

## POLİÜRETAN ÖZELLİKLERİ VE PROBLEMLERİ

**Sandviç Panelde kullanılan Poliüretan (PUR / PIR) Genel Özellikleri :** Sadece bir kez şekil verilebilen, ısı ile sertleşen malzemelerdir. Moleküller arası kuvvetli çapraz bağlardan oluşması, şekil bir kez verildikten sonra değiştirilememesinin sebebidir. Pur ve Pır arasında bileşen açısından net farklılık olmadığından aynı grupta değerlendirilir.

Hammadde, katkılar, şişirici gazlar Poliüretan özellikleri direkt etkilemektedir. Rijit poliüretan köpüğün ana bileşenleri, polyol, izosiyanat, şişirici gazlar ve aktivatörlerdir.

Kimyasalların karıştırılması ile sıvı haldeki köpük şişmeye başlar ve hızla hacmi artar. Sürekli hatta dikey doğrultuda, köpük genişlemeye başlar. Dikeyde bir uçtan diğer uca dalga gibi akar bir yandan da yükselmeye devam eder. Malzemenin kalınlığına bağlı olarak karışıma başladıktan sonraki 3 ile 6 dakika arasında köpük sertleşmeye başlar. Çünkü bu kimyasal reaksiyon egzotermiktir ve kalınlığı 100 mm'den büyük olan çekirdek malzemelerde sıcaklık 150 °C leri bulabilir. Bu yüzden kalın malzemeler priz alma ve soğuma proseslerini tamamlayabilmesi için sevk olmadan önce önce en az 24 saat stokta bekletilmelidir.

PIR köpüklerinin mekanik ve fiziksel özellikleri hemen hemen PUR ile aynıdır. Değişik kimyasal yapılarının sonucu farklı özellikleri de vardır. İki köpüğü birbirinden ayıran en önemli faktör Polyol:Izosiyanat oranı PIR için 2:3 iken PUR için 1:1'dir. PIR köpüklerinin üretim prosesleri malzeme gevrekliği sebebiyle daha zor olduğundan PUR daha çok tercih edilmektedir. PIR köpükleri yalnızca üstün termal dayanımı sebebiyle kullanılmaktadır. PUR köpükler 250 °C sıcaklıkta dağılırken PIR için bu değer 350 °C üzerindedir. Yangın davranışındaki bu gelişim üretim maliyetlerini de arttırmaktadır çünkü bu reaksiyon için gereken sıcaklık poliüretan reaksiyonu için gereken sıcaklığın yaklaşık 2 katıdır.

Üretim prosesi sonrası köpük yapısı, ince hücre duvarları ile birbirinden ayrılmış kapalı hücrelerden oluşur. Hücreler şişirici gaz ve CO<sub>2</sub> ile dolar. CO<sub>2</sub>, diğer gazlara nazaran hücre duvarlarından hızla kaçabilmektedir Bu sayede kapalı hücreler ağırlıklı olarak mükemmel yalıtım değerlerine sahip şişirici gazla doludur. Aradan uzunca zaman geçtikten sonra dışarıdaki hava köpük içerisine girebilmekte, ısı yalıtımını olumsuz etkileyebilmektedir. Metal kaplamalı sandviç paneller düfüzyona çok elverişli olmayan yüzeylerle kaplı olduğundan hücrede bulunan gazlar sadece panel kenarlarında giriş-çıkış yapabilir.

Sürekli hatlarda panel kalınlığına bağlı olarak Poliüretan dökümünün optimum hızlarda olması şarttır. Bu sayede Poliüretan seviyesi yükselir ve paneli düşük bir basınçla doldurur.



PUR / PIR (Poliüretan)

## Poliüretan Üretim Prosesi

Poliüretan prosesi, büyük ölçüde malzemenin düşük akışkanlığına bağlıdır. Böylece kalıp içerisinde tuzağa düşürülmüş hava kalmaz, kalıp poliüretan ile dolar. Havanın kaçmasına izin verilmelidir. **Yüksek viskozite havanın hızlıca kalıp içerisinden çıkışını engeller.**

Sıcaklık poliüretan kürlenmesinde önemli rol oynar. Reaksiyonun kendisi sıcaklık artışına neden olur. Bu durumda kalıp sıcaklığı belirlenirken bu sıcaklık artışıda hesaba katılmalıdır.

