

RİJİT POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERE BARİT İLAVESİNİN ISI İLETKENLİK VE ISIL BOZUNMA DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

UMAS 2017'de sunulmuş ve genişletilmiş bildiridir.

Bilal AYDOĞAN¹ Nazım USTA²

¹ Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Elektrik ve Enerji Böl., 15100, Burdur, TÜRKİYE

² Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 20070, Denizli, TÜRKİYE

Özet- Isı ve ses yalıtımında yaygın olarak kullanılan rijit poliüretan köpük malzemelerin özelliklerini iyileştirmek ve üretim maliyetlerini azaltmak amacıyla farklı inorganik mineraller dolgu maddeleri olarak ilave edilmektedir. Bu çalışmada, % 98.3 oranında baryum sülfat içeren ve poliüretan hammaddelerine göre daha ucuz bir inorganik mineral madde olan barit, kütleli bazda % 5, 10 ve 15 oranlarında rijit poliüretan köpük malzemelere dolgu maddesi olarak ilave edilmiştir. Barit ilavesinin, poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayısına ve ısı bozunma davranışına etkileri incelenmiştir. Ortalama çapı (d_{50}) 5 μm olan baritin % 15 oranına kadar ilave edilmesi ile rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayısının \pm % 2 oranında değiştiği belirlenmiştir. Termogravimetrik analizler sonucunda ilave edilen barit miktarına orantılı olarak köpük malzemenin ısı bozunma sıcaklıklarının arttığı ve ısı bozunma hızlarının azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak; kütleli bazda % 15 oranına kadar barit ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemenin ısı yalıtım özelliğinde dikkate değer bir olumsuzluk oluşturmaması ile birlikte, köpük malzemenin ısı bozunma direncini arttırdığı dolayısıyla da ısı iletim katsayısı ve ısı bozunma davranışı dikkate alındığında baritin rijit poliüretan köpük malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılmasının faydalı olacağı değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Rijit poliüretan, barit, ısı bozunma, ısı iletim katsayısı.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF BARITE ADDITIONS ON THERMAL CONDUCTIVITY AND DEGRADATION OF RIGID POLYURETHANE FOAMS

Abstract- Inorganic mineral fillers are added into the rigid polyurethane foams which are widely used in thermal and sound insulation to enhance the properties of the materials and decrease the production costs. In this study, barite which contains 98.3 % barium

sulfate and is cheaper than raw materials of polyurethane foams was added into the rigid polyurethane foam 5, 10 and 15 % in mass. The effects of barite addition on thermal conductivity coefficient and thermal degradation were investigated. Thermal conductivity coefficient was changed ± 2 % with the addition up to 15 % of barite of which average particle size (d_{50}) 5 μm . As a result of thermogravimetric analysis, temperatures of thermal degradation of foam was increased and the rate of thermal degradation of foam was decreased by the proportional of amount of barite addition. Consequently, the addition of barite up to 15 % in mass into the rigid polyurethane foam has no significant negative effect on thermal insulation properties of the foam, but besides increase the thermal degradation resistance of the foam. Therefore, it was evaluated that the usage of barite into the rigid polyurethane foams is useful in consideration of thermal conductivity coefficient and thermal degradation.

Key Words- Rigid polyurethane, barite, thermal degradation, thermal conductivity coefficient

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Rijit poliüretan köpükler düşük yoğunlukları, yüksek mekanik dayanımları, düşük ısı iletim katsayıları ve yüksek sönümlenme özelliklerinden dolayı otomotiv, mobilya, inşaat ve kozmetik sektöründe yaygın bir kullanım alanına sahiptirler [1]. Rijit poliüretan köpükler, düşük ısı iletim katsayısına ticari köpük malzemeler olduğu için inşaat ve ısı yalıtım alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, üretan bağlarının düşük kırılma sıcaklıklarından dolayı poliüretan köpük malzemelerin ilk ve maksimum bozunma sıcaklıklarının düşük olması bu malzemelerin düşük ısı kararlılık göstermelerine neden olmaktadır [3, 4].

