

# NANOKİL VE KABARAN ALEV GECİKTİRİCİ İLAVESİNİN RİJİT POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA DAVRANIŞLARINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

**Bilal AYDOĞAN, Nazım USTA**

Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kınıklı 20070 Denizli, Türkiye.  
[baydogan08@pau.edu.tr](mailto:baydogan08@pau.edu.tr), [n\\_usta@pau.edu.tr](mailto:n_usta@pau.edu.tr)

(Geliş/Received: 19.11.2013; Kabul/Accepted: 11.02.2015)

## ÖZET

Rijit poliüretan köpük malzemelere, bu malzemelerin özelliklerini iyileştirmek ve maliyetleri düşürmek için farklı inorganik maddeler ilave edilmektedir. Bu inorganik maddeler içinde, kilin toplam kütleinin en fazla % 6 oranına kadar poliüretan köpük malzemeye ilave edildiği belirlenmiştir. Bu çalışmada ise, yazarların bilgisi dahilinde, ilk defa % 15'e varan oranda nanokil ve amonyum polifosfat/pentaeritritolden oluşan kabaran alev geciktiricinin ilavesi yapılmıştır. Nanokil ve kabaran alev geciktirici ilavesinin, köpük malzemelerin hücre boyutuna, ısı iletim katsayısına, ısı bozunma ve yanmaya karşı direncine etkileri incelenmiştir. Bunlara ek olarak, köpük malzemelerin zamanla ısı iletim katsayılarındaki değişim ve dolgu/alev geciktiricilerin bu değişime etkileri üzerine literatürde yeterli bilgi bulunmadığı dikkate alınarak üretimden sonra iki aylık bir süre içerisinde, köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimi de takip edilmiştir. Deneysel sonuçlar, nanokilin % 15 oranında ilavesi ile köpük malzemenin ısı kararlılığının ve yