

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**CAM ELYAF, KARBON ELYAF VE ORGANİK MADDE
TAKVİYELİ KOMPOZİT POLİÜRETAN KÖPÜK
MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATİH DEMİRYUĞURAN

DENİZLİ, OCAK - 2015

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**CAM ELYAF, KARBON ELYAF VE ORGANİK MADDE
TAKVİYELİ KOMPOZİT POLİÜRETAN KÖPÜK
MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATİH DEMİRYUĞURAN

DENİZLİ, OCAK - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

FATİH DEMİRYUĞURAN tarafından hazırlanan “**CAM ELYAF, KARBON ELYAF VE ORGANİK MADDE TAKVİYELİ KOMPOZİT POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 09.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Nazım USTA



Üye
Prof. Dr. Vedat UYAK



Üye
Doç. Dr. Mehmet Fevzi KÖSEOĞLU



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
21/01/2015 tarih ve ...03/21... sayılı kararıyla onaylanmıştır..



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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 atfedildiğine beyan ederim.



Fatih DEMİRUYUĐURAN

ÖZET

**CAM ELYAF, KARBON ELYAF VE ORGANİK MADDE TAKVİYELİ
KOMPOZİT POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN ISIL
BOZUNMA VE YANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FATİH DEMİRYUĞURAN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NAZIM USTA)

DENİZLİ, OCAK - 2015

Isı yalıtımında kullanılan çeşitli özelliklerde ısı yalıtım malzemeleri bulunmaktadır. Bunların içerisinde en düşük ısı iletim katsayısına sahip malzemeler poliüretan köpüklerdir. Ayrıca bu köpükler ses, nem ve elektriğe karşı da yalıtım sağlamaktadır. Bu köpük malzemelerin üstün özelliklerinin yanında bazı dezavantajları da vardır. Bunlar tutuşmaya yatkın ve kolayca yanabilir malzemelerdir. Bunlara ek olarak, yanma esnasında ortaya çıkan zehirli gazlar ve is can kayıplarına da yol açmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, rijit poliüretan köpük malzemelerin ısıl bozunma ve yanma dirençlerinin iyileştirilmesi için farklı çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalarda, alev geciktirici sistem ve/veya farklı organik maddeler köpüklere ilave edilebilmektedir.

Bu çalışmada, rijit poliüretan köpük malzemelerin ısıl bozunma ve yanma direncini iyileştirmek için karbon ve cam elyaf hem tek başlarına hem de amonyum polifosfat ve pentaeritritolden oluşan bir kabaran alev geciktirici sistem ile birlikte kullanılmıştır. Ayrıca; öğütülmüş dut yaprağı, MDF tozu ve mısır nişastasının kabaran alev geciktirici sisteminde pentaeritritol yerine karbonlaştırıcı madde olarak kullanımı incelemeye alınmıştır. Karbon ve cam elyafların, kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanılması durumunda etkili bir ısıl bozunma ve yanma direnci sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, organik maddeler olan öğütülmüş dut yaprağı, MDF tozu ve mısır nişastasının kabaran alev geciktirici sistem içinde karbonlaştırıcı madde olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Poliüretan, cam elyaf, karbon elyaf, karbonlaştırıcı ajan, ısıl bozunma, yanma, alev geciktirici

ABSTRACT

**INVESTIGATION THE THERMAL DEGRADATION AND FIRE
BEHAVIOURS OF GLASS FIBERS, CARBON FIBERS AND
ORGANIC MATTERS REINFORCED COMPOSITE
POLYURETHANE FOAM MATERIALS
MSC THESIS
FATİH DEMİRYUĞURAN
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
MECHANICAL ENGINEERING**

(SUPERVISOR: PROF. NAZIM USTA)

DENİZLİ, JANUARY 2015

There are different kinds of thermal insulation materials. Among them, rigid polyurethane foam has the lowest thermal conductivity. In addition, the foams provide insulation against sound, moisture and electricity. Besides their great properties, they have some disadvantages. They are more susceptible to ignition and can burn easily. Furthermore, they lead to casualties due to toxic gases and smoke emitted during their burnings. For these reasons, different studies are carried out for improving the thermal degradation and fire resistance of the polyurethane foams. In these studies, the flame retardant systems and/or various organic materials are incorporated into the foams.

In this study, carbon and glass fibers with and without an intumescent flame retardant composed of ammonium polyphosphate and pentaerythritol were used to improve the thermal degradation and fire resistance of the polyurethane foams. In addition, the usages of milled mulberry leaves, MDF sawdust and corn starch as charring agent in the intumescent flame retardant system instead of pentaerythritol were investigated. It was found that carbon and glass fiber with the intumescent flame retardant could improve the thermal degradation and fire resistance. In addition, milled mulberry leaves, MDF sawdust and corn starch as organic matters can be used as charring agent in the synthesis of intumescent flame retardant.

KEYWORDS: Polyurethane, glass fiber, carbon fiber, charring agent, thermal degradation, combustion, flame retardant

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
KISALTMALAR	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
2. KOMPOZİT MALZEMELER, ISI YALITIMI VE POLİÜRETAN MALZEMELER	3
2.1 Kompozit malzemeler	3
2.1.1 Karbon elyaf	4
2.1.2 Cam elyaf	4
2.2 Isı yalıtımı.....	5
2.3 Poliüretan Malzemeler	6
2.3.1 Poliöl bileşenler	6
2.3.1.1 Zincir uzatıcılar	7
2.3.1.2 Katalizörler.....	7
2.3.1.3 Köpürtücü ajanlar.....	8
2.3.1.4 Yüzey aktif maddeler	8
2.3.1.5 Alev geciktiriciler.....	10
2.3.2 İzosiyanatlar	12
2.4 Rijit Poliüretan köpükler	12
2.5 Literatür Bilgisi	13
3. DENEY SİSTEMLERİ VE TEKNİKLERİ	18
3.1 Poliüretan Köpük Üretimi ve Kullanılan Cihazlar	18
3.1.1 Üretimde kullanılan temel maddeler ve dolgu maddelerinin elde edilmesi	18
3.1.2 Köpük üretiminde kullanılan yöntemler ve cihazlar.....	20
3.2 Deneysel Yöntemler ve Cihazlar.....	24
3.2.1 Şerit testere	24
3.2.2 Mikroskop.....	25
3.2.3 Piknometre	27
3.2.4 Şartlandırıcı ünitesi	27
3.2.5 Isı iletim katsayısı	28
3.2.6 UL 94 yanma test düzeneği	30
3.2.7 Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı	32
3.2.8 Konik kalorimetre yanma testi.....	32
4. DENEYSEL SONUÇLAR	35
4.1 Karbon Elyaf (KE) ve Kabaran Alev Geciktirici Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri.....	35
4.2 Cam Elyaf (CE) ve Kabaran Alev Geciktirici Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri.....	43

4.3	Karbon Elyaf (KE) ve Cam Elyaf (CE) Kumaş Kaplamanın PUR Köpük Malzemenin Yanma Davranışı Üzerindeki Etkileri	48
4.4	Dut Yapağı (DY) ve APP Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri	57
4.5	MDF ve APP Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri	63
4.6	Mısır Nişastası (MN) ve APP Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri	67
5.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	73
6.	KAYNAKLAR.....	75
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Takviye elemanı tipine göre kompozitlerin şematik yapısı (Yılmaz 2008).....	4
Şekil 2.2: Aynı değerde yalıtımı sağlamak için gereken malzeme kalınlıkları (Tuzcu 2010).	5
Şekil 2.3: Şematik olarak poliüretan reaksiyonu (Chattopadhyay and Webster 2009).....	6
Şekil 2.4: 2012 yılı itibariyle dünya genelinde poliüretan kullanım alanlarının dağılımı (Url-2).	7
Şekil 2.5: Kabartma ajanı olarak suyun köpürmeye etkisi (Url-3).	9
Şekil 2.6: a) Alev geciktirici sistem olmaksızın yanma, b) alev geciktirici içeren malzemede şematik olarak iyileştirilmiş yanma (Chattopadhyay ve Webster 2009).	11
Şekil 2.7: a) TDI yapısı, b) MDI yapısı (Six ve Richter 2003).	12
Şekil 2.8: a) Açık hücreli köpük malzeme yapısı, b) Kapalı hücreli köpük malzeme yapısı (Collado 2013).	13
Şekil 3.1: a) İçerisinde bilyeler bulunan öğütme kabı, b) ufalanarak öğütücüye yüklenen malzeme, c) öğütme cihazı.	19
Şekil 3.2: a) Yaprak malzemelerin kurutulduğu fanlı fırın, b) tozların neminin giderilmesinde kullanılan fırın.	19
Şekil 3.3: Üretimde kullanılan alüminyum alaşımı kalıp.....	20
Şekil 3.4: Poliöl ile dolgu maddelerinin homojenizatör yardımıyla karıştırılması.	21
Şekil 3.5: Kalıp ayırıcı uygulaması.	22
Şekil 3.6: Mekanik karıştırma işleminin ardından malzemenin kalıba dökülmesi.	22
Şekil 3.7: a) Karbon elyaf kumaş üzerine karışımın dökülmesi, b) Cam elyaf kumaş üzerine karışımın dökülmesi.	22
Şekil 3.8: Isıtıcı prese yerleştirilen kalıpta malzemenin kabarmaya bırakılması.	23
Şekil 3.9: a) 30 dakika sonra malzemenin kalıptan çıkarılması, b) 30 dakika sonra kalıptan çıkan köpük.	23
Şekil 3.10: a) Karbon elyaf kumaş kaplı PUR malzemenin kalıptan çıkarılması, b) Üretilen karbon elyaf ve cam elyaf kumaşla kaplı rijit polüretan köpük malzemeler.	24
Şekil 3.11: Üretilen köpük malzemelerin testler için gereken boyutlara getirilmesinde kullanılan şerit testere.	24
Şekil 3.12: Köpüğün boyanarak hücre sınırlarının belirginleştirilmesi.	25
Şekil 3.13: Hücre boyutu incelemesinde kullanılan mikroskop.....	26
Şekil 3.14: Köpük malzemelerin mikroskop ile ortalama hücre boyutunun belirlenmesi.	26
Şekil 3.15: Köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının belirlenmesinde kullanılan piknometre cihazı.	27
Şekil 3.16: Nüve TK252 şartlandırıcı ünitesi.	28
Şekil 3.17: Cihazın logaritmik yöntemle doğrusal hale getirilen sıcaklık - zaman grafiği (Kyoto QTM 500 2006).	29

Şekil 3.18: Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı.	30
Şekil 3.19: UL 94 için hazırlanan numuneler.	31
Şekil 3.20: UL 94 test düzeneği.	31
Şekil 3.21: Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.	32
Şekil 3.22: Konik kalorimetre cihazı.	33
Şekil 3.23: Kaplama PUR malzemede konik kalorimetre testi uygulamasının şematik keşit görünüşü.	33
Şekil 4.1: Öğütülmüş KE malzemenin termogravimetrik analiz sonuçları.....	36
Şekil 4.2: KE ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.	37
Şekil 4.3: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.	37
Şekil 4.4: KE ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.	38
Şekil 4.5: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.	39
Şekil 4.6: KE ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.	39
Şekil 4.7: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.	40
Şekil 4.8: KE ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.	40
Şekil 4.9: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.	41
Şekil 4.10: KE ilaveli köpük malzemenin termogravimetrik analiz sonucu.....	42
Şekil 4.11: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin termogravimetrik analiz sonuçları.	43
Şekil 4.12: Öğütülmüş cam elyafın termogravimetrik analiz sonuçları.....	44
Şekil 4.13: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.	45
Şekil 4.14: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.	46
Şekil 4.15: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.	46
Şekil 4.16: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.	47
Şekil 4.17: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin termogravimerik analiz sonuçları.	48
Şekil 4.18: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m ² ısı akısında HRR değişimleri.	49
Şekil 4.19: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m ² ısı akısında THR değişimleri.	50
Şekil 4.20: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m ² ısı akısında is değişimleri.	51
Şekil 4.21: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m ² ısı akısında CO emisyonu değişimleri.	51
Şekil 4.22: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m ² ısı akısında CO ₂ emisyonu değişimleri.	52
Şekil 4.23: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m ² ısı akısında NO emisyonu değişimleri.	52

Şekil 4.24: 15 kW/m ² ısı akısında gerçekleşen yanma testi sonrası a) PUR, b) CE kaplı ve c) KE kaplı malzemelerin görüntüleri.	53
Şekil 4.25: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m ² ısı akısında HRR değişimleri.	54
Şekil 4.26: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m ² ısı akısında THR değişimleri.	54
Şekil 4.27: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m ² ısı akısında is değişimleri.	55
Şekil 4.28: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m ² ısı akısında CO emisyonu değişimleri.	56
Şekil 4.29: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m ² ısı akısında CO ₂ emisyonu değişimleri.	56
Şekil 4.30: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m ² ısı akısında NO emisyonu değişimleri.	57
Şekil 4.31: 35 kW/m ² ısı akısında gerçekleşen yanma testi sonrası a) PUR, b) CE kaplı ve c) KE kaplı malzemelerin görüntüleri.	58
Şekil 4.32: Dut yaprağı tozunun termogravimetrik analiz sonuçları.	59
Şekil 4.33: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.	60
Şekil 4.34: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.	60
Şekil 4.35: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.	61
Şekil 4.36: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.	61
Şekil 4.37: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin termogravimerik analiz sonuçları.	62
Şekil 4.38: MDF tozunun termogravimetrik analiz sonuçları.	64
Şekil 4.39: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.	64
Şekil 4.40: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.	65
Şekil 4.41: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.	66
Şekil 4.42: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.	66
Şekil 4.43: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin termogravimerik analiz sonuçları.	67
Şekil 4.44: Mısır nişastasının (MN) termogravimetrik analiz sonuçları.	68
Şekil 4.45: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.	69
Şekil 4.46: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.	70
Şekil 4.47: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.	70
Şekil 4.48: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.	71
Şekil 4.49: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin termogravimerik analiz sonuçları.	72

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Alev geciktiricilerin gruplandırılması (Mngomezulu ve diğ. 2014)	11
Tablo 3.1: Üretimde kullanılan hammaddeler (BASF Group 2014).....	20
Tablo 4.1: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.	36
Tablo 4.2: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.	44
Tablo 4.3: APP ve DY ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.....	57
Tablo 4.4: MDF - APP ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.	63
Tablo 4.5: MN ve APP ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.	68

SEMBOL LİSTESİ

λ	:	Ortalama ısı iletim katsayısı (mW/m·K)
ρ	:	Yoğunluk (kg/m ³)
v_b	:	Yanma hızı (mm/min)
L_b	:	Yanma mesafesi (mm)
t_b	:	Yanma süresi (s)
$X_{O_2}^0$:	Başlangıçtaki oksijen konsantrasyonu
C	:	Orifis sabiti
ΔP	:	Orifisteki basınç farkı (Pa)
T_e	:	Orifis öncesi gaz sıcaklığı (K)
A_s	:	Numunenin ısıya maruz kalan alanı (0,0088 m ²)

KISALTMALAR

ASTM	:	Amerikan test ve malzeme topluluđu
APP	:	Amonyum polifosfat
ATH	:	Alüminyum trihidroksit
CE	:	Cam elyaf
CEN	:	Avrupa standartlar komitesi
CFC	:	Kloroflorokarbon
DMA	:	Dinamik mekanik analiz
DTA	:	Diferansiyel termal analiz
DY	:	Dut yaprağı
EG	:	Genleşebilir grafit
EPS	:	Genleşen polistiren
HRR	:	Isı çıkış oranı
ISO	:	Uluslararası standartlar teşkilatı
KE	:	Karbon elyaf
LOI	:	Limit oksijen indeksi
MDF	:	Orta yoğunluklu fiber plaka
MDI	:	Metilen difenil dizosiyanat
MN	:	Mısır nişastası
PAN	:	Poliakrilonitril
PER	:	Pentaeritritol
PIR	:	Rijit poliizosiyanurat
PUR	:	Rijit poliüretan
PP	:	Polipropilen
PPM	:	Milyonda bir kısım
RPM	:	Dakikadaki dönüş sayısı
TDI	:	Toluen diizosiyanat
TGA	:	Termogravimetrik analiz
TPU	:	Termoplastik poliüretan
UL	:	Underwriter laboratuvarı
XPS	:	Ekstrude polistiren

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımın ortam, araç ve gereçlerin temininde ve tezimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Nazım USTA'ya, deneylerin uygulanması konusunda desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Arş. Gör. Osman YELER'e ve daha önce yaptıkları benzer çalışmalardan elde ettikleri deneyimlerini benimle paylaşan Arş. Gör. Erkin AKDOĞAN'a ve Arş. Gör. Dr. Recep YURTSEVEN'e ve piknometre cihazının kullanımında verdiği destek nedeniyle Doç. Dr. Gökhan Sami ÖZKAL'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 108T246 numaralı proje kapsamında temin edilen cihaz ve ekipmanlarla gerçekleştirilmiş olması nedeniyle TÜBİTAK'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca maddi ve manevi olarak destekleriyle her zaman yanımda olan aileme gösterdikleri üst düzey anlayış nedeniyle teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Poliüretan; 1937'de Otto Bayer tarafından kauçuğa alternatif malzeme arayışının sonucu olarak bulunmuş ve günümüze kadar kullanım alanlarına göre farklı ürünleri oluşturacak şekilde çeşitlenmiş bir polimerdir. Poliüretanlar poliöl ile izosiyanatın tepkimeye girmesiyle oluşur. Bu iki bileşenin özellikleri oluşan poliüretan malzemenin özelliklerini belirler (Szycher 2012). Poliüretan malzemeler plastik sanayisinin alt dallarından biri olarak günlük yaşamımızda önemli yer tutmaktadır. Üretiminde ve kullanımındaki esneklik/kolaylık nedeniyle giyim, yapı, otomotiv, medikal, mobilya, beyaz eşya vb. sektörlerde üst düzey kullanım alanına sahip olmuştur.

Rijit poliüretan köpük malzemeler; yüksek ısı iletim direncinin yanında nem ve sese karşı da yüksek dirence sahiptir ve bu özellikleri nedeniyle yalıtım sektörünün en önemli malzemelerinden biridir. Ancak kimyasal yapısı itibariyle düşük yanma direnci ve yüksek ısı bozunma yatkınlığına sahiptirler ve bu zayıf özellikler uygulama alanlarının sınırlandırılmasına neden olmaktadır. Poliüretan rijit köpük kullanımında sınırlandırmaya neden olan bu sorunların bertaraf edilmesi, ana malzemenin bozunmasını önleyici ve alev geciktirici mekanizmalarla sağlanmaktadır. Fakat kullanılan malzemelerin yüksek maliyeti ve bazı alev geciktiricilerin ısı iletim katsayısını artırması önemli sorunlardır. Bu sebeple yapılacak çalışmalarda malzemenin asıl kullanım amacı olan ısı yalıtım özelliğini kötüleştirmeden, ısı bozunma davranışını iyileştirme ve yanma direncini artırmaya çalışılmalıdır.

1.1 Tezin Amacı

Poliüretan köpük malzemeler özellikle yalıtım sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelerin mekanik dayanımının artırılması için çeşitli elyafların kullanıldığı kompozit yalıtım malzemeleri bulunmaktadır. Bununla beraber bu malzemelerin yanma ve bozunmaya karşı dayanımının artırılması can ve mal

kaybının önüne geçilmesi açısından önemlidir. Bu kapsamda; cam elyaf ve karbon elyaf malzemeler hem tek başlarına hem de amonyum polifosfat ve pentaeritritolden oluşan bir kabaran alev geciktirici sistem ile birlikte kullanılmıştır. Ayrıca öğütölmüş dut yaprağı, MDF tozu ve mısır nişastası, kabaran alev geciktirici sisteminde pentaeritritol yerine karbonlaştııcı madde olarak kullanılıp yanma esnasındaki sinerjik etkileri ve ısıı bozunma davranışları incelenmiş, ısıı bozunma ve yanmaya dirençli rijit tip poliüretan kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Bununla birlikte, malzemelerin diğere özelliklerindeki değışimler de inceleme kapsamında tutulmuştur.

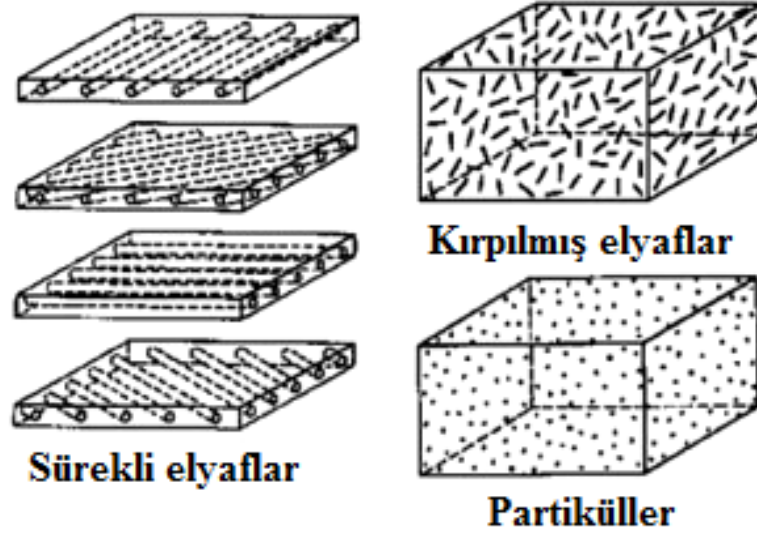
2. KOMPOZİT MALZEMELER, ISI YALITIMI VE POLİÜRETAN MALZEMELER

Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde doğal veya yapay malzemeler ısı, ses ve su yalıtımı gibi amaçlar doğrultusunda uzun yıllardır kullanılmaktadır. Isı yalıtımı için de toprak, taş, ağaç ve çeşitli tarım ürünü kaynakları kullanılmıştır. Ancak bu ürünlerin yalıtım için gereken kalınlığının oldukça büyük olduğu düşünüldüğünde daha yüksek ısı iletim direncine sahip polimer ve çeşitli elyaf esaslı yalıtım malzemelerinin kullanımı ön plana çıkmaktadır. Ancak bu malzemelerin de kolay bir şekilde tutuşma, yanma, su ve neme karşı dayanıksızlık gibi farklı dezavantajları bulunabilmektedir. Böyle durumlarda malzemelerin zayıf olan yönlerinin iyileştirilmesi için çeşitli malzemelerle kompozit yapılar oluşturulmaktadır.

2.1 Kompozit malzemeler

Kompozit malzemeler, fiziksel ve kimyasal olarak birbirinden farklı en az iki fazın bir araya getirilmesiyle elde edilen ve bileşenlerinin özelliklerini koruyarak birbiri içerisinde çözünmeden oluşturduğu karışımlardır. Farklı fazların bir araya getirilmesiyle bir fazın eksik veya zayıf olan özellikleri diğer malzeme ile desteklenir. Kompozitleri oluşturan ana fazlardan biri matris diğeri takviye elemanıdır. Matris olarak adlandırılan faz takviye elemanlarını bir arada ve düzende tutar. Takviye elemanları ise matrisi özellikle mukavemet yönüyle desteklemekle birlikte ısı ve elektriksel iletkenlik özellikleri bakımından da destekler. Ayrıca kompozitler matris ve takviye elemanları dışında yapışma yüzeyini oluşturan bir fazı da içerebilir. Kompozitler bu fazın oluşumu için bazı katkıları da içerebilirler (Ulcay ve diğ. 2002).

Kompozitler takviye bakımında partikül takviyeli, elyaf takviyeli ve yapısal takviyeli olarak üç gruba ayrılırlar. Matrisleri bakımından ise polimer matrisli, metal matrisli ve seramik matrisli kompozitler şeklinde bulunmaktadır. Şekil 2.1’de kompozitlerde farklı elyaf tiplerinde kompozit yapıları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Takviye elemanı tipine göre kompozitlerin şematik yapısı (Yılmaz 2008).

2.1.1 Karbon elyaf

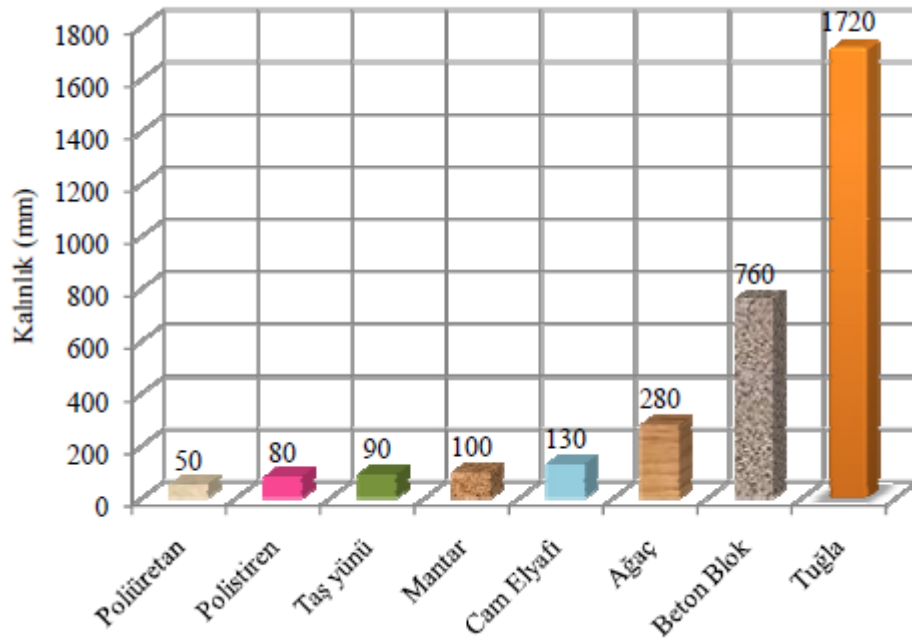
Karbon elyaf malzemeler üstün mekanik özelliklerinin yanında sunduğu yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, termal dayanım ve düşük yoğunluk gibi özellikleri sayesinde kompozit malzeme sektöründe önemli bir konumda bulunmaktadır. Üretiminde üç kaynak kullanılır. İlki petrolden elde edilen zift, ikincisi rayon ve üçüncüsü de poliakrilonitril (PAN)'dir. Ancak karbon fiber üretiminin büyük çoğunluğu sağladığı daha yüksek mekanik özellikler nedeniyle PAN tabanlı kaynaklar kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Buckley ve Edie 1993). Amerikalı Toray şirketinin PAN kullanılarak elde edilen T1000G karbon elyaf ürünleri 6370 MPa değerine kadar çekme dayanımına sahip olmaktadır (Url-1).

2.1.2 Cam elyaf

Cam elyaf malzemeler kompozit sektörünün en yaygın kullanım alanına sahip malzemelerinden biridir. En çok kullanılan tipi e-glass olarak adlandırılan alümina-boro silikat ve % 1 den az miktarda alkali oksitleri içeren elyaflardır. 3400 MPa civarında çekme dayanımına sahip olup yumuşama sıcaklığı 840 °C'ye kadar çıkmaktadır (Fitzer ve diğ. 2008). Cam elyaf ürünler Türkiye'de Şişe Cam firması tarafından üretilmektedir.

2.2 Isı yalıtımı

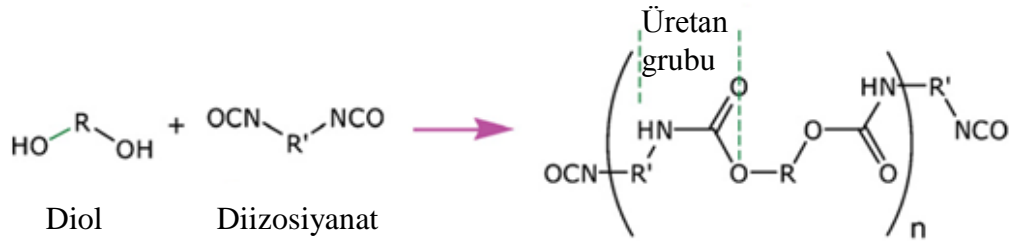
Sıcaklık farkı oluşan ortamlar arasında ısı köprüleri vasıtasıyla ısı geçişleri meydana gelir. Sıcaklık bakımından izole edilmek istenen ortamdan diğer bir ortama ısı transferini önlemenin yolu bu ısı köprülerinin oluşumunu önlemek veya geciktirmektir. Bu amaçla kullanılan ısıl direnci yüksek malzemeler ısı yalıtım malzemeleri olarak adlandırılırlar ve bu malzemeler için ısı iletim katsayıları ISO ve CEN standartlarına göre $0,065 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ değerinin altında olmalıdır. Isı yalıtımı amacıyla kullanılan malzemeler kapalı ve açık gözenekli olmak üzere iki kategoride incelenebilir. Açık gözenekli olanlar (elyaf malzemeler) cam yünü, taş yünü (mineral yünler), ahşap yünü, seramik yünü, curuf yünü; kapalı gözenekli olanlar EPS (Expanded Polystyrene), XPS (Extruded Polystyrene), elastomerik kauçuk, polietilen köpük, cam köpüğü ve poliüretan köpüklerdir (Kulaksızoğlu 2006). Şekil 2.2’de eşdeğer yalıtımı sağlamak için gereken malzeme kalınlıkları verilmiştir. Kapalı hücre oranı arttıkça malzemelerde yalıtım özelliği artmaktadır (Piszczyk 2014). Bu da kullanılması gereken malzeme kalınlığının azalmasını böylece kullanıldığı yapı boyutlarının küçülmesini sağlar.



Şekil 2.2: Aynı değerde yalıtımı sağlamak için gereken malzeme kalınlıkları (Tuzcu 2010).

2.3 Poliüretan Malzemeler

Poliüretanlar; iki ana bileşeni olan en az iki hidroksil grubu bulunan bir poliöl ve bir diizosiyanat veya poliizosiyanatın uygun tiplerinin belirli katalizör ve katkıların varlığında tepkimesi sonucunda oluşur (Şekil 2.3). Poliüretan tepkimeleri ekzotermik olarak gerçekleşir. Tepkime esnasında organik birimler karbamat bağlarıyla bağlanarak zincirler oluştururlar (Szycher 2012). Poliüretanların çok iyi yapışma özelliğine sahip olması sayesinde, içerisine farklı katkı ve dolgu maddelerinin eklenmesi kolay olmaktadır. Eklenen katkı ve dolgu maddeleri ile malzemenin yanma davranışı, ısıl özellikleri ve mekanik özellikleri değişmektedir. Ayrıca ortama kabartıcı ajanlar eklenerek malzeme gözenekli bir yapıda elde edilebilir. Bu durumda ilk hacminin onlarca katına kadar ulaşabilen poliüretan köpük malzemeler ortaya çıkmaktadır.



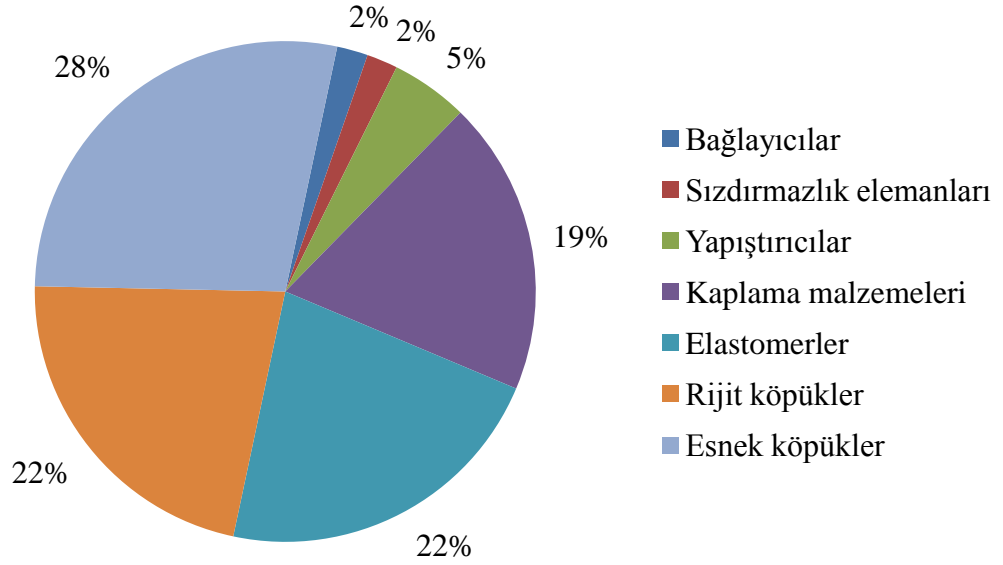
Şekil 2.3: Şematik olarak poliüretan reaksiyonu (Chattopadhyay and Webster 2009).