Poliüretan endüstrisi ham maddelerin petrol esaslı malzeme olmasından dolayı, önemli derecede petrole bağlı bir endüstridir [5]. Petrolün yenilenebilir bir kaynak olmamasından dolayı ve gün geçtikçe petrol fiyatlarının artmasına bağlı olarak, bu tip malzemelerin üretim fiyatının düşürülmesi amacıyla çeşitli inorganik maddelerinin bu alanda kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bu kapsamda, kil ve kalsit gibi maliyeti düşük inorganik dolgu maddeleri rijit poliüretan köpük malzemelere dolgu maddeleri olarak ilave edilmiştir [6-9]. Bu tip dolgu maddelerinin kullanılması maliyetin düşürülmesi yanında ısı ve mekanik özelliklerde de olumlu sonuçlar verebilmektedir [10].

Rijit poliüretan köpük malzemelerin öne çıkan ve en önemli özelliği düşük ısı iletim katsayısına sahip olmasıdır. Bu nedenle, dolgu maddelerinin bu tip malzemelerin ısı iletim katsayısına etkilerinin incelenmesi son derece önemlidir. Ayrıca, poliüretan köpük malzemelerin ısı yaşlanma olarak da adlandırılan zaman içinde ısı iletim katsayılarının artması olayının da incelenmesi önemli bir çalışma alanıdır [11]. Buna bağlı olarak dolgu maddesi ilaveli köpüklerin zamanla ısı iletim katsayısındaki değişim de incelenmelidir. Köpük malzemelerin ısı bozunma davranışlarının incelenmesi için en yaygın kullanılan yöntem termogravimetrik analizlerdir. Termogravimetrik analizler farklı ortamlarda (azot, hava), farklı ısıtma hızlarının kullanılmasına olanak verdiği gibi çok küçük miktarda (8-10 mg) numune kullanılmasından dolayı önemli avantajlara sahip testlerdir. Bu tip testlerden elde edilen bilgiler malzemenin yanma davranışları hakkında da ön bilgi oluşturmaktadır.

Bu çalışmada rijit poliüretan köpük malzeme içerisine kütlece % 5, 10 ve 15 oranında barit ilave edilmiştir. Ham ve barit ilaveli köpük malzemelerin ısı bozunma davranışları termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Ayrıca, köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarındaki değişim

iki ay boyunca düzenli olarak ölçülmüş ve değişimleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada sonuçların daha açık gösterilebilmesi için sadece % 15 barit içeren köpük malzeme ile ham malzeme sonuçları karşılaştırılmıştır.

2. YÖNTEM (METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Poliüretan köpük malzemenin ham maddeleri olan poliöl ve izosiyanat TEKPOL-Teknik Poliüretan San. ve Tic. A.Ş. (İstanbul) firmasından temin edilmiştir. Poliöl ve izosiyanat 25 °C’de ki viskoziteleri sırasıyla 300 mPas ve 210 mPas iken, yoğunluk değerleri sırasıyla 1130 kg/m³ ve 1230 kg/m³ olup izosiyanatın NCO içeriği % 31.2 oranındadır. Dolgu maddesi olarak kullanılan barit, Işık Madencilik A. Ş. (Eskişehir) firmasından temin edilmiştir. Baritin ortalama tanecik boyutu (d₅₀) 5 µm olup kimyasal yapısında % 98.33 oranında BaSO₄ bulunmaktadır.

