

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SU BAZLI İNTEGRAL POLİÜRETAN MALZEMEDE ÜRETİM PARAMETRELERİ
VE İÇERİĞİN CİLT OLUŞTURMAYA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

EREN HURŞİT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MÜZEYYEN MARŞOĞLU**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SU BAZLI İNTEGRAL POLİÜRETAN MALZEMEDE ÜRETİM PARAMETRELERİ
VE İÇERİĞİN CİLT OLUŞTURMAYA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Eren HURŞİT tarafından hazırlanan tez çalışması 24.08.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Tuba KARAHAN
Gedik Üniversitesi

ÖNSÖZ

İç yapısı esnek ve hücreli, kabuk kısmı sert ve kısmen esneyebilen köpüklere İntegral Köpükler, kısaca İntegral PU denir. Özel hazırlanmış, iki komponentli poliüretan sistemlerin, basınçlı makinalar yardımı ile kalıba enjeksiyonu sonucunda oluşurlar.

Otomotiv sektörünün direksiyon simidi, vites topuzu ve koltuk kafalığı gibi uygulamalarında, integral PU ile yapılan ürünlerde, parça yüzeyinde aşınma dayanımı, cilt yoğunluğu, cilt kalınlığı ve sertlik gibi bazı özellikler aranmaktadır. Parça imalatında oluşan malzeme yapısı ve cildin aşınma dayanımına etkisi büyüktür. Şişirici ajanlar kullanılarak gerçekleştirilen integral parça üretiminde uygun özelliklerde cilt elde edilebilirken, su bazlı poliüretan ile yapılan üretimde uygun cilt elde etmekte zorluklar yaşanmaktadır. Ancak şişirici ajan kullanımının Ozon tabakasına ve dolayısıyla hem doğaya hem de bütün canlılara olumsuz etkisi büyüktür.

Bu çalışmada su bazlı poliüretan integral malzemede üretim parametreleri ve içeriğın cilt oluşumuna etkisi incelenecektir. Bununla birlikte su bazlı integral PU yapıda, şişirici ajan kullanılarak üretilen PU yapısında elde edilen cilde yakın bir cilt elde etmek amaçlanmaktadır.

Öncelikle tez çalışmam konusunda beni yönlendiren, planlanma ve araştırmalarımnda engin bilgisi ile ışık tutan, ve yüksek lisans eğitimin boyunca anlayış, bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyen çok değerli danışmanım Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Beraberinde tez çalışmam süresince gerek eğitim, gerek iş hayatı tecrübeleriyle oluşturdukları bilgileri ile yorumlarını benimle paylaşan arkadaşlarım Eren GÜZ ve Yağmur ÇAVUŞOĞLU'na teşekkür ederim. Tüm eğitim hayatım boyunca beni her zaman destekleyen ve yanımda olan sevgili aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ağustos , 2016

Eren HURŞİT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
POLİMER POLİÜRETAN BİLGİSİ.....	3
2.1 Poliüretanın Tanımı ve Tarihçesi.....	3
2.2 Poliüretanın Türleri ve Kullanım Alanları	5
2.2.1 Poliüretanın Türleri.....	5
2.2.2 Poliüretanın Kullanım Alanları	7
2.2.3 Poliüretanın Üretim Reaksiyonu ve Aşamaları	8
2.3 Poliüretan Köpük Üretiminde Kullanılan Katkı Kimyasalları	11
BÖLÜM 3	
İNTEGRAL SİSTEMLER.....	13
3.1 İntegral Poliüretanlar	13
3.2 İntegral Poliüretan Köpüklerin Kullanım Alanları	15
3.3 İntegral Poliüretan Köpüklerin Üretimi	16

BÖLÜM 4	
OZON TABAKASINA ZARAR VERİCİ MADDELER	19
4.1 İntegral Poliüretan Köpüklerin Üretiminde Kullanılan Ozon Tabakasına Zarar Verici Maddeler	20
BÖLÜM 5	
SU BAZLI İNTEGRALLER	23
5.1 Su Bazlı Poliüretan Köpükler	23
5.2 Su Bazlı İntegral Poliüretan Köpükler	24
BÖLÜM 6	
HEDEF DEĞERLER	25
6.1 Hedef Değerler Tablosu	25
BÖLÜM 7	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
BÖLÜM 8	
KARAKTERİZASYON, MEKANİK TESTLER, GRAFİKLER	31
BÖLÜM 9	
SONUÇ VE ÖNERİLER	32
KAYNAKLAR.....	34
ÖZGEÇMİŞ.....	35

SİMGE LİSTESİ

f Molekül içerisindeki fonksiyonel grubu ifade eder
tc köpüklenme zamanı
tr artış zamanı

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril butadien stiren kopolimeri
CFC	Kloroflorokarbonlar; karbon ile bazı klor ve flor atomlarının kombinasyonlarını içerir
CFC-11	Trikloroflorometan
CO ₂	Karbondioksit
HBFC	Hidrobromoflorokarbon
HCFC	Hidrokloroflorokarbonlar; hidrojen, klor, flor ve karbon atomları içerir
HFC	Hidroflorokarbonlar; hidrojen, flor ve karbon atomları içerir (klor atomu içermez)
HDI	Hegzametilen diizosiyanat
MDI	4,4' or 2,4'-metilen difenil diizosiyanat
PMDI	Polimerik metilen difenil diizosiyanat
PU	Poliüretan
PUR	Poliüretan
PVC	Polivinil klorür
RIM	Reaktif enjeksiyon kalıplama üretim yöntemidir
TDI	2,4 or 2,6-Toluen diizosiyanat
TPU	Termoplastik poliüretanlar

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 İzosiyanat grubu ve Hidroksil grubunun oluşturduğu üretan bağı	3
Şekil 2. 2 Poliüretan Temel Reaksiyonu	8
Şekil 2. 3 İzosiyanatın Farklı Yapılarla Reaksiyonları	10
Şekil 3. 1 İntegral Poliüretan Köpük Yapısı	14
Şekil 3. 2 İntegral poliüretan köpüklerin otomotiv sektöründeki kullanım alanları ...	16
Şekil 4. 1 Kloroflorokarbon (CFC) yapısı _ $CFCl_3$	20
Şekil 4. 2 CFC'ndan Morötesi ışınım ile açığa çıkan Klor atomunun Ozon ile tepkimeye girmesinin şematik gösterimi	22
Şekil 4. 3 Klor atomunun ozonu oksijene dönüştürmesi reaksiyonu	22
Şekil 7. 1 Fiat Ducato koltuk kafa dayama parçası	27
Şekil 7. 2 Krauss Maffei yüksek basınçlı integral poliüretan enjeksiyon makinası.....	27

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6. 1	Hedef değerler çizelgesi 25
Çizelge 7. 1	Şişirici Gazla ve Su Bazlı Şişirmeyle Hazırlanan Numunelerin İçerikleri... 28
Çizelge 8. 1	Şişirici Gazla ve Su Bazlı Şişirmeyle Hazırlanan Numunelerin Sonuçları .. 31

SU BAZLI İNTEGRAL POLİÜRETAN MALZEMEDE ÜRETİM PARAMETRELERİ VE İÇERİĞİN CİLT OLUŞTURMAYA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Eren HURŞİT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

Bir diizosiyanatın en az iki aktif hidrojen bulunduran bir bileşikle meydana getirdiği üretan bağı içeren polimere poliüretan (PUR, PU) denir. Poliüretanlar tüm polimer kimyası içerisinde en çok çeşitliliğe sahip olan polimerlerdir. Formülasyonlarına göre rijit, yumuşak, sert elastomer veya integral gibi farklı uygulama alanlarına yönelik farklı özelliklerde yapılar olarak üretilebilirler.

Bu yapılardan iç yapısı esnek ve hücreli, kabuk kısmı sert ve kısmen esneyebilen köpüklere İntegral Köpükler, veya İntegral poliüretan denir. İntegral poliüretanlar özel hazırlanmış, iki komponentli poliüretan sistemlerin, basınçlı makinalar yardımı ile kalıba enjeksiyonu sonucunda oluşurlar.

Otomotiv sektörünün direksiyon simidi, vites topuzu ve koltuk kafalığı gibi uygulamalarında, integral PU ile yapılan ürünlerde, parça yüzeyinde aşınma dayanımı, cilt yoğunluğu, cilt kalınlığı ve sertlik gibi bazı özellikler aranmaktadır. Parça imalatında oluşan malzeme yapısının ve oluşan cildin aşınma dayanımına etkisi büyüktür. Şişirici gazlı poliüretan malzeme ile yapılan integral parça üretiminde uygun cilt elde edilebilmektedir. Poliüretan imalatında yaygın olarak kullanılan şişirici gazların dolaylı yoldan insan sağlığına, tüm canlılara, bitki örtüsüne ve çevreye ciddi olumsuz etkileri bulunmaktadır. Poliüretan imalatında şişirici gazların kullanımının alternatifi su bazlı poliüretan üretimidir. Ancak su bazlı poliüretan üretiminde uygun mekanik özelliklere

sahip cilt elde etmekte bir takım zorluklar yaşanmaktadır. Her ne kadar çevresel açıdan su kullanışlı görünse de, suyla şişirmenin de dezavantajları vardır. Boyutsal kararlılık , viskozite ayarı, ufalanma ve çözünürlük gibi faktörler suyu şişirme ajanı olarak kullanmanın tartışılmasına neden olmuş ve bunun sonucunda bu özellikleri iyileştirmek için bu güne kadar çok sayıda çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada su bazlı poliüretan integral malzemede üretim parametreleri ve içeriğin cilt oluşumuna etkisi incelenecektir.

Anahtar Kelimeler: poliüretan, su bazlı poliüretan, integral köpük, integral poliüretan, poliüretan üretim parametreleri, su bazlı poliüretan cilt



**INFLUENCE OF PRODUCTION PARAMETERS AND INGREDIENTS OF
WATER BASED POLYURETHANE INTEGRAL ON SKINNING**

Eren HURŞİT

Division of Materials Science and Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

Polyurethane (PUR, PU) is a polymer composed of a diisocyanate and a compound with minimum 2 active hydrogen, and joined with urethane links. Polyurethanes are the polymers with the highest variety through the whole polymer chemistry. Depending on the formulations, they can be produced as rigid, soft, hard elastomer or integral forms having different properties due to different application fields.

Out of these structures, the foams with the inner section flexible and porous, and the outer shell hard and partially flexible are called Integral Foams, or Integral Polyurethane. Integral polyurethanes are formed by the injection molding of particularly prepared polyurethane systems with 2 components.

Some specific properties like wear resistance, skin thickness, skin density and hardness are requested for the products made of integral PU in automotive industry such as steering wheel, shift lever knob, and head rest.

The material structure and the outer skin formed during the part production has huge influence on the wear resistance. Proper skin layer can be obtained with the production of integral PU using blowing agents. The blowing agents which are widely used in the production of polyurethanes are indirectly having very high negative influence on human health, all creatures, flora and the environment. One alternative to the use of blowing agents is the production of water base polyurethane. But there

are hurdles in obtaining a skin layer with proper mechanical properties during the production of water-blown poliurethanes. Although it seems to be environmentally advantageous to use water based poliurethanes, nevertheless there are also disadvantages. Some properties such as dimensional stability, viscosity level, crumbling and solubility caused arguments on the usage of water as blowing agent and consequently many studies has been made to improve these properties.

