

ESNEK POLIÜRETAN SÜNGER ÜRETİM TEKNOLOJİSİ
VE ÜRETİM SİSTEMİNDE SICAKLIK
DAĞILIMININ MODELLENMESİ

·Sami Erol

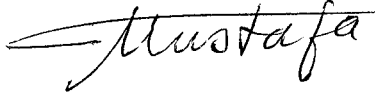
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır

DANIŞMAN: Doç.Dr.Mustafa KARA

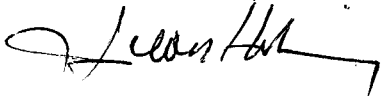
ŞUBAT-1988

SAMI EROL'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı
" ESNEK POLİÜRETAN SÜNGER ÜRETİM TEKNOLOJİSİ VE ÜRETİM
SİSTEMİNDE SICAKLIK DAĞILIMININ MODELLENMESİ" başlıklı
bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili mad-
deleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

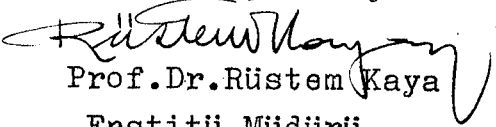
..16..1.3.../1988

Başkan Doç. Dr. Mustafa Kara 

Üye: Doç. Dr. Serap Kaya 

Üye Yard. Doç. Dr. Ersen Pektin 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **21 MART 1988**
gün ve ..172/3..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Rüstem Kaya
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada esnek poliüretan sünger dikey üretim süreci detaylı bir şekilde tanıtılmış ve ürünün istenen fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen parametrelerin ürün kalitesine etkileri tartışılmıştır.

İlgili literatür verilerinin çok kısıtlı ve çoğunlukla patentli olduğu bu konuda gerekli bazı fiziksel özellikler doğrudan tesiste ölçülmüş, çalışmada istenen ürün özelliklerinin ekonomik bir şekilde ve sağlık riski oluşturmaksızın sağlanabilmesi için kontrolü gereken en önemli faktörlerden birinin üretim sırasında bloktaki sıcaklık dağılımı olduğu anlaşılmıştır.

Bu dağılımı belirleyebilmek amacıyla, dikey blok sünger üretim süreci, ısı aktarımı yönünden modellenmiş, modellenmede katı ve gazdan oluşan iki fazlı karışımın homojen tek faz davranışı gösterdiği, sistemin yatışkın hale ulaştığı ve kimyasal tepkimelerin sonlandığı varsayılmıştır. Diferansiyel model denklem sonlu farklar yöntemiyle cebrik hale dönüştürülmüş, Gauss-Seidel iterasyon yöntemiyle çözümlenerek blok yüksekliği boyunca çeşitli yatay kesitlerde sıcaklık dağılımları hesaplanmıştır.

SUMMARY

In this study, vertical production process for flexible polyurethane foam has been introduced in full detail and the effects of the parameters determining the desired physical properties of the product on product quality has been discussed.

On the subject where relevant literature data are very restricted and generally patented, some required physical properties are directly measured in the plant, one of the most important parameters requiring control for providing the desired product properties economically and without causing healthy effects has been found to be temperature distribution within the block during the production.

To be able to determine this distribution, the production process of vertical block foam has been modelled in terms of heat transport and it has been assumed in the modelling that the two-phase mixture, consisting of solid and gas, to behave as a homogeneous single phase, the system reached the Steady-state and the chemical reactions fully exhausted. The differential model equation has been converted to algebraic form by utilizing the method of finite-differences and then solved by the iterative Gauss-Seidel method to calculate the temperature distribution in various horizontal cross-sections along the height of the block.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak yapılmıştır.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında değerli zamanlarını ayırarak yardımlarını ve manevi desteğini esirgemeyen hocam, Sayın Doç.Dr. Serap Kara'ya en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Araştırmama çok yönlü katkılarıyla destek veren Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı hocam, Sayın Doç.Dr. Mustafa Kara'ya teşekkürü bir görev sayarım.

Tezimle ilgili bilgisayar çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı sistem analist Mustafa Altınbaş ve Araştırma Görevlisi Basri Çelik'e tezimde yer alan şekilleri büyük bir özveriyle çizen teknik ressam Uğur Avcı ve Şükran Erezer'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi özenle, sabırla ve tertemiz daktilo eden Necla Türemen'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince maddi ve manevi hiçbir fedakarlığı esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
1.1.Esnek Süngerin Kullanım Alanları.....	3
1.2 Çalışmanın Amacı.....	5
2. GENEL BİLGİ.....	6
2.1. Esnek Sünger Sürecinin Kimyası.....	10
2.2. Esnek Sünger Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	16
2.2.1. Önemli sünger hammaddelerinin yapıları.....	17
2.2.1.1. Poliol.....	17
2.2.1.2. Polieter polioller için başlatıcılar ve fonksiyonlar	18
2.2.1.3. Poliollerin üretimi ve kullanımı.....	20
2.2.1.4. İzosiyanatlar.....	21
2.2.1.5. Difeniometan 4-4'- diizosiyanat.....	23
2.2.2. Sünger üretiminde kullanılan diğer hammaddeler.....	24
2.2.2.1. Kabartma araçları.....	24
2.2.2.2. Silikon yüzey etkin maddeler.....	25
2.2.2.3. Amin ve kalay katalizör- leri.....	28
2.2.2.4. Diğer katkı maddeleri....	31
2.3.Esnek Sünger Sürecindeki Hammaddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	31

İÇİNDEKİLER(Devam)

	<u>Sayfa</u>
3. ESNEK SÜNGER ÜRETİM TEKNOLOJİSİ.....	38
3.1. Dikey Sünger Üretim Süreci.....	44
3.1.1. Sağlık riskleri için önlemler ve hammadde- lerin uygun şartlarda tutulması.....	44
3.1.2. Ölçüm pompaları ve kalibrasyon....	48
3.1.3. Karıştırma kafası ve besleme kanalı	53
3.1.4. Geliştirme kamarası ve olgunlaştır- ma bölümü.....	55
3.1.5. İğneli konveyörler ve kesim bölümü.	56
3.1.6. Isı değiştiriciler ve yalıtım.....	57
3.2. Sistemin Üretime Hazırlanması ve Birimle- rin Sisteme Uygulanması.....	58
3.3. Üretime Uygun Kimyasal Formülün Hazırlan- ması ve Bu Formüle Bağlı Olarak Sistem Birimlerinin Ayarlanması.....	66
3.3.1. Sistem üretimine başlatılması ve üretim sırasında yapılan kontroller	69
3.3.2. İstenen fiziksel özelliklere uygun formülasyon hazırlanması.....	70
3.3.2.1. Formülasyon hesapları....	76
3.3.2.2. Formülasyonun sisteme ayarlanması.....	82
3.3.3. Esnek Süngerin fiziksel özellikleri- nin formülasyonla değişimi.....	86
3.3.4. Esnek süngerin fiziksel özellikle- ri ve test metodları.....	86
3.3.5. Esnek sünger artıklarınının değer- lendirilmesi.....	95
3.4. Üretimde Oluşabilecek Hatalar ve Giderilmesi.....	97

İÇİNDEKİLER(Devam)

4. SÜNGER ÜRETİM SÜRECİNDE ISI AKTARIMININ MODELLENMESİ.....	105
4.1. Enerji Denkliğinin Kurulması.....	106
4.2. Diferansiyel Enerji Denkliğinin Sonlu Farklar Metoduyla Cebrik Denklem Haline Dönüştürülmesi.....	109
4.3. Nümerik Çözüm Yöntemi.....	112
5. SONUÇ,TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	119
" EK AÇIKLAMALAR-A".....	
LABORATUVAR KUTU TESTİ.....	121
" EK AÇIKLAMALAR-B".....	
POLIÜRETAN SÜNGER TERİMLERİ.....	123
" EK AÇIKLAMALAR-C".....	
ESNEK SÜNGER SÜRECİ İLE İLGİLİ BAĞINTILAR.....	129
" EK AÇIKLAMALAR-D"	
NÜMERİK ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ.....	131
D.1. Jacobi Yöntemi.....	132
D.2. Ardışık Düzeltmeler Yöntemi.....	132
D.3. Liebman Yöntemi.....	133
D.4. Gauss-Seidel Yöntemi.....	134
D.5. Gaus-Seidel Metoduyla İlgili Akım Şeması..... ve bilgisayar programının genel şekli.....	135
" EK AÇIKLAMALAR-E".....	
BİLGİSAYAR PROGRAM LİSTESİ VE DÖKÜMÜ.....	137
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	171

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.	Alçak basınç sistemi..... 7
2.2.	Yüksek basınç sistemi..... 7
2.3.	Gelişmiş ve gelişmemiş haldeki poliüretan yapısı..... 16
2.4.	Parçalı yapı ve hidrojen bağlanma içeren.... poliüretan yapı modeli..... 16
2.5.	MDI'ın ticari kullanım için hazırlanması.... 23
2.6.	Silikon yüzey etkin maddesinin sünger üzerindeki etkisi..... 28
2.7.	Kalay oktat seviyesinin sünger yapısına etkisi..... 30
3.1.	Dik ve yatay üretilmiş sünger blokları..... 38
3.2.	Dikey sünger üretim sisteminin genel şekli.. 40
3.3	Dikey sünger üretim sisteminin şematik görünüşü 42
3.4.	Freon-11 pompasının yağlanması..... 50
3.5.	Silikon bileşeninin kalibrasyon grafiği..... 52
3.6.	Poliol bileşeninin kalibrasyon grafisi..... 53
3.7.	Silindirlerin ayarlanması ve kağıt takılması.60
3.8.	Gelişme kamarası profili..... 61
3.9.	Kraft kağıtla gerilme oluşması..... 62
3.10.	Poliyeten film takılması ve kapıların kontrolü..... 64
3.11.	Besleme kanalı hazırlanması..... 65
3.12.	Besleme kanalı yerleştirilmesi..... 66
3.13.	Yükselme zamanı ve sünger yoğunluğuna bağlı olarak ürün çıkış hızı..... 67
3.14.	Sünger yoğunluğunun kabartma indeksiyle değişimi..... 74
3.15.	Sünger yoğunluk ve sertliğinin F-11 ve su ile değişimi..... 75
3.16.	TDI indeksinin 110 olduğu durum için sünger yoğunluğunun (kg/m^3) ve sertliğinin (Newton) F-11 ve su miktarına bağımlılığı..... 77

ŞEKİLLER DİZİNİ(Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.17.	Formülasyonda F-11 ve su ile amin seviyesi değişimi..... 80
3.18.	Formülasyonda Freon-11 ve su ile kalay oktat seviyesi değişimi..... 81
3.19.	Formülasyonda F-11 ve su ile silikon seviyesi değişimi..... 83
3.20.	Formülasyonda F-11 ve su ile silikon yükselmé zamanı değişimi 83
3.21.	Katalizör ve silikonun hücre yapısına etkisi..... 99
3.22.	Karıştırma parametrelerinin hücre yapısına etkisi..... 100
3.23.	Kağıt beslemesinden kaynaklanan hatalı sünger bloğu..... 102
3.24.	Polietilen beslenmesinden kaynaklanan hatalı sünger bloğu 103
4.1.	Hacım elemanı..... 106
4.2.	Sünger üretim sisteminin modellenmesi...107
4.3.	Kare bloklara bölünmüş sünger blok gösterimi..... 110
4.4.	Birinci türevler için fark denklemleri. 112
4.5.	Bilgisayar programı için akım şeması... 113
4.6.	Çeper sıcaklıklarının blok yüksekliği ve hammadde sıcaklıklarına bağlı olarak değişimi..... 116

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Alçak ve yüksek basınç sistemleri.....	8
2.2. Aktif hidrojen içeren organik bileşikler...	12
2.3. İzosiyanatların aktif hidrojen içeren bileşiklerle verdiği bazı tepkimeler.....	13
2.4. Alken oksitleri ve kimyasal yapıları.....	18
2.5. Polieter polioller için başlatıcılar.....	19
2.6. Poliollerin kullanım alanına yönelik seçimi.....	21
2.7. Bazı yaygın silikon yüzey etkin maddeleri.	27
2.8. Bazı yaygın amin katalizörleri.....	29
2.9. Formülasyon değişimlerinde kalay oktat seviyesi.....	31
2.10. Poliölün fiziksel ve kimyasal özellikleri.	32
2.11. Toluen diizosiyanatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	34
2.12. Metilen klorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	35
2.13. Freon-11 ve kalay oktat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	36
2.14. Suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri....	39
3.1. Yoğunluğun kabartma indeksiyle değişimi...	73
3.2. Kabartma aracının bileşimine bağlı olarak yoğunluk (kg/m^3) ve sertlik (kpa) değişimi.	76
3.3. Amin katalizörlerinin A-1 standartları.....	79
3.4. Esnek poliüretan formülasyonun genel şekli	81
3.5. Amin ve kalay oktat katalizörlerinin poliöldeki % 10'luk karışımları halinde kullanıldıkları gözönüne alınarak hesaplanan formülasyon	83
3.6. Faktör düzeltmeli formülasyonun elde edilmesi.....	85
3.7. Esnek süngerin fiziksel özelliklerinin formülasyonla değişimi.....	87
3.8. Kapalı hücre oluşum nedenleri ve etkileri.	98

ÇİZELGELER DİZİNİ(Devam)

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
4.1.	Blok çeper sıcaklıklarının yükseklikle değişimi.....	115
4.2.	Hammadde ve blok çeper sıcaklıklarının zamanla değişimi.....	117
4.3.	Değişik noktalarda yapılan sıcaklık ölçümleri.....	118

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Isı aktarım yüzeyinin toplam alanı (4.1.3) denkleminde
A-1	Esnek sünger sürecinde kullanılan katalizörün amin içeriği
C_p	Sabit basınçta spesifik ısınma ısısı
h_x	X yüzeyindeki ısı aktarım katsayısı (4.1.5 denkleminde)
h_y	Y yüzeyindeki ısı aktarım katsayısı (4.1.8. denkleminde)
h_z	Z yüzeyindeki ısı aktarım katsayısı
i	X yönündeki blok indisi
j	Y yönündeki blok indisi
k	Isı aktarım katsayısı
k_1	İterasyon sayacı
k_x	X yönündeki ısı aktarım katsayısı (4.1.3 denkleminde)
k_y	Y yönündeki ısı aktarım katsayısı
k_z	Z yönündeki ısı aktarım katsayısı
L_1	Sünger bloğu uzunluğu
L_2	Sünger bloğu genişliği
M	Tepkime ile oluşan kütle miktarı
n	Kare sünger bloğunun bölünme sayısı
T	Sıcaklık
T_{wx}	X yüzeyinin sıcaklığı
T_{wy}	Y yüzeyinin sıcaklığı
T_o	Ortam sıcaklığı

SİMGELELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
T eski	Ardışık iterasyon hesaplarında ilk hesaplanan sıcaklık
t	zaman
U_z	Z yönünde lineer hız
Z	Sünger bloğu yüksekliği
Δx	X yönündeki birim uzunluk
Δy	Y yönündeki birim uzunluk
Δz	Z yönündeki birim uzunluk
Δt	Zaman dilimi
Eps	İterasyon sonuçları arasındaki sapmanın mutlak değeri
Epsmaks	Maksimum sapma miktarı
Q	Toplam aktarılan ısı miktarı (4.1.4 denkleminde)
q	Isı aktarım hızı (4.1.5 denkleminde)
Q_1	Z yönünde iletimle aktarılan ısı enerjisi
Q_1'	X yönünde iletimle aktarılan ısı enerjisi
Q_2'	Z yönünde ulaşımla aktarılan ısı enerjisi
q_x	X yönündeki ısı kaybı
q_y	Y yönündeki ısı kaybı
f	Katı sünger bloğu yoğunluğu
W	Ardışık düzeltmeler yönteminde düzeltme faktörü
Wopt	Optimum düzeltme faktörü
Atm.	Atmosfer basıncı
CLD	Compression load deflection

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ILD	Indentation load deflection
ppm	Parts per million
rpm	Revolution per minute

1. GİRİŞ VE AMAÇ

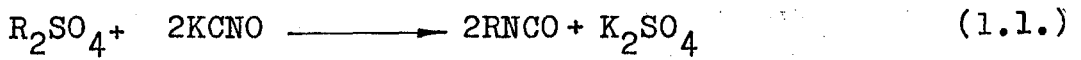
Petrokimya kaynaklı hammaddelerden polimerleşme tepkimesiyle üretilen sünger, poliüretan yapısından dolayı poliüretan sünger olarak bilinir. Otomobil, tekstil, mobilya ve yatak gibi birçok endüstrinin önemli bir girdisini oluşturan sünger, kullanım alanlarına göre, çeşitli yöntemlerle farklı özelliklerde üretilmektedir. Genel olarak sert ve esnek olmak üzere iki ayrı yapı ve özellikte sünger üretiminin gerçekleştirilmesi için kalıp sünger ve blok sünger olarak bilinen iki değişik yöntem kullanılır. Üretim teknolojisinde, hammadde kullanımı ve süreç açısından bazı farklılıklar oluşturan kalıp ve blok sünger yöntemlerinin herikisi de sert (rigid) ve esnek (flexible) sünger üretimi için kullanılır (Bayer, 1979 ; Kirk-Othmer, 1966; Drako foam, 1987 ; Shell,1986).

Esnek poliüretan süngerde olduğu gibi kalıp ve blok sünger yöntemleriyle üretilen sert (rigid) sünger, özellikle yalıtım malzemesi olarak buzdolabı sanayiinde, farklı amaçlarla tekstil ve mobilya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Esnek süngere kıyasla çok daha az tüketime sahip olan sert süngerin üretiminde, genellikle metilendiizosiyonat (MDI) olarak bilinen poliizosiyanat ile 1,4,6 heksatriol ve trimetiloletan gibi poliester poliollerin tepkimeleriyle 35-70 kg/m³ yoğunlukta sert sünger elde edilir.

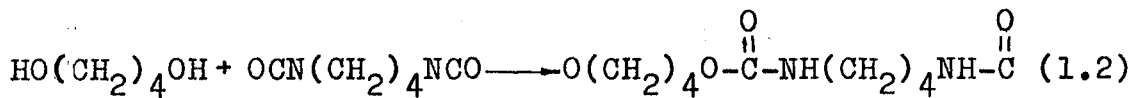
Poliüretan endüstrisinde önemli bir yer tutan esnek süngerin, blok sünger yöntemiyle üretimi, kalıp sünger yöntemiyle üretilen süngere göre çok daha değişik özellikler oluşturur. Kalıp sünger yöntemiyle üretilen süngere kıyasla, blok sünger yöntemiyle üretilen esnek sünger daha yaygın ve büyük miktarlarda tüketime sahiptir. Bu yüzden esnek blok sünger üretimi, oldukça hızlı gelişen bir endüstri niteliği taşır. Yakın geçmişte üretilmeye başlanan esnek poliüretan sünger, kullanım alanı ve miktarı yönünden hızlı artışlar göstermektedir (Bayer, 1979). Bu yüzden son

yıllarda, poliüretan endüstrisine duyulan gereksinim, bu sektörün gelişmesine paralel olarak, çağa uygun bir teknoloji gereksinimini de doğurmuştur.

Bu endüstrinin gelişiminin son yıllarda hızlanması- na karşın, konuya kimyasal yaklaşım ilk kez 1849 yılında yapılmış, organik izosiyanat ve hidroksil grupları arasındaki tepkimeleri inceleyen Wurtz ve Hoffman (Bayer AG, 1979) tarafından ilk ciddi adımlar atılmıştır. Organik sülfatlarla siyanatların tepkimesi sonucu alifatik izosiyanatlar sentezlenmiştir (Kirk-Othmer, 1966).



İzosiyanatların ticari amaçla kullanımı ilk kez 1937 yılında Otto Bayer tarafından gerçekleştirilerek, diizosiyanat ile 1,4 bütülen glikol gibi glikollerin tepkimesi sonucu poliüretan yapısı elde edilmiştir (Kirk-Othmer, 1966).



Aynı yıl araştırmacılar hekzametildiizosiyanatın kuru alkid reçineleri için daha etkin bir kullanıma sahip olduğunu göstermişlerdir. Hekzametildiizosiyanatın poliüretan yapının oluşumunda aşırı hızlı bir olgunlaşma sağlanması etkin kullanımın esasını oluşturmuştur. II.dünya savaşının sonuna kadar poliüretan endüstrisinin yerinde saymasına karşın, savaş sonrası ani gelişmeler gözlenmiştir. Almanya'da Bayer firması, poliüretan endüstrisine büyük önem kazandırmıştır. Bayer'in 2,4 toluen diizosiyanat esaslı poliüretan üretimi, önceleri pilot düzeyde gerçekleşmiş, 1950 ve 1952 yıllarında ticari üretim gerçekleştirilmiştir (Kirk-Othmer, 1966).

Toluen diizosiyanatın esnek poliüretan endüstrisinde ilk kullanımı poliesterlerle gerçekleştirilmiş ve bu ürünlerden esnek sünger üretimi yapılmıştır. Etilen glikol

propilen glikol gibi poliester temelli poliollerin kullanımı, yüksek maliyet ve zayıf hidrolizlenme dirençleriyle sınırlı olduğundan ; polieter temelli etilen oksit ve propilen oksit poliüretan endüstrisi için ticari kullanıma sunulmuştur. Bu polioller düşük maliyetleri ve hidrolizlenmeye karşı gösterdikleri direnç nedeniyle tercih edilmişlerdir.

Başlangıçta, esnek poliüretan sünger üretimi için, poliol- diizosiyonat ön polimerine su, katalizör ve kararlılaştırıcı ilavesiyle son ürün elde edilmiştir. Düşük buhar basıncı poliizosiyonatlarla değişik özelliklerde sünger üretilmesi ilk kez 1961 yılında sağlanmış ve daha sonra hızla gelişen poliüretan sünger endüstrisi, yepyeni teknik ve hammaddelerin kullanılmasıyla yaygınlaşmaya başlamıştır. Dow Chemical, Bayer, Union Carbide gibi büyük firmaların poliüretan endüstrisine katılmasıyla, bu sektörde daha büyük çaplı üretimlerin gerçekleşmesine ve dolayısıyla aynı oranda gelişen bir teknoloji yaratılmasına neden olmuştur.

Dünya'da 1960'lı yıllarda hızlanan sünger endüstrisi aynı yıllarda ülkemizde de etkisini göstermeye başlamıştır. Ülkemizde ilk olarak 1965 yılında kurulmaya başlanan otomobil endüstrisinin gelişimine paralel olarak sünger endüstrisi de gelişmeye başlamıştır. Sünger endüstrisinin kurulduğu ilk yıllarda ülkemizde sadece otomobil endüstrisine yönelik olan sünger üretimi, daha sonra sırasıyla tekstil, mobilya ve yatak endüstrisine de girmiştir (Teknik Malzeme, 1986).

1.1. Esnek Süngerin Kullanım Alanları

Günümüzde çok değişik özelliklerde sünger üretilmesi, sünger kullanım alanlarını artırmış ve kullanım amacına yönelik seçme imkanını sağlamıştır. Blok sünger yöntemiyle üretilen esnek sünger, diğer yöntemle üretilen süngere kıyasla çok daha yaygın kullanılır. Sürekli bir süreçle üretilen esnek, kalıp ve blok süngerin en önemli tüketim alanını mobilya endüstrisi (% 40) ve yatak endüstrisi

(% 25) oluşturmaktadır. Otomobil endüstrisi (% 20), tekstil endüstrisi (% 6), ambalaj sanayi (% 3) ve ayakkabı imalatı (% 1) esnek poliüretan süngerin başlıca kullanım alanlarını oluşturur ve geri kalan % 5'lik kısım diğer endüstriyel alanlarda kullanılır (Bayer AG, 1979; Dow Chemical, 1982).

Dünya'da 1980 yılı içerisinde üç milyon ton olan esnek sünger tüketiminin gittikçe arttığı görülmektedir (Dow Chemical, 1982). Esnek sünger tüketiminin Shell'e (1986) göre her yıl % 5-6 artış göstermesi, esnek süngerin yerine geçebilecek özellikleri sağlayan yeni ürünlerin elde edilemeyeşinden kaynaklanmakta ve dolayısıyla esnek süngerin önemi giderek artmaktadır.

Mobilya endüstrisinde kullanılan esnek poliüretan süngerin yoğunluğunun, genellikle 28-35 kg/m³ arasında olması istenir. Mobilya endüstrisinde sandalye altlarının doldurulması, yastık ve minder yapımı, koltuk doldurulması ve yapımı gibi birçok amaç için kullanılan esnek süngerin, yoğunluk, yük taşıma kapasitesi, esneklik, hafiflik ve yumuşaklık gibi özelliklere sahip olması rahatlık, konfor ve kullanım kolaylığı sağlar.

Esnek blok sünger, düşük yoğunluğu nedeniyle yatak yapımında da cazip bir üründür. Çok yüksek hava geçirgenliği, ısı ve nem tutucu özellikleri süngerin yatak yapımında da yoğun bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır. Poliüretan süngerden yapılmış olan şilte, yatak ve koltuklar otellerde, hastanelerde, bürolarda ve daha birçok alanda yaygın şekilde kullanılır. Kolay temizlenip, sterilize edilebilmesi hastane ve oteller için tercih nedenidir.

Kullanım rahatlığı ve emniyetli oluşu nedeniyle esnek sünger, otomobil endüstrisinde ve koltuk üretiminde titreşimleri minimum seviyede tutmak için kullanılır.

Esnek poliüretan sünger ayrıca, otomobil endüstrisinde koltuk başlığı yapımı için dolgu maddesi olarak, yolcu otobüslerinde ses yalıtımı için, hava filtreleri ve çeşitli contaların yapımında kullanılır. Esnek sünger, uçak endüstrisi ve demiryollarında da otomobil endüstrisine benzer şekilde değişik amaçlarla kullanılmaktadır (Drako foam, 1987).

Değişik boyutlarda kesilebilen esnek süngerler 1-5mm kalınlıkta tabakalar halinde tekstil endüstrisinin kullanımına sunulmuştur. Lamine sünger olarak bilinen bu tip esnek sünger tekstil endüstrisinde, özellikle kumaş yüzeylerine kaplanır. Çok yüksek dirence sahip olması, sararma ve oksidasyona daha iyi bir direnç oluşturması gibi özellikleri süngerin tekstil endüstrisindeki talebini arttırmaktadır. Ayrıca organik çözücülerle düşük bir hacim şişmesi, ısı yalıtkanlık özelliği, hafifliği ve diğer özellikleriyle de, tekstil endüstrisinde önemli kullanım avantajları oluşturur. Bunun yanı sıra esneklik, yumuşaklık, sağlıklı ve temiz tutulabilme, uzun ömürlü kullanım gibi özellikleri nedeniyle, dolgu maddesi yapımı, ambalaj sanayi ve evsel kullanımda önemli bir yer tutan esnek poliüretan sünger, çok değişik özellikleriyle birçok alanda önemli bir hammaddedir.

1.2. Çalışmanın Amacı

İlgili literatür verilerinin ve süreç hakkındaki bilgilerin kısıtlı oluşu nedeniyle yaygın şekilde pek fazla bilinmeyen sünger üretim süreci, riskli olmakla birlikte endüstriyel ve ekonomik açıdan özel önem taşır. Bu çalışmada, böyle bir sürecin istenen ürün kalitesini en az riskli olacak şekilde sağlayabilmesi için gereken işletme koşullarının ve işlem parametrelerinin incelenmesi amaçlanmış, bu amaçla dikey bloğun çeşitli yatay kesitlerinde sıcaklık dağılımının bulunmasını sağlayan bir bilgisayar programı hazırlanmıştır.

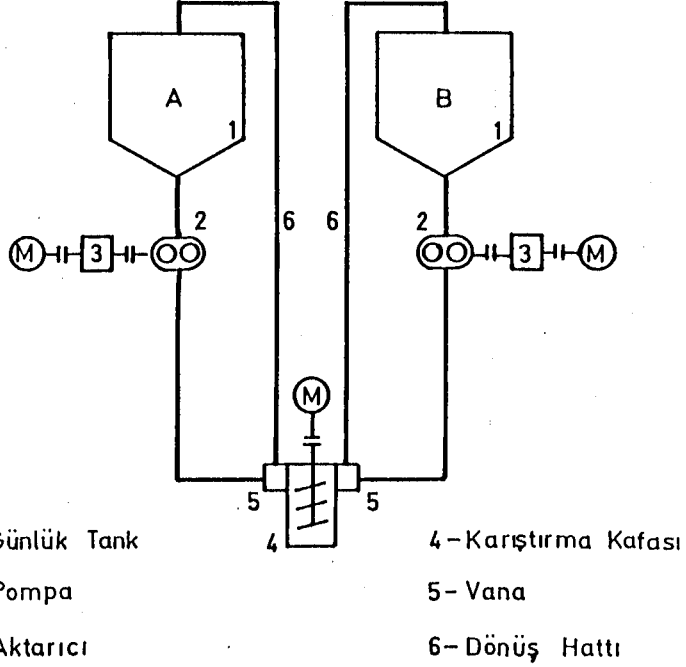
2. GENEL BİLGİ

Sert (rigid) ve esnek poliüretan sünger, kalıp ve blok sünger yöntemleri kullanılarak üretilir. Sert ve esnek sünger üretimlerinde kullanılan bazı hammaddeler farklı olmakla birlikte, üretim süreçleri büyük oranda benzerlik gösterir. Kesin bir ayırım olmamakla birlikte, sert ve esnek sünger sınıflaması yoğunluk ve sertlik ölçümleri referans alınarak yapılır. Esnek süngerin yoğunluğu genellikle 15-35 kg/m³ aralığında değişirken, sert sünger (rigid foam) 35-70 kg/m³ yoğunlukta olabilir. Bununla birlikte yoğunluğu aynı olan süngerin sertlik değeri, kıyaslamalı olarak süngerin hangi sınıfta bulunduğu bir göstergesidir.

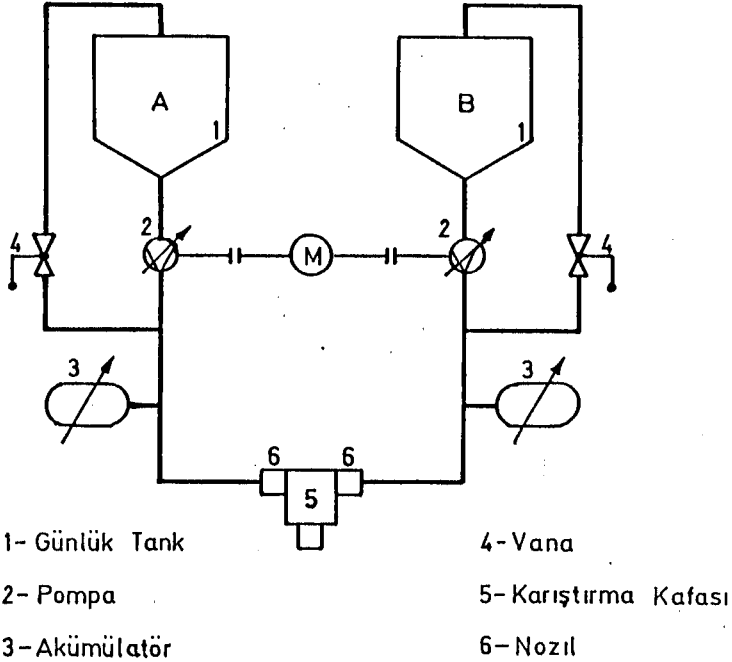
Esnek ve sert sünger, hem kalıp hem de blok sünger yöntemleriyle üretilebilir. Bu iki yöntem, sadece sistemin alçak veya yüksek basınçta işletilmesine göre farklılık oluşturur. Alçak ve yüksek basınç sistemlerinin her ikisi de, günlük depolama tankları, pompalar, aktarma ve besleme boruları, aktarma ve besleme vanaları ile karıştırma kafası veya enjekte kafasından oluşur (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).

İstenilen tekdüzelikte bir tepkime karışımı hazırlayabilmek için gerekli karıştırma derecesi, bireysel akımları karıştırma kafasına besleyen pompaların sağladığı basınca bağlıdır. Yüksek basınçlı sünger üretim süreçlerinde, 5-6 atm. basınç sağlayan pompalarla beslenen bileşenler, hızlı bir şekilde enjekte yapılacak ortama iletilir ve nozullarda oluşan jetler yardımıyla bileşenlerin hızı daha da arttırılarak sisteme verilir. Böylece, mekanik bir karıştırıcıya gerek olmaksızın, tekdüze bir tepkime karışımı sağlanabilir (Şekil 2.1). Alçak basınç üretim sistemlerinde ise bileşenler 1-2 atm. gibi düşük basınç değerlerinde enjeksiyon ortamına iletilir ve beslenen bileşenlerin hızı, buradaki jetlerle biraz daha arttırılabilir. Ancak uygulanan düşük basınç ve beslenen bileşenlerin yüksek vizkoziteli karışım oluşturması nedeniyle, beslenen akımlar yeterli

tekdüzelikte bir tepkime karışımı oluşturamadığından, dakikada, 3000-4500 devir yapan mekanik bir karıştırıcıya gereksinim duyulur (Şekil 2.2).



Şekil 2.1. Alçak basınç sistemi



Şekil 2.2. Yüksek basınç sistemi

Çizelge 2.1. Alçak ve yüksek basınç sistemleri

Alçak basınç sistemleri		Yüksek basınç sistemleri
Poliol TDI	Dişli pompa Piston pompası veya akım metreden besleme basınçlı pompa	Düşük basınçlı piston pompası Yüksek basınçlı piston pompası
Su-Kalay	Dişli veya halkasal piston pompası	Yüksek basınç piston pompası
Karıştırıcı	Değişken hızlı yüksek gerilimli karıştırıcı	Karıştırıcısız sistem
Karıştırma kafa basıncı	0-1 kg/cm ²	0,5-3 kg/cm ²
Besleme basıncı	1-15 kg/cm ²	20-100 kg/cm ²
Karıştırma kafa- sına besleme girişi	Enjektörlerle değiştiri- lebilir	Poliol dışındaki bileşenler, ayarlamalı enjektörlerle enjekte kafasına beslenir.

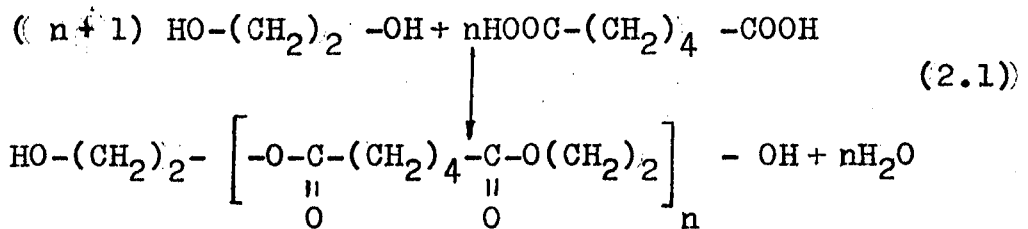
Alçak ve yüksek basınçlı sistemler arasındaki bazı farklılıklar Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Esnek poliüretan sünger üretiminin yapıldığı blok sünger yönteminde genellikle alçak basınçlı sistem kullanılır ve karıştırma etkinliği mekanik bir karıştırıcıyı yardımıyla arttırılır (Dow Chemical, 1981; Bayer, 1979; Shell, 1986).

Alçak veya yüksek basınç sistemleriyle üretilebilen esnek kalıp süngerin üretim süreci, blok sünger üretim sürecinden biraz farklıdır. Bu farklılık öncelikle poliöl, ile trietilendiamin (Dabco) katalizöründe kendini gösterir. Esnek kalıp sünger sürecinde, ekzotermik tepkime ısısı sünger içerisinde 130-140° C'lık bir sıcaklık oluşturmaya karşın blok sünger üretim sürecinde blok merkezinde 160-190° C'lık bir sıcaklık yükselmesi görülür. Esnek poliüretan süngerin istenen fiziksel özelliklerinin sağlanabilmesi için uygun bir sıcaklıkta pişirme işlemi gerekir. Kalıp sünger sürecinde oluşan ekzotermik ısının yetersizliği, fiziksel özelliklerin sağlanması için pişirme işlemi ve dolayısıyla fırın ortamını zorunlu hale getirirken, blok sünger sürecinde oluşan ekzotermik tepkime ısısı, süngerin yüksek sıcaklıklı fırın gereksinimini ortadan kaldırır.

Esnek kalıp sünger üretiminde, çeşitli şekillerdeki kalıplara enjekte edilen sünger karışımı, tepkime sonucu hacim artışı nedeniyle sabit hacimli kalıpta yoğunluğu arttırır. Böylece üretilen süngerin yoğunluk değeri, enjekte edilen miktara bağımlılık gösterir. Aşırı hacim sıkışması nedeniyle boşluklar ortadan kalkarken, kalıp yapısına bağlı olarak bazı bölgelerde homojen olmayan sünger yapısı oluşabilir. Bu tip problemler çoğunlukla, kalıp yüzeyinde uygun hava delikleri açılmasıyla önlenabilir. Kalıplara enjekte edilen sünger karışımı, yaklaşık 15 dakika sıcaklığı 160-190°C arasında değişen bir fırında pişirildikten sonra, enjekte öncesi kalıp yüzeyine püskürtülen kalıp ayırıcı yağın oluşturduğu film yardımıyla kalıplara yapışması önlenmiş şekilde kalıplardan çıkarılarak dinlenmeye bırakılır.

Hem kalıp hem de blok yöntemleriyle üretilebilen sert sünger için hammadde olarak etilen glikol, propilen glikol gibi poliester polioller ve metilen diizosiyanat (MDI) kullanılır. Sert süngerler - 200 ile 130° C arasındaki sıcaklıklara dayanabildiklerinden, bu koşullarda ya- lıtım amacıyla kullanılabilir (Bayer AG, 1979 ; Kirk-Othmer, 1966).

Özellikle sert süngerlerin üretiminde kullanılan, iki, üç fonksiyonlu alkoller, adipik ve tereftalik asit ve çok fonksiyonlu karboksilik asitten elde edilen poliester poli- eller, 2.1 tepkimesiyle endüstride yaygın şekilde üretil- mektedir.



2.1.Esnek Sünger Sürecinin Kimyası

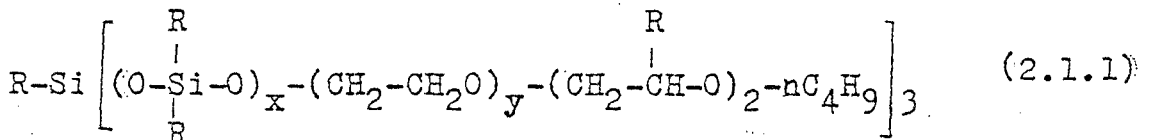
Esnek sünger üretim sürecinin temeli, izosiyanatla- rın aktif hidrojen içeren organik bileşiklerle polimerleş- me tepkimesine dayanır. Bu amaçla kullanılan izosiyanat- lar, düz veya dallanmış yapıdaki tek veya çok fonksiyonlu aromatik kökenli bileşiklerdir. C, N, O, S, gibi elektro- negatif bir heteroatoma bağlanma eğilimi gösteren aktif hidrojen ise yine düz veya dallanmış yapıda olabilen tek veya çok fonksiyonlu ve genellikle alifatik kökenli olan amin, su, alkol, karboksilik asit, üre, üretan ve amid gru- bu bileşiklerinden sağlanabilir (Çizelge 2.2).

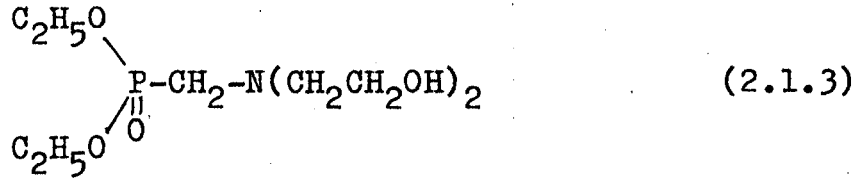
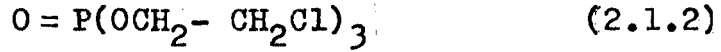
Poliüretan yapısına sahip olan esnek süngerin, üre- timi sırasında açığa çıkan çeşitli gaz ürünler (CO₂, H₂O) ve kolay buharlaşan çözücüler (F-11, F-12) süngere göze- neklilik ve esneklik kazandırır. Üründe istenen yoğunluğa bağlı olarak başlangıçtaki viskoz sıvı karışımının köpüre- rek, hacminin 20-40 kat artmasını ve süngerin kabarmasını

yine aynı gaz ürünler sağlar.

Süreçte elde edilen ürünün niteliği, özellikle çapraz bağlanma sayısına, polimerleşme (j'elleşme) ve kabarma tepkimelerinin dengelenmesine bağlıdır. Çapraz bağlanma sayısını arttırmak üzere, genellikle stokiyometrik izosiyanat miktarının biraz fazlası kullanılır. Ayrıca, ürüne istenen fiziksel ve kimyasal özellikleri kazandırmak, polimerleşme ve kabarma tepkimelerinin hızları ile sünger hücre boyutunu daha iyi kontrol edebilmek üzere sürecin temel hammaddeleri yanında çeşitli katkı ve yardımcı maddelerinin de kullanılması gerekir. Örneğin su (Rodriquez, 1983) birincil (kimyasal), triklorflormetan ($CFCl_3$ veya F-11 ; kn: $24^{\circ}C$), diflordiklormetan (CF_2Cl_2 veya F-12;kn: $+30^{\circ}C$) ve metilen klorür (CH_2Cl_2 ; kn: $40^{\circ}C$) gibi bileşikler ise bireysel şekilde veya karıştırılarak ikincil(fiziksel) kabartma aracı olarak (Bayer AG, 1979); polisiloksan polieter gibi silikon yüzey aktif bileşikler, süngerin kararlılığını ve tepkime karışımının homojenliğini sağlamak için, fosforlu halojenür bileşikler, esnek poliüretan süngerin ekzotermik (ısı veren) tepkimeyle oluşumu sırasında yanmayı (ısı iletkenliği düşük olan CO_2 çıkışı dolayısıyla aşırı ısınma sonucu) önlemek ve geciktirmek üzere kullanılır. Ürünün kullanım süresini arttırmak, renk değişimini, hidrolizlenme ve oksitlenme problemlerini önlemek, süngere beyazlık sağlamak veya renkli ürün elde etmek amacıyla çözücü, boyar madde, amin ve metal katalizler gibi çeşitli katkı maddelerinin kullanımı da gerekebilir (Bayer AG, 1979; Dow Chemical, 1981; Plasco foam, 1978).

Aşağıda tipik bir sünger kararlaştırıcısı (2.1.1. eşitliği) ile reaktif olan (izosiyanatla tepkimeye giren) ve reaktif olmayan (izosiyanatla tepkimeye girmeyen) yardımcı bileşen olarak kullanılan yanma geciktiricileri gösterilmiştir (eşitlik 2.1.2 ve eşitlik 2.1.3).