2.2. Numunelerin Hazırlanması (Preparation of Samples)

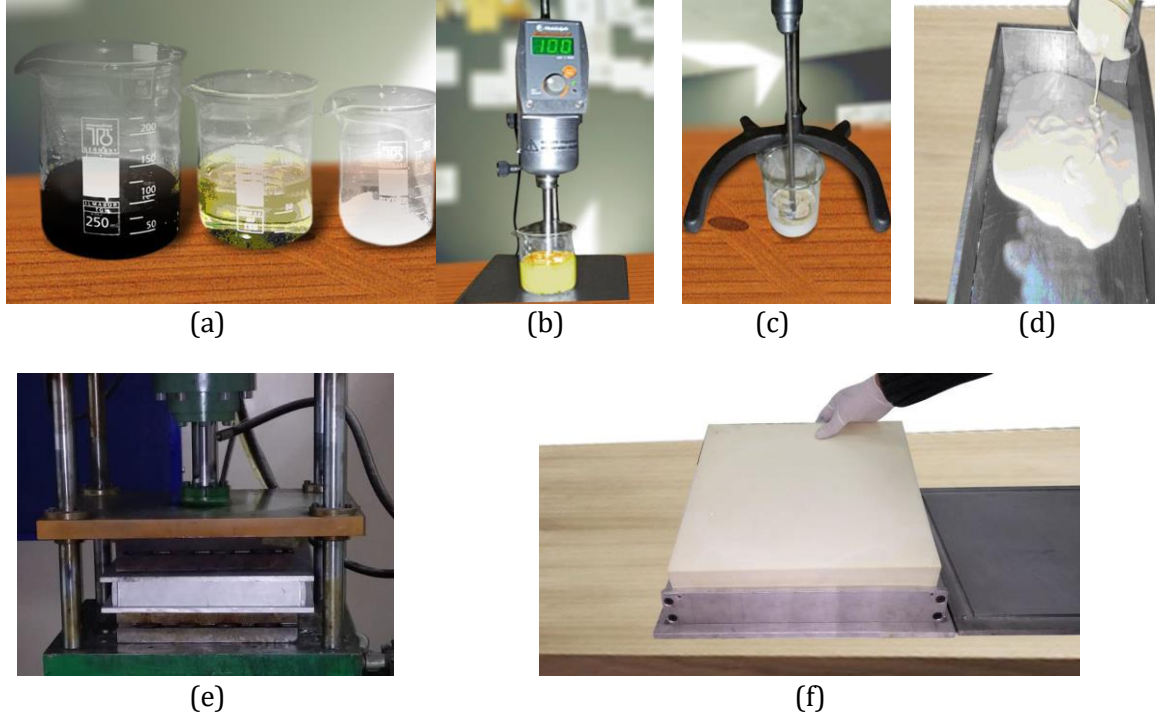
Öncelikle üretimler öncesi köpük malzemeye ilave edilecek olan barit 24 saat boyunca 100 °C sıcaklıktaki etüvde içerisinde bulunabilecek olan nemin uzaklaştırılması amacıyla kurutma işlemine tabi tutulmuştur. 45 µ 1 kg/m³ yoğunlukta rijit poliüretan köpük malzemenin üretiminde poliöl/izosiyanat oranı tedarikçi firma tavsiyesi ile 1.18/1 oranında kullanılmıştır. Barit ilaveli köpük üretimlerinde yoğunluğun sabit tutulması amacıyla barit ilavesi oranınca poliüretan hammadde oranları eksiltiştir. Barit öncelikle poliöl içerisine ilave edildikten sonra mekanik homojenizatör ile homojenize edilmiş ve daha sonra barit ilaveli poliöl ile izosiyanat karışımı 3000 min-1 dönme sayısına sahip mekanik bir karıştırıcı ile 12 s karıştırılmıştır. Karışım, ısıtmalı pres altında 40 °C’ye kadar ısıtılmış olan alüminyum kalıp içerisine döküldükten sonra tekrar ısıtmalı pres altına konularak 25 dakika bekletilmiştir. Pres altından alınan kalıp içerisinden çıkarılan numuneler kimyasal reaksiyonun tamamlanması amacıyla 24 saat laboratuvar ortamında bekletilmiştir (Şekil 1). Testlerden önce numuneler özel bir şartlandırıcıda 23±1 °C sıcaklık ve % 50 ± 3 bağıl nem ortamında 48 saat bekletilmiştir.

2.3. Hücre yapısı incelemesi (Examination of Cell Structure)

Poliüretan köpük malzemelerin hücre yapısı, bilgisayar bağlantılı Optik Nikon SMZ 1500 Stereo mikroskop ile yapılmıştır. Optik görüntüler numunelerin farklı bölgelerinden alınarak, ortalama hücre boyutu ASTM D3576–04 (2004) standardına göre hesaplanmıştır.

