

**SERT POLİÜRETAN KÖPÜK
ÜRETİM SÜREÇ PARAMETRELERİNİN
MİKROYAPI GELİŞİMİ VE
KÖPÜK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Elif KABAKCI
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül–2015

"Bu tez çalışması T.C. Bilim ve Sanayi Bakanlığı ve Anadolu Üniversitesi ortaklığında kabul edilen 0053.STZ.2013-1 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif KABAKCI'nın "*Sert poliüretan köpük üretim süreç parametrelerinin mikroyapı gelişimi ve köpük özelliklerine etkilerinin incelenmesi*" başlıklı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **09.09.2015** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Ender SUVACI
Üye : Doç. Dr. Emel ÖZEL
Üye : Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ÜRETİM SÜRECİ PARAMETRELERİNİN MİKROYAPI GELİŞİMİ VE KÖPÜK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Elif KABAKCI

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI
2015, 136 sayfa

Günümüzde enerji tasarrufu konusu büyük önem taşımaktadır. Yüksek enerji tüketen ve en çok kullanılan beyaz eşyalardan biri buzdolabıdır. Buzdolaplarında enerji verimliliği ısı yalıtımının iyileştirilmesiyle sağlanabilir. Isıl yalıtım ve destek malzemesi olarak buzdolaplarında sert poliüretan köpük kullanılmaktadır. Sert poliüretan köpük, kapalı hücre yapısında, esnek olmayan, kompakt ağ yapılı bir malzemedir. Sert poliüretan köpüğün oluşum reaksiyonu polizosiyanat ve poliölün katalizör, yüzey aktif madde ve şişirici ajan varlığında karıştırılmasına dayanır. Buzdolaplarının kapı ve gövdelerine reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama makinası ile enjekte edilir.

Bu tez çalışmasındaki temel amaçlar, sert poliüretan köpük üretimindeki süreç parametrelerinin nihai köpük yapısı üzerine etkilerinin incelenmesi ve mikro yapı ile ısı iletkenlik ve basma mukavemeti özellikleri arasında ilişki kurmaktır. Çalışmada, belirlenen süreç parametreleri ile 6 Sigma yöntemine göre deney planı hazırlanmıştır. Ardından sert poliüretan köpükler reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama makinası ile üretilmişlerdir. Çalışmanın çıktıları olarak köpüklerin ısı iletkenlikleri ile beraber basma mukavemetleri değerlendirilmiştir. Ayrıca köpüklerin yoğunluğu, açık hücre oranı ölçülmüş ve hücrelere ait çeşitli ölçümler alınmıştır. Süreç-yapı ve yapı-özellik ilişkisine ait sonuçlar sunulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Sert Poliüretan Köpük, Reaksiyonlu Enjeksiyon Kalıplama, Isıl İletkenlik, Süreç, Mikroyapı

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF RIGID POLYURETHANE FOAM PROCESS PARAMETERS TO MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT AND FOAM PROPERTIES

Elif KABAKCI

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Materials Science and Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI

2015, 136 pages

Nowadays, energy efficiency issues are of paramount importance. One of the most widely used and high energy consuming white appliances are refrigerators. Energy efficiency can be achieved by improving the thermal insulation of refrigerators. Polyurethane rigid foams are used in refrigerators as a thermal insulation and support materials. Polyurethane rigid foam, the closed cell structure, inflexible, compact reticulated material and a thermal insulator of refrigerators. Rigid polyurethane foam is formed by reaction of the polyisocyanate and polyol in the presence of catalyst, surfactants and blowing agents. It is injected to refrigerator doors and body by reaction injection molding machine.

The main objectives of this study are to investigate the effects of process parameters on the final foam structure of rigid polyurethane foams and to establish a relationship between the thermal conductivity and compressive strength properties and microstructure. In the study, an experimental plan was prepared by keeping the 6 Sigma method with determined process parameters. Then rigid polyurethane foams were prepared by using reaction injection molding method. Thermal conductivity and the foam strength were evaluated as outcomes of the study. In addition, the densities, open cell ratio of foams and various measurements on the cells are investigated. Process-structure and structure-property relationships of the results are presented.

Keywords: Rigid Polyurethane Foam, Reaction Injection Molding, Thermal Conductivity, Process, Microstructure

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezimin şekillenerek bugünkü haline gelmesinde büyük desteği olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli danışmanım Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Yüksek lisans tezim süresince ortak bir çalışma yapmama ve alanında uzman olan değerli çalışanları ile fikir alışverişinde bulunmama olanak sağlayan ARÇELİK A.Ş.'ye,

Tezin olgunlaşması, ön çalışmalarının yapılması ve sonrasında her zaman rahat bir çalışma ortamı sağlayan ENTEKNO'ya,

Tezim boyunca, ARÇELİK A.Ş.'de hem fikirleri ile yardımcı olan hem de deneysel çalışmaların yapılması için imkan sağlayan ve hiçbir karşılık beklemeden, büyük bir sabırla yol gösteren Uzman Gökşin SAYER'e,

Bu zorlu ve uzun süreçte, değerli fikirleri, yardım ve desteğiyle çalışmama büyük katkı sağlayan Oktay UYSAL'a,

ARÇELİK A.Ş.'de alanındaki tecrübeleri ile çalışmanın ilerlemesinde büyük katkıları olan Metin KAYA'ya,

ARÇELİK A.Ş.'de çalışma boyunca yalnız bırakmayan ve verilerin yorumlanmasında büyük katkısı olan 6 Sigma Lideri İhsan GÜLER'e ve Ahmet HANECİOĞLU'na,

ARÇELİK A.Ş.'de çalışmalarımı yaptığım süre boyunca deneysel çalışmaların yapılması ve tamamlanmasında çok büyük destekleri olan ve asla unutmayacağım ARÇELİK A.Ş. PU Karışım Odası ekibi üyeleri; Mehmet SİLİCİ, Bünyamin İNCE, Süleyman BEYAZ ve Barış ŞEBER'e

Birlikte çalışmaktan zevk aldığım ve desteklerini her zaman hissettiğim çalışma arkadaşım Kübra ORTAÇ'a, Dr. Murat AVCI'ya, Dr. Meral AKKOYUN'a, Gürol Özhan DEMİREL'e, Tayfun ÖZMEN'e, Burcu Ceren DABAK'a ve Ozan UYLAS'a,

Ailem oldukları için gurur duyduğum, bugüne gelmemde çok büyük emekleri olan, bana her zaman inanan, güvenen ve destekleyen babam, annem ve ablama teşekkür ederim.

Elif KABAKCI

Eylül 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. HÜCRESEL KATILAR	3
2.1. Hücresel Katıların Yapısı	3
2.1.1. Köpüğün hücre yapısı	4
2.1.2. Köpüğün hücre şekli	5
2.2. Sert (kapalı hücreli) ve esnek (açık hücreli) köpüklerin uygulama alanları	12
3. SERT POLİÜRETAN KÖPÜKTE YAPI-ÖZELLİK İLİŞKİSİ	15
3.1. Sert Poliüretan Köpükte Isıl Özellikler.....	16
3.1.1. Köpük matrisinin ısı iletimi	18
3.1.2. Gazın ısı iletimi	19
3.1.3. Radyasyonla ısı iletimi	20
3.2. Sert Poliüretan Köpükte Mekanik Özellikler.....	22
3.2.3. Gibson modeli	23
3.3. Köpüklerin Isıl Yalıtımı Hakkında Yapılmış Çalışmalar	25
4. SERT POLİÜRETAN KÖPÜK	26
4.1. Sert Poliüretan Köpük Nasıl Oluşur?	27
4.1.1. Gaz çözünme basamağı	28
4.1.2. Hücre çekirdeklenmesi/hücre oluşumu basamağı	28
4.1.3. Hücre büyümesi basamağı	31
4.1.4. Hücre kararlılığı basamağı	33
4.2. Reaksiyonlu Enjeksiyon Kalıplama (RIM)	34
4.2.1. Malzeme tedariki	35
4.2.2. Karıştırma.....	37

4.2.3. Kalıbı doldurma.....	38
5. SÜREÇ PARAMETRELERİ VE YAPI İLİŞKİSİ.....	40
5.1. Hammadde özellikleri	41
5.1.1. İzosiyanatın özellikleri.....	42
5.1.2. Poliölün özellikleri	43
5.1.3. Şişirici ajanın özellikleri	43
5.2. Makine özellikleri	46
5.2.1. Basınç düşüşünün etkisi.....	46
5.3. Metot özellikleri	47
6. LİTERATÜR TARAMASI İLE BELİRLENEN SÜREÇ PARAMETRELERİ	49
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
7.1. Kullanılan Malzemeler	52
7.2. Kullanılan Araçlar	52
7.3. Kullanılan Cihazlar	52
7.3.1. Isıl iletkenlik ölçüm cihazı ve çalışma prensibi	52
7.3.2. Gaz Piknometresi (Açık hücre oranı ölçümü)ve çalışma prensibi ...	54
7.3.3. Stereo mikroskop ve çalışma prensibi	55
7.3.4. Basma mukavemeti cihazı ve çalışma prensibi.....	56
7.3.5. Taramalı elektron mikroskobu ve çalışma prensibi.....	57
7.4. Sert Poliüretan Köpüklerin Üretimi	59
7.5. Poliüretan Numunelerinin Karakterizasyonu.....	62
7.5.1. Isıl iletkenlik ölçümleri	63
7.5.2. Basma mukavemeti ölçümleri	65
7.5.3. Açık hücre oranı ölçümleri.....	65
7.5.4. Hücre boyutu ölçümleri	66
7.5.5. Kolon yapısı görüntüleme	67
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	70
8.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	71
8.3. Karakterizasyon Sonuçlarının 6 Sigma Metodolojisi ile Değerlendirilmesi	72
8.3.1. Birinci gün lambda ölçümlerinin değerlendirilmesi	72
8.3.2. Basma mukavemeti ölçümlerinin değerlendirilmesi	73
8.3.3. İkinci gün lambda ölçümlerinin değerlendirilmesi.....	74

8.4. Süreç Parametreleri - Yapı İlişkisi	77
8.4.1. Kalıp sıcaklığı ve malzeme sıcaklığı – yapı ilişkisi	77
8.4.2. Şarj miktarı – yapı ilişkisi	90
8.4.3. Çalışma basıncı – yapı ilişkisi	96
8.4.4. Akış hızı – yapı ilişkisi	100
8.4.5. Yorumlar	102
8.4.6. Lambda ve basma mukavemeti sonuçlarına göre köpüklerin değerlendirilmesi.....	103
8.5. Yapı - Özellik İlişkisi	106
8.5.1. Hücre boyutu-ısı iletkenlik ilişkisi	106
8.5.2. Kolon kalınlığı-ısı iletkenlik ilişkisi	117
8.5.3. Duvar kalınlığı-ısı iletkenlik ve hücre boyutu-duvar kalınlığı ilişkisi.....	118
8.5.4. Yoğunluk-ısı iletkenlik ilişkisi	120
8.5.5. Kolon kalınlığı-basma mukavemeti ilişkisi	123
8.5.6. Açık hücre oranı-basma mukavemeti ilişkisi	125
8.5.7. Hücre boyutu-basma mukavemeti ilişkisi.....	123
8.5.8. Duvar kalınlığı-basma mukavemeti ilişkisi	127
8.5.9. Yorumlar	128
9. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	130
9.1. Genel Değerlendirme	130
9.2. Öneriler.....	131
10. KAYNAKLAR	132

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Hücresel katı örnekleri: (a)alüminyum bal peteği (b)açık hücreli poliüretan köpük (c)kapalı hücreli polietilen köpük.....	3
2.2. Solda sert (kapalı hücreli), sağda esnek poliüretan köpük (açık hücreli).....	5
2.3. Üç boyutlu çok yüzlü hücreler: (a)dörtyüzlü, (b)üçgen prizma (c) dikdörtgenler prizması, (d)altıgen prizma, (e)sekizyüzlü, (f)eşkenar dörtgenel onikiyüzlü, (g)beşgen onikiyüzlü, (h)altı kare yüzlü ve sekiz altıyüzlü-ondörtyüzlü (tetrakaidekahedral) (i)yirmiyüzlü	6
2.4. Uzayı dolduran çok yüzlüler: (a)üçgen prizmalar, (b)dikdörtgenler prizmaları, (c)altıgen prizmalar, (d)eşkenar dörtgenel onikiyüzlü, (e)altı kare yüzlü ve sekiz altı yüzlü-öndörtyüzlü (tetrakaidekahedraller)	7
2.5. (a)Kelvin's tetrakaidekahedral hücre, (b)Weaire Phelan birim hücresi, 6 tane 14 yüzlü ve 2 tane 12 yüzlü hücre	8
2.6. Beşgen onikiyüzlü geometride hücre yapısı gösterimi	8
2.7. Kapalı hücreli köpükler için Gibson ve Ashby'nin kübik modeli	9
2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile SE1 modunda çekilmiş köpüğün kolon yapısı ve hücre duvarlarının görüntüsü	10
2.9. Kolon kalınlığı ölçümünün şematik gösterimi.....	11
2.10. Hücre boyutlarının (b ve a) ölçülmesi.....	11
2.11. Çok yüzlü hücresel yapının üç farklı şekli: (a) beşgen dodekahedron, (b) küp, (c) tetrakaidekahedron	12
2.12. Sert poliüretan köpük	13
2.13. Esnek poliüretan köpük	14
3.1. Farklı hücre boyutu dağılımları olan polimerik köpük genelinde ısı ve kütle transferi.....	15

3.2. Köpük gözeneği üzerinden ısı iletim mekanizmalarının gösterimi	17
3.3. Poliüretan köpükteki gazların zamanla değişimi	20
3.5. (a) Elastomerik köpüklerin basma gerilme-gerinim grafiği, (b) Elastik plastik köpüklerin basma gerilme-gerinim grafiği	24
4.1. Poliüretan köpüğün bileşenleri	26
4.2. Sert poliüretan köpüğün oluşum basamakları.....	27
4.3. Polimer-gaz çözeltilisinde heterojen çekirdeklenme.....	28
4.4. Homojen hücre çekirdeklenmesi.....	29
4.5. Tipik bir çekirdeklenme süreci. T_o =sıcaklık, P_o =iç basınç(çevre basıncından büyük), P_s =son basınç ya da çevreleyen atmosfer basıncı	29
4.6. Polimer matrisi içindeki gazın, çekirdeğe difüzyonu.....	31
4.7. Farklı büyüklüklerde kabarcıklar	32
4.8. Poliüretan oluşumu ve gaz üretim dengesi	33
4.9. Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama makinesi ile PU köpük enjeksiyonu ve buzdolabındaki uygulaması	34
4.10. Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama sistemi.....	34
4.11. Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama sisteminin temel işlemleri	35
4.12. Tipik bir RIM döngüsü.....	36
4.13. Izosiyanat ve poliöl akımının karıştırma kafasında karıştırılması	38
4.14. İyi bir dolum sağlamak için kalıplanabilirliğin şematik gösterimi	39
5.1. Çözünen gaz miktarının hücre boyuna etkisi.....	45
5.2. Hızlı basınç düşüşünde basınç düşüş profili	46
7.1. Lasercomp FOX 314 ısı iletkenlik ölçüm cihazı	53
7.2. Isıl iletim katsayısı ölçülen parçada ısı akısı	53
7.3. Micromeritics AccuPyc 1330 gaz piknometresi cihazı.....	54
7.4. Olympus SZ-PT stereo mikroskop.....	55

7.5. Zwick Roell Proline basma mukavemeti ölçüm cihazı	56
7.6. a) Basma kuvveti yok, b) Basma kuvvetinin uygulanması	56
7.7. ZEISS EVO 50 Taramalı elektron mikroskobu	57
7.8. Taramalı elektron mikroskobunun temel bileşenleri	58
7.9. (a) Elektron-katı etkileşimi sonucu açığa çıkan sinyaller, (b) Elektronların katı ile etkileşim derinliği	58
7.10. Deney akış şeması	59
7.11. Çalışmanın yapıldığı deneme sahası; reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama (RIM) makinesi ve hidrolik ısıtıcılı mini kalıp	60
7.12. Mini kalıba enjekte edilmiş sert poliüretan köpük; kalıp açıldıktan sonraki görüntüsü	62
7.13. Köpük kalıptan çıktıktan sonra işaretlenişi	63
7.14. Köpük kalıptan çıktıktan sonra ısı iletim katsayısı ölçümü için hazırlanışı	63
7.15. Lasercomp FOX 314 ısı iletkenlik ölçüm cihazı ile köpüğün ısı iletkenlik katsayısı ölçümü	64
7.16. İlk gün ısı iletkenlik katsayısı ölçüldükten sonra poşetlenmiş köpükler	64
7.17. Basma mukavemeti testi için köpükten parça hazırlanışı	65
7.18. Açık hücre oranı için hazırlanan köpük numuneleri	66
7.19. Micromeritics AccuPyc 1330 piknometre cihazı	66
7.20. Köpüğün hücre resimlerinin çekilmesi ve hücre boyutu ölçümlerinin yapılışı görüntüsü	67
7.21. Kalıptan alınan köpüğe enjeksiyon yönünün işaretlenişi	67
7.22. Hazırlanan numunelerin kaplama cihazına yerleştirilmesi	68
7.23. Agar Sputter Coater cihazı	68
7.24. Taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntü (10 µm ölçekte)	69

7.25. Yapılan karakterizasyon testlerinin özet anlatımı	69
8.1. Sırasıyla çalışma basıncı ve kalıp sıcaklığının ısı iletkenlik katsayısıyla ilişkisi	72
8.2. Sırasıyla şarj miktarı ve kalıp sıcaklığının basma mukavemeti ilişkisi	73
8.3. (a) Lambda- şarj miktarı ve akış hızı ilişkisi (b) Lambda-kalıp sıcaklığı ve malzeme sıcaklığı ilişkisi	74
8.4. Kalıp sıcaklığının diğer süreç parametrelerine oranla ısı iletkenliğe etkisi ..	75
8.5. Isı iletkenlik ve basma mukavemeti özelliklerinin kalıp sıcaklığına bağlı değişimi	76
8.6. KS_1 °C'lik kalıp sıcaklığında poliüretan köpük yüzeyi görüntüsü	78
8.7. KS_2 °C'lik kalıp sıcaklığında poliüretan köpük yüzeyi görüntüsü	78
8.8. Polimerin KS_1 °C ve KS_2 °C sıcaklığındaki kalıplarda viskozite değişimine bağlı akış davranışı.....	79
8.9. 20 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü	81
8.10. 20 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı	81
8.11. %0,4 katalizör içeren dört farklı başlangıç sıcaklıklarındaki (30°C,40°C,53°C,60°C) PU sistemlerinin zamana bağlı adiyabatik sıcaklık artışlarının grafiği.....	82
8.12. MDI ve poliölün sıcaklığa bağlı viskozite değişimleri	84
8.13. Reaksiyon viskozitesinin polimerleşme sıcaklığına (32°C, 42°C, 50°C) bağlı zamanla değişimi.....	84
8.14. 32 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü	86
8.15. 32 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı	86
8.16. 6 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü	87
8.17. 6 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı	87
8.18. Hücre eş yönsüzlüğü ve kalıp sıcaklığı ilişkisi.....	88

8.19. Hücre boyutu ve kalıp sıcaklığı ilişkisi	88
8.20. 24 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü	90
8.21. 24 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı	90
8.22. (a) 20 nolu köpüğün görüntüsü; kalıp tam dolmamış, (b) 21 nolu köpüğün görüntüsü; kalıp tam dolmuş	91
8.23. (a) 6 nolu köpüğün görüntüsü; kalıp tam dolmuş, (b) 2 nolu köpüğün görüntüsü; kalıp tam dolmuş.....	92
8.24. Kalıp boşluğunda akışkanın ilerleyişi	93
8.25. 21 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü	94
8.26. 21 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı	94
8.27. (a)KS ₁ kalıp sıcaklığında yapılmış köpüklerin şarj miktarı - açık hücre oranı (%) grafiği ve (b)KS ₂ kalıp sıcaklığında yapılmış köpüklerin şarj miktarı - açık hücre oranı (%) grafiği.....	95
8.28. 23 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü	97
8.29. 23 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı	97
8.30. CO ₂ gazının polioldeki çözünürlüğünün basınç ve sıcaklıkla değişimi	98
8.31. Basınç düşüşünün hücre yoğunluğuna etkisi	98
8.32. 27 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü	101
8.33. 27 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı	101
8.34. Lambda-basma mukavemeti grafiği.....	103
8.35. Lambda-hücre boyutu grafiği	107

8.36. Farklı hücre boyutlu köpük için ısı akısı	108
8.37. Radyasyonun hücre duvarı ile etkileşimi	108
8.38. SEM SE1 ile çekilmiş 2 numaralı köpüğün kolon görüntüleri	110
8.39. SEM SE1 ile çekilmiş 13 numaralı köpüğün kolon görüntüleri	111
8.40. SEM SE1 ile çekilmiş 14 numaralı köpüğün kolon görüntüleri	112
8.41. SEM SE1 ile çekilmiş 23 numaralı köpüğün kolon görüntüleri	113
8.42. SEM SE1 ile çekilmiş 31 numaralı köpüğün kolon görüntüleri	114
8.43. 2,13,14,23,31 numaralı köpüklerin hücre boyutu lambda grafiği	116
8.44. \dot{M}_1 ve \dot{M}_2 ile üretilen köpüklerin lambda-kolon kalınlığı grafiği	117
8.45. İncelenen köpüklerin lambda-duvar kalınlığı grafiği	119
8.46. Duvar kalınlığı-katı ısı iletkenliği grafiği	119
8.47. Hücre boyutu-duvar kalınlığı grafiği	120
8.48. (Solda) Katı ısı iletkenliğinin yoğunluğa bağlı değişimi, tek başına, (Sağda) Katı ve radyasyon ısı iletkenliğinin yoğunluğa bağlı değişimi, beraber	122
8.49. Katı ve radyasyon ısı iletkenliğinin yoğunluğa bağlı değişiminin toplam iletkenliğe katkısı	122
8.50. Isıl iletkenlik ve farklı yoğunlukta elemanları	123
8.51. Kolon kalınlığı-basma mukavemeti ilişkisi grafiği	124
8.52. Kolon kalınlığı-yoğunluk ilişkisi grafiği	125

8.53. Açık hücre oranı-basma mukavemeti ilişkisi grafiği	126
8.54. Hücre boyutu-basma mukavemeti ilişkisi grafiği	127
8.55. Duvar kalınlığı-basma mukavemeti ilişkisi grafiği.....	128

TABLULAR DİZİNİ

2.1. Sert poliüretan köpük için karakterizasyon tablosu	9
2.2. Çok yüzlü hücrelerin geometrik özellikleri	12
3.1. Şişirici gazların fiziksel özellikleri	19
4.1. Poliüretan RIM 2600 sisteminin tipik özellikleri	37
5.1. Katı poliüretan köpüğün özellikleri	40
5.2. Bazı süreç parametreleri ve köpük oluşumu basamaklarındaki etkileri.....	41
5.3. Sert poliüretan köpük için kullanılan poliöl ve izosiyanat özellikleri literatür taraması	45
5.4. Sert poliüretan köpük için kullanılan şişirici ajan özellikleri literatür taraması	46
5.5. Basınç düşüşü için nozulun tahmini geometrisi, basınç düşüş oranı ve çözünürlük düşüş oranı.....	47
5.6. RIM makine özellikleri literatür taraması.	47
5.7. Metot özellikleri literatür taraması.....	48
6.1. PU termal iletkenliğini etkileyen 6 Sigma çalışması yapılacak parametreler	49
6.2. RIM süreç parametrelerine göre yapılacak deneylerin çalışma listesi.....	50
6.3. 6 Sigma deney tasarımında kullanılan parametrelerin tanımları	51
7.1. Deneme sırası 4 için uygulanan parametrelerin değerleri	61
8.1. Yapılan 35 denemenin karakterizasyon sonuç tablosu	71

8.2. 6 Sigma sonuç değerlendirme tablosu.....	77
8.3. 6, 20 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri.....	81
8.4. 24, 20 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri.....	89
8.5. 6, 20 ,2 ve 21 numaralı köpüklerin tablosu	92
8.6. 20, 21 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri.....	94
8.7. 20, 23 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri.....	96
8.8. 20, 27 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri.....	100
8.9. Süreç parametreleri ve yapıya etkileri.....	102
8.10. Lambda-basma mukavemeti grafiğinde 1. Bölgedeki köpüklerin tablosu	104
8.11. Lambda-basma mukavemeti grafiğinde 2. Bölgedeki köpüklerin tablosu	105
8.12. Lambda-basma mukavemeti grafiğinde 3. Bölgedeki köpüklerin tablosu	106
8.13. 2,13,14,23 ve 31 numaralı köpüklerin kolon kalınlığı ölçümleri	109
8.14. 1,15,20,22,32 ve 17 numaralı köpüklerin kolon kalınlığı ölçümleri.....	115
8.15. 2, 13, 14, 23 ve 31 nolu köpük hücrelerinin ölçülen yapısal parametre değerleri ve özellikleri.....	115
8.16. 1, 15, 20, 22, 32 ve 17 nolu köpük hücrelerinin ölçülen yapısal parametre değerleri ve özellikleri.....	116

8.17. İncelenen köpüklerin yoğunluk değerleri	121
8.18. Isıl iletim elemanlarının yoğunluğa göre değişimi	123
8.19. Yapıya bağlı özellik değişimi özet tablo	129

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DIZINI

CFC	: Kloroflorokarbon
HCFC	: Hidrokloroflorokarbon
HFC	: Hidroflorokarbon
HEW	: Hidroksil eşdeğer ağırlığı
GWP	: Küresel ısınma potansiyeli
IE	: İzosiyanat eşdeğer ağırlığı
λ	: Isıl iletkenlik katsayısı
MDI	: Metilen difenil diizosiyanat
OH _{no}	: Hidroksil numarası
ODP	: Ozon tabakasına zarar verme potansiyeli
PU	: Poliüretan
RIM	: Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
ŞM	: Şarj miktarı
S	: Kür süresi
ÇB	: Çalışma basıncı
KS	: Kalıp sıcaklığı
AH	: Akış hızı
MS	: Malzeme sıcaklığı
r*	: Kritik yarıçap

T_o	: İlk sıcaklık
P_o	: İç basınç
P_s	: Son basınç ya da çevreleyen atmosfer basıncı
ΔP	: Basınç düşüşü
σ	: Polimerin yüzey gerilimi
P_{sat}	: Gazın doyma basıncı
f_o	: Kritik çekirdek oluşturmak için gaz moleküllerin birleşme hızı frekans faktörü
C_o	: Gaz molekülü konsantrasyonu
Θ	: Temas açısı
$f(\Theta)$: Heterojenlik faktörü
Q	: Akış oranı
ρ	: Yoğunluk,
η	: Viskozite
d	: Çap
ρ^*	: Köpük yoğunluğu
ρ_s	: Köpük malzemesinin yoğunluğu
σ_y^*	: Köpüğün akma mukavemeti
σ_s	: Köpük malzemesinin basma mukavemeti
σ_{pl}	: Plato gerilmesi
σ_p^*	: Köpüğün tepe gerilmesi
E^*	: Köpüğün elastik modülü
E_s	: Köpük malzemesinin elastik modülü
t_g	: Jelleşme süresi

t_f^*	: Doldurma süresi
t_e	: Hücre kenar kalınlığı
t_f	: Hücre yüz kalınlığı
l	: Hücre kenar uzunluğu
Z_e	: Kenar bağlantısı
Z_f	: Yüz bağlantısı
n	: Ortalama kenarlar/yüz
f	: Ortalama yüzler/hücre
ϕ	: Hücre köşelerindeki malzeme oranı
L_1	: En uzun hücre boyutu
L_2	: Orta hücre boyutu
L_3	: En kısa hücre boyutu
R_{12}, R_{13}	: Eş yönsüzlük oranları
R	: Kolon kalınlığı
λ	: Isıl iletim katsayısı,
α	: Isıl difüzyon katsayısı
q	: Isı akısı
∇T	: Sıcaklık gradyanı
λ_F	: Köpüğün toplam ısı iletimi
λ_m	: Köpük matrisinin ısı iletimi
λ_g	: Köpük hücrelerindeki gazın ısı iletimi
λ_r	: Radyasyonla ısı iletim

a ve b	: Hücre çapı
Π	: Porozite
f_s	: Kolon kesiri
t	: Hücre duvarı kalınlığı
K	: Kelvin
δ	: Boşluk oranı
ρ_{foam}	: Köpük yoğunluğu
ρ_{poly}	: Katı polimer yoğunluğu

1. GİRİŞ

Geçmişte olduğu gibi günümüzde de enerji ihtiyacı ve enerji kaynaklarına erişim çabaları hızla artmaktadır. Buna karşılık dünyadaki enerji kaynakları hızla tükenmektedir. Son yıllarda, enerji talebinin hızlanarak artması, enerji tüketimi sonucu ortaya çıkan çevresel faktörlerin baskısı ve enerji maliyetlerinin artışı nedeniyle enerji verimliliği konusu önemli hale gelmiştir. Enerji verimliliği kısaca; en az enerji tüketimi ile konfor şartlarından taviz vermeden daha çok enerji performansı elde etmek şeklinde tanımlanabilir [1].

Enerji verimliliğini sağlayan teknolojilerden biri yalıtımdır [1]. Günümüzde ısı yalıtımı cam/taş yünü, polistiren köpükler, poliüretan köpükler, fenol köpüğü ve vermikulit gibi malzemeler ile sağlanmaktadır. Bu malzemeler arasında düşük ısı iletkenlikleri nedeniyle poliüretan köpükler ön plana çıkmaktadır. Poliüretan; 1937 yılında Otto Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur. Poliüretan, hücresel yapıda üretilen bir polimerdir ve bu tür yapılara köpük denilmektedir. Açık hücreli (esnek yapı) veya kapalı hücreli (sert yapı) formda bulunabilir. Kapalı hücreli yani sert poliüretan köpük, uygulandığı kalıbın şeklini alabilmesi, ısı iletkenlik katsayısının çok düşük olması, iyi bir yapışma özelliğine sahip olması ve boyutsal kararlılıklarını koruması gibi nedenlerle buzdolaplarında yalıtım ve yapı malzemesi olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır [2].

Sert poliüretan köpük, poliöl ve izosiyanatın bir şişirici ajan varlığında reaksiyonu sonucu oluşur. Şişirici ajan olarak geleneksel kloroflorokarbon (CFCs) türlerinin yerine günümüzde CO₂ ve pentan gibi hidrokarbonlar kullanılmaktadırlar. Hidrokarbonlara göre çok daha düşük ısı iletkenlik katsayısına sahip CFC ve HCFC şişirici ajanlarının kullanımı, ozon tabakasına zarar vermeleri ve küresel ısınmayı artırmaları nedenleriyle Montreal Protokolü kararıyla yasaklanmıştır [3,4]. Bu nedenle, yasaklanan şişirici ajanları kullanmadan üstün yalıtım sağlayan sert poliüretan köpükler elde etmek sorun olmaktadır.

Buzdolaplarının kapı ve gövdesine sert poliüretan köpüğün enjeksiyonu, reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama (Reaction injection molding-RIM) makinesi ile

gerçekleştirilir. Poliöl ve izosiyanat bileşenleri karıştırma kafasında çarpıştırma yoluyla karıştırılır ve buzdolabı kapı ve gövdesine enjekte edilir [5,6].

Literatürde yapılan çalışmaların ışığında köpüğün özelliklerinin kendi yapısıyla bağlantılı olduğu görülmüştür. Bu da mikro yapı kontrolünü zorunlu kılmaktadır. Yapılan araştırmalar ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda mikro yapıyı kontrol eden parametreler ile süreç parametreleri arasında sıkı bir bağ olduğu görülmüştür. Buradan hareketle yalnızca yapı-özellik ilişkisi değil süreç parametreleri-yapı ilişkisinin de kurulması gerektiği düşünülmüştür. Tüm bunların ışığında bu tez çalışmasında sert poliüretan köpüğün süreç parametreleri-yapı ilişkisi ve yapı-özellik ilişkisi bir bütün olarak incelenmiştir.

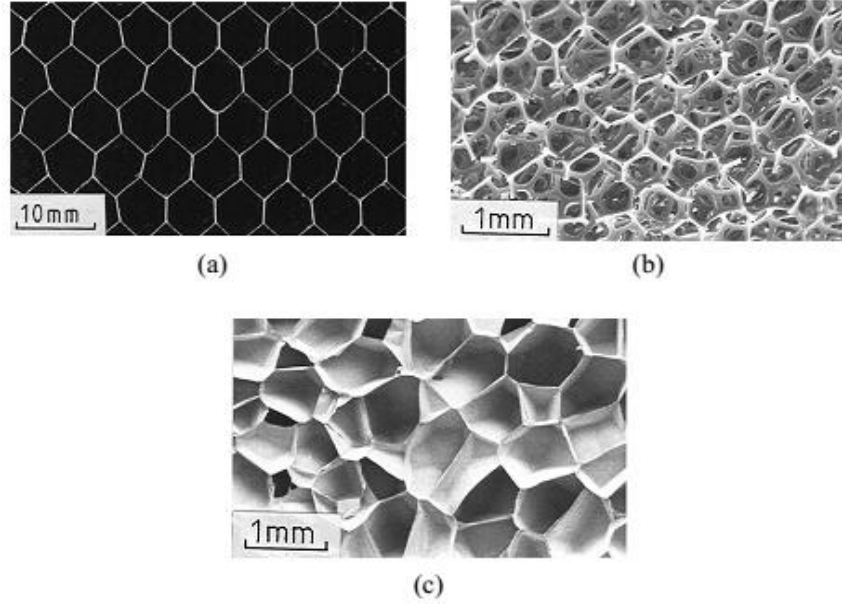
Bu tezde, ARÇELİK A.Ş.'deki mevcut üretim teknolojileri kullanılarak üretim parametrelerindeki değişiklikler ile sert poliüretan köpüğün basma mukavemetinden taviz vermeden ısı iletkenliğinin azaltılmasını sağlamak çalışmanın teknolojik amacını oluştururken sert poliüretan köpük üretimindeki süreç parametrelerinin nihai köpük yapısı üzerine etkilerini incelemek ve mikro yapı ile ısı iletkenlik ve basma mukavemeti özellikleri arasında ilişki kurmak çalışmanın bilimsel amaçlarını oluşturmaktadır.

Tezin ilk beş bölümünde çalışma ile ilgili ayrıntılı literatür bilgilerine yer verilmiştir. Sonraki bölümlerde deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçlar, değerlendirilmeleri ile yer almaktadır. Deneysel için, 6 Sigma metodolojisine göre bir deney tasarımı oluşturulmuştur. ARÇELİK A.Ş.'de yapılan çalışmalara ve incelenmiş literatür bilgilerine dayanılarak deney tasarımında kullanılacak süreç parametreleri belirlenmiştir. Deney sırası takip edilerek 35 adet sert poliüretan köpük, laboratuvar ölçekli RIM cihazından kalıba enjekte edilerek başarıyla üretilmiştir. Üretilen köpüklerin karakterizasyon çalışmaları yapılmış, alınan sonuçlar ışığında süreç parametrelerinin mikro yapıya ve sonuçta mikro yapının köpük özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2. HÜCRESEL KATILAR

Latince cella'dan türetilmiş olan cell yani hücre kelimesi, küçük bölme, kapalı bir alan anlamına gelmektedir. Hücresel katıdan kastedilen hücrelerin katı kenar ya da yüzleri ile birbirine bağlanması ve paketlenerek beraber boşluğu doldurmalarıdır.

Hücresel bir katı, katı kolonların birbirine bağlandığı bir ağ yapısında ya da hücre kenarlarını ve yüzlerini oluşturan plakaların birbirine bağlandığı yapıdadır. Şekil 2.1'de üç tipik yapı gösterilmiştir. En basiti iki boyutta dizilmiş altıgen bal peteği şeklindeki çokgen yapısıdır. Üç boyutta uzay boşluğunu dolduran çokyüzlü hücresel yapılara köpük (foam) denilmektedir. Köpük sadece kolonlardan oluşmuş ise (hücrelerin açık yüzleri varsa) açık hücreli köpük adını alır. Eğer hücre yüzleri de katı malzemeye kaplı ise kapalı hücreli köpük adını alır. Bazı köpükler hem kapalı hem de açık hücre içerebilir [7].



Şekil 2.1. Hücresel katı örnekleri: (a)alüminyum bal peteği, (b)açık hücreli poliüretan köpük ve (c)kapalı hücreli polietilen köpük [7]

2.1. Hücresel Katıların Yapısı

Hücresel katıların özellikleri, direkt olarak hücrelerin şekli ve yapısına bağlıdır. Hücrelerin boyutu, şekli, topolojisi (hücre duvarlarının bağlantısı) ve geometrisi köpüğün özelliklerine etki etmektedir.

Hücresel katılar için en önemli özelliklerden birisi, ρ^*/ρ_s , göreceli yoğunluktur. Bu, ρ^* : hücresel malzemenin yoğunluğunun (köpük yoğunluğu) ρ_s : katı malzeme yoğunluğuna (hücre duvarlarının yapıldığı) bölünmesidir. Ultra düşük yoğunluklu köpükler 0,001 gibi düşük göreceli yoğunlukta yapılabilirler. Yalıtım için kullanılan köpüklerin göreceli yoğunlukları 0,05 ile 0,2 arasındadır. Gerçek hücresel katıların göreceli yoğunlukları 0,3'ten küçüktür. Genel olarak hücresel malzemeler için ise bu değer 0,3'ten küçüktür denilebilir. Köpüğün göreceli yoğunluğu arttıkça hücre duvarlarının kalınlığı, mukavemeti ve sertliği artar [7].

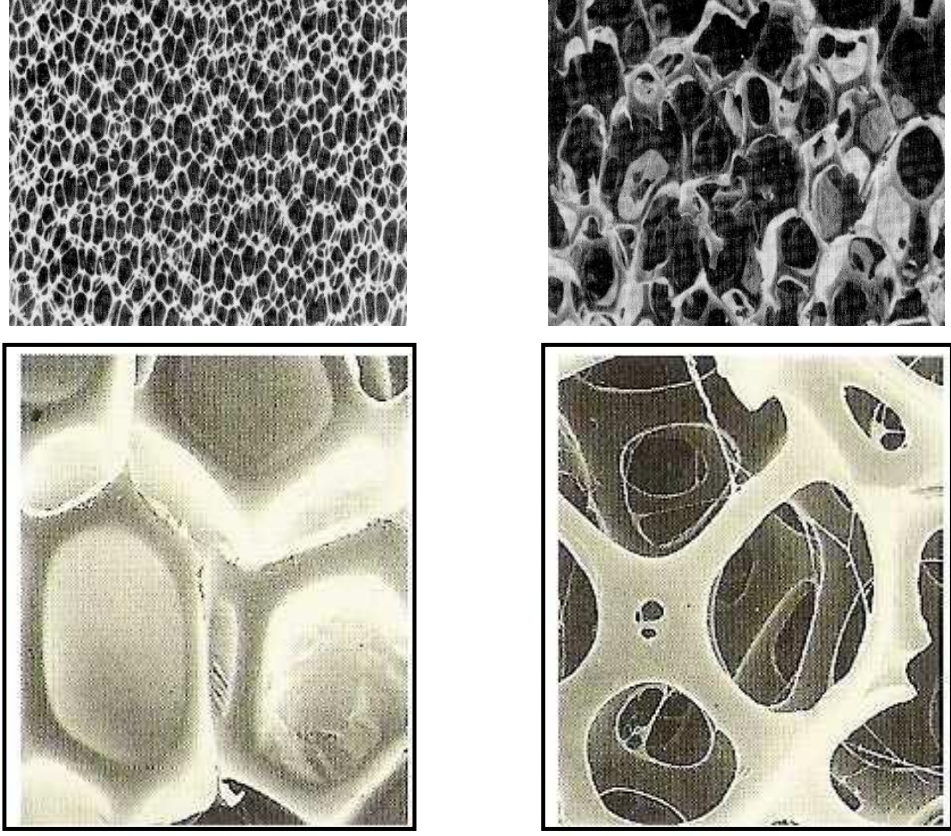
2.1.1. Köpüğün hücre yapısı

Polimerik köpük malzemeler, bir katı polimer içinde dağılmış gaz fazından oluşmaktadır. Bu fazların her ikisi de kendi özelliklerini gösterir. Polimer, matrisi oluştururken gaz fazı ise hücrelerin içinde bulunur [8].

Gerçek köpükler incelendiğinde temelde açık hücreli ve kapalı hücreli köpük yapısından bahsedilir. Kapalı hücreli bir köpüğün herhangi bir özelliği, hücre duvarlarını ve köşelerini oluşturan katı köpükten ve bu yapının kendisinden etkilenir. Bundan dolayı hücrelerin kapalı ya da açık oluşu, hücrelerin şekli ve büyüklüğü, hücre duvarlarının kalınlığı ve uzunluğu köpüğün yapısını anlamak için mutlaka anlaşılmalıdır [7].

Açık ve kapalı hücreli köpükler

Hücre yapısı, köpüğün üretim yöntemine göre değişir. Esnek (açık hücreli) ya da sert (kapalı hücreli) köpükler imal edilebilir. Genel olarak, herhangi bir köpükteki hücre yapısının tamamen bir türü vardır denilemez. Açık veya kapalı hücreli olarak adlandırılması, o köpükteki hücre sayısının baskın biçimde açık veya kapalı olmasına dayanır (Şekil 2.2) [8].



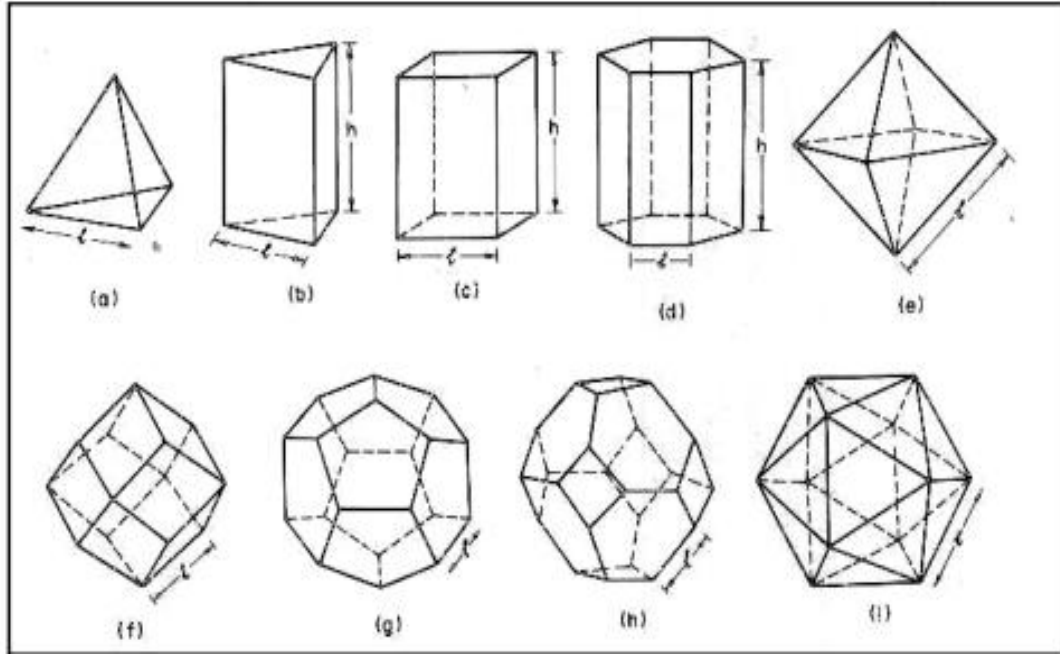
Şekil 2.2. Solda sert (kapalı hücreli), sağda esnek (açık hücreli) poliüretan köpük [8]

Yapı olarak açık hücreli köpüklerde tüm hücreler birbirleri ile temas halindedir ve hücre duvarları bulunmaz. Açık hücreli köpükler, nispeten düşük bir yoğunluğa ve sünger benzeri görünüme sahiptirler [8,9].

Yapı olarak kapalı hücreli köpüklerde, her bir hücre komşu hücrelerden bağımsızdır [9]. Kapalı hücreli köpük, sert bir malzemedir. Yapısı gereği yüksek basma mukavemetine sahiptir. Açık hücreli köpüğe kıyasla daha az nem çeker ve daha yüksek boyutsal kararlılığa sahiptir [8].

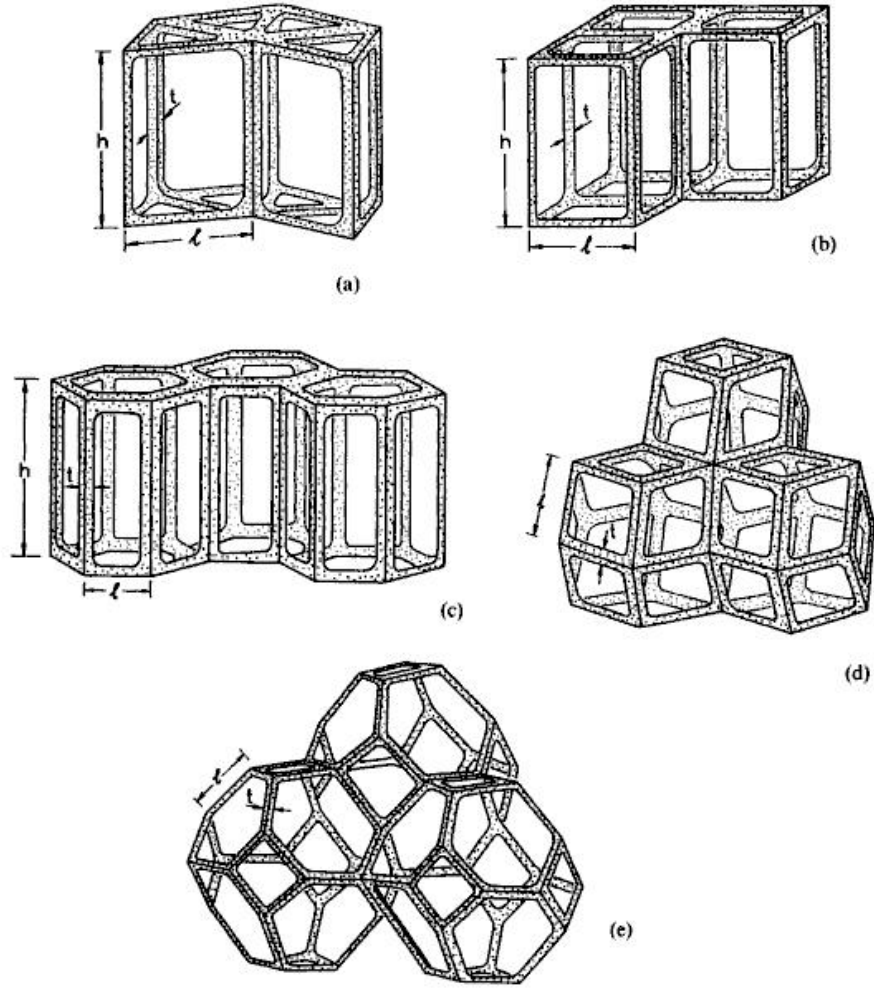
2.1.2. Köpüğün hücre şekli

Köpüklerin hücre şekli burada üç boyutlu olarak incelenmiştir. Üç boyutta çok çeşitli hücre şekillerinden bahsedilebilir [7]. Şekil 2.3'te uzayı doldurmak için beraber paketlenebilecek birçok şekil gösterilmektedir.