The influence of production parameters and the ingredients of water based integral poliurethanes on skinning is studied.

Keywords: polyurethane, water based polyurethane, integral foam, integral polyurethane, polyurethane production parameters, water based polyurethane skin



1.1 Literatür Özeti

İçeriğinde kullanılan izosiyanat ve poliollerin çeşitliliğine paralel olarak farklı formlarda ve çok farklı özelliklere sahip üretilebilen poliüretan malzemeler çok çeşitli ihtiyaçları karşılayacak spesifik uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle ikinci dünya savaşı sırasında keşfedilen bir polimer olan poliüretanlar bu çok çeşitli özellikleri sayesinde o dönemde kısıtlı malzeme nedeniyle oluşan ihtiyacın karşılanmasında büyük rol oynamış, poliüretan köpük malzemelerden korozyona dayanıklı uçak yüzey kaplamalarına kadar çok farklı uygulama alanları bulmuştur. Geliştirilen formülasyonlarda ön plana çıkan kloroflorokarbon şişirici gazların çok sonradan ozon tabakasına verdiği zararın tespitiyle poliüretan üretiminde şişirici gazlarla yapılan üretime alternatif eskiye dönük su bazlı şişirme reaksiyonu ile üretim çalışmaları yapılmıştır. Diğer poliüretan formlarında olduğu gibi, integral poliüretan yapılarda da şişirici gaz kullanımı ile elde edilen mekanik özellikler her ne kadar aynı performans ve üretim maliyeti açısından tam anlamıyla karşılanmış olmasa da su bazlı şişirme ile yapılan üretimlerde içerik ve proses parametreleri ile nihai ürün özelliklerinde iyileştirmeler sağlanabilmiştir. Integral poliüretan ve diğer poliüretan türlerinin üretiminde bugün sınırlandırılmış şekilde şişirici gaz kullanılarak yapılan fiziksel şişirme reaksiyonları ve su bazlı kimyasal şişirme reaksiyonları ile yapılan üretimler ile çok çeşitli endüstrilerde pek çok farklı özellik ve yapıda poliüretan ürünler yer almaktadır.

1.2 Tezin Amacı

PU üretiminde gerek ekonomik gerek parça performansına yönelik sebeplerle şişirici gazlar kullanılır. Kullanılan gazlardan en ön plana çıkanları aşındırıcılığı ve yanıcılığı olmayan, bununla birlikte zehirleyici etkisi bulunmayan, çok kararlı, uzun ömürlü ve havadan hafif olması nedeniyle uçucu olan ve bütün bu üstün özellikleri nedeniyle harika gaz olarak isimlendirilen Kloroflorokarbonlardır. Ancak kloroflorokarbonların atmosferin üst katmanlarına kadar bozunmadan çıkması ve burada bozunarak ortaya çıkardıkları klor atomunun bir oksijen atomunu alarak ozon molekülünü bozması ve bir tek klor atomunun bunu defaten yapmak suretiyle atmosferdeki ozon – oksijen dengesini azaltması çevresel olarak büyük risk teşkil etmektedir. Bu maksatla CFC gazlarının kullanımına kısıtlamalar getirilmiştir. Bu çalışmada şişirici gazlar kullanılarak elde edilen cilde yakın özelliklerde PU cildinin su bazlı kimyasal şişirme ile elde edilebilmesine yönelik içerik ve parametrelerin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

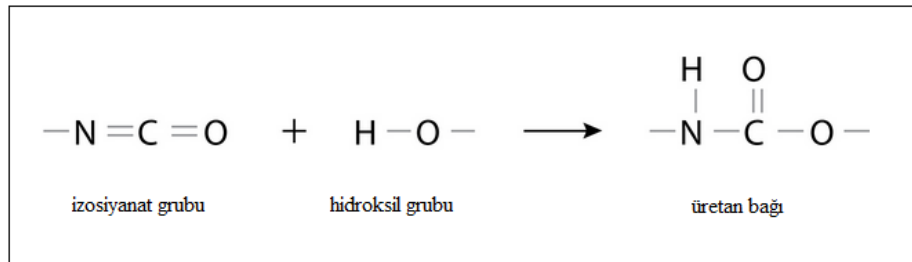
Çevresel etkilerinden dolayı kloroflorokarbon gazları ile şişirilen integral PU yapılar yerine su bazlı fiziksel şişirme ile hazırlanan PU yapılarda gazlı sistemlere yakın köpük ve cilt özelliklerini yakalayabilmek için çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda çok sık temas edilen ürünlere aşınma ve yırtılma dayanımını yüksek seviyede sağlayabilmek için yoğunluğu yüksek sert cilt elde etmek hedeflenmiştir.

Su bazlı PU'larda düşük fonksiyonalteli polieter poliollerin, hücre açıcı yüzey etkin maddelerle (surfaktanlar) birlikte kullanımı, oluşan cildin kalınlığına ve aşınma dayanımına olumlu etki yapmaktadır. Hızlı reaksiyonlu bir sistemde yüzeyde oluşan köpük jelleşir, dolayısı ile hücreler kapalı kalır ve çökmez. Bu bağlamda reaksiyon hızının yavaş tutulması ve hücrelerin jelleşme başlamadan açık hücre yapısındayken çökmesi, ve bunun sonucunda yüzeyde daha yoğun ve sert olan bir alan oluşturması önemlidir. Yüzeydeki hücreler kapalı kalır ise çökmez ve yüksek yoğunluklu alan oluşturamaz. Bu nedenle hücre açıcı yüzey etkin madde kullanımı, ve reaksiyon hızını yavaşlatıcı düşük fonksiyonalteli polieter poliol kullanımı jelleşme öncesi açık hücrelerin çökmesini ve bu sayede su bazlı integral PU yüzeyinde iyi bir cilt oluşumunu sağlamalıdır.

POLİMER POLİÜRETAN BİLGİSİ

2.1 Poliüretanın Tanımı ve Tarihçesi

Poliüretan (PU) üretan bağı içeren polimerlere verilen genel isimdir. Poliüretanlar, uygun katalizör ve katkı maddelerinin varlığında poliöl adı verilen molekül başına en az iki reaktif hidroksil grubu içeren alkoller ile diizosiyanatların ya da polimerik izosiyanatların ekzotermik reaksiyonları sonucunda oluşurlar. Diizosiyanat çeşitliliği ve çok çeşitli polioller ve geniş kullanım alanları sayesinde, poliüretan malzemeler spesifik uygulamalarda kullanılarak çeşitli ihtiyaçları karşılık vermektedirler. Çoğunlukla termoset özelliğe sahip olan poliüretan malzemeler, eritildiklerinde termoplastiklerde olduğu gibi yeniden şekillendirilemezler, bunun yanında kullanım alanı termosetler kadar yaygın olmasa da termoplastik poliüretanlar (TPU) da çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Poliüretanların kimyasal ve mekanik açıdan dayanıklılığı oldukça yüksektir ve bu özellik endüstride değişik alanlarda tercih edilmelerini sağlamaktadır. Poliüretanlar sert elastomer şeklinde, rijit formda, yumuşak formda ve integral poliüretanlar gibi farklı biçimlerde üretilebilirler.



Şekil 2. 1 İzosiyanat grubu ve Hidroksil grubunun oluşturduğu üretan bağı [1]

İkinci Dünya Savaşı döneminde bulunan ve bir organik polimer olan poliüretanın sınırlı malzemeler yerine kullanılabilmesi ve çok yönlü oluşu poliüretan uygulama alanlarının çok sayıda olmasını sağlamıştır. Poliüretan kaplama teknolojisi o dönemde yüksek parlaklıkta uçak yüzeyi elde edilmesinde ve kimyasal kaynaklı korozyona dayanıklı metal üretiminde kullanılmıştır. Bu kullanım sonucunda savaşın sonlarına doğru poliüretanlar endüstriyel anlamda da önem kazanarak yeni ve daha spesifik uygulama alanlarında popülerlik kazanarak değişik ihtiyaçlara yönelik formüle edilmeye başlanmıştır. 1937 yılında Otto Bayer tarafından keşfedilen poliüretan, 1950 yılında elastomer ve rijit köpüklerde, yapıştırıcılarda ve kaplamalarda kullanılmıştır. Polieter ve poliölün maliyetinin daha ucuz şekilde geliştirilmesiyle birlikte esnek köpükler önem kazanmış ve günümüzde bildiğimiz birçok alanda kullanılması için bir kapı açılmıştır. Başlangıçta döşemecilik ve otomotiv sektöründe sınırlı uygulamalarda yer alırken; katkı malzemesi, formülasyon ve üretim tekniklerinin geliştirilmesiyle esnek köpüklerin özellikleri ve buna bağlı olarak kullanım alanları genişlemiştir. Poliüretan malzemeler artık otomotiv, beyaz eşya, inşaat, medikal, elektronik, mobilya ve gemicilik gibi endüstrinin çok çeşitli alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

1937 Poliüretan kimyasının keşfi

1940 Uçaklarda rijit köpüklerin kullanılması

1941 Lastik, metal ve cam arasında yapıştırıcı olarak kullanılması

1948 Yalıtım amaçlı ilk uygulama

1949 Sertleştirilmiş yuvarlanan poliüretan lastik keşfi

1953 Sentetik deri ve ayakkabı tabanı olarak kullanılması

1954 Esnek yatakların yapılması

1958 Sentetik fiber kumaşın bulunması

1960 Sandviç yapıda çelik panellerin yapılması

1966 İntegral kolçak ve ayakkabı tabanı uygulaması

1969 Araba tamponunda kullanılması

1970 Ortopedik ve medikal uygulamalarda kullanımı ve imitasyon ahşap yapımı

1979 Sprey yapı izolasyonu

1981 Sörf tahtalarında kullanılması

1985 Yolcu güvenliği açısından enerji absorbe eden köpüklerin keşfedilmesi

1995 Bisiklet tekerleğinde kullanılması

2001 Araba tekerleğinde kullanılması

2.2 Poliüretan Türleri ve Kullanım Alanları

2.2.1 Poliüretan Türleri

Poliüretanlar poliöl ve izosiyanatların yanında katalizör, zincir boyu ayarlayıcı, hücre stabilizörü, şişirme ajanı, alev geciktirici, çapraz bağlayıcı ve renklendirici gibi değişik poliüretan katkılarının da kullanılmasıyla çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Poliüretan malzemelerin başlıca kullanım alanları; otomotiv, termal ve akustik yalıtım, inşaat, mobilya ve dekorasyon, ayakkabı sektörü olarak sıralanabilir.

