T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ NESİL ŞİŞİRİCİ GAZ HCFO VARLIĞINDA FARKLI KATALİZÖRLER KULLANILARAK SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nergis ÇEVİK ÇAKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Hale BERBER

Şubat, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ NESİL ŞİŞİRİCİ GAZ HCFO VARLIĞINDA FARKLI KATALİZÖRLER KULLANILARAK SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nergis ÇEVİK ÇAKAN tarafından hazırlanan tez çalışması 24.02.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hale BERBER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hale BERBER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Mehmet Murat ÖZMEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Yeşim Müge ŞAHİN, Üye
İstanbul Arel Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Hale BERBER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Yeni Nesil Şişirici Gaz HCFO Varlığında Farklı Katalizörler Kullanılarak Sert Poliüretan Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Nergis ÇEVİK ÇAKAN

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren ve tez sürecimde sabır, anlayış ve güler yüzü ile her zaman yanımda olan değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Hale BERBER'e minnetimi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Ekibin bir parçası olduğum süre boyunca ve çalışmalarımda gösterdikleri destek ve yardımlar için Beko Merkez Ar-Ge Polimer & Kimya Bölümü'ne, çalışmamdaki büyük katkıları ve destekleri için ve bana her zaman bir dost olan Sefa Yasin UZEN'e ve Emre Yavuz TÜRK'e;

Yüksek lisans eğitimime başlarken olduğu gibi hayatımın her anında yanımda olan ve desteğini her zaman hissettiğim yol arkadaşım, en büyük şansım, çok sevdiğim eşim Burak ÇAKAN'a;

Beni yetiştiren ve ayaklarının üzerinde durabilen bir kadın olmam için maddi ve manevi tüm zorlukların üstesinden gelen aileme, annem İlknur ÇEVİK'e, babam Güray ÇEVİK'e ve ağabeyim Gökhan ÇEVİK'e;

Bana şanslı hissettiren ve ikinci ailem olan annem Ayten ÇAKAN'a, babam Necmi ÇAKAN'a, ablam Burçin ÇAKAN'a ve yeğenim Cihangir ÇAKAN'a;

Her başarımı destekleyen ve beni her zaman dinleyen arkadaşlarım Nisa GÖREN'e ve Hakan BALABAN'a teşekkür ediyorum.

"Dünyaya gözlerini açan her küçük kızın, ağabeyleriyle eşit şansa sahip olacağı zamanlar için savaşıyoruz. Kaderimizi belirlemek için biz kadınların sahip olduğu gücü asla hafife almayın." (Suffragette, 2015)

Nergis ÇEVİK ÇAKAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4
2 POLİMERİK KÖPÜK MALZEMELER 5
2.1 Polimerik Köpüklerin Tanımı ve Tarihçesi 5
2.2 Polimerik Köpüklerin Önemi ve Ekonomik Boyutu 6
2.3 Polimerik Köpüklerin Uygulama Alanları 7
2.4 Polimerik Köpüklerde Eksik Yönler 8
2.5 Polimerik Köpüklerin Sınıflandırılması 9
3 POLİÜRETAN KÖPÜKLER 17
3.1 Poliüretan Köpük Bileşenleri ve Sentezi 19
3.2 Poliüretan Köpüklerin Sınıflandırılması 24
3.3 Şişirici Gazlar 29
3.4 Katalizörler 32
3.5 Sert Poliüretan Köpüğün Özellikleri 35
3.6 Poliüretan Köpükler Uygulama Alanları 37
4 KATALİZÖR VE ŞİŞİRİCİ GAZLARIN SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ ÜZERİNE ÇALIŞMALAR 40
5 MATERYAL VE YÖNTEMLER 43
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 43
5.2 Sert Poliüretan Köpük Sentezi 44
5.3 Sert Poliüretan Köpüklerin Karakterizasyonu 47

6 BULGULAR VE TARTIŞMA **49**
6.1 FT-IR Analizi 49
6.2 Reaksiyon Profili 51
6.3 Açık Hücre İçeriği 54
6.4 SEM Analizi 57
6.5 Yoğunluk 61
6.6 Basma Mukavemeti 63
6.7 Boyutsal Kararlılık 66
6.8 Termal İletkenlik 69
7 SONUÇ **73**
KAYNAKÇA **75**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **83**

SİMGE LİSTESİ

g	Gram
CO_2	Karbondioksit
K	Kelvin
kg	Kilogram
kPa	Kilopaskal
L	Litre
MPa	Megapaskal
m^3	Metreküp
µm	Mikrometre
mL	Mililitre
mPa	Milipaskal
π	Pi
s	Saniye
°C	Santigrat Derece
cm^3	Santimetreküp
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

3D	Üç Boyutlu
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ABS	Akrilonitril-Bütadien-Stiren
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Derneği
BDMA	N,N-dimetilbenzilamin
CFC	Kloroflorokarbon
DBTDL	Dibütiltin Dilaurat
DMCHA	N,N-dimetilsikloheksilamin
EPS	Genişletilmiş Polistiren
EVA	Poli(etilen-vinil asetat)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GWP	Küresel Isınma Potansiyeli
HC	Hidrokarbon
HCFC	Hidroklороflorokarbon
HCFO	Hidroklороfloroolefin
HFC	Hidroflorokarbon
HDI	Hekzametilen diizosiyanat
IPDI	İzoforon diizosiyanat
ISO	Uluslararası Organizasyon Standardı
MDI	Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat
MIT	Massachusetts Teknoloji Enstitüsü
NBR	Nitril Kauçuk
TDI	Toluen-2,4-diizosiyanat
ODP	Ozon Tüketme Potansiyeli
PE	Polietilen

PIR	Poliizosiyanürat
PMDI	Polimerik difenilmetan-4,4’-diizosiyanat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PU	Poliüretan
PVC	Polivinil Klorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
UV	Ultraviyole
XPS	Ekstrüde Polistiren

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Polimerik köpük market analizi **7**

Şekil 2.2 Açık hücreli poliüretan (a) ve kapalı hücreli düşük yoğunluklu polietilen köpüğün (b) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri **11**

Şekil 2.3 Termoset ve termoplastik polimerik köpükler: (a) Sprey poliüretan köpük, (b) Akustik poliüretan köpük, (c) Silikon köpük, (d) Selüloz asetat köpük, (e) Fenol köpük, (f) Elastomerik kauçuk köpük, (g) Polietilen köpük, (h) Polipropilen köpük, (i) Polivinil klorür köpük, (k) Polistiren (XPS) köpük, (m) Polistiren (EPS) köpük, (n) ABS köpük . **15**

Şekil 3.1 Poliüretan sentezi **17**

Şekil 3.2 Poliüretan köpük market analizi **19**

Şekil 3.3 Poliüretan köpük üretiminde en çok kullanılan (a) polieter poliol ve (b) poliester poliol **21**

Şekil 3.4 Poliüretan köpük üretiminde en çok kullanılan (a) toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) ve (b) difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (MDI) **22**

Şekil 3.5 Poliüretan köpüklerin oluşumu sırasındaki temel reaksiyonlar **23**

Şekil 3.6 Açık (a) ve kapalı (b) hücresel yapıya sahip poliüretan köpüklerin SEM görüntüleri **25**

Şekil 3.7 Çeşitli yalıtım malzemelerinin termal iletkenlik değerleri **28**

Şekil 3.8 Ana poliüretan reaksiyonları **33**

Şekil 5.1 Sert poliüretan köpük üretiminde kullanılan katalizörlerin kimyasal yapısı **44**

Şekil 5.2 Serbest poliüretan köpük üretimi **46**

Şekil 5.3 Kalıplanmış poliüretan köpük üretimi **46**

Şekil 6.1 Farklı katalizör türleri varlığında sentezlenen poliüretan köpüklerin FT-IR spektrumları **50**

Şekil 6.2 Sert poliüretan köpük reaksiyonlarında kremalaşma, iplikleşme ve yapışmazlık sürelerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi **52**

Şekil 6.3 Sert poliüretan köpüklerde morfolojinin şişirme katalizörü miktarına göre değişimi **58**

Şekil 6.4 Sert poliüretan köpüklerde morfolojinin jel katalizörü türü ve miktarına göre değişimi **59**

Şekil 6.5 Sert poliüretan köpüklerde morfolojinin trimerizasyon katalizörü türü ve miktarına göre değişimi **60**

Şekil 6.6 Sert poliüretan köpüklerde ortalama hücre boyutunun katalizör türü ve miktarına göre değişimi **61**

Şekil 6.7 Sert poliüretan köpüklerde basma mukavemetinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi **65**

Şekil 6.8 Sert poliüretan köpüklerde termal iletkenlik değerlerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi **70**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Çeşitli şişirici gazların özellikleri **31**

Tablo 5.1 Sert poliüretan köpük formülasyonları **45**

Tablo 6.1 Sert poliüretan köpük reaksiyonlarında kremalaşma, iplikleşme, yapışmazlık ve toplam reaksiyon sürelerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi **54**

Tablo 6.2 Sert poliüretan köpüklerde açık hücre içeriğinin şişirme katalizörü miktarına göre değişimi **55**

Tablo 6.3 Sert poliüretan köpüklerde açık hücre içeriğinin jel katalizörü türü ve miktarına göre değişimi **55**

Tablo 6.4 Sert poliüretan köpüklerde açık hücre içeriğinin trimerizasyon katalizörü türü ve miktarına göre değişimi **57**

Tablo 6.5 Sert poliüretan köpüklerde yoğunluğun katalizörü türü ve miktarına göre değişimi **62**

Tablo 6.6 Sert poliüretan köpüklerde basma mukavemetinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi **66**

Tablo 6.7 Sert poliüretan köpüklerde boyutsal kararlılığın şişirme katalizörü miktarına göre değişimi **67**

Tablo 6.8 Sert poliüretan köpüklerde boyutsal kararlılığın jel katalizörü türü ve miktarına göre değişimi **68**

Tablo 6.9 Sert poliüretan köpüklerde boyutsal kararlılığın trimerizasyon katalizörü türü ve miktarına göre değişimi **68**

Tablo 6.10 Sert poliüretan köpüklerde termal iletkenlik değerlerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi **71**

ÖZET

Yeni Nesil Şişirici Gaz HCFO Varlığında Farklı Katalizörler Kullanılarak Sert Poliüretan Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu

Nergis ÇEVİK ÇAKAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hale BERBER

Sert poliüretan köpüklerin hazırlanmasında 'şişirme', 'jel' ve 'trimerizasyon' katalizörlerinin farklı kombinasyonları kullanılarak köpüğün özelliklerini optimize etmek mümkündür. Ayrıca, kullanılan şişirici ajan da köpüğün özelliklerini etkilemektedir. Geleneksel şişirici ajanlara kıyasla, düşük termal iletkenliğe sahip ve çevre dostu şişirici ajan sistemlerinin geliştirilmesi günümüzde önemli hale gelmiştir.

Bu çalışmada, şişirme katalizörü N,N,N',N',N"-pentametildietilen triamin (Polycat 5), jel katalizörleri N,N-dimetilsikloheksilamin (Polycat 8) ve N,N-dimetilbenzilamin (BDMA) ve trimerizasyon katalizörleri 1,3,5-Tris[3-(dimetilamino)propil]heksahidro-1,3,5-triazin (Polycat 41), 2-(2-Hidroksietoksi)etanol (Kosmos 33) ve Potasyum formatın (TMR-25) ve bunların miktarlarının sert poliüretan köpüklerin reaksiyon profili ile morfolojik, mekanik ve termal özellikleri üzerine etkileri incelenmiş, köpüklerin sentezinde geleneksel şişirici gazlar yerine çevre dostu bir şişirici gaz olan hidroklorofloroolefin (HCFO,

trans-1-kloro-3,3,3-trifloropropen) kullanılmıştır. Literatürde ilk defa bu çalışmada yeni nesil şişirici gaz HCFO varlığında üç ana katalizör türünün ve miktarının etkileri ortaya konmuştur. Şişirme katalizörünün miktarının artmasıyla ortalama hücre boyutu %25 oranında küçülerek 531 µm'den 394 µm'ye düşmüş ve termal yalıtım performansı iyileşmiştir. Jel katalizörü Polycat 8 yerine BDMA kullanıldığında ortalama hücre boyutu %20 oranında küçülerek 416 µm'den 336 µm'ye düşmüştür. Jel katalizörlerinin miktarlarının artmasıyla da daha küçük ve kapalı hücre yapıları elde edilmiş, köpüklerin termal yalıtım performansları ve mekanik dayanımları artmıştır. Trimerizasyon katalizörü Polycat 41 yerine Kosmos 33 ve TMR-25 kullanıldığında; köpüklerin açık hücre içerikleri sırasıyla ortalama %7.5 ve %13.3 oranlarında ve ortalama hücre boyutları da sırasıyla %8 ve %20 oranlarında azalmış, basma mukavemetleri ve termal yalıtım performansları artmıştır. Trimerizasyon katalizörlerinin miktarlarının artması ile çapraz bağ yoğunlukları artarak köpüklerin basma mukavemetleri ve boyutsal kararlılıkları artmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, yeni nesil şişirici gaz HCFO varlığında sentezlenen sert poliüretan köpüklerin morfolojisi ile mekanik ve termal özelliklerinin, kullanılan katalizör türü ve miktarından etkilendiğini göstermiştir. Katalizör türü ve miktarı değiştirilerek üretilen bu köpükler, farklı hücre yapıları ve buna bağlı olarak geniş aralıkta mekanik dayanım ve termal yalıtım performansı göstermeleri ile beyaz eşya, inşaat ve otomotiv sektörlerinde kullanım potansiyeli taşımaktadırlar.

Anahtar Kelimeler: Sert poliüretan köpük, katalizör, HCFO, termal iletkenlik.

ABSTRACT

Production and Characterization of Rigid Polyurethane Foam Using Different Catalysts in the Presence of New Generation Blowing Gas HCFO

Nergis ÇEVİK ÇAKAN

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hale BERBER

It is possible to optimize the properties of the foam by using different combinations of 'blowing', 'gel' and 'trimerization' catalysts in the preparation of rigid polyurethane foams. In addition, the blowing agent used also affects the properties of the foam. The development of low thermal conductivity and environmentally friendly blowing agent systems has become important today, compared to traditional blowing agents.

In this study, the effects of the blowing catalyst N,N,N',N',N"-pentamethyldiethylene triamine (Polycat 5), gel catalysts N,N-dimethylcyclohexylamine (Polycat 8) and N,N-dimethylbenzylamine (BDMA), and trimerization catalysts 1,3,5-Tris[3-(dimethylamino)propyl]hexahydro-1,3,5-triazine (Polycat 41), 2-(2-Hydroxyethoxy)ethanol (Kosmos 33) and Potassium formate (TMR-25) and their amounts on the reaction profile and morphological, mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams were investigated. Instead of traditional blowing gases, an environmentally friendly blowing gas, hydrochlorofluoroolefin (HCFO, trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene), was used in the synthesis of the foams. In this study, for the first time in literature, the effects

of three main catalyst types and amounts in the presence of a new generation blowing gas HCFO were revealed. The average cell size decreased by 25% from 531 µm to 394 µm and the thermal insulation performance improved with the increase in the amount of blowing catalyst. The average cell size decreased by 20% from 416 µm to 336 µm when BDMA was used instead of gel catalyst Polycat 8. Smaller and closed cell structures were obtained, and the thermal insulation performance and mechanical strength of the foams increased with the increase in the amount of gel catalysts. The open cell contents of the foams decreased by 7.5% and 13.3% on average, and the average cell sizes decreased by 8% and 20%, respectively, and the compressive strength and thermal insulation performance increased when Kosmos 33 and TMR-25 were used instead of trimerization catalyst Polycat 41. The cross-link density increased, and the compressive strength and dimensional stability of the foams increased with the increase in the amount of trimerization catalysts. The results of this study showed that the morphology and mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams synthesized in the presence of the new generation blowing gas HCFO were affected by the type and amount of catalyst used. These foams, produced by changing the type and amount of catalyst, have the potential to be used in the white goods, construction and automotive sectors due to their different cell structures and the wide range of mechanical strength and thermal insulation performance they exhibit.

Keywords: Rigid polyurethane foam, catalyst, HCFO, thermal conductivity.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Poliüretanlar, bir poliolün hidroksil (OH) grupları ile bir izosiyanatın NCO (izosiyanat) grupları arasındaki üretan bağlarının meydana geldiği ekzotermik reaksiyonla oluşan polimerlerdir. İlk poliüretan, 1849 yılında Wurtz tarafından sentezlenmiştir ve ticari poliüretan üretimi 1937'de Otto Bayer'in, bir poliester diol ile bir diizosiyanat arasındaki reaksiyondan poliüretanları sentezlemesiyle önemli bir gelişim göstermiştir [1]. Küresel poliüretan köpük pazarı, 2022 yılında 46,37 milyar ABD doları olarak değerlenmiş olup, 2032 yılına kadar yaklaşık 98,64 milyar ABD dolarını aşması beklenmektedir [2]. Poliüretanların büyük tüketimi, kolay üretim, çok yönlü kimyasal ve işleme yaklaşımları, morfoloji üzerinde daha geniş kontrol ve özellik ayarlanabilirliği gibi çeşitli faktörlere atfedilmektedir. Kimyasal bileşimleri ve mekanik özellikleri temel alınarak, poliüretan köpükler genellikle üç sınıfa ayrılmaktadır: sert poliüretan köpükler, yarı sert poliüretan köpükler ve viskoelastik/esnek poliüretan köpükler [3]. Esnek poliüretan köpük daha fazla sayıda açık gözenek sunma eğilimindeyken, sert poliüretan köpük çoğunlukla kapalı bir hücre yapısı sunmaktadır [4]. Sert poliüretan köpük, tüm poliüretan köpük üretiminin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır ve düşük termal iletkenlik, düşük yoğunluk, aşınma direnci, boyut kararlılığı ve ayarlanabilir sertlik gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Sert poliüretan köpüğünün dezavantajları arasında biyolojik olarak parçalanmaması, toksik ve yenilenemeyen hammaddelerden üretilmesi ve atık yönetimi yer almaktadır [5]. Sert poliüretan köpükler genellikle yalıtım ve yapısal dayanıklılık sağlamak amacıyla inşaat, soğutma ve yalıtım malzemelerinde kullanılırken, yarı sert köpükler otomotiv ve ev aletleri gibi uygulamalarda tercih edilmektedir. Viskoelastik ve esnek poliüretan

köpükler ise mobilya, ayakkabı ve iç mekan tasarımlarında konfor ve şok emme özellikleri sağlamak için kullanılmaktadır. Bu çeşitlilik, poliüretan köpüklerin endüstriyel tasarımdan günlük kullanım ürünlerine kadar pek çok alanda önemli bir rol oynamasına olanak tanımaktadır [3].

Sert poliüretan köpük formülasyonu, bir poliizosiyanat, bir poliol (genellikle birkaç farklı çeşidin karışımı), bir şişirici gaz, reaksiyonları hızlandıran bir katalizör sistemi ve bir sürfaktan içermektedir [3]. Sert poliüretan köpük, iki temel reaksiyon sonucu oluşmaktadır. İlk reaksiyon, çapraz bağlı yapının ortaya çıkmasına neden olduğu için "jelleşme reaksiyonu" olarak adlandırılan, üretan gruplarının oluşumuna yol açan ve bir poliol ile bir poliizosiyanat arasında gerçekleşen reaksiyondur. İkinci reaksiyon, karbondioksit gazı ürettiği için "şişirme reaksiyonu" olarak bilinen ve poliizosiyanat ile su arasında meydana gelen reaksiyondur. Üretilen karbondioksit, köpürmeden sorumlu olan gazdır, ancak karbondioksite ek olarak fiziksel şişirici gazlar da eklenebilmektedir [6]. Poliüretan köpüğün özellikleri başlangıç malzemelerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Köpüğün özelliklerini istenilen şekilde kontrol etmek için poliol, izosiyanat, katalizör, sürfaktan, şişirici gaz ve katkı maddelerinin türü ve içeriği ayarlanmaktadır [1]. Düşük işlevselliğe ve nispeten yüksek moleküler ağırlığa sahip bir poliol kullanıldığında yırtılma, çekme ve uzama mukavemetleri artmaktadır. Öte yandan, poliüretan köpüğün sertliği, yüksek işlevselliğe ve nispeten düşük moleküler ağırlığa sahip bir poliol kullanıldığında artmaktadır, çünkü böyle bir bileşen daha fazla çapraz bağlanmayı teşvik etmektedir ve bu nedenle köpük daha sert hale gelmektedir. Buna ek olarak, izosiyanat köpük özelliklerinin bazılarını da etkilemektedir. Örneğin, poliüretan köpük üretiminde kullanılan en yaygın izosiyanat bileşenleri metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanattır (TDI). Aromatik bir halkanın varlığı nedeniyle sert kimyasal yapıları, sert bir poliüretan köpüğün oluşumuna yol açan ana faktörlerden biridir. Bu durumun aksine, hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve izoforon diizosiyanat (IPDI) gibi alifatik bir zincir sunan diğer izosiyanatlar çoğunlukla kaplama üretmek için kullanılmaktadır [4]. Katalizörler, izosiyanatlar/polioller ve izosiyanatlar/su arasındaki reaksiyonları hızlandırmaktadır. En yaygın kullanılan katalizörler, amin katalizörlerdir. Bu katalizörler, polimerizasyon (jelleşme) ve gaz üretimi (şişirme) arasındaki dengeyi kontrol ederek uygun genleşmeyi sağlamaktadır. Trimerizasyon

katalizörleri, yoğun çapraz bağlı yapının oluşmasını teşvik ederek köpüğün termal, kimyasal ve mekanik dayanımını artırmaktadır. Katalizör türü ve miktarının dikkatlice ayarlanması, köpüğün genleşme derecesini önemli ölçüde etkilemektedir ve nihai ürünün özelliklerini belirlemektedir. Bu nedenle, bu parametrelerin doğru bir şekilde optimize edilmesi, köpüğün mekanik, termal, ses yalıtım özellikleri gibi istenilen performans kriterlerine uygun şekilde üretilmesini sağlamaktadır. Bu çeşitlilik, poliüretan köpüklerin pek çok endüstriyel uygulamada kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır [1].

Bu tez çalışmasında, şişirme, jel ve trimerizasyon olmak üzere üç ana türdeki altı farklı katalizörün türleri ve miktarları değiştirilerek yeni nesil şişirici gaz HCFO varlığında on farklı formülasyonda sert poliüretan köpükler sentezlenmiş, katalizör türü ve miktarının sert poliüretan köpüğün morfolojisi, mekanik ve termal özellikleri üzerine etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bununla birlikte literatürden farklı olarak ilk defa bu çalışma ile yeni nesil şişirici gaz HCFO varlığında bu üç farklı katalizör türünün ve miktarının poliüretan köpükler üzerindeki etkileri tek bir çalışma ile ortaya konmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Sert poliüretan köpük üretim formülasyonlarında genellikle şişirme, jel ve trimerizasyon katalizörlerinin birlikte kullanımı söz konusudur [7]. Katalizörler, şişirici gaz ve polimer matrisi oluşum oranlarını ve reaksiyon kinetiğini değiştirmektedir [8]. Sert poliüretan köpük üretiminde, köpürme sürecini teşvik etmek amacıyla kullanılan şişirici gaz ise köpüğün hücre yapısını, yoğunluğunu, termal yalıtım performansını ve mekanik özelliklerini etkilemektedir [4].

Bu çalışmanın iki temel amacı bulunmaktadır. Birinci amaç, şişirme, jel ve trimerizasyon katalizörleri olmak üzere üç ana farklı türdeki altı farklı katalizörün ve bu katalizörlerin miktarlarının sert poliüretan köpüğün kimyasal yapısı, reaksiyon profili, morfolojisi, mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkilerini incelemektir. Bunun için altı farklı katalizörün ve oranlarının, köpük oluşum süreci sırasında reaksiyon kinetiği ve köpük oluşumu tamamlandıktan sonra köpüklerin kimyasal yapısı, hücre boyutu, basma mukavemeti, yoğunluğu ve termal iletkenliği gibi özelliklere olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci amacı ise, geleneksel şişirici gazlara kıyasla daha düşük küresel ısınma potansiyeline (GWP) sahip olan

yeni nesil şişirici gaz HCFO'nun kullanımıyla, çevre dostu ve sürdürülebilir özellikler taşıyan sert poliüretan köpük formülasyonlarının geliştirilmesidir. Bu bağlamda hem köpüğün hücresel, mekanik ve termal özelliklerini hem de çevresel etkilerini iyileştirecek formülasyonların oluşturulması hedeflenmiştir. Bu tez çalışmasının sonuçlarının hem akademik bilgi birikimine hem de sanayide yenilikçi, çevreci uygulamalara ve ihtiyaca yönelik malzeme geliştirilmesine katkı sağlaması beklenmektedir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, "Çevre dostu yeni nesil şişirici gaz HCFO varlığında, farklı türlerde katalizör kullanımının ve miktarlarının sert poliüretan köpüğün kimyasal yapısı ve hücresel, mekanik ve termal özellikleri üzerine etkileri nelerdir?" sorusuna cevap aranmıştır. Bu soru, 2007'de Montreal Protokolü ile hidroklorofloroкarbonların (HCFC) kullanımdan kaldırılmasının ardından endüstride hidrokarbonlar (HC) ve hidroklorofloroolefinler (HCFO) gibi alternatiflerin tercih edilmeye başlanmasından sonra önem kazanmıştır. Literatür taramasına ve güncel araştırmalara dayanarak aşağıdaki hipotezler geliştirilmiştir:

- Geleneksel şişirici gazların yerine yeni nesil şişirici gaz HCFO kullanımıyla, daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda, daha homojen hücre yapısına, daha küçük hücre boyutlarına, daha yüksek termal yalıtım performansı, mekanik dayanım ve boyutsal kararlılığa sahip sert poliüretan köpükler elde edilebilir.
- Sert poliüretan köpük sentezinde, şişirme, jel ve trimerizasyon katalizörlerinin farklı türlerinin kullanımı ve miktarlarının değişmesi, köpüğün reaksiyon profilini, hücre yapısını, mekanik dayanımını ve termal yalıtım performansını etkileyebilir.

2
POLİMERİK KÖPÜK MALZEMELER

2.1 Polimerik Köpüklerin Tanımı ve Tarihçesi

Polimerik köpükler, matris olarak adlandırılan katı bir polimer iskeletinden ve hava dolu gözeneklerden oluşan malzemelerdir. Polimerik köpükler esneklik, hafiflik, yüksek gözeneklilik ve iyi enerji emilimi gibi özelliklere sahiptir ve bu özellikler, formülasyonlarında küçük değişiklikler yapılarak elde edilebilmekte ve iyileştirilebilmektedir [9]. Polimerik köpükler, hacimli polimer malzemelere kıyasla düşük yoğunluk, iyi ısı ve ses yalıtımı, yüksek mukavemet ve korozyona karşı direnç gibi birçok avantaja sahiptir. Günümüzde, polimerik köpükler en yaygın kullanılan polimer malzemelerden biridir ve polimer endüstrisinde çok önemli bir rol oynamaktadır [10]. Polimerik köpükler, bir katı ve bir gaz fazından oluşan malzemelerdir. Polimerik köpükler sert, esnek veya elastomerik olabilmekte ve poliüretan (PU), polistiren (PS), poliizosiyanürat (PIR), polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(etilen-vinil asetat) (EVA), nitril kauçuk (NBR), polivinil klorür (PVC) veya diğer poliolefinler gibi çok çeşitli polimerlerden üretilebilmektedir. Dünyada en yaygın olarak PU köpükler üretilmekte ve bunu PS ve PVC izlemektedir [11].

Polimerik köpükler ilk defa 1840 yılında doğal kauçuk lateksin amonyum karbonatla köpürtülmesiyle tanıtılmıştır [12]. Polimerde mikro kabarcıklar oluşturma fikri, MIT'in (Massachusetts Teknoloji Enstitüsü) çalışmalarında azotun şişirici gaz olarak kullanılarak mikrohücresel polistirenin tanıtımı ile ortaya çıkmıştır. Polimerik köpüğün gerçek görünümü ise 1930'larda gerçekleşmiş ve köpüklü polistiren ilk polimerik köpük olarak 1931'de ortaya çıkmıştır. O zamandan beri polimerik köpüklere olan ilgi artmış ve bu gözenekli yapıların bilimi ve teknolojisinde büyük bir gelişmeye yol açmıştır [13].