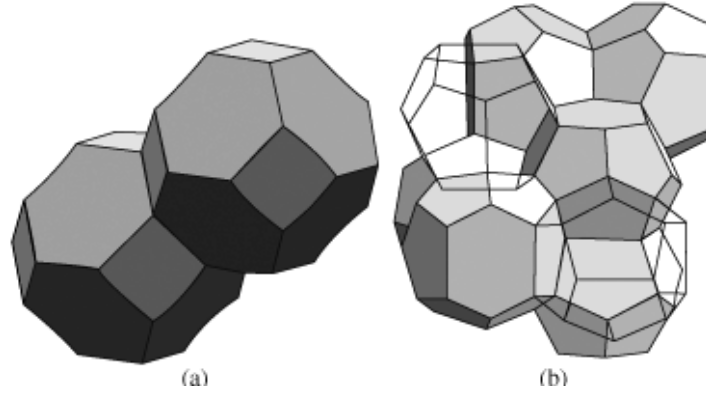
Şekil 2.3. Üç boyutlu çok yüzlü hücreler: (a)dörtüzlü, (b)üçgen prizma, (c)dikdörtgenler prizması, (d)altıgen prizma, (e)sekizyüzlü, (f)eşkenar dörtgensel onikiyüzlü, (g)beşgen onikiyüzlü, (h)altı kare yüzlü ve sekiz altı yüzlü-ondörtüzlü (tetrakaidekahedral), (i)yirmiyüzlü [7]

Şekillerini bozmadan gerçekte uzayı doldurabilecekler; üçgen prizma, eşkenar dörtgen ve altıgen prizmalar, eşkenar dörtgensel onikiyüzlü, altı kare yüzlü ve sekiz altı yüzlü-ondörtüzlü (tetrakaidekahedral) geometrisinde olanlardır. Hücre dizilimlerinin son halleri Şekil 2.4'te verilmiştir. Köpükteki hücrelerin ideal ve eş oldukları varsayılırsa, dörtüzlü, yirmiyüzlü ve beşgen onikiyüzlüler (dodekahedron) uzayda düzenli bir dizilim gösteremeyecektir. Birçok köpük mükemmel hücre dizilimine sahip değildir ve farklı sayılarda, farklı yüz ve köşe sayısına sahip hücreleri beraber bulundurabilir. Ancak en gelişigüzel hücreli yapıdaki köpük bile topolojik kurallara uyar [7].



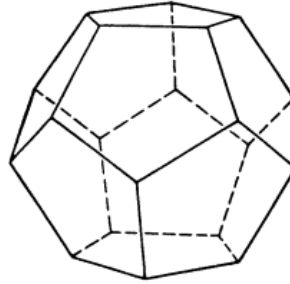
Şekil 2.4. Uzayı dolduran çok yüzlüler: (a)üçgen prizmalar, (b)dikdörtgenler prizmaları, (c)altıgen prizmalar, (d)eşkenar dörtgenli onikiyüzlü, (e)altı kare yüzlü ve sekiz altı yüzlü-ondörtüyüzlü (tetrakaidekahedraller) [7]

Uzayda şeklini bozmadan tam olarak paketlenilecek bir köpük hücresi Şekil 2.5'te gösterilen Kelvin veya Weaire Phelan geometrisindeki kabarcık yapısında düşünülebilir. Bu iki model, yaygın olarak köpük birim hücrelerinin yapısını açıklamak için kullanılmaktadır. Kelvin geometrisi, hafif kavisli yüzeyi ile 14 tarafa sahip tetrakaidekahedral hücrelerden oluşur. Weaire Phelan geometri hücreler ise 14 taraflı ve 12 taraflı olarak iki tipte hücrelerden oluşur. Weaire Phelan birim hücresi altı adet 14 taraflı ve iki adet 12 taraflı hücre birleşiminden oluşur [7].



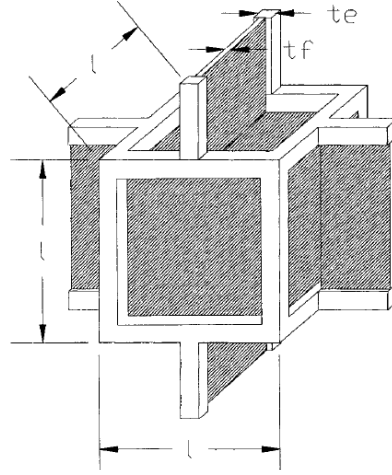
Şekil 2.5. (a)Kelvin'in tetrakaidekahedral hücresi, (b)Weaire Phelan birim hücresi, 6 tane 14 yüzlü ve 2 tane 12 yüzlü hücre [7]

Kapalı hücreli gerçek polimerik köpükler incelendiğinde Şekil 2.6'da gösterilen beşgen onikiyüzlü (dodekahedron) geometride hücre yapısı da gözlemlenmektedir. Gerçek köpükte bu yapı görülmesine rağmen uzayda paketlenmeyi bozmadan dizilmesi mümkün olmadığından yoğunluğun teorik hesaplanmasında tercih edilmezler [7].



Şekil 2.6. Beşgen onikiyüzlü (dodekahedron) geometride hücre yapısı gösterimi [7]

Hücre yapısının gerçekteki geometrisini bilmek önemli olmasına rağmen, mekanik özellikleri morfolojiyle bağdaştırırken karmaşık şekilleri kullanmak zorlayıcı olabilir. Gibson ve Ashby, köpükteki deformasyon mekanizmalarını incelerken kolaylık için kübik hücre modelini tercih etmişlerdir. Kapalı hücreli köpük için bu model, “ l ” uzunluğundaki hücre duvarlarını, “ t_e ” kalınlığındaki hücre kenarlarını ve “ t_f ” kalınlığındaki hücre yüzlerini kapsar (Şekil 2.7). Gerçek hücre yapısı ile tam bir uyuşma göstermemektedir ancak yapılan çalışmalar birçok köpük malzemesinde kullanılabilir bir model olduğunu göstermektedir [7].



Şekil 2.7. Kapalı hücreli köpükler için Gibson ve Ashby'nin kübik modeli [7]

Köpük hücrelerinin morfolojisi hakkında bilgi sahibi olmak için Gibson ve Ashby kullanışlı bir tablo hazırlamışlardır (Tablo 2.1). Sert polimer köpükler, hücrelerden, hücreleri oluşturan yaklaşık sabit kalınlıkta duvarlardan ve üç hücrenin kesiştiği kolonlardan oluşur [7].

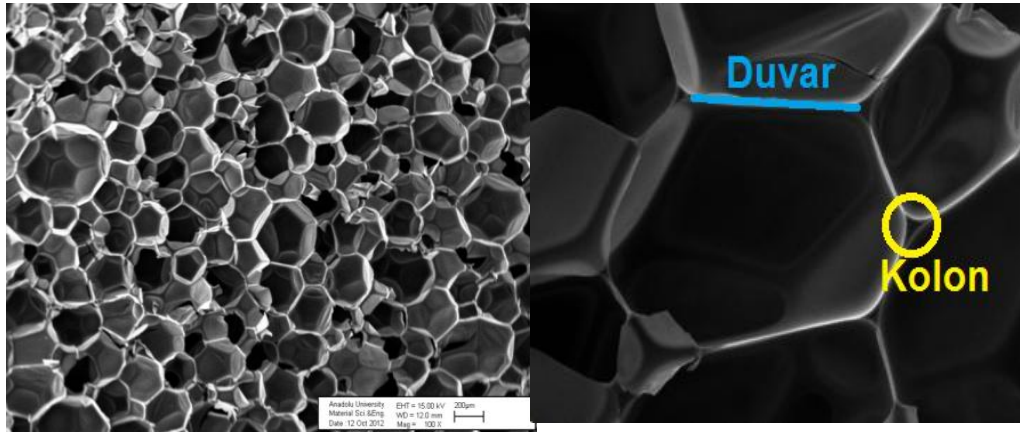
Tablo 2.1. Sert poliüretan köpük için karakterizasyon tablosu

Malzeme	Sert poliüretan köpük
Köpük yoğunluğu	ρ^*
Katı malzemenin yoğunluğu	ρ_s
Hücre çeşidi	Kapalı
Kenar bağlantısı sayısı	Z_e
Yüz bağlantısı sayısı	Z_f
Ortalama kenarlar/yüz oranı	n
Ortalama yüzler/hücre oranı	f
Hücre şekli	
Yapı simetrisi	
Hücre kenar kalınlığı	t_e
Hücre yüz kalınlığı	t_f
Hücre kenar uzunluğu	l
Hücre köşelerindeki malzeme oranı	ϕ
En uzun hücre boyutu	L1
En kısa hücre boyutu	L3
Orta hücre boyutu	L2
Eş yönsüzlük oranları	R12=L1/L2 ve R13=L1/L3
Hücre boyutunun standart sapması	
Diğer özellikler	Yoğunlukta, hücre boyutunda çeşitlilik vb.

Kenar bağlantısı (Z_e) ve yüz bağlantısı (Z_f), sırasıyla bir tepede karşılaşan kenarların ortalama sayısı ve bir kenarda karşılaşan yüzlerin ortalama sayısıdır. Bu iki değer, n ve f 'ye ek olarak, hücre şeklini belirlemek ve bazı fiziksel özelliklerini hesaplamak için kullanılır. Yüz başına kenarların ortalama sayısı n ile ifade edilir ve hücre başına yüzlerin ortalama sayısı f olarak gösterilmektedir. Bir tetrakaidekahedral hücre için, $Z_e=4$, $Z_f = 3$, $n = 5,14$, $f = 14$ ve bir eşkenar dörtgen onikiyüzlüsü için $Z_e = 5,33$ için $Z_f = 3$, $n = 4$, $f = 12$ 'dir. Köpüklerin çoğu, bu iki hücre tipinin bir birleşimi olduğu, $Z_f = 3$, $n = 5$, $f = 14$ olarak hesaplanmıştır [7].

Köpük simetrisi köpüğün yapısını iyi anlamak için önemlidir. Genellikle köpükler, ekstenel simetrik olarak bulunurlar. Bunun nedeni büyüme doğrultusunda uzamalarıdır. Bununla birlikte, köpükler tüm yönlerde aynı uzamışsa eş yönlü, farklı boylarda uzamışsa eş yönsüz olarak sınıflandırılır [7].

Hücre kenar kalınlığı (t_e), hücre yüz kalınlığı (t_f) ve hücre kenar uzunluğu (l) hücrelerin boyutlarını tanımlamaktadır. Taramalı elektron mikroskobu ile görüntüsü alınmış köpük hücre yapısı Şekil 2.8'de verilmiştir.

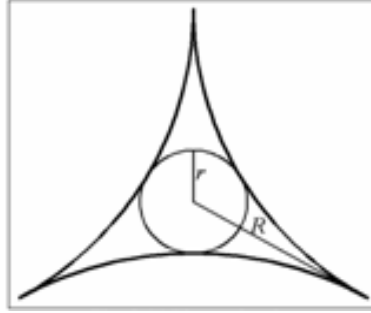


Şekil 2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile SE1 modunda çekilmiş köpüğün kolon yapısı ve hücre duvarlarının görüntüsü

Görüntüsü alınan hücrelerin üzerinden ölçümler yapılabilir. Hücre kenar kalınlığı, kolon kalınlığıdır. Kolon alanını çevreleyen bir daire çizerek ve daha sonra çapını ölçerek bulunabilir (Şekil 2.9). Hücre yüz kalınlığı, hücre yüzlerinin kalınlığıdır ve iki hücrenin bulunduğu merkezde ölçülebilir. Hücre kenar uzunluğu, hücre kenarından hücre kenarına bir hücre yüzü mesafesidir. Bu üç ölçümün

tamamı, hücre morfolojisine dayalı teorik hesaplamaları yapmak için gerekmektedir [7].

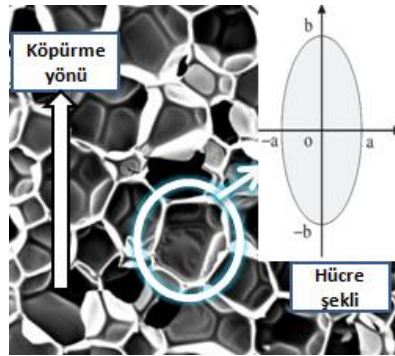
Hücrelerin eş yönsüz oluşları, ana hücre boyutlarının oranları kullanılarak hesaplanabilir. En büyük ana hücre boyutu ortalaması (L1) ve en küçük ana hücre boyutu ortalaması (L3)'tür. Bunlar oranlanarak ($R13=L1/L3$) hücrelerin eş yönlü ya da eş yönsüz oluşları belirlenebilir. Hücreler eş yönsüzlüğe doğru kaydıkça oranın değeri 1'den farklı olur. Daha basit bir ifadeyle köpürme yönüne "b", şişme yönüne de "a" denilirse b/a oranı hücrelerin eş yönlülüğü hakkında bilgi verecektir (Şekil 2.10).



Şekil 2.9. Kolon kalınlığı ölçümünün şematik gösterimi [12]

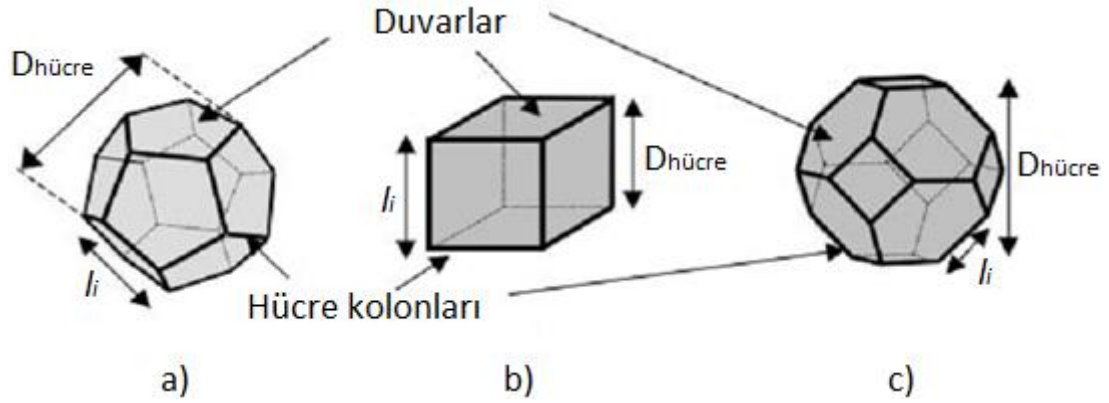
Mikroskopla görüntülendikten sonra hücrelerin kesişim noktasındaki üçgenin iç yarı çapı, r, ölçümlerine göre kolon kalınlığı, R, hesaplanır (Eşitlik (2.1)) [12].

$$R = \frac{r}{\sqrt{3}\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)} \quad (2.1)$$



Şekil 2.10. Hücre boyutlarının (b ve a) ölçülmesi

Şekil 2.11’de en çok kullanılan üç adet çok yüzlü hücre modeli gösterilmiştir. Bu üç çok yüzlü hücre yapısının geometrik özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir. Çok yüzlü hücre çeşidi, birim hacimdeki kolonların sayısını etkilemektedir.



Şekil 2.11. Çok yüzlü hücresel yapının üç farklı şekli: (a)dodekahedron, (b)küp ve (c)tetrakaidekahedron [12]

Tablo 2.2. Çok yüzlü hücrelerin geometrik özellikleri

Çok yüzlü	Çap	Hacim	Kolon sayısı / birim hacim (N_v)
Küp	l_i	l_i^3	$4/l_i^3$
Dodekahedron	$2,57l_i$	$7,663l_i^3$	$1,305/l_i^3$
Tetrakaidekahedron	$2,995l_i$	$11,314l_i^3$	$1,061/l_i^3$

2.2. Sert (kapalı hücreli) ve esnek (açık hücreli) köpüklerin uygulama alanları

Genel olarak sert köpükler, oldukça yüksek mekanik dayanım istenen yapısal uygulamalarda kullanılır ve bu yüzden bu tür malzemelerde yüksek hacimsel yoğunluk istenir. Esnek köpükler, düşük hacimsel yoğunluğa sahiptirler ve ses yalıtımında, mobilyacılıkta, paketlemede, araç koltuklarında ve destekleme malzemesi olarak değişik alanlarda kullanılırlar [9].

Kullanımda özellikle üç köpük tipi önemlidir: genel olarak bunlar; mikroselüler elastomerler, düşük yoğunluklu sert köpükler ve yüksek yoğunluklu esnek köpüklerdir [10].

Sert poliüretan köpük, yüksek yuzdede kapalı hücrelerden oluşur ve eşsiz özelliklere sahiptir. Bu özellikler şu şekilde sayılabilir:

- (1) Isıtmaya gereksinim duymadan elde edilebilir.
- (2) Çelik, ahşap gibi birçok türde malzemeye rahatça tutunup yapışabilir.
- (3) Köpüğün yoğunluğu geniş bir aralıkta değişebilir.
- (4) Petrol, yağ ve diğer apolar çözücülere dayanıklıdır.
- (5) Düşük yoğunluklu köpükler yüksek ısı yalıtımı özellikleri gösterir.

Bu karakteristik özellikleri, polistiren ve poliolefin gibi termoplastik köpüklerden ve aynı zamanda fenolik köpük gibi termoset köpüklerden oldukça farklıdır. Sert poliüretan, enerji verimliliği yüksek olan ve çok yönlü yalıtım sağlayan dünyadaki en popüler malzemelerden biridir. Dünyadaki ticari yapıların ve konutların bir yandan daha güvenli, daha kullanışlı ve daha rahat olmasını sağlarken diğer yandan yakıt ve inşaat maliyetlerini önemli ölçüde azaltır. Sert köpükler, inşaat sektöründe ısı yalıtım levhaları olarak ya da buzdolabı ve dondurucularda ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılabilir. Otomotivde de geniş bir uygulama yelpazesi vardır. Sert poliüretan köpük, araba kapıları arasında, ya da tampon ve çamurluklar gibi araba dış kısımlarında kullanılır. Gemi inşasından, ambalajlamaya, mobilyadan, spor takımlarına kadar çok çeşitli alanlarda sert poliüretan köpükler kullanılır [8].



Şekil 2.12. Sert poliüretan köpük [8]

Düşük yoğunluklu sert poliüretan köpükler, yüksek yüzdede kapalı hücre yapısına ve $28-50 \text{ kg/m}^3$ arasında bir yoğunluğa sahip çapraz-bağlanmış polimerlerdir. Bu malzemeler, mükemmel ısı yalıtımı özellikleri ile birlikte iyi bir yapısal mukavemet sunmaktadırlar [10].

Form ve fonksiyon çok yönlülüğü sebebiyle esnek poliüretan köpük uygulamaları her alanda görülebilir. Esnek PU köpükler, hafif, dayanıklı, destekleyici ve rahat oluşlarına ek olarak değişiklik şekil ve sertliklerde rahatlıkla elde edilebilirler.

Esnek PU köpüklerin viskoelastik çeşitliliği, ses yalıtımı için mükemmel bir malzeme olmalarını sağlar [8].



Şekil 2.13. Esnek poliüretan köpük [8]

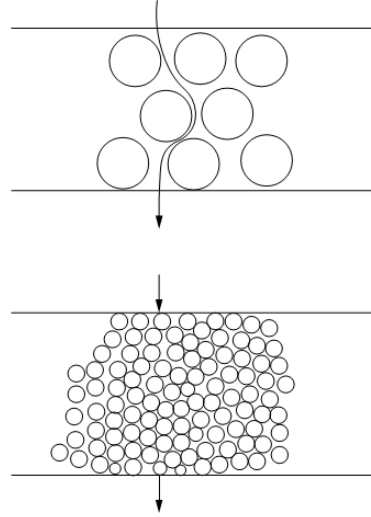
Düşük yoğunluklu esnek köpükler, $10-80 \text{ kg/m}^3$ aralığında yoğunluklara sahip, açık hücreli makro yapıda ve düşük oranda çapraz bağlı polimerlerdir. Komşu hücreler arasında bir engel olmadığı için havanın akmasına izin veren sürekli bir yol vardır. Bu köpükler, kullanıcı için yüksek rahatlık seviyesi temin etmek üzere, öncelikle esnek ve elastik dolgu maddesi olarak kullanılır. Kesilmek üzere levhalar halinde üretilebildikleri gibi tek olarak kalıplarda da üretilebilir. Kimyasal değişimle elde edilen yarı sert türleri, esas olarak otomobil koruyucu pedler gibi enerji yönetim sistemlerinde kullanılmaktadır.

Yüksek yoğunluklu esnek köpükler, 100 kg/m^3 ün üzerinde yoğunluktadır. Yekpare yüzey mikro elastomerler, döşeme, araç döşemesi ve ayakkabı pençesi için kalıp parçaları olarak kullanılmaktadırlar. Mikroporlu elastomerler, hücreleri ile gazın hareketine izin veren katı görünümlü ince filmler olarak kullanılır [10].

3. SERT POLİÜRETAN KÖPÜKTE YAPI-ÖZELLİK İLİŞKİSİ

Polimerik köpüklerin gösterdiği fiziksel, mekanik ve ısı özellikleri üzerine polimerik matrisin, hücre yapısının ve gaz bileşiminin etkisi vardır. Gazın yoğunluğu çok az olduğundan gaz / polimer kompozit özellikleri, bileşenlerine hacimsel olarak bağlıdır. Özellikle kabarcık fazının baskın olduğu durumlarda, yoğunluk özelliği bu duruma örnektir. Ancak, özgül ısı, denge sabiti ve ısı iletkenlik gibi termodinamik özellikler, gravimetrik olarak bireysel unsurlara (örneğin; her bir elemanın kütleline) bağlıdır [5]. Polimerik köpüklerin özellikleri;

- Hücre kolon ve duvar kalınlığı
- Hücre boyutu
- Hücre şekli
- Hücre yönelmesi
- Açık ya da kapalı hücreli oluşu
- Hücre boyut dağılımı gibi yapısal faktörlere göre değişir [5].



Şekil 3.1. Farklı hücre boyutu dağılımları olan polimerik köpüklerde ısı ve kütle transferi [5]

Köpükteki kabarcık fazı sınırlı olduğunda, köpüğün özelliklerini esas olarak polimer belirler. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, gazın konveksiyon ile ısı transferi ihmal edilebilir olduğundan, ısı transferinin yönünü kabarcıkların varlığı saptırır. Ancak köpükteki kabarcık fazı baskın olduğunda (yüksek seviyede

genişletilmiş köpük durumunda olduğu gibi), hücrelerin içinde gaz tutma kapasitesi o kadar yüksektir ki, kpğun niha özelliklerine polimerin daha az katkısı olur. Bu nedenle, birçok durumda kpğun özellikleri üzerine gaz fazın katkısının daha çok olduğu söylenebilir.

Polimerik kpğun niha özelliklerinin belirlenmesinde hücrelerin dağılımı ve miktarı gibi kritik parametrelerin yanında hücrelerin yapısı (kapalı ya da açık hücreli oluşu) da önemli bir rol oynar [5].

3.1. Sert Poliüretan Köpükte Isıl zellikler

Köpükler, iyi ısıl yalıtım özelliğiyle dikkat çeken ve günümüz teknolojisinde birçok uygulamada kullanılan malzemelerdir. Bu anlamda malzemedeki ısıl iletiminin nasıl gerçekleştiğini anlamak yalıtımı iyileştirmek için yapılacak çalışmalarda büyük önem taşımaktadır.

Enerji kavramı termodinamikte bir sistemin konumunu belirlemek için kullanılır. Bilindiği üzere enerji yoktan var edilemez veya varken yok edilemez ancak bir formdan diğer bir forma geçebilir. Termodinamik bilimi ısıl ve enerjinin formları ile ilgilenirken, ısıl transferi bilimi ise, sistemler arası veya sistem/evre ısıl geçişleri ile ilgilenir. Isıl akışı ile olan enerji transferi doğrudan llmez fakat llebilir bir büyüklük olan sıcaklık ile ilişkilendirildiğinde anlam kazanır. Sistem içinde bir sıcaklık farkı oluştuğunda bir ısıl akışı söz konusu olduğundan, sistemin sıcaklık dağılımının bilinmesi önem kazanır. Sıcaklık dağılımı bilindiğinde, birim zamanda birim alana düşen ısıl akışı hesaplanabilir.

Isıl transferi üç farklı mekanizma ile sağlanır. Bunlar;

- İletim (kondüksiyon),
- Taşınım (konveksiyon),
- Işıma (radyasyon)

dur [13].

Isıl iletimi; bir katı malzeme veya durgun akışkan içerisindeki sıcak bir bölgeden daha soğuk bir bölgeye doğru ısının geçmesidir. Bir katı cisim içinde sıcaklık farkları varsa ısıl, yüksek sıcaklık bölgesinden düşük sıcaklık bölgesine iletim yolu ile geçer [13]. Katılarda ısıl iletimi iki malzeme özelliğiyle ifade edilir:

ısı iletim (λ) ve ısı iletkenliği (α). Isı iletkenliği, Fourier kanunu ile tanımlanır ve birim zamanda bir tabaka boyunca olan ısı akısı, q , miktarının, sıcaklık gradyanına, ∇T , olan oranı şeklinde ifade edilir [7].

$$q = -\lambda \nabla T \quad (3.1)$$

$$\lambda = \text{J/msK veya W/mK}$$

Kapalı hücreli sert poliüretan köpükte baskın olan üç adet mekanizma vardır [14]:

1. Katı polimerin kolon ve hücre duvarları boyunca iletim (kondüksiyon)
2. Hücre içindeki gazla iletim (kondüksiyon)
3. Işıma (radyasyon)

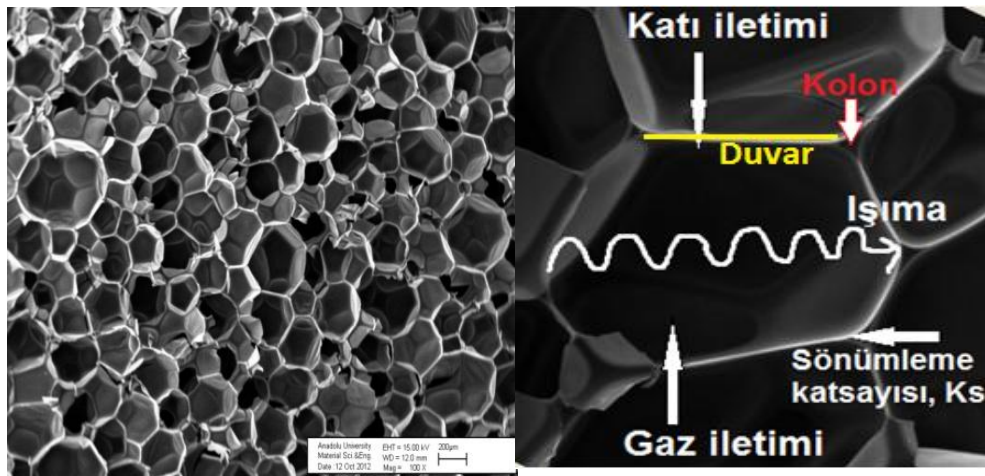
$$\lambda_F = \lambda_m + \lambda_g + \lambda_r \quad (3.2)$$

λ_F = Köpüğün toplam ısı iletimi

λ_m = Köpük matrisinin ısı iletimi

λ_g = Köpük hücrelerindeki gazın ısı iletimi

λ_r = Radyasyonla ısı iletimi [15]



Şekil 3.2. Köpük hücresi üzerinden ısı iletim mekanizmalarının gösterimi

3.1.1. Köpük matrisinin ısı iletimi

λ_m , katı polimer matrisinin ısı iletimi [15],

- Porsuz katı polimerin ısı iletimine, λ_s ve
- Kolon kesrine, f_s bağlıdır.

Matrisin ısı iletimi şu şekilde ifade edilir:

$$\lambda_m = \lambda_s \frac{(1-\Pi)}{3} \left[f_s \left(\frac{a}{b} \right)^{1/2} + 2(1 - f_s) \left(\frac{a}{b} \right)^{1/4} \right] \quad (3.3)$$

a ve b = Hücre çapı

Π = Porozite

$\lambda_s = 205 \times 10^{-3}$ W/(mK)

Kolon kesri, f_s , Glicksman'ın formülü kullanılarak bulunur [15]:

$$f_s = 1 - \left[\frac{t \cdot 3,46 \cdot \rho_s}{d \cdot \rho_f} \right] \quad (3.4)$$

t = Hücre duvarı kalınlığı,

d = Hücre çapı,

$\rho_s = 1200$ kg.m⁻³

ρ_f = Köpük yoğunluğu,

f_s = Yaklaşık olarak 0,8 alınabilir [32].

Boşluk oranı, δ , şu şekilde ifade edilir [32]:

$$\delta = \frac{p_s - p_a - p_f}{p_s - p_g} \approx 1 - \frac{p_f}{p_g} \quad (3.5)$$

3.1.2. Gazın ısı iletimi

Fiziksel şişirici gazlardan pentan türevleri, köpük yapımında sıklıkla kullanılmaktadırlar. İlaveten, kimyasal şişirici gaz, CO₂ de köpüğün oluşumunda izosiyanat ve suyun reaksiyonu sonucu oluşur [15]. Isı yalıtımı üzerinde en fazla katkının şişirici gaz tarafından verildiği düşünülürse mümkün olduğunca düşük ısıl iletim katsayısına sahip gazın tercihi gerekmektedir. Ancak günümüzde, en düşük ısıl iletim katsayısına sahip olmalarına rağmen CFCs ve HCFCs köpük ajanları ozon tabakasına zararı ve küresel ısınmayı tetiklemesi yüzünden yasaklanmışlardır. Onların yerine hidroflorokarbonlar (HFCs) ve pentan, bütan vb. hidrokarbonlar (HCs), kullanılmaya başlanmıştır. Bugüne kadar kullanılmış şişirici gazların fiziksel özelliklerine Tablo 3.1’de yer verilmiştir.

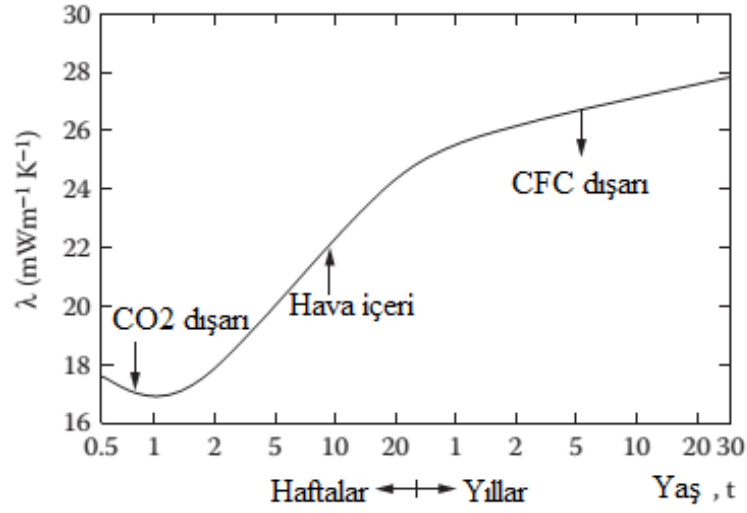
Tablo 3.1. Şişirici gazların fiziksel özellikleri [16]

Şişirici Gaz	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{gaz} @25°C mW/mK	Kaynama Noktası (°C)
CFC-11	C-Cl ₃ F	137.5	7.8	24
HCFC-141b	CH ₃ C-Cl ₂ F	116.9	9.8	32
HCFC-22	CHClF ₂	86.5	11.2	-41
HCFC-142b	CH ₃ C-ClF ₂	100.5	9.8	-10
HCFC-124	CHClFCF ₃	136.5	12.3	-11
HFC-125	CHF ₂ CF ₃	120	14.0	-48
HFC-134	CHF ₂ CHF ₂	102	14.1	-23
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	102	14.3	-26
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	66	13.8	-25
HFC-245 fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	134	12.2	15
HFC-365 mfc	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	148	10.6	40
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	72	14.6	36
İzo-Pentan	C ₅ H ₁₂	72	13.8	28
Siklo-Pentan	C ₅ H ₁₀	70	12.6	50
İzo-Bütan	C ₄ H ₁₀	58	15.9	-12
n-Bütan	C ₄ H ₁₀	58	15.3	-1
Karbon dioksit	CO ₂	44	16.3	-78
Hava	N ₂ /O ₂	28.8	26.5	-193

Bir köpükteki ısı iletimini anlayabilmek için köpük morfolojisini fiziksel özelliklerle, polimer ısı iletkenliğiyle ve gazın iletkenliğiyle ilişkilendirmek gerekir. Duvarlar genelde kolonlardan daha incedir ve hücre çapı kolon kalınlığından daha büyüktür. Karmaşık köpük geometrisi, katı ve gaz iletiminin birbiriyle etkileşimi ışığında düşünülmelidir. Literatürde yer alan daha önceki

çalışmalar, iletim konusunda yaklaşık ya da tam bir çözüm elde etmek adına köpük geometrisi için oldukça basit modeller oluşturmuşlardır [17].

Hücrelerin içinde kalan şişirici gaz miktarı, poliüretan köpükte yalıtım özelliğine etki eder. Şişirici gaz bir zaman sonra hava ile yer değiştirir ve hava çoğu şişirici gazdan daha yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir. 5 cm kalınlığında poliüretan köpük için bu süreç birkaç yıl içinde gerçekleşebilir. Daha uzun sürelerde şişirici gaz, köpükten dışarıya difüze olacak, hücreler içindeki hava derişimi artacak ve buna bağlı olarak ısıl iletkenlik artacaktır [14]. Bu şekilde köpüğün yalıtım özelliğinin zamanla azalması duruma yaşlanma (aging) denir (Şekil 3.3) [5].



Şekil 3.3. Poliüretan köpükteki gazların zamanla değişimi [11]

3.1.3. Radyasyonla ısı iletimi

Radyasyon (ışınım) ile ısı iletimi, λ_r , Rosseland difüzyon eşitliği ile bulunur [15]:

$$\lambda_r = \frac{16}{3K^*} \sigma T^3 \quad (3.6)$$

σ = Stefan-Boltzmann sabiti ($5,667 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$)

K^* = Köpük sönümlenme katsayısı (m^{-1})

T = Sıcaklık (K)

Köpük geçirgenliği ölçümleri, bir köpüğün radyasyon yayma ve emme arasındaki ortalama mesafeyi 1 mm ya da daha az olarak göstermektedir. Ortalama mesafe bir köpük levha kalınlığına göre çok daha az olduğu için, radyasyon ısı transferi, bir difüzyon işlemi olarak kabul edilebilir. Diğer bir deyişle ısı transferi, mutlak sıcaklık gradyanının dördüncü kuvveti ile doğru orantılı ve köpüğün emme özelliğiyle yani sönümlenme katsayısıyla, ters orantılıdır. En son sonuçlar, geleneksel sert köpükler için sönümlenme katsayısının basit bir modelleme ile tahmin edilebilir olduğunu göstermiştir [14].

Glicksman ve Torpey [18] sönümlenme katsayısını tahmin etmek için bir eşitlik önermişlerdir. Beşgen dodekahedral hücreleri olan izotropik bir köpük için hücre çapı, köpük yoğunluğu ve katı polimer yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak Glicksman sönümlenme katsayısı (K_G):

$$K_G = 4,10 \frac{\sqrt{f_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)}}{\phi} \quad (3.7)$$

Hücre geometrisi ve f_s 'ye bağlı olarak 4,10 değeri sabittir. Glicksman ve ark. hücre duvarlarının katkısını da içeren bir eşitlik oluşturduklar ($K_H K_w, K_w$: katı polimerin sönümlenme katsayısı). Kolonlar ile bu katkı birleştirilirse toplam ışıma özelliği şu şekilde yazılır:

$$K_G = K_{\text{kolonlar}} + K_H K_w \quad (3.8)$$

$$K_G = 4,10 \frac{\sqrt{f_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)}}{\phi} + (1 - f_s) \frac{\rho_f}{\rho_s} K_w$$

ϕ = Hücre çapı

ρ_f = Köpük yoğunluğu

ρ_s = Katı polimer yoğunluğu

Glicksman [19] tarafından $K_w = 60000 \text{ m}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Sabit köpük yoğunluğunda hücre çapı azaldığında, kolonların (ki radyasyonu önler) sayısı artar. Benzer şekilde, köpük yoğunluğu arttığında,

kolonun kalınlığı ve yüzey alanı artar. Bu nedenle de radyasyon ile ısı transferi azalır [14].

3.2. Sert Poliüretan Köpükte Mekanik Özellikler

Bir buzdolabının daha az enerji tüketmesi için ısıl özelliklerini iyileştirirken bir yandan da mekanik özelliklerini korumak gerekmektedir. Enerji tasarrufu sağlamasının yanında sağlam ve uzun ömürlü olması bir buzdolabından istenilen bir özelliktir. Bunun için bu tezde sert poliüretan köpüğün mekanik özelliklerinin de üzerinde durulmuştur.

Hücreli katılarda modelleme iki şekilde olabilir: fenomenolojik model ve mikro mekanik model. Fenomenolojik modellerde, olayın fiziği ile doğrudan ilişki kurulmadan deneysel mekanik davranış ile en uyumlu olan hedeflenir. Mikro mekanik modeller ise, yük uygulamaları altında mikro-hücrelerin deformasyon mekanizmasını analiz etmek üzerine kurulmuştur. En bilinen ve yaygın olarak kullanılan mikro mekanik model Gibson modelidir [20].

Sert köpüklerin mekanik özellikleri, çeşitli faktörlerden etkilenir. Bu faktörler; hücre kenarlarını (kolonlar) ve duvarlarını (membran) oluşturan katı maddenin mekanik özellikleri, hücre yapısı ve hücre içindeki akışkanın özellikleridir [21].

Katı maddenin mekanik özellikleri: Köpüğün mekanik özellikleri olarak sertlik, mukavemet ve viskoelastisitesi verilebilir. Bunlar, büyük ölçüde hücre duvar ve köşelerindeki katı maddenin mekanik özelliklerine bağlıdır. Örneğin, hücre kolon ve duvar malzemesi sert ve güçlü ise katı köpük sert ve güçlüdür [21].

Köpüğün hücre yapısı: Köpüğün mekanik özellikleri, sadece katı maddenin mekanik özelliklerine değil aynı zamanda hücre yapısına da bağlıdır. Hücre kolon ve duvarlarının deformasyon şekli, köpüğün bütün halinde mekanik davranışını belirler. Ne zaman bir sert köpük bükme ve basma/çekme yüküne tabi tutulursa, hücre kenarları (kolonlar) da deforme olurlar. Bükülme birincil deformasyon mekanizmasıdır ve dolayısıyla, köpüğün dayanımı hücre kenarlarının bükülmesinden etkilenir. Genellikle birçok köpük, hücre geometrisi olarak bir yönde daha büyük boyutlu yani eş yönsüzdür. Sonuç olarak bu, köpük

mekanik özelliklerinde de eş yönsüzlüğe neden olur. Genellikle köpük, hücrelerinin uzama doğrultusunda daha kuvvetlidir [7]. Köpük mukavemeti, eş yoğunluklarda üretilmiş köpükler için hücre boyutundan etkilenmez; hücrelerin yoğunluğu, hücre geometrik eş yönsüzlüğü, hücre şekli ve kolon yapısına bağlıdır [21].

Termoset köpüklerde, kritik hücre duvarı kalınlığına ulaşıldığında hücre duvarlarında yıkılma meydana gelir. Hücre duvarı yıkılması, köpükte açık hücrelerin oluşmasına sebep olur. Bu açık hücreler, köpük mekanik özellikleri için zararlıdır. Ancak kolonlar yeterince güçlü olduğunda, açık hücreli iskeletin basma mukavemeti yüksek olabilir [5].

Köpük hücreleri içindeki gaz: Kapalı hücrelerin içi gaz ile doludur. Dolayısıyla köpüğün mekanik özellikleri gazın mekanik özelliklerinden etkilenir. Örneğin, düşük sıkıştırılabilirliği olan bir gaz, köpüğü güçlendirebilir [21].

3.2.1. Gibson modeli

Bu modelde, basma gerilme-gerinim eğrisi üç bölgeye ayrılır (doğrusal elastik, yıkılma platosu ve yoğunlaşma bölgeleri) ve bu yolla analitik bağlantılar elde edilir. Bu davranış temelde katı malzemenin göreceli yoğunluğu tarafından kontrol edilir [20]. Köpüklerin elastisite modülü (E^*) gerilme-gerinim grafiğinde ilk bölgedeki doğrusal bölgenin eğimidir. Doğrusal elastisite “hücre duvarı eğilmesi”, hücreler kapalı ise “hücre duvarı gerilmesi” tarafından kontrol edilir. Sert poliüretan köpük kapalı hücre yapısında olduğu için “hücre duvarı gerilmesi” tarafından kontrol edilmektedir. Uygulanan kuvvet basma ise, plato bölgesi hücrelerin yıkılmasıyla ilişkilendirilir. Hücreler neredeyse tamamen yıkılığında, karşılıklı hücre duvarları birbirine değer ve gerinim artık katının kendisini sıkıştırır. Bu durum, gerilme-gerinim grafiğinin son bölgesinde gerilmenin hızla artması şeklinde verilmiştir. Köpüğün göreceli yoğunluğunu artırmak; elastisite modülünü artırır, plato gerilimini yükseltir ve yoğunlaşmanın başladığı gerinimi düşürür. Açık hücreli köpükler temelde hücre duvarı eğilmesi ile şekillerini değiştirirken; kapalı hücreli köpüklerde şekil değişimi sırasında hücre duvarları hem eğilir hem genişler veya büzülür [7].

Gibson modelinde kübik hücre modeli kullanılmıştır. Buna göre türetilmiş olan eşitlikler aşağıdaki gibidir [7].

Kapalı hücreli köpüğün elastik modülü için:

$$\frac{E^*}{E_s} = \phi \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 + (1 + \phi) \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 + \frac{P_0(1-2\nu^*)}{E_s(1-\frac{\rho^*}{\rho_s})} \quad (3.9)$$

Kapalı hücreli köpüğün plato gerilmesi için:

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_{ys}} \approx 0,3 \left(\phi \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} + 0,4(1 - \phi) \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (3.10)$$

E^* = Hücresel malzemenin elastik modülü

E_s = Hücresel malzemenin hücre duvarlarındaki malzemenin elastik modülü

ρ^* = Hücresel malzemenin yoğunluğu

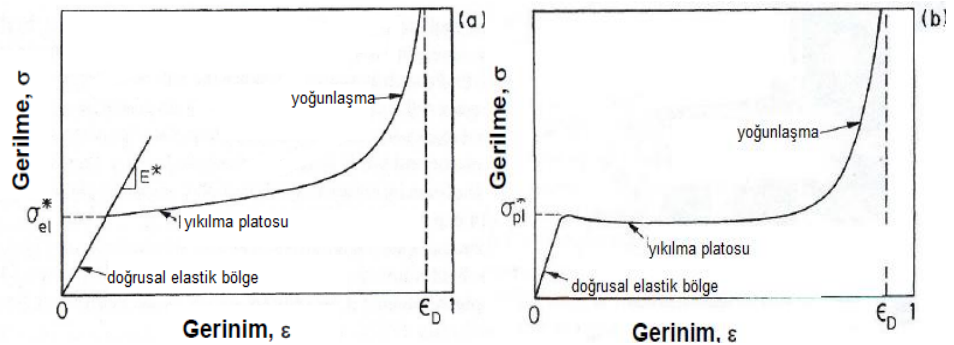
ρ_s = Hücresel malzemenin hücre duvarlarındaki malzemenin yoğunluğu

σ_{pl} = Plato gerilmesi

σ_{ys} = Hücresel malzemenin hücre duvarlarındaki malzemenin akma gerilmesi

ϕ = Kapalı hücreli malzemelerde hücre duvarlarındaki katı oranı

Sert poliüretan köpük için yapılan ölçümler, genelde $\phi=0,8$ olduğunu göstermiştir. Yani katı malzemenin % 20'si hücre duvarlarını oluşturmaktadır.



Şekil 3.5. (a)Elastomerik köpüklerin basma gerilme-gerinim grafiği ve (b)Elastik plastik köpüklerin basma gerilme-gerinim grafiği [7]

3.3. Köpüklerin Isıl Yalıtımı Hakkında Yapılmış Çalışmalar

Dünya genelinde, enerji sorununun artması nedeniyle ısı iletimi teknolojisinin gelişmesinde ısıl yalıtım konusu ilk sırayı almıştır. Kapalı hücre yapısı içerisindeki düşük ısıl iletim katsayılı CFC gazları ile polimerik köpükler, havadan daha iyi yalıtım sağlayarak en verimli ısıl yalıtım sistemleri olmuşlardır. Ancak ozon tabakasına ve küresel ısınmaya karşı tehdit oluşturması sebebiyle CFC türü gazlar 1996'da yasaklanmışlardır (Gelişen ülkelerde 2010'da yasaklanmıştır). Bu düşük ısıl iletimi olan şişirici gazların kullanılmaması, köpük yalıtımının performansını azaltacaktır [22].

Isıl yalıtımın temel amacı, enerjinin korunumu, sıcaklık kontrolü ve ısı transferinin kontrolüdür. Bu konuda yapılan sayısal ve deneysel çalışmalar şunlardır; Ostrogosky ve ark. [23] havanın köpüğe difüzyonu sonucu, köpüğün ısıl özelliklerindeki bozulmayı araştırmışlar ve köpüğün efektif difüzyon katsayısını tahmin etmek için analitik bir model oluşturmuşlardır. Glickman ve ark. [24] köpükteki ısı transferinde ışımanın katkısını incelemiştir. Kolon/duvar etkileşimi ile köpükler ışımayı dağıtırlar ve bundan dolayı ışıma yoluyla ısı iletimi, difüzyon süreci şeklinde modellenabilir. Kuhn ve ark. [25] poliüretan (PU) köpükleri üzerine detaylı araştırma yapmışlar ve ısı iletimi şekillerini birbirinden ayırmışlardır. Özellikle, ışımsal iletimi teorik ve deneysel olarak araştırmışlardır. Doermann ve Sacadura [26] açık hücreli köpüklerin yalıtımında, ısı iletimini tahmin etmek için köpük morfolojisini, poroziteyi, gaz ve katı fazların ısıl özelliklerini ve katı fazın optik özelliklerini temel alarak modelleme yapmışlardır. Caps ve ark. [27] poliamit köpüklerin 173-323 K sıcaklık aralığında çeşitli gaz basınçları ve türleri (CO₂ ve Ar) kullanarak ısıl yalıtımlarını ölçmüşlerdir. Tseng ve ark. [28] teorik ve deneysel olarak 20-300 K sıcaklık aralığında poliüretan köpüğün ısıl iletkenliğin, sıvı hidrojen depolama tankı geliştirmek için araştırmışlardır [24].

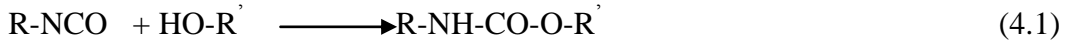
Günümüzde, çoğu alternatif şişirici ajanın yasaklanan mevcut şişirici ajanlardan daha yüksek ısıl iletkenliğe sahip olması nedeniyle köpük yalıtım özelliklerini iyileştirmek için başka teknikler geliştirmek zorunluluk haline gelmiştir [14].