Poliüretanlar, köpükler, elastomerler, fiberler ve kaplamalar olmak üzere, temelde 4 ürün tipinde kullanılırlar. Poliüretanların çoğunlukta kullanımı köpük formundadır. Bununla birlikte genel kullanımın yaklaşık %15'ini elastomer formunda üretilen poliüretanlar oluşturur. [2]

Poliüretan köpükler yoğunluklarının farklı olmasından dolayı kullanımlarında çeşitlilik göstermektedir. Ayrıca poliüretan köpükler camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altında olması halinde esnek köpükler, camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üstünde olduğunda ise rijit köpükler olarak adlandırılır. Rijit köpükler, bir hayli yüksek mekanik dayanım istenen yapısal uygulamalarda kullanılır ve buna bağlı olarak yüksek hacimsel yoğunlukta olmaları tercih edilir. Esnek köpükler, düşük hacimsel yoğunluğa sahiptirler ve termal, ses yalıtımı, mobilya, paketleme, araç koltuklarında, destekleme malzemesi olarak bir takım alanlarda kullanılırlar. [3]

Esnek Poliüretan Köpükler: Düşük ve yüksek yoğunluklu köpükler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Düşük yoğunluktaki esnek köpüklerin yoğunluğu 10 ile 80 kg/m³ iken, yüksek yoğunlukta oluşanların yoğunluğu 80 kg/m³' ün üzerindedir. Poliüretan köpükler ikili bileşen sisteminden oluşmaktadır, bu sistemde izosiyanat tek başına veya prepolimer olarak bulunurken diğer bileşen poliöl ya da poliölün bir karışımı, stabilizatör, katalizör ya da katalizör karışımı, yanma geciktirici ya da şişirme ajanı gibi maddelerden oluşabilir. Esnek köpüklerin yapımında toluen diizosiyanatlar (TDI) yaygınca kullanılır ve yüksek molekül ağırlıklı polioller tercih edilir. Fakat esnek

köpüklerin kalıplanmış sistemlerinde sağlık açısından daha az zararı olduğu bilinen (TDI ile karşılaştırınca) MDI (metilendifenildiizosiyanat) bazlı sistemler aktif olarak kullanılmaktadır. Burada yüksek molekül ağırlıklı poliollerle birlikte graft özel yapılı polioller kullanılarak mukavemet değerlerinde artışa gidilmektedir. Temel amaç sistemlerde daha hafif fakat mukavemet değerleri daha yüksek olan ürünler elde etmektir.

Düşük yoğunluklu esnek poliüretanlar çapraz bağlayıcı polimerlerin açık hücre yapısı oluşturmasıyla elde edilirler. Açık hücre yapısı bitişik hücreler arasında bir engel bulundurmamasından dolayı polimerin içindeki gaz geçişinin sürekli olmasını sağlar. Bu malzemeler başlangıcından bu yana konfor sağlamak için kullanılarak yastık, yatak ve koltuk gibi mobilya sektöründe yaygınlaşmış ve son olarak araçlarda konfor sağlamak amaçlı uygulanmaya başlamıştır.

Yüksek yoğunluklu esnek polimerlerin farkı ise hücre arası boşlukların daha az olması ile gerçekleşir. Bunun yanı sıra kullanılan fiziksel veya kimyasal şişirici ajanın düşük yoğunluklu esnek poliüretan sistemlerinkine göre daha az kullanılması sonucudur. Bu tip sistemler enerji absorplayıcı olarak (darbe emici gibi daha özel sistemlerde) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Rijit Poliüretan Köpükler: Bu sistemlerde kullanılan polioller esnek köpüklerde kullanılanlara oranla daha düşük molekül ağırlıklı ve yüksek fonksiyonaliteye (f=3-8) sahiptirler fonksiyonel grup, içinde buldukları moleküllerin karakteristik kimyasal tepkimelerinden sorumlu belli atom gruplarıdır. Aynı fonksiyonel grup, ait olduğu molekülün büyüklüğünden bağımsız olarak, aynı veya benzer kimyasal tepkimere girer}. Bunun yanı sıra izosiyanat olarak polimerik metilen difenil diizosiyanat (PMDI), rijit poliüretan köpüklerde en çok tercih edilen izosiyanat çeşitidir. Rijit köpükler yüksek oranda çapraz bağlı polimerlerin 28 ile 50 kg/m³ hacimsel yoğunluklu kapalı hücre yapısı oluşturmasından elde edilir. Polimerik köpük içerisindeki her bir hücre birbirinden ince polimer filmler ile ayrılmıştır ve bu yapı hücreler arası gaz geçişini etkili bir şekilde engellemektedir. Bu özelliğine dayanarak rijit sistemler genellikle ısı izolasyonu için kullanılmaktadır; buzdolabı, dondurucu ve bina ısı yalıtımında uygulanmaktadır. [4]

Termoplastik Poliüretan Elastomerler: Termoplastik poliüretan malzemeler diizosiyanatın pre-polimer poliöl içermesi ve kısa zincirli diölün bununla reaksiyona girmesi sonucu oluşan, bir yumuşak bir de sert segment içeren kopolimerlerdir. Kopolimerde yer alan pre-polimer poliolden oluşan segment yumuşak, diöl ile diizosiyanatın reaksiyonundan oluşan kısım ise serttir. Bu iki segmentli termoplastik poliüretan elastomerlerin içeriğindeki sert segmentler zincirin kesiştiği noktalarda çapraz bağ görevi görürler ve belirli sıcaklıkta kararlı bir yapı oluştururlar. Ancak belirli bir sıcaklık geçilip ısıtıldıklarında ya da bir solvent içerisinde çözüldüklerinde kararlı yapıları dağılarak poliüretana kalıpta işlenebilirlik ya da bir çözücü yardımıyla kaplanabilirlik özelliği katar.

Poliüretan elastomerler yüksek dayanıma sahip olmalarıyla birlikte, aşınma direnci çok iyidir. Gaza, yağlara ve hidrokarbonlara çok iyi dayanımları olmasının yanı sıra, ozon ve oksijene dirençleri mükemmel seviyededir. Bu özellikleri nedeniyle dolgu teker, ayakkabı tabanı, conta ve dişli çark gibi uygulamalarda kullanılırlar. [2]

İntegral Poliüretan Köpükler: Poliüretan sistemler kullanılan poliöl ve izosiyanatın özelliğine dayanarak esnek, yarı esnek, sert ve yarı sert yapılar halinde bulunabilirler. Bu yapılardan iç kısmı esnek ve açık hücrelerden oluşan, cilt (yüzey) kısmı sert ve kısmen esneme özelliğine sahip sistemlere integral poliüretan ya da integral poliüretan köpük denir ve zaman zaman semi-rijit poliüretan köpük olarak da adlandırılır. Yapılacak uygulamaya göre yoğunluk değerleri değişmekte, buna bağlı olarak yapısal özelliklerde farklılıklar olmaktadır. Bundan dolayı integral poliüretan köpükler denildiğinde çok geniş bir aralıkta ürün grubunu içerdiğini söyleyebiliriz.

2.2.2 Poliüretan Kullanım Alanları

Poliüretan sert, parlak, çözücülere dayanıklı kaplamalardan, aşınma ve çözücülere dayanıklı lastiklere, esnek veya sert köpüklere kadar çok çeşitli şekilde üretilir. Poliüretan köpüğün uygulama alanları köpüğün kimyasal yapısına yönelik farklılık gösterir .

Beyaz Eşya: Buzdolabı, derin dondurucular

Otomotiv : Koltuk, tampon, direksiyon, koltuk desteği, kafalık, kol desteği vb...

İnşaat : İzolasyon malzemeleri

Elektronik: Bilgisayar ve telekomünikasyon ekipmanları, su altı kabloları

Mobilya : Koltuk, yatak, halı altlığı

Gemicilik : Sandviç sistem paneller

Medikal: Ameliyat masası, hastane yatağı, yara iplikleri, katater

Yapıştırıcılar: kauçuk, cam, metal, ahşap, plastik, beton, deri vb...

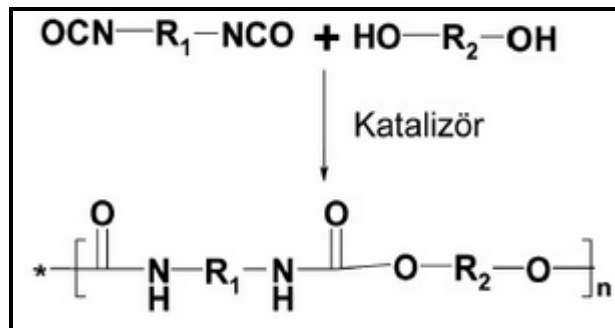
Sızdırmazlık malzemeleri,

Paketleme,

Zemin kaplama,

2.2.3 Poliüretan Üretim Reaksiyonu ve Aşamaları

Poliüretanlar, polioller ile izosiyanatların katalizör varlığında reaksiyona girmesi ile sentezlenirler. Sadece ticari olarak mevcut olan poliol ve izosiyanatlar ile istenilen özelliklerde çok çeşitli ürünlerin geliştirilmesini mümkün kılmaktadırlar. Poliüretan temel reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Poliüretan Temel Reaksiyonu

İzosiyanat grubu içeren bileşikler şu şekildedir;

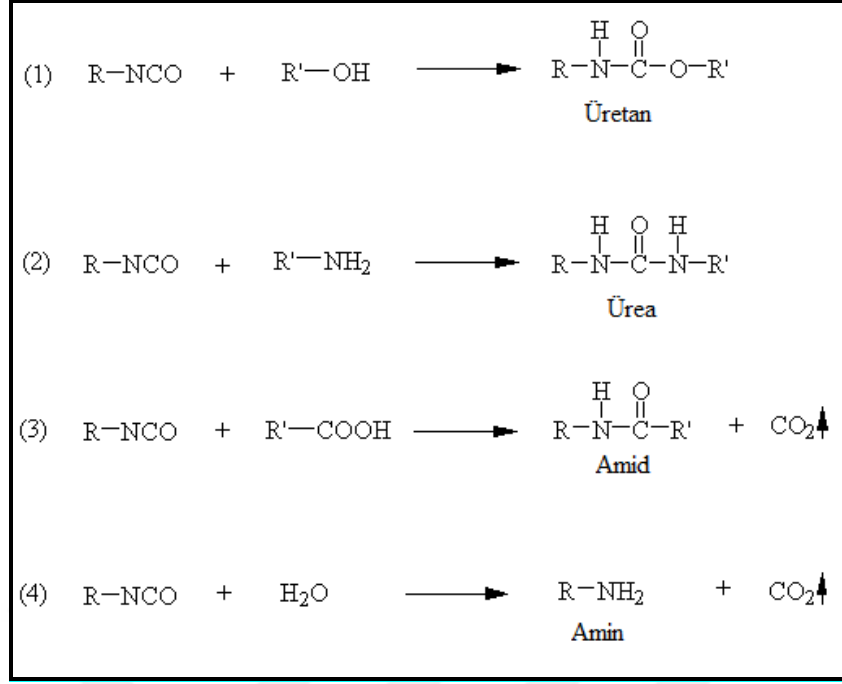
- 2,4 or 2,6-Toluen diizosiyanat (TDI)
- 4,4' or 2,4'-Metilen difenil diizosiyanat (MDI)
- 1,6 – Hegzametilen diizosiyanat (HDI)

Yukarıda verilenlere ilaveten daha birçok izosiyanat grubu bileşik vardır.

