

**Otomotiv ve Isı Yalıtım Endüstrileri İçin Yeni Yanmaya Dirençli
Poliüretan Esaslı Malzeme Geliştirilmesi ve Bu Malzemelerin Isıl
Bozulma ve Yanma Davranışlarının Deneysel ve Teorik
İncelenmesi**

Proje No: 108T246

Prof. Dr. Nazım USTA
Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU
Y. Doç. Dr. Ali Rıza TARAKCILAR
Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ
Y. Doç. Dr. Burçin DEDA ALTAN
Araş. Gör. Recep YURTSEVEN
Araş. Gör. Erkin AKDOĞAN
Araş. Gör. Halil TUZCU

EKİM 2011
DENİZLİ

ÖNSÖZ

Otomotiv ve Isı Yalıtım Endüstrileri İçin Yeni Yanmaya Dirençli Poliüretan Esaslı Malzeme Geliştirilmesi ve Bu Malzemelerin Isıl Bozulma ve Yanma Davranışlarının Deneysel ve Teorik İncelenmesi başlıklı ve 108T246 nolu bu proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Proje ekibi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerini sunmaktadır.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Poliüretan Malzemeler	3
2.1.1. Poliüretan malzemelerin tanımı	3
2.1.2. Poliüretan malzemelerin gelişim süreci	4
2.1.3. Poliüretan malzemelerin bileşenleri	6
2.1.4. Poliüretan malzeme çeşitleri	8
2.1.4.1. Sert poliüretan köpük malzemeler.....	8
2.1.4.2. Yarı sert poliüretan köpük malzemeler	9
2.1.4.3. Esnek poliüretan köpük malzemeler	10
2.1.4.4. RIM poliüretan malzemeler	11
2.1.4.5. Termoplastik elastomer poliüretan malzemeler	11
2.1.5. Poliüretan malzemelerin üretim metotları.....	12
2.1.5.1. Poliüretan köpüğün kalıp içerisinde pres altında üretimi.....	13
2.1.5.2. Sürekli ve süreksiz poliüretan köpük levha üretimi	14
2.1.5.3. Poliüretan köpük sandviç panel üretimi	16
2.1.5.4. Esnek poliüretan köpük üretimi	17
2.1.5.5. RIM poliüretan parça üretimi	18
2.1.5.6. Termoplastik poliüretan malzeme üretimi	19
2.1.6. Poliüretan malzemelerin üretim makineleri.....	20
2.1.6.1. Alçak basınçlı köpük döküm makinesi	20
2.1.6.2. Yüksek basınçlı köpük döküm makinesi.....	21
2.1.6.3. Plastik enjeksiyon makinesi	21
2.1.7. Kalıp ayırıcılar.....	22
2.1.7.1. Kimyasal madde esaslı kalıp ayırıcılar.....	23
2.1.7.2. Poliöl sistem içi kalıp ayırıcılar.....	23
2.1.7.3. Su esaslı kalıp ayırıcılar	23
2.1.7.4. Yüksek katkılı kalıp ayırıcılar	23
2.2. Literatür Çalışması.....	24
2.2.1. Giriş.....	24
2.2.2. Poliüretan köpük malzemeler	28
2.2.2.1. Sert poliüretan köpük malzemeler.....	28
2.2.2.2. Esnek poliüretan köpük malzemeler	35
2.2.3. Termoplastik poliüretan malzemeler.....	39
3. GEREÇLER VE YÖNTEMLER	43
3.1. Üretimde Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemleri.....	44
3.1.1. Sert, yarı sert ve esnek poliüretan köpük malzeme üretimi	44
3.1.1.1. Mekanik karıştırıcı kullanılarak elde yapılan üretim	46

3.1.1.2. Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılan üretim	51
3.1.2. Termoplastik poliüretan (TPU) malzeme üretimi	54
3.2. Şartlandırma	57
3.3. Yapısal, Mekanik, Termal ve Yanma Deneyleri.....	58
3.3.1. Yoğunluk tespiti	58
3.3.2. Hücre yapısı.....	60
3.3.3. Morfolojik yapılarının incelenmesi.....	62
3.3.4. Basma deneyi ve mekanik özelliklerin tespiti.....	63
3.3.5. Çekme deneyi ve mekanik özelliklerin tespiti	69
3.3.5.1. Termoplastik poliüretan malzemeler için çekme deneyi.....	70
3.3.5.2. Esnek ve yarı esnek poliüretan köpük malzemeler için çekme deneyi	71
3.3.6. Yırtılma dayanımı deneyi.....	73
3.3.6.1. Termoplastik poliüretan malzemeler için yırtılma deneyi	73
3.3.6.2. Esnek ve integral poliüretan köpük malzemeler için yırtılma deneyi..	74
3.3.7. Darbe deneyi	75
3.3.7.1. Termoplastik poliüretan malzemelerin Izod darbe deneyi.....	76
3.3.7.2. Termoplastik poliüretan malzemelerin ağırlık düşürmeli darbe deneyi	77
3.3.8. Sabit deformasyon basma deneyi.....	78
3.3.9. Basma kuvvet deformasyon deneyi.....	79
3.3.10. Yükselme deneyi.....	80
3.3.11. Isı iletim katsayısının tespiti.....	82
3.3.12. Termogravimetrik analiz sistemi ve diferansiyel taramalı kalorimetre	84
3.3.13. Motorlu taşıtlar güvenlik standardı MVSS302 ve genel tanımı.....	85
3.3.14. UL94 yanma deneyi	88
3.3.15. Konik kalorimetre yanma deney cihazı ve genel tanımı	94
3.4. Modelleme Çalışmaları	98
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	101
4.1. Giriş.....	101
4.2. Poliüretan Hammaddeleri, Alev Geciktiriciler ve Dolgu Maddeleri.....	101
4.3. Sert Poliüretan Köpük (PUR) Malzemeler	103
4.3.1. Kabaran alev geciktirici sisteminin oluşturulması	104
4.3.2. PUR malzemeye kabaran alev geciktirici (KAG) ilavesi.....	107
4.3.3. PUR malzemeye uçucu kül (UK) ilavesi	126
4.3.4. PUR malzemeye KAG ve UK ilavesi	138
4.3.5. PUR malzemeye KAG ve diğer alev geciktiricilerin ilavesi.....	147
4.4. Yarı Sert (İntegral) Poliüretan Köpük (PUI) Malzemeler	153
4.5. Esnek Poliüretan Köpük (PUE) Malzemeler	165
4.6. Termoplastik Poliüretan (TPU) Malzemeler	177
4.7. Modelleme Sonuçları.....	190
5. SONUÇLAR	192
KAYNAKLAR	195

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Poliüretan cinslerine göre kullanılan alev geciktiriciler	26
Tablo 3.1. Kullanılan enjeksiyon makinesinin özellikleri	55
Tablo 3.2. PUR için basma dayanım değerleri ve seviyeleri	64
Tablo 3.3. MVSS302 malzeme yanma durumu sınıflandırılması.....	87
Tablo 3.4. UL94H ve UL94V yanma durumunun sınıflandırılması.....	93
Tablo 3.5. Modellemede kullanılan önemli parametreler	100
Tablo 4.1. Sert poliüretan köpük (PUR) hammaddelerinin özellikleri	102
Tablo 4.2. Yarı sert (integral) poliüretan köpük (PUI) hammaddelerinin özellikleri	102
Tablo 4.3. Esnek poliüretan köpük (PUE) hammaddelerinin özellikleri.....	102

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Poliüretan malzemelerin kimyasal yapısı	3
Şekil 2.2. PUR malzemenin (a) makro ölçekte yapısı ve (b) mikro hücre yapısı.....	9
Şekil 2.3. Yarı sert (integral) poliüretan köpük malzeme uygulamaları.....	10
Şekil 2.4. Esnek poliüretan köpük (cold cure) uygulamaları.....	10
Şekil 2.5. RIM poliüretan malzeme uygulamaları.....	11
Şekil 2.6. Termoplastik elastomer poliüretan malzeme uygulamaları (a) kalıp yayı, (b) tekerlek, (c) merdane kaplaması ve (d) yıldız kaplin	12
Şekil 2.7. Poliüretan köpükte meydana gelen değişim evreleri.....	13
Şekil 2.8. Poliüretan köpüğün kalıp içerisinde ısıtmalı pres altında üretimi	14
Şekil 2.9. PUR köpük levha malzemenin sürekli üretim hattı	14
Şekil 2.10. PUR köpük malzemenin sürekli esnek laminatöre dökümü.....	15
Şekil 2.11. Kompozit film arasında üretilmiş PUR köpük bloklar	15
Şekil 2.12. Süreksiz PUR köpük malzemesi üretim işlemi ve blok malzeme	15
Şekil 2.13. Süreksiz PUR köpük malzemesi üretim hattı	16
Şekil 2.14. Poliüretan köpük sandviç panel üretimi	16
Şekil 2.15. Poliüretan köpük sandviç paneller.....	17
Şekil 2.16. (a) Esnek PU köpük üretim hattı ve (b) esnek köpük blokları	17
Şekil 2.17. HanWei Machinery firmasının ürettiği (a) esnek köpük kesme tezgahı ve (b) kesilmiş şekilli parçalar.....	18
Şekil 2.18. RIM poliüretan parçanın kalıba enjeksiyonunun şematik gösterimi	18
Şekil 2.19. (a) Dış gövde parçaları için R-RIM presi ve (b) çamurluk üretimi için S-RIM presi	19
Şekil 2.20. TPU granül hammaddesi	19
Şekil 2.21. (a) Vidalı tip ve (b) pistonlu tip plastik enjeksiyon makinesinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.22. (a) Alçak basınçlı döküm makinesi, (b) karıştırıcı kafa ve (c) karıştırıcı uç	21
Şekil 2.23. (a) Yüksek basınçlı köpük döküm makinesi ve (b) karıştırıcı kafa	21
Şekil 2.24. Plastik enjeksiyon makineleri (a) yatay tip (UrI-10) ve (b) dikey tip	22
Şekil 3.1. AA5083 alüminyum alaşımından üretilmiş kalıp	45
Şekil 3.2. Kalıp hava çıkış delikleri.....	46
Şekil 3.3. Katkı ve dolgu maddelerinin fırında kurutulması.....	46
Şekil 3.4. Mekanik karıştırıcı ile elde üretim yönteminde kullanılan ekipmanlar	47
Şekil 3.5. Piston-silindir sisteminin şematik gösterimi.....	47
Şekil 3.6. Piston-silindir sisteminin çalışma prensibi	48
Şekil 3.7. Poliol ile katkı maddesinin homojenize edilmesi	48
Şekil 3.8. PUR hammaddelerinin terazide tartılması (a) poliol ve (b) izosiyanat	49
Şekil 3.9. Kalıp iç yüzeylerine kalıp ayırıcı sürülmesi	49
Şekil 3.10. (a) Piston-silindir sisteminin mekanik karıştırıcı altına yerleştirilmesi ve (b) PUR karışımının piston silindir sistemi ile kalıba enjekte edilmesi.....	50

Şekil 3.11. (a) Kalıbın presten alınması, (b) malzemededen çapakların alınması, (c) üretilen malzemenin kodunun yazılması ve (d) malzemenin tartılması	50
Şekil 3.12. Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi	51
Şekil 3.13. Tanklara poliöl ve izosiyanat eklenmesi.....	52
Şekil 3.14. Poliöl ve izosiyanat pompa hızlarının ve döküm sürelerinin ayarlanması	52
Şekil 3.15. Karıştırıcı kafa ucunun dış haznesinin ve karıştırıcı ucun sökülmesi.....	53
Şekil 3.16. Dozajlama işleminde döküm alıp tartılması (a) poliöl ve (b) izosiyanat.....	53
Şekil 3.17. Hazırlanan kalıbın karıştırıcı kafa altına yerleştirilmesi ve döküm işlemi	54
Şekil 3.18. Kalıpların pres altına yerleştirilmesi ve preste kalıpların sıkıştırılması	54
Şekil 3.19. Plastik enjeksiyon makinesi.....	55
Şekil 3.20. Plastik enjeksiyon kalıbı.....	55
Şekil 3.21. (a) Termoplastik poliüretan (TPU) elastomer granül ve (b) termoplastik poliüretan elastomerlerin fırında kurutulması.....	56
Şekil 3.22. TPU ve PP karışımına silikon yağı ilavesi ve dogu maddesinin karıştırılması.....	56
Şekil 3.23. Plastik enjeksiyon kalıbından çıkartılmış deney numunesi	57
Şekil 3.24. Şartlandırıcı ünitesi ve üretilen malzemelerin şartlandırıcıya yerleştirilmesi	58
Şekil 3.25. Sert poliüretan köpük malzemenin (a) numune boyut ölçümü ve (b) hassas terazide tartılması.....	59
Şekil 3.26. PUR malzemenin yüzeyinin (a) kesimi ve (b) boyanması	60
Şekil 3.27. (a) Nikon SMZ1500 mikroskop ve (b) poliüretan malzemenin hücre yapısının mikroskopta incelenmesi	60
Şekil 3.28. PUR'ın hücre yapısı (a) serbest yükselmiş ve (b) kalıpta genişletilmiş.....	62
Şekil 3.29. SEM cihazı.....	62
Şekil 3.30. %5 APP içeren TPU-PP karışımı	63
Şekil 3.31. Instron 8801 üniversal çekme deney cihazı.....	63
Şekil 3.32. Basma numunelerinin testerede kesilip hazırlanması.....	64
Şekil 3.33. Basma çeneleri.....	65
Şekil 3.34. Basma çenelerine numune yerleştirilmesi	67
Şekil 3.35. %10 deformasyondan önce akma göstermeyen PUR malzemenin kuvvet-deformasyon grafiği.....	67
Şekil 3.36. %10 deformasyondan önce akma gösteren PUR malzemenin kuvvet-deformasyon grafiği.....	68
Şekil 3.37. Basma gerilmesi-deformasyon miktarı grafiğinde lineer şekil değişimi gösteren elastik bölge	69
Şekil 3.38. Tinius Olsen H10KT çekme deney cihazı	70
Şekil 3.39. TPU çekme deney numunesi ölçüleri	70
Şekil 3.40. Çekme deney cihazına TPU numunenin tutturulması ve kopmadan önceki son görüntüsü	71
Şekil 3.41. Esnek ve yarı esnek poliüretan köpük çekme deney numunesi ölçüleri	72
Şekil 3.42. Esnek poliüretan köpük çekme deney numunesinin çenelere tutturulması	72
Şekil 3.43. Termoplastik poliüretan yırtılma deney numunesi ölçüleri.....	73
Şekil 3.44. Termoplastik poliüretan (a) numunenin kesilerek hazırlanması ve (b) çenelere yerleştirilmesi	74
Şekil 3.45. Esnek ve yarı esnek poliüretan köpük yırtılma deney numunesi ölçüleri	75
Şekil 3.46. Esnek poliüretan köpük yırtılma deney numunesinin çekme çenelerine tutturulması.....	75
Şekil 3.47. Izod darbe deneyi numune boyutları; (a) çentikli, (b) çentiksiz.....	76
Şekil 3.48. (a) CEAST marka Izod darbe cihazı ve (b) numunenin cihaza tutturulması.....	76
Şekil 3.49. Ağırlık düşürme deney numunesi boyutları	77

Şekil 3.50. Instron Dynatup 9250HV ağırlık düşürme deney cihazı	77
Şekil 3.51. Sabit deformasyon basma deney numunesi boyutları	78
Şekil 3.52. Sabit deformasyon basma deney aparatının fırına yerleştirilmesi	78
Şekil 3.53. Basma kuvvet deformasyon deney numunesi boyutları	79
Şekil 3.54. Basma kuvvet deformasyon deney çeneleri	80
Şekil 3.55. Lazer ile yükselme miktarı ve yükselme hızı ölçüm sistemi	80
Şekil 3.56. Poliüretan malzemenin lazer altında genleşmesi	81
Şekil 3.57. PUR malzemenin zamana bağlı yükselme miktarı eğrisi	81
Şekil 3.58. Kyoto Electronics QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı	82
Şekil 3.59. Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı için (a) alüminyum blok ve (b) referans plakası	82
Şekil 3.60. Isı iletim katsayısı ölçümü	83
Şekil 3.61. Perkin Elmer Diamond TG/DTG cihazı	84
Şekil 3.62. Perkin Elmer Pyris 6 DSC cihazı	85
Şekil 3.63. MVSS302 yanma deney cihazı	85
Şekil 3.64. MVSS302 deney numunesi üzerindeki işaretlemeler	86
Şekil 3.65. MVSS302 yanma deney cihazında deney esnasındaki yanma görünümü	87
Şekil 3.66. UL94 yanma deney cihazı	88
Şekil 3.67. UL94V dikey yanma deneyi	89
Şekil 3.68. UL94H yatay yanma deneyi	90
Şekil 3.69. UL94H'de PUR malzeme numunesinin yatay yanma aşamaları	90
Şekil 3.70. UL94V'de PUR malzeme numunesinin dikey yanma aşamaları	91
Şekil 3.71. UL94 köpük malzemeler için yatay yanma deneyi	93
Şekil 3.72. Konik kalorimetre yanma deney cihazı	94
Şekil 3.73. Konik kalorimetrede PUR malzemenin yanma deneyi görüntüleri	95
Şekil 3.74. PUR malzemenin konik kalorimetrede yanma deneyi (a) öncesi ve (b) sonrası görünümleri	95
Şekil 4.1. Amonyum polifosfat (APP), pentaeritrol (PER) ve uçucu külün (UK) TG/DTG eğrileri	103
Şekil 4.2. APP:PER oranının PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi	105
Şekil 4.3. APP:PER oranının PUR malzemenin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi	105
Şekil 4.4. APP:PER oranının PUR malzemenin basma dayanımına etkisi	106
Şekil 4.5. APP:PER oranının PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi	106
Şekil 4.6. APP:PER oranının PUR malzemenin yükselme miktarına etkisi	107
Şekil 4.7. KAG oranının PUR malzemenin yükselme miktarına etkisi	108
Şekil 4.8. KAG ilaveli PUR malzemelerin zamana göre yükselme miktarları	108
Şekil 4.9. KAG ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi	109
Şekil 4.10. KAG ilavesinin PUR malzemenin hücre boyutuna etkisi	110
Şekil 4.11. KAG ilaveli PUR malzemelerin hücre yapıları	110
Şekil 4.12. KAG ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi	111
Şekil 4.13. KAG ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi	111
Şekil 4.14. KAG ilaveli PUR malzemelerin TG/DTG eğrileri	113
Şekil 4.15. KAG ilavesinin PUR malzemelerin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi	114
Şekil 4.16. KAG ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları	114
Şekil 4.17. KAG ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında görüntüleri	115
Şekil 4.18. KAG ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri	115

Şekil 4.19. KAG ilaveli PUR malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri.....	116
Şekil 4.20. KAG ilaveli PUR malzemelerin is değişimleri.....	116
Şekil 4.21. KAG ilaveli PUR malzemelerin CO değişimleri.....	117
Şekil 4.22. KAG ilaveli PUR malzemelerin CO ₂ değişimleri.....	117
Şekil 4.23. KAG ilaveli PUR malzemelerin NO değişimleri.....	118
Şekil 4.24. KAG ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi.....	119
Şekil 4.25. KAG ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi.....	119
Şekil 4.26. KAG ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi.....	120
Şekil 4.27. KAG ilaveli PUR malzemelerin SEM görüntüleri.....	121
Şekil 4.28. KAG ilaveli PUR malzemelerin TG/DTG eğrileri.....	122
Şekil 4.29. KAG ilavesinin PUR malzemelerin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi.....	123
Şekil 4.30. KAG ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri.....	123
Şekil 4.31. KAG ilaveli PUR malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri.....	124
Şekil 4.32. KAG ilaveli PUR malzemelerin is değişimleri.....	124
Şekil 4.33. KAG ilaveli PUR malzemelerin CO değişimleri.....	125
Şekil 4.34. KAG ilaveli PUR malzemelerin CO ₂ değişimleri.....	125
Şekil 4.35. KAG ilaveli PUR malzemelerin NO değişimleri.....	126
Şekil 4.36. KAG ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında görüntüleri.....	126
Şekil 4.37. UK (kaba) ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi.....	127
Şekil 4.38. UK (kaba) ilaveli PUR malzemelerin hücre yapıları.....	127
Şekil 4.39. UK (kaba) ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi.....	128
Şekil 4.40. UK (kaba) ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi.....	128
Şekil 4.41. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi.....	129
Şekil 4.42. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi.....	130
Şekil 4.43. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi.....	130
Şekil 4.44. UK (ince) partiküllerinin PUR malzeme yapısında yerleşiminin SEM görüntüsü.....	131
Şekil 4.45. UK oranının PUR malzemenin yükselme miktarına etkisi.....	132
Şekil 4.46. UK ilaveli PUR malzemelerin zamana göre yükselme miktarları.....	132
Şekil 4.47. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi.....	133
Şekil 4.48. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin hücre boyutuna etkisi.....	133
Şekil 4.49. UK (ince) ilaveli PUR malzemelerin hücre yapıları.....	134
Şekil 4.50. UK (ince) ilaveli PUR malzemelerin SEM görüntüleri.....	135
Şekil 4.51. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi.....	136
Şekil 4.52. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi.....	136
Şekil 4.53. UK (ince) ilaveli PUR malzemelerin TG/DTG eğrileri.....	137
Şekil 4.54. UK (ince) ilavesinin PUR malzemelerin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi.....	138
Şekil 4.55. KAG+UK ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi.....	139
Şekil 4.56. KAG+UK ilavesinin PUR malzemenin hücre boyutuna etkisi.....	139
Şekil 4.57. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin hücre yapıları.....	140
Şekil 4.57. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin hücre yapıları.....	140
Şekil 4.58. KAG+UK ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi.....	140
Şekil 4.59. KAG+UK ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi.....	141
Şekil 4.60. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin TG/DTG eğrileri.....	141
Şekil 4.61. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri.....	142
Şekil 4.62. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri.....	143

Şekil 4.63. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin is değişimleri	144
Şekil 4.64. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin CO değişimleri	144
Şekil 4.65. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin CO ₂ değişimleri	145
Şekil 4.66. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin NO değişimleri	145
Şekil 4.67. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları	146
Şekil 4.68. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasındaki görüntüleri	146
Şekil 4.69. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi	147
Şekil 4.70. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi.....	148
Şekil 4.71. KAG ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi	148
Şekil 4.72. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları	149
Şekil 4.73. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri	150
Şekil 4.74. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri.....	150
Şekil 4.75. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin is değişimleri.....	151
Şekil 4.76. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin CO değişimleri.....	152
Şekil 4.77. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin CO ₂ değişimleri.....	152
Şekil 4.78. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin NO değişimleri.....	153
Şekil 4.79. KAG ilaveli PUI malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları	154
Şekil 4.93. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri.....	162
Şekil 4.94. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin is değişimleri	162
Şekil 4.95. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin CO değişimleri	163
Şekil 4.96. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin CO ₂ değişimleri	163
Şekil 4.97. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin NO değişimleri	163
Şekil 4.98. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları	164
Şekil 4.99. KAG ilavesinin PUE malzemelerin yanma direncine (MVSS 302 yanma testi) etkisi.....	165
Şekil 4.100. KAG ilaveli PUE malzemelerin konik kalorimetre yanma testi öncesi ve sonrasındaki görüntüleri.....	166
Şekil 4.101. KAG ilaveli PUE malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları.....	167
Şekil 4.102. KAG ilaveli PUE malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri.....	167
Şekil 4.103. KAG ilaveli PUE malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri.....	168
Şekil 4.104. KAG ilaveli PUE malzemelerin is değişimleri	168
Şekil 4.105. KAG ilaveli PUE malzemelerin CO değişimleri.....	169
Şekil 4.106. KAG ilaveli PUE malzemelerin CO ₂ değişimleri	169
Şekil 4.107. KAG ilaveli PUE malzemelerin NO değişimleri	170
Şekil 4.108. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin yoğunluğuna etkisi	171
Şekil 4.109. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin C _t değişimine etkisi	171
Şekil 4.110. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin çekme dayanımına etkisi.....	171
Şekil 4.111. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin kopma uzamasına etkisi.....	172

Şekil 4.112. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin yırtılma direncine etkisi	172
Şekil 4.113. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri	173
Şekil 4.114. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri	173
Şekil 4.115. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin is değişimleri	174
Şekil 4.116. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin CO değişimleri	174
Şekil 4.117. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin CO ₂ değişimleri	175
Şekil 4.118. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin NO değişimleri	175
Şekil 4.119. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları	176
Şekil 4.120. APP ilavesinin TPU malzemenin yoğunluğuna etkisi	177
Şekil 4.121. APP ilavesinin TPU malzemenin sertliğine etkisi	178
Şekil 4.122. APP ilavesinin TPU malzemenin çekme dayanımına etkisi	178
Şekil 4.123. APP ilavesinin TPU malzemenin kopma uzamasına etkisi	178
Şekil 4.124. APP ilavesinin TPU malzemenin yırtılma direncine etkisi	179
Şekil 4.125. APP ilaveli TPU malzemelerinin SEM görüntüleri	179
Şekil 4.126. APP ilaveli TPU malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri	180
Şekil 4.127. APP ilaveli TPU malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri	180
Şekil 4.128. APP ilaveli TPU malzemelerin is değişimleri	181
Şekil 4.129. APP ilaveli TPU malzemelerin CO değişimleri	181
Şekil 4.130. APP ilaveli TPU malzemelerin CO ₂ değişimleri	182
Şekil 4.131. APP ilaveli TPU malzemelerin NO değişimleri	182
Şekil 4.132. APP ilaveli TPU malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasındaki görüntüleri	183
Şekil 4.133. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin yoğunluğuna etkisi	184
Şekil 4.134. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin sertliğine etkisi	184
Şekil 4.135. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin çekme dayanımına etkisi	184
Şekil 4.136. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin kopma uzamasına etkisi	185
Şekil 4.137. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin yırtılma direncine etkisi	185
Şekil 4.138. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin SEM görüntüleri	186
Şekil 4.139. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri	187
Şekil 4.140. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri	187
Şekil 4.141. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin is değişimleri	188
Şekil 4.142. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin CO değişimleri	188
Şekil 4.143. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin CO ₂ değişimleri	189
Şekil 4.144. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin NO değişimleri	189
Şekil 4.145. UK ve APP ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasındaki görüntüleri	190
Şekil 4.146. PUR malzemenin deneysel ve modelleme ısı yayılım hız değişimleri	191
Şekil 4.147. %20 KAG ilaveli PUR malzemenin deneysel ve modelleme ısı yayılım hız değişimleri	191

KISALTMALAR

Al(OH) ₃	Alüminyum trihidroksit
APP	Amonyum polifosfat
ASTM	Amerikan test ve malzeme topluluğu
ATH	Alüminyum trihidrat
BA	Borik asit
CA	Selüloz asetat
CFC	Kloro floro karbon
CH ₂ Cl ₂	Amonyum klorür
CMC	Karboksimetil selüloz
CNFs	Karbon nano fiber
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
CoAl-LDH	CoAl ile kaplanmış duble hidroksit
CS1	Selüloz sülfat
DBDPE	Dekabromine difenil etan
DGEBA	Di-glisil eter bisfenol A
DMA	Dinamik mekanik analiz
DS	Disodyum oktaborat tetrahidrat
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termal gravimetri
EG	Genleştirilebilir grafit
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
GNP	Grafit nanotrombosit
HBP	Hiper dallanmış polimer
HCFC	Hidrokloroflorokarbon
HDI	Hekza metilen diizosiyanat
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HGM	İçi boş cam mikro kürecikleri
HRR	Isı yayılım hızı
KAG	Kabaran Alev Geciktirici
LOI	Oksijen indeks limiti
MCA	Melamin siyanurat
MDI	Metilen difenil diizosiyanat
Mg(OH) ₂	Magnezyum hidroksit
MVSS	Motorlu taşıtlar güvenlik standardı
MWNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
NO	Azot oksit
ONC	Organik olarak modifiye edilmiş nano kil

omMMT	Organik modifiye edilmiş montmorillonit
PAU1	Proje ekibinin hazırladığı özel karışım 1
PAU2	Proje ekibinin hazırladığı özel karışım 2
PBP	Petrol bazlı poliol
PE	Poliyeten
pEG	Pulverize haldeki genişletilebilir grafit
PER	Pentaeritritol
PET	Poliyeten tereftalat
PMDI	Polimerik metilen difenil diizosiyanat
PMMA	Polimetil-metakralat
PMUF	Fosfor-melamin-üre-formaldehit
POSS	Polihebraloligomerik silseskuioksan
PP	Polipropilen
PU	Poliüretan
PUE	Esnek (flexible) poliüretan
PUI	İntegral (yarı sert) poliüretan
PUR	Sert (rijit) poliüretan
REC	Rektorit kil
RIM	Reaksiyon enjeksiyon kalıplama
R-RIM	Takviteli reaksiyon enjeksiyon kalıplama
SBP	Soya bazlı poliol
SEM	Taramalı elektron mikroskop
SPB	Amorf sodyum poliborat
S-RIM	Yapısal enjeksiyon kalıplama
TCPP	Trikloroizopropil fosfat
TDCP	Tri (1,3-dikloro-2-propil) fosfat
TDI	Toulen diizosiyanat
TGA	Termogravimetrik analiz
THR	Toplam ısı yayılımı
TMA	Termomekanik analiz
TMSC	Trimetilsilil selüloz
TPP	Trifenil fosfat
TPU	Termoplastik poliüretan
TÜBİTAK	Türkiye bilimsel ve teknolojik araştırma kurumu
UK	Uçucu kül
UL	Underwriter laboratuvarı
WSi	Silikon wisker
ZB	Çinko borat

ÖZET

Otomotiv ve ısı yalıtım endüstrilerinde fiyat ve performansın iyi bir birleşimini veren poliüretan esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Poliüretan esaslı malzemelerin kullanımının tercih edilmesinin hafiflik, dayanıklılık, ısı ve elektrik yalıtımı, emniyet, tasarım kolaylığı, üretim kolaylığı, çarpışmalarda sönümleme etkisi, korozyona dayanıklılığı gibi birçok sebebi vardır. Bununla birlikte, bu malzemeler kolayca tutuşabilen ve yanabilen malzemelerdir. Poliüretan malzemelerin özelliğine bağlı olarak ön tutuşma, tutuşma, yanma ve yanmanın gelişme safhalarında ortama ısı, duman, zehirli gazlar ve korozyona sebep olan bileşikler çıkabilmektedir. Bu durum ise yangınlarda, hem ısı hem de ısı olmayan zararlara sebep olmaktadır. Bu zararlar, poliüretanların yanmaya dirençleri artırılarak azaltılabilir. Yangın emniyeti için poliüretan malzemeler değişik tekniklerle yanmaya karşı dirençleri artırılabilir. En yaygın uygulama ise alev geciktirici maddelerin ilave edilmesidir.

Bu projede, ısı yalıtım ve otomotiv endüstrilerinde kullanılan poliüretan esaslı malzemelerin ısı, yanma ve mekanik özellikleri incelenerek, yeni ve etkili yanmaya dirençli poliüretan esaslı malzemeler geliştirilmiş olup, bunların ısı bozulma, yanma ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Bu projede, çok farklı alev geciktirici katkı ve dolgu malzemeleri kullanılmış olmakla birlikte, amonyum polifosfat ve pentaeritritol içeren kabaran alev geciktirici sistemlerin sert poliüretan köpük ve termoplastik poliüretan malzemeler için etkili alev geciktiriciler olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, esnek ve yarı sert poliüretan köpük malzemeler için PAU1 ve PAU2 isimli yeni ve etkili alev geciktirici sistemler proje ekibi tarafından geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, alev geciktirici, kabaran alev geciktirici, dolgu maddesi, ısı bozulma, yanma, mekanik özellikler.

ABSTRACT

Polyurethane based materials have been used in thermal insulation and automotive industries due to the best combination of performance and cost. The use of polyurethane materials have been preferred many reasons such as lightweight, strong, durable, thermal and electrical insulating, safety, design flexibility, easy production, energy-absorbing in crash situations, corrosion resistance etc. However the polyurethane materials are combustible materials and can burn easily. In the pre-ignition, ignition, combustion and fire spread processes, heat, smoke, toxic and corrosive compounds are released at rates dependent on the generic nature of the polyurethanes, its surface area, magnitude of the heat flux exposure from its own flame and from external heat sources and ventilation. The release rate of heat, smoke, toxic and corrosive compounds are responsible for creating both thermal and non-thermal hazards in fires. These hazards decrease with increase in the fire resistance of the polyurethanes. Thus, for increasing fire safety, the polyurethanes are modified by variety of techniques to increase their fire resistance, the most common being the use of fire retardant materials.

In this project, the thermal, combustion and mechanical behaviors of the polyurethane based materials commonly used in thermal insulation and automotive industry were examined and new and effective fire-resistant polyurethane based materials were developed and tested for thermal, combustion and mechanical properties. Although different kinds of flame retardant materials and fillers were used in the project, it was found that the intumescent flame retardant materials composed of ammonium polyphosphate and pentaerythritol were effective flame retardant materials for rigid polyurethane foams and thermoplastic polyurethane materials. In addition, it was required to develop new and effective flame retardant materials, named as PAU1 and PAU2 by the project team, for flexible and semi-rigid polyurethane foams.

Keywords: Polyurethane, flame retardant, intumescent flame retardant, filler, thermal decomposition, combustion, mechanical properties.

1. GİRİŞ

Poliüretan malzemelerin çok farklı kalite ve üstün özelliklerde olması, bunların kullanımının hem Türkiye’de hem de dünyada hızla artmasına sebep olmaktadır. Bununla birlikte kullanım yerine göre özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi de önemli bir konudur. Poliüretan malzemeler plastik esastır, ısıya maruz kaldıklarında ısıl bozunma ve alevli/alevsiz yanma eğilimi göstermektedirler. Bu durum, poliüretan malzemelerin kullanımında sınırlamalara yol açmaktadır.

Isıl bozunma ve yanma eğilimini azaltmak için, bu malzemelere üretim esnasında alev geciktirici adı altında farklı maddeler eklenmektedir. Bu aşamada en önemli durum, poliüretan malzemenin yapısını bilerek hem uygun tipte, hem de uygun miktarda alev geciktirici eklemektir. Aynı zamanda, eklenen bu alev geciktiricilerin, poliüretan malzemelerin diğer mekanik özelliklerine olumsuz bir etki yapmaması gerekmektedir. Ayrıca, dolgu maddeleri eklenerek poliüretan malzemelerin ısıl, yanma ve mekanik özelliklerine katkıda bulunulabileceği gibi, pahalı olan hammadde sarfiyatı azaltılarak daha ekonomik ürün üretimi sağlanabilmektedir.

Bu projenin amacı, otomotiv ve ısı yalıtım endüstrilerinde kullanılan mevcut poliüretan esaslı malzemelerin ısıya maruz kalmaları durumunda ısıl bozunma, tutuşma ve yanma karakteristiklerini deneysel ve teorik olarak incelemek, mevcut malzemelere alternatif olarak ısıl bozunma, tutuşma ve yanmaya daha dirençli poliüretan esaslı malzemeler geliştirmektir. Bununla birlikte, geliştirilecek yeni malzemelerin hem mekanik özelliklerinin korunması, hem de fiyatlarının mevcut malzemelere göre dikkate değer bir oranda artmaması hedeflenmiştir.

Yeni geliştirilen yanmaya dirençli poliüretan malzemelerin, otomotiv ve ısı yalıtım endüstrilerinde kullanımı ile hem can, hem de mal kayıplarının azalması gerçekleştirilebilecektir. Özellikle, ısı yalıtımında kullanılan poliüretan esaslı malzemelerin, ısıl bozunma nedeniyle ısı yalıtım özelliklerini kaybetmeleri sonucu artan enerji kaybının önlenmesi hedeflenmektedir.

Türkiye’de poliüretan esaslı malzemelerin kullanımının en çok olduğu sektörlerden olan otomotiv ve ısı yalıtım sektörlerinde yapılan araştırmalar sonucu, esas hammaddelerin ve katkı maddelerinin tamamına yakınının yabancı firmalardan karşılandığı, bazı firmaların hammaddelerini yurt içinde üretme çalışmaları yaptığı/yapacağı yönünde bilgiler elde edilmiştir. Yapılan bazı uygulamalarda alev geciktiricilerin kullanılmadığı veya poliüretan hammaddelerini temin eden firmaların doğrudan alev geciktirici ilave edilmiş poliöl satışı gerçekleştirildikleri bilinmektedir. Bu gibi ilavelerin en önemli sonuçları da; alev geciktirici ilavesinin, malzemelerin diğer özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve malzeme maliyetlerini ciddi oranda arttırmasıdır.

Bu raporun ikinci bölümü olan "**Genel Bilgiler**" içinde poliüretan malzemeler, üretim yöntemleri ve literatür çalışmaları ile ilgili bilgiler verilmekte; üçüncü bölüm olan "**Gereçler ve Yöntemler**" içerisinde proje kapsamında kullanılan cihazlar, deneysel ve sayısal yöntemler açıklanmakta; dördüncü bölümde deneysel ve teorik çalışma sonuçları ile bu sonuçların yorumlandığı "**Bulgular ve Tartışma**", son olarak sonuçların özetlendiği ve sonraki çalışmalar için önerilerin bulunduğu "**Sonuçlar**" bölümü bulunmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

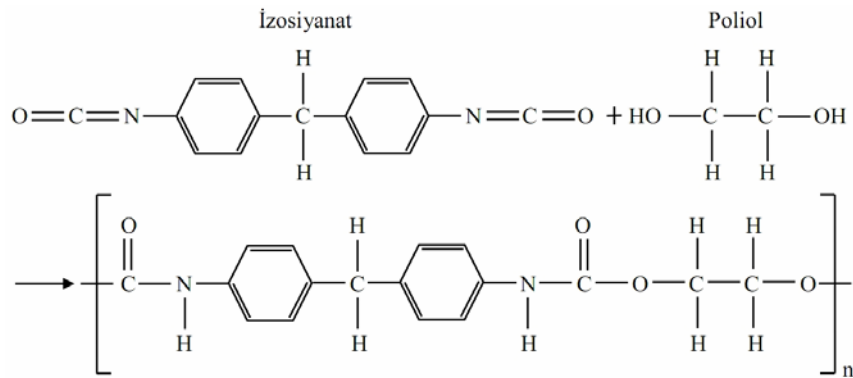
2.1. Poliüretan Malzemeler

Poliüretan malzemeler, poliol sistemi ile ona uygun izosiyanatın belirli oranlarda karışımı ile oluşmaktadır. Bu karışıma farklı katkı ve dolgu maddeleri takviyesi ile bir kompozit yapı elde edilmektedir. Katkı ve dolgu maddeleri ile kompozit yapının mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Poliüretan malzemelerin farklı yoğunluklarda üretilmesi, kullanım yerine göre kolayca uygulanabilmesi, tasarım açısından ergonomik ve daha hafif ürünlerin elde edilebilirliği poliüretan malzemeler için tercih sebebi olmaktadır.

2.1.1. Poliüretan malzemelerin tanımı

Poliüretan, hidroksil (OH) sonlu poliol ile 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 üretilmektedir. Şekil 2.1'de poliüretan malzemelerin kimyasal yapısı verilmektedir.



Şekil 2.1. Poliüretan malzemelerin kimyasal yapısı (Url-1)

Poliüretan malzemeler; esnek elastik köpüklerde, rijit köpük yalıtım panellerinde, mikro hücreli köpük contalar ve keçelerde, dayanıklı elastomerik jantlar ve tekerlerde, otomotiv süspansiyon burçlarında, otomotiv gövdelerinde yalıtımda, elektriksel kaplama bileşimlerinde, yüksek performanslı yapıştırıcılar ve dolgularda, tekstil tayt fiberlerinde, contalarda, medikal ürünlerde, halı altlıklarında ve elektronik cihazlardaki plastiklerde olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

2.1.2. Poliüretan malzemelerin gelişim süreci

Poliüretan, kauçuk yerine kullanılmak üzere yeni bir ürün bulma çalışmaları yapan ünlü bilim adamı Prof. Otto Bayer tarafından 2. Dünya Savaşı'nın ilk yıllarında üretildi. Laboratuvar çalışmalarının hemen ardından savaş boyunca birçok uygulama alanında kullanılmaya başlandı. 1940 yılında sert poliüretan köpük ilk kez uçak endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. Poliüretan malzemelerin oluşumu esnasındaki sahip olduğu yapışkanlık özelliği sebebiyle, 1941'de metal, cam ve kauçuk malzemeleri birbirine bağlayıcı malzeme olarak endüstride kullanılmak üzere en çok aranan malzeme olmuştur. 1948'de yalıtım malzemesi olarak soğuk sıvı taşıma fiçilerinde uygulamalar yapılmıştır. 1950'lerde esnek sünger endüstrisinde, sonraki yıllarda ucuz maliyetli poliollerin bulunması ile birlikte otomotiv endüstrisinde büyük çapta tüketim alanı bulmuştur. 1960'da sandviç panel üretiminde kullanılmaya başlanan poliüretan, 1966'da ise ayakkabı endüstrisinde önemli bir hammadde olmuştur. 1969'da poliüretandan otomobil parçaları üretimi başlamıştır. 1979'da ise binaların yalıtımında büyük çapta poliüretan kullanılmaya başlanmış olup, halen günümüzde transport, ısı yalıtım endüstrisi ve otomotiv sektöründe yaygın bir şekilde poliüretan malzemelerin kullanımı gerçekleşmektedir. Sürekli geliştirilen poliüretan formülasyonları sayesinde, artık günlük yaşamımızın 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-1).

Polimerik MDI (PMDI) bazlı rijit poliüretan köpükler, TDI bazlı rijit poliüretan köpüklere göre daha iyi termal kararlılık ve daha iyi 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-1).

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 üretim ürünün eğilme modülünün 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 sağlanmaktadır. Bu üretim yöntemi ise S-RIM (Structural RIM) olarak bilinmektedir (Url-1).

1980'lerin başlarında su ile kabartılmış (water blown) mikro hücreli esnek köpükler, panel ve radyal hava süzgeci olarak otomotiv endüstrisinde kullanılmıştır. 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-1).

2.1.3. 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 izosiyanat NCO grubu, bir karbon zincirine ve hidrojen atomlarına bağlanmaktadır. Alifatik izosiyantlara örnek olarak hekza metilen diizosiyanat (HDI) verilebilmektedir. Aromatik izosiyanat ise NCO grubu özel altı karbonluk bir halkaya bağlanmaktadır. En çok bilinen iki aromatik izosiyanat; difenil metan diizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanttır (TDI) (Url-3).

Polioller, kimyasal bileşenlerine ayrıldığı zaman ortaya çıkan ürünler propilen ve etilendir. Bu ürünler poliöl 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-3).

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-3).

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 poliöl içerisine karıştırılarak ya da haricen karışıma ilave edilerek kullanılmaktadır. Bazı kabartıcılar: HCFC 141B, Metilenklorit, n-pentan, siklopentan, CO₂, CFC FREON-11, CH₂Cl₂ (Url-3).

Bağ yapıcı, zincir uzatıcı ajanlar, çoğu poliüretan formülasyonunda düşük molekül ağırlığındaki polifonksiyonel alifatik (açık zincirli organik madde) ya da aromatik alkoller ve aminler, zincir uzatıcı ya da bağ yapıcı katkı olarak kullanılmaktadır. Bu katkılar, izosiyant reaksiyonu sonunda çıkan ürünün sertlik ve yumuşaklık karakterinin tayin edilmesinde etkin görev almaktadır. Hidroksil grubu barındıran yapılar ve amin içeren gruplar bu katkılara örnek olarak verilebilmektedir (Url-3).

Alev geciktirici olarak kullanılan kimyasallar, yanmayı önleyen veya geciktiren maddelerdir. Yanma olayı esnasında gerçekleşen malzemenin ısınması, bozunması, tutuşması ve alevin büyümesi adımlarında etki ederler. Alev geciktiriciler yanma için gerekli olan ısı, oksijen ve yakıt faktörlerinden birisini veya birkaçını sınırlayarak yanmayı durdurur veya yavaşlatırlar.

Alev geciktiriciler üç ana gruba ayrılabilir: Bunlar; halojenli alev geciktiriciler, fosforlu alev geciktiriciler ve hidrat (sulu) alev geciktiricilerdir.

Halojenli alev geciktiriciler; yapılarında brom (Br), klor (Cl) ve flor (F) gibi halojen içeren alev geciktiricilerdir. Örnek olarak; dekabrom difenil eter $C_{12}Br_{10}O$, oktabrom difenil eter $C_{12}H_2Br_8O$, pentabrom difenil eter $C_{12}H_5Br_5O$, poliklor bifenil $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ verilebilir. Halojenli alev geciktiriciler; yanma için gerekli küçük moleküllerin oluşumunu engellerler, alev üzerinde yanmayan gazlardan bir örtü oluştururlar ve bunların parçalanması endotermik olduğu için ısıyı azaltırlar ve soğutma etkisi yaparlar.

Fosforlu alev geciktiriciler; yapılarında fosfor (P) bulunduran alev geciktiricilerdir. Örnek olarak; amonyum polifosfat (APP), kırmızı fosfor, trifenil fosfat, 2-etilhekzil difenil fosfat verilebilir. Fosforlu alev geciktiriciler; yüzey üzerinde yanmayan bir katman oluştururlar, bu katman malzeme yüzeyi üzerindeki yanma bölgesine oksijen girmesini engeller. Ayrıca yanma ile açığa çıkan ısıyı absorbe ederek, yanmanın durmasına yardımcı olurlar. Malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinde az bir değişime sebep olurken, yanma direncini arttırlar.

Hidrat (sulu) alev geciktiriciler; yapılarında su bulunduran inorganik bileşiklerdir. Örnek olarak; alüminyum trihidroksit $Al(OH)_3$ ve magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$ verilebilir. Bu tür alev geciktiricilerde; ısı altında, alev geciktirici bileşiklerinden ayrılan su molekülleri, soğutma etkisi ile yanmayı yavaşlatır. Alüminyum trihidroksit, 350 °C'de kütlelerinin %34,6'sını, magnezyum hidroksit ise 450 °C'de kütlelerinin %30,9'unu kaybeder ve su üretir. Hidrat (sulu) alev geciktiricilerin, fazla kullanılması nedeniyle, malzemenin mekanik özelliklerini kötü yönde etkilemesi en büyük dezavantajıdır. İyi bir yanma geciktirici, malzemenin yanma direncini artırırken; fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde kötüleşmeye neden olmamalıdır (Levchik ve Weil, 2004).

Poliüretan esaslı malzemelerin üretiminde kullanılan hammaddelerin cinsleri ve oranları, ısıl bozunma ve yanmaya karşı direnci etkilemekle birlikte, alev geciktirici katkı maddeleri ilavesi ile poliüretan esaslı malzemelerin ısıl bozunma ve yanmaya karşı dirençlerinin daha

etkili bir şekilde arttığı bilinmektedir. Poliüretan esaslı malzemelerin yapısına bağlı olarak incelemeye alınan başlıca alev geciktiriciler; inorganik alev geciktiriciler, kabaran (intumescent) sistemler, fosfor içeren alev geciktiriciler, silikon içeren alev geciktiriciler ve bor içeren alev geciktiricilerdir. Genel olarak halojen içeren alev geciktiriciler çalışma ortamına zehirli gazlar vermelerinden dolayı kullanılmamaktadırlar. Farklı alev geciktiricilerin farklı poliüretan malzemelerde ısıl bozunma ve yanma etkileri farklı mekanizmalarda gerçekleşebileceği için, malzemelere konulacak alev geciktiricilerin oranları uygulamaya bağlı olarak değişebilmektedir.

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. Aynı zamanda, oluşan köpüğün hücre ölçülerini ayarlamakta, homojen köpük yapısı sağlamakta 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-3).

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

2.1.4. Poliüretan malzeme çeşitleri

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

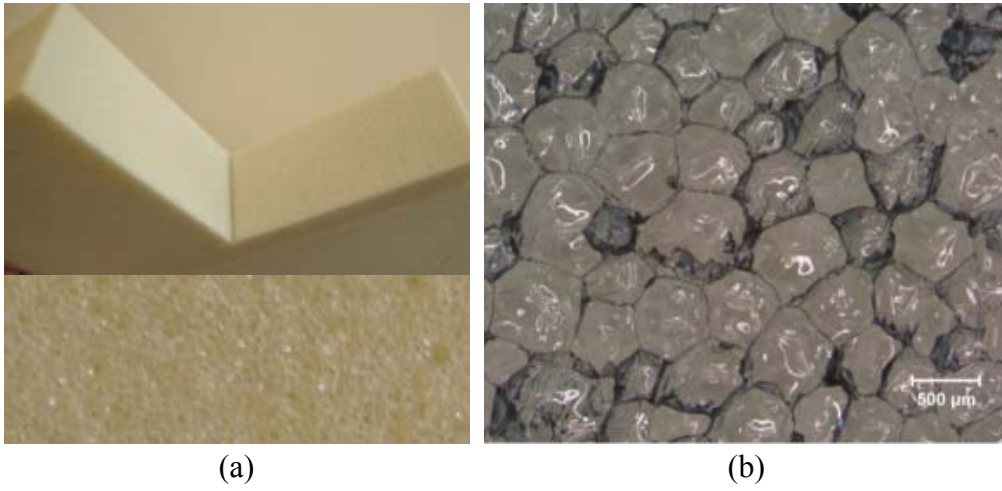
2.1.4.1. Sert poliüretan köpük malzemeler

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

Sert poliüretan köpük malzemelerin yalnızca küçük bir hacmi katı materyallerden oluşur. Bina uygulamalarında kullanılan sert poliüretan köpük 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 2.2'de sert poliüretan köpük malzemenin makro ve mikro ölçekte yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. PUR malzemenin (a) makro ölçekte yapısı ve (b) mikro hücre yapısı

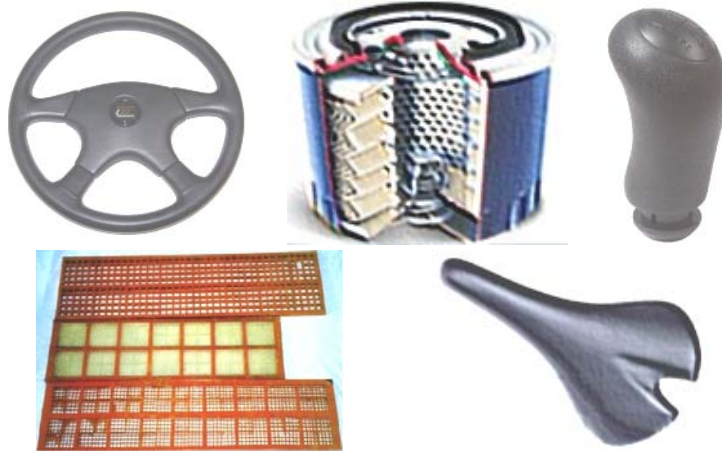
Sert poliüretan köpük malzemeler; buzdolabı, soğutucular, boru ve tank yalıtımı, otomotiv ses ve ısı yalıtımı, çatı cephe panelleri, soğuk oda panelleri, frigorik kasa, prefabrik yapılar ve bekçi kabinlerinde kullanılmaktadır.

2.1.4.2. 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 köpük malzemeler bazen yarı-rijit poliüretan köpükler olarak da adlandırılır. Yarı-rijit poliüretan köpüklerin en önemli özellikleri darbe emme, söndürme ve soğurmadır. Bu nedenle daha çok vibrasyon önleyici, gürültü ve ses yalıtımı amacıyla kullanılır.

İntegral poliüretan köpük 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

kullanılmaktadır. Şekil 2.3'te çeşitli integral poliüretan köpük malzeme uygulamaları görülmektedir.

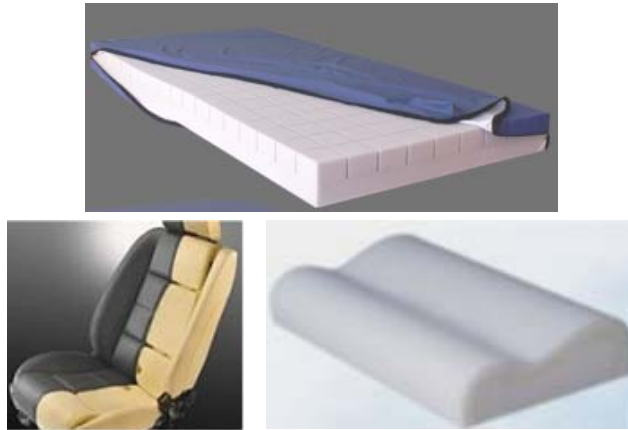


Şekil 2.3. Yarı sert (integral) poliüretan köpük malzeme uygulamaları (Url-3)

2.1.4.3. Esnek poliüretan köpük malzemeler

Esnek poliüretan köpükler (cold cure), sınırlı boyutta esneme ve geri şekil alma özelliğine sahip açık hücre yapılı poliüretan köpük 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 2.4'te esnek poliüretan köpük malzemelerin kullanım alanları ile ilgili örnekler gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Esnek poliüretan köpük (cold cure) uygulamaları (Url-3)

2.1.4.4. RIM poliüretan malzemeler

RIM poliüretan parçalar, yüksek yoğunluklu, sert ve darbeye dayanıklıdır. 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.

Injection (enjeksiyon): Karışımın bir kalıbın içine aktarılması.

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

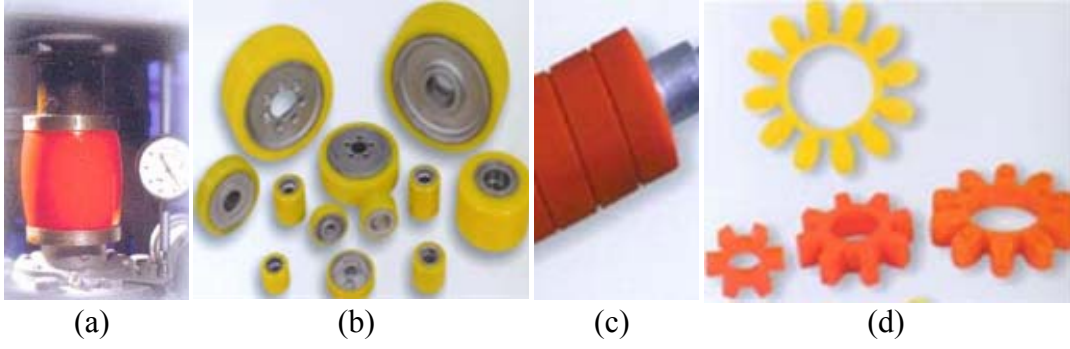
Otomotiv sektöründe yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin torpido, ön göğüslük, kapı panelleri, motor kaputları, güneşlik ve diğer parçalar. Birçok kamyon parçası da RIM sistemi ile yapılır bunlara örnek olarak; tampon kirişleri, ızgaralar, çamurluklar ve rüzgarlıklarda kullanılmaktadır. Şekil 2.5'te RIM poliüretan malzemelerin uygulamaları görülmektedir.



Şekil 2.5. RIM poliüretan malzeme uygulamaları (Url-4)

2.1.4.5. Termoplastik elastomer poliüretan malzemeler

Yapıları itibarıyla 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 2.6'da kalıp yayı, tekerlek, merdane kaplaması ve yıldız kaplin uygulamaları görülmektedir.



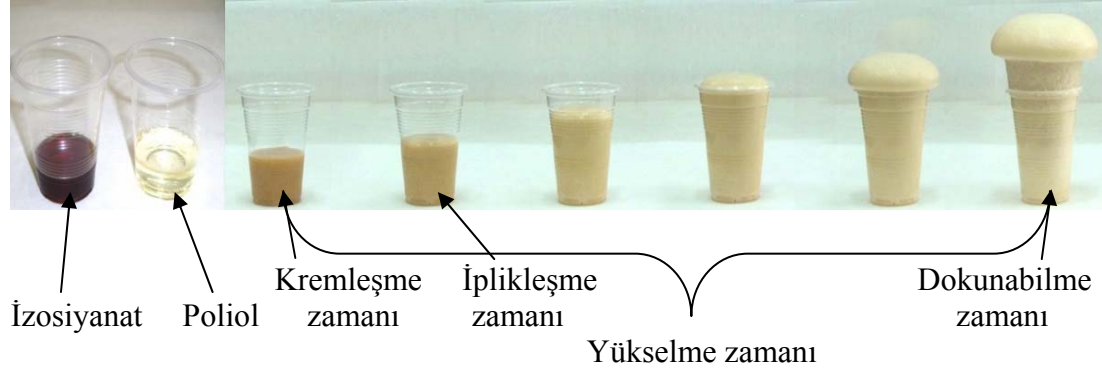
Şekil 2.6. Termoplastik elastomer poliüretan malzeme uygulamaları (a) kalıp yayı, (b) tekerlek, (c) merdane kaplaması ve (d) yıldız kaplin (Url-5)

Termoplastik elastomer poliüretan malzemelerin yüksek düzeyde ve çok yönlü fiziksel özellikleri otomotiv, zemin kaplamaları ve ayakkabı sektöründe geniş bir kullanım olanağı sağlar. Köpürebilen ve köpürmeyen termoplastik elastomer poliüretan malzemeler 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.

2.1.5. 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)'dir. 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 2.7).



Şekil 2.7. Poliüretan köpükte meydana gelen değişim evreleri

Kimyasal reaksiyonlar kabaca dört aşamada değerlendirilebilir. Birinci aşama, polioli 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 yapışabilmektedir. 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 poliüretan parça üretimi ise, özel hazırlanmış iki bileşenli (poliol+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.

2.1.5.1. Poliüretan köpüğün kalıp içerisinde pres altında üretimi

Poliüretan köpükler, polioli sistem ile ona uygun izosiyanatın belli oranlarda karışımı ve bu karışımın bir kabartıcı (köpürtücü) yardımıyla genişlemesinden oluşur. Kabartıcılar ya polioli sistemin içerisine 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. Sert poliüretan köpüğün kalıp içerisinde ısıtmalı pres altında genişmesi ile üretimi Şekil 2.8’de görülmektedir.



Şekil 2.8. Poliüretan köpüğün kalıp içerisinde ısıtmalı 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 malzemesi ile açıklanabilir.

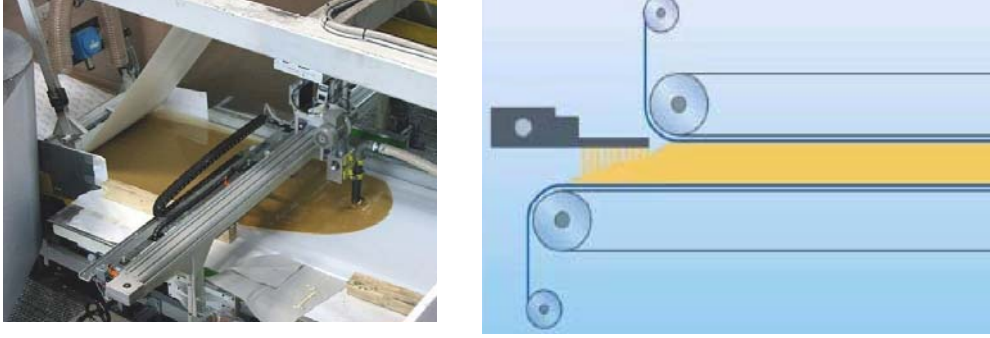
2.1.5.2. Sürekli ve süreksiz poliüretan köpük levha üretimi

Esnek yüzeyler arasında üretilen poliüretan köpük levha malzemeleri sürekli devam eden bir işlem ile üretilirler (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. PUR köpük levha malzemenin sürekli üretim hattı (Url-6)

Bu üretim işleminde karışım, esnek malzeme ile kaplı laminatöre yukarıdan dökülür (Şekil 2.10). Yukarıdan laminatöre dökülen karışım basınç altında tutulan bölgede genişlemeye başlar. Yeterli sertleşme işlemi sağlandıktan sonra arzu edilen ölçülerde kesme işlemi gerçekleşir.



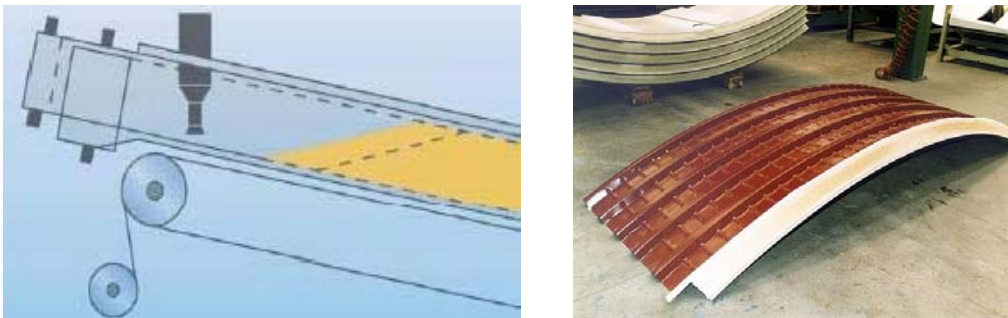
Şekil 2.10. PUR köpük malzemenin sürekli esnek laminatöre dökümü (Url-7)

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 2.11’de gösterilmektedir.



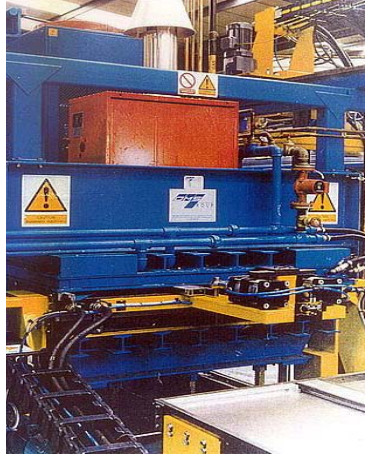
Şekil 2.11. Kompozit film arasında üretilmiş PUR köpük bloklar (Url-7)

Süreksiz poliüretan köpük blok üretiminde karışım, levha kalıp içine dökülür, genişlemeye başlar ve levha kalıbı tamamıyla doldurur (Şekil 2.12). Süreksiz poliüretan köpük döküm yöntemi ile üretilmiş bir blok malzeme Şekil 2.12’de görülmektedir.



Şekil 2.12. Süreksiz PUR köpük malzemesi üretim işlemi ve blok malzeme (Url-7)

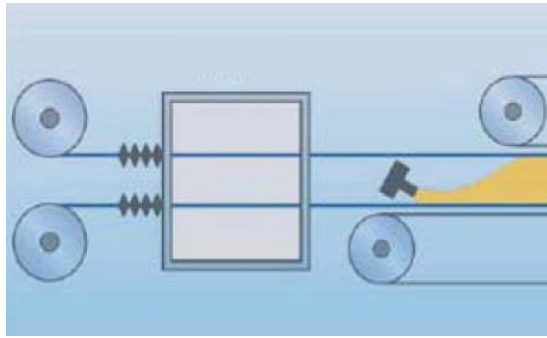
Sürekli poliüretan köpük üretim hattı Şekil 2.13'te görülmektedir.



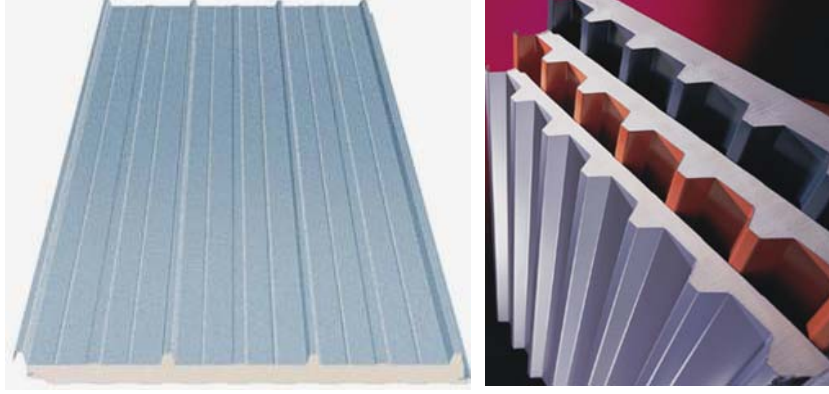
Şekil 2.13. Sürekli PUR köpük malzemesi üretim hattı (Url-6)

2.1.5.3. Poliüretan köpük sandviç panel üretimi

Poliüretan köpük sandviç paneller, sürekli devam eden laminatör ile üretilir. Karışım, laminatör kemeri altındaki çelik veya alüminyum tabakaya dökülür (Şekil 2.14). Rijitliği artırmak amacıyla metal yüzeyler döküm işleminden önce biçimlendirilir. Laminatör içinde genişmiş olan kütle, çelik ya da alüminyum yüzeye yapışır. İlerleme devam ettikten sonra, sandviç paneller istenilen uzunluklarda kesilir. Şekil 2.15'de poliüretan köpük sandviç panelleri görülmektedir.



Şekil 2.14. Poliüretan köpük sandviç panel üretimi (Url-7)



Şekil 2.15. Poliüretan köpük sandviç paneller (Url-8)

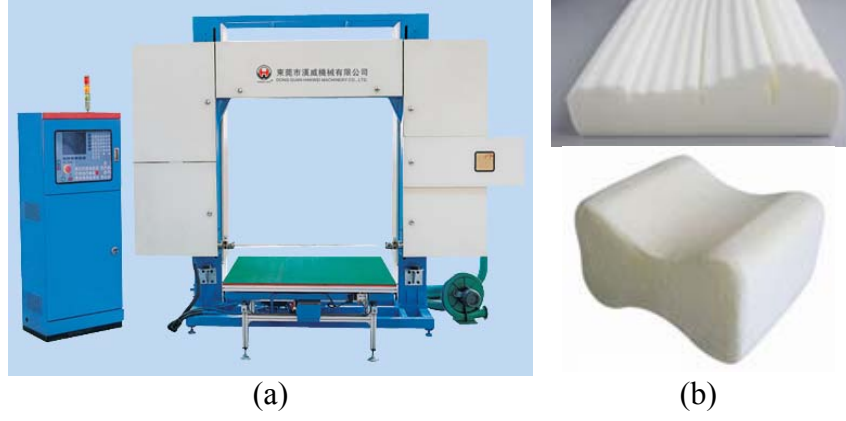
2.1.5.4. Esnek poliüretan köpük üretimi

Düşük yoğunluklu esnek poliüretan köpükler ($13-40 \text{ kg/m}^3$) blok esnek köpük üretimi (slabstock) teknolojisiyle (Şekil 2.16) sürekli hatlarda; yüksek yoğunluklu süngerler ($40-80 \text{ kg/m}^3$) süreksiz üretim ya da kalıplama yöntemiyle üretilir.



Şekil 2.16. (a) Esnek PU köpük üretim hattı ve (b) esnek köpük blokları (Url-6)

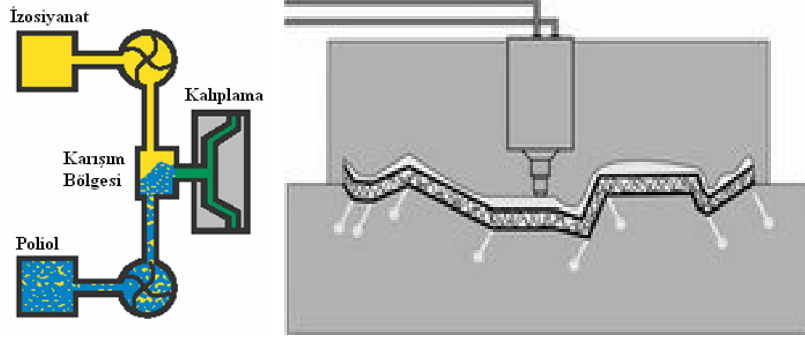
Kalıplama yöntemiyle yapılan uygulamalarda sıvı olan poliöl sistem ve izosiyanat bir makine yardımıyla kalıba enjekte edilir. Reaksiyon sonucu oluşan köpük kalıbın şeklini alır ve esnek bir yapıda olur. Genellikle kullanılan izosiyanatlar prepolimer olup MDI ya da TDI bazlıdır. Esnek poliüretan köpük bloklar Şekil 2.17’de gösterilen CNC kesme tezgahında istenilen ölçülerde ve şekillerde kesilebilmektedir.



Şekil 2.17. HanWei Machinery firmasının üretmiş olduğu (a) esnek köpük kesme tezgahı ve (b) kesilmiş şekilli parçalar (Url-9)

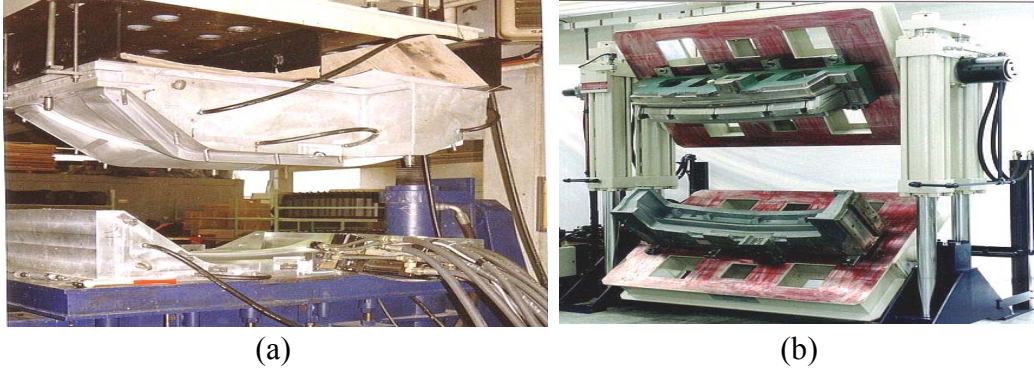
2.1.5.5. RIM poliüretan parça üretimi

RIM poliüretan parçalar, özel olarak hazırlanmış iki bileşenli (poliol+izosiyanat) poliüretan sistemin, yüksek basınçlı makineler yardımıyla kalıba enjeksiyonu sonucu oluşur (Şekil 2.18). 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 2.18. RIM poliüretan parçanın kalıba enjeksiyonunun şematik gösterimi (Url-6)

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 2.19).



Şekil 2.19. (a) Dış gövde parçaları için R-RIM presi ve (b) çamurluk üretimi için S-RIM presi (Url-6)

2.1.5.6. Termoplastik poliüretan malzeme üretimi

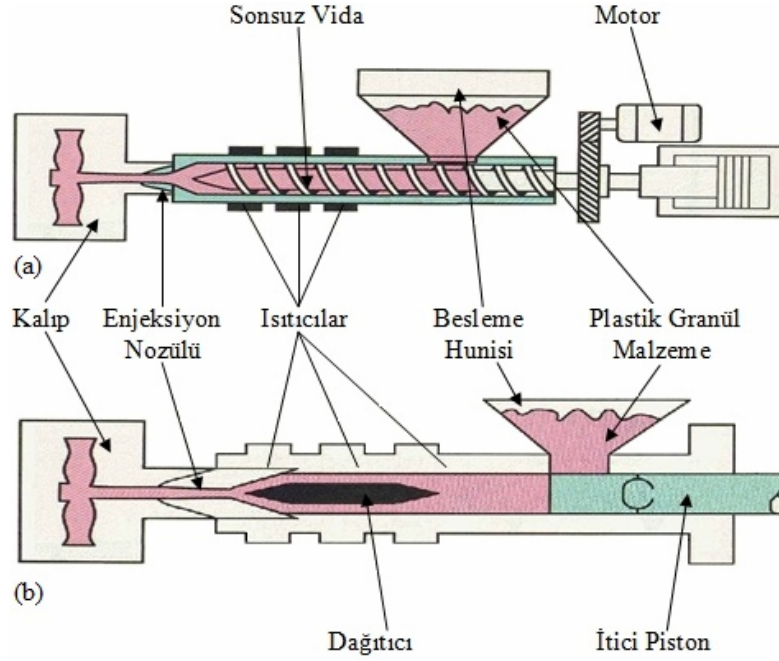
Termoplastik poliüretan malzemeler ticari ürün olarak farklı boyutlarda ve fiziksel özelliklerde granül şeklinde üretilmektedir. Şekil 2.20’de TPU granül hammadde görülmektedir.



Şekil 2.20. TPU granül hammaddesi

Granül hammadde, enjeksiyon makinesinin besleme hunisine boşaltılır ve granüller enjeksiyon kısmında ısıtılır. Isıtılan granüller jelleşir ve sonsuz vida yardımıyla veya itici piston ile yüksek basınçta kalıba enjekte edilir ve son ürün kalıpta üretilmiş olur.

Termoplastik poliüretan malzemelerin üretimleri iki farklı temel prensipte yapılmaktadır (Şekil 2.21): 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.



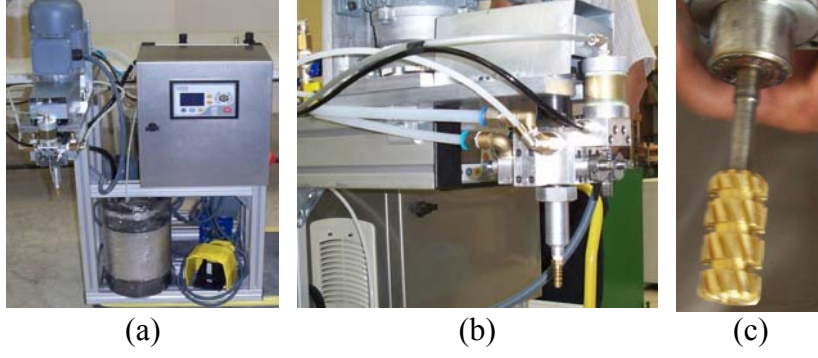
Şekil 2.21. (a) Vidalı tip ve (b) pistonlu tip plastik enjeksiyon makinesinin şematik gösterimi (Ay, 2010)

2.1.6. Poliüretan malzemelerin üretim makineleri

2.1.6.1. 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 üretim esnasında 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 2.22’de görülmektedir.

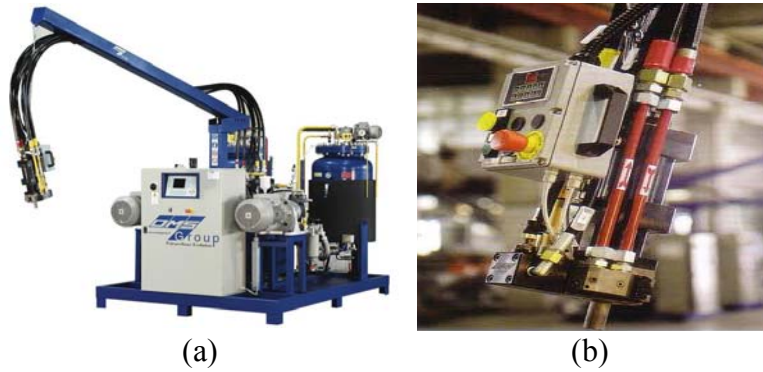


Şekil 2.22. (a) Alçak basınçlı döküm makinesi, (b) karıştırıcı kafa ve (c) karıştırıcı uç

2.1.6.2. 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.

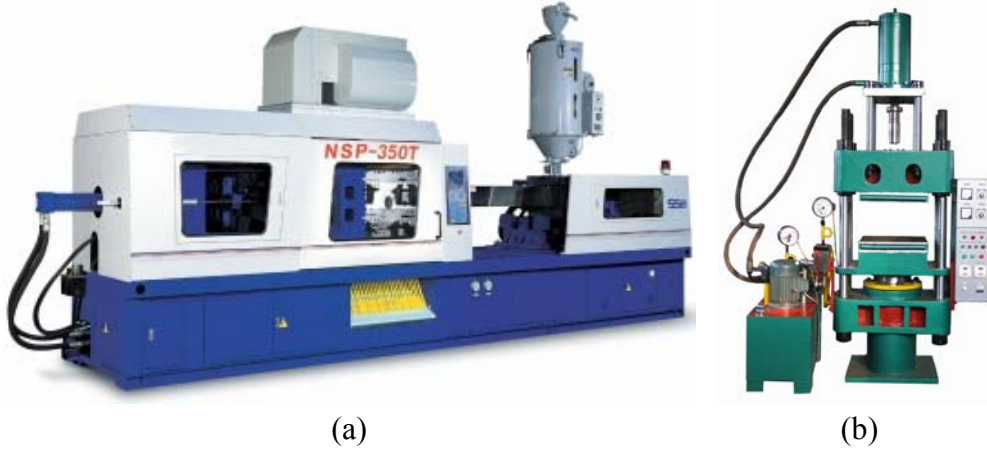
Yüksek basınçlı köpük döküm makineleri açık veya kapalı her türlü kalıba döküm yapabilir, her türlü özellikte ürün imalatına elverişlidir. Ayrıca her iki bileşende ayrı ayrı, meme ile pompa arasında devir daim eder. Bu makinelerde kafalar kendi kendilerini temizler ve çözücü ile yıkamaya gerek yoktur. Tipik yüksek basınçlı köpük döküm makinesi Şekil 2.23'te görülmektedir.



Şekil 2.23. (a) Yüksek basınçlı köpük döküm makinesi ve (b) karıştırıcı kafa (Url-6)

2.1.6.3. 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 ve yatay ve dikey olarak çalışan plastik enjeksiyon makineleri mevcuttur (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. Plastik enjeksiyon makineleri (a) yatay tip (Url-10) ve (b) dikey tip (Url-11)

Dikey yönde çalışan enjeksiyon makineleri genellikle pistonlu enjeksiyon makineleridir. 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).

2.1.7. 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 alıştırmalıdır. En uygun kalıp ayırıcının seçilebilmesi için, poliüretanın tipi, kalıp malzemesinin alaşımı veya yapısı, kalıbın yüzey kalitesi ve kalıbın şekli bilinmelidir. Kalıp

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

2.1.7.1. Kimyasal madde esaslı kalıp ayırıcılar

İçeriğinde çözücü malzeme olarak farklı kimyasal maddeler bulunan 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-3).

2.1.7.2. 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-3).

2.1.7.3. Su esaslı kalıp ayırıcılar

İçeriğinde suyun kullanıldığı yapıdaki kalıp ayırıcılarıdır. İçinde 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-3).

2.1.7.4. Yüksek katkılı 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-3).

2.2. Literatür Çalışması

2.2.1. 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 yapılmıştır.

Poliüretan esaslı malzemeler ısı bozunma ve yanmaya karşı dirençleri düşük malzemelerdir. Bu malzemeler, herhangi bir sebeple oluşan açık alev veya yüksek ısıya maruz kaldığında, tutuşma ve yanma tehlikesi taşımaktadırlar. Malzeme öncelikle ısınır, daha sonra ısı etkisiyle bozunmaya başlar ve son aşamada ise bozunma sonucu oluşan yanıcı gazlar tutuşarak yanma başlar. Bununla birlikte, gözenekli yapıya sahip poliüretan esaslı malzemelerde, alevli yanmaya göre daha düşük oksijen konsantrasyonlarında ve düşük sıcaklıklarda alevsiz yanma oluşabilir. Alevsiz yanmanın ilerlemesi ile alevli yanmaya geçiş olabilmektedir (Levchik ve Weil, 2004). Poliüretan köpük malzemelerde alevsiz yanma olayı önemli bir çalışma konusudur (Anderson vd 2000, Walther vd 2000, Rein vd 2006). Alevsiz yanmadan alevli yanmaya geçiş teorik olarak incelenmektedir (Anderson vd 2000, Rein vd 2007, Chao ve Wang, 2001b, Wang vd 2002). Kullanılan alev geciktiricilerin cinsine bağlı olarak ortaya çıkan zehirli gazlar da incelemeye alınmaktadır. Ayrıca ısı yalıtımında kullanılan poliüretan esaslı malzemelerde ısı iletim katsayısı ve ısı transfer mekanizmasının da ortaya konulması önemli bir konudur (Biedermann vd 2001).

Poliüretan malzemelerin, ısıl bozunma ve yanma eğilimini azaltmak için, alev geciktirici ismi altında farklı malzemeler eklenmektedir. Bu aşamada en önemli nokta poliüretan malzemenin yapısı bilinerek, uygun miktarda, uygun alev geciktirici madde kullanılmasıdır. Aynı zamanda bu alev geciktiricilerin, poliüretan malzemelerin diğer mekanik özelliklerinde olumsuz bir etki yapmaması gerekmektedir. Poliüretan tek bir madde olmayıp, kullanım yerine göre özellikleri ayarlanabilen bir madde olmasından dolayı farklı uygulama alanlarında kullanılacak poliüretan malzemelerin yapıları ve üretim teknikleri de değişmektedir. Bu konu ile ilgili literatürde detaylı çalışmalar bulunmaktadır (Wang vd 2000a, Levchik ve Weil, 2004, Sahai vd 2006, Jayakumar vd 2006).

Isıl bozunma ve yanmaya dirençli malzemelerin geliştirilebilmesi için öncelikle malzemenin ısıl bozunma ve yanma karakteristiklerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bu konuda hem deneysel, hem de teorik modelleme çalışmaları devam etmektedir. Deneysel çalışmalarda öncelikle ısıl ve mekanik analizler (TGA, DTA, DSC, TMA) üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Abu-Isa ve Jodeh, 1999, Kirshenbaum, 2005, Lefebvre vd 2005, Denecker vd 2006, Laity vd 2006). Deneysel çalışmalar yanında poliüretan malzemelerin ısıl bozunmaya maruz kalmasının modellenmesi üzerine farklı çalışmalar yapılmış olup, katkı maddeleri ile ısıl bozunmanın değişimi de incelemeye alınmıştır (Rein vd 2006).

Alev geciktirici özelliğe sahip kimyasal maddeler (halojenli alev geciktiriciler, fosforlu alev geciktiriciler, hidrat sulu alev geciktiriciler vb.) poliüretan esaslı malzemelere ilave edilerek ısıl bozunma ve yanmaya dirençli hale getirilmeye çalışılmaktadır. Bu maddeler yanma olayının aşamalarından olan; malzemenin ısınması, bozunması, tutuşması ve alevin oluşumundan birisinde etki ederler. Yanma için gerekli olan ısı, oksijen ve yakıt faktörlerinden birisini veya birkaçını sınırlayarak yanmayı durdurur veya yavaşlatırlar. Poliüretan hammaddesi üretici firmalar, farklı yapılarıdaki poliüretan malzemeler için kendi firmalarına özgün farklı alev geciktiriciler geliştirmekte ve belirli oranlarda ilave etmekte veya alev geciktirici ilavesini tavsiye etmektedirler. Poliüretan esaslı malzemelerden parça üretimi yapan firmalar bunları doğrudan satın almakta ve kullanmaktadırlar. Bu alev geciktiricilerle üretilen malzemelerin belirli bir standardı (MVSS302, UL94 vb.) karşılayıp karşılamadıkları test edilmektedir. Fakat ısıl bozunma ve yanma karakteristiklerinde nasıl bir iyileştirme olduğu bilinmemektedir. İlave edilen katkı maddelerinin oranları konusunda da tam belirli bir durum bulunmamaktadır. Bununla birlikte, bu konuda akademik çerçevede farklı yanma geciktiricilerin değişik oranlarda farklı yapıdaki poliüretan maddelere eklenmesi

ile tutuşma ve yanma karakteristiklerinin değişimi üzerine çalışmalar devam etmektedir (Price vd 2000, Chao ve Wang, 2001a, Mequanint vd 2002, Modesti vd 2002, Spirckel vd 2002, Bastin ve Lefebvre, 2003, Modesti ve Lorenzetti, 2003, Lefebvre vd 2004, Luda vd 2004a, Luda vd 2004b, Lefebvre vd 2005, Kulesza vd 2006, Denecker vd 2006, Levchik ve Weil 2006, Beyer 2007).

Alev geciktiriciler genel olarak dört ana poliüretan grubu için sınıflandırılabilir. Bunlar termoplastik poliüretanlar, poliüretan esaslı kaplamalar, rijit poliüretan köpükler ve esnek poliüretan köpüklerdir (Levchik ve Weil, 2004). Belirtilen dört ana poliüretan grubu için ise on iki farklı alev geciktirici grubu mevcuttur. Tablo 2.1’de farklı alev geciktirici tiplerinin hangi poliüretan grubunda kullanıldığı ile ilgili bilgi verilmektedir. Deneysel çalışmalarda farklı düzeneklerde yanma karakteristikleri tespit edilmektedir (Branca vd 2003, Lefebvre vd 2003, Rein vd 2006). Yanma karakteristikleri için yukarıda bahsedilen MVSS302 ve UL94 standartlarına uygun deneyler genel bir bilgi verirken, konik kalorimetre deneyleri ise ısıl bozunma ve yanma karakteristikleri hakkında daha detaylı bilgi verebilmektedir (Checchin vd 1999, Price vd 2000, Lefebvre vd 2004, Lefebvre vd 2003, Hobbs ve Lemmon, 2004).