4. SERT POLİÜRETAN KÖPÜK

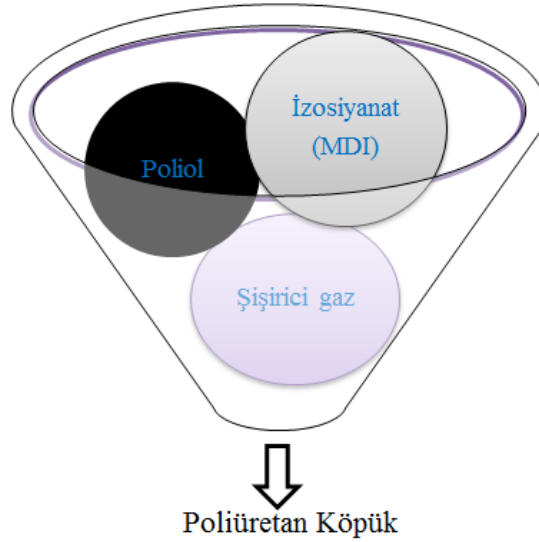
Buzdolaplarında, soğutucularda, soğutma depolarında ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılan sert poliüretan köpüğün avantajları şöyle sayılabilir:

- Yoğunluk değerleri açısından geniş bir aralıkta üretilebilir.
- Yapıştırıcı kullanmadan yüzeye tutunabilir.
- Değişik geometrilere üretilebilir [29].

Poliüretan kimyası temelde, izosiyanat grubunun (-NCO) aktif hidrojen içeren bileşikle reaksiyonuna dayanır (4.1).



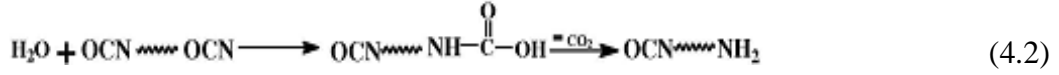
Sert poliüretan köpük, Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi polizosiyanat ve polioliün katalizör, sürfaktant ve şişirici ajan varlığında reaksiyonu sonucu oluşur. Sürfaktantlar, küçük ve homojen dağılımlı hücre oluşumuna yardımcı olur [3,4].



Şekil 4.1. Poliüretan köpüğün bileşenleri

Sert poliüretan köpükte genellikle kullanılan izosiyanat türü polimerik metilen difenildiizosiyanat (MDI)'tir. İzomerleri, 2,2'-MDI, 2,4'-MDI ve 4,4'-MDI'dir. Ancak sert poliüretan köpükte, 4,4' izomeri kullanılmaktadır. İzosiyanatlar, %NCO içeriği ve fonksiyonelliği yani her moleküldeki NCO grubu miktarı ile ayırt edilir. Polioller izosiyanatların temel reaksiyon eşleridir. Hidroksil (OH-) sayıları (KOH/g) ile ayırt edilirler. Hidroksil sayıları molekül

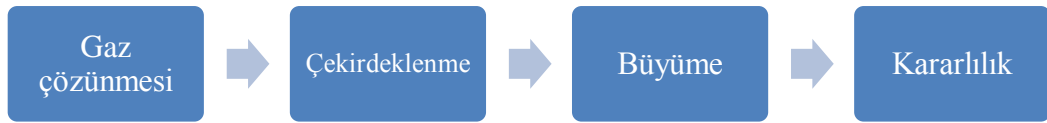
ağılıkları ile ters orantılıdır. Polieter ve poliester polioller, sert poliüretan köpükte kullanılan poliol çeşitleridir [3,30]. Köpük oluşumu kimyasal ya da fiziksel şişirme ile olabilir. Kimyasal şişirme gazı olarak CO₂ (g) örnek verilebilir. İzosiyanat ve suyun reaksiyonu sonucunda CO₂ (g) açığa çıkar (4.2).



Düşük buharlaşma noktasına sahip çoğunlukla sıvı formdaki fiziksel şişirici gazlar (örn. CFC, pentan), ekzotermik bir reaksiyon olan köpük oluşumu esnasında açığa çıkan ısı sonucunda gaz formunda buharlaşırlar.

Köpükleşme basamakları, poliol ve MDI karıştırıldıktan sonra kremalaşma zamanı, jelleşme zamanı, yapışmama (tack free) zamanı ve kürleşme olarak özetlenebilir [3,30].

4.1. Sert Poliüretan Köpük Nasıl Oluşur?



Şekil 4.2. Sert poliüretan köpüğün oluşum basamakları

Sert poliüretan köpüğün oluşumu Şekil 4.2’de gösterildiği gibi dört basamakta açıklanabilir. Bunlar; gaz çözünmesi, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve hücre kararlılığı basamaklarıdır. Polimerleşme reaksiyonu oldukça ekzotermiktir. Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplamada poliüretan kalıba enjekte edilirken poliüretan içerisindeki gazın ani çözünürlük değişimi termodinamik kararsızlığa sebep olur. Karıştırma kafasında çarpışan poliol ve izosiyanat karışımı, kalıba enjekte edildiğinde yüksek basınçtan atmosferik basınca geçmekte ve bu da çekirdeklenme mekanizmasını tetiklemektedir. Basınç ve sıcaklık faktörleri önemli rol oynar.

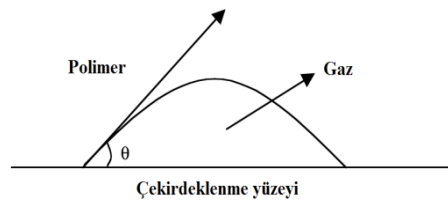
4.1.1. Gaz çözünmesi basamağı

Köpük oluşumunun ilk adımıdır; gaz/polimer çözeltisi oluşur. Bu basamakta iki faktör göz önüne alınmalıdır; polimeri doyurmak için gereken gaz miktarı ve bunun için geçen süre. Polimeri doyurmak için gereken gaz miktarı, gazın çözünürlüğü ile açıklanabilir. Gaz/polimer çözeltisindeki gaz konsantrasyonu hücre oluşumuna büyük ölçüde etki etmektedir [3].

Yüksek kaliteli köpük elde etmek için homojen polimer/gaz karışımı gerekmektedir. Bu da sistem basıncı ve polimere gaz difüzyonu ile yönetilir. Homojen bir karışım sağlanamazsa, köpükte homojen olmayan hücre yapısı ve düşük hücre yoğunluğu gözlenir. Sistem basıncı ile beraber, polimere gaz difüzyonu, hücre oluşumunu etkileyen etmenlerdir. Sistem basıncı, çözünürlük basıncından mutlaka büyük olmalıdır. Bu basamak, reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama prosesi için çok önemlidir.

4.1.2. Hücre çekirdeklenmesi/hücre oluşumu basamağı

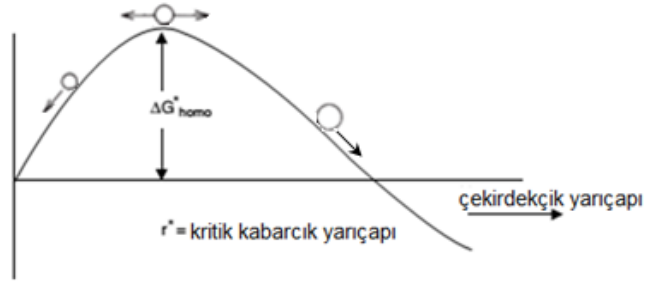
Çekirdek oluşumu sert polimerik köpüğün kapalı hücre yapısını sağlayan aşamadır. Polimerin şişirici gaz ile doyurulmasından sonra sistemi aşırı doymuş (gaz çözünürlüğünün azalması) hale getiren durumlar; sıcaklığın artması [31] ya da basıncın düşmesidir [32]. Aşırı doymuş sistemdeki termodinamik kararsızlığı dengelemek için çekirdekçiklerin oluşumu başlar; sistem düşük enerjili kararlı yapıya geçer. Klasik çekirdeklenme teorilerinde hücre çekirdeklenmesi iki tür olarak sınıflandırılır: homojen ve heterojen çekirdeklenmedir [16]. Klasik çekirdeklenme teorisinde, kritik yarıçapı geçen büyür; geçemeyen kaybolur. Hiçbir safsızlık bulunmayan sistemdeki çekirdeklenme homojen çekirdeklenmedir. Safsızlık yüzeylerini kullanarak oluşan çekirdeklenme ise heterojen çekirdeklenmedir (Şekil 4.3).



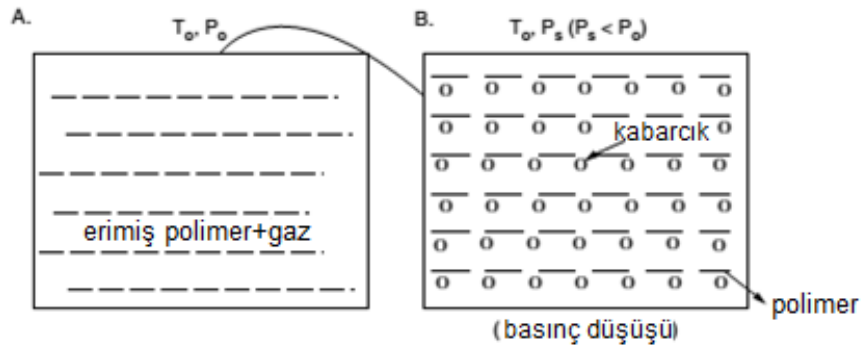
Şekil 4.3. Polimer-gaz çözeltisinde heterojen çekirdeklenme [16]

Homojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, ikinci bir fazın ana faz içinde oluşumunu ifade eder. Homojen çekirdeklenme, yeterli sayıda çözülmüş gaz molekülü kritik yarıçapı geçecek yarıçapta bir yığın oluşturduktan sonra oluşur. Bu durum Şekil 4.4'te gösterilmektedir [16].



Şekil 4.4. Homojen hücre çekirdeklenmesi [16]



Şekil 4.5. Tipik bir çekirdeklenme süreci. T_0 =sıcaklık, P_0 =iç basınç(çevre basıncından büyük), P_s =son basınç ya da çevreleyen atmosfer basıncı [16]

Hücre çekirdeklenmesine hem termodinamik hem de kinetik olarak bakmak mümkündür. Polimer belli bir basınç altında gaz ile doyurulduktan sonra, basıncı P_0 'dan P_s 'ye düşürüldüğünde içerisinde ikinci bir faz oluşumu gözlenir (Şekil 4.5). Termodinamik açıdan bakıldığında, çözünürlük değişiminden kaynaklı termodinamik kararsızlığın bir sonucu olarak küçük hücreler oluşur. Hücreler oluştuğunda polimer hacminde yeni yüzeyler oluşturmuş olurlar. Embriyoların genel formu küresel olduğu için termodinamik yasaları matematiksel ifadelerle anlatmak kolaylaşır [16].

Homojen çekirdeklenme için Gibbs serbest enerjisini şu şekilde ifade edilebilir:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta P + 4\pi r^2 \sigma \quad (4.3)$$

r = Hücre yarıçapı,

ΔP = Basınç düşüşü,

σ = Polimerin yüzey gerilimi

ΔG maksimum değerini, kritik yarıçapta, r^* , alır. Yarıçapa göre bu eşitliğin türevi alınır ve sıfıra eşitlenirse kritik yarıçap şu şekilde ifade edilir [16]:

$$r = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad (4.4)$$

Kritik çekirdeğin homojen çekirdeklenmesi için gereken aktivasyon serbest enerjisi şu şekilde ifade edilir [16]:

$$\Delta G^*_{\text{homo}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta P^2} \quad (4.5)$$

σ = Polimerin yüzey gerilimi,

$\Delta P = P_{\text{sat}} - P_s = \text{Aşırı doyma basıncı}$

P_{sat} = Gazın doyma basıncı

P_s = Çevre basıncı

Genellikle P_s atmosferik basınca eşittir.

Kinetik açıdan bakıldığında çekirdeklenme hızı klasik çekirdeklenme teorisinden yola çıkılarak ifade edilebilir. Homojen çekirdeklenmede [16]:

$$N_{\text{homo}} = f_0 C_o \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{\text{homo}}}{kT}\right) \quad (4.6)$$

f_0 = Kritik çekirdek oluşturmak için gaz moleküllerin birleşme hızı frekans faktörü

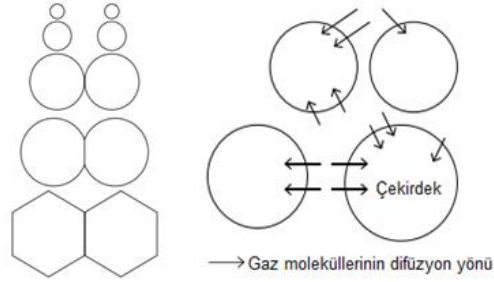
C_o =Gaz molekülü konsantrasyonu

Eşitlik (4.4) ve (4.5)'e bakıldığında aşırı doygunluk derecesi arttığında kritik yarıçap ve kritik serbest enerji azalmaktadır. Bunlardan yola çıkılarak şu önemli sonuçlara varılabilir:

- Fiziksel olarak bakarsak polimerde daha çok gaz bulunması hücre oluşumunu kolaylaştırmaktadır.
- Benzer şekilde, basınç düşüş oranı (hızı) arttıkça hücre çekirdeklenme hızı artmaktadır.

4.1.3. Hücre büyümesi basamağı

Hücre çekirdeklenmesi basamağından sonra, hücrelerin içindeki ve dışındaki basınç değişiminden dolayı hücre büyümeye başlar. Hücre oluşumunun ardından sıvı faz içerisindeki gaz, hücre içerisine difüzyonla girebilir (Şekil 4.6) ya da küçük hücrelerdeki gaz büyük hücrelere difüze olabilir (Şekil 4.7). Polimerin viskozitesi, gaz konsantrasyonu, köpürme sıcaklığı, çekirdeklenme ajanı miktarı ve doğası köpük büyüme modelini kontrol ederler [16].



Şekil 4.6. Polimer matrisi içindeki gazın, çekirdeğe difüzyonu [5]

Eşitlik 4.7'ye (Laplace eşitliği) göre küçük hücre içerisindeki gaz basıncı, büyük hücre içerisindeki gaz basıncından daha fazladır. Gaz, yüksek basınç alanından düşük basınç alanına difüze olacaktır. Bu nedenle gaz küçük hücrelerden büyük hücrelere doğru akar [33].

$$\Delta P = \delta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.7)$$

R_1 ve R_2 , kavisli yüzeyin yarıçapları ve δ yüzey gerilimidir. Laplace basıncı, yaygın olarak küresel şekillerin, kabarcıkların, basınç farkını belirlemede kullanılır. Kavis yarıçapları birbirine eşit olduğu durumda (R_1 ve R_2 birbirine eşit), eşitlik şuna dönüşür [34]:

$$\Delta P = \frac{2\delta}{R} \quad (4.8)$$

Şekil 4.7'deki her bir A ve B kabarcığına göre Laplace eşitliği yazılırsa, çevresi ve kabarcığın kendisinin basınç farkı Eşitlik (4.8)'e göre şöyle yazılır [33]:

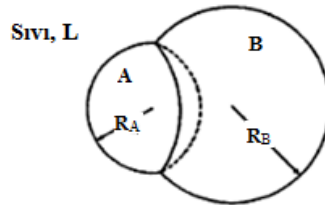
$$P_A - P_L = \frac{2\delta}{R_A} \quad (4.9)$$

$$P_B - P_L = \frac{2\delta}{R_B} \quad (4.10)$$

P_L yok edilirse;

$$P_A - P_B = 2\delta \left(\frac{1}{R_A} - \frac{1}{R_B} \right) \quad (4.11)$$

Eşitlik (4.11) göstermektedir ki küçük kabarcık A içerisindeki basınç, büyük kabarcık B içerisindeki basınçtan daha yüksektir. Eşitlik (4.14) ayrıca düşük yüzey geriliminin küçük basınç farkı demek olduğunu da göstermektedir. Yüzey gerilimini düşürerek farklı büyüklüklerdeki kabarcıklar arasındaki basınç farkını azaltmak ve ortalama daha küçük hücre büyüklüğü elde etmek mümkündür. Ancak bu da küçük hücrelerle beraber iç basıncı daha yüksek hücreler anlamına gelmektedir [33].



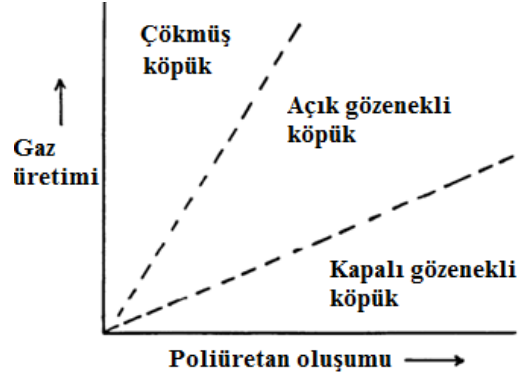
Şekil 4.7. Farklı büyüklüklerde kabarcıklar [33]

4.1.4. Hücre kararlılığı basamağı

Hücre duvarlarının strese maruz kaldığında zarar görmemesi ve yükseldiğinde yer çekimine karşı konumunu koruması için hücre kararlılığı önemlidir. Bunun için de yoğunluğunun düşük olmaması veya çapraz bağ yapısı fazla olması gerekmektedir.

Sıcaklık köpük kararlılığını etkileyen önemli faktörlerdendir. Sıcaklıktaki artış hem viskoziteyi hem de yüzey gerilimini düşürür; böylece strese dayanamayacak kadar ince hücre duvarlarına sebep olur [35].

Aşağıda gösterildiği gibi, genel olarak, açık hücreli, kapalı hücreli ya da çökmüş köpüklerin oluşumu Şekil 4.8 ile açıklanmaktadır.



Şekil 4.8. Poliüretan oluşumu ve gaz üretim dengesi [36]

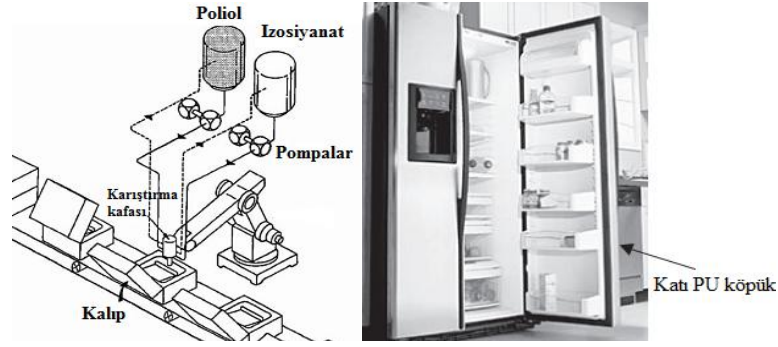
Şekil 4.8.'den açıkça görüldüğü üzere, kapalı hücreli köpükler, poliüretan oluşumu ve gaz üretimi reaksiyonları arasındaki iyi bir denge ile elde edilebilir. Gaz üretimi çok hızlı olduğunda köpük kararlı değildir, çünkü yükselen köpük, bira kabarcıkları gibi çökebilir.

Poliüretan oluşumu hızlı olduğunda ise, aksine, elde edilen köpük hücreleri, köpüğün yükselmesi sırasında patlamazlar ve bu kapalı hücreler oluştuğlarında karalıdır [36].

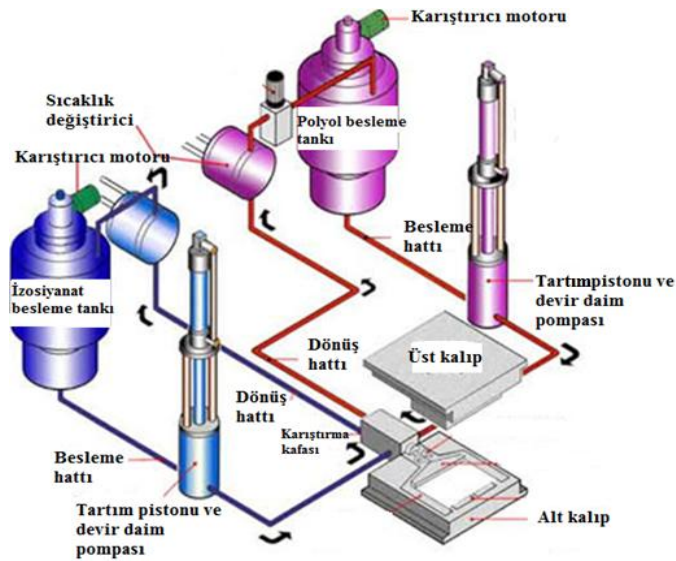
İdeal hücre yapısı günümüz teknolojisinde artık küçük hücreler ve sonuçta daha ince hücre duvarları demektir. Ancak küçük boyutlu hücrelerin kararlılığı daha zor sağlanmaktadır. Çünkü iç basınçları yüksek olmakta ve bunun sonucunda ince hücre duvarları kolayca patlamaktadır [33].

4.2. Reaksiyonlu Enjeksiyon Kalıplama (RIM)

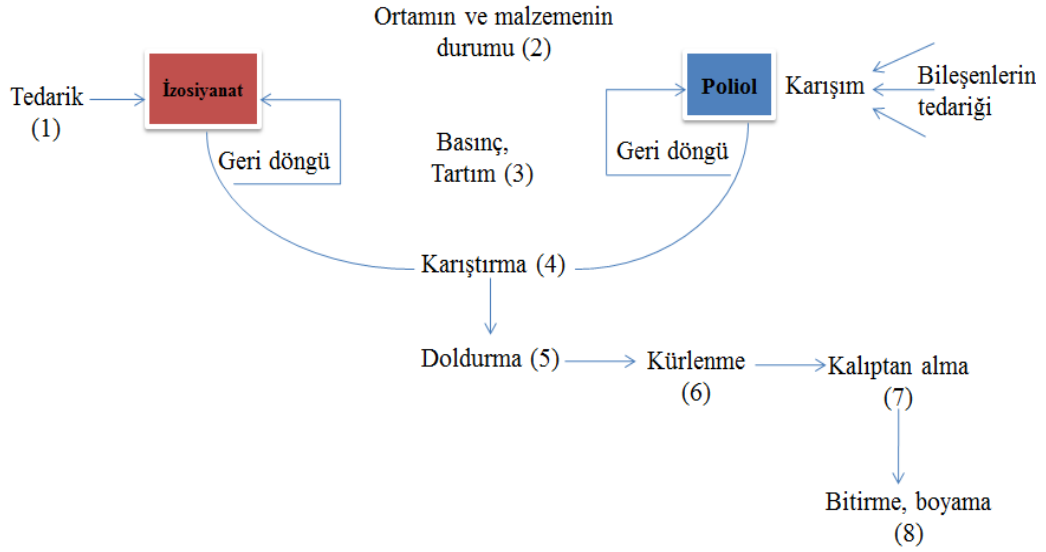
Bu tez çalışmasında, sert poliüretan köpük elde edilmesinde ve buzdolaplarının kapı ve gövdelerine enjektesinde kullanılan yöntem reaksiyonlu enjeksiyon kalıplamadır. Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama, reaktif polimer süreçlerinden biridir. Polimer, kalıpta şeklini alırken aynı zamanda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir. Poliüretan sisteminde, katılaşıma bu polimerizasyon reaksiyonu sonucu olur. Katı yapı, çapraz bağlardan ya da faz ayrışmasından dolayı meydana gelir [7]. Çalışma prensibi, tanklarda bulunan yüksek reaktiflikteki bileşenlerin (poliol ve izosiyanat), karıştırma kafasında hızla çarpıştırılarak ardından kalıba yani buzdolabının kapı ve gövdesine enjekte edilmesine dayanır [6] (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama makinesi ile PU köpük enjeksiyonu ve buzdolabındaki uygulaması [5]



Şekil 4.10. Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama sistemi [5]



Şekil 4.11. Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama sisteminin temel işlemleri [6]

Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama sisteminin ayrıntılı gösterimi Şekil 4.10’da verilmiştir. Sistemin çalışması sekiz bölüme ayrılabilir (Şekil 4.11). Bunlar; malzemenin (reaksiyona girecek bileşenler; poliol, izosiyanat, şişirici ajan vb.) tedariki, ortam ve malzemenin durumunun (sıcaklık, nem vb.) kontrolü, malzemelerin tartılması, karıştırılması, karışımın kalıba doldurulması, kalıpta polimerin kürlenmesi için belli bir süre beklenmesi, ürünün kalıptan çıkarılması ve ürünü boyama şeklindedir [6]. Buzdolaplarında poliüretan enjeksiyonu için ilk altı kısmın incelenmesi yeterlidir.

4.2.1. Malzeme tedariki

Malzeme aktarımının temel bileşenleri;

- 1)Düşük basınçlı devir daim pompaları ile günlük tanklar,
- 2)Yüksek basınçlı enjeksiyon pistonları ve
- 3)Karıştırma kafası’dır.

Makine çoğu zaman düşük basınçlı döngüde zaman harcamaktadır. Reaktifler, günlük tanklardan ölçüm (tartım) silindirlerine ve karıştırma kafasına doğru düşük basınçta dolaşmaktadırlar.

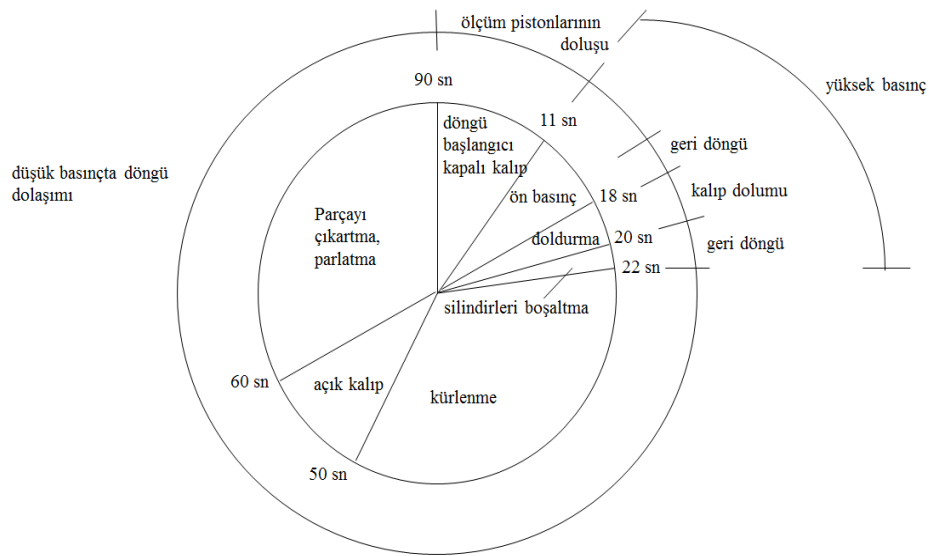
Kalıba malzeme enjeksiyonundan 15 sn. önce döngü başlar: kalıp kapatılır ve ölçüm pistonlarının reaktiflerle dolması için geriye doğru hareket etmesine izin verilir. Enjeksiyondan 5 sn. önce pistonlar basınçlandırılır. Böylece, karıştırma

kafasını besleyen esnek hortumların genişlemesi ve çarpıştırma için reaktantların yüksek hıza ivmelendirilmesi sağlanır. Her iki reaktif akımı uygun bir hızda ilerler, karıştırma kafası hızla açılır ve kalıp 1 ya da 2 sn.'de doldurulur. Karıştırma kafası hızla kapanır ve reaktantlar tekrardan yüksek basınç altında dolaşarak ölçüm silindirlerini boşaltırlar. Sonra makine düşük basınçlı döngüye geçiş yapar [6].

Düşük basınçlı döngü

Reaktantlar, düşük basınçlı döngüde, düşük basınçta karıştırma kafasına doğru pompalanırlar ve karıştırma kafasına ulaştıkları zaman tanklara geri gönderilirler. Sonra tekrar tanklardan karıştırma kafasına doğru geri gelerek sürekli bir devir daim yaparlar.

Düşük basınçlı döngü sırasında çok sayıda parametre kontrol edilmelidir. Sıvı malzemenin tedarik tanklarındaki seviyesinin kontrolü standart kontrolörler tarafından yapılmaktadır. Hızlı çarpıştırmada, reaktifliğin ve viskozitenin kontrolü açısından sıcaklık, ± 2 °C'de tutulmalıdır. Üretan sistemler için bu sıcaklık, ortam sıcaklığının çok fazla üzerinde olmayıp tipik olarak 30-50 °C kadardır. Yüksek basınçta döngü ısı enerjisi yayacağından, soğutucu bir sistem gerekmektedir. Bunun için tedarik tankları, yüksek sıcaklıktaki uygulamalar için temperli su ya da yağ ile ceketlenirler [6].



Şekil 4.12. Tipik bir RIM döngüsü [37]

Düşük basınçlı döngü, basit dişli pompalar tarafından gerçekleştirilir. Bu devir daim döngüsü, karıştırıcılar ile beraber karışmayan sıvıları dağıtmada ve dolgu malzemelerini tutmada yardımcı olur.

Yüksek basınçlı ölçüm

RIM makinesinin düşük basınç bölümü, bileşenlerin, uygun sıcaklıkta tutulmasını ve içerisine karıştırılan gazın iyi dağılmasını sağlar. Ölçüm birimi ise, arzu edilen akış oranında ve hassas bir kontrolle, 50-250 atm'de karıştırma kafasına reaktantları gönderir [6].

Tablo 4.1. Poliüretan RIM 2600 sisteminin tipik özellikleri [38]

Süreç koşulları	Tipik sistemde
Poliol sıcaklığı (°C)	55
143-L sıcaklığı(°C)	23
Kalıpsıcaklığı (°C)	71
Kürlenme (hr/°C)	1/21
Enjeksiyon basıncı	100 bar
Kelepçe kuvveti (1 m² parça yüzeyi için)	50 ton
Fiziksel özellikler	
Sertlik, Shore D	58
100% Modülü (MPa)	15,9
Çekme dayanımı (MPa)	23,4
Son uzama (%)	235
Eğme Modülü (MPa)	
-29°C	480
24°C	180
70°C	100

4.2.3. Karıştırma

Yüksek jet hızı ile çarpıştırarak karıştırma genellikle RIM'in kalbi olarak nitelendirilir. RIM sisteminde, çarpıştırarak karıştırma aşamasında reaktantlar arasındaki temas ile polimerizasyon aktive edilir (Şekil 4.13).

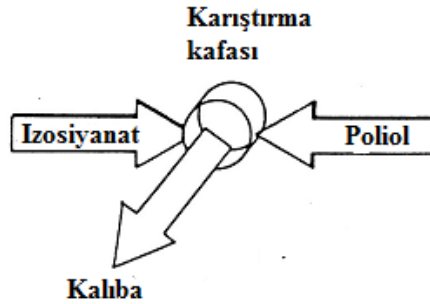
Sıvı bileşenler, 100-200 bar arası yüksek basınçta karıştırma kafasına akarlar. İki (1500-3000 psi arası) akış arasındaki akış hızı oranlarının bileşenlerin doğru sitokiyometrisini yakalamak için dikkatli ölçülmesi gerekmektedir.

Karıştırma kafasında, akışkanlar yüksek hızla çarpıştırılır, karıştırılır ve kalıp boşluğuna dolmaya başladığında polimerleşmeye başlarlar.

Karıştırma ilgili parametrelerin etkisini incelemenin nicel yolu, Reynolds sayısı ile ifade etmektir. Reynolds sayısı, izosiyanat (A) veya polioliol (B) akımı için giriş ağzı boyunca yoğunlukları (ρ), akış oranları (Q), viskoziteleri (η) ve çapları (d) açısından tanımlanabilir.

$$Re_A = 4 \rho_A Q_A / \pi_A \eta_A d_A \quad (4.12)$$

Söz konusu olan, viskoz kuvvetler karıştırmayı azaltırken atalet kuvvetlerinin karıştırmaya yardımcı olmasıdır. Düşük molekül ağırlıklı sıvılar için iyi bir karışım, yaklaşık olarak 200 ile 500 arası Re için elde edilir [6].



Şekil 4.13. Izosiyanat ve polioliol akımının karıştırma kafasında karıştırılması [6]

4.2.4. Kalıbı doldurma

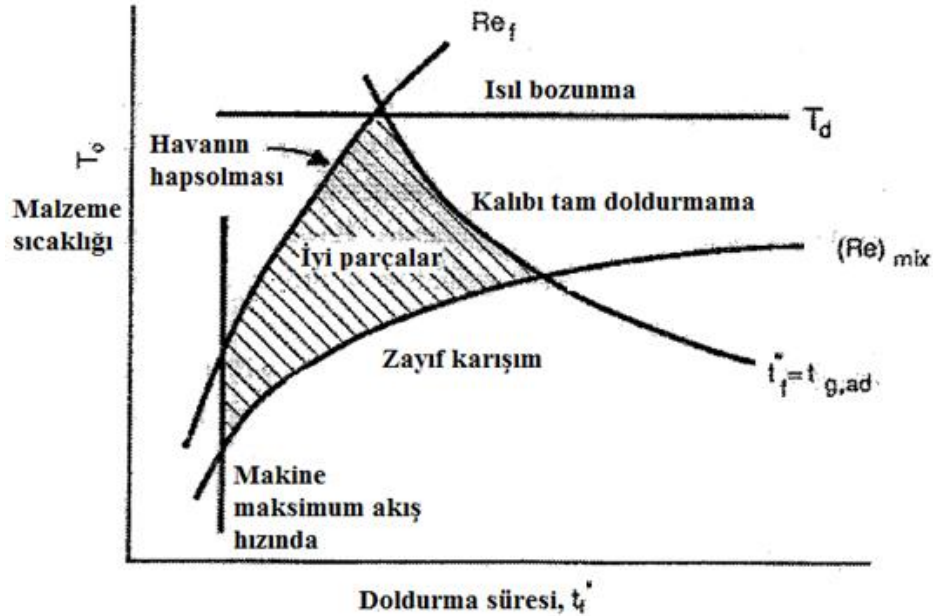
İyi bir karışım için gereken kritik Reynold sayısını yakalamak için düşük akış hızında ve bundan dolayı düşük basınçta çalışmak gerekmektedir. Karışım düşük viskoziteli olduğu için kalıbı doldurmak için düşük basınç, 10 bardan az, gerekmektedir. Daha düşük basınçlarda, büyük kalıplar doldurulmak istenirse düşük viskozite avantaj demektir.

Havanın girişi engellenmek isteniyorsa, kalıp mutlaka yavaş doldurulmalıdır. Ancak bu da, reaksiyonun hızlı gerçekleştiği sistemlerde, kısa atış “short shot” yani kalıbı tam dolduramamaya sebep olabilir. Bundan dolayı kalıbı doldurma süresi, reaksiyon süresinden daha uzun olmamalıdır.

Jelleşme süresi, kalıbı doldurma süresini belirlemede önemlidir. Verilen bir kalıbı doldurmak isteyen mühendis iki süreyle oynayabilir; t_g (jelleşme süresi) ve t_f^* (doldurma süresi). Jelleşme süresi, reaktifliği düşürerek artırılabilir. Örneğin; katalizör miktarını ya da bileşenlerin ortalama sıcaklığını azaltarak yapılabilir. Ancak katalizörün azaltılması, kalıptan çıkarma süresini uzatacak ve polimerizasyon özelliklerini kötüleştirecektir. Bileşenlerin sıcaklığını azaltmak da karıştırmada problem yaratabilir. Viskozite tipik olarak Arrhenius bağıntısı ile açıklanır ve sıcaklığa oldukça bağlıdır. Eğer sıcaklık azaltılırsa viskozite artacak ve Reynold sayısı sonuçta düşecek bu da zayıf bir karışıma neden olacaktır.

Açıkça görülmektedir ki, kısa atıştan kaçınmanın yolu t_f^* 'yi kısaltmaktır. Ancak bilindiği üzere hızlı doldurma havanın kalıptan içeri girmesine neden olabilir.

Sonuçta, kalıbı tam doldurabilmek için geometri, akış hızı, viskozite, basınç, sıcaklık ve süre hepsi birlikte düşünülmelidir. Bütün koşullar sağlanmış, hava hapsolması veya ısıl bozulma olmaksızın iyice karıştırılmış, tamamen dolu bir kalıp eldesi Şekil 4.14.'deki şemada özetlenmiştir [6].



Şekil 4.14. İyi bir dolum sağlamak için kalıplanabilirliğin şematik gösterimi [6]

5. SÜREÇ PARAMETRELERİ VE YAPI İLİŞKİSİ

İstenilen şekilde bir polimer üretebilmek için termoplastikler mutlaka eritilmeli ve son ürün haline soğutulmalıdırlar. Hâlbuki termosetlerde, istenilen şekilde katılaşabilmeleri için daha fazla polimerizasyon ile çapraz bağ reaksiyonlarını tamamlamaları gerekmektedir. Bu işlemlerin tümüne de “süreç” denilir. Birçok parametre, süreç işlemlerini etkiler. Bundan dolayı, bu parametrelerin hepsinin ayrı ayrı incelenmesi, süreç için gereken uygun şartları anlamaya yardımcı olur [39].

Genel bir özet olması açısından Tablo 5.1’de sert poliüretan köpüğün özelliklerine yer verilmiştir.

Tablo 5.1. Sert poliüretan köpüğün özellikleri

Malzeme	Sert poliüretan köpük
Oluşum mekanizması	Hücre çekirdeklenmesi
Hücre çekirdeklenmesi nedeni	Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan gaz ile gelen termodinamik kararsızlık
Hücre büyümesi	Difüzyon kontrolünde
Hücre yapısı	Kapalı
Hücrelerin açık/kapalı oluşu	Hücre büyümesi kinetiğinden, katalizörlerden, yüzey aktif maddelerden ve çevresel koşullardan etkilenir
Üretim şekli	Reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama

Bölüm 4’te bahsedildiği gibi reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama yöntemi ile sert poliüretan köpük elde edilmekte ve buzdolaplarının kapı ve gövdelerine enjekte edilmektedir. Malzeme taşınması, karıştırma, kalıba dökülme ve kurluşma makinenin temel basamaklarıdır. Her bir basamağa etki eden parametreler köpüğün yapısını etkilemektedir [6]. Ayrıca, reaksiyona sokulacak malzemelerin kimyasal yapısı doğrudan son ürünün yapısına etki etmektedir. Bunun yanı sıra kalıplamanın yapıma şeklinin ürüne etkileri de düşünülmelidir.

Sonuç olarak, süreç parametreleri belirlenirken iki ana başlık altında literatür taraması yapılması uygun bulunmuştur. Bu temel başlıklar; makine özellikleri ve metot özellikleri şeklindedir. Bu başlıklara geçmeden önce hammadde özelliklerine yer verilmiştir.

Bölüm 4'te bahsedildiği gibi polimer köpüğün oluşması üç basamağı içine alır. Bunlar; gazın yayılması, gazın genişlemesi, polimerin kararlılığa ulaşmasıdır. Çeşitli mekanizmalar ve parametreler bu basamaklarda etkili olurlar. Lee'nin [16] kitabından alınan önemli süreç parametreleri ve bunların etkileri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Bazı süreç parametreleri ve köpük oluşumu basamaklarındaki etkileri [16]

	Gazın ikmali	Gazın yayılması	Polimerin kararlılığı
Sıcaklık	Çözünürlük ↑	Uçuculuk ↑	Katılma ↓
	Viskozite ↓	Yüzey gerilimi ↓	Geçirgenlik ↑
	Reaktivite ↑	Viskozite ↓	
	Difüzyon hızı ↑		
	Etkileşim parametresi ↓		
Basınç	Çözünürlük ↑	Kayma ısısı ↑	Katılma —
	Viskozite —	Yüzey gerilimi —	
	Homojenleştirme ↑	Çekirdeklenme ↑	
Kayma	Çözünürlük —	Çekirdeklenme ↑	Katılma ↓
	Çözünme ↑	Büyüme ↑	
	Yayıma ↑	Hücre dağılımı	

5.1. Hammadde özellikleri

Poliol, izosiyanat ve şişirici ajan kullanılan temel malzemelerdir. Literatürde poliüretan köpük oluşumu için kullanılacak kimyasal malzemelerin özellikleri araştırıldığında poliölün; hidroksil sayısı (mg KOH/g), fonksiyonelliği, viskozitesi (25°C) ve (%) su miktarı, izosiyanatın; NCO (%) miktarı, fonksiyonelliği, viskozitesi (25°C) [6], şişirici ajanın; lambda değeri (25°C),

kaynama noktası [16] poliolda çözünürlüğü (pphp) bakılması gereken özelliklerdir.

5.1.1. İzosiyanatın özellikleri

Polimerik MDI ürünleri, NCO içeriklerine, asitliklerine ve viskozitelerine göre karakterize edilirler. NCO içeriği, NCO ağırlığı şeklinde toplam ağırlığının yüzdesi olarak tanımlanır ve % NCO ile gösterilir. Aktif bir NCO grubunun molekül ağırlığı 42'dir ve izosiyanat eşdeğer ağırlığı (I.E.) hali hazırda, % NCO değerleri ile Eşitlik (5.1)'deki şekilde hesaplanır:

$$I. E. = 42 \times 100 / \%NCO \quad (5.1)$$

Tartılmış bir miktar pMDI'daki NCO sayısı, olağan şekilde hesaplanır (I.E. aracılığıyla toplam ağırlığı bölünmesiyle). Daha sonra, poliöl ile belirli bir reaksiyon için gereken izosiyanat indeksi Eşitlik (5.2) ile hesaplanabilir:

$$\text{İndeks} = \frac{\text{Eşdeğer izosiyanat}}{\text{Eşdeğer poliöl}} \quad (5.2)$$

Burada poliöl bileşeni eşdeğerlerinin sayısı, poliöl eşdeğer ağırlığı ile tanımlanır.

İzosiyanat indeksi poliüretan kimyasında çok önemlidir. Çünkü bu indeks, poliöl(ler) ile reaksiyona girebilecek NCO gruplarının sayısının miktarını belirler. Sert poliüretan köpüklerde bu indeks 1,05-1,20 arasındadır. Bu da eşdeğer olarak % 5-20 arası bir NCO fazlalığı anlamına gelir.

pMDI asitliği reaktivite üzerindeki etkisi açısından önemlidir ve bu nedenle de süreç performansı üzerindeki etkisi fazladır. pMDI viskozitesi, ortalama fonksiyonelliğiyle ve oligomerik dağılımıyla bağlantılıdır. Bir kural olarak, MDI monomeri içeriği azaldıkça viskozite artar; yani, daha yüksek viskozite için molekül başına NCO gruplarının ortalama sayısında artış gerekmektedir. Belirli bir pMDI'daki, molekül başına izosiyanat gruplarının ortalama sayısı, "fonksiyonelliği" olarak adlandırılır. pMDI ürünlerinde fonksiyonellik 2,7-3,2 arasında değişir ve bu da 25 °C'de 200-2000 cps aralığında bir viskoziteye karşılık gelir. Sert poliüretan köpük uygulamalarında eğer

akışkanlık anahtar bir parametre ise örneğin, cihaz endüstrisinde, düşük viskoziteli pMDI (25 °C'de 200 cps) standart olarak kullanılırlar. İnşaat sektöründe, tercih edilen 25 °C'de 550-700 cps arasında bir viskoziteye sahip pMDI türüdür. Yüksek mekanik dayanım veya kür oranı önemli bir süreç parametresi olduğunda yüksek viskoziteli pMDI tercih edilir [16].

5.1.2. Poliölün özellikleri

Poliöl yapısı genellikle eşdeğer ağırlığı, fonksiyonelliği, zincir yapısı ve birincil veya ikincil hidroksil uç gruplarının cinsinden ifade edilir. Bir poliölün hidroksil eşdeğer ağırlığı (HEW) ile ifade edilir:

$$HEW = \frac{M_{\text{poliöl}}}{\text{fonksiyonellik}} \quad (5.3)$$

Burada fonksiyonellik, molekül başına reaktif grupların sayısını temsil eder. Reaktif grupların sayısını ölçmek için, hidroksil numarası OH_{no} sıklıkla kullanılır. Bu poliölün, birim ağırlığı başına düşen izosiyanat reaktif hidroksil gruplarının konsantrasyonu olarak tanımlanır; mg KOH/g olarak ifade edilir.

$$OH_{no} = \left(\frac{56,1 \times \text{fonksiyonellik}}{M_{\text{poliöl}}} \right) \times 1000 \quad (5.4)$$

Bunu şu formül takip eder:

$$HEW = \left(\frac{56,1}{OH_{no}} \right) \times 1000 \quad (5.5)$$

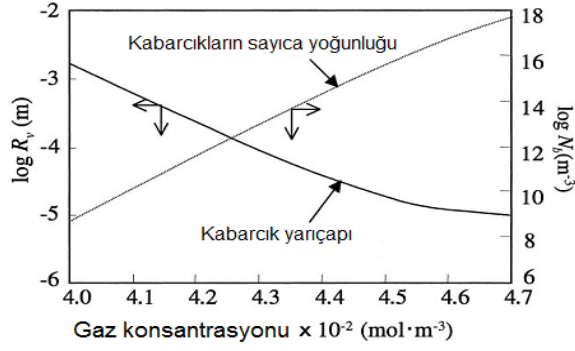
Eşitlik (5.5) kullanılarak kolayca belirli bir miktarda poliölde, pMDI ile reaksiyona girmek için uygun eşdeğer toplam sayısı hesaplanabilir [16].

5.1.3. Şişirici ajanın özellikleri

Yeni şişirici ajan teknolojisi, ısı iletkenliği düşük bileşiklerin belirlenmesini veya gelişmesini gerekli kılar. Şişirici ajanların ucuz olması ve ayrıca sert poliüretan köpük uygulamaları için birçok özelliği de barındırması

gerekmektedir. Bu özellikler; tercihen poliol ve izosiyanat bileşenlerinde iyi bir çözünürlüğe sahip olmak, kimyasal açıdan inert olmak, düşük küresel ısınma potansiyeline (GWP) sahip olmak, toksik olmamak, çevre açısından kabul edilebilir olmak, ozon tabakasına zarar verme potansiyeli (ODP) sıfır olmak, poliüretan köpük matrisinde düşük bir difüzyon katsayısına sahip olmak, kullanılabilir bir kaynama noktasına sahip (ideal olarak 50°C ile -10°C aralığında) olmak ve ticari miktarlarda hazır olmak şeklindedir. Ancak, mevcut alternatiflerin hiçbiri tam olarak bu gereksinimleri karşılayamamaktadır. Bununla birlikte, hidrokarbonlar, HCFC ve HFC değişimleri şu anda endüstri tarafından istihdam edilmektedir. Çevre mevzuatı ile güvenlik ve uygunluğunu garanti etmek için Avrupa üreticileri neredeyse tamamen hidrokarbonlara dönüş yapmışlardır. Kuzey Amerika üreticileri 1 Ocak 2003'teki yasaklama nedeniyle kısa vadeli bir alternatif olarak HCFC-141b yerine HFC'leri seçmişlerdir. HFC-245fa ve HFC-134a şişirme ajanları, nispeten iyi bir yalıtım performansı göstermeleri ve düşük yanıcılık özelliğinden dolayı düşünülmüşlerdir. Japonya ve Latin Amerika'da büyük donanım üreticileri tarafından ana şişirme ajanı siklopentan olarak seçilmiştir ancak Hindistan gibi Pasifik ülkelerinde HCFC-141b hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Birleşmiş Milletler Sınâî Teşkilatı (UNIDO) gibi uluslararası fonlar, Afrika ve Ortadoğu'yu tercih edilen şişirici ajan olarak siklopentani benimsemeye davet etmiştir [16].

Çözünürlük sınırı, gazın ikmali basamağında öne çıkan bir parametredir. Bu parametre, çevre basıncına, sıcaklığa ve polimerle etkileşime sıkı sıkıya bağlıdır. Polimere karıştırılan gaz miktarı -ya da reaksiyon ile açığa çıkan- kontrol altında tutulabilir bir parametredir. Çözeltilerin homojenliğine, köpürme dinamiğine ve kararlılığına etki eder [16]. Çözünürlük artışının hücre boyuna etkisi konusunda başlangıç konsantrasyonundaki artışla beraber ortalama hücre boyutunun giderek küçüldüğü ve miktarının arttığı düşünülmektedir. Bu duruma da “pizza sharing situation” yani pizza paylaşma durumu denilmektedir. Mantık olarak pizzayı paylaşan arkadaş sayısı arttıkça paylaşılan dilim küçülmektedir (Şekil 5.1) [40].



