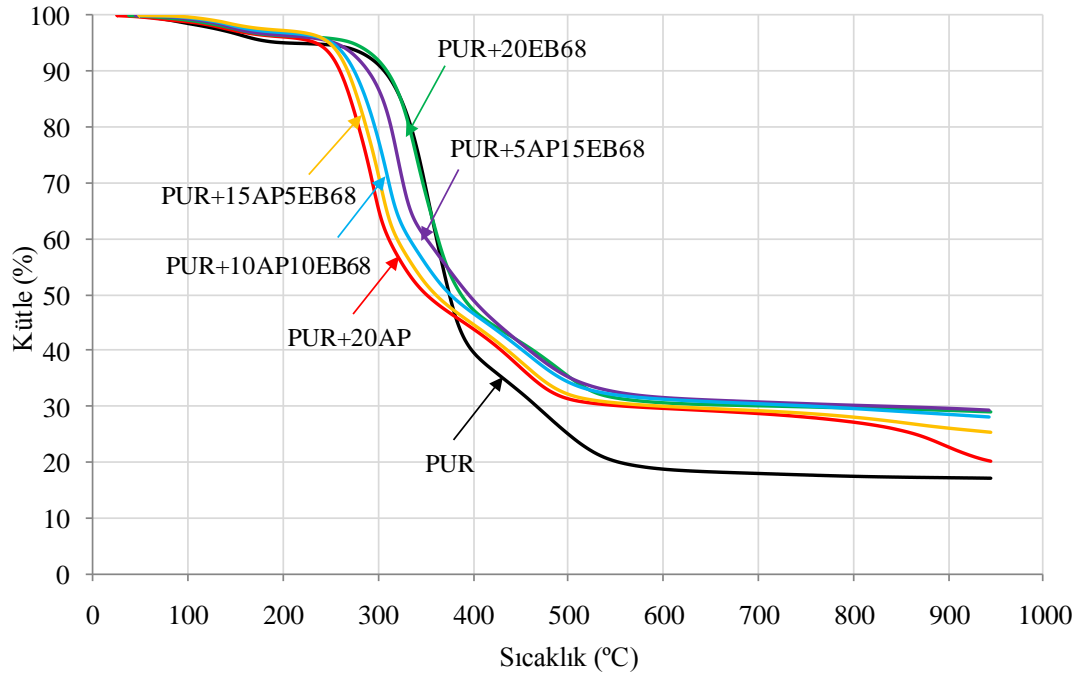


Şekil 4.28: EB68 dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri



Şekil 4.29: EB68 tozunun TG ve DTG eğrileri

EB68 dolgulu köpüklerin kütle kayıplarını ve dakikadaki kütle değişim hızlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.30' da verilmiştir. Köpük içerisindeki EB68 miktarı arttıkça köpük daha yüksek sıcaklıklarda bozunmakta ve bozunmadan sonra kalan kütle miktarı dikkate değer bir biçimde artmaktadır. Bozunma sonunda PUR, 20AP, 15AP5EB68, 10AP10EB68, 5AP15EB68 ve 20EB68 ilaveli köpüklerin kalan kütle miktarları sırasıyla % 17,1, % 20,2, % 25,4, % 28, % 29,4 ve % 28,9'dır. EB68 ilavesi kalan kütle miktarını artırmakla birlikte dakikadaki kütle değişim hızında dikkate değer bir değişime sebep olmamıştır.



Şekil 4.30: EB68 dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

4.6 Bor Oksit Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler

Bor oksit (BO) mineralinin farklı miktarlarda sert poliüretan köpüğe ilave edilmesiyle yükselme miktarlarını gösteren bardak üretimleri Şekil 4.31' de

gösterilmiştir. Köpük içerisine eklenen BO miktarının arttıkça, yükselme miktarının azaldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.31: BO dolgulu köpüklerin bardak üretimleri

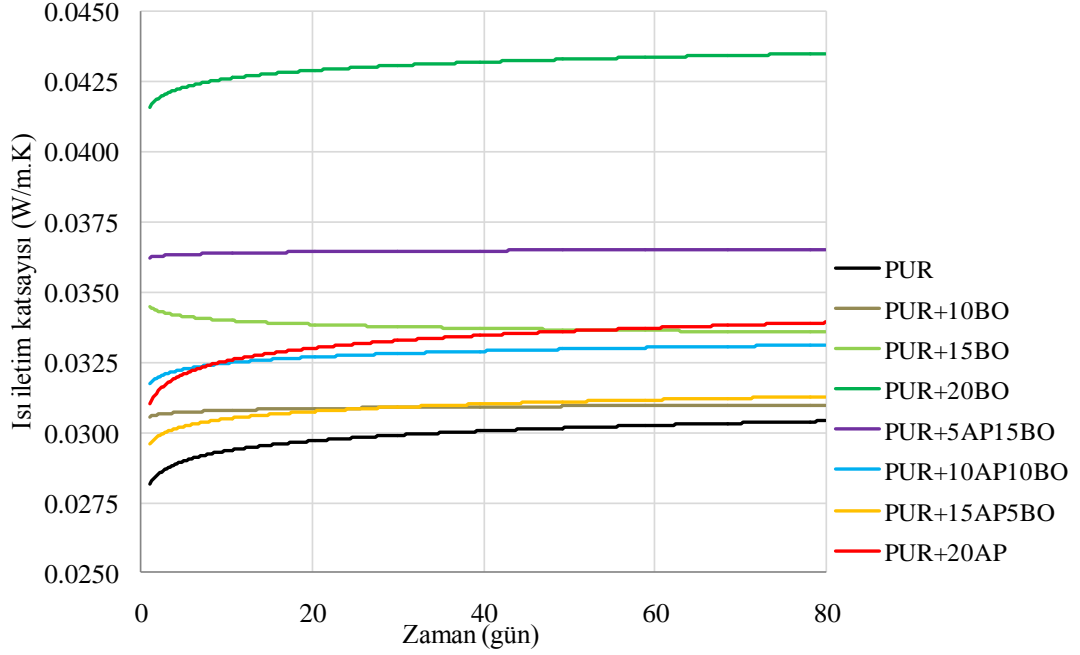
BO ilavesiyle köpüğün içyapısında herhangi olumsuz bir etki gözlemlenmemiştir. Ancak ilave edilen BO partiküllerinin boyutları diğer bor bileşiklerinden daha büyük olduğu için köpüğün üzerinde gözle net bir şekilde görülmektedir. Bu yüzden partikül boyutları bilyeli bir öğütücü yardımıyla öğütülerek BO partikülleri istenilen boyutlara getirilmiştir. Ancak öğütülen BO tozu poliöl içerisine eklenmesiyle, şaşırtıcı bir şekilde öğütülen toz ile poliöl kimyasal reaksiyona girerek beton yapımında kullanılan çimento kıvamında sert bir yapı oluşmuştur. Bu sert yapı hem homojenizatör cihazını tıkadığı için homojenize edilememiş hem de karışıma izosiyanat ilave edilmesiyle poliöl ile izosiyanat herhangi bir şekilde kimyasal tepkimeye girememiştir ve dolayısıyla sert poliüretan köpük elde edilememiştir. Sert poliüretan köpük oluşmamasının nedeni; öğütme işlemi ile tanecik boyutu küçülen ve yüzey alanı büyüyen BO tozunun, daha fazla miktarda poliöl içerisinde çözündüğü ve poliöl ile farklı bir kimyasal yapı oluşturarak poliölün yapısını bozduğu için izosiyanat ile reaksiyona girememesi olarak değerlendirilmiştir. Bu yüzden öğütme işleminden vazgeçilerek ticari firmadan geldiği haliyle BO tozu sert poliüretan köpüğün içerisine ilave edilerek Tablo 4.9’ da miktarları verilen dolguların elle üretimleri gerçekleştirilmiştir. BO bileşiğinin elle yapılan üretimlerinde diğer bor bileşikleri üretimlerinden farklı olarak, tez kapsamında yapılan standart testlerin sonucunda BO’nun köpük üzerinde etkisini daha iyi araştırabilmek ve yorumlayabilmek için 20BO’nun yanı sıra 15BO ve 10BO içeren köpüklerde üretilmiştir.

Tablo 4.9: BO dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri

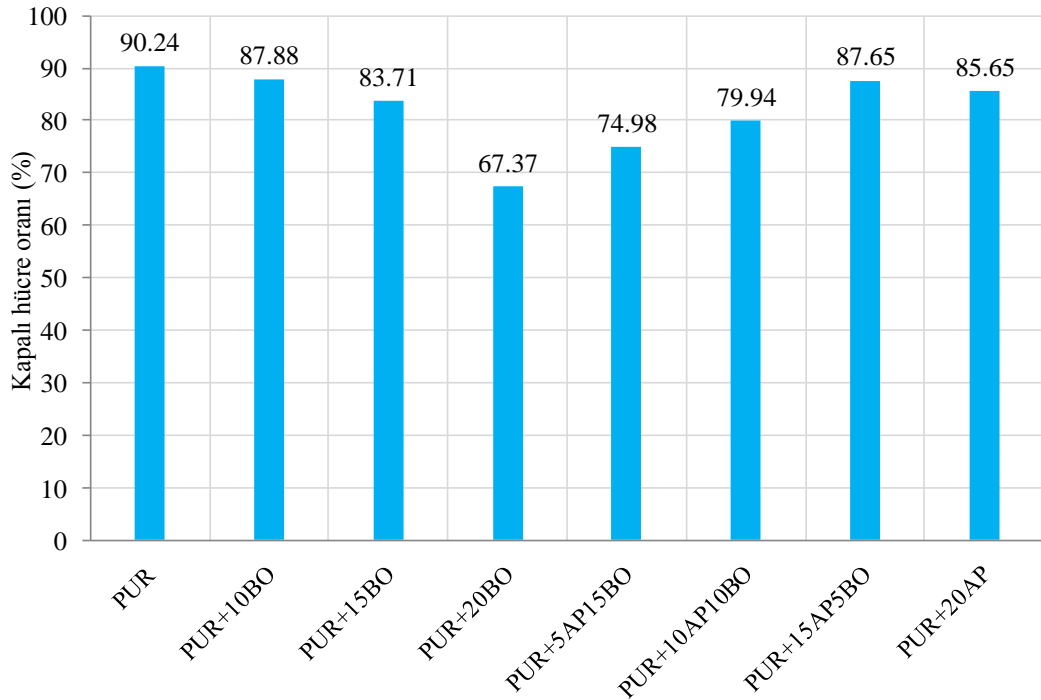
Malzeme kodu	POL	İZO	APP	PER	BO	Toplam(%)
PUR	45,5	54,5	-	-	-	100
PUR+10BO	40,9	49,1	-	-	10	100
PUR+15BO	38,6	46,4	-	-	15	100
PUR+20BO	36,4	43,6	-	-	20	100
PUR+5AP15BO	36,4	43,6	3,32	1,68	15	100
PUR+10AP10BO	36,4	43,6	6,68	3,32	10	100
PUR+15AP5BO	36,4	43,6	10	5	5	100
PUR+20AP	36,4	43,6	13,32	6,68	-	100

Üretimleri gerçekleştirilen BO dolgulu köpükler, polimerleşme reaksiyonunu tamamladıktan sonra ısı iletim katsayıları düzenli olarak ölçülmüştür. Şekil 4.32' de köpük içerisine eklenen BO miktarı arttıkça ısı iletim katsayısının arttığı, BO miktarı azaldıkça ısı iletim katsayısının azaldığı net olarak görülmektedir. Ancak % 10 BO ilaveli köpüğün ısı iletim katsayısı ham köpüğe göre % 3,8, % 15 BO ilaveli köpüğün ısı iletim katsayısı ham köpüğe göre % 10,9 bir artışa sebep olurken, % 20 BO ilaveli köpüğün ısı iletim katsayısı ham köpüğe göre % 45,5'lik büyük bir artışla 0,0439 W/m.K değerine ulaşmıştır. Bu artış ve ulaşılan bu değer tez kapsamında üretilen bütün köpüklerin içerisinde en yüksek ulaşılan değerdir. Aynı şekilde BO maddesinin AP ile birlikte ilave edilmesiyle elde edilen köpüklerde aynı etki görülmektedir. BO içeriğinin en fazla olduğu 5AP15BO ilaveli köpüğün ısı iletim katsayısı ham köpüğe göre % 22 artarak 0,0371 W/m.K değerine ulaşmıştır. 10AP10BO içeren köpükte bu artış % 12,8 ile 0.0343 W/m.K değerine ulaşırken, 15AP5BO içeren köpükte % 5,15'lik bir artışla 0.032 W/m.K değerine gelmiştir. BO dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranlarına bakıldığında, sert poliüretan köpük içerisindeki BO miktarı arttıkça kapalı hücre oranı düşmekte, BO miktarı azaldıkça köpüklerin kapalı hücre oranı artmaktadır. Şekil 4.33' de BO'nun partikül boyutu büyük olduğu ve bor bileşikleri yapıcı sert bir malzeme oldukları için köpük içerisine eklenen BO miktarı arttıkça, köpüğün hücre çeperleri doğal olarak daha fazla kırıldığı görülmektedir. Dolayısıyla BO ilavesiyle 2-3 hücrenin çeperleri kırılarak tek bir hücre oluşmakta ve köpüğün ortalama hücre boyutu büyümektedir. % 20 BO ilaveli köpüğün mikroskop altında hücre yapıları incelendiğinde ortalama hücre çapının dikkate değer büyüklükte arttığı görülmüştür. PUR köpüğün ortalama hücre boyutu 600 μ hesaplanırken, % 20 BO ilaveli köpüğün ortalama hücre boyutu

1213 μ olarak hesaplanmıştır. Yani PUR köpüğe göre ortalama hücre boyutu iki kat artmıştır. % 67,37 kapalı hücre oranına ve 1213 μ ortalama hücre boyutuna sahip olan % 20 BO dolgulu köpük, tez kapsamında üretilen bütün sert poliüretan köpüklerin içerisinde kapalı hücre oranı en düşük ve ortalama hücre boyutu en yüksek olan sert poliüretan köpüktür.