2.2 Polimerik Köpüklerin Önemi ve Ekonomik Boyutu

Polimerik köpükler çok yönlülükleri, hafiflikleri, mükemmel mukavemet/ağırlık oranları, üstün yalıtım yetenekleri ve enerji emme performansları gibi özellikleri nedeniyle toplam plastik üretiminin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır [6]. Daha az malzeme kullanılarak köpük malzeme üretimi ile büyük boyutlu malzemeler elde edilebilmekte ve böylece önemli miktarda malzeme tasarrufu yapılabilmektedir [12].

2021 yılında polimerik köpükler pazarının 29.357 bin ton olarak hesaplanmış olup 2026 yılına kadar ise 37.254 bin tona ulaşarak %4,9'luk bir yıllık bileşik büyüme oranı sergilemesinin beklendiği öngörülmektedir [14].

Hindistan, Çin ve Endonezya gibi gelişmekte olan ülkelerdeki artan teknolojik yenilikler, otomotiv, inşaat, ambalaj, yatak ve mobilya gibi çeşitli polimerik köpük endüstrilerinin büyümesine önemli katkı sağlamaktadır. Örneğin, inşaat ve yapı sektörlerindeki artan faaliyetler, farklı türde polimerik köpüklere olan talebin artmasına neden olmuştur. Bu durum, üreticileri yenilikçi çözümler geliştirmeye teşvik ederek ileri teknolojiye yönelik çeşitli polimerik köpüklerin üretimini desteklemektedir [14].

Küresel polimerik köpük pazarının büyüklüğünün Şekil 2.1'de görüldüğü gibi 2024 yılında 150.93 milyar ABD doları olarak hesaplanmış olup, 2025-2034 döneminde pazarın yıllık bileşik büyüme oranının %6 olması ve 270.3 milyar ABD dolarına ulaşması öngörülmektedir [15].



Şekil 2.1 Polimerik köpük market analizi [15]

Bölge bazında değerlendirildiğinde, 2024 yılında Asya-Pasifik bölgesi, küresel pazarın %36'sını oluşturarak en yüksek pazar payına ulaşmıştır. Tür bazında değerlendirildiğinde, poliüretan segmenti 2024 yılında en büyük pazar payına sahip olmuştur. Uygulama alanı açısından ise inşaat segmenti 2024 yılında en yüksek gelir payını elde etmiştir [15]

2.3 Polimerik Köpüklerin Uygulama Alanları

Polimerik köpükler, kolayca ayarlanabilir özelliklere sahip hafif malzemeler olmasının yanı sıra, gözenekli ve üç boyutlu (3D) bağlantılı yapıları sayesinde hafiflik, esneklik, sıkıştırılabilirlik ve yüksek yüzey alanı gibi benzersiz niteliklere sahiptir. Aynı zamanda kimyasal olarak inert, biyouyumlu ve düşük maliyetle seri üretime uygun olmaları, bu malzemeleri oldukça cazip kılmaktadır. Bu özellikler sayesinde, polimerik köpükler; ambalaj, otomotiv, elektronik, mobilya, ayakkabı, havacılık, oyuncak, gıda temasına uygun malzemeler ve inşaat sektörleri gibi çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [16], [17].

Fenolik köpük, mimari, otomotiv, elektrik ve elektronik uygulamalar, demir-çelik endüstrisi ve havacılık gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [18], [19], [20], [21]. Bu malzeme, özellikle büyük ölçekli spor ve eğlence mekanları, yüksek binalar ve yüksek hızlı araçlar için ısı yalıtım ve yanmaya dayanıklı yapı malzemeleri ihtiyaçlarını karşılamada önemli bir rol oynamaktadır. PP köpük ise

günlük ihtiyaçlardan askeri endüstrilere, ulaşımdan havacılık sektörüne kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Koltuk minderleri, ısı yalıtım malzemeleri, darbeye dayanıklı malzemeler, ambalaj malzemeleri ve yapı malzemelerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [19], [22], [23]. PS köpük genellikle gıda ambalajlarında, termal ve ses yalıtım malzemelerinde kullanılırken, PVC köpük ise nakliye ve inşaat malzemelerinde tercih edilmektedir [11]. PU köpükler hem konfor uygulamalarında hem de termal ve ses yalıtımında önemli bir yer tutmaktadır. Esnek PU köpükler; mobilya, kompozit kumaş, giysi, ayakkabı, şapka, otomotiv yastıkları ve spor ekipmanlarında tercih edilmektedir [24]. Sert PU köpükler ise buzdolabı, derin dondurucu ve soğutmalı kapların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [23], [25].

2.4 Polimerik Köpüklerde Eksik Yönler

Polimerik köpükler, hücresel yapıları sayesinde hafif ve yalıtım özellikleri açısından avantajlıdır, ancak bu yapının getirdiği dezavantajlardan biri düşük mekanik dayanımdır. Köpüklerin ana taşıyıcı unsuru, ince polimer duvarlarından oluşan hücre yapısıdır. İnce hücre duvarları, malzemenin yük altında kolayca deformasyona uğramasına yol açmaktadır. Düşük yoğunluklu köpükler, özellikle sıkıştırma kuvvetlerine karşı dirençsizdir. Uzun süreli yük altında hücre yapısı çökmekte ve kalıcı deformasyon meydana gelmektedir. Sert köpükler daha yüksek basma mukavemetine sahip olsa da ani darbelere karşı kırılgan olabilmektedirler. Düşük mekanik dayanımı artırmak için genellikle köpük yoğunluğu artırılmakta, hibrit polimer sistemleri kullanılmakta veya hücre yapısı optimize edilmektedir. Ancak bu çözümler hem maliyeti artırmakta hem de köpüğün hafiflik avantajını kısmen ortadan kaldırmaktadır [4], [11], [33].

Sert poliüretan köpüklerin üretiminde kullanılan geleneksel şişirici gazlar, çevreye önemli zararlar verebilmektedir. Bu gazlar, köpüğün termal yalıtım performansını artırmak için kullanılmaktadır. CFC'ler (kloroflorokarbon), poliüretan köpük endüstrisinde uzun yıllar yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak bu gazlar ozon tabakasını inceltici etkilere sahiptir. HCFC'ler (hidrokloroflorokarbon), CFC'lere göre daha az zararlı olsa da HCFC'ler de ozon tabakasına zarar vermekte ve sera gazı etkisi yaratmaktadır. HFC'ler (hidroflorokarbon), HCFC'lerin yerine geliştirilmiştir ve ozon tabakasına zarar vermemektedir. Ancak bu gazların küresel

ısınma potansiyeli (GWP) yüksektir. Pentanlar ise çevresel etkileri düşük olmasına rağmen yanıcılığı nedeniyle endüstriyel uygulamalarda güvenlik riski oluşturabilmektedir. Yeni nesil şişirici gazlar, örneğin HCFO-1233zd, daha düşük küresel ısınma potansiyeli ve sıfır ozon tüketme potansiyeline sahiptir. Bu gazlar, çevre dostu ve yanıcı olmayan alternatifler olarak tercih edilmektedir [63], [65].

Petrol bazlı polimerik köpüklerin artan kullanımı, plastik atıkların küresel ölçekte birikiminin her yıl sürekli olarak artmasına neden olmuştur. Örneğin, petrol bazlı polimerlerden üretilen ambalaj köpükleri, taşıma sırasında ekipman veya eşyaların hasardan korunması amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadır, ancak bu köpükler kullanım ömrünü tamamladıktan sonra genellikle atılmakta ve geri dönüşüm süreçlerine dahil edilmemektedir. Ayrıca, toprağa gömülen polimerik köpüklerin çürümeden yüzlerce yıl yeraltında kalabilmesi, çevreye ciddi boyutlarda kirlilik oluşturarak ekosistem üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır [26], [27].

Çoğu polimerik köpük son derece yanıcıdır ve sınırlı alev geciktirme özelliğine sahiptir. Örneğin, PS köpükler, ısı ve ses yalıtımında en çok tercih edilen malzemelerden biri olarak bina ısı yalıtımında yaygın şekilde kullanılmaktadır, ancak yanma sırasında yoğun duman üretmekte ve toksik gazlar salmaktadır, bu da hem insan hayatını ciddi şekilde tehdit etmekte hem de bu malzemelerin kullanım alanlarını önemli ölçüde sınırlamaktadır [28], [29], [30].

2.5 Polimerik Köpüklerin Sınıflandırılması

Polimerik köpükler, polimer matrisinin özellikleri, dağıtılmış gaz kabarcıkları ve bunların karşılıklı etkileşimlerinden kaynaklanan benzersiz fiziksel, mekanik ve termal özelliklere sahiptir. Bu etkileşim, hücre yoğunluğu, genleşme oranı, ortalama hücre boyutu ve hücre tipi ile tanımlanan hücresel yapıyı doğrudan etkilemektedir. Bu özelliklerden yola çıkarak, polimerik köpükler; gözeneklilik, yoğunluk, ortalama hücre boyutu, sertlik ve matris özelliklerine göre çeşitli kategorilere ayrılmaktadır [31].

2.5.1 Gözenekliliğe Göre Sınıflandırma

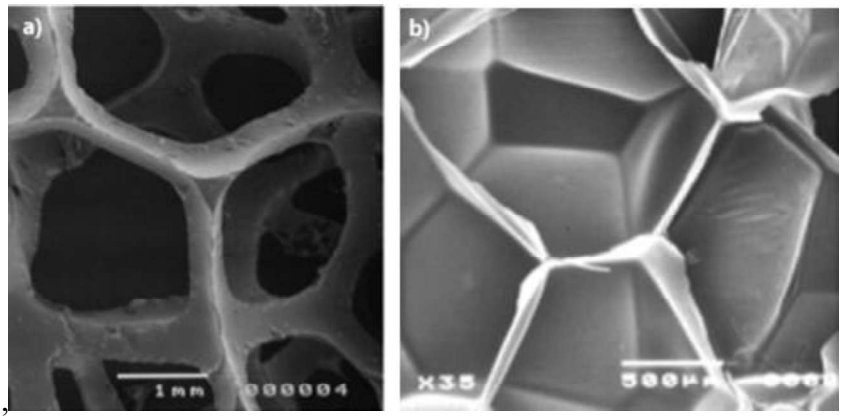
Gözeneklilik, köpük malzemesinin toplam hacmine karşılık gelen gözenek hacminin oranı olarak hesaplanmakta ve farklı gözenek boyutlarına sahip malzemelerin sınıflandırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Eşitlik 2.1) [31].

$$Ø = \frac{V_{gözenek}}{V_{toplam}} \quad (2.1)$$

Burada; Ø gözeneklilik, $V_{gözenek}$ (m^3) köpükteki gözenek hacmini ve V_{toplam} (m^3) ise köpük malzemesinin toplam hacmini ifade etmektedir. Gözeneklilik, köpük oluşturma sürecinin homojenliği hakkında bilgiler sağlamaktadır ve bu özellik, malzemenin mekanik özelliklerini açıklamada önemli bir rol oynamaktadır [31].

Kapalı hücreli köpüklerde, hücreler birbirinden tamamen izole edilmiştir ve gazla dolu boşluklar, kapalı hücre duvarlarıyla çevrilidir. Genel olarak, kapalı hücreli köpükler daha düşük geçirgenliğe sahiptir, bu da daha iyi bir yalıtım sağlamaktadır. Bu tür köpükler, genellikle sertlik, mukavemet ve ısı direnci kapasiteleri ile karakterize edilmektedir. Kapalı hücreli köpükler, daha yüksek bir bağıl yoğunluğa sahip oldukları için üretimleri daha fazla miktarda polimerik hammadde gerektirmektedir, bu da ürünlerin ticari fiyatını artırmaktadır. PS köpük ve PE köpük, bu tür köpüklere örnektir [32], [33], [34]. Açık hücreli köpüklerde, hava hücrelerin içinden serbestçe akmaktadır ve bu, köpüğün daha yumuşak ve süngerimsi bir görünüme sahip olmasına neden olmaktadır. Bu tür köpükler, daha yüksek su emme kapasitesine sahip olup, aynı zamanda gürültü bariyerleri gibi uygulamalarda da kullanılabilmektedir. Melamin-formaldehit köpüğü, epoksi köpüğü ve açık hücreli PU köpük, açık hücreli köpüklere örnektir [31], [35], [36].

Şekil 2.2, kapalı ve açık hücreli köpük yapılarının taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntülerini göstermektedir. Açık hücreli PU köpükte, hava hücre duvarları arasında serbestçe hareket edebilmektedir. Buna karşılık, kapalı hücreli PE köpükte bu durum mümkün değildir, çünkü hücre duvarları, hücre içindeki boşlukları izole etmektedir.



Şekil 2.2 Açık hücreli poliüretan (ρ = 28 kg/m^3) (a) ve kapalı hücreli düşük yoğunluklu polietilen köpüğün (ρ = 24 kg/m^3) (b) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri [31]

2.5.2 Yoğunluğa Göre Sınıflandırma

Polimerik köpükler, yoğunluklarına göre üç grupta sınıflandırılmaktadır:

- **Düşük Yoğunluklu Köpük** (Yoğunluk < 0,1 g/cm³): Genellikle çok hafif olup yüksek hacimde gaz içermektedirler. Yüksek ısı yalıtımı ve iyi darbe emme özelliklerine sahiptirler. Bu tür köpükler, ambalaj malzemeleri, yalıtım malzemeleri ve şok emici uygulamalarda kullanılmaktadır. Ambalaj malzemesi olarak kullanılan genişletilmiş polistiren (EPS) köpük buna örnektir [37], [38], [39].
- **Orta Yoğunluklu Köpük** (Yoğunluk 0,1–0,4 g/cm³): Daha yüksek mekanik dayanım ve sıkıştırma dayanıklılığına sahiptirler. Bu tür köpükler, darbe emici ve yalıtım amaçlı olarak inşaatta yalıtım malzemeleri, mobilya dolguları ve otomotiv iç parçaları gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. PU köpük, orta yoğunluklu polimerik köpüklere örnektir [40].
- **Yüksek Yoğunluklu Köpük** (Yoğunluk > 0,4 g/cm³): Daha sağlam ve dayanıklı köpükler olup genellikle yüksek mekanik ve yapısal özellikler gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Daha düşük elastiklik göstermektedirler. Denizcilik ve havacılık gibi uygulamalarda kullanılan yüksek yoğunluklu PVC köpükler buna örnektir [41].

Birçok durumda, malzemenin bağıl yoğunluğu daha önemlidir ve bu, köpük yapısının ve katı polimer matrisinin yoğunluklarının oranı olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.2):

$$\rho_{bağıl} = \frac{\rho_{köpük}}{\rho_{polimer}} \quad (2.2)$$

Burada $\rho_{bağıl}$ bağıl yoğunluktur, $\rho_{köpük}$ (kg/m^3) köpük yapısının yoğunluğu ve $\rho_{polimer}$ (kg/m^3) katı polimer matrisinin yoğunluğudur. Daha yüksek bağıl yoğunluklar genellikle daha iyi mekanik özelliklerle sonuçlanmaktadır, çünkü yapı başlangıçtaki katı polimerin özelliklerine daha yakındır [31].

2.5.3 Ortalama Hücre Boyutuna Göre Sınıflandırma

Ortalama hücre boyutuna göre köpükler dört gruba ayrılmaktadır:

- **Makrohücresel Yapılar (> 100 µm):**

Makrohücresel yapılar, büyük hücrelere sahip olup genellikle düşük yoğunluklu ve hafif malzemelerdir. Bu tür köpükler, yüksek hacimde gaz içerdikleri için esnek ve hafif olmalarıyla bilinmektedir. Genellikle ısı ve ses yalıtımı ve darbe emme özellikleriyle öne çıkmaktadırlar. Örnekler arasında EPS köpüğü, PE köpüğü ve PP köpüğü yer almaktadır. Bu tür köpükler, ambalaj malzemeleri, inşaat yalıtımı, otomotiv iç mekanları ve elektronik cihazların taşınması gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. EPS köpükler, özellikle ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılırken düşük yoğunlukları sayesinde ısı yalıtımı ve ses yalıtımı uygulamalarında da tercih edilmektedir. Ayrıca, otomotiv sektörü ve inşaat uygulamaları için de etkili şok emici ve yalıtım malzemeleri olarak kullanılmaktadır.

- **Mikrohücresel Yapılar (1–100 µm):**

Mikrohücresel yapılar, orta boyutlu hücrelere sahip olup mekanik dayanım ve sıkıştırma dayanıklılığı açısından daha yüksek performans göstermektedir. Bu tür köpükler, genellikle daha iyi ısı ve ses yalıtımı sağlamak için kullanılmaktadır. Ayrıca, darbe emme özellikleriyle de dikkat çekmektedir. Mikrohücresel köpükler, genellikle orta yoğunluklu ve esnek olup yüksek performanslı yalıtım malzemeleri olarak öne çıkmaktadır. Örnekler arasında PU köpük, melamin köpüğü ve epoksi köpüğü yer almaktadır. Bu tür köpükler, otomotiv iç mekanları (örneğin, koltuk minderleri ve darbe emici malzemeler), mobilya (dolgular ve yastıklar) ve inşaat sektöründe (ısı ve ses yalıtım malzemeleri) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, elektronik cihazlar ve yüksek kaliteli yalıtım malzemeleri gibi uygulamalarda da

büyük bir yer tutmaktadır. Mikrohücresel yapılar, aynı zamanda gürültü engelleyici malzemeler olarak kullanılmaktadır ve özellikle ses bariyerleri ve yol kenarı ses yalıtım sistemleri gibi alanlarda etkili bir çözüm sunmaktadır.

- **Ultra-mikrohücresel Yapılar (0,1–1 µm):**

Bu yapılar, çok ince hücrelere sahip olup daha yüksek yoğunluklu ve gelişmiş mekanik özelliklere sahiptir. Ultra-mikrohücresel köpükler, yüksek performanslı yalıtım malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Özellikle otomotiv ve havacılık endüstrilerinde, yüksek dayanıklılık ve ısı yalıtımı sağlamak için tercih edilmektedir. Örnekler arasında melamin köpüğü ve epoksi köpüğü yer almaktadır. Bu tür köpükler, elektronik cihazlarda, özellikle düşük sıcaklık yalıtımı ve darbe emme özellikleri gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, havacılık ve uzay sanayi gibi yüksek teknoloji gerektiren sektörlerde de önemli bir yer tutmaktadır.

- **Nanohücresel Yapılar (< 0,1 µm):**

Nanohücresel köpükler, nanometre boyutunda hücrelere sahip olup çok ince yapıları ve son derece düşük yoğunlukları ile dikkat çekmektedir. Bu tür köpükler, özellikle ileri teknoloji uygulamalarında, yüksek dayanıklılık ve ısı yalıtımı sağlamak için tercih edilmektedir. Nanoteknolojik gelişmelerle üretilen aerojeller bu grupta yer almakta ve özellikle biyomedikal cihazlar, elektrikli araçlar için ısı yalıtımı, havacılık ve uzay sanayinde kullanımı artmaktadır. Nanohücresel yapılar, ayrıca yüksek performanslı kompozitler, enerji depolama cihazları ve yüksek ısılara dayanıklı malzemeler gibi özel uygulamalarda da kullanılmaktadır [42].

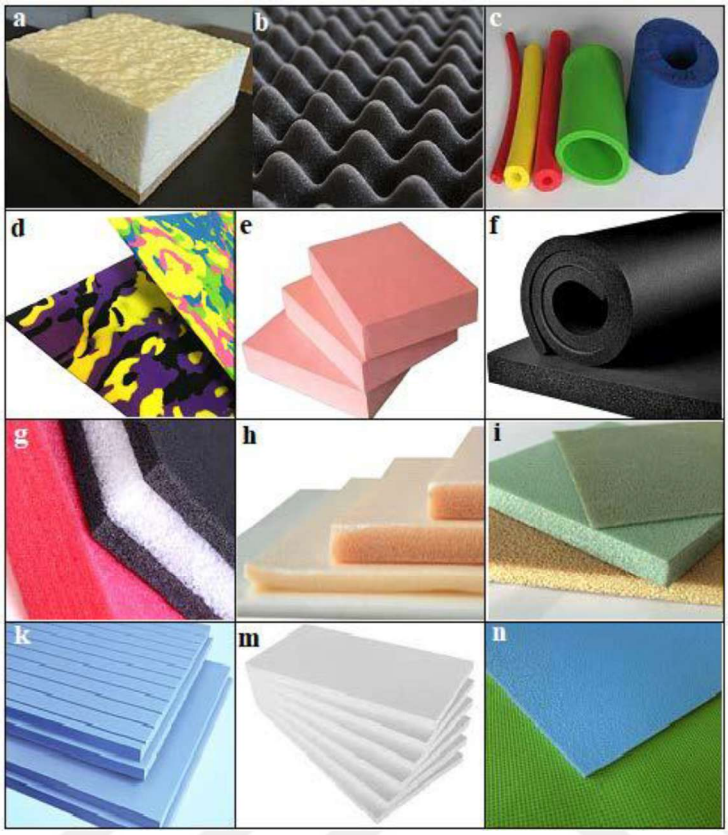
2.5.4 Sertliğe Göre Sınıflandırma

Polimerik köpükler, 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem koşullarında elastik modüllerine göre üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Elastik modülü 68,6 MPa'dan düşük olan polimerik köpükler, yumuşak polimerik köpükler olarak adlandırılmaktadır. Bu tür köpükler, genellikle düşük sertlik ve esneklik sergileyerek daha fazla deformasyona uğramaktadır. Yumuşak PVC ve PP köpükler bu kategoriye örnektir [43], [44], [45]. Elastik modülü 68,6 MPa ile 686 MPa arasında olan polimerik köpükler ise yarı sert polimerik köpükler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tür köpükler, orta sertlik ve elastikiyet göstermekte ve genellikle dayanıklılık gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir. Yarı sert PU

köpük bu grupta yer almaktadır [46], [47]. Elastik modülü 686 MPa'dan büyük olan polimerik köpükler, sert polimerik köpükler olarak adlandırılmaktadır. Sert köpükler, yüksek dayanıklılık ve yapısal sağlamlık sağlamaktadır, bu nedenle özellikle zorlu koşullarda kullanım için uygundur. Sert PU köpük, PS köpük ve fenolik köpükler bu kategoriye örnektir [48], [49], [50].

2.5.5 Polimer Matrisine Göre Sınıflandırma

Polimerik köpükler, polimer iskeletlerinin doğasına göre iki ana gruba ayrılmaktadır: termoplastik köpükler ve termoset köpükler. Termoplastik köpükler, belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldıklarında eriyebilen ve yeniden şekillendirilebilen köpüklerdir. Bu özellik, termoplastik polimerlerin ısıtıldıklarında moleküler yapılarının geçici olarak yumuşayarak yeniden şekil alabilmelerini sağlamaktadır. Bu tür köpükler, genellikle PE, PP, PVC, PS köpükleri ve poliolefinler gibi malzemelerden üretilmektedir. Ayrıca, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) kopolimeri de termoplastik köpükler arasında yer almaktadır. Termoset köpükler ise kimyasal olarak sertleşen ve ısıtıldıklarında tekrar erimeyen köpüklerdir. Bu tür köpükler, üretim sırasında kimyasal bağlar kurarak kalıcı bir yapıya sahip olmaktadır. En yaygın termoset köpük, PU köpüktür. Buna ek olarak, epoksi, üre-formaldehit, fenol-formaldehit, silikonlar ve selüloz asetat gibi termoset malzemeler de köpük formunda kullanılmaktadır. Şekil 2.3, en yaygın kullanılan termoset ve termoplastik köpükleri göstermektedir.



Şekil 2.3 Termoset ve termoplastik polimerik köpükler: (a) Sprey poliüretan köpük, (b) Akustik poliüretan köpük, (c) Silikon köpük, (d) Selüloz asetat köpük, (e) Fenol köpük, (f) Elastomerik kauçuk köpük, (g) Polietilen köpük, (h) Polipropilen köpük, (i) Polivinil klorür köpük, (k) Polistiren (XPS) köpük, (m) Polistiren (EPS) köpük, (n) ABS köpük

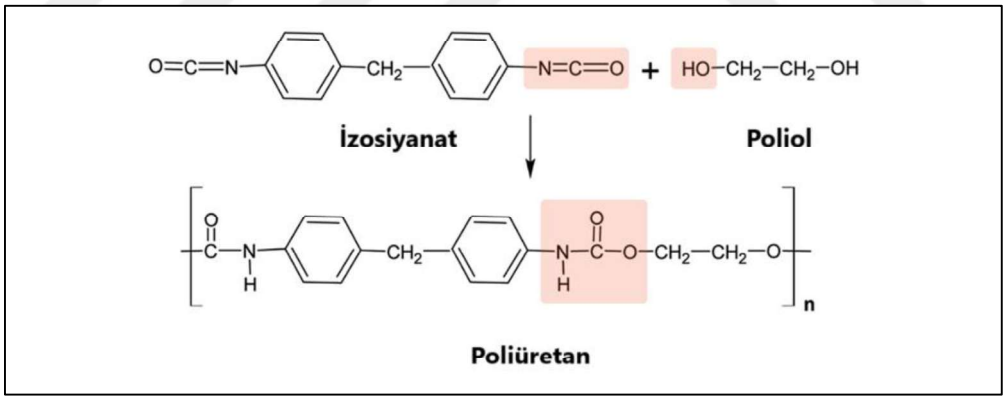
PU, PS ve PVC, polimerik köpük üretiminde en yaygın kullanılan polimerler olup toplam polimerik köpük pazarının %70-80'ini oluşturmaktadır. Bunların arasında PU köpük tüketimi, %50'den fazla bir paya sahiptir, PS köpük ise yaklaşık %26'lık bir tüketim oranına ulaşmaktadır [12].

PE köpük, dayanıklılığı, esnekliği, düşük yoğunluğu ve çok yönlülüğü ile ambalaj, ses ve ısı yalıtımı, otomotiv gibi endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. PP köpük, kapalı veya açık hücreli olarak üretilebilen hafif, esnek ve dayanıklı bir yapıya sahip olup dayanıklılığı, geri dönüştürülebilirliği ve çok yönlü özellikleri sayesinde ambalaj, otomotiv ve inşaat sektörlerinde önemli bir malzeme olarak yer almaktadır. PS köpükler, genellikle paketleme ve yalıtım uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedir; bunun nedeni PS'nin düşük maliyeti ve stirenin çeşitli işleme yöntemleriyle polimerleştirilebilmesi, dolayısıyla kimyasal çeşitliliğinin geniş olmasıdır. Fenolik köpükler ise termal ve ses yalıtımı,

filtrasyon sistemleri, paketleme ve yapısal bileşenler gibi bir dizi uygulamaya sahip önemli bir polimer türüdür. Düşük yoğunlukları, düşük termal iletkenlikleri ve ayarlanabilir mekanik özellikleri sayesinde enerji sönümleme uygulamaları için uygun bir malzemedir. PU köpük hem kapalı hem de açık hücreli yapılarda üretilebilen dayanıklı bir malzemedir ve ısı, ses ve darbe yalıtımı gibi özellikleri ile geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. İnşaat ve otomotiv sektörlerinde yalıtım malzemesi, mobilya ve yatak üretiminde dolgu malzemesi ve ambalaj sektöründe darbe emici olarak kullanılmaktadır [4].

3
POLİÜRETAN KÖPÜKLER

Poliüretanlar (PU), Şekil 3.1'de gösterildiği gibi bir poliolün hidroksil (OH) grupları ile bir izosiyanatın NCO (izosiyanat) grupları arasındaki reaksiyonla oluşan polimerlerdir. Bu reaksiyon ekzotermiktir ve üretan bağlarını meydana getirmektedir. İlk poliüretan, 1849 yılında Wurtz tarafından sentezlenmiştir, ancak poliüretanların ticari anlamda üretimi 1937'de Otto Bayer'in, bir poliester diol ile bir diizosiyanat arasındaki reaksiyondan poliüretanları sentezlemesiyle önemli bir gelişim göstermiştir. Bu, poliadisyon olarak bilinen yeni bir polimerizasyon reaksiyonu türünün keşfiyle birlikte büyük bir atılım olarak kabul edilmiştir [1]



Şekil 3.1 Poliüretan sentezi [51]

Geleneksel PU köpüklerin sentezinde, polioller ve izosiyanatlar genellikle petrokimyasal kaynaklardan türetilmektedir, ancak son yıllarda insan faaliyetlerinin neden olduğu küresel ısınma, fosil kaynaklarının tükenmesi ve dalgalanan petrol fiyatları gibi sorunlar, başlangıç kimyasallarının yeşil, sürdürülebilir ve yenilenebilir kaynaklarla değiştirilmesinin gerekliliğini gündeme getirmiştir. Bu durum, biyolojik ve yenilenebilir kaynaklardan türetilen biyopolimerlerin araştırılmasına neden olmuş, bu biyopolimerler, çevre dostu olmaları, sürdürülebilirlikleri ve bol miktarda bulunabilirlikleri ile dikkat çekmiştir [52].