Şekil 5.1. Çözünen gaz miktarının hücre boyuna etkisi [40]

Polimerdeki gazın çözünürlüğünün belli bir limitte olmasından dolayı, gaz konsantrasyonu artışı belli bir yere kadar hücre boyutunu küçültmektedir. Şişirici gazın konsantrasyonu, oluşan hücre sayısına, hücre büyüklüğüne ve dağılımına etki etmektedir. Polimerin çözebileceğinden daha fazla miktarda gaz üretilmesi durumunda bu gazlar küçük hücrelerin birleşimine sebep olabilmekte ve hücre sayısı az ve büyük hücreli köpük oluşumuna neden olabilmektedir [41]. Aynı zamanda, fazla şişirici ajan ilavesi nedeniyle yüksek oranlarda köpük genişlemesi oluştuğunda, köpükte kısa sürede çekme gerçekleşir. Bu anormallik, formülasyonu düzeltme ile önlenabilir [5].

Bütün bu bilgiler ışığında sert poliüretan köpük üretimi için Tablo 5.3'te kullanılan malzemeler, poliöl ve izosiyanatta olması gereken özelliklerin değerleri alt ve üst sınırları ile verilmiştir. Tablo 5.4'te kullanılan şişirici ajan özellikleri için yapılmış literatür taramasına yer verilmiştir.

Tablo 5.3. Sert poliüretan köpük için kullanılan poliöl ve izosiyanat özellikleri literatür taraması

	Poliöl		İzosiyanat	
	Alt sınır	Üst sınır	Alt sınır	Üst sınır
Hidroksil sayısı (mg KOH/g)	240 [42]	450 [42]	--	--
NCO miktarı (%)	--	--	29,5 [43]	33 [43]
Fonksiyonellik	3,0 [42]	4,6 [42]	2,5 [6]	3,2 [6]
Viskozite (25°C) (mPa.s)	450 [42]	7000 [42]	50 [43]	450 [43]
Su miktarı (%)	2,0 [44]	3,0 [44]	--	--

Tablo 5.4. Sert köpük poliüretan için kullanılan şişirici ajan özellikleri literatür taraması

Şişirici ajanlar	Lambda (25°C'de) (mW/mK) [16]	Kaynama noktası (°C) [16]	Poliolde çözünürlüğü (pphp*) [45]
n-pentan	14,6	36	5-10
İzopentan	13,8	28	5-10
Siklopentan	12,6	50	10-20
Karbondioksit	16,3	-78	-

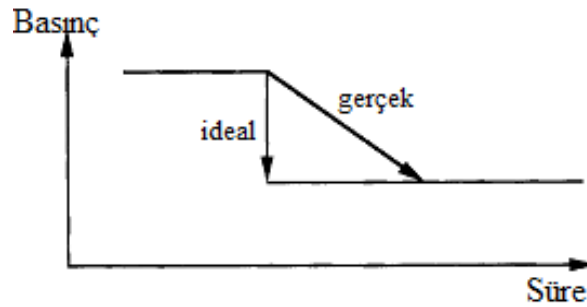
Pphp: Parts per hundred of polyol (100 gram polioldaki miktar)

5.2. Makine özellikleri

Çalışma basıncı, kalıp sıcaklığı, karıştırma kafası tipi, nozul çapı, besleme girişi yeri, havalandırma yeri ve sayısı literatürde bahsedilen makineye ait özelliklerdir.

5.2.1. Basınç düşüşünün etkisi

Bugüne kadar yapılan literature araştırmalarında, basınç faktörü RIM cihazının köpük özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biri olmuştur. Chul B. Park ve ark. [46] yaptığı çalışmada basınç düşüş oranının hücre çekirdeklenmesine etkisi vurgulanmıştır. Hücre çekirdeklenmesiyle doğrudan ilgili olan basınç değişimi daha küçük ve daha homojen dağılımlı kapalı hücre yapısı için kritik bir parametredir.



Şekil 5.2. Hızlı basınç düşüşünde basınç düşüş profili [46]

Daha küçük hücre boyutu, yüksek çekirdeklenme hızı ile elde edilir. Yüksek çekirdeklenme hızı gaz polimer sisteminin termodinamik kararsızlığı ile

sağlanmaktadır. Bu termodinamik kararsızlığı kullanabilmek için, polimer gaz çözeltisindeki gaz çözünürlüğünün hızlı (ani) düşüşü kontrol edilmelidir. Genel bir kavram olarak polimerdeki gazın çözünürlüğü basınç düştükçe düştüğü için, polimer-gaz çözeltisindeki ani basınç düşüşü yüksek hücre çekirdeklenmesi oranı demektir. Ancak gerçekte basınç bir süre içerisinde düşer, birden bire sıfırlanmaz (Şekil 5.2).

Çalışmada, nozul geometrisi değiştirilerek ani basınç düşüş miktarlarında kıyaslama yapılmış ve basınç düşüş oranının hücre yoğunluğuna etkisi gösterilmiştir (Tablo 5.5).

Tablo 5.5. Basınç düşüşü için nozulun tahmini geometrisi, basınç düşüş oranı ve çözünürlük düşüş oranı [46]

Nozul tipi	Yarıçap	Uzunluk	Akış hızı	Kalma süresi	Basınç düşüş oranı	Çözünürlük düşüş oranı
1	0.60 mm (0.024 in)	78.74 mm (3.100 in)	$1.28 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	0.666 s	0.058 GPa/s	0.21 s^{-1}
2	0.39 mm (0.016 in)	35.75 mm (1.407 in)	$1.28 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	0.136 s	0.284 GPa/s	1.03 s^{-1}
3	0.23 mm (0.009 in)	12.75 mm (0.502 in)	$1.28 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	0.016 s	2.355 GPa/s	8.75 s^{-1}

Literatürde vurgu yapılan makine özelliklerine göre Tablo 5.6 oluşturulmuştur.

Tablo 5.6. RIM makine özellikleri literatür taraması [6]

	Alt sınır	Üst sınır
Kalıp sıcaklığı (°C)	40	70
Enjeksiyon basıncı (bar)	100	250
Nozul çapı (mm)	0,5	4,2

5.3. Metot özellikleri

Malzeme sıcaklığı, kullanılan şişirici ajan miktarı [47], şarj miktarı, akış hızı [6] olarak literatürde incelenmektedir.

C. W. Macosko [6], malzeme sıcaklığının, viskoziteye etki etmesinden dolayı karıştırma ve kalıba enjeksiyon basamaklarındaki rolünü vurgulamıştır. Karıştırmada, düşük viskozite avantajdır. Akış hızının düşmesi, iyi bir karıştırma

için gereken Reynold sayısının düşük basınçlarda da elde edilmesini sağlar. Kalıplamada, düşük viskozite yine avantajdır. Bunun anlamı, büyük kalıplara düşük basınçlarda poliüretan enjekte edilebilir. Ancak düşük viskozite problemlere de neden olur. Eğer akışkan, kalıp boşluğuna hızlı girerse içeride hava hapsolabilir ve büyük baloncuklar yüzeyde oluşur. Düşük viskoziteli akışkan, kalıbı ıslatabilir ve kalıba iyi yapışmama neden olabilir. Poliüretan akışkanı, jelleşmeden önce kalıba enjekte edilmeli ancak çok hızlı enjekte edilip hava kabarcıklarının hapsolmesine de izin verilmemelidir.

Kısacası, RIM için düşük viskozite hem avantaj hem de dezavantaj olabilir. Ancak sonuçta yumuşak, düzgün (laminar) akışlı poliüretanı, jelleşme olmadan kalıba enjekte etmek gerekmektedir [6].

Tablo 5.7. Metot özellikleri literatür taraması [6]

	Poliol		İzosiyanat	
	Alt limit	Üst limit	Alt limit	Üst limit
Malzeme sıcaklıkları (°C)	20	55	20	55
Şarj miktarı (sn)	0,5		7	
Akış hızı (g/sn)	--		--	
Şişirici ajan miktarı (poliole oranla %)	--		--	

G. Harikrishnan ve ark. [47] yaptığı çalışmada, kullanılan malzemelerin başlangıç sıcaklıkları ile köpürme ve polimerizasyon kinetiğindeki değişimler, köpüğün jelleşme ve yükselme zamanları ölçülerek belirlenmiştir. Hem polimerizasyon hem de köpürme reaksiyonlarının, malzeme sıcaklıklarını artırdıkça hızlandığı bulunmuştur. Hücre boyutunun malzeme sıcaklıkları arttıkça arttığı bulunmuştur.

6. LİTERATÜR TARAMASI İLE BELİRLENEN SÜREÇ PARAMETRELERİ

Bölüm 5’te yer verilen literatüre ait çalışmaların değerlendirilmesi sonucunda PU ısı iletkenliğini etkileyen temel süreç parametrelerine karar verilmiştir. Üzerinde çalışılan parametreler ve denenen aralıkların sınırları Tablo 6.1’deki gibi kodlanmıştır. ARÇELİK A.Ş. 6 Sigma ekibi ile birlikte deney tasarımı oluşturulmuştur. ARÇELİK, operasyonlarda mükemmelliğin sağlanması için 6 Sigma yönetim stratejisini uygulamaktadır. Bu tez çalışmasında ARÇELİK A.Ş. gibi büyük bir firmanın deneyimlerinden faydalanılmış ve 6 Sigma metodolojisi kullanılarak parametrelere göre çıkarılan deney tasarımı çalışma listesi Tablo 6.2.’de verilmiştir.

Tablo 6.1. PU ısı iletkenliğini etkileyen 6 Sigma çalışması yapılacak parametreler

Parametre	Birimi	Alt sınır	Üst sınır	Ortalama (Alt limit+Üst limit)/2
Şarj miktarı	% g	ŞM ₁	ŞM ₂	ŞM ₀
Kür süresi	sn	S ₁	S ₂	S ₀
Çalışma basıncı	bar	ÇB ₁	ÇB ₂	ÇB ₀
Kalıp sıcaklığı	°C	KS ₁	KS ₂	KS ₀
Akış hızı	g/sn	AH ₁	AH ₂	AH ₀
Malzeme sıcaklıkları	°C	MS ₁	MS ₂	MS ₀

Tablo 6.2. RIM süreç parametrelerine göre yapılacak deneylerin çalışma listesi

Standart sıra	Deneme sırası	Orta nokta	Bloklar	Şarj Miktarı	Kür süresi	Çalışma Basıncı	Kalıp sıcaklığı	Akış hızı	Malzeme sıcaklığı
11	1	1	1	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₂	AH ₁	MS ₁
28	2	1	1	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₁
29	3	1	1	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₂
35	4	0	1	ŞM ₀	S ₀	ÇB ₀	KS ₀	AH ₀	MS ₀
5	5	1	1	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₂
25	6	1	1	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₁
3	7	1	1	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₂
8	8	1	1	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₂
9	9	1	1	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₁	MS ₂
10	10	1	1	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₁	MS ₁
30	11	1	1	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₁
22	12	1	1	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₂
6	13	1	1	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₁
26	14	1	1	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₂
15	15	1	1	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₂
16	16	1	1	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₁
32	17	1	1	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₂
4	18	1	1	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₁
14	19	1	1	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₂
19	20	1	1	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₁
18	21	1	1	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₁
13	22	1	1	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₁
21	23	1	1	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₁
17	24	1	1	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₂
23	25	1	1	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₂
27	26	1	1	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₂
1	27	1	1	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₁
34	28	0	1	ŞM ₀	S ₀	ÇB ₀	KS ₀	AH ₀	MS ₀
12	29	1	1	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₁	KS ₂	AH ₁	MS ₂
31	30	1	1	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₁
7	31	1	1	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₁
33	32	0	1	ŞM ₀	S ₀	ÇB ₀	KS ₀	AH ₀	MS ₀
20	33	1	1	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₂
2	34	1	1	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₂
24	35	1	1	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₁

ARÇELİK A.Ş.'ye ait verilerin gizli tutulması açısından parametre değerleri sayısal olarak verilmemiştir. Alt sınır değeri; deneyde uygulanmış en yüksek değeri, üst sınır değeri; deneyde uygulanmış en düşük değeri ve ortalama değer; alt ve üst sınır değerlerinin ortalaması şeklindedir.

Parametrelerin tanımları Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3. 6 Sigma deney tasarımında kullanılan parametrelerin tanımları

Parametre	Açıklaması
Şarj miktarı	Bir mini kalıbı dolduran köpük miktarından belirli bir oran kadar fazlasıdır.
Kür süresi	Köpük, kalıba enjekte edildikten sonra kalıptan çıkartılana kadarki geçen süredir.
Çalışma basıncı	Köpük sıvısının enjeksiyon basıncıdır.
Kalıp sıcaklığı	Mini kalıbın orta noktasının sıcaklık değeridir.
Akış hızı	Bir saniyede kalıba enjekte edilen köpük miktarıdır.
Malzeme sıcaklıkları	Poliol ve izosiyanatın malzeme tankı içerisindeki sıcaklığıdır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Kullanılan Malzemeler

- Formülize poliöl (Su, katalizör, yüzey aktif madde, alev geciktirici içeriği ile beraber hazır karışım),
- Polimerik metilen difenildiizosiyanat (4,4'-MDI),
- Şişirici ajan (İki pentan izomerinin karışımı)

7.2. Kullanılan Araçlar

- Hidrolik ısıtıcılı metal mini kalıp (320×320×50 cm),
- Nimomed HT-F03B temassız termometre,
- Matkap,
- Hava püskürtme tabancası.

Poliüretan köpüğün mini kalıba enjeksiyonu için reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılmıştır.

7.3. Kullanılan Cihazlar

Isıl iletkenlik ölçüm cihazı, gaz piknometresi, stereo mikroskop, basma mukavemeti ölçüm cihazı, taramalı elektron mikroskobu kullanılan karakterizasyon cihazlarıdır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunmaktadır. Diğer tüm testler ve ölçümler, ARÇELİK A.Ş. PU Karışım Odası'nda bulunan cihazlar ile gerçekleştirilmiştir.

7.3.1. Isıl iletkenlik ölçüm cihazı ve çalışma prensibi

Şekil 7.1'de köpüklerin ısıl iletkenlik katsayılarının ölçümünde kullanılan cihaz verilmiştir.



Şekil 7.1. Lasercomp FOX 314 ısı iletkenlik ölçüm cihazı [13]

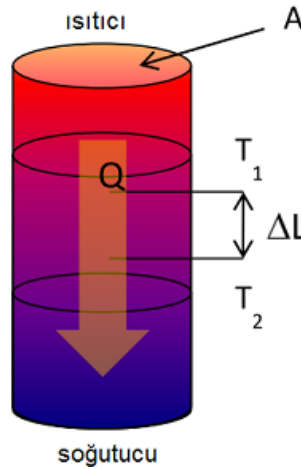
Deney numunelerinin ısı iletkenliğinin ölçülmesinde ısı akış sayacı (heat flow meter) özellikli “LASERCOMP FOX 314” ısı iletkenlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz 0,05–10 W/mK aralığında ısı iletim katsayısını ölçebilmektedir.

Isı iletkenlik (k) aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$k = q\Delta L / \Delta T \quad (7.1)$$

Burada q , A kesitinden geçen ısı akısını, ΔT , ΔL kalınlığında oluşan sıcaklık farkını ifade eder.

Isı iletkenlik ölçümü, bu nedenle, her zaman ısı akısı ve sıcaklık farkı ölçümünü içerir. Ölçüm zorluğu her zaman ısı akış ölçümü ile ilişkilidir. Isı akısı ölçümünün (örneğin, ısıtıcı içine giden elektrik güç ölçümü ile) doğrudan yapıldığı durumda, ölçüm mutlak olarak adlandırılır (Şekil 7.2). Akı ölçümünün dolaylı olarak yapıldığı yerde (mukayese yolu ile), bu karşılaştırmalı yöntem olarak adlandırılır [13].



Şekil 7.2. Isı iletim katsayısı ölçülen parçada ısı akısı [13]

Belirli bir ölçüm sistemi ve konfigurasyonunda ısı iletkenliği, numune büyüklüğünden önemli şekilde etkilenir. Isı iletkenliği yüksek olduğunda, numuneler (örneğin silindir şeklinde), genellikle "uzun" seçilir. İletkenliği düşük olduğunda, numuneler (örneğin, levha veya disk şeklinde), genellikle "yassı" olarak seçilir [13]. Tezde kullanılan köpüklerden, yassı levha şeklinde numune hazırlanmışlardır.

7.3.2. Gaz Piknometresi (Açık hücre oranı ölçümü) ve çalışma prensibi

Deney numunelerinin açık hücre oranı, Micromeritics AccuPyc 1330 helyum piknometresi (Şekil 7.3) kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 7.3. Micromeritics AccuPyc 1330 gaz piknometresi cihazı [48]

Katıların gerçek hacminin belirlenmesi için yaygın olarak gaz piknometresi kullanılır. Bu cihaz, bir katı maddenin (kapalı hücreler de dâhil olmak üzere), kendi hacmine eşit bir gaz hacminin yerini değiştirmesi prensibine uygun olarak çalışır.

Köpüğün açık hücre içeriği bu cihaz ile tespit edilebilir. Bilinen bir geometrik hacimli köpük numunesi (dikdörtgen veya silindirik) kullanılır. Köpüğün geometrik hacmi ve ölçülen gerçek hacminin arasındaki fark, açık hücrelerin varlığını gösterir [48].

Ölçümün nasıl yapıldığı şu şekilde açıklanabilir: Katı numune, dikdörtgen geometride kesilir ve kenar uzunlukları bir cetvelle ölçülür; not edilir. Cihazın numune haznesine numune konulur. Cihazın programından numunenin bilinen kenar uzunluk değerleri girilir; Örn: $0,95 \times 1,1 \times 1,2 = 1,254 \text{ cm}^3$. Piknometre, numunenin gerçek hacmini kapalı hücreleri ile beraber hesaplar; Örn: $0,993 \text{ cm}^3$. Katı numunenin gerçek hacmi ile geometrik hacmi arasındaki farkı açık hücre

hacmini verir. Cihaz, bu miktarı % cinsinden verir. $1,254-0,993=0,261 \text{ cm}^3$ yani % 20,81 [48].

7.3.3. Stereo mikroskop ve çalışma prensibi

Deney numunelerinin hücre büyüklüğü ölçümleri, Olympus SZ-PT stereo mikroskop (Şekil 7.4) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 7.4. Olympus SZ-PT stereo mikroskop [49]

Mikroskop, küçük nesnelere ait görüntüleri ayrıntılı bir şekilde inceleyecek kadar büyüten araçlardır. Değişik teknik özellikler gösteriyor olmalarına karşılık sonuçta amaçları aynı olup incelenecek objeye ait görüntüyü büyülterek gözün retinasına, bir fotoğraf planına veya bir ekrana iletmesi esasına dayanır.

Işık mikroskopları, ışık kaynağı olarak ister güneş ışığının, ister bir lamba ışığının görülebilir dalga boyunun ($4000-7000 \text{ \AA}$), büyütme elemanı olarak da cam mercek sistemlerinin kullanıldığı mikroskop türleridir.

Stereo mikroskopları dışındaki ışık mikroskoplarında ışık kaynağı incelenecek objenin altındadır. Işık objenin içinden geçerek göze ulaşır. Yani objeye ait kesit özelliklerini inceler. Stereo mikroskoplar ise ışık obje üzerinden yansıtılarak objektife gönderilir. Böyle olunca incelenecek objenin yüzey özelliklerini ortaya koyar, görüntü üç boyutludur [49].

7.3.4. Basma mukavemeti cihazı ve çalışma prensibi

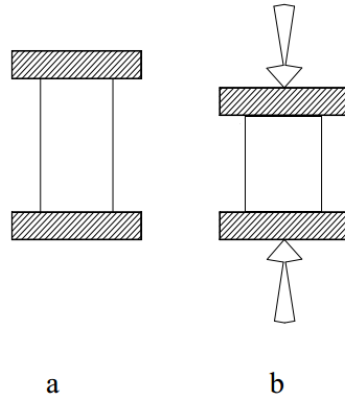
Deney numunelerinin basma mukavemeti ölçümleri, Zwick Roell Proline basma mukavemeti ölçüm cihazı (Şekil 7.5) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 7.5. Zwick Roell Proline basma mukavemeti ölçüm cihazı [50]

Malzemelerin yüzeyinden içeriye doğru etkiyen dış kuvvetlere basma kuvvetleri denir ve basınç gerilmeleri oluşturur. Çekme deneyinin tersi olarak kabul edilir. Gevrek malzemelerin mukavemet değerleri genel olarak basma deneyi ile tespit edilir. Basma deneyinde silindirik veya küp şeklindeki numuneler iki paralel tabla arasına yerleştirilir ve uygulanan kuvvetle oluşan şekil değiştirmeler yardımı ile ölçülür [50].

Basma çenelerinin düz, temiz ve deney numunesine oranla sert olması gereklidir.



Şekil 7.6. a) Basma kuvveti yok ve b) Basma kuvvetinin uygulanması [50]

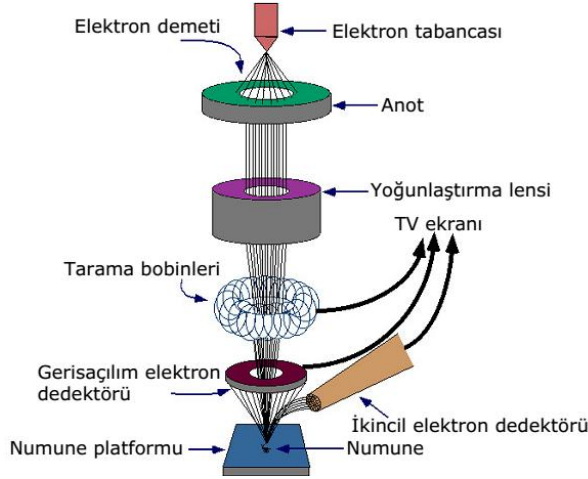
7.3.5. Taramalı elektron mikroskobu ve çalışma prensibi

Deney numunelerinin ayrıntılı hücre yapısı görüntüleri, ZEISS marka EVO 50 model Taramalı elektron mikroskobu (Şekil 7.7) kullanılarak yapılmıştır.



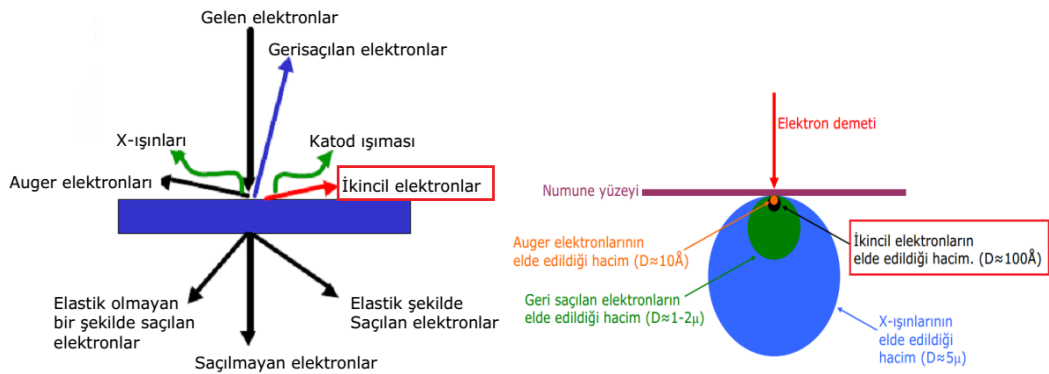
Şekil 7.7. ZEISS EVO 50 Taramalı elektron mikroskobu [51]

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış elektron demetinin numuneyi taraması yoluyla numuneden görüntü alan bir elektron mikroskobu türüdür. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır [51].



Şekil 7.8. Taramalı elektron mikroskobunun temel bileşenleri [51]

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apertürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır (Şekil 7.8). Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [51].



Şekil 7.9. (Solda) Elektron-katı etkileşimi sonucu açığa çıkan sinyaller ve (Sağda) Elektronların katı ile etkileşim derinliği [52]

Elektron demetinin katı ile olan etkileşiminden ortaya çıkan sinyaller; ikincil elektronlar (secondary electrons) geri yansımaya uğramış elektronlar (back scattered electrons), karakteristik X ışınları, Auger elektronları vs. şeklindedir (Şekil 7.9-solda).

Bu tezde köpük numunelerinden görüntü almak için ikincil elektron sinyallerinden faydalanılmıştır. İkincil elektronlar ile numune yüzeyinin 100 Å veya daha düşük derinliğinden geldiği için, numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsü elde edilir (Şekil 7.9-sağda). Böylece incelenen bölgenin 3 boyutlu görüntüsü alınır [52].

7.4. Sert Poliüretan Köpüklerin Üretimi

Bölüm 6’da verilen Tablo 6.2’deki “deneme sırası” takip edilerek sert poliüretan köpükler hazırlanmıştır. Köpüklerin üretimi, şarj miktarları, kür süreleri, çalışma basınçları, kalıp sıcaklıkları, akış hızları ve malzeme sıcaklıkları deney sırası listesinde belirlenmiş olan değerlere ayarlanarak yapılmıştır. Şekil 7.10’da deneyin akış şeması verilmiştir.



Şekil 7.10. Deney akış şeması



Şekil 7.11. Çalışmanın yapıldığı deneme sahası; reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama (RIM) makinesi ve hidrolik ısıtıcı mini kalıp

Her çalışmanın başlangıcında polioller ve izosiyanatın karışım oranı doğrulaması yapılmıştır. Bu ayarla beraber bir saniyede enjekte edilecek köpük miktarı istenen değere getirilmiştir. Bunun için büyük poşet torbalara cihazdan polioller ve izosiyanat doldurulmuş ve tartımı alınmıştır. Polioller miktarının izosiyanat miktarına oranının belirli bir değerde olması ile karışım oranı doğrulaması tamamlanmıştır. Ardından yine büyük bir poşet torbaya köpüğün serbest dökümü yapılmış; köpüğe ilişkin kremalaşma, jelleşme (iplikleşme) ve yapışmama süreleri belirlenmiştir. Poşet torbaya bir saniyede enjekte edilen bu köpüğün tartımı alınarak enjeksiyon ağırlığı da kontrol edilmiştir.

Deneme sırası 4 olan köpüğün, deneyparametre değerlerinin nasıl ayarlandığı örnek olarak anlatılmıştır. 4. sıradaki deneme için kullanılan parametre değerleri, alt ve üst sınır değerlerinin ortalamasıdır (Tablo 7.1). Bütün deney parametreleri bu değerlere getirilmiştir. Çalışma basıncı, cihazın enjeksiyon basıncı göstergesinden okunmuştur. Kalıp sıcaklığı, hidrolik ısıtıcılar ile sağlanmıştır. Kalıbın sıcaklık kontrolü temassız termometre ile sağlanmıştır.

Polioller ve izosiyanat için sıcaklıktakibi tankların üzerinde bulunan malzeme sıcaklık göstergesinden yapılmıştır. Malzemeyi ısıtmak için yüksek basınçla malzeme döndürülmüş ve sürtünmeden faydalanılarak malzemelerin istenen sıcaklıklara yükselmesi sağlanmıştır. Soğutmak için tankların çevresindeki

soğutma ceketlerinden faydalanılarak malzemelerin istenen değere kadar düşürülmesi sağlanmıştır.

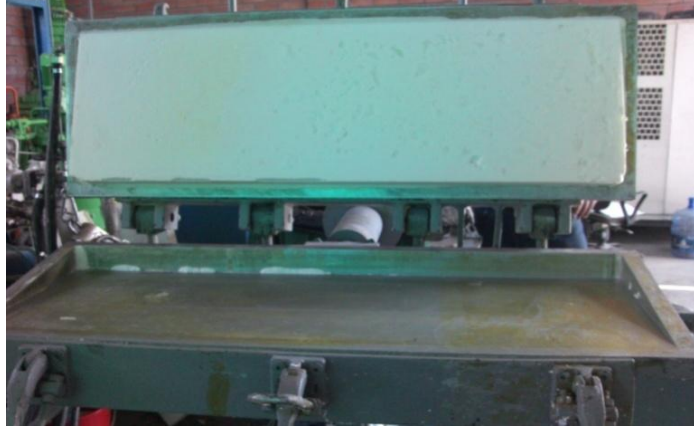
Ayarların tamamı kontrol edildikten sonra uygun miktarda köpük elde etmek için köpüğün kaç saniyede enjekte edilmesi gerektiği hesaplanmıştır. Her şey tamamlandıktan sonra köpük mini kalıba enjekte edilmiştir. Kür süresinin takibi kronometre ile yapılmıştır. Köpük kalıba enjekte edildikten sonra kronometre çalıştırılmış ve zaman dolduğunda köpük kalıptan alınmıştır. Köpüğün kalıptan çıktıktan sonra ağırlığı kontrol edilmiştir. Köpüğün döküm sırası, tarih, yapılış saati ve kütlesi üzerine ve bir çizelgeye not edilmiştir.

Tablo 7.1. Deneme sırası 4 için uygulanan parametrelerin değerleri

Standart sıra	Deneme sırası	Orta nokta	Blokla r	Şarj Miktar ı	Kür süresi	Çalışma Basıncı	Kalıp sıcaklığı	Akış hızı	Malzeme Sıcaklığı
35	4	0	1	ŞM _o	S _o	ÇB _o	KS _o	AH _o	MS _o

Çalışmadaki en önemli nokta; köpükler arasındaki yaşlanma farkını ortadan kaldırılmak için izlenen yöntemdir. Deneme sırasına göre üretilen köpüğün ısı iletkenlik katsayısı ölçüldükten sonra sıradaki diğer köpük üretilmiştir. RIM cihazında, belirlenen parametre değerlerine uygun olarak reaksiyona sokulan köpük karıştırma kafasından mini kalıba enjekte edilmiştir. Mini kalıba enjekte edilen köpüğün kürlendikten sonra kalıp açıldığında görüntüsü Şekil 7.12’de verilmiştir.

Sıradaki köpük üretilirken kalıbın temizlenmesi şu şekilde gerçekleştirilmiştir; kalıp kenarlarındaki dolan boşluklar matkap yardımıyla temizlenmiş ve hava püskürtme tabancasıyla kalıp yüzeyinde kalan köpük artıkları yüzeyden uzaklaştırılmıştır.



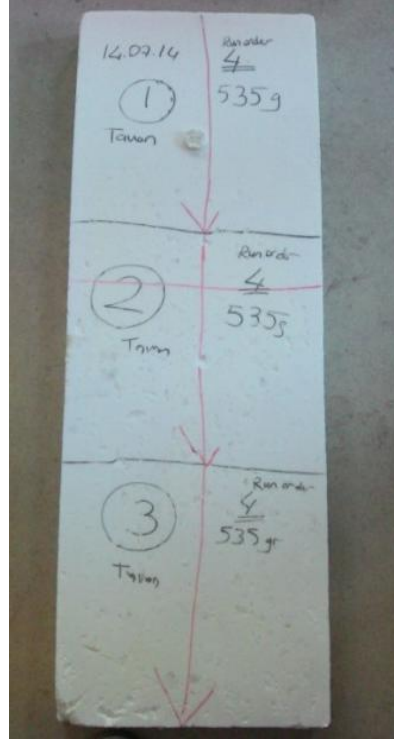
Şekil 7.12. Mini kalıba enjekte edilmiş sert poliüretan köpük; kalıp açıldıktan sonraki görüntüsü

7.5. Poliüretan Numunelerinin Karakterizasyonu

Buzdolapları için ısı yalıtım ve mekanik dayanım çok önemlidir. Bundan dolayı köpüklere yapılan testler ve alınan ölçümler; ısı iletkenlik katsayısı (λ), 1. ve 2. gün ölçümleri, basma mukavemeti, basınçlı yoğunluk, açık hücre oranı ve hücre boyutu olmuştur.

Köpüklerin karakterizasyonunda, her köpüğün aynı parçası üzerinden (orta parçası) tüm testler tamamlanmıştır. Kalıptan çıkan köpüğün orta parçasından testlerin yapılmasının amacı, köpüğün en doğru ve ortalama sonucu yansıtmasını sağlamaktır.

Kalıptan çıkarıldıktan sonra her köpüğün enjeksiyon yönü üzerine okla işaretlenmiştir. İşaretleme, köpüğün hücre boyutunu uzama ve genişleme yönünde ölçmek için yapılmıştır (Şekil 7.13).



Şekil 7.13. Köpük kalıptan çıktıktan sonra işaretlenişi

7.5.1. Isıl iletkenlik ölçümleri

Kalıptan çıkarıldıktan sonra okla işaretlenen köpük, üç eşit parçaya ayrılmış ve orta parçası alınmıştır. Doğru ölçüm açısından, köpükler kalıptan çıkarılmaz kesilmişlerdir. Isıl iletkenlik cihazı için köpük, kenar kesme ve yüzey düzleme makineleri yardımı ile 30mm kalınlığında ve 300mm×300mm ebatlarında kesilmiştir (Şekil 7.14).



Şekil 7.14. Köpük kalıptan çıktıktan sonra ısıl iletim katsayısı ölçümü için hazırlanışı

Ardından hazırlana köpük numunesi, ısıl iletkenlik ölçüm cihazının içine Şekil 7.15'te gösterildiği gibi yerleştirilmiş ve kapağı kapatılmıştır. Bir numune için yaklaşık 45 dk. süren analizin sonucunda çıkan ısıl iletkenlik katsayısı değeri köpüğün üzerine ve bir çizelgeye not edilmiştir.



Şekil 7.15. Lasercomp marka FOX 314 model ısıl iletkenlik ölçüm cihazı ile köpüğün ısıl iletkenlik katsayısı ölçümü

İlk günkü ısıl iletkenlik katsayısı ölçümü alınan köpükler, Şekil 7.16'daki gibi poşetlenmiştir. Ardından ikinci gün aynı köpüklerin ısıl iletkenlik katsayısı belirlenmiştir. Bu şekilde yaşlanma miktarı (aging) ölçülmüştür. İlk gün ve ikinci gün ısıl iletkenlik katsayı ölçümleri arasında büyük bir farklılık olması hızlı yaşlanma demektir. Tam bir doğrulukta ölçüm alabilmek için köpüğün ısıl iletkenlik katsayısının ilk ölçüldüğü saat not edilmiş ve ikinci gün ölçümü yine aynı saatte yapılmıştır.

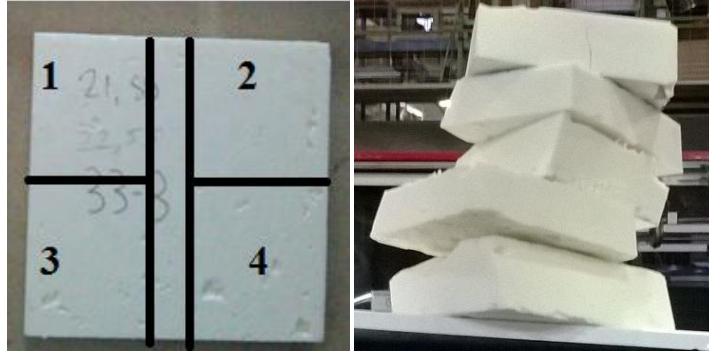


Şekil 7.16. İlk gün ısıl iletkenlik katsayısı ölçüldükten sonra poşetlenmiş köpükler

Köpüklerin orta parçalarının λ değerlerine 1. ve 2. gün bakıldıktan sonra diğer testlere ve ölçümlere geçilmiştir.

7.5.2. Basma mukavemeti ölçümleri

30mm kalınlığında ve 300mm×300mm ebatlarında hazırlanmış ve ısı iletkenlik ölçümü tamamlanmış bir köpük numunesinden dört parça basma numunesi hazırlanmıştır. Numuneler köpüğün dört köşesinden 30mm kalınlığında 100mm×100mm ebatlarında kesilmişlerdir (Şekil 7.17).



Şekil 7.17. Basma mukavemeti testi için köpükten parça hazırlanışı

Numuneler hazırlandıktan sonra basma mukavemeti cihazında ölçümleri yapılmıştır. Ölçülen dört parça köpüğün basma mukavemeti değerlerinin ortalaması alınarak her bir köpüğün ortalama basma mukavemeti değeri bulunmuştur.

Bir buzdolabı için ısı iletkenlik katsayısı önemli olduğu kadar basma mukavemeti özelliği de önemlidir. Çünkü bir buzdolabı gövdesinin sağlamlığı ve uzun ömürlü oluşu buna bağlıdır.

7.5.3. Açık hücre oranı ölçümleri

Basma mukavemeti için köpük numunesi kesilirken tam ortasından uzun bir parça kesilmiş ve bu parça açık hücre oranı ölçümünde kullanılmıştır (Şekil 7.17). Alınan parça, 30mm kalınlığında ve 30mm×50mm ebatlarında üç parçaya ayrılmış ve her biri için açık hücre oranı belirlenmiştir. Üç parçadan elde edilen değerlerin ortalaması köpüğün ortalama açık hücre oranını vermiştir. Numunelerin her birinin üzerine deneme sırası numarası yazılmıştır. İlaveten bu

numuneler açık hücre oranı ölçümleri bittikten sonra hücre boyutu ölçümleri için kullanılacağından enjeksiyon yönleri, üstlerine ok işareti yapılarak gösterilmiştir (Şekil 7.18).



Şekil 7.18. Açık hücre oranı için hazırlanan köpük numuneleri

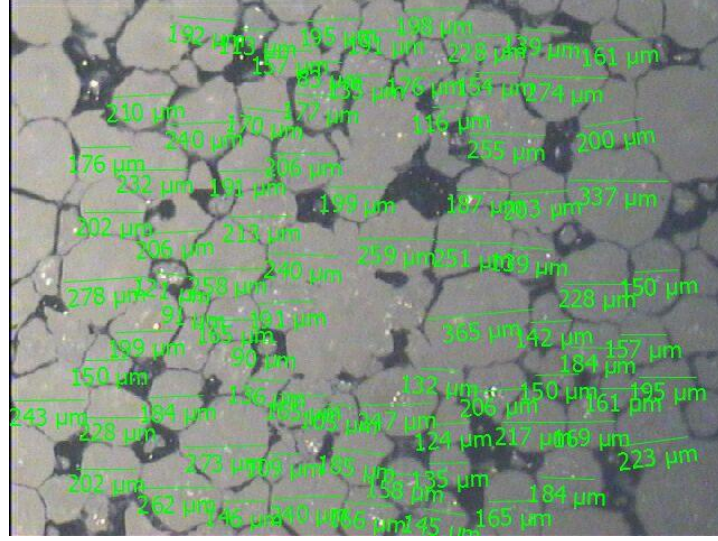
Her parçanın ebatları, bir kumpas ile hassas biçimde ölçülmüş ve bir çizelgeye not edilmiştir. Ardından açık hücre oranı ölçümleri Micromeritics marka AccuPyc 1330 model helyum piknometresi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 7.19).



Şekil 7.19. Micromeritics AccuPyc 1330 piknometre cihazı [48]

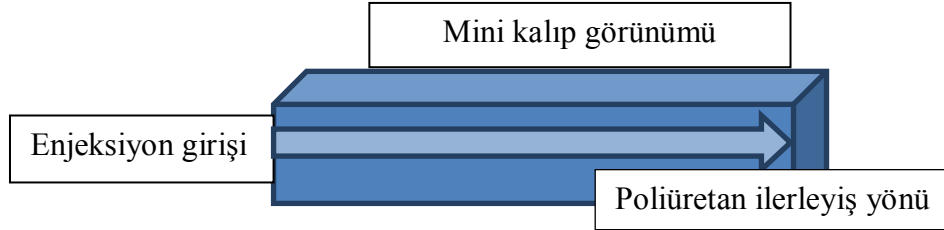
7.5.4. Hücre boyutu ölçümleri

Açık hücre oranı ölçümü yapılan her parça köpük için enjeksiyon yönü köpüğün uzama yönü ve bu yöne dik olan yönün de genişleme yönü olarak numunenin üzerine işaretlenmesi yapılmıştır. Ardından görüntü alınacak yüzey bir jilet yardımıyla düzlendikten sonra mürekkep tablasına bastırılarak yüzeyi boyanmıştır. Yüzeyinin boyanmasının sebebi ışık mikroskobu altında net görüntü alabilmektir. Bu işlemlerden sonra 2,5 büyütme ayarında hücre resimleri alınmıştır. Görüntüler bilgisayardaki bir yazılım yardımıyla alınmış ve hücre boyutu ölçümleri yine bir program sayesinde yapılmıştır (Şekil 7.20).



Şekil 7.20. Köpüğün hücre resimlerinin çekilmesi ve hücre boyutu ölçümlerinin yapıldığı görüntüsü

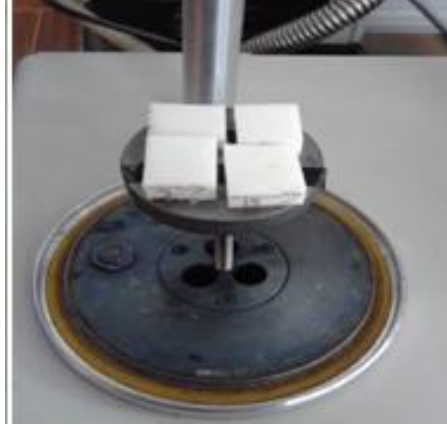
Hücre ölçümleri için kalıptan alınan parçaya Şekil 7.21’deki gösterildiği gibi işaretleme yapılmıştır. Öncelikle köpük sıvısının karıştırma kafasından çıkıp kalıba enjekte edildiğinde kalıp sonuna doğru izlediği yol işaretlenmiş ve bu yöne uzama yönü denilmiştir. Köpüğün enine paralel çizgi ile işaretlenmiş yöne genişleme yönü denilmiştir.



Şekil 7.21. Kalıptan alınan köpüğe enjeksiyon yönünün işaretlenişi

7.5.5. Kolon yapısı görüntüleme

Köpük hücre boyutu ölçümleri alınan numuneler daha sonra taramalı elektron mikroskobu ile ayrıntılı inceleme için ayrılmışlardır. SEM’de incelenecek numune her şeyden önce vakumda buharlaşmayan, katı halde temiz ve iletken yüzeyli olmalıdır. Bundan dolayı numuneye iletkenlik kazandırmak için numune şu şekilde hazırlanmıştır: öncelikle köpük numunesinden yüzeyi düzgün bir parça kesilmiş ve incelenecek yüzeyinin tersi yüzeyinden çift taraflı bant yardımıyla kaplama cihazının aparatına yapıştırılmıştır (Şekil 7.22).



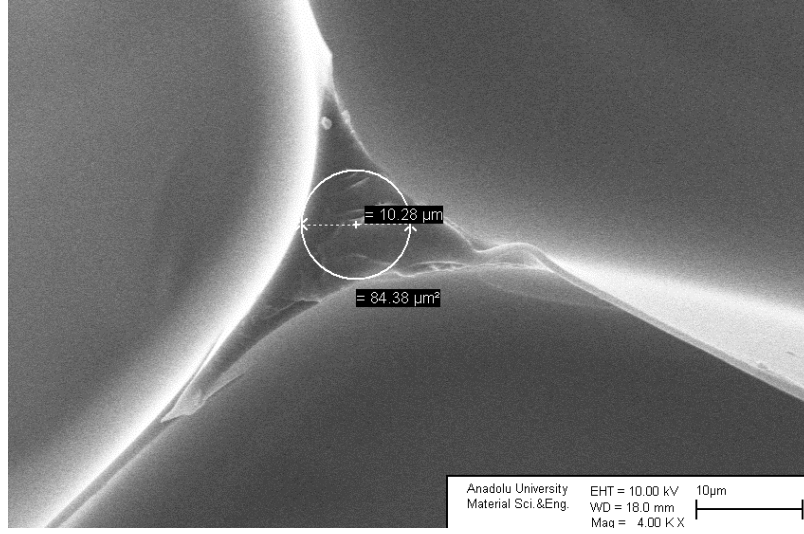
Şekil 7.22. Hazırlanan numunelerin kaplama cihazına yerleştirilmesi

Kaplama; numunelerin elektron mikroskopunda incelenebilmesi ve daha iyi görüntü alınabilmesi için numune yüzeyine iletkenlik kazandırmak amacıyla yapılır. Altın paladyum kaplama ile numunelerin üzeri kaplanmıştır. Kaplama işleminde Agar Sputter Coater cihazı (Şekil 7.23) kullanılmıştır. İyi bir kaplama elde edebilmek 45 sn. yeterli olmuştur. Kaplama işlemi önemlidir. Çünkü sağlıklı bir görüntü elde edebilmek için, elektron demetinin numune yüzeyini düzgün bir şekilde taraması gerekir. Aksi halde, numune yüzeyinin iletken olmaması veya iletken yüzeylerde bulunan iletken olmayan bölgelerin varlığı sonucu meydana gelen, elektron demetiyle gelen ve numuneden ayrılan elektron sayısı arasındaki farklılaşmalar; numune yüzeyinde elektrostatik alanlar (şarjlanma) oluşturabilir.



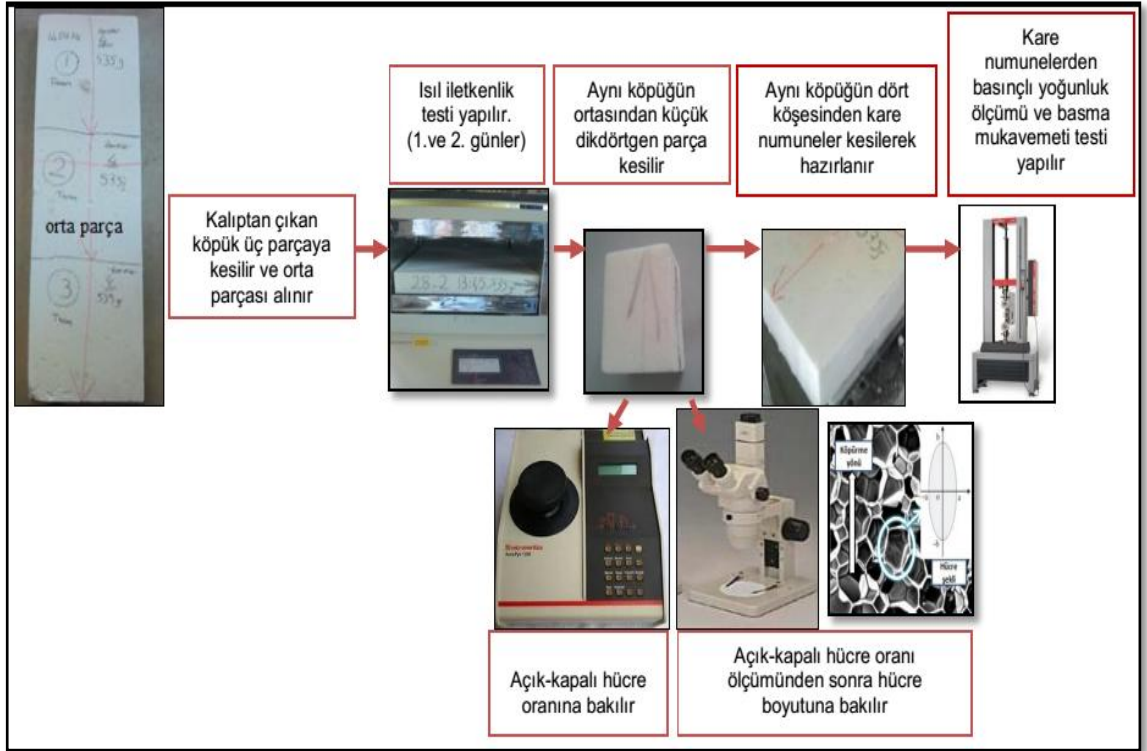
Şekil 7.23. Agar Sputter Coater cihazı

Numunelerden alınan görüntü ve ölçülen kolon yapısı örneği Şekil 7.24'te gösterilmiştir.