Poliüretan malzemeler; giyim, ulaşım, konaklama, tıbbi malzeme, elektronik gibi insan hayatını büyük oranda etkileyen sektörlerde oldukça geniş yer tutmaktadır. Temel poliüretan malzemeler rijit köpükler, esnek köpükler, integral köpükler, termoplastik elastomerler ve RIM poliüretan malzemelerdir. Şekil 2.4'te 2012 yılı dünya genelinde ürün tipi bazında poliüretan üretim oranları verilmiştir.

2.3.1 Poliöl bileşenler

Poliöl bileşenler poliüretanların temel iki bileşeninden biridir. Poliöl adı kimyasal bileşiminde fazla sayıda hidroksil grubu barındırdığını gösterir. Polimerik polioller, örneğin polietilen glikol, polipropilen glikol ya da politetrahidrofur

polieterler olabilir. Ayrıca polimer poliollerin diğeri bir sınıfı da polyester poliollerdir. Poliollerin özel bir sınıfı hidroksille sonlandırılmış polibütadienlerdir. Bu polioller poliüretan formülasyonlarında kullanılmaktadır (Szycher 2012, Landrock 1995). Polioller çeşitli katkıları barındırdıkları durumda poliollerin bileşen veya bileşen B olarak adlandırılmaktadır. Poliollerin sistemleri zincir uzatıcılar, katalizörler, kabartma ajanları, yüzey aktif maddeler ve alev geciktiricileri içerirler.



Şekil 2.4: 2012 yılı itibariyle dünya genelinde poliüretan kullanım alanlarının dağılımı (Url-2).

2.3.1.1 Zincir uzatıcılar

Poliüretan tepkimesi esnasında izosiyanat gruplarını ve uzun poliollerin zincirlerini birbirine bağlayarak daha uzun olmasını sağlayabilen kısa zincirlerden oluşan polioller ve amin türleridir (Szycher 2012).

2.3.1.2 Katalizörler

İzosiyanat bileşeniyle poliollerin bileşeninin oluşturduğu karışımda reaksiyonun başlatıcısı olarak görev yaparlar. Ayrıca reaksiyonun sonunda oluşan köpüğün fiziksel özelliklerine ve tepkime süresine de etki ederler (Szycher 2012).

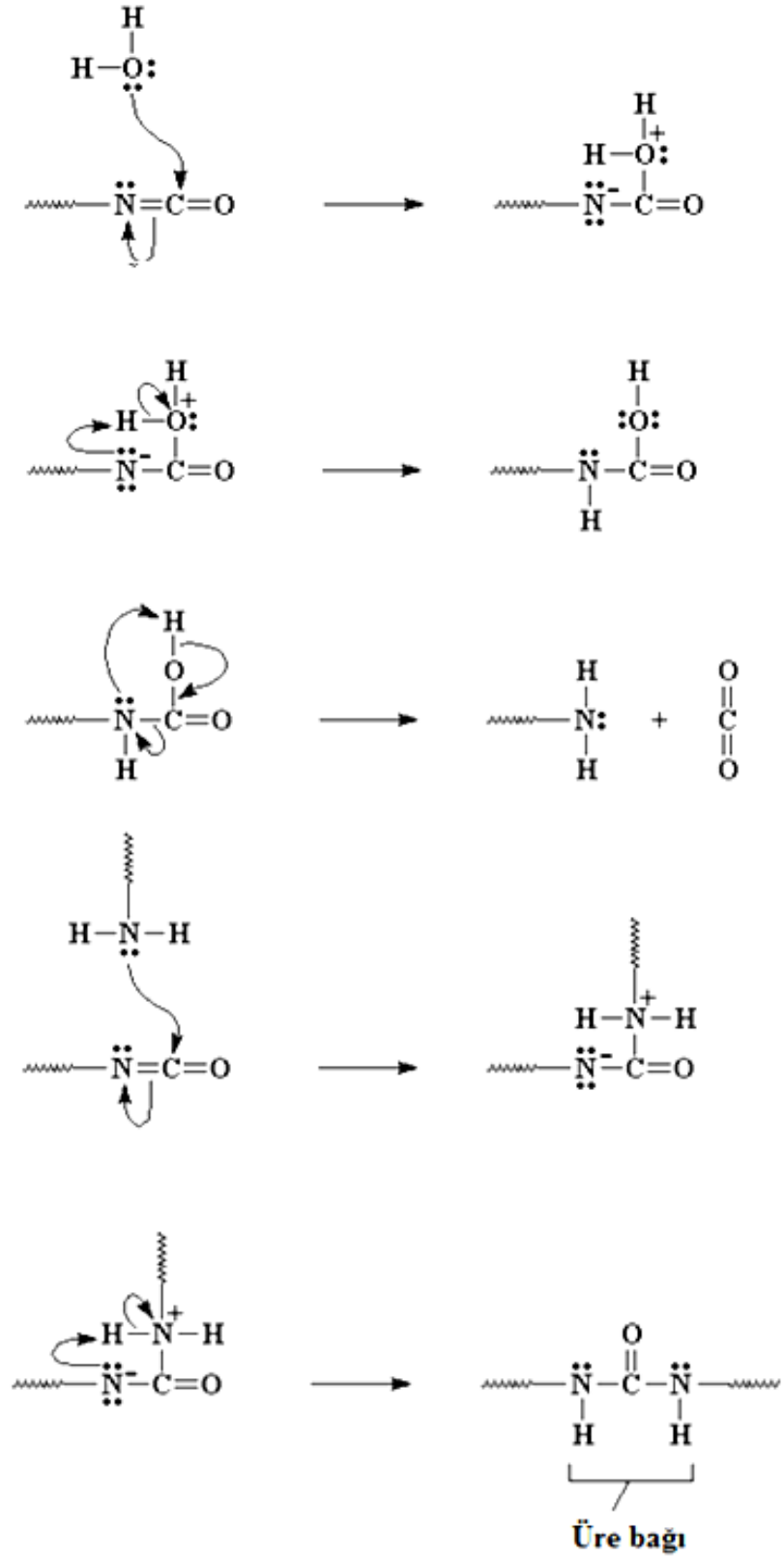
2.3.1.3 Köpürtücü ajanlar

Köpükler gözenekli yapısı, karışımın polimerizasyonu esnasında oluşan küçük gaz kabarcıklarından kaynaklanır. Poliüretan malzemenin köpük olarak üretilmesi için izosiyanat ile poliöl bileşiminin tepkimesi esnasında köpük kaynağı olarak kullanılan çeşitli maddeler kabartıcı ajanlar olarak adlandırılırlar. Bu malzemelerin sıvı karbondioksit ve pentan, izopentan, siklo pentan gibi hidrokarbon gazlar olabildiği gibi su da olabilir. Suya ek olarak kaynama noktaları düşük yardımcı köpürtücü ajanlar eklenebilmektedir. Böylece köpük yoğunluğu daha fazla düşürülebilir. Ayrıca birçok üretici tarafından deiyonize ve damıtılmış su kullanımıyla köpürme prosesi daha iyi kontrol edilebilmektedir. Kabarmaya fiziksel olarak etki eden kloroflorokarbon (CFC) kabartma ajanları, düşük ısı iletim katsayıları, yanmama ve zehirsiz olma gibi üstün özelliklere sahiptir. Geçmişte CFC tipi gazlar gözenekli malzeme üretiminde kullanılmış ancak daha sonra çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle yasaklanmışlardır. Ancak bazı türevleri hala kullanılmakla birlikte küresel ısınmada olumsuz etkisi azaltılmış yeni nesil ürünler de kullanılmaktadır (Szycher 2012, Niyogi 2014).

Kabartma ajanı olarak su kullanıldığı durumda gerçekleşen tepkime Şekil 2.5'te aşamalı olarak gösterilmiştir. İlk aşamada su molekölü izosiyanatın karbon atomuna etki ederek iyonik yapı oluşumunu sağlar. İkinci aşamada izosiyanattaki açık bağı olan azot suyun hidrojeniyle bağı yapar daha sonra azot diğeri hidrojenle bağı yaparak bir amin ve bir karbondioksit oluşumunu sağlar. Su molekölü gibi amin de diğeri bir izosiyanatın karbon atomuna etki ederek iyonlaşma meydana getirir. Bu noktada izosiyanatın azot atomu aminde bir hidrojen kaparak dengeye gelir ve üre bağları oluşur (Url-3).

2.3.1.4 Yüzey aktif maddeler

İzosiyanat ile poliöl bileşiminin düzenli bir tepkimeyle sağlıklı bir poliüretan köpük yapısını oluşturmasını kontrol eden maddelerdir. Kabartma ajanlarının aktifleşmesini sağlayarak malzemede köpürme başlatan bölgelerin oluşumunda görev alır. Ayrıca daha iyi yanma özelliklerinin ve malzeme yapısının daha düzenli ve sağlam olmasında etkilidir.



Şekil 2.5: Kabartma ajanı olarak suyun köpürmeye etkisi (Url-3).

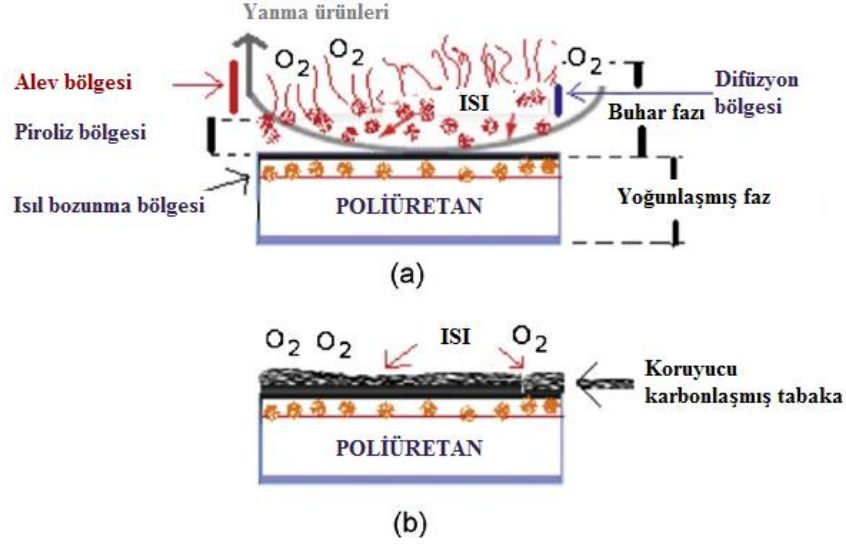
2.3.1.5 Alev geciktiriciler

Günlük hayatta kullanılan birçok ürün plastik esaslı malzemelerden oluşmaktadır. Bu malzemelerin alev almaya yatkınlıkları kullanımlarındaki en önemli risklerden biridir. Yanan malzemelerin tümü yanma esnasında ortama zehirli gazların çıkışına neden olur. Aynı zamanda herhangi bir yangın durumunda ortamı saran bu zehirli gazlar insanların zehirlenmesine neden olarak ortamdan uzaklaşmalarını da engellemiş olur. Poliüretan malzemelerin yanması durumunda ortama zehirli hidrojen siyanür (HCN) gazının çıkması diğer sentetik ve doğal mineral malzemelere göre daha fazla sağlık riski oluşturmasına neden olur. Azot içeren tüm maddeler yandıklarında hidrojen siyanür çıkışına neden olur. Ancak tehlike oluşturma açısından ortaya çıkan karbonmonoksit, genel olarak tüm yangın koşullarında en fazla zehirlenme nedenidir (Url-4).

Yüksek ısı akısına maruz kalan malzemelerin yapısındaki bozunma ile ortaya çıkan yanıcı gazlar ortamda oksijen bulunduğu takdirde tutuşarak alev alır. Alevli yanma sonucunda ortaya yüksek ısı çıkar ve yanmanın hızlı bir şekilde ilerlemesine neden olur ve büyük çoğunluğu yaşam ortamlarımızı saran malzemeler olduğu düşünüldüğünde kötü sonuçlara neden olabilir.

Alevin etkisini azaltmak, ortaya çıkışını önlemek ve geciktirmek için bazı mekanizmalar mevcuttur. Polimer ile oksijen bağlantısını karbonlaşan tabaka ile kesmek, malzemenin ısıya maruz kalmasıyla ortaya çıkan gazlar veya genişleyen malzemeler kullanarak oksijen bağlantısını kesmek, alev baskılayıcı halojen içeren kimyasalları kullanmak bunlardan başlıcalarıdır. Ayrıca yapılan bazı kaplamalarla alevin başlangıcının geciktirilmesi ve tutuştuktan sonra da ilerlemesinin önlenmesi mümkün olabilmektedir (Gavvani ve diğ. 2014, Wang ve diğ. 2006, Wang ve diğ. 2007). Karbonlaşan tabaka yoluyla alev baskılayıcı sistemler bir asit kaynağı ve bir karbon kaynağından oluşur. Alev geciktirici sistem bulunmadığı durumda difüzyon kolaylığından dolayı doğrudan ısı akısına maruz kalma nedeniyle yüksek ısı çıkışına sebep olmaktadır. Karbonlaşan tabaka ısı ve kütle geçişini zorlaştırır (Şekil 2.6). Yanma bölgesine oksijen kaynağının ulaşmasını ve malzemenin yüksek ısı akısına maruz kalmasından dolayı oluşan ve tutuşabilen gaz ürünlerin yüzeye çıkışını zorlaştırarak yanmayı geciktirmektedir (Gu ve diğ. 2007, Mequanint ve diğ. 2002).

Çok çeşitli tip ve kimyasal bileşimlerde alev geciktiriciler bulunmaktadır. Ancak genel olarak fosfor tabanlı, halojen tabanlı, mineral madde tabanlı, silikon tabanlı ve nano partikül tabanlı alev geciktiriciler olarak gruplandırılabilirler (Mngomezulu ve diğ. 2014). Tablo 2.1’de bu gruplarda bulunan bazı alev geciktiriciler görülmektedir.



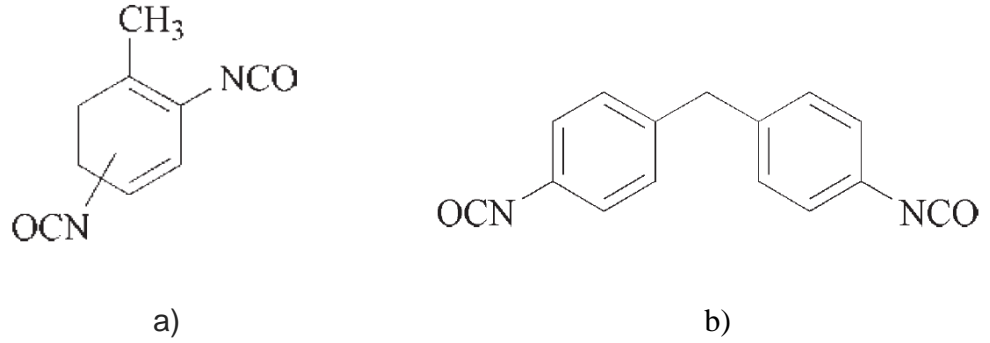
Şekil 2.6: a) Alev geciktirici sistem olmaksızın yanma, b) alev geciktirici içeren malzemede şematik olarak iyileştirilmiş yanma (Chattopadhyay ve Webster 2009).

Tablo 2.1: Alev geciktiricilerin gruplandırılması (Mngomezulu ve diğ. 2014).

Alev Geciktirici Grubu	Alev Geciktiriciler
Fosfor tabanlı alev geciktiriciler	Organik fosforlu İnorganik fosforlu Kırmızı fosforlu
Halojen tabanlı alev geciktiriciler	
Mineral madde tabanlı alev geciktiriciler	Hidrokarbonatlar Metal hidroksitler Borat bileşikler
Silikon tabanlı alev geciktiriciler	Silikonlar Silikalar Organo silikatlar Silsekioksanlar Silikatlar
Nano partikül tabanlı alev geciktiriciler	Nanokiller Karbon nanotüpler Grafen Nano ölçekli partiküller Hibrit partiküller

2.3.2 İzosiyanatlar

İzosiyanatlar $R-N=C=O$ yapısında bulunan poliüretan ana bileşenidir. İzosiyanatlar, aminlerin fosjen de denilen karbonil diklorit ($COCl_2$) ile işlenmesiyle elde edilirler (Six ve Richter 2003). Polieter ve polyester polioller ile tepkime vererek poliüretanları oluştururlar. En çok kullanılan tipleri metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve toluen diizosiyanat (TDI)'tır. Şekil 2.7a ve Şekil 2.7b'de bu iki izosiyanat tipinin kimyasal yapıları görülmektedir.

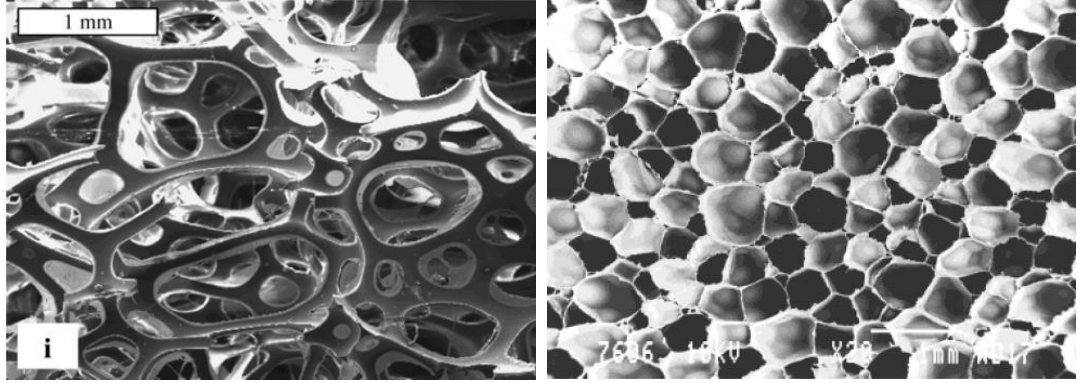


Şekil 2.7: a) TDI yapısı, b) MDI yapısı (Six ve Richter 2003).

2.4 Rijit Poliüretan köpükler

Poliol bileşen ile izosiyanat bileşeninin uygun tiplerinin yine uygun şartlarında ve oranlarda karıştırılması sonucunda ve kabartıcı ajan varlığında poliüretan köpükler elde edilirler. Karıştırma işlemi sonrasında kabarmaya hazırlanan malzemenin reaksiyon başlayana kadar geçirdiği aşamaya kremleşme zamanı denir. Bu zamanda karışım koyu kahverengiden kremsi görünüme gelir. Tepkimesinin başlangıcıyla çapraz bağlar ve üretan ağı oluşmaya başladığı zaman jelleşme zamanı ve kabarma bittikten sonra yapışkan özelliğe sahip malzemenin, bu özelliğinin sona ererek yüzeyinin yapışmaz hale geldiği ana kadar geçen zaman da dokunma zamanı olarak adlandırılmaktadır (Lim ve diğ 2008). Tepkimenin başlangıcıyla açığa çıkan veya dışarıdan fiziksel olarak uygulanan gazlar milyonlarca küçük hücreye sahip köpük malzeme oluşumunu sağlar. Bu malzemeler kullanılan maddelere bağlı olarak çapraz bağlar oluşturur ve bu bağların yüksek veya düşük düzeyde olmasına bağlı olarak açık veya kapalı hücreli olurlar (Şekil 2.8). Poliüretan köpükler, poliüretan

tepkimesi esnasında oluşan malzeme karışımının açığa çıkan gazlar vasıtasıyla genişlemesiyle oluşur (Sen 2014, Szycher 2012, Landrock 1995).



Şekil 2.8: a) Açık hücreli köpük malzeme yapısı, b) Kapalı hücreli köpük malzeme yapısı (Collado 2013).

Rijit poliüretan köpük malzemelerin bileşenlerini oluşturan maddeye göre rijitlikleri değişebilir. Poliüretan yapısında polioller yumuşak segmenti oluştururken diizosiyanatlar sert segmentleri oluştururlar.

Köpüklerin kimyasal özelliklerinin yanı sıra fiziksel özellikleri de kullanım alanına göre şekillenir. Yüksek düzeyde ısı, ses ve su yalıtımı istendiği takdirde hücre yapısının olabildiğince kapalı olması istenir. Ancak bir koltuk veya yatak malzemesinde yük uygulandığında sönümlenmesi, yük kalktığında tekrar eski şeklini alması istenir. Bu durumda hava geçirgen bir malzeme olması için açık hücreli bir yapı aranır.

2.5 Literatür Bilgisi

Poliüretan malzemelerin farklı uygulama alanlarında mekanik özelliklerini iyileştirmek için cam ve karbon elyaflar, takviye malzemeleri olarak kullanılmaktadır (Wang ve diğ. 2010; Luo ve diğ. 2010; Han ve diğ. 2010; Zhao ve diğ. 2011). Bununla birlikte cam ve karbon elyaf takviyeli kompozit poliüretan köpük malzemelerin ısıl bozunma ve yanma davranışları üzerine sınırlı sayıda çalışmalar yapıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma direncini artırmak için halojen içermeyen alev geciktiriciler üzerine çalışmalar

devam etmektedir. Bu alev geciktiriciler arasında kabaran alev geciktiricilerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Dwan'isa ve diğ. (2004), soya yağından üretilen poliölün kullanıldığı poliüretan üretiminde kütlece % 15, % 30 ve % 50 oranlarında cam elyaf kullanmışlardır. Cam elyaf takviyesi ile mekanik özelliklerde iyileşmeler olmakla birlikte malzemelerin termogravimetrik analizleri sonucunda, cam elyafın ana bozunma mekanizmasında dikkate değer oranda bir değişime sebep olmadığı, artan cam elyaf içeriğine bağlı olarak kalan kütle miktarında artış olduğu belirlenmiştir.

Kim ve diğ. (2010), % 5, % 10 ve % 15 oranlarında cam elyaf takviyeli rijit poliüretan köpük malzemelerin mekanik ve ısı özellikleri üzerine çalışma yapmışlardır. Köpüğe cam elyaf eklenmesiyle birlikte basma ve çekme dayanımlarının, camsı geçiş sıcaklığı ve ısı bozunma direncinin arttığı belirlenmiştir. Artan cam elyaf oranıyla hücre boyutunun küçüldüğü ve kapalı hücre oranının azaldığı ifade edilmiştir. Özellikle cam elyafın bulunduğu yerlerde polimer bağlantısının kesilmesi ve gaz difüzyonunun zorlaşması nedeniyle camsı geçiş sıcaklığının arttığı belirlenmiştir. Cam elyaf ilavesi ile ısı bozunma sonucu kütle kayıp oranın % 20 civarında azaldığı ortaya konulmuştur. Bununla birlikte, cam elyafın ısı iletim katsayısının yüksek olması dolayısıyla cam elyaf takviyeli poliüretan köpük malzemenin ısı iletim katsayısında artış olduğu belirtilmiştir. Genel olarak, cam elyaf ilavesinin ısı yalıtımı için kullanılan rijit poliüretan köpük malzemenin önemli bir özelliği olan ısı iletim katsayısında % 7'ye varan bir oranda artışa sebep olduğu belirtilmiştir.

He ve diğ. (2013), % 20'ye varan oranlarda cam elyaf takviyesi yapılan poliüretan kompozit malzemelerin elastisite modülü üzerine çalışma yapmışlardır. Elyaf uzunluğu, elyaf yönelimi ve miktarına bağlı olarak, Halpin-Tsai elastisite modülü tahmin denklemi geliştirilmiştir. Kısa cam elyaf - poliüretan kompozitlerin yapı ve elastisite modülü arasındaki ilişki araştırılmıştır. Sonuç olarak; cam elyaf miktarına ve elyaf uzunluğuna bağlı olarak malzemenin elastisite modülünün dikkate değer oranda arttığı ortaya koyulmuştur.

Denay ve diğ. (2013), esnek poliüretan köpüklere cam elyaf takviyesinde düşük sıcaklıklarda malzemenin mekanik özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır.

Herhangi bir kuvvet uygulanmadan önce bile köpük malzemelerde sıcaklığın düşmesine bağlı olarak bozulmaların olduğu rapor edilmiştir. Genel olarak cam elyaf takviyesinin düşük sıcaklıklarda dikkate değer bir olumsuzluğa sebep olmadığı tespit edilmekle birlikte bir miktar malzemenin kırılabilirliğinde artışa neden olduğu belirlenmiştir.

He ve diğ. (2014), cam elyaf oranı % 10, % 20 ve % 30 oranlarında olacak şekilde 10 mm çapında sürekli elyafı, içerisinde termoplastik poliüretan elastomer ve polioksimetilenin kütlece 1/3 oranındaki bileşiminden oluşan ergiyik karışımın bulunduğu haznedan geçirmişlerdir. Matrisi elyafa emdirerek elde edilen ürünlerin mekanik özellikleri ve ısıl bozunma davranışı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Artan elyaf oranıyla birlikte mekanik özelliklerin kademeli olarak arttığını, termogravimetrik analiz sonucunda ısıl kararlılığın arttığı ve böylece bozunmanın gecikerek daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği belirlenmiştir.

Wang ve diğ. (2007), cam elyaf takviyeli polyamid 6 malzemesine asit kaplamalı melamin polifosfat/termoplastik poliüretan ilave ederek kompozit malzemenin yanma davranışındaki değişimleri incelemişlerdir. Geliştirilen halojen içermeyen alev geciktirici sistemin, cam elyaf takviyeli polyamid 6 malzemesinin yanma direncini dikkate değer oranda arttırdığı belirlenmiştir.

Yakushin ve diğ. (2011), iki farklı uzunlukta kırılmış karbon elyafların, yoğunlukları 50 – 90 kg/m³ aralığında değişen rijit poliüretan köpük malzemelere ilavelerinin ısıl ve mekanik özelliklere etkilerini araştırmışlardır. Köpük malzemenin yükselme yönünde uzun elyafın özelliklerde iyileşmelere sebep olduğu tespit edilmiştir. Elyaf miktarı arttıkça kopma uzamasının dikkate değer bir miktarda azaldığı belirlenmiştir.

Chen ve diğ.(2011), kısa karbon elyaf ve nano-SiO₂ dolgulu poliüretan/epoksi IPN kompozitlerin sönümlenme özelliklerini, çekme ve darbe dayanımlarını incelemişlerdir. Kısa karbon elyaf ve nano-SiO₂ eklenmesi, özellikle daha yüksek frekanslardaki kompozit malzemenin sönümlenme özelliklerini ve çekme dayanımını arttırdığını belirlenmiştir. Bununla birlikte özellikle nano-SiO₂'nin kütlece % 1'in üzerinde ilavesi durumunda darbe dayanımının düştüğü tespit edilmiştir.

Zhao ve diğ. (2011), poliüretan kompozitlerin sürtünme ve aşınma davranışlarını iyileştirmek amacıyla yaptıkları çalışmada, karbon elyafı takviye malzemesi olarak kullanmışlardır. Karbon elyaf ilavesiyle malzemenin çekme dayanımında artış ve sürtünme dayanımında iyileşme olduğu tespit edilmiştir.

Meng ve diğ. (2009), genleşebilir grafit (EG) ve amonyum polifosfatın (APP) rijit poliüretan malzemelerin alev geciktirme ve mekanik özelliklerindeki etkisini inceledikleri çalışmada EG - APP eklendiğinde malzemede alev geciktirici etki gösterdiğini, limit oksijen indeksi (LOI) test sonuçlarına göre EG/APP oranının 1/1 kullanıldığı durumun ideal olduğu belirlenmiştir. Isıl bozunma test sonuçlarına göre APP ve EG eklenmesi ile poliüretan malzemenin bozunmadan kalan miktarında artış olduğu ve yalnız APP'nin ilave edildiği malzemede bozunmadan kalan kütlenin, yalnız EG ilave edilen malzemeye göre aynı koşullar altında daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

Modesti ve Lorenzetti (2002), çeşitli karbonlaştırıcı ajanların poliizosiyanurat ve poliüretan köpüklerin mekanik, yalıtım ve yanma davranışlarına etkilerini incelemiştir. Amonyum polifosfat, melamin siyanurat ve genleşebilir grafiti % 15 ve % 25 oranlarda kullanılmıştır. Bu malzemelerin alev gelişiminde farklı alev geciktirme yollarıyla polimer yüzeyinde karbonlaşmış tabaka oluşturduğu belirtilmiştir. Yüksek dolgu maddesinin basma dayanımını düşürdüğü, en olumsuz etkiyi ise melamin siyanuratın yaptığı rapor edilmiştir. Yanma davranışları konik kalorimetre ve limit oksijen indeksi testleri ile belirlenmiştir. Yanma davranışlarını incelemek amacıyla konik kalorimetre ve oksijen indeksi testlerini yapmışlar. En düşük ısı çıkış oranı ve en yüksek oksijen indeksi sonuçları genleşebilir grafit (% 25) kullanımıyla elde edilmiştir. Ayrıca amonyum polifosfat kullanımında da bir miktar gelişme sağlanmakla beraber melamin siyanuratın yanma davranışında iyileşme etkisi sınırlı kalmıştır. Amonyum polifosfat ve melamin siyanurat kullanımının ısı iletim katsayısını artırmada önemli bir etkisinin olmadığı ancak genleşebilir grafitin belirgin bir artışa neden olduğu ifade edilmiştir.

Mosiewicki ve diğ. (2009), doğal bir kaynak olan hint yağından elde edilen polioliol, izosiyanat olarak prepolimer izosiyanat (p-MDI) ve dolgu maddesi olarak çam odunu tozu kullanarak rijit poliüretan köpük üretmişlerdir. Kullanılan tozlarının partikül boyutu 64 µm değerinin altındadır. Ağırlıkça % 5, % 10 ve % 15 oranlarında

dolgu maddesi kullanılmıştır. Bu poliollerle üretilen poliüretan malzemeler sentetik poliollerle üretilen poliüretan malzemelere göre daha düşük ısı iletim katsayılarına sahip olmaktadır. Ancak odun tozu oranındaki artışla ısı iletim katsayısı da artmaktadır. TGA test sonuçlarına göre odun tozunun kalan madde miktarını ve malzemenin ısı kararlılığını artırdığı belirtilmiştir.

Reti ve diğ. (2008), polilaktik asit (PLA) malzemesinde alev geciktirici etki oluşturmak amacıyla farklı kabaran alev geciktirici sistemleri değerlendirmek için öncelikle APP/PER sistemini uygulamaya almışlar daha sonra lignin ve nişasta gibi biyo kaynakları PER yerine kullanmışlardır. Elde edilen malzemelere UL 94, LOI ve konik kalorimetre testleri uygulanmıştır. Lignin ve nişasta kullanılan kompozitler LOI testlerinde PER kullanılan malzemenin gerisinde kalmasına rağmen katkısız malzemeye göre iyileşme kaydetmiştir. Konik kalorimetre testlerinde ise PER, lignin ve nişasta içeren ürünlerin tamamının alev geciktiricisiz PLA malzemesine göre ısı yayılım hızını düşürerek kalan kütle miktarında artış sağladığı belirlenmiştir.

Bakar ve diğ. (2010), çift vidalı ekstruder kullanarak odun tozu dolgululu polipropilen (PP) kompozitler üretmişlerdir. Polipropilen kompozit malzemelere amonyum polifosfat (APP) temelli alev geciktirici sistemler eklenerek yanma ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üretilen çeşitli içerikteki malzemelerin TGA, LOI, UL 94 - V testleri gerçekleştirilmiştir. TGA sonuçlarına göre sadece odun tozu eklendiği durumda, odun tozunun içeriğinin % 20 - 30'unun lignin olması ve ligninin ısı bozunma esnasında karbonlaştırıcı olarak görev yaparak yanma ortamına oksijen ulaşımını zorlaştırması nedeniyle PP malzemenin ısı bozunmasını geciktirdiği ve bozunmadan kalan miktarın arttığı belirtilmiştir. Ayrıca, PP - odun tozu - alev geciktirici bileşenli malzemelerde ısı kararlılık ve bozunma sonrası kalan miktarlarda artış olduğu ifade edilmiştir. Alev geciktirici kullanıldığında UL 94 - V test sonuçlarına göre tutuşabilirliklerde etkin bir düşüş sağlanarak malzemenin V - 0 seviyesinde yanma direnci kazandığı belirtilmiştir. Ayrıca LOI değerlerinde de artış belirlenmiştir.

3. DENEY SİSTEMLERİ VE TEKNİKLERİ

Poliüretan köpüğün üretim aşamasında kullanılan ham maddeler olan poliöl ve diizosiyanatın içerisinde cam elyaf ve karbon elyaf, organik maddeler olarak MDF talaşı ve dut yaprağı öğütülmesiyle elde edilen toz malzemeler, mısır nişastası ve farklı alev geciktiriciler ilave edilerek rijit köpük üretimleri gerçekleştirilmiştir. Poliüretan köpükler elde edildikten sonra her bir köpük türü için UL 94, TGA ve hücre kapalılık oranı testleri yapılarak dolgu maddelerinin poliüretan köpüğün özelliklerine etkileri ortaya konulmuştur. Ayrıca cam ve karbon elyaf kumaş kaplamalı poliüretan köpüklerin konik kalorimetre ile tutuşma ve yanma davranışları incelenmiştir.

