



NANOKALSİT VE KABARAN ALEV GECİKTİRİCİ İLAVELİ RİJİT POLİÜRETAN KÖPÜKLERİN İSİL İLETKENLİK, İSİL BOZUNMA VE YANMA DİRENCİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

Bilal AYDOĞAN* ve Nazım USTA**†

Pamukkale Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Denizli 20070, Türkiye

* baydogan08@pau.edu.tr , ** n_usta@pau.edu.tr

(Geliş Tarihi: 22.08.2014, Kabul Tarihi: 09.03.2015)

Özet: Bu çalışmada, nanokalsit ve amonyum polifosfat / pentaeritritolden oluşan kabaran alev geciktirici madde rijit poliüretan köpüğe kütlece % 15 oranına kadar dolgu maddesi olarak ilave edilmiştir. Rijit poliüretan köpüğe nanokalsit ve kabaran alev geciktirici ilavesinin ısı iletkenlik, ısı bozunma ve UL 94 yatay yanma testi ile yanma direncine etkileri incelenmiştir. Ayrıca, üretimden sonra elli beş gün boyunca köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarındaki değişimleri incelenmiştir. Nanokalsit ilavesi ısı kararlılıkta ve ısı iletkenlikte iyileşme yaptığı halde malzemenin yanma direncinin azalmasına sebep olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, nanokalsit kabaran alev geciktirici ile birlikte köpük malzemeye ilave edildiğinde ısı bozunma ve ısı iletkenlikte dikkate değer bir problem olmadan köpük malzemenin yanma direnci artmaktadır. Nanokalsit / kabaran alev geciktirici ilaveli ve ilavesiz köpük malzemelerin ısı iletkenlikleri zamanla artmaktadır.

Anahtar kelimeler: Rijit poliüretan köpük, nanokalsit, kabaran alev geciktirici, ısı iletim katsayısı, ısı bozunma, yanma direnci

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF THERMAL CONDUCTIVITY, THERMAL DEGRADATION AND FIRE RESISTANCE OF RIGID POLYURETHANE FOAMS FILLED WITH NANOCALCITE AND INTUMESCENT FLAME RETARDANT

Abstract: In this study, nanocalcite and intumescent flame retardant material composed of ammonium polyphosphate and pentaerythritol were filled in rigid polyurethane foams up to 15 % in mass. Effects of the nanocalcite and the intumescent flame retardant additions on the thermal conductivity, thermal degradation and the fire resistance of rigid polyurethane foams with UL 94 horizontal burning test were investigated. Also, the changes of thermal conductivity coefficients of the foams were examined during fifty five days after the production. It was found that although the nanocalcite addition enhances the thermal stability and the thermal conductivity of the foam, it results in decreasing the fire resistance of the rigid foams. However, if the nanocalcite is incorporated with the intumescent flame retardant into the foam, the fire resistance of the foams is enhanced without any significant problems in the thermal degradation and the thermal conductivity. The thermal conductivities of the foams with and without nanocalcite / the intumescent flame retardant increase with time.

Keywords: Rigid polyurethane foam, nanocalcite, intumescent flame retardant, thermal conductivity, thermal degradation, fire resistance.

SEMBOLLER

AP	kabaran alev geciktirici
APP	amonyun polifosfat
DTG	kütle kayıp hızı (%/min)
n	polimerizasyon derecesi
NCA	nanokalsit
PER	pentaeritritol
PMDI	polimerik difenilmetan diizosiyanat
PUR	poliüretan köpük malzeme
R _{1max}	birinci maksimum bozunma hızı (%/min)
R _{2max}	ikinci maksimum bozunma hızı (%/min)
R _{3max}	üçüncü maksimum bozunma hızı (%/min)
T _{1max}	birinci maksimum bozunma sıcaklığı (°C)

T _{2max}	ikinci maksimum bozunma sıcaklığı (°C)
T _{3max}	üçüncü maksimum bozunma sıcaklığı (°C)
T _{5wt}	% 5 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)
T _{10wt}	% 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)
T _{50wt}	% 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)
TG	kütle kayıp oranı (%)

GİRİŞ

Rijit poliüretan köpük malzemeler, özellikle düşük ısı iletim katsayılarına sahip olmalarından dolayı farklı sektörlerde yaygın bir şekilde ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Genel olarak, rijit poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayısı köpük yoğunluğuna, hücre boyutuna,

hücre yönlenmesine, açık / kapalı hücre oranına, hücre içinde bulunan gaz türüne ve varsa dolgu maddelerinin ısı iletim katsayısına bağlıdır (Marrucho vd., 2005; Widya ve Macosko, 2005; Thirumal vd., 2010).

Modesti vd. (2007) poliüretan köpük malzemenin ısı iletim katsayısını birinci derecede belirleyen parametrenin hücreler içindeki gazın iletim katsayısı olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca gaz içindeki ışınımın da dikkate değer etkiye sahip olduğu vurgulanmış, hücre duvarlarındaki iletim ve gaz içindeki konveksiyonun daha az etkili olduğu belirlenmiştir. Bu köpük malzemelerin düşük ısı iletim katsayısına sahip olmakla birlikte, kolay tutuşabilmeleri ve yanabilmeleri önemli bir dezavantajdır. Bu yüzden bu malzemelerin yalıtım ve mekanik özelliklerinde olumsuzluk oluşturmadan ısı bozunma ve yanma direncinin artırılması üzerine farklı yöntemler uygulanmaktadır (Fereidoonnia vd., 2008; Saha vd., 2008; Xu vd., 2008; Meng vd., 2009; Thirumal vd., 2010; Hu ve Wang, 2013).

Uygulanan yöntemlerden birisi de bu malzemelere farklı alev geciktiricilerin ilave edilmesidir (Wang ve Chow, 2003). Rijit poliüretan köpüklerde en yaygın kullanılan alev geciktiriciler trifenil fosfat (TPP), alümina trihidrat (ATH) ve magnezyum hidroksit gibi maddelerdir (Bian vd., 2007; Zatorski vd., 2008; Thirumal vd., 2009; Thirumal vd., 2010; Lindhom vd., 2012). Ayrıca, kabaran alev geciktirici sistemler de rijit poliüretan köpüklerde kullanılmaktadır (Tarakçılar, 2011; Usta, 2012; Hu ve Wang, 2013). Kabaran alev geciktiriciler yanma esnasında polimer yüzeyinde bir katman oluşturmakta ve oluşan katman fiziksel bir bariyer gibi davranarak malzeme ile alev arasındaki bağın kesilmesine yardımcı olmaktadır (Almeras vd., 2003).

Ayrıca, rijit poliüretan malzeme üretiminde özellikle maliyetleri düşürmek için farklı dolgu malzemeleri de kullanılmaktadır. Dolgu maddesinin poliüretan yapısında kullanılmasının öncelikli sebebi malzeme üretim maliyetini düşürmek olmakla birlikte dolgu maddelerinin kullanımı ile poliüretan köpüklerin mekanik ve ısı özelliklerinde iyileşme sağlanması da amaçlanmaktadır (Saint-Michel vd., 2006; Corcione vd., 2009; Zhao vd., 2012; Dongya vd., 2012; Gao vd., 2011; Mishra vd., 2007; Sonawane vd., 2010; Mantilaka vd., 2013; Saint-Michel vd., 2006). Rijit poliüretan köpüklerde dolgu maddesi olarak kil, kalsit, dolomit, talk, barit ve kaolen gibi inorganik dolgu maddeleri kullanılmaktadır (Fereidoonnia vd., 2008; Saha vd., 2008; Tuen vd., 2012; Donate-Robles ve Martin-Martinez, 2011; Leong vd., 2004; Romera-Iberra vd., 2012; Ali vd., 2006; Cheng-Yang vd., 2004).

Dolgu maddesi seçiminde bu maddelerinin yapıları ve miktarları önemli olmakla birlikte, boyutlarının da küçük olması gerekmektedir (Pashaei vd., 2010; Saint-Michel vd., 2006; Corcione vd., 2009; Sonawane vd., 2010). Dolgu maddelerinin boyutları büyük ve miktarları çok olduğunda köpük malzemenin hücre duvarları yıkılarak kapalı hücre sayısı azalmakta ve buna bağlı olarak da köpük malzemenin özellikle basma dayanımında düşme ve ısı

iletim katsayısında artış görülmektedir (Tarakçılar, 2011; Fan vd., 2012; Yurtseven vd., 2013). Bu yüzden, rijit köpük malzeme üretimlerinde nano boyutta dolgu malzemesi kullanılması tavsiye edilmektedir. Nano boyutta partikül kullanımında dikkat edilmesi gereken en önemli unsur ise partiküllerin malzeme içerisine homojen olarak dağıtılabilesidir. Bu kapsamda en etkili yöntem olarak ultrasonik homojenizatör kullanımı tavsiye edilmektedir (Saha vd., 2008; Widya ve Macosko, 2005). Ayrıca, dolgu maddelerinin, alev geciktiriciler ile birlikte kullanılmalarında sinerjik etki oluştuğu ve malzeme özelliklerinde daha da fazla iyileşmelerin olabileceği de rapor edilmiştir (Bastin vd., 2003; Zatorski vd., 2008; Usta, 2012).