Şekil 7.24. Taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntü (10 μm ölçekte)

Şekil 7.25'te yukarıda ayrıntılarıyla anlatılan karakterizasyon testlerinin yapılaş şekli özetlenerek verilmiştir.



Şekil 7.25. Yapılan karakterizasyon testlerinin özet anlatımı

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Köpüklerin üretilişinden karakterizasyonuna ve sonuçların alınışına kadar geçen süreçte her aşama dikkatle gözlemlenmiştir. Süreç parametre değerlerindeki değişimlerin köpük makro ve mikro yapısını nasıl etkilendiğine ayrıntılarıyla yer verilmiştir. Her köpüğün karakterizasyon testleri tamamlandıktan sonra sonuçlar 6 Sigma metodolojisine göre değerlendirilmiş ve en etkili süreç parametreleri belirlenmiştir. Köpük yapısının ve yapıdaki farklılıkların özelliklere etkisi ortaya konulmuş ve literatürdeki bilgilerle karşılaştırılmıştır.

Süreç-yapı-özellik ilişkisini birbirinden tamamen ayrı olarak irdelemek oldukça güçtür. Bununla birlikte süreç-yapı, yapı-özellik bölümleri kendi içerisinde en ayrıntılı şekilde anlatılmaya çalışılmıştır. Ancak sonuçların daha iyi anlaşılması için 6 Sigma değerlendirmesi paylaşılırken yapı-özellik ilişkisine de değinilmiştir.

8.2. Karakterizasyon Sonuçları

Tablo 8.1. Yapılan 35 denemenin karakterizasyon sonuç tablosu

Deneme sırası	Şarj Miktarı	Kür süresi	Çalışma Basıncı	Kalıp sıcaklığı	Akış hızı	Malz. sıcaklığı	Lambda (İlk gün)	Lambda (İkinci gün)	Basma mukavemeti	Genişleme yönü hücre boyutu	Uzama yönü hücre boyutu	Başınçlı yoğunluk	Açık hücre oranı (%)
1	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₂	AH ₁	MS ₁	20,89	21,35	119,75	171	232	27,6	7,0
2	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₁	20,96	21,22	135	163	186	32,2	9,1
3	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₂	21,07	21,55	139,75	189	203	30	9
4	ŞM ₀	S ₀	ÇB ₀	KS ₀	AH ₀	MS ₀	20,78	21,23	141	157	210	31,5	7,7
5	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₂	20,65	21,12	84	133	245	30,2	13,4
6	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₁	20,84	21,25	143	180	200	30,5	6,8
7	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₂	20,36	20,83	89	152	183	31,2	12,1
8	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₂	20,68	21,13	104,5	155	200	32	15,9
9	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₁	MS ₂	20,98	21,36	137	170	214	28,3	8,7
10	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₁	MS ₁	21,01	21,4	186,25	175	210	30,3	7,3
11	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₁	21,31	21,63	172,25	207	201	32,9	7,2
12	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₂	20,68	21,05	115	157	152	31,5	10,3
13	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₁	20,69	21,09	98,5	194	173	27,4	17,8
14	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₂	21,09	21,45	168,25	163	178	32,2	7,6
15	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₂	21,34	21,71	133	196	210	27,9	7,8
16	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₁	21,02	21,43	162,75	204	203	29,2	7,2
17	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₂	21,22	21,76	156,25	191	214	33,9	7,7
18	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₁	20,43	20,88	109,25	139	246	29,1	13,4
19	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₂	21,14	21,63	184	173	206	30	8,3
20	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₁	20,46	20,82	71,5	129	230	28	32,5
21	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₁	20,60	20,99	112,5	142	185	29,6	11,8
22	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₁	21,02	21,49	137	180	215	28,1	8,7
23	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₁	20,47	20,78	77,5	208	163	27,5	18,2
24	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₂	20,47	20,9	77,5	134	252	28,7	36,9
25	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₂	20,56	20,85	67,5	141	198	28,9	21,1
26	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₂	21,08	21,38	137,75	173	192	30,3	14,6
27	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₁	20,55	20,99	94,5	152	243	32,1	13,0
28	ŞM ₀	S ₀	ÇB ₀	KS ₀	AH ₀	MS ₀	20,87	21,16	141,5	179	209	31,9	7,6
29	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₁	KS ₂	AH ₁	MS ₂	20,96	21,31	181,5	173	195	30,5	7,7
30	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₁	20,89	21,25	152,75	183	193	31	7,1
31	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₁	20,61	20,98	84,75	170	190	26,5	15,7
32	ŞM ₀	S ₀	ÇB ₀	KS ₀	AH ₀	MS ₀	20,72	21,16	135,75	169	213	31,8	8,1
33	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₂	20,58	20,93	131,25	176	194	31,6	8,1
34	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₂	20,42	20,92	102,75	147	193	32	12,8
35	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₁	20,74	21,12	135,5	161	172	30,7	8,6

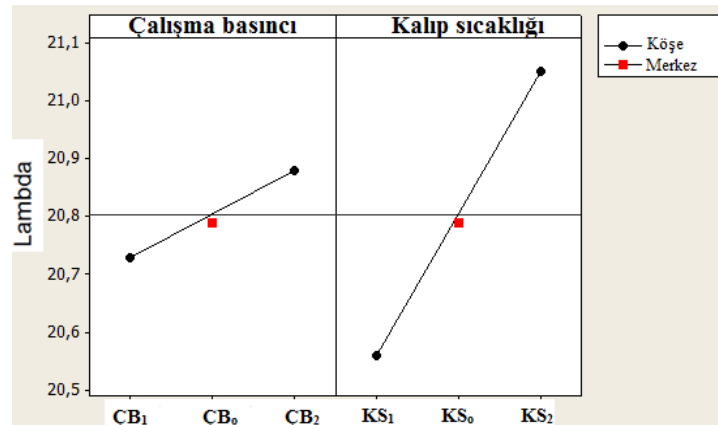
8.3. Karakterizasyon Sonuçlarının 6 Sigma Metodolojisi ile Değerlendirilmesi

8.3.1. Birinci gün lambda ölçümlerinin değerlendirilmesi

Üretilmiş köpüklerin ısı iletkenlik katsayısı (lambda) özelliğine en çok etki eden parametreler, Şekil 8.1’de görülmektedir. Beş süreç parametresi arasında çalışma basıncı ve kalıp sıcaklığı en etken parametreler olarak bulunmuş ve bunlara ait grafikler paylaşılmıştır.

Şekil 8.1’deki çalışma basıncı-lambda grafiğinde köşe noktalar dar bir aralıkta değişirken kalıp sıcaklığı-lambda grafiğinde köşe noktalar geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu da çalışma basıncı ve kalıp sıcaklığının ısı iletkenliğe etkisinin farklı oranlarda olduğunu ortaya koymaktadır. Kalıp sıcaklığının ısı iletkenliğe etkisi çalışma basıncının ısı iletkenliğe etkisinden daha fazladır. Grafikler incelendiğinde düşük ısı iletkenlik için düşük kalıp sıcaklığı ve düşük çalışma basıncı gerektiği yorumu yapılabilir.

Poliüretanın polimerleşme reaksiyonunun oldukça ekzotermik olduğu düşünüldüğünde değişen kalıp sıcaklığı profilinin poliüretanın yapısını ve sonuç özelliklerini doğrudan kontrol etmesi beklenen bir sonuçtur hipotezi kurulabilir [53]. Ancak bu kontrolün büyüklüğü şaşırtıcı bir sonuç olmuştur. Çalışma basıncı, polimer içerisindeki gazın çözünürlüğünü etkiler. Gazın çözünürlük değişimi, çekirdek oluşum mekanizmasını tetikleyen faktördür. Bunun sonucunda köpük yapısının değişmesi ve ısı iletkenliğin bundan etkilenmesi beklenir hipotezi kurulabilir. Grafiklere (Şekil 8.1) bakıldığında alınan sonuçlar ile kurulan hipotezlerin tutarlılığı görülmektedir.



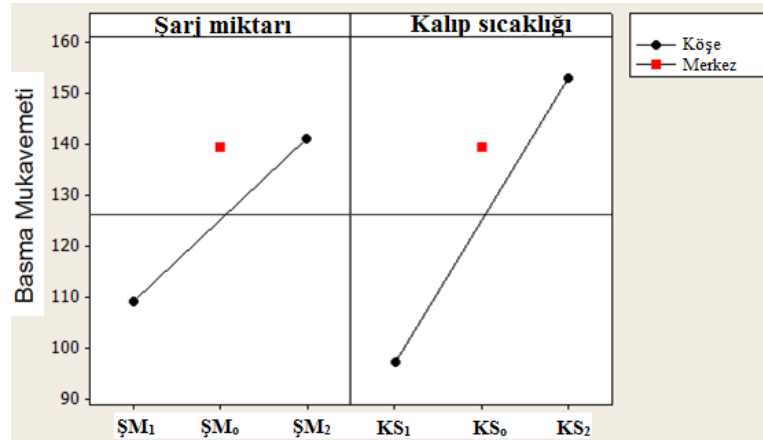
Şekil 8.1. Sırasıyla çalışma basıncı ve kalıp sıcaklığının ısı iletkenlik katsayısıyla ilişkisi

8.3.2. Basma mukavemeti ölçümlerinin değerlendirilmesi

Köpüğün basma mukavemeti özelliğine en çok etki eden parametreler değerlendirildiğinde beş süreç parametresi arasından en çok etki edenler şarj miktarı ve kalıp sıcaklığı olmuş ve bunlara ait grafikler Şekil 8.2’de verilmiştir.

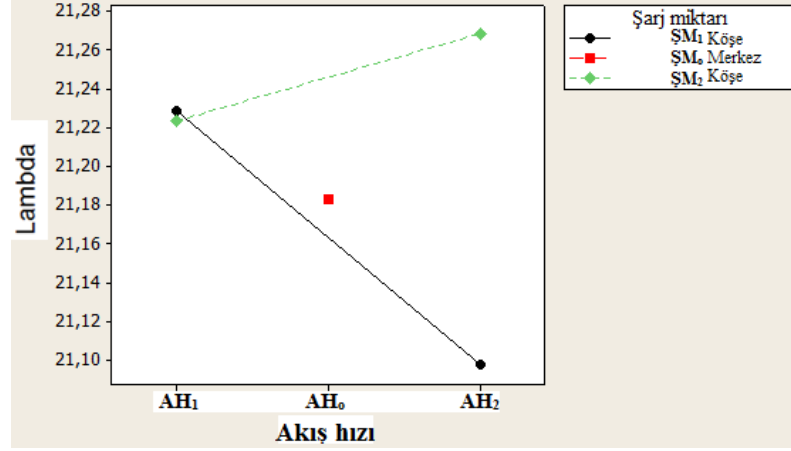
Şekil 8.2’deki şarj miktarı-basma mukavemeti grafiğinde köşe noktalar dar bir aralıkta değişirken kalıp sıcaklığı-basma mukavemeti grafiğinde köşe noktalar geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu da her iki süreç parametresinin basma mukavemetini farklı oranlarda kontrol ettiğini göstermektedir. Kalıp sıcaklığının basma mukavemetine etkisi daha fazla olmuştur. Grafikler incelendiğinde yüksek basma mukavemeti için yüksek kalıp sıcaklığı ve yüksek şarj miktarı gerekir yorumu yapılabilir.

Basma yüküne tabi tutulan köpüğün, hücre kolonları deforme olur. Bükülme birincil deformasyon mekanizmasıdır ve dolayısıyla, sert köpüğün dayanımı katı kolonların bükülmesinden etkilenir. Katı miktarını artırmak köpüğün kolon segmentlerinde daha fazla katı malzeme bulunmasıyla yoğunluğunun artması demektir. Böylece uygulanan yükü taşımak için daha fazla katı malzemenin bulunması köpüğün mekanik dayanımını artırır [21]. Kalıp sıcaklığı profilindeki değişimler, polimerizasyon sıcaklığını etkilediği için sonuçta oluşan sert segmentlerin varlığını ve düzenini etkilemektedir [53]. Literatürdeki bu bilgiler ışığında şarj miktarının ve kalıp sıcaklığının köpük basma mukavemetini etkilemesi beklenir hipotezi kurulabilir. Şekil 8.2’deki grafiklere bakıldığında alınan sonuçlar ile kurulan hipotezin uyumlu olduğu görülmektedir

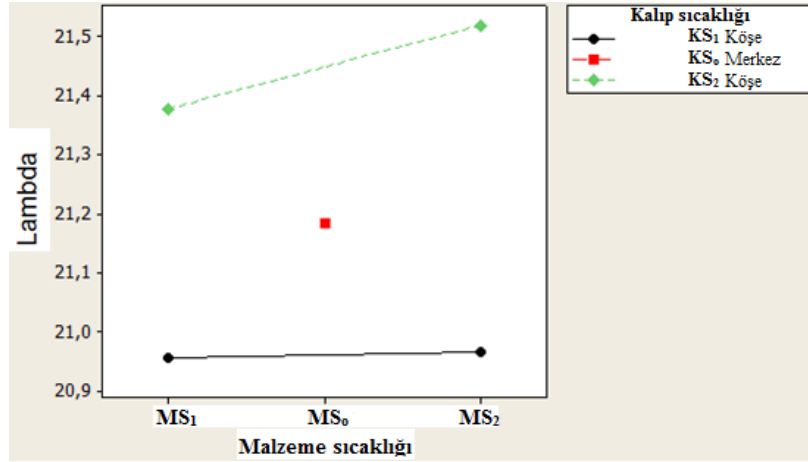


Şekil 8.2. Sırasıyla şarj miktarı ve kalıp sıcaklığının basma mukavemeti ilişkisi

8.3.3. İkinci gün lambda ölçümlerinin değerlendirilmesi



(a)



(b)

Şekil 8.3. (a)Lambda- şarj miktarı ve akış hızı ilişkisi ve (b)Lambda-kalıp sıcaklığı ve malzeme sıcaklığı ilişkisi

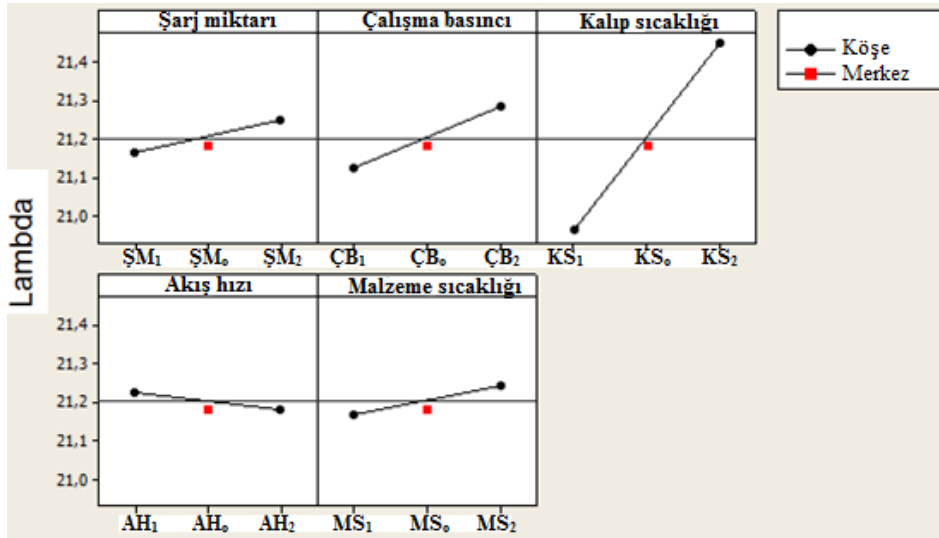
Şekil 8.3'teki grafiklerde köpüklerin ikinci gün ısı iletkenliğine (yaşlanmaya) en çok hangi süreç parametrelerinin etki ettiği görülmektedir. Şarj miktarı, akış hızı ile beraber ve kalıp sıcaklığı, malzeme sıcaklığı ile beraber en etken parametrelerdir.

Havanın şişirici gazın yerini alması ile köpüğün yalıtım özelliği zamanla azalır. Köpük hücresi içerisindeki şişirici gazın kapalı hücrelerde uzun süre hapsolmesi için dışarıya zamanla difüze olmaması ve hücre duvarlarının sağlam olması gerekmektedir. Katı malzemenin miktarca fazla olması köpüğün daha yoğun ve hücre duvarlarının daha kalın olmasını sağlar. Tüm bu literatür

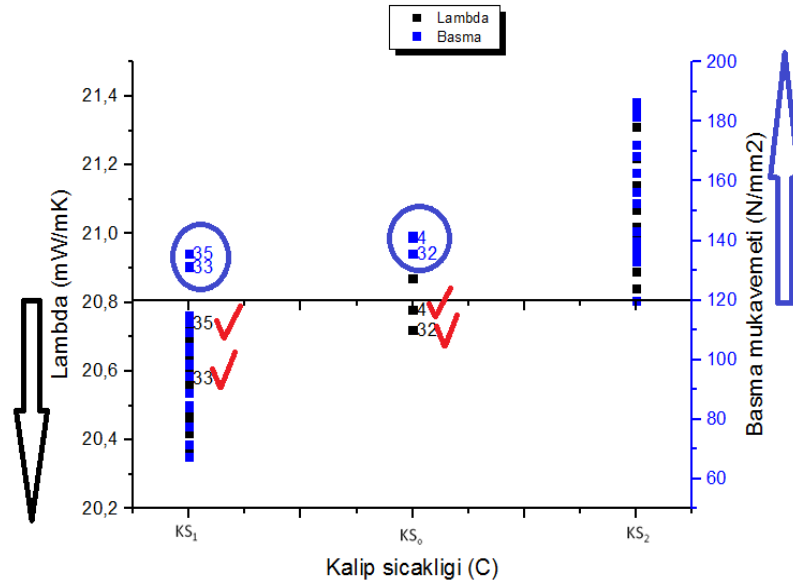
bilgilerinin sonucunda şarj miktarının yaşlanmayı etkileyeceği hipotezi kurulabilir. Bu nedenle şarj miktarının etkili olması kurulan hipotez ile örtüşmektedir.

Şekil 8.1’de verilen kalıp sıcaklığının ısı iletkenliği etkilemesi sonucuyla benzer şekilde köpüğün yaşlanma özelliğine de etki etmektedir. Sıcaklık parametresinin katı poliüretan reaksiyonuna etkisinin olduğu düşünüldüğünde yapısını ve sonuç özelliklerini doğrudan kontrol etmesi beklenen bir sonuçtur hipotezi kurulabilir.

Şekil 8.4’te beş süreç parametresi arasından ısı iletkenliğe en çok etki eden süreç parametresi görülmektedir. Buna göre diğer dört parametreye göre sert poliüretan köpüğün ısı iletkenliğine en yüksek oranda kalıp sıcaklığı etki etmektedir.



Şekil 8.4. Kalıp sıcaklığının diğer süreç parametrelerine kıyasla ısı iletkenliğe etkisi



Şekil 8.5. Isıl iletkenlik ve basma mukavemeti özelliklerinin kalıp sıcaklığına bağlı değişimi

Bütün köpük numunelerinin ısıl iletkenlik ve basma mukavemeti değerleri ile üretildikleri kalıp sıcaklıkları grafiğe döküldüğünde Şekil 8.5'teki grafik elde edilmiştir. Grafikte, ısıl iletkenlik ve basma mukavemeti özelliklerinin kalıp sıcaklığına bağlı değişimi görülmektedir. Kalıp sıcaklığının yüksek olduğu KS₂ değerinde basma mukavemetinin 120 N/mm²'den büyük olduğu ve kalıp sıcaklığının düşük olduğu KS₁ değerinde basma mukavemetinin 120 N/mm²'den küçük olduğu görülmektedir. Bunun yanında düşük kalıp sıcaklığında üretilmiş köpükler düşük ısıl iletkenliğe sahipken yüksek kalıp sıcaklığında üretilmiş köpük numuneler yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir. Ortalama değerdeki kalıp sıcaklığında üretilmiş köpükler, hem yüksek yalıtıma hem de yüksek basma mukavemetine sahip olabilmektedir. Alınan sonuçların tutarlılığı, seçilen parametre değerlerinin doğruluğunu göstermektedir.

Tablo 8.2, 6 Sigma analizi sonucu en etkili olarak bulunan süreç parametrelerini özetlemektedir. Kalıp sıcaklığı, ısıl iletkenlik ve basma mukavemeti özelliklerinde etkisi olan ortak parametredir. Kalıp sıcaklığının köpük özelliklerine bu kadar yüksek oranda etki edeceği denemelere başlamadan önce öngörülmemiştir.

Tablo 8.2. 6 Sigma sonuç değerlendirme tablosu

	Kalıp sıcaklığı	Şarj miktarı	Akış hızı	Çalışma basıncı	Malzeme sıcaklığı	Kür süresi
Lambda 1. gün	Etkili (düşük iken daha iyi yalıtım)			Etkili (düşük iken daha iyi yalıtım)		
Lambda 2. gün (yaşlanma)	Malzeme sıcaklığı ile beraber etkili	Akış hızı ile beraber etkili				
Basma mukavemeti	Etkili (Yüksek iken iyi dayanım)	Etkili (Yüksek iken iyi dayanım)				

8.4. Süreç Parametreleri - Yapı İlişkisi

Sert poliüretan köpüğün yapısı; hücre boyutu, açık hücre oranı, hücre eş yönsüzlüğü ve kolon kalınlığı olarak incelenir. Süreç parametreleri; kalıp sıcaklığı, şarj miktarı, çalışma basıncı, akış hızı ve malzeme sıcaklığı şeklindedir. Kür süresi, 6 Sigma metodolojisi ile yapılan değerlendirmeler sonucu etkisiz olarak bulunmuştur. Bundan dolayı süreç parametreleri-yapı ilişkisi değerlendirilmesine dâhil edilmemiştir.

8.4.1. Kalıp sıcaklığı ve malzeme sıcaklığı – yapı ilişkisi

Şekil 8.6 ve Şekil 8.7’de sırasıyla KS₁ ve KS₂ kalıp sıcaklıklarında üretilmiş köpüklerin yüzey görüntüleri verilmiştir. Görüntüler, kalıp sıcaklığının poliüretan köpüğün fiziksel yapısını değiştirdiği göstermektedir.



Şekil 8.6. KS_1 °C'lik kalıp sıcaklığında poliüretan köpük yüzeyi görünümü



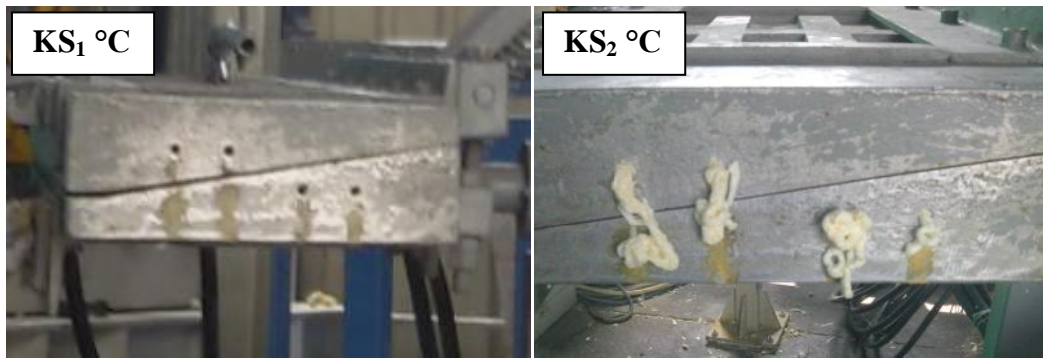
Şekil 8.7. KS_2 °C'lik kalıp sıcaklığında poliüretan köpük yüzeyi görünümü

Köpüklerin yüzey kaliteleri karşılaştırıldığında KS_1 sıcaklığındaki kalıba enjeksiyonu ile üretilen poliüretan köpüklerde yüzey pürüzlülüğü olmasına karşın KS_2 kalıp sıcaklığında yapılmış poliüretan köpüklerin yüzeyleri pürüzsüzdür. Köpükler, kalıp sıcaklığı KS_1 iken üretildiklerinde, kalıp yüzeyine tam tutunamadıkları için kalıptan kolayca ayrılmışlardır. Bu durumda ise kalıbın alt ve üst parçalarında bir miktar köpük kalıntılarının kaldığı görülmüştür. Köpük yüzeyinin pürüzlülük göstermesi ve kalıp yüzeyiyle bütünleşememesi, köpüğün kalıba tam yapışmadığının göstergesidir. Buzdolabı kapı ve gövdesine enjekte

edilen poliüretan köpüğün kalıp yüzeyine tutunmaması, köpüğün buzdolabı geometrisindeki kararlılığını azaltacak ve beraberinde basma mukavemetini düşürecektir. KS_2 sıcaklığındaki kalıba enjeksiyonu ile üretilen köpüklerde ise tam tersi bir durum söz konusudur. Bu köpükler, kalıptan zor ayrılmışlar ve kalıp yüzeyini temiz bırakmışlardır. Ancak bu köpüklerin yüzeyinde sert bir kabuk tabakası oluştuğu görülmüştür.

Meister ve Drummer [54] kalıp sıcaklığı konusunda çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, enjeksiyon ile kalıbı doldururken kalıp sıcaklığının hem eriyik akışına ve hem de ortaya çıkan parça özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Enjeksiyon basıncı daha etkili olmasına rağmen sonuçta, artan kalıp sıcaklığının doldurma davranışını olumlu etkilediğini görmüşlerdir. İlaveten kalıp sıcaklığının parça özelliklerini de etkilediği sonucuna varmışlardır. Çalışmalarında, daha yüksek kalıp sıcaklığı, daha homojen ve küresel yapıyı, yüksek kristallik derecesini sağlayarak mekanik parça özelliklerini etkilemiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında literatür ile uyumluluk görülmüştür. Sert poliüretan yüzey kalitesi kalıp sıcaklığından çokça etkilenmiştir. Makro boyutta alınan literatür ile uyumlu bu sonucun devamı olarak kalıp sıcaklığının, mikro boyutta da etkisi vardır hipotezi kurulabilir.

Makro boyutta incelemeye, polimer akışkanının kalıbı doldurma davranışıyla devam edilirse Şekil 8.8'deki örnekler verilmiştir.



Şekil 8.8. Polimerin KS_1 °C ve KS_2 °C sıcaklığındaki kalıplarda viskozite değişimine bağlı akış davranışı

KS_1 ve KS_2 sıcaklıklarındaki kalıplara enjekte edilmiş polimer akışkanının kalıptaki akış davranışı Şekil 8.8'de gösterilmiştir. Resimdeki her iki köpük

üretilirken kalıp sıcaklığı hariç diğer süreç parametreleri sabit tutulmuştur. İlk resimde KS_1 sıcaklığındaki kalıba enjekte edilmiş polimer akışkanı, kalıbın hava deliklerinden taşmazken ikinci resimde KS_2 sıcaklığındaki kalıba enjekte edilmiş polimer akışkanının kalıp içinde ilerleyerek hava deliklerinden taşıdığı görülmektedir.

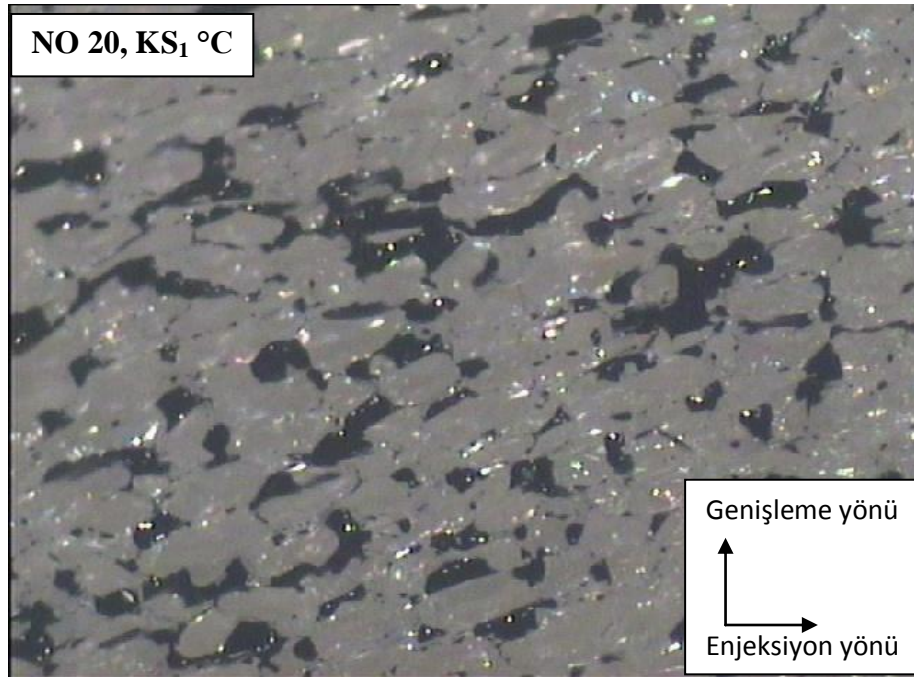
Sıcaklık, akışkan viskozitesini etkileyen bir parametredir. Viskozitesi düşük olan bir akışkan daha kolay kalıbın şeklini alır [6]. Kalıp sıcaklığındaki artış ile beraber akışkanın viskozitesi azalmış ve kalıpta rahat ilerlemesini sağlamıştır. Bundan dolayı kalıba aynı miktarda enjekte edilmiş iki akışkandan düşük kalıp sıcaklığındaki kalıbın sonuna ulaşamazken diğeri kalıptan taşmıştır. Kalıp sıcaklığının, polimer akışkanının viskozitesini değiştirmesi beklenen ve literatür ile uyumlu bir sonuçtur.

Kalıp sıcaklığı süreç parametresinin köpüğün hücre yapısına etkisini mikro boyutta incelemek için farklı kalıp sıcaklıklarında yapılmış köpüklerin stereo mikroskopla görüntüleri alınmıştır. Köpüklerin bilgileri Tablo 8.3'te verilmiştir. Şekil 8.9, Şekil 8.14 ve Şekil 8.16'da sırasıyla KS_1 , KS_0 ve KS_2 kalıp sıcaklıklarında üretilmiş bu köpüklerin hücre görüntüleri verilmiştir. 6 ve 20 numara, kalıp sıcaklıkları farklı ancak diğer süreç parametreleri aynı olan köpüklerdir. 32 numaralı köpük ise ortalama değerdeki süreç parametreleriyle üretilmiştir.

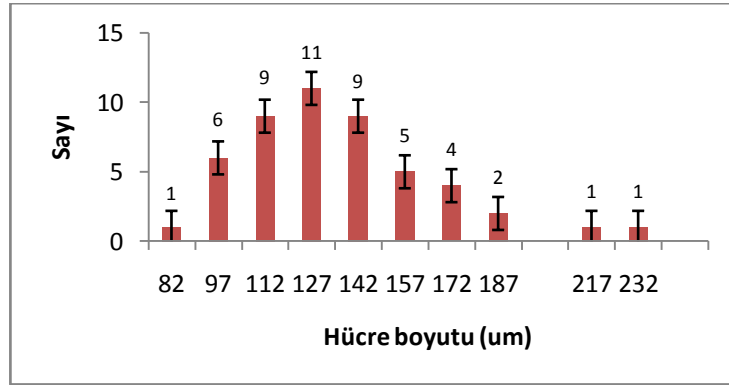
Diğer süreç parametreleri ile yapı ilişkisi kurulurken alt limit değerlerinde üretilmiş köpük olarak 20 numaralı köpük kullanılacaktır. Ortalama değer ile yapılmış köpük olarak ise 32 numaralı köpük kullanılacaktır. Her kıyaslamada, 32 ve 20 numaralı köpüklerin görüntüsü ve histogramlarının tekrar tekrar verilmemesi için yalnızca kalıp sıcaklığı yapı ilişkisi kısmında verilmiştir.

Tablo 8.3. 6, 20 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri

Deneme sırası	Kalıp sıcaklığı (°C)	Ortalama hücre boyutu (µm)	Açık hücre oranı (%)	Hücre eş yönsüzlüğü (b/a)
20	KS ₁	129	32,5	1,78
32	KS ₀	169	8,1	1,17
6	KS ₂	180	6,8	1,11



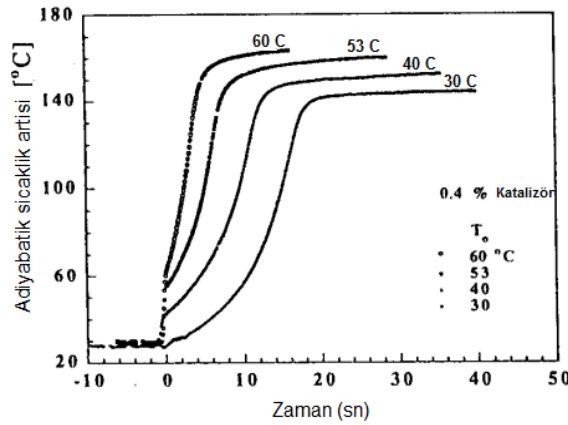
Şekil 8.9. 20 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü



Şekil 8.10. 20 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı

Tablo 8.3'teki verilere bakıldığında KS₁ kalıp sıcaklığında üretilmiş 20 numaralı köpüğün hücre eş yönsüzlüğü diğer köpüklere göre oldukça yüksektir. Köpük hücreleri, genişleme yönüne göre enjeksiyon yönünde daha çok uzamış ve küreselden uzaklaşarak elipsoid şekline yaklaşmıştır. Hücre boyutu verilerine bakıldığında ise köpük, diğerlerine göre daha küçük ortalama hücre boyutuna sahiptir. Şekil 8.10'da verilen hücre boyutu dağılımı grafiğine bakıldığında tek tepe görülmektedir. Bu da hücre dağılımının homojen olduğunu göstermektedir.

Poliüretan köpüğün reaksiyon kinetiği ve termodinamiğinin aynı anda incelenmesi gerekmektedir. Sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisini literatürde incelendiğinde Macosko ve Kim'in çalışması dikkat çekmektedir. Macosko ve Kim [55] yaptıkları çalışmada sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisini belirtmişlerdir.



Şekil 8.11. %0,4 katalizör içeren dört farklı başlangıç sıcaklıklarındaki (30°C,40°C,53°C,60°C) PU sistemlerinin zamana bağlı adiyabatik sıcaklık artışlarının grafiği [55]

Poliüretan köpük üretilirken ekzotermik reaksiyonun sonucu olduğu için reaksiyon sırasında yüksek sıcaklıklara çıkmaktadır. Şekil 8.11.'deki grafikte Macosko ve Kim'in [55] dört farklı başlangıç sıcaklığındaki poliüretan köpük sistemi için adiyabatik sıcaklık artışı deneyi ile elde ettikleri veriler görülmektedir. Köpüklerin polimerleşme reaksiyonları sonucu adiyabatik sıcaklık artışları hepsi için yaklaşık 110 °C olmuştur. Ancak en önemli nokta başlangıç sıcaklığıyla beraber reaksiyon hızının da artıyor olmasıdır. Sıcaklık değişim hızı direkt olarak dönüşüm değişimi sonucu açığa çıkan ısının enerji-dengesikle ilişkilendirilirse;

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = -\Delta H_{rxn} \frac{d}{dt} [\text{NCO}] \quad (8.1)$$

C_p : Isı kapasitesi (0,44 cal/g)

ΔH_{rxn} : Reaksiyon ısısı (15,9 kcal/mol)

[NCO]: İzosiyanat konsantrasyonu

Sıcaklıktaki artışın reaksiyondaki artış ile doğru orantılı olduğunu göstermek için Eşitlik (8.1) tekrar düzenlenirse;

$$dT = -\frac{\Delta H_{rxn}}{\rho C_p} d[\text{NCO}] = -\frac{\Delta H_{rxn} [\text{NCO}]_0}{\rho C_p} d\alpha \quad (8.2)$$

ΔH_{rxn} , adiabatik sıcaklık artışı ile ilişkilendirilmek istenirse, reaksiyon dönüşümü (α) =1 ve ρ , C_p , ve ΔH_{rxn} sabit kabul edilir. Eşitlik (8.2)'nin $\alpha=0$ 'da $T=T_0$ (başlangıç sıcaklığı) ve $\alpha=1$ 'de $T=T_{max}$ şeklinde integrali alınır,

$$T_{max} - T_0 = \Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_{rxn} [\text{NCO}]_0}{\rho C_p} \quad (8.3)$$

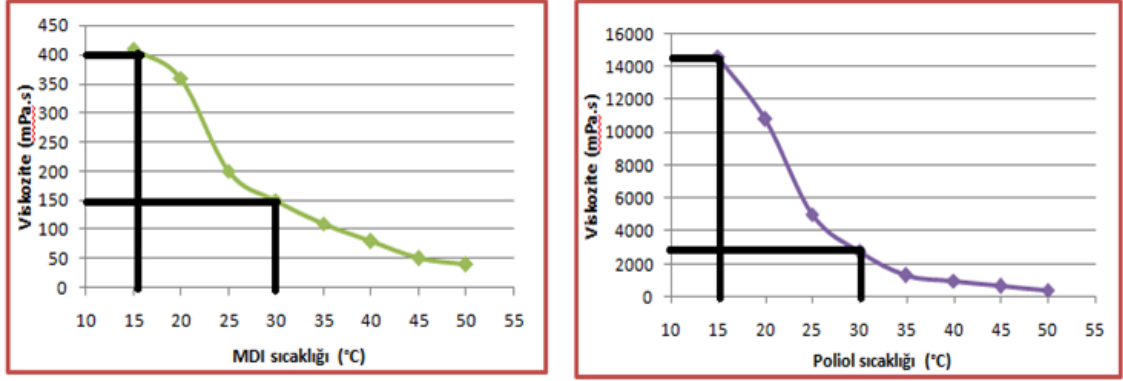
$$\alpha = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} \quad (8.4)$$

Eşitlikleri elde edilir. Böylece adiabatik sıcaklık artış verileriyle Eşitlik (8.3) kullanılarak reaksiyon ısısı hesaplanabilir.

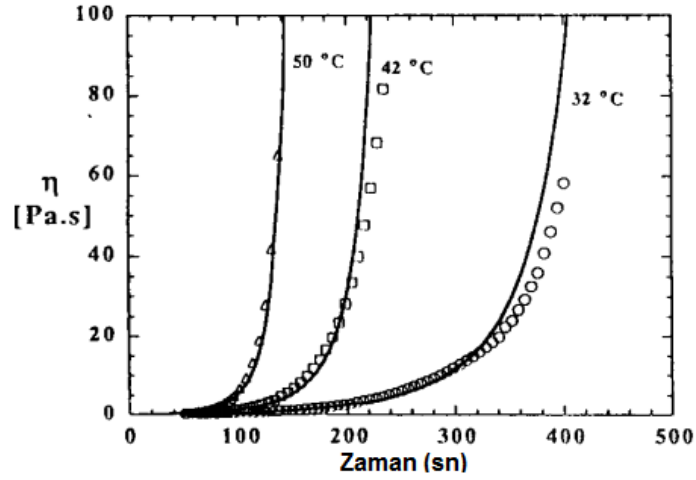
Bu kapsamda, kalıp sıcaklığı ve malzeme sıcaklığı süreç parametreleri direkt olarak reaksiyon kinetiği ile bağlantılıdır.

Reaksiyon hızının çekirdeklenme için en temel kinetik faktörlerden biri olduğu [5] düşünüldüğünde reaksiyon hızındaki değişimin mutlaka köpüğün çekirdeklenme yoğunluğuna ve hücre boyutuna etki etmesi beklenir. Reaksiyonla oluşan gaz, çözünürlük limitini aştığında çekirdeklenme başlar ve eğer oluşan çekirdekçiklere gazın difüzyonu yeterince hızlı olmazsa daha çok çekirdeklenme alanı yaratılmış olur [5]. Graham difüzyon yasasına göre sıcaklık artışıyla beraber gaz moleküllerinin difüzyon hızında artış olur. Başlangıç sıcaklığının belli bir değer üzerine çıkmaması ile daha çok çekirdeklenme alanı yaratılarak

çekirdeklenme yoğunluğunun artması sağlanabilir yorumu yapılabilir. Mutlaka dengeli bir sıcaklıkta çalışmak gerekmektedir. Çünkü çok düşük sıcaklıkların parçanın kalıp yüzeyine tutunmasını, yüzey kalitesini ve kalıp boyunca ilerleyişini olumsuz yönde etkilemesi söz konusudur.



Şekil 8.12. MDI ve poliölün sıcaklığa bağlı viskozite değişimleri

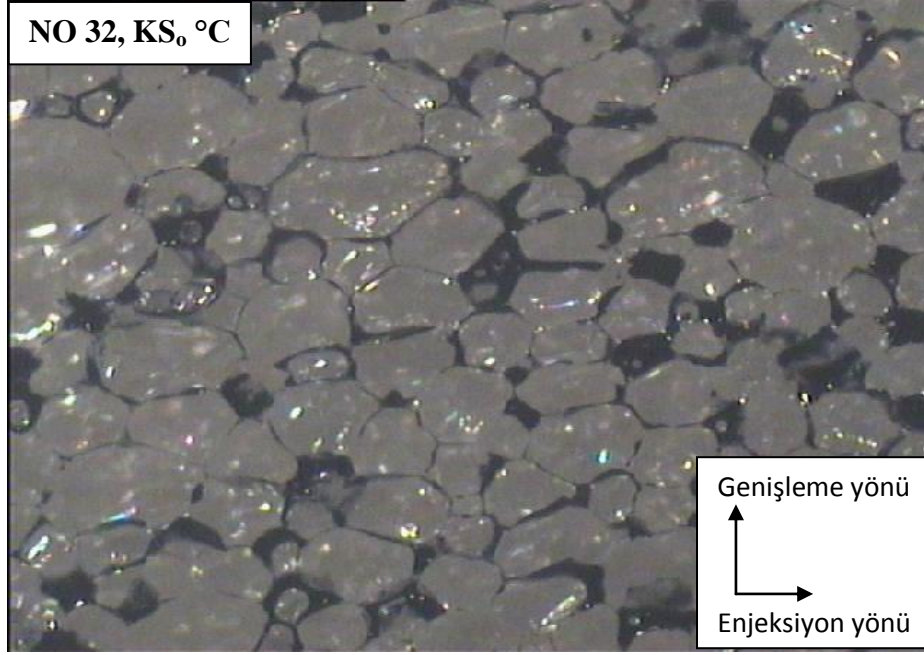


Şekil 8.13. Reaksiyon viskozitesinin polimerleşme sıcaklığına (32°C, 42°C, 50°C) bağlı zamanla değişimi [55]

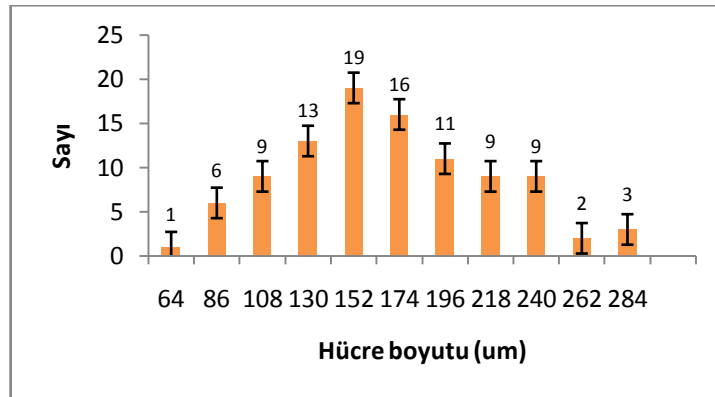
Şekil 8.12'de deneyde kullanılan malzemelerin sıcaklıkla beraber viskozitelerinin nasıl değiştiği verilmiştir. MDI ve poliölün her ikisinde de 15°C - 30°C aralığındaki viskozite düşüş oranı yüksektir. Bu aralıktaki sıcaklık değişimi malzeme viskozitesini ve sonuçta poliüretan akışkanının viskozitesini etkileyecektir. Literatüre bakıldığında Şekil 8.13'te poliüretan akışkanının farklı başlangıç sıcaklıklarında zamana bağlı olarak viskozitesindeki değişim

görülmektedir [55]. Her üç poliüretanın aynı viskozite değerine ulaşmaları için gereken süre farklı olmuştur. Yüksek başlangıç sıcaklığındaki polimerleşme reaksiyonunu daha kısa sürede tamamlamıştır.

Sıcaklığın poliüretan köpüğe etkisine ait yukarıda verilen literatür bilgisi ile bu çalışmadaki köpüklerden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde uyumlu oldukları görülmüştür. 20 numaralı numune için sonuçları incelendiğinde; düşük kalıp sıcaklığı polimerleşme reaksiyonunun başlangıç sıcaklığını düşürmüş ve sonuçta reaksiyon hızını yavaşlatmıştır. Diğer yandan soğuk kalıp, enjekte edilen karışımının viskozitesinin yüksek kalmasına sebep olmuştur [55]. Tüm bunlar, poliüretan karışımının kalıptaki hareketini olumsuz etkileyerek enjeksiyon yönünde ilerlemesini zorlaştırmıştır. Şekil 8.9 incelendiğinde hücrelerin, enjeksiyon yönünde uzaması beklendiği gibi poliüretan karışımının kalıp içerisinde ilerlerken zorlandığını ispatlamaktadır. Bunlara karşın, numunenin hücre boyutu istenildiği gibi küçüktür. Şekil 8.9'daki histogramın tek tepeli oluşu, yapı içerisindeki hücrelerin yaklaşık olarak aynı boyutta olduklarını ve boyut olarak dengeli dağıldıklarını göstermektedir. Çekirdekler, üst üste gelerek irileşmemişlerdir. Çünkü Laplace eşitliğine göre, oluşan çekirdeklerin boyut farkları birbirlerinden çok farklıysa büyüme sırasında küçük çekirdeklerden büyük çekirdeklere gaz akışı olabilmektedir [33]. Bu da yapı içerisinde çok büyük ve çok küçük hücrelerin varlığına neden olmaktadır. Kalıp sıcaklığının düşük olması polimer içerisindeki gazın difüzyon süresini etkilemiştir. Reaksiyonla oluşan gazın, çözünürlük limitini aştığında çekirdeklenmenin başladığı ancak oluşan çekirdekçiklere gazın difüzyonu yeterince hızlı olmadığı için daha çok çekirdeklenme alanı yaratılmış olduğu düşünülmektedir. Bu da daha küçük hücrelerin oluşumunu açıklamaktadır. Beklendiği gibi hücre boyutundaki ve yönelmedeki farklılıklar, kalıp sıcaklığının hücre yapısını etkilemektedir.

