

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI KATKI MADDELERİNİN POLİÜRETAN MALZEMELERİN
MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Erkin AKDOĞAN**

Anabilim Dalı : Makine Mühendisliği

Programı : Yüksek Lisans

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza TARAKCILAR

TEMMUZ 2011

YÜKSEK LİSANS ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091111007 nolu öğrencisi Erkin Akdoğan tarafından hazırlanan “**FARKLI KATKI MADDELERİNİN POLİÜRETAN MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

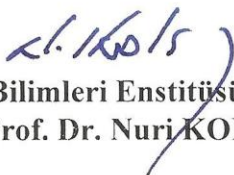
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza TARAKCILAR (PAÜ)

(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Nazım USTA (PAÜ)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ (PAÜ)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03.08.2011... tarih ve 21/25..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Erkin Akdoğan

ÖNSÖZ

Bu konunun belirlenmesinde ve çalışmanın hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza TARAKCILAR'a, mekanik bilgisi konusunda beni yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU'ya, yapmış olduğum yanma deney sonuçlarını kıyaslamada bana yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Nazım USTA'ya, mekanik deneylerin uygulanması konusunda bana destek veren Yrd. Doç. Dr. Gürkan ALTAN'a, çalışmalarımda yardımcı olan Araş. Gör. Recep YURTSEVEN'e ve Araş Gör. Halil TUZCU'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 108T246 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmesinden dolayı TÜBİTAK'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak bana hep moral ve güç veren, maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme sonsuz sabırlarından dolayı teşekkür ediyorum.

Temmuz 2011

Erkin Akdoğan
(Araştırma Görevlisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Poliüretan Malzemeler	2
1.2.1 Poliüretan malzemelerin tanımı	2
1.2.2 Poliüretan malzemelerin bileşenleri.....	3
1.2.3 Poliüretan malzemelerin gelişim süreci	4
1.2.4 Poliüretan malzeme çeşitleri	6
1.2.4.1 Sert poliüretan köpük malzemeler	6
1.2.4.2 Yarı sert poliüretan köpük malzemeler	8
1.2.4.3 Esnek poliüretan köpük malzemeler	8
1.2.4.4 RIM poliüretan malzemeler	9
1.2.4.5 Termoplastik elastomer poliüretan malzemeler	9
1.2.5 Poliüretan malzemelerin üretim metotları.....	10
1.2.5.1 Poliüretan köpüğün pres altında kalıp içerisinde üretimi	11
1.2.5.2 Sürekli ve süreksiz köpük levha üretimi	12
1.2.5.3 Poliüretan sandviç panel üretimi	14
1.2.5.4 Esnek poliüretan köpük üretimi	15
1.2.5.5 RIM parça üretimi	15
1.2.5.6 Termoplastik poliüretan malzeme üretimi	16
1.2.6 Poliüretan malzemelerin üretim makineleri	17
1.2.6.1 Alçak basınçlı köpük döküm makinesi	17
1.2.6.2 Yüksek basınçlı köpük döküm makinesi	18
1.2.6.3 Plastik enjeksiyon makinesi	18
1.2.7 Kalıp ayırıcılar	19
1.2.7.1 Solvent esaslı kalıp ayırıcılar	20
1.2.7.2 Poliöl sistem içi kalıp ayırıcılar	20
1.2.7.3 Su esaslı kalıp ayırıcı	20
1.2.7.4 Yüksek katılı kalıp ayırıcılar	20
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	21
2.1 Giriş.....	21
2.2 Poliüretan Köpük Malzemeler	21
2.2.1 Sert poliüretan köpük malzemeler	21
2.2.2 Esnek poliüretan köpük malzemeler	27
3. DENEY SİSTEMLERİ VE TEKNİKLERİ	29
3.1 Üretimde Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemleri	29
3.1.1 Mekanik karıştırıcı kullanılarak elde yapılan üretim	34
3.1.2 Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılan üretim	38
3.2 Yapısal, Mekanik ve Termal Özelliklerin Tespiti ve Test Yöntemleri	41
3.2.1 Yoğunluk tespiti.....	41

3.2.2 Hücre yapısı	42
3.2.3 Basma deneyi ve mekanik özelliklerin tespiti.....	45
3.2.4 Yükselme miktarı	52
3.2.5 Isı iletim katsayısının tespiti	53
3.2.6 Termogravimetrik analiz (TGA).....	55
3.2.7 UL 94 yanma deneyi	57
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR.....	60
4.1 Giriş.....	60
4.2 Sert Poliüretan Köpük Malzemeler	60
4.2.1 Sert poliüretan köpük hammaddeleri	60
4.2.2 KAG sisteminde APP'ın PER'e göre oranının belirlenmesi	61
4.2.3 UK ve KAG ilaveli PUR malzemelerin yükselme miktarları.....	64
4.2.4 Köpük enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılan üretim.....	66
4.2.4.1 Köpük enjeksiyon makinesi ile farklı oranlarda KAG ilaveli PUR	67
4.2.4.2 Köpük enjeksiyon makinesi ile farklı oranlarda UK (kaba) ilaveli PUR	71
4.2.4.3 Köpük enjeksiyon makinesi ile farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR	73
4.2.4.4 Köpük enjeksiyon makinesinde KAG sistemi ile birlikte UK (ince) ilaveli PUR	75
4.2.5 Mekanik karıştırıcı kullanılarak üretim.....	79
4.2.5.1 Mekanik karıştırıcı ile farklı oranlarda KAG ilaveli PUR	80
4.2.5.2 Mekanik karıştırıcı ile farklı oranlarda KAG ilaveli yüksek yoğunluklu PUR	83
4.2.5.3 Mekanik karıştırıcı ile farklı oranlarda UK ilaveli düşük yoğunluklu PUR	85
4.2.5.4 Mekanik karıştırıcı ile farklı oranlarda UK ve %10 oranında KAG ilaveli PUR	90
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	93
KAYNAKLAR	95

KISALTMALAR

APP	: Amonyum polifosfat
ASTM	: Amerikan test ve malzeme topluluğu
ATH	: Alümina trihidrat
CA	: Selüloz asetat
CFC	: Kloroflorokarbon
CMC	: Karboksimetil selüloz
CS	: Basma dayanımı (Compressive stress)
CS1	: Selüloz sülfat
DBDPE	: Dekabromine difenil etan
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DTG	: Diferansiyel termal ağırlık
EG	: Genleştirilebilir grafit
EN	: Avrupa normu
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopi
HBP	: Hiper dallanmış polimer
HCFC	: Hidrokloroflorokarbon
HDI	: Hekza metilen diizosiyanat
HGM	: İçi boş cam mikro kürecikleri
KAG	: Kabaran alev geciktirici
MDI	: Difenil metan diizosiyanat
NCO	: Azot-karbon-oksijen fonksiyonel grubu
OH	: Hidroksil molekülü
omMMT	: Organik modifiye edilmiş montmorillonit
ONC	: Organik modifiye edilmiş nano kil
PBP	: Petrol bazlı poliöl
PER	: Pentaeritritol
PET	: Polietilen tereftalat
PMMA	: Polimetil metakrilat
PMDI	: Polimerik metan diizosiyanat
PU	: Poliüretan
PUF	: Esnek poliüretan
PUI	: Integral poliüretan
PUR	: Sert poliüretan
PVC	: Polivinil klorür
RIM	: Reaksiyon enjeksiyon kalıplama
R-RIM	: Takviyeli reaksiyon enjeksiyon kalıplama
SBP	: Soya bazlı poliöl
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
S-RIM	: Yapısal reaksiyon enjeksiyon kalıplama
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
TCPP	: Trikloroizopropil fosfat
TDI	: Toulen diizosiyanat
TG	: Termal ağırlık

TGA	: Termogravimetrik analiz
TMA	: Termomekanik analiz
TMSC	: Trimetilsilil selüloz
TPP	: Trifenil fosfat
TPU	: Termoplastik poliüretan
TSE	: Türk standartları enstitüsü
UK	: Uçucu kül
UL	: Underwriter laboratuvarı
WSi	: Silikon wisker

TABLO LİSTESİ

Tablolar

3.1 : Aynı miktarda ve oranda katkı veya dolgu maddesi eklenmiş PUR hammadde miktarları	33
3.2 : PUR için basma dayanım değerleri ve seviyeleri	46
4.1 : PUR hammaddelerinin özellikleri	60

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

1.1 : Poliüretan malzemelerin kimyasal yapısı	2
1.2 : Farklı yapı malzemelerinin aynı yalıtım özelliği için kalınlıkları	7
1.3 : PUR malzemenin (a) makro ölçekte yapısı ve (b) mikro hücre yapısı.....	7
1.4 : Yarı sert (integral) poliüretan malzeme uygulamaları.....	8
1.5 : Esnek poliüretan köpük (cold cure) uygulamaları.....	9
1.6 : RIM poliüretan malzeme uygulamaları	9
1.7 : Elastomer poliüretan malzeme uygulamaları (a) kalıp yayı, (b) tekerlek, (c) merdane kaplaması ve (d) yıldız kaplin.....	10
1.8 : Poliüretan köpükte meydana gelen değişim evreleri	11
1.9 : Poliüretan köpüğün kalıp içerisinde pres altında üretimi	12
1.10 : PUR malzemenin sürekli üretim hattı.....	12
1.11 : PUR malzemenin sürekli esnek laminatöre dökümü.....	13
1.12 : Kompozit film arasında üretilmiş PUR köpük bloklar	13
1.13 : Süreksiz PUR malzemesi üretim işlemi ve blok malzeme	13
1.14 : Süreksiz PUR malzemesi üretim hattı	14
1.15 : Poliüretan sandviç panel üretimi	14
1.16 : Poliüretan sandviç panel	14
1.17 : (a) Esnek PU köpük üretim hattı ve (b) esnek köpük blokları	15
1.18 : HanWei Machinery firmasının üretmiş olduğu (a) esnek köpük kesme tezgahı ve (b) kesilmiş şekilli parçalar.....	15
1.19 : RIM parçanın kalıba enjeksiyonunun şematik gösterimi	16
1.20 : (a) Dış gövde parçaları için R-RIM presi ve (b) çamurluk üretimi için S-RIM presi.....	16
1.21 : TPU granül hammadde	16
1.22 : (a) Vidalı tip ve (b) pistonlu tip plastik enjeksiyon makinesinin şematik gösterimi.....	17
1.23 : (a) Alçak basınçlı döküm makinesi, (b) karıştırıcı kafa ve (c) karıştırıcı uç.....	18
1.24 : (a) Yüksek basınçlı döküm makinesi ve (b) karıştırıcı kafa.....	18
1.25 : Plastik enjeksiyon makineleri (a) yatay tip ve (b) dikey tip	19
3.1 : Poliüretan köpük malzeme döküm kalıplarının katı modellemesi	30
3.2 : AA5083 alüminyum alaşımından üretilmiş kalıp.....	31
3.3 : Kalıp hava çıkış delikleri	31
3.4 : Kalıp sıcaklığından olumsuz etkilenen malzemeler	32
3.5 : Katkı ve dolgu maddelerinin fırında kurutulması.....	32
3.6 : Bünyesinde su bulduran katkı malzemesinin yapıyı ve yüzeyleri bozması	32
3.7 : Şartlandırıcı ünitesi ve üretilen malzemelerin şartlandırıcıya yerleştirilmesi.....	33
3.8 : Şartlandırıcı ünitesi koşulları	33
3.9 : Mekanik karıştırıcı ile elde üretim yönteminde kullanılan ekipmanlar.....	34

3.10 : Piston-silindir sisteminin şematik gösterimi.....	35
3.11 : Piston-silindir sisteminin çalışma prensibi	35
3.12 : Kalıba kalıp ayırıcı sürülmesi	36
3.13 : Poliöl ile katkı maddesinin homojenize edilmesi	36
3.14 : PUR hammaddelerinin terazide tartılması (a) poliöl ve (b) izosiyanat	36
3.15 : Piston silindir sisteminin mekanik karıştırıcı altına yerleştirilmesi.....	37
3.16 : PUR karışımın piston silindir sistemi ile kalıba enjekte edilmesi	37
3.17 : (a) Kalıbın presten alınması, (b) malzemedden çapakların alınması, (c) üretilen malzemenin kodunun yazılması ve (d) kütesinin tartılması.	38
3.18 : Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi	38
3.19 : Tanklara poliöl ve izosiyanat eklenmesi.....	39
3.20 : Poliöl ve izosiyanat pompa hızlarının ve döküm sürelerinin ayarlanması	40
3.21 : Karıştırıcı kafa ucunun dış haznesinin ve karıştırıcı ucunun sökülmesi... 40	40
3.22 : Dozajlama işleminde döküm alıp tartılması (a) poliöl ve (b) izosiyanat.. 40	40
3.23 : Hazırlanan kalıbın karıştırıcı kafa altına yerleştirilmesi ve döküm işlemi	41
3.24 : (a) Numune boyut ölçümü ve (b) hassas terazide tartılması.....	42
3.25 : PUR malzemenin yüzeyinin (a) kesimi ve (b) boyanması	43
3.26 : (a) Nikon SMZ1500 mikroskop ve (b) poliüretan malzemenin hücre yapısının mikroskopta incelenmesi	43
3.27 : PUR'ın hücre yapısı (a) serbest yükselmiş ve (b) kalıpta genişletilmiş.. 44	44
3.28 : Instron 8801 üniversal çekme cihazı	45
3.29 : Basma numunelerinin testerede kesilip hazırlanması.....	46
3.30 : Basma çenesinin katı modeli	47
3.31 : Basma çeneleri.....	47
3.32 : Basma çenelerine numune yerleştirilmesi	49
3.33 : %10 deformasyondan önce akma göstermeyen PUR malzemenin kuvvet-deformasyon grafiği	49
3.34 : %10 deformasyondan önce akma gösteren PUR malzemenin kuvvet- deformasyon grafiği	50
3.35 : Basma gerilmesi-deformasyon grafiğinde lineer şekil değişimi gösteren elastik bölge	51
3.36 : Lazer ile yükseklik ölçüm sistemi	52
3.37 : Poliüretan malzemenin lazer altında genişmesi.....	52
3.38 : PUR malzemenin zamana bağlı yükselme miktarı eğrisi	53
3.39 : Kyoto Electronics QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı	53
3.40 : (a) Alüminyum blok ve (b) referans plakası.....	54
3.41 : Isı iletim katsayısı ölçümü	55
3.42 : Perkin Elmer TGA cihazı	55
3.43 : Ham PUR malzemenin (a) TG ve (b) DTG eğrileri	56
3.44 : TGA ısıtma hücresine numune konulması	57
3.45 : UL 94 yanma deney kabini.....	57
3.46 : (a) UL 94 yanma test düzeneği ve (b) numunenin deneye hazırlanması.. 58	58
3.47 : UL 94 yatay yanma testi	58
4.1 : PUR malzemeye %10 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin yoğunlukları	61
4.2 : PUR malzemeye %10 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin UL94 yatay yanma görüntüleri	62

4.3 : PUR malzemeye %10 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin basma dayanımları	62
4.4 : PUR malzemeye %10 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin ısı iletim katsayıları	63
4.5 : PUR malzemeye %7,5 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin yükselme miktarları.....	63
4.6 : KAG ilaveli PUR'ın yükselme miktarları	64
4.7 : KAG ilaveli PUR'ın yükselme miktarları ve süreleri.....	65
4.8 : UK ilaveli PUR'ın yükselme miktarları	65
4.9 : UK ilaveli PUR'ın yükselme miktarları ve süreleri	66
4.10 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın yoğunlukları	67
4.11 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın hücre boyutları	67
4.12 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın hücre yapıları (a) %0, (b) %2,5, (c) %5 ve (d) %7,5	68
4.13 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın basma dayanımları	69
4.14 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları	69
4.15 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın (a) TG ve (b) DTG eğrileri.....	70
4.16 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın UL 94 yatay yanma görüntüleri	71
4.17 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (kaba) ilaveli PUR'ın yoğunlukları	71
4.18 : Kaba külün poliüretan matris içerisinde dağılımı.....	72
4.19 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (kaba) ilaveli PUR'ın basma dayanımları	72
4.20 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (kaba) ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları	73
4.21 : UK'ün 25 µm altı elek ile elenmesi.....	73
4.22 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (ince) ilaveli PUR'ın yoğunlukları	74
4.23 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (ince) ilaveli PUR'ın basma dayanımları	74
4.24 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (ince) ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları	75
4.25 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın yoğunlukları	76
4.26 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın hücre boyutları	76
4.27 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın hücre yapıları (a) %0, (b) %5 UK, (c) %5 KAG ve (d) %5 UK ile %5 KAG.....	77
4.28 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın basma dayanımları	78
4.29 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları	78

4.30 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın (a) TG ve (b) DTG eğrileri.....	79
4.31 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın yoğunlukları	80
4.32 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın basma dayanımları	81
4.33 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları	81
4.34 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın (a) TG ve (b) DTG eğrileri.....	82
4.35 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın UL 94 yatay yanma görüntüleri	83
4.36 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR (65 kg/m ³)'in yoğunlukları.....	83
4.37 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR (65 kg/m ³)'in basma dayanımları.....	84
4.38 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR (65 kg/m ³)'in ısı iletim katsayıları	85
4.39 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR (65 kg/m ³)'in UL 94 yatay yanma görüntüleri.....	85
4.40 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m ³)'in yoğunlukları.....	86
4.41 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m ³)'in hücre boyutları.....	86
4.42 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m ³)'in hücre yapıları (a) %0, (b) %5 UK, (c) %7,5 UK (d) %10 UK (e) %12,5 UK ve (f) % 15 UK	87
4.43 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m ³)'in basma dayanımları.....	88
4.44 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m ³)'in ısı iletim katsayıları	88
4.45 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m ³)'in (a) TG ve (b) DTG eğrileri	89
4.46 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m ³)'in UL 94 yatay yanma görüntüleri.....	90
4.47 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın yoğunlukları	90
4.48 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın basma dayanımları	91
4.49 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları	92
4.50 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın UL 94 yatay yanma görüntüleri	92

SEMBOL LİSTESİ

a	Genişlik (mm)
A	Yüzey alanı (mm ²)
b	Derinlik (mm)
c	Yükseklik (mm)
c ₀	Numunenin ölçülen ilk yüksekliği (mm)
d	Ortalama hücre boyutu (μm)
E _b	Basmada elastisite modülü (kPa)
F _e	Normal elastik bölgenin sonundaki kuvvet (kN)
F _x	Kuvvet (kN)
L _b	Uçtan 25 mm uzunluktan sonraki yanmada alınan mesafe (mm)
m	Kütle (g)
n	Referans çizgisi ile kesişen hücre sayısı
t	Ortalama kiriş uzunluğu (μm)
t _b	Uçtan 25 mm uzunluktan sonraki yanmada geçen süre (min)
v	Yanma hızı (mm/min)
V	Hacim (m ³)
x	Referans çizgisinin uzunluğu (μm)
X _m	Ulaşılan en büyük kuvvete karşılık gelen boydaki değişim (mm)
X _e	Normal elastik bölgenin sonundaki boyut değişimi (mm)
ε _m	Bağıl deformasyon (mm/mm)·100
λ	Ortalama ısı iletim katsayısı (mW/m·K)
ρ	Yoğunluk (kg/m ³)
σ _e	Normal elastik bölgenin sonundaki dayanım değeri (kPa)
σ _x	Basma dayanımı (kPa)

ÖZET

FARKLI KATKI MADDELERİNİN POLİÜRETAN MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Esnek köpük, sert köpük, sert termoset plastik poliüretan ve termoplastik poliüretan elastomerler gibi farklı çeşitleri bulunan poliüretan malzemeler hafiflik, dayanıklılık, ısı ve elektrik yalıtımı, emniyet, tasarım kolaylığı, üretim kolaylığı, çarpışmalarda sönümlenme kabiliyeti ve korozyona dayanıklılığı gibi birçok avantajlarından dolayı farklı endüstrilerde tercih edilmektedir. Bununla birlikte, poliüretan malzemeler kolay tutuşabilir ve yanabilirler. Bu yüzden poliüretan malzemelerin yanma dirençlerinin iyileştirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda, yanmaya dirençli poliüretan malzeme üretmek için farklı alev geciktirici maddeler, kabartma ajanları ve dolgu maddeleri kullanılmıştır. Bu aşamada, alev geciktiricilerin, kabartma ajanlarının ve dolgu maddelerinin poliüretan ham maddeleri ile uyumu ve poliüretan malzemelerin mekanik özelliklerine olumsuz etkileri dikkate alınmalıdır.

Bu tezde, yalıtım ve otomotiv endüstrilerinde kullanılan sert poliüretan köpükler incelemeye alınmıştır. Bu kapsamda, yanma direncini iyileştirebilen farklı alev geciktiriciler ve dolgu maddeleri sert poliüretan köpük üretiminde kullanılmıştır. Bu alev geciktiricilerin ve dolgu maddelerinin sert poliüretan köpüklerin mekanik ve ısı özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Poliüretan, dolgu maddesi, katkı maddesi, mekanik özellikler, basma dayanımı, yoğunluk, ısı iletim katsayısı, termal özellikler

SUMMARY

EFFECTS OF DIFFERENT ADDITIVES ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE MATERIALS

Polyurethane materials such as flexible foams, rigid foams, hard thermoset plastic polyurethanes and thermoplastic polyurethane elastomers are preferred in many industries due to many advantages such as lightweight, strong, durable, thermal and electrical insulating, safety, design flexibility, easy production, energy-absorbing in crash situations, and corrosion resistance etc. However the polyurethane materials can easily ignite and burn. Therefore, many studies have been performed for enhancing the fire resistive of them. In these studies, different flame retardant materials, blowing agents and fillers have been used to produce fire resistive polyurethane materials. In this stage, care should be taken regarding the compatibilities of flame retardants, blowing agents and fillers with the raw materials of polyurethane and negative effects on the mechanical properties.

In this thesis, rigid polyurethane foams used in insulation and automotive industries were under consideration. In this concept, different flame retardants and fillers which can enhance the fire behaviour of the foams were used in the production of rigid polyurethane foams. The effects of the flame retardants and filler materials on mechanical, physical and thermal properties of rigid polyurethane foams were investigated.

Keywords: Polyurethane, filler, additive, mechanical properties, compressive strength, density, coefficient of thermal conductivity, thermal properties

1. GİRİŞ

Poliüretan malzemelerin çok farklı kalite ve özellikte üretilebiliyor olması bunların kullanımını da sürekli olarak yaygınlaştırmaktadır. Bununla birlikte kullanım yerine göre özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi de önemli bir konudur. Poliüretan malzemeler plastik esastır. Dolayısıyla bu malzemeler yanmaya karşı dirençlerinin zayıf olmasının yanı sıra ısıya maruz kaldıklarında bozulmaktadır. Bu yüzden bu özelliklerini geliştirici çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Dolgu maddeleri eklenerek, poliüretan malzemelerin termal ve mekanik özelliklerine katkıda bulunulabileceği gibi, pahalı olan hammadde sarfiyatı azaltılarak daha ekonomik ürün üretimi sağlanabilmektedir. Poliüretan malzemelerde özelliğın biri iyileştirilirken, diğerk özellikleri bundan olumsuz etkilenebilmektedir. Bu nedenle katkı maddelerinin ve dolgu maddelerinin poliüretan malzemenin mekanik, termal ve yapısal özelliklerine etkisinin incelenmesi ve yorumlanması büyük önem kazanmaktadır. Dolgu maddesi olarak poliüretan malzemenin mekanik özelliklerini bozmayacak, bunun yanında iyileştirebilecek, hatta maliyetini düşürebilecek dolgu ve katkı maddelerinin poliüretan endüstrisine sağlayacağı fayda tezin önemini ortaya koymaktadır.

Ayrıca katkı maddeleri ve dolgu maddelerinin kimyasal yapısının yanında partikül boyutunun da poliüretan malzemenin mekanik ve termal özellikleri üzerine etkileri bulunmaktadır. Bu etkilerin araştırılması ve ortaya konulması uygulama açısından oldukça önemlidir.

Özellikle poliüretan malzemelerde yanma geciktirme amacıyla kullanılan katkı maddelerinin, yanma geciktirmeye etkilerinin yanında mekanik özelliklerinde nasıl bir değışikliğe sebep olduğunun belirlenmesi de güncel çalışma konularıdır.

1.1 Tezin Amacı

Bu tezde, poliüretan malzemelere farklı katkı maddeleri ve dolgu maddeleri eklenerek deneyleri yapılp, poliüretan malzemenin mekanik, fiziksel ve termal

özellikleri üzerine etkileri belirlenerek ekonomik ve faydalı olanlar üreticilere önerilecektir. Böylece, büyük oranda dışa bağımlı olduğumuz poliüretan ve katkı malzemeleri sektörüne fayda sağlaması amaçlanmaktadır.

1.2 Poliüretan Malzemeler

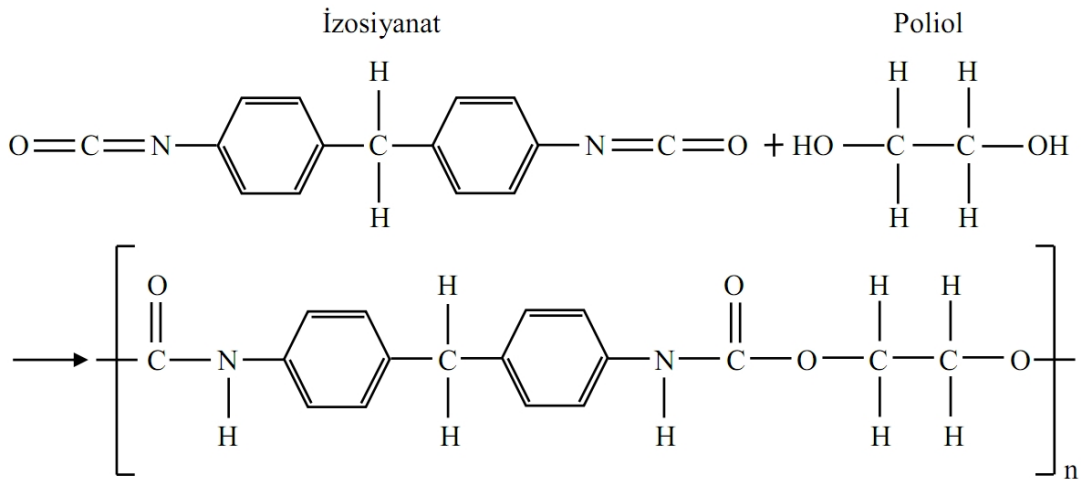
Poliüretan malzemeler, poliöl sistemi ile ona uygun izosiyanatın belirli oranlarda karışımı ile oluşmaktadır. Bu karışımın türlü katkı maddeleri ve dolgu maddeleri takviyesi ile bir kompozit yapı elde edilmektedir. Katkı maddeleri ve dolgu maddeleri ile kompozit yapının mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir.

Poliüretan malzemelerin farklı yoğunluklarda üretilebiliyor olması, istenilen kullanım yerine göre kolayca üretilebilmesi, tasarım açısından ergonomik ürünlerin elde edilebilirliği ve daha hafif tasarımlar üretilebilirliği poliüretan malzemeler için tercih sebebi olmaktadır.

1.2.1 Poliüretan malzemelerin tanımı

Poliüretan, hidroksil (OH) sonlu poliöl ile izosiyanat (NCO) sonlu izosiyanatın reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Her iki bileşen uygun katalizörler eşliğinde karıştırıldığında, ekzotermik reaksiyon ile katı hale geçmektedir.

Poliüretan malzemeler plastik malzemelerin bir alt grubudur ve kendi içinde de çok farklı özelliklerde üretilebilmektedir. Şekil 1.1'de poliüretan malzemelerin kimyasal yapısı verilmektedir.



Şekil 1.1 : Poliüretan malzemelerin kimyasal yapısı (Url-3)

Poliüretan malzemeler; yüksek esnek elastik köpüklerde, rijit köpük yalıtım panellerinde, mikrohüresel köpük contalar ve keçelerde, dayanıklı elastomerik jantlar ve tekerlerde, otomotiv suspansiyon burçlarında, otomotiv gövdelerinde yalıtımda, elektriksel kaplama bileşimlerinde, yüksek performanslı yapıştırıcılar ve dolgularda, tekstil tayt fiberlerinde, contalarda, medikal ürünlerde, halı altlıklarında ve elektronik enstrümanlardaki plastiklerde geniş bir kullanım alanına sahip olmaktadır.

1.2.2 Poliüretan malzemelerin bileşenleri

İzosiyanatlar, NCO yüzde içeriğine ve fonksiyonuna ya da bir moleküldeki NCO sayısına bakılarak adlandırılmaktadır. NCO sayıları izosiyanatların ayırt edici bir özelliği olmaktadır. İzosiyanatlar alifatik ve aromatik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Alifatik izosiyanatta NCO grubu, bir karbon zincirine ve hidrojen atomlarına bağlanmaktadır. Alifatik izosiyanatlara örnek olarak hekza metilen diizosiyanat (HDI) verilebilmektedir. Aromatik izosiyanatta ise NCO grubu özel altı karbonluk bir halkaya bağlanmaktadır. En çok bilinen iki aromatik izosiyanat; difenil metan diizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanattır (TDI) (Url-1).

Polioller, kimyasal bileşenlerine ayrıldığı zaman ortaya çıkan ürünler propilen ve etilendir. Bu ürünler polioller üretiminde kullanılmaktadır. Polioller, serbest OH⁻ (hidroksil) sayısı ya da molekül ağırlıklarına göre tanımlanmaktadır. Poliollerde hidroksil (OH⁻) sayısı molekül ağırlığı ile ters orantılı olmaktadır. Polioller polieter ve poliester olmak üzere iki çeşittir ve günümüzde kullanılan poliollerin %80-90'ını polieter polioller oluşturmaktadır (Url-1).

Katalizörler (reaksiyon yapıcılar), katılma reaksiyonlarını hızlandıran ve çeşitli yan reaksiyonları kontrol eden katalistlerdir. Örnek olarak organotinler, tersiyer aminler verilebilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı çok fonksiyonlu bileşikler, reaktif ve zincir yapıcı katkılar olarak da adlandırılmaktadır (Url-1).

Kabartıcılar, su veya karboksilik asitlerin izosiyantla katılma reaksiyonu vererek CO₂ gazı oluşumu ile kabarmayı sağlamaktadır. Fiziksel kabartma ajanları düşük kaynama sıcaklıklarına sahip olup, reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı sayesinde buharlaşmaktadır. Kapalı hücre yapısına sahip poliüretanlarda büyük bir kısmı hücre içerisine hapis olmaktadır. Böylece ısı ve ses yalıtımı sağlanmaktadır. Kabartıcı ajanlar ya polioller içerisine karıştırılarak ya da haricen karışıma ilave edilerek

kullanılmaktadır. Bazı kabartıcılar; HCFC 141B, Metilenklorit, n-pentan, siklopentan, CO₂, CFC FREON-11, CH₂Cl₂ (Url-1).

Bağ yapıcı, zincir uzatıcı ajanlar, çoğu poliüretan formülasyonunda düşük molekül ağırlığındaki polifonksiyonel alifatik (açık zincirli organik madde) yada aromatik alkoller ve aminler, zincir uzatıcı ya da bağ yapıcı katkı olarak kullanılmaktadır. Bu katkılar, izosiyanat reaksiyonu sonunda çıkan ürünün sertlik ve yumuşaklık karakterinin tayin edilmesinde etkin görev almaktadır. Hidroksil gurubu barındıran yapılar, amin içeren gruplar bu katkılara örnek olarak verilebilmektedir (Url-1).

Yanma geciktiriciler, yanmayı önlemek ve geciktirmek için kullanılan katkılardır. Alev geciktirici özelliğe sahip fosfor, halojen ve nitrojen içeren kimyasal yapılar ve inorganik dolgu maddeleridir. Özellikle inşaat sektöründe kullanılmaktadırlar. Yanma geciktirici katkılar, aynı zamanda köpük hücre yapısının homojenliğini sağlamakta, polimer iskeletini güçlendirmekte ve mekanik özellikleri iyileştirmektedir.

Köpük stabilizatörleri, hammaddenin yüzey geriliminin düşürülmesine yardımcı olmaktadır. Bu katkılar reaksiyonun termodinamik açıdan kararsız olmasını sağlayarak, yüzey sertleşene kadar reaksiyonun oluşmasını ve köpüğün yükselmesini sağlamaktadır. Oluşan köpüğün hücre ölçülerini ayarlar, homojen köpük yapısı sağlar ve polimer matris kürleşene kadar oluşan hücreleri stabilize etmektedir. Ürünün kararlılığından, oluşan köpük yapısının, hücre boyutları ve fiziksel test değerlerine kadar pek çok özelliğin belirlenmesine katkı sağlar. Kimyasal olarak bu ürünler silikon olarak adlandırılmaktadır (Url-1).

Özel uygulamalar için diğer önemli katkılar, UV stabilizatörler, antioksidanlar, hidroliz stabilizatörler, oksidasyon inhibitörleri ve renklendiricilerdir.

1.2.3 Poliüretan malzemelerin gelişim süreci

Poliüretan, kauçuk yerine kullanılmak üzere yeni bir ürün bulma çalışmaları yapan ünlü bilim adamı Prof. Otto Bayer tarafından 2. Dünya Savaşının ilk yıllarında üretildi. Laboratuvar çalışmalarının hemen ardından savaş boyunca birçok uygulama alanında kullanılmaya başlandı. 1950'lerde esnek sünger endüstrisinde, sonraki yıllarda ucuz maliyetli poliollerin bulunması ile birlikte otomotiv endüstrisinde büyük çapta tüketim alanı buldu. O yıllardan bu yana bilim adamlarınca sürekli geliştirilen poliüretan formülasyonları sayesinde artık günlük yaşantımızın her

evresinde poliüretan içeren bir ürün yer almaktadır. Poliüretan tüketimi dünyada her yıl yaklaşık %5 civarında artmaktadır. Bu oran gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan Türkiye’de %7-8’e ulaşmaktadır (Url-2).

İlk olarak ticari polieter polioller (poli(tetrametilen eter) glikol), DuPont firması tarafından 1956 yılında tetrahidrofuranı polimerize ederek bulunmuştur. Daha düşük maliyetli polialkilen glikoller 1957 yılında BASF ve Dow firmaları tarafından bulunmuştur. Polieter polioller düşük maliyet, kullanım kolaylığı ve daha iyi hidrolitik kararlılık gibi teknik ve ticari avantajları sunmaktadır. Böylece polieter polioller, poliüretan malzemelerin üretiminde poliester poliollerin yerini hızlıca almaktadır. Union Carbide ve Mobay Şirketleri de bir Amerikan Monsanto/Bayer ortak girişimi olarak diğer poliüretan öncülerindedir. 1960 yılında 45000 m³’ün üzerinde esnek poliüretan köpük üretilmiştir. On yıl kadar bir ilerlemeden sonra klorofloroalken kabartma ajanlarının, ucuz polieter poliollerin ve metilen difenil diizosiyanatların (MDI) kullanımı ve gelişmesi ile birlikte poliüretan rijit köpüklerin yüksek performanslı yalıtım malzemeleri olarak kullanımı ortaya çıkmıştır (Url-3).

Polimerik MDI (PMDI) bazlı rijit poliüretan köpükler, TDI bazlı rijit poliüretan köpüklere göre daha iyi termal kararlılık ve yanma dayanımı göstermektedir. 1960’larda otomotiv iç güvenlik elemanlarında parça olarak ve kapı panellerinde dolgu malzemesi olarak termoplastik yüzeyli yarı rijit köpükler kullanılmaya başlanmıştır. 1967’de üretan ile modifiye edilmiş poliizosiyanurat rijit köpükler ortaya çıkmıştır. Bu malzemeler düşük yoğunluklu yalıtım malzemelerine kıyasla daha iyi termal kararlılık ve yanma dayanımı sunmaktadır (Url-3).

1969 yılında Bayer, Düsseldorf, Almanya’da plastik malzemedan araba ortaya koydu. Bu arabanın parçaları RIM (Reaction Injection Molding) adı verilen yeni bir proses ile üretildi. RIM teknolojisi, yüksek basınçlı sıvıların çarpışması ve beraberinde reaksiyon karışımının kalıp boşluğuna hızlı akışını kullanmaktadır. Otomotiv kaportaları ve gövde panelleri gibi büyük parçalar bu şekilde kalıplanabilmektedir. Poliüretan RIM tekniği birkaç farklı ürün ve üretim yöntemi ortaya çıkarmıştır. Diamin zincir uzatıcılar ve trimerizasyon teknolojisi kullanımı ile poli(üretan üre), poli(izosiyanurat) ve poliüre RIM malzeme üretimi gerçekleşti. Öğütülmüş cam, mika ve mineral fiberler gibi dolgu malzemelerinin eklenmesi ile R-RIM (Reinforced RIM) üretimi yapılmakta bu eğilme modülünü ve termal kararlılığının geliştirilmesini sağlamaktadır. Bu teknoloji ile Amerika’da Pontiac

Fierro'nun ilk plastik otomobil karoseri üretimi sağlanmıştır. RIM kalıp boşluğuna cam matrisi yerleştirilmesi ile eğilme modülünde daha ileri gelişme saptanmaktadır. Bu üretim yöntemi ise S-RIM (Structural RIM) olarak bilinmektedir (Url-3).

1980'lerin başlarında su ile kabartılmış (water blown) mikro hücresel esnek köpükler, panel ve radyal hava süzgeci olarak otomotiv endüstrisinde kullanılmıştır. Ondan beri artan enerji fiyatları ve PVC plastisol'u otomotiv uygulamalarından çıkarmak için su ile kabartılmış mikro hücresel esnek köpüklerin piyasa payı epey artmıştır. Pahalı ham malzemeler bazı uygulamalarda, metal tapalarda ve filtre yuvalarında önemli ölçüde kütlece azalan materyallerin yerini almaktadır. Yüksek oranda dolgulu poliüretan elastomerler ve çok yakın geçmişteki dolgusuz poliüretan köpükler şu anda yüksek sıcaklıklı yağ filtresi uygulamalarında kullanılmaktadır (Url-3).

1.2.4 Poliüretan malzeme çeşitleri

Poliüretan malzemeler; fiziksel özellikleri, üretim metotları ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar sert (rijit) poliüretan (PUR) köpük malzemeler, esnek (flexible) poliüretan (PUF) köpük malzemeler, integral (yarı sert) poliüretan (PUI) malzemeler, RIM poliüretan malzemeler ve termoplastik poliüretan (TPU) malzemeler olmak üzere beşe ayrılmaktadır.

1.2.4.1 Sert poliüretan köpük malzemeler

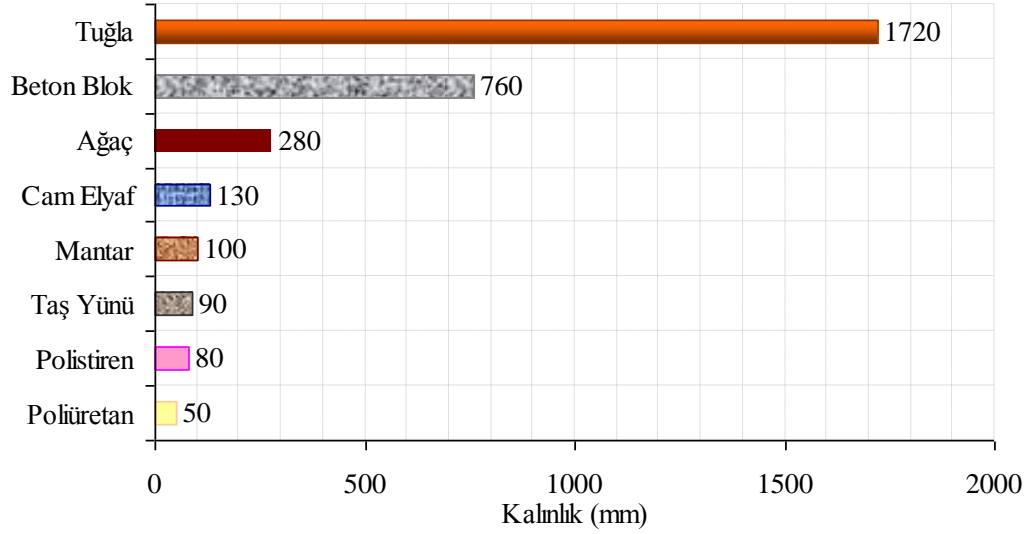
Sert (rijit) köpük sistemleri, esas itibariyle yalıtım amacına yönelik olarak üretilen sistemlerdir. Poliöl sistem ve polimerik izosiyanat (PMDI) karışımı, bir kabartıcı yardımıyla genişleterek sert bir köpük oluşturur.

Polieter poliöl bazlı sert poliüretan köpükler, güçlü hidroliz dayanımları olup ve formülasyonuna eklenecek katkı maddeleri ile uyumluluk göstermektedir. Bununla birlikte yanma dayanımları ve mekanik özellikleri düşüktür.