3.1 Poliüretan Köpük Üretimi ve Kullanılan Cihazlar

3.1.1 Üretimde kullanılan temel maddeler ve dolgu maddelerinin elde edilmesi

Rijit poliüretan köpüğün üretiminde kullanılan izosiyanat ve poliöl hammaddeleri Elastogran BASF firmasından temin edilmiştir. Cam ve karbon elyaf atık kumaşlar Spinteks firmasından temin edilmiştir. Cam ve karbon elyaflar malzemeye kaplama olarak kullanılmalılarının yanı sıra malzeme içerisinde homojen olarak dağıldığında yanma direncine etkisinin incelenmesi amacıyla toz halde de kullanılmışlardır. Toz ürünleri, atık elyafların kırılarak bilyeli öğütücüde öğütülmeleriyle elde edilmiştir. Cam ve karbon elyaf malzemeler öğütücüye (Şekil 3.1) kırılmış halde yüklenerek 60 dakika öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Dut yaprağı ise 110 °C sıcaklıkta fanlı kurutma fırınında (Şekil 3.2a) 1 saat kurutulup ufalanmış ve bilyeli öğütücüde 30 dakikada öğütülmüştür. Mısır nişastası piyasadan temin edildiği gibi MDF talaşı ise elenerek daha ince taneli halde kullanılmıştır. Kullanılan dolgular muhtemel nemin uzaklaştırılması için 110 °C sıcaklıktaki fırında (Şekil 3.2b) bekletilmiştir.



a)

b)

c)

Şekil 3.1: a) İçerisinde bilyeler bulunan öğütme kabı, b) ufalanarak öğütücüye yüklenen malzeme, c) öğütme cihazı.



a)

b)

Şekil 3.2: a) Yaprak malzemelerin kurutulduğu fanlı fırın, b) tozların neminin giderilmesinde kullanılan fırın.

Alev geciktirici malzeme olarak amonyum polifosfat ($H_{12}N_3O_4P$) / pentaeritritolden ($C_5H_{12}O_4$) (2/1) oluşan kabaran alev geciktirici kullanılmıştır. amonyum polifosfat (APP) Clairant firmasından, pentaeritritol (PER) ise Marmara Kimya firmasından temin edilmiştir.

3.1.2 Köpük üretiminde kullanılan yöntemler ve cihazlar

Poliüretan köpük üretiminde elle üretim yöntemi kullanılmıştır. Üretimlerde 350 mm x 350 mm x 50 mm boyutlarında köpük malzeme elde edilebilecek ve AA50383 alüminyum alaşımından üretilmiş kalıplar kullanılmıştır (Şekil 3.3). Karışımın köpük haline gelmesi esnasında meydana gelen tepkimelerde açığa çıkan gazların kalıp içerisinde kalması, üretilen malzemede boşluk ve benzeri düzensizlikler oluşturmaktadır. Bu yüzden kalıp çerçevesinin üst kenarlarında gazların tahliyesini sağlayan 8 adet delik bulunmaktadır. Alüminyum kalıplar alttan ve üstten ısıtmalı pres altında üretimden önce 40 °C' de belirli bir süre bekletilmiştir.



Şekil 3.3: Üretimde kullanılan alüminyum alaşımı kalıp.

Üretimde, üretici firma tavsiyesi ile izosiyanatın poliöle oranı 120/100 olarak uygulanmıştır. Kullanılan poliöl ve izosiyanatın özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Dökülen malzemenin toplam miktarı 310 g olarak alınmıştır. Eklenen maddeler poliöl ve izosiyanattan eksiltilerek dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Üretimde kullanılan hammaddeler (BASF Group 2014).

	Poliöl (ElastoporH2011/4)	İzosiyanat (PMDI)
Yoğunluk (g/cm ³)	1,13	1,23
Viskozite(mPa.s) (25°C'de)	240	210
NCO oranı (%)	-	31,5

Üretimlerde farklı alev geciktiriciler ile birlikte cam ve karbon elyaflar ve karbonlaştırıcı ajan olarak da bazı doğal maddeler kullanılmıştır. Poliüretan köpüğün ham maddeleri olan poliöl / izosiyanat ve diğer dolguların madde miktarları hassas

terazi kullanılarak hazırlanmıştır. Dolgu maddeleri poliöl içine eklenerek homojenizatör yardımıyla önce 1 dakika boyunca 10000 min⁻¹'de daha sonra 2 dakika 20000 min⁻¹'de homojenizasyona tabi tutulmuştur (Şekil 3.4).

Tüm dolgu madde ilaveli köpük malzeme üretimlerinde, 1g su ilave edilerek eksilen poliüretan hammadde miktarından dolayı kalıbı dolduramama problemi önlenmiştir. Rijit poliüretan köpüklere uygun kalıp ayırıcı kalıbın iç yüzeyine fırça yardımıyla uygulanmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.4: Poliöl ile dolgu maddelerinin homojenizatör yardımıyla karıştırılması.

Homojenize edilen poliöl karışımı ve izosiyanat, karıştırma silindirine dökülmüş ve mekanik karıştırıcı ile 3000 min⁻¹'de 15 s süreyle silindir içerisinde karıştırılmış ve ardından zaman kaybetmeden kalıba dökülmüştür (Şekil 3.6).

Cam ve karbon elyaf atık kumaşlar kullanılarak da kaplama poliüretan malzemeler üretilmiştir. Öncelikle kalıp kapak tabanına kumaşlar yerleştirilmiş ve yerleştirilen taban kumaşı üzerine malzeme döküldükten (Şekil 3.7) sonra kapak kapatılırken kumaş kalıp kapağının kenarlarına sıkıştırılarak kayması/sarkması önlenmiştir.



Şekil 3.5: Kalıp ayırıcı uygulaması.



Şekil 3.6: Mekanik karıştırma işleminin ardından malzemelerin kalıba dökülmesi.



a)

b)

Şekil 3.7: a) Karbon elyaf kumaş üzerine karışımın dökülmesi, b) Cam elyaf kumaş üzerine karışımın dökülmesi.

Kapağı kapatılan kalıba malzemenin hızla kabarmasından dolayı geciktirilmeden hidrolik pres yardımıyla baskı uygulanmış ve malzeme bu şekilde köpürmeye bırakılmıştır (Şekil 3.8). Köpürme esnasında ortaya çıkan gazlar kalıp üst kenarlarında bulunan deliklerden dışarı çıkmış böylece kalıp içerisinde kalarak köpük yapısı içerisinde boşluklar oluşturması engellenmiştir.



Şekil 3.8: Isıtıcıli prese yerleştirilen kalıpta malzemenin kabarmaya bırakılması.

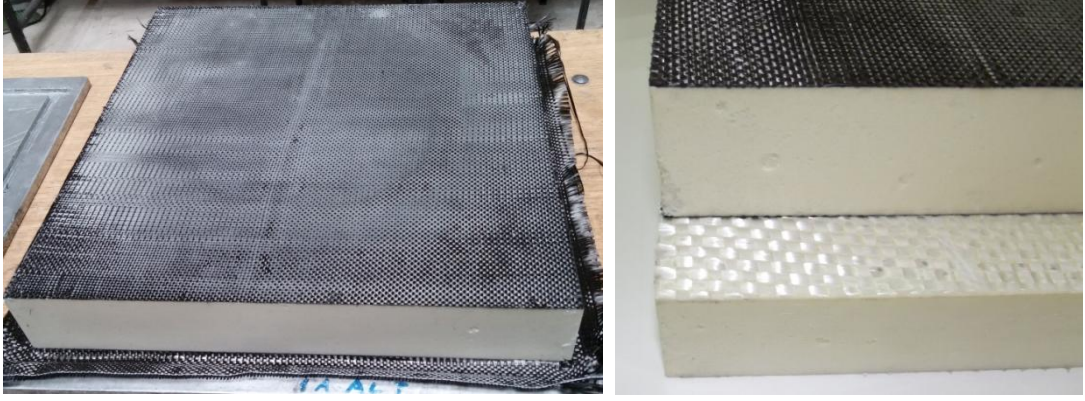
30 dakikalık bir bekleme sonrasında kalıp hidrolik presten alınarak köpük malzemeler kalıp içerisinde çıkarılmıştır (Şekil 3.9). Şekil 3.10'da karbon elyaf kaplı ürünün kalıptan çıkarılışı ve cam ve karbon elyaf kaplamalı ürünler görülmektedir. Kenarlarındaki çıkıntıları alınan malzemelerin hassas terazi yardımıyla kütleleri belirlenmiştir.



a)

b)

Şekil 3.9: a) 30 dakika sonra malzemenin kalıptan çıkarılması, b) 30 dakika sonra kalıptan çıkan köpük.



a)

b)

Şekil 3.10: a) Karbon elyaf kumaş kaplı PUR malzemenin kalıptan çıkarılması, b) Üretilen karbon elyaf ve cam elyaf kumaşla kaplı rijit polüretan köpük malzemeler.

3.2 Deneysel Yöntemler ve Cihazlar

3.2.1 Şerit testere

Yapılan dolgu ve/veya katkı maddelerinin malzemeler üzerinde etkilerinin incelenmesi aşamasında numunelerin yapılacak teste uygun boyutlarda elde edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla Şekil 3.11’de görülen şerit testere kullanılarak kesim işlemleri yapılmıştır.

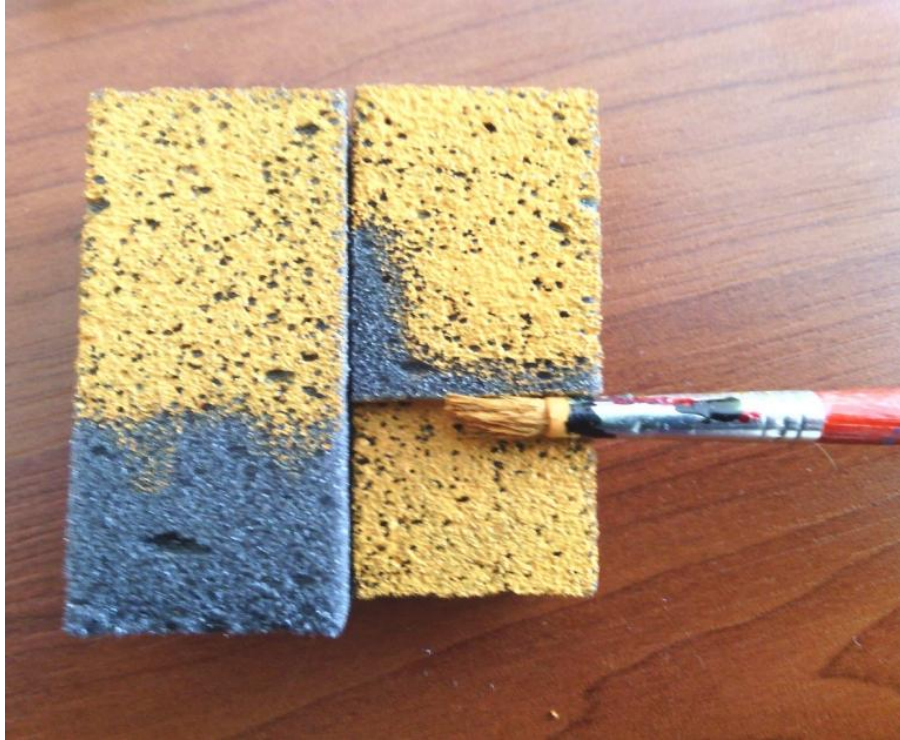


Şekil 3.11: Üretilen köpük malzemelerin testler için gereken boyutlara getirilmesinde kullanılan şerit testere.

3.2.2 Mikroskop

Üretilen rijit köpük malzemeler özellikle ısı yalıtımı amaçlı kullanıldığı için hücre boyutunun küçük ve hücrelerin kapalı hücre yapısında olması büyük önem taşır. Bu amaçla mikroskop kullanılarak ASTM D 3576 – 04 standardına göre ortalama hücre boyutları belirlenmiştir.

Görüntüleme öncesi köpük numuneler hücre yapısının bozulmaması için keskin bir falçata yardımıyla görüntüleme yüzeyine paralel bir şekilde kesilmiş ve kesme esnasında oluşan tozlar yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Köpük malzemelerin gözenekleri mikroskop altında da olsa belirgin değildir. Bu nedenle hücre sınırlarının ayırt edilebilir hale getirilmesi gereklidir. Boya ve fırça yardımıyla hücreleri bozmayacak kadar bir baskıyla boyama işlemleri yapılmıştır (Şekil 3.12).

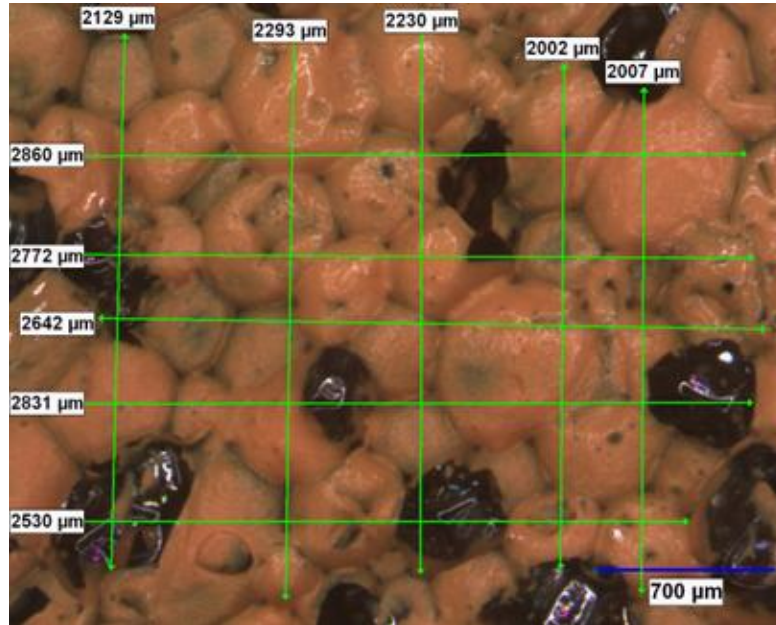


Şekil 3.12: Köpüğün boyanarak hücre sınırlarının belirginleştirilmesi.

Şekil 3.13'te görülen mikroskobun üzerine yerleştirilen bir kamera sistemi ve bağlı olduğu bilgisayardaki yazılım ara yüzü kullanılarak 30X büyütmede alınan görüntüler yine aynı yazılımla işlenerek standarda uygun olarak (Şekil 3.14) ortalama kiriş uzunlukları bulunmuştur. Bulunan değerler standartta belirtildiği gibi 1,623 katsayısıyla çarpılarak ortalama hücre boyutları belirlenmiştir.



Şekil 3.13: Hücre boyutu incelemesinde kullanılan mikroskop.



Şekil 3.14: Köpük malzemelerin mikroskop ile ortalama hücre boyutunun belirlenmesi.

3.2.3 Piknometre

Gözenekli malzemeler gözeneklerinin açık olması durumunda içerisine hava gibi dış ortam gazlarını alabilmektedir. Yalıtımda kullanılan köpük malzemelerin içerisinde bulunan düşük ısı iletim katsayısına sahip gazların dışarıdaki hava ile yer değiştirmesi yaşlanma olarak adlandırılır. Yaşlanan malzemelerde ısı iletim katsayısı zamanla artmaktadır. Dış ortamdaki gazın içeriye ulaşmaması ise köpüğün kapalı hücre yapısında olmasına bağlıdır. Köpüklerin girilemeyen hacmi kapalı hücre hacminin belirlenmesini sağlar. Bu amaçla kullanılan piknometre cihazı Şekil 3.15'te görülmektedir. Bu cihazla ASTM D 6226 - 10 standardına uygun olarak kapalı hücre oranı belirlenebilmektedir. Bu test için üç set ikişer adet 25 mm x 25 mm x 25 mm boyutlarında köpükler küçük dişlere sahip bir testere ile kesilerek elde edilmiştir. Küp şeklindeki malzemeler her test için iki adet olarak piknometre hücresine konularak 3 kez ölçüm yapılır ve elde edilen kapalı hücre oranlarının ortalamaları alınır.



Şekil 3.15: Köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının belirlenmesinde kullanılan piknometre cihazı.

3.2.4 Şartlandırıcı ünitesi

Malzemelerin testler için gereken standart ortam şartlarına getirilmesinde Nüve TK252 şartlandırıcı ünitesi kullanılmıştır. UL 94 ve konik kalorimetre testi yapılacak malzemeler uygun boyutlara getirilmiş olarak en az 24 saat % 50±5 nem ve 23±1 °C sıcaklıkta şartlandırılmışlardır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16: Nüve TK252 şartlandırıcı ünitesi.

3.2.5 Isı iletim katsayısı

Rijit poliüretan köpükler özellikle ısı yalıtımında kullanılmaktadır. Bu nedenle üretilen malzemelerin ısı iletim katsayılarının ölçülmesi büyük önem taşımaktadır. Üretilen rijit poliüretan köpüğün içerisine ilave edilen dolgu ve/veya katkı maddeleriyle, malzemenin ısı iletim katsayısındaki değişimler Kyoto QTM 500 cihazı kullanılarak ASTM C1113 / C1113M - 09 standardına uygun kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan cihaz sıcak tel metoduna göre çalışmakta olup temas yüzeyinde bir adet ısıtıcı tel ile bir ısı çift bulunmaktadır. Isıtıcı tele sabit bir elektrik gücü sağlanmasıyla telin sıcaklığı üstel olarak artar. Üstel sıcaklık zaman eğrisi logaritma yöntemiyle doğrusal hale getirilerek zaman eksenine ölçeklendirilir (Şekil 3.17). Isı iletim katsayısı yüksek olan numunede bu doğrunun açısı azalırken düşük ısı iletim katsayısı olan malzemede doğrunun açısı artmaktadır. Malzemenin ısı iletim katsayısı;

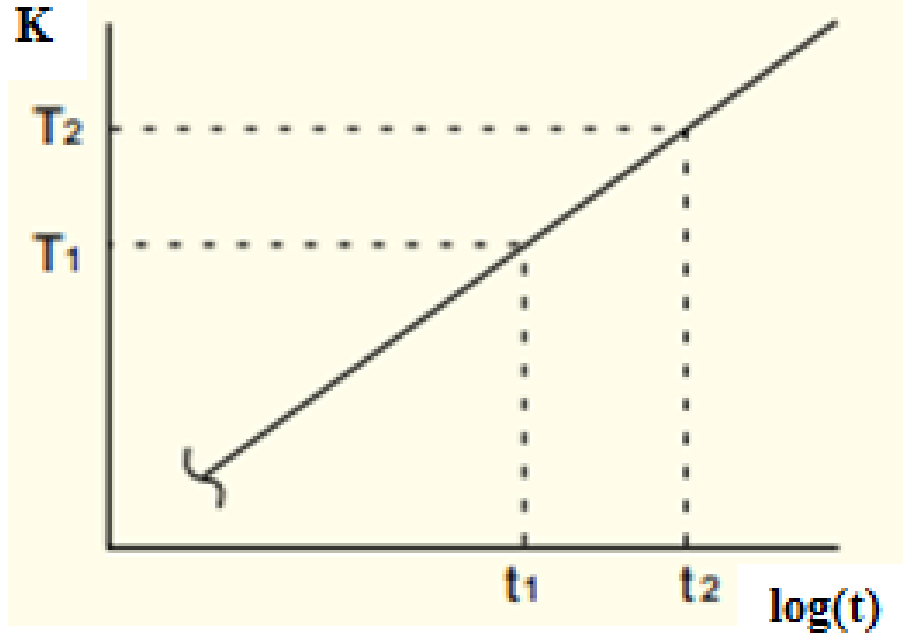
$$\lambda = \frac{q \cdot \ln(t_2/t_1)}{4 \cdot \pi \cdot (T_2 - T_1)} \quad (3.1)$$

formülüne göre cihaz içerisinde bulunan bir yazılım aracılığıyla bulunur. Burada;

q: birim uzunluk ve birim zamanda üretilen ısı (W/m)

t_1, t_2 : Ölçüm alınan zaman aralığının uç değerleri (s)

T_1, T_2 : t_1 ve t_2 değerlerindeki sıcaklıklar (K)'dir.



Şekil 3.17: Cihazın logaritmik yöntemle doğrusal hale getirilen sıcaklık - zaman grafiği (Kyoto QTM 500 2006).

Malzemede yapı oluşumu henüz sonlanmamış olabileceğinden üretiminden itibaren 24 saat geçmesi beklenmeden ısı iletim katsayısı ölçümü yapılmamıştır. Ölçüm yapılmak istendiğinde önce cihaz çalıştırılmış ve 30 dakika kadar kararlı hale gelmesi beklenmiştir. Şekil 3.18'de ölçümlerde kullanılan ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı görülmektedir.

Malzemelerin ısı iletim katsayıları ölçülmeden önce referans plakasından üç ölçüm yapılmış ve kararlı halde olduğundan emin olunduktan sonra ölçümler malzemelerin orta bölgesindeki düzgün ve temiz yüzeylerden yapılmıştır. Ölçümden sonra ısıtıcı telin hızlı bir şekilde soğuması için alüminyum blok kullanılmıştır.

Ölçümler yapılırken tüm malzemelerden ilk ölçümleri sırasıyla alınmış bunu takiben tekrar referans plakasıyla ölçüm kararlılığı kontrol edilmiş ve diğer ölçümlerde bu şekilde tamamlanmışlardır. Tüm malzemelerden % 3'lük sapma payı içerisinde olan 3 ölçümün ortalamaları malzemenin ısı iletim katsayısı olarak alınmıştır.



Şekil 3.18: Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı.

3.2.6 UL 94 yanma test düzeneği

UL 94 standardına göre yanma testi gerçekleştirilecek numunelerin boyutları 50 mm x 150 mm x 10 mm boyutlarında kesilerek elde edilir ve uç kısımdan 25 mm, 60 mm ve 125 mm mesafelere çizgiler çizilir. UL 94 testi için hazırlanan numuneler Şekil 3.19’da görülmektedir.

Standarda uygun alev beki hazırlandıktan sonra hazırlanan numuneler Şekil 3.20’de görülen düzenekteki tel ızgara üzerine konulur. 60 s süreyle malzeme uç noktasından alev kaynağına maruz kalır. Alev 25 mm mesafedeki referans çizgisini geçtikten sonra sönme anına kadar geçen süre (t_b) ve mesafe (L_b) belirlenir. Böylece yanma hızı;

$$v_b = 60 \frac{L_b}{t_b} \quad (3.2)$$

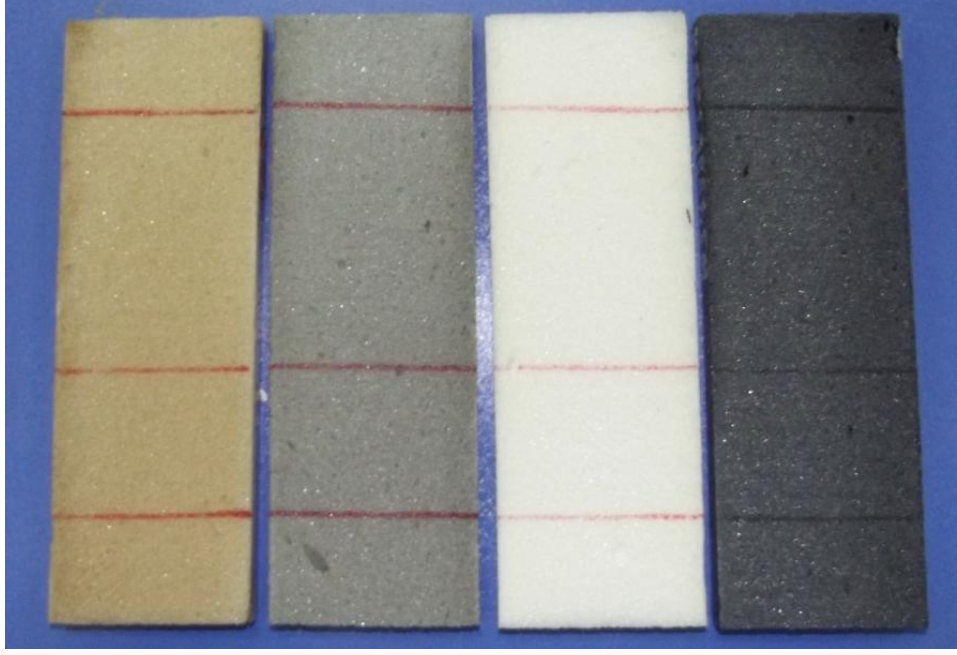
olur. Burada;

v_b : Yanma hızı (mm/min),

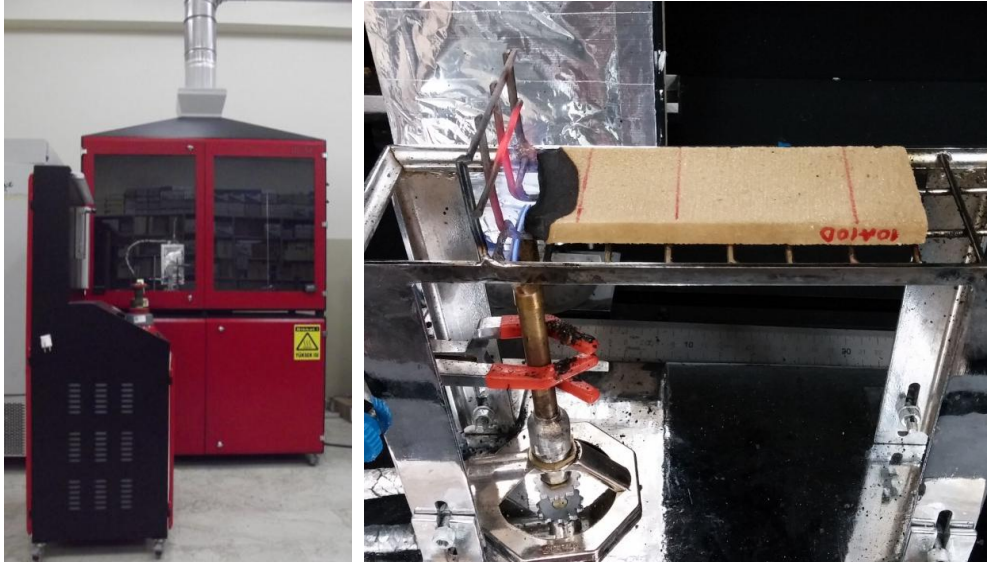
L_b : Birinci referans çizgisini aşan yanma mesafesi (mm),

t_b : Birinci referans çizgisini geçen alevin sönme anına kadar geçen süre (s)’dir.

UL 94 testi ile poliüretan köpüğün, aleve maruz kaldıktan sonraki görünüşleri incelemeye alınmıştır. Ayrıca alev ilerleme miktarı ve ilerleme süresi belirlenerek alev ilerleme hızı hesaplanmış böylece yapılan üretimlerde kullanılan katkı ve/veya dolgu maddelerinin, malzemenin yanma direncinde meydana getirdiği değişimler belirlenmiştir.



Şekil 3.19: UL 94 için hazırlanan numuneler.



Şekil 3.20: UL 94 test düzeneği.

3.2.7 Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

Üretimde kullanılan katkı ve dolgu maddelerinin ve üretilen köpük yalıtım malzemelerin ısıl bozunma davranışları Şekil 3.21’de görülen Perkin Elmer Diamond TGA cihazı ile incelenmiştir. Cihazın analiz hücreesinde, malzemelerin ısıl bozunma sürecinde yanmaya neden olacak gazları içermemesi için azot gazının kullanıldığı bir kontrollü atmosfer kullanılmaktadır. Analiz esnasında ve sonrasında yazılım kullanılarak sıcaklık veya zamana bağlı kütlece bozunma (TG) verileri ve grafiği elde edilebilmektedir. Ayrıca kütle değişiminin türevi olarak (DTG) kütle değişim hızı verileri ve grafiği de temin edilebilmektedir.

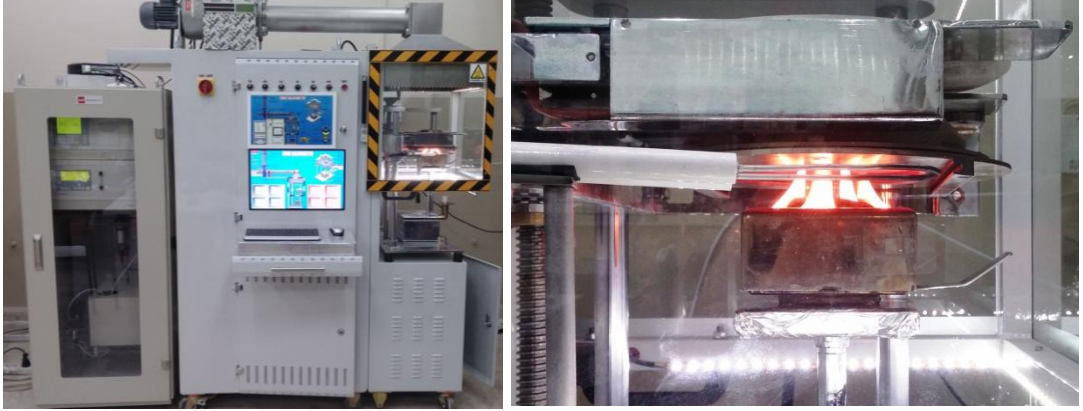


Şekil 3.21: Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.

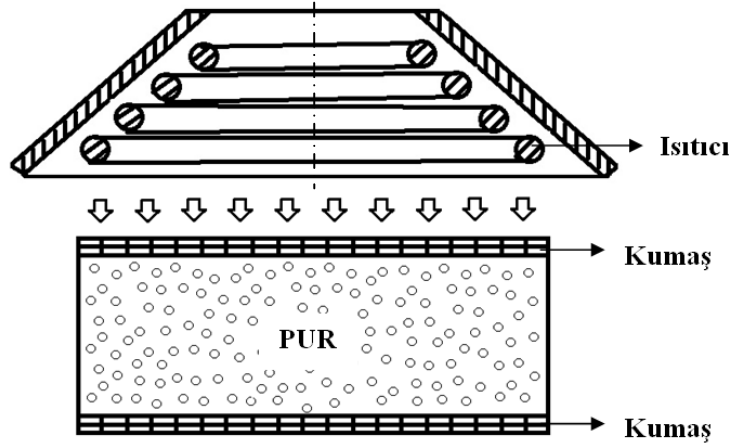
3.2.8 Konik kalorimetre yanma testi

Konik kalorimetre yanma testi, orta boyutlu malzemelerin yanmaya verdiği tepkileri ölçebilen en iyi testlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Bu test ASTM E-1354 ve ISO 5660 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Test edilen numune boyutları 100 x 100 mm ölçülerinde ve 50 mm kalınlığındadır. Numuneler en az 24 saat boyunca 23 ± 2 °C’de ve % 50 ± 5 bağıl nemde şartlandırılmıştır. Genel olarak, 18 °C - 22 °C ve % 40 - % 60 bağıl nem aralığında bulunan laboratuvarlarda testler gerçekleştirilmiştir.

Konik kalorimetre ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.22’de görülmektedir. Kumaş kaplı PUR malzemede konik kalorimetre testi uygulamasının şematik görüntüsü Şekil 3.23’te görülmektedir. Tez kapsamında, cam ve karbon elyaf kumaş takviyeli poliüretan köpüklerin 15 ve 35 kW/m² ısı akılarında yanma testleri yapılmıştır.



Şekil 3.22: Konik kalorimetre cihazı.



Şekil 3.23: Kaplama PUR malzemede konik kalorimetre testi uygulamasının şematik keşit görünüşü.

Yanma sonucu oluşan O₂, CO, CO₂ ve NO konsantrasyonları, kütle kaybı, gaz debisini bulmak için kullanılan orifismetredeki basınç düşümü, orifisetre öncesi gaz sıcaklığı ve konik ısıtıcı yüzey sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Isı yayılım hızı (HRR - kW/m²) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$HRR(t) = \frac{1}{A_s} \frac{\Delta h_c}{r_0} (1,1) C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \frac{x_{O_2}^0 - x_{O_2}(t)}{(1,105) - (1,5)x_{O_2}(t)} \quad (3.3)$$

burada;

$$\Delta h_c/r_0 : 1,3 \times 10^3 \text{ (kJ/kg)}$$

$X_{O_2}^0$: başlangıçtaki oksijen konsantrasyonu

C : orifis sabiti

ΔP : orifisteki basınç farkı (Pa)

T_e : orifis öncesi gaz sıcaklığı (K)

A_s : numunenin ısıya maruz kalan alanı (0,0088 m²)

THR (toplam ısı yayılım miktarı) değeri ise ölçüm süresince oluşan HRR değerinin integrasyonu ile;

$$THR = \int_a^b HRR(t) dt \quad (3.4)$$

formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Cam elyaf, karbon elyaf, amonyum polifosfat ve pentaeritritolden oluşan kabaran geciktiricilerin % 20'ye varan oranlarda dolgu maddesi olarak kullanımıyla rijit poliüretan köpük malzemeler üretilmiştir. Ayrıca, pentaeritritol yerine dut yaprağı tozu, MDF tozu, ve mısır nişastası da kullanılarak oluşturulan kabaran alev geciktiricilerin ilave edildiği köpük malzemeler de üretilmiştir. Üretilen rijit poliüretan köpüklerin mikroyapıları incelenerek hücre çapları ve hücre kapalılık oranları, yoğunlukları ölçülmüş ve UL 94, TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak PUR malzemeler karbon ve cam elyaf kumaş kaplı olarak da üretilmiş ve bu malzemelerin yanma davranışı konik kalorimetre testiyle ortaya koyulmuştur.