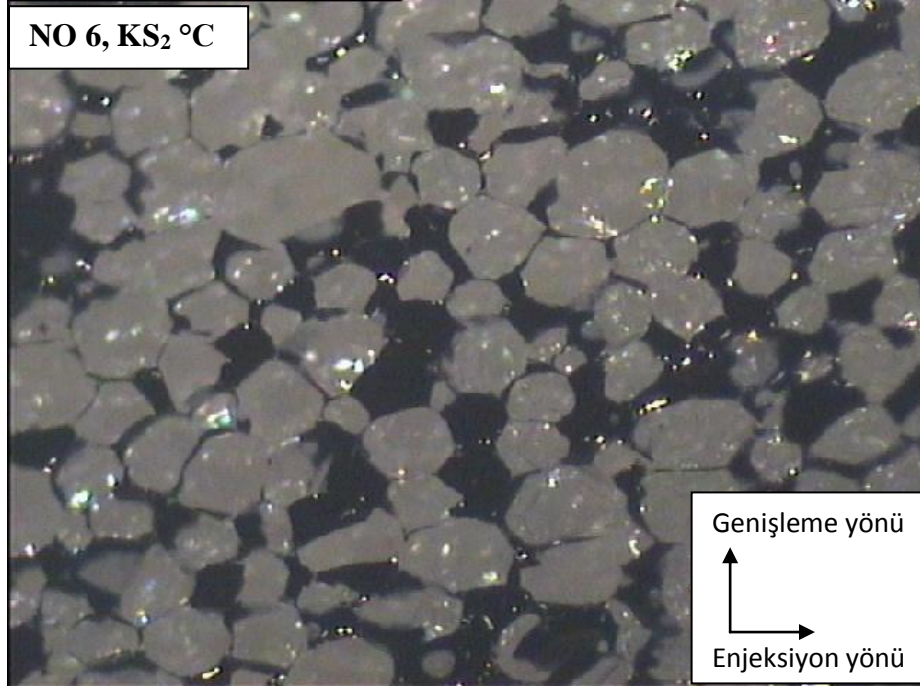


Şekil 8.14. 32 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü

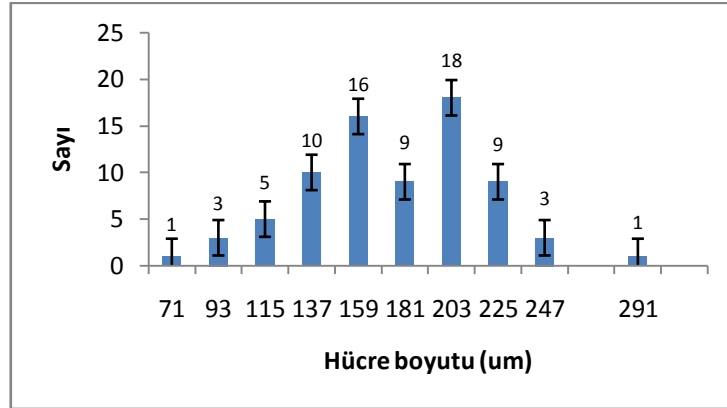


Şekil 8.15. 32 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı

Şekil 8.14'te ortalama değerler ile üretilmiş köpük numunesinin stereo mikroskopla çekilmiş görüntüsü ve Şekil 8.15'te hücre boyut dağılımı verilmiştir. 20 numaralı numune için yapılan değerlendirmelere paralel olarak KS₀ kalıp sıcaklığında üretilmiş köpüğün nispeten daha büyük hücre boyutunun olduğu ancak benzer hücre dağılımı gösterdiği görülmektedir. Buna göre KS₀ kalıp sıcaklığı çekirdeklenme alanı yaratmak için hala yeterli bir sıcaklıktır yorumu yapılabilir. Üstelik hücre eş yönsüzlüğü 20 numaralı numuneye göre oldukça azalmıştır. Bu da daha sıcak olan kalıbın, enjekte edilen karışımın viskozitesini düşürerek enjeksiyon yönünde ilerlemesini kolaylaştırdığını göstermektedir.



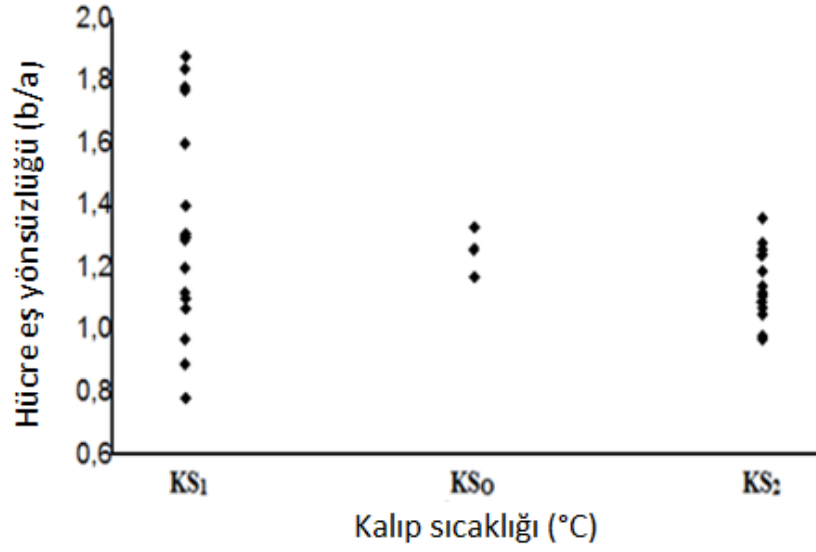
Şekil 8.16. 6 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü



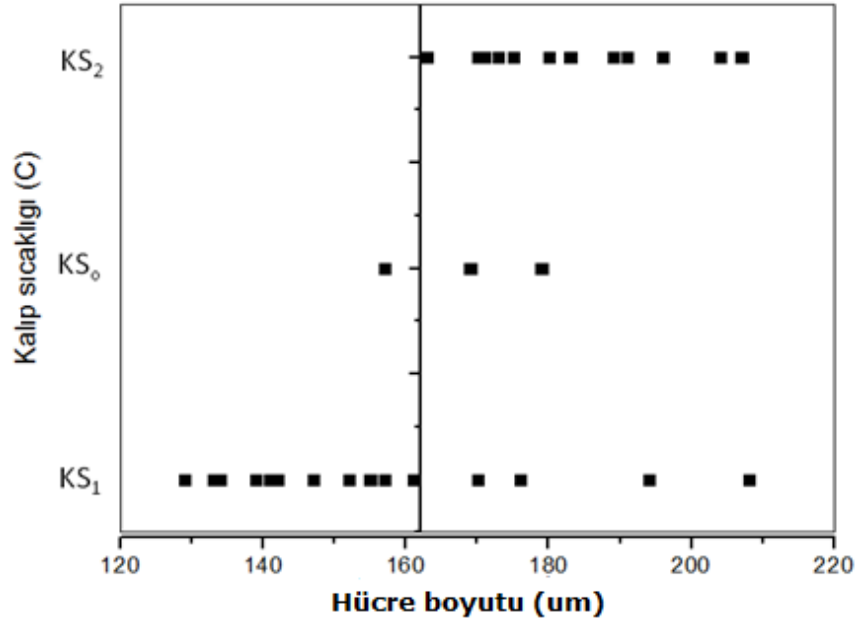
Şekil 8.17. 6 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı

Şekil 8.16'de KS_2 kalıp sıcaklığı ile üretilmiş 6 numaralı köpük numunesinin stereo mikroskopla çekilmiş görüntüsü ve Şekil 8.17'de hücre boyut dağılımı verilmiştir. Sonuçları değerlendirildiğinde diğer kalıp sıcaklıklarında üretilmiş numunelere göre hücre boyutunun yüksek olduğu görülmektedir. Üstelik hücre boyutu dağılım histogramına bakıldığında iki tepeli bir sonuç alınmıştır. Bu da büyük ve küçük hücrelerin yapı içerisinde bulunduğunu göstermektedir. Laplace eşitliği ve Graham difüzyon yasası açısından yorumlanırsa artan sıcaklık

ile gelen hızlı difüzyonun çekirdeklenme alanını daralttığı ve bu nedenle oluşan çekirdekçiklerin irileşme gösterdiği söylenebilir.



Şekil 8.18. Hücre eş yönsüzlüğü ve kalıp sıcaklığı ilişkisi



Şekil 8.19. Hücre boyutu ve kalıp sıcaklığı ilişkisi

Hücrelerin, kalıp sıcaklığından ne derece etkilendiğini kavrayabilmek için hücre eş yönsüzlüğü-kalıp sıcaklığı ilişkisi ile hücre boyutu-kalıp sıcaklığı ilişkisi Şekil 8.18 ve Şekil 8.19'daki gibi kurulmuştur. Şekil 8.18'e bakıldığında KS₁

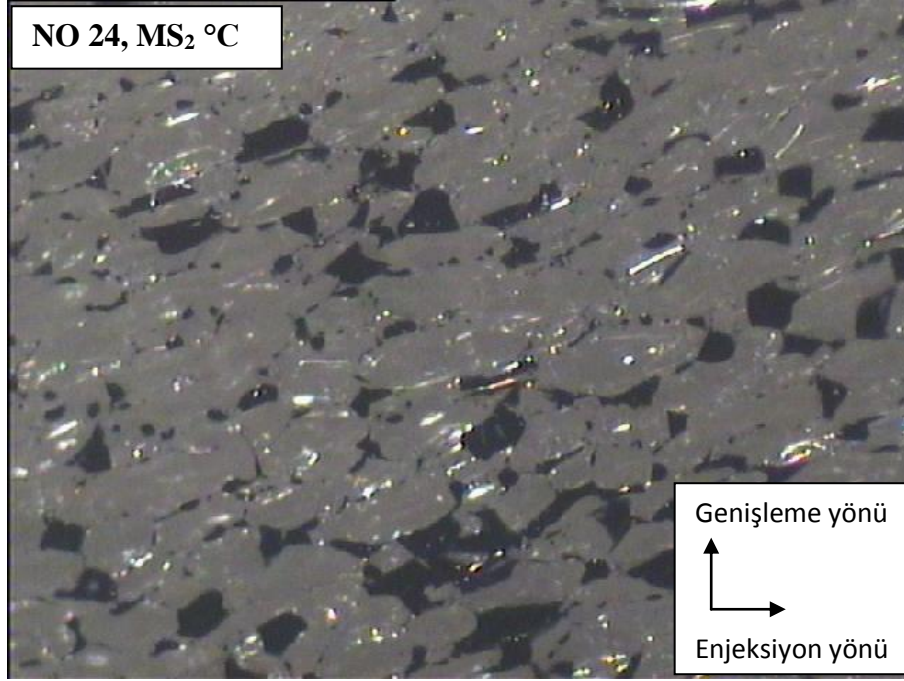
kalıp sıcaklığında hücre eş yönsüzlüğü yaklaşık 0,8 - 1,9 gibi geniş bir aralıkta değişirken KS₂ kalıp sıcaklığında hücre eş yönsüzlüğü 1,0 – 1,4 gibi dar bir aralık değişmiştir. KS₀ için ortalama 1,2 gibi bir değer söylenebilir. Hücrelerin mümkün olduğunca küresele yakın olması için b/a oranının 1'e yakın bir değer olması istenir. Buna göre kalıp sıcaklığı azaldıkça b/a oranı 1'den uzaklaşmaktadır.

Şekil 8.19'daki grafik kalıp sıcaklığının hücre boyutuna çok net etki ettiğini göstermektedir. Yüksek kalıp sıcaklığında, KS₂ üretilenlerin hepsi 162 µm'den daha büyük boyutlu hücrelere sahip köpüklerdir. Bu sonuç oldukça etkileyicidir. Buna göre çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarının sıcaklıktan ne kadar çok etkilendiği görülmektedir.

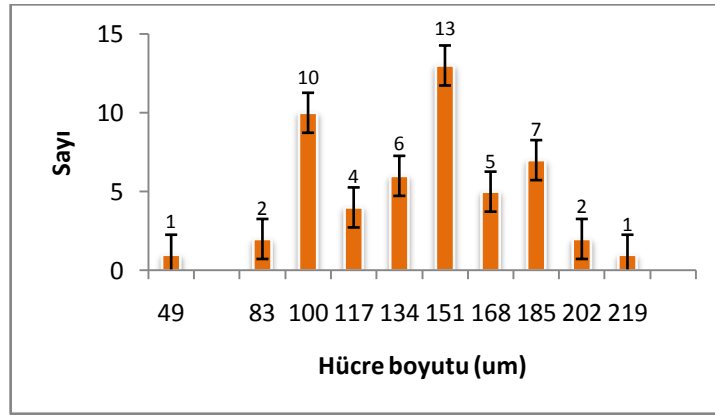
Bir diğer sıcaklıkla ilgili süreç parametresi malzeme sıcaklığıdır. Tablo 8.4'te farklı malzeme sıcaklıklarında üretilmiş köpüklere ait bilgiler verilmiştir. 20 ve 24 numaralı köpüklerin diğer süreç parametre değerleri aynı olup yalnızca malzeme sıcaklıkları farklı olarak üretilmişlerdir. 32 numaralı köpük ise süreç parametre değerleri ortalama değerde olarak üretilmiş köpüktür. Şekil 8.9, Şekil 8.14'te sırasıyla MS₁, MS₀ ve Şekil 8.20'de MS₂ malzeme sıcaklıklarında üretilmiş bu köpüklerin stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüleri verilmiştir. Köpükler mikro boyutta kıyaslanabilmiştir.

Tablo 8.4. 24, 20 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri

Deneme sırası	Malzeme sıcaklığı (°C)	Ortalama hücre boyutu (µm)	Açık hücre oranı (%)	Hücre eş yönsüzlüğü
20	MS ₁	129	32,5	1,78
32	MS ₀	169	8,1	1,17
24	MS ₂	134	36,9	1,88



Şekil 8.20. 24 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü



Şekil 8.21. 24 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı

Tablo 8.4 ve Şekil 8.20'ye bakıldığında MS₂ malzeme sıcaklığının hücrelerde daha çok yönlenmeye ve Şekil 8.21'deki histograma bakıldığında daha dağınık bir hücre boyut dağılımına neden olduğu görülmektedir. Histogram görüldüğü üzere üç tepelidir. KS₂ kalıp sıcaklığındaki sonuçla benzer bir durum söz konusudur. Malzeme sıcaklığının yüksek olması reaksiyona girişteki ilk sıcaklığı yükseltmektedir. Bu da reaksiyonun hızlanmasına sebep olmaktadır.

Burada belirtmek gerekir ki, orta ve düşük genişleme (expansion) oranlarında, küresel bir hücre şekli ve homojen bir hücre boyutu beklemek mantıklıdır. Hâlbuki yüksek genişleme oranlarında, senkronize olmayan çekirdeklenme ve hücre birleşmesi nedenleriyle hücre boyutunda dağınık bir dağılım gösterme eğilimindedir [5]. Bu sebeplerden dolayı, malzeme sıcaklığının viskoziteyi düşürerek karışımın kalıpta rahat ilerlemesi ve hücrelerin daha küresel yapıda olması beklenirken hücre eş yönsüzlüğünde artış olmuştur.

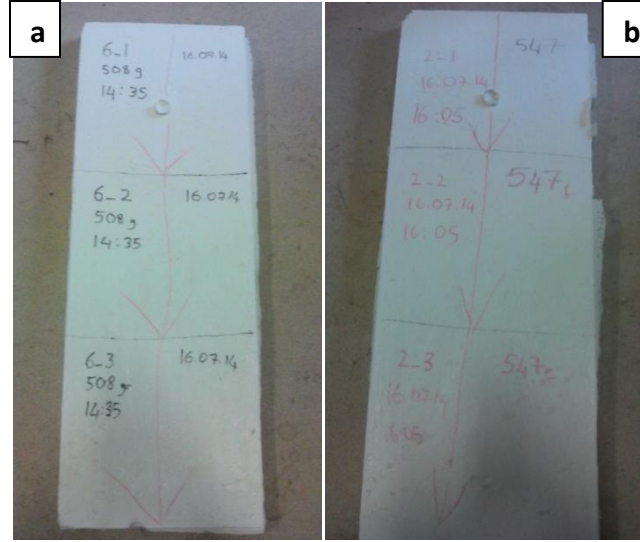
Alınan sonuçların literatür bilgisi ile uyumlu olduğu söylenebilir.

8.4.2. Şarj miktarı – yapı ilişkisi

Şekil 8.22 ve Şekil 8.23'te farklı şarj miktarlarında yapılmış köpüklerin kalıptan çıktıktan sonraki görüntüleri görülmektedir. Tablo 8.5'te bu köpüklere ait bilgiler verilmiştir. Köpükler, şarj miktarı ve kalıp sıcaklığı parametreleri üzerinden kıyaslanmıştır. Diğer süreç parametreleri her ikisi için de aynıdır.



Şekil 8.22. (a) 20 nolu köpüğün görüntüsü; kalıp tam dolmamış (b) 21 nolu köpüğün görüntüsü; kalıp tam dolmuş



Şekil 8.23. (a) 6 nolu köpüğün görüntüsü; kalıp tam dolmuş (b) 2 nolu köpüğün görüntüsü; kalıp tam dolmuş

Tablo 8.5. 6, 20, 2 ve 21 numaralı köpüklerin tablosu

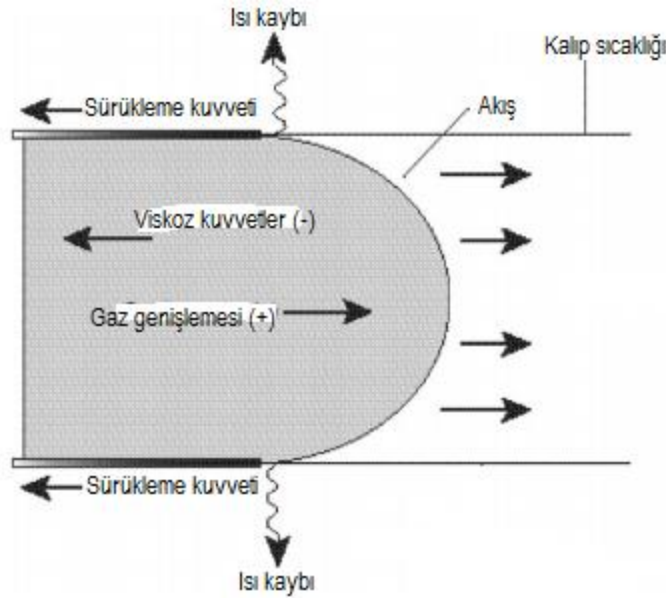
Deneme sırası	Şarj Miktarı (g)	Kalıp sıcaklığı (°C)
20	ŞM ₁	KS ₁
21	ŞM ₂	KS ₁
6	ŞM ₁	KS ₂
2	ŞM ₂	KS ₂

Şekil 8.22 (a) köpüğü KS₁ kalıp sıcaklığında ve ŞM₁ şarj miktarında üretilmiştir. Şekil 8.22 (b) köpüğü KS₁ kalıp sıcaklığında ve ŞM₂ şarj miktarında üretilmiştir. Polimer akışkanı, ŞM₂ şarj miktarında enjeksiyon edildiğinde kalıbı doldurmada zorlanılmazken ŞM₁ şarj miktarında enjekte edildiğinde akışkan kalıbın sonuna kadar ilerleyememiş ve kalıbı tam dolduramamıştır.

Şekil 8.23'teki köpükler kıyaslandığında her ikisi de KS₂ kalıp sıcaklıklarında üretilmiş ve yine ŞM₁ ve ŞM₂ şarj miktarları kullanılmıştır. Yüksek kalıp sıcaklığında üretildiklerinde köpüklerin kalıbı doldurma davranışlarında bir farklılık görülmemiştir. Her ikisi de kalıbı tam doldurmuştur.

Yukarıda verilen örneklere bakıldığında düşük kalıp sıcaklıklarında çalışılırken kalıbı tam doldurabilmek için daha yüksek şarj miktarına ihtiyaç duyulmuştur. Yüksek kalıp sıcaklığında ise düşük şarj miktarı ile de kalıp doldurulabilmiştir.

Akışkan, enjeksiyon cihazından kalıp boşluğuna şarj edildiğinde Şekil 8.24'teki gibi kalıpta ilerler. Kalıbın dolumu için en uygun miktar hesaplanırken önce kalıp tam doldurulur ve bu miktarın belli bir yüzde fazlası hesaplanır. KS_1 kalıp sıcaklığı göz önüne alındığında, bu yüzdenin yüksek olması gerektiği görülmektedir. Kalıp sıcaklığı, süreç sırasında düşük değerlerde kullanılmak istenirse şarj miktarı olarak \mathcal{M}_1 'den daha büyük seçilmesi uygun olacaktır.

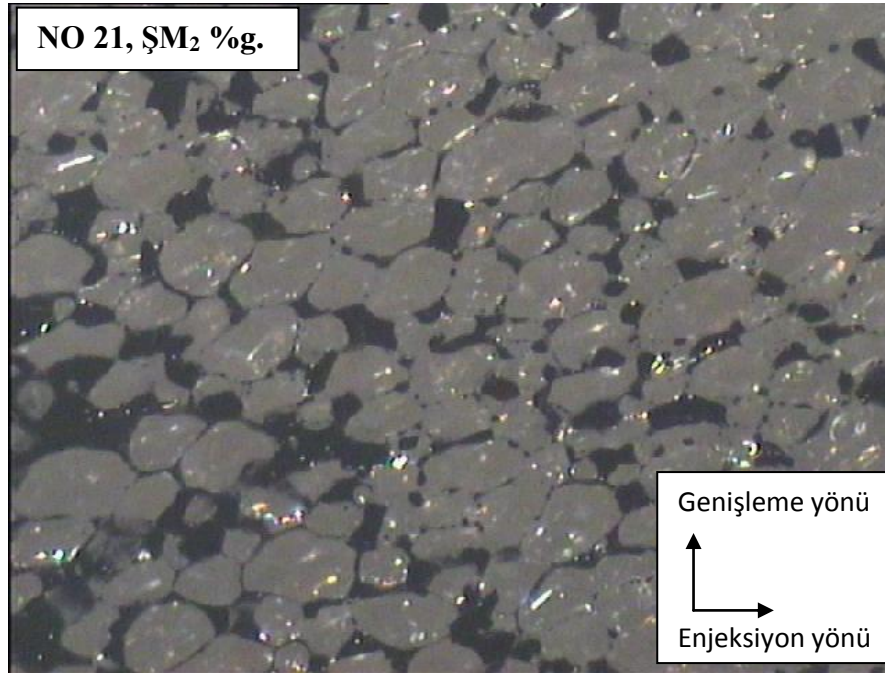


Şekil 8.24. Kalıp boşluğunda akışkanın ilerleyişi [56]

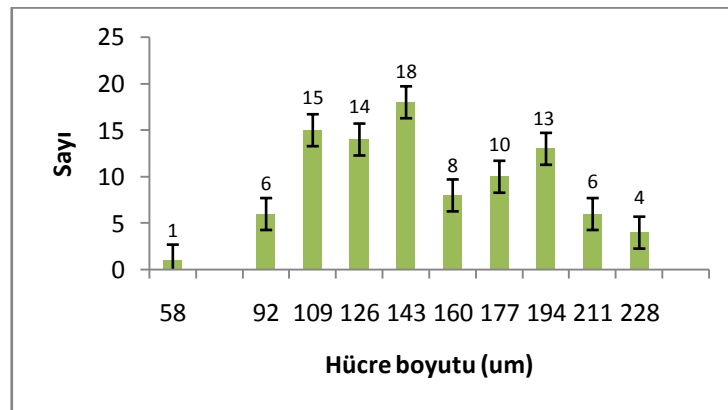
Şarj miktarı süreç parametresinin köpüğün hücre yapısına etkisini mikro boyutta incelemek için farklı şarj miktarlarında yapılmış köpüklerin stereo mikroskopla görüntüleri alınmıştır. Tablo 8.6'da farklı şarj miktarlarında üretilmiş köpüklere ait bilgiler verilmiştir. 20 ve 21 numaralı köpüklerin diğer süreç parametre değerleri aynı olup yalnızca şarj miktarları farklı olarak üretilmişlerdir. 32 numaralı köpük ise süreç parametre değerleri ortalama değerde olarak üretilmiş köpüktür. Şekil 8.9, Şekil 8.14'te sırasıyla \mathcal{M}_1 , \mathcal{M}_0 ve Şekil 8.25'te \mathcal{M}_2 şarj miktarlarında üretilmiş bu köpüklerin stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüleri verilmiştir. Köpükler mikro boyutta kıyaslanabilmiştir.

Tablo 8.6. 20, 21 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri

Deneme sırası	Şarj Miktarı (%g)	Ortalama hücre boyutu (μm)	Açık hücre oranı (%)	Hücre eş yönsüzlüğü
20	ŞM ₁	129	32,5	1,78
32	ŞM ₀	169	8,1	1,17
21	ŞM ₂	142	11,8	1,30

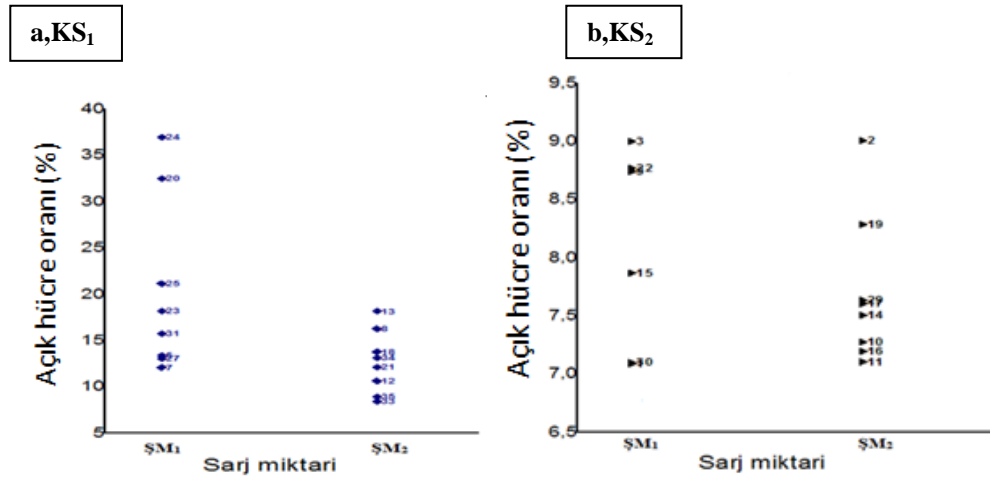


Şekil 8.25. 21 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü



Şekil 8.26. 21 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı

Artan şarj miktarıyla beraber hücre eş yönsüzlüğünün azaldığı Tablo 8.6'dan ve Şekil 8.25'teki resimden görülmektedir. Şarj miktarının hücre yönlenmesini kontrol etmede etken olduğu yorumu yapılabilir. Çekirdekler büyümesi esnasında yönlendiği için şarj miktarının hücre büyüme ortamını etkilediği söylenebilir. Şarj miktarını artırmak, kalıba enjekte edilen poliüretan miktarını artırmıştır. Miktarın fazlaşması ile oluşan çekirdeklerin büyürken birbirlerine uyguladıkları itme gücü artmakta ve birbirlerini her yönden sıkıştırmaktadırlar. Bunun sonucunda, serbestçe tek bir yönde uzama meydana gelmediği ve bunun da yönlenmeyi azalttığı düşünülebilir. Böylece KS_1 kalıp sıcaklığı düşük bir kalıp sıcaklığı olmasına rağmen yönlenmenin önüne geçilebilmiştir. Şekil 8.26'da verilen hücre boyut dağılımı histogramı iki tepelidir. Hücreler büyürken irileşmenin meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuç, artan şarj miktarıyla beraber çekirdekçiklerin birbirine temas etme şansının artması ve irileşmenin artması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 8.27. (a) KS_1 kalıp sıcaklığında yapılmış köpüklerin şarj miktarı - açık hücre oranı (%) grafiği ve (b) KS_2 kalıp sıcaklığında yapılmış köpüklerin şarj miktarı - açık hücre oranı (%) grafiği

Açık hücre oranının belli bir oranın altında olması hem yüksek yalıtım hem de yüksek basma mukavemeti için istenen bir yapısal özelliktir. Şekil 8.27'deki grafiklerde farklı kalıp sıcaklıklarında yapılmış köpüklerin şarj miktarına göre açık hücre oranındaki değişim verilmiştir. Şekil 8.27'deki (a) ve (b) grafikleri kıyaslanırsa, KS_1 kalıp sıcaklığında çalışıldığında açık hücre

yüzdesinin KS₂ kalıp sıcaklığındakinden daha yüksek olduğu görülmektedir. İlaveten, şarj miktarındaki düşüşün, KS₁ kalıp sıcaklığında yapılmış köpükleri açık hücre yüzdesi açısından olumsuz etkilediği görülmektedir.

Alınan sonuçlar değerlendirildiğinde KS₂ kalıp sıcaklığının şarj miktarından bağımsız olarak açık hücre oranını azalttığı söylenebilir. Yüksek kalıp sıcaklığında üretilen köpüklerin açık hücre oranı genellikle istenen değerlerde olmaktadır sonucuna varılabilir. Bununla beraber KS₁ kalıp sıcaklığında üretildiğinde, köpüğün açık hücre oranını şarj miktarı kontrol etmektedir.

8.4.3. Çalışma basıncı – yapı ilişkisi

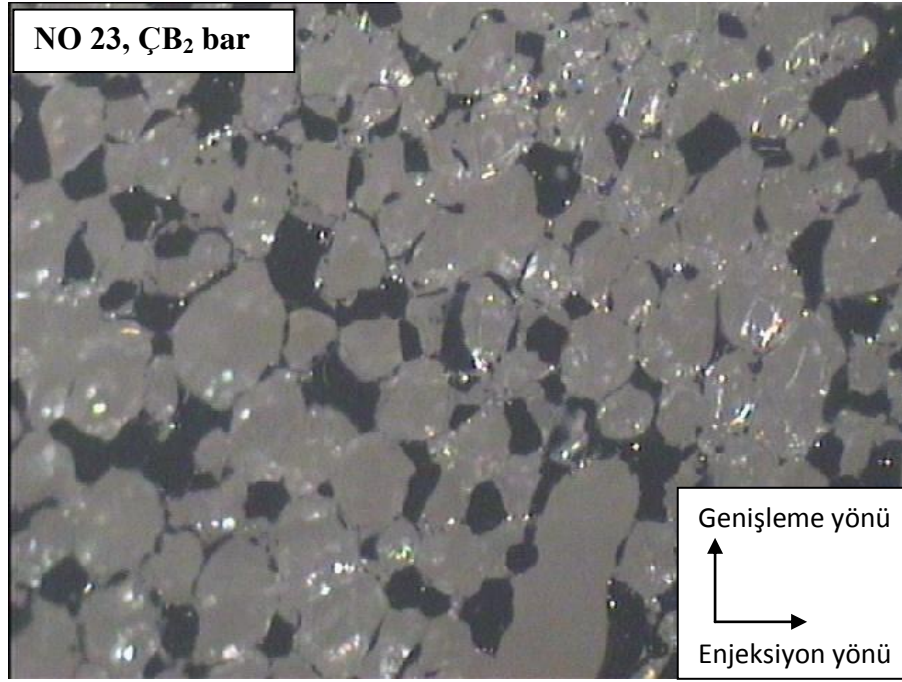
Tablo 8.7’de farklı çalışma basınçlarında üretilmiş köpüklere ait bilgiler verilmiştir. 20 ve 23 numaralı köpüklerin diğer süreç parametre değerleri aynı olup yalnızca çalışma basınçları farklı olarak üretilmişlerdir. 32 numaralı köpük ise süreç parametre değerleri ortalama değerde olarak üretilmiş köpüktür. Şekil 8.9, Şekil 8.14’te sırasıyla ÇB₁, ÇB₀ ve Şekil 8.28’de ÇB₂ çalışma basınçlarında üretilmiş bu köpüklerin stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüleri verilmiştir. Köpükler mikro boyutta kıyaslanabilmiştir.

Tablo 8.7. 20, 23 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri

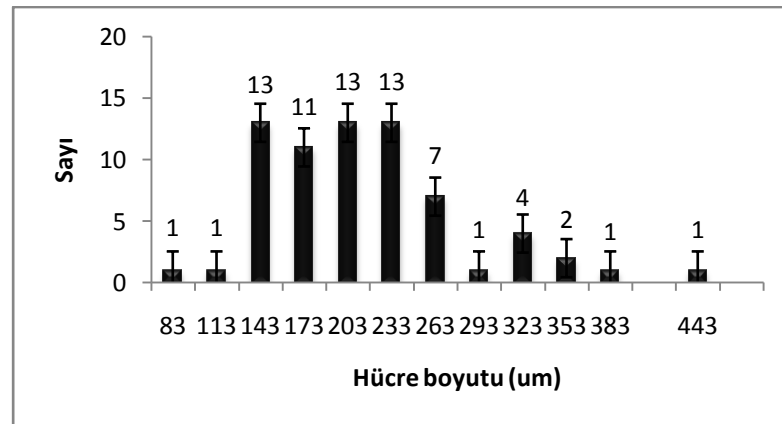
Deneme sırası	Çalışma Basıncı (bar)	Ortalama hücre boyutu (µm)	Açık hücre oranı (%)	Hücre eş yönsüzlüğü
20	ÇB ₁	129	32,5	1,78
32	ÇB ₀	169	8,1	1,17
23	ÇB ₂	208	18,2	0,78

Tablo 8.7 ve Şekil 8.28’e bakıldığında 23 numaralı köpüğün hücrelerinin eş yönsüzlük gösterdiği görülmektedir. Hücreler genişleme yönünde uzamışlardır.

Daha yüksek çalışma basıncı kullanılması sonucu hücrelerin enjeksiyon yönünde uzamasının tersine genişleme yönünde uzaması söz konusudur. Hücre boyutunda büyüme gözlenmiştir. Şekil 8.29'daki histogramdan hücre boyutunun dağılımına bakıldığında heterojen bir dağılım görülmektedir. Histogramda çok çeşitli hücre boyutlarının olması hücre yoğunluğunun arttığını ancak büyüme esnasında irileşmenin meydana geldiğini göstermektedir. Sonuçta dengeli bir hücre büyümesi olmamıştır.



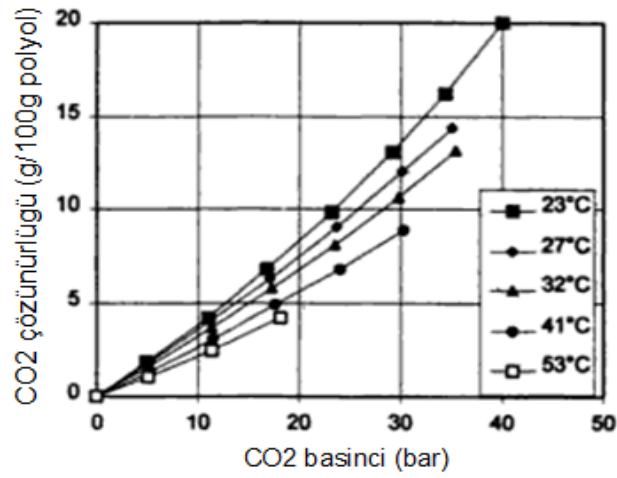
Şekil 8.28. 23 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü



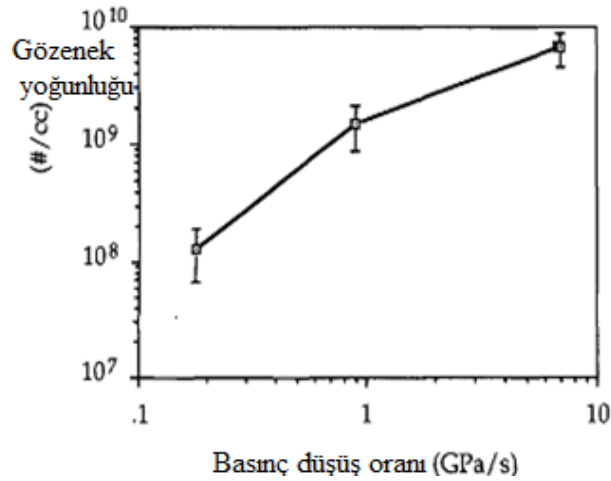
Şekil 8.29. 23 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı

Gazın çözünürlüğü, basınç ve sıcaklık ile değişir. Karbondioksit gazının farklı sıcaklıklarda iken farklı basınç değerlerinde polioldeki çözünürlüğü [57] Şekil 8.30'daki grafikte verilmiştir. Buna göre çözünürlüğü artan basınç ile artarken artan sıcaklık ile azalmaktadır. Örnek olması açısından CO₂ gazının verileri kullanılmıştır. Deneyde kullanılan şişirici ajan pentanın izomerleridir.

Basınç konusu literatürde önemli bir yere sahiptir. Chul B. Park ve ark. [46] yaptıkları çalışmada basınç düşüş oranının hücre çekirdeklenmesine etkisi vurgulamışlardır. Çalışmaya ait grafik Şekil 8.31'de verilmiştir. Grafikte basınç düşüş oranı arttıkça hücre yoğunluğu da artmaktadır.



Şekil 8.30. CO₂ gazının polioldeki çözünürlüğünün basınç ve sıcaklıkla değişimi [46]



Şekil 8.31. Basınç düşüşünün hücre yoğunluğuna etkisi [46]

$$\Delta S = S/S_0 \quad (8.5)$$

ΔS =Aşırı doygunluk (çözünürlük değişimi)

S =Sistemdeki gaz

S_0 =Çözünürlük limiti

Çözünürlük değişiminin kontrol eden iki parametre Eşitlik (8.5)'te verilmiştir. Buna göre gazın çözünürlük değişimi ile gelen termodinamik kararsızlığı kullanabilmek için, polimer gaz çözeltisindeki gaz çözünürlüğünün hızlı (ani) düşüşü kontrol edilmelidir. Ancak gerçekte basınç bir süre içerisinde düşer, birden bire sıfırlanmaz. Sonuçta, hücre çekirdeklenmesiyle doğrudan ilgili olan basınç değişimi daha küçük ve daha homojen dağılımlı kapalı hücre yapısı için kritik bir parametredir. Genel bir kavram olarak polimerdeki gazın çözünürlüğü basınç düştükçe düştüğü için, polimer-gaz çözeltisindeki ani basınç düşüşü yüksek hücre çekirdeklenmesi oranı demektir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, çalışma basıncının fazla olmasıyla beraber basınç düşüş oranı artmıştır. Basıncın artması sonucu hücre boyutunda küçülme beklenirken aksine büyüme gözlenmiştir. Şekil 8.29'daki histogramda çok çeşitli hücre boyutlarının olması hücre yoğunluğunun arttığını ancak büyüme esnasında irileşmenin meydana geldiğini göstermektedir. Dengeli bir hücre büyümesi olmamıştır. Buradan hareketle çalışma basıncının, basınç değişimi kavramı için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Ancak akışkanın enjeksiyonu sonrası kalıp içindeki ilerleme davranışına oldukça etkisi olmuştur. Köpük hücrelerinin yönlendirilmesinde etken rol oynamıştır. Çalışma basıncı artışıyla, kalıba enjekte edilen poliüretan sıvısının ivmelenme hızı artmıştır. Enjekte edildikten sonra kalıp kenar duvarlarına doğru hızla çarpmasından dolayı poliüretan sıvısı içindeki çekirdeklerin genişleme yönünde büyümesi gerçekleşmiştir. KS_1 düşük kalıp sıcaklığının da etkisiyle diğer çekirdeklerin birbiriyle olan etkileşimi, rahat bir ilerleyişin olmaması sebebiyle azalmış çalışma basıncının etkisi daha çok ortaya çıkmıştır.

Sonuçlar değerlendirildiğinde literatür ile kısmen uyumsuz bir sonuç elde edilmiştir. Çekirdeklenme yoğunluğundaki artışın küçük hücreli yapıdan çok

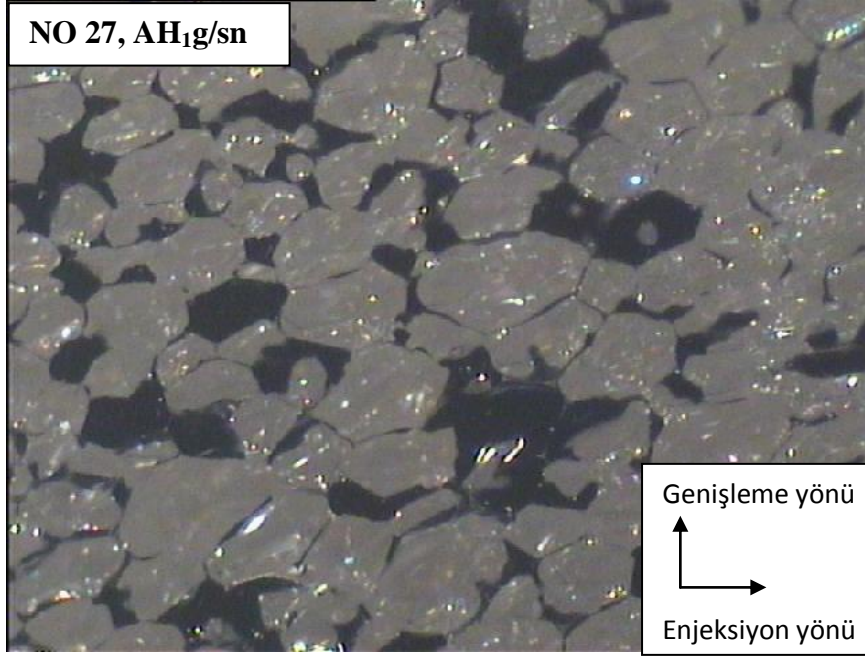
büyürken irileşmeyi arttığı sonucu alınmıştır. Buna göre çekirdeklenme yoğunluğu ve çekirdeklerin büyüme davranışları beraber düşünülmelidir. Büyüme davranışının son yapıya etkisinin baskın olduğu görülmektedir.

8.4.4. Akış hızı – yapı ilişkisi

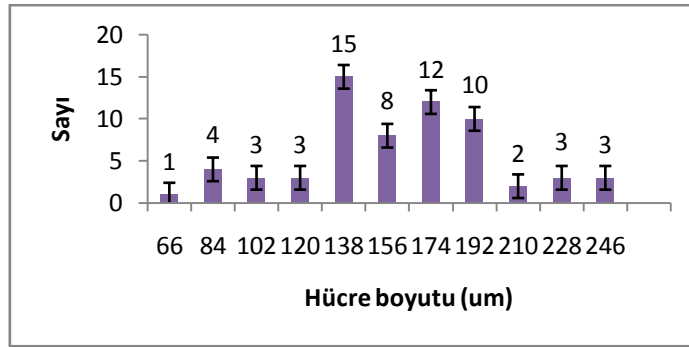
Tablo 8.8’de farklı akış hızlarında üretilmiş köpüklere ait bilgiler verilmiştir. 20 ve 27 numaralı köpüklerin diğer süreç parametre değerleri aynı olup yalnızca akış hızı farklı olarak üretilmişlerdir. 32 numaralı köpük ise süreç parametre değerleri ortalama değerde olarak üretilmiş köpüktür. Şekil 8.9, Şekil 8.14’te sırasıyla AH₂, AH₀ ve Şekil 8.32’de AH₁ akış hızlarında üretilmiş bu köpüklerin stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüleri verilmiştir. Köpükler mikro boyutta kıyaslanabilmiştir.

Tablo 8.8. 20, 27 ve 32 numaralı köpüklerin parametre değerleri ve hücre yapı ölçüm değerleri

Deneme sırası	Akış hızı (g/sn)	Ortalama hücre boyutu (µm)	Açık hücre oranı (%)	Hücre eş yönsüzlüğü
20	AH ₂	129	32,5	1,78
32	AH ₀	169	8,1	1,17
27	AH ₁	152	13,0	1,6



Şekil 8.32. 27 numaralı köpüğün stereo mikroskop ile çekilmiş hücre görüntüsü



Şekil 8.33. 27 numaralı köpüğün hücre boyutu dağılım histogramı

Akış hızının azalması sonucu hücre eş yönsüzlüğünde fazla değişikliğin olmadığı tablodan ve resimlerden görülmektedir. Ancak şekil 8.33'deki histograma bakıldığında hücre boyut dağılımının oldukça heterojen olduğu görülmektedir. Akış hızı, bir saniyede kalıba enjekte edilen köpük miktarıdır. Enjeksiyon süresinin uzun tutulması çekirdeklerin büyüme mekanizmasını etkiler. Düşünüldüğünde büyük, çok küçük ve ortalama boyutta hücrelerin birlikte bulunması beklenir. Çünkü yavaş enjeksiyonda ilk kalıba giren akışkanın çekirdeklenmesi ve büyümesi ile daha sonrasında ilerleyen akışkanın çekirdeklenme ve büyüme frekansları farklılaşacaktır.

Diğer süreç parametrelerine kıyasla kalıp sıcaklığı ve şarj miktarı süreç parametrelerinin sert poliüretan köpüğe mikro boyutta olduğu kadar makro boyutta da etkisi fazla olmuştur. Bundan dolayı bu süreç parametreleri ile yapı ilişkisi kurulurken makro açıdan da örneklere yer verilmiştir. Ancak diğer süreç parametreleri için bu etki net görülemediği ve sadece mikro boyutta ele alınmıştır.

8.4.5. Yorumlar

Bu bölümde alınan sonuçlar, reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama süreç parametrelerinin sert poliüretan köpüğün mikro ve makro yapısını etkilediğini göstermiştir.

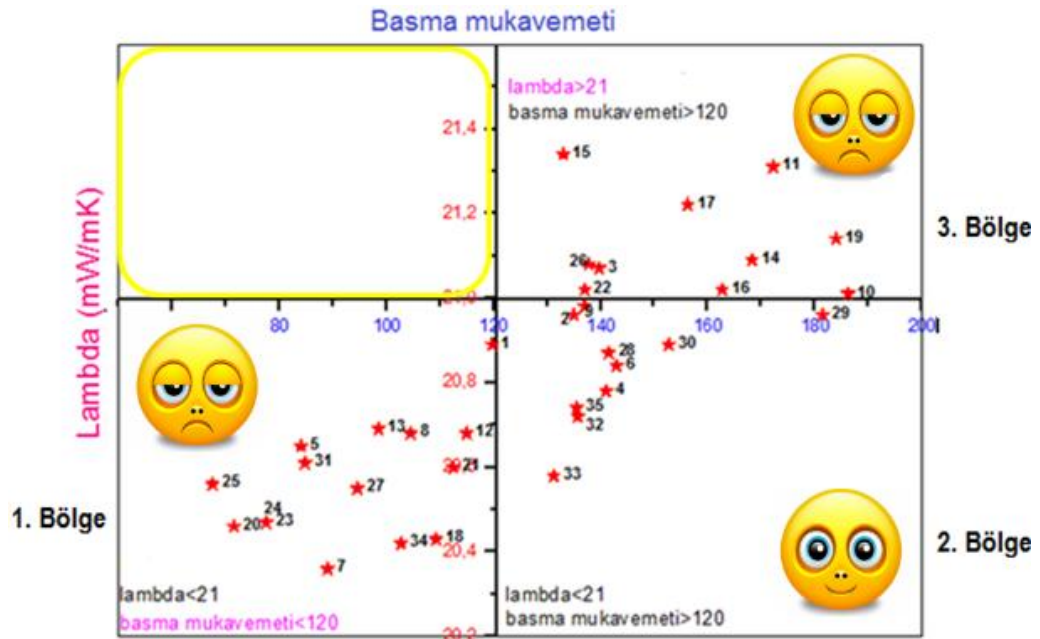
Tablo 8.9. Süreç parametreleri ve yapıya etkileri

	Akış hızı*	
	Malzeme sıcaklığı**	
	○	
Yapıdaki değişim	Küçük hücre boyutu** Büyük hücre boyutu* Düşük açık hücre oranı Yönsüzlük oranı =1 Homojen hücre dağılımı** Heterojen hücre dağılımı*	Büyük hücre boyutu** Küçük hücre boyutu* Yüksek açık hücre oranı Yönsüzlük oranı =1 Heterojen hücre dağılımı** Homojen hücre dağılımı*
	Küçük hücre boyutu Yüksek açık hücre oranı Yönsüzlük oranı =1 Düşük yoğunluk Homojen hücre dağılımı	Büyük hücre boyutu Düşük açık hücre oranı Yönsüzlük oranı =1 Yüksek yoğunluk Heterojen hücre dağılımı
	○	
	Kalıp sıcaklığı Şarj miktarı Çalışma basıncı	
	←	→

Süreç parametrelerinin yapıya olan etkisi Tablo 8.9'daki özet tabloda verilmiştir. Süreç parametreleri için kritik değer "O" olarak temsil edilmiştir. Kalıp sıcaklığı, şarj miktarı ve çalışma basıncı süreç parametrelerinin "O" kritik değerinin altında ve üstünde iken yapının nasıl değiştiği tablonun siyah çerçeveye

alınmış bölgesinde gösterilmiştir. Malzeme sıcaklığı ve akış hızı süreç parametrelerinin “O” kritik değerinin altında ve üstünde iken yapının nasıl değiştiği kırmızı çerçeveye alınmış bölgesinde gösterilmiştir. En uygun süreç parametre değerleri belirlenirken şunlar göz önüne alınmalıdır; polimer akışkanının kalıbın sonuna kadar ilerlemesine yardımcı kalıp sıcaklığı, reaksiyon kontrolünün olduğu malzeme sıcaklığı, polimer akışkanının homojen dağılımlı çekirdekler oluşturabileceği çalışma basıncı, katı mukavemetini sağlayacak şarj miktarı, çekirdek büyümesine yardımcı akış hızı, kürlenmenin tamamlanacağı kür süresidir. Bunların arasında, kalıp sıcaklığının kontrolü en önemlisidir. Homojen ve yuvarlak şekle yakın hücreler için akışkanın kalıp içerisinde rahat hareket etmesi zorunludur. Süreç parametrelerinin yapıya etkisinde sıcaklık ve basınç parametreleri, çekirdeklenme mekanizmasını kontrol eden en önemli parametrelerdir.