Polyester poliöl bazlı sert poliüretan köpükler çok daha iyi yanmazlık ve termal stabilite sağlamaktadır. Tozuma oranları düşük olup, kırılğan bir yapıya sahip değildir.

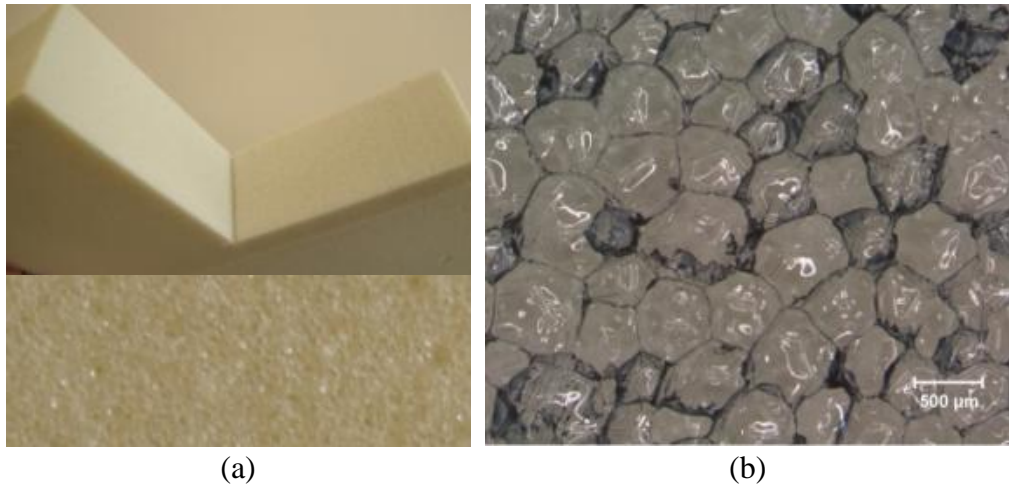
Oluşan köpük hücrelerinin %90-92'si kapalı olduğu ve sert bir yapı verdikleri için bu köpüklere sert (rijit) köpükler denir. Bu malzemeler iyi bir ısı tutucudur. Şekil 1.2'de farklı yapı malzemelerinin aynı yalıtımı sağlaması için kalınlıkları verilmektedir.

Buradan da görülmektedir ki sert poliüretan köpük malzemeler, ısı yalıtımı amacıyla kullanılması en uygun olanıdır.



Şekil 1.2 : Farklı yapı malzemelerinin aynı yalıtım özelliği için kalınlıkları (Url-1)

Sert poliüretan malzemelerin yalnızca küçük bir hacmi katı materyallerden oluşur. Bina uygulamalarında kullanılan sert poliüretan malzemenin yoğunluğu genellikle 40 kg/m^3 değerindedir ve tüm hacmin yalnızca %4,5'i katı plastik esaslı materyallerden oluşur. Geri kalan hacmin %95,5 kısmı gazlardan oluşmaktadır. Bu tip malzemelerin hücre duvarları mekanik yüklemelerde rijit davranır ve burkulmaya karşı dirençlidir. Şekil 1.3'te sert köpük poliüretan malzemenin makro ve mikro ölçekte yapısı gösterilmektedir.



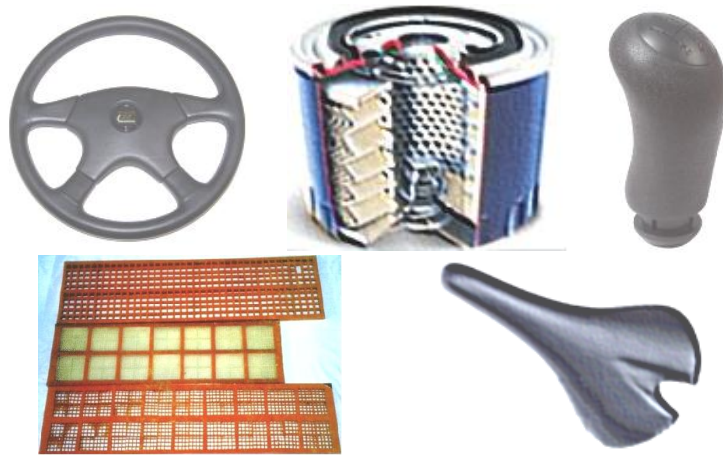
Şekil 1.3 : PUR malzemenin (a) makro ölçekte yapısı ve (b) mikro hücre yapısı

Sert poliüretan köpük malzemeler; buzdolabı, soğutucular, boru ve tank yalıtımı, otomotiv ses ve ısı yalıtımı, çatı cephe panelleri, soğuk oda panelleri, frigorik kasa, prefabrik yapılar ve bekçi kabinlerinde kullanılmaktadır.

1.2.4.2 Yarı sert poliüretan köpük malzemeler

İçyapısı esnek ve açık hücreli, kabuk kısmı sert ve kısmen esneyebilen köpüklere yarı sert (integral) poliüretan köpükler denir. İntegral poliüretan malzemeler bazen yarı-rijit poliüretan köpükler olarak da adlandırılır. Yarı-rijit köpüklerin en önemli özellikleri darbe emme, söndürme ve soğurmadır. Bu nedenle daha çok vibrasyon önleyici, gürültü ve ses yalıtımı amacıyla kullanılır. Titreşim sönümlenme kabiliyetine örnek olarak arabaların direksiyonları verilebilir.

İntegral poliüretan malzemeler; otomotiv sektöründe direksiyon simidi, vites topuzu, kapı kolçaklarında ve ön göğüslükte, filtrelerde ve çeşitli spor gereçlerinde, elektrik süpürgelerinde, soğutucu, fan ve klima gibi endüstriyel filtrelerin üretiminde kullanım alanı mevcuttur. Şekil 1.4'te çeşitli integral poliüretan malzeme uygulamaları görülmektedir.



Şekil 1.4 : Yarı sert (integral) poliüretan malzeme uygulamaları (Url-1)

1.2.4.3 Esnek poliüretan köpük malzemeler

Esnek poliüretan köpükler (cold cure), sınırlı boyutta esneme ve geri şekil alma özelliğine sahip açık hücre yapılı poliüretan malzemelerdir. Halk arasında yaygın kullanımıyla sünger olarak bilinir. Aynı zamanda yarı esnek yapılı ya da çok esnek, şekil hafızalı (viskoelastik yapılı) süngerler bu gruba girerler. Günümüzde gelişen teknoloji ve ihtiyaçlara bağlı olarak istenilen elastikiyet, sertlik ve yoğunlukta sünger üretmek mümkündür.

Esnek poliüretan köpük malzemeler; otomotivde, mobilyalarda, sünger yataklarda, tekstil ürünlerinde dolgu olarak ve medikal yatak ve yastıklarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Şekil 1.5'te esnek poliüretan köpük malzemelerin kullanım alanları ile ilgili örnekler gösterilmektedir.



Şekil 1.5 : Esnek poliüretan köpük (cold cure) uygulamaları (Url-1)

1.2.4.4 RIM poliüretan malzemeler

RIM parçalar yüksek yoğunluklu, sert, darbeye dayanıklı ve dirençlidirler. Otomobillerin özellikle dış parçaları bu üretim yöntemi ile üretilmektedir.

RIM, İngilizce şu üç sözcüğün baş harflerinden oluşur;

Reaction (reaksiyon): İki ya da daha fazla bileşenin karışımı ile başlar.

Injection (enjeksiyon): Karışımın bir kalıbın içine aktarılması işlemidir.

Moulding (kalıplama): İçine dökülen karışımı şekillendirerek kürlenme sonucu istenilen parçayı oluşturur.

Otomotiv sektöründe yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin torpido, ön göğüslük, kapı panelleri, motor kaputları, güneşlik ve diğer parçalar. Birçok kamyon parçası da RIM sistemi ile yapılır bunlara örnek olarak; tampon kirişleri, ızgaralar, çamurluklar ve rüzgarlıklarda kullanılmaktadır. Şekil 1.6'da RIM poliüretan malzemelerin uygulamaları görülmektedir.

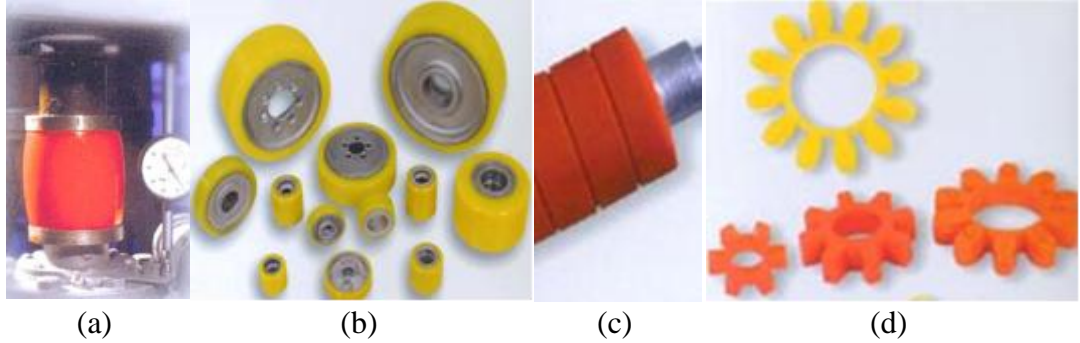


Şekil 1.6 : RIM poliüretan malzeme uygulamaları (Url-7)

1.2.4.5 Termoplastik elastomer poliüretan malzemeler

Yapıları itibariyle sert ve yüksek yoğunluklu, bir darbeye maruz kaldıklarında sınırlı ölçüde esneyebilen ve basınç üzerinden kalkınca eski halini alabilen poliüretanlardır.

Sürtünmeye ve aşınmaya karşı dirençli, uzamaları yüksek, sıcaklığa dayanabilen çeşitleri olduğu gibi, darbe emici yapıda elastomerler de vardır. Şekil 1.7’de kalıp yayı, tekerlek, merdane kaplaması ve yıldız kaplin uygulamaları görülmektedir.



Şekil 1.7 : Elastomer poliüretan malzeme uygulamaları (a) kalıp yayı, (b) tekerlek, (c) merdane kaplaması ve (d) yıldız kaplin (Url-6)

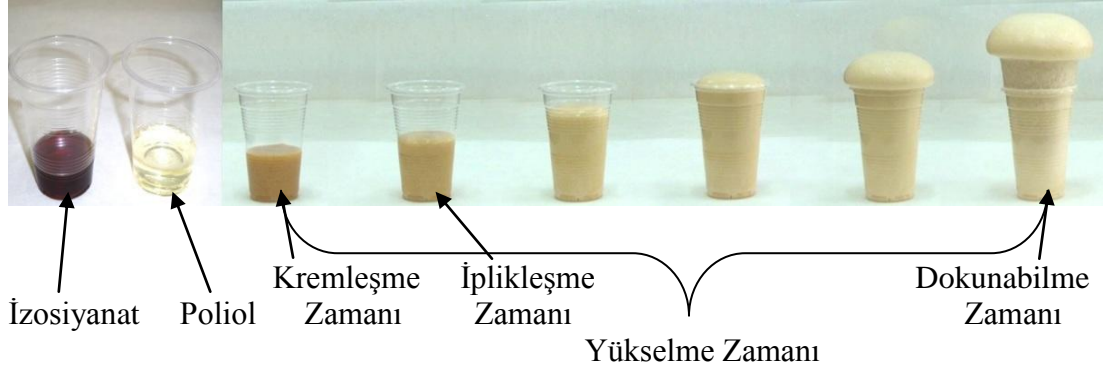
Elastomerlerin yüksek düzeyde ve çok yönlü fiziksel özellikleri otomotiv, zemin kaplamaları ve ayakkabı sektöründe geniş bir kullanım olanağı sağlar. Köpürebilen ve köpürmeyen elastomerler farklı alanlarda kullanılır. Yoğunlukları $400-1100 \text{ kg/m}^3$ arasında değişir. Ayakkabı üretiminde polieter ve poliester bazlı polioller kullanılır. Bunların sertliği 60 ile 80 Shore D arasında değişir.

1.2.5 Poliüretan malzemelerin üretim metotları

Poliüretan malzemelerin üretiminde gerekli olan üç temel ürün poliüretan hammaddesi, kalıp ve makinedir. Bu malzemeler, üretimi kolay fakat kalitesi ve bazı özellikleri çeşitli faktörlerden dolayı etkilenen malzemelerdir. Dolayısıyla üretim esnasında ortam şartları ve üretim koşullarında bazı önlemler alınmalıdır.

Poliüretan malzeme üretimi esnasında bazı değişim evreleri meydana gelmektedir. Bunlardan birincisi kremleşme zamanı (cream time)’dır. Polioller ile izosiyanatın karıştırılmaya başladığı andan, reaksiyonun başlama (köpüğün şişmeye başladığı) anına kadar geçen süredir. Bu zamanı takip eden evre iplikleşme zamanı (gel time)’dir. Kremleşme ve yükselme zamanı arasında reaksiyon ortamında viskozite artışı ve çapraz bağlar (jel) oluşmaya başlar. Jelleşmenin başladığı anda köpüğe dokunulduğunda iplikleşmenin olduğu görülür bu nedenle jelleşmenin başladığı ana iplikleşme zamanı da denir. Kremleşme zamanının bitiminden itibaren köpük yükselmeye ve genişlemeye başlar. Bir süre sonra yükselme durur. Yükselmenin durmasına kadar geçen süreye yükselme zamanı denir. Köpüğün yükselmesi durduğu anda köpüğe dokunulursa ele yapışır. Bir süre sonra dokunulduğunda köpük ele veya

dokunulan cisme yapışmaz. Karışımın başlamasından, köpüğe dokunulduğunda yapışmadığı ana kadar geçen bu süreye dokunabilme zamanı denir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 : Poliüretan köpükte meydana gelen değişim evreleri

Kimyasal reaksiyonlar kabaca dört aşamada değerlendirilebilir. Birinci aşama polioliol formülasyonunun izosiyanat ile karıştırılmasıdır. Bu durumda akışkan bir sıvı oluşmaktadır. İkinci aşamada ise köpük oluşmaya başlamaktadır. Üçüncü aşamada köpük karışımı ısı oluşturarak hacminde yirmi beş kata varan faktörle genişler. Bu aşamada köpüğün yüksek yapışma özelliği nedeniyle farklı malzemeler ile sıkı ve sürekli mükemmel yapışmaktadır. Dördüncü aşamada serbest köpürme dış yüzeyinde mukavim bir katman oluşturmaktadır. Bu aşamada bile halen akışkan sıvılar kaldıysa, köpürme oluşumu devam ederek küçük boşluklara doğru yolunu bulmaktadır. Poliüretanda, homojen kesitler; ancak en homojen köpürme prosesi ile elde edilebilmektedir.

Farklı poliüretan malzemeler için farklı üretim yöntemleri ve üretim aşamaları mevcuttur. Örneğin poliüretan köpüklerin üretiminde sürekli ve süreksiz köpük levha üretimi, kalıp içerisinde genişleterek poliüretan köpük levha üretimi ve poliüretan sandviç panel üretimi gibi üretim yöntemleri bulunmaktadır.

RIM parça üretimi ise özel hazırlanmış iki bileşenli (polioliol + izosiyanat) poliüretan sistemin, yüksek basınçlı makineler yardımıyla kalıba enjeksiyonu sonucu oluşur. Sünger üretimi kesikli üretim ya da kalıp üretimi ve sürekli üretim şeklinde yapılarak levha halinde ve blok şeklinde kesilerek nihai ürün elde edilmektedir. Termoplastik poliüretanların üretimi ise yüksek basınçlı enjeksiyon makinelerinde yapılmaktadır.

1.2.5.1 Poliüretan köpüğün pres altında kalıp içerisinde üretimi

Poliüretan köpükler, polioliol sistem ile ona uygun izosiyanatın belli oranlarda karışımı ve bu karışımın bir kabartıcı (köpürtücü) yardımıyla genişlemesinden oluşur.

Kabartıcılar ya poliöl sistemin içerisinde önceden katılır ya da uygulama sırasında karıştırılır. Kabartıcı miktarı arttıkça genleşme artar ve köpüğün yoğunluğu düşer. Poliüretanlar kullanım yerine ve cinsine bağlı olarak sıvı haldeki hacimlerinin yirmibeş katına kadar genişletilebilir. Isıtmalı pres altında sert poliüretan köpüğün kalıp içerisinde genleşmesi ile üretimi Şekil 1.9'da görülmektedir.



Şekil 1.9 : Poliüretan köpüğün kalıp içerisinde pres altında üretimi

Köpük reaksiyonları sona ermesi ile milyonlarca küçük kapalı hücre oluşmaktadır. Her hücre şişirici gaz ile dolu haldedir. Poliüretan köpüğün mükemmel ısı yalıtımı sağlaması düşük ısı iletkenliğe sahip hücre içi gazlar ve göreceli olarak düşük ısı iletkenliğine sahip poliüretan malzemesidir.

1.2.5.2 Sürekli ve süreksiz köpük levha üretimi

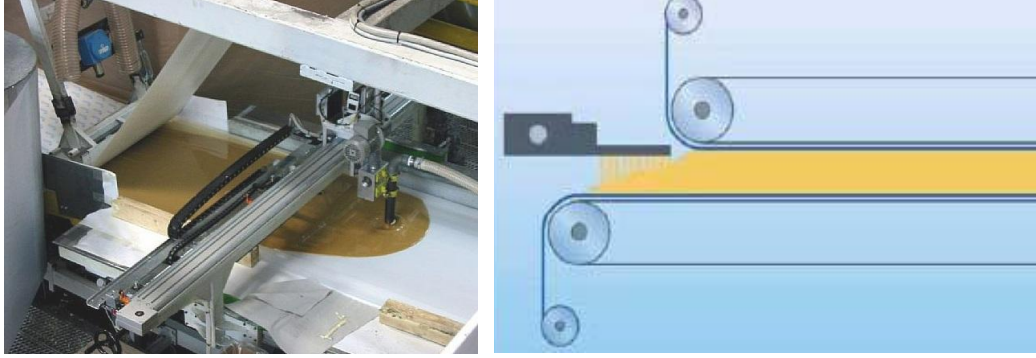
Esnek yüzeyler arasında üretilen poliüretan köpük malzemeleri sürekli devam eden bir işlem ile üretilirler (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 : PUR malzemenin sürekli üretim hattı (Url-4)

Bu üretim işleminde karışım, esnek malzeme ile kaplı laminatöre yukarıdan dökülür (Şekil 1.11). Yukarıdan laminatöre dökülen karışım basınç altında tutulan bölgede

genişlemeye başlar. Yeterli sertleşme işlemi sağlandıktan sonra arzu edilen ölçülerde kesme işlemi gerçekleşir.



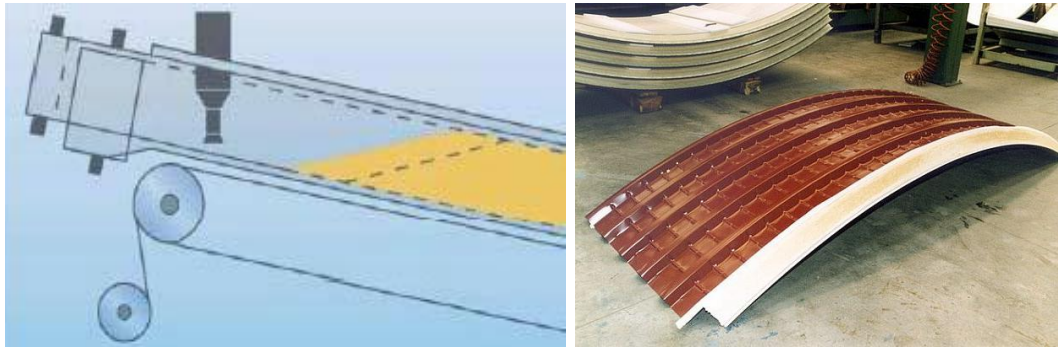
Şekil 1.11 : PUR malzemenin sürekli esnek laminatöre dökümü (Url-9)

Esnek yüzeyler arası üretimde genellikle laminatör olarak taş yünü, cam yünü, alüminyum folyo ve kompozit film kaplama malzemeleri kullanılır. Kompozit film arasında üretilmiş PUR köpük uygulaması Şekil 1.12’de gösterilmektedir.



Şekil 1.12 : Kompozit film arasında üretilmiş PUR köpük bloklar (Url-9)

Süreksiz poliüretan köpük blok üretiminde karışım levha kalıp içine dökülür, genişlemeye başlar ve levha kalıbı tamamıyla doldurur (Şekil 1.13). Süreksiz poliüretan köpük döküm yöntemi ile ve üretilmiş bir blok malzeme Şekil 1.13’te görülmektedir.



Şekil 1.13 : Süreksiz PUR malzemesi üretim işlemi ve blok malzeme (Url-9)

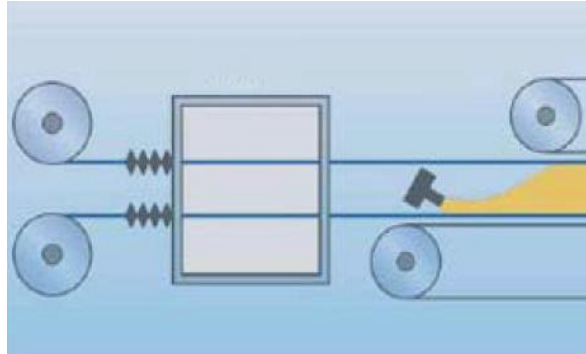
Süreksiz poliüretan köpük üretim hattı Şekil 1.14’te görülmektedir.



Şekil 1.14 : Süreksiz PUR malzemesi üretim hattı (Url-4)

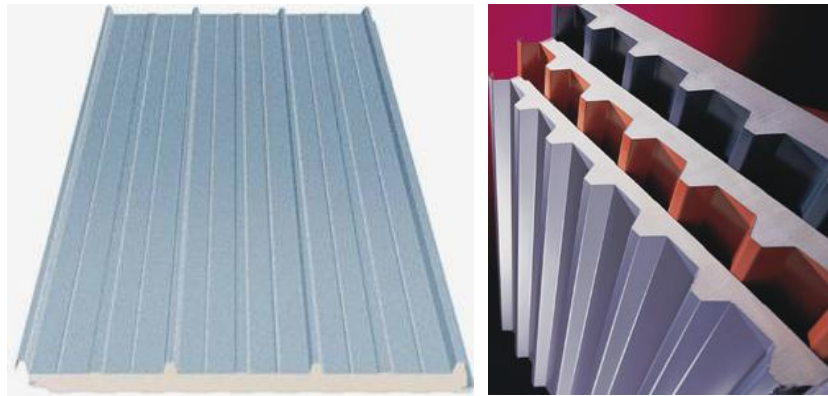
1.2.5.3 Poliüretan sandviç panel üretimi

Poliüretan sandviç paneller sürekli devam eden laminatör ile üretilir. Karışım, laminatör kemeri altındaki çelik veya alüminyum tabakaya dökülür (Şekil 1.15). Rijitliği artırmak amacıyla metal yüzeyler döküm işleminden önce biçimlendirilir. Laminatör içinde genişlemiş olan kütle çelik ya da alüminyum yüzeye yapışır.



Şekil 1.15 : Poliüretan sandviç panel üretimi (Url-9)

İlerleme devam ettikten sonra sandviç paneller istenilen uzunluklarda kesilir. Şekil 1.16’da sert poliüertan köpük sandviç panelleri görülmektedir.



Şekil 1.16 : Poliüretan sandviç panel (Url-8)

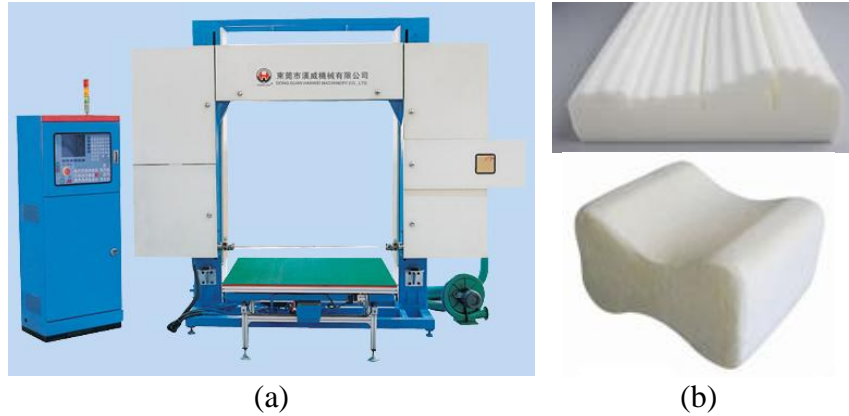
1.2.5.4 Esnek poliüretan köpük üretimi

Düşük yoğunluklu esnek köpükler ($13-40 \text{ kg/m}^3$) blok esnek köpük üretimi (slabstock) teknolojisiyle sürekli hatlarda, yüksek yoğunluklu süngerler ($40-80 \text{ kg/m}^3$) süreksiz üretim yada kalıplama yöntemiyle üretilir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17 : (a) Esnek PU köpük üretim hattı ve (b) esnek köpük blokları (Url-4)

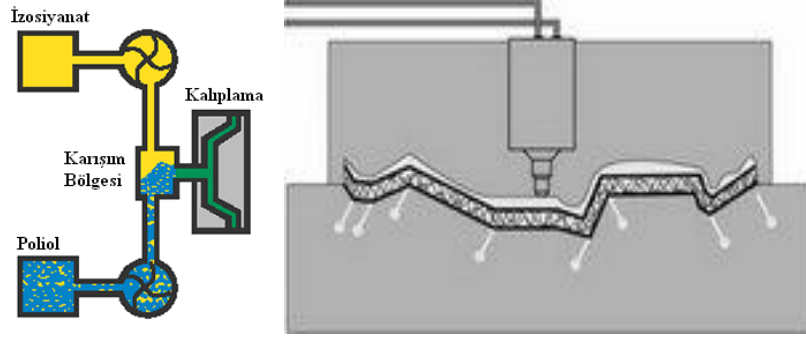
Kalıplama yöntemiyle yapılan uygulamalarda sıvı olan poliöl sistem ve izosiyanat bir makine yardımıyla kalıba enjekte edilir. Reaksiyon sonucu oluşan köpük kalıbın şeklini alır ve esnek bir yapıda olur. Genellikle kullanılan izosiyanatlar prepolimer olup MDI ya da TDI bazlıdır. Esnek poliüretan köpük bloklar Şekil 1.18’de gösterilen CNC kesme tezgahında istenilen ölçülerde ve şekillerde kesilebilmektedir.



Şekil 1.18 : HanWei Machinery firmasının üretmiş olduğu (a) esnek köpük kesme tezgahı ve (b) kesilmiş şekilli parçalar (Url-5)

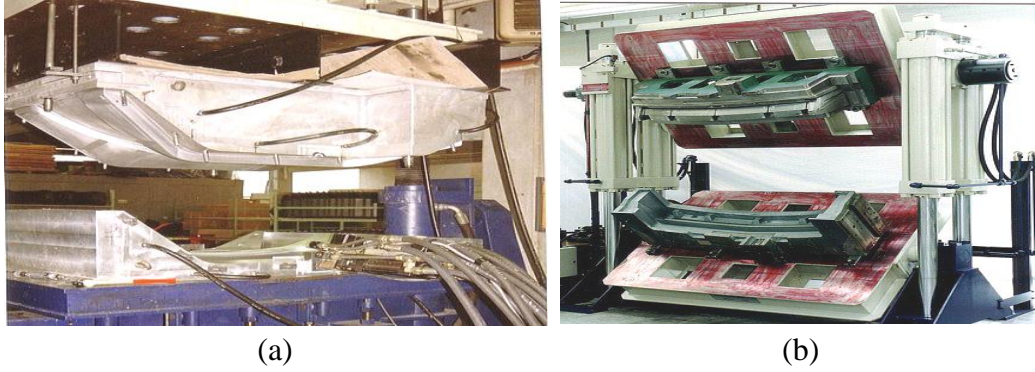
1.2.5.5 RIM parça üretimi

RIM parçalar özel olarak hazırlanmış iki bileşenli (poliöl + izosiyanat) poliüretan sistemin, yüksek basınçlı makineler yardımıyla kalıba enjeksiyonu sonucu oluşur (Şekil 1.19). Eğer katkı malzemeleri karışıma eklenmiş ise bu uygulama R-RIM (reinforced reaction injection molding) olarak adlandırılmaktadır. Başlıca katkı maddeleri camyünü ve mikadır. Bu uygulama genellikle rijit otomotiv panelleri üretiminde kullanılmaktadır.



Şekil 1.19 : RIM parçanın kalıba enjeksiyonunun şematik gösterimi (Url-4)

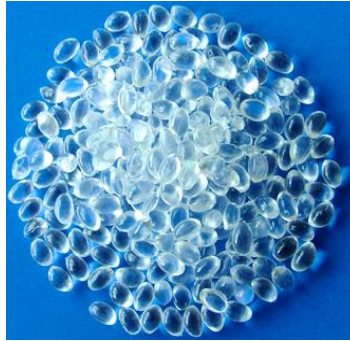
R-RIM'in bir alt kümesi S-RIM (structural reaction injection molding)'dir. Takviye malzemesi olarak fiber ağları kullanılmaktadır. Fiber ağları kalıba yerleştirilir daha sonra polimer karışım kalıba enjekte edilir (Şekil 1.20).



Şekil 1.20 : (a) Dış gövde parçaları için R-RIM presi ve (b) çamurluk üretimi için S-RIM presi (Url-4)

1.2.5.6 Termoplastik poliüretan malzeme üretimi

Termoplastik poliüretan malzemeler ticari ürün olarak farklı boyutlarda ve fiziksel özelliklerde granül şeklinde üretilmektedir. Şekil 1.21'de TPU granül hammadde görülmektedir.

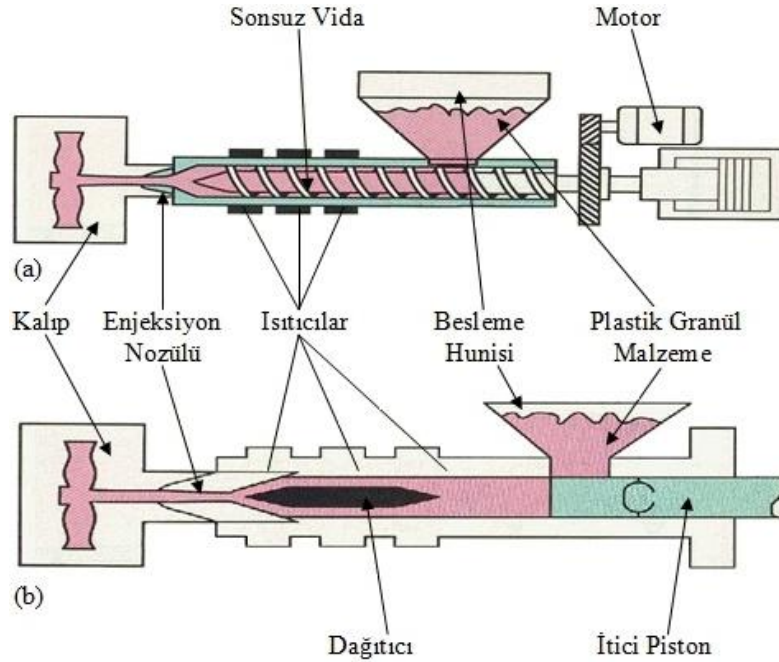


Şekil 1.21 : TPU granül hammadde

Granül hammadde enjeksiyon makinesinin besleme hunisine boşaltılır ve granüller enjeksiyon kısmında ısıtılır. Isıtılan granüller jelleşir ve sonsuz vida yardımıyla veya

İtici piston ile yüksek basınçta kalıba enjekte edilir. Ve son ürün kalıpta üretilmiş olur.

Termoplastik poliüretan malzemelerin üretimleri iki farklı temel prensipte yapılmaktadır (Şekil 1.22). Bunlardan birincisi olan vidalı tip plastik enjeksiyon makinesi ile üretimde vida, plastik granülleri ısıtıcı içerisinde vida helazonu yardımıyla ilerleterek kalıba enjekte eder, ikincisinde ise piston, ısıtıcı içerisinde ergimiş granül malzemeyi ilerleterek yüksek basınçta kalıba enjekte eder.



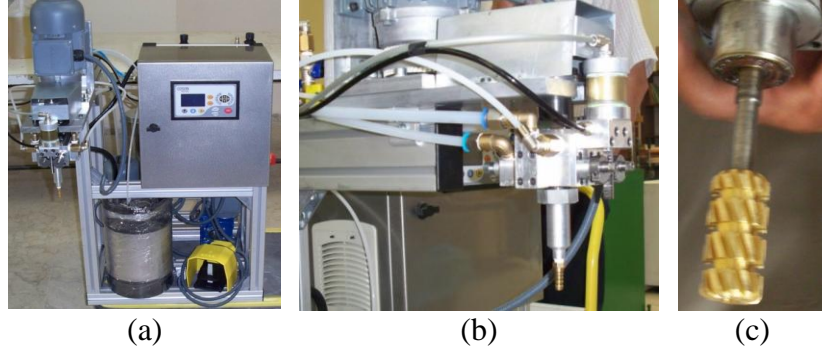
Şekil 1.22 : (a) Vidalı tip ve (b) pistonlu tip plastik enjeksiyon makinesinin şematik gösterimi (Ay, 2010)

1.2.6 Poliüretan malzemelerin üretim makineleri

1.2.6.1 Alçak basınçlı köpük döküm makinesi

İki adet pompa poliöl ve izosiyanatı 15 bar basınç ile karıştırıcıya gönderir. Alçak basınçtan kasıt poliöl ve izosiyanatın karışma işlemi mekanik bir karıştırıcı kafa vasıtasıyla gerçekleşmesindedir. Bu kafa, 6500 min^{-1} hızla dönen bir mekanik karıştırıcı ile bileşenlerin bir karışım haznesine gönderilmesini sağlar.

Poliöl ve izosiyanat birleştiğinde çok yapışkan bir yapı olan poliüretanı oluşturmaktadır. Dolayısıyla kafa kısmında ve karıştırıcı ucunda poliüretan malzeme kalmaktadır bundan dolayı her döküm sonrasında bir çözücü ile temizlenmesi gerekmektedir. Proje kapsamında alınmış olan laboratuvar ölçekli alçak basınçlı döküm makinesi, karıştırıcı kafa ve karıştırıcı uç Şekil 1.23'te görülmektedir.

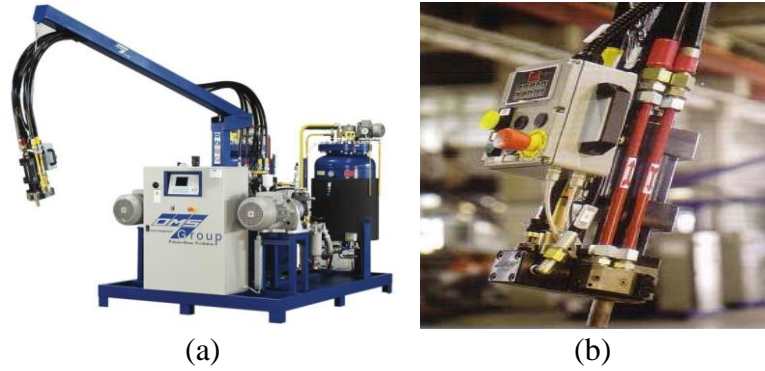


Şekil 1.23 : (a) Alçak basınçlı döküm makinesi, (b) karıştırıcı kafa ve (c) karıştırıcı uç

1.2.6.2 Yüksek basınçlı köpük döküm makinesi

Yüksek basınçla çalışan makinelerde mekanik karıştırıcı kullanılmaz. Poliöl ve izosiyanat bileşenler yüksek basınç (140 Bar) etkisi ile karşılıklı birer memeden yüksek hızla birbirlerine doğru püskürerek karışır.

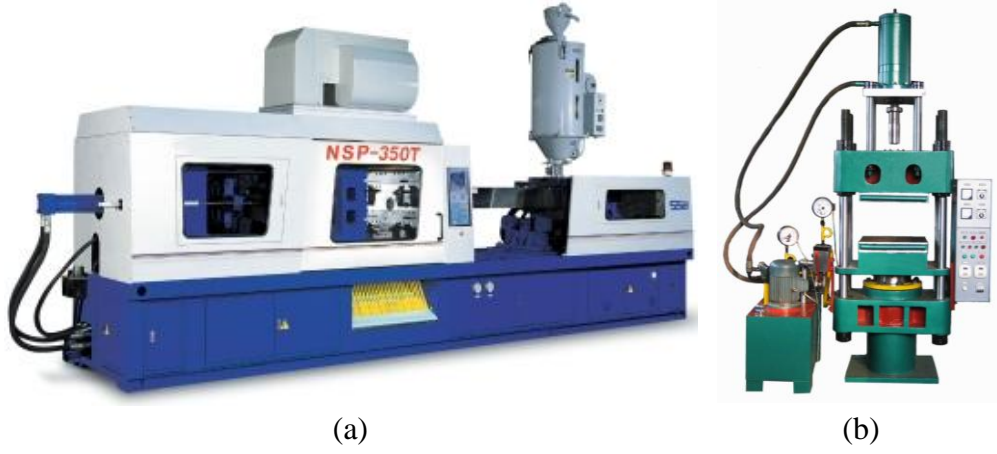
Yüksek basınçlı döküm makineleri açık veya kapalı her türlü kalıba döküm yapabilir, her türlü özellikte ürün imalatına elverişlidir. Ayrıca her iki bileşende ayrı ayrı, meme ile pompa arasında devir daim eder. Bu makinelerde kafalar kendi kendilerini temizler ve çözücü ile yıkamaya gerek yoktur. Tipik yüksek basınçlı döküm makinesi Şekil 1.24’te görülmektedir.



Şekil 1.24 : (a) Yüksek basınçlı döküm makinesi ve (b) karıştırıcı kafa (Url-4)

1.2.6.3 Plastik enjeksiyon makinesi

Termoplastik poliüretan malzeme üretiminde plastik enjeksiyon makineleri kullanılmaktadır. Bu makineler, enjeksiyon ve kalıp bağlama olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. Enjeksiyon kısmı vidalı ve pistonlu olmak üzere iki çeşittir. Bu makineler enjeksiyon konumu yatay ve dikey olarak çalışan enjeksiyon makineleri mevcuttur (Şekil 1.24). Dikey yönde çalışan enjeksiyon makineleri genellikle pistonlu enjeksiyon makineleridir.



Şekil 1.25 : Plastik enjeksiyon makineleri (a) yatay tip (Url-10) ve (b) dikey tip (Url-11)

Sonsuz vidalı enjeksiyon makinelerinde 500-1200 bar civarında bir basınç gerekirken, pistonlu enjeksiyon makinelerinde 1000-2000 bar gibi daha yüksek basınçlara çıkmak gerekmektedir (Ay, 2010).

1.2.7 Kalıp ayırıcılar

Kalıp ayırıcı, kalıp ile poliüretan arasında ince bir film tabakası oluşturup, parçanın kalıba yapışmasını önler ve parçanın kalıptan kolayca çıkmasını sağlar. Poliüretan malzemeden üretilen ürünün kalıbın içerisinden kolay ve deformasyona uğramadan çıkmasına yarayan kimyasal bir karışımdır. Genel olarak kalıp ayırıcılar wax (parafin), sabun, silikon veya yağ içerikli olabilirler. Kalıbın içerisine çok farklı uygulama şekilleri ile uygulanabilirler, bunlardan en uygunu sprey uygulamasıdır.

Kalıp ayırıcı uygulamasında, miktardan daha çok homojen bir uygulama yapılmasının büyük önemi vardır. Kalıp üzerine uygulanan kalıp ayırıcının uygun miktarda olması, kalıbın daha geç kirlenmesine, çıkan parça yüzeyinin daha kaliteli olmasına yardımcı olur.

Optimum miktardaki kalıp ayırıcı uygulaması, tüketim miktarının az tutularak ekonomik açıdan kazanç sağladığı gibi, kalıpların daha uzun süre temiz kalmasından dolayı, kalıp temizleme sürelerinin uzamasına, takibinde temizleme işlemi için daha az zaman harcanmasına ve böylece işçilik maliyetlerinin de düşmesine yardımcı olmaktadır.

Yeni bir kalıp üretime alınırken kalıp ayırıcı uygulamadan önce kalıp yağı denilen yağ ile yağlanıp alıştırılmalıdır. En uygun kalıp ayırıcının seçilebilmesi için, poliüretanın tipi, kalıp malzemesinin alaşımı veya yapısı, kalıbın yüzey kalitesi ve

kalıbın şekli, geometrisi bilinmelidir. Kalıp ayırıcılar, ayırıcı malzemenin herhangi bir çözücü içerisinde çözülmesi ile elde edilir. Çözeltinin homojen olması için özel ekipmanlar kullanılması gereklidir.