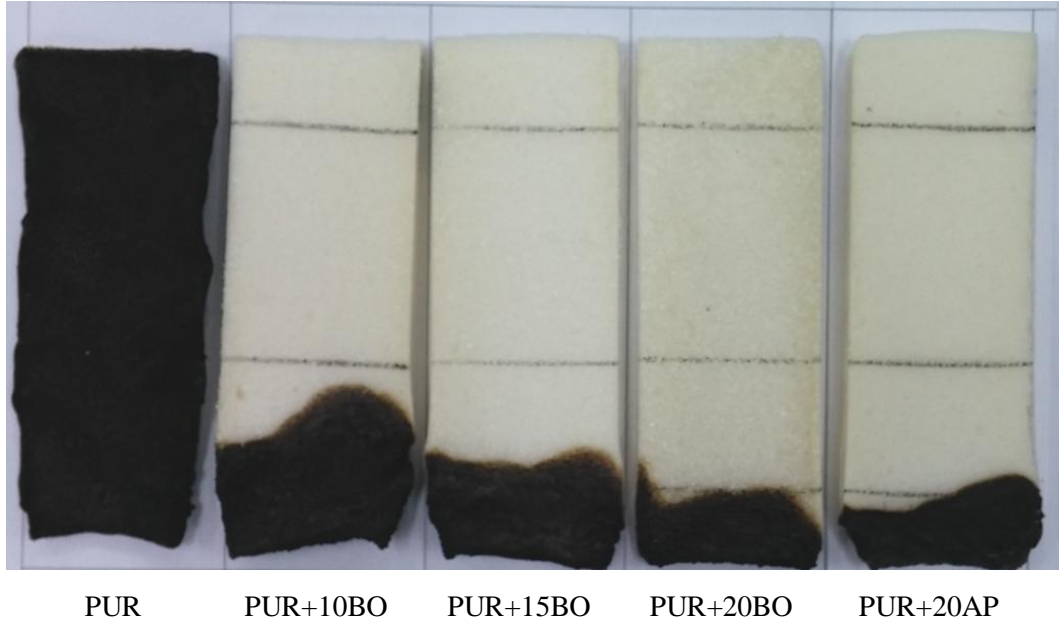


Şekil 4.32: BO dolgulu köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları

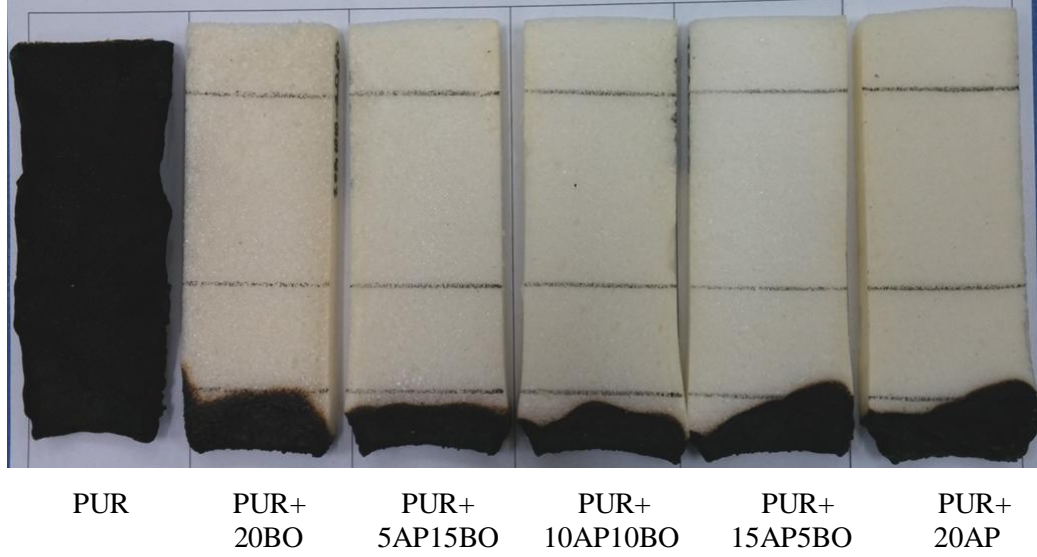


Şekil 4.33: BO dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları

Hem ısı iletim katsayısı hem de kapalı hücre oranı, köpük içerisine ilave edilen BO miktarının artmasından olumsuz yönde etkilenmektedir. Ancak BO içeren köpüklerin UL-94 yanma sonuçlarına bakıldığında artan BO miktarıyla sert poliüretan köpüklerin yanma dirençleri dikkate değer bir şekilde artmaktadır. % 10 oranında BO içeren köpüğün, gerek alev ilerleme hızı gerekse alev ilerleme mesafesi dikkate alındığında PUR köpüğe göre önemli ölçüde yanma direncinin arttığı görülmektedir. % 15 BO içeren köpükte alev ilerleme mesafesi % 10 BO ilaveli köpüğe göre biraz daha azalmış ve alev birinci çizgiyi biraz geçince sönmüştür. % 20 BO dolgululu köpükte ise alev ilerleme mesafesi birinci referans çizgisini dahi geçememiştir. Hatta % 20 BO ilavesinin % 20 AP ilavesinden daha farklı yanma direncine sebep olduğu görülmektedir. Aynı şekilde BO'nun AP ile birlikte ilave edilmesiyle elde edilen köpüklerde ise alev ilerleme mesafesi 15AP5BO dolgululu köpükte birinci referans çizgisine kısmen ulaşabilmiş, 5AP15BO ve 10AP10BO içeren köpüklerde birinci referans çizgisine dahi ulaşamamıştır. Gerek tek başına BO içeren gerekse BO+AP içeren köpüklerin UL-94 yanma sonuçları tez kapsamında üretilen bütün köpüklerin içerisinde en iyi sonuç veren köpüklerdir. Şekil 4.34' de yalnız BO içeren köpüklerin UL-94 yanma görüntüleri Şekil 4.35' de BO+AP içeren köpüklerin UL-94 yanma görüntüleri detaylı bir şekilde verilmiştir.

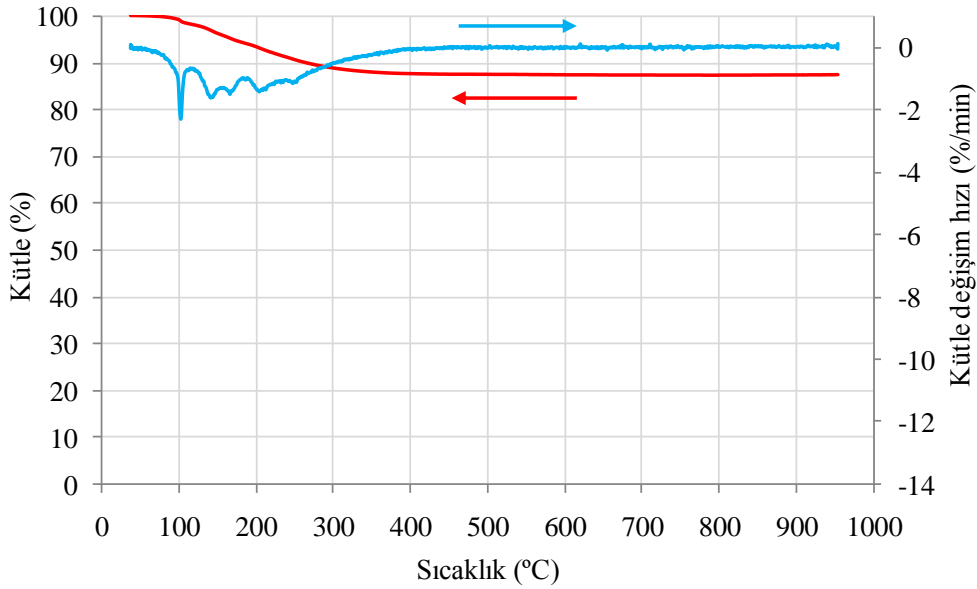


Şekil 4.34: Yalnız BO içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri



Şekil 4.35: BO+AP dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri

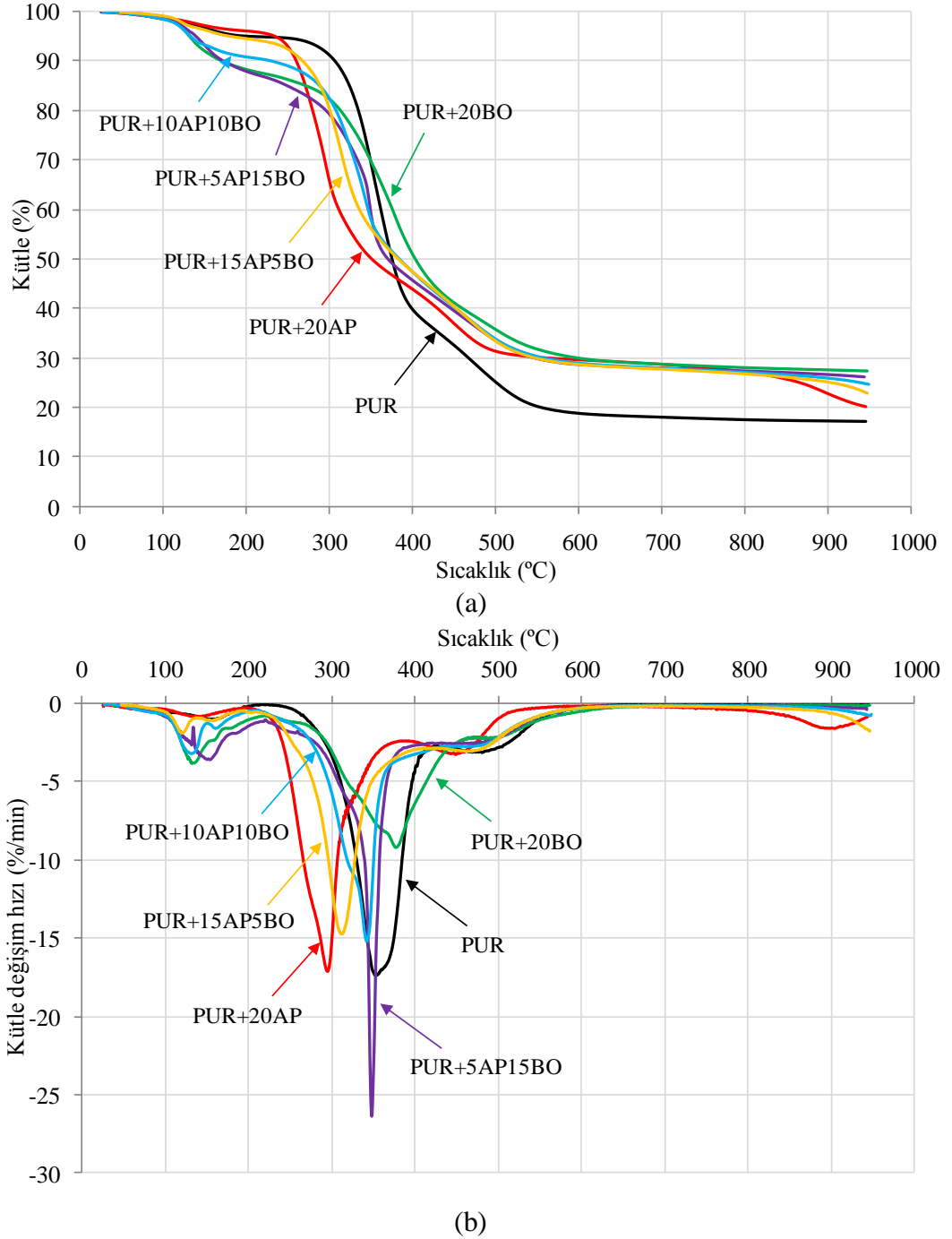
BO tozunun azot atmosferinde bozunma miktarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.36' da gösterilmektedir. BO havanın içindeki nemi çekmeye çok yatkın bir bor bileşiğidir. Dolayısıyla % 12'lik kütle kaybının, BO'nun havadan çektiği nemin artan sıcaklıkla buharlaşmasından kaynaklandığı öngörülmektedir. Çünkü BO'yu oluşturan B_2O_3 minerali yapıcı sert olan camsı bir tabakaya sahip ve $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır (Unlu ve diğ. 2014).