Sert PU köpük, tüm PU köpük üretiminin yaklaşık %50'sini oluşturmakta ve ısı yalıtımı gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük termal iletkenliği, mükemmel darbe tokluğu, düşük yoğunluk, aşınma direnci, yüksek yorulma mukavemeti, boyut kararlılığı ve ayarlanabilir sertlik gibi işlevsel özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir, ancak sert PU köpüğün bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar arasında biyolojik olarak parçalanmaması, toksik ve yenilenemeyen hammaddelerden üretilmesi ve atık yönetimi yer almaktadır. Toplam sert köpük üretiminin yaklaşık %27'si atık üretmekte olup, bu atıklar genellikle yakılmakta, geri dönüştürülmekte veya çöplüklerde depolanmaktadır [5].

PU köpüklerin çok yönlü uygulama alanlarına sahip olması, formülasyonlarındaki küçük değişikliklerle elde edilebilen geniş bir özellik yelpazesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, köpüğün özelliklerini istenilen şekilde kontrol etmek için poliol, izosiyanat, katalizör, sürfaktan, şişirici gaz ve katkı maddelerinin türü ve içeriği ayarlanmaktadır. Bu parametrelerin doğru bir şekilde ayarlanması, köpüğün mekanik, termal, ses yalıtım özellikleri gibi istenilen performans kriterlerine uygun şekilde üretilmesini sağlamaktadır. Bu çeşitlilik, PU köpüklerin pek çok endüstriyel uygulamada kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır [1].

Küresel poliüretan köpük pazar büyüklüğü, Şekil 3.2'de görüldüğü üzere 2024 yılında 51.09 milyar ABD doları olarak değerlenmiş ve 2025 yılında 55.18 milyar ABD dolarına yükselmiş olup 2034 yılına kadar yaklaşık 110.3 milyar ABD dolarını değerinde olması ve 2024 ile 2034 yılları arasında %8'lik bir bileşik yıllık büyüme oranına ulaşması beklenmektedir. Bu artış, PU köpüğün çeşitli endüstrilerdeki geniş kullanım alanlarından kaynaklanmaktadır [2].



Şekil 3.2 Poliüretan köpük market analizi [2]

Bölgesel olarak, Asya Pasifik 2023 yılında PU köpük pazarında %45'lik en büyük pazar payına sahip olmuştur. Ürün bazında, esnek köpük segmentinin 2024 ile 2034 arasında önemli bir pazar payı kaydetmesi öngörülmektedir. Uygulama açısından ise, inşaat segmenti 2023 yılında en büyük gelir payına katkıda bulunmuştur. Bu büyüme, özellikle inşaat ve otomotiv sektörlerinde PU köpüğün yalıtım ve darbe emme gibi fonksiyonel özelliklerinden faydalanılmasına dayanmaktadır [2].

3.1 Poliüretan Köpük Bileşenleri ve Sentezi

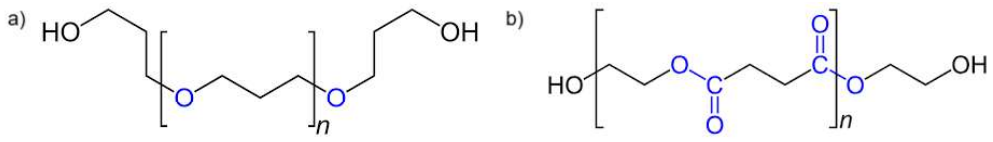
Poliüretan köpük formülasyonu, bir poliizosiyanat, bir poliol (genellikle birkaç farklı çeşidin karışımı), bir şişirici gaz, reaksiyonları hızlandıran bir katalizör sistemi ve bir sürfaktan içermektedir. Sürfaktan, PU köpüğün yükselmesi sırasında reaktanların emülsifikasyonuna yardımcı olmakta ve aynı zamanda hava kabarcıklarının oluşumunu ve köpük yapısının stabilizasyonunu sağlamaktadır. Ayrıca, bazı özel katkı maddeleri (dolgu maddeleri, ek şişirici gazlar, alev geciktiriciler, UV stabilizatörleri, pigmentler vb.) formülasyona eklenebilmektedir. Bu katkılar, köpüğün özelliklerini iyileştirebilmektedir

Çeşitli hammaddeler ve bu hammaddelerin oranlarını değiştirme olanağı ile, çok farklı PU köpük türleri elde edilebilmektedir. PU köpüğün sentezindeki bu esneklik, üretilen köpüklerin istenen özelliklere sahip olmasını ve belirli uygulama gereksinimlerine göre özelleştirilebilmesini mümkün kılmaktadır [3].

3.1.1 Poliol

PU köpüklerin çeşitli özellikleri, poliolün işlevselliği üzerinde yapılan değişikliklerle kontrol edilebilmektedir. Örneğin, poliolün işlevselliğini artırmak, köpüğün moleküler ağırlığını değiştirmeden sertliğinde hafif bir artışa neden olmaktadır, ancak bu değişiklik, çekme mukavemeti ve uzama gibi özelliklerde bir miktar düşüşe yol açmaktadır. Diğer taraftan, poliolün işlevselliğini koruyarak poliolün eşdeğer ağırlığını (moleküler ağırlık/işlevsellik oranını) artırmak, çekme mukavemeti ve uzamayı artırmaktadır. Bu özelliklerin kontrolü, PU köpüğün performansını istenen şekilde ayarlamak için önemli bir yoldur [1].

İzosiyanatlarla karşılaştırıldığında, polioller çok daha fazla çeşitlilikte kimyasal yapı ve moleküler kütleye sahiptir. Örneğin, 2000–6500 g/mol aralığında yüksek molekül ağırlığına ve yaklaşık 2–3 civarında düşük işlevselliğe sahip oligopolioller, esnek PU köpüklerin üretimi için kullanılırken yaklaşık 3–8 civarında yüksek işlevselliğe ve yaklaşık 300 ila 1000 g/mol aralığında düşük molekül ağırlığına sahip oldukça dallanmış yapıdaki polioller, sert PU köpüklerin üretimi için tercih edilmektedir. Moleküler ağırlık, işlevsellik ve hidroksil sayısı, PU köpüğün nihai özelliklerini belirleyen poliolün üç ana özelliğidir. Polioller genel olarak poliester ve polieter polioller olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Şekil 3.3, polieter ve poliester poliolün kimyasal yapısını göstermektedir. Poliester polioller, oksidasyona, artan sıcaklığa ve hava koşullarının neden olduğu bozulmalara karşı yüksek direnç gösterirken, polieter polioller ise hidrolize karşı daha hassastır [6]. Polioller, daha uzun zincir uzunluklarına sahip olma eğilimindedir, bu da daha iyi hareketlilikle sonuçlanmakta ve dolayısıyla PU köpüğe esneklik kazandırmaktadır. Özellikle daha yüksek zincir uzunluğuna sahip dioller, ürüne daha fazla esneklik sağlamaktadır. Polieter polioller, ürünün esnekliğini artırırken, poliester polioller ise ürüne iyi bir sertlik ve mukavemet kazandırmaktadır. Bu özellikler, PU köpüğün kullanım amacına göre uygun formülasyonun seçilmesine olanak tanımaktadır [53].



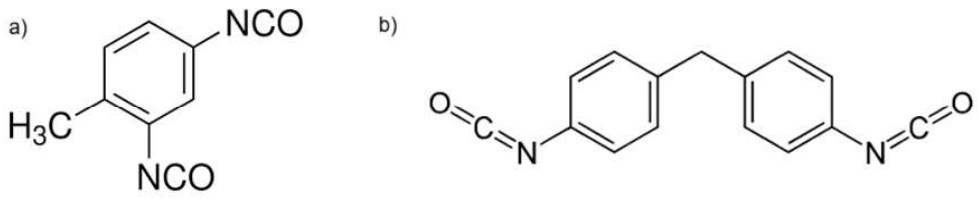
Şekil 3.3 Poliüretan köpük üretiminde en çok kullanılan (a) polieter poliol ve (b) poliester poliol

3.1.2 İzosiyanat

İzosiyanat, poliol ile reaksiyona girerek üretan grupları, su ile reaksiyona girerek üre grupları ve CO_2 üretmektedir. Üretan ve üre grupları, PU köpüklerde sert segmentlerle ilişkilendirilirken poliol yumuşak segmentleri oluşturmaktadır. Bu yapı, PU köpüğün genel özelliklerini belirlemektedir. Daha yüksek izosiyanat miktarları, daha fazla sert segmentin oluşmasına yol açmakta ve bu da köpüğün sertliğini artırmaktadır [1].

En yaygın kullanılan izosiyanatlar metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanat (TDI) olup toplam diizosiyanat tüketiminin yaklaşık %90'ını oluşturmaktadırlar. Alifatik izosiyanatlar, örneğin izoforonediizosiyanat (IPDI) ve hekzametilendiizosiyanat (HMDI), genellikle kaplama gibi diğer uygulamalarda kullanılmaktadır, ancak poliüretan köpük üretiminde daha az yaygındır. Aromatik poliizosiyanatlar, OH gruplarına karşı alifatik türlere göre çok daha reaktif oldukları için PU köpük üretimi için pratik olarak benzersiz bir şekilde tercih edilmektedir [6]. Aromatik izosiyanatlardan türetilen PU köpükler, alifatik izosiyanat bazlı köpüklerden daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve çekme mukavemeti sunmaktadır, ancak daha düşük kopma uzaması ve darbe direncine sahiptir. Buna karşılık, alifatik izosiyanatlardan türetilen PU köpükler, genellikle daha yüksek kopma uzaması ve daha düşük çekme mukavemeti gösteren kauçuksu malzemelerdir [1].

PU köpük üretiminde en yaygın olarak kullanılan poliizosiyanatlar ortalama 2 veya daha yüksek işlevselliğe sahiptir. PU köpük üretiminde tipik olarak kullanılan izosiyanatlar arasında toluen-2,4-diizosiyanat (TDI), difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (MDI) ve polimerik difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (PMDI) yer almaktadır. Şekil 3.4, TDI ve MDI'nın kimyasal yapılarını göstermektedir. Bu izosiyanatlar, farklı poliüretan köpük türlerinin üretimi için yaygın olarak tercih edilmektedir [6].



Şekil 3.4 Poliüretan köpük üretiminde en çok kullanılan (a) toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) ve (b) difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (MDI)

3.1.3 Sürfaktan

Daha küçük oranlarda kullanılmasına rağmen, PU köpüklerin üretiminde önemli bir reaktan olan sürfaktan, tipik olarak silikon zinciri ve poli(etilen oksit-ko-propilen oksit) aşılarından oluşan bir kopolimerden meydana gelmektedir. Sürfaktanlar, yüzey gerilimini düşürerek uyumsuz bileşenleri emülsifiye etmekte, kabarcıkların çekirdeklenmesini teşvik etmekte ve hücrelerin stabilizasyonuna yardımcı olmaktadır. Ayrıca, hücre boyutunu ve köpüğün hava geçirgenliğini önemli ölçüde etkileyerek açık hücre içeriğini belirlemektedir [1].

3.1.4 Katalizör

Katalizörler, izosiyanatlar/polioller ve izosiyanatlar/su arasındaki reaksiyonları hızlandırmak için kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan katalizörler amin bazlı katalizörlerdir. Bu katalizörler, polimerizasyon reaksiyonu (jelleşme) ve gaz üretimi (şişirme) arasındaki dengeyi kontrol ederek uygun genleşmeyi sağlamaktadır. Katalizör türü ve miktarının dikkatlice ayarlanması, köpüğün genleşme derecesini önemli ölçüde etkilemekte ve nihai ürünün özelliklerini belirlemektedir [1].

3.1.5 Şişirici Gaz

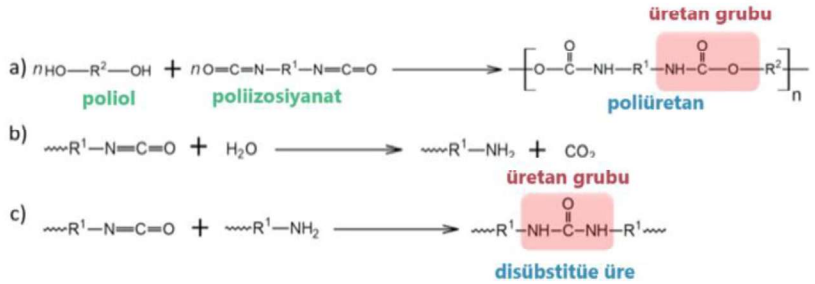
PU köpük üretiminde, köpürme sürecini teşvik etmek için kullanılan şişirici gaz türü önemli bir rol oynamaktadır. Şişirici gazlar, genellikle fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Fiziksel şişirici gazlar, köpürme sistemine fiziksel olarak eklenen ve kimyasal olarak reaksiyona girmeyen gazlar veya uçucu bileşiklerdir. Yaygın fiziksel şişirici gazlar arasında, ozon tabakasına zarar veren kloroflorokarbonlar (CFC) yerine kullanılan siklopentan, n-pentan, izo-pentan ve izo-bütan gibi hidrokarbonlar yer almaktadır. Bu gazlar, düşük maliyet ve halojensiz doğa gibi avantajlar sunmaktadır, ancak yüksek yanıcılıkları ve çevresel etkileri gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Kimyasal şişirici gazlar ise köpürmeyi teşvik etmek için belirli sıcaklıklara maruz kaldığında gazlara ayrışabilen bileşenlerden oluşmaktadır. PU köpük için en yaygın kimyasal şişirici gaz, sudur. Su, izosiyanat kısımlarıyla reaksiyona girerek kararsız bir karbamik asit oluşturmakta ve bu reaksiyon sonucunda CO_2 salımı gerçekleşmektedir. Bu süreç, düşük maliyetli, bol bulunan ve toksik olmayan bir bileşik olan suyu kullanarak köpükte yanıcı olmayan bir gaz salınmasını sağlamaktadır, bu da çevre dostu ve güvenli bir köpürme süreci oluşturmaktadır [4].

3.1.6 Poliüretan Köpük Sentezi

PU köpük sentezi, iki temel reaksiyona dayanmaktadır. İlk reaksiyon, bir poliol (bir alkol, birkaç hidroksil (OH) grubu taşıyan bir bileşik) ile bir poliizosiyanat (iki veya daha fazla izosiyanat (NCO) grubu taşıyan bir bileşik) arasındaki reaksiyondur. Bu reaksiyon, adım adım büyüyen polimerizasyonu başlatmakta ve üretan gruplarının oluşumuna yol açmaktadır. Aynı zamanda, kimyasal olarak çapraz bağlı bir yapının ortaya çıkmasına neden olmakta ve bu süreç genellikle "jelleşme reaksiyonu" olarak adlandırılmaktadır (Şekil 3.5 a).

İkinci reaksiyon, poliizosiyanat ile su arasındaki etkileşimle gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon, CO_2 gazı ve birincil amin üretmektedir (Şekil 3.5 b), bu nedenle "şişirme reaksiyonu" olarak bilinmektedir. Üretilen amin, diğer izosiyanat (NCO) grubu ile hızla reaksiyona girmekte ve disübstitüe edilmiş bir üre oluşturmaktadır (Şekil 3.5 c). Aynı zamanda, bu reaksiyon sonucu salınan karbondioksit, köpürmeden sorumlu olan gazdır, ancak buna ek olarak fiziksel şişirici gazlar (siklopentan gibi) da eklenebilmektedir. Bu süreç, PU köpüğün oluşumunda temel rol oynayan iki ana reaksiyonun bir kombinasyonudur [6].



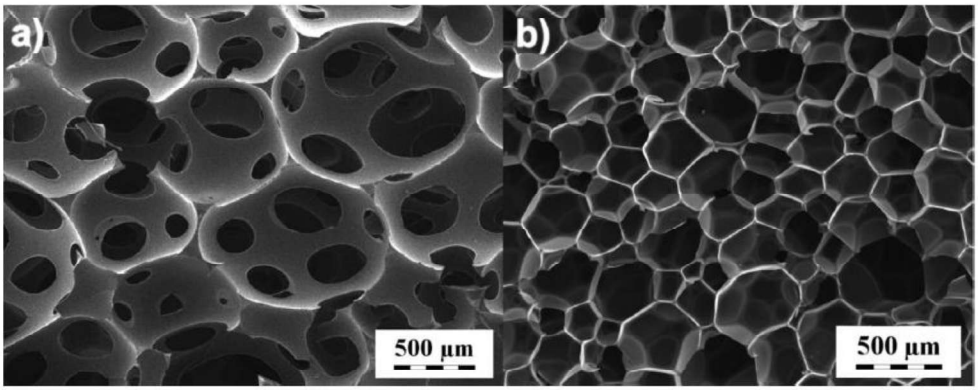
Şekil 3.5 Poliüretan köpüklerin oluşumu sırasındaki temel reaksiyonlar [6]

PU köpüklerin özellikleri, polioller ve izosiyanatların kimyasal yapılarına göre değişkenlik göstermektedir. Yüksek moleküler ağırlık, düşük işlevsellik ve

yumuşak segmentler kullanıldığında esnek PU köpükler elde edilmektedir. Aksine, düşük moleküler ağırlık, yüksek işlevsellik ve sert segmentler kullanıldığında ise sert PU köpükler elde edilmektedir. Bu özellikler, istenilen performans ve özelliklere ulaşmak amacıyla formülasyon süreciyle ayarlanabilmektedir. Formülasyon süreci, poliol ve izosiyanat oranındaki küçük değişiklikler, katalizörlerin konsantrasyonu, sürfaktan türü, şişirici gazlar ve eklenen katkı maddeleri gibi faktörlere dayanarak belirlenen özellikleri önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle, her bir bileşenin dikkatli seçimi ve oranları, nihai PU köpüğün performansını optimize etmek için kritik rol oynamaktadır [4].

3.2 Poliüretan Köpüklerin Sınıflandırılması

PU köpükler, hücresel yapılarına göre açık veya kapalı hücreli olarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 3.6, açık ve kapalı hücreli PU köpüklerin SEM görüntülerini göstermektedir. Köpüğün mekanik özelliklerine göre ise esnek ve sert PU köpükleri olarak iki ana gruba ayrılmaktadır; ayrıca yarı sert ve yarı esnek PU köpükler de üretilebilmektedir. Esnek PU köpükler, çoğunlukla açık hücre yapısına sahipken sert PU köpüklerin yapısı %90'dan fazla kapalı hücreden oluşmaktadır. Her iki PU köpük türü de genellikle kimyasal olarak çapraz bağlıdır (termoset PU köpükleri), ancak sert PU köpüklerinde ağ yoğunluğu çok daha yüksektir. Ağ yoğunluğu, öncelikle kullanılan poliolün işlevselliğine ve moleküler ağırlığına bağlıdır. Sert PU köpüklerin yüksek oranda çapraz bağlı yapısı, çok daha fazla üretan ve disübstitüe üre grubu içermektedir. Bu gruplar, hidrojen bağları gibi güçlü zincirler arası kuvvetler (kovalent olmayan etkileşimler) oluşturmaktadır. Ayrıca, sert PU köpükler, ağ segmentleri arasındaki π-π etkileşimlerini destekleyen yüksek aromatik halka içeriğiyle izosiyanatlardan gelen katkılarla yapı sertliğini artırmaktadır. Sonuç olarak, çapraz bağlanma derecesi, moleküller arası kuvvetler ve polimer zincirlerinin sertliği, PU köpüğün mekanik özelliklerini belirleyen başlıca faktörlerdir [6].



Şekil 3.6 Açık (a) ve kapalı (b) hücresel yapıya sahip poliüretan köpüklerin SEM görüntüleri [6]

Esnek ve sert PU köpüklerin hazırlanması benzer bir kimyasal süreç izlese de bu iki türün özelliklerindeki farklılıklar, kullanılan polioller ve izosiyanatların reaktif özelliklerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır [1].

Hidroksil eşdeğer ağırlığı, poliolün moleküler kütlesinin hidroksil işlevselliğine bölünmesiyle hesaplanmaktadır. Sert ve camsı malzemeler üretmek için 3 ile 8 arasında hidroksil işlevselliği ve 100 ile 200 arasında eşdeğer ağırlığa sahip polioller kullanılırken 2 ile 3 arasında hidroksil işlevselliği ve 500 ile 2000 arasında eşdeğer ağırlığa sahip polioller yumuşak elastomerlerin üretiminde tercih edilmektedir. Sektörde sunulan çok çeşitli katkı maddeleri ve polioller sayesinde PU köpükler yumuşaktan serte kadar geniş bir özellik aralığında üretilebilmektedir. Bu durum, PU köpükleri otomotiv, mobilya ve yatak, inşaat, ısı yalıtımı ve ayakkabı gibi birçok farklı alanda uygulanabilir hale getirmektedir. Köpük formülasyonuna bağlı olarak açık veya kapalı hücreli köpükler üretilebilmektedir. Esnek PU köpükler açık hücreli bir yapıya sahipken sert PU köpükler kapalı hücreli malzemelerdir. Bu kapalı hücreli yapılar, termal yalıtım özelliklerini artıran bir avantaj sağlamaktadır çünkü hücrelerdeki kapalı gaz (CO_2 ve fiziksel şişirici gazlar) havadan daha düşük termal iletkenliğine sahiptir [54].

3.2.1 Esnek Poliüretan Köpük

Esnek PU köpüklerin üretimindeki en kritik özellik, açık yapılı hücreler, yani boşluklar (kabarcıklar) ve birbirine bağlanan gözeneklere (açık hücreler) sahip olmalarıdır. Bu hücresel yapı, esnek PU köpüğün ana karakteristiğidir. Esnek PU köpüklerin sentezindeki hücre yapısı, iki ana reaksiyondan etkilenmektedir:

Birincisi, izosiyanatlar ve polioller arasındaki jelleşme reaksiyonu ile üretan gruplarının oluşturulması; ikincisi, izosiyanat ve su arasındaki reaksiyonla CO_2 üretilmesi ve köpürme işlemiyle üre gruplarının oluşmasıdır. Bu reaksiyonlar, köpük formülasyonlarında kullanılan çeşitli ana bileşenlerden doğrudan etkilenmektedir. Tipik olarak, bu bileşenler polioller (polieter veya ester bazlı), izosiyanatlar (TDI veya MDI), zincir genişleticiler, silikon sürfaktanlar, şişirici gazlar ve katalizörlerden oluşmaktadır [55].

Esnek PU köpükler, son derece hücresel polimerler olup mükemmel viskoelastisiteye sahiptir. Bu özellikleri, onları paketleme uygulamaları, mobilya ve otomotivde konforlu minderler, yatak şilteleri, halı altlıkları ve sert zemin kaplamaları gibi çeşitli alanlar için ideal hale getirmektedir. Ayrıca, düşük yoğunlukları, esneklikleri ve üretim kolaylıkları sayesinde, özellikle ulaşımda ses emici malzemeler olarak önemli bir rol oynamaktadırlar, ancak esnek PU köpüklerin bir dezavantajı, kolayca tutuşabilmeleri ve oldukça patlayıcı olmalarıdır, bu da onların daha kritik ve güvenlik açısından hassas uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır [56].

Esnek PU köpükler, sert ve yumuşak segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir ve geniş bir uygulama yelpazesinde tercih edilmektedirler. Otomotiv, mobilya, yatak takımları, şilteler, halı altlıkları, paketleme ve filtreler gibi emtia uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle mobilya minderleri ve şilteler, hafiflikleri, yeterli mukavemetleri ve üretim kolaylıkları nedeniyle esnek poliüretanlar için büyük bir pazar sunmaktadır. Ayrıca, otomotiv endüstrisinde de esnek PU köpükler, koltuk minderleri, güvenlik pedleri, paspaslar ve çatı yalıtımı gibi çok çeşitli uygulamalarda önemli bir yer tutmaktadır [8]. Esnek PU köpüklerin yapılarında bulunan boşluklar, gözenekler ve kanallar, onları akustik yalıtım için de uygun hale getirmektedir. Bu köpüklerin açık hücre yapısı, hava akışı ve hücre duvarları arasındaki sürtünme kuvvetleri sayesinde ses enerjisinin ısı enerjisine dönüşümünü sağlamakta ve böylece sesi izole etmektedir. Bu özellikleri, özellikle ses yalıtımı ve gürültü kontrolü gereksinimi olan alanlarda esnek PU köpükleri tercih edilen bir malzeme yapmaktadır [11].

Sert ve yumuşak segmentlerin faz ayrımı, poliüretan köpüğün esnekliğini belirleyen önemli bir faktördür. Bu iki segmentin oranı, köpüğün özelliklerini değiştirmek için ayarlanabilmektedir. Sert segmentler genellikle daha fazla çapraz bağlanma

yoğunluğu gerektirirken, yumuşak segmentler esneklik ve elastikiyet sağlamaktadır. Esnek poliüretan köpüklerin üretiminde, genellikle uzun segmentlere sahip polioller kullanılmaktadır, çünkü bu polioller yumuşak elastik polimerler oluşturmaktadır. Bu tür polioller, yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu gerektiren sert polimerler yerine, daha düşük yoğunluklu, esnek yapılar oluşturmaktadır. Esnek PU köpüklerinin sentezi için, genellikle yüksek moleküler ağırlığa (2000-10000) sahip polioller tercih edilmektedir. Bu polioller, esnekliği artırırken aynı zamanda köpüğün dayanıklılığını da sağlayacak şekilde yapılandırılmaktadır. Yüksek moleküler ağırlıklı polioller, köpüğün daha esnek ve hafif olmasına yardımcı olmaktadır [57].

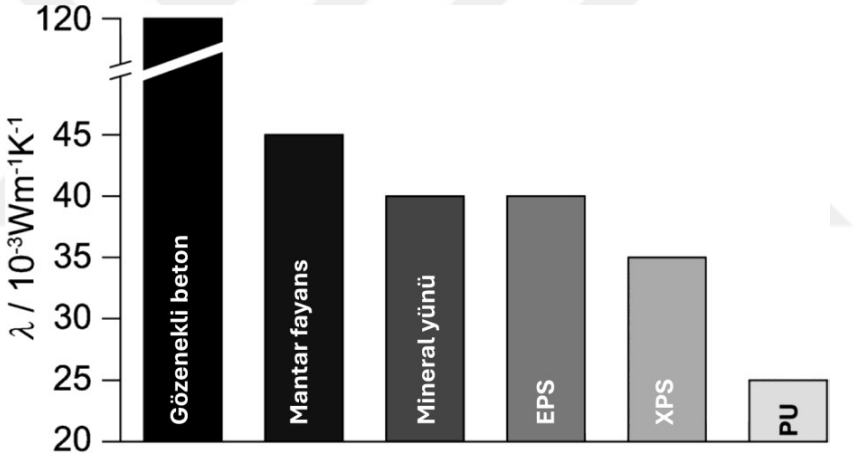
Esnek PU köpükler, hafiflik ve esneklik gibi özellikleri sayesinde çok çeşitli endüstrilerde geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır. Özellikle otomotiv, mobilya ve paketleme gibi alanlarda tercih edilmektedirler. Ayrıca, bu köpüklerin ses yalıtım özellikleri, onları özel uygulamalarda, özellikle akustik emici ortamlar oluşturmak için ideal bir malzeme haline getirmektedir [58].

3.2.2 Sert Poliüretan Köpük

Sert PU köpükler, yüksek oranda çapraz bağlı bir polimer türü olup genellikle sıkı hücre yapısına sahip malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde düşük yoğunluk, düşük termal iletkenlik, yüksek mukavemet-ağırlık oranı ve iyi mekanik özellikler sunmaktadır. Ayrıca, sert PU köpükler, mükemmel sönümleme yeteneklerine, düşük nem geçirgenliğine, düşük su emilimine, hava koşullarına karşı yüksek dayanıklılığa ve mükemmel boyut kararlılığına sahip olmalarıyla öne çıkmaktadırlar. Bu özellikler, onları ısı yalıtımı, inşaat, otomotiv ve birçok diğer endüstriyel uygulama için ideal bir malzeme haline getirmektedir [56].

Sert PU köpükler, yüksek mukavemet, uzun stabilite, düşük termal iletkenlik ve yoğunluk gibi özellikleri sayesinde birçok endüstriyel uygulama için idealdir. Otomotiv endüstrisi, inşaat sektörü ve paketleme gibi alanlarda geniş bir kullanım yelpazesi sunmaktadır. Ayrıca, sert PU köpükler, yüksek çekme mukavemeti ve kolay işlenebilirlik özellikleri sayesinde buzdolabı ve sandviç panel sektörlerinde de tercih edilen bir malzemedir. Bu özellikleri, sert PU köpükleri, yalıtım, yapısal destek ve enerji verimliliği sağlama gibi kritik alanlarda oldukça değerli kılmaktadır [59].