Tablo 2.1. Poliüretan cinslerine göre kullanılan alev geciktiriciler (Levchik ve Weil, 2004)

	Poliüretan Cinsi	Termoplastik	Kaplama	Rijit Köpük	Esnek Köpük
1	İnorganik Alev Geciktiriciler	1.ATH 2.Mg(OH) ₂ 3.Çinko borat		1.TPP 2.ATH 3.APP 4.Çinko borat 5.TEP 6.Sodyum dihidrojen fosfat (NaH ₂ PO ₄) 7.Trisodyum pirofosfat (Na ₃ HP ₂ O ₇) 8.Sodyum alüminyum karbonat	
2	Kabaran Sistemler	1.APP 2.Amonyum pentaborat	1.APP		

(Devamı arkada)

Tablo 2.1. Poliüretan Cinslerine Göre Kullanılan Alev Geciktiriciler (Levchik ve Weil, 2004)
(Devam)

3	Fosfor İçeren Alev Geciktiriciler	1.Aromatik polifosfonat ve bisfenolA polikarbonat kombinasyonu 2.NaH 3.Polibispropok-sifosfazen	1.İki fosfor gurubu içeren lakton eklenmiş poliester 2.Fosfor 3.Nitrojen	1.TMCPP 2.DMMP 3.Pentaeritritol 4.Dietil nolamino metil fosfonat 5.Hidroksi metil fosfonat 6.Polifosfozen	1.TDCPP 2.TCED 3.Difenil fosfat 4.Tribütil fosfat 5.Etilen glikol 6.Propilen oksit 7.APP
4	Silikon İçeren Alev Geciktiriciler	1.Polidimetil-siloksan	1.Siloksan		
5	Demir İçeren Alev Geciktiriciler	1.Ferrosen			
6	Aziridinler		1.Fosfor 2.Nitrojen		
7	Halojen İçeren Alev Geciktiriciler		1.Halojenler (F, Cl, Br, I, At)	1.Brom 2.TCPP 3.TCEP	
8	Genleştirilebilir Grafit		1.Genleştirilebilir grafit çeşitleri	1.TEP 2.Kırmızı fosfor 3.Genleştirilebilir grafit 4.Pentan	
9	Boron İçeren Alev Geciktiriciler			1.Propan diol 2.Bütan diol 3.Trikloro ethoksiopropan	
10	Fosfor - Halojen İçeren Alev Geciktiriciler				1.TDCPP 2.TCED
11	Melamin ve Diğer Azot İçeren Alev Geciktiriciler				1.Melamin 2.Nitrojen 3.Dikloro metan 4.TMCPP 5.TDCPP 6.Zirkonyum heksaflorür

(Devamı arkada)

Tablo 2.1. Poliüretan Cinslerine Göre Kullanılan Alev Geciktiriciler (Levchik ve Weil, 2004) (Devam)

12	Diğer Çeşitli Alev Geciktiriciler				1.Halojenli katkı maddeleri 2.Brom 3.Silikon içeren alev geciktiriciler 4.ATH 5.Piromelliti k asit 6.Oksalik asit
----	-----------------------------------	--	--	--	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

2.2.2. Poliüretan köpük malzemeler

2.2.2.1. 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 9g poliöle 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 (2007) farklı yoğunluklarda rijit poliüretan malzeme kullanarak ve bu malzemeye farklı oranlarda geliştirilebilir grafit (EG) ekleyerek, malzemedeki alev geciktirme özelliğinin iyileştirilmesi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Poliüretan malzemenin yoğunluğunun ve kullanılan EG miktarının artması ile alev geciktirme özelliğinin daha iyileştiği belirlenmiştir. Yanma sonrasında; düşük yoğunluktaki (0,065 g/cm³) PUR malzemenin, yüksek yoğunluktaki (0,510 g/cm³) PUR malzemeye oranla daha çok karbonlaştığı görülmüştür. Yüksek yoğunluktaki PUR malzemedede, yanma sonrası bozunma azalmıştır.

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. Yalnızca EG eklenmiş PUR yerine %10 WSi eklenmiş EG/PUR kıyaslandığında, alev geciktirme özelliğinde oldukça iyi gelişmeler gözlenmiştir.

Bian vd (2008b), çalışmalarında genişletilebilir grafit (EG) ve içi boş cam mikro kürecikleri (HGM) poliüretan matris içersine 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 katsayılarının da 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 içersine 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.

Kulesza vd (2006) $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHSO}_4$ içeren alev geciktirici ve oranları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. PUR malzemedeki en iyi alev geciktirici özelliği 5:3 (kütle/kütle) oranında gerçekleştirilen $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHSO}_4$ bileşimi ile elde etmişlerdir.

Lubguban vd (2009), çalışmalarında petrol bazlı polieter poliol yerine epoksileştirilmiş soya bazlı bitkisel yağdan üretilen poliolü kullanmaktadırlar. Bitkisel yağdan üretilen poliolde, petrol bazlı poliole göre daha az miktarda izosiyanat kullanılmaktadır. Bitkisel yağdan üretilen poliolün basma dayanım değerlerinin düştüğü görülmektedir.

Meng vd (2009), çalışmalarında poliüretan malzemeye poliole göre ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 ayrı ayrı amonyum polifosfat (APP) ve genleştirilebilir 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 poliole 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. EG ve APP eklenmesi, alev geciktirme özelliğini etkin olarak iyileştirmiştir. APP ve EG eklenmesi ile poliüretan malzemenin yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğradıktan sonra malzemedeki geriye kalan miktarı artırdığı belirlenmiştir. Aynı şartlarda malzemeye APP eklenmesi EG eklenmesine göre daha fazla malzeme kalmasını sağlamıştır.

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 polioli 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 polioli ile ve hint yağı bazlı polioli ile üretilen köpüklerin kabarma sürelerini karşılamaktadırlar. 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 poliollü 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), polioli sistem içerisine poliole 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 genişleme 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 polioli sistem içerisine poliole 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 genişleme 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. Bu da hücre yoğunluğunun artmasına sebep olmaktadır.

Paciorek-Sadowska vd (2010) poliüretan malzeme üretim işlemlerinde poliole boroorganik bileşikler ekleyerek farklı çalışmalar yapmışlardır. Borat içeren polioli bileşiklerinin alev geciktirme konusunda faydalı olduğu tespit edilmiştir. Rijit poliüretan malzemelerde daha az

kırılgan bir yapı, daha iyi basma dayanımı ve kapalı hücrelerin artmasından dolayı da daha düşük yanma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Sonuçlar bu yeni poliöl sisteminin, poliüretan malzemelerin üretiminde etkin olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

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.

Shi vd (2006) farklı parça boyutlarındaki genişletilebilir grafit (EG) ile yüksek yoğunluktaki (0,45 g/cm³) PUR malzeme üzerinde alev geciktirici özelliklerin iyileştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. EG'ler sırasıyla 4 ve 13 dakika boyunca ultra yüksek hızdaki mikserde pülverize edilmiştir. Saf haldeki EG (EG0) ile 4 dakika pülverize edilmiş EG (EG4); PUR malzemedeki alev geciktirici özelliğini etkin bir şekilde iyileştirmiştir. Fakat 13 dakika pülverize edilmiş EG'de (EG13) alev geciktirici özelliğinin iyileşmesi gözlenememiştir.

Xu vd (2007), çalışmalarında poliole 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.

Singh vd (2008) fosfor-melamin-üre-formaldehit (PMUF) içeren ve farklı oranlardaki bir alev geciktirici bileşimi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada PMUF'nin en uygun enjekte zamanı ve yoğunluğu gibi parametreler üzerinde de çalışma yapılmıştır. Ayrıca azot ve hava ortamlarında bozunma incelenmiştir.

Thirumal vd (2008) su ile kabartılarak üretilen rijit poliüretanda, 180 µm ve 300 µm boyutlarına sahip, iki farklı boyutta geliştirilebilir grafit (EG) kullanmışlardır. Farklı boyutlara sahip olan grafitlerin; mekanik özellikleri, su absorpsiyonu, ısıl iletkenliği ve alev geciktirici özellikleri üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan EG, poliole göre ağırlıkça %5 ile %50 arasında değişmiştir. Parçacık boyutu farklı iki durumda da EG artışı ile PUR malzemenin mekanik özellikleri kötüleşmiştir. PUR malzemedeki su absorpsiyonu EG artışı ile yükselmiştir. EG artışı ile PUR malzemedeki ısı iletim katsayısı artmıştır ve bundan dolayı malzemenin yalıtım özelliği kötüleşmiştir. PUR malzemedeki alev geciktirici özelliği ise EG kullanımının artması ile daha da iyileşmiştir. Alev geciktirme özelliği ve mekanik özellikler; büyük boyuttaki EG parçacıklarının kullanıldığı PUR malzemede, küçük boyuttaki EG parçacıklarının kullanıldığı malzemeye göre daha fazla iyileşmiştir.

Ye vd (2008), çalışmalarında dekabromine difenil etan (DBDPE) ve geliştirilebilir grafit (EG) alev geciktiricilerini yüksek yoğunluklu (500 kg/m³) poliüretan köpük içerisine katmaktadırlar. Katkılar, her iki alev geciktirici içinde ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranlarında poliüretan malzeme içerisine katılmaktadır. Sonuçlardan, 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 camı geçiş sıcaklığını (T_g) arttırdığı görülmektedir. %10 katkılı EG ve DBDPE diğer oranlara göre daha fazla depolama katsayısına (storage modulus) sahip olduğu görülmektedir.

Zatorski vd (2008) farklı miktarlarda kullanılan alev geciktirici ve tabakalandırılmış silikat nano kil parçacıkları ile çalışma yapmışlardır. Çevre dostu kabartma ajanları; 1,1,1,3,3-pentaflorobütan ve 1,1,1,2,3,3,3-heptafloropropan (HFC 365/227) ile çok az miktarda su kullanılmıştır. Nano kil kullanıldığı zaman yanabilirlik özelliğinin düştüğü gözlemlenmiştir.

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

Ye vd (2009a) genişletilebilir grafitin (EG) rijit poliüretan malzemeler için iyi bir alev geciktirici olduğunu belirlemişlerdir. Fakat mekanik özellikleri iyileştirme amacı ile hazırlanan pulverize haldeki genişletilebilir grafitin (pEG), malzemedeki alev geciktirici özelliğini kötüleştirdiği belirlenmiştir.

Ye vd (2009b), yaptıkları çalışmada rijit poliüretan köpük içerisine poli(metil-methacrylate) (PMMA) ile genişletilmiş 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 sönmeme kabiliyeti, PMMA katkısı ile EG katılmış olan malzemedeki mekanik özellikleri 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.

Thirumal vd (2010), yaptıkları çalışmada alümina trihidrat (ATH) ve trifenil fosfat (TPP) alev geciktiricilerini kullanmaktadırlar. Kabartma ajanı olarak su kullanılmaktadır. ATH ağırlıkça poliole göre %10-20-30-40-50-75-100 oranlarında katılmıştır, TPP ise ATH'nin %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. Bu, hücre

duvarlarının kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır. SEM görüntülerinde düşük oranlardaki ATH eklemelerinde ATH partiküllerinin hücre duvarlarında bulunmadığı görülmektedir. Bu da homojen olmayan bir hücre yapısına sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak basma dayanım değerleri düşmektedir. ATH eklenmesi ile ısı kararlılıkta herhangi bir kayda değer değişiklik gözlenmemiştir. ATH ile birlikte TPP eklenmesi önemli ölçüde alev yayılma oranını düşürmüştür. TPP eklenmesi ile de poliüretan malzemelerde alev geciktirme özelliğinin iyileştiği görülmüştür.

Tsuyumoto vd (2011) yaptıkları çalışmalarında 10 mm kalındığında sert poliüretan köpük malzemeye değişik yüzdelerdeki Amorphous Sodium Polyborate (SPB) solüsyonu (%134-690) ile vakum emdirme yöntemi ile uygulamalar yapmışlardır. Deney numunelerine konik kalorimetre, TGA, DSC ve SEM incelemelerinde bulunarak malzemelerin termal özelliklerinin değişimini araştırmışlardır. Konik kalorimetre testinde $<8\text{MJ/m}^2$ şartlarında 20 dakikaya kadar alev almayan bir yalıtım malzemesine ulaştıklarını belirtmişlerdir.

Zhang vd (2011) çalışmalarında çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) partiküllerini poliöl sistemde kütlece %0,2-0,5-1 oranlarında karıştırarak sert poliüretan köpük malzemelerin üretimleri 140x280x120 mm boyutlarında açık kaba dökülerek gerçekleştirilmektedir. İlave edilen katkılar, poliöl sistemde 1 saat, 2 saat ve 3 saat gibi farklı sürelerde karıştırılmış ve bunların da etkileri incelenmiştir. Artan karıştırma süreleri ile basma dayanımları ve elastisite modülleri artmaktadır. Ham ürüne göre mekanik özelliklerindeki artış, %0,5 katkı oranlı malzemedeki en fazla görülmektedir.

2.2.2.2. Esnek poliüretan köpük malzemeler

Yaygın olarak otomotiv, tren ve uçak koltuklarında kullanılan esnek poliüretan (PUE) köpük malzemeler, düşük yoğunluk, yüksek hava geçirgenliği ve açık hücre yapısı gibi özelliklerinden dolayı kolayca tutuşabilir ve yüksek yanma hızına sahiptir. PUE köpük malzemelere eklenen halojenli alev geciktiricilerin, yaydıkları zararlı emisyonlardan dolayı Avrupa'da gerçekleştirilen protokoller sonucunda kullanımı gün geçtikçe azaltılmaktadır. Bu kapsamda König vd (2008) yaygın olarak kullanılan ve halojen içermeyen melamin üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Melamin kullanımının artması ile PUE köpük malzemedeki ısı kapasitesinin arttığı belirlenmiştir.

Andersson vd (2008) kabaran bileşenler ile alev geciktirici sistemlerinin, PUE köpük malzemelerdeki etkilerini incelemişlerdir. Bu maddelerin birleşimi sonucu alev geciktirici özelliklerinin önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir. Isı açığa çıkma oranı düşmüş ve tutuşma zamanı uzamıştır. Saf haldeki malzeme ile kıyaslandığı zaman, katkılı PUE köpük malzemedeki sertlik iyileşmiş ve kopma esnemesi düşmüştür.

Bandarian vd (2011) yaptıkları çalışmada açık hücreli PUE köpüklerde kütlece %0,1 oranında, NH-, OH- ve COOH- gibi sırası ile farklı amid, hidroksil ve karboksil gruplarına sahip çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak bir kompozit yapı oluşturmuşlar ve bu kompozit yapının termal, morfolojik yapısı, mekanik ve akustik sönümlenme özelliklerini incelemişlerdir. Üretimler serbest yükselme ile gerçekleşmektedir. Yoğunluk olarak PUE köpükler $28 \pm 1,5 \text{ kg/m}^3$ civarlarındadır. COOH- hidroksil gruplu karbon nanotüp malzeme en yüksek basma dayanımına ve çekme dayanımına sahipken, ham malzeme en düşük basma ve çekme dayanımına sahip olmaktadır. Dolayısıyla ilave edilen karbon nanotüpler poliüretan malzemenin mekanik özelliklerini arttırmaktadır. Mekanik özellikleri iyileştirme açısından sıralanacak olursa en çok etkiyi COOH- ve ardından OH- ve NH- gruplu karbon nanotüpler sağlamaktadırlar. Termogravimetrik analizlerinden de ham ürüne göre TGA eğrilerinde kütle kaybı daha yüksek sıcaklıklarda başlamıştır. Buradan da nanotüp katkısının malzemenin termal stabilitesini arttırdığı görülmektedir. Akustik sönümlenme özelliği olarak da, ham ürüne göre nanotüp takviyesi ile sönümlenme özelliğinin arttığı görülmektedir. Akustik özelliklerinde ham ürüne göre mekanik ve termal özelliklerinde olduğu gibi en çok etkiyi COOH- gruplu nanotüp ardından OH- gruplu ve NH- gruplu nanotübün sağladığı görülmektedir.

Bashirzadeh ve Gharehbaghi (2010), çalışmalarında PUE 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 poliole 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 PUE köpük malzemedeki hiper dallanmış polimer (HBP) ilave ederek dinamik mekanik analiz ve ses sönümlenme 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 %2,5-5-7,5-10 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 malzemelerin şekil hafıza özelliklerini araştırmaktadırlar. Köpüğün yoğunluğu ve sıcaklığının, poliüretan malzemenin şeklini geri kazanımında etkisi yüksektir. Malzemeler yoğunluk olarak $25-75 \text{ kg/m}^3$ arasında üretilmektedirler. Poliüretan malzemelerin şeklini geri kazanma 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. Camısı geçiş sıcaklığı (T_g)'nin üzerindeki sıcaklıklarda malzemeler daha yavaş şekillerini geri kazanmaktadırlar.

Guo vd (2011) yaptıkları çalışmada termoplastik poliüretan malzemeye, sülfat anyonu olan dodesil sülfat (DS)'ı organik olarak modifiye edilmiş CoAl ile kaplanmış duble hidroksit (CoAl -LDH) ile sentezleyerek poliüretan matris içerisine sırası ile kütlece %0,5-1-2-5 oranlarında ilave ederek üretimlerini gerçekleştirmişlerdir. Ham ürüne göre sırası ile kütlece %0,5-1-2-5 oranlarında ilave edilen katkıları, poliüretan malzemelerin çekme dayanımlarını arttırmaktadır. Fakat, %5 katkılı ürün %2 katkılı ürüne göre kıyasla çekme dayanımını bir miktar düşürmekte, fakat ham ürüne göre arttırmaktadır. Elastisite modülleri de ham ürüne göre kıyasla, çekme dayanımlarına oranla artan katkı maddesi ile artmakta, fakat %2 katkılı malzeme %5 katkılı malzemeye göre daha fazla elastisite modülüne sahip olmaktadır. Termogravimetrik analizlerinde ham ürüne kıyasla artan katkı oranları ile malzeme daha düşük sıcaklıklarda bozunmakta, fakat kalan kütle miktarı artmaktadır.

King vd (2009) İngiltere'deki üç farklı PUE köpük üretici firmaları ile birlikte gerçekleştirilen, farklı formüllerle üretilen ve 10 yıldır muhafaza edilen PUE köpük malzemeler üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Her bir numune 6 aylık aralıklarla, alev

geciktirici miktarları dikkate alınarak gözlenmiştir. Özellikle iki adet klorlanmış fosfat ester alev geciktirici türü üzerinde çalışma yapılmıştır. Kullanılan bu alev geciktiriciler, trikloroizopropil fosfat (TCPP) ve tri (1,3-dikloro-2-propil) fosfattır (TDCP). Bunlardan hiçbiri yanma direncini kaybetme eğiliminde değildir.

König vd (2009) yaptıkları çalışmada, melaminin hem normal ortam şartlarında, hem de oksijen içeren ortam şartlarındaki davranışları üzerinde çalışma yapmışlardır. TGA/DSC deneyleri ile PU malzemenin adım adım bozunması hem atmosfer hem de oksijen ortamında kaydedilmiştir. Konik kalorimetre deney sonuçlarına göre, kapalı hücre yapısını oluşturmasından dolayı melamin çok iyi bir alev geciktirici özellik göstermiştir.

König ve Kroke (2011) çalışmalarında PUE köpük malzemeye patent korumalı Methyl-DOPO isimli yeni fosforlu alev geciktiriciyi değişik oranlarda (%5-7,5-10) ekleyerek numuneler üretmişlerdir. Numunelere TGA, konik kalorimetre ve FMVSS testlerini uygulamışlardır. Yeni geliştirilen kompozit malzemelerin alev geciktirme özelliklerinin çok daha iyileştiğini bildirmişlerdir.

Mello vd. (2009) çalışmalarında poliüretan matris içerisine takviye malzemesi olarak polietilen tereftalat (PET) fiberleri eklemektedirler. PET fiber takviyesi poliöle 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 PUE 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.

2.2.3. Termoplastik poliüretan malzemeler

Organik kil ve nanotüp karbon dolgu maddelerinin TPU ve poliamid-6 malzemelere ilavesi, Bourbigot vd (2010) tarafından incelenmiştir. Çalışma sonucunda nanokompozitlerin bilinen sıradan alev geciktiricilere oranla daha iyi alev geciktirme özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Koo vd (2010) TPU elastomer nanokompozit malzemelerin, farklı ısı akıllarındaki ısı yalıtım özellikleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. TPU elastomerler, farklı oranlarda montmorillonit nanokil ve karbon nanofiber (CNFs) kullanılarak üretilmiştir. Kütlece %10 CNFs ve kütlece %5 nanokil parçacıkları eklenerek üretilen TPU malzemelerde en iyi ısı performansına ulaşılmıştır.

Lin vd (2011) yaptıkları çalışmalarında, metal oksitler (MgO, Fe₂O₃, ZnO) ve Ammonium Polyphosphate (APP) karışımları ile sinerjik efekt oluşturmaya çalışarak TPU malzemeye uygun kabaran alev geciktirici elde etmeye çalışmışlardır. Numunelerine dikey UL-94, TGA, LOI, çekme deneyi ve SEM incelemelerinde bulunmuşlardır. %35 oranında kabaran alev geciktirici ve MgO karışımı katkıda mekanik özelliklerde düşüşle birlikte dikey UL-94 testinde V-0 derecesini geçtiklerini bildirmişlerdir.

Quan vd (2009) grafit nanotrombosit (GNP) maddesinin TPU'a ilavesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. GNP kullanılarak üretilen TPU'larda termal kararlılığın arttığı belirlenmiştir. Konik kalorimetre deney sonuçlarına göre GNP'lerin TPU'larda kabaran alev geciktirici görevinde bulunduğu ve ısı açığa çıkış oranını önemli ölçüde düşürdüğü görülmüştür.

Jiao vd (2009) saf polipropilen (PP), TPU ve karışımları, PP ile TPU karışımları üzerinde alev geciktirici çalışmaları yapmışlardır. Amonyum polifosfat (APP), pentaeritritol (PER) ve melamin siyanurat (MCA), rektorit kil (REC) kullanarak bu maddelerin malzemeye olan etkilerini UL94 yanma deney cihazı, konik kalorimetre, termogravimetrik analiz (TGA) cihazlarında belirlemişlerdir. Sonuçlara göre, %25 alev geciktirici içeren PP/TPU karışımı ağırlıkça sırası ile 40/40/20/3 APP/PER/MCA/REC kullanarak üretilen TPU malzeme en iyi alev geciktirici ve mekanik özellikler elde edilmiştir.

Bourbigot vd (2009) polihedraloligomerik silseskuioksan (POSS) kullanarak TPU üretmişler ve kütle kaybı kalorimetresinde çalışmalar yapılmıştır. Üretilen katkılı TPU malzemede saf TPU'ya göre ısı yayılım oranı tepe noktası büyük oranda düşmüştür. Bu durum kabaran yapılar ile sağlanmıştır. Kabaran yapılar malzeme üzerinde ısı ve kütle transferini sınırlayan bir tabaka oluşturur ve böylelikle ısı çıkış oranı düşer.

Bourbigot vd (2008) çalışmalarında polimer nanokompozit (organik kil, polihedraloligomerik silseskuioksan ve nanotüp karbon) içeren TPU maddelerin yanma reaksiyonlarını incelemiştir. Bu tip nano parçacıkların dağılımı ile alev geciktirme özelliği elde edilmiştir. Fakat katkılı malzemeler sınırlı oksijen indeksi (LOI - Limiting Oxygen Index) ve UL94 yanma deneylerinden olumlu sonuçlar elde edilememiştir.

Rama ve Rai (2010) yaptıkları çalışmalarında epoksi reçine içine değişik oranlarda termoplastik poliüretan elastomer (HTPU) (%1, %2, %3, 4, %5) ve uçucu kül (%30, %40, %50, %60) karıştırarak üstün mekanik özellikli kompozit malzemeler üretmişlerdir. Bu karışımlardan %1 katkılı olanı darbe dayanımı en yüksek olduğu için seçmişler ve bu karışıma artan oranlarda uçucu kül (%30, %40, %50, %60) eklemiştir. Ürettikleri HTPU katkılı kompozit malzemelere çekme, eğme, basma, izod darbe ve yoğunluk ölçümleri yaparak kendi aralarında değerlendirmişlerdir. Epoksi reçine içinde HTPU katkı oranı arttıkça çekme ve eğme dayanımlarında artış tespit etmişlerdir. Basma ve izod darbe deneylerinde %1 HTPU katkısında yaklaşık 2 katlık artış fakat artan HTPU oranlarında bu değerlerde düşme olduğunu göstermişlerdir. Sadece epoksi reçine ve uçucu kütle dolgu oranı %50 oranına kadar çekme dayanımının arttığını %60' da düşme gösterdiğini söylemişlerdir. %1 HTPU katkılı epoksi reçine katılan uçucu kül ile ürettikleri kompozitlerde de kullandıkları uçucu külü ayrı bir işlemde geçirerek kullanmışlar ve bunlarda da en yüksek çekme dayanımı artışının (%186,13) %40 uçucu kül katkılı malzemede olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca teorik ve ölçülmüş yoğunlukları kıyaslayarak malzemelerdeki boşluk miktarlarını hesaplamışlardır. Boşluk miktarı yüzdesindeki düşüklükten, uçucu kül ile matris arasındaki bağlanmanın iyi olduğu sonucunu çıkarmışlardır.

Soyama vd (2007) yapmış oldukları çalışmada polikarbonat malzeme içine boyutu 10 µm' den küçük uçucu kül partiküllerini %10-%50 oranları arasında eklemiştir. Yanma özellikleri ile TG, eğme dayanımları ve darbe dayanımlarında kıyaslamalar yapmışlardır. Ayrıca uçucu küllerin malzeme üretimi düşünüldüğünde enerji tüketim miktarının azaldığına dikkat çekmişlerdir. Deneyler sonucunda malzemenin alev geciktirme özelliğinin iyileştiğini,

%25 uçucu kül oranının %10 cam fiber katkılı malzemeye yakın özellikler gösterdiğini ancak katkı oranının artması ile mekanik özelliklerin düşüş gösterdiğini bildirmişlerdir.

Rama and Rai (2009) çalışmalarında Termoplastik poliüretan elastomer (HTPU) malzeme içine %1 oranında DGEBA-temelli epoksi reçine ve %30, %40, %50, %60 oranlarında uçucu kül ilave etmişler ve malzemenin basma ve izod darbe dayanımlarını kıyaslamışlardır. Ayrıca elektron mikroskobu ile incelemeler yapmışlardır. Deneyle sonuçunda en yüksek basma özelliklerinin %60 uçucu kül katkılı karışımda, en yüksek darbe dayanımının %40 uçucu kül katkılı karışımlarda bulunduğunu bildirmişlerdir.

Chow vd (2008) yaptıkları çalışmada poliüretan köpük içerisine değişik oranlarda uçucu kül katmışlardır. Bu numuneleri oda şartlarında bir yıl bekletmişler ve ticari olarak kullanılabilirliğini mekanik özellikler (çekme, sertlik), yoğunluk ve ağır metal oranlarına bakarak araştırmışlardır. Sonuçta bu karışımların kullanılabilirliğini ve en iyi karışımın %18 uçucu kül karışımında olduğunu açıklamışlardır. Ayrıca, elektron mikroskobu incelemeleri yapmışlardır.

Nath vd (2010) çalışmalarında polivinil alkol kompozit film malzemeye %5-25 oranlarında uçucu kül karıştırmıştır. Uçucu küller sade ve yüzeyi sodyum laurik sülfat ile kaplanmış olarak katılmıştır. Çalışma sonucunda, kaplanmış küllerin sonuçları kaplanmamışlara göre %33 daha yüksek çıkmıştır.

Deepthi vd (2010) yaptıkları çalışmalarında, yüksek yoğunluklu polietilene (HDPE) ucuz ve hafif olarak nitelediği uçucu küllerden elde ettiği küresel dolgu maddelerini eklemişlerdir. Bazı kimyasal süreçlerden geçirerek yüzeyleri kaplanan kürelerin daha iyi ara yüzey tutunumu sağladığını belirtmişlerdir. Yaptıkları termal (TGA, DSC) ve mekanik (çekme) deneyler sonucunda malzemedeki çekme dayanımında artmalar ile birlikte termal stabilitesinin de iyileştiği sonuçlarına varmışlardır.

Gu vd (2007) yaptıkları çalışmalarında epoksi reçine ve poliüretandan oluşan matris içine uçucu kül takviyesi yaparak kompozit malzemeler üretmişlerdir. %70 katkı oranına kadar ilave ettikleri kompozit malzemelere -40 ila 150°C aralığında DMA (dinamik mekanik analiz) ve TG (termogravimetrik) analizlerini uygulamışlardır. Yüksek frekanslı DMA denemelerinde %30-50 oranında katkı içeren kompozit malzemelerin daha iyi sönümlenme kabiliyeti gösterdiklerinden bahsetmişlerdir. Ayrıca kompozit malzemenin ısıl bozunma

sıcaklığının, katkı oranının artması ile yükseldiğini tespit etmişlerdir. Böylece malzemenin sıcakta çalışma performansının arttığından söz edilebilir.

Satapathy vd (2010) çalışmalarında atık polietilen (PE), geri dönüştürülmüş kauçuk ve uçucu külden kompozit termoplastik elastomer malzemeler üretmiştir. PE ve kauçuk oranını tespit etmek için %5' ten başlayarak %5'er arttırarak %70'e kadar oranlarda karışımlar hazırlamışlardır. Daha sonra bu karışımlardan %15 kauçuk katkılı olanın içerisine %10-60 oranlarında uçucu kül ilave ederek malzemeler üretmişlerdir. %50 uçucu kül ilaveli malzemelerin içine ayrıca %1, %3, %5 oranlarında Si-69 maddesi eklemiştir. Elde ettikleri numunelere çekme, eğme ve darbe deneyleri ile TGA ve DMA testlerini de yapmışlardır. Deneyler sonucunda %15 oranında kauçuk karışımına uçucu kül ilavesi ile mekanik ve termal dayanımların yükseldiği belirtilmiştir. Bu yükselmenin Si-69 katkısı kullanılması ile daha arttığı belirtilmiştir.

3. GEREÇLER VE YÖNTEMLER

Poliüretan malzemelerin üretiminde gerekli olan hammaddeler ilgili firmalardan temin edilerek üretimler yapılmıştır. Üretimde farklı katkı ve dolgu maddeleri eklenmiştir. Üretilen kompozit malzemelerin mekanik, yapısal, ısı ve yanma özelliklerindeki değişimler standartlara uygun boyutta numuneler kullanılarak 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; mekanik karıştırıcı ile poliüretan köpük malzeme üretimi, ikincisi ise laboratuvar ölçekli endüstriyel uygulamalarda kullanılan alçak basınçlı poliüretan köpük enjeksiyon makinesi ile poliüretan malzeme üretimidir. Termoplastik poliüretan malzeme üretimleri ise plastik enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılmıştır.

Poliüretan köpük malzemelerin özelliklerinin biri iyileşirken diğerinin kötüleşmesi olası olduğundan, kullanım yerine göre özelliklerinin belirlenmesi ve istenen ürünün ortaya çıkması için çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde, öncelikle malzeme üretiminde kullanılan yöntemler, daha sonra deney teknikleri ve son olarak da sayısal yöntem ile ilgili bilgiler verilmektedir.

Ticari firmalar genel olarak, ürettikleri poliüretan esaslı malzemelerin, tutuşma ve yanma ile ilgili mevcut standartları (UL94 ve/veya MVSS302) sağlayıp sağlamadığının deneylerini yapmaktadırlar. Fakat bu standart deneyler malzeme içinde zamana bağlı sıcaklık değişimi, ısı bozunma, ortaya çıkan zararlı gazlar ve yanma mekanizması hakkında bilgi verememektedir. Bu tezde, ticari firmaların kullandığı deneylere ek olarak, yanma esnasında meydana gelen zararlı gazları ve oranlarını tespit edebilen, daha gelişmiş bir yanma kontrol cihazı olan, konik kalorimetre deney cihazı da kullanılmıştır. Üretim yöntemlerinde bahsedilen, PU malzeme üretimi ile üretilen numunelerin de ısı ve mekanik analizleri yapılmıştır. Yapılan üretimin, ticari firma üretimlerine uygunluğu kontrol edildikten sonra UL94, MVSS302 ve konik kalorimetre deneyleri gerçekleştirilmiştir. Böylece, ticari firmalar

tarafından üretilen poliüretan esaslı malzemelerin ısı bozunma ve yanma davranışları detaylı olarak tespit edilmiştir.

Can ve mal kaybını en aza indirmek için sürekli olarak değişen ve katılan yeni yönetmelikler ve standartlar, ısı bozunma ve yanmaya daha dirençli yeni malzemelerin geliştirilmesi zorunluluğunu getirmektedir. Örneğin, halojenli alev geciktirici kullanılarak üretilen poliüretan esaslı bazı malzemeler, mevcut standartları (UL94 ve MVSS302) sağlamasına rağmen, ısı bozunma ve yanma esnasında ortaya çıkarttıkları zehirli gazlardan dolayı, kullanımına kısıtlama veya yasaklama getirilmektedir. Bu projede kullanılan UL94, MVSS302 ve konik kalorimetre deney cihazları standartlara uygun şekilde tasarlanarak yurtiçinde imatları yaptırılmıştır.

3.1. Üretimde Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemleri

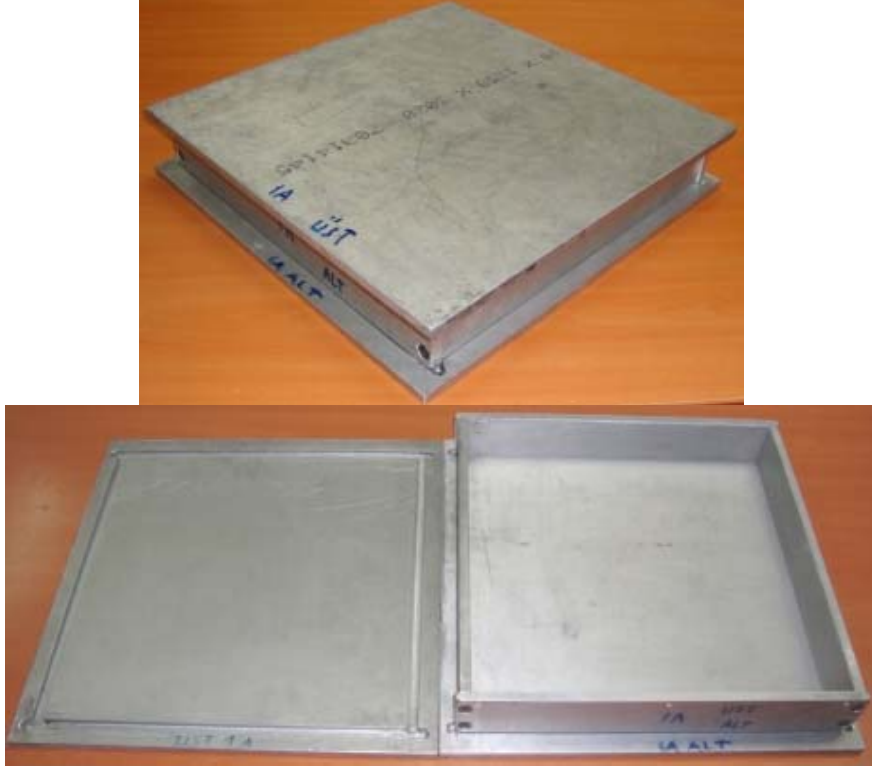
Sert (rijit), yarı sert (integral) ve esnek poliüretan köpük malzeme üretiminde kullanılan polioli ve izosiyanat hammaddeleri temin edilip polioli-izosiyanat karışımına farklı katkı ve dolgu maddeleri eklenerek üretimleri yapılmıştır. Poliüretan köpük malzeme üretiminde polioli ve izosiyanat karışım oranları sert, yarı sert ve esnek poliüretan köpük malzeme olmasına göre değişmektedir. Proje kapsamında köpük malzemelerde kullanılan izosiyanatın polioli oranı; sert poliüretan köpükte 118/100, yarı sert poliüretan köpükte 35/100 ve esnek poliüretan köpükte ise 65/100' dür.

Termoplastik poliüretan (TPU) malzeme üretimi granül malzemedan plastik enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılmıştır. TPU malzemelerin plastik enjeksiyon makinesi ile üretimi %5 polipropilen karışımı ile yapılabilmektedir. Ayrıca, TPU-PP karışımı içerisine katkı ve dolgu maddelerinin ilavesi için, kütlece %1-2 oranında silikon yağı kullanılmıştır. TPU üretiminde kullanılan kalıp, deney numuneleri için özel olarak imal ettirilmiştir.

3.1.1. Sert, yarı sert ve esnek poliüretan köpük malzeme üretimi

Katkı maddesi olarak düşünülen uygulamalarda polioli ve izosiyanat hammaddesinde bir eksiltme yapılmamıştır. Fakat dolgu maddesi olarak düşünülen uygulamalarda ise, ilave edilen maddenin kütlesi kadar hammadde miktarında azaltılma yapılmıştır.

Köpük poliüretan malzeme üretiminde kullanılan kalıplar, proje kapsamında AA5083 alüminyum alaşımından üretilmiştir. Şekil 3.1’de kalıpların üretilmiş son hali görülmektedir. Kalıplarda üretilen numune boyutları 350x350x50 mm’dir.

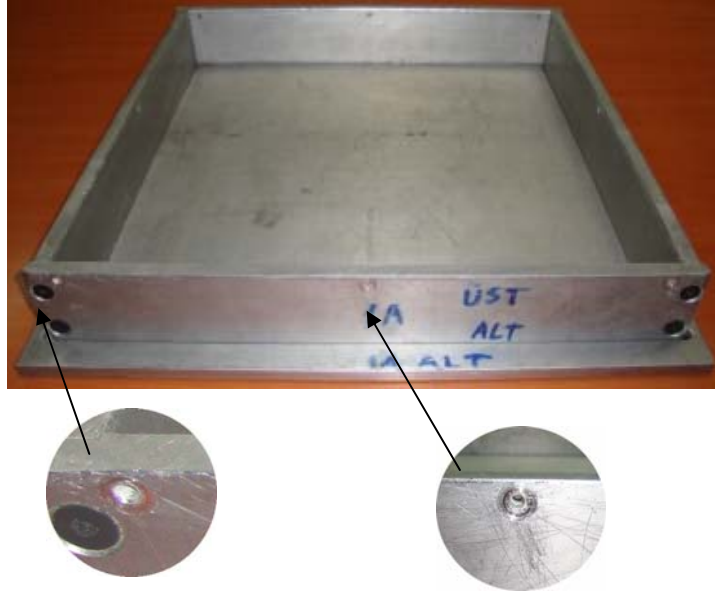


Şekil 3.1. AA5083 alüminyum alaşımından üretilmiş kalıp

Kalıp 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.

Kalıplarda yeterli gaz çıkışı sağlanmalıdır. Eğer gaz çıkışı yeterli olmaz ise üretimde hatalar, malzeme yüzeyinde boşluklar ve malzemede düzensizlikler oluşmaktadır. Bu yüzden kalıpların kenar çerçevelerinin üst yüzeyine yakın 3 mm çapında hava çıkış delikleri açılmıştır (Şekil 3.2).

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 3.3). Su, poliüretan malzemenin üretiminde düzensiz kabarmasına neden olmaktadır. Bu durum malzemenin yapısını bozabilmektedir.



Şekil 3.2. Kalıp hava çıkış delikleri



Şekil 3.3. Katkı ve dolgu maddelerinin fırında kurutulması

3.1.1.1. Mekanik karıştırıcı kullanılarak elde yapılan üretim

Poliüretan köpük malzemede kullanılması gereken poliüretan hammaddelerinin miktarları, üretilen malzemenin yoğunluğuna göre hesaplanmaktadır. Dolayısıyla yoğunluk, üretimde ilk parametre olmaktadır. Belirli oranlarda ilave edilen poliöl, izosiyanat, dolgu ve katkı maddeleri, hassas terazide tartılmalıdır. Mekanik karıştırıcı ile elde yapılan üretimde kullanılan ekipmanlar Şekil 3.4’te verilmektedir. Bunlar sırası ile; homojenizatör, mekanik karıştırıcı, hassas terazi, izosiyanat, poliöl ve katkı maddesidir.

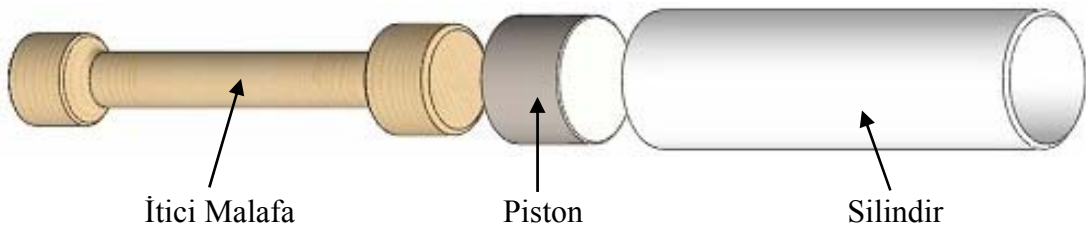


1. Homojenizatör, 2. Mekanik karıştırıcı, 3. Hassas terazi, 4. İzosiyanat, 5. Poliöl, 6. Katkı maddesi

Şekil 3.4. Mekanik karıştırıcı ile elde üretim yönteminde kullanılan ekipmanlar

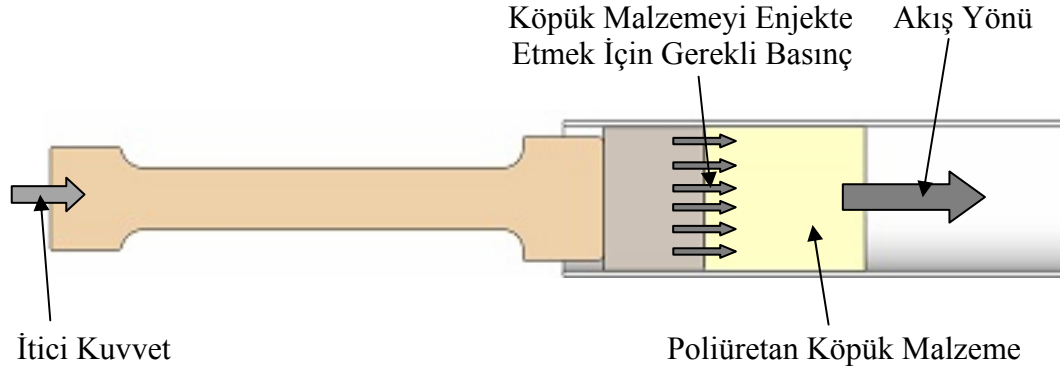
Sert, esnek ve yarı sert poliüretan köpüklerin hammaddeleri olan poliöl ve izosiyanat, normal şartlar altında sıvı haldedirler. Dolgu ve katkı maddeleri ise toz partikül halindedirler. Bu maddelerin, malzemenin mekanik ve termal özelliklerinin iyileşmesi, ham ürüne nispeten daha uygun bir malzeme üretimi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

Malzeme zayıtı azaltılıp, oranların ve istenen yoğunluğun elde edilmesi için piston silindir sistemi geliştirilmiştir. Piston-silindir sistemi Şekil 3.5'te verilmektedir. Bu sistemin kullanılmasındaki neden, karışımın tamamına yakınının kalıba enjekte edilebilirliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.5. Piston-silindir sisteminin şematik gösterimi

Sistem itici malafa, piston ve silindirden oluşmaktadır. Çalışma prensibi olarak itici malafa pistonu iter, piston poliüretan köpük malzemeyi silindir iç yüzeyinden sıvayarak kalıba enjekte eder (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Piston-silindir sisteminin çalışma prensibi

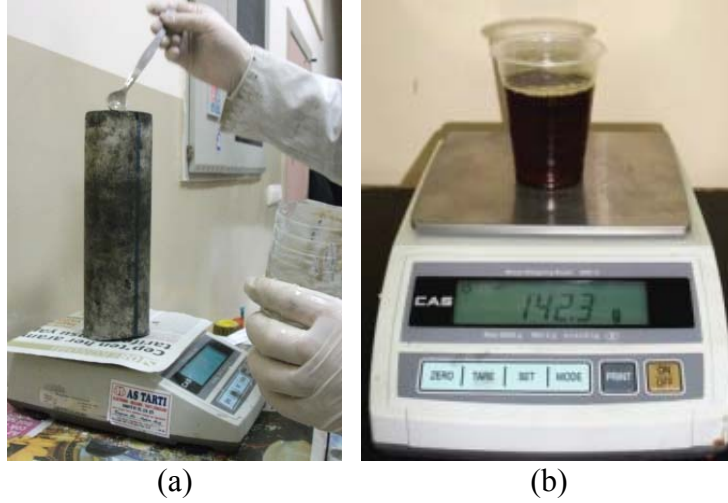
Piston malzemesi olarak yoğunluğu yüksek poliüretan köpük malzeme kullanılmıştır. Piston ile silindirin arasında sızdırmazlık ve kolay değiştirilebilirlik açısından pistonun yüzeyi ve dairesel kısmı alüminyum folyo ile kaplanmaktadır.

İtici malafa tahtadan imal edilmiştir. İtici malafanın iki görevi bulunmaktadır. Bunlardan birincisi poliüretan malzemeyi silindir içerisinden piston vasıtasıyla kalıba enjekte etmek ve ikincisi ise silindirin çözücü ile temizlenmesini sağlamaktır. Döküm işlemi sonrasında silindir itici malafa yardımıyla, çözücü sıvı ile birlikte temizlenmelidir. Silindir malzemesi ise PVC plastik borudan uyarlanmıştır. Dolgu veya katkı maddeleri poliöl sisteme ilave edilmektedir. Karışım içerisinde homojen dağılmasını sağlamak için poliöl sisteme eklenen bu maddeler homojenize edilmelidir. Bu işlem Şekil 3.7'deki gibi homojenizatör ile gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.7. Poliöl ile katkı maddesinin homojenize edilmesi

Homojenize edilmiş poliöl sistem, hassas terazi ile tartılır ve piston silindir sistemi içerisine boşaltılır (Şekil 3.8.a). Öncelikle gerekli poliöl miktarı ayarlanmalıdır. Daha sonra poliüretan karışımında kullanılması gereken izosiyanat miktarı Şekil 3.8.b'deki gibi tartılarak karışıma hazır hale getirilmelidir.



Şekil 3.8. PUR hammaddelerinin terazide tartılması (a) poliöl ve (b) izosiyanat

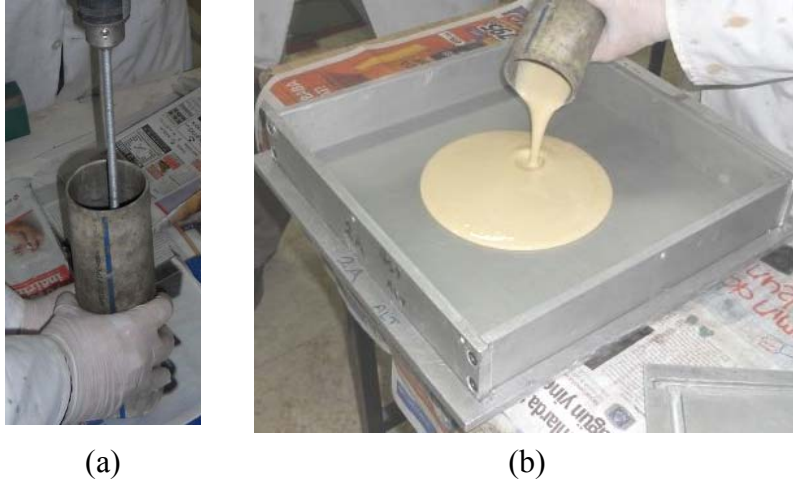
Kalıplar üretime başlamadan önce ısıtılmalı, pres altında 35~40 °C sıcaklıkta 30 dakika kadar bekletilmelidir. Daha sonra kalıp, döküm işleminden önce Şekil 3.9'daki gibi iç yüzeylerine fırça yardımıyla kalıp ayırıcı sürülerek hazırlanmalıdır.



Şekil 3.9. Kalıp iç yüzeylerine kalıp ayırıcı sürülmesi

Piston silindir sistemindeki poliöl ve katkı maddesi karışımı Şekil 3.10.a'daki gibi mekanik karıştırıcı altına yerleştirilir ve miktarı ayarlanan izosiyanat ilave edilir. Mekanik karıştırıcı ile 3000 min⁻¹ hız ile 15 s boyunca karıştırılır. Daha sonra piston-silindir sistemi yardımıyla

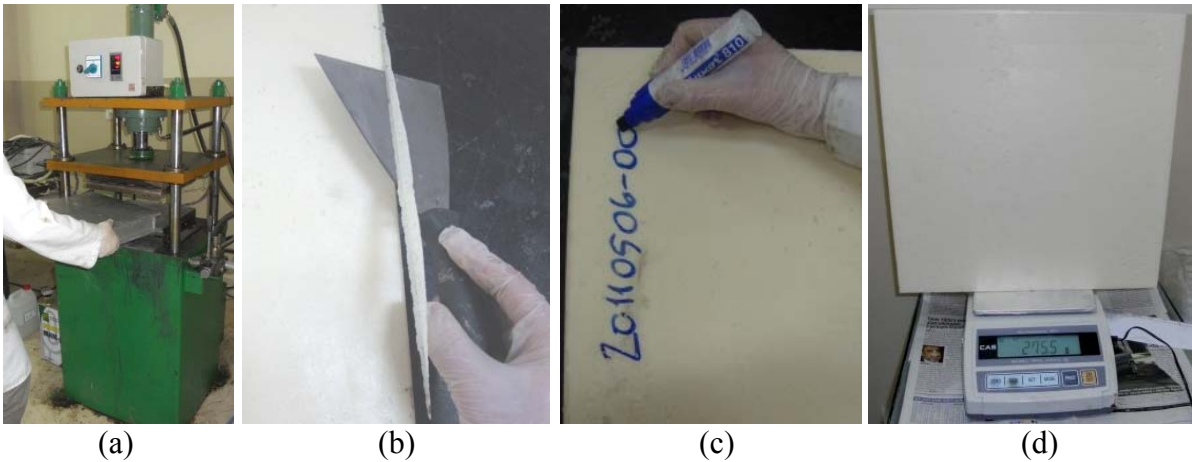
karışım, kalıp içerisine Şekil 3.10.b'deki gibi boşaltılır. Piston, karışımı silindir yüzeyinden sıvayarak kalıba enjekte eder.



Şekil 3.10. (a) Piston-silindir sisteminin mekanik karıştırıcı altına yerleştirilmesi ve (b) 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 3.11.a). Malzemede oluşan çapaklar yüzeylerden uzaklaştırılır (Şekil 3.11.b). Malzemenin üzerine üretim tarihi ve katkı veya dolgu malzemesinin oranını belirten kodu Şekil 3.11.c'deki gibi yazılır. Son olarak çıkan ürünün kütlesi tartılıp not edilir (Şekil 3.11.d). Yarı sert ve esnek poliüretan köpük malzemelerin üretim aşamaları da sert poliüretan köpük malzeme üretimi ile aynıdır.



Şekil 3.11. (a) Kalıbın presten alınması, (b) malzemeden çapakların alınması, (c) üretilen malzemenin kodunun yazılması ve (d) malzemenin tartılması

3.1.1.2. Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılan üretim

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, ortam şartlarında sıvı halde bulunan poliöl ve izosiyanatı, ayrıca poliöle eklenen katkı maddelerini, bünyesinde bulunan pompalar vasıtasıyla karıştırıcı mikserle gönderen ve mikserde bu kimyasal sıvıların karışımını gerçekleştiren makinedir. Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi; Cersan Makine A.Ş.'de (İstanbul) laboratuvar ölçekli özel olarak ürettirilmiştir (Şekil 3.12).

Makine üzerindeki elektronik yazılım vasıtasıyla pompa frekansı, döküm süresi, mikser hızı, mikser yıkama ve kurulama zamanı gibi tüm ayarlamalar yapılabilmektedir. 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.

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



Şekil 3.12. Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi

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 da hattı tam doldurmasına göre ayarlanmalıdır. Katkı veya dolgu maddesi konulmak istenirse, mekanik karıştırıcı ile üretimdeki gibi ilave edilmek istenen madde poliöl içerisinde eklenerek homojenizatör yardımıyla homojenize edilmelidir. Üretime, iki ayrı tank olan poliöl ve izosiyanat tanklarına kimyasalların ilavesi ile başlanır (Şekil 3.13).



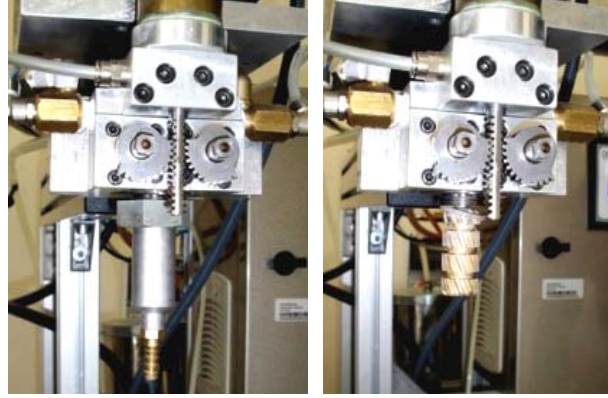
Şekil 3.13. Tanklara poliöl ve izosiyanat eklenmesi

Makinenin otomasyon kısmından poliöl ve izosiyanat pompalarının frekansları ve döküm süreleri ayarlanarak, gerekli poliöl ve izosiyanat miktarları ayarlanmaktadır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Poliöl ve izosiyanat pompa hızlarının ve döküm sürelerinin ayarlanması

Poliöl ve izosiyanat miktarlarının belirlenmesine, öncelikle izosiyanat pompası kapatılıp sadece poliöl alınarak başlanır. Dozajlama işlemi için Şekil 3.15'teki gibi karıştırıcı ucun dış haznesi açılıp, karıştırıcı uç sökülmelidir. İlk döküm yapılır. Böylelikle ayarlanan süre içerisinde alınan poliöl miktarı belirlenir. Buna göre bir dökümde alınması gereken poliöl miktarı hesap edilir. Ayarlanan süreye göre poliöl pompa hızı tekrar ayarlanır ve tekrar döküm yaparak tartılır ve gerekli poliöl miktarı belirlenir (Şekil 3.16). Ardından aynı işlem izosiyanat pompası için de yapılmalıdır.



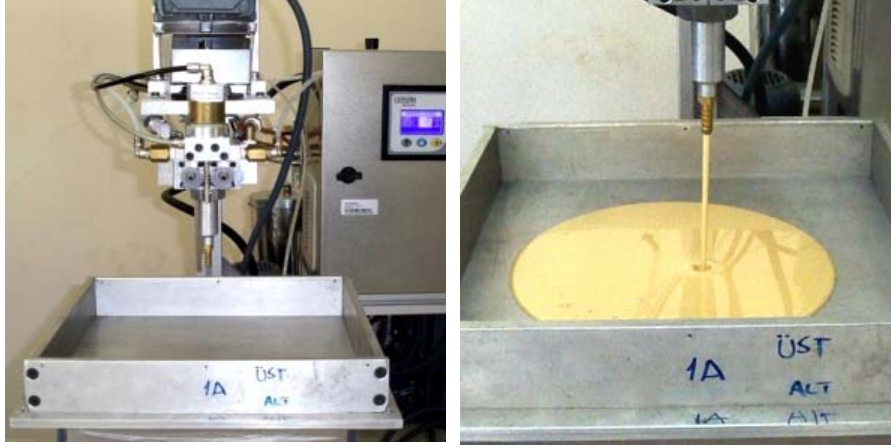
Şekil 3.15. Karıştırıcı kafa ucunun dış haznesinin ve karıştırıcı ucun sökülmesi



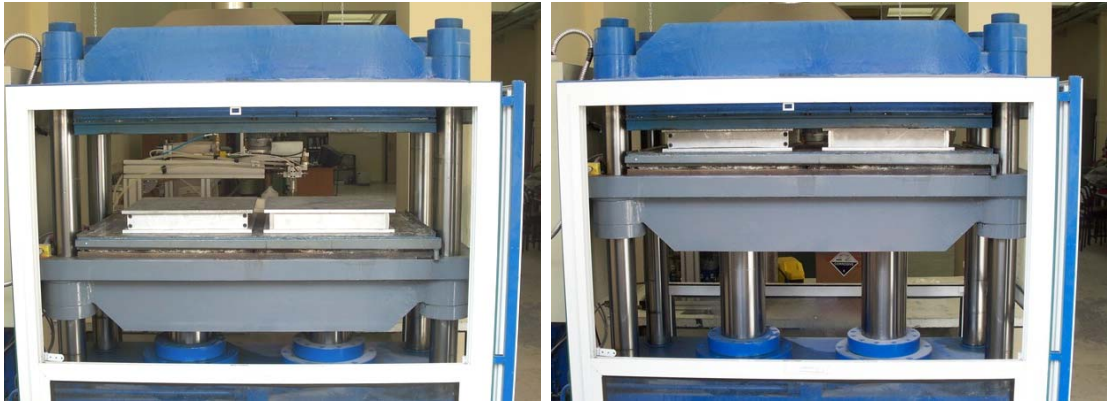
Şekil 3.16. Dozajlama işleminde döküm alıp tartılması (a) poliol ve (b) izosiyanat

Kalıplar ısıtılmalı pres altında döküm öncesinde 35~40 °C'de 30 dakika kadar ısıtılmalıdır. Isıtılan kalıplara kalıp ayırıcı sürülmelidir. Hazırlanan kalıp Şekil 3.17'de görüldüğü gibi karıştırıcı kafanın altına yerleştirilir ve karışım kalıbın içine dökülür. Kalıbın kapağı kapatılıp Şekil 3.18'deki gibi prese konulur. Karıştırıcı kafa propanol ve basınçlı hava ile temizlenmelidir. Her döküm sonrasında bu iki işlemde sırası ile önce propanol ile yıkanmalı, sonra basınçlı hava ile kurutulmalıdır.

Kalıbın kapağı kapatılıp prese yerleştirilir. Ardından mikser kısmı önce basınçlı propanol ile 3s kadar temizlenir, sonrasında 15 s kadar 6 bar basınçta basınçlı hava ile kurutulmalıdır. Kalıp 25 dakika presin altında bekletilip prestten alınır, daha sonra üretilen malzeme kalıptan çıkartılır. Mekanik karıştırıcı üretiminde olduğu gibi malzemenin üzerine kodu yazılıp tartılır ve üretim tamamlanır.



Şekil 3.17. Hazırlanan kalıbın karıştırıcı kafa altına yerleştirilmesi ve döküm işlemi



Şekil 3.18. Kalıpların pres altına yerleştirilmesi ve preste kalıpların sıkıştırılması

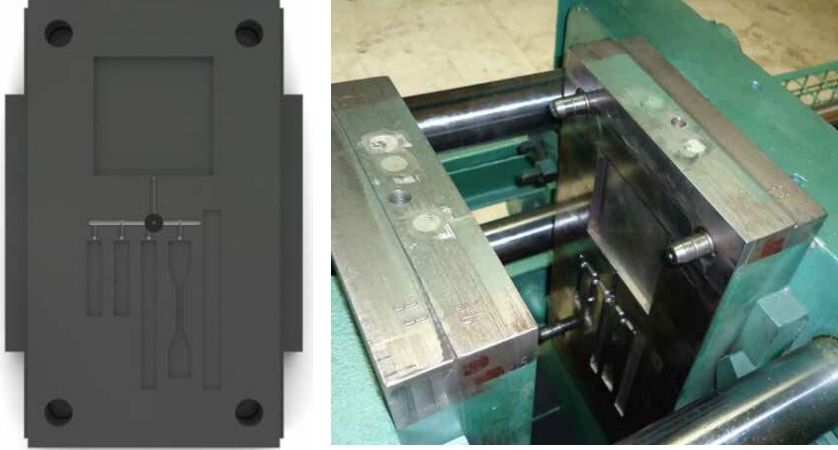
3.1.2. Termoplastik poliüretan (TPU) malzeme üretimi

Termoplastik poliüretan (TPU) üretimi için numune üretiminde kullanılmak üzere proje kapsamında plastik enjeksiyon makinesi (Şekil 3.19) ve gerekli numuneleri üretmekte kullanılacak plastik enjeksiyon kalıbı (Şekil 3.20) temin edilmiştir. Kullanılan plastik enjeksiyon makinesinin genel özellikleri Tablo 3.1’de verilmektedir. TPU deney numunelerinin enjeksiyon yolu ile imalatında kullanılan kalıp C45 malzemenen üretilmiştir.

TPU malzemelerin enjeksiyon yolu ile üretimi, diğer termoplastik malzemelere göre daha zor ve uğraştırıcı bir işlemdir. Granül (Şekil 3.21.a) halinde temin edilen hammaddeler bünyelerine nem çekmekte ve bu yüzden üretimden önce çok iyi kurutma gerektirmektedir. Aksi takdirde sağlıklı ve boşluksuz ürün elde etmek mümkün olmamaktadır. Bu yüzden, üretimde kullanılacak granüller ve ilave edilecek katkı ve dolgu maddeleri, yaklaşık 100 °C’de fırın içerisinde belli aralıklarla karıştırılarak kurulmuştur (Şekil 3.21.b).



Şekil 3.19. Plastik enjeksiyon makinesi



Şekil 3.20. Plastik enjeksiyon kalıbı

Tablo 3.1. Kullanılan enjeksiyon makinesinin özellikleri

Özellikler	Makinenin özellikleri
Tipi	Yatay tip
Enjeksiyon sisteminin cinsi	Vidalı
Gramajı ve baskı kapasitesi	150 g
Kolonlar Arası Mesafe	300 mm
Yaklaşık ağırlığı	1000~1200 kg
Kalıp kapama gücü	75,5 ton



Şekil 3.21. (a) Termoplastik poliüretan (TPU) elastomer granül ve (b) termoplastik poliüretan elastomerlerin fırında kurutulması

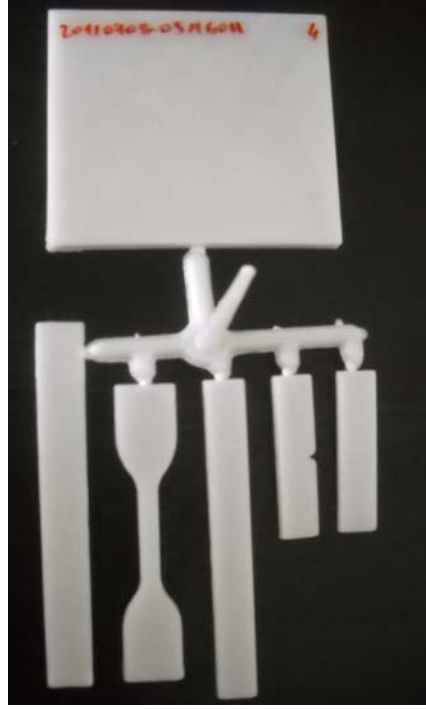
Termoplastik poliüretan (TPU) malzemeye, kütlece %5 oranında polipropilen (PP) ve %1-2 oranlarında silikon yağı eklenerek ilk karıştırma işlemi yapılır (Şekil 3.22). Daha sonra bu karışıma fırında belli süre bekletilmiş olan toz halinde katkı ve dolgu maddeleri kütlece belirli oranlarda (%5, %10 vb.) eklenerek ikinci bir karıştırma işlemi uygulanır. Karıştırma işlemi mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılmaktadır. Mekanik karıştırıcıyla karıştırma işlemi $160-170 \text{ min}^{-1}$ hızda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.22. TPU ve PP karışımına silikon yağı ilavesi ve doğu maddesinin karıştırılması

Hazırlanan homojen karışım plastik enjeksiyon makinesinin besleme hunisine boşaltılır. Numuneler basılırken kalıp içerisine basılacak malzeme miktarı kademe kademe artırılarak kalıbı tam dolduracak miktar ayarlanmalıdır. Enjeksiyon işlemi için makine yaklaşık yarım saat önce çalıştırılarak ısıtıcılar aktif hale getirilmelidir.

Enjeksiyon makinesinin kovan kısmında ergitilmiş olan homojen karışım kalıba basmaya hazır hale gelmiştir. Son olarak da kovanın uç kısmında bulunan enjektör, ergitilmiş karışımı kalıba doğru basar. Hazırlanan termoplastik karışım kalıptan çıkartılarak soğumaya bırakılır. Şekil 3.23'te kalıptan çıkartılan deney numunesi görülmektedir.



Şekil 3.23. Plastik enjeksiyon kalıbından çıkartılmış deney numunesi

Daha sonra, enjeksiyon makinesinin kovanını temizlemek gerekmektedir. Farklı türdeki karışımlarda diğer malzemelerimizin birbirine karışmasını önlemek ve kovan kısmının temiz kalmasını sağlamak için, bu işlem uygulanmaktadır. Bu işlem, polietilen (PE) ile bir miktar TPU malzeme basımı yapılarak gerçekleştirilir.

3.2. Şartlandırma

Üretilen malzemeler üretiminden sonra herhangi bir işlem için en az 24 saat normal şartlar altında şartlandırıcıda bekletilmelidir. Ayrıca, deneylerden önce numuneler gerekli sıcaklık ve bağıl nemde belirlenen sürede şartlandırılması Nüve TK 252 şartlandırma ünitesinde gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.24).

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



Şekil 3.24. Şartlandırıcı ünitesi ve üretilen malzemelerin şartlandırıcıya yerleştirilmesi

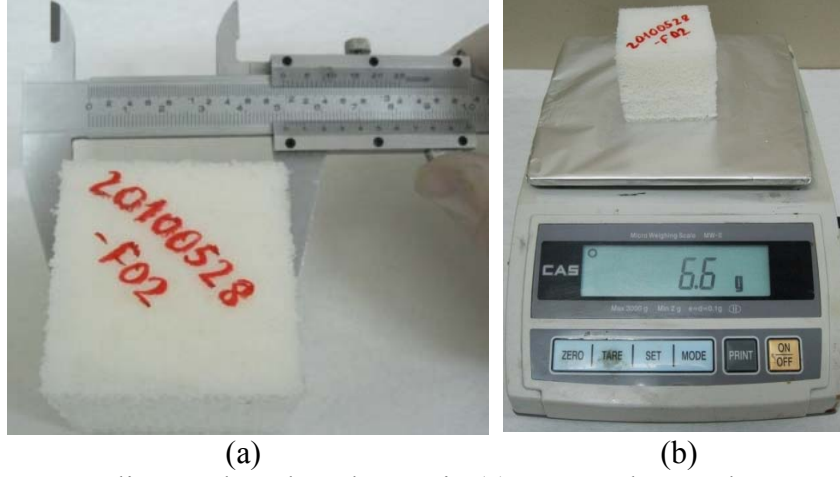
3.3. Yapısal, Mekanik, Termal ve Yanma Deneyleri

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

3.3.1. Yoğunluk tespiti

Yoğunluk, poliüretan malzemenin neredeyse tüm özelliklerini olumlu veya olumsuz olarak etkilemektedir. Sert poliüretan köpük malzeme de 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 sert poliüretan köpük malzeme için basma numunesinin kumpas ile boyutlarının tespiti (Şekil 3.25.a) ve hassas terazi ile 0,1 g hassasiyetinde tartılması (Şekil 3.25.b) verilmektedir. Her bir deney öncesinde numune boyutları ölçülüp hacimleri hesaplanır ve numuneler ayrı ayrı tartılıp her biri için yoğunluk tespiti yapılır.



Şekil 3.25. Sert poliüretan köpük malzemenin (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)

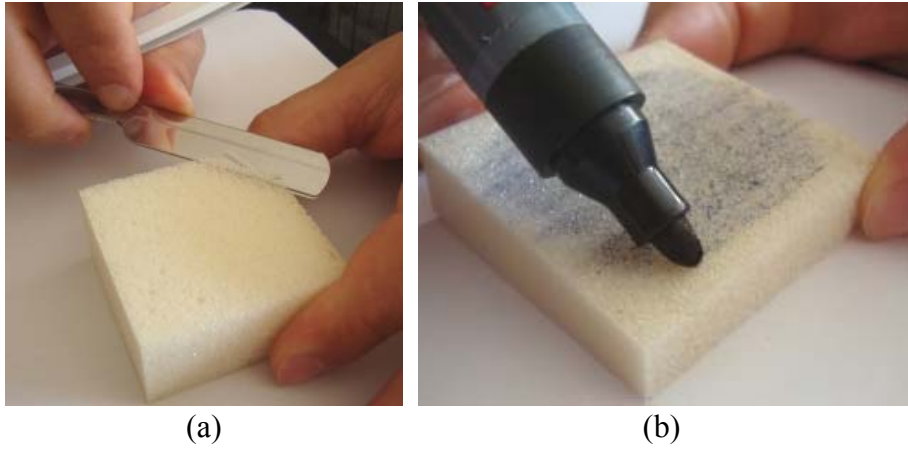
m : kütle (kg)

V : hacim (mm³)

3.3.2. Hücre yapısı

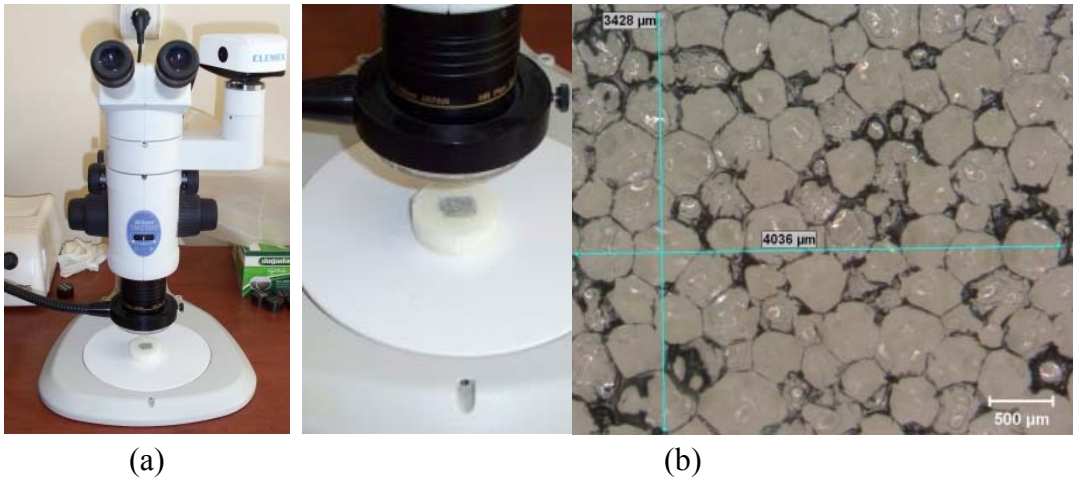
Poliüretan malzemelerde hücre boyutu tespiti, mekanik ve termal özelliklerin değişiminin yorumunu yapabilmek için gereklidir. Kalıp içerisinde döküm yerine göre yönelmeler ve hücrelerde uzamalar görülmektedir.

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 3.26.a). Kesilen yüzey hücre yapısını bozmayacak şekilde tahta kalemi ile boyanır (Şekil 3.26.b).



Şekil 3.26. PUR malzemenin yüzeyinin (a) kesimi ve (b) boyanması

Yüzeyi boyanan numunenin hücre yapısı Nikon marka SMZ1500 model mikroskop ile incelenmiştir (Şekil 3.27.a). Mikroskopta 20x büyütme yapıp görüntü bilgisayar ortamına aktarılır. Aktarılan görüntüde iki yönde rastgele iki adet referans çizgisi çekilir (Şekil 3.27.b).



Şekil 3.27. (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 giriş uzunluğu (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:

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

burada;

d_{ort} : ortalama hücre boyutu (μm)

d_1 : birinci hesaplanan hücre boyutu (μm)

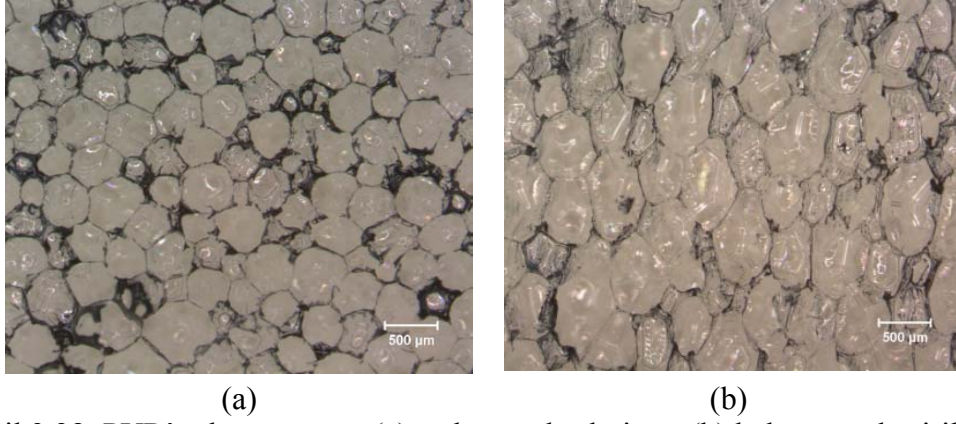
d_2 : ikinci hesaplanan hücre boyutu (μm)

d_3 : üçüncü hesaplanan hücre boyutu (μm)

Şekil 3.28’de bardakta serbest yükselme ile üretilmiş ürün ve kalıp içerisinde genişletilmiş ürünün hücre yapısı verilmektedir. Döküm esnasında karışımın 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.



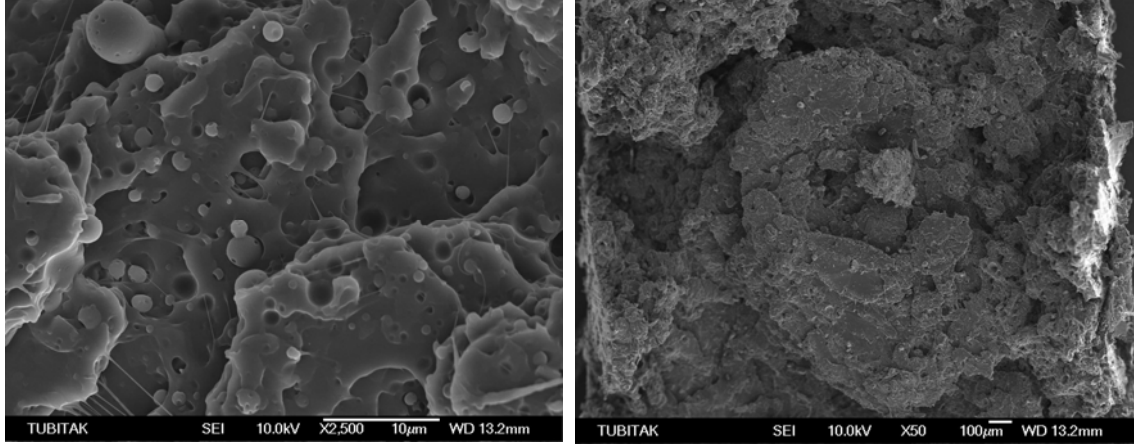
Şekil 3.28. PUR'ın hücre yapısı (a) serbest yükselmiş ve (b) kalıpta genişletilmiş

3.3.3. Morfolojik yapılarının incelenmesi

Poliüretan köpük malzemelerinin ve termoplastik poliüretan malzemelerin morfolojik yapıları, SEM cihazı ile görüntülenmiştir. SEM incelemeleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsünde, JEOL marka JSM-6335F model cihazda (Şekil 3.29) yapılmıştır. Numuneler incelemeye önce altın kaplama yapılarak, 10kV hızlandırma gerilimi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.30'da %5 APP içeren TPU-PP karışımının morfolojik yapısı görülmektedir.



Şekil 3.29. SEM cihazı



Şekil 3.30. %5 APP içeren TPU-PP karışımı

3.3.4. 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 3.31’de gösterilen bilgisayar kontrollü, Instron marka, 8801 model üniversal çekme deney cihazında yapılmıştır.

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.



Şekil 3.31. Instron 8801 üniversal çekme deney cihazı

TS EN 13165/Mart 2004 standardına göre basma dayanımına göre kabul edilebilir seviyeler Tablo 3.1’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 değerlerini vermektedir.

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 deneye tabi tutulup, ortalamaları alınmalıdır. Numuneler 50x50x50 mm ebatlarında Şekil 3.32'deki gibi şerit testerede kesilmektedir.



Şekil 3.32. Basma numunelerinin testerede kesilip hazırlanması

Bu deney için, proje kapsamında üniversal çekme deney makinasında kullanılmak üzere özel basma çeneleri imal ettirilmiştir. Tutma plakası üst tablaya şekildeki gibi merkezlenip, üç adet silindirik başlı cıvata ile tespit edilmiştir. Çeneler E295 genel yapı çeliğinden imal ettirilmiş, daha sonra yüzeylerine galvanizleme işlemi yaptırılmıştır (Şekil 3.33).



Şekil 3.33. 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 : kesit alanı (mm²)

a : genişlik (mm)

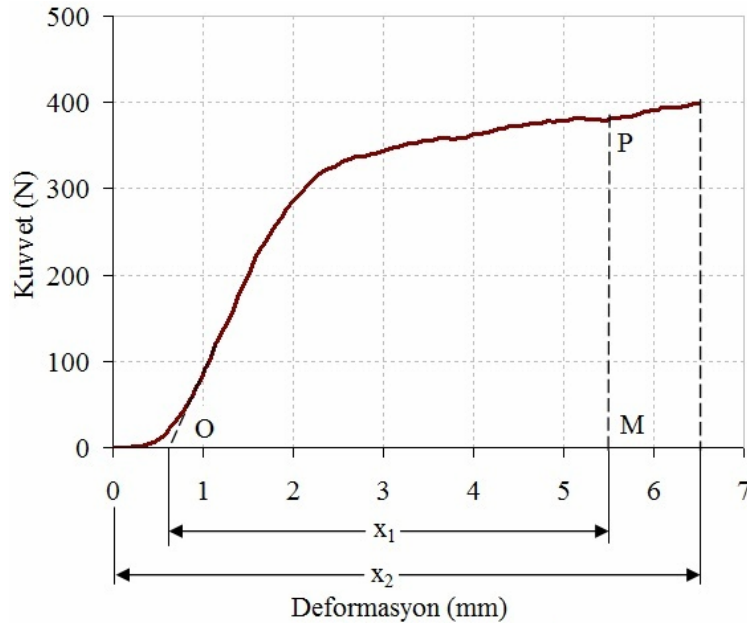
b : derinlik (mm)

Numune, basma çeneleri arasına konmadan önce bilgisayardan ön yük sıfırlanmalıdır. Çenelerin numune 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 çeneleri arasına yerleştirilmesi Şekil 3.34'te gösterilmektedir. Numuneler basma çenelerinin merkezine gelecek şekilde yerleştirilir. 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 3.35). Eğer M noktasından önce akma noktası verirse, L noktasındaki kuvvet değeri alınır (Şekil 3.36).



Şekil 3.34. Basma çenelerine numune yerleştirilmesi



x_1 : %10 Deformasyon x_2 : %13 Deformasyon

Şekil 3.35. %10 deformasyondan önce akma göstermeyen PUR malzemenin kuvvet-deformasyon grafiği

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

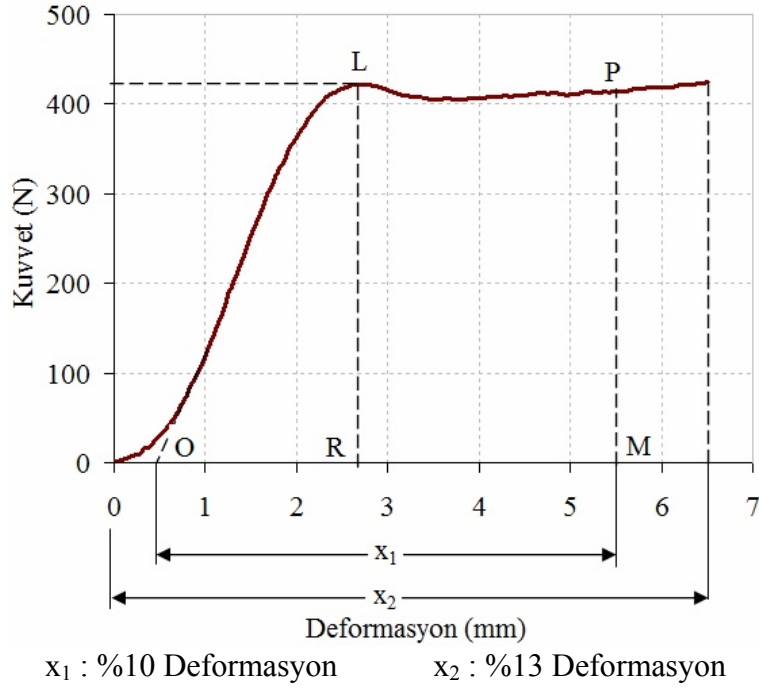
$$\sigma_b = F_b / A \quad (3.9)$$

burada;

σ_b : basma dayanımı (kPa)

F_b : P veya L noktasındaki kuvvet değeri (kN)

A : numunede basma yüzeyine paralel yüzey alanı (mm²)



Şekil 3.36. %10 deformasyondan önce akma gösteren PUR malzemenin kuvvet-deformasyon grafiği

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:

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

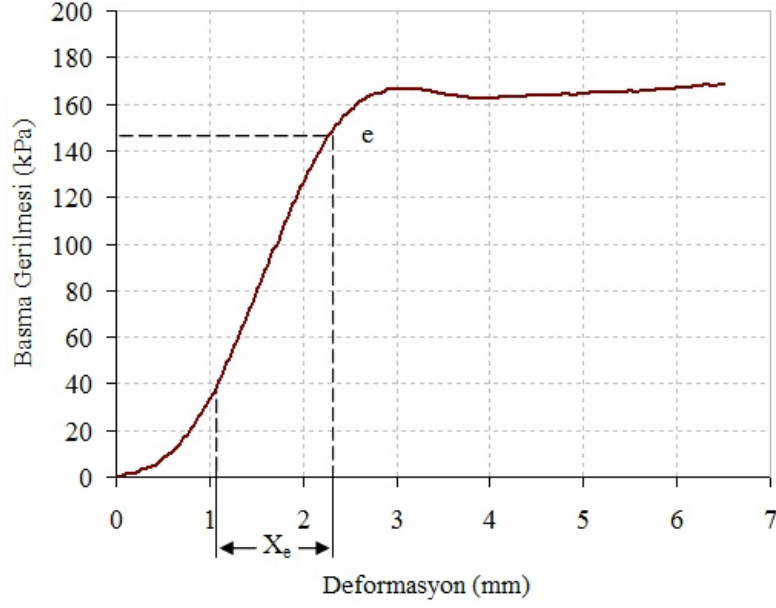
burada;

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 grafiği Şekil 3.37’de verilmektedir.



Şekil 3.37. Basma gerilmesi-deformasyon miktarı grafiğinde linear 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)

3.3.5. Çekme deneyi ve mekanik özelliklerin tespiti

Çekme deneyi, malzemeye çekme kuvveti uygulandığında görülen etkileri ortaya çıkarmak için yapılmaktadır. Bu deney ile çekme gerilmesi, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri ölçülmüştür. Çekme deneyleri 10 kN yük kapasiteli Tinius Olsen H10KT model çekme deney cihazında yapılmıştır (Şekil 3.38).

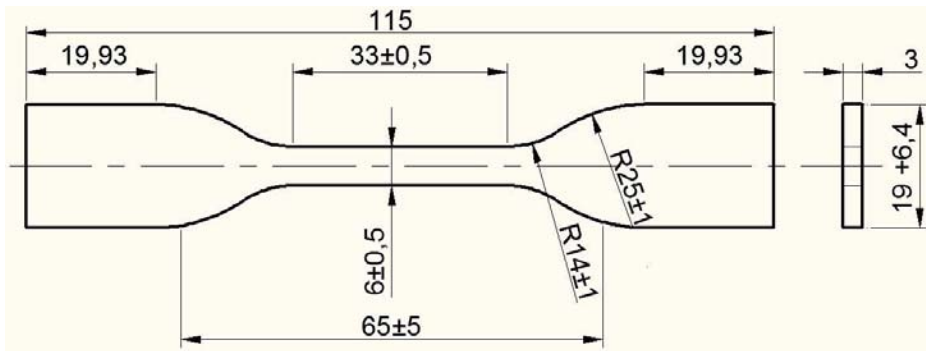


Şekil 3.38. Tinius Olsen H10KT çekme deney cihazı

3.3.5.1. Termoplastik poliüretan malzemeler için çekme deneyi

Termoplastik poliüretan (TPU) malzemelerin çekme deneyleri, genel plastik malzemeler için çekme deneylerini tanımlayan ASTM D 638 standardı ve elastomer malzemelerin çekme deneylerini tanımlayan ASTM D 412 standardına uygun olarak yapılmıştır. İki standardın da ortak kullandıkları numune tipi seçilerek, plastik enjeksiyon kalıbı hazırlanmış ve önceki bölümlerde belirtildiği şekilde numuneler üretilmiştir.

Şekil 3.39'da belirtildiği ölçülerde hazırlanan numune, kalınlığı 3 mm olarak üretilmiştir. Kalıp tasarlanırken malzemenin kalıba dolduğu kısım standartta belirtildiği şekilde, yani malzeme dolumunun çekme kuvveti uygulama yönünde olmasına dikkat edilmiştir. Her üretimden en az üç adet numune deneye tabi tutulması gerekmektedir.



Şekil 3.39. TPU çekme deney numunesi ölçüleri (ASTM D 638, ASTM D 412)

Deneylerde çekme hızı 500 mm/min olarak yapılmıştır. Deney yapılırken uzama ve kuvvet değerleri otomatik olarak kaydedilmiştir. Deney sonucunda çekme dayanımı, maksimum kuvveti ilk kesit alanına bölünerek hesaplanmıştır. Bununla birlikte %100, %200 ve %300 uzamalarda gerilme değerleri ve kopma uzaması değerleri belirlenmiştir.

$$\sigma_{\phi} = F_{\phi} / A_0 \quad (3.12)$$

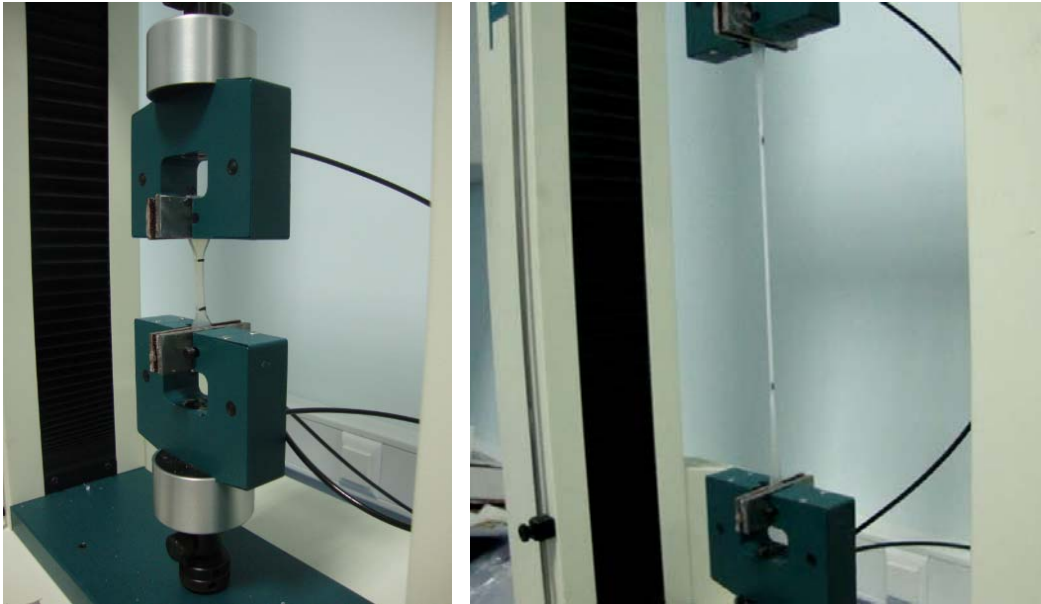
burada;

σ_{ϕ} : çekme dayanımı (MPa)

F_{ϕ} : kuvvet deformasyon diyagramında ulaşılan maksimum kuvvet değeri (N)

A_0 : numunenin ilk kesit alanı (mm²)

Şekil 3.40'ta TPU çekme numunesinin çenelere tutturulması ve çekilirken kopmadan önceki son görüntüsü görülmektedir.