Şekil 4.36: BO tozunun TG ve DTG eğrileri

BO dolgulu köpüklerin kütle kayıplarını ve dakikadaki kütle değişim hızları Şekil 4.37' de verilmiştir. BO sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ geçmesiyle birlikte bozunmaya başlamaktadır. Bu bozunmanın BO'nun havadan çektiği nemden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. BO bileşikleri yüksek oranda B_2O_3 içerdiğinden

dolayı BO miktarı arttıkça dakikadaki kütle değişim hızının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. % 20 BO içeren köpükte dakikadaki kütle değişim hızı ham köpüğe göre % 51,6 oranında azalmıştır. Bu köpükte oldukça yüksek olan B_2O_3 minerali sayesinde köpük üzerinde daha fazla miktarda camsı tabaka oluşturarak, daha iyi bir bariyer etkisi oluşturduğu düşünülmektedir (Unlu ve diğ. 2014). 20AP, 20BO, 5AP15BO, 10AP10BO ve 15AP5BO içeren köpüklerin kalan kütle miktarları PUR köpüğe göre sırasıyla %18,1, % 58,9, % 52,2, % 44 ve % 32,7 oranlarında artmıştır.



Şekil 4.37: BO dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

4.7 Boraks Dekahidrat Dolgulu Sert Poliüretan Köpükler

Boraks dekahidrat (BD) ilavesiyle sert poliüretan köpüğün kabarma miktarını ve köpük ile bor bileşiğinin uyumunu gösteren bardak üretimi testleri Şekil 4.38’ de gösterilmiştir. Sert poliüretan köpüğün içerisine artan BD miktarı eklenmesiyle köpüğün yükselme miktarı dikkate değer bir şekilde artmıştır. Köpüğün bu kadar yükselmesinin sebebi BD’nin kendi içyapısında bulunan yapısal suyun kabarma ajanı olarak etki etmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.38: BD dolgulu köpüklerin bardak üretimleri

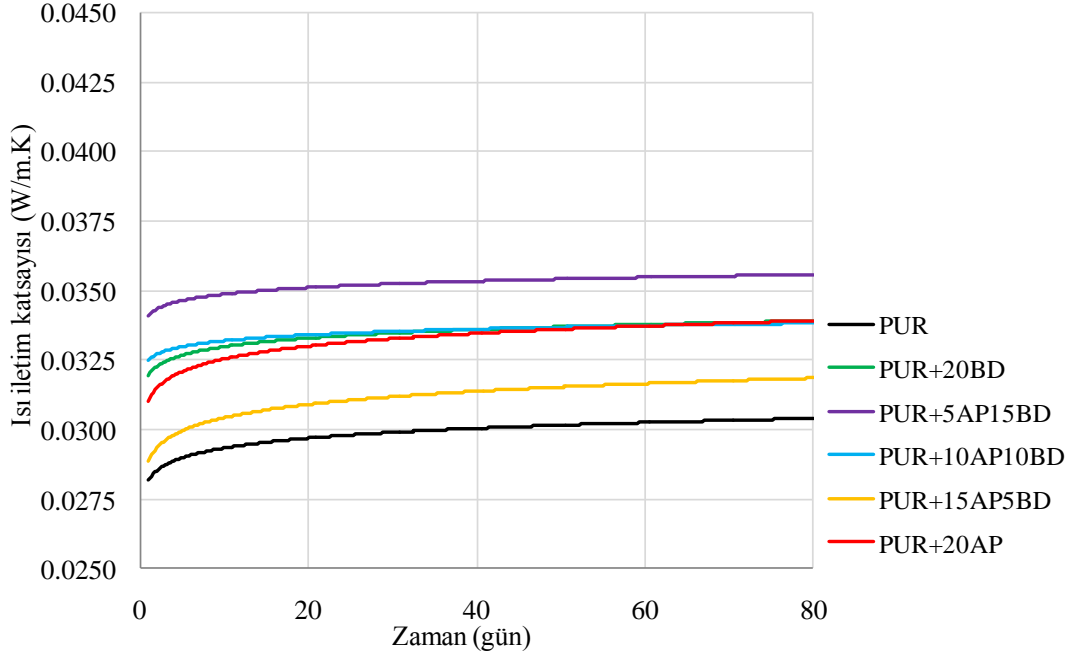
Bardak üretim testlerinde hem kabarma miktarı hem de köpüğün içyapısında herhangi bir problem görülmediğinden, tek başına BD içeren ve BD’nin kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanımının etkilerini araştırmak için elle üretimine geçilmiştir. Tablo 4.10’ da üretimi gerçekleştirilen BD içeren sert poliüretan köpüklerin miktarları verilmiştir.

Tablo 4.10: BD dolgulu köpüklerin kütlece (%) bileşenleri

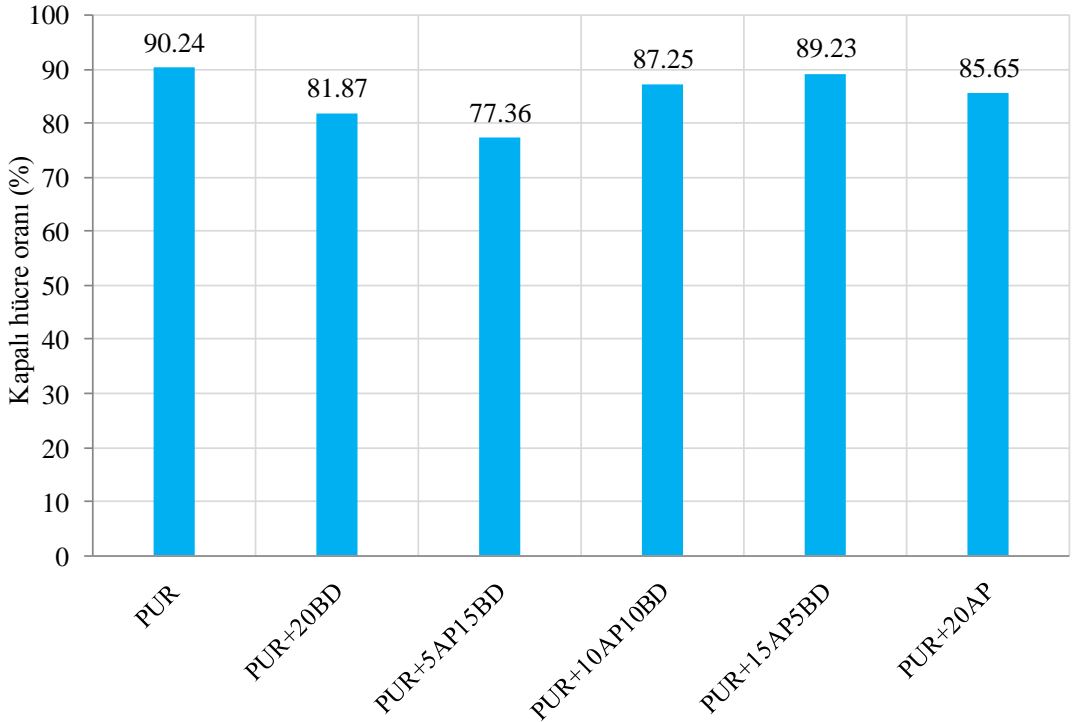
Malzeme kodu	POL	İZO	APP	PER	BD	Toplam(%)
PUR	45,5	54,5	-	-	-	100
PUR+20BD	36,4	43,6	-	-	20	100
PUR+5AP15BD	36,4	43,6	3,32	1,68	15	100
PUR+10AP10BD	36,4	43,6	6,68	3,32	10	100
PUR+15AP5BD	36,4	43,6	10	5	5	100
PUR+20AP	36,4	43,6	13,32	6,68	-	100

BD'nin kendi içyapısında bulunan yüksek miktardaki sudan dolayı köpüklerin diğer köpüklere göre daha hızlı kabardığı gözlemlenmiştir. Köpükler 24 saatlik polimerleşme reaksiyonunu tamamladıktan sonra, tez kapsamında yapılan standart testlere geçilmiştir. BD içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları 80 gün boyunca düzenli olarak ölçülmüştür. Bu zaman sürecinin sonunda BD içeren köpüklerin çok fazla şekil değiştirdiği ve köpüğün kenarlarında 10-15 mm arasında büzüşmeler olduğu görülmüştür. BD'li köpüklerin ısı iletim katsayılarını gösteren Şekil 4.39' a bakıldığında, genel olarak köpük içerisinde BD miktarı azaldıkça köpüğün ısı iletim katsayısının azaldığı görülmektedir. BD'nin AP ile birlikte ilave edilerek elde edilen köpüklerden olan PUR+5AP15BD'nin ısı iletim katsayısı PUR+20BD'nin değerinden % 5 daha fazla artışa sebep olarak, BD içeren köpükler içerisinde en yüksek değer olan 0,0353 W/m.K'e ulaşmıştır. Kimyasal formülleri aynı olan ve sadece içerdikleri yapısal su miktarları farklı olan BD ve EB48 bor bileşiklerinin ısı iletim katsayıları kendi aralarında kıyaslandığında, EB48'li ürünlerin ısı iletim katsayısı birbirine çok yakın değerlerde olmasına rağmen BD içeren köpüklerin ısı iletim katsayılarında ciddi farklar olduğu görülmektedir. Bu farkın oluşmasının ve BD'li köpüklerin çok fazla şekil değiştirmesinin sebebi BD'nin içyapısında bulunan yapısal suyun fazla miktarda bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü su kabarma ajanı olarak davranmakta ve köpüklerin olması gereğinden daha fazla miktarda kabarmasını sağlamaktadır. Köpük daha fazla kabarıncı içerisinde oluşan hücrelerin hacmi artmaktadır. Bu hacim artışının hem ısı iletim katsayısına hem de çok fazla şekil değiştirmesinin sebebi olduğu düşünülmektedir.

BD dolgulu köpüklerin kapalı hücre oranları Şekil 4.40' da gösterilmiştir. Kapalı hücre oranı BD miktarının artmasıyla azalmaktadır. EB48 içeren köpüklerde yapısal su olmasına rağmen yine kapalı hücre oranları BD'li köpüklerden daha yüksektir. Dolayısıyla sert poliüretan köpük içerisinde suyun, alev geciktirici maddelerin içerisinde yapısal olarak bulunsa dahi, belli bir miktarı geçtiğinde köpüğün yapısında ve özelliklerinde kayda değer bir şekilde değişikliklere sebep olduğu değerlendirilmiştir.



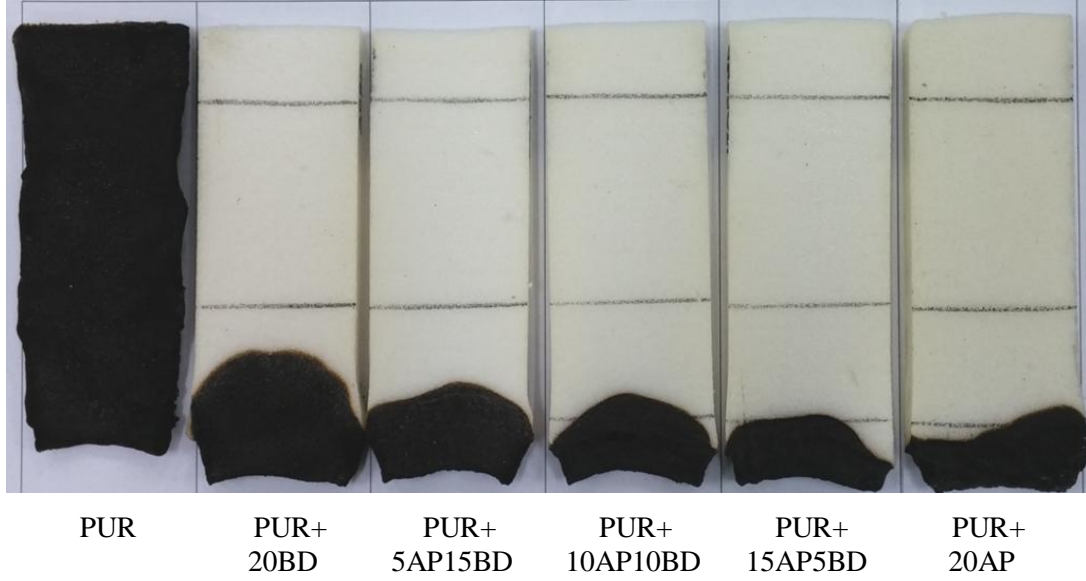
Şekil 4.39: BD dolgulı köpüklerin zamana bağlı ısı iletim katsayıları