Dolgu malzemesi olarak kullanılan kalsitin nano boyutta rijit poliüretan malzemeye ilavesi üzerine yapılan çalışmalarda, kalsitin malzemenin ısı bozunmasını zorlaştırdığı bildirilmektedir (Dongya vd., 2012; Gao vd., 2011; Zhao vd., 2012). Bununla birlikte, kalsitin kabaran alev geciktirici bir sistem ile birlikte kullanılmasının, malzemenin ısı iletim katsayısı ve yanma direncine etkileri üzerine yazarların bilgisi dahilinde literatürde bir çalışma bulunmamıştır. Bu çalışmada, yazarların bilgisi dahilinde ilk defa nanokalsit ve amonyum polifosfat / pentaeritrol karışımından oluşan kabaran alev geciktiricinin birlikte kullanılmasının, köpük malzemesinin ısı iletim, ısı bozunma ve yanma özelliklerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca, literatürde bir eksiklik olarak tespit edilen rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı ısı iletim katsayısındaki değişimler ve dolgu / alev geciktirici maddelerin buna etkileri de bu çalışmada incelenmiştir.

MALZEMELER VE YÖNTEMLER

Malzemeler

Rijit poliüretan hammaddeleri olan poliöl (Evopour 1122-28) ve izosiyanat (PMDI 92140 polimerik difenilmetan diizosiyanat) TEKPOL Teknik Poliüretan San. ve Tic. A.Ş. (İstanbul) firmasından temin edilmiştir. 25°C'de poliölün yoğunluğu ve viskozitesi sırasıyla 1130 kg/m³ ve 300 mPa·s iken, izosiyanatın değerleri sırasıyla 1230 kg/m³ ve 210 mPa·s olup NCO içeriği % 31.2 oranındadır.

Bu çalışmada, dolgu maddesi olarak kullanılan ve NCA olarak gösterilen nanokalsit maddesi, ADAÇAL Endüstriyel Mineraller San. ve Tic. A. Ş. (Afyonkarahisar) firmasından temin edilmiştir. Nanokalsitin ortalama boyutu (d₅₀) 50 nm olup kimyasal yapısında % 99.5 CaCO₃, % 0.17 MgO, % 0.22 SiO₂, % 0.12 SO₃, % 0.08 Fe₂O₃ ve % 0.06 Na₂O bulunmaktadır. Kabaran alev geciktirici sistem sentezinde kullanılan amonyum polifosfat (APP, n > 1000) FR-MASTER ve pentaeritrol (PER) MKS Marmara Kimya Sanayi A.Ş. (İstanbul) firmalarından temin edilmiştir.

Numune Üretimleri

Öncelikle rijit poliüretan köpük malzemeye ilave edilecek NCA, APP ve PER maddeleri üretimler öncesi 24 saat süresince 100 °C sıcaklıktaki etüvde tutularak, bu maddelerdeki nem uzaklaştırılmıştır. Bundan sonraki

kısımlarda AP olarak tanımlanacak olan kabaran alev geciktirici sistem sentezinde APP ve PER kullanılmış olup, APP/PER oranı 2/1 olarak uygulamaya alınmıştır (Demir vd., 2005; Usta, 2012). Rijit poliüretan köpük malzeme (PUR) üretiminde hammadde tedarikçi firma tavsiyesi ile polioliol/izosiyanat oranı 1.18/1 oranında uygulamaya alınmıştır. Rijit poliüretan köpüklerde önemli bir özellik olan ısı iletim katsayısının olumsuz etkilenmemesi ve sabit yoğunlukta malzeme üretimi için ilave edilecek AP ve/veya NCA miktarınca hammaddelerde eksiltileceği yapılmıştır. Katkılı köpük üretimlerinde en fazla % 15 oranında NCA/AP ilaveleri yapılabilmektedir. Bu orandan fazla madde ilavelerinde rijit poliüretanın köpürme ve kalıbı dolduramama problemi ortaya çıkmıştır. NCA ve/veya AP katkı rijit poliüretan köpük malzemelerin üretimlerindeki malzeme miktarları ile ilgili detaylar Tablo 1’de

verilmiştir. Tablo 1’de NCA ve AP önündeki rakamlar, bu maddelerin toplam kütledeki oranını göstermektedir.

Uygun miktarlardaki NCA/AP maddeleri polioliol içerisine ilave edilerek, hem mekanik hem de ultrasonik homojenizatör kullanılarak homojenize işlemi gerçekleştirilmiştir. Homojenize işlemi sonrası NCA / AP katkı polioliol ile izosiyanat 3000 min⁻¹ dönme sayısına sahip bir mekanik karıştırıcı ile 12 s süre ile karıştırıldıktan sonra, ısıtmalı pres altında 40 °C’ye kadar ısıtılmış, iç ölçüleri 350mm*350 mm*50 mm olan kalıp içerisine dökülerek kalıbın ağzı kapatılmış ve 25 dakika bekletilmiştir. Daha sonra kalıptan çıkarılan numuneler, laboratuvar ortamında 24 saat bekletildikten sonra, testler için uygun boyutlarda kesilerek, deney öncesi özel bir şartlandırıcı sistem içerisinde 23±1 °C sıcaklık ve % 50 ± 3 bağıl nem ortamında 48 saat bekletilmiştir.

Tablo 1. Üretilen numunelerin kompozisyonları

Numune adı	Polioliol (%)	İzosiyanat (%)	NCA (%)	AP (%)	Toplam (%)
PUR	46.0	54.0	-	-	100
PUR+05NCA	43.7	51.3	5	-	100
PUR+10NCA	41.4	48.6	10	-	100
PUR+15NCA	39.1	45.9	15	-	100
PUR+05AP	43.7	51.3	-	5	100
PUR+10AP	41.4	48.6	-	10	100
PUR+15AP	39.1	45.9	-	15	100
PUR+05NCA+05AP	41.4	48.6	5	5	100
PUR+05NCA+10AP	39.1	45.9	5	10	100
PUR+10NCA+05AP	39.1	45.9	10	5	100

Isı İletim Katsayısı Ölçümü

Isı iletim katsayısı ölçümü için ASTM C1113 standardına uygun olarak sıcak tel yöntemi ile ölçüm yapan Kyoto QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı kullanılmıştır (ASTM C1113, 2013). Her köpük malzemenin ısı iletim katsayısı, en az üç ölçüm ortalaması olarak belirlenmiştir. Bu tip köpük malzemelerde ısı iletim katsayılarında zamana bağlı olarak değişimleri belirlemek için 8 hafta süresince belirli aralıklar ile ölçümler tekrarlanmıştır.

Termogravimetrik Analizler

Bilgisayar kontrollü Perkin-Elmer Diamond termogravimetrik analiz sistemi kullanılarak malzemelerin sıcaklığa bağlı kütle kayıpları ve kütle kayıp hızları belirlenmiştir. Ölçümler, azot ortamında 40 - 800 °C sıcaklıkları arasında ve 20 °C/min ısıtma hızı ile seramik numune kaplar kullanılarak yapılmıştır.

UL94 Standardına Uygun Yanma Testleri

Yanma testlerinde UL 94 standardına uygun bir test düzeneği kullanılmıştır (UL 94 Standard, 1996). UL 94 standardında, özellikle köpük malzemeler için geçerli olan yatay test (UL 94H) uygulanmıştır. Standartta uygun olarak 50 mm * 150 mm* 10 mm boyutlarında hazırlanan köpük numunelerin, yine standarda uygun

olarak hazırlanan alev beki kullanılarak yanma testleri gerçekleştirilmiştir.

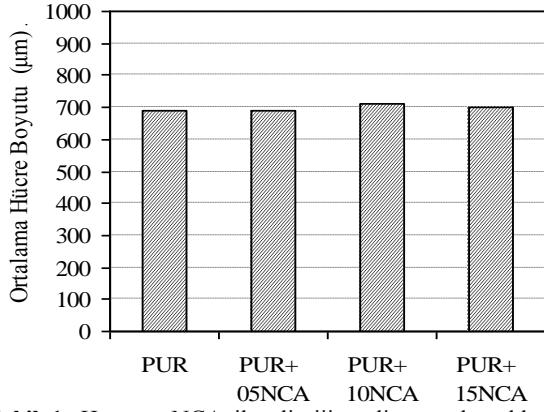
Hücre Yapısı ve Boyutu İncelemesi

Görüntüleri bilgisayara aktarabilen Nikon SMZ 1500 Stereo mikroskop kullanılarak poliüretan köpük malzemelerin hücre yapısı incelenerek, ortalama hücre boyutları ASTM D3576-04 standardına uygun olarak hesaplanmıştır (ASTM D3576-04, 2004).

