

KÖPÜK YAPICILAR

ÖZET : Bu yazıda polimerik yapıdaki bileşikler poröz ve hücreli yapmak için kullanılan maddeler incelenmektedir. Fiziki köpük yapıcılar daha ziyade uçucu organik likitlerdir ve bunların toksik, korrosif ve alevlenebilir olmaları istenmez. Kimyevi köpük yapıcılar ise, ısıtıldıkları zaman irreversibl ve eksotermik bir reaksiyonla serbest gaz ürünleri veren solit cisimlerdir.

Bu gibi maddelerde aranan en önemli hususlar, bunların dekompozisyon temperatürleri, ml/g cinsinden gaz verimleri, dispersiyonları ve depolanma kabiliyetleridir.

Bu yazıda ayrıca, bugün bilinen ve kullanılan köpük yapıcıların tesir kabiliyetleri ve fiatları bakımından da mukayeseleri yapılmıştır.

Bu terim, polimerik yapıdaki bileşikler poröz ve hücreli yapmak için kullanılan maddelere verilmektedir. Mamafih, maksada hizmet ettikleri takdirde, aşağıda tetkik edeceğimiz bu maddeler diğer bir çok sahalarda da muvaffakiyetle kullanılabilir.

Eğer köpük, maddenin fiziki durumundaki bir değişiklikten, meselâ sıkıştırılmış bir gazın genişlemesi, bir likidin buharlaşması veya bir solidin çözünmesi ile meydana gelmişse, bu nevi porözleştirici ve hücre yapıcı materyale «fiziki yapıcılar» denmektedir.

Polimer maddeler içindeki bu seller, bazı maddelerin termik bozunmaları neticesinde serbest hale geçen gaz ürünler vasıtası ile olmuşsa, bu kullanılan materyale «kimyevi köpük yapıcılar» adı verilmektedir.

Köpük yapıcılar deyimi, «Blowing agent» terimi ile literatürde, hemen hemen eşdeğer mânada olan CELLULAR MATERIALS ibaresinin karşılığı olarak kullanılmıştır. Çoğumuzun yakından tanıdığı ve mutfaklarımızda pasta ve keklerin kabartılması için kullanılan Amonyum bi karbonat gibi bazı bileşikler de «Blowing Agents» grubunda yer aldığından, «köpük yapıcılar» deyimi yerine «Kabartma Amilleri» de denilebilirdi. Türkçemizde henüz tam bir karşılığı olmayan «Blowing Agents» tâbiri için belki daha güzel karşılıklar bulanlar da olacaktır. Fakat bu maddelerin kullanılış ve özelliklerini yakından tetkik ettikten sonra «Köpük yapıcılar» deyiminin hatalı olmadığı anlaşılacaktır.

Tarihçe : Yüksek polimerlere selüler bir yapı kazandırmak için köpük yapıcıların ilk kullanılışı, lâstik (kauçuk) teknolojisinin ilk günlerine tesadüf etmektedir. Vulkanizasyonun keşfedildiği tarihten birkaç sene sonra, 1846 da, Hancock ve diğer bazı araştırmacılar, amonyum karbonat ve bazı uçucu likitler kullanarak, tabii kaçucuk süngerli yapmak hususunda birkaç patent almışlardı. Bununla beraber, 1856 yılına varmadan İngiltere'de, birçok tica-

Doç. Dr. Hüseyin GÜLENSOY

Kimya Y. Mühendisi

ri kullanılışlara arz edilmek üzere muayyen bir miktarda kauçuk süngerli imal edilmeye başlanmıştı.

Amerika'da ise ev işlerinde kullanılacak sünger imalatı 1902 senelerinde büyük bir prodüksiyon halini almıştı. 1920 de, lâstik aksesuarlar ve antioksidanlar sahasındaki gelişmeler, kauçuk süngerinin sıral ve günlük kullanılışı bakımından sür'atle ilerlemesine sebep oldu. Bu devirlerde, muhtelif fiziki şekillerdeki karbonatlar kimyasal köpük yapıcılar olarak oldukça popüler kıymet arz ediyordu.

Fiziki selüler maddeler kullanarak açık hücreli (open - cell) süngerler imalatındaki teşebbüsler ise az çok tahdit edilmiş durumda idi ve bu maksat için köpük yapıcı olarak alkol, benzen ve diğer uçucu likitler kullanılıyordu. Daha sonraları, alifatik hidrokarbonlar veya halojenlendirilmiş hidrokarbonlar gibi birçok uçucu likitler istihsalinde geliştirilen teknikler sayesinde, bu adı geçen likitlerin termoplastik bünyeli selülerleri nimalatında dikate değer bir ehemmiyet kazandığı görülmektedir.

1940 senesi başlarında boyama tesiri olmayan alifatik bileşiklerden bir grup azonitril'ler ortaya çıkarılmıştır ki, bunlardan bilhassa 2,2' - azo bis iso butironitril, 2. Dünya Harbi esnasında, bükülebilir ve rijid poly vinil klorür bileşiklerin imalatında büyük ölçüde kullanılmıştır. Mamafih daha sonraları bu bileşik, reaksiyon sonunda meydana getirdiği ürünün zehirli oluşu dolayısıyla, toksik olmayan birçok organik maddeler tarafından abondane edilmiştir.

Bununla beraber, ne azonitriller ve ne de daha sonra ortaya çıkarılan azo di karboksilli asit türevleri, Rubetax prosesinin metoduna rekabet edebilecek ucuzluk ve çok cephelilik ihtiyacını karşıyabilmişlerdir.

1946 yılında ise, Di nitroso aminlerden olan «Di nitroso penta metilen tetramin»ın Briggs ve Scharff tarafından ileri sürülmesi ile bu sahada ciddi bir hendikap yapılmıştır.

Son 40 yıl içinde binden fazla kimyevi madde, yüksek polimerler için köpük yapıcı olarak tatbik edilemişlerdir. Bunlardan bazıları ticari olarak kısa bir müddet rağbet gördükten sonra yerlerini daha mükemmel olanlara terketmişlerdir.

Bu arada, atmosferik bir şişirme ile sünger elde edilmesi metodunun geliştirilmesine paralel olarak, yüksek baskıdaki elementel azot gazını kullanarak kapalı hücre (closed-cell) tipi kauçuk ve lastiklerin imaline ait tecrübeler de girilmiştir.

Bu sahadaki kesif çalışmalar neticesinde, ticari kıymetleri oldukça yüksek olan bazı patentlerin alınmaya başlaması 1930 tarihine tesadüf etmektedir. 1930 - 1950 seneleri arasında ise, Rubetax ve benzeri firmalar tarafından büyük mikyasta imalâtlara başlanılmıştır.

Son 15 sene içerisinde, elde edilebilme ve tatbikat bakımından birçok üstünlükleri olan yeni yeni organik köpük yapıcıların ortaya çıkarılması, Rubetax metodunu hemen hemen iflâs ettirecek duruma düşürmüştür.

Organik köpük yapıcılar muvacehesinde ilk ticari tatbikatı olanlar Diazoamino benzen (DAB) (yahut 1,3 difenil triazen) dir .Bu bileşik, leke yapıcılığı ve toksisitesine rağmen, o zamanlar mükemmel olarak kabul ediliyordu. Fakat çok geçmeden diazo amino benzenin kullanılmasında birçok avantajların ortaya çıkarılması, daha mükemmel organik köpük yapıcı maddeler üzerinde yoğun bir araştırma kampanyası açılmasına sebep olmuştur.

Bu arada üzerinde durulan yeni maddelerden bir çoğu, ya sınav tatbikat seviyesine erişememişler veyahut da ancak bir laboratuvar araştırması mevzuu olarak kalmışlardır.

Bütün bu olanlardan sonra şunu söylemek mümkündür ki, bugün yer yüzünde aktif olarak kullanılan köpük yapıcı maddelerin sayısı 10'u geçmemektedir .Halihazırda bu sahadaki esas gelişme gayretleri, yeni yeni maddeler keşfinden ziyade, bilinen ve kullanılanların bozunma sıcaklıklarını yükseltmek ve düşürmek sureti ile bu maddelerin Sıcaklık Spektrumlarını genişletmeye yönelmiştir.

FİZİKİ KÖPÜK YAPICILAR: Bu kısım, köpürtme operasyonu esnasında likit fazdan gaz fazına geçmek sureti ile selüller strüktür temin eden fiziki köpük yapıcılara ayrılmıştır.

Likit olan bu cins bileşiklerin kaynama noktaları ,oda sıcaklığı ile 110°C. arasında yer almaktadır. İdeal olarak bu maddelerin kokusuz, zehir tesiri olmayan (nontoxic), korrosif olmayan (noncorrosive) ve alevlenmi-

yen (nonflamable) özellikle bulunmaları icap etmektedir.

Düşük sıcaklıklarda bu likitlerin, hacmen genişletilecek olan polimer maddeler üzerinde bir miktar ön tesirleri (meselâ hafifçe kabartmak gibi) olabilir, yahut bu likitler monomerleri çözebilir. Fakat bu maksatla kullanılan likitler aslında, polimerin fiziki ve kimyevi özellikleri üzerine hiçbir şekilde tesir etmemeleri ve onları çözücü kabiliyette olmalarını gerektirmektedir. Ayrıca, köpürtme ameliyesinin yapıldığı sıcaklıkta bu gibi likitlerin termik olarak stabil ve kimyasal olarak da inert olmaları istenir.