İklim değişikliği ve artan enerji maliyetlerinin etkisiyle birçok ülke binalarda enerji verimliliğini artırmak için düzenlemelerini sıkılaştırmaktadır. Bu da dünya çapında daha iyi yalıtım malzemelerine olan talebi artırmaktadır. Şekil 3.7, yaygın olarak kullanılan yalıtım malzemelerinin termal iletkenlik değerlerinin kıyaslamasını göstermektedir. Polistiren (XPS veya EPS), mineral yünü veya ahşap yünü gibi geleneksel yalıtım malzemelerine kıyasla sert poliüretan köpüklerden yapılmış yalıtım panelleri bu eğilime daha iyi hizmet etmektedir. Sert PU köpük, günümüzde piyasada bulunan diğer yalıtım malzemelerinden daha üstün termal yalıtım özellikleri sunmaktadır. Bu özellik, daha ince malzemeyle mükemmel yalıtım sağlanmasını mümkün kılmakta ve inşaat sektöründe daha düşük alan gereksinimleri ile avantaj sağlar. Sert PU köpük, daha verimli enerji kullanımı ve daha az alan gereksinimi ile çevresel sürdürülebilirliği desteklemektedir [60].



Şekil 3.7 Çeşitli yalıtım malzemelerinin termal iletkenlik değerleri [60]

Sert PU köpük, mükemmel yalıtım özellikleri sayesinde, enerji verimliliği yüksek ısı yalıtımlı buzdolaplarında tercih edilen malzemedir. Dünya genelinde üretilen tüm buzdolaplarının %95'inden fazlası günümüzde PU ile yalıtılmaktadır ve bu tercih, enerji tüketimini daha da optimize etme çabalarından kaynaklanmaktadır. Sert PU köpüğün yalıtım performansı, hücre boyutuna bağlıdır. Genel olarak, hücrelerin çapı ne kadar küçükse termal iletkenliği o kadar düşük olmakta ve yalıtım özellikleri o kadar iyileşmektedir. Bu, buzdolapları ve diğer enerji tasarrufu sağlayan uygulamalarda sert PU köpüğün kullanımını daha verimli kılmaktadır [60].

3.3 Şişirici Gazlar

PU sistemlerinde en yaygın kullanılan kimyasal şişirici gaz, izosiyanat ve su arasındaki reaksiyon sonucu oluşan CO_2'dir. Bu gaz, köpüğün şişmesine ve genleşmesine yardımcı olmaktadır. Fiziksel şişirici gazlar ise düşük kaynama noktalarına sahip çözünür bileşenlerdir. Bu gazlar, proses sırasında kimyasal olarak reaksiyona girmemekte veya bozulmamakta, ancak fiziksel durumlarını değiştirebilmektedir. Özellikle ekzotermik polimerizasyon ve şişirme reaksiyonları sonucunda açığa çıkan ısı, bu fiziksel şişirici gazlar tarafından emilebilmektedir. Düşük kaynama noktaları nedeniyle bu gazlar buharlaşarak köpüğün genişlemesine katkıda bulunmaktadır [61].

Fiziksel şişirici gaz kullanılan en eski yöntem, 1952'de kauçuğu şişirmek amacıyla geliştirilmiştir. Bu işlem, özellikle polimerlerin hücresel yapısını oluşturmak için etkili bir yoldu. Günümüzde bu yöntem hala kullanılmakta olup üre-formaldehit reçineleri ve PVC köpükleri gibi malzemelerin üretiminde de uygulanmaktadır. Bu tür teknikler, köpüklerin yapısal özelliklerini kontrol etmek ve istenen yoğunlukta ve sertlikte ürünler elde etmek için önemlidir [62]. 1950'lerin sonlarında kloroflorokarbonların (CFC'ler) keşfi, PU köpük üretiminde büyük bir artışa yol açmıştır. CFC'ler, yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları ile düşük maliyetleri sayesinde tüm PU köpükleri için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır, ancak 1980'lerin başında CFC'lerin ozon tabakası üzerinde yüksek yıkıcı etkileri olduğu kanıtlanmıştır. Bu bulgular, Montreal Protokolü'nün 1980'lerin sonunda CFC'lerin ve diğer ozon tabakasını incelten maddelerin aşamalı olarak kullanımdan kaldırılmasını organize etmesine yol açmıştır. Bu değişiklik, köpük endüstrisini doğrudan etkileyerek CFC'lerin yerini hidroklorofloroкarbonlar (HCFC'ler) almıştı. HCFC'ler, CFC'lere göre daha düşük bir ozon tüketme potansiyeline (ODP) sahipti, ancak küresel ısınma potansiyelleri (GWP) daha yüksekti. 2007'deki Montreal Protokolü, HCFC'lerin de hızla kullanımdan kaldırılmasını öngörmüştür. Sonuç olarak, endüstri, sıfır ODP'ye sahip ancak yüksek GWP'ye sahip florlu gazlar olan hidroflorokarbonları (HFC'ler) geliştirmiştir. Bu gelişme, Montreal Protokolü'nün yenilenmesine ve endüstriyi daha çevre dostu alternatifler bulmaya teşvik etmiştir. Son zamanlarda, doğal inert gazlar (karbondioksit, azot), hidrokarbonlar (HC) ve hidroklorofloroolefinler (HCFO'lar) gibi alternatifler daha fazla tercih edilmeye

başlanmıştır. Özellikle, HCFO'lar düşük GWP ve sıfır ODP'leri nedeniyle, CFC'lerin ve HCFC'lerin yerini alabilecek potansiyel ikameler olarak kabul edilmektedir [63].

3.3.1 Geleneksel Şişirici Gazlar

CFC'ler, HCFC'ler, HFC'ler ve siklopentan gibi hidrokarbonlar (HC'ler), PU sistemlerinde yaygın olarak kullanılan fiziksel şişirici gazlardır. Sert PU köpük sistemleri için şişirici gaz seçerken termal yalıtım ana hedef olduğundan, seçilen gazın düşük termal iletkenliğe sahip olması beklenmektedir. Bu, köpüğün yüksek yalıtım kapasitesini sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, şişirici gazın çözünürlüğü de önemlidir çünkü bu özellik, matrisin plastikleşmesini engelleyerek daha iyi bir köpük yapısı elde edilmesine yardımcı olmaktadır. Ayrıca, şişirici gazın kullanımı kolay olmalıdır, özellikle üretim süreçlerinde basit sistemlerin tercih edilmesi daha verimli olabilmektedir. Ancak, bazı şişirici gazlar, özellikle pentan gibi yanıcı gazlar, ek güvenlik önlemleri gerektirmektedir. Yanıcı gazlar için özel ekipmanlar veya soğutma ve basınç sistemleri gerekebilmektedir. Bu faktörler, şişirici gazların seçilmesinde önemli rol oynamaktadır, çünkü üretim sürecinin güvenliği ve etkinliği bu özelliklere bağlıdır [61].

Tarih boyunca, şişirici gaz olarak çeşitli kimyasallar kullanılmıştır. 1950'lere kadar, su, birincil şişirici gaz olarak yaygın şekilde kullanılmıştır, ancak su ile şişirilen sert poliüretan köpükler bazı dezavantajlara sahipti. Bu dezavantajlar arasında yüksek termal iletkenlik, düşük boyutsal kararlılık ve yüksek yüzey ufalanabilirliği yer alıyordu. Ayrıca, suyun şişirme reaksiyonuna neden olduğu hızlı köpük genleşmesi, bazı hücre duvarlarının çökmesine yol açabiliyordu, bu da köpüğün yapısını olumsuz etkiliyordu. 1970'lerden itibaren, fiziksel şişirici gazlar geliştirilmiş ve bu gazlar arasında kloroflorokarbonlar (CFC'ler), hidroflorokarbonlar (HFC'ler) ve hidrokloroflorokarbonlar (HCFC'ler) yer almıştır, ancak bu kimyasalların ozon tabakasına zararlı etkileri olduğu anlaşılmıştır ve bu nedenle çevresel endişelerle birlikte 1987'de Montreal Protokolü ve 1992'de Kyoto Protokolü ile kullanımları yasaklanmıştır. Bugün, çevre dostu alternatif şişirici gazların geliştirilmesi hala araştırılmaktadır. Şu anda, hidrokarbonlar (HC'ler) ve hidrokloroflooroolefinler (HCFO'lar) gibi daha düşük çevresel zararlılığa sahip alternatif şişirici gazlar, endüstride tercih edilmektedir. Bu gazlar, çevre üzerindeki olumsuz etkileri

azaltırken sert poliüretan köpüklerin üretiminde etkin bir şekilde kullanılmaktadır [8].

3.3.2 HCFO (Hidroklorofloroolefin)

Hidroklorofloroolefinler (HCFO'lar), hidrojen, klor, flor ve karbon atomlarından oluşan doymamış organik bileşiklerdir. Şişirici gazların 'dördüncü nesli' olarak geliştirilen HCFO'lar, çevresel açıdan daha sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır. Bu gazlar, kısa atmosferik ömre sahip olmalarının yanı sıra sıfıra yakın Ozon Tüketme Potansiyeli'ne (ODP) ve düşük Küresel Isınma Potansiyeli'ne (GWP) sahiptir, bu da onları çevre dostu bir seçenek haline getirmektedir. Ayrıca, HCFO'lar genellikle düşük yanıcılığa sahip olup bazıları tamamen yanıcı değildir. Bu özellikleri, köpük üretimi ve kullanımı sırasında güvenliği artırarak çevresel ve sağlık açısından daha güvenli bir alternatif sağlamaktadır. HCFO'ların düşük çevresel etkileri ve güvenlik avantajları, bu gazların şişirici gaz olarak kullanımını giderek daha popüler hale getirmektedir [64]. Tablo 3.1, sert poliüretan köpük sentezinde kullanılan şişirici gazların özelliklerini göstermektedir.

Tablo 3.1 Çeşitli şişirici gazların özellikleri [65]

Şişirici Gaz	CFC-11	HCFC-141b	HFC-245fa	HCFO-1233zd
Sınıflandırma	Birinci Nesil	İkinci Nesil	Üçüncü Nesil	Dördüncü Nesil
Kimyasal Formül	CCl_3F	CCl_2FCH_3	$CF_3CH_2CHF_2$	$CF_3CHCHCl$
Molekül Ağırlığı	137	117	134	130
Kaynama Noktası (°C)	23.7	32.1	15.3	19
Termal İletkenlik[1] (mW/m.K)	7.4	8.8	12.7	10.0

Tablo 3.1 Çeşitli şişirici gazların özellikleri [65] (devamı)

Ozon Tüketme Potansiyeli	1.0	0.11	0.0	0.0
Küresel Isınma Potansiyeli	4600	700	1030	1

[1]10°C'deki değer

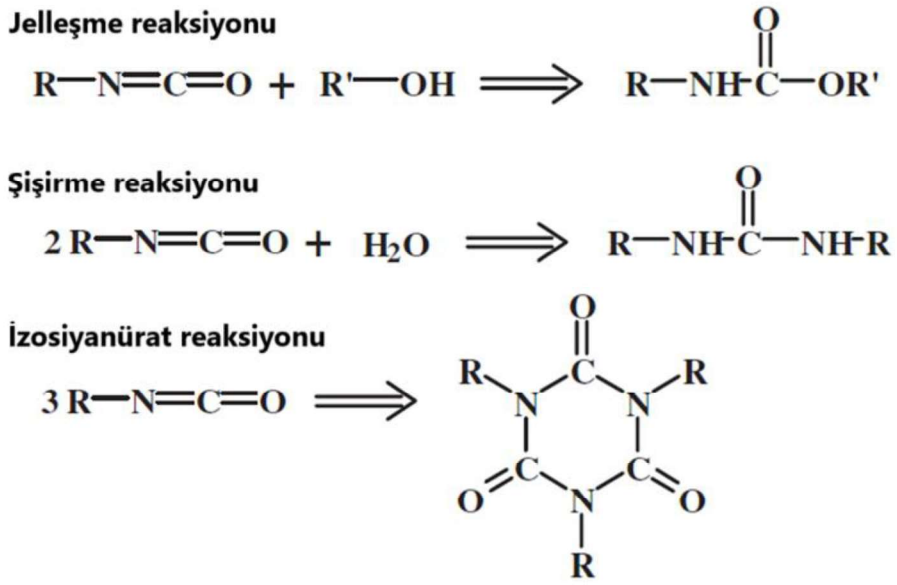
3.4 Katalizörler

3.4.1 Katalizör Türleri ve Poliüretan Üretimindeki Rolleri

Sert PU köpük sistemlerinde, polimerizasyon ve şişirme reaksiyonlarının başarılı bir şekilde yönetilmesi için çeşitli katalizör kombinasyonları kullanılmaktadır. Bu katalizörler, gaz ve polimer oluşum oranlarının dengelenmesine yardımcı olmakta ve bu denge, gazın jelleşen polimer içinde hapsolmasını ve yeterli hücre duvarı mukavemeti oluşturulmasını sağlamaktadır. Eğer bu denge sağlanamazsa hücrelerin çökmesi veya büzülmesi gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkabilmektedir. Katalizörler aynı zamanda reaksiyon kinetiğini değiştirmekte ve reaksiyonun sonlandırılmasında rol oynamaktadır. Bu kimyasallar, üretan ağı oluşumunu ve şişirme mekanizmasını da teşvik edebilmektedir. Optimal özelliklere sahip bir köpük elde edebilmek için jelleşme ve şişirme reaksiyonlarının dikkatlice dengelenmesi gerekmektedir. Eğer jelleşme reaksiyonu, şişirme reaksiyonlarından daha hızlı gerçekleşirse polimer hızla jelleşir ve hücrelerin genişlemesi ideal hacimde tamamlanamamaktadır. Diğer taraftan, eğer jelleşme reaksiyonu yavaş gerçekleşirse hücrelerin genişlemesi sırasında viskozite düşmekte ve bu durum, emülsiyonun dengesizleşmesine yol açmaktadır. Bu nedenle, her iki reaksiyonun da zamanlamasının ve oranlarının dikkatlice ayarlanması, istenen köpük özelliklerinin elde edilmesinde kritik rol oynamaktadır [8].

PU katalizörlerinin 'jel katalizörleri', 'şişirme katalizörleri' ve 'trimerizasyon katalizörleri' olarak sınıflandırılması, her bir katalizörün desteklediği Şekil 3.8'de verilen ana reaksiyon türüne dayanmaktadır, ancak bu sınıflandırma her bir

katalizörün reaksiyon kinetiğinin karmaşıklığını tam olarak yansıtmamaktadır. Bir katalizör ‘jel’ katalizör olarak sınıflandırıldığında bu, üretan oluşumunun o katalizör tarafından daha fazla desteklendiğini göstermektedir. Ancak bu, yalnızca 'jel' reaksiyonunun gerçekleştiği anlamına gelmemektedir; aynı zamanda belirli bir miktarda 'şişirme' ve 'trimerizasyon' reaksiyonları da gerçekleşebilmektedir. Benzer şekilde, ‘şişirme’ ve ‘trimerizasyon’ katalizörleri de kendi başlarına sadece ana reaksiyonu desteklese de her iki süreçten de kısıtlı düzeyde etkilenebilmektedirler. Bu nedenle, her bir katalizör tipi, yalnızca belirli bir reaksiyon mekanizmasını değil, aynı zamanda bu reaksiyonların karmaşık etkileşimlerini ve yan reaksiyonlarını da etkileyebilmektedir [7].



Şekil 3.8 Ana poliüretan reaksiyonları [7]

3.4.2 Farklı Katalizörlerin Poliüretan Köpük Özellikleri Üzerine Etkileri

PU köpüklerin üretimi, genellikle eş zamanlı bir gaz evrim süreci ile gerçekleşmektedir. Bu süreçlerin doğru bir şekilde dengelenmesi, kabarcıkların polimer matrisinde hapsolmasını ve hücresel yapının oluşmasını sağlamaktadır. Jelleşme ve köpürme reaksiyonlarının oranlarının uyumlu olması, köpüğün istenen özelliklerinin elde edilmesi için kritik öneme sahiptir. Eğer jelleşme reaksiyonu, köpürme reaksiyonuna göre çok hızlı gerçekleşirse polimer daha hızlı jelleşir ve bu durumda hücreler yeterince genişlemeden sabitlenmektedir. Sonuç olarak, köpüğün yoğunluğu artmakta ve bu da özellikle esneklik ve mekanik dayanım gibi özelliklerin olumsuz etkilenmesine yol açmaktadır. Diğer taraftan, yavaş jelleşme durumu söz konusu olduğunda hücreler genişlemeye devam ederken polimerin viskozitesi düşmektedir. Bu durum, emülsiyonun dengesizleşmesine neden olabilmekte ve gaz hücreyi şişirirken polimer büyük açık hücrelerle jelleşmektedir. Bu durum, düşük yoğunluklu, daha az kararlı ve istenmeyen özelliklere sahip bir köpükle sonuçlanabilmektedir. Bu nedenle, her iki reaksiyonun doğru bir şekilde dengeye getirilmesi, yüksek kaliteli ve işlevsel PU köpüklerin üretimi için gereklidir [66]. Katalizörlerin rolü, optimum köpüğü elde edebilmek için köpürme ve jelleşme reaksiyonlarını dengelemektir. [8].

N,N-dimetilsikloheksilamin (DMCHA), jelleşme ve şişirme reaksiyonları arasında orta düzeyde aktivite gösteren bir katalizördür. Bu, DMCHA'nın her iki reaksiyonun hızını belirli bir dengeyle etkileyebileceği anlamına gelmektedir, yani hem jelleşme hem de köpürme sürecine katkı sağlamaktadır, ancak bu etki daha dengelidir ve her iki reaksiyonun gelişimine eşit şekilde müdahale etmemektedir. Öte yandan, pentametildietilentriamin güçlü bir şişirme katalizörü olarak bilinmektedir. Bu tür katalizörler, reaksiyonların hızını artırarak hızlı köpürme ve jelleşme sağlayarak köpüğün daha hızlı bir şekilde oluşmasını sağlamaktadır. Bu durum, daha düşük yoğunluklu ve geniş hücreli köpüklerin elde edilmesine yardımcı olabilmektedir, ancak reaksiyon hızları kontrol edilmezse istenmeyen özelliklere yol açabilmektedir [66].

3.5 Sert Poliüretan Köpüğün Özellikleri

3.5.1 Hücresel Yapı ve Morfoloji

Sert PU köpüklerin özellikleri, hücresel yapısı ve morfolojisi tarafından belirlenmektedir. Hücre boyutu, dağılımı ve yönelimi gibi faktörler, genellikle taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik mikroskopla incelenmektedir [68].

Sert PU köpükler, kapalı hücresel yapıya sahip, çapraz bağlı polimerlerdir [69]. Bu köpüklerin hücresel yapısı ve morfolojisi, malzemenin performansını büyük ölçüde belirleyen önemli faktörlerdir. Genellikle düşük yoğunluklu ve kapalı hücreli bir yapıya sahip olan sert PU köpükler, bu özellikleri sayesinde üstün termal yalıtımı ve mekanik dayanım sunmaktadır. Kapalı hücre yapısı, gazın hücre içinde hapsolmasını sağlayarak yüksek termal yalıtımı desteklemektedir ve bu hücrelerin oranı genellikle %90'ın üzerindedir. Sert PU köpüklerdeki hücre boyutu genellikle 100 ile 500 µm arasında olup küçük hücre boyutları malzemenin mekanik dayanımını ve yalıtım özelliklerini artırmaktadır. Hücre yoğunluğu ise köpüğün sertliği ve mekanik özellikleri üzerinde doğrudan etkiye sahiptir; daha yüksek yoğunluk genellikle daha iyi mekanik özellikler anlamına gelmektedir. Sert PU köpüklerde hücre duvarları ince ve serttir, bu da köpüğün yapısal bütünlüğünü sağlamaktadır. Hücre duvarlarının kalınlığı ise köpüğün yoğunluğuna ve sertliğine bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, sert PU köpüklerdeki hücresel yapının homojenliği de malzemenin genel performansını etkilemektedir; homojen bir yapı, daha tutarlı mekanik ve termal özellikler sunmaktadır. Köpüklerin morfolojisi, faz ayrımı fenomeni ile ilişkilidir. PU köpük üretiminde, izosiyanat ve poliol arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan polimer ağ, gazın genişlemesi ile faz ayrılmasına uğrayarak köpüğün hücresel yapısını oluşturmaktadır. Sert PU köpüklerin hücresel yapısı, kullanılan katalizörlerin ve şişirici gazların türüne ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Şişirici gazlar, gaz fazını oluşturarak hücresel yapının gelişmesini sağlamaktadır. Poliüretan köpüklerin morfolojisi, izosiyanat ve poliol bileşenlerinin karışım oranlarına ve sıcaklık, basınç gibi işleme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bu faktörler, hücre boyutunu, dağılımını ve genel köpük yapısını etkilemektedir [70].

3.5.2 Mekanik Özellikler

Sert PU köpüklerin mekanik özellikleri, yoğunluk ve mekanik dayanım gibi parametrelerle ifade edilmektedir. Yoğunluk, köpüğün sertliğini ve dayanıklılığını doğrudan etkilemekte ve genellikle uygulama alanı ile termal yalıtım performansı dikkate alınarak değiştirilmektedir. Daha yüksek yoğunluklar, genellikle daha iyi mekanik özellikler sağlamaktadır. Bu mekanik özellikler, hücre boyutu ve yoğunluğu, kullanılan katalizörler ve şişirici gazlar, işleme koşulları ve hücre yapısı gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Sert PU köpüklerin küçük ve yoğun hücre yapıları, mekanik dayanımı artırırken kapalı hücreli yapılar daha iyi performans sağlamaktadır. Sert PU köpüklerde yoğunluk genellikle 30-200 kg/m³ arasında değişirken, basma mukavemeti 100-400 kPa arasında olabilmektedir. Bu değerler, kullanılan malzeme formülasyonu ve üretim koşullarına göre farklılık gösterebilmektedir.

Sert PU köpükler ayrıca, iç astar plastikleri gibi yüzeylerde yeterli yapısal mukavemet ve yapıştırıcı bağlama etkisi sunmaktadır. Polimer ağ oluşumu ve çapraz bağ yoğunluğu da önemli bir kriterdir. Genellikle, daha yüksek çapraz bağlanma daha yüksek mekanik dayanıma karşılık gelmekte, ancak aşırı çapraz bağlanma, malzemenin kırılganlığını artırabilmekte ve yüzeyle bağlanmayı zorlaştırabilmektedir. Bu nedenle, köpüğün büzülmeye karşı direncini artırmak için uygun çapraz bağlantılar sağlanmalıdır. Büzülme, köpüğün yaşlanması ve soğuğa maruz kalması sonucu, hücre içindeki gaz basıncının azalması nedeniyle meydana gelmektedir [71].

3.5.3 Termal Özellikler

Kapalı hücreli sert PU köpük, mükemmel termal yalıtım özellikleriyle tanınmaktadır ve bu nedenle cihazlar ve inşaat uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Köpüğün yalıtım özellikleri, köpük morfolojisi, malzemenin özellikleri ve hücre gazlarının bileşimiyle belirlenmektedir. Isı transferi, gazlar ve polimer matrisi boyunca gerçekleşen radyasyon, konveksiyon ve iletim süreçlerinin katkılarıyla ilişkilidir. PU köpüğün küçük hücre boyutları nedeniyle, konveksiyonun katkısı genellikle göz ardı edilmektedir. Yalıtım uygulamaları için PU köpüklerin yoğunluğu genellikle 30 ila 45 g/L arasında tutulmakta ve yüksek basınçlı köpük yapım teknikleri kullanılarak 150 µm kadar küçük hücre boyutları elde edilebilmektedir. Sonuç olarak, köpüklü poliüretan malzemenin termal

iletkenlik değeri genellikle 0,005 ila 0,007 $W.(m.K)^{-1}$ aralığındadır. PU köpüğün toplam termal iletkenliğine en büyük katkıyı hücre gazları sağlamaktadır. Bu gazlar, köpüğü üretmek için kullanılan fiziksel şişirici gazların bileşenlerinden oluşmakta ve genellikle hidrokarbonlar (HC), özellikle pentan izomerleri kullanılmaktadır. HC'ler, düşük maliyetli olmalarının yanı sıra 0,013 ila 0,015 $W.(m.K)^{-1}$ arasında termal iletkenliğe, sıfır ozon tükenme potansiyeline (ODP) ve düşük sera gazı ısınma potansiyeline (GWP) sahiptir. Son derece yanıcı olmalarına rağmen, PU endüstrisi HC'leri güvenli bir şekilde kullanmak için uygun yöntemler geliştirmiştir. Son dönemde ise hidroklorofloroolefinler (HCFO) gibi yeni bir şişirici gaz sınıfı ortaya çıkmıştır. HCFO'lar, 0,010 ila 0,011 $W.(m.K)^{-1}$ arasında termal iletkenlik değerlerine sahip olup sıfır veya düşük ODP ve GWP değerleri sunmaktadır ve yanıcı değildir. HCFO'lar, ısı yalıtım değerlerinin önemli olduğu, yanıcılığın kritik olduğu ve maliyetlerin artabileceği uygulamalarda kullanılmaktadır [54].

3.5.4 Diğer Özellikler

Sert PU köpüğün özgül özellikleri, hammadde seçimi, yoğunluk ve üretim yöntemine göre belirli sınırlar içinde değişiklik gösterebilmektedir. Bununla birlikte, yoğunluk, mekanik özelliklerin çoğunu belirleyen temel faktörlerden biridir ve polimer ile köpük yapısındaki diğer olası değişikliklerden çok daha büyük bir etkiye sahiptir. Düşük yoğunluk, köpüğün hafif olmasını ve taşımasının kolay olmasını ve daha iyi yalıtım özelliklerine sahip olmasını sağlamaktadır. Yoğunluk artıkça köpüğün mekanik dayanımı genellikle artmakta, ancak aşırı yoğunluk, esneklik gibi diğer özellikleri olumsuz etkileyebilmektedir. Bu nedenle, yoğunluk ve diğer faktörlerin doğru bir şekilde dengelenmesi, istenen performans özelliklerinin elde edilmesi için kritik öneme sahiptir [1], [72]. Sert PU köpüğün bir avantajı, gözenekli yapısı sayesinde düşük yoğunluğa sahip olmasıdır. Bu özellik, malzemenin hafif olmasını sağlamakta ve aynı zamanda hammadde tasarrufu sağlanmasına olanak tanımaktadır. Düşük yoğunluk, üretim maliyetlerini düşürürken, ürünün taşıma ve kullanım açısından da avantaj yaratmaktadır [73].

3.6 Poliüretan Köpükler Uygulama Alanları

Poliüretanlar, köpükler, elastomerler, termoplastikler, yapıştırıcılar, kaplamalar, termografi ve sızdırmazlık malzemeleri gibi birçok farklı ürünün üretiminde

kullanılmaktadır. Bu malzemeler, mukavemet, sertlik, uzama kapasitesi ve esneklik gibi özellikleri sayesinde, otomotiv, tekstil, biyomedikal ve inşaat gibi çok çeşitli endüstrilerde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle PU köpükler, termal ve akustik yalıtım ve şok emme gibi uygulamalarda tercih edilirken elastomerik özellikleri sayesinde otomotivde lastik, amortisör gibi parçaların üretiminde de kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek esneklikleri ve kalıplanabilirlikleri, çeşitli sektörlerde özelleştirilmiş ürünlerin tasarımını kolaylaştırmaktadır [59]. Kimyasal bileşimleri ve mukavemet, sertlik gibi mekanik özellikleri temel alınarak PU köpükler genellikle üç ana kategoriye ayrılmaktadır: sert PU köpükler, yarı sert PU köpükler ve viskoelastik/esnek PU köpükler. Bu farklı PU köpük türleri, yıllar içinde geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmıştır. Sert PU köpükler genellikle yalıtım ve yapısal dayanıklılık sağlamak amacıyla inşaat, soğutma ve yalıtım malzemelerinde kullanılırken, yarı sert köpükler otomotiv ve ev aletleri gibi uygulamalarda tercih edilmektedir. Viskoelastik ve esnek PU köpükler ise mobilya, ayakkabı ve iç mekan tasarımlarında konfor ve şok emme özellikleri sağlamak için kullanılmaktadır. Bu çeşitlilik, PU köpüklerin endüstriyel tasarımdan günlük kullanım ürünlerine kadar pek çok alanda önemli bir rol oynamasına olanak tanımaktadır [3].