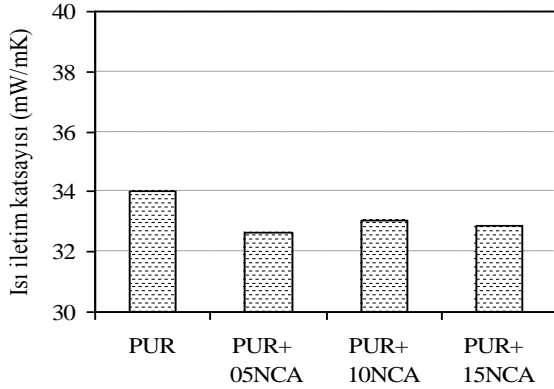
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Isı İletim Katsayısı ve Hücre Boyutu

Nanokalsit ilaveli rijit poliüretan köpüklerin üretiminde, nanokalsit miktarına kütle bazında eşit miktarda poliüretan hammadde azaltımı yapıldığından dolayı, köpük malzemelerin yoğunlukları yaklaşık 45 ± 1 kg/m³ olmuştur. Şekil 1’de görüldüğü üzere nanokalsit ilavesi ile köpük malzemenin hücre boyutunda da dikkate değer bir değişim görülmemiştir. Üretimi takip eden birinci günde yapılan ilk ısı iletim katsayısı ölçümlerinde ham, % 5, 10 ve 15 nanokalsit ilaveli rijit poliüretan köpükler için ısı iletim katsayısı değerleri sırasıyla 34.0, 32.6, 33.0 ve 32.9 mW/mK olarak belirlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 1. Ham ve NCA ilaveli rijit poliüretan köpükler için ortalama hücre boyutları



Şekil 2. Ham ve NCA ilaveli rijit poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayıları (1. Gün)

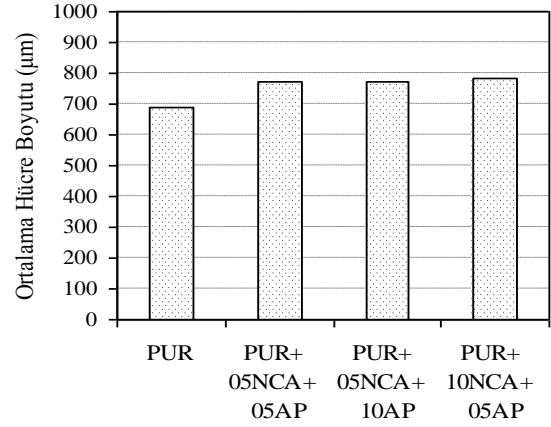
% 5-15 arasında oranlarda nanokalsit ilavesi, köpük malzemenin ısı iletim katsayısında olumsuzluk oluşturmamış hatta yaklaşık % 3 - 4 oranında ısı iletim katsayısında az bir oranda düşmeye sebep olmuştur. Bu durum, köpük malzeme üretiminde aynı hammaddeler kullanılmasından dolayı hücreler içerisindeki gazın değişmemesinden dolayı gaz iletiminde ve hücre boyutlarında dikkate değer değişim olmaması sebebi ile de ışınımında dikkate değer bir değişim olmaması ile açıklanabilir (Thirumal vd., 2009; Kim vd., 2010).

Ayrıca dolgu maddesinin nano boyutta olması ve oranının % 15'i geçmemesinden dolayı dikkate değer bir oranda hücre duvarlarında kırılma olmadığı ve kapalı hücre oranının dikkate değer bir oranda azalmaması ile de ısı iletim katsayısında artış olmadığı değerlendirilmektedir (Thirumal vd., 2010; Widya ve Macosko, 2005; Marrucho vd., 2005; Modesti vd., 2007; Fan vd., 2012).

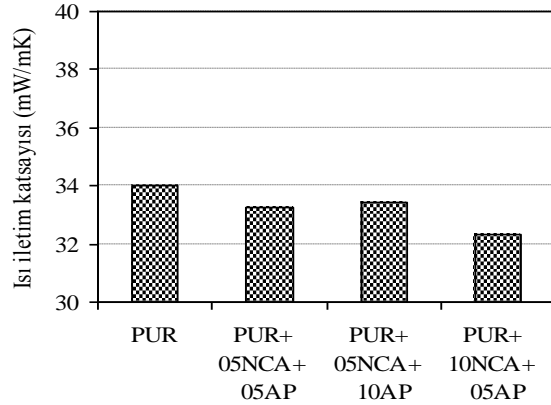
Nanokalsitin tek başına kullanımı yanında, toplam katkı miktarı % 15'i geçmeyecek şekilde NCA ve AP'nin birlikte kullanılmasının köpük malzemenin özelliklerine etkisi de araştırılmıştır. Kabaran alev geciktiricinin nanokalsit ile birlikte kullanılması ile Şekil 3'te görüldüğü gibi hücre boyutunda bir miktar artma olmakla birlikte, bir gün sonra yapılan ölçümlerde ısı iletim katsayısında dikkate değer bir değişim tespit edilmemiştir (Şekil 4).

Ham ve katkılı poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayılarının ölçümlerine üretimi takip eden gün sonrası,

her hafta devam edilmiştir. Poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayılarının zamanla artarak ısı yalıtım özelliklerinin zayıfladığı bilinmekte olup, bu durum malzemenin ısılaşması olarak ifade edilmektedir. Bu durumun, hücre içerisinde bulunan düşük ısı iletim katsayısına sahip gazın bir kısmının difüzyon etkisiyle hava ile yer değiştirmesi sonucu oluştuğu bilinmektedir (Fan vd., 2012).

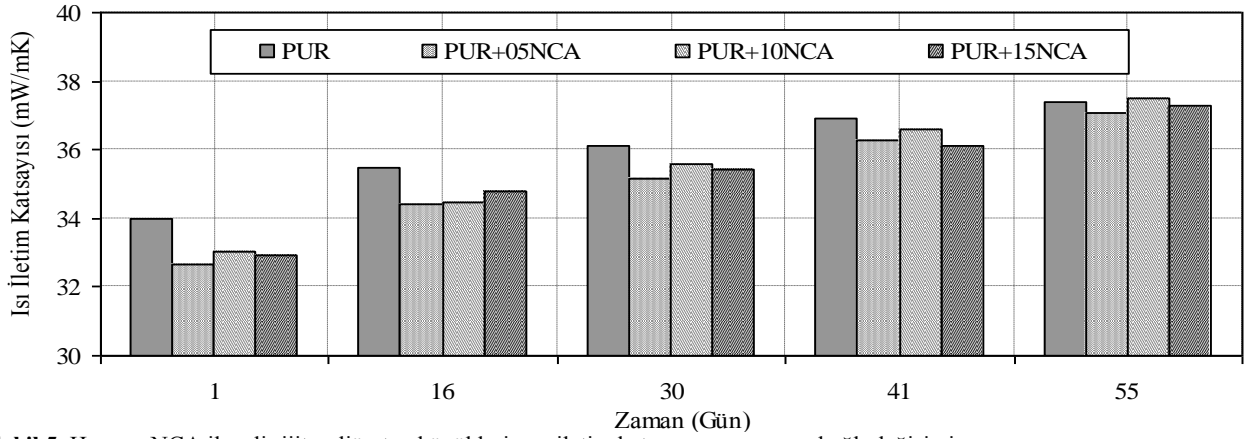


Şekil 3. Ham ve NCA/AP ilaveli rijit poliüretan köpükler için ortalama hücre boyutları