Fiziki köpürtme maddelerinin mükemmeliyetleri, bu bileşiklerin buharlaşmalarının tam oluşu ve aynı ağırlıktaki gaz ve likit hacimleri arasındaki oran ile direkt olarak alakalıdır. Bundan başka, bu cins sıvıların kullanılışlarının müessir olmasında, yüksek bir yoğunluk, buna karşılık düşük bir molekül ağırlığı en çok dikkate alınan hususlardandır.

Likit halden gaz haline geçiş reversibl ve endotermik bir hâdisedir. Bununla beraber, hacmi genişlemiş polimer soğutulduğunda, fiziki köpük yapıcı likidin kondense olup sıvılaşığı görülmez. Çünkü kullanılan likit ya hava ile seyreltilmiş durumda yahut da düşük bir baskı altında bulunmaktadır.

Kullanılan likidin buharlaşma ısısı, polimerin porözleştirildiği sıcaklığın kontrolünü icap ettirmektedir. Aksi halde polimer moleküllerde lüzumsuz bir zincir uzaması veya halkalanması meydana gelecektir.

Nükleating maddelerin (meselâ SiO₂, silikatlar ve sülfidler gibi) ilâvesi ile elde edilecek hâbbelerin (sel'lerin) küçük olmaları ve buhar ile üniform olarak dolmaları kolaylaştırılmış olmaktadır.

Bu hususta daha da ileri gidilerek, bikarbonat - asit sistemi gibi bazı kimyasal köpük yapıcılar ile buharlaşabilen likitler kombine bir halde kullanılmakla düşük dansitede selüller polimerler elde etme metodları geliştirilmiştir.

Fiziki köpük yapıcılar her ne kadar elverişli ve ucuz gaz verici bileşiklerse de, umumiyetle kullanılışları özel cihaz ve şartlara bağlıdır. En uygun şekilde kullanılan fiziki köpük yapıcı likitler, alifatik hidrokarbonlardır. Bu cins bileşiklerden de en çok klor ve flor türevleri bahis mevzu olmaktadır. Klor ve fluor'lu alifatik hidrokarbonlardan sonra daha az ehemmiyeti haiz olmak üzere, düşük kaynayan alkoller, eterler, ketonlar ve aromatik hidrokarbonlar gelmektedir.

Aşağıdaki tabloda bir seri fiziki köpük yapıcı maddenin bazı özellikleri verilmiştir:

Madde	Mol Ağır.	d_{25}^4 g/ml.	K.N.	buharlaştırma ısısı cal/gr.	kabartma derecesi k.n.da	100°C. de
Pentanlar:						
n. pentan	72.155	0.616	36.1	86.0	216	261
2 — metil bütan	72.15	0.615	27.8	81.5	210	261
2,2 dimetil propan	72.15	0.613	9.5		196	260
I — Penten	70.15	0.641	30.0		227	280
Çiklo pentan	70.15	0.740	49.2	99.6	279	323
Heksanlar:						
n. heksan	86.17	0.655	68.7	80.4	212	232
2 — metil pentan	86.17	0.653	60.2	76.5	207	232
3 — metil pentan	86.17	0.660	63.3		211	234
2,3 dimetil bütan	86.17	0.657	58.0	75.0	207	233
2,2 dimetil bütan	86.17	0.645	49.7	73.8	204	239
1 — Heksan	84.17	0.669	63.5		219	243
Çiklo heksan	84.17	0.774	80.8	94.8	266	281
Heptanlar:						
n. heptan	100.20	0.679	90.0		200	206
2 — metil heksan	100.20	0.674	79.2	77.3	193	204
2,2 dimetil pentan	100.0	0.670	89.7	81.7	205	211
2,3 dimetil pentan	100.20	0.691	80.6	78.4	193	204
2,4 dimetil pentan	100.20	0.668				
3,3 dimetil pentan	100.20	0.689	86.0		202	210
3 — etil pentan	100.20	0.694	93.4		204	212
2,2,3 trietil bütan	100.20	0.684	80.8	69.0	198	209
1 — heptan	98.20	0.693	93.2		212	216
Benzen	78.11	0.874	80.1	94.1	324	342
Toluen	92.13	0.862	110.6	98.6	294	286
Diklor metan	84.94	1.325	40.0		404	482
Triklor metan	119.34	1.489	61.2	66.7	342	382
Triklor etilen	131.40	1.466	87.2		330	342
Tetraklor metan	153.84	1.594	76.7	46.6	296	316
1,2 diklor etan	98.97	1.245	83.5	77.3	370	388
Triklorfluormetan	137.38	1.476	23.8	43.5	261	329
1,1,2 — Triklor trifluor etan	187.39	1.565	47.6	35.1	219	255
Metil alkol	32.04	0.787	64.6	263.0	679	752
Etil alkol	46.07	0.785	78.3	204.0	491	521
İso propil alkol	60.09	0.780	82.3	175.6	378	397
Etil eter	74.12	0.08	34.5	89.8	240	292
İso propil eter	102.16	0.725	67.5	68.2	198	217
Aseton	58.08	0.85	56.2	125.3	365	413
Metil etil keton	72.10	0.810	79.6	103.4	324	344

Alifatik hidrokarbonlar: Alifatik hidrokarbonların likit olanlarının esas kaynağı, düşük kaynayan petrol fraksiyonlarıdır ki, bunların çeşitli adlar ile anıldıkları bilinmektedir (Petrol eteri, ligroin, light sprit, v.s. gibi). Bu düşük kaynayan solventler başlıca pentan, heksan ve heptan izomerlerinden müteşekkildirler ve kaynama noktaları birbirlerine oldukça yakındır.

Bu ucuz likitler yüksek bir köpük yapma özelliğine sahiptirler. Ancak, polimer sahasın-

daki değerleri, yüksek olan alevlenme kabiliyetlerinden dolayı mahduttur. Mamafih, düşük kaynayan pentanlar, geniş bir ölçüde polistren istihsalinde kullanılmaktadır.

Halojenlendirilmiş alifatik hidrokarbonlar: Klorlandırılmış hidrokarbonların esas avantajı, alevlenmemeleridir. Bu özelliklerinden dolayı bu tip köpük yapıcılar, ateşe dayanıklı selüler polimerler yapılmasında kullanılmaktadırlar.

Klorlanmış hidrokarbon likitleri alifatik hidrokarbonlardan daha pahalı olduğu gibi, bu tip bileşiklerin kullanılışlarında bir seri toksik problemler de ortaya çıkmaktadır. Bu grupta en çok kullanılanlar arasında metilen klorür, CH_2Cl_2 ve tri klor etilen başta gelmektedir.

Metilen klorür, alev mukavim selüler polistren'in elde edilmesinde kullanılmakta, diğer klorlanmış etilenler ise selüler P.V.C. ve epoxy reçinelerinin yapılmasında yardımcı köpük yapıcı madde olarak rol oynamaktadırlar.

Fluorlandırılmış alifatik hidrokarbonlar ise fiziki köpük yapıcı olarak kullanılan organik likitler arasında ideal olarak aranan birçok vasıflara sahiptirler. En uygun karakteristikleri meyanda alevlenmemeleri, çok az miktarda zehirli oluşları, tam bir termal ve kimyasal stabiliteyi, düşük termik iletkenlikleri ve iyi bir dielektrik oluşları zikredilebilir. Keza yüksek kesafette bulunmaları, fluorokarbon likitlerinin müessir köpük yapıcı olarak aranmalarına tesir etmektedir.

Ticari tatbikat yönünden, alifatik fluoro-hidrokarbonların yalnız ikisi en uygun pozisyonadılar ki, bunların bir tanesi trikloro fluor metan diğeri ise I,1,2 tri kloro trifluor etandır.

Du Pont firması bu bileşikleri Freon 11 ve Freon 113,

Allied Chemical firması Genetron 11 ve Genetron 112,

Union Carbide Chemical firması ise Ucon Propellant 11 ve Ucon Propellant 113 adları ile piyasaya arz etmektedirler.

Her iki köpük yapıcı da halen, kalıplanabilen ve rijid poliüretan köpüğü imalinde geniş miktarda kullanılmaktadır. Bundan başka bu likitlerin selüler yapıdaki poliölefin reçineleri, P.V.C. kompozisyonları, epoxy reçineleri ve fenol ve üre formaldehit reçinelerinde de kullanılacakları ileri sürülmektedir.

Kimyasal köpük yapıcılar: Bu sınıftaki maddeler ısıtıldıkları anda serbest gaz ürünler tevlid ederler. Bu olay umumiyetle irreversible olup eksotermik mahiyettedir, kesin ve kısa bir temperatur aralığında vuku bulur. (Ancak muayyen bazı bileşikler, meselâ bikarbonatlar, termik bir dissiasyon süresince dekompoze olup resersibl ve endotermik bir reaksiyon neticesinde gaz neşrederler.)

Kimyevi köpük yapıcıların seçimi, bu maddelerin yükselen temperaturlerdeki bozunma nispeti ile alakalı ve buna göre sınırlıdır. Umumiyetle süratli bir dekompozisyon şekli arzu edilirse de, bu arada bileşiğin şiddetle bozulmasından sakınılmalıdır.