Kalıbın max sıcaklığında kürlenme tamamlanabilir. MDI bazlı sistemler TDI bazlı sistemlere göre sıcaklık kaybı çok çabuk olabilmektedir. Bunun için MDI sistemde TDI'a göre de kalıplar daha sıcak olmalıdır. **Poliüretan üzerindeki büzülmenin en çok reaksiyondan kaynaklanması dikkate değer bir konudur.** Kürünü tamamlamış sert poliüretanda büzülme en son halini alır.

Kürlenme prosesi boyunca malzemenin mukavemeti artar. Saatler geçtikten sonra malzeme kullanılabilir mukavemete ulaşır. Ancak bu aşamada da malzeme max mukavemete henüz gelmemiştir. **Poliüretan oda sıcaklığında 1-2 hafta sonra nihai özelliklerine kavuşur.** Bunun nedeni poliüretanın havadaki nemi yavaşça emmesidir. Su poliüretan bağlayıcılarını destekleyerek güçlendirir.

**Poliüretan dökülürken malzeme olabildiğince düşük viskoziteli olmalıdır.** Bu durum poliüretan kalıbının dolmasını sağlarken havanın kaçmasına izin vererek yüzeye ulaşmasını sağlar. Poliüretanın yavaşça kabarması kalıp iççiliğinde avantaj sağlar. Yüzeyin sıcaklığı sağlanmalıdır.

**Kürünü kalıpta tamamladıktan sonra poliüretanını soğutmaya tutmak gerekir.** Soğutma sonrasında ebatlar kontrol edilmelidir. Poliüretan yüksek nemli ortamda nemi emerek genişler. Genişleme, normal sıcaklıkta ve 100% bağıl nemde + 0,6% mertebesindedir.

Malzeme kürlenme sırasında dışarı ısı verir. **Poliüretan kesitinin merkezinde ısı kaçamaz çünkü malzeme ısı iletkenlik değeri düşüktür.** Bu sıcaklıklarda öngörülemeyen reaksiyonlar dikkate alınmalıdır. Kalıp içerisinde sıcaklık gerilimleri oluşabilmektedir.

**Düşük viskozite ile kolay döküm ve reaksiyon hızı arasında denge kurulmalıdır.** Yüksek sıcaklıkta viskozite düşmektedir.

Poliüretan komponentlerini belirlemede 3 ana değişken hesaba katılır: i)NCO(izosiyanat) seviyesi ii)Kullanılan malzemelerin cinsi ii)Index değeri

**Polimerler üretimlerinde her zaman aynı girdilerle aynı çıktılar elde edilemez.** Izosiyanat miktarı ve viskozite değerleri belirlenen limitlerde değişkenlik gösterir.

Renkli poliüretan elde etmek için pigmentler kullanılmaktadır. Kürünü almış MDI ve TDI bazlı poliüretan normal durumlarda ultraviyole ışıkta sarıdır. **Işık, poliüretan üzerine düştükçe daha çok sararır hatta kararır.** Beyaz ve renkli pigmentler poliüretanda tavsiye edilmez.

**Karışımda homojen olmalı, çizgiler oluşmamalıdır.**

Ne kadar sıcak malzeme olursa o kadar düşük başlangıç viskozitesi olur. **Karışmış Poliüretan sürekli hatlarda olabildiğince az yükseklikten dökülmelidir.** Dökme kesit alanı toplamı karışım borusundan 2-3 kesit fazla olmalıdır.

**Tüm malzemeler karıştırıldığında kimyasal reaksiyonlar başlar ve poliüretan çok ama çok yapışkanlaşmaya ve katılaşmaya başlar.** Tüm fiziksel özelliklerine bu aşamada kavuşmaz ve poliüretan kırılabilir.