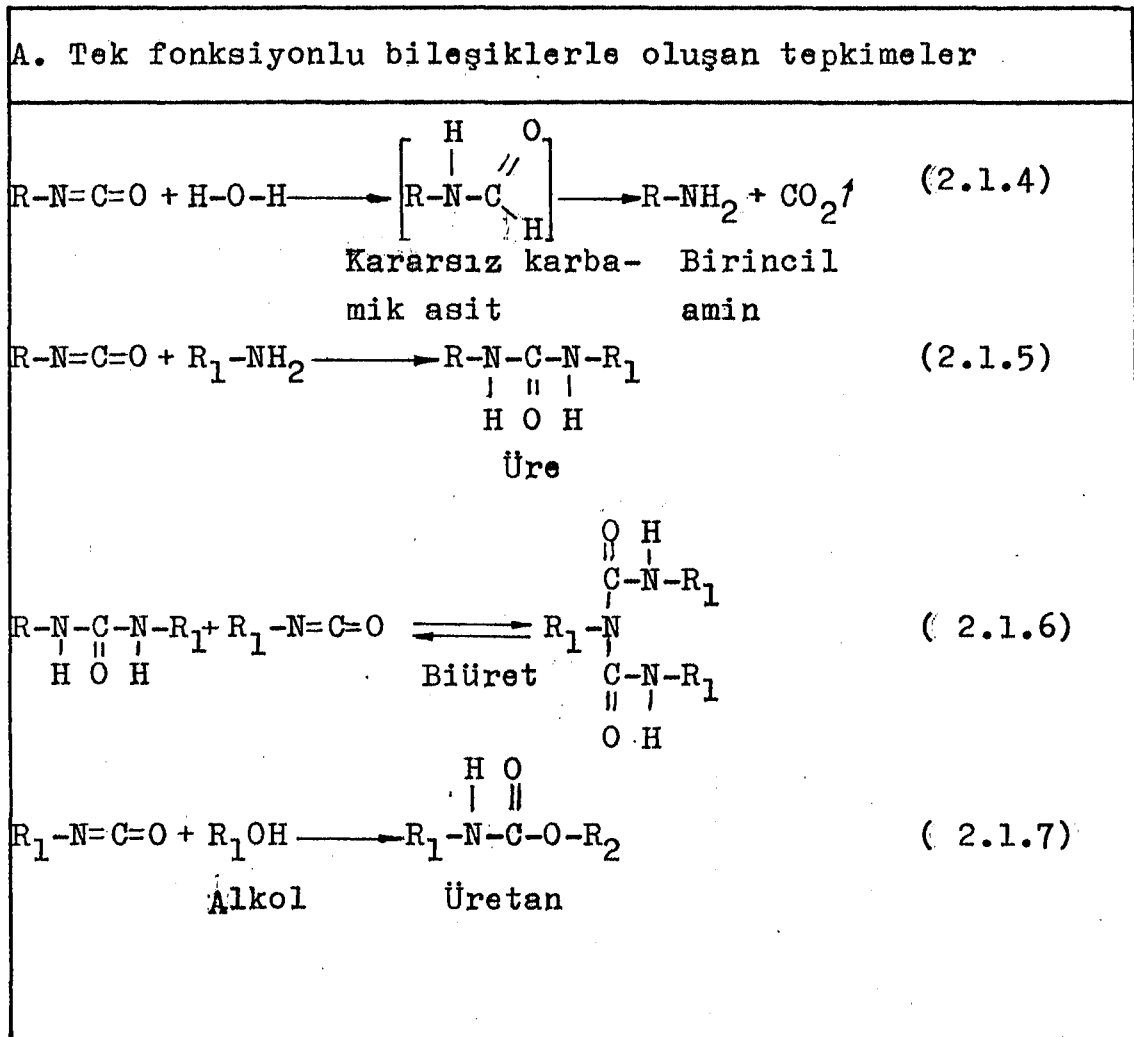
Esnek sünger üretim sürecinin temeli, izosiyanatların ($-N=C=O$), aktif hidrojen içeren bileşiklerle (Çizelge 2.2) tepkimesine dayanır. Organik yapıda olan bu bileşikler Çizelge 2.2'de izosiyanatlarla tepkime verme aktifliklerindeki azalışa göre sıralanmışlardır (Dow Chemical, 1981).

Çizelge 2.2. Aktif hidrojen içeren organik bileşikler

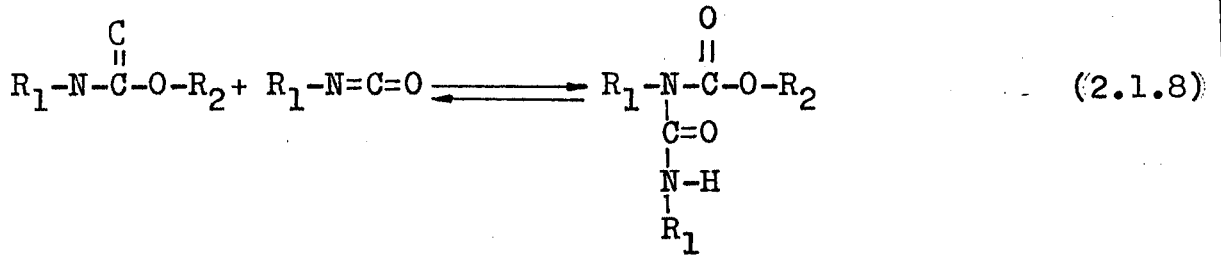
Organik bileşik	Kimyasal formülü
Birincil aminler	$R-NH_2$
İkincil aminler	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ R_1 \end{array}$
Birincil alkoller	$R-CH_2OH$
İkincil alkoller	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ CHOH \\ \diagup \\ R_1 \end{array}$
Üçüncül alkoller	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C-OH \\ \diagup \\ R_1 \\ \\ R_2 \end{array}$
Karboksilik asitler	$R-COOH$
Üre	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ R-N-C-N-R \\ \\ O \end{array}$
Üretanlar	$\begin{array}{c} H \\ \\ R-N-C-O-R_1 \\ \\ O \end{array}$
Amidler	$\begin{array}{c} R-C-NH_2 \\ \\ O \end{array}$

Esnek sünger üretim sürecinde yeralanan tepkimeler, kabartma ve polimerizasyon tepkimeleri olarak iki grupta toplanır. İzosiyanatlarla suyun tepkimesiyle amin, amin-izosiyanat tepkimesiyle üre ve izosiyanat-üre tepkimesiyle de biüret yapınının elde edilmesi kabartma tepkimelerini oluşturur. Alkol-izosiyanat tepkimesiyle üretan, üretan-izosiyanat tepkimesiyle de allofonat yapısınının elde edilmesi ise esnek sünger üretim sürecinin polimerizasyon tepkimelerini oluşturur (Çizelge 2.3).

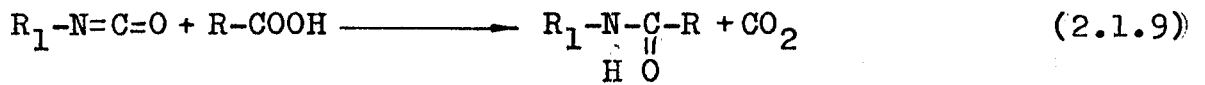
Çizelge 2.3. İzosiyanatların aktif hidrojen içeren bileşiklerle verdiği bazı tepkimeler



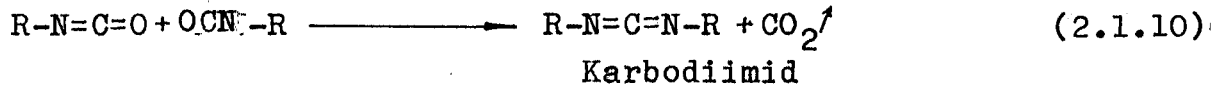
Çizelge 2.3 (Devam)



Allofonat

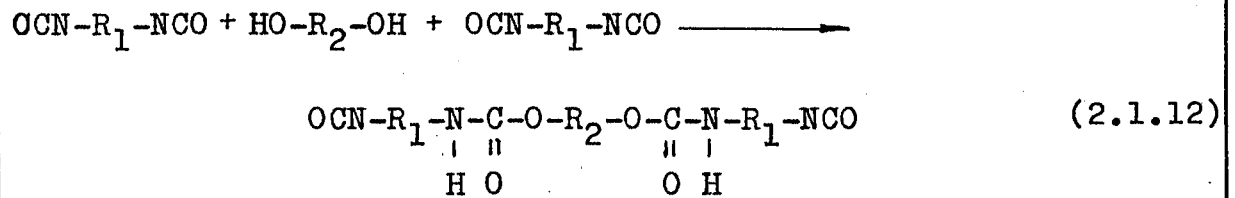
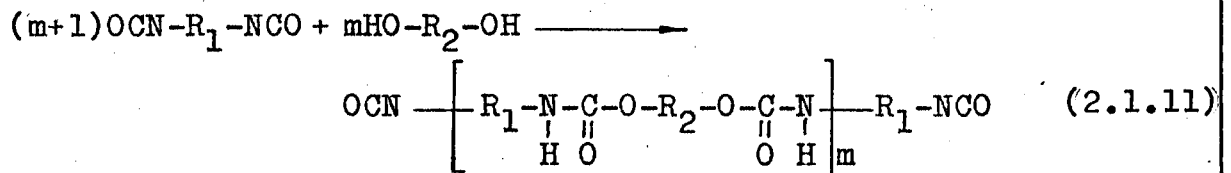


Amid



Karbodiimid

B. Çok fonksiyonlu bileşiklerle oluşan tepkimeler

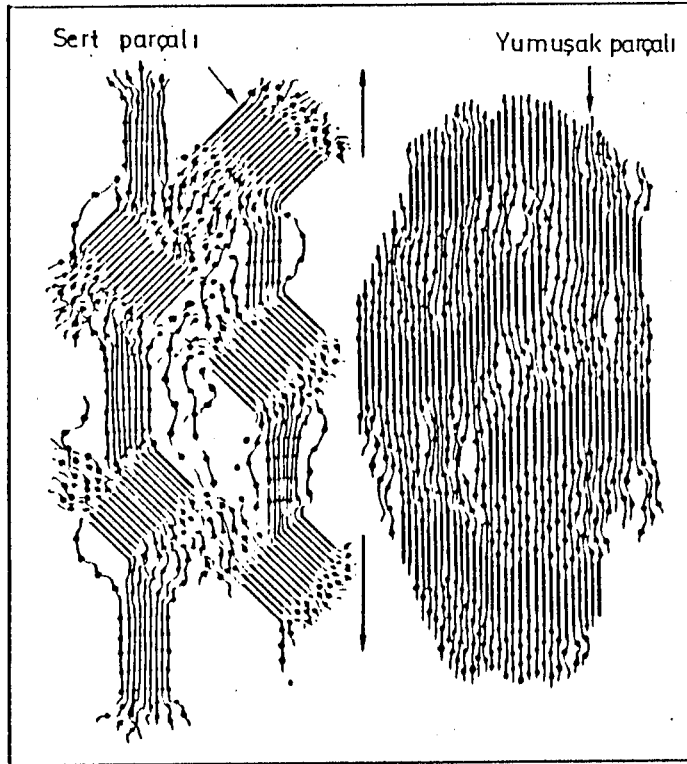


Çizelge 2.3'te yer alan 2.1.5 ve 2.1.8 tepkimeleri, tepkime karışımının viskozitesinde bir artışa neden olan çapraz bağlanmaları oluşturur ve jelleşmiş polimer yapı elde edilmesine katkıda bulunur. Tepkime 2.1.4 CO₂ oluşumuyla süngerin kabarak hacimce gelişmesini sağlarken,

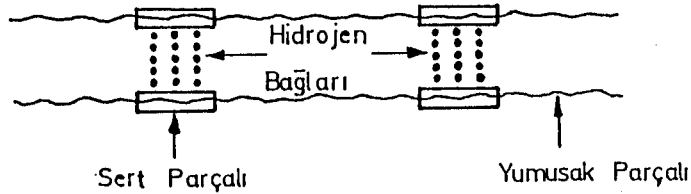
2.1.5 tepkimesi ise polimer oluşumuna yardımcı olur. Tepkime 2.1.6 ve 2.1.8 ise polimerde çapraz bağlanma sayısını arttırarak süngerin son fiziksel özelliklerine sahip olmasını sağlar (Shell, 1986).

Esnek sünger üretim sürecinde kabartma tepkimesi olarak bilinen 2.1.4, 2.1.5 ve 2.1.6 tepkimeleri ile polimerizasyon tepkimesi olarak bilinen 2.1.7 ve 2.1.8 tepkimelerinin dengelenmesi kaliteli özelliklere sahip sünger elde etmenin temelidir. Polimerizasyon ve kabartma tepkimelerinin iyi dengelenmemesi belirgin üretim hatalarına neden olur (Bölüm 3.4). Çizelge 2.3'te yeralan tepkimeler, yapısal prensipleri tanımladığı gibi, poliüretan ve poliozosiyanat kimyasının çok yönlülüğünü de gösterir. Poliüretanların yaygın fiziksel özellikleri için güvenli bir üretim sağlanması, çoğu kimyasalların tepkimesiyle mümkün olmayabilir. Makromoleküler yapıdaki birçok fiziksel parametreler, mekanik özelliklerin farklılaşmasına büyük oranda katkıda bulunduğundan, güvenli bir üretimin istenilen fiziksel sınırlar içerisinde gerçekleştirilmesi amacıyla, istenilen özelliklerin önceden hesaplanmasına dayanan bazı kavramsal modeller geliştirilmiştir.

Geliştirilen bu kavramsal modellere göre, poliüretanlar parçalı bir hücre yapısına sahiptir. Üretan, üre, allofonat ve biüret gibi gruplar, polimer zinciri uzatılırken, sıkı parçalı bir hücre yapısının oluşmasına katkıda bulunduğu halde, alkil, alkoksil gibi gruplar yumuşak parçalı bir hücre yapısının oluşmasını sağlarlar. Şekil 2.3. te gelişmiş ve gelişmemiş haldeki poliüretanın parçalı yapısı gösterilmiştir. Böyle parçalı bir poliüretan yapısına hidrojen bağlanması, poliüretan yapısının esnek ve kararlı olmasını sağlar (Şekil 2.4).



Şekil 2.3. Gelişmiş ve gelişmemiş poliüretan yapısı



Şekil 2.4. Parçalı yapı ve hidrojen bağı içeren poliüretan yapı modeli

2.2. Esnek Sünger Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Esnek sünger üretim hammaddeleri, petrol kökenli hammaddeler olup, temel olarak izosiyanat, poliöl veya benzeri polimerik bileşik ve su olmak üzere üç grupta toplanır. Tepkime hızlarının, süngerdeki hücre boyutunun ve kararlılığının, rengin ve diğer parametrelerin daha iyi kontrol edildiği bir süreç oluşturmak için, ayrıca katkı maddeleri kullanılır. Aromatik kaynaklı bileşenlerden oluşan

izosiyanatlar ve yaygın olarak alifatik kaynaklı bileşenlerden elde edilen poliollere ilave olarak, fiziksel kaptırma aracı, amin katalizi, metal kataliz, silikon yüzey etkin maddesi, boya ve yanma geciktiricisi gibi bileşikler de katkı maddesi olarak sünger üretiminde kullanılır.

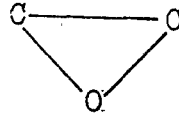
2.2.1. Önemli Sünger hammaddelerinin yapıları

Esnek poliüretan sünger üretiminde en önemli girdi özelliği taşıyan hammaddeler poliöl ve izosiyanatlardır. Endüstride kullanılan çok değişik tip ve özellikte poliöl bulunmaktadır. Poliöl kadar değişik türe sahip olmamasına karşın, sünger için değişik özellikler oluşturma imkânına sahip izosiyanatlar bu alanda yaygın olarak kullanılır. Petrol türevlerinden elde edilen ve sünger üretim süreci için, gerek kullanım miktarları gerekse tepkimeleri ile en önemli iki hammaddeyi poliöl ve izosiyanatlar oluşturur (Dow Chemical, 1981).

2.2.1.1. Piöl

Piöl hammaddesinin moleküler yapısı, poliüretan tipini oldukça fazla etkiler. Terim olarak çok fonksiyonlu alkollere karşılık gelen poliölleri, poliüretan endüstrisi için poliester polioller ve polieter polioller olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. Endüstride yaygın olarak kullanılan poliölün % 90'ından daha fazla kısmını polieter polioller oluşturur (Dow Chemical, 1981). Bir polieter poliöl kimyasal olarak çok fonksiyonlu alkol veya eter bağlantısına sahiptir. Çok yaygın kullanılan bir poliöl türü, iki veya daha fazla organik oksit ve aktif hidrojen atomu içeren bileşenlerin polimerik tepkime ürünüdür. Aktif hidrojen atomu içeren bu bileşenler, sentetik polioller için başlatıcı olarak kullanılır (Çizelge 2.5.).

Polieter poliollerin üretiminde kullanılan organik oksitler, halkasal eter yapısındaki alken oksitlerdir. Bazı alken oksitler Çizelge 2.4' te gösterilmiştir.



(2.2.1.1.1)

Çizelge 2.4. Alken oksitleri ve kimyasal yapıları

Alken oksit	Kimyasal formül
Etilen oksit	
Propilen oksit	
1,2 Bütilen oksit	
Epiklorhidrin	

2.2.1.2. Polieter polioller için başlatıcılar ve fonksiyonları

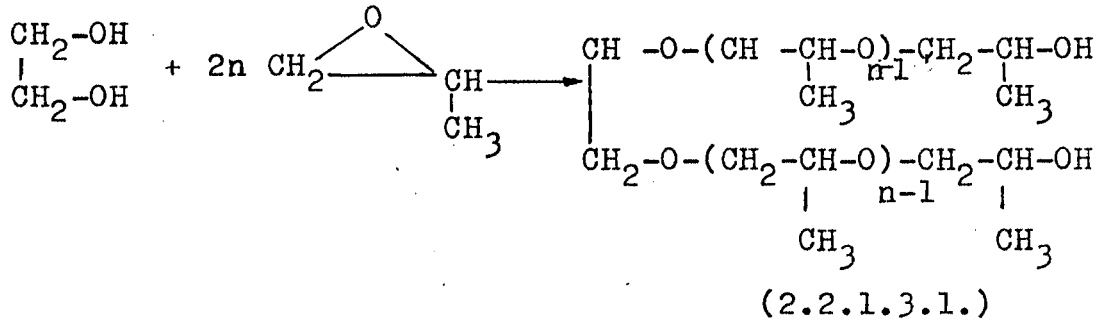
Bazıları Çizelge 2.5 'te gösterilmiş olan ve poliollerin üretimi için kullanılan, çoğunlukla aktif hidrojen içeren başlatıcıların fonksiyonu, birim mol başına aktif hidrojen içeriğiyle belirlenir.

Çizelge 2.5. Polieter polioller için başlatıcılar

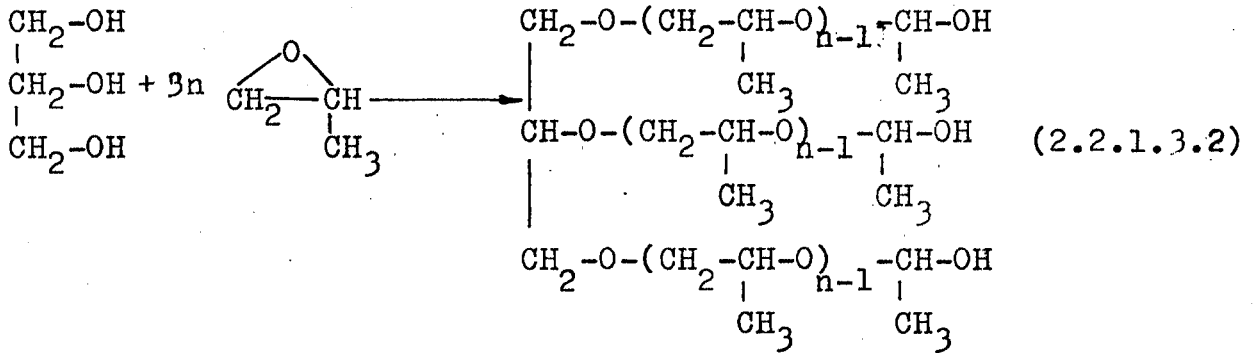
Fonksiyonu	Genel ismi	Kimyasal formülü
2	Su	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
2	Etilen glikol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
2	1,2 propilen glikol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
3	Gliserin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
3	Trimetilolpropan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
4	Etilen diamin	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
4	Pentaeritriol	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
5	Dietilen triamin	$\begin{array}{c} \text{HN} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{cases} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
6	Sorbitol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$

2.2.1.3. Poliollerin üretimi ve kullanımı

Alken oksitlerin katalizli ortamda bir başlatıcıya katılması kuvvetli bir kimyasal yapı oluşturur. İki fonksiyonlu bir başlatıcı kullanılırsa (etilen glikol, propilen glikol gibi) elde edilecek ürün, prensip olarak iki fonksiyonlu bir polioller (dioller) olacaktır. Örneğin etilen glikol, etilen oksit miktarının beslemede kontrol edilmesiyle belli molekül ağırlıktaki bir poli (oksietilen) glikole dönüşebilir (Dow Chemical, 1982).



Gliserin gibi üç fonksiyonlu bir başlatıcı kullanılırsa, üç yönde gelişen bir alken oksitin lineer zincir yapıda bir ürünü oluşur. Elde edilen ürün temel yapı olarak bir trioller olacaktır.



Poliollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çoğunlukla, kullanılan alken oksite, katılma derecesine veya kullanılan alken oksit miktarına ve başlatıcının

fonksiyonuna bağlıdır. Poliollerin en önemli iki karakteristiği molekül ağırlıkları ve fonksiyon dereceleri olup, molekül ağırlığının, fonksiyon derecesine oranı eşdeğer ağırlık olarak bilinir. En yaygın kullanılan triollerin eşdeğer ağırlıkları 500 ile 2500 arasında değişim gösterir. Triollerle diollerin bir karışımının kullanılabilmesi için, karışımın ortalama tesir değerliği, (fonksiyon derecesi) 2.5'tan daha az olmamalıdır. Esnek sünger için kullanılan poliollerin tesir değerliği çoğunlukla üçtür. Polioller genellikle poli (oksipropilen) triollerle, oksietilenlerin % 5-20 arasında (ağırlıkça) karışımları olarak kullanılabilir. Kullanım alanları, tesir değerliği ve molekül ağırlığına bağlı olan poliollerin çeşitli sünger üretimleri için kullanımı Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

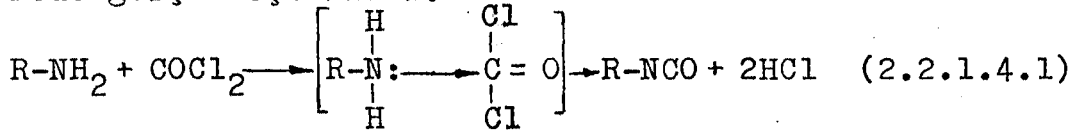
Çizelge 2.6. Poliollerin kullanım alanına yönelik seçimi (Drako foam,1987)

Sünger tipi	Poliol tesirliği	Poliol eşdeğer ağırlığı
Esnek poliüretan sünger	2,5- 3,0	500-3000
Yarı sert sünger	3,0- 3,5	70-2000
Sert sünger	3,0-8,0	70-2000
Elastomer ve plaka	2,0	70-2000

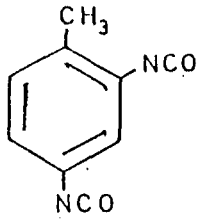
2.2.1.4. İzosiyanatlar

Poliüretan endüstrisinde kullanılan izosiyanatların tümü, en az iki izosiyanat grubu içerir. En yaygın olarak kullanılan izosiyanatlar, toluen diizosiyanat ve difenilmetan-4-4'-diizosiyanattır. Aminlerin fosgenlenmesi ile elde edilen izosiyanatların ticari olarak hazırlanması, amin çözeltilisinin düşük veya orta sıcaklıkta fosgenle karıştırılması ve daha sonra 120-150°C civarında bir sıcaklıkta daha fazla fosgen katılması olmak üzere iki

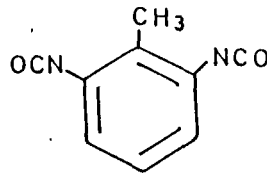
kademede gerçekleştirilir.



En fazla ticari öneme sahip olan temel izosiyanatlar-
dan toluen diizosiyanatın 2,4 toluen diizosiyanat (TDI) ve
2,6 toluen diizosiyanat izomerlerinin karışımı sünger üre-
timi için kullanılır. Çoğunlukla kullanılan karışımlar,
2,4 ve 2,6 toluen diizosiyanatın ağırlıkça 80:20 veya 65:
35 oranındadır.



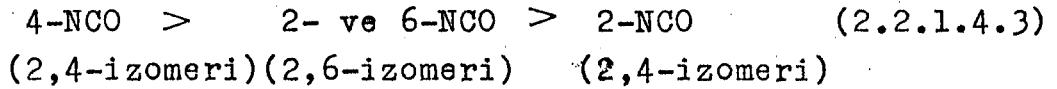
2,4 Toluen diizosiyanat



2,6 Toluen diizosiyanat

(2.2.1.4.2)

İzosiyanat grupların tepkimeye girme yetenekleri sün-
ger ürününün niteliği açısından büyük önem taşır. Bu grup-
ların reaktiflikleri şu şekilde sıralanabilir:

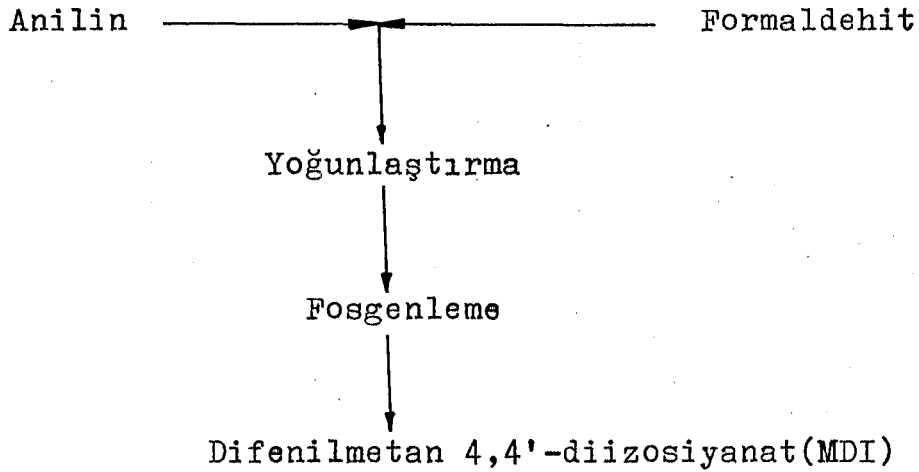


Bağlı tepkime hız oranları 8:3:1 olduğundan 4-NCO
(2,4-izomeri) tercihan kullanılacaktır (Dow Chemical, 1982).
Poliol-izosiyanat tepkimesindeki 2,6 izomerleri, diğerle-
rine kıyasla daha çok sterik baskı oluşturduğundan, daha
sert yapıda sünger üretimi için kullanılır. Aynı nedenden
dolayı, TDI 65:35, TDI 80:20 karışımından daha fazla 2,6
toluen diizosiyanat izomeri içereceğinden, daha fazla yük
taşıma kapasiteli sünger üretiminde kullanılır. Buna kar-
şın poliüretan sünger endüstrisinde, ucuz olmasından dola-
yı TDI 80:20 kullanılması tercih edilir (Bayer AG, 1979;
Dow Chemical, 1982).

2.2.1.5. Difenilmetan-4-4'-diizosiyanat

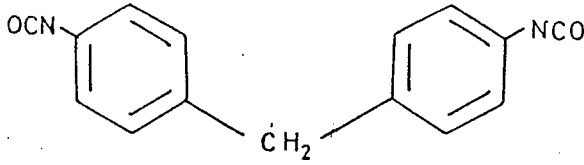
Yaygın ismi metilen difenil izosiyanat (MDI) olan madde, endüstride ham şekilde bulunur. Halbuki saf MDI çok açık sarı renkte, erime noktası $37-38^{\circ}\text{C}$ olan katı bir maddedir. Ham MDI'nın distillenmemiş yapısı tipik olarak % 55 difenilmetan diizosiyanat (4,4'-2,4' izomerleri), % 25 triizosiyanat ve % 20 poliizosiyanat içeren açık kahverenkli polimetilen polifenil izosiyanat olarak bilinen bir sıvıdır (PMPPI)(Bayer AG,1979).

Anilin ve formaldehitten üretilen yüksek kaynama noktalı bir izosiyanat karışımı olan metilen difenil izosiyanat, endüstride özellikle sert süngerlerin üretimi için tercih edilir (Şekil 2.5).



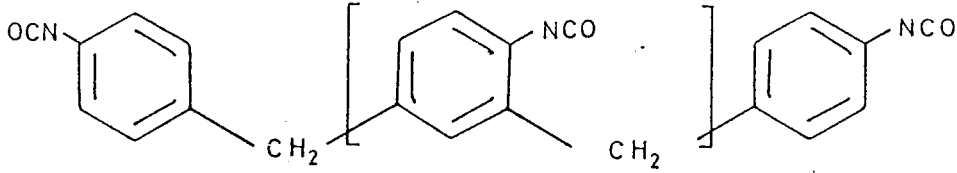
Şekil 2.5. MDI'nın ticari kullanım için hazırlanması.

Özel uygulamalar için değişik türleri kullanılabilen metilen difenil izosiyanat fazla esneyebilen sünger üretimi için, TDI ile 80:20 veya 65:35 oranında (ağırlıkça) karıştırılır.



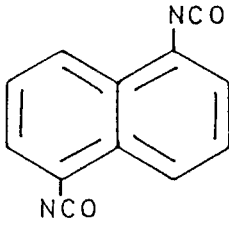
(2.2.1.5.1)

MDI monomeri

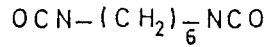


(2.2.1.5.2)

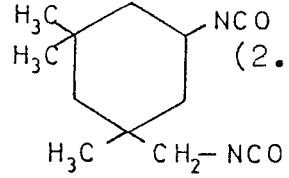
MDI polimeri



NDI



HDI



IPDI

(2.2.1.5.3)

2.2.1.5.3. formülleri, özel uygulamalarda kullanılan, naftalin-1.5-diizosiyanat (NDI), heksametilen-1.6-diizosiyanat (MDI) ve 1-izosiyanat-3,5,5 trimetil-S-izosiyanat-metilsikloheksan türevlerini gösterir.

2.2.2. Sünger üretiminde kullanılan diğer hammaddeler

Poliol ve izosiyanat hammaddeleri kadar büyük miktarlarda kullanılmayan diğer sünger üretim hammaddeleri, süreçte önemli işlemlere sahip olduklarından, etkileri tespit edilmelidir. Sürecin diğer hammaddeleri arasında kabartma araçları (metilen klorür, freon-11), metal ve amin katalizler, (kalay öktat, Dmea) silikon yüzey etkin maddesi, yanma geciktiricisi, boya maddesi ve çözücüler (su, metilen klorür v.s.) sayılabilir (Plascofoam, 1978).

2.2.2.1. Kabartma araçları

Esnek poliüretan sünger üretiminde izosiyanatla su arasındaki 2.1.4 tepkimesiyle CO_2 üretilerek, sünger karışımının kabarması sağlanır. Böylece su, kimyasal tepkime aracılığı ile, kabartma işlemi görür. Çoğunlukla 24 Kg/m^3 yoğunluktan daha düşük yoğunlukta bir

sünger üretimi yapılırken, ikinci bir madde yardımcı kabartma aracı olarak kullanılır. Su gibi kimyasal bir kabartma aracının yanında, triklorflormetan (freon-11), metilen klorür (diklormetan) ve diklorflormetan (freon-12) gibi fiziksel bir kabartma aracının kullanılması, özellikle esnek poliüretan sünger üretiminde kaçınılmaz bir zorunluluktur. Kaynama noktaları çok düşük olan fiziksel kabartma araçlarına (23,8-40 °C) kıyasla daha ucuz olması ve depolama şartlarının kolaylığı nedeniyle kabartma aracı olarak ilk planda su tercih edilir (Rodriquez, 1983).

Bunun yanısıra su-izosiyanat tepkimesi sırasında ısı iletkenliği düşük olan CO₂ oluşumu, ekzotermik tepkime ısısının uzaklaştırılmasını zorlaştırdığından yanma riskini artırır. Özellikle 24 kg/m³ yoğunluktan daha düşük yoğunlukta sünger üretilmesi amacıyla, daha çok su kullanılması, tepkimeyle oluşan CO₂ miktarını artıracaktır. Tepkime süresince CO₂ oluşumunun devam ederek hücre gözeneklerinde yayılması, ısı iletkenliği düşük olduğundan, sünger ürünün ekzotermik tepkime ısısını dışarıya vermesini zorlaştıracak ve sıcaklık yükselmesi nedeniyle yangına yol açabilecektir. Böylece kimyasal kabartma aracı olarak kullanılan suyun miktarı sınırlı kalacaktır. Kullanılan girdilerin sıcaklıkları da üretilen sünger bloğu çeperinde lineer bir değişim oluşturur. Blok süngerin çeperindeki bu sıcaklık değişimlerinin bilinmesiyle, blok içerisindeki sıcaklık dağılımı hesaplanabilir (Bölüm 4.0).

2.2.2.2. Silikon yüzey etkin maddeler

Silikonların esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılmasının asıl amacı, yüzey gerilimini düşürmek ve böylece bileşenlerin daha homojen şekilde karışmasını sağlamaktır. Ayrıca sünger tepkime ortamına enjekte edilen havanın ve oluşan gaz kabarcıklarının düzenli hücre yapısı oluşturmasına ve tepkime bitiminde, oluşan gözeneklerin çökmeden kararlı şekilde kalmasına yardımcı olur (Shell 1986).

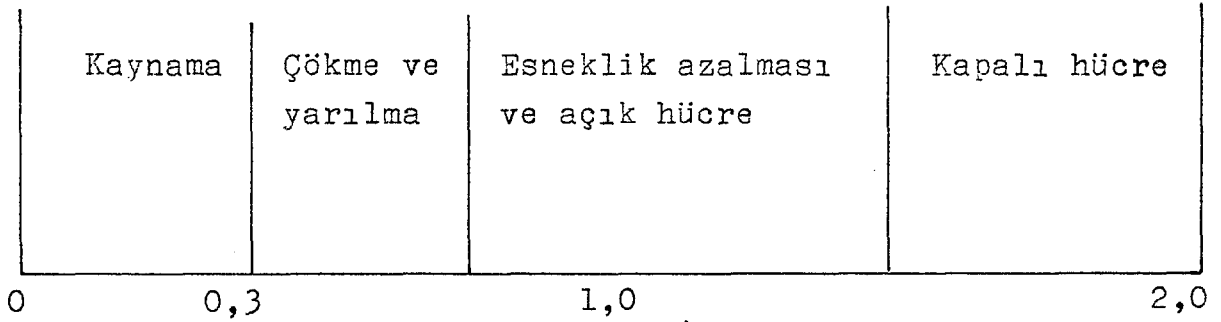
Esnek poliüretan sünger ürününde yarıma ve çökmenin oluşmaması için minimum bir silikon miktarının kullanılması gerekir. Şekil 2.2.2'de güzel, açık hücreli bir sünger elde etmek için kullanılması gerekli silikon miktarları, 100 kısımlık tepkime karışımı temelinde gösterilmiştir. Süngerin hücre boyutu, fiziksel özelliklerini doğrudan etkilediğinden, silikon seviyesinin iyi dengelenmediği tepkime karışımıyla üretilecek süngerde, zayıf esneklik, düşük yük taşıma kapasitesi, sönük hücre yapısı, çökme ve yarıma gibi istenmeyen özellikler veya hatalı yapı oluşacaktır.

Silikon yüzey etkin maddesi, üretimi yapılacak olan süngerin istenen fiziksel özelliklerine ve üretim sürecine göre değişik tipte ve aktiflikte endüstriyel kullanıma sunulmuştur. Özellikle, belirgin ayırım gerektiren kalıp ve blok sünger üretimlerinde, farklı firmaların değişik özellikte silikon ürünlerinin seçimi yapılmalıdır (Çizelge 2.7.).

Çizelge 2.7. Bazı yaygın silikon yüzey etkin maddeleri (Dow Chemical, 1982)

Üretici firma	Dow Chemical	Union Carbide	Goldschimidt	Bayer
Ticari ismi	-	Niax	Tegostab	-
Esnek blok sünger	DC-198 DC-190 DC-192 DC-196	L-5209 <u>a</u> L-6202 <u>a</u> L-540 L-6502 L-546 L-548 L-550	B 3136 <u>b</u> BF2370 <u>a</u> BF2270	0520 0525 0550
Esnek kalıp sünger	Q2-5043 <u>b</u> Q2-5098 <u>c</u> XF1-1630		B 4380 B 4351 B 4617	a:hidroliz- lenebilir b:suyla ka- rışmaz c: suyla ka- rışabilir

Şekil 2.6'dan, 100 kısım referans karışım miktarı içerisindeki silikon seviyelerinin etkileri gözlenip, tepkime karışımındaki miktarı dengelenebilir.



100 kısım tepkime karışımındaki silikon kısmı

Şekil 2.6. Silikon yüzey etkin maddesinin sünger üzerindeki etkisi.

2.2.2.3. Amin ve kalay katalizörleri

Esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılan katalizörlerden amin katalizörünün ilk fonksiyonu, kabartma tepkimesinin hızını kontrol ederek, jelleşme tepkimesiyle dengelenmesini sağlamaktır. Üretim için, amin katalizörünün miktarı kadar tipinin belirlenmesi de önemlidir. Özellikle esnek sünger üretiminde, amin katalizörlerinin A-1 standartlarıyla değerlendirilmesinden dolayı, özelliklerinin belirlenmesi gerekir (Bölüm 3.3). Amin katalizörlerinin tercih şekli, uygun süreç koşulları, yükselme zamanı, tepkime zamanları (kremleme, yükselme, jelleşme zamanları gibi) ve hatta sünger yüzey yapısıyla ilişkilidir.

Endüstriyel alanda kullanılan amin katalizörleri, birbirinden farklı amin yapılarına ve farklı aktifliklere sahiptir. Bu yüzden kullanılan amin katalizörünün yapısı, gerekli amin miktarını doğrudan etkileyecektir (Drako foam, 1978). Çizelge 2.8'de amin katalizörlerinin seçimi için gerekli özellikleriyle, bazı amin katalizörleri belirlenmiştir.

Çizelge 2.8. Bazı yaygın amin katalizörleri
(Drako foam, 1978; Air products, 1985).

Ticari ismi	Üretici firma	Kimyasal bileşim (ağırlıkça)	Özellikleri
NiAx A-1	Union Carbide	% 70 dimetilaminoeter % 30 dipropilen glikol	iyi kabartma katalizi daha kısa kremlenme zamanı oluşturur
Dabco(katı)	Air Products	triethilen diamin	Sert, jelleşmiş yapı
Dabco 33 LV	Air Products	% 33 triethilen diamin % 67 dipropilen glikol	Sert, jelleşmiş yapı
DMEA	Union Carbide	Dimetiletanolamin	Güçlü kabartma katalizi
Propinamin-A	Lankro	Dimetiletanolamin	Güçlü kabartma katalizi
Tegoamin-33	Goldschmidt	% 33 triethilen diamin % 67 monopropilen glikol	Dabco ile aynı özellikte
Desmorapid Ps-207	Bayer	Bir miktar aminlerin karışımı	İyi kabartma katalizi

Esnek poliüretan sünger üretiminde kullanılan diğer katalizör kalay oktat olup, polimerizasyon tepkimesinin hızını kontrol etmek için kullanılır. Kalay oktat katalizörünün bir amin katalizörüyle karışım olarak kullanılması durumunda, kabartma/polimerizasyon (jelleşme) tepkimelerinin dengelenmesi daha kolay olur. Kalay oktat (Kalay II-etil hekzonat) kalay katalizörleri arasında en yaygın kullanılanı olup, özellikle esnek poliüretan sünger üretiminde tercih edilir.

Kalay oktat katalizör seviyesinin çok düşük olması, yetersiz jelleşmeye karşılık, aşırı kabarma oluşması nedeniyle yarılma meydana getirir. Oysa kalay oktat seviyesindeki küçük bir miktar artış süngerin esnemeli ve güzel hücre yapısında olmasını sağlar. Kalay oktat seviyesinin bir miktar daha artırılmasıyla ise sünger, esneme özelliğindeki yeterliliğe karşın, az kapalı bir hücre yapısına sahip olur (Şekil 2.7).

Yarılma	Sünger yapısında gevşeme	Açık hücreli sünger	Kapalı hücre yapısı	Büzülme
---------	--------------------------	---------------------	---------------------	---------

—————
Kalay oktat seviyesi

Şekil 2.7. Kalay oktat seviyesinin sünger yapısına etkisi (BP Chemicals, 1983).

Sünger üretiminde kullanılan tepkime karışımının farklı derişimlere sahip olması, gerekli kalay oktat seviyesini de değiştirir (Çizelge 2.9).

Çizelge 2.9. Formülasyon değişimlerinde kalay oktat seviyesi.

Formülasyon değişimi	Gerekli kalay oktat seviyesi
Suyun arttırılması	Azalış
Freon-11 arttırılması	Artar
Metilen klorür arttırılması	Çok fazla miktarda artar
İzosiyanat arttırılması	Artar

2.2.2.4. Diğer katkı maddeleri

Süngerin istenilen renklerde üretilmesi için organik ve inorganik boya maddeleri kullanılır. Suda çözünmeyen (genellikle poliol içerisinde dağılır) veya çözülebilen bu boya maddeleri, özellikle esnek poliüretan blok sünger üretiminde kullanılır.

Son birkaç yıl boyunca esnek poliüretan süngerin yanabilirliğini önlemek için, önemli yanma geciktiricileri araştırılmıştır. Bu amaç için piyasada değişik tipleri bulunan yanma geciktiricilerinin süngerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi yok denecek kadar azdır. Yanma geciktiricileri genellikle % 1 veya daha fazla oranda fosfor, brom ve klor içerirler. Yanma geciktiricileri izosiyanatla tepkime verebilir veya bir katkı maddesi olarak kullanılabilir (Dow Chemical, 1982).

