



**ISI YALITIMI VE OTOMOTİV ENDÜSTRİLERİNDE
KULLANILAN YANMAYA DİRENÇLİ POLİÜRETAN ESASLI
MALZEMELERİN TUTUŞMA VE YANMA
KARAKTERİSTİKLERİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ**

Halil TUZCU

**Temmuz, 2010
DENİZLİ**

**ISI YALITIMI VE OTOMOTİV ENDÜSTRİLERİNDE
KULLANILAN YANMAYA DİRENÇLİ POLİÜRETAN ESASLI
MALZEMELERİN TUTUŞMA VE YANMA
KARAKTERİSTİKLERİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ**

**Pamukkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

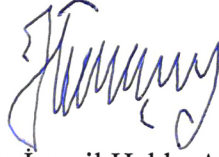
Halil TUZCU

Danışman: Doç. Dr. Nazım USTA

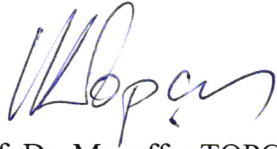
**Temmuz, 2010
DENİZLİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

Halil TUZCU tarafından Doç. Dr. Nazım USTA yönetiminde hazırlanan “**Isı Yalıtımı ve Otomotiv Endüstrilerinde Kullanılan Yanmaya Dirençli Poliüretan Esaslı Malzemelerin Tutuşma ve Yanma Karakteristiklerinin Deneysel İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. İsmail Hakkı AKÇAY
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU
Jüri Üyesi



Doç. Dr. Nazım USTA
Jüri Üyesi (Danışman)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu 'nun
28/07/2010 tarih ve 20/9 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

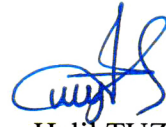


Prof. Dr. Halil KARAHAN
Müdür

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı

:

Halil TUZCU

TEŞEKKÜR

Bu konunun belirlenmesinde ve çalışmanın hazırlanmasında beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Nazım USTA'ya, test cihazlarının üretimi ve firmalarla bağlantı kurulması esnasında beni en iyi şekilde yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU'ya, malzeme bilgisi konusunda ve yapmış olduğum deney sonuçlarını kıyaslamada beni yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza TARAHCILAR'a, poliüretan malzemelerin kimyasal yapıları hakkındaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ'e, çalışmalarımda yardımcı olan Araş. Gör. Recep YURTSEVEN'e ve Makine Mühendisi Erkin AKDOĞAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 108T246 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmesinden dolayı TÜBİTAK'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Test cihazlarının üretimini gerçekleştiren Frekans Makina ve Tic. ve San A.Ş.'ye ve Frekans Makina'da çalışmakta olan Makine Mühendisi Hatice BAŞ'a, test cihazları üretimi için tasarlamış olduğum tüm sac kabinlerin imalatını gerçekleştiren Orhan Pano A.Ş.'ye teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bana hep moral ve güç veren, maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme sabırlarından dolayı teşekkür ediyorum.

ÖZET

ISI YALITIMI VE OTOMOTİV ENDÜSTRİLERİNDE KULLANILAN YANMAYA DİRENÇLİ POLİÜRETAN ESASLI MALZEMELERİN TUTUŞMA VE YANMA KARAKTERİSTİKLERİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

Tuzcu, Halil
Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği ABD
Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Nazım USTA

Temmuz 2010, 86 Sayfa

Poliüretan esaslı malzemeler hafiflik, dayanıklılık, ısı ve elektrik yalıtım özelliği, tasarım ve üretim kolaylığı, çarpışmalarda sönmeme etkisi, korozyona dayanıklılığı gibi birçok sebepten dolayı otomotiv ve ısı yalıtım endüstrilerinde tercih edilmektedir. Bununla birlikte bu malzemeler kolayca tutuşabilen ve yanabilen malzemelerdir. Bu yüzden poliüretan malzemelerin değişik tekniklerle yanmaya karşı dirençleri artırılmaktadır. Bu teknikler arasında en yaygın uygulama ise poliüretan malzemelere alev geciktirici maddelerin ilave edilmesidir.

Bu tez kapsamında, asit kaynağı olarak amonyum polifosfat ve karbonlaştırıcı madde olarak pentaeritrol içeren kabaran bir alev geciktirici, alüminyum trihidroksit, çinko borat, borik asit ve disodyum oktaborat tetrahidrat alev geciktiricileri ısı yalıtım ve otomotiv sektöründe kullanılan rijit, esnek ve termoplastik poliüretan malzemelere farklı oranlarda ilave edilmiştir. Ham ve alev geciktirici ilave edilen poliüretan malzemeler MVSS 302, UL 94 ve konik kalorimetre yanma test cihazlarında test edilerek, alev geciktiricilerin etkileri ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Poliüretan, tutuşma, yanma, alev geciktirici, ısı yalıtımı, otomotiv.

ABSTRACT

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF FLAMMABILITY AND COMBUSTION CHARACTERISTICS OF FIRE RESISTANT POLYURETHANE BASED MATERIALS USED IN THERMAL INSULATION AND AUTOMOTIVE INDUSTRIES

Tuzcu, Halil
M. Sc. Thesis in Mechanical Engineering
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nazım USTA

July 2010, 86 Pages

Polyurethane based materials have been preferred in thermal insulation and automotive industries due to many reasons such as lightweight, strong, durable, thermal and electrical insulating, safety, design flexibility, easy production, energy-absorbing in crash situations, corrosion resistance etc. However, the polyurethane materials are combustible materials and can burn easily. Thus, for increasing fire safety, the polyurethanes are modified by variety of techniques to increase their fire resistance, among them the most common technique is the use of flame retardant materials.

In this thesis, an intumescent flame retardant material consisting of ammonium polyphosphate as an acid source and pentaerythritol as a carbonific agent, alumina trihydrate, zinc borate, boric acid and disodium octaborate tetrahydrate flame retardants were added in different proportions to rigid, flexible and thermoplastic polyurethane materials used in thermal insulation and automotive industries. The polyurethane materials with and without flame retardants were tested in MVSS 302 test unit, UL94 test unit and a cone calorimeter. The effects of the flame retardants were presented in the thesis.

Keywords: Polyurethane, flammability, combustion, flame retardant, thermal insulation, automotive.

İÇİNDEKİLER

Yüksek Lisans Tezi Onay Formu	i
Bilimsel Etik Sayfası	ii
Teşekkür	iii
Özet	iv
Abstract	v
İçindekiler	vi
Şekiller Dizini	viii
Tablolar Dizini	xii
Kısaltmalar Dizini	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
1.2. Poliüretanın Tanımı ve Özellikleri	2
1.3. Poliüretanın Gelişim Süreci	2
1.4. Poliüretan Çeşitleri	4
1.5. Alev Geciktiriciler	5
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	7
2.1. Giriş	7
2.2. Rijit, Termoplastik ve Esnek Poliüretan Malzemelerde Kullanılan Alev Geciktiriciler ve Etkileri	11
2.2.1. Rijit poliüretan malzemeler	11
2.2.2. Termoplastik poliüretan malzemeler	14
2.2.3. Esnek poliüretan malzemeler	15
3. DENEY SİSTEMİ VE TEKNİKLERİ	17
3.1. Üretimde Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemleri	17
3.1.1. Mekanik karıştırıcı ve homojenizatör kullanılarak yapılan PU üretimi	17
3.1.2. Poliüretan enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılan PUU üretimi	21
3.2. Tutuşma – Yanma Test Cihazları ve Test Yöntemleri	31
3.2.1. Motorlu taşıtlar güvenlik standardı MVSS 302 ve genel tanımı	32
3.2.1.1. MVSS 302 yanma testi için numunenin teste hazırlanması	34
3.2.1.2. MVSS 302 yanma testinin uygulanması	35
3.2.1.3. MVSS 302 yanma testi sonuçlarının değerlendirilmesi	35
3.2.2. UL 94 yanma test cihazı ve genel tanımı	36
3.2.2.1. UL 94 yanma testi için numunenin teste hazırlanması	38
3.2.2.2. UL 94 yanma testinin uygulanması	40
3.2.2.3. UL 94 yanma testi sonuçlarının değerlendirilmesi	42
3.2.3. Konik kalorimetre yanma test cihazı ve genel tanımı	44
3.2.3.1. Konik kalorimetre yanma testi için numunenin teste hazırlanması	45
3.2.3.2. Konik kalorimetre yanma testinin uygulanması	46
3.2.3.3. Konik kalorimetre yanma testi sonuçlarının değerlendirilmesi	47
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR	48
4.1. Giriş	48

4.2. Rijit Poliüretan Malzemeler	49
4.2.1. Rijit poliüretan hammaddeleri	49
4.2.2. Rijit poliüretanların ısı iletim katsayıları ölçümleri	50
4.2.3. Rijit poliüretanların UL 94 yatay yanma testleri	51
4.2.4. Rijit poliüretanların konik kalorimetre yanma testleri	54
4.2.4.1. Kabaran alev geciktirici (APP+PER) ilavesinin etkileri	55
4.2.4.2. Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilavelerinin etkileri ..	59
4.3. Esnek Poliüretan Malzemeler	64
4.3.1. Esnek poliüretan hammaddeleri	64
4.3.2. Esnek poliüretanların MVSS302 yanma testleri	65
4.3.3. Esnek poliüretanların konik kalorimetre yanma testleri	66
4.4. Termoplastik Poliüretan Malzemeler	71
4.4.1. Termoplastik poliüretan hammaddeleri	71
4.4.2. Termoplastik poliüretanların UL 94 dikey yanma testleri	72
4.4.3. Termoplastik poliüretanların UL 94 yatay yanma testleri	72
4.4.4. Termoplastik poliüretanların MVSS 302 yanma testleri	72
4.4.5. Termoplastik poliüretanların konik kalorimetre yanma testleri	74
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	79
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Farklı malzemelerin aynı yalıtım özelliği için eşdeğer kalınlıkları..... 4
Şekil 3.1	(a) Hassas terazi, homojenizatör ve mekanik karıştırıcı ile izosiyanat, poliöl ve alev geciktiricinin görünümü, (b) (soldan sağa doğru sırası ile) izosiyanat, poliöl ve alev geciktiricinin yakın görünümü 18
Şekil 3.2	Alev geciktiricinin homojenizatör kullanılarak poliöl içerisinde dağılması 18
Şekil 3.3	(a) Alev geciktiricili poliöl sistemine izosiyanat ilave edilmesi ve (b) son karışımın mekanik karıştırıcıda karıştırılması..... 19
Şekil 3.4	(a) Kalıp ayırıcı, fırça ve kalıp (b) kalıba kalıp ayırıcı sürülmesi..... 19
Şekil 3.5	Karışımın kalıba dökülmesi 20
Şekil 3.6	(a) Tek kalıplık ve (b) iki kalıplık ısıtma üniteli presler..... 20
Şekil 3.7	Kalıbın pres altında tutulması..... 20
Şekil 3.8	Numunenin kalıptan çıkarılması 21
Şekil 3.9	Üretimi tamamlanmış, kalıp içerisinden çıkarılmamış (a) sert, (b) termoplastik ve (c) esnek poliüretan malzemeler 21
Şekil 3.10	Enjeksiyon makinesi (a) görünüşü (b) hazneleri ve pompaları 22
Şekil 3.11	Enjeksiyon makinesi haznesine koyulacak (a) poliöl ve (b) izosiyanatın hassas terazide tartılması 23
Şekil 3.12	İzosiyanat ve poliölün PU enjeksiyon makinesi haznelerine eklenmesi 23
Şekil 3.13	(a) Poliölün ve (b) izosiyanatın; PU enjeksiyon makinesindeki karışım öncesi kütle ölçümü için ayrı olarak alınması 23
Şekil 3.14	(a) Poliöl ve (b) izosiyanatın hassas terazide tartılması ve kütleli karışım oranının kontrolü 24
Şekil 3.15	(a) Mikser ve (b) mikser dış kabının, döküm öncesi sırası ile montajı 25
Şekil 3.16	(a) Dökümde kullanılacak kalıp ve (b) kalıba kalıp ayırıcı sürülmesi 25
Şekil 3.17	Kalıbın PU enjeksiyon makinesi altına yerleştirilmesi 26
Şekil 3.18	Sıvı poliüretanın kalıba dökülmesi 26
Şekil 3.19	(a) Kalıpların pres altına yerleştirilmesi ve (b) preste kalıpların sıkıştırılması 27
Şekil 3.20	(a) Kalıp üst kapağının kaldırılması ve PUR malzeme görünümü, (b) PUR malzemenin kalıptan çıkarılması ve (c) PUR malzemenin kalıptan çıkmış haldeki son durumu 28
Şekil 3.21	(a, b, c, d) Kalıptan çıkarılan PUR malzemenin, elektrikli testere kullanılarak yanma test standartlarında kullanılmak üzere istenen boyutlara getirilmesi 28
Şekil 3.22	Homojenize işlemi öncesi alev geciktirici, poliöl ve homojenizatör ... 29
Şekil 3.23	(a) Homojenizatör altına poliölün yerleştirilmesi, (b) poliole alev geciktirici ilavesi ve (c) homojenize işlemi 29
Şekil 3.24	(a) Saf izosiyanatın ve (b) poliöl + alev geciktirici karışımının gerekli haznelere eklenmesi 30
Şekil 3.25	Alev geciktiricinin fırında kurutulma işlemi 30

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.26	Kyoto QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı	31
Şekil 3.27	Şartlandırma ünitesinin (a) kapalı ve (b) numuneler yerleştirilmiş haldeki durumu	32
Şekil 3.28	(a) MVSS 302 yanma test cihazı tasarımı ve (b) ilk etapta üretimi devam eden yanma test cihazı	33
Şekil 3.29	MVSS 302 yanma test cihazının ön görünüşü	33
Şekil 3.30	MVSS 302 yanma test cihazı	34
Şekil 3.31	MVSS 302 test numunesi üzerindeki işaretlemeler	35
Şekil 3.32	(a) UL94 yanma test cihazı tasarımı ve (b) ilk etapta üretimi devam eden yanma test cihazı	37
Şekil 3.33	UL 94 yanma test cihazının ön görünüşü	37
Şekil 3.34	UL 94 yanma test cihazı	38
Şekil 3.35	UL 94V dikey yanma testi	39
Şekil 3.36	UL 94H yatay yanma testi	40
Şekil 3.37	UL 94 köpük malzemeler için yatay yanma testi	43
Şekil 3.38	(a) Konik kalorimetre yanma test cihazı tasarımı ve (b) ilk etapta üretimi devam eden yanma test cihazı	44
Şekil 3.39	Konik kalorimetre yanma test cihazı	45
Şekil 4.1	Kabaran sistem alev geciktirici ilavesinin ısı iletim katsayısına etkisi	50
Şekil 4.2	Kabaran sistem alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilavesinin ısı iletim katsayısına etkisi	51
Şekil 4.3	PUR malzemenin UL94 yatay köpük malzeme yanma testindeki (a) tutuşma, (b) yanma, (c) yanma ilerlemesi ve (d) sönme aşamaları.....	52
Şekil 4.4	Ham PUR ve kabaran alev geciktirici ilaveli PUR malzemelerin UL 94 yanma testi sonrası görünüşleri	52
Şekil 4.5	Ham PUR ve kabaran alev geciktirici, ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin UL 94 yanma testi sonrası görünüşleri.....	53
Şekil 4.6	Konik kalorimetrede rijit bir poliüretan malzemenin yanma testi	54
Şekil 4.7	Konik kalorimetrede yanma testi (a) öncesi ve (b) sonrası PUR malzeme görünüşleri	54
Şekil 4.8	Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları	55
Şekil 4.9	Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı is miktarının değişimi	56
Şekil 4.10	Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı O ₂ konsantrasyonunun değişimi..	57
Şekil 4.11	Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO konsantrasyonunun değişimi	57
Şekil 4.12	Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO ₂ konsantrasyonunun değişimi	58
Şekil 4.13	Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı NO konsantrasyonunun değişimi	58
Şekil 4.14	Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ısı yayılım miktarının değişimi...	59
Şekil 4.15	Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.16	Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı is miktarının değişimi	60
Şekil 4.17	Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı O ₂ konsantrasyonunun değişimi	61
Şekil 4.18	Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO konsantrasyonunun değişimi	62
Şekil 4.19	Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO ₂ konsantrasyonunun değişimi	62
Şekil 4.20	Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı NO konsantrasyonunun değişimi	63
Şekil 4.21	Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ısı yayılım miktarının değişimi	64
Şekil 4.22	Esnek poliüretan malzemenin MVSS 302 test cihazındaki yanma esnasındaki görünümü	65
Şekil 4.23	Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin MVSS 302 yanma testi sonrası görüntüleri	66
Şekil 4.24	Esnek poliüretan malzemenin konik kalorimetre yanma testi (a) öncesi ve (b) sonrası görünümü	67
Şekil 4.25	Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları	66
Şekil 4.26	Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı is miktarının değişimi	68
Şekil 4.27	Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı O ₂ konsantrasyonunun değişimi..	69
Şekil 4.28	Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO konsantrasyonunun değişimi	69
Şekil 4.29	Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO ₂ konsantrasyonunun değişimi	70
Şekil 4.30	Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı NO konsantrasyonunun değişimi	70
Şekil 4.31	Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ısı yayılım miktarının değişimi ..	71
Şekil 4.32	Termoplastik poliüretan malzemenin UL 94 yanma testi	72
Şekil 4.33	PUI malzemenin UL94 yatay köpük malzeme yanma testindeki (a) tutuşma, (b) yanma, (c) yanma ilerlemesi ve (d) sönme aşamaları.....	73
Şekil 4.34	PUI malzemenin MVSS 302 yanma testi sonrası görünümü	73
Şekil 4.35	Termoplastik poliüretan malzemenin konik kalorimetre yanma testi (a) öncesi ve (b) sonrası görünümü	74
Şekil 4.36	Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları.....	75
Şekil 4.37	Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı is miktarının değişimi	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.38	Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı O ₂ konsantrasyonunun değişimi..	76
Şekil 4.39	Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO konsantrasyonunun değişimi	77
Şekil 4.40	Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO ₂ konsantrasyonunun değişimi	77
Şekil 4.41	Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı NO konsantrasyonunun değişimi	78
Şekil 4.42	Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ısı yayılım miktarının değişimi...	78

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Poliüretan Cinslerine Göre Kullanılan Alev Geciktiriciler	9
Tablo 3.1 MVSS 302 Malzeme Yanma Durumu Sınıflandırılması	36
Tablo 3.2 UL 94H ve UL 94V Yanma Test Sonuçları ve Malzemelerin Yanma Durumunun Sınıflandırılması	42
Tablo 4.1 Rijit Poliüretan Hammaddelerinin Özellikleri	49
Tablo 4.2 Esnek Poliüretan Hammaddelerinin Özellikleri	64
Tablo 4.3 Termoplastik Poliüretan Hammaddelerinin Özellikleri	71

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
PU	Poliüretan
PUR	Rijit (sert) poliüretan
PUI	Integral (termoplastik) poliüretan
PUF	Esnek poliüretan
TPU	Termoplastik poliüretan
PMDI	Polimerik izosiyanat
TCPP	Trikloroizopropil fosfat
ATH	Alüminyum trihidroksit
APP	Amonyum polifosfat
PER	Pentaeritritol
TEP	Trietil fosfat
TPP	Trifenil fosfat
TMCPP	Trimonokloropropil fosfat
DMMP	Dimetil metil fosfonat
TCEP	Trikloro etil fosfat
TDCPP	Trikloro propil fosfat
TCED	Dikloroetil etilen difosfat
EG	Genişleyebilir grafit
pEG	Pülverize edilmiş genişleyebilir grafit
DBDPE	Dekobromo difenil etan dekabromo difenil etan
PMUF	Fosfor melamin üre formaldehit
CNF	Karbon nanofiber
GNP	Grafit nanotrombosit
PP	Propilen
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
TMA	Termomekanik analiz
DMA	Dinamik mekanik analiz
k	Isı iletim katsayısı
ppm	Milyonda bir kısım
vb	ve benzeri
vd	ve diğerleri

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Üretiminin kolaylığı ve kullanım avantajlarından dolayı, poliüretan esaslı malzemelerin önemi hem Türkiye’de hem de dünyada hızla artmaktadır. Organik malzemelerin çoğunda olduğu gibi, poliüretan malzemeler de ısıya maruz kaldığında ısıl bozunma ve alevli/alevsiz yanma eğilimi göstermektedir. Bu durum poliüretan (PU) malzemenin kullanımında sınırlamalara yol açmaktadır. Isıl bozunma ve yanma eğilimini azaltmak için, PU malzemelere üretim esnasında alev geciktirici adı altında farklı maddeler eklenmektedir. Bu aşamada en önemli durum, poliüretan malzemenin yapısını bilerek hem uygun tipte hem de uygun miktarda alev geciktirici eklemektir. Aynı zamanda eklenen bu alev geciktiricilerin, malzemelerin diğer mekanik özelliklerine olumsuz bir etki yapmaması gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, otomotiv endüstrisi ve ısı yalıtım endüstrilerinde kullanılan mevcut poliüretan esaslı malzemelerin ısıya maruz kalmaları durumunda ortaya çıkan alevli/alevsiz yanma davranışlarını inceleyerek ısıl bozunma, tutuşma ve yanma karakteristiklerini deneysel olarak incelemek ve mevcut malzemelere alternatif olarak ısıl bozunma, tutuşma ve yanmaya daha dirençli poliüretan esaslı malzemeler geliştirmektir. Bununla birlikte geliştirilecek yeni malzemelerin, hem mekanik özelliklerinin korunması hem de fiyatlarının mevcut malzemelere göre dikkate değer bir oranda artmaması hedeflenmiştir. Bu çalışma kapsamında standartlara uygun yanma test cihazlarının tasarımlarının ve üretimlerinin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.

Yeni geliştirilen yanmaya dirençli poliüretan malzemeler ile PU malzemelerin ısı yalıtım endüstrisinde ve otomotiv sektöründeki kullanımı ile hem can hem de mal kayıplarının azalması gerçekleştirilebilecektir. Özellikle ısı yalıtımında kullanılan

poliüretan esaslı malzemelerin ısı bozunma nedeniyle ısı yalıtım özelliklerini kaybetmeleri sonucu artan enerji kaybının önlenmesi hedeflenmiştir.

Türkiye’de poliüretan esaslı malzemelerin kullanımının en çok olduğu sektörlerden otomotiv ve ısı yalıtım sektörlerinde yapılan araştırmalar sonucu, esas hammaddelerin ve katkı maddelerin tamamına yakınının yabancı firmalardan karşılandığı, bazı firmaların hammadde üretimini yurt içinde üretme çalışmaları yaptığı ve yapacağı yönünde bilgiler elde edilmiştir. Yapılan bazı uygulamalarda alev geciktiricilerin kullanılmadığı veya poliüretan hammaddelerini temin eden firmaların doğrudan alev geciktirici ilave edilmiş poliöl satışını gerçekleştirdikleri bilinmektedir. Bu gibi ilaveler esnasındaki en önemli noktalardan birisi alev geciktirici ilavesinin, malzemelerin diğer özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve malzemelerin maliyetlerini ciddi oranda artırmasıdır.

1.2. Poliüretanın Tanımı ve Özellikleri

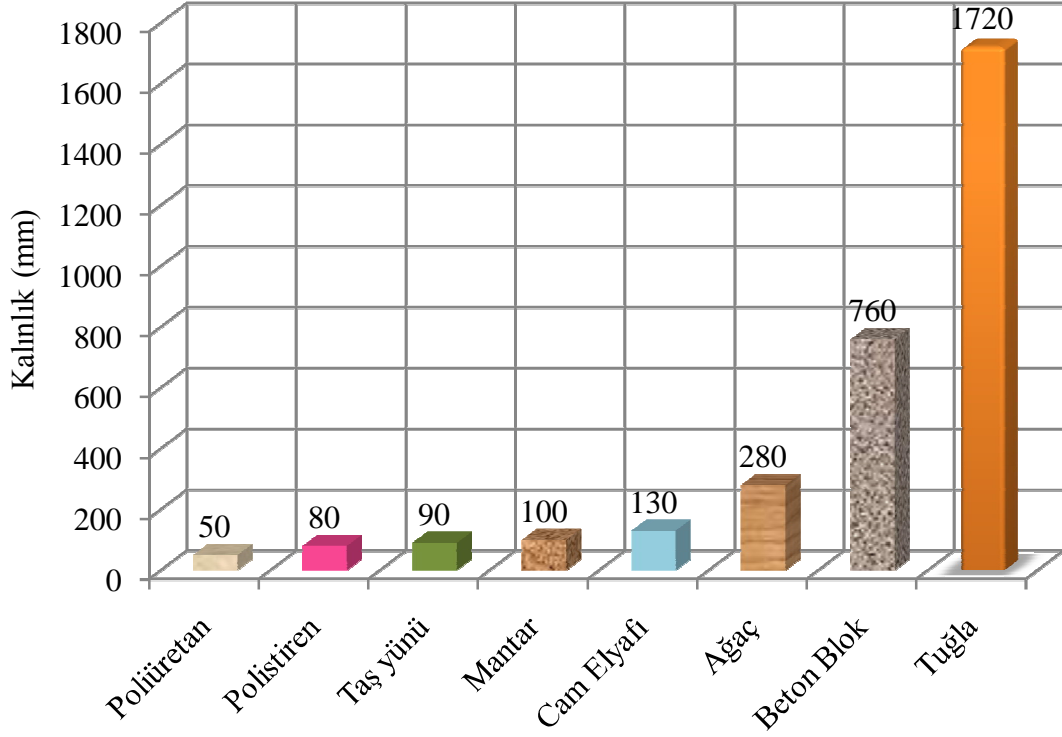
Poliüretanlar, NCO grubuna sahip izosiyanatlar ile OH grubuna sahip poliollerin reaksiyonları sonucu oluşan polimerlerdir. Katılım reaksiyonu, tamamen bir polimerizasyon reaksiyonudur. Poliüretanlar, plastik ailesinin bir alt grubudur. İzosiyanatlar, NCO yüzde içeriğine ve fonksiyonuna ya da bir moleküldeki NCO sayısına bakılarak adlandırılır. NCO sayıları izosiyanatların ayırt edici bir özelliğidir. MDI (difenilmetandiizosiyanat – NCO %31,5) ve TDI (toluendiizosiyanat - NCO %48,2) en çok bilinen iki aromatik izosiyanat çeşididir. Polioller, serbest OH (hidroksil) sayısı ya da molekül ağırlıklarına göre tanımlanırlar. Poliollerde OH sayısı molekül ağırlığı ile ters orantılıdır. Polioller, polieterler ve poliesterler olmak üzere iki çeşittir. Günümüzde kullanılan poliollerin %80-90'ı polieter poliollerdir (WEB_1).

1.3. Poliüretanın Gelişim Süreci

Poliüretan, kauçuk yerine kullanılmak üzere yeni bir ürün bulma çalışmaları yapan, ünlü bilim adamı Otto Bayer tarafından 1937 yılında üretilmiştir. 1940 yılında sert poliüretan köpük ilk kez uçak endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. Poliüretan

malzemelerin oluşumu esnasındaki sahip olduğu yapışkanlık özelliği sebebiyle, 1941'de metal, cam ve kauçuk malzemeleri birbirine bağlayıcı malzeme olarak endüstride kullanılmak üzere en çok aranan malzeme olmuştur. 1948'de yalıtım malzemesi olarak soğuk sıvı taşıma fiçilerinde uygulamalar yapılmıştır. 1950 yıllarında esnek sünger endüstrisinde, sonraki yıllarda ise ucuz maliyetli poliollerin bulunmasıyla birlikte otomotiv endüstrisinde büyük çapta kullanım alanı bulmuştur. 1960'da sandviç panel üretiminde kullanılmaya başlayan poliüretan, 1966'da ise ayakkabı endüstrisinde önemli bir hammadde olmuştur. 1969'da poliüretandan otomobil parçaları üretimi başlamıştır. 1979'da ise binaların yalıtımında büyük çapta poliüretan kullanılmaya başlanmış olup halen günümüzde transport, ısı yalıtım endüstrileri ve otomotiv sektöründe yaygın bir şekilde poliüretan malzemelerin kullanımı gerçekleşmektedir. Sürekli geliştirilen poliüretan formülleri sayesinde artık günlük yaşamın birçok yerinde poliüretan içeren bir ürün yer almaktadır. Poliüretan üretimi dünyada her yıl yaklaşık %5 civarında artmaktadır. Bu oran, gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan Türkiye'de %7-8'e ulaşmaktadır. Enerji maliyetinin artış gösterdiği her geçen gün, poliüretan gibi mükemmel bir yalıtım malzemesinin değeri yükselmekte ve kullanım alanı çoğalmaktadır (WEB_2).

Poliüretan, transport (taşıt, uçak, tren, gemi), ısı yalıtım, elektrik-elektronik, medikal gibi çeşitli endüstrilerde kullanımı hızla artan mühendislik polimerlerinin en önemlilerinden biridir. Bu endüstriler içinde ısı yalıtımı ve transport endüstrisi en önemli sektörlerdendir. Poliüretan esaslı malzemelerin kullanımının hızla giderek artan bir paya sahip olmasının en önemli sebepleri; düşük maliyetli parça üretimi ve montajı, hafif olmaları, darbelere dayanıklı olmaları, uygulama yerine göre farklı özelliklerde üretim yapılabilmeleri, esneme özelliğine sahip olmaları ve korozyona dayanıklı olmaları sayılabilir. Ayrıca sert poliüretan malzemelerin bir grubu geniş sıcaklık aralıklarında ısı yalıtım malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bu tip sert poliüretan malzemelerin ısı iletim katsayısı ($\sim 0,023$ W/mK) diğer ısı yalıtım malzemelerinin ısı iletim katsayısına göre daha düşüktür. 50 mm kalınlığındaki poliüretan köpüğün sağladığı yalıtıma eşdeğer diğer yalıtım malzemelerinin kalınlıkları Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1 Farklı malzemelerin aynı yalıtım özelliği için eşdeğer kalınlıkları

1.4. Poliüretan Çeşitleri

Poliüretan maddeler kullanılan poliöl ve izosiyanatın özelliklerine ve miktarlarına bağlı olarak rijit (sert), termoplastik (integral) ve esnek yapıda olabilir.

Otomotiv sektöründe birçok parçanın üretiminde kullanılan rijit poliüretanlar, endüstriyel uygulamalarda RIM (**R**eaction **I**njection **M**oulding) olarak da adlandırılmaktadır. RIM poliüretan malzemeler yüksek yoğunluklu ($\sim 1000 \text{ kg/m}^3$), ısıya karşı dirençli ve darbeye dayanıklı poliüretanlardır. RIM poliüretan malzemeler fiber ya da elyafı takviye edilerek, daha çok esneme özelliğine sahip olabilmektedirler. İki bileşenli olan RIM poliüretan malzemelerin, üretim reaksiyon süreleri oldukça kısadır ve köpürme (kabarma) görülmez. Otomobil, otobüs gibi tüm taşıtlarının tampon, rüzgarlık, kapı panelleri, tavan profilleri, yan çıtaları, motor kaputları, ön konsol, siperlik gibi birçok parçanın yapımında sert poliüretan malzemeler (RIM) kullanılır. Ayrıca sert poliüretan malzemeler otomotiv sektöründe, firgorik kasa imalatı ve araç ısı

yalıtımında kullanılmaktadır. Poliöl sistem ve polimerik izosiyanat (PMDI) karışımı, bir kabartıcı yardımıyla genişerek sert bir köpük oluşturur. Oluşan PU köpük hücrelerinin yaklaşık %90'ının kapalı hücre yapısına sahip olmasından ve rijit bir yapıda bulunmasından dolayı, bu malzemelere rijit PU (PUR) malzemeler denir.

İçyapısı esnek ve açık hücreli, kabuk kısmı sert ve kısmen esneyebilen malzemelere termoplastik (integral) poliüretan (PUI) denir. Termoplastik poliüretan malzemelerin en önemli özelliği, darbe emme ve sönümleme özelliğidir. Bu nedenle daha çok titreşim önleme ve ses izolasyonu amacıyla kullanılırlar. Her tür direksiyon simidi, kolçak, dış koruma ve aksesuarların üretiminde kullanılırlar. Yağlara, asitlere, benzine ve mazota dayanıklı olması nedeniyle her türlü yağ ve hava filtresi üretiminde kullanılır.

Esnek poliüretan malzemeler; otomobil, otobüs, dolmuş, kamyon, uçak, gemi, tren gibi taşıtların oturma koltukları yapımında kullanılan esnek malzemelerdir. Esnek poliüretan malzemeler, sınırlı boyutta esneme ve geri şekil alma özelliğine sahip açık hücre yapılı poliüretanlardır.

1.5. Alev Geciktiriciler

Alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılan kimyasallar, yanmayı önleyen veya geciktiren maddelerdir. Yanma olayı esnasında gerçekleşen malzemenin ısınması, bozunması, tutuşması ve alevin büyümesi adımlarından birisinde etki ederler. Alev geciktiriciler yanma için gerekli olan ısı, oksijen ve yakıt faktörlerinden birisini veya birkaçını sınırlayarak yanmayı durdurur veya yavaşlatırlar.

Alev geciktiriciler 3 ana gruba ayrılabilir: Bunlar halojenli alev geciktiriciler, fosforlu alev geciktiriciler ve hidrat (sulu) alev geciktiricilerdir.

Halojenli alev geciktiriciler; yapılarında brom (Br), klor (Cl) ve flor (F) gibi halojen içeren alev geciktiricilerdir. Örnek olarak; dekabrom difenil eter $C_{12}Br_{10}O$, oktabrom difenil eter $C_{12}H_2Br_8O$, pentabrom difenil eter $C_{12}H_5Br_5O$, poliklor bifenil $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ verilebilir. Halojenli alev geciktiriciler; yanma için gerekli küçük moleküllerin

oluşumunu engellerler, alev üzerinde yanmayan gazlardan bir örtü oluştururlar ve bunların parçalanması endotermik olduğu için ısıyı azaltırlar ve soğutma etkisi yaparlar.

Fosforlu alev geciktiriciler; yapılarında fosfor (P) bulunduran alev geciktiricilerdir. Örnek olarak; amonyum polifosfat (APP), kırmızı fosfor, trifenil fosfat, 2-etilhekzil difenil fosfat verilebilir. Fosforlu alev geciktiriciler; yüzey üzerinde yanmayan bir katman oluştururlar, bu katman malzeme yüzeyi üzerindeki yanma bölgesine oksijen girmesini engeller. Ayrıca yanma ile açığa çıkan ısıyı absorbe ederek, yanmanın durmasına yardımcı olurlar. Malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinde az bir değişime sebep olurken, yanma direncini arttırlar.

Hidrat (sulu) alev geciktiriciler; yapılarında su bulunduran inorganik bileşiklerdir. Örnek olarak; alüminyum trihidroksit $Al(OH)_3$ ve magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$ verilebilir. Bu tür alev geciktiricilerde; ısı altında, alev geciktirici bileşiklerinden ayrılan su molekülleri, soğutma etkisi ile yanmayı yavaşlatır. Alüminyum trihidroksit, $350^{\circ}C$ 'de kütlelerinin %34,6'sını, magnezyum hidroksit ise $450^{\circ}C$ 'de kütlelerinin %30,9'unu kaybeder ve su üretir. Hidrat (sulu) alev geciktiricilerin, fazla kullanılması nedeniyle, malzemenin mekanik özelliklerini kötü yönde etkilemesi en büyük dezavantajdır. İyi bir yanma geciktirici, malzemenin yanma direncini artırırken; fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde kötüleşmeye neden olmamalıdır (Levchik ve Weil, 2004).