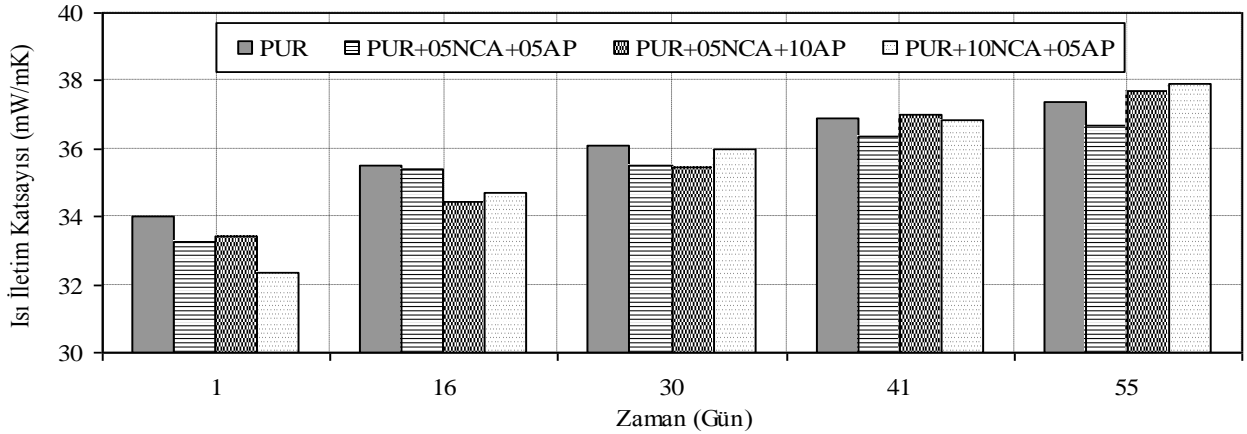


Şekil 4. Ham ve NCA/AP ilaveli rijit poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayıları (1. Gün)

Şekil 5'de ham ve sadece nanokalsit ilaveli köpüklerdeki zamana bağlı ısı iletim katsayılarındaki değişimler verilmektedir. Elli beşinci günde bile nanokalsit ilaveli köpüklerin ısı iletim katsayıları ham köpük malzemenin ısı iletim katsayısının altında kalmıştır. Nanokalsit ve kabaran alev geciktiricinin beraber ilave edildiği köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının zamanla artışı Şekil 6'da verilmiştir. % 5 NCA + % 5 AP'nin ilave edildiği malzemede bu artışın daha az olduğu ve PUR malzemeye benzer şekilde yaklaşık 40. günden itibaren daha kararlı hale geldiği görülmektedir. % 5 NCA + %10 AP ve % 10 NCA + % 5 AP ilaveli köpük malzemelerin değerleri ilerleyen zamanda ham poliüretan köpüğün değerinin üzerine çıktığı görülmektedir. Elli beşinci gün sonunda yapılan ölçümlerde ham poliüretan köpükteki artış % 8 tespit edilirken, en fazla artış % 10 nanokalsit ve % 5 AP ilaveli malzeme için % 18 olarak belirlenmiştir. Kabaran alev geciktirici ilavesinin malzemenin zamanla ısı iletim katsayısında daha fazla artışa sebep olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Ham ve NCA ilaveli rijit poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayısının zamana bağlı değişimi



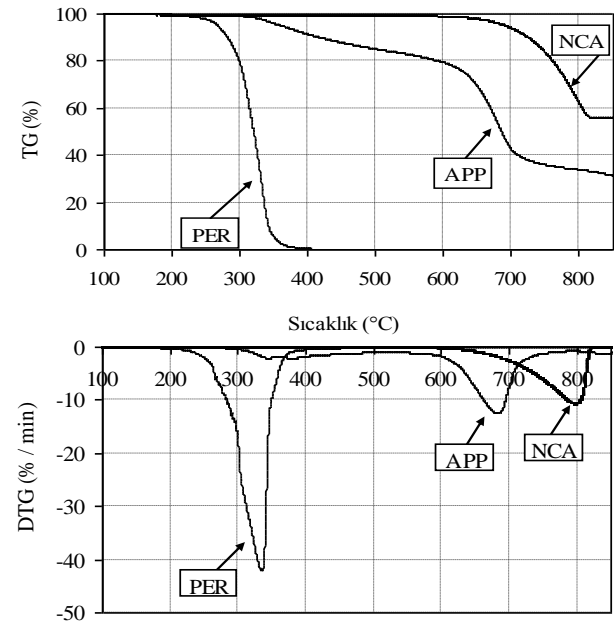
Şekil 6. Ham ve NCA/AP ilaveli rijit poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayısının zamana bağlı değişimi

Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analizler, malzemelerin ısıl bozunma davranışlarını göstermesi açısından önemli analizlerdir. Öncelikli olarak poliüretan köpük malzemeye ilave edilen NCA, APP ve PER'in analizleri yapılmış olup Şekil 7'de termogravimetrik analiz sonuçları verilmiştir. NCA, APP ve PER birbirlerinden farklı bozunma mekanizmaları göstermektedir. NCA yaklaşık olarak 600 °C'de bozunmaya başlamakta olup maksimum bozunma sıcaklığı ve hızı (T_{1max} , R_{1max}) sırasıyla 803.71 °C ve 10.14 %/min olarak tespit edilmiştir. % 99.5 oranında $CaCO_3$ içeren nanokalsit, ısıya maruz kaldığında CaO ve CO_2 'e ayrılmaktadır. PER yaklaşık olarak 194 °C'de bozunmaya başlayarak nanokalsitte olduğu gibi tek basamaklı bozunma davranışı göstermektedir. PER için maksimum bozunma sıcaklığı ve bozunma hızı değerleri sırasıyla (T_{1max} , R_{1max}) 337 °C ve 41.4 %/min dir. APP, üç basamaklı bozunma davranışı göstermekte olup bozunma yaklaşık olarak 285 °C'de başlamaktadır. APP'nin birinci, ikinci ve üçüncü bozunma sıcaklıkları (T_{1max} , T_{2max} ve T_{3max}) sırasıyla 358.03, 688.58 ve 845.48 °C olarak ölçülürken, maksimum bozunma hızları (R_{1max} , R_{2max} ve R_{3max}) sırasıyla 1.92, 12.01 ve 1.24 %/min olarak tespit edilmiştir.

NCA ve AP ilaveli rijit poliüretan köpüklerin termogravimetrik analizleri sonucu elde edilen değerler Tablo 2'de detaylı olarak verilmektedir. % 5, 10 ve 15 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar (T_{5wt} , T_{10wt} ve

T_{50wt}), birinci, ikinci ve üçüncü basamak maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{1max} , T_{2max} ve T_{3max}), maksimum bozunma hızları (R_{1max} , R_{2max} ve R_{3max}) ve 800 °C'de kalan kütle miktarları Tablo 2'de görülmektedir.



Şekil 7. NCA, APP ve PER için TG ve DTG eğrileri

Ham ve NCA ilaveli poliüretan köpük malzemelerin sıcaklığa bağlı kütle kaybı ve kütle kaybı hızları Şekil 8'de verilmiştir. NCA ilavesi ile malzemenin bozunma hızları

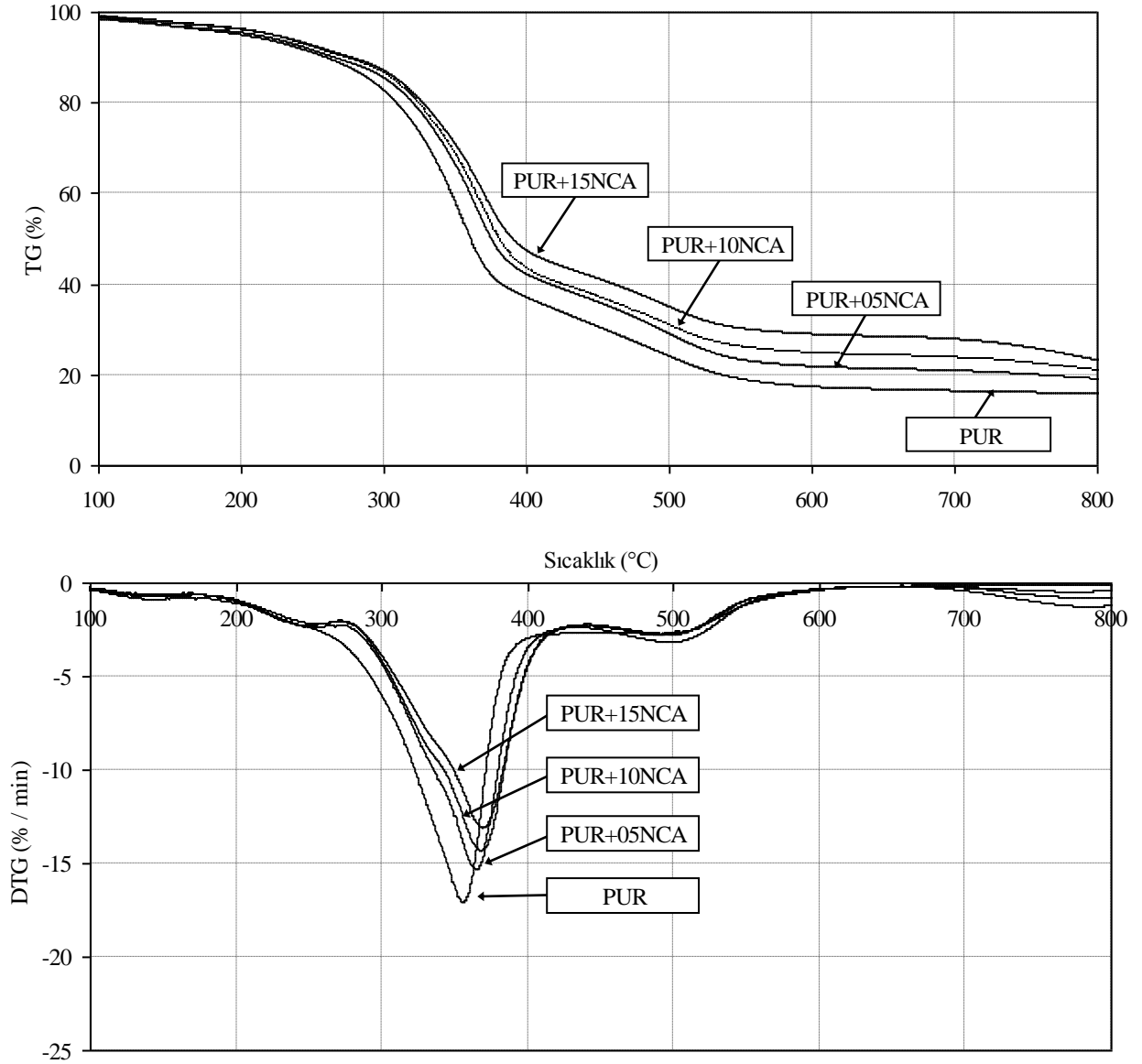
düşmekte ve maksimum bozunma sıcaklıklarında bir miktar artış görülmektedir (Huang ve Wang, 2009; Gao vd., 2011; Thirumal vd., 2009). PUR malzemenin ana bozunma basamağı olan ikinci bozunma basamağı için maksimum bozunma sıcaklık değeri (T_{2max}) 357.8 °C olarak ölçülürken bu değer % 5, % 10 ve % 15 NCA ilavesi için sırasıyla 367.7 °C, 372.0 °C ve 373.1 °C olarak ölçülmüştür. Ana bozunma basamağında maksimum bozunma hızı (R_{2max}) % 15 NCA ilavesi ile yaklaşık olarak % 24.2 oranında yavaşlamıştır. Bu yavaşlamanın sebebinin, nanokalsit katmanlarının malzeme içerisinde bozunma ürünü uçuların dışarı çıkmasını geciktirmesine bağlı olduğu değerlendirilmektedir. Artan dolgu oranına paralel olarak T_{5wt} , T_{10wt} ve T_{50wt} sıcaklıklarında artış göstermektedir. PUR için T_{5wt} , T_{10wt} ve T_{50wt} sıcaklıkları sırasıyla 201.7 °C, 260.1 °C ve 360.4 °C olarak belirlenmiştir. Aynı sıcaklıklar % 15 NCA ilavesi için sırasıyla, 223.3 °C, 278.0 °C ve 389.8 °C olarak ölçülmüştür. % 15 NCA ilavesi ile ana kütle kaybının görüldüğü T_{50wt} sıcaklığı yaklaşık olarak 29.4 °C artış göstermiştir (Pashaei vd., 2010). 800 °C'de kalan kütle miktarı karşılaştırıldığında artan nanokalsit ilavesi ile kalan kütle miktarı da artış göstermektedir. Bu değer % 15 nanokalsit ilavesi ile ham poliüretan köpüğe oranla % 45 artış göstermiştir. Benzer durum farklı dolgu maddelerinin

rijit poliüretan köpük malzemelere ilavesi edilmesi ile de görülmüştür (Czuprynski vd.,2010; Dongya vd., 2012; Zhao vd., 2012; Zhuang ve Yang, 2009; Usta, 2012).

NCA ve AP'nin birlikte ilave edilmesi ile elde edilen köpüklerin TG ve DTG grafikleri Şekil 9'da verilmiştir. Şekil 9'da da görüldüğü üzere kabaran alev geciktirici ilavesi ile bozunma sıcaklıkları düşmekte fakat buna karşın bozunma hızları azalmaktadır. Bununla birlikte 800 °C'de kalan kütle miktarları AP ilavesi ile artış göstermektedir (Tablo 2). Kabaran alev geciktiricilerin en önemli özellikleri, erken bozunmaya uğrayarak malzeme üzerinde bir kabuk oluşturarak alev ile oksijen arasındaki bağın kesilmesine yardımcı olmalarıdır (Usta, 2012). Ayrıca, 800 °C'de kalan kütle miktarları, AP ilavesi ile artmaktadır. Ana bozunma basamağı olan ikinci aşamada en düşük R_{2max} bozunma hızı 15.68 %/min olarak en fazla AP ilavesinin olduğu PUR+05NCA+10AP köpük malzemede görülmüştür. Ayrıca 800 °C de kalan kütle miktarı yine bu köpük malzemede % 26.2 olarak belirlenmiştir. Benzer sonuçlar, rijit poliüretan içerisine kil ve alev geciktirici olarak alüminyum fosfat ilavesi yapılması durumunda da elde edilmiştir (Modesti vd., 2007).

Tablo 2. Ham, % 5, 10 ve 15 nanokalsit ve farklı oranlarda AP ilaveli rijit poliüretan köpükler için TG ve DTG eğrilerinden elde edilen değerler

Numune adı	T_{5wt} (°C)	T_{10wt} (°C)	T_{50wt} (°C)	T_{1max} (°C) R_{1max} (%/min)	T_{2max} (°C) R_{2max} (%/min)	T_{3max} (°C) R_{3max} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
PUR	201.7	260.1	360.4	143.3 -0.822	357.8 -16.910	497.5 -2.646	16.0
PUR+05NCA	211.0	265.9	375.0	150.5 -0.576	367.7 -15.070	509.3 -3.022	19.2
PUR+10NCA	218.5	271.5	380.4	155.0 -0.617	372.0 -14.030	510.0 -2.679	20.8
PUR+15NCA	223.3	278.0	389.8	160.0 -0.588	373.1 -12.820	509.1 -2.625	23.4
PUR+05AP	204.9	258.7	347.9	145.3 -0.771	334.3 -17.390	509.1 -1.302	22.6
PUR+10AP	211.7	257.8	342.4	145.2 -0.669	325.8 -17.028	469.0 -2.066	23.1
PUR+15AP	214.3	256.3	343.2	144.2 -0.606	329.4 -13.870	466.7 -2.163	25.8
PUR+05NCA+05AP	212.0	263.1	356.8	145.6 -0.638	345.3 -21.830	479.0 -2.010	22.6
PUR+05NCA+10AP	217.2	258.3	352.6	148.3 -0.768	349.3 -15.680	481.6 -1.808	26.2
PUR+10NCA+05AP	223.7	272.4	368.0	155.4 -0.475	352.0 -23.900	500.2 -2.194	24.1