Poliüretan kalıplama aşamasında veya kürünü tamamladıktan sonra yapışma gerçekleşir. **Her iki durumda yüzeyler temiz ve kuru olmalıdır.**

Yapışma 4 genel adımdan oluşur: i)Kirlerden yüzeyi temizleme ii)Kimyasal ya da mekanik yüzey hazırlama iii)Yapıştırıcı astar uygulaması iv)Poliüretanın Kalıplanması ve kürlenmesi

Komponentlerin Temizlenmesi: Solvent veya kimyasal alkali ile yıkanabilir.

Yüzey hazırlama : Yapışma için astar yüzeyinin iyi hazırlanması gerekir. Yüzey mekanik veya kimyasal olarak yapışabilir. Yüzeyden yağların temizlenmesi gerekir.

Kimyasal Temizleme : Optimum yöntem olarak yağların temizlenmesi için kimyasal temizleme tavsiye edilir. Mekanik temizleme ile de lekeler çıkartılır.

Kimyasal yöntem yüzeyin tipine bağlı olarak değişir. Çelik yüzeylerde fosfat temizleyiciler uygulanır. Galvanizli yüzeylerde ise seyreltilmiş hidroklorik asid kullanılır.

Poliüretan karışımının astarlı ve kuru yüzeye akması gerekir. Hava kabarcıklarının varlığı yapışmayı engeller.

Astar yüzeyinin kürlenme sıcaklığına erişmesi ideal yapışma için önemlidir. Yapışma testi 90° Peel Test (ASTM D429-B) ile yapılabilir. 53 kN/m ne üzerinde değerler okunur. **Poliüretan yapışması iyiye poliüretan kırılır aksi durumda yapışma çizgisinden soyulma gerçekleşir. Astarsız uygulamada yapışma olur fakat istenilen aderans sağlanmayacaktır.**

Sıcaklık yükseldikçe yapışma dayanımı düşer. Yapışma dayanımı 100 °C'a kadar yavaşça azalır sonrasında hızlıca düşer.

Metalin ısı iletkenliği poliüretandan çok daha yüksektir; bu nedenden dolayı metal daha çabuk soğuyabilmektedir. Düşük ısı iletkenlik değerine sahip poliüretan ise sıcaklığı yüzeye yakın yerlerde kalır demektir. Çoğu poliüretan 135 °C'da erimeye başlar, 180 °C'da sakız şeklini alır.

\*Malzeme çok sıcak iken alınan boyutsal ölçüm değerleri oda sıcaklığında, 50% bağıl nemdeki değerlerden çok daha büyüktür. Bu durum makineden çıkan poliüretanın küçüldüğü anlamına gelmektedir. Soğutmada ölçtüğünüz boyutları değerlendirirken tecrübe gerekmektedir.

## Poliüretan Proses Problemleri

Problem	Gözlem	Nedeni
Kısa pot ömrü	Pot viskozitesinde hızlı artış	Katkı malzemelerin kirlenmesi Yanlış Sıcaklık
Çizgisel oluşum	Başlangıç Karışımı Bitmiş Üründe	Zayıf karışım Zayıf karışım Yanlış Karışım oranları
Malzeme içinde boşluklar	Sivri baloncuklar Dağınık halde küçük baloncuklar  Geniş boşluklar	Sistemde nem olması Döküm tekniği Kirli astar yüzey Yüksek Ekzoterm sıcaklığı Kalıp Tekniği Kirli astar yüzeyi
Yüksek Büzülme	Malzemenin Kalıp ölçüsünden daha düşük çıkması	Yanlış Sıcaklık kalıpta veya poliüretanda Yüksek Ekzoterm sıcaklığı Yanlış Karışım oranları Sistemin Kirlenmesi
Kartanesi veya beyaz renk	Normalde MDI bazlı sistemlerde	Yüksek Ekzoterm sıcaklığı Kalıp Tekniği
Peynir görünüşü	Sıklıkla MDI bazlı sistemlerde	Yetersiz Kürlenme Yanlış Karışım oranları Zayıf karışım Yanlış Sıcaklık
Yapışma zaafiyeti	Yapışmada yetersiz dayanım	Yüzey hazırlanması

**Poliüretanın proses öncesinde görünüşünde herhangi bir sorun yok ancak sonrasında hatalar meydana çıkıyorsa bunun bir veya daha çok nedeni olabilir. Hava sıcaklığı çığleşme noktasını etkileyebilir.** Bu da bağlayıcılarda yoğunlaşmaya bağlı nem oluşmasına sebep olur. İkinci önemli bir etki ise proses sıcaklığının çok düşmesidir.