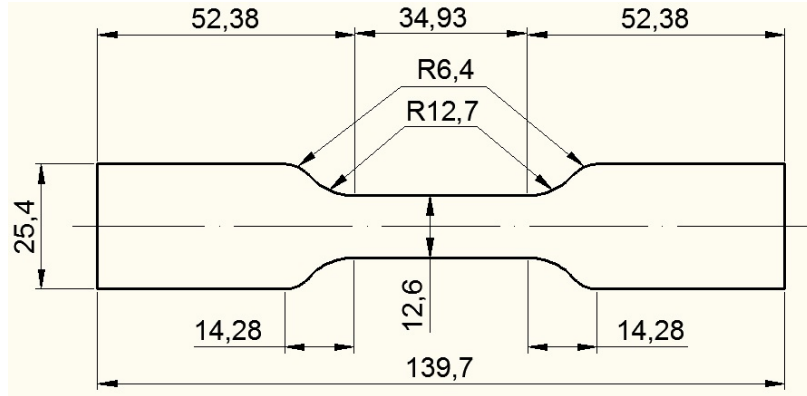


Şekil 3.40. Çekme deney cihazına TPU numunenin tutturulması ve kopmadan önceki son görüntüsü

3.3.5.2. Esnek ve yarı esnek poliüretan köpük malzemeler için çekme deneyi

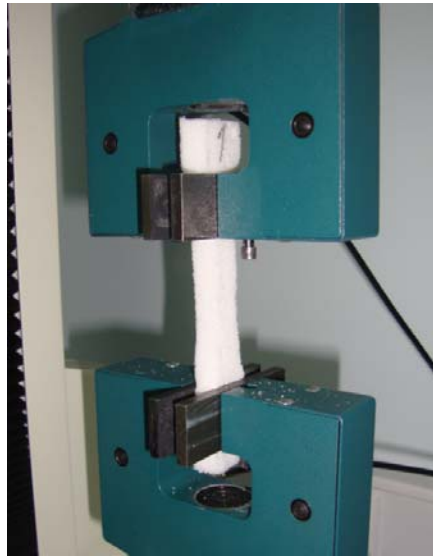
Esnek poliüretan köpük malzemelerin çekme deneylerinde, ASTM D 3574 standardına göre deney detayları belirlenmiştir. Şekil 3.41'de belirtilen ölçülerde 12,5±1,5 mm kalınlıkta olan malzemeden numuneler kesilmiştir. Köpüğün yükselme yönünün, kalınlık yönünde olması

sağlanmıştır. Numuneler alt ve üst yüzeyleri birbirine paralel olarak ve kabuklu yüzeylerden temizlenerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.41. Esnek ve yarı esnek poliüretan köpük çekme deney numunesi ölçüleri (ASTM D 3574)

Deneylerde çekme hızı 500 mm/min olarak yapılmıştır. Deney esnasında kuvvet ve uzama değerleri kaydedilerek maksimum uzama ve gerilme değerleri hesap edilmiştir. Her bir üretimden en az üç adet deney yapılması gerekmektedir. Şekil 3.42’de esnek poliüretan köpük çekme numunesinin çenelere tutturulması görülmektedir.



Şekil 3.42. Esnek poliüretan köpük çekme deney numunesinin çenelere tutturulması

Deney sonucunda çekme dayanımı, maksimum kuvveti ilk kesit alanına bölünerek aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\sigma_{\phi} = F_{\phi} / A_0 \quad (3.13)$$

burada;

σ_{ϕ} : çekme dayanımı (MPa)

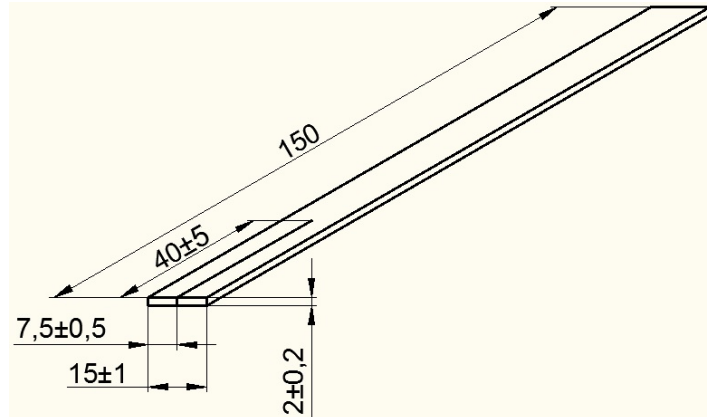
$F_{\check{c}}$: kuvvet deformasyon diyagramında ulaşılan maksimum kuvvet değeri (N)
 A_0 : numunenin ilk kesit alanı (mm^2)

3.3.6. Yırtılma dayanımı deneyi

Bu deney, plastik malzemelerin yırtılma dayanımının tespiti için yapılmaktadır. Çekme deneylerinde olduğu gibi, bu deney de Tinius Olsen H10KT model çekme deney cihazında yapılmaktadır.

3.3.6.1. Termoplastik poliüretan malzemeler için yırtılma deneyi

Termoplastik poliüretan (TPU) malzemelerin yırtılma deneyleri, termoplastik elastomerlerin ve kauçukların yırtılma deneylerini tarif eden ASTM D 624 standardına göre yapılmıştır. Bu standartta bulunan Tip T (Trouser) numune seçilmektedir. Deney numuneleri, Şekil 3.43'te görüldüğü ölçülerde plastik enjeksiyon makinesi ile kalıba enjekte edilerek 2 mm kalınlıkta hazırlanmıştır.



Şekil 3.43. Termoplastik poliüretan yırtılma deney numunesi ölçüleri (ASTM D 3574)

Deneylerde çekme hızı 50 mm/min olarak ayarlanmaktadır. Şekil 3.44.a'da görüldüğü gibi bir tarafından keskin bir kesici ile 40 mm boyunda kesilerek numune deneye hazırlanır ve çenelere Şekil 3.44.b'deki gibi bağlanır. Her üretim için üç adet numune deneye tabi tutularak ortalamaları alınmaktadır. Deneyler sonucunda kuvvet deformasyon diyagramında, yırtılma esnasında oluşan pik değerlerinin medyanı alınarak aşağıda belirtildiği gibi yırtılma dayanımı hesap edilmektedir.

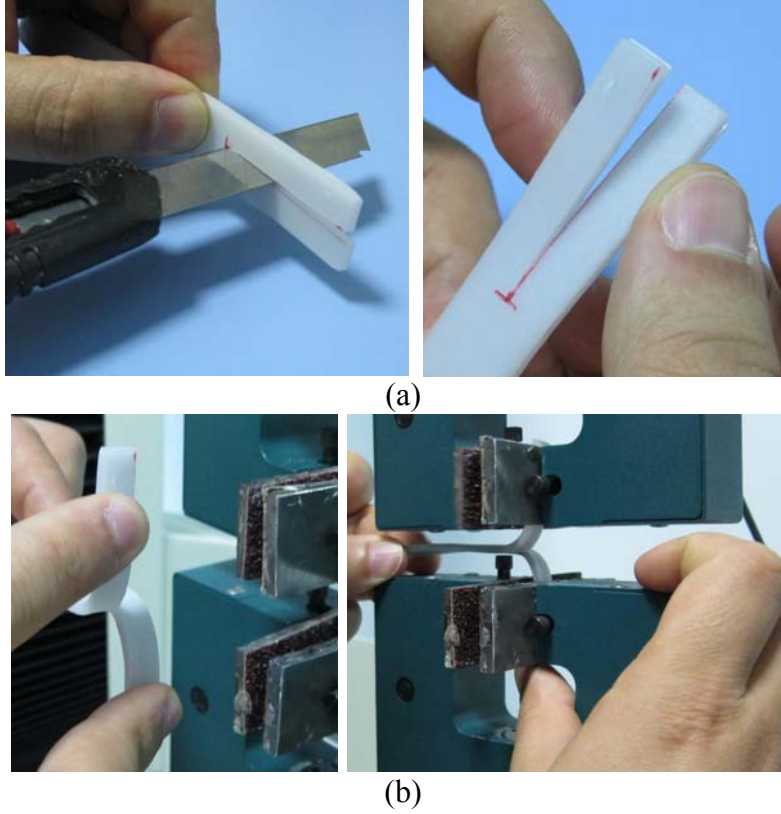
$$K_y = F_{\check{c}} / T \quad (3.14)$$

burada;

K_y : yırtılma direnci (N/m)

$F_ç$: kuvvet deformasyon diyagramında ulaşılan maksimum kuvvet değeri (N)

T : numunenin kalınlığı (m)



Şekil 3.44. Termoplastik poliüretan (a) numunenin kesilerek hazırlanması ve (b) çenelere yerleştirilmesi

3.3.6.2. Esnek ve integral poliüretan köpük malzemeler için yırtılma deneyi

Esnek poliüretan köpük malzemelerin yırtılma deneylerinde, ASTM D 3574 standardına göre deney detayları belirlenmiştir. Deney yapılacak numune Şekil 3.45'te görüldüğü ölçülerde yapı hatalarından ve deri bulunan yüzeylerden temiz olarak alınmıştır. Şekilde görüldüğü gibi bir tarafından keskin bir kesici ile 40 mm derinliğinde kesilmiştir. Deney uygulanırken numuneler çeneler arasına dikkatli bir şekilde bağlandıktan sonra 500 mm/min hızda çekilmişlerdir (Şekil 3.46). Numuneler en az 50 mm yırtıldıktan sonra veya tamamen ayrılana kadar çekilmiştir. En yüksek kuvvet tespit edilerek aşağıda belirtildiği gibi yırtılma dayanımı hesap edilmiştir. Her bir üretim için üç adet numune deneye tabi tutularak ortalaması alınmaktadır.

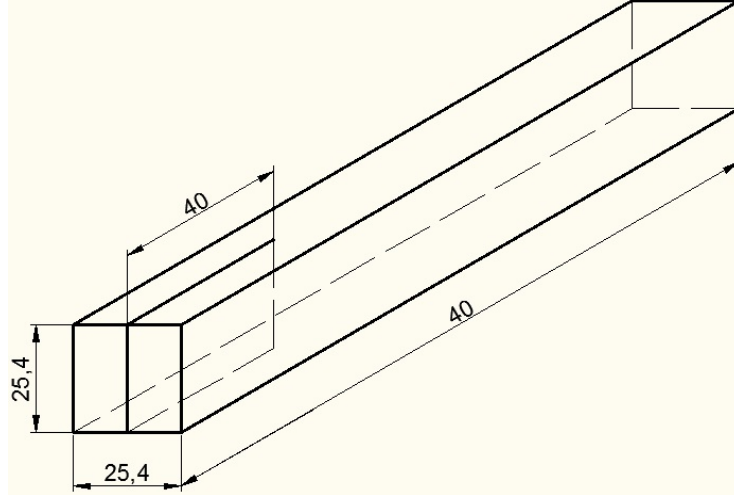
$$K_y = F_ç / T \quad (3.15)$$

burada;

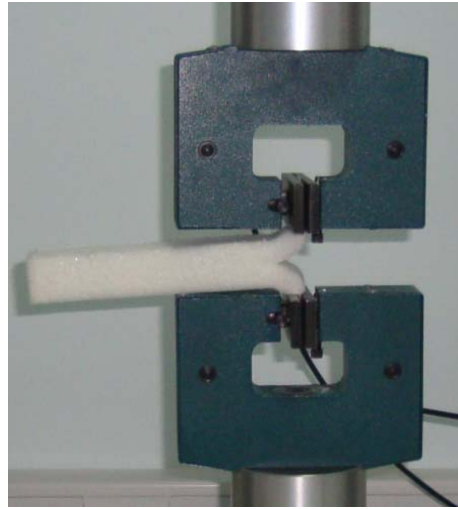
K_y : yırtılma direnci (N/m)

$F_ç$: kuvvet deformasyon diyagramında ulaşılan maksimum kuvvet değeri (N)

T : numunenin kalınlığı (m)



Şekil 3.45. Esnek ve yarı esnek poliüretan köpük yırtılma deney numunesi ölçüleri (ASTM D 3574)



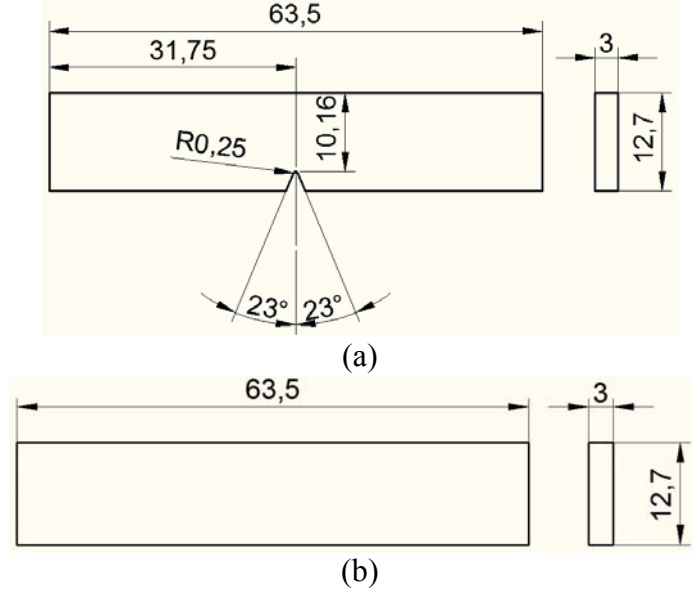
Şekil 3.46. Esnek poliüretan köpük yırtılma deney numunesinin çekme çenelerine tutturulması

3.3.7. Darbe deneyi

Plastik malzemelerin ani yüklemelere karşı davranışlarının ortaya konulması ve bu darbenin ne kadarının sönmülenebildiğinin belirlenmesi önemli bir konudur. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda ve normal şartlar altında termoplastik malzemelere Izod darbe deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında, ağırlık düşürmeli darbe deneyi de gerçekleştirilmektedir.

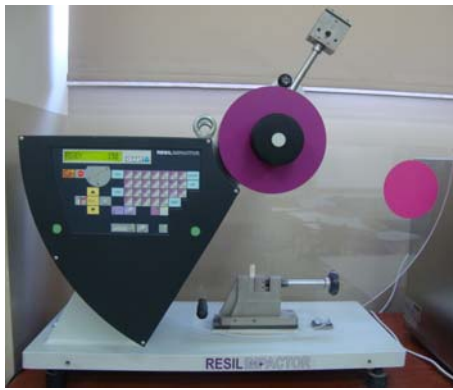
3.3.7.1. Termoplastik poliüretan malzemelerin Izod darbe deneyi

Termoplastik poliüretan malzemelerin Izod darbe deneyleri, plastik malzemelere Izod darbe deneyini tanımlayan ASTM D 256 standardına göre yapılmaktadır. Şekil 3.47’de belirtildiği ölçülerde ve 3 mm kalınlığında çentikli ve çentiksiz olarak hazırlanan deney numuneleri -40 °C, -20 °C ve oda sıcaklığında (23 °C) gerekli şartlanma koşullarında bekletilerek deneyler gerçekleştirilmektedir. Her üretim için en az 3 numune deneye tabi tutulmaktadır.



Şekil 3.47. Izod darbe deneyi numune boyutları; (a) çentikli, (b) çentiksiz (ASTM D 256)

Deneyler Şekil 3.48.a’da görülen CEAST marka Izod darbe cihazında 7,5 J’lük çekiç ile gerçekleştirilmektedir. Numuneler tutucuya Şekil 3.48.b’deki gibi bağlanarak çekiç serbest bırakılmakta ve numunelerin kırılıp kırılmadığı incelenmektedir. Kırılan numunelerde sönmülenen enerji miktarı, kırılmayan numunelerde ise numunenin kırılmadığı rapor edilmektedir.



(a)

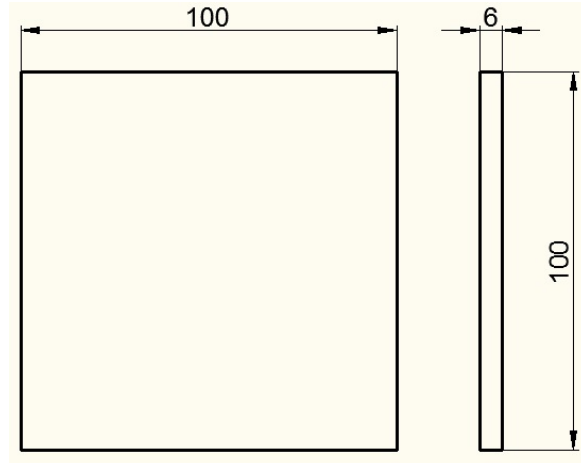


(b)

Şekil 3.48. (a) CEAST marka Izod darbe cihazı ve (b) numunenin cihaza tutturulması

3.3.7.2. Termoplastik poliüretan malzemelerin ağırlık düşürmeli darbe deneyi

Ağırlık düşürme darbe deneyi ile, belli bir enerjiye sahip ve belirli bir yükseklikten bırakılan kütlenin çarptığı cisimde oluşturduğu etki incelenmektedir. Şekil 3.49’da gösterilmiş olan termoplastik poliüretan numunelere 40 J, 50 J ve 100 J enerjileri ile vurulmuş ve malzemelerin göstermiş olduğu tepkiler incelenmiştir.



Şekil 3.49. Ağırlık düşürme deney numunesi boyutları

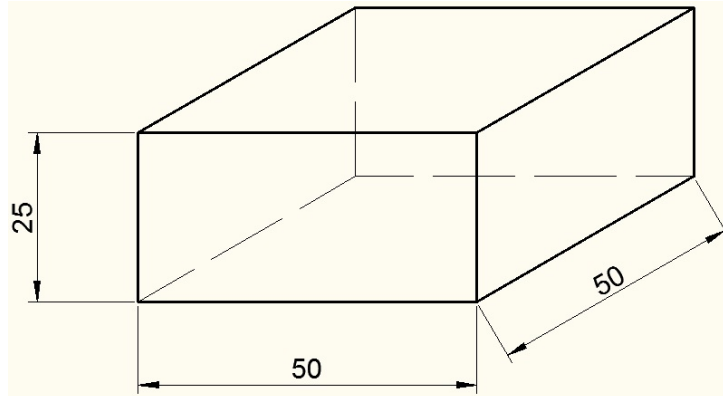
Deneyler Instron marka Dynatup 9250HV model cihaz (Şekil 3.50) ile yapılmıştır. Deneyler sonucunda, belirli enerjilerle vurulan numunelerin sönümledikleri enerji miktarları değerlendirilmiştir.



Şekil 3.50. Instron Dynatup 9250HV ağırlık düşürme deney cihazı

3.3.8. Sabit deformasyon basma deneyi

Bu deney, deneyi yapılacak köpük malzemesinden hazırlanan numunenin belirli zaman ve sıcaklık şartlarında sıkıştırılıp tutulduktan sonra, serbest bırakıldığında köpük kalınlığında meydana gelecek ölçü değişimini belirlemek için yapılmaktadır. Deney ASTM D 3574 standardına göre yapılmıştır. Deney için aralıkları ayarlanabilir iki paralel levhadan ve bunları tutan elemanlardan oluşan düzenek kullanılmıştır. Deney numuneleri, yüzeyleri birbirine paralel ve kenarları yüzeylere dik olacak şekilde 50×50×25 mm boyutlarında kesilmiştir (Şekil 3.51). Her üretim için en az 3 numune deneye tabi tutulmuştur.



Şekil 3.51. Sabit deformasyon basma deney numunesi boyutları (ASTM D 3574)

Uygulama sırasında numuneler ölçüm ve sıkıştırma geri dönüşüm zamanlarında 23 ± 2 °C ve $\%50\pm 5$ bağıl nem şartlarında tutulmuş. Numunelerin tutulacağı fırın ise 70 ± 2 °C ve en fazla $\%6$ nem şartlarına ayarlanmıştır. Numuneler $\%50\pm 1$, tasarlanan aparat ile sıkıştırılmıştır (Şekil 3.52). Numuneler 15 dakika içinde ayarlanmış fırına konmuş ve 22 saat tutulmuştur. Süre sonunda numuneler fırından alınarak, vakit kaybetmeden aparattan çıkarılmıştır. 30-40 dakika geri gelmesi beklenmiş ve ölçümler yapılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.52. Sabit deformasyon basma deney aparatının fırına yerleştirilmesi

Değerlendirmeler sonucunda C_t ve C_d değerleri verilmiştir. Bunların hesaplamaları aşağıda verilmiştir.

$$C_t = [(t_0 - t_f) / t_0] \cdot 100 \quad (3.16)$$

$$C_d = [(t_0 - t_f) / (t_0 - t_s)] \cdot 100 \quad (3.17)$$

burada;

C_t : % kalınlık değişimi

C_d : % deformasyon değişimi

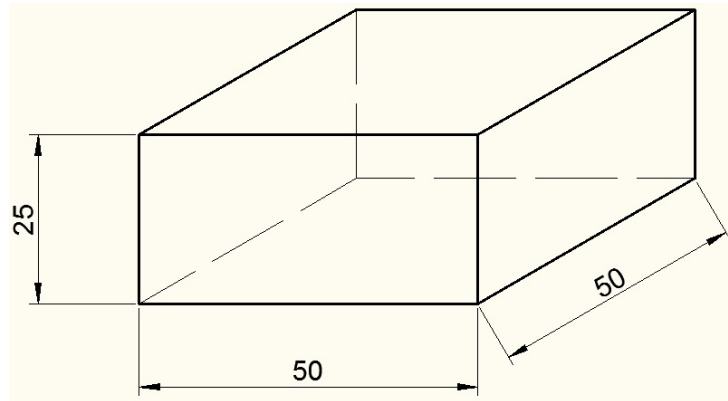
t_0 : orijinal kalınlık (mm)

t_f : son ölçülen kalınlık (mm)

t_s : ara burç kalınlığı (mm)

3.3.9. Basma kuvvet deformasyon deneyi

Bu deney, köpük numunenin %50 oranında sıkıştırılabilmesi için ne kadar kuvvete ihtiyaç olduğunu ölçmek için yapılır. Deney ASTM D 3574 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Standart numune 50×50×25 mm olarak hazırlanmıştır (Şekil 3.53). Her bir üretimden en az üç adet deney yapılmıştır.



Şekil 3.53. Basma kuvvet deformasyon deney numunesi boyutları (ASTM D 3574)

Deneyler Instron marka 8801 model üniversal çekme deney cihazı ile yapılmıştır. Basma uygulayabilmek için tasarlanan basma çeneleri (Şekil 3.54) arasına numuneler yerleştirilerek uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Deneye başlanırken önce numuneler orijinal kalınlıklarının %75-80' i kadar iki defa 250 mm/min hızla sıkıştırılıp 6±1 dakika dinlendirilmiştir. Daha sonra baskı plakalarının arasına merkezlenerek konan numune 140 Pa'lık bir basınç oluşturacak şekilde temas ettirilmiştir. Sonrasında %50 oranına kadar 50±5 mm/min hızında

sıkıştırılarak, 60 ± 3 saniye beklendikten sonra cihazdan okunan son kuvvet, %50 deformasyondaki gerilme değeri (kPa) olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.54. Basma kuvvet deformasyon deney çeneleri

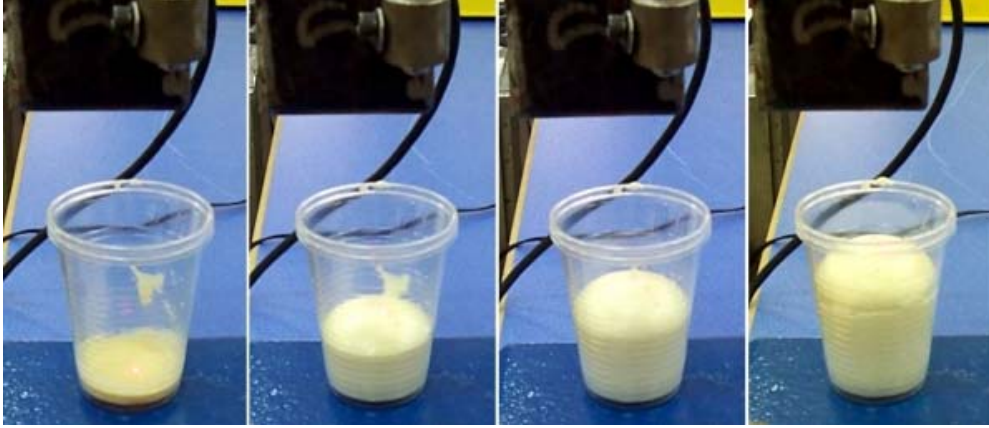
3.3.10. Yükselme deneyi

Poliüretan köpük malzemelerde yükselme hızının tespiti de önemli bir parametredir. Bu deneyde yükselme miktarını ölçmek için lazer sisteminden faydalanılmıştır. Lazer ile yükselme hızı ölçüm sistemi Şekil 3.55'te görülmektedir.



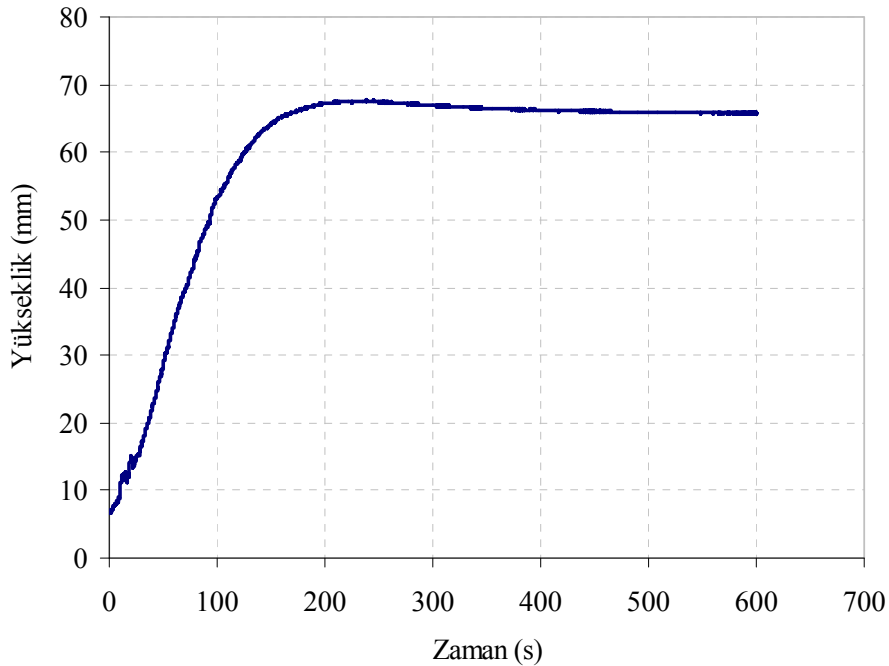
Şekil 3.55. Lazer ile yükselme miktarı ve yükselme hızı ölçüm sistemi

Bir kaba belirli miktarlarda, gerekli oranlarda izosiyanat ile poliöl eklenir ve karıştırılır. Ardından poliüretan malzemenin lazer altında genişmesi sağlanır. Şekil 3.56'da PUR malzemenin lazer altında genişmesi görülmektedir.



Şekil 3.56. Poliüretan malzemenin lazer altında genişmesi

Lazer ve lazer okuyucusu sistemi ile genişen PUR 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 olunur. Şekil 3.57'de örnek bir uygulama için yükselme miktarı verilmektedir. PUR malzemede maksimum yüksekliğe ulaştıktan sonra bir miktar düşüş görülmektedir.



Şekil 3.57. PUR malzemenin zamana bağlı yükselme miktarı eğrisi

3.3.11. Isı iletim katsayısının tespiti

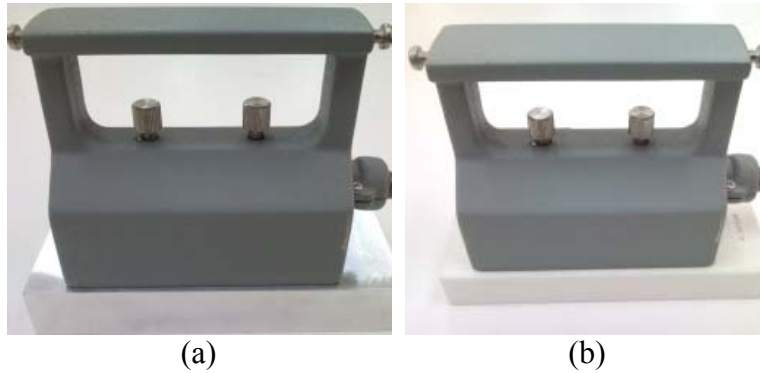
Sert poliüretan köpük malzemeler ısı yalıtım sektöründe kullanıldığı için, önemli olan özelliklerinden biri de ısı yalıtımıdır. Dolayısıyla ısı iletim katsayısının tespiti de, termal özelliklerin ortaya konulmasında önemli bir parametredir. İlave edilen katkı ve dolgu malzemelerinin PUR malzemenin ısı iletim katsayılarına etkileri ortaya konulmuştur. Isı iletim katsayısının tespiti Kyoto Electronics marka QTM-500 model ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.58).



Şekil 3.58. Kyoto Electronics QTM-500 ısı iletim 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 125x50x20 mm olmalıdır. Ölçüm için, üretimden sonra numuneler en az 24 saat kadar bekletilmelidir.

Ölçüme başlamadan önce cihaz yarım saat kararlı hale gelmesi için alüminyum blok parça üzerinde bekletilir (Şekil 3.59.a) ve her ölçüm sonrasında cihazın ölçüm aparatı alüminyum blok üzerine konularak soğuması sağlanır. Ardından 8 kez referans plakasının ısı iletim katsayısı ölçülür (Şekil 3.59.b).



Şekil 3.59. Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı için (a) alüminyum blok ve (b) referans plakası

Referans plakasından alınan ölçümlerin ortalamasının, referans plakasının ısı iletim katsayısı 35,9 mW/m·K' e yakın olmasına göre cihazın kararlı hale geldiği belirlenir. Daha sonra kararlı hale gelen cihaz ile numunelerden 3' er adet (her tekrarın sonunda referans plakasından da ölçüm alınmak sureti ile kontrol edilerek) ölçümler yapılır ve ortalamaları aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)/3 \quad (3.18)$$

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 bu durumda ölçüm için bekleme süresi artmaktadır. Daha iyi sonuçlar alabilmek için ölçüm yöntemi olarak hassas mod seçilmiştir.

Isı iletim katsayısı ölçümü Şekil 3.60'ta gösterilmektedir. Ölçümler, 350x350x50 mm boyutlarında üretilen PUR bloklara herhangi bir işlem yapılmadan orta kısımlarından yapılmıştır.



Şekil 3.60. Isı iletim katsayısı ölçümü

3.3.12. Termogravimetrik analiz sistemi ve diferansiyel taramalı kalorimetre

Termogravimetrik analiz (TGA), numunenin kütlesinin, sıcaklığı düzenli artan bir ortamda, sıcaklığa ya da zamana göre değişiminin ölçümüdür. Numuneler genel olarak sabit sıcaklık artışıyla ısıtılır, ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. Termogravimetrik deneylerinin gerçekleştirildiği sistem Şekil 3.61’de gösterilmektedir.



Şekil 3.61. Perkin Elmer Diamond TG/DTG cihazı

TGA deneylerinde atmosferin 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 kütlesindeki değişim miktarı ve hızlarına bakılarak malzemede belirli sıcaklıklarda oluşan reaksiyonlar tespit edilir.

Deneyler alüminyum ve seramik kaplarda, kütlece küçük miktarlardaki malzemeler ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde PUR malzemeler seramik kaplarda, 200 ml/min debideki azot (N₂) atmosferinde ve 20 °C/min sıcaklık artış hızında, 800 °C’ye kadar ısıtılmışlardır. Numunelerin kütle değişim davranışını gösteren TGA ve DTG eğrileri çizilmiştir. Böylece malzemenin termal davranışı tespit edilmiştir. Proje kapsamında kullanılan diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) Şekil 3.62’de gösterilmektedir.



Şekil 3.62. Perkin Elmer Pyris 6 DSC cihazı

3.3.13. Motorlu taşıtlar güvenlik standardı MVSS302 ve genel tanımı

MVSS302 deneyi, farklı alanlardaki mühendislik uygulamalarında malzemelerin yanma ve alev hızlarını belirlemek için uygulanan bir deneydir. Fakat yaygın olarak, otomotiv endüstrisindeki malzemelerin sınıflandırılmasında kullanılmaktadır. Uygulanan yanma deneyleri ve numune hazırlanması ile ilgili bilgiler MVSS302 ve ASTM D 5132-034 standartlarından yararlanılarak hazırlanmıştır. Şekil 3.63'te MVSS302 yanma deney cihazı görülmektedir.

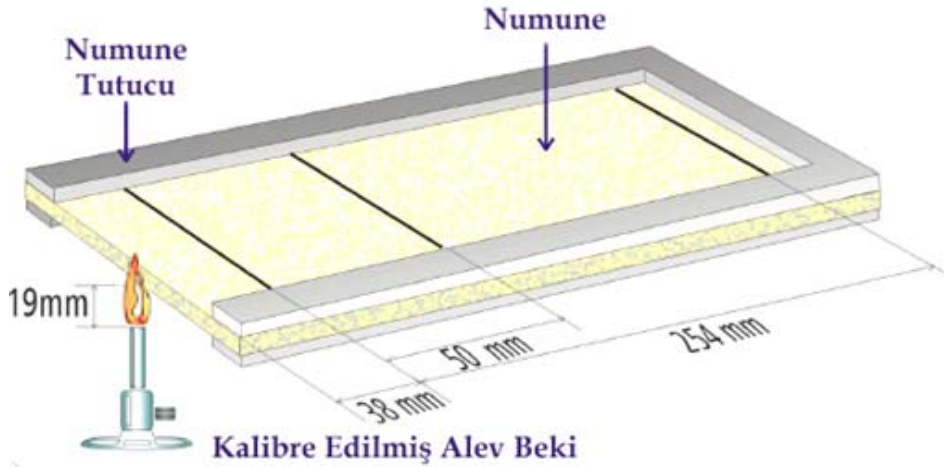


Şekil 3.63. MVSS302 yanma deney cihazı

Genişlik ölçüleri 100 ± 5 mm, uzunluk ölçüleri 300 mm ve kalınlık ölçüleri en fazla 13 mm olan 5 adet deney numunesi hazırlanmalıdır. Standartlara uygun kesilmiş olan numuneler en az 24 saat boyunca $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de ve $\%50 \pm 5$ bağıl nemde şartlandırılır. Deney için gerekli ortam

şartları; 15°C ile 35°C sıcaklık değerleri arasında ve bağıl nem değeri %45 ile %75 arasında olmalıdır. Yanma deney cihazı üzerinde hava akış hızı 0,1 m/s olarak ayarlanmalıdır.

Standarda uygun ölçülerde kesilmiş numune üzerinde, uç kısımdan itibaren Şekil 3.64'te görüldüğü gibi başlangıçtan 38 mm sonra birinci referans çizgisi çekilir, daha sonra bu çizgiden 50 mm sonra ikinci ve 254 mm sonra da üçüncü referans çizgileri çekilerek işaretlemeler yapılır. Alev beki ısı değeri $37 \pm 1 \text{ MJ/m}^3$ olan metan gazı 20 kPa basınçta verilir. Alev beki bir çakmak ile tutuşturularak, $38 \pm 2 \text{ mm}$ yüksekliğinde mavi alev üretene kadar ayarlamalar yapılır. Numune U-çerçevesel arasına yerleştirildikten sonra numune tutucu destekleyicisi ile birlikte deney kabini içine yerleştirilir. Alev beki üst ucu ile numunenin alt yüzeyi arası mesafe $19 \pm 1 \text{ mm}$ olacak şekilde numune yerleştirilir.



Şekil 3.64. MVSS302 deney numunesi üzerindeki işaretlemeler

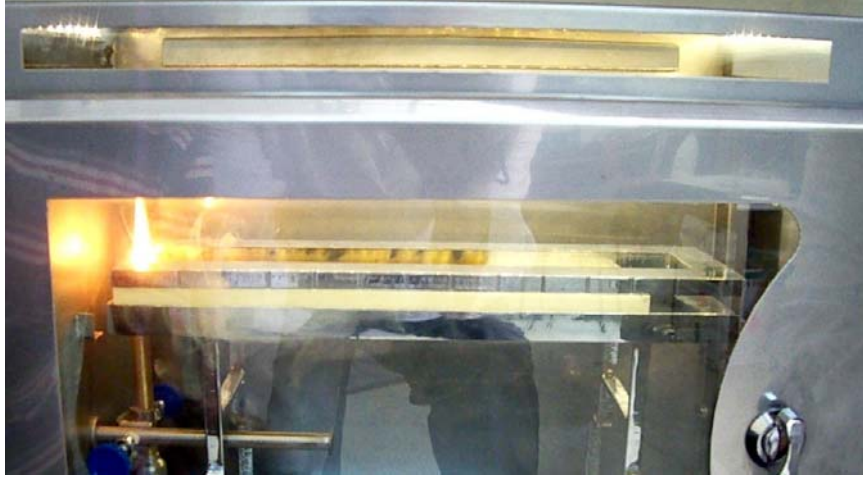
Numune yakılmaya maruz bırakıldıktan 15 s sonra, alev söndürülür. Bu arada, ilk olarak alevin numunenin başlangıçtan 38 mm sonraki birinci referans çizgisine ulaşma süresi ölçülür. İkinci olarak numunenin birinci referans çizgisini geçmesi durumunda, alevin ilerleme mesafesi ve zamanı kayıt altına alınarak yanma hızı hesaplanır. Maksimum izin verilen yanma hızı 101,6 mm/min'dir.

Yanma deneyi uygulama işlemleri bitirildikten sonra yanma hızı; B (mm/min) olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$B = 60 * \frac{D}{S} \quad (3.19)$$

burada; B yanma hızı (mm/min), D alevin ilerleme mesafesi (mm), S alevin ilerleme süresi (s) olarak ifade edilmektedir.

Otomotiv sektöründe, özellikle koltuk yapımında kullanılan esnek poliüretan köpük malzemelerin yanma deneyleri, MVSS302 yanma deney cihazında yapılmaktadır. Bu çalışma çerçevesinde üretilen esnek poliüretan köpük malzemenin MVSS302 yanma deney cihazında deney esnasındaki yanma görünümü Şekil 3.65’te verilmiştir.



Şekil 3.65. MVSS302 yanma deney cihazında deney esnasındaki yanma görünümü

MVSS302 yanma deney cihazında yanmanın sınıflandırılabilmesi için, alevin ilerleme mesafesi ve alevin yanma süresinin tespit edilmesi gerekmektedir. Belirlenen alev süresi ve alev ilerleme mesafesi dikkate alınarak, Tablo 3.2’de görüldüğü gibi malzeme için yanma sınıflandırılması gerçekleştirilmektedir.

Tablo 3.3. MVSS302 malzeme yanma durumu sınıflandırılması (ASTM D 5132-04)

MVSS302 Sınıflandırma	Açıklama
Kolay tutuşmayan DNI (tutuşmaz)	Malzeme yanmıyor, ya da alev beki ile olan temas kaldırılınca kendi kendine sönüyor.
Otomatik sönebilen SE (kendi sönebilen)	Malzeme yanıyor, fakat alev birinci referans işaretine gelmeden yanma duruyor.
SE/NBR (kendi sönebilen/yanma hızsız)	Malzeme yanıyor, bununla birlikte alevin birinci referans işaretine ulaşmasından sonra 60 s içerisinde yanmanın durması ve alevin birinci referans işaretini 51 mm’ den fazla geçmemesi gerekiyor.
SE/B (kendi sönebilen/yanma hızıyla)	Malzeme yanıyor, fakat birinci referans noktasından 51 mm uzaklık ile ikinci referans noktası arasında bir yerde kendiliğinden sönmesi gerekiyor.
Kolay tutuşan B (yanma hızı)	Malzeme yanıyor ve ikinci referans noktasını da geçiyor.

3.3.14. UL94 yanma deneyi

UL94 yanma deneyi mühendislik uygulamalarında, küçük alevli bir tutuşturma kaynağı (alev beki) ile temasta olan düşey konumlu deney numunelerinin yanma özelliklerinin tayininin yapılmasında kullanılmaktadır. Uygulanan yanma deneyleri ve numune hazırlanması ile ilgili bilgiler UL94 standardından yararlanılarak hazırlanmıştır. UL94 yanma deney cihazı Şekil 3.65'te gösterilmektedir.



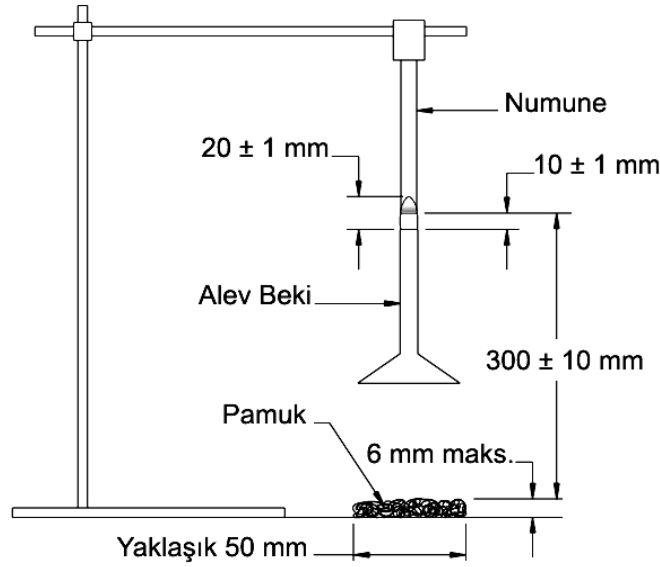
Şekil 3.66. UL94 yanma deney cihazı

UL94 yanma deneyi, deneye tabi tutulacak malzemenin cinsine de bağlı olarak genellikle dikey yanma deneyi (UL94V) ve yatay yanma deneyi (UL94H) olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Poliüretan üretim işlemi sonrası elde edilen malzemeler, standartta belirtilen ölçülere uygun şekilde hazırlanmalıdır. UL94H ve UL94V için numune genişlik ölçüleri $13,0\pm 0,5$ mm, uzunluk ölçüleri 125 ± 5 mm ve kalınlık ölçüleri en az 3 mm, en fazla 13 mm'dir. UL94H deneyi için 3'er adet numune içeren 2 set (toplam 6 adet numune), UL94V deneyi için ise 5'er adet numune içeren 2 set (toplam 10 adet numune) hazırlanır. Numunelerin köşelerinin düzleştirilmiş olması ve köşe yarıçaplarınının 1,3 mm' yi geçmemesi gereklidir.

Numuneler en az 48 saat boyunca 23 ± 2 °C'de ve $\%50\pm 5$ bağıl nemde şartlandırılmalıdır. Numuneler kesin deneyler öncesi; hava devir-daimli fırında 168 saat boyunca 70 ± 1 °C'de şartlandırılmalıdır ve hemen sonrasında oda sıcaklığındaki desikatörde en az 4 saat soğutulmalıdır. Numuneler şartlandırıldıktan sonra en geç 30 dakika içerisinde deneye tabi tutulmalıdır. Deney için gerekli laboratuvar şartları; sıcaklığın 15 °C ile 35 °C arasında ve bağıl

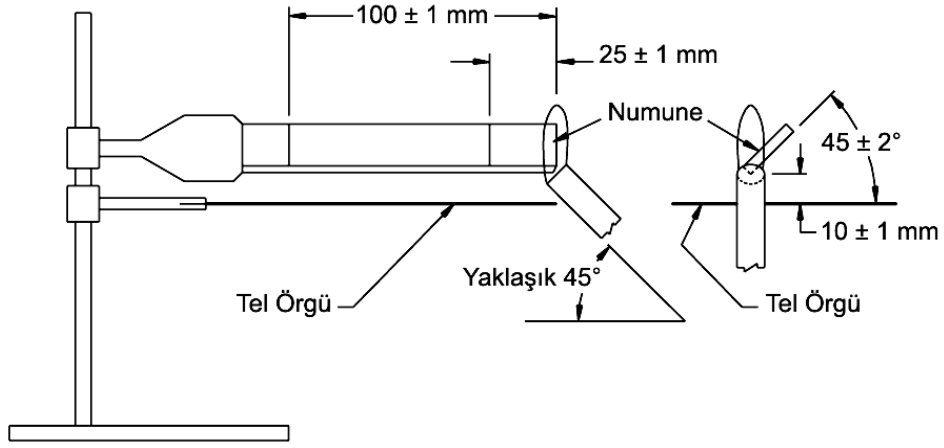
nemin %45 ile %75 arasında olması gerekir. Deney esnasında malzemeden damlayan parçacıklar pamuk üzerine düşmelidir ve kullanılacak olan pamuk, deney öncesi desikatörde en az 24 saat şartlandırılmalıdır. Kullanılacak olan pamuk, desikatörden alındıktan sonra en geç 30 dakika içerisinde kullanılmalıdır.

UL94V deneyindeki her bir numune üst ucundan itibaren 6 mm' den tutturulur. Numunenin altına emici ve kütlesi 0,08 g'ı geçmeyen, %100 pamuktan yapılmış, genişliği 50x50 mm ve maksimum kalınlığı da 6 mm olan bir pamuk yerleştirilir. Şekil 3.67'de görüldüğü gibi pamuğun üst yüzeyi ile numunenin alt yüzeyi arası mesafe 300 ± 10 mm olmalıdır. Alev beki üst ucu ile numune alt ucu arası mesafe 10 ± 1 mm olmalıdır.

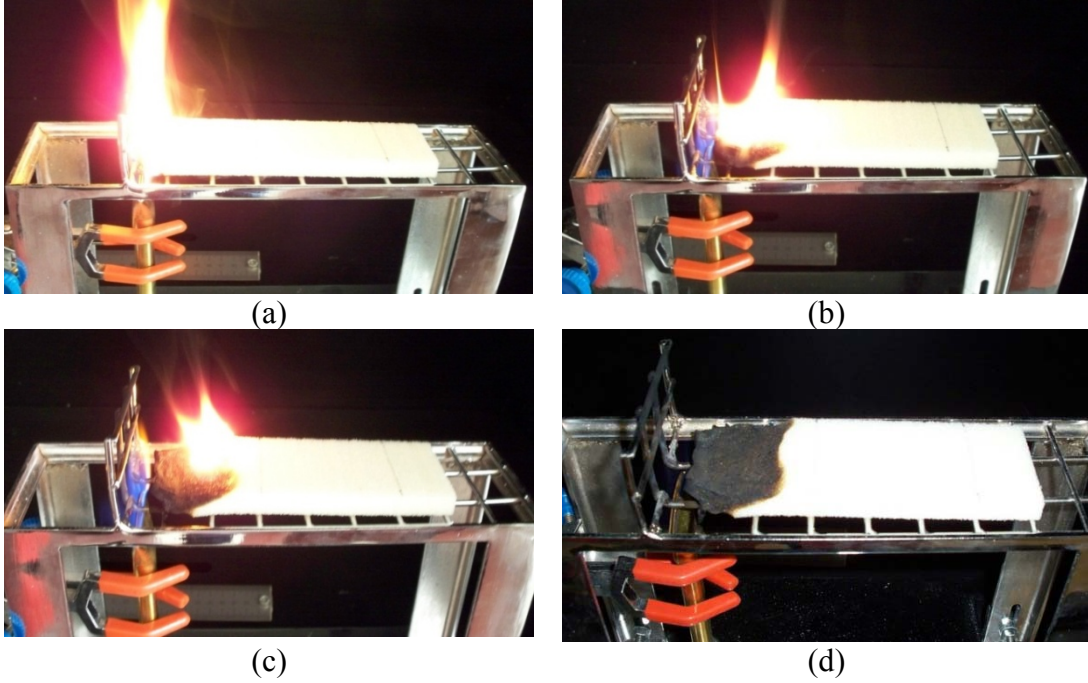


Şekil 3.67. UL94V dikey yanma deneyi

Şekil 3.68'de görüldüğü gibi yerleştirilen UL94H deneyindeki her bir numune, numunenin boyunu dik kesecek şekilde tutuşma işlemine tabi tutulacak başlangıç noktasından itibaren 25 ± 1 mm ve 100 ± 1 mm sonra iki çizgi ile işaretlenmelidir. Deneylerde alev beki için metan gazı akış miktarı 105 ml/min ve geri basıncı 10 mm su sütunu olacak şekilde ayarlanmalıdır. Deney alevi, ASTM D 5207 standardına göre ayda en az 1 defa kalibrasyon yapılmalıdır. Deney ekipmanlarının yeri değiştirildiğinde ve gaz tüpü değiştirildiğinde de bu kalibrasyon tekrarlanmalıdır. Eğer numunenin belirli renk, yoğunluk, erime noktası, mukavemet güçlendirilmesi gibi özellikleri belirlenmiş ve deney yapılmışsa, yapılan tüm deneylerde bu özelliklerin hepsi tekrar sağlanabilmelidir. Örnek bir uygulama olarak UL94H'de PUR malzeme numunesinin yatay yanma aşamaları Şekil 3.69'da görülmektedir.

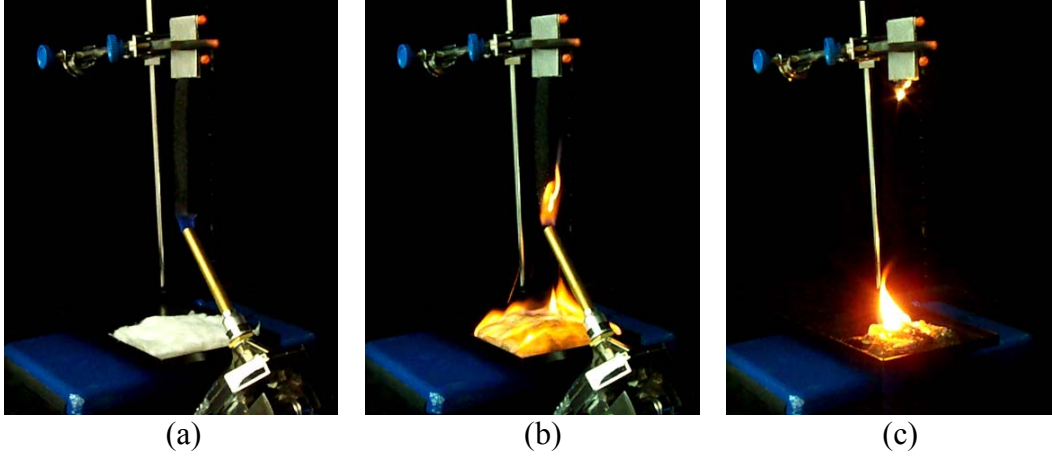


Şekil 3.68. UL94H yatay yanma deneyi



Şekil 3.69. UL94H'de PUR malzeme numunesinin yatay yanma aşamaları

PUI malzeme numunesinin UL94V'de dikey yanma aşamaları Şekil 3.70'de verilmiştir. Yanma deneyinde malzeme tamamen yanmakla birlikte, yanma esnasında damlayan maddeler alt tarafta bulunan pamuğu hızlı bir şekilde tutuşturmuştur.



Şekil 3.70. UL94V’de PUI malzeme numunesinin dikey yanma aşamaları

UL94V yanma deneyi uygulanırken; alev beki numuneden uzakta tutuşturulmaya hazır şekilde yerleştirilir. Alev bekinde 20 ± 1 mm yüksekliğinde mavi alev elde edebilmek için ayarlamalar yapılır. 20 ± 1 mm yüksekliğinde sarı uçlu mavi alev oluşana kadar hem gaz besleme ayarı, hem de hava ayarı yapılmalıdır. Sarı uç kaybolana kadar hava beslemesi artırılır. Alev yüksekliği tekrar ölçülür ve gerekiyorsa tekrar ayarlama yapılır.

Alev beki numuneye 300 mm/s hız ile yaklaştırılır. Alev beki üst ucu ile numune alt ucu merkezi arası mesafe 10 ± 1 mm olmalıdır. Alev beki bu mesafede tamamen konumlandırıldıktan sonra $10\pm 0,5$ s numune aleve maruz bırakılmalıdır. Eğer numune büzülürse, küçülürse ya da boyutunda bir değişim meydana gelirse, numune ile alev beki arası mesafe sabit tutulmalıdır. Eğer numunede damlama varsa, öyle bir durumda alev beki ile numune arası mesafe yine sabit tutularak alev beki $45\pm 5^\circ$ açığa getirilir. $10\pm 0,5$ s numune aleve maruz bırakıldıktan sonra alev beki hızlıca, 300 mm/s hız ile numuneden en az 150 mm uzaklaştırılır. Yanma sonrası alev sönme zamanı t_1 ölçülür.

Numunede alev sonrası yanma durur durmaz, alev beki henüz numuneden 150 mm uzaklaştırılmamış bile olsa, numuneyi yakmak için tekrar numune ile alev beki arası mesafe 10 ± 1 mm olacak şekilde yerleştirilmelidir ve numune ikinci defa $10\pm 0,5$ s aleve maruz bırakılmalıdır. $10\pm 0,5$ s numune aleve maruz bırakıldıktan sonra alev beki hızlıca, 300 mm/s hız ile numuneden en az 150 mm uzaklaştırılır. İkinci alev sonrası zamanı t_2 ve parlama sonrası zamanı t_3 ölçülür. Kabin fanı çalıştırılarak, her numune işlemi sonrasında kabin içerisindeki hava temizlenmelidir.

Eğer alevin numuneye uygulanması esnasında alev bekindeki alev sönerse, o anda kullanılan deney numunesi iptal edilmeli ve yeni bir deney numunesi kullanılmalıdır. Eğer alev bekindeki alev, numuneden yanma sonrası çıkan gazların etkisi ile sönüyorsa, numune değişimine gerek yoktur ve numune değişimine gerek olmayan tek istisna durum budur. Böyle bir durum olduğu takdirde, toplam geçen uygulama zamanının $10 \pm 0,5$ s olmasını sağlayabilmek için, alev beki acilen tekrar tutuşturulmalı ve numuneye tekrar uygulanmalıdır.

UL94H yanma deneyini uygularken; alev beki numuneden uzakta, tutuşturulmaya hazır şekilde yerleştirilir. Alev bekinde 20 ± 1 mm yüksekliğinde mavi alev elde edebilmek için ayar yapılır. 20 ± 1 mm yüksekliğinde sarı uçlu mavi alev oluşana kadar hem gaz besleme ayarı, hem de hava ayarı yapılmalıdır. Sarı uç kaybolana kadar hava beslemesi artırılmalıdır. Alev yüksekliği tekrar ölçülüp, gerekiyorsa tekrar ayarlama yapılmalıdır.

Alev bekinin yerini değiştirmeden, alev numuneye 30 ± 1 saniye boyunca uygulanmalı ve 30 ± 1 saniye sonunda alev beki uzaklaştırılmalıdır. Alev 25 mm sonraki işarete ulaştığında 30 ± 1 saniye geçmemiş olsa bile alev beki numuneden uzaklaştırılmalıdır. Yanma 25 mm sonraki işarete ulaştığında kronometre çalıştırılmalıdır. Eğer alev beki uzaklaştırıldıktan sonra numune yanmaya devam ederse, 25 mm sonraki işaretten 100 mm sonraki işarete kadar olan yanma için, zaman (t, saniye) ve hasar alma uzunluğu ($L=75$ mm, sabit) kaydedilmelidir. Eğer yanma 25 mm sonraki işareti geçer, fakat 100 mm sonraki işarete ulaşmazsa; numune üzerindeki hasar alma uzunluğu (L, mm) ve zaman (t, saniye) kaydedilmelidir. Hasar alma uzunluğu L 25 mm'den sonraki uzunluktur ve maksimum 75 mm'dir.

Deneyin geçerli olması için, her deney en az 3 numune ile yapılmalıdır. Her bir numunenin yanma işlemi sonrasında fan çalıştırılıp, deney cihazı içerisindeki hava temizlenmelidir.

UL94H ve UL94V yanma deneyleri için, numune deney işlemleri bitirildikten sonra yanma hızı; V (mm/min) olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanmalıdır:

$$V_L = \frac{L}{t_a} \quad (3.20)$$

burada;

V_L : lineer yanma hızı (mm/min)

L : yanmadan dolayı numunede oluşan hasar mesafesi (mm)

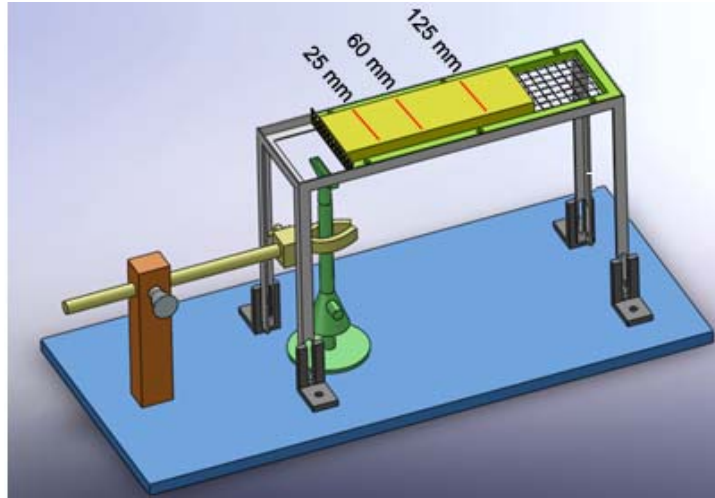
t_a : alev süresi (s)

UL94V ve UL94H yanma deneyleri için; poliüretan malzemelerin sınıflandırılması Tablo 3.3'te görüldüğü şekilde yapılır. V-0 sınıfından V-2 sınıfına gidildikçe malzemelerin yanma eğilimleri artmaktadır.

Tablo 3.4. UL94H ve UL94V yanma durumunun sınıflandırılması

Kriterler	V-0	V-1	V-2
Her bir numune için alev sonrası zamanı t_1 veya t_2	$\leq 10s$	$\leq 30s$	$\leq 30s$
5 numune için toplam alev sonrası zamanı ($t_1 + t_2$)	$\leq 50s$	$\leq 250s$	$\leq 250s$
Her bir numune için ikinci tutuşturmadan sonraki alev sonrası zamanı + korlanma zamanı ($t_2 + t_3$)	$\leq 30s$	$\leq 60s$	$\leq 60s$
Her bir numune için alevlenme veya korlanma zamanında numune tutucuya ulaşip ulaşmadığı	Hayır	Hayır	Hayır
Pamuk üzerine düşen parçacıkların pamuğu yakma durumu	Hayır	Hayır	Evet

UL94 standardında klasik dikey ve yatay deneyler dışında özellikle köpük malzemeler için farklı bir düzenek kullanılmaktadır (Şekil 3.71).



Şekil 3.71. UL94 köpük malzemeler için yatay yanma deneyi

Bu düzenekte deney için gerekli numune genişlik ölçüsü 50 ± 1 mm, uzunluk ölçüsü 150 ± 5 mm ve kalınlık ölçüsü en fazla 13 mm'dir. Numune üzerinde uçtan itibaren 25 mm, 60 mm ve 125 mm uzaklıklara çizgiler ile işaretlemeler yapılır. Alev bekinde 38 ± 2 mm yüksekliğinde mavi alev elde edebilmek için ayar yapılır. Alev bekinin ucuna standarda uygun bir yayıcı takılarak 60 s süre ile numune aleve maruz bırakılır. Daha sonra alev beki numunedan uzaklaştırılır. Alevin ilk çizgiyi geçmesinden itibaren sönmesine kadar geçen süre (t_b , saniye)

kayıt edilir. Daha sonra yanmanın ilk çizgiden hangi mesafeye (L_b , mm) kadar devam ettiği ölçülür. Yanma hızı (V , mm/min) da aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$V_Y = \frac{L_b}{t_b} \quad (3.21)$$

3.3.15. Konik kalorimetre yanma deney cihazı ve genel tanımı

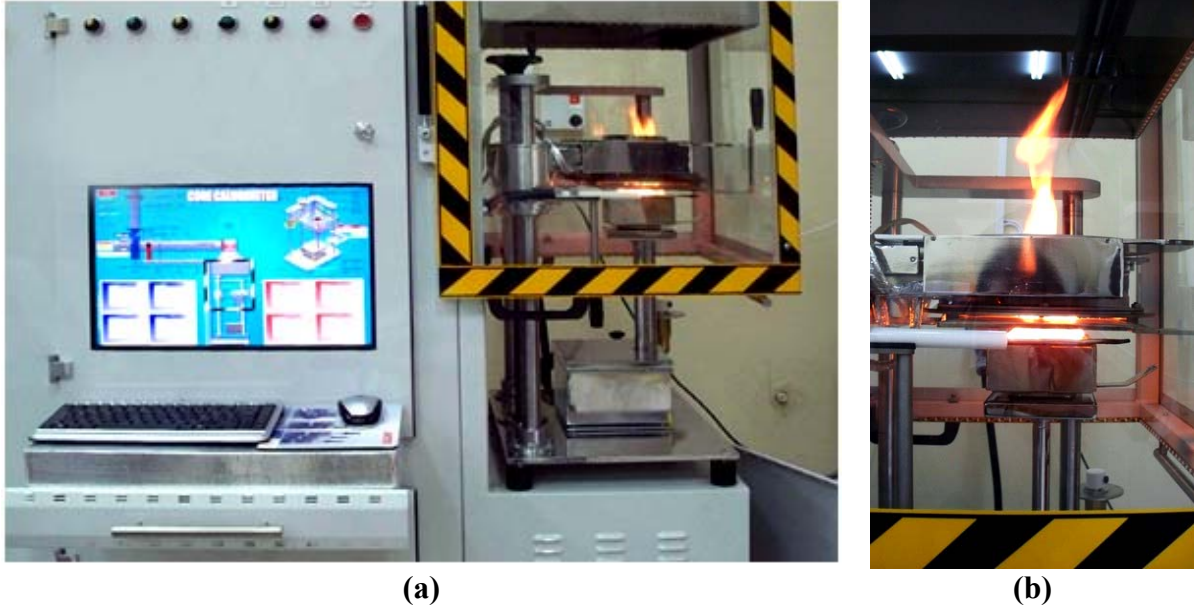
Konik kalorimetre, mühendislik uygulamalarında orta boyutlu malzemelerin yanmaya verdiği tepkileri ölçebilen en iyi deney cihazlarından birisidir. Malzemelerin yanmaya karşı olan dayanımlarının ve malzemelerin yanma özellikleri ile ilgili pek çok parametrenin tespit edilmesinde kullanılır. Genel olarak kullanılacak malzeme boyutları, 100x100 mm ölçülerinde ve 50 mm kalınlığa kadardır. Ölçülebilen özellikler olarak tutuşma zamanı, kütle kayıp hızı, ısı yayılım hızı, duman yayılımı hızı, kritik tutuşma akısı, verimli yanma ısısı, zehirli gaz emisyonları sayılabilir.

Konik kalorimetre deney cihazında kullanılacak ve gaz analizlerini yapacak olan Siemens marka gaz analiz cihazı yurtdışından temin edilmiş olup, diğer parçalar yerli ürettirilmiştir. Yanma sonucu oluşan is miktarı, bir He-Ne lazer kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 3.72’de görülen konik kalorimetre yanma deney cihazı ile üretim yöntemlerinde bahsedildiği şekilde üretilen poliüretan esaslı malzemelerin yanma deneyleri yapılmıştır.

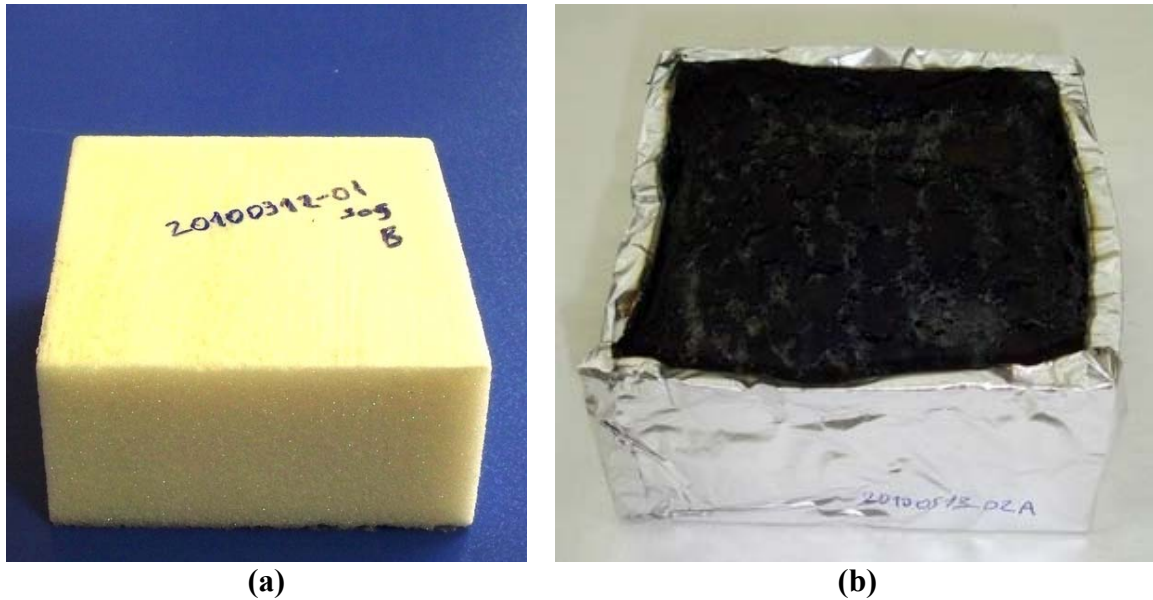


Şekil 3.72. Konik kalorimetre yanma deney cihazı

PUR malzemenin konik kalorimetrede yanma deneyi görüntüleri Şekil 3.73'te, yanma deneyi öncesi ve sonrası görüntüleri ise Şekil 3.74'te verilmektedir. Bütün deneylerde konik kalorimetrede ısı akısı 35 kW/m^2 olarak ayarlanmıştır. Bu ısı akısı orta boyutta bir yangında oluşan ısı akısına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.73. Konik kalorimetrede PUR malzemenin yanma deneyi görüntüleri



Şekil 3.74. PUR malzemenin konik kalorimetrede yanma deneyi (a) öncesi ve (b) sonrası görüntüleri

Konik kalorimetre deney metodu, yanma olayındaki oksijen gereksinimine orantılı olarak gerçekleşmektedir. Bu oran, her bir kilogram oksijen miktarı kullanımı için, $13,1 \times 10^3 \text{ kJ}$ ısı açığa çıkması ile ilişkilidir. Numuneler normal hava ortamında 0 kW/m^2 ile 100 kW/m^2

arasında ısı akısına maruz bırakılarak yakılır. Ölçümler ise oksijen konsantrasyonu ve egzost gazı akış oranlarının tespiti ile yapılır.

Numune üst yüzeyi ile davlumbaz alt yüzeyi arası mesafe, 210 ± 50 mm olacak şekilde ayarlanır. Standart sıcaklık ve basınç şartları altında fan hızı $0,024 \text{ m}^3/\text{s}$ 'ye ayarlanır. Konik ısıtıcı alt yüzeyi ile numune üst yüzeyi arası mesafe, 25 ± 1 mm olacak şekilde ayarlanır. Bujinin açık uçları ile numune üst yüzeyi arası mesafe, 13 ± 2 mm olacak şekilde ayarlanır. Buji ateşlemesi ile tutuşma arasındaki zaman ölçülerek kaydedilir. Tüm verilerin (sıcaklık, yük hücresi, oksijen vb.) her saniye kaydedilir. Yanma deneyine başlamadan önce 3'er numuneden oluşan bir takım numune seti hazırlanır. Eğer numune 50 mm'den kalın ise, numunenin bir tarafı kesilip numune kalınlığı 50 mm'ye getirilir. Fakat deneyde kullanılan yüzey, numunenin kalınlığını azaltmak için kesilen yüzey olmamalıdır. Numuneler en az 24 saat boyunca 23 ± 2 °C'de ve $\%50\pm 5$ bağıl nemde şartlandırılmalıdır. Deney için gerekli laboratuvar şartları; 15 °C ile 30 °C sıcaklık değerleri arasında ve bağıl nem değeri $\%20$ ile $\%80$ arasında olmalıdır.

Şartlandırılmış numunelerin etrafı, kalınlığı 0,025 mm ile 0,04 mm arasında olan alüminyum folyo ile sarılır. Alüminyum folyonun parlak yüzeyi numune yüzeyine bakacak şekilde olmalıdır. Alüminyum folyo numunenin alt yüzeyini ve 4 yan yüzeyi kaplayacak şekilde sarılır. Alüminyum folyo numunenin yan yüzeylerinde, numune üst yüzeyini 3 mm geçecek şekilde sarılır. Numunenin alt tabanı folyonun ortasına oturacak şekilde yerleştirilir ve yan yüzeyler sarılır. Eğer folyo, numune üst yüzeyini 3 mm'den fazla geçmiş ise folyo kesilir ve 3 mm'ye getirilir. Numunenin köşe kısmında artan folyo, köşe etrafında katlanır ve numune üst yüzeyi etrafında sızdırmazlık sağlanır. Numune, alüminyum folyo ile sarılma işlemi bittikten sonra, numune tutucuya yerleştirilir ve tutucu çerçeve ile çevrelenir. İşlem tamamlandıktan sonra herhangi bir alüminyum folyonun görünmemesi gerekir.

Yanma işlemine başlamadan önce, egzost fanı açılarak fan motor dönme sayısı hava debisi $0,024\pm 0,002 \text{ m}^3/\text{s}$ olacak şekilde ayarlanmalıdır. Yanma işlemine başlarken konik ısıtıcı açılır ve veri toplama işlemi başlatılır. Konik ısıtıcının numuneye zarar vermemesi için ışınım kalkanı ısıtıcının altına yerleştirilir. Yük ölçerin üzerine numune tutucu, numune çerçevesi ve numune yerleştirilir. Buji konik ısıtıcının altına merkezlenmiş şekilde yerleştirilir. Işınım kalkanı ısıtıcının altından çekilerek bir saniye içerisinde buji ateşlenir. Yanma başladıktan sonra buji kapatılır ve numuneden uzaklaştırılır. Eğer alev bujinin uzaklaştırılmasından sonra sönerse, buji tekrar numunenin üstüne yerleştirilir ve ateşlenir. Her bir yanma deneyinde 3

adet numune kullanılmalıdır. En az 180 saniyelik veriler, 3 numune için karşılaştırılır. Eğer okunan değerlerden herhangi biri diğer okunan değerlerin aritmetik ortalamasından %10'dan fazla farklılık gösteriyor ise başka bir 3 numunelik set deneye tabi tutulur. Bu gibi durumlarda, okunan 6 adet numunenin aritmetik ortalaması dikkate alınır.

Yanma sonucu oluşan O₂, CO, CO₂ ve NO konsantrasyonları ve kütle kaybı değerleri ölçülür. Orifistredeki basınç düşümü ve orifistrede öncesi gaz sıcaklığı kaydedilir. Bununla birlikte, farklı noktalarda sıcaklıklar da ölçülerek değerlendirmeye alınır. Isı yayılım miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır:

$$\dot{q}(t) = (\Delta h_c / r_o)(1,10) C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \cdot \frac{X_{O_2}^0 - X_{O_2}}{1,105 - 1,5 X_{O_2}} \quad (3.22)$$

burada;

$\Delta h_c / r_o$: 1,3 x 10³ (kJ/kg)

$X_{O_2}^0$: başlangıçtaki oksijen konsantrasyonu

C : orifis sabiti

ΔP : orifisteki basınç farkı (Pa)

T_e : orifis öncesi gaz sıcaklığı (K)

Her bir birim alan için ısı çıkış oranı aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\dot{q}_A(t) = \dot{q}(t) / A_s \quad (3.23)$$

burada:

A_s : numunenin ısıya maruz kalan alanıdır (0,0088 m²)

$\dot{q}(t)$: ısı yayılım miktarı (kW)

$\dot{q}_A(t)$: alan ısı yayılım miktarı (kW/m²)

Egzost borusundaki kütle akış debisi aşağıdaki gibi hesaplanır:

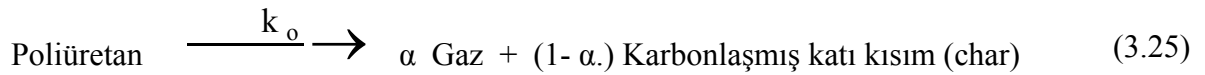
$$\dot{m}_e = C \cdot \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \quad (3.24)$$

3.4. Modelleme Çalışmaları

Poliüretan malzemelerin ısıl bozulma, alevsiz ve alevli yanma davranışlarının modellenmesi üzerine literatürde yapılan çalışmalar incelenmiş olup, bu incelemeler çerçevesinde modelleme çalışmaları yapılmıştır. Modelleme çalışmalarında Fluent, Comsol ve FDS programları kullanılmış olmakla birlikte FDS programı ile daha uygun sonuçlar elde edilebilmiştir.

Poliüretan gibi polimer malzemeler ısıya maruz kalınca gaz ve karbonlaşmış katı kısma (char) ayrışır. Bu yüzden de modelleme çalışmalarında iki aşamada çalışma yapılmaktadır. Piroliz reaksiyonu ile gaz üretimi oluşarak ana malzemenin kütlelerinde azalma gerçekleşmekte, karbonlaşmış katı kısım içinde ise ısı ve kütle transferi oluşmaktadır.

Genel olarak piroliz reaksiyonu



olarak gösterilmektedir. Denklemden " α " gaz oluşum oranını göstermektedir.

Zamana bağlı olarak malzemenin kütle değişimi

$$\frac{\partial m_p}{\partial t} = -k_o \cdot m_p \quad (3.26)$$

denklemi ile ifade edilmekte olup, burada m_p poliüretan malzemenin kütlesi, t zaman (s) ve k_o piroliz reaksiyonunun hız sabitini (1/s) ifade etmektedir.

Piroliz reaksiyonunun hız sabiti ise

$$k_o = A_o \cdot \exp\left(\frac{-E_{AO}}{R.T}\right) \quad (3.27)$$

denklemini ile bulunur. A_o piroliz reaksiyonunun frekans faktörü, E_{AO} piroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisini, R gaz sabitini ve T sıcaklığı göstermektedir.

Denklem (3.26) tekrar düzenlenirse, piroliz süresince poliüretan malzemenin tüketilme hızı r_p ($kg/m^3/s$)

$$r_p = \frac{\partial c_p}{\partial t} = -k_o \cdot c_p \quad (3.28)$$

denklemini ile hesaplanabilmektedir.

Piroliz süresince gaz değişimi hızı $r_{G,p}$ ($kg/m^3/saniye$) ise denklem (3.29) ile hesaplanabilmektedir.

$$r_{G,p} = \frac{\partial C_G}{\partial t} - D_{polimer} \cdot \frac{\partial^2 c_G}{\partial X^2} = \alpha \cdot k_o \cdot c_p \quad (3.29)$$

burada C_G piroliz gazların konsantrasyonu (kg/m^3), $D_{polimer}$ piroliz gazlarının difüzyon katsayısını, α üretilen gazın kütle kesrini ifade etmektedir.

Karbonlaşmış katı kısım (char) bölgesinde kütle transferi

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} - D_{char} \cdot \frac{\partial^2 c_G}{\partial X^2} = 0 \quad (3.30)$$

ile bulunmaktadır. D_{char} (m^2/sec) karbonlaşmış katı kısımdan piroliz gazlarının difüzyon katsayısıdır.

Karbonlaşmış katı kısımdaki ısı transferi

$$\rho_{polimer} \cdot C_{p_{polimer}} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - k_{polimer} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} = -\Delta H_o \cdot k_o \cdot c_p \quad (3.31)$$

denklemini ile gösterilmekte olup, burada, $\rho_{polimer}$ poliüretanın yoğunluğu (kg/m^3), $C_{p_{pol}}$ poliüretanın ısı kapasitesini ($J/kg/K$) ve k_{pol} poliüretanın ısı iletim katsayısını ($J/m/K/saniye$)

ve ΔH_0 poliüretanın bozunma ısısını (J/kg) ifade etmektedir. Enerji dengesi ise denklem (3.32) ile ifade edilmektedir.

$$\rho_{\text{char}} \cdot C_{p_{\text{char}}} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - k_{\text{char}} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} = 0 \quad (3.32)$$

burada ρ_{char} karbonlaşmış katı kısım yoğunluğu (kg/m^3), $C_{p_{\text{char}}}$ karbonlaşmış katı kısım ısı kapasitesi (J/kg/K), ve k_{char} karbonlaşmış katı kısım ısı iletim katsayısını (W/mK) belirtmektedir. Yüzeyde yanma

$$\dot{Q}_{\text{yüzey}} = \phi \cdot \Delta H_1 \cdot \left(\frac{-\partial c_G}{\partial x} \right) \Big|_{\text{yüzey}} D_{\text{char}} - h \cdot (T - T_{\text{atm}}) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_{\text{konik}}^4 - T^4) \quad (3.33)$$

denklemini ile ifade edilmekte olup, $\dot{Q}_{\text{yüzey}}$ yüzeyde ısı akısı [$\text{J/m}^2/\text{s}$], ϕ yanma ısısından transfer edilen ısı yüzdesi, ΔH_1 yanma ısısı (J/mol), h gaz yüzeyinde ısı transfer katsayısı ($\text{W/m}^2\text{K}$), T_{atm} atmosfer (ortam) sıcaklığı (K), σ Stefan-Boltzman sabiti ($\text{J/m}^2/\text{K}^4$) ve T_{konik} konik ısıtıcı sıcaklığını (K) göstermektedir.

Matematiksel modellemede kullanılan önemli parametreler Tablo 3.4'te verilmiştir. Yanma geciktirici maddeler, malzemenin yoğunluğu, bozunma reaksiyonunda etkili olarak malzemenin aktivasyon enerjisi, frekans faktörü gibi kinetik değerleri değiştirmektedirler.

Tablo 3.5. Modellemede kullanılan önemli parametreler

Parametreler	Tanımı	Birimi
A	Frekans faktörü	1/s
E	Aktivasyon enerjisi	kJ/mol
k	Reaksiyonun hız sabiti	1/s
D_{polimer}	Polimerden gelen gazların difüzyon katsayısı	m^2/s
ρ_{polimer}	Polimerin yoğunluğu	kg/m^3
$C_{p_{\text{polimer}}}$	Polimerin özgül ısı katsayısı	$\text{J}/(\text{kg.K})$
k_{polimer}	Polimerin ısı iletim katsayısı	$\text{J}/(\text{m.K.s})$
D_{char}	Char'dan gelen gazların difüzyon katsayısı	m^2/s
ρ_{char}	Charın yoğunluğu	kg/m^3
$C_{p_{\text{char}}}$	Charın özgül ısı katsayısı	$\text{J}/(\text{kg.K})$
k_{char}	Charın ısı iletim katsayısı	$\text{J}/(\text{m.K.s})$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Proje kapsamında sert (rijit), yarı sert (integral) ve esnek poliüretan köpük ve termoplastik poliüretan hammaddeleri Türkiye'de otomotiv ve yalıtım sektörlerinde kullanılan ve BASF Elastogran firmasının satışını yaptığı ürünler arasından seçilmiştir. Proje kapsamında amonyum polifosfat, alüminyum trihidroksit, magnezyum hidroksit, çinko borat, antimon trioksit, bor oksit, pentaeritritol, boraks pentahidrat, disodyum oktaborat tetrahidrat, melamin, borik asit, susuz boraks, magnezyum silikat ve melamin siyanürat incelemeye alınmış olan alev geciktirici kimyasal maddelerdir. Dolgu maddeleri olarak, Türkiye'de bulunan ve fiyatı poliüretan hammaddelerine göre daha uygun olan maddeler arasından Kemerköy termik santralinin uçucu külü, zeolit, huntit/manyezit, kalsit, diatomit, perlit ve pomza incelemeye alınmış olan dolgu maddeleridir.

İncelemeye alınan farklı alev geciktirici kimyasalların kütlece %1-20 arasında oranlarda poliüretan hammaddelerine ilaveleri ile poliüretan esaslı malzeme üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, dolgu maddeleri de %1-20 arasında değişen oranlarda poliüretan hammaddeleri eksiltilerek kullanılmıştır. Üretimler, belirli oranlara kadar enjeksiyon makinesi ile yapılmış, makine ile üretimleri gerçekleştirilemeyen oranlar, mekanik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2. Poliüretan Hammaddeleri, Alev Geciktiriciler ve Dolgu Maddeleri

BASF Elastogran firmasından temin edilen sert, yarı sert ve esnek poliüretan köpük hammaddelerinin özellikleri sırasıyla Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te verilmektedir. Termoplastik poliüretan malzeme üretimlerinde ise yine aynı firma ürünleri arasından 1,2 g/cm³ yoğunluğa sahip Elastollan C90A granül kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Sert poliüretan köpük (PUR) hammaddelerinin özellikleri

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

Tablo 4.2. Yarı sert (integral) poliüretan köpük (PUI) hammaddelerinin özellikleri

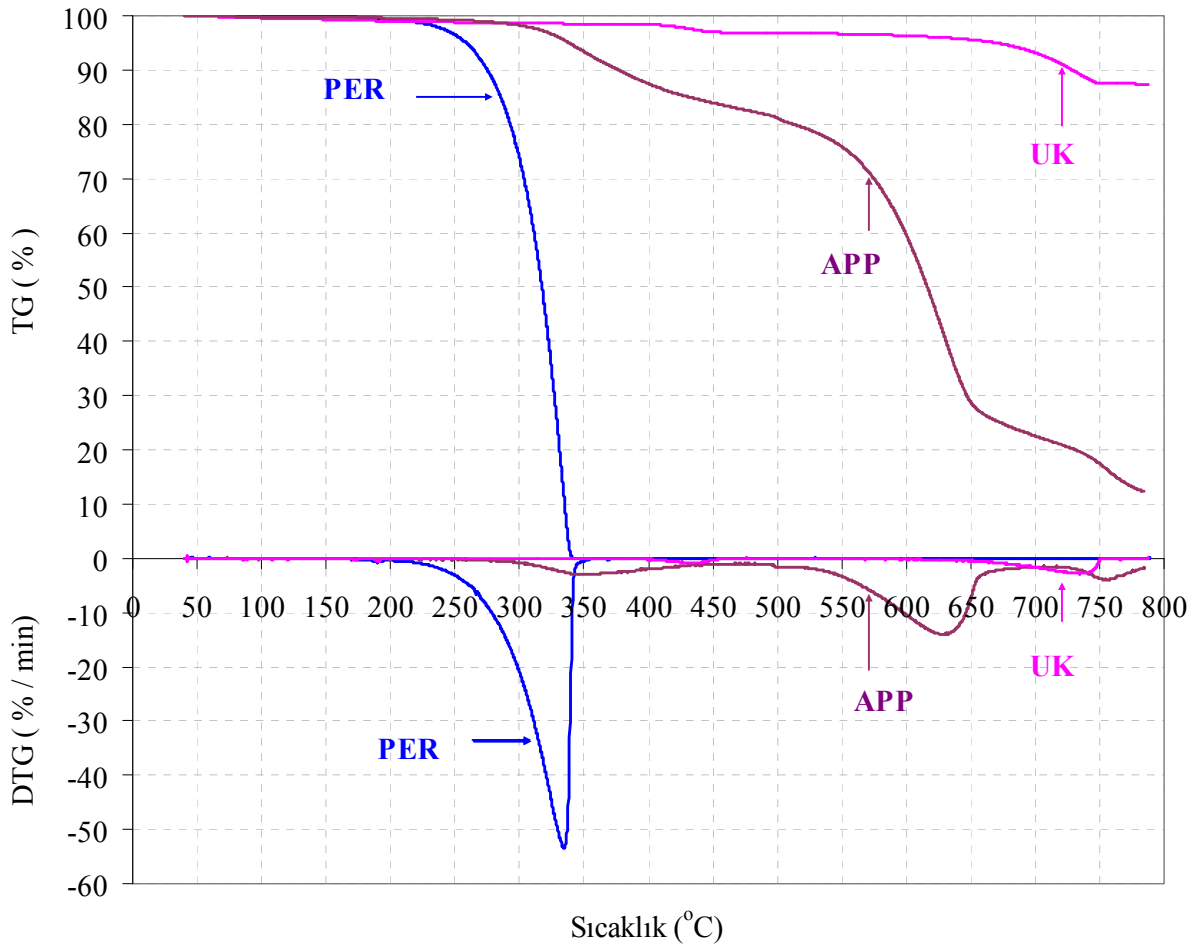
	Birim	Poliol (Elastofoam I 4501/109)	İzosiyanat (PMDI 92040)
Yoğunluk (25°C)	g/cm ³	1,050	1,220
Viskozite (25°C)	mPa.s	365	120
NCO miktarı	%	-	28,5

Tablo 4.3. Esnek poliüretan köpük (PUE) hammaddelerinin özellikleri

	Birim	Poliol (Elastoflex W 5105/164)	İzosiyanat (PMDI)
Yoğunluk (25°C)	g/cm ³	1,033	1,220
Viskozite (25°C)	mPa.s	800	87
NCO miktarı	%	-	28,20

Alev geciktirici kimyasalların ve dolgu maddelerinin, öncelikle termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Örnek olarak, Şekil 4.1'de amonyum polifosfat (APP), pentaeritritol (PER) ve uçucu külün (UK) sıcaklığa bağlı kütle kayıpları termogravimetrik analiz sonuçları verilmektedir. Analiz sonuçları dikkate alınarak, alev geciktirici kimyasallar ve dolgu maddeleri ayrı ayrı, farklı oranlarda poliüretan üretiminde kullanılmakla birlikte, farklı alev geciktirici ve dolgu maddeleri, karışım halinde de poliüretan üretiminde kullanılarak, elde edilen malzemeler test edilmiştir. Çalışmalarda özellikle kabaran alev geciktirici sistemler üzerinde yoğun çalışmalar yürütülmüştür.