Poliüretan esaslı malzemelerin üretiminde kullanılan hammaddelerin cinsleri ve oranları, ısıl bozunma ve yanmaya karşı direnci etkilemekle birlikte, alev geciktirici katkı maddeleri ilavesi ile poliüretan esaslı malzemelerin ısıl bozunma ve yanmaya karşı dirençlerinin daha etkili bir şekilde arttığı bilinmektedir. Poliüretan esaslı malzemelerin yapısına bağlı olarak incelemeye alınan başlıca alev geciktiriciler; inorganik alev geciktiriciler, kabaran (intumescent) sistemler, fosfor içeren alev geciktiriciler, silikon içeren alev geciktiriciler ve bor içeren alev geciktiricilerdir. Genel olarak halojen içeren alev geciktiriciler çalışma ortamına zehirli gazlar vermelerinden dolayı uygulanmamaktadırlar. Farklı alev geciktiricilerin farklı poliüretan malzemelerde ısıl bozunma ve yanma etkileri farklı mekanizmalarda gerçekleşebileceği için, malzemelere konulacak alev geciktiricilerin oranları uygulamaya bağlı olarak değişebilmektedir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1. Giriş

Poliüretan esaslı malzemeler ısı bozunma ve yanmaya karşı dirençleri düşük malzemelerdir. Bu malzemeler, herhangi bir sebeple oluşan açık alev veya yüksek ısıya maruz kaldığında, tutuşma ve yanma tehlikesi taşımaktadırlar. Malzeme öncelikle ısınır, daha sonra ısı etkisiyle bozunmaya başlar ve son aşamada ise bozunma sonucu oluşan yanıcı gazlar tutuşarak yanma başlar. Bununla birlikte gözenekli yapıya sahip poliüretan esaslı malzemelerde, alevli yanmaya göre daha düşük oksijen konsantrasyonlarında ve düşük sıcaklıklarda alevsiz yanma oluşabilir. Alevsiz yanmanın ilerlemesi ile alevli yanmaya geçiş olabilmektedir (Levchik ve Weil, 2004). Poliüretan köpük malzemelerde alevsiz yanma olayı önemli bir çalışma konusudur (Anderson vd 2000, Walther vd 2000, Rein vd 2006). Alevsiz yanmadan alevli yanmaya geçiş teorik olarak incelenmektedir (Anderson vd 2000, Rein vd 2007, Chao ve Wang, 2001b, Wang vd 2002). Kullanılan alev geciktiricilerin cinsine bağlı olarak ortaya çıkan zehirli gazlar da incelemeye alınmaktadır. Ayrıca ısı yalıtımında kullanılan poliüretan esaslı malzemelerde ısı iletim katsayısı ve ısı transfer mekanizmasının da ortaya konulması önemli bir konudur (Biedermann vd 2001).

Poliüretan malzemelerin, ısı bozunma ve yanma eğilimini azaltmak için, alev geciktirici ismi altında farklı malzemeler eklenmektedir. Bu aşamada en önemli nokta poliüretan malzemenin yapısı bilinerek uygun miktarda uygun alev geciktirici madde kullanılmasıdır. Aynı zamanda bu alev geciktiricilerin malzemelerin diğer mekanik özelliklerinde olumsuz bir etki yapmaması gerekmektedir. Poliüretan tek bir madde olmayıp, kullanım yerine göre özellikleri ayarlanabilen bir madde olmasından dolayı farklı uygulama alanlarında kullanılacak poliüretan malzemelerin yapıları ve üretim teknikleri de değişmektedir. Bu konu ile ilgili literatürde detaylı çalışmalar

bulunmaktadır (Wang vd 2000a, Levchik ve Weil, 2004, Sahai vd 2006, Jayakumar vd 2006).

Isıl bozunma ve yanmaya dirençli malzemelerin geliştirilebilmesi için öncelikle malzemenin ısıl bozunma ve yanma karakteristiklerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bu konuda hem deneysel hem de teorik modelleme çalışmaları devam etmektedir. Deneysel çalışmalarda öncelikle ısıl ve mekanik analizler (TGA, DTA, DSC, TMA) üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Abu-Isa ve Jodeh, 1999, Kirshenbaum, 2005, Lefebvre vd 2005, Denecker vd 2006, Laity vd 2006). Deneysel çalışmalar yanında poliüretan malzemelerin ısıl bozunmaya maruz kalmasının modellenmesi üzerine farklı çalışmalar yapılmış olup, katkı maddeleri ile ısıl bozunmanın değişimi de incelemeye alınmıştır (Rein vd 2006).

Alev geciktirici özelliğe sahip kimyasal maddeler (halojenli alev geciktiriciler, fosforlu alev geciktiriciler, hidrat sulu alev geciktiriciler vb.) poliüretan esaslı malzemelere ilave edilerek ısıl bozunma ve yanmaya dirençli hale getirilmeye çalışılmaktadır. Bu maddeler yanma olayının aşamalarından olan; malzemenin ısınması, bozunması, tutuşması ve alevin oluşumundan birisinde etki ederler. Yanma için gerekli olan ısı, oksijen ve yakıt faktörlerinden birisini veya birkaçını sınırlayarak yanmayı durdurur veya yavaşlatırlar. Poliüretan hammaddesi üretici firmalar, farklı yapılarıdaki poliüretan malzemeler için kendi firmalarına özgün farklı alev geciktiriciler geliştirmekte ve belirli oranlarda ilave etmekte veya alev geciktirici ilavesini tavsiye etmektedirler. Poliüretan esaslı malzemelerden parça üretimi yapan firmalar bunları doğrudan satın almakta ve kullanmaktadırlar. Bu alev geciktiricilerle üretilen malzemelerin belirli bir standardı (MVS302, UL94 vb.) karşılayıp karşılamadıkları test edilmektedir. Fakat ısıl bozunma ve yanma karakteristiklerinde nasıl bir iyileştirme olduğu bilinmemektedir. İlave edilen katkı maddelerin oranları konusunda da tam bir belirli durum bulunmamaktadır. Bununla birlikte bu konuda akademik çerçevede farklı yanma geciktiricilerin değişik oranlarda farklı yapıdaki poliüretan maddelere eklenmesi ile tutuşma ve yanma karakteristiklerinin değişimi üzerine çalışmalar devam etmektedir (Price vd 2000, Chao ve Wang, 2001a, Mequanint vd 2002, Modesti vd 2002, Spirckel vd 2002, Bastin ve Lefebvre, 2003, Modesti ve Lorenzetti, 2003, Lefebvre vd 2004, Luda vd 2004a, Luda vd 2004b, Lefebvre vd 2005, Kulesza vd 2006, Denecker vd 2006, Levchik ve Weil 2006, Beyer 2007).

Alev geciktiriciler genel olarak 4 ana poliüretan grubu için sınıflandırılabilir. Bunlar termoplastik poliüretanlar, poliüretan esaslı kaplamalar, rijit poliüretan köpükler ve esnek poliüretan köpüklerdir (Levchik ve Weil, 2004). Belirtilen dört ana poliüretan grubu için ise on iki farklı alev geciktirici grubu mevcuttur. Tablo 2.1’de farklı alev geciktirici tiplerinin hangi poliüretan grubunda kullanıldığı ile ilgili bilgi verilmektedir. Deneysel çalışmalarda farklı düzeneklerde yanma karakteristikleri tespit edilmektedir (Branca vd 2003, Lefebvre vd 2003, Rein vd 2006). Yanma karakteristikleri için yukarıda bahsedilen MVSS302 ve UL94 standartlarına uygun deneyler genel bir bilgi verirken, konik kalorimetre deneyleri ise ısıl bozunma ve yanma karakteristikleri hakkında daha detaylı bilgi verebilmektedir (Checchin vd 1999, Price vd 2000, Lefebvre vd 2004, Lefebvre vd 2003, Hobbs ve Lemmon, 2004).

Tablo 2.1 Poliüretan Cinslerine Göre Kullanılan Alev Geciktiriciler (Levchik ve Weil, 2004)

	Poliüretan Cinsi	Termoplastik	Kaplama	Rijit Köpük	Esnek Köpük
1	İnorganik Alev Geciktiriciler	1.ATH 2.Mg(OH) ₂ 3.Çinko borat		1.TPP 2.ATH 3.APP 4.Çinko borat 5.TEP 6.Sodyum dihidrojen fosfat (NaH ₂ PO ₄) 7.Trisodyum pirofosfat (Na ₃ HP ₂ O ₇) 8.Sodyum alüminyum karbonat	
2	Kabaran Sistemler	1.APP 2.Amonyum pentaborat	1.APP		
3	Fosfor İçeren Alev Geciktiriciler	1.Aromatik polifosfonat ve bisfenolA polikarbonat kombinasyonu 2.NaH 3.Polibispropok-sifosfazen	1.İki fosfor gurubu içeren lakton eklenmiş poliester 2.Fosfor 3.Nitrojen	1.TMCP 2.DMMP 3.Pentaeritritol 4.Dietil nolamino metil fosfonat 5.Hidroksi metil fosfonat 6.Polifosfozen	1.TDCPP 2.TCED 3.Difenil fosfat 4.Tribütül fosfat 5.Etilen glikol 6.Propilen oksit 7.APP

(Devamı arkada)

Tablo 2.1 Poliüretan Cinslerine Göre Kullanılan Alev Geciktiriciler (Levchik ve Weil, 2004)
(Devam)

	Poliüretan Cinsi	Termoplastik	Kaplama	Rijit Köpük	Esnek Köpük
4	Silikon İçeren Alev Geciktiriciler	1.Polidimetil-siloksan	1.Siloksan		
5	Demir İçeren Alev Geciktiriciler	1.Ferrosen			
6	Aziridinler		1.Fosfor 2.Nitrojen		
7	Halojen İçeren Alev Geciktiriciler		1.Halojenler (F, Cl, Br, I, At)	1.Brom 2.TCPP 3.TCEP	
8	Genişleyebilir Grafit		1.Genişleyebilir grafit çeşitleri	1.TEP 2.Kırmızı fosfor 3.Genişleyebilir grafit 4.Pentan	
9	Boron İçeren Alev Geciktiriciler			1.Propan diol 2.Bütan diol 3.Trikloro ethoksiopropan	
10	Fosfor - Halojen İçeren Alev Geciktiriciler				1.TDCPP 2.TCED
11	Melamin ve Diğer Azot İçeren Alev Geciktiriciler				1.Melamin 2.Nitrojen 3.Dikloro metan 4.TMCP 5.TDCPP 6.Zirkonyum heksaflorür
12	Diğer Çeşitli Alev Geciktiriciler				1.Halojenli katkı maddeleri 2.Brom 3.Silikon içeren alev geciktiriciler 4.ATH 5.Piromellitik asit 6.Oksalik asit

2.2. Rijit, Termoplastik ve Esnek Poliüretan Malzemelerde Kullanılan Alev Geciktiriciler ve Etkileri

2004 yılı öncesi yapılmış olan çalışmalarla ilgili detaylı bilgiler Levchik ve Weil'de (2004) bulunmaktadır. Bu kısımda 2004 yılı ve sonrası yapılmış olan çalışmalarla ilgili detaylı literatür araştırma sonuçları sunulmaktadır.

2.2.1. Rijit poliüretan malzemeler

Thirumal vd (2010) alüminyum trihidroksit (ATH) ve trifenil fosfat (TPP) karışımını alev geciktirici ve suyu da kabartma ajanı olarak kullanarak rijit PUR malzemeler üzerinde çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, ATH miktarı poliole göre ağırlıkça %10 ile %100 arasında ve TPP miktarı poliole göre ağırlıkça %75 ile %100 oranında kullanılmıştır. ATH'nin yoğunluk, basma dayanımı, ısı iletkenliği, ısı kararlılığı, alev geciktirme davranışı ve duman karakteristikleri üzerinde çalışılmıştır. ATH eklenerek üretilmiş poliüretan köpüklerde, eklenen ATH miktarının eklenmesi ile doğru orantılı olarak başlangıçta yoğunluk ve basma dayanımının azaldığı fakat daha sonra bu özelliklerin arttığı saptanmıştır. ATH eklenmesi ile ısı kararlılıkta herhangi bir kayda değer değişiklik gözlenmemiştir. ATH ile birlikte TPP eklenmesi önemli ölçüde alev yayılma oranını düşürmüştür. TPP eklenmesi ile de poliüretan malzemelerde alev geciktirme özelliği iyileştiği görülmüştür.

Paciorek-Sadowska vd (2010) poliüretan malzeme üretim işlemlerinde poliole boroorganik bileşikler ekleyerek farklı çalışmalar yapmışlardır. Borat içeren polioli bileşiklerinin alev geciktirme konusunda faydalı olduğu tespit edilmiştir. Rijit poliüretan malzemelerde daha az kırılğan bir yapı, daha iyi basma dayanımı ve kapalı hücrelerin artmasından dolayı da daha düşük yanma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Sonuçlar bu yeni polioli sisteminin, poliüretan malzemelerin üretiminde etkin olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Meng vd (2009) genişleyebilir grafit (EG) ve amonyum polifosfatın (APP) rijit poliüretan malzemelerin alev geciktirme ve mekanik özelliklerindeki etkisi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. EG ve APP eklenmesi, alev geciktirme özelliğini etkin olarak iyileştirmiştir. APP ve EG eklenmesi ile poliüretan malzemenin yüksek sıcaklıklarda

bozunmaya uğradıktan sonra malzemeden geriye kalan miktarı artırdığı belirlenmiştir. Aynı şartlarda malzemeye APP eklenmesi EG eklenmesine göre daha fazla malzeme kalmasını sağlamıştır. Basma deneyleri ve mekanik analizlerin gösterdiği sonuçlara göre; poliüretan malzemeye EG veya APP eklenmesi basma dayanımını düşürmüştür. Fakat EG ve APP karışımının birlikte eklenmesi mekanik özellikleri iyileştirmiştir.

Ye vd (2009a) genişleyebilir grafitin (EG) rijit poliüretan malzemeler için iyi bir alev geciktirici olduğunu belirlemiştir. Fakat mekanik özellikleri iyileştirme amacı ile hazırlanan pulverize haldeki genişleyebilir grafitin (pEG), malzemedeki alev geciktirici özelliği kötüleştirdiği belirlenmiştir.

Ye vd (2009b) diğer bir çalışmada dekabromo difenil etan (DBDPE) ve genişleyebilir grafiti (EG) $0,5 \text{ g/cm}^3$ 'lük sabit yoğunluğa sahip poliüretan malzemeye ekleyerek farklı çalışmalarda bulunmuşlardır. Sonuçlara göre EG ve DBDPE'nin ayrı olarak kullanılması ile alev geciktirme özelliğinin iyileşmesinde ve yanmanın kısıtlanması işleminde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Fakat EG, DBDPE'ye göre daha etkin bir alev geciktirme özelliği göstermiştir. EG ve DBDPE'nin birlikte kullanılması ile ise herhangi bir alev geciktirme özelliğinde iyileşme görülemediği. Ağırlıkça %20 EG kullanılması ile de göze çarpan bir alev geciktirme özelliğine sahip olan bu katkı maddesinin malzemedeki basma dayanımının sadece 9,1 MPa olduğu gözlenmiştir. DBDPE eklenen PUR malzemedeki ise basma dayanımı 12,4 MPa olarak ölçülmüştür.

Zatorski vd (2008) farklı miktarlarda kullanılan alev geciktirici ve tabakalandırılmış silikat nano kil parçacıkları ile çalışma yapmışlardır. Çevre dostu kabartma ajanları; 1,1,1,3,3-pentaflorobütan ve 1,1,1,2,3,3,3-heptafloropropan (HFC 365/227) ile çok az miktarda su kullanılmıştır. Nano kil kullanıldığı zaman yanabilirlik özelliğinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Bian vd (2008) $0,08 \text{ g/cm}^3$ 'lük sabit yoğunluğa sahip poliüretan malzeme üretiminde, çeşitli oranlarda genişleyebilir grafit (EG) ve Whisker silikon (WSi) kullanarak çalışmalar yapmışlardır. Ağırlıkça %10 WSi eklenmesi malzemedeki en iyi mekanik özellikleri vermiştir. Yalnızca EG eklenmiş PUR yerine %10 WSi eklenmiş

EG/PUR kıyaslandığında, alev geciktirici özellikte ve mekanik özelliklerde oldukça iyi gelişmeler gözlenmiştir, malzemenin basma dayanımı yükselmiştir.

Thirumal vd (2008) su ile kabartılarak üretilen rijit poliüretanda, 180 µm ve 300 µm boyutlarına sahip, iki farklı boyutta genişleyebilir grafit (EG) kullanmışlardır. Farklı boyutlara sahip olan grafitlerin; mekanik özellikleri, su absorpsiyonu, ısı iletkenliği ve alev geciktirici özellikleri üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan EG, poliole göre ağırlıkça %5 ile %50 arasında değişmiştir. Parçacık boyutu farklı iki durumda da EG artışı ile PUR malzemenin mekanik özellikleri kötüleşmiştir. PUR malzemedeki su absorpsiyonu EG artışı ile yükselmiştir. EG artışı ile PUR malzemedeki ısı iletim katsayısı artmıştır ve bundan dolayı malzemenin yalıtım özelliği kötüleşmiştir. PUR malzemedeki alev geciktirici özelliği ise EG kullanımının artması ile daha da iyileşmiştir. Alev geciktirme özelliği ve mekanik özellikler; büyük boyuttaki EG parçacıklarının kullanıldığı PUR malzemedeki, küçük boyuttaki EG parçacıklarının kullanıldığı malzemeye göre daha fazla iyileşmiştir.

Singh vd (2008) fosfor-melamin-üre-formaldehit (PMUF) içeren ve farklı oranlardaki bir alev geciktirici bileşimi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada PMUF'nin en uygun enjekte zamanı ve yoğunluğu gibi parametreler üzerinde de çalışma yapılmıştır. Ayrıca azot ve hava ortamlarında bozunma incelenmiştir.

Bian vd (2007) farklı yoğunluklarda rijit poliüretan malzeme kullanarak ve bu malzemeye farklı oranlarda genişleyebilir grafit (EG) ekleyerek, malzemedeki alev geciktirme özelliğinin iyileştirilmesi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Poliüretan malzemenin yoğunluğunun ve kullanılan EG miktarının artması ile alev geciktirme özelliğinin daha iyileştiği belirlenmiştir. Yanma sonrasında; düşük yoğunluktaki (0,065 g/cm³) PUR malzemenin, yüksek yoğunluktaki (0,510 g/cm³) PUR malzemeye oranla daha çok karbonlaştığı görülmüştür. Yüksek yoğunluktaki PUR malzemedeki yanma sonrası bozunma azalmıştır.

Kulesza vd (2006) NaH₂PO₄/NaHSO₄ içeren alev geciktirici ve oranları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. PUR malzemedeki en iyi alev geciktirici özelliği 5:3 (kütle/kütle) oranında gerçekleştirilen NaH₂PO₄/NaHSO₄ bileşimi ile elde edilmiştir.

Shi vd (2006) farklı parça boyutlarındaki genişleyebilir grafit (EG) ile yüksek yoğunluktaki ($0,45 \text{ g/cm}^3$) PUR malzeme üzerinde alev geciktirici özelliklerin iyileştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. EG'ler sırasıyla 4 ve 13 dakika boyunca ultra yüksek hızdaki mikserde pülverize edilmiştir. Saf haldeki EG (EG0) ile 4 dakika pülverize edilmiş EG (EG4); PUR malzemedeki alev geciktirici özelliğini etkin bir şekilde iyileştirmiştir. Fakat 13 dakika pülverize edilmiş EG'de (EG13) alev geciktirici özelliğinin iyileşmesi gözlenmemiştir.

2.2.2. Termoplastik poliüretan malzemeler

Organik kil ve nanotüp karbon dolgu maddelerinin termoplastik poliüretan ve poliamid-6 malzemelere ilavesi Bourbigot vd (2010) tarafından incelenmiştir. Çalışma sonucunda nanokompozitlerin bilinen sıradan alev geciktiricilere oranla daha iyi alev geciktirme özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Koo vd (2010) termoplastik poliüretan elastomer nanokompozit malzemelerin, farklı ısı akılarındaki ısı yalıtım özellikleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Termoplastik PU elastomerler, farklı oranlarda montmorillonit nanokil ve karbon nanofiber (CNFs) kullanılarak üretilmiştir. Kütlece %10 CNFs ve kütlece %5 nanokil parçacıkları eklenerek üretilen termoplastik PU malzemelerde en iyi ısı performansına ulaşılmıştır.

Quan vd (2010) grafit nanotrombosit (GNP) maddesinin termoplastik poliüretana (TPU) ilavesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. GNP kullanılarak üretilen TPU'larda termal kararlılığın arttığı belirlenmiştir. Konik kalorimetre deney sonuçlarına göre GNP'lerin TPU'larda kabaran alev geciktirici görevinde bulunduğu ve ısı açığa çıkış oranını önemli ölçüde düşürdüğü görülmüştür.

Jiao vd (2009) saf polipropilen (PP), termoplastik poliüretan ve karışımları (TPU), PP ve TPU karışımları üzerinde alev geciktirici çalışmaları yapmışlardır. Amonyum polifosfat (APP), pentaeritritol (PER) ve melamin siyanurat (MCA), rektorit kil (REC) kullanarak bu maddelerin malzemeye olan etkilerini UL94 yanma deney cihazı, konik kalorimetre, termogravimetrik analiz (TGA) cihazlarında belirlemişlerdir. Sonuçlara göre %25 alev geciktirici içeren PP/TPU karışımı ağırlıkça sırası ile 40/40/20/3

APP/PER/MCA/REC kullanarak üretilen PU malzemede en iyi alev geciktirici ve mekanik özellikler elde edilmiştir.

Bourbigot vd (2009) polihedraloligomerik silseskuioksan (POSS) kullanarak TPU üretmişler ve kütle kaybı kalorimetresinde çalışmalar yapılmıştır. Üretilen katkılı PU malzemede saf PU'ya göre ısı yayılım oranı tepe noktası büyük oranda düşmüştür. Bu durum kabaran yapılar ile sağlanmıştır. Kabaran yapılar malzeme üzerinde ısı ve kütle transferini sınırlayan bir tabaka oluşturur ve böylelikle ısı çıkış oranı düşer.

Bourbigot vd (2008) çalışmalarında polimer nanokompozit (organik kil, polihedraloligomerik silseskuioksan ve nanotüp karbon) içeren TPU maddelerin yanma reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bu tip nano parçacıkların dağılımı ile alev geciktirme özelliği elde edilmiştir. Fakat katkılı malzemeler sınırlı oksijen indeks (LOI - Limiting Oxygen Index) ve UL 94 yanma deneylerinden olumlu sonuçlar elde edilememiştir.

2.2.3. Esnek poliüretan malzemeler

Yaygın olarak otomotiv, tren ve uçak koltuklarında kullanılan esnek PU malzemeler, düşük yoğunluk, yüksek hava geçirgenliği ve açık hücre yapısı gibi özelliklerinden dolayı kolayca tutuşabilir ve yüksek yanma hızına sahiptir. PUF malzemelere eklenen halojenli alev geciktiricilerin, yaydıkları zararlı emisyonlardan dolayı Avrupa'da gerçekleştirilen protokoller sonucunda kullanımı gün geçtikçe azaltılmaktadır. Bu kapsamda Konig vd (2008) yaygın olarak kullanılan ve halojen içermeyen melamin üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Melamin kullanımının artması ile PUF malzemedeki ısı kapasitesinin arttığı belirlenmiştir.

Andersson vd (2008) kabaran bileşenler ile alev geciktirici sistemlerini, esnek PU malzemelerdeki etkilerini incelemişlerdir. Bu maddelerin birleşimi sonucu alev geciktirici özelliklerin önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir. Isı açığa çıkma oranı düşmüştür ve tutuşma zamanı uzamıştır. Saf haldeki malzeme ile kıyaslandığı zaman, katkılı PUR malzemedeki sertlik iyileşmiş ve kopma esnemesi düşmüştür.

King vd (2009) İngiltere'deki üç farklı esnek PU üretici firmaları ile birlikte gerçekleştirilen, farklı formüllerle üretilen ve 10 yıldır muhafaza edilen PUF

malzemeler üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Her bir numune 6 aylık aralıklarla, alev geciktirici miktarları dikkate alınarak gözlenmiştir. Özellikle iki adet klorlanmış fosfat ester alev geciktirici türü üzerinde çalışma yapılmıştır. Kullanılan bu alev geciktiriciler trikloroizopropil fosfat (TCPP) ve tri (1,3-dikloro-2-propil) fosfattır (TDCP). Bunlardan hiçbiri yanma direncini kaybetme eğiliminde değildir.

Koenig vd (2009) yaptıkları çalışmada, melaminin hem normal ortam şartlarında hem de oksijen içeren ortam şartlarındaki davranışları üzerinde çalışma yapmışlardır. TGA/DSC deneyleri ile PU malzemenin adım adım bozunması hem atmosfer hem de oksijen ortamında kaydedilmiştir. Konik kalorimetre deney sonuçlarına göre, kapalı hücre yapısını oluşturmasından dolayı melamin çok iyi bir alev geciktirici özellik göstermiştir.

Bashirzadeh ve Gharehbaghi (2010) alev geciktiricilerde halojen içeriğini azaltıp halojen içermeyen alev geciktiriciler üzerine çalışmalar yapmıştır. Yapılan çalışmada iyi bilinen iki adet halojen içermeyen, katı alev geciktiriciler sınıfında bulunan genişleyebilir grafit ve melamin kullanılmıştır. Kullanılan genişleyebilir grafit ve melamin, esnek PU (PUF) malzemelerde elastikiyette, fiziksel ve mekanik özelliklerde iyileşme sağlamıştır. Ayrıca PUF malzemenin alev geciktirici özelliğini de etkin bir şekilde artırmıştır.

3. DENEY SİSTEMİ VE TEKNİKLERİ

Tez kapsamında, ısı yalıtımı ve otomotiv endüstrilerinde kullanılan malzemelerin üretiminde gerekli olan poliüretan hammaddeleri temin edilerek, tutuşma ve yanma testlerinin standartlarına uygun, farklı boyutlarda numuneler üretilmiştir.

Isı yalıtımı endüstrisi ve otomotiv sektöründe kullanılan poliöl ve izosiyanat ürünleri doğrudan ticari firmalardan temin edilmiş olup, hem ticari alev geciktirici maddeler hem de farklı alev geciktiriciler kullanılarak iki farklı yöntem ile poliüretan malzeme üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin birincisi; laboratuvar ölçekli olarak homojenizatör ve mekanik karıştırıcı ile yapılan poliüretan malzeme üretimi, ikincisi ise doğrudan endüstriyel uygulamalarda kullanılan poliüretan enjeksiyon makinesi ile yapılan poliüretan malzeme üretimidir. Tutuşma ve yanma testleri için; standartlara bağlı olarak tasarımı yapılan ve üretim işlemleri bizzat takip edilerek imal ettirilen MVSS 302, UL 94 ve konik kalorimetre yanma test cihazları kullanılmıştır.

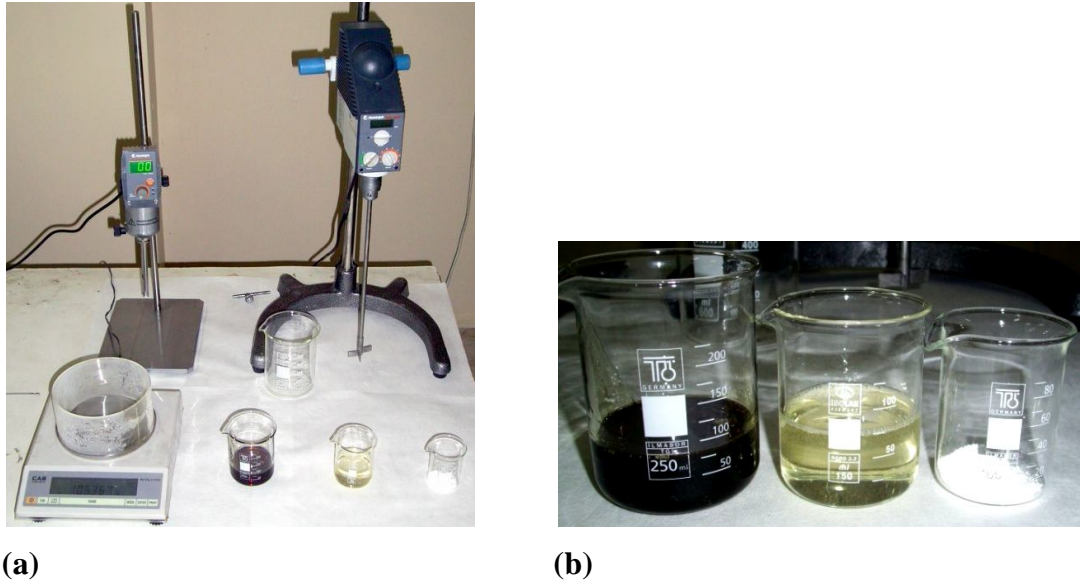
3.1. Üretimde Kullanılan Cihazlar ve Üretim Yöntemleri

Rijit, esnek ve termoplastik poliüretan üretiminde kullanılan poliöl ve izosiyanat hammaddeleri temin edilmiştir. Farklı alev geciktiriciler bu hammaddelere ilave edilerek malzeme üretimleri gerçekleştirilmiştir ve alev geciktiricilerin poliüretan malzemelere ilavesi ile oluşan değişimler incelenmiştir.

3.1.1. Mekanik karıştırıcı ve homojenizatör kullanılarak yapılan PU üretimi

Piöl ve izosiyanat ortam şartlarında sıvı halde bulunurlar, alev geciktiricilerin çoğunluğu ise toz halinde bulunmaktadır. Alev geciktiriciler genel olarak poliöl sistemi içeresine ilave edildikten sonra izosiyanat ile karışımları yapılmaktadır.

Örnek bir uygulama olarak alev geciktiricili rijit poliüretan malzeme üretiminin aşamaları aşağıda gösterilmiştir. Şekil 3.1’de üretim için gerekli hassas terazi, homojenizatör, mekanik karıştırıcı, izosiyanat, poliöl ve alev geciktiricinin genel görünümü verilmektedir.



Şekil 3.1 (a) Hassas terazi, homojenizatör ve mekanik karıştırıcı ile izosiyanat, poliöl ve alev geciktiricinin görünümü, (b) (soldan sağa doğru sırası ile) izosiyanat, poliöl ve alev geciktiricinin yakın görünümü

Genel olarak alev geciktiriciler poliöl içerisine ilave edilir. Bu çalışma içerisinde alev geciktiricilerin poliole ilavesi ve homojen bir şekilde dağılması homojenizatör yardımı ile sağlanmıştır (Şekil 3.2). Homojenize edilen alev geciktiricili poliöl sistemine Şekil 3.3 (a)’da görüldüğü gibi poliöl miktarına uygun oranda izosiyanat ilave edilerek, mekanik karıştırıcıda 2000 min^{-1} dönme sayısında poliöl sistemi ve izosiyanatın 10 s süre ile karışımı Şekil 3.3 (b)’de görüldüğü gibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 Alev geciktiricinin homojenizatör kullanılarak poliöl içerisinde dağılması



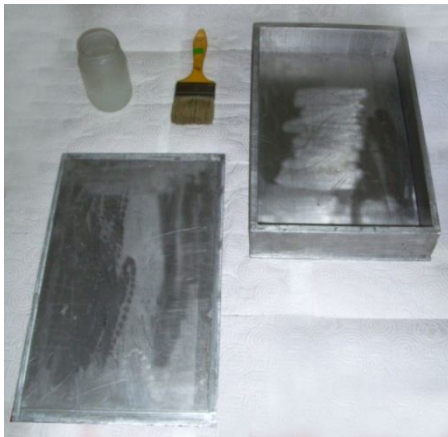
(a)



(b)

Şekil 3.3 (a) Alev geciktiricili poliöl sistemine izosiyanat ilave edilmesi ve **(b)** son karışımın mekanik karıştırıcıda karıştırılması

Döküm öncesinde, kalıbın döküme hazır hale getirilmesi gereklidir. Şekil 3.4 (a)'da kalıp ve kalıp ayırıcı görülmektedir. Numunenin döküm işlemi sonrasında kalıp içerisinden kolay bir şekilde çıkarılmasını sağlayabilmek için, üretimi gerçekleştirilecek poliüretan malzemeye uygun kalıp ayırıcı, Şekil 3.4 (b)'de görüldüğü gibi kalıba sürülerek kalıp hazırlanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.4 (a) Kalıp ayırıcı, fırça ve kalıp **(b)** kalıba kalıp ayırıcı sürülmesi

Mekanik karıştırıcıdaki işlem sonrasında elde edilen karışım hızlı bir şekilde kalıba dökülmüş olup (Şekil 3.5), kalıp; ısıtma ünitesi pres altında (Şekil 3.6 ve 3.7) 40-45°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile tutulmuştur. Son olarak numune kalıptan çıkarılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.5 Karışımın kalıba dökülmesi

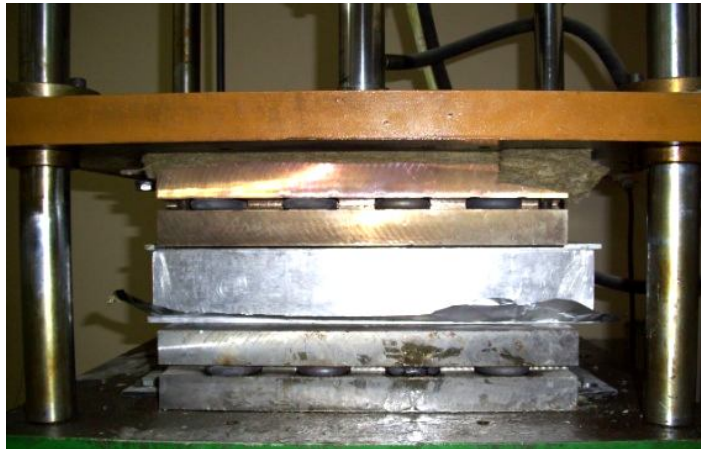


(a)



(b)

Şekil 3.6 (a) Tek kalıplık ve (b) iki kalıplık ısıtma ünitesi presler

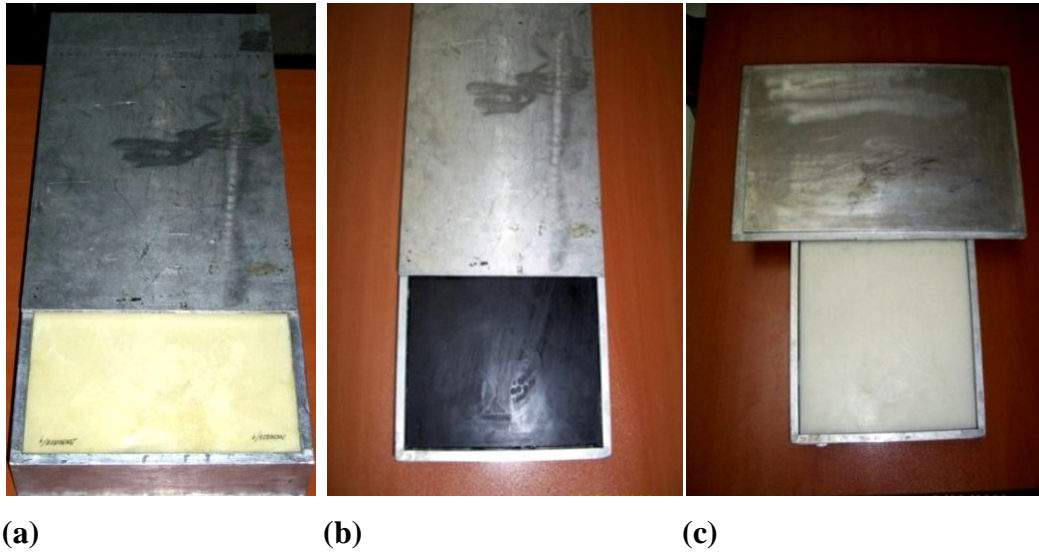


Şekil 3.7 Kalıbın pres altında tutulması



Şekil 3.8 Numunenin kalıptan çıkarılması

Benzer işlemler termoplastik ve esnek poliüretan malzemeler için de gerçekleştirilmiştir. Rijit, termoplastik ve esnek poliüretan malzemelerin birlikte görünümleri Şekil 3.9’da verilmektedir.