2.3. Esnek Sünger Sürecindeki Hammaddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Süreçte kullanılan hammaddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi, tepkime koşulları, hammadde stoklanması ve üretim parametrelerinin belirlenmesi açısından önem taşır. Bu hammaddelerin fiziksel ve kimyasal

özellikleri, çoğunlukla üretici firmanın kullandığı üretim sürecine, hammaddenin kullanım alanına ve bulunduğu koşullara (basınç ve sıcaklık gibi) göre değişebilir. Bu yüzden bu bölümde polioliol, TDI, kalay oktat, metilen klorür, freon-11 ve su için bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.10-2.14'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.10. Polioliol'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Viking,1986)

Hammaddenin adı	Ticari ismi	Kullanım alanı
Polioliol	Varanol CP 3131	Esnek blok sünger üretimi
Hidroksil sayısı	55,3-57,5	
Su içeriği(Maksimum)	% 0,1	
pH (1 su/1 metanol)	6,0-9,0	
Maksimum asit sayısı(mgKOH/gr)	0,1	
Maksimum doymamışlık(mesd/gr)	0,1	
Özgül ağırlık (25°C)	1,010	
Viskozite 10°C(50°F(mPas)	1470	
25°C(77°F(mPas)	480	
37.8°C(100°F(mPas)	236	
Hidroksil sayısı(ortalama)	55	
Hammaddenin adı	Ticari ismi	Kullanım alanı
Polioliol	Varanol 3010	Esnek sünger(kalıp) üretimi
Hidroksil sayısı	55,1-57,8	
Maksimum su içeriği(%)	0,06	
pH hacimca 1 su/10 metanol)	7,7-9,3	
Asit sayısı(max)(mg KOH/gr)	0,03	
Maksimum doymamışlık(mesd/gr)	0,05	
Alevlenme noktası(°C)	221	
Viskozite (25°C) (mPas)	460	

Çizelge 2.10.Poliol'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Viking,1986) (Devamı)

Yoğunluk (25°C) kg/m ³	1,012	
Spesifik ısı(20°C)(kcal/kg°C)	0,400	
(40°C)(kcal/kg°C)	0,422	
Isıl iletkenlik(20°C)(kcal/mh°C)	0,1722	
(40°C)(kcal/mh°C)	0,1689	
Çizelge 2.11 Toluen diizosiyanatın fiziksel ve kimyasal özellikleri(Union Carbide,1985)		
Hammaddenin adı	Ticari ismi	Kullanım alanı
Toluen diizosiyanat (TDI)	Varanate T-80	Esnek sünger üretimi
Moleküler ağırlık(gr/mol)	174,2	
Fiziksel şekli	renksiz-açık sarı arası	
Yoğunluk(20 °C)(kg/m ³)	1220	
Kaynama noktası (10 mmHg)(°C)	120 (248°F)	
(760 mmHg)(°C)	250 (482°F)	
Viskozite 77 °F(25°C) (Cp)	3	
Donma noktası (°C)	14 (57°F)	
Alevlenme noktası(açık kap)(°C)	132 (270°F)	
Yanma noktası (°C)	146 (295°F)	
Spesifik ısısı (20°C)(kcal/kg°C)	0,35	
Spesifik ısısı (cal/gr°C)	0,41	
Buharlaştırma ısısı(121°C)(cal/gr)	73	
(197°C)(cal/gr)	67	
Buhar basıncı (mmHg)	0,01 mmHg	
Isıl iletkenlik (kcal/m ² h°C)	0,2231	

Çizelge 2.11. Toluen diizosiyanatın fiziksel ve kimyasal özellikleri(Union Carbide 1985) (Devamı)

Hammaddenin adı	Ticari ismi	Kullanım alanı
Toluen diizosiyanat	Tedimon-80	Esnek sünger(otomotiv ağırlıklı)üretim
<p>Alevlenme noktası (açık kap) ($^{\circ}\text{C}$) 132(270$^{\circ}\text{F}$)</p> <p>Kaynama noktası(760 mmHg)($^{\circ}\text{C}$) 251</p> <p>Isıl iletkenliği(150$^{\circ}\text{C}$'ta)(kcal/m2) 0,082</p> <p>Donma noktası ($^{\circ}\text{C}$) 14- 1</p> <p>Buhar basıncı 20$^{\circ}\text{C}$(mmHg) 0,01</p> <p>80$^{\circ}\text{C}$(mmHg) 1,0</p> <p>150$^{\circ}\text{C}$ 35</p> <p>200$^{\circ}\text{C}$ 200</p> <p>Viskozite 20 $^{\circ}\text{C}$ 3,5</p> <p>50 $^{\circ}\text{C}$ 1,7</p> <p>100$^{\circ}\text{C}$ 0,8</p> <p>Spesifik 50$^{\circ}\text{C}$(kcal/kg$^{\circ}\text{C}$) 0,31</p> <p>ısınma ısısı 100$^{\circ}\text{C}$ 0,355</p> <p>150$^{\circ}\text{C}$ 0,41</p> <p>Buhar yoğunluğu(Hava=1) 6</p> <p>Buharlaşma ısısı(k.noktasında) 81</p> <p>(kcal/kg)</p>		

Çizelge 2.12. Metilen klorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Unifoam, 1987)

Hammadde adı	Ticari adı	Kullanım alanı
Metilen klorür	Solvent	Esnek sünger üretiminde çözücü ve kabartma aracı
Moleküler ağırlık		84,94
Kaynama noktası (°C)		39,8 (103,6°F)
Donma noktası (°C)		-96,7 (-142,1°F)
Özgül ağırlığı		1210
Spesifik ısı (cal/gr°C)		0,240
Kırılma indisi (25°C'ta)		1,421
Viskozitesi (25°C'ta) (cp)		0,329
Buharlaştırma ısı (cal/gr)		78,7
Kritik yoğunluk (gr/cm ³)		0,472
Kritik sıcaklık (°C)		245
Kritik basınç (atm)		60,9
Hacimce genleşme katsayısı		0,0014
Başlangıç sınır değeri		500
Dielektrik sabiti (24°C'ta)		136
Dielektrik direnci (volt/100 mil)		24000
Spesifik dirençliliği (24 °C'ta)		181,10 ⁸
	(ohm-cm)	
Yüzey gerilimi (din/cm)		
	20°C	28,12
	30°C	26,54
Çözücü-su azeotropu kaynama noktası (°C)		38,3 (101°F)
Ağırlıkça % su içeriği		1,5
Buhar yoğunluğu (gr/m ³)		2,93
Hava içinde diffüzyonu (cm ² /sn)		0,09
Parlama sınırları		
	oksijen içinde	15.5-66,9
	hava içinde	12-19
	(10 kwatt/kıvılcım)	

Çizelge 2.13 . Freon-11 ile kalay oktatın fiziksel ve kimyasal özellikleri(Dow Chemical 1982)

Hammadde adı	Ticari ismi	Kullanım alanı
Freon-11	Allieds Genetron 11	Esnek sünger üretimi- minde çözücü ve ve kabartma aracı
Kaynama noktası(760 mmHg)(°C)	23,7	
Yoğunluk (gr/cm ³)	1,57	
Donma noktası (°C)	-111	
Buharın duyulan ısısı(cal/gr)	46,4	
Sıvının ısı iletkenliği(gr/cm ² saat °C)	0,0070	
(0°C'ta)		
Viskozite (-15°C'ta) (cp)	0,65	
Spesifik ısısı(30°C'ta(cal/gr°C)	0,21	
Buharın ısı iletkenliği (cal/cm ² saat°C)	0,0050	
Hammadde adı	Ticari ismi	Kullanım alanı
Kalay oktat	Kalay oktat	Sünger üretiminde katalizör
Renk	Açık sarı vizkoz sıvı	
Yoğunluk(20°C'ta)(gr/cm ³)	1,25	
Donma noktası (°C)	> -40	
Kaynama noktası(°C)	200	
Yanma noktası (°C)	103	
Toplam kalay içeriği	≧ % 25,5	
Kalay oktat içeriği	≧ % 85	
Arsenik içeriği	≦ % 0.5	
Viskozite (20°C'ta)(mPa.s)	300-70	
Benzen,toluen,eter,petrol ve ksilen içindeki çözünürlüğü	Çözülebilir	
Alkol ve su içindeki çözünürlüğü	Çözülemez	

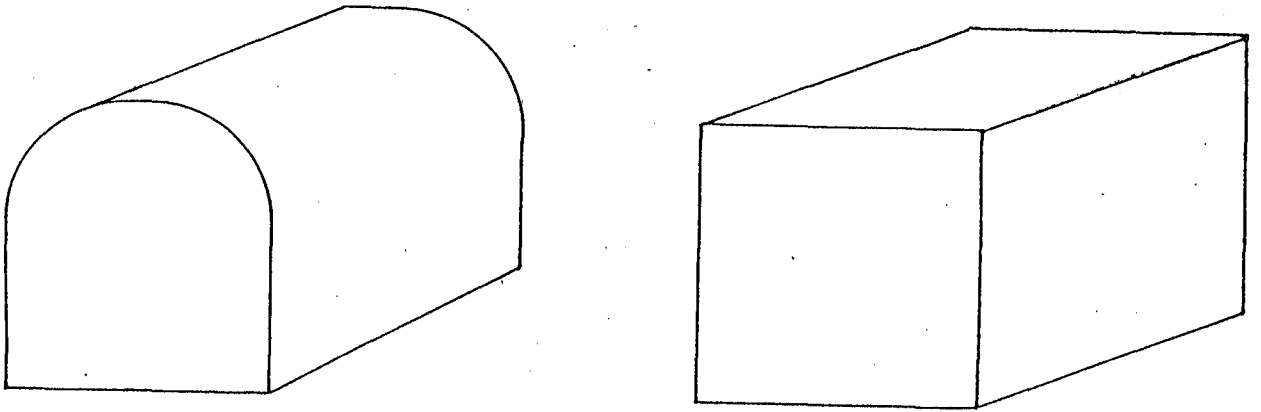
Çizelge 2.14. Suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Gülbaran, 1979; Kern, 1950; Perry 1973)

Hammaddenin adı		Kullanım alanı	
Su		Sünger üretiminde kabartma aracı olarak	
Sıcaklık (°C)	Viskozite(cp)	Isıl iletkenlik (kcal/mh°C)	Yoğunluk (kg/m ³)
0	1,794	0,147	998
10	1,310	0,153	998
38	0,682	0,166	991
93	0,305	0,180	962
149	0,185	0,182	917

3. ESNEK SÜNGER ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Endüstride sünger, yatay ve dikey olmak üzere iki ayrı konumda üretilebilir. Ancak, yatay sisteme kıyasla çok daha az bir üretim alanı gerektirmesi, daha değişken boyutlarda ve daha az kayıpla üretim yapılabilmesi, üründe gözenek dağılımı ve yoğunluğun tekdüze olması ve böylece daha düzgün yapılı ve şekilli ürün elde edilebilmesi açısından genellikle dikey sünger (vertifoam) üretimi tercih edilir (Hyman International, 1986; Bayer, 1979).

Yatay üretim sistemlerinde, sünger ürünü yatay bir konveyör üzerinde ilerlerken, yerçekimi tepkime sırasında yükselen süngere ters yönde etkiğinden, belli bir yükseklikten (1-1.5 m,) daha fazla uzunlukta sünger üretilemez. Bu tip sistemlerde yıllık 200-300 tondan daha fazla miktarda sünger üretilemediği halde, dikey üretim sistemlerinde minimum 1 metre yükseklikte olmak üzere yıllık 750-1000 ton (15.000-30.000 m³) kapasitede sünger üretimi mümkündür. Ayrıca, üretim kayıplarının (renk değişimi, yoğunluk ve yerçekimi etkisiyle olan şekil kayıpları) yatay sistemlerde % 10-12 dolayında olmasına karşın, bu oran dikey üretim sistemlerinde % 1-2 düzeyindedir (Şekil 3.1.) Özellikle üretim başlangıcında ve sonunda bloklardaki kayıplar, dikey üretim sistemlerinde, yatay üretim sistemlerine kıyasla çok daha azdır (Shell, 1986).



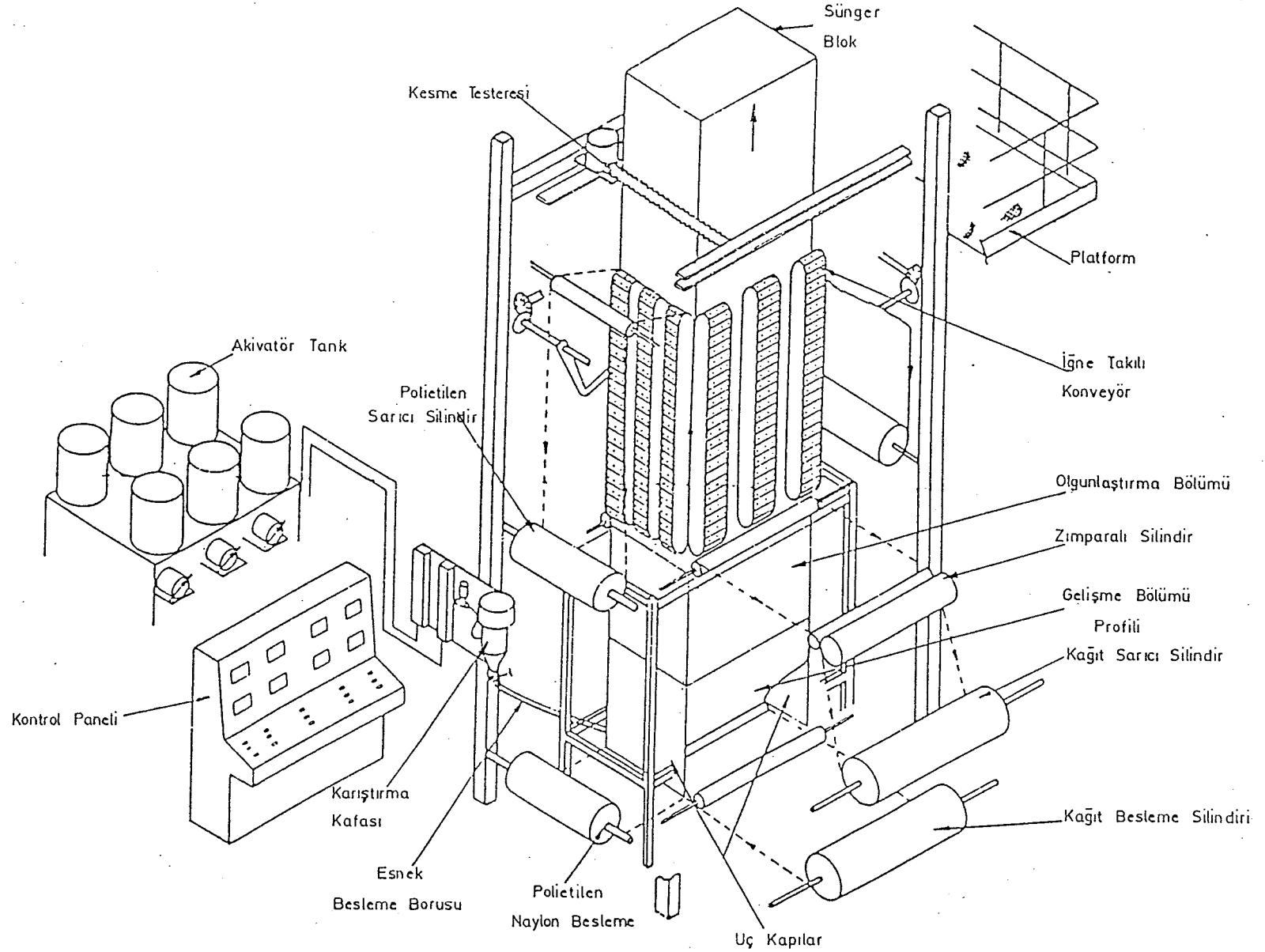
Şekil 3.1. Dik ve yatay üretilmiş sünger blokları

Dikey üretimde, kimyasal maddelerin çeperdeki kağıt ve polietilen yüzeylerde adsorplanması ve yapışma en düşük düzeyde olup, ürün yüzeyi düzgün ve pürüzsüzdür. Ayrıca yerçekimi kuvvetinin sünger bloğuna homojen etkimesi ve bu etkinin mekanik kuvvetlerle dengelenmesi nedeniyle üründeki gözenek dağılımı ve ürün yoğunluğu da homojen karakterdedir.

Ürünün sistemden çıkış hızı, diğer üretim sistemlerine (özellikle yatay konumlu sistemlere) kıyasla, dikey üretim sistemlerinde daha düşük seviyede olup, (20-50 kg/sn) bu sistem için gereken ölçüm pompaları, karıştırma kafası, ısı değiştiricileri ve mekanik sistem parçalarının kapasiteleri de düşüktür. Böylece sürekli üretimin yapıldığı dikey sistemde ölçüm pompaları ve diğer hassas ölçüm sistemleri yardımıyla kontrollü bir besleme yapılabilir. Ayrıca, daha düşük hızlarda üretim yapılması, özellikle toluen diizosiyanat ve kabartma araçları gibi maddelerin ortama yayılmasını da yavaşlatacağından, riskli ve sağlıksız çalışma koşulları (Bölüm 3.1.1) kısmen önlenabilir (Hyman International, 1986).

Depolarda uygun koşullarda saklanan hammaddeler, ön kalibrasyon testleri ile belirlenen oranlarda ölçüm pompalarından geçirilir. Çoklu girişler ve vanalar içeren karıştırma kafasında homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra, bu viskoz karışım, esnek plastik (PVC) besleme tüpü aracılığıyla sistemin reaktör bölümünü oluşturan gelişme kamarasına iletilir (Şekil 3.2).

Dikey blok sünger üretim sisteminin gelişme kamarasına beslenen sıvı karışım, burada bir seri tepkimeler sonucu (Çizelge 2.3) CO₂ çıkışı nedeniyle hacimca genişleyerek yükselmeye başlar ve olgunlaştırma bölümüne erişir. Kabuklaşma, kopma ve damarlaşma gibi problemlerin oluşumunu önleyecek, ürüne düzgün yüzey ve şekil verecek bir yapıda tasarımı yapılmış olan olgunlaştırma bölümünde belli bir olgunluk kazanan sünger, konveyör bölgesine aktarılır. Olgunlaştırma bölümünden sonra sürekli hareket eden iğneli



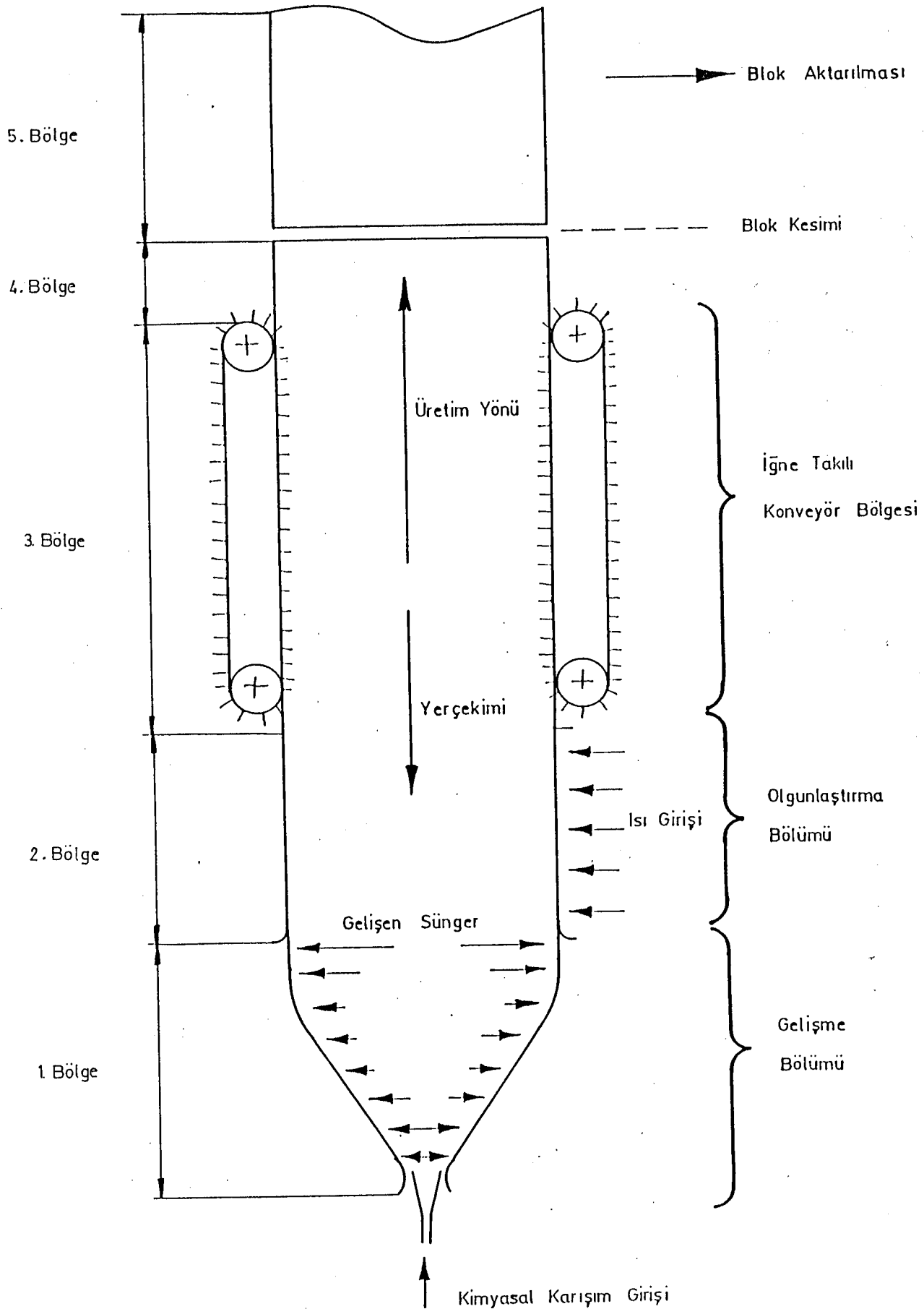
Şekil 3.2. Dikey sünger üretim sisteminin genel şekli

konveyörler yardımıyla blok kesim kısmına giren sünger bloğu, bu kısımda önceden programlanmış olan yüksekliklerde ve istenilen formlara getirilmek üzere kesilerek, dinlendirme alanına aktarılır.

Şekil 3.3.'te şematik olarak gösterilen dikey üretim sisteminde kimyasal tepkimelerin büyük çoğunluğu, sistemin reaktör bölümünü oluşturan gelişme kamarasında gerçekleşir.

Akımların karıştırma kafasına genellikle düşük basınçlarda (1 - 2 atm) beslenmesi, mekanik bir karıştırıcı kullanımını zorunlu kılmıştır. Bu yüzden dakikada 3000-4500 devir hızla (rpm) dönen bir karıştırıcı içeren karıştırma kafasında, bireysel akımlar homojen bir karışım haline dönüştürüldükten sonra gelişme kamarasına aktarılır.

Sıvı fazda oluşan polimerizasyon tepkimeleri sırasında viskozite gittikçe artarak sıvı besleme, katı sünger ürününe dönüşür. Tepkimenin başlangıcında karıştırma kafasına poli-ol'ün beslenmesinden önce bu hatta az miktarda hava pompalanır. Bu nedenle, gelişme kamarasına beslenen viskoz sıvı sünger karışımı içinde tepkimenin başlangıcında küçük hava kabarcıkları bulunur. Poli-ol'ün beslenmesinden yaklaşık 10 sn. sonra sisteme verilen kabartma gazı CO_2 veya triklor-flormetan (F-11) bu hava kabarcıklarının içine diffüzenerek onları genişletir ve karışımın kremlenmiş bir görünüm almasını sağlar. Karıştırma işleminden başlayarak kremlenmiş görünüm oluşuncaya kadar geçen süreye "Kremlenme Zamanı" denir. Süngerleşme süreci ilerledikçe gaz çıkışı da devam ederek, oluşan gözenekler gelişir ve sünger hacimca genişlemeye başlar. Bütün bu tepkimelerin olduğu gelişme kamarası (Şekil 3.2) konik şekli nedeniyle süngerin yatay genişleme hareketini sınırladığından, blok içindeki gözenek sayısı sabit kalarak dikey yönde yükselmeye zorlanır. Bu karışıma eklenen silikon yüzey etkin maddeleri, oluşan kabarcıkların tepkime sırasında çökmeden kararlı kalmasını sağlar. Yüzey etkin maddelerin eklenmediği bir sünger karışımı, kaynama ve çökme eğilimi gösterir.



Şekil 3.3. Dikey üretim sisteminin şematik görünüşü

Yükselme süresinin sonuna doğru, karıştırma işlemin-den yaklaşık 2 dakika sonra gaz çıkışı en az seviyeye düşer. Yeni oluşmuş sünger, orijinal karışımın hacminden 20-40 kat daha fazla yer kaplar (Shell, 1986). Polimerizasyon tepkimesi sırasında oluşan içi gaz dolu sünger hücreleri, jelleşme sonucu belli bir kalınlığa sahip hücre duvarlarıyla çevrilir. Karıştırma işleminin başlangıcından jelleşme süresi sonuna kadar geçen süre "Jelleşme Zamanı" olarak bilinir. Esnek süngerlerde, tüm gaz basıncını karşılayacak düzeyde olan hücre duvarları, yükselme zamanı sonunda kırılır ve polimer yapı, hacimca bir büzülmeye uğrar. Bu açık hücrelerden gaz çıkışı sırasında, hücre duvarlarının aşırı büzülmeyle önleyecek düzeyde sağlam olması gerekir.

Polimerizasyon sırasında 2-3 dakika içinde jelleşen hücre yapısı, polimer yapısının direncini arttırır. Jelleşme sonucu direnci arttırılmış olan süngerin istenen fiziksel özellikleri kazanması, gaz çıkışının ve çapraz bağlamaların tamamlanabilmesi için kesim işleminden önce 20-25 saat dinlendirilmesi gerekir.

Esnek sünger formülasyonunda kullanılan hammaddelerin özellikleri ve kullanım miktarları değişebilir. Ancak üretim sürecinde polimerizasyon ve kabartma tepkimelerinin hızlarının çok iyi dengelenmesi gerekir. Tepkime hızlarının dengelenmesinde yapılan ve erken veya geç polimerleşmeye yol açabilen hatalar, üretilen süngerlerin kalitesini etkiler (Bölüm 3-4). Gelişme kamarasındaki tepkimelerden sonra, olgunlaştırma işlemine tabi tutulan sünger konveyörler aracılığı ile kesim bölümüne aktarılır ve burada otomatik testere ile kesilir.

3.1. Dikey Sünger Üretim Süreci

Esnek poliüretan sünger üretiminin yapıldığı dikey sistemde sürecin uygulanması, sağlıklı, emniyetli ve ekonomik işletme koşullarının sağlanması için, sistemin çeşitli birimlerinin kontrollü ve bilinçli kullanımı ile birlikte bazı işlemlerin başarılı bir şekilde yapılması gerekir. Bu birimler ve yapılması gereken işlemler, kaliteli bir üretimin yapılması, sürecin başarılı bir şekilde uygulanması yanında, sağlık risklerinin yoğun olduğu hammaddelerin kullanılmasıyla oluşabilecek problemlerin ve tehlikelerin önlenmesi veya ortadan kaldırılması hedeflerini de kapsar. Üretim sisteminin genel birimlerinin ve işlemlerinin sıralanması, sürecin akış yönüne göre şu şekilde yapılabilir:

- 1) Sağlık riskleri ve alınması gereken önlemler
- 2) Ölçüm pompaları ve kalibrasyon
- 3) Karıştırma kafası
- 4) Sıvı besleme kanalı
- 5) Gelişme kamarası
- 6) Olgunlaştırma bölümü
- 7) Konveyör ve kesim hattı
- 8) Blok işlenmesi ve taşıma

3.1.1. Sağlık riskleri için önlemler ve hammaddelerin uygun şartlarda tutulması

Esnek sünger üretiminde kullanılan petro kimya kökenli hammaddeler içinde özellikle toluen diizosiyanat (TDI), katalizörler ve kabartma araçları çevre sağlığı açısından önemli sorunlar yaratır. Ayrıca poliöl, silikon ve Dabco gibi üretim girdileri de kimyasal kaynaklı olduklarından, dikkatli kullanımı ve çalışılan ortamlarda uygun önlemlerin alınmasını gerektirirler (Shell, 1986; Bayer AG, 1979; Dow Chemical, 1981; Drako Foam, 1987).

Bir sünger fabrikasında, personel ve çevre sağlığını olumsuz yönde ve en fazla etkileyen madde 'TDI'dır. Uçuculuğu nedeni ile ortama yayılan buharları toksik olup; göz,

akciğer ve boğazı tahriş ederek allerjiye neden olur. Bu nedenle çalışma ortamındaki maksimum derişimi (MAC) 0.02 ppm /0.14 m³ hava değerini aşmamalıdır. Sıvısı ise göz, cilt ve diğer organları tahriş ettiği gibi, sürekli temas sonucu hissizliğe ve daha ileri safhada arazlara yol açar.

Böyle bir ortamda, MAC değerinin uygun bir monitörden sürekli gözlenmesi, özellikle ölçüm pompalarının kalibrasyonu sırasında ve üretim esnasında, personelin tulum, lastik veya PVC gibi malzemedен yapılmış eldivenler, gözlük ve karbon filtreli gaz tutucu maskeler kullanması ve ortamın güçlü bir şekilde havalandırılması gerekir. Havalandırmanın yetersiz yapıldığı durumlarda, gaz tutucu maskelerin etkisi çok kısa sürelidir.

Katalizörün bulunmadığı düşük sıcaklıklı ortamlarda TDI, su ile daha yavaş tepkime vererek CO₂ gazı ve çözünmeyen poliüretan yapısı oluşturduğundan, TDI-su karışımları kanalizasyona atılmamalı, kapalı kaplarda biriktirilmelidir.

Ayrıca, sünger üretim sisteminden ayrılmış uzak bir alanda, örgü duvarla üretim alanından bağımsızlaştırılmış olarak tutulan hammaddeler, 17-20°C sıcaklığa sahip olan tank veya bidonlarda saklanmalı ve izomer oranlarının katılaşmaya başlayarak sünger tepkimesine engel oluşturmaması için 15° C'in altına düşmemesi temin edilmelidir. Tercihen yumuşak çelikten % 33 fazla kapasitede imal edilmesi gereken tanklarda, kırılma olasılığını ortadan kaldırmak üzere cam malzeme kullanılmamalı, hammadde seviyeleri metal korumalı plastikten yapılmış iç seviye göstergeleri yardımı ile gözlenmelidir. Tanklarda olduğu gibi yine yumuşak çelikten yapılmış bağlantı ve besleme boruları ile kaynak noktalarındaki kaçakların, herhangi bir sağlık veya işletme riski oluşturmaması için, basınçlı hava ile kontrol edilmesi ve sıvı seviyesi üzerindeki havanın silikajel yardımı ile kurutulması gerekir. Kayıp ve kaçakların önlenmesi için pompa ve tanklar arasındaki bağlantıların kısa tutulması ve sabitleştirilmesi gerekir.

Bunların yanı sıra besleme tanklarına aktarmanın yapıldığı hammaddelerin bulunduğu bidonların sağlık, emniyet ve işgücü kaybının önlenmesi gibi uygun işletme koşullarının sağlanabilmesi için depolanması ayrı bir önem taşır. Bu hammadde bidonları yeteri kadar geniş, kapalı ve sürekli havalandırma yapılabilen bir ortamda ve sıcaklığın 15-20 ° C arasında sürekli kontrol edilebildiği, fabrika içerisindeki bir bölümde depolanmalıdır. Bidonlarda hammaddeler, uygun aktarma pompaları yardımıyla besleme tanklarına aktarılmalı, gereğinden fazla hammaddelerin aktarılmış olması durumunda, uygun bir huni yardımı ile bidona geri alınmalıdır. Bütün işlemler boyunca (hammadde aktarma, kalibrasyon, üretim ve üretim sonrası yeni hazırlık yapılması gibi.) kullanılması gereken gaz tutucu maskeler, lastik ve PVC malzemeden yapılmış eldivenler, koruyucu gözlük ve korunma tulumları anında sağlanabilecek bir ortamda bulundurulmalıdır.

TDI hammaddesinin kullanımı sırasında ortama dökülmesi, saçılması veya bulaşması durumunda, bulaşan kısmını veya bidonların temizlenmesinde, normal işlemler için ağırlıkça % 90-95 su, % 3-8 amonyak ve % 2-5 sıvı deterjandan oluşan çözelti, bu kayıpların önemli olduğu durumlarda ise % 50 etanol, izopropanol veya bütanol, % 45 su ve % 5 oranında amonyak içeren bir çözelti kullanılarak hızla temizleme işlemi yapılmalıdır (Shell, 1986; Hyman International, 1986; Dow Chemical, 1981). Boru, vana ve dirsek gibi bazı sistem bağlantıları ve parçaları, solunmasının zararlı ve yanıcı olması nedeniyle uygun önlemler alınarak, oksito-2 etoksietanol ile temizlenmelidir.

Aşırı tehlikeli bir hammadde olan TDI konusunda ilk planda kullanılan personel olmak üzere, yangın ve sağlık kuruluşları yeterince uyarılmalı ve acil tedbirler her zaman hazır bulundurulmalıdır (Universal Environmental Instruments, 1985).

Dikey sünger üretim sisteminde kullanılan ikinci derecede toksik cilt, göz ve diğer organları tahriş edebilecek

yapıda olan maddeler amin katalizörleridir. Solunum temas ve ağız yolu ile etki gösteren ve uzun süreli tekrarlanan temaslar sonucu allerjik etki yaptığı bilinen (Shell,1986) bu maddenin kullanımı sırasında da etkin bir havalandırma sağlanmalı, koruyucu giysi ve eldivenler kullanılmalı, temiz ve düzenli bir çalışma ortamı sağlanmalıdır.

Freon-11 ve diğer halojenli kabartma araçlarının buharları, kolayca atmosfere yayılabilmeleri (uçucu olmalarından dolayı) ve toksik etki yapmaları yanında, yanıcı maddelerle temas sonucu korozyon etkisi de gösterebilirler. Bu maddelerin bulunduğu ortamlar yeterince havalandırılarak, derişim değerlerinin Freon-11 için 5600 mg/m^3 , metilen klorür için 720 mgr/m^3 altında kalması sağlanmalıdır. Sıvı haldeki kabartma araçları (Freon -11 veya metilen klorür) çok çabuk buharlaştıklarından soğuk yanma etkisi gösterirler. Bu hammaddeler, göz ve cildi tahriş edici özellikte olduklarından koruyucu elbise, eldiven ve gözlük kullanılmasını gerektirirler. Freon-11, $13-15^\circ\text{C}$, metilen klorür ise $18-22^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda karıştırma kafasına pompalandıklarından, bu hammaddelerin bulunduğu bidonlar, mümkün olduğu kadar soğuk, tercihen $15-20^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda depolanmalıdır (Hyman International, 1986). Ayrıca tankların, depolama şartlarında oluşabilecek iç basıncı karşılamaya yeterli düzeyde sağlam yapılması ve boru bağlantılarındaki çatlak ve sızdırma durumlarının önceden tespit edilmesi gerekir.

Toksik özelliğe sahip diğer bir hammadde grubu kalay katalizörleridir. Özellikle göze ve cilde etkisini ve buharlarının solunmasını önlemek üzere, amin katalizörlerinde olduğu gibi koruyucu gözlük veya elbise gerekmesi de dikkatli kullanım şarttır. Süreçte TDI gibi yüksek miktarlarda kullanılan ve önemli bir işleve sahip olan poliöl de toksik bir maddedir. Ciltle temasında absorbe olmamasına karşın, gözle temas ettirildiğinde tahriş edici etki yapar ve bol su ile yıkama gerektirir. Üretim sisteminden uzak,

örgü duvarla korunan kapalı ve havalandırılan bir yerde depolanması gereken poliöl tanklarının ve bidonlarının 17-20 °C sıcaklıklar arasında tutulması ve bu tankların % 33 fazla kapasitede, yumuşak çelik malzemenen imal edilmiş olması gerekir. Kayıp ve kaçakların önlenebilmesi için pompa ve tanklar arasındaki bağlantıların kısa tutulması ve sabitleştirilmesi gerekir. Tanklarda olduğu gibi, yumuşak çelikten yapılmış olan besleme borusunun, kaynak, vida ve diğer bağlantıların çatlak ve sızdırma durumunda sürekli kontrol edilmesi, sıçrama ve kaçaklardan korunmak üzere poliöl girişinin tankların alt kısmına yakın olması gerekir.

3.1.2. Ölçüm pompaları ve kalibrasyon

Süreçte kullanılan hammaddelerin gerekli reçeteye (formülasyon kartı) göre akım halinde ve ölçülü bir şekilde aktarılıp istenen homojen karışımın hazırlanması için, hassas ve kalibre edilmiş bireysel akım pompalarına ihtiyaç vardır. Ölçüm pompaları, karıştırma kafasının kapasitesine ve yapısına, karıştırma hızına, enjekte edilen hava miktarına, sistemdeki çıkış hızlarına, kafa basıncına ve üretim öncesi yapılan kutu testi sonuçları ile konveyörün hızına bağlı olarak seçilir, ayarlanır ve kalibre edilir.

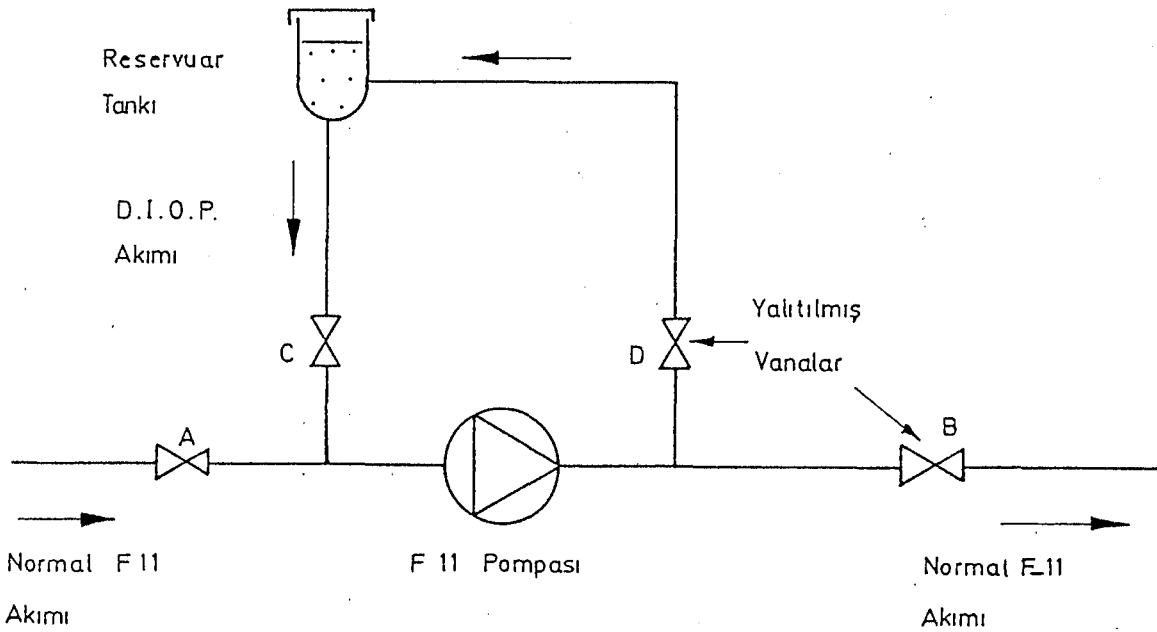
İstenmeyen değişimlerin ve hataların oluşmaması için periyodik olarak düzenli şekilde kontrol edilen ölçüm pompalarının bakım sıklığı işletilmesine, kullanım süresine ve kullanımda gösterilen özene bağlıdır.

İstenen tekdüzelikte bir tepkime karışımı hazırlayabilmek için gerekli karıştırma derecesi, bireysel akımları karıştırma kafasına besleyen pompaların sağladığı basınca bağlıdır. Yüksek basınçlı üretim sistemlerinde besleme 5-6 atmosfer basınç altında sisteme verilir. Alçak basınçlı sistemlerde ise, bireysel akımlar 1-2 atmosfer basınç altında sisteme iletilerek, jetler yardımıyla arttırılan hızları etkin karışma sağlar. Ancak yüksek viskoziteli karışıma uygulanan düşük basınç, tepkimede gereken tekdüze karışımı yeterince sağlayamadığından dakikada 3000-4500 devir yapan mekanik bir karıştırıcıya da gereksinim duyulur (Dow Chemical, 1981; Hyman International, 1986).

Üretimde bu denli kritik önem taşıyan pompa sisteminin kullanım süresince güvenilir ve hassas çalışabilmesi için gereken işlemler arasında en önemlileri filtrelerin temizliği, yağlama, vana pozisyonlarının kontrolü ve kalibrasyon işlemleridir. Özellikle TDI ve Freon-11 pompaları bu açıdan en sık bakım gerektirenlerdir. Besleme tanklarındaki hammadde seviyeleri, giriş filtrelerinin temizliği vana pozisyonları, sıcaklığa bağlı kristallenme durumu (TDI), karıştırma kafasındaki jet boyutları ve uygun hız ayarı, bu pompaların performansını etkileyen en önemli faktörlerdir. Su pompası, polioliol-kalay, polioliol-amin karışım pompaları ile silikon pompaları ise, katı parçacıklardan korunmayı sağlayan filtrelerin günlük olarak ve kalibrasyondan önce temizlenmesi durumunda, TDI ve Freon-11 pompalarına kıyasla daha az bakım gerektirirler. Polioliol,TDI, Freon-11 veya metilen klorür pompalarının girişindeki filtreler için haftalık temizlik

genellikle yeterli olur.

Üretimle ilgili olarak, daha sık kullanılması açısından özel bir önem taşıyan Freon-11 pompasının yağlama işlemi Şekil 3.4'te gösterilen geri döngülü sistemle yapılır. Bu işlem için, D.I.O.P adı verilen bir yağın kullanıldığı, kapalı döngü oluşturulur (Şekil 3.4). Döngüde bulunan yalıtılmış D ve B vanaları, normal Freon-11 akımını sağlayan A ve B giriş-çıkış vanaları yanında, Freon-11 pompası ve D.I.O.P akımını sağlayan rezervuar tankı yer alır.



Şekil 3.4. Freon-11 pompasının yağlanması.

Döngünün ilk aşamasında karıştırma kafasından pompalanan Freon-11 akımı, A ve B pompalarının kapalı pozisyonunda, C ve D vanalarının ise açık pozisyonunda sirküle edildikten sonra, B vanasının açılmasıyla döngü dışına aktarılır. Rezervuar tankından beslenen D.I.O.P yağı A ve B vanalarının kapalı pozisyonunda pompalanarak kapalı döngü içerisinde sirküle ettirilir. Döngüde birkaç

dakika süre ile pompalanan D.I.O.P akımı daha sonra rezervuar tankına geri toplanır. Bu işlemin sıklığı kullanılan Freon-11 miktarına bağlıdır. Fakat tipik olarak günlük ortalama 2-3 saatlik üretimlerin gerçekleştirildiği bir sistem için haftada bir-iki kez Freon-11 pompası yağlanır. Freon-11 dışında kullanım ve işlev açısından öneme sahip diğer bir pompa TDI pompası olup, haftada bir kez bakım yapılması yeterlidir.

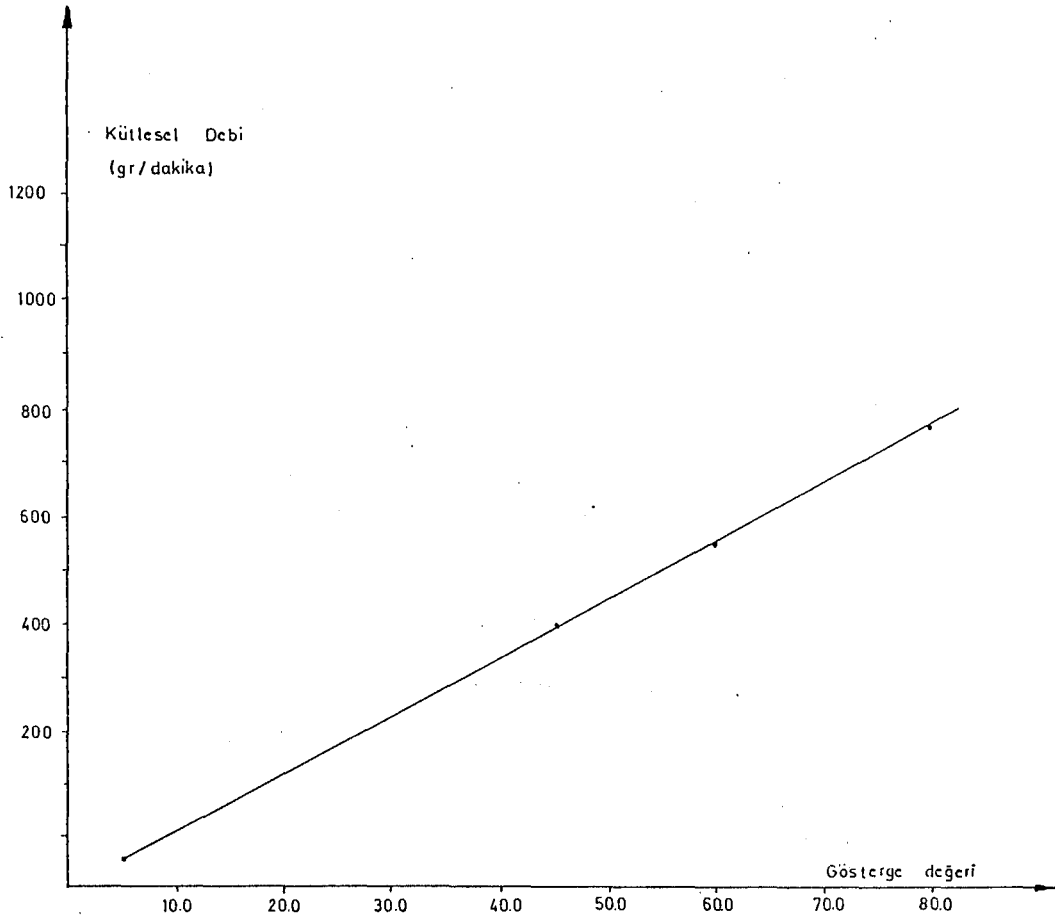
Ölçüm pompalarının periyodik kalibrasyonu, yatışkın akım koşullarında, basınca ve vana pozisyonlarına bağlı olarak yapılır. Sürecin, dikey üretim sisteminde verimli bir şekilde uygulanabilmesi için zorunlu olan kalibrasyon işlemi, kalibrasyonu yapılan bireysel akımın besleme oranına, süreçteki işlevine, kullanım etkinliğine bağlı olarak farklı aralıklarla yapılır. Sistem birimlerinden konveyör hızı, kesici testere hızı ve karıştırma kafası için yapılan kalibrasyonlar, bireysel akımlara göre daha uzun aralıklarla ve genellikle herhangi bir aksama ortaya çıkması durumunda yapılır.