Yapılan çalışmaların sonuçları ve karşılaştırmalar sert (PUR), yarı sert (PUI) ve esnek (PUE) poliüretan köpük ve termoplastik poliüretan (TPU) malzeme başlıkları altında bu bölümde sunulmaktadır.



Şekil 4.1. Amonyum polifosfat (APP), pentaeritritol (PER) ve uçucu külün (UK) TG/DTG eğrileri

4.3. Sert Poliüretan Köpük (PUR) Malzemeler

Sert poliüretan köpük (PUR) malzeme üretimleri, hammadde üretici firmanın tavsiyesine göre polioliol/izosiyanat oranı kütlece 100/118 olarak gerçekleştirilmiştir. Sert poliüretan köpük malzemelerin üretiminde belirli bir hacmi belirli bir kütle ile doldurmak gerektiği için, öncelikle 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 40-45 kg/m³ yoğunluklarda sert poliüretan köpüklerin üretimleri yapılmıştır. Daha önce bahsedildiği gibi poliüretan enjeksiyon makinesi ile üretimlerde katkı ve dolgu maddelerinin oranı belirli bir seviyeyi (%7,5 civarı) geçmemekle birlikte mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılan üretimlerde daha yüksek oranlara (%20) çıkılabilmektedir. Üretilen poliüretan malzemelerin, uygun standartlarda mekanik deneyleri, hücre yapısı incelemeleri, termal ve yanma testleri yapılmıştır.

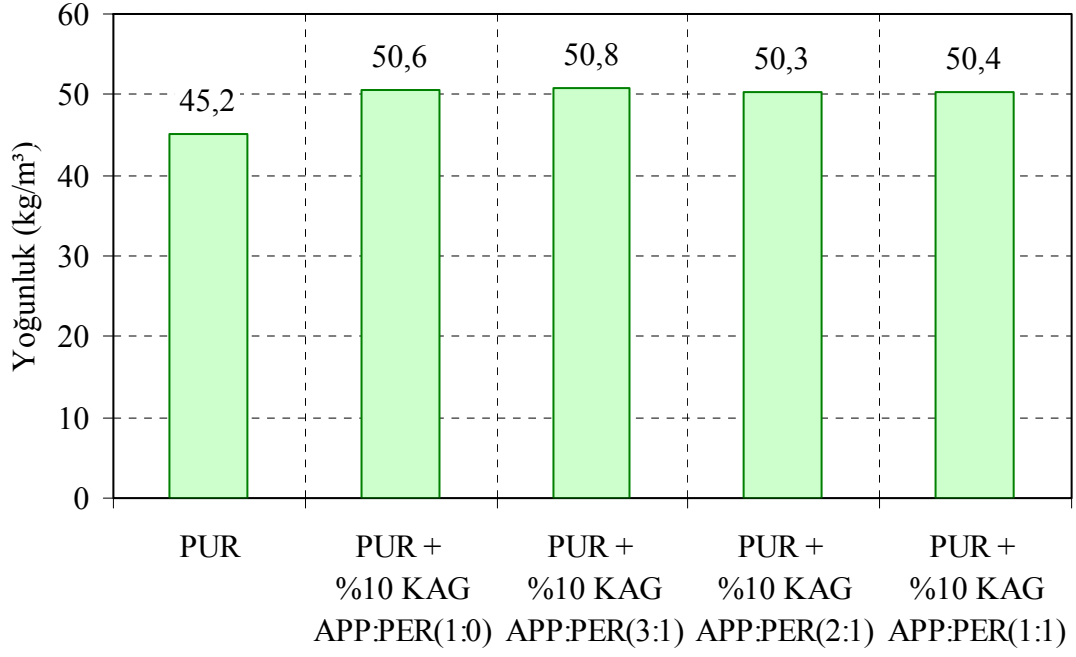
Bu kısımda incelenen sert poliüretan köpük malzemeler, düşük ısı iletim katsayısına sahip, genel olarak yalıtım malzemesi olarak kullanılan malzemelerdir. Bu yüzden kullanılacak katkı maddeleri ve dolgu maddeleri etkilerinin incelenmesi esnasında, öncelikli dikkate alınacak özelliklerden birisi ısı iletim katsayısı olmuştur. Köpük malzemelerde diğer bir önemli nokta ise katkı ve dolgu maddelerinin, köpük oluşmasına olumsuz bir etkisinin olup olmadığının kontrol edilmesidir. Bazı alev geciktiricilerin küçük oranları yanma direncine etkisi olmamakta, oranları arttırılınca da hem köpük oluşumu hem de diğer özelliklerde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu kapsamda, kabaran alev geciktiriciler ve kabaran alev geciktiricilerin diğer alev geciktiriciler ve dolgu maddeleri ile birlikte kullanımı ön plana alınmıştır.

4.3.1. Kabaran alev geciktirici sisteminin oluşturulması

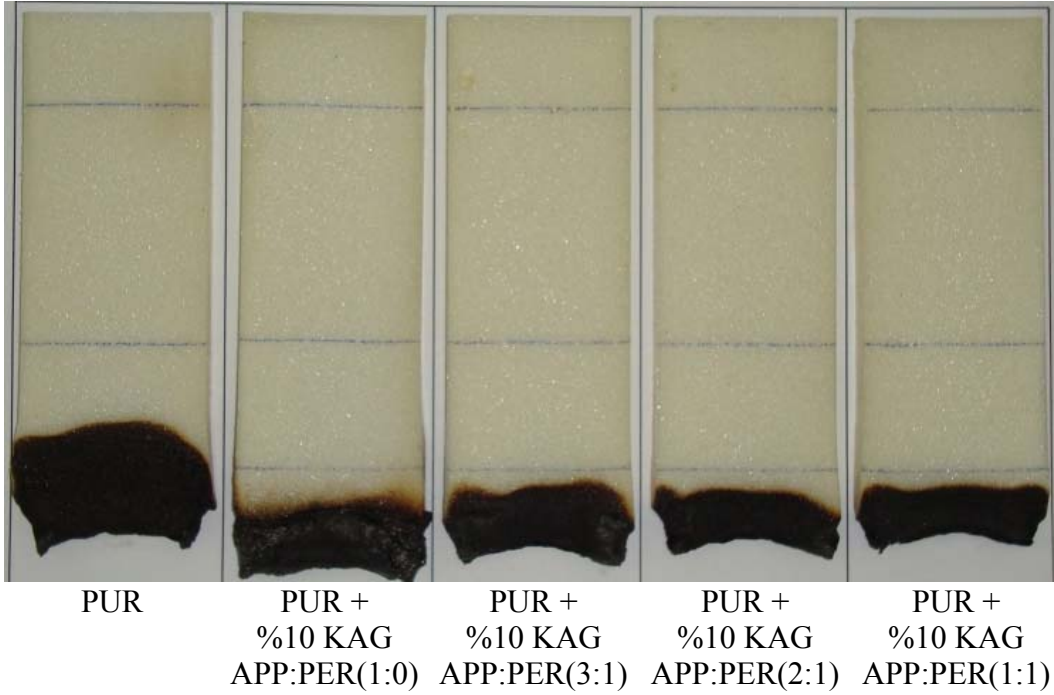
Kabaran alev geciktirici uygulamasında, amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritol (PER) karışımı incelemeye alınmıştır. Kabaran alev geciktirici sisteminde APP'ın PER'e en uygun oranının belirlenmesinde ısı iletim katsayısı, UL94 yatay yanma testi, basma deneyi ve yükselme miktarları kullanılmıştır. Kabaran alev geciktirici sistemi oluşumunda APP:PER oranı sırasıyla (1:0), (3:1), (2:1) ve (1:1) olarak incelenmiştir. Ham PUR malzeme yoğunluğu 45 kg/m^3 olacak şekilde ayarlamalar yapılmıştır. Kabaran alev geciktirici sistemi, katkı maddesi olarak ilave edildiği için, PUR ham maddede eksiltme yapılmamıştır. Dolayısıyla kabaran alev geciktirici ilaveli PUR malzemelerin yoğunlukları artmıştır. Şekil 4.2'de üretilen malzemelerin yoğunlukları verilmektedir.

UL94 yatay yanma deneylerinde, PUR malzemenin yanmasında alev ilk 25 mm sınır çizgisini geçerek belirli bir hızda ilerlediği görülürken, kabaran alev geciktirici ilaveli PUR malzemelerin yanmasında, alev ilk 25 mm sınır çizgisine ulaşmamıştır (Şekil 4.3). Yanma test sonuçlarına göre en uygun APP:PER oranının (2:1) olduğu söylenebilir.

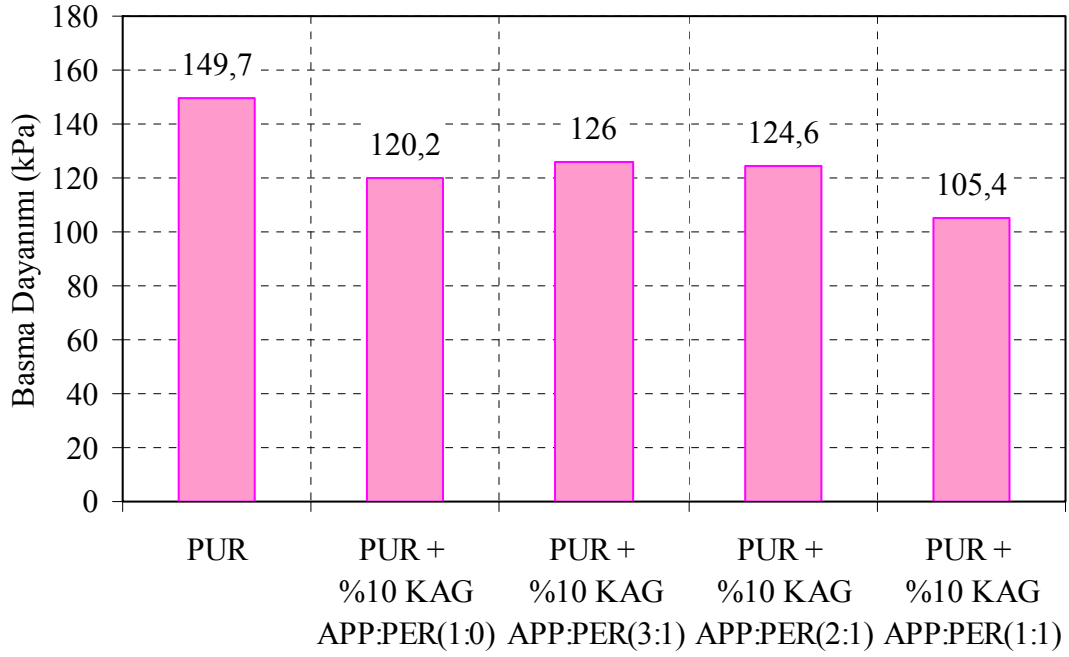
Basma dayanımı testlerinde farklı APP:PER oranlarına sahip kabaran alev geciktirici ilaveli PUR malzemelerin basma dayanımlarının düştüğü görülmektedir (Şekil 4.4). Bununla birlikte, en az düşmelerin (3:1) ve (2:1) oranlarında gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.2. APP:PER oranının PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi

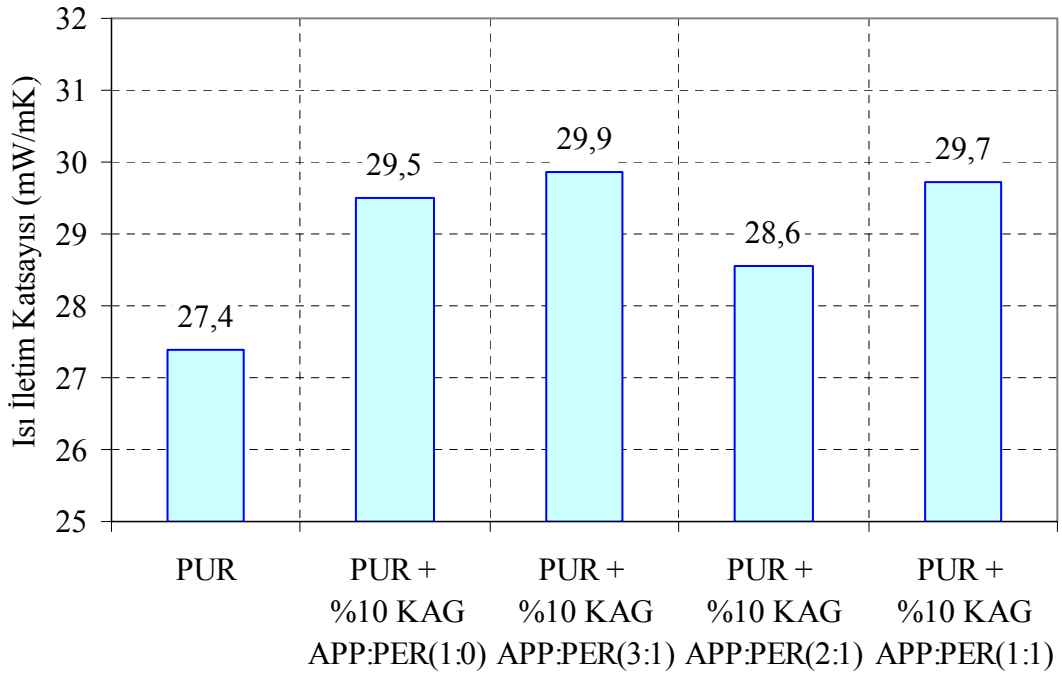


Şekil 4.3. APP:PER oranının PUR malzemenin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi



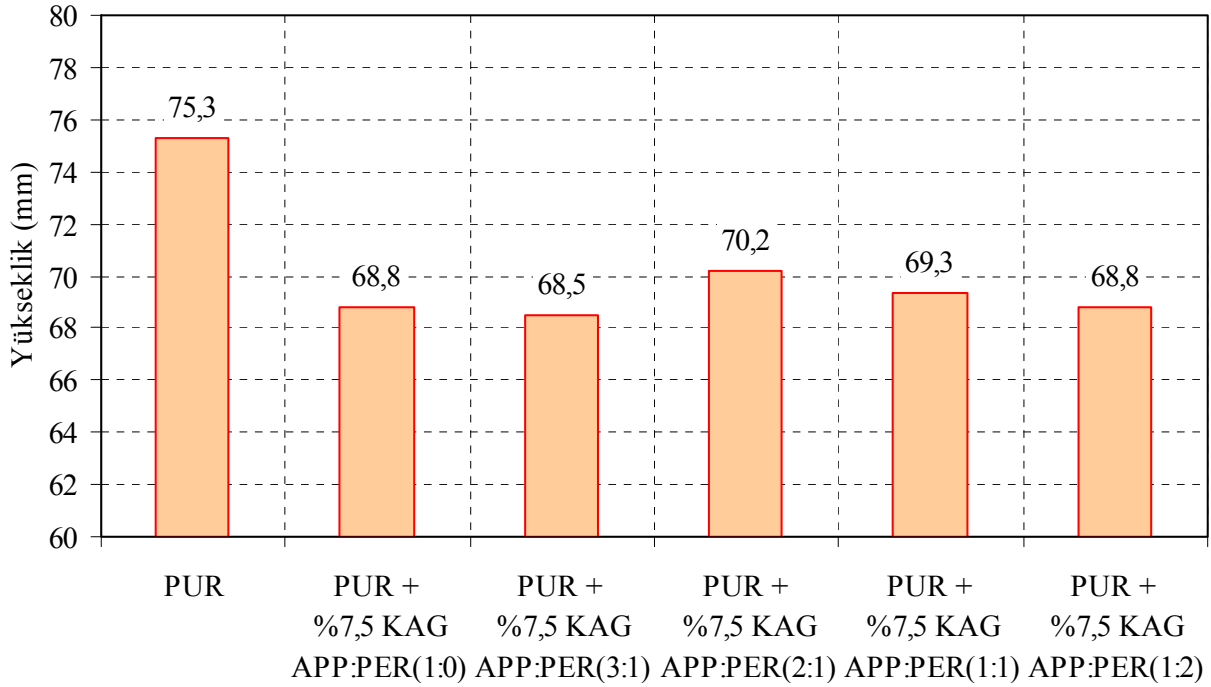
Şekil 4.4. APP:PER oranının PUR malzemenin basma dayanımına etkisi

PUR ve farklı APP:PER oranlarına sahip kabaran alev geciktirici ilaveli PUR malzemelerin ısı iletim katsayıları Şekil 4.5'te verilmektedir. Isı iletim katsayısı dikkate alındığında, APP:PER oranının (2:1) olduğu kabaran alev geciktirici ilaveli PUR malzemenin, en düşük ısı iletim katsayısına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. APP:PER oranının PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi

Kabaran alev geciktirici sisteminde farklı APP:PER oranlarının PUR malzemenin serbest yükselme miktarlarına etkisi, Şekil 4.6'da verilmektedir. Genel olarak kabaran alev geciktirici ilavesi, serbest yükselme miktarlarını düşürmektedir. Bununla birlikte, en az düşmenin APP:PER oranının (2:1) olduğu kabaran alev geciktirici sistemi ilave edildiğinde olduğu tespit edilmiştir.



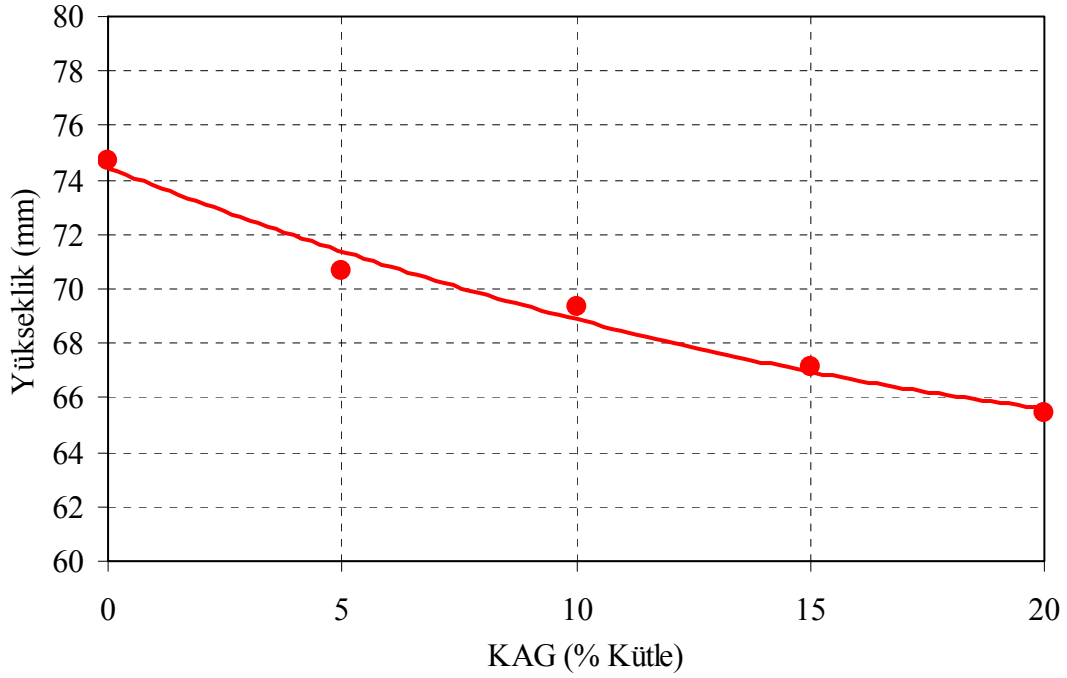
Şekil 4.6. APP:PER oranının PUR malzemenin yükselme miktarına etkisi

Yapılan bu testler sonrasında, genel olarak kabaran alev geciktirici sisteminde APP:PER oranının (2:1) olmasının en uygun olacağı düşüncesi ile kabaran alev geciktirici ilaveli PUR malzeme üretimlerinde APP:PER oranını (2:1) olarak üretimler yapılmıştır. Bundan sonraki kısımlarda KAG kısaltması, kabaran alev geciktirici sisteminde APP:PER oranının (2:1) olduğu sistem için kullanılacaktır.

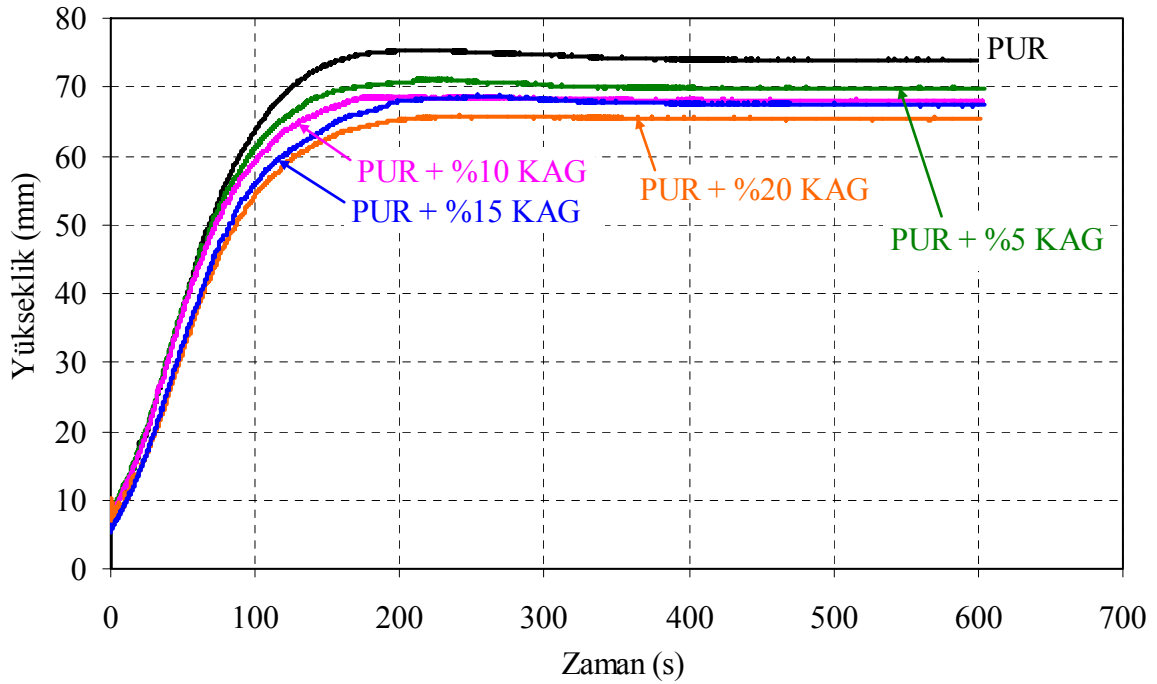
4.3.2. PUR malzemeye kabaran alev geciktirici (KAG) ilavesi

Endüstriyel uygulamalarda poliüretan köpük enjeksiyon makineleri, otomasyon sistemleri ile üretim proseslerini hızlandırmaktadır. Dolayısıyla, verimliliği arttırmak ve daha uygun ürün üretimi için bu makineler kullanılmaktadır. Fakat, bu makinelerdeki üretimlerde katkı ve dolgu maddesi oranları fazla arttırılamamaktadır. Bunun sebebi, karışımdaki poliölün içerisine eklenen katkı ve dolgu maddeleri, poliölün viskozitesini arttırarak üretimde istenen karışımın sağlanamamasıdır.

Bu kısımda öncelikle mekanik karıştırıcı ile KAG ilaveli PUR malzeme üretimlerinde, KAG miktarı toplam kütlein %2,5-20 arasında olacak şekilde üretimler gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, KAG oranının artması ile birlikte PUR malzemeye göre KAG ilaveli PUR malzemelerin yükselme miktarlarının düştüğü Şekil 4.7'de ve yükselme hızlarının da azaldığı Şekil 4.8'de görülmektedir.



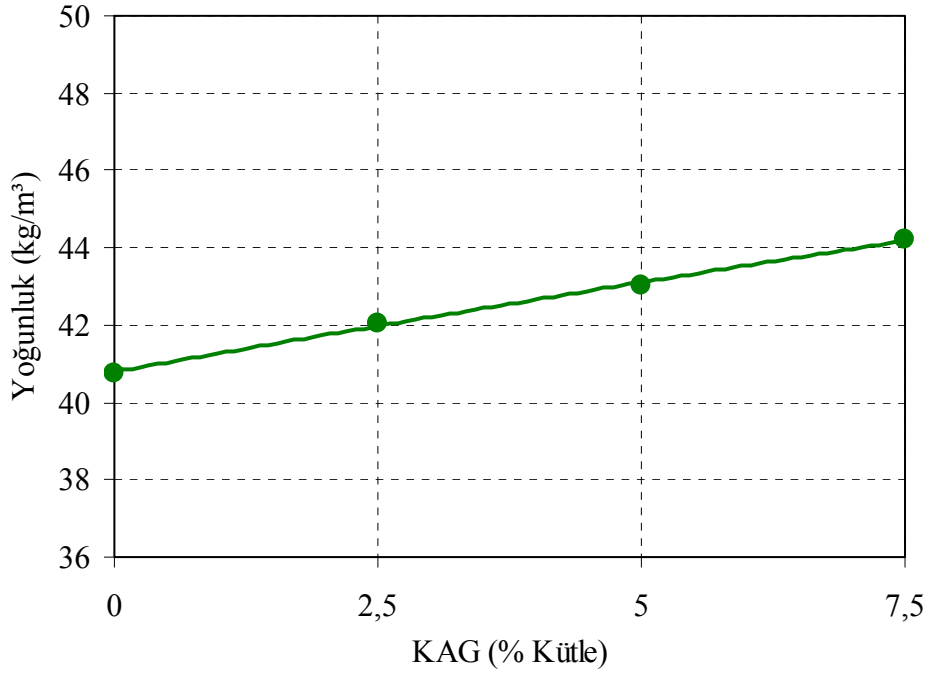
Şekil 4.7. KAG oranının PUR malzemenin yükselme miktarına etkisi



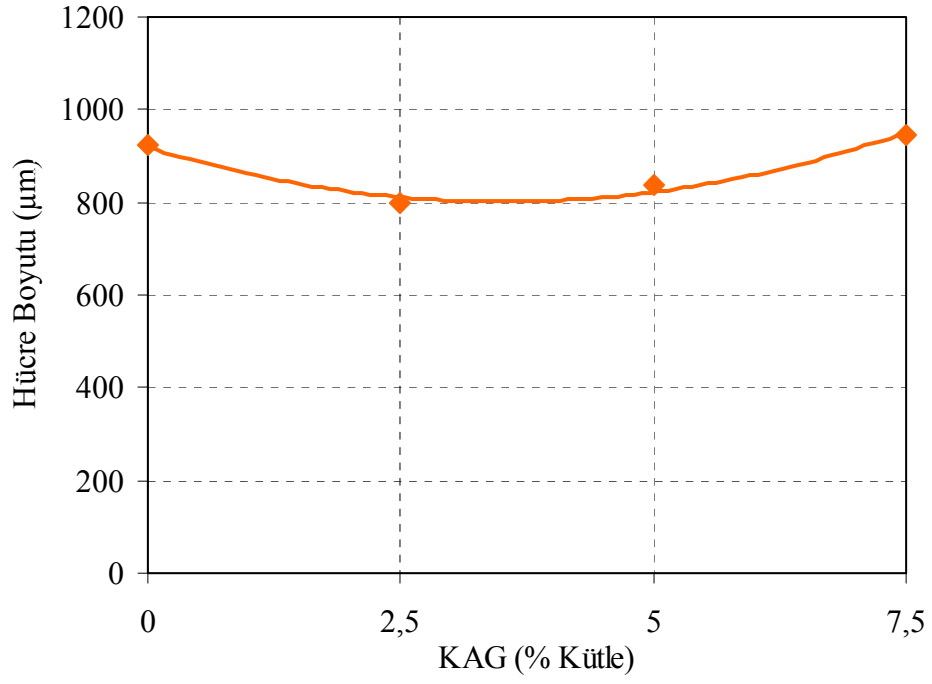
Şekil 4.8. KAG ilaveli PUR malzemelerin zamana göre yükselme miktarları

PUR malzemeye, kütlece %20 oranına kadar KAG ilave edilebilmekle birlikte, poliüretan köpük enjeksiyon makinesi ile PUR malzeme üretiminde en fazla %7,5 oranında KAG ilavesi yapılabilmektedir. Öncelikle, köpük enjeksiyon makinesi ile üretilen malzemelerin karşılaştırılması yapılmıştır.

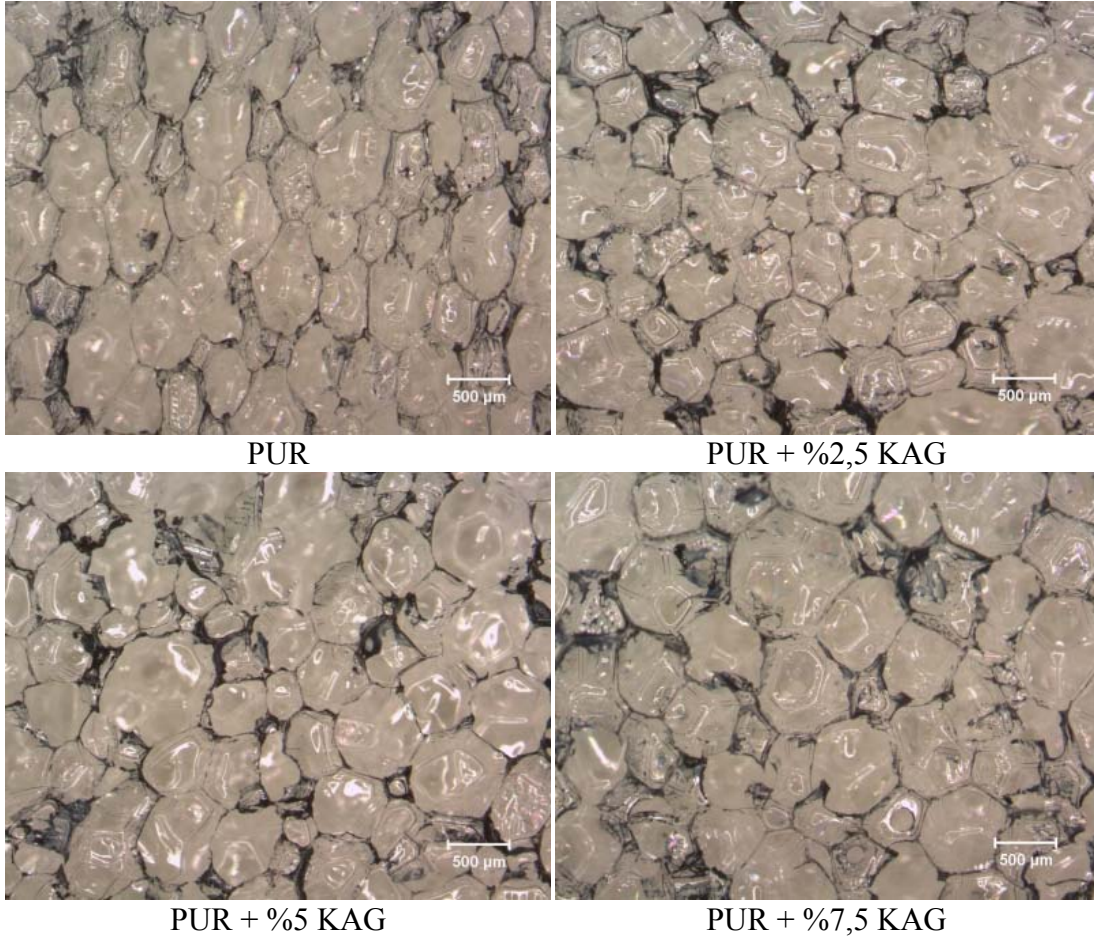
Makine ile üretimlerde, kütlece %2,5, %5 ve %7,5 oranlarında KAG ilavesi, poliöl içerisinde homojenizatör yardımıyla yapılmıştır. Sert poliüretan köpük (PUR) üretiminde yaklaşık olarak $40 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ yoğunluklu malzeme hedeflenmiştir. Artan KAG katkı oranlarında, ham üründen eksiltirme yapılmadığı için yoğunluklar artmaktadır (Şekil 4.9). Hücre boyutu KAG oranı ilişkisi ise Şekil 4.10'da verilmektedir. Ham üründe ortalama hücre boyutu $923 \mu\text{m}$ civarında iken, %2,5 ve %5 oranlı ürünlerde sırası ile $796 \mu\text{m}$ ve $836 \mu\text{m}$ civarlarına kadar düşmektedir. %7,5 KAG ilaveli PUR malzemede ortalama hücre boyutu $945 \mu\text{m}$ ile ham ürüne göre daha büyük hücre boyutuna sahip olmaktadır. KAG ilaveli PUR malzemelerin hücre yapılarının mikroskop görüntüleri Şekil 4.11'de verilmektedir.



Şekil 4.9. KAG ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi

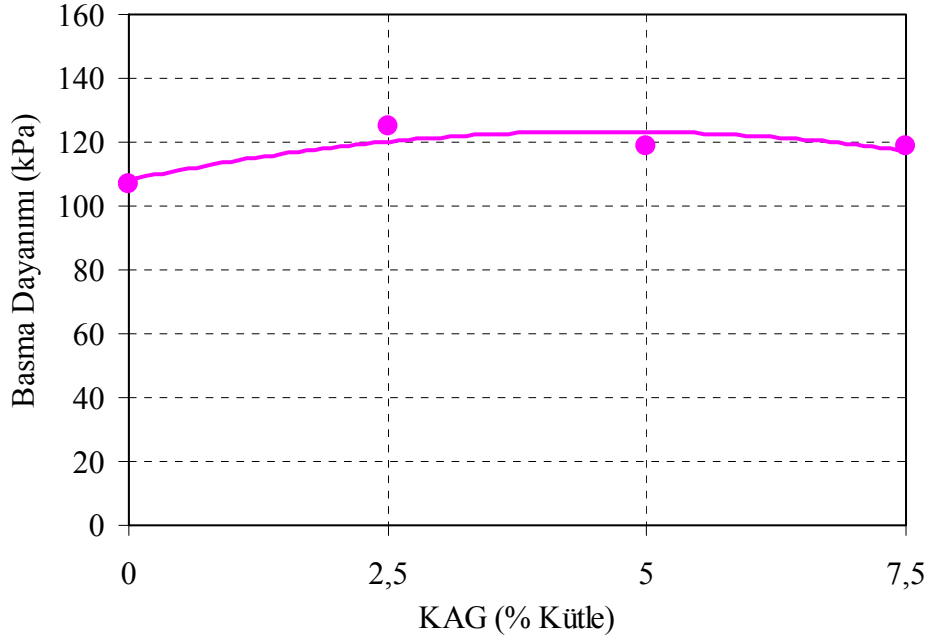


Şekil 4.10. KAG ilavesinin PUR malzemenin hücre boyutuna etkisi

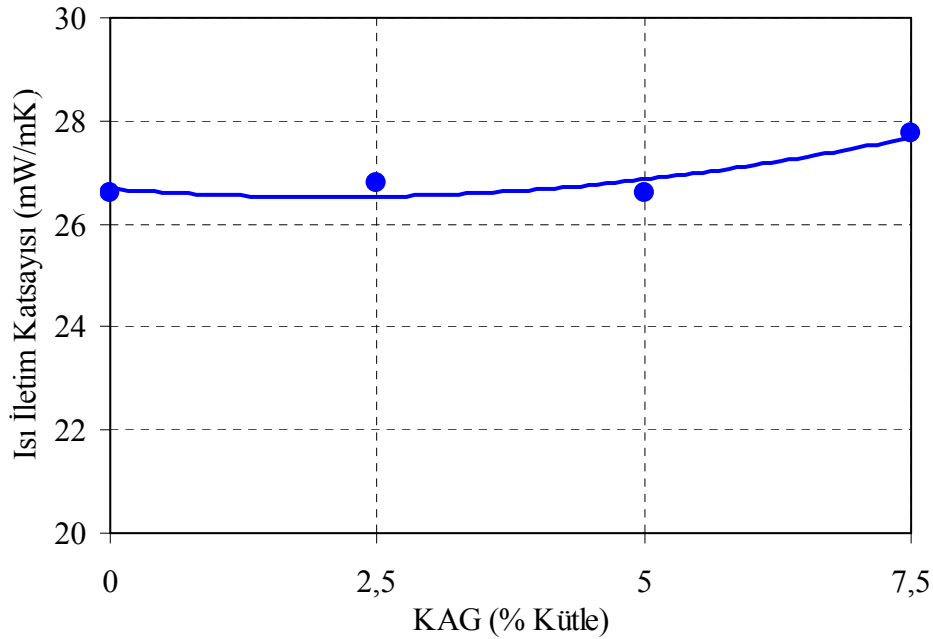


Şekil 4.11. KAG ilaveli PUR malzemelerin hücre yapıları

Şekil 4.12’de KAG ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımlarını düşürmediği, aksine arttırdığı görülmektedir. Şekil 4.13’te ise KAG ilavesi ile ısı iletim katsayılarının değişimi verilmektedir. Genel olarak %2,5 ve %5 KAG ilavesi ısı iletim katsayısında dikkate değer bir değişime sebep olmaz iken, %7,5 KAG ilavesi ısı iletim katsayısının bir miktar artmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.12. KAG ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi



Şekil 4.13. KAG ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi

Şekil 4.14'te gösterilen termogravimetrik analiz sonuçlarından görüldüğü gibi malzemede KAG oranı arttıkça malzeme daha erken ve hızlı bozunmaya başlamaktadır. Bu da kabaran alev geciktirici içeren malzemelerin tipik özelliğidir. KAG sistemi erken bozunma ve kabuk oluşumu ile malzemenin yanma direncini arttırmaktadır.

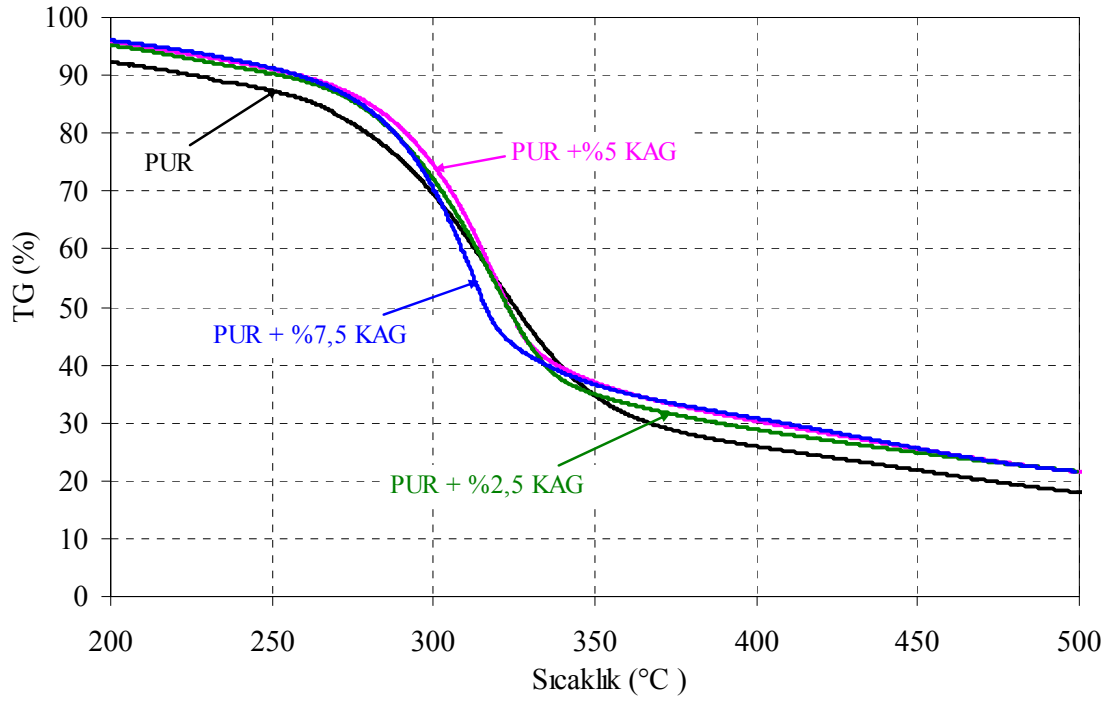
UL94 yatay yanma testinde %2,5, %5 ve %7,5 KAG oranlı poliüretan malzemelerde yanan malzemeler Şekil 4.15'te gösterilmektedir. PUR malzemede alev birinci referans çizgisini geçtikten sonra 46,3 mm/min hızla ilerleyerek 25,94 s sonra sönmüştür. Bununla birlikte, KAG ilaveli poliüretan malzemelerde alev ilk referans çizgisine tam olarak ulaşamamıştır. KAG miktarının artması ile alevin ilerleme mesafesinin azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. Poliüretan malzemede yanma esnasında KAG sistemi kabarmakta ve kabuk oluşturarak malzemenin oksijen ile irtibatını kesmektedir. Bu da alevin erken sönmesine sebep olmaktadır.

PUR ve farklı oranlarda (%2,5, %5 ve %7,5) KAG ilave edilmiş PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları Şekil 4.16'da verilmektedir. Kabaran alev geciktirici miktarının artışına bağlı olarak yanma sonrası kalan kütle oranlarının arttığı görülmektedir. PUR ve KAG ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında görüntüleri Şekil 4.17'de verilmektedir.

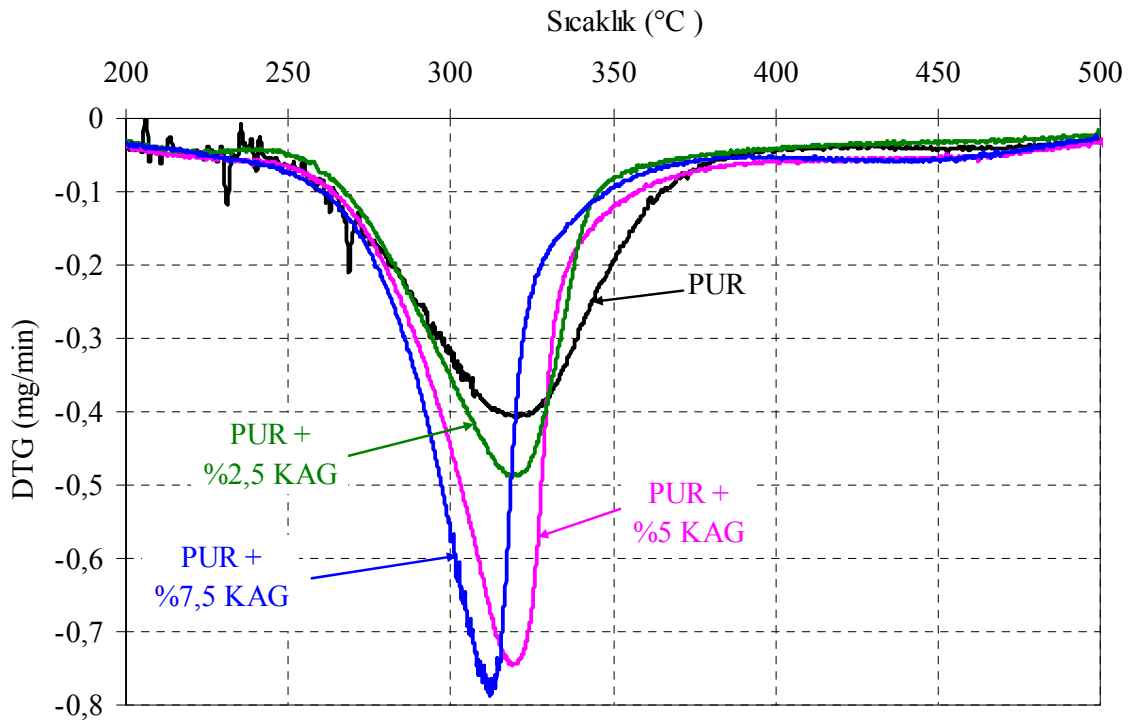
KAG ilavesinin ısı yayılım miktarına (HRR) etkileri Şekil 4.18'de verilmektedir. Alev geciktirici miktarının artışı ile maksimum ısı yayılım miktarında azalma olmakla birlikte, maksimum seviyeye ulaşma süresinin de kısaldığı görülmektedir. İlerleyen zaman içerisinde kabaran alev geciktiricilerin etkisi daha açık bir şekilde görülerek ısı yayılım miktarında daha hızlı bir azalma gerçekleşmiştir. Şekil 4.19'da KAG ilavesi ile toplam ısı yayılım miktarlarındaki düşme açık bir şekilde görülmektedir.

PUR ve KAG ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi esnasında is oluşumlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.20'de verilmektedir. Ham PUR malzemenin ısı akısına maruz bırakılmasından itibaren 10 s ve 50 s sonrasında is oluşumunda, ilki daha küçük olan iki tepe noktası görülmektedir. Genel olarak, PUR malzemeye ilave edilen kabaran alev geciktirici miktarının artması ile orantılı olarak, is miktarında azalma olduğu görülmektedir. Kabaran alev geciktirici ilaveli malzemelerde is oluşumunda ikinci tepe noktası ilave miktarı arttıkça kaybolma eğilimi göstermektedir. Maksimum seviyede is oluşum zamanı daha erken gerçekleşmekte ve hızla azalma olmaktadır. Bu da KAG

sisteminin bir özelliği olan, alev geciktiricinin daha erken bozunarak bir tabaka oluşturması ile açıklanabilir.

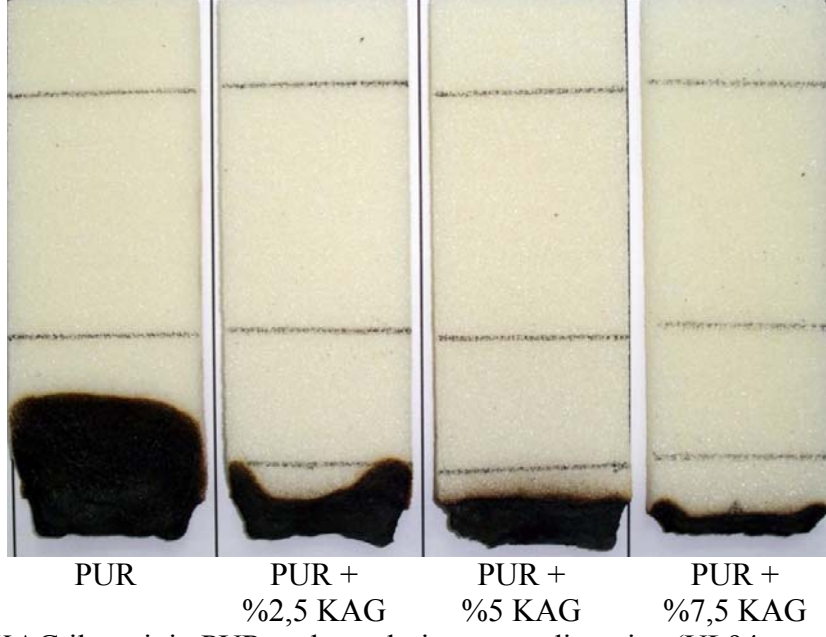


(a)

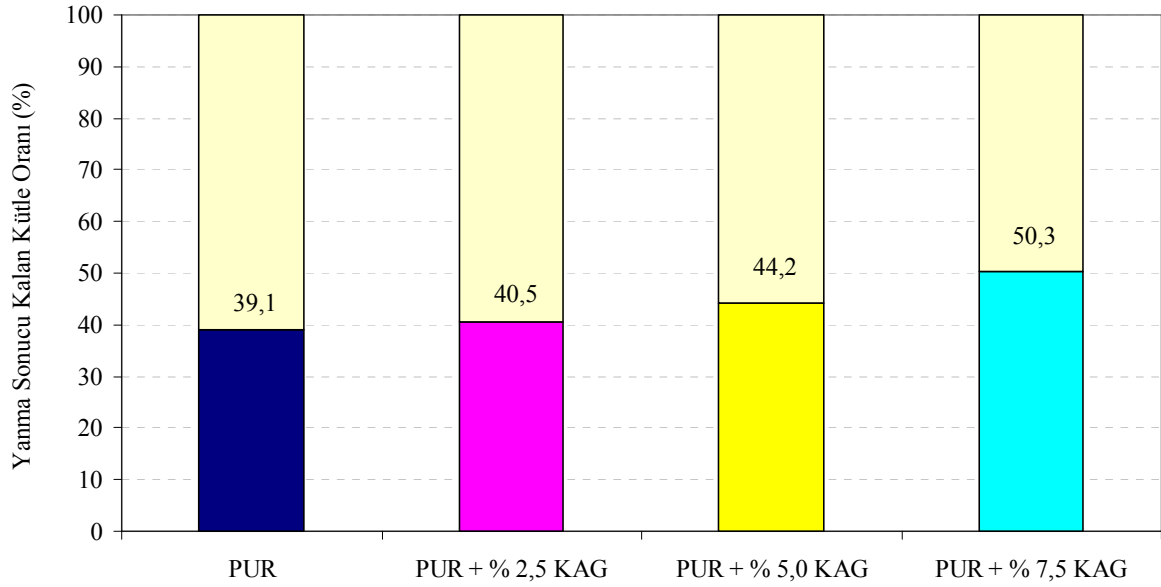


(b)

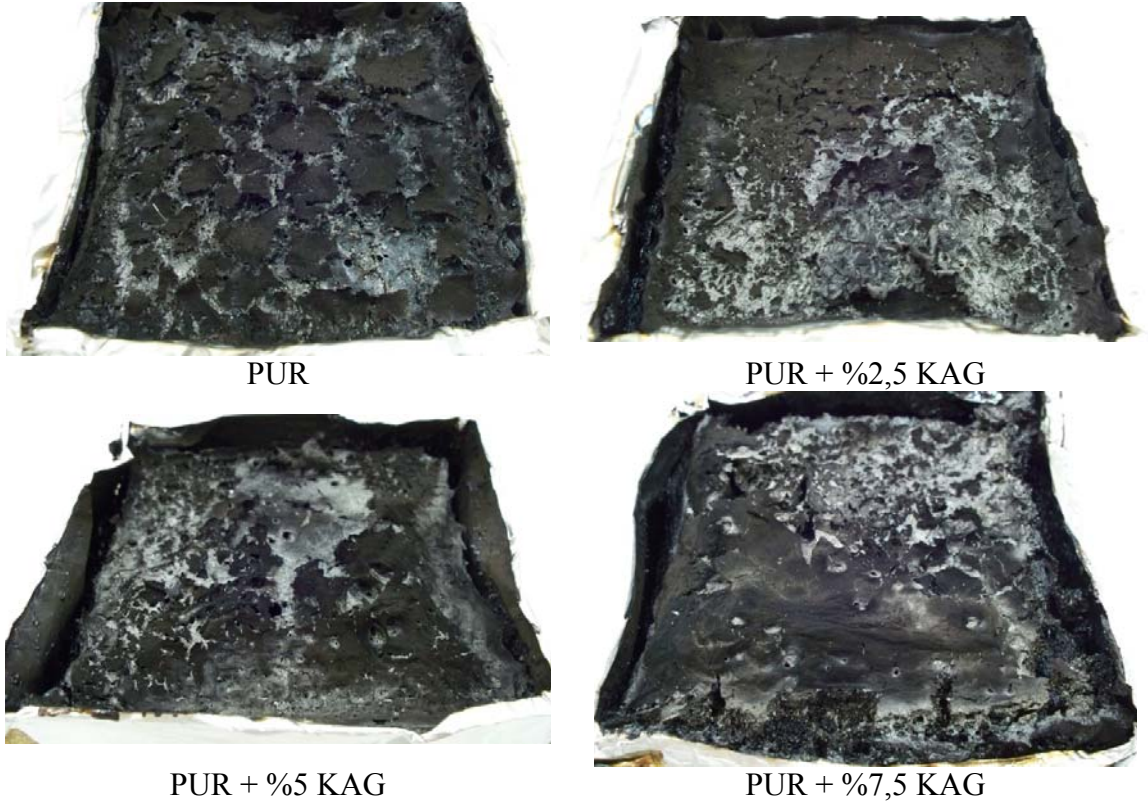
Şekil 4.14. KAG ilaveli PUR malzemelerin TG/DTG eğrileri



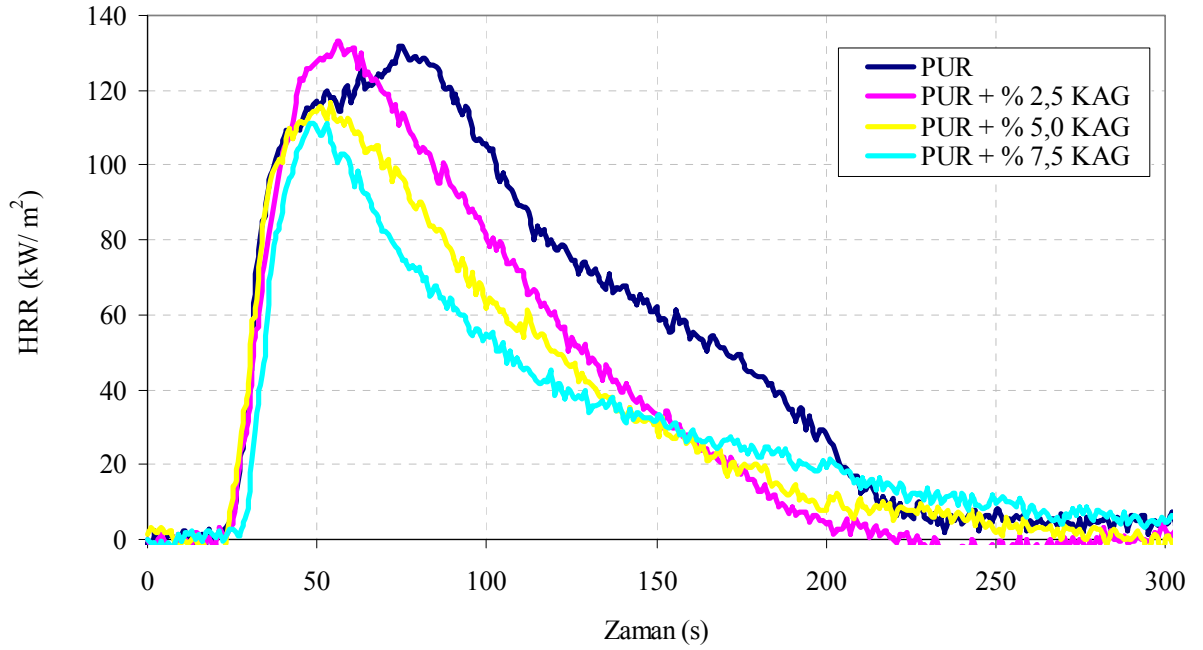
Şekil 4.15. KAG ilavesinin PUR malzemelerin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi



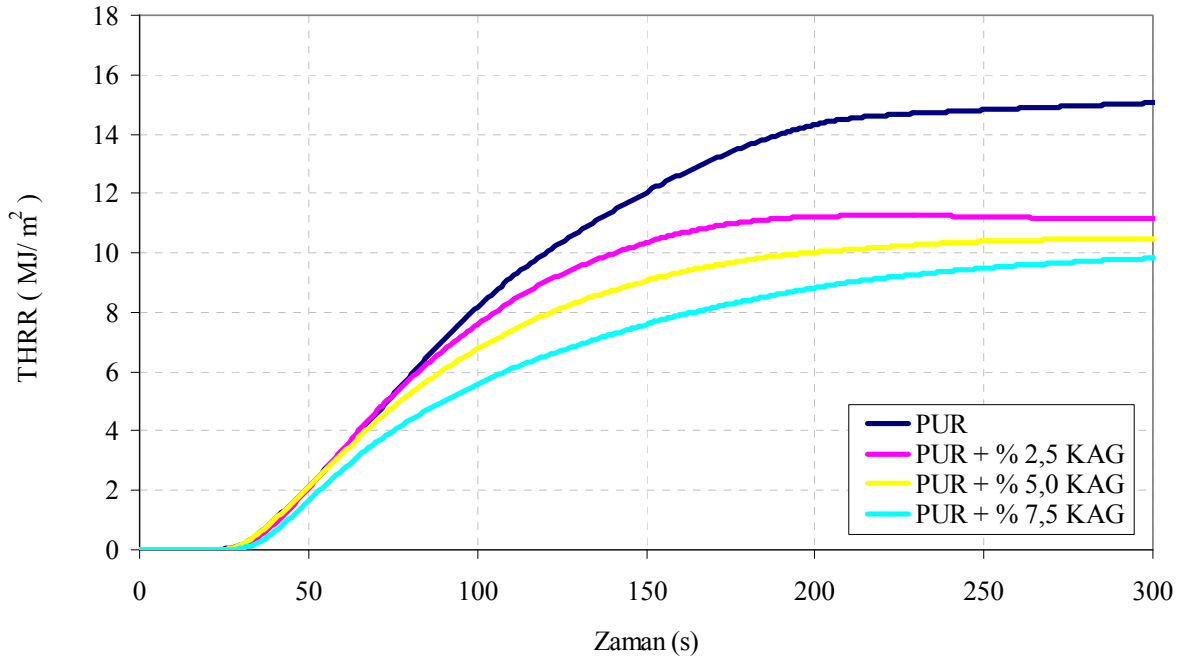
Şekil 4.16. KAG ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları



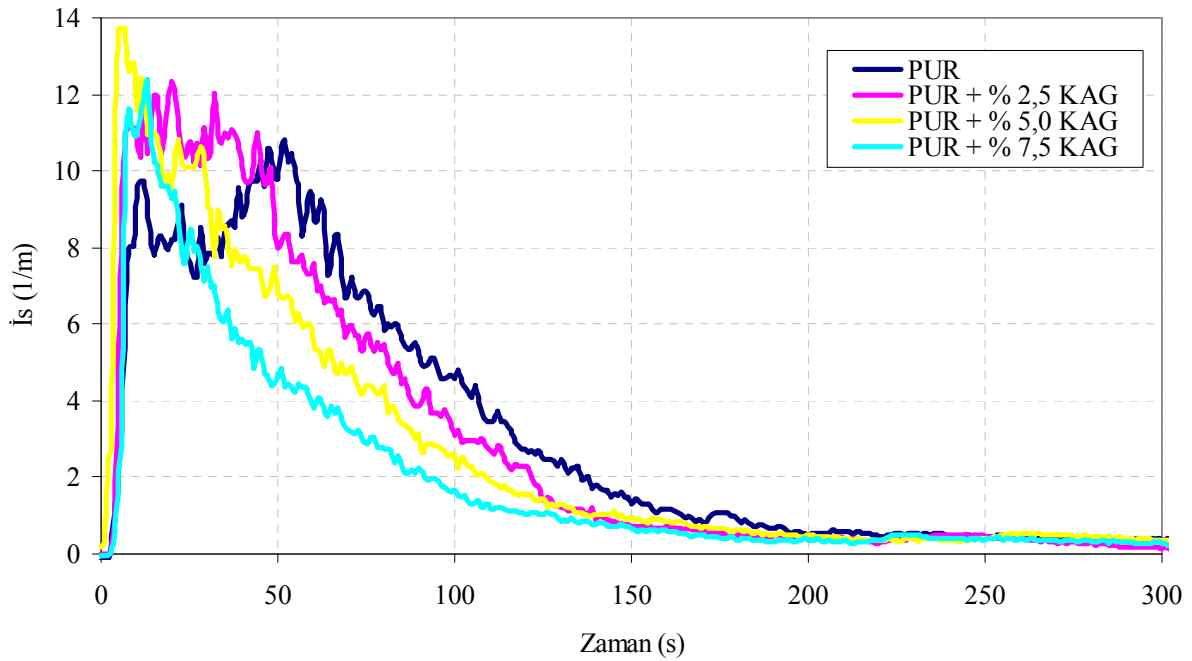
Şekil 4.17. KAG ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasındaki görüntüleri



Şekil 4.18. KAG ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri



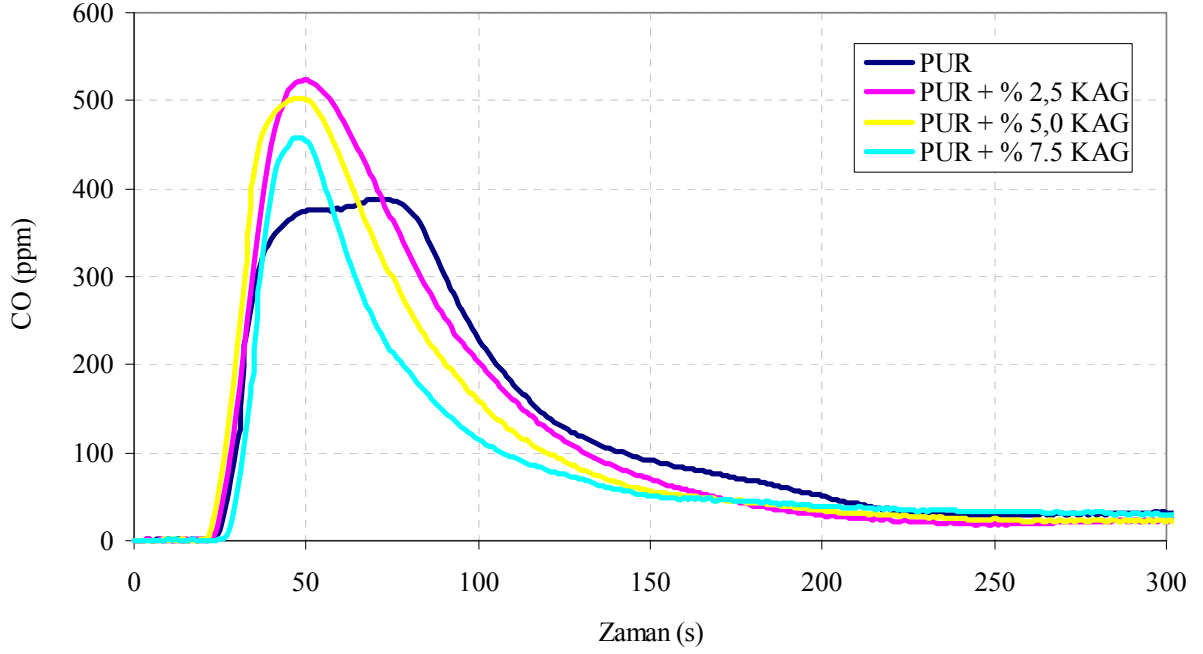
Şekil 4.19. KAG ilaveli PUR malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri



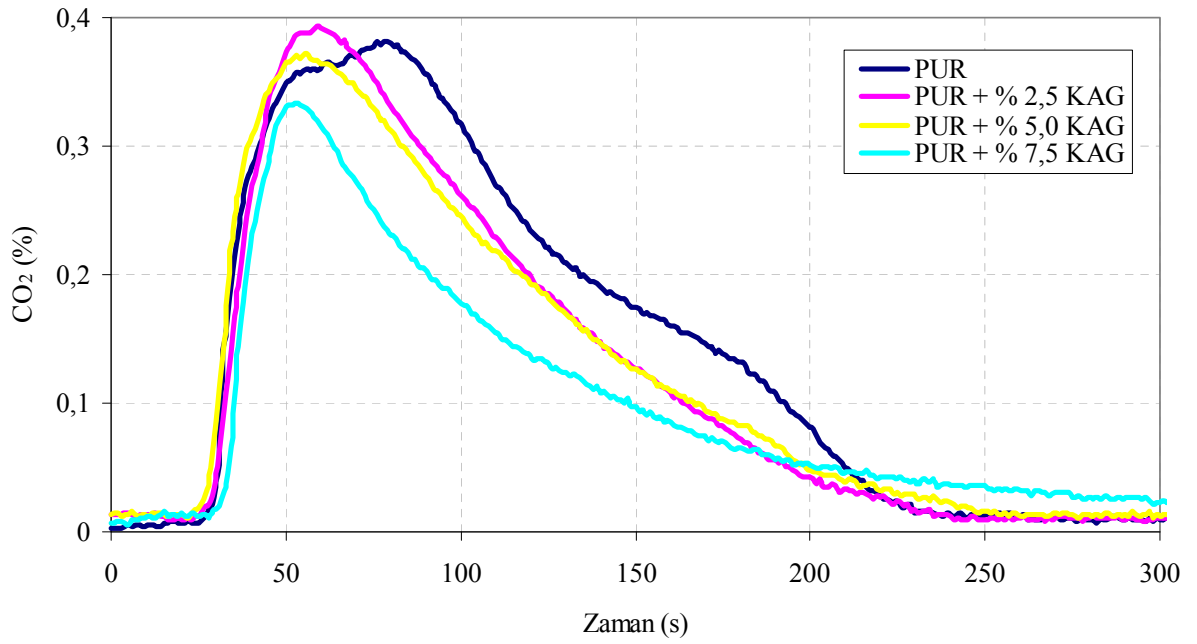
Şekil 4.20. KAG ilaveli PUR malzemelerin ıs değişimleri

Kabaran alev geciktirici ilavesinin yanma olayı esnasında egzoz gazı içerisinde CO, CO₂ ve NO konsantrasyonlarının değişimine etkisi, sırası ile Şekil 4.21, 4.22, ve 4.23'te görülmektedir. Kabaran alev geciktirici ilavesi ile O₂ tüketimine paralel olarak, CO ve CO₂ konsantrasyonlarının daha kısa süre içerisinde maksimum seviyeye ulaştığı ve ani bir azalma gösterdiği görülmektedir. Bu durum, ıs oluşumu ile de paralellik göstermektedir. Bunlara ek

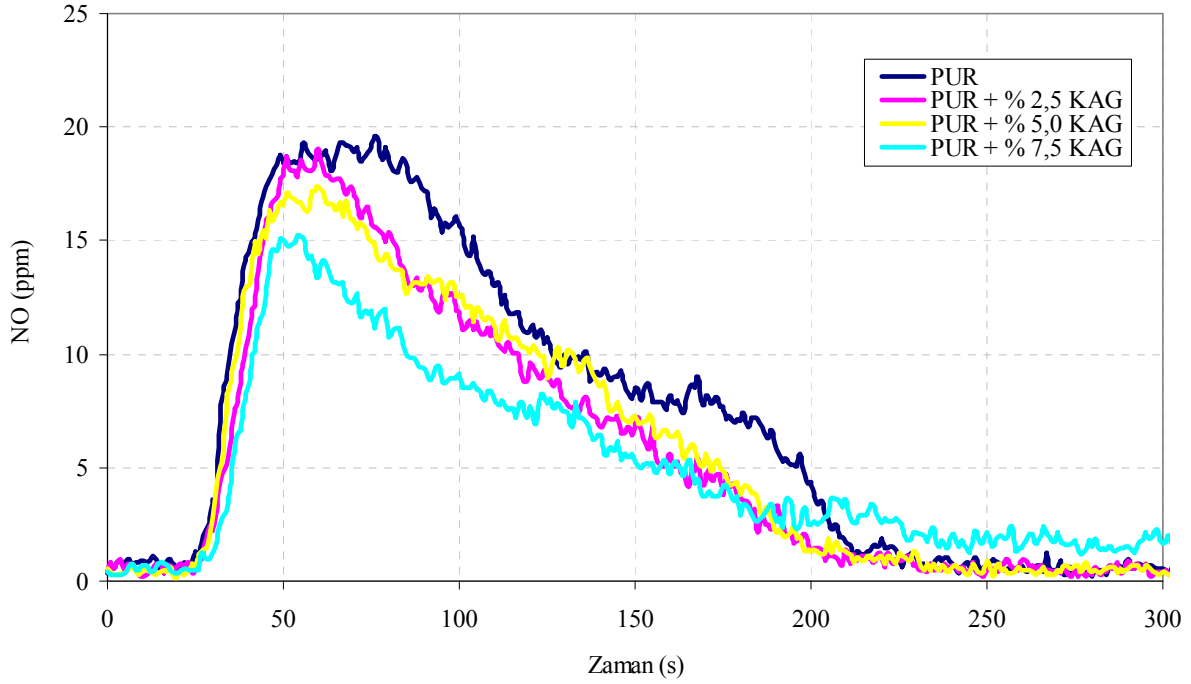
olarak, kabaran alev geciktirici ilavesinin yanma sonucu ortaya çıkan oldukça zararlı NO konsantrasyonunu da azalttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.21. KAG ilaveli PUR malzemelerin CO değişimleri



Şekil 4.22. KAG ilaveli PUR malzemelerin CO₂ değişimleri

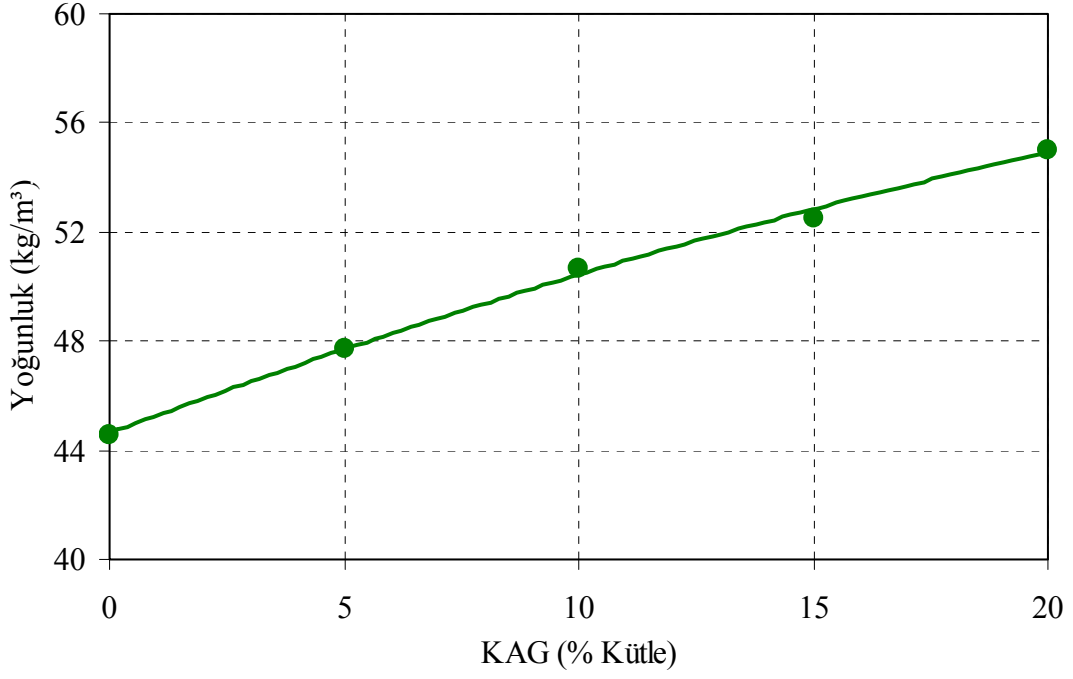


Şekil 4.23. KAG ilaveli PUR malzemelerin NO değışimleri

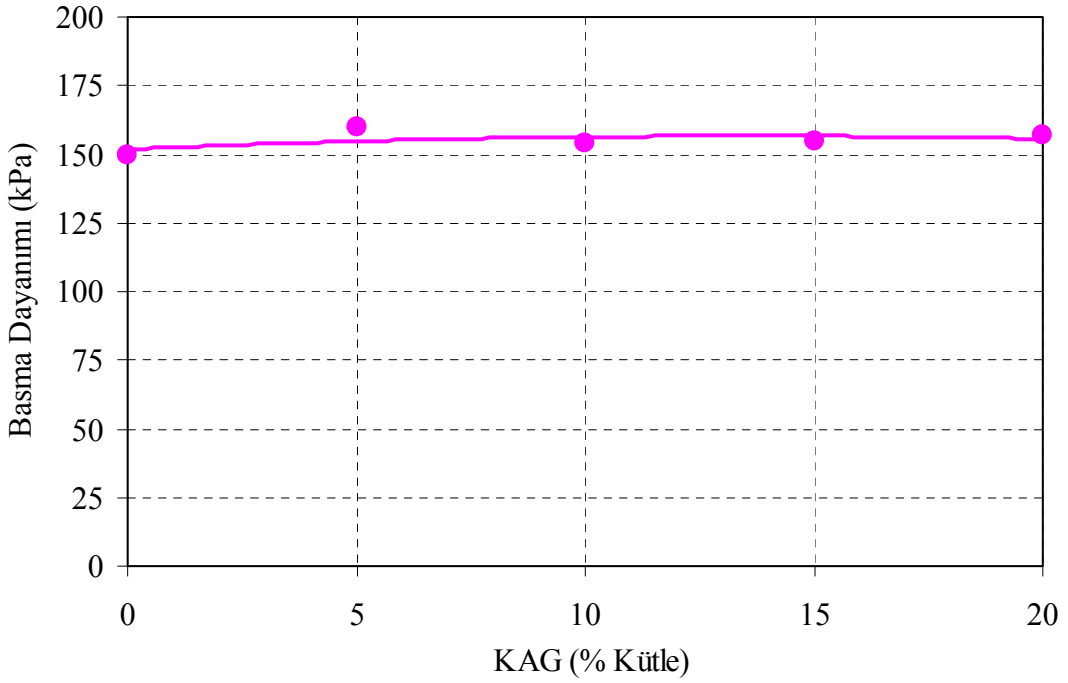
Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi ile KAG ilavesi en fazla %7,5 oranında yapılabilesine rağmen, daha fazla oranlarda KAG ilavesinin etkilerini incelemek için mekanik karıştırıcı ile üretimler gerçekleştirilmiştir.

Sert poliüretan köpük malzemeye sırası ile %5, %10, %15 ve %20 oranlarında KAG katkı maddesi ilave edilerek üretimler gerçekleştirilmiştir. Üretimde ham PUR malzeme için ortalama yoğunluk $45 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ tür. KAG ilavesi ile yoğunluktaki değışimler Şekil 4.24'te verilmiştir. Artan katkı oranlarında yoğunluk ham üründen eksiltile yapılmadığı için orantılı olarak artmaktadır. Bununla birlikte basma dayanımlarında bir miktar artış görülmüştür (Şekil 4.25).

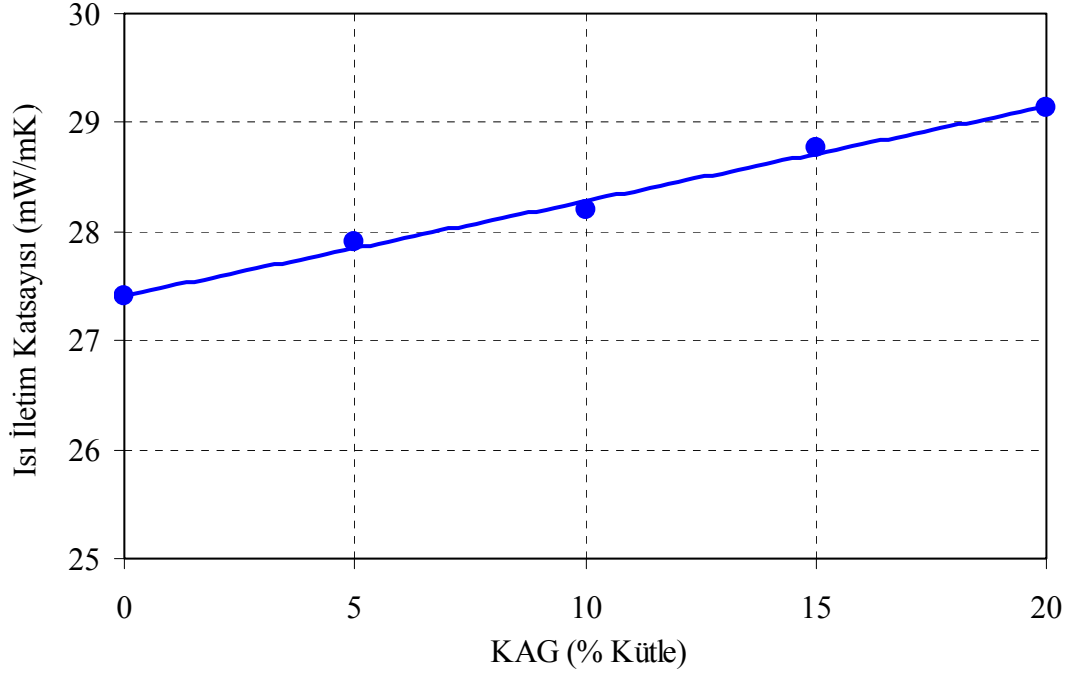
KAG ilave miktarı arttıkça, PUR malzemenin ısı iletim katsayısı orantılı olarak artış göstermektedir (Şekil 4.26). %20 KAG ilavesi ile ısı iletim katsayısındaki artış %6'yı bulmaktadır. Şekil 4.27'de PUR ve KAG ilaveli PUR malzemelerin SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.24. KAG ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi



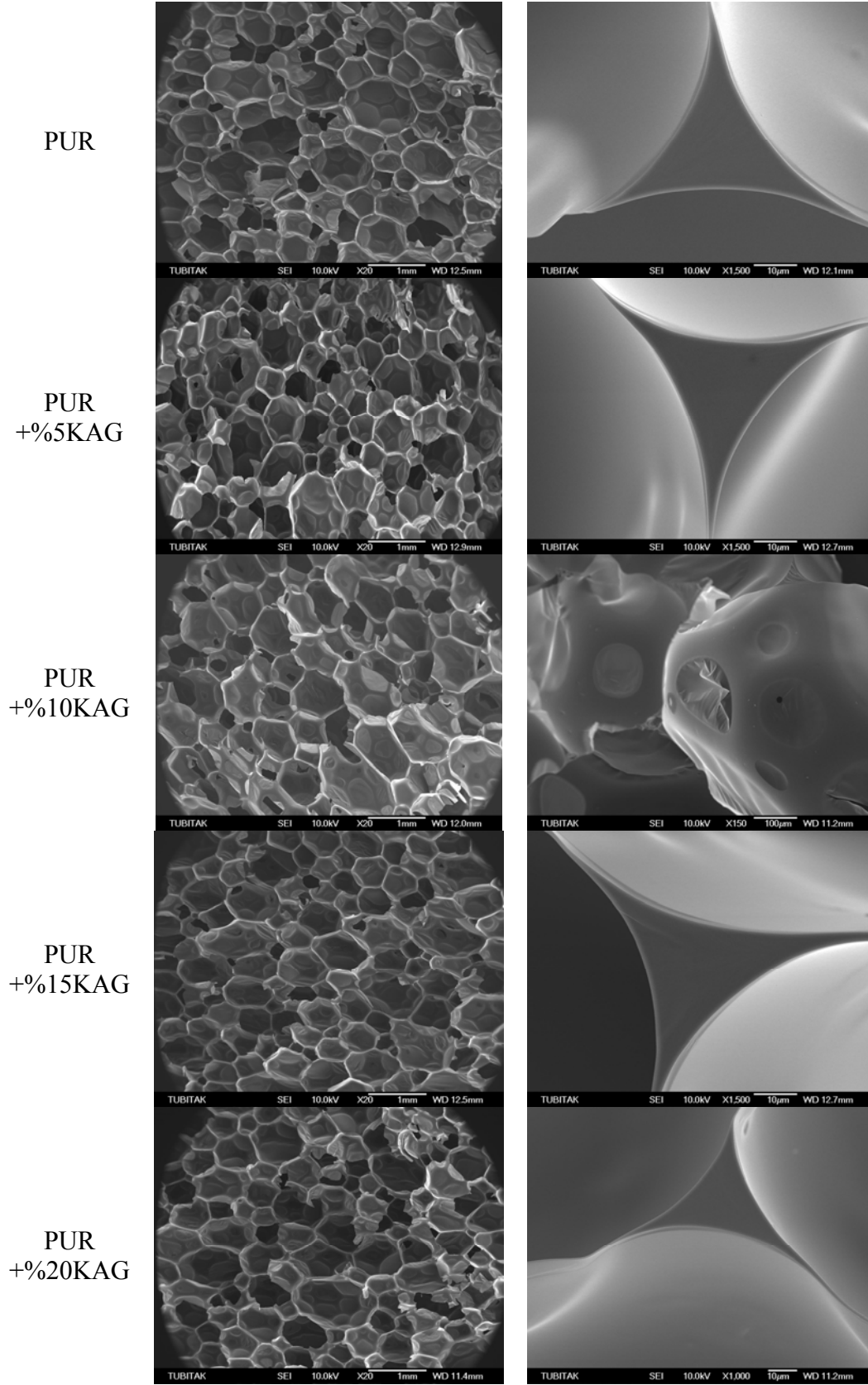
Şekil 4.25. KAG ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi



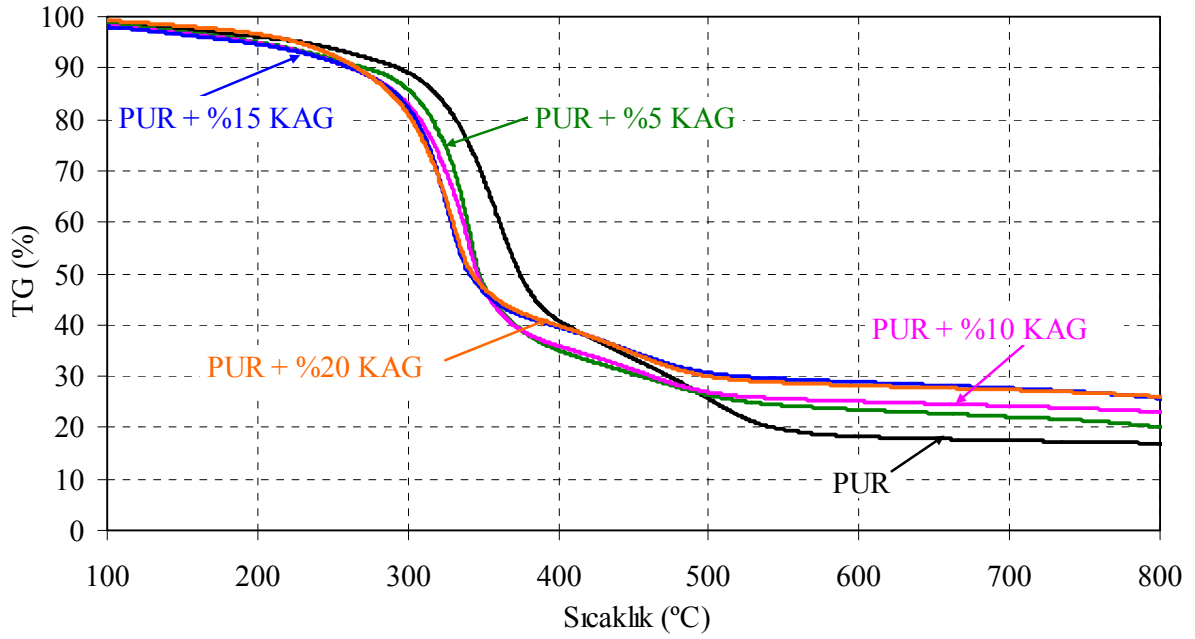
Şekil 4.26. KAG ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi

PUR ve KAG ilaveli PUR malzemelerin termogravimetrik analizleri Şekil 4.28'de verilmektedir. Malzemelerde KAG miktarı arttıkça, yüksek sıcaklıklarda kalan kütle artmaktadır. Bununla birlikte, KAG oranı arttıkça bozunma sıcaklığı düşmektedir. Malzemelerin UL94 yatay yanma testleri Şekil 4.29'da gösterilmektedir. Malzemelerde KAG oranı arttıkça, yatay yanma test sonuçlarından yanmaya karşı dayanımın arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, bu test malzemenin yanma davranışındaki değişimi detaylı bir şekilde verememektedir.

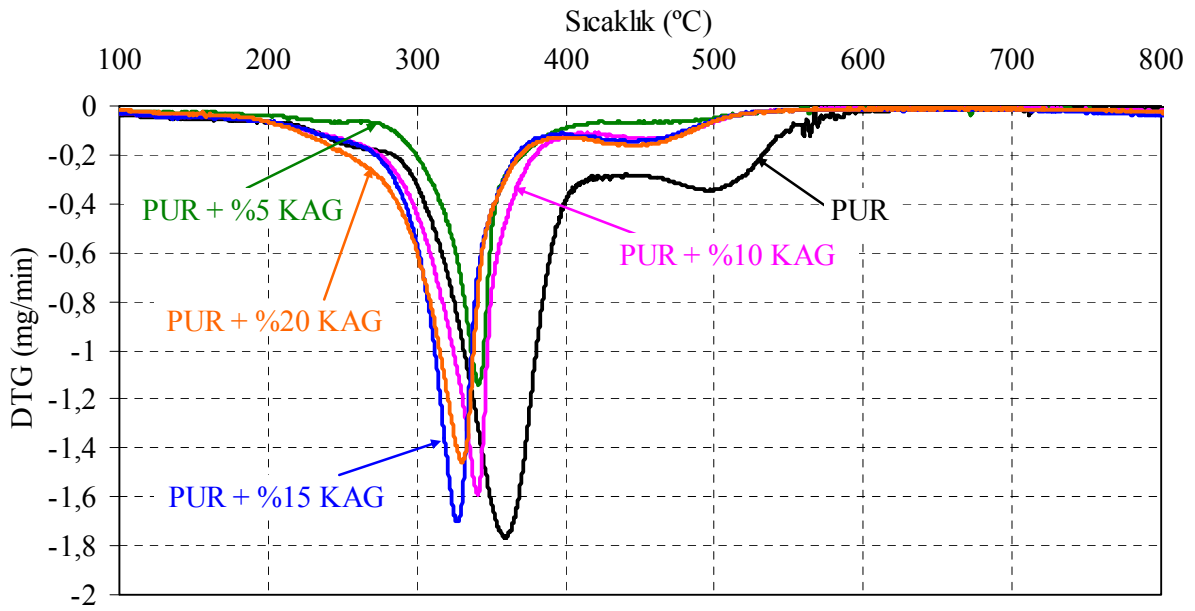
KAG ilavesinin PUR malzemelerin yanma özelliklerine etkileri konik kalorimetre deneyleri ile daha detaylı bir şekilde görülebilmektedir. Bu kapsamda yapılan deneylerden %10 ve %20 KAG ilavesinin, PUR malzemenin yanma karakteristiğine etkileri bu kısımda verilmektedir. Şekil 4.30'da PUR ve KAG ilaveli PUR malzemelerin zamana bağlı ısı yayılım hızlarının değişimi verilmektedir. Genel olarak KAG oranı arttıkça ısı yayılım hızlarında düşme açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, toplam ısı yayılım miktarlarında da KAG ilavesi ile ciddi düşmelerin olduğu görülmüştür (Şekil 4.31). Bu değerlere paralel olarak KAG ilavesi ile is (Şekil 4.32) ve CO (Şekil 4.33) oluŐumlarında da büyük oranlarda azalma görülmüştür. Şekil 4.34'te gösterilen CO₂ emisyonundaki azalmalarda KAG ilavesi ile malzemelerin daha az oranda yandığını göstermiştir.