Düşük NCO(Izosiyanat) Seviyesi: Düşük basma dayanımı ve düşük çekme dayanımı doğurur.

Normalde izosiyanat oranı üreticiler tarafından belirlenir. İzosiyanat oranı düşüğünde ya da yükseltilmiş sıcaklıklarda uzun süre bekletildiğinde malzeme stabilitesi bozulabilir.

Yanlış Karışım: Düşük basma dayanımı, peynir görünüşü, yüksek büzülme, çizgisel görünüm, düşük çekme dayanımı yanlış karışımın sonuçları olabilir.

Karışım da izosiyanat oranının düşük olması yukarıdaki sonuçlara neden olabilir. İzosiyanat, yüksek sıcaklıkta uzun süre beklediğinde izosiyanat zincirleri reaksiyona girer ve kendi kendine çoklu zincirler oluşturur. Böylece katkılar ilave edildiğinde izosiyanat kendinden kaynaklı fazlalıklar oluşturur. Yanlış izosiyanat oranları etkileyeceği gibi katkı malzeme oranları da etkileyebilir. Doğru fonksiyonlarda doğru karışım teyit edilmelidir.

Yüksek Egzotermik Sıcaklık: Yüksek büzülme, bembeyaz yüzey ve çatlaklara sebebiyet verir.

Yüksek karışım sıcaklığının 2 tane büyük sonucu oluşur: i)Egzoterm sıcaklığı çok yüksek olur. ii)Kalıplama süresi çok kısalmır.

Yanlış Sıcaklık Sonucu: Yüksek büzülme, boşluklar ve çatlaklar oluşturur.

Karışım sıcaklığı çok yüksek olursa reaksiyonlar çok hızlı gerçekleşir. Poliüretanın düşük ısı iletkenlik değeri sebebiyle ısı kaçamaz ve sıcaklık düşemez. Bu durum yanlış kimyaya neden olabilir. Böylece başlangıç karışım viskozitesi azalacaktır. PUR kalınlık konusu ihtiyaç duyulan sıcaklığı etkilemektedir.

Kalınlık arttıkça merkezdeki sıcaklığı da düşürerek sıcaklık düşük tutulabilir.

Sıcaklık düşük olursa PUR çabuk sertleşir. Akışkanlık düşük olacağından PUR yüzeyde akamaz havayı metalle arasında hapseder.

Metal yüzey ile PUR sıcaklığı uyummadığı hallerde yüksek büzülme neden olabilir.

Katkılar : Yüksek büzülme, hava kabarcığı, beklenmeyen köpüklenmeye sebep olabilir.

Katkılar ve karışımda nem bulunması halinde küçük kabarcıklar oluşur.

Zayıf Karışım: Karışımın yanlış olduğu hallerde nihai üründe bölgesel farklılıklar oluşur. Bu durum problemlere neden olabilir.

i. Düşük dayanım,

ii. Spektlerden farklı mekanik özellikler oluşur.

iii. İç gerilimler oluşur.

Zayıf karışımın olduğu hallerde kürünü tamamlamamış tanelerin oluşması bunun kanıtıdır. Zayıf karışım bazen farklı renklerde veya yoğunlukta çizgilerin oluşmasına neden olabilir.

Döküm Tekniği: PUR karışımının dökümünde PUR zeminde akarak ve havayı yer değiştirerek kalıbı doldurur.

Eğer PUR katlama yaparsa havayı hapsederek boşluk oluşturur.