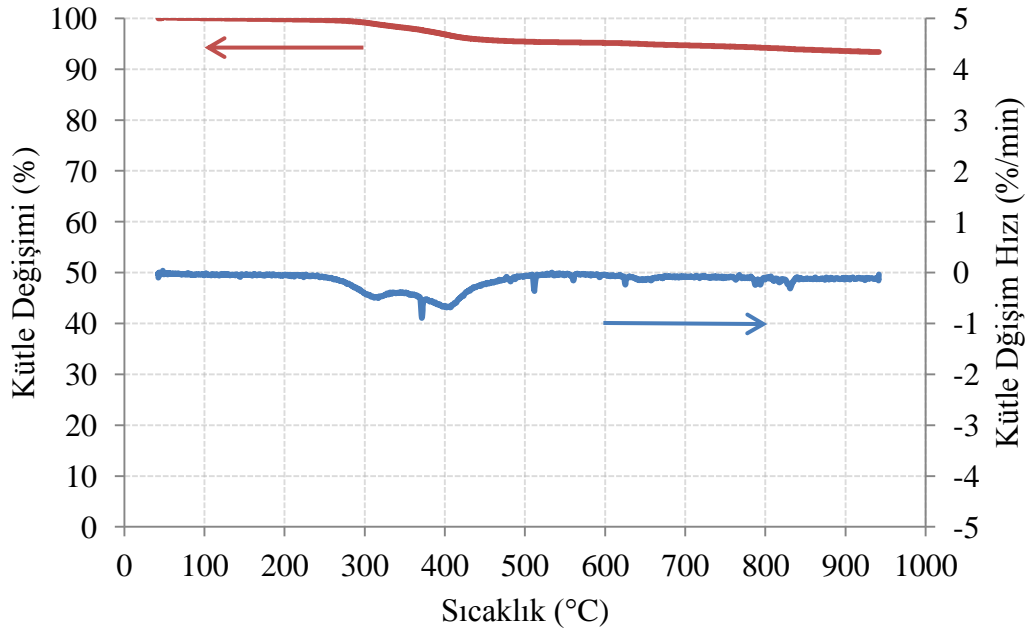
4.1 Karbon Elyaf (KE) ve Kabaran Alev Geciktirici Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri

Karbon elyaf inorganik malzemesi, ısı etkilerine karşı dirençli olması nedeniyle poliüretan içerisine atık karbon elyaf kumaşlardan öğütülmüş olarak % 5, % 10, % 15 ve % 20 oranlarında ilave edilmiştir. Ayrıca APP/PER (2/1 oranda) kabaran alev geciktirici ile birlikte % 20 toplam dolgu oranında olacak şekilde % 5, % 10 ve % 15 oranlarında dolgu malzemesi olarak eklenmiş ve üretilen köpüklerin dolgunsuz PUR0 ürüne göre yanma, termal ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bunlara ek olarak, karşılaştırmada faydalanmak üzere % 20 kabaran alev geciktirici içeren bir malzeme de üretilmiştir. Üretilen köpüklerde kullanılan malzemelerin bileşim oranları Tablo 4.1'de verilmiştir. Üretilen malzemelerin daha kolay tanımlanması için ürün kodları kullanılmıştır.

KE atık kumaşlardan öğütülerek elde edilen dolgu maddesinin termogravimetrik analiz sonuçlarına göre KE malzemenin 300 °C civarında ısı bozunmaya başladığı ve kütle değişiminin 950 °C'ye kadar çok düşük bir miktarda gerçekleştiği Şekil 4.1'de görülmektedir.

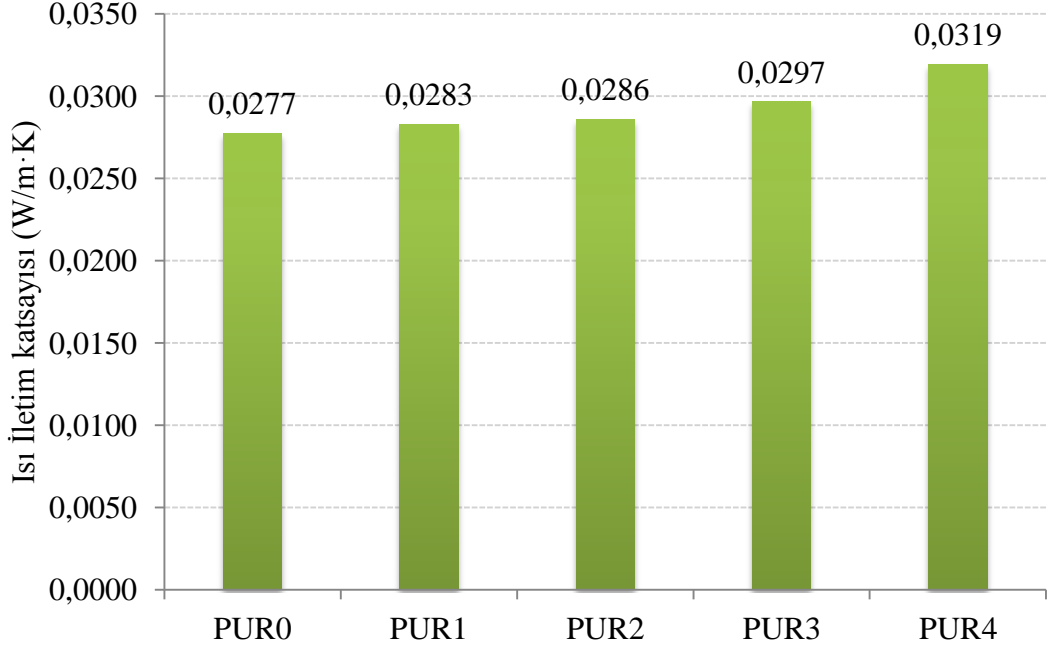
Tablo 4.1: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.

Malzeme adı	Malzeme kodu	Poliol	İzosiyanat	APP	PER	KE	Toplam
PUR	PUR0	45,50	54,50	-	-	-	100
PUR/5KE	PUR1	43,20	51,80	-	-	5	100
PUR/10KE	PUR2	40,90	49,10	-	-	10	100
PUR/15KE	PUR3	36,36	43,64	-	-	15	100
PUR/20KE	PUR4	36,36	43,64	-	-	20	100
PUR/5AP15KE	PUR5	36,36	43,64	3,33	1,67	15	100
PUR/10AP10KE	PUR6	36,36	43,64	6,66	3,34	10	100
PUR/15AP5KE	PUR7	36,36	43,64	10	5	5	100
PUR/20AP	PUR8	36,36	43,64	13,33	6,67	-	100



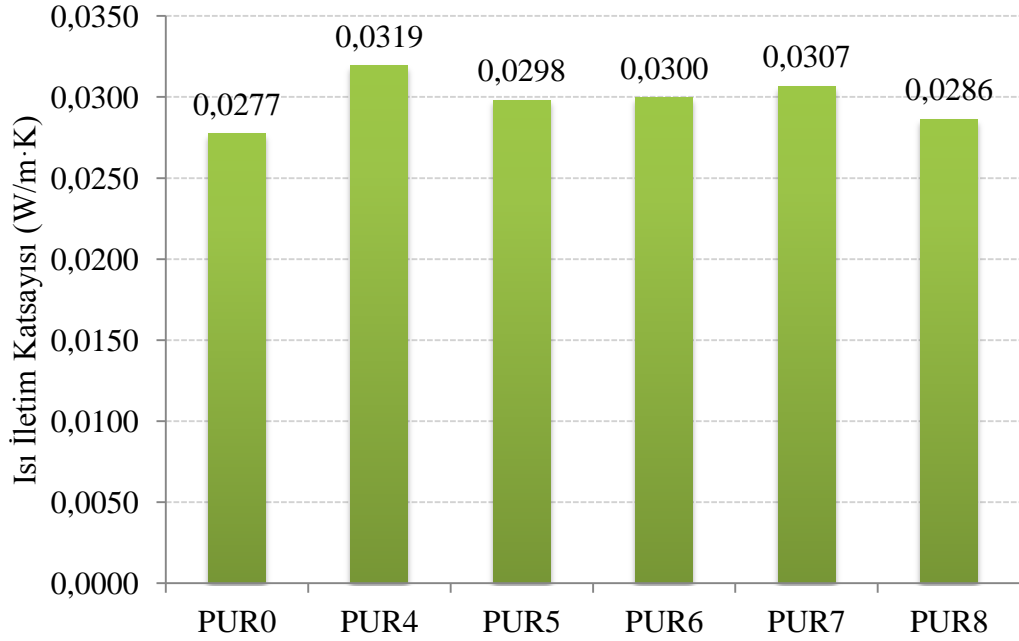
Şekil 4.1: Öğütülmüş KE malzemenin termogravimetrik analiz sonuçları.

Rijit poliüretan köpüklerin asıl kullanım amacı ısı yalıtımı olduğu için öncelikle ısı iletim katsayıları belirlenmiştir. PUR0 sadece poliol ve izosiyanat bileşenlerinden oluşan yalın poliüretan köpük malzemedir. Bu malzemenin ısı iletim katsayısı 0,0277 W/m·K olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu değer diğer malzemeler içerisinde en düşük olanıdır. Ölçümler kapsamında artan karbon elyaf içeriğiyle birlikte ısı iletim katsayısının da arttığı ve % 20 KE dolgulu PUR4 malzemesinde 0,0319 W/m·K değerine ulaştığı böylece ısı iletim katsayısında yaklaşık % 15 oranında artış meydana getirdiği Şekil 4.2’de görülmektedir.



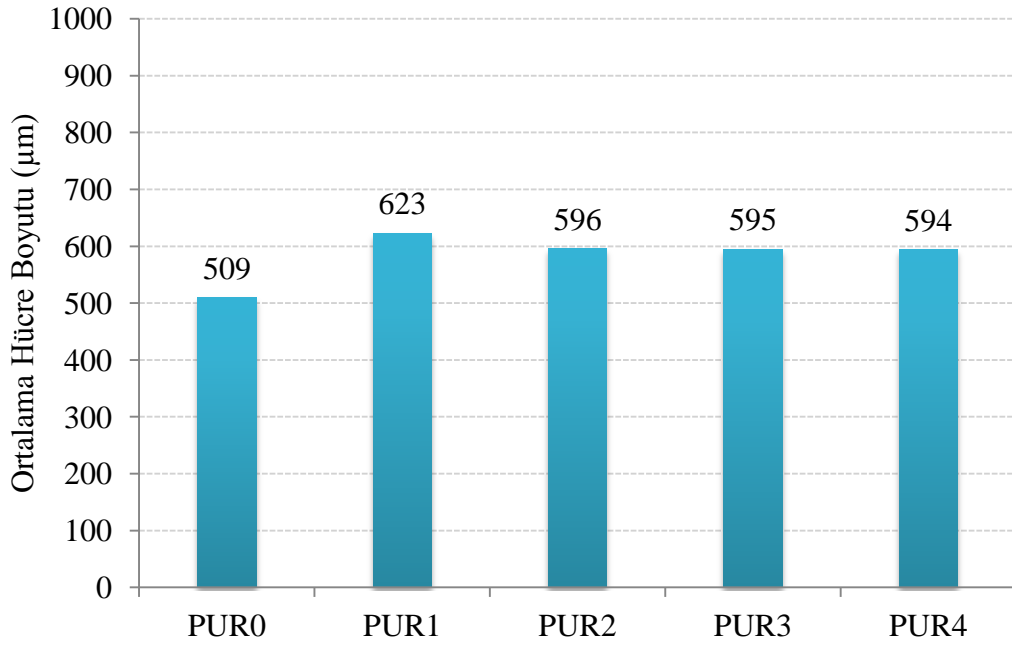
Şekil 4.2: KE ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.

Ayrıca üretilen karma PUR5, PUR6 ve PUR7 malzemelerinin ısı iletim katsayıları ölçülerek PUR0, PUR4 ve PUR8 malzemeleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.3'te karma PUR5, PUR6 ve PUR7'nin ısı iletim katsayılarının % 20 APP/PER içeren PUR8 ile PUR4 arasında birbirine yakın değerlerde oldukları görülmektedir.



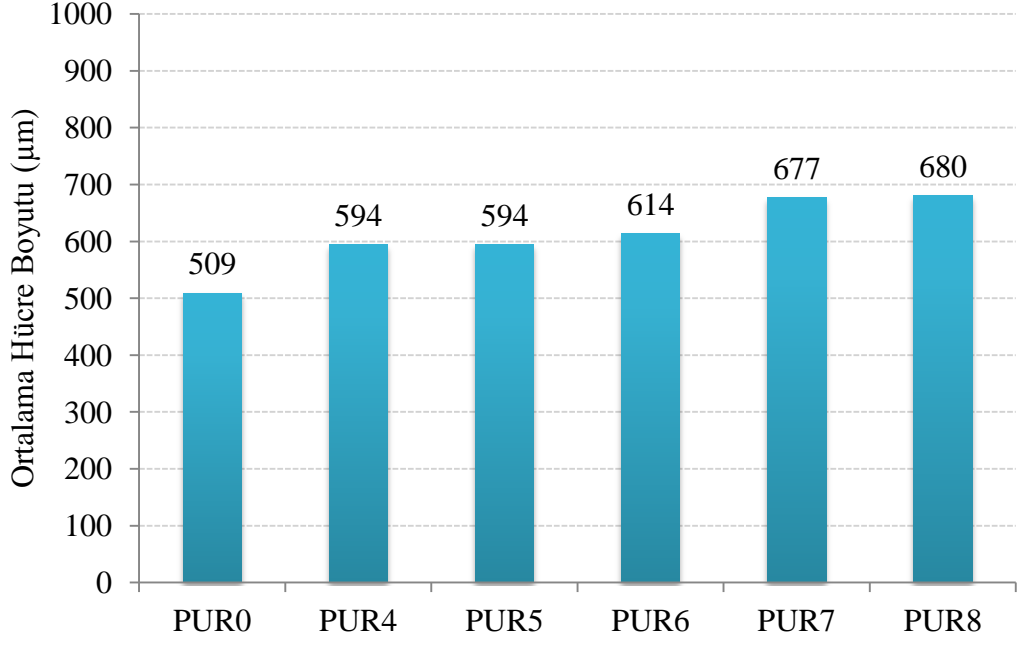
Şekil 4.3: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.

Gerçekleştirilen hücre boyutu ölçümlerinde, karbon elyaf dolgusunun genel olarak hücre boyutlarında PUR0'a göre bir miktar artış meydana getirdiği belirlenmiştir (Şekil 4.4). % 20 KE içeren PUR4'te bu artış oranı yaklaşık olarak % 16,7'dir. PUR8 malzemedede ise bu artış oranı yaklaşık % 33,6'dır. Karma ürünlerde karbon oranı azaldıkça ortalama hücre boyutunun arttığı görülmektedir (Şekil 4.5). En büyük ortalama hücre boyutu (680,3 μm) PUR8 ürününde görülürken en düşük değer (509,2 μm) PUR0 dolgusuz malzemedede görülmüştür.

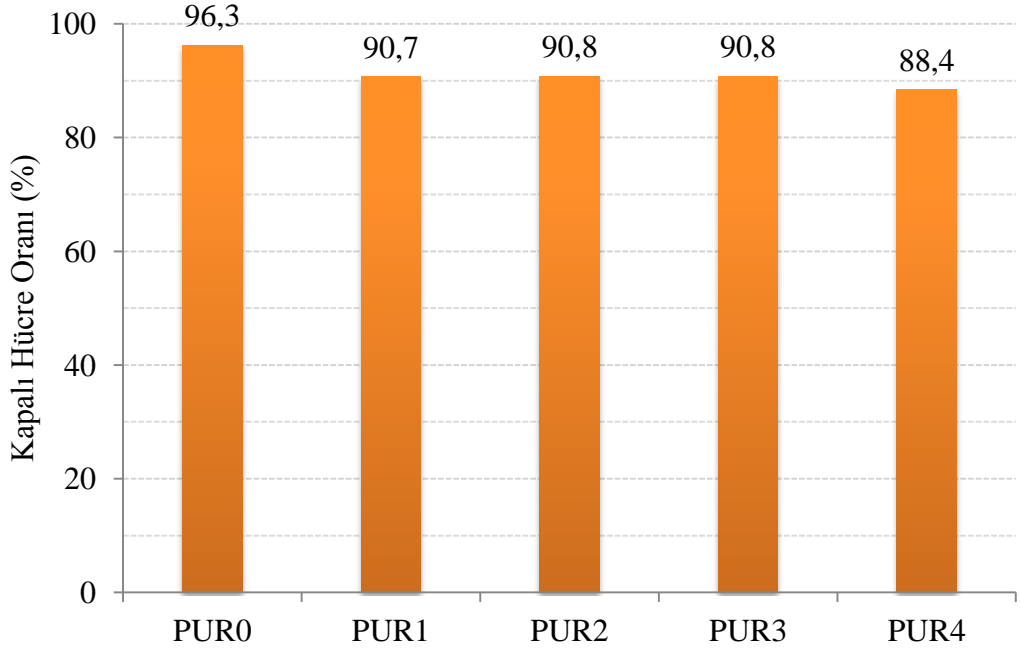


Şekil 4.4: KE ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.

Gözenekli yapıdaki malzemelerde hücrelerin açık/kapalı yapıda olması ısı iletim katsayısı açısından önemli bir etkidir. Deneyler kapsamında gözenekli malzemelerin kapalı hücre oranlarının belirlenmesinde faydalanan piknometre cihazı kullanılarak, üretilen köpük malzemelerin kapalı hücre oranları belirlenmiştir. Piknometre ölçümleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmektedir. % 5, % 10 ve % 15 KE dolgu malzemesi eklenen PUR1, PUR2 ve PUR3 malzemelerinin kapalı hücre oranları birbirine yakın olmakla birlikte % 20 KE dolgulu PUR4 malzemesinin kapalı hücre oranı % 88,4 olarak daha düşük bir değerdedir. Dolgu malzemesi kullanılmayan PUR0 malzemesinde kapalı hücre oranı % 96,3 ve % 20 oranda APP - PER içeren PUR8 malzemesinde de % 93 oranındadır. Sonuçlara genel olarak bakıldığında karbon oranının azalmasına bağlı olarak kapalı hücre oranının bir miktar arttığı belirlenmiştir.



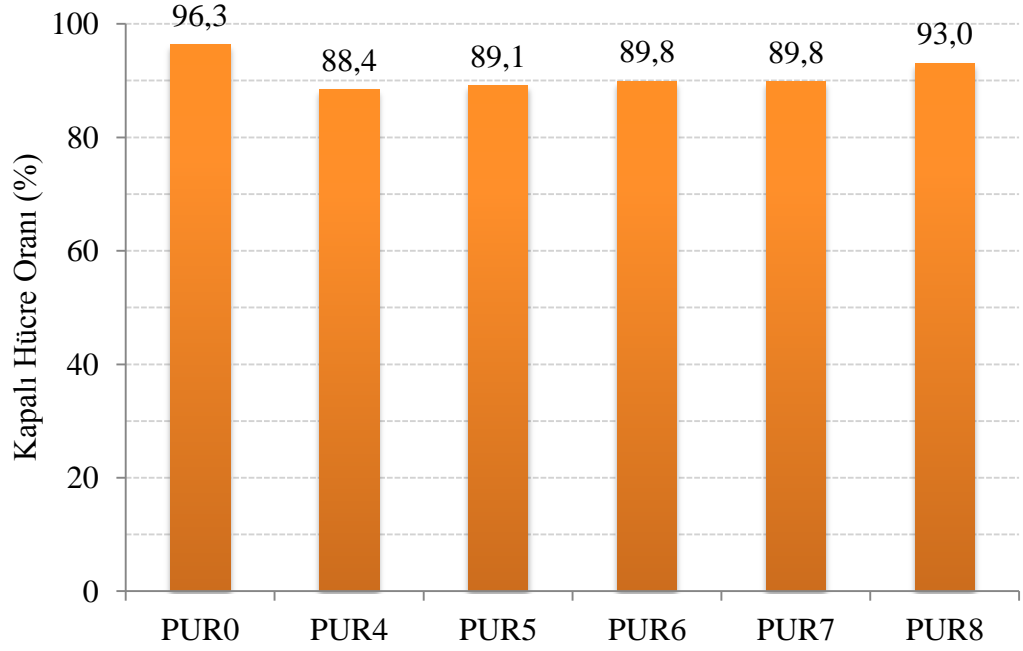
Şekil 4.5: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.



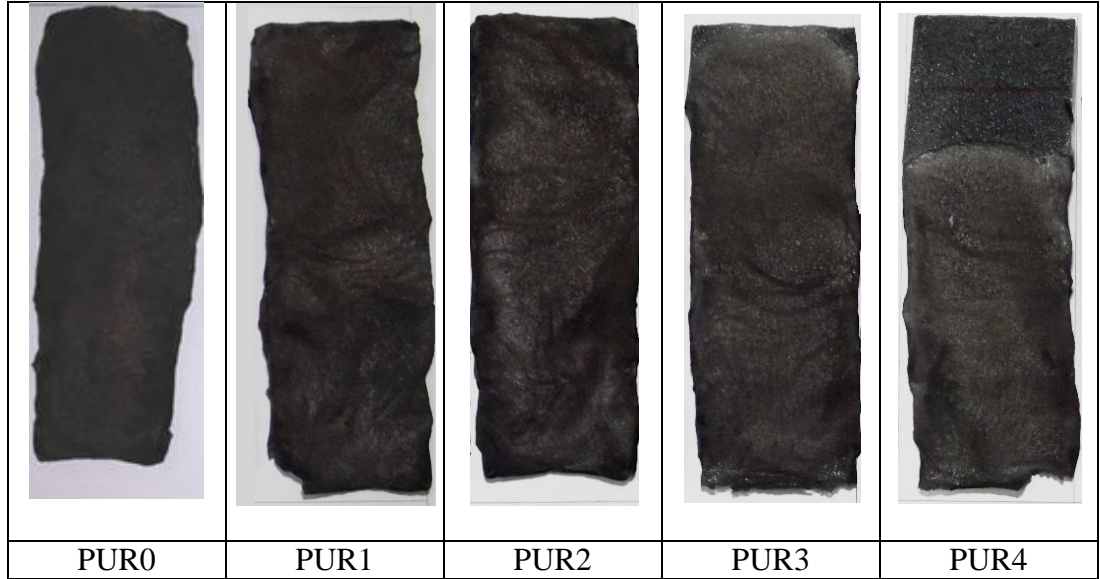
Şekil 4.6: KE ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.

Yapılan UL 94 testlerinde alev ilerleme hızları, tamamen yanan PUR0, PUR1, PUR2 ve PUR3 malzemeleri için sırasıyla 107,1, 134,6, 154,9, 118,4 mm/min'dir. % 20 KE dolgulu PUR4 köpük büyük oranda yanarken alev ilerleme

hızı 88,54 mm/min değerine düşmüştür. Şekil 4.8’de KE içeren malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri verilmiştir.



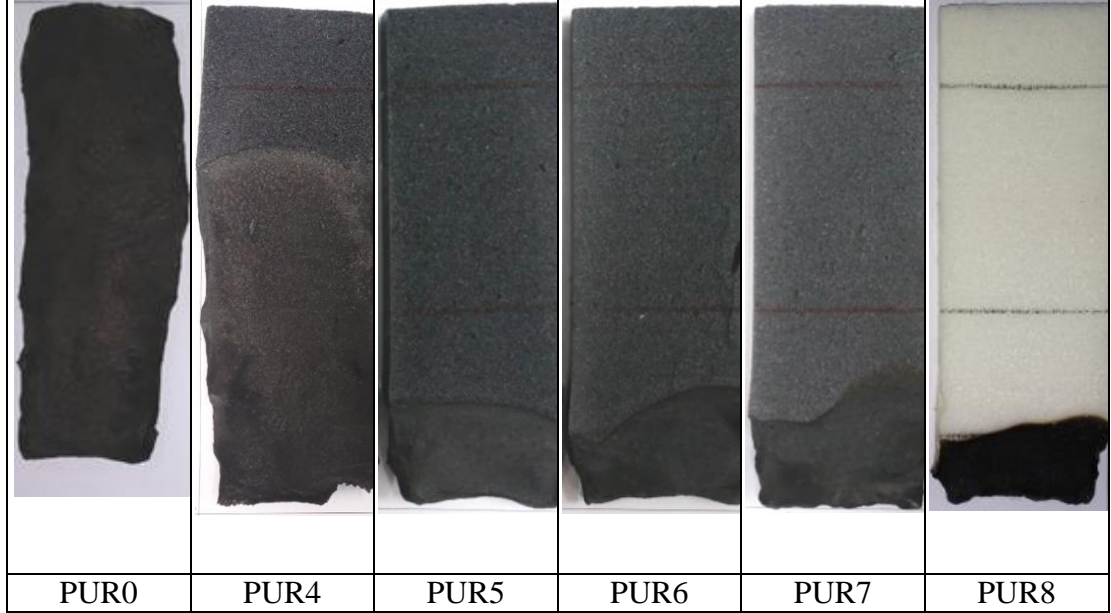
Şekil 4.7: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.



Şekil 4.8: KE ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.

Şekil 4.9’deki UL 94 yatay yanma testi sonrası görüntülerinde PUR5, PUR6 ve PUR7 malzemelerinde APP/PER varlığında PUR0 ve PUR4 malzemelerine göre yanmanın daha az ilerlediği ve yanma direnci etkisinde PUR 8 köpüğe yakın

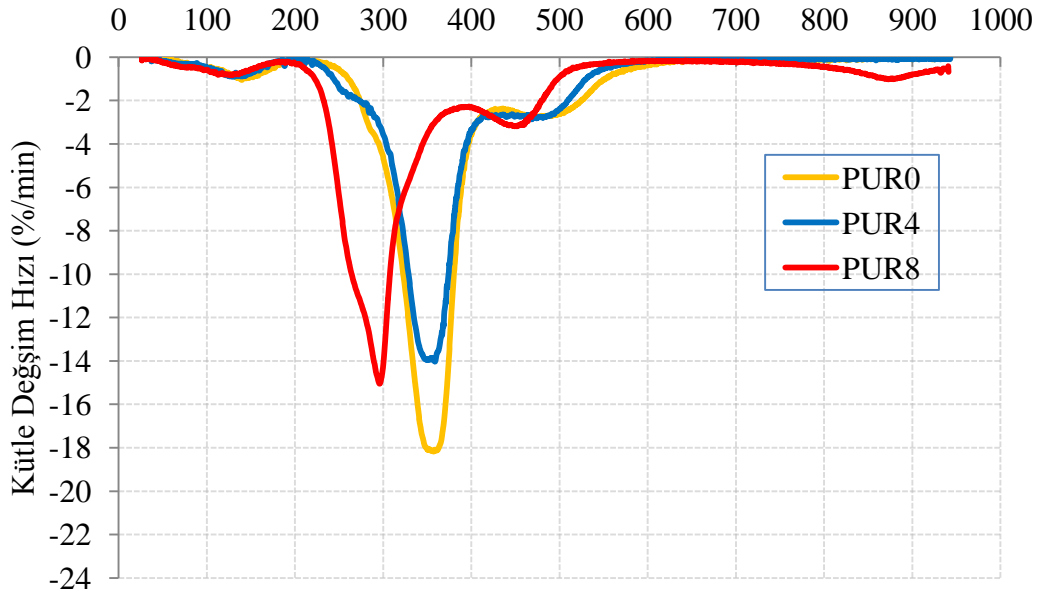
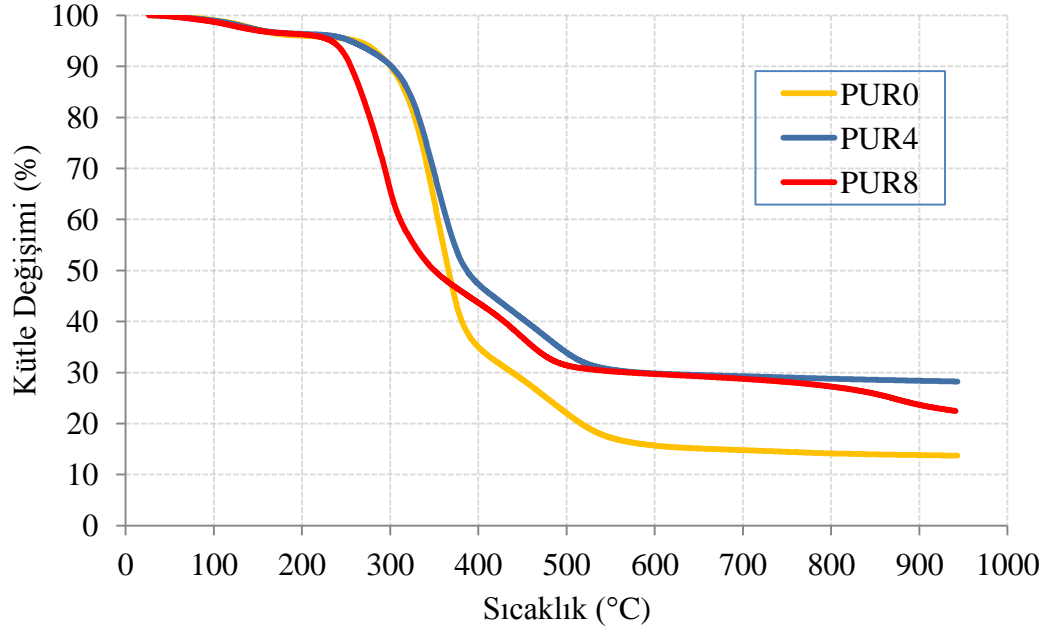
sonuçlar ortaya koydukları görülmektedir. Alev ilerleme hızları ise PUR5, PUR6 ve PUR7 malzemeleri için sırasıyla 34,3, 43,2, 54,5 mm/min olarak tespit edilmiştir. PUR8 malzemedede ise bu değer 18,2 mm/min olarak belirlenmiştir.



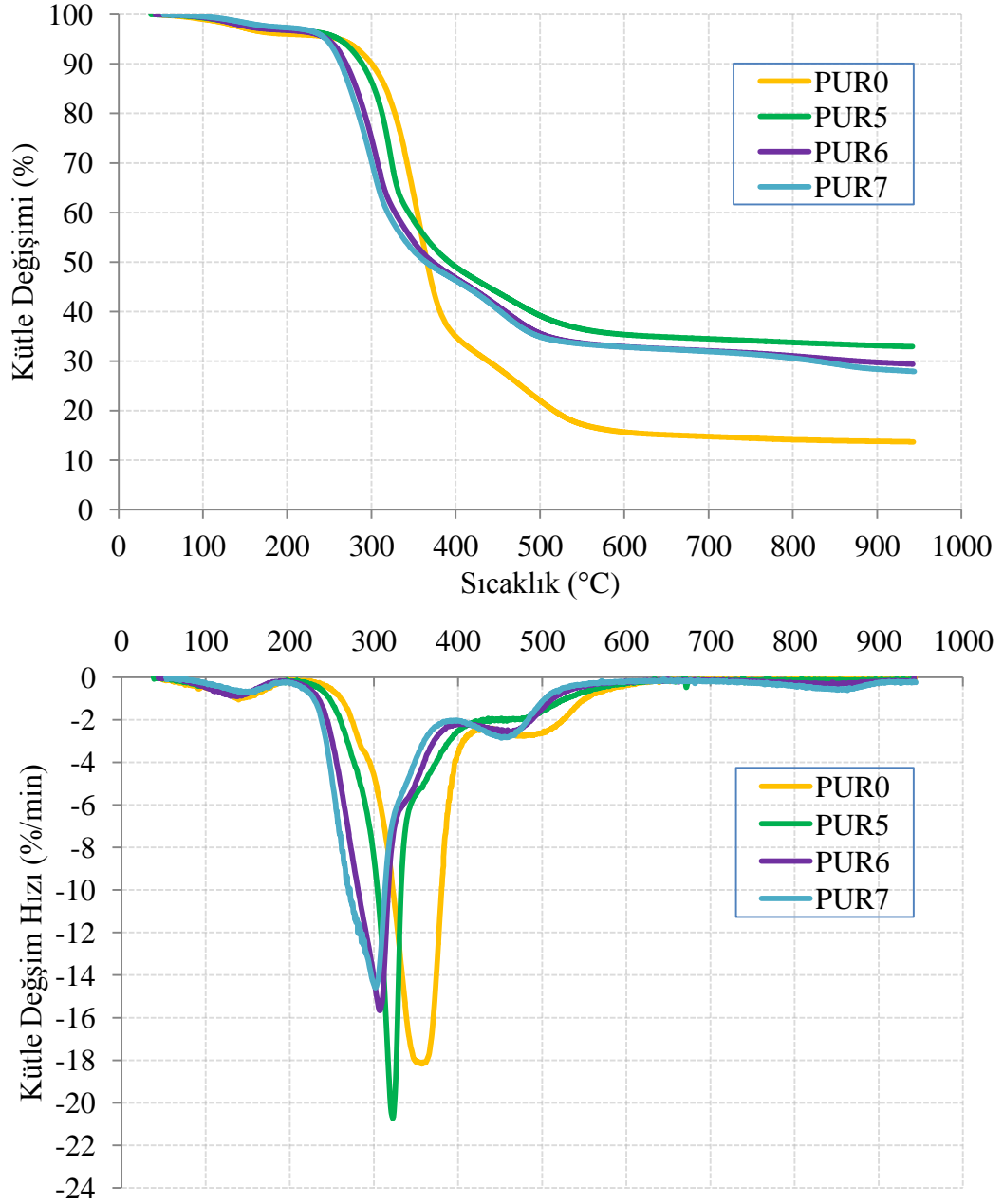
Şekil 4.9: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.