8.5.5. Lambda ve basma mukavemeti sonuçlarına göre köpüklerin değerlendirilmesi



Şekil 8.34. Lambda-basma mukavemeti grafiği

Yapı-özellik ilişkisi bölümüne geçmeden önce süreç parametrelerinin alt ve üst sınır değerleriyle üretilmiş köpüklerin gösterdikleri özelliklerine göre

sonuçları paylaşılmıştır. Şekil 8.34'te üretilen 35 numunenin her birinin gösterdiği ısı iletkenlik ve basma mukavemeti özelliklerine göre gruplandırılması görülmektedir. Grafikte sınır değerler $\lambda=21$ mW/mK ve basma mukavemeti=120 N/mm² şeklindedir. Köpüğün iyi yalıtım ve yüksek dayanım özellikleri göstermesi için ısı iletkenlik katsayısının 21 mW/mK'den küçük ve basma mukavemetinin 120 N/mm²'den büyük olması istenmektedir.

Şekil 8.34'deki grafik dört bölgeye ayrılmıştır. Dikkatle bakıldığında sarı çerçeveye alınmış bölgede hiçbir numunenin bulunmadığı görülmektedir. Buna göre ısı iletkenlik ve basma mukavemeti özelliklerinin belirli değerlerde değiştiği sonucuna varılabilir. Her bir bölgedeki köpük numuneleri incelenmiştir.

1. Bölge: Buradaki köpükler $\lambda < 21$ mW/mK ve basma mukavemeti < 120 N/mm² özelliklerine sahiptir. Bu köpükler Tablo 8.10'da verilmiştir.

Tablo 8.10. Lambda-basma mukavemeti grafiğinde 1. Bölgedeki köpüklerin tablosu

Deneme sırası	Şarj miktarı (%g)	Kür süresi (sn)	Çalışma basıncı (bar)	Kalıp sıcaklığı (°C)	Akış hızı (g/sn)	Malzeme sıcaklığı (°C)	Lambda (mW/mK)	Basma mukavemeti (N/mm ²)
34	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₂	20,42	102,75
18	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₁	20,43	109,25
21	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₁	20,60	112,5
12	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₂	20,68	115
8	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₂	20,68	104,5
13	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₁	20,69	98,5
7	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₂	20,36	89
20	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₁	20,46	71,5
23	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₁	20,47	77,5
24	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₂	MS ₂	20,47	77,5
27	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₁	KS ₁	AH ₁	MS ₁	20,55	94,5
25	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₂	MS ₂	20,56	67,5
31	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₁	20,61	84,75
5	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₁	AH ₁	MS ₂	20,65	84

Tabloya ilk bakıldığında mukavemet değeri 120 N/mm²'nin altında olan tüm köpüklerin KS₁ kalıp sıcaklığında yapılmış olduğu görülmektedir. Diğer

yandan, kalıp sıcaklığı KS_1 olup $\text{Ş}M_1$ şarj miktarındaki köpüklerin basma mukavemeti değerleri 100 N/mm^2 altındadır.

Mekanik dayanımı en az olanlar, düşük kalıp sıcaklığında düşük şarj miktarıyla yapılmış köpüklerdir. Burada şarj miktarı ve basma mukavemeti ilişkisi tekrar görülmektedir. Ancak bu köpükler, ısı iletkenlik katsayısı (λ) açısından en düşük değerlere sahiptir. $20,36 \text{ mW/mK}$ ile 7 numaralı numune, yapılan köpükler arasında en iyi ısı yalıtımı göstermiştir.

2. Bölge: Buradaki köpükler $\lambda < 21 \text{ mW/mK}$ ve basma mukavemeti $> 120 \text{ N/mm}^2$ özelliklerine sahiptir. Bu bölgedeki köpükler, bir buzdolabında kullanılabilecek kadar yüksek basma mukavemeti değerine ve düşük ısı iletkenlik katsayısına sahiptirler. Bu bölgedeki köpüklerin arasından 32 numaralı köpük kullanılabilecek en uygun özellikleri göstermektedir.

2. Bölgede yer alan köpükler Tablo 8.11’de verilmiştir.

Tablo 8.11. Lambda-basma mukavemeti grafiğinde 2. Bölgedeki köpüklerin tablosu

Deneme sırası	Şarj miktarı (%g)	Kür süresi (sn)	Çalışma basıncı (bar)	Kalıp sıcaklığı (°C)	Akış hızı (g/sn)	Malzeme sıcaklığı (°C)	Lambda (mW/mK)	Basma mukavemeti (N/mm ²)
9	$\text{Ş}M_1$	S_1	$\text{Ç}B_1$	KS_2	AH_1	MS_2	20,98	137
2	$\text{Ş}M_2$	S_2	$\text{Ç}B_1$	KS_2	AH_2	MS_1	20,96	135
29	$\text{Ş}M_2$	S_2	$\text{Ç}B_1$	KS_2	AH_1	MS_2	20,96	181,5
1	$\text{Ş}M_1$	S_2	$\text{Ç}B_1$	KS_2	AH_1	MS_1	20,89	119,75
30	$\text{Ş}M_1$	S_2	$\text{Ç}B_2$	KS_2	AH_2	MS_1	20,89	152,75
6	$\text{Ş}M_1$	S_1	$\text{Ç}B_1$	KS_2	AH_2	MS_1	20,84	143
28	$\text{Ş}M_0$	S_0	$\text{Ç}B_0$	KS_0	AH_0	MS_0	20,87	141,5
4	$\text{Ş}M_0$	S_0	$\text{Ç}B_0$	KS_0	AH_0	MS_0	20,78	141
32	$\text{Ş}M_0$	S_0	$\text{Ç}B_0$	KS_0	AH_0	MS_0	20,72	135,75
35	$\text{Ş}M_2$	S_2	$\text{Ç}B_2$	KS_1	AH_2	MS_1	20,74	135,5
33	$\text{Ş}M_2$	S_2	$\text{Ç}B_1$	KS_1	AH_2	MS_2	20,58	131,25

Kalıp sıcaklığında çoktan aza doğru gidildikçe lambda değerinde küçülme olmuştur. Basma mukavemeti 120 N/mm^2 den büyük olan Tablo 8.11’de verilmiş köpükler arasında 33 numaralı numune $20,58 \text{ mW/mK}$ ile en düşük lambda değerine sahiptir.

3. Bölge: Buradaki köpükler, $\lambda > 21$ mW/mK ve basma mukavemeti > 120 N/mm² özelliklerine sahiptir. Bu köpükler Tablo 8.12’de verilmiştir.

Tablo 8.12. Lambda-basma mukavemeti grafiğinde 3. Bölgedeki köpüklerin tablosu

Deneme sırası	Şarj miktarı (%g)	Kür süresi (sn)	Çalışma basıncı (bar)	Kalıp sıcaklığı (°C)	Akış hızı (g/sn)	Malzeme sıcaklığı (°C)	Lambda (mW/mK)	Basma mukavemeti (N/mm ²)
10	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₁	MS ₁	21,01	186,25
19	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₂	21,14	184
11	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₁	21,31	172,25
14	ŞM ₂	S ₁	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₂	21,09	168,25
16	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₁	21,02	162,75
17	ŞM ₂	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₂	21,22	156,25
15	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₂	21,34	133
22	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₁	MS ₁	21,02	137
26	ŞM ₁	S ₂	ÇB ₁	KS ₂	AH ₂	MS ₂	21,08	137,75
3	ŞM ₁	S ₁	ÇB ₂	KS ₂	AH ₂	MS ₂	21,07	139,75

3. bölgedeki köpüklerin yüksek basma mukavemetine sahip olduğu görülmektedir. Özellikle ŞM₂ şarj miktarı ile yapılmış köpükler, 150 N/mm² üzeri basma mukavemeti değerlerini göstermiştir. Bu da basma mukavemeti ile şarj miktarı ilişkisini tekrar ispatlamaktadır. Buradaki köpükler, yüksek lambda değerlerinden dolayı sadece basma mukavemeti açısından yorumlanmıştır.

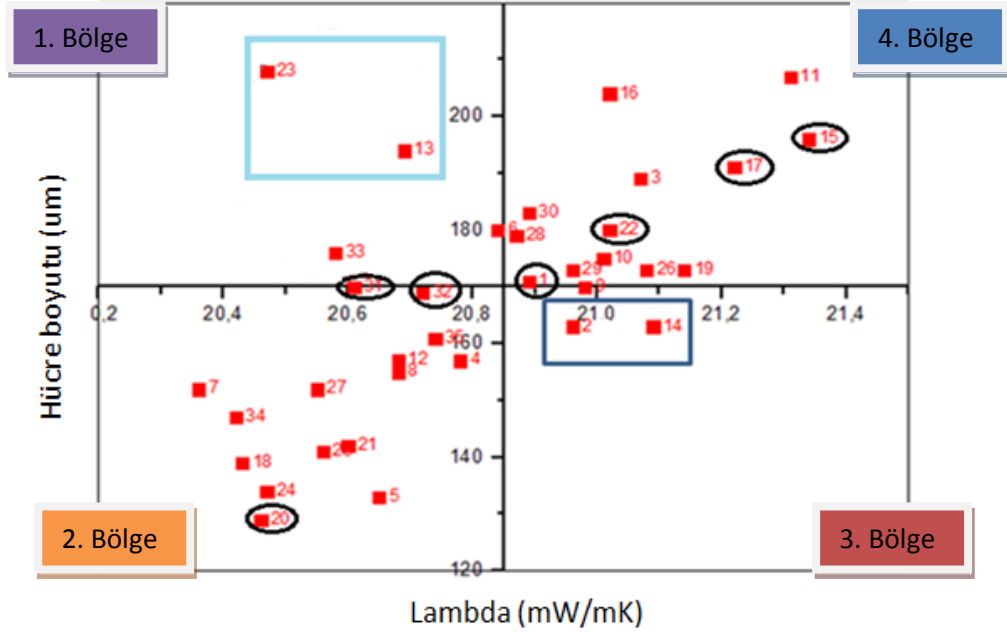
8.5. Yapı - Özellik İlişkisi

Sert poliüretan köpüğün yapısı; hücre boyutu (hücre çapı), hücre şekli, açık hücre oranı, hücre eş yönsüzlüğü, kolon kalınlığı ve duvar kalınlığı olarak incelenmiştir. Bunların özelliğe etkisi yapı-özellik ilişkisini verir. Sert poliüretan köpükte incelenen özellikler; ısıl iletkenlik ve basma mukavemetidir.

8.5.1. Hücre boyutu-ısıl iletkenlik ilişkisi

Şekil 8.35’teki grafik üretilmiş 35 numunenin hücre boyutuna bağlı ısıl iletkenlik değişimini vermektedir. Genel olarak hücre boyutu büyük olan köpüklerin yüksek ısıl iletkenlik katsayısına sahip oldukları, ısıl iletkenlik

katsayısı değeri düşük olan köpüklerin daha küçük hücreli oldukları görülmektedir.



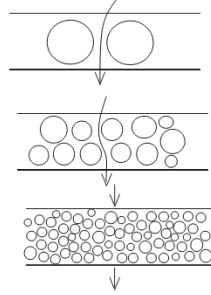
Şekil 8.35. Lambda-hücre boyutu grafiği

Şekil 8.35'te grafik, dört bölgeden oluşmaktadır. Bölgelere ayıran sınır değerleri $\lambda=20,85$ mW/mK ve hücre boyutu=169 µm şeklindedir. İkinci ve dördüncü bölgeler hücre boyutuyla ısı iletkenlik ilişkisini doğrularken, birinci ve üçüncü bölgelerde kalan köpük numunelerinin kurulan ilişkiyle uyumsuz olduğu görülmektedir. Birinci bölgede, hücre boyutu büyük olmasına rağmen ısı iletkenlik katsayısı düşüktür. Üçüncü bölgede ise, hücre boyutu küçük olmasına rağmen ısı iletkenlik katsayısı yüksektir. Birinci ve üçüncü bölgelerdeki köpükler için tek bir yapısal faktör (hücre boyutu) ile lambda ilişkisi kurulamamaktadır. Hücre boyutunun yanı sıra başka yapısal faktörlerin de (kolon kalınlığı, duvar kalınlığı gibi) etkili olduğu düşünülmektedir. Grafikte dikdörtgen ve yuvarlak çerçeveye alınan numunelerin kolon kalınlığı ölçümleri yapılmış ve duvar kalınlıkları hesaplanmıştır.

1. Bölgede yer alan 33 numaralı numune, yapısal ölçüm sonuçlarına göre sonra diğer numunelere göre farklı bir çizgide kalmıştır. Bu nedenle incelenen numunelere dahil edilmeyecektir.

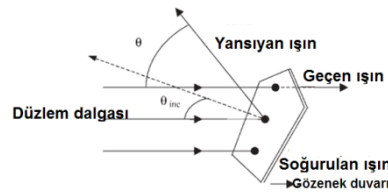
Literatürdeki kaynaklarda hücre boyutunun ısı iletkenlik ile bağlantısı ifade edilmektedir [5]. Isı akışında hücre boyutunun etkileri Şekil 8.36'da tasvir

edilmiştir. Şekilde, köpüğün ısı özelliklerinin hücre boyutundan ve hücrelerin hacme nasıl dağıldığından güçlü şekilde etkilendiği gösterilmiştir.



Şekil 8.36. Farklı hücre boyutlu köpük için ısı akışı [5]

Sert poliüretan köpüğün yalıtım yeteneği, hücre boyutuna bağlı olduğundan küçük boyutlu hücre, yüksek yalıtım demektir. Bunun kısmen de olsa sebebi, ısı transferi sırasında hücrelerdeki radyasyon etkisinin azaltılmış olmasıdır [5]. Şekil 8.37’de görüldüğü üzere hücre duvarına çarpan ışının bir kısmı duvar tarafından soğurulmakta, bir kısmı yansıtılmakta ya da bir kısmı duvardan geçmektedir. Yoğunluk sabit tutulurken ortalama hücre boyutu azaltılırsa, mantıken hücre duvarlarının sayısının ve kolonların toplam uzunluğu ile yüzey alanının artacağı düşünülmektedir. Gerçekte de radyasyon bileşeninin, ortalama hücre çapı ile doğrudan değiştiği bulunmuştur [7].



Şekil 8.37. Radyasyonun hücre duvarı ile etkileşimi [5]

Bununla beraber, gazın ısı iletimi gözenek boyutunun azaltılmasıyla azaltılabilir. Gaz molekülleri ve katı arasındaki çarpışmalar, gaz molekülleri arasındaki çarpışmalara kıyasla daha az miktarda enerji aktarmaktadır. Daha küçük olan gözenekler, gaz moleküllerinin gözenek duvarları yerine başka bir gaz molekülüyle çarpışma olasılığını azaltır. Buna Knudsen etkisi adı verilir [58]. Knudsen etkisi hücre boyutu $10 \mu\text{m}$ ’den küçük olan köpükler için geçerlidir. Gaz iletkenliği, λ_g , burada Knudsen sayısına bağlı (Eşitlik (8.6)) yönetilir.

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{g0}}{1 + 2\beta K_n} \text{ (W/(m}\cdot\text{K))}$$

$$K_n = \frac{l_{mean}}{\delta} \text{ (-)} \quad (8.6)$$

$\beta = (-)$ gaz molekülü ve katı duvarı arasında ısı geçişi verimliliği

$l_{mean} = (m)$ Ortalama serbest yol

$K_n =$ Knudsen sayısı

$\delta = (m)$ Karakteristik sistem boyutu

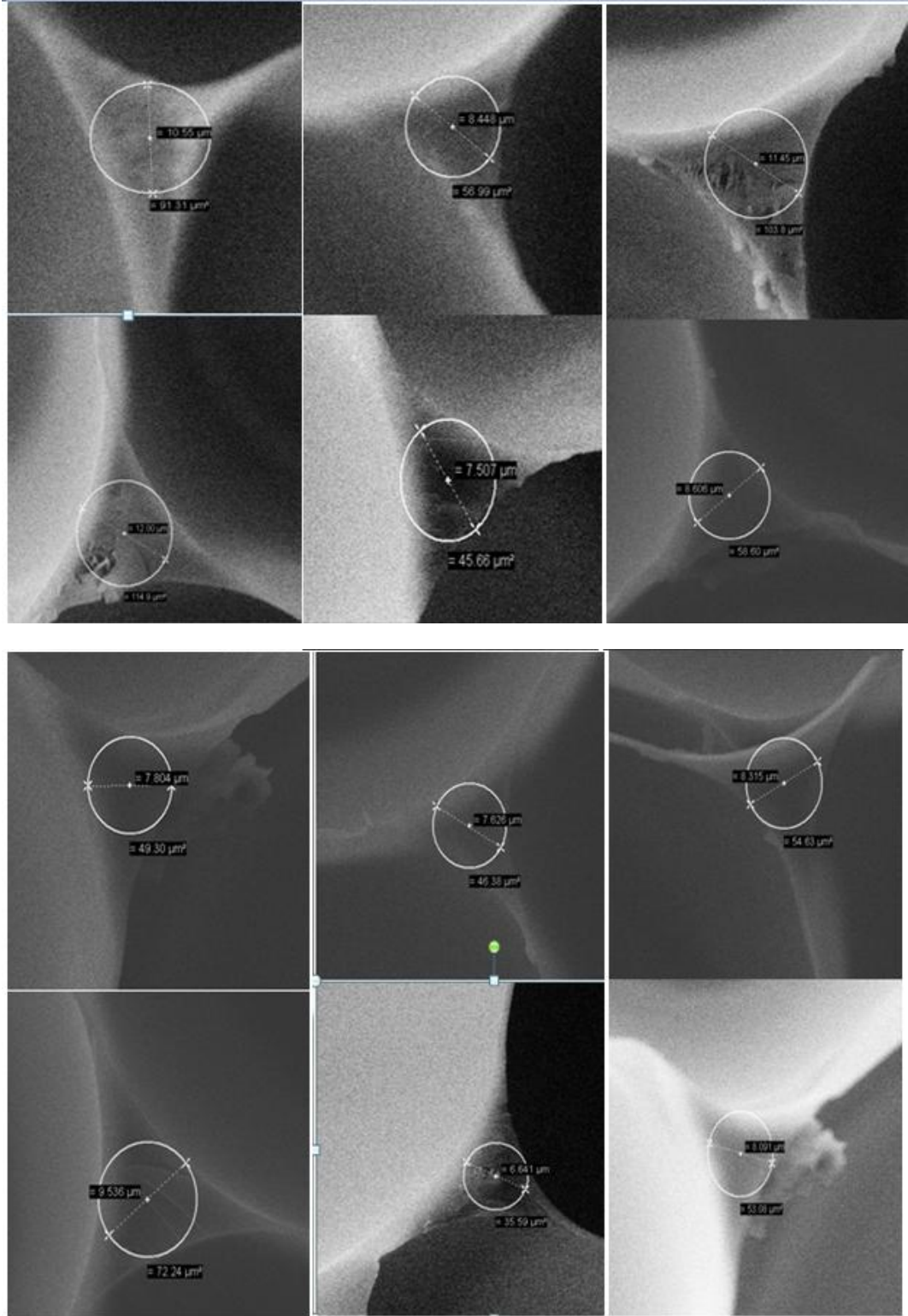
Çalışmadaki 35 adet köpüğün hücre boyutlarının $10 \mu\text{m}$ 'den büyük olması nedeniyle Knudsen etkisi görülmemiştir.

Kolon kalınlığı ölçümleri

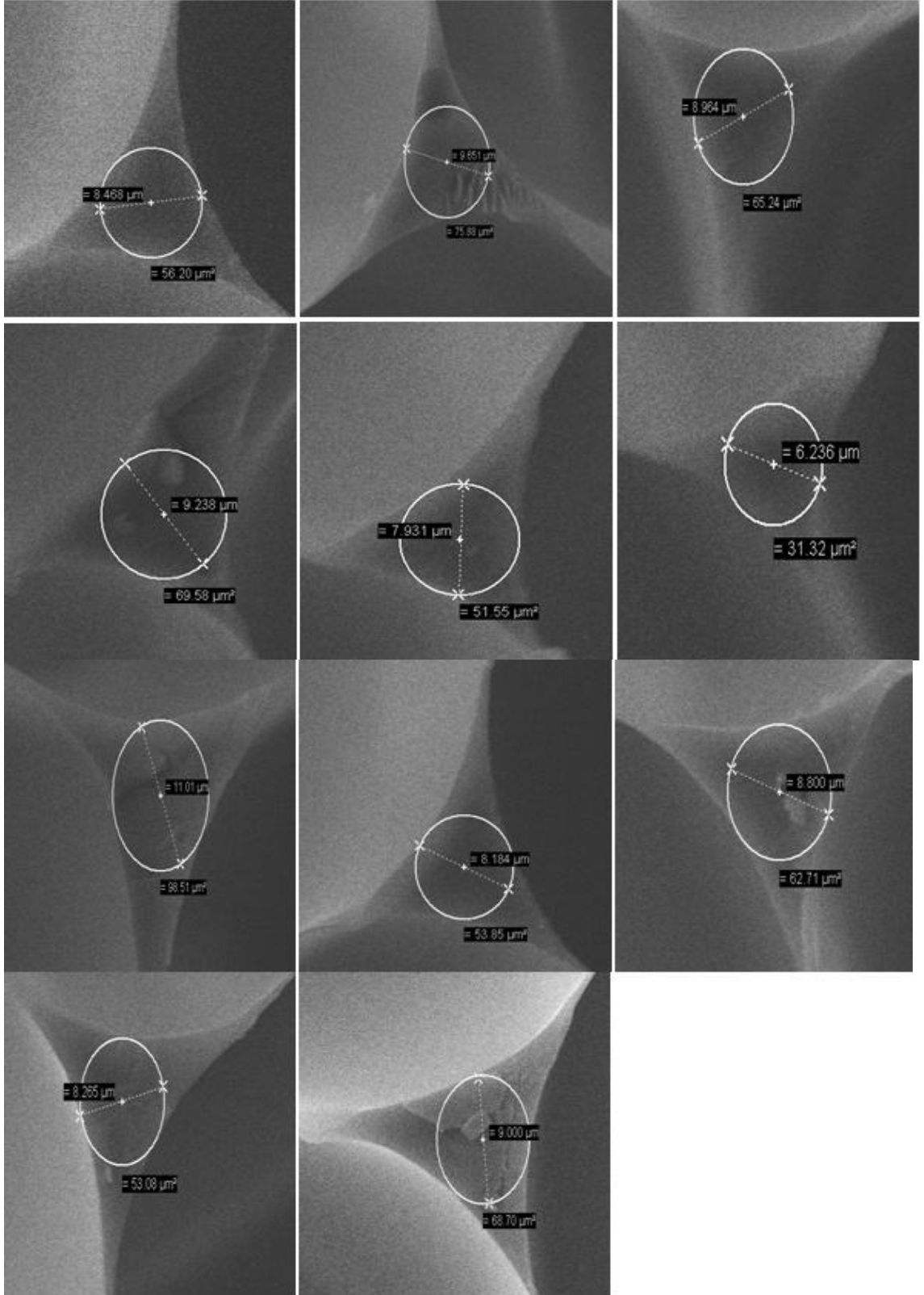
SEM SE1 ile çekilmiş 2, 13,14, 23 ve 31 numaralı köpüklere ait kolon görüntüleri ve ölçümleri Şekil 8.38 ve Şekil 8.42 arası yer almaktadır. Ölçeklendirme gösterilmemiştir ancak üzerlerinde gösterilmiş olan değerler, ölçülmüş kolon çaplarıdır. Eşitlik (2.1) kullanılarak kolon kalınlıkları hesaplanmış ve Tablo 8.13'te verilmiştir.

Tablo 8.13. 2, 13, 14, 23 ve 31 numaralı köpüklerin kolon kalınlığı ölçümleri

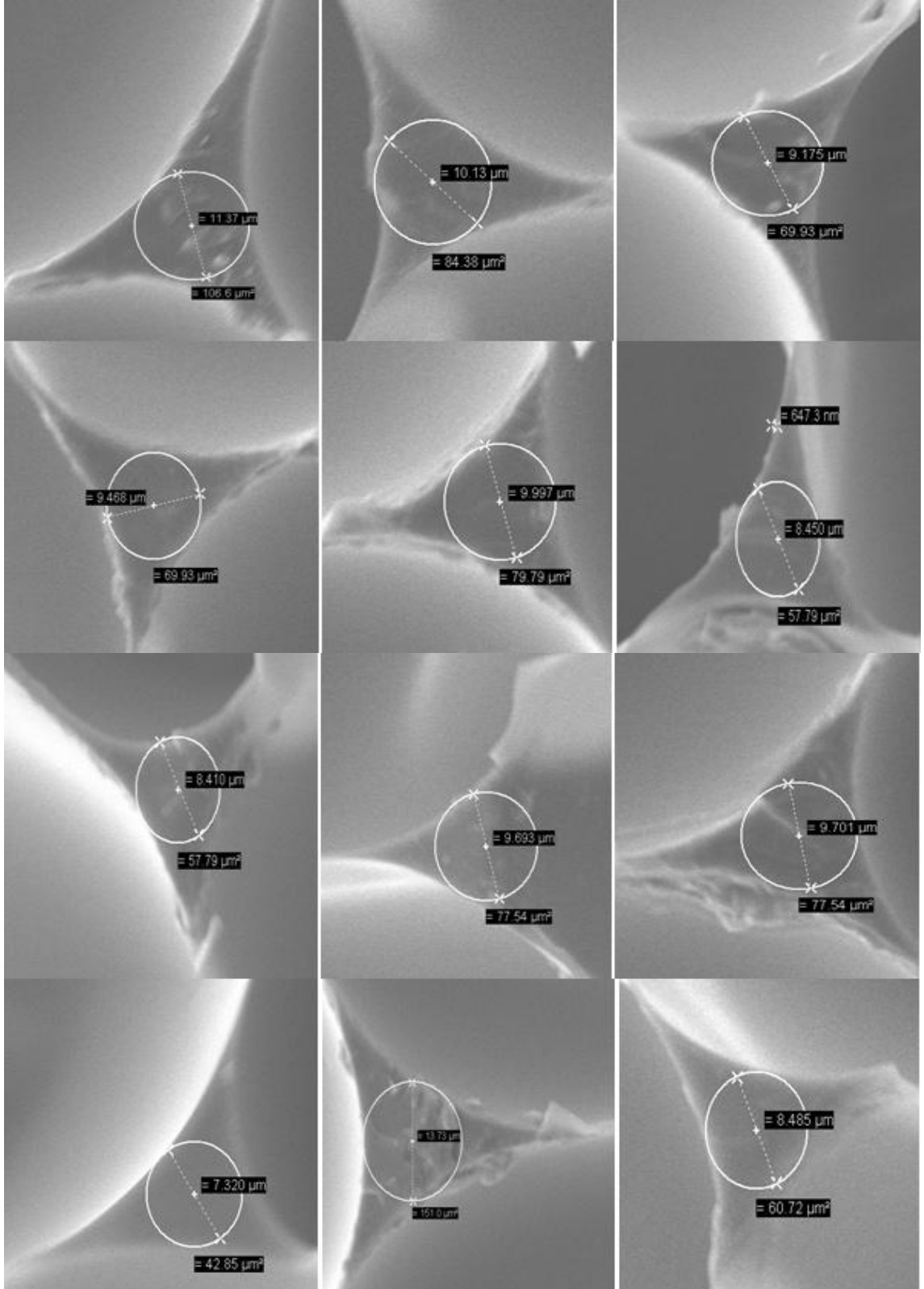
Köpük no:	2	13	14	23	31
D (çap):	10,55	8,468	11,37	8,704	11,34
	8,448	9,651	10,13	7,053	11,91
	12,00	8,964	9,17	6,155	6,947
	7,507	9,238	9,468	6,808	10,08
	11,45	7,931	9,997	7,498	5,957
	7,804	6,236	8,450	10,21	7,271
	8,606	11,01	8,410	9,074	7,867
	9,536	8,184	9,693	6,959	10,31
	8,315	8,800	9,701	6,580	8,370
	7,626	8,265	7,320	7,256	7,678
	8,091	9,000	13,73	6,861	7,670
	6,641		8,485		
Ortalama(μm)	8,88	8,70	9,66	7,56	8,67
R (kolon kalınlığı)	16,57	16,23	18,02	14,11	16,18



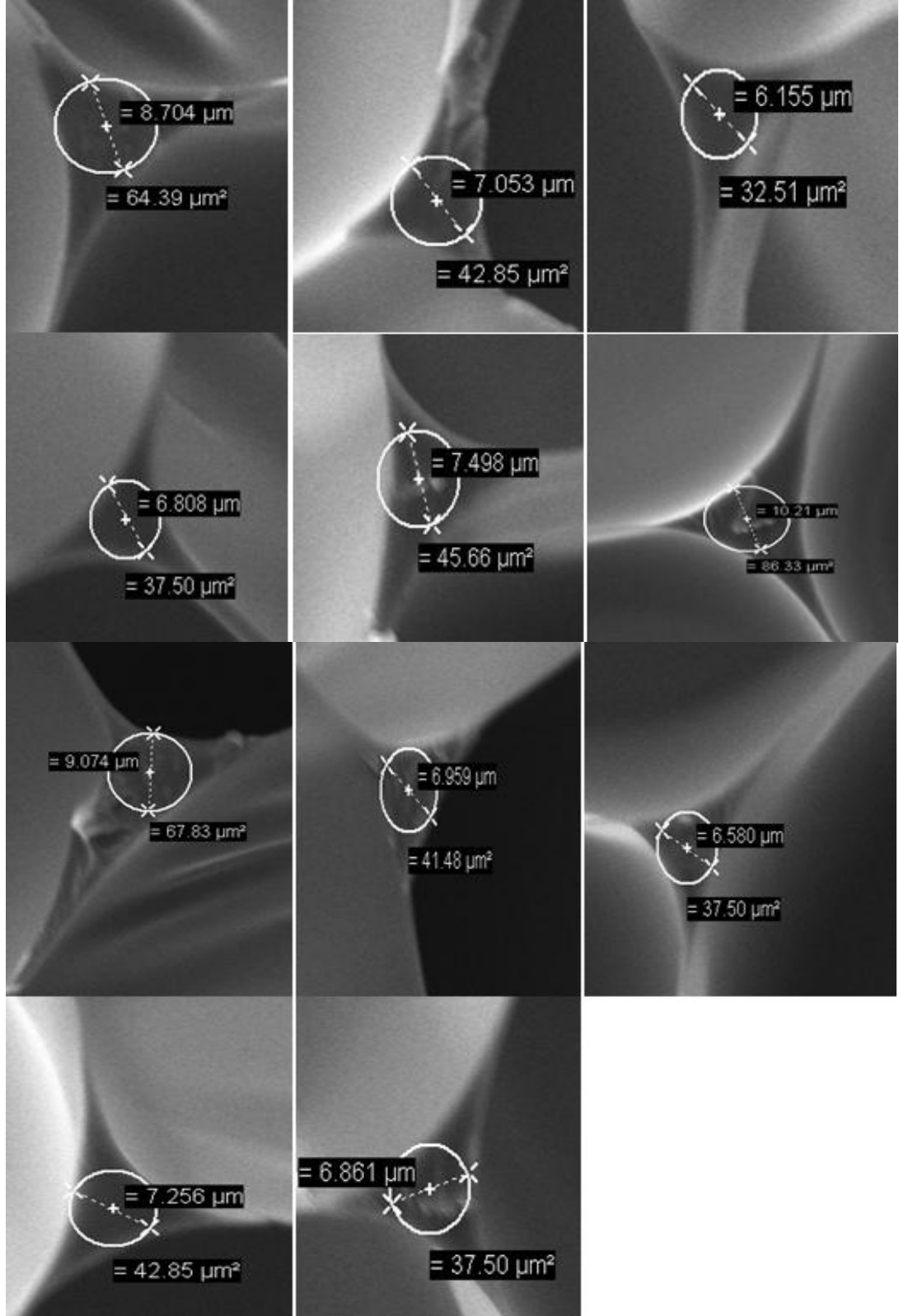
Şekil 8.38. SEM SE1 ile çekilmiş 2 numaralı köpüğün kolon görüntüleri



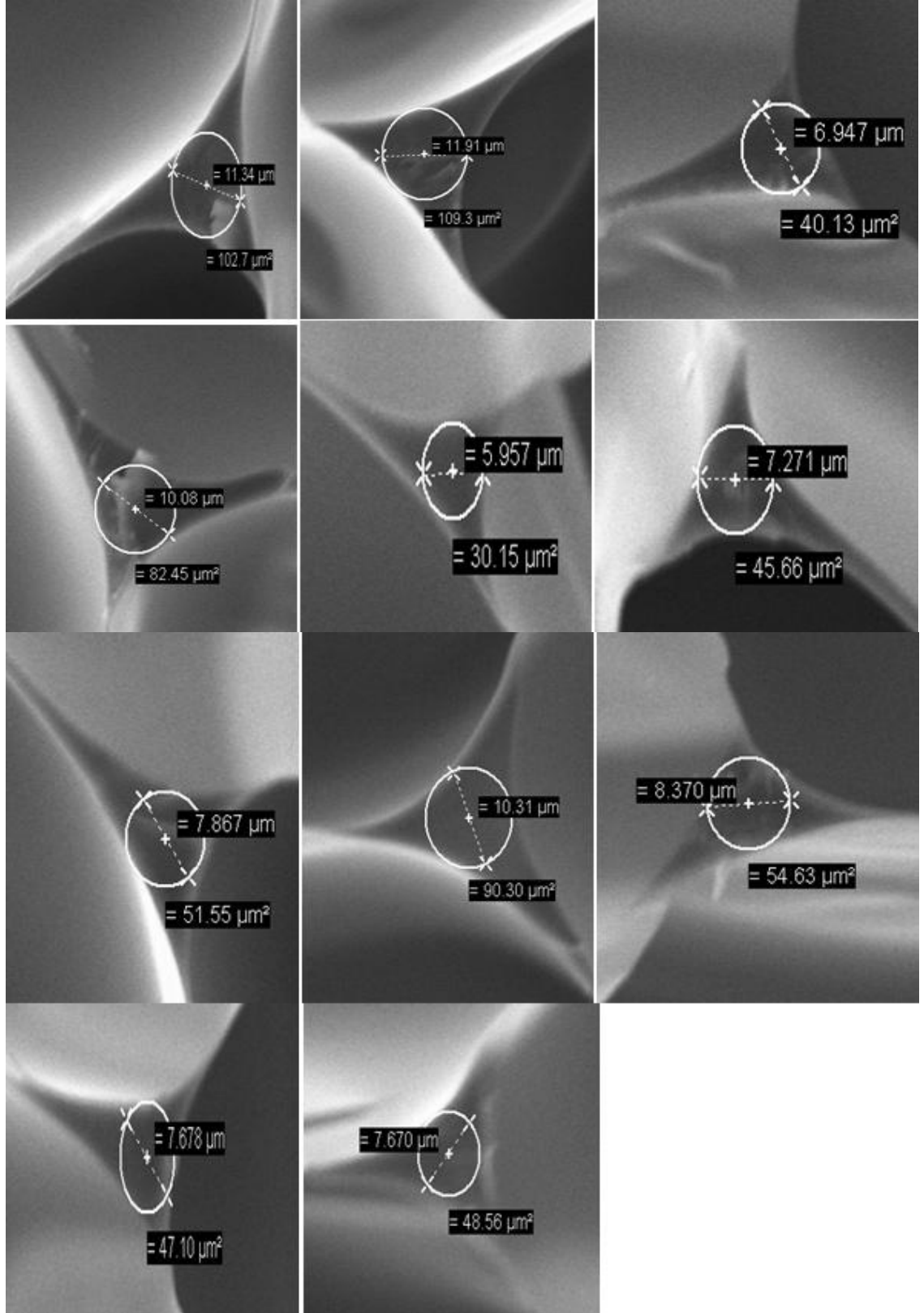
Şekil 8.39. SEM SE1 ile çekilmiş 13 numaralı köpüğün kolon görüntüleri



Şekil 8.40. SEM SE1 ile çekilmiş 14 numaralı köpüğün kolon görüntüleri



Şekil 8.41. SEM SE1 ile çekilmiş 23 numaralı köpüğün kolon görüntüleri



Şekil 8.42. SEM SE1 ile çekilmiş 31 numaralı köpüğün kolon görüntüleri

Tablo 8.14. 1, 15, 20, 22, 32 ve 17 numaralı köpüklerin kolon kalınlığı ölçümleri

Köpük no:	1	15	20	22	32	17
D						
(çap)	8,296	6,732	6,079	9,33	7,976	8,033
	11,67	10,33	6,079	11,7	8,606	8,011
	10,87	10,35	7,239	7,237	10,84	7,328
	7,254	9,445	8,031	7,313	11,96	8,486
	7,692	8,962	8,093	9,774	8,297	9,419
	8,003	7,42	8,163	5,012	5,522	9,838
	6,728	6,957	5,828	12,79	7,518	9,713
	9,759	7,713	6,168	8,155	7,332	8,355
	7,513	9,542	7,356	8,195	6,862	7,422
	10,94	8,181	8,493	9,071	11,06	15,83
	7,221	9,604	7,851	8,029	11	12,64
	13,7	13,45	6,075	8,526	7,976	12,02
	7,209	7,696	7,134	10,33	7,513	10,59
	8,215	9,497	8,213	11,82	6,609	10,39
Ortalama						
(μm)	8,93	8,99	7,2	9,09	8,5	9,86
R (kolon						
kalınlığı)	16,66	16,77	13,43	16,35	16,96	18,4

Tablo 8.15. 2, 13, 14, 23 ve 31 nolu köpük hücrelerinin ölçülen yapısal parametre değerleri ve özellikleri

Köpük No:	2	13	14	23	31
Şarj miktarı	ŞM_2	ŞM_2	ŞM_2	ŞM_1	ŞM_1
Göreceli (ρ^*/ρ_s) yoğunluk	0,0268	0,0228	0,0268	0,0229	0,02375
Hücre boyutu (μm)	163	194	163	208	170
Kolon kalınlığı, R (μm)	16,57	16,23	18,02	14,11	16,18
(Eşitlik 2.1)					
Yoğunluk (kg/m^3)	32,2	27,4	32,2	27,5	28,5
Hücre duvar kalınlığı (μm)	0,2608	0,2640	0,2608	0,2843	0,2410
Eş yönsüzlük (b/a)	1,14	0,89	1,09	0,78	1,12
**Açık hücre oranı	9,1	17,8	7,6	18,2	15,7
Lambda (mW/mK)	20,96	20,69	21,09	20,47	20,61
Basma mukavemeti (N/mm^2)	135	98,5	168,25	77,5	84,75

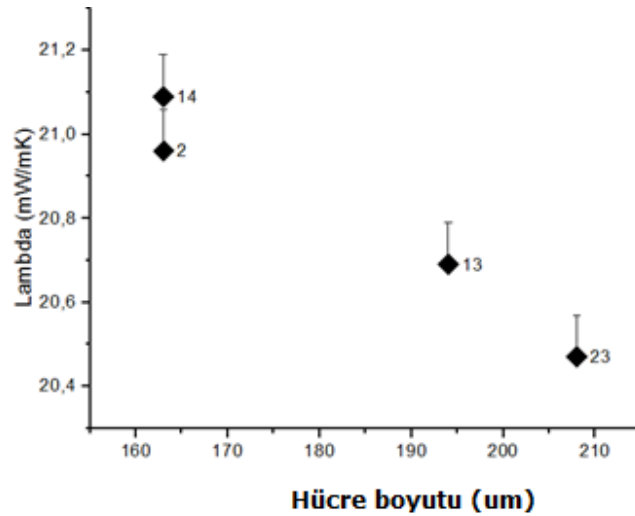
Tablo 8.16. 1, 15, 20, 22, 32 ve 17 nolu köpük hücrelerinin ölçülen yapısal parametre değerleri ve özellikleri

Köpük No:	1	15	20	22	32	17
Şarj miktarı	ŞM ₁	ŞM ₁	ŞM ₁	ŞM ₁	ŞM ₀	ŞM ₂
Yoğunluk (kg/m³)	27,6	27,9	28	28,1	31,8	33,9
Göreceli (ρ*/ρ_s) yoğunluk	0,023	0,02325	0,0233	0,0234	0,0265	0,02825
Hücre boyutu (µm)	171	133	129	137	169	191
Kolon kalınlığı, R (µm) (Eşitlik2.1)	16,66	16,77	13,43	16,96	15,86	18,4
Hücre duvar kalınlığı (µm)	0,2348	0,2691	0,1771	0,2471	0,2623	0,3192
Eş yönsüzlük (b/a)	1,36	1,07	1,78	1,19	1,26	1,12
**Açık hücre oranı (%)	7,09	7,87	32,5	8,77	8,1	7,7
Lambda (mW/mK)	20,89	21,34	20,46	21,02	20,72	21,22
Basma mukavemeti(N/mm²)	119,75	133	71,5	137	135,75	156,25

$$\rho_s = 1200 \text{ kg/m}^3$$

*Köpük hücreleri tetrakaidekahedron olarak kabul edilmiştir.

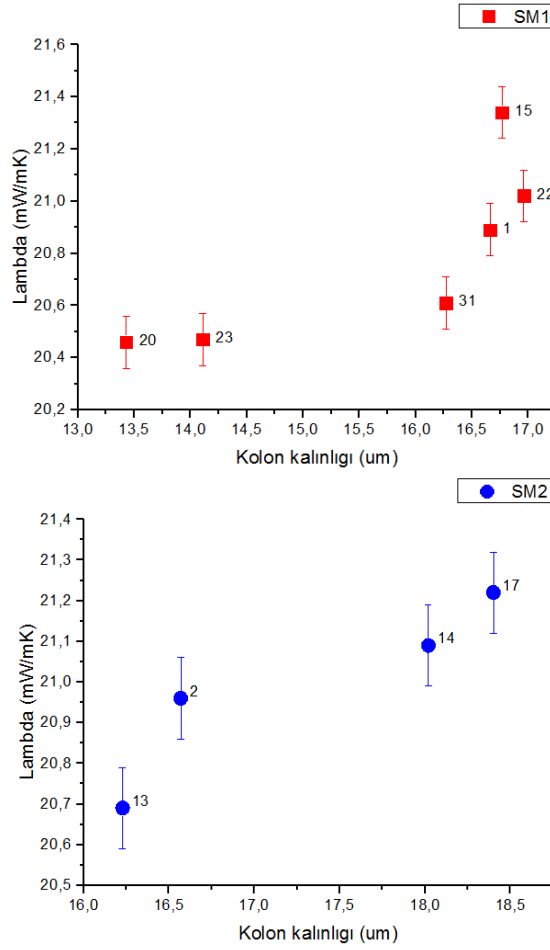
**Açık hücre oranı testi, ısı iletkenlik katsayısı ölçümleri yapıldıktan sonra yapılmıştır. Strese maruz kalan hücre duvarlarının bir süre sonra yıkıldığı düşünülmektedir. Bu yüzden yalıtım değerlerine etkisi olmadığı düşünülmektedir. Ancak normalde yüksek açık hücre oranının ısı yalıtımı kötü etkilemesi beklenir. Açık hücre oranının yüksek olması köpüğün zamanla kararlılığını koruyamadığını göstermektedir.



Şekil 8.43. 2, 13, 14 ve 23 numaralı köpüklerin hücre boyutu - lambda grafiği

8.5.2. Kolon kalınlığı-ısıl iletkenlik ilişkisi

Şekil 8.43'te 2, 13, 14 ve 23 numaralı köpüklerin hücre boyutu - lambda grafiği görülmektedir. Bu numuneler hücre boyutu-ısıl iletkenlik ilişkisi bakımından farklı oldukları için diğer numunelerden ayrılmışlardır. 2, 13, 14 ve 23 numaralı numuneler ile 1, 15, 20, 22, 32 ve 17 numaralı numunelerin kolon kalınlığı ve duvar kalınlığı verileriyle (Tablo 8.15 ve Tablo 8.16) Şekil 8.44'te lambda-kolon kalınlığı ve Şekil 8.45'te lambda-duvar kalınlığı grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 8.44. ŞM₁ ve ŞM₂ ile üretilen köpüklerin lambda-kolon kalınlığı grafiği

Şekil 8.44'teki grafikler, köpüklerin şarj miktarlarına göre gruplandırılarak oluşturulmuştur. 16,0 μm 'den küçük kolon kalınlığı olan 20 ve 23 numaralı köpükler dışında genelde her iki grafik için kolon kalınlığı artıka toplam ısı

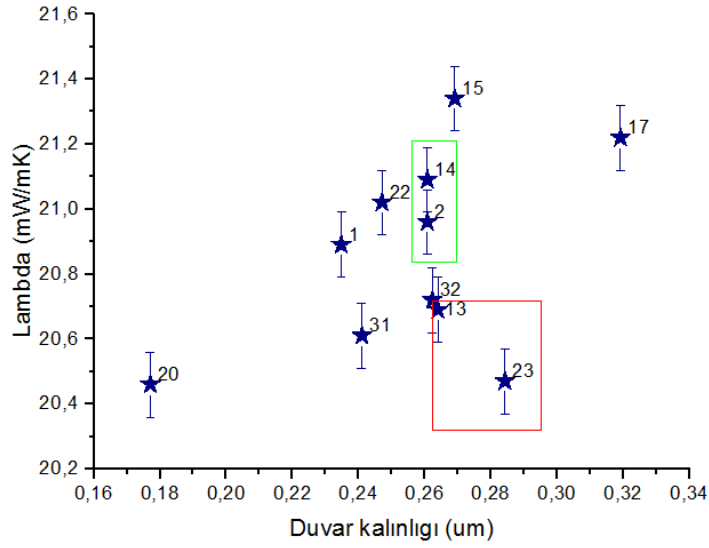
iletkenlik artmaktadır. Görüldüğü üzere her iki grafik için de 16,0 μm 'den büyük kolon kalınlığı olan köpüklerin toplam ısı iletkenlikleri hızla yükselmektedir. Bu davranış ŞM_1 şarj miktarıyla üretilmiş köpüklerde daha belirgindir.

Kolon kalınlığının artması katı malzemenin miktarca fazlaştığını göstermektedir. Bu da katı iletiminin katkısının artacağını düşündürmektedir. Radyasyonla iletimde kolonların sayısı önemlidir. Kolon kalınlığından ziyade kolonların sayıca çokluğu radyasyonla iletimin katkısını azaltır. Benzer yoğunluktaki köpük yapısının farklı kolon kalınlıklarında olması oluşan hücrelerin sayıca yoğunluğu farkından kaynaklanmaktadır. Kolon kalınlığının az olması aynı yoğunluklu yapı içerisindeki hücre sayısının fazlalığından kaynaklanır yorumu yapılabilir.