Poliol adı verilen iki veya daha fazla hidroksil (OH) gruba sahip bileşikler için genellikle aşağıdakiler kullanılmaktadır; [1]

- Polieterpoliol
- Poliesterpoliol
- Polikarbonatpoliol
- Polikaprolasetonpoliol

Poliüretan reaksiyonunda her zaman izosiyanat ile poliol / glikol reaksiyona girmez, köpük oluşturmak, mukavemet kazandırmak gibi farklı amaçlar için su, karboksilik asit veya amin gibi diğer reaktif yapılara da ihtiyaç duyulabilmektedir. Poliüretan oluşumunda izosiyanatın reaksiyona girdiği diğer reaktif malzemelere göre çıkan yapılar ve reaksiyon şeması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2. 3 İzosyanatın Farklı Yapılarla Reaksiyonları [5]

Poliol ve İzosyanatın birbirlerine istenen oranda karışımından , poliüretan köpüğün oluşumuna geçen süre 3 aşamaya ayrılır .

1. Kremleşme Süresi (Cream Time) : Karışımdan reaksiyonun başlangıç anına kadar geçtiğimiz zamandır . Köpüğün cinsine ve kullanım adına yönelik genellikle 5 saniye ile 25 saniye aralarında değişebilir . Bu süre döküm süresi ve karışmış bileşenlerin kalıba yayılma süresine bağımlı olarak az veya uzun tutulabilir .

2. Jelleşme süresi (Gel Time) : Kremleşme zamanının bitiminden bu yana köpük yükselmeye ve genişlemeye başlar . Bir süre sonra yükselme durur . Yükselmenin başlamasıyla durması aralarında geçtiğimiz süreye jelleşme süresi denir . Bunun için köpüğün kabarma veya iplikleşme süresi de denir. Poliüretan köpüğün cinsine ve kullanım adına yönelik bu süre 20 saniye ile 100 saniye aralarında değişebilir . Poliöl sistem içerisinde bulunan katalizlerin oranı bu zamanın uzunluğunu belirlerler . Kataliz oranlarıyla bu süre istenilen zamana ayarlanabilir.

3. Dokunma Süresi (Tack Free Time) : Köpüğün yükselmesi durduğu anda köpüğe dokunulursa ele yapışır. Bir süre sonra dokunulduğunda köpük ele veya dokunulan

cisme yapışmaz . Kabarmasının bitiminden , dokunulduğunda yapışmadığı ana kadar geçtiğimiz süreye Dokunma Süresi denir.

Yukarıda tanımlanan sürelerin sonrasında Poliüretan köpük oluşmuştur. Ancak reaksiyonun tam anlamıyla tamamlanması 24 saat sürmektedir. Köpük üstünde işlem yapılacaksa 24 saat proses şartlarında bekletildikten hemen sonra yapılmalıdır.

2.3 Poliüretan Köpük Üretiminde Kullanılan Katkı Kimyasalları

Katalizörler: Katalizör, poliüretan oluşumunda şişme, jelleşme ve trimerizasyon reaksiyonunu kontrol etme ve dengelemede önemli bir rol oynarlar. Özellikle integral köpüklerde, kloroflorokarbon kullanımını elimine etmeye yönelik yapılan cilt oluşumunu geliştirici işlemlerde katalizörlerin etkisi büyüktür. Poliüretan oluşumunda gerçekleşen iki ana reaksiyonun haricinde; allofanat, biüret ve izosiyanat gibi çapraz bağlanma reaksiyonlarının katalitik etkisi de köpüğün karakteristik özelliklerinde önemli bir yere sahiptir. Kısaca çapraz bağlayıcı ajanların önemi, geliştirilmekte olan katalizör sistemlerde göz ardı edilmemelidir.

Şişirme Ajanları: Poliüretan köpük oluşumunda iki tip şişme reaksiyonu gerçekleşir. Bunlar; a) Kimyasal şişme reaksiyonu, ve b) Fiziksel şişme reaksiyonudur.

Kimyasal şişme reaksiyonu izosyanatın su ile reaksiyonudur. Reaksiyon sonucunda CO₂ açığa çıkar. Çıkan CO₂ gazı köpüğün şişmesine sebep olur.

Fiziksel şişme reaksiyonunda, PU reaksiyonu egzotermik bir reaksiyon olduğu için açığa çıkan ısı reaksiyon sıcaklığının yükselmesine neden olur. Reaksiyona ilave edilen ve reaksiyon sıcaklığına göre daha düşük kaynama / buharlaşma sıcaklığına sahip olan CFC / CFHC gibi maddeler fiziksel şişirme ajanları olarak kullanılmaktadır. [6]

Yüzey aktif maddeler: Birçok poliüretan köpüğün oluşumunda kullanılan yüzey aktif katkılarının poliüretan köpüklerin formüle edilmesinde iki önemli rolü vardır. En önemli görevlerinden ilki birbiriyle uyumsuz bileşenlerin karıştırılmasına yardımcı olmaktır, sonrasında uygun polimerleşmenin olması için köpük oluşumunun ilk evrelerinde sabitleyici görevi görmek. Sürfaktan malzemelerin poliüretan köpükler için en önemli

fonksiyonu oluşan kabarcıkları sabitlemesidir. Kabarcıkları en etkili şekilde sabitlemek ve topaklanmayı engellemek için köpük reaktivitesini ve yüzey aktifliğini dengelemek gerekmektedir, nk bu denge sağlanamazsa köpük tarafından oluşturulan film parçalanır ya da köpük oluşumu gerçekleşmez. Başlangıçta etilen oksit yağ asiti, nonil fenol ya da alkilen oksit kopolimerleri yüzey aktif madde olarak kullanılıyorken, bazı semi-rijit köpük ve düşük yoğunluklu poliester bazlı köpükler hariç bir çok poliüretan köpük artık silikon bazlı yüzey aktif malzemeden yapılmakta, bunun için de silikonlu yağlar veya polidimetilsiloksan türevleri kullanılmaktadır.

İstenilen yüzey etkisi yaratmak için bir takım parametreler vardır, bunlar;

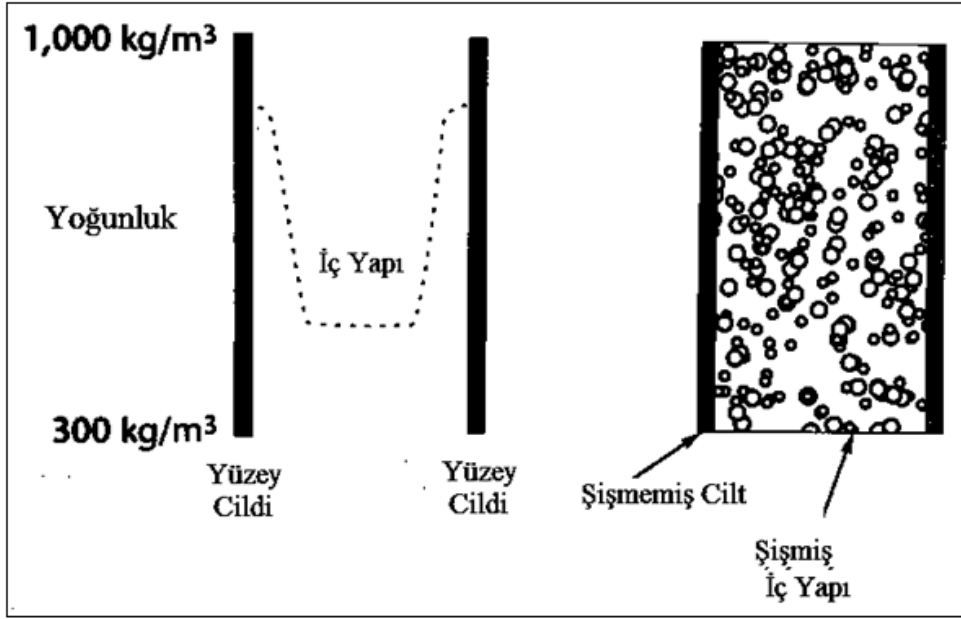
- Siloksan ana zincirinin, oksialkilen yan graplara oranı
- Kopolimerin son moleküler ağırlığı
- Polidimetil siloksanın fonksiyonelliği
- Polialkilen zincirindeki etilen oksit/propilen oksit oranı
- Siloksan ve polioksialkilen zinciri arasındaki bağın eşitisi olarak sıralanabilir.

Alev geciktiriciler: Poliüretan köpüklere alev geciktirici eklemek yangın, alev ve duman seviyesini azaltmaya ve poliüretan malzemelerin alev dayanımlarını arttırmaya yarar. Alev geciktiricilerin seçiminde birçok faktör gz önünde bulundurulur. Yanma testinin özelliği, uzun vadeli yaşlandırma performansı ve bunların yanında evre, sağlık ve güvenlik konuları başlıca etkenlerdir. Alev geciktirici malzemeler, kimyasal ürünler açısından oldukça geniş ve erişilebilir durumdadır. Bu kimyasallardan melamin, yaprak grafit, alüminyum trihidrat katılara örnek olarak verilirken; düşük viskoziteli likitler de sıvılara örnektir. Halojen alev geciktiriciler gaz ya da buhar fazında işleyerek yanmaya bağlı olan serbest radikal prosesini engeller. Bunun yanında fosfor içeren geciktiriciler katı halde etkili olup koruyucu kömürün oluşumuna katkı sağlarlar.

İNTEGRAL SİSTEMLER

3.1 İntegral Poliüretanlar:

Poliüretan sistemler kullanılan poliöl ve izosiyanatın özelliğine dayanarak esnek, yarı esnek, sert ve yarı sert yapılar halinde bulunabilirler. Bu yapılardan iç kısmı esnek ve açık hücrelerden oluşan, cilt (yüzey) kısmı sert ve kısmen esneme özelliğine sahip sistemlere integral poliüretan ya da integral poliüretan köpük denir ve zaman zaman semi-rijit poliüretan köpük olarak da adlandırılır. İntegral yapılı köpükler polimerik özelliklerinin yanında bir de köpüğün yapısına dayanmaktadır. İntegral poliüretan köpük sistemler cilt ve iç yapısının esneyebilen ve aynı zamanda düşük yoğunluklu olmasına bağlı olarak birçok uygulamada yapısal malzeme olarak kullanılır. İntegral Poliüretan köpük malzemelerin gözenekli, kısmen esnek iç yapısı ve sert cilt yüzeyine ait görünümü ile bu katmanların yoğunluk farkı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. [6]



Şekil 3. 1 İntegral Poliüretan Köpük Yapısı [6]

İntegral poliüretan köpükler poliöl ve izosiyanat karışımının bir kalıp yardımıyla şekillenmesinden oluşan polimerlerdir. Bu polimerin oluşması için üç temel basamak vardır ve bu üç basamak, her bir basamağın bir diğerini etkilemesiyle kendiliğinden gerçekleşir. İntegral köpük oluşumunda gerçekleşen basamaklar şu şekilde sıralanabilir;

- Şişme (Blowing) reaksiyonu : Suyun izosiyanatla reaksiyonu ile başlar ve reaksiyonda başlangıç zamanı diye söylediğimiz kısmı oluşturur. Egzotermik reaksiyonda sıcaklık artışı ile birlikte şişirici gaz da buharlaşmaya başlar.
- Jelleşme (Gelling) reaksiyonu : Üretan reaksiyonu oluşur.
- Kürleşme (Curing) reaksiyonu : Yüksek indeksli sistemlerde trimerizasyonun olduğu, düşük indekslerde ise yüzey kürlenmesinin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak olduğu aşamadır.