Yüksek baskı isteyen çalışmalarda da, tatbik edilecek baskı, köpük yapıcının dekompozisyonuna tesir edip mani olmamalıdır. Böyle

maddelerin ticari olarak kullanılışlılıkları, elbetteki, her türlü depolama şartları altında ortaya çıkması mümkün zaman ve temperatur faktörlerinde sabit kalışları ile yakinen ilgilidir.

Kimyevi köpük yapıcılar tercihan N_2 neşrederek dekompoze olurlarsa da, CO_2 , CO ve H_2 gibi gazlar vererek bozunanlar da vardır. Dekompozisyon gazları arasında korrosif mahiyette olanların (azot oksitleri, SO_2 ve HCl gibi) bulunması istenmez. Keza, üretilen bu gazların polimer maddede kesin olarak çözünmemesi lâzımdır.

Köpük yapıcının polimer madde içinde homojen olarak dağılması için, bu maddenin ya konvensiyonel karıştırma metodları ile kolayca dağılılabir mahiyette bulunması veyahut da polimerde bizzat çözünmesi gerekmektedir.

Bundan başka, köpük yapıcı ve bozunma mahsulü gazın, polimer maddenin ne fiziki ve ne de kimyevi özellikleri üzerine aksi tesirlerinin olmaması mühimdir. Meselâ köpük yapıcılar, polimerin sıcaklık ile yumuşama derecesi veyahut polimerleşme sabitini değiştirmemelidir. Aynı zamanda, ameliye sonunda bünyede kalan bakiye madde, polimerin termik direncini azaltmamalıdır. Esasında kimyevi köpük yapıcı maddelerin ticari sahada gördükleri kabul, köpürtme ameliyesi neticesinde içlerinde kalan bakiyenin özellikleri ile sıkı bir şekilde ilgilidir. İdeal olarak bu bakiye renksiz, leke tevlid etmeyen alevlenmeyen bir madde olmalı vepolimer ile her bakımdan kabili telif bulunmalıdır. Bakiyenin hissedilir bir kokuya da sahip olmaması aranmaktadır. Keza, hem köpük yapıcının ve hem de bakiyenin zehirsiz ve cilt için (insan cildi) zararsız olması çok mühimdir.

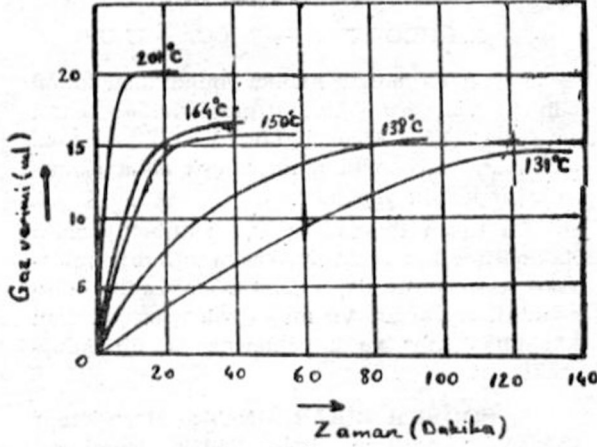
Kimyevi köpük yapıcıların müessiriyetleri, dekompozisyon esnasında verdikleri gaz miktarı ile ölçülür ve umumiyetle verilen şartlarda ml/gr. olarak ifade edilir.

Meselâ, düşük bir gaz verimi olan bir köpük yapıcı ucuz olsa bile, hiç bir zaman ekonomik değildir. Netice olarak, birim fiat başına göre hesaplanmaz gaz verimi, ağırlığa göre faktörleşmiş gaz veriminden daha iyi bir şekilde kimyasal köpük yapıcıları karakterize etmektedir.

Kimyevi köpük yapıcıların kullanılmalardaki diğer en mühim avantaj da, işlenilebilmelerinin (Handling) ve kullanılan cihaza adaptasyonlarının kolay olmasıdır.

TEST METODLARI: Kimyevi köpük yapıcıların termik davranışları bir çok araştırmalarda problem olarak ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla, bunların dekompozisyon nispetleri ve temperaturleri ile gaz ürünlerinin verimini tayin için sayısız metodlar ileri sürülmüştür.

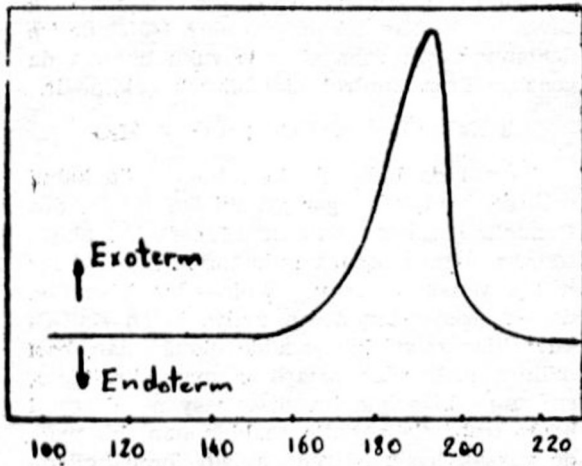
Köpük yapıcılarının tesir değerlerini mukayese edebilmek için Cooper, yağ ile ısıtılan ve üstünde bir manometre bulunan yüksek baskılı bir gaz bombası kullanmıştır ki, bu manometre maddenin bozunması esnasındaki baskı yükselmesinin tespitine yaramaktadır. Başka bir metotta, bazı sıcaklıklarda, ısıtma zamanı fonksiyonu olarak açığa çıkan gazın hacmini ölçmek sureti ile köpük yapıcılarının iş yapabilmeleri kabiliyeti ve muhtelif likitlerdeki davranışları tetkik edilmiştir. Böyle bir metod ile elde edilen tipik neticeler aşağıdaki Şekil I de görülmektedir.



Şekil - I

Dinitroso penta metilen tetramin'e ait gaz verimi eğrileri

Son zamanlarda ise, köpük yapıcılar üzerinde yapılan araştırmalarda, D.T.A. —Diferansiyel Termik Analiz— ve Termogravimetrik analizlerden de faydalanılmıştır. D.T.A. çalışmaları, köpük yapıcının dekompozisyon noktasında meydana getirdiği eksoterm'lerin tayı-

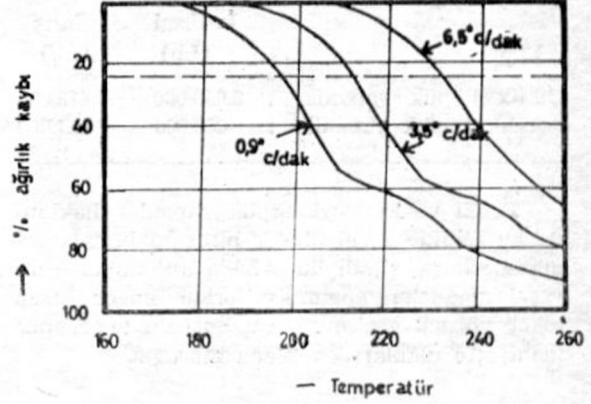


Şekil - 2

4,4' - oxybis - (benzen sulfonil hidrazid)'e ait tipik bir D.T.A. eğrisi. (Isıtma sür'ati takriben 10°C./dak.) (Ref. maddesi Al_2O_3)

nine yaramaktadır. Aşağıda Şekil 2 de tipik bir D.T.A. eğrisi görülmektedir.

Termogravimetrik analiz ile de, köpük yapıcı maddenin dekompozisyonu, ısıtılan numunenin vezin kayıplarını takip ederek aydınlatılabilmektedir. Şekil 3 de, bu hususta bir çalışma fikir vermektedir.



Şekil - 3

Azodikarbonamidin tipik bir termogravimetrik analiz eğrisi

Bundan başka, American Society for Testing and Material'in Society of the Plastic Industry ile işbirliği neticesinde tecrübi bir metod neşredilmiştir ki, bunun kod numarası ASTM D 1715 - 60 T dir ve bu metod kimyevi köpük yapıcılarının açığa çıkardıkları total gaz hacmini tayıne yaramaktadır. Ancak bu metod, dekompozisyon derecesini ölçmek için pek kabili tatbik değildir.

Buraya kadar zikredilen metodların hepsinde, köpük yapıcının dekompozisyon nispeti selüler polimerin hazırlanmasında ortaya çıkan değişik şartlar altında değil de ancak termik muhiti şartlar altında tespit edilmiştir. Polimerlerdeki köpük yapıcılarının termik davranışları üzerindeki en hakiki malûmat, bu gibi maddelerin hususi polimer sistemi içinde, kontrollü termik şartlar altındaki durumlarının mukayesesi ile elde edilebilir. Meselâ, dekompozisyon mahsulü gazların, polimer bünye üzerindeki sertleştirici veya halka teşkil edici tesirleri olmadığı zaman, polimerin genişleme nispeti, köpük yapıcı tarafından muayyen sıcaklık - Zaman devrinde neşredilen gaz miktarı ile alakalıdır. Ancak şu şartla ki, ameliye esnasında sel'lerin kopma ve parçalanmasından veya difüzyon dolayısıyla hiç bir gaz kaybı olmadığı kabul edilecektir.

Ekonomik durum: Kimyevi köpük yapıcılarının istihsal ve istihlaklarına ait bugün işe yarar hiç bir malûmat bulunmamaktadır. Çünkü bu gibi maddelerin pazarlama istatistikleri üzerinde itimada lâyık hiç bir neşriyatla bulunmadığı gibi piyasanın muhtelif köpük

yapıcılara ait kıymet hükümleri de tamamen sır olarak muhafaza edilmektedir.