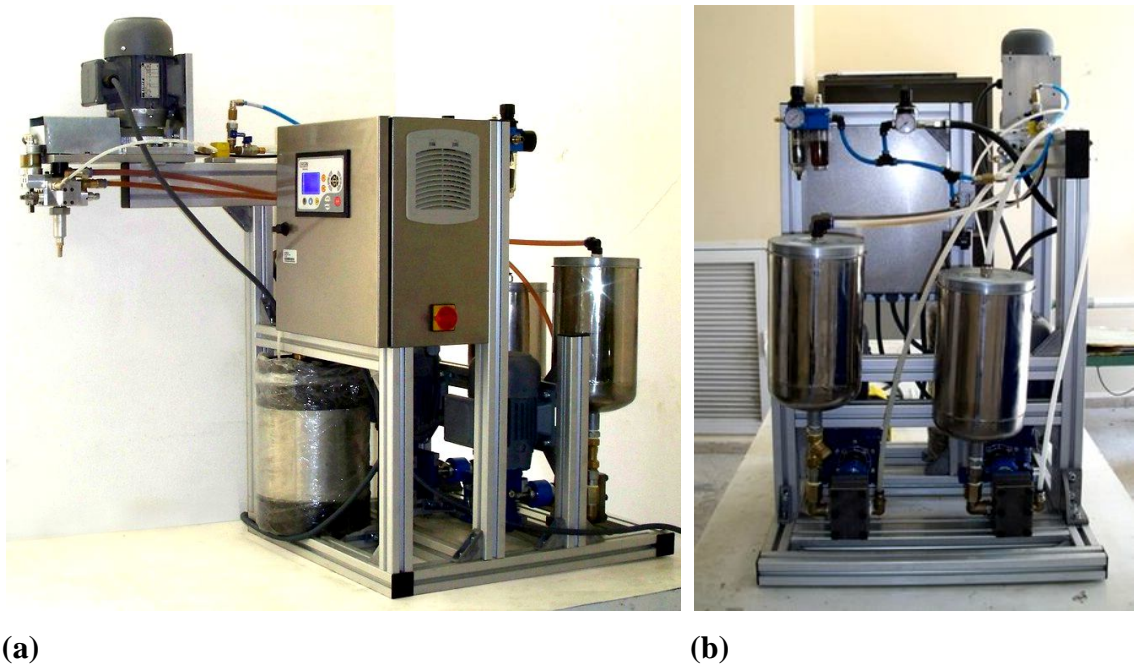


Şekil 3.9. Üretimi tamamlanmış, kalıp içerisinden çıkarılmamış (a) sert, (b) termoplastik ve (c) esnek poliüretan malzemeler

3.1.2. Poliüretan enjeksiyon makinesi kullanılarak yapılan PU üretimi

Poliüretan enjeksiyon makinesi, ortam şartlarında sıvı halde bulunan poliöl ve izosiyanatı, ayrıca poliöle eklenen katkı maddelerini, bünyesinde bulunan pompalar vasıtasıyla karıştırıcı mikserle gönderen ve mikserde bu kimyasal sıvıların karışımını gerçekleştiren makinedir. PU enjeksiyon makinesi; Cersan Makine A.Ş.’de (İstanbul)

laboratuar ölçekli olarak özel olarak ürettirilmiştir. Makine üzerindeki elektronik yazılım vasıtasıyla pompa frekansı, döküm süresi, mikser hızı, mikser yıkama ve kurulama zamanı gibi tüm ayarlamalar yapılabilmektedir. Poliüretan enjeksiyon makinesi kendi bünyesinde Şekil 3.10 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi, iki adet kimyasal sıvı haznesi ve kimyasal sıvıları basan iki adet pompa bulundurmaktadır. Makine üzerinde bulunan iki ayrı pompanın frekans ayarlamaları yapılarak, pompa basma debileri ayarlanabilmektedir.



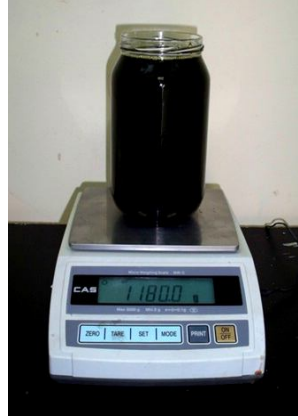
Şekil 3.10. Enjeksiyon makinesi (a) görünüşü (b) hazneleri ve pompaları

Örnek bir uygulama olarak, yalnızca poliöl ve izosiyanat karışımından elde edilen rijit poliüretan malzemenin üretim aşamaları aşağıda gösterilmiştir. Şekil 3.11'de hassas terazide kütleli oranları ayarlanmış poliöl ve izosiyanatın görünüşleri verilmektedir.

Poliöl ve izosiyanat Şekil 3.12'de görüldüğü gibi poliüretan makinesi bünyesindeki haznelere eklenmiştir. Debileri ayarlanan pompalar ile haznelere eklenmiş olan poliöl ve izosiyanatın, karışım yapılacak kafaya gönderilmesi sağlanmıştır. Karışım kafasına gelen kimyasallar, ayarlanan döküm süresi ve ayarlanan pompa frekansında, farklı zamanlarda Şekil 3.13'de görüldüğü gibi ayrı olarak kaplara alınmıştır.

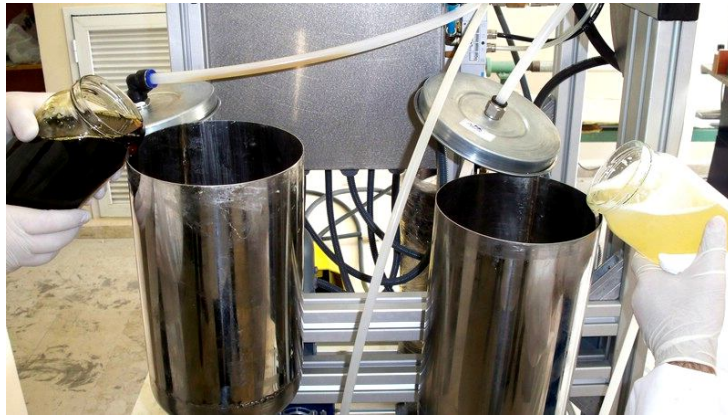


(a)



(b)

Şekil 3.11 Enjeksiyon makinesi haznesine koyulacak (a) poliöl ve (b) izosiyanatın hassas terazide tartılması



Şekil 3.12 İzosiyanat ve poliölün PU enjeksiyon makinesi haznelerine eklenmesi



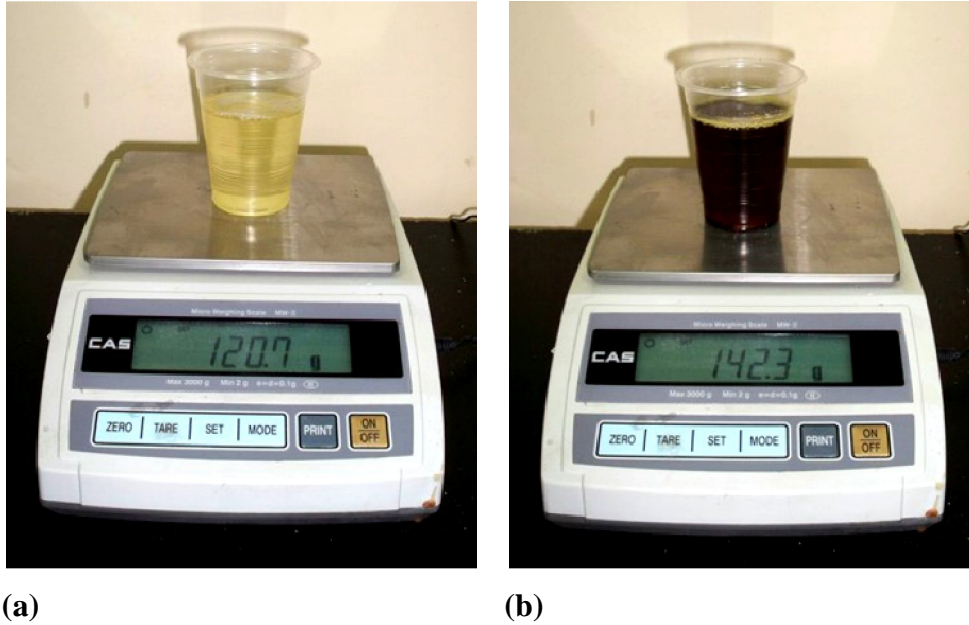
(a)



(b)

Şekil 3.13 (a) Poliölün ve (b) izosiyanatın; PU enjeksiyon makinesindeki karışım öncesi kütle ölçümü için ayrı olarak alınması

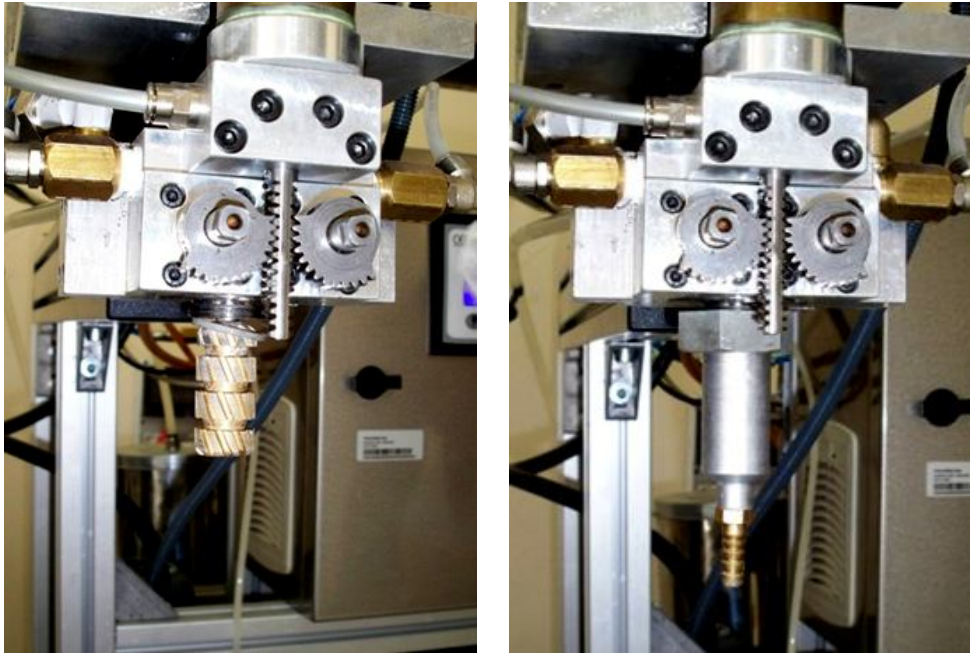
Poliüretan malzeme üretimi için AA5083 alaşımlı alüminyum kalıp kullanılmıştır. Kullanılan kalıba ait iç ölçüler 350 mm x 350 mm x 50 mm'dir. Bu ölçülerdeki kalıpta istenilen yoğunluğu sağlayabilmek için gerekli olan polioliol/izosiyanat miktarları hesaplanmıştır. Döküm süresi ve pompa frekans ayarlaması yapılarak kaba alınmış olan polioliol ve izosiyanatın Şekil 3.14'te görüldüğü gibi hassas terazi de ölçümleri yapılır ve miktarları ayarlanır.



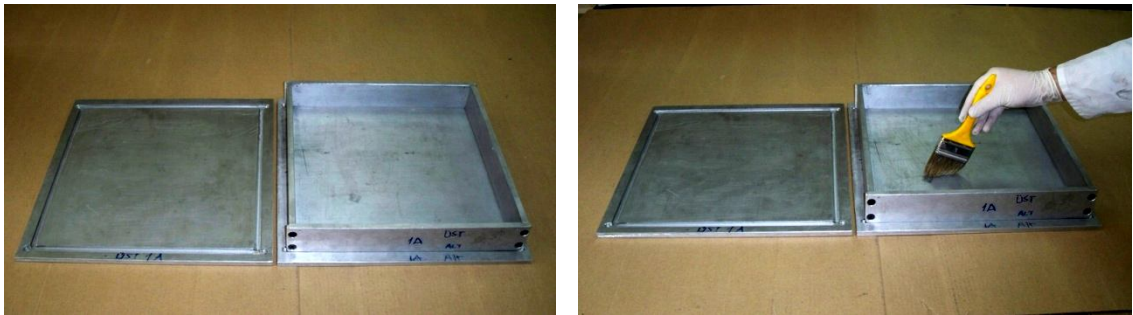
Şekil 3.14 (a) Polioliol ve (b) izosiyanatın hassas terazide tartılması ve kütleli karışım oranının kontrolü

Polioliol ve izosiyanatın kütleli oranları için gerekli pompa ayarları tamamlandıktan sonra Şekil 3.15 (a)'da görülen ve çalışma esnasında 6000 min^{-1} ile dönen mikserin montajı PU enjeksiyon makinesindeki yerine yapılmıştır. Daha sonra Şekil 3.15 (b)'de görülen ve karışım esnasında mikserden dış ortama geçecek sıvı sıçramalarını engellemek üzere üretilmiş mikser dış kabı da PU enjeksiyon makinesindeki yerine montajlanmıştır. Bu işlemler tamamlandıktan sonra PU enjeksiyon makinesi döküme hazır hale gelmiştir.

Numunenin döküm sonrasında, Şekil 3.16 (a)'da görülen kalıp içerisinde kolay bir şekilde çıkarılmasını sağlayabilmek için, üretimi gerçekleştirilecek olan poliüretan malzemeye uygun kalıp ayırıcı, Şekil 3.16 (b)'de görüldüğü gibi PU enjeksiyon makinesindeki döküm öncesinde kalıba sürülerek kalıp hazırlanmıştır.



(a) Mikser ve (b) mikser dış kabının, döküm öncesi sırası ile montajı



(a) Dökümde kullanılacak kalıp ve (b) kalıba kalıp ayırıcı sürülmesi

Kalıp ayırıcı sürülme işlemi bittikten sonra, kalıp PU enjeksiyon makinesi altına yerleştirilmiştir ve Şekil 3.17' de görüldüğü gibi döküme hazır hale getirilmiştir. Gerekli ayarlamalar yapıldıktan sonra ise döküm işlemine geçilmiştir. Şekil 3.18'de görüldüğü gibi poliöl ve izosiyanat mikser tarafından 6000 min^{-1} 'de karıştırılmakta ve kalıba döküm işlemi gerçekleştirilmektedir. Döküm işlemi sonrası kalıp PU enjeksiyon makinesinden uzaklaştırılmıştır ve mikserin temizliği yine makinedeki haznelerden biri olan basınçlı propanol ile yaklaşık 3 saniye boyunca temizlenmiştir. Doldurma kafası propanol ile temizlendikten sonra yaklaşık 15 saniye boyunca 6 bar basınçtaki sistem havası ile mikser ve mikser dış kabı kurutulmuştur.



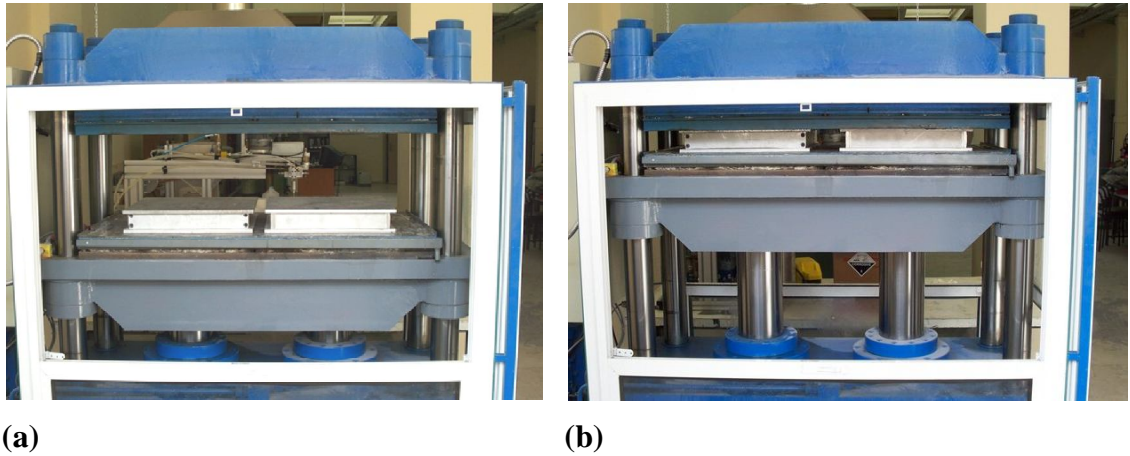
Şekil 3.17 Kalıbın PU enjeksiyon makinesi altına yerleştirilmesi



Şekil 3.18 Sıvı poliüretanın kalıba dökülmesi

Kalıba döküm işleminden sonra, kalıpların üst kapağı hızlı bir şekilde kapatılmış ve kalıplar Şekil 3.19 (a)'da görüldüğü gibi pres altına yerleştirilmiştir. Kalıpların 4 yan yüzeyinde tabandan 47 mm yükseklikte $\text{Ø}3$ mm'lik ikişer adet (toplam 8 adet) hava delikleri bulunmaktadır. Bu delikler kimyasal reaksiyon esnasında açığa çıkan gazların kalıptan dışarı atılmasında ve üretilen malzemenin şeklinin daha düzgün olmasında önemli bir etkiye sahiptir.

Kalıplar içindeki kimyasal reaksiyon hızlı bir şekilde devam etmekte olduğundan presin de hızlı bir şekilde, Şekil 3.19 (b)'de görüldüğü gibi yaklaşık 6 bar basınçta sıkıştırılması gerekmektedir. Kalıplar pres altında, kullanılan poliöl ve izosiyanatın cinsine bağlı olarak değişen bir sürede bekletilmektedir. Üretimde kullanılan 5 cm kalınlığındaki rijit poliüretan malzeme için bekleme süresi yaklaşık 30 dakikadır.



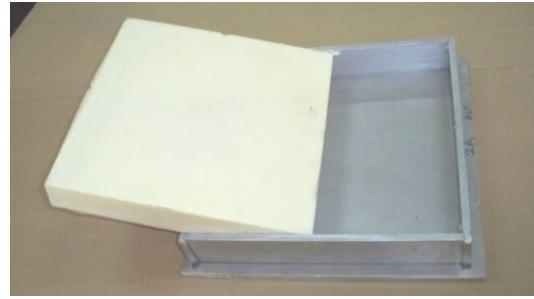
Şekil 3.19 (a) Kalıpların pres altına yerleştirilmesi ve **(b)** preste kalıpların sıkıştırılması

Kalıplar 30 dakika pres altında bekletildikten sonra presten çıkarılmıştır. Kalıp düz bir yüzeye yerleştirildikten sonra üst kapağı Şekil 3.20 (a)'da görüldüğü gibi açılmıştır. Kalıp ayırıcısı iyi sürülmüş PU malzemeler Şekil 3.20 (b)'de görüldüğü gibi kalıptan rahat bir şekilde, deforme olmadan çıkabilmektedir. Kalıptan çıkarılan her PU malzemeye ait ayrı numaralandırma işlemi yapılmıştır. PU malzemedeki üretim ve numaralandırma işlemi bitince, kalıptaki hava delikleri ve eğer varsa kalıp iç yüzeyindeki istenmeyen parçacıklar temizlenmiştir ve kalıplar tekrar üretim için hazır hale getirilmiştir.

Son olarak, kalıptan çıkarılan PUR malzeme elektrikli testere kullanılarak yanma test standartlarında kullanılmak üzere Şekil 3.21'de görüldüğü gibi istenilen boyutlara getirilmiştir. Yanma testi standartlarında istenen özelliklere göre, PUR malzemenin üst kısmında oluşan parlak kabuk kısmı kesilmeli ya da kesilmemelidir. PUR malzeme kesilme işlemi sonrasında üretim basamakları ve deneyler için numune hazırlama işlemleri tamamlanmış bulunmaktadır.



(a)



(b)

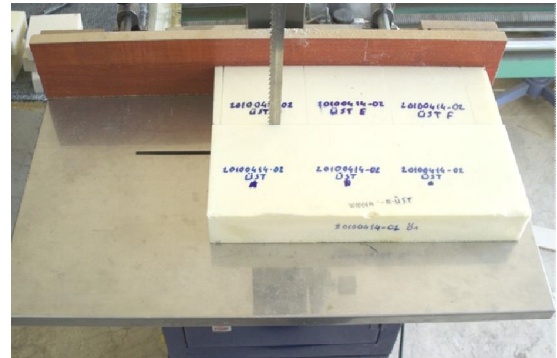


(c)

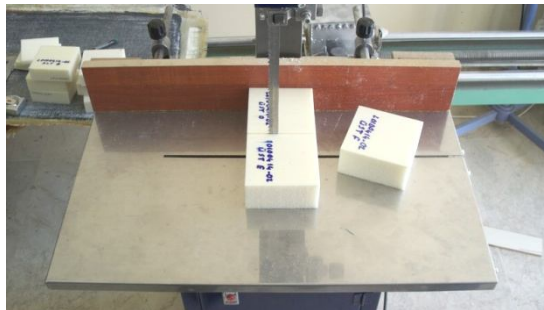
Şekil 3.20 (a) Kalıp üst kapağının kaldırılması ve PUR malzeme görünümü, (b) PUR malzemenin kalıptan çıkarılması ve (c) PUR malzemenin kalıptan çıkmış haldeki son durumu



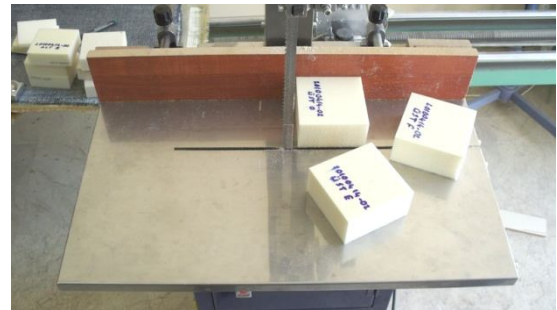
(a)



(b)



(c)



(d)

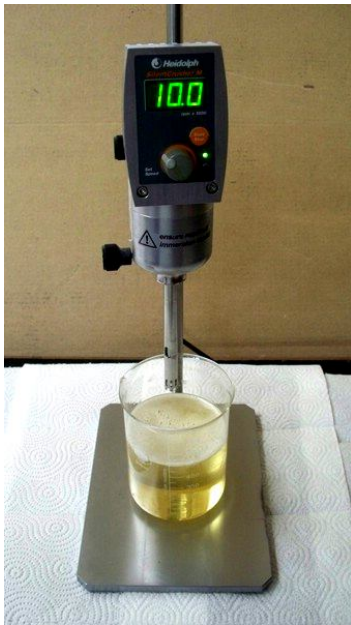
Şekil 3.21 (a, b, c, d) Kalıptan çıkarılan PUR malzemenin, elektrikli testere kullanılarak yanma test standartlarında kullanılmak üzere istenen boyutlara getirilmesi

Poliüretan enjeksiyon makinesi ile gerçekleştirilen üretimlerde ilave edilecek alev geciktiriciler önceden başka bir kap içerisinde poliole ilave edilerek homojenize işlemi

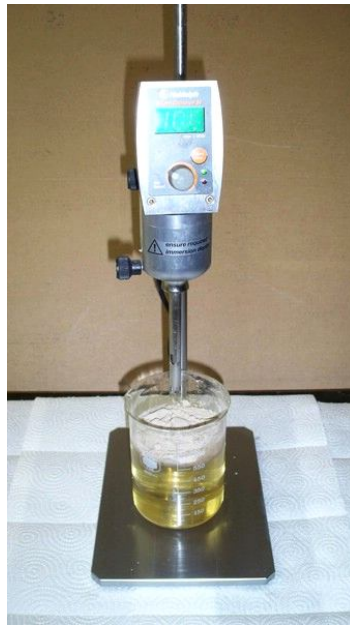
yapılmıştır (Şekil 3.22 ve 3.23). Daha sonra alev geciktiricili poliöl sistemi ilgili tanka dökülmüştür (Şekil 3.24). Genel olarak alev geciktiricilerin saklanma şartlarına bağlı olarak bazı durumlarda ön bir kurutma yapılmıştır (Şekil 3.25).



Şekil 3.22 Homojenize işlemi öncesi alev geciktirici, poliöl ve homojenizatör



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.23 (a) Homojenizatör altına poliölün yerleştirilmesi, (b) poliole alev geciktirici ilavesi ve (c) homojenize işlemi



(a)

(b)

Şekil 3.24 (a) Saf izosiyanatın ve (b) poliöl + alev geciktirici karışımının gerekli haznelere eklenmesi



Şekil 3.25 Alev geciktiricinin fırında kurutulma işlemi

Yukarıda örnek bir uygulama olarak bahsedilen poliüretan enjeksiyon makinesi kullanılarak gerçekleştirilen rijit poliüretan malzemenin üretim aşamaları ve alev geciktirici eklenmesi aynı şekilde esnek ve termoplastik poliüretan malzemeler için de uygulanabilmektedir.

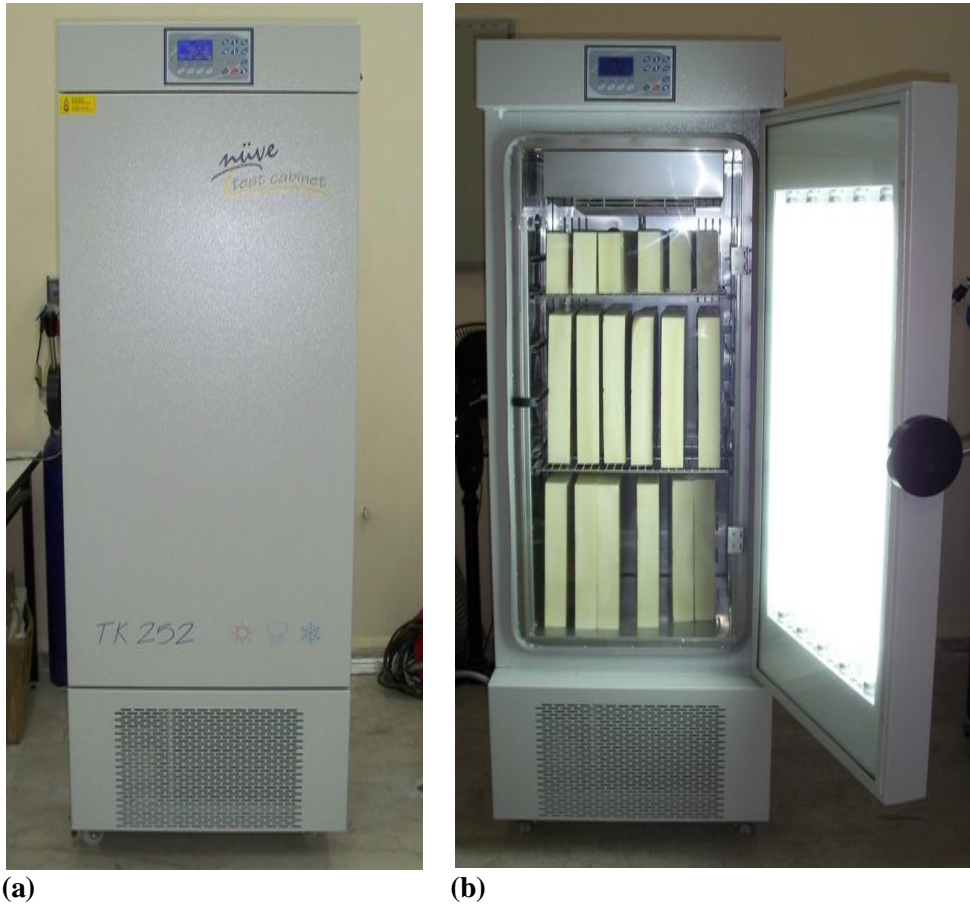
3.2. Tutuşma – Yanma Test Cihazları ve Test Yöntemleri

Ticari firmalar genel olarak, ürettikleri poliüretan esaslı malzemelerin, tutuşma ve yanma ile ilgili mevcut standartları (UL 94 ve/veya MVSS 302) sağlayıp sağlamadığını test etmektedirler. Fakat bu standart testler malzeme içinde zamana bağlı sıcaklık değişimi, ısıl bozunma, ortaya çıkan zararlı gazlar ve yanma mekanizması hakkında bilgi verememektedir. Bu tezde, ticari firmaların kullandığı testlere ek olarak, yanma esnasında meydana gelen zararlı gazları ve oranlarını tespit edebilen, daha gelişmiş bir yanma kontrol cihazı olan, konik kalorimetre test cihazı da kullanılmıştır. Üretim yöntemlerinde bahsedilen, PU malzeme üretimi ile üretilen numunelerin de ısıl ve mekanik analizleri yapılmıştır. Yapılan üretimin, ticari firma üretimlerine uygunluğu kontrol edildikten sonra UL 94, MVSS 302 ve konik kalorimetre testleri gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde, ticari firmalar tarafından üretilen poliüretan esaslı malzemelerin ısıl bozunma ve yanma davranışları detaylı olarak tespit edilmiştir.

Isı yalıtımı için kullanılacak malzemelerde ısı iletim katsayısı ölçümleri, Kyoto QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.26). Ayrıca yanma testleri öncesi numunelerin gerekli sıcaklık ve bağıl nemde belirlenen sürede şartlandırılması Nüve TK 252 şartlandırma ünitesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.27).



Şekil 3.26 Kyoto QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı



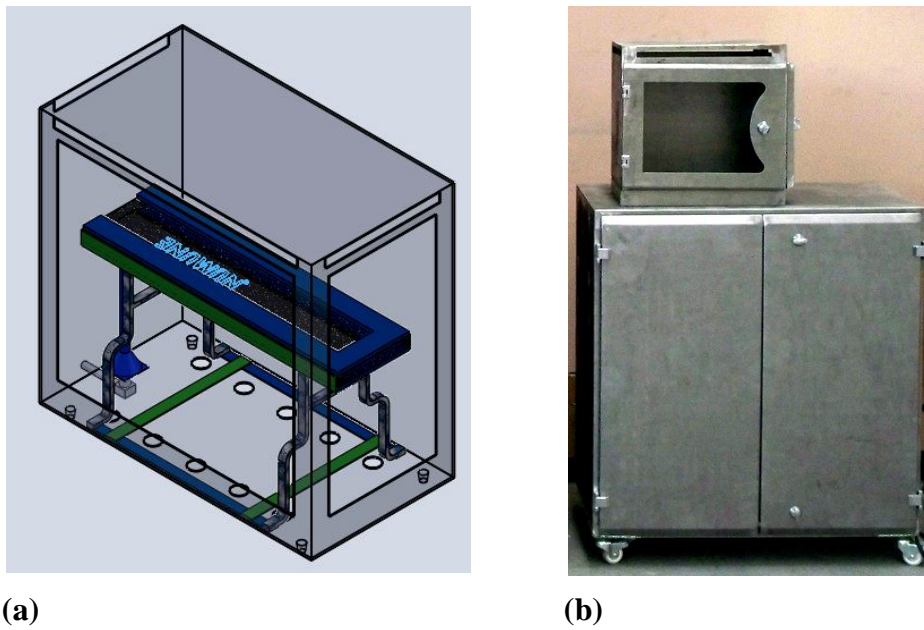
Şekil 3.27 Şartlandırma ünitesinin (a) kapalı ve (b) numuneler yerleştirilmiş haldeki durumu

Can ve mal kaybını en aza indirmek için sürekli olarak değişen ve katılan yeni yönetmelikler ve standartlar, ısı bozunma ve yanmaya daha dirençli yeni malzemeler geliştirilmesi zorunluluğunu getirmektedir. Örneğin halojen alev geciktirici kullanılarak üretilen poliüretan esaslı bazı malzemeler, mevcut standartları (UL 94 ve MVSS 302) sağlamasına rağmen, ısı bozunma ve yanma esnasında ortaya çıkarttıkları zehirli gazlardan dolayı bu tip alev geciktiricilerin kullanımına kısıtlama veya yasaklama getirilmektedir. Bu tezde kullanılan UL 94, MVSS 302 ve konik kalorimetre test cihazları standartlara uygun şekilde tasarlanarak yurtiçinde imalatları yaptırılmıştır.

3.2.1. Motorlu taşıtlar güvenlik standardı MVSS 302 ve genel tanımı

MVSS 302 testi mühendislik uygulamalarında farklı alanlardaki malzemelerin yanma ve alev hızlarını belirlemek için uygulanan bir testtir. Fakat yaygın olarak otomotiv endüstrisindeki malzemelerin sınıflandırılmasında kullanılmaktadır. Uygulanan yanma

testleri ve numune hazırlanması ile ilgili bilgiler MVSS 302 ve ASTM D5132-034 standartları yararlanılarak hazırlanmıştır. Örnek malzeme boyutları 356 mm x 100 mm x 13 mm'dir. Şekil 3.28 (a)'da MVSS 302 yanma test cihazına ait tasarım ve Şekil 3.28 (b)'de ise ilk etapta meydana getirilen ve daha sonra üretimine devam edilecek halde bulunan cihaz görülmektedir.



Şekil 3.28 (a) MVSS 302 yanma test cihazı tasarımı ve (b) ilk etapta üretimi devam eden yanma test cihazı

Test cihazında kullanılacak olan alev beki yurtdışından temin edilmiş olup diğer parçalar üretim işleminden geçmiştir. Şekil 3.29'da elektronik olarak metan gazı geçiş süresi ayarlanabilen yanma test cihazına ait ön görünüş verilmektedir.



Şekil 3.29 MVSS 302 yanma test cihazının ön görünüşü

Son hali Şekil 3.30’da görülen MVSS 302 yanma test cihazı ile üretim yöntemlerinde bahsedilen PU malzeme üretiminden temin edilen numunelerin yanma testleri yapılmıştır.



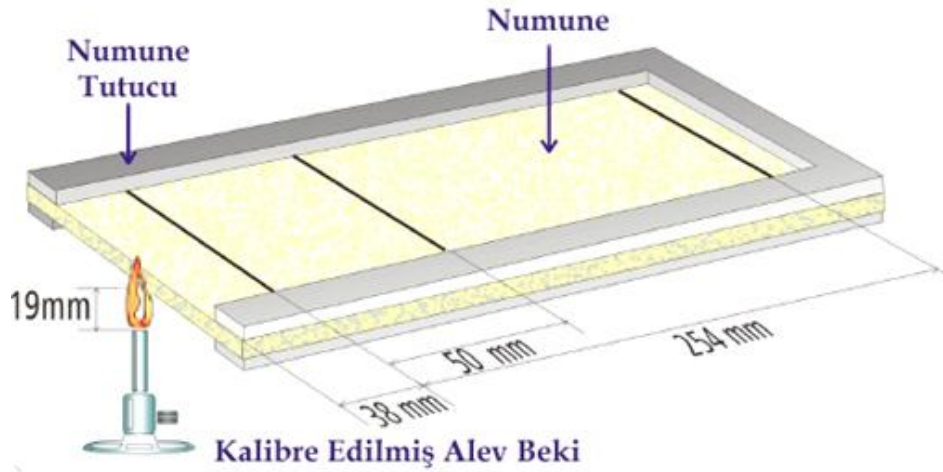
Şekil 3.30 MVSS 302 yanma test cihazı

3.2.1.1. MVSS 302 yanma testi için numunenin teste hazırlanması

Genişlik ölçüleri 100 ± 5 mm, uzunluk ölçüleri 300 mm ve kalınlık ölçüleri en fazla 13,0 mm olan 5 adet deney numunesi, önceden daha büyük boyutta üretilmiş poliüretan malzemenin kesilmesi ile hazırlanır. Standartlara uygun kesilmiş olan numuneler en az 24 saat boyunca $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ’de ve $\%50 \pm 5$ bağıl nemde şartlandırılır. Deney için gerekli ortam şartları; 15°C ile 35°C sıcaklık değerleri arasında ve bağıl nem değeri $\%45$ ile $\%75$ arasında olmalıdır. MVSS 302 yanma test cihazının kendi bünyesinde yanma sonrası gazları ortamdaki uzaklaştırmak için gerekli herhangi bir fan bulunmadığı için, harici bir davlumbaz kullanılarak yanma test cihazı üzerinde hava akış hızı 0,1 m/s olarak ayarlanır.