2.4. Isı İletim Katsayısı Ölçümü (Measurement of Thermal Conductivity Coefficient)

Isı iletim katsayısı ölçümleri Kyoto QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı kullanılarak ASTM C1113 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Her bir numuneden 3 farklı ölçüm gerçekleştirilerek ortalama değer hesaplanmıştır. Bununla birlikte, zamana bağlı ısı iletim katsayısındaki değişimi belirlemek amacıyla 8 hafta boyunca periyodik ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Köpük malzeme üretim aşamaları (Foam production steps)

- (a) İzosiyanat, poliöl ve barit (Isocyanate, polyol and barite), (b) Baritin poliöl içerisinde homojenizasyonu (Homogenization of barite in polyol), (c) Barit içeren poliöl ve izosiyanatın mekanik karıştırıcı ile karıştırılması (Mixing of barite added polyol and isocyanate by using a mechanical mixer), (d) Karışımın kalıba dökülmesi (Pouring of the mixture into the mold), (e) Malzemenin alttan ve üstten ısıtılmalı pres altında kalıp içerisinde beklemesi (Foams in the mold under the heated press), (f) Köpük malzemenin kalıptan çıkarılması (Removing of foam samples from the mold)



Şekil 2. Kyoto QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı ve ölçümün yapılması (Kyoto QTM-500 thermal conductivity coefficient measurement equipment and the sample measurement)

2.5. Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis)

Malzemelerin sıcaklığa bağlı kütle kayıpları ve kütle kayıp hızları bilgisayar kontrollü Perkin-Elmer Diamond termogravimetrik analiz sistemi kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 3). Analizler, azot ortamında 20 °C/min ısıtma hızı ve 40-800 °C arasında seramik numune kaplar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



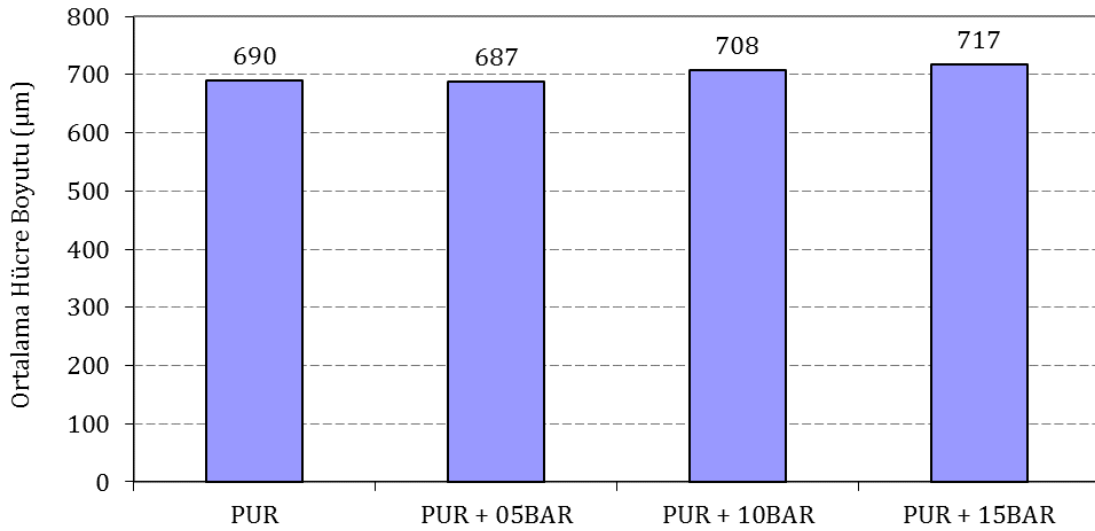
Şekil 3. Perkin-Elmer Diamond termogravimetrik analiz sistemi (Perkin-Elmer Diamond thermogravimetric analysis system)