Şekil 8. Ham ve nanokalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

UL 94 Yatay Yanma Test Sonuçları

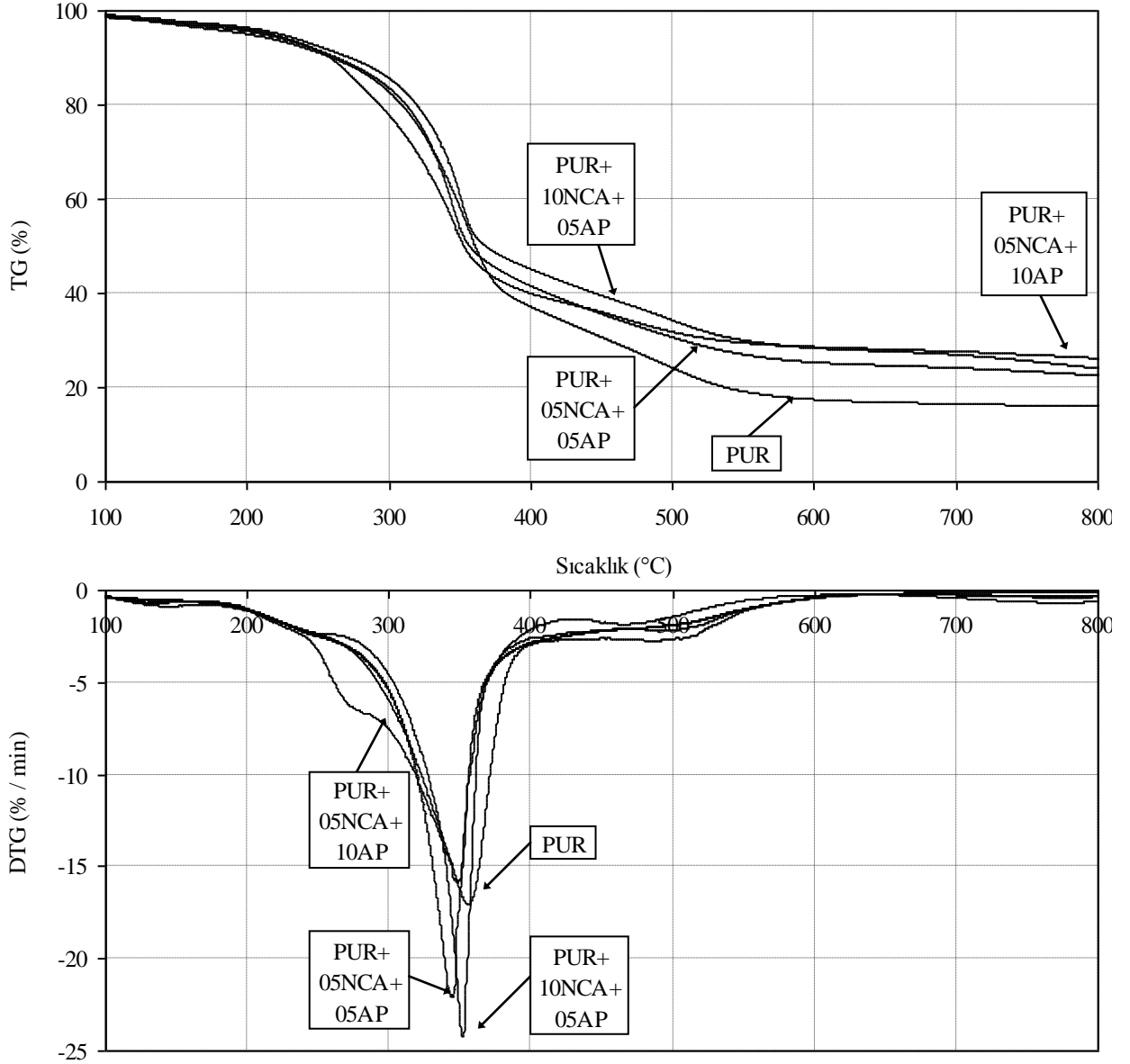
UL94 testi, polimerik malzemelerin tutuşabilirliğini ve alev ilerleme hızını değerlendirmek için uygulanan bir testtir (UL 94 Standard, 1996; Amiri vd., 2013).

Bu çalışmada, UL 94 standardında köpük malzemeler için uygulanabilen yatay yanma testleri gerçekleştirilmiştir. Ham ve NCA ilaveli köpük malzemelerin UL 94 yatay yanma testleri sonrası görüntüleri Şekil 10'da verilmiştir. Alevin ilerleme durumu incelendiğinde, nanokalsit ilavesi ile köpük malzemenin yanma direncinin azalarak alevin birinci referans çizgisini geçerek daha fazla ilerlediği görülmektedir.

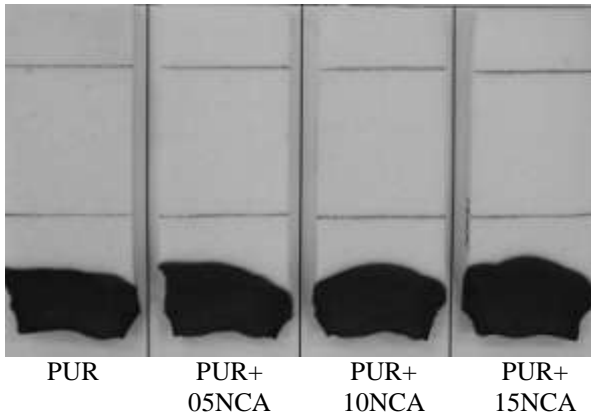
Nanokalsitin, endotermik reaksiyon ile ısıl bozunmaya uğrayarak CaO ve CO₂ olarak ayrışmasından dolayı bir

miktar soğuma olması ve ortaya çıkan CO₂ gazının yanıcı gazların konsantrasyonlarını azaltmasından dolayı gaz fazında bir alev geciktirme özelliği beklenmesine rağmen böyle bir durum görülmemiştir. Hatta tutuşma ve yanma sonrası oluşan ısı ile ortaya çıkan CO₂ gazının, köpük malzemeden ayrılırken kapalı hücreleri açık hale getirerek hücre yapısını bozduğu, bunun da malzemenin yanma direncini zayıflattığı değerlendirilmektedir.

PUR malzemeye sadece kabaran alev geciktirici olarak AP'nin % 5, % 10 ve % 15 oranlarında ilavesi ile elde edilen köpük malzemelerin UL 94 yatay yanma testi sonrası görüntüleri, Şekil 11'de verilmektedir. AP ilaveli köpük malzemelerde kabaran alev geciktirici özelliğinin etkisi ile alevin birinci referans çizgisini tam olarak geçmediği ve AP oranı arttıkça malzemenin yanmaya karşı direncinin arttığı açıkça görülmektedir (Usta, 2012).



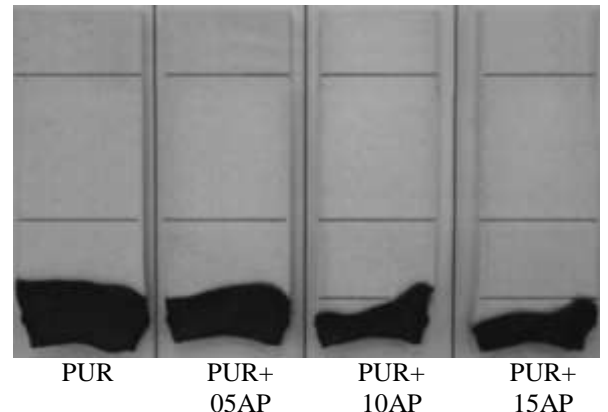
Şekil 9. Ham, nanokalsit ve APP/PER ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri



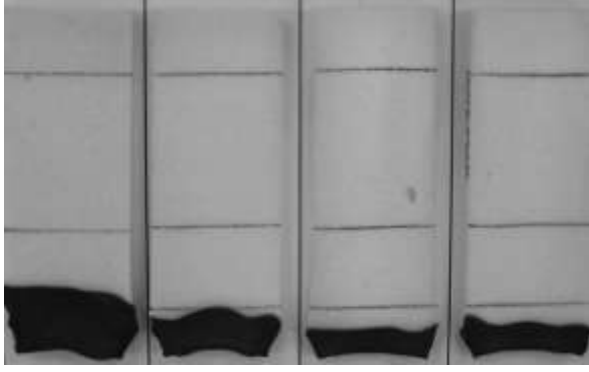
Şekil 10. Ham ve nanokalsit ilaveli rijit poliüretan köpüklerin UL94 test sonrası görüntüleri

NCA ve AP ilaveli poliüretan köpük malzemelerin UL 94 yatay yanma testi sonrası görüntüleri Şekil 12'de verilmektedir. Poliüretan köpük malzemeye dolgu maddesi olarak kullanılan NCA ve AP'nin, birlikte kullanılması durumunda % 5 NCA ve % 5 AP ilaveli köpük malzemenin,

% 15 AP ilaveli köpük malzemeye yakın yanma direnci gösterebildiği görülmektedir. Bununla birlikte, % 5 NCA + %10 AP ve % 10 NCA + %5 AP ilaveli malzemelerin UL 94 yatay yanma testi baz alındığında yanma dirençlerinin daha da iyi olduğu ifade edilebilir.



Şekil 11. Ham ve AP ilaveli rijit poliüretan köpüklerin UL94 test sonrası görüntüleri



PUR+ PUR+ PUR+
PUR 05NCA+ 05NCA+ 10NCA+
05AP 10AP 05AP

Şekil 12. Ham ve NCA/AP ilaveli rijit poliüretan köpüklerin UL94 test sonrası görüntüleri

NCA (% 99.5 CaCO₃) ve AP'nin (amonyum polifosfat/pentaeritritol) birlikte ilave edildiği rijit poliüretan köpüklerin UL 94 yatay yanma testlerinde yanma direncinde olumsuzluk görülmez iken, kalsiyum karbonat ve amonyum polifosfat/pentaeritritol ilaveli polipropilen malzemenin UL 94 dikey yanma ve kütle kayıp/konik kalorimetre testlerinde, kalsiyum karbonatın amonyum polifosfat ile reaksiyona girerek kalsiyum fosfat oluşumuna sebep olduğu ve kabaran alev geciktiriciden beklenen yeterli seviyede kabaranın ve karbonlaşan tabakanın oluşmuyarak, malzemenin yanma direncinin azaldığı rapor edilmiştir (Almeras vd., 2003; Isıtman vd., 2011).