Bazı PU köpük uygulamaları:

1. Otomotiv Endüstrisi: Otomotiv endüstrisinde esnek PU köpükler, özellikle koltuklarda konforu artırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. PU köpüklerin yüksek ses emme verimliliği, araçlardaki gürültü ve titreşim seviyelerini kontrol etmek ve azaltmak için ses emme malzemeleri olarak kullanılmalarını sağlamaktadır. Bunun dışında, PU köpüklerin hafifliği ve dayanıklılığı, araç gövdelerinde, kapılarda, pencerelerde, tavanlarda ve tamponlarda da kullanımlarını mümkün kılmaktadır. Bu, performans ve ağırlık oranını iyileştirerek aracın verimliliğini artırmaktadır. Bu özellikleri sayesinde PU köpükler, otomotiv tasarımında önemli bir yer tutmaktadır [74].
2. Havacılık Endüstrisi: Şekil hafızalı PU köpük, belirli bir sıcaklık veya dış etkiyle orijinal şekline geri dönebilmektedir. Bu tür köpükler, menteşelerde, katlanabilir kafes bomlarında, sarılabilir kafes bomlarında, güneş panellerinde, açılabilir panellerde, reflektör antenlerinde ve havacılık

uygulamalarında şekil değiştiren kanatlarda kullanılmaktadır. Şekil hafızalı PU köpükler, hafiflikleri ve esneklikleri sayesinde bu tür uygulamalarda yapıların hareketli parçalarındaki stabiliteyi ve verimliliği artırmaktadır [75].

3. Bina ve İnşaat Uygulamaları: PU köpükler, mükemmel ısı yalıtım kapasitesi, yüksek mukavemet-ağırlık oranı, düşük maliyet, kolay kurulum, çok yönlülük ve dayanıklılık gibi avantajları nedeniyle binaların çeşitli bölümlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özellikler, PU köpüklerin enerji tüketimini azaltarak doğal kaynakların korunmasına ve çevre dostu çözümler sunulmasına katkıda bulunmaktadır. Böylece, PU köpüklerin kullanımı, sürdürülebilirlik açısından olumlu bir eğilim olarak değerlendirilebilmektedir [76].
4. Radar Emilim Uygulamaları: PU köpükler, yüksek mukavemet-ağırlık oranları nedeniyle bu amaç için uygun yapılar olan sandviç yapılarda kullanılabilmektedir. Bu yapılar, radar dalgalarını emme özellikleri nedeniyle özellikle savunma sanayii ve telekomünikasyon gibi alanlarda tercih edilmektedir. PU köpükler, hafiflik ve yüksek dayanıklılık sağlarken radar emilim kapasitesini ve yapının genel performansını artırmaktadır [77].

4
KATALİZÖR VE ŞİŞİRİCİ GAZLARIN SERT POLİÜRETAN KÖPÜK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

Choe ve arkadaşları, şişirme (Polycat 5) ve jel (DABCO/trietilen diamin) katalizörleri miktarının sert poliüretan köpük özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla, polimerik 4,4-difenilmetan diizosiyanat (PMDI), polieter poliol ve şişirici gaz olarak siklopentan ve hidroflorokarbon kullanarak sert PU köpükler hazırlamıştır. Bu çalışma sonucunda, sert PU köpüğün reaksiyon süresinin şişirme ve jel katalizörleri miktarının artması ile %50 azaldığı ve hücre boyutunun şişirme ve jel katalizörleri miktarının artması ile %57 azaldığı görülmüştür [66].

Eom ve arkadaşları, polimerik 4,4'-difenilmetan diizosiyanat, poliester poliol, silikon sürfaktan ve su ve HCFC-141b şişirici ajanları ile hazırlanan sert PU köpüklerin reaksiyon davranışı üzerine jel katalizörlerin (Polycat 8 ve potasyum oktoat) etkilerini incelemiştir. Polycat 8 katalizörü miktarının artması ile reaksiyon süresi yaklaşık olarak %90 kısalmıştır. Potasyum oktoat katalizörü miktarının artması ile reaksiyon süresi %52 kısalmıştır [78].

Huang ve arkadaşları bir şişirme katalizörü olan dibütil kalay dilauratın (DBTDL) biyo-poliol, difenil metan diizosiyanat (MDI) ve şişirici ajan olarak sudan hazırlanan sert PU köpük özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Şişirme katalizörü miktarının artması ile reaksiyon süresi %44 kısalmış, yoğunluk %14 ve mekanik dayanımı %53 azalmıştır [79].

Gu ve arkadaşları, atık poliüretanın parçalanmasıyla elde edilen polieter poliolden sert PU köpük hazırlanmasında trimerizasyon katalizörünün (Polycat 41) köpük oluşumuna etkilerini incelemiştir. Polycat 41 miktarının artması ile reaksiyon süresi %60 azalmış, köpüğün yoğunluğu ve mekanik dayanımı %10 artmıştır.

Trimerizasyon katalizörü varlığında köpüğün hücre boyutunun, katalizörün olmadığı köpüğün hücre boyutuna göre daha büyük olduğu görülmüştür [80].

Choe ve arkadaşları, başka bir çalışmada, polieter poliol, PMDI, silikon sürfaktan ve şişirici ajan olarak su kullanılan sert PU köpüklerin özelliklerine jel katalizörlerin (Dabco 33LV ve DBTDL) etkisini incelemiştir. DBTDL katalizörü miktarının artması ile hücre boyutlarındaki %8 azalma eğilimi, yüksek jelleştirme reaksiyonu nedeniyle hücre oluşum süreci sırasında artan matris modülüne atfedilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, büyük hücre çaplarına sahip köpüklerin, küçük hücre çaplarına sahip köpüklere göre nispeten daha ince duvar kalınlığına sahip olduğu, hücre boyutunun artması ile termal iletkenlik değerinin %20 artığı ve yaşlanmanın %73 hızlandığı kanıtlanmıştır [66].

Zhang ve arkadaşları, şişirme (TOYOCAT-ET/Dipropilen glikoldeki 2-dimetilaminoetil eterin %70'i) ve jel (TEDA-L33/Dipropilen glikoldeki Trietilendiamin'in %33,3'ü) katalizör sisteminin %1-5 arasında değişen miktarının biyo-poliol bazlı PU köpük özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Katalizör miktarının artması ile reaksiyon süreleri %70 kısalmıştır çünkü daha fazla katalizör, tepkimelerin hem daha hızlı gerçekleşmesini hem de daha hızlı tamamlanmasını sağlamıştır. Katalizör miktarının artmasıyla köpük hücre boyutu %56 küçülmüş ve hücre duvarı kalınlığı nispeten sabit kalmıştır. Artan miktardaki katalizörle hücre boyutlarının azalma eğilimi, daha fazla jelleşme reaksiyonu nedeniyle hücre oluşum süreci sırasında artan matris modülüne atfedilmiştir. Katalizör miktarı %1'den %3'e yükseltildiğinde elastik modülü (E') %18 ve Tg %17 artmış ve sonra %3'ten %5'e yükseltildiğinde elastik modülü (E') %38 ve Tg %5 azalmıştır. Bu, daha fazla katalizörün poliol ve izosiyanat arasında köpürme reaksiyonunu teşvik edeceğini ancak iki fazla katalizörün köpük için olumsuz bir etki yaratacağını göstermiştir çünkü çok fazla katalizör poliol ve izosiyanat arasındaki reaktiviteyi etkileyebilmektedir [81].

Wang ve arkadaşları, jel (Polycat 8) ve trimerizasyon (Polycat 46) katalizörleri miktarının sert poliüretan köpüğün köpürme özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla, diizosiyanat-difenilmetan (MDI) bazlı poliizosiyanat, polieter poliol ve şişirici ajan olarak su kullanarak sert PU köpükler hazırlamıştır. Reaksiyon süresi, jel katalizörü miktarının artması ile %16 ve trimerizasyon katalizörü miktarının artması ile %30 azalmıştır. Trimerizasyon katalizörü miktarı çok fazla olduğunda

köpük oluşumunun akışkanlığı zayıf olmuş, kabarcık büyümüş ve köpük kırılgan ve yumuşak hale gelmiştir [82].

Bose ve arkadaşları, jel katalizörünün (DBTDL) soya bazlı poliol ve şişirici ajan olarak su kullanılarak hazırlanan sert PU köpükler üzerine etkisini incelemiştir ve bu biyo-bazlı köpüğü petrol bazlı köpük ile karşılaştırmıştır. Daha yüksek miktarda katalizör varlığında köpük reaksiyonunun hızı büyük ölçüde hızlanmış ve bunun sonucunda köpüğün yoğunluğu %19 artmıştır. Katalizör miktarının artması ile hücre boyutu %48 azalmıştır. Numuneyi kalınlığının %50'si kadar sıkıştırmak için gereken kuvvet olan CFD değeri, katalizör miktarındaki artışla %18 artmıştır. Katalizör miktarındaki değişiklik termal iletkenlik değerini önemli ölçüde değiştirmemiştir [83].

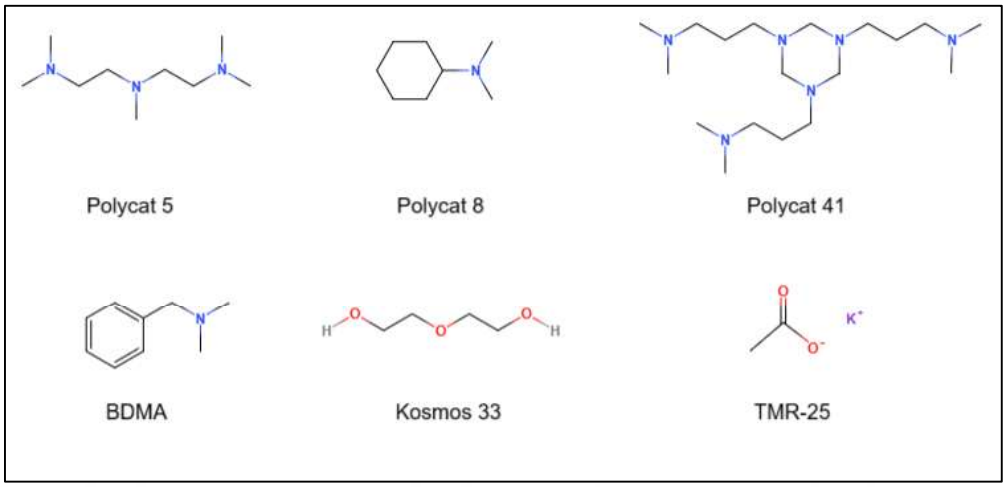
Bondaug ve arkadaşları, farklı şişirme (Polycat 5) ve jel (Polycat 8, Dabco 33LV, DBTDL) katalizör sistemlerinin (tekli ve ikili) biyo-poliol, PMDI, silikon sürfaktan ve şişirici ajan olarak su içeren sert PU köpüğün kinetik, kimyasal, fizikomekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Polycat 8 miktarının artması ile reaksiyon süresi %60 kısalmış, açık hücre içeriği %10 azalmış, daha küçük hücreler elde edilmiş ve köpüğün boyutsal kararlılığı iyileşmiştir. Daha düşük su absorpsiyonu ve daha yüksek su temas açısı elde edilmiştir. Polycat 5 katalizörünün eklenmesi ile yoğunluk %2 azalmıştır [84].

Park ve arkadaşları, farklı yoğunluklarda şişirici ajan olarak HCFO-1223zd içeren yeni, çevre dostu poliüretan köpükler sentezlemiş ve köpüklerin reaksiyon profili, morfolojisi, mekanik özellikleri ve yalıtım performansını geleneksel şişirici ajan HFC-245fa ile sentezlenen köpüklerle karşılaştırmıştır. Sonuçlar, şişirici ajan olarak HCFO-1233zd kullanılan köpüklerin geleneksel şişirici ajan kullanılan köpüklere kıyasla üstün mekanik ve termal özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. HFC-245fa yerine aynı miktarda HCFO-1233zd kullanımı ile kremalaşma, iplikleşme ve yapışmazlık süreleri azalarak toplam reaksiyon süresi 85 saniye kısalmıştır. HCFO-1233zd'nin miktarının artması sonucu da toplam reaksiyon süresi 149 saniye kısalmıştır. Ayrıca, farklı yoğunluklarda üretilen tüm köpüklerin, HCFO-1233zd varlığında %10 oranında daha küçük ve daha homojen hücre yapısına, %4 oranında daha düşük termal iletkenlik değerlerine ve %3 oranında daha yüksek basma mukavemetine sahip olduğu ortaya konulmuştur [93].

5
MATERYAL VE YÖNTEMLER

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sert poliüretan köpük sentezinde N,N,N',N',N''-pentametildietilen triamin (Polycat 5) (saflık: >%99, molekül ağırlığı: 173.3 g/mol, yoğunluk: 0.825 g/cm^3), N,N-dimetilsikloheksilamin (Polycat 8) (saflık: >%99, molekül ağırlığı: 127.23 g/mol, yoğunluk: 0.87 g/cm^3), 1,3,5-Tris[3-(dimetilamino)propil]heksahidro-1,3,5-triazin (Polycat 41) (saflık: >%98, molekül ağırlığı: 341.6 g/mol, yoğunluk: 0.91 g/cm^3), N,N-dimetilbenzilamin (BDMA) (saflık: >%99, molekül ağırlığı: 135.21 g/mol, yoğunluk: 0.9 g/cm^3), 2-(2-Hidroksietoksi)etanol (Kosmos 33) (saflık: >%99, molekül ağırlığı: 210.3 g/mol, yoğunluk: 1.24 g/cm^3) ve Potasyum format (TMR-25) (saflık: >%99, molekül ağırlığı: 84.12 g/mol, yoğunluk: 1.9 g/cm^3) katalizörleri kullanılmış olup Kimteks Poliüretan Sanayi ve Ticaret A.Ş. Türkiye firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan katalizörlerin kimyasal yapısı Şekil 5.1'de verilmiştir. Şişirici gaz olarak HCFO-1233zd (HCFO) ticari kodlu trans-1-kloro-3,3,3-trifloropropen (molekül ağırlığı: 114.5 g/mol, yoğunluk: 1.28 g/cm^3) kullanılmış ve Honeywell International, Inc. firmasından tedarik edilmiştir. Polimerik 4,4-difenilmetan diizosiyanat (PMDI) (yoğunluk: 1.02-1.06 g/cm^3, viskozite: 800-1400 mPa.s) Wanhua Chemical Group tarafından temin edilmiştir. Polieter bazlı poliol (viskozite: 15000-19500 mPa.s, su içeriği: ağırlıkça %0.053 ve OH sayısı: 450) ve sürfaktan olarak polieter polidimetilsiloksan kopolimeri (yoğunluk: 1.06 g/cm^3, viskozite: 450 mPa.s) Kimteks Poliüretan Sanayi ve Ticaret A.Ş. Türkiye firmasından temin edilmiştir.



Şekil 5.1 Sert poliüretan köpük üretiminde kullanılan katalizörlerin kimyasal yapısı

5.2 Sert Poliüretan Köpük Sentezi

Bu tez çalışmasında, sert poliüretan köpük sentezinde şişirme, jel ve trimerizasyon katalizörleri olmak üzere üç ana türde altı farklı katalizörlerin varlığının ve bunların miktarlarının etkisi incelenmiştir. Şişirme katalizörü olarak Polycat 5, jel katalizörleri olarak Polycat 8 ve BDMA ve trimerizasyon katalizörleri olarak Polycat 41, Kosmos 33 ve TMR-25 kullanılmıştır.

Sert poliüretan köpük sentezi, polieter poliol, su, sürfaktan ve katalizörleri içeren ön karışımın hazırlanmasını, ön karışıma şişirici gaz ve sonrasında izosiyanat eklenmesini içeren üç aşamadan oluşmaktadır.

İlk aşamada, ön karışım toplam 100 g olarak hazırlanmıştır. Bu 100 g'lık ön karışıma önce 35 g şişirici gaz HCFO ve sonrasında 150 g polimerik izosiyanat PMDI eklenerek sert poliüretan köpük formülasyonu oluşturulmuştur. Ön karışımlarda, şişirme, jel ve trimerizasyon türünden birer katalizör olmak şartıyla altı çeşit katalizör farklı oranlarda kullanılarak toplam on farklı bileşimde sert poliüretan köpük sentezlenmiştir. Tablo 5.1 sentezlenen sert poliüretan köpüklerin formülasyonlarını göstermektedir.

Tablo 5.1 Sert poliüretan köpük formülasyonları

Formülasyon	Sürfaktan (g)	Katalizör			Su (g)	Polieter Poliol (g)	PMDI (g)	HCFO (g)
		Şişirme (g)	Jel (g)	Trimerizasyon (g)				
PU1	2.5	Polycat 5 0.4	Polycat 8 3	Polycat 41 0.8	1.2	95.8	150	35
PU2	2.5	Polycat 5 1	Polycat 8 3	Polycat 41 0.8	1.2	95.2	150	35
PU3	2.5	Polycat 5 1	Polycat 8 2	Polycat 41 0.8	1.2	96.2	150	35
PU4	2.5	Polycat 5 1	BDMA 2	Polycat 41 0.8	1.2	96.2	150	35
PU5	2.5	Polycat 5 1	BDMA 3	Polycat 41 0.8	1.2	95.2	150	35
PU6	2.5	Polycat 5 1	Polycat 8 3	Polycat 41 0.6	1.2	95.4	150	35
PU7	2.5	Polycat 5 1	Polycat 8 3	Kosmos 33 0.6	1.2	95.4	150	35
PU8	2.5	Polycat 5 1	Polycat 8 3	Kosmos 33 0.8	1.2	95.2	150	35
PU9	2.5	Polycat 5 1	Polycat 8 3	TMR-25 0.6	1.2	95.4	150	35
PU10	2.5	Polycat 5 1	Polycat 8 3	TMR-25 0.8	1.2	95.2	150	35

5.2.1 Serbest PU Köpük Üretimi

Serbest köpüklerin üretimi için ASTM D7487 standardında belirtilen ve Şekil 5.2'de gösterilen yöntem izlenmiştir. Bu yöntem ile her bir formülasyon için kremalaşma süresi, iplikleşme süresi ve yapışmazlık süresi gibi karakteristik parametreler elde edilerek reaksiyon profili ortaya konulmuştur.

Serbest köpük üretimi, 500 mL'lik kaplarda ve formülasyon bileşenlerinin toplam ağırlığı 100 g olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Polieter poliol, sürfaktan, su ve

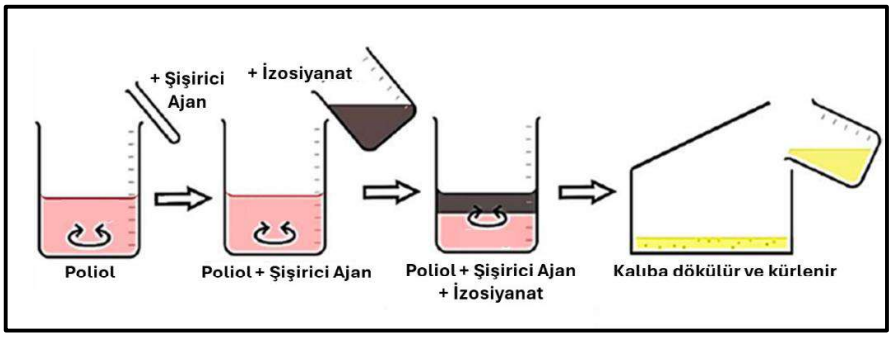
katalizörlerden oluşan ön karışım bir kaba alınarak homojen bir karışım elde edilinceye kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sonrasında bu karışımın üzerine şişirici gaz HCFO eklenmiş ve bir süre daha karıştırılmaya devam edildikten sonra PMDI eklenerek karışımın içerisinde homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Son olarak, her bir formülasyonun reaksiyon profilini gözlemlemek amacıyla karıştırıldıktan sonra kap içerisinde köpük yükselmeye başladığı andan itibaren kremalaşma, iplikleşme ve yapışmazlık süreleri kaydedilmiştir. Bu yöntem, on farklı köpük formülasyonu için iki defa tekrarlanmıştır.



Şekil 5.2 Serbest poliüretan köpük üretimi [85]

5.2.2 Kalıplanmış PU Köpük Üretimi

Her bir formülasyonda; sert poliüretan köpük üretimi için Şekil 5.3'te gösterildiği gibi ilk adımda polieter poliol, sürfaktan, su ve katalizörleri içeren ön karışım bir kabın içerisinde mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu karışımın üzerine HCFO ilave edilip karıştırma devam ettirilmiştir. Elde edilen bu poliol-HCFO karışımına PMDI ilave edildikten sonra homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Son adımda, toplamı 450 g olacak şekilde hazırlanan bu karışım el döküm kalıbına dökülerek köpük yapısına ulaşması için 45 °C sabit sıcaklıkta 300 saniye bekletilmiştir. Aynı yöntem, her bir formülasyon için üç kez tekrarlanmıştır.



Şekil 5.3 Kalıplanmış poliüretan köpük üretimi

5.3 Sert Poliüretan Köpüklerin Karakterizasyonu

5.3.1 Açık Hücre İçeriği Analizi

Sert poliüretan köpüklerin açık hücre içeriğini belirlemek için Micromeritics Accupyc II 1340 gaz piknometresi kullanılmıştır. Sert hücreli plastiklerin açık hücre tayini yöntemi, ISO Standardı 4590-2016 standardına göre uygulanmıştır. Geometrik köpük hacmi, V_g, numunenin boyutlarının doğrudan ölçümleri ile belirlenebilirken, numune hacmi, V_s, gaz piknometresi kullanılarak belirlenmiştir. Açık hücre hacmi ve açık hücre içeriği yüzde değerleri 5.1 ve 5.2 eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\textbf{\textit{Açık Hücre Hacmi}} = \textbf{\textit{Geometrik Hacim}}\ (\boldsymbol{V_g}) - \textbf{\textit{Numune Hacmi}}\ (\boldsymbol{V_s}) \quad (5.1)$$

$$\textbf{\textit{Açık Hücre İçeriği}}\ (\%) = \frac{\textbf{\textit{Açık Hücre Hacmi}}}{\textbf{\textit{Geometrik Hacim}}} \times \mathbf{100} \quad (5.2)$$

5.3.2 SEM Analizi

Sert poliüretan köpüklerin morfolojisi Zeiss Supra 55 VP taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. SEM görüntüleri 3 kV ivme gerilimi altında ve 100x büyütmede alınmıştır. Bu görüntüler üzerinden sert poliüretan köpüklerin ortalama hücre boyutları analiz edilmiştir.

5.3.3 Yoğunluk Analizi

Yoğunluk ölçümleri, Mettler A1201 yoğunluk ölçüm cihazı ve Arşimet prensibi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Arşimet prensibi Eşitlik 5.3 kullanılarak uygulanmıştır. Bu eşitlikte; ρ yoğunluk, ρ_w suyun yoğunluğu, W_a numunenin havada ağırlığı ve W_w numunenin suyun içindeki ağırlığıdır. Her bir numuneden 3 analiz yapılarak sonuçların ortalamaları alınmıştır.

$$\rho = \frac{\rho_w}{1 - (W_w/W_a)} \quad (5.3)$$

5.3.4 Basma Mukavemeti Testi

Basma analizi, BS EN ISO 844:2021 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi 100 mm × 100 mm x 50 mm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Eşitlik 5.4 kullanılarak σ_{10} (%10 sıkıştırmadaki basma gerilimi) hesaplanmıştır. Bu eşitlikte; F_{10}, %10 basma gerilimine karşılık gelen kuvveti ve A_0 ise numunenin

başlangıç kesit alanını temsil etmektedir. Standarda göre, malzeme %10 basma geriliminden önce başarısız olursa maksimum gerilim basma mukavemeti olarak belirtilir, ancak başarısızlık %10 sıkıştırmadan önce gerçekleşmezse dayanım %10 basma gerilimine göre belirtilir.

$$\sigma_{10} = 10^3 \frac{F_{10}}{A_0} \ (kPa) \tag{5.4}$$

5.3.5 Boyutsal Kararlılık Analizi

Boyutsal kararlılık analizleri, ISO 2796:1986 standardına göre gerçekleştirilmiştir. 100 mm × 100 mm x 50 mm boyutlarında numuneler hazırlanıp başlangıç hacimleri, (V_0) hesaplanmıştır. Bu numuneler -22 °C'ye 28 gün boyunca maruz bırakıldıktan sonra son hacimleri (V_f) hesaplanmıştır. Numunelerin başlangıç ve son hacimleri Eşitlik 5.5 kullanılarak hesaplanmıştır. Burada x_0, y_0, z_0 başlangıç boyutlarını ve x_t, y_t, z_t son boyutları temsil etmektedir. Bu veriler kullanılarak; her bir numune için Eşitlik 5.6 ile boyutsal değişim miktarı belirlenmiştir.

$$\boldsymbol{V_0 = x_0 \times y_0 \times z_0} \qquad \boldsymbol{V_f = x_t \times y_t \times z_t} \tag{5.5}$$

$$\boldsymbol{Boyutsal\ Kararlılık}\ (\%) = \mathbf{100} \times \frac{\boldsymbol{(V_f - V_0)}}{\boldsymbol{V_0}} \tag{5.6}$$

5.3.6 Termal İletkenlik Analizi

Termal iletkenlik analizleri, köpük numunelerinin boyutları 300 mm × 300 mm × 30 mm olacak şekilde sabit tutularak ISO 8301 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, yaşlanmayı önlemek için aynı gün içinde olmak şartı ile ortalama 24 °C'de LaserComp Inc. (TA Instruments) ısı akış ölçer kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6
BULGULAR VE TARTIŞMA

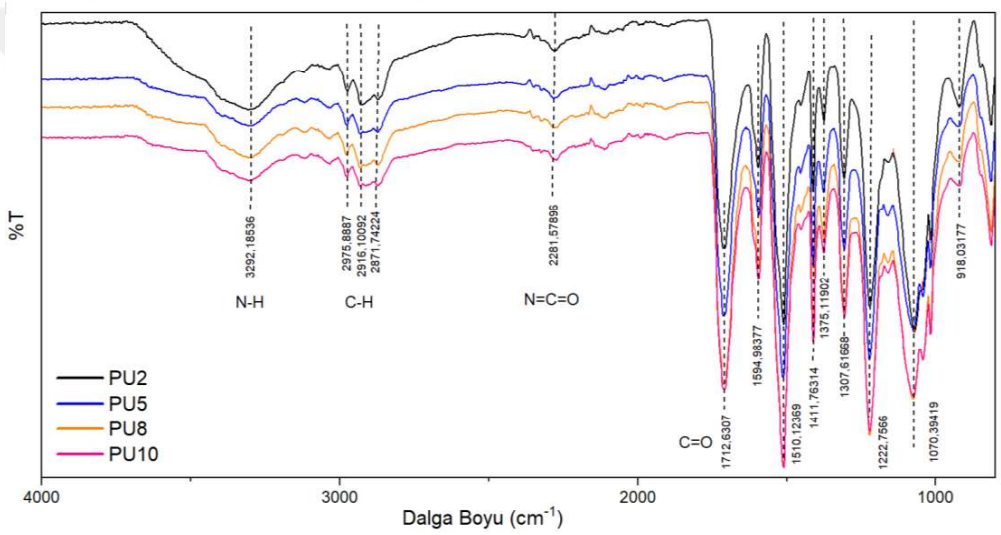
Bu tez çalışmasında, geleneksel şişirici gazlar yerine yeni nesil ve çevre dostu bir şişirici gaz olan HCFO varlığında polieter bazlı poliol ve polimerik 4,4-difenilmetan diizosiyanatın kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilmiş sert PU köpüklerin reaksiyon profili, morfolojik, mekanik ve termal özellikleri üzerine katalizör türü ve miktarının etkisi incelenmiştir.