İntegral poliüretan köpük oluşumu sırasında sistemde açığa çıkan ısı, sisteme eklenen şişirme ajanının buharlaştırılmasında kullanılır. Bunun sonucunda sistemin ısı ve basıncı yükselir. Öte yandan, kalıba yakın yerlerde şişirici gaz buharı, kalıp boyunca sistemin ısısının azalmasından dolayı yoğunlaşır. Yoğunlaşma sıcaklığı basınç arttığı için artar. Özetle şişirici gaz buharı kalıba yaklaştığında daha kolay yoğunlaşır ve yoğunlaşan buhar katı bir cilt yüzeyinin oluşmasını sağlar.

İntegral poliüretan köpük oluşumu için yapılan deneysel çalışmalar, ideal yapı ve ideal hacimsel yoğunluğun köpüğün cilt kısmından iç kesitine doğru belirli bir oranla değiştiğini ve oluşan polimerin köpüğün iç kısmında maksimum esneklik dayanımına sahip olduğunu kanıtlamıştır. Köpük yapısının kontrolü üretim koşullarının değiştirilmesiyle sağlanır.

3.2 İntegral Poliüretan Köpüklerin Kullanım Alanları

İntegral (semi-rijit) köpükler sertlik bakımından rijit ve esnek köpükler arasında gibi görünse de aslında esnek köpüklere daha yakındır. Esnek bir köpük gibi açık hücre yapısına, hidrofobik özelliğe, düşük sıcaklıkta esnek ve yüksek sıcaklıkta dayanıklı olma özelliğine sahiptirler. İntegral köpükler basınçla sıkıştırılma ve daha sonrasında eski şekline oldukça yavaş bir hızla geri dönme karakteristiğine sahip oldukları için otomotiv sektöründe enerji absorpsiyonunun önemli olduğu iç ve dış parçalarda kullanılırlar. Semi-rijit köpüklerin otomotiv sektöründeki başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

Ön panel: Araçlarda bulunan ön paneller esas olarak, iç çarpma tamponu ve torpido olarak iki ana bölümden oluşacak şekilde dizayn edilmiştir. Ancak emniyet kemerlerinin ve hava yastığının sektöre önemli bir giriş yapmasıyla birlikte temel amacını estetiğe, konfora ve sağlamlığa yöneltmiştir. İntegral poliüretan köpükler sadece PVC, PVC/ABS, poliolenin elastomerler ve termoplastik poliüretan gibi bileşiklerin yumuşak dokularını desteklemeyip, aynı zamanda malzemeye iyi bir yumuşak görüntü verir ve sert parçaya etkili bir şekilde tutunmasını sağlar. Gün geçtikçe artan elektronik cihazlar ve klima gibi özelliklerden dolayı araç ön panel tasarımı daha karmaşık bir hal alarak kalıp geometrisi daha girintili olmuş ve köpüğün sıvı halde kalıba dökülmesi talep kazanmıştır.

Tampon: Bu amaçla kullanılabilmesi için semi-rijit köpüğün formülü köpük özelliğinin esnekten rijite doğru değiştirilmesi gerekir ve böylece enerji absorpsiyonu da ayarlanabilir. İntegral köpüklerin bu yöntemle uyarlanması, bir takım düşük enerjili çarpma testlerinden geçerek araç tamponlarında kullanılabilmesi için önemlidir. Polipropilen, polikarbonat ya da reaksiyon-enjeksiyon kalıplama (RIM) ile üretilen plastik elastomerlerce oluşturulan cilt, integral köpüklerle doldurulduğunda yalnızca

enerji absorplama özelliğine sahip olmayıp aynı zamanda montaj için kullanılan rijit ek kısımların bağlanmasını da sağlarlar. Oluşan ürünün final yapısı metal tamponlara göre daha hafif, üretim için daha sade ve ucuzdur.



Şekil 3. 2 İntegral poliüretan köpüklerin otomotiv sektöründeki kullanım alanları

3.3 İntegral Poliüretan Köpüklerin Üretimi

İntegral cilt köpükler kendilerine has iç kısmı hücreli ve esnek, dış kısmı kabuk gibi sert yapıdan oluşma ve düşük yoğunluklu olma özellikleri sayesinde kayda değer bir mekanik dayanıma sahiptirler. İntegral köpükler üretilirken belli başlı basamaklar esas alınır. İlk olarak, kalıp belirlenen reaktantlarla (izosiyanat, polioliol, surfaktan, florokarbon ve şişirme ajanı) doldurulur ve sonrasında ekzotermik çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleşir, böylece sıcaklık profili (sıcaklık artışı) meydana gelir. Zamanla cilt oluşumu belirli bir pozisyona gelir ve bu sırada şişirme ajanı kaynama noktasına (t_c , köpüklenme zamanı) ulaşır, tam bu sırada polimerik kütle artar (t_r , artış zamanı) ve kalıp dolmaya başlar. Oluşan ürün; florokarbonun kaynama noktasına ulaşmamış bileşenlerden meydana gelen kabuksu bir cilt ve kendine has yoğunluk dağılımı olan hücreli (gözenekli) bir içyapıya sahiptir ve birbirini takip eden bu olaylardan sonra dolgu işlemi sonlanır. Kalıbı doldurma işleminden sonra, şişirme ajanının buharlaşmasıyla sabit hacimde basınç artmaya başlar ve sıcaklığın düşük olduğu bölgelerde florokarbon yeniden yoğunlaşır, alt tabakadaki cilt kalınlığı artar ve yeni bir üst katman oluşur. Bir süre sonra bölgesel jelleşmeler gerçekleşir ve bütün polimer jel haline geldiği anda (t_g , jelleşme zamanı) kabarcıklar ne genişler ne de patlar ve polimer son şeklini alır. [7]

Formüle edilmesi: İlk semi-rijit köpüklerin formülü kastor yağı ve TDI'nın gliserol ve su ile çapraz bağlanmasıyla oluşan pre-polimerden elde edilmiştir. Bu formülün düşük köpük kalitesine ve zor işlenir bir özelliğe sahip olmasına dayanarak yeni formülasyonlar yapılmış, sonucunda amin içeren polioller ve TDI, üre ve su ile çapraz bağlanarak pre-polimer oluşturmuştur. Sertleşme süresi uzun olduğu için pre-polimerin viskoz özellikleri kötüydü ve emülgatör ilave edildiği halde akışkan özelliği istenileni veremedi. Tüm bunlara bağlı olarak yeni formül arayışları sürdü ve son olarak, yüksek oranda etilen oksit ile polimerik MDI ve reaktif poliether polioller karışımı geliştirilmiştir. Geliştirilen yeni sistem düşük maliyeti, yüksek üretim oranı ve çok yönlülüğü sayesinde birçok araba modelinde kullanılmaya başlanmıştır. Üretime yaptığı katkının ötesinde, semi-rijit köpüklerin formülasyonunda araç ön panelleri için kullanılan poliüretan köpük ile PVC'den elde edilen dayanıklı kâğıtların etkileşimi de bir bakış açısı olmuş ve çözüm yolu bulunmuştur. Ön panelin yüksek sıcaklığa maruz kalması renginde solmaya, yüzeyde çatlamaya ve PVC'nin kırılma oluşmasına neden olur. Tüm bunlar bir yere kadar PVC'nin kalitesini göstermekteydi ve artık aminin poliüretan köpükten uzaklaştırılmasıyla kalite önemini arttırdı. Karmaşık bir mekanizmaya sahip olan PVC ayrışma mekanizması; araç ön camının kararmasını ve PVC'nin kırılmasına sebep olan plastikleştiricinin salınımını içerir. Depolimerizasyon ve hidrojen kloritinin üretilmesi renk solmasına ve katalizörün parçalanmasına yol açar. Ayrışma ve kararma problemleri, PVC içinde yer değiştirmeyen plastikleştirici kullanılmasıyla, ya da farklı bir polimer kullanılmasıyla veya poliüretan formülasyonunda metal bazlı katalizör kullanılmasıyla çözülmüştür. Salınımı azaltma ihtiyacı hammadde olarak daha az uçucu atık bırakacak; izosiyanat, katalizör, polioller ve surfaktan kullanımına yol açmıştır.

Cilt oluşumu: Cilt oluşumu için önerilen ve uygulanan çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerden birini Whiteman önermiş ve şişirme ajanını kalıp yüzeyinde genişleten sıcaklığın iletken kalıp tarafından ortamdaki uzaklaştırıldığını ifade etmiştir. Buna benzer olarak, Zwolinski sıcaklık kaybının kalıba yakın yüzeylerde gaz oluşumunu engellediğini vurgulamıştır. Ayrıca Wirtz, köpüren bileşenlerin viskozitelerindeki artışın, şişirme ajanını kalıpta sıvı halde muhafaza ettiğini savunmuştur, böylece şişirme ajanı cilt oluşturma yüzeyinden iç köpük kısmına geçiş yapar. Bunlara ek olarak Grieve ve çalışma arkadaşları, kalıp yakınındaki köpük kısmının ilk başta şişmediğini, yalıtkan gibi

davrandığını, böylece çekirdek kısmın zorlanmadan, daha kolay köpürdüğünü, ve kalıp doldurulduktan sonra artan basınçla şişirme ajanının kaynama noktasının artarak kalıp yüzeyindeki köpüğün genişlemesini engellediği açıklanmıştır. [8] Campbell tarafından önerilen mekanizmada ise; ilk olarak kalıbın henüz cilt oluşturmamış ya da yok denecek kadar az bir cilt oluşturmuş köpükle doldurulduğunu, sonrasında kalıptaki ısı transferi ve artan basınçla şişirme ajanının kalıba yakın yüzeylerdeki bölgesel yoğunlaşmasından dolayı cilt oluşumunun gerçekleştiği vurgulanmıştır. Yapılan birçok çalışma, cilt oluşumunun köpüğün jelleşmesine ya da kalıp basıncının düşmeye başlayışına kadar süren bir dinamik süreç olduğunu kanıtlamaktadır.