Belki de ilk ve son olarak, 1960 da U.S. Tariff Commission, organik köpük yapıcıların istihsal ve satımına ait bazı rakamlar vermiştir ki, bunlar aşağıdaki gibidir:

	İstihsal (Lb)	Satış (Lb)
Çiklik köpük yapıcılar :	3.650.000	3.416.000
Açıklık köpük yapıcılar :	688.000	457.000

Fiziki ve kimyevi köpük yapıcılar hakkında bu şekilde genel olarak biraz malûmat verdikten sonra, şimdi bu sahada kullanılan kimyasal maddeleri ehemmiyetlerine binaen teker teker gözden geçirelim. Bu hususta anorganik mahiyette olanları ön plâna alacağız.

A. KARBONATLAR :

1. Amonyum karbonat : Bu bileşik beyaz kristalin bir toz olup kuvvetli bir amonyak kokusuna sahiptir. Umumiyetle CO₂ nin, su muvacehesinde amonyak üzerine tesir etmesi ile elde edilir. Ticari kullanılıştaki ürün, hakikatte amonyum bikarbonat ve amonyum karbonat (NH₄O-CO-NH₄)'ün bir karışımıdır (yahut bir çift tuzdur da diyebiliriz). Amonyum karbonat havada bırakıldığı zaman, amonyum bi karbonata dönüşür. (NH₄)₂CO₃'ün termik dissosiasyonu 30°C. de başlar ve reaksiyon 55 - 60°C. de pek kuvvetli olarak vukubulur.

Bu bileşik «Total» bir köpük yapıcıdır. Çünkü dekompozisyonu neticesinde bakiye bırakmamaktadır. 100°C. deki gazverimi 980 ml/gr. dır. Bu verim bütün kimyevi maddeler arasında en yüksek seviyededir.

Amonyum karbonat'ın kullanılışlığı, depolama imkânının iyi olmaması, ticari şeklinin kesin bir terkipte bulunmaması, koku neşretmesi ve imalât esnasında polimerler içindeki dispersiyonunun güçlüğü dolayısıyla, mahduttur. Mamafih depolama kabiliyeti, amonyum karbonatı, magnezyum karbonat (Magnezit, MaCO₃), Çinko oksit (ZnO) yahut alkil aminler ile karıştırmakla artırılabilir. Bu husus, patenti alınmış bazı literatürlerle de sabittir. Bundan başka, amonyum karbonatın bazı yağlarla verdiği karışım dispersiyonu arttırmakta ve stabilite üzerine de müspet tesir etmektedir.

Her ne kadar bu madde kauçuk süngeri istihsalinde kullanılıyorsa da, gittikçe yerini daha dayanıklı olan sodyum bi karbonat'a terketmektedir. Amonyum karbonattan keza, poliüretan köpüğü hazırlanmasında yardımcı bir madde olarak, P.V.C. köpüğü yapılmasında

kullanılan di nitroso penta metilen tetramin'e bir aditif olarak ve üre - formaldehit reçineleri istihsalinde gene köpük yapıcı olarak faydalanılması teklif edilmektedir. Bu maddenin 1963 senesindeki fiatı 23.5 24.5 cent/Lb. idi.

2. AMONYUM BİKARBONAT : Bu bileşik amonyum karbonattan daha sabit olup saf halde daha kolaylıkla elde edilebilmektedir. Ticari olarak bu madde, CO₂ nin, sulu amonyak çözeltisinden geçirilmesi ile elde edilir. Su olmadığı takdirde, atmosfer baskısında bu tuz, 60°C. de yavaşça NH₃, CO₂ ve H₂O vermek üzere bozunur.



Suyun da buhar halinde bulunduğu kabul edilirse gaz verimi 850 ml/gr. dır. 1963 senesi satış fiatı 7.5 - 8.5 cent/Lb. idi. Bu sebepten, amonyum karbonata nazaran çok daha ekonomik bir köpük yapıcıdır.

Bu tuzun dissosiasyonu, rutubet yüzdesi ile doğru, fakat baskı ile ters orantılıdır. Amonyum karbonatın da, (NH₄)₂CO₃'e benzer dezavantajları vardır. Ve bu yüzden az çok aynı kullanılış saha ve imkânlarına sahip bulunmaktadır.

3. SODYUM BİKARBONAT : Hernekadar selüler polimerlerin istihsalindeki önemi, organik köpük yapıcıların ortaya çıkması ve kullanılması ile azalmışsa da, inorganik köpük yapıcılar arasında uzun seneler boyunca kendini kabul ettiren yegâne madde sodyum bikarbonat idi. Malûm olduğu gibi bu tuz, zehirsiz ve kokusuz beyaz bir toz olup (d=2.20) solvey soda istihsalinde ara ürün olarak ele geçmektedir. Yahut sodyum karbonat çözeltisinin CO₂ ile reaksiyonu neticesinde de elde edilir.

Bu tuz takriben 100°C. de CO₂ çıkışı ile yavaş bir surette dekompoze olur. 140°C. de ise dekompozisyon daha sür'atle vuku bulursa da gene kolayca kontrol edilebilecek şekildedir.



Suyun da buhar halinde bulunduğu kabul edilirse, bu tuzun gaz verimi 267 ml/gr. dır. Bununla beraber fiatının 2.5 cent/Lb. oluşu, sodyum bikarbonatın en ekonomik kimyevi bir köpük yapıcı olmasını temin eder. Mamafih, dekompozisyonundan sonra geriye kalan Na₂CO₃ kuvvetlice kalevi bir madde olduğundan, bazı mühim mahzurlar ortaya çıkmaktadır. Keza, sodyum bikarbonatın dissosiasyon derecesi baskı tesiri ile sür'atle azaldığından, bu madde yüksek baskı isteyen ameliyelerde kullanılamaz.

Bu maddenin depolanma kabiliyeti normal ise de biraz nem çekici ve bilâhare sertleştirici özelliği vardır. Bununla beraber iyi toz edil

miş sodyum bikarbonat, magnezyum stearat gibi bazı aditiflerle (katkılarla) karıştırılırsa uzun bir müddet iyi muhafaza edilmiş olur.

Netice olarak şunu söylemek mümkündür: Köpüklü polimerlerde sodyum bikarbonatın kullanılışığı, belirtilen gaz veriminin düşük oluşu ve tuzun plâstik içindeki dağılıma kabiliyetinin zayıflığı yüzünden oldukça mahduttur.

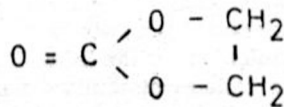
Çok ince toz edilmiş sodyum bikarbonatın (tane büyüklüğü 15 mikrondan daha az) hafif yağlarda emülsiyeler olan lesitin ile meydana getirilen karışımı, dispersiyonu arttırdığından, elâstomerler ile iyi bir karışım temin edebilir. Du Pont firması tarafından Unicel S adı altında hazırlanan böyle bir karışım, selüler kauçuk eşyalar imalinde oldukça büyük bir ticari başarı görmüştür.

NaHCO₃'ün termik dekompozisyonunda, moleküldeki teorik CO₂ miktarının ancak yarısı açığa çıkmaktadır. Bunun için bikarbonatın total dekompozisyonuna, ancak asit kullanmak ile varılabilir. Pratikte, sodyum bikarbonat ile birlikte zayıf asitler kullanarak daha yüksek bir gaz verimi teminine gidilmektedir. Meselâ kauçuğun ve lâstiğin kabartılmasında, yani hacmen genişletilmesinde, NaHCO₃, stearik asit, oleik asit veyahut linol asidi ile aktive edilmektedir. Reçinelerin hazırlanmasında da bu asidik katalizörler, köpük yapıcılara bir katalizör gibi tesir etmektedir.

NaHCO₃, elâstomerlerin bütün tabli ve sentetik tiplerinden yapılan açık sel'li kauçuk ürünlerinin imalinde geniş bir tatbikat sahasına sahip bulunmaktadır.

Fenolik reçine köpükleri, bikarbonat ile asidik sertleştiricilerin müşterek reaksiyonu ile hazırlanabilmekte ve gittikçe artan bir ticari revaç bulmaktadır. İmalâtı esnasında NaHCO₃ kullanılan diğer polimerler, sentetik lateksler, polietilen, alkil reçineleri, P.V.C., epoksi reçineleri, poliamidler ve akrilik reçinelerdir.

4. CO₂ veren organik köpük yapıcılar: Bu hususta en dikkatli çeken numune etilen karbonat'tır. Bu madde polimerler içinde 120-200°C. lik bir temperatür aralığında CO₂ vererek bozunmaya uğrar.

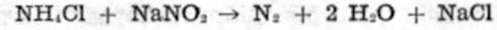


Bu bileşiğin en avantajlı tarafı, dispersiyon kolaylığı dolayısıyla, çok geniş bir polimer sınıfına tatbik edilebilmesindedir. Bundan dolayı da, netice olarak, çok güzel gözenekli seller ihtiva eden süngerler elde edilebilmektedir.

B. NİTRİTLER

Amonyum nitrit: Bu bileşik, termik dekompozisyonu boyunca elementel azot kaynağı olarak müsait bir durum arz etmektedir. Amonyum nitrit bu sahada, organik köpük yapıcılar kullanılmaya başlamadan önce, selüler kauçuk imalâtında genişletici —kabartıcı— olarak çok miktarda tatbik ediliyordu.