Kalay-poliol ve amin-poliol karışımları ile bireysel silikon, su, TDI ve Freon-11 akımlarının kalibrasyonları kutu testinden (Ek-Açıklamalar-A) önce yapılır. Kalibrasyon, gerekli besleme debileri hesaplandıktan sonra, üretilmesi istenen sünger ürününün hedeflenen fiziksel özelliklerine göre hazırlanan formülasyon kartları (reçete) esas alınarak yapılır. Kalibrasyon işleminin temeli, üretim sisteminin gösterge panosundaki akım veya hız ayarlarına karşı kütleli akımın veya hız değerlerinin ölçülmesine dayanır.

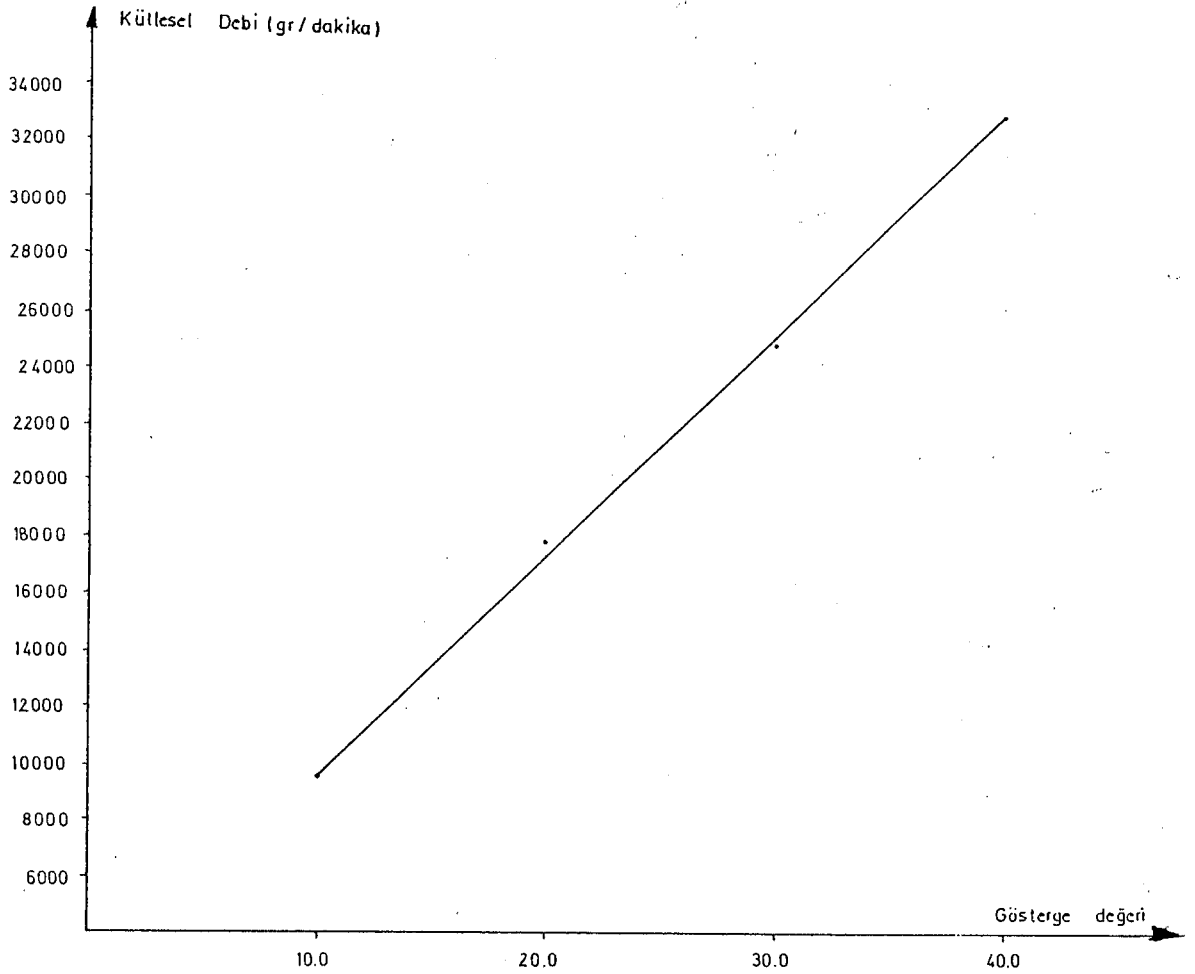
Silikon girdisinin poliol ile karışım halinde kullanılmasının gerektiği durumda kalibrasyon günlük olarak yapılmalıdır. Genellikle poliol, Freon-11, TDI ve amin akımlarının kalibrasyonu haftada bir kez, (amin kalibrasyonu tercihen günlük) kalay ve su akımlarının kalibrasyonu ise günlük yapılır. Ancak herhangi bir hatanın oluşması durumunda haftalık kalibrasyonların da günlük yapılması

gerekebilir.

Bireysel akımların kalibrasyonunda, yatışkın akım koşullarında belli bir zaman için, akım kütlelerinin bir kapta toplanıp, tartımla belirlenmesi sonucu sistemin gösterge panosundaki akım gösterge değerlerine karşı, kütlelesel debiler grafiğe geçirilir. Grafikte elde edilen doğrudan, üretimde gerekli akım miktarları için pano gösterge değerleri belirlenerek, üretim için bu değerler esas alınır. Ölçüm pompalarının belirgin bir hata oluşturmadığı ve sapmaların görülmediği durumda, kalibrasyon grafiklerinin geçerliliği devam eder. Grafiği çizmek üzere en az 8-10 verinin alınması gereken kalibrasyon işlemi için seçilen referans akım süresi, sadece bireysel akımların sisteme beslendiği kütlelesel debilere bağlıdır. Bu şekilde silikon ve poliöl akımları için hazırlanmış olan kalibrasyon grafikleri Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Silikon bileşenin kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.6. Poliöl bileşeninin kalibrasyon grafiği.

3.1.3. Karıştırma kafası ve besleme kanalı

Daha önce de belirtildiği gibi karıştırma kafası gaz ve sıvı akımların geçtiği çoklu girişler, çıkışlar ve vanalar içeren bir karıştırma bölümüdür. İçinden geçen akımların karışma etkinliğini arttırmak üzere devir sayısı 3000-4500 rpm arasında kontrol edilen bir de karıştırıcı içerir. Bu karıştırma kafası üretim hammaddelerinin ilk karşılaştığı ve hassas enjekte hatları içeren bir ortamdır. Bu nedenle ve ayrıca içindeki yüksek

devirli karıştırıcının korozyona uğramaması, sürtünme nedeniyle ısınma olmaması ve çeşitli parçaların aşınmaması için karıştırma kafasının sürekli temiz tutulması gerektiği gibi, etkin bir karıştırmanın sağlanması için de besleme akımlarının karıştırma kafasına en az sayıda verilmesi gerekir. Onun için karıştırma kafasına beslenen temel bileşenlerin ve katkı maddelerinin uygun ön karışımları hazırlanır.

Üretim öncesi, yapılan kutu testi (Bkz. Ek Açıklamalar A) sırasında besleme enjeksiyonundan dolayı, karıştırma kafasında kalabilen sünger atıkları sirküle ettirilen Freon-11 veya metilen klorürle çözümlenerek temizlenir. Bu temizleme işlemi her üretim sonunda tekrarlanır. Sünger kalıntılarını temizlemek üzere karıştırma kafasının bazı parçaları sökülüp, bir çözücü bidonuna da daldırılabilir (Shell, 1986).

Karıştırma kafasında bulunan karıştırıcının takometre ile ölçülebilen devir sayısının da belli aralıklarla sürekli olarak kalibre edilmesi gerekir. Karıştırıcının kalibre edilen hızında sapma görülmesi durumunda panodaki hız göstergesi için yeni bir düzeltme faktörü hesaplanır veya mekanik ve elektrik bağlantıları gözden geçirilir.

Karıştırma kafasından beslenen tepkime karışımını homojen şekilde gelişme kamarasına aktaran sıvı besleme kanalı, ürünün fiziksel özelliklerine etki eden diğer bir önemli kısımdır (Bölüm 3.4). Bu kanalın çıkışında bulunan esnek plastik PVC tüpün uzunluğunun ve çapının üretimden üretime değişmemesi gerekir. Çünkü bu boyutlar kalibrasyon, üretim hızları, besleme debileri, yükselme zamanı, konveyör hareket hızı tepkime hızı ve bileşenlerin besleme basınçları gibi parametrelerin hesaplamasında referans teşkil eder. Ancak basınç düşüşü, ısınma ve besleme zamanında gecikme gibi çeşitli problemleri önlemek üzere her üretimde yeni bir plastik besleme tüpünün kullanılması veya eski tüpün metilen klorür gibi bir çözücü ile iyice temizlenmesi gerekir.

3.1.4. Geliştirme kamarası ve olgunlaştırma bölümü

Besleme kanalına iletilen karışım, tepkime sonucu hacımca genişleyerek üst tarafında kare veya dikdörtgen şeklini alan konik yapıdaki gelişme kamarasına girer(Şekil 3.5).

Dikey üretim sisteminde, yükselen süngere kalıp vermek ve sistemin kenarlarındaki açıklıklardan sünger kayıplarını önlemek üzere gelişme bölümünün iç yüzeyinde, bu yüzeye bitişik olarak hareket ettirilen bir kağıt ve polietilen filmi yer alır. Bu filmin hareketi esnasında dirençle karşılaşarak yırtılarak, henüz olgunlaşmamış yoğun sıvı süngerin sistemden taşmaması ve tıkanmaların olmaması için metal kamara yüzeyinin sürekli temiz ve pürüzsüz tutulması gerekir.

Gelişme kamarasında, egzotermik tepkime sonucu açığa çıkan ısı nedeniyle yoğun sıvı halindeki sünger karışımının sıcaklığı 160-180°C'ye erişir ve katılaşmaya başlar. Böylece büyük bir kısmı katılaşan sünger bloğu, kağıt ve polietilen naylon filminde hareketi ile yükselecek olgunlaştırma kısmına girer ve burada yüzeyler ani olarak soğur. Tamamen kapalı bir bölüm olan gelişme kamarasından, üst yüzeyi atmosfere açık olan olgunlaştırma bölümüne aktarılan sünger bloğunun çeperlerinde kopma, yarıma, kabuklaşma ve damarlaşma gibi problemlerin önlenmesi için bu bölümün sıcaklığı mevsim koşullarına, hammadde sıcaklıkları ve derişimlerine bağlı olarak uygun tarzda ayarlanır. Bu amaçla olgunlaştırma bölümünde ısı iletkenliği düşük, düzgün yüzeyli yalıtkan katı poliüretan sünger paneller kullanılır. Gelişme bölümünde olduğu gibi olgunlaştırma bölümünün de yüzey temizliği, kağıt ve polietilen naylonun yırtılma olasılığını azaltmak açısından özel önem taşır (Shell, 1986). Kare ve dikdörtgen şekilli olgunlaştırma bölümünün dört yanıl yüzeyini oluşturan paneller, kontrollü elektrikli ısıtıcılarla

30-80°C sıcaklıklar arasında tutulur. Yanal yüzeylere bağlı toplam altı adet sıcaklık göstergesinden sürekli olarak gözlenebilen bu sıcaklıklar, ürün ve ortam sıcaklıklarına ve yatışkın hal koşullarına bağlı olarak kontrol edilebilir.

Düzgün şekilli bir sünger bloğu üretebilmek için kullanılan kağıt ve polietilen naylon filmlerinin hareketi, alttaki besleme ve üstteki sarma silindirleri yardımıyla sağlanır. Silindirlerle gelişme kamarasına beslenen kağıt, olgunlaştırma bölümünün hemen üst seviyesinde bulunan yüzeyi zımpara kaplı silindirlere sarılırken, polietilen naylon film ise kağıt besleme silindirlerinin bulunduğu seviyeden beslenip, olgunlaştırma bölümünün hemen üstündeki konveyör sistemi ile kesim kısmına kadar yükseltildikten sonra silindirlere sarılır (Hyman International, 1986).

3.1.5. İğneli konveyörler ve kesim bölümü

Olgunlaştırma bölümünün üst kısmında yer alan konveyör bölümü, henüz kesime uygun olmayan, gaz çıkışının devam ettiği, sıcaklığı yüksek olan süngerin olgunlaştırma bölümünden kesim bölümüne aktarılmasını sağlar. Gaz çıkışının yeterli düzeye düşürülmesini ve sıcaklığın kesime uygun seviyeye gelmesini sağlamak için iğneli konveyörlerin hızları, üretilen süngerin yoğunluk ve kesit alanına bağlı olarak ayarlanabilir. Bu ayarlama işlemi, akım gösterge panosunda gözlenen sapmaya göre hesaplanan bir düzeltme faktörü yardımıyla gerçekleştirilir. Ancak sapmaların fazla olduğu durumda konveyörü hareket ettiren motor sistemi ve panonun elektrik aksanı gözden geçirilir.

Kesim bölümüne taşınan sünger, burada elle kumanda edilen veya otomatik sistemli ve hidrolik sistemli testerelemlerle istenen blok yüksekliklerinde (en az 1 m) kesilir. Süngerin dikey üretim sisteminde sürekli yükselmesinden oluşabilecek, bloğun üst yüzeyindeki yükseklik farklarını gidermek üzere, testerenin yatay hareketine başladığı ve bu hareketi bitirdiği noktalar arasında belli bir yükseklik

farkı sağlanır. Yatay ve eğimli hareketine devam eden testerenin bağlı olduğu rayın kesmenin tamamlandığı ucu, hidrolik sistemle tekrar başlangıç seviyesine düşürülürken, diğer ucu da ilk yüksekliğe ulaşır. Şekil 3.1'de de gösterilen raylı testere sisteminin her iki uç arasındaki hareket hızı, konveyör hızına bağlı olarak ayarlanır. Konveyör hızının yüksek olduğu üretimlerde testerenin yatay hareket süresi kısa tutulurken, düşük konveyör hızlarında bu süre daha uzundur. Testerenin kesimde oluşturabileceği blok yüksekliklerindeki farklılıklar, kalibrasyon işlemi ile giderilebilir. Testerenin kalibrasyonu, belirli ortalama bir konveyör hızı (A m/sn) ve sünger genişliği (B m) için, süngerin dikey yükseldiği mesafeye (Am) bağlı olarak testerenin erişebildiği iki uç arasındaki eğimli uzaklığın ($\sqrt{A^2+B^2}$ m) ve bu uzaklığın katedilmesi için gerekli sürenin, diğer bir deyişle, sabit bir testere hareket hızının ($\sqrt{A^2+B^2}$ m/sn) tespiti anlamına gelir.

Kesim bölümünde üç-dört m³lük büyük bloklar halinde kesilen sünger, daha sonra, çapraz bağlanmaların tamamlanması ve gaz çıkışının bitmesi yanısıra, ürünün düzgün kesim yapılabilecek sıcaklıklara soğumasını sağlamak üzere dinlendirme alanına aktarılır. Burada 20-25 saat dinlendirilen sünger blokları, değişik türdeki kesici testere veya araçlarla istenilen şekillerde daha küçük boyutlara kesilir.

3.1.6. Isı değiştiriciler ve yalıtım

Dikey üretim sisteminde kullanılan hammaddelerden özellikle poliöl, TDI ve Freon-11 ısı değiştiriciler yardımıyla belli sıcaklıklarda kontrol edilerek karıştırma kafasına beslenir. Soğutulmuş veya ısıtılmış su döngüsüyle hammaddelerin gerekli sıcaklıklarda tutulmasını sağlayan bu ısı değiştiriciler, ölçüm pompaları, yakınına besleme hatlarına yerleştirilir. Ayrıca ısı kayıplarını önlemek ve böylece hammaddelerin sabit sıcaklıklarda

beslenmesini sağlamak üzere, besleme hatları bu hatların etrafına sarılan elektrik kablolarıyla ısıtılır.

Üretimde miktar ve işlevleri açısından önem taşıyan TDI, poliöl ve Freon-11 hammaddelerinin ısıtılması veya uygun sıcaklıklarda tutulması için, depolama ve besleme tanklarının çeperleri de su ceketli ile donatılır. Bu hammaddelerin sıcaklıkları, üretim süresince $\pm 1/2^{\circ}\text{C}$ lik toleransla kontrol edilir. Diğer girdiler daha az miktarlarda kullanıldığından, üretimde hassas bir sıcaklık kontrolü gerekmez de, $20-25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar arasında tutulması sağlanmalıdır.

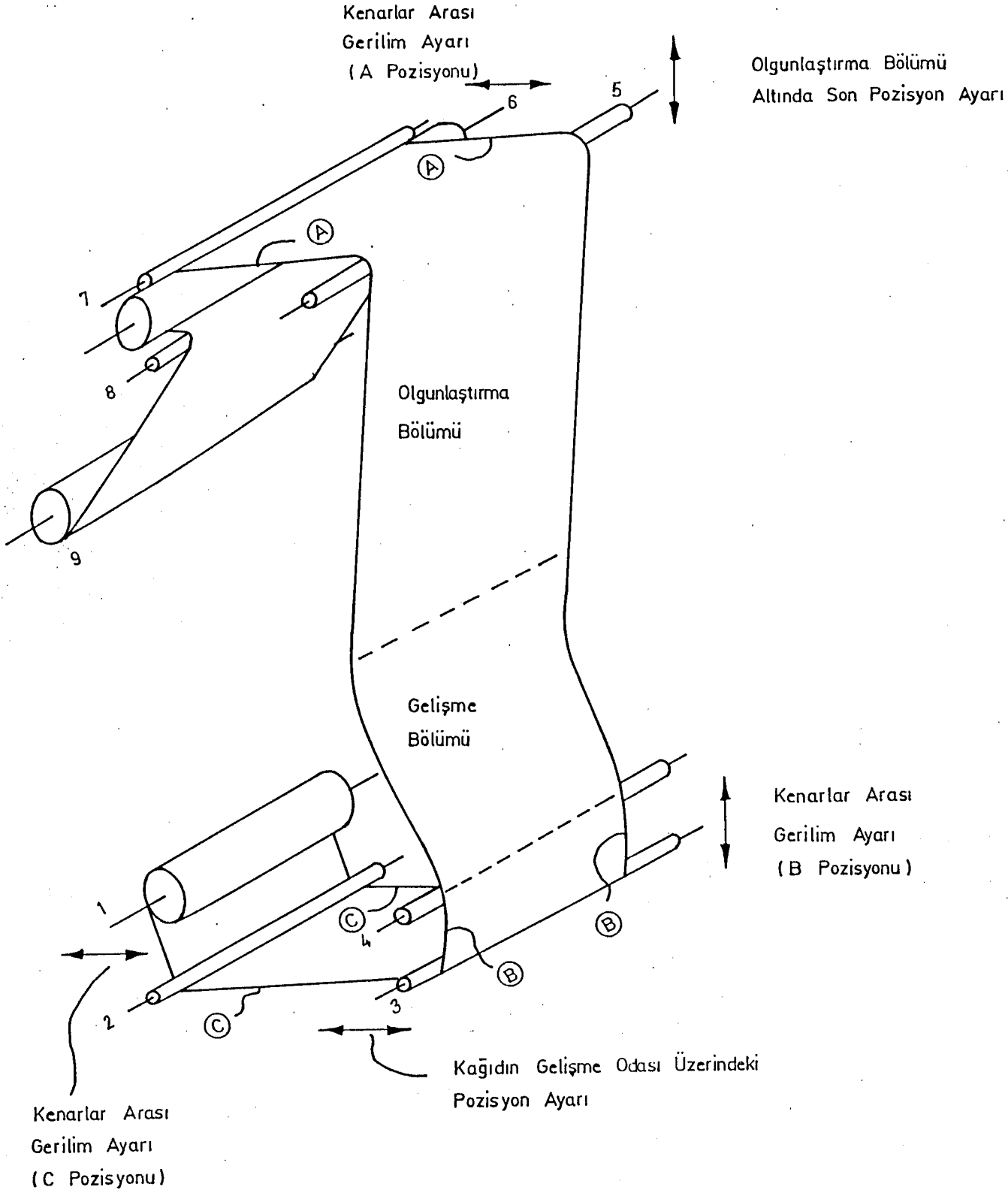
3.2. Sistemin Üretime Hazırlanması ve Birimlerin Sisteme Uyarlanması.

Dikey sistemde, üretilecek süngerin boyutları ve sünger özellikleri gözönünde bulundurularak, sistem birimleriyle ilgili çeşitli hazırlıklar yapılır. Sistemin üretime hazırlanması için gerekli en önemli işlemler, sistem boyutlarının ve geometrik şeklinin düzenlenmesi, kraft kağıt ve polietilen naylon takılması, ilgili silindirlerin konumlarının ayarlanması ve besleme kanalının hazırlanarak gelişme kamarasına yerleştirilmesidir. Sistemin reaktör kısmını oluşturan geliştirme kamarasının diğer sistem birimleriyle doğrudan bağlantıya sahip olması nedeniyle bu bölümün üretilecek sünger boyutlarına uygun olarak düzenlenmesi sonucu, sistemin tümü uygun boyutlara getirilmiş olacaktır. Ancak, gaz çıkışından dolayı, gelişme kamarasından itibaren yükseklikle artan hacim büzülmesi, sistem boyutlarının belirlenmesinde dikkate alınmalıdır. Bu yüzden sünger bloğundaki % 3'lük hacim azalması, gelişme kamarasından sonraki bölümlerde merkeze doğru eğimli bir düzenlemenin yapılmasıyla karşılanır.

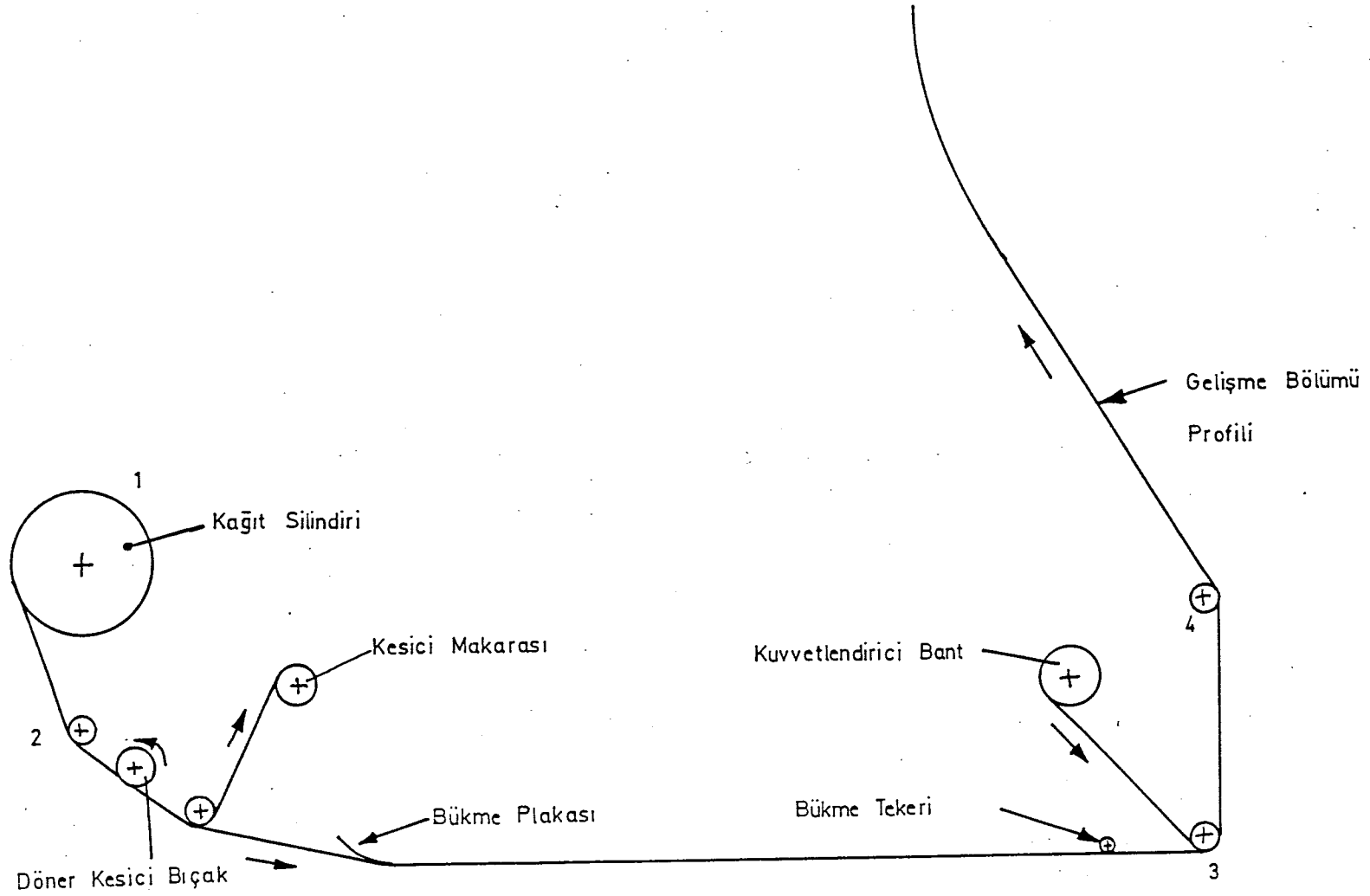
Sürgülü iki adet plakadan oluşan gelişme kamarasının boyutları, bu plakanın yatay konumdaki hareketi ve alt seviyesindeki bağlantıların değiştirilmesiyle düzenlenebilir. Böylece süngere ilk geometrik şeklini veren

gelişme kamarasının düzenlenmesiyle, olgunlaştırma ve konveyör bölümleri de istenen boyutlara getirilmiş olacağından, üretilecek sünger bloğunun boyutunun tamamen gelişme bölümüne bağlı olduğu açıktır.

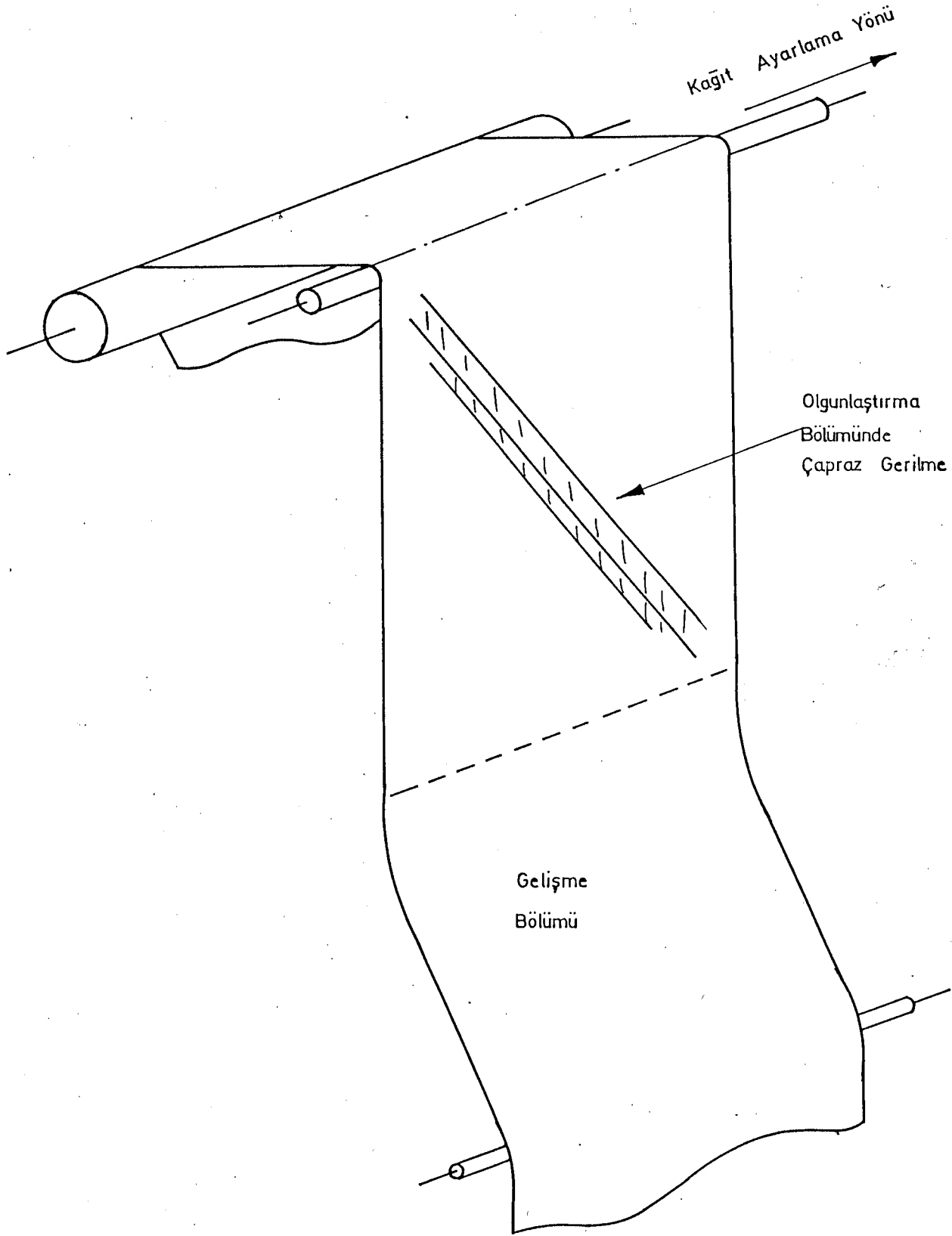
Çalışma prensipleri önceki bölümde genel hatlarıyla özetlenen sistemin üretim işlemine hazırlanmasında ikinci aşama, ürünün son şeklini almasında büyük rol oynanan kraft kağıdın ve bu kağıdın düzgün olarak beslenmesini, aktarılmasını ve sarılmasını sağlayan silindirlerin ayarlanmasıdır. Bu silindir sistemi Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve 3.9'da değişik yönleriyle detaylı tarzda gösterilmiştir. İşlem sırasında kağıdın kaymasının, çapraz gerilmelerin, gerginlik ve yırtılmaların önlenmesi için, silindir sisteminde yer alan silindirlerin temiz tutulması, iyi temas etmelerinin sağlanması, eksenleri üzerindeki pozisyonlarının, yerden yüksekliklerinin, aralarındaki uzaklıkların ve paralelliklerinin ayarlanması ve istenen kağıt eğimine, kağıdın geçiş yoluna ve dönme açılara uygun pozisyonlara getirilmesi gerekir. Aktarımı sırasında, kağıtta oluşabilecek gerginliklerin önlenmesi amacıyla, kağıdın dönüş açıları, ayar çubuklarıyla ayarlanır. İşlem sırasında, kağıdın silindirlerden kaymasını ve gevşemesini önlemek üzere, kağıda, hidrolik sistemle çalışan silindirler yardımıyla basınç uygulanır. Ayrıca beslenen kağıt boyutlarının üretimde istenen boyutlara getirilmesini sağlamak için bu silindir sisteminde mevcut olan döner kesici bıçaklar yardımıyla kağıt genişlikleri, gelişme kamarasının yanıl yüzlerinin genişliğinden 100 mm daha fazla olacak şekilde kesilir, kıvrılır ve katlanır. Katlanan kağıt kenarlarının dayanıklılığını arttırmak üzere, kağıt, gelişme bölümüne girmeden hemen önce, kenarları ayrı bir hattan gelen kuvvetlendirici bantla otomatik olarak desteklenir ve böylece kağıdın düzenli hareketini sağlayan bir ray oluşturulmuş olur. Süreçte kullanılan kağıdın sertliği kadar adsorpsiyon özelliğide kalıplama ve ürün kaybı açısından kağıt seçiminde önem taşıyan bir özelliktir.



Şekil 3.7. Silindirlerin ayarlanması ve kağıt takılması



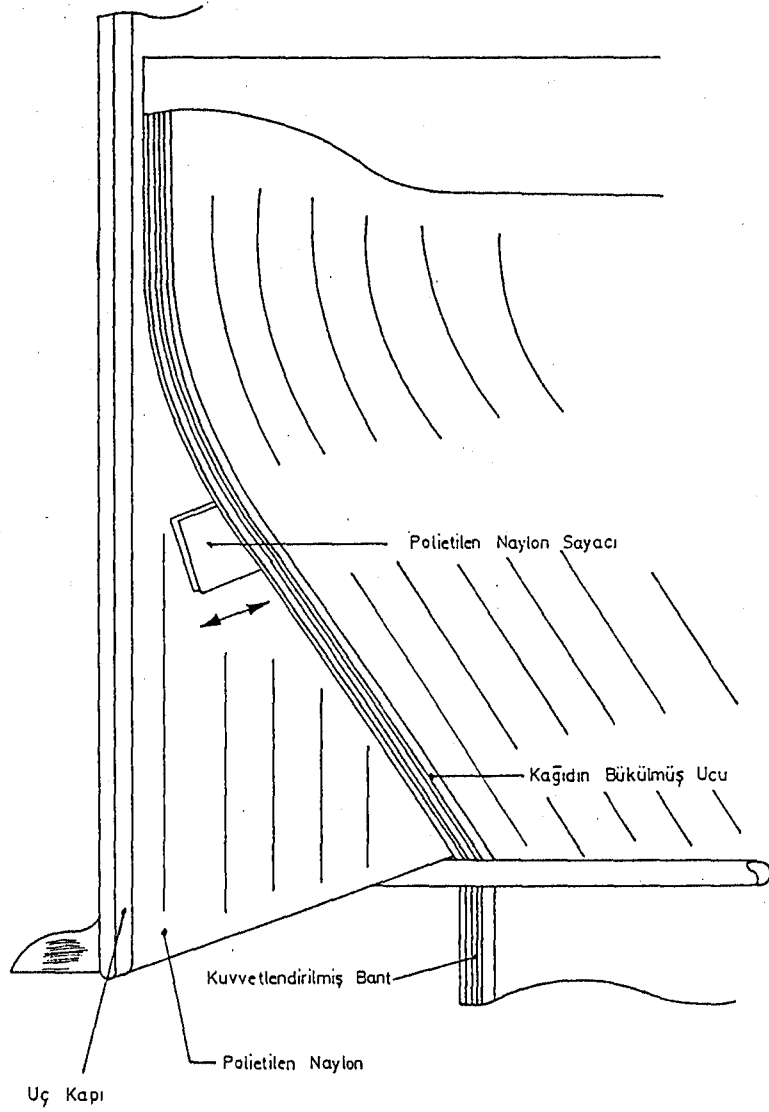
Şekil 3.8. Gelişme kamarası profili



Şekil 3.9. Kraft kağıtta gerilme oluşması

Üretime hazırlanmada üçüncü aşama, ürünün şekillenmesinde, taşmaların önlenmesinde ve tepkime ürünü gazların, üretim alanına yayılmasının engellenmesinde önemli rol oynayan polietilen naylon tabakasının yerleştirilmesi ve bu tabakanın hareketi sırasında blok köşelerinde sıkışarak, birikiminin ve yıpranmasının önlenmesidir. Şekil 3.1 ve daha detaylı olarak Şekil 3.10 da gösterilen bu birim, besleme kanalının alt tarafındaki silindirlere yardımıyla beslenir, gelişme kamarasının yan kapılarının iç yüzeyinden uygun hız ve gerilimde sürtünerek hareket ettirilip, olgunlaştırma bölümünden geçirilir ve normal hallerde konveyörün, gerilmemin fazla olduğu durumlarda ise olgunlaştırma bölümünün üst seviyesindeki silindirlere sarılarak toplanır. Bu filmin gelişme kamarasından geçirilmesinden önce, kamaranın yan kapılarının iç yüzeyi yüksek yoğunluklu polietilen sünger, silikon kağıt veya yoğunluğu $18-20 \text{ kg/m}^3$, kalınlığı 18 mm olan esnek polietilen sünger tabakasıyla kaplanarak, üretim sırasında sünger karışımının dışarıya sızmasını önleyen bir destek sağlanır. Yukarıda belirtilen kraft kağıt hızının, hidrolik sistemler aracılığıyla ayarlanmasına karşın, polietilen naylon filmin hareket hızı konveyörlerin hareket hızına bağlıdır. Gelişme kamarasının iki yan yüzeyindeki açıklıklar, bu açıklıkları örten hareketli kapaklar arasındaki 0,4 mm aralık böylece sistemde yukarıya doğru hareket eden polietilen naylon filmle kapatılmış olur.

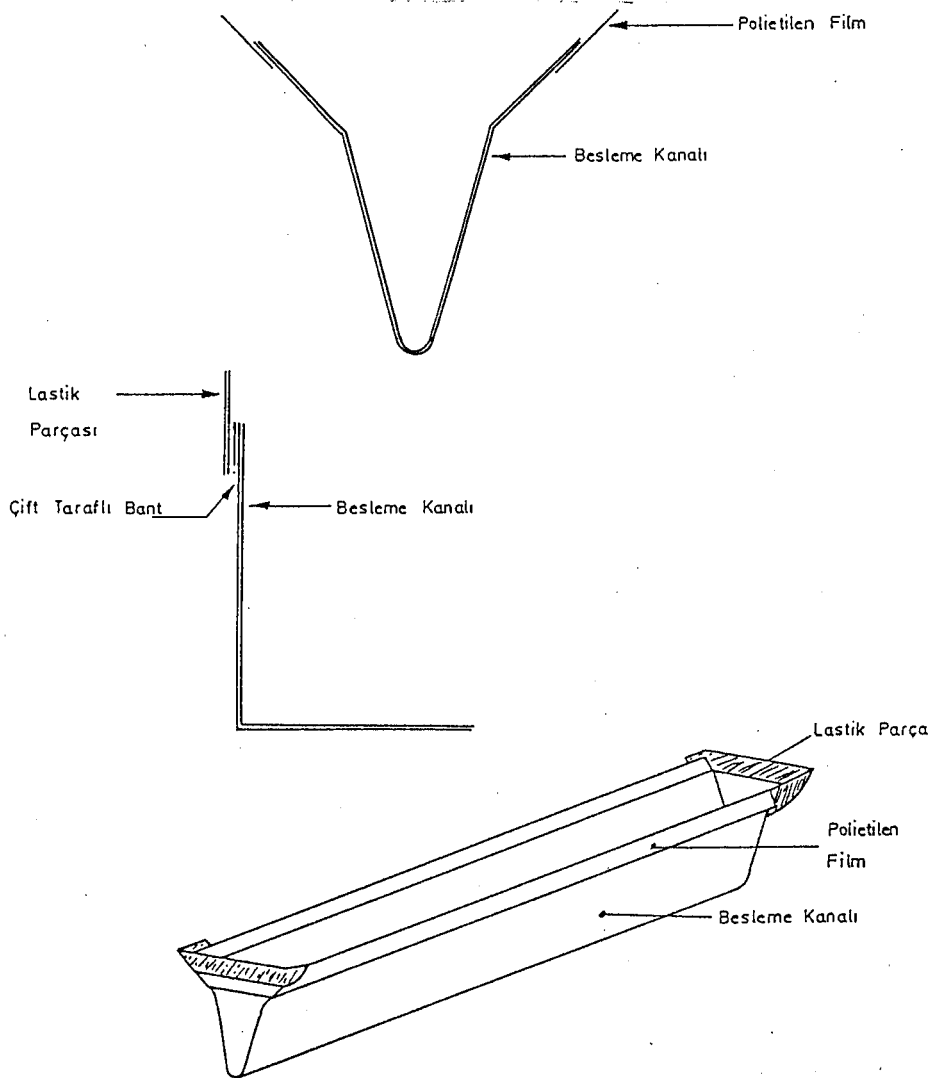
Sistemin üretime hazırlanmasında son işlem, istenen blok boyutlarına ve ürün kalitesine uygun boyutlu besleme kanalının hazırlanması ve gelişme kamarasına yerleştirilmesidir (Şekil 3.11 ve Şekil 3.12). Besleme kanalının, sıvı sünger karışımının ilk kez katılışp şekillenmeye başladığı gelişme kamarasının konik şekline uygun yapı ve boyutta olması gerekir. Kağıt veya polietilen filmin hareketinin ve düzenli beslenmesinin engellenmemesi, yırtılma, gerilme ve bozuk şekilli sünger oluşumu gibi problemlerin ortaya çıkmaması açısından, besleme kanalının hazırlanması da özel önem taşır.



Şekil 3.10. Polietilen film takılması ve kapıların kontrolü

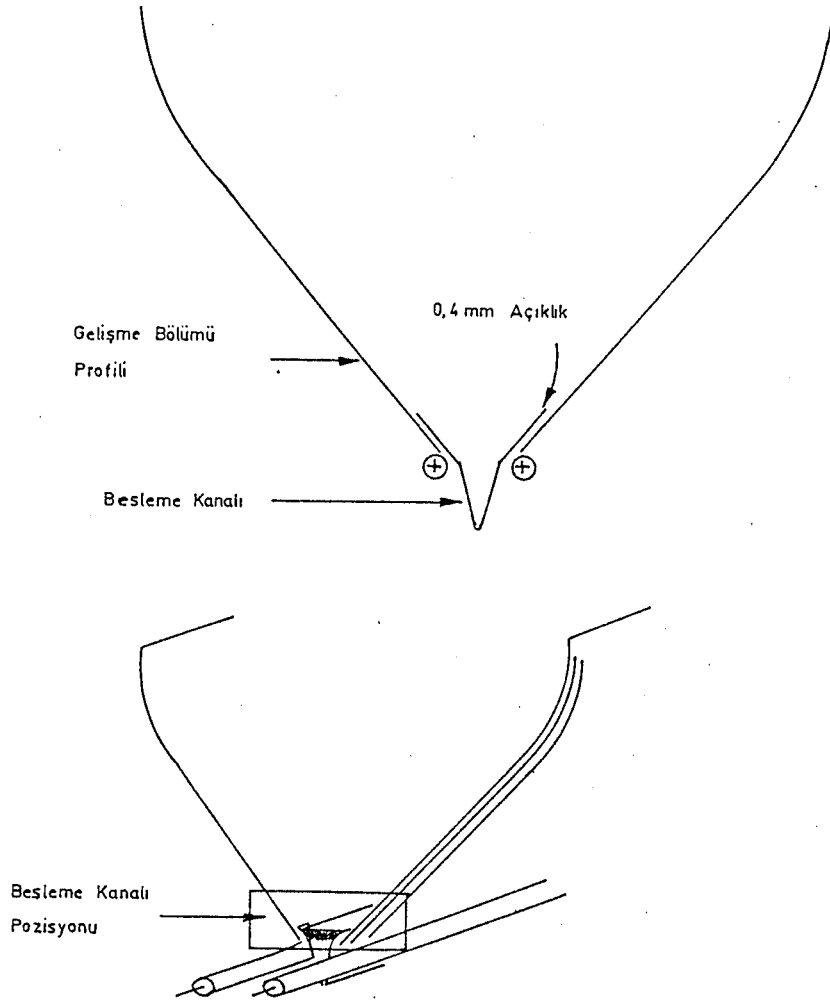
Besleme kanalının hazırlanması için, öncelikle, bir önceki üretimden kalan sünger atıkları metilen klorürle çözümlenip, tamamen temizlenir. Sonra, besleme kanalının üst kenarları ince bir poliëtilen naylon şeritle çevrelenip, kanalın iki yanal yüzeyinin üst uçları, çift taraflı yapıştırıcı bantla kaplanır ve üzerine 0,5x5x25 cm boyutlarında lastik şerit yapıştırılır. Böylece, besleme kanalının, gelişme kamarasına yerleştirilmesi sırasında oluşabilecek açıklıklar kapatılarak, sıvı sünger karışımının gelişme kamarasından dışarı akması önlenir. Besleme kanalının, gelişme kamarasının yüzeyinden hareket ettirilen polietilen naylona direnç oluşturmaması için, besleme kanalının yüzeyi ile gelişme kamarasının yüzeyi arasında, polietilen naylon kalınlığı kadar (0,4 mm) boşluk

bırakılması gerekir.