3.2.1.2. MVSS 302 yanma testinin uygulanması

Standarda uygun ölçülerde kesilmiş numune üzerinde, uç kısımdan itibaren Şekil 3.31’de görüldüğü gibi başlangıçtan 38 mm sonra birinci referans çizgisi çekilir, daha sonra bu çizgiden 50 mm sonra ikinci ve 254 mm sonra da üçüncü referans çizgileri çekilerek işaretlemeler yapılır. Alev beki ısı değeri 37 ± 1 MJ/m³ olan metan gazı 20 kPa basınçta verilir. Alev beki bir çakmak ile tutuşturularak 38 ± 2 mm yüksekliğinde mavi alev üretene kadar ayarlamalar yapılır. Numune U-çerçeveler arasında yerleştirildikten sonra numune tutucu destekleyicisi ile birlikte test kabini içine yerleştirilir. Alev beki üst ucu ile numunenin alt yüzeyi arası mesafe 19 ± 1 mm olacak şekilde yerleştirme yapılır.



Şekil 3.31 MVSS 302 test numunesi üzerindeki işaretlemeler

Numune yakılmaya maruz bırakıldıktan 15 s sonra alev söndürülür. İlk olarak alevin numunenin başlangıçtan 38 mm sonraki birinci referans çizgisine ulaşma süresi ölçülür. İkinci olarak numunenin birinci referans çizgisini geçmesi durumunda, alevin ilerleme mesafesi ve zamanı kayıt altına alınarak yanma hızı hesaplanır. Maksimum izin verilen yanma hızı 101,6 mm/min’dir.

3.2.1.3 MVSS 302 yanma testi sonuçlarının değerlendirilmesi

Yanma testi uygulama işlemleri bitirildikten sonra yanma hızı; B (mm/min) olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$B = 60 \cdot \left(\frac{D}{T} \right) \quad (3.1)$$

burada; B yanma hızı (mm/min), D alevin ilerleme mesafesi (mm), T alevin ilerleme süresi (s) olarak ifade edilmektedir.

MVSS 302 yanma test cihazında yanmanın sınıflandırılabilmesi için, alevin ilerleme mesafesi ve alevin yanma süresinin tespit edilmesi gerekmektedir. Belirlenen alev süresi ve alev ilerleme mesafesi dikkate alınarak, Tablo 3.1’de görüldüğü gibi malzeme için yanma sınıflandırılması gerçekleştirilmektedir.

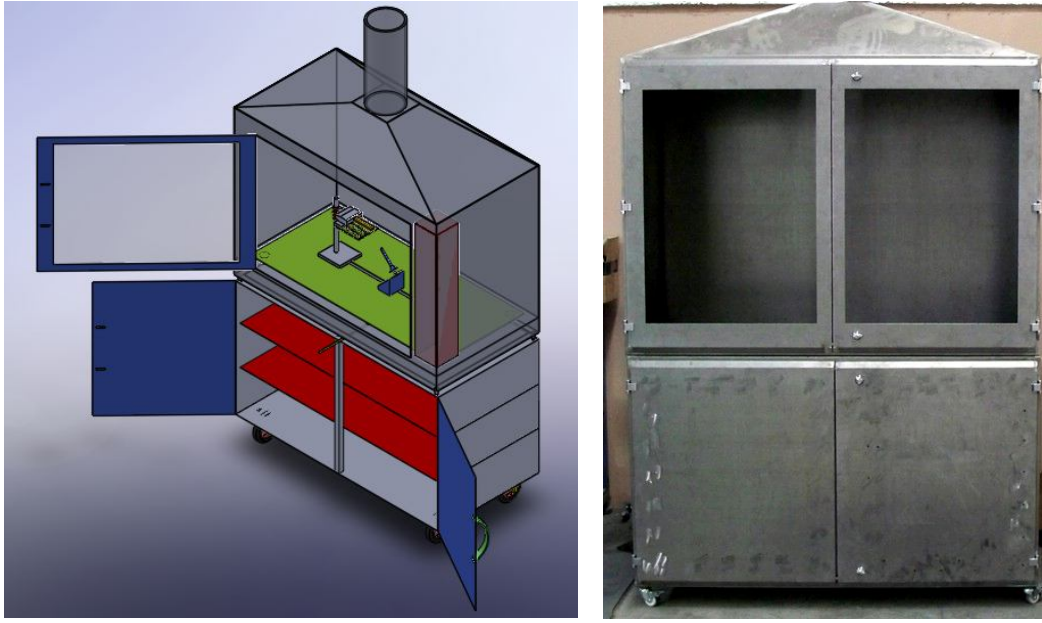
Tablo 3.1 MVSS 302 Malzeme Yanma Durumu Sınıflandırılması (ASTM D5132-034)

MVSS 302 Sınıflandırma	Açıklama
Kolay tutuşmayan DNI (tutuşmaz)	Malzeme yanmıyor ya da alev beki ile olan temas kaldırılınca kendi kendine sönüyor.
Otomatik sönebilen SE (kendi sönebilen)	Malzeme yanıyor, fakat alev birinci referans işaretine gelmeden yanma duruyor.
SE/NBR (kendi sönen/yanma hızsız)	Malzeme yanıyor, bununla birlikte alevin birinci referans işaretine ulaşmasından sonra 60 s içerisinde yanma durması ve alevin birinci referans işaretini 51 mm den fazla geçmemesi gerekir.
SE/B (kendi sönebilen/yanma hızıyla)	Malzeme yanıyor. Fakat birinci referans noktasından 51 mm uzaklık ile ikinci referans noktası arasında bir yerde kendiliğinden sönmesi gerekir.
Kolay tutuşan B (yanma hızı)	Malzeme yanıyor ve ikinci referans noktasını da geçiyor.

3.2.2. UL 94 yanma test cihazı ve genel tanımı

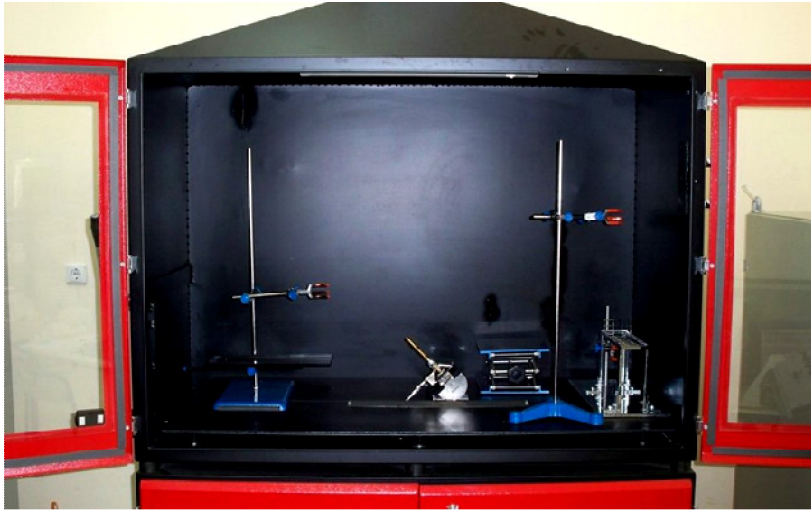
UL 94 yanma testi mühendislik uygulamalarında, küçük alevli bir tutuşturma kaynağı (alev beki) ile temasta olan düşey konumlu deney numunelerinin yanma özelliklerinin tayininin yapılmasında kullanılmaktadır. Uygulanan yanma testleri ve numune hazırlanması ile ilgili bilgiler UL 94 standardı yararlanılarak hazırlanmıştır.

Şekil 3.32 (a)’da UL94 yanma test cihazına ait tasarım ve Şekil 3.32 (b)’de ise ilk etapta meydana getirilen ve daha sonra üretimine devam edilecek halde bulunan cihaz görülmektedir.



Şekil 3.32 (a) UL94 yanma test cihazı tasarımı ve **(b)** ilk etapta üretimi devam eden yanma test cihazı

Üretim işlemine devam edilen test cihazında kullanılacak olan alev beki yurtdışından temin edilmiş olup diğer parçalar üretim işleminden geçmiştir. Şekil 3.33’de UL 94 yanma test cihazına ait ön görünüş verilmektedir.



Şekil 3.33 UL 94 yanma test cihazının ön görünüşü

Son hali Şekil 3.34’ de görülen UL 94 yanma test cihazı ile üretim yöntemlerinde bahsedilen, PU malzeme üretiminden temin edilen numunelerin yanma testleri yapılmaktadır.



Şekil 3.34 UL 94 yanma test cihazı

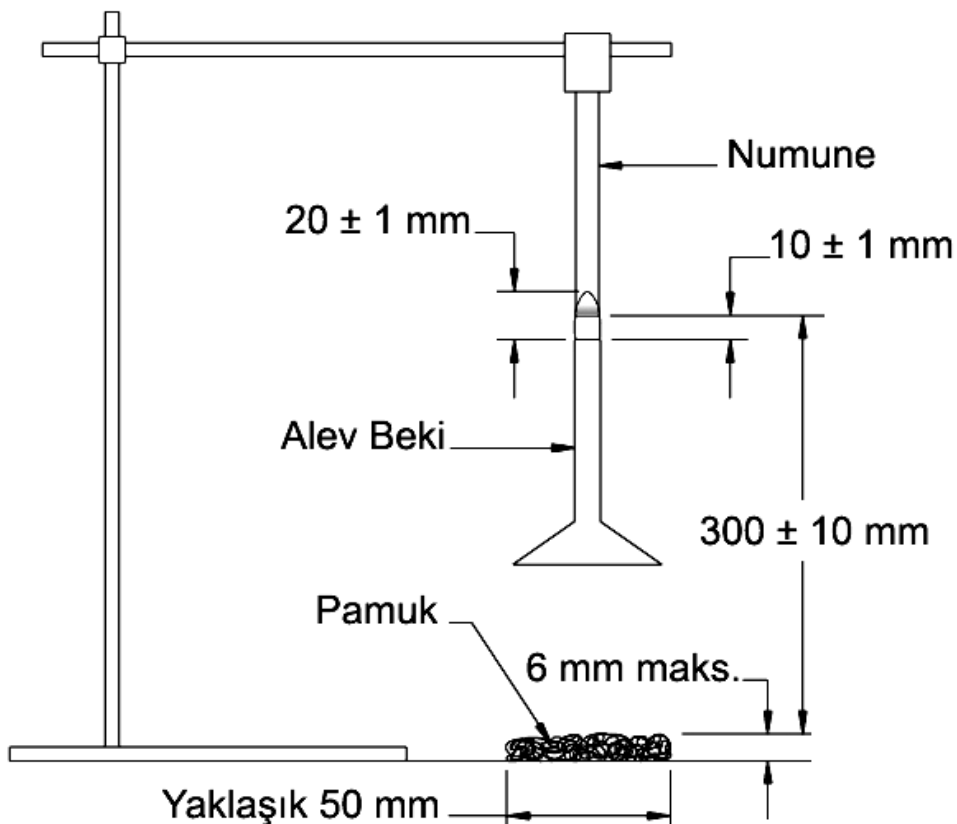
3.2.2.1 UL 94 yanma testi için numunenin teste hazırlanması

UL 94 yanma testi, teste tabi tutulacak malzemenin cinsine de bağlı olarak genellikle dikey yanma testi (UL 94V) ve yatay yanma testi (UL 94H) olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Poliüretan üretim işlemi sonrası elde edilen malzemeler, standartta belirtilen ölçülere uygun şekilde hazırlanmalıdır. UL 94H ve UL 94V için numune genişlik ölçüleri $13,0 \pm 0,5$ mm, uzunluk ölçüleri 125 ± 5 mm ve kalınlık ölçüleri en az 3,0 mm, en fazla 13,0 mm'dir. UL 94H deneyi için 3'er adet numune içeren 2 set (toplam 6 adet numune), UL 94V deneyi için ise 5'er adet numune içeren 2 set (toplam 10 adet numune) hazırlanır. Numunelerin köşelerinin düzleştirilmiş olması ve köşe yarıçaplarının 1,3 mm' yi geçmemesi gereklidir.

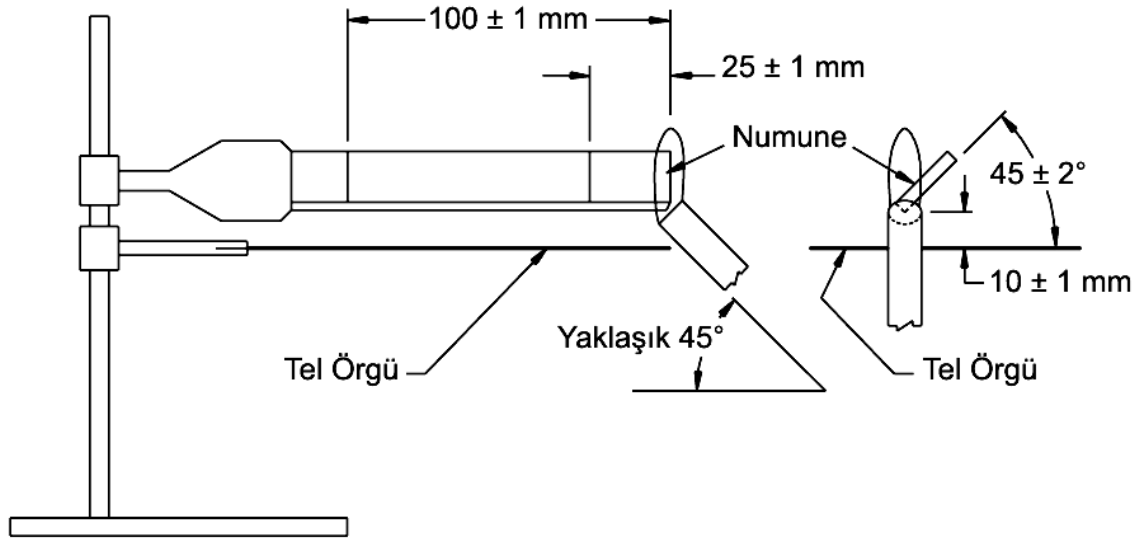
Numuneler en az 48 saat boyunca $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de ve $\%50 \pm 5$ bağıl nemde şartlandırılmalıdır. Numuneler kesin testler öncesi; hava devir-daimli fırında 168 saat

boyunca $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de şartlandırılmalıdır ve hemen sonrasında oda sıcaklığındaki desikatörde en az 4 saat soğutulmalıdır. Numuneler şartlandırıldıktan sonra en geç 30 dakika içerisinde teste tabi tutulmalıdır. Deney için gerekli laboratuvar şartları; 15°C ile 35°C sıcaklık değerleri arasında ve bağıl nem değerinin %45 ile %75 arasında olması gerekir. Test esnasında malzemeden damlayan parçacıklar pamuk üzerine düşmelidir ve kullanılacak olan pamuk deney öncesi desikatörde en az 24 saat şartlandırılmalıdır. Kullanılacak olan pamuk desikatörden alındıktan sonra en geç 30 dakika içerisinde kullanılmalıdır.

UL 94V testindeki her bir numune üst ucundan itibaren 6 mm tutturulur. Numunenin altına emici ve kütlesi 0,08 g'ı geçmeyen, %100 pamuktan yapılmış, genişliği 50 mm x 50 mm ve maksimum kalınlığı da 6 mm olan bir pamuk yerleştirilir. Şekil 3.35'de görüldüğü şekilde pamuğun üst yüzeyi ile numunenin alt yüzeyi arası mesafe 300 ± 10 mm olmalıdır. Alev beki üst ucu ile numune alt ucu arası mesafe 10 ± 1 mm olmalıdır. Şekil 3.36'da görüldüğü şekilde yerleştirilen UL 94H testindeki her bir numune, numunenin boyunu dik kesecek şekilde tutuşma işlemine tabi tutulacak başlangıç noktasından itibaren 25 ± 1 mm ve 100 ± 1 mm sonra iki çizgi ile işaretlenir.



Şekil 3.35 UL 94V dikey yanma testi



Şekil 3.36 UL 94H yatay yanma testi

Deneyleerde alev beki için metan gazı akış miktarı 105 ml/min ve geri basıncı 10 mm su sütunu olacak şekilde ayarlanmalıdır. Test alevi, ASTM D 5207 standardına göre ayda en az 1 defa kalibrasyon edilmelidir. Test ekipmanlarının yeri değiştirildiğinde ve gaz tüpü değiştirildiğinde de bu kalibrasyon yapılmazdır. Eğer numunenin belirli renk, yoğunluk, erime noktası, mukavemet güçlendirilmesi gibi özellikleri belirlenmiş ve deney yapılmışsa, yapılan tüm deneylerde bu özelliklerin hepsi tekrar sağlanabilmelidir.

3.2.2.2 UL 94 yanma testinin uygulanması

UL 94V yanma testi uygulanırken; alev beki numuneden uzakta tutuşturulmaya hazır şekilde yerleştirilir. Alev bekinde 20±1 mm yüksekliğinde mavi alev elde edebilmek için ayarlamalar yapılır. 20±1 mm yüksekliğinde sarı uçlu mavi alev oluşana kadar hem gaz besleme ayarı hem de hava ayarı ayarlanmalıdır. Sarı uç kaybolana kadar hava beslemesi artırılır. Alev yüksekliği tekrar ölçülür ve gerekiyorsa tekrar ayarlama yapılır.

Alev beki numuneye 300 mm/s hız ile yaklaştırılır. Alev beki üst ucu ile numune alt ucu merkezi arası mesafe 10±1 mm olmalıdır. Alev beki bu mesafede tamamen konumlandırıldıktan sonra 10±0,5 s numune aleve maruz bırakılmalıdır. Eğer numune büzülürse, küçülürse ya da boyutunda bir değişim meydana gelirse numune ile alev beki arası mesafe sabit tutulmalıdır. Eğer numunede damlama varsa öyle bir durumda alev beki ile numune arası mesafe yine sabit tutularak alev beki 45±5° açığa getirilir.

10±0,5 s numune alev maruz bırakıldıktan sonra alev beki hızlıca, 300 mm/s hız ile numuneden en az 150 mm uzaklaştırılır. Yanma sonrası alev sönme zamanı t_1 ölçülür.

Numunede alev sonrası yanma durur durmaz, alev beki henüz numuneden 150 mm uzaklaştırılmamış bile olsa numuneyi yakmak için tekrar numune ile alev beki arası mesafe 10±1 mm olacak şekilde yerleştirilmelidir ve numune ikinci defa 10±0,5 s alev maruz bırakılmalıdır. 10±0,5 s numune alev maruz bırakıldıktan sonra alev beki hızlıca, 300 mm/s hız ile numuneden en az 150 mm uzaklaştırılır. İkinci alev sonrası zamanı t_2 ve parlama sonrası zamanı t_3 ölçülür. Kabin fanı çalıştırılarak her numune işlemi sonrasında kabin içi hava temizlenmelidir.

Eğer alevin numuneye uygulanması esnasında alev bekindeki alev sönerse, o anda kullanılan test numunesi iptal edilmeli ve yeni bir test numunesi kullanılmalıdır. Eğer alev bekindeki alev, numuneden yanma sonrası çıkan gazlar etkisi ile sönüyorsa, numune değişimine gerek yoktur ve numune değişimine gerek olmayan tek istisna bu durumdadır. Böyle bir durum olduğu takdirde, toplam geçen uygulama zamanının 10±0,5 s olmasını sağlayabilmek için, alev beki acilen tekrar tutuşturulmalı ve numuneye tekrar uygulanmalıdır.

UL 94H yanma testini uygularken; alev beki numuneden uzakta, tutuşturulmaya hazır şekilde yerleştirilir. Alev bekinde 20±1 mm yüksekliğinde mavi alev elde edebilmek için ayar yapılır. 20±1 mm yüksekliğinde sarı uçlu mavi alev oluşana kadar hem gaz besleme ayarı hem de hava ayarı ayarlanmalıdır. Sarı uç kaybolana kadar hava beslemesi artırılmalıdır. Alev yüksekliği tekrar ölçülüp, gerekiyorsa tekrar ayarlama yapılmalıdır.

Alev bekinin yerini değiştirmeden alev numuneye 30±1 saniye boyunca uygulanmalı ve 30±1 saniye sonunda alev beki uzaklaştırılmalıdır. Alev 25 mm sonraki işarete ulaştığında 30±1 saniye geçmemiş olsa bile alev beki numuneden uzaklaştırılmalıdır. Yanma 25 mm sonraki işarete ulaştığında kronometre çalıştırılmalıdır. Eğer alev beki uzaklaştırıldıktan sonra numune yanmaya devam ederse, 25 mm sonraki işarettten 100 mm sonraki işarete kadar olan yanma için, zaman (t, saniye) ve hasar alan uzunluk (L=75mm, sabit) kaydedilmelidir. Eğer yanma 25 mm sonraki işareti geçer fakat 100 mm sonraki işarete ulaşmazsa numune üzerindeki hasar alan uzunluk (L, mm) ve zaman

(t, saniye) kaydedilmelidir. Hasar alma uzunluğu L 25 mm'den sonraki uzunluktur ve maksimum 75 mm'dir.

Testin geçerli olması için her deney en az 3 numune ile yapılmalıdır. Her bir numunenin yanma işlemi sonrasında fan çalıştırılıp test cihazı içerisindeki hava temizlenmelidir.

3.2.2.3 UL 94 yanma testi sonuçlarının değerlendirilmesi

UL 94H ve UL 94V yanma testleri için, numune test işlemleri bitirildikten sonra yanma hızı; V (mm/min) olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanmalıdır:

$$V = 60 \cdot \left(\frac{L}{t} \right) \quad (3.2)$$

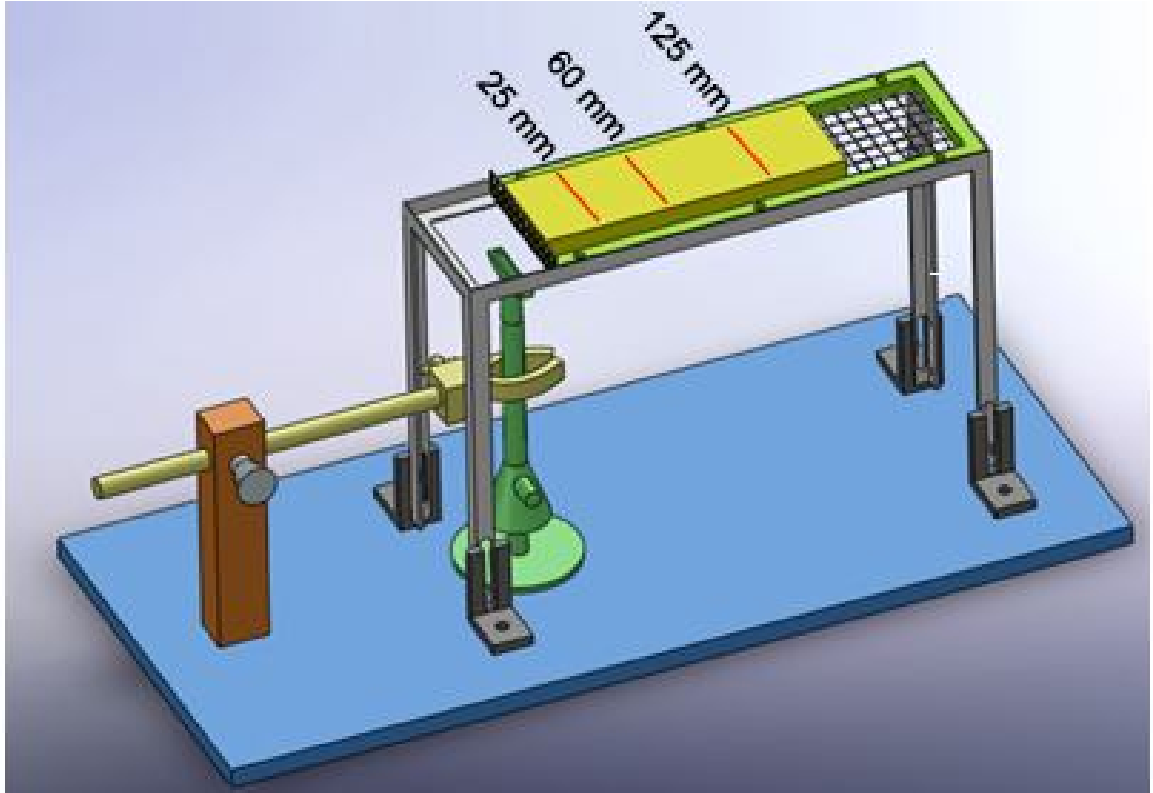
burada; V lineer yanma hızı (mm/min), L yanmadan dolayı numunede oluşan hasar mesafesi (mm) ve t alev süresi (s) olarak ifade edilmektedir.

UL 94V ve UL 94H yanma testleri için; poliüretan malzemelerin sınıflandırılması Tablo 3.2'de görüldüğü şekilde yapılır. V-0 sınıfından V-2 sınıfına gidildikçe malzemelerin yanma eğilimleri artmaktadır.

Tablo 3.2 UL 94H ve UL 94V Yanma Test Sonuçları ve Malzemelerin Yanma Durumunun Sınıflandırılması

Kriterler	V-0	V-1	V-2
Her bir numune için alev sonrası zamanı t_1 veya t_2	$\leq 10s$	$\leq 30s$	$\leq 30s$
5 numune için toplam alev sonrası zamanı ($t_1 + t_2$)	$\leq 50s$	$\leq 250s$	$\leq 250s$
Her bir numune için ikinci tutuşturmadan sonraki alev sonrası zamanı + korlanma zamanı ($t_2 + t_3$)	$\leq 30s$	$\leq 60s$	$\leq 60s$
Her bir numune için alevlenme veya korlanma zamanında numune tutucuya ulaşip ulaşmadığı	Hayır	Hayır	Hayır
Pamuk üzerine düşen parçacıkların pamuğu yakma durumu	Hayır	Hayır	Evet

UL 94 standardında klasik dikey ve yatay testler dışında özellikle köpük malzemeler için farklı bir düzenek kullanılmaktadır (Şekil 3.37).



Şekil 3.37 UL 94 köpük malzemeler için yatay yanma deneyi

Bu düzende deney için gerekli numune genişlik ölçüsü 50 ± 1 mm, uzunluk ölçüsü 150 ± 5 mm ve kalınlık ölçüsü en fazla 13 mm'dir. Numune üzerinde uçtan itibaren 25 mm, 60 mm ve 125 mm uzaklıklara çizgiler ile işaretlemeler yapılır. Alev bekinde 38 ± 2 mm yüksekliğinde mavi alev elde edebilmek için ayar yapılır. Alev bekinin ucuna standarda uygun bir yayıcı takılarak 60 s süre ile numune aleve maruz bırakılır. Daha sonra alev beki numuneden uzaklaştırılır. Alevin ilk çizgiyi geçmesinden itibaren sönmeye kadar geçen süre (t_b , saniye) kayıt edilir. Daha sonra yanmanın ilk çizgiden hangi mesafeye (L_b , mm) kadar devam ettiği ölçülür. Yanma hızı (V , mm/min) da aşağıdaki formül ile hesaplanır.

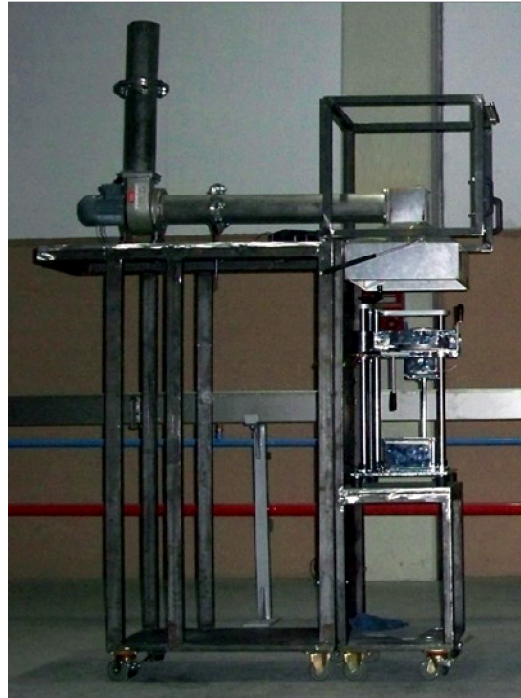
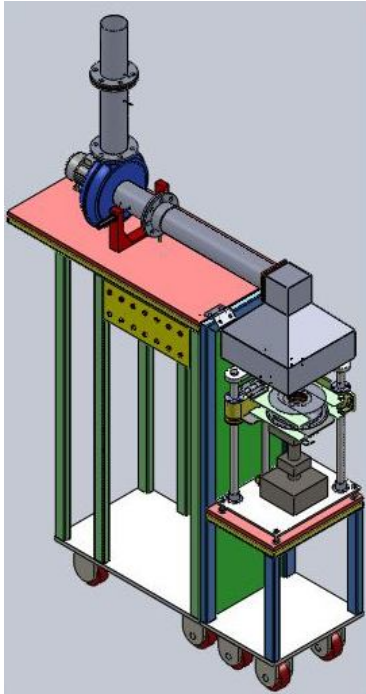
$$V = 60 \cdot \left(\frac{L_b}{t_b} \right)$$

(3.3)

3.2.3. Konik kalorimetre yanma test cihazı ve genel tanımı

Konik kalorimetre, mühendislik uygulamalarında orta boyutlu malzemelerin yanmaya verdiği tepkileri ölçebilen en iyi test cihazlarından birisidir. Malzemelerin yanmaya karşı olan dayanımlarının ve malzemelerin yanma özellikleri ile ilgili pek çok parametrenin tespit edilmesinde kullanılır. Genel olarak kullanılacak malzeme boyutları, 100 mm x 100 mm ölçülerinde ve 50 mm kalınlığa kadardır. Ölçülebilen özellikler olarak tutuşma zamanı, kütle kayıp hızı, ısı yayılım hızı, duman yayılımı hızı, kritik tutuşma akısı, verimli yanma ısı, zehirli gaz emisyonları sayılabilir.

Şekil 3.38 (a)'da konik kalorimetre yanma test cihazına ait tasarım ve Şekil 3.38 (b)'de ise ilk etapta meydana getirilen ve daha sonra üretimine devam edilmiş olan cihaz görülmektedir. Üretim işlemine devam edilmiş olan test cihazında kullanılacak ve gaz analizlerini yapacak olan Siemens marka cihaz yurtdışından temin edilmiş olup diğer parçalar üretim işleminden geçmiştir. Yanma sonucu oluşan is miktarı bir He-Ne lazer kullanılarak ölçülmüştür. Son hali Şekil 3.39'da görülen konik kalorimetre yanma test cihazı ile üretim yöntemlerinde bahsedildiği şekilde üretilen poliüretan esaslı malzemelerin yanma testleri yapılmıştır.



Şekil 3.38 (a) Konik kalorimetre yanma test cihazı tasarımı ve **(b)** ilk etapta üretimi devam eden yanma test cihazı



Şekil 3.39 Konik kalorimetre yanma test cihazı

3.2.3.1 Konik kalorimetre yanma testi için numunenin teste hazırlanması

Konik kalorimetre test metodu, yanma olayındaki oksijen gereksinimine orantılı olarak gerçekleşmektedir. Bu oran, her bir kilogram oksijen miktarı kullanımı için, $13,1 \times 10^3$ kJ ısı açığa çıkması ile ilişkilidir. Numuneler normal hava ortamında 0 kW/m^2 ile 100 kW/m^2 arasında ısı akısına maruz bırakılarak yakılır. Ölçümler ise oksijen konsantrasyonu ve egzost gazı akış oranlarının tespiti ile yapılır.

Numune üst yüzeyi ile davlumbaz alt yüzeyi arası mesafe 210 ± 50 mm olacak şekilde ayarlanır. Standart sıcaklık ve basınç şartları altında fan hızı $0,024 \text{ m}^3/\text{s}$ 'ye ayarlanır. Konik ısıtıcı alt yüzeyi ile numune üst yüzeyi arası mesafe 25 ± 1 mm olacak şekilde ayarlanır. Buji'nin açık uçları ile numune üst yüzeyi arası mesafe 13 ± 2 mm olacak şekilde ayarlanır. Buji ateşlemesi ile tutuşma arasındaki zaman ölçülerek kaydedilir. Tüm verilerin (sıcaklık, yük hücresi, oksijen vb.) her saniye kaydedilir. Yanma testine

başlamadan önce 3'er numuneden oluşan 1 takım numune seti hazırlanır. Eğer numune 50 mm'den kalın ise numunenin bir tarafı kesilip numune kalınlığı 50 mm'ye getirilir. Fakat deneyde kullanılan yüzey, numunenin kalınlığını azaltmak için kesilen yüzey olmamalıdır. Numuneler en az 24 saat boyunca $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ve $\%50\pm 5$ bağıl nemde şartlandırılmalıdır. Deney için gerekli laboratuvar şartları; 15°C ile 30°C sıcaklık değerleri arasında ve bağıl nem değeri $\%20$ ile $\%80$ arasında olmalıdır.

3.2.3.2 Konik kalorimetre yanma testinin uygulanması

Şartlandırılmış numunelerin etrafı, kalınlığı 0,025 mm ile 0,04 mm arasında olan alüminyum folyo ile sarılır. Alüminyum folyonun parlak yüzeyi numune yüzeyine bakacak şekilde olmalıdır. Alüminyum folyo numunenin alt yüzeyini ve 4 yan yüzeyi kaplayacak şekilde sarılır. Alüminyum folyo numunenin yan yüzeylerinde, numune üst yüzeyini 3 mm geçecek şekilde sarılır. Numunenin alt tabanı folyonun ortasına oturacak şekilde yerleştirilir ve yan yüzeyler sarılır. Eğer folyo, numune üst yüzeyini 3 mm'den fazla geçmiş ise folyo kesilir ve 3 mm'ye getirilir. Numunenin köşe kısmında artan folyo, köşe etrafında katlanır ve numune üst yüzeyi etrafında sızdırmazlık sağlanır. Numune, alüminyum folyo ile sarılma işlemi bittikten sonra, numune tutucuya yerleştirilir ve tutucu çerçeve ile çevrelenir. İşlem tamamlandıktan sonra herhangi bir alüminyum folyonun görünmemesi gerekir.

Yanma işlemine başlamadan önce egzost fanı açılarak fan motor dönme sayısı hava debisi $0,024\pm 0,002\text{ m}^3/\text{s}$ olacak şekilde ayarlanmalıdır. Yanma işlemine başlarken konik ısıtıcı açılır ve veri toplama işlemi başlatılır. Konik ısıtıcının numuneye zarar vermemesi için ışınım kalkanı ısıtıcının altına yerleştirilir. Yük ölçerin üzerine numune tutucu, numune çerçevesi ve numune yerleştirilir. Buji konik ısıtıcının altına merkezlenmiş şekilde yerleştirilir. Işınım kalkanı ısıtıcının altından çekilerek 1 saniye içerisinde buji ateşlenir. Yanma başladıktan sonra buji kapatılır ve numuneden uzaklaştırılır. Eğer alev bujinin uzaklaştırılmasından sonra sönerse, buji tekrar numunenin üstüne yerleştirilir ve buji tekrar ateşlenir. Her bir yanma testinde 3 adet numune kullanılmalıdır. En az 180 saniyelik veriler 3 numune için karşılaştırılır. Eğer okunan değerlerden herhangi biri diğer okunan değerlerin aritmetik ortalamasından $\%10$ 'dan fazla farklılık gösteriyor ise başka bir 3 numunelik set teste tabi tutulur. Bu gibi durumlarda, okunan 6 adet numunenin aritmetik ortalaması dikkate alınır.