3. BULGULAR (FINDINGS)

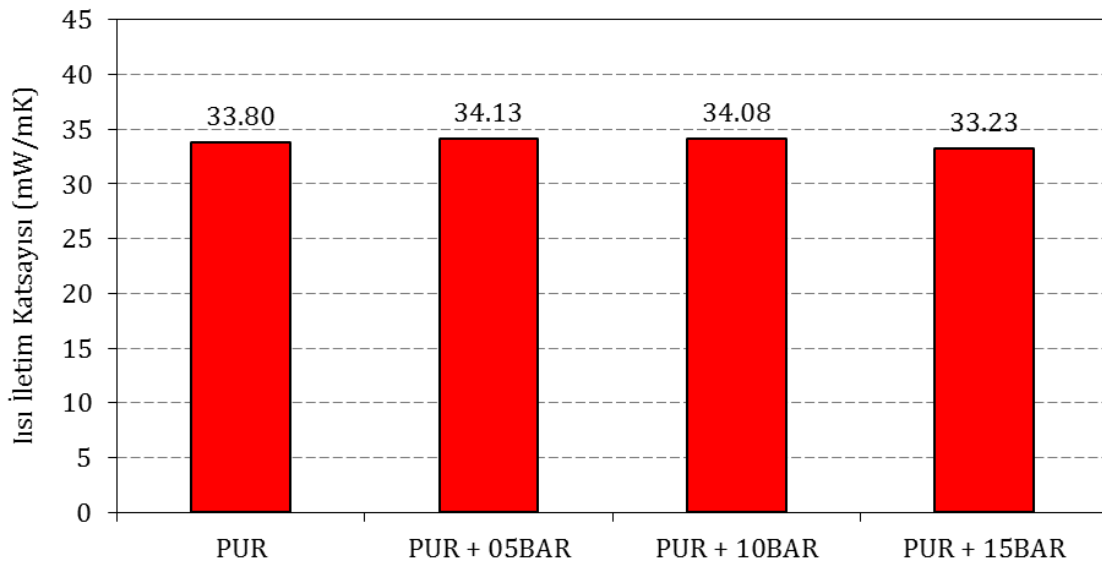
Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzeme üretimlerinde ilave edilen barit kütlelerine eşit miktarda poliüretan hammadde eksiltilmesi yapıldığı için köpük malzemelerin yoğunluklarında ($45 \mu 1 \text{ kg/m}^3$) bir değişim olmamıştır.

Köpük malzemelerin genel olarak ısı iletim katsayıları kapalı hücre sayısı, hücreler içerisinde bulunan gazın ısı iletim katsayısı ve hücre boyutuna bağlı olarak değişmektedir [11, 12, 13]. Öncelikle barit ilavesinin hücre boyutuna etkisi incelenmiştir (Şekil 4). % 5 oranında barit ilavesinin köpük malzemenin hücre boyutunda dikkate değer değişime sebep olmadığı bununla birlikte % 10 ve 15 oranlarında barit ilavesi ile ortalama hücre boyutunun sırasıyla % 3 ve % 4 oranlarında arttığı tespit edilmiştir. İlave edilen baritin boyutunun ($d_{50}=5 \mu\text{m}$) küçük olmasına rağmen ilave miktarına bağlı olarak az oranda da olsa hücre duvarlarında kırılma olduğu mikroskopik görüntülerde belirlenmiştir. Bu yüzden de ortalama hücre boyutlarının az da olsa arttığı belirlenmiştir.

Farklı oranlarda barit ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarına etkileri Şekil 5'te gösterilmiştir. % 5 ve % 10 barit ilavesi az bir oranda (% 1 civarı) ısı iletim katsayısında artışa sebep olurken % 15 barit ilavesi ile ısı iletim katsayısının yaklaşık % 1.7 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Artma ve azalma miktarları cihazın ölçüm hassasiyeti içinde olması durumu dikkate alınarak % 5 -15 arasında barit ilavesinin poliüretan köpük malzemenin ısı iletim katsayısında dikkate değer bir değişime sebep olmadığı bu yüzden de köpük malzemenin ısı yalıtım özelliğinin bozulmadığı sonucuna varılmıştır. Bu durum, poliüretan hammaddesinin aynı olmasından dolayı hücreler içinde oluşan gazın aynı olması, ortalama hücre boyutunda ve kapalı hücre oranında dikkate değer değişim olmaması ile açıklanabilmektedir [12].