1.2.7.1 Solvent esaslı kalıp ayırıcılar

İçeriğinde çözücü taşıyıcı malzeme olarak solvent bulunan tipteki kalıp ayırıcılarıdır. Solvent, petrol türevi veya farklı kimyasal yapıda olabilir. Oldukça hızlı kuruyan yapıda olması gerekmektedir. Uygulama yapıldıktan yaklaşık 10-15 s sonra yüzeyden uçabilmelidir (Url-1).

1.2.7.2 Poliöl sistem içi kalıp ayırıcılar

Özellikle integral ve RIM sistemlerde kullanılan tipte ayırıcılarıdır. Hammaddenin içerisine karıştırılarak ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Kalıbın üzerine uygulama yapılmamaktadır. Bu özelliğinden dolayı insan sağlığına zararı yoktur, çevre sağlığı açısından hiçbir kirlilik oluşturmamaktadır. Uygulama yapılacak sistem ile uyuşur yapıda olması önemlidir. Kalıbın üretildiği malzemenin metal olması verimliliğin artmasına yardımcı olmaktadır (Url-1).

1.2.7.3 Su esaslı kalıp ayırıcı

Taşıyıcı kimyasal olarak suyun kullanıldığı yapıdaki kalıp ayırıcılarıdır. İçeriğinde insan sağlığına zararlı herhangi bir kimyasal bulunmamaktadır. Çevreci ürünlerdir. Oldukça düşük miktarda tüketilmesine rağmen çok iyi ayırıcı özelliğine sahiptirler. Kalıp kirliliği oluşmadığı için kalıp temizleme işlemi yapılmasına gerek kalmamaktadır. Havalı tipteki sprey uygulama sistemlerinin kullanılması tavsiye edilir (Url-1).

1.2.7.4 Yüksek katlı kalıp ayırıcılar

Solvent esaslı olup, içeriğindeki wax yüzdesi yüksek olan ayırıcılarıdır. En büyük özellikleri az miktarda tüketilmeleridir. Solvent esaslı ayırıcılar ile karşılaştırıldığında 4-5 kat daha az uygulanırlar. Az miktarda uygulamanın yeterli olması ve içeriğindeki çözücülerin, az uçucu özellikte olmalarından dolayı çalışma ortamındaki kimyasal madde emisyonu oldukça düşüktür. Bu nedenle, çalışanların sağlığı için risk oluşturmamaktadır (Url-1).

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Giriş

Poliüretan malzemeler plastik ailesinin bir alt grubudur. Günlük yaşantımızda her türlü üründe kullanım alanına sahiptir. Otomotivde, inşaat sektöründe, uzay ve havacılıkta, sağlık sektöründe, gıda sektöründe, makine ve imalat sektöründe, tekstilde, elektrik, elektronik ve bilgisayar sektöründe karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemeler yanmaya karşı dirençleri düşük olduğu için bu özelliklerinin iyileştirilmesi, bunun yanında kullanım alanına göre istenilen özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu özelliklerin iyileştirilmesi için farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden birisi de içerisine takviye, katkı ve dolgu maddeleri ilave ederek poliüretan malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesidir.

Kimyasal, fiziksel, termal özelliklerinin yanı sıra mekanik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin tespiti de önemli bir araştırma konusudur. Morfolojik özelliklerinin tespiti ile malzemenin termal ve mekanik özelliklerinin neden bozulduğu veya neden iyileştiği hakkında yorum yapılabilmektedir.

Poliüretan malzemeler yapı elemanı olarak kullanıldıkları için sahip olması gereken dayanım değerleri ve dayanım seviyeleri bulunmaktadır. Üretilen malzemenin hangi seviyede olduğunun belirlenmesi için araştırmalar yapılmalıdır. Bu araştırmalar ile ilgili literatürde farklı çalışmalar yapılmaktadır.

2.2 Poliüretan Köpük Malzemeler

2.2.1 Sert poliüretan köpük malzemeler

Armenta vd (2004), yaptıkları çalışmada poliüretan matris içerisine selüloz asetat (CA), karboksimetil selüloz (CMC), selüloz sülfat (CS1) ve trimetilsilil selüloz (TMSC) eklemektedir. Katılan selüloz miktarları ise 9 g poliole sırası ile 1g, 2g ve 4g civarındadır. Poliüretan matris içerisinde selüloz miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının arttığı görülmektedir. Artan selüloz oranlarında dinamik mekanik özelliklerinin arttığı görülmektedir.

Bian vd (2008a), çalışmalarında poliüretan matris içerisine silikon wisker (WSi) ve geliştirilebilir grafit (EG) katmaktadırlar. Yaptıkları çalışmada ağırlıkça EG oranlarını %5, %10, %15 ve %20 oranlarında, WSi oranlarını da %5, %10, %20 ve %30 oranlarında katmaktadırlar. %10 WSi değerlerinde mekanik özelliklerinin iyileştiğini tespit ettikleri için WSi oranını %10'da sabit tutarak, EG oranlarını %5, %10, %15 ve %20 oranlarında ekleyerek çalışmalar yapmaktadırlar. WSi'nin mekanik özellikleri iyileştirdiği görülmektedir. WSi ile birlikte EG kullanıldığında mekanik özellikleri düştüğü görülmektedir. Fakat DMA sonuçlarında depolama ve kayıp katsayıları (storage and loss modulus) yalnızca WSi takviyeli olanda düştüğü fakat EG ile birlikte WSi takviyeli malzemelerde arttığı görülmektedir. Bunun yanında takviyeli olanların camsı geçiş sıcaklıkları da yükselmektedir.

Bian vd (2008b), çalışmalarında geliştirilebilir grafit (EG) ve içi boş cam mikro kürecikleri (HGM) poliüretan matris içerisine ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranlarında ayrı ayrı katmaktadırlar. %10 HGM oranında basma dayanımı ve modülünün maksimum olduğunu tespit etmişlerdir. Bu oranda EG ile birlikte çalışmalar yapmaktadırlar. %10 HGM ile birlikte EG kullanımı ile malzemenin camsı geçiş sıcaklığının dinamik depolama ve kayıp modüllerinin de arttığı görülmektedir. Artan EG eklemelerinde yanmaya karşı direncinin arttığı görülmektedir.

Calvert vd (2010), tıbbi alanda kullanılan poliüretan köpük üzerine ayrıntılı bir çalışma yapmışlardır. Köpüklerin yoğunlukları 240-641 kg/m³ arasındadır. Malzemeleri basma deneyi, SEM ve sertlik ölçümüne tabi tutmaktadırlar. Yoğunluğun artmasıyla sertliğinde arttığı görülmektedir. Malzemelerin elastisite modülleri 115-794 MPa civarlarındadır. Basma dayanımları ise 4,7-24,7 MPa civarlarındadır.

Chung vd (2009), çalışmalarında atık poliüretan malzemeleri dönüştürüp içerisine fosfat birleşikleri ekleyerek dolgu malzemesi ve alev geciktirici olarak kullanmaktadırlar. Basma dayanımlarında saf poliüretana göre bir düşme fakat çekme dayanımlarında bunun aksine bir artış görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklıklarında bir düşüş fakat tris(2-chloropropyl)phosphate (TCPP) ile birlikte dönüştürülmüş poliüretan takviyeli malzemelerde bir artış görülmektedir. SEM görüntülerinden katkılı poliüretanın hücre yapısı saf olan poliüretan kadar düzgün olduğu görülmektedir.

Han vd (2010), yaptıkları çalışmada cam elyaf takviyeli poliüretan köpük malzemeler üzerine çalışmışlardır. Cam elyaf takviyeli poliüretan köpük malzemeler çekme, basma ve tekrarlı darbe deneylerine tabi tutulmaktadırlar. Basma deneyleri sonucunda, cam elyaf takviyeli poliüretan köpük malzemelerde cam elyaf takviyesi anizotropiye neden olmasının yanında akma sınırını da artırdığı görülmektedir. Çekme deneyleri sonucunda, takviyesiz olanlara göre cam elyaf takviyeli poliüretan köpük malzemeler düşük çekme oranlarında daha yüksek kopma uzaması ve kopma dayanımı göstermektedir. Kopma dayanımı %20'nin üzerinde arttığı görülmektedir. Tekrarlı darbe deneyleri takviyeli malzemelerin darbe direncini kalıcı deformasyon, çatlak başlaması ve ilerlemesine karşı iyileştirdiği görülmektedir.

Lubguban vd (2009), çalışmalarında petrol bazlı polieter poliöl yerine epoksileştirilmiş soya bazlı bitkisel yağdan üretilen poliölü kullanmaktadırlar. Bitkisel yağdan üretilen poliölde, petrol bazlı poliölle göre daha az miktarda izosiyanat kullanılmaktadır. Bitkisel yağdan üretilen poliölün basma dayanım değerlerinin düştüğü görülmektedir.

Meng vd (2009), çalışmalarında poliüretan malzemeye poliölle göre ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 ayrı ayrı amonyum polifosfat (APP) ve geliştirilebilir grafit (EG) eklemesi yapmışlardır. Bunun yanında APP:EG sırası ile 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 oranlarında karışımlar yapmışlardır ve bu karışımların poliölle göre ağırlıkça yüzdesini %15'te tutmuşlardır. APP ve EG ile üretilen malzemelerin basma dayanımları düşmektedir. EG basma dayanımlarını APP ye göre daha fazla düşürmektedir. APP elastisite modülünü arttırmaktadır buna karşın EG düşürmektedir. Fakat %20 partikül eklemesinde ise APP'de bir düşüş EG'de ise bir yükseliş görülmektedir. %15 APP-EG karışımlarında ise EG oranı arttıkça basma dayanımı ve elastisite modülünün düştüğü görülmektedir. APP ve EG'in ayrı kullanımlarında dinamik özellikleri düştüğü görülmektedir buna karşın APP ve EG'in birlikte kullanıldığı malzemelerde daha iyi dinamik özellikler görülmektedir.

Michel vd (2006), çalışmalarında poliüretan malzemeye kalsiyum karbonat ve kristallenmiş silika partikülleri katmaktadırlar. Kapalı küresel hücrelerin katkı eklenmesiyle boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Çalışmalarında poliüretan malzemelerinin mekanik davranışını modellemesini yapmaktadırlar. Ayrıca katılan partikül boyutunun etkisini araştırmaktadırlar.

Mosiewicki vd (2009), yaptıkları çalışmada hint yağı (castor oil) bazlı poliöl ve dolgu maddesi olarak odun tozu kullanmaktadırlar. Odun tozlarının partikül boyutu ortalama olarak 64 µm'dir. Ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarında dolgu maddesi kullanmaktadırlar. Ticari poliöl ile ve hint yağı bazlı poliöl ile üretilen köpüklerin kabarma sürelerini karşılaştırmaktadırlar. Hint yağı bazlı poliüretan malzemelerin ticari poliüretan malzemelere göre ısı iletim katsayıları daha düşüktür. Fakat odun tozu oranı arttıkça ısı iletim katsayısı artmaktadır. Poliüretan malzeme yoğunlukları da 36 ile 39 kg/m³ arasındadır. Dolayısıyla yoğunluk değişimi fazla değildir. TGA değerlerinden hintyağı bazlı poliüretan malzemelerin termal stabilitesinin ticari poliöllü üründen daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca odun tozunun da termal stabiliteyi arttırdığı görülmektedir. Basma deneyi sonuçlarından, hint yağı bazlı malzemelerin ticari ürüne göre basma dayanımı değerlerini düşürdüğü görülmektedir.

Nikje ve Tehrani (2010a), poliöl sistem içerisine poliöle göre ağırlıkça %1, %2 ve %3 oranlarındaki modifiye edilmiş nano silika partikülleri ekleyerek yaptıkları çalışmada, nano silika miktarının artması ile elastisite modülünün ve çekme dayanımının arttığını gözlemlemişlerdir. Kopma uzamasının nano silika partikülünün %2'ye kadar eklenmesinde düştüğü, fakat %3 oranlarında ise tekrar arttığı görülmektedir. Diğer taraftan nano silika partikül oranı arttıkça lineer genleşme katsayısının arttığı, depolama katsayısı (storage modulus) katkısız malzemeye göre düştüğü görülmektedir.

Nikje ve Tehrani (2010b), çalışmalarında çifte modifiye edilmiş nano silikanın poliüretan köpük malzemedeki termal, mekanik ve morfolojik yapısına etkilerini araştırmaktadırlar. Nano silikayı poliöl sistem içerisine poliöle göre ağırlıkça %1, %2 ve %3 oranlarında katmaktadırlar. Çekme deneyi sonuçlarına göre elastisite modülleri ve çekme dayanımları artan nano silika oranlarında artmaktadır. %2 oranlarına kadar kopma uzaması düşmektedir %3 oranlarında artmaktadır fakat katkısız halinin kopma uzaması en yüksektir dolayısıyla nano silika kopma uzamasını düşürmektedir. TMA sonuçları %2 oranlarına kadar termal genleşme katsayısının arttığını %3 oranında ise düştüğü görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) %2 oranlarına kadar düşmektedir fakat %3 oranında ise bir artış görülmektedir. Artan nano silika oranlarında hücre boyutları çekirdekleşme etkisinin artması nedeniyle küçülmektedir. Buda hücre yoğunluğunun artmasına sebep olmaktadır.

Racz vd (2009), yaptıkları çalışmada poliüretan köpük malzemeye çam odun tozu katmaktadırlar. Poliüretan malzemede geri dönüştürülmüş poliöl kullanılmaktadır. Katılan partikül miktarları ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranlarındadır. İki farklı seri üretilmektedir. A serisinde NCO/OH oranı 1, B serisinde ise NCO/OH oranı 1'den 1,25'e kadar artmaktadır. Odun tozu miktarı arttıkça A serisinde camsı geçiş sıcaklığı düşmekte buna karşın B serisinde yükselmektedir. Depolama modülleri ise 30 °C'de A serisinde %5 ve %15 oranında eklenmiş olan malzemede sırası ile 134,4 MPa ve 215 MPa, saf malzemeye göre 246,6 MPa ile daha düşük değerdedir fakat %20 oranında eklenmesiyle en yüksek değerini (290,6 MPa) almaktadır; B serisinde ise %5, %15 ve %20 oranlarında sırası ile 224,5 MPa, 228,4 MPa ve 223,7 MPa değerlerini almaktadır. Ağırlıkça %5 oranında partikül eklenmiş malzemede darbe dayanımı ve eğilme performansı düşmektedir. Artan oranlarda eklenen partikül malzemenin eğme performansını artırmaktadır buna karşın darbe dayanımını düşürmektedir.

Sadowska ve Czupryński (2006), çalışmalarında boroorganik bileşikleri poliüretan matris içerisine katmaktadırlar. Boroorganik asitleri; borik asitle sırası ile 1,3-propandiol, 2,3-bütandiol, 1,4-bütandiol ile tepkimeye sokarak elde etmişlerdir. Poliüretan malzemede boroorganik bileşikleri arttıkça malzemenin kırılabilirliği azalmaktadır. Boroorganik bileşik oranları artmasıyla basma dayanımı artmaktadır. Fakat düşük oranlarda 1,4-bütandiol ile elde edilen malzemede basma dayanımı bir miktar düşmektedir. Yumuşama sıcaklığı, artan boroorganik içeriklerinde 230 °C'den 180 °C'lere düşmektedir.

Thirumal vd (2009), çalışmalarında organik olarak modifiye edilmiş nano kilin (ONC) poliüretan köpük malzemede; yoğunluk, mekanik, morfolojik, yalıtım, termal ve yanma özelliklerini araştırmışlardır. ONC oranları poliölle göre ağırlıkça %1, %3, %5 ve %10 oranlarında eklenmektedir. Düşük ONC oranlarında (%1 ve %3) yoğunluk artmaktadır daha yüksek oranlarda (%5 ve %10) yoğunluk düşmektedir. Bunun bir sonucu olarak yüksek yoğunluklarda basma dayanımları yüksek, düşük yoğunluklarda ise düşük olduğu görülmektedir.

Thirumal vd (2010), yaptıkları çalışmada alümina trihidrat (ATH) ve trifenil fosfat (TPP) alev geciktiricilerini kullanmaktadırlar. Kabartma ajanı olarak su kullanılmaktadır. ATH ağırlıkça poliölle göre %10-20-30-40-50-75-100 oranlarında katılmıştır, TPP ise ATH'ın %50-75-100 olduğu oranlarda %10-15-20 (5:1

(ATH:TPP) katılmaktadır. Basma deney sonuçları ile yoğunluğa bağlı olarak basma dayanımları artıp azalmaktadır. %10 ve %20 ATH oranlarında basma dayanımı azalmaktadır %30 ve üzerindeki yüklemelerde artmaktadır. Bunun nedeni hücre duvarlarının kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır. SEM görüntülerinde düşük oranlardaki ATH eklemelerinde ATH partikülleri hücre duvarlarında bulunmadığı görülmektedir. Buda homojen olmayan bir hücre yapısına sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak basma dayanım değerleri düşmektedir.

Xu vd (2007), çalışmalarında poliiole göre ağırlıkça %1, %2, %4 ve %8 oranlarında organokil eklemesi yapmışlardır. %2 organokil eklemelerinde ortalama hücre boyutu azalmaktadır ve eş boyutlu taneler oluşmaktadır. Bu durum malzemenin basma ve çekme dayanımının artmasına katkı sağlamaktadır. %8 organokil oranında ise hücre yapısı bozulduğu için daha büyük hücre yapısı ve hücre birleşmesi görülmektedir. Dolayısıyla hücreler arası düzensizlik oluşmaktadır. Bunun sonucunda ise mekanik özelliklerinde düşme görülmektedir.

Ye vd (2009), yaptıkları çalışmada rijit poliüretan köpük içerisine poli(metil-methacrylate) (PMMA) ile geliştirilmiş grafiti (EG) kaplayıp katmaktadırlar. Ortalama partikül boyutu 39,8 µm civarındadır. EG-PMMA partikülleri poliüretan matris içerisinde hücre yapısını bozmadan dağılması ile kabartıcı gazların kaçmasını engellemektedir dolayısıyla bunun sayesinde mekanik özellikleri ve yanmaya karşı direnci artmaktadır. PMMA katkısı katılmadan sadece EG katkılı olan malzemelerin mekanik ve sönümlenme kabiliyeti PMMA katkısı ile EG katılmış olan malzemenin daha düşüktür. Dolayısıyla EG ile birlikte PMMA'nın kullanımı sinerjik etki yaratmaktadır. Bunun nedeni EG'nin yüzeyindeki PMMA katkısının poliüretan matrisle güçlü bağ kuvvetleri sağlamasındandır. Sonuç olarak EG'in PMMA ile kaplanması mekanik özellikleri ve alev geciktirme özelliğini iyileştirmektedir.

Ye vd (2008), çalışmalarında dekabromine difenil etan (DBDPE) ve geliştirilebilir grafit (EG) alev geciktiricilerini yüksek yoğunluklu (500 kg/m^3) poliüretan köpük içerisine katmaktadırlar. Katkılar her iki alev geciktirici içinde ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranlarında poliüretan malzeme içerisine katılmaktadır. EG'nin DBDPE'den daha etkili bir alev geciktirici olduğu görülmektedir. Her iki alev geciktirici de basma dayanımını düşürmektedir fakat EG'in, DBDPE'e göre basma dayanımını daha fazla düşürdüğü görülmektedir. Buna karşın EG ve DBDPE katılmasının camsı geçiş sıcaklığını (T_g) arttırdığı görülmektedir. %10 katkılı EG ve

DBDPE diğer oranlara göre daha fazla depolama katsayısına (storage modulus) sahip olduğu görülmektedir.

2.2.2 Esnek poliüretan köpük malzemeler

Bashirzadeh ve Gharehbaghi (2009), çalışmalarında esnek poliüretan köpük malzeme içerisine genişletilebilir grafit (EG) ve melamin eklemesi yapmaktadırlar. Bunun yanında farklı partikül boyutunda katkı malzemelerinin poliüretan köpük malzemeye etkilerini incelemektedirler. Her iki katkı için de poliöle göre ağırlıkça %4, %8, %12, %16, %20 ve %24 oranlarında katkı ilave edilmektedir. Katkı oranı arttıkça poliüretan köpüğün genişleme miktarı azalmaktadır bunun yanında malzeme homojen olmayan dağılım yüzünden yumuşadığı görülmektedir. Melamin ile birlikte küçük partikül boyutlu genişletilebilir grafitin kullanılması ile genişleme, alev geciktirme ve mekanik özelliklerinde iyileştirme görülmektedir.

Andersson vd. (2009), yaptıkları çalışmada esnek poliüretan köpük malzemede hiper dallanmış polimer (HBP) ilave ederek dinamik mekanik analiz ve ses sönümlene kabiliyetini araştırmaktadırlar. HBP ilaveleri iki farklı yoğunlukta farklı oranlarda eklenmektedir. Yoğunluk olarak malzemeler 29 kg/m^3 ve 40 kg/m^3 üretilmektedirler. Toplam kütlece yaklaşık olarak numunelerde %2,5, %5, %7,5 ve %10 oranlarında HBP ilavesi yapılmaktadır. Burada HBP katkı oranı arttıkça poliüretan köpüğün morfolojisinde hücre duvarlarında ve hücrelerde görünür değişim olmadığını gözlemlemektedirler. Fakat FTIR karakterizasyonunda farklı HBP katkı oranlarında numunelerde çapraz bağların arttığı görülmektedir. Artan HBP oranlarında dinamik eğme modülü büyük ölçüde artmaktadır bunun yanında artan HBP ilavelerinde de ses absorpsiyonunun arttığı görülmektedir.

Domeier vd. (2009) çalışmalarında şekil hafızalı poliüretan köpük malzemeler şekil hafıza özelliklerinin araştırmaktadırlar. Köpüğün yoğunluğu ve sıcaklığı poliüretan malzemenin şeklini geri kazanımında etkisi yüksektir. Malzemeler yoğunluk olarak $25-75 \text{ kg/m}^3$ arasında üretilmektedirler. Poliüretan malzemelerin şeklini geri alma kabiliyetleri basma deneyleri ile tespit edilmektedir. Bu deneylerde silindirik numuneler belirli bir şekil değişimine tabi tutulmaktadır. Şekil değişim oranları numune yüksekliğinin %25 ve %75'i kadardır. Yüksek yoğunluktaki malzemeler düşük yoğunluktakilere göre daha yüksek geri kazanım dayanımı göstermektedirler bununla birlikte geri şekil kazanım sürelerinin de arttığı görülmektedir. Camsı geçiş

sıcaklığı (Tg)'nın üzerindeki sıcaklıklarda malzemeler daha yavaş şekillerini geri kazanmaktadırlar.

Mello vd. (2009) çalışmalarında poliüretan matris içerisine takviye malzemesi olarak polietilen tereftalat (PET) fiberleri eklemektedirler. PET fiber takviyesi poliole göre kütlece %1,5 oranında ilave edilmektedir. Yapılan analizler sonucu hücre sayıları sabit kalmakta fakat yoğunluk artmaktadır. Takviyeli malzemelerin üst yüzeyleri alt yüzeylerine göre yoğunluğu düşüktür. Bunun nedeni PET takviyelerinin yoğunluğu poliüretana göre yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında takviyeli malzemeler takviyesiz malzemelere göre daha iyi aşınma direnci ve basma dayanımı gösterdiği görülmekte buna karşın hücre yapısında önemli bir değişim görülmemektedir.

Indennidate vd. (2009) çalışmalarında nano boyutta organik modifiye edilmiş montmorillonit (omMMT) partiküllerini poliöl içerisinde çözerek karışıma eklemektedirler. Poliöl ve omMMT toplam külesine göre %20, %13,3, %11,4, %8 ve %11,1 oranlarında ilave etmektedirler. omMMT takviyeli poliüretan köpükler takviyesiz olanlara göre daha düzensiz açık hücre yapısı göstermektedir. Böylece malzemeler daha esnek hale gelmektedir.

Das vd. (2009) yaptıkları çalışmada esnek poliüretan köpük malzemelerde petrol bazlı poliöl (PBP) ile birlikte farklı hidroksil numaralı, soya bazlı poliöl (SBP) kullanmaktadırlar. Petrol bazlı poliöl içerisine sırası ile kütlece %10, %20 ve %30 oranlarında iki farklı soya bazlı poliöl eklemektedirler. Bunlardan birincisi ile üretilen malzemelerde artan soya bazlı poliöl oranlarında mekanik özellikleri düşmekte fakat ikincisi ile üretilen malzemelerde mekanik özelliklerinde artış görülmektedir. Yüksek hidroksil numaralı malzemeler düşük hidroksil numaralı olanlara göre daha sıkı ağ yapısına sahip olmaktadır.

3. DENEY SİSTEMLERİ VE TEKNİKLERİ

Poliüretan köpük malzeme üretiminde gerekli olan hammaddeler firmalardan temin edilerek, üretimleri yapılmıştır. Üretimde farklı katkı ve dolgu maddeleri eklenmiştir. Üretilen kompozit malzemelerin mekanik, yapısal, fiziksel ve termal özelliklerindeki değişimler standartlara uygun boyutta numune üreterek, karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Poliüretan köpük malzeme üretimi poliöl, izosiyanat, dolgu ve katkı maddeleri ile birlikte iki farklı yöntemde belirli oranlarda katılarak gerçekleştirilmiştir. Üretim yöntemlerinden birincisi laboratuvar ölçekli endüstriyel uygulamalarda kullanılan alçak basınçlı poliüretan köpük enjeksiyon makinesi ile poliüretan malzeme üretimi, ikincisi ise mekanik karıştırıcı ile poliüretan köpük malzeme üretimidir.

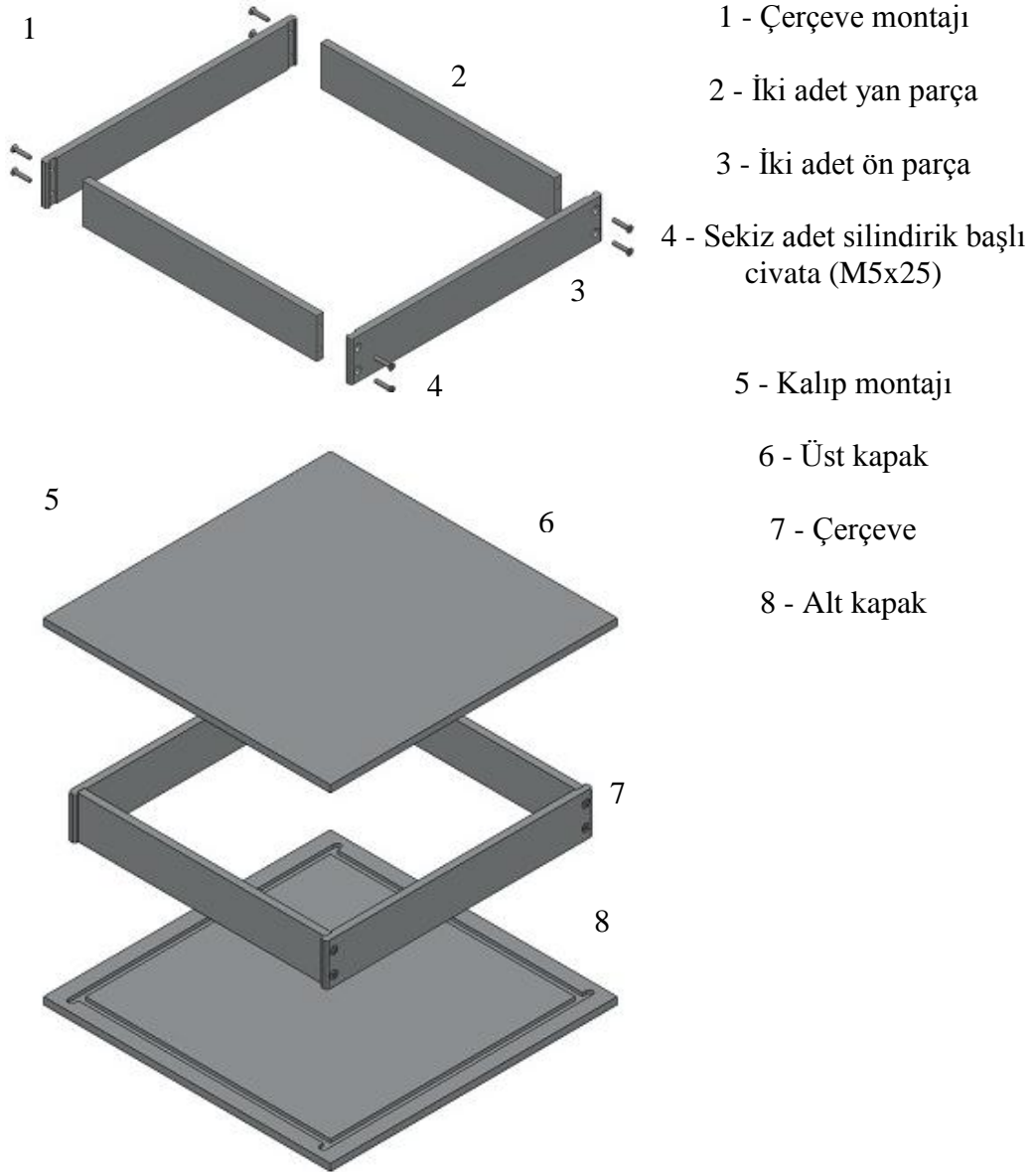
Mekanik özelliklerin tespiti için Instron marka üniversal çekme cihazı, yapısal özelliklerin ve hücre boyutu tespiti için Nikon marka mikroskop kullanılmıştır. Poliüretan köpük malzemelerde yükselme hızı kalıbın doldurulması açısından önemli bir parametredir. Isı yalıtım malzemeleri için önemli bir parametre olan ısı iletim katsayısı tespiti de, Kyoto Electronics marka ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında katkı ve dolgu malzemeleri eklenen poliüretan köpük malzemelerin yanmaya karşı dirençlerinin tespiti için proje kapsamında üretimi yapılmış olan UL 94 test düzeneğinde yanma testleri gerçekleştirilmiştir. Poliüretan köpük malzemelerin ısıl özelliklerinin belirlenmesi için Perkin Elmer marka TGA cihazı kullanılmıştır. Deneyler 23 ± 1 °C sıcaklık ve $\%50\pm 5$ bağıl nemde laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir.

3.1 Üretimde Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemleri

Sert (rijit), yarı sert (integral) ve esnek (cold cure) poliüretan malzeme üretiminde kullanılan poliöl ve izosiyanat hammaddeleri temin edilip poliöl-izosiyanat karışımına farklı katkı ve dolgu maddeleri eklenerek üretimleri yapılmıştır. Poliüretan köpük malzeme üretiminde poliöl ve izosiyanat karışım oranları sert, yarı sert ve esnek poliüretan köpük malzeme olmasına göre değişmektedir.

Tez kapsamında köpük malzemelerde kullanılan izosiyanatın poliöle oranı; sert poliüretan köpükte 118/100, yarı sert poliüretan köpükte 35/100 ve esnek poliüretan köpükte ise 50/100 olmaktadır.

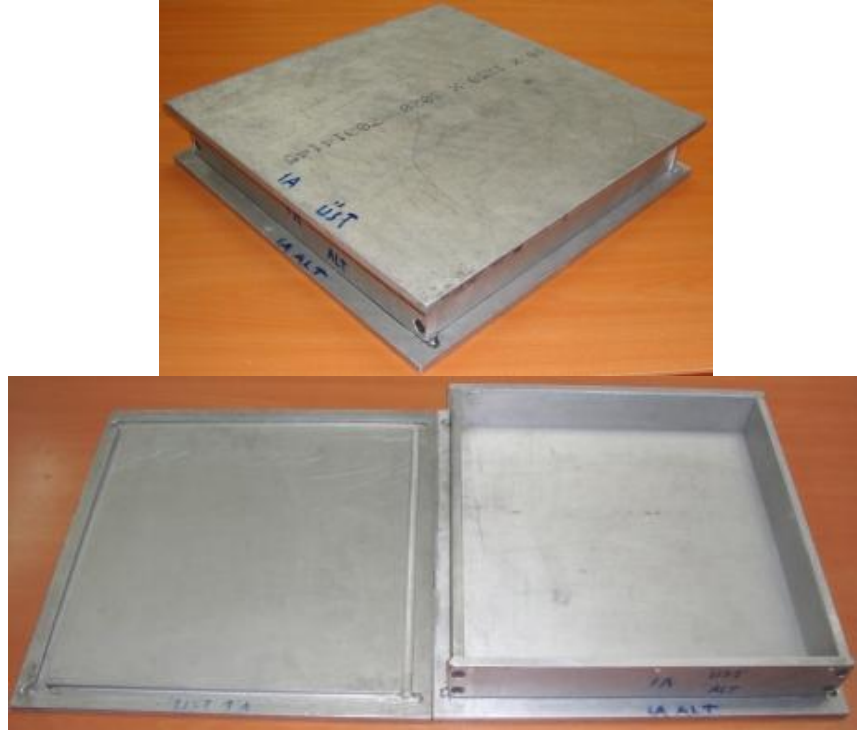
Kalıplar proje kapsamında AA5083 alüminyum alaşımlı malzemedan üçer adet üretirilmişdir. Şekil 3.1’de kalıpların katı model tasarımı görölmektedir. Kalıplarda üretilen numune boyutları 350 mm x 350 mm x 50 mm’dir.



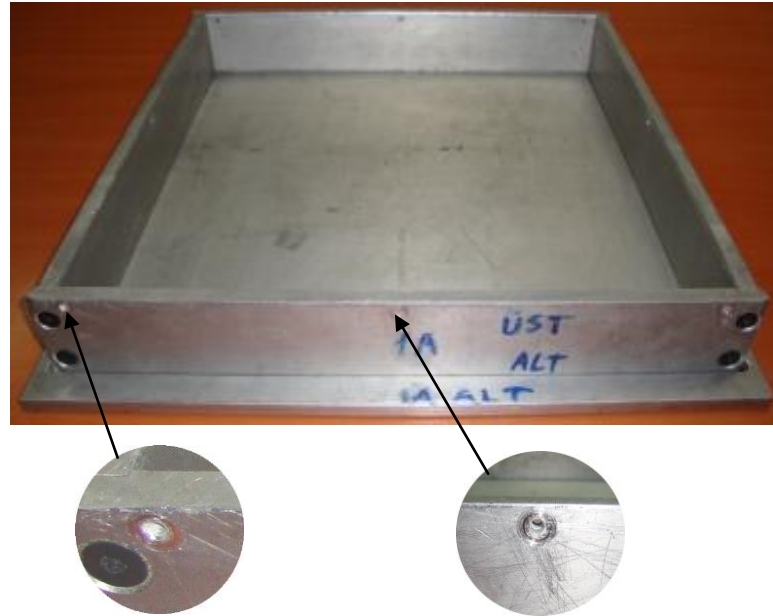
Şekil 3.1 : Poliüretan köpük malzeme döküm kalıplarının katı modellemesi

Şekil 3.2’de kalıbın üretilmiş son hali görölmektedir. Kalıplarda gaz çıkışı sağlanmalıdır eğer gaz çıkışı yeterli olmaz ise üretimde hatalar, malzeme yüzeyinde boşluklar ve malzemede düzensizlikler oluşmaktadır. Bu yüzden kalıpların kenar çerçevesinin üst yüzeyinde hava çıkış delikleri açılmalıdır (Şekil 3.3). Çerçeve

kısımında; birer adet sağ ve sol yanda, üçer adet ön ve arkada olmak üzere toplam sekiz adet delik bulunmaktadır. Deliklerin çapı 3 mm'dir.



Şekil 3.2 : AA5083 alüminyum alaşımından üretilmiş kalıp



Şekil 3.3 : Kalıp hava çıkış delikleri

Kalıp başlangıç sıcaklığı üretim ve malzemeyi etkileyen parametrelerdendir. Eğer kalıp sıcaklığı çok yüksek olur ise malzemenin alt yüzeyinde boşluklar ve düzensizlikler oluşur bunun sebebi kaynama noktası düşük olan kabartıcı ajanların birden buharlaşarak boşluklar oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : Kalıp sıcaklığından olumsuz etkilenen malzemeler

Üretimde eklenen katkı ve dolgu maddeleri bünyelerinde bir miktar su bulundurabilirler, dolayısıyla bunlar üretime dahil edilmeden önce fırında 120 °C sıcaklıkta kurutulma işlemine tabi tutulmalıdır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : Katkı ve dolgu maddelerinin fırında kurutulması

Su, poliüretan malzemenin üretiminde düzensiz kabarmasına neden olmaktadır. Bu durumda malzemenin yapısını bozabilmektedir. Örnek bir uygulama Şekil 3.6'da verilmektedir.



Şekil 3.6 : Bünyesinde su bulunduran katkı malzemesinin yapıyı ve yüzeyleri bozması

Katkı maddesi olarak düşünülen uygulamalarda poliol ve izosiyanat hammaddesinde bir eksiltme yapılmamıştır. Fakat dolgu maddesi olarak düşünülen uygulamalarda

ise ilave edilen maddenin kütlesi kadar hammadde miktarında azaltılma yapılmıştır. Tablo 3.1’de aynı kütlede ve oranda eklenen katkı ve dolgu maddelerine göre sert poliüretan köpükte kullanılan hammadde miktarları verilmektedir.

Tablo 3.1 : Aynı miktarda ve oranda katkı veya dolgu maddesi eklenmiş PUR hammadde miktarları

	Poliol (g)	İzosiyanat (g)	Toplam Kütlece % İlave Madde	Katkı (g)	Dolgu (g)	Toplam (g)
Katkı Maddesi Olarak	100	118	20	43,6	-	261,6
Dolgu Maddesi Olarak	70	82,6	20	-	43,6	218

Üretilen malzemeler üretiminden sonra herhangi bir işlem için en az 24 saat normal şartlar altında şartlandırıcıda bekletilmelidir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 : Şartlandırıcı ünitesi ve üretilen malzemelerin şartlandırıcıya yerleştirilmesi

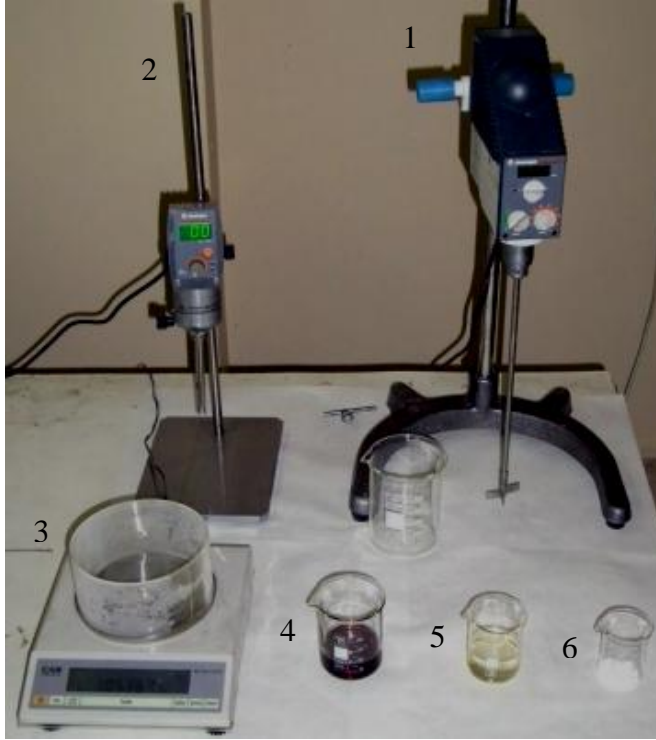
Şartlandırıcı koşulları 23 ± 1 °C sıcaklık ve $\%50\pm 5$ bağıl nemdir (Şekil 3.8). Numuneler uygun boyutlara getirilir ve deney standartlarında verilen süre kadar şartlandırıcıda istenilen koşullarda şartlandırma işlemi gerçekleştirilmelidir.



Şekil 3.8 : Şartlandırıcı ünitesi koşulları

3.1.1 Mekanik karıştırıcı kullanılarak elde yapılan üretim

Mekanik karıştırıcı ile elde yapılan üretimde sırası ile gerekli olan ekipmanlar Şekil 3.9'da verilmektedir. Bunlar sırası ile mekanik karıştırıcı, homojenizatör, hassas terazi, izosiyanat, polioliol ve katkı maddesidir.