Semi-rijit köpüğün özellikleri: İntegral poliüretan köpüklerin en önemli yararı kumaş, hasır, polimerik cilt, metal ve polimer parça gibi çeşitli yapılara üstün yapışma özelliğini yapılarında barındırmalarıdır. Aynı zamanda, semi-rijit köpüklerin işlenebilir olması ve kalıba girebilmesinin yanında çeşitli sertlikte, yoğunlukta ve esneklikte formüle edilebilme gibi kolaylıkları da vardır. Enerjiyi absorplayabilme karakterlerinin yanı sıra, semi-rijit köpüklerin asıl fonksiyonu, gerilim-şekil değiştirme eğrisinden türeyebilmeleridir. Esnek poliüretan köpüklere kıyasla, integral köpüklerin eğrisinin altında kalan geniş alan sahip olunan yüksek mekanik sönümü göstermektedir. Bu durum, özellikle darbe şartları gibi oldukça hızlı kompresyon koşullarında hücre içerisindeki hava sirkülasyonunu sınırlayan basınçlı sönümlenmeyle tamamlanabilir. İntegral köpük özellikleri maddeler halinde şu şekilde sıralanabilir;

- Aynı sistem içerisinde maksimum seviyede yoğunluk farklılığına sahip olma (150-800 kg/cm³)
- Esneyebilen çekirdek yapısı sayesinde ürünlerin elle iyi kavranabilme özelliği
- Sıkıştırılmış ancak elastic cilt sayesinde dekoratif, yırtılmaya dayanıklı yüzey elde edilmesi
- İyi bir sönümlenme özelliği ve basıncın yüzeyde eş oranda dağılabilmesi
- Kalıp yüzeyinden hassas üretim, damarlı kumaş vb.
- Başka materyaller ile bileşebilme (metallerle iyi bir şekilde birleşmesi)
- Azalma ve bükülme olmaksızın değişen duvar kesitlerine sahip olma
- İyi termal ve akustik yalıtım fonksiyonlarını barındırma

OZON TABAKASINA ZARAR VERİCİ MADDELER

Ozon tabakasına zarar veren maddeler tarım, sağlık sektörü (aerosol üretimi) ve endüstriyel üretimin (yangın söndürücüler, soğutucular, endüstriyel çözücü maddeler, köpük imalatı, vb.) birçok dalında yaygın olarak kullanım alanları bulunmaktadır.

Ozon tabakasının zarar görmesi nedeniyle dünyaya gelen zararlı ultraviyole ışınların artış yüzdesi, ozon tabakasının yüzdesel olarak incelmesinin yaklaşık iki katıdır. Bunun sonucunda dünyaya gelen fazla radyasyonun bütün canlıların sağlığına ve bitki örtüsüne tehlikeli etkilerinin yanı sıra, hava ve ozon kirliliği gibi çevresel etkileri ve endüstriyel ürünlerde dayanıma yönelik ciddi olumsuz etkileri bulunmaktadır.

Ozon tabakasına zarar veren ve incelmesine neden olan maddeler şu şekildedir; [9]

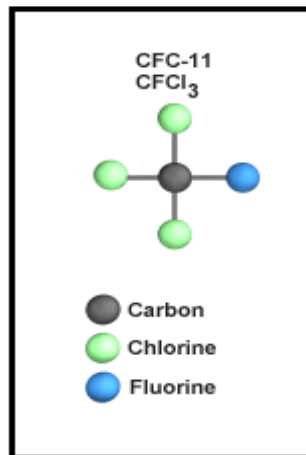
- 1) Kloroflorokarbon (CFC)
- 2) Hidrokloroflorokarbon (HCFC)
- 3) Hidrobromoflorokarbon (HBFC)
- 4) Halonlar
- 5) Karbontetraklorid
- 6) Metilkloroform
- 7) Metilbromürasidi

Ozon tabakasını bozan en önemli etken, bileşimindeki klor atomu içeriği nedeniyle, Kloroflorokarbon (CFC) gazlarıdır.

4.1 İntegral poliüretan köpüklerin üretiminde kullanılan ozon tabakasına zarar verici maddeler

Şişirme Ajanları: İç yapısında bir şişirme ajanı yardımıyla boşluklar oluşmuş yapılara köpük adı verilir ve pazarda farklı çeşitlerde farklı şişirme ajanlarıyla şişirilmiş ürünleri görmek mümkündür. Şişirme ajanları fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Fiziksel ajanlar kimyasallara kıyasla daha karmaşık bir sisteme ihtiyaç duyarlar ve üretim esnasında kalıntı bırakmazlar. Fiziksel şişirme ajanları düşük yoğunlukta köpük oluşumu için yüksek basınca ihtiyaç duyarlar veya yapının içinde iyi bir çözünme oranına sahip olmalıdırlar. Sıcaklık değişimi köpük oluşumu sırasındaki gaz basıncını etkiler, öte yandan kimyasal ajanlarda köpüğün özelliğine bağlı olarak üst sıcaklık sınırına ulaşana kadar basınç değişimi söz konusu değildir.

1950'li yılların sonlarına kadar poliüretan kimyasında poliüretan köpükler izosiyanat-su reaksiyonu sonucu açığa çıkan karbondioksit tarafından şişiriliyordu, ancak daha sonra fiziksel şişirme ajanı olarak kloroflorokarbonlar (CFC) keşfedildi ve bunlar poliüretan kimyasında geniş bir yer kapladı. Fiziksel şişirme ajanı olarak özellikle Trikloroflorometan (CFC-11) poliüretan köpüklerin büyük ölçekli kullanımına yüksek hız kattı. Kloroflorokarbonlar düşük yoğunluğa, iyi mekanik özelliklere ve çok düşük ısı iletkenliğine sahip kapalı hücre yapılı rijid köpükler ile, yastıklama ürünlerinde kullanılan yük taşıyıcı özelliklere sahip düşük yoğunluklu esnek köpüklerin üretimine yön verdi.

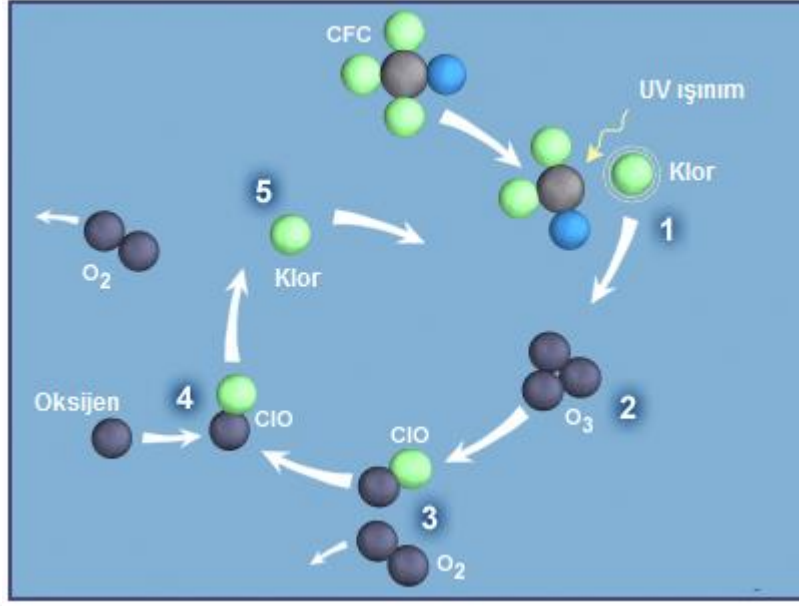


Şekil 4. 1 Kloroflorokarbon (CFC) yapısı _ CFCl₃ [10]

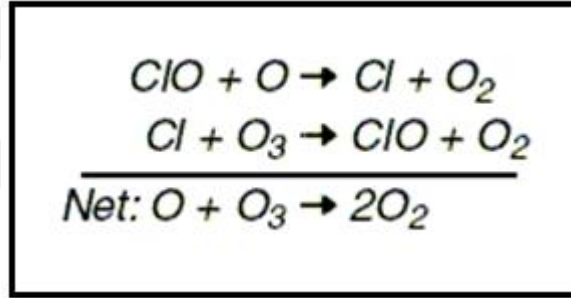
1980'lerin başında teknik, çevresel ve maliyete yönelik nedenlerden ötürü esnek köpük üretiminde tamamen su bazlı şişirme teknolojisine dönüş başladı. Ancak özellikle düşük ısı iletkenliği ve yüksek ölçüsel karalılık gerektiren rijid köpüklerin büyük çoğunluğunda bu mümkün olmadı.

Fiziksel şişirme ajanı olarak ön plana çıkan kloroflorokarbon (CFC), karbon, flor, klor ve hidrojenden oluşan organik bileşiklerin ortak adıdır. Metan, Etan ve Propanın uçucu bir türevi olarak üretilir. Zehirleyici ve yanıcı değildir, kararlı yapılardır. Ticari olarak sanayide çok yaygın kullanım alanı olmasına karşın geçmiş yıllarda yapılan incelemeler sonucunda kloroflorokarbonların CFC _ (CFC₃) çok hafif ve çok kararlı olmaları nedeniyle atmosferde yükselip bozunmadan stratosfere kadar çıkıp biriktiği ve güneşin morötesi ışınımı altında ayrışarak bileşimindeki klorun açığa çıkması ve açığa çıkan klor atomlarının ozon molekülleriyle tepkimeye girmesiyle, Ozon katmanında yıkıcı etkiye neden olduğu tespit edilmiştir.

Güneşin morötesi ışınımı etkisiyle açığa çıkan klor atomu ortaklanmamış bir elektron içerir ve hemen her madde ile tepkimeye girer. Stratosferin üst katmanlarında tepkimeye girebileceği ilk madde ozondur. Cl atomu O₃ ile tepkimeye girer, ve kendisi hiç değişmeden ozonu katalitik olarak oksijen molekülüne dönüştürür. Değişime uğramayan klor atomu stratosferde ozon molekülünü sürekli oksijene dönüştürmeye devam eder. Bir klor atomu binlerce ozon molekülünü oksijen molekülüne dönüştürebilmektedir. Sonuç olarak atmosferde ozon ile oksijen arasındaki doğal denge bozulur ve ozon derişimi hızla azalmaya başlar. [9]



Şekil 4. 2 CFC'ndan Morötesi ışınım ile açığa çıkan Klor atomunun Ozon ile tepkimeye girmesinin şematik gösterimi [10]



Şekil 4. 3 Klor atomunun ozonu oksijene dönüştürmesi reaksiyonu

Bunun üzerine 1996 yılında Ozon'a verdiği zarar nedeniyle astım ilaçlarındaki kullanımı dışında üretimi durdurulmuş, yerine atmosferik ömrü çok daha kısa olan hidrofloroklorokarbon gazlarının kullanımına geçilmiştir. Hidrofloroklorokarbon bileşiğindeki hidrojen atomları troposferdeki kimyasal maddelerle klor atomlarını yeniden tepkime yapar duruma getirerek klor atomlarının stratosfere ulaşmasında ciddi bir düşüş sağlamaktadır.