KE dolgulu PUR köpüklerden % 20 oranında KE içeren PUR4 malzemesinin termogravimetrik analiz sonuçları ile PUR8 ve PUR0 malzemelerinin sonuçları Şekil 4.10'da karşılaştırılmaktadır. PUR0 ile PUR4 malzemelerinin aynı sıcaklıkta bozunmaya başladığı, PUR4 malzemesinde kalan kütle miktarı PUR0 ve PUR8 malzemelerine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin KE malzemenin yüksek sıcaklıklarda ısıl kararlılığı ile açıklanabilmektedir.

Şekil 4.11'de PUR5, PUR6 ve PUR7 malzemelerin birbirine yakın sıcaklıklarda ısıl bozunmaya başladığı ve kalan kütle miktarlarının PUR0 malzemesine göre yaklaşık iki katı düzeyinde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte KE ve kabaran alev geciktiricinin birlikte ilave edildiği malzemelerde karbon elyafın ısıl kararlılığı yanında alev geciktiricinin etkisi ile PUR5 malzemesinde kalan kütle miktarı PUR4'e göre daha fazladır.



Şekil 4.10: KE ilaveli köpük malzemenin termogravimetrik analiz sonucu.



Şekil 4.11: KE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin termogravimetrik analiz sonuçları.

4.2 Cam Elyaf (CE) ve Kabaran Alev Geciktirici Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri

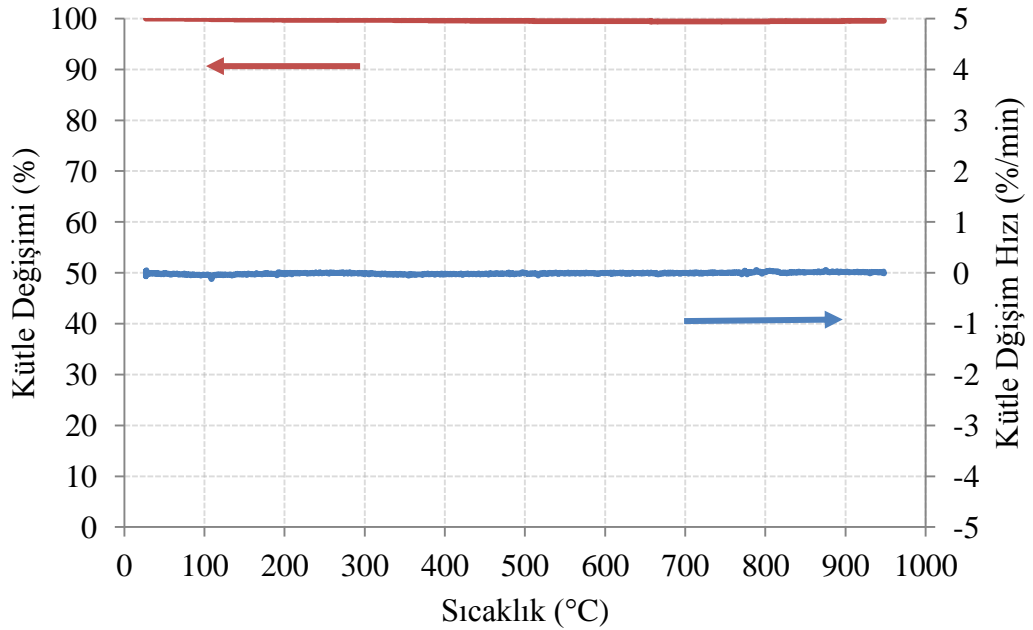
Cam elyaf malzemeler, ısı etkilerine karşı dirençleri nedeniyle çalışma kapsamında atık kumaşlardan öğütülmüş ve amonyum polifosfat ve pentaeritritolden oluşan kabaran alev geciktirici ile birlikte toplam % 20 oranında dolgu maddeleri

olarak rijit poliüretan köpüklerde kullanılmıştır. Kullanılan bileşenlerin kütlece oranları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.

Malzeme kodu	Ürün kodu	Poliol	İzosiyanat	APP	PER	CE	Toplam
PUR	PUR0	45,45	54,55	-	-	-	100
PUR/20CE	PUR9	36,36	43,64	-	-	20	100
PUR/5AP15CE	PUR10	36,36	43,64	3,33	1,67	15	100
PUR/10AP10CE	PUR11	36,36	43,64	6,66	3,34	10	100
PUR/15AP5CE	PUR12	36,36	43,64	10	5	5	100
PUR/20AP	PUR8	36,36	43,64	13,33	6,67	-	100

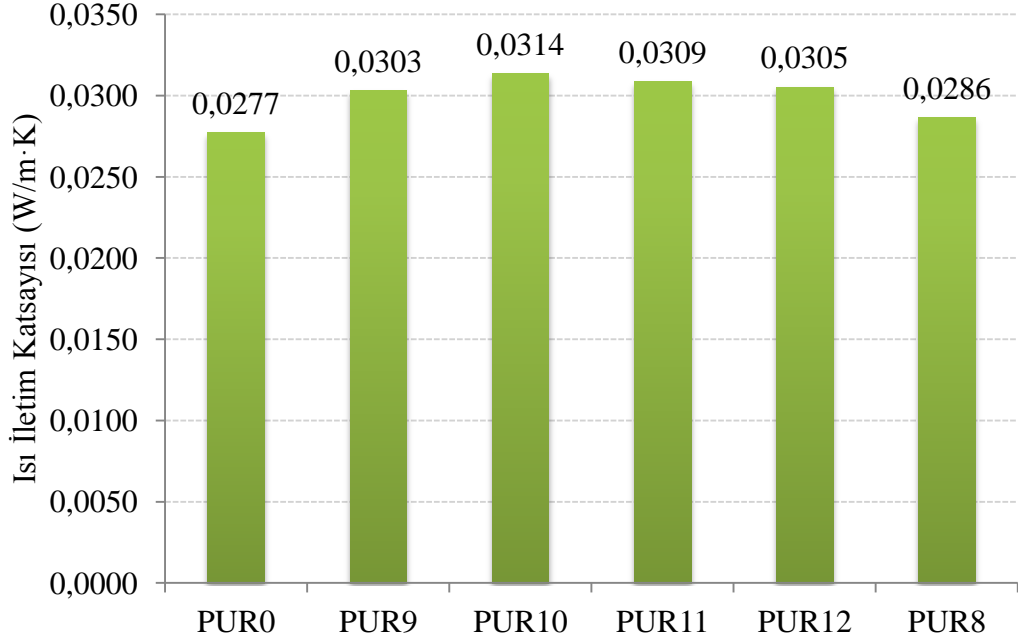
Öncelikle öğütülen cam elyafın termogravimetrik analizi yapılarak ısı bozunma davranışı belirlenmiştir. Şekil 4.12’de verilen analiz sonuçlarından cam elyafın yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12: Öğütülmüş cam elyafın termogravimetrik analiz sonuçları.

Şekil 4.13’te üretilen malzemelerin içeriğindeki CE ve APP/PER oranlarına göre ısı iletim katsayılarındaki değişimler verilmektedir. % 20 cam elyaf içeren PUR9 malzemesinde PUR0’a göre ısı iletim katsayısındaki artış yaklaşık olarak % 9,4 tür. Cam elyaf ve kabaran alev geciktirici içeren köpük malzemelerde ısı iletim katsayısının hem PUR0 hem de PUR8 malzemelerine göre daha yüksek olduğu,

azalan cam elyaf oranı ile ısı iletim katsayısında bir miktar düşüş olduğu görülmektedir. PUR9 malzemesinin sadece cam elyaf içermesi nedeniyle ısı iletim katsayısının PUR10'a göre daha yüksek olması beklendiği halde düşük kalması ortalama hücre boyutunun daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.14'te hücre boyutlarının değişimi verilmiştir. PUR9 malzemesinin ortalama hücre boyutu PUR0'a göre % 15,1 oranında artmıştır. Hücre boyutu değişimi ile ısı iletim katsayısı değişimi arasında benzerlik görülmektedir.

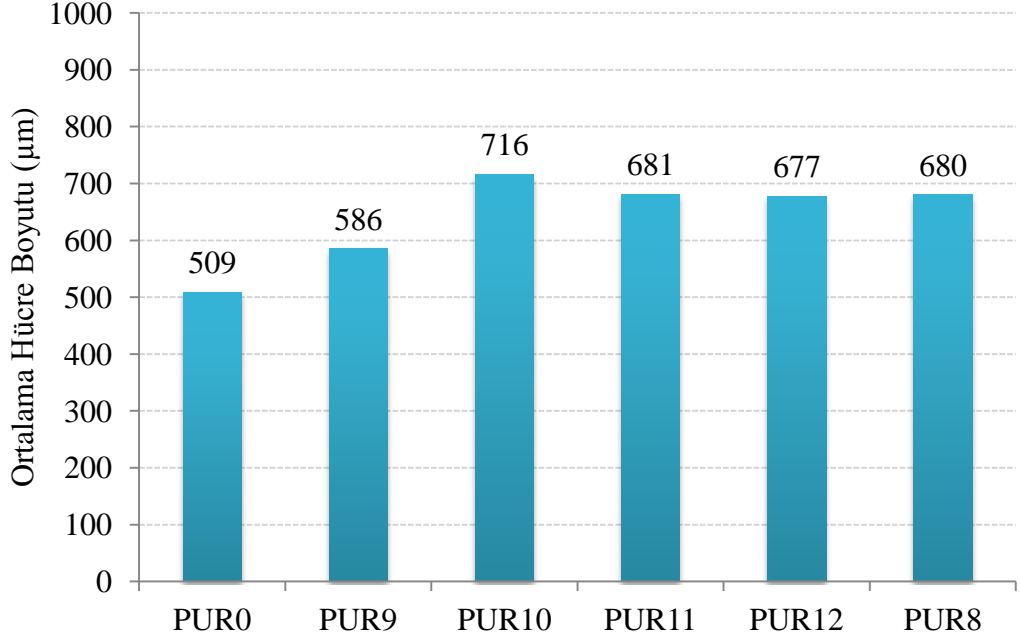


Şekil 4.13: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.

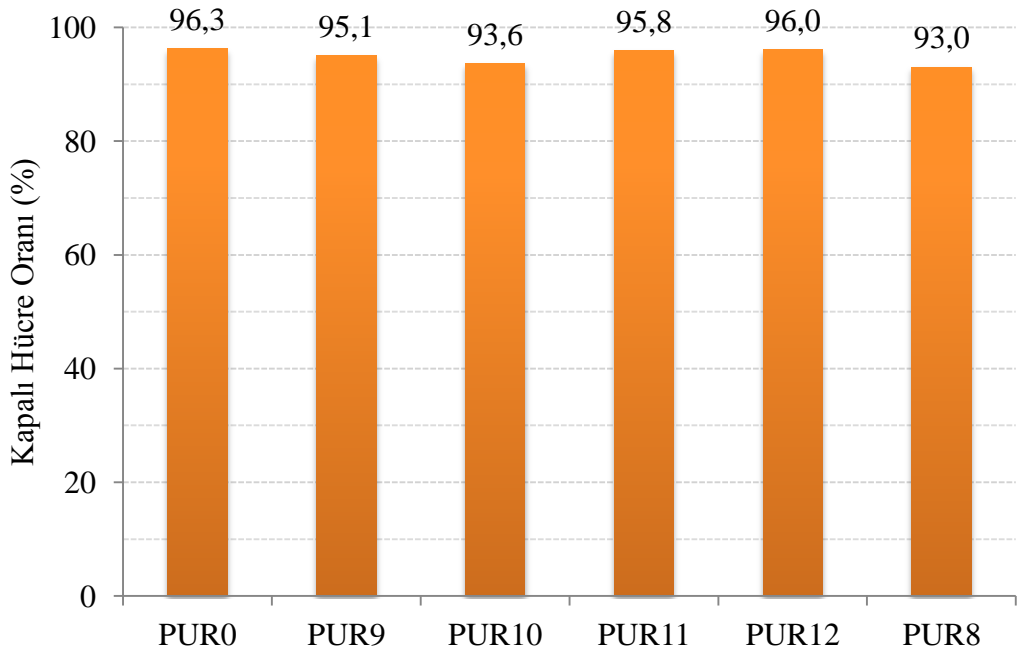
Köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarına bakıldığında ise birbirlerine yakın değerlerde olduğu ayrıca en düşük değer olan % 93,6 değerinin ısı iletim katsayısı ve ortalama hücre boyutu en büyük olan PUR10 malzemesine ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.15). Kim ve diğ. (2010) tarafından da cam elyafın kapalı hücre oranında düşüşe yol açtığı ve ısı iletim katsayısında artışa neden olduğu belirlenmiştir.

Yapılan UL 94 testlerinde PUR9 malzemesinin PUR0 gibi tamamen yandığı; PUR10, PUR11 ve PUR12 malzemelerinin ise kayda değer bir yanma direnci göstererek PUR8 malzemeye yaklaşan sonuçlar vermiştir (Şekil 4.16). PUR8'e en yakın sonuç ise PUR12 malzemesinden elde edilmiştir. PUR 9 malzemedeki alev ilerleme hızı 124,5 mm/min iken PUR0 da bu değer 107,1 mm/min'dir. PUR10,

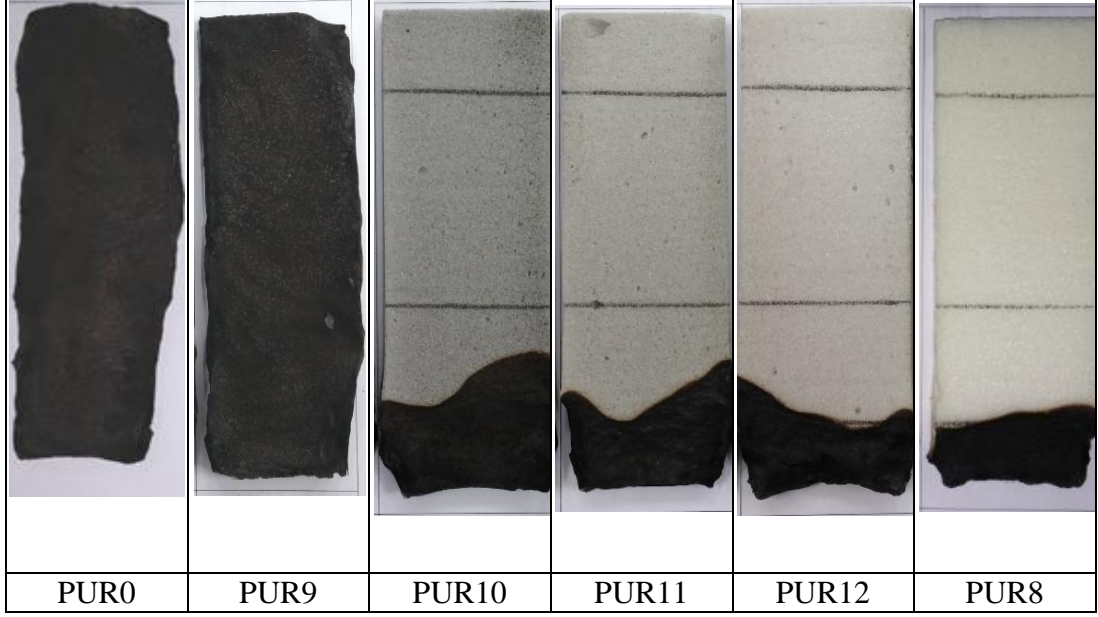
PUR11 ve PUR 12 malzemelerinde ise artan kabaran alev geciktirici oranıyla alev ilerleme hızı sırasıyla 67,1, 56,5 ve 32,9 mm/min olarak belirlenmiştir. Bu artan APP/PER oranının alevin ilerlemesinin önlenmesinde etkisiyle açıklanabilmektedir.



Şekil 4.14: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.

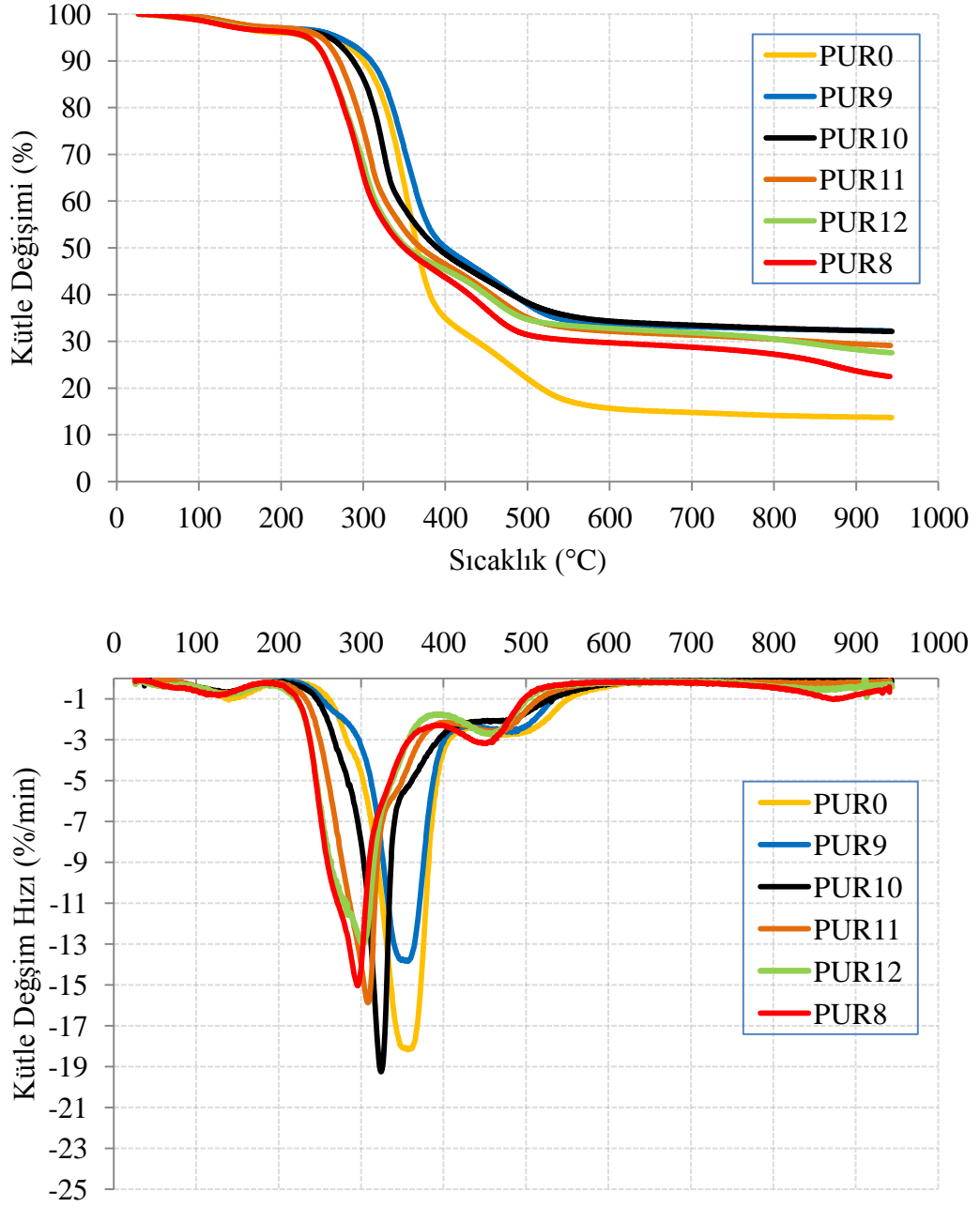


Şekil 4.15: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.



Şekil 4.16: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.

Sadece CE içeren PUR9 malzemesinin, PUR0'a benzer bir ısıl bozunma karakteristiği gösterdiği Şekil 4.17'de görülmektedir. Bununla birlikte, CE takviyeli malzemenin kalan kütle miktarı daha fazladır. En yüksek kütle değişim hızının % 5 kabaran alev geciktirici ve % 15 CE içeren PUR10 malzemesinde olduğu, kabaran alev geciktiricinin oranının artmasıyla PUR11 ve PUR 12 malzemelerinde hızın düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca CE ve APP/PER içeren malzemelerde, CE oranına bağlı olarak kalan kütle miktarı artmaktadır (Dwan'isa ve diğ. 2004, Kim ve diğ. 2010). CE ilaveli tüm malzemeler, % 20 oranında kabaran alev geciktirici (APP/PER) içeren PUR8'den daha geç bozunmuşlardır.



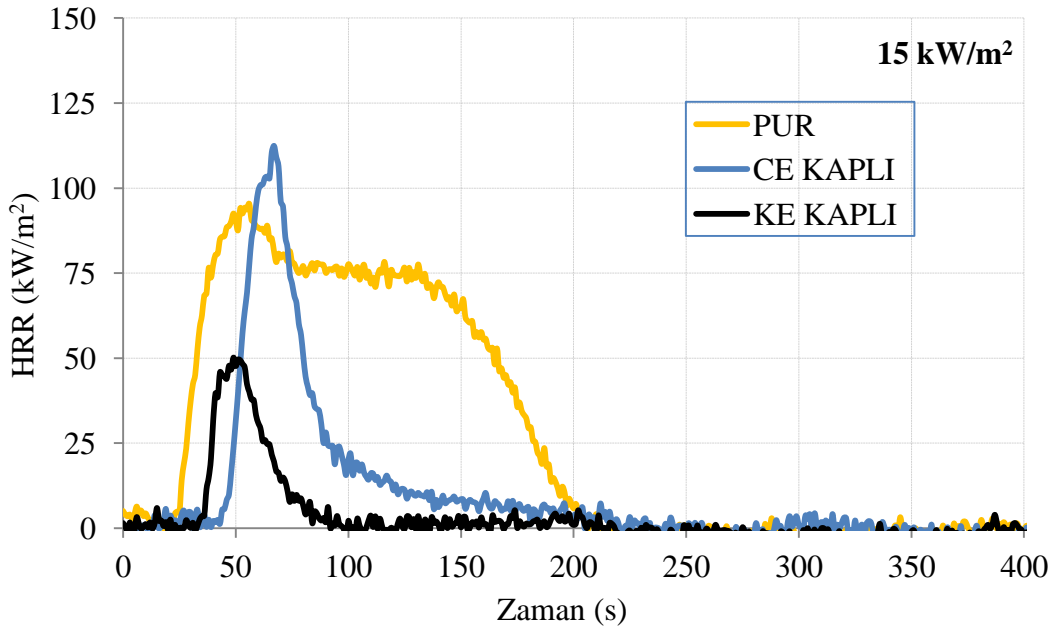
Şekil 4.17: CE ve kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelerin termogravimerik analiz sonuçları.

4.3 Karbon Elyaf (KE) ve Cam Elyaf (CE) Kumaş Kaplamanın PUR Köpük Malzemenin Yanma Davranışı Üzerindeki Etkileri

Karbon elyaf ve cam elyafın yüksek yanma direnci nedeniyle, PUR köpük malzemede bu elyafların kumaşları kaplama olarak kullanılmıştır. Kaplama yapılan

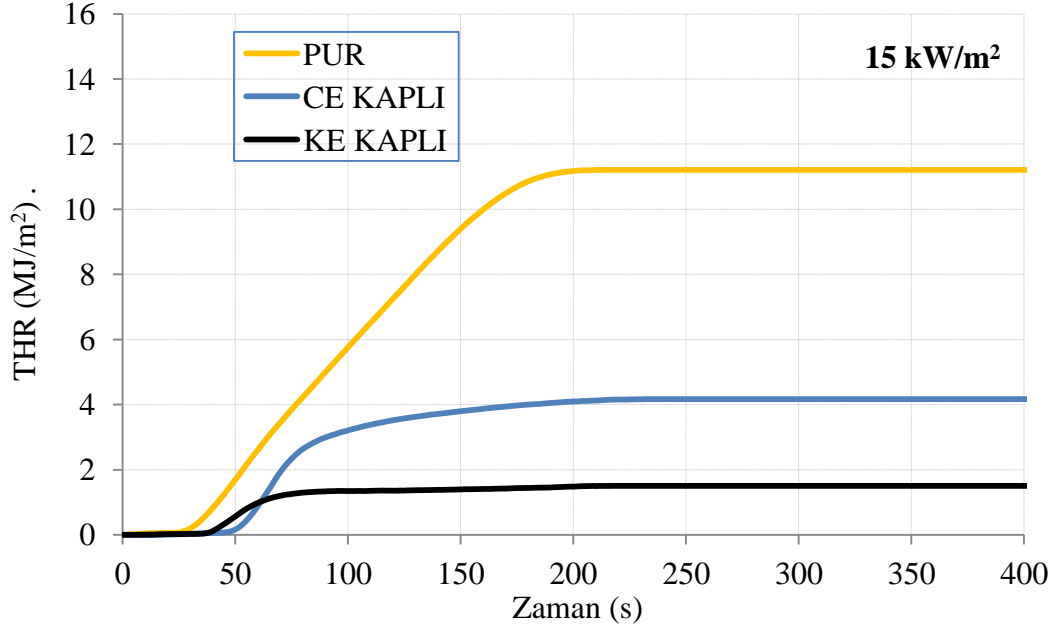
malzemelerin yanma direncinin belirlenmesinde konik kalorimetre testinden faydalanılmıştır. Bu testler, düşük (15 kW/m^2) ve orta (35 kW/m^2) şiddette yangını temsil eden ısı akılarında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.18’de PUR, cam elyaf kumaş kaplı PUR ve karbon elyaf kumaş kaplı PUR malzemelerin düşük ısı akısına maruz kalma durumunda zamana bağlı ısı yayılım hızındaki (HRR) değişimler verilmiştir. CE ve KE kaplamalarının etkisiyle tutuşmanın geciktiği, ancak CE kaplamanın tutuşma geciktirmede etkisinin daha fazla olduğu görülmektedir. PUR malzemede maksimum HRR değeri 95 kW/m^2 ’dir. CE kaplamalı köpük malzemenin daha geç tutuşmasına ve maksimum HRR değerine daha geç ulaşılmasına rağmen maksimum HRR değerinin bir miktar artış ile 112 kW/m^2 değerine ulaştığı, KE kaplamanın ise maksimum HRR değerini ciddi oranda düşürerek 50 kW/m^2 seviyesine indirdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.18: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m^2 ısı akısında HRR değişimleri.

Ham, CE ve KE kaplamalı köpüklerin toplam ısı yayılım miktarı (THR) değişimleri Şekil 4.19’da gösterilmiştir. KE ve CE kaplamanın düşük ısı akısı uygulamasında ham poliüretan köpüğe göre dikkate değer toplam ısı yayılımında azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, KE kaplamanın, CE kaplamadan daha iyi yanma direnci oluşturduğu görülmektedir.



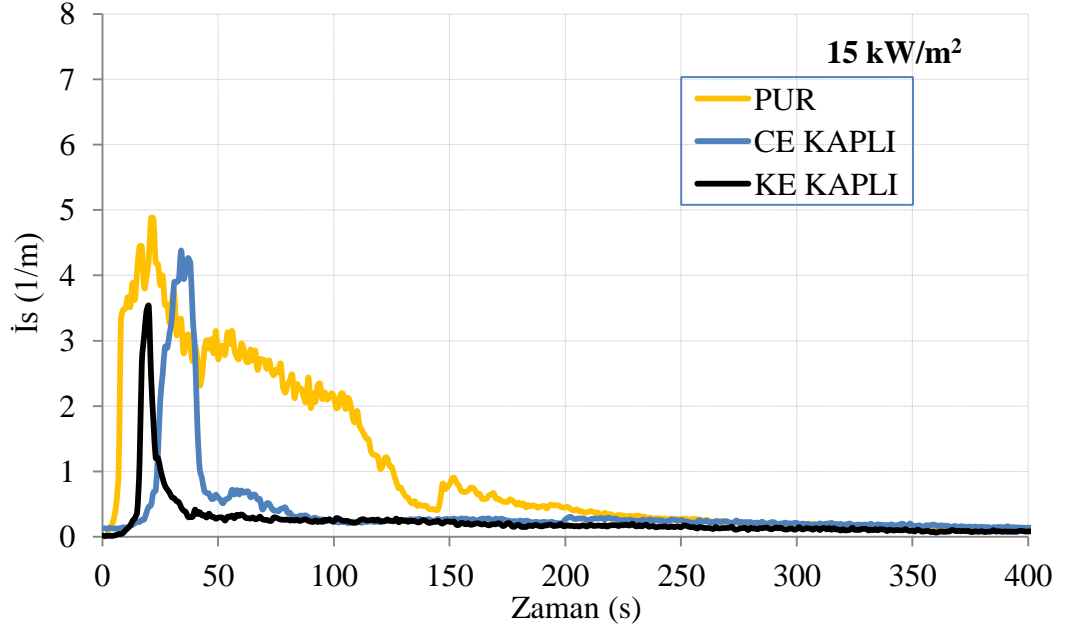
Şekil 4.19: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m² ısı akısında THR değişimleri.

Şekil 4.20’de verilen köpük malzemelerin yanma esnasında oluşturduğu is ölçümleri incelendiğinde hem CE hem de KE kaplamanın is oluşumunu azalttığı görülmekle birlikte KE kaplamanın is oluşumunu daha fazla engellediği ortaya konulmaktadır.

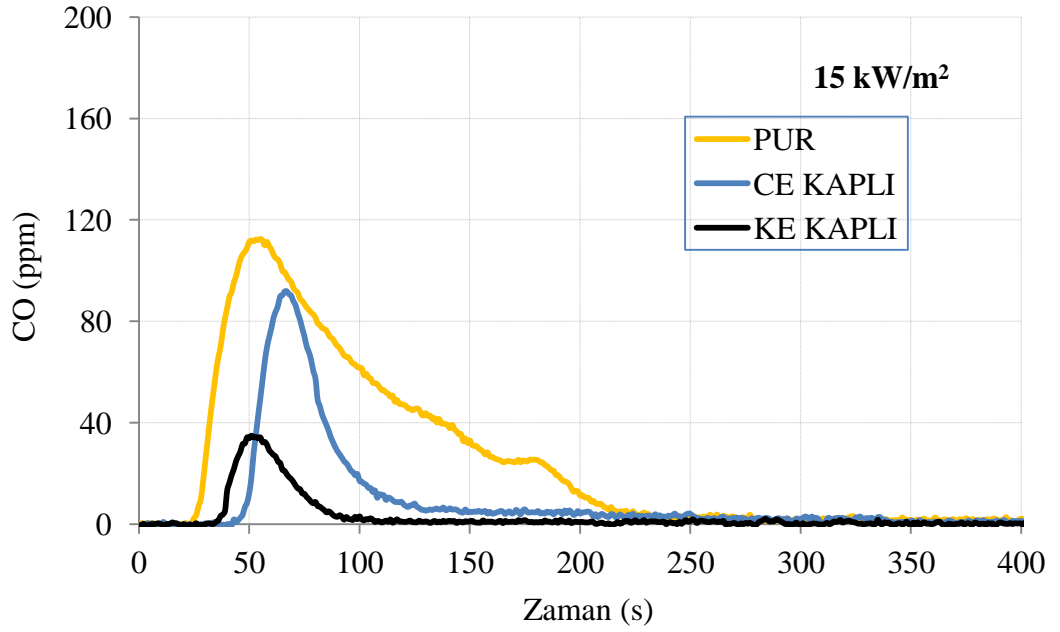
Kaplamaların zehirleyici CO gazı emisyonlarında düşüşe neden olduğu Şekil 4.21’de görülmektedir. Yine burada KE kaplamanın CO yayılımının azaltılmasında daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’te CO₂ ve NO emisyonlarında KE ve CE kaplamanın azaltıcı etkisi açıkça görülmektedir. CE kaplamalı köpük malzemedeki HRR değişimine paralel olarak CO₂ ve NO oluşumu daha geç olmakla birlikte maksimum değerler ham köpük malzemenin daha fazla olmuştur.