Şekil 4.40: BD dolgulı köpüklerin kapalı hücre oranları miktarları

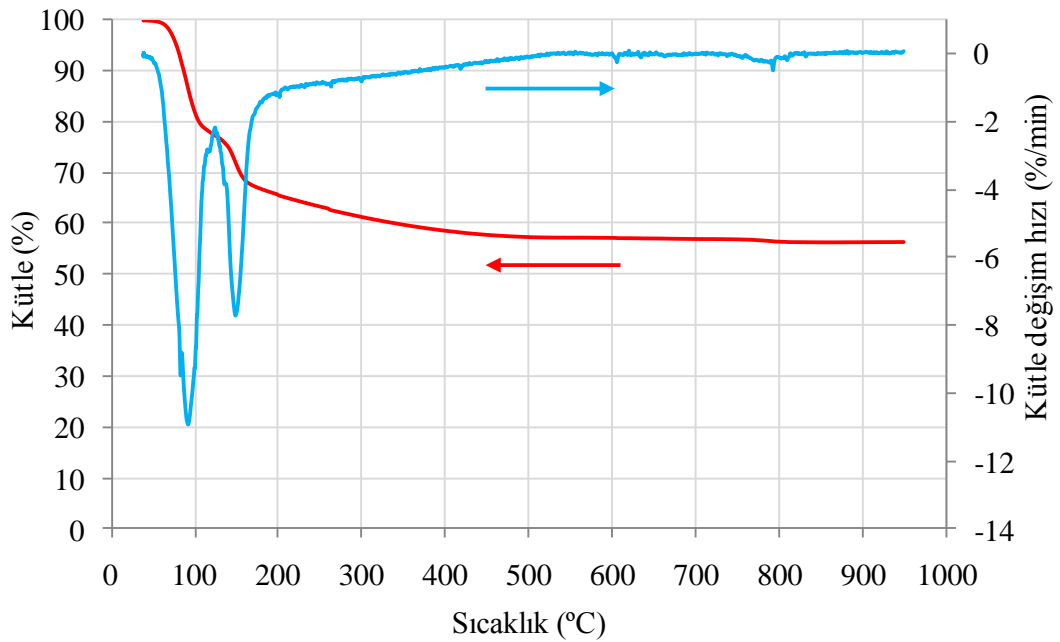
BD içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri Şekil 4.41' de verilmiştir. Köpük içerisine hem sadece BD ilave edilmesiyle hem de BD+AP ilavesiyle köpüğün yanma hızı ve alev ilerleme mesafesi önemli ölçüde azalmıştır. Ancak EB48 göre daha fazla miktarda yapısal su bulunduran BD'li köpüklerin UL-

94 yanma sonuçları ile EB48’li köpüklerin UL-94 görüntüleri karşılaştırıldığında aralarında ciddi farklar görülememiştir.



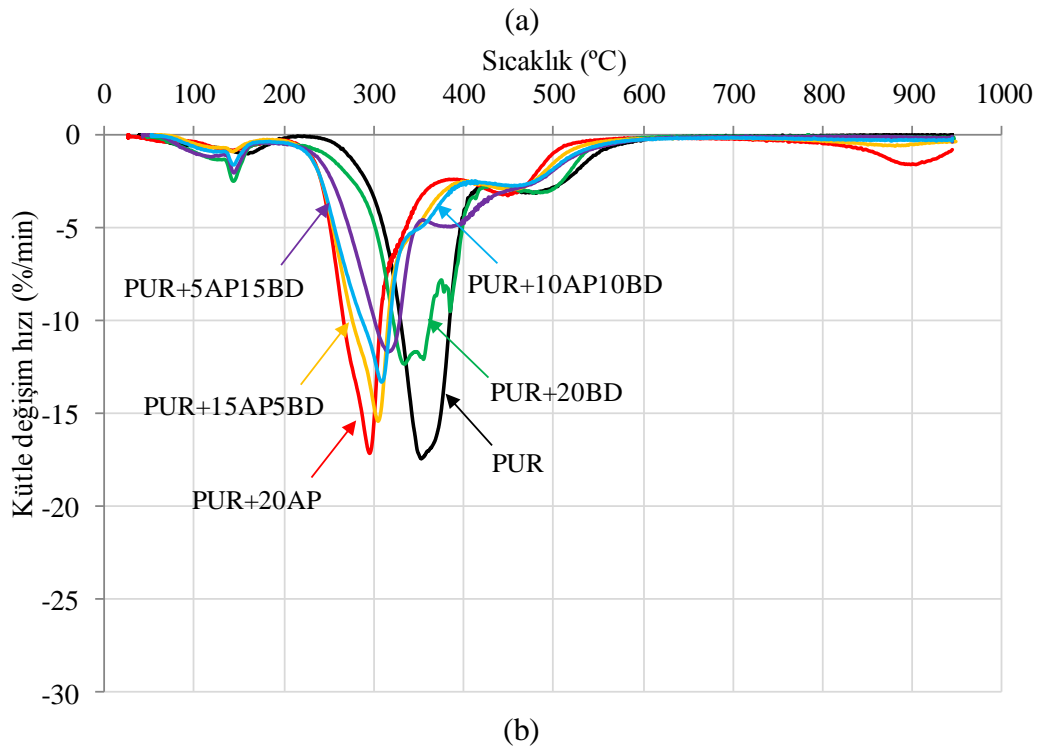
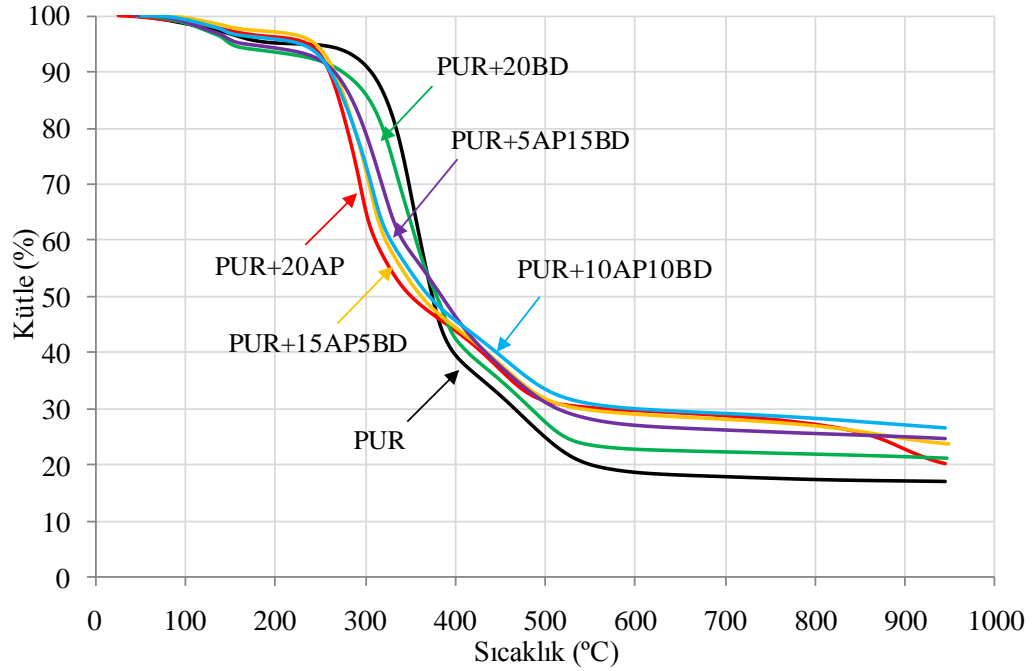
Şekil 4.41: BD dolgulu köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri

BD tozunun inert bir ortamda sıcaklığın düzenli olarak artırılmasıyla oluşan kütle kaybı ve dakikadaki kütle değişim hızı miktarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.42’ de gösterilmektedir. BD’nin yapısında bulunan 10 mol kristal su sıcaklık 70 °C’nin üzerine çıkmasıyla buharlaşarak ortamdan uzaklaşmaya başlamaktadır. BD tozu 90 °C ve 146 °C’lerde iki kere maksimum kütle kaybı hızına (%/min) ulaşmakta ve 950 °C’nin sonunda kütlelerinin % 44’ ünü kaybetmektedir.



Şekil 4.42: BD tozunun TG ve DTG eğrileri

BD dolgulu köpüklerin bozunma miktarlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.43’ de gösterilmiştir. EB48 bileşiğiyle kimyasal yapıları aynı, sadece içerdikleri kristal su sayıları farklı olan BD bileşiğinin köpük içerisine ilave edilmesiyle, BD köpüklerin daha fazla miktarda kristal su bulundurmalarından dolayı dakikadaki kütle değişim hızı EB48 içerenlere göre azalmıştır. Ancak kalan kütlelere bakıldığında EB48 içeren ürünlerin kalan kütleleri BD içeren köpüklerden biraz daha fazla miktarda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.43: BD dolgulu köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

4.8 Bor İçeren Sert Poliüretan Köpük Malzemelerin Özelliklerinin Karşılaştırılması

Tez kapsamında kullanılan bütün bor bileşikleri, sert poliüretan köpüğün içerisine ilave edilmesiyle köpüğün alev direncini artırıcı yönde bir etki gösterdikleri tespit edilmiştir. Bunun yanında bütün bor bileşikleri APP ve PER'den oluşan kabaran alev geciktirici ile sert poliüretan köpükte sinerjik özellikler göstermiş ve köpüğe her iki maddenin birlikte ilavesiyle malzemenin alev direncinin daha da arttığı belirlenmiştir. Ancak bor mineralleri ilave edildiği malzemeye yanma direnci kazandırmanın yanında malzemenin mekanik, morfolojik ve termal özelliklerinde bazı değişikliklere sebep olmuşlardır.

Bor minerallerinin literatürde en çok kullanılan bileşiklerinin başında gelen borik asit sert poliüretan köpük içerisine yüksek miktarlarda ilave edilememiştir. Ancak düşük oranda ilave edilmesiyle bile köpüğün yanma direncini artırdığı, morfolojik özelliklerinde fazla bir değişikliğe sebep olmadığı ama bunun yanında ısı iletim katsayısında kayda değer şekilde bir artışa sebep olduğu tespit edilmiştir. Borik asidin köpüğe etkileri diğer bor bileşiklerinin yanında dikkate değer bir değişikliğe sahip olmadığı için ve aynı zamanda tez kapsamında belirlenen standart üretimlerin yapılamamasından dolayı karşılaştırma dışında tutulmuştur.

Tez kapsamında kullanılan diğer bor ürünleri olan EB68, ZB, EB48, BD, DOT ve BO'nun elle üretimlerinde herhangi bir problem yaşanmadığı için bu bor minerallerin etkileri detaylı şekilde incelenmiş ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.44, Şekil 4.45, Şekil 4.46 ve Şekil 4.47' de UL-94 görüntüleri verilen bor minerallerinin sert poliüretan köpük içerisine ilave edilmesiyle yanma dirençlerinin arttığı açıkça görülmektedir. Bu görüntülerde ZB ve EB68 bor bileşiklerinin tek başına kullanılmalarından ziyade, AP ile birlikte kullanılmalarının sert poliüretan köpüğe daha etkili bir yanma direnci kazandırdıkları görülmektedir. Bu bor bileşiklerine % 5 AP ilavesiyle bile yanma dirençlerinin kayda değer bir şekilde arttığı görülmektedir. Ancak BD, EB48, DOT ve BO bor minerallerinin sert poliüretan köpükte tek başlarına kullanılsalar dahi malzemenin yanma direncini dikkate değer bir şekilde artırdıkları UL-94 görüntülerinden açıkça görülmektedir. Hatta bu bor minerallerine kabaran alev geciktirici olan AP'nin ilavesiyle köpüğün yanma direncinin daha da arttığı net bir şekilde görülmektedir. Poliüretan köpüğün

yanma direncini en çok artıran bor bileşiminin BO olduğu belirlenmiştir. Diğer bir önemli sonuç ise yanma direncini dikkate değer artıran BD ilaveli köpüklerin zamanla birlikte çok fazla şekil değiştirerek büzüştüğü tespit edilmiştir.