SU BAZLI İNTEGRALLER

5.1 Su Bazlı Poliüretan Köpükler

Poliüretan köpüklerin üstün fiziksel ve mekanik performans ve değişken molekül yapısı tasarımı gibi karakteristikleri yalıtım malzemeleri, tampon, otomotiv, yapı malzemeleri, deniz ekipmanları, paketlenme ve daha pek çok çeşitli uygulamalar için oldukça elverişli malzemeler olduğunu kanıtlamaktadır. [11] Poliizosiyanat monomerin ya da polioli pre-polimerin şişirme ajanı ve katalizör varlığında uygun formülasyonlarla çapraz bağlanması sonucu poliüretan köpükler oluşur. Poliüretan köpük reaksiyonunda fiziksel ya da kimyasal şişirme ajanı kullanılabileceği gibi her ikisinin karışımı da kullanılabilir. Şişirilmiş gaz ve küçük kapalı hücre yapısının düşük ısı iletkenliğinden dolayı poliüretan köpükler fiziksel şişirme ajanlarıyla hazırlanınca ortalama bir yoğunlukta ve oldukça düşük termal iletkenlikte olup enerji tasarrufu için kullanılabilir bir hal almıştır. Ancak kloroflorokarbonlar, hidrokloroflorokarbonlar ve düşük kaynama noktasına sahip bazı alkanlar gibi kimyasallar şişirme ajanı olarak kullanıldığında ozonun tükenmesine ve çevre kirliliğine yol açmıştır. Fiziksel ajanlara karşılık şişirme ajanı olarak su kullanıldığında, ozon miktarında suya bağlı bir azalma görülmemiş ve CFC içeren fiziksel ajanlar yerini su ve yeni nesil şişirici ajanlara bırakmıştır. Her ne kadar çevresel açıdan su kullanışlı görünse de, suyla şişirmenin de dezavantajları vardır. Boyutsal kararlılık , viskozite ayarı, ufalanma ve çözünürlük gibi faktörler suyu şişirme ajanı olarak kullanmanın tartışılmasına neden olmuş ve bu özellikleri iyileştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan pek çok çalışma, polioliün etkisini, şişirme ajanı ölçüsünü,

MDI ölçüsünü, katalizörün çeşidi ve ölçüsünü, köpük oluşum sürecini ve köpük özelliğini keşfetmek amaçlıdır. Çalışmaların sonucunda suyla şişirilmiş poliüretan köpüklerin genelde rijit yapıda yoğunluklarının 100 ile 400 kg/m³ arasında olduğu rapor edilmiştir.

5.2 Su Bazlı İntegral Poliüretan Köpükler

İntegral poliüretan cilt oluşturan köpükler hücreli köpük yapısı ve katı cilt kabuk kısmından oluşarak; otomotiv parçalarında ve mobilya sektöründe yaygın bir şekilde kullanılır. İntegral köpüklerin ilk keşfedildiği ve kullanıldığı dönemlerde, üretimde fiziksel şişirme ajanı olarak organik çözücü kullanmadan sıkı bir cilt edilemeyeceği konusunda bir fikir birliği vardı. Cilt oluşumunu etkileyen faktörler ve cilt oluşum süreci bir takım analizler ile incelendiğinde, kalıptaki ısı kaybı ve kalıp basıncına bağlı olarak şişirme ajanının artan yoğunlaşma sıcaklığı arasındaki etkileşimle sürecin kontrol edilebileceği anlaşılmıştır. 1987 yılında öne sürülen Montreal Protokolü'nden sonra, birçok ülke çözücü olarak kullanmak için yeni kaynak arayışına girmiştir. [12] İntegral poliüretan köpükler CFC-11 ile şişirildiğinde; dayanıklı bir cilt (yırılmaya karşı güçlü drenç), kalıcı yumuşak öz yapı, kalıplanabilirlik ve üretkenlik gibi avantajlı karakter özellikleri elde edilmekteydi ve zamanla bu özellikler CFC'ler HCFC ile HCFC'ler su ile yer değiştirilerek incelendi. Sonuç olarak yeni yöntemlerin eskisine oranla daha kolay ve kullanışlı olduğu tespit edildi, böylece deneyler su ile şişirme üzerinde yoğunlaşmaya başladı. Teorik açıdan suyla şişirme işlemi ile sıkı bir cilt elde etmenin zor olacağı; çünkü izosiyanat-su reaksiyonu sonrasında açığa çıkan karbondioksitin (CO₂) kalıp yüzeyinde yoğunlaşmasının mümkün olmadığı açıklanmıştır. Bu sorunu çözmek için Hiroshi Wada bir çalışma yapmış ve geliştirilen yeni polipropilen glikol kullanımıyla integral cilt köpüklerin nasıl etkilendiğini incelemiştir.

HEDEF DEĞERLER**6.1 Hedef değerler**

Yapılan çalışmada çevresel faktörler doğrultusunda şişirici gazlar yerine su bazlı kimyasal şişirme reaksiyonu ile üretilen bir integral PU parçada elde edilen mekanik performans değerlerinde ve üretime yönelik girdilerde şişirici gazlar kullanılarak elde edilen bir İntegral PU parçaya göre dezavantaj oluşmaması hedeflenmektedir. Dolayısıyla yapılan deneysel çalışmada mevcut PU sisteminde şişirici gaz ile yapılan fiziksel şişirme reaksiyonu yerine su ile şişirme yapıldığında, şişirici gaz ile yapılan ilk numune değerlerinin mekanik olarak korunması veya mukayesede ciddi kayıp olmaması gerekmektedir. Bu doğrultuda yapılan çalışmada aşağıda verilen hedef değerler çizelgesi baz alınmıştır.

Çizelge 6. 1 Hedef değerler çizelgesi

Sertlik	≥ Baz numune değeri (ShoreA)
Yoğunluk (ciltli)	Baz numune değeri ± %2 (kg/m3)
Çekme Dayanımı	≥ 2,07 N/mm² (300 psi)
% Uzama	110 -140 %
Cilt Kalınlığı	≥ 3.0 mm

BÖLÜM 7

DENEYSEL CALISMALAR

Su bazlı İntegral çalışmalarında asıl amaç mevcutta satılan şişirici gazlara göre dezavantaj sağlamayacak yapıları elde ederken mekaniksel değerler ve kullanım miktarı gibi değerlerde negatif bir durum olmamasını sağlamaktır. Köpüklerde kesitlere bakıldığı zaman ürünün aşınma, sertlik gibi mekaniksel değerlerini sağlayan cilt dediğimiz yapıdır. Cilt altındaki açık hücreli yapı ise basma mukavemeti ve kalıcı deformasyon gibi değerler için önemlidir. Bu iki özelliği de uygun şekilde sağlayacak yapının olması için köpüğün orta kısmındaki elastikiyet ve geri dönüş kadar cilt yapısının da mukavemet değerlerini arttırıcı özellikte olması gerekmektedir. Hazırlanan numunelerde bundan dolayı ilk aşamada temel köpük içi mekaniksel değerlere bakılmış ve spesifikasyon dahilinde çıkan sonuçlardan sonra cilt kalitesi arttırılmaya çalışılmıştır.

Cilt kalınlığını ve kalitesini arttırmanın birinci derecede ve en etkili yolu şişirici gaz kullanılmasıdır. Şişirici gazlar ile gerçekleştirilen fiziksel şişme ile elde edilen ürünlerden kimyasal reaksiyonla şişirilen su bazlı sistemlere geçerken şişirme ajanı olarak kullanılan bazı yeni nesil gazlar olsa da, temel hedef tamamiyle su bazlı sistemler kullanmaktır.

Yapılan çalışmalarda cilt kalitesinin artması için değişik formülasyonlarda numuneler hazırlanarak, farklı polyol karışımları, farklı katalizörler ve farklı yüzey etkin maddeler (silikon bazlı) kullanılarak sistemler hazırlanmıştır.

Deneysel çalışma Ducato araçları koltuk kafa dayama parçası üzerinde gerçekleştirilmiştir. Numune parçaların üretiminde yüksek basınçlı, 6 kalıplı Krauss Maffei enjeksiyon makinası kullanılmıştır (110 bar).



Şekil 7. 1 Fiat Ducato koltuk kafa dayama parçası



Şekil 7. 2 Krauss Maffei yüksek basınçlı integral poliüretan enjeksiyon makinası

Araştırmada toplam 8 farklı karışımda numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelerden ilki şişirici gazlı fiziksel şişirme reaksiyonu esasına göre hazırlanmış baz numunedir, takip eden diğer 7 numune ise kimyasal şişme reaksiyonu temelli su bazlı integral poliüretan numuneleridir. Bu numunelerin içerikleri aşağıdaki gibidir;

Çizelge 7. 1 Şişirici Gazla ve Su Bazlı Şişirmeyle Hazırlanan Numunelerin İçerikleri

İçerik	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5	Numune 6	Numune 7	Numune 8
polyol 1	65	65	65	40	45	45	45	45
polyol 2	35	35	35	35	25	25	25	25
polyol 3	0	0	0	25	30	30	30	30
zincir uzatıcı	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
silikon yüzey etkin madde 1	0,5	0,5	0,5	0	0	0	0	0
silikon yüzey etkin madde 2	0	0	0	0,5	0,6	0,7	0,6	0,6
su	0,3	0,6	0,65	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
jelleşme katalizörü	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
şişirme ajanı	3	0	0	0	0	0	0	0
şişirme katalizörü 1	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0	0,4
şişirme katalizörü 2	0	0	0	0	0	0	0,7	0,3

Kullanılan içeriğe ilişkin detaylar aşağıdaki gibidir;

Polyol 1 _ Shell Caradol Serisi _ Triol Polyol _ Molekül Ağırlığı 6000 g/mol

Polyol 2 _ Shell Caradol Serisi _ Triol Polyol _ Molekül Ağırlığı 5000 g/mol

Polyol 3 _ Shell Caradol Serisi _ Graft Polyol _ Molekül Ağırlığı 8000 – 10000 g/mol

Zincir uzatıcı _ Monoetilenglikol

Silikon yüzey etkin madde 1 _ Evonik 8960

Silikon yüzey etkin madde 2 _ Evonik 4113

Şişirme ajanı _ 365/227

Şişirme katalizörü 1 _ Momentive Niox A-1

Şişirme katalizörü 2 _ Tosoh Toyocat ET

Numune bazında karışım detaylarına yönelik önemli noktalar aşağıda verilmiştir;

Numune 1: %65 Polyol 1 (molekül ağırlığı 6000 g/mol _ Triol Polyol) ve %35 Polyol 2 (molekül ağırlığı 5000 g/mol _ Triol Polyol) karışımı, 365/227 şişirici gazlı hazırlanmış

baz numunedir. İçeriğinde Evonik 8960 silikon yüzey etkin madde ile Momentive Niax A-1 Şişirme katalizörü kullanılmıştır.

Numune 2: 1 numaralı numune gibi %65 Polyol 1 (molekül ağırlığı 6000 g/mol _ Triol Polyol) ve %35 Polyol 2 (molekül ağırlığı 5000 g/mol _ Triol Polyol) karıŐımlıdır. Şişirici gaz yerine su içeriği 0,3'ten 0,6'ya çıkartılmıŐtır. İçeriğinde Evonik 8960 silikon yüzey etkin madde ile Momentive Niax A-1 Şişirme katalizörü, ilk numuneye aynı oranlarda kullanılmıştır.