Aynı malzemelerin farklı yanma testlerine maruz bırakılmalarında benzer eğilimler görülmekle birlikte farklı sonuçlar da elde edilebilmektedir. Farklı sonuçlar yanma testlerinin farklı uygulama şekilleri ve farklı malzeme özellikleri ile açıklanabilmektedir (Morgan ve Bundy, 2007; Thirumal vd., 2010; Lorenzetti vd., 2012; Yang vd., 2014; Xu vd., 2014; Li vd., 2014). Her bir test, gerçek şartlarda oluşabilecek yanmayı belirli bir oranda temsil edebilmektedir. Ayrıca, alev geciktirici maddelerin ilave edildikleri malzemelerin tutuşma ve yanmaya karşı dirençlerini farklı mekanizmalarla artırabildiği bilinmektedir. Bazı alev geciktiriciler gaz fazında, bazıları yoğunlaşmış fazda etkili olurken bazı alev geciktirici sistemler ise hem gaz hem de yoğunlaşmış fazda etkili olabilmektedir (Chattopadhyay ve Webster, 2009).

Köpük malzemeler için uygulanan UL 94 yatay yanma testinde, APP'nin tamamının CaCO₃ vasıtasıyla etkisiz hale getirilmediği kısmi olarak karbonlaşmış bir tabaka oluştuğu gözlenmiş olup, alev bekinde temas eden kısımdan tutuşma sonucu endotermik reaksiyon sonucu soğuma ve CO₂, H₂O ve NH₃ gazların oluşumu, yanıcı gaz konsantrasyonunu azaltarak yanma hızının azalmasına ve alevin ilerlemesini engelleyerek sönmesine sebep olduğu değerlendirilmektedir. Bu testte hem gaz hem de yoğunlaşmış fazda alev geciktirmenin etkili olduğu değerlendirilmektedir. Benzer sonuçlar, Deodhar vd. (2011)'nin CaCO₃/APP ilaveli polipropilen kompozit malzemenin FMVSS 302 yatay yanma testlerinin

sonuçlarını sunduğu yayında da rapor edilmiştir. Yatay yanma testinde yanma direncinin artışı APP ile CaCO₃'ün reaksiyona girmesi sonucu CO₂, H₂O ve NH₃ gazlarının oluşması ve yanıcı gaz konsantrasyonunun azalması ile açıklanmıştır. Ayrıca, kalsiyum fosfat oluşumunun belirli süre yanıcı gaz çıkışını azaltacak şekilde bariyer oluşturduğu da belirtilmiştir.

Konik kalorimetre testi, özellikle UL 94 yatay yanma testinden birçok yönden farklı yanma senaryolarını temsil etmektedir. Konik kalorimetre testinde malzeme üzerine sürekli sabit bir ısı akışı verildiği için gaz fazındaki yanabilen gazların konsantrasyonlarının azalmasından daha çok yoğunlaşmış fazda alev ile malzemenin yanmayan kısmı arasında ısı ve oksijen geçişini azaltabilecek bir karbonlaşmış tabaka oluşması durumunda malzemenin yanma direncinde artış olduğu sonucuna ulaşılabilmektedir (Morgan ve Bundy, 2007). Ayrıca, UL 94 dikey yanma testinde, tutuşma sonrası oluşan yüksek sıcaklıktaki gazların malzemenin üst kısmına doğru hızla ilerleyerek malzemenin ısı iletimi yanında etkili bir şekilde taşınım ve ışınım ile daha fazla sıcaklığının artarak ısıl bozunmaya uğramasına sebep olduğu ve alev beki uzaklaştırıldığında bile yanmanın devam edebildiği bilinmektedir. Ayrıca, yatay yanma testinde sabit duran alev bekinin aksine, dikey yanma testinde malzemenin boyu yanmanın etkisi ile kısaltıkça alev bekinin belirli bir uzaklığı koruyacak şekilde yukarı kaldırılması gerekmektedir. Bu da belirli bir süre malzemenin sürekli alev bekinde maruz kalmasına sebep olmaktadır (Chattopadhyay ve Webster, 2009).

SONUÇLAR

Bu çalışmada, rijit poliüretan köpük hammaddelerine göre birim fiyatı oldukça düşük olan nanokalsitin kütlece % 15 oranına kadar dolgu maddesi olarak kullanılmasının malzeme özelliklerine etkileri incelenmiştir. Nanokalsit ilavesinin, köpük malzemenin ısı iletim katsayısı ve ısıl bozunmaya karşı direnci üzerine olumlu etkileri bulunmakla birlikte malzemenin yanma direncini azalttığı tespit edilmiştir. Bu durumda, kalsitin tek başına dolgu malzemesi olarak kullanılmasının yanma direnci noktasından sakıncalı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, nanokalsitin, halojen içermeyen amonyum polifosfat ve pentaeritritolden oluşan kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanılması incelemeye alınmış olup, nanokalsitin ve kabaran alev geciktiricinin birlikte kullanılmasının ısı iletim katsayısı ve ısıl bozunma direncinde olumsuz bir durum oluşturmadan, UL 94 yatay yanma testi baz alındığında malzemenin yanma direncinde de artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, farklı yanma testlerinin farklı yanma senaryolarını temsil edebildiği yaklaşımı ile bu köpük malzemelerin farklı yanma testleri ile yanma direnci üzerine daha detaylı çalışmalar yapılmasının gerekli olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca, nanokalsit / kabaran alev geciktirici ilavesinin, köpük malzemenin zamana bağlı ısı iletim katsayısındaki değişimine de olumsuz bir etki yapmadığı belirlenmiştir.

TEŞEKKÜRLER

Yazarlar, bu çalışmaya BAP - 2014FBE026 nolu proje kapsamında desteğinden dolayı Pamukkale Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkürlerini sunmaktadırlar. Ayrıca, bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde TÜBİTAK - 108T246 nolu proje kapsamında verilen destekle oluşturulan altyapı kullanıldığı için TÜBİTAK'a, ultrasonik homojenizatörün temini için TÜBA üyesi Prof. Dr. Muzaffer TOPCU ve TÜBA'ya yazarlar teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Ali V., Kamal N., Haque F.Z., Zulfequar M. and Husain M., 2006, Preparation and Characterization of Polyether-Based Polyurethane Dolomite Composite, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2337–2342.

Almeras X., Le Bras M., Putch F., Bourbigot S., Marosi G. and Anna P., 2003, Effect of Fillers on Fire Retardancy of Intumescent Polypropylene Blends, *Macromolecular Symposia*, 198, 435-447.

Amiri R. N., Tirri T. and Wilen C., 2013, Flame Retardant Polyurethane Nanocomposite: Study of Clay Dispersion and Its Synergetic Effect with Dolomite, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 4, 1678-1685.

ASTM C1113, 2013, Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire. ASTM International, West Conshohocken, PA, U.S.A.

ASTM D3576-04, 2004, Standard Test Method for Cell Size of Rigid Cellular Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, U.S.A.

Bastin B., Paleja R. and Lefebvre J., 2003, Fire Behavior of Polyurethane Foams, *Journal of Cellular Plastics*, 39, 323-340.

Bian X., Tang J., Li Z., Lu Z. and Lu A., 2007, Dependence of Flame-Retardant Properties on Density of Expandable Graphite Filled Rigid Polyurethane Foam, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3347–3355.

Chattopadhyay D.K. and Webster, D. C., 2009, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progress in Polymer Science*, 34, 1068-1183.

Chen-Yang Y. W., Yang H. C., Li G. J. and Li Y. K., 2004, Thermal and Anticorrosive Properties of Polyurethane Clay Nanocomposites, *Journal of Polymer Research*, 11, 275–283.

Corcione C. E., Maffezzoli A. and Cannoletta D., 2009, Effect of a Nanodispersed Clay Fillers on Glass Transition of Thermosetting Polyurethane, *Macromolecular Symposia*, 286, 180-186.

Czuprynski B., Paciorek-Sadowska J. and Liszkowska J., 2010, Properties of Rigid Polyurethane - Polyisocyanurate

Foams Modified with the Selected Fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 2460–2469.

Demir H., Arkis E., Balköse D. and Ülkü S., 2005, Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives, *Polymer Degradation and Stability*, 89, 478–483.

Deodhar S., Shanmuganathan K., Fan Q., Wilkie C. A., Costache M. C., Dembsey N. A. and Patra P. K., 2011, Calcium Carbonate and Ammonium Polyphosphate-Based Flame Retardant Composition for Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 1866-1873.

Donate-Robles J. and Martin-Martinez J. M., 2011, Comparative Properties of Thermoplastic Polyurethane Adhesive Filled with Natural or Precipitated Calcium Carbonate, *Macromolecular Symposia*, 301, 63–72.

Dongya Y., Hanqing Z., Fengxian Q. and Li H., 2012, Investigation of Polyurethane (Urea)/Modified Nano-Calcium Carbonate Hybrid Aqueous Dispersions and Their Films, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 2896–2901.

Fan H., Tekeei A., Suppes G. J. and Hsieh F., 2012, Properties of Biobased Rigid Polyurethane Foams Reinforced with Fillers: Microspheres and Nanoclay, *International Journal of Polymer Science*, Article ID: 474803.