6.1 FT-IR Analizi

Katalizörlerin türünün ve miktarının sert poliüretan köpüğün kimyasal yapısı üzerine etkisini incelemek amacıyla üretilen köpüklerin FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.1 PU2, PU5, PU8 ve PU10 köpüklerinin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. PU2 poliüretan köpüğü, polieter bazlı poliol ve polimerik 4,4-difenilmetan diizosiyanatın Polycat 5, Polycat 8 ve Polycat 41 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu polimerin spektrumunda gözlenen 3392 cm^{-1} bölgesindeki geniş bant, üretan gruplarının karakteristik düzlem içi asimetrik N-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir [86]. Diizosiyanattan kaynaklanan düzlem dışı aromatik asimetrik C-H gerilme titreşimi 2975 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. 2929 ve 2871 cm^{-1}'deki pikler ise sırasıyla poliol yapısına ait düzlem içi alifatik asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [87]. Düzlem içi alifatik N=C=O gerilme titreşimine ait pik 2281 cm^{-1}'de görülmektedir ve reaksiyona girmemiş, serbest izosiyanat gruplarının varlığını ortaya koymaktadır. 1712 cm^{-1}'deki karakteristik keskin pik, üretan yapısındaki karbonil gruplarının düzlem içi alifatik C=O gerilme titreşimini temsil etmektedir [86]. 1594 cm^{-1}'deki pik diizosiyanattan gelen düzlem içi aromatik C=C gerilme titreşimini göstermektedir. Bir diğer şiddetli pik 1510 cm^{-}

$^{-1}$'de ortaya çıkmıştır ve üretan yapısındaki düzlem içi asimetrik N-H eğilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1411 cm^{-1}'deki pik, diizosiyanattan gelen düzlem içi aromatik C-H bükülme titreşimini temsil etmektedir [87]. 1375 cm^{-1} ve 1307 cm^{-1}'deki pikler metilen gruplarının düzlem içi alifatik C-H eğilme titreşimlerinin sonucu ortaya çıkmıştır [86]. Poliol yapısındaki düzlem içi alifatik asimetrik C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelen pik 1222 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır [88]. 918 cm^{-1}'de görülen pik ise, diizosiyanat gruplarının düzlem dışı aromatik C-H bükülme titreşimine karşılık gelmektedir [87]. Bu FT-IR spektrumu, poliüretan polimerinin elde edildiği sonucunu desteklemektedir.



Şekil 6.1 Farklı katalizör türleri varlığında sentezlenen poliüretan köpüklerin FT-IR spektrumları

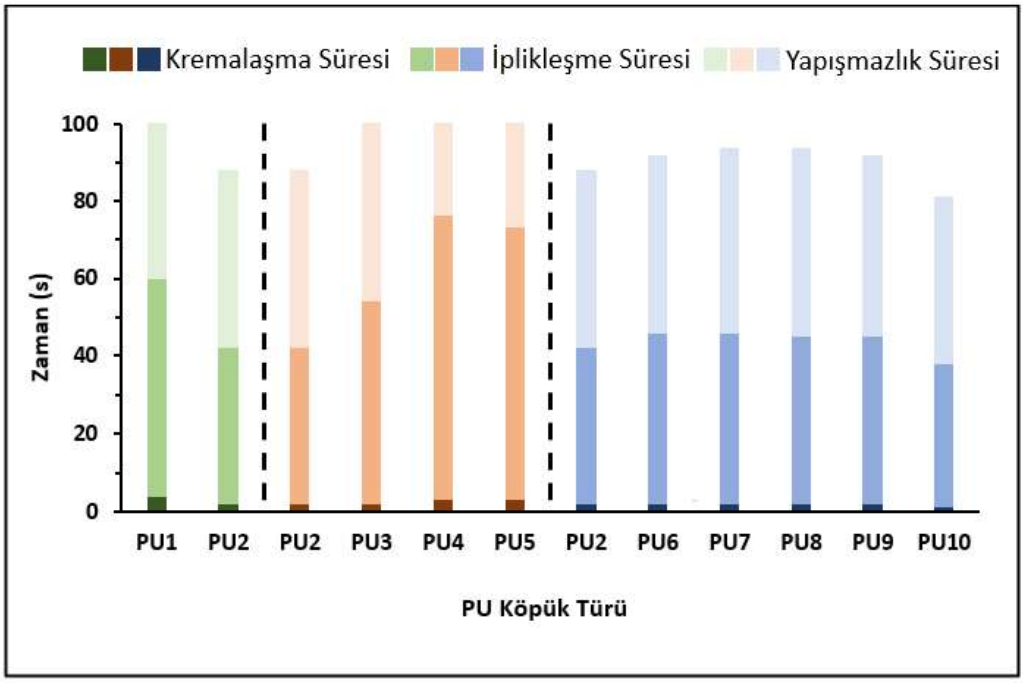
PU2 polimerinden farklı olarak Polycat 8 yerine aynı oranda BDMA jel katalizörü kullanılarak sentezlenen PU5 ve Polycat 41 yerine aynı oranda sırasıyla Kosmos 33 ve TMR-25 trimerizasyon katalizörleri kullanılarak sentezlenen PU8 ve PU10 poliüretan köpüklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde ise PU2 polimerinde saptanan piklerin bazılarının maksimum değerlerinde ve şiddetlerinde küçük değişimler görülse de bu polimerlerin spektrumlarında katalizör türünden kaynaklı belirgin bir farklılık ortaya çıkmamıştır. PU2'nin spektrumunda belirlenen temel poliüretan yapısı PU5, PU8 ve PU10 polimerleri için de elde edilmiştir.

6.2 Reaksiyon Profili

Sert poliüretan köpüklerde kremalaşma, iplikleşme ve yapışmazlık süreleri, reaksiyon kinetiğini belirleyen kritik parametrelerdir. Kremalaşma süresi, izosiyanat ve poliol arasındaki reaksiyonun başladığı ve karışımın krema benzeri bir kıvam aldığı aşamadır. Bu süre, köpüğün yükselmeye başladığı süredir ve genellikle katalizör türü ve miktarı, poliol-izosiyanat oranı, ortam sıcaklığı ve karıştırma hızından etkilenmektedir. İplikleşme süresi, reaksiyonun ilerlemesiyle köpük yapısının viskoz hale geldiği ve karışımın ipliksi bir yapı oluşturduğu aşamadır. Bu süre, köpüğün hücre yapısını ve homojenliğini belirlemede önemli olup şişirme ajanı miktarı, katalizör kombinasyonu ve ortam sıcaklığına bağlıdır. Yapışmazlık süresi ise köpüğün yüzeye yapışkanlığını kaybederek tamamen sertleştiği ve nihai formunu aldığı aşamadır [89]. Poliüretan reaksiyonunun başladığı kremalaşma süresinden reaksiyonun tamamlandığı yapışmazlık süresine kadar geçen zaman, toplam reaksiyon süresini ifade etmektedir. Bu sürelerin kontrolü, köpüğün hücre yapısını, mekanik dayanımını, yoğunluğunu ve termal iletkenliğini doğrudan etkilemektedir [82].

Şekil 6.2 ve Tablo 6.1, sert poliüretan köpük reaksiyonlarında kremalaşma, iplikleşme ve yapışmazlık sürelerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimini göstermektedir.

PU1 ve PU2 köpükleri, Polycat 5, Polycat 8 ve Polycat 41 katalizörleri varlığında sentezlenmiştir. Şişirme katalizörü Polycat 5'in miktarı PU1'de 0.4 g, PU2'de 1 g'dır. Şişirme katalizörünün miktarının artmasıyla kremalaşma, iplikleşme ve yapışmazlık sürelerinin azalmış ve toplam reaksiyon süresinin 56 saniyeden 44 saniyeye düştüğü gözlemlenmiştir. Şişirme katalizörleri, şişirici gaz oluşumunu hızlandırarak köpüğün hızlı genişlemesini sağlamakta ve kremalaşma süresini kısaltmaktadır [66], [89]. Kısa kremalaşma süresi, toplam reaksiyon süresinin de kısalmasına yol açar [82].



Şekil 6.2 Sert poliüretan köpük reaksiyonlarında kremalaşma, iplikleşme ve yapışmazlık sürelerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi

PU2, PU3, PU4 ve PU5 köpükleri, jel katalizörünün türünün ve miktarının değiştirilerek elde edilmiştir. PU2 köpüğünden farklı olarak, PU3 köpüğünde jel katalizörü Polycat 8 miktarı 3 g'dan 2 g'a düşürülmüştür. PU4 ve PU5 köpüklerinde, jel katalizörü Polycat 8 yerine sırasıyla 2 g ve 3 g BDMA kullanılmıştır. Jel katalizörü Polycat 8 yerine aynı oranda BDMA kullanıldığında polimerizasyonun daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür. BDMA katalizörünün yapısında bulunan aromatik halka, azot atomunun serbest elektron çifti üzerindeki yoğunluğunu azaltarak proton alma kapasitesini düşürmekte ve dolayısıyla katalizörün bazikliğini ve reaktifliğini azaltmaktadır. Daha düşük baziklik, izosiyanat ve poliol arasındaki reaksiyonun daha yavaş ilerlemesine neden olmaktadır [66]. Buna karşılık, Polycat 8'in doymuş yapısı, azotun serbest elektron çiftinin daha yüksek elektron yoğunluğuna sahip olmasını sağlayarak bazikliğini artırmaktadır. Daha yüksek baziklik, izosiyanat grupları ile poliol arasındaki reaksiyonu hızlandırarak polimerizasyon süresini kısaltmaktadır [78]. Ayrıca, Polycat 8'in sterik engelinin daha düşük olması, reaksiyon bölgesine daha kolay erişmesini sağlayarak katalizör etkinliğini artırmaktadır. Bu yapısal fark, Polycat 8'i BDMA'ya göre daha reaktif yaparak reaksiyon hızını arttırmaktadır [82]. Diğer taraftan, bu iki jel katalizörünün de miktarları artırıldığında kremalaşma süresinde

bir değişim meydana gelmezken iplikleşme süreleri Polycat 8 varlığında 52 saniyeden 40 saniyeye, BDMA varlığında 73 saniyeden 70 saniyeye ve yapışmazlık süreleri Polycat 8 varlığında 64 saniyeden 46 saniyeye, BDMA varlığında 95 saniyeden 76 saniyeye düşmüştür. Toplam reaksiyon süreleri de Polycat 8 varlığında 62 saniyeden 44 saniyeye ve BDMA varlığında 92 saniyeden 73 saniyeye düşmüştür. Jel katalizörlerinin, poliüretan zincirlerinin çapraz bağlanmasını teşvik edip jelleşme sürecini hızlandırması sonucu köpüğün iplikleşme ve yapışmazlık süreleri kısalmaktadır [89].

PU2, PU6, PU7, PU8, PU9 ve PU10 köpükleri ise trimerizasyon katalizörünün türünün ve miktarının değiştirilerek elde edildiği köpüklerdir. Trimerizasyon katalizörleri köpüğün yapışmazlık süresini kısaltarak daha hızlı sertleşmesini sağlamaktadır [90]. PU2 ve PU6 köpüklerinde, trimerizasyon katalizörü olarak Polycat 41 kullanılmış olup miktarı sırasıyla 0.8 g ve 0.6 g'dır. PU7 ve PU8 köpüklerinin sentezinde, sırasıyla 0.6 ve 0.8 g trimerizasyon katalizörü Kosmos 33 kullanılmıştır. PU9 ve PU10 köpükleri, sırasıyla 0.6 ve 0.8 g trimerizasyon katalizörü TMR-25 varlığında sentezlenmiştir. Aynı oranda Polycat 41 ve Kosmos 33 katalizörlerinin kullanıldığı formülasyonlarda reaksiyon sürelerinde belirgin bir fark gözlenmezken bu katalizörler yerine aynı oranda TMR-25 kullanıldığında iplikleşme ve yapışmazlık sürelerinin kısaldığı görülmüştür. Bu durum, TMR-25 katalizörünün, alifatik zincir içeren Polycat-41 ve Kosmos 33 katalizörlerine göre daha reaktif olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, TMR-25 katalizörü, iyonik bir katalizör olduğundan nötr amin katalizörlerine kıyasla daha hızlı çalışarak reaksiyonu da hızlandırmaktadır [82], [89]. Bu üç trimerizasyon katalizörünün de miktarlarının artmasıyla reaksiyon kinetiği davranışında belirgin bir değişim görülmemekle birlikte iplikleşmenin daha erken başladığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, trimerizasyon katalizörünün izosiyanat ile poliol arasındaki reaksiyonu teşvik etmesidir [66], [80].

Tablo 6.1 Sert poliüretan köpük reaksiyonlarında kremalaşma, iplikleşme, yapışmazlık ve toplam reaksiyon sürelerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi

PU	Kremalaşma Süresi (s)	İplikleşme Süresi (s)	Yapışmazlık Süresi (s)	Toplam Reaksiyon Süresi (s)
PU1	**4**	**56**	**60**	**56**
PU2	**2**	**40**	**46**	**44**
PU3	**2**	**52**	**64**	**62**
PU4	**3**	**73**	**95**	**92**
PU5	**3**	**70**	**76**	**73**
PU6	**2**	**44**	**46**	**44**
PU7	**2**	**44**	**48**	**46**
PU8	**2**	**43**	**49**	**47**
PU9	**2**	**43**	**47**	**45**
PU10	**1**	**37**	**43**	**42**

6.3 Açık Hücre İçeriği

Açık hücre içeriği, poliüretan köpüğün hücresel yapısındaki kapalı ve açık hücrelerin oranını ifade etmektedir. Kapalı hücreler ısı yalıtımına katkı sağlarken, açık hücreler daha yumuşak bir yapı ve ses yalıtımı sağlamaktadır. Sert poliüretan köpüklerde daha düşük termal iletkenlik, daha iyi mekanik dayanım ve daha az gaz

difüzyonu sağladığından dolayı kapalı hücre oranının genellikle yüksek olması istenir [69], [70].

Farklı katalizör türleri ve miktarında sentezlenen sert poliüretan köpüklerin açık hücre içerikleri Tablo 6.2, Tablo 6.3 ve Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.2 Sert poliüretan köpüklerde açık hücre içeriğinin şişirme katalizörü miktarına göre değişimi

PU	Açık Hücre İçeriği (%)
PU1	**11.2**
PU2	**13.9**

Tablo 6.2'de görüldüğü üzere, yalnız şişirme katalizörü Polycat 5'in farklı miktarlarda kullanılmasıyla elde edilen PU1 ve PU2 köpüklerinde, bu katalizörün miktarının artması açık hücre içeriğinin %2.7 oranında artmasına neden olmuştur. Şişirme katalizörleri, polimerizasyon reaksiyonunu hızlandırarak şişirici gaz oluşumunu kontrol etmektedir. Şişirme katalizörünün fazla miktarda kullanılması, şişirici gaz salımını arttırıp köpüğün hücrelerinde daha fazla gaz fazı oluşturarak hücrelerin hızlı genişlemesine ve duvarlarının incelerek açık hücre içeriğinin artmasına yol açabilmektedir [79].

Tablo 6.3 Sert poliüretan köpüklerde açık hücre içeriğinin jel katalizörü türü ve miktarına göre değişimi

PU	Açık Hücre İçeriği (%)
PU2	**13.9**
PU3	**14.1**
PU4	**10.6**
PU5	**9.72**

Sentezlerinde jel katalizörü olarak Polycat 8'in kullanıldığı PU2 ve PU3 köpüklerinin açık hücre içeriğinin, bu katalizör yerine aynı oranlarda BDMA kullanılarak sentezlenen PU4 ve PU5 köpüklerininkinden %3-4 oranında daha fazla olduğu saptanmıştır (Tablo 6.3). Bu durum, Polycat 8'in daha yüksek bazikliği nedeniyle polimerizasyon reaksiyonunun BDMA varlığına göre daha kısa sürmesinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon süresinin kısalması, köpük oluşum sürecinde hücre duvarlarının tam olarak kapanmadan oluşmasına neden olur; dolayısıyla daha fazla hücre açık kalmaktadır. Öte yandan, BDMA'nın yapısındaki aromatik halka, katalizörün bazikliğini ve reaktivitesini azaltır, dolayısıyla polimerizasyon daha uzun sürmektedir. Uzun reaksiyon süresi, kapalı bir hücre yapısının oluşmasını sağlar, bu da daha düşük açık hücre içeriği ile sonuçlanmaktadır [84]. Bu iki jel katalizörünün miktarlarının artırılmasıyla açık hücre içeriklerinin Polycat 8 varlığında %0.2 ve BDMA varlığında ise %0.9 oranında azaldığı görülmüştür (Tablo 6.3). Jel katalizörleri, PU yapısındaki üretan bağlarının oluşumunu hızlandırarak polimerizasyon süresini kısaltmaktadır ve bunun sonucu olarak hücre duvarları kalınlaşmaktadır. Hücre duvarlarının kalınlaşması ve hücre yapısının sıkılaşması açık hücre içeriğinin azalmasına yol açmaktadır. Jel katalizörü miktarının artmasıyla da köpüğün hücre duvarları daha hızlı ve sağlam şekilde kapanarak açık hücre içeriğini azaltmaktadır. Düşük miktarda jel katalizörü kullanımı ise köpüğün daha yüksek oranda açık hücre içermesine neden olabilmektedir [82], [84].

Eşit miktarda Polycat 41, Kosmos 33 ve TMR-25 trimerizasyon katalizörleri kullanılarak sentezlenen PU6, PU7 ve PU9 (trimerizasyon katalizörü miktarı: 0.6 g) ile PU2, PU8 ve PU10 (trimerizasyon katalizörü miktarı: 0.8 g) köpüklerinin açık hücre içeriklerinin trimerizasyon katalizörü türünden önemli derecede etkilendiği görülmüştür. Tablo 6.4'teki veriler incelendiğinde Polycat 41 yerine sentezlerinde aynı miktarlarda Kosmos 33 ve TMR-25'in kullanıldığı köpüklerin açık hücre içeriklerinin sırasıyla ortalama olarak %7.5 ve %13.3 oranlarında azaldığı belirlenmiştir. Trimerizasyon katalizörleri, sert poliüretan köpüğün çapraz bağ yoğunluğunu artırarak açık hücre içeriğini azaltabilmektedir [90]. Ancak, trimerizasyon katalizörü türüne bağlı olarak açık hücre içeriğinde meydana gelen bu belirgin değişim, Polycat 41'in uzun zincirli alifatik yapısı nedeni ile Kosmos 33 ve TMR-25'e göre daha düşük bazikliğe ve reaktiviteye sahip olmasından dolayı

köpükleşme sürecinde hücrelerin kapanmasını sağlamakta daha az etkili olmasından kaynaklanmaktadır. Kosmos 33 ise hücre duvarlarının erken sertleşmesini ve hücrelerin daha hızlı kapanmasını sağlarken iyonik yapıya sahip TMR-25, yüksek reaktivitesi sayesinde çapraz bağ yoğunluğunu artırarak köpüğün daha sert bir yapı kazanmasına ve hücre duvarlarının daha kararlı hale gelmesine neden olarak açık hücre oluşumunu belirgin şekilde azaltmaktadır [82]. Bununla birlikte, bu trimerizasyon katalizörlerinin her birinin PU köpük formülasyonlarında miktarlarının arttırılması çapraz bağ yoğunluğunun arttırması sonucu köpüklerin açık hücre içeriklerinin azalmasına sebep olduğu tespit edilmiştir [84].

Tablo 6.4 Sert poliüretan köpüklerde açık hücre içeriğinin trimerizasyon katalizörü türü ve miktarına göre değişimi

PU	Açık Hücre İçeriği (%)
PU2	**13.9**
PU6	**15.5**
PU7	**7.4**
PU8	**7.1**
PU9	**2.8**
PU10	**0.1**

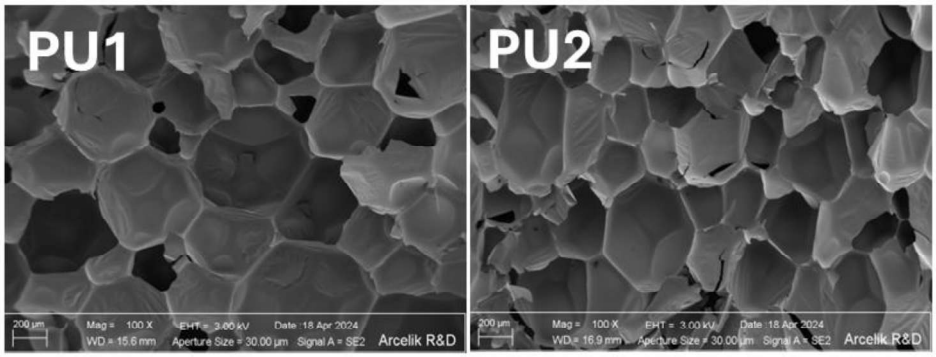
6.4 SEM Analizi

SEM analizi, poliüretan köpüklerin morfolojisini, hücre yapısını, ortalama hücre boyutunu ve hücre boyut dağılımını tayin etmek için kullanılmaktadır. Ortalama hücre boyutu ve hücre morfolojisi, poliüretan köpüklerin mekanik, termal ve yapısal performansını doğrudan etkileyen kritik parametrelerdir. Küçük ve homojen hücre yapısı, termal yalıtım performansını artırmakta ve mekanik dayanımı iyileştirirken büyük hücreler ise köpüğü düşük yoğunluklu ve kırılgan

yaparken termal iletkenliğini artmaktadır [68], [70]. Bu nedenle, bu kritik parametrelerin analizi önem arz etmektedir.

Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 farklı katalizör türü ve miktarlarında sentezlenen PU köpüklerin x100 büyütmedeki SEM fotoğraflarını göstermektedir. PU köpüklerin SEM analizi ile elde edilen ortalama hücre boyutları Şekil 6.6'da verilmiştir.

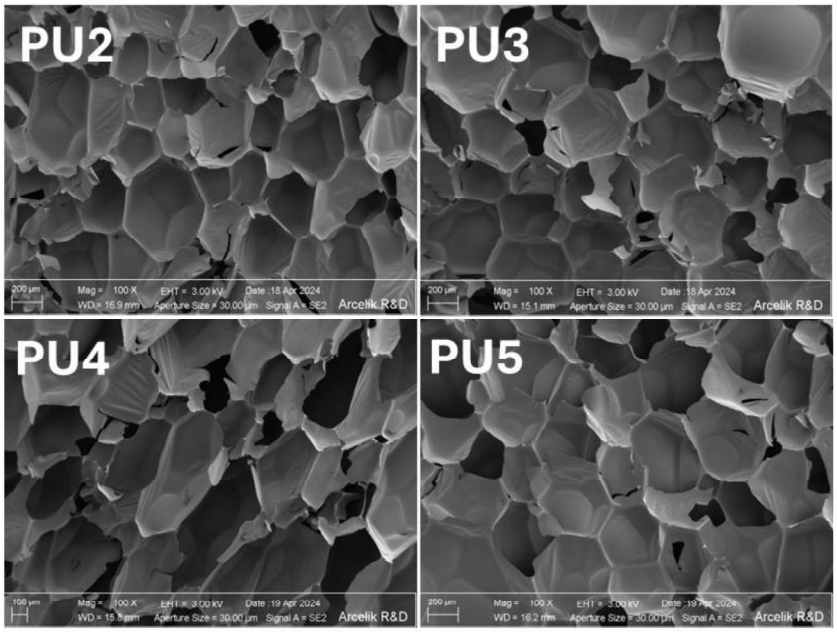
Polycat 5 şişirme katalizörünün farklı oranları ile sentezlenen PU1 ve PU2 köpüklerinde, katalizör miktarının artmasıyla köpüğün hızlı genleşmesi sonucu ortalama hücre boyutu %25 oranında azalarak 531 µm'den 394 µm'ye düşmüştür [66]. Şişirme katalizörleri, şişirici gaz oluşumunu hızlandırarak köpüğün hızlı genişlemesini sağlamakta ve kremalaşma süresini kısaltmaktadır. Bu durum, hücre yapısının daha küçük ve homojen olmasına katkı sağlamaktadır [89]. Şekil 6.3'te ki SEM görüntülerinden görüldüğü üzere, daha yüksek şişirme katalizörü varlığında sentezlenen PU2 köpüğünün hücre yapısının daha açık ve daha ince duvarlara sahip olduğu dikkat çekmektedir.



Şekil 6.3 Sert poliüretan köpüklerde morfolojinin şişirme katalizörü miktarına göre değişimi

Jel katalizörü türünün etkisinin incelendiği ve aynı miktarlarda Polycat 8 kullanılarak üretilen PU2 ve PU3 ve BDMA kullanılarak üretilen PU4 ve PU5 köpüklerinin Şekil 6.4'teki SEM görüntüleri karşılaştırıldığında; BDMA ile daha küçük ve daha kapalı hücrelere sahip köpük yapısının elde edildiği görülmüştür. Bu köpüklerde PU2 ve PU3'e kıyasla hücre duvarlarının daha kalın ve hücre yapısının daha homojen olduğu saptanmıştır. Bu iki jel katalizörünün miktarlarının artmasıyla ortalama hücre boyutları Polycat 8 varlığında 470 µm'den 394 µm'ye düşerek %16 oranında ve BDMA varlığında 416 µm'den 336 µm'ye düşerek %20

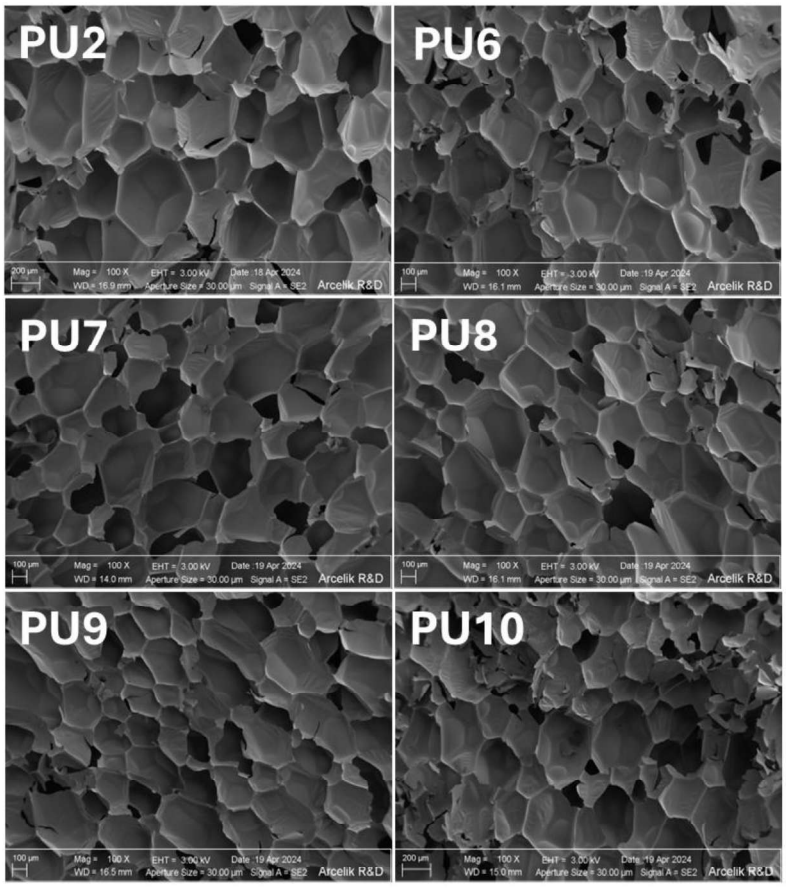
oranında azalmıştır. Jel katalizörü miktarının artması, çapraz bağ yoğunluğunu artırarak polimer matrisin genişlemesini engeller ve böylece daha küçük boyutlu hücreler oluşur [81], [83], [84]. Ayrıca, jel katalizörleri polimerizasyon hızını artırarak hücre duvarlarının daha erken katılaşmasına neden olur ve bu da hücrelerin küçülmesine ve daha düzenli bir morfolojiye sahip olmasına yol açmaktadır [66]. Şekil 6.4'teki SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere; daha yüksek jel katalizörü miktarında üretilen PU2 ve PU5 köpüklerinin aynı tür katalizörlerin daha düşük miktarları ile üretilen PU3 ve PU4 köpüklerine göre daha homojen, kapalı, küçük ve daha kalın duvarlı hücre yapısına sahip olduğu görülmüştür.