Şekil 3.11. Besleme kanalı hazırlanması

Yukarıda açıklanan şekilde hazırlığı tamamlanan besleme kanalı, gelişme kamarasının tabanındaki silindirik şeklindeki üç destekleyici boru üzerine oturtulur ve bu kanalla gelişme kamarası arasında kalan uzaklık, alttaki somun-civata sistemiyle ayarlanır (Şekil 3.12). İşlem sırasında, önceden karıştırılan hammaddeler, besleme kanalının dip kısmının merkezindeki deliğe yerleştirilen ayrı bir besleme tüpüyle gelişme kamarasına aktarılır.

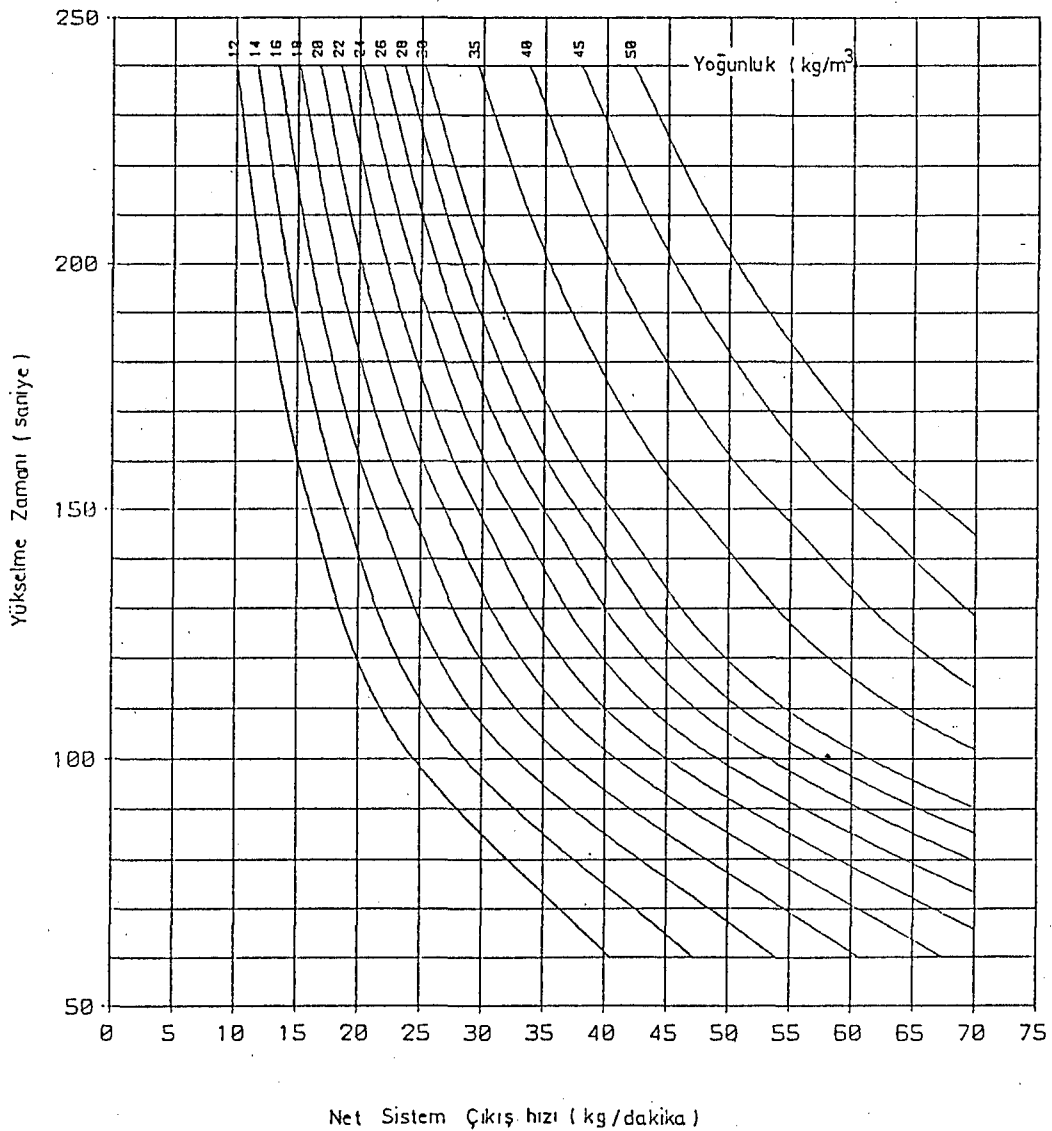


Şekil 3.12. Besleme kanalı yerleştirilmesi.

3.3. Üretime Uygun Kimyasal Formülün Hazırlanması ve Bu Formüle Bağlı Olarak Sistem Birimlerinin Ayarlanması.

Esnek poliüretan sünger ürününün kararlılık, yoğunluk, gözeneklilik, hücre boyutu, esneklik, yükselme zamanı ve genel görünüm gibi özelliklerinin istenen koşullarda sağlanması, tepkimeye giren bileşenlerin (Poliol, amin, TDI, Freon-11, Silikon, su, kalay oktat) bağlı derişimlerine (formül), sıcaklığına, bu hammaddenin karıştırılma etkinliğine ve hazırlanan karışımın tek düzelğine (homojenlik) önemli ölçüde bağlıdır (Dow Chemical, 1982; Bayer AG, 1979; Plascofoam, 1978; Hyman International, 1986). Bu amaçla, endüstriyel üretime başlamadan önce, laboratuvarıda "kutu testi" adı verilen bir test uygulanarak ürünün

kalitesi, el ve gözle kontrol edilir (Ek Açıklamalar "A"). İlerde daha geniş şekilde anlatılacağı gibi, üretim öncesi laboratuvarında, elle hazırlanan karışımlardan elde edilen test sonuçlarına bağlı olarak, Şekil 3.13 'teki grafikten (Hyman International, 1986) ürünün sistemden net çıkış hızı belirlenir. Tepkimelerde oluşan gaz miktarı da dikkate alınarak, toplam kimyasal ürün miktarı ve bu değere bağlı olarak bireysel akım miktarları hesaplanıp, formülasyon kartı (reçete) hazırlanır.



Şekil 3.13. Yükselme zamanı ve sünger yoğunluğuna bağlı olarak ürün çıkış hızı.

Kutu testi, yükselme zamanının ve yoğunluğun tespiti için yararlı olduğu kadar, kimyasal akımların doğru ve düzenli olarak beslenip beslenmediği hakkında da bir fikir verir. Laboratuvarda ve daha sonra sistemde enjeksiyon kafasıyla yapılan kutu testi sonuçlarına göre karıştırma kafası basıncı, hava enjeksiyon miktarı, konveyör hızı, karıştırma hızı ve kalay oktat seviyesi gibi sistem parametreleri uygun tarzda ayarlanır. Hammaddelerin 6-8 sn gibi kısa süreli enjeksiyonundan hemen sonra test kutusunda yükselme süresi ölçümü yapılır. Sünger yeterince olgunlaştığı zaman, tüm yüzeylerden kesilen numuneler üzerinde yoğunluk, hücre boyutu ve yapısı, gözeneklilik, hava geçirgenliği ve esneklik gibi çeşitli fiziksel özellik testleri ve kontrolü yapılır. Bu test sonucunda belirlenen yoğunluk esas alınarak

$$\text{Konveyör hızı(uzaklık/zaman)} = \frac{\text{Bloğun üretim hızı (Ağırlık/zaman)}}{(\text{Yoğunluk}) \times (\text{Bloğun kesit alanı})} \quad (3.3.1.)$$

bağıntısı yardımıyla konveyör hızı hesaplanır.

Dikey blok sünger üretim sisteminde kutu testine bağlı olarak yapılan düzenlemeler sırasında, hava akımmetresine uygulanan basıncın 5-5,5 atm. arasında olması, karıştırma kafası ile besleme kanalını bağlayan besleme tüpünün en az 3 metre uzunlukta olması ve temiz tutulması, ölçümlerin kararlı akım şartlarında yapılması, besleme tüpünün kutuya uygun şekilde yerleştirilmesi, yükselme süresinin hassas tespit edilmesi ve karıştırma kafası veya besleme hattının Freon-11 veya metilen klorür gibi çözücülerle işlem den önce olduğu gibi, işlem den hemen sonra da temizlenmesi gerekir.

3.3.1. Sistemin üretime başlatılması ve üretim sırasında yapılan kontroller

Sistem üretime başlatılmadan önce son olarak karıştırma kafasının basıncı, güç uygulayan motorlar, hava basıncı ve voltaj değişimi gibi birtakım nedenlerle set değerleri bozulmuş olabilen akım gösterge düğmelerinin ayarı, ilgili elektrik ve mekanik aksam kontrol edilir, karıştırıcı başlatılır; CO₂ oluşumunu geciktirmek ve yangın riskini azaltmak üzere kimyasal akımlardan önce sırayla TDI, su, Freon-11, ve sonra diğer akımların beslemesi yapılır. Sistemde karıştırma kafasına bağlantılı olan atık vanası 6-8 sn gibi kısa bir süre açık tutulup ; toplanan ön karışım bir naylon çuvalda biriktirilir. Sonra atık vanası kapatılarak besleme vanası açılır ve sistem üretime başlatılır.

Kutu testinden elde edilen yükselme zamanı değerine bağlı olarak sıvı süngerin katılaşmaya başladığı anda süngeri yukarıya doğru hareket ettirmek üzere kağıt ve polietilen naylon silindirleri devreye sokulur. Daha sonra konveyörlerin hareketi başlatılır. Üretim sürecinde yükselme, genellikle sıvı karışımının enjeksiyonundan 100 ile 120 sn sonra durur. Kağıt ve polietilen naylon silindirlerin hareketi, bu yükselme zamanının bitiminden genellikle 10-15 sn önce başlatılır.

Üretim süresince sürekli kontrolü gereken en önemli parametre hammadde sıcaklıklarıdır. Diğer hammaddelere kıyasla daha çok miktarlarda kullanılan TDI, Freon-11 ve poliöl hammaddelerinin sıcaklıkları ve bu sıcaklıkların yatışkın koşullarda tutulması özel bir önem taşır (Şekil 3.1). Kağıt uçlarındaki yırtılmayı önleyen yapıştırıcıların bantları da, üretim esnasında tükenme, kopma, yırtılma ve yapışkanlık özelliğini kaybetme gibi problemlerin ortaya çıkmaması açısından sürekli kontrol edilmeli ve bu bantların yedekleri elde bulundurulmalıdır.

Ayrıca kağıt pozisyonunun, konveyör hızının, polietilen naylon, ve kağıtla blok köşelerinde kalan açıklığın ve sıkışmaların kontrol edilmesi gerekir (Şekil 3.2). Bu arada ürünün istenen fiziksel özelliklerine göre belirlenmiş veya hesaplanmış olan karıştırma kafası basıncının, konveyör, karıştırıcı ve hava enjeksiyon hızlarının ve tüm diğer parametrelerin de üretim süresince kontrol edilmesi gerekir. Daha önce belirlenen formülasyon ve istenen üretim koşullarına göre, sünger kalitesi de işlem sırasında sürekli kontrol edilmesi gereken önemli bir diğer parametredir.

3.3.2. İstenen fiziksel özelliklere uygun formülasyonun hazırlanması

Sünger üretiminde çok farklı işlemlere sahip bileşenlerin kullanılması, formülasyon hazırlanmasının üretim sürecinde en kritik noktayı oluşturmasına neden olur. Sistemin reaktör kısmına giren bileşenlerin derişimleri, birbirinden çok farklı olduğu için, bu bileşenlerin ölçüm ve kontrolününün ayrı ayrı ve hassas şekilde yapılması gerekir. Üretilen süngerin fiziksel özellikleri, sünger niteliğinin bir göstergesi olduğundan, başarılı bir üretim için formülasyon ile fiziksel özellikler arasındaki ilişki iyi dengelenmelidir. Üretimde, süngerin yoğunluk, taşıma kapasitesi, sertlik ve kalıcı deformasyon gibi çeşitli özellikleri düzenli şekilde kontrol edilemediğinden, ürün kalitesi, formülasyon hesaplamalarının doğru ve hassas yapılmasına ve ürünün fiziksel özelliklerinin uygun yöntemlerle test edilmesine bağlı kalır.

Kaliteli bir ürün için uygun olan hesaplama, terim ve bağıntılar Ek Açıklamalar "B" ve Ek Açıklamalar "C" de özetle belirtilmiştir. Sünger ürününün istenen yoğunluk ve sertlik özellikleri, bileşenlerin derişimlerinin hesaplanmasında temel teşkil eder. Hesaplamalarda, Poliöl bileşeni esas alınarak silikon, kalay oktat, amin, su ve Freon-11 miktarları ve ayrıca su ve poliöl bileşenlerinin

stokiyometrik miktarlarına eşdeğer TDI miktarı (TDI indeksi), ürünün toplam çıkış miktarı ve gaz çıkış hızı hesaplanır.

Ürün kalitesini doğrudan etkileyen formülasyon hesaplamalarında (Unifoam, 1986) süngerin yoğunluğu ve sertliği en önemli iki parametredir. Esnek süngerin yoğunluğu, formülasyonda kimyasal (su) ve fiziksel (metilen klorür veya Freon-11) kabartma araçlarının derişimlerini değiştirerek ayarlanır. Kabartma araçlarının karışımındaki derişimlerinin arttırılması sünger yoğunluğunu azalttığı halde, bu kabartma araçlarından suyun miktarı, izosiyanatlarla tepkiyerek ısıl iletkenliği düşük olan ve ürünün soğuma hızını azaltan CO₂ oluşturması (Çizelge 2.3) nedeniyle genellikle sınırlanır. Ayrıca su ve izosiyanat arasındaki ekzotermik tepkime ürün sıcaklıklarının 160-180 °C değerlere erişmesine neden olur. Kullanılan su miktarı arttırıldıkça CO₂ miktarı da artacağından ve bu ekzotermik tepkimenin ısısı ürün sıcaklığını daha da arttıracaağından üretim sırasında yangın tehlikesi ciddi boyutlara ulaşabilir. Proseste kullanılan bileşenler yanıcı özellik taşıdığından, üretimde kullanılan su miktarı için, emniyet açısından bir üst sınır tespit edilir. Emniyet açısından sınırlı miktarlarda kullanılması gereken su, ürünün fiziksel özelliklerini de doğrudan etkileyen bir bileşendir.

Deniz seviyesindeki koşullarda yapılan üretimlerde, kabartma aracı olarak suyun kullanıldığı durumlarda, yanma geciktiricilerinin miktarı da gözönüne alınarak 21-22 kg/m³ yoğunlukta sünger üretebilmek için ağırlıkça 100 kısım karışımında en fazla 4,5 kısım su kullanılmasının uygun olduğu saptanmıştır (Unifoam, 1986). Yoğunluğun daha düşük olduğu sünger üretimleri için Freon-11 gibi ikincil bir kabartma aracına gereksinim duyulur. Bu tip bir kabartma aracı izosiyanatın su ile tepkimesi sonucunda oluşan ısının etkisiyle buharlaşarak diğer bileşenlerle

tepkimeye girmeksizin yoğunluğu fiziksel olarak etkiler. Bu bileşen tepkimede oluşan CO₂ ürününün doldurduğu kabarcıklara yayınarak önce onları genişletip, sonra buharlaşmak suretiyle yoğunluğu düşürdüğü gibi ekzotermik tepkime ısısının bir kısmını absorpladığından ürünün soğumasına yol açar. Ancak bu bileşen aşağıdaki 3.3.2.1 bağıntısından da anlaşılabilceği gibi (Unifoam, 1986), suya kıyasla gözenek sayısını ve hacmini çok az etkiler.

Ağırlıkça 1 kısım su= Ağırlıkça 10 kısım Freon-11 (3.3.2.1)

Fiziksel kabartma araçlarının miktarları, ürünün fiziksel özelliklerini fazla etkilememesi ve emniyet açısından riskli olmaması nedeniyle genellikle sınırlandırılmadığı halde,

$$\text{Kabartma İndeksi} = \left[\begin{array}{l} 100 \text{ kısım poliol} \\ \text{için kullanılan} \\ \text{kısım su} \\ \text{(ağırlıkça)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} 100 \text{ kısım} \\ \text{poliol için} \\ \text{kısım F-11} \end{array} \right] / 10 \quad (3.3.2.2)$$

şeklinde tanımlanan kabartma indeksi yardımıyla fiziksel ve kimyasal kabartma araçlarının bağıl oranlarının, karışımın kabartma seviyesine etkisi belirlenebilir. Formülasyonda herbir kısım Freon-11 için kullanılan suyun miktarı 0,1 kısım arttırılabilir (Shell, 1986, Dow Chemical, 1981). Ancak Freon-11 kullanımına paralel olarak maliyette de belirli bir artış olacaktır.

Freon-11 yerine kullanılabilecek soğutucu etkisine sahip diğer bir kabartma aracı ise metilen klorürdür. Freon-11'e kıyasla daha pahalı olması nedeniyle pek tercih edilmeyen bu kabartma aracının kabartma etkisini,

Ağırlıkça 1 kısım su= Ağırlıkça 7 kısım metilen klorür (3.3.2.3)

$$\text{Kabartma indeksi} = \left[\begin{array}{l} 100 \text{ kısım poliöl} \\ \text{için kullanılan} \\ \text{kısım su} \\ \text{(Ağırlıkça)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} 100 \text{ kısım} \\ \text{poliöl için} \\ \text{kısım metilen} \\ \text{klörür} \end{array} \right] / 7 \quad (3.3.2.4)$$

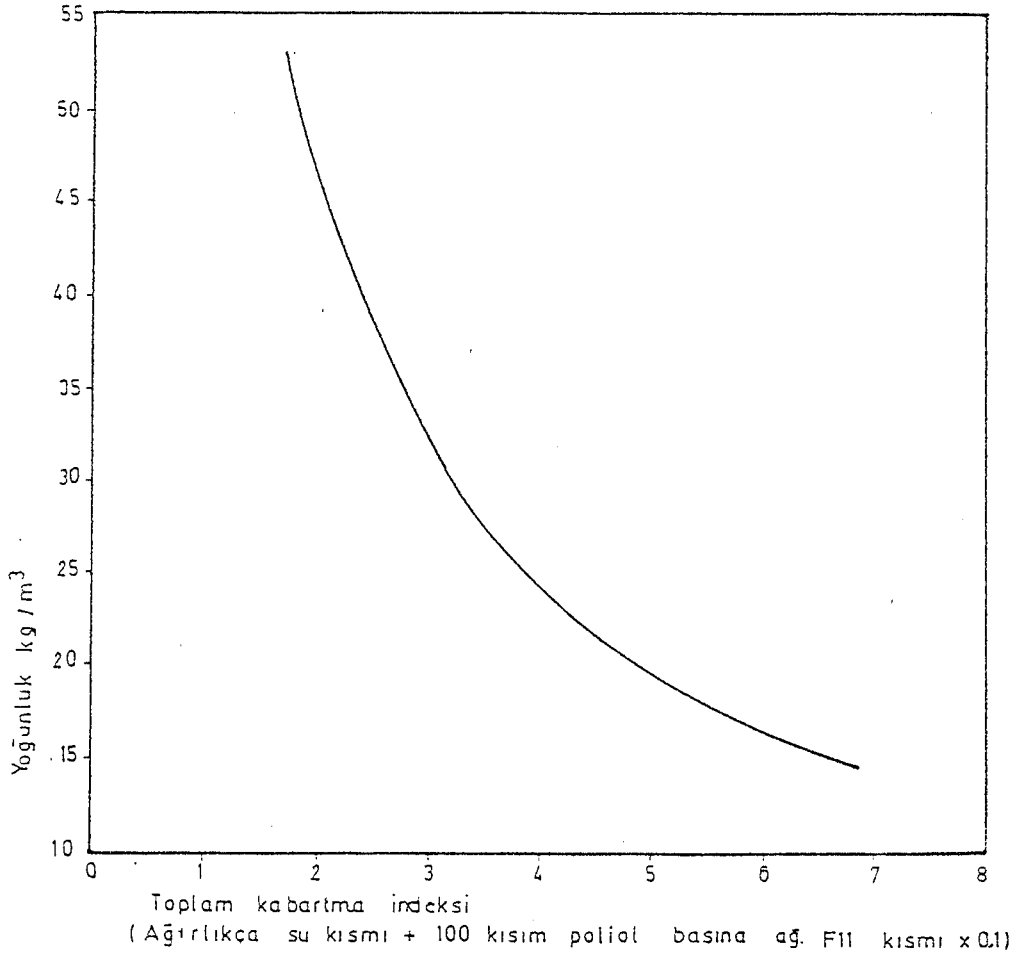
bağıntılarından anlaşılabilir.

Genellikle kabartma aracı olarak kullanılan su ve Freon-11 karışımında su miktarı 5,2 kısımdan, kabartma indeksi 6,7 değerinden fazla olamaz. Kullanılabilecek maksimum su miktarı, Freon-11 miktarı ve yoğunluk arasındaki ilişki Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Bu Çizelgeden anlaşılacağı gibi kabartma indeksininin 6,0 kısımdan daha fazla olması, yoğunluğun bir miktar azalmasına yol açmaktadır. Örneğin, kabartma indeksinin, 6,0'dan 6,7 değerine yükseltilmesi, yoğunluğu yalnızca 1 kg/m³ azaltmaktadır.

Çizelge 3.1. Yoğunluğun kabartma indeksi ile değişimi (Unifoam, 1986)

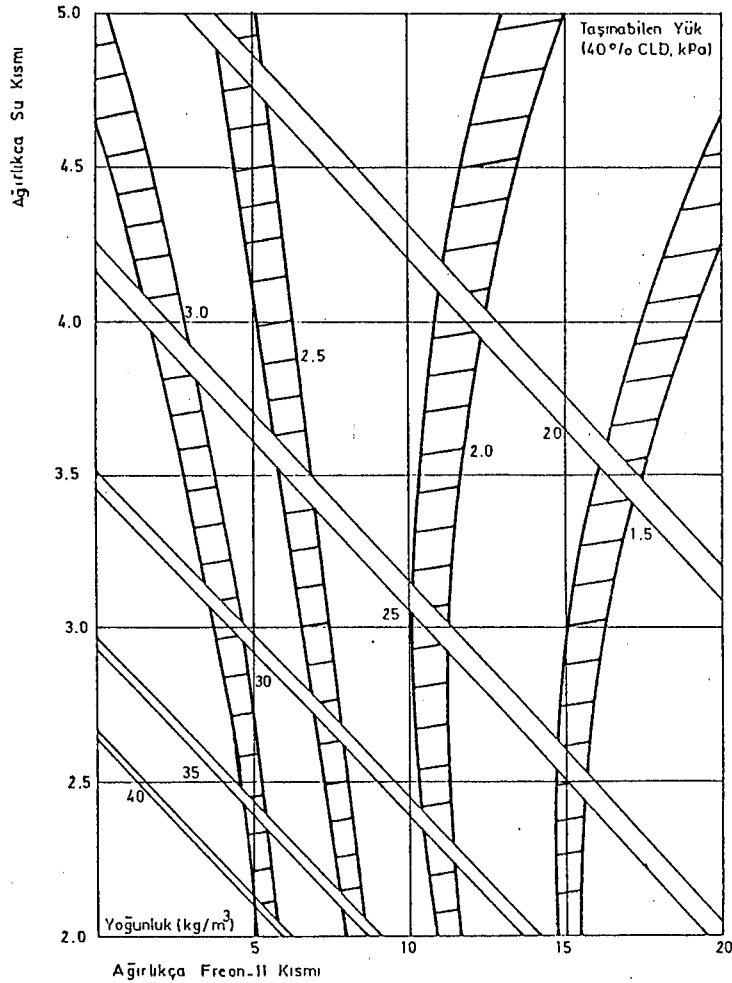
Kısım Freon-11 (ağırlıkça)	Kısım su (ağırlıkça)	Kabartma indeksi	Sünger yoğunluğu (kg/m ³)
0	4,5	4,5	21,5
1	4,6	4,7	20,5
2	4,7	4,9	19,5
3	4,8	5,1	18,5
4	4,9	5,3	18,0
5	5,0	5,5	17,5
6	5,1	5,7	17,5
7	5,1	5,9	16,5
8	5,2	6,0	15,8
9	5,2	6,1	15,5
10	5,2	6,2	15,3
15	5,2	6,7	14,8

kabartma indeksinin yoğunluğa etkisi Şekil 3.14'de grafik şeklinde gösterilmiştir (Shell, 1986). Bu şekilde görüldüğü gibi yoğunluk kabartma indeksinin 4,0 olduğu değerden sonra fazla değişmemektedir. Deniz seviyesinde 30 kg/m^3 yoğunlukta bir sünger üretimi için kabartma indeksi 3,15 olmalıdır. Kabartma indeksinin bu değeri, değişik oranlarda Freon-11 ve su kullanılarak sağlanabilir (Yalnızca 3,15 kısım su ; 2,65 kısım su 5,0 kısım Freon-11 ; 2,15 kısım su 10 kısım Freon-11) Ancak her seferinde aynı yoğunluk değeri elde edildiği halde, ürünün sertlik değeri farklı olacaktır ve bu özellik karışımdaki Freon-11 miktarı arttıkça TDI indeksine bağlı olarak azalacaktır (Dow Chemical, 1981, Unifoam, 1986).



Şekil 3.14. Sünger yoğunluğunun kabartma indeksiyle değişimi

Önceki bölümlerde (Bölüm 2.1) verilen tepkimelerden anlaşılacağı gibi, çapraz bağlanma tepkimelerinin sayısı, su ve TDI miktarları ile paralel olarak arttırılarak süngerin fiziksel özellikleri istenen değerlere eriştirilebilir. Çapraz bağlanma sayısı, birincil tepkimeler için kullanılan TDI miktarları kadar bu bileşenin aşırı miktarlarının kullanımına da bağlı olup, kullanılan su miktarı TDI indeksini Freon-11'e kıyasla daha fazla etkiler. Bu nedenle kullanılan Freon-11 ve su miktarları yoğunlukla birlikte süngerin sertliğini de önemli ölçüde değiştirir. Freon-11 ve suyun aynı kabartma indeksi ve yoğunluk değerini verecek tarzda değişik oranlarda karıştırılmasının sertlik üzerine etkisi Şekil 3.15 ve Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Şekildeki sertlik değeri % 40 sıkıştırma için gereken kpa yük miktarı cinsinden tanımlanmıştır (Dow Chemical, 1981).



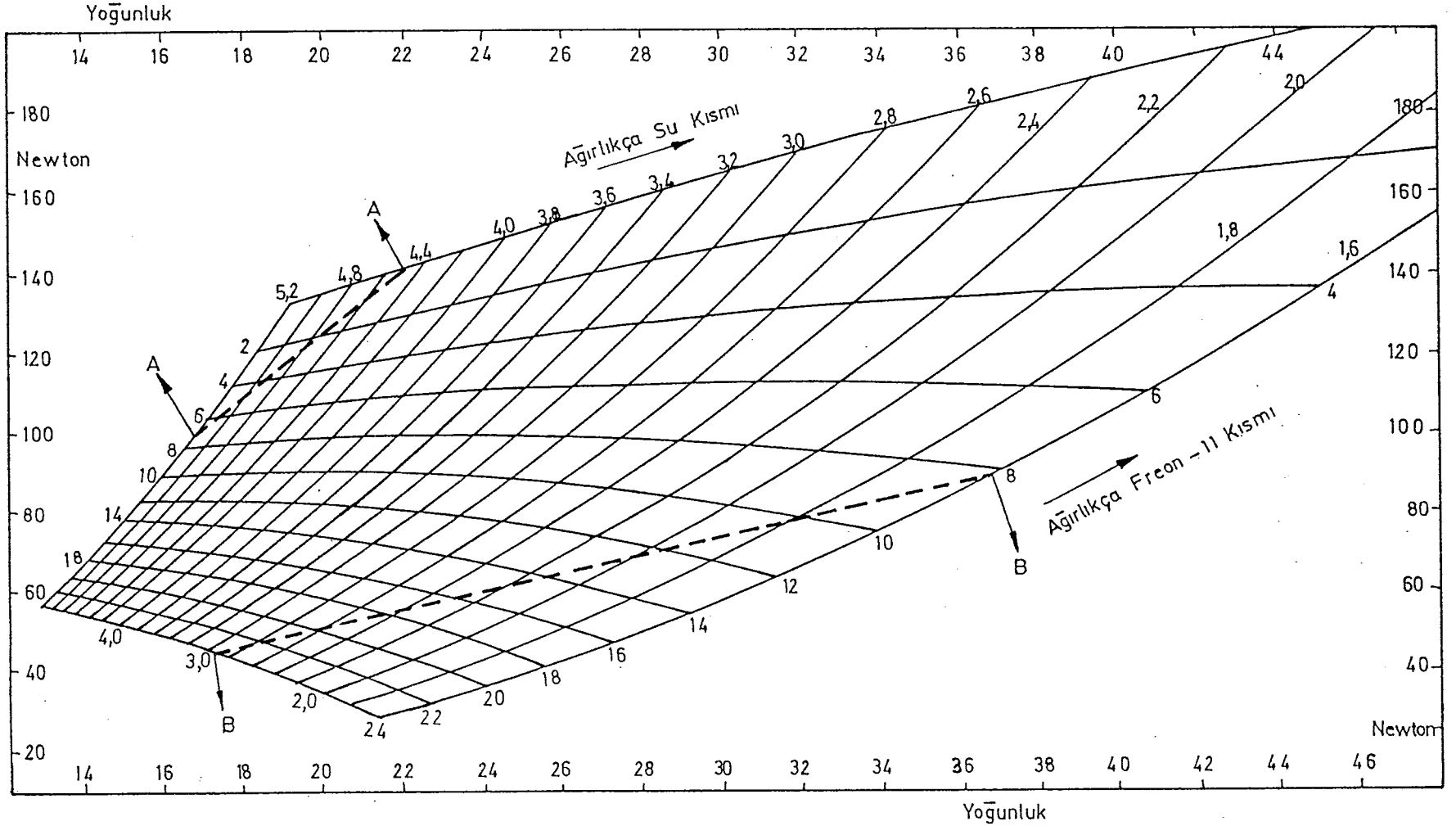
Şekil 3.15. Sünger yoğunluk ve sertliğinin F-11 ve su ile değişimi.

Çizelge 3.2. Kabartma aracının bileşimine bağlı olarak yoğunluk (kg/m^3) ve sertlik (kpa) değişimi

Freon-11 kısmı	Su kısmı	Kabartma indeksi	Yoğunluk	Sertlik
10	3,0	4,0	25	2,0
15	2,5	4,0	25	1,5

3.3.2.1. Formülasyon hesapları

Sünger üretimi ile ilgili birincil (üretan ve üre) tepkimeler için gereken stokiyometrik TDI miktarı "TDI İndeksi" olarak bilinir. Ancak süngerin sertliği ikincil (allofonat ve biüret) tepkimeler aracılığıyla gerçekleşen çapraz bağlanma sayısına bağlı olduğundan, stokiyometrik izosiyanat miktarının genellikle % 5-20 fazlası kullanılır. Bu durumda TDI indeksi 105-120 değerlerini alır. TDI indeksinin bu değerler arasında değiştirilmesi, sünger sertliğinin de % 5-20 arasında artmasını sağlar (Shell, 1986). Şekil 3.16 kabartma indeksinin Freon-11'e göre 7,6 ile sınırlandırıldığı durumda, deniz seviyesinde belirli bir TDI indeks değeri (110) için, süngerin yoğunluk ve sertliğinin Freon-11 ve su miktarları ile değişimini göstermektedir. Bu grafikten yararlanarak 22 kg/m^3 yoğunlukta ve 100 Newton sertlikte bir sünger üretimi yapabilmek için, 3,6 kısım su ve 7,5 kısım Freon-11 kullanılması gerektiği, böylece 3.3.2.2 eşitliğine göre kabartma indeksinin 4,35 bulunacağı anlaşılır. Bazı hallerde Freon-11'in 7,5 kısım oranında kullanımı ekonomik açıdan uygun görülmeyebilir. Bu durumda kabartma indeksi 4,35 değerinde sabit tutulurken, TDI indeksi 105 değerine düşürülür ve istenen sertlik ve yoğunluğu sağlayan Freon-11 değerleri 3.3.2.2 denklemi yardımıyla yeniden hesaplanır. Aslında TDI indeksinin 110'dan 105'e düşürülmesi, sertlik



Şekil 3.16. TDI indeksinin 110 olduğu durum için sünger yoğunluğunun (kg/m^3) ve sertliğinin (Newton) F-11 ve su miktarlarına bağımlılığı (Max foam,1986)

değerinin 100 Newton'dan 95 Newton'a düşmesine, yani süngerin istenmeyen şekilde yumuşamasına neden olacağından, eski sertlik değerini sabit tutmak üzere 105 TDI indeksi için yapılan hesaplamalar 3,7 kısım su ve 6,5 kısım Freon-11 kullanılması gerektiğini gösterir.

100 kısım poliöl ve 3,7 kısım su için gereken TDI miktarları.

$$\text{TDI}(100 \text{ kısım poliöl için}) = 0,155 \times \text{OH}^- \text{ değeri} \quad (3,3,2,1.1)$$

ve

$$\text{TDI}(3,7 \text{ kısım su için}) = 9,67 \times \text{kısım su} \quad (3.3.2.1.2)$$

bağıntıları yardımıyla bulunabilir. Kullanılan poliölün hidroksil sayısı (OH⁻ sayısı) Ek Açıklamalar-C'den 48 olarak bulunur. Su içeriği ise genellikle % 0,02-0,1 arasında değişmekle birlikte % 0,04 alınabilir. Böylece 100 kısım poliöl ve 3,7 kısım su için gerekli stokiyometrik TDI miktarları sırayla 7,44 ve 35,78 kısım olarak hesaplanabileceğinden toplam stokiyometrik TDI miktarı $7,44 + 35,78 = 43,22$ kısım bulunacaktır. Bu değer 105 TDI indeksi için orantı yoluyla düzeltilerek 45,38 kısım bulunur.

TDI indeksinin emniyet açısından aşılmaması gereken üst sınır değeri ise

$$\text{Maksimum TDI} = 55 + 0,7 \times \text{kısım Freon-11} + 0,01 (\text{kısım Freon-11})^2 \quad (3.3.2.1.3)$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanır. Böylece 6,5 kısım Freon-11 kullanılması durumunda yüksek TDI miktarları ağırlıkça 57,13 kısım olarak bulunacağından yukarıda hesaplanan toplam TDI miktarının (45,38 kısım) bu emniyet sınırının oldukça altında kaldığı anlaşılır.

Formülasyon hesaplamalarında, su ve Freon-11 miktarlarının belirlenmesinden sonra, kullanılacak amin katalizörlerinin (Çizelge 3.3) tip ve miktarının seçimi büyük önem taşır. Şekil 3.17'de çizilmiş olan eğriler, Freon-11 ve su seviyelerinin formülasyondaki değişimine göre, Çizelgede A-1 standartıyla tanımlanan amin katalizörlerinin

seviyesinin değişimini gösterir. Kabartma ve polimerizasyon tepkimeleriyle gerçekleşen poliüretan sünger üretimi sırasında heriki tepkime hızının birlikte kontrol edilebilmesi için amin katalizörleri kalay oktat katalizörü ile birlikte kullanılır, Esnek poliüretan sünger üretiminde en yaygın şekilde kullanılan katalizör dimetil etanol amindir (Dmea).

Çizelge 3.3 Amin katalizörlerinin A-1 standartları
(BP Chemicals, 1983)

Amin tipi	A-1 standartı
NiAx A-1	100
NiAx A-5	50
NiAx A-10	40
NiAx A-9	140
Dabco(kristal)	100
Dabco 33LV	33
Polycat 77	70
Polycat 77-50	35
Polycat 72	30
Tegoamin DTA	40
Dmea	25

Amin içeriği açısından iki amin katalizörü karışım halinde kullanılırsa, karışım oranları dikkate alınarak ortalama A-1 eşdeğeri hesaplanabilir. Örneğin 3.3'te gösterilen Dabco 33 LV ve NiAx A-1 amin katalizörlerinin karışımı 3:1 oranında kullanılırsa, bu karışım için eşdeğer A-1 standartı

$$A-1 \text{ standartı} = \frac{3 \times 33 + 1 \times 100}{4} = 50 \quad (3.3.2.1.4)$$

bulur. Gerekli amin katalizörünün miktarını hesaplamak üzere önce Şekil 3.17'den 3,7 kısım su ve 6,5 kısım Freon-11 için gerekli amin katalizörü değeri (0.065 kısım)

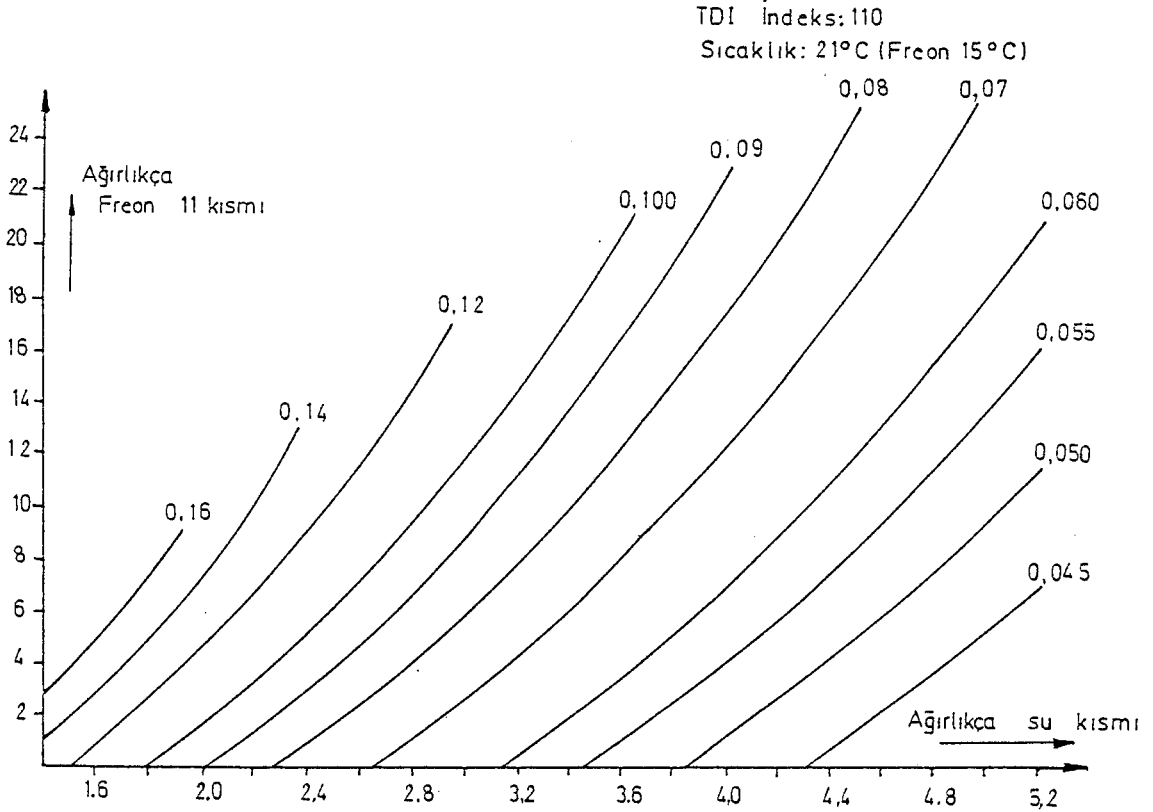
okunur ve sonra karışım için (Dabco 33 LV ve NiAx A-1)
0,065 kısım

$$(\text{Dabco 33LV/NiAx A-1}) = \frac{0,065 \text{ kısım}}{50} \times 100$$

(3.3.2.1.5)

$$=(0.130 \text{ kısım NiAx A-1})$$

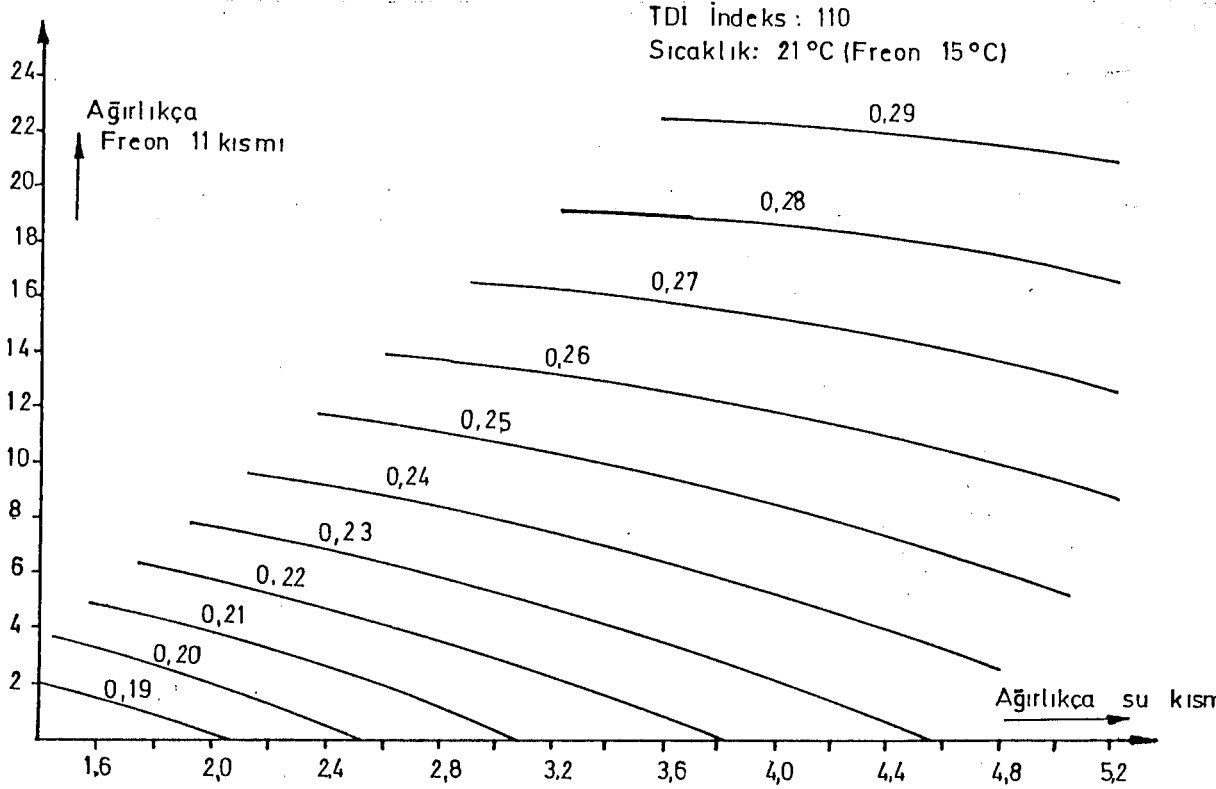
şeklinde gerçek amin değeri hesaplanır.