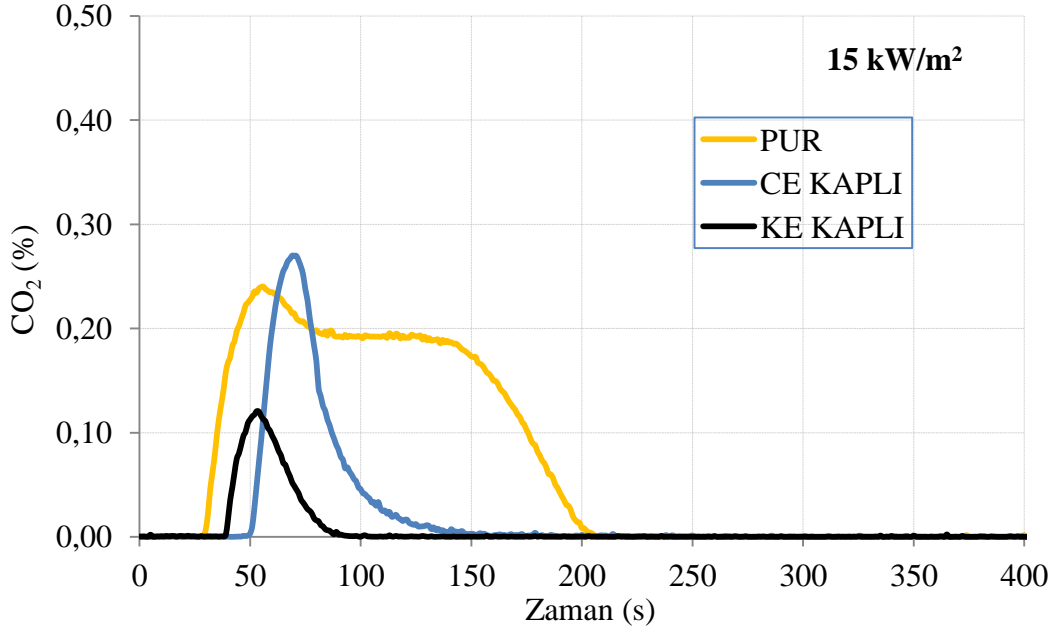
Şekil 4.24’te 15 kW/m² ısı akısı altında gerçekleşen yanma testi sonrası PUR, CE ve KE kaplı köpük malzemelerin görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülerden de KE kaplamalı malzemenin yanmaya daha dirençli olduğu görülmektedir.



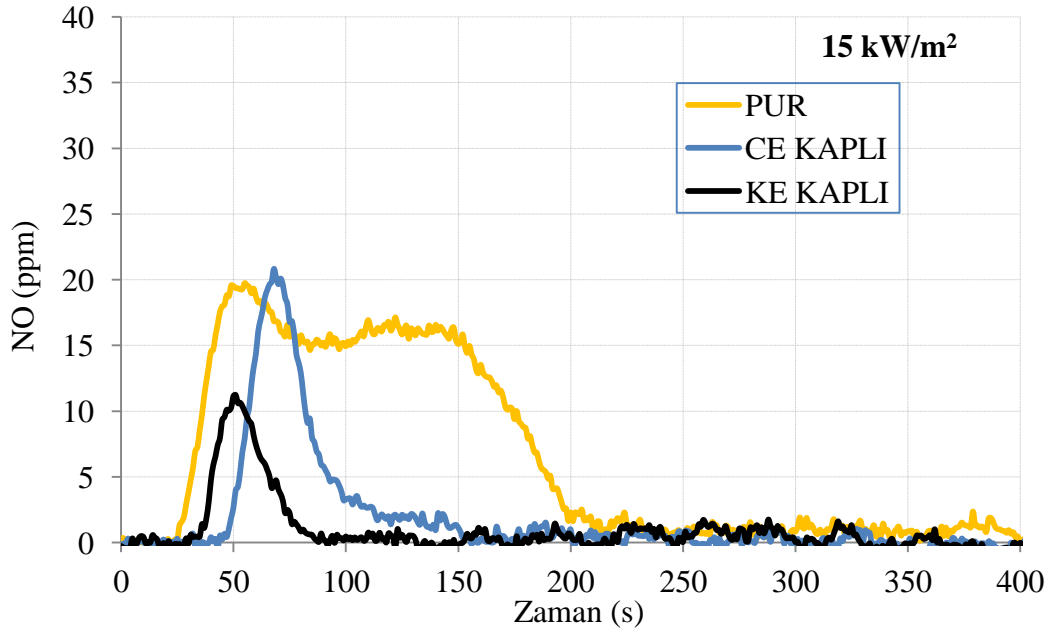
Şekil 4.20: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m² ısı akısında ısı değişimleri.



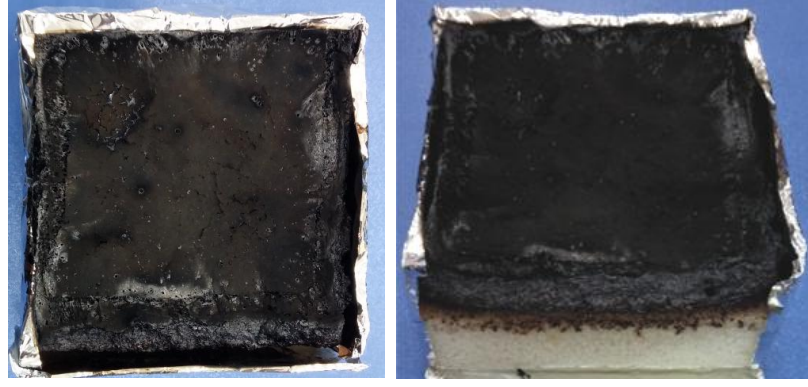
Şekil 4.21: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m² ısı akısında CO emisyonu değişimleri.



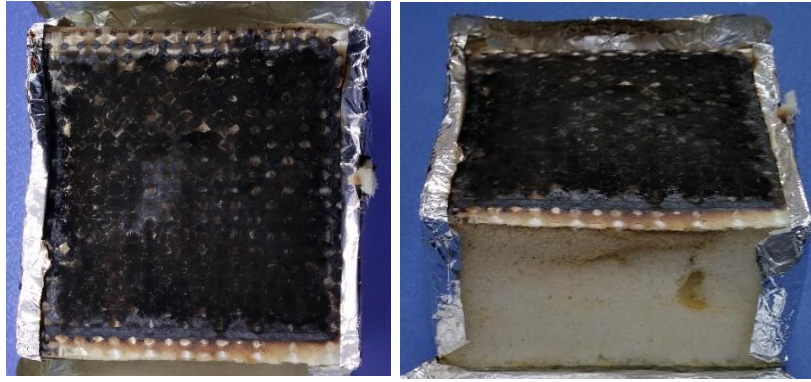
Şekil 4.22: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m² ısı akısında CO₂ emisyonu değişimleri.



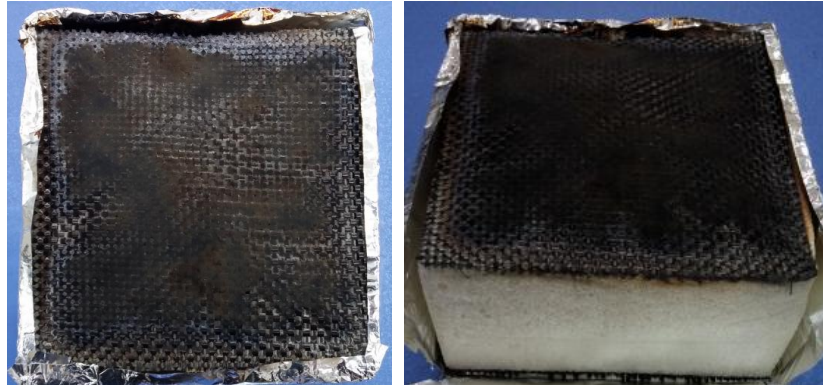
Şekil 4.23: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 15 kW/m² ısı akısında NO emisyonu değişimleri.



a)



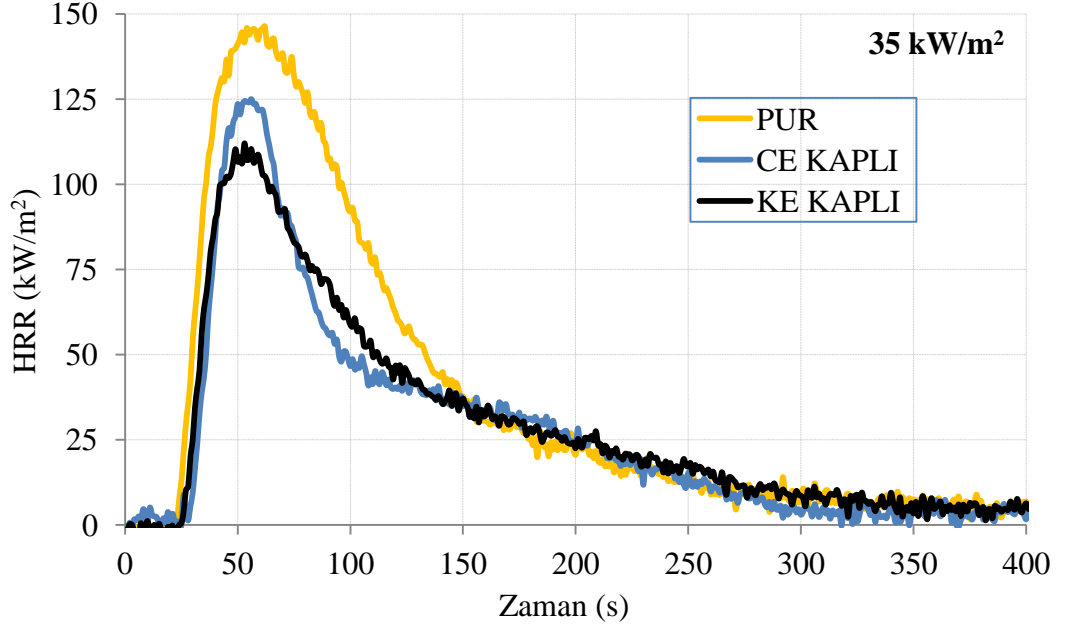
b)



c)

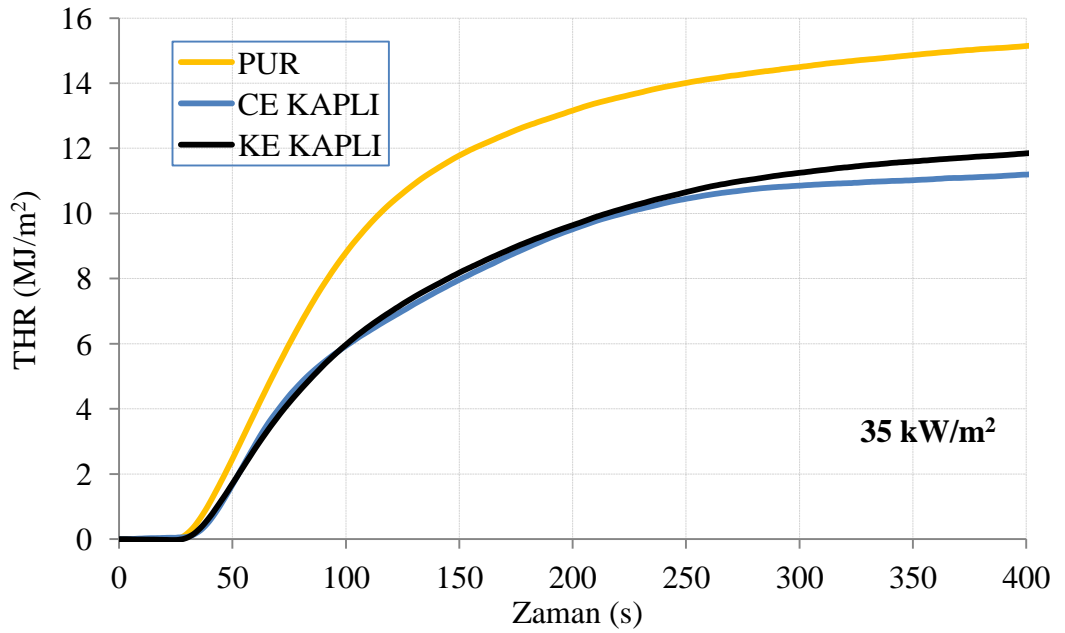
Şekil 4.24: 15 kW/m² ısı akısında gerçekleşen yanma testi sonrası a) PUR, b) CE kaplı ve c) KE kaplı malzemelerin görüntüleri.

Şekil 4.25'te kaplamasız, CE ve KE kumaş kaplı PUR köpük malzemelerin 35 kW/m² ısı akısı altında yanması sonucu elde edilen HRR değişimleri verilmiştir. CE ve KE kaplamanın etkisiyle tutuşmanın biraz geciktiği, bununla birlikte gecikmenin 15 kW/m² ısı akısındakine göre daha az olduğu görülmektedir. PUR malzemede maksimum HRR değeri 146 kW/m² olurken bu değer CE kaplama malzemede 125 kW/m² ve KE kaplamalı malzemede ise 112 kW/m² seviyesine düşmüştür.



Şekil 4.25: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m² ısı akısında HRR değişimleri.

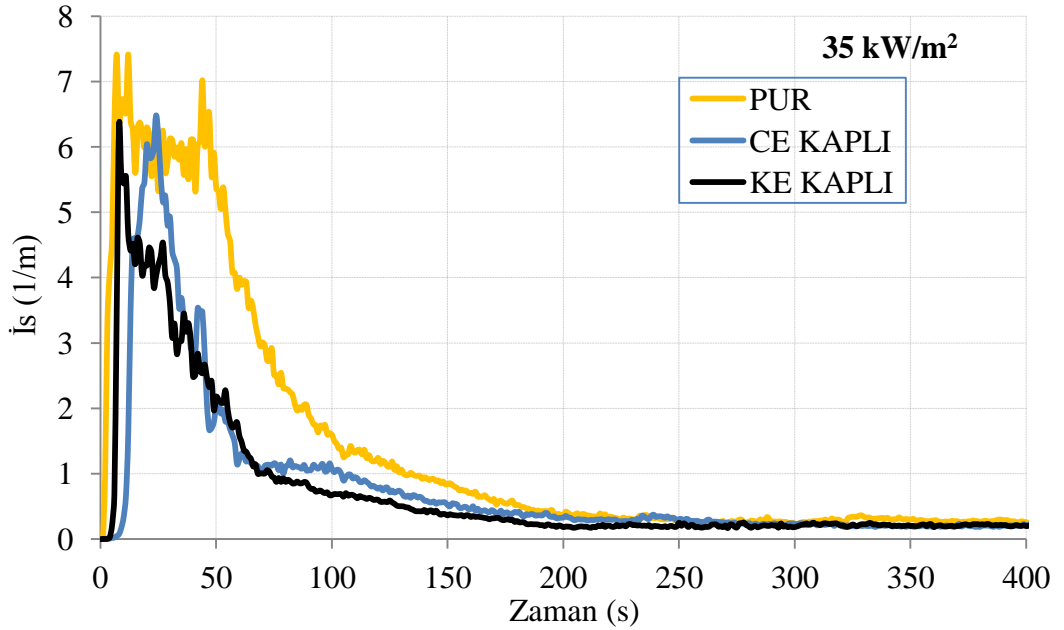
THR değişimlerinin verildiği Şekil 4.26'da KE ve CE kaplamanın birbirine çok yakın değerlerinin olduğu ve toplam ısı yayılım miktarında düşüşe neden oldukları görülmektedir. Bununla birlikte 35 kW/m² ısı akısındaki düşme oranı 15 kW/m² ısı akısındaki düşme oranına göre daha az olduğu tespit edilmiştir.



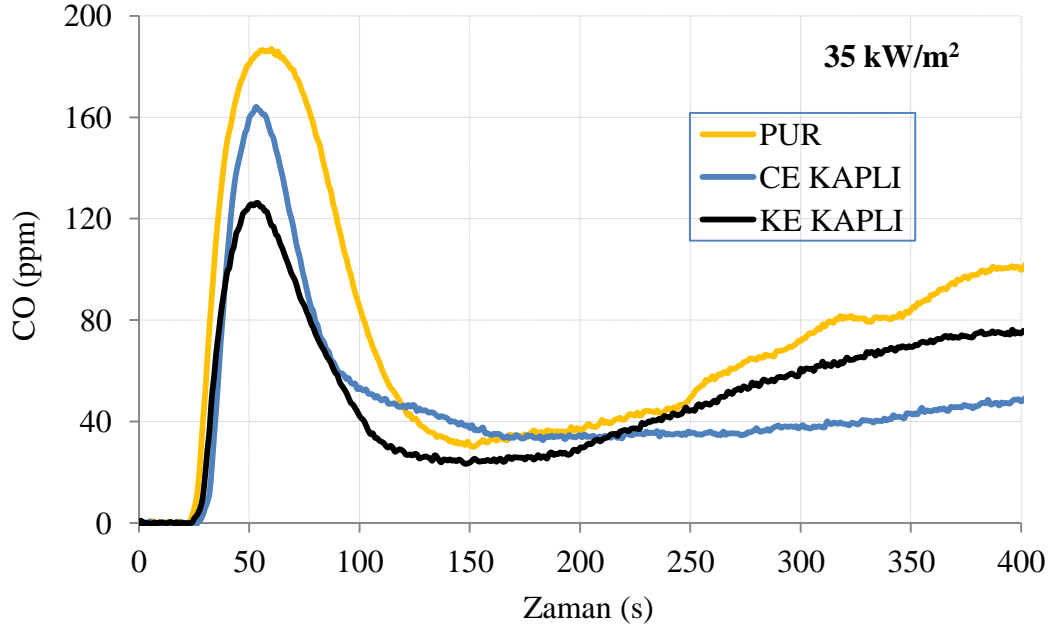
Şekil 4.26: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m² ısı akısında THR değişimleri.

Şekil 4.27'deki is oluşumu değişimleri göz önüne alındığında KE ve CE kaplamalı malzemelerde is oluşumunun PUR malzemeye göre daha az olduğu görülmektedir. Ayrıca, çoğu yangınlarda ana zehirlenme nedeni olan CO gazı emisyonlarında KE ve CE kaplamanın azalmaya neden olduğu Şekil 4.28'de görülmektedir. KE ve CE kaplamaların, HRR değişimine paralel olarak CO₂ ve NO emisyonlarında da bir miktar düşüşe sebep olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.29 ve Şekil 4.30).

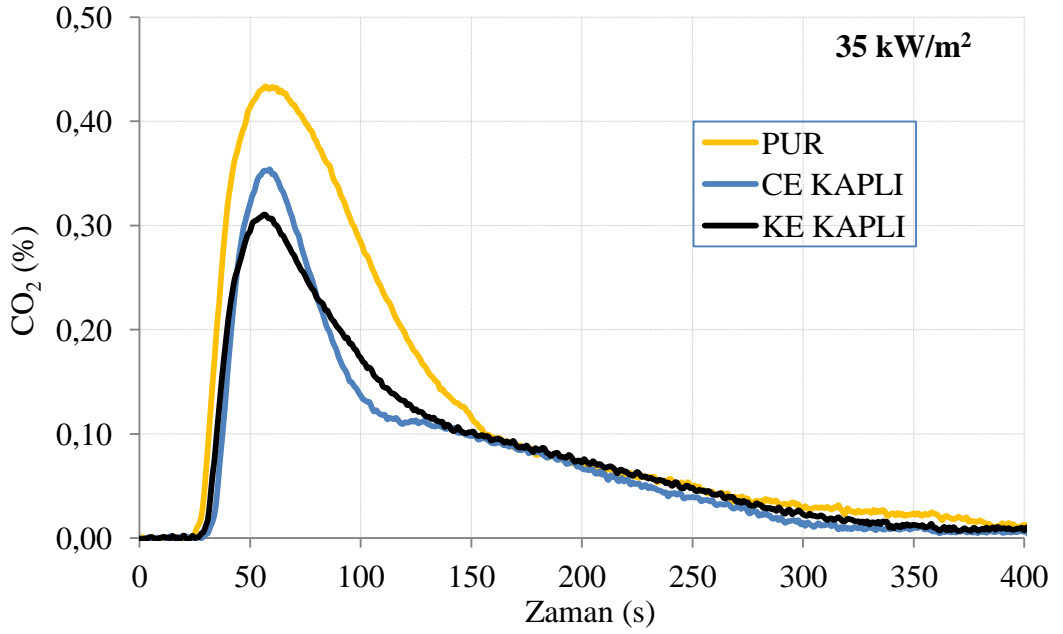
Genel olarak, KE ve CE kaplamaların 35 kW/m² ısı akısı altında HRR ve THR değerlerinde olduğu gibi emisyonlarda da sebep olduğu düşüş oranının, 15 kW/m² ısı akısındaki düşüş oranından daha az olduğu belirlenmiştir. Bu durumu, Şekil 4.31'de verilen 35 kW/m² ısı akısı altında gerçekleşen yanma testi sonrası PUR, CE ve KE kaplı köpük malzemelerin görüntüleri de desteklemektedir.



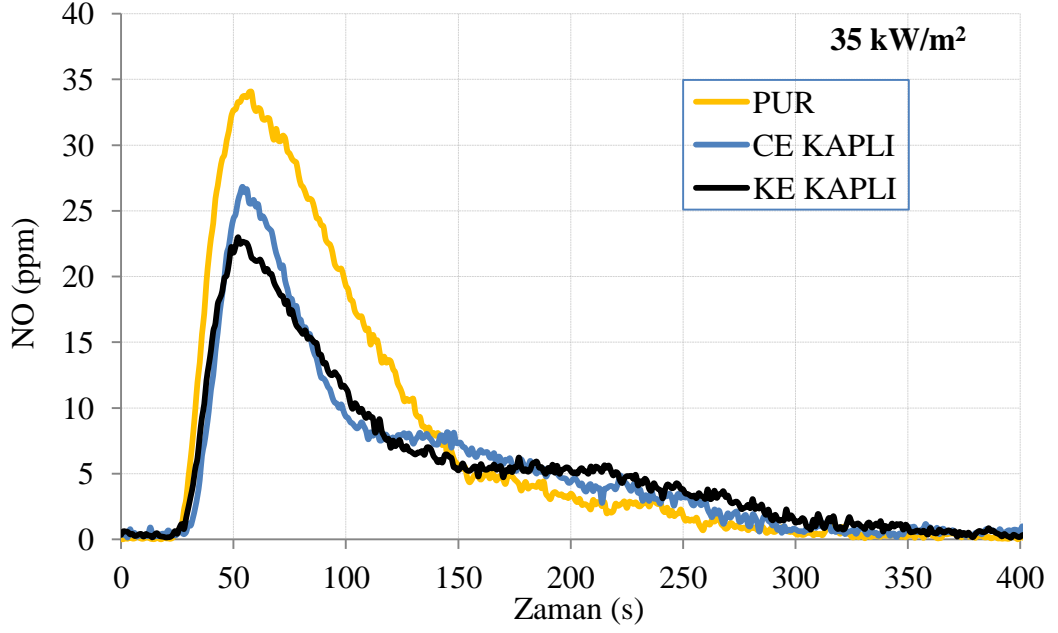
Şekil 4.27: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m² ısı akısında is değişimleri.



Şekil 4.28: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m² ısı akısında CO emisyonu değişimleri.



Şekil 4.29: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m² ısı akısında CO₂ emisyonu değişimleri.



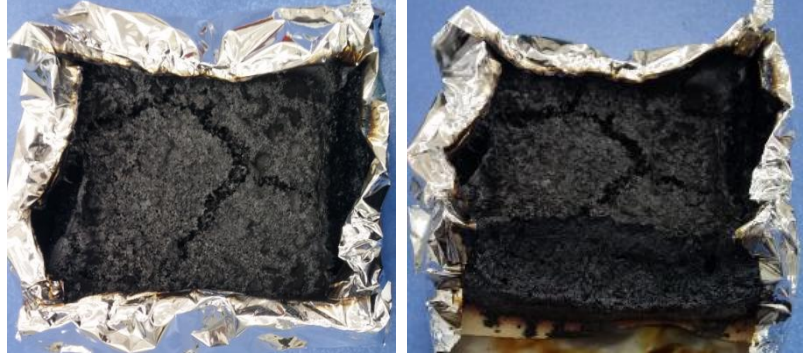
Şekil 4.30: CE ve KE kumaş kaplı ve kaplamasız PUR malzemelerin 35 kW/m² ısı akısında NO emisyonu değişimleri.

4.4 Dut Yapağı (DY) ve APP Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri

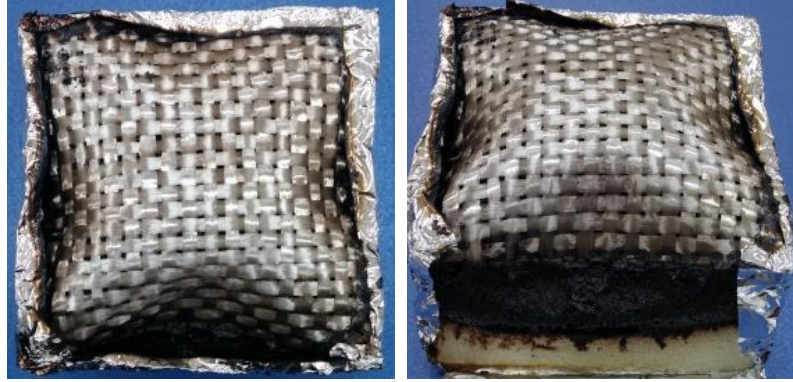
Organik bir madde olan dut yapağı (DY) öğütülerek toz haline getirilmiş ve poliole yalın halde ve APP ile birlikte farklı oranlarda dolgu maddesi olarak eklenmiştir. Üretimlerde DY, PER yerine karbonlaştırıcı ajan olarak kullanılmıştır. Dut yapağı tozu içeren PUR13, PUR14, PUR15 ve PUR16 köpük malzemelerin kütlece bileşim oranları Tablo 4.3'te verilmiştir. PUR13, PUR14 ve PUR15 malzemelerinin APP/DY oranları sırasıyla 1/1, 2/1 ve 3/1 şeklindedir.

Tablo 4.3: APP ve DY ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.

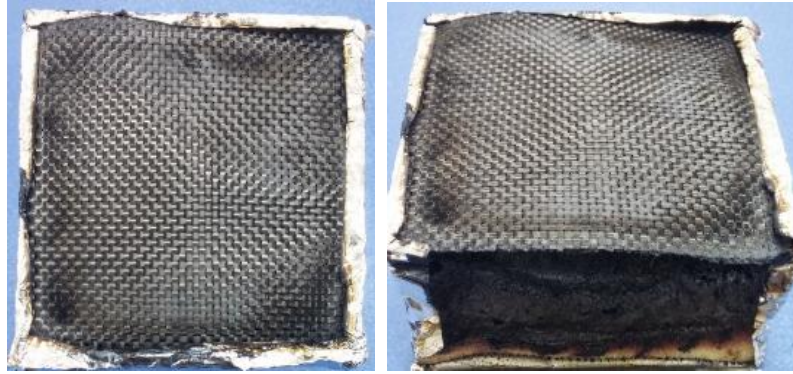
Malzeme kodu	Ürün kodu	Poliol	İzosiyanat	APP	PER	DY	Toplam
PUR	PUR0	45,45	54,55	-	-	-	100
PUR/20DY	PUR13	36,36	43,64	-	-	20	100
PUR/10A10DY	PUR14	36,36	43,64	10	-	10	100
PUR/13,3A6,7DY	PUR15	36,36	43,64	13,33	-	6,67	100
PUR/15A5DY	PUR16	36,36	43,64	15	-	5	100
PUR/20AP	PUR8	36,36	43,64	13,33	6,67	-	100



a)



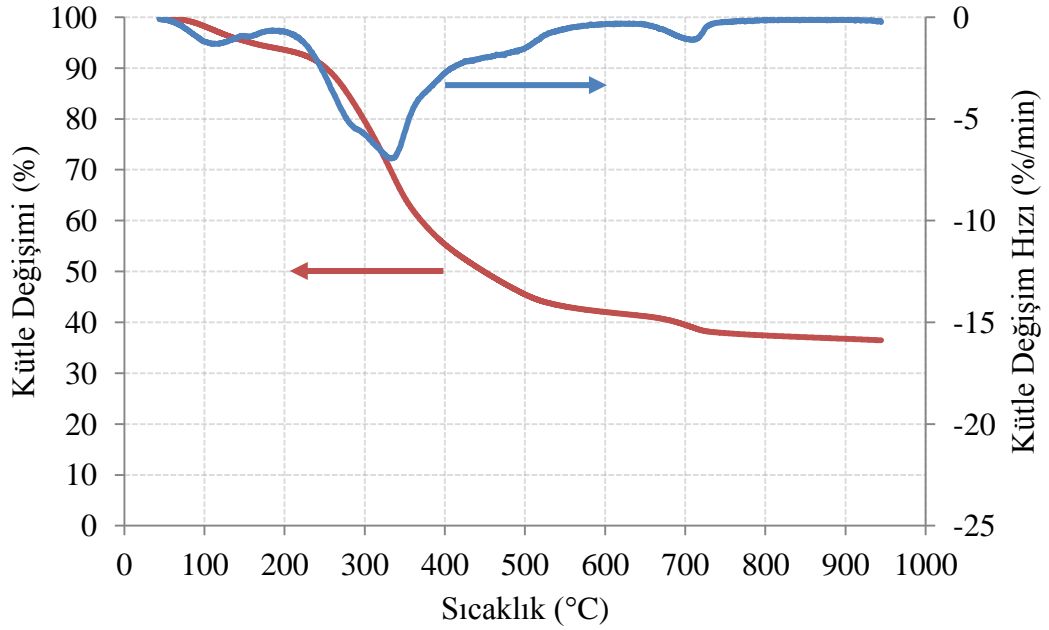
b)



c)

Şekil 4.31: 35 kW/m² ısı akısında gerçekleşen yanma testi sonrası a) PUR, b) CE kaplı ve c) KE kaplı malzemelerin görüntüleri.

Dut yaprağı tozunun termogravimetrik analizi yapılarak ısıl bozunma davranışı belirlenmeye çalışılmıştır. Dut yaprağı tozunun termogravimetrik analiz sonucu Şekil 4.32’de verilmiştir. 100 °C civarında içerdiği nemin uzaklaştığı, bozunmanın ise 200 °C civarında gerçekleşmeye başladığı, 332 °C’de en büyük değerine ulaştığı ve geniş bir sıcaklık aralığında devam ettiği görülmektedir. Bozunma sonucunda % 36,4 oranında kalan kütle olduğu belirlenmiştir.

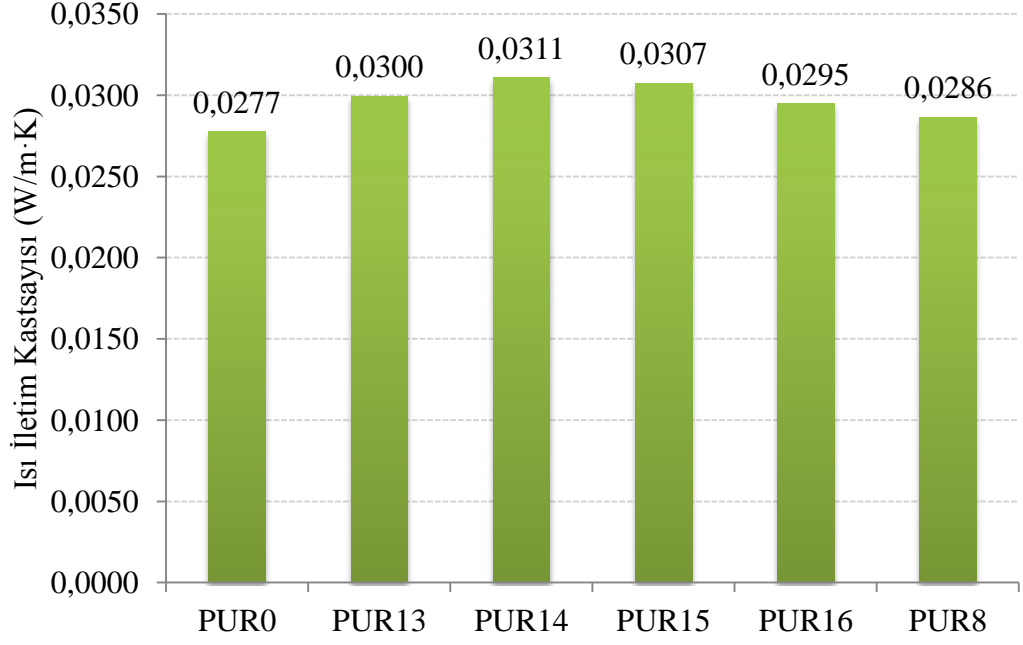


Şekil 4.32: Dut yaprağı tozunun termogravimetrik analiz sonuçları.