Şekil 4.27. KAG ilaveli PUR malzemelerin SEM görüntüleri



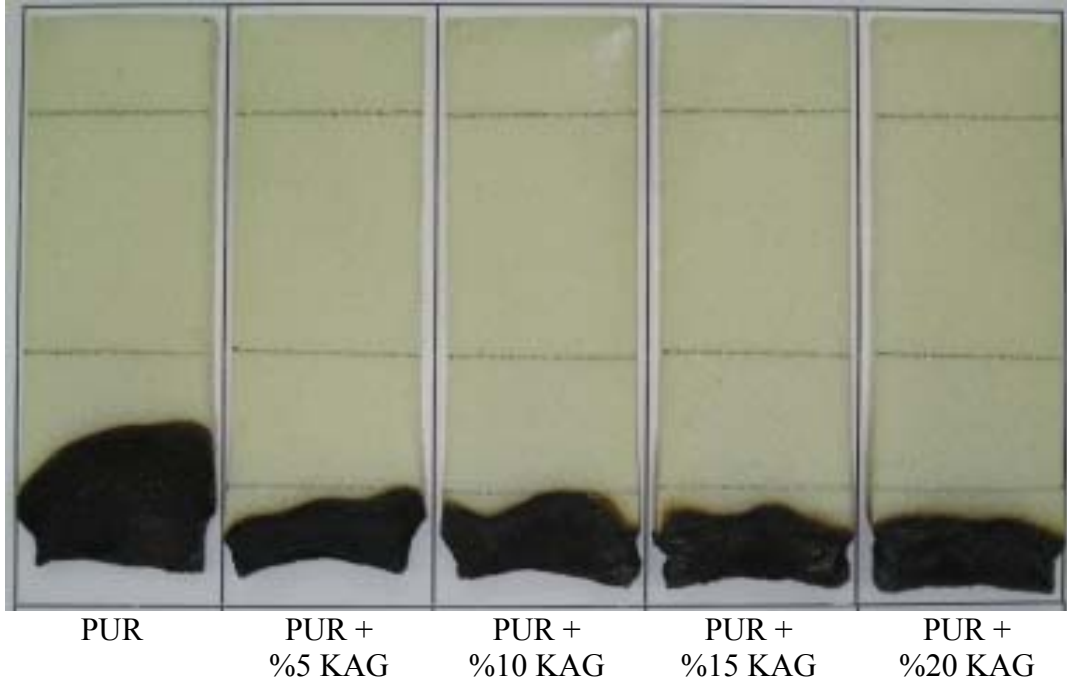
(a)



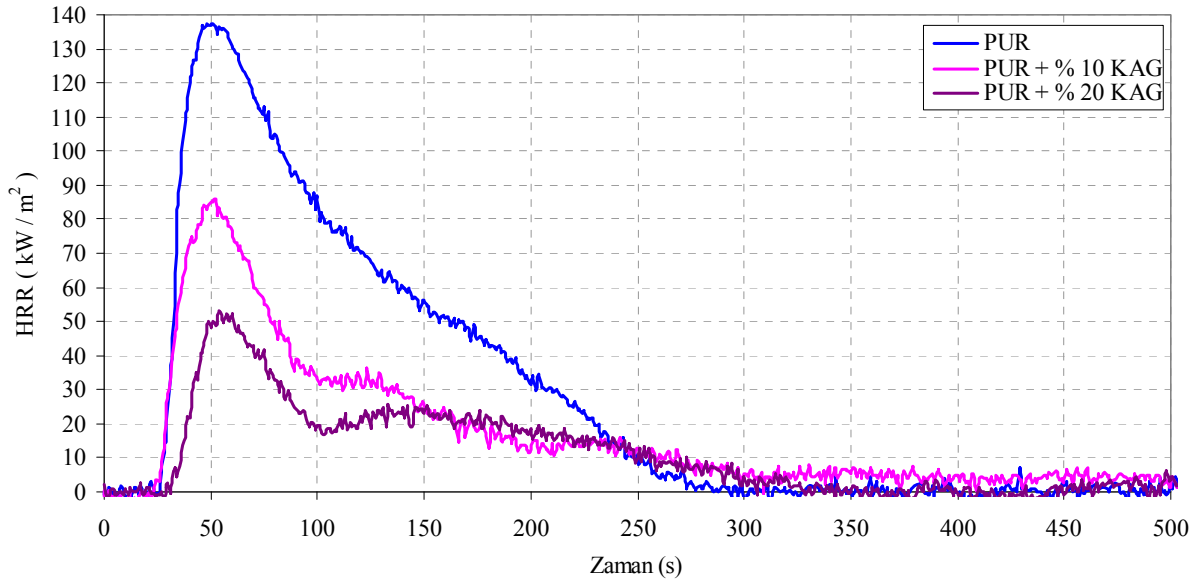
(b)

Şekil 4.28. KAG ilaveli PUR malzemelerin TG/DTG eğrileri

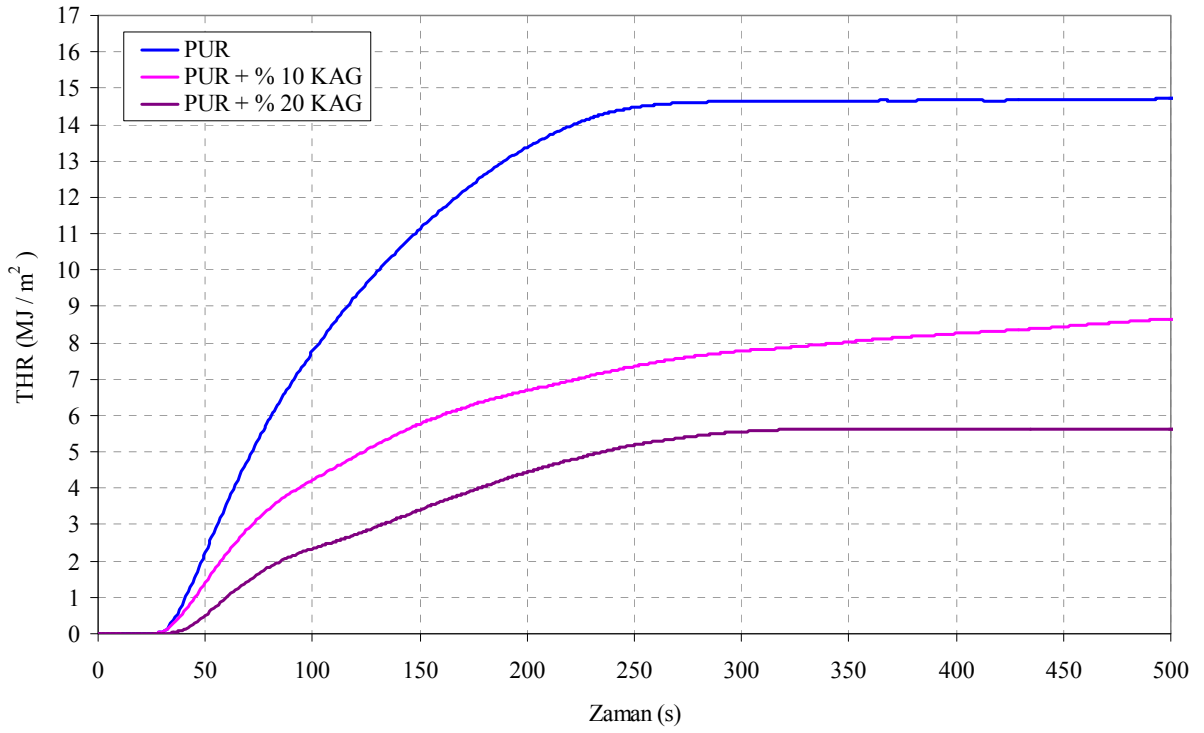
Bu sonuçlara ek olarak, KAG ilavesinin NO oluşumuna etkisi de Şekil 4.35'te gösterilmektedir. KAG ilavesi NO emisyonunda da dikkate değer miktarda düşmeye sebep olmuştur. Konik kalorimetre testi sonrası malzemelerin görüntüleri Şekil 4.36'da verilmektedir.



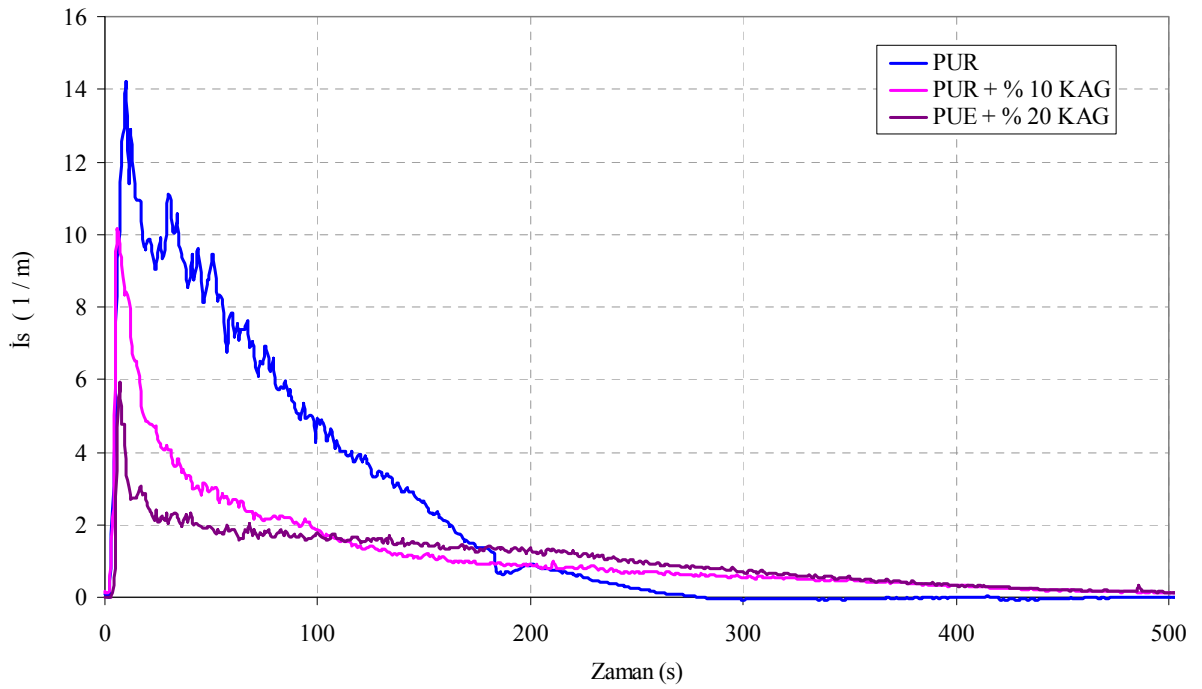
Şekil 4.29. KAG ilavesinin PUR malzemelerin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi



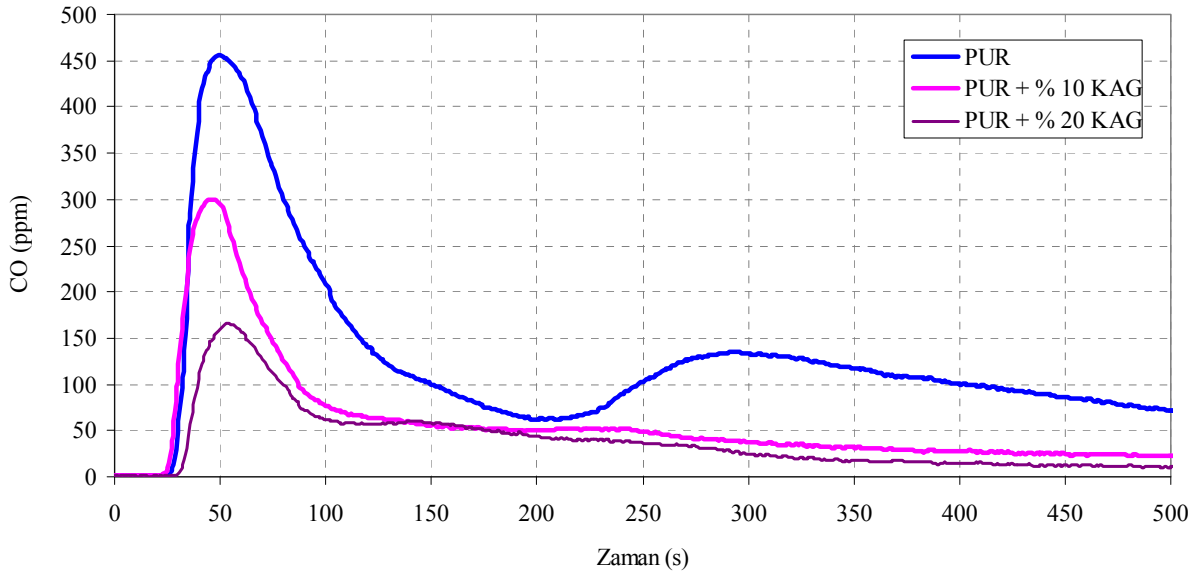
Şekil 4.30. KAG ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri



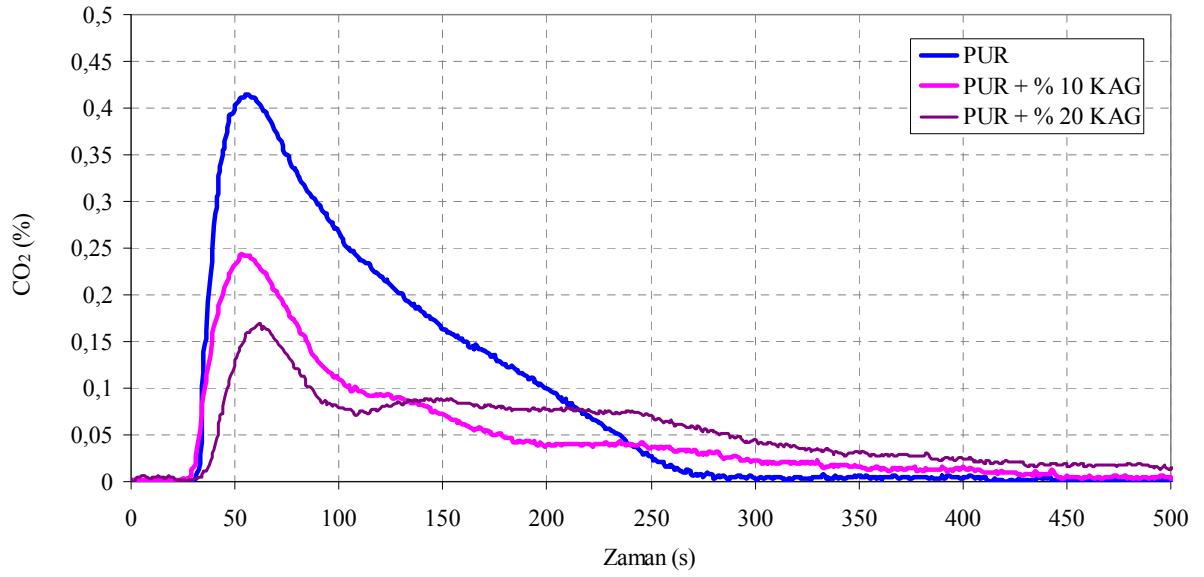
Şekil 4.31. KAG ilaveli PUR malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri



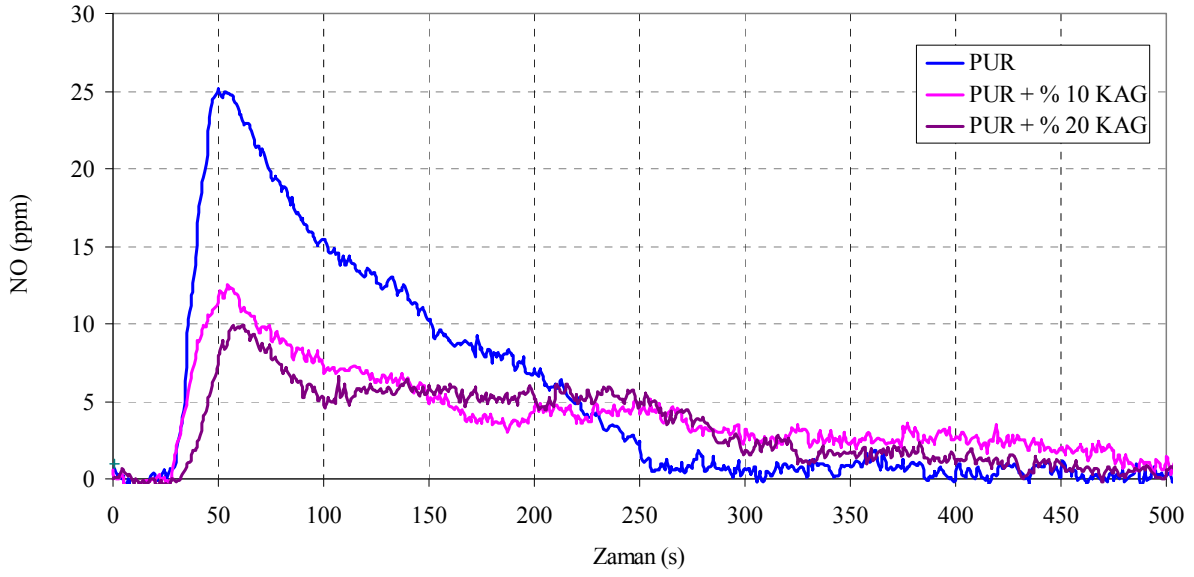
Şekil 4.32. KAG ilaveli PUR malzemelerin ısı değişimleri



Şekil 4.33. KAG ilaveli PUR malzemelerin CO değişimleri



Şekil 4.34. KAG ilaveli PUR malzemelerin CO₂ değişimleri



Şekil 4.35. KAG ilaveli PUR malzemelerin NO değişimleri



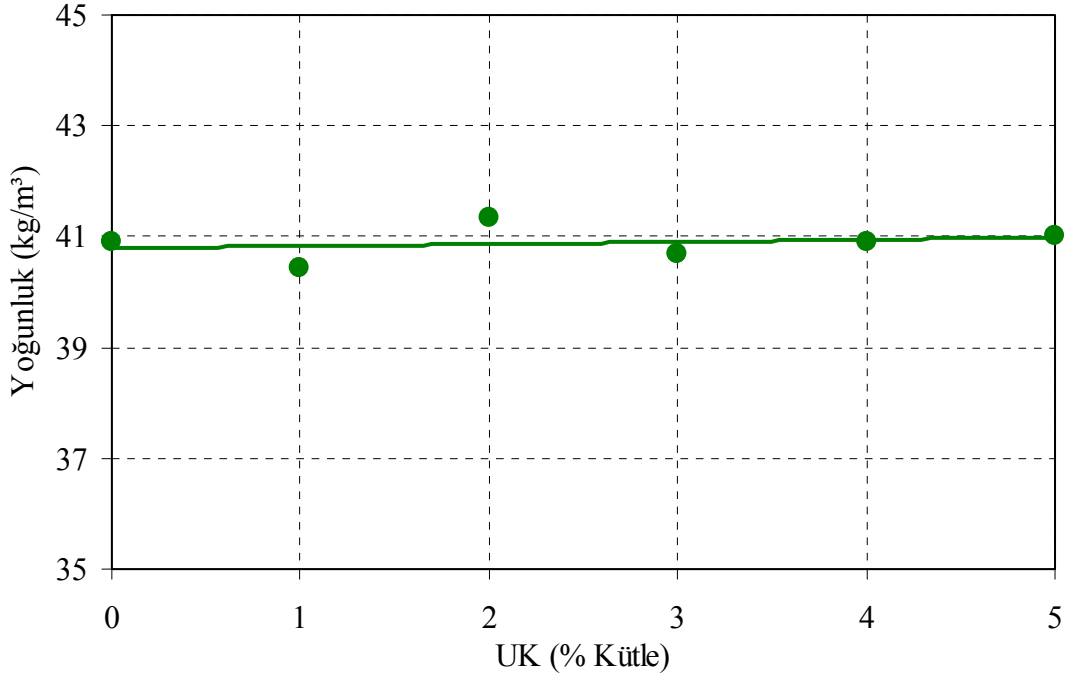
Şekil 4.36. KAG ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasındaki görüntüleri

Bu sonuçlar, KAG sisteminin sert poliüretan köpük malzemelerin yanma direncini artırmada oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

4.3.3. PUR malzemeye uçucu kül (UK) ilavesi

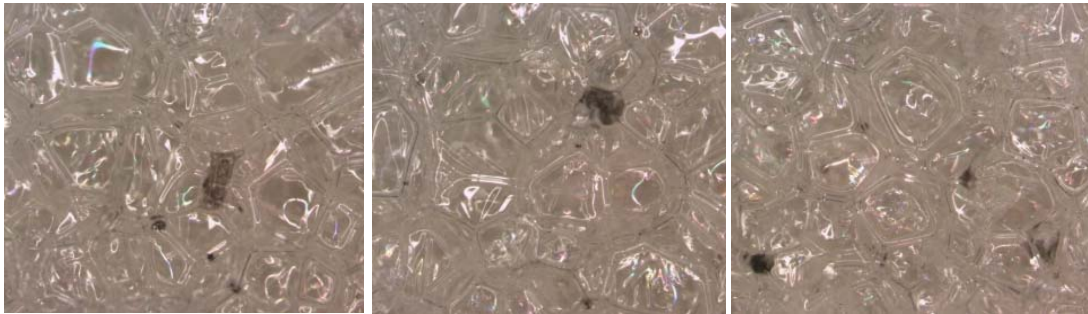
Kemerköy termik santralinden temin edilen uçucu küller, kaba bir elemeden sonra, sert poliüretan köpük malzemeye kütlece %1-5 oranlarında homojenizatör kullanılarak dolgu malzemesi olarak eklenmiştir. PUR malzeme üretiminde yaklaşık olarak 40 kg/m^3 yoğunluk

elde edilmeye çalışılmıştır. Ham malzemelerden eksiltme yapıldığı için elde edilen ürünlerin yoğunlukları $41 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ civarında olmuştur (Şekil 4.37).

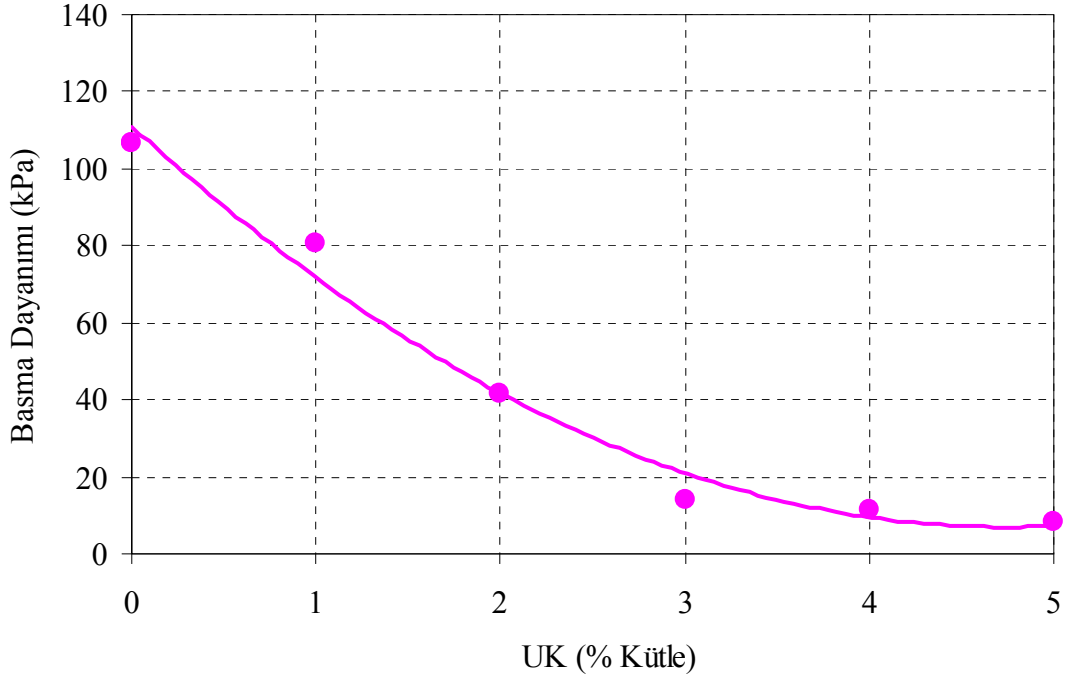


Şekil 4.37. UK (kaba) ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi

%5 oranında UK ilaveli PUR malzemenin farklı mikroskopik görüntüleri Şekil 4.38'de verilmektedir. Partikül boyutunun büyük olmasından dolayı malzemenin hücre yapısının bozulabildiği görülmektedir. PUR malzemelerde UK miktarı arttıkça malzemenin basma dayanımının dikkate değer bir oranda düştüğü görülmüştür (Şekil 4.39). Bunun sebebi partikül boyutunun büyük olması ve hücre duvarlarını tahrip etmesi ile açıklanabilir.

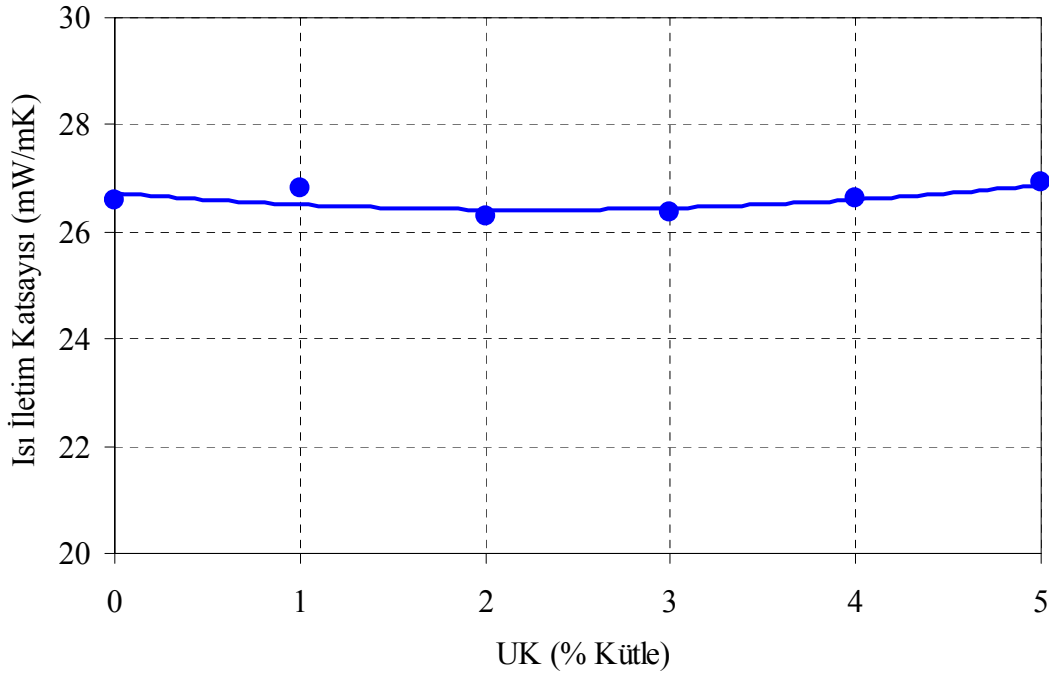


Şekil 4.38. UK (kaba) ilaveli PUR malzemelerin hücre yapıları



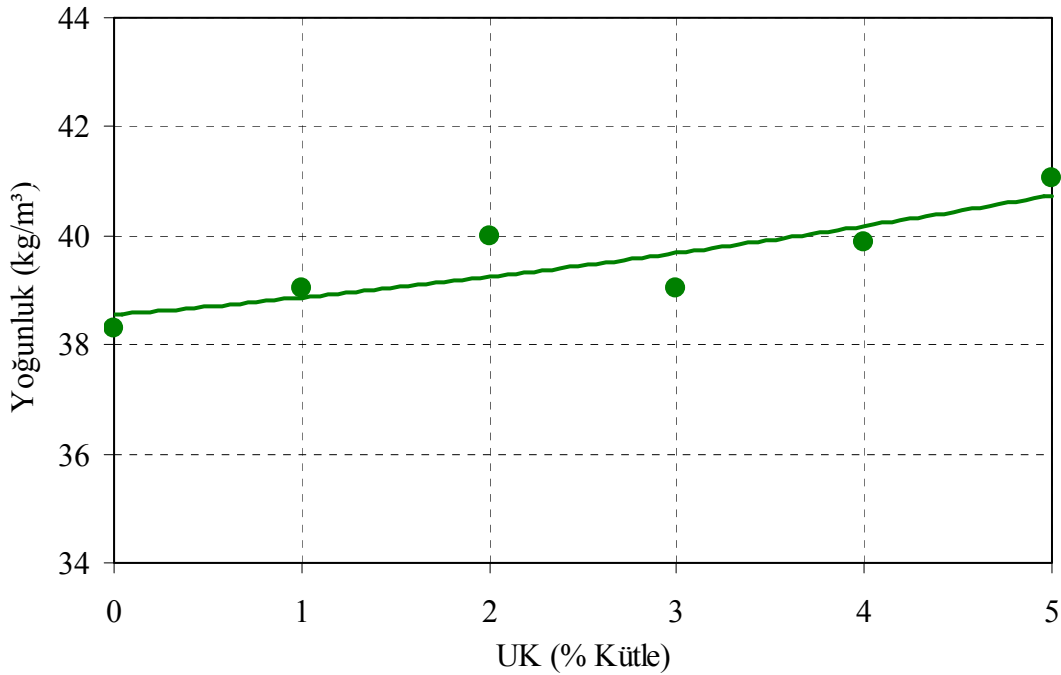
Şekil 4.39. UK (kaba) ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi

%5'e kadar UK ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısında dikkate değer bir değişime sebep olmadığı Şekil 4.40'ta görülmektedir.



Şekil 4.40. UK (kaba) ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi

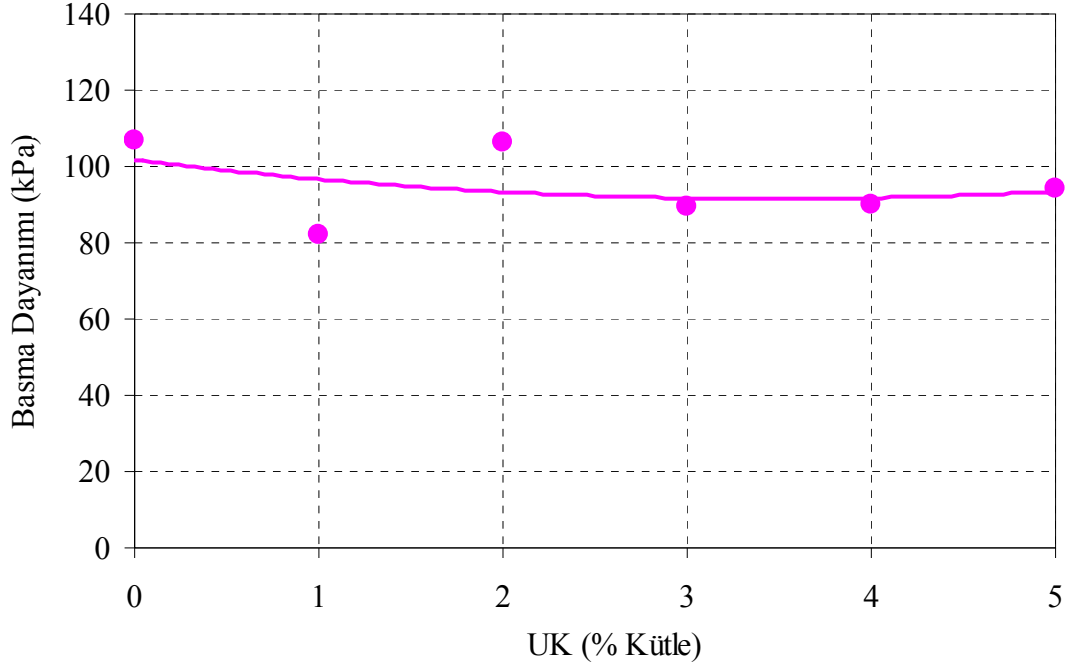
Kemerköy termik santralinden temin edilen uçucu külün kaba bir eleme işleminden sonra kullanılmasının mekanik özellikleri kötüleşmesinden dolayı uçucu kül eleme yöntemi ile 25 μm altına düşürülerek kullanılmıştır. 25 μm altı kül raporda kül UK (ince) olarak belirtilmektedir. UK (ince) sert poliüretan köpük malzemeye kütlece %1-5 oranlarında homojenizatör kullanılarak dolgu maddesi olarak eklenmiştir. Üretimler poliüretan köpük enjeksiyon makinesi ile yapılmış ve PUR malzemelerde 40 kg/m^3 yoğunluk elde edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.41'de UK (ince) ilaveli PUR malzemelerin yoğunluk değişimi görülmektedir.



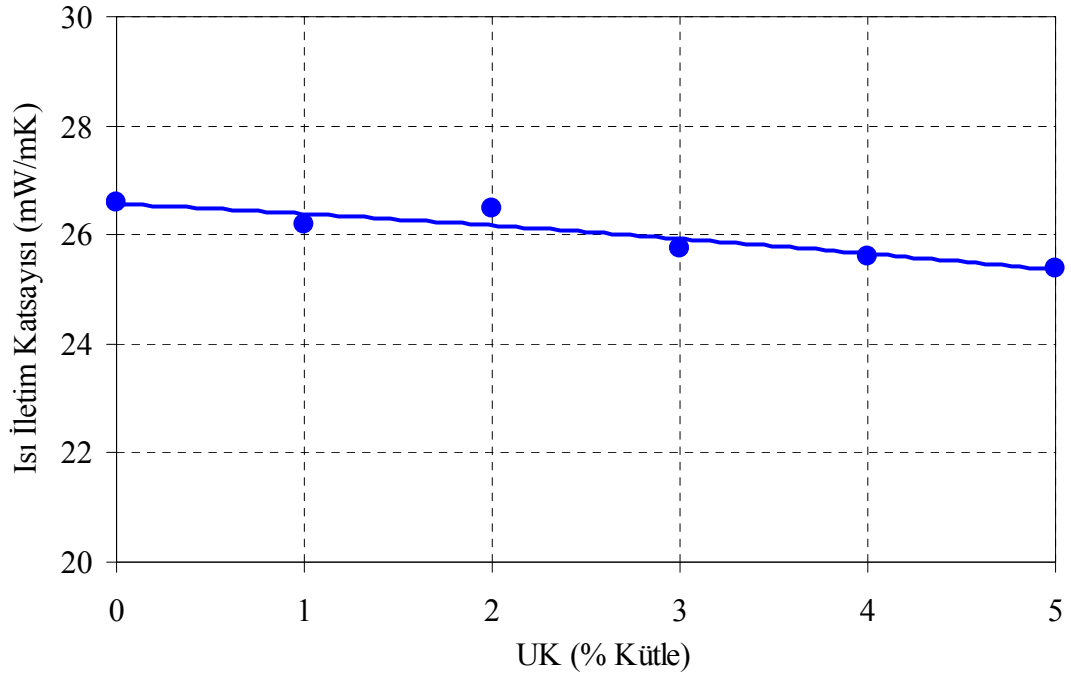
Şekil 4.41. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi

UK ilaveli PUR malzemelerin basma dayanımları Şekil 4.42'de görülmektedir. UK boyutunun küçülmesi ile basma dayanımında bir miktar düşme görülmekle birlikte bu düşme UK (kaba) ilaveli PUR malzemelerde görülen düşmelere göre daha az miktardadır. Şekil 4.43'te UK (ince) ilaveli PUR malzemelerin ısı iletim katsayısındaki değişimleri görülmektedir. UK (ince) ilavesi ile ısı iletim katsayısında bir miktar düşme olmuştur.

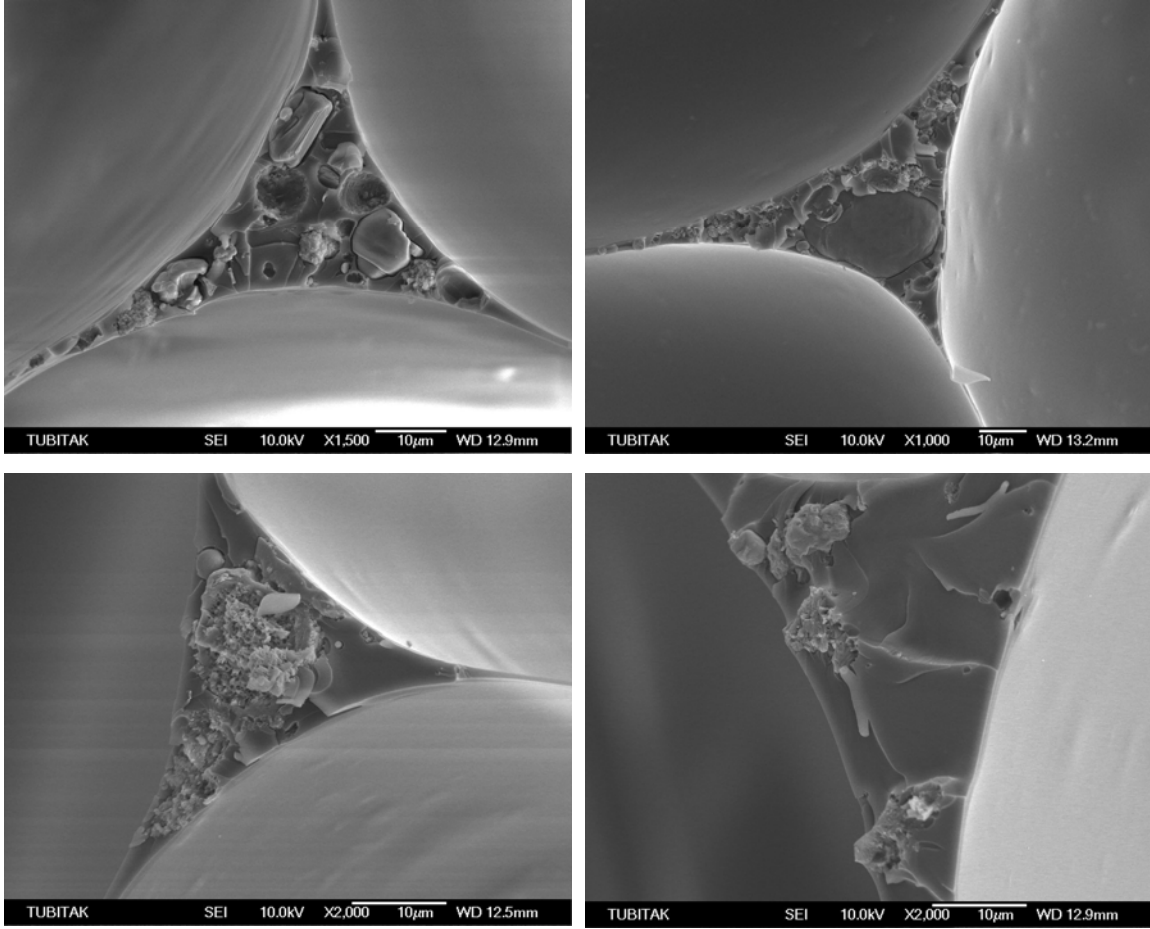
UK (ince) ilaveli PUR malzemelerin Şekil 4.44'te SEM görüntülerine bakıldığında reçine içinde çözünmeyen bileşenler kabarma esnasında oluşan hücrelerin birleşim yerlerinde biriktiği görülmektedir. Bu birleşim yerlerindeki partikül boyutu ve miktarı arttıkça reçinenin bağı zayıflamakta ve kabarmayı ve mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir.



Şekil 4.42. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi

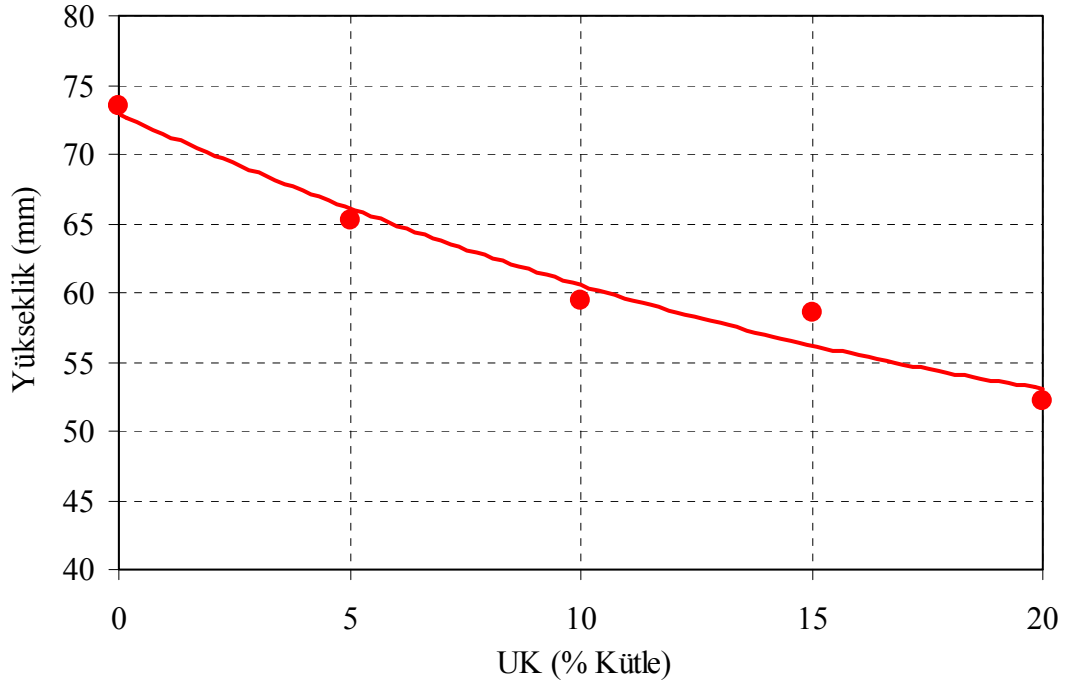


Şekil 4.43. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi

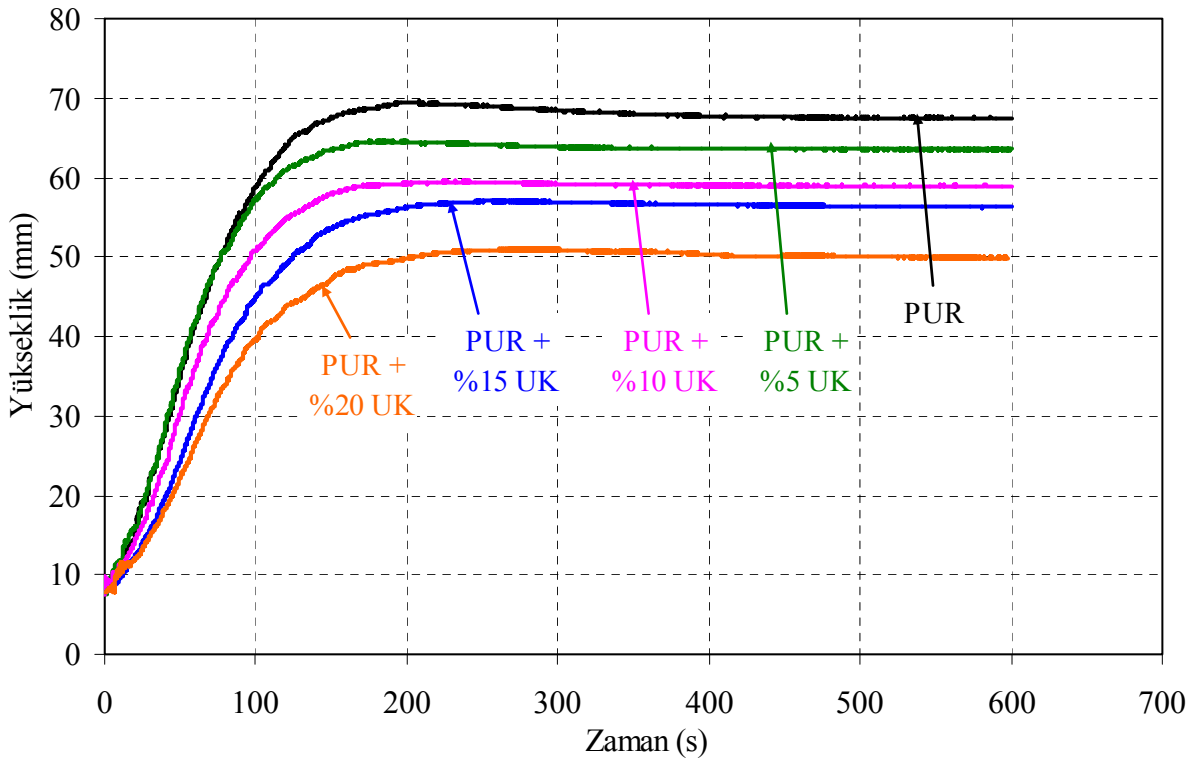


Şekil 4.44. UK (ince) partiküllerinin PUR malzeme yapısında yerleşiminin SEM görüntüsü

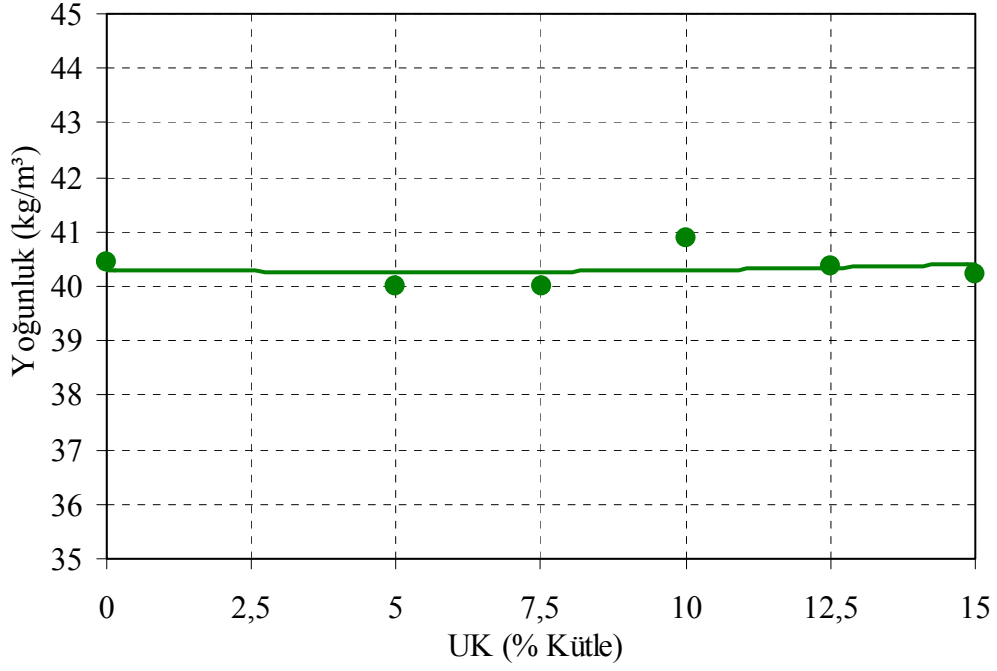
Poliüretan enjeksiyon makinesi ile üretimlerde kül miktarı %5'in üzerine çıkılmamasına rağmen daha yüksek miktarda UK (ince) ilavesinin etkilerinin incelenebilmesi için mekanik karıştırıcı ile yaklaşık 40 kg/m^3 yoğunluğa sahip PUR malzemelerin üretimleri yapılmıştır. Kütlece ham malzemenin %5, %7,5, %10, %12,5 ve %15 oranlarında dolgu maddesi eklenerek üretimler gerçekleştirilmiştir. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin yükselme miktarına (Şekil 4.45) ve hızına (Şekil 4.46) etkisi verilmektedir. UK (ince) miktarının artışı, yükselme miktarlarının ve hızlarının düşmesine sebep olduğu görülmektedir. UK (ince) dolgu maddesi olarak eklendiği için hammaddelerden kütle azaltılmıştır. Dolayısıyla malzemelerin yoğunluklarında dikkate değer bir değişim görülmemiştir (Şekil 4.47).



Şekil 4.45. UK oranının PUR malzemenin yükselme miktarına etkisi

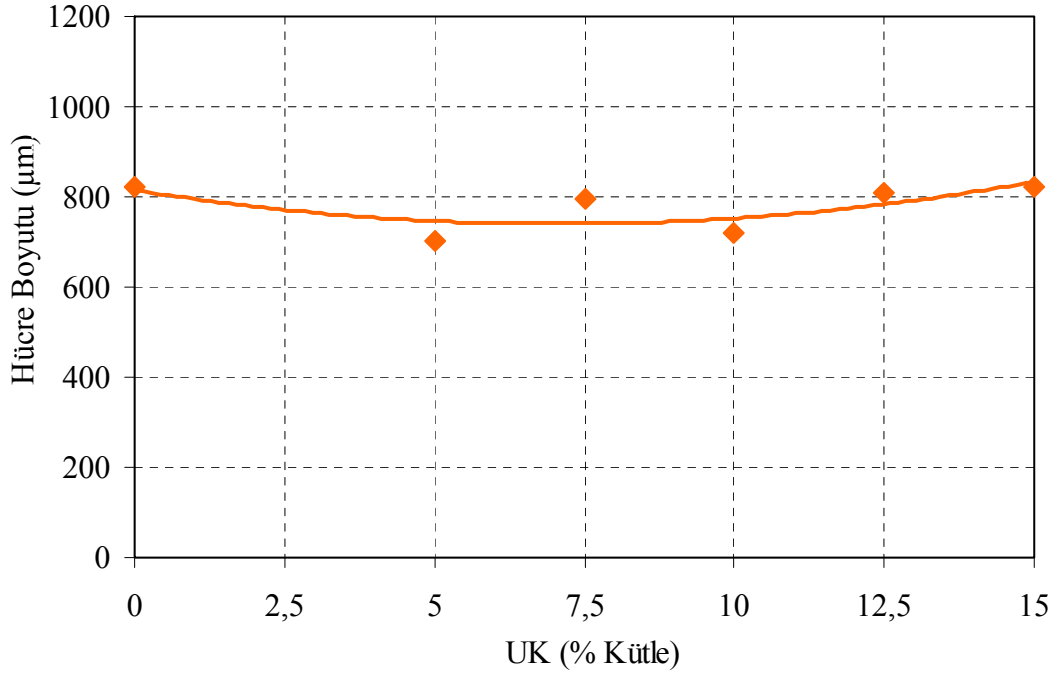


Şekil 4.46. UK ilaveli PUR malzemelerin zamana göre yükselme miktarları



Şekil 4.47. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi

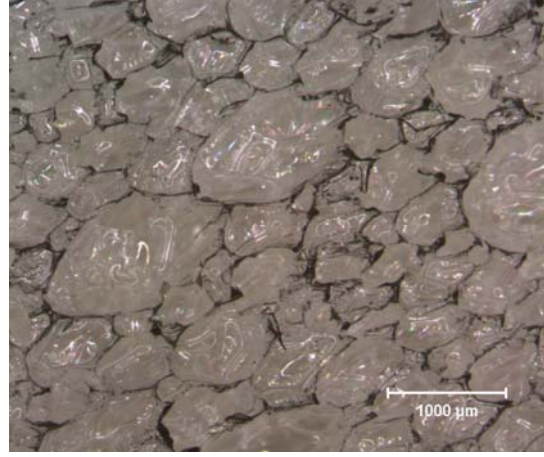
Şekil 4.48'de UK (ince) ilavesi ile PUR malzemelerin hücre boyutlarında büyük bir değişim olmadığı görülmektedir. Malzemelerin hücre yapılarının mikroskopik görüntüleri Şekil 4.49'da ve SEM görüntüleri ise Şekil 4.50'de verilmiştir.



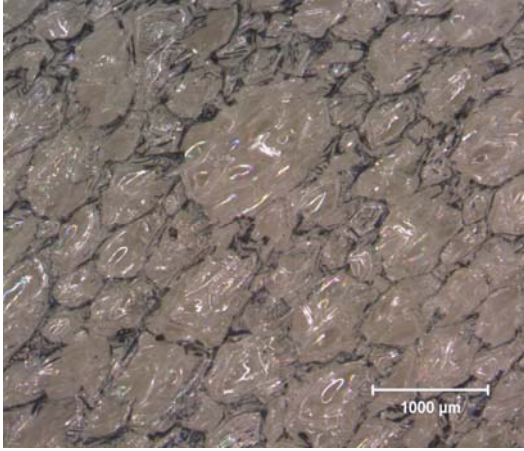
Şekil 4.48. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin hücre boyutuna etkisi



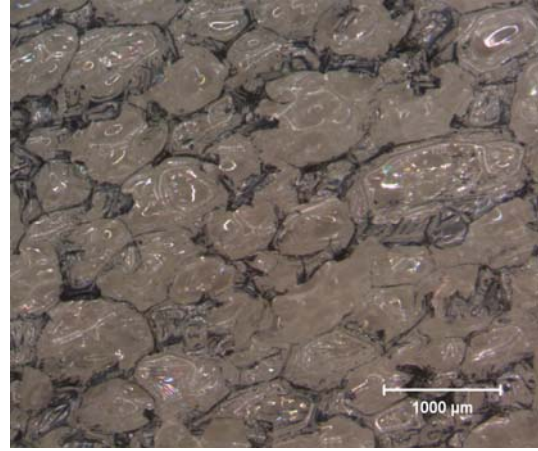
PUR



PUR + %5 UK



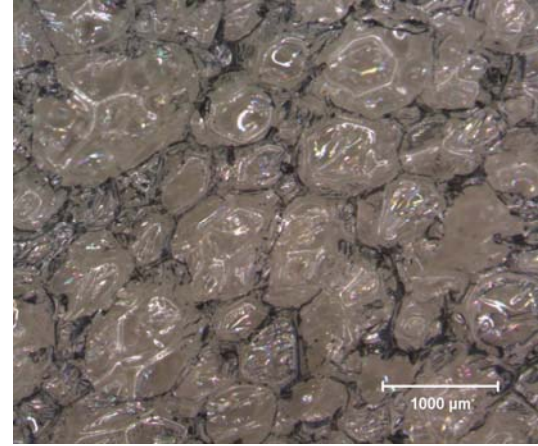
PUR + %7,5 UK



PUR + %10 UK

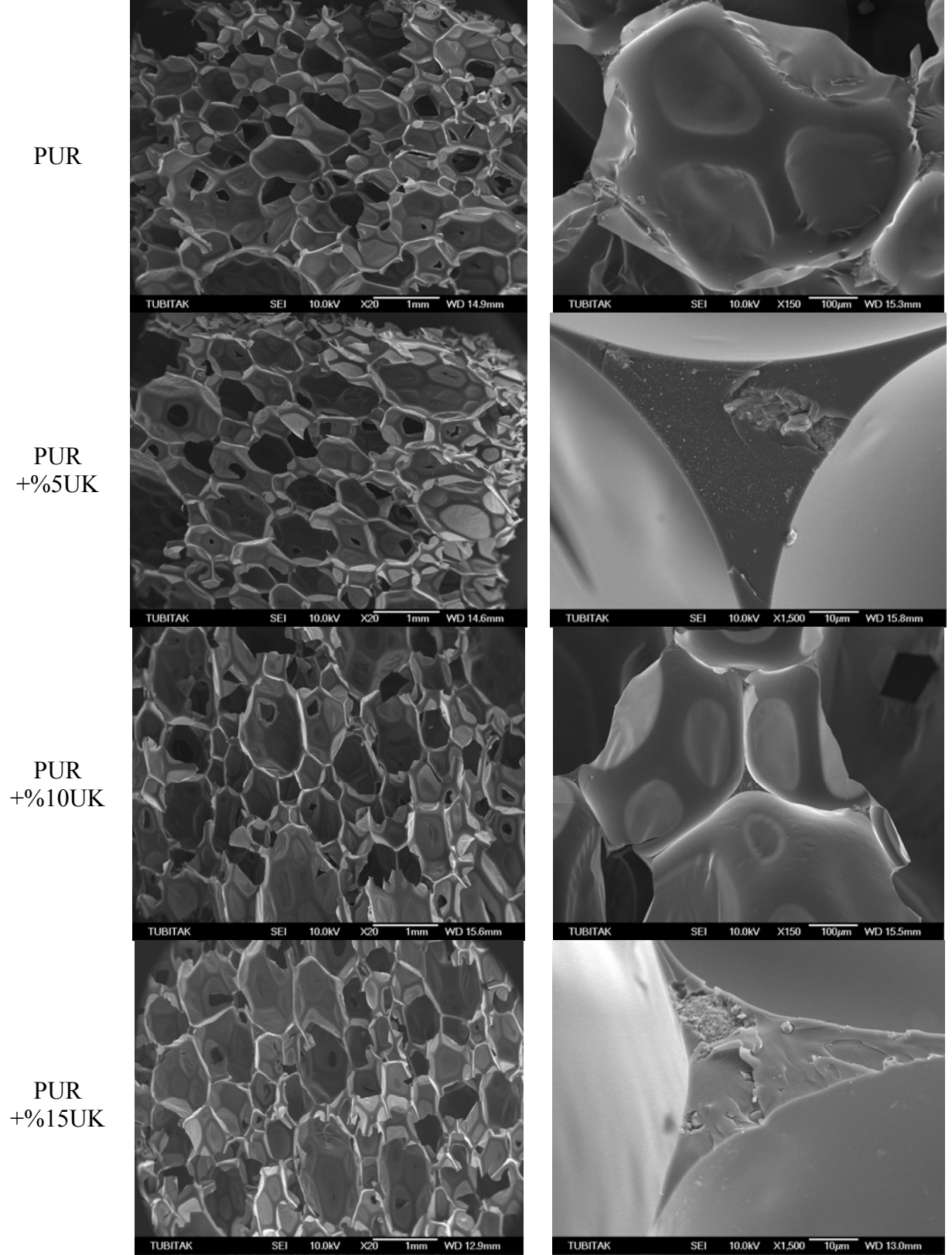


PUR + %12,5 UK



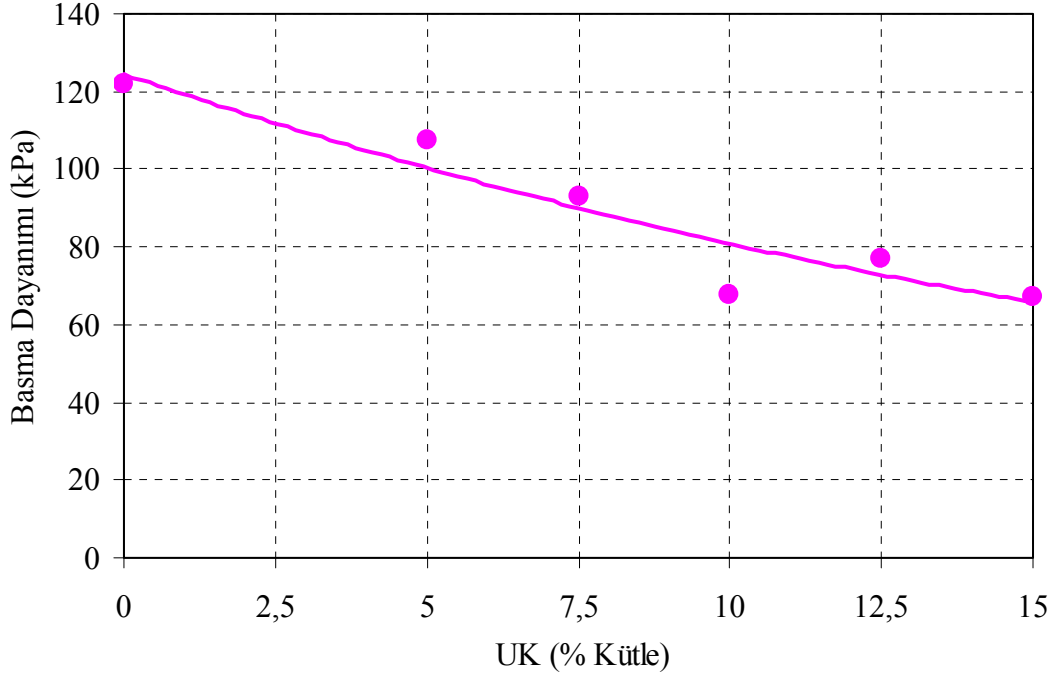
PUR + %15 UK

Şekil 4.49. UK (ince) ilaveli PUR malzemelerin hücre yapıları

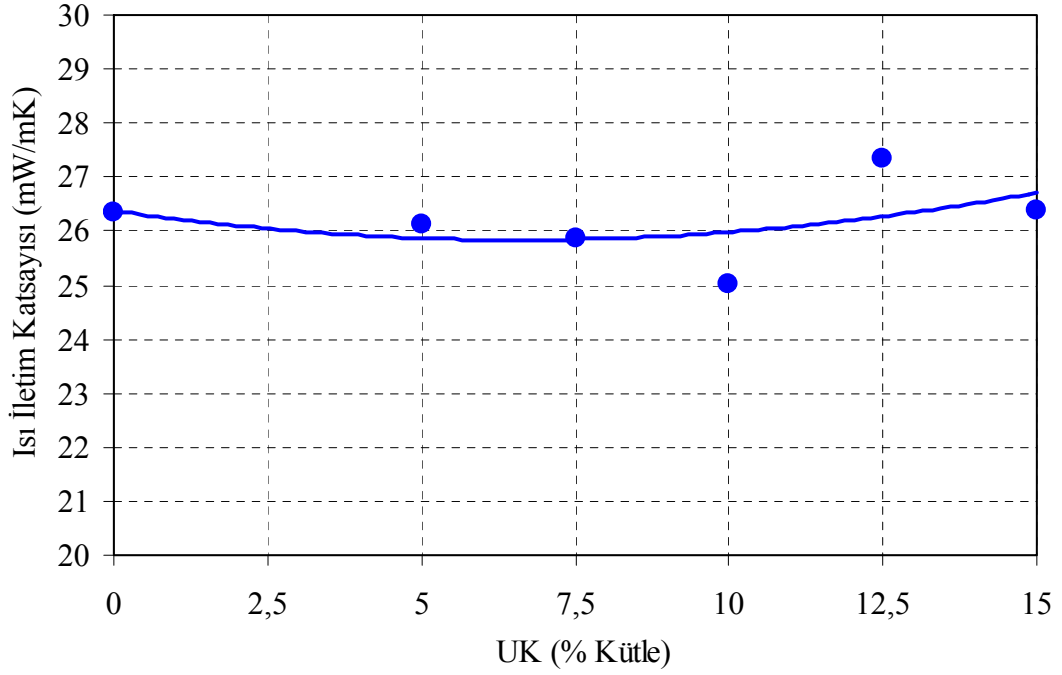


Şekil 4.50. UK (ince) ilaveli PUR malzemelerinin SEM görüntüleri

PUR malzemede UK (ince) oranı arttıkça basma dayanımları düşmekle birlikte (Şekil 4.51), ısı iletim katsayılarında dikkate değer bir değişim görülmemektedir (Şekil 4.52).

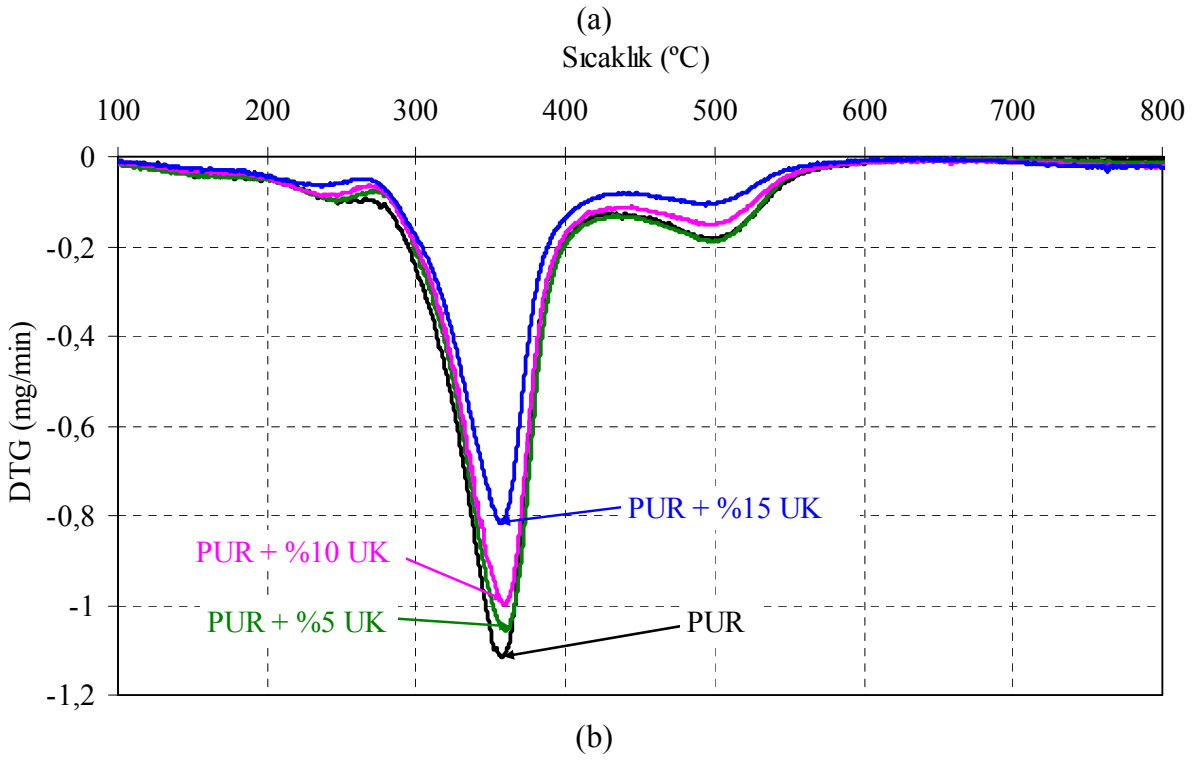
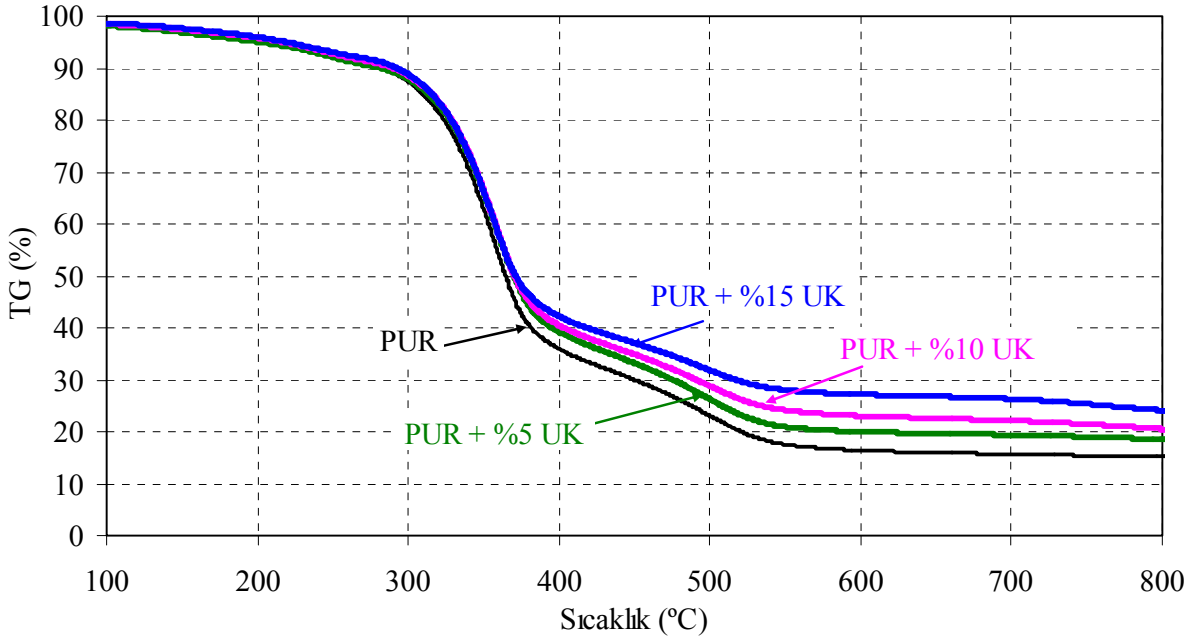


Şekil 4.51. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi



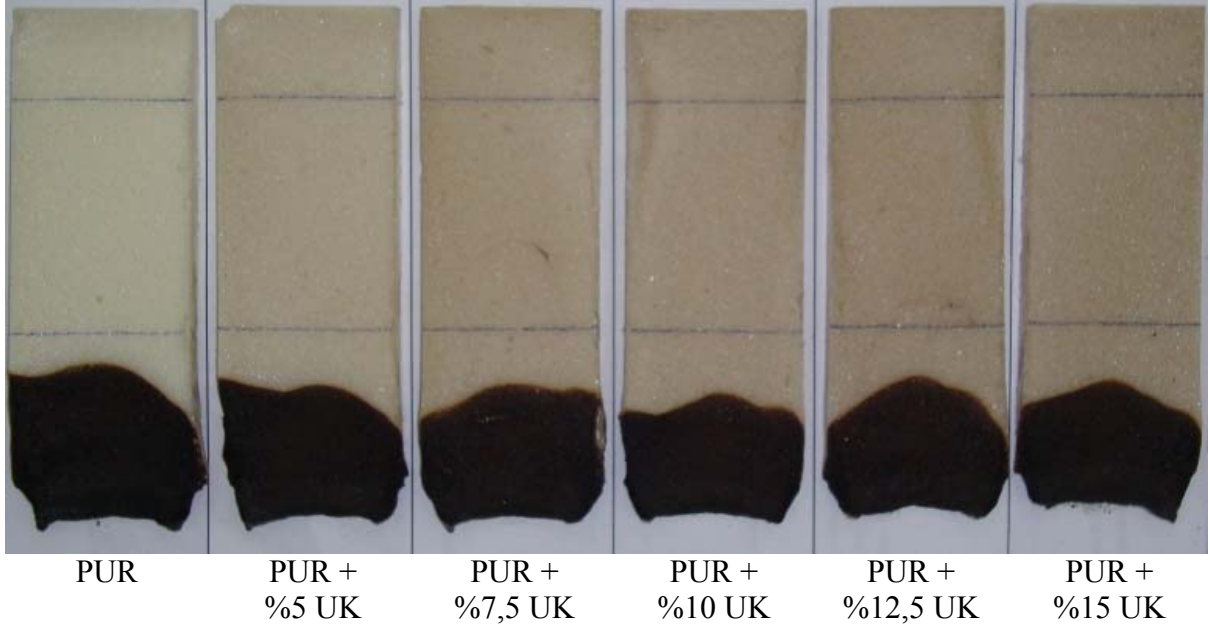
Şekil 4.52. UK (ince) ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi

UK (ince) ilaveli PUR malzemelerin termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.53'te verilmektedir. UK miktarı arttışka kalan kütle miktarı artmakta kütle değişim hızı azalmaktadır.



Şekil 4.53. UK (ince) ilaveli PUR malzemelerin TG/DTG eğrileri

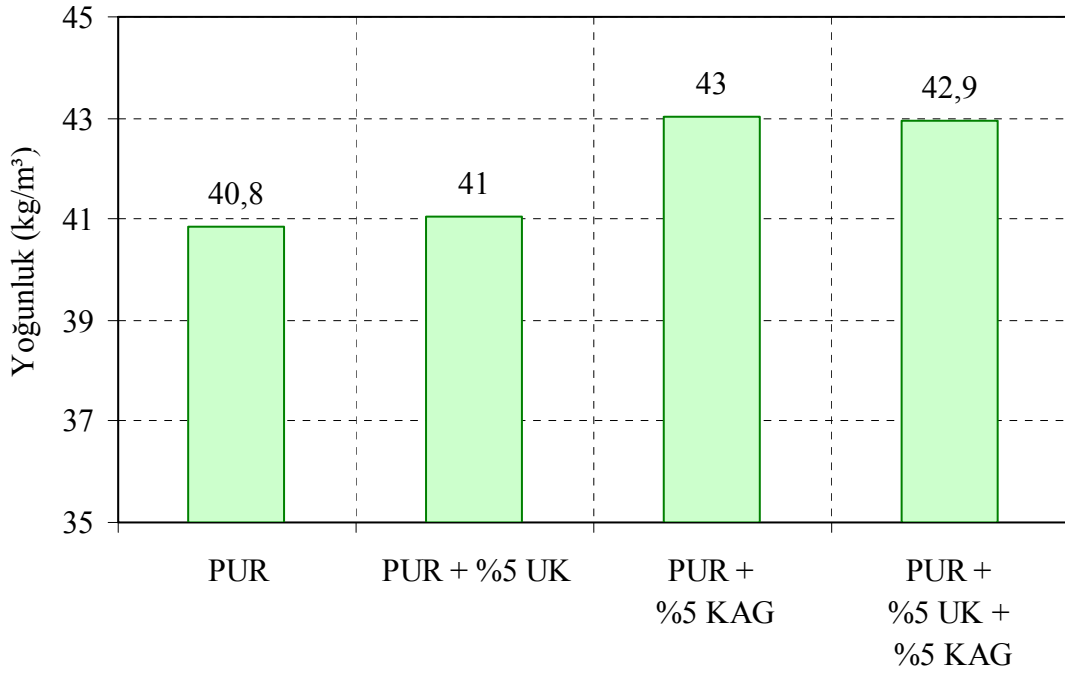
Şekil 4.54'de verilen UL94 yatay yanma testi sonrası malzemelerin görünümünden UK (ince) ilavesinin yanmaya karşı dayanımda dikkate değer bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir.



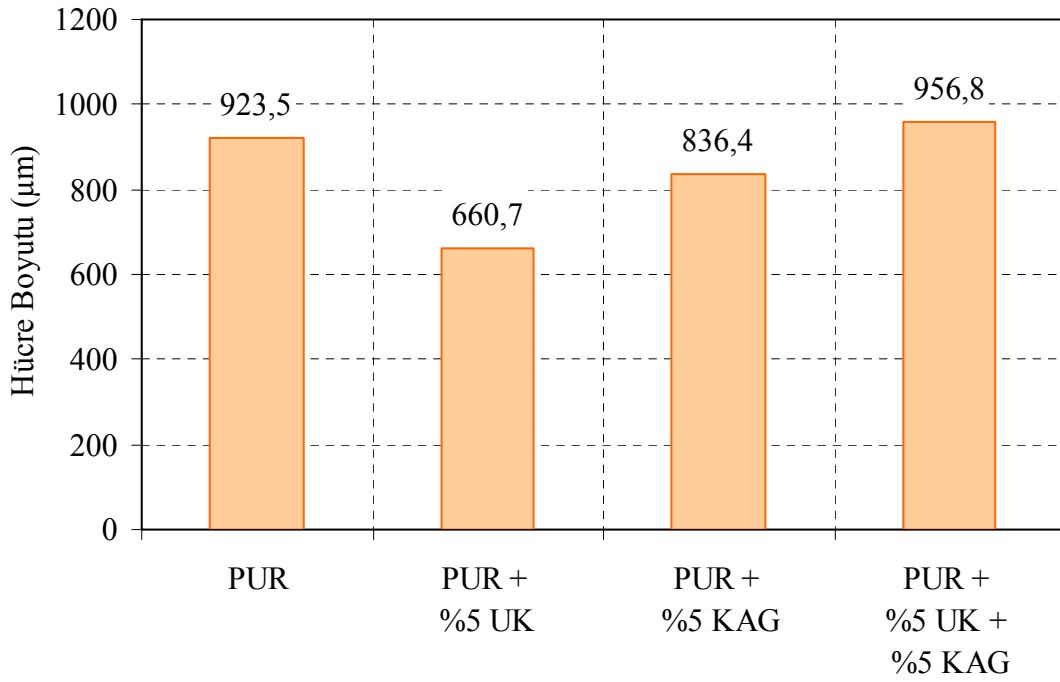
Şekil 4.54. UK (ince) ilavesinin PUR malzemelerin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi

4.3.4. PUR malzemeye KAG ve UK ilavesi

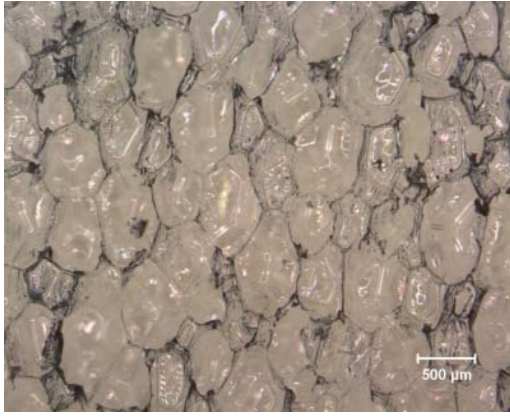
PUR malzemeye KAG ve UK (ince) maddelerinin birlikte kullanılmasının etkilerini incelemek için yaklaşık 40 ± 1 kg/m³ yoğunluğa sahip PUR malzemeye %5 KAG ve %5 UK (ince) ilaveleri yapılmıştır. PUR malzemelerin yoğunluklarındaki değişim Şekil 4.55'te verilmektedir. Bununla birlikte malzemelerin hücre boyutlarının değişimi Şekil 4.56'da ve hücre yapıları 4.57'de görülmektedir. UK ve KAG maddelerinin birlikte kullanılması olumlu olarak malzemenin basma dayanımını artırmakta (Şekil 4.58), fakat ısı iletim katsayısını olumsuz bir durum olarak yükseltmektedir (Şekil 4.59). Ayrıca UK ve KAG'nin birlikte ilavesinin olumlu etkisi termogravimetrik analizlerinde görülmektedir (Şekil 4.60).