- 1 - Mekanik Karıştırıcı
- 2 - Homojenizatör
- 3 - Hassas Terazi
- 4 - İzosiyanat
- 5 - Polioliol
- 6 - Katkı Maddesi

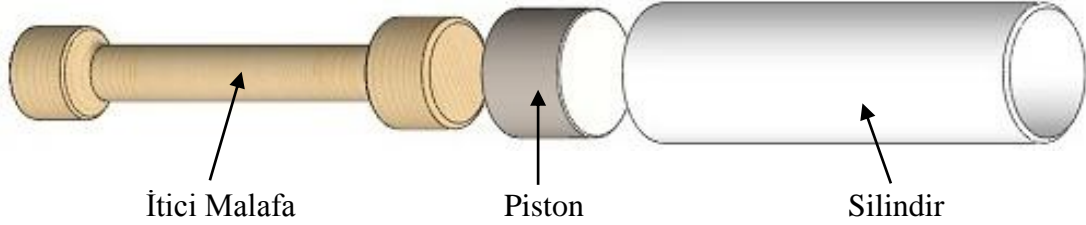
Şekil 3.9 : Mekanik karıştırıcı ile elde üretim yönteminde kullanılan ekipmanlar

Sert, esnek ve yarı sert poliüretan köpüklerin hammaddeleri olan polioliol ve izosiyanat normal şartlar altında sıvı haldedirler. Dolgu ve katkı maddeleri ise toz partikül halindedirler. Bu maddelerin, malzemenin mekanik ve termal özelliklerinin iyileşmesi, ham ürüne nispeten daha uygun bir malzeme üretimi için karışıma katılması amaçlanmaktadır. Toz partikülleri karışıma homojen karıştırılması gerekmektedir. Bununla birlikte partikül boyutları da partiküllerin homojen karışmasını etkilemektedir.

Poliüretan köpük malzemelerin özelliklerinin biri iyileşirken diğerinin kötüleşmesi olası olduğundan kullanım yerine göre özelliklerinin belirlenmesi ve istenen ürünün ortaya çıkması için çalışmalar yapılmıştır.

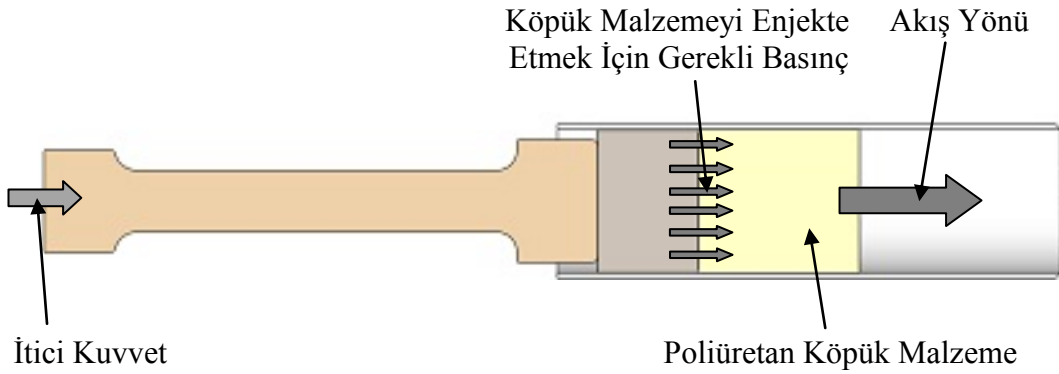
Poliüretan köpük malzemede kullanılması gereken poliüretan hammaddelerinin miktarları üretilecek malzemenin yoğunluğuna göre hesaplanmaktadır. Dolayısıyla yoğunluk üretimde ilk parametre olmaktadır. Belirli oranlarda ilave edilen polioliol, izosiyanat, dolgu ve katkı maddeleri hassas terazide tartılmalıdır.

Malzeme zayıflığı azaltılıp, oranların ve istenen yoğunluğun elde edilmesi için piston silindir sistemi geliştirilmiştir. Piston-silindir sistemi Şekil 3.10'da verilmektedir. Bu sistemin kullanılmasındaki neden karışımın tamamına yakınının kalıba enjekte edilebilirliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.10 : Piston-silindir sisteminin şematik gösterimi

Sistem itici malafa, piston ve silindirden oluşmaktadır. Çalışma prensibi olarak itici malafa pistonu iter, piston poliüretan köpük malzemeyle silindir iç yüzeyinden sıvayarak kalıba enjekte eder (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 : Piston-silindir sisteminin çalışma prensibi

Piston malzemesi olarak yoğunluğu yüksek poliüretan köpük malzeme kullanılmıştır. Piston ile silindirin arasında sızdırmazlık ve kolay değiştirilebilirlik açısından pistonun yüzeyi ve dairesel kısmı alüminyum folyo ile kaplanmaktadır.

İtici malafa tahtadan imal edilmiştir. İtici malafanın iki görevi bulunmaktadır. Bunlardan birincisi poliüretan malzemeyle silindir içerisinden piston vasıtasıyla kalıba enjekte etmek ve ikincisi ise silindirin çözücü ile temizlenmesini sağlamaktır. Döküm işlemi sonrasında silindir itici malafa yardımı ile çözücü sıvı ile birlikte temizlenmelidir. Silindir malzemesi ise PVC plastik borudan üretilmiştir.

Kalıplar üretime başlamadan önce ısıtmalı pres altında 35~40 °C sıcaklıkta 30 dakika kadar bekletilmelidir. Daha sonra kalıp, döküm işleminden önce Şekil 3.12'deki gibi fırça ile kalıp ayırıcı sürerek hazırlanmalıdır.



Şekil 3.12 : Kalıba kalıp ayırıcı sürülmesi

Dolgu veya katkı maddeleri poliöl sisteme ilave edilmektedir. Karışım içerisinde homojen dağılmasını sağlamak için poliöl sisteme eklenen bu maddeler homojenize edilmelidir. Bu işlem Şekil 3.13'teki gibi homojenizatör ile gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.13 : Poliöl ile katkı maddesinin homojenize edilmesi

Homojenize edilmiş poliöl sistem hassas terazi ile tartılır ve piston silindir sistemi içerisinde boşaltılır (Şekil 3.14.a). Gerekli poliöl miktarı ayarlanmalıdır. Daha sonra poliüretan karışımında kullanılması gereken izosiyanat miktarı Şekil 3.14.b'deki gibi tartılarak karışıma hazır hale getirilmelidir.



(a)

(b)

Şekil 3.14 : PUR hammaddelerinin terazide tartılması (a) poliöl ve (b) izosiyanat

Piston silindir sistemindeki poliöl ve katkı maddesi karışımı Şekil 3.15'teki gibi mekanik karıştırıcı altına yerleştirilir ve miktarı ayarlanan izosiyanat ilave edilir. Mekanik karıştırıcı ile 3000 min^{-1} hız ile 15 s boyunca karıştırılır.



Şekil 3.15 : Piston silindir sisteminin mekanik karıştırıcı altına yerleştirilmesi

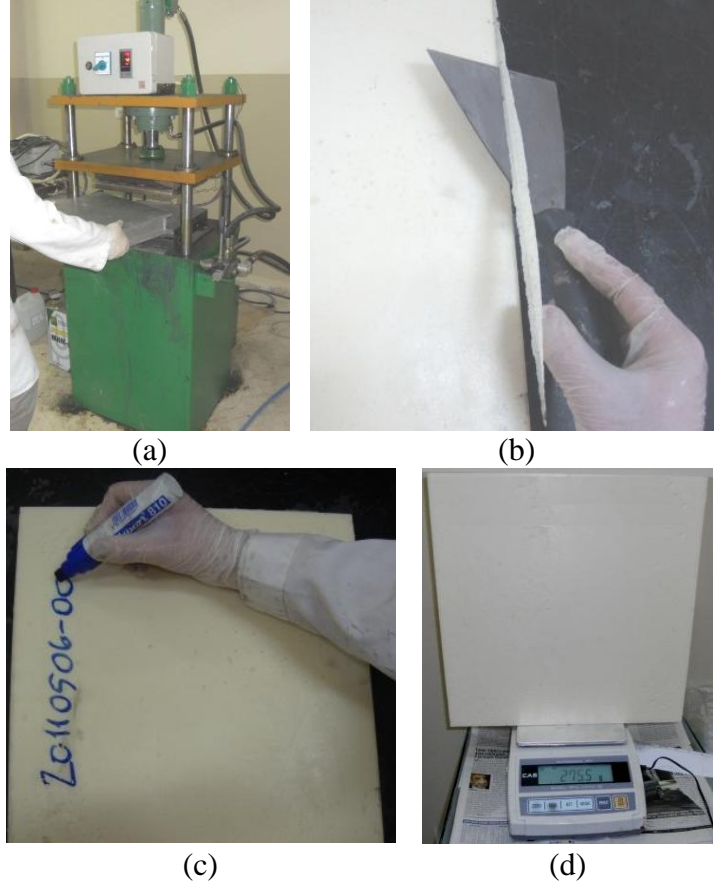
Daha sonra piston silindir sistemi yardımıyla karışım, kalıp içerisine Şekil 3.16'daki gibi boşaltılır. Piston, karışımı silindir yüzeyinden sıvayarak kalıba enjekte eder.



Şekil 3.16 : PUR karışımının piston silindir sistemi ile kalıba enjekte edilmesi

Kalıbın kapağı kapatılıp ısıtmalı prese yerleştirilir. Her 1 cm yükseklikte poliüretan malzemesinin kürleşmesi için önerilen süre 5 dakika kadardır. Dolayısıyla kalıpta 5 cm malzeme yüksekliği için kalıp pres altında 25 dakika tutulmalıdır.

Kalıp içerisinde kürleşmesi tamamlanan malzeme, presten alınarak kalıptan çıkartılır (Şekil 3.17.a). Malzemede oluşan çapaklar yüzeylerden uzaklaştırılır (Şekil 3.17.b). Malzemenin üzerine üretim tarihi ve katkı veya dolgu malzemesinin oranını belirten kodu Şekil 3.17.c'deki gibi yazılır. Son olarak çıkan ürünün kütlesi tartılıp not edilir (Şekil 3.17.d).



Şekil 3.17 : (a) Kalıbın presten alınması, (b) malzemedan çapakların alınması, (c) üretilen malzemenin kodunun yazılması ve (d) kütlesinin tartılması

Yarı sert ve esnek poliüretan köpük malzemelerin üretim aşamaları da sert poliüretan köpük malzeme üretimi ile aynıdır.

3.1.2 Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılan üretim

Laboratuvar ortamında kullanılmak üzere proje kapsamında Cersan Makine A.Ş'de ürettirilen alçak basınçlı köpük enjeksiyon makinesi ile üretimler gerçekleştirilmiştir. Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi Şekil 3.18'de gösterilmektedir.



Şekil 3.18 : Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi

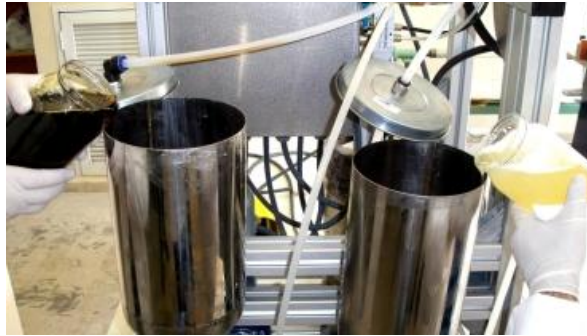
Endüstri uygulamalarında otomasyonu sağlamak ve üretim prosesini hızlandırmak için poliüretan enjeksiyon makinesi kullanılmaktadır. Dolayısıyla poliüretan köpük malzemelerin, bu makinelerde uygulamalarının yapılması gerekmektedir.

Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi iki adet sıvı tank haznesi, iki adet pompa, karıştırıcı kafa, elektronik kısım, temizleme ünitesi, poliöl hattı, izosiyanat hattı ve temizleme hattından oluşmaktadır. Karıştırıcı kafa propanol ve basınçlı hava ile temizlenmektedir. Her döküm sonrasında bu iki işlemde sırası ile önce propanol ile yıkanmalı sonra basınçlı hava ile kurutulmalıdır.

Poliüretan enjeksiyon makinesi sıvı halde bulunan poliöl ve izosiyanat debileri ayrı ayrı kontrol edilebilecek şekilde karıştırıcı kafaya gönderir. Bu sayede istenen oranlar elde edilebilmektedir. Otomasyon sistemi sayesinde döküm süresi, mikser hızı ve döküm sayısı kolayca ayarlanabilmektedir.

Mikser hızı üretimde önemli parametrelerdendir. Gerekinden yüksek olması hücre yapısının bozulmasına gereğinden düşük olması da homojen karışım elde edilmemesine neden olmaktadır. Bu yüzden en uygun karışım hızı belirlenmelidir. Üretimlerdeki karıştırıcı hızı 6000 min^{-1} olarak ayarlanmıştır.

Tanklara doldurulacak hammaddelerin miktarları maksimum olarak döküm sayısına ve minimum olarak ta hattı tam doldurmasına göre ayarlanmalıdır. Katkı veya dolgu maddesi konulmak istenirse mekanik karıştırıcı ile üretimdeki gibi ilave edilmek istenen madde poliöl içerisine eklenerek homojenizatör yardımıyla homojenize edilmelidir. Üretime iki ayrı tanka poliöl ve izosiyanat tankları olmak üzere kimyasalların katılmasıyla başlanır (Şekil 3.19).



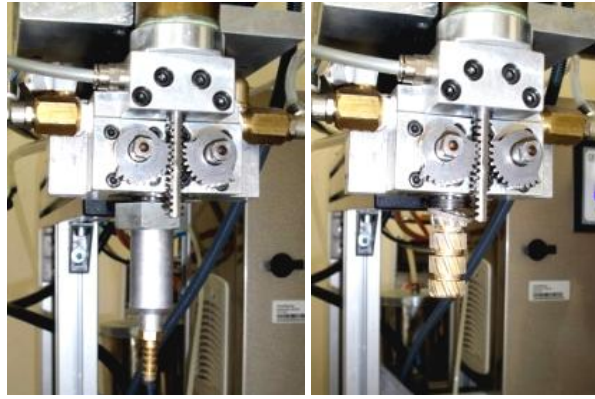
Şekil 3.19 : Tanklara poliöl ve izosiyanat eklenmesi

Makinenin otomasyon kısmından poliöl ve izosiyanat pompalarının frekansları ve döküm süreleri ayarlanarak gerekli poliöl ve izosiyanat miktarları ayarlanmaktadır (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 : Poliol ve izosiyanat pompa hızlarının ve döküm sürelerinin ayarlanması

Poliol ve izosiyanat miktarları önce izosiyanat pompası kapatılıp sadece poliol alınarak yapılır. Dozajlama işlemi için Şekil 3.21'deki gibi karıştırıcı ucun dış haznesi açılıp karıştırıcı uç sökülmelidir. İlk döküm yapılır. Böylelikle ayarlanan süre içerisinde alınan poliol miktarı belirlenir. Buna göre bir dökümde alınması gereken poliol miktarı hesap edilir.



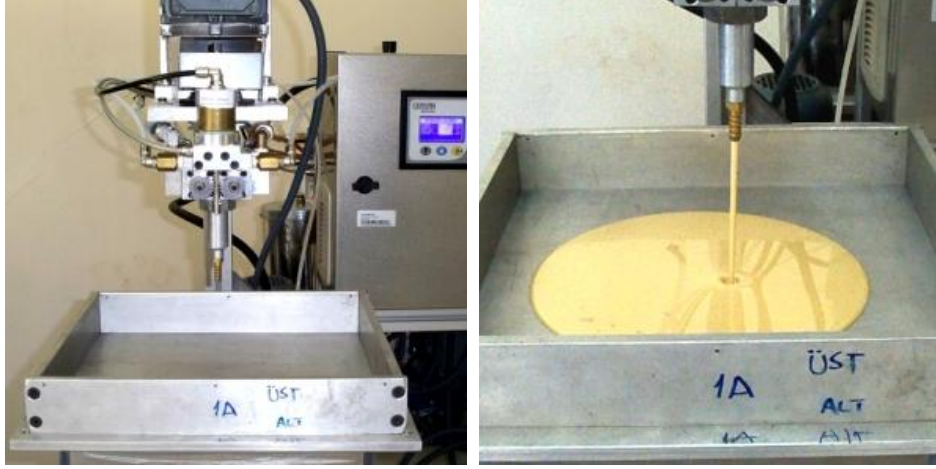
Şekil 3.21 : Karıştırıcı kafa ucunun dış haznesinin ve karıştırıcı ucun sökülmesi

Ayarlanan süreye göre poliol pompa hızı tekrar ayarlanır ve tekrar döküm yaparak gerekli poliol miktarı tartılır (Şekil 3.22). Ardından aynı işlem izosiyanat pompası içinde yapılmalıdır.



Şekil 3.22 : Dozajlama işleminde döküm alıp tartılması (a) poliol ve (b) izosiyanat

Kalıplar ısıtmalı pres altında döküm öncesinde 35~40 °C'de 30 dakika kadar ısıtılmalıdır. Isıtılan kalıplara kalıp ayırıcı sürülmelidir. Hazırlanan kalıp Şekil 3.23'te görüldüğü gibi karıştırıcı kafanın altına yerleştirilir ve karışım kalıbın içine dökülür.



Şekil 3.23 : Hazırlanan kalıbın karıştırıcı kafa altına yerleştirilmesi ve döküm işlemi
Kalıbın kapağı kapatılıp prese yerleştirilir. Ardından mikser kısmı önce basınçlı propanol ile 3 s kadar temizlenir sonrasında 15 s kadar 6 bar basınçta basınçlı hava ile kurutulmalıdır. Kalıp 25 dakika presin altında bekletilip presten alınır daha sonra üretilen malzeme kalıptan çıkartılır. Mekanik karıştırıcı üretiminde olduğu gibi malzemenin üzerine kodu yazılıp tartılır ve üretim tamamlanır.

3.2 Yapısal, Mekanik ve Termal Özelliklerin Tespiti ve Test Yöntemleri

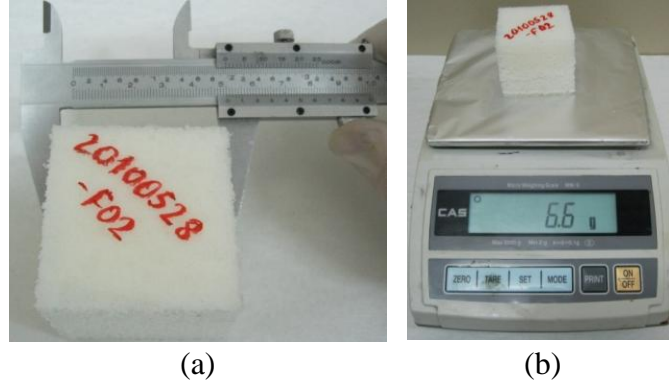
Sert poliüretan köpük malzemeler yapı elemanı olarak kullanıldıkları için belirli mekanik, yapısal ve termal özelliklerde olması gerekmektedir. Bunların tespiti içinde farklı test metotları uygulanmaktadır.

3.2.1 Yoğunluk tespiti

Yoğunluk, poliüretan malzemenin neredeyse tüm özelliklerini olumlu veya olumsuz olarak etkilemektedir. Sert poliüretan köpük malzemedeki yoğunluk arttıkça mekanik değerlerinden biri olan basma dayanımı artmakta, bununla birlikte ısı iletim katsayısı değeri de artmaktadır. Bu yüzden köpük malzemelerin yoğunluklarının tespiti önemlidir.

Örnek olarak Şekil 3.24'te sert poliüretan köpük malzeme için basma numunesinin kumpas ile boyutlarının tespiti (Şekil 3.24.a) ve hassas terazi ile 0,1 g hassasiyetinde tartılması (Şekil 3.24.b) verilmektedir. Her bir test öncesinde numune boyutları

ölçülüp hacimleri hesaplanır ve numuneler ayrı ayrı tartılıp her biri için yoğunluk tespiti yapılır.



Şekil 3.24 : (a) Numune boyut ölçümü ve (b) hassas terazide tartılması

Üretilmiş malzemenin genişlik, derinlik ve yüksekliği ölçülüp hacmi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (3.1)$$

burada;

- V : hacim (mm³)
- a : genişlik (mm)
- b : derinlik (mm)
- c : yükseklik (mm)

Yoğunluk hesabı için tartılan kütle hesaplanan hacime bölünür. Yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\rho = 10^6 \cdot m / V \quad (3.2)$$

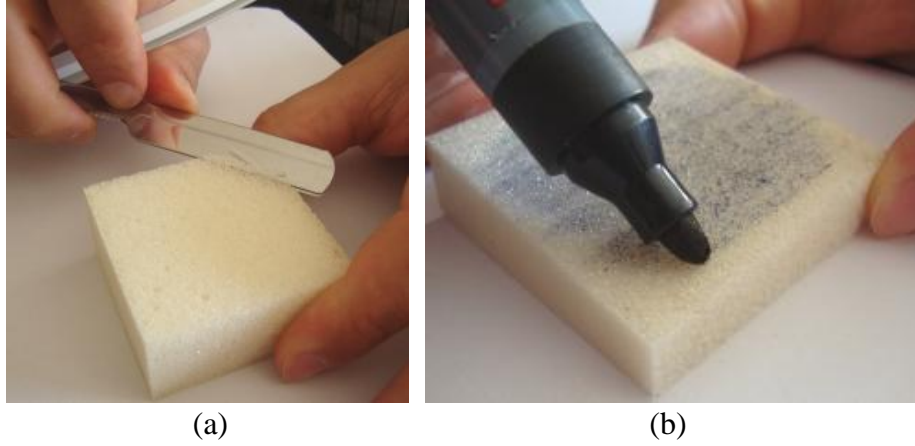
burada;

- ρ : yoğunluk (kg/m³)
- m : kütle (kg)
- V : hacim (mm³)

3.2.2 Hücre yapısı

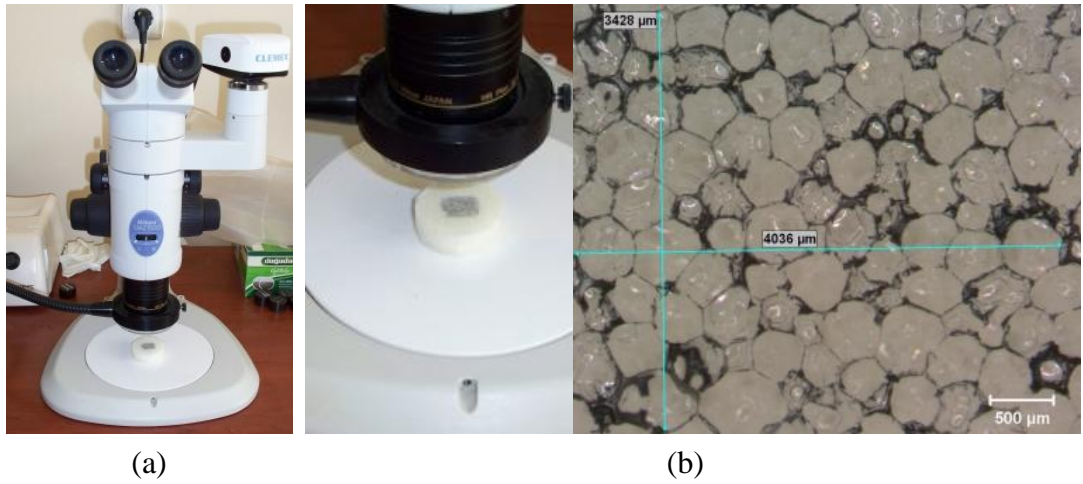
Poliüretan malzemelerde hücre boyutu tespiti, mekanik ve termal özelliklerin değişiminin yorumunu yapabilmek için gereklidir. Kalıp içerisinde döküm yerine göre yönelmeler ve hücrelerde uzamalar görülmektedir.

Hücre boyutu tespiti için ASTM D 3576-04 standardı kullanılmaktadır. Bu standartta Prosedür B'ye göre iç yapısı incelenmektedir. Hücre yapısı incelenecek numune yüzeyinden kesici ile düzgün yüzey oluşturularak kesilir (Şekil 3.25.a). Kesilen yüzey hücre yapısını bozmayacak şekilde tahta kalemi ile boyanır (Şekil 3.25.b).



Şekil 3.25 : PUR malzemenin yüzeyinin (a) kesimi ve (b) boyanması

Yüzeyi boyanan numunenin hücre yapısı Nikon marka SMZ1500 model mikroskop ile incelenmiştir (Şekil 3.26.a). Mikroskopta 20x büyütme yapıлып görüntü bilgisayar ortamına aktarılır. Aktarılan görüntüde iki yönde rastgele iki adet referans çizgisi çekilir (Şekil 3.26.b).



Şekil 3.26 : (a) Nikon SMZ1500 mikroskop ve (b) poliüretan malzemenin hücre yapısının mikroskopta incelenmesi

Bu çizgilerle kesişen hücreler sayılır. Sayılan hücreler referans çizgisinin uzunluğuna bölünür. Çıkan sonuç standartta verilen 1,623 katsayısı ile çarpılıp ortalama hücre boyutu elde edilir (ASTM D 3576-04). Hücre boyutunun hesabı aşağıdaki şekilde yapılır.

$$d = t \cdot 1,623 \quad (3.3a)$$

$$t = x / n \quad (3.3b)$$

burada;

d : ortalama hücre boyutu (μm)

t : ortalama hücre genişliği (μm)

1,623 : katsayı

x : referans çizgisinin uzunluğu (μm)

n : referans çizgisi ile kesişen hücre sayısı

Farklı noktalardan görüntüler alınıp hücre boyutları hesaplanır ortalaması alınır. Böylece ortalama hücre boyutu elde edilir. Ortalama hücre boyutu aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$d_{ort} = (d_1 + d_2 + d_3) / 3 \quad (3.4)$$

burada;

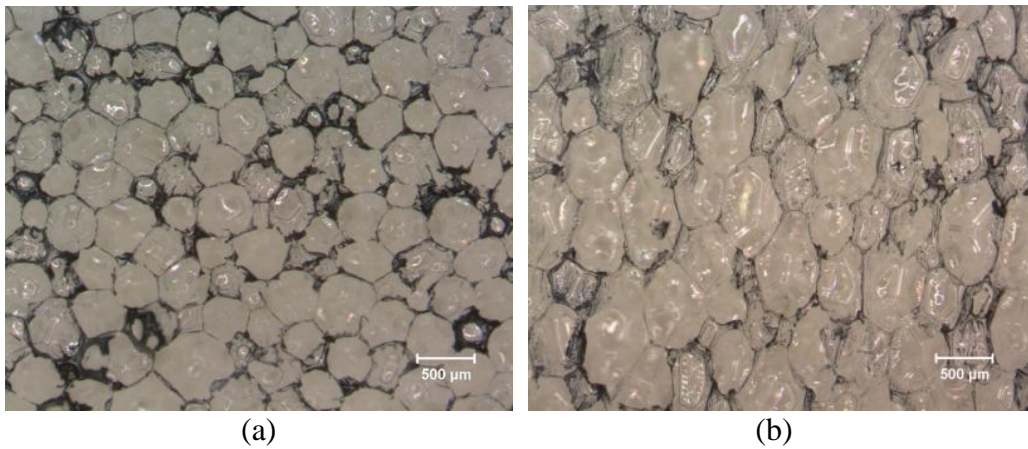
d_{ort} : ortalama hücre boyutu (μm)

d_1 : birinci hesaplanan hücre boyutu (μm)

d_2 : ikinci hesaplanan hücre boyutu (μm)

d_3 : üçüncü hesaplanan hücre boyutu (μm)

Şekil 3.27'de bardakta serbest yükselme ile üretilmiş ürün ve kalıp içerisinde genişletilmiş ürünün hücre yapısı verilmektedir.



Şekil 3.27 : PUR'ın hücre yapısı (a) serbest yükselmiş ve (b) kalıpta genişletilmiş

Döküm esnasında kalıbın orta noktasına dökülmesi daha homojen ürünler elde etmek için ideal olmaktadır. Hücre yapısını etkileyen diğer etmenler döküm yöntemi, karıştırma hızı, karıştırma süresi ve kalıp sıcaklığı olmaktadır. Bunların yanında ilave edilen katkı ve dolgu maddeleri poliüretan köpük malzemenin hücre boyutlarının değişimine sebep olmaktadır.

Bu işlem üç farklı yüzey içinde yapılabilir. Böylece yükselme ve genişleme yönünde hücre boyutlarının tespiti yapılabilmektedir. Bu çalışmada farklı oranlardaki katkı ve dolgu maddelerinin poliüretan köpüğün hücre yapısına ve boyutuna olan etkileri ortaya çıkarılmıştır.

3.2.3 Basma deneyi ve mekanik özelliklerin tespiti

Sert poliüretan köpükler yapı elemanı olarak kullanıldığı için basma dayanımları belli bir değer veya üzerinde olmalıdır dolayısıyla bu özelliklerinin tespiti önem arz etmektedir. Basma deneyleri Şekil 3.28'de gösterilen bilgisayar kontrollü, Instron marka, 8801 model cihazda yapılmıştır.



Şekil 3.28 : Instron 8801 üniversal çekme cihazı

Basma dayanımını tespit etmek için ASTM D 1621-10 ve TS EN 826/Mart 1998 standartları kullanılmıştır. Deneyde kullanılacak numunenin kesit alanı en az $25,8 \text{ cm}^2$ (4 in^2) ve en fazla 232 cm^2 (36 in^2) olmalıdır. Minimum yükseklik $25,4 \text{ mm}$ (1 in) ve maksimum yükseklik ise numunenin genişlik veya çapından büyük olmamalıdır.

TS EN 13165/Mart 2004 standardına göre basma dayanımına göre kabul edilebilir seviyeler Tablo 3.2’de verilmektedir. Bu seviyelerde, CS kısaltması basma dayanımı olduğunu, (10\Y) değerinde ise; 10, %10 şekil değişimindeki basma değerinin alındığını ve Y ise %10 şekil değişiminden önce akma meydana gelir ise akma noktasındaki değer alındığını gösterir ifade, en sonundaki iki ve üç basamaklı değerler ise basma dayanımlarının kPa cinsinden değerleri verilmektedir.

Tablo 3.2 : PUR için basma dayanım değerleri ve seviyeleri (TS EN 13165/Mart2004)

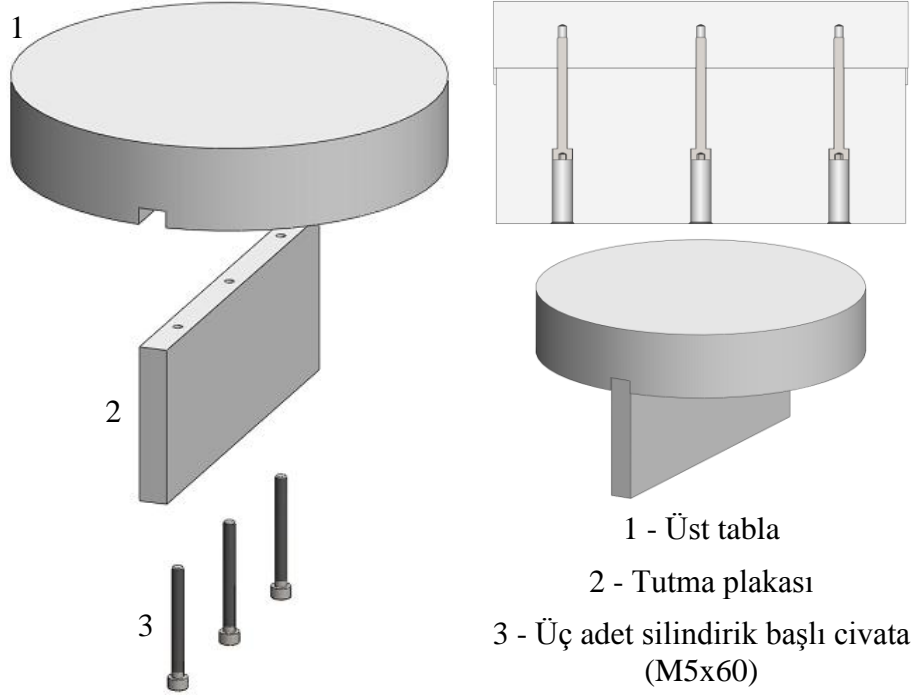
Seviye	Basma Dayanımı (kPa)	Seviye	Basma Dayanımı (kPa)
CS (10\Y)25	≥ 25	CS (10\Y)175	≥ 175
CS (10\Y)50	≥ 50	CS (10\Y)200	≥ 200
CS (10\Y)100	≥ 100	CS (10\Y)225	≥ 225
CS (10\Y)120	≥ 120	CS (10\Y)250	≥ 250
CS (10\Y)130	≥ 130	CS (10\Y)350	≥ 350
CS (10\Y)140	≥ 140	CS (10\Y)400	≥ 400
CS (10\Y)150	≥ 150	CS (10\Y)800	≥ 800

Numunelerde yüzeylerin paralelliğine dikkat edilmelidir. Her farklı malzemeden en az 5 numune test edilip ortalamaları alınmalıdır. Numuneler 50 mm x 50 mm x 50 mm ebatlarında Şekil 3.29’deki gibi şerit testerede kesilmektedir.



Şekil 3.29 : Basma numunelerinin testerede kesilip hazırlanması

Bu deney için proje kapsamında basma çeneleri imal ettirilmiştir. Basma çenesinin katı modelleri Şekil 3.30’da gösterilmektedir. Tutma plakası üst tablaya şekildeki gibi merkezlenip üç adet silindirik başlı cıvata ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.30 : Basma çenesinin katı modeli

Çeneler E295 genel yapı çeliğinden imal ettirilmiştir. Daha sonra yüzeylerine galvanizleme işlemi yaptırılmıştır (Şekil 3.31).



Şekil 3.31 : Basma çeneleri

Deneyden önce numuneler 23 ± 1 °C sıcaklık, $\%50 \pm 5$ bağıl nemde en az 40 saat tutulmalıdır. Kesilen numunelerin boyutları $\% \pm 1$ toleransla ölçülmelidir. Her bir kesit 3 farklı yerinden ölçülerek ortalaması alınmalıdır.

$$a = (a_1 + a_2 + a_3) / 3 \quad (3.5)$$

burada;

a : ortalama genişlik (mm)

a_1 : birinci ölçüm (mm)

- a_2 : ikinci ölçüm (mm)
 a_3 : üçüncü ölçüm (mm)

$$b = (b_1 + b_2 + b_3) / 3 \quad (3.6)$$

burada;

- b : ortalama derinlik (mm)
 b_1 : birinci ölçüm (mm)
 b_2 : ikinci ölçüm (mm)
 b_3 : üçüncü ölçüm (mm)

$$c = (c_1 + c_2 + c_3) / 3 \quad (3.7)$$

burada;

- c : ortalama yükseklik (mm)
 c_1 : birinci ölçüm (mm)
 c_2 : ikinci ölçüm (mm)
 c_3 : üçüncü ölçüm (mm)

Ebatları ölçülen numunelerin 0,1 g hassasiyetinde terazi ile kütleleri tartılmalıdır. Böylelikle basma deneyine tabi tutulacak numunelerin tümünün yoğunlukları hesaplanır ve bunun neticesinde de malzemenin homojenliği hakkında bilgiye sahip olunur. Ortalaması alınan a ve b kesitlerinden basma yüzeyine paralel alanı aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$A = a \cdot b \quad (3.8)$$

burada;

- A : yüzey alanı (mm^2)
 a : genişlik (mm)
 b : derinlik (mm)

Numune basma çenesine konmadan önce bilgisayardan ön yük sıfırlanmalıdır. Çenelerin malzeme yüzeyine tam bastığından emin olmak için, 0,25 kPa'lık bir ön yük verilerek numuneler tutturulmalıdır. Çenelerin ilerleme hızı, her bir 25,4 mm (1 in) kalınlık için 2,54 mm (0,1 in) olarak belirlenmiştir. Deney esnasında malzeme

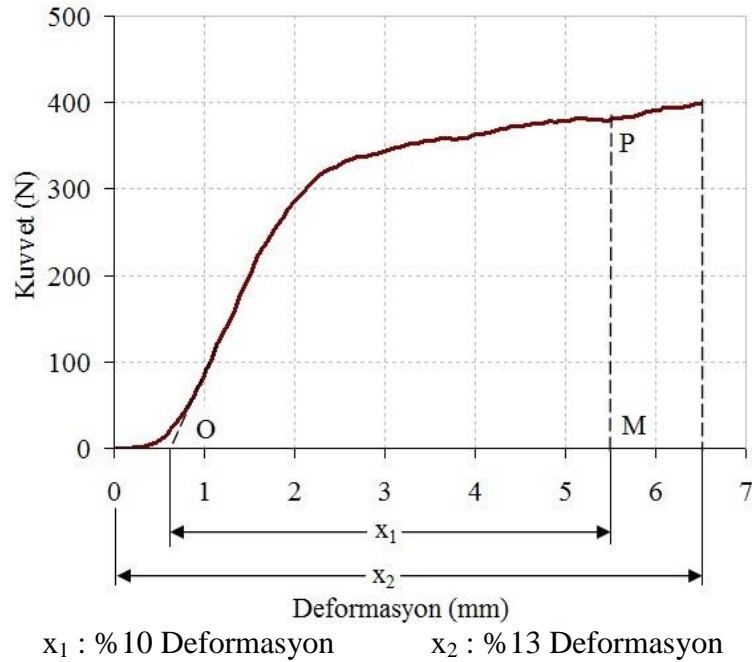
akma noktasına kadar veya orijinal kalınlığın en fazla %13'üne kadar şekil değişimine müsaade edilmelidir.

Basma çenelerinin çekme ağızlarına tutturulması ve numunenin basma çenelerine yerleştirilmesi Şekil 3.32'te gösterilmektedir. Numuneler basma çenelerinin merkezine gelecek şekilde yerleştirilir.



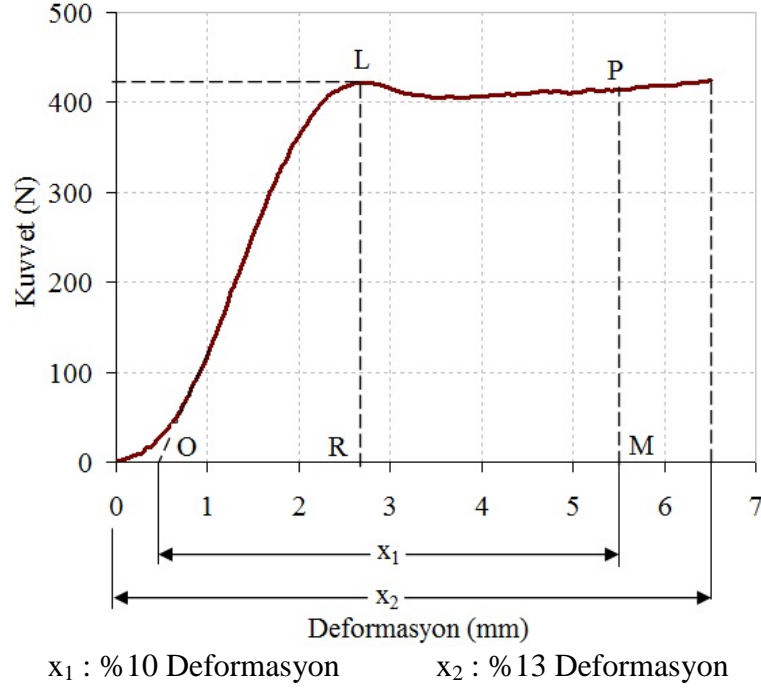
Şekil 3.32 : Basma çenelerine numune yerleştirilmesi

Elde edilen veriler ile kuvvet ve şekil değiştirme miktarlarından grafikler oluşturulmaktadır. Bu grafikte oluşan eğride lineer kısmın eğimi ile şekil değiştirme eksenini kestiği yer hesaplanır ve bu nokta O olarak adlandırılır. O noktasından itibaren %10 şekil değişimi ilave edilir ve M noktası elde edilir. M noktasından önce grafik akma noktası vermez ise %10 şekil değişimindeki kuvvet yani P noktasındaki değer alınır (Şekil 3.33).



Şekil 3.33 : %10 deformasyondan önce akma göstermeyen PUR malzemenin kuvvet-deformasyon grafiği

Eğer M noktasından önce akma noktası verirse L noktasındaki kuvvet değeri alınır (Şekil 3.34).