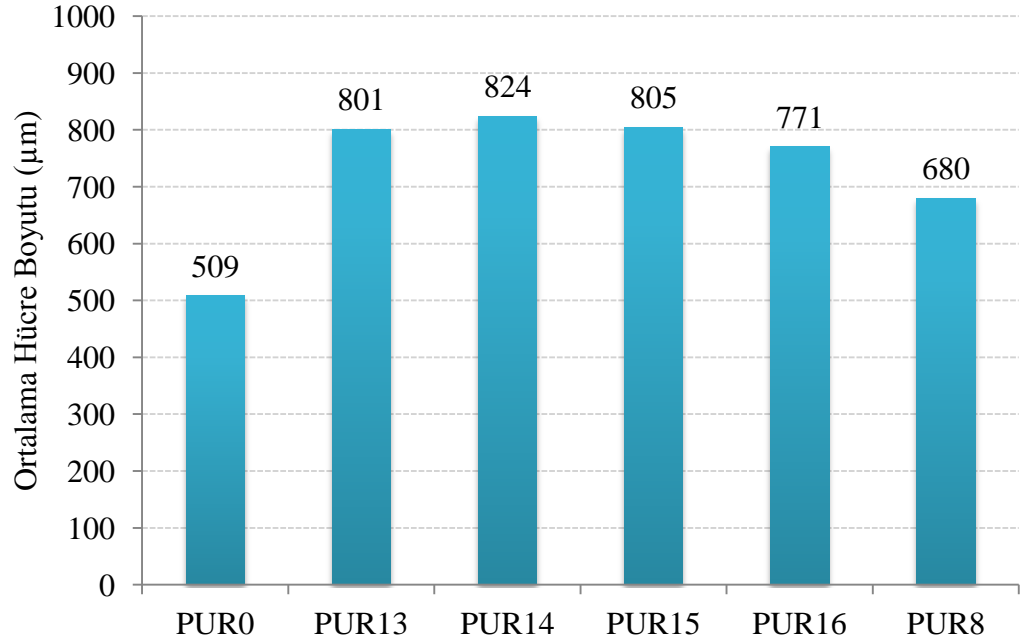
Üretimleri gerçekleştirilen köpüklerin ısı iletim katsayıları Şekil 4.33'te görülmektedir. Isı iletim katsayısının, % 20 DY içeren PUR13 malzemesinde PUR0'a göre yaklaşık olarak % 8,3 artarak 0,0300 W/m·K olarak ölçülmüştür. APP/DY oranı 1/1 olarak kullanılan PUR14'te yaklaşık % 12,3 artarak 0,0311 W/m·K değeriyle ile bu grup içinde en yüksek değerine ulaştığı görülmektedir. APP/DY oranının artışına bağlı olarak PUR15 ve PUR16 malzemelerinde bu değer düşüğü görülmektedir.

Şekil 4.34'te verilen ortalama hücre boyutu değişimi incelendiğinde boyutlardaki artış ve azalma yönlerinin ısı iletim katsayısıyla paralellik gösterdiği görülmektedir. DY içeren ürünlerin ortalama hücre boyutunda artışa sebep olduğu ve en büyük artışın PUR14 malzemesinde gerçekleştiği belirlenmiştir. PUR0'a göre PUR13 ve PUR14 malzemelerinde ortaya çıkan ortalama hücre boyutu artış oranları sırasıyla % 57,4 ve % 61,9'dur.

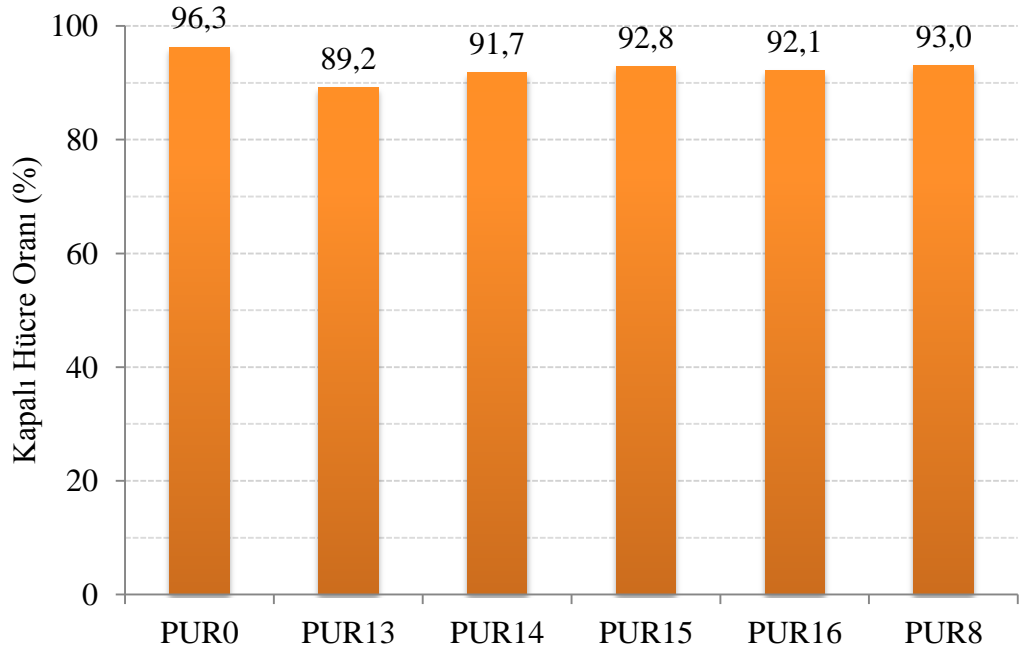
Kapalı hücre oranı testleriyle, DY içeren köpük malzemelerin hücre kapalılık oranının daha düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.35). % 20 DY içeren PUR13 bu grupta % 89,2 ile en düşük kapalılık değerine sahip olan köpüktür. PUR14, PUR15 ve PUR 6 köpük malzemelerin değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.33: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.

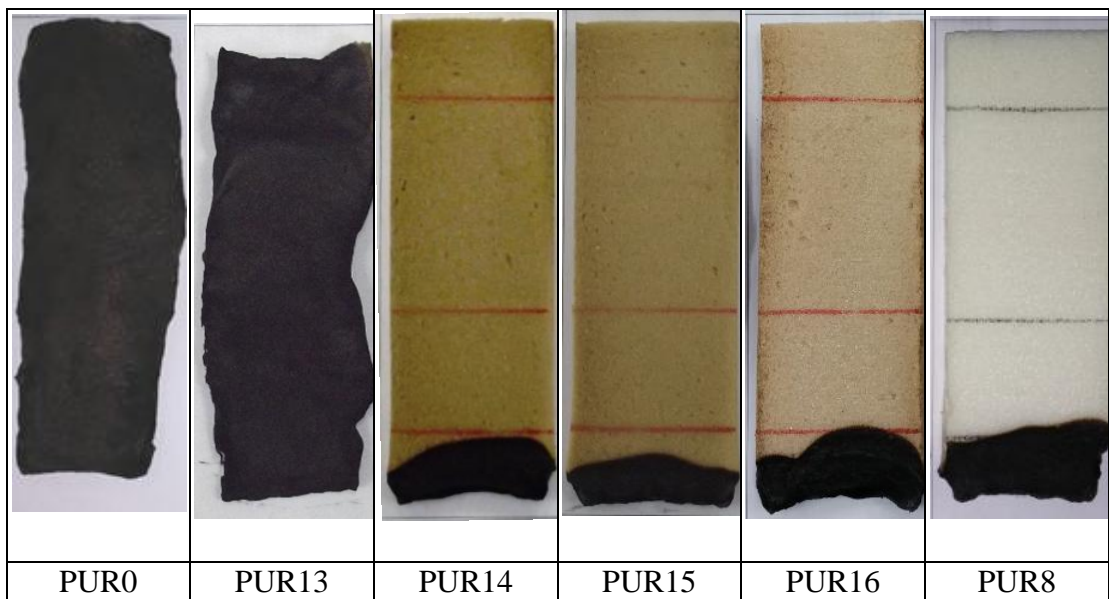


Şekil 4.34: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.



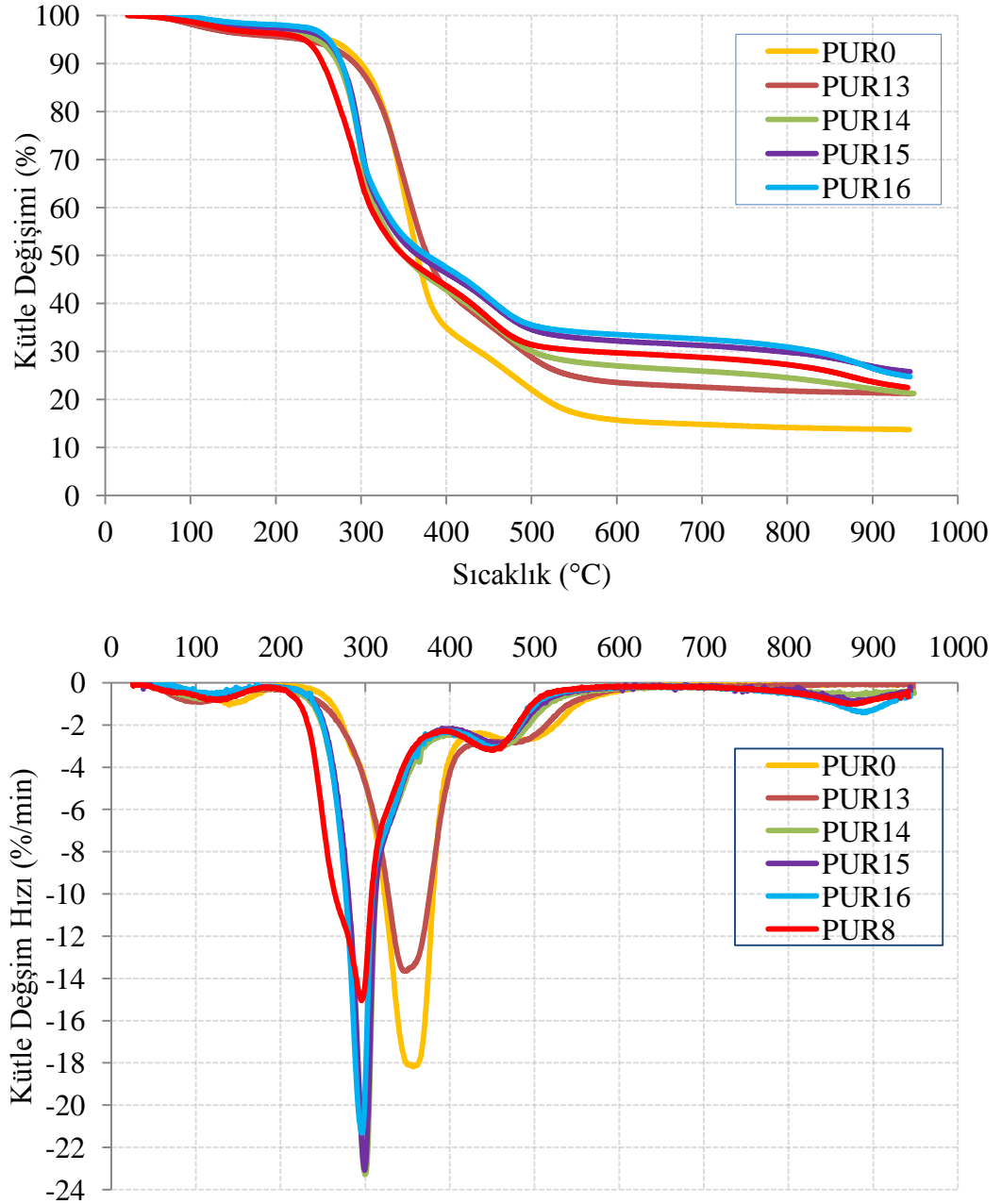
Şekil 4.35: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.

Şekil 4.36'da yalnız DY dolgu maddesi içeren PUR13 malzemesi tamamen yanmıştır. Alev ilerleme hızı ise 82,4 mm/min değeri ile PUR0 malzemenin 107,1 mm/min değerinin altındadır. Alev PUR14 ve PUR15 malzemelerinde ilk 25 mm çizgisini geçmemiş ve PUR16 da 25 mm'lik çizgi üzerinde sönmüştür. UL 94 testlerinde PUR14, PUR15 ve PUR16 malzemeleri PUR8 ile karşılaştırıldığında daha iyi sonuçlar ortaya koymuştur.



Şekil 4.36: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.

Yapılan termogravimetrik analizlerinin sonuçları Şekil 4.37’de verilmiştir. % 20 DY içeren PUR13 köpük malzemenin, PUR0’a göre daha yavaş bozunduğu ve kalan kütle miktarının % 21,2 oranında olduğu belirlenmiştir. PUR0’da bu oran % 13,7’dir. DY ve APP içeren köpükler, APP’nin etkisi ile daha yüksek hızda ve erken bozunma göstermektedirler.



Şekil 4.37: DY ve APP ilaveli köpük malzemelerin termogravimerik analiz sonuçları.

4.5 MDF ve APP Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri

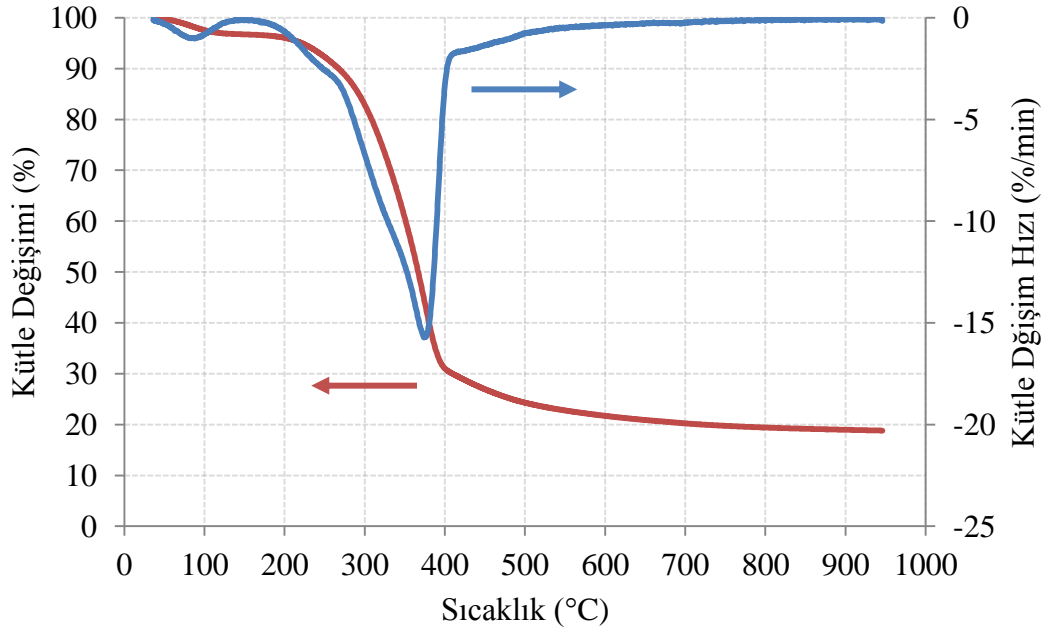
MDF tozu, poliöle yalın halde ve APP ile farklı oranlarda karıştırılarak dolgu maddesi olarak eklenmiştir. Üretimlerde PER yerine MDF tozu karbonlaştırıcı ajan olarak kullanılmıştır. % 20 oranında MDF tozu poliöl ile karıştırıldığında viskozitede büyük artış olması ve karışımın homojenize edilememesi sebebi ile bu malzeme üretilmemiştir. MDF tozunun farklı oranlarda APP ile birlikte dolgu maddesi olarak kullanıldığı üç farklı köpük malzeme üretilmiştir. Üretilen köpük malzemelerin bileşim oranları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: MDF - APP ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.

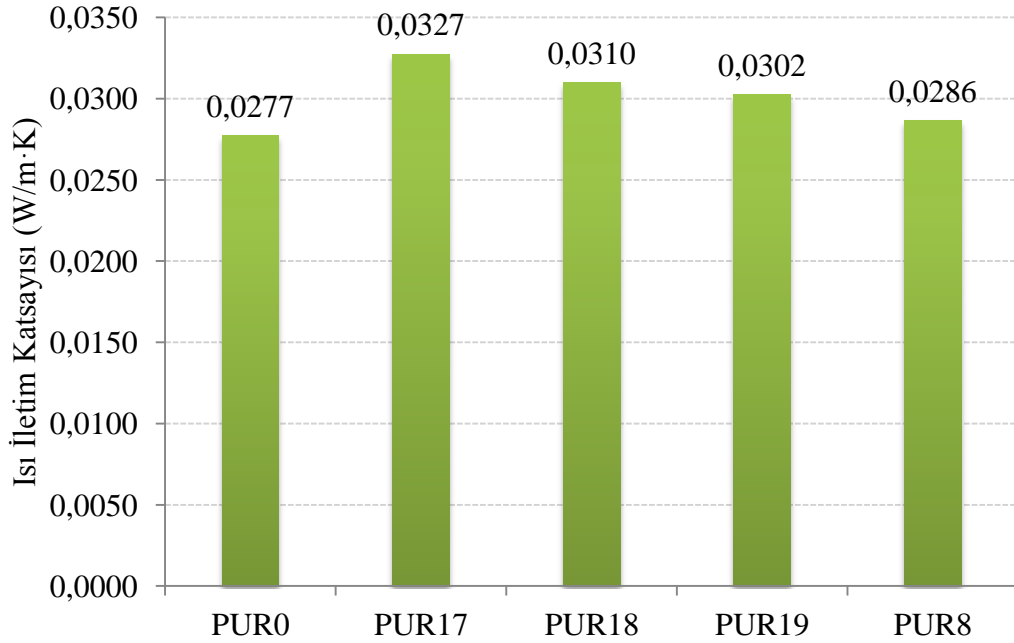
Malzeme kodu	Ürün kodu	Poliöl	İzosiyanat	APP	PER	MDF	Toplam
PUR	PUR0	45,45	54,55	-	-	-	100
PUR/10A10MDF	PUR17	36,36	43,64	10	-	10	100
PUR/13,3A6,7MDF	PUR18	36,36	43,64	13,33	-	6,67	100
PUR/15A5MDF	PUR19	36,36	43,64	15	-	5	100
PUR/20AP	PUR8	36,36	43,64	13,33	6,67	-	100

Öncelikli olarak MDF tozunun termogravimetrik analizi yapılarak ısı bozunma davranışı belirlenmiş olup sonuçlar Şekil 4.38'de verilmiştir. MDF tozunda bulunan nemin 100 °C civarında uzaklaştığı, esas bozunmanın ise 200 °C civarında gerçekleşmeye başladığı görülmektedir. 950 °C de kalan kütlede % 18,8 oranında olduğu belirlenmiştir.

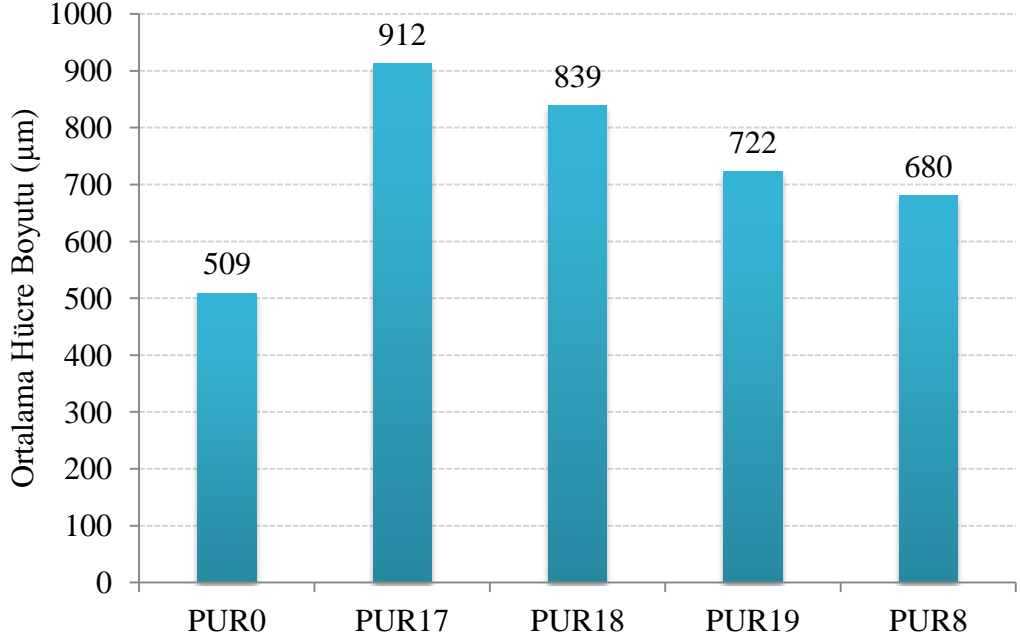
Şekil 4.39'da üretilen malzemelerin içeriğindeki APP/MDF oranlarına göre ısı iletim katsayılarındaki değişiklikler görülmektedir. Grafikten APP/MDF oranı 1/1 olan ve % 10 MDF ve %10 APP içeren PUR17 malzemesinin ısı iletim katsayısının % 18 oranında arttığı ve aynı şekilde ortalama hücre boyutunda da büyük bir artış meydana geldiği ve % 79,2 oranında arttığı görülmektedir (Şekil 4.40). Bunun yanında APP/MDF oranındaki artışına bağlı olarak ısı iletim katsayısında ve ortalama hücre boyutunda da düşüş meydana geldiği açıkça görülmektedir. Ortalama hücre boyutunun PUR17 malzemesinde 912 µm ile en yüksek değere ulaştığı görülmüştür.



Şekil 4.38: MDF tozunun termogravimetrik analiz sonuçları.



Şekil 4.39: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.



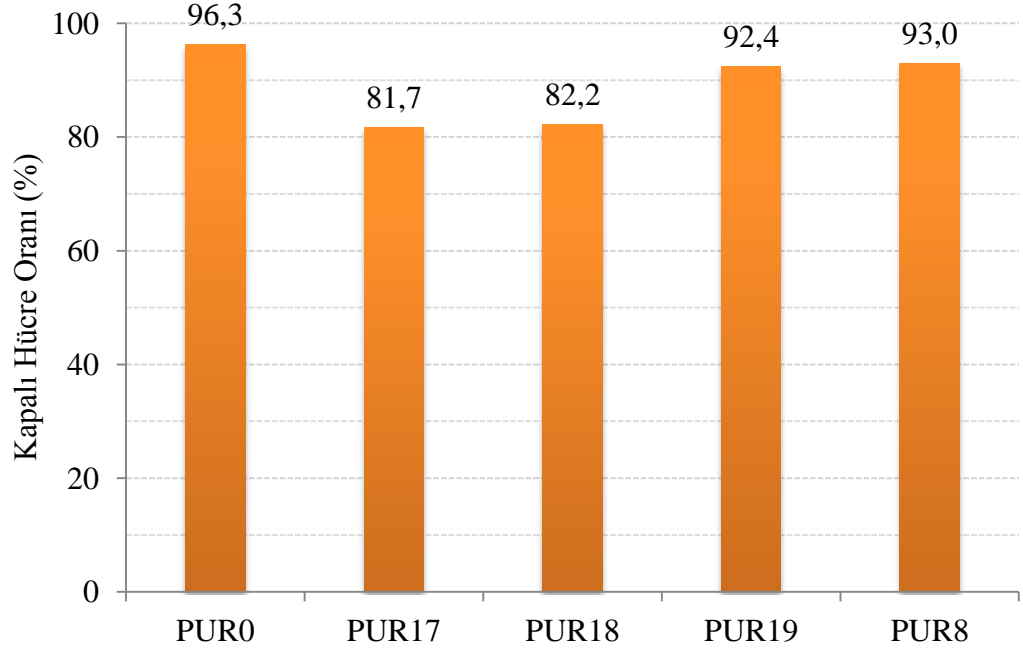
Şekil 4.40: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.

Şekil 4.41’de de kapalı hücre oranlarının değişimleri verilmiştir. 1/1 oranında APP/MDF kullanımıyla birlikte serideki en düşük kapalı hücre oranı % 81,7 olarak ölçülmüş ve azalan MDF oranıyla da kapalılık oranı artmıştır. Yapılan mikroskop incelemesinde MDF tozlarının hücre cidarlarında kısmi bozulmalar oluşturduğu görülmüştür. Bu sebeple kapalı hücre oranının düşmesinde MDF talaşının tane boyutunun büyük olması ve bu sebeple hücre duvarların içerisine yerleşmemesinin etkisi olmaktadır.

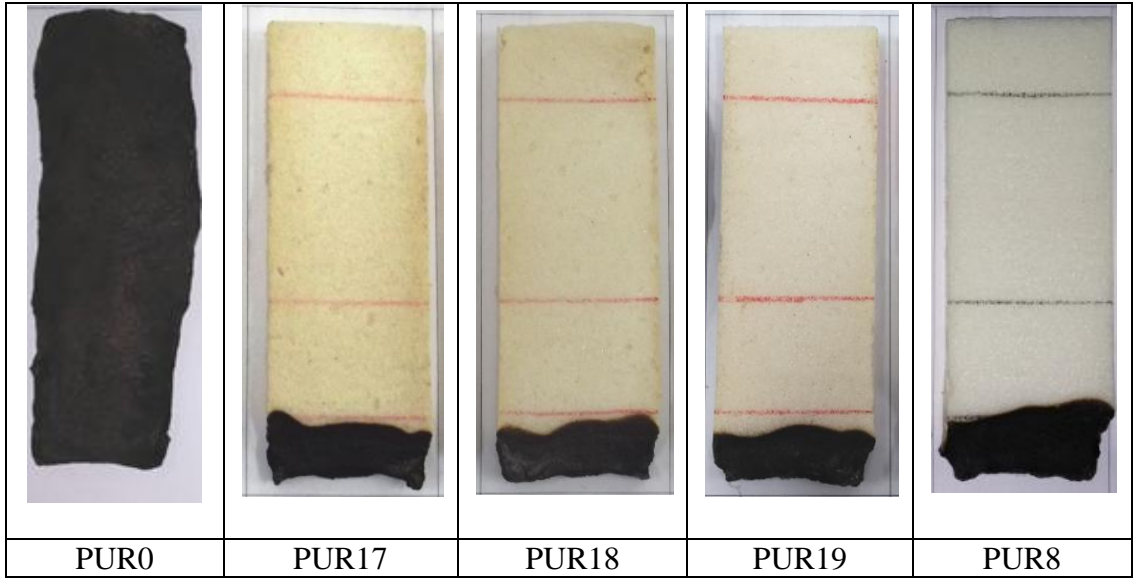
PER yerine organik karbonlaştırıcı ajan olarak MDF kullanılmasıyla elde edilen malzemelerin UL 94 yanma testi sonrası görüntüleri Şekil 4.42’de verilmiştir. PUR17 malzemesinin 25 mm’lik ilk çizgi üzerinde olduğu en az ilerlemenin ise PUR19 malzemesinde gerçekleştiği görülmüştür. MDF içeren her üç köpük malzemede de alev ilerlemesinin PUR 8’e göre daha az olduğu belirlenmiştir.

Mosiewicki ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada % 15 oranında kullanılan odun talaşının poliüretan malzemede bozunmadan kalan miktarı ve ısıl kararlılığı artırdığını belirtmişlerdir. Şekil 4.43’te verilen termogravimetrik analiz sonuçlarında kalan kütle miktarlarının farklı oranlarda MDF içeren üç üründe de hem PUR0 hem de PUR8 malzemelerine göre arttığı görülmüştür. En fazla kalan kütle oranı 3/1 oranda APP/MDF içeren PUR 19’da % 25,95 oranında gerçekleşmiştir. APP/MDF

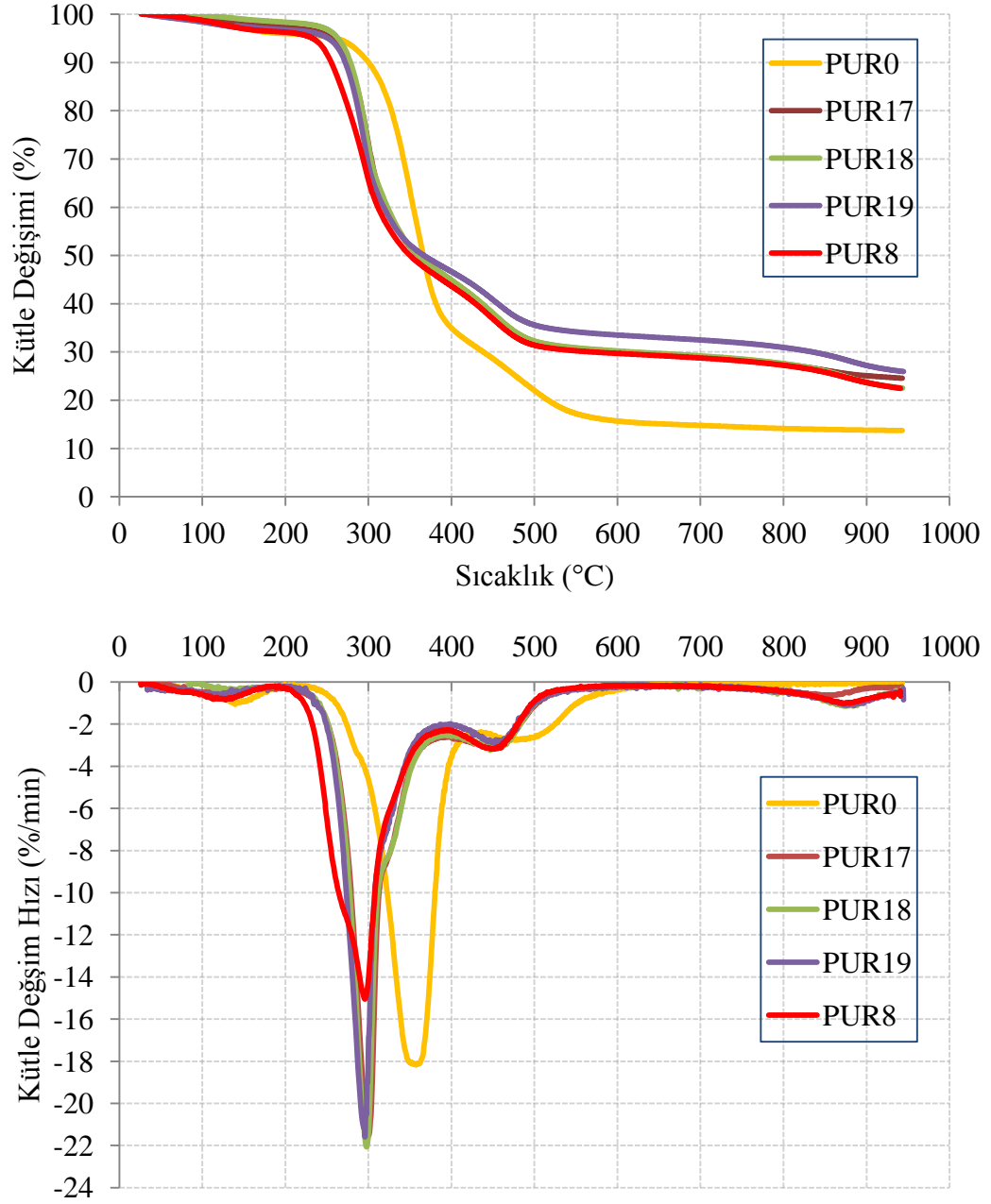
oranı 2/1 olan PUR18 ve 1/1 olan PUR17 ise sırasıyla % 22,5 ve % 24,5 oranda kalan kütle oranına sahiptir. Bununla birlikte, APP ve MDF'nin bir arada kullanıldığı malzemelerde bozunma hızında artış meydana geldiği ve dakikada bozunma hızının % 22 seviyesine ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.41: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.



Şekil 4.42: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.



Şekil 4.43: MDF ve APP ilaveli köpük malzemelerin termogravimerik analiz sonuçları.