PUR+ 20EB68 PUR+ 20ZB PUR+ 20BD PUR+ 20EB48 PUR+ 20DOT PUR+ 20BO

Şekil 4.44: 20BOR içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri



PUR+ 5AP15EB68 PUR+ 5AP15ZB PUR+ 5AP15BD PUR+ 5AP15EB48 PUR+ 5AP15DOT PUR+ 5AP15BO

Şekil 4.45: 5AP15BOR içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri



PUR+ PUR+ PUR+ PUR+ PUR+ PUR+
10AP10EB68 10AP10ZB 10AP10BD 10AP10EB48 10AP10DOT 10AP10BO

Şekil 4.46: 10AP10BOR içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri

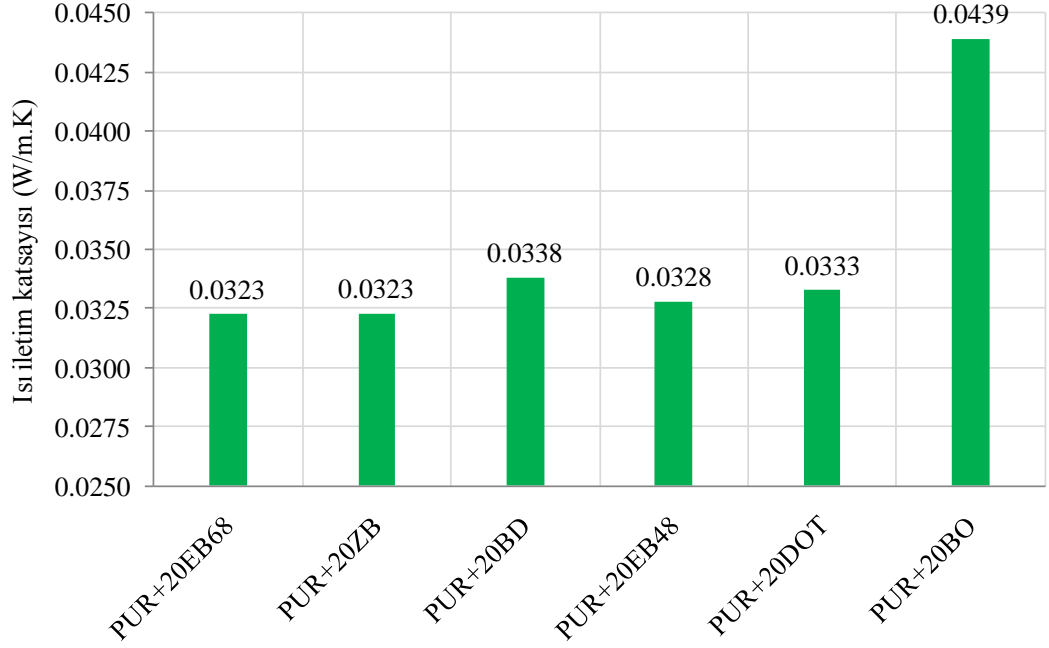


PUR+ PUR+ PUR+ PUR+ PUR+ PUR+
15AP5EB68 15AP5ZB 15AP5BD 15AP5EB48 15AP5DOT 15AP5BO

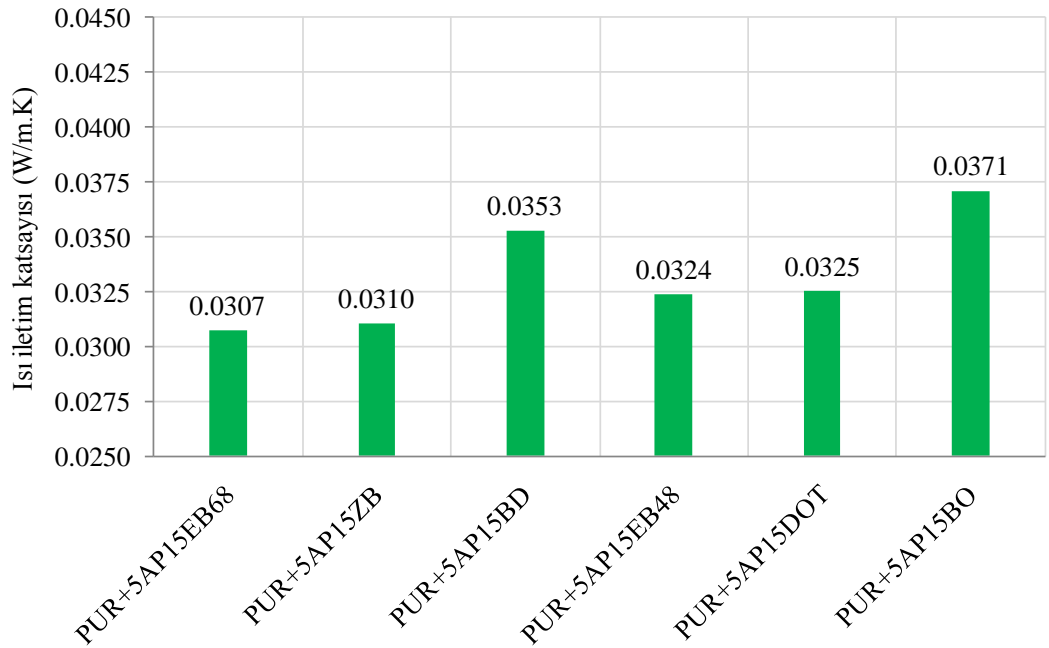
Şekil 4.47: 15AP5BOR içeren köpüklerin UL-94 yanma deneyi görüntüleri

Bor minerali içeren sert poliüretan köpüklerin üretim tarihlerinden 80 gün sonra yapılan ısı iletim katsayısı ölçümleri Şekil 4.48, Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 15AP5BOR içeren ve 10AP10BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları ilave edilen bor mineralinden bağımsız olarak hemen hemen aynı miktarlarda artış göstermişlerdir. 5AP15BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayılarına bakıldığında, köpük içerisine ilave edilen bor miktarının artmasıyla EB68 ile ZB, EB48 ile DOT ve BD ile BO minerallerini içeren köpüklerin ısı iletim katsayı değerleri birbirine yakın olmakla birlikte özellikle BD ve BO bor bileşikleri ısı iletim katsayısını kayda değer bir şekilde artırdıkları görülmektedir. Ancak

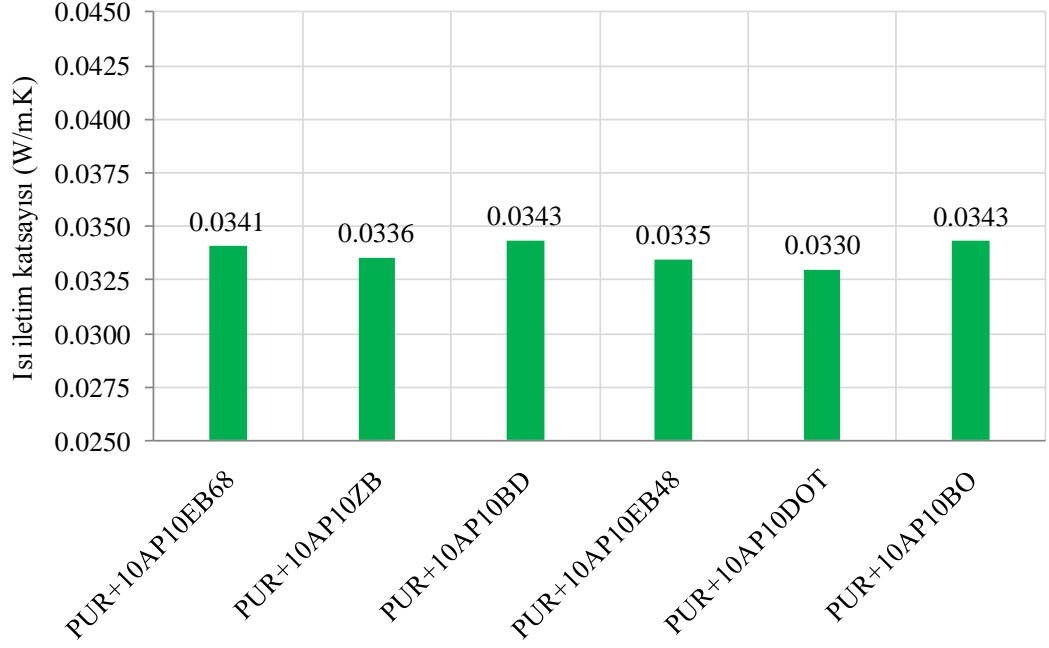
20BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları incelendiğinde, BO dışındaki bor minerallerinin ısı iletim katsayıları birbirine yakın olduğu görülmektedir. BO köpük içerisine % 20 oranında ilavesiyle köpüğün ısı iletim katsayısını çok büyük oranda artırdığı görülmektedir. Sonuç olarak, köpük içerisine alev geciktirici madde ilavesiyle birlikte alev geciktirici maddenin cinsine ve miktarına göre ısı iletim katsayısı dikkate değer ölçüde değişebilmektedir.



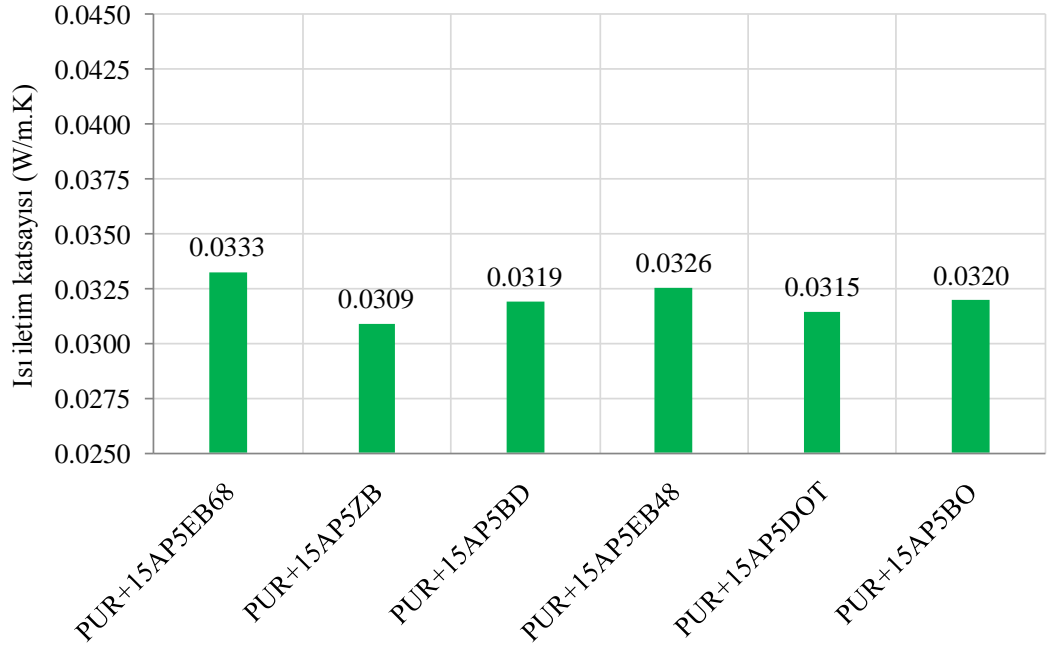
Şekil 4.48: 20BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları



Şekil 4.49: 5AP15BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları



Şekil 4.50: 10AP10BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları

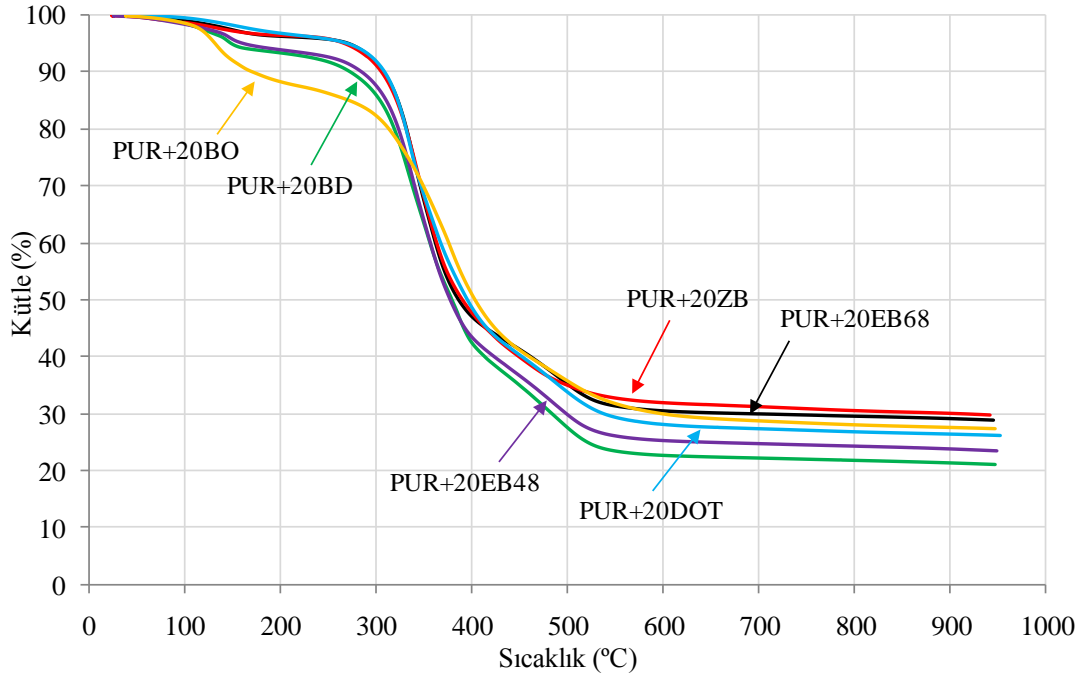


Şekil 4.51: 15AP5BOR içeren köpüklerin ısı iletim katsayıları

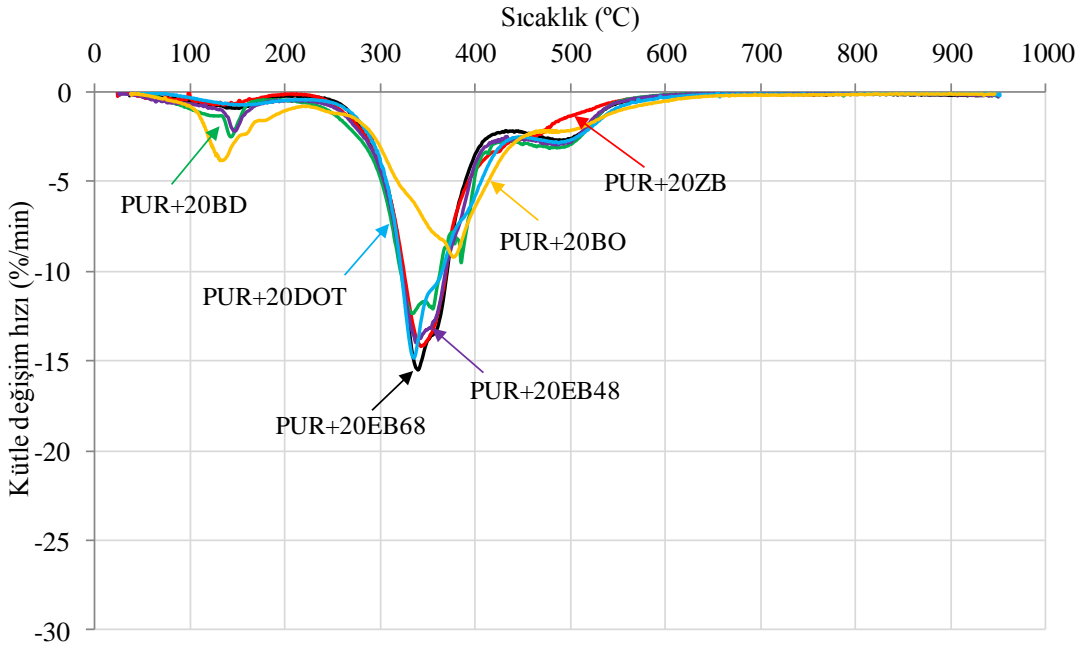
Tez kapsamında üretilen aynı oranda, farklı bor mineralleri sahip olan köpüklerin kütle kayıplarını ve dakikadaki kütle değişim hızlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'te karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Köpük içerisindeki bor mineralleri miktarı azaldıkça, artan AP oranından dolayı köpük daha düşük sıcaklıklarda bozunmakta ve eğrilerdeki değişimler birbirlerine yaklaşmaktadır. Köpük içerisindeki bor mineralleri miktarları

arttıkça ilave edilen bor mineralinin türüne göre eğrilerde bazı farklılıklar oluşmakta ve bor minerallerinin kendi özelliklerinden dolayı bozunmadan sonra kalan kütle miktarları gözle görülür bir biçimde artmaktadır.

Aynı oranları içeren köpükler daha detaylı bir şekilde incelendiğinde, 15AP5BOR içeren köpüklerin özellikleri yüksek AP miktarından dolayı köpüklerin bozunmaları birbirine benzemekte ve bor minerallerinin köpüğe olan etkileri görünmemektedir. Bu oranı içeren bütün köpükler 300 °C civarında maksimum kütle kayıplarına ulaşmakta ve AP'nin etkisiyle maksimum kütle değişim hızı dakikada % 15-18 arasında değişmektedir. 10AP10BOR içeren köpüklerin değişimlerini gösteren Şekil 4.54' e bakıldığında, artan bor minerallerin etkisiyle bazı farklılıklar görünmeye başlamaktadır. Bu oranları sahip köpükler 300 °C'nin biraz üzerinde maksimum kütle kayıplarına ulaşmakta ve maksimum kütle değişim hızları dakikada % 12-20 arasında değişmektedir. Ancak burada dakikadaki kütle değişim hızı daha dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. 5AP15BOR içeren köpüklerde, ortalama 320 °C civarında maksimum kütle kaybına ulaşmaktadır. Bu orana sahip köpüklerin maksimum kütle değişim hızı dakikada % 12-27 arasında değişmekte ama bu değişimin gerçekleştiği sıcaklık aralığı oldukça daralmaktadır. Aynı zamanda burada bor minerallerinin türüne göre kalan kütle miktarlarında farklılıklar oluşmaya başlamaktadır. Bor minerallerinin sert poliüretan köpüğe olan etkilerini net bir şekilde ortaya koyan 20BOR içeren köpüklerin TG ve DTG eğrilerine bakıldığında, maksimum kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık ortalama 345 °C civarındadır. Burada 20BO içeren köpük maksimum kütle kaybına 390 °C civarında ulaşmakta ve maksimum kütle değişim hızının dakikada % 9 civarında olduğu görülmektedir. 20BOR içeren köpüklerin kalan kütle miktarlarına bakıldığında, kimyasal yapısında kristal su bulunduran bor minerallerinin artan sıcaklıkla birlikte bünyelerindeki yapısal suları kaybettikleri görülmektedir. Bünyesinde en fazla kristal su bulunduran BD'nin % 20 oranında ilave edildiği köpüğün kalan kütle miktarı bor mineralleri arasında en az olandır. Aynı zamanda kimyasal formülleri aynı olan ve yalnız içerdikleri kristal su sayıları farklı olan EB68, EB48 ve BD'nin sert poliüretan köpüğe etkilerine bakıldığında, kristal su miktarı azaldıkça kalan kütle miktarının arttığı, kristal su oranı arttıkça dakikadaki kütle değişim hızının azaldığı Şekil 4.52' de açıkça görülmektedir.

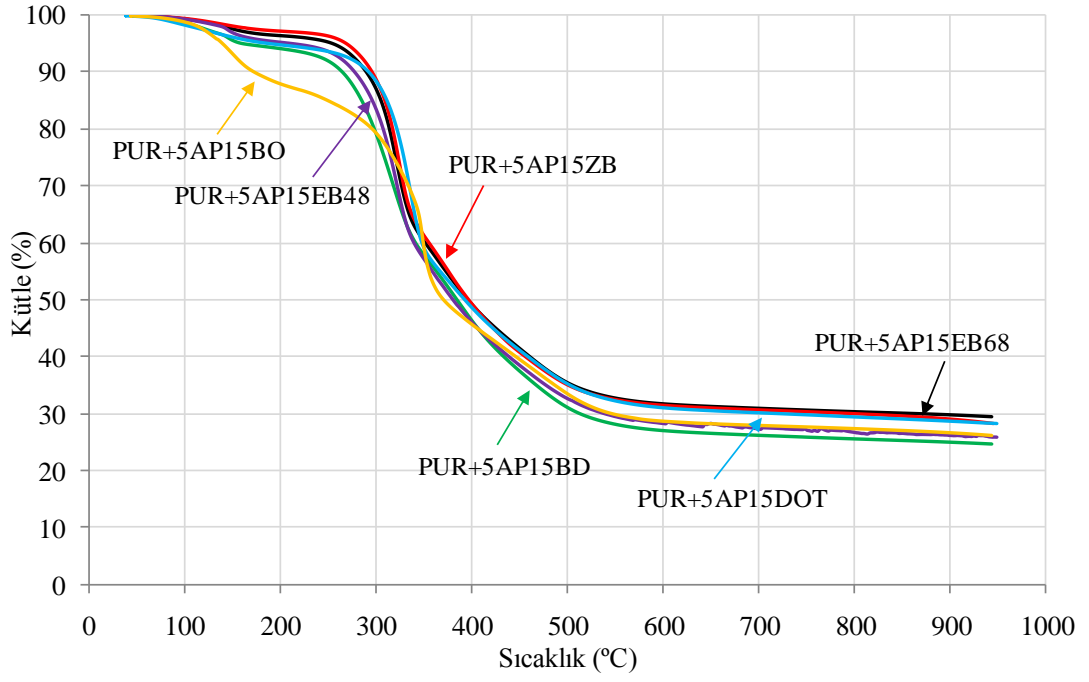


(a)

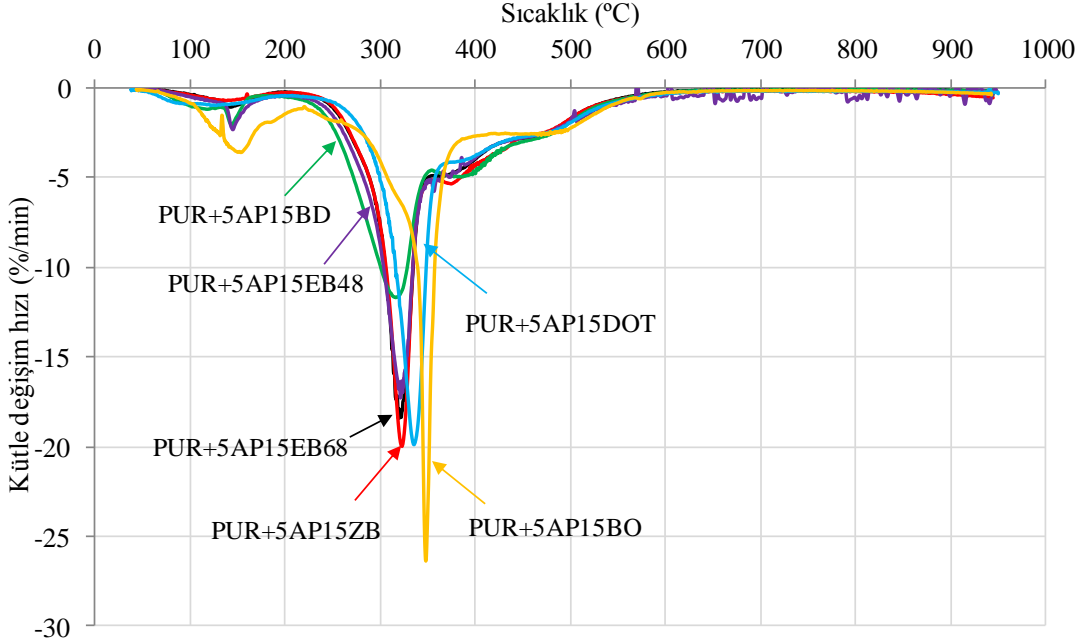


(b)

Şekil 4.52: 20BOR içeren köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

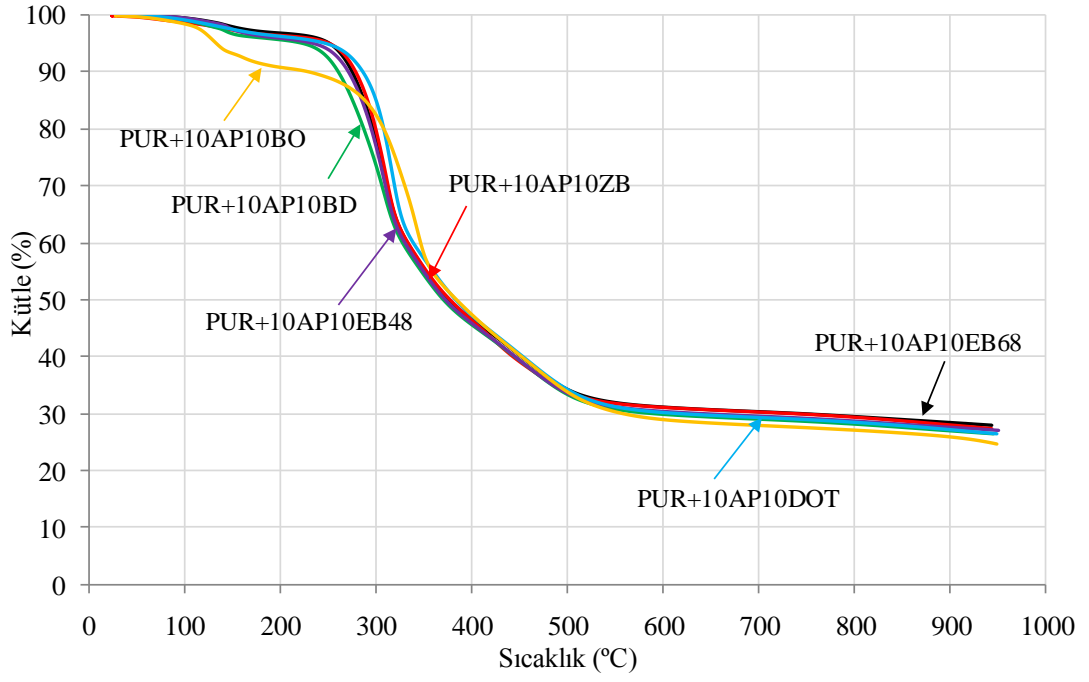


(a)