Amonyum nitrit pratikte, amonyum klorür ve sodyum nitrit'in eşit miktarlardaki karışımının kauçuk içinde reaksiyona sokulması ile hazırlanmaktadır. Bu esnada kauçuğun ısıtılması ile azot gazı serbest hale gelmektedir.



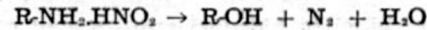
Karbonatların tersine, NH₄NO₂'nin dekompozisyonu irreversibl olup aynı zamanda ekso-termik mahiyettedir ve bu arada hissedilir bir baskı da meydana gelmektedir. Reaksiyon neticesinde esas olarak azot açığa çıkıyorsa da, az miktarda azot oksitleri de hasil olur ki, bu oksitlerin kalıplar ve kullanılan diğer teçhizat üzerindeki korrozif tesiri ihmal edilemeyecek kadar fazladır.

Bu arada, higroskopik olan sodyum nitrit, polimer yapının içine, amonyum klorür ile temasa gelerek reaksiyonu başlatmaya kâfi gelecek derecede rutubet ithal etmektedir. Bu takdirde de, nihai reaksiyonlar hakkında önceden birşeyler söylemek mümkün değildir.

Gerek sodyum nitrit ve gerekse amonyum klorürün, diğer anorganik köpük yapıcılar gibi, polimerler içindeki dispersiyonu zor olmaktadır. Halihazırda, içi boş lâstik eşyaların imalâtında, bunları şişirme vasıtası olarak, hap (draje) haline getirilmiş NH₄Cl - NaNO₂ karışımı kullanılmaktadır.

Amonyum nitrite has bazı dezavantajların ortadan kaldırılabilmesi için, bu bileşiğin dayanıklı kompleksleri hazırlanmışsa da, buhar daha henüz ticari kullanımlara arz edilmemiştir.

Organik nitritler: Bu sahada çeşitli organiklere örnek olarak «Alkil amin nitritler». olarak kullanılışına rastlanmaktadır. Meselâ, kauçuk ve P.V.C. endüstrisinde kullanılmak üzere, azot neşreden organik köpük yapıcılara örnek olarak «Akil amin nitritler». R.NH₂.HNO₂, gösterilebilir. Nitekim bu tip bileşikler, su ve azot neşrederek bozunmaya uğramaktadırlar.



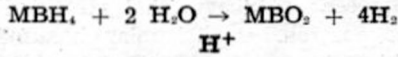
Meselâ, tersier bütül amin nitril bileşiği 120°C. de dekompoze olmakta ve gr. başına 374 ml gaz vermektedir (Su da burada buhar olarak kabul edilmiştir). Bu bileşik 1955 yılında Amerikada X - 950 ticari adı ile bir köpük yapıcı olarak piyasaya çıkarılmıştır.

Aşağıdaki nitrit bileşikleri için, kauçuk ve plâstik sanayiinde kullanılmak üzere patentler alınmış olmakla beraber, bu maddelerin henüz daha ticari maksat ile imalâtına girilmiştir.

Amidin nitritler: $R - C (=NH) - NH_2 \cdot HNO_2$,
 Guanidin nitrit: Dekompozisyonu: $99-110^\circ C$.
 Guanil üre nitrit: » : $139^\circ C$.
 Aset amidin nitrit: » : $160^\circ C$.

C. HİDRATLAR VE PEROKSİTLER : Bor bilhassa sodyum ve potasyum bor hidridleri, son senelerde köpük yapıcı olarak oldukça terakki kaydetmişlerdir. Bu bileşikler malûm olduğu gibi, uygun bir hidrojen kaynağı olarak önem arz etmektedirler.

Alkali bor hidrürlerin hidroliz derecesi, hidrojen ionları konsantrasyonu ile alâkalıdır. Ve PH 'ın azalması ile bu hidrolizin süratle arttığı görülmektedir. Susuz sistemlerde bu bileşiklere bir miktar su ile birlikte, ftalik anhidrit, stearik asit yahut gliserin gibi asidik maddeler ilâve edilir. Bu şartlar altında bor hidrürlerin H_2 neşrederek bozunduğu görülmektedir. Bu reaksiyon, ayrıca bazı muayyen metal tuzlarının ilâvesi ile (bilhassa Fe, Co ve Ni) katalize edilmektedir.



Böyle maddelerin polimer yapı içindeki dekompozisyonunun neticesi olarak çıkan hidrojen, evvelâ seller içinde tutulursa da, biraz sonra hidrojen sür'atle difüze olarak hava ile yer değiştirmektedir.

Eğer bu işlerin yapıldığı yer ve civarında hidrojenin havadaki konsantrasyonunu % 4'ün altında tutacak tedbirler alınmazsa her an patlama tehlikesinin mevcut olabileceğini de unutmamak lâzımdır.

Potasyum Bor Hidrür : normal depolama şartlarında rutubete mukavim, beyaz solit kristaller halindedir. Havada alev ile tutuşup sakin bir tarzda yanar. Bu bileşik suda münhal olup, alkali çözeltilerde $100^\circ C$. nin altında çok yavaş bir dekompozisyon sür'atine maliktir. Asidik şartlarda ve keza yüksek sıcaklıklarda, potasyum bor hidrür, gr .başına 160 ml H_2 vererek sür'atle bozunur.

Sodyum Bor Hidrür : Rutubetli havada bile bozulan higroskopik bir solidtir. Asidik vasatta bu bileşiğin hidrojen gazı verimi 2370 ml/gr. dır.

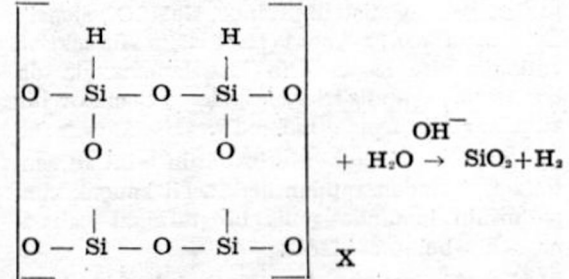
Alkali bor hidrürleri, sulu sistemdeki bazı polimerler için köpük yapıcı olarak teklif edilmiştir (Kauçuk lâteksi, Poli vinil asetat ve poli vinil alkol ile melamin formaldehit reçineleri gibi). P.V.C. plâstisol'lerinin genişletil-

mesi (şişirilmesi) de, oda sıcaklığında su ve organik asitler muvacehesinde bor hidrürlerle yapılmaktadır. Böyle bir reaksiyon, mafeh, izosiyanatların ilâvesi ile daha kontrollü bir mahiyet alabilmektedir.

% 5 potasyum Bor Hidrür ve kil'den müteşekkil bir karışım, stearik asit muvacehesinde kullanılmak şartı ile, tabii ve suni elâstomerler için bir köpük yapıcı olarak ticari mahiyette takdim edilmişse de neticede bu malın istihsalinde bazı muvaffakiyetsizlikler ortaya çıkmış ve pazarlanmasından vaz geçilmiştir.

1963 senesinde sodyum Bor Hidrürün fiyatı 14 Dolar/Lb., potasyum Bor Hidrürün ise 17 Dolar/Lb. idi. İfatların bu derece yüksek oluşu, bor hidrürlerin rutubete karşı hassasiyetleri ve intişar eden hidrojenin patlama tehlikesi bu bileşiklerin sanayideki kulanışlarını tahdit etmektedir.

SİLİKON OKSİHİDRÜR : Bu madde depolanması mükemmel olan beyaz bir tozdur ve ya ısıtılmakla ($350^\circ C$.) ve yahut da bazların tesiri ile H_2 neşretmektedir.



Bu bileşiğin kapasitesi 423 ml H_2 gr. dır ve bakiye olarak elâstomer'i takviye edici mahiyette silika dolgusu bırakmaktadır. Silikon oksihidrür, silikon lâtikleri gibi sentetik bazı elâstomerlerde köpük yapıcı bir madde olarak nazarı dikkate alınmıştır.

PEROKSİTLER : Oksijen tevliid eden köpük yapıcılar meyanında bilhassa hidrojen peroksit, kauçuk lâteksinin köpüklendirilmesinde ticari ehemmiyeti haizdir. Bazı hallerde çok az miktarda enzim kullanmakla H_2O_2 nin oda sıcaklığında bozulması sür'atle vuku bulacak şekilde katalize edilmektedir. Bu iş bilhassa «Talalay» prosesinde kıymet kazanmakta ve Dunlop'un mekanik köpük yapıcı metodu ile elde edilen mamullere nazaran daha üniform bir strüktür ve daha düşük bir zahiri dansite elde edilebilmektedir.

Hidrojen peroksidi poliaminler ile birlikte kullanarak da hemen hemen aynı neticeler alınmaktadır. Keza üre peroksit kullanarak da gene başarılı bir tarzda lâteks köpüğü imal edilebilmektedir.

D. OKSALİK ASİT TÜREVLERİ : Oksalik türevleri karbon di oksit neşreden köpük yapıcılar grubuna dahildir. Bu türevler arasında Fe(II) oksalat, kauçuk sanayiinde özel olarak tavsiye edilmektedir (dekompozisyonu 160°.). Mamafih, zayıf organik bazların oksalatların daha büyük bir pratik ehemmiyeti haiz oldukları ortaya konmuştur. Meselâ, üre, metil üre, bi üre ve melamin'in oksalatları veya oksalik asidin organik bazlar ile tekabül eden molar miktardaki fiziki karışımları, polimer maddeler için müessir birer köpük yapıcı vazifesi görmektedirler.