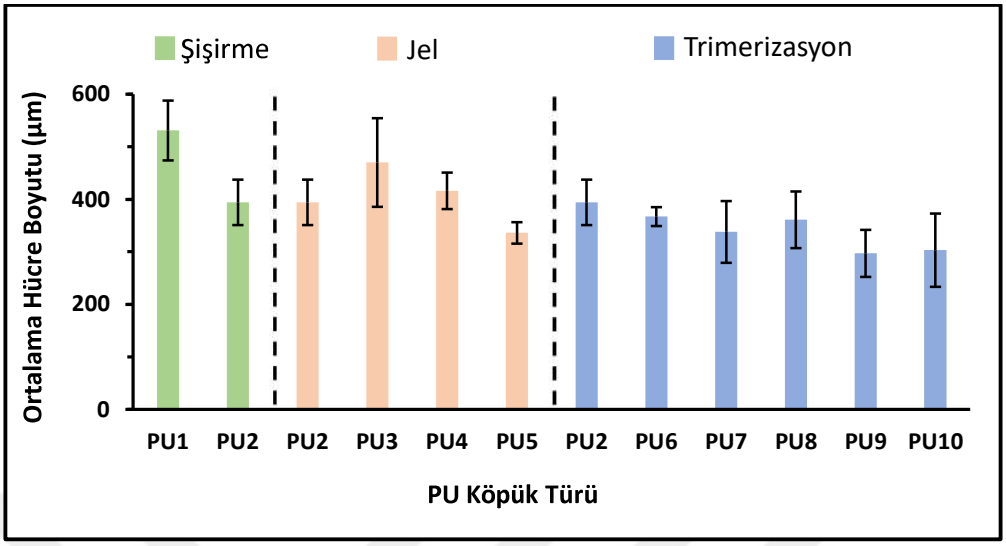
Şekil 6.4 Sert poliüretan köpüklerde morfolojinin jel katalizörü türü ve miktarına göre değişimi

Şekil 6.5, aynı miktarda trimerizasyon katalizörü varlığında; Polycat 41 kullanılarak üretilen PU2 ve PU6, Kosmos 33 kullanılarak üretilen PU7 ve PU8 ve TMR-25 kullanılarak üretilen PU9 ve PU10 köpüklerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Trimerizasyon katalizörleri arasında TMR-25 kullanıldığında; iyonik yapısı sayesinde, daha küçük ve daha kapalı hücrelere sahip köpük yapısının elde edildiği görülmüştür. Bunun temel nedeni, TMR-25'in daha yüksek oranda çapraz bağ oluşturma yeteneğidir. Bu katalizör, köpük oluşumu sırasında poliüretan ağ yapısının daha yoğun ve sert bir şekilde oluşmasını sağlayarak hücrelerin birbirine daha sıkı bağlanmasına neden olmaktadır [90]. Sonuç olarak, PU9 ve

PU10 köpüklerinde, diğer trimerizasyon katalizörleri kullanılarak üretilen köpüklere göre hücre duvarlarının daha kalın ve hücre yapısının daha homojen olduğu saptanmıştır. Bu üç trimerizasyon katalizörünün miktarlarının artması ise ortalama hücre boyutunu Polycat 41 varlığında 367 µm'den 394 µm'ye, Kosmos 33 varlığında 338 µm'den 361 µm'ye ve TMR-25 varlığında 297 µm'den 303 µm'ye arttırmıştır. Trimerizasyon katalizörleri, çapraz bağ yoğunluğunu artırarak daha küçük hücreli bir yapı elde edilmesine yardımcı olmaktadır [80], [91]. Şekil 6.5'teki SEM görüntüleri, daha yüksek miktarda trimerizasyon katalizörü kullanılarak üretilen PU2, PU8 ve PU10 köpüklerinin aynı tür katalizörlerin daha düşük miktarları ile üretilen PU6, PU7 ve PU9 köpüklerine göre daha homojen, büyük, kapalı ve daha kalın duvarlı hücre yapısına sahip olduklarını göstermektedir.



Şekil 6.5 Sert poliüretan köpüklerde morfolojinin trimerizasyon katalizörü türü ve miktarına göre değişimi



Şekil 6.6 Sert poliüretan köpüklerde ortalama hücre boyutunun katalizör türü ve miktarına göre değişimi

6.5 Yoğunluk

Yoğunluk, köpüğün termal iletkenliğini, mekanik dayanımını, darbe emme kapasitesini ve kalıcı deformasyona karşı direncini belirlemede önemli bir faktördür. Köpüğün yoğunluğu, hücrelerinin büyüklüğü, dağılımı, hücre duvar kalınlığı ve açık hücre içeriğiyle ilişkilidir. İnce hücre duvarlarına ve yüksek açık hücre içeriğine sahip köpükler düşük yoğunluk gösterirken daha düzenli ve kapalı hücre yapısında ve kalın hücre duvarlarına sahip köpükler ise yüksek yoğunluklu olurlar. Düşük yoğunluk köpüğe hafiflik, esneklik ve daha iyi termal yalıtım sağlarken yüksek yoğunluk yüksek mekanik dayanım ve aşınma direnci ve düşük deformasyon eğilimi kazandırır [1], [72].

Farklı katalizör türü ve miktarında sentezlenen sert poliüretan köpüklerin yoğunlukları Tablo 6.5'te verilmiştir.

Yalnız şişirme katalizörü Polycat 5'in farklı miktarları kullanılarak elde edilen PU1 ve PU2 köpüklerinde, bu katalizör türünün miktarının değişmesinin yoğunluk üzerine belirgin bir etki yapmadığı görülmüştür.

Diğer taraftan, PU sentezinde jel katalizörü türü ve miktarı değişiminin elde edilen köpüklerin yoğunlukları üzerinde fark edilir bir etki yaptığı belirlenmiştir. Jel katalizörü Polycat 8 ile sentezlenen ve daha açık ve büyük hücrelere sahip PU2 ve PU3 köpüklerinin aynı miktarlarda BDMA kullanılarak sentezlenen PU4 ve PU5

köpüklerine göre daha düşük yoğunluğa sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu iki jel katalizörünün formülasyonlarda miktarlarının arttırılması ise köpük yoğunluklarını da Polycat 8 varlığında 32.3 g/cm3'ten 33.5 g/cm3'e ve BDMA varlığında 32.6 g/cm3'ten 34.1 g/cm3'e arttırmıştır. Jel katalizörleri poliüretan zincirlerinin çapraz bağlanmasını teşvik ederek köpük yoğunluğunun artmasına sebep olan daha kapalı, küçük boyutlu ve homojen bir hücre yapısının oluşmasına katkı sağlarlar [81], [89].

Tablo 6.5 Sert poliüretan köpüklerde yoğunluğun katalizörü türü ve miktarına göre değişimi

PU	Yoğunluk, d (g/cm^3)
PU1	**33.6**
PU2	**33.5**
PU3	**32.3**
PU4	**32.6**
PU5	**34.1**
PU6	**33.1**
PU7	**32.5**
PU8	**33.1**
PU9	**31.6**
PU10	**33.0**

Tablo 6.5'teki yoğunluk değerlerinden görüldüğü üzere, trimerizasyon katalizörü türünün köpük yoğunluğu üzerine etkisi kullanılan katalizör miktarına göre değişmektedir. Trimerizasyon katalizörü miktarının 0.6 g kullanıldığı formülasyonlar ile üretilen köpüklerin (PU6, PU7 ve PU9) yoğunluklarının, 0.8 g

kullanılarak üretilen köpüklere (PU2, PU8 ve PU10) göre katalizör türü değişiminden daha fazla etkilendiği saptanmıştır. Farklı türlerdeki trimerizasyon katalizörleri olarak sırasıyla Polycat 41, Kosmos 33 ve TMR-25 kullanıldığında köpük yoğunluğunun da sırasıyla azaldığı ve bu davranışın PU6, PU7 ve PU9 köpüklerinde çok daha dikkate değer olduğu görülmüştür. Yoğunluk değerlerinde görülen bu azalma, kullanılan katalizörlerin reaksiyon mekanizmasına etkilerinden kaynaklanmaktadır. Polycat 41 ve Kosmos 33'ün TMR-25'e göre daha kontrollü ve yavaş bir reaksiyon sağlayarak köpüğün dengeli ve daha yüksek yoğunlukta oluşmasına yardımcı olurken TMR-25, iyonik yapısı nedeniyle en hızlı reaksiyonu sağlarken çapraz bağ yoğunluğunu artırarak hücre büyümesini sınırlandırır ve köpüğün daha düşük yoğunlukta oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle, PU2 ve PU6 ile PU7 ve PU8 köpüklerinden farklı olarak trimerizasyon katalizörü Polycat 41 ve Kosmos 33 yerine aynı miktarlarda TMR-25 kullanılarak sentezlenen PU9 ve PU10 köpüklerinin de daha küçük ve kapalı hücre yapıları nedeniyle daha düşük yoğunluklara sahip olduğu görülmüştür [80], [83]. Bu üç trimerizasyon katalizörünün miktarlarının artmasıyla da köpük yoğunlukları Polycat 41 varlığında 33.1 g/cm^3'ten 33.5 g/cm^3'e, Kosmos 33 varlığında 32.5 g/cm^3'ten 33.1 g/cm^3'e ve TMR-25 varlığında 31.6 g/cm^3'ten 33 g/cm^3'e artmıştır. Trimerizasyon katalizörleri, köpüğün çapraz bağ yoğunluğunu artırarak daha kapalı ve homojen bir hücre yapısının elde edilmesini ve yoğunluğunun artmasını sağlamaktadır [91].

6.6 Basma Mukavemeti

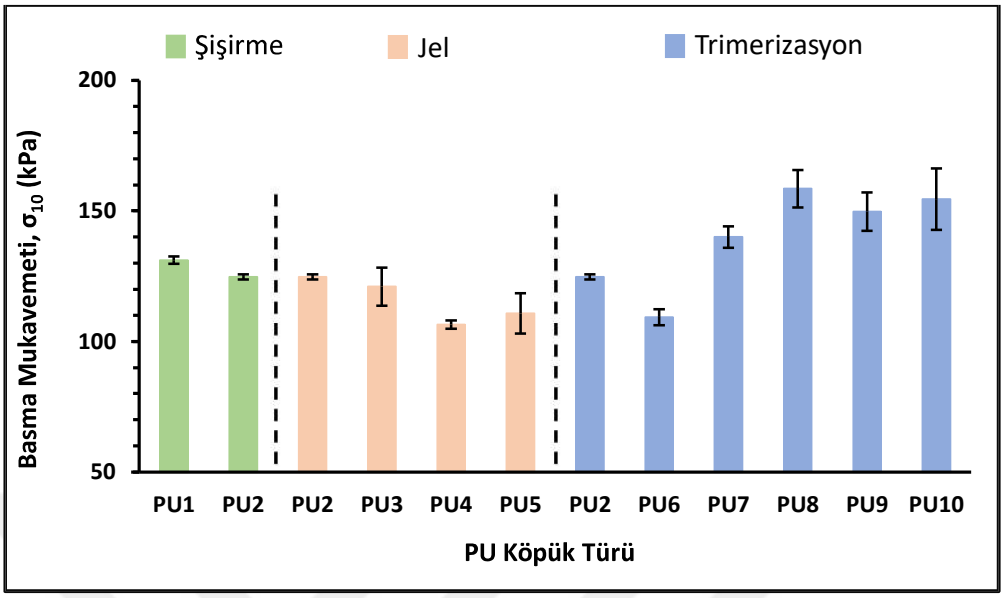
Basma mukavemeti, poliüretan köpüğün mekanik performansını belirleyen önemli bir özelliktir ve malzemenin yük altında deformasyona karşı direncini ifade etmektedir. Köpüğün hücre yapısı, yoğunluğu ve çapraz bağ yoğunluğu basma mukavemeti üzerinde doğrudan etkilidir. Küçük ve düzenli hücre yapısı, köpüğe yük altında daha dengeli bir gerilim dağılımı ile daha yüksek basma mukavemeti sağlarken büyük ve düzensiz hücre yapısı ise köpüğün yük altında daha kolay deformasyona uğrayıp daha düşük basma mukavemeti sergilemesine neden olur. Yüksek oranda kapalı hücrelere sahip köpük, içlerindeki gazın sıkışmasının desteği ile deformasyona karşı daha fazla direnç gösterirken yüksek oranda açık hücre içeriği ise hücre duvarlarının bağlantısız olması nedeniyle köpüğün basma mukavemetini azaltmaktadır. Hücre duvarlarının kalınlığı da diğer önemli bir

faktördür; ince duvarlı hücreler deformasyona karşı daha az direnç gösterirken, kalın duvarlı hücreler yük altında yapısal bütünlüğünü daha uzun süre koruyabilirler [71], [92].

PU köpüklerin basma mukavemetini analiz etmek için BS EN ISO 844:2021 standardı kullanılır. Bu test, belirli bir hızda uygulanan ve tek eksenli belirli bir yük altında malzemenin deformasyon davranışını değerlendirerek basma dayanımı hakkında bilgi sağlar. Köpüğün üzerine uygulanan yükün köpüğün hacminde %10'luk bir değişime yol açtığı anda ölçülen kuvvet, **F_{10} kuvveti** olarak ifade edilir ve bu kuvvet PU köpükler için basma dayanımını belirlemek için kullanılmaktadır. Bu yöntem, %10'luk hacim değişikliği ile malzemenin dayanım limitlerine yakın bir noktayı yansıtarak köpüğün mekanik performansını değerlendirmenin standart bir yolu olarak kabul edilir, çünkü bu limit, köpüğün yapısal bütünlüğünü kaybetmeden dayanabileceği maksimum yük seviyesini simgelemektedir. Bu nedenle, F_{10} kuvveti, köpüklerin mekanik dayanımını, elastikiyetini ve uzun süreli kullanımda yaşanacak deformasyonları analiz etmenin etkili bir yolu olarak kullanılmaktadır. F_{10} kuvveti, daha yumuşak köpüklerin erken deformasyona uğrayabileceğini veya daha sert köpüklerin şeklini değiştirmek için daha büyük bir kuvvet gerekeceğini göstermektedir. Sonuç olarak, F_{10} kuvveti, basma mukavemeti testinde köpüğün dayanabileceği kuvvet sınırını anlamaya yardımcı olmaktadır [64], [72].

Farklı katalizör türleri varlığında ve miktarlarında üretilen PU köpüklerine uygulanan basma testi sonucu elde edilen F_{10} kuvveti değerlerinin Eşitlik 5.4'te kullanılması ile hesaplanan basma gerilimi (σ_{10}) değerleri Şekil 6.7 ve Tablo 6.6'da verilmiştir.

Sert PU köpük formülasyonunda şişirme katalizörü Polycat 5'in miktarının artırılması köpüğün basma mukavemetini düşürmüş, PU1 ve PU2 köpükleri için sırasıyla 131.1 kPa ve 124.7 kPa basma gerilimi değerleri elde edilmiştir. Şişirme katalizörleri, hücre yapısını kontrol ederek mekanik özelliklerini etkilemektedir. Şişirme katalizörünün fazla miktarda kullanılması, reaksiyon süresini kısaltması nedeniyle köpüğün düzensiz yapı kazanmasına, hücre duvarlarının incelerek açık hücre içeriğinin artmasına ve daha zayıf mekanik özelliklere sahip olmasına yol açabilmektedir [79].



Şekil 6.7 Sert poliüretan köpüklerde basma mukavemetinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi

Jel katalizörü Polycat 8 kullanılarak üretilen PU2 ve PU3 ve aynı miktarlarda BDMA kullanılarak üretilen PU4 ve PU5 köpüklerinin basma mukavemetleri karşılaştırıldığında; BDMA'nın kullanıldığı köpüklerin daha düşük basma mukavemetine sahip olduğu bulunmuştur. Polycat 8'in polimerizasyon reaksiyonu boyunca daha güçlü çapraz bağlar oluşturma yeteneği köpüğün basma mukavemetini artırırken, BDMA'nın çapraz bağ oluşumunu yavaşlatıp daha zayıf bir polimer ağı oluşturması daha düşük basma mukavemeti göstermesine yol açmaktadır [66], [78], [82]. Bu iki jel katalizörünün miktarlarının artmasıyla basma dayanımlarında Polycat 8 varlığında 121.0 kPa'dan 124.7 kPa'a ve BDMA varlığında 106.5 kPa'dan 110.7 kPa'a artış görülmüştür. Jel katalizörleri, köpüğün basma mukavemetinin artırmasıyla sonuçlanan çapraz bağ yoğunluğunu arttırıp daha küçük, kapalı ve kalın duvarlı hücre yapısının oluşumuna katkı sağlarlar [80].

Eşit miktarda trimerizasyon katalizörlerinin etkisi incelendiğinde; Kosmos 33 kullanılarak üretilen PU7 ve PU8 ile TMR-25 kullanılarak üretilen PU9 ve PU10 köpüklerinde Polycat 41 kullanılarak üretilen PU2 ve PU6 köpüklerine kıyasla, açık hücre içeriğinin ve hücre boyutlarının kritik oranda düşmesi sonucu basma mukavemeti değerleri de önemli oranda artmıştır. Bu artış, Kosmos 33 ve TMR-25 katalizörlerinin Polycat 41'e göre çapraz bağ yoğunluğunu daha fazla artırarak hücre duvarlarının daha kararlı hale getirmesinden kaynaklanmaktadır [91], [92].

Bu üç trimerizasyon katalizörünün miktarlarının artmasıyla basma dayanımları Polycat 41 varlığında 109.3 kPa'dan 124.7 kPa'a, Kosmos 33 varlığında 140.0 kPa'dan 158.5 kPa'a ve TMR-25 varlığında 149.7 kPa'dan 154.5 kPa'a artmıştır. Trimerizasyon katalizörleri, çapraz bağ yoğunluğunu artırarak köpüğün yoğunluğunu, sertliğini ve dolayısıyla basma mukavemetini artırmaktadır [80], [84].

Tablo 6.6 Sert poliüretan köpüklerde basma mukavemetinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi

PU	σ_{10} (kPa)
PU1	**131.1**
PU2	**124.7**
PU3	**121.0**
PU4	**106.5**
PU5	**110.7**
PU6	**109.3**
PU7	**140.0**
PU8	**158.5**
PU9	**149.7**
PU10	**154.5**

6.7 Boyutsal Kararlılık

Boyutsal kararlılık, poliüretan köpüğün zaman içinde sıcaklık, nem ve mekanik etkiler gibi farklı çevresel koşullarda şeklini ve hacmini koruma yeteneğidir.

Köpüğün yalıtım, yapı elemanları ve otomotiv uygulamalarında önemli bir gereklilik olup köpüğün deformasyona uğramadan uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır. Düşük boyutsal kararlılık, köpüğün büzülmesine veya genleşmesine yol açarak mekanik özelliklerini ve yalıtım performansını olumsuz etkilemektedir [71].

Tablo 6.7, Tablo 6.8 ve Tablo 6.9, katalizör türü ve miktarının sert poliüretan köpüklerin boyutsal değişimlerine etkisini göstermektedir.

Tablo 6.7 Sert poliüretan köpüklerde boyutsal kararlılığın şişirme katalizörü miktarına göre değişimi

PU	Boyutsal Değişim (%)
PU1	-0.2
PU2	-1.1

Şişirme katalizörü Polycat 5'in farklı miktarları kullanılarak sentezlenen PU1 ve PU2 köpüklerinde, katalizör miktarının artmasıyla, açık hücre içeriği artan ve yoğunluğu azalan köpüğün daha fazla deformasyona uğradığı ve boyutsal kararlılığının %0.9 oranında düştüğü gözlenmiştir. Şişirme katalizörleri, hücre yapısının oluşumunu kontrol ederek şişirme reaksiyonun dengesini sağlamaktadır. Yüksek katalizör miktarının yol açtığı dengesiz şişirme reaksiyonları, köpüğün boyutsal kararlılığını düşürebilmektedir [79].

Polycat 8 kullanılarak üretilen PU2 ve PU3 ile BDMA kullanılarak üretilen PU4 ve PU5 köpükleri kıyaslandığında ise kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak Polycat 8 varlığında üretilen köpüklerin boyutsal kararlılığın görece daha yüksek olduğu saptanmıştır. Polycat 8 kullanıldığında, daha büyük ve açık hücre yapısı elde edilmesine rağmen, hücre duvarlarının daha esnek olması nedeniyle iç gerilimleri daha iyi dağıtarak köpüğün zamanla oluşabilecek büzülme veya deformasyonlara karşı daha dirençli olmasını sağlamaktadır. Diğer taraftan, BDMA varlığında hücreler daha küçük ve kapalı yapıda olurken hücre duvarları daha kırılgan olduğundan iç gerilimler birikerek zamanla boyutsal kararlılığın azalmasına neden olmaktadır. Bu iki jel katalizörünün miktarlarının artmasıyla boyutsal

kararlılıklarda Polycat 8 varlığında %1.1 ve BDMA varlığında %0.3 artış görülmüştür. Jel katalizörleri, daha küçük ve kapalı hücrelerin oluşmasını sağlayarak mekanik dayanımı güçlendirmekte ve boyutsal değişimleri en aza indirmektedir [84].

Tablo 6.8 Sert poliüretan köpüklerde boyutsal kararlılığın jel katalizörü türü ve miktarına göre değişimi

PU	Boyutsal Değişim (%)
PU2	-1.1
PU3	-2.2
PU4	-2.2
PU5	-1.9

Tablo 6.9 Sert poliüretan köpüklerde boyutsal kararlılığın trimerizasyon katalizörü türü ve miktarına göre değişimi

PU	Boyutsal Değişim (%)
PU2	-1.1
PU6	-1.3
PU7	-1.3
PU8	-0.5
PU9	-1.5
PU10	-1.2

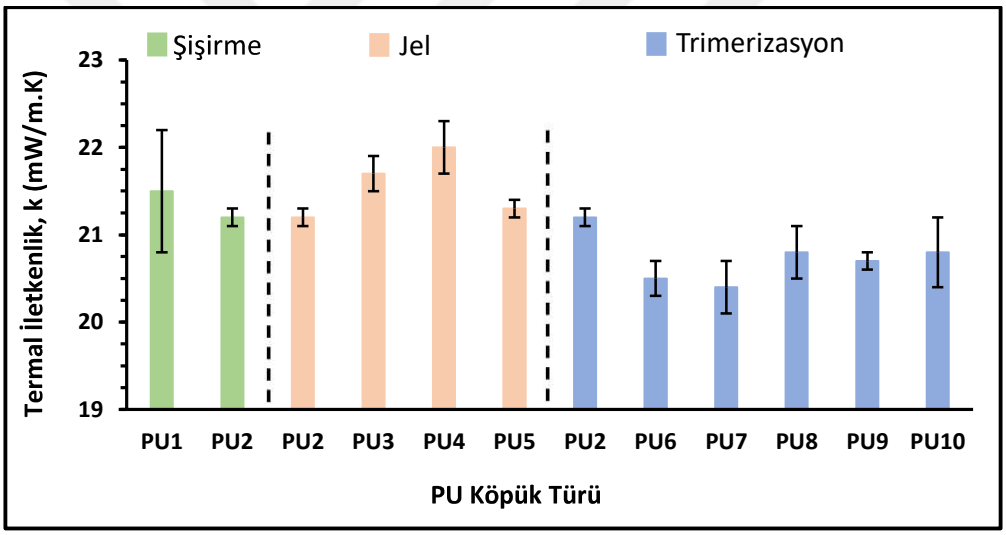
Trimerizasyon katalizörleri Polycat 41 ve TMR-25 katalizörleri kullanılarak üretilen PU2 ve PU6 ile PU9 ve PU10 köpüklerinden farklı olarak Kosmos 33 kullanılarak üretilen PU7 ve PU8 köpüklerinin boyutsal kararlılığının daha fazla olduğu görülmüştür. TMR-25 varlığında üretilen köpükler, en küçük ve kapalı hücre yapısına sahip olsa da yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle hücre duvarları sert ve kırılgan hale gelerek zamanla büzülmelere ve çatlamalara maruz kalması ve iç gerilimlerin birikmesi sonucu düşük boyutsal kararlılığa sahiptir. Polycat 41 kullanılarak elde edilen köpükler, daha büyük ve açık hücre yapısı ile esnek hale gelerek iç gerilimleri daha iyi dağıtsa da açık hücre oranının yüksekliği, zamanla hafif deformasyonlara yol açmaktadır. Kosmos 33 varlığında ise köpükler, dengeli, homojen ve kapalı hücre yapısıyla iç basınç değişimlerine karşı en dirençli olup en yüksek boyutsal kararlılığa sahip olurlar [33], [37]. Trimerizasyon katalizörleri, çapraz bağ yoğunluğunu artırarak köpüğün mekanik dayanımını artırmakta ve deformasyonunu azaltmaktadır [80], [91], [92]. Bu üç trimerizasyon katalizörünün miktarlarının artmasıyla da boyutsal kararlılıklarda Polycat 41 varlığında %0.2, Kosmos 33 varlığında %0.8 ve TMR-25 varlığında %0.3 artış tespit edilmiştir.

6.8 Termal İletkenlik

Termal iletkenlik, poliüretan köpük malzemenin yalıtım performansını belirleyen en önemli özelliklerden biridir. Düşük termal iletkenliğe sahip köpükler, ısı transferini en aza indirerek enerji verimliliğini artırmaktadır. Termal iletkenlik, köpüğün hücre yapısı, kapalı hücre içeriği ve gaz bileşimi gibi faktörlerden etkilenmektedir. Kapalı hücreli köpükler, hücre duvarları içinde düşük ısı iletkenliğine sahip gazları hapsederek ısı transferini azaltmaktadır. Hücreler arasındaki hava akışını engelleyen bu yapı, köpüğe üstün termal yalıtım performansını sağlamaktadır. Açık hücreli köpüklerin ise daha fazla hava içermesi nedeniyle, termal iletkenliği daha yüksektir ve yalıtım performansı nispeten düşüktür [54]. Ayrıca, poliüretan köpüğün termal iletkenliği zamanla değişebilmektedir. Köpüğün hazırlanmasında kullanılan şişirici gazların difüzyonu, termal performansın zamanla düşmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle, yeni nesil, düşük termal iletkenliğe sahip ve çevre dostu şişirici gazlar geliştirilmektedir [11], [12]. HCFO, yeni nesil ve çevre dostu bir şişirici gaz olup geleneksel şişirici

gazlara kıyasla daha düşük termal iletkenlik değerine sahip olması ve daha küçük, homojen hücre yapısı oluşumuna katkı sağlayarak ısı transferini azaltması nedeniyle, poliüretan köpüğün termal yalıtım performansını artırmaktadır [64]. Park ve arkadaşları, geleneksel şişirici gaz HFC-245fa yerine aynı miktarlarda HCFO-1233zd kullanarak sentezledikleri değişen yoğunluklara sahip poliüretan köpüklerin termal iletkenlik değerlerinde %4 oranında düşüş gözlemlemiş ve şişirici gaz olarak HCFO kullanımıyla geleneksel şişirici gazlara kıyasla köpüğün üstün termal özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuşlar [93].

Yeni nesil ve çevre dostu bir şişirici gaz olan HCFO varlığında sentezlenen sert poliüretan köpüklerin termal iletkenliklerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi Şekil 6.8 ve Tablo 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.8 Sert poliüretan köpüklerde termal iletkenlik değerlerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi

Şişirme katalizörleri, şişirici gaz oluşumunu hızlandırarak hücre büyüklüğünü ve dağılımını etkilemektedir. Şişirme katalizörünün miktarının artmasıyla daha küçük ve daha homojen bir hücre yapısı elde edilmekte ve bunun sonucunda termal iletkenlik değeri düşmektedir [89]. PU1 ve PU2 köpüklerinde, şişirme katalizörü Polycat 5'in miktarının artmasıyla ortalama hücre boyutu %25 oranında küçülmüştür. Aynı zamanda, bu köpüklerde termal iletkenlik değerinin de 21.5 mW/m.K'den 21.2 mW/m.K'e düştüğü tespit edilmiştir. Bu sonuç, formülasyonda şişirme katalizörü miktarının artmasının köpükte ısı transferini zorlaştırıp termal yalıtım performansını iyileştirdiğini göstermiştir [66].

Tablo 6.10 Sert poliüretan köpüklerde termal iletkenlik değerlerinin katalizör türü ve miktarına göre değişimi

PU	Termal İletkenlik (mW/m.K)
PU1	**21.5**
PU2	**21.2**
PU3	**21.7**
PU4	**22.0**
PU5	**21.3**
PU6	**20.5**
PU7	**20.4**
PU8	**20.8**
PU9	**20.7**
PU10	**20.8**

Jel katalizörleri Polycat 8 ve BDMA'nın aynı miktarlarda kullanılmasıyla üretilen sırasıyla PU2, PU3 ve PU4, PU5 köpükleri karşılaştırıldığında; Polycat 8 ile üretilen köpüklerin daha düşük termal iletkenlik değerlerine sahip olduğu saptanmıştır. Polycat 8 katalizörünün sağladığı daha kısa reaksiyon süresi sonucu ortaya çıkan daha homojen ve kalın duvarlı hücre yapısı nedeniyle daha düşük termal iletkenlik değerlerine sahip köpükler elde edilmiştir [84]. Bu iki jel katalizörünün miktarlarının artmasıyla termal iletkenlik değerleri Polycat 8 varlığında 21.7 mW/m.K'den 21.2 mW/m.K'e ve BDMA varlığında 22 mW/m.K'den 21.3 mW/m.K'e düşmüştür. Jel katalizörleri, polimerizasyon süresini kısaltarak hücre duvarlarının kalınlığını artırmaktadır. Kalın ve düzgün hücre

duvarlı, daha küçük ve kapalı hücreler düşük termal iletkenlik sağlayarak yalıtım performansını iyileştirmektedir [80].