Şekil 3.17 Formülasyonda Freon-11 ve su ile amin seviyesi değişimi

Kalay oktat ve silikon miktarlarının belirlenmesi için Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da gösterilen grafiklerden yararlanılır. Bu grafikler, TDI indeks değeri 110 alınarak çizilmiştir. Şekil 3.18 ve Şekil 3.19 yardımıyla, 3,7 kısım su ve 6,5 kısım Freon-11 için, kalay oktat ve silikon seviyeleri sırayla 0,24 kısım ve 1,20 kısım olarak bulunur. Daha önce yapılan işlemler sırasında TDI'nın toplam miktarı hesaplanırken, poliöl'ün su içeriği (% 0,02-0,1) dikkate alınmamıştır. Ancak formülasyonda bu miktarın da gözönünde bulundurulması önemlidir. Bu amaçla toplam su miktarından poliöldeki su miktarı

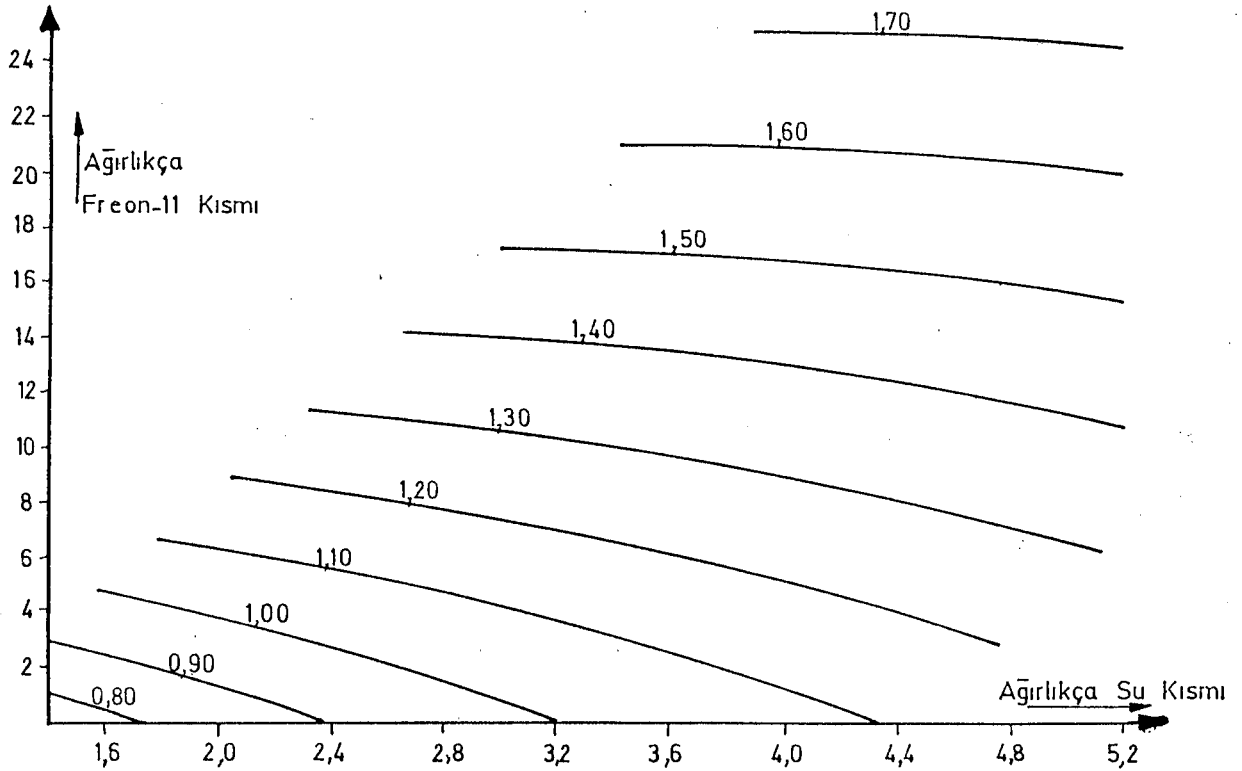
çıkarılarak (% 0,04) formülasyondaki bileşenlerin miktarları yeniden düzenlenir. Bu şekilde hazırlanan tipik bir formülasyon Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Formülasyonda Freon-11 ve su ile kalay oktat seviyesi değişimi

Çizelge 3.4. Esnek poliüretan sünger formülasyonunun genel şekli.

Bileşen	Ağırlıkça kısım
Poliol (OH-değeri 48)	100
TDI (indeks 105)	45,38
Su (ilave edilen)	3,66
Dabco 33LV/NiAx A-1(3:1)	0,130
Silikon	1,20
Kalay oktat	0,24
Freon-11	6,5
Toplam	157,11 kısım

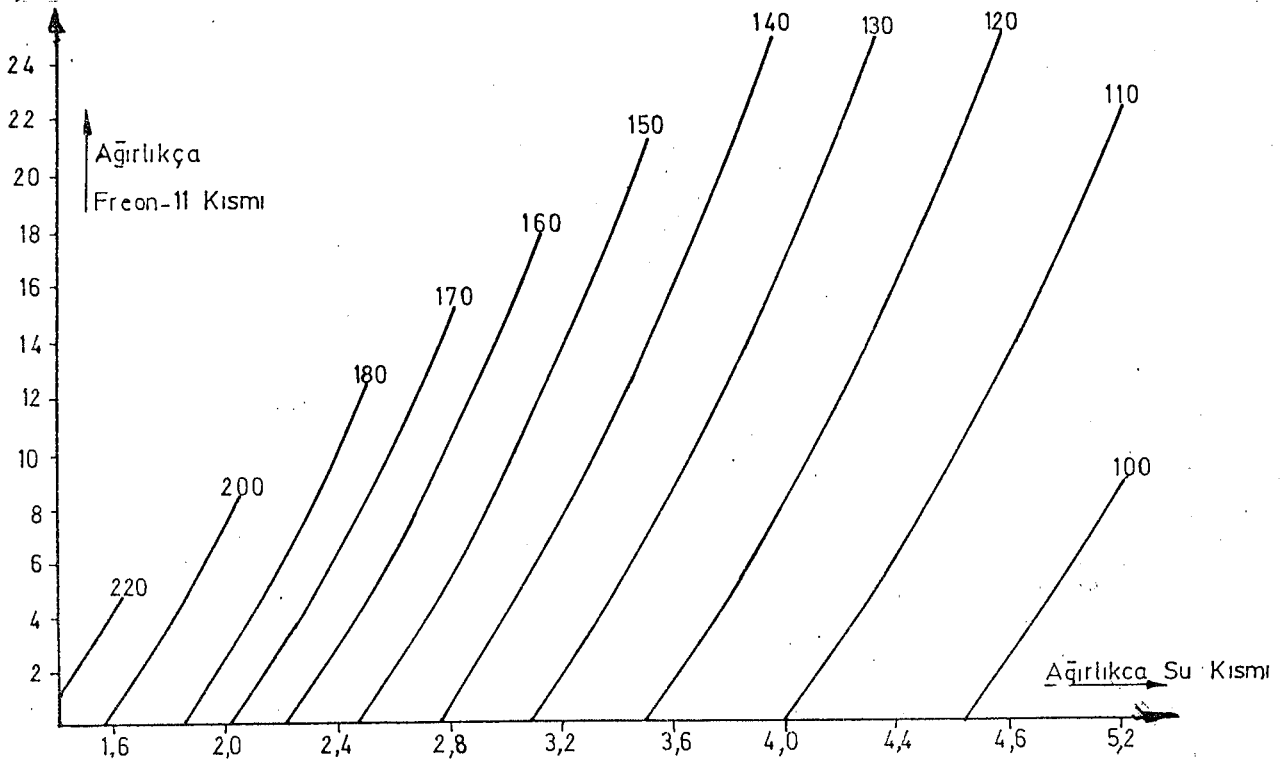


Şekil 3.19. Formülasyonda Freon-11 ve su ile Silikon seviyesi değişimi.

3.3.2.2. Formülasyonun sisteme uyarlanması

Çizelge 3.4'te belirtilen bileşenlerin hepsi bireysel olarak sağlanıp, olduğu gibi kullanılamaz. Örneğin amin ve kalay oktat katalizörleri, viskoz olmaları nedeniyle pompalarda çeşitli problemler oluşturdukları ve etkin karıştırma sağlanmasını engelledikleri için poliöl ile karışımları halinde sisteme beslenirler. Çizelge 3.5 ağırlıkça % 10'luk amin ve kalay oktat katalizörlerinin böyle bir karışım içinde buldukları gözönüne alınarak dönüştürülmüş olan genel formülasyonu göstermektedir.

Son formülasyonun oluşturulması için gaz kayıplarının da dikkate alınarak ürünün sistemden çıkış hızının hesaplanması, yükselme zamanının tespit edilmesi ve bir bileşim düzeltme faktörünün hesaplanması gerekir. Üretim sürecine ve ürün özelliklerine bağlı olan yükselme zamanı, genellikle, Freon-11 ve su seviyelerinin değiştirildiği deneysel çalışmalar sonucunda hazırlanan Şekil 3.20 yardımıyla bulunur (Hyman International,1986; Unifoam,1986).



Şekil 3.20. Formülasyonda Freon-11 ve su ile yükselme zamanı değişimi.

Çizelge 3.5 Amin ve kalay oktat katalizörlerinin polioldaki % 10'luk karışımları halinde kullanıldıkları gözönüne alınarak hesaplanan formülasyon

Bileşen	Genel formülasyon (ağırlıkça kısım)	Düzeltilme	Yeni formülasyon (ağırlıkça kısım)
Poliol	100	Amin kalay oktat karışımındaki poliöl miktarı ve su içeriği çıkarılır	96,67
TDI	45,38	-	45,38
Su	3,66	-	3,66
Amin	0,13	% 10'luk çözeltinin toplam miktarı	1,30
Kalay oktat	0,24	% 10'luk çözeltinin toplam miktarı	2,40
Freon-11	6,5	-	6,5
Silikon	1,20	-	1,20

Çizelge 3.5'te belirtilen 6,5 kısım Freon-11 ve 3,66 kısım su için yükselme zamanı Şekil 3.20'den 125 sn olarak okunur. Bu yükselme zamanı ve istenen sünger yoğunluğu (22 kg/m³) için Şekil 3.13'deki eğriler yardımıyla ürünün net çıkış hızı 33 kg/dk bulunur. Ancak sisteme beslenen madde miktarlarının yetersiz olması halinde sünger bloklarında boşluklar oluşabileceğinden, hesaplamalarda grafikten okunan net ürün çıkış hızının (33 kg/dk) genellikle % 10 fazlası (36,3 kg/dk) kullanılır.

Toplam çıkış hızlarının hesaplanmasında gaz kayıplarının dikkate alınması gerekir. Tepkime ısısının etkisiyle tamamen buharlaşan Freon-11 ve izosiyanat-su tepkimelelerinden oluşan CO₂ (2.1.4 eşitliği) bu gaz kayıplarının esas nedenleridir. Toplam gaz kaybı genellikle formülasyonda kullanılan su miktarının 2,44 katı ile Freon-11 miktarının toplamına eşit olarak alındığından

$$\text{Gaz kaybı} = (3,7 \times 2,44) + 6,5 \text{ kısım} = 15,528 \text{ kısım} \quad (3.3.2.2.1.)$$

$$\% \text{ Gaz kaybı} = \frac{\text{Gaz kaybı}}{\text{Formülasyonun ağırlıkça toplam}} = \frac{15,528 \text{ kısım}}{157,11 \text{ kısım}} \times 100 = \%9,88 \quad (3.3.2.2.2)$$

-sonucu bulunur.

Formülasyonun toplam ağırlığından (157,11 kısım) gaz kaybının (15,528 kısım) çıkartılmasıyla bulunan net çıkış miktarı (141,528 kısım), formülasyondaki bileşenlerin gerçek oranlarını ifade eder ve

$$\text{Faktör} = \frac{\text{Şekil 3.11'deki grafikten okunan ürün çıkış hızı}}{\text{Net ürün çıkış hızı}} = \frac{36,3 \text{ kg/dk}}{141,528 \text{ kg/dk}} = 0,257 \quad (3.3.2.2.3)$$

şeklinde hesaplanan bir faktörün bulunmasında kullanılır. Bu faktör kullanılarak düzeltilmiş olan formülasyon derişimleri, Çizelge 3.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.6 Faktör düzeltmeli formülasyonun elde edilmesi (Drakofoam,1987; Unifoam,1986).

Bileşen	Genel formülasyon	Düzenlenmiş formülasyon	Faktör düzeltmeli formülasyon
Poliol (480H ⁻)	100	96,67	24,85
TDI(105 indeks)	45,38	45,68	11,66
Su	3,66	3,66	0,94
Kalay (%10 luk)	0,24	2,40	0,62
Amin (% 10'luk)	0,13	1,30	0,33
Silikon	1,20	1,20	0,31
Freon-11	6,5	6,5	1,67
Not: Çizelgedeki sayısal değerlerin tamamı ağırlıkça kısım cinsindedir.			

Sisteme doğrudan uygulanacak son bileşen derişimlerinin bulunması için bölüm 3.2'de bahsedilen Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'daki kalibrasyon grafiklerinden yararlanılır. Böylece kontrol panosundan ayarlanacak değerler (gösterge değeri) silikon için 29 ve poliöl için 28,5 olacaktır. Diğer bileşenler için de benzer şekilde okumalar yapılabilir (ilgili kalibrasyon grafiklerinden).

Üretim süresince kullanılan formülasyonun bileşen derişimleri sisteme uygun gerçek değerlere dönüştürüldükten sonra, konveyör hızının ve diğer parametrelerin derişimleri belirlenebilir. Konveyör hızı dışındaki parametrelerin değerleri belirli standart aralıklarda deriştirilir.

(Drako foam, 1987). Blok sünger boyutları ve sünger yoğunluğu bilindiği takdirde konveyör hızı, yukarıda verilen örnek için,

$$\text{Konveyör hızı} = \frac{\text{Net çıkış miktarı}}{\text{Blok kesit x yoğunluk alanı}} = \frac{33,6 \text{ kg/dk}}{(2,06 \text{ m})^2 (22 \text{ kg/m}^3)} = 0,8 \text{ m/dk} \quad (3.3.2.2.4)$$

şeklinde hesaplanabilir.

3.3.3. Esnek süngerin fiziksel özelliklerinin formülasyonla değişimi

Esnek poliüretan süngerin fiziksel özellikleri, üretimi kontrol eden mekanik parametreler (karıştırıcı hızı, konveyör hızı gibi) yanında, formülasyondaki bileşenlerin derişimleriyle de doğrudan ilgilidir. Esnek süngerin çeşitli yöntemlerle tespit edilen fiziksel özelliklerinin (Bölüm 3.3.5) istenilen aralıkta elde edilmesi için bileşenlerin formülasyondaki derişimleri doğru ve hassas olarak hesaplandıktan sonra üretim esnasında da sürekli kontrol edilmelidir. Üretilecek süngerin formülasyonlarda yapılan değişikliklere bağlı en önemli fiziksel özelliği yoğunluktur. Bu parametre diğer fiziksel özellikler içinde referans niteliği taşır. Bu yüzden Çizelge 3.7'de belirtilen fiziksel özelliklerin düzenlenmesinde yoğunluk değeri temel alınmıştır.

3.3.4. Esnek Süngerin fiziksel özellikleri ve test metodları

Sünger ürününün kalitesi yoğunluk ve sertlik kadar gözeneklilik, gerilme direnci, yırtılma direnci, sıkıştırma direnci, ısıl iletkenlik uzama ve esneme direnci ve ışık geçirgenliği gibi önemli pek çok fiziksel özelliğine de bağlıdır. Üretimin çeşitli safhalarında, bu özellikler farklı metodlarla test edilerek, gerektiğinde formülasyon değiştirilebilir veya diğer üretim koşullarında ayarlama yapılabilir.

Çizelge 3.7. Esnek süngerin fiziksel özelliklerinin formülasyonla değişimi (BP Chemical, 1983; Plascofoam, 1981; Dow Chemical, 1982; Kirk Othmer 1966)

Formülasyon									Fiziksel özellikler						
Poliol 1303	TDI 102-104	Dabco 33 LV	Dientenola- min	Silikon	İndeks	Termolin	Kremleme zamanı	Yükselme zamanı	Yoğunluk (kg/m ³)	CLD %50(Pd)	Gerilme (kpa)	Uzama(%)	Yırtılma (N/m)	Sıkıştırma (% 75)	Esneklik (%)
100	50,6	-	3,0	1,0	102	-	6	48	37,5	4300	121	104	183	5	59
100	50,6	0,2	3,0	1,0	102	-	5	47	39,1	5910	131	100	215	4	58
100	50,6	0,2	3,0	1,0	102	2,6	5	42	34,6	4680	135	102	203	5	59
100	45,3	-	3,0	1,0	102	-	7	69	41,7	6230	149	140	255	3	61
100	45,3	0,2	3,0	1,0	102	-	6	66	42,6	6600	137	130	240	4	62
100	45,3	0,2	3,0	1,0	102	2,6	6	67	43,7	7130	172	125	261	4	63
100	41,8	-	3,0	0,8	104	-	7	90	51,9	8590	195	122	267	3	63
100	41,8	0,5	3,0	0,8	104	-	5	58	51,0	800	185	103	264	3	64
100	41,8	0,5	3,0	0,8	104	-	5	56	49,8	7910	152	110	253	3	64

Çizelge 3.7. (Devam)

Formülasyon									Fiziksel özellikler							
Dibütil ka- lay oktat	Poliol-1304	Silikon-209	Dabco LV	Temolin (yanma ge- ciktirici)	TDI	İndeks	Krenleme zamanı	Yükselme zamanı	Yoğunluk (kg/m ³)	CLD % 50(Pa)	Gerilme Kpa	Uzama %	Yırtılma N/m	Esneklik %	Sıkıştırma % 75	ILD 65/25
0,01	100	1,0	-	-	39,6	102	6	98	32,5	2880	112	174	349	61	8	1,71
0,01	100	1,0	0,5	-	39,6	102	5	60	34,9	2920	143	158	327	62	11	1,75
0,01	100	1,0	0,5	2,0	39,6	102	5	67	33,9	3250	137	164	352	60	11	1,72
0,01	100	1,0	-	-	37,4	102	6	100	436	6220	126	157	366	60	6	1,74
0,01	100	1,0	0,5	-	37,4	102	5	75	44.0	5800	171	168	301	62	7	1,75
0,01	100	1,0	0,5	20	37,4	102	5	76	44.4	5980	171	148	312	60	7	1,77
0,01	100	0,8	-	-	33,2	102	8	120	47,9	7380	213	165	399	66	5	1,79
0,01	100	0,8	0,5	-	33,2	102	5	72	55,5	6860	156	153	362	65	4	1,78
0,01	100	0,8	0,5	20	33,2	102	5	75	55,8	5740	115	150	339	64	4	1,75

Çizelge 3.7(Devam)

Formülasyon								Fiziksel özellikler						
Poliol 1305	Silikon-209	Dabco LV	Yanma gecik tirici Ter- molin	TDI	İndeks	Yükselme zamanı	Krenleme zamanı	Yoğunluk (kg/m ³)	CLD %50 (Pa)	Gerilme (Kpa)	Uzama %	Esneklik %	Yırtılma N/m	Sıkıştırma
100	1,0	-	-	39,6	102	100	7	36,1	3510	127	161	60	295	5
100	1,0	0,5	-	39,1	102	63	5	37,2	3410	127	159	59	281	5
100	1,0	0,5	2,0	39,6	102	70	5	36,7	3720	90	143	62	286	5
100	1,0	-	-	37,4	102	105	7	42,1	4880	155	153	61	351	5
100	1,0	0,5	-	37,4	102	54	5	44,3	5550	122	180	59	300	4
100	1,0	0,5	2,0	37,4	102	59	5	40,8	4350	164	157	63	346	4
100	0,8	-	-	32,8	102	150	7	51,7	5970	175	195	61	428	4
100	0,8	0,3	-	32,8	102	65	6	50,8	5170	189	185	62	436	4
100	0,8	0,3	2,0	32,8	102	75	6	50,3	5180	159	167	63	347	4

Çizelge 3.7 (Devam)

Formülasyon							Fiziksel özellikler								
Glendion (poliol)	Su	Silikon BF 2370	NiAx Al (Amin)	Dabco 33LV	Freon-11	TDI indeks	Yoğunluk (kg/m ³)	Gerilme (Kpa)	Uzama (%)	Sıkıştırma % 50	ILD (%40)	ÖLD (%40)	Esneklik	Kremleme (sn) zamanı	Yükselme zamanı (sn)
100	2,8	0,8	0,1	0,1	-	105	37,3	137	210	3,0	245	3,94	58	7	105
100	3,4	1	0,1	0,1	-	100	29,5	143	270	3,5	226	3,24	54	7	105
100	3,4	1	0,1	0,1	-	105	30,3	155	240	2,7	254	3,82	56	7	105
100	4,0	1,1	0,1	0,1	-	100	27	143	250	4,3	223	3,28	55	7	105
100	4,0	1,1	0,1	0,1	-	105	27,1	167	235	3,3	233	3,71	53	7	105
100	4,6	1,2	2,08	0,08	-	100	23,9	138	255	3,3	246	3,1	50	8	110
100	4,6	1,2	0,08	0,08	-	105	23,2	156	250	4,2	240	3,6	51	8	110
100	4,0	1,1	0,1	0,1	4	105	24,1	135	280	4,6	188	2,3	50	7	105
100	4,0	1,6	0,12	0,12	18	105	19	102	290	4,8	123	1,8	43	5	95

Çizelge 3.7.(Devam)

Formülasyon								Fiziksel özellikler							
Glendion (poliol)	Su	Silikon BF 2370	NIAX-AL (Amin)	Dabco 33LV	Freon-11	TDI indeks	Kalay oktat	Gerilme (Kpa)	Uzama (%)	Sıkıştırma	CLD (% 25)	CLD (%65)	CLD (% 40)	Esneklik	Yoğunluk
100	4,8	1,2	0,02	0,02	-	105	0,14	125	250	7	61	120	175	51	21,9
100	3,7	1	0,04	0,04	-	105	0,12	117	200	4,5	64	123	185	54	26,9
100	2,6	0,8	0,07	0,07	-	105	0,12	115	200	3	68	131	200	58	37,5
100	2,0	0,6	0,1	0,1	-	105	0,1	120	180	2,5	71	139	230	61	468
100	4,8	1,2	0,02	0,02	-	105	0,20	135	280	5	60	118	130	43	20,9
100	3,7	1,0	0,04	0,04	-	105	0,20	130	305	2,9	63	122	125	54	26,2
100	2,8	0,8	0,07	0,07	-	105	0,18	120	303	4,6	67	129	145	56	35,9
100	2,0	0,7	0,10	0,10	-	105	0,18	110	280	3	70	139	176	60	46

Çizelge 3.7 (Devam)

Formülasyon							Fiziksel özellikler							
Poliol (Ma: 3000)	Silikon SF-1034	Dabco	Kalay oktat	Su	TDI	TDI indeks	Yoğunluk (kg/m ³)	Gerilme (Kpa)	Uzama (%)	Yırtılma (N/m)	Sıkıştırma (% 90)	CLD (% 25)	CLD (% 05)	Sag faktörü
100	1,25	0,15	0,25	2,25	35,2	105	38	175	248	24	51	32	65,2	2,04
100	1,25	0,15	0,25	2,25	35,3	115	38	169	163	16	45	39,9	77,9	1,95
100	1,25	0,15	0,25	2,25	38,3	125	41	149	107	11	55	41,1	83,3	2,03
100	1,0	0,05	0,45	3,3	42,5	104	32	199	258	33	36	75	117	1,08
100	1,25	0,09	0,35	3,5	43,5	103	27	120	200	24	35	43	75	1,90
100	1,0	0,05	0,45	3,3	42,5	104	30	190	250	35	34	57	80	1,2
85	1,5	0,10	0,40	2,3	4,75	100	37,5	187	130		23,0	36	48	-
100	1,8	0,15	0,30	2,1	37,9	105	38,4	185	150	14	18	23	39	-

I.Yoğunluk testi: Genellikle 10x10x10 (cm) boyutlarında kesilen sünger örneğinin belirlenen hacmi ve ağırlığı oranlanarak yoğunluk hesabı yapılır.

II.Sertlik testi: Belirli boyutlarda kesilmiş olan sünger bloğunun yük altında yansıma derecesinin ölçümüne dayanan iki tür sertlik testi vardır. Bu testlerden ilkinde, (ILD veya Indentation Load deflection) örneğin yalnızca belli bir alanı sıkıştırılır. Genellikle 38x38x15 (cm) boyutlarında kesilen örnek üzerine, örneğin kalınlığını % 70-80 oranına sıkıştırarak şekilde 6± 1 dakika süre ile kuvvet uygulanır.

Diğer bir ILD test metodunda kare şekilli bir plaka üzerine yerleştirilen sünger numunesine, ilk kalınlık % 25'ine ve ayrıca % 65'ine erişinceye kadar yük uygulanır. Böylece bir konfor ve rahatlık ölçüsü olan "Sağ faktörü" değeri,

$$\text{Sağ faktörü} = \frac{\% 65 \text{ sıkıştırma ILD değeri}}{\% 25 \text{ sıkıştırma ILD değeri}} \quad (3.3.4.1)$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanır. Bu değer, esnek poliüretan süngerin kullanım alanına göre farklı aralıklarda değişir.

Sertlik için uygulanan ikinci test metodunda (CLD veya Compression load deflection) ise, kuvvet örneğin tüm yüzey alanına uygulanır. Genellikle 38x38x5 (cm) boyutlarında kesilen örneğe, ilk boyutunun % 50'sine veya % 75'ine ulaşıncaya kadar yük uygulanır.

III.Gözeneklilik testi: Üründeki hücre boyutlarına ve gözeneklerin homojen dağılmasına bağlı olarak farklılık gösteren gözeneklilik, 5x5x2,5 (cm) boyutlarında kesilen sünger örneğinin hava akım hızında oluşturduğu değişme ölçülerek test edilir. Hava akım hızının fazlaca değişmediği durumlarda gözenekliliğin uygun olduğu anlaşılır. Ayrıca gözeneklilik, üretim sırasında el ve gözle

de kontrol edilir. Üretim sırasında süngerin ağızla üflen-
nen havaya gösterdiği direncin büyüklüğü gözenekliliğin
bir ölçüsü sayılabilir.

IV. Gerilme ve Uzama testleri: Bu amaçla 5 cm ka-
lınlıkta sünger numunesi, test cihazının gerdirme ağzına
takıldıktan sonra, kopma görülünceye kadar iki uçtan kuv-
vet uygulanır. Böylece, gerilme direnci ve uzama direnci,

$$\text{Gerilme direnci} = \frac{2 \times \text{Kırılma anındaki uygulanan yük}}{\text{Orijinal numune uzunluğu}} \quad (3.3.4.2)$$

$$\text{Uzama değeri} = \frac{\left\{ \text{Kırılma anındaki} \right\} - \left\{ \text{Orijinal numune} \right\}}{\text{Orijinal numune uzunluğu}} \quad (3.3.4.3)$$

V. Yırtılma direnci testi: Aralarında 5 cm uzaklık
olan iki uç arasına sıkıştırılan örnek, yarılmaya başla-
dığı ve tam kopmanın olduğu ana kadar gerdirilir. Böylece
birim uzunluk başına uygulanan kuvvet,

$$\text{Yırtılma direnci} = \frac{\text{Tam yarıma anında uygulanan kuvvet}}{\text{Yarıma anında numune kalınlığı}} \quad (3.3.4.4)$$

bağıntısından hesaplanır.

VI. Kalıcı deformasyon testi: Bu testle genellikle
10x10x5 (cm) boyutlarındaki sünger numunesi değişik kalın-
lıklara (ilk kalınlığının % 35,40,50 ve 65'i) sıkıştırılı-
p, 22 saat süreyle ve 70-100 °C sıcaklıklarda tutulduktan
sonra ölçülen yükseklik kaybı yardımıyla

$$\text{Kalıcı deformasyon} = \frac{\text{Yükseklik kaybı}}{\text{Orijinal yükseklik}} \times 100 \quad (3.3.4.5)$$

şeklinde hesaplanır.

VII. Yorma testi: Poliüretan süngerin kullanımdan önceki performansını tespit etmek üzere yapılan dinamik testinde, örneğin yük taşıma kapasitesindeki değişim, kalınlık, kaybı ve yapısal deformasyon sünger yoğunluğuna bağlı olarak, % 1-6 yükseklik kaybı ve % 10-50 sertlik kaybı için belirlenir.

VIII. Esneklik testi: Düzgün yüzeyli bir çelik topun örnek yüzeyine düşürüldükten sonra, geri sıçrama yüksekliğinin tespit edilmesine dayanır ve hesaplamalarda,

$$\text{Esneklik} = \frac{\text{Topun geri fırlama yüksekliği}}{\text{Başlangıçtaki düşme yüksekliği}} \quad (3.3.4.6)$$

denkliği kullanılır.

IX. Diğer testler: Yukarıda kısaca açıklanan testlere ek olarak, esnek poliüretan blok süngerin kalite ve özellikleri, burulma, ısıl iletkenlik, akustik, ışık geçirgenliği, kayma ve çarpma, yanma, nem çekme gibi testlerle de kanıtlanır (Bayer AG, 1979; Dow Chemical, 1981; Maxfoam, 1985).

3.3.6. Esnek sünger atıklarının değerlendirilmesi

Esnek poliüretan sünger üretimi sırasında ve üretim sonrası işlemlerde oluşan sünger atıklarının sağlık riski oluşturmaksızın ekonomik bir şekilde değerlendirilmesi, etkin bir işletme için önem taşır. Esnek sünger atıklarının çözüldürülmesi veya geri döngüyle tekrar kullanılması pek ekonomik görülmemektedir. Özellikle, toksik etkilere sahip olması (Bölüm 3.1.1) enerji elde etmek amacıyla yakılmasını kesinlikle engellediğinden, atıkların bu yolla değerlendirilmesi de uygun değildir. Endüstride yaygın olarak tercih edilen atık değerlendirme yöntemi, kırpıntı süngerin değişik amaçlarla kullanılmak üzere, buhar ısıtmalı preslerde bloklar halinde preslenmesidir. Kırpıntı sünger ayrıca, yastık ve yatak doldurma, mobilya sanayiinde dolgulama ve ambalajlama gibi amaçlarla da kullanılır.

Buharla ısıtılan hidrolik preslerde yüksek yoğunluklu (80-150 kg/m³) bloklar haline dönüştürülmesi amaçlanan sünger atıkları, önce bıçaklı bir kırpıntı makinasıyla 10-50 mm boyutundaki parçacıklar haline küçültülür ve genellikle 25 mm ve 35 mm boyutlu eleklerden geçirilir (Bayer AG, 1979). Tartı silosunda tartılan bu sünger kırpıntıları daha sonra karıştırma haznesine beslenirken, bir taraftan da ağırlıkça % 20 TDI ve % 80 poliöl bileşiminde önceden hazırlanmış ve çapraz bağlanma tepkimele-
rinin tamamlanması için 20-25 saat bekletilmiş olan ölçülü miktarda yapıştırıcı ilaç, nezıllar vasıtasıyla püskürtülür. (Yapıştırıcı ilacın hazırlanmasında metilen klorür kullanıldığı zaman bekletmeye gerek yoktur). Bu karışım, bir haznede yatay konumda dönen karıştırıcıyla yaklaşık 10-15 dakika süreyle karıştırılır ve tabanı 1x2 metre boyutlarında olan, ancak yüksekliği yoğunluğa bağlı olarak değiştirilebilen pres kalıbına boşaltılır. Bu kalıpta, kalıba istenen yüksekliği kazandıran hareketli plakaya 30-40 dakika süreyle basınç uygulanarak ve aynı zamanda kalıp zeminindeki deliklerden buhar beslenerek, ürüne istenen yoğunluk kazandırılır ve şekil verilir. Daha sonra kalıptan çıkartılan bloklar, nem oranının düşürülmesi için 10-15 saat açıkta bekletilir ve kullanım amacına göre farklı boyutlarda kesilir. Böylece hazırlanan bloklar atletizm, judo, güreş, karate ve tekvando gibi sportif faaliyetler için gerekli spor minderlerinin yapımında kullanılır. Bu şekilde hazırlanan blokların yoğunluğu,

Kullanılan kırpıntı + % 10 x ilaç miktarı
sünger miktarı

$$\text{Yoğunluk} = \frac{\text{Kullanılan kırpıntı + \% 10 x ilaç miktarı}}{\text{Kalıp hacmi}} \quad (3.3.5.1)$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanabilir. Aynı bağıntı belirli bir yoğunluk için sıkıştırılması gereken kalıp yüksekliğinin hesaplanması amacıyla da kullanılır. Örneğin, tabanı 1x2 metre boyutlarında ve 120 kg/m³ yoğunlukta

Preslenmiş sünger bloğu üretmek amacıyla 116 kg kırpıntı sünger ve 40 kg yapıştırıcı karışım kullanıldığında, blok için sıkıştırma yüksekliği (z),

$$120 \text{ kg/m}^3 = \frac{116\text{kg} + 40 \text{ kg} \times \% 10}{1.0 \text{ mx } 2.0 \text{ mx } z \text{ m}} \quad (3.3.5.2)$$

bağıntısından 0,5 metre olarak hesaplanır.

3.4. Üretimde Oluşabilecek Hatalar ve Giderilmesi

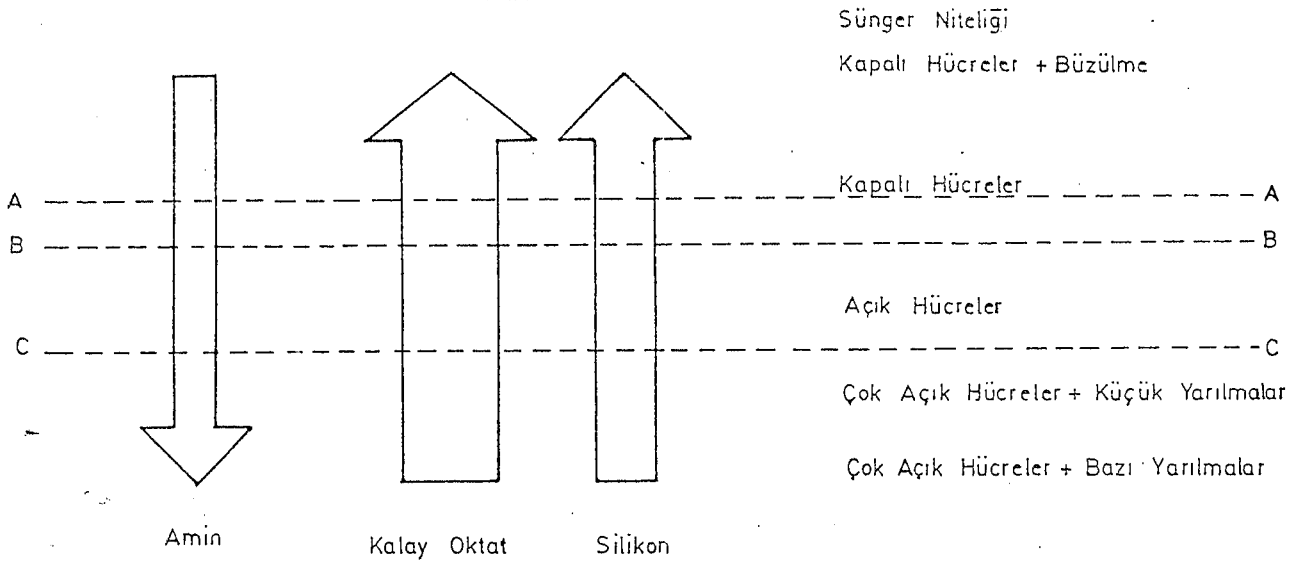
Üretim sırasında uygun olmayan işletme koşulları dolayısıyla, aşağıda kısaca açıklanan bazı hatalar oluşabilir. Gözle ve elle yapılan testler sonucu belirlenen bu hatalar, ilgili sistem parametreleri değiştirilerek giderilebilir.

I. Hücre yapısı hataları: Hücre yapısında oluşabilecek bazı hatalar veya düzensizlikler, süngerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Kabaca el veya gözle tespit edilebilen hücre yapısının kapalı veya açık oluşu, süngerin kalitesini değiştirir. Esnek poliüretan blok sünger üretiminde, süngerin hücre boyutuna etki eden başlıca parametreler ve etkileri Çizelge 3.8'de özetlenmiştir. Yapısında yarılmamış kabarcıkların yani kapalı hücrelerin bulunduğu sünger, zayıf esneme özelliğinde olup, muhtemelen büzülmüş (ölü) görünümündedir. Bu kırılmamış hücre duvarları ışığı yansıttığından, yüzeyi düzgün kesilmiş süngerde bu yapı kolaylıkla gözlenebilir. Yapısında düşük oranda kapalı hücre bulduran sünger blokları sıkıştırıldığında, farklı kalıcı deformasyon etkileri görülür. Kapalı hücre oranının yüksek olduğu bloklarda ise, bu bloğun soğumasıyla büzülmüş olan bir yapı ortaya çıkar. Bu açıdan kapalı hücre oluşumuna etki eden parametrelerin uygun değerlerde kontrol edilmesi çok önemlidir.

Çizelge 3.8. Kapalı hücre oluşum nedenleri ve etkileri (Shell, 1986)

Kapalı hücre oluşum nedenleri	Süngerde oluşan etki
Aşırı kalay katalizörü	Polimerizasyon tepkimesi kabartma tepkimesine göre çok hızlı olduğundan, hücre duvarları yükselmenin tamamlanmasında çok güçsüz oluşacak ve az miktarda yarılmalar görülecektir.
Aşırı silikon	Sünger yapısındaki kabarcıklar çok kararlı olduğundan basınç altında yarılmayacak, kapalı veya büzülmüş hücre yapılı sünger elde edilecektir.
Çok az miktarda hava enjektisi veya düşük karıştırıcı hızı	Kapalı bir hücre yapısı oluşturur ve hücre boyutu çok küçük olduğu zaman daha kolay hücre yarılmalarıyla, kırılmış hücre yapılı sünger elde edilir.
Çok yüksek hammadde sıcaklıkları	Sıcaklığın artırılmasıyla polimerizasyon hızı artacağından, kabartma tepkimesi polimerizasyon tepkimesine kıyasla daha yavaş hızda oluşacak ve büzülmüş kapalı hücreli sünger ürünü elde edilecektir. Hammadde sıcaklıklarının yüksek olması yangın riski doğuracaktır.

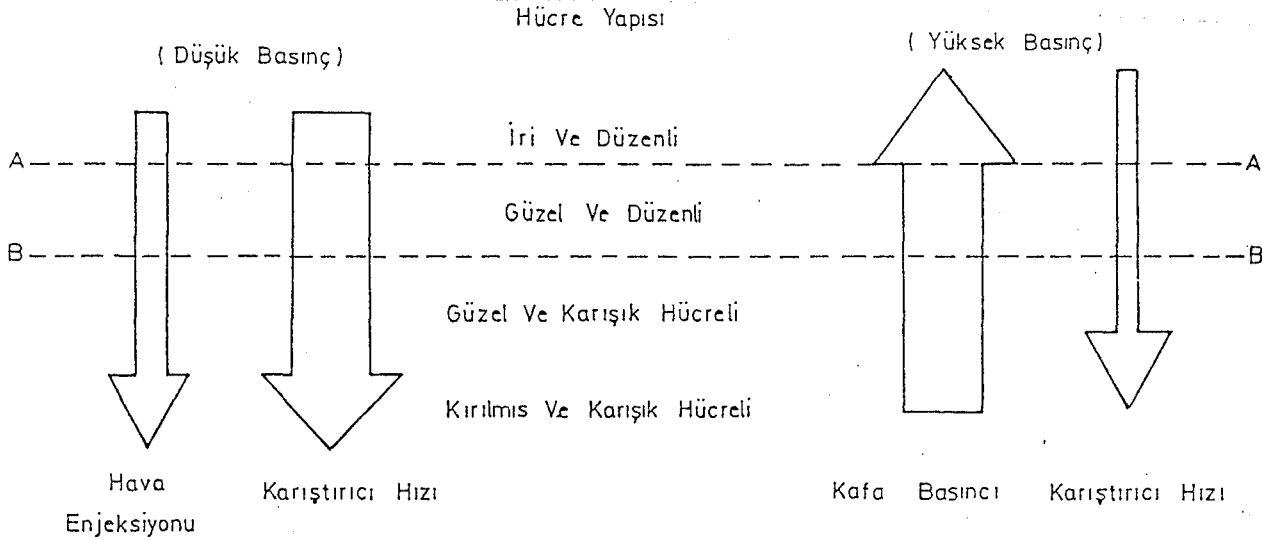
Şekil 3.21 amin, kalay oktat ve silikon bileşenlerinin miktarlarının oklar yönünde ve okların kalınlıklarıyla orantılı olarak artışının süngerin hücre yapısına etkilerini şematik olarak göstermektedir. Şekilde BB ve CC kesikli çizgileri arasında kalan alan, iki katalizörün ve silikon düzeyinin iyi dengelendiği yani kaliteli sünger üretiminin yapılabildiği bölgeyi göstermektedir. Ancak AA ve BB kesikli çizgileri arasında kalan alanda çalışılması, daha fazla kalay katalizörü gerektirmekle birlikte, üretilen süngerin açık hücre yapısında ve yarıлма ihtimalinin az olması nedeniyle daha fazla tercih edilir.



Şekil 3.21. Katalizör ve silikonun hücre yapısına etkisi (Hyman International, 1986)

Şekil 3.22 ise yine okların artış yönünde ve kalınlıklarıyla orantılı olarak çeşitli karıştırma parametrelerinin hücre yapısına etkilerini yansıtmaktadır. Şekle göre en uygun hücre yapısı, hava enjeksiyon hacminin, karıştırıcı hızının ve kafa basıncının AA ve BB kesikli çizgileri arasında kaldığı bölgede elde edilir. Üretimde çok kapalı hücre yapısına sahip bir sünger elde

edildiğinde, bu problem kafa basıncını azaltarak ve enjekte edilen hava miktarını veya karıştırıcı hızını arttırmak giderilebilir.



Şekil 3.22. Karıştırma parametrelerinin hücre yapısına etkisi.