Üre oksalat : Hucel firması tarafından ticari olarak, kauçuk süngeri imalâtında kullanılmak üzere takdim edilmiştir. Bu tuz, üre ve oksalik asidin, sodyum aljinat, kazein yahut yağ emisyonu muvacehesindeki sulu çözeltisinden elde edilir ki, sodyum aljinat, kazein v.s. nin buradaki vazifeleri, çöken üre oksalat kristallerinin aşırı büyümelerini önlemektir. Üre oksalat 130°C. ye kadar nispeten sabitse de, 145°C. de sür'atle dekompoze olmaktadır. Gaz verimi 140 ml/gr. dır. Gaz fazında başlıca CO₂ ve 1/3.5 oranında CO bulunur. Bununla beraber az miktarda azot, amonyak ve su buharı da vardır.

Üre oksalat kokusuz ve renksiz, aynı zamanda ufak ve üniform gözenekleri bir sünger meydana getirir. Bu tuz sodyum bikarbonat ile karıştırıldığında, yumuşak tabanlı lâstik ayakkabılar yapılmasında da kullanılır. Aynı şekilde üre ve oksalik asidin 1/1 ilâ 1/5 oranlarındaki (molar olarak) karışımları da, kauçuk ve plâstikler için kullanışlı bir köpük yapıcı olarak zikredilmektedir.

1,1' - Ditio Diformamidin : (bis (metilimino amino) disülfür oksalat): NH₂C - (:NH) - S—S—C (:NH) NH₂ (COOH)₂. 120 - 125°. de CO₂ ve CO veren bu bileşik, tiourenin, oksalik asit muvacehesinde, hidrojen per oksit ile oksidasyonundan kolaylıkla elde edilebilir.

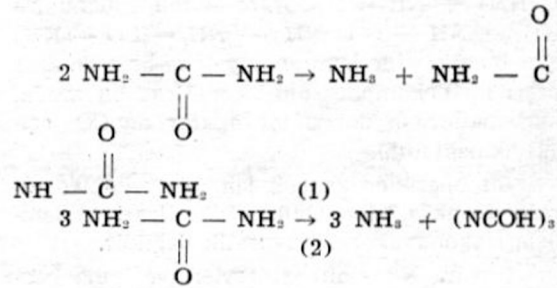
Kauçuku sanayiinde köpük yapıcı olarak kullanılması için 1937 de patenti alınmış olmakla beraber, bu madde ticari alanda pek o kaadr cazip olamamıştır. Bunun sebebi de, bu bu bileşik ile elde edilen kauçuk süngerlerinin hoş olmıyan bir koku neşretmeleridir.

Son zamanlarda, bozunma temperaturü 214°C. olan oxamik asit, H₂N - CO - COOH ve bunun metil veya etil esterlerinin, yumuşama noktası 170 - 220°C' olan poliamidler sahasında daha mühim kullanışlara sahne olduğu iddia edilmektedir.

E. ÜRE VE BENZERLERİ :

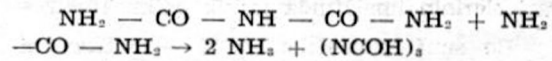
Üre : Bilindiği gibi üre, özgül ağırlığı 1.34 olan beyaz ve oldukça higroskopik kristaller-

den ibaret bir madde olup e.n. sı 132.7°C. dir. Bu erime noktasının biraz ötesinde ısıtıldığında, amonyak neşri ile bozulmakta ve bakiye olarak biüre meydana gelmektedir. Sür'atle 150°C. nin üzerine ısıtıldığı zaman ise, derhal trimerize hale geçen siyanat asidi teşekkül eder.



(1)'e göre bozunmada gaz verimi 187 mlNH₃/gr. dır. (2)'e göre bozunma sonunda açığa çıkan amonyak ise, (1)'e nazaran 2 mislidir. Bu yüksek gaz verimine nazaran üre, kauçuk için nadiren köpük yapıcı olarak kullanılır. Bununla beraber üre, selüler kauçuk imalâtında, di nitroso amin tipi köpük yapıcılar için aktivatör olarak oldukça mühim bir rol oynadığı gibi, tiazol itpindeki akseleratörler (hızlandırıcı ile birlikte de kullanılmaktadır. Kristalize üre, elastomerler içindeki dispersiyonunun güçlüğünde ndolayı, birbirine yapışıp pasta haline gelmiyen çok ince toz halinde imal edilmektedir. Mamafih bazı tatbikatlar için üre — metal tuzu kompleksleri (e.n. 110 - 150°C.) teklif edilmektedir. Yukarıda bahsedilen özellikteki ürenin 1963 senesi satış fiatı 20 - 22 cent/Lb. idi.

Biüre : (dekompozisyon temperaturü 192 - 193°C.) Elastomerler için köpük yapıcı olarak ileri sürülen bu madde, ticari olarak ancak biüre - üre karışımı şeklinde rağbet bulmuştur. Bu iki ibleşik, ekimolar olarak karıştırılıp ısıtıldığında 275 ml/gr. lık bir verimle NH₃ neşreder.



Böyle bir karışımın ticari şekli, muhakkak ki dispersiyonu mükemmel olan ince bir tozdur.

Biüre, netice olarak, kokusuz, leke vermıyen ve renksiz bir selüler mahsul vermekte ve, ya tek başına veyahut da sodyum bikarbonat yahut dinitroso aminler ile kombine edilerek kullanılmaktadır. Biüreden bakiye olarak kalan cyanürik asidin kauçuk üzerine zararlı bir tesiri yoktur ve sudaki çözünürlüğünün sıfır olması dolayısıyla, böyle bir kauçuk süngeri-

nin suya daldırılması ile de istenmeyen reaksiyonlar tevliid etmez. Netice olarak şunu ilâve etmek lâzımdır ki, üre - biüre karışımının normal ameliye temperatürlerindeki müessiriyeti, tek başına üre ve bitüreninkinden daha yüksektir.

Aminoguanidin Bikorbonat: $\text{NH}_2 - \text{NH} - \text{C} (: \text{NH}) - \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ ve amino guanülüre $\text{NH}_2 - \text{NH} - \text{C} (: \text{NH}) - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2$ gibi bileşikler de hem amonyak ve hem de azot neşri ile dekompoze olurlar (Keza bu arada, karbonatlardan dolayı bir miktar da CO_2 açığa çıkmaktadır).

Bu bileşikler kauçuk için birer köpük yapıcı olarak düşünülebilirse de, ticari kullanılışları ekonomik açıdan pratik değildir.

Üre'nin N — nitro türevleri ve buna benzer organik bazlar, plâstik sanayinde köpük yapıcı olarak patent kazanmışlardır ve dekompozisyon temperatürleri 120 - 230°C. arasındadır. N — nitro bileşiklerinin termik bozunmaları neticesinde açığa, başlıca azot oksitleri ve CO_2 çıkmaktadır. Bu grup bileşiklerin çoğu kokusuz, renksiz ve kolayca dispersiyona uğrayan maddeler olup tekabül ede norganik bazların nitrolanmaları ile elde edilirler. Bütün bu N — nitro türevlerinin hazırlanma ve kullanılmaları esnasında patlama tehlikesi yoktur. Ancak N — nitro üre (ki bütün bu sınıf bileşiklerin ana maddesidir) darbelere karşı hassas olup fazla ısı ve aleve maruz kaldığında tehlike arzedebilir.

N — Nitroüre: $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{NO}_2$. Havada, NO , CO_2 , NH_3 ve su buharı vererek 158°C. de bozunur. Parafin içindeki bozunması ise daha düşük bir temperatürdedir ve bu şekilde 380 ml/gr. kapasitededir. Termoplastik ve termoseting plâstiklerinin hazırlanmalarında kullanılır. Bu bileşiğin dekompozisyonu, hidrazin, morfolin yahut metilamin gibi organik bazların ilâvesi ile hızlandırılabilir (Nitekim bu şekilde, dekompozisyon temperatürü 100°C. nin altına düşer). N — Nitro üre'nin alkil aminler ile aktifleştirilmiş şekli, epoksi reçinelerinin imalatında tatbik edilmektedir.

Bu sınıf ibleşiklerden N — Nitroguanidin, $\text{NH}_2 - \text{C} - \text{NH} - \text{NO}_2$, yüksek tempera-



türlerde eriyen poliolefinler, bilhassa linear polietilen ve polipropilen için köpük yapıcı olarak teklif edilmiştir.

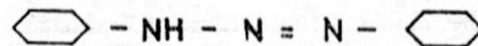
F. AZO BİLEŞİKLERİ: Türevleri ve benzer bileşikleri ile bu sınıf, oldukça zengin ve çeşitli imkânları havi bir durumdadır. Bu sınıf bileşiklerin hepsini teker teker tanıtmak-

tansa, bu dar hacımlı yazıda biz, ancak bu bileşikleri genel olarak sınıflandıracak ve tipik reaksiyonlarını vereceğiz.

Azo bileşiklerini genel olarak ikiye ayırmak lâzımdır:

1. Aromatik Azo bileşikleri.
2. Alifatik Azo bileşikleri.

Aromatik azo bileşiklerinden en çok dikati çeken ve kullanılan, Diazoamino benzen'dir.