3.2.3.3 Konik kalorimetre yanma testi sonuçlarının değerlendirilmesi

Yanma sonucu oluşan O₂, CO, CO₂ ve NO konsantrasyonları ve kütle kaybı değerleri ölçülür. Orifismetredeki basınç düşümü ve orifis metre öncesi gaz sıcaklığı kaydedilir. Bununla birlikte farklı noktalarda sıcaklıklar da ölçülerek değerlendirmeye alınır. Isı yayılım miktarı $\dot{q}(t)$ aşağıdaki formülden hesaplanır:

$$\dot{q}(t) = (\Delta h_c / r_o) (1,10) C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \cdot \frac{X_{O_2}^0 - X_{O_2}}{1,105 - 1,5 X_{O_2}} \quad (3.4)$$

burada: $(\Delta h_c / r_o)$: $13,1 \times 10^3 \text{ kJ / kg}$
 $X_{O_2}^0$: başlangıçtaki oksijen konsantrasyonu
 C : orifis sabiti
 ΔP : oristeki basınç farkı
 T_e : orifis öncesi gaz sıcaklığı

Her bir birim alan için ısı çıkış oranı aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\dot{q}_A(t) = \dot{q}(t) / A_s \quad (3.5)$$

burada: A_s numunenin ısıya maruz kalan alanıdır ($0,0088 \text{ m}^2$).

Egzost borusundaki kütle akış debisi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\dot{m}_e = C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \quad (3.6)$$

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

4.1. Giriş

Yaygın olarak ısı yalıtım ve otomotiv sektöründe kullanılan rijit, esnek ve termoplastik poliüretan hammaddeleri ve farklı alev geciktiriciler kullanılarak yanmaya dirençli poliüretan malzeme üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretimlerde, alev geciktirici olarak amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritol (PER) karışımından oluşan kabaran alev geciktirici, alüminyum trihidroksit (ATH), çinko borat (ZB), borik asit (BA) ve disodyum oktaborat tetrahidrat (DS) kullanılmıştır.

Kabaran alev geciktiricilerin poliüretan malzemelerde kullanımı son zamanlarda yaygınlaşmış olup, APP kabaran alev geciktirici uygulamalarında kullanılan önemli bir kimyasal maddedir (Meng vd 2009, Bourbigot vd 2010). Ayrıca APP'nin PER ile birlikte kullanımının daha etkili bir kabaran alev geciktirici oluşturduğu rapor edilmiştir (Demir vd 2005). Bu yüzden APP ve PER'den oluşan alev geciktirici kullanımı ön plana çıkmıştır. Kabaran alev geciktirici sentezinde APP'nin PER'e göre kütle oranı 2:1 olarak ayarlanmıştır (Demir vd 2005). ATH ise poliüretan malzemelerde alev geciktirici olarak tavsiye edilen etkili inorganik bir alev geciktirici olmasından dolayı tercih edilmiştir (Thirumal vd 2010). ZB, BA ve DS bor içerikli alev geciktiriciler olup, bunların diğer alev geciktiriciler ile birlikte kullanımının daha etkili olduğu yönde bilgilere rapor edilmiştir (Levchik ve Weil 2004). Ayrıca BA ve DS'nin Türkiye'de üretiliyor olması da önemli bir etkidir. APP Clairant Türkiye firmasından, PER MKS Marmara Kimya firmasından, ATH ve ZB Üçgen Kimya firmasından, BA ve DS ise ETİ Maden Bor İşletmelerinden temin edilmiştir.

Daha sonra üretimi gerçekleştirilen malzemelerin standartlara uygun yanma test cihazları (MVSS 302, UL 94 ve konik kalorimetre) kullanılarak yanma testleri

yapılmıştır. Poliüretan malzemelerin MVSS 302 ve UL 94 yanma testleri ticari firmalar tarafından kullanılan ve malzemenin yanmaya direnci hakkında sınırlı bilgi veren testler olmasına rağmen, konik kalorimetre yanma testleri (ISO 5660-1 2002, ISO 5660-2 2002, ISO 5660-3 2002) ile daha detaylı bilgiler elde edilebilmektedir (Checchin vd 1999, Boinowitz vd 2004, Berta vd 2006, Jiao vd 2009).

4.2. Rijit Poliüretan Malzemeler

4.2.1. Rijit poliüretan hammaddeleri

Bu tez çalışması kapsamında ısı yalıtımı ve otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan rijit poliüretan hammaddeleri içerisinde Elastogran BASF firmasından Elastopor H 2011/ 4 ve izosiyanat PMDI ürünleri temin edilmiş olup, yaygın kullanıma uygun olarak 40 kg/m^3 yoğunluğa sahip rijit poliüretan malzemeler üretilmiştir. Üretimlerde polioli/izosiyanat kütleli karışım oranı üretici firma tavsiyesi ile 100/118 olarak ayarlanmıştır. Kullanılan rijit poliüretan hammaddelerinin özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Rijit Poliüretan Hammaddelerinin Özellikleri (Elastopor H 2011/4)

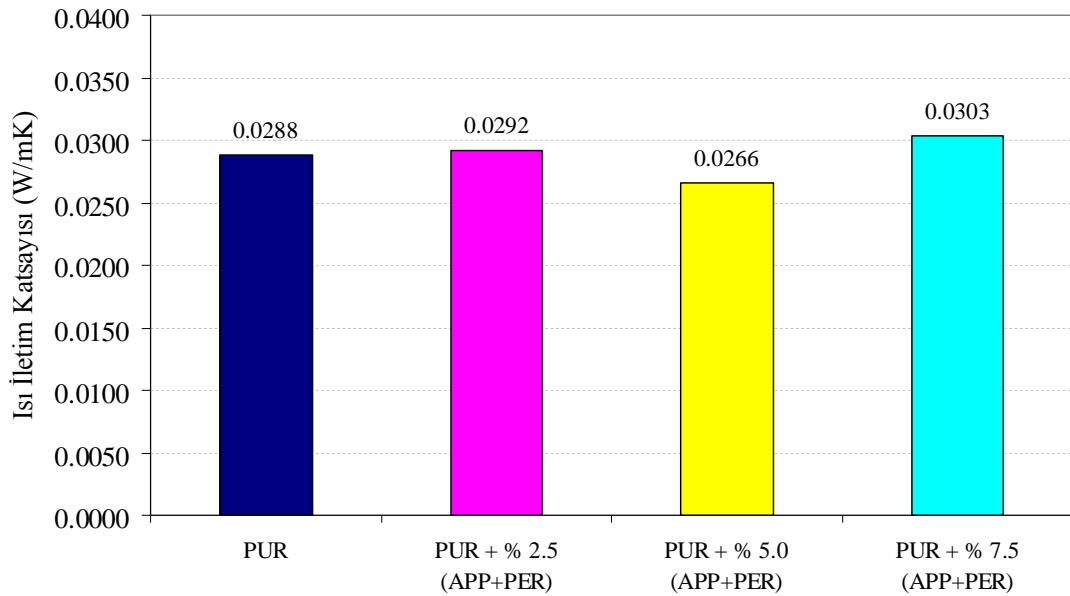
	Birim	Poliol	İzosiyanat (PMDI).
Yoğunluk (25°C)	g/cm^3	1,13	1,230
Viskozite (25°C)	mPa.s	240	210
NCO miktarı	%	-	31,5

Rijit poliüretan hammaddeleri ile birlikte kabaran alev geciktirici (amonyum polifosfat -APP + pentaeritritol -PER), alüminyum trihidroksit (ATH), çinko borat (ZB), borik asit (BA) ve disodyum oktaborat tetrahidrat (DS) alev geciktiricileri incelemeye alınmıştır. Kabaran alev geciktirici miktarı kullanılan poliüretan hammaddelerinin toplam kütleli oranlarında olacak şekilde ayarlanmıştır. Bununla birlikte, ATH, ZB, BA ve DS alev geciktiricilerin kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanılmasının etkilerini ortaya çıkarmak için alev geciktirici karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımlarda kabaran alev geciktirici kütle oranı %5,0 ve diğer alev geciktiricilerin kütle oranları %2,5 olacak şekilde ayarlamalar yapılmıştır.

4.2.2. Rijit poliüretanların ısı iletim katsayıları ölçümleri

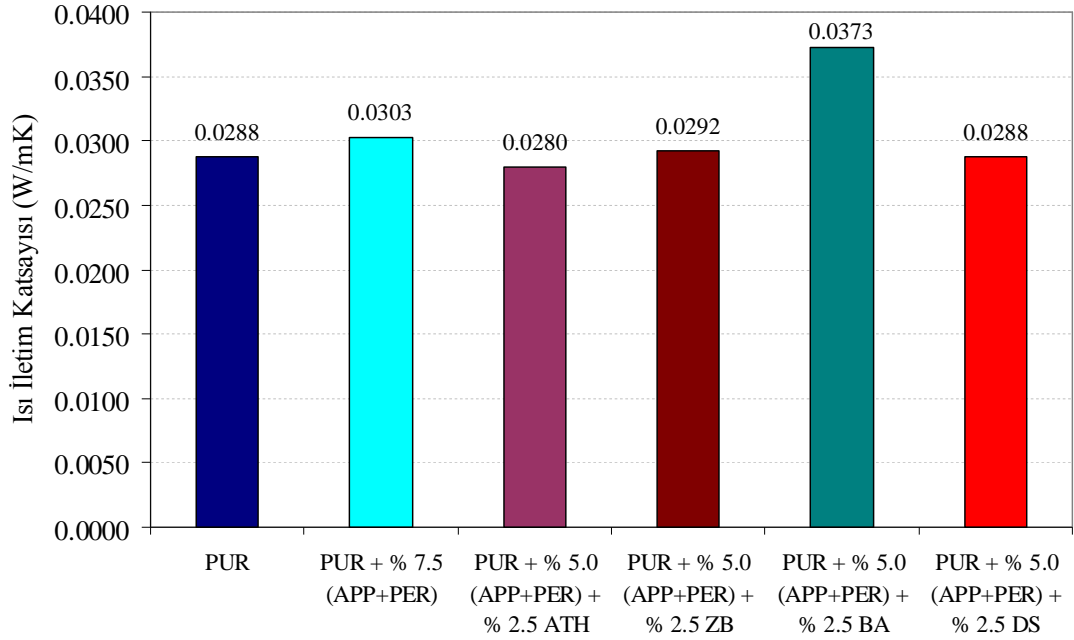
Yalıtım amacı için kullanılan rijit poliüretan malzemelerin en önemli özelliklerinden birisi ısı iletim katsayısıdır. Bu yüzden bu tip rijit poliüretan malzemelere ilave edilecek yanma geciktiricilerin ısı iletim katsayılarına etkileri de incelemeye alınmıştır (Biedermann vd 2001).

Şekil 4.1’de kabaran alev geciktiricinin (APP+PER) %2,5, %5 ve %7,5 oranlarında PUR malzemeye ilavesi ile ısı iletim katsayılarındaki değişimler görülmektedir. PUR malzemeye %2,5 oranında kabaran alev geciktirici ilavesinin ısı iletim katsayısında dikkate değer bir değişime sebep olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, ilave oranı %5,0’e çıkarılınca ısı iletim katsayısında yaklaşık %7,6 oranında azalma olurken, %7,5 oranında ilave ise ısı iletim katsayısında yaklaşık %5,2 artışa neden olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.1 Kabaran alev geciktirici ilavesinin ısı iletim katsayısına etkisi

PUR malzemeye ilave edilen kabaran alev geciktirici oranı %5’te sabit tutularak, %2,5 oranında kabaran alev geciktirici yerine % 2,5 oranında ATH, ZB, BA ve DS ilavesinin ısı iletim katsayısına etkileri Şekil 4.2’de görülmektedir.

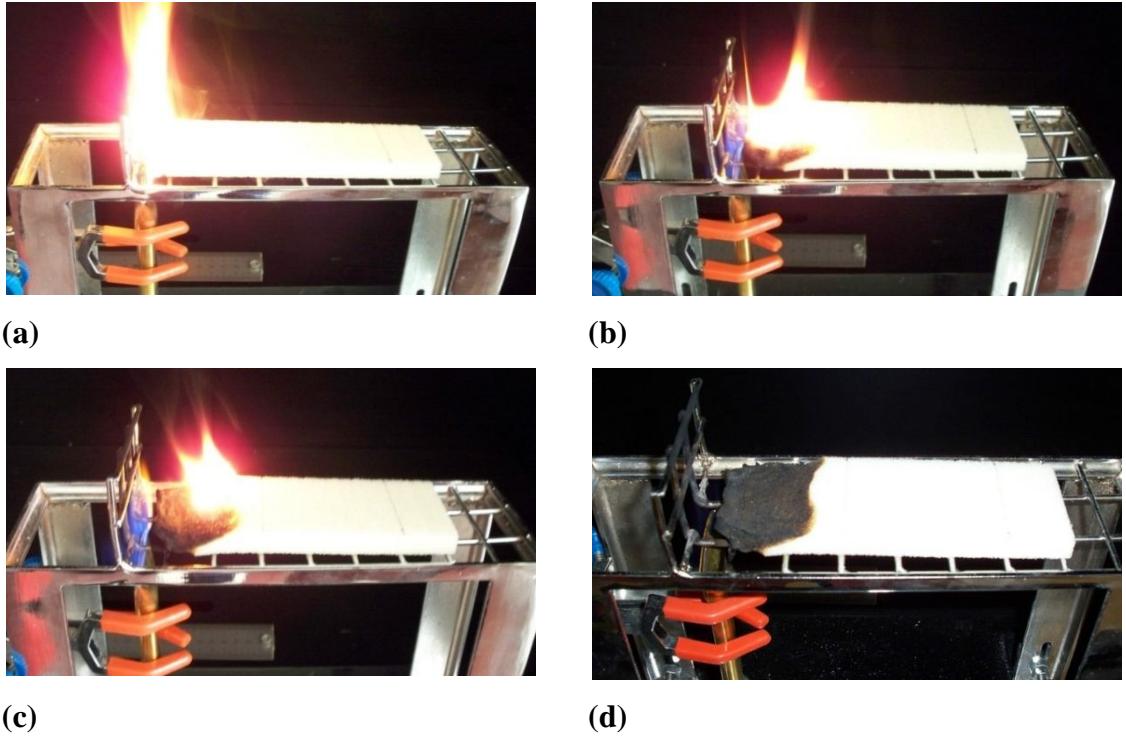


Şekil 4.2 Kabaran alev geciktirici (APP+PER) ve ATH, ZB, BA, DS ilavesinin ısı iletim katsayısına etkisi

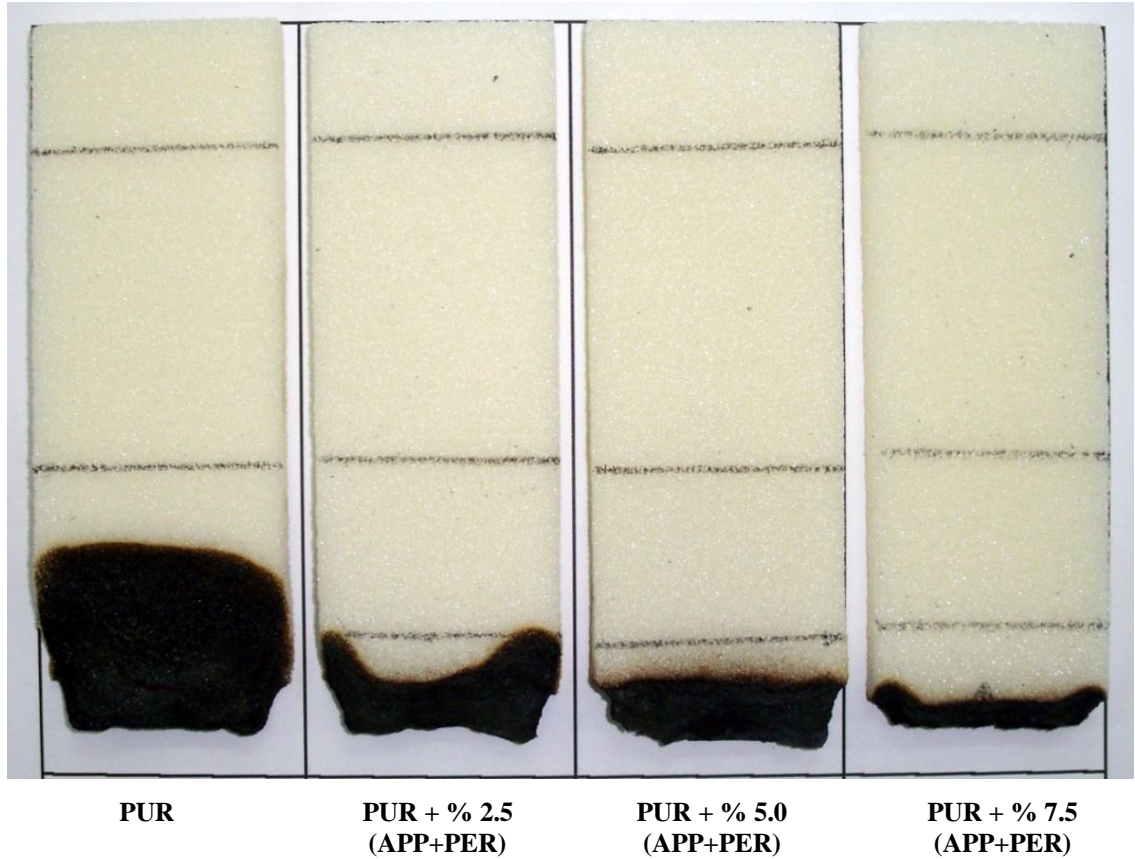
%5 oranında kabaran alev geciktirici (APP+PER) ve %2,5 oranında ATH, ZB ve DS'nin ilavesi ile ısı iletim katsayısında dikkate değer bir değişme olmaz iken, BA ilavesi ise yaklaşık %30 oranında bir artış tespit edilmiştir. Bu yüzden ısı iletim katsayısı yönünden %2,5 BA ilavesinin olumsuz bir durum oluşturduğu söylenebilir. Ayrıca, sadece ısı iletim katsayısı dikkate alındığında kabaran alev geciktirici (APP+PER) ilave oranını %7,5'e çıkarmak yerine, %5,0'te tutarak %2,5 oranında ATH, ZB ve DS ilavesinin daha uygun olduğu görülmektedir.

4.2.3. Rijit poliüretanların UL 94 yatay yanma testleri

UL 94 standardında köpük malzemeler için uygulanabilen yatay yanma testi tutuşma, yanma, yanmanın ilerlemesi ve sönme olayı Şekil 4.3'te görülmektedir. Şekil 4.4'te ham PUR ve kabaran alev geciktiricili malzemelerde yanma testi sonrası malzemelerin görünüşleri verilmiştir. Ham PUR malzemede alev birinci referans çizgisini geçtikten sonra 46,3 mm/min hızla ilerleyerek 25,94 s sonra sönmüştür. Bununla birlikte, kabaran alev geciktiricili poliüretan malzemelerde alev ilk referans çizgisine tam olarak ulaşamamıştır. Kabaran alev geciktirici miktarının artması ile alevin ilerleme mesafesinin azaldığı açık bir şekilde görülmektedir.

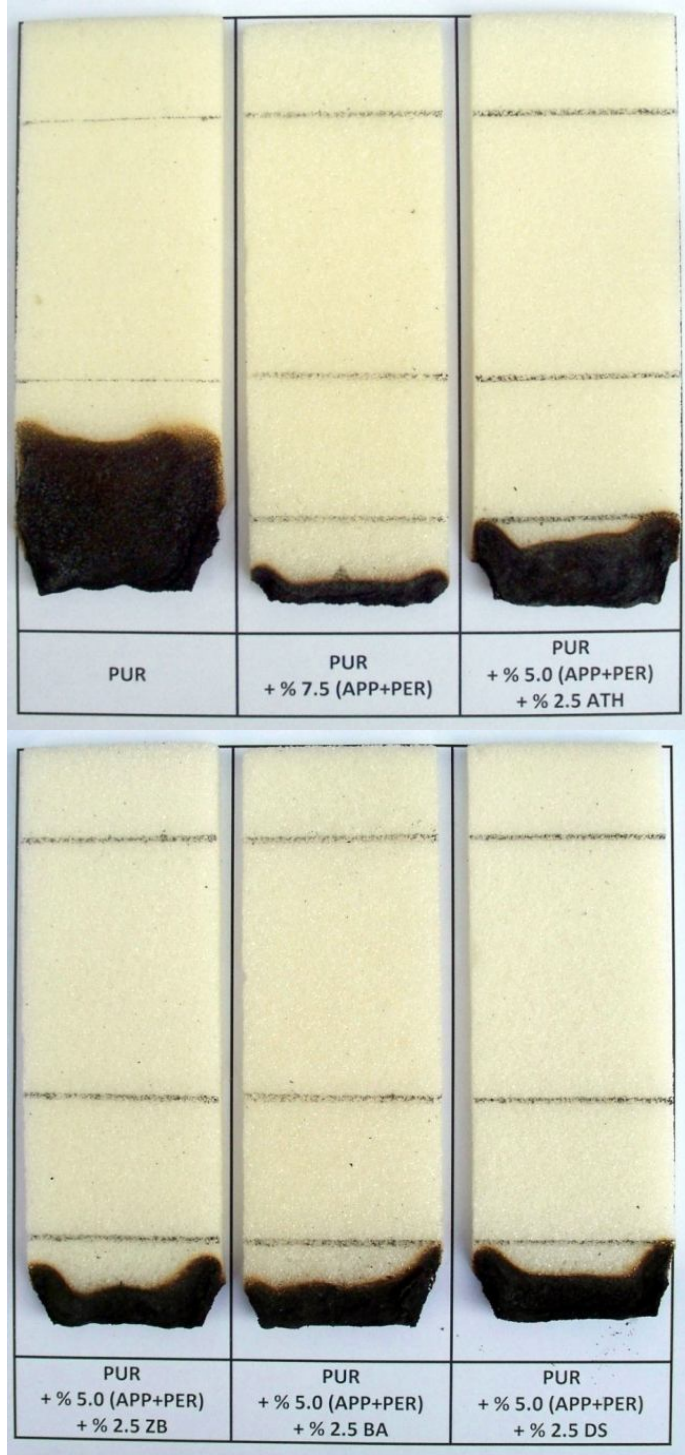


Şekil 4.3 PUR malzemenin UL94 yatay köpük malzeme yanma testindeki (a) tutuşma, (b) yanma, (c) yanma ilerlemesi ve (d) sönme aşamaları



Şekil 4.4 Ham PUR ve kabaran alev geciktirici ilaveli PUR malzemelerin UL 94 yanma testi sonrası görünüşleri

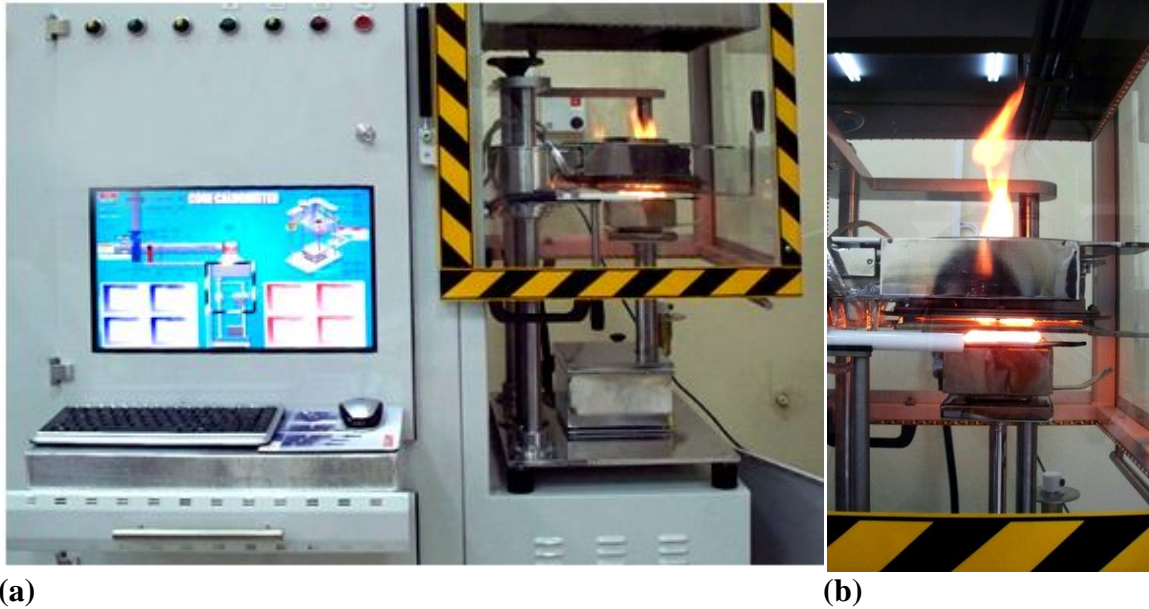
Kabaran alev geciktirici oranı %5'te sabit tutularak %2,5 oranında ATH, ZB, BA ve DS ilavesi ile elde edilen malzemelerin yanma testi sonrası görünümleri Şekil 4.5'te verilmektedir. Malzemelerin hiçbirisinde alev birinci referans çizgisine tam olarak ulaşmamıştır.



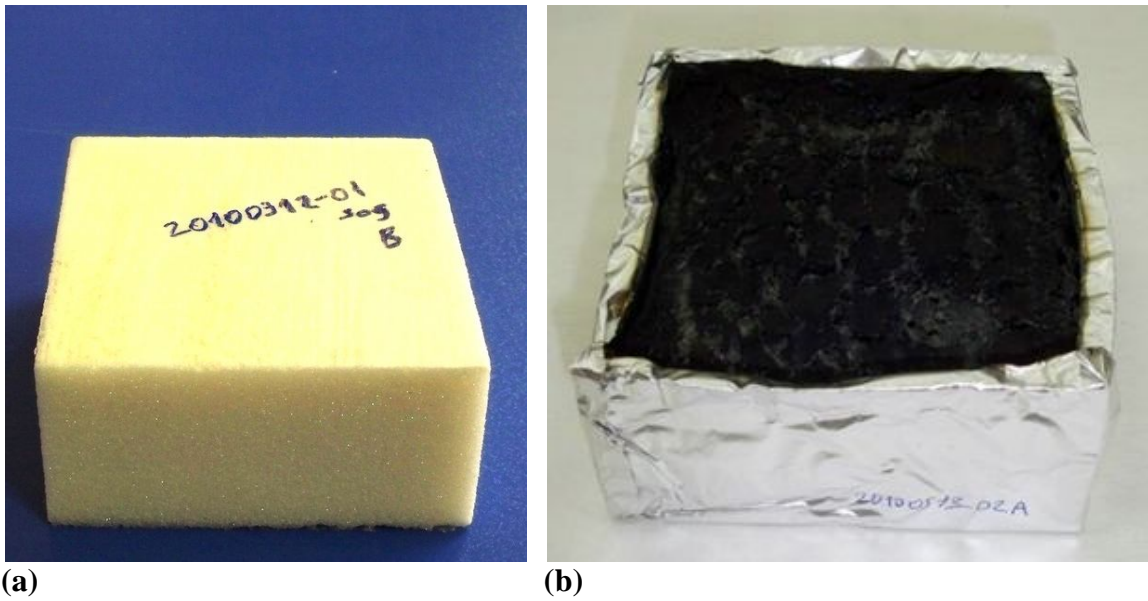
Şekil 4.5 Ham PUR ve kabaran alev geciktirici, ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin UL 94 yanma testi sonrası görünümleri

4.2.4. Rijit poliüretanların konik kalorimetre yanma testleri

Rijit poliüretan malzemenin konik kalorimetrede yanma testi görüntüleri Şekil 4.6'da, yanma testi öncesi ve sonrası görüntüleri ise Şekil 4.7'de verilmektedir. Bütün deneylerde konik kalorimetrede ısı akısı 35 kW/m^2 olarak ayarlanmıştır. Bu ısı akısı orta boyutta bir yangında oluşan ısı akısına karşılık gelmektedir (Bourbigot vd 2010).



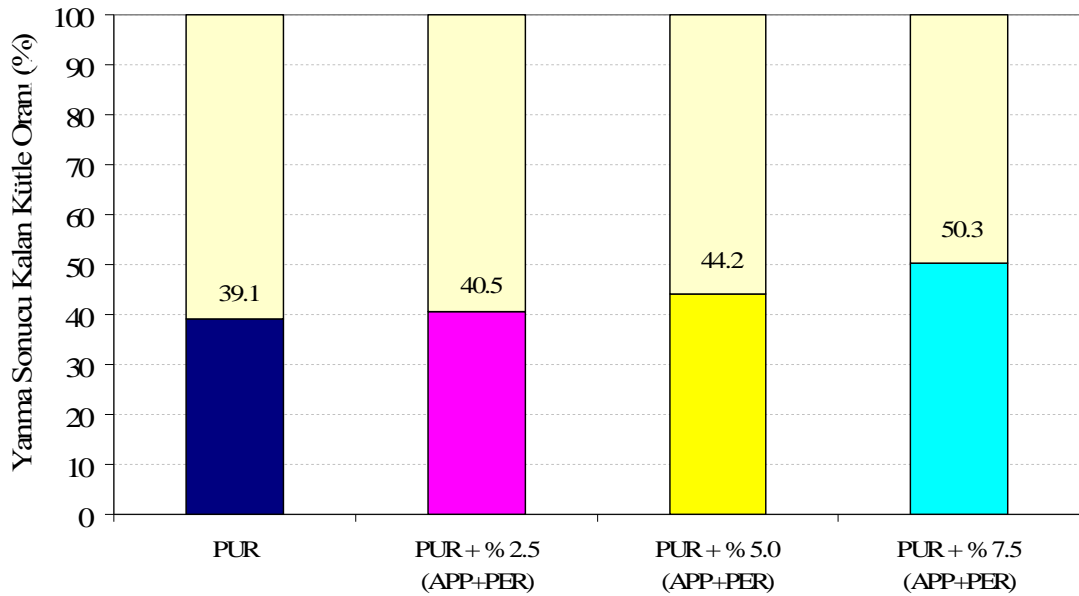
Şekil 4.6 Konik kalorimetrede rijit bir poliüretan malzemenin yanma testi



Şekil 4.7 Konik kalorimetrede yanma testi (a) öncesi ve (b) sonrası PUR malzeme görünümleri

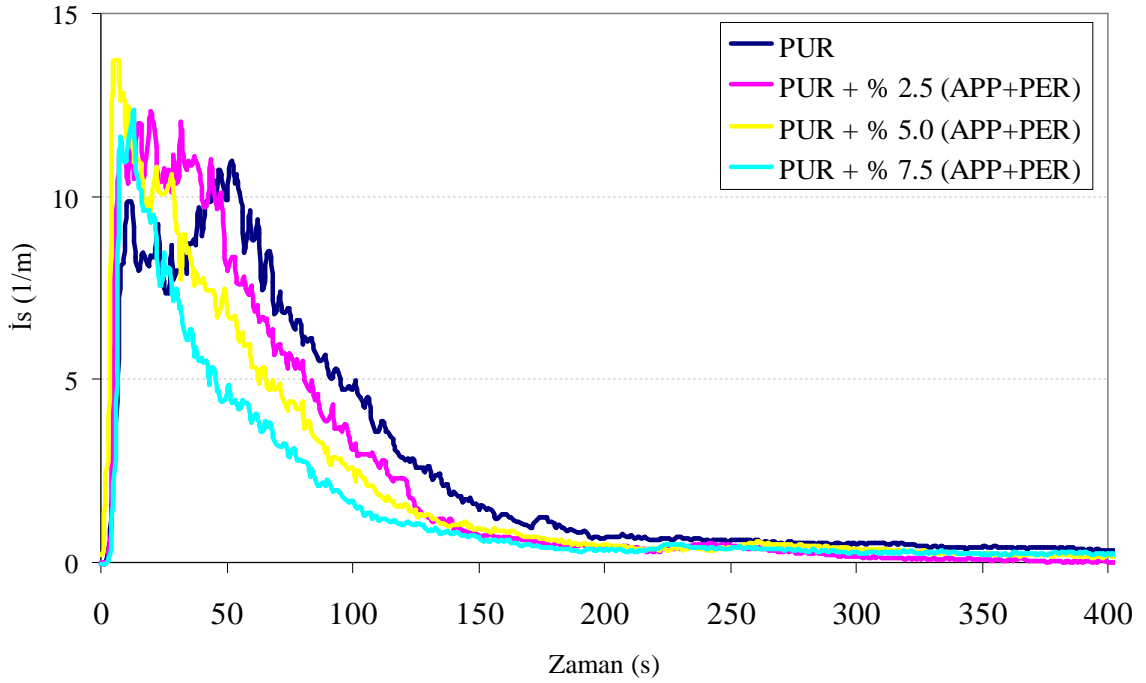
4.2.4.1. Kabaran alev geciktirici (APP+PER) ilavesinin etkileri

Ham PUR ve farklı oranlarda kabaran alev geciktirici (%2,5, %5,0 ve %7,5) ilave edilmiş PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları Şekil 4.8’de verilmektedir. Kabaran alev geciktirici miktarının artışına bağlı olarak yanma sonrası kalan kütle oranlarının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.8 Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları

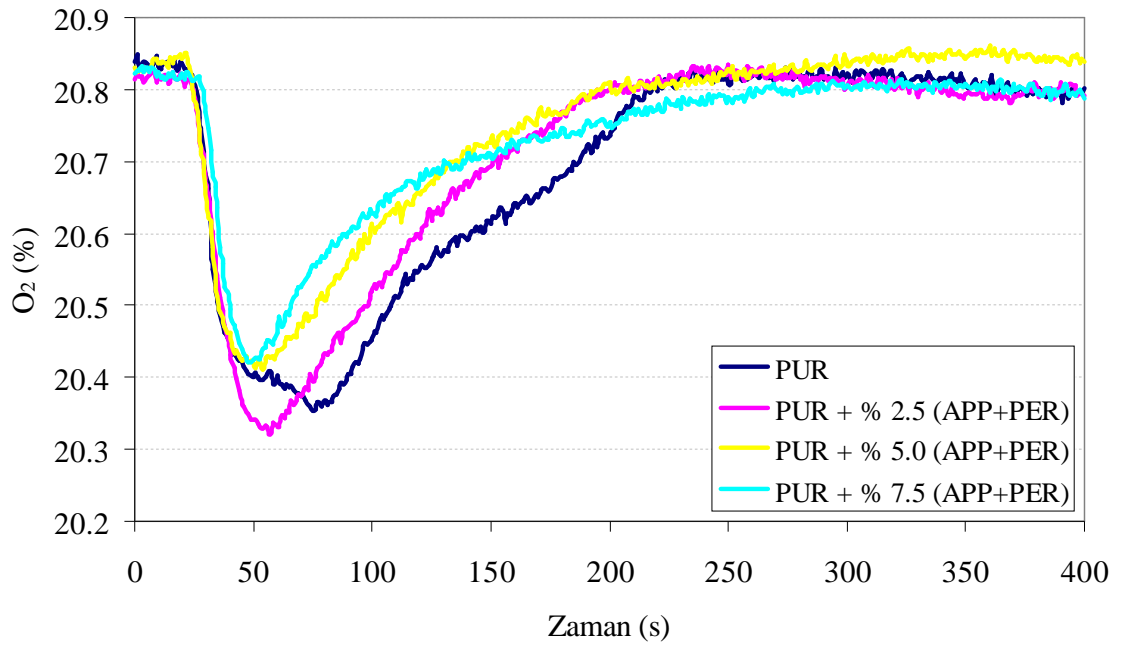
Ham PUR ve kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi esnasında is oluşumlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.9’da verilmektedir. Ham PUR malzemenin ısı akısına maruz bırakılmasından itibaren 10 s ve 50 s sonrasında is oluşumunda ilki daha küçük olan iki tepe noktası görülmektedir. Genel olarak PUR malzemeye ilave edilen kabaran alev geciktirici miktarının artması ile orantılı olarak is miktarında azalma olduğu görülmektedir. Kabaran alev geciktirici ilaveli malzemelerde is oluşumunda ikinci tepe noktası ilave miktarı arttıkça kaybolma eğilimi göstermektedir. Maksimum seviyede is oluşum zamanı daha erken gerçekleşmekte ve hızla azalma olmaktadır. Bu kabaran alev geciktiricinin bir özelliği olarak alev geciktiricinin daha erken bozunarak bir tabaka oluşturması ile açıklanabilir (Thirumal vd 2010).