Fereidoonnia M., Barmar M. and Barikani M., 2008, Influence of a Reactive Organoclay on Polymerization and Properties of Polyurethane Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 90–96.

Gao X., Zhu Y., Zhou S., Gao W., Wang Z. and Zhou B., 2011, Preparation and Characterization of Well-dispersed Waterborne Polyurethane/CaCO₃ Nanocomposites, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 377, 312–317.

Hu X. and Wang D., 2013, Enhanced Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foam by Intumescent Flame Retardants, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 1, 238-246.

Huang N. and Wang J., 2009, A TGA-FTIR Study on the Effect of CaCO₃ on the Thermal Degradation of EBA Copolymer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84, 124–130.

Isitman N. A., Dogan M., Bayramli E. and Kaynak C., 2011, Fire Retardant Properties of Intumescent Polypropylene Composites Filled with Calcium Carbonate, *Polymer Engineering and Science*, 51, 875-883.

Kim S. H., Lee M. C., Kim H. D., Park H. C., Jeong H. M., Yoon K. S. and Kim B. K., 2010, Nanoclay Reinforced Rigid Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1992–1997.

- Leong Y. W., Abu Bakar M. B., Mohd. Ihsak Z. A. and Arifin A., 2004, Effects of Filler Treatments on the Mechanical, Flow, Thermal, and Morphological Properties of Talc and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 413-426.
- Li C., Kang N., Labrandero S. D., Wan J., Gonzalez C. and Wang D., 2014, Synergistic Effect of Carbon Nanotube and Polyethersulfone on Flame Retardancy of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 1040-1047.
- Lindholm J., Brink A., Wilen C. and Mikko Hupa M., 2012, Cone Calorimeter Study of Inorganic Salts as Flame Retardants in Polyurethane Adhesive with Limestone Filler, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 1793-1800.
- Lorenzetti A., Modesti M., Gallo E., Scharrel B., Besco S. and Roso M., 2012, Synthesis of Phosphinated Polyurethane Foams with Improved Fire Behaviour, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2364-2369.
- Mantilaka M.M.M.G.P.G., Karunaratne D.G.G.P., Rajapakse R.M.G. and Pitawala H.M.T.G.A., 2013, Precipitated Calcium Carbonate/poly(methyl methacrylate) Nanocomposite Using Dolomite: Synthesis, Characterization and Properties, *Powder Technology*, 235, 628-632.
- Marrucho I. M., Santos F., Oliveira N. S. and Dohrn R., 2005, Aging of Rigid Polyurethane Foams: Thermal Conductivity of N₂ and Cyclopentane Gas Mixtures, *Journal of Cellular Plastics*, 41, 207-224.
- Meng X., Ye L., Zhang X., Tang P., Tang J., Ji X. and Li Z., 2009, Effects of Expandable Graphite and Ammonium Polyphosphate on the Flame-Retardant and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 853-863.
- Mishra S., Shimpi N. G. and Patil U. D., 2007, Effect of Nano CaCO₃ on Thermal Properties of Styrene Butadiene Rubber (SBR), *Journal of Polymer Research*, 14, 449-459.
- Modesti M., Lorenzetti A. and Besco S., 2007, Influence of Nanofillers on Thermal Insulating Properties of Polyurethane Nanocomposites Foams, *Polymer Engineering And Science*, 47, 9, 1351-1358.
- Morgan A. B. and Bundy M., 2007, Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics, *Fire and Materials*, 31:257-283.
- Pashaei S., Siddaramaiah, Syed A. A., 2010, Thermal Degradation Kinetics of Polyurethane/Organically Modified Montmorillonite Clay Nanocomposites by TGA, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 777-783.
- Romero-Ibarra I.C., Bonilla-Blancas E., Sanchez-Solis A. and Manero O., 2012, Influence of The Morphology of Barium Sulfate Nanofibers and Nanospheres on The Physical Properties of Polyurethane Nanocomposites, *European Polymer Journal*, 48, 670-676.
- Saha M. C., Kabir M. E. and Jeelani S., 2008, Enhancement in Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Foam Infused with Nanoparticles, *Materials Science and Engineering A*, 479, 213-222.
- Saint-Michel F. Chazeau L. and Cavaille J., 2006, Mechanical Properties of High Density Polyurethane Foams: II Effect of The Filler Size, *Composites Science and Technology*, 66, 2709-2718.
- Sonawane S. S., Mishra S. and Shimpi N. G., 2010, Effect of Nano-CaCO₃ on Mechanical and Thermal Properties of Polyamide Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, 38-44.
- Tarakçılar A. R., 2011, The Effects of Intumescent Flame Retardant Including Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol and Fly Ash Fillers on The Physicomechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 2095-2102.
- Thirumal M., Khastgir D., Singha N. K., Manjunath B. S. and Naik Y. P., 2009, Effect of a nanoclay on The Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties of Rigid Polyurethane Foam, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46, 704-712.
- Thirumal M., Singha N. K., Khastgir D., Manjunath B. S. and Naik Y. P., 2010, Halogen-Free Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams: Effect of Alumina Trihydrate and Triphenylphosphate on the Properties of Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 2260-2268.
- Tuen B. S., Hassan A. and Bakar A. A., 2012, Thermal Properties and Processability of Talc- and Calcium Carbonate-Filled Poly(vinyl chloride) Hybrid Composites, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 83-94.
- UL 94 Standard, 1996, Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances; Underwriters Laboratories Inc.: Northbrook, IL.
- Usta N., 2012, Investigation of Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foams Containing Fly Ash and Intumescent Flame Retardant by Using a Cone Calorimeter, *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 3372-3382.
- Wang J. Q. and Chow W. K., 2003, A Brief Review on Fire Retardants For Polymeric Foams, *Journal of Cellular Plastics*, 39, 323-340.

Widya T. and Macosko C. W., 2005, Nanoclay-Modified Rigid Polyurethane Foam, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 44, 897-908.

Xu Z., Tang X. and Zheng J., 2008, Thermal Stability and Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foams/Organoclay Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47, 1136-1141.

Xu Y., Chen M., Ning X., Chen X., Sun Z., Ma Y., Qin J., Yu J., Zhang Z., Yang L., Bo X. and Chen Z., 2014, The Thermal Stability and Flammability of Expandable Graphite-Filled Polypropylene/ Thermoplastic Polyurethane Blends, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 53, 756-768.

Yang H., Song L., Tai Q., Wang X., Yu B., Yuan Y., Hu Y. and Yuen R. K. K., 2014, Comparative Study on the Flame Retarded Efficiency of Melamine Phosphate, Melamine Phosphite and Melamine Hypophosphite on Poly(Butylene Succinate) Composites, *Polymer Degradation and Stability*, 105, 248-256.

Yurtseven R., Tarakçılar A.R., Topcu M., 2013, Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Farklı Uçucu Küllerin Sert Poliüretan Köpük Malzemelerin Mekanik Özellikleri ile Isıl ve Yanma Davranışları Üzerine Etkileri, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28, 4, 841-853.

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

Zhao Z, Guo Q., Qian J. and Pan G., 2012, Mechanical Properties and Tribological Behaviour of Polyurethane Elastomer Reinforced with CaCO₃ Nanoparticles, *Polymers & Polymer Composites*, 20, 7, 575-580.

Zhuang Z. and Yang Z., 2009, Preparation and Characterization of Colloidal Carbon Sphere/Rigid Polyurethane Foam Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 3863-3869.



Bilal AYDOĞAN, 1980 yılında Acıpayam-Denizli’de doğdu. Lisans eğitimini 2003 yılında Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde tamamladı. Pamukkale Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde 2008 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlamış olup halen aynı bölümde doktora eğitimine devam etmektedir. Doktora eğitiminde poliüretan kompozit malzemeler, inorganik dolgu maddeleri, alev geciktiriciler ve bu malzemelerin ısıl bozunma ve yanma davranışları üzerine çalışmalar yapmaktadır. Halen, Mehmet Akif Üniversitesi Teknik Bilimler M.Y.O' nda öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır.



Nazım USTA, 1968 yılında Kayseri’de doğdu. Lisans ve yüksek lisans eğitimini O.D.T.Ü Makine Mühendisliği Bölümünde 1990 ve 1993 yıllarında tamamlamış olup, doktora derecesini 1999 yılında Leeds Üniversitesi (İngiltere) Makine Mühendisliği Bölümünden almıştır. Yakıtlar, alternatif yakıtlar, içten yanmalı motorlar, yanma, iklimlendirme-soğutma, polimer malzemelerin ısıl bozunma ve yanma karakteristikleri üzerine çalışmalar ve projeler yürütmektedir. Halen, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünde öğretim üyesi (Prof. Dr.) olarak çalışmaktadır.