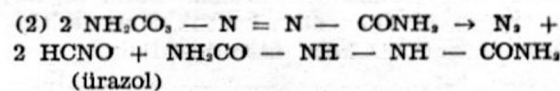
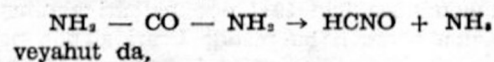
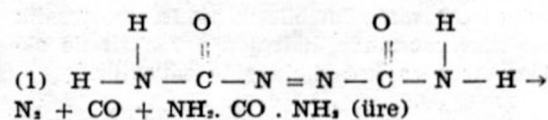
Bu bileşiğin diğer bir ismi de, 1,3 - difenil triazendir. Bu sınıftaki diğer köpük yapıcı maddeler başlıca,

- a. Aril azo sülfonlar
- b. Aril azotriarilmetan'lar
- c. Substitue mono ve di sülfonil türevleri (meselâ, siyano alkil sulfontriazen) olarak zikredilebilir.

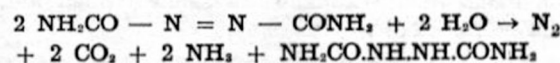
Alifatik Aza bileşiklerini ise umumiyetle iki grup halinde toplamak mümkündür:

- a. Azo nitriller (meselâ ,2,2' - azobisisobütiro nitril ve 1,1', azobisçikloheksan karbonitril gibi).
- b. Azo di karboksilik asit ve türevleri (meselâ, Azo bisformamid ABFA gibi).

Bu genel tariftten sonra, azo bis bileşiklerinin köpük yapıcı olarak davranışlarındaki bozunma reaksiyon ve şartlarını, misal olarak ABFA bileşiğini ele alarak yakından ve kısaca gözden geçirelim. Şartlara göre ABFA, iki türlü bozunmaya uğramaktadır.

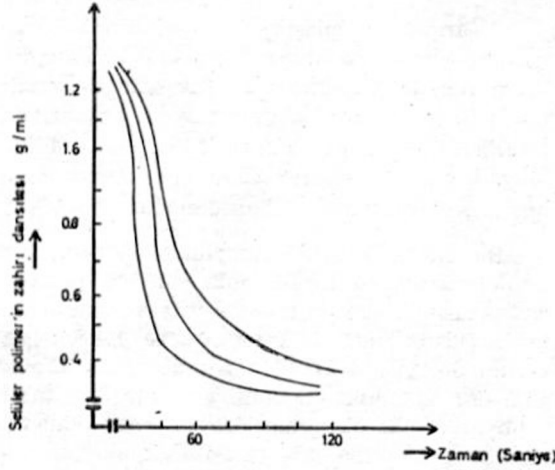


Mamafih ABFA, daha yüksek temperatürlerde ve su muvacehesinde N_2 , CO_2 ve amonyak vererek de bozunur.

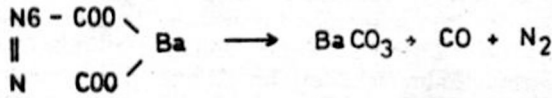


Gene azo bileşiklerinin dekompozisyon diagramlarına misal olarak, aşağıdaki şekilde görüleceği gibi, ABFA'nın dibazik kurşun ftalat

ile stabilize edilmiş P.V.C. içindeki dekompozisyonunu ele alabiliriz.



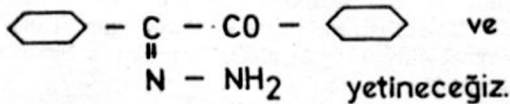
Keza, bu sınıfa ait, asit karakterdeki bazı bileşiklerin tuzları da, meselâ azo dikarboksilli asidin Ba tuzu, yüksek temperatürlerde yumuşayan birçok reçineler için (poliprdpilen, rijin P.V.C. veya ABS reçineleri gibi) iyi bir köpük yapıcıdır. Meselâ, azo dikarboksilli asidin baryum tuzunun 245°C. deki bozunma reaksiyonu aşağıda görülmektedir:



G. HİDRAZİN: Dekompoze oldukları zaman şartlara göre, N₂, NH₃ ve H₂O veren hidrazin sınıfı köpük yapıcılar da genel olarak bir kaç grupta toplanır. Bunlar:

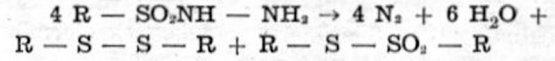
a. **Hidrazin Tuzları:** Fenil hidrazin, hidrazin oksalat, hidrazil stearat ve hidrazinin MoO₃ ve FeSO₄ ile aktive edilmiş anorganik tuzları bu arada sayılabilir.

b. **Hidrazonlar:** Birçok aromatik aldehit ve ketonların hidrazin ile reaksiyona girmesinden meydana gelmişlerdir. Bu tip köpük yapıcılar misal olarak sadece Benzil mono hidrazon salisial aldenit hidrazon'un adlarını vermekle yetineceğiz.



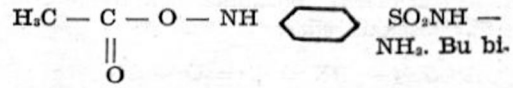
Hidrazidler: Köpük yapıcı olarak kullanılan maddelerin pek çoğu bu sınıfta yer almaktadır. Bunların en tipîği, organik sulfon asitlerinin hidrazidleridir ki, bozunma reaksiyon-

ları esnasında molekülde dahili bir oxido - reduksiyon vuku bulmaktadır. Şöyleki:



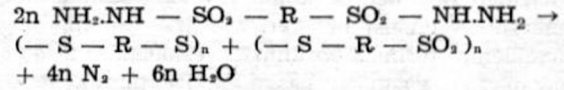
Gene bu sınıf bileşikler meyanında, benzen sulfonil hidrazid'i, (BSH), zikredebiliriz ki, bu bileşik son zamanlarda yumuşak kauçuktan yapılmış eşyaların imalâtında geniş bir yer tutmaktadır.

Bu sınıftaki diğer enteresan bileşik de, fenil metil uretan - p - sulfonil hidrazid'tir.



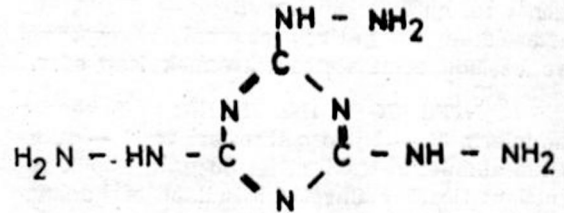
leşik, kauçuk imalâtı sanayinde kullanılmaktadır.

Simetrik hidrazidlere misal olarak, 4,4' - oxibis (benzen sulfon hidrazid), OBSH, ele alınabilir. Di fonksiyonel hidrazidler adı da verilen bu tip köpük yapıcıların bozunması aşağıdaki genel denklem ile gösterilebilir.



Dekompozisyon neticesinde bakiye olarak uçucu olmayan ve hoş kokulu, merkaptan esaslı polimerler meydana çıkması da ayrıca enteresan ve iyi bir husustur.

Son olarak bu sınıfta, teorik gaz verimi 262 ml/gr. olan ve bilhassa zor eriyen polimerler imalinde kullanılan bir bileşiğin ismini verelim. Bu bileşik (THT) şeklinde gösterilen Trihidrazino - sym - triazendir.



Bu bileşik bozunmaya uğradığı zaman (230°C.) Eşit hacimde N₂ ve NH₃ verir ve geriye melamin bırakır.

H. SEMİKARBAZİTLER: R - SO₂ - NH - NH - CO - NH₂ genel formülü ile gösterilen sulfonil semikarbazitler, organik köpük yapıcılar sınıfının münakaşasız en yeni üyeleridir. Dekompozisyonlarından N₂ ve CO₂ elde edilir ve tipik olarak bu sınıf ibleşikler yüksek temperatürlerde de çalışılmaya müsaittirler. Meselâ 4,4' - oxybis (benzensulfonil semikar-

ODADAN HABERLER

- ★ İngiliz Kimya Mühendisleri Kurumu tarafından organize edilen (**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ EĞİTİM KONFERANSI**), 1958 Temmuz ayı içerisinde, «Cambridge» Üniversitesinde toplanacaktır. Katılmak isteyenlerin başvuracakları adres :

Secretariat,
Institution of Chemical Engineers
16, Belgrave Square
LONDON, S.W. 1

LONDRA (İngiltere)

- ★ Kimya Mühendisliği Avrupa Federasyonu ile Belçika Sinaî kimya Sosyetesini tarafından ortaklaşa düzenlenen (**KİMYASAL REAKSİYONLAR MÜHENDİSLİĞİ ve TATBİKATLARI**) konulu, 4 üncü Avrupa Simpozumu, 9-11 Eylül 1968 tarihleri arasında, Belçika'nın Brüksel şehrinde toplanacaktır.

Müracaat adresi :

Secretariat,
Prof. Dr. R. JOTTRAND
Université Libre de Bruxelles
87, Avenue Ld. Buyl
BRUXELLES

BRÜKSEL (Belçika)

- ★ (**İsviçre Kimya Haftası**), 9-14 Eylül 1968 tarihleri arasında, İsviçre'nin «Basel» şehrinde toplanacaktır.

Müracaat adresi :

Secretariat,
Folkenstrasse 12
ZÜRİCH 8

İSVİÇRE

- ★ Alman Mühendisler Birliği tarafından düzenlenen Kimya Günleri, 1-3 Ekim 1968 tarihleri arasında, Batı Almanya'nın Stuttgart şehrinde toplanacaktır.