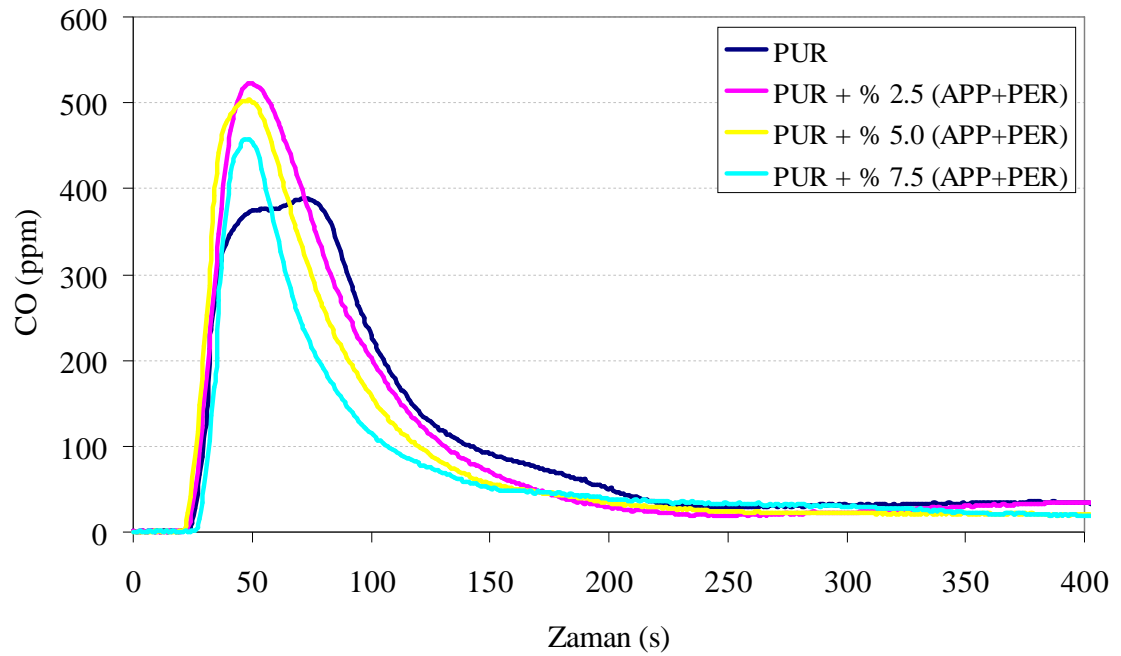
Şekil 4.9 Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı \dot{I}_s miktarının değişimi

Kabaran alev geciktirici ilavesinin yanma olayı esnasında egzost gazı içerisinde O_2 , CO, CO_2 ve NO konsantrasyonlarının değişimine etkisi sırası ile Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13'te görülmektedir. Kabaran alev geciktirici ilavesi ile O_2 tüketimine paralel olarak, CO ve CO_2 konsantrasyonlarının daha kısa süre içerisinde maksimum seviyeye ulaştığı ve ani bir azalma gösterdiği görülmektedir. Bu durum \dot{I}_s oluşumu ile de paralellik göstermektedir. Bunlara ek olarak kabaran alev geciktirici ilavesinin yanma sonucu ortaya çıkan oldukça zararlı NO konsantrasyonunu da azalttığı belirlenmiştir.

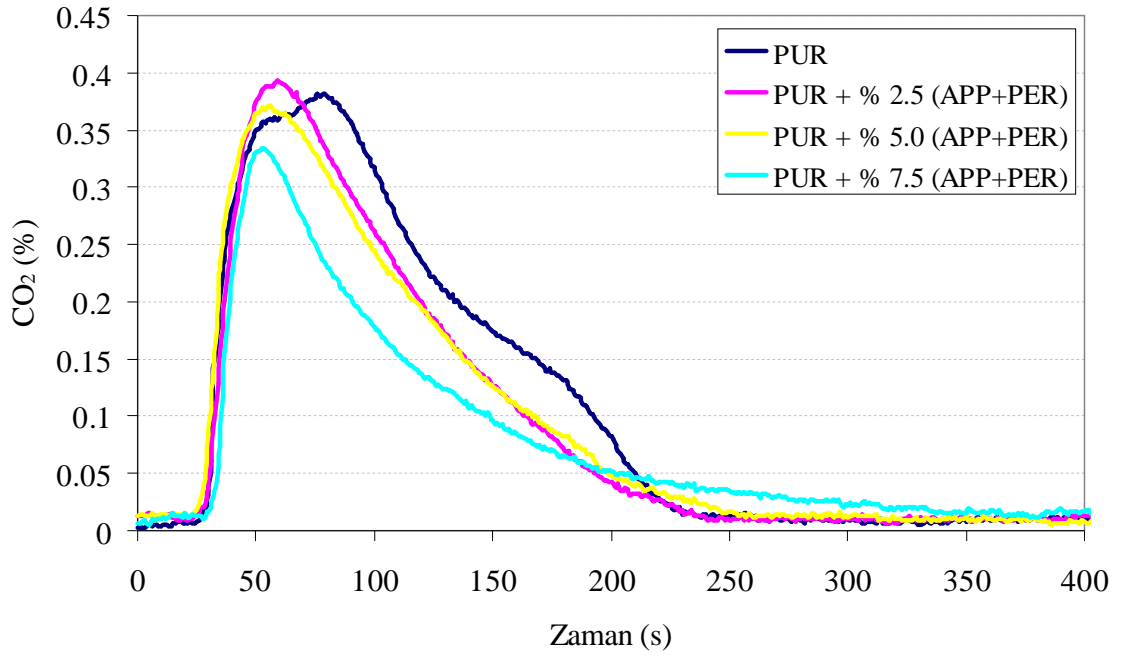
Kabaran alev geciktirici ilavesinin ısı yayılım miktarına etkileri Şekil 4.14'te verilmektedir. Alev geciktirici miktarının artışı ile maksimum ısı yayılım miktarında azalma olmakla birlikte maksimum seviyeye ulaşma süresinin de kısaldığı görülmektedir. İlerleyen zaman içerisinde kabaran alev geciktiricilerin daha açık bir şekilde görülerek ısı yayılım miktarında daha hızlı bir azalma gerçekleşmiştir (Bourbigot vd 2010).



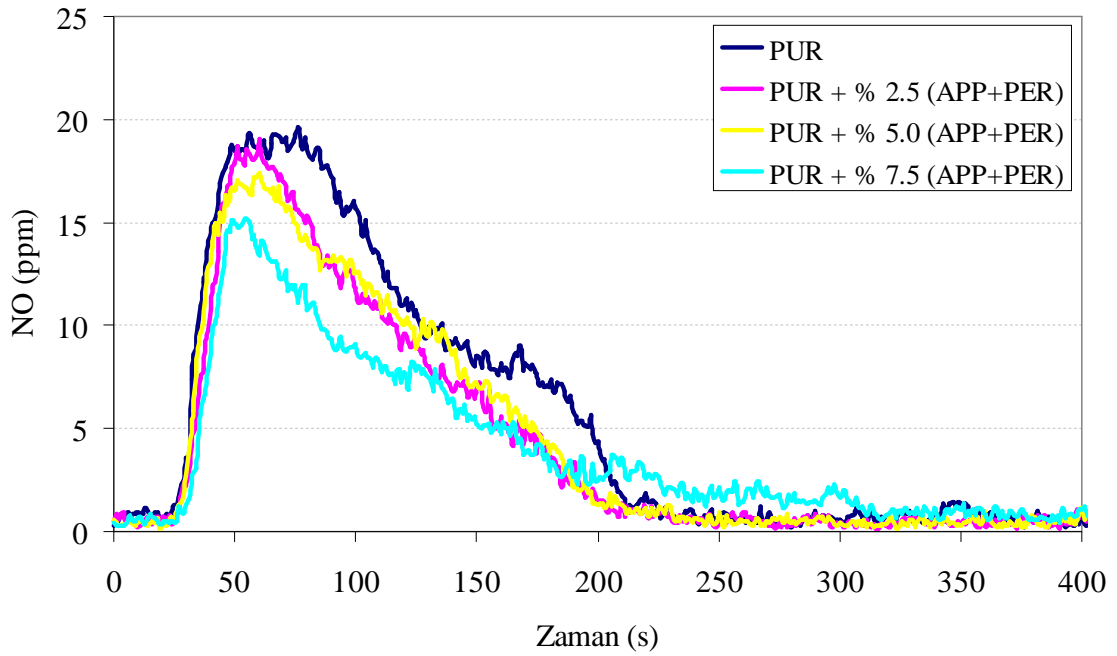
Şekil 4.10 Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı O₂ konsantrasyonunun değişimi



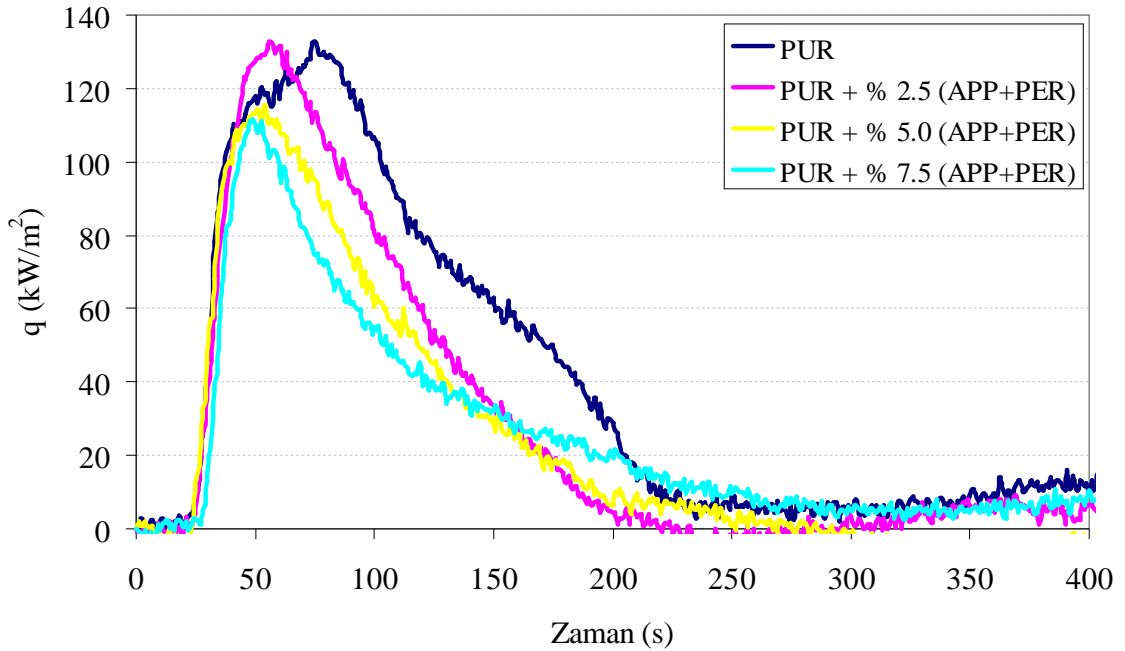
Şekil 4.11 Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.12 Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO₂ konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.13 Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı NO konsantrasyonunun değişimi

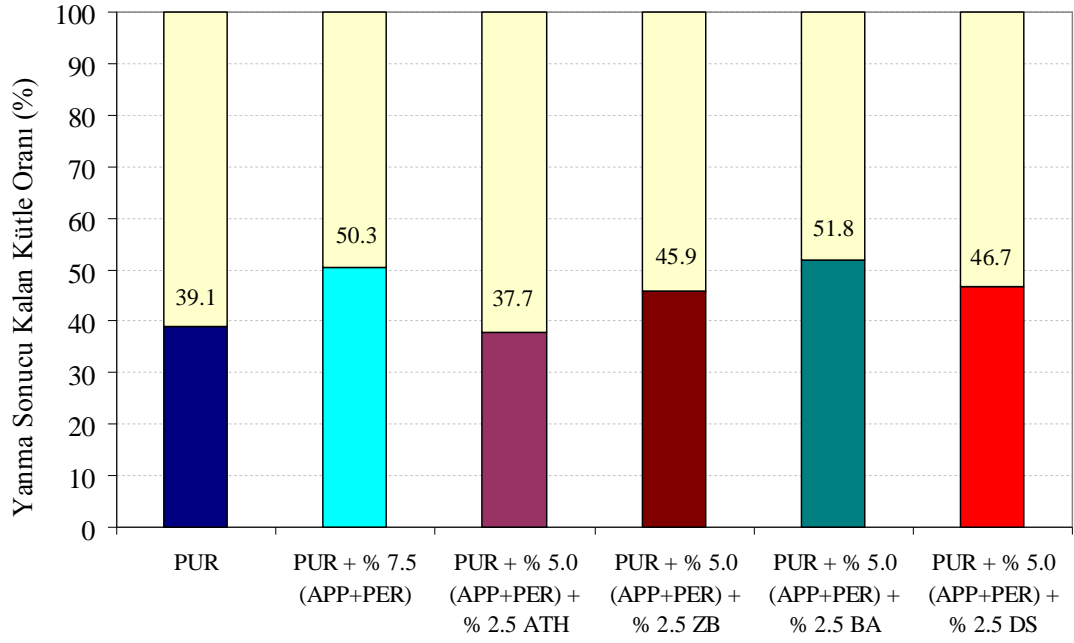


Şekil 4.14 Kabaran alev geciktiricili PUR malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ısı yayılım miktarının değişimi

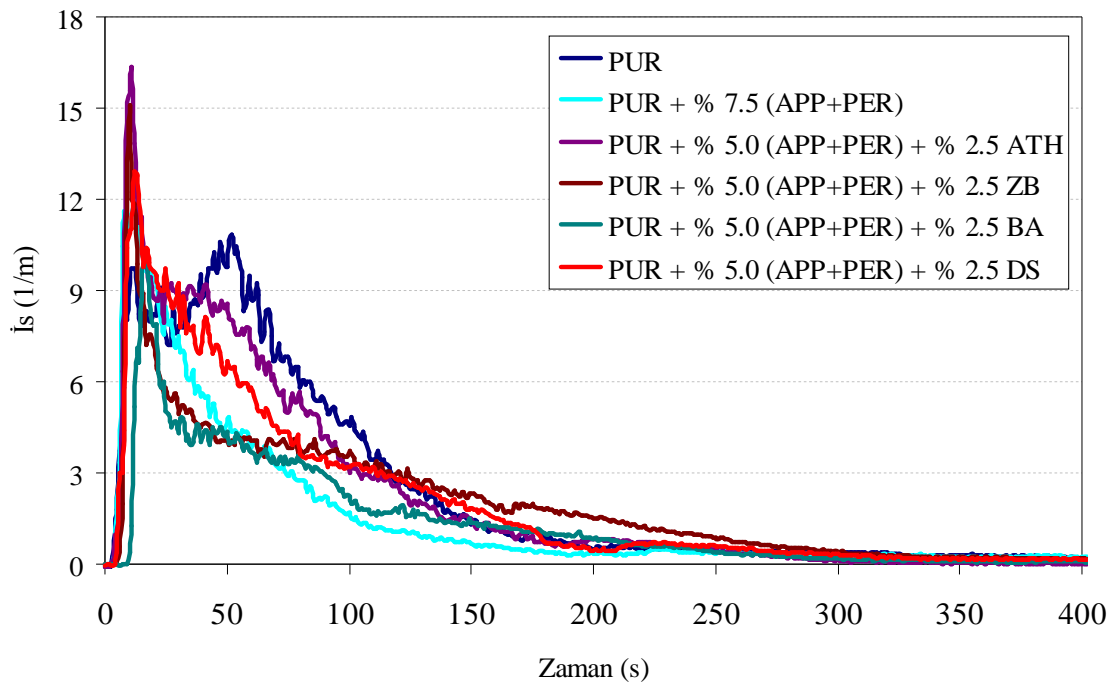
4.2.4.2. Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilavelerinin etkileri

Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları Şekil 4.15'te verilmektedir. ATH ilavesi ile yanma sonucu kalan kütle oranı azalırken bor içerikli olan ZB, BA ve DS ilaveleri ile kalan kütle oranları artmıştır. BA ilavesinin ısı iletim katsayısında dikkate değer bir oranda artışa sebep olmasına rağmen kalan kütle oranı dikkate alındığında ZB ve DS'den daha iyi sonuç verdiği söylenebilir.

Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi esnasında zamana bağlı olarak ısı miktarının değişimi Şekil 4.16'da verilmektedir. ATH, ZB, BA ve DS'nin ilavesi benzer özellik göstererek ısı oluşumunu daha kısa sürede sınırlamaktadır. Bunlar içerisinde BA'nın hem daha geç hem de daha az ısı oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir.

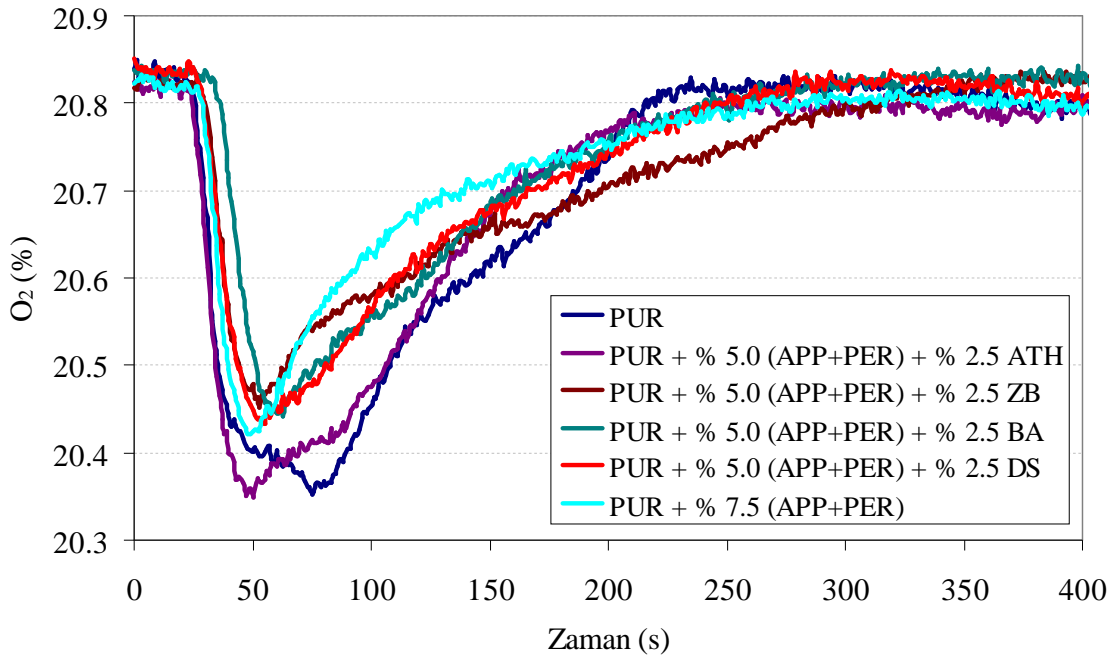


Şekil 4.15 Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin PUR malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları

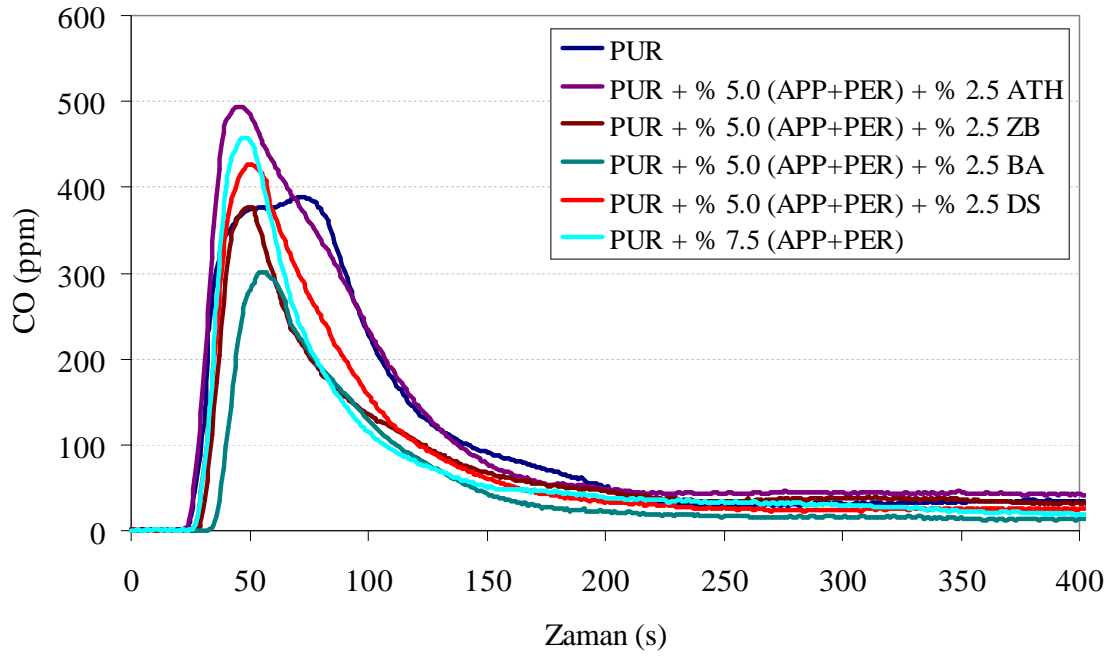


Şekil 4.16 Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ıs miktarının değişimi

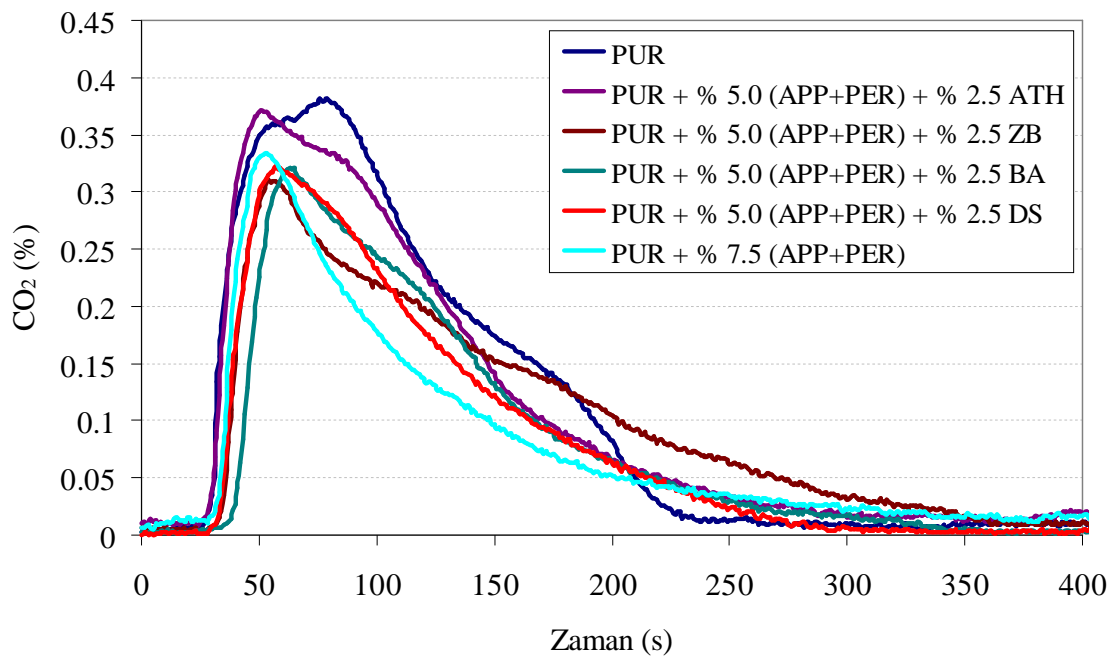
Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin O₂, CO ve CO₂'ye etkileri sırası ile Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19'da görülmektedir. Bu alev geciktiriciler içerisinde en hızlı ve en çok O₂ tüketimi ATH kullanımı ile gerçekleşmiştir. ZB, BA ve DS kullanımının O₂ tüketimine etkileri benzer özellikler göstermektedir. BA kullanımı yine daha geç ve daha az O₂ tüketimine sebep olmuştur. Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin yanması esnasında CO ve CO₂ konsantrasyonlarının daha kısa süre içerisinde maksimum seviyeye ulaştığı ve ani bir azalma gösterdiği tespit edilmiştir. BA ilaveli PUR malzemenin bir miktar daha geç ve daha az CO emisyonu oluşumuna sebep olduğu görülmektedir. En fazla CO₂ oluşumunun ATH ilavesi ile olduğu; ZB, BA ve DS ilavelerinin CO₂ oluşumuna etkilerinin benzer özellik gösterdiği söylenebilir. Genel olarak ATH, ZB, BA ve DS ilavelerin NO emisyonunda oluşumunda dikkate değer bir değişime sebep olmadığı görülmektedir (Şekil 4.20). Bununla birlikte, bu alev geciktiricilerin yerine aynı miktarda kabaran alev geciktirici ilavesi NO oluşumunun azalmasında daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.



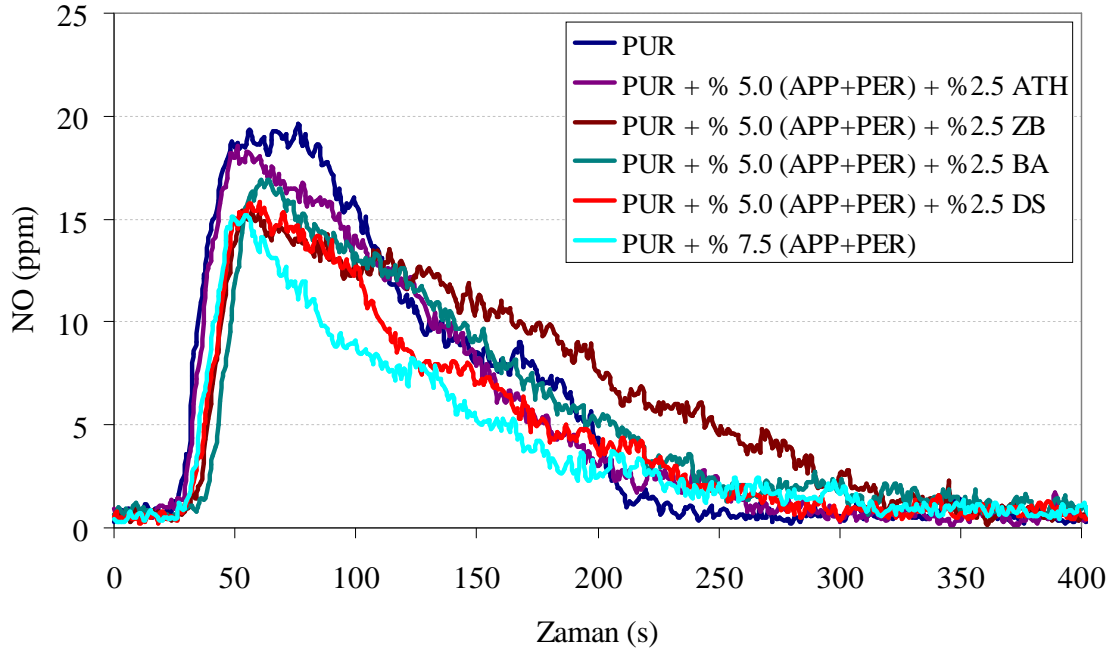
Şekil 4.17 Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı O₂ konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.18 Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO konsantrasyonunun değişimi



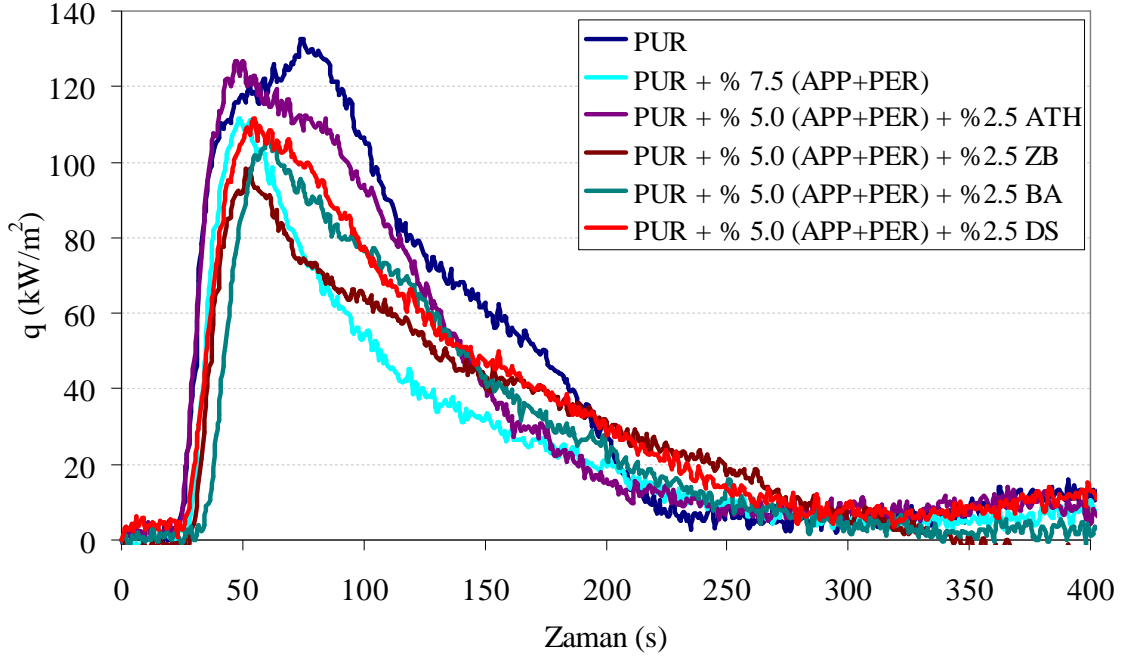
Şekil 4.19 Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO₂ konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.20 Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı NO konsantrasyonunun değişimi

Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli PUR malzemelerin ısı yayılım miktarına etkileri Şekil 4.21’de verilmektedir. ATH, ZB, BA ve DS ilavelerinin birbirlerine benzer etki göstererek ısı yayılım miktarını azalttığı görülmektedir. Bununla birlikte, ZB, BA ve DS ilaveleri tutuşma zamanının artmasına sebep olmuştur.

BA ilavesinin tutuşma zamanında sebep olduğu daha fazla bir artış açık şekilde görülmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi BA ilavesinin ısı iletim katsayısında %30 civarı artışa sebep olması ile bu durum açıklanabilir. Malzemenin ısı iletim katsayısında artış, malzeme üzerine gelen ısının iç bölgeye daha hızlı aktarılması ve malzeme yüzey sıcaklığının daha geç bozunma sıcaklığına ulaşması ve bundan dolayı da daha geç ısı yayılımının gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.21 Kabaran alev geciktirici ve ATH, ZB, BA ve DS ilaveli malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ısı yayılım miktarının değişimi

4.3. Esnek Poliüretan Malzemeler

4.3.1. Esnek poliüretan hammaddeleri

Bu tez çalışması kapsamında otomotiv sektöründe kullanılan esnek poliüretan hammaddeleri içerisinde Elastogran BASF firmasından Elastoflex W 5105/164 ve Iso 135/ 19 MDI ürünleri temin edilmiş olup, yaygın kullanıma uygun olarak 46 kg/m^3 yoğunluğa sahip esnek poliüretan malzemeler üretilmiştir. Hammadde üretici firma tavsiyesi ile poliol/izosiyanat kütleli karışım oranı 100/50 olarak ayarlanmıştır. Kullanılan esnek poliüretan hammaddelerinin özellikleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

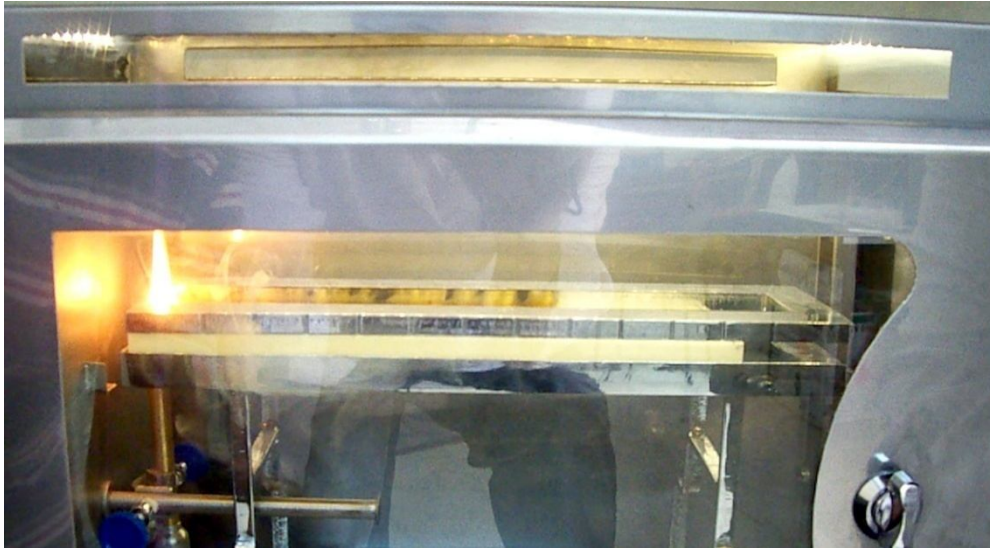
Tablo 4.2 Esnek Poliüretan Hammaddelerinin Özellikleri (Elastoflex W 5105/164)

	Birim	Poliol	İzosiyanat (MDI).
Yoğunluk (25°C)	g/cm^3	1,033	1,220
Viskozite (25°C)	mPa.s	800	87
NCO miktarı	%	-	28,20

Esnek poliüretan hammaddelerine %2,5 ve %5 kütleli oranlarında kabaran alev geciktirici (APP + PER) ilavesi yapılmıştır. Kabaran alev geciktirici oluşumunda yine kütleli olarak iki birim amonyum polifosfat ile bir birim pentaeritritol kullanılmıştır. Esnek poliüretan malzeme üretiminde kullanılan poliölün viskozitesinin yüksek olması ve kabaran alev geciktirici ilavesinin viskoziteyi daha da artırmasından dolayı kabaran alev geciktirici oranı %7,5'e çıkarılmamıştır.

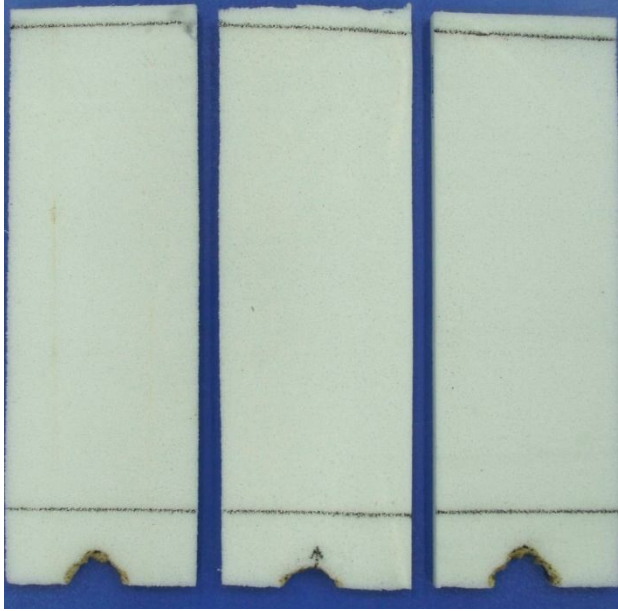
4.3.2. Esnek poliüretanların MVSS302 yanma testleri

Otomotiv sektöründe özellikle koltuk yapımında kullanılan esnek poliüretan malzemelerin yanma testleri MVSS 302 yanma test cihazında yapılmaktadır. Bu çalışma çerçevesinde üretilen esnek poliüretan malzemenin MVSS 302 test cihazında yanma esnasındaki görünümü Şekil 4.22'de verilmektedir.