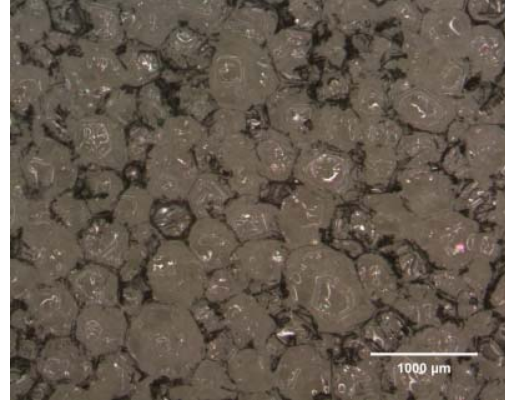
Şekil 4.55. KAG+UK ilavesinin PUR malzemenin yoğunluğuna etkisi



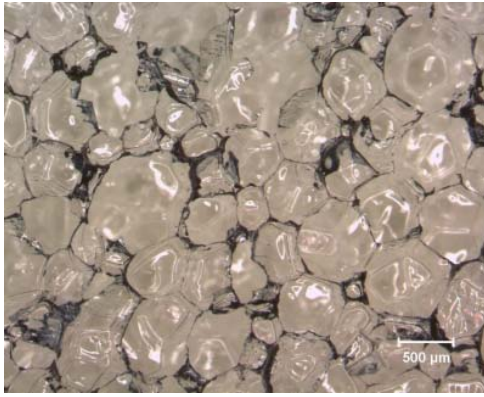
Şekil 4.56. KAG+UK ilavesinin PUR malzemenin hücre boyutuna etkisi



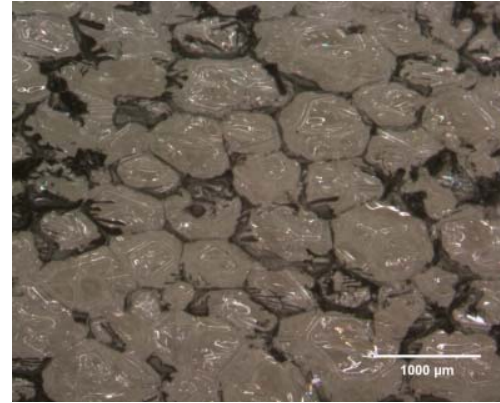
PUR



PUR %5 UK

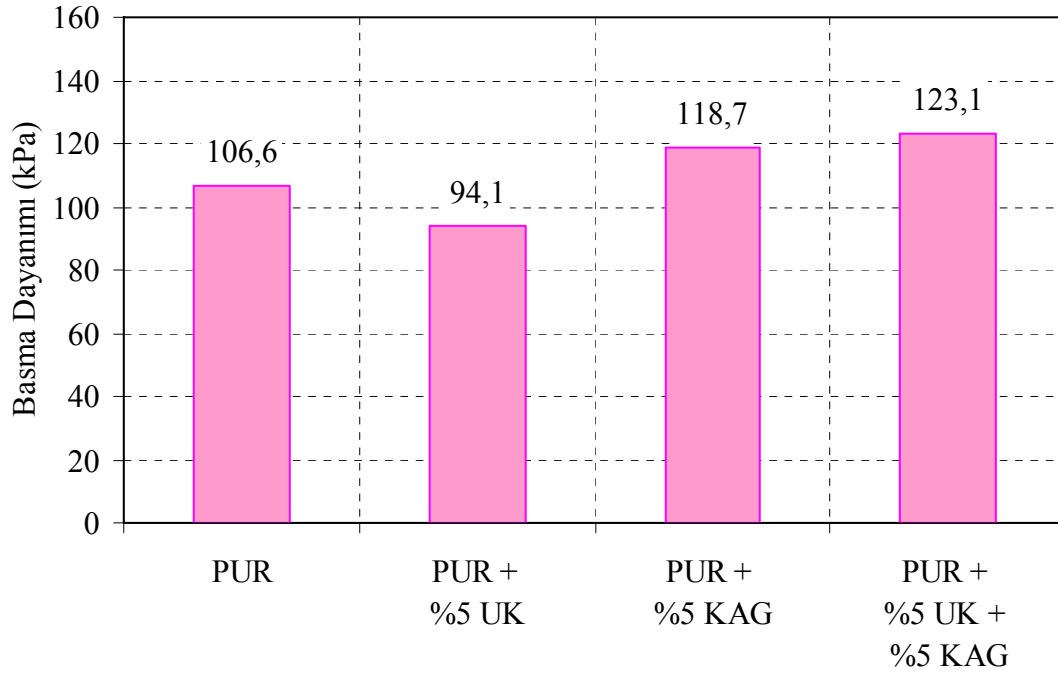


PUR + %5 KAG

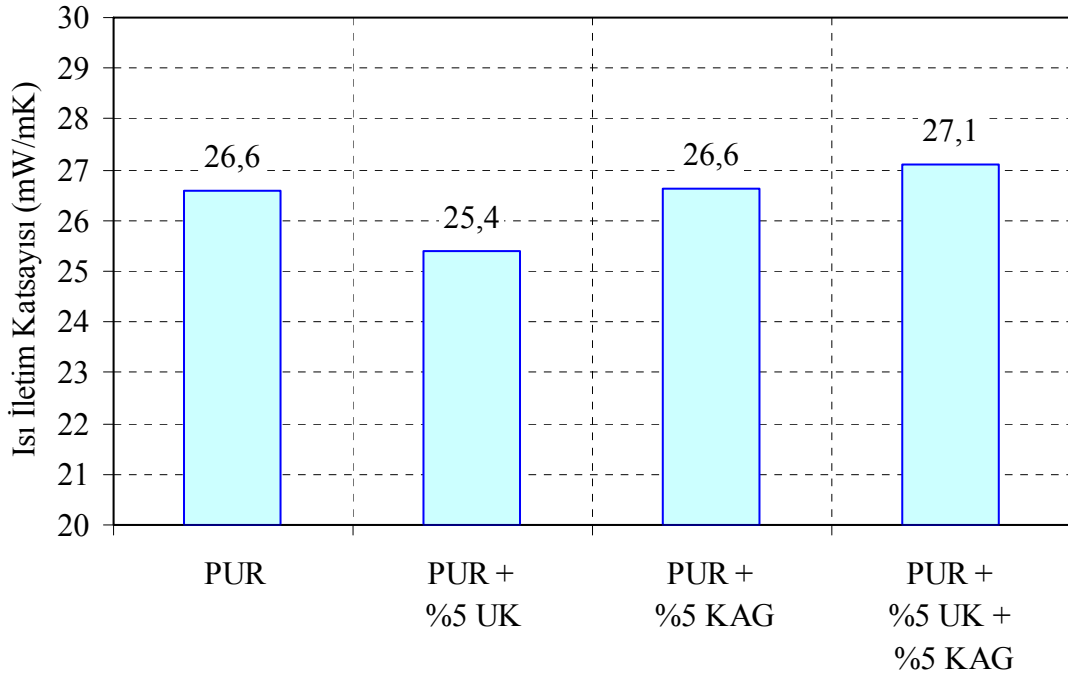


PUR + %5 UK + %5 KAG

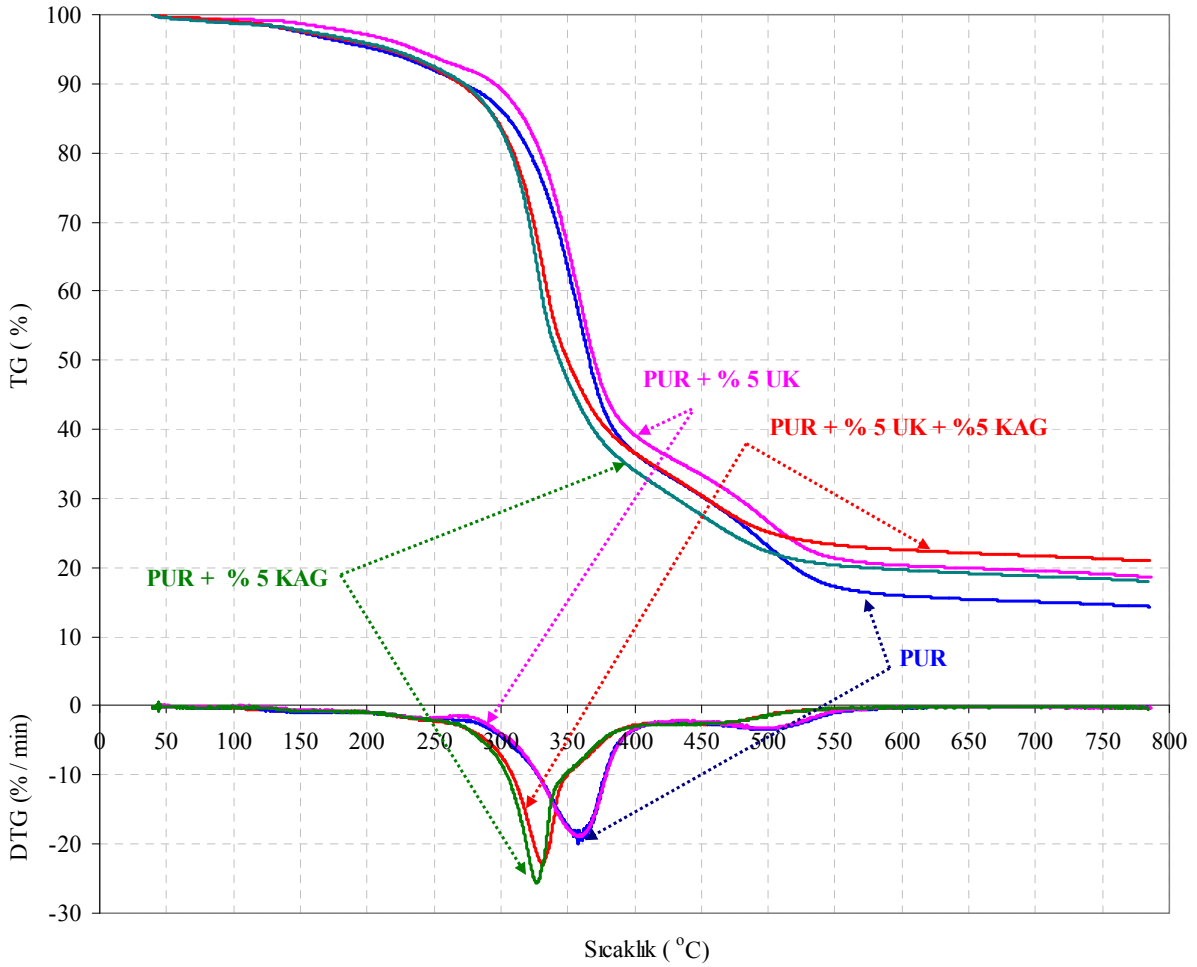
Şekil 4.57. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin hücre yapıları



Şekil 4.58. KAG+UK ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi

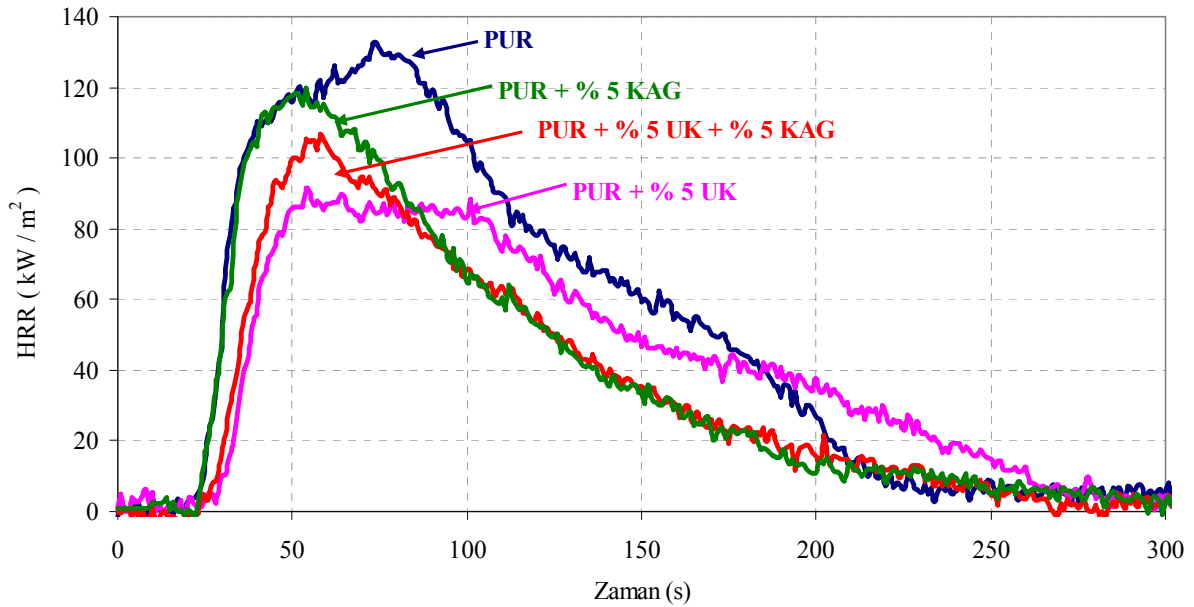


Şekil 4.59. KAG+UK ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi



Şekil 4.60. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin TG/DTG eğrileri

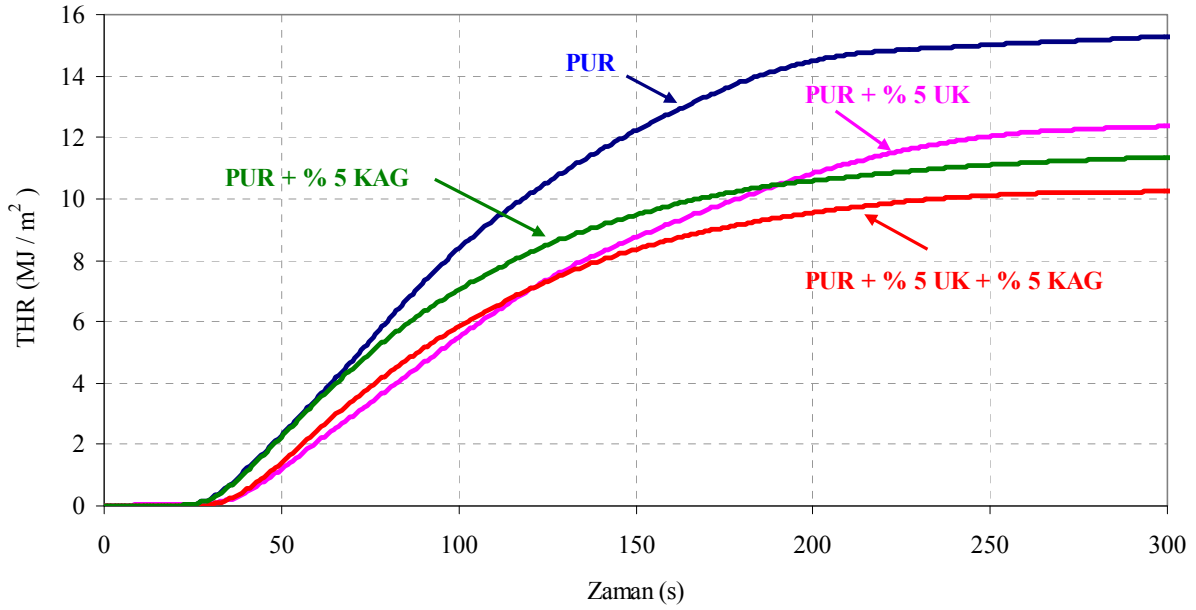
Şekil 4.61’de PUR, PUR/UK, PUR/KAG ve PUR/UK/KAG malzemelerin zamana bağlı ısı yayılım hız (HRR) değişimleri verilmektedir. Genel olarak üç malzeme de benzer şekilde yanma karakteristiği göstermektedir. PUR malzemenin tutuşma sonrası hızla yandığı ve ısı yayılım hızının 133 kW/m^2 ‘ye ulaştığı görülmektedir. Bununla birlikte, UK ve UK/KAG ilavesi ile maksimum ısı yayılım hızlarında ciddi oranda düşme olmuştur. Maksimum ısı yayılım hızı, yanmanın şiddetinin bir göstergesi olmasından dolayı önemlidir. Ayrıca PUR/UK malzemedeki HRR belirli bir artıştan sonra, yaklaşık 50 s gibi bir sürede çok az oranda bir düşme gösterdikten sonra hızlı düşüşe geçmiştir. KAG ilavesi ile oluşan PUR/UK/KAG malzemesinin yanmasında böyle bir durum görülmemektedir. KAG’nin erken bozulma durumundan dolayı PUR/UK/KAG kompozit malzemedeki başlangıçta HRR daha hızlı bir artış göstermiştir. PUR/UK/KAG malzemenin maksimum ısı yayılım hız değeri (106.8 kW/m^2), PUR/UK malzemenin maksimum ısı yayılım hız değerinden (90.8 kW/m^2) fazla olsa da, PUR/UK/KAG malzemenin HRR değeri hızla düşerek PUR/UK’nin HRR değerinin altında devam etmiştir. Ayrıca tutuşma zamanı (TTI) değerlerine bakıldığında UK ve UK/KAG etkisi ile TTI değerinin arttığı görülmektedir. PUR malzemedeki 19 s olan tutuşma zamanı, UK ve UK/KAG ilavesi ile 24 s değerine çıkmıştır. Tutuşma zamanının gecikmesi malzemenin yanmaya dayanımı noktasında iyi bir göstergedir.



Şekil 4.61. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri

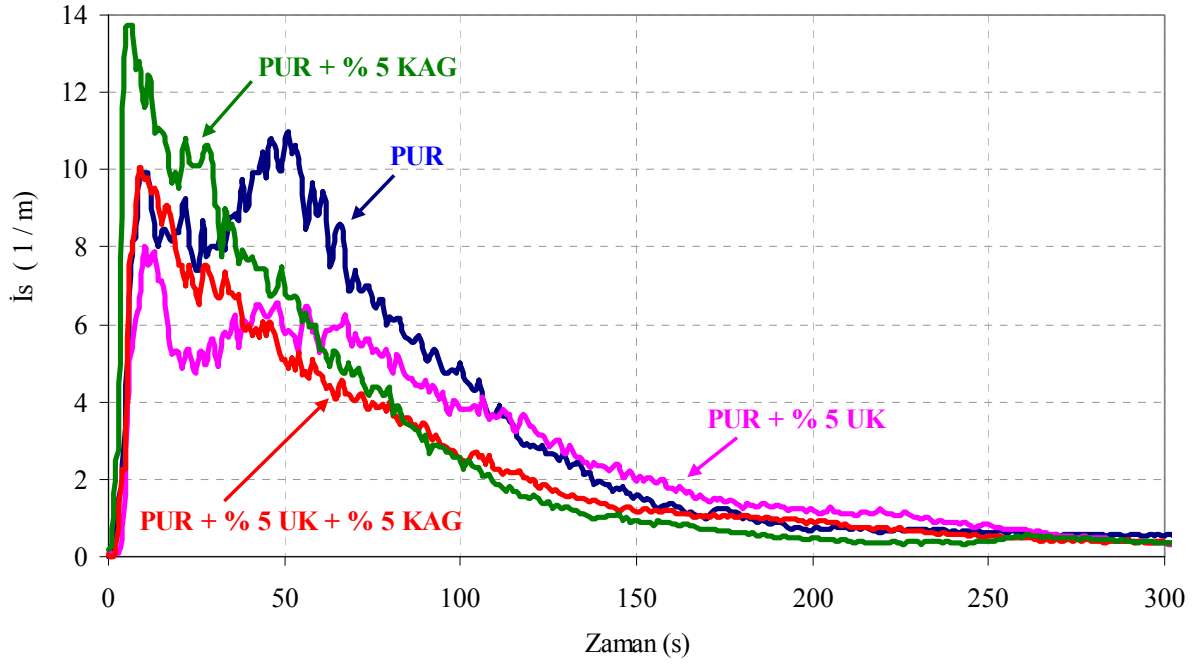
Bunlara ek olarak toplam ısı yayılım (THR) değeri de malzemelerin yanması ile ilgili incelenen önemli bir parametredir. Şekil 4.62 malzemelerin THR değerlerinin 300 s içerisinde

değişimini vermektedir. 300 s süre sonunda PUR malzemenin THR değeri 15.3 MJ/m^2 iken, PUR/UK malzemenin THR değeri 12.4 MJ/m^2 ve PUR/UK/KAG malzemenin THR değeri 10.2 MJ/m^2 'ye düşmüştür. Bu da UK dolgusu ile %19, UK/KAG ile de %33 oranında THR değerinde düşme olduğunu göstermektedir. PUR/UK/KAG ilk 125 s içerisinde daha fazla ısı yayılımı yapmasına rağmen, KAG'nin bozulması ile ısı transferi ve alevin yayılmasını kısmi olarak engelleyen karbon tabakası oluşması sonucu THR düşmektedir.

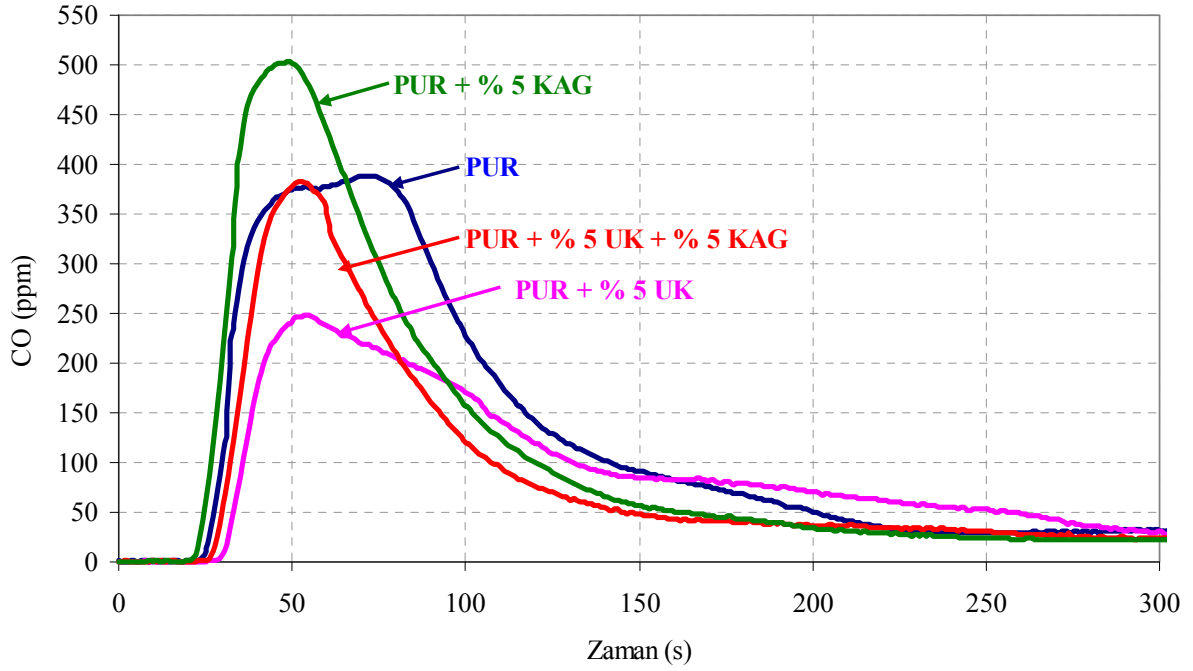


Şekil 4.62. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri

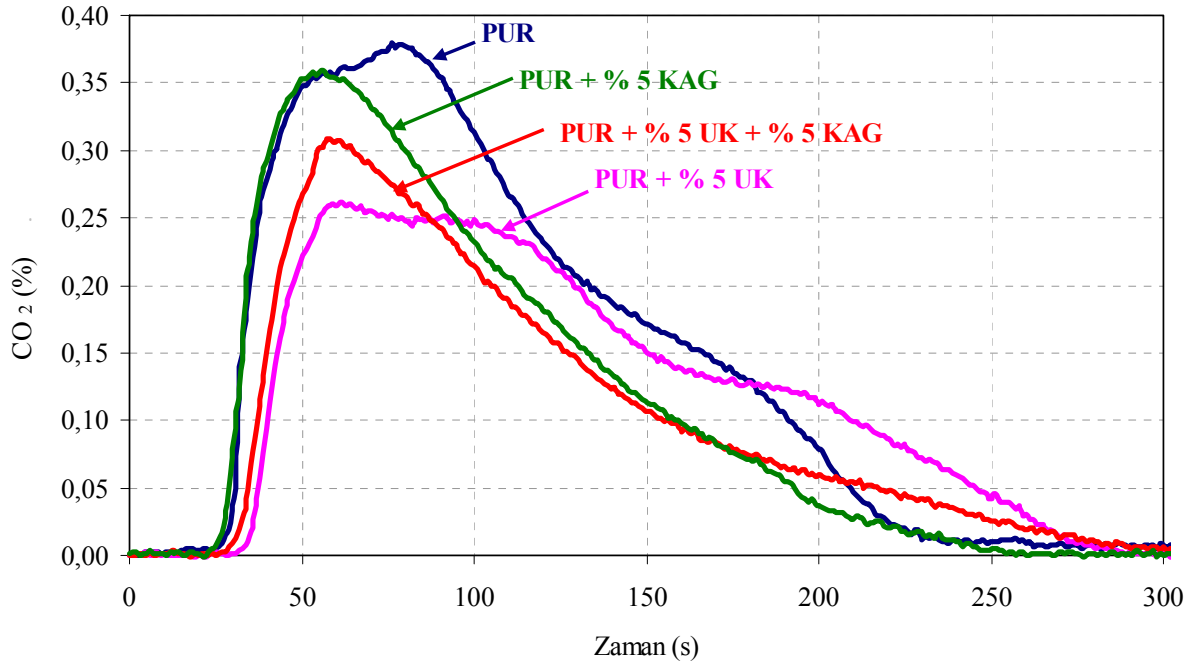
Zamana bağlı is oluşumu Şekil 4.63'te ve CO oluşumu ise Şekil 4.64'te verilmektedir. PUR/UK/KAG malzemenin yanma başlangıcında PUR/UK'e göre daha fazla is ve CO üretmesine rağmen, daha sonra bu durum tersine dönmüştür. HRR değerinin 300 s süresi sonunda sıfıra yaklaşmasına rağmen is ve CO emisyonların az da olsa devam ediyor olması malzemelerde alevsiz yanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Gözenekli yapıya sahip poliüretan malzemelerde alevsiz yanma önemli bir konudur. CO₂ emisyon değişimi Şekil 4.65'te verilmektedir. PUR/UK ve PUR/UK/KAG malzemelerin CO₂ üretimleri PUR malzemenin daha düşüktür. Yine başlangıçta PUR/UK/KAG malzeme PUR/UK malzemeye göre daha yüksek CO₂ oluşumuna sebep olurken sonra bu değer düşmüştür. Ayrıca CO₂ değişiminin HRR değişimine paralellik gösterdiği söylenebilir.



Şekil 4.63. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin ıs değişimleri

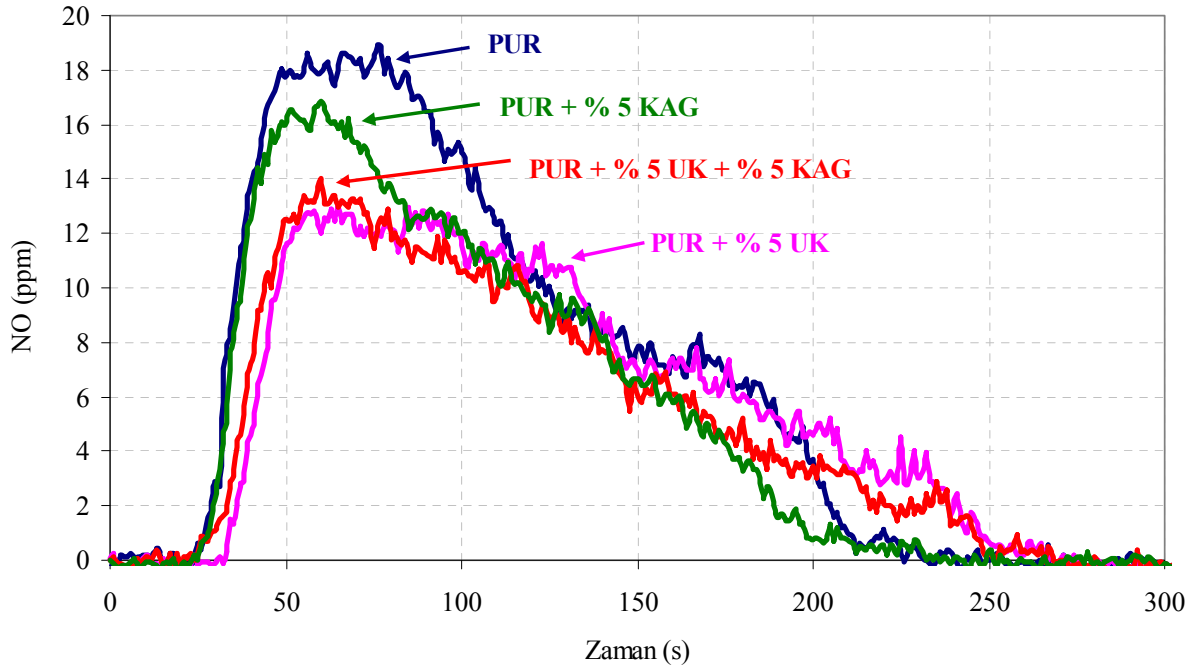


Şekil 4.64. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin CO değişimleri



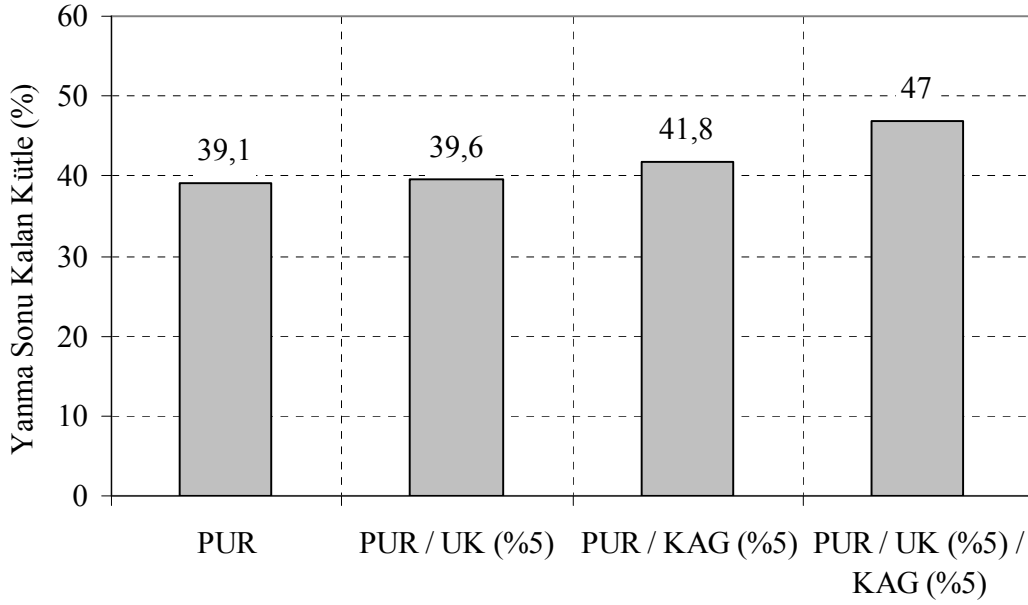
Şekil 4.65. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin CO₂ değişimleri

Şekil 4.66 zamana bağlı NO emisyon değişimini göstermektedir. PUR/UK/KAG ve PUR/KAG malzemelerde ham PUR malzemeye göre genel olarak daha az NO oluşumu görülmektedir. Azalma miktarı az gözükse de NO'nun oldukça zehirli bir gaz olduğu düşünülürse bu azalmanın önemli olduğu söylenebilir.

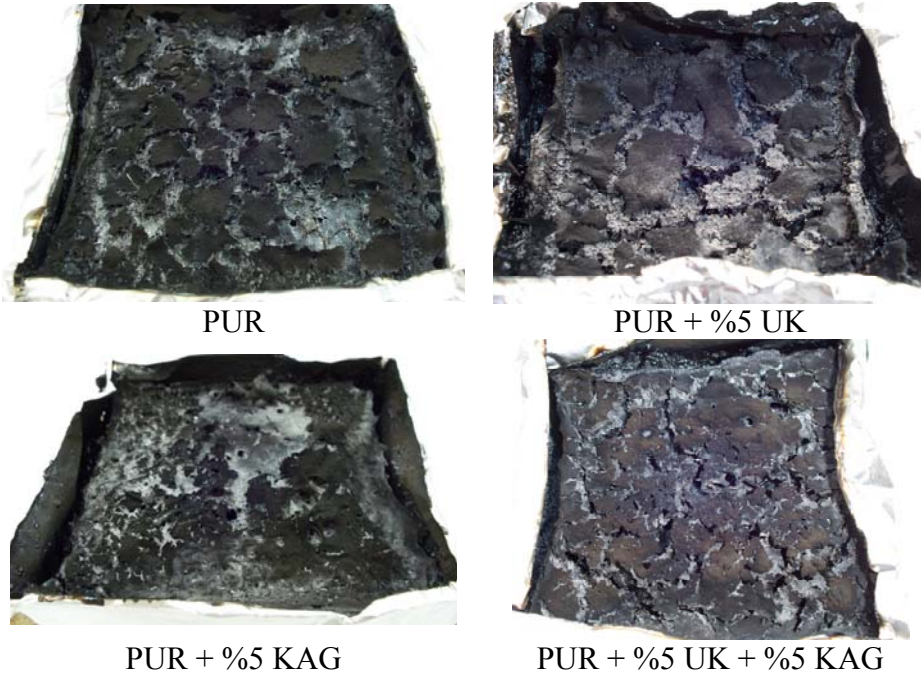


Şekil 4.66. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin NO değişimleri

Konik kalorimetre testi sonucu malzemelerin kalan kütle oranları Şekil 4.67'de verilmektedir. UK katkısı ile kalan kütle miktarında %1,3 artış olurken, KAG ilavesi ile % 20,2 gibi oldukça dikkate değer bir artış gerçekleşmiştir. Konik kalorimetre test sonrası malzemelerin genel görünüşleri Şekil 4.68'de verilmektedir. KAG ilavesi ile malzeme yüzeyinde kısmi de olsa bir tabaka oluştuğu görülmektedir.



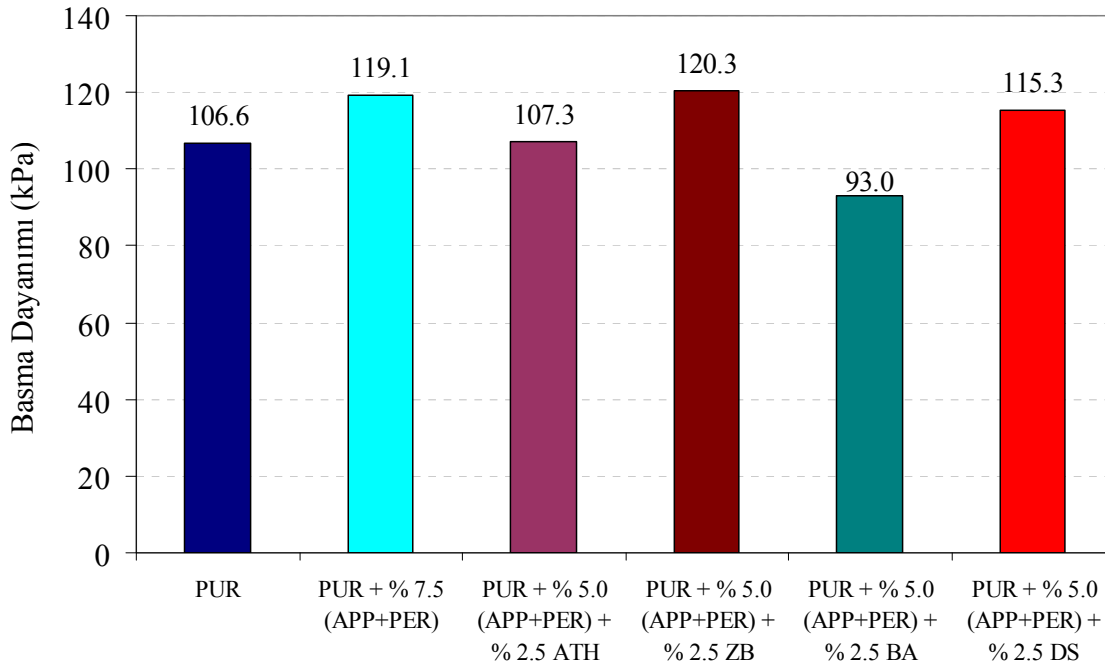
Şekil 4.67. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları



Şekil 4.68. KAG+UK ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasındaki görüntüleri

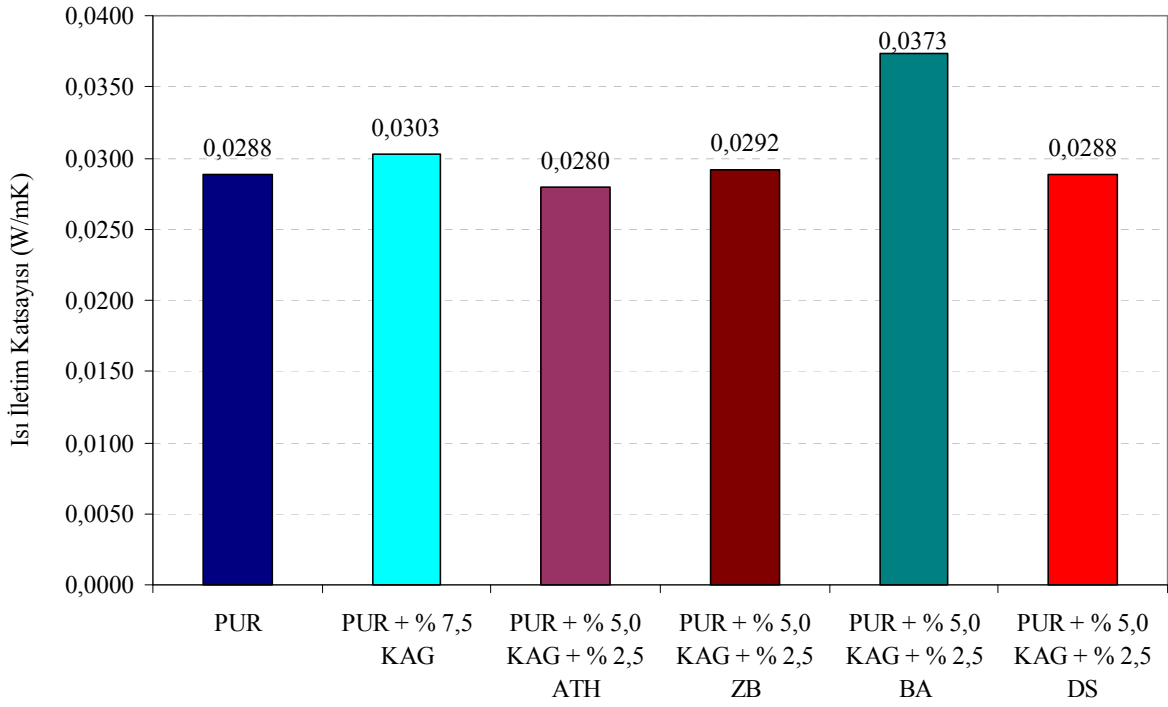
4.3.5. PUR malzemeye KAG ve diğer alev geciktiricilerin ilavesi

KAG sistemine, alüminyum trihidroksit (ATH), çinko borat (ZB), borik asit (BA) ve disodyum oktaborat tetrahidrat (DS) ilavelerinin etkileri incelemeye alınmıştır. PUR malzemeye ilave edilen KAG oranı %5'te sabit tutularak, %2,5 oranında KAG yerine %2,5 oranında ATH, ZB, BA ve DS ilavesinin basma dayanımına ve ısı iletim katsayısına etkileri sırasıyla Şekil 4.69 ve 4.70'te verilmektedir. %5 oranında KAG ve %2,5 oranında ATH, ZB ve DS'nin ilavesi ile basma dayanımında ve ısı iletim katsayısında dikkate değer bir değişme olmaz iken, BA ilavesi ise basma dayanımında yaklaşık %13 oranında azalma ve ısı iletim katsayısında yaklaşık %30 oranında bir artış tespit edilmiştir. Bu yüzden hem basma dayanımı hem de ısı iletim katsayısı yönünden %2,5 BA ilavesinin olumsuz bir durum oluşturduğu söylenebilir. Ayrıca, sadece ısı iletim katsayısı dikkate alındığında KAG ilave oranını %7,5'e çıkarmak yerine, %5'te tutarak %2,5 oranında ATH, ZB ve DS ilavesinin daha uygun olduğu görülmektedir.

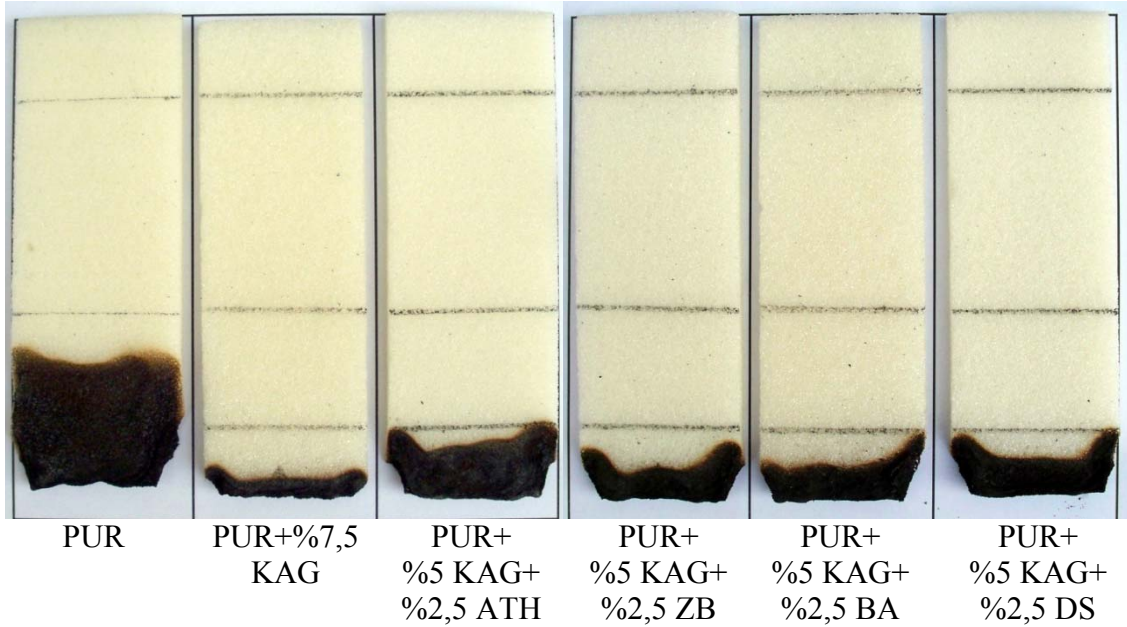


Şekil 4.69. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilavesinin PUR malzemenin basma dayanımına etkisi

Malzemelerin UL94 yanma testi sonrası görünüşleri Şekil 4.71'de verilmektedir. PUR malzemenin yanma testinde alevin birinci referans çizgisini geçerek ikinci referans çizgisine doğru ilerlemesine rağmen alev geciktirici ilaveli malzemelerin hiçbirisinde alevin birinci referans çizgisine tam olarak ulaşmadığı görülmektedir. Bu test sonuçları alev geciktiricilerin etkisini açık bir şekilde göstermekle birlikte, kıyaslama açısından bir eksiği bulunmaktadır.



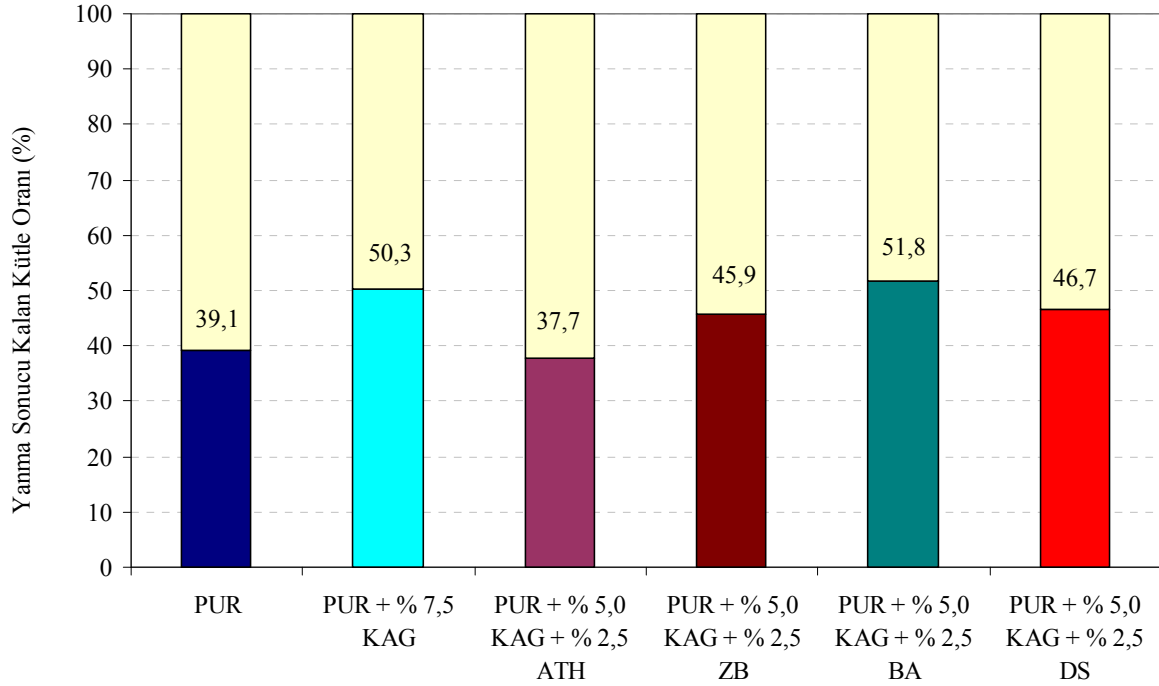
Şekil 4.70. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilavesinin PUR malzemenin ısı iletim katsayısına etkisi



Şekil 4.71. KAG ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin yanma direncine (UL94 yatay yanma testi) etkisi

Bu kapsamda KAG ile ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testleri yapılmış olup, yanma sonrasında kalan kütle oranları Şekil 4.72'de

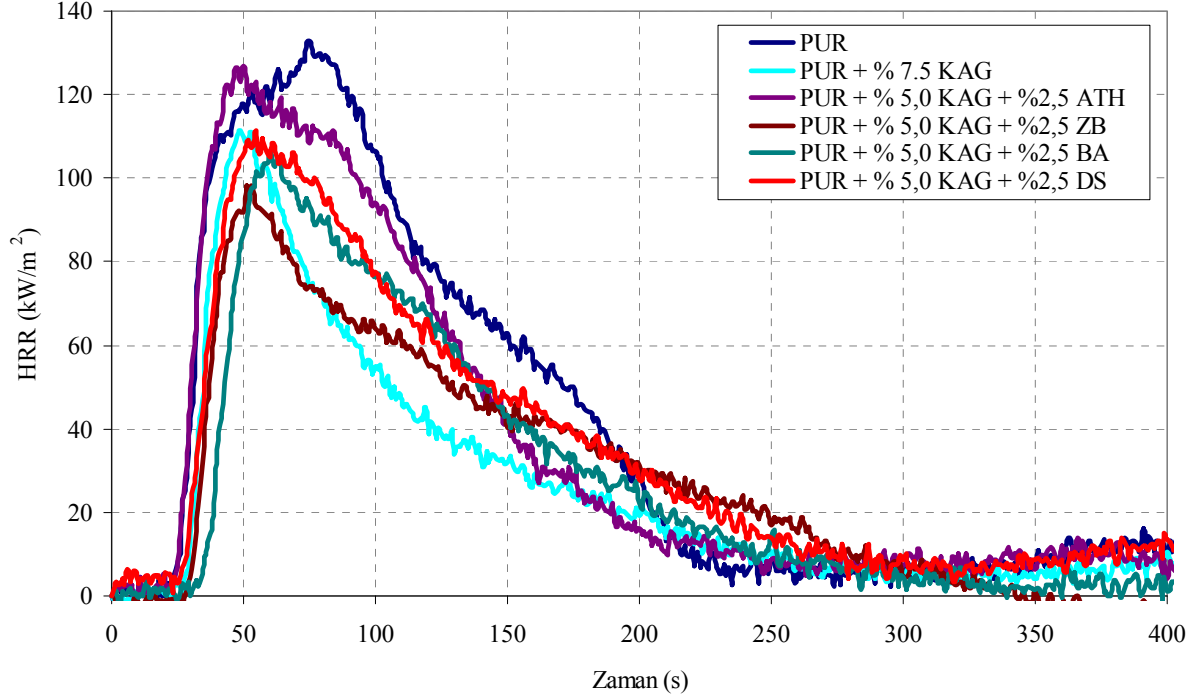
verilmektedir. ATH ilavesi ile yanma sonucu kalan kütle oranı azalırken bor içerikli olan ZB, BA ve DS ilaveleri ile kalan kütle oranları ham malzemeye göre artmıştır. BA ilavesi ısı iletim katsayısında dikkate değer bir oranda artışa sebep olmasına rağmen, kalan kütle oranı dikkate alındığında ZB ve DS'den daha iyi sonuç verdiği söylenebilir.



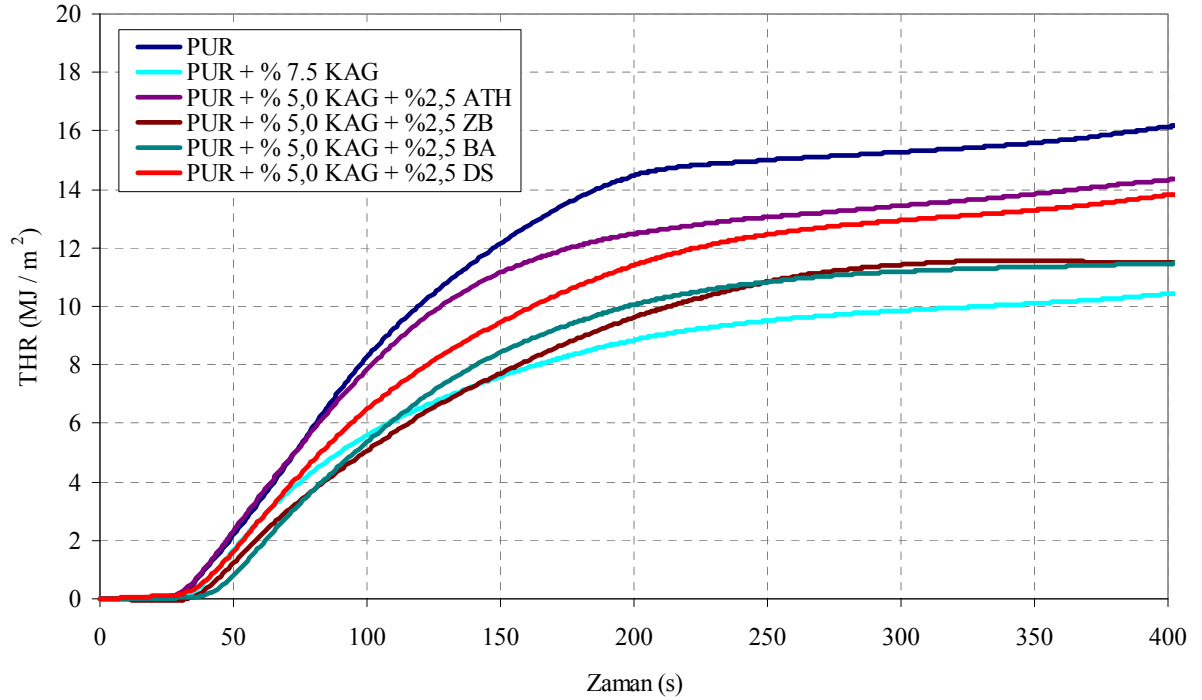
Şekil 4.72. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları

KAG ile ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerde ısı yayılım hız değerleri Şekil 4.73'de verilmektedir. ATH, ZB, BA ve DS ilavelerinin birbirlerine benzer etki göstererek ısı yayılım hızlarını azalttığı görülmektedir. Bununla birlikte, ZB, BA ve DS ilaveleri tutuşma zamanının artmasına sebep olmuştur. BA ilavesinin tutuşma zamanında daha fazla artışa sebep olduğu açık olarak görülmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi BA ilavesinin ısı iletim katsayısında %30 civarında artışa sebep olması ile bu durum açıklanabilir. Malzemenin ısı iletim katsayısındaki artış, malzeme üzerine gelen ısının iç bölgeye daha hızlı aktarılması ve malzeme yüzey sıcaklığının daha geç bozunma sıcaklığına ulaşması ve bundan dolayı da daha geç ısı yayılımının gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca toplam ısı yayılım (THR) değeri de malzemelerin yanması ile ilgili incelenen önemli bir parametredir. Şekil 4.74 malzemelerin THR değerlerinin 400 s içerisinde değişimini vermektedir. Bütün alev geciktirici ilaveli poliüretan malzemelerin THR değerleri PUR malzemenin THR değerinden daha düşük

olduğu görülmektedir. 400 s süre sonunda PUR malzemenin THR değeri 16,1 MJ/m² iken, en fazla düşme %7.5 KAG ilavesi ile gerçekleşmiş olup THR değeri 10,4 MJ/m² ye düşmüştür.

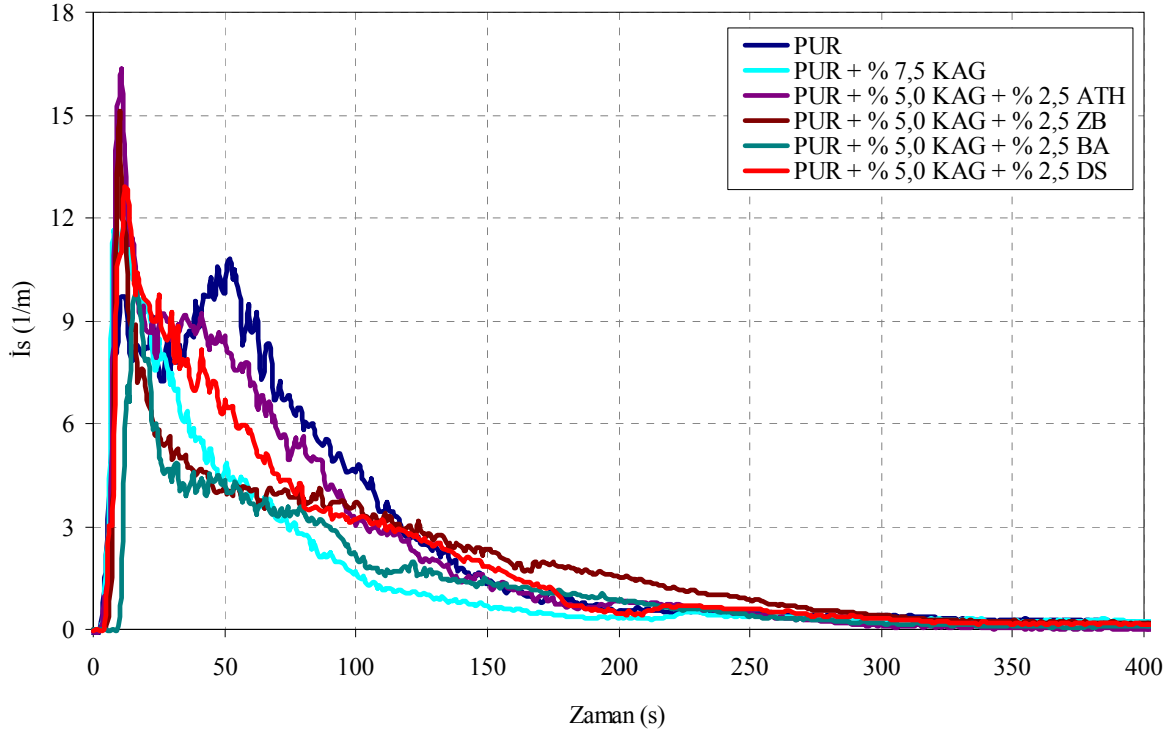


Şekil 4.73. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri



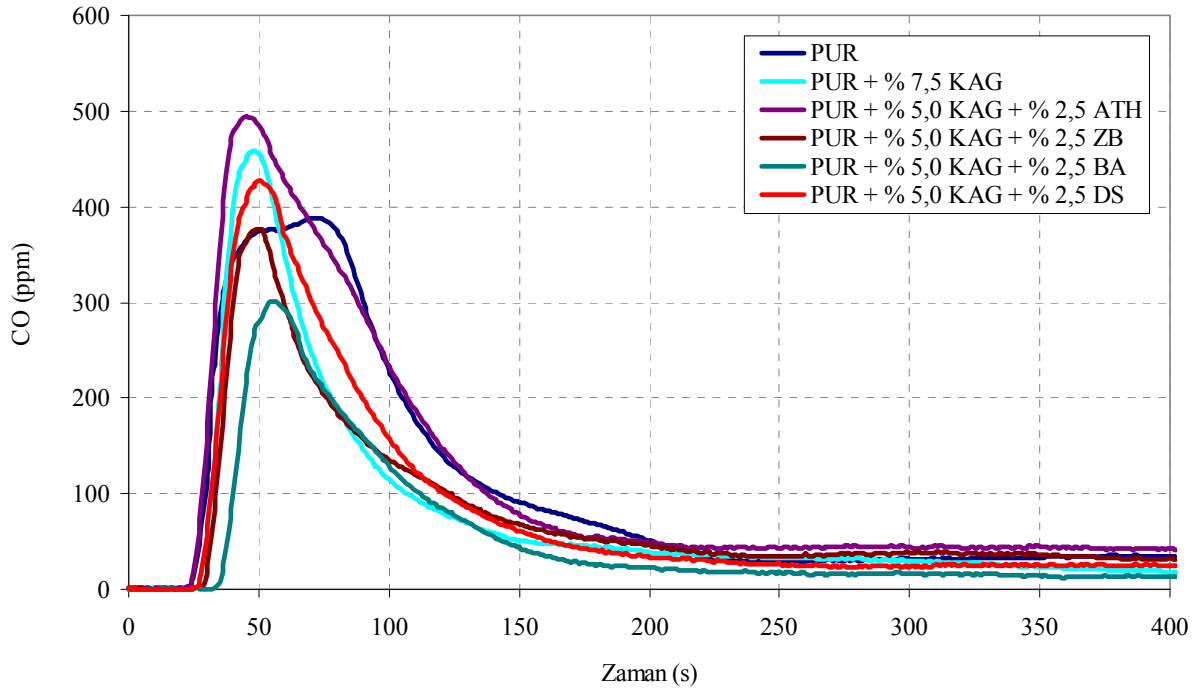
Şekil 4.74. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri

Yanma testi esnasında zamana bağı olarak is oluşum miktarları Şekil 4.75’de verilmektedir. ATH, ZB, BA ve DS’nin ilavesi, benzer özellik göstererek is oluşumunu daha kısa sürede sınırlamaktadır. Bunlar içerisinde BA’nın hem daha geç hem de daha az is oluşumuna neden olduğu görülmektedir.

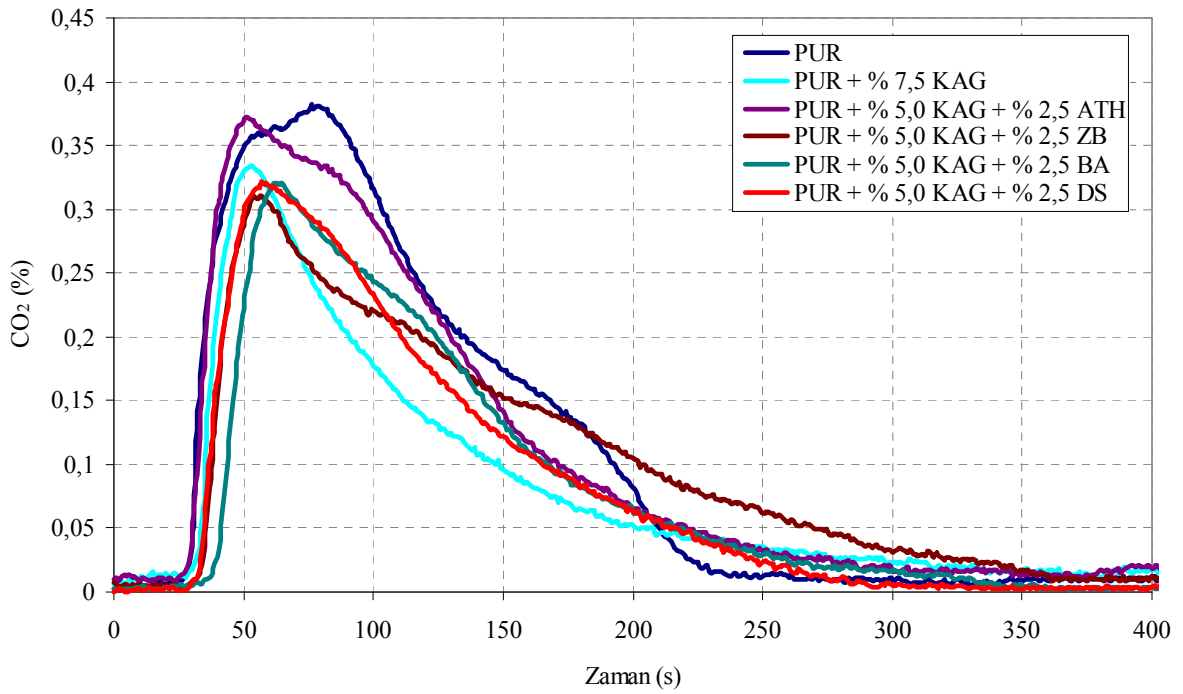


Şekil 4.75. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin is değişimleri

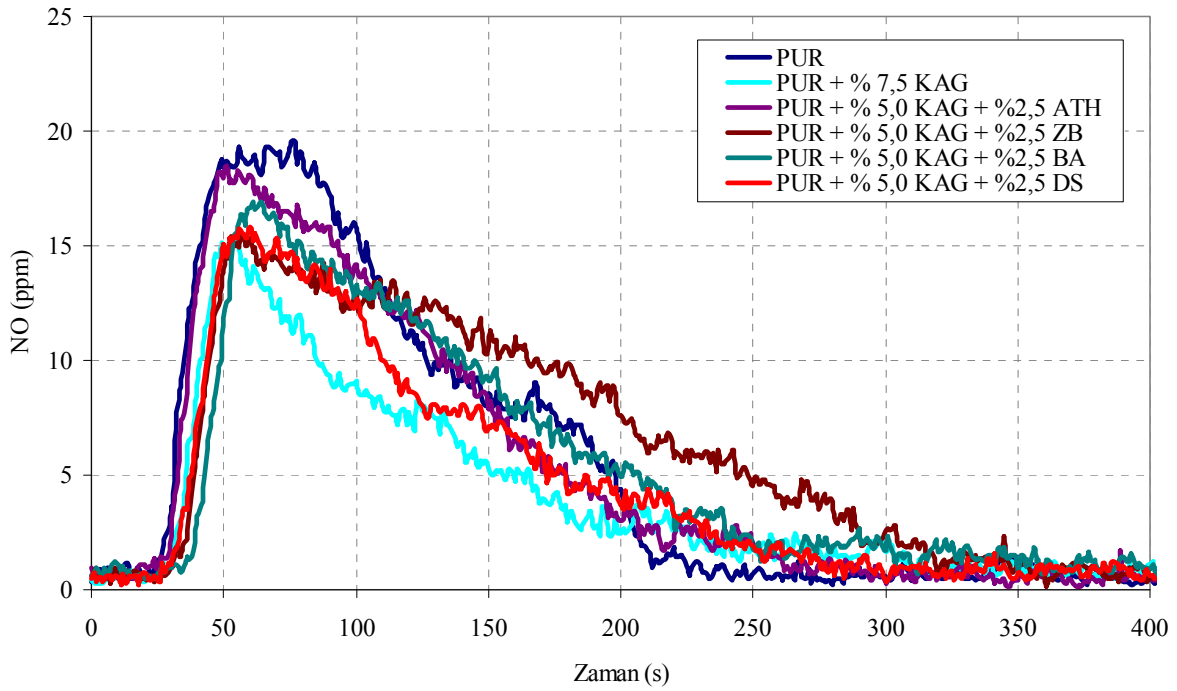
Alev geciktirici ilavelerinin PUR malzemelerin CO, CO₂ ve NO emisyonlarına etkileri sırası ile Şekil 4.76, 4.77 ve 4.78’de görülmektedir. KAG ile ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin yanması esnasında CO ve CO₂ konsantrasyonlarının daha kısa süre içerisinde maksimum seviyeye ulaştığı ve ani bir azalma gösterdiği tespit edilmiştir. BA ilaveli PUR malzemenin bir miktar daha geç ve daha az CO emisyonu oluşumuna sebep olduğu görülmektedir. En fazla CO₂ oluşumunun ATH ilavesi ile olduğu; ZB, BA ve DS ilavelerinin CO₂ oluşumuna etkilerinin benzer özellik gösterdiği söylenebilir. Genel olarak ATH, ZB, BA ve DS ilavelerin NO emisyonunda oluşumunda dikkate değer bir değişime sebep olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, bu alev geciktiricilerin yerine aynı miktarda KAG ilavesinin, NO oluşumunun azalmasında daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.76. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin CO değişimleri



Şekil 4.77. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin CO₂ değişimleri



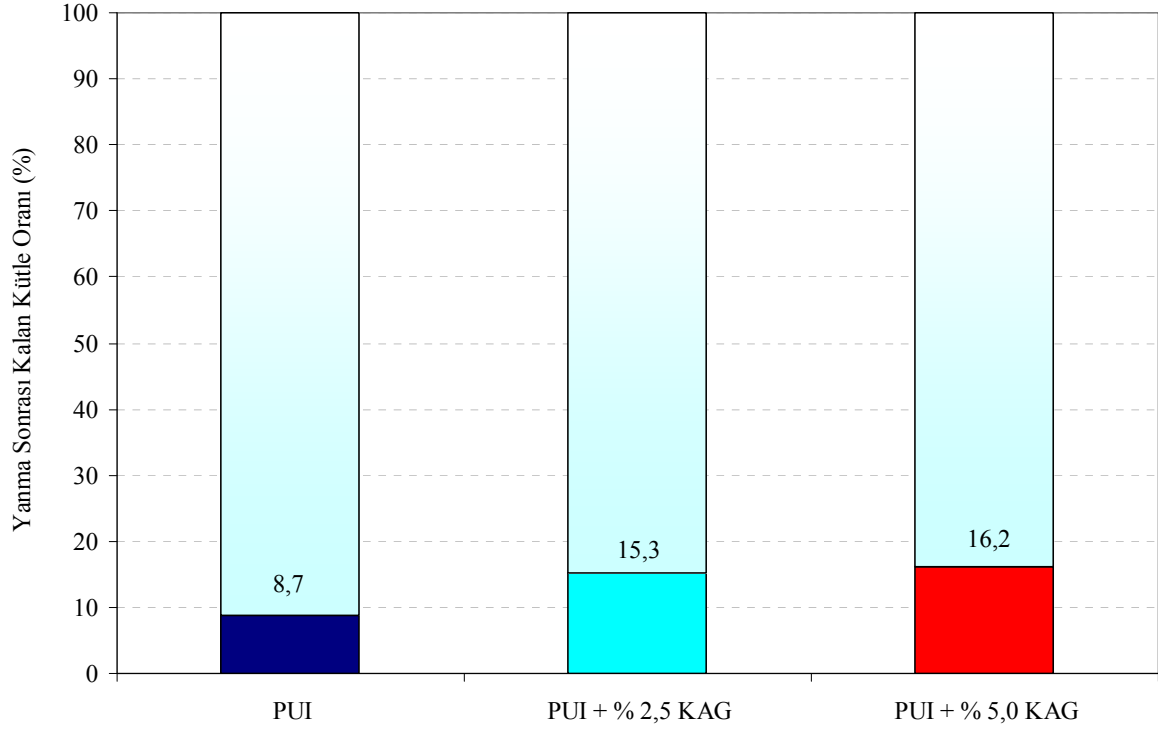
Şekil 4.78. KAG ve ATH, ZB, BA, DS ilaveli PUR malzemelerin NO değişimleri

4.4. Yarı Sert (İntegral) Poliüretan Köpük (PUI) Malzemeler

Bu proje kapsamında otomotiv sektöründe kullanılan integral tip poliüretan köpük hammaddeleri içerisinde Elastogran BASF firmasından Elastofam I 4501/109 ve Iso PMDI 92040 ürünleri temin edilmiş olup, yaygın kullanıma uygun olarak 158 kg/m^3 yoğunluğa sahip integral tip poliüretan köpük malzemeler üretilmiştir. Poliöl/izosiyanat kütleli karışım oranı hammadde üretici firma tavsiyesi üzerine 100/50 olarak ayarlanmıştır. %2,5 ve %5 KAG ilaveli PUI malzemeler, poliüretan enjeksiyon makinesi kullanılarak üretilmiştir.

UL94 yatay yanma testinde sert poliüretan köpük malzemelerin aksine hem ham hem de %2,5 ve %5 KAG ilaveli malzemelerin tamamı yanmıştır. Ham malzemenin alev ilerleme hızı $78,21 \text{ mm/min}$ olurken, %2,5 ve %5 KAG ilavesi ile alev ilerleme hızları sırasıyla $45,24 \text{ mm/min}$ ve $43,07 \text{ mm/min}$ değerlerine düşmüştür. Bu da kabaran alev geciktiricinin alev ilerleme hızında dikkate değer bir değişmeye sebep olduğunu ortaya koymaktadır.

PUI ve KAG ilaveli PUI malzemelerin konik kalorimetre testleri sonucu kalan kütle miktarları Şekil 4.79'da verilmiştir. Alev geciktirici miktarı arttıkça kütle kaybı oranı azaldığı görülmüştür. Ayrıca, PUI ve KAG ilaveli PUI malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasındaki görüntüleri Şekil 4.80'de verilmiştir.



Şekil 4.79. KAG ilaveli PUI malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları



PUI



PUI



PUI+%2,5 KAG



PUI+%5 KAG

Şekil 4.80. KAG ilaveli PUI malzemelerin konik kalorimetre yanma testi öncesi ve sonrasındaki görüntüler

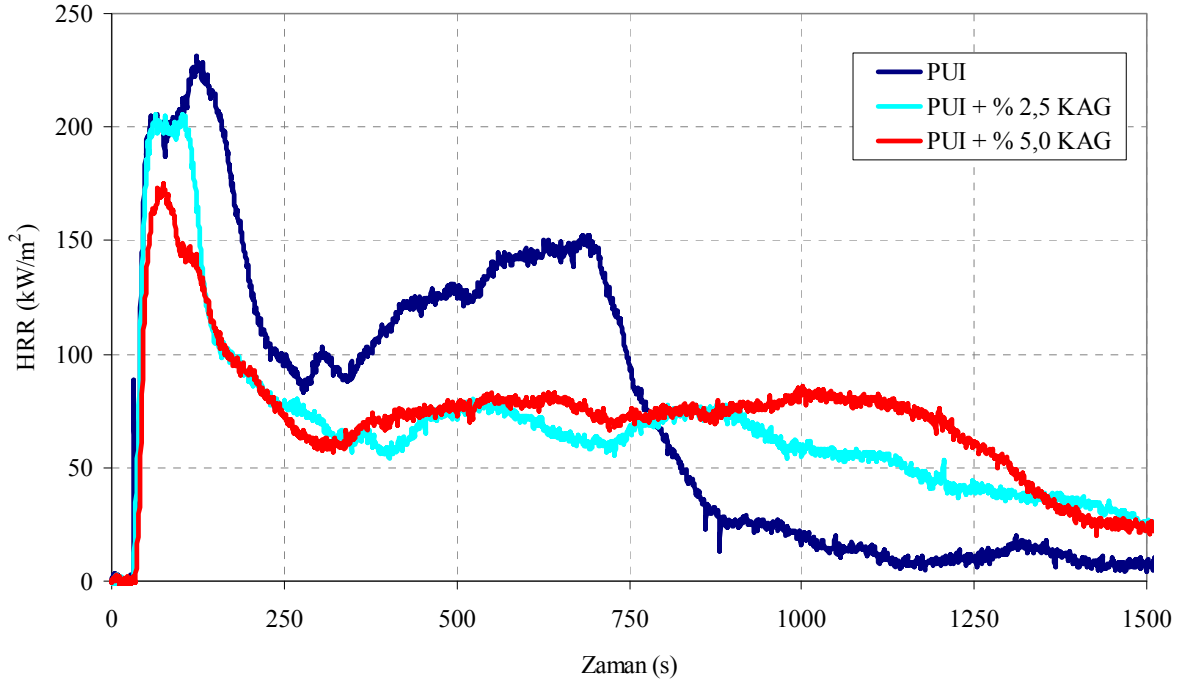
Genel olarak integral tip poliüretan köpük malzemelerin yanma süresi sert ve esnek poliüretan köpük malzemelere göre oldukça artmıştır. KAG'lerin ısı yayılım hızına ve toplam ısı yayılımına etkileri Şekil 4.81 ve 4.82'de verilmiştir. Alev geciktirici ilavesinin tutuşma zamanında dikkate değer bir değişime sebep olmadığı tespit edilmiştir. Kabaran alev geciktirici ilavesi ile maksimum ısı yayılım değerleri ilk 800 s içerisinde düşmekte olup daha sonra ham malzemeye göre daha yüksek seviyede seyrettiği görülmüştür.

Hem PUI hem de KAG ilaveli PUI malzemelerin yanma esnasında zamana bağlı is oluşumları Şekil 4.83'te verilmiştir. İntegral tip malzemelerde zamana bağlı is oluşumunda dört farklı seviyede maksimum is oluşumu görülmüştür. Genel olarak integral tip poliüretan köpük malzemeye kabaran alev geciktirici ilavesinin is oluşumunda olumlu bir katkı sağlamadığı söylenilebilir.

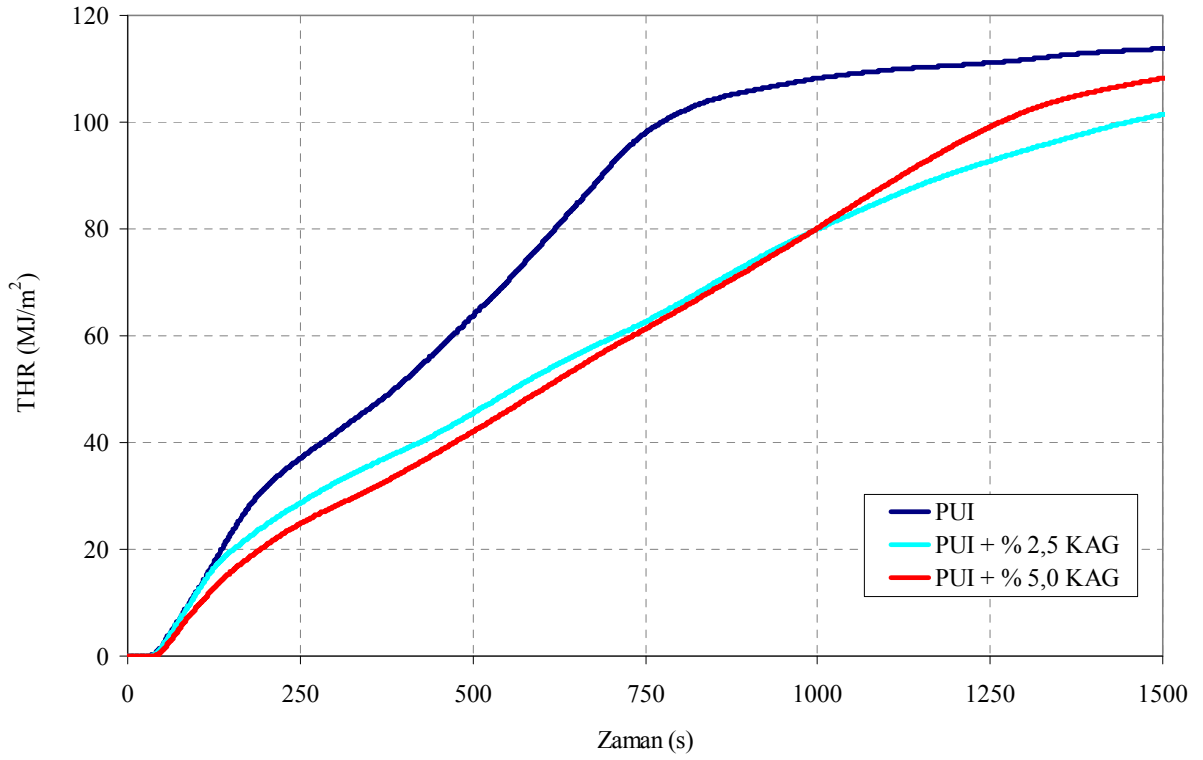
PUI malzemeye göre KAG ilaveli PUI malzemelerde daha fazla is oluşmuştur. KAG'nin %2,5 ve %5 oranlarında ilavesi durumlarında dikkate değer bir fark görülmemiş olmakla birlikte yaklaşık 900 s sonrası %2,5 oranında ilavenin %5 oranında ilaveden daha az is oluşumuna sebep olduğu görülmüştür.

%2,5 ve %5 kütle oranlarında kabaran alev geciktirici ilavesinin CO ve CO₂'ye etkileri sırası ile Şekil 4.84 ve 4.85'te verilmiştir. Kabaran alev geciktiricinin ilavesinin başlangıçta CO emisyonunu arttırdığı, belirli bir süre ham malzemeye göre çok benzer özellik gösterdiği, 1000 s sonrasında ise daha düşük miktarlarda CO emisyonuna sebep olduğu görülmüştür. %2,5 kabaran alev geciktiricinin ilavesinin %5 ilavesine göre daha az oranda CO emisyonu oluşturduğu belirlenmiştir. CO₂ emisyonu değişimi de CO emisyonu değişimine benzer şekildedir.

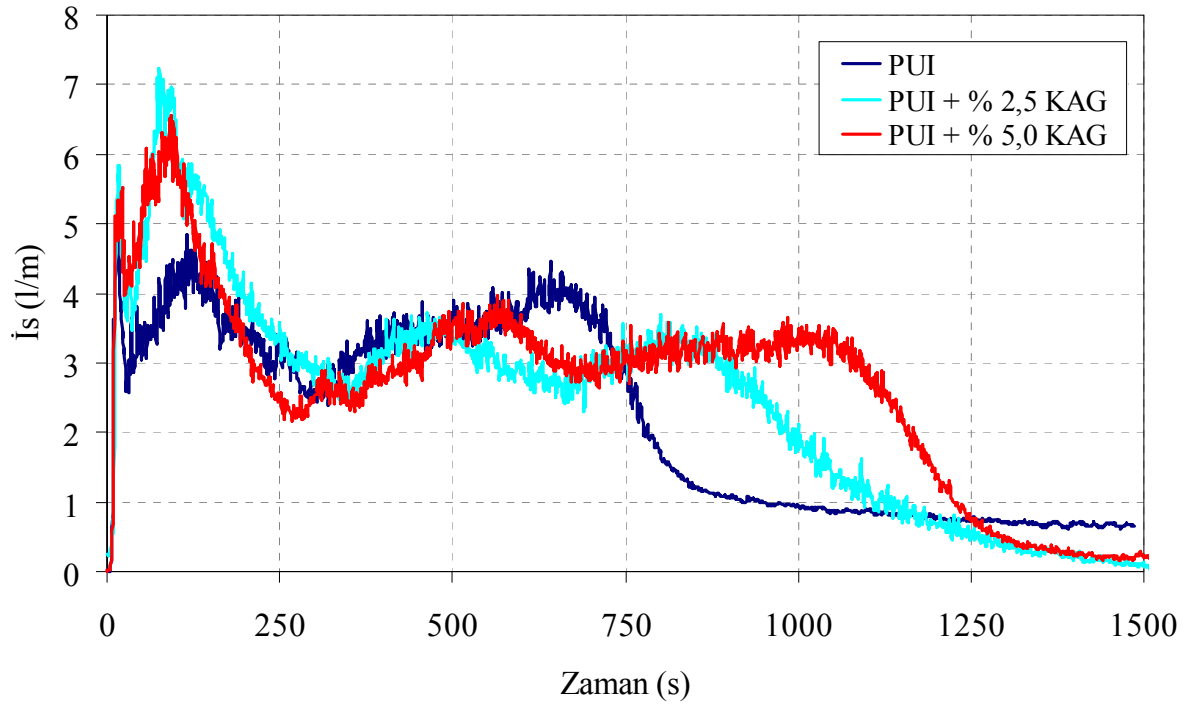
Kabaran alev geciktirici ilavesinin NO emisyonuna olumlu etkisi ilk 800 s içinde görülmekle birlikte, daha sonra ham malzemenin NO konsantrasyonu daha hızlı azalarak 900 s civarında sıfıra inmiştir. Bununla birlikte kabaran alev geciktirici ilaveli malzemelerde NO konsantrasyonu ancak 1600 s civarında sıfırlanabilmiştir (Şekil 4.86).



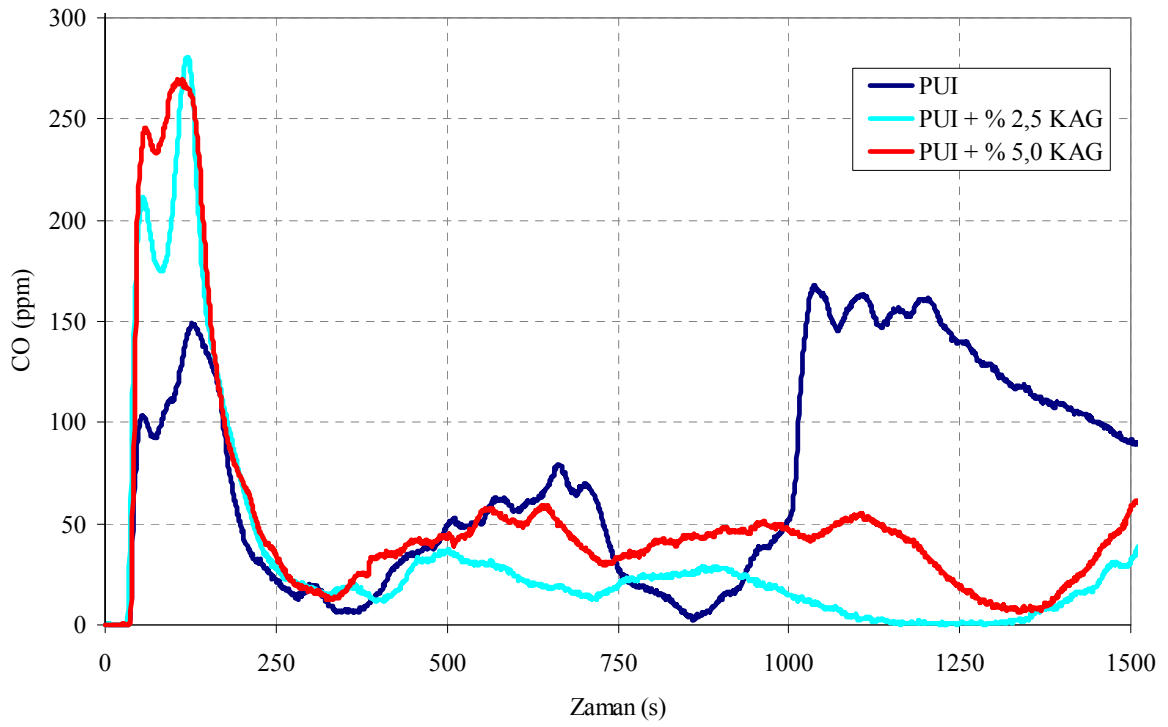
Şekil 4.81. KAG ilaveli PUI malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri



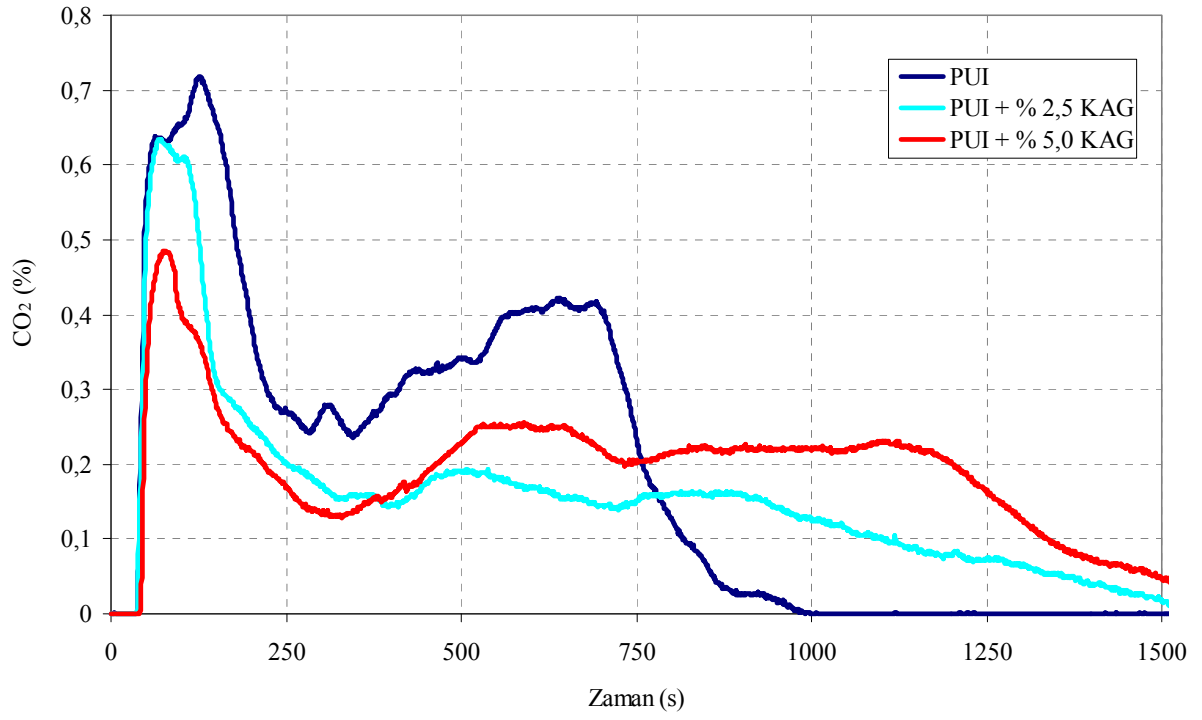
Şekil 4.82. KAG ilaveli PUI malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri



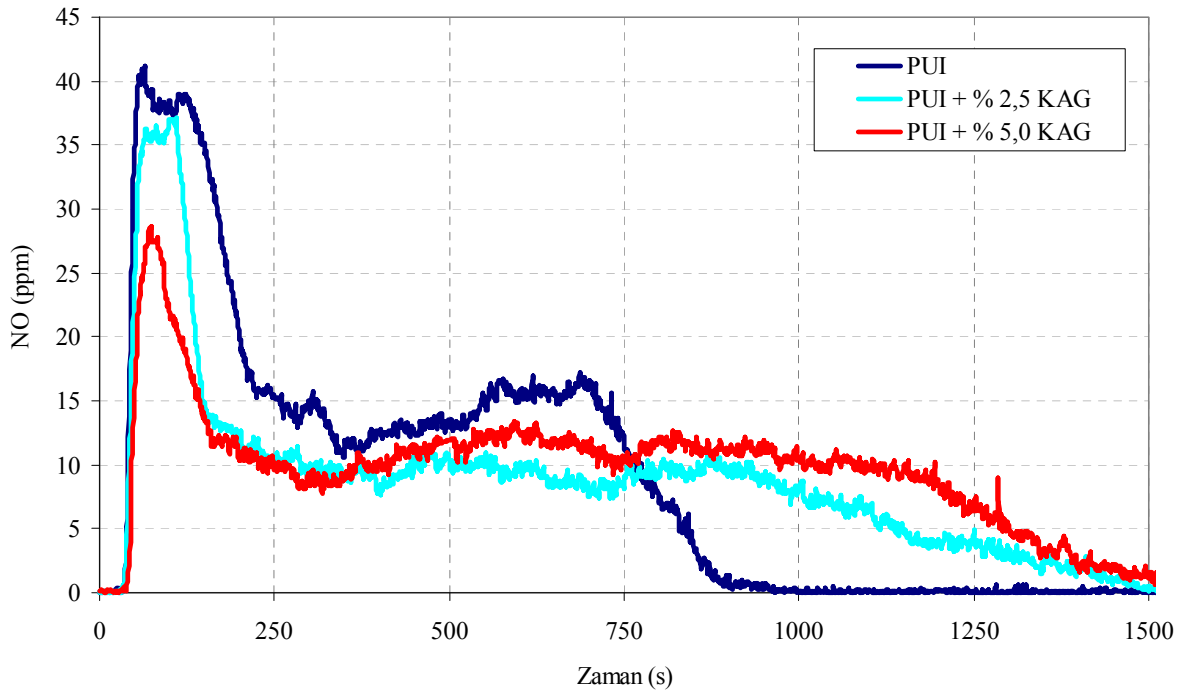
Şekil 4.83. KAG ilaveli PUI malzemelerin is değışimleri



Şekil 4.84. KAG ilaveli PUI malzemelerin CO değışimleri



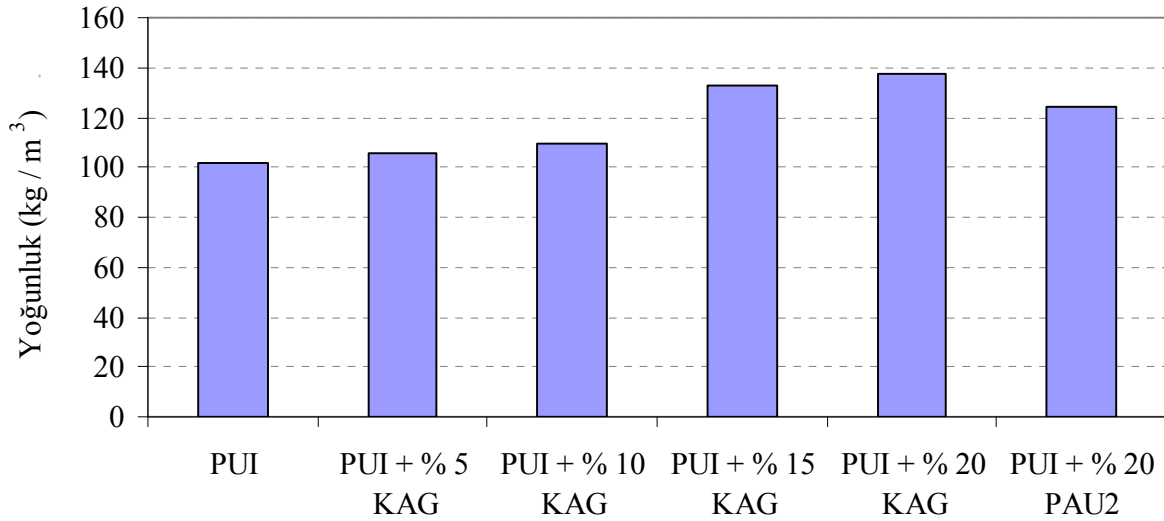
Şekil 4.85. KAG ilaveli PUI malzemelerin CO₂ değişimleri



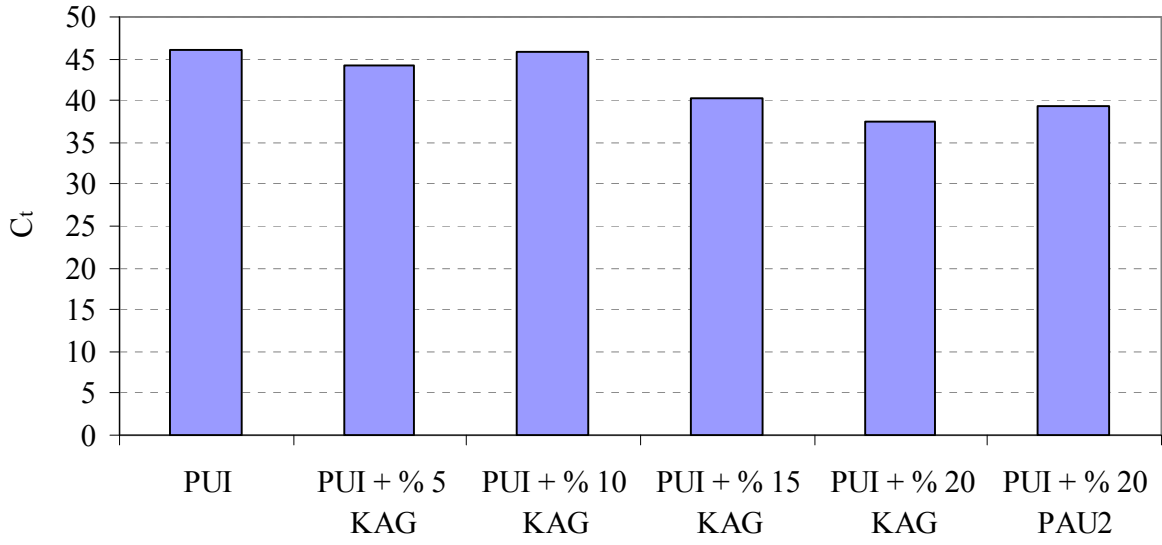
Şekil 4.86. KAG ilaveli PUI malzemelerin NO değişimleri

Poliüretan enjeksiyon makinesi ile üretimlerde en fazla %5 KAG ilavesi yapılabilmektedir. Daha fazla KAG ve diğer alev geciktiricilerin ilavesi mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Birçok farklı alev geciktirici farklı oranlarda test edilmesine rağmen, bunlar içerisinde en etkili alev geciktirici özelliğe sahip olan ve proje ekibi tarafından geliştirilen özel PAU2 alev geciktirici sistemi KAG ile birlikte karşılaştırılacaktır.