Adres :

Secretariat
VTG in VDI
Postfach 1139
4 DÜSSELDORF 1

Federal Almanya

- ★ Kanada Kimya Konferansı 2-5 Haziran 1968 tarihleri arasında, Kanada'nın «Vancouver» şehrinde toplanacaktır.

Müracaat :

Secretariat,
The Canadian Society for Chemical Engineering
151 Slattee,
OTTOWA 4, ONTARIO

Kanada

- ★ Avustralya Kimya Mühendisliği Konferansı, 7-8 Ağustos 1968 de «Adelaide» şehrinde toplanacaktır.

Adres :

The Secretary
The Institution of Engineers
157 Gloucester Street
SYDNEY, NSW

Avustralya

- ★ 1968 yılı (İngiliz — Amerikan — Kanada) Üçlü Kimya Mühendisliği Konferansı, 22-25 Eylül 1968 tarihleri arasında, Kanada'nın «Montréal» şehrinde toplanacaktır.

Müracaat adresi :

The Secretary

The Canadian Society for Chemical Engineering
151 Slatar
OTTAWA, 4, ONTARIO

Kanada

OTTAWA, 4, ONTARIO

«Ekonomik ve Sosyal Etüdler Konferans Heyeti» tarafından düzenlenen (**TÜRKİYE'DE İKTİSADİ DEVLET TEŞEKKÜLLERİ**) semineri 18-23 Mart 1968 tarihleri arasında Ankara'da yapılmıştır.

18 Mart günü, Türk Standardları Enstitüsünde Başbakan Süleyman Demirel'in nutku ile açılan seminere Birleşik Amerika, İngiltere, İspanya ve İtalya hükümetlerinin temsilcileri de katılmışlardır.

Yaptıkları konuşmada Başbakanımızın belirttiğine göre; gerçekten karma ekonomi çerçevesi içinde ekonomik hayatımızın mühim bir unsuru olan İktisadî Devlet Teşekkülleri kalkınma halindeki memleketimiz için çalışmaların en iyi şekilde değerlendirilmesi gereken müesseselerdir. Bu teşkilatların idarî bünyesi, çalışma usulleri, re-organizasyonu ihtiyaç bakımında karşılaşılan meseleler bugüne kadarki ulusal tecrübemizin ışığı altında bilimsel ve objektif bir şekilde incelenmeye muhtaç bir konu teşkil eder. Bu sahadaki ulusal tecrübelerin

uluslararası mukayeseli etüdlerle değerlendirilmesi İktisadî Devlet Teşekküllerini daha verimli bir istikamette yöneltmek yolundaki gayretlerimizde bize destek olacaktır.

322 delegenin çalışmalarını izlediği bu toplantının ilk gününde konferans heyeti başkanı Necat Ferit Eczacıbaşı, İngiltere Gelir ve Fiatlar Millî Kurulu Başkanı Aubrey Jones ve Prof. Memduh Yaşa seminerin önemini belirten konuşmalar yapmışlardır.

Açılış töreninden sonraki bütün teknik oturumlara Devlet İstatistik Enstitüsü salonlarında devam edilmiştir. 6 gün süren seminer çalışmalarında; İspanya Millî Sanayi Enstitüsü Başkanı Jose Sirvent, İtalya Sanayi Yeniden Kurma Enstitüsü Merkez Müdürü Ajmone Marsan, İspanyol Sanayi Bakanlığı Teknik İşler Genel Sekreteri Tomas Galan ve Millî Sanayi Enstitüsü İktisadî İşler Başkanı Cabeza De Voca da, dış ülkelerdeki İktisadî Devlet Teşekküllerinin mahiyetini idare ve işleme şekillerini anlatmışlardır.

Memleketimizin ekonomik hayatında ve kalkınma çabasında pek büyük bir ehemmiyet taşıyan İktisadî Devlet Teşekkülleri hakkında Türk uzmanları :

«— İktisadî Devlet Teşekküllerinin mahiyeti;

— İktisadî Devlet Teşekküllerinin Reorganizasyon problemleri,

— İktisadî Devlet Teşekküllerinin yatırım politikası ve bu teşekküllerin kalkınma plânının gerçekleştirilmesinde rolleri,

— İktisadî Devlet teşekküllerinde finansman problemleri,

— İktisadî Devlet teşekküllerinde produktivite ve rantabilite problemleri,

— İktisadî devlet teşekküllerinin kontrolü.

konularında tebliğler yapmışlardır. Bu seferki seminerde toplantıya raportörler dışında, yorumcular da katılmışlardır.

Kongrede memleketimizin ekonomik kalkınmasında ve karma ekonomi sisteminin sıhhatli bir şekilde işlenmesinde İktisadî Devlet Teşekküllerinin çok önemli bir yeri olduğuna inanan uzmanlar bu seminerde teşekküllerin çeşitli problemlerini etraflıca incelemiş ve tartışmışlardır.

Sayın Üyelerimizden

Kimya Y. Mühendisi

Suna TUCEL

ile

Vahit GÖKHAN

Kimya Y. Mühendisi

B. ERDOĞAN SARIER

ile

Tezer TOL

Kimya Mühendisi

Haluk ÖZEROL

ile

Şule KIRCALI

Kimya Mühendisi

Müşerref BAŞARAN

ile

Yüksek Mimar Ruçhan ERKAN

evlenmişlerdir. Çiftlere saadetler dileriz.

ÇOK ACI BİR KAYBIMIZ

KİMYA Y. Müh. Tümgeneral
Enver ÇAKIROĞLU



1333 yılında Hopa'da doğan Enver ÇAKIROĞLU ilk ve Orta tahsilini tamamladıktan sonra 1936 yılında İstanbul Harbiyesinden Topçu Subayı olarak mezun oldu. 1943 yılına kadar ordunun muhtelif hizmet kademelerinde bulunduktan sonra aynı yılda açılan imtihanı kazanarak İsviçre Zürih Poly Technische Hoch Schule'ye girmiş ve 1948 yılında Kimya Y. Mühendisi olarak Yurda dönmüştür.

1960 yılına kadar Askeri Fabrikalar Merkez ve Fabrikalarında, Fen Sanat Genel Müdürlüğünde, Genel Kurmay ve Kara Kuvvetleri Teknik Daire Başkanlığında bulunmuş, 1960 - 1961 yılları içinde M.K.E. Kurumu Genel Müdürlüğü görevini yapmıştır. Bilâhare Vaşington Teknik Ateşemiliterliği görevine tayin edilmiş ve Yurda döndüğünde Kara Kuvvetleri Teknik Daire Başkanı olmuştur.

Patlayıcı maddeler, balistik, roket tekniği ve çukur imlâ tekniği üzerinde bir çok tercüme ve telif eserler veren Sayın General Enver ÇAKIROĞLU'nun Türk Silâhlı Kuvvetleri camiasında Kimya Yüksek Mühendisi branşının ilk generali olmak şerefine ulaşmıştır.

Merhuma Tanrı'dan rahmet, kederli ailesi ve Odamız mensuplarına başsağlığı dileriz.

YÖNETİM KURULU

Meslekdaşlarımızı



Gülsir BERKE
Ortadoğu Tek. Ü.



İhsan ARSOY
İst. Ü. Fen Fak.



Seval ERKAL
İ. T. Ü. Tek. Ok.



Asım Cem KONURALP
Ank. Ü. Fen Fak.



Ferhunde ERKMEN
Ortadoğu Tek. Ü.



Ulgu KOYUNLU
İst. Ü. Fen Fak.



Suphiye YÜCEGÖNÜL
İst. Ü. Fen Fak.



Ahmet AKÇAEL
Ank. Ü. Fen Fak.



Ayten UNUL
İst. Ü. Fen Fak.



İsmet DOĞRU
İst. Ü. Fen Fak.



Tuncay YAYCIOĞLU
İst. Ü. Fen Fak.



Erdoğan SARIER
Ank. Ü. Fen Fak.

Tanıyalım



Nesrin MOLBAY
İst. Ü. Fen Fak.



Onur ÖZTARHAN
Ank. Ü. Fen Fak.



Ruhsan ŞAHİN
İst. Ü. Fen Fak.



Erdal AKATAY
Ank. Ü. Fen Fak.



Candan TOLUN
İst. Ü. Fen Fak.



Nihat ERGİN
İst. Ü. Fen Fak.



Neclâ KALAYCIOĞLU
Ank. Ü. Fen Fak.



Çetin KILIÇ
Ank. Ü. Fen Fak.



Sevkan TÜMAY
Ortadoğu Tek. Ü.



Miral DİZDAROĞLU
Ank. Ü. Fen Fak.



Aysel AKINCI
Ank. Ü. Fen Fak.



Adil BAŞKAN
Ank. Ü. Fen Fak.

NA  **CE**

İNŞAAT

MAKİNELERİ

- BETONİYERLER
- VİNÇLER
- KONKASÖRLER



- BANTLI GÖTÜRÜCÜLER
- AGREGA BASKÜL ve KÜREKLERİ
- YIKAMA ve ELEME TESİSLERİ

NACE MAKİNE SANAYİİ LTD. STİ.
YENİ SANAYİİ ÇARŞISI GİRİŞ CAD. 14 - ANKARA
TELEFON: 11 00 86 - 10 41 53 - İSTANBUL: 36 44 67
TELGRAF: NACE MAK. ANKARA