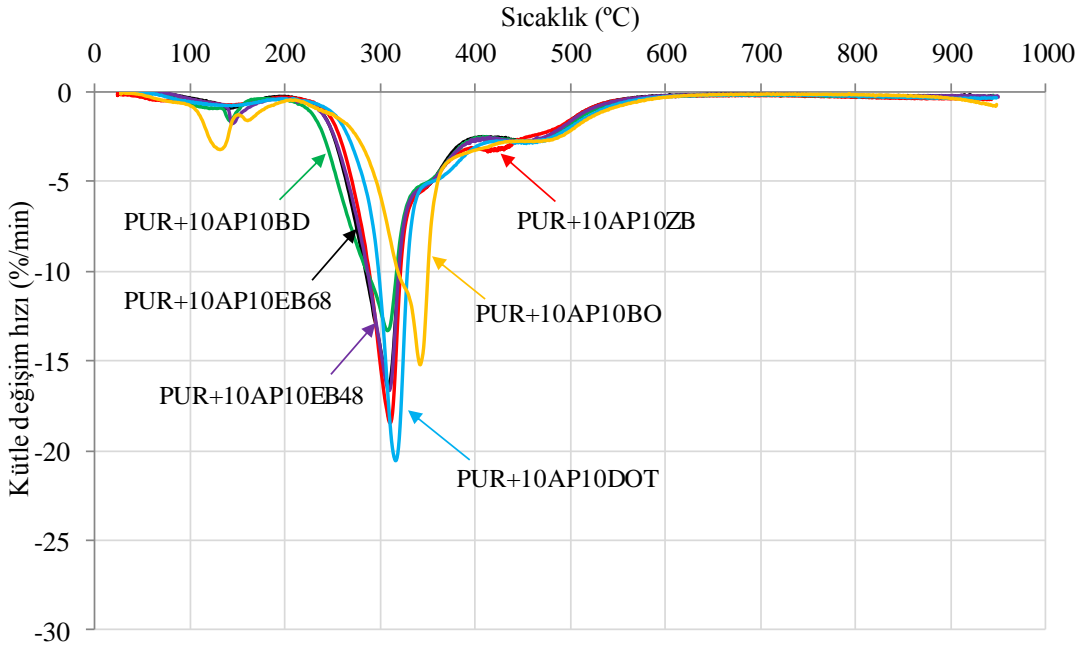


(b)

Şekil 4.53: 5AP15BOR içeren köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

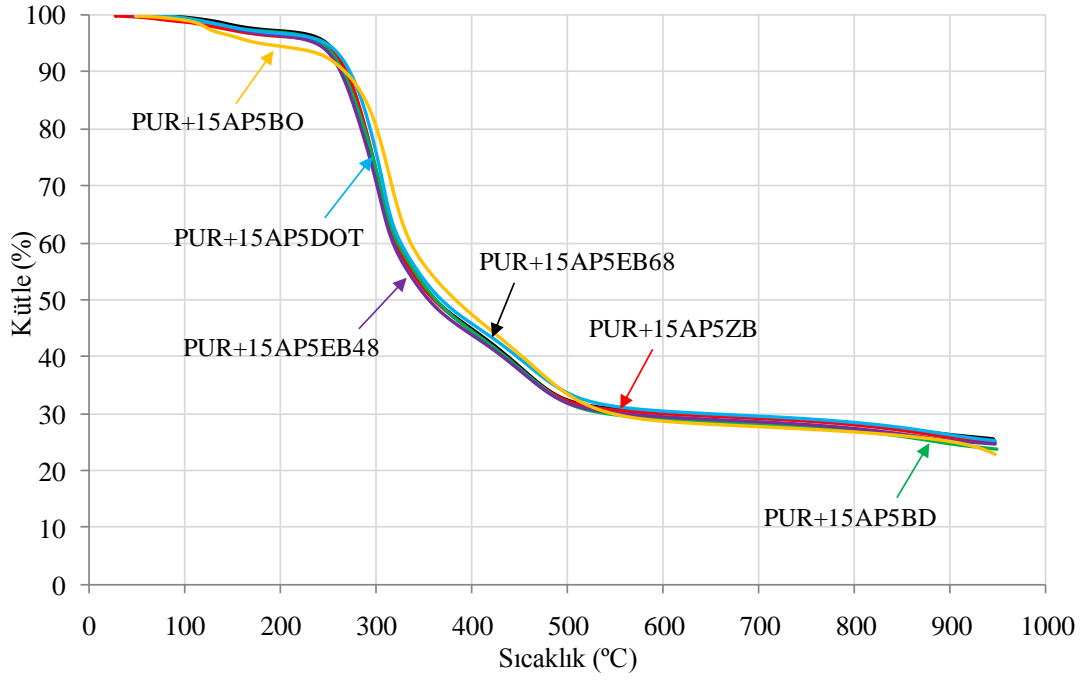


(a)

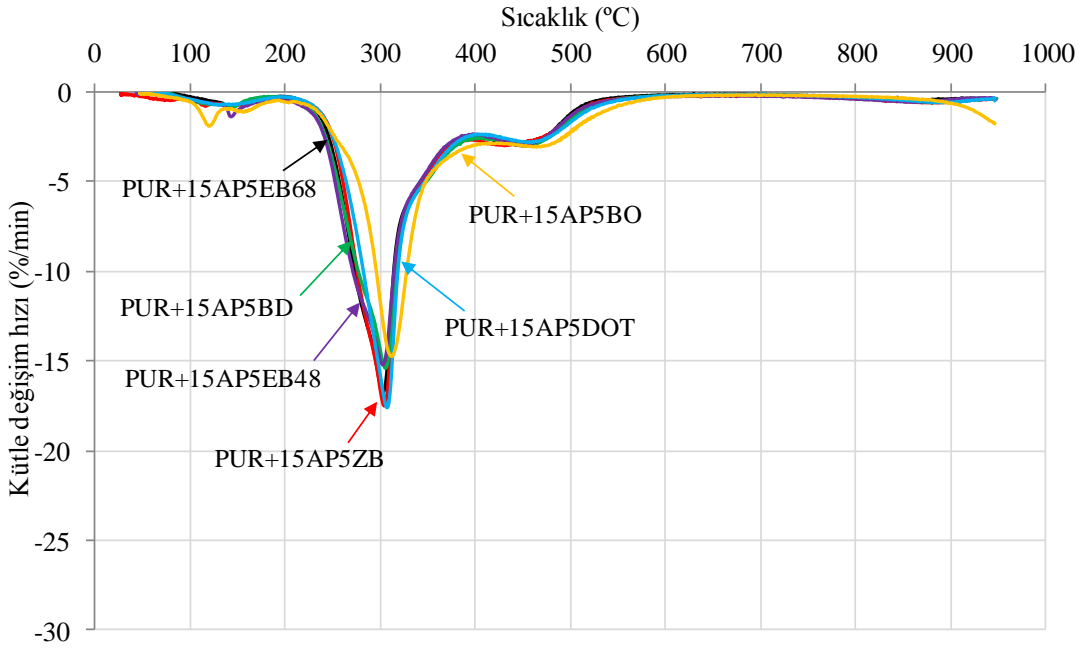


(b)

Şekil 4.54: 10AP10BOR içeren köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri



(a)



(b)

Şekil 4.55: 15AP5BOR içeren köpüklerin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

Bu tez çalışmasıyla bor minerallerinin sert poliüretan köpükte gerek tek başlarına gerekse AP'den (amonyum polifosfat/pentaeritritol, 2/1) oluşan kabaran alev geciktirici ile birlikte alev geciktirici madde olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur. Türkiye'de üretilen rafine bor bileşiklerinden borik asidin yüksek miktarlarda sert poliüretan köpüğe ilave edilmesi bazı problemlere sebep olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde BD bileşiği içeren köpükler çok fazla şekil değiştirerek büzüştüğü için sert poliüretan köpükte bu maddenin kullanılması tavsiye edilmemektedir. Bu maddeler dışındaki BO, EB68, EB48, DOT ve ZB'nin köpüğe ilave edilmesinde herhangi bir problem görülmemiştir. Ancak yanma dirençleri göz önüne alındığında, ZB ve EB68'in tek başlarına kullanmalarından ziyade AP ile birlikte kullanıldıklarında daha etkili oldukları belirlenmiştir. EB48, DOT ve BO minerallerin tez kapsamında incelen bütün parametreler göz önünde bulundurulduğunda, bu üç bor bileşiğinin gerek tek başlarına gerekse AP ile oldukça etkili oldukları belirlenmiştir. Bu mineraller içerisinde köpüğün yanma direncini en fazla arttıran maddenin BO olduğu tespit edilmiştir. Fakat BO'nun yanma direncini artırırken ısı iletim katsayısını da ciddi oranda artırdığı gözlemlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, Türkiye’de üretilen borik asit (BA), bor oksit (BO), susuz boraks (EB68), boraks pentahidrat (EB48), boraks dekahidrat (BD), disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT) ve çinko borat (ZB) ile amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritolden (PER) oluşan kabaran alev geciktirici AP (APP/PER, 2/1), toplam kütleye göre % 5-20 arasında değişen oranlarda sert poliüretan köpük içerisine dolgu maddesi olarak ilave edilmiştir. Elde edilen köpüklerin özellikleri UL-94 yanma, termogravimetrik analiz (TGA), mikroskop, gaz piknometre ve ısı iletim katsayısı ölçüm cihazlarında test edilerek, alev geciktirici maddelerin köpüğe olan etkileri araştırılmıştır. Alev geciktirici maddeler hem kendi aralarında hem de kabaran alev geciktirici ile birlikte ilave edilerek karşılaştırmalar yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında bor minerallerinin sert poliüretan köpükte gerek tek başlarına gerekse AP ile birlikte alev geciktirici madde olarak kullanılabilceği ortaya konulmuştur. Bütün bor mineralleri sert poliüretan köpüklere ilave edilmesiyle köpüklerin yanma dirençlerini ve yandıktan sonra kalan kütle miktarlarını artırdıkları belirlenmiştir. Aynı zamanda tez kapsamında kullanılan bütün bor minerallerinin kabaran alev geciktirici olan AP ile sinerjik bir etki gösterdikleri ve birlikte kullanıldıklarında köpüklerin yanma dirençlerini daha da artırdıkları gözlemlenmiştir.

Bor minerallerinden BA yüksek miktarlarda sert poliüretan köpüğe ilave edilmesinin bazı problemlere sebep olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde BD minerali içeren köpüklerin çok fazla şekil değiştirerek büzüştüğü görüldüğü için sert poliüretan köpükte bu maddenin kullanılması tavsiye edilmemektedir. EB68 ve ZB minerallerinin sert poliüretan köpükte tek başlarına kullanmalarından ziyade, AP ile birlikte kullanılmalarında daha etkili yanma direnci gösterdikleri tespit edilmiştir. EB48, DOT ve BO minerallerinin sert poliüretan köpükte gerek tek başlarına gerekse AP ile birlikte kullanıldıklarında köpüğün yanma direncini kayda değer bir şekilde artırdıkları belirlenmiştir. Bu mineraller alev geciktiriciler sektöründe yaygın olarak kullanılan AP kadar, sert poliüretan köpükte etkili oldukları tespit edilmiştir. Hatta bazı durumlarda bu minerallerin AP’den daha üstün oldukları tez çalışmasıyla ortaya

çıkarılmıştır. EB48, DOT ve BO mineralleri içerisinde köpüğün yanma direncini en fazla artıran BO mineralidir. Ancak BO bir yandan yanma direncini artırırken bir yandan da ısı iletim katsayısını ciddi miktarda artırdığı görülmüştür. Bu yüzden bu mineralin miktarı köpüğün kullanılacağı yere ve istenilen özelliklere göre belirlenmesinin daha faydalı olacağı tavsiye edilmektedir. Ayrıca bu alev geciktirici maddelerin maliyetleri göz önünde bulundurularak bir değerlendirme yapıldığında, EB48 mineralinin en ekonomik bor bileşiği olduğu görülmektedir. DOT'un EB48'e göre iki kat, BO'nun ise dört kat daha fazla maliyetinin olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Yapılan çalışmalar sonunda her bor minerali için elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1-) Borik asit (BA) dolgulu köpüklerde, sert poliüretan köpük içerisine ilave edilen BA miktarı arttıkça köpüğün alev direnci artmaktadır. Ancak köpük içerisindeki BA oranı arttıkça ısı iletim katsayısı da önemli derece arttığı görülmektedir. Bunun yanında BA'nın köpük içerisine % 10'dan ve BA+AP ilavesinde ise % 5'den daha fazla dolgu maddesi olarak ilave edildiğinde köpüğün yapısını bozduğu ve köpüğün kalıp içerisinde yeterince sertleşemediği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla yeterince sertleşme olamadığı için köpük kalıba yapışmış ve kalıptan düzgün bir şekilde çıkarılamamıştır.

2-) Disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT) dolgulu köpüklerde, sert köpük içerisine ilave edilen DOT miktarı arttıkça hem köpüklerin yanma dirençleri iyileşmekte hem de yandıktan sonra kalan kütle miktarları önemli ölçüde artmaktadır. Bununla birlikte köpüklere DOT ilavesiyle gerek ısı iletim katsayılarında gerekse kapalı hücre oranlarında dikkate değer bir değişiklik oluşmamaktadır. DOT+AP birlikte ilave edilmesi durumunda, köpüklerin yanma dirençlerinin daha da iyileştiği gözlemlenmiştir.