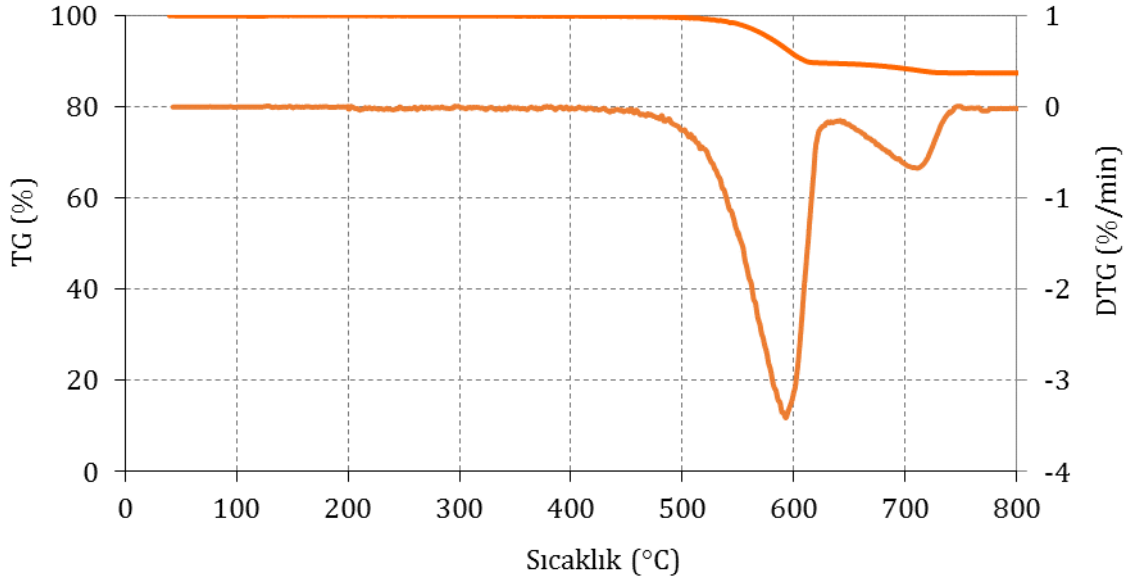


Şekil 4. Ham ve barit ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları (Average cell sizes of pure and barite added foams)



Şekil 5. Ham ve barit ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları (Thermal conductivity coefficients of pure and barite added foams)

Şekil 6’da bu çalışmada kullanılan baritin termogravimetrik analizi sonucu elde edilen kütle kaybı (TG) ve kütle kaybı hızı (DTG) eğrileri verilmektedir. Baritin, yaklaşık olarak 450 °C’ye kadar kararlı olduğu, 450 °C’den sonra ısıl bozunmaya başlayarak iki aşamada bozunma gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bozunma mekanizmasında yaklaşık olarak % 10, ikinci bozunma mekanizmasında ise % 2 kütle kaybı meydana gelmiştir. Birinci ve ikinci maksimum bozunma sıcaklıkları ve hızları sırasıyla 554.62, 676.65 °C ve 3.31 ve 0.59 %/min olarak belirlenmiştir.