PUR dökümünde çeşitli faktörlerin dengeye ulaşması gerekmektedir.

i. Karışım ve metal sıcaklığının uygun olması gerekmektedir.

ii. Malzemenin viskozitesi boşlukların dolmasına ve havanın atılmasına izin verecek en düşük değerde olmalıdır.

iii. Poliüretan sıcaklığı çok hızlı jelleşmeye sebebiyet verecek kadar yüksek olmamalı.

Yetersiz Kürlenme: TDI bazlı ürünlerde yanlış oranlarda kullanımı yüksek büzülme, peynir görünüşüne sebep olabilir.

Yapışma Problemi: Yapışma sorunlarının birçok nedeni olabilir. Yapışma göçmesinin tipi yapışmanın koştugu yere bağlı olarak belirlenmektedir.

Poliüretanda Sıcaklık etkisi:

- |                         |                                    |
|-------------------------|------------------------------------|
| • -80 °C altında        | Malzeme katı ve camlaşma eğilimi   |
| • -80 °C, + 20 °C arası | Ürethan döner hareket eder büzüşür |
| • +20°C +130 °C arası   | Kullanılabilir.                    |
| • +130 °C +180 °C arası | Yumuşamaya başlar                  |
| • +180 °C üzeri         | Dağılmalar başlar.                 |

PUR kürlenme sırasında ısınma ve soğumadan kaynaklı boyutlarını değiştirir. 50 °C sıcaklıkta gerçekleşen bir reaksiyonda lineer büzülme yaklaşık 1% mertebesindedir.

PUR Isıl Uzama Katsayısı (kürünü tamamlamış)  $11 \times 10^{-5}$  ile  $8 \times 10^{-5}$  in/in/°F arasındadır. Ayrıca bağlı neme bağlı olarak PUR uzayabilmektedir. Normal sıcaklıkta bağlı nem 70%-100% arasında 0,6% uzama olabilmektedir.

Yapışma: Geniş düz metaller PUR ile yapıştırılırken havanın kaçışına izin vermek gerekiyor. Dökümü sırasında havanın kaçamadığı durumlarda yapışmanın olmadığı alanlar oluşur. Fazla ısınma olmadığı hallerde nem nüfuz ederek kabarcıklar oluşabilir.

## Kalite Kontrol Testleri

### 1. Ağırlık Gereçleri

Üretimde kullanılan tüm girdilerin oranları ve ağırlıkları kayıt altına alınmalıdır.

### 2. Sıcaklık

Kürünü tamamlamış PUR'da özel sıcaklık ölçüm teknikleri vardır. PUR lar zayıf iletkenlerdir. Sıcaklık ölçümleri aynı malzeme üzerinde lokal olarak farklılık gösterebilir. Bir sıcaklık okumasının ardından hızlı bir şekilde 2. Ve 3. noktalardan teyit için 2 değer daha alınmalıdır. Kızılötesi termometre kullanımı bu sorunu çözebilir.

### 3. Boyutsal Kontroller

Ölçüm yapmadan önce malzemenin normal sıcaklıkta ve ortalama bağıl nem 50% olmasına dikkat edilmelidir. Ölçümleri proses sırasında yapmak gerekir. PUR'ın sıcaklıkta genleşme konusu hesaba katılmalıdır.

### 4. Yoğunluk

Düzensiz şekiller su içerisinde hacimleri bulunarak ağırlıkları tespit edilip yoğunlukları bulunabilir.

Özetle poliüretanda iki ana konu değerlendirilmelidir:

1-Uygulama için doğru malzeme tercih ediliyor mu?

2-Üretim prosesinde herhangi bir değişiklik yapılabilir mi?

i.Kalıplara başarılı döküm gereklidir.

ii.Proses koşulları

iii.Soğutma ve kürlenme operasyonları

iv.Boyutsal kontrollerin yapılması

Kaynakça: 1. Lightweight Sandwich Construction, J.M. Davies 2. Castable Polyurethane Elastomers, I.R. Clemitson 3. YapıDetay Çalışmaları