3-) Çinko borat (ZB) dolgulu köpüklerde, ilave edilen ZB miktarı arttıkça köpüklerin kabarma miktarları azalmaktadır. ZB ilavesiyle köpüklerin hem ısı iletim katsayılarında hem de kapalı hücre oranlarında önemli bir değişiklik oluşmamaktadır. Köpüklere ZB eklenmesiyle yanma dirençleri artmaktadır. Ancak ZB'nin özellikle AP ile birlikte ilave edilmesi durumunda köpüklerin yanma dirençleri, sadece ZB içeren köpükten daha iyi olduğu belirlenmiştir.

4-) Boraks pentahidrat (EB48) dolgulu köpüklerin, EB48 ilavesiyle ısı iletim katsayılarında ve kapalı hücre oranlarında ciddi bir değişiklik olmamakla birlikte, köpüklerin yanma dirençleri ve yandıktan sonra kalan kütle miktarları kayda değer bir şekilde artmaktadır. Bununla birlikte EB48+AP ilavesinde köpüklerin yanma dirençlerinin daha da arttığı gözlemlenmiştir.

5-) Susuz boraks (EB68) içeren köpüklerde, EB68 miktarı arttıkça köpüklerin kabarma miktarları azalmakta ve ısı iletim katsayıları bir miktar artmaktadır. Kapalı hücre oranlarında önemli bir değişiklik olmamaktadır. EB68 ilavesiyle köpüklerin yanma hızları azalmaktadır. EB68+AP içeren köpüklerin yanma dirençleri, sadece EB68 içeren köpükten daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

6-) Bor oksit (BO) ilavesiyle köpüklerin kabarma miktarları ve kapalı hücre oranları kayda değer bir şekilde azalmaktadır. Aynı zamanda köpüklerin ısı iletim katsayıları önemli ölçüde artmaktadır. Ancak bütün bu olumsuz özelliklerin aksine BO oranı arttıkça köpüklerin yanma dirençleri ve yanmadan sonra kalan kütle miktarları dikkate değer bir şekilde artmaktadır. BO'nun AP ile birlikte ilavesiyle elde edilen köpüklerin yanma dirençlerinin daha da arttığı gözlemlenmiştir.

7-) Boraks dekahidrat (BD) ilavesiyle köpüklerin kabarma miktarları önemli ölçüde artmaktadır. Ancak BD içeren köpükler çok fazla şekil değiştirerek, köpüklerin yüzeylerinde ciddi büzüşmeler olduğu görülmüştür. BD ilavesiyle köpüklerin ısı iletim katsayıları önemli ölçüde artarken, köpüklerin yanma dirençleri de iyileşmektedir. BD'nin AP ile birlikte ilavesiyle elde edilen köpüklerde BD ile AP arasında uyumsuzluk gözlemlenmemiştir.

6. KAYNAKLAR

Akdoğan, E., “Farklı katkı maddelerinin poliüretan malzemelerin mekanik özellikleri üzerine etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli, (2011).

ASTM C1113, Standard test method for thermal conductivity of refractories by hot wire (platinum resistance thermometer technique), *American Society for Testing and Materials*, New York, (2009).

ASTM D3576-04, Standard test method for cell size of rigid cellular plastics, *American Society for Testing and Materials*, New York, (2010).

ASTM D6226, Standard test method for open cell content of rigid cellular plastics, *American Society for Testing and Materials*, New York, (2005).

Barikani, M., Askari, F. and Barmar, M., “A comparison of the effect of different flame retardants on the compressive strength and fire behaviour of rigid polyurethane foams”, *Cellular Polymers*, 6,343-357, (2010).

Bayça, S. U., Köseoğlu, K. ve Batar, T., “Bor mineral ve bileşiklerinin endüstride başlıca kullanım alanları[online]”, (15 Mart 2014), <http://somamyo.cbu.edu.tr/docs/dergi/sayi2/2SA2.pdf>, (2003).

Boren, “Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü[online]”, (10 Ocak 2014), <http://www.boren.gov.tr/tr>.

Cui, Y., Liu, X., Tian, Y., Ding, N. and Wang, Z., “Controllable synthesis of three kinds of zinc borates and flame retardant properties in polyurethane foam”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 414,274-280, (2012).

Czuprynski, B., Paciorek-Sadowska, J. and Liszkowska, J., “Studies on effect of tri(2-hydroxypropyl), tri(2-hydroxybutyl) and tri(hydroxythiodiethylene) borates on thermal and heat properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams”, *Chinese Journal of Chemistry*, 24,1796-1799, (2006^a).

Czuprynski, B., Paciorek-Sadowska, J. and Liszkowska, J., “Modifications of the rigid polyurethane-polyisocyanurate foams”, *Journal of Applied Polymer Science*, 100,2020-2029, (2006^b).

Czuprynski, B., Paciorek-Sadowska, J. and Liszkowska, J., “New polyol for production of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams, part 2: preparation of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams with the new polyol”, *Journal of Applied Polymer Science*, 118,2250-2256, (2010^a).

Czuprynski, B., Paciorek-Sadowska, J. and Liszkowska, J., “Properties of rigid polyurethane- polyisocyanurate foams modified with the selected fillers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 115,2460–2469, (2010^b).

Çakmakçı, E. ve Kahraman, M. V., “Poliüretan kimyası son gelişmeler[online]”, (10.10.2014), <http://www.putechmagazine.com/Haber/Poliuretan-Kimyası-Son-Gelişmeler.htm>, (2014).

Çelik, A. ve Atay, H. Y., “Huntit/Hidromanyezit Mineralinin Plastiklerde Ateş Önleyici Olarak Kullanılması ve Boyut Dağılımının Alev Geciktirici Etkisinin İncelenmesi”, *7. Mehmet Kemal Dedeman Araştırma ve Geliştirme Proje Yarışması*, 12 Şubat 2011, İstanbul, (2010).

Değirmenci, B., “Zinc borate as a flame retardant and smoke suppressant agent”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2011).

Dogan, M. ve Unlu, S. M., “Flame retardant effect of boron compounds on red phosphorus containing epoxy resins”, *Polymer Degradation and Stability*, 99,12-17, (2014).

Elastopor H 2011/4: Teknik Bilgi Kartı, Elastogran BASF Group

Erarslan, K. ve Karakoç, F., “Borlu Yakıt Sistemleri-1 Hidrojen Motorları ve Entegre Sistemleri”, *1. Uluslar arası Bor Sempozyumu*, 3-4 Ekim, Kütahya, (2002).

Eti Maden, “Eti maden işletmeleri genel müdürlüğü[online], (10 Şubat 2014), <http://www.etimaden.gov.tr/>.

Eti Maden-1, “Eti maden işletmeleri genel müdürlüğü 2013 yılı faaliyet raporu[online]”, (15 Eylül 2014), http://www.etimaden.gov.tr/d/file/tesekkul_faaliyet_raporu_2013.pdf, (2013).

Etimaden-2, “Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bor Sektör Raporu 2013[online]”, (15 Eylül 2014), <http://www.etimaden.gov.tr/d/file/bor-sektor-raporu-2013-docx.pdf>, (2013).

Fatih, S., Fatih, D., Bilen, M. ve Okur, H., “Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data”, *Korean J. Chem. Eng.*, 23(5),734-738, (2006).

Gao, X., Guo, Y., Tian, Y., Li, S., Zhou, S. and Wang, Z., “Synthesis and characterization of polyurethane/zinc borate nanocomposites”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 384,2-8, (2011).

İbikcan, E. ve Kaynak, C., “Usability of three boron compounds for enhancement of flame retardancy in polyethylene-based cable insulation materials”, *Journal of Fire Sciences*, 32,99-120, (2014).

Karadal, S., “Polimerlerde alev geciktiricilik II [online]”, (11 Mayıs 2014), <http://www.kimyamuhendisi.com/makaleler/958-polimerlerde-alev-geciktiricilik-ii.html>, (2010).

Kaya, M. ve Öz, D., “Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastına Katkı Maddeleri”, *3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, (1999).

Lubczak, J., Łukasiewicz, B. and Mysliwiec, B., “Synthesis and applications of oligoetherols with perhydro-1,3,5-triazine ring and boron”, *Journal of Applied Polymer Science*, 127,2057-2066, (2012).

Manor, O. and Georlette, P., “Flame retardants and the environment”, *Speciality Chemicals*, 25, 36–39, (2005).

Paciorek-Sadowska, J., “Modification of PUR-PIR foams by boroorganic compound prepared on the basis of di(hydroxymethyl)urea”, *J Porous Mater*, 19,161-171, (2012).

Paciorek-Sadowska, J., Czuprynski, B. and Liszkowska, J., “Fire-safe polyurethanes modified with new antipyrène”, *Chemik*, 66(4),297-306, (2012).

Sağbil, S., “Polyester polyoller ve polyester polyol bazlı sistemler[online]”, (15 Mart 2014), <http://www.putechmagazine.com/Haber/Polyester-Polyoller-ve-Polyester-Polyol-Bazli-Sistemler.html>, (2013).

Şahin, Ö. ve Bulutcu, A. N., “Dehydration behaviour of borax pentahydrate to anhydrous borax by multi-stage heating in a fluidized”, *Turk J Chem.*, 26,89-96, (2002).

Şahin, Ö. ve Bulutcu, A. N., “Evaluation of thermal decomposition kinetics of borax pentahydrate using genetic algorithm method by isothermal analysis”, *Turk J Chem.*, 27,197-207, (2003).

Tarakcılar, A. R., “The effects of intumescent flame retardant including ammonium polyphosphate/pentaerythritol and fly ash fillers on the physicochemical properties of rigid polyurethane foams”, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 2095–2102, (2011).

Tuzcu, H., “Isı yalıtımı ve otomotiv endüstrilerinde kullanılan yanmaya dirençli poliüretan esaslı malzemelerin tutuşma ve yanma karakteristiklerinin deneysel incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli*, (2010).

UL 94, Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances, *Underwriters Laboratories Inc.*, Northbrook IL, (2006).

Unlu, S. M., Dogan, S. D. ve Dogan, M., “Comparative study of boron compounds and aluminum trihydroxide as flame retardant additives in epoxy resin”, *Polym. Adv. Technol.*, 25,769-776, (2014).

Url-1 <<http://www.galanthus-tr.com/genel.html>>, 15.02.2014.

Url-2 <http://www.izoankara.com/poliuretan_nedir.html>, 14.02.2014

Url-3 <<http://www.antpanel.com/tr/poliuretan.pdf>>, 25.03.2014.

Url-4 <<http://www.putechmagazine.com/Haber/Poliuretanlarda-Yanmazlik-Ozellikleri-ve-Alev-Geciktiricilik.html>>, 14.08.2014.

Url-5 <http://www.tekpol.com.tr/urunler/kalip_ayiricilar.html>,15.10.2014.

Url-6 <<http://www.decopol.com.tr/sss-8b9/sert-poliuretan-kopuk-nedir>>,15.10.2014.

Url-7 <<http://www.kimteks.com.tr/tr-TR/rigid-sistemleri/934/Page.aspx>>,15.10.2014.

Usta, N., “Investigation of fire behavior of rigid polyurethane foams containing fly ash and intumescent flame retardant by using a cone calorimeter”, *Journal of Applied Polymer Science*, 124,3372–3382, (2012).

Yavuz, C., “2008 yılında bor üzerine yapılan akademik çalışmalar[online]”, (25 Kasım 2014), <http://www.bilsak.org/2009/02/2008-ylnda-bor-uzerine-yapilan-akademik.html>, (2009).

Yenialaca, Ç., “Bor ve kullanım alanları” Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü*, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara, (2009).

Yıldız, B., Seydibeyoğlu, M. Ö. and Güner, F. S., “Polyurethane–zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy”, *Polymer Degradation and Stability*, 94,1072-1075, (2009).

Zarzyka, I., “Effect of the boron presence on the properties of polyurethane foams obtained with hydroxypropyl derivatives of oxamide as the polyol components”, *E-polymers*, 010, (2013^a).

Zarzyka, I., “Effect of borate groups on the properties of rigid polyurethane foams obtained with using hydroxypropyl derivatives of urea”, *Chemistry&Chemical Technology*, 7,147-151, (2013^b).

Zhao, K., Xu, W., Song, L., Wang, B., Feng, H. and Hu, Y., “Synergistic effects between boron phosphate and microencapsulated ammonium polyphosphate in flame-retardant thermoplastic polyurethane composites”, *Polym. Adv. Technol.*, 23,894-900, (2011).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Osman YELER

Doğum Yeri ve Tarihi : Tire / 15.01.1989

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : oyeler@pau.edu.tr

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Makine Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi :

Demiryuguran, F., Usta, N. ve Yeler, O., “Cam elyaf takviyeli rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma davranışının incelenmesi”, Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi, 21, 12-16, (2014).