Şekil 4.22 Esnek poliüretan malzemenin MVSS 302 test cihazındaki yanma esnasındaki görünümü

Ham, %2,5 ve %5,0 kütleli oranlarında kabaran alev geciktirici eklenmiş esnek poliüretan malzemelerin test sonucu elde edilen görünümleri Şekil 4.23'te verilmiştir. Bu tip bir yanma testi sonucunda alev geciktiricilerin etkileri açık bir şekilde görülemedi. Daha detaylı bilgiler konik kalorimetre yanma testlerinde ortaya konulmuştur.

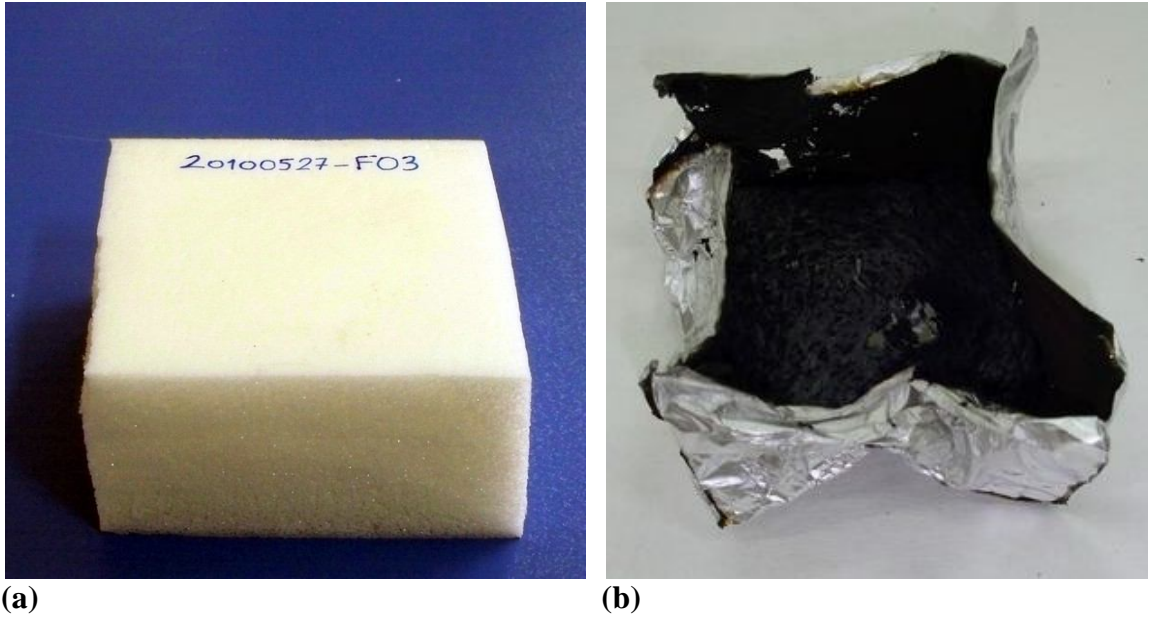


Şekil 4.23 Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin MVSS 302 yanma testi sonrası görünümleri

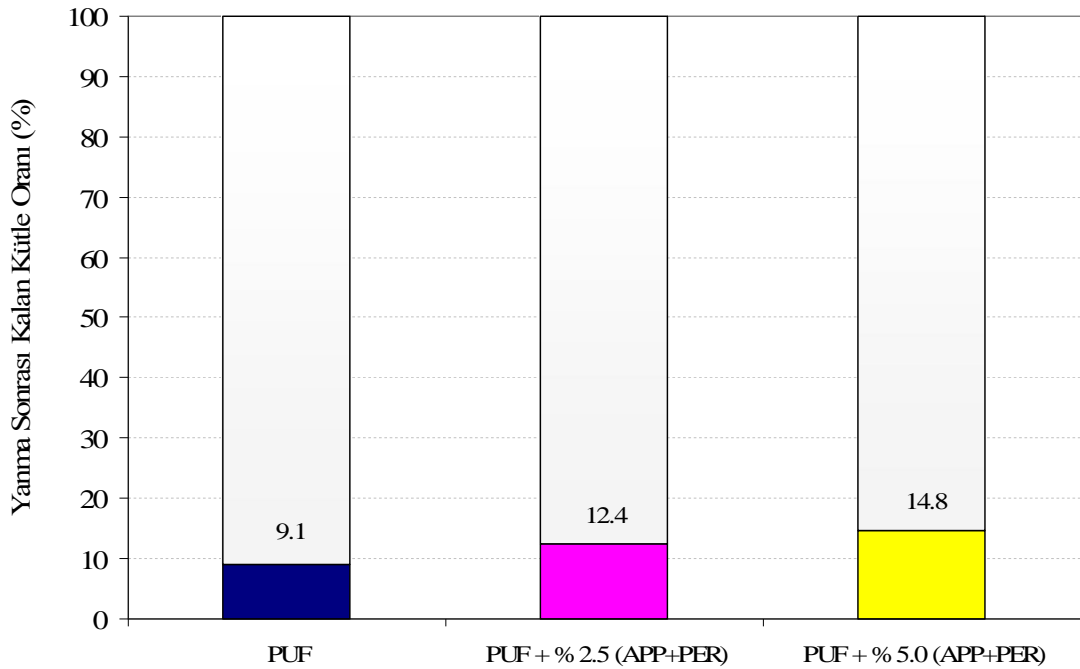
4.3.3. Esnek poliüretanların konik kalorimetre yanma testleri

Konik kalorimetre yanma test cihazında, ham esnek poliüretan malzemenin yanma öncesi ve yanma sonrası görünümleri Şekil 4.24'te verilmektedir. Esnek poliüretan malzemelerin konik kalorimetre sonucu büyük oranda kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Bununla birlikte, esnek poliüretan malzemelere kabaran alev geciktirici ilavesinin kütle kaybına etkisi Şekil 4.25'te verilmektedir. Alev geciktirici miktarı arttıkça kütle kaybı oranında azalma görülmektedir.

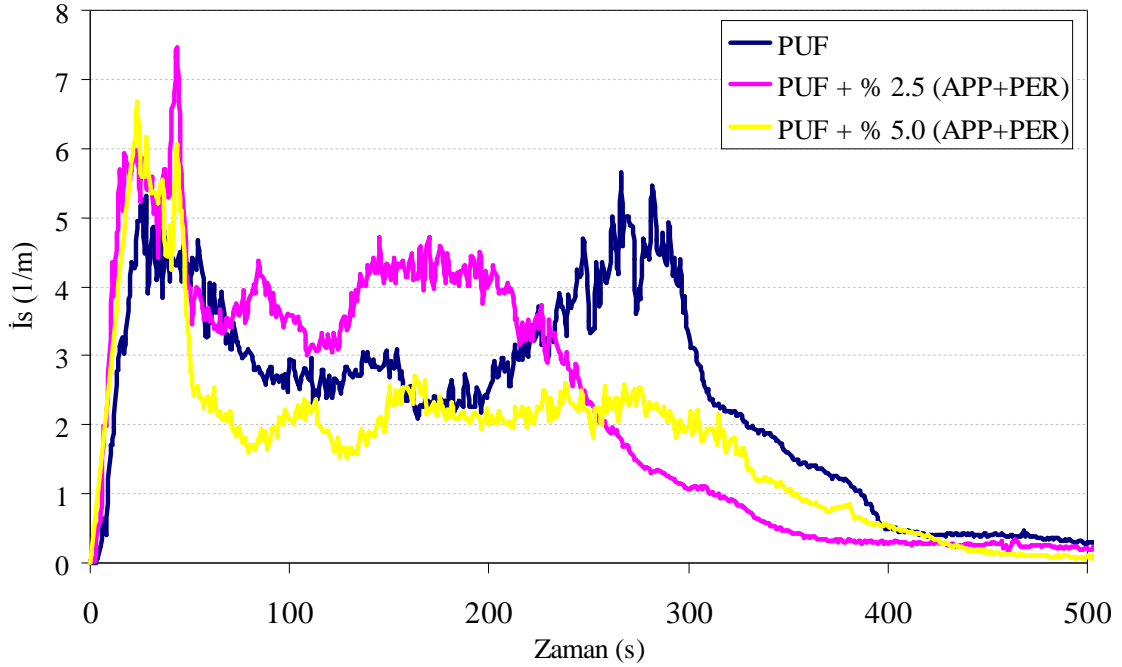
Hem ham hem de kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan malzemelerin yanma esnasında zamana bağlı is oluşumları Şekil 4.26'da görülmektedir. Genel olarak esnek poliüretan malzemelerin yanma sırasında, rijit poliüretan malzemelere göre daha uzun süre is oluşturduğu tespit edilmiştir. %2,5 kabaran alev geciktirici belirli bir aralıkta is oluşumunu artırmakla birlikte daha sonra is oluşumunu azaltmaktadır. Kabaran alev geciktirici oranı %5,0'e çıkarıldığında ise genel olarak is oluşumunun bütün yanma zaman aralığında azalığı görülmektedir.



Şekil 4.24 Esnek poliüretan malzemenin konik kalorimetre yanma testi (a) öncesi ve (b) sonrası görünümü



Şekil 4.25 Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları

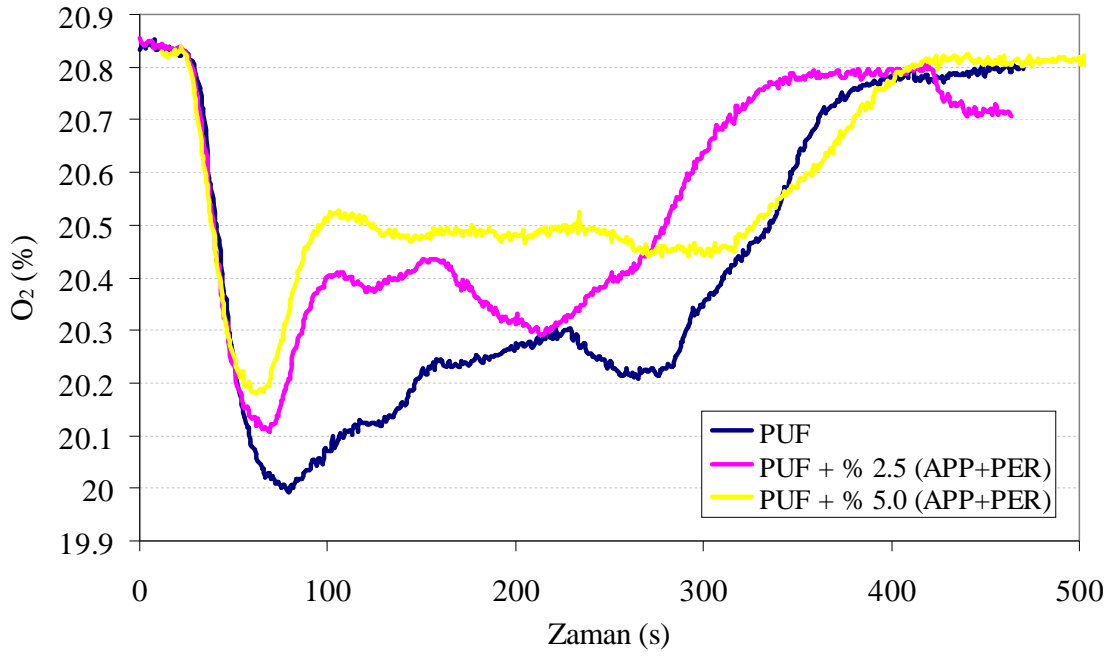


Şekil 4.26 Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ıs miktarının değişimi

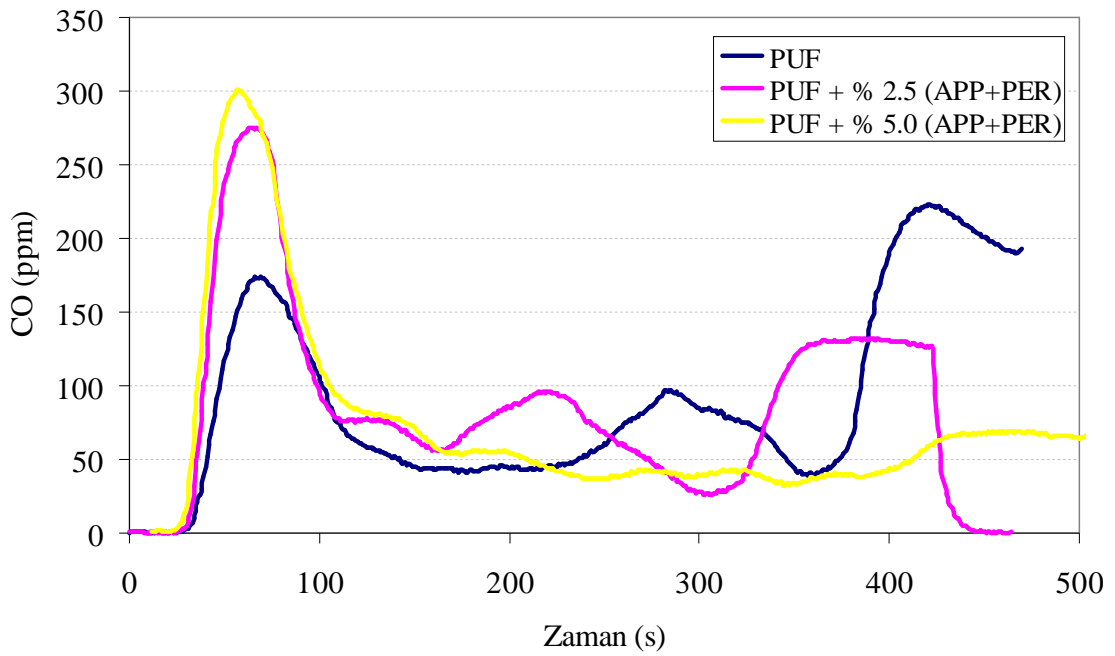
%2,5 ve %5,0 oranlarında kabaran alev geciktirici ilavesinin O_2 , CO ve CO_2 'ye etkileri sırası ile Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29'da görülmektedir. Kabaran alev geciktiricinin ilavesi ile ıs miktarında azalma olurken, CO emisyonunda başlangıçta bir artış görülmekte ve ilerleyen zamanlarda dalgalı bir değişim oluşmaktadır. Bununla birlikte, genel olarak alev geciktirici ilavesi CO_2 oluşumunda azalmaya sebep olmuştur.

Bunlara ek olarak alev geciktirici miktarı arttıkça yanma sonucu oluşan NO konsantrasyonu düşmesi (Şekil 4.30), alev geciktiricinin olumlu bir etkisi olarak kabul edilebilir.

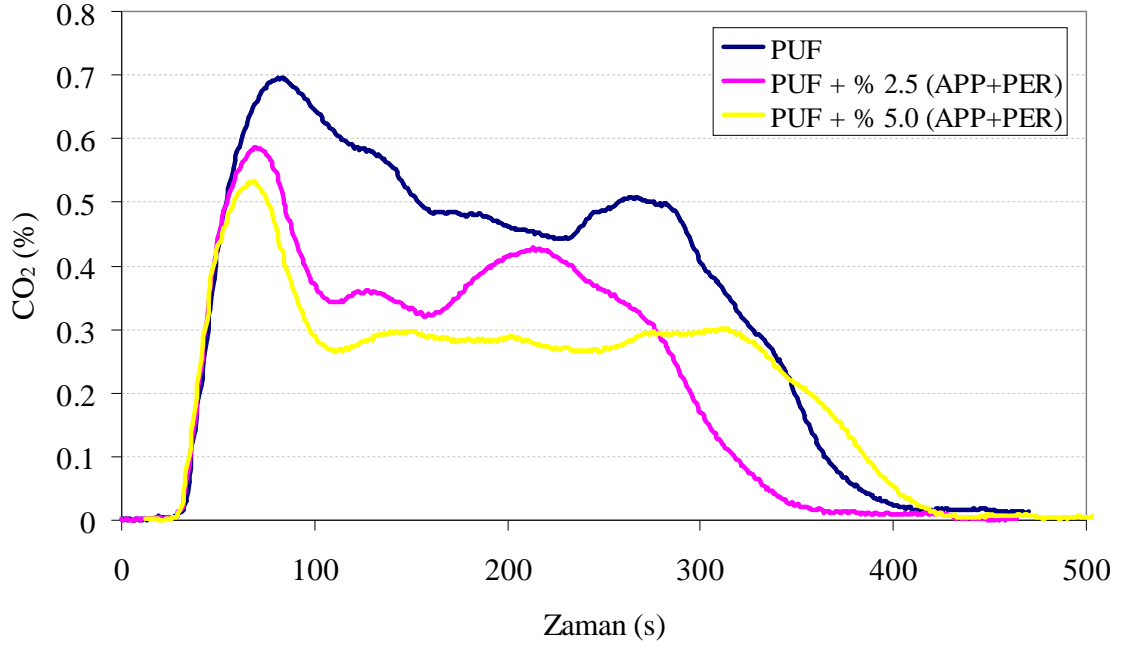
Kabaran alev geciktiricilerin ısı yayılım miktarına etkileri Şekil 4.31'de verilmektedir. Tutuşma zamanında dikkate değer bir değişme olmadığı halde genel olarak alev geciktirici miktarının artışı ile ısı yayılımının maksimum değerleri düşmektedir. Ayrıca ısı yayılım miktarının maksimum değere daha kısa sürede ulaştığı görülmektedir (Andersson v 2008).



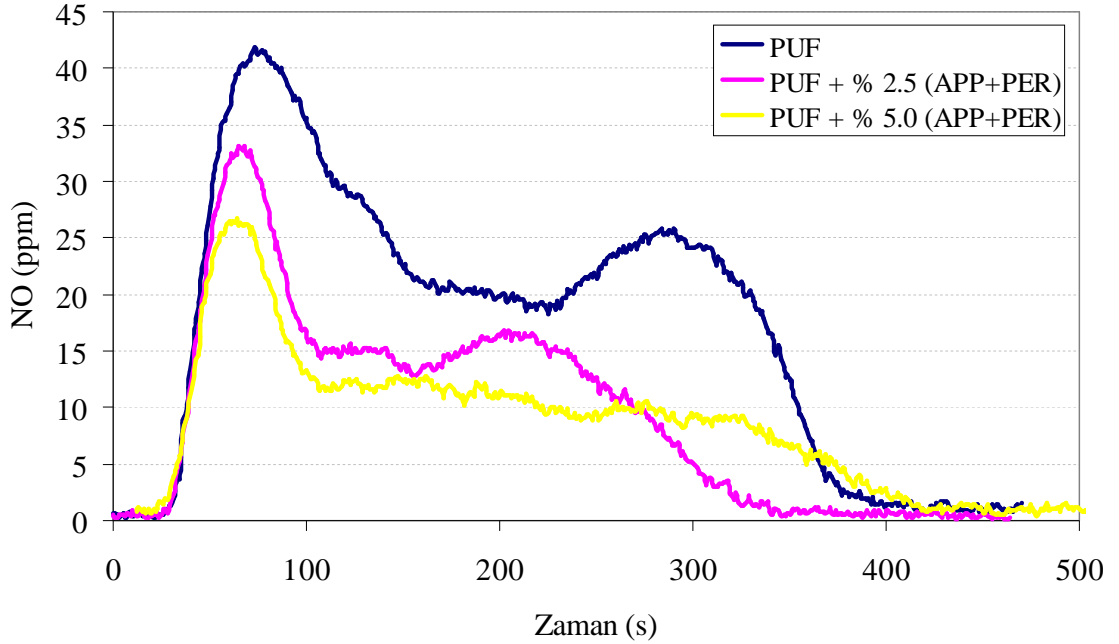
Şekil 4.27 Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı O₂ konsantrasyonunun değişimi



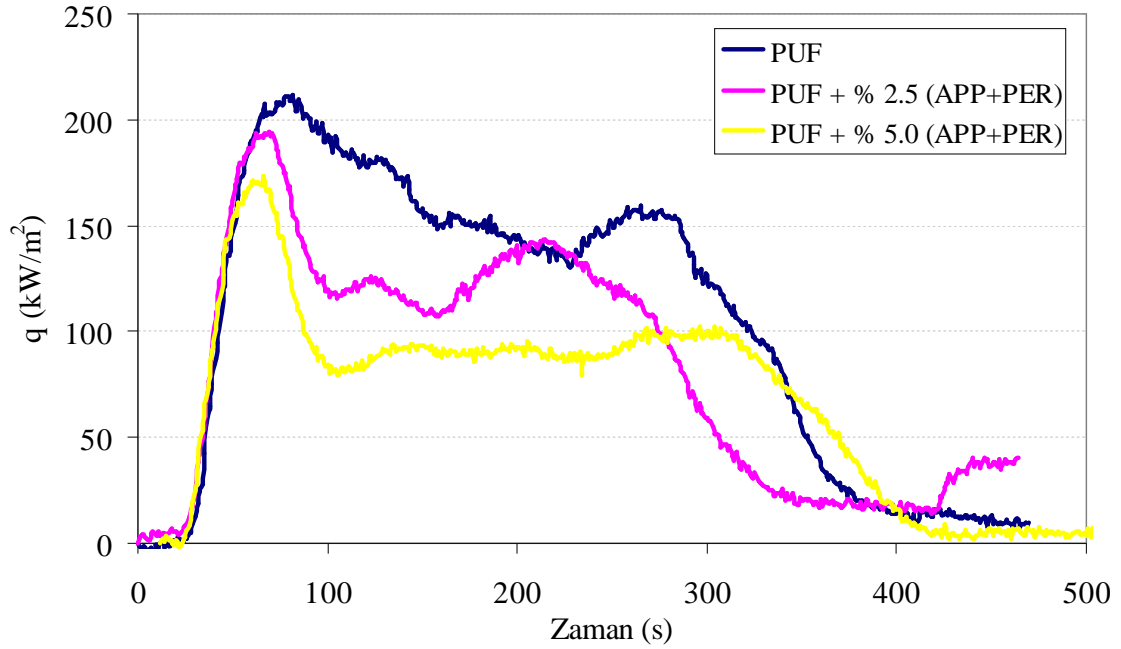
Şekil 4.28 Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.29 Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO₂ konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.30 Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı NO konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.31 Kabaran alev geciktiricili PUF malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ısı yayılım miktarının değişimi

4.4. Termoplastik Poliüretan Malzemeler

4.4.1. Termoplastik poliüretan hammaddeleri

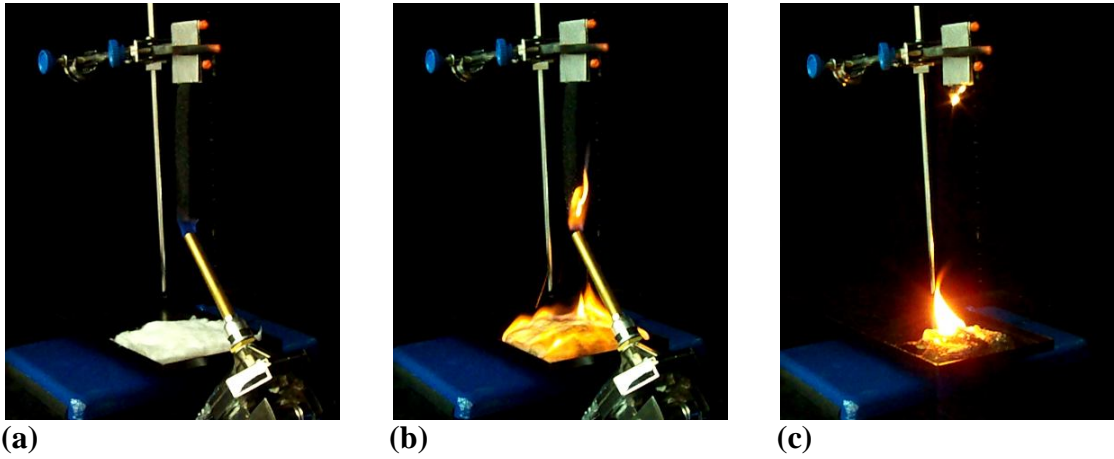
Bu tez çalışması kapsamında otomotiv sektöründe kullanılan termoplastik hammaddeleri içerisinde Elastogran BASF firmasından Elastofam I 4501/ 109 ve Iso PMDI 92040 ürünleri temin edilmiş olup, yaygın kullanıma uygun olarak 158 kg/m^3 yoğunluğa sahip termoplastik poliüretan malzemeler üretilmiştir. Poliöl/izosiyanat kütleli karışım oranı hammadde üretici firma tavsiyesi üzerine 100/50 olarak ayarlanmıştır. Kullanılan termoplastik poliüretan hammaddelerinin özellikleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3 Termoplastik Poliüretan Hammaddelerinin Özellikleri (Elastofam I 4501/109)

	Birim	Poliöl	İzosiyanat (MDI).
Yoğunluk (25°C)	g/cm^3	1,050	1,220
Viskozite (25°C)	mPa.s	365	120
NCO miktarı	%	-	28,5

4.4.2. Termoplastik poliüretanların UL 94 dikey yanma testleri

Termoplastik poliüretan malzemenin UL 94 dikey yanma testi Şekil 4.32’de görülmektedir. Yanma testinde malzeme tamamen yanmakla birlikte, yanma esnasında damlayan maddeler alt tarafta bulunan pamuğu hızlı bir şekilde tutuşturmuştur.



Şekil 4.32 Termoplastik poliüretan malzemenin UL 94 yanma testi

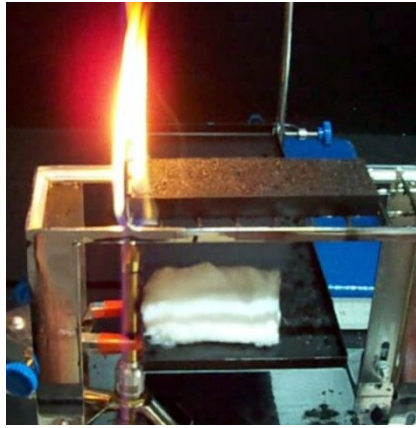
4.4.3. Termoplastik poliüretanların UL 94 yatay yanma testleri

UL 94 standardında köpük malzemeler için uygulanabilen yatay yanma testi termoplastik malzemeler için de uygulanmıştır (Şekil 4.33). Rijit poliüretan malzemelerin aksine hem ham hem de %2,5 ve %5 kabaran alev geciktirici ilaveli malzemelerin tamamı yanmıştır. Standarda uygun olarak hesaplanan alev ilerleme hızları farklılık göstermiştir. Ham malzemenin alev ilerleme hızı 78,21 mm/min olurken, %2,5 ve %5 kabaran alev geciktirici ilavesi ile alev ilerleme hızları sırasıyla 45,24 mm/min ve 43,07 mm/min değerlerine düşmüştür. Bu da kabaran alev geciktiricinin alev ilerleme hızında dikkate değer bir değişmeye sebep olduğunu ortaya koymaktadır.

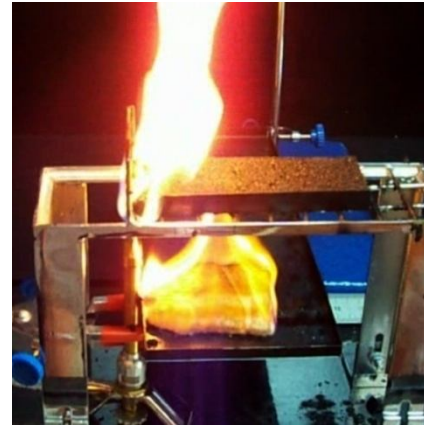
4.4.4. Termoplastik poliüretanların MVSS 302 yanma testleri

Termoplastik poliüretan malzemenin MVSS 302 yanma test ünitesinde yanması sonrası son durumu Şekil 4.34’te verilmektedir. Test sonucu malzemede çok az bir yanma oluşarak sönmeyin gerçekleştiği görülmüştür. Herhangi bir alev ilerleme hızı

tespit edilememiştir. Esnek poliüretan malzemelerde olduğu gibi bu test termoplastik poliüretan malzemenin de yanma eğilimi hakkında açık bir bilgi verememiştir.



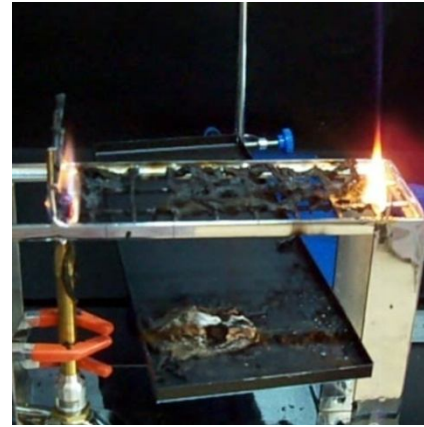
(a)



(b)



(c)



(d)

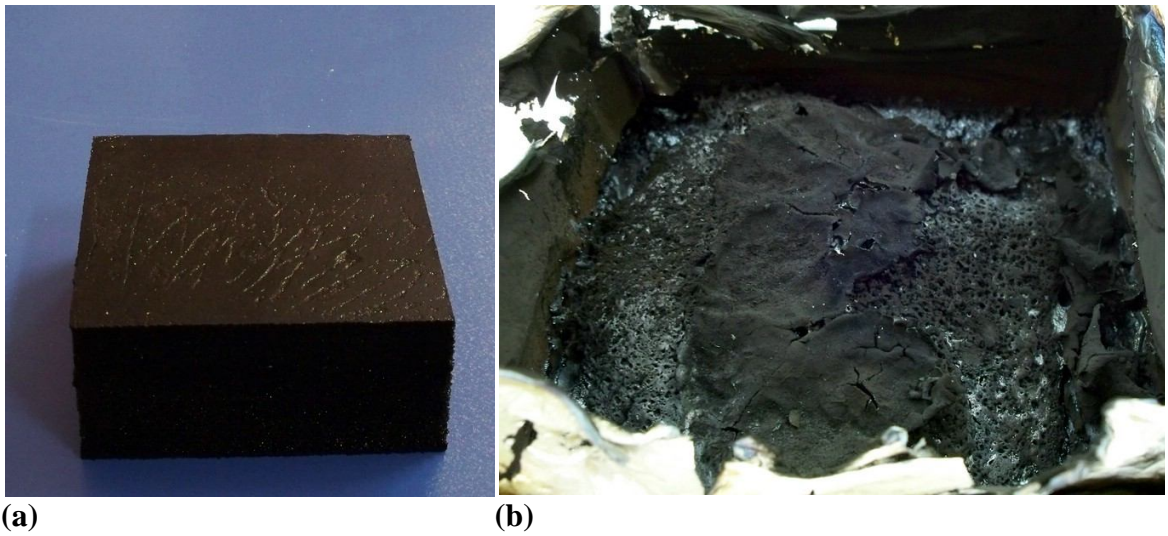
Şekil 4.33 PUI malzemenin UL94 yatay köpük malzeme yanma testindeki (a) tutuşma, (b) yanma, (c) yanma ilerlemesi ve (d) sönme aşamaları



Şekil 4.34 PUI malzemenin MVSS 302 yanma testi sonrası görünümü

4.4.5. Termoplastik poliüretanların konik kalorimetre yanma testleri

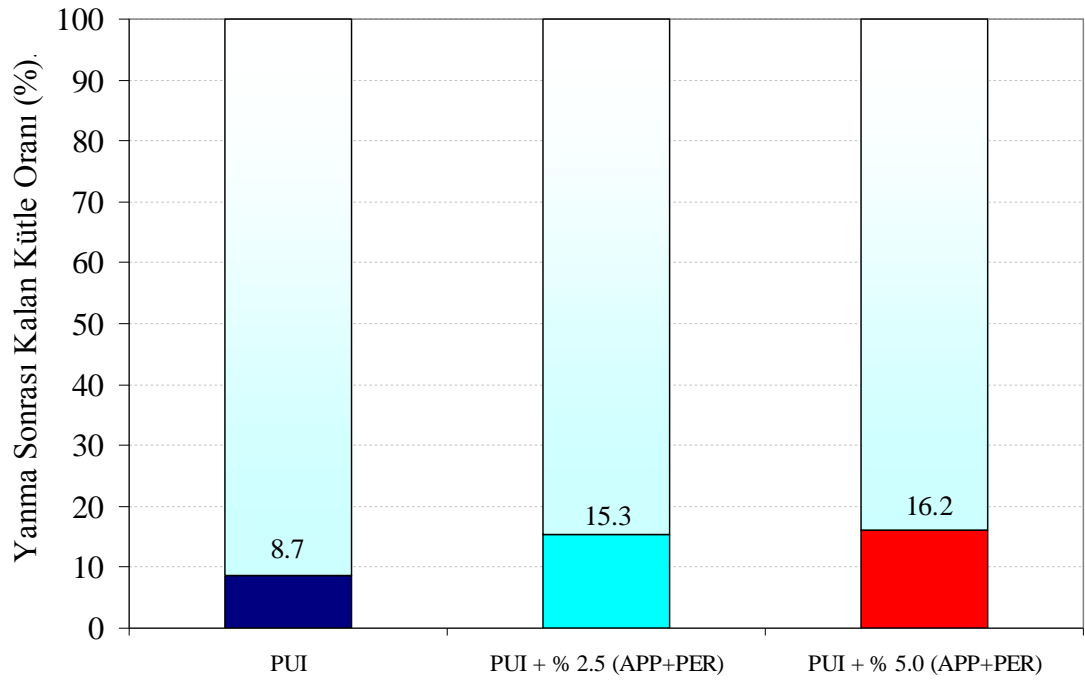
Konik kalorimetre yanma test cihazında, ham termoplastik poliüretan malzemenin yanma öncesi ve yanma sonrası görünümü Şekil 4.35'te verilmektedir. Genel olarak termoplastik malzemelerin yanma süresi rijit ve esnek poliüretan malzemelere göre oldukça artmıştır. Rijit ve esnek poliüretanlarda yaklaşık 500 s devam eden alevli yanma termoplastik malzemelerde 1500 s devam ettiği tespit edilmiştir.