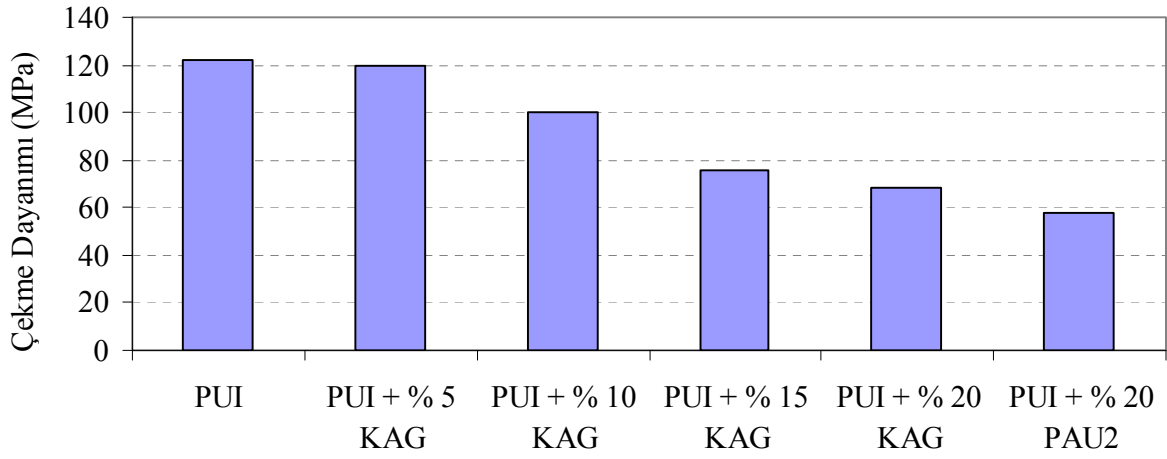
KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerde yoğunluk değişimi Şekil 4.87'de görülmektedir. Katkı ilavesi ile yoğunluklarda artma olduğu belirlenmiştir. Bu tip malzemeler için uzun süreli basılı kalma sonrası eski şeklini alabilme kabiliyeti, malzeme kullanım ömrü ve kullanım fonksiyonu açısından önem arz etmektedir. Sabit basma deneyi bu özellikteki değişimi yansıtması açısından iyi bir değerlendirme testidir. Şekil 4.88'de görüldüğü gibi artan KAG ve PAU2 ilavesi ile C_t değeri azalmaktadır. Bu durum PUI malzemeler için olumlu bir değişimdir. Çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerine bakıldığı zaman ise çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri KAG ve PAU2 ilavesi ile düşüş göstermektedir (Şekil 4.89 ve 4.90). Yırtılma direnci değişimi Şekil 4.91'de görülmektedir. Yırtılma direnci, değişik oranlarda katkı maddesi ilavelerine göre çekme dayanımındaki gibi değişim göstermektedir. Bu değişimlere göre katkı maddesi ilavesi ile yırtılma dayanımları bir miktar düşmektedir.



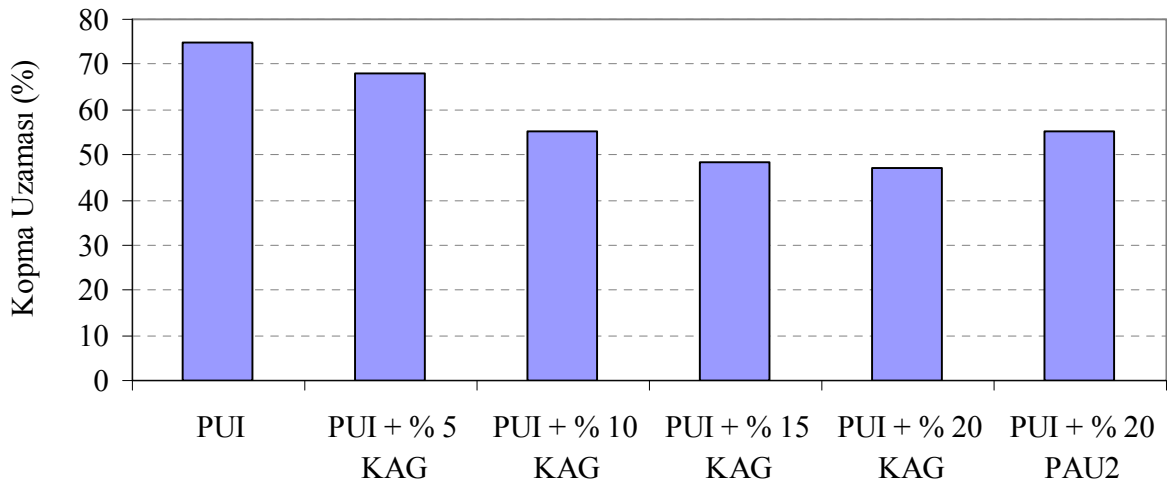
Şekil 4.87. KAG ve PAU2 ilavesinin PUI malzemenin yoğunluğuna etkisi



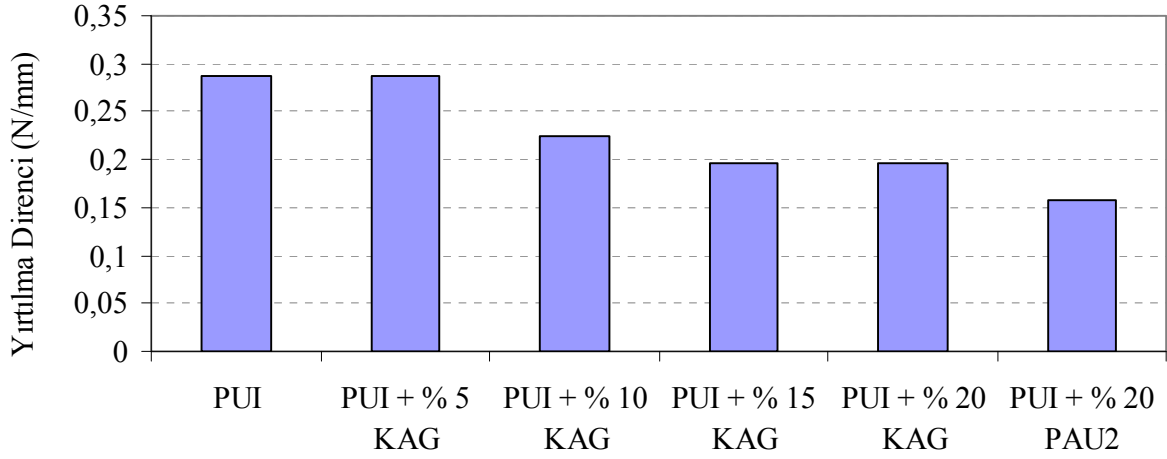
Şekil 4.88. KAG ve PAU2 ilavesinin PUI malzemenin C_t değışimine etkisi



Şekil 4.89. KAG ve PAU2 ilavesinin PUI malzemenin çekme dayanımına etkisi

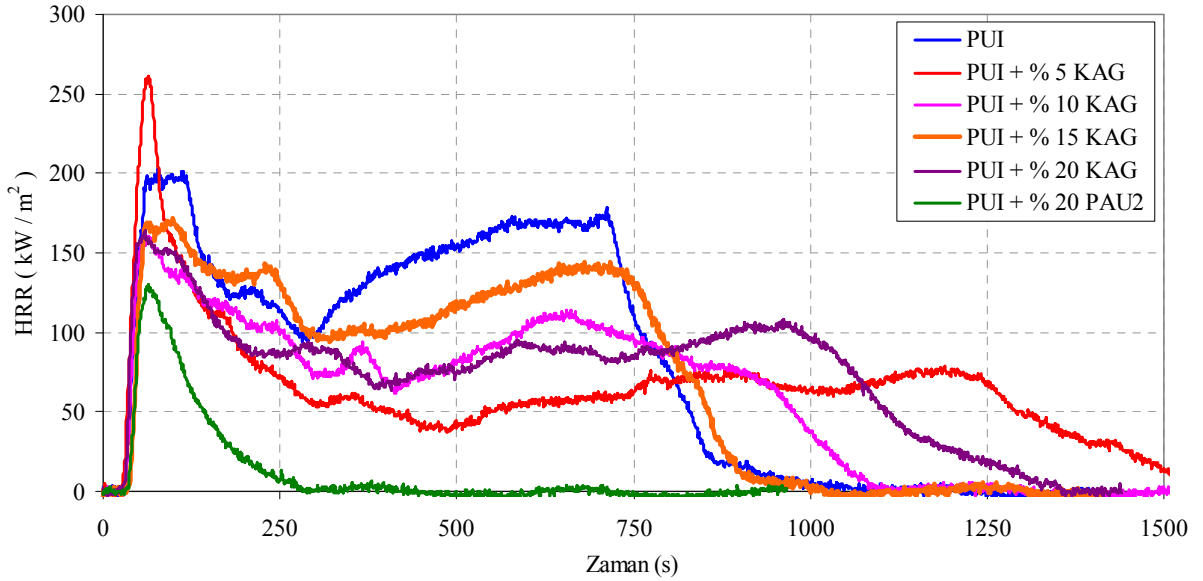


Şekil 4.90. KAG ve PAU2 ilavesinin PUI malzemenin kopma uzamasına etkisi

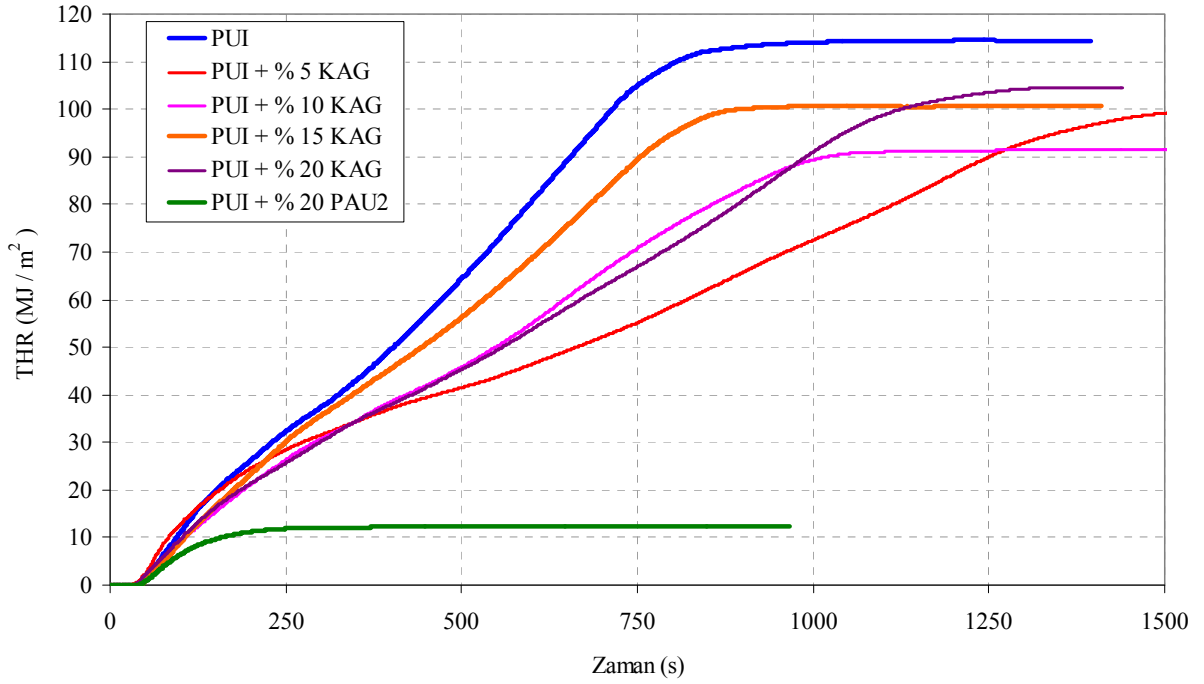


Şekil 4.91. KAG ve PAU2 ilavesinin PUI malzemenin yırtılma direncine etkisi

KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin konik kalorimetre testleri sonucu KAG ilavesinin %20 oranlarına kadar çıkmasına rağmen, malzemenin yanma direncinde dikkate değer bir iyileştirme yapamadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte bu proje kapsamında geliştirilen özel PAU2 katkısının %20 oranında ilavesi PUI malzemenin yanma direncini ciddi oranda arttırmıştır. Şekil 4.92 ve 4.93'te ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım miktarları karşılaştırılmıştır. %20 oranında PAU2 ilaveli PUI malzemenin ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım miktarında çok büyük azalma görülmüştür.

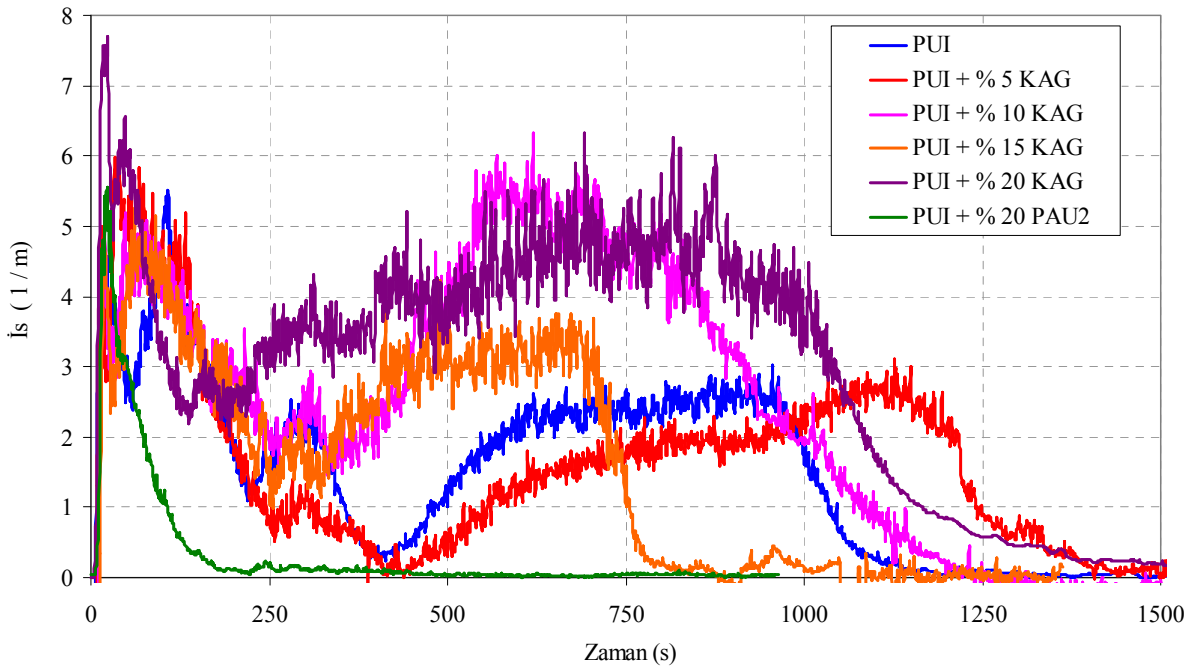


Şekil 4.92. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri

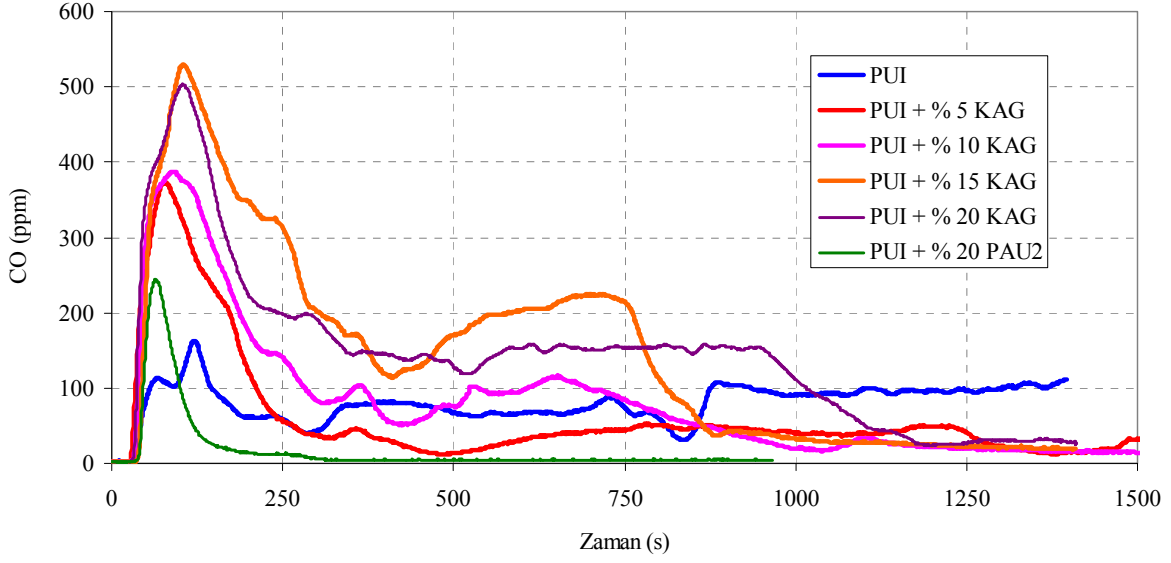


Şekil 4.93. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri

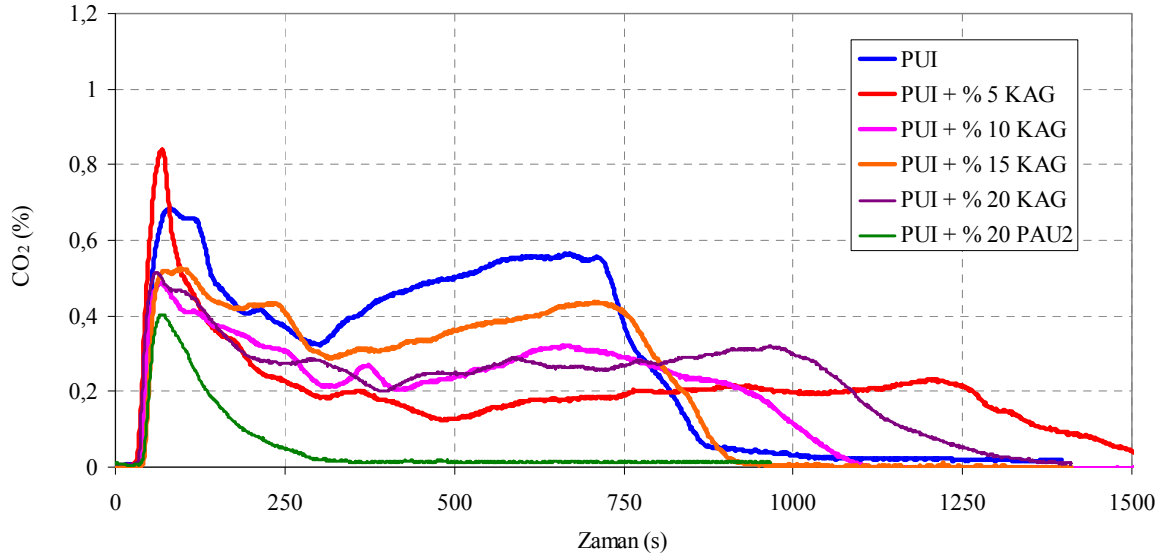
%20 oranında PAU2 ilaveli PUI malzemenin diğer malzemelere oranla ciddi boyutta üstünlüğü is (Şekil 4.94), CO (Şekil 4.95), CO₂ (4.96) ve NO (Şekil 4.97) emisyonlarındaki azalmalar ile açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.98'de konik kalorimetre deneyleri sonrası malzemelerin görüntüleri verilmektedir.



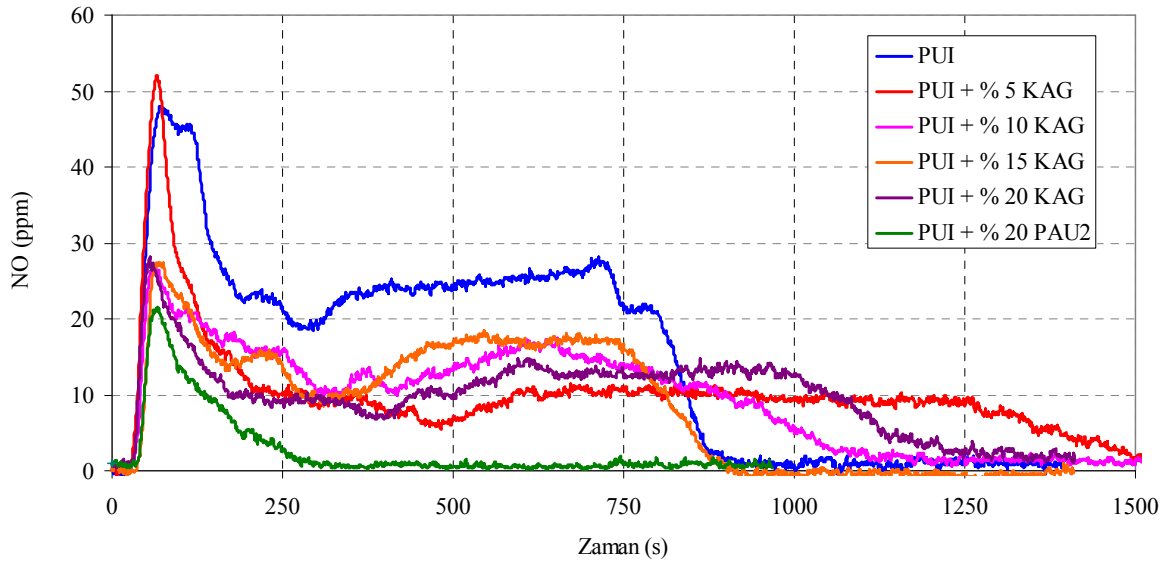
Şekil 4.94. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin is değişimleri



Şekil 4.95. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin CO değişimleri



Şekil 4.96. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin CO₂ değişimleri



Şekil 4.97. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin NO değişimleri



PUI



PUI+%5 KAG



PUI+%10 KAG



PUI+%15 KAG



PUI+%20 KAG



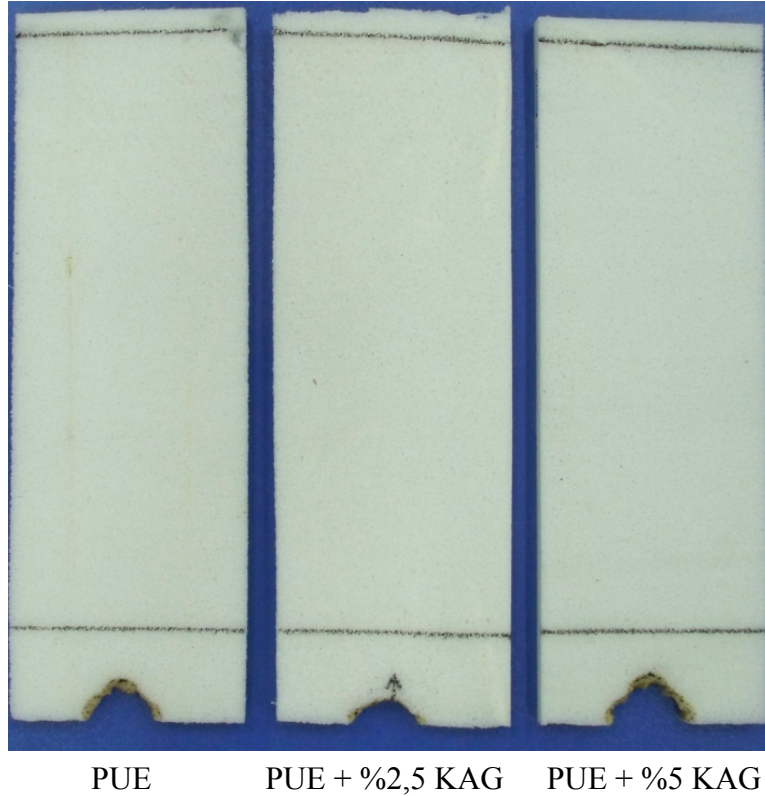
PUI+%20PAU2

Şekil 4.98. KAG ve PAU2 ilaveli PUI malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları

4.5. Esnek Poliüretan Köpük (PUE) Malzemeler

Bu proje kapsamında otomotiv sektöründe kullanılan esnek köpük poliüretan hammaddeleri içerisinde Elastogran BASF firmasından Elastoflex W 5105/164 ve PMDI ürünleri temin edilmiş olup, yaygın kullanıma uygun olarak 46 kg/m^3 yoğunluğa sahip esnek poliüretan köpük malzemeler üretilmiştir. Hammadde üretici firma tavsiyesi ile poliöl/izosiyanat kütleli karışım oranı 100/50 olarak ayarlanmıştır.

Poliüretan köpük enjeksiyon makinesi ile esnek poliüretan köpük hammaddelerine %2,5 ve %5 kütleli oranlarında KAG ilavesi yapılmıştır. Esnek poliüretan köpük malzeme üretiminde kullanılan poliölün viskozitesinin yüksek olması ve kabaran alev geciktirici ilavesinin viskoziteyi daha da arttırmışından dolayı kabaran alev geciktirici oranı poliüretan köpük enjeksiyon makinasında daha fazla arttırılamamıştır. PUE, %2,5 ve %5 kütleli oranlarında KAG ilave edilmiş esnek poliüretan köpük malzemelerin MVSS 302 yanma testi sonucu elde edilen görünüşleri Şekil 4.99'da verilmiştir. Bu tip bir yanma testi sonucunda alev geciktiricilerin etkileri açık bir şekilde görülememiştir. Daha detaylı bilgiler konik kalorimetre yanma testleriyle ortaya konulmuştur.



Şekil 4.99. KAG ilavesinin PUE malzemelerin yanma direncine (MVSS 302 yanma testi) etkisi

Konik kalorimetre yanma test cihazında, PUE ve KAG ilaveli PUE malzemelerin yanma öncesi ve sonrası görünümleri Şekil 4.100'de verilmiştir. Esnek poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonucu büyük oranda kütle kaybına uğradığı tespit edilmiş olup, esnek poliüretan köpük malzemelere KAG ilavesinin kütle kaybına etkisi Şekil 4.101'de gösterilmiştir. Alev geciktirici miktarı arttıkça, kütle kaybı oranında azalma olmuştur.



PUE



PUE



PUE + %2,5 KAG

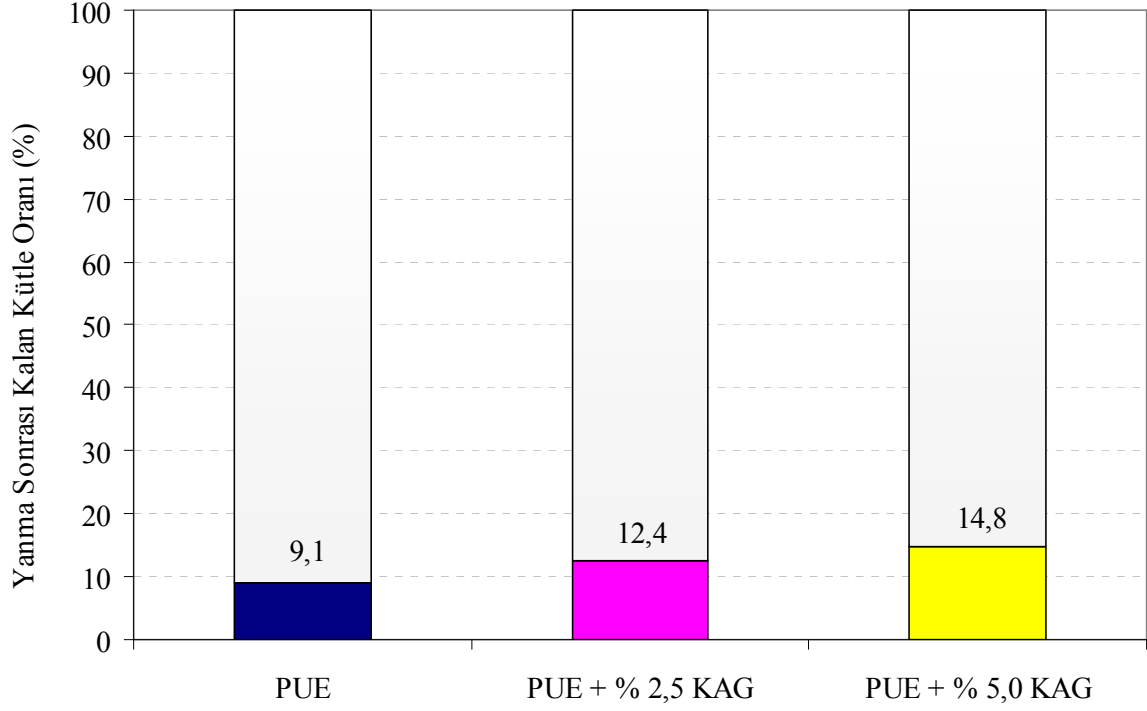


PUE + %5 KAG

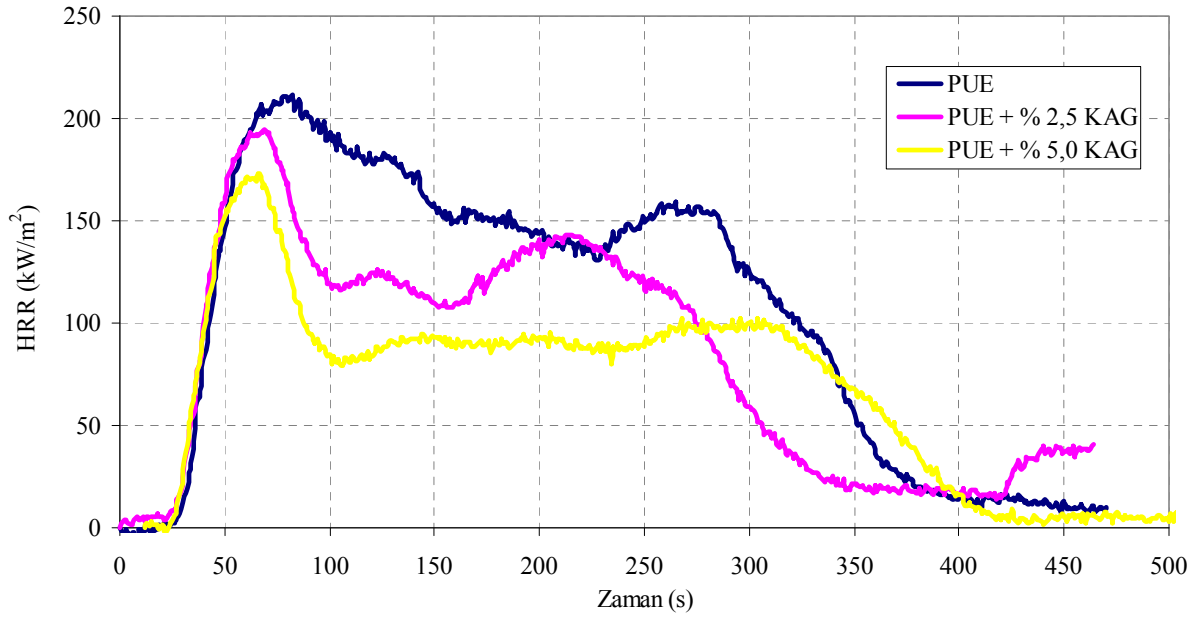
Şekil 4.100. KAG ilaveli PUE malzemelerin konik kalorimetre yanma testi öncesi ve sonrasındaki görüntüleri

PUE ve KAG ilaveli PUE malzemelerin ısı yayılım hız değişimi ve toplam ısı yayılım miktarları Şekil 4.102 ve 4.103'te verilmiştir. KAG ilavesi ile tutuşma zamanında dikkate değer bir değişme olmadığı halde, genel olarak KAG miktarının artışı ile ısı yayılım hızının değerleri ve toplam ısı yayılım miktarları düşmektedir. Hem PUE hem de KAG ilaveli PUE malzemelerin yanma esnasında zamana bağlı is oluşumları Şekil 4.104'te verilmiştir. Genel olarak esnek poliüretan köpük malzemelerin yanma sırasında sert poliüretan malzemelere göre daha uzun süre is oluşturduğu tespit edilmiştir. %2,5 kabaran alev geciktirici, belirli bir aralıkta is oluşumunu arttırmakla birlikte, daha sonra is oluşumunu azaltmaktadır. Kabaran

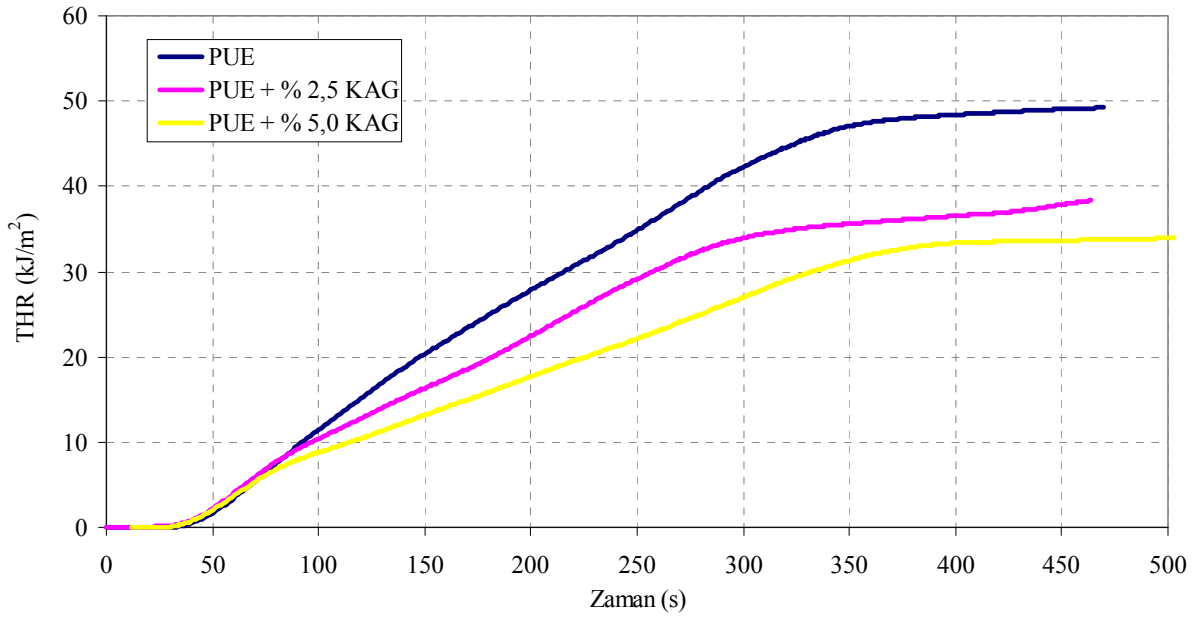
alev geciktirici oranı %5'e çıkarıldığında ise genel olarak is oluşumunun bütün yanma zaman aralığında azaldığı görülmektedir.



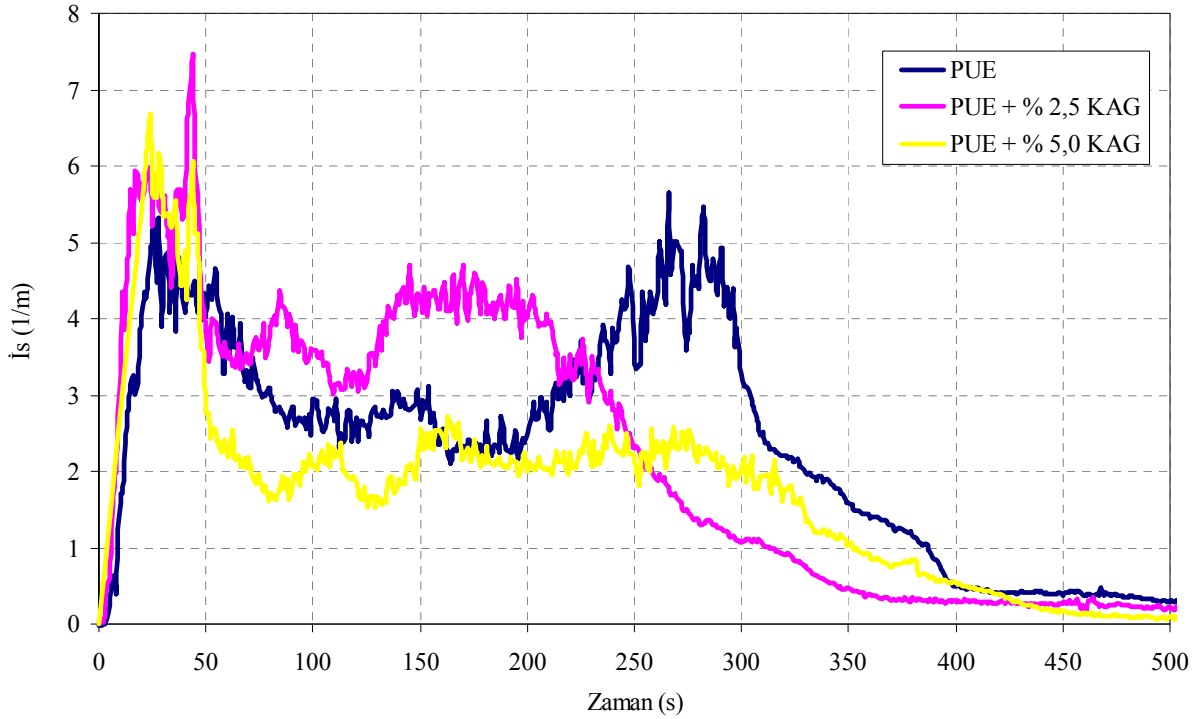
Şekil 4.101. KAG ilaveli PUE malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları



Şekil 4.102. KAG ilaveli PUE malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri



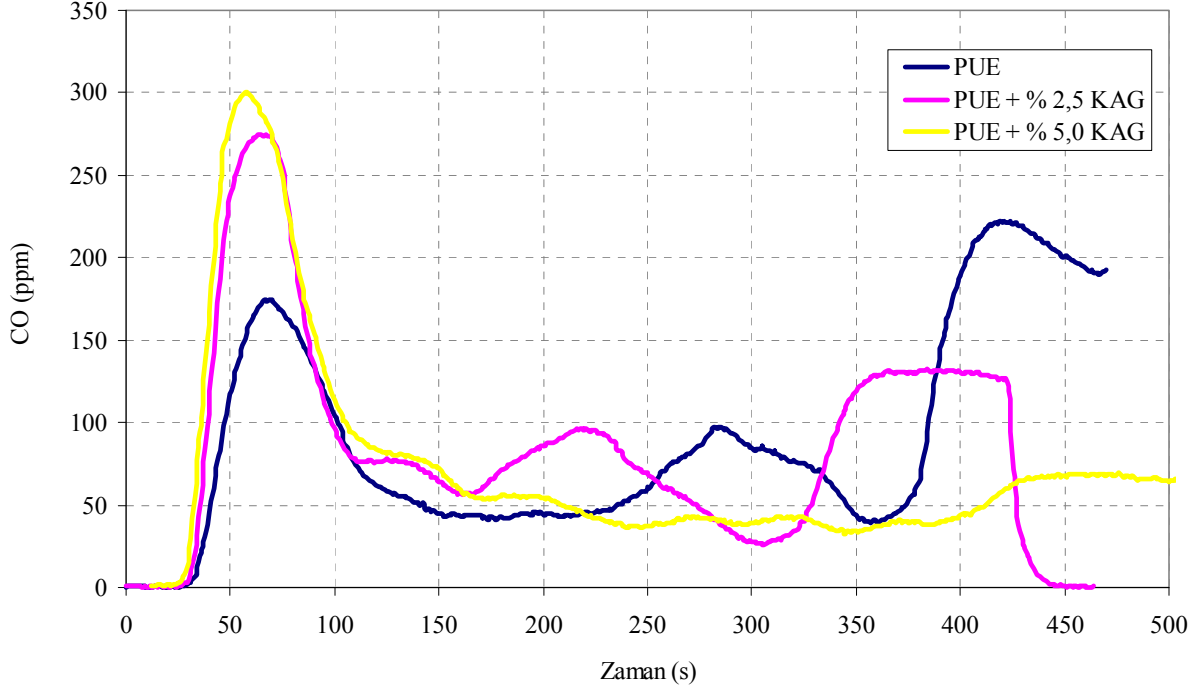
Şekil 4.103. KAG ilaveli PUE malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri



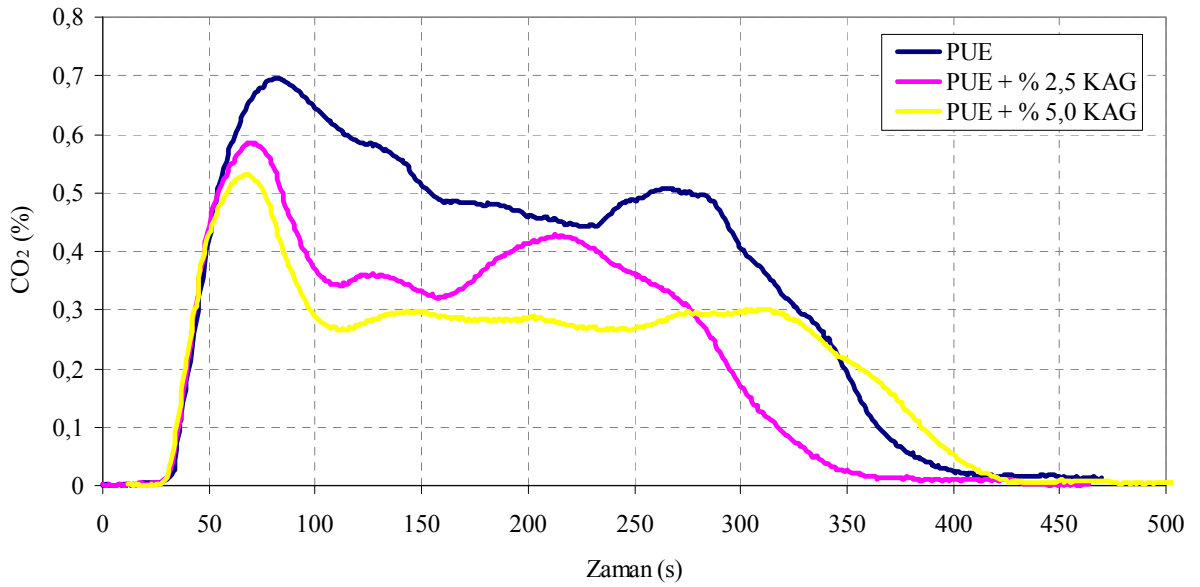
Şekil 4.104. KAG ilaveli PUE malzemelerin ısı değişimleri

%2,5 ve %5 oranlarında KAG ilavesinin CO ve CO₂'ye etkileri sırası ile Şekil 4.105 ve 4.106'da gösterilmiştir. KAG ilavesi ile ısı miktarında azalma olurken, CO emisyonunda başlangıçta bir artış görülmekte ve ilerleyen zamanlarda dalgali bir değişim oluşmaktadır.

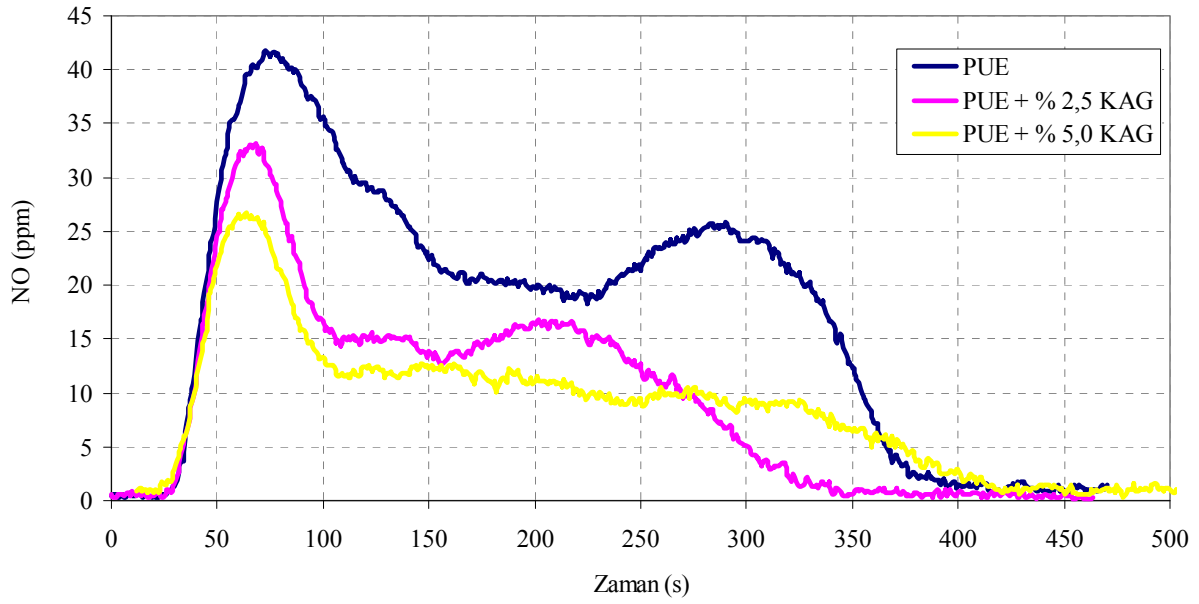
Bununla birlikte, genel olarak alev geciktirici ilavesi CO₂ oluşumunda azalmaya sebep olmuştur. Bunlara ek olarak alev geciktirici miktarı arttıkça yanma sonucu oluşan NO konsantrasyonunun düşmesi (Şekil 4.107), alev geciktiricinin olumlu bir etkisi olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.105. KAG ilaveli PUE malzemelerin CO değişimleri



Şekil 4.106. KAG ilaveli PUE malzemelerin CO₂ değişimleri

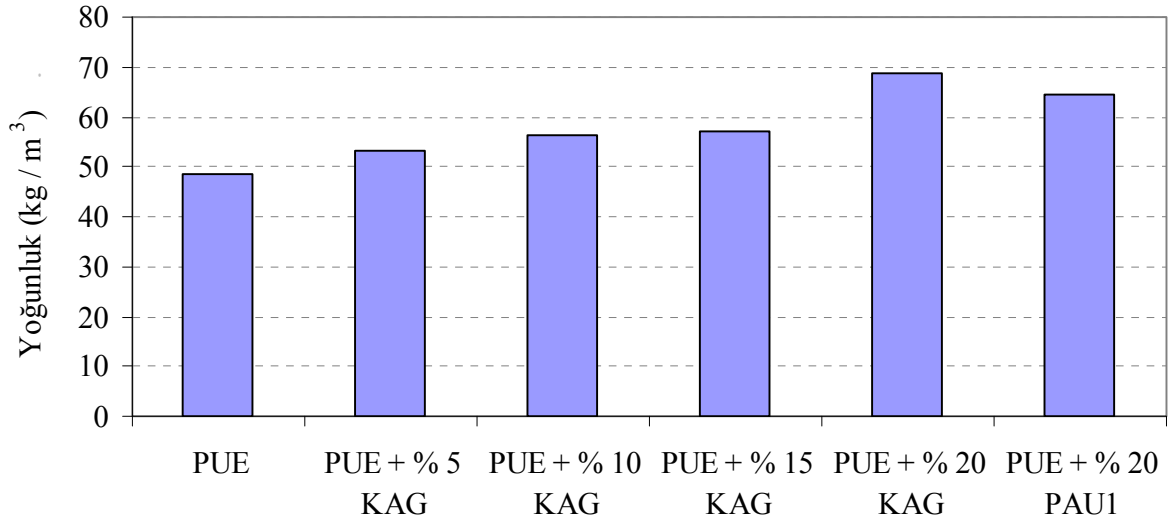


Şekil 4.107. KAG ilaveli PUE malzemelerin NO değişimleri

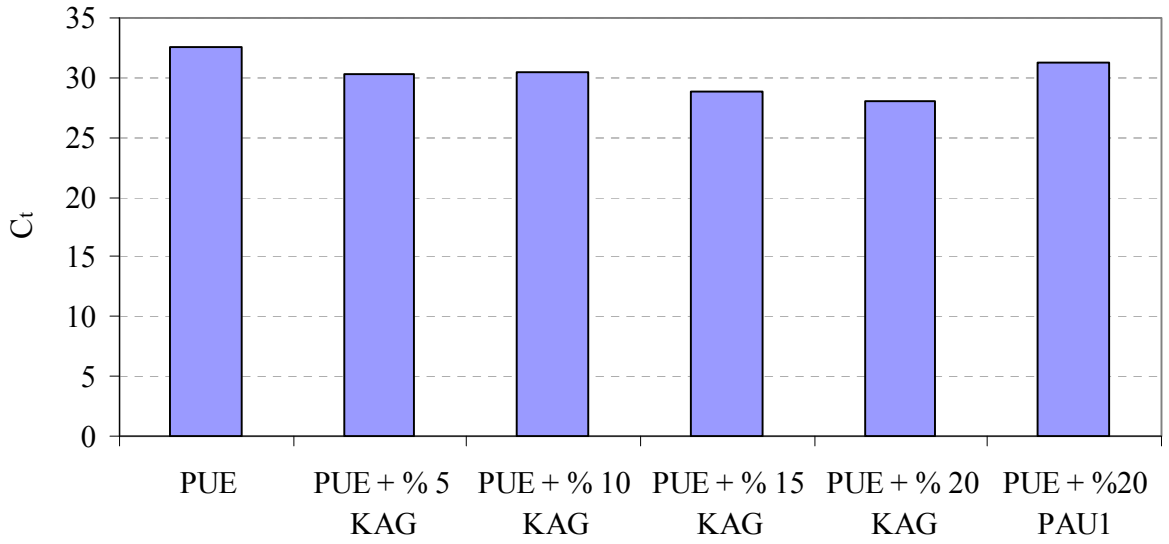
Esnek poliüretan köpük malzemelerin, poliüretan köpük enjeksiyon makinesi ile üretimlerinde en fazla %5 KAG ilavesi yapılabilmektedir. Daha fazla KAG ve diğer alev geciktiricilerin ilavesi mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Birçok farklı alev geciktiricinin farklı oranlarda test edilmesine rağmen bunlar içerisinde en etkili alev geciktirici özelliğe sahip olan ve proje ekibi tarafından geliştirilen özel PAU1 alev geciktiricisi KAG ile birlikte karşılaştırılacaktır.

KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerde yoğunluk değişimi Şekil 4.108'de görülmektedir. Katkı ilavesi ile yoğunluklarda artma olduğu belirlenmiştir. Bu tip malzemeler için uzun süreli basılı kalma sonrası eski şeklini alabilme kabiliyeti malzeme kullanım ömrü ve kullanım fonksiyonu açısından önem arz etmektedir. Sabit basma deneyi bu özellikteki değişimi yansıtması açısından iyi bir değerlendirme testidir. Şekil 4.109'da görüldüğü gibi artan KAG ve PAU1 ilavesi ile C_t değeri azalmaktadır. Bu durum PUE malzemeler için olumlu bir değişimdir.

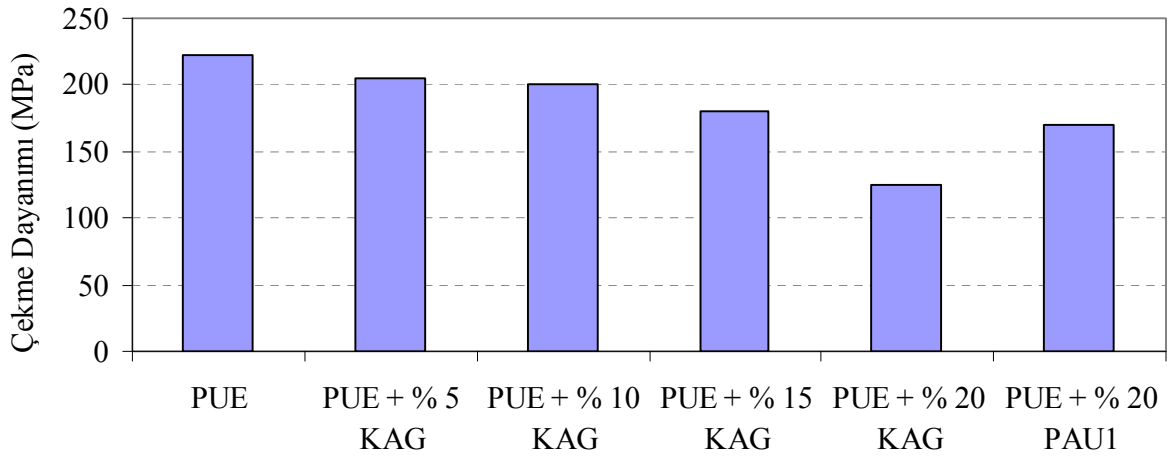
Çekme dayanımı değerleri KAG ve PAU1 ilavesi ile düşüş göstermektedir (Şekil 4.110). Bununla birlikte kopma uzaması değerlerinde %5-15 KAG ve %20 PAU1 ilavesi ile artış, %20 KAG ilavesi ile azalma olmaktadır (Şekil 4.111). Katkı maddesi ilavesi ile yırtılma dayanımları bir miktar düşüş göstermektedir (Şekil 4.112).



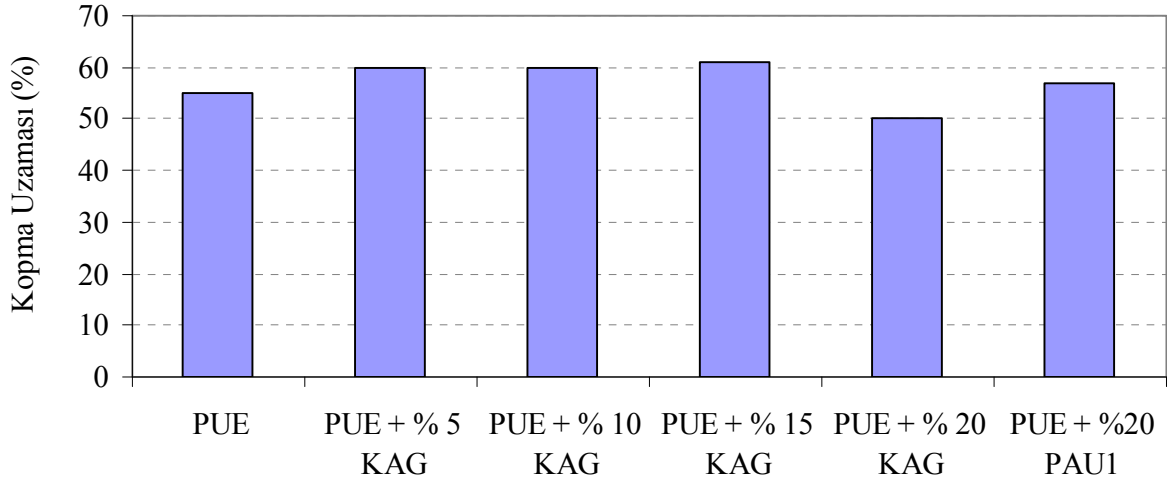
Şekil 4.108. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin yoğunluğuna etkisi



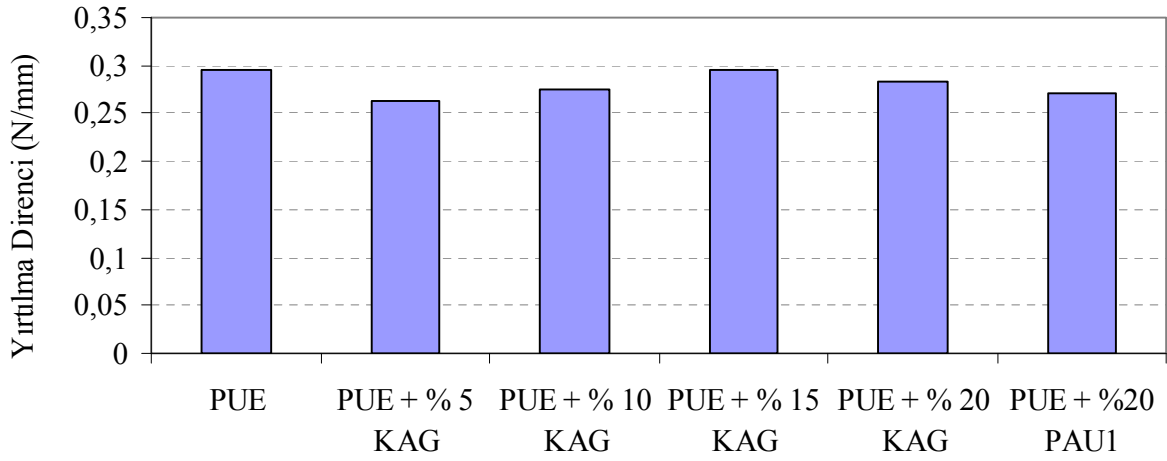
Şekil 4.109. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin C_t değerine etkisi



Şekil 4.110. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin çekme dayanımına etkisi



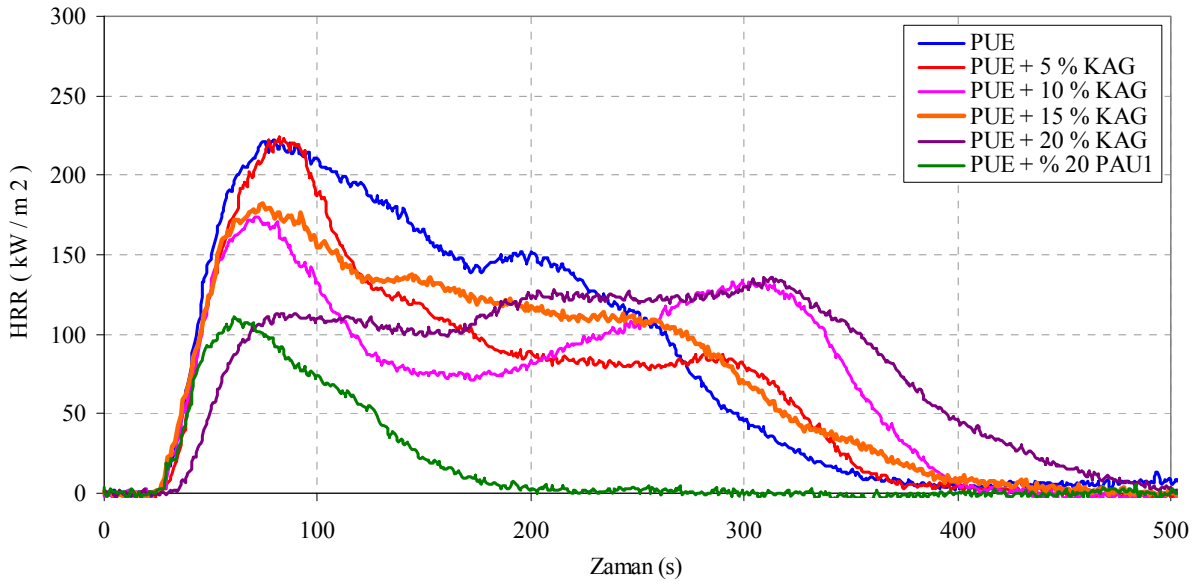
Şekil 4.111. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin kopma uzamasına etkisi



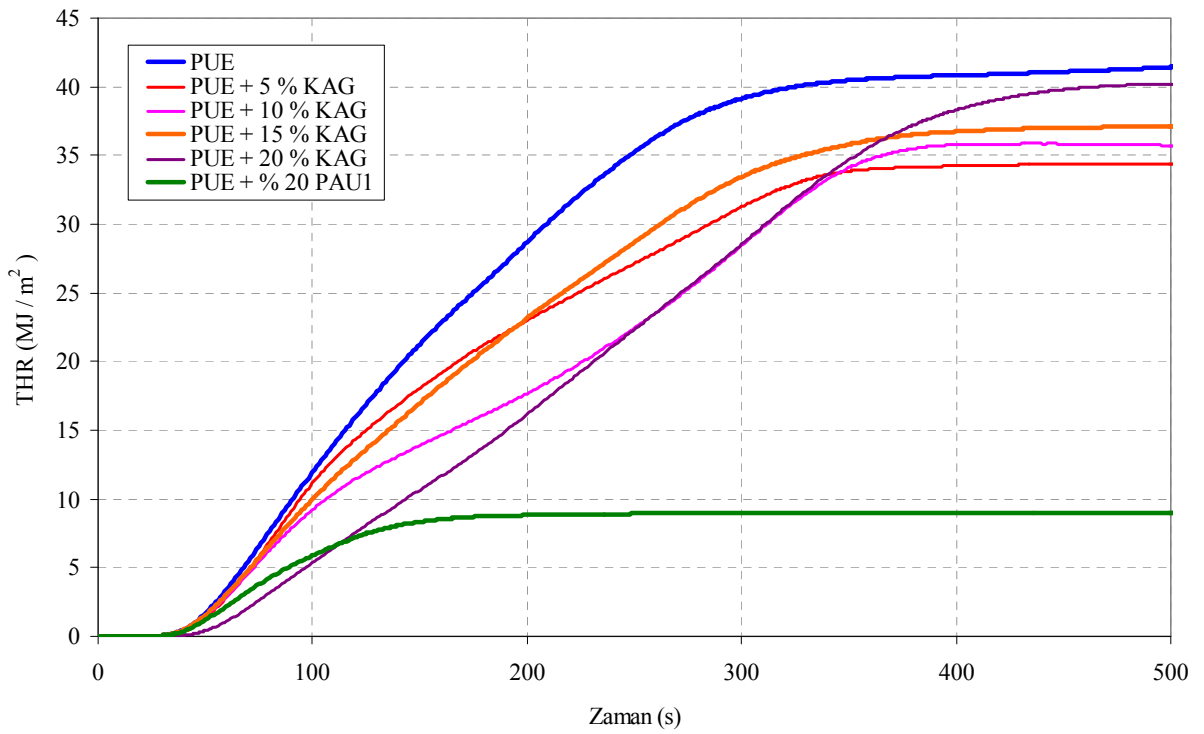
Şekil 4.112. KAG ve PAU1 ilavesinin PUE malzemenin yırtılma direncine etkisi

KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin konik kalorimetre testleri sonucu KAG ilavesinin %20 oranlara kadar çıkmasına rağmen malzemenin yanma direncinde dikkate değer bir iyileştirme yapamadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte bu proje kapsamında geliştirilen özel PAU1 katkısının %20 oranında ilavesi PUE malzemenin yanma direncini ciddi oranda arttırmıştır. Şekil 4.113 ve 4.114'te ısı yayılım hızları ve toplam ısı yayılım miktarları karşılaştırılmıştır. %20 oranında PAU1 ilaveli PUE malzemenin ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım miktarında çok büyük oranda azalma görülmüştür.

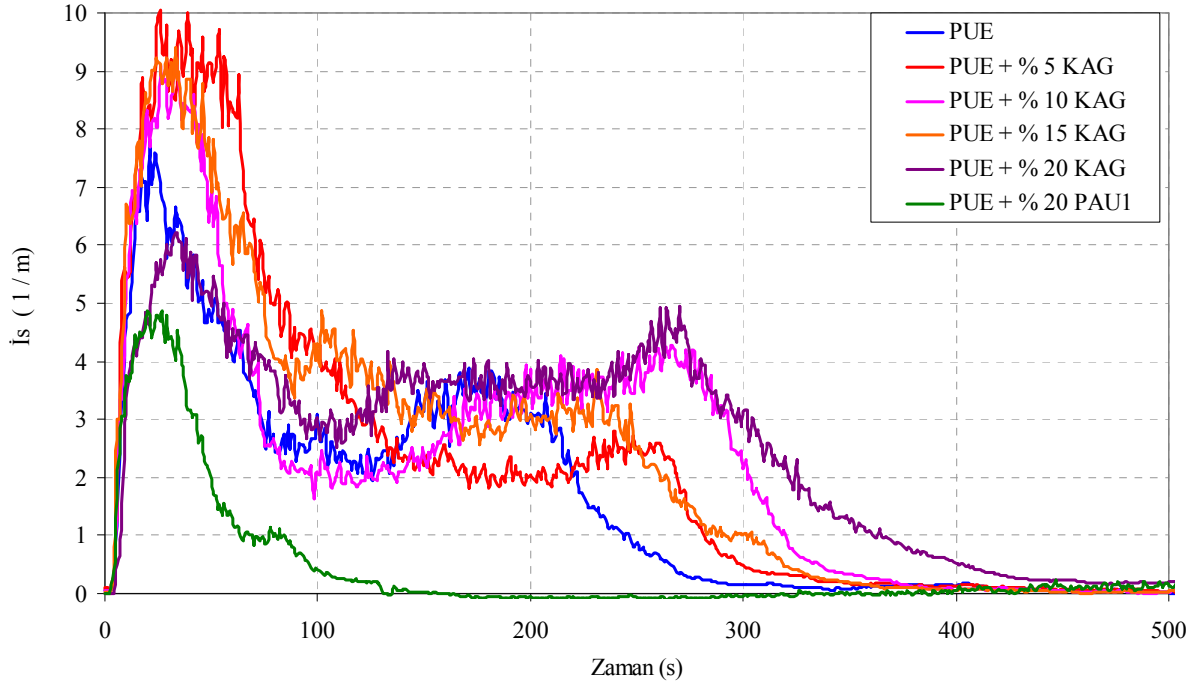
%20 oranında PAU1 ilaveli PUE malzemenin diğer malzemelere oranla ciddi boyutta üstünlüğü is (Şekil 4.115), CO (Şekil 4.116), CO₂ (4.117) ve NO (Şekil 4.118) emisyonlarındaki azalmalar ile açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.119'da konik kalorimetre deneyleri sonrası malzemelerin görüntüleri verilmektedir.



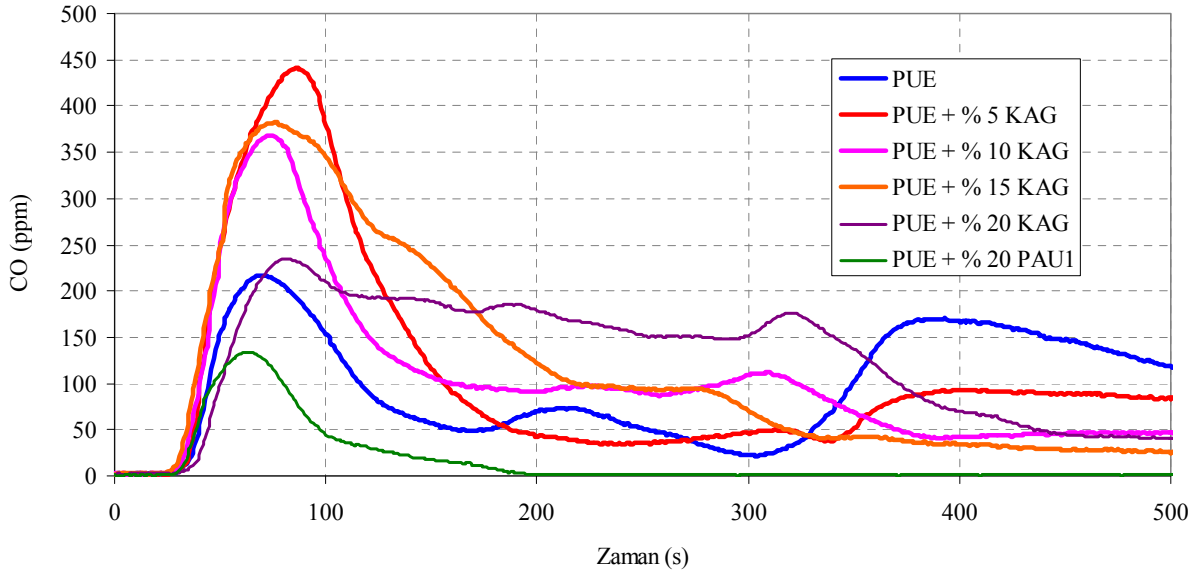
Şekil 4.113. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri



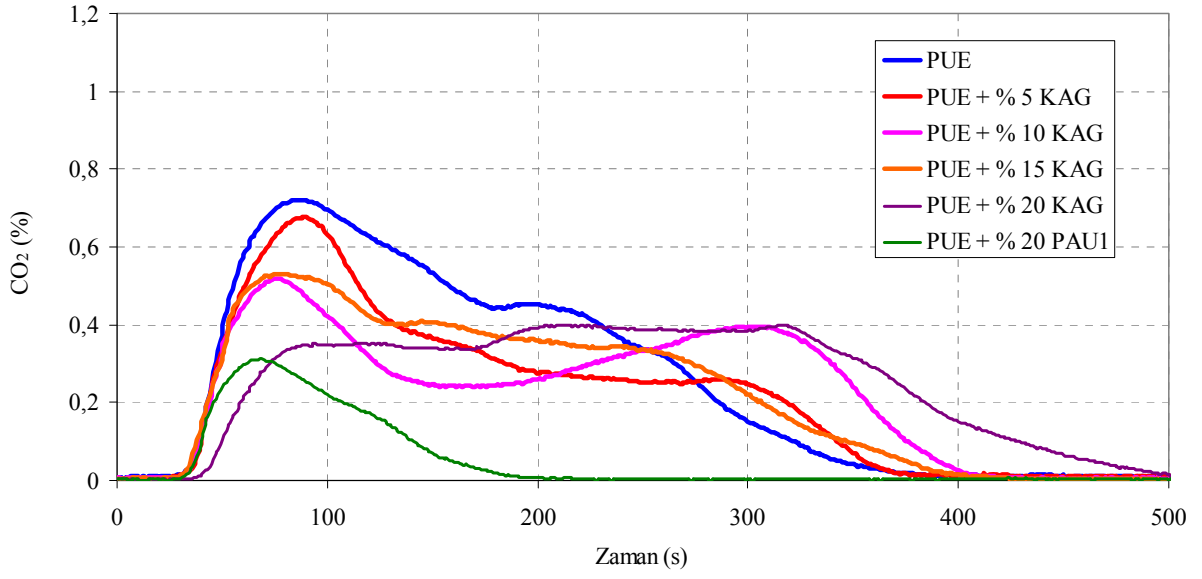
Şekil 4.114. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri



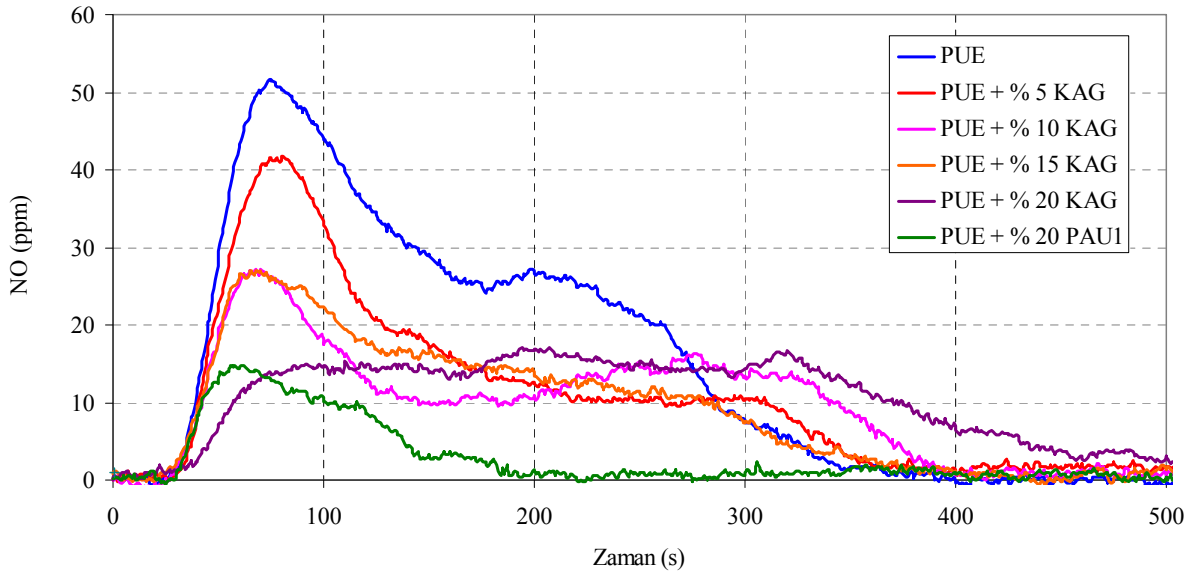
Şekil 4.115. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin ısı değişimleri



Şekil 4.116. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin CO değişimleri



Şekil 4.117. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin CO₂ değişimleri



Şekil 4.118. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin NO değişimleri



PUE



PUE+%5 KAG



PUE+%10 KAG



PUE+%15 KAG



PUE+%20 KAG



PUE+%20PAU1

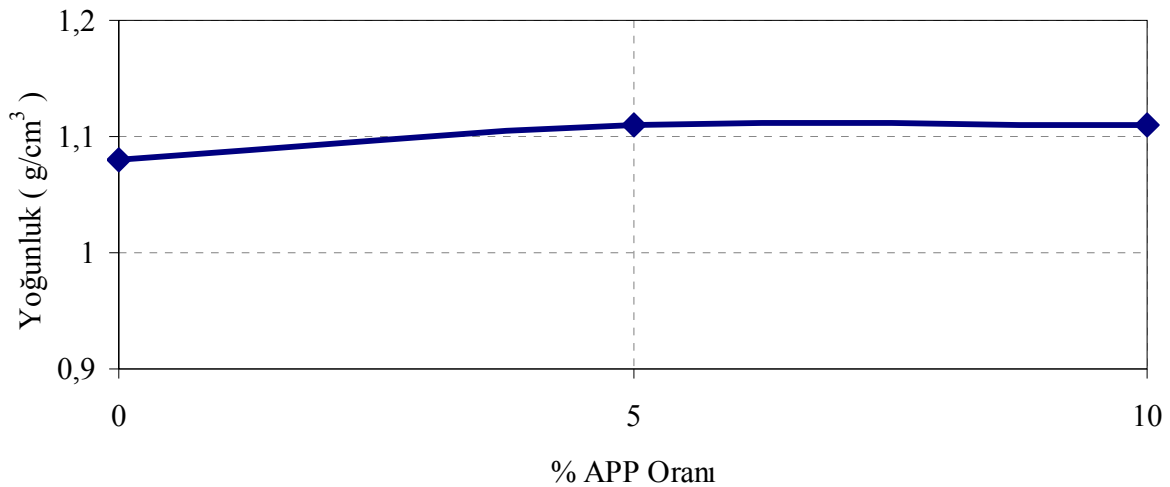
Şekil 4.119. KAG ve PAU1 ilaveli PUE malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları

4.6. Termoplastik Poliüretan (TPU) Malzemeler

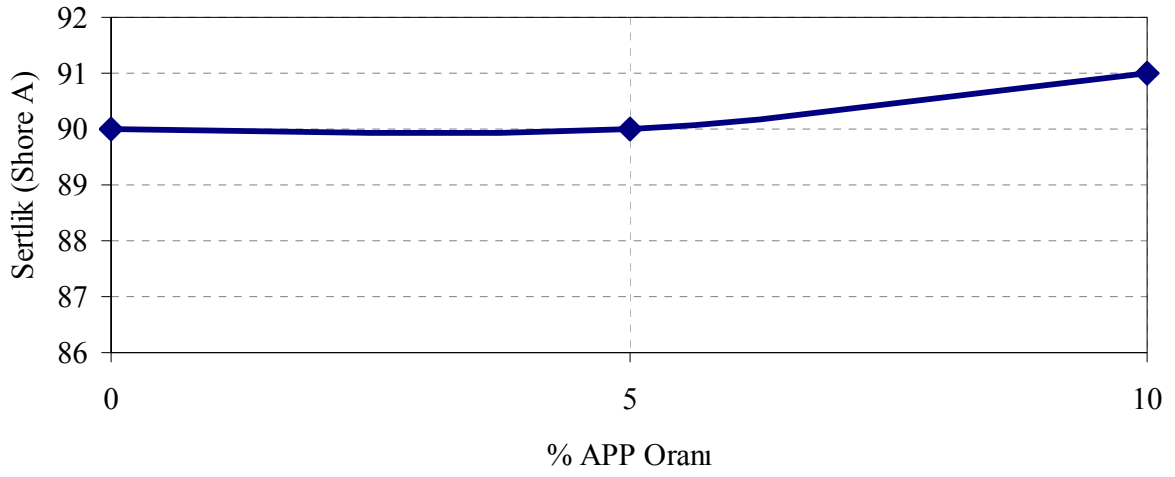
Termoplastik poliüretan (TPU) malzeme üretimlerinde plastik enjeksiyon makinesi kullanılarak birçok katkı maddesi ile farklı malzeme üretimleri yapılmıştır. Ancak üretimde kullanılan karışım metodu ve kullanılan enjeksiyon makinesi ile en fazla %10 katkı oranına kadar çıkılabilmektedir. Üretilen malzemeler mekanik ve yanma testlerinden geçirilmiştir.

%5 ve %10 APP ilaveli TPU malzemeler ile %5, %10 UK ve %5 UK + %5 APP katkılı üretimlerin sonuçları aşağıda değerlendirilmiştir. Poliüretan köpük üretimlerde kabaran alev geciktirici sisteminin oluşumunda kullanılan PER'in, düşük sıcaklıkta bozunmasından dolayı plastik enjeksiyon makinesinde yapılan TPU üretimlerinde kullanılması mümkün olmamıştır.

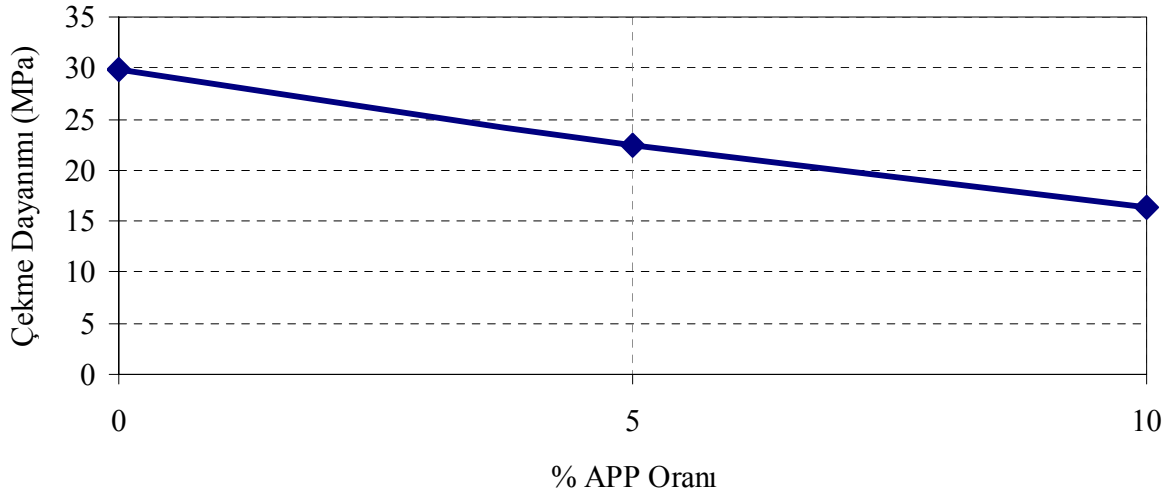
%5 ve %10 APP ilaveli TPU malzemelerde Şekil 4.120'de görüldüğü gibi yoğunlukta dikkate değer bir değişim görülmemiştir. Sertlik ölçümlerinde %5 APP ilaveli TPU'da bir değişim gözlenmezken, %10 APP ilaveli TPU'da bir miktar artış gözlenmiştir (Şekil 4.121). APP ilaveli TPU malzemelerde çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri incelendiğinde, artan katkı maddesi oranıyla çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinin düştüğü Şekil 4.122 ve Şekil 4.123'te görülmektedir. Hem çekme dayanımı hemde kopma uzamasının düşmesi APP katkısının mekanik özellikleri kötüleştirdiğini göstermektedir. Yırtılma dayanımı TPU malzemeler için önemli bir mekanik özelliği teşkil etmektedir. Şekil 4.124'e bakıldığında APP ilavesinin TPU malzemelerin yırtılma dayanımını azalttığı görülmektedir. Şekil 4.125'te TPU ve APP ilaveli TPU malzemelerin SEM görüntüleri verilmektedir.