Şekil 3.34 : %10 deformasyondan önce akma gösteren PUR malzemenin kuvvet-deformasyon grafiği

Kuvvet deformasyon grafiklerinden bulunan kuvvet değerleri kesit alanına bölünür ve dayanım değerleri elde edilir. Aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\sigma_x = F_x / A \quad (3.9)$$

burada;

σ_x : basma dayanımı (kPa)

F_x : P veya L noktasındaki kuvvet değeri (kN)

A : numunede basma yüzeyine paralel yüzey alanı (mm²)

Deney numunesinin ilk yüksekliğinde (c_0), basma yönünde ölçülen en büyük kuvvete karşılık gelen değişimin (X_m) oranı ile bağlı deformasyon elde edilmektedir. Aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon_m = (X_m / c_0) \cdot 100 \quad (3.10)$$

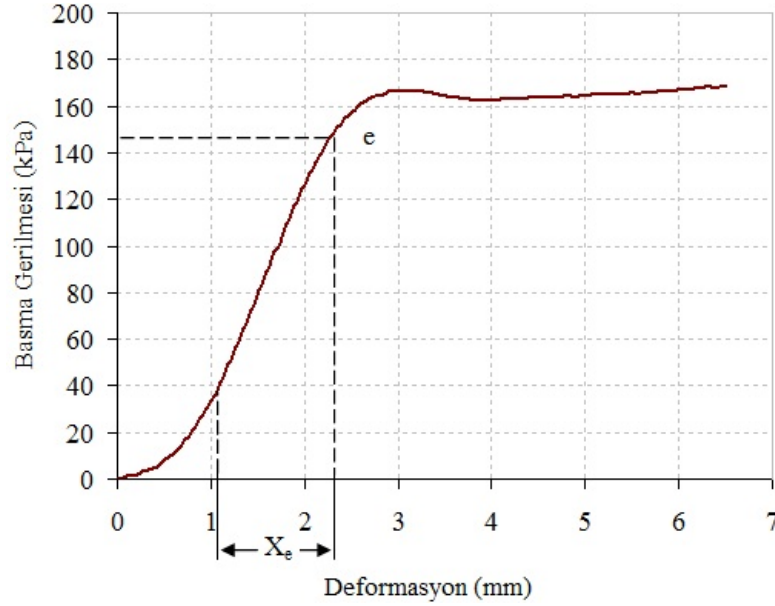
burada;

ε_m : yüzde cinsinden bağlı deformasyon (mm/mm)·100

X_m : ulaşılan en büyük kuvvete karşılık gelen boydaki değişim (mm)

c_0 : numunenin ölçülen ilk yüksekliği (mm)

Basınç altında elastisite modülü, basma gerilmesi ile deformasyon arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu bölgede, basma dayanım değerinin altında lineer bölgenin en üst değeri bulunup o noktadaki deformasyon oranına bölümünden elde edilir. Basma gerilmesi deformasyon miktarı oranı Şekil 3.35'te verilmektedir.



Şekil 3.35 : Basma gerilmesi-deformasyon grafiğinde lineer Şekil değişimi gösteren elastik bölge

Basınç altında elastiklik modülü, elastik bölgenin sonunda e noktası bulunarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilmektedir.

$$E_b = \sigma_e \cdot (c_0 / X_e) \quad (3.11a)$$

$$\sigma_e = F_e / A \quad (3.11b)$$

burada;

E_b : basmada elastisite modülü (kPa)

σ_e : normal elastik bölgenin sonundaki dayanım değeri (kPa)

c_0 : numunenin ölçülen ilk yüksekliği (mm)

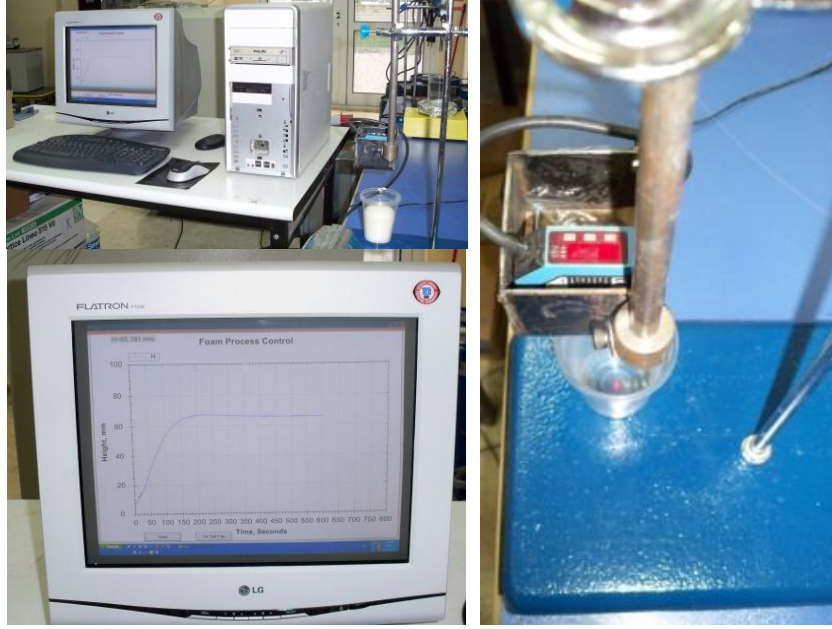
X_e : normal elastik bölgenin sonundaki boyut değişimi (mm)

F_e : normal elastik bölgenin sonundaki kuvvet (kN)

A : numunede basma yüzeyine paralel kesit alanı (mm²)

3.2.4 Yükselme miktarı

Poliüretan köpük malzemelerde yükselme hızının tespiti de önemli bir parametredir. Bu deneyde yükselme miktarını ölçmek için lazer sisteminden faydalanılmaktadır. Lazer sistemi Şekil 3.36'da görülmektedir.



Şekil 3.36 : Lazer ile yükseklik ölçüm sistemi

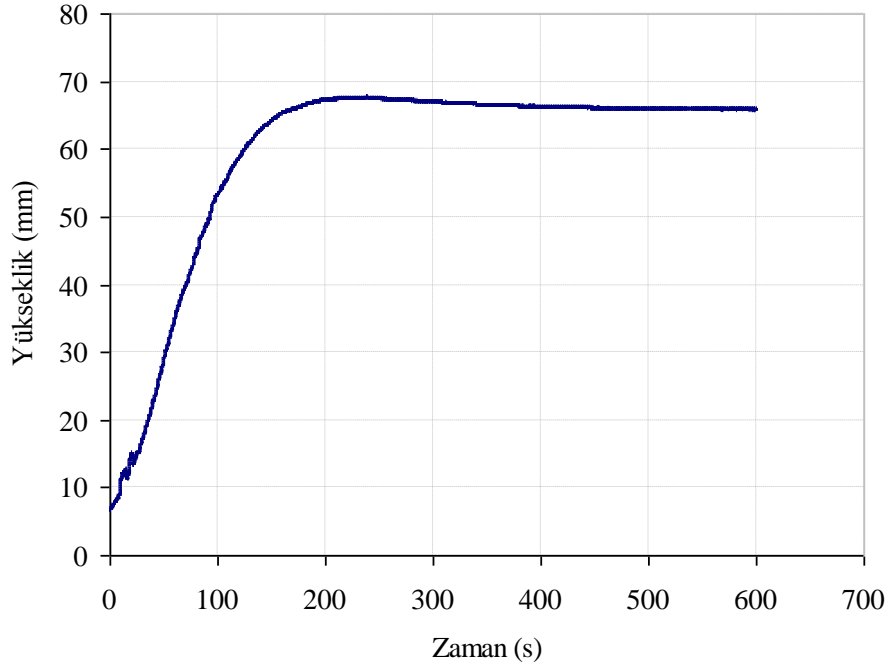
Bir kaba belirli bir miktar gerekli oranlarda izosiyanat ve poliöl eklenir ve karıştırılır. Ardından poliüretan malzeme lazer altında genişmesi sağlanır. Genleşen PUR malzeme lazer ve lazer okuyucusu sayesinde yükseklik ölçümü gerçekleştirilir. Şekil 3.37'de PUR malzemenin genişmesi görülmektedir.



Şekil 3.37 : Poliüretan malzemenin lazer altında genişmesi

Lazer sistemi ile poliüretan malzemenin yükselme miktarı ve yükselme hızı tespit edilir bu sayede üretimden önce malzemenin kalıbı doldurup dolduramayacağı ve ilave edilen malzemenin kabarmaya etkisinin olumlu veya olumsuz olması hakkında

bilgi sahibi olunmaktadır. Şekil 3.38’de örnek bir uygulama için yükselme miktarı verilmektedir. PUR malzemede maksimum yüksekliğe ulaştıktan sonra bir miktar düşüş görülmektedir.



Şekil 3.38 : PUR malzemenin zamana bağı yükselme miktarı eğrisi

3.2.5 Isı iletım katsayısının tespiti

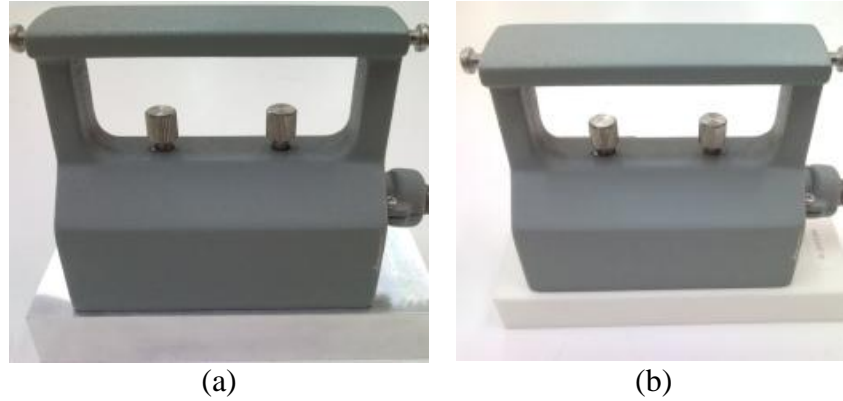
Sert poliüretan köpük malzemeler ısı yalıtım sektöründe kullanıldığı için önemli olan özelliklerinden biri de ısı yalıtımıdır. Dolayısıyla ısı iletım katsayısının tespiti de termal özelliklerin ortaya konulmasında önemli bir parametredir. İlave edilen katkı ve dolgu malzemelerinin ısı iletım katsayılarına etkileri ortaya konulmuştur. Isı iletım katsayısının tespiti Kyoto Electronics marka QTM-500 model ısı iletım katsayısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.39).



Şekil 3.39 : Kyoto Electronics QTM-500 ısı iletım katsayısı ölçüm cihazı

Bu cihaz ölçüm yöntemi olarak sıcak tel metodunu (hot wire method) kullanmaktadır. Bu metotta tel ısınır daha sonra telin zamana bağlı soğumasından sıcaklık farkı ile ısı iletim katsayısı hesap edilir. Numune boyutları en az 125 mm x 50 mm x 20 mm olmalıdır. Ölçüm için üretimden sonra en az 24 saat kadar beklenmelidir.

Ölçüme başlamadan önce cihaz yarım saat kararlı hale gelmesi için alüminyum blok parça üzerinde bekletilir (Şekil 3.40.a). Ve her ölçüm sonrasında cihazın ölçüm aparatı alüminyum blok üzerine konularak soğuması sağlanır. Ardından 8 sefer referans plakasından ısı iletkenlik katsayısı ölçülür (Şekil 3.40.b). Referans plakasının ısı iletim katsayısı 35,9 mW/m·K'dir.



Şekil 3.40 : (a) Alüminyum blok ve (b) referans plakası

Referans plakasından alınan ölçümlerin ortalaması alınır. Bu değere yakın olmasına göre kararlı hale geldiği saptanan cihaz ile daha sonra numunelerden 3 er adet her tekrarın sonunda referans plakasından da ölçüm alınmak sureti ile ölçümler yapılır ve ortalamaları aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)/3 \quad (3.12)$$

burada;

λ : ortalama ısı iletim katsayısı (mW/m·K)

λ_1 : birinci ölçüm (mW/m·K)

λ_2 : ikinci ölçüm (mW/m·K)

λ_3 : üçüncü ölçüm (mW/m·K)

Isı iletim katsayısı ölçümü hızlı mod (quick mode) ve hassas mod (fine mode) olmak üzere iki farklı yöntemle yapılmaktadır. Ölçüm yöntemi olarak hassas modun

seçilmesi daha iyi sonuçlar alınmasını sağlamaktadır fakat ölçüm için beklenen süre artmaktadır. Dolayısıyla daha iyi sonuçlar alabilmek için ölçüm yöntemi olarak hassas mod seçilmiştir.

Isı iletim katsayısı ölçümü Şekil 3.41’de gösterilmektedir. Deneyle, 350 mm x 350 mm x 50 mm boyutlarında üretilen bloktan herhangi bir işlem yapmadan orta kısmından ölçüm olarak yapılmıştır.



Şekil 3.41 : Isı iletim katsayısı ölçümü

3.2.6 Termogravimetrik analiz (TGA)

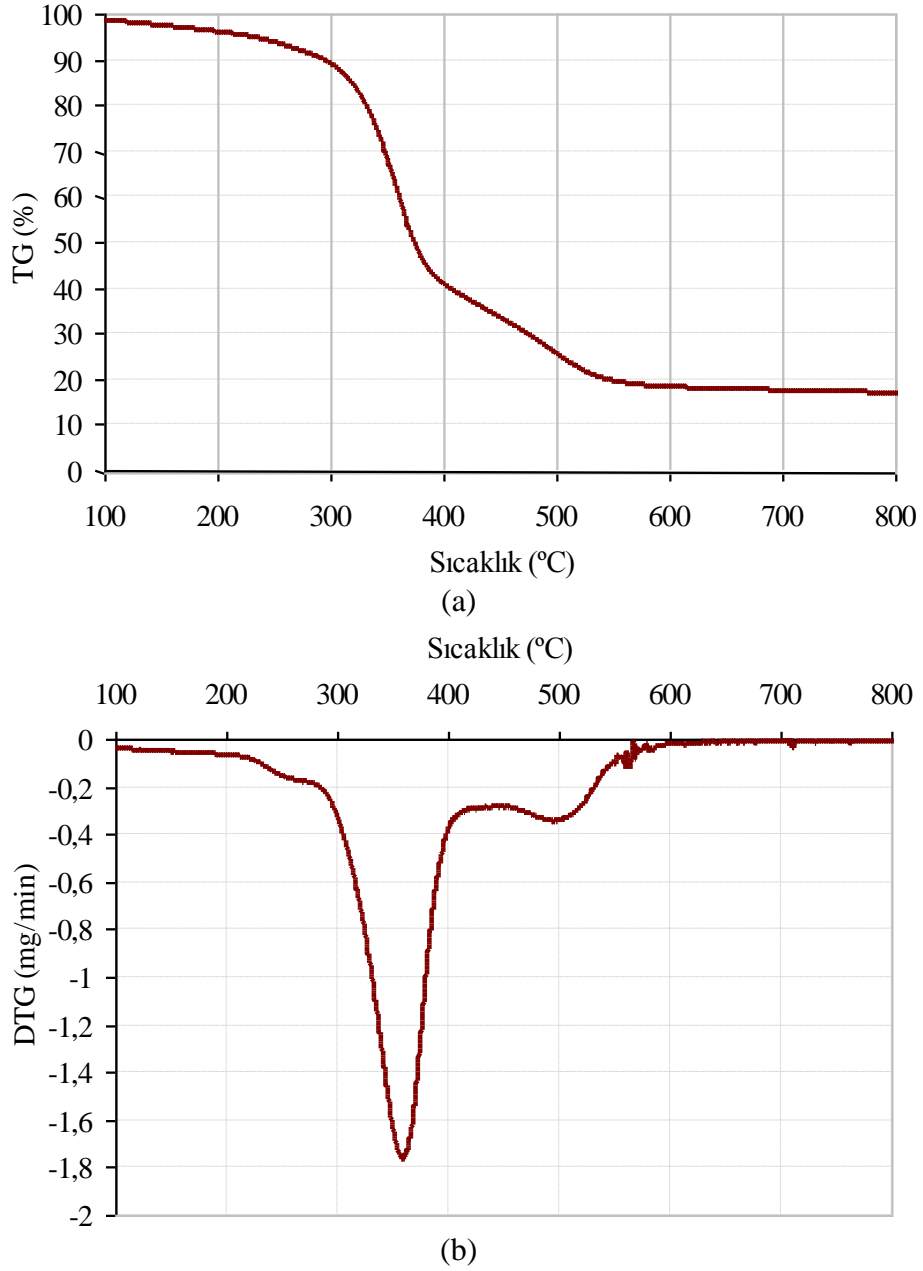
TGA numunenin kütlesinin, sıcaklığı düzenli artan bir ortamda sıcaklığa ya da zamana göre ölçümüdür. Numuneler genel olarak sabit sıcaklık artımıyla ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA deneylerinin gerçekleştirildiği analiz cihazı Şekil 3.42’de gösterilmektedir.



Şekil 3.42 : Perkin Elmer TGA cihazı

TGA deneylerinde atmosfer reaktif, inert ya da oksit olması çok önemli bir işleve sahiptir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da yüzde kütlenin zamana ya da sıcaklığa göre grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Alternatif olarak, TGA

eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu eğrilere DTG eğrileri adı verilir. Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle meydana gelir. Bu değerler de kütle değişim hızını gösterir. Bu değişim TGA eğrilerinde bir basamak şeklinde veya DTG eğrilerinde bir pik noktası şeklinde görülür. Numune kütleindeki değişim miktarı ve hızlarına bakılarak malzemede belirli sıcaklıklarda oluşan reaksiyonlar tespit edilir. Şekil 3.43'te PUR malzeme için TG ve DTG eğrileri verilmektedir.



Şekil 3.43 : Ham PUR malzemenin (a) TG ve (b) DTG eğrileri

Deneysel alüminyum ve seramik kaplarda kütlece küçük bir miktar malzeme ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.44'te örnek olarak numunenin alüminyum kap içerisinde

cihaza yerleştirilmesi gösterilmektedir. Ölçümlerde PUR malzemeler 200 ml/min debideki azot (N_2) atmosferinde ve 20 °C/min sıcaklık artış hızında 800 °C'ye kadar seramik kaplarda ısıtılmıştır. Numunelerin kütle değişim davranışını gösteren TG ve DTG eğrileri çizilmiştir. Böylece malzemenin termal davranışı tespit edilmektedir.



Şekil 3.44 : TGA ısıtma hücresine numune konulması

3.2.7 UL 94 yanma deneyi

İlave edilen dolgu ve katkı maddelerinin poliüretan köpük malzemenin yanmaya karşı davranışlarının incelenmesi için bu test gerçekleştirilmiştir. Alevin ne kadar ilerlediği ve bu ilerleme mesafesini ne kadar sürede kat ettiği de poliüretan köpük malzemenin yanmaya karşı davranışını belirlemede önem arz etmektedir.

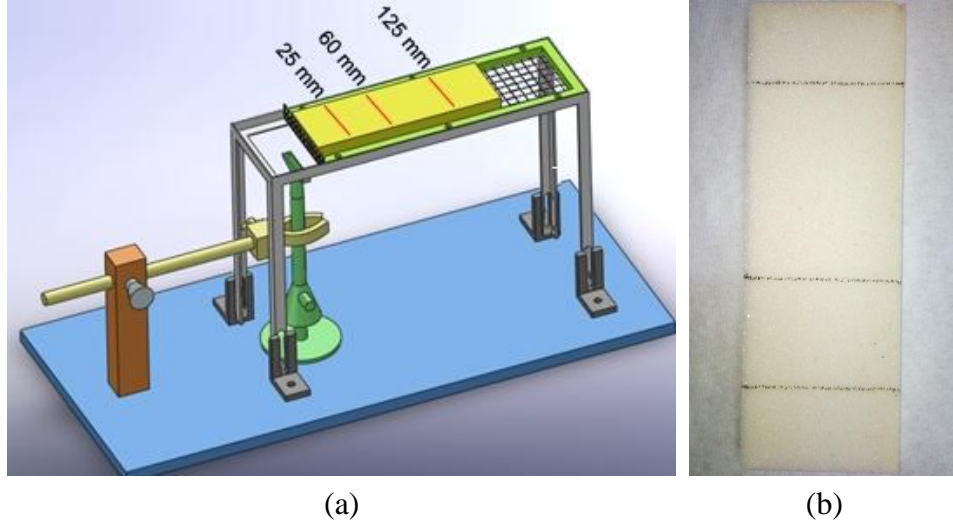
Özellikle insanların yaşadığı alanlarda (yalıtım, otomotiv vb.) kullanılan poliüretan malzemelerin yanma davranışlarını olabildiğince engellemek ve yavaşlatmak çalışmanın başlıca hedeflerindedir. Proje kapsamında Şekil 3.45'te görülen yanma deney kabini standardına uygun olarak ürettirilmiştir.



Şekil 3.45 : UL 94 yanma deney kabini

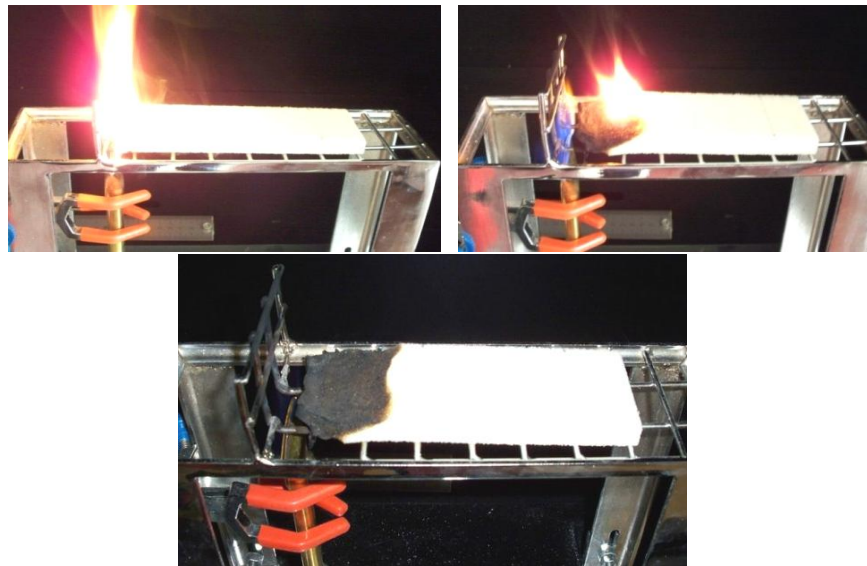
Deney koşullarının ve numune boyutlarının belirlenmesinde UL 94 yanma test standardı kullanılmıştır. UL 94 standardında farklı yanma deneyleri mevcuttur fakat bu çalışmada UL 94'ün yatay yanma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Deney için gerekli numune genişlik ölçüsü 50 ± 1 mm, uzunluk ölçüsü 150 ± 5 mm ve kalınlık ölçüsü en fazla 13 mm'dir. Numuneler en az 48 saat boyunca 23 ± 1 °C'de ve $\%50 \pm 5$ bağıl nemde şartlandırma işlemine tabi tutulmalıdır. UL 94 yatay yanma deney düzeneği şematik olarak Şekil 3.46.a'da verilmektedir. Numune üzerinde uçtan itibaren 25 mm, 60 mm ve 125 mm uzaklıklara Şekil 3.46.b'deki gibi çizgiler çekilir.



Şekil 3.46 : (a) UL 94 yanma test düzeneği ve (b) numunenin deneye hazırlanması

Numune tel ızgara üzerine Şekil 3.47'deki gibi yerleştirilir. Alev bekinde 38 ± 2 mm yüksekliğinde mavi alev elde edebilmek için kalibrasyon yapılmalıdır. Alev bekinin ucuna standarda uygun bir yayıcı takılarak 60 s süre ile numune aleve maruz bırakılır. Daha sonra alev beki numuneden uzaklaştırılır. UL 94 yatay yanma düzeneğinde yanan bir PUR malzemenin görüntüsü Şekil 3.47'de verilmektedir.



Şekil 3.47 : UL 94 yatay yanma testi

Alevin ilk çizgiyi geçmesinden itibaren sönmesine kadar geçen süre (t_b , min) kayıt edilir. Daha sonra yanmanın ilk çizgiden hangi mesafeye (L_b , mm) kadar devam ettiği ölçülür. Yanma hızı aşağıdaki şekilde (mm/min) olarak hesaplanır.

$$v = 60 \cdot (L_b/t_b) \quad (3.13)$$

burada;

v : yanma hızı (mm/min)

L_b : uçtan 25 mm uzunluktan sonraki yanmada alınan mesafe (mm)

t_b : uçtan 25 mm uzunluktan sonraki yanmada geçen süre (min)

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

4.1 Giriş

Ticari firmalardan elde edilen sert poliüretan köpük malzeme hammaddeleri ile yalıtım ve otomotiv sektöründe kullanılan malzemeler üretilmiştir. Bu malzemelere farklı oranlarda katkı ve dolgu malzemeleri eklenmiştir. Katkı malzemesi olarak kabaran alev geciktirici (KAG) sistemi olan amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritol (PER) birbirine göre farklı oranlarda üretimleri gerçekleştirilip en uygun APP ve PER oranı tespit edilmiştir. APP, Clairant Türkiye firmasından ve PER, Marmara Kimya firmasından temin edilmiştir. Dolgu malzemesi olarak termik santrallerden elde edilen uçucu kül (UK) ile üretimler gerçekleştirilmiştir. UK dolgu maddeleri Kemerköy Termik Santralinden temin edilmiştir.

Malzemeler poliüretan köpük enjeksiyon makinesi ve mekanik karıştırıcı ile elde üretilmiştir. Üretilen poliüretan malzemeler uygun standartlarda mekanik deneyleri, hücre yapıları, termal ve yanma testleri yapılmıştır.

4.2 Sert Poliüretan Köpük Malzemeler

Bu tez kapsamında otomotiv sektörü ve ısı yalıtımında kullanılan sert poliüretan köpük malzemeler Elastogran BASF firmasından temin edilmiştir. Farklı yoğunluklarda farklı katkı ve dolgu oranlarında üretimleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Sert poliüretan köpük hammaddeleri

Poliüretan köpüklerin hammaddelerinin fiziksel özellikleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

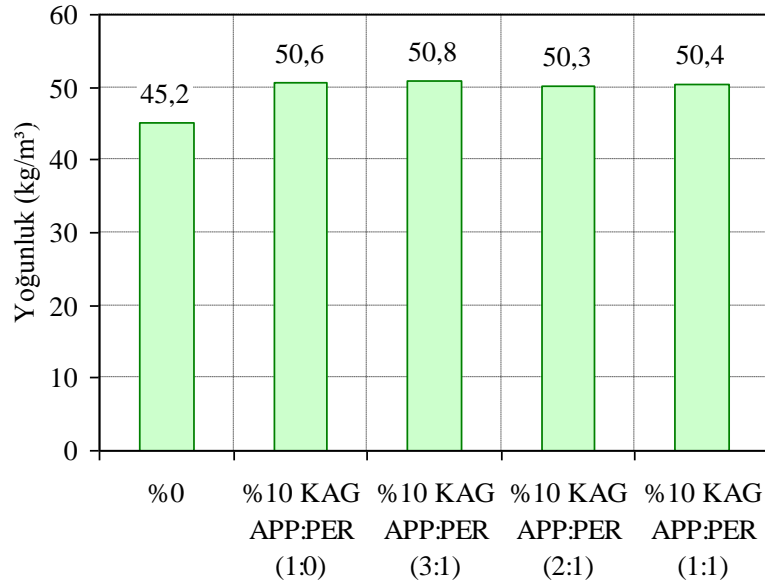
Tablo 4.1 : PUR hammaddelerinin özellikleri (Elastopor H 2011/ 4)

	Birim	Poliol (Elastopor H2011/4)	İzosiyanat (PMDI)
Yoğunluk (25°C)	g/cm ³	1,13	1,23
Viskozite (25°C)	mPa.s	240	210
NCO miktarı	%	-	31,5

Üretimler ticari firmaların kullandığı polioliol/izosiyanat oranı kütlece 100/118 olarak gerçekleştirilmiştir. Sert poliüretan köpük malzemelerin üretiminde belirli bir hacmi belirli bir kütle ile doldurmak gerektiği için ilk önce kullanım yerine göre yoğunluk tespitinin yapılması gerekmektedir. Köpük malzemeler için en önemli özellik olan yoğunluk diğer özellikleri de olumlu veya olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Yaklaşık 40 kg/m³, 45 kg/m³ ve 65 kg/m³ yoğunluklarda düşük, orta ve yüksek yoğunluklu sert poliüretan köpüklerin üretimleri yapılmıştır.

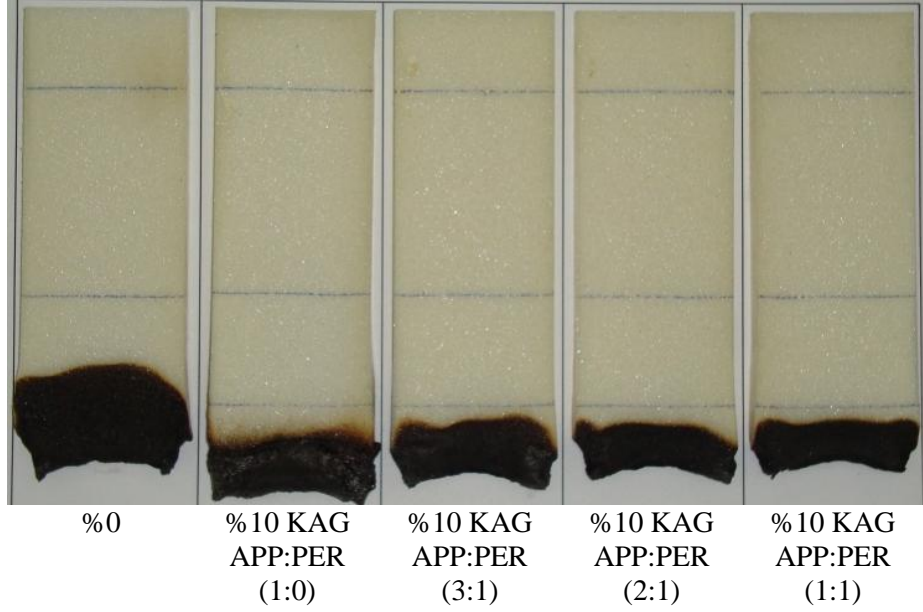
4.2.2 KAG sisteminde APP'ın PER'e göre oranının belirlenmesi

KAG sisteminde APP'ın PER'e göre en uygun oranının belirlenmesinde UL 94 yatay yanma testi, basma deneyi ve yükselme miktarı kullanılmıştır. %10 KAG ilaveli APP'ın PER'e göre oranı kendi içerisinde sırasıyla (1:0), (3:1), (2:1) ve (1:1) oranlarında el ile üretimleri yapılmıştır. Yoğunluk olarak ham üründe 45 kg/m³ amaçlanmıştır. Fakat KAG sistemi katkı maddesi olarak ilave edildiği için PUR ham maddede eksiltile yapılmamaktadır. Dolayısıyla katkılı malzemelerin yoğunlukları yaklaşık 50±1 kg/m³'e çıkmaktadır. Şekil 4.1'de üretilen malzemelerin yoğunlukları verilmektedir.



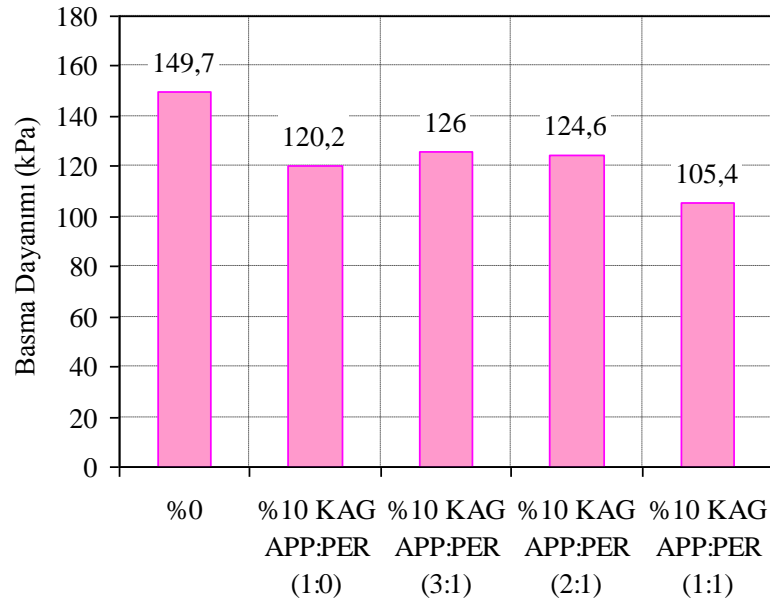
Şekil 4.1 : PUR malzemeye %10 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin yoğunlukları

UL94 yatay yanma deneylerinde KAG ilaveli ürünlerde alev ilk 25 mm'lik kısmı geçememiştir. KAG sisteminde APP'ın PER'e göre oranının en uygun değeri (2:1) olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2). Bu oran mekanik karıştırıcı ve köpük enjeksiyon makinesinde üretimde KAG sisteminde kullanılmaktadır.



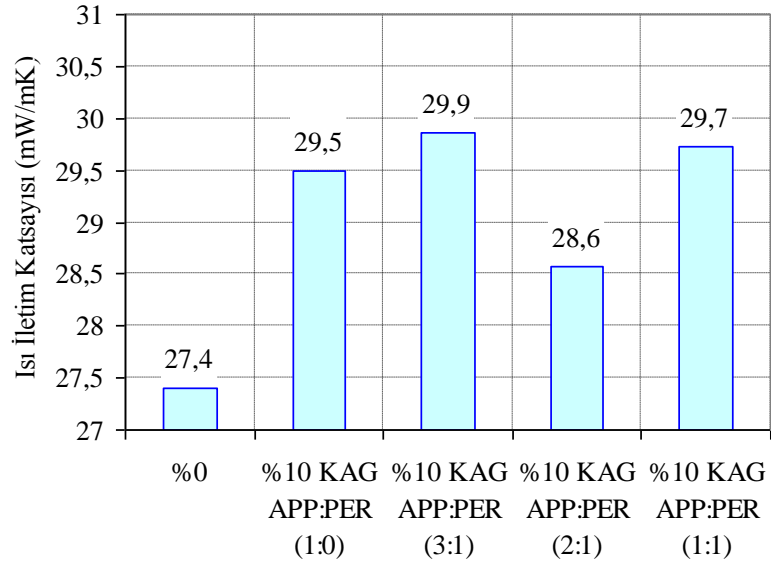
Şekil 4.2 : PUR malzemeye %10 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin UL94 yatay yanma görüntüleri

Üretilen farklı oranlardaki KAG sistemli ürünler basma deneyine tabi tutulmuşlardır. Basma dayanımlarında ham ürüne göre, APP'ın PER'e göre oranları sırası ile 1:0 oranlı üründe %19,7'lik, 3:1 oranlı üründe %15,8'lik, 2:1 oranlı üründe %16,8 ve 1:1 oranlı üründe ise %29,6'lık bir kayıp Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3 : PUR malzemeye %10 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin basma dayanımları

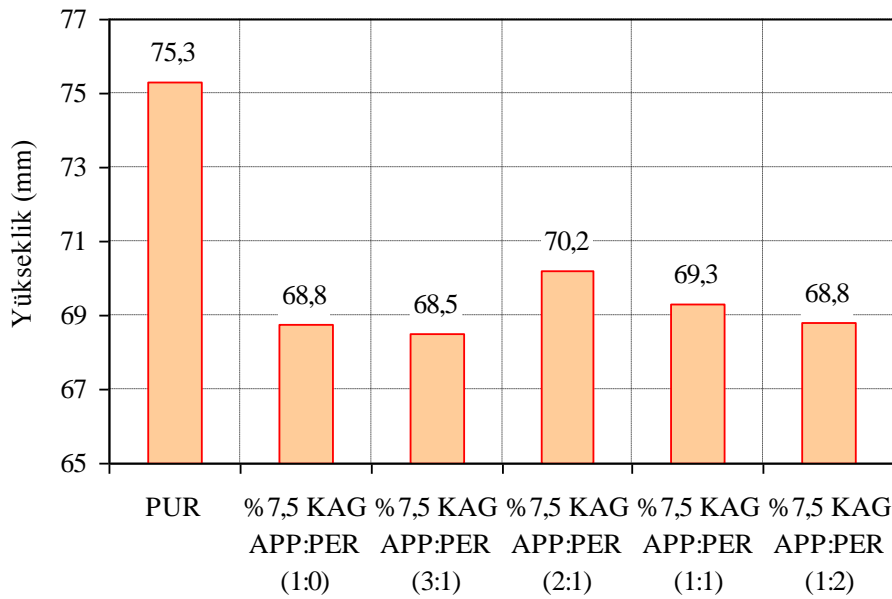
Birbirine göre değişen APP:PER oranlarında ısı iletim katsayıları Şekil 4.4'te verilmektedir. APP ve PER oranlarına göre değişiminde (2:1) oranı diğer KAG katkılı ürünlere göre en düşük ısı iletim katsayısına sahip olmaktadır.



Şekil 4.4 : PUR malzemeye %10 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin ısı iletim katsayıları

Bardak içerisine KAG sistemin PUR malzemeye göre %7,5 oranında ilavesi ve APP'ın PER'e göre oranları sırası ile 1:0, 3:1, 2:1, 1:1 ve 1:2 oranlarında ilaveleri ile serbest yükselme miktarları ölçülmektedir.

Şekil 4.5'te KAG sisteminde APP ile PER'in birbirlerine göre değişimlerinin poliüretan malzemenin yükselmesine etkileri incelenmektedir. Ham ürüne göre %7,5 KAG ilavesi yükselme miktarını azaltmaktadır. Yükselme miktarında KAG ilaveli olan ürünler içerisinde en fazla yükselme değerini APP'ın PER'e göre (2:1) oranı vermektedir.



Şekil 4.5 : PUR malzemeye %7,5 oranında KAG ilave edilmiş malzemede APP'ın PER'e göre oranlarının değişiminin yükselme miktarları

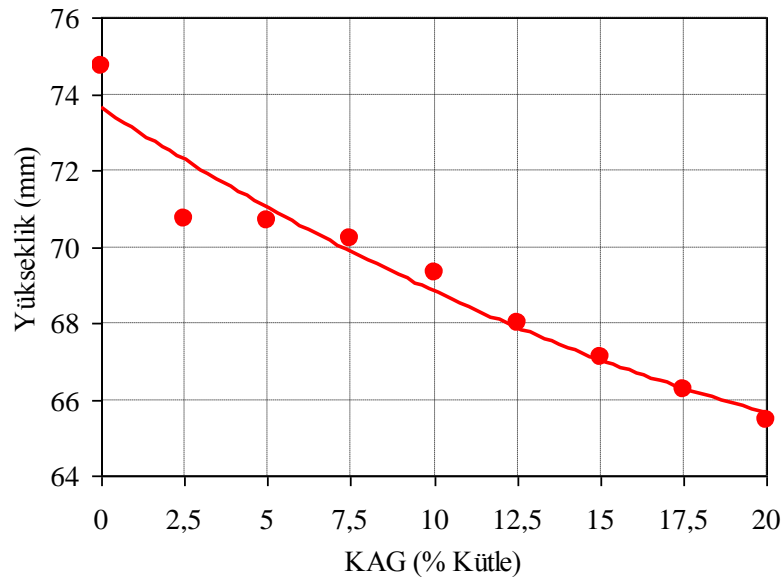
4.2.3 UK ve KAG ilaveli PUR malzemelerin yükselme miktarları

Sert poliüretan köpüklerde önemli olan diğer bir parametrede yükselme miktarı ve hızıdır. Bu özelliklerinin tespiti ile kalıbı tam doldurup dolduramayacağı tespit edilebilmektedir.

PUR malzemelerde yükselme hızı ve miktarı lazer sistemi ile ölçülmektedir. İlave edilen katkı ve dolgu maddelerinin poliüretan malzemenin kabarmasına etkileri incelenmiştir.

KAG ilaveli PUR üretimleri kütlece %2,5, %5, %7,5, %10, %12,5, %15, %17,5 ve %20 oranlarında gerçekleştirilmiştir. %2,5 ve %5 KAG ilaveli ürünlerde yükselme miktarları değişmemekte fakat artan katkı oranlarında yükselme miktarları bir miktar düşmektedir.

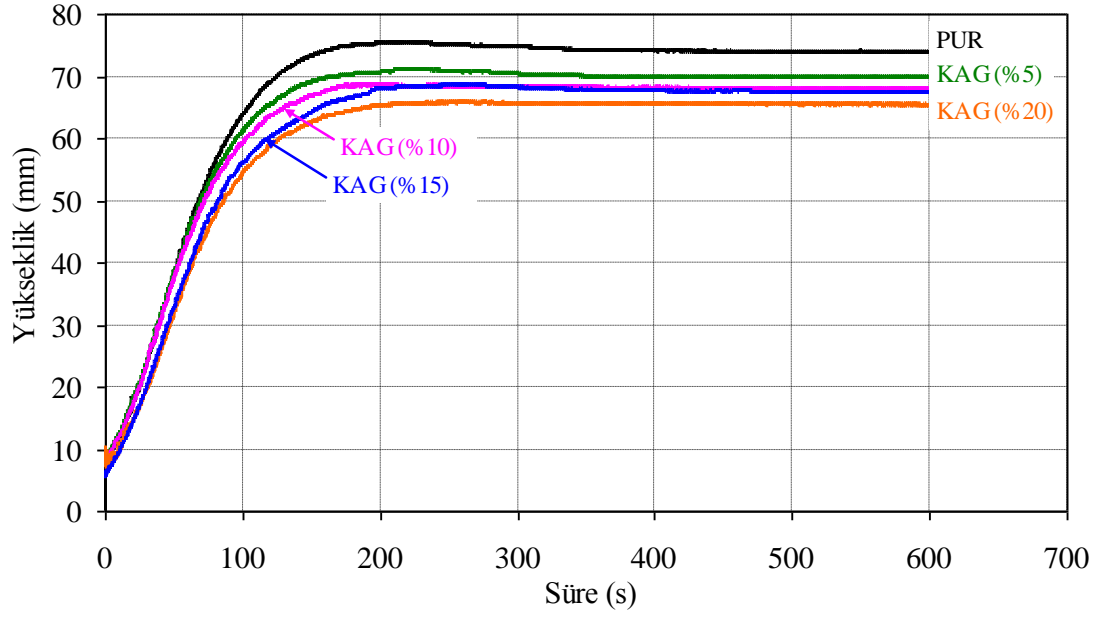
Şekil 4.6'da PUR malzemeye APP'ın PER'e göre (2:1) oranında KAG sistemi ilaveli üretimlerinin yükselme miktarları verilmektedir.