4.6 Mısır Nişastası (MN) ve APP Dolgu Maddelerinin PUR Köpük Malzeme Üzerindeki Etkileri

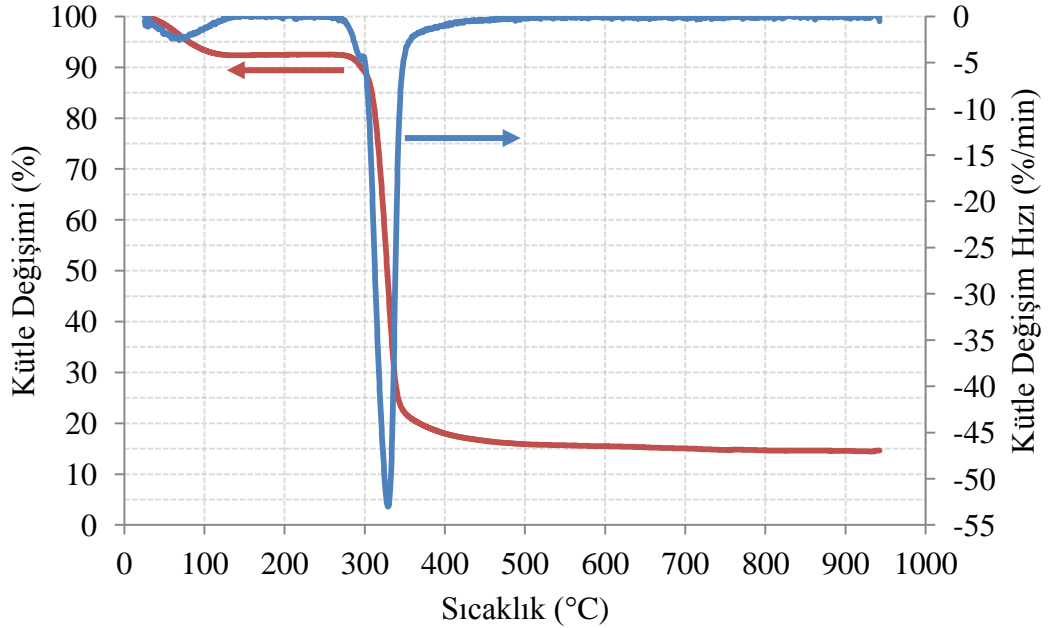
% 20 oranında MN ve MN/APP karışımlarının dolgu maddesi olarak kullanıldığı köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarında, hücre boyutlarında ve

kapalı hücre oranlarında meydana gelen değişimleri incelenmiş olup, UL 94 yanma testleri ve termogravimetrik analizleri yapılmıştır. MN dolgulu olarak 4 farklı köpük malzeme üretilmiştir. Üretilen köpük malzemelerin kütlece bileşim oranları Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: MN ve APP ilaveli ürünlerin kütlece % bileşim oranları.

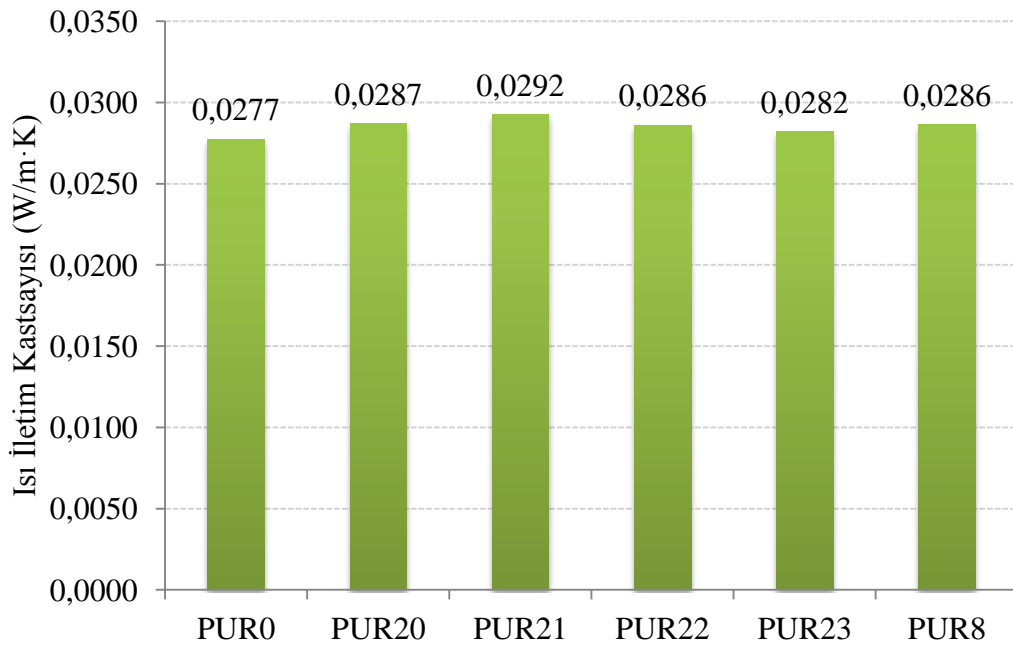
Malzeme kodu	Ürün kodu	Poliol	İzosiyanat	APP	PER	MN	Toplam
PUR	PUR0	45,45	54,55	-	-	-	100
PUR/20MN	PUR20	36,36	43,64	-	-	20	100
PUR/10A10MN	PUR21	36,36	43,64	10	-	10	100
PUR/13,3A6,7MN	PUR22	36,36	43,64	13,33	-	6,67	100
PUR/15A5MN	PUR23	36,36	43,64	15	-	5	100
PUR/20AP	PUR8	36,36	43,64	13,33	6,67	-	100

Mısır nişastasının termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.44'te verilmektedir. Nişasta içerisinde bulunan nemin uzaklaşması sonrasında 250 °C civarında başlayan bozunmanın, 330 °C'de maksimum hız değerine ulaşarak 400 °C civarında büyük oranda tamamlandığı görülmektedir. 950 °C'de kalan kütle oranının % 14,6 olduğu belirlenmiştir.



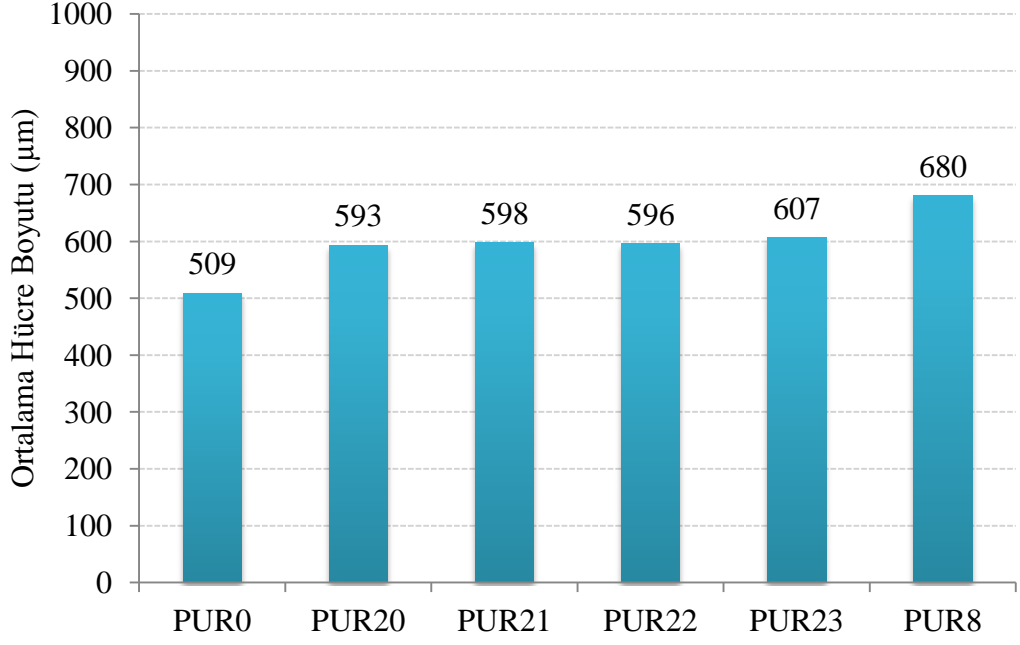
Şekil 4.44: Mısır nişastasının (MN) termogravimetrik analiz sonuçları.

Köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları APP/MN oranının 3/1 olarak kullanıldığı PUR23 malzemesinde 0,0282 W/m·K, 2/1 olduğu PUR22 malzemesinde 0,0286 W/m·K ve 1/1 olduğu PUR21 malzemesinde 0,0292 W/m·K olarak ölçülmüştür (Şekil 4.45). % 20 oranda MN içeren PUR20'de PUR0'a göre % 3,6'lık bir artış gerçekleşmiştir. Bu sonuç mısır nişastasının PUR malzemenin yalıtım özelliği üzerinde olumsuz etkisinin sınırlı miktarda olduğunu ortaya koymaktadır. PUR20 ile PUR8 arasında ısı yalıtım özelliği açısından benzerlik olduğu bunun yanında PUR21, PUR22 ve PUR23 malzemelerinde APP/MN oranındaki artışına bağlı olarak ısı iletim katsayısında az miktarda düşüş meydana geldiği görülmektedir.

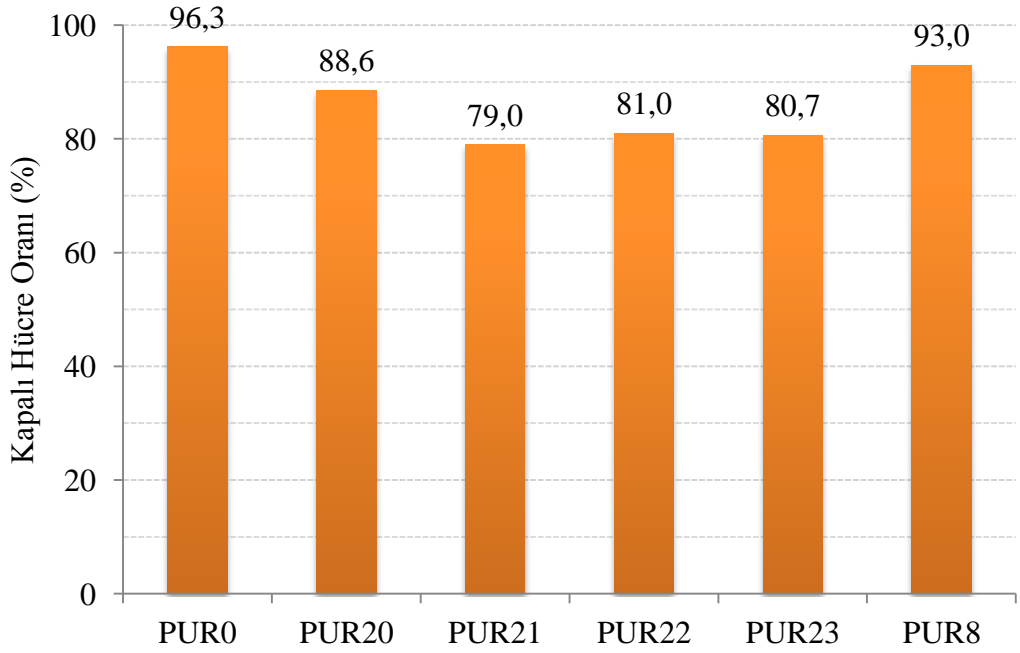


Şekil 4.45: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimleri.

Şekil 4.46'da verilen grafikte MN içeren ürünlerin karşılaştırmalı hücre boyutları görülmektedir. PUR0'a göre PUR20 malzemesinde % 16,5 oranında artış meydana gelmiştir. PUR20, PUR21, PUR22 ve PUR23 malzemelerin hepsinde de hücre boyutları PUR8 malzemesinden küçük ve birbirlerine yakın değerlerdedir. Kapalı hücre oranı ölçümlerinde, MN içeren köpük malzemelerin ham köpüğe göre daha düşük hücre kapalılık oranına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.47). Özellikle de APP ve MN'yi bir arada içeren PUR21, PUR22 ve PUR23 ürünlerinde sırasıyla % 79, % 81 ve % 80,7 ile en düşük kapalılık değerleri görülmektedir.



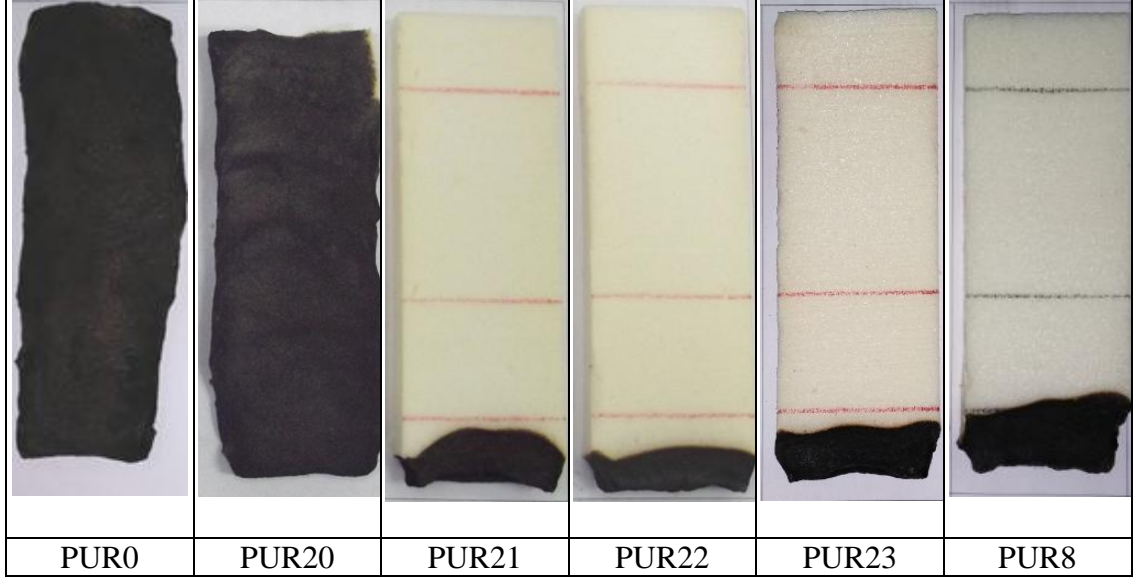
Şekil 4.46: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin ortalama hücre boyutlarının değişimleri.



Şekil 4.47: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin kapalı hücre oranlarının değişimleri.

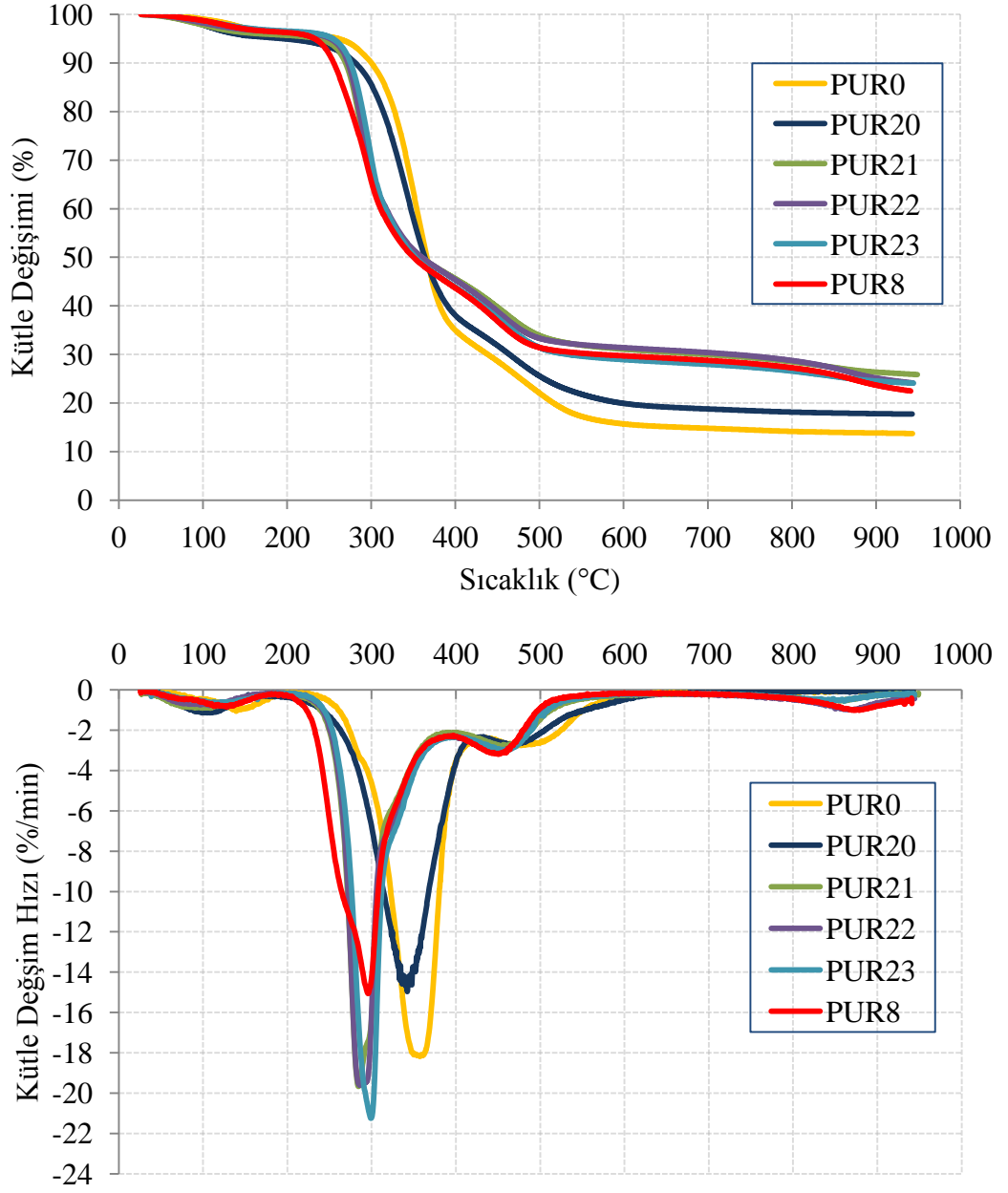
UL 94 test sonuçlarına göre PUR0 ve % 20 MN içeren PUR20 malzemelerinin tamamen yandığı görülmüştür. Ancak PUR20 malzemede alev ilerleme hızı 85,7 mm/min iken PUR0 malzemede 107,1 mm/min olduğu

belirlenmiştir. APP/MN karışımının 3/1, 2/1 ve 1/1 oranlarıyla desteklenmiş PUR21, PUR22 ve PUR23 ürünlerinin ise 25 mm'lik ilk çizgiyi geçmedikleri görülmüştür (Şekil 4.48). Ayrıca en az ilerlemenin PUR22 malzemesinde gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.48: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin UL 94 testi sonrası görüntüleri.

PUR21, PUR22 ve PUR23 malzemelerinin bozunmadan kalan kütle oranları PUR8 malzemesine yakın değerlerde gerçekleşmiştir. Şekil 4.49'da verilen TG grafiğinde kalan kütle miktarlarının PUR0 malzemesine göre artarak, 1/1, 2/1 ve 3/1 oranlarında APP/MN içeren PUR21, PUR22 ve PUR23 ürünlerinde % 25,8, % 24,1 ve % 24,1 değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. % 20 MN içeren PUR20 malzemesinde ise diğerlerinden daha düşük olarak % 17,7 oranda kütle kalmıştır. En fazla kalan kütle oranı 1/1 oranda APP/MN içeren PUR21'de gerçekleşmiştir. 3/1 APP/MN oranlı PUR23, 2/1 APP/MN oranlı PUR22'ye göre bir miktar daha az kalan kütle oranına sahiptir. APP ve MN'nin bir arada kullanıldığı durumda bozunma hızında bir miktar artış meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.49: MN ve APP ilaveli köpük malzemelerin termogravimerik analiz sonuçları.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Isı yalıtımında yüksek yalıtım direnci nedeniyle kullanılan en iyi malzemelerden biri olan rijit poliüretan köpüklerin tutuşma ve yanma dirençleri ise düşüktür. Bu tez çalışması kapsamında, rijit poliüretan köpüklere dolgu maddesi olarak karbon elyaf (KE) ve cam elyaf (CE) maddeler hem tek başlarına hem de amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritolden (PER) oluşan kabaran alev geciktirici ile birlikte ilave edildiği durumunda köpük malzemelerin ısı bozunma, yanma direnci, ısı iletim katsayısı, ortalama hücre boyutu ve kapalı hücre oranı incelenmiştir. Ayrıca kabaran alev geciktirici oluşumunda pentaeritritol yerine dut yaprağı tozu (DY), orta yoğunluklu ahşap fiber plaka tozu (MDF) ve mısır nişastası (MN) maddelerinin kullanımı inceleme alınmıştır. Çalışma kapsamında, köpük malzemelerin önemli bir özelliği olan ve ısı iletim katsayısını etkileyen yoğunluk, $45\pm 1 \text{ kg/m}^3$ olacak şekilde üretimler gerçekleştirilmiştir.

Isı iletim katsayılarının incelenmesinde, karbon elyaf ve cam elyaf tozları içeren köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarında artan elyaf oranıyla % 15,2'ye varan oranda artış tespit edilmiştir. Karbon elyafın kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanılması durumunda ısı iletim katsayılarının % 20 oranında kabaran alev geciktirici içeren köpük malzemeye göre % 7,3 ve ham köpük malzemeye göre % 10,8'e varan değerlerde daha yüksek ısı iletim katsayısında artışlara sebep olduğu tespit edilmiştir. Cam elyafın kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanılması durumunda ise artan cam elyaf içeriğiyle ısı iletim katsayılarının sadece kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemelere göre % 9,79 ve ham köpüğe göre % 13,4'e kadar arttığı belirlenmiştir. APP/DY ve APP/MDF içeren köpük malzemelerde artan APP oranıyla birlikte ısı iletim katsayısının düştüğü, bununla birlikte farklı oranlarda APP/MN içeren malzemelerde ise ısı iletim katsayıları birbirine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. APP/MN içeren malzemelerde ham köpüğe göre en fazla % 5,4 artış görülmüştür.

Hücre boyutu incelemelerinde, KE ve CE tozların hücre oluşumunu artırdığı, kabaran alev geciktirici ilaveli köpük malzemeye göre KE ve CE ilaveli köpüklerin daha küçük hücre boyutlarına sahip olduğu belirlenmiştir. DY ve MDF tozu

kullanıldığı durumlarda ise hücre boyutlarında artış meydana gelmiştir. Özellikle MDF kullanımı ortalama hücre boyutunun artmasında çok etkili olmuştur. Mısır nişastasının, kullanılan tüm dolgular içinde ortalama hücre boyutunu en az artıran dolgu maddesi olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan termogravimetrik analizler sonucunda, CE ve KE ilaveli malzemelerin ısıl bozunmasında kalan malzeme miktarında artış görülmüştür. Ayrıca dolgu maddesi olarak kullanıldıkları için de yanabilir malzeme miktarında azalma sağladığı böylece bozunma hızını düşürdükleri belirlenmiştir. CE ve KE maddelerinin kabaran alev geciktirici ile birlikte ilave edildiği durumda ısıl bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda başladığı ve daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir. Kabaran alev geciktirici oluşumunda PER yerine organik madde olarak MN, DY ve MDF tozlarının kullanımıyla ısıl bozunma hızının arttığı belirlenmiştir.

UL 94 yanma test sonuçları incelendiğinde sadece KE ve CE dolgusunun yanma direncinde dikkate değer bir artışa sebep olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, bu elyafların kabaran alev geciktirici ile birlikte dolgu malzemesi olarak kullanılmasında belirli bir yanma direnci oluşturduğu tespit edilmiştir. Kabaran alev geciktirici oluşumunda PER yerine DY, MDF ve MN kullanımının yanma direncini daha da artırdığı belirlenmiştir.

KE ve CE kumaşların yüzey kaplama şeklinde kullanımıyla üretilen kompozit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre yanma testlerinde düşük (15 kW/m^2) ve orta (35 kW/m^2) şiddette yangını temsil eden 15 kW/m^2 ve 35 kW/m^2 ısı akılarına maruz bırakılması durumunda köpük malzemelerin yanma dirençlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, yanma direncindeki artışın 15 kW/m^2 ısı akısında daha dikkate değer olduğu belirlenmiştir. KE ve CE kumaş kaplamalar karşılaştırıldığında genel olarak KE kumaş kaplamanın yanma direncinin artmasında daha etkili olduğu görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

ASTM C1113 / C1113M-09, “Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire (Platinum Resistance Thermometer Technique)”, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org, (2013).

ASTM D3576-04, “Standard Test Method for Cell Size of Rigid Cellular Plastics”, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org, (2010).

ASTM D6226-10, “Standard Test Method for Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics”, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org, (2010).

ASTM E1354, “Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter”, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org, (2014).

Bakar, M. B., Ishak, Z. A., Taib, R., Rozman, H. D., and Jani, S. M., “Flammability and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 116 (5), 2714-2722, (2010).

BASF Group, Teknik Bilgi Kartı, (2014).

Buckley, J. D., and Edie, D. D., (Eds.), “Carbon-carbon materials and composites”, William Andrew, Noyes Publications, 1254, New Jersey, (1993).

Chattopadhyay, D. K., and Webster, D. C., “Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes”, *Progress in Polymer Science*, 34 (10), 1068-1133, (2009).

Chen, S. B., Wang, T. M., Wang, Q. H., and Pei, X. Q., “Damping properties of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites filled with short carbon fiber and nano-SiO₂”, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 50 (5), 931-941, (2011).

Collado, B. N., “Analysis of the cross effects found in polymeric cellular materials filled with nanoadditives relationship between dispersion and foamability”, M.Sc Thesis, University of Valladolid, Valladolid, (2013).

Denay, A. G., Castagnet, S., Roy, A., Alise, G., and Thenard, N., “Compression behavior of glass-fiber-reinforced and pure polyurethane foams at negative temperatures down to cryogenic ones”, *Journal Of Cellular Plastics*, 49 (3), 209-222, (2013).

Dwan'isa, J. P. L., Mohanty, A. K; Misra, M., Drzal, L. T., and Kazemizadeh, M., “Biobased polyurethane and its composite with glass fiber”, *Journal of Materials Science*, 39 (6), 2081-2087, (2004).

Fitzer, E., Kleinholz, R., Tiesler, H., Stacey, M. H., Bruyne, R., Lefever, I., Foley, A., Frohs, W., Hauke, T., Heine, M., Jäger, H., and Sitter, S., "Fibers, 5. synthetic inorganic", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, (2008).

Gavgani, J. N., Adelnia, H., Mir Mohamad Sadeghi, G., and Zafari, F., "Intumescent flame retardant polyurethane/starch composites: Thermal, mechanical, and rheological properties", Journal of Applied Polymer Science, 131 (23), (2014).

Gu J. W., Zhang G. C., Dong S. L., Zhang Q. Y., Kong J., "Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame retardant coatings", Surface Coatings and Technology, 201 (18), 7835-7841, (2007).

Han, D. S., Park, I. B., Kim, M. H., Noh, B. J., Kim, W. S., and Lee, J. M., "The effects of glass fiber reinforcement on the mechanical behavior of polyurethane foam", Journal of Mechanical Science and Technology, 24 (1), 263-266, (2010).

He, J. Y., Ding, Y. M., Xue, Z. C., and Yang, W. M., "Research on the elasticity modulus of short glass fiber/thermoplastic polyurethane (SGF-TPU) composites", Advanced Polymer Processing III Book Series: Key Engineering Materials, 561, 152-157, (2013).

He, M., Zhang, D., Guo, J., Qin, S., and Ming, X., "Mechanical, thermal, and dynamic mechanical properties of long glass fiber reinforced thermoplastic polyurethane/polyoxymethylene composites", Polymer Composites, 35, 2067-2073 (2014).

Kim, S. H., Park, H. C., Jeong, H. M., and Kim, B. K., "Glass fiber reinforced rigid polyurethane foams", Journal of Materials Science, 45, 2675-2680, (2010).

Kulaksızoğlu, Z., "Isı yalıtım sektör araştırması [online]", (15 Aralık 2014), <http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-42.pdf>, (2006).

Kyoto QTM 500, Cihaz kataloğu, (2006).

Landrock, A. H., "Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture and applications", Noyes Publications, New Jersey, (1995).

Lim, H., Kim, S. H., and Kim, B. K., "Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams", Express Polymer Letters, 2 (3), 194-200, (2008).

Luo, H. Y., Zhang, Y. L., Wang, B., and Lu, H. B., "Characterization of the compressive behavior of glass fiber reinforced polyurethane foam at different strain rates", Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 132 (2), (2010).

Meng, X. Y., Ye, L., Zhang, X. G., Tang, P. M., Tang, J. H., Ji, X., and Li, Z. M., "Effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame -

retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams”, *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (2), 853-863, (2009).

Mequanint, K., Sanderson, R., and Pasch, H., “Thermogravimetric study of phosphated polyurethane ionomers”, *Polymer Degradation and Stability*, 77 (1), 121-128, (2002).

Mngomezulu, M. E., John, M. J., Jacobs, V., and Luyt, A. S., “Review on flammability of biofibres and biocomposites”, *Carbohydrate Polymers*, 111, 149-182, (2014).

Modesti, M., and Lorenzetti, A., “Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charring agents”, *Polymer Degradation and Stability*, 78 (2), 341-347, (2002).

Mosiewicki, M. A., Dell'Arciprete, G. A., Aranguren, M. I., and Marcovich, N. E., “Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour”, *Journal of Composite Materials*, 43 (25), 3057-3072, (2009).

Niyogi, D., Kumar, R., and Gandhi, K. S., “Modeling of bubble size distribution in water and freon co-blown free rise polyurethane foams”, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, (2014).

Piszczyk, L., Strankowski, M., Danowska, M., Hejna, A., and Haponiuk, J. T., “Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol”. *European Polymer Journal*, 57, 143-150, (2014).

Reti, C., Casetta, M., Duquesne, S., Bourbigot, S., and Delobel, R., “Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin”, *Polymers For Advanced Technologies*, 19 (6), 628-635, (2008).

Sen, M., “Polyurethanes [online]”, (29 November 2014), http://www.polymer.hacettepe.edu.tr/webim/msen/polymertechnologylesson/basic_polymer_courses_for_studen.htm

Six, C., Richter, F., “Isocyanates, organic”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, (2003).

Szycher, M. (Eds.), “Szycher's handbook of polyurethanes”, CRC Press, Boca Raton, FL, (2012).

Tuzcu, H., “Isı yalıtımı ve otomotiv endüstrilerinde kullanılan yanmaya dirençli poliüretan esaslı malzemelerin tutuşma ve yanma karakteristiklerinin deneysel incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2010).

Ulcay, Y., Akyol, M., and Gemci, R., “Polimer esaslı lif takviyeli kompozit malzemelerin arabirim mukavemeti üzerine farklı kür metotlarının etkisinin

incelenmesi”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, 7 (1), 93-116, (2002).

UL 94, Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances, Underwrites Laboratories Inc., Northbrook IL, (2006).

Url-1 <<http://www.toraycfa.com/pdfs/T1000GDataSheet.pdf>>, (15 Aralık 2014).

Url-2 <<http://utech-polyurethane.com/information/shifting-production-in-case-market-highlighted-at-conferencecase.htm>>, (15 Aralık 2014).

Url-3 <<http://www.pslc.ws/mactest/foamsyn.htm>>, (15 Aralık 2014).

Url-4 <<http://polyurethane.americanchemistry.com/Sustainability/Fire-and-combustibility>>, (15 Aralık 2014).

Wang, T. M., Chen, S. B., Wang, Q. H., and Pei, X. Q., “Damping analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites filled with short carbon fiber and micro hollow glass bead”, *Materials and Design*, 31 (8), 3810-3815, (2010).

Wang, Z., Han, E., and Ke, W., “Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating”, *Surface and Coatings Technology*, 200 (20), 5706-5716, (2006).

Wang, Z., Han, E., and Ke, W., “Influence of expandable graphite on fire resistance and water resistance of flame-retardant coatings”, *Corrosion Science*, 49 (5), 2237-2253, (2007).

Yakushin, V., Stirna, U., Bel'kova, L., Deme, L., and Sevastyanova, I., “Properties of rigid polyurethane foams filled with milled carbon fibers”, *Mechanics of Composite Materials*, 46, 679-688, (2011).

Yilmaz, K., “Dynamic mechanical characterizations of carbon fiber - polyurethane and epoxy composites”, M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University, (2008).

Zhao, G., Wang, T. M., and Wang, Q. H., “Surface modification of carbon fiber and its effects on the mechanical and tribological properties of the polyurethane composites”, *Polymer Composites*, 32 (11), 1726-1733, (2011).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatih DEMİRYUĞURAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli 1989

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : fdemiryuguran@pau.edu.tr

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Mühendislik
Fakültesi Kat:2 No:219

Yayın Listesi :

Demiryuguran, F., Usta, N., Yeler, O., “Cam elyaf takviyeli rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma davranışının incelenmesi”, Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi, 21, 12-16, (2014).