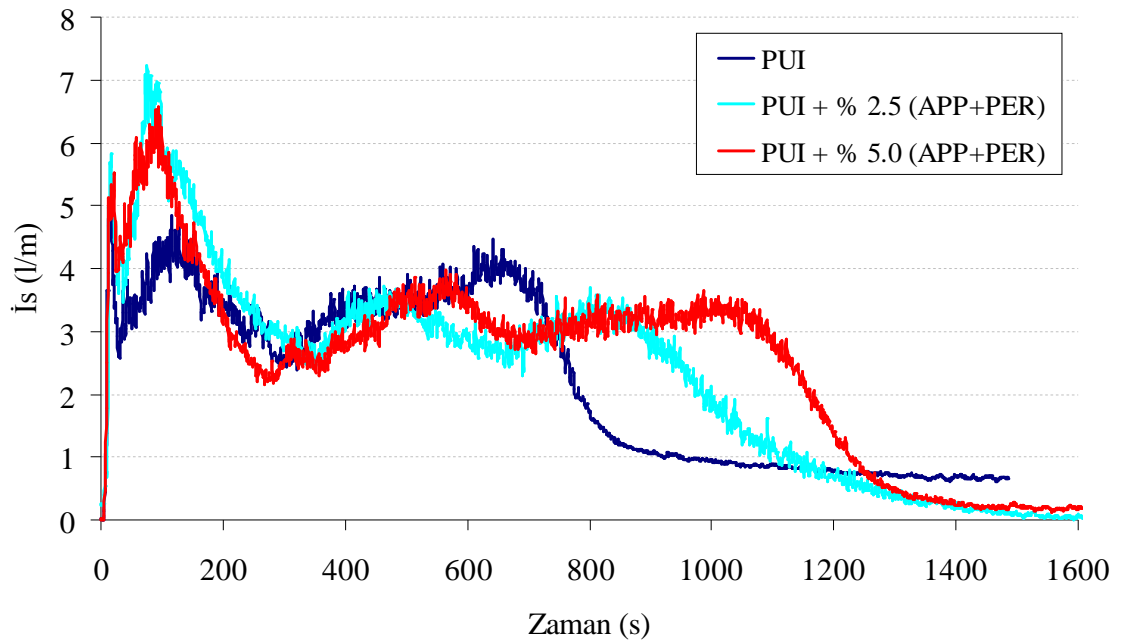
Şekil 4.35 Termoplastik poliüretan malzemenin konik kalorimetre yanma testi (a) öncesi ve (b) sonrası görünümü

Termoplastik poliüretan malzemelere kabaran alev geciktirici ilavesinin kütle kaybına etkisi Şekil 4.36'da verilmektedir. Alev geciktirici miktarı arttıkça kütle kaybı oranı azaldığı görülmektedir.

Hem ham hem de kabaran alev geciktirici ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin yanma esnasında zamana bağlı is oluşumları Şekil 4.37'de görülmektedir. Termoplastik malzemelerde zamana bağlı is oluşumunda dört farklı seviyede maksimum is oluşumu görülmektedir. Genel olarak termoplastik poliüretan malzemeye kabaran alev geciktirici ilavesinin is oluşumunda olumlu bir katkı sağlamadığı görülmektedir. Hatta çoğu zaman ham malzemeye göre kabaran alev geciktirici ilaveli malzemelerden daha fazla is oluşumu görülmektedir. Kabaran alev geciktiricinin %2,5 ve %5 oranlarında ilavesi durumlarında dikkate değer bir fark görülmemekle birlikte yaklaşık 900 s sonrası %2,5 oranında ilavenin %5 oranında ilaveden daha az is oluşumuna sebep olduğu görülmektedir.



Şekil 4.36 Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetre yanma testi sonrasında kalan kütle oranları

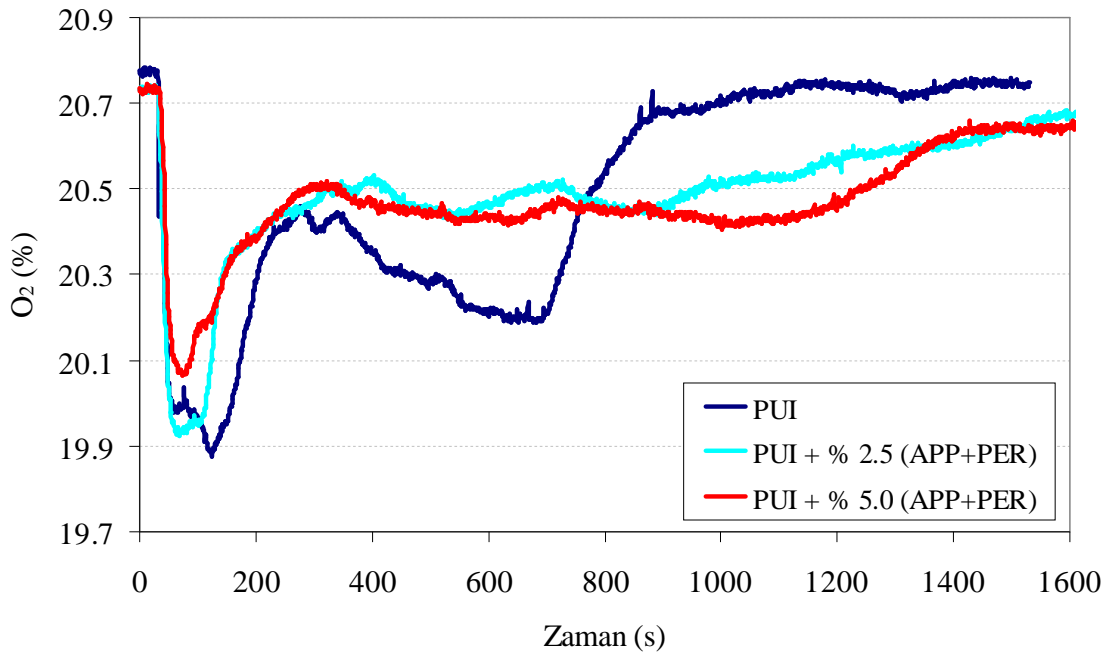


Şekil 4.37 Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ıs miktarının değişimi

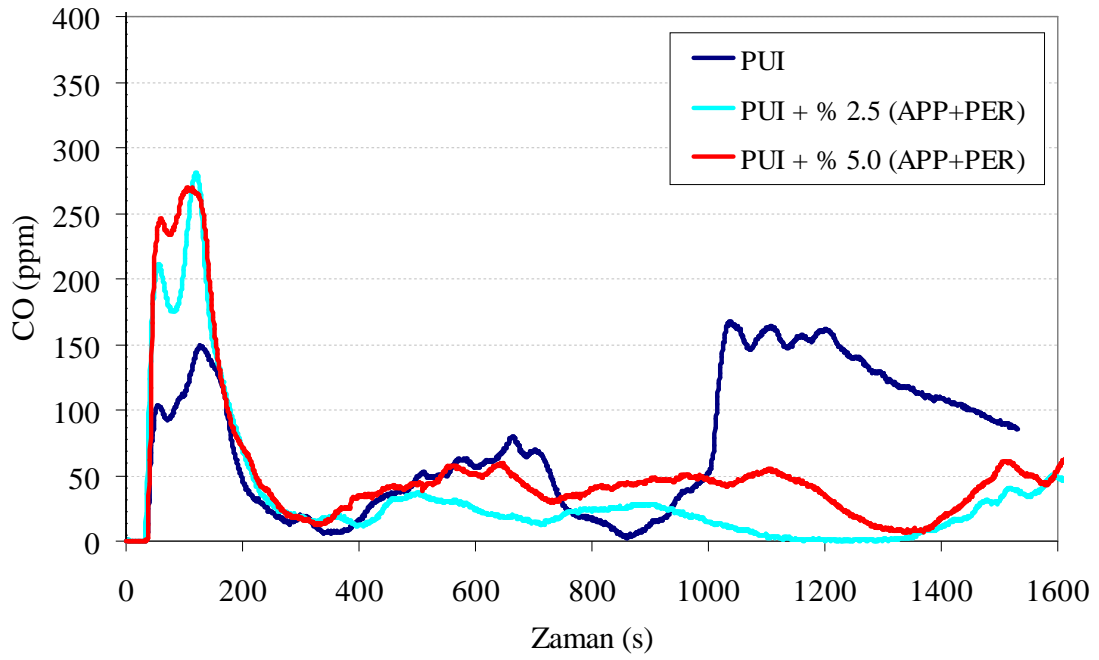
%2,5 ve %5 kütleli oranlarında kabaran alev geciktirici ilavesinin O₂, CO ve CO₂'ye etkileri sırası ile Şekil 4.38, 4.39 ve 4.40'da görülmektedir. Kabaran alev geciktiricinin ilavesinin başlangıçta CO emisyonunu artırdığı belirli bir süre ham malzemeye göre çok benzer özellik gösterdiği, 1000 s sonrası ise daha düşük miktarlarda CO emisyonuna sebep olduğu görülmektedir. %2,5 kabaran alev geciktiricinin ilavesinin %5 ilavesine göre daha az oranda CO emisyonu oluşturduğu belirlenmiştir. CO₂ emisyonu değişimi de CO emisyonu değişimine benzer şekildedir.

Kabaran alev geciktirici ilavesinin NO emisyonuna olumlu etkisi ilk 800 s içinde görülmekle birlikte daha sonra ham malzemenin NO konsantrasyonu daha hızlı azalarak 900 s civarında sıfıra inmiştir. Bununla birlikte kabaran alev geciktirici ilaveli malzemelerde NO konsantrasyonu ancak 1600 s civarında sıfırlanabilmiştir (Şekil 4.41).

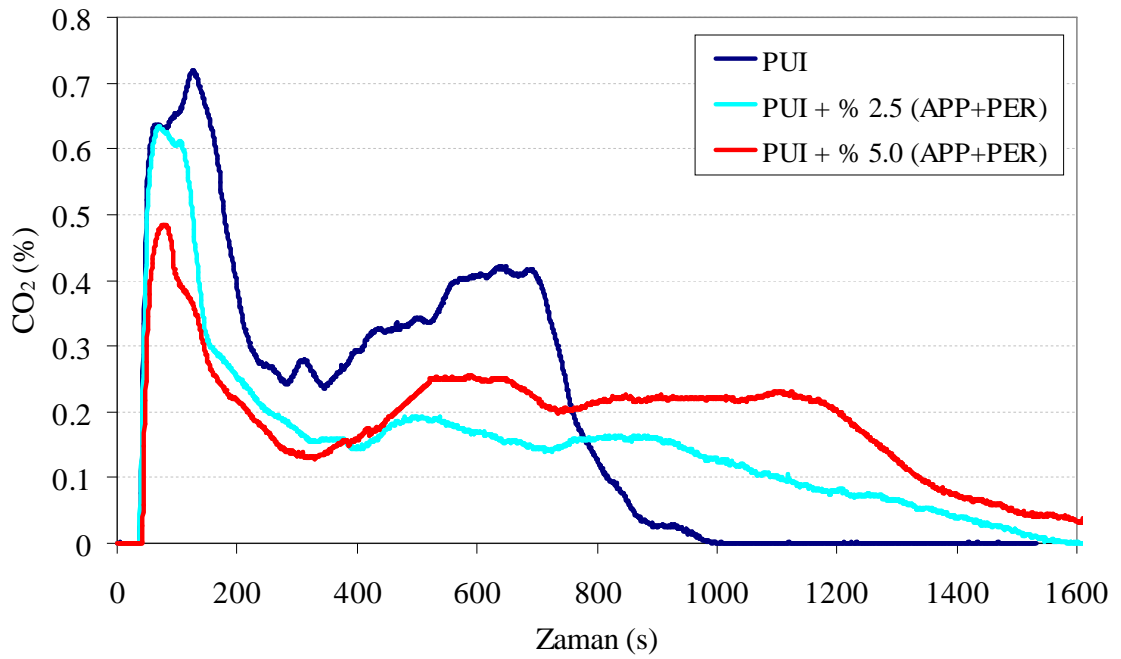
Kabaran alev geciktiricilerin ısı yayılım miktarına etkileri Şekil 4.42'de verilmektedir. Alev geciktirici ilavesinin tutuşa zamanında dikkate değer bir değişime sebep olmadığı tespit edilmiştir. Kabaran alev geciktirici ilavesi ile maksimum ısı yayılım değerleri ilk 800 s içerisinde düşmekte olup daha sonra ise ham malzemeye göre daha yüksek seviyede seyrettiği görülmektedir.



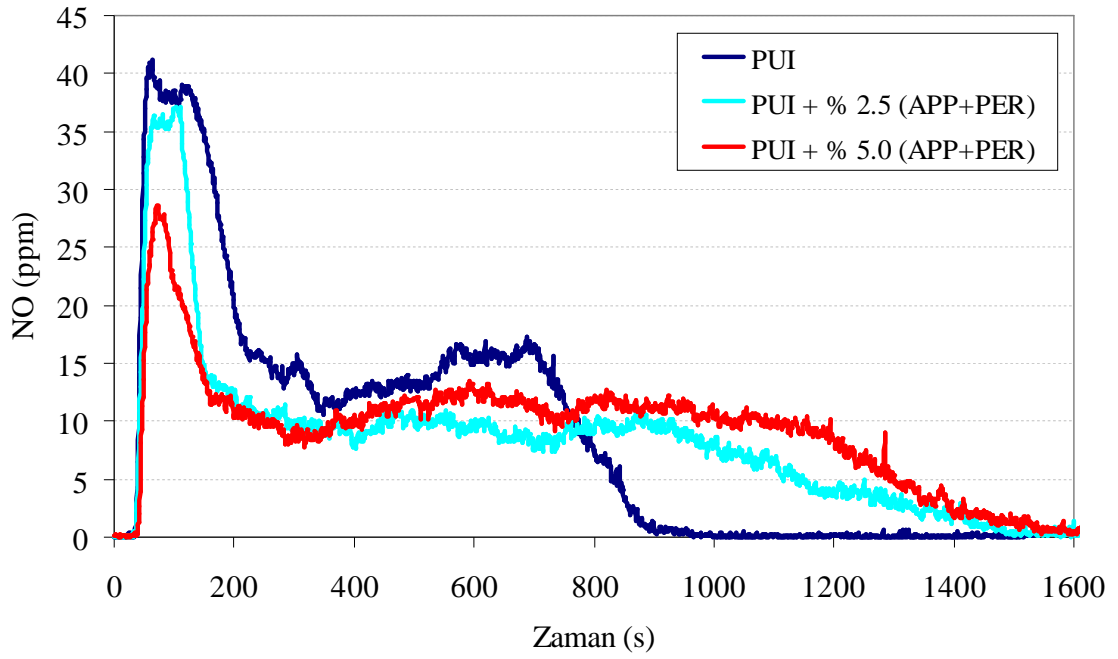
Şekil 4.38 Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı O₂ konsantrasyonunun değişimi



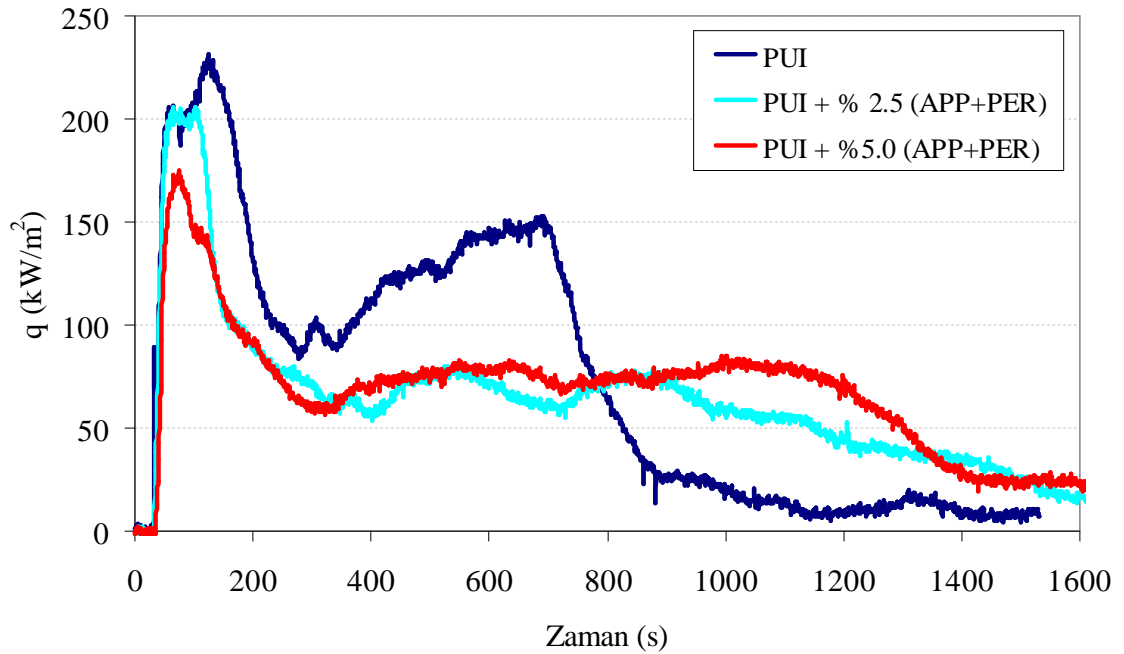
Şekil 4.39 Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.40 Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı CO₂ konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.41 Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı NO konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.42 Kabaran alev geciktiricili PUI malzemelerin konik kalorimetredeki yanma testi esnasında zamana bağlı ısı yayılım miktarının değişimi

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Poliüretan malzemeler, NCO grubuna sahip izosiyanatlar ile OH grubuna sahip poliollerin reaksiyonları sonucu oluşan polimerlerdir. Bu malzemeler genel olarak rijit, esnek ve termoplastik malzemeler olarak üç farklı gruba ayrılmaktadır. Bu çalışma kapsamında yalıtım ve otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bu malzemelerden birer örnek seçilerek bunların üretiminde kullanılan poliüretan hammaddeleri ticari bir firmadan temin edilmiştir. Poliüretan malzemelerin birçok avantajlarının yanında, ısıya maruz kaldıklarında kolayca ısıl bozunmaya uğrama ve yanmaya eğilim göstermeleri önemli dezavantajlarındandır.

Bu yüzden poliüretan malzemelere farklı alev geciktiriciler eklenerek poliüretan malzemelerin ısıl bozunma ve yanmaya karşı dirençleri artırılmaya çalışılmaktadır. Bu tez çalışmasında da farklı alev geciktiricilerin üç farklı poliüretan malzemeye farklı oranlarda ilavesinin etkileri incelemeye alınmıştır. Öncelikli olarak kütle bazında iki birim amonyum polifosfat (APP) ve bir birim pentaeritritol (PER) kullanılarak kabaran alev geciktirici oluşturulmuş ve farklı oranlarda poliüretan malzemelere ilave edilerek etkileri incelenmiştir. Buna ek olarak, kabaran alev geciktirici ile birlikte alüminyum trihidroksit (ATH), çinko borat (ZB), borik asit (BA) ve disodyum oktaborat tetrahidrat (DS) alev geciktiriciler de kullanılarak bu alev geciktiricilerin etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu tez içerisinde detaylı sonuçları verilmese de özellikle rijit poliüretan malzemelerde zeolit, perlit ve bir termik santralin uçucu külü dolgu maddeleri olarak incelemeye alınmış olup, farklı konsantrasyonlarda bu dolgu maddeleri rijit poliüretan malzeme üretimlerinde kullanılmıştır. Bu dolgu maddelerinin malzemenin ısı yalıtım ve yanma direncine etkileri incelenmiştir.

Laboratuvar ölçekli küçük boyutlarda ham ve alev geciktiricili poliüretan malzemeler üretilmekle birlikte, yanma testlerine uygun malzeme üretimleri endüstriyel

uygulamalarda kullanılan poliüretan enjeksiyon makinesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu durum, bu tez kapsamında elde edilen olumlu sonuçların doğrudan endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

Üretilen poliüretan malzemelerin yanma testleri, tasarımları ve imalatı bu tez kapsamında yapılan MVSS 302, UL 94 ve konik kalorimetre yanma test cihazlarında gerçekleştirilmiştir. MVSS 302 ve UL 94 yanma test cihazları doğrudan ticari firmalar tarafından kullanılan ve malzemenin yanmaya direncini belirli bir seviyede gösteren yanma test cihazlarıdır. Bununla birlikte, konik kalorimetre yanma testleri ile daha detaylı olarak sabit bir ısı akısına maruz kalan malzemelerin belirli bir periyot içerisinde tutuşma, is oluşumu, O₂ tüketimi, CO, CO₂ ve NO emisyonları oluşumları, malzemenin kütle kaybı ve ısı yayılım miktarı bilgileri elde edilmiştir.

Genel olarak kütle bazında iki birim amonyum polifosfat (APP) ve bir birim pentaeritritol (PER) kullanılarak oluşturulan kabaran alev geciktiricinin %5 ile %7,5 oranlarında ilavesinin rijit ve esnek poliüretan malzemelerde dikkate değer yanma direnci oluşturduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, alüminyum trihidroksit (ATH) çinko borat (ZB), borik asit (BA) ve disodyum oktaborat tetrahidrat (DS) alev geciktiricilerin kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanımının yanma direncine etkileri de ortaya konulmuştur. Zeolit, perlit ve uçucu küllerin uygun boyut ve miktarlarda özellikle rijit poliüretanların üretimlerinde kullanılması ile malzemenin özelliklerinde dikkate değer bir değişim yapmadığı hatta bazı durumlarda iyileştirme yaptığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu dolgu maddelerinin kullanımı malzeme üretim maliyetlerini de düşürmektedir.

Bu tez çalışması 108T246 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olup proje kapsamında yanma geciktirici ilavesinin malzemelerin mekanik özelliklerine etkileri de incelemeye alınmıştır. Fakat mekanik özelliklerdeki değişim bu tez içeriğinde olmadığı için teze dahil edilmemiştir. Bununla birlikte, bu tez kapsamında incelenen alev geciktiricilerin belirtilen miktarlarda poliüretan malzemelere ilavesinin mekanik özelliklerde dikkate değer olumsuzluklar yapmadığı, hatta bazı durumlarda iyileştirme yaptığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abu-Isa, I. A., and Jodeh, S. (1999) Thermal Properties of Automotive Polymers in Thermal Characteristics and Flammability of Fire Retardant Polymers, *General Motors Corporation*, NHTSA-1998:588-84.
- Anderson, M. K., Torero, J. L., and Torero, J. L. (2000) Downward Smolder of Polyurethane Foam Ignition Signatures. *Fire Safety Journal*, 35:131-147.
- Andersson, A., Magnusson, A., Troedsson, S., Lundmark, S. and Maurer, F. H. J. (2008) Intumescent Foams - A Novel Flame Retardant System for Flexible Polyurethane Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 109:2269-2274.
- ASTM D5132-034, Standard Test Method For Horizontal Burning Rate of Polymeric Materials Used in Occupant Compartments of Motor Vehicles.
- Bashirzadeh, R. and Gharehbaghi, A. (2010) An Investigation on Reactivity, Mechanical and Fire Properties of PU Flexible Foam. *Journal of Cellular Plastics*, 46:126-158.
- Bastin, B. P. R. and Lefebvre, J. (2003) Fire Behavior of Polyurethane Foams, *Journal of Cellular Plastics*, 39:323-340.
- Berta, M., Lindsay, C., Pans, G. and Camino, G. (2006) Effect of Chemical Structure on Combustion and Thermal Behaviour of Polyurethane Elastomer Layered Silicate Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 91:1179-1191.
- Beyer, G. (2007) Flame Retardancy of Thermoplastic Polyurethane and Polyvinyl Chloride by Organoclays, *Journal of Fire Sciences*, 25: 65-78.
- Bian, X. C., Tang, J. H., Li, Z. M., Lu, Z. Y. and Lu, A. (2007) Dependence of Flame-Retardant Properties on Density of Expandable Graphite Filled Rigid Polyurethane Foam. *Journal Of Applied Polymer Science*, 104:3347-3355.
- Bian, X. C., Tang, J. H. and Li, Z. M. (2008) Flame Retardancy of Whisker Silicon Oxide/Rigid Polyurethane Foam Composites with Expandable Graphite. *Journal Of Applied Polymer Science*, 110:3871-3879.
- Biedermann, A., Kudoke, C., Merten, A., Minogue, E., Rotermund, U., Ebert H.P., Heinemann, U., and Fricke, J. (2001) Analysis of Heat Transfer Mechanism in Polyurethane Rigid Foam, *Journal of Cellular Plastics*, 37: 467-483.

- Boinowitz, T., Borgogelli, R. and Gower, W. (2003) Impact of silicone surfactants on the flammability of flexible slabstock foam - Comparison of California TB 117/draft 2002 with established flammability tests” *Polyurethane Expo*, Orlando, s. 299-313.
- Bourbigot, S., Duquesne, S., Fontaine, G., Bellayer, S., Turf, T. and Samyn, F. (2008) Characterization and Reaction to Fire of Polymer Nanocomposites with and without Conventional Flame Retardants. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 486:1367-1381.
- Bourbigot, S., Turf, T., Bellayer, S. and Duquesne, S. (2009) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as Flame Retardant for Thermoplastic Polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, 94:1230-1237.
- Bourbigot, S., Samyn, F., Turf, T. and Duquesne, S. (2010) Nanomorphology and Reaction to Fire of Polyurethane and Polyamide Nanocomposites Containing Flame Retardants. *Polymer Degradation and Stability*, 95:320-326.
- Branca, C., Di Blasi, C., Casu, A., Morone, V., and Costa, C. (2003). Reaction kinetics and morphological changes of a rigid polyurethane foam during combustion. *Thermochimica Acta*, 399:127–137.
- Chao, C. Y. H., and Wang, J. H. (2001a) Comparison of The Thermal Decomposition Behavior of A Non-Fire Retarded and A Fire Retarded Flexible Polyurethane Foam with Phosphorous and Brominated Additives, *Journal of Fire Sciences*, 19:137-156.
- Chao, C. Y. H., and Wang, J. H. (2001b) Transition From Smoldering to Flaming Combustion of Horizontally Oriented Flexible Polyurethane Foam with Natural Convection. *Combustion and Flame*, 127:2252–2264.
- Checchin, M., Cecchini, C., Cellarosi, B., Sam, F.O. (1999) Use of Cone Calorimeter for Evaluating Fire Performances of Polyurethane Foams. *Polymer Degradation and Stability*, 64: 573-576.
- Demir, H., Arkış, E., Balköse, D. ve Ülkü, S. (2005) Synergistic Effect of Natural Zeolites on Flame Retardant Additives. *Polymer Degradation and Stability*, 89:478–483.
- Denecker, C., Liggat, J. J. and Snape, C. E. (2006) Relationship Between The Thermal Degradation Chemistry and Flammability of Commercial Flexible Polyurethane Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3024–3033.
- Elastoflex W 5105/164 Teknik Bilgi Kartı, Elastogran BASF Group.
- Elastofoam I 4501/109 Teknik Bilgi Kartı, Elastogran BASF Group.
- Elastopor H 2011/4 Teknik Bilgi Kartı, Elastogran BASF Group.
- Hobbs, M. L., and Lemmon, G. H. (2004) Polyurethane Foam Response to Fire in Practical Geometries, *Polymer Degradation and Stability*, 84:183–197.

- ISO 5660-1 Standard, Reaction to Fire Tests, Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate, Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method); Second Edition (2002)
- ISO 5660-2 Standard, Reaction to Fire Tests, Heat Release, Smoke Production And Mass Loss Rate, Part 2: Heat Smoke Production Rate (Dynamic Measurement); First Edition (2002)
- ISO 5660-3 Standard, Reaction to Fire Tests, Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate, Part 3: Guidance On Measurement; First Edition (2003)
- Jayakumar, R., Nanjundan, S., and Prabakaran M. (2006) Metal Containing Polyurethanes, Poly(Urethane-Urea)s and Poly(Urethane-Ether)s. *Reactive & Functional Polymers*, 66:299–314
- Jiao, Y. H., Wang, X. L., Wang, Y. Z., Wang, D. Y., Zhai, Y.L. and Lin, J. S. (2009) Thermal Degradation and Combustion Behaviors of Flame-Retardant Polypropylene/Thermoplastic Polyurethane Blends. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 48:889-909.
- King, D. A., Walker, J. and Harman, D. J. (2009) Ten Year Storage Studies on Flame Retarded Polyurethane Foam. *Cellular Polymers*, 28:325-345.
- Kirshenbaum, G. (2005) Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials. *Polymer News*, 30: 66-70.
- Koenig, A., Fehrenbacher, U., Kroke, E. and Hirth, T. (2009) Thermal Decomposition Behavior of The Flame Retardant Melamine in Slabstock Flexible Polyurethane Foams. *Journal of Fire Sciences*, 27:187-211.
- Koenig, A., Fehrenbacher, U., Kroke, E. and Hirth, T. (2008) Flexible Polyurethane Foam with The Flame Retardant Melamine. *Journal of Cellular Plastics*, 44:469-480.
- Koo, J.H., Nguyen, K. C., Lee, J. C., Ho, W.K., Bruns, M. C. and Ezekoye, O. A. (2010) Flammability Studies of A Novel Class of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites. *Journal Of Fire Sciences*, 28:49-85.
- Kulesza, K., Pielichowski, K. and Kowalski, Z. (2006) Thermal Characteristics of Novel $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHSO}_4$ Flame Retardant System for Polyurethane Foams. *Journal Of Applied Polymer Science*, 86:475-478.
- Levchik, S., Luda, M. P., Bracco, P., Nada, P. and Costa, L. (2005) Discoloration in Fire Retardant Flexible Polyurethane Foams. *Journal of Cellular Plastics*, 41:235-250.
- Laity, P. R., Taylor, J. E. Wong, S. S., Khunkamchoo, P., Cable, M., Andrews, G. T., Johnson, A. F. and Cameron R. E. (2006) Morphological Changes in Thermoplastic Polyurethanes During Heating. *Journal of Applied Polymer Science*, 100:779–790.

- Lefebvre, J., Le Brass, M., Bastin, B., Paleja, R. and Delobel, R. (2003) Flexible Polyurethane Foams: Flammability. *Journal of Fire Sciences*, 21:343-367.
- Lefebvre, J., Bastin, B., Le Bras, M., Duquesne, S., Ritter, C., Paleja, R. and Poutch, F. (2004) Flame Spread of Flexible Polyurethane Foam: Comprehensive Study. *Polymer Testing*, 23:281-290.
- Lefebvre, J., Bastin, B., Bras, M. L., Duquesne, S., Ritter, C., Paleja, R. and Delobel, R. (2005) Thermal Stability and Fire Properties of Conventional Flexible Polyurethane Foam Formulations. *Polymer Degradation and Stability*, 88:28-34.
- Levchik, S. V. and Weil, E. D. (2004) Thermal Decomposition, Combustion and Fire-Retardancy of Polyurethanes A Review of The Recent Literature. *Polymer International*, 53:1585-1610.
- Levchik, S. V. and Weil, E. D. (2006) A Review of Recent Progress in Phosphorus-Based Flame Retardants. *Journal of Fire Sciences*, 24:55,345-364.
- Meng, X. Y., Ye, L., Zhang, X.G., Tang, P.M., Tang, J.H., Ji, X. and Li, Z.M. (2009) Effects of Expandable Graphite and Ammonium Polyphosphate on The Flame-Retardant and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams. *Journal Of Applied Polymer Science*, 114:853-863.
- Mequanint, K., Sanderson, R. and Pasch, H. (2002) Thermogravimetric Study of Phosphated Polyurethane Ionomers. *Polymer Degradation and Stability*, 77:121-128.
- Modesti, M., Lorenzetti, A., Simioni, F. and Camino, G. (2002) Expandable Graphite as An Intumescent Flame Retardant in Polyisocyanurate-Polyurethane Foams. *Polymer Degradation and Stability*, 77:195-202.
- Modesti, M. and Lorenzetti, A. (2003) Improvement on Fire Behaviour of Water Blown PIR-PUR Foams: Use of An Halogen-Free Flame Retardant. *European Polymer Journal*, 39:263-268.
- MVSS 302 Standard, National Highway Traffic Safety Administration Laboratory Test Procedure for FMVSS 302 Flammability of Interior Materials (1991).
- Paciorek-Sadowska, J., Czuprynski, B., Liszkowska, J. and Jaskolowski, W. (2010) New Polyol for The Production of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Part II Preparation of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams with Use of New Boroorganic Polyol. *Polimery*, 55:99-105.
- Price, D., Liu, Y., Hull, R. T., Milnes, G. J., Kandola, B. K. and Horrocks, A. R. (2000) Burning Behaviour of Fabric/Polyurethane Foam Combinations in The Cone Calorimeter. *Polymer International*, 49:1153-1157.
- Quan, H., Zhang, B.Q., Zhao, Q., Yuen, R. K. K. and Li, R.K.Y (2009) Facile Preparation and Thermal Degradation Studies of Graphite Nanoplatelets (GNPs)

- Filled Thermoplastic Polyurethane (TPU) Nanocomposites. *Composites Part A-Applied Science And Manufacturing*, 40:1506-1513.
- Rein, G., Lautenberger, C., Fernandez, A.C., Torero, J. T. and Urban, D.L. (2006) Application of Genetic Algorithms and Thermogravimetry to Determine The Kinetics of Polyurethane Foam in Smoldering Combustion, *Combustion and Flame*, 146:95–108.
- Rein, G., Lautenberger, C., Fernandez, A.C. and Urban, D.L. (2007) Computational Model of Forward and Opposed Smoldering Combustion in Microgravity. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31: 2677–2684.
- Sahai, D., Vroman, I., Giraud, S. and Bourbigot, S. (2006) Microencapsulation of Ammonium Phosphate with A Polyurethane Shell Part II Interfacial Polymerization Technique. *Reactive & Functional Polymers*, 66:1118–1125.
- Shi, L., Li, Z. M., Xie, B.H., Wang, J. H., Tian, C. R. and Yang, M. B. (2006) Flame Retardancy of Different-Sized Expandable Graphite Particles for High-Density Rigid Polyurethane Foams. *Polymer International*, 55:862-871.
- Singh, H., Jain, A. K. and Sharma, T. P. (2008) Effect of Phosphorus-Nitrogen Additives on Fire Retardancy of Rigid Polyurethane Foams. *Journal Of Applied Polymer Science*, 109:2718-2728.
- Spirckel, M., Regnier, N., Mortaigne, B., Yusef, B. and Bunel, C. (2002) Thermal Degradation and Fire Performance of New Phosphonate Polyurethanes. *Polymer Degradation and Stability*, 78: 211–218.
- Thirumal, M., Singha, N. K., Khastgir, D., Manjunath, B.S. and Naik, Y.P. (2010) Halogen-Free Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams: Effect of Alumina Trihydrate and Triphenylphosphate on The Properties of Polyurethane Foams. *Journal Of Applied Polymer Science*, 116:2260-2268.
- Thirumal, M., Singha, N. K., Khastgir, D., Manjunath, B. S. and Naik, Y. P. (2008) Effect of Expandable Graphite on The Properties of Intumescent Flame-Retardant Polyurethane Foam. *Journal Of Applied Polymer Science*, 110:2586-2594.
- UL 94 Standard, Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. Northbrook, Underwriters Laboratories Inc.(1996).
- Walther, D. C., Anthenien, R. A., and Fernandez-Pello. A. C. (2000) Smolder Ignition of Polyurethane Foam: Effect of Oxygen Concentration. *Fire Safety Journal*, 34:343-359.
- Wang, J. H., Christopher Y. H., Chao and W. K. (2002) Forced Forward Smoldering Propagation in Horizontally Oriented Flexible Polyurethane Foam. *Journal of Fire Sciences*, 20:113-131.
- WEB_1. (2008). Tekpol. http://www.tekpol.com.tr/HTML/urunler/poliuretan_01.html (16.11.2009)

WEB_2. (2010). Purtek. <http://www.purtek.com.tr/flas-haberler/poliuretanin-tarihcesi.html> (03.04.2010)

Ye, L., Meng, X. Y., Ji, X., Li, Z. M. and Tang, J. H. (2009a) Synthesis and Characterization of Expandable Graphite-Poly(Methyl Methacrylate) Composite Particles and Their Application to Flame Retardation of Rigid Polyurethane Foams. *Polymer Degradation and Stability*, 94:971-979.

Ye, L., Meng, X. Y., Ji, X., Li, Z. M. and Tang, J. H. (2009b) Flame-Retardant and Mechanical Properties of High-Density Rigid Polyurethane Foams Filled with Decabrominated Diphenyl Ethane and Expandable Graphite. *Journal Of Applied Polymer Science*, 111:2372-2380.

Zatorski, W., Brzozowski, Z. K. and Kolbrecki, A. (2008) New Developments in Chemical Modification of Fire-Safe Rigid Polyurethane Foams. *Polymer Degradation and Stability*, 93:2071-2076.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı- Soyadı : Halil TUZCU

Doğum Tarihi : 29.03.1986

Doğum Yeri : DENİZLİ

Eğitim Durumu

Lise : Denizli Anadolu Lisesi (2004)

Lisans : Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Makine Mühendisliği Bölümü (2008)