Şekil 4.6 : KAG ilaveli PUR'ın yükselme miktarları

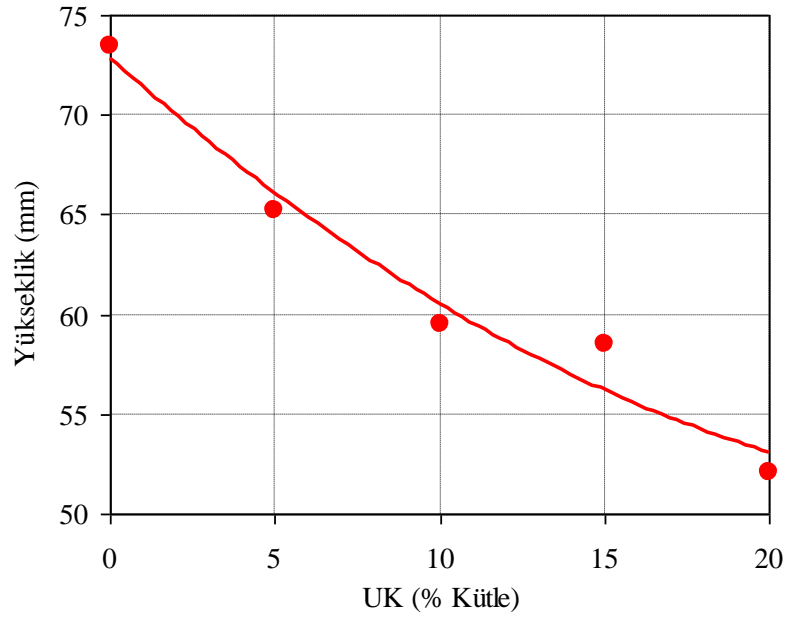
Katkı oranı arttıkça malzemede maksimum yüksekliğe ulaşıldıktan sonra düşme miktarı azalmakta, bununla birlikte %20 KAG ilaveli malzemede düşme görülmemekte aksine bir miktar yükselme görülmektedir.

KAG oranının artması ile birlikte ham PUR malzemeye göre yükselme miktarları düşmekte bunun yanında yükselme hızlarının da azaldığı Şekil 4.7'de görülmektedir.



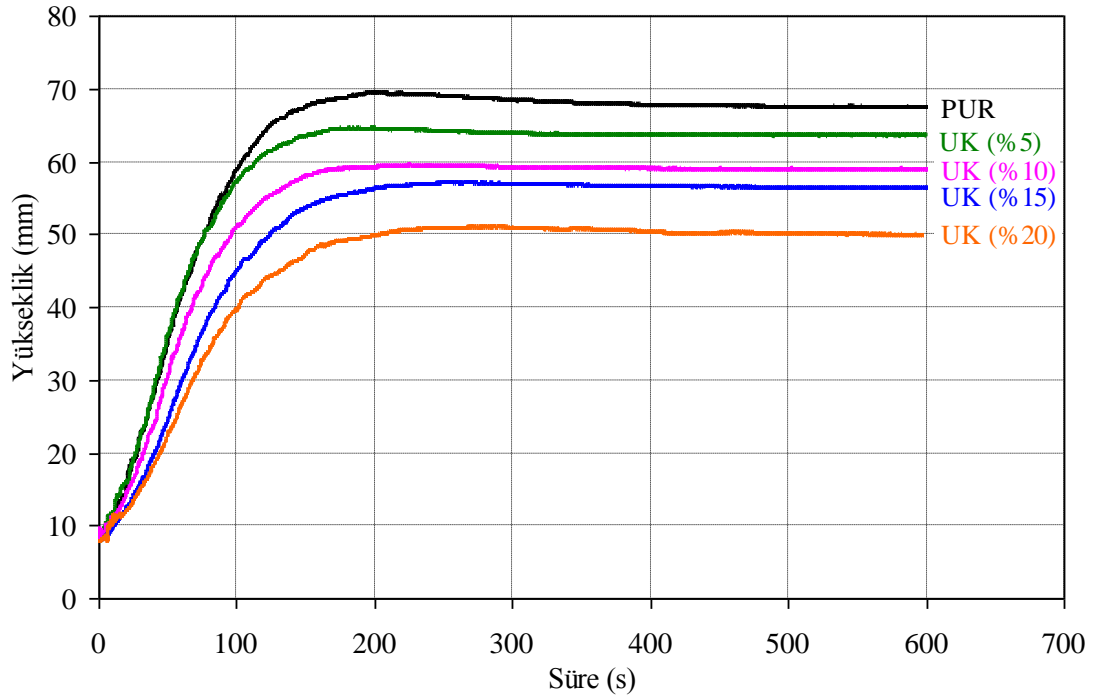
Şekil 4.7 : KAG ilaveli PUR'ın yükselme miktarları ve süreleri

PUR matris içerisine %5, %10, %15 ve %20 oranlarında 25 µm altı elek ile elenmiş uçucu kül ilave edilerek yükselme miktarları ve süreleri tespit edilmiştir (Şekil 4.8). Artan UK oranlarında yükselme miktarları düşmektedir.



Şekil 4.8 : UK ilaveli PUR'ın yükselme miktarları

KAG ilaveli ürünlerde olduğu gibi UK ilaveli ürünlerde de yükselme hızları artan UK oranlarında düşmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 : UK ilaveli PUR'ın yükselme miktarları ve süreleri

4.2.4 Köpük enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılan üretim

Endüstriyel uygulamalarda poliüretan köpük enjeksiyon makineleri otomasyon sistemleri ile üretim proseslerini hızlandırmaktadır. Dolayısıyla verimliliği arttırmak ve daha uygun ürün üretimi için bu makineler kullanılmaktadır. Bu yüzden endüstriye fayda sağlanabilmesi için laboratuvar ölçekli poliüretan köpük malzemesinde üretimler yapılmaktadır.

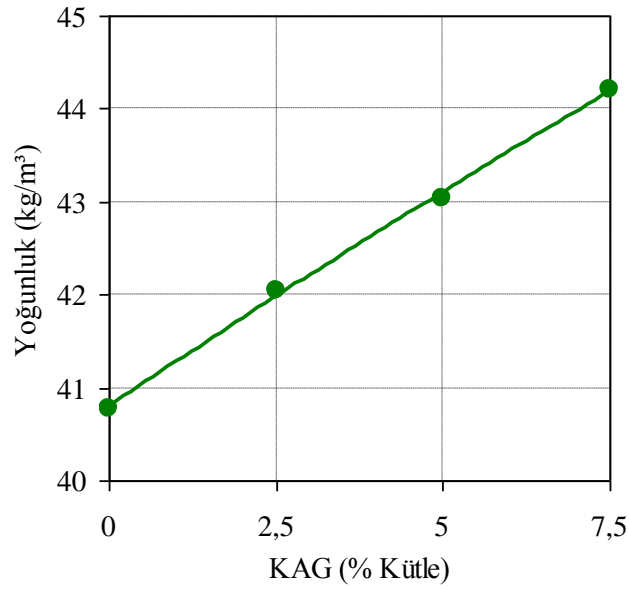
Fakat bu makinelerdeki üretimlerde katkı ve dolgu malzemesi oranları fazla arttırılamamaktadır. Bunun sebebi karışımdaki poliölün içerisine eklenen katkı ve dolgu malzemeleri poliölün viskozitesini arttırarak üretimde istenen karışımın sağlanamamasına sebep olmasındandır.

Ham poliölün viskozitesi 240 mPa.s iken %5 UK ilaveli poliölde 306 mPa.s, %5 KAG ilaveli poliölde 308 mPa.s ve %5 UK ile birlikte %5 KAG ilaveli poliölde ise 351 mPa.s değerine kadar çıkmaktadır.

Dolayısıyla poliölün viskozitesinde yaklaşık olarak %46,3'lük bir artış görülmektedir. Buda köpük enjeksiyon makinesinde üretimi olumsuz etkilemektedir. Makine ile üretimde düşük oranlarda katkı ve dolgu maddesi ile üretim mümkün olmaktadır.

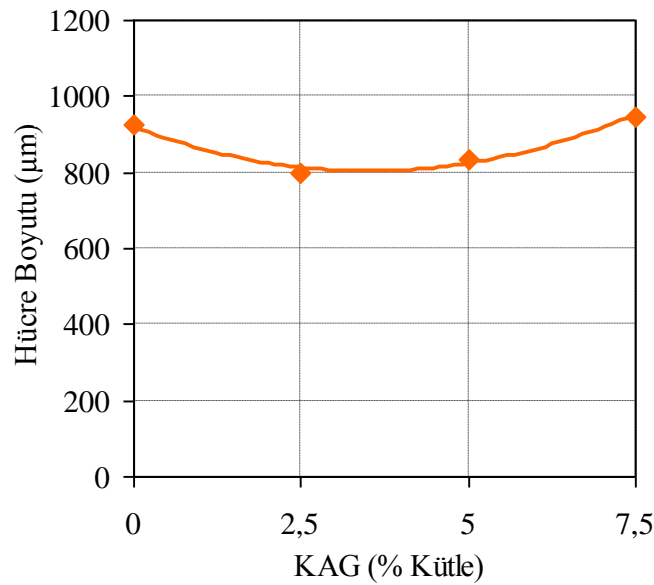
4.2.4.1 Köpük enjeksiyon makinesi ile farklı oranlarda KAG ilaveli PUR

Poliüretan köpük malzemede, homojenizatör yardımıyla poliöle kütlece sırası ile %2,5, %5 ve %7,5 oranlarında KAG katkı maddesi ilavesi yapılmıştır. KAG sistemi APP'nin, PER'e göre oranı (2:1) olarak oluşturulmuştur. Ham üretimde yaklaşık olarak $40\pm 1 \text{ kg/m}^3$ yoğunluk amaçlanmıştır. Artan katkı oranlarında ham üründen eksiltileme yapılmadığı için yoğunluk artmaktadır (Şekil 4.10). Sırası ile yoğunluklar yaklaşık olarak ham üründe $40,7 \text{ kg/m}^3$, %2,5 katkı oranlı üründe 42 kg/m^3 , %5 katkı oranlı üründe 43 kg/m^3 ve %7,5 katkı oranlı üründe ise $44,2 \text{ kg/m}^3$ olmaktadır.



Şekil 4.10 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın yoğunlukları

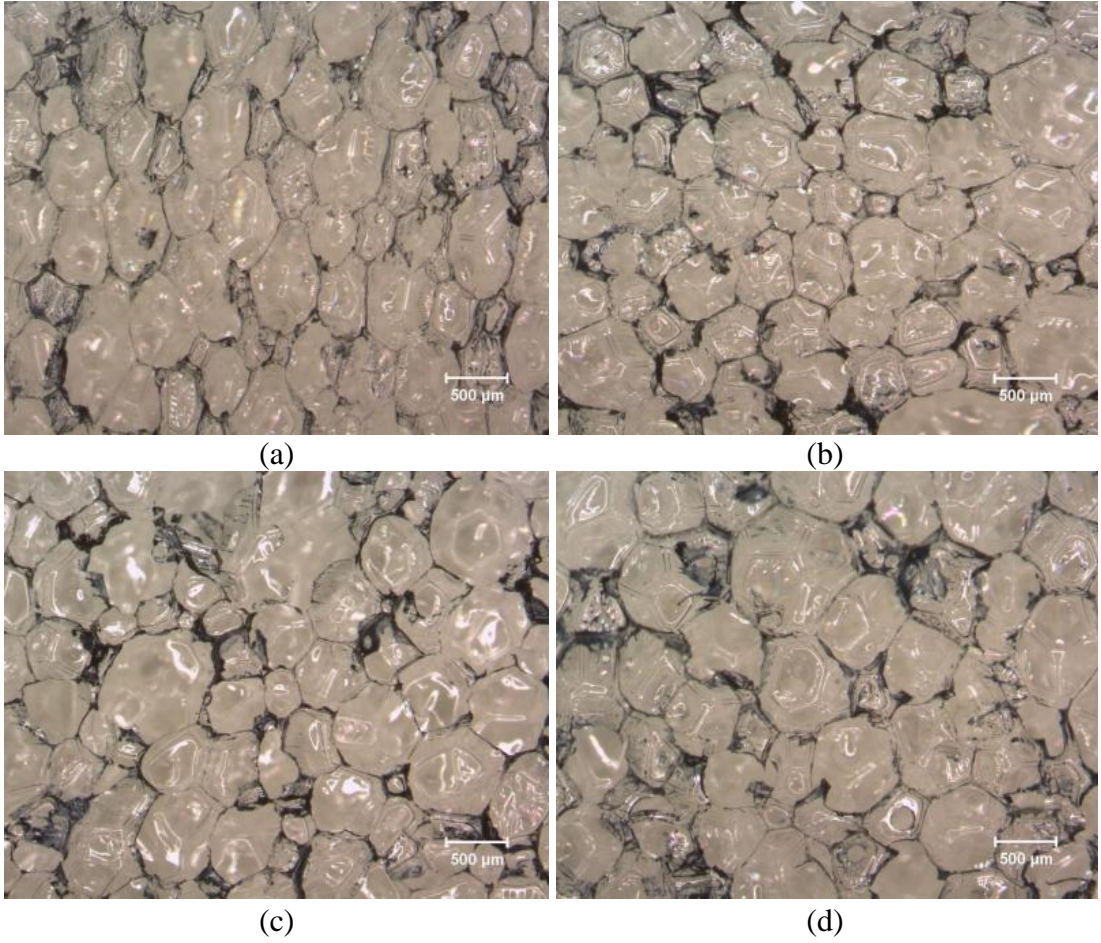
Hücre boyutu KAG oranı ilişkisi Şekil 4.11'de verilmektedir.



Şekil 4.11 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın hücre boyutları

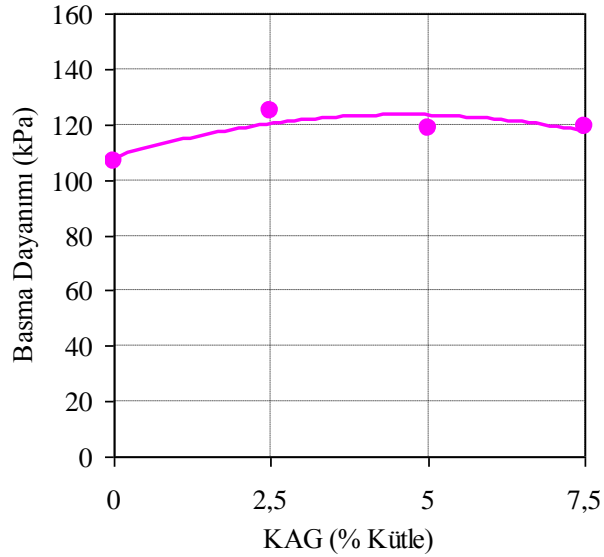
Ham üründe ortalama hücre boyutu 923 μm civarında iken %2,5 ve %5 oranlı ürünlerde sırası ile 796 μm ve 836 μm civarlarına kadar düşmektedir. %7,5 KAG oranlı PUR malzemedede ortalama hücre boyutu 945 μm ile ham ürüne göre daha büyük hücre boyutuna sahip olmaktadır.

Partiküller çekirdekleşmenin de etkisiyle küçük hücre oluşumuna sebep olmaktadır. Fakat artan katkı oranlarında hücre duvarları yıkılarak daha büyük hücreler oluşmaktadır. KAG katkılı PUR malzemelerin hücre yapıları Şekil 4.12’de verilmektedir.



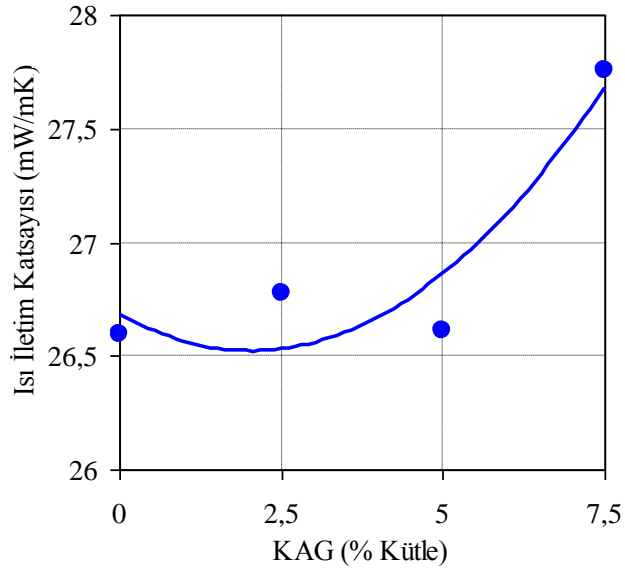
Şekil 4.12 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR’ın hücre yapıları (a) %0, (b) %2,5, (c) %5 ve (d) %7,5

Şekil 4.13’te KAG ilavesi poliüretan köpük malzemenin basma dayanımlarını düşürmediği aksine arttırdığı görülmektedir. Üretilen bu malzemelerde ham üründe 106,6 kPa değerinde iken %2,5 katkı oranlı üründe 124,8 kPa ile en fazla basma dayanımı değerine sahiptir. Basma dayanımları %5 katkı oranlı üründe 118,7 kPa ve %7,5 katkı oranlı üründe ise 119 kPa değerlerindedir. Artan katkı oranlarında basma dayanımı düşmemekte hatta ham ürüne göre artmaktadır.



Şekil 4.13 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın basma dayanımları

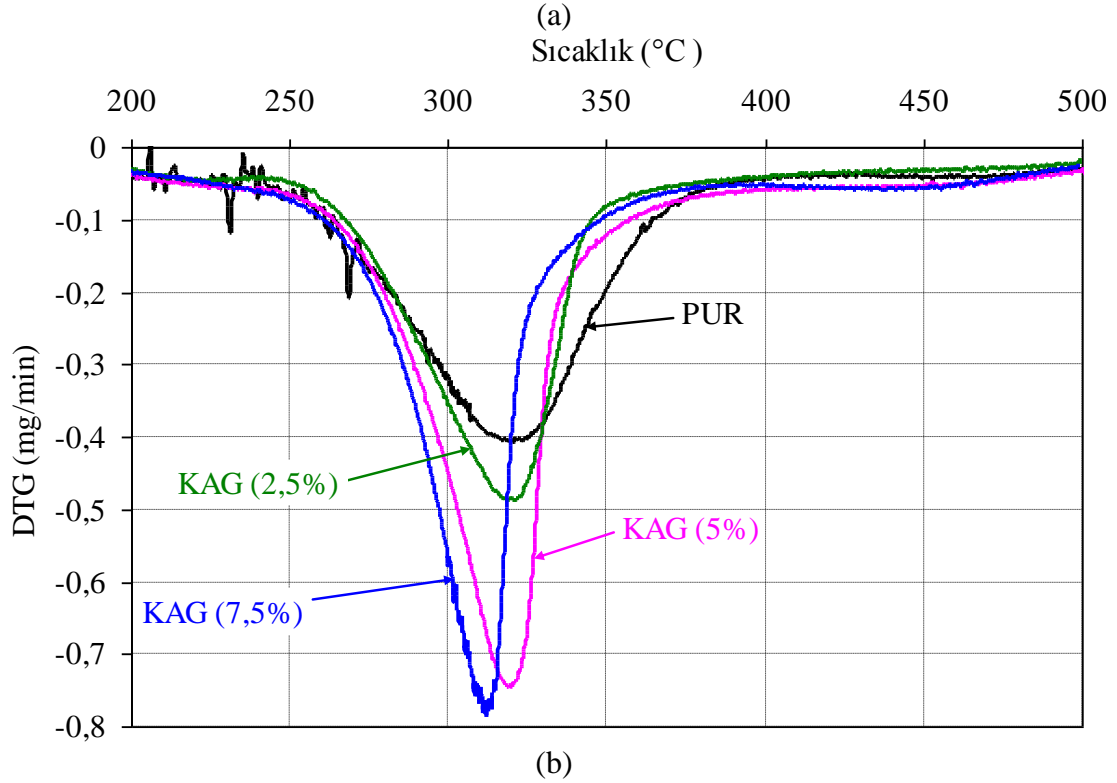
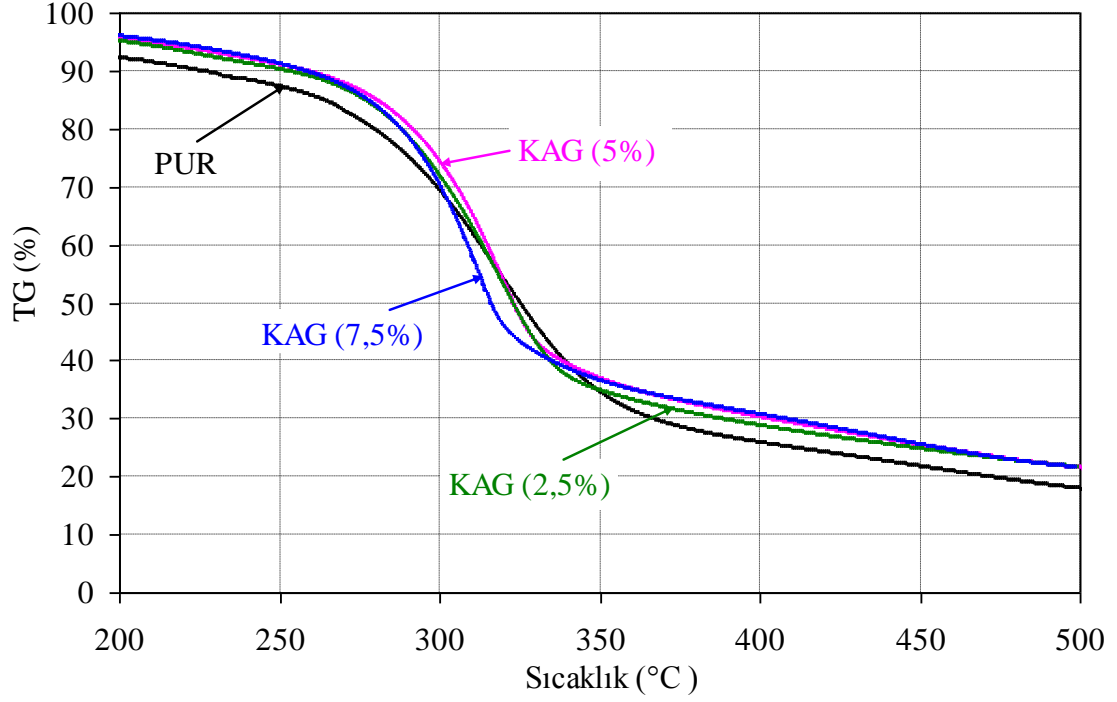
Artan katkı oranlarında ısı iletim katsayıları artmaktadır. Şekil 4.14'te artan katkı oranları ile ısı iletim katsayıları verilmektedir. %7,5 oranlı üründe ısı iletim katsayısı 27,8 mW/m·K ile en yüksek değerini almaktadır. %0 ve %5 katkılı ürünlerde ısı iletim katsayısı 26,6 mW/m·K değerindedir. %2,5 katkılı üründe 26,8 mW/m·K ısı iletim katsayısı ile ham ürüne göre fazla değişmemektedir.



Şekil 4.14 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları

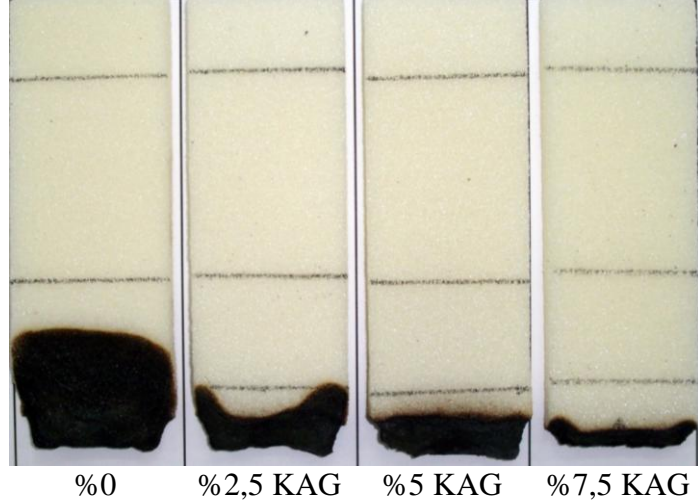
KAG'nin erken reaksiyona girmesi, yanmaya karşı oluşan karbon tabakasının daha çabuk oluşmasını sağlamaktadır. Böylece artan KAG oranlarında yanmaya karşı direnç artmaktadır. TGA analizlerinden PUR malzemelerden kütlece %7,5 oranlı ürün d Őuk sıcaklıkta daha çok bozunmaktadır dolayısıyla KAG sistemi daha

çabuk reaksiyona girmektedir (Şekil 4.15.a). Belirli sürede en fazla kütle kaybı yaklaşık 314 °C de %7,5 oranlı üründe görülmektedir (Şekil 4.15.b). Katkı oranı azaldıkça malzemede reaksiyon sıcaklığı yükselmekte dolayısıyla yanmayı engelleyen karbonlaşan kısım daha geç oluşmaktadır. Buda yanma dayanım özelliğini bozmaktadır.



Şekil 4.15 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın (a) TG ve (b) DTG eğrileri

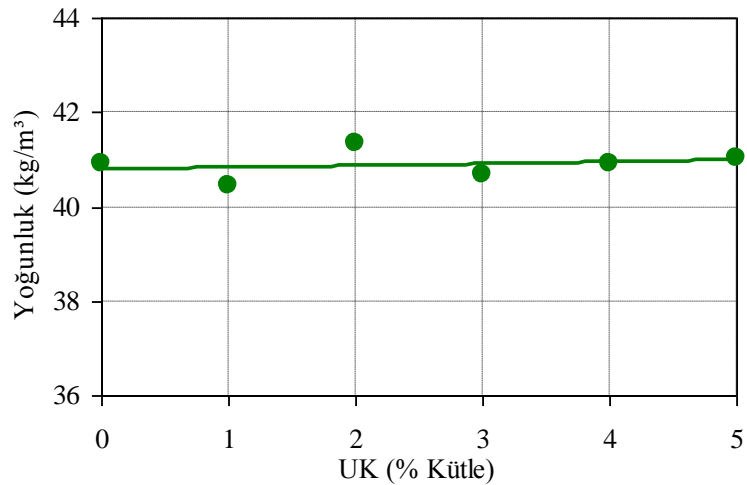
Poliüretan malzemede yanma esnasında KAG sistemi kabarıp ve malzemenin oksijen ile irtibatını keser. Böylece alev söner. Bu yüzden katkı oranı arttıkça malzemenin yanmaya karşı direnci artmaktadır. UL 94 yatay yanma testinde %2,5, %5 ve %7,5 KAG oranlı poliüretan malzemelerde yanan malzemeler Şekil 4.16'da gösterilmektedir.



Şekil 4.16 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ilaveli PUR'ın UL 94 yatay yanma görüntüleri

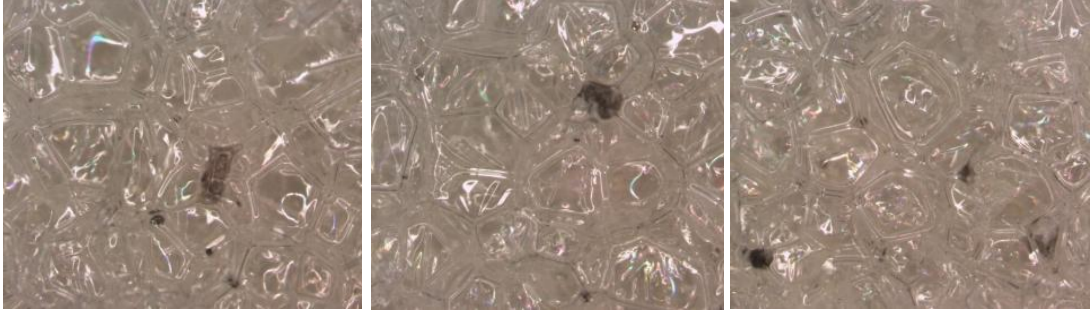
4.2.4.2 Köpük enjeksiyon makinesi ile farklı oranlarda UK (kaba) ilaveli PUR

Sert poliüretan köpük malzemeye sırası ile kütlece %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında UK dolgu malzemesi eklenerek malzemeler üretilmiştir. Eklenen UK kaba elenip poliole homojenizör yardımıyla eklenmiştir. Yaklaşık olarak 40 kg/m^3 yoğunluk amaçlanmıştır (Şekil 4.17). Ham malzemeden eksiltme yapıldığı için elde edilen ürünlerin yoğunlukları $41 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ civarında bulunmaktadır.



Şekil 4.17 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (kaba) ilaveli PUR'ın yoğunlukları

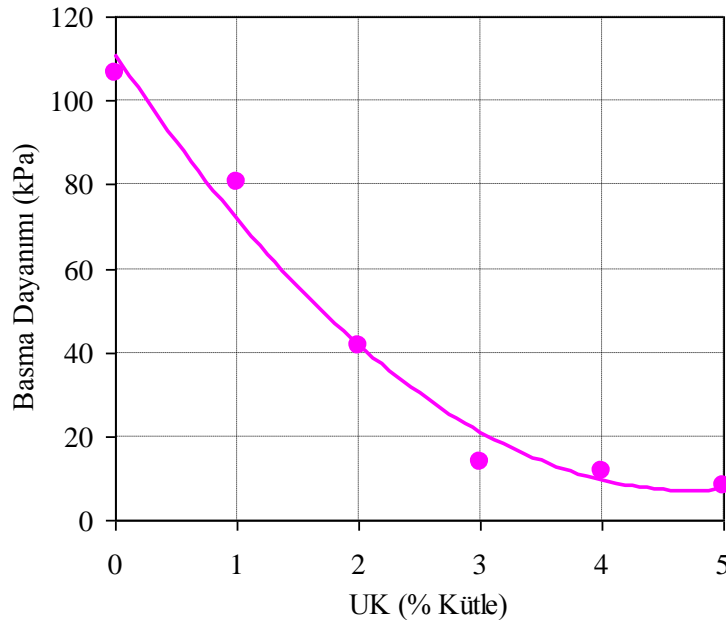
Büyük partikül, hücre oluşumuna engel teşkil edebileceği gibi malzemenin daha gevrek davranmasına sebebiyet verebilmektedir. Büyük partiküllü, %5 uçucu kül oranlı PUR'ın Şekil 4.18'de mikroskopik görüntüsü verilmektedir. Şekilde UK partikülleri hücre duvarları arasında serbest kalmaktadır.



Şekil 4.18 : Kaba külün poliüretan matris içerisinde dağılımı

Partikül boyutunun büyük olması uçucu küllerin hücre yapısında homojen olmayan bir yayılıma sebep olmaktadır. Buda basma deneyinde hücrelerin daha kolay yıkımına sebep olmaktadır. Böylece basma dayanımları düşmektedir.

Uçucu kül oranı arttıkça basma dayanımlarında çok fazla düşüş görülmektedir (Şekil 4.19). Bunun nedeni uçucu külün herhangi bir ön işleminden geçirilmemiş olması ve partikül boyutunun büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

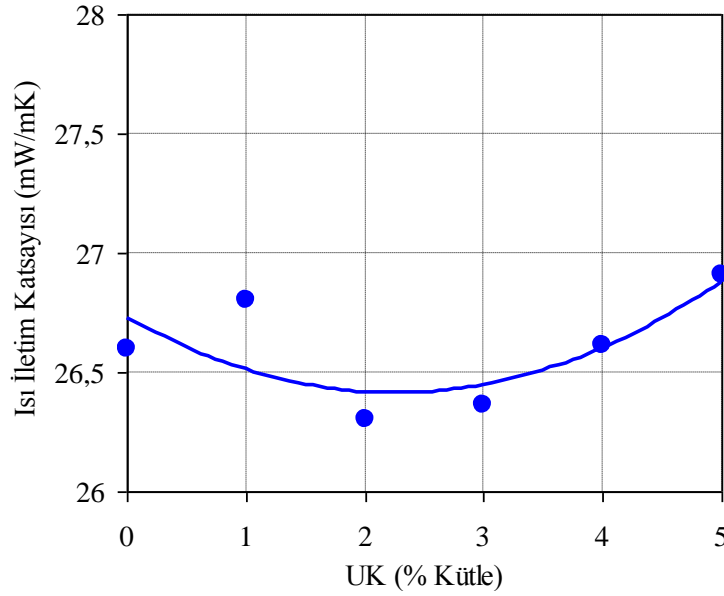


Şekil 4.19 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (kaba) ilaveli PUR'ın basma dayanımları

PUR malzeme ham üründe 106,6 kPa basma dayanımına sahip iken, ham ürüne göre %1 UK ilaveli üründe yaklaşık %24'lük bir düşüşle 80,5 kPa, %2 UK ilaveli üründe

%60'lık bir düşüşle 41,7 kPa, %3 UK ilaveli üründe %87'lik hızlı bir düşüşle 13,8 kPa, %4 UK ilaveli üründe %89'luk düşüşle 11,7 kPa ve %5 UK ilaveli üründe %92'lik bir düşüşle en az değer olan 8,2 kPa'a kadar düşmektedir.

Artan dolgu oranlarında ısı iletim katsayıları ham ürüne göre bir miktar düşmüş, %5 dolgu oranlı üründe ise tekrar artmıştır. Isı iletim katsayıları $26,5 \pm 0,5$ mW/m·K civarlarında fazla değişmemektedir. Şekil 4.20'de farklı oranlarda üretilen PUR malzemelerin ısı iletim katsayıları verilmektedir.



Şekil 4.20 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (kaba) ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları

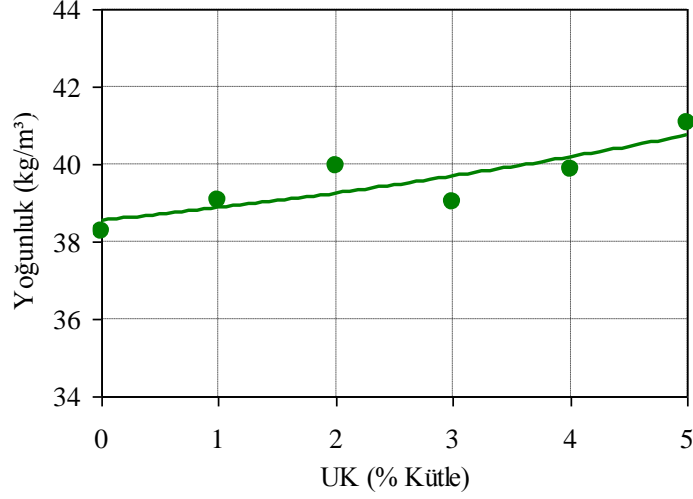
4.2.4.3 Köpük enjeksiyon makinesi ile farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR

Kaba elenmiş uçucu kül ile yapılan ürünlerde kaba uçucu külün poliüretan matris içerisinde yayılımının düzgün olmamasından dolayı basma dayanımı oldukça düşmüştür. Bunun sebebi UK'ün partikül boyutunun büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu üretimde uçucu kül 25 µm altı elek ile elenmiştir (Şekil 4.21).



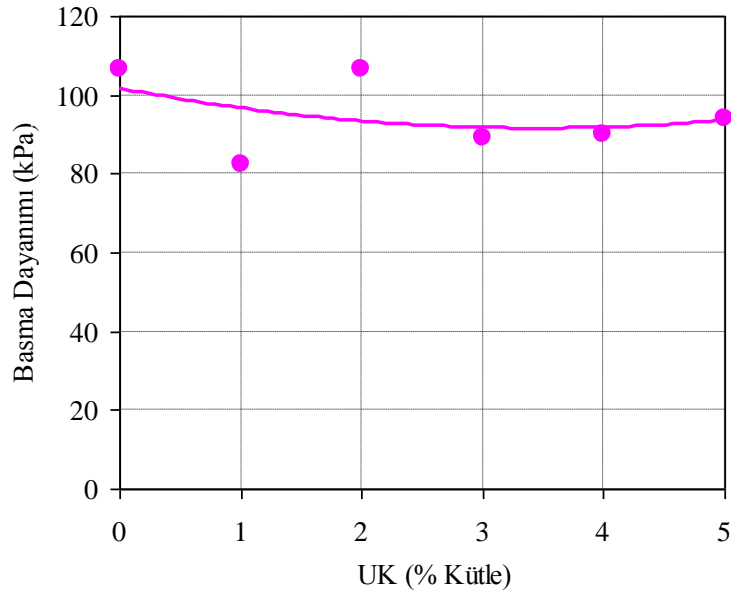
Şekil 4.21 : UK'ün 25 µm altı elek ile elenmesi

İnce elenen uçucu kül poliole homojenizatör vasıtasıyla poliüretan köpük malzemeye eklenmiştir. Bu çalışmada kütlece %1, %2, %3, %4 ve %5 UK dolgu oranlı malzemeler üretilmiştir. Planlanan yoğunluk $40\pm 1 \text{ kg/m}^3$ 'tür. Ham üründen eksiltirme yapıldığı için yoğunluk 40 kg/m^3 civarlarında kalmaktadır (Şekil 4.22).



Şekil 4.22 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (ince) ilaveli PUR'ın yoğunlukları

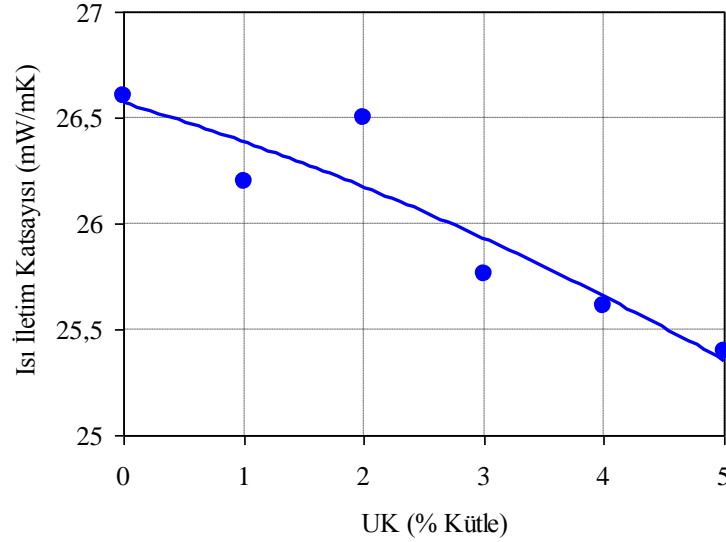
%1 ile %5 arasında dolgu ilavesi ile üretilen sert poliüretan köpüklerin basma dayanımları ile dolgu oranı ilişkisi Şekil 4.23'te verilmektedir. Artan dolgu oranlarında kaba UK ile üretilmiş malzemelere göre kıyasla basma dayanımları fazla düşmemektedir. Kütlece %2 oranlı ürün ham ürünle 106,6 kPa ile aynı basma dayanımına sahiptir.



Şekil 4.23 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (ince) ilaveli PUR'ın basma dayanımları

Ham ürüne göre, %1 dolgu oranlı ürünün basma dayanımında %22,7 düşüşle 82,3 kPa ile en düşük basma dayanımına sahiptir. Gene ham ürüne göre basma dayanımları dolgu oranları sırası ile; %3'lük üründe %16,2'lik düşüşle 89,3 kPa, %4'lük üründe %15,6'lık düşüşle 90 kPa ve %5'lik üründe %11,8'lik düşüşle 94 kPa değerlerindedir.

25 µm altı elekten elenmiş uçucu küllü ürünler ısı iletim katsayısının dolgu oranı ile ilişkisi Şekil 4.24'te verilmektedir.