II. Yarılma hataları: Sünger bloklarında, mekanik, formülasyon ve sistem düzenlenmesi gibi çeşitli nedenlerle ortaya çıkan yarılma hataları önemli problemlere neden olabilir. Yarılma hatalarının kaynağının tespit edilmesinde izlenen yaygın yöntem, hataların, bloktaki oluşum sıklığının gözlenmesidir. Bu tip hataların sünger bloğunda sürekli veya periyodik yarılmalar şeklinde görülmesi, nedenin kimyasal (formülasyonla ilgili) olabileceğinin bir kanıtıdır. Ancak, sürekli veya periyodik sürelerle oluşmayıp, rastgele sürelerde gözlenen hatalar mekanik kaynaklıdır.

Yarılmalara neden olan etkenler formülasyonla ilgili ise, çoğunlukla üretim esnasında düzeltilmesi mümkündür. En yaygın yarılma, kalay hatasından kaynaklanmakta olup, kabartma ve polimerizasyon tepkimelerinin hızlarının dengelenmesiyle giderilebilir. Özellikle çok düşük miktarda kalay katalizörü kullanılması durumunda, çoğunlukla blok köşelerinde görülen yarılmaların ortadan kaldırılması için kalay miktarı % 5-10 arasındaki değerlerde

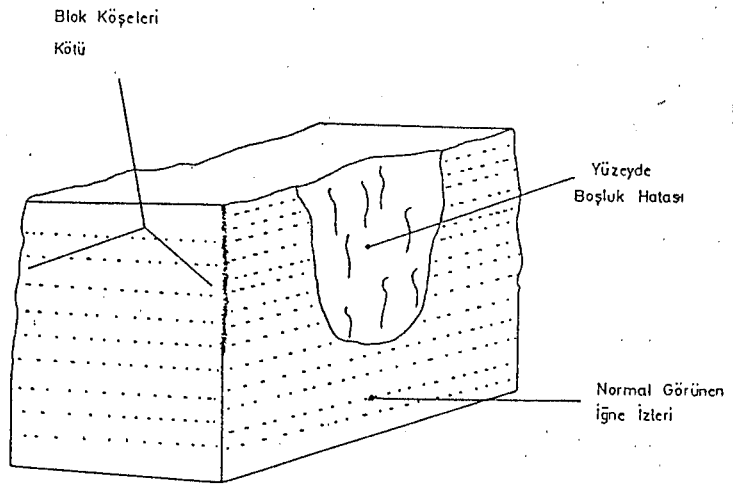
arttırılmalıdır. Çok düşük miktarda kalay katalizörü kullanılmasında olduğu gibi silikonun ve amin katalizörü miktarının çok düşük kullanılması da sünger bloğunda yarımlar oluşturacak veya kapalı ve büzölmüş yapıda sünger ürünü elde edilmesine yol açacaktır.

Özellikle 20 kg/m³'ten daha düşük yoğunlukta esnek poliüretan sünger üretimi için çok düşük TDI indeksinin kullanılması, istenilen fiziksel özelliklerin sağlanmasını zorlaştıracaktır. Esnek süngerin istenen fiziksel özelliklere sahip olması için gereken çapraz bağlanmaların oluşumu, stokiyometrik olarak gerekli TDI miktarından fazla olarak kullanılmasına bağlı olduğundan, süngerin bu özelliklere sahip olması zorlaşacaktır.

Üretim sürecinde, formülasyon hataları yanısıra mekanik hatalar da oluşabilir. Bu hataların giderilmesi, tamamen hataların nedeninin tespitiyle ilgilidir. Tepkimeye giren bileşenlerin etkin bir şekilde karıştırılması sonucu homojen bir karışım elde edilmesi, uygun özelliklere sahip yapıda sünger üretiminin esasıdır. Uygun seçilmeyen karıştırma koşulları hücre boyutunun küçülmesine ve hücre duvarlarının incelmeye neden olacağından yarımla problemleri ortaya çıkacaktır. Hücre yapısının yüksek basınçlı sistemlerde besleme basıncına, düşük basınçlı sistemlerde karıştırma etkinliğine bağlı olarak değişmesi, uygun karıştırıcı hızının seçilmesine önem kazandırmıştır. Karıştırma hızı yanında kağıt pozisyonu, pürüzlü veya sarımsı konveyör ve konveyör hattının boyut uygunsuzluğu da üretimde hatalara yol açabilecek mekanik parametrelerdir (Shell, 1986).

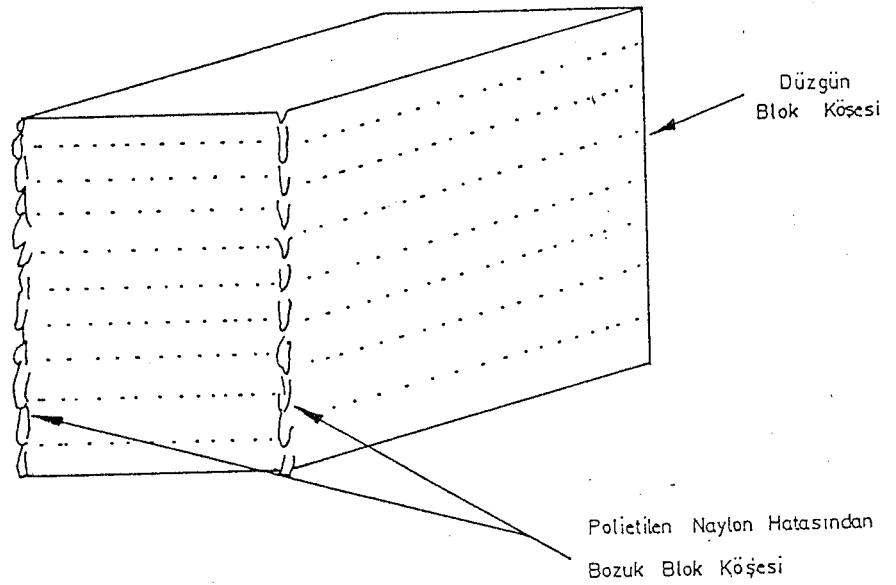
III. Süngerde geri kayma ve çökme: Esnek sünger üretiminde oluşan kayma ve çökme, yoğunlukla silikon miktarının yetersiz kullanılması veya düşük miktarda amin katalizörü kullanılmasından kaynaklanan önemli hatalardır. Yükselme süresinin bitişinde görülen ve yetersiz silikon kullanılmasıyla oluşan çökme problemi, üretimin durdurulmasını gerektirir. Genellikle düşük yoğunluklu (20 kg/m³'ten

az) sünger üretiminde, % 2'den daha az miktarda oluşacak çökmeler önemli bir problem teşkil etmez. Dikey sünger üretim sisteminde kağıt ve polietilen film hareketinin yükselme zamanı ile uyum göstermemesi, konveyörlerin sünger bloğunu tutmasını engelleyeceğinden geri kaymaya neden olacaktır. (Şekil 3.23 ve Şekil 3.24) Bu tip bir problemin önlenmesi için yükselme süresinin doğru tespit edilmesi ve konveyör hareketinin 15-20 sn önce başlatılması gerekir. Ayrıca yükselme süresinin çok uzun olması (150 saniye gibi), aynı probleme neden olabileceğinden, formülasyondaki poliöl miktarının veya TDI sıcaklığının arttırılmasıyla tepkime hızı da artacağından çökme veya geri kayma problemi önlenabilir.



Şekil 3.23. Kağıt beslemesinden kaynaklanan hatalı sünger bloğu.

Dikey sünger üretim sisteminde, süngerin yatışkın hal koşullarına ulaşıncaya kadar, ısı verilerek olgunlaşmasını sağlayan olgunlaştırma bölümü (Şekil 3.2) sıcaklığının uygun aralıklarda tutulmaması da blok kaymasına neden olabilir. Sünger bloğu çeperlerinde kabuklaşma kopma, ve yarıma gibi problemlerin oluşumunu (ani soğuma nedeniyle) önleyen olgunlaştırma bölümü sıcaklığının çoğunlukla 40-60 °C sıcaklıklarda kontrolü tercih edilip, ıslak yüzey nedeniyle bloğun geri kayması önlenir (Hyman International, 1986).



Şekil 3.24. Polietilen beslenmesinden kaynaklanan hatalı sünger bloğu.

IV. Sünger bloğunda yanma ve kavrulma: Esnek poliüretan sünger üretiminde oluşabilecek hatalardan en önemlisi yanma veya kavrulma problemleridir. Diğer sünger üretim hataları, yapılan bazı fiziksel ve kimyasal değişikliklerle üretim sırasında düzeltilebilmesine karşın, yanma ve kavrulma büyük risk oluşturur. Ancak sadece renk değişiminden oluşan yanma problemi, yangın riski yaratmayan, blok merkezinde açık sarı renkten kahverengiye dönüşümle sonuçlanan bir özellik taşır. Bu çeşit problemler, estetik ve kullanım süresi açısından özellik taşımaması nedeniyle, kaynağı belirlenerek üretim sırasında düzeltilebilir.

Esnek poliüretan sünger üretiminde su-izosiyanat tepkimesiyle açığa çıkan ısı iletkenliği düşük CO_2 gazı, ekzotermal tepkime ısısının uzaklaştırılmasını güçleştirerek yangın riskini arttıracaktır. Üretimin yangınla sonuçlanmaması için hammadde sıcaklıklarının uygun aralıklarda tutulması (özellikle TDI, poliöl ve Freon-11) ve kullanılan su miktarının sınırlandırılması gerekir. Özellikle düşük yoğunlukta sünger üretimi daha fazla su kullanımını zorunlu kılacağından (Bölüm 3.3.2) yangın riski de artmış olacaktır. Böyle bir problemin önlenmesi için hammadde sıcaklıklarının kontrolüne ek olarak,

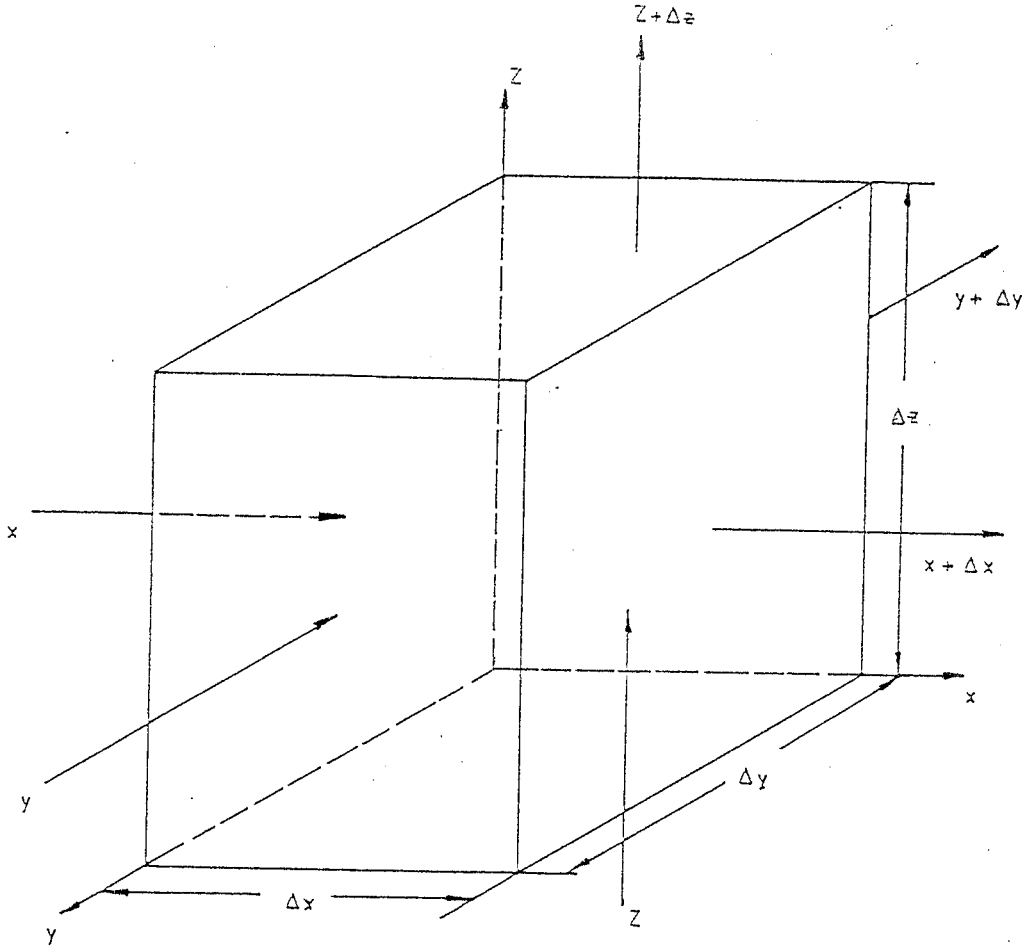
yanma geciktiricilerinin kullanılması, ölçüm pompalarının daha sık bakım yapılıp, kalibre edilmesi ve metal içeriğinin arttırılmaması (boru hatlarında korozyon önlenmesiyle) gerekir. Üretim sürecinde yanma geciktiricisi olarak çoğunlukla % 1 veya daha fazla miktarda fosfor, brom ve klor halojenler içeren bileşikler kullanılır (Bayer AG, 1979; Dow Chemical, 1981).

4. SÜNGER ÜRETİM SÜRECİNDE ISI AKTARIMININ MODELLENMESİ

Dikey sünger üretim sistemi, daha önce Şekil 3.1'de sematik olarak gösterilen beş ana bölümden oluşmaktadır. Bu sisteme alttan viskoz sıvı halinde beslenen karışım yükselirken bir takım kimyasal ve fiziksel değişimlere de uğrayarak, sonuçta gözenekli bir katı ürüne dönüşür. Üretim sisteminin önemli bir kısmında ürün katı haldedir. Ancak gelişme bölümünde viskoz sıvı karışım birtakım hızlı tepkimelerle ham süngerin ilk yapısını oluşturmakta ve bu arada gaz çıkışı olmaktadır.

Bu çalışmada dikey sünger üretim sisteminin, özellikle katı fazın bulunduğu bölgelerde, ısı aktarımının modellenmesi ve böylece sünger bloğunun merkezi ile çeperleri arasında egzotermik tepkimeler nedeniyle meydana gelen sıcaklık farklarının belirlenmesi ve blokta sıcaklık dağılımının bulunması amaçlanmıştır. Böyle bir dağılımın bilinmesi, ısı iletkenliği düşük olan gözenekli yapıda aşırı ısınmaların ve bundan doğan yangın riskinin önlenmesi ve sistemin kontrolü açısından özel önem taşır.

Üretimin yatışkın halde gerçekleştirildiğinin varsayıldığı kare kesitli dikey sistem için kartezyen koordinatları (Şekil 4.1) modellemede esas alınmış, dikey yönde bölgeler arasındaki geçiş noktaları ortak sınır koşulları olarak kullanılmış, sıcaklık dağılımı ile ilgili model sonuçlarının karşılaştırılabilmesi amacıyla sıcaklıklar deneysel olarak da ölçülmüştür. Modelin geliştirildiği bölgelerde kimyasal tepkimelerin tamamlandığı, dolayısıyla modelin yalnızca fiziksel değişimleri yansıttığı varsayılmıştır. Girdilerin beslendiği ve kimyasal tepkimelerin olduğu bölgelerin kütle ve ısı aktarımı açısından modele katılması ise ayrı bir çalışmanın konusu olarak planlanmıştır.



Şekil 4.1. Hacim elemanı

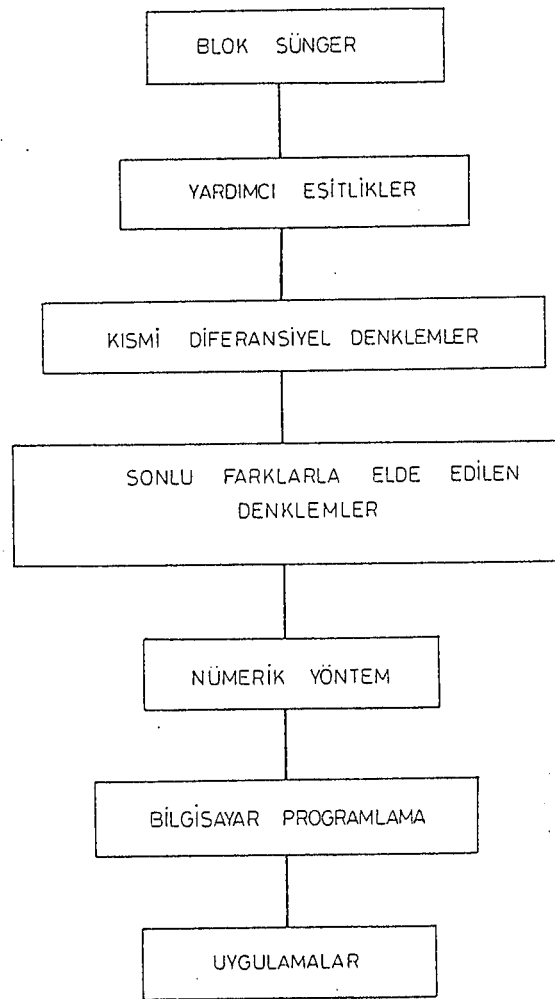
Sisteme ısı aktarımı yansıtan diferansiyel denklemler Şekil 4.2'de gösterilen akışa paralel olarak sonlu farklar yöntemiyle cebrik hale dönüştürüldükten sonra, Gauss-Seidel iterasyon yöntemi kullanılarak bilgisayar eşliğinde çözülmüştür.

4.1. Enerji Denkliğinin Kurulması

İncelenen sisteme uygun olarak seçilen dikdörtgen prizma şeklindeki bir hacim elemanı için genel enerji denkliği

$$(\text{giren toplam enerji}) - (\text{çıkan toplam enerji}) = (\text{enerji birikimi}) \quad (4.1.1)$$

şeklinde yazılabilir. Kimyasal tepkimenin olmadığı yataşkın hal koşullarında ısı aktarımının yalnızca iletim ve ulaşım ile gerçekleştiği durum için bu enerji denkliği,



Şekil 4.2. Sünger üretim sisteminin modellenmesi

(iletimle giren enerji ulaşım ile giren enerji)-(iletimle çıkan enerji ulaşım ile çıkan enerji)-Isıl kayıplar=0 (4.1.2)

şeklinde ifade edilebilir. Bu genel ifadeyi z, x, ve y yönlerinde iletimle aktarılan enerjileri (Fourier ısı iletim yasası).

$$Q_1 = -k_z A'_z \frac{\partial T}{\partial z}; \quad Q_1' = -k_x A'_x \frac{\partial T}{\partial x}; \quad Q_1'' = -k_y A'_y \frac{\partial T}{\partial y} \quad (4.1.3)$$

ve z yönünde ulaşım ile aktarılan enerjiyi

$$Q_2 = \int u_z A_z C_p \frac{\partial T}{\partial z} \quad (4.1.4)$$

ayrıca x ve y yönleriyle yine ulaşım ile ısı kayıpları (Newton soğuma yasası) ve

$$q_x = 2h_x A_x (T_{wx} - T_o); \quad q_y = 2h_y A_y (T_{wy} - T_o) \quad (4.1.5)$$

şeklinde gösterip, ilgili terimleri, Taylor serisine açtıktan sonra yeniden düzenleyerek

$$\begin{aligned}
 & [Q_1 (z,x,y) + Q_1' (x,z,y) + Q_1'' (y,z,x) + Q_2(z,x,y)] - \\
 & [Q_1 (z+\Delta z,x,y) + Q_1' (x+\Delta x,z,y) + Q_1'' (y+\Delta y,z,x) + Q_2(z+\Delta z,x,y)] \\
 & - (q_x + q_y) = 0 \quad (4.1.6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & [Q_1 (z,x,y) + Q_1' (x,z,y) + Q_1'' (y,z,x) + Q_2 (z,x,y)] \\
 & - [Q_1 (z,x,y) + \frac{\partial Q_1}{\partial z} \Delta z + Q_1' (x,z,y) + \frac{\partial Q_1'}{\partial x} \Delta x + Q_1'' (y,z,x) + \\
 & \frac{\partial Q_1''}{\partial y} \Delta y + Q_2(z,x,y) + \frac{Q_2}{\partial z} \Delta z] - (q_x + q_y) = 0 \quad (4.1.7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & k_z A_z' \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + k_x A_x' \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_y A_y' \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - \rho C_p U_z A_z \frac{\partial T}{\partial z} \\
 & \pm 2h_x A_x (T_{wx} - T_0) \pm 2h_y A_y (T_{wy} - T_0) = 0 \quad (4.1.8)
 \end{aligned}$$

denklikleri bulunur (Bird, 1976; Kays, 1979; Ekinci, 1984; Myers, 1962; Hill, 1977).

Katı üründe içi gaz dolu gözeneklerin homojen bir şekilde dağıldığı ve böylece sistemin her üç koordinat ekseninde izotropik olduğu, dolayısıyla ısı iletim katsayısının (k) ve benzeri fiziksel özelliklerin (h, Cp gibi) yöne bağlı olmadığı varsayılarak yukarıda en son türetilen denklik

$$\begin{aligned}
 & k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \rho C_p U_z \frac{\partial T}{\partial z} - 2h(T_{wx} - T_0) \\
 & - 2h(T_{wy} - T_0) = 0 \quad (4.1.9)
 \end{aligned}$$

şeklinde de yazılabilir. Burada ayrıca gözenekli katının homojen tek faz olarak davrandığı varsayımı da yapılmış,

sistemde kütle aktarımının ve bu kütleye eşlik eden enerji aktarımının (ulaşım) yalnız dikey yönde (z) gerçekleştiği gözönüne alınmıştır. Isıl kayıpların ise olgunlaştırma bölümü haricinde bloğun yanal yüzlerinden x ve y yönlerinde ortama doğru soğuma şeklinde, olgunlaştırma bölümünde ise mevcut ısıtma sistemi etkisiyle yatışkın hale erişilinceye kadar yine x ve y yönlerinde, ancak blok merkezine doğru olduğu, yatışkın hale ulaşıldığı andan itibaren ise panellerde ısıtmanın kesilmesi sonunda blok çeperi ile ortam arasında bir sıcaklık farkının olmadığı düşünülmüştür (Bkz. Bölüm 3.1.4).

Deneyssel ölçümler, dikey yönde sıcaklık farklılıklarının yatay yöndekine kıyasla, çok düşük olduğunu ve bu nedenle incelenen her bir bölgenin yanal sıcaklığının kendi içinde sabit olduğunun kabul edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca dikey yönde katı kütlelerin hareketinin ve buna eşlik eden ulaşım ile enerji aktarımının ihmal edilebileceği öngörülmüştür. Böylece 4.1.8 eşitliği

$$k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \rho c_p U_z \frac{\partial T}{\partial z} - 2h(T_{wx} - T_o) = 0 \quad (4.1.10)$$

şeklinde sistemin yatay kesiti kare olan değişik bölümlerine ayrı ayrı uyarlanmıştır (Son eşitlikte ısı kayıp terimlerinin önünde bulunan "+" lar olgunlaştırma bölümü için kullanılmıştır).

4.2. Diferansiyel Enerji Denkliğinin Sonlu Farklar Metoduyla Cebrik Denklem Haline Dönüştürülmesi

Çözüm için yatay blok kesiti Şekil 4.3'te gösterildiği gibi kare birimlere bölünmüş ($\Delta x = \Delta y$) ve böylece sıcaklığın $T=f(x)$ şeklinde bir fonksiyon olduğu düşünülmüştür. Bu fonksiyon için ileri ve geri yönlerdeki farklar cinsinden Taylor açılımları

$$T(x+\Delta x) = T(x) + \Delta x T'(x) + \frac{1}{2!} (\Delta x)^2 T''(x) + \frac{1}{3!} (\Delta x)^3 T'''(x) + \frac{1}{4!} (\Delta x)^4 T^{IV}(x) + \dots \quad (4.2.1)$$

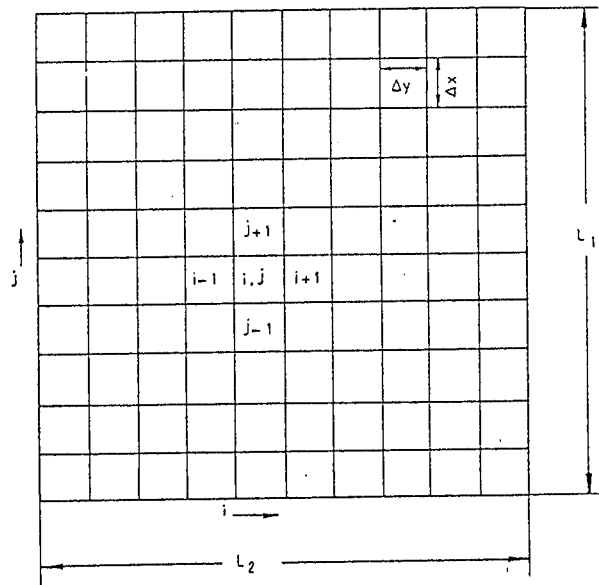
$$T(x-\Delta x) = T(x) - \Delta x T'(x) + \frac{1}{2!} (\Delta x)^2 T''(x) - \frac{1}{3!} (\Delta x)^3 T'''(x) + \frac{1}{4!} (\Delta x)^4 T^{IV}(x) - \dots \quad (4.2.2.)$$

veya

$$T_{i+1,j} = T_{i,j} + \Delta x T' + \frac{(\Delta x)^2}{2!} T'' + \frac{(\Delta x)^3}{3!} T''' + \frac{(\Delta x)^4}{4!} T^{IV} + \dots \quad (4.2.3.)$$

$$T_{i-1,j} = T_{i,j} - \Delta x T' + \frac{(\Delta x)^2}{2!} T'' - \frac{(\Delta x)^3}{3!} T''' + \frac{(\Delta x)^4}{4!} T^{IV} \dots \quad (4.2.4.)$$

şeklinde yazılabilir (Carnahan, 1969; Jenson, 1977; Şenel, 1983).



Şekil 4.3. Kare bloklara bölünmüş sünger blok gösterimi

Bu açılımdaki türevler Şekil 4.4'te şematik olarak gösterilen yaklaşım esas alınarak, $O(\Delta x)$ ve $O(\Delta x)^2$ kesilme hatası (truncation error) olmak üzere, ileri, merkez geri farklar için

$$T'(x) = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(x+\Delta x) - T(x)}{\Delta x} + O(\Delta x) = \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.2.5)$$

$$T'(x) = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(x+\Delta x) - T(x-\Delta x)}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 =$$

$$\frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad (4.2.6)$$

$$T'(x) = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(x) - T(x-\Delta x)}{\Delta x} + O(\Delta x) = \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.2.7)$$

ve ikinci türev için

$$T''(x) = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{T(x+\Delta x) - 2T(x) + T(x-\Delta x)}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2$$

$$\frac{T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1,j}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2 \quad (4.2.8)$$

$$T''(y) = \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{T(y-\Delta y) - 2T(y) + T(y+\Delta y)}{(\Delta y)^2} + O(\Delta y)^2$$

$$\frac{T_{i,j-1} - 2T_{i,j} + T_{i,j+1}}{(\Delta y)^2} + O(\Delta y)^2 \quad (4.2.9)$$

şeklinde yazılabilir.

Daha önce belirtilen varsayımlar dikkate alınarak

4.1.10 denkliği

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) = \frac{2h [(T_{wx} - T_0) + (T_{wy} - T_0)]}{k} = A \quad (4.2.10)$$

tarzında düzenlendikten sonra 4.2.8 ve 4.2.9 eşitliklerini yerine koyarak $\Delta x = \Delta y$ için

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = A = \frac{T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + T_{i,j-1} + T_{i,j+1} - 4T_{i,j}}{(\Delta x)^2} \quad (4.2.11)$$

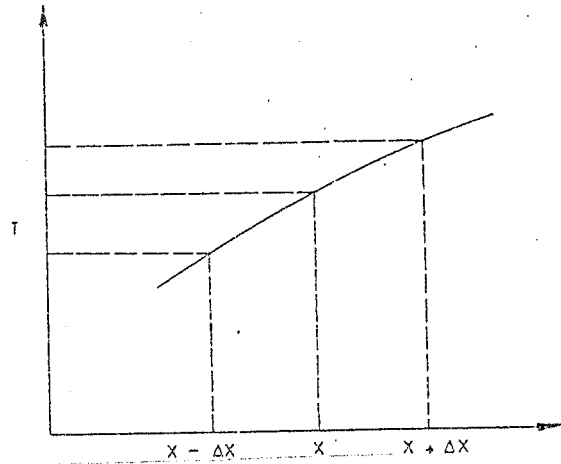
bağıntısı bulunur. Bir kenarının uzunluğu L olan kare kesitli sünger bloğunun n adet birim kareye bölündüğü düşünülürse $\Delta x = \Delta y = L/n$ alınabileceğinden son denklik

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + T_{i,j-1} + T_{i,j+1} - 4T_{i,j} - \left(\frac{L}{n}\right)^2 A = 0 \quad (4.2.12)$$

veya

$$T_{i,j} = \frac{1}{4} \left[T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + T_{i,j-1} + T_{i,j+1} - \left(\frac{L}{n}\right)^2 A \right] \quad (4.2.13)$$

şeklinde de yazılabilir. Bu denklemlerde A, 4.2.10 bağıntısındaki bazıları ölçülebilen sabit parametrelerin bileşimini simgelemektedir.



$$\text{İleri: } \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(x + \Delta x) - T(x)}{\Delta x}$$

$$\text{Geri: } \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(x) - T(x - \Delta x)}{\Delta x}$$

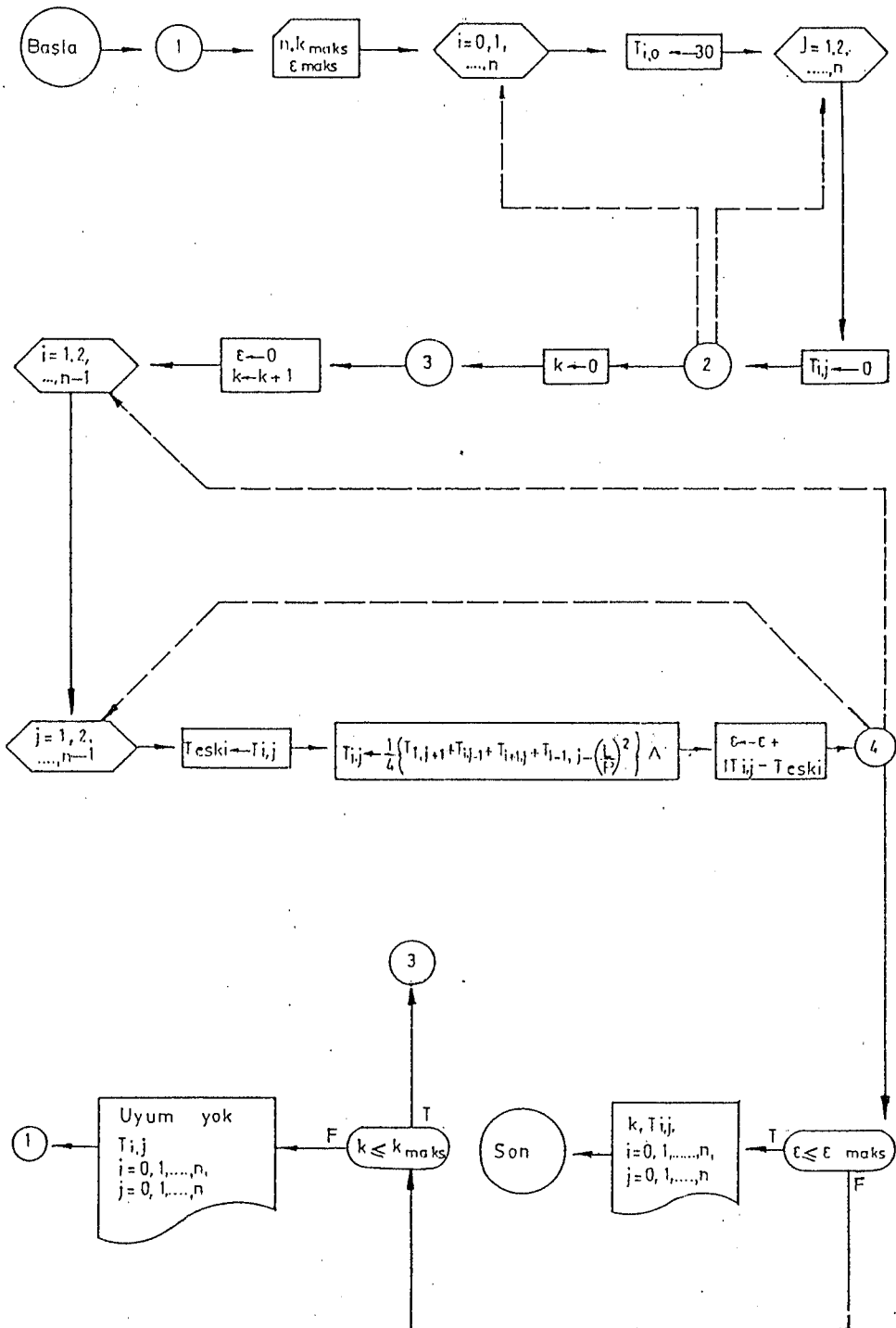
$$\text{Merkez: } \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(x + \Delta x) - T(x - \Delta x)}{2 \Delta x}$$

Şekil 4.4. Birinci türevler için fark denklemleri

4.3. Nümerik Çözüm Yöntemi

Esnek poliüretan sünger bloğunda sıcaklık dağılımının

Gauss-Seidel iterasyonu metoduyla (Bkz Ek-Açıklamalar -"D") nümerik olarak hesaplanması için 4.2.13 denkleminin çözümü- ne yönelik şekilde hazırlanan bilgisayar programınının akım şeması Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Bilgisayar programı için akım şeması

Çözümün esası, sünger bloğunun kesitinin bölündüğü birim karelerinin kesişim noktalarındaki (grid points) sıcaklıkların hesaplanmasına dayanır.

Bilindiği gibi sonucun hassaslığı, eski ve yeni hesaplanan sıcaklıklar arasındaki izin verilebilen maksimum hata payına (Epsmaks) ve iteratif çözümde seçilen birim kare sayısına (n) bağlıdır.

metre olarak alınabilen her bir kare blok kesitine 4.2.13 denklemi uygulanarak çözüm yapılırken, bu çalışmanın esas alındığı tesisteki üretim sisteminde deneysel olarak saptanan verileri içeren Çizelge 4.1 - Çizelge 4.3 ve Şekil 4.6'da belirtilen blok yükseklikleri ve hammadde sıcaklıklarına bağlı çeper sıcaklıkları, sistemin değişik üretim bölümleri için sınır koşulları olarak kullanılmış, program verileri bu değerlere yeterince yaklaştığında işlemler sonlandırılmıştır.

Ek Açıklamalar "E" de verilen bilgisayar programında yatay kesitlerdeki sıcaklık dağılımları her 0,25 metre blok yüksekliği için kaydedilmiştir. Yapılan ölçümler çeper sıcaklıklarının Şekil 4.6'a da görüldüğü gibi blok yüksekliği ile doğrusal olarak, blok üstünde 30 °C'den L=5 m'de 50 °C'ye kadar değiştiğini göstermiştir.

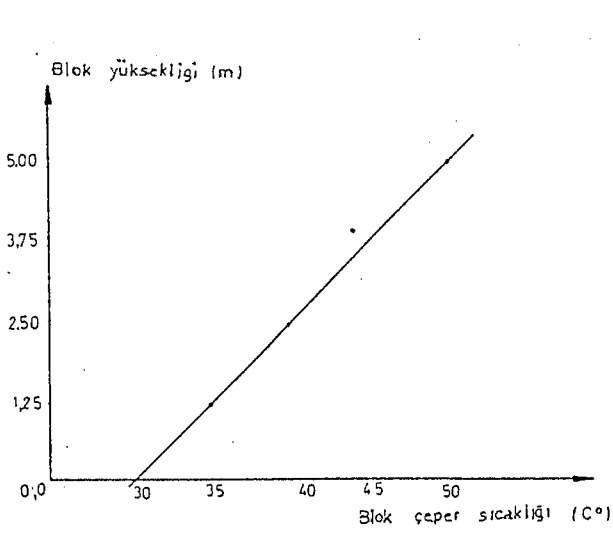
Çizelge 4.1. Blok çeper sıcaklıklarının yükseklikle değişimi

Sünger bloğu yüksekliği (metre)	Blok çeper sıcaklığı (°C)
0,00	30
1,25	35
2,50	40
3,75	44
5,00	50

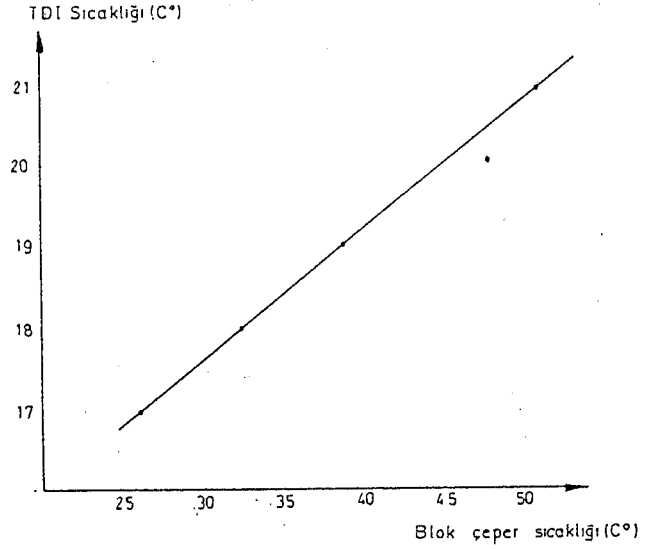
Sünger yoğunluğu: 22 kg/m³
 TDI: 20 °C
 Polioliol: 19 °C
 Freon-11: 13 °C Ortam sıcaklığı (To): 23 °C

Ayrıca gözlemler, blok çeper sıcaklıklarının da Şekil 4.6 b, c ve d'de gösterildiği gibi, hammadde sıcaklıkları ile doğrusal olarak değiştiğini kanıtlamıştır.

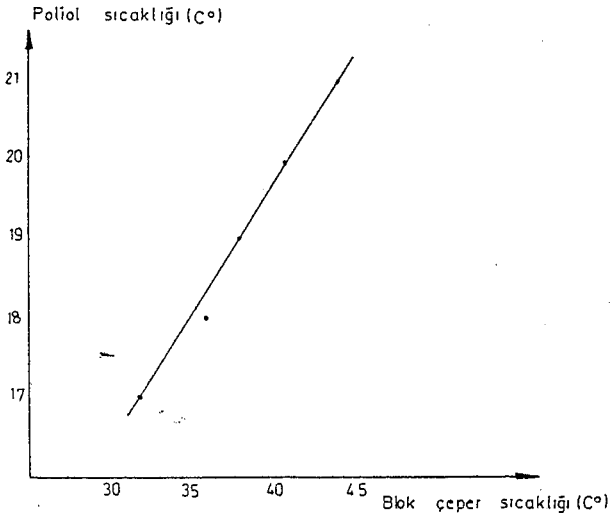
A değerleri, belli bir sıcaklık için (30 °C) literatürden (Kirk-Othmer, 1966) h: 0,00244 kcal/m²st °C (0,00183 Btu/stft² °F) ve k: 1,43-1,56 kcal/m²st °C (0,952-1,040 Btu/st ft² °F) değerleri ve bilinen ortam (To) ve çeper (Two, Twy) sıcaklıklarını kullanarak 4.2.10 denkleminde bulunabileceği gibi (A=0,0447) belirli bir kesitte deneysel olarak ölçülen sıcaklık dağılımından faydalanarak 4.2.13 denklemini yardımıyla da hesaplanabilir. Bu çalışmada, çeper sıcaklığının 30 °C olduğu bloğun en üst kesiti için bulunan A=0,0447 değeri, T=25 °C için aynı literatürden k: 1,49 kcal/m² st °C (0,993 Btu/ft²st °F) h 0,0082 kcal/m²st °C (0,00547 Btu/ft²St °F) başlangıç



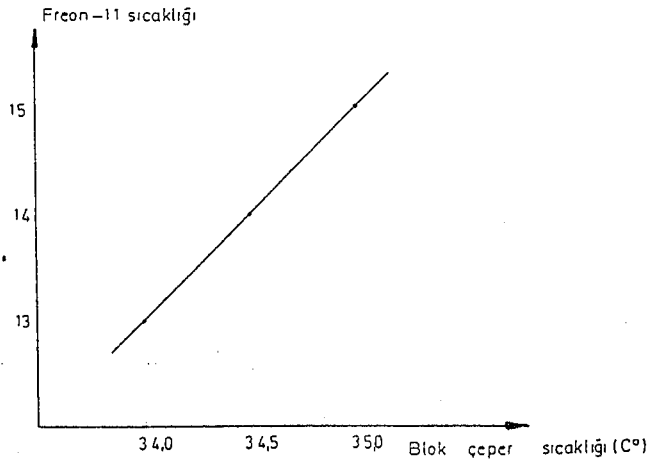
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.6. Çeper sıcaklıklarının blok yüksekliği ve hammadde sıcaklıklarına bağlı olarak değişimi

a) Çeper sıcaklığı blok yüksekliği b) TDI sıcaklığı-çeper sıcaklığı c) Poliöl sıcaklığı-Çeper sıcaklığı d) Freon-11 sıcaklığı-Çeper sıcaklığı

Çizelge 4.2 Hammadde ve blok çeper sıcaklıklarının zamanla değişimi

	TDI sıcaklığı ile blok çeper sıcaklığı değişimi Poliol :18 °C Freon-11:14°C					Poliol sıcaklığı ile blok çeper sıcaklığı değişimi TDI:18 °C Freon-11:15 °C					F-11 sıcaklığı ile blok çeper sıcaklığı değişimi Poliol:19 °C TDI:18°C		
Zaman dakika	17°C	18°C	19°C	20°C	21°C	17°C	18°C	19°C	20°C	21°C	13°C	14°C	15°C
1	26	31	37	41	48	32	33	35	36	38	34	33	32
10	27	33	38	48	50	33	35	38	41	43	34	34	35
20	27	33	30	46	51	32	36	38	41	44	34	34	34
30	27	33	41	48	51	33	36	39	42	43	34	34	36
60	29	34	41	45	50	34	36	38	42	47	36	35	38
Ortalama sıcaklık	27	33	39	48	51	32	36	38	41	44	34	34,5	35
<p>Sünger yoğunluğu: 20 Kg/m³ Ortam sıcaklığı(T₀); 23 °C Not: Sıcaklık ölçümleri için temaslı termometre(Contact thermometer) kullanılmıştır</p>													

değeri olarak alınmış, diğer blok kesiti için yapılan hesaplamalarda gerekli A değerlerinin ise 4.2.10 bağıntısı uyarınca $[A=(4h/k)x(T_w-T_o)]$ çeper sıcaklıkları ile doğrusal olarak değişeceği ($A=A_0+A_1T_w$) varsayılmıştır. Böylece değişen dikey yüksekliklere paralel olarak değişim gösteren her bir çeper sıcaklığı artışı için A'nın eski değerinden belirli bir fark kadar artış göstereceği düşünülmüş, ölçülen sıcaklık dağılımları için 4.2.13 denklemi yardımıyla yapılan geri hesaplamalar bu artışın 0,0001 değerinde olabileceğini ($A=A+0,0001$) göstermiştir.