Şekil 8.44'teki grafikler, köpüklerdeki ısı iletim mekanizmalarından hangilerinin baskın olabileceği hakkında bilgi vermektedir. Ancak 2, 14, 13 ve 23 numunelerinin farklılıklarının kaynağını tam anlayabilmek için diğer yapısal faktörlerin incelenmesine de ihtiyaç duyulmuştur.

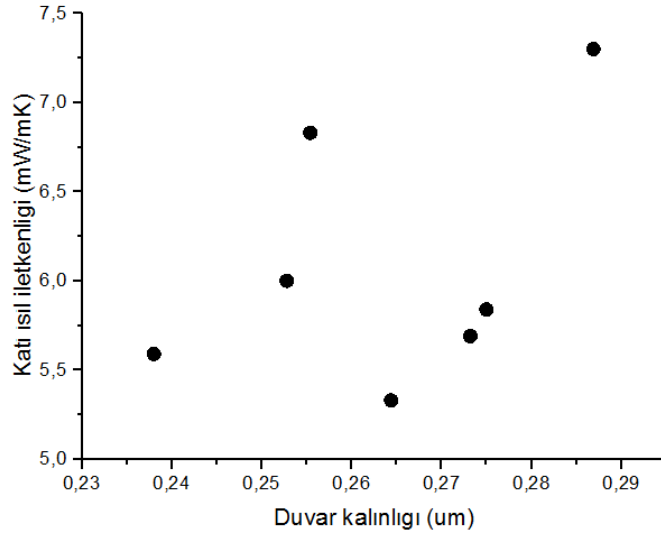
8.5.3. Duvar kalınlığı-ısı iletkenlik ve hücre boyutu-duvar kalınlığı ilişkisi

Şekil 8.45'te duvar kalınlığının ısı iletkenliğe etkisi incelenmiştir. Buna göre duvar kalınlığının 14 ve 2 numaralı köpükler için bir etkisinin olmadığı ancak 13 ve 23 numaralı köpüklere bakıldığında hücre duvarları kalın ve lambda değerleri düşüktür. Diğer numuneler için ise kolon kalınlığı ile lambda değerinin doğrusal değiştiği yorumu yapılabilir. Hücrelerin miktarca fazla olması durumunda hücre duvarlarının inceleceği düşünülebilir. Çünkü aynı katı miktarda hücre sayısının artması katının daha çok paylaşılması demektir. Grafikte duvarı kalın hücrelerin düşük ısı iletkenliğe sahip olabileceği görülmektedir. Kalın duvarlı hücrelere sahip 23 ve 13 numaralı köpükler, oldukça düşük ısı iletkenliğe sahiptirler.



Şekil 8.45. İncelenen köpüklerin lambda-duvar kalınlığı grafiği

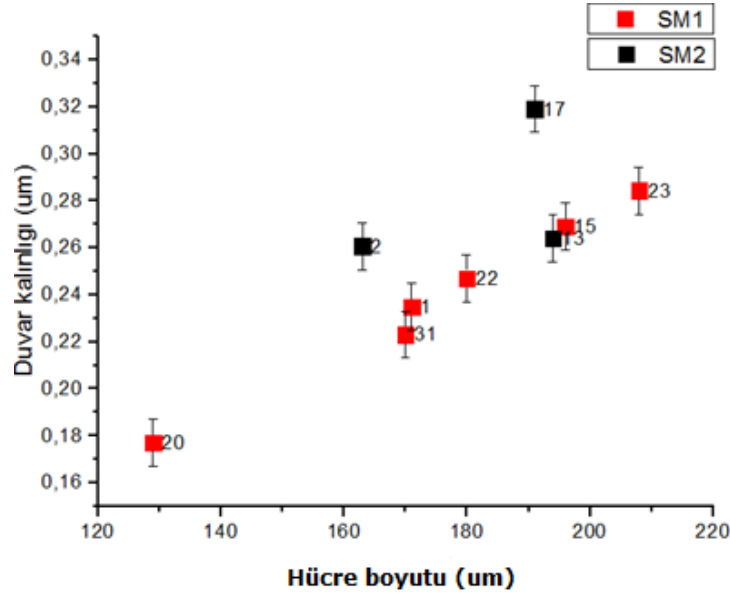
Şekil 8.46'da duvar kalınlığının katı ısı iletkenliği ile ilişkisi incelenmiştir. Grafikte genel olarak artan duvar kalınlığı ile beraber katı ısı iletkenliğinin arttığı görülmektedir.



Şekil 8.46. Duvar kalınlığı-katı ısı iletkenliği grafiği

Şekil 8.46'daki grafikten hareketle Şekil 8.45'teki toplam ısı iletkenlik artışının katı iletkenliğinin artan katkısıyla olduğu sonucuna varılabilir. Kısacası daha çok katının duvarlarda yer alması sonucu duvar kalınlaşmakta ve katı

iletkenliğinin katkısı artmaktadır. Ancak kesin bir eğilim yakalanamadığı için başka faktörlerin de katı iletimi açısından değerlendirilmesi gerekmiştir.



Şekil 8.47. Hücre boyutu-duvar kalınlığı grafiği

Şekil 8.47’de hücre boyutu-duvar kalınlığı grafiği verilmiştir. Aynı şarj miktarıyla yapılmış hücreler için artan hücre boyutu ile beraber duvarların kalınlaştığı görülmektedir. Bu da hücre boyutundaki azalmanın daha çok katı kullanarak daha çok hücre oluşmasına dayandığını destekler bir sonuçtur.

Hücre boyutu, kolon kalınlığı ve duvar kalınlığı açısından sonuçlar değerlendirilirse ısı iletkenlikteki değişimlerin sadece bunlara bakılarak açıklanamayacağı görülmüş ve ısı iletim mekanizmalarının hepsine etki eden ana faktörün ne olabileceği üzerine düşünülmüştür. Buradan hareketle yoğunluk faktörü değerlendirilmiş ve numunelerin yoğunluk değerleri karşılaştırılmıştır (Tablo 8.17).

8.5.4. Yoğunluk-ısı iletkenlik ilişkisi

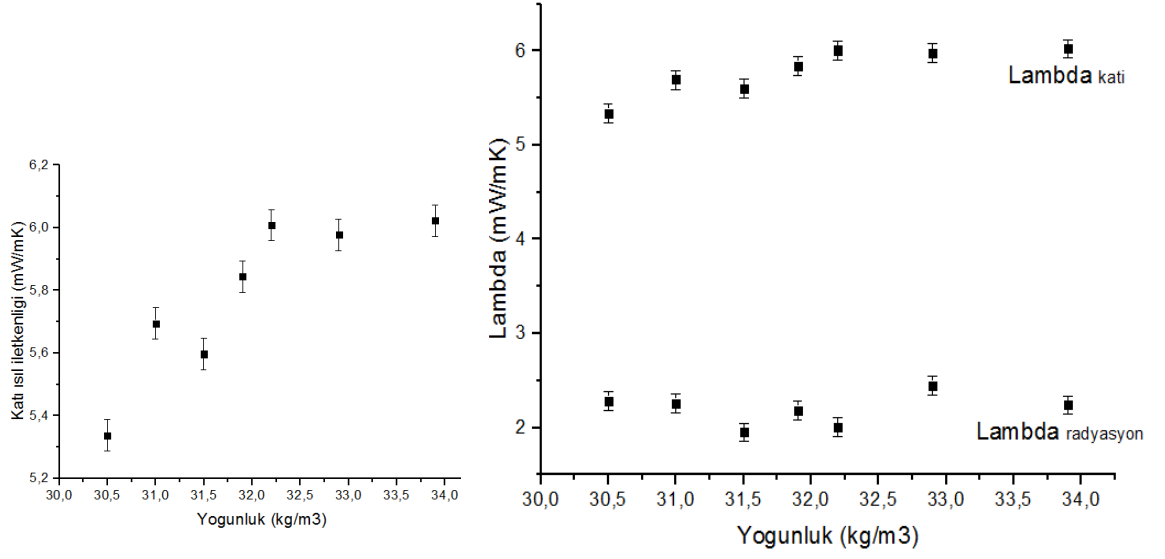
Yapısal faktörlerin sert poliüretan köpüğün mekanik ve ısı özelliklerini etkilediği ve bu faktörler arasında yoğunluğun önemli bir parametre olduğu literatürde verilmiştir. Birçok araştırma, yoğunluğa bağlı olarak sert poliüretan köpükteki özellik değişimlerini belirlemek için yapılmıştır [59,60]. Sonuçta, köpüğün mekanik, morfolojik, ısı iletkenlik davranışlarını yoğunluğun kontrol

ettiği görülmüştür. Bu açıdan yoğunluğun ısı iletkenliğe etkisini değerlendirmek önem taşımaktadır.

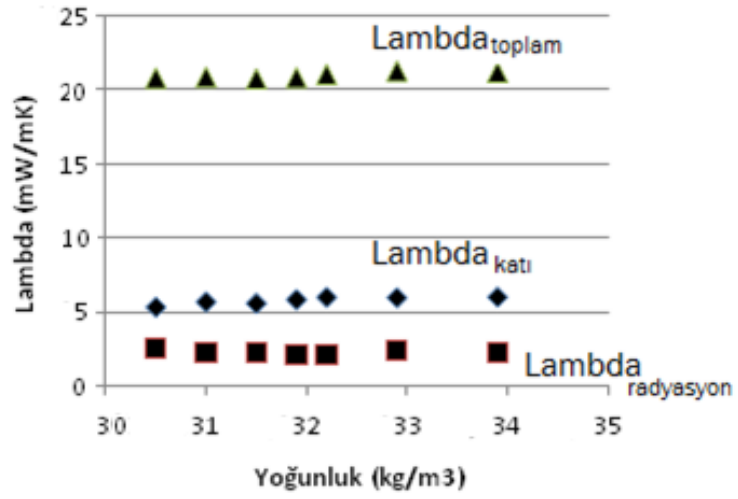
Tablo 8.17. İncelenen köpüklerin yoğunluk değerleri

Numune kod	2	14	13	23	1	15	17	20	22	31	32
Yoğunluk (kg/m ³)	32,2	32,2	27,4	27,5	27,6	27,9	33,9	28	28,1	28,5	31,8

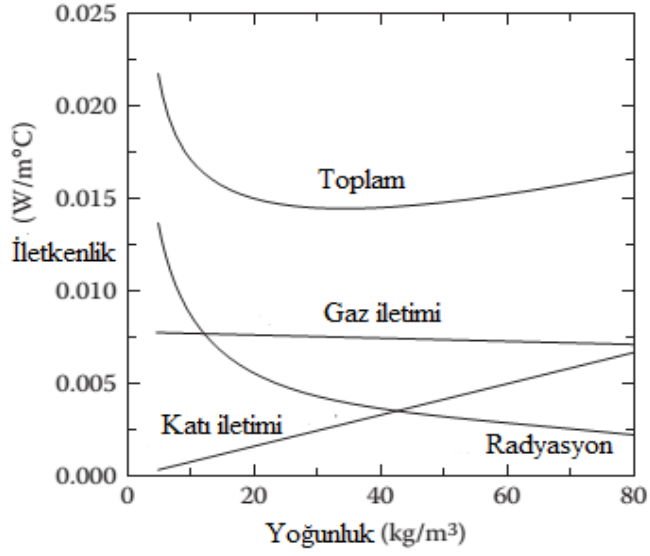
Tablo 8.17’de incelenen köpüklerin yoğunluk değerleri verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere 13 ve 23 numaralı köpükler en düşük yoğunluğa sahiptirler. Kolon kalınlığı ve duvar kalınlığı yönünden incelenen bu köpükler için ısı iletkenlik özelliğini etkileyen en baskın yapısal faktörün yoğunluk olduğu düşünülmektedir. Yoğunluğu 27,5 kg/m³ ve altındaki köpüklerde katı ısı iletiminin katkısının baskın olmadığı yorumu yapılabilir. Çünkü bu düşük yoğunluklu köpükler, hücre boyutu ne kadar büyük olursa olsun toplamda düşük ısı iletkenlik göstermişlerdir. Hücre boyutundaki artış ile gelen radyasyon ısı iletim katkısının artmasına karşın katı ısı iletiminin katkısı o kadar az olmaktadır ki toplam ısı iletkenliği düşürmüştür. Yoğunluğu 27,5 kg/m³’den büyük olan köpüklerde radyasyonla beraber katı iletimi daha baskındır yorumu yapılabilir. Ancak 31,5 kg/m³’ten daha büyük yoğunluklu köpükler için bu gözlem daha nettir. Eşitlik (3.3) ile katı ısı iletkenliği ve Eşitlik (3.6-3.9) ile radyasyon ısı iletkenliği hesaplandığında Şekil 8.48’deki grafik elde edilmektedir. İyi anlaşılması için katı ısı iletkenliğinin yoğunluğa bağlı değişimi grafiği, sağda ayrıca verilmiştir. Şekil 8.47’de katı ısı iletkenliği yoğunlukla beraber artmaktadır. Radyasyon ısı iletkenliği ise önce azalmakta ve sonra artmaktadır. Radyasyonla iletimin artışının olduğu yoğunlukta katı iletkenliğinin artışı radyasyon iletkenliğinin artışından daha fazla olmaktadır.



Şekil 8.48. (Solda) Katı ısı iletkenliğinin yoğunluğa bağlı değişimi, tek başına, (Sağda) Katı ve radyasyon ısı iletkenliğinin yoğunluğa bağlı değişimi, beraber



Şekil 8.49. Katı ve radyasyon ısı iletkenliğinin yoğunluğa bağlı değişiminin toplam iletkenliğe katkısı



Şekil 8.50. Isıl iletkenlik ve farklı yoğunlukta elemanları [17]

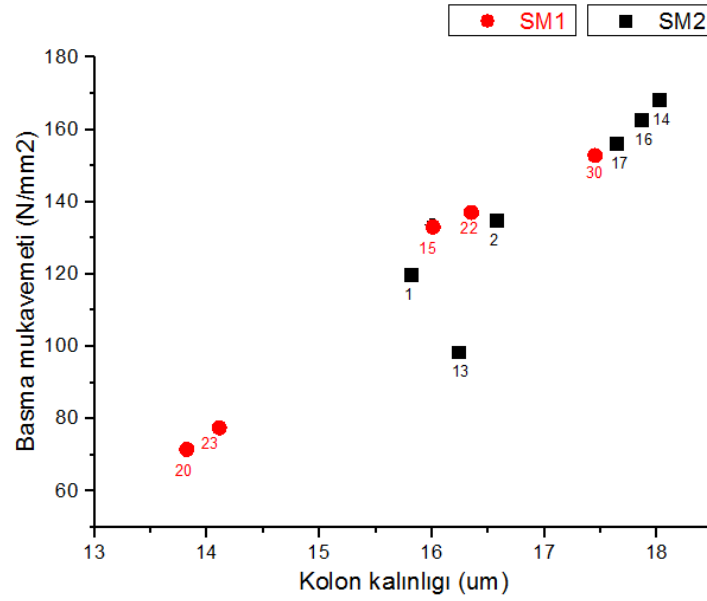
Schuetz ve Glicksman'ın [17] yaptığı çalışmada benzer şekilde yoğunluğun artmasıyla beraber katı iletimin katkısı artarken radyasyonla iletimin katkısının azaldığı görülmektedir (Şekil 8.49). Alınan sonuçlar Tablo 8.18'de özetlenmiştir.

Tablo 8.18. Isıl iletim elemanlarının yoğunluğa göre değişimi

Isıl iletim mekanizmaları	Katı ısı iletim mekanizması baskın değil	Katı ısı iletimi ve Radyasyon ısı iletimi baskın	Katı ısı iletim mekanizması baskın
	Radyasyon ısı iletiminin toplam ilettime katkısı baskın değil		Radyasyon ısı iletiminin toplam ilettime katkısı baskın değil
	Y ₁		Y ₂
	Yoğunluk (kg/m ³)		

8.5.5. Kolon kalınlığı-basma mukavemeti ilişkisi

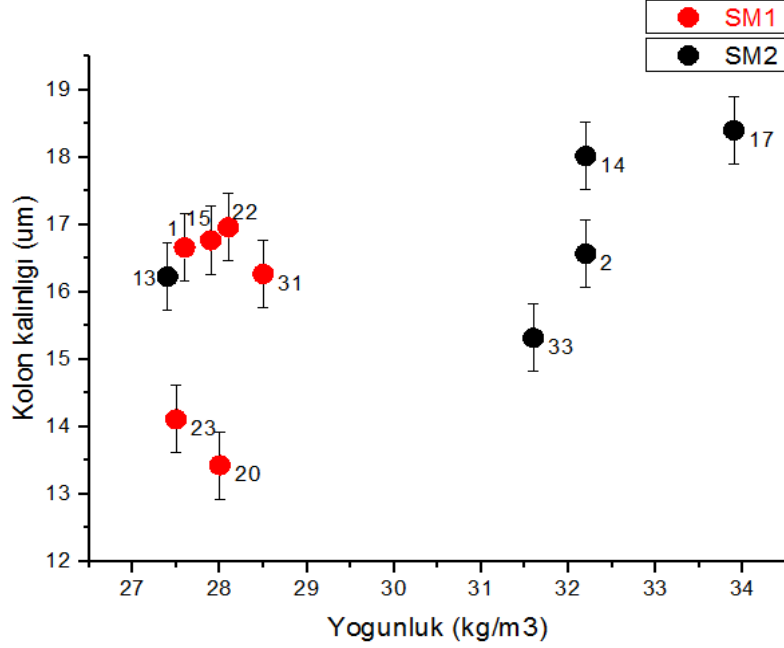
Tablo 8.15 ve 8.16'daki tabloda verilen köpüklerin kolon kalınlıkları ve basma mukavemeti değerlerine göre Şekil 8.51'deki grafik oluşturulmuştur.



Şekil 8.51. Kolon kalınlığı-basma mukavemeti ilişkisi grafiği

Basma mukavemetinin köpüğün hücre kolon ve duvarlarının deformasyonuna bağlı olduğu [7] düşünülürse kolon kalınlığının basma mukavemetini etkileyeceği hipotezi kurulabilir. Şekil 8.51’de ŞM₁ ve ŞM₂ şarj miktarlarında üretilmiş numunelerin kolon kalınlığı-basma mukavemeti ilişkisi verilmiştir. Grafikte, ŞM₁ şarj miktarıyla üretilmiş köpükler kırmızı renkle, ŞM₂ şarj miktarıyla üretilmiş köpükler siyah ile gösterilmektedir. Görüldüğü üzere her iki şarj miktarıyla üretilmiş köpüklerin kolon kalınlığı arttıkça basma mukavemeti artmaktadır. Yüksek şarj miktarıyla üretilen (ŞM₂) köpüklerin kolon kalınlıklarının düşük şarj miktarıyla üretilen (ŞM₁) kolon kalınlıklarından daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Bunun nedeni şarj edilen katı miktarının artışıyla kolonlarda daha çok katının yer almasıdır. Basma mukavemetini sağlayan hücrelerin ve kolonlarının sağlamlığıdır [7]. Kolonları yeterince güçlü olan köpüğün basma stresine karşı dayanımı yüksek olmuştur. Ne zamanki sert köpük bükme ve basma/çekme yüküne tabi tutulursa, hücre kenarları (kolonlar) da deforme olurlar. Bükülme birincil deformasyon mekanizmasıdır ve dolayısıyla, köpüğün dayanımı hücre kenarlarının bükülmesinden etkilenir [7]. Köpük

mukavemeti, hücrelerin yoğunluğuna, hücre geometrik eş yönsüzlüğüne, hücre şekline, kolon yapısına [21] ve yoğunluğuna [61] bağlıdır.

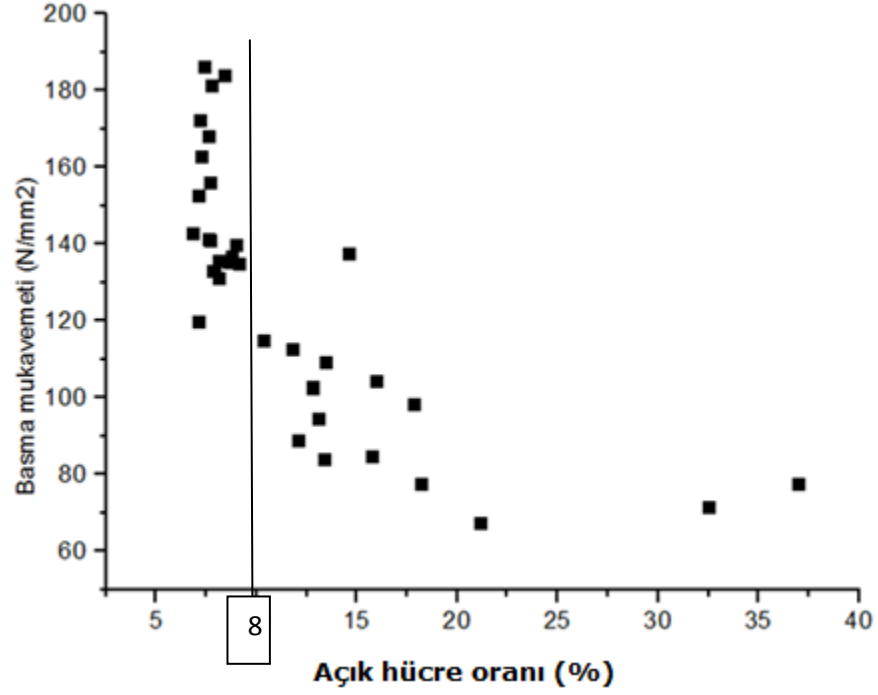


Şekil 8.52. Kolon kalınlığı-yoğunluk ilişkisi grafiği

Yoğunluğun kolon kalınlığını nasıl etkilediğini incelemek için Şekil 8.52’de yoğunluğa bağlı kolon kalınlığı değişimi verilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere her numunede geçerli olmamakla beraber genel olarak artan yoğunluk ile kolon kalınlığı artmaktadır denilebilir. Elde edilen sonuç literatür ile uyumlu gözükmektedir. Yoğunluk değerleri dar bir aralıkta değiştiği için kolon kalınlığına etkisi net olarak görülememiştir yorumu yapılabilir.

8.5.6. Açık hücre oranı-basma mukavemeti ilişkisi

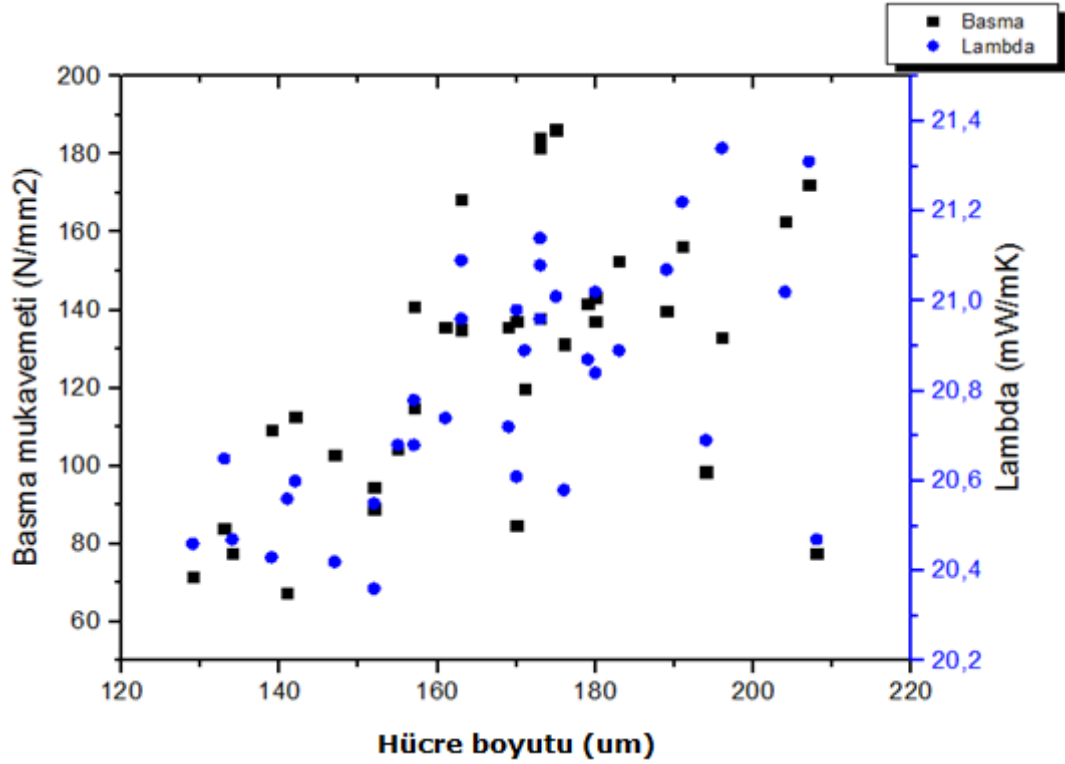
Şekil 8.53’te numunelerin açık hücre oranı-basma mukavemeti ilişkisi görülmektedir. Açık hücre oranı, poliüretan içindeki mevcut açık hücre miktarını göstermektedir. Sert poliüretan köpükten üstün performans elde etmek için köpüğün mümkün olduğunca kapalı yapıda olması ve bu yapıyı koruması istenir. Bu açıdan açık hücre oranı, sert poliüretan köpüğün basma mukavemeti özelliğini etkileyen önemli bir faktördür.



Şekil 8.53. Açık hücre oranı-basma mukavemeti ilişkisi grafiği

Şekil 8.53'te görüldüğü gibi artan açık hücre oranıyla beraber basma mukavemeti değerinde azalma olmuştur. 120 N/mm² değerine kadarki açık hücre oranı %8'den küçük seyretmektedir. Ancak %8'den daha yüksek değerlerde basma mukavemetinde net bir azalma görülmektedir. Bu grafikten çıkartılan sonuç, basma mukavemeti değerinin 120 N/mm²'den daha büyük olması isteniyorsa açık hücre oranının %8'den yüksek olmaması gerektiridir. Hücre duvarları yıkıldığı zaman köpükteki katı malzeme azalacaktır. Bu da hücre kolonlarına daha çok yük yüklenmesi demektir. Bu durumda hücre kolonları tek başına yeterli güçte olmadığı için basma mukavemetinde azalma görülmüştür. Sonuçta yaklaşık 32 kg/m³ yoğunluktaki köpük numuneleri için kolon desteği ile beraber duvar desteği de gerekmektedir. Kolonları yeterince güçlü olan köpükler için açık hücreli iskeletin de basma mukavemeti yüksek olabilir [5]. Ancak numunelerin hücre kolonları tek başına yeterli güçte olmadığı için basma mukavemetinde azalma görülmüştür.

8.5.7. Hücre boyutu-basma mukavemeti ilişkisi



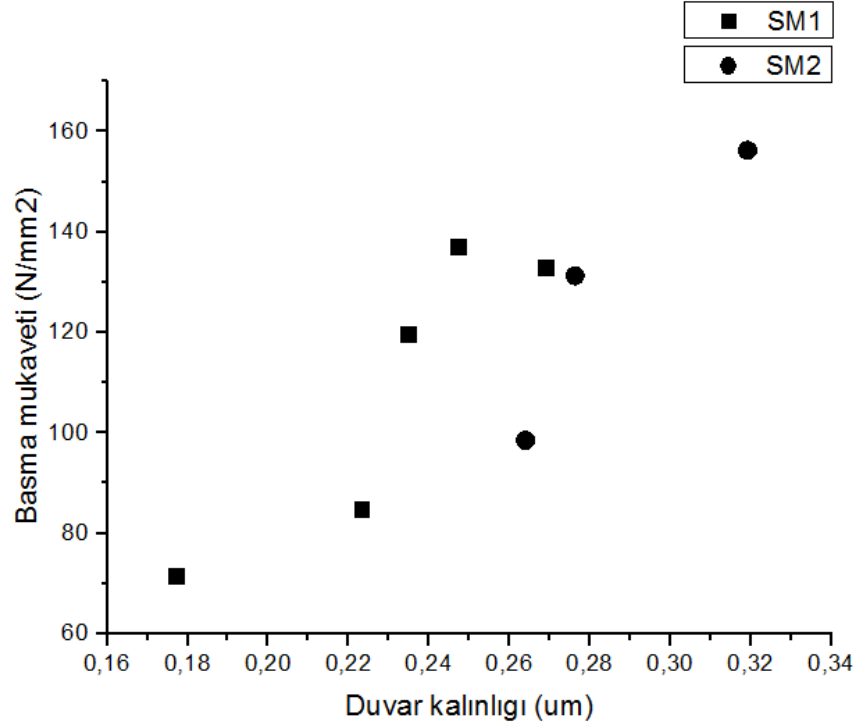
Şekil 8.54. Hücre boyutu-basma mukavemeti ilişkisi grafiği

Hücre boyutunun fonksiyonu olarak basma mukavemeti grafiği Şekil 8.53'teki gibidir. Basma mukavemetinin aynı lambda değerinde olduğu gibi hücre boyutuna bağlı değiştiğinin gösterilmesi için Şekil 8.54'te iki özellik beraber verilmiştir. Genel olarak basma mukavemeti, hücre boyutu artışıyla artmıştır. Literatürde yapılmış çalışmalarda hücre boyutunun ve yoğunluğun belirli sınırlarda olması koşuluyla farklı sonuçlar alınmıştır. Daha net bir ayırım 40-50 kg/m³ aralığında değişen köpükler için yapılmıştır [62]. Grafikteki köpüklerin yoğunluğu 27,4-33,9 kg/m³ aralığında değişmektedir. Literatürle uyumlu olarak net bir ayırımın etkisini gösterecek kadar geniş bir aralık olmadığı görülmektedir.

8.5.7. Duvar kalınlığı-basma mukavemeti ilişkisi

Duvar kalınlığı basma mukavemeti ilişkisi Şekil 8.55'teki gibidir. ŞM₁ ve ŞM₂ şarj miktarlarıyla üretilmiş köpükler ayrı ayrı gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde hem ŞM₁ hem de ŞM₂ ile üretilmiş köpüklerin duvar kalınlığı artışı

ile beraber basma mukavemetinde artış görülmektedir. Strese maruz kalan duvarların artan duvar kalınlığı ile beraber bu strese karşı dayanımlarının arttığı yorumu yapılabilir.

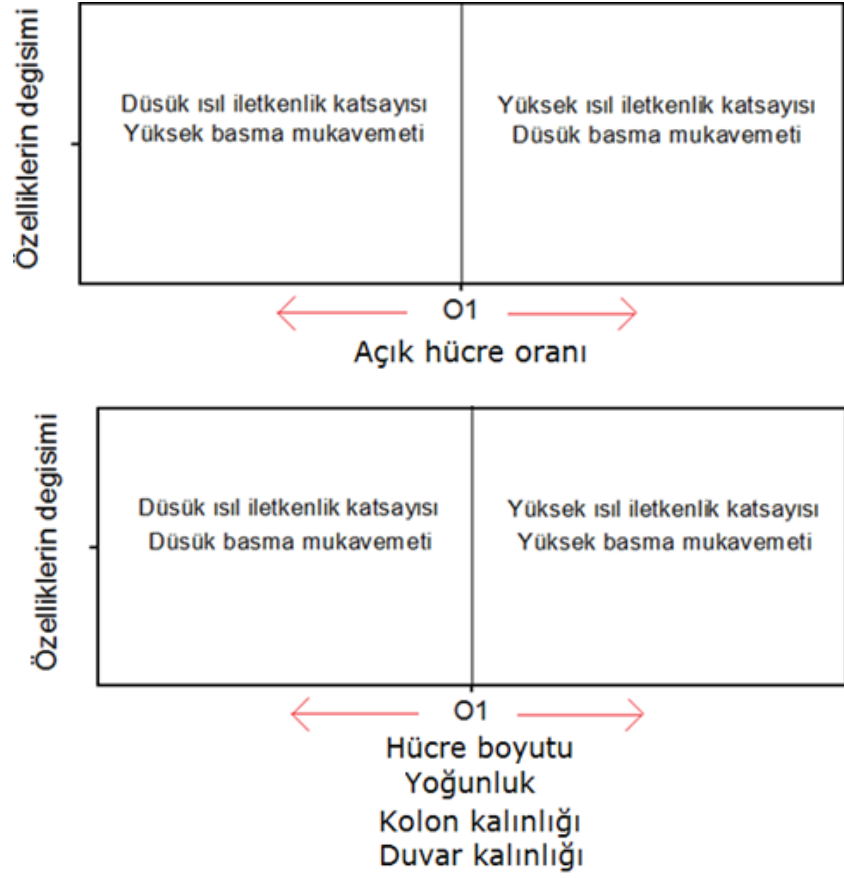


Şekil 8.55. Duvar kalınlığı-basma mukavemeti ilişkisi grafiği

8.5.8. Yorumlar

Köpük yapısındaki parametrelerin köpük yapısını nasıl değiştirdiğine dair özet, Tablo 8.19'da görülmektedir. Verilen yapısal parametrelerin kritik bir değerin (O1 olarak temsil edilmiştir) altında ya da üstünde olduğunda özellikleri nasıl etkilediği özetlenmiştir.

Tablo 8.19. Yapıya bağlı özellik değişimi özet tablo



Elde edilen ısı iletkenlik ve basma mukavemeti ölçümleri ve yapılan yapısal karakterizasyon çalışmaları sonucunda köpüğün yalnızca ısı iletkenlik açısından en iyi değerde elde edildiği durumlarda basma mukavemeti açısından zayıf kaldığı görülmüştür. Bu açıdan ideal köpüğün üretiminde ısı iletkenlik ve basma mukavemeti değerlerinde orta noktada buluşulması (kritik O1 noktası) gerekmektedir. Bu çalışmada kritik değerler olarak; hücre boyutu için 157 μm , açık hücre oranı için %8, yoğunluk için yaklaşık 32 kg/m^3 , kolon kalınlığı yaklaşık için 15,5 μm , duvar kalınlığı için ise 0,25 μm belirlenmiştir.

Bu çalışma, sert poliüretan köpük üretiminde reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama sürecinin en iyi şekilde anlaşılmasına yardımcı ve süreç etkilerinin köpük yapı ve özelliklerine etkisinin bilinmesi ile en doğru sürece karar verilmesine katkı sağlayan kapsamlı bir araştırma niteliğindedir.

9. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

9.1. Genel Değerlendirme

35 adet sert poliüretan köpük, reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama yöntemiyle mini kalıba enjekte edilerek üretilmişlerdir. Üretimde izlenen temel yöntem 6 Sigma metodolojisi olmuştur. 6 süreç parametresi ile bir deney tasarımı hazırlanmıştır ve ardından üretime geçilmiştir. Bu yolla,

1. Sert poliüretan köpüğün üretim süreci-mikroyapı ilişkisi ve
2. Sert poliüretan köpüğün mikroyapı-özellik ilişkisi incelenmiştir.

Bunların yanı sıra üretilen köpükler üzerinden,

1. 6 Sigma çalışması yapılarak süreç parametrelerinin köpük özelliklerine etkisi
2. Mevcut süreç yöntemi ile yalıtım üzerinde iyileştirme yapılması

Konuları incelenmiştir. Literatürdeki mevcut çalışmalarla karşılaştırıldığında, reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama, bu çalışmada en ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Yapılan köpük çalışmasından elde edilen sonuçlar ve önemi şu şekildedir;

Aynı kimyasal malzemeler kullanılarak sadece süreç parametrelerinin farklı değerlerde kullanılması ile üretiminde köpük mikroyapısı değişmektedir. Köpük mikroyapısındaki değişimler, ısıl iletkenlik katsayısını ve basma mukavemetini etkilemektedir. Süreç kontrolünün önemi büyüktür.

Reaksiyonlu enjeksiyon için belirlenmiş 6 süreç parametresi arasından özelliklere en az etkisi olan kür süresidir. En fazla etkisi olan ise kalıp sıcaklığıdır. Kalıp sıcaklığındaki değişimler mikroyapıyı eş yönsüzlük açısından oldukça etkilemektedir.

Süreç parametreleri değiştirilerek küçük hücre boyutu olan köpükler elde edilmiştir. Küçük hücreli köpükler, düşük ısıl iletkenlik katsayısı göstermiştir.

Süreç parametreleri için belirlenmiş ortalama değerler ile yapılan köpüklerin denemede elde edilen en ideal köpükler olduğu sonucuna varılmıştır.

Her ne kadar elde edilen köpüklerin ısıl iletkenlik katsayılarının 20 mW/mK altına inmemesine rağmen mevcut üretim koşullarıyla, malzeme

kimyasında değişim olmadan özelliklerin nasıl iyileştirilebileceği bu çalışmayla anlaşılmıştır.

9.2. Öneriler

1.Tezde bahsi geçen süreç parametrelerinden köpük özelliklerine etkisi en fazla olan parametrelerin ele alındığı bir çalışma yapılabilir.

2.Düşük kalıp sıcaklığı nedeniyle poliüretan köpüğün kalıp yüzeyine yapışmaması sorununu aşmak için kalıp yüzeyine tutunmayı sağlayacak kimyasallar üzerinde çalışılabilir.

3.Tezde bahsi geçen süreç parametrelerinin köpüğün mekanik özelliklerine etkisi üzerine daha ayrıntılı bir çalışma yapılabilir.

4.Basınç düşüş oranının çekirdeklenme üzerine etkisinin araştırılması için reaksiyonlu enjeksiyon kalıplama makine tasarımı üzerinde çalışılabilir.

5.Küçük hücre yapısına sahip köpüklerin kararlılığını koruması için gerekli katkıların neler olabileceği araştırılabilir.

10. KAYNAKLAR

- [1] Dünyada binalarda enerji verimliliği stratejileri ve Türkiye’de yapılması gerekenler, 2010-2023 ısı yalıtımı planlama raporu, IZODER, Haziran 2010.
- [2] Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, (2. baskı), New York: CRC Yayınları, 1999.
- [3] Klempner D. ve Frisch K.C., *Handbook of Polymeric Foams and Technology*, Hanser Yayınları, 1991.
- [4] Singh, S. N., Thermal conductivity improvement technology, *Blowing Agents for Polyurethane Foams*, Shawbury, UK: Rapra Technology Yayınları, 2002.
- [5] Lee, S.T., Park C.B. ve Ramesh, N. S., *POLYMERIC FOAMS Science and Technology*, New York: CRC Yayınları, 2007.
- [6] Macosko, C. W., *RIM Fundamentals of reaction injection molding*, Hanser Yayınları, 1989.
- [7] Gibson, L. J. ve Ashby, M.F., *Cellular Solids*, (2. baskı), Cambridge Solid State Science SeriesYayınları, 1997.
- [8] Synthesis and characterization of a polyurethane prepolymer for the development of a novel acrylate-based polymer foam, Kypros Efstathiou, Budapest University of Technology and Economics (BME).
- [9] Yetgin, H. S., Ünal, H., “Polimer esaslı köpük malzemeler”, 17, *Dumlupınar üniversitesi, fen bilimleri enstitüsü dergisi*, ISSN-1302-3055, Aralık 2008.
- [10]http://media.johnwiley.com.au/product_data/excerpt/18/04708504/0470850418.pdf, 1. Introduction to polyurethanes.
- [11] Hoogendoorn, C.J., *Low Density Cellular Plastics*, Thermal Aging, 6. Bölüm, Hilyard, N.C. and Cunningham, A., Eds., Chapman & Hall, Londra, 1994.
- [12] Ridha M., ve Shim V.P.W., “Microstructure and tensile mechanical properties of anisotropic rigid polyurethane foam”, *Experimental Mechanics*, (48) 763–776, 2008.
- [13] SÖZBİR, N., Isı iletim katsayısının belirlenmesi deneyi, Makina Mühendisliği Laboratuvarı II Dersi, Sakarya, 2014.
- [14] Glicksman, L.R., “Methods to enhance the insulating values of closed-cell foam”, Massachusetts Institute of Technology.

- [15] Biedermann, A., Kudoke, C., Merten, A., Minogue, E. ve Rotermund, U., Ebert, H.-P., Heinemann, U., Fricke, J., Seifert, H., “Analysis of heat transfer mechanisms in polyurethane rigid foam”, *Journal of Cellular Plastics*, 37, 467-483, 2001.
- [16] Lee, S.T. ve Ramesh, N.S., *POLYMERIC FOAMS Mechanisms and Materials*, New York: CRC Yayınları, 2004.
- [17] Schuetz, M.A. ve Glicksman, L.R., Proceedings of the Society of Plastics Industry 6th International Technical/Öarketing Conference, San Diego, California, 332-40, 31 Ekim-4 Kasım, 1983.
- [18] Glicksman, L.R. ve Torpey, M. Proceedings of Polyurethane World Congress, Aachen, Almanya, 1987.
- [19] Sinofsky, M., *Property measurement and thermal performance prediction of foam insulation*, Yüksek lisans tezi, MIT, Cambridge Massachusetts, 1984.
- [20] A Valle, M., Belingardi, G. ve Ibba, A., Mechanical models of cellular solids, parameters identification from experimental tests, 05-0438.
- [21] Ridha, M., *Mechanical and failure properties of rigid polyurethane foam under tension*, Doktora Tezi National University of Singapore, Makine Mühendisliği Bölümü, 2007.
- [22] Wu J.W., Sung, W.F. ve Chu, H.S., “Thermal conductivity of polyurethane foams”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42, 2211-2217, 1999.
- [23] Ostrorsky, A.G., Glicksman, L.R. ve Reitz, D.W., “Aging of polyurethane foams”, *Int J Heat Mass Transfer*, 29 (8), 1169-1176, 1986.
- [24] Glicksman, L.R., Schuetz, M. ve Sinofsky, M., “Radiation heat transfer in foam insulation”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30 (1), 187-197, 1987.
- [25] Kuhn, J., Ebert, H.P., Arduini-Schuster, M.C., Buttner, D. ve Fricke, J., “Thermal transport in polystyrene and polyurethane foam insulations”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 35 (7), 1795-1801, 1992.
- [26] Doerman, D. ve Sacadura, J.F., “Heat transfer in open cell foam insulation”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 118, 88-93, 1996.
- [27] Caps, R., Heinemann, U., Fricke, J. ve Keller, K., “Thermal conductivity of polyimide foams”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 40 (2), 269-280, 1997.

- [28] Tseng, C.J., Yamaguch, M. ve Ohmori, T., “Thermal conductivity of polyurethane foams from room temperature to 20 K”, *Cryogenics* 37(6), 305-312, 1997.
- [29] Kapps, M. ve Buschkamp, S., *The production of rigid polyurethane foam* Leverkusen: Bayer Material Science, 2004.
- [30] Saunders, J. H. ve Frisch K.C., *Polyurethane: Chemistry and Technology II*, United States: Interscience Yayınları, 1964.
- [31] Kumar, V. ve Suh, N.P., “A process for making microcellular thermoplastic parts”, *Polymer Engineering and Science*, 30, (20), 1323-1329, 1990.
- [32] Baldwin, D.F., Tate, D., Park, C.B., Cha, S.W. ve Suh, N.P., Microcellular plastics processing technology, *Journal of Japan Society of Polymer Processing*, 6 (3), 187-194, 1994.
- [33] Altoe, P. ve Clavel, P., Excellent insulation properties and fast demold and optimum process and...Applying the power of the And in PU rigid foams for appliances, *DOW Europe SA IDC Laboratories, Polyurethane Conference*, 2000.
- [34] Gennes, P.G., Francoise, B.W. ve David, Q., *Capillarity and Wetting , Phenomena*, Springer, s. 291. ISBN 978-0-387-00592-8, 2004.
- [35] Minogue, E., *An in-situ study of the nucleation process of polyurethane rigid foam formation*, Doktora Tezi, Dublin City Üniversitesi, Kimya Bilimleri Bölümü, 2000.
- [36] Landrock, A.H., *Handbook of plastic foams types, properties, manufacture, and applications*, Noyes Yayınları, A.B.D, 1995.
- [37] Cekoric, M.E., Taylor, R.P. ve Barrickman, C.E., “International mold release, the next step forward in RIM”, SAE Tech Paper #830488, Detroit, 1983.
- [38] Kolodziej, P., *The effect of impingement mixing on the morphology of RIM polyurethanes*, Yüksek lisans tezi, University of Minnesota, 1980.
- [39] Ishida, H., “Introduction to polymer composite processin”, Bölüm 5, NSF Center for Molecular and Microstructure of Composites (CMMC), Department of Mascromolecular Science.
- [40] Lee, S.T. ve Park, C.B., *Foam Extrusion: Principles and Practice*, (2. baskı), CRC Yayınları, 2000.

- [41] Han, C., *Multi phase Flow in Polymer Processing*, Academic Pr, 1981.
- [42] <http://www.sbc.com.tr/rijit-polyollari.html>, SBC Kimya, Rijit polioller.
- [43] Product Index, Polyurethane raw materials, prepolymers and systems, products and properties, Bayer.
- [44] Seo, W.J., Jung, H.C., Hyun, J.C., Kim, W.N., Lee, Y.B., Choe, K.H. ve Kim, S. B., “Mechanical, morphological, and thermal properties of rigid polyurethane foams blown by distilled water”, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 12–21, 2003.
- [45] Chittolini, C., “Increasing the solubility of pentane in rigid foam systems”, U‘tech 96, Ediltec firması, İtalya, 1996.
- [46] Park, C.B., Baldwin, D.F. ve Suh, N.P., “Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers”, *Polymer Engineering And Science*, 35 (5), 1995.
- [47] Harikrishnan, G. ve Khakhar, D.V., “Effect of monomer temperature on foaming and properties of flexible polyurethane foams”, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3439–3443, 2007.
- [48] Howson, A. ve Tucker, M., Automatic gas pycnometer for the characterisation of rigid foams, *Urethanes Technology*, 2005.
- [49] Anonim,
http://95.9.113.117/ders_notlari/gida/lab_dersnot/MIKROSKOPLAR.pdf
- [50] Tahribatlı Muayene, Metal Teknolojisi, MEGEP, T.C. Millî Eğitim Bakanlığı
http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/metal/moduller/tahribatli_muayene.pdf
- [51] Anonim, http://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5874/tr
- [52] Taramalı Elektron Mikroskopu, Ders notu, 2009,
- [53] Fridman, I. D., *Morphological characterization of reaction injection molded (RIM) polyurethanes*, Yüksek Lisans Tezi, Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts Amherst, 1979.
- [54] Meister, S. ve Drummer, D., “Influence of mold temperature on mold fillnig behaviour and part properties in micro injection molding”, *International Polymer Processing*, 28, 5, 550-557, 2013.
- [55] Kim D.S. ve Macosko W.C., “Reaction kinetics and chemorheology of a

- highly reactive PU system”, 1996.
- [56] Yacou, F., “Analysis and optimization of a polyurethane reaction injection molding (RIM) process using multivariate projection methods”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 65,17 – 33, 2003.
- [57] Api, Polyurethanes Conference: Defining the Future Through Technology, 331, 2000.
- [58] Berge, A. ve Johansson P., Literature Review of High Performance Thermal Insulation Report in Building Physics Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden 2012.
- [59] Fabrice, S.M., Laurent, C., Jean, Y. C. ve Emanuelle, C.J., *Compos Sci Technol*, 66, 2700, 2006.
- [60] Pravakar, M. ve Khakhar, D.V. *J Appl Polym Sci*, 93, 2830, 2004.
- [61] Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N.K., Manjunath, B.S. ve Naik Y.P., “Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam”, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1810–1817, 2008.
- [62] Smits, G.F., “Effect of cell size reduction on polyurethane foam physical properties”, *DOW Benelux J. THERMAL INSUL. AND BLDG. ENVS.*, 17, 1994.