Şekil 4.24 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş UK (ince) ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları

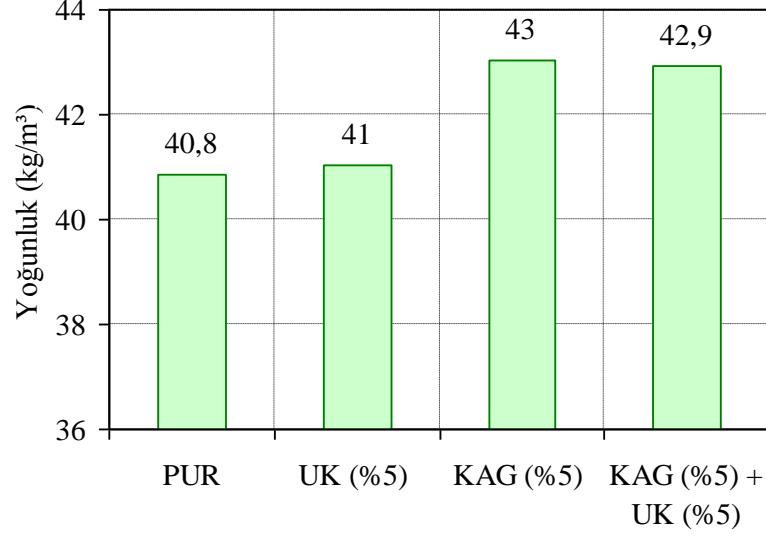
Dolgu maddesi oranlarına göre ısı iletim katsayıları sırası ile; ham üründe 26,6 mW/m·K, %1 oranlı üründe 26,2 mW/m·K, %2 oranlı üründe 26,5 mW/m·K, %3 oranlı üründe 25,8 mW/m·K, %4 oranlı üründe 25,6 mW/m·K ve %5 oranlı üründe 25,4 mW/m·K değerlerindedir. Enjeksiyon makinesi ile üretimde artan UK oranlarında ısı iletim katsayısının düştüğü tespit edilmiştir.

4.2.4.4 Köpük enjeksiyon makinesinde KAG sistemi ile birlikte UK (ince) ilaveli PUR

Poliüretan matris içerisine %5 KAG ve %5 UK (ince) ekleyerek üretimi yapılmıştır ve sadece %5 KAG ve %5 UK (ince) içeren sert poliüretan köpüklerle kıyaslaması yapılmıştır.

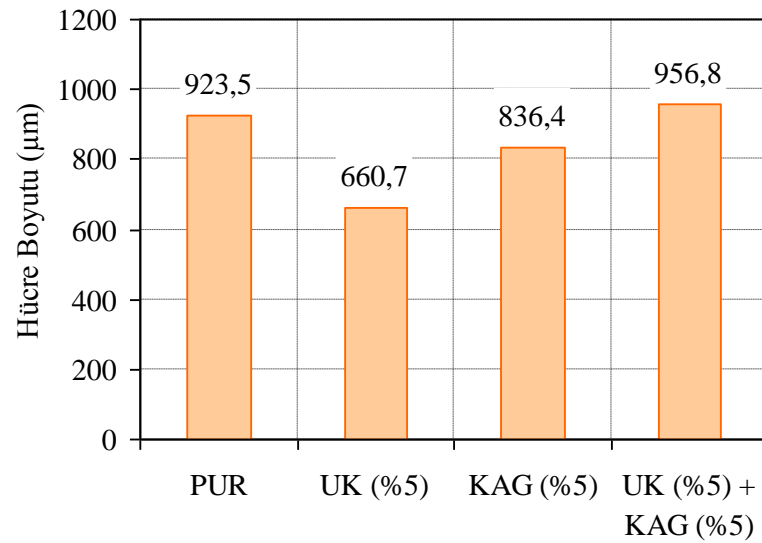
KAG sisteminde APP'ın, PER'e göre oranı (2:1) olarak poliöl içerisinde homojenize edilerek karışıma ilave edilmektedir. PUR malzemeye eklenen UK dolgusu da homojenizatör ile poliöl sistem içerisinde karıştırılmaktadır.

Ham ürün için planlanan yoğunluk $40\pm 1 \text{ kg/m}^3$ 'tür. %5 UK ilaveli üründe ham üründen eksiltirme yapıldığı için yoğunluk 41 kg/m^3 olmaktadır. %5 KAG ve %5 KAG ile birlikte %5 UK (ince) ilavesinde ham malzemesinden azaltılma yapılmadığı için yoğunluklar $43\pm 1 \text{ kg/m}^3$ civarlarında bulunmaktadır (Şekil 4.25).



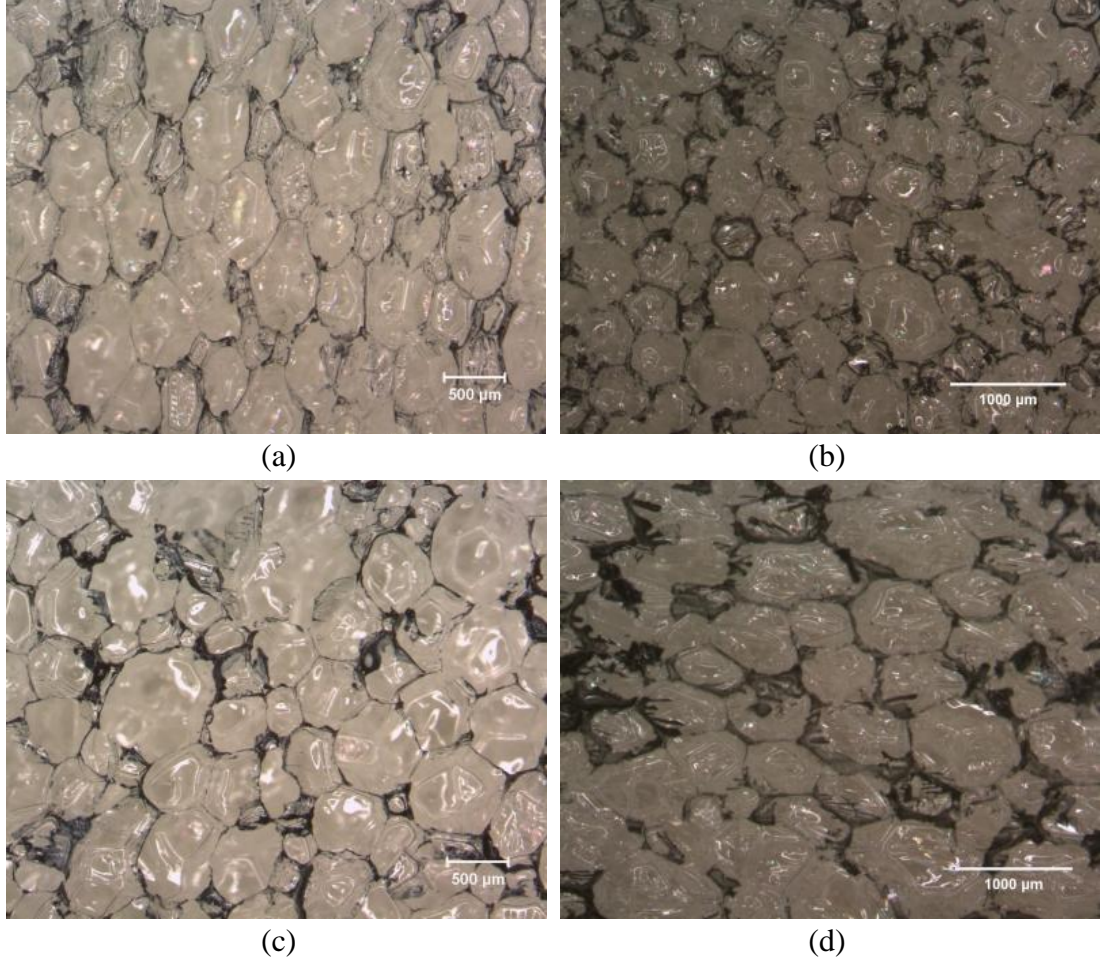
Şekil 4.25 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın yoğunlukları

Üretimlere göre hücre boyutlarının değişimi Şekil 4.26'da verilmektedir. Ham üründe hücre boyutu $923,5 \mu\text{m}$ iken, %5 UK ilaveli üründe ham ürüne göre %28,5 düşüşle $660,7 \mu\text{m}$ 'ye kadar düşmektedir. Ham ürüne göre; %5 KAG ilaveli üründe hücre boyutu %10,4'lük bir düşüşle $836,4 \mu\text{m}$ ve %5 KAG ile birlikte %5 UK ilaveli üründe %3,5 oranında artışla $956,8 \mu\text{m}$ gelmektedir.



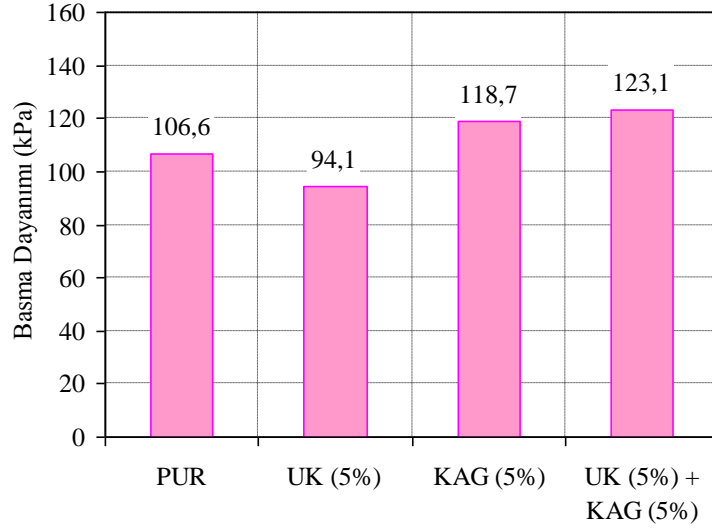
Şekil 4.26 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın hücre boyutları

Üretimlere göre hücre yapısı Şekil 4.27’de verilmektedir. %5 UK (ince) dolgulu üründe hücre boyutu çekirdekleşmenin de etkisiyle ham ürüne göre bir miktar düşmekte ve eş boyutlu hücreler oluşmaktadır (Şekil 4.27.b). %5 KAG eklenmesi ile hücre boyutunun ham ürüne göre bir miktar azaldığı görülmekte fakat hücre dağılımında düzensizlik görülmektedir (Şekil 4.27.c). KAG ile birlikte UK (ince) ilavesinde de buna paralel olarak hücre boyutu artmakta ve hücre duvarlarında kalınlaşmalar görülmektedir (Şekil 4.27.d).



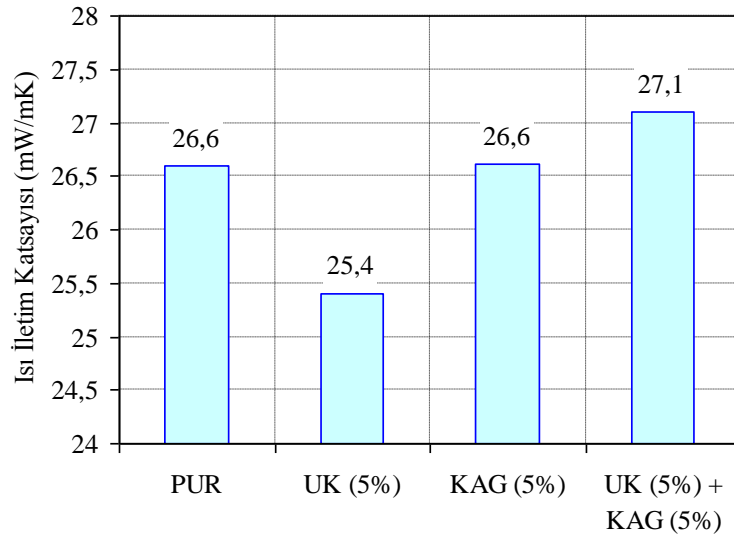
Şekil 4.27 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR’ın hücre yapıları (a) %0, (b) %5 UK, (c) %5 KAG ve (d) %5 UK ile %5 KAG

%5 UK dolgu maddesi ve %5 KAG katkı maddesi oranlı ürünlerin basma dayanımları Şekil 4.28’de verilmektedir. Basma dayanımında %5 UK dolgulu üründe bir miktar düşme fakat %5 KAG ve %5 KAG ve %5 UK oranlı üründe ham ürüne göre bir miktar artış görülmektedir. KAG sistemi ilavesi ile PUR malzemenin dayanımının arttığı görülmektedir. UK ile birlikte KAG sistemi ilavesinin basma dayanımında olumlu sinerjik etkisi görülmektedir.



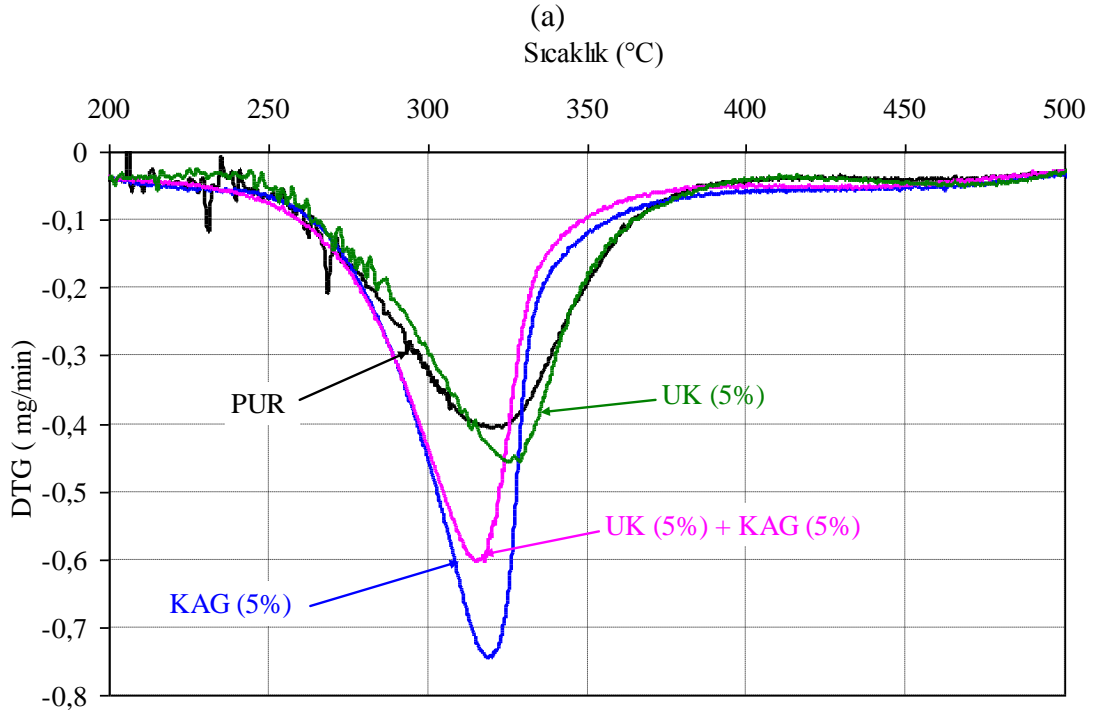
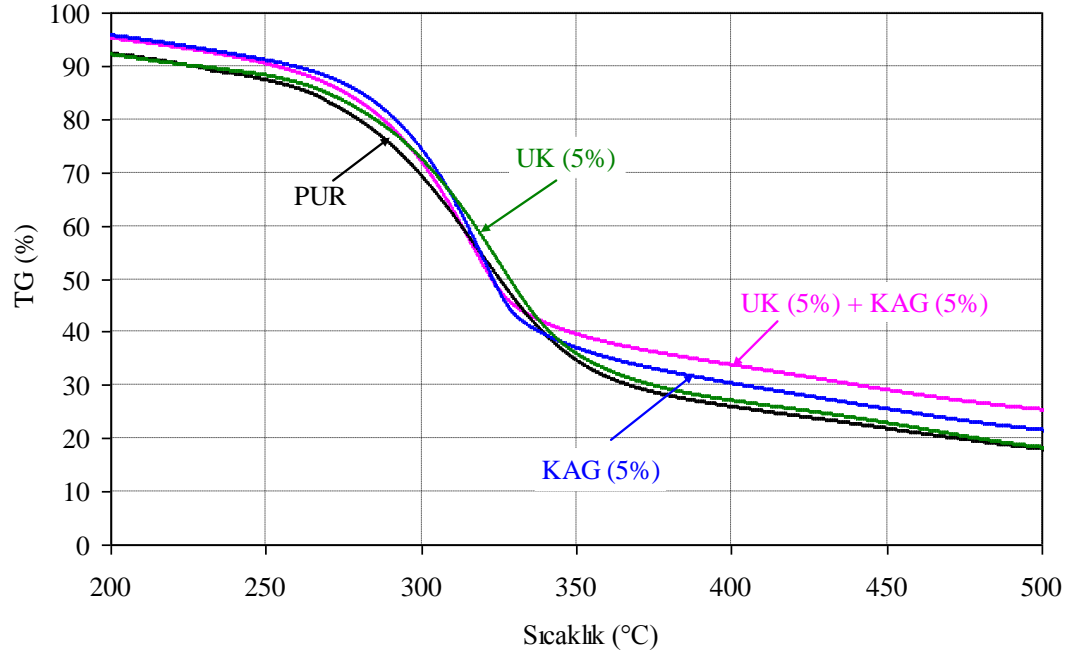
Şekil 4.28 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın basma dayanımları

Sert poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayıları Şekil 4.29'da verilmektedir. %5 UK oranlı ürünün ısı iletim katsayısında bir miktar düşme fakat KAG katkılı üründe bir miktar artış görülmektedir. KAG ile birlikte UK eklenmesi de ısı iletim katsayısını arttırmaktadır.



Şekil 4.29 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları

TG analizlerinden UK'ün KAG ile birlikte %5 oranında üretilmiş numunesinde kalan kütle miktarı en fazla olmaktadır (Şekil 4.30.a). Ham ürüne göre %5 UK ilaveli üründe kalan kütle ham ürünün kalan kütlesine göre artmaktadır. DTG analizlerinden de %5 UK ilaveli ürün ham ürüne göre daha çabuk bozunmasını sağlamaktadır (Şekil 4.30.b). Bunun yanında KAG ile birlikte külün erken bozunmaya etkisi görülmektedir.



Şekil 4.30 : PU enjeksiyon makinesiyle üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın (a) TG ve (b) DTG eğrileri

4.2.5 Mekanik karıştırıcı kullanılarak üretim

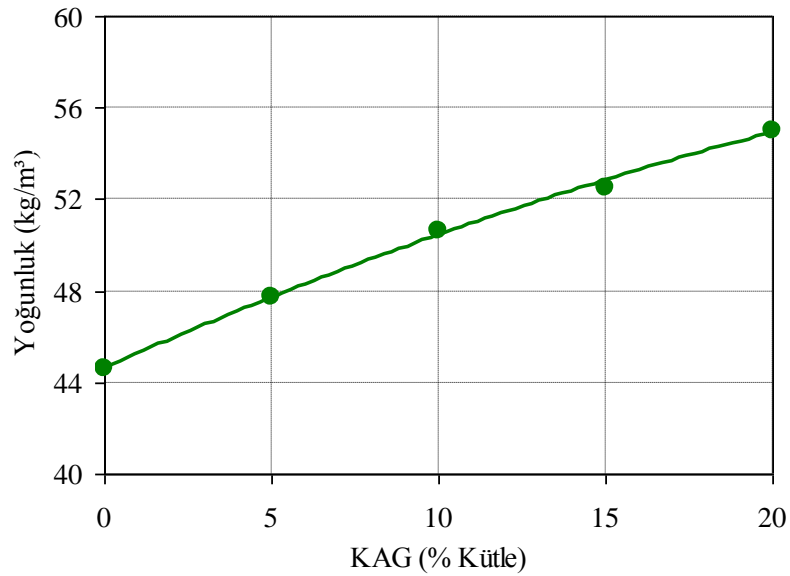
Makinede artan katkı ve dolgu oranlarında viskozite arttığı için yüksek oranlardaki katkı ve dolgu malzemelerinin üretiminde sıkıntılar oluşmuştur. Bu yüzden daha yüksek oranlı ürünler mekanik karıştırıcı ile üretimde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada düşük yoğunluklu $40 \pm 1 \text{ kg/m}^3$, orta yoğunluklu $45 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ ve yüksek yoğunluklu $65 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ sert poliüretan köpük üretimleri gerçekleştirilmektedir.

Katkı malzemesi olarak eklenen ürünlerde ham PUR ürüne ilave edilmektedir. Ham üründen herhangi bir eksiltme yapılmamaktadır. Dolayısıyla artan katkı oranlarında poliüretan malzemelerin yoğunlukları artmaktadır. Dolgu malzemesi olarak eklenen ürünlerde ise ham PUR ürüne göre kütlece yüzde oranı kadarlık bir eksiltme yapılarak üretimler gerçekleştirilmiştir. Böylelikle karışıma eklenen kütleler sabit kalıp yoğunluklar artan dolgu oranlarında da sabit kalması amaçlanmıştır. Çünkü dolgu malzemesi yapıya eklenerek ham ürünün yerini tutması bunun yanında mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmesi amaçlanmıştır.

4.2.5.1 Mekanik karıştırıcı ile farklı oranlarda KAG ilaveli PUR

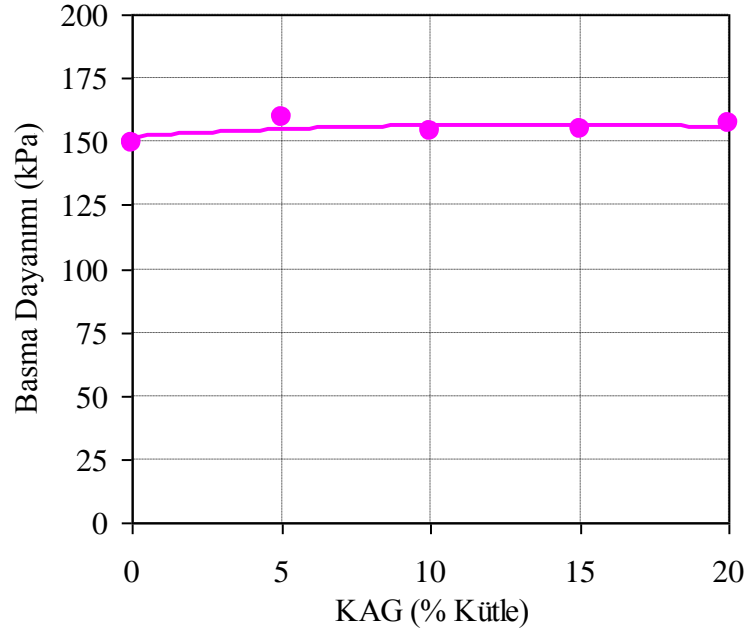
Sert poliüretan köpük malzemeye sırası ile %5, %10, %15 ve %20 oranlarında KAG katkı maddesi ilave edilerek üretimleri gerçekleştirilmiştir. KAG sisteminde APP'nin, PER'e göre oranı (2:1) olarak homojenizatör yardımıyla poliöl sistem içerisinde karışıma ilave edilmiştir.

Üretimde ortalama yoğunluk olarak ham üründe $45 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ amaçlanarak malzemeler üretilmiştir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın yoğunlukları

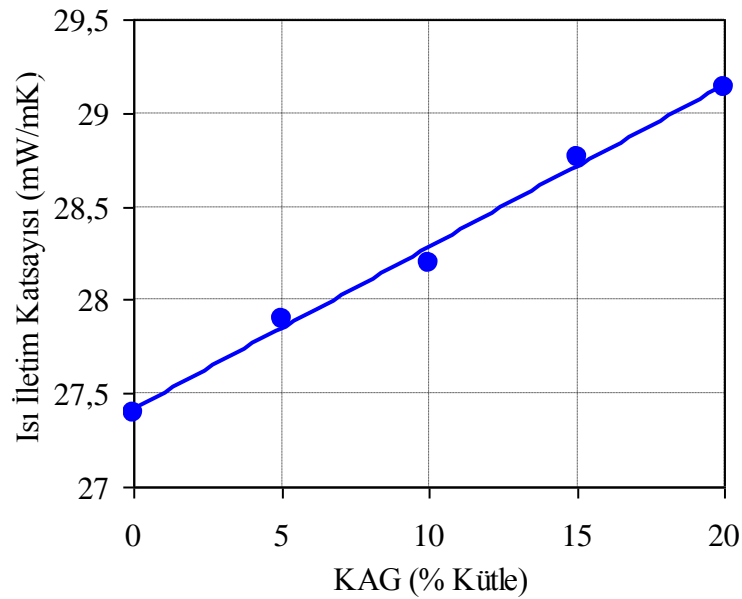
Artan katkı oranlarında yoğunluk ham üründen eksiltme yapılmadığı için doğru orantılı olarak artmaktadır. Sırası ile yoğunluklar ham üründe $44,6 \text{ kg/m}^3$, %5 katkı oranlı üründe $47,8 \text{ kg/m}^3$, %10 katkı oranlı üründe $50,6 \text{ kg/m}^3$, %15 katkı oranlı üründe $52,5 \text{ kg/m}^3$ ve %20 katkı oranlı üründe ise 55 kg/m^3 olmaktadır. Basma dayanımlarında ciddi bir değişim gözlenmemektedir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın basma dayanımları

Ham üründe basma dayanımı 149,7 kPa değerindedir. Ham ürünün basma dayanımına kıyasla; %5 katkılı üründe %6,7'lik artışla 159,8 kPa, %10 katkılı üründe %2,9'luk artışla 154,1 kPa, %15 katkılı üründe %3,3 artışla 154,6 kPa ve %20 katkılı üründe %4,9 artışla 157 kPa olmaktadır. Dolayısıyla KAG sistemi ilavesi basma dayanımlarını bir miktar arttırmaktadır.

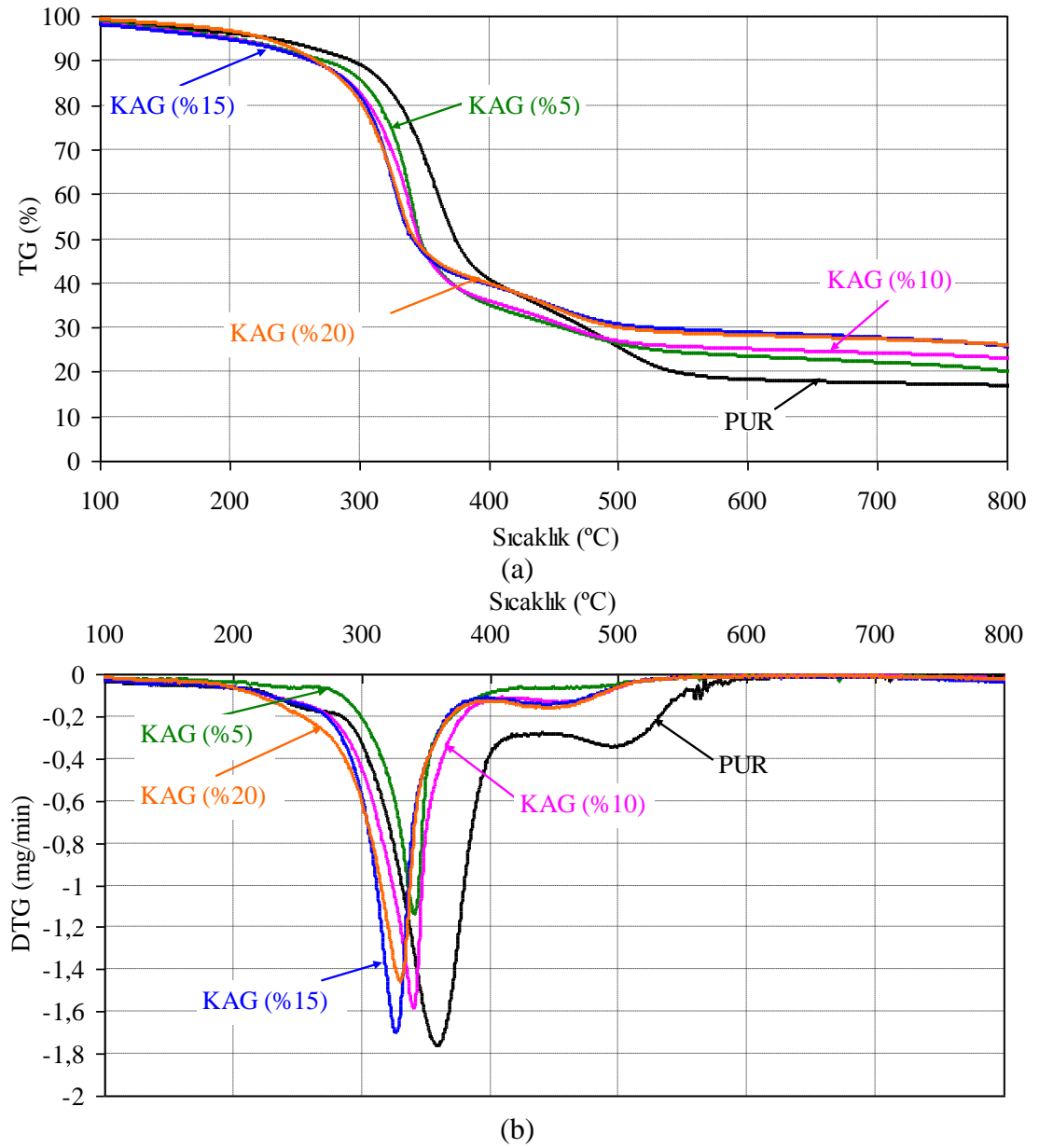
Isı iletim katsayısı kütlece %KAG oranı ilişkisi Şekil 4.33'te verilmektedir. Isı iletim katsayıları artan KAG oranlarında lineer olarak artmaktadır.



Şekil 4.33 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları

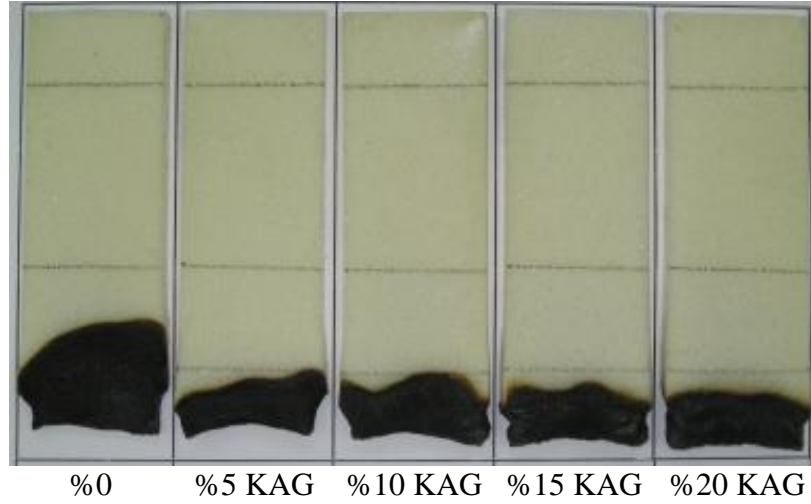
Isı iletim katsayıları sırası ile ham üründe 27,4 mW/m·K, %5 katkıli üründe 27,9 mW/m·K, %10 katkıli üründe 28,2 mW/m·K, %15 katkıli üründe 28,8 mW/m·K ve %20 katkıli üründe ise 29,1 mW/m·K olmaktadır.

Artan KAG sistemi oranında yüksek sıcaklıklarda kalan kütle artmaktadır. Bununla birlikte kütlece KAG oranı arttıkça bozunma sıcaklığı düşmektedir. Ancak %20 KAG ilaveli PUR malzeme ile %15 KAG katkıli PUR malzeme arasında büyük fark görülmemektedir (Şekil 4.34.a). Bununla birlikte %15 KAG oranlı malzeme daha düşük sıcaklıkta daha fazla miktarda bozunmaktadır. Dolayısıyla %15 KAG katkıli malzeme en ideal olanıdır (Şekil 4.34.b).



Şekil 4.34 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın (a) TG ve (b) DTG eğrileri

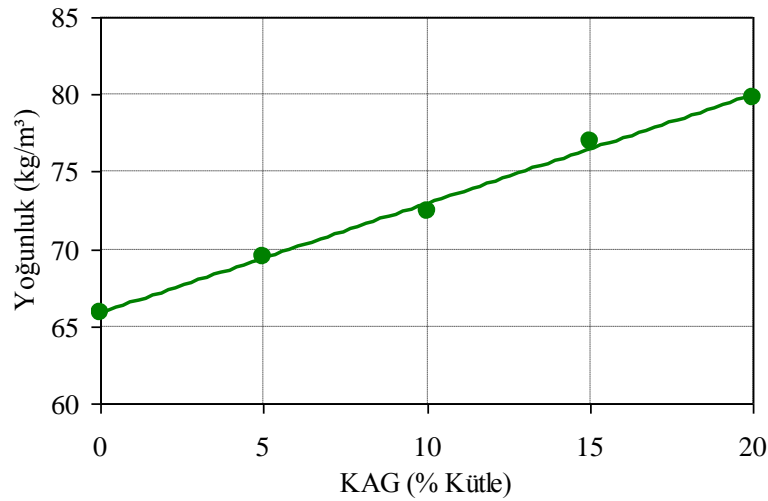
KAG sistemi oranı arttıkça yatay yanma test sonuçlarından yanmaya karşı dayanımın arttığı görülmektedir (Şekil 4.35). Yatay yanma testlerinde KAG katkılı ürünlerde alev ilk 25 mm'lik kısımdan ileriye geçmemektedir. KAG katkısı alevin ilerlemesinde önemli bir katkı sistemidir.



Şekil 4.35 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR'ın UL 94 yatay yanma görüntüleri

4.2.5.2 Mekanik karıştırıcı ile farklı oranlarda KAG ilaveli yüksek yoğunluklu PUR

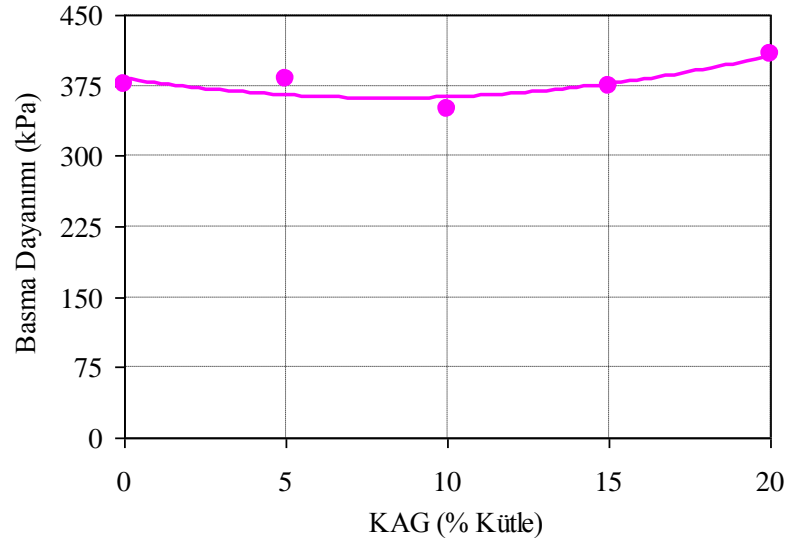
Yüksek yoğunluklu (65 kg/m^3) KAG sistemi %5, %10, %15 ve %20 oranlarında katkı malzemesi olarak eklenen üretimleri gerçekleştirilmiştir. KAG sisteminde APP'in, PER'e göre oranı 2:1 olacak şekilde polioli sistem içerisinde homojenizatör yardımıyla homojenize edilerek karışıma katılmıştır. Üretimlerin yoğunlukları Şekil 4.36'da verilmektedir.



Şekil 4.36 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR (65 kg/m^3)'ın yoğunlukları

Artan katkı oranlarında ham PUR'dan eksiltirme yapılmadığı için yoğunlukları da buna paralel olarak artmaktadır. Sırası ile yoğunluklar ham üründe $65,8 \text{ kg/m}^3$, %5 oranlı üründe $69,6 \text{ kg/m}^3$, %10 oranlı üründe $72,4 \text{ kg/m}^3$, %15 oranlı üründe $76,9 \text{ kg/m}^3$ ve %20 oranlı üründe ise $79,8 \text{ kg/m}^3$ olmaktadır.

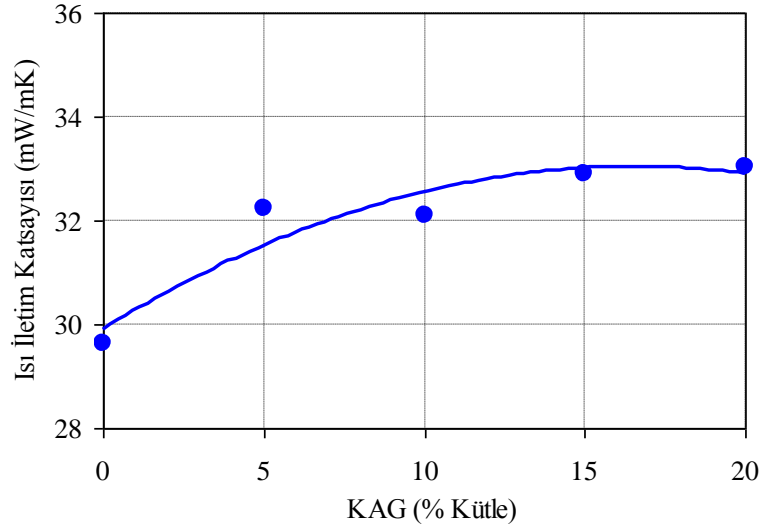
Şekil 4.37'de yüksek yoğunluklu PUR malzemelerin basma dayanımları verilmektedir. Ham üründe basma dayanımı $375,4 \text{ kPa}$ olmakta ve katkı oranı artmasıyla birlikte basma dayanımları ham ürüne göre sırası ile; %5 katkılı üründe %2 artışla $382,8 \text{ kPa}$, %10 katkılı üründe %6,8 azalışla 350 kPa , %15 katkılı üründe %0,05 azalışla $375,2 \text{ kPa}$ ve %20 katkılı üründe ise %9'luk artış ile 409 kPa olmaktadır.



Şekil 4.37 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR (65 kg/m^3)'ın basma dayanımları

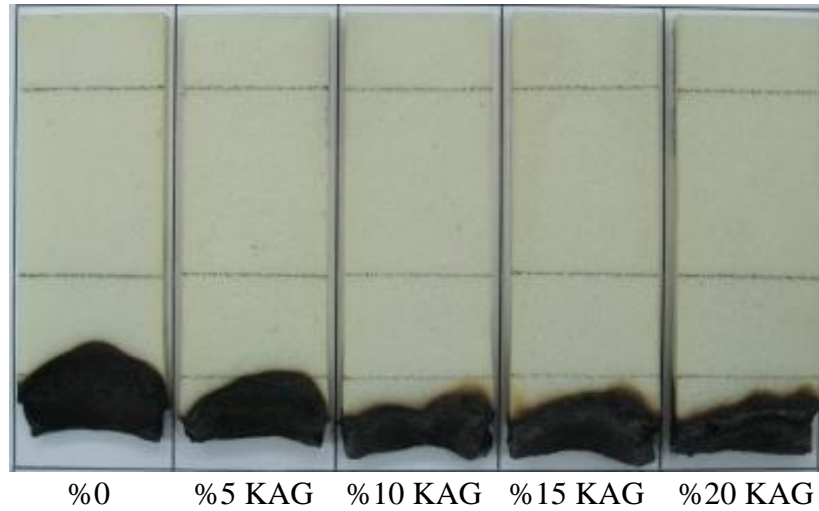
Yüksek yoğunluklu üretimlerde katkı malzemesi oranı arttırıldıkça ısı iletim katsayılarının da arttığı görülmektedir. Ham malzeme ile birlikte katkılı ürünlerde düşük yoğunluklu ürünlere göre ani bir yükseliş saptanmıştır. Bununla birlikte %5 ile %10 oranlı ürünlerde ve %15 ile %20 oranlı ürünlerde fark görülmemektedir. Ham üründe ısı iletim katsayısı $29,6 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ olmakta ve ham ürüne göre sırası ile %5 katkılı üründe %8,9 artışla $32,2 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$, %10 katkılı üründe %8,4 artışla $32,1 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$, %15 katkılı üründe %11,1 artışla $32,9 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ ve %20 katkılı üründe ise %11,6'lık artışla $33 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ olmaktadır.

KAG katkısının %5, %10, %15 ve %20 oranlarında yüksek yoğunluklu PUR üretimlerinin ısı iletim katsayıları Şekil 4.38'de verilmektedir.



Şekil 4.38 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR (65 kg/m^3)'ın ısı iletim katsayıları

UL 94 yatay yanma testinde yüksek yoğunluklu sert poliüretan köpüklerde KAG sisteminin etkileri Şekil 4.39'da görülmektedir. Ham üründe yanma ilk çizgiyi geçmektedir bunun yanında artan KAG oranlarında 25 mm'lik ilk çizgiyi geçememektedir. Dolayısıyla yatay yanma testinde KAG sisteminin yüksek yoğunluktaki PUR ürünlerinde de olumlu etkisi görülmektedir.