Çizelge 4.3 Değişik noktalarda yapılan sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ölçümleri

Koordinatlar	x=0,93 m	x= 0,83 m	x=0,73 m
$z^*=0,5$ m	31	62	93
$z=1,0$ m	34	62	96
$z=1,5$ m	37	64	100
$z=2,0$ m	38	65	103
$z=2,5$ m	41	67	105
$z=3,0$ m	42	68	108
* Ölçümler $y=0$ metre için bloğun dikey eksen merkezinden ($x=0:y=0$) itibaren çeşitli yatay uzaklıklarda ve bloğun kesilen en üst yüzeyinden ($z=0$) itibaren değişik dikey aksenal uzaklıklarda (z) yapılmıştır			

5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Esnek poliüretan sünger üretim sürecinin tanıtıldığı ve ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen parametrelerin ürün kalitesine etkilerinin tartışıldığı bu çalışmada, viskoz bir sıvı karışım oluşturan hammaddelerin birtakım kimyasal tepkimeler aracılığıyla gözenekli bir katı ürüne dönüştüğü süreçte emniyet ve sağlık açısından risk oluşturan maddelerin söz konusu olduğu, bu nedenle işlemlerin temiz ve titiz bir çalışma ve hassas bir kontrol gerektirdiği, istenen ürün özelliklerinin ekonomik şekilde sağlanabilmesi için kontrolü gereken en önemli faktörlerden birinin üretim sırasında bloktaki sıcaklık dağılımı olduğu anlaşılmıştır.

Bu dağılımı belirleyebilmek amacıyla tesiste bazı fiziksel özellikler ölçülmüş ve dikey blok sünger üretim süreciyle ilgili ısı aktarımı modelinin çözümü için bir bilgisayar programı hazırlanmıştır. Modelde katı ve gazdan oluşan iki fazlı karışımın homojen tek faz olarak davrandığı varsayılmış bu homojenliği sağlayan önemli fiziksel ve kimyasal işlemler ve etkenler detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Sistemin modellenen kısmında yatışkın hale ulaşıldığı ve kimyasal tepkimelerin sonlandığı düşünülmüştür. Diferansiyel model denklem, önce sonlu farklar yöntemiyle cebrik hale dönüştürülmüş ve sonra Gauss-Seidel iterasyon yöntemiyle çözümlenerek, blok yüksekliği boyunca çeşitli yatay kesitlerde sıcaklık dağılımları hesaplanmış, hammadde besleme sıcaklıklarının bu dağılıma etkileri araştırılmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen bulgular, beklendiği gibi, blok çeper sıcaklıklarının ortam sıcaklıklarına da bağlı olarak, artan blok yükseklikleriyle doğrusal şekilde azaldığını, ısı iletkenliği düşük olan gözenekli bloğun merkez sıcaklıklarının, çeper sıcaklıklarından çok farklı ve daha yüksek olduğunu ve bloğun bu sıcaklıklarda uzun süre kalabildiğini göstermiştir. Ayrıca bloktaki çeper

sıcaklıklarının beslenen hammadde sıcaklıklarıyla da doğrusal şekilde değiştiği gözlenmiştir. Bloкта sıcaklık dağılımını en fazla etkileyen bileşen sıcaklığının, TDI besleme sıcaklığı olduğu saptanmıştır.

Üretim sisteminde kimyasal tepkimelerin olduğu gelişme bölgesinin eşanlı ısı ve kütle aktarımı açısından modellenmesi, ayrı bir çalışmanın konusu olacaktır. Ayrıca, sürecin teknik ve ekonomik optimizasyonu ve iki fazlı olarak modellenmesi de ileride yapılması planlanan çalışmalar arasındadır. Süreç için riski daha az olan katalizörlerin ve süreçte bol miktarda açığa çıkan CO₂ gazının (günlük ortalama 150 kg) kapalı bir sistemde arıtılarak değerlendirilebilme alternatiflerinin araştırılması da düşünülebilir.

" EK AÇIKLAMALAR - A"
LABORATUVAR KUTU TESTİ

Bu test için 17-19 °C sıcaklık aralığında tutulan poliöl (400 gr), amin (katalizör), silikon, su ve kalay oktat (katalizör) tartılıp (70,1 gr), kalay ve aminin poliöldeki % 10'luk karışımları hazırlanır. Poliöl katılarak hazırlanan kalay ve amin karışımları, 1000-1500 rpm hızındaki karıştırıcı ile 60-80 dakika karıştırıldıktan sonra başlangıçta belirlenmiş olan bağıl derişim oranlarında diğer bileşenlerle (silikon, su ve poliöl) 30 sn süre ile karıştırılarak hazırlanan ön karışıma, karıştırma işleminden hemen sonra, uçucu Freon-11 ve TDI eklenir. Karıştırma işlemi 10-15 sn kadar devam ettirildikten sonra elde edilen karışım, polietilen naylon veya kağıt kaplı 0,25 m³ kapasiteli 0,5x0,5x1 metre boyutlarındaki test kutusuna aktarılır. Karışımın kutuya döküldüğü anda başlatılan kronometre, sünger karışımının renginin mat beyazdan parlak beyaza dönüşmesiyle başlayan yükselmenin son bulduğu anda (yükselme zamanı) durdurulur. Bu yükselme süresi sonunda kaymaklaşmış görünümdeki sünger yüzeyinde patlamış kabarcıkların görülmesi, süngerin gözenek yapısında belirgin bir hatanın olmadığına göstergesidir.

Yükselme tamamlanmadan önce, sünger ürününün çökmesi, kalay oktat veya silikon miktarının yeterinden az kullanıldığını gösterir. Bu tür hatalarla karşılaşıldığında kutu testi yeni bir formülle tekrarlanır (Plascofoam, 1978). Ayrıca özellikleri (yoğunluk) farklı her yeni sünger üretimi için laboratuvarında yeni bir kutu testinin yapılması gerekir. Bu kutu testinden elde edilen sonuçlar, üretim öncesi sistemde yapılan kutu testi için bir referans teşkil eder ve çeşitli sistem ve üretim parametrelerinin uygun şekilde ayarlanmasını sağlar.

Kutuda oluşan sünger, belirli bir süre bekletilip, sıcaklık, görünüm ve kararlılık açısından yeterli olgunluğa eriştikten sonra, belirli boyutlarda kesilerek bu numuneler üzerinde, yoğunluk, gözeneklilik, hücre boyutu ve yapısı, esneklik, yırtılma direnci ve genel görünüm gibi çeşitli fiziksel özellikleriyle ilgili testler yapılır.

" EK AÇIKLAMALAR - B"
POLİÜRETAN SÜNGER TERİMLERİ

Açık hücre yapısı: Bu tanım, hücreler arasındaki gaz veya hava geçirgenliğinin bir ölçüsüdür. Hücre duvarlarının bu tip özelliğe sahip olması, süngerin esneme özelliğini sağlayacağından önemli bir sünger niteliğidir.

Asit sayısı: Bu değer, poliöl içerisindeki artık asit miktarını tanımlar. Bir gram örnekteki asiti nötralize etmek için gerekli potasyum hidroksit (KOH) mg sayısı olarak belirlenir. Bu sayı, hidroksil sayılarının hesaplanmasında bir düzeltme faktörü olarak kullanılır. Varanol grubundaki polioller için maksimum değer 0,10 mg KOH/gr örnek olarak belirlenmiştir.

Büzülme (Shrinkage): Süngerin maksimum yüksekliğe eriştikten sonra soğuduğu zaman, süngerleşme tepkimesi süresince kaynama oluşur ve sünger gaz tutulmasını sağlayacak kararlılıkta değildir. Çözeltiliye ilave edilen kararlılaştırıcıların çok az miktarda olması, süngerde kaynama ve çökme oluşumu yanında büzülme meydana gelir.

CLD (Compression load deflection): Süngerin yük taşıma yeteneğinin ölçülmesidir. Test edilen örnekte daha geniş bir yüzeye kuvvet uygulanması çoğunlukla tercih edilir. Sıkıştırma değerleri çoğunlukla örneğin % 25, % 40, % 50 ve % 65 kalınlıklarından biri veya birkaçı olarak seçilir.

CPR (Polimerizasyon hızının kontrolü): CPR değeri temel olarak rezervini gösterir. Temel girdilerin haftalık kullanım için kalitatif olarak belirlenmiş artık miktarını gösterir. Poliölün kapsadığı asit tuzlarının miktarını 10 ppm aralığından daha az miktarda tanımlar. Temel girdilerin artık miktarları, polimerizasyon hızı üzerine katalitik bir etkiye sahiptir. Bu nedenle temel girdilerin haftalık kullanım dışında bulunan miktarlarının bilinmesi, polimerizasyon hızının kontrol edilmesi açısından önemlidir.

Doymamışlık hesaplanması: Karbondan karbona poliöl içerisindeki, doymamış miktarın ölçümü için kullanılır. Sonuçlar gr poliöl örneği başına potasyum hidroksitin milieşdeğer sayısı olarak kullanılır.

El testi: Esnek süngerle el teması sırasında duyulan hissin bir tanımıdır. Süngerin genel bir değerlendirme için elle süngere temas edilmesi, süngerin esneklik, deformasyon ve hücre yapısı hakkında fikir edinebilme olanağı yaratır.

Eşdeğer ağırlık (Equivalent weight): Eşdeğer ağırlık teriminin matematiksel tanımı " Ek Açıklamalar C" de gösterilmiştir. Genel olarak, bileşenin molekül ağırlığının tesir değerliğine oranı olarak tanımlanır.

% Hidroksil ağırlığı: Poliöl içerisindeki toplam hidroksil miktarının % ağırlığıdır.

Hava boşlukları: Süngerde istenmeyen hava boşluklarını veya daha büyük boşluklarını tanımlar. Hava boşlukları, çoğunlukla süngerin içerdiği gaza yeterli direnç gösteremeyen polimer yapısının oluşmasıyla ortaya çıkar. Polimer yapısının yeterli dirence sahip olması ise, kabartma hızı ve polimerizasyon hızının dengelenmesine bağlıdır.

ILD (Indentation load deflection): CLD testi gibi süngerin yük taşıma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Sünger örneği üzerine 50 inç² dairesel alana sahip bir kuvvetle sıkıştırma sağlanır. Böylece istenilen yansıma için gerekli olan kuvvet hesaplaması yapılır.

İzosiyanat indeksi: Toluen diizosiyanat, poliöl ve su bileşenleri arasındaki tepkime için stokiyometrik olarak gereken toluen diizosiyanatın dışında tepkime ortamındaki toluen diizosiyanat miktarını tanımlar. İndeks değerinin % 100'den fazla olması, stokiyometrik olarak gereken miktardan fazlasının, çapraz bağlanma tepkimeleri için kullanılan toluen diizosiyanat miktarını tanımlar. 105 ve 115 gibi izosiyanat indeksleri, sırasıyla % 5 ve

% 15 fazla izosiyanat kullanılmasına karşılık gelir.

Jel zamanı: Sünger bileşenlerinin karıştırma kafasından reaktör ortamına beslendiği süreden, süngerde jelleşme oluşuncaya kadar geçen zaman jel zamanı olarak bilinir. Hafif titreşimlere karşı süngerin iç direnci, esnek sünger tepkime karışımındaki kararlılaştırıcının miktarı ve sünger yüzeyindeki yapışıcı özelliğinin minimumuna inmesi jel zamanının tespit edilmesini belirleyen parametrelerdir.

Kapalı hücreler (Closed cells): Sert yapılı poliüretan süngerlerde olduğu gibi, esnek poliüretan süngerde de, tüm komşu hücreler hassas hücre duvarlarıyla çevrelenmiştir. Hücre duvarları arasında geçiş olmayışı, kapalı hücre özelliğini oluşturur.

Kaynama (Boiling): Esnek sünger sürecindeki kabartma hızı, polimerizasyon hızı çok yüksek olduğu zaman, tepkime süresince kaynama oluşur ve sünger gaz tutulmasını sağlayacak kararlılıkta değildir. Silikon gibi kararlılıkta değildir. Silikon gibi kararlılaştırıcıların az miktarda çözeltiliye ilave edilmesi, süngerde kaynama ve çökme oluşmasına neden olur.

Kavrulma: Normal renkteki (beyaz) süngerin sarı veya kahverengi renge dönüşmesi veya sünger blok merkezinde renksizleşmeyi tanımlar. Ekzotermal tepkime süresince, ısı üretilmesi nedeniyle oluşan kavrulma, su miktarının fazla kullanılmasıyla daha da belirgin hale gelir.

Köpürtme (Frothing): Köpürtme tekniği, normal kabartma aracının (H_2O) düşük kaynama noktasına sahip yardımcı kabartma aracıyla yer değiştirmesi sonucu iki kademedен oluşur.

Kremleme zamanı: Sünger bileşenlerinin karıştırma kafasından reaktöre verildiği andaki mat beyaz renkten, belli bir süre sonra açık parlak beyaz bir renge dönüşmesi kremlemeyi gösterir. Sünger bileşenlerin ilk mat beyaz renkten, parlak beyaz renge dönüşmesi için geçen

zaman, kremlenme zamanı olarak tanımlanır.

Model: Esnek poliüretan süngerin kullanım alanına göre, fiziksel özellikleriyle belirlenebilen konfor ölçüsüdür. Çoğunlukla ILD testinde, % 65 ve % 25 sıkıştırma için gereken (uygulanan) yüklerin oranı ile hesaplanır.

Molekül ağırlığı: Bileşenin 1 molekülü içindeki atomların toplam ağırlığıdır. Ancak poliölün molekül ağırlığı polimer yapısından dolayı ortalama bir değer olarak alınır.

Ön karışım (Prepolymer): Poliöl-izosiyanat tepkimesi ile oluşan, tamamen polimerize olmamış, ön reaktif tanımlar. Artık NCO grubu kapsayan bir ön polimer, polimer ve su ile son polimer yapıyı oluşturmak üzere tepkimeye girer.

Parlama noktası: Karışımın yanma oluşturabileceği, sıvı yüzeyine yakın hava ile yeterli buharın bulunduğu andaki sıcaklıktır.

Parmak testi (Fingernoil test): Esnek poliüretan süngerin parmakla sıkıştırıldığı zaman, orjinal şeklini kazanma yeteneğinin gözlenmesidir.

PH: Görünen asitlik veya bazlığın bir ölçüsüdür. Poliüretan endüstrisinde PH ölçümü yapmak için, yaygın üç standart vardır. Bunlardan Metanol/su karışımının ağırlıkça 10:1 oranında olanı en yaygın olarak kullanılır. Diğer PH ölçüm standartları, izopropanol-su karışımının hacimce 10:6 oranında standartı ve % 5 poliöl içeren su karışımıdır.

Sönük sünger (Dead foam): Poliüretan süngerin düşük bir esnemeye sahip olması ve deformasyona uğratıldıktan sonra, orjinal şeklini yavaş olarak geri kazanması, sönük sünger yapısında olduğunu gösterir.

Taban oyulması: Sünger bloğunun alt kenarlarının veya tamamının oyuklara sahip olmasıdır. Bu yapıdaki

süngerin kapalı hücre yapısına sahip olması tamamen kabartma-polimerizasyon tepkimelerinin dengelenmemesinden kaynaklanır.

Tesirlilik(Functionality): Poliüretan kimyasında uygulandığı gibi, bileşenin, bir molekülünün içerdiği tepkimeye girme özelliği gösteren grupların sayısıdır.

Varonete, Varanol: Dow Chemical firmasının izosiyanat ve polieter temelli poliolleridir.

Viskozite: Poliölün molekül ağırlığıyla önemli oranda etkilenen viskozite özelliği, (fiziksel özellik) Cp (sentipoiz) veya sentistok biriminde tanımlanıp, aşağıdaki eşitliklerle gösterilir.

$$\text{Sentistok } x \text{ polimerin yoğunluğu} = \text{Sentipoiz (B-1)}$$

Yansıma (esneme): Özellikle polieter temelli poliollerden üretilmiş poliüretan süngerlerin yük uygulanmasına karşı gösterdiği dirençtir. Ancak poliester poliöl esaslı süngerlerin yansıma özelliği daha azdır.

Yarılmalar (splits): Poliüretan sünger yapısı içerisinde, yarıлма veya çatlaklar istenmeyen yapıyı oluştururlar. Bu olay çoğunlukla kabartma aracının, çok fazla katalizör kullanılması nedeniyle daha hızlı tepkimeye girerek polimer yapısı oluşmamış süngerin hızlı kabarması (hacimca gelişmesi) ile ortaya çıkar.

Yumuşama: Yüzey etkin maddenin yetersizliği veya polimerizasyon hızının düşük olması nedeniyle, süngerin maksimum yüksekliğe eriştikten sonra bir miktar geriye çökmesidir.

Yükselme zamanı(Rise time): Sünger bileşenlerinin reaktör ortamına verilmesinden, CO₂ oluşumu nedeniyle hacimca gelişmeye uğramasının bitimine kadar geçen süre yükselme zamanı olarak tanımlanır.

Yüzey etkinler (Surfactants): Üretilen süngerin film esnemesini ve kararlılığını sağlayan maddeler için kullanılır. Böyle bir bileşenin kullanılması durumunda, sıvının çok az bir yüzey gerilimine sahip olmasıyla, süngerin esneklik özelliği belirginleşir. Ayrıca yüzey etkinler, kararlı sünger ürünü oluşturmak üzere, homojen bir karışım oluşmasına, viskozite düşürme yoluyla katkıda bulunurlar.

" EK AÇIKLAMALAR C "
ESNEK SÜNGER SÜRECİ İLE İLGİLİ BAĞINTILAR

$$\text{Eşdeğer ağırlık} = \frac{\text{Moleküler ağırlık}}{\text{Tesir değerliği}} \quad (\text{C-1})$$

$$\text{Hidroksil sayısı (OH}^{-}\text{NO)} = \frac{1}{\text{Poliolün eşdeğer ağırlığı}} \times 56,1 \times 1000 = \% \text{ OH} \times 33 \quad (\text{C-2})$$

$$\text{Poliolün eşdeğer ağırl.} = \frac{56,1 \times 1000}{\text{OH NO}} = \frac{56,1 \times 1000}{\% \text{ OH} \times 33} \quad (\text{C-3})$$

$$\text{İzosiyanatın eşdeğer ağırlığı} = \frac{42 \times 100}{\% \text{ NCO}} = \frac{42 \times 100}{48,3} = 87 \quad (\text{C-4})$$

$$\text{Suyun eşdeğer ağırlığı} = \frac{18}{2} = 9 \quad (\text{C-5})$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Poliolün x kısmı için} \\ \text{eşdeğer ağırlık} \end{array} \right] = \frac{x}{\text{Eşdeğer ağırlık}} = \frac{x \times \text{OH sayısı}}{56,1 \times 1000} \quad (\text{C-6})$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Suyun y kısmı için} \\ \text{eşdeğer ağırlık} \end{array} \right] = \frac{y}{\text{Eşdeğer ağırlık}} = \frac{y}{9} \quad (\text{C-7})$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{x kısım poliöl ve} \\ \text{y kısım su ile tep-} \\ \text{kimeye girmesi gere-} \\ \text{ken izosiyanat eşdeğre} \\ \text{rinin hesaplanması} \end{array} \right] = \frac{x \cdot \text{poliölün OH sayısı}}{56,1 \times 1000} + \frac{y}{9} \quad (\text{C-8})$$

$$\left[\begin{array}{l} x \text{ kısım poliol ve } y \text{ kısım} \\ \text{su ile tepkimeye girmesi} \\ \text{gereken izosiyanat mikta-} \\ \text{rının hesaplanması} \end{array} \right] = \left[\frac{x \text{ Poliolün OH sayısı}}{56,1 \times 1000} + \right.$$

$$\left. \frac{y}{9} \right] \text{ izosiyanat eşdeğeri } x \text{ indeks} \quad (\text{C-9})$$

100 kısım poliol ve 4.0 kısım su ile 105 indeks kullanılması durumunda gerekli izosiyanat miktarının hesaplanması

$$\text{Gerekli izosiyanat} = \left[\frac{100 \times 49,5}{56,1 \times 1000} + \frac{4,0}{9} \right] \times 87 \times 1,05 =$$

48,6 kısım izosiyanat

(C.10)

" EK AÇIKLAMALAR -D "

NÜMERİK ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ

Esnek sünger üretim sisteminin matematiksel modeli için türetilen kısmi diferansiyel denklem, sonlu farklar yöntemiyle cebrik denklemler sistemine dönüştürüldüğü zaman, elde edilen matrisin birçok elemanı sıfırdır. Elemanlarının çoğunluğu sıfır olan matrisin, işlemlerle değiştirilip, az sıfırlı yoğun matrise dönüştürülmesi direk çözüm yöntemlerinde esastır. Buna karşın iteratif yöntemlerle çözüm yapılabilmesi için, matrisin sıfır olan elemanlarını değiştirmek gerekmez. Bu yüzden iteratif yöntemler, direk çözüm yöntemlerinden, daha çabuk sonuca ulaşma, hassas hesaplama ve hata payı kontrol edebilme gibi yönleriyle özellik çok sıfırlı kare matrislerin kom-pütürle çözülebileceği koşullarda daha çok tercih edilir (Carnahan, 1969).

Bu kısımda en çok bilinen ve kullanılan iteratif metodlar hakkında kısaca bilgi verilecek ve daha sonra seçilecek metodun uygulamasına geçilecektir. Daha kapsamlı bilgi, nümerik analiz ve matematiksel modelleme kitaplarından sağlanabilir (Carnahan, 1969; Dahiquist, 1974; Gault, 1978 etal).

Bu yöntemler:

1. Jacobi yöntemi
2. Ardışık düzeltmeler yöntemi
3. Liebmann yöntemi
4. Gauss-Seidel yöntemi olarak sıralanabilir.

Genel olarak

$$A.P = b$$

matrisi şeklinde yazılmış cebrik denklem sistemi herbir dizi için yazılıp, bilinmeyen p değeri çekildiğinde;

$$\begin{aligned}
 P_1 &= \frac{1}{a_{11}} \left[b_1 - (a_{12}p_2 + a_{13}p_3 + \dots + a_{1n}p_n) \right] \\
 P_2 &= \frac{1}{a_{22}} \left[b_2 - (a_{21}p_1 + a_{23}p_3 + \dots + a_{2n}p_n) \right] \\
 P_n &= \frac{1}{a_{nn}} \left[b_n - (a_{n1}p_1 + a_{n2}p_2 + \dots + a_{nn-1}p_{n-1}) \right]
 \end{aligned} \quad (D-2)$$

denklemleri elde edilir.

Çözümüne p 'nin yaklaşık bir değeri ile başlanarak istenilen toleransta değer elde edilinceye kadar devam edilir.

D.1. Jacobi yöntemi

İteratif yöntemlerden olan Jacobi yöntemi D-1 eşitliği ile gösterilen matris sisteminin D-2 eşitliklerinin sürekli olarak uygulanmasıyla iteratif olarak çözülmesini sağlar. Genel olarak,

$$P_i^{k+1} = \frac{1}{a_{ii}} \left(b_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n a_{ij} p_j^k \right), \quad i=1,2, \dots, n \quad (D-1.1.)$$

denklemleri ile gösterilir. Burada k_1 iterasyon sayacıdır. Herbir iterasyonda P vektörünün bütün değerleri hesaplandıktan sonra yeni bir iterasyonda kullanılır.

D.2. Ardışık düzeltmeler yöntemi

Bu yöntem bilgisayar uygulamalarına elverişsiz olmasına karşın, Liebmann yönteminden daha çabuk sonuç verir (Şenel, 1983). Jacobi yönteminde p vektörünün başlangıç değeriyle çözüme yaklaşılmaktadır. Ardışık düzeltmeler yönteminde, düzeltme faktörü " w " kullanılmasıyla çözüme daha az iterasyonla yaklaşılmaya sağlanmaktadır.

$$P_1^{k+1} = W P_1^{k+1} + (1-W) P_1^k \quad (D-2.1)$$

Düzeltilme faktörünün 1 ile 2 arasında değer olabilmesine karşın, çözüme az bir tarasyon yaklaşmak için optimum değerde düzeltme faktörü seçilmelidir. Optimum düzeltme faktörü (W) seçiminde, en sık kullanılan yöntem iterasyona $W=1$ alınarak kaplanması ve birkaç iterasyonun gözlenmesidir. Birkaç iterasyon sonucu hesaplanan spektral yarı çap yardımı ile optimum düzeltme faktörü tespit edilir (Cabbar,1985)

D.3. Liebmann yöntemi

Ardışık düzeltmeler yöntemi bilgisayar kullanılmadan yapılacak çözümlere uygunluk göstermesine karşın, Liebmann yöntemi bilgisayarla yapılacak çözüme sonuca çok hızlı yaklaşır. Bölüm 4.1'deki kare yüzey alanlı esnek poliüretan sünger bloğu için modelleme denklemlerinin genel yapısı şu şekilde yazılabilir.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0 \quad (D-3.1)$$

Eşitlik D-3.1'e Liebman yöntemi uygulanırsa

$$T_{i,j}^{n+1} = \frac{1}{4} (T_{i+1,j}^n + T_{i-1,j}^n + T_{i,j+1}^n + T_{i,j-1}^n) \quad (D-3.2)$$

şeklinde yazılabilir. Denklemdaki indisler iterasyon mertebesini gösterir. Böylece (n+1). İterasyon için n. iterasyonda elde edilen değerler kullanılmaktadır. Ardışık düzeltmeler yönteminde $R_{i,j}^n$ ardışık düzeltmeler artığı ise

$$R_{i,j}^n = (T_{i+1,j}^n + T_{i-1,j}^n + T_{i,j+1}^n + T_{i,j-1}^n) - 4T_{i,j}^n \quad (D-3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda D- 3.2 eşitliği tekrar yazılırsa

$$T_{i,j}^{n+1} = T_{i,j}^n + \frac{1}{4} R_{i,j}^n$$

Eşitlik D-3.3'te 1/4 çarpanının arttırılması iterasyonun sonuca yaklaşım hızına bağlıdır. Bu düzeltmeye ardışık düzeltmeler üzerinde uygulanmış veya ekstraplasyon yapılmış Liebmann yöntemi denir (Şenel, 1983).

D.4. Gauss- Seidel yöntemi

Doğrusal denklem sistemleri çözümünde bir diğer ve oldukça farklı bir yöntemde Gauss-Seidel iterasyon yöntemidir. Genel şekliyle Gauss-Seidel yöntemi,

$$a_{11} x_1 = b_1 - a_{12}x_2 - a_{13}x_3 \dots - a_{1n}x_n \quad (D.4.1)$$

$$a_{22} x_2 = b_2 - a_{21}x_1 - a_{23}x_3 \dots - a_{2n}x_n \quad (D.4.2)$$

$$a_{33} x_3 = b_3 - a_{31}x_1 - a_{32}x_2 \dots - a_{3n}x_n \quad (D.4.3)$$

⋮

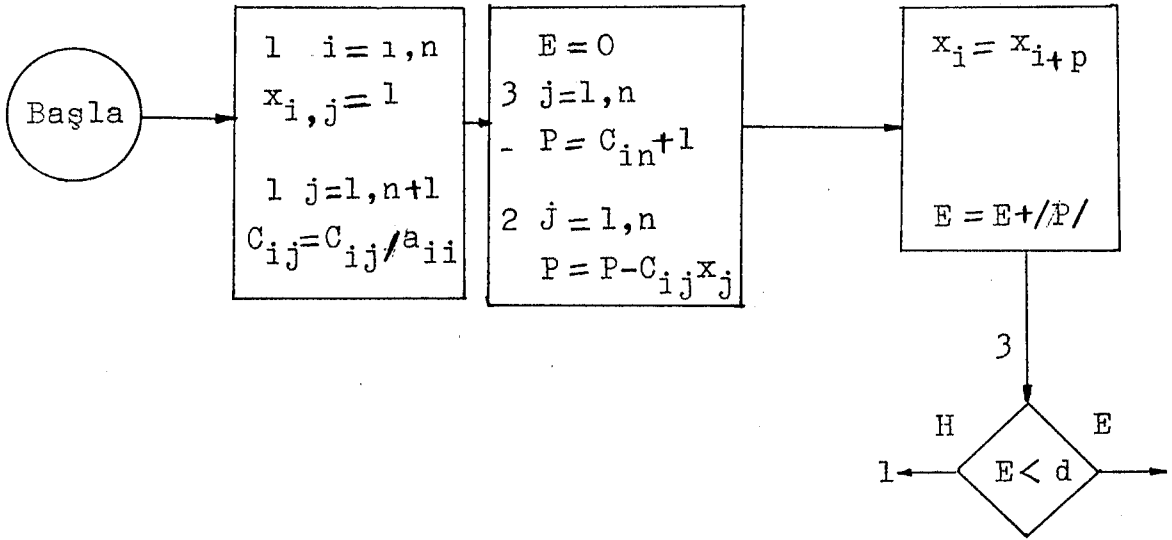
$$a_{nn} x_n = b_n - a_{n1}x_1 - a_{n2}x_2 \dots - a_{nn-1}x_{n-1} \quad (D.4.4)$$

şeklinde yazılabilir. Gauss-seidel yöntemi esas olarak Jacobi yöntemine benzemekteyse de çözüme daha çabuk yaklaşması yönünden oldukça farklı bir yöntemdir. Özellikle iterasyon sırasında elemanların hesaplanan en son değerinin kullanılmasıyla çözüme daha hızlı yaklaşma olanağı sağlanır.

Eşitlik D-4.4. tipindeki denklem sayısının bilinmeyen sayısına eşit olduğu sistemlerde, sadece tüm denklemleri sağlayan x_1, x_2, \dots, x_n 'in oluşturduğu, tek bir değer kümesi olacaktır. Son eşitlikte x_2, x_3 ve x_n için tahmini değerler verilerek D-4.1. eşitliğinden x_1 değeri bulunur. x_1 'in değeri ve ilk x_3, x_4 ile x_n değerlerinin D-4.2 eşitliğinde yerine konulmasıyla x_2 'in değeri bulunur. İlk x_2 değeri atılarak yerine yeni x_2 değeri konur. Eşitlik D-4.3'ten yeni bulunan x_1 ve x_2 ile birlikte x_4, x_5 ve x_n değerlerinin kullanılması ile x_3

bulunur. Eşitlikler üzerinde işlemlere bu şekilde devam edilerek yeni x_1, x_2, \dots, x_n değerleri bulunur. İşlemlerin her tamamlanışında bir öncekinden daha iyi olduğu umulan yeni $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ değerleri elde edilir. Yeni değerler bulunduğu zaman bir önceki değer ile belirlenen bir uyuma değeri sağlanırsa çözüme ulaşılmış olur.

D.5. Gauss-Seidel metoduyla ilgili akım şeması ve bilgisayar programınının genel şekli.



```

SUBROUTINE GAUSID (A,N,B,X,ERR)
DIMENSION A(20,20), B(20), C(20,21), x (20)
K=0
NN=N + 1
DO 11 I = 1,N
12 x (I)=1
C (I,NN)=B(I) /A(J,J)
1 CONTINUE
E=0
DO 3 I=1,N
P=C (I,NN)

```

```
DO2 J=1,N
P=P-C(I,I)*K(I)
2 CONTINUE
X (I)=X (I)+P
E=E+ABS(P)
3 CONTINUE
IF (E-ERR) 4,4,5
4 RETURN
5 K=K+I
IF (100 -K) 6,1,1
6 WRITE (6,105)
RETURN
105 FORMAT (2x, 18H GAUSID YAKINSAMAZ)
END
```

```

*****
***      BİR POLİURETAN ESNEK BLOK SÜNGER SİSTEMİNDE      ***
***      YATISKIN HALDE SİCAKLIK DACCİLİMİNİN HESAPLANMASI. ***
*****

```

```

*****
***      N : BLOK SÜNGERİN BOYUNLUĞU BİRİM KARE SAYISI      ***
***      ITMAX : UYGUN DEĞERİN BULUNMASI İÇİN MAKSİMUM İTFAŞ- ***
***      YON SAYISI. ***
***      EPSMAX : İKT HESAPLANAN DEĞER ARASINDAKİ MAKSİMUM SAP- ***
***      MANIN MUTLAK DEĞERİ. ***
***      Z : METRE BİRİMLERİN SÜNGER SİSTEMİNİN YÜKSEKİĞİ ***
*****
*****

```

```

*****
***      N      = 8 ***
***      ITMAX  = 100 ***
***      EPSMAX = 0.001 ***
*****

```



```
H=H+0.25  
DO 789 0=1,4  
789 WRITE(6,999)  
GO TO 41  
999 FORMAT(BOX)  
202 FORMAT(1X,9F5.1)  
STOP  
END
```

789

999

202


```

*****
***      BİR POLİURETAN ESNEK BLOK SUNGER SİSTEMİNDE      ***
***      YATISKIN HALDE SICAKLIK DAĞILIMININ HESAPLANMASI.  ***
*****

*****
***      N F BLOK SUNGERİN EĞİLİMLİ BİRİM KARE SAYISI      ***
***      ***                                               ***
***      ITMAX = UYGUN DEĞERİN BULUNMASI İÇİN MAKSİMUM İTERAS- ***
***      YON SAYISI.                                         ***
***      ***                                               ***
***      EPSMAX = İKT HESAPLANAN DEĞER ARAŞTIRILAN MAKSİMUM SAP- ***
***      MANNI MUTLAK DEĞERİ.                               ***
***      ***                                               ***
***      Z F METRE BİRİMİNDE SUNGER SİSTEMİNİN YÜKSEKLİĞİ ***
***      ***                                               ***
*****

```

```

*****
***      N      = 8                                         ***
***      ITMAX  = 100                                       ***
***      EPSMAX = 0.001                                       ***
***      ***                                               ***
***      HAMADEF SICAKLIKLARI                               ***
***      ***                                               ***
***      TDI    = 17 - 22                                       ***
***      POLIOL = 17 - 21                                       ***
***      FREON-11 = 13 - 15                                       ***
*****

```

```

*****
*                                     *
*                               SAMI EROL                                     *
*                                     *
*   NUMERİK METODLA ESNEK SUNGER SİSTEMİNDE KARE BİR ALAN ÜZERE- *
*   RİNDE YATISKIN HALDE HAMMADDE SICAKLIKLARINA BAĞLI OLARAK *
*   SICAKLIK DAĞILIMININ HESAPLANMASI. *
*                                     *
*   SUNGER BİLGÜNDA CEPER SICAKLIKLARI 25-54 DERECE SANTIĞRAD *
*   ARASINDA HAMMADDE SICAKLIKLARINA BAĞLI OLARAK DEĞİŞMİKTİR. *
*   GAUSS-SIEDEL İTERASYON METODUYLA CEPER SICAKLIKLARI REFERANS *
*   ALTIYARAK BLOKDAKİ SICAKLIK DAĞILIMLARI BİLGİSAYAR PROGRAMI *
*   İLE HESAPLANMIŞTIR. HESAPLANAN SICAKLIKLARDAN MUTLAK SAPMA *
*   DEĞERLERİNİN MAKSİMUM SAPMA DEĞERİNİ (EPSMAX) GECMEMESİ GE- *
*   REKMEKTİR. PROGRAMDA BELLİ BİR İTERASYON SAYISI (EPMAX VE *
*   BİRİM KARE SAYISI VERİ OLARAK VERİLİP SICAKLIK PROFİLİ İÇİN *
*   DEĞERLER FLOE EDİLİR. *
*****

```

```
INTEGER 0, T1, T2, T3
```

```
REAL A
```

```
DIMENSION T(30,30)
```

```
READ(*,*)N
```

```
READ(*,*)ITMAX
```

```
READ(*,*)EPSMAX
```

```
A=0.0440
```

```
T1=17
```

```
T2=17
```

```
T3=12
```

```
Z1=24.5
```

```
Z1=Z1+.5
```

```
T3=T3+1
```

```
IF (T3.EQ.16) THEN
```

```
    T3=13
```

```
    T2=T2+1
```

```
ELSE
```

```
ENDIF
```

```
IF (T2.EQ.21) THEN
```

```
    T3=13
```

```
    T1=T1+1
```

```
    T2=17
```

```
ELSE
```

```
ENDIF
```

```
WRITE(6,707)T1, T2, T3
```

```
707 FORMAT(5X, 'T1' = ', I5, ' POLIOL = ', I5, ' FREON-11 = ', I5)
```

```
NP=N+1
```

```
DO 2 I = 1, NP1
```

```
DO 2 J = 1, NP1
```

```
    T(I, J)=0.
```

```
    T(I, 1)=L
```

```
    T(I, NP1)=L
```

```
    T(NP1, J)=L
```

```
CONTINUE
```

```
ITER=0
```

```
EPS=0.0
```

```
ITER=ITER+1
```

```
DO 4 I=2, N
```

```
DO 4 J=2, N
```

```
ESKUT=T(I,J)
T(I,J)=(T(I,J+1)+T(I,J-1)+T(I+1,J)+T(I-1,J))-((206/M)**2*(A))/4
4 EPS=EPS+ABS(T(I,J)-ESKUT)
IF (EPS.LE.EPSMAX) GO TO 6
IF (ITER-ITMAX) 3,3,93
6 DO 7 I=1,NP1
7 WRITE(6,202)(T(I,J),J=1,NP1)
GO TO 601
93 DO 9 I=1,NP1
9 WRITE(6,202)(T(I,J),J=1,NP1)
601 A=A+0.0001
DO 789 I=1,4
789 WRITE(6,999)
IF (Z1.LT.60) GO TO 708
999 FORMAT(80X)
202 FORMAT(1X,9F5.1)
STOP
END
```


KAYNAKLAR DİZİNİ

- Air products, 1985, Raw material of polyürethane foams, firma kataloğu, P. 3-15.
- Balzhiser, R.E., Samuels, M.R. and Eliassen, J.D., 1972, Chemical Engineering Thermodynamics, Prentice-Hall, Inc. 696 P.
- Bayer AG, 1979, Bayer polyürethans, handbook, 280 P.
- Becker, R., 1973, Polyürethane, VEB Fachbuchverlog 13-27 P.
- Bennett, C.O., Myers, J.E., 1962, 1983, Momentum, heat and mass transfer, Mc Graw-Hill Book company, Inc. 753 P.
- Bernard, A., Mayıs 1987, Sözlü görüşme, Bertraund Faure, France.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., 1976, Transport phenomena, John Wiley Sons, Inc. 780 P.
- BP Chemicals, 1983, Polyurax hr moulded and slabstock foams, P.3-12.
- Buist, J.M. and Gudgeon., 1968, H.Advances in polyüret-hane technology, London, Maclaren and Sons Ltd., 27-33 P.
- Cabbar, Y., 1985, İki boyutlu tek fazlı petrol rezervuar simulasyonu, Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enst. Kimya Mühendisliği Böl. Eskişehir, Y.Lisans tezi, 80 S.
- Cebe, M., 1985, Kimyacılar için Matematik, Uludağ Üniv. Basımevi, Bursa, 311 S.
- Cross, M., Gibson, R.D., Carroll, M.J.Q and Wilkinson, T.S., Modelling and simulation in practice, Pentec Press ltd, 358 P.
- Dahiquist, G. and Bjork, A., 1974, Nümerical methods, translated by Anderson, N., Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 533 P.
- David, D.J. and Staley, H.B., 1969, Analytical chemistry of the polyürethanes, New York, Wiley-Interscience, 22 P.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Dow Chemical pacific ltd.,1982, Flexible polyürethane foam, Firma kataloğu, 63 P.
- Dow Chemical Company, 1981, Flexible slabstock polyürethane foam, P.4-27
- Dorn, W.S. and Caracken, D.D., 1972, Wiley International Edition, 447 P.
- Drako foam, 1987, Specificiations of polyürethane foams range, Firma kataloğu, 18 P.
- Ekinci, E., 1984, Taşınım olaylarına giriş, İstanbul Teknik Üniv. 176 S.
- Franks, R.G.E.,1972, Modelling and Simulation in Chemical Engineering, John Wiley Sons, Inc. 411 P.
- Goult, R.J. and etal., 1974, Computational methods in lineer algebra, John Wiley Sons, New York, 612 P.
- Himmelblau, M.D. and Bischoff, K.B., 1967, Process analysis and simulation Deterministic systems, John Wiley Sons, Inc, 548 P.
- Hyman International Ltd., 1986, Vertifoam machines, Firma yayını, 65 P.
- International Isocyanate Instute (III), 119 Cherry Hill Road, Porsippany, New Jersey, 08054 USA.
- Imperial Chemical Industries ltd, 1985, Polyürethans P.3-15
- Jenson, V.G. and Jeffreys., 1977, Mathematical methods in Chemical Engineering, second edition, Academic press.
- JR.Hill, C.G.,1981, An Introduction to Chemical Engineering kinetics, Reactor Design, John Wiley Sons, 867 P.
- Karlo Helm, 1984, Specificiations of polyürethane foams, Firma kataloğu, 12 P.
- Karnatan, B., Luther, H.A. and Wilkes O.J., 1969, Applied Numerical Methods, John Wiley Sons, Inc. 602 P.
- Kays, W.M. 1979, Convective heat and mass transfer, Mc Graw-Hill, 387 P.

KAYNAKLAR DİZİNİ(Devam)

- Kern, D.Q., 1950, Process heat transfer, Mc Graw-Hill
Kogakusha Ltd. 871 P.
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1966,
Second Edition, Vol. 9 P. 504-555.
- Land, A. and Pawel, S., 1979, Fortran Codes for mathematical
programming, John Wiley Sons, 249 P.
- Lankro, 1983, Raw material of sponge foam and polyurethane
foam, 31 P.
- Lembert, J.D., 1979, Computational methods in ordinary
differential equations, John Wiley Sons, 278 P.
- Lindsey, J.J. and Spitler, K.G., 1981, PHD polyols, a new
class of PUR raw materials, Journal of Cellular plas-
tics, P. 43-51.
- Mc Cabe, J. and Smith, J.M., 1979 Unit operation of chemi-
cal Engineering, Mc Graw-Hill, 1007 P.
- Maxfoam, 1985, The production of flexible foam, Firma ka-
taloğu, 17 P.
- Mitchell, A. Rand., Wait, R., 1977, The finite element
method in partial differential equations, John Wiley
Sons, 198 P.
- Norris, A.C., 1981, Computational Chemistry, John Wiley
Sons, 455 P.
- Öğretir, Cemil,, 1980, Organik Kimya ders notları, Anado-
lu Üniv. Fen-Edebiyat Fak., 280 S.
- Perry, R.H., Chilton, C.H., 1973, Chemical Engineering
handbook, Mc Graw-Hill kagokuska, Ltd., 2549 P.
- Plascofoam, 1978, Specificiations of polyurethane foams,
firma yayını 25 P.
- Rodriquez, F., 1983, Principles of polymer systems, second
edition, Mc-Graw Hill International Book Company,
487 P.
- Ross, S.L., 1964, Differential Equations, Xerax Corpora-
tion 581 P.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Seeds, H.L., 1975, Fortran IV for Business, General Applications, John Wiley Sons, 442 P.
- Shell, 1986, Slabstock foam, Firma yayını, 33 P.
- Shuttleworth, R.W., Shestopal, V.O. and Grass, P., 1985, Journal of applied polymer science, John Wiley Sons, Inc., 343 P.
- Smith, G.D., 1978, Numerical Solution of partial differential equations, second edition, Clarendon Press-Oxford, 304 P.
- Speight, S., Ocak, 1987., Viking (PTI) Ltd., England, yazılı görüşme.
- Şenel, M., 1983, Nümerik Analiz, Anadolu Üniv. 302 S.
- Teknik Malzeme Bülteni, 1986, Otomobil koltuğu üretimi 17 S.
- Th. Goldschmidt AG, 1985, Polyüretane slabstock foam, Firma kataloğu 13 P.
- Treybal, R.E., 1968, Mass-transfer operations, Mc Graw-Hill Kogakuska Ltd., 803 P.
- Unifoam, Bulletin, 1985, See sponge on max foam, 19 P.
- Unifoam Bulletin, 1986, Foam formulation principles, 22 P.
- Union Carbide corporation, 1985, Specifications of raw materials for flexible foam 7 P.
- Vajda, S., 1981, Linear programming, London, Capman and Hall, 150 P.
- Waterwoth, J.B., Ocak, 1987., Viking (PTI) Ltd. England, sözlü görüşme.