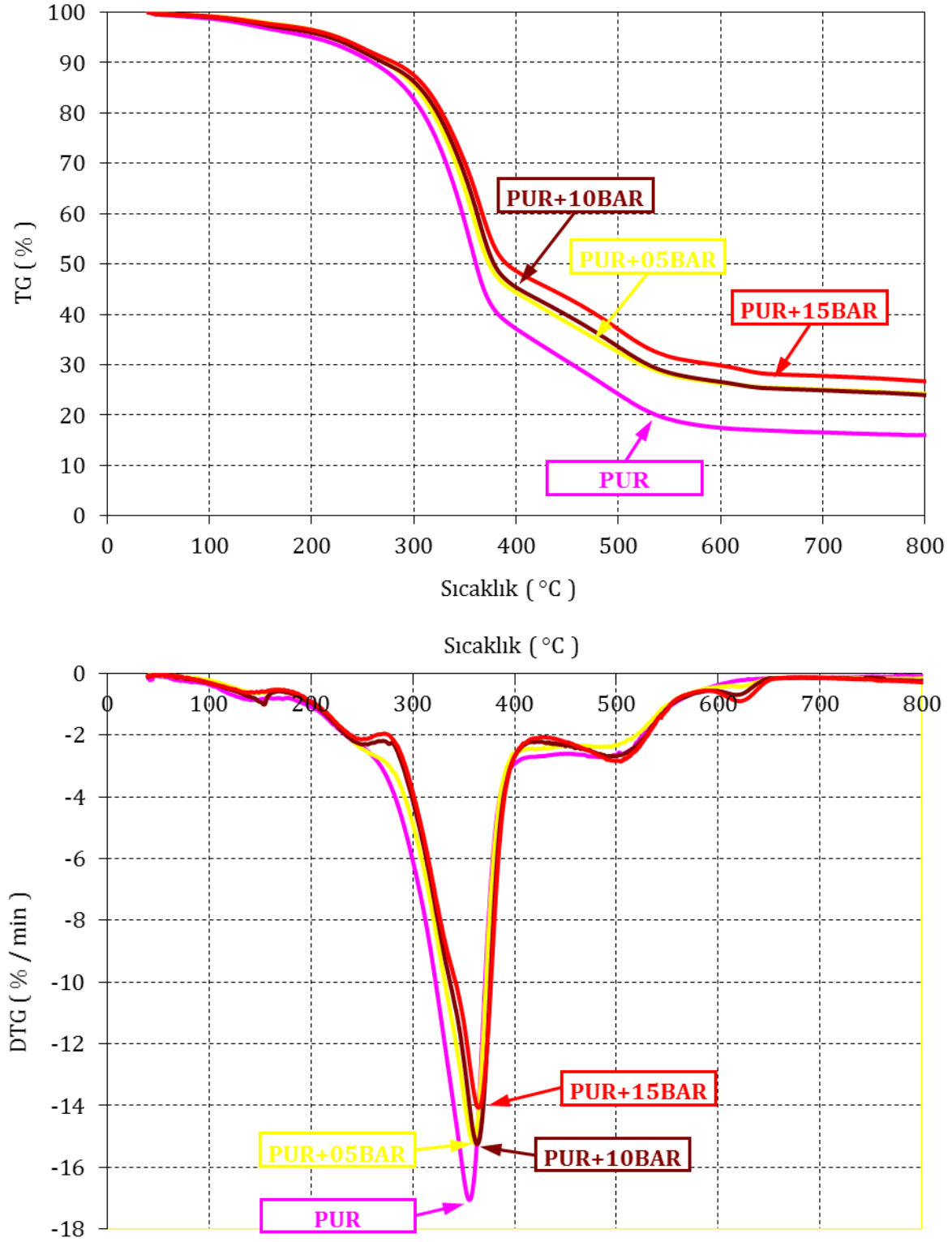
Şekil 6. Baritin TG ve DTG eğrileri (TG and DTG curves of barite)

Şekil 7’de ham ve barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri verilmiştir. Barit ilavesi sonucunda malzemenin bozunma sıcaklıkları bir miktar artmakta ve bozunma hızlarında düşüş görülmektedir [14, 15, 16]. Ham rijit poliüretan köpük malzemenin ana bozunma basamağı olan ikinci bozunma maksimum sıcaklık değeri % 15 barit ilavesi ile yaklaşık 10 °C artmış ve maksimum bozunma hızı da yaklaşık % 17 oranında düşmüştür. Ayrıca, 800 °C’de kalan kütle miktarı barit ilavesi ile önemli derecede artış göstermiştir. Ham ve %5, 10 ve 15 barit ilaveli köpük malzemeler için kalan kütle miktarları sırasıyla yaklaşık % 16.0, 23.5, 23.7 ve 26.7 olarak belirlenmiştir. Barit ilavesi oranınca hammadde miktarlarının azaltılması sonucunda yanabilen malzeme oranının azalmasından dolayı kalan kütle miktarındaki artış beklenen bir durumdur [17, 18].

4. SONUÇ VE TARTIŞMA (CONCLUSION AND DISCUSSION)

Bu çalışmada, rijit poliüretan köpük malzeme içerisine birim fiyatı köpük hammaddelerine oranla oldukça düşük olan baritin, kütlece % 5, 10 ve 15 oranlarında ilave edilerek köpük malzemenin ısı iletkenlik ve ısıl bozunma davranışına etkileri incelenmiştir. Barit ilavesinin köpük malzemenin ısı iletim katsayısına olumsuz bir etki yapmamakla birlikte belirli seviyede ısıl bozunmaya karşı direnci artırmaktadır. Bu kapsamda, çalışmada kullanılan boyutta baritin ısıl

iletkenlik ve ısıl bozunma davranışı dikkate alındığında kütlece % 15 oranına kadar rijit poliüretan köpük malzemelere dolgu maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 7. Ham ve barit ilaveli köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri (TG and DTG curves of pure and barite added foams)