Aynı miktarlarda trimerizasyon katalizörü Polycat 41 kullanılarak elde edilen PU2 ve PU6, Kosmos 33 kullanılarak elde edilen PU7 ve PU8 ve TMR-25 kullanılarak elde edilen PU9 ve PU10 köpükleri karşılaştırıldığında, Polycat 41 kullanılarak elde edilen köpüklerin daha yüksek termal iletkenlik değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Kosmos 33 ve TMR-25 katalizörleri varlığında köpüklerin, Polycat 41'e kıyasla daha küçük, kapalı ve homojen hücre yapılarına sahip olması nedeniyle termal yalıtım performansları daha yüksektir. Bu üç trimerizasyon katalizörünün miktarlarının artmasıyla da oluşan yoğun çapraz bağlı yapı ısıyı daha etkin bir şekilde ileten katı fazın miktarını artırdığından termal iletkenlik değerleri artmaktadır [83]. Polycat 41, Kosmos 33 ve TMR-25'in miktarlarının artması termal iletkenlik değerlerini sırasıyla 20.5 mW/m.K'den 21.2 mW/m.K'e, 20.4 mW/m.K'den 20.8 mW/m.K'e ve 20.7 mW/m.K'den 20.8 mW/m.K'e arttırmıştır. Trimerizasyon katalizörleri, çapraz bağ yoğunluğunu ve dolayısıyla köpüğün sertliğini artırmaktadır. Bu katalizör türünün fazla miktarda kullanımıyla hücre yapısının bozulması sonucu oluşan büyük hücreler gaz kaçışına neden olabilmekte ve termal iletkenliği yükseltebilmektedir [91].

7
SONUÇ

Sert poliüretan köpükler, poliol, poliizosiyanat, şişirici gaz, katalizör sistemi ve sürfaktan varlığında kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Bu tez çalışmasında, şişirme, jel ve trimerizasyon katalizörleri olmak üzere üç ana türdeki altı farklı katalizörün varlığının ve bunların değişen miktarlarının sert poliüretan köpüklerin reaksiyon profili, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmanın diğer bir önemli parametresi ise geleneksel şişirici gazların "Ozon Tüketme Potansiyeli" ve "Küresel Isınma Potansiyeli" gibi çevresel etkilerini bertaraf etmenin yanında köpüğün termal yalıtım ve mekanik performansını iyileştirmek amacıyla yeni nesil ve çevre dostu bir şişirici gaz olan HCFO'nun kullanılmasıdır.

Köpükler, şişirme jel ve trimerizasyon katalizörlerinden birer tür içeren katalizör sistemleri varlığında sentezlenmiştir. Şişirme katalizörü olarak Polycat 5 (N,N,N',N',N"-pentametildietilen triamin) kullanılmıştır ve bu katalizörün köpük sistemindeki miktarı 0.4 g'dan 1g'a çıkarılmıştır. Şişirme katalizörü miktarının artmasıyla, şişirici gaz salımı hızlanarak reaksiyon süresinin 56 saniyeden 44 saniyeye düştüğü ve buna bağlı olarak köpüğün ortalama hücre boyutunun %25 oranında azalarak 531 µm'den 394 µm'ye düşmesiyle termal yalıtım performansının iyileştiği görülmüştür.

Jel katalizörü olarak iki farklı türün varlığı ve bunların değişen miktarları kullanılmıştır. Doymuş yapıdaki Polycat 8 (N,N-dimetilsikloheksilamin) yerine aynı miktarda aromatik yapıdaki BDMA (N,N-dimetilbenzilamin) kullanımıyla, reaksiyon süresi uzayarak hücrelerin kapanması için yeterli zaman elde edilmiş ve ortalama hücre boyutu 416 µm'den 336 µm'ye %20 oranında düşerek daha küçük ve daha kapalı hücre yapısı elde edilmiştir. Diğer taraftan, Polycat 8 varlığında, katalizörün doymuş ve daha bazik yapısı nedeniyle daha homojen ve kalın duvarlı

hücre yapısı ile daha güçlü çapraz bağ oluşturması sonucu basma mukavemeti, boyutsal kararlılığı ve termal yalıtım performansı daha yüksek köpükler elde edilmiştir. Bu iki jel katalizörünün de köpük sistemindeki miktarlarının 2 g'dan 3 g'a artmasıyla, reaksiyon süresi kısalarak daha küçük, kapalı ve homojen hücre yapıları elde edilmesi sonucu köpüklerin yoğunlukları artmış, termal yalıtım ve mekanik dayanım performansları iyileşmiştir.

Trimerizasyon katalizörü olarak ise Polycat 41 (1,3,5-Tris[3-(dimetilamino)propil]heksahidro-1,3,5-triazin), Kosmos 33 (2-(2-Hidroksietoksi)etanol) ve TMR-25 (Potasyum format) kullanılmıştır. Uzun zincirli alifatik yapıdaki Polycat 41 yerine aynı miktarlarda Kosmos 33 ve TMR-25 kullanıldığında; köpüklerin açık hücre içeriklerinin sırasıyla ortalama olarak %7.5 ve %13.3 oranlarında ve ortalama hücre boyutlarının da sırasıyla %8 ve %20 oranlarında azalarak daha küçük, kapalı, kalın duvarlı ve homojen hücre yapılarının elde edildiği ve bu sebeple basma mukavemetlerinin ve termal yalıtım performanslarının arttığı belirlenmiştir. Bu üç trimerizasyon katalizörünün de köpük sistemindeki miktarlarının 0.6 g'dan 0.8 g'a çıkarılmasıyla, daha kapalı ve homojen hücre yapıları ve yüksek oranda çapraz bağ yoğunlukları elde edilmesinin sonucu olarak köpüklerin yoğunlukları, basma mukavemetleri ve boyutsal kararlılıkları artmıştır.

Sonuç olarak, kullanılan katalizör türü ve miktarının, yeni nesil şişirici gaz HCFO varlığında sentezlenen sert poliüretan köpüğün hücresel yapısını ve buna bağlı olarak mekanik ve termal özelliklerini önemli derecede etkilediği ortaya konulmuştur. Şişirme katalizörü Polycat 5'in 1 g, jel katalizörü Polycat 8'in 3 g ve trimerizasyon katalizörü TMR-25'in 0.8 g kullanılmasıyla elde edilen kapalı ve küçük hücre yapısına sahip, mekanik dayanımı ve termal yalıtım performansı yüksek köpüklerin beyaz eşya, inşaat ve otomotiv sektörlerinde kullanım potansiyeli bulunmaktadır. Bu çalışmanın sonuçları, elde edilen bilgi birikimi ve tecrübe yenilikçi, çevreci ve ihtiyaca yönelik köpük yalıtım malzemeleri geliştirilmesine katkı sağlayarak hali hazırda ilgili sektörlerde talep edilen sürdürülebilir, biyobazlı, izosiyanatsız ve katkılı poliüretan üretimi konusundaki gelecek çalışmalara ışık tutacak nitelikte olmuştur.

KAYNAKÇA

[1] M. Szycher, Szycher's Handbook of Polyurethanes. Boca Raton, FL, USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, pp. 1-12.

[2] Polyurethane Foam Market Size, Share, and Trends 2024 to 2034, Precedence Research. [Online]. Available: https://www.precedenceresearch.com/polyurethane-foam-market. [Accessed: Nov. 11, 2024].

[3] T. Khan, V. Acar, M. R. Aydin, B. Hülagü, H. Akbulut, and M. Ö. Seydibeyoğlu, "A review on recent advances in sandwich structures based on polyurethane foam cores," Polym. Compos., vol. 41, no. 6, pp. 2355–2400, 2020.

[4] F. M. de Souza, Y. Desai, and R. K. Gupta, "Introduction to polymeric foams," in Polymeric Foams: Fundamentals and Types of Foams (Volume 1), American Chemical Society, 2023, pp. 1-23.

[5] S. B. Murmu, "Alternatives derived from renewable natural fibre to replace conventional polyurethane rigid foam insulation," Cleaner Engineering and Technology, vol. 8, p. 100513, 2022.

[6] K. Skleničková, S. Abbrent, M. Halecký, V. Kočí, and H. Beneš, "Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: A review," Critical Reviews in Environmental Science and Technology, vol. 52, no. 2, pp. 157-202, 2022.

[7] R. R. Romero, R. A. Grigsby Jr, E. L. Rister Jr, J. K. Pratt, and D. Ridgway, "A study of the reaction kinetics of polyisocyanurate foam formulations using real-time FTIR," Journal of Cellular Plastics, vol. 41, no. 4, pp. 339-359, 2005.

[8] J. Peyrton and L. Avérous, "Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams," Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 145, p. 100608, 2021.

[9] I. R. Henriques, L. Rouleau, D. A. Castello, L. A. Borges, and J. F. Deü, "Viscoelastic behavior of polymeric foams: Experiments and modeling," Mechanics of Materials, vol. 148, p. 103506, 2020.

[10] F. L. Jin, M. Zhao, M. Park, and S. J. Park, "Recent trends of foaming in polymer processing: A review," Polymers, vol. 11, no. 6, p. 953, 2019.

[11] N. V. Gama, A. Ferreira, and A. Barros-Timmons, "Polyurethane foams: Past, present, and future," Materials, vol. 11, no. 10, p. 1841, 2018..

[12] N. Koçyiğit, "A review of micro and nanoporous polymeric foams: properties, preparation techniques, foaming agents and usage areas," Revista de Investigaciones Universidad del Quindío, vol. 34, no. S5, pp. 217-230, 2022.

[13] E. Aram and S. Mehdipour-Ataei, "A review on the micro-and nanoporous polymeric foams: Preparation and properties," International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, vol. 65, no. 7, pp. 358-375, 2016.

[14] The Future of Polymer Foams to 2026, Smithers. [Online]. Available: https://www.smithers.com/services/market-reports/materials/the-future-of-polymer-foams-to-2026#:~:text=In%202021%20the%20polymer%20foams,51%20%25%20of%20the%20market%20share.

[15] Polymer Foams Market Size, Share, and Trends 2025 to 2034, Precedence Research. [Online]. Available: https://www.precedenceresearch.com/polymer-foam-market. [Accessed: Jan. 3, 2025].

[16] T. G. Weldemhret, D. W. Lee, M. N. Prabhakar, Y. T. Park, and J. I. Song, "Polyurethane foams coated with phosphorus-doped mesoporous carbon for flame-retardant triboelectric nanogenerators," ACS Applied Nano Materials, vol. 5, no. 9, pp. 12464-12476, 2022.

[17] S. Das, P. Heasman, T. Ben, and S. Qiu, "Porous organic materials: strategic design and structure–function correlation," Chemical Reviews, vol. 117, no. 3, pp. 1515-1563, 2017.

[18] J. Li, A. Zhang, S. Zhang, Q. Gao, W. Zhang, and J. Li, "Larch tannin-based rigid phenolic foam with high compressive strength, low friability, and low thermal conductivity reinforced by cork powder," Composites Part B: Engineering, vol. 156, pp. 368-377, 2019.

[19] G. Wang, X. Liu, J. Zhang, W. Sui, J. Jang, and C. Si, "One-pot lignin depolymerization and activation by solid acid catalytic phenolation for lightweight phenolic foam preparation," Industrial Crops and Products, vol. 124, pp. 216-225, 2018.

[20] T. Ge, K. Tang, Y. Yu, and X. Tan, "Preparation and properties of the 3-pentadecyl-phenol in situ modified foamable phenolic resin," Polymers, vol. 10, no. 10, p. 1124, 2018.

[21] X. Ma, R. Tu, X. Cheng, S. Zhu, J. Ma, and T. Fang, "Experimental study of thermal behavior of insulation material rigid polyurethane in parallel, symmetric, and adjacent building façade constructions," Polymers, vol. 10, no. 10, p. 1104, 2018.

[22] J. Hou, G. Zhao, G. Wang, L. Zhang, G. Dong, and B. Li, "Ultra-high expansion linear polypropylene foams prepared in a semi-molten state under supercritical CO2," The Journal of Supercritical Fluids, vol. 145, pp. 140-150, 2019.

[23] H. Mao, B. He, W. Guo, L. Hua, and Q. Yang, "Effects of nano-CaCO3 content on the crystallization, mechanical properties, and cell structure of PP nanocomposites in microcellular injection molding," Polymers, vol. 10, no. 10, p. 1160, 2018.

[24] I. Gerges, M. Tamplenizza, F. Martello, C. Recordati, C. Martelli, L. Ottobrini, ... and C. Lenardi, "Exploring the potential of polyurethane-based soft foam as

cell-free scaffold for soft tissue regeneration," Acta Biomaterialia, vol. 73, pp. 141-153, 2018.

[25] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, B. Czupryński, and M. Isbrandt, "Effect of evening primrose oil-based polyol on the properties of rigid polyurethane–polyisocyanurate foams for thermal insulation," Polymers, vol. 10, no. 12, p. 1334, 2018.

[26] Y. C. Chen and W. Tai, "Castor oil-based polyurethane resin for low-density composites with bamboo charcoal," Polymers, vol. 10, no. 10, p. 1100, 2018.

[27] T. C. Mokhena, J. S. Sefadi, E. R. Sadiku, M. J. John, M. J. Mochane, and A. Mtibe, "Thermoplastic processing of PLA/cellulose nanomaterials composites," Polymers, vol. 10, no. 12, p. 1363, 2018.

[28] W. Jiang, F. L. Jin, and S. J. Park, "Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen-containing intumescent flame retardant and its application to fabrics," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 27, pp. 40-43, 2015.

[29] G. Yang, W. H. Wu, Y. H. Wang, Y. H. Jiao, L. Y. Lu, H. Q. Qu, and X. Y. Qin, "Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of Epoxy Resin," Journal of Hazardous Materials, vol. 366, pp. 78-87, 2019.

[30] M. Günther, A. Lorenzetti, and B. Schartel, "Fire phenomena of rigid polyurethane foams," Polymers, vol. 10, no. 10, p. 1166, 2018.

[31] M. Tomin and Á. Kmetty, "Polymer foams as advanced energy absorbing materials for sports applications—A review," Journal of Applied Polymer Science, vol. 139, no. 9, p. 51714, 2022.

[32] S. Yunus, B. Sefa-Ntiri, B. Anderson, F. Kumi, P. Mensah-Amoah, and S. Sonko Sackey, "Quantitative pore characterization of polyurethane foam with cost-effective imaging tools and image analysis: a proof-of-principle study," Polymers, vol. 11, no. 11, p. 1879, 2019.

[33] B. Koohbor, S. Ravindran, and A. Kidane, "Effects of cell-wall instability and local failure on the response of closed-cell polymeric foams subjected to dynamic loading," Mechanics of Materials, vol. 116, pp. 67-76, 2018.

[34] S. Kaewunruen, C. Ngamkhanong, M. Papaelias, and C. Roberts, "Wet/dry influence on behaviors of closed-cell polymeric cross-linked foams under static, dynamic and impact loads," Construction and Building Materials, vol. 187, pp. 1092-1102, 2018.

[35] B. Fazekas and T. J. Goda, "Determination of the hyper-viscoelastic model parameters of open-cell polymer foams and rubber-like materials with high accuracy," Materials & Design, vol. 156, pp. 596-608, 2018.

[36] O. Smorygo, V. Mikutski, A. Marukovich, V. Sadykov, Y. Bespalko, A. Stefan, and C. E. Pelin, "Preparation and characterization of open-cell epoxy foams modified with carbon fibers and aluminum powder," Composite Structures, vol. 202, pp. 917-923, 2018.

[37] E. Laguna-Gutierrez, J. Escudero, and M. A. Rodriguez-Perez, "Analysis of the mechanical properties and effective diffusion coefficient under static creep loading of low-density foams based on polyethylene/clays nanocomposites," Composites Part B: Engineering, vol. 148, pp. 156-165, 2018.

[38] H. Liu, J. Yang, and H. Liu, "Impact response of low-density foam impinging onto viscoelastic bar: A theoretical analysis," Composite Structures, vol. 200, pp. 47-58, 2018.

[39] J. H. Park, K. S. Minn, H. R. Lee, S. H. Yang, C. B. Yu, S. Y. Pak, ... and J. R. Youn, "Cell openness manipulation of low density polyurethane foam for efficient sound absorption," Journal of Sound and Vibration, vol. 406, pp. 224-236, 2017.

[40] H. Liu, Z. Zhang, H. Liu, J. Yang, and H. Lin, "Theoretical investigation on impact resistance and energy absorption of foams with nonlinearly varying density," Composites Part B: Engineering, vol. 116, pp. 76-88, 2017.

[41] A. Rizvi, A. Tabatabaei, P. Vahedi, S. H. Mahmood, and C. B. Park, "Non-crosslinked thermoplastic reticulated polymer foams from crystallization-induced structural heterogeneities," Polymer, vol. 135, pp. 185-192, 2018.

[42] C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam, and V. Altstädt, "Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions–A review," European Polymer Journal, vol. 73, pp. 500-519, 2015.

[43] S. A. Taghizadeh, A. Farrokhabadi, G. Liaghat, E. Pedram, H. Malekinejad, S. F. Mohammadi, and H. Ahmadi, "Characterization of compressive behavior of PVC foam infilled composite sandwich panels with different corrugated core shapes," Thin-Walled Structures, vol. 135, pp. 160-172, 2019.

[44] Y. Wang, Y. Zheng, W. He, C. Wang, Y. Sun, K. Qiao, ... and L. Gao, "Preparation of a novel sodium alginate/polyvinyl formal composite with a double crosslinking interpenetrating network for multifunctional biomedical application," Composites Part B: Engineering, vol. 121, pp. 9-22, 2017.

[45] J. Zhao, Q. Zhao, C. Wang, B. Guo, C. B. Park, and G. Wang, "High thermal insulation and compressive strength polypropylene foams fabricated by high-pressure foam injection molding and mold opening of nano-fibrillar composites," Materials & Design, vol. 131, pp. 1-11, 2017.

[46] E. Linul, C. Vălean, and P. A. Linul, "Compressive behavior of aluminum microfibers reinforced semi-rigid polyurethane foams," Polymers, vol. 10, no. 12, p. 1298, 2018.

[47] A. Prociak, E. Malewska, M. Kurańska, S. Bąk, and P. Budny, "Flexible polyurethane foams synthesized with palm oil-based bio-polyols obtained with the use of different oxirane ring opener," Industrial Crops and Products, vol. 115, pp. 69-77, 2018.

[48] F. Carosio, M. Ghanadpour, J. Alongi, and L. Wågberg, "Layer-by-layer-assembled chitosan/phosphorylated cellulose nanofibrils as a bio-based and flame protecting nano-exoskeleton on PU foams," Carbohydrate Polymers, vol. 202, pp. 479-487, 2018.

[49] B. Sun and L. Kulinsky, "Fabrication of regular polystyrene foam structures with selective laser sintering," Materials Today Communications, vol. 13, pp. 346-353, 2017.

[50] B. Alander, A. J. Capezza, Q. Wu, E. Johansson, R. T. Olsson, and M. S. Hedenqvist, "A facile way of making inexpensive rigid and soft protein

biofoams with rapid liquid absorption," Industrial Crops and Products, vol. 119, pp. 41-48, 2018.

[51] L-I, "The Chemistry of Polyurethanes," *L-I*, [Online]. Available: https://www.l-i.co.uk/knowledge-centre/the-chemistry-of-polyurethanes/ [Accessed: Feb. 24, 2025].

[52] H. Vahabi, H. Rastin, E. Movahedifar, K. Antoun, N. Brosse, and M. R. Saeb, "Flame retardancy of bio-based polyurethanes: opportunities and challenges," Polymers, vol. 12, no. 6, p. 1234, 2020.

[53] A. Das and P. Mahanwar, "A brief discussion on advances in polyurethane applications," Adv. Ind. Eng. Polym. Res., vol. 3, no. 3, pp. 93-101, 2020.

[54] B. Eling, Ž. Tomović, and V. Schädler, "Current and future trends in polyurethanes: An industrial perspective," Macromol. Chem. Phys., vol. 221, no. 14, p. 2000114, 2020.

[55] J. G. Gwon, S. K. Kim, and J. H. Kim, "Sound absorption behavior of flexible polyurethane foams with distinct cellular structures," Mater. Des., vol. 89, pp. 448-454, 2016.

[56] N. Rastegar, A. Ershad-Langroudi, H. Parsimehr, and G. Moradi, "Sound-absorbing porous materials: a review on polyurethane-based foams," Iranian Polym. J., pp. 1-23, 2022.

[57] J. O. Akindoyo, M. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj, "Polyurethane types, synthesis and applications—a review," RSC Adv., vol. 6, no. 115, pp. 114453-114482, 2016.

[58] A. H. Baferani, R. Keshavarz, M. Asadi, and A. R. Ohadi, "Effects of Silicone Surfactant on the Properties of Open-Cell Flexible Polyurethane Foams," Adv. Polym. Technol., vol. 37, no. 1, pp. 71-83, 2018.

[59] M. Ates, S. Karadag, A. A. Eker, and B. Eker, "Polyurethane foam materials and their industrial applications," Polym. Int., vol. 71, no. 10, pp. 1157-1163, 2022.

[60] H. W. Engels, H. G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, et al., "Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges," Angew. Chem. Int. Ed., vol. 52, no. 36, pp. 9422-9441, 2013.

[61] M. R. Di Caprio, "Rigid polyurethanes foaming with CO2 as physical blowing agent," 2017.

[62] G. Coste, C. Negrell, and S. Caillol, "From gas release to foam synthesis, the second breath of blowing agents," Eur. Polym. J., vol. 140, p. 110029, 2020.

[63] R. Ciconkov, "Refrigerants: There is still no vision for sustainable solutions," Int. J. Refrigeration, vol. 86, pp. 441-448, 2018.

[64] P. Torres-Regalado, M. Santiago-Calvo, J. Gimeno, and M. A. Rodríguez-Pérez, "Thermal conductivity aging and mechanical properties of polyisocyanurate (PIR) foams produced with different contents of HFO," J. Appl. Polym. Sci., vol. 140, no. 40, pp. 1-14, 2023.

[65] Y. Lee and Y. Yang, "Properties of Polyurethane Foam Blown by Environment Friendly Blowing Agent," in ISOPE International Ocean and Polar Engineering Conference, June 2018, pp. ISOPE-I.

[66] K. H. Choe, D. S. Lee, W. J. Seo, and W. N. Kim, "Properties of rigid polyurethane foams with blowing agents and catalysts," Polym. J., vol. 36, no. 5, pp. 368-373, 2004.

[67] D. Sridaeng, W. Jitaree, P. Thiampanya, and N. Chantarasiri, "Preparation of rigid polyurethane foams using low-emission catalysts derived from metal acetates and ethanolamine," e-Polymers, vol. 16, no. 4, pp. 265-275, 2016.

[68] Q. Lan and G. Haugstad, "Characterization of polymer morphology in polyurethane foams using atomic force microscopy," J. Appl. Polym. Sci., vol. 121, no. 5, pp. 2644-2651, 2011.

[69] M. C. Silva, J. A. Takahashi, D. Chaussy, M. N. Belgacem, and G. G. Silva, "Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue," J. Appl. Polym. Sci., vol. 117, no. 6, pp. 3665-3672, 2010.

[70] G. Oertel and L. Abele, Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing, application, properties, 1994.

[71] Q. Gu, Ed., Thermosets: structure, properties, and applications, Woodhead Publishing, 2017.

[72] M. Thirumal, D. Khastgir, N. K. Singha, B. S. Manjunath, and Y. P. Naik, "Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam," J. Appl. Polym. Sci., vol. 108, no. 3, pp. 1810-1817, 2008.

[73] D. Yan, L. Xu, C. Chen, J. Tang, X. Ji, and Z. Li, "Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes," Polym. Int., vol. 61, no. 7, pp. 1107-1114, 2012.

[74] G. Sung, S. K. Kim, J. W. Kim, and J. H. Kim, "Effect of isocyanate molecular structures in fabricating flexible polyurethane foams on sound absorption behavior," Polym. Testing, vol. 53, pp. 156-164, 2016.

[75] X. Li, Z. Wang, L. Wu, and T. Tsai, "One-step in situ synthesis of a novel α-zirconium phosphate/graphene oxide hybrid and its application in phenolic foam with enhanced mechanical strength, flame retardancy and thermal stability," RSC Adv., vol. 6, no. 78, pp. 74903-74912, 2016.

[76] Y. Ma, X. Gong, C. Liao, X. Geng, C. Wang, and F. Chu, "Preparation and characterization of DOPO-ITA modified ethyl cellulose and its application in phenolic foams," Polymers, vol. 10, no. 10, p. 1049, 2018.

[77] M. A. M. Hunjra, M. A. Fakhar, K. Naveed, and T. Subhani, "Polyurethane foam-based radar absorbing sandwich structures to evade detection," J. Sandwich Struct. Mater., vol. 19, no. 6, pp. 647-658, 2017.

[78] S. Y. Eom, H. I. Lee, and K. Y. Lee, "Study on reaction behavior of rigid polyurethane foam with various types and contents of gelling catalysts," Polym. (Korea), vol. 39, no. 2, pp. 210-218, 2015.

[79] G. Huang and P. Wang, "Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fibre," Polym. Testing, vol. 60, pp. 266-273, 2017.

[80] X. H. Gu, H. X. Luo, C. S. Wei, and S. W. LV, "Study on the effect of catalyst PC-41 on the foaming of recycled polyurethane."

[81] J. Zhang, N. Hori, and A. Takemura, "Optimization of preparation process to produce polyurethane foam made by oilseed rape straw based polyol," Polym. Degrad. Stab., vol. 166, pp. 31-39, 2019.

[82] Z. Wang, C. Ma, C. Zhang, X. Li, S. Duan, and M. Chen, "Study on all water foaming of rigid polyurethane foam and design of high-performance formula," IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci., vol. 446, no. 2, p. 022082, Feb. 2020.

[83] M. Bose, G. Dhaliwal, K. Chandrashekhara, and P. Nam, "Role of additives in fabrication of soy-based rigid polyurethane foam for structural and thermal insulation applications," J. Appl. Polym. Sci., vol. 138, no. 45, p. 51325, 2021.

[84] J. C. S. Bondaug, R. G. Dingcong Jr, L. N. Hipulan, P. C. Ochigue, G. G. Dumancas, A. C. Alguno, et al., "Development of a catalyst system for enhanced properties of coconut diethanolamide-based rigid poly (urethane-urea) foam," ACS Appl. Polym. Mater., 2024.

[85] "Poliüretan Teknik Özellikleri," [Online]. Available: https://polure.com/c/poliuretanin-teknik-ozellikleri.

[86] H. Wang, Q. S. Wang, J. J. He, Z. L. Mao, and J. H. Sun, "Study on the pyrolytic behaviors and kinetics of rigid polyurethane foams," Procedia Eng., vol. 52, pp. 377-385, 2013.

[87] S. Suleman, S. M. Khan, T. Jameel, W. Aleem, and M. Shafiq, "Synthesis and characterization of flexible and rigid polyurethane foam," Asian J. Appl. Sci., vol. 2, no. 5, 2014.

[88] L. Jiao, H. Xiao, Q. Wang, and J. Sun, "Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS," Polym. Degrad. Stab., vol. 98, no. 12, pp. 2687-2696, 2013.

[89] W. J. Seo, J. H. Park, Y. T. Sung, D. H. Hwang, W. N. Kim, and H. S. Lee, "Properties of water-blown rigid polyurethane foams with reactivity of raw materials," J. Appl. Polym. Sci., vol. 93, no. 5, pp. 2334-2342, 2004.

[90] Q. Xu, T. Hong, Z. Zhou, J. Gao, and L. Xue, "The effect of the trimerization catalyst on the thermal stability and the fire performance of the polyisocyanurate-polyurethane foam," Fire Mater., vol. 42, no. 1, pp. 119-127, 2018.

[91] B. Merillas, F. Villafañe, and M. Á. Rodríguez-Pérez, "Super-insulating transparent polyisocyanurate-polyurethane aerogels: Analysis of thermal conductivity and mechanical properties," Nanomaterials, vol. 12, no. 14, p. 2409, 2022.

[92] J. Lenz, D. Pospiech, M. Paven, R. W. Albach, and B. Voit, "Influence of the catalyst concentration on the chemical structure, the physical properties and the fire behavior of rigid polyisocyanurate foams," Polym. Degrad. Stab., vol. 177, p. 109168, 2020.

[93] J. S. Park, H. T. Kim, J. D. Kim, J. H. Kim, S. K. Kim, and J. M. Lee, "Eco-friendly blowing agent, HCFO-1233zd, for the synthesis of polyurethane foam as cryogenic insulation," J. Appl. Polym. Sci., vol. 139, no. 2, p. 51492, 2022.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. N. ÇEVİK ÇAKAN, H. BERBER. 'Yeni Nesil Şişirici Gaz Varlığında Farklı Katalizörlerin Kullanımının Sert Poliüretan Köpük Özellikleri Üzerine Etkisi', IX. Uluslararası Katılımlı Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi, 16-18 Eylül 2024, Ankara. (Sözlü sunum).