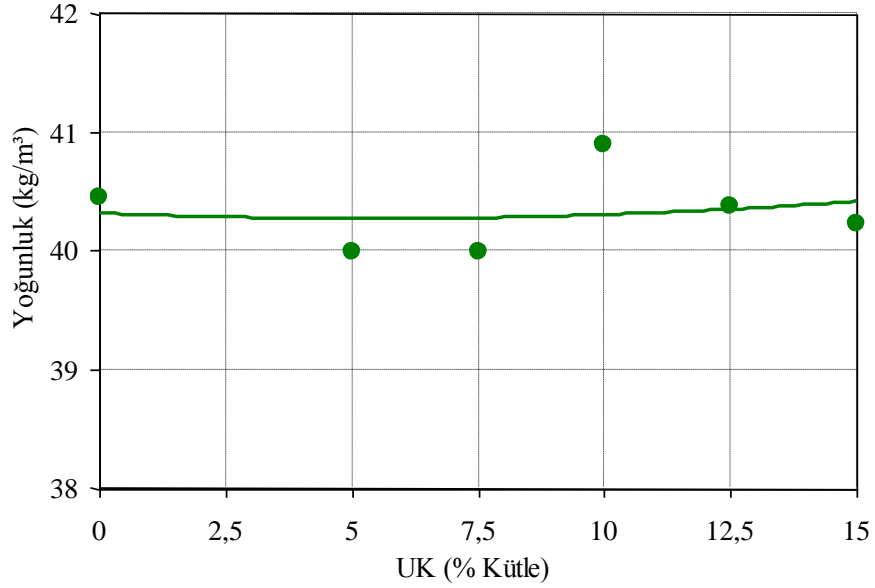


Şekil 4.39 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda KAG ilaveli PUR (65 kg/m^3)'ın UL 94 yatay yanma görüntüleri

4.2.5.3 Mekanik karıştırıcı ile farklı oranlarda UK ilaveli düşük yoğunluklu PUR

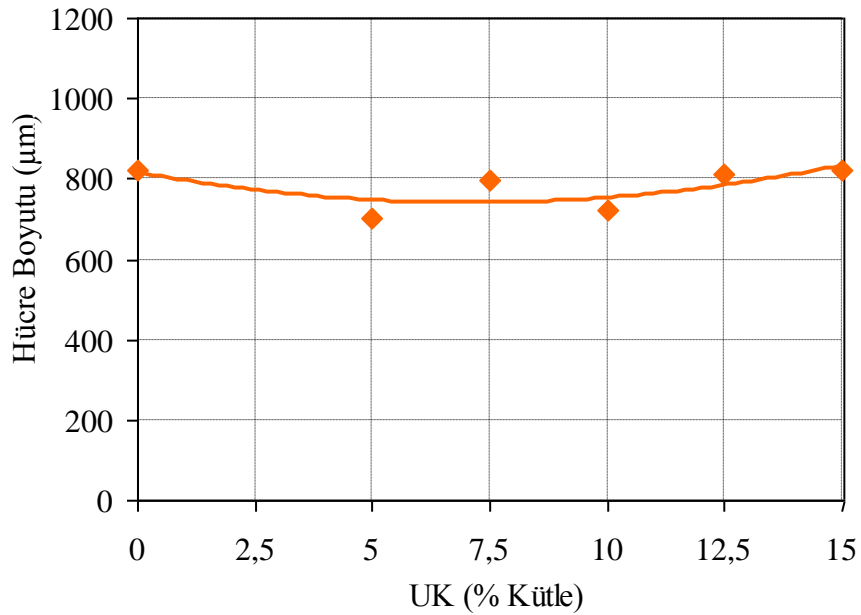
Sert poliüretan köpük malzemeye $25 \mu\text{m}$ altı elenmiş uçucu kül ile üretimleri düşük yoğunluklu olarak yapılmıştır. Yoğunluk olarak 40 kg/m^3 amaçlanmıştır. Dolgu malzemesi olarak eklendiği için ham maddeden kütle azaltılmaktadır. Kütlece ham

malzemenin %5, %7,5, %10, %12,5 ve %15 oranlarında dolgu malzemesi eklenerek üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen malzemeler $40\pm 1 \text{ kg/m}^3$ yoğunlukta bulunmaktadır. Üretimlerin yoğunlukları Şekil 4.40'ta verilmektedir.



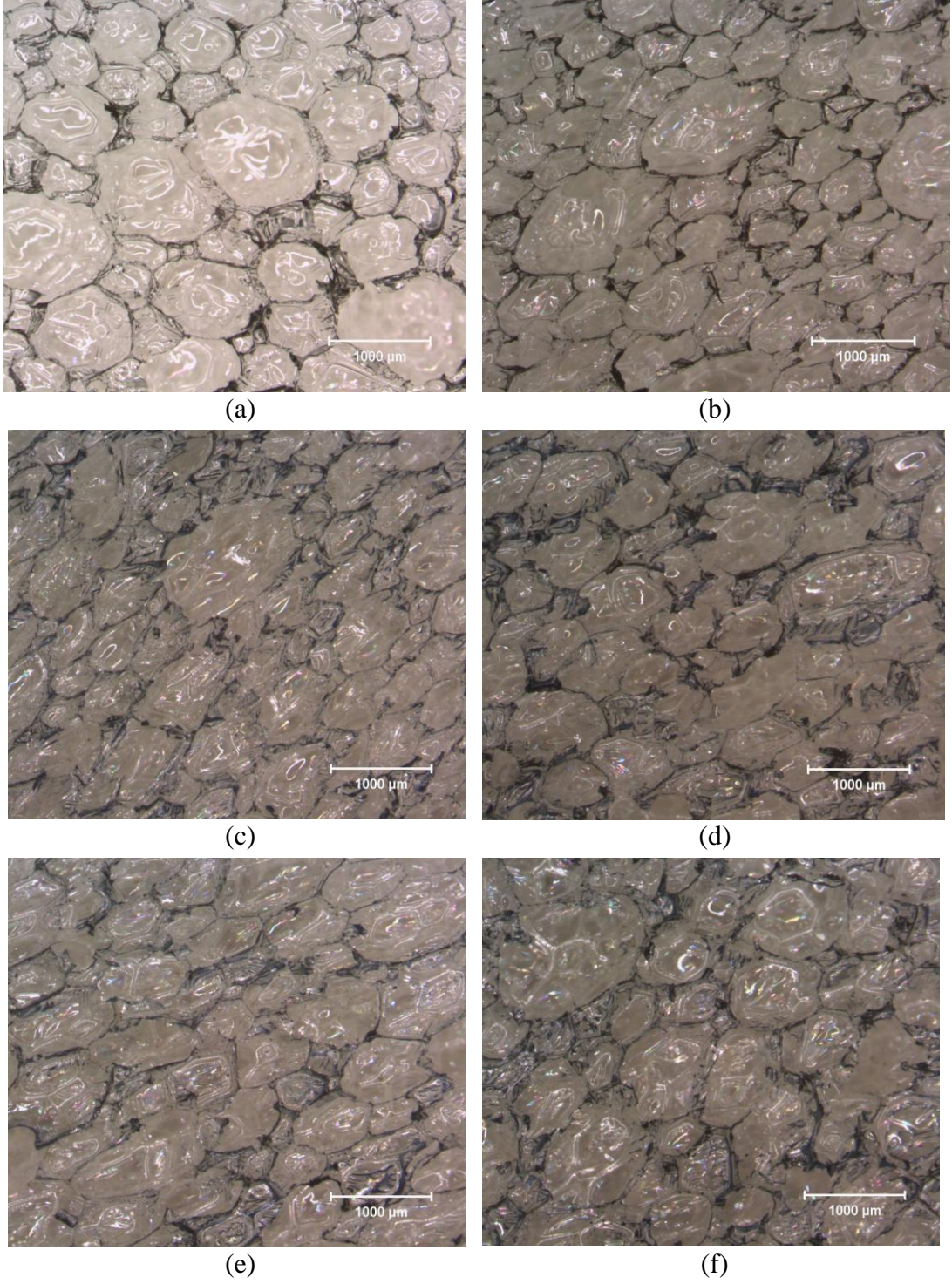
Şekil 4.40 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m^3)'in yoğunlukları

Şekil 4.41'de hücre boyutu ve kütlece UK (ince) oranı verilmektedir. Ham üründe hücre boyutu $824 \mu\text{m}$, %5 UK ilaveli üründe $702 \mu\text{m}$, %7,5 UK ilaveli üründe $794,5 \mu\text{m}$, %10 ilaveli üründe $720,1 \mu\text{m}$, %12,5 ilaveli üründe $809,3 \mu\text{m}$ ve %15 ilaveli üründe ise $821,1 \mu\text{m}$ olmaktadır.



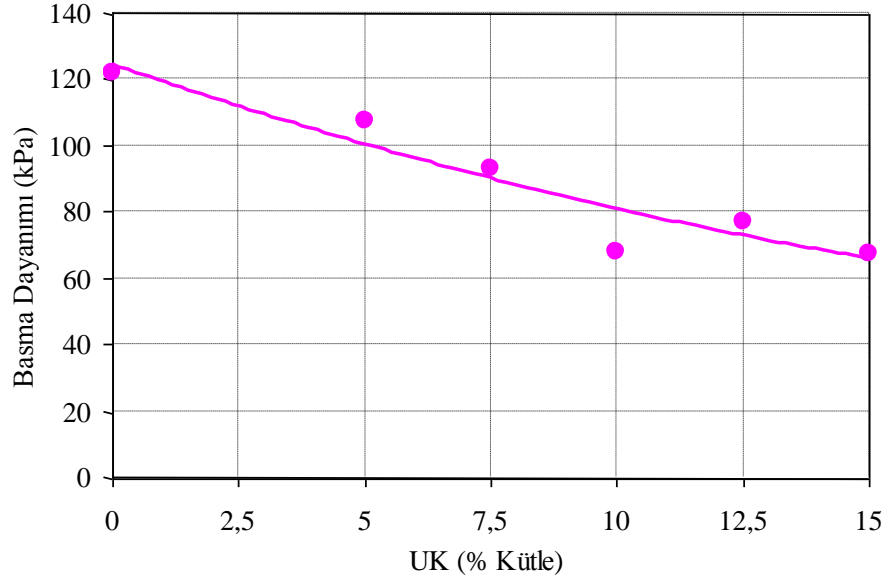
Şekil 4.41 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m^3)'in hücre boyutları

Şekil 4.42’de UK eklenmiş PUR malzemelerin hücre yapıları verilmektedir. %12,5 ve %15 UK eklenmiş ürünlerde duvarlarının incelmesi ve yıkıldığı daha belirgin görülmektedir. Artan UK oranlarında malzemede düzensizlikler artmaktadır. Buda mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir.



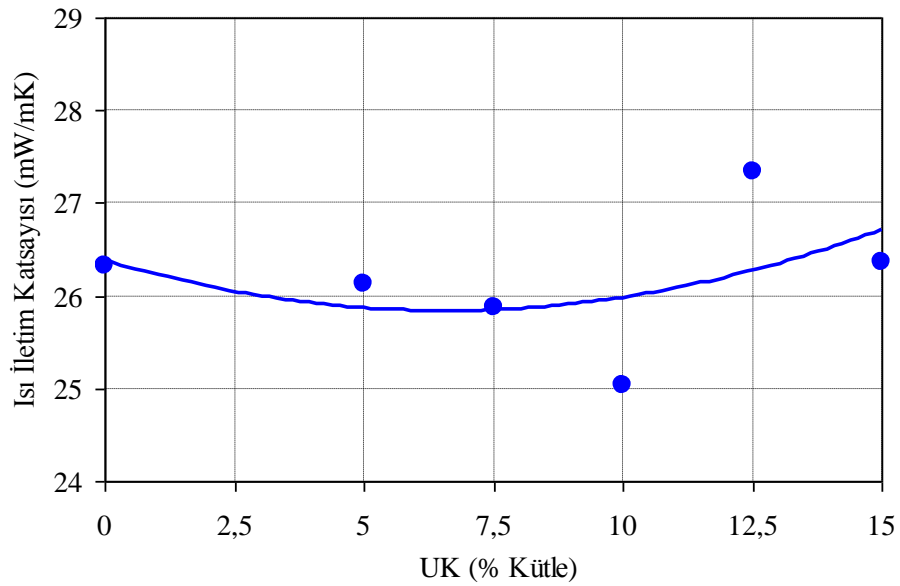
Şekil 4.42 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m^3)’in hücre yapıları (a) %0, (b) %5 UK, (c) %7,5 UK, (d) %10 UK, (e) %12,5 UK ve (f) %15 UK

PUR malzemede UK oranı arttıkça basma dayanımları düşmektedir (Şekil 4.43). Ham ürüne göre basma dayanımlarında sırası ile; %5 UK oranlı üründe %11,7'lik düşme ile 107,6 kPa, %7,5 oranlı üründe %23,6'lık düşme ile 93 kPa, %10 oranlı üründe %44,3'lük düşme ile 67,8 kPa, %12,5 oranlı üründe %36,9 'luk düşme ile 76,8 kPa ve %15'lik üründe %36,8'lik düşme ile 67,4 kPa olmaktadır.



Şekil 4.43 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m^3)'ın basma dayanımları

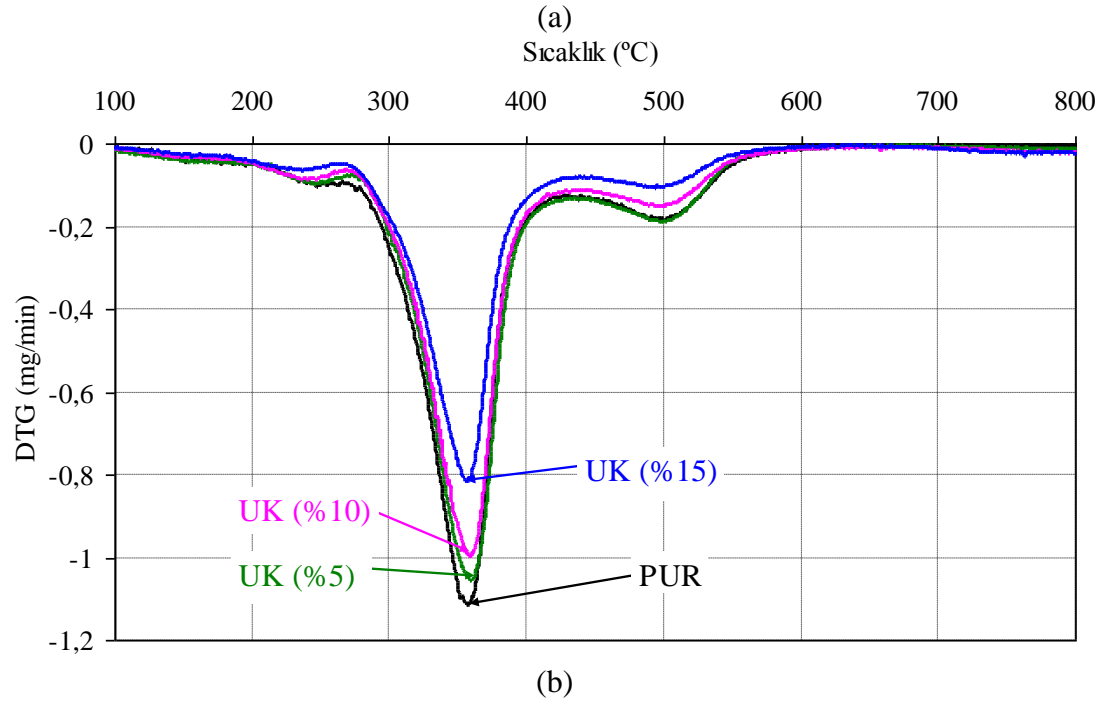
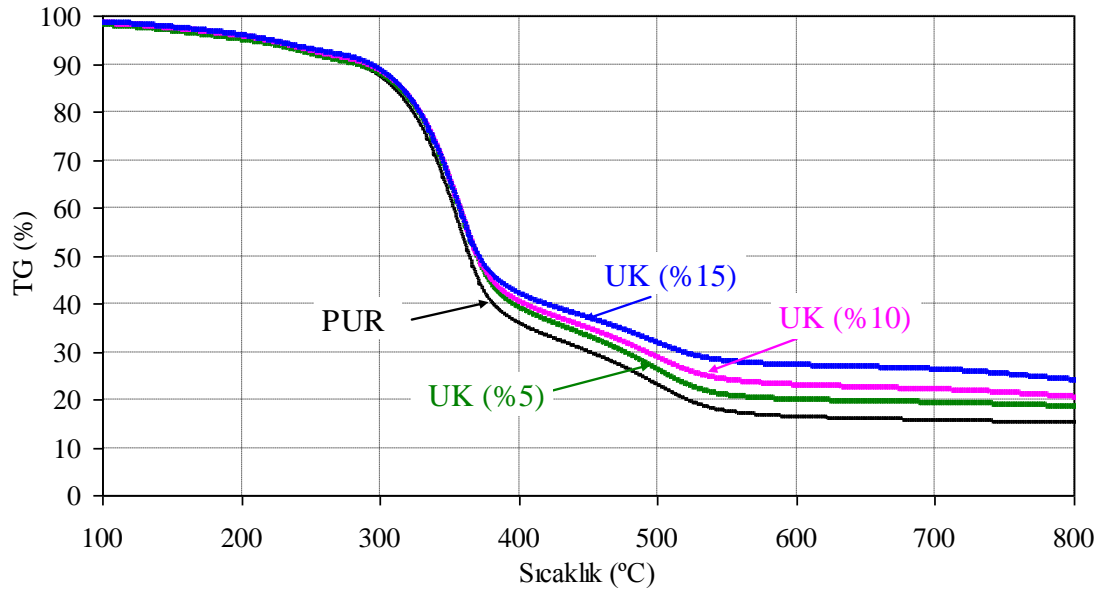
UK dolgusu eklenmiş düşük yoğunluklu (40 kg/m^3) malzemelerin ısı iletim katsayıları Şekil 4.44'te verilmektedir.



Şekil 4.44 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m^3)'ın ısı iletim katsayıları

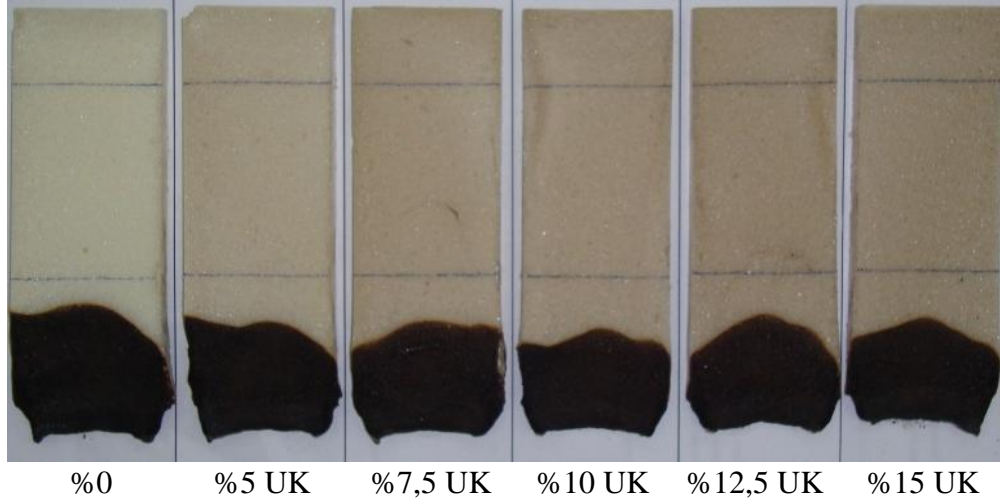
Isı iletim katsayıları; ham üründe 26,3 mW/m·K, %5 UK ilaveli üründe 26,1 mW/m·K, %7,5 UK ilaveli üründe 25,9 mW/m·K, %10 UK ilaveli üründe 25 mW/m·K, %12,5 UK ilaveli üründe ani bir yükseliş ile 27,3 mW/m·K ve %15 UK ilaveli üründe ise 26,4 mW/m·K değerlerindedir. %12,5 UK oranlı ürün hariç diğer ürünler 26 ± 1 mW/m·K civarlarında bulunmaktadır.

Artan UK (ince) oranlarında TGA'de kalan kütlede artmaktadır Şekil 4.45.a. UK miktarı arttıkça bozunan kütle hızı azalmaktadır (Şekil 4.45.b).



Şekil 4.45 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m^3)'ın (a) TG ve (b) DTG eğrileri

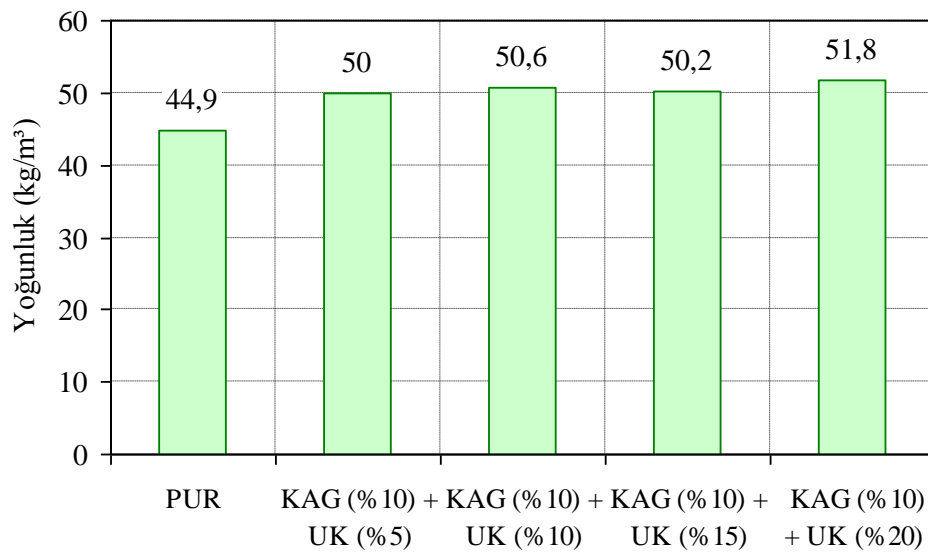
Şekil 4.46’da verilen UL 94 yatay yanma testinde artan UK oranlarında ham ürüne göre yanmaya karşı dayanımında değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.46 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş farklı oranlarda UK (ince) ilaveli PUR (40 kg/m³)’in UL 94 yatay yanma görüntüleri

4.2.5.4 Mekanik karıştırıcı ile farklı oranlarda UK ve %10 oranında KAG ilaveli PUR

Sert poliüretan köpük malzemeye %5, %10, %15 ve %20 oranlarında uçucu kül (UK) dolgu maddesi olarak eklenmesi yapılmıştır. Bununla birlikte yanma direncini arttırmak için katkı maddesi olarak KAG sistemi %10 oranında ilavesi yapılmıştır. KAG sisteminde APP’ın, PER’e oranı 2:1 olarak ayarlanmıştır. İlave edilen katkı ve dolgu maddeleri poliöl sistemde homojenize edilerek karışıma eklenmiştir. Şekil 4.47’de üretilen malzemelerin yoğunlukları verilmektedir.

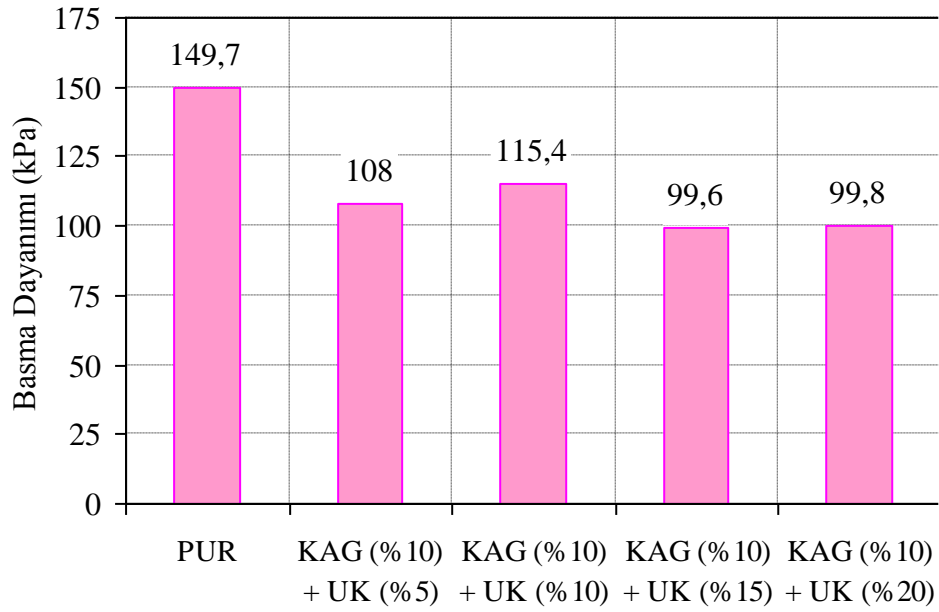


Şekil 4.47 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR’ın yoğunlukları

Ham üründe yoğunluk yaklaşık olarak 45 kg/m^3 olması planlanmıştır. Fakat kütlece %10 KAG katkı malzemesi ilave edildiği için yoğunluklar $51 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ civarında bulunmaktadır.

Artan UK oranlarında toplam kütle değişmemekte eklenen UK miktarı kadar ham üründen çıkarılmaktadır. Bu yüzden yoğunluklar sabit kalmaktadır.

Şekil 4.48’de UK ile birlikte %10 KAG ilaveli ürünlerde basma dayanımları verilmektedir. KAG ile birlikte UK ilavesi üretilen PUR malzemenin basma dayanımlarını düşürmektedir.

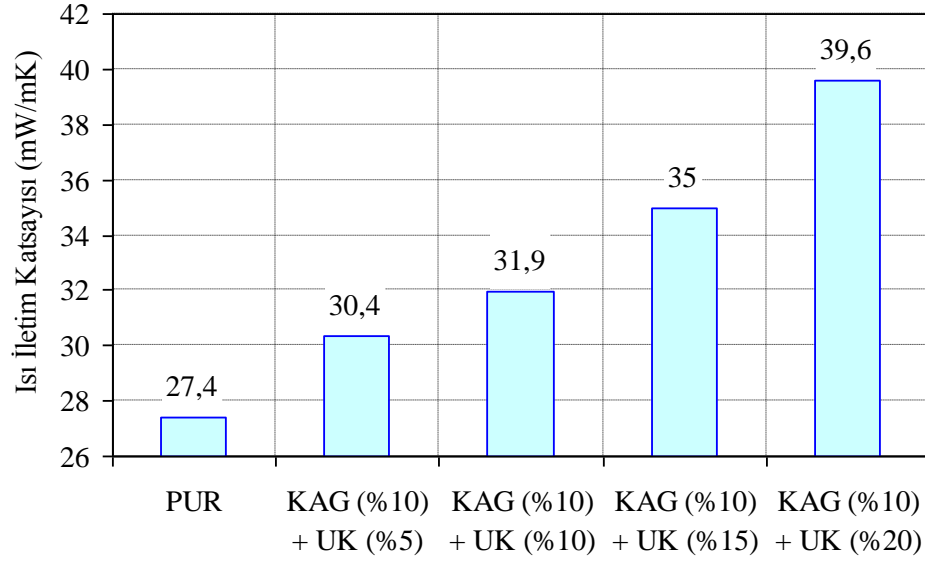


Şekil 4.48 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR’ın basma dayanımları

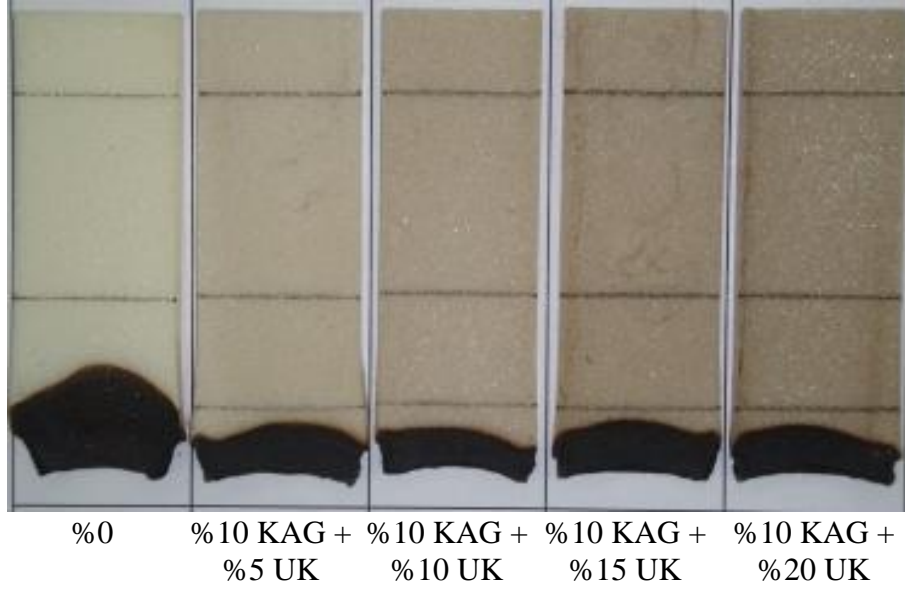
Ham ürüne göre basma dayanımları; %5 UK eklenmiş üründe %27,9’luk düşüş, %10 UK eklenmiş üründe %22,9’luk düşüş, %15 UK oranlı üründe %33,5’lik düşüş ve %20 UK oranlı üründe ise %33,3’lük bir düşüş görülmektedir.

Kütlece %5, %10, %15 ve %20 oranlarında UK (ince) dolgu malzemesi ile birlikte %10 sabit oranlı KAG katkısı eklenmiş malzemelerin ısı iletim katsayıları Şekil 4.49’da verilmektedir. Uçucu kül oranı arttıkça ısı iletim katsayılarının arttığı görülmektedir.

Kütlece UK oranı arttıkça ve %10 sabit KAG sistemi oranında malzemelerin UL 94 yatay yanma test görüntüleri Şekil 4.50’de verilmektedir. UK ve KAG ilaveli malzemelerde yanma 25 mm’lik ilk kısmı geçememiştir dolayısıyla ham ürüne göre yanmaya karşı direnç sağlandığı görülmektedir.



Şekil 4.49 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın ısı iletim katsayıları



Şekil 4.50 : Mekanik karıştırıcıyla üretilmiş KAG ve UK (ince) ilaveli PUR'ın UL 94 yatay yanma görüntüleri

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Sert poliüretan köpük malzemelerde yoğunluk arttıkça basma dayanımı artmaktadır. Bununla birlikte yoğunluk artınca ısı iletim katsayısının da kayda değer şekilde arttığı görülmektedir. KAG sistemin poliüretan malzemeye ilavesi ile malzemenin yanma dayanımları iyileşmiştir. KAG ve UK malzemelerinin PUR malzemeye ilavesi ile farklı özelliklerinde değişimler hatta iyileşmeler görülmektedir. Fakat ısı iletim katsayılarında ciddi bir yükseliş saptanmıştır. Hücre yapılarında ise bazı değişimler gözlenmiştir.

Düşük oranlarda KAG ilavesinde hücre boyutlarında azalmalar görülmektedir. Bunun sebebi az miktarda homojen dağılan KAG sistemi çekirdekleşme bölgeleri oluşturup, hücre duvarlarının elastikiyetlerini kaybetmeyip küçük hücreler oluşturabilmesinden kaynaklanmaktadır. Fakat artan KAG oranlarında ise hücre boyutları yükselmektedir. Bunun sebebi de hücrelerin elastikiyetlerini kaybedip hücre duvarlarının yıkılıp büyük hücreler oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

TGA analizlerinden poliüretan malzemede KAG oranları arttıkça kalan kütle miktarının arttığı görülmektedir. Analizlerden çıkan grafiklerde en uygun KAG oranı %15 olarak saptanmıştır. UL 94 deneyleri sonucunda ise kütlece APP'ın PER'e göre oranının en ideal olan değeri 2 birim APP'a 1 birim PER olarak saptanmıştır.

Hücre boyutu yoğunluk ile ters orantılıdır. Hücre boyutu arttıkça yoğunluk düşmektedir. Hücre boyutu arttıkça hücre kırılganlığı daralır böylece daha kolay kırılır. Böylelikle hücre boyutu arttıkça dayanım özelliklerinde bir düşme görülmektedir. Fakat bununla ters orantılı olarak hücre boyutu arttıkça göreceli olarak ısı iletim katsayısı değerleri düşmektedir. Bunda hücre içi gaz oranının artması etkilidir. Eğer hücre içi gaz oranı artar ise ısı, taşınım iletime daha çok maruz kalmaktadır ve malzemenin ısı iletim katsayısı düşmektedir.

Hücre duvarları kalınlaşır, hücreler küçülür ve hücre içi gaz oranı azalır ise ısı iletim katsayısı artmaktadır. Bunun sebebi iletimle ısı transferi oranı artmasından kaynaklanmaktadır.

Poliüretan matrise ilave edilen katkı ve dolgu maddelerinin partikül boyutları da mekanik ve termal özelliklerini etkileyen diğer bir faktördür. Kaba elenmiş uçucu kül takviyesinde PUR malzemenin basma dayanım değerleri kayda değer bir şekilde düşmektedir. Fakat düşük oranlarda ince elenmiş uçucu kül ilaveli PUR malzemelerde ise basma dayanımları çok az düşmekte, artan oranlarda bir miktar artmaktadır.

Kalıp dökümden önce bir miktar ısıtılmalıdır aksi taktirde poliöl ve izosayanatın reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğu için kabartıcı ajanları buharlaştırır. Aksi taktirde açığa çıkan ısı, kalıbı ısıtmaya gidecektir böylece istenen kabarma sağlanamayacaktır. Fakat kalıp çok fazla ısıtılsada kabartıcı ajanlar birden buharlaşır ve üretilmek istenen malzemenin alt yüzeyinde boşluklar ve düzensizlikler oluşmaktadır. Dolayısıyla optimum sıcaklık tespit edilmelidir. Çalışmalarda yaklaşık 40 °C'de uygun sonuçlar alınmıştır.

Kaktı ve dolgu maddeleri bünyelerinde bir miktar su bulundurabilirler. Su poliüretan köpük malzemenin yapısını bozabilmektedir. Dolayısıyla karışımdan önce ilave edilecek olan katkı ve dolgu maddeleri fırında kurutulmalıdır.

KAYNAKLAR

- Andersson, A., Lundmark, S., Magnusson, A., and Maurer, F. H. J.,** 2009: Vibration and Acoustic Damping of Flexible Polyurethane Foams Modified with a Hyperbranched Polymer, *Journal of Cellular Plastics*, 00:01-21.
- Armenta, J. L. R., Heinze, T. and Martinez, A. M. M.,** 2004: New Polyurethane Foams Modified with Cellulose Derivatives, *European Polymer Journal*, 40:2803-2812.
- ASTM D 3576-04,** 2004. Standard test method for cell size of rigid cellular plastics, *American Society for Testing and Materials*, New York.
- ASTM D 1621-10,** 2010. Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics, *American Society for Testing and Materials*, New York.
- Ay, İ.,** 2010. Plastik Malzemeler (Ders Notları), *Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir.
- Bashirzadeh, R., and Gharehbaghi, A.,** 2009: An investigation on reactivity, mechanical and fire properties of PU flexible foam, *Journal of Cellular Plastics*, 00:1-30.
- Bian, X. C., Tang, J. H and Li, Z. M.,** 2008a: Flame retardancy of whisker silicon oxide/rigid polyurethane foam composites with expandable graphite, *Journal of Applied Polymer Science*, 110:3871-3879.
- Bian, X. C., Tang, J. H and Li, Z. M.,** 2008b: Flame retardancy of hollow glass microsphere/rigid polyurethane foams in the presence of expandable graphite, *Journal of Applied Polymer Science*, 110:3871-3879.
- Calvert, K. L., Trumble, K. T., Webster T. J. and Kirkpatrick, L. A.,** 2010: Characterization of commercial rigid polyurethane foams used as bone analogs for implant testing, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21:1453-1461.
- Chung, Y. J., Kim, Y. and Kim, S.,** 2009: Flame retardant properties of polyurethane produced by the addition of phosphorous containing polyurethane oligomers (II), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15:888-893.
- Das, S., Dave, M. and Wilkes, G. L.,** 2009: Characterization of flexible polyurethane foams based on soybean-based polyols, *Journal of Applied Polymer Science*, 112:299–308.
- Domeier, L., Nissen, A., Goods, S., Whinnery, L. and McElhanon, J.,** 2009: Thermomechanical characterization of thermoset urethane shape-memory polymer foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 115:3217-3229.

- Elastopor H 2011/4**, 2005: Teknik Bilgi Kartı, Elastogran BASF Group.
- Han, D. S., Park I. B., Kimi, M. H., Noh, B. J., Kim W. S., and Lee J. M.**, 2010: The effects of glass fiber reinforcement on the mechanical behavior of polyurethane foam, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 24:263-266.
- Indennidate, L., Cannoletta, D., Lionetto, F., Greco, A. and Maffezzoli, A.**, 2009: Nanofilled polyols for viscoelastic polyurethane foams, *Society of Chemical Industry*, 59:486-491.
- Lubguban, A. A., Tu, Y. C., Lozada, Z. R., Hsieh, F. H. and Suppes, G. J.**, 2009: Noncatalytic polymerization of ethylene glycol and epoxy molecules for rigid polyurethane foam applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 112:2185-2194.
- Meng, X. Y., Ye, L., Zhang, X. G., Tang, P. M., Tang, J. H., Ji, X. and Li, Z. M.**, 2009: Effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 114:853-863.
- Mello, D., Pezzin, S. H., and Amico, S. C.**, 2009: The effect of post-consumer pet particles on the performance of flexible polyurethane foams, *Polymer Testing*, 28:702-708.
- Michel, F. S., Chazeau, L. and Cavallé, J.Y.**, 2006: Mechanical properties of high density polyurethane foams: II effect of the filler size, *Composites Science and Technology*, 66:2709-2718.
- Mosiewicki, M. A., Dell'Arciprete, G. A., Aranguren, M. I. and Marcovich, N. E.**, 2009: Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour, *Journal of Composite Materials*, 0:1-16.
- Nikje, M. M. A., ve Tehrani, Z. M.**, 2010a: Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam/modified nanosilica composite, *Polymer Engineering and Science*, 50: 468-473.
- Nikje, M. M. A., ve Tehrani, Z. M.**, 2010b: Polyurethane rigid foams reinforced by doubly modified nanosilica, *Journal of Cellular Plastics*, 00:1-14.
- Racz, I., Andersen, E., Aranguren, M. I. and Marcovich, N. E.**, 2009: Wood flour - recycled polyol based polyurethane lightweight composites, *Journal of Composite Materials*, 43:2871-2884.
- Sadowska, J. P. and Czupryński, B.**, 2006: New compounds for production of polyurethane foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 102:5918-5926.
- Thirumal, M., Dipak K., Singha N. K., Manjunath B. S., and Naik Y.P.**, 2009: Effect of a nanoclay on the mechanical, thermal and flame retardant properties of rigid polyurethane foam, *Journal of Macromolecular Science*, 46:704-712.
- Thirumal, M., Singha N. K., Dipak K., Manjunath B. S., and Naik Y.P.**, 2010: Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 116: 2260-2268.

- TS EN 13165**, 2004. Isı yalıtım mamulleri - binalar için - fabrikasyon olarak imal edilen sert poliüretan köpük (pur) – özellikler, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- TS EN 826**, 1998. Isı yalıtım malzemeleri - binalar için - basınç dayanımının tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- UL 94**, 2006. Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances, *Underwriters Laboratories Inc.*, Northbrook IL.
- Url-1** <<http://www.tekpol.com.tr>>, 17.06.2010.
- Url-2** <<http://www.purtek.com.tr>>, 21.06.2010.
- Url-3** <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane>>, 15.07.2010.
- Url-4** <<http://www.omsgroup.it>>, 11.09.2010.
- Url-5** <<http://www.hanweimachine.com>>, 02.03.2011.
- Url-6** <<http://www.politan.com.tr>>, 03.03.2011.
- Url-7** <<http://www.plastenltd.com>>, 03.03.2011.
- Url-8** <<http://www.assanpanel.com.tr>>, 04.03.2011.
- Url-9** <<http://www.pu-europe.eu>>, 05.03.2010.
- Url-10** <<http://www.ssb-machinery.com>>, 01.03.2010.
- Url-11** <<http://www.ecvv.com>>, 06.03.2010.
- Xu, Z., Tang, X., Gu, A., and Fang, Z.**, 2007: Novel preparation and mechanical properties of rigid polyurethane foam/organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 106:439-447.
- Ye, L., Meng, X. Y., Ji, X., Li, Z. M. and Tang J.H.**, 2009: Synthesis and characterization of expandable graphite–poly(methyl methacrylate) composite particles and their application to flame retardation of rigid polyurethane foam, *Polymer Degradation and Stability*, 94:971-979.
- Ye, L., Meng X. Y., Liu, X. M., Tang, J. H. and Li, Z. M.**, 2008: Flame-retardant and mechanical properties of high-density rigid polyurethane foams filled with decabrominated dipheny ethane and expandable graphite, *Journal of Applied Polymer Science*, 111:2372-2380.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Erkin Akdoğan
Doğum Yeri ve Tarihi: Sandıklı / 19.06.1986
Adres: Çamlaraltı Mah. Almelo Cad. Elele Sit. C Blok No:30
Daire:3 DENİZLİ
Lisans Üniversitesi: Pamukkale Üniversitesi