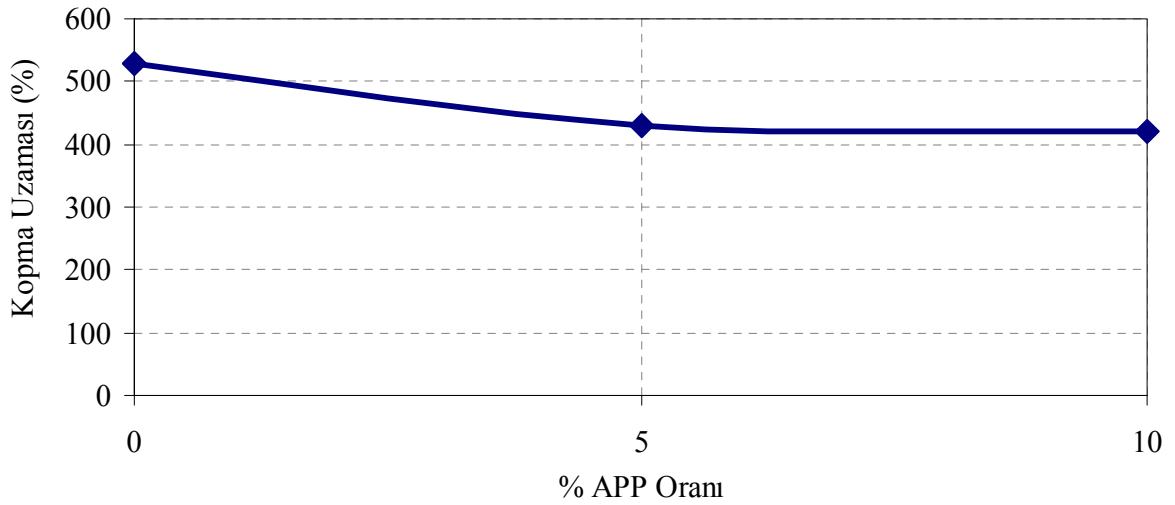
Şekil 4.120. APP ilavesinin TPU malzemenin yoğunluğuna etkisi



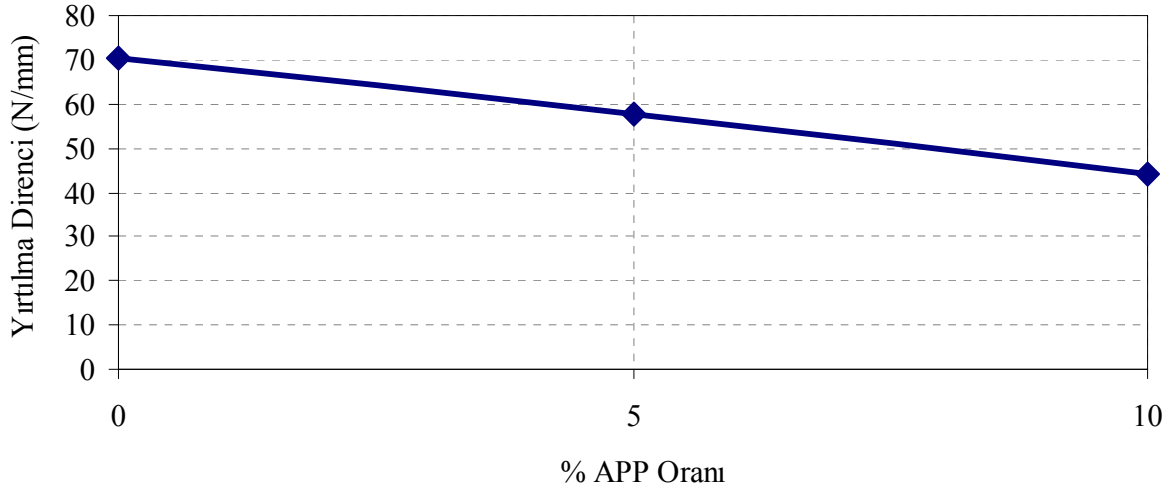
Şekil 4.121. APP ilavesinin TPU malzemenin sertliğine etkisi



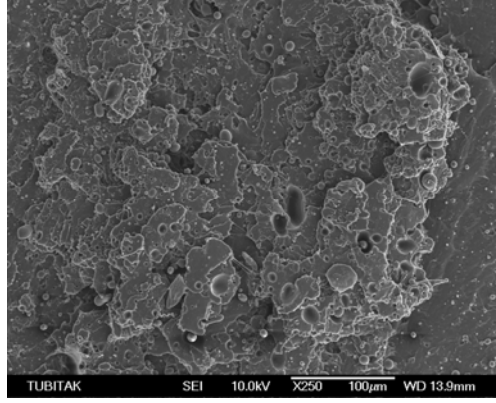
Şekil 4.122. APP ilavesinin TPU malzemenin çekme dayanımına etkisi



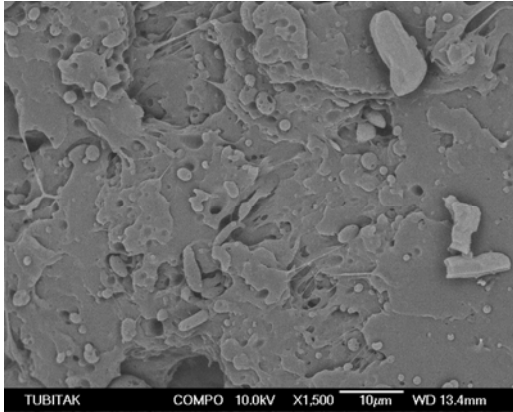
Şekil 4.123. APP ilavesinin TPU malzemenin kopma uzamasına etkisi



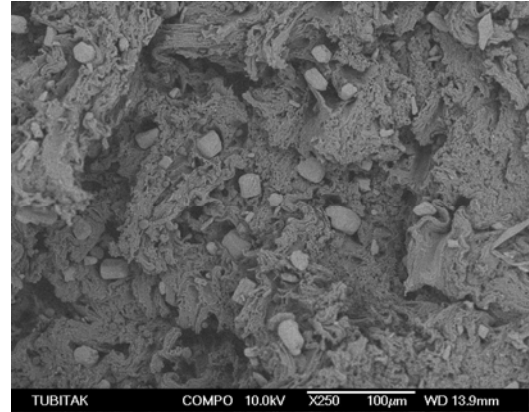
Şekil 4.124. APP ilavesinin TPU malzemenin yırtılma direncine etkisi



TPU



TPU +%5APP

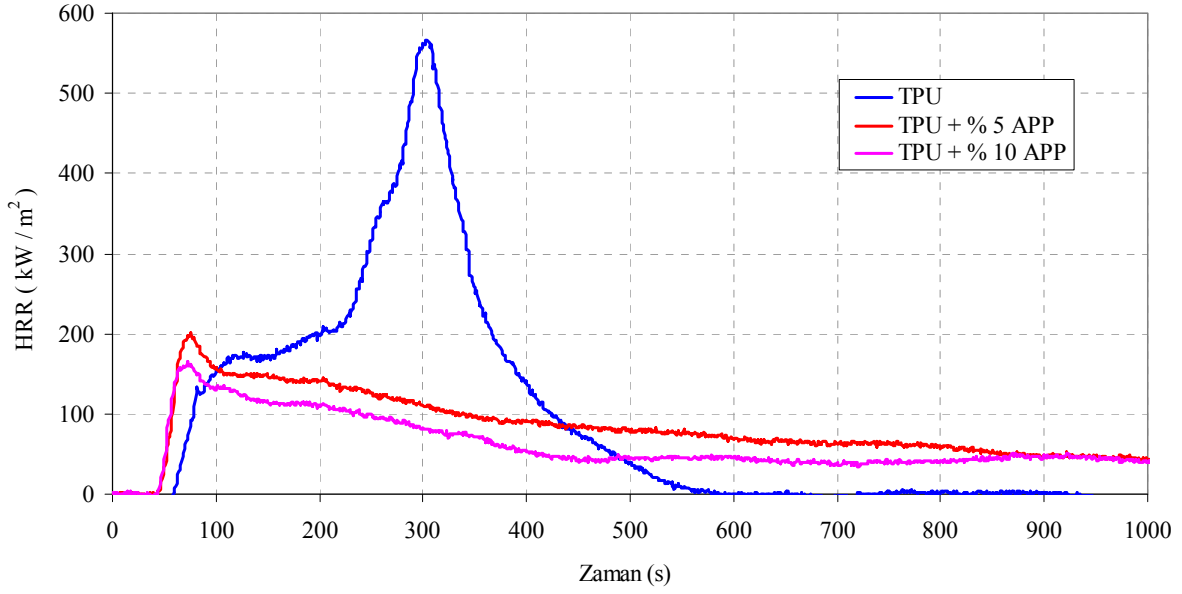


TPU +%10APP

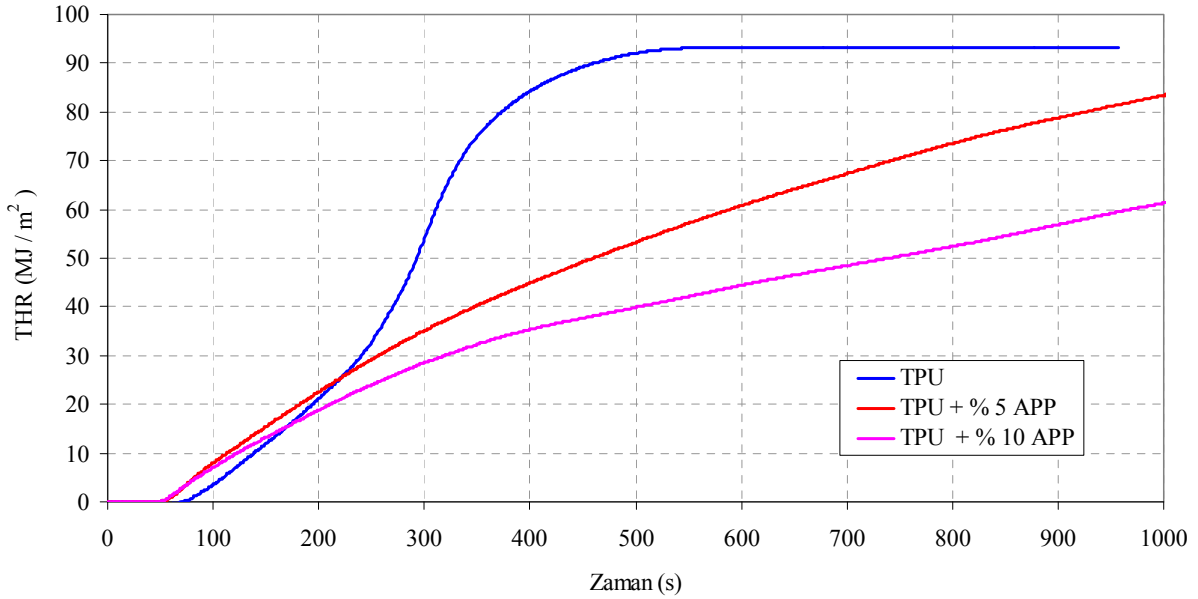
Şekil 4.125. APP ilaveli TPU malzemelerinin SEM görüntüleri

Izod darbe deneyinde, APP katkılı olarak üretilen TPU malzemeler 23°C, -20°C ve -40°C sıcaklıklarda çentikli ve çentiksiz olarak deneye tabi tutulmuştur. Deneyler sonucunda numunelerde kırılmaya rastlanmamıştır. Bu durum malzemelerin bu sıcaklıklarda darbeli yüklemelerde gevrek kırılmaya karşı iyi durumda olduklarını göstermektedir.

TPU malzemelere APP ilavesinin malzemenin yanma karakteristiğine etkisi konik kalorimetre testleri ile ortaya konmuştur. Şekil 4.126 ve 4.127'de APP ilavesinin ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım miktarına etkisi görülmektedir. Genel olarak APP ilavesi ısı yayılım hızını ve toplam ısı yayılım miktarlarını dikkate değer bir oranda düşürmektedir. Bu da malzemenin yanma direncinin arttırıldığını göstermektedir.

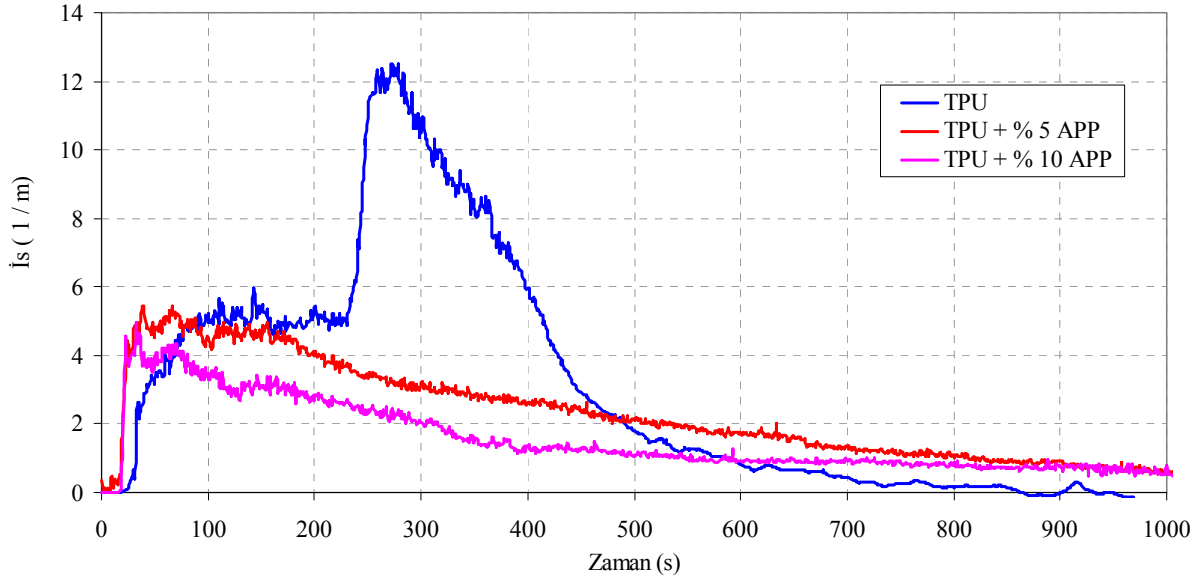


Şekil 4.126. APP ilaveli TPU malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri

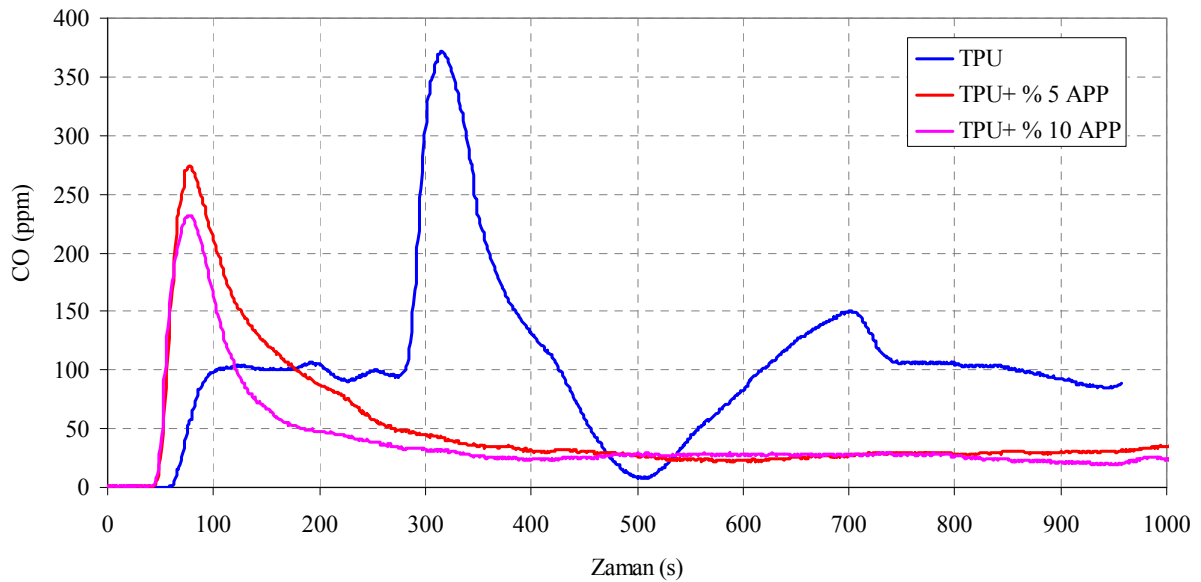


Şekil 4.127. APP ilaveli TPU malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri

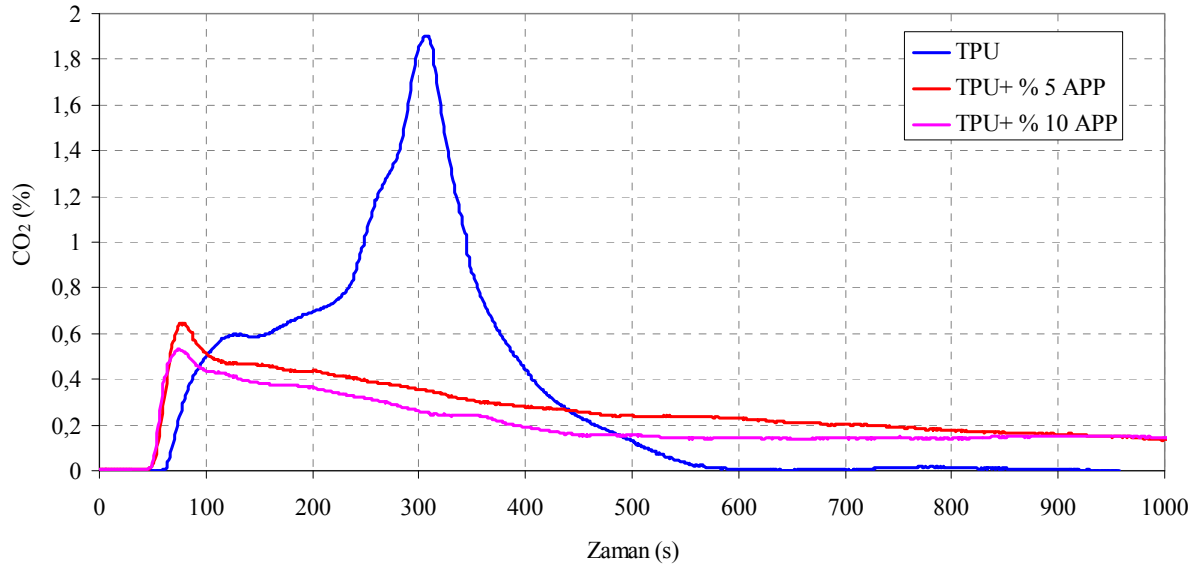
Bununla birlikte APP ilavesi is (Şekil 4.128), CO (Şekil 4.129), CO₂ (Şekil 4.130) ve NO (4.131) oluşumlarını dikkate değer bir oranda azaltmıştır. Şekil 4.132'de konik kalorimetre deney sonrası malzeme görüntüleri verilmiştir.



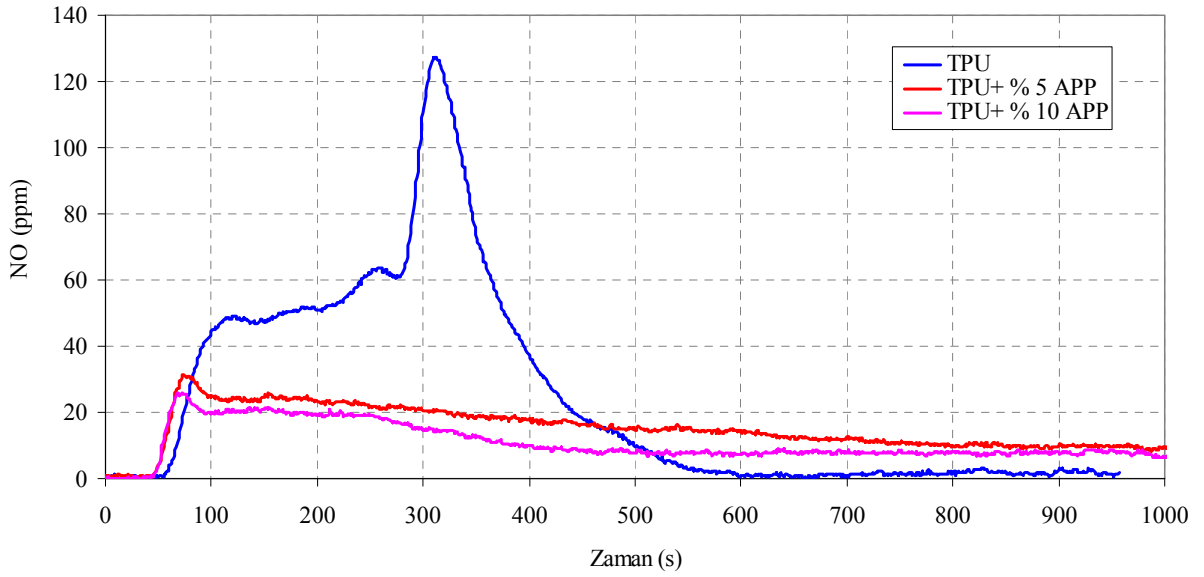
Şekil 4.128. APP ilaveli TPU malzemelerin is değişimleri



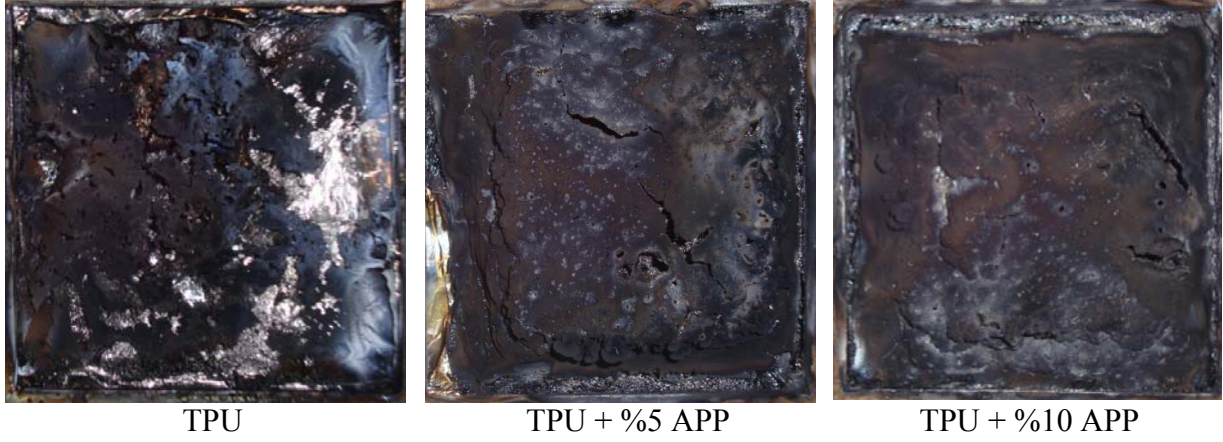
Şekil 4.129. APP ilaveli TPU malzemelerin CO değişimleri



Şekil 4.130. APP ilaveli TPU malzemelerin CO₂ değişimleri



Şekil 4.131. APP ilaveli TPU malzemelerin NO değişimleri



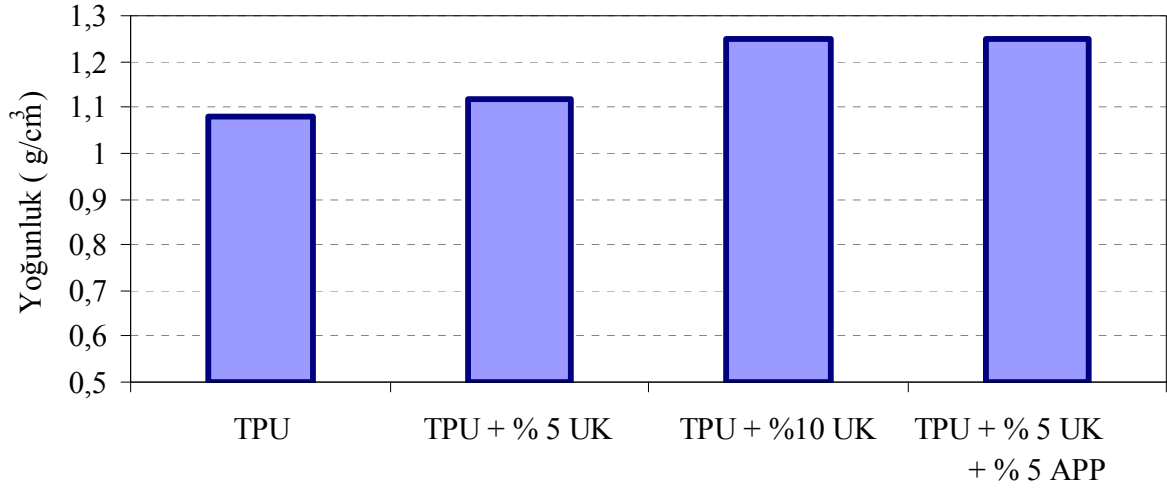
Şekil 4.132. APP ilaveli TPU malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasındaki görüntüleri

APP ilavesi TPU malzemelerde yanma direncini ciddi oranda artırmasına rağmen, mekanik özellikleri belirli oranlarda bozmaktadır. APP ile birlikte başka katkı maddelerinin beraber kullanılması ile mekanik özelliklerdeki azalma telafi edilmeye çalışılmıştır.

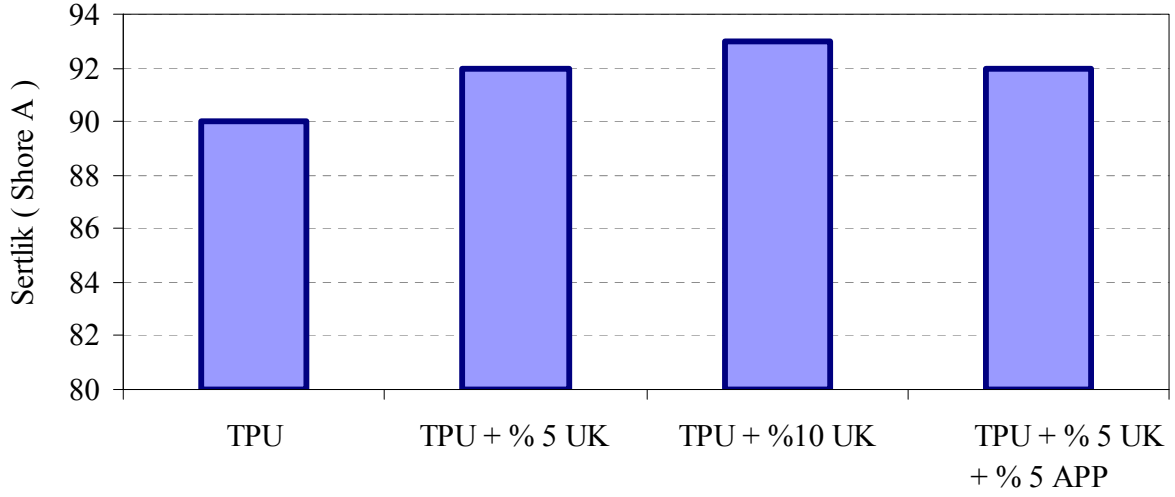
Bu kapsamda %5 ve %10 UK ve %5 UK+%5 APP ilaveli TPU malzemelerin üretimleri yapılmıştır. Bu malzemelerin yoğunluk değerleri Şekil 4.133'te verilmektedir. UK ilavesi malzemelerin sertliğini artırmaktadır (Şekil 4.134).

Şekil 4.135'te görüldüğü gibi UK ilaveli TPU malzemelerin çekme dayanımı değerleri incelendiğinde, %5 UK ilaveli TPU malzemenin çekme dayanımı düşmekte fakat %10 UK ilaveli TPU malzemenin çekme dayanımı ise %5 katkıya göre bir artış göstermektedir. %5 UK + %5 APP ilaveli TPU malzemedeki çekme dayanımının %10 UK katkıya göre azaldığı ancak %5 UK katkıya göre arttığı görülmektedir. Bununla birlikte kopma uzaması değerlerinde dikkate değer bir değişim görülmemektedir (Şekil 4.136). Yırtılma dayanımı ise çekme dayanımına benzer bir karakteristlik göstermektedir (4.137).

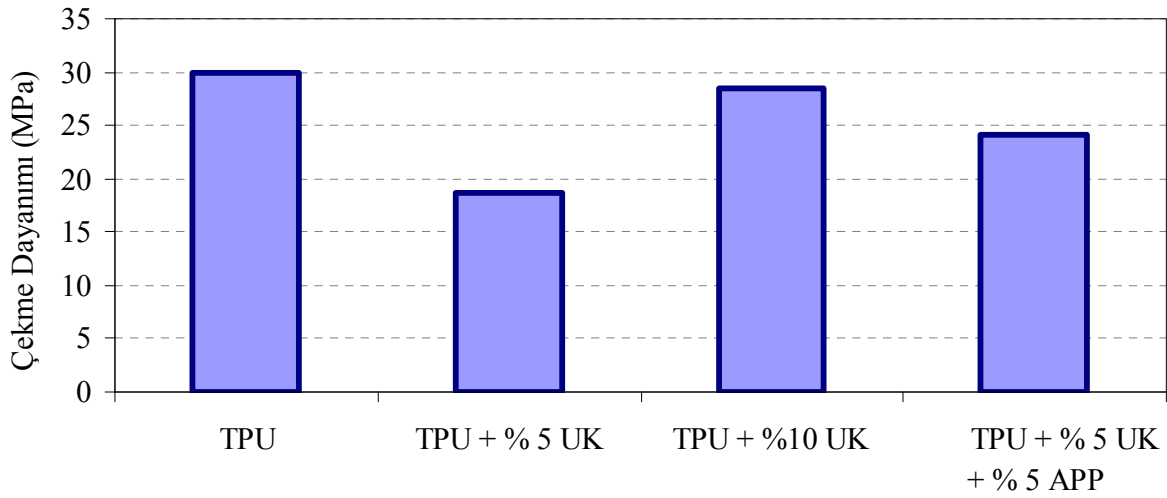
UK ve APP ilaveli TPU malzemeler 23°C, -20°C ve -40°C sıcaklıklarda çentikli ve çentiksiz olarak izod darbe deneyine tabi tutulmuştur. Deneyler sonucunda numunelerde kırılmaya rastlanmamıştır. Bu durum malzemelerin bu sıcaklıklarda darbeli yüklemelerde gevrek kırılmaya karşı iyi durumda olduklarını göstermektedir. Şekil 4.138'de malzemelerin SEM görüntüleri verilmiştir.



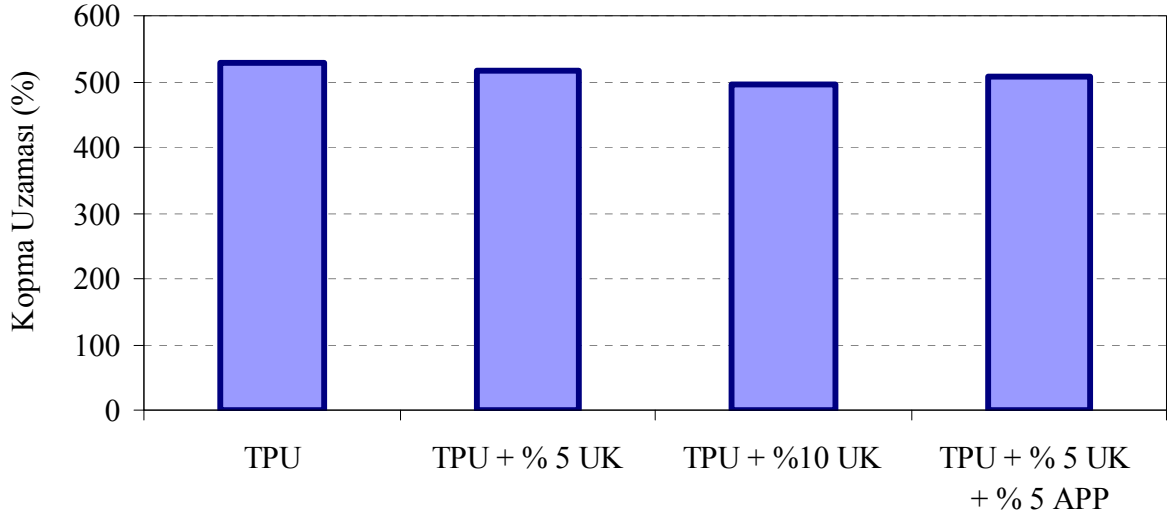
Şekil 4.133. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin yoğunluğuna etkisi



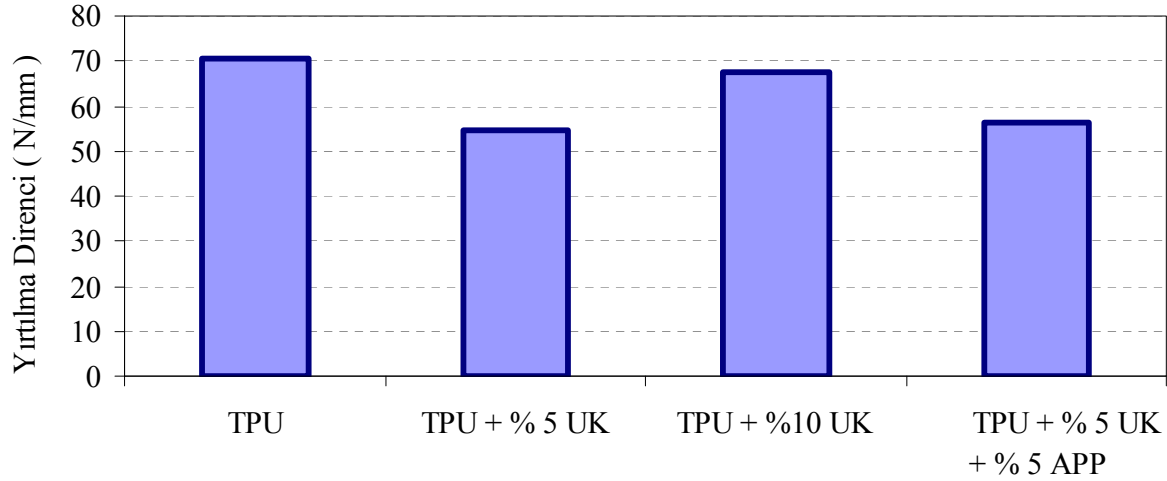
Şekil 4.134. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin sertliğine etkisi



Şekil 4.135. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin çekme dayanımına etkisi

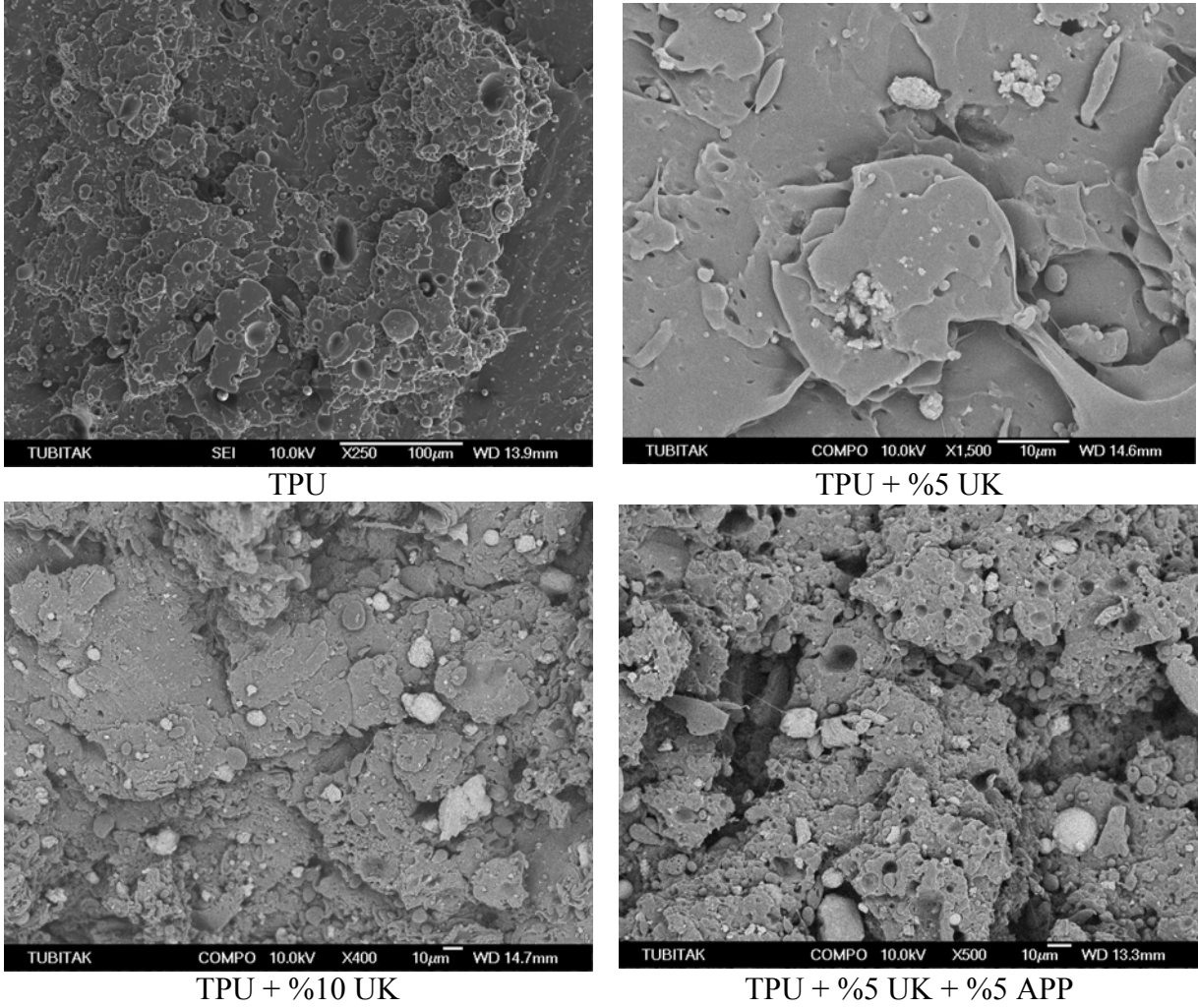


Şekil 4.136. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin kopma uzamasına etkisi



Şekil 4.137. UK ve APP ilavesinin TPU malzemenin yırtılma direncine etkisi

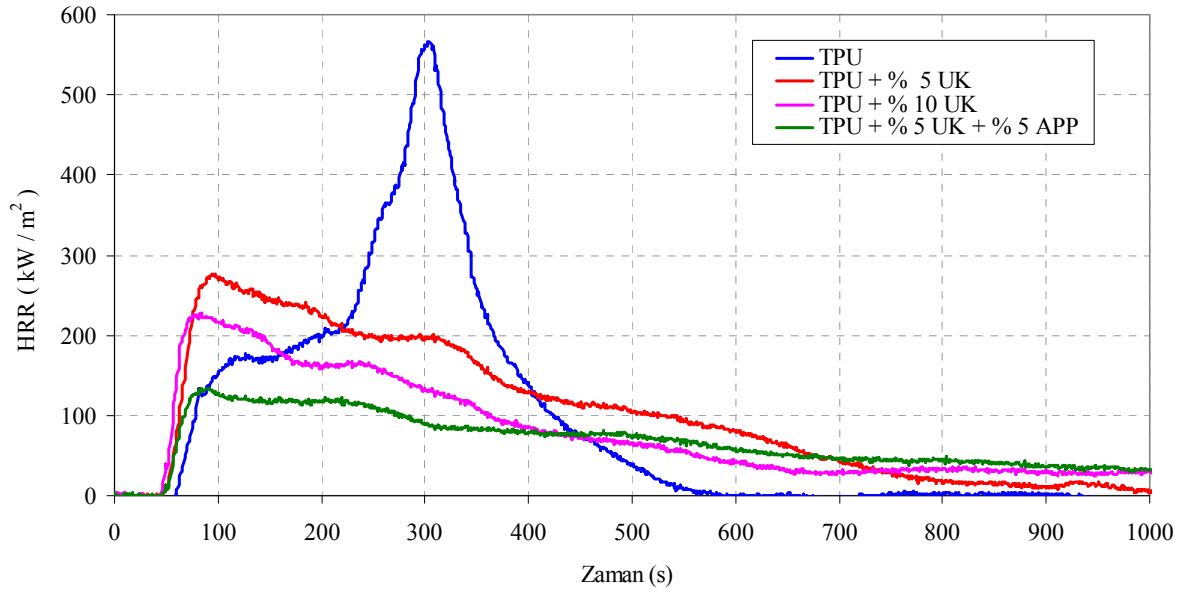
UK ilavesi ile TPU malzemelerin mekanik özellikleri bir miktar iyileşme sağlanmıştır. Ancak daha yüksek miktarlarda UK ilavesi mevcut üretim sistemi ile yapılamamıştır. Bununla birlikte, elde edilen sonuçlar daha fazla UK ilavesinin mekanik özellikleri daha da iyileştireceği düşünülmektedir.



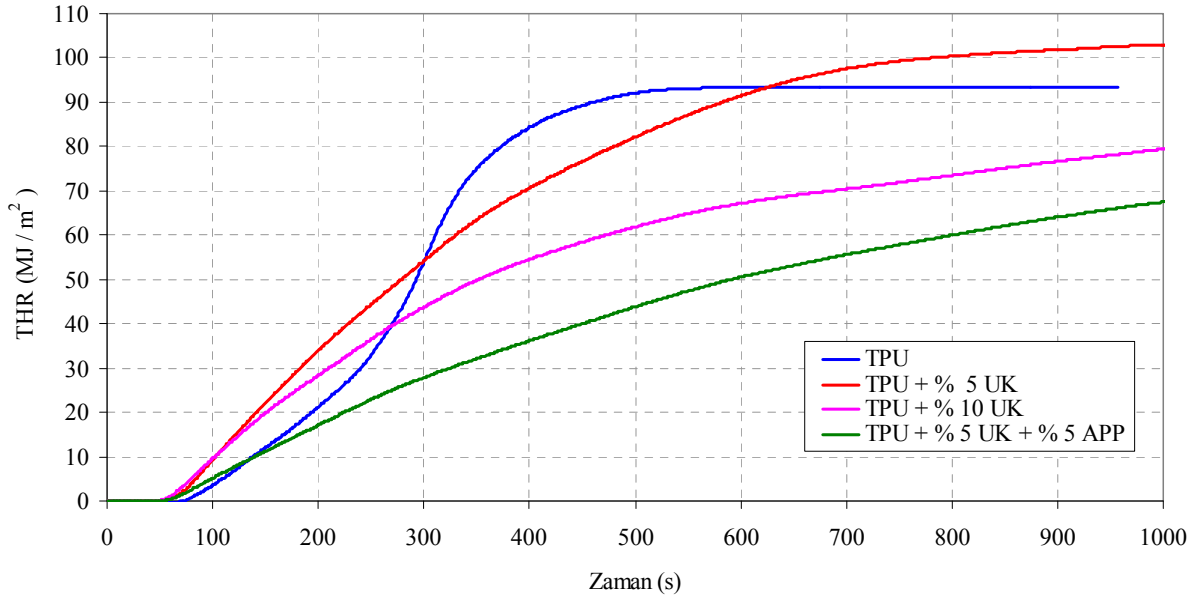
Şekil 4.138. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin SEM görüntüleri

Şekil 4.139 ve 4.140'ta UK ve UK + APP ilavelerinin ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım miktarına etkisi görülmektedir. Genel olarak UK + APP ilavesi ısı yayılım hızını ve toplam ısı yayılım miktarlarını dikkate değer bir oranda düşürmektedir. Bu da malzemenin yanma direncinin arttırıldığını göstermektedir. Bu kapsamda UK ile APP'nin sinerjik bir etki oluşturduğu söylenebilir.

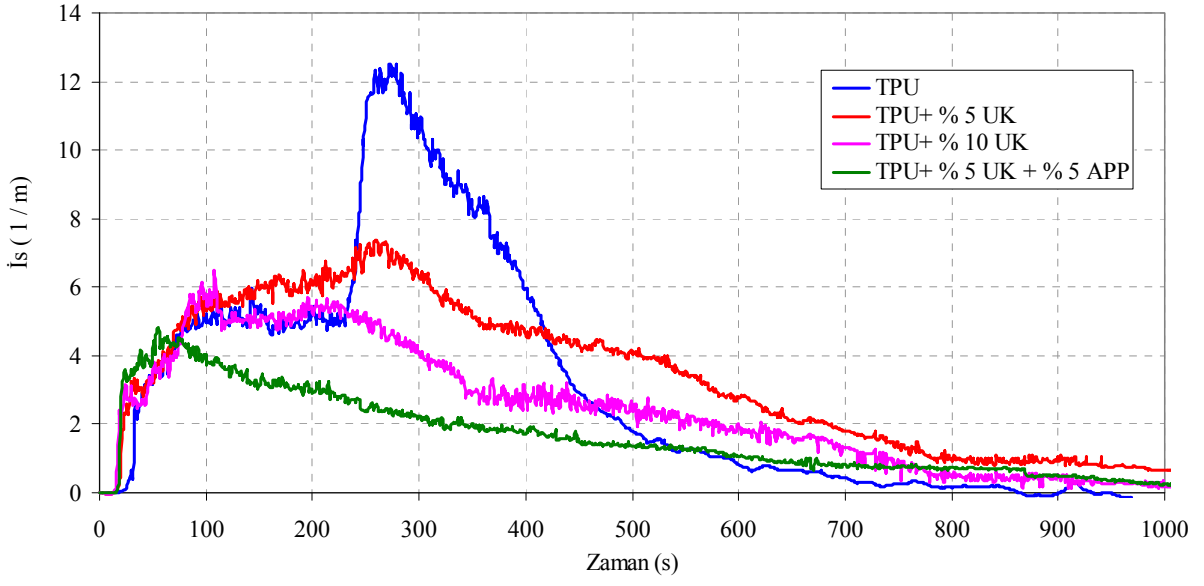
Bununla birlikte UK ve UK + APP ilaveleri is (Şekil 4.141), CO (Şekil 4.142), CO₂ (Şekil 4.143) ve NO (4.144) oluşumlarını dikkate değer bir oranda azaltmıştır. Şekil 4.145'te konik kalorimetre deney sonrası malzeme görüntüleri verilmiştir.



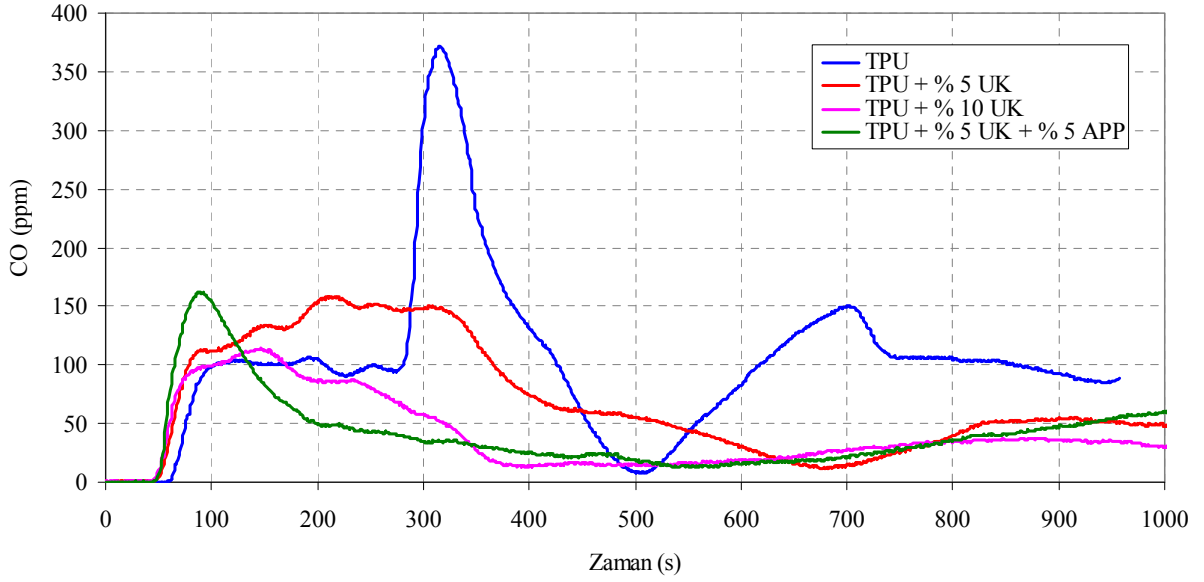
Şekil 4.139. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin ısı yayılım hız değişimleri



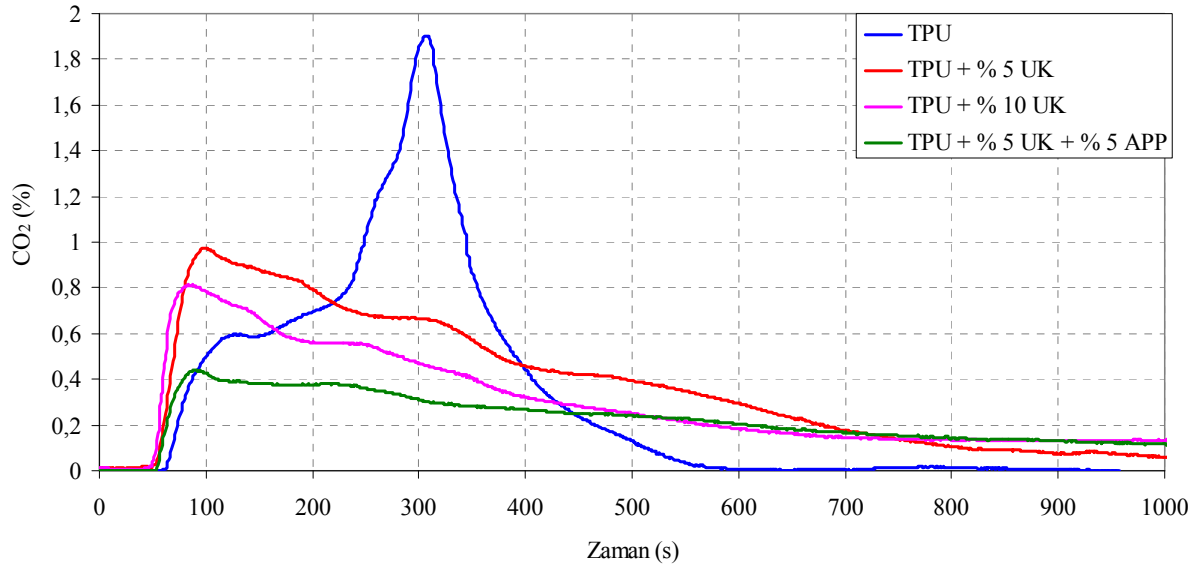
Şekil 4.140. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin toplam ısı yayılımlarının değişimleri



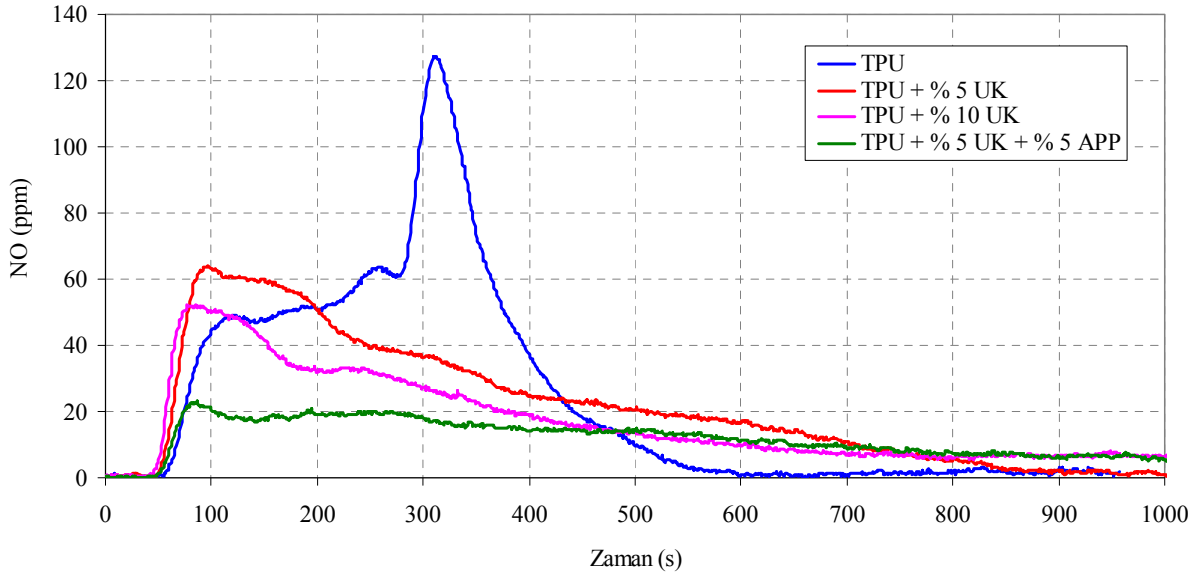
Şekil 4.141. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin ıs değişimleri



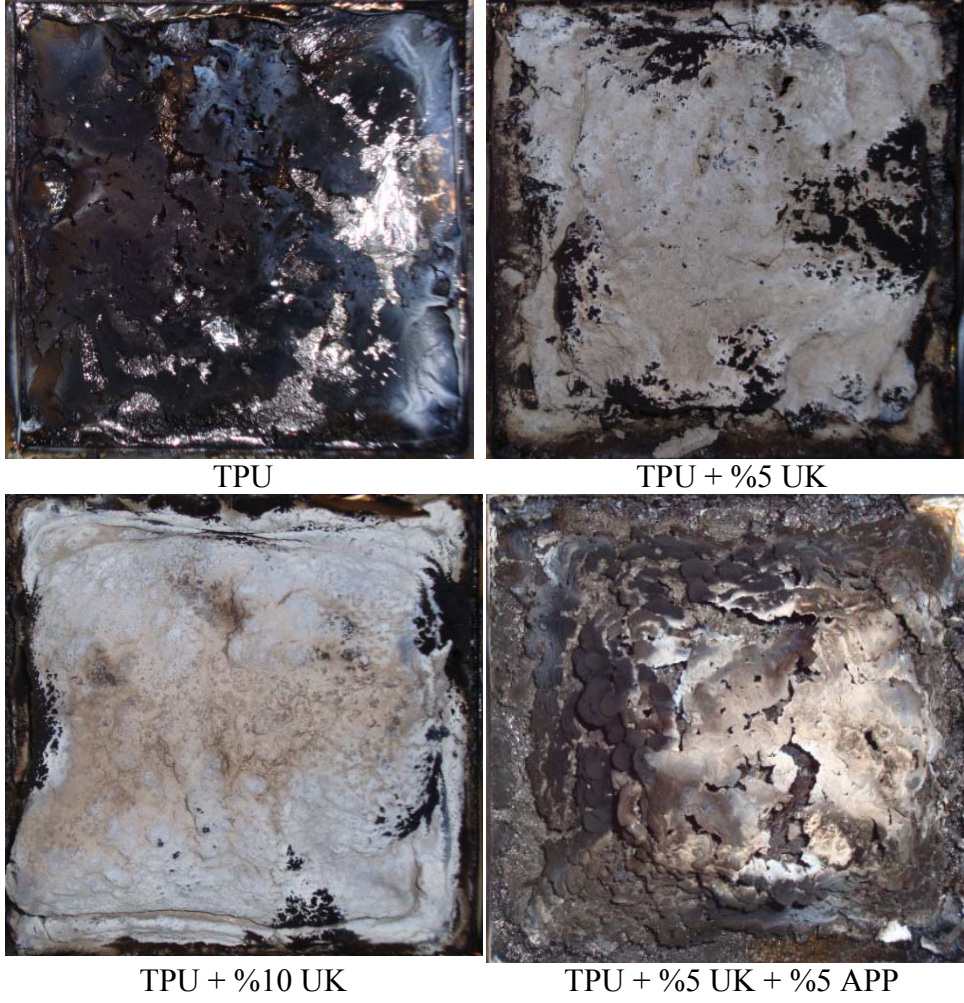
Şekil 4.142. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin CO değişimleri



Şekil 4.143. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin CO₂ değişimleri



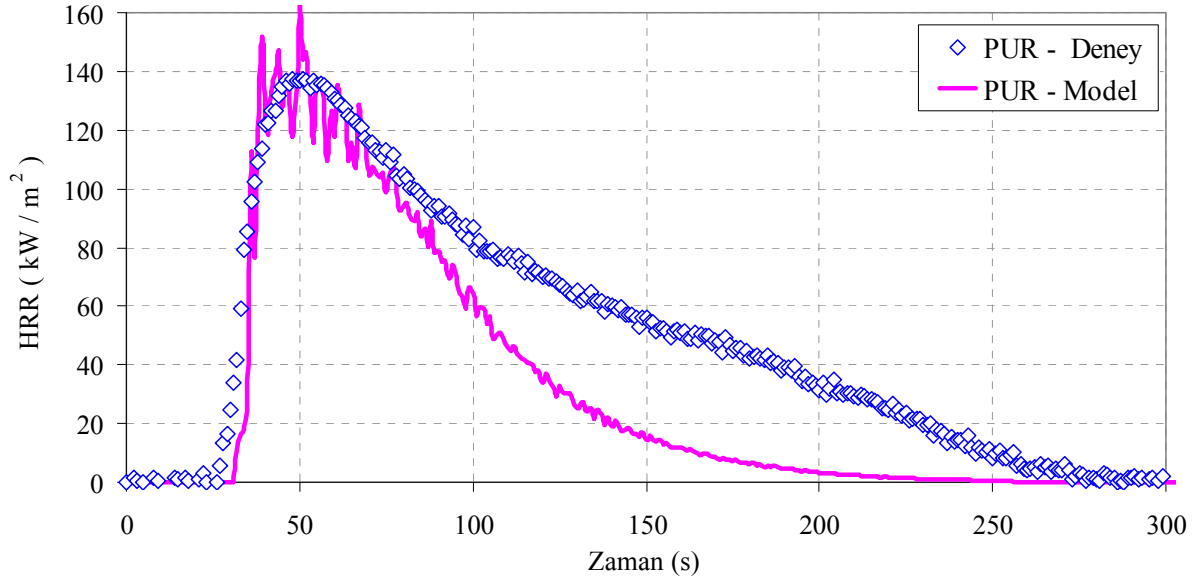
Şekil 4.144. UK ve APP ilaveli TPU malzemelerin NO değişimleri



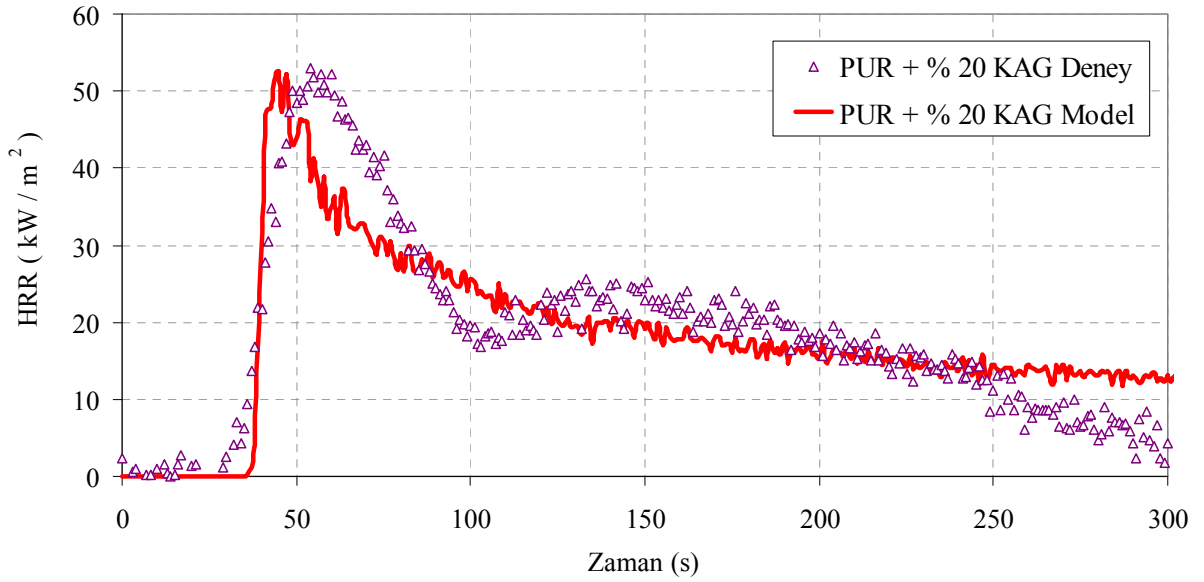
Şekil 4.145. UK ve APP ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasındaki görüntüleri

4.7. Modelleme Sonuçları

Modelleme çalışmalarında Fluent, Comsol ve FDS programları kullanılmış olmakla birlikte FDS programı ile daha uygun sonuçlar elde edilebilmiştir. Bu kısımda örnek olarak PUR ve % 20 KAG ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım hızlarının zamana bağlı değişimlerinin deneysel ve FDS modelleme sonuçları Şekil 4.146 ve 4.147'de karşılaştırılmıştır. Belirli oranda modelleme sonuçları deneysel sonuçlar ile uyum halindedir. Bununla birlikte, daha hassas modelleme çalışmalarının yapılması gerektiği düşünülmektedir.



Şekil 4.146. PUR malzemenin deneysel ve modelleme ısı yayılım hız değişimleri



Şekil 4.147. %20 KAG ilaveli PUR malzemenin deneysel ve modelleme ısı yayılım hız değişimleri

5. SONUÇLAR

Bu proje kapsamında otomotiv ve yalıtım sektörlerinde yaygın olarak kullanılan; sert poliüretan köpük (PUR), yarı sert (integral) poliüretan köpük (PUI), esnek poliüretan köpük (PUE) ve termoplastik poliüretan (TPU) malzemelerin ısıl bozulma ve yanma dirençlerini arttırmak için, bu malzemelere farklı katkı ve dolgu maddeleri ilave edilerek poliüretan esaslı kompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen poliüretan malzemelerin yanma deneyleri, tasarımları ve imalatı bu proje kapsamında yapılan MVSS 302, UL 94 ve konik kalorimetre yanma deney cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda malzemelerin mekanik özelliklerindeki değişimler de incelenmiştir. Genel olarak, katkı ve dolgu maddelerinin ilave miktarları artırıldıkça malzemelerin ısıl bozulma dirençleri artmakla birlikte, mekanik özelliklerinde olumsuzluklar ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca poliüretan malzemelerin ısıl bozulma ve yanma davranışları üzerine modelleme çalışmaları da yapılmıştır. Bu raporda en iyi sonuçların alındığı katkı ve dolgu maddeleri ile ilgili bilgiler ve değerlendirmeler sunulmuştur.

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan poliüretan köpük enjeksiyon makinesi ile üretimlerde katkı ve dolgu maddelerinin miktarı toplam kütle için %7,5 civarına kadar ancak çıkarılabilmektedir. Bununla birlikte, mekanik karıştırıcı kullanılarak %20'lere varan oranlarda katkı ve dolgu maddeleri ilave edilebilmiştir. TPU malzeme üretimlerinde ise kullanılan üretim tekniği sebebi ile ilave edilebilen katkı ve dolgu maddelerinin miktarı kütlece en fazla %10 olabilmektedir.

Metal oksitlerin düşük miktarlarda poliüretan malzemelere ilavelerinin, malzemelerin ısıl bozulma ve yanma direnci üzerine dikkate değer bir oranda etkisi görülmemiştir. İlave edilen miktarlar artırılınca da mekanik özelliklerde ciddi kötüleşmeler görülmüştür. Ayrıca endüstriyel uygulamalarda kullanılan yaygın üretim tekniklerinde, yüksek miktarlarda katkı malzemesi ilavesi üretimleri zorlaştırmaktadır.

Bu yüzden, projede düşük miktarlarda katkı ve dolgu maddeleri ile poliüretan esaslı malzemelerin ısıl bozulma ve yanma dirençlerini arttırmak için kabaran alev geciktirici

sistemler üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Kabaran alev geciktirici sistem oluşturulmasında öncelikli olarak amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritol (PER) kullanılmıştır.

Sert poliüretan köpük malzemelerde genel olarak en iyi sonuçlar APP:PER oranının 2:1 olduğu sistem ile elde edilmiştir. Bununla birlikte, kabaran alev geciktirici sisteme farklı alev geciktiriciler ve dolgu maddeleri de ilave edilerek sinerjik etki üzerine çalışmalar da yapılmıştır. Kullanılan dolgu maddeleri içerisinde Kemerköy termik santralının atığı durumunda olan uçucu küllerin kabaran alev geciktirici sistem ile birlikte kullanımı oldukça iyi sonuçlar vermiştir.

Kabaran alev geciktirici sistemler, sert poliüretan köpük malzemelerde gayet iyi sonuçlar vermekle birlikte, esnek ve yarı sert poliüretan malzemelerde beklenen oranda fayda sağlayamamıştır. Bu çerçevede, proje ekibi kazanmış oldukları bilgi ve deneyimleri kullanarak esnek poliüretan köpük malzemeler için PAU1 ve yarı sert poliüretan köpük malzemeler için PAU2 isimleri verilen özel alev geciktirici sistemler geliştirmiştir. Bu özel katkı maddeleri, kütlece %20 oranında ilave edildiklerinde, esnek ve yarı sert poliüretan malzemelerin ısıl bozulma ve yanma dirençlerini çok ciddi boyutta arttırmıştır. Aynı zamanda mekanik özelliklerde de dikkate değer olumsuzluklar görülmemiştir. PAU1 ve PAU2 sistemlerinin patent alma ve ticarileşme potansiyeli bulunduğundan, bu raporda içerikleri verilememiştir.

Farklı dolgu ve alev geciktirici ilavelerinin, termoplastik poliüretan malzemelerin özelliklerine etkileri de incelenmiştir. Termoplastik malzemelerin üretiminde kullanılan plastik enjeksiyon makinesinde üretim esnasında malzeme sıcaklıklarının 200°C'ye ulaşmasından dolayı kabaran alev geciktirici sistemlerde PER kullanılamamıştır. Isıl bozulma ve yanma direnci açısından en iyi sonuçlar, %10 APP ve %5 APP/%5 uçucu kül ilaveleri ile elde edilmiştir. Bu maddelerin ilaveleri, TPU malzemelerin mekanik özelliklerinde de dikkate değer olumsuzluklar oluşturmamıştır.

Proje ekibinin, yapılan proje kapsamında poliüretan esaslı malzemelerin üretim ve testleri ile ilgili gerekli altyapıyı sağlaması ve bilgi birikimini elde etmesi önemli bir proje çıktısı olarak kabul edilebilir. Bu çerçevede ilgili alanlarda farklı proje çalışmalarının başlatılabilme potansiyeli bulunmaktadır. Ayrıca, termik santrallerin atığı durumunda olan ve çevre kirliliğine sebep olan uçucu küllerin poliüretan esaslı malzemelerin üretiminde uygun bir

şekilde kullanılabilirliğinin gösterilmesi de önemli bir proje sonucudur. Uçucu küllerin dolgu maddesi olarak kullanılması ile hem poliüretan malzemelerin özellikleri iyileştirilebilmekte, hem de malzeme maliyetleri azaltılabilmektedir. Ayrıca, uçucu küllerden oluşan çevre kirliliğinin de kısmi olarak azaltılması mümkün olabilecektir.

Bu proje çıktıları esas alınarak yapılacak ileriki çalışmalarda, daha az oranlarda daha etkili alev geciktiriciler ve dolgu maddeleri üzerine çalışılması önerilmektedir. Ayrıca, daha detaylı matematiksel modelleme çalışmalarının yapılması faydalı olacaktır.

Bu proje kapsamında iki yüksek lisans tezi tamamlanmış olup, bir doktora tez çalışması devam etmektedir. Bununla birlikte, aşağıda detayları verilen yayınlar yapılmış olup, yeni yayın çalışmaları devam etmektedir.

Proje kapsamında yapılan yayınlar:

Tarakcılar A.R., The Effects of Intumescent Flame Retardant Including Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol and Fly Ash Fillers on the Physicomechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 4, 2095-2102, 2011.

Usta N., Investigation of fire behavior of rigid polyurethane foams containing fly ash and intumescent flame retardant by using a cone calorimeter, *Journal of Applied Polymer Science* Article first published online: 21 Nov 2011 | DOI: 10.1002/app.35352.

Usta N., Tuzcu H., Atlıhan A.B., Poliüretan Malzemelerde Isıl Bozulma ve Yanma, *Plastik ve Ambalaj Teknolojisi*, Sayı 149, 114-118, 2009.

Usta N., Tuzcu H., Atlıhan A.B., Poliüretan Malzemelerde Alevsiz Yanma, *Poliüretan Sanayi Dergisi*, Sayı 2, 56-60, 2009.

Usta N., Poliüretan Esaslı Malzemelerde Test Metotları, *Poliüretan Sanayi Fuarı (PUTECH-EURASIA, Workshop, Sunum)*, İstanbul, 8-11 Ekim 2009.

Usta N., Tuzcu H., Yanma Analizlerinde Konik Kalorimetre Kullanımı, *Poliüretan Sanayi Dergisi*, Sayı 6, 24-26, 2010.

Usta N., Tuzcu H., Rijit Poliüretan Malzemelerde Kabaran Alev Geciktirici Uygulaması, *Poliüretan Sanayi Dergisi*, Sayı 8, 52-56, 2011.

Usta N., Topcu M., Tarakcılar A. R., Yurtseven R., Akdoğan E., Poliüretan Esaslı Malzemelerin Mekanik, Isıl ve Yanma Özelliklerinin Belirlenmesi, *Poliüretan Sanayi Dergisi*, Sayı 10, 20-24, 2011.

KAYNAKLAR

- ABU-ISA, I. A., and Jodeh, S., Thermal Properties of Automotive Polymers in Thermal Characteristics and Flammability of Fire Retardant Polymers, *General Motors Corporation*, NHTSA-1998, 588-84, (1999).
- ANDERSSON, A., Lundmark, S., Magnusson, A., and Maurer, F. H. J., Vibration and Acoustic Damping of Flexible Polyurethane Foams Modified with a Hyperbranched Polymer, *Journal of Cellular Plastics*, 00, 01-21, (2009).
- ANDERSSON, A., Magnusson, A., Troedsson, S., Lundmark, S. and Maurer, F. H. J., Intumescent Foams - A Novel Flame Retardant System for Flexible Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2269-2274, (2008).
- ANDERSON, M. K., Sleight, R. T., and Torero, J. L., Downward Smolder of Polyurethane Foam Ignition Signatures, *Fire Safety Journal*, 35, 131-147, (2000).
- ARMENTA, J. L. R., Heinze, T. and Martinez, A. M. M., New Polyurethane Foams Modified with Cellulose Derivatives, *European Polymer Journal*, 40, 2803-2812, (2004).
- ASTM D 256-06, 2006: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, *American Society for Testing and Materials*, New York.
- ASTM D 412-06, 2006: Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, *American Society for Testing and Materials*, New York.
- ASTM D 624-00, 2007: Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, *American Society for Testing and Materials*, New York.
- ASTM D 638-08, 2008: Standard Test Method for Tensile Properties of 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.
- ASTM D 3574-04, 2008: Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials-Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams, *American Society for Testing and Materials*, New York.
- 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 5132-04, 2004: Standard Test Method for Horizontal Burning Rate of Polymeric Materials Used in Occupant Compartments of Motor Vehicles, *American Society for Testing and Materials*, New York.
- ASTM D 5207-09, 2009: Standard Practice for Confirmation of 20–mm (50–W) and 125–mm (500–W) Test Flames for Small-Scale Burning Tests on Plastic Materials, *American Society for Testing and Materials*, New York.
- AY, İ., Plastik Malzemeler (Ders Notları), *Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir, (2010).

- BASHIRZADEH, R. and Gharehbaghi, A., An Investigation on Reactivity, Mechanical and Fire Properties of PU Flexible Foam. *Journal of Cellular Plastics*, 46, 126-158, (2010).
- BEYER, G., Flame Retardancy of Thermoplastic Polyurethane and Polyvinyl Chloride by Organoclays, *Journal of Fire Sciences*, 25, 65-78, (2007).
- BIAN, X. C., Tang, J. H., Li, Z. M., Lu, Z. Y. and Lu, A., Dependence of Flame-Retardant Properties on Density of Expandable Graphite Filled Rigid Polyurethane Foam. *Journal Of Applied Polymer Science*, 104, 3347-3355, (2007).
- BIAN, X. C., Tang, J. H. and Li, Z. M., Flame Retardancy of Whisker Silicon Oxide/Rigid Polyurethane Foam Composites with Expandable Graphite, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 3871-3879, (2008a).
- BIAN, X. C., Tang, J. H. and Li, Z. M., Flame Retardancy of Hollow Glass Microsphere/Rigid Polyurethane Foams in the Presence of Expandable Graphite, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 1935-1943, (2008b).
- BIEDERMANN, A., Kudoke, C., Merten, A., Minogue, E., Rotermund, U., Ebert, H.P., Heinemann, U., and Fricke, J., Analysis of Heat Transfer Mechanism in Polyurethane Rigid Foam, *Journal of Cellular Plastics*, 37, 467-483, (2001).
- BOURBIGOT, S., Duquesne, S., Fontaine, G., Bellayer, S., Turf, T. and Samyn, F., Characterization and Reaction to Fire of Polymer Nanocomposites with and without Conventional Flame Retardants, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 486, 1367-1381, (2008).
- BOURBIGOT, S., Turf, T., Bellayer, S. and Duquesne, S., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as Flame Retardant for Thermoplastic Polyurethane, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1230-1237, (2009).
- BOURBIGOT, S., Samyn, F., Turf, T. and Duquesne, S., Nanomorphology and Reaction to Fire of Polyurethane and Polyamide Nanocomposites Containing Flame Retardants, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 320-326, (2010).
- BRANCA, C., Di Blasi, C., Casu, A., Morone, V., and Costa, C., 2003: Reaction kinetics and morphological changes of a rigid polyurethane foam during combustion. *Thermochimica Acta*, 399:127-137.
- CALVERT, K. L., Trumble, K. T., Webster, T. J. and Kirkpatrick, L. A., Characterization of commercial rigid polyurethane foams used as bone analogs for implant testing, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21, 1453-1461, (2010).
- CHAO, C. Y. H., and Wang, J. H., Comparison of The Thermal Decomposition Behavior of A Non-Fire Retarded and A Fire Retarded Flexible Polyurethane Foam with Phosphorous and Brominated Additives, *Journal of Fire Sciences*, 19, 137-156, (2001a).
- CHAO, C. Y. H., and Wang, J. H., Transition From Smoldering to Flaming Combustion of Horizontally Oriented Flexible Polyurethane Foam with Natural Convection, *Combustion and Flame*, 127, 2252-2264, (2001b).
- CHECCHIN, M., Cecchini, C., Cellarosi, B., Sam, F.O., Use of Cone Calorimeter for Evaluating Fire Performances of Polyurethane Foams, *Polymer Degradation and Stability*, 64, 573-576, (1999).

- CHOW, J. D., Chai, W. L., Yeh, C. M., and Chuang, F. S., Recycling and Application Characteristics of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator Blended with Polyurethane Foam, *Environmental Engineering Science*, 25, 4461-473, (2008).
- CHUNG, Y. J., Kim, Y. and Kim, S., Flame Retardant Properties of Polyurethane Produced by the Addition of Phosphorous Containing Polyurethane Oligomers (II), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 888-893, (2009).
- DAS, S., Dave, M. and Wilkes, G. L., Characterization of Flexible Polyurethane Foams Based on Soybean-Based Polyols, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 299-308, (2009).
- DOMEIERS, L., Nissen, A., Goods, S., Whinnery, L. and McElhanon, J., Thermomechanical Characterization of Thermoset Urethane Shape-Memory Polymer Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 3217-3229, (2009).
- DENECKER, C., Liggat, J. J. and Snape, C. E., Relationship Between The Thermal Degradation Chemistry and Flammability of Commercial Flexible Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3024-3033, (2006).
- DEEPTHI, M. V., Sharma, M., Sailaja, R. R. N., Anantha, P., Sampathkumaran, P. and Seetharamu, S., Mechanical and Thermal Characteristics of High Density Polyethylene-Fly Ash Cenospheres Composites, *Materials and Design*, 31, 2051-2060, (2010).
- Elastopor H 2011/4, 2005: Teknik Bilgi Kartı, Elastogran BASF Group.
- GAO, N. F., Kume, S. and Watari, K., Zeolite-Carbon Composites Prepared From Industrial Wastes: (I) Effects of Processing Parameters, *Materials Science and Engineering*, 399, 216-221, (2005).
- GU, J., Wu, G. and Zhang, Q., Preparation and Damping Properties of Fly Ash Filled epoxy Composites, *Materials Science and Engineering*, 453, 614-618, (2007).
- GUO S., Zhang C., Peng, H., Wang, W. and Liu, T., Structural Characterization, Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane/CoAl Layered Double Hydroxide Nanocomposites Prepared Via in Situ Polymerization, *Composites Science and Technology*, 71, 791-796, (2011).
- HAN, D. S., Park, I. B., Kimi, M. H., Noh, B. J., Kim, W. S., and Lee, J. M., The Effects of Glass Fiber Reinforcement on the Mechanical Behavior of Polyurethane Foam, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 24, 263-266, (2010).
- HOBBS, M. L., and Lemmon, G. H., Polyurethane Foam Response to Fire in Practical Geometries, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 183-197, (2004).
- INDENNIDATE, L., Cannoletta, D., Lionetto, F., Greco, A. and Maffezzoli, A., Nanofilled Polyols for Viscoelastic Polyurethane Foams, *Society of Chemical Industry*, 59, 486-491, (2009).
- JAYAKUMAR, R., Nanjundan, S., and Prabakaran, M., Metal Containing Polyurethanes, Poly(Urethane-Urea)s and Poly(Urethane-Ether)s, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 299-314, (2006).
- JIAO, Y. H., Wang, X. L., Wang, Y. Z., Wang, D. Y., Zhai, Y.L. and Lin, J. S., Thermal Degradation and Combustion Behaviors of Flame-Retardant

- Polypropylene/Thermoplastic Polyurethane Blends, *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 48, 889-909, (2009).
- KING, D. A., Walker, J. and Harman, D. J., Ten Year Storage Studies on Flame Retarded Polyurethane Foam, *Cellular Polymers*, 28, 325-345, (2009).
- KIRSHENBAUM, G., Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, *Polymer News*, 30, 66-70, (2005).
- KÖNIG, A., Fehrenbacher, U., Kroke, E. and Hirth, T., Flexible Polyurethane Foam with the Flame Retardant Melamine, *Journal of Cellular Plastics*, 44, 469-480, (2008).
- KÖNIG, A., Fehrenbacher, U., Kroke, E. and Hirth, T., Thermal Decomposition Behavior of The Flame Retardant Melamine in Slabstock Flexible Polyurethane Foams, *Journal of Fire Sciences*, 27, 187-211, (2009).
- KÖNIG, A. And Kroke, E., Methyl-DOPO—a New Flame Retardant for flexible Polyurethane Foam, *Polymers Advanced Technologies*, 22, 5-13 (2011).
- KOO, J. H., Nguyen, K. C., Lee, J. C., Ho, W.K., Bruns, M. C. and Ezekoye, O. A., Flammability Studies of a Novel Class of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites, *Journal of Fire Sciences*, 28, 49-85, (2010).
- KULESZA, K., Pieliowski, K. and Kowalski, Z., Thermal Characteristics of Novel $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHSO}_4$ Flame Retardant System for Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 475-478, (2006).
- LAITY, P. R., Taylor, J. E. Wong, S. S., Khunkamchoo, P., Cable, M., Andrews, G. T., Johnson, A. F. and Cameron, R. E., Morphological Changes in Thermoplastic Polyurethanes During Heating, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 779-790, (2006).
- LEFEBVRE, J., Le Brass, M., Bastin, B., Paleja, R. and Delobel, R., Flexible Polyurethane Foams: Flammability, *Journal of Fire Sciences*, 21, 343-367, (2003).
- LEFEBVRE, J., Bastin, B., Le Bras, M., Duquesne, S., Ritter, C., Paleja, R. and Poutch, F., Flame Spread of Flexible Polyurethane Foam: Comprehensive Study, *Polymer Testing*, 23, 281-290, (2004).
- LEFEBVRE, J., Bastin, B., Bras, M. L., Duquesne, S., Ritter, C., Paleja, R. and Delobelc, R., Thermal Stability and Fire Properties of Conventional Flexible Polyurethane Foam Formulations, *Polymer Degradation and Stability*, 88, 28-34, (2005).
- LEVCHIK, S. V. and Weil, E. D., Thermal Decomposition, Combustion and Fire-Retardancy of Polyurethanes A Review of the Recent Literature, *Polymer International*, 53, 1585-1610, (2004).
- LEVCHIK, S. V. and Weil, E. D., A Review of Recent Progress in Phosphorus-Based Flame Retardants, *Journal of Fire Sciences*, 24:55, 345-364, (2006).
- LUBGUBAN, A. A., Tu, Y. C., Lozada, Z. R., Hsieh, F. H. and Suppes, G. J., Noncatalytic Polymerization of Ethylene Glycol and Epoxy Molecules for Rigid Polyurethane Foam Applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2185-2194, (2009).
- BANDARIAN, M., Shojaei, A. and Rashidi, A. M., Thermal, Mechanical and Acoustic Damping Properties of flexible Open-Cell Polyurethane/Multi-Walled Carbon Nanotube Foams: Effect of Surface Functionality of Nanotubes, *Polymer Interscience*, 60, 475-482, (2011).

- MENG, X. Y., Ye, L., Zhang, X. G., Tang, P. M., Tang, J. H., Ji, X. and Li, Z. M., 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, (2009).
- MELLO, D., Pezzin, S. H., and Amico, S. C., The Effect of Post-Consumer Pet Particles on the Performance of Flexible Polyurethane Foams, *Polymer Testing*, 28, 702-708, (2009).
- MEQUANINT, K., Sanderson, R. and Pasch, H., Thermogravimetric Study of Phosphated Polyurethane Ionomers, *Polymer Degradation and Stability*, 77, 121-128, (2002).
- MICHEL, F. S., Chazeau, L. and Cavaillé, J. Y., Mechanical Properties of High Density Polyurethane Foams: II Effect of the Filler Size, *Composites Science and Technology*, 66, 2709-2718, (2006).
- MODESTI, M., Lorenzetti, A., Simioni, F. and Camino, G., Expandable Graphite as An Intumescent Flame Retardant in Polyisocyanurate-Polyurethane Foams, *Polymer Degradation and Stability*, 77, 195-202, (2002).
- MOSIEWICKI, M. A., Dell'Arciprete, G. A., Aranguren, M. I. and Marcovich, N. E., Polyurethane Foams Obtained From Castor Oil-Based Polyol and Filled with Wood Flour, *Journal of Composite Materials*, 0, 1-16, (2009).
- NATH, D.C.D., Bandyopadhyay, S., Gupta, S., Yu, A., Blackburn, D., White, C., Surface-Coated Fly Ash Used as Filler in Biodegradable Poly(Vinyl Alcohol) Composite Films: Part 1-The modification process, *Applied Surface Science*, 256, 2759-2763, (2010).
- NIKJE, M. M. A., ve Tehrani, Z. M., Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam/modified nanosilica composite, *Polymer Engineering and Science*, 50, 468-473, (2010a).
- NIKJE, M. M. A., ve Tehrani, Z. M., Polyurethane rigid foams reinforced by doubly modified nanosilica, *Journal of Cellular Plastics*, 00, 1-14, (2010b).
- PACIOREK-SADOWSKA, J., Czaprynski, B., Liszkowska, J. and Jaskolowski, W., New Polyol for The Production of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Part II Preparation of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams with Use of New Boroorganic Polyol, *Polimery*, 55, 99-105, (2010).
- PRICE, D., Liu, Y., Hull, R. T., Milnes, G. J., Kandola, B. K. and Horrocks, A. R., Burning Behaviour of Fabric/Polyurethane Foam Combinations in The Cone Calorimeter, *Polymer International*, 49, 1153-1157, (2000).
- QUAN, H., Zhang, B. Q., Zhao, Q., Yuen, R. K. K. and Li, R. K. Y., Facile Preparation and Thermal Degradation Studies of Graphite Nanoplatelets (GNPs) Filled Thermoplastic Polyurethane (TPU) Nanocomposites, *Composites Part A-Applied Science And Manufacturing*, 40, 1506-1513, (2009).
- RACZ, I., Andersen, E., Aranguren, M. I. and Marcovich, N. E., Wood Flour - Recycled Polyol Based Polyurethane Lightweight Composites, *Journal of Composite Materials*, 43, 2871-2884, (2009).
- RAMA, S. R. and Rai, S. K., Mechanical and Fractographic Studies on Fly Ash-Filled Hydroxyl-Terminated Polyurethane-Toughened Epoxy Composites, *Journal of Composite Materials*, 43, 3231-3238, (2009).

- RAMA, S. R. and Rai, S. K., Studies on Physicomechanical Properties of Fly Ash-Filled Hydroxyl-Terminated Polyurethane-Toughened Epoxy Composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29, 2099-2014, (2010).
- REIN, G., Lautenberger, C., Fernandez, A.C., Torero, J. T. and Urban, D.L., Application of Genetic Algorithms and Thermogravimetry to Determine The Kinetics of Polyurethane Foam in Smoldering Combustion, *Combustion and Flame*, 146, 95-108, (2006).
- REIN, G., Lautenberger, C., Fernandez, A.C. and Urban, D.L., Computational Model of Forward and Opposed Smoldering Combustion in Microgravity, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 2677-2684, (2007).
- SADOWSKA, J. P. and Czupryński, B., New Compounds for Production of Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 5918-5926, (2006).
- SAHAI, D., Vroman, I., Giraud, S. and Bourbigot, S., Microencapsulation of Ammonium Phosphate with A Polyurethane Shell Part II Interfacial Polymerization Technique, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1118-1125, (2006).
- SATAPATHY, S., Nagb, A., Nandoa, G. B., Thermoplastic Elastomers from Waste Polyethylene and Reclaim Rubber Blends and Their Composites with Fly Ash, *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 131-141, (2010).
- SHI, L., Li, Z. M., Xie, B.H., Wang, J. H., Tian, C. R. and Yang, M. B., Flame Retardancy of Different-Sized Expandable Graphite Particles for High-Density Rigid Polyurethane Foams, *Polymer International*, 55, 862-871, (2006).
- SINGH, H., Jain, A. K. and Sharma, T. P., Effect of Phosphorus-Nitrogen Additives on Fire Retardancy of Rigid Polyurethane Foams, *Journal Of Applied Polymer Science*, 109, 2718-2728, (2008).
- LIN, M., Li, B., Li, Q., Li, S. And Zhang, S., Synergistic Effect of Metal Oxides on the Flame Retardancy and Thermal Degradation of Novel Intumescent Flame-Retardant Thermoplastic Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 1951-1960, (2011).
- SOYAMA M., Inoue K. and Iji M., Flame Retardancy of Polycarbonate Enhanced by Adding Fly Ash, *Polymers for Advanced Technologies*, 18, 386-391, (2007).
- THIRUMAL, M., Singha, N. K., Khastgir, D., Manjunath, B. S. and Naik, Y. P., Effect of Expandable Graphite on the Properties of Intumescent Flame-Retardant Polyurethane Foam, *Journal Of Applied Polymer Science*, 110, 2586-2594, (2008).
- THIRUMAL, M., Dipak K., Singha N. K., Manjunath B. S. and Naik Y.P., Effect of a Nanoclay on the Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties of Rigid Polyurethane Foam, *Journal of Macromolecular Science*, 46, 704-712, (2009).
- THIRUMAL, M., Singha N. K., Dipak K., Manjunath B. S. and Naik Y.P., 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, (2010).
- TS EN 826, 1998: Isı Yalıtım Malzemeleri - Binalar İçin - Basınç Dayanımının Tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.

- TS EN 13165, 2004: Isı Yalıtım Mamulleri - Binalar İçin - Fabrikasyon Olarak İmal Edilen Sert Poliüretan Köpük (PUR) – Özellikler, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- TSUYUMOTO, I., Onoda, Y., Hashizume, F. and Kinpara, E., Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams Prepared with Amorphous Sodium Polyborate, *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 1707-1711, (2011).
- UL 94, 2006. Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances, *Underwriters Laboratories Inc.*, Northbrook IL.
- Url-1 <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane>>, 15.07.2010.
- Url-2 <<http://www.purtek.com.tr>>, 21.06.2010.
- Url-3 <<http://www.tekpol.com.tr>>, 17.06.2010.
- Url-4 <<http://www.plastentld.com>>, 03.03.2011.
- Url-5 <<http://www.politan.com.tr>>, 03.03.2011.
- Url-6 <<http://www.omsgroup.it>>, 11.09.2010.
- Url-7 <<http://www.pu-europe.eu>>, 05.03.2010.
- Url-8 <<http://www.assanpanel.com.tr>>, 04.03.2011.
- Url-9 <<http://www.hanweimachine.com>>, 02.03.2011.
- 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., Novel preparation and mechanical properties of rigid polyurethane foam/organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 439-447, (2007).
- YE, L., Meng, X. Y., Ji, X., Li, Z. M. and Tang, J. H., Synthesis and Characterization of Expandable Graphite-Poly(Methyl Methacrylate) Composite Particles and Their Application to Flame Retardation of Rigid Polyurethane Foams, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 971-979, (2009a).
- YE, L., Meng, X. Y., Ji, X., Li, Z. M. and Tang J.H., 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, (2009b).
- YE, L., Meng X. Y., Liu, X. M., Tang, J. H. and Li, Z. M., 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, (2008).
- WALTHER, D. C., Anthenien, R. A., and Fernandez-Pello. A. C., Smolder Ignition of Polyurethane Foam: Effect of Oxygen Concentration, *Fire Safety Journal*, 34, 343-359, (2000).
- WANG, J. H., Christopher Y. H., Chao and W. K., Forced Forward Smoldering Propagation in Horizontally Oriented Flexible Polyurethane Foam, *Journal of Fire Sciences*, 20, 113-131, (2002).

- ZATORSKI, W., Brzozowski, Z. K. and Kolbrecki, A., New Developments in Chemical Modification of Fire-Safe Rigid Polyurethane Foams, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2071-2076, (2008).
- ZHANG, L., Yilmaz, E. D., Thomsen, J. S., Rauhe, J. C. And Pyrz, R., MWNT Reinforced Polyurethane Foam: Processing, Characterization and Modelling of Mechanical Properties, *Composites Science and Technology*, 71, 877-884, (2011).