Numune 3: 2 numaralı numune gibi %65 Polyol 1 (molekül ağırlığı 6000 g/mol _ Triol Polyol) ve %35 Polyol 2 (molekül ağırlığı 5000 g/mol _ Triol Polyol) karıŐımlıdır. 2 numaralı numunede kullanılan su miktarı 0,6'dan 0,65'e çıkartılmıŐtır. İçeriğinde Evonik 8960 silikon yüzey etkin madde ile Momentive Niax A-1 Şişirme katalizörü, önceki numunelerle aynı oranlarda kullanılmıştır.

Numune 4: %40 Polyol 1 (molekül ağırlığı 6000 g/mol _ Triol Polyol), %35 Polyol 2 (molekül ağırlığı 5000 g/mol _ Triol Polyol) ve %25 Polyol 3 (molekül ağırlığı 8000-10000 g/mol _ Graft Polyol) karıŐımlıdır. Su miktarı yeniden 0,3'e düŐürülmüŐtür. İçeriğinde Evonik 4113 silikon yüzey etkin maddeye geçilmiştir. Aynı Şişirme katalizörü (Momentive Niax A-1) kullanılmıştır.

Numune 5: %45 Polyol 1 (molekül ağırlığı 6000 g/mol _ Triol Polyol), %25 Polyol 2 (molekül ağırlığı 5000 g/mol _ Triol Polyol) ve %30 Polyol 3 (molekül ağırlığı 8000-10000 g/mol _ Graft Polyol) karıŐımlıdır. Su miktarı 0,3'te sabit tutulmuştur. İçeriğinde Evonik 4113 silikon yüzey etkin madde miktarı 0,5'ten 0,6'ya çıkartılmıŐtır. Aynı Şişirme katalizörü (Momentive Niax A-1) kullanılmıştır.

Numune 6: %45 Polyol 1 (molekül ağırlığı 6000 g/mol _ Triol Polyol), %25 Polyol 2 (molekül ağırlığı 5000 g/mol _ Triol Polyol) ve %30 Polyol 3 (molekül ağırlığı 8000-10000 g/mol _ Graft Polyol) karıŐımlıdır. Su miktarı 0,3'te sabit tutulmuştur. İçeriğinde Evonik 4113 silikon yüzey etkin madde miktarı 0,6'ten 0,7'ya çıkartılmıŐtır. Aynı Şişirme katalizörü (Momentive Niax A-1) kullanılmıştır.

Numune 7: %45 Polyol 1 (molekül ağırlığı 6000 g/mol _ Triol Polyol), %25 Polyol 2 (molekül ağırlığı 5000 g/mol _ Triol Polyol) ve %30 Polyol 3 (molekül ağırlığı 8000-10000 g/mol _ Graft Polyol) karıŐımlıdır. Su miktarı 0,3'te sabit tutulmuştur. İçeriğinde

Evonik 4113 silikon yüzey etkin madde miktarı tekrar 0,6'ye geri çekilmiştir. Şişirme katalizörü değiştirilmiş ve Tosoh Toyocat ET kullanılmıştır.

Numune 8: %45 Polyol 1 (molekül ağırlığı 6000 g/mol _ Triol Polyol), %25 Polyol 2 (molekül ağırlığı 5000 g/mol _ Triol Polyol) ve %30 Polyol 3 (molekül ağırlığı 8000-10000 g/mol _ Graft Polyol) karışımıdır. Su miktarı 0,3'te sabit tutulmuştur. İçeriğinde Evonik 4113 silikon yüzey etkin madde miktarı sabit tutulmuştur. Şişirme katalizörü olarak 0,4 Momentive Niax A-1 ve 0,3 Tosoh Toyocat ET ile karışım yapılarak kullanılmıştır.



BÖLÜM 8

KARAKTERİZASYON, MEKANİK TESTLER, GRAFİKLER

Hazırlanan su bazlı İntegral PU numunelerinde yapılan değerlendirmelerde sertlik, çekme dayanımı, yoğunluk (ciltli), yüzde uzama, ve cilt kalınlığı gibi değerler incelenmiştir. Bu değerlere ait şişirici gazlı baz numune ile birlikte hazırlanan numunelere ait sonuç değerleri aşağıdaki çizelgede vermiştir.

Çizelge 8. 1 Şişirici Gazla ve Su Bazlı Şişirmeyle Hazırlanan Numunelerin Sonuçları

Özellik	Kabul Kriteri	Baz Numune	Numune #						
			2	3	4	5	6	7	8
Sertlik	≥ Baz numune değeri (ShoreA)	63	63	61	64	64	63	66	67
Yoğunluk (ciltli) (kg/m ³)	Baz numune değeri ± %2 (kg/m ³)	190	198	190	192	193	190	196	193
Çekme Dayanımı (N/mm ²)	≥ 2.07 (300 psi)	2.21	2.22	2.23	2.25	2.24	2.25	2.29	2.28
% Uzama	110 -140 %	122%	123%	123%	120%	126%	115%	134%	143%
Cilt Kalınlığı (mm)	≥ 3.0 mm	3.9	2.3	1.1	2.7	2.9	2.8	3.2	3.5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmalar göstermiştir ki aynı polyol karışımı kullanılarak şişirici gazlı sistemden su ile kimyasal şişme gerçekleştirilerek üretilen integral poliüretan sisteme dönüşte cilt kalınlığında 3,9mm'den 1,1mm kalınlığa kadar ciddi şekilde azalma olmuştur. Polyol karışımına yüksek moleküler ağırlıklı graft polyol katıldığında, uzun polyol zincirlerinin mekanik özelliklere ve yüzey kalitesine olumlu etkisi ölçülmüştür. Diğer taraftan yüksek moleküler ağırlıklı graft polyolün viskozitesinin de yüksek oluşu karışımın homojenitesini olumsuz etkilediği için karışıma graft polyol çok yüksek oranda katılamamaktadır. Bununla birlikte başlangıçta kullanılan Evonik 8960 yüzey etkin madde açık OH uçlarının olması nedeniyle üretan reaksiyonu sırasında bir miktar yapıya karışmakta ve tam olarak yüzeye çıkamamaktadır. Bunun yerine Evonik 4113 silikon yüzey etkin madde kullanıldığında, yüzey etkin maddenin yapıya jkarışmadan yüzeye hareketi ile daha kaliteli bir cilt elde edilebilmiştir. Bu şekilde graft polyol ilavesi ve yüzey etkin madde değişikliği ile cilt kalınlığı 1,1mm'den 2,9mm kalınlığa kadar çıkarılmıştır. Kullanılan yüzey etkin madde miktarının optimize edilmesi sonrasında hücre boyutunun ve buna bağlı olarak köpük içi değerlerin etki ettiği mekaniksel kuvvetlerin ayarlanması için katalizör grubunda da değişiklik yapılarak Momentive Niox A-1 (şişirme katalizörü 1)'den şişirme potansiyeli daha yüksek olan Tosoh Toyocat ET (şişirme katalizörü 2)'ye geçiş yapılmıştır. Tosoh Toyocat ET ile çalışılan ilk numunede (numune7) cilt kalınlığı 3,2mm'ye çıkartılabilmektedir. 8 numaralı numunede her iki şişirme katalizörü birlikte karışıma dahil edilmiş ve 3,5mm cilt kalınlığının yanı sıra

hedef değerlere uygun sertlik, yoğunluk, çekme dayanımı ve % uzama değerleri elde edilmiştir.

Numune sonuçları değerlendirildiğinde, şişirici gaz kullanılmadan su bazlı kimyasal şişirme reaksiyonu ile üretilen integral poliüretan malzemede uygun cilt kalınlığı ve mekanik özelliklerde çevre dostu integral poliürtan parça üretimi gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmada hazırlanan her numune için, daha önceden belirlenmiş parça imalat süreleri çerçevesinde, çevrim süreleri 180 saniye ile sınırlı tutulacak şekilde çalışma gerçekleştirilmiş, formülasyon içeriği bu süre içerisinde şişme – jelleşme - kürleşme reaksiyonlarını tamamlayacak şekilde oluşturulmuştur. Formülasyon içeriği ile jelleşme reaksiyonunun geciktirilmesi sağlanabilir. Bu şekilde hücrelerin jelleşme başlamadan açık hücre yapısındayken çökmesine imkan sağlanabilir. Hücrelerin jelleşme öncesinde çökmesiyle yüzeyde oluşan cildin yoğunluğu artıp ve sertliği iyileştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tosoh Corporation, What is Poliurethane, <http://www.tosoh.com/our-products/polyurethanes>), 26 Haziran 2016.
- [2] Ebewele, R. O., (2000). Polymer Science and Technology, Boca Raton CRC Press LCC, New York.
- [3] Yetgin, S. H. ve Ünal, H., (2008). “Polimer Esaslı Köpük Malzemeler”, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 17: 117–128.
- [4] Çakmakçı, E. ve Kahrama, M. V., (2016). Poliüretan Kimyası: Son Gelişmeler, <http://www.putech-composites.com/Haber/Poliuretan-Kimyasi-Son-Gelismeler.html>, 15 Mayıs 2016.
- [5] Bhangale, S. M., Poliurethanes, www.sunilbhangale.tripod.com/pu.html, 20 Mayıs 2016.
- [6] Randall, D. ve Lee, S. (2002). The Poliurethanes Book, J.Wiley, New Jersey.
- [7] J.H. Marciano, M.M. Reboredo, A.J. Rojas ve R.J.J. Williams, (1986). “Integral-Skin Polyurethane Foams”, Polymer Engineering and Science, 26(11):717–724.
- [8] Campbell, G. A., (1972). “Integral-Skin Foam. A Mechanism for Skin Formation” , Journal Of Applied Polymer Science, 16: 1735-1748.
- [9] Çetin, M. (2008). Ozon Tabakası, Alan Eğitiminde Araştırma Projesi, T.C. Yıldız Teknik Üniversitesi OFM Fizik Öğretmenliği, İstanbul.
- [10] University Corporation for Atmospheric Research, Stratospheric Ozone, the Protector, https://www.ucar.edu/learn/1_6_1.htm, 25 Haziran 2016.
- [11] Tao, C., Yan, M., Haijing, D. ve Zzhenhua, G., (2011). “Mechanical Properties And Dimensional Stability Of Water-Blown PU Foams With Various Water Levels”, College of Material Science and Engineering Northeast Forestry University, NEFU Harbin, China.
- [12] Wada, H. ve Fukuda, H., (2009). “All-Water Blown Integral Skin Foam Prepared by Novel Polypropylene Glycols”, Journal of Cellular Plastics, 45:293–302.
- [13] Yokono, H. ve Tsuzuku, S., (1985). “Simulation of Foaming Process of Polyurethane Integral Skin Foams”, Polymer Engineering and Science, 25(15):959–964.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Eren HURŞİT
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.01.1979 , Ankara
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ehursit@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Orta Doğu Teknik Üniversitesi	2001
Lise	Fen	TED Ankara Koleji Vakfı Özel Lisesi	1996

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008 -	L&L Products Otomotiv LTD ŞTİ	Satış ve Proje Müdürü

2005 - 2008

Mahle Filtre Sistemleri AŖ.

Üretim Müdürü

2001 – 2004

HP Pelzer Pimsa Otomotiv LTD ŖTİ

Proje Ŗefi