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Zieleniewska M., Leszczynski M. K., Kuranska M., Prociak A., Szczepkowski L., Krrzyowska M., and Ryszkowska J., (2016). Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste, *Polymer Degradation and Stability*, 132, 78-86.
- [2] Cao Z. J., Dong X., Fu T., Deng S. B., Liao W., and Wang Y. Z., (2017). Coated vs. naked red phosphorus: A comparative study on their fire retardancy and smoke suppression for rigid polyurethane foams, *Polymer Degradation and Stability*, 136, 103-111.
- [3] Dick C., Dominguez-Rosado E., Eling B., Liggat J. J., Lindsay C. I., Martin S. C., Mohammed M. H., Seeley G., and Snape C. E., (2001). The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry, *Polymer*, 142(3) 913-923.
- [4] Chattopadhyay D. K, and Webster D. C., (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progress in Polymer Science*, 34(10), 1068-1133.
- [5] Hejna A., Kirpluks M., Kosmela P., Cabulis U., Haponiuk J., and Piszczyk L., (2017). The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams, *Industrial Crops and Products*, 95, 113-125.
- [6] Saint-Michel F., Chazeau L., and Cavaille J. Y., (2006). Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size, *Composites Science and Technology*, 66(15), 2709-2718.
- [7] Corcione C. E., Maffezzoli A., and Canoletta D., (2009). Effect of a Nanodispersed Clay Fillers on Glass Transition of Thermosetting Polyurethane, *Macromolecular Symposia*, 286, 180-186.
- [8] Yang D. Y., Zhang H. Q., Qiu F. X., and Han L., (2012). Investigation of polyurethane (urea)/modified nano-calcium carbonate hybrid aqueous dispersions and their films, *Journal of Applied Polymer Science*, 125(4), 2896-2901.
- [9] Mantilaka M., Karunaratne D., Rajapakse R. M. G., and Pitawala H., (2013). Precipitated calcium carbonate/poly(methyl methacrylate) nanocomposite using dolomite: Synthesis, characterization and properties, *Powder Technology*, 235, 628-632.
- [10] Usta, N., (2012). Investigation of fire behavior of rigid polyurethane foams containing fly ash and intumescent flame retardant by using a cone calorimeter, *Journal of Applied Polymer Science*, 124(4), 3372-3382.
- [11] Aydogan, B. and Usta N., (2015). Experimental investigations of thermal conductivity, thermal degradation and fire resistance of rigid polyurethane foams filled with nano calcite and intumescent flame retardant. *Isı Bilimi Ve Teknigi Dergisi-Journal of Thermal Science and Technology*, 35(2), 63-74.
- [12] Fan H. Y., Tekeei A, Suppes G. J., and Hsieh F. H., (2012). Properties of Biobased Rigid Polyurethane Foams Reinforced with Fillers: Microspheres and Nanoclay, *International Journal of Polymer Science*, doi:10.1155/2012/474803, 8.
- [13] Aydogan B., and Usta N., (2015). Investigation the effects of nanoclay and intumescent flame retardant additions on thermal and fire behaviour of rigid polyurethane foams, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (1), 9-18.
- [14] Huang N. N., and Wang J. Q., (2009). A TGA-FTIR study on the effect of CaCO₃ on the thermal degradation of EBA copolymer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(2) 124-130.
- [15] Gao W., Zhou B., Ma X. Y., Liu Y., Wang Z. C., and Zhu Y. C., (2011). Preparation and characterization of BaSO₄/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 385(1-3), 181-187.

- [16] Pashaei S., Siddaramaiah, and Syed A. A., (2010). Thermal Degradation Kinetics of Polyurethane/Organically Modified Montmorillonite Clay Nanocomposites by TGA, *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*, 47(8), 777-783.
- [17] Czuprynski B., Paciorek-Sadowska J., and Liszkowska J., (2010). Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Modified with the Selected Fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, 115(4), 2460-2469.
- [18] Zhuang Z. H., and Yang Z. G., (2009). Preparation and Characterization of Colloidal Carbon Sphere/Rigid Polyurethane Foam Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 114(6), 3863-3869.

Teşekkürler (Acknowledgments)

Yazarlar, bu çalışmaya BAP - 2014FBE026 nolu proje kapsamında desteğinden dolayı Pamukkale Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkürlerini sunmaktadırlar. Ayrıca, yazarlar bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde TÜBİTAK - 108T246 nolu proje kapsamında verilen destekle oluşturulan altyapı kullanıldığı için TÜBİTAK'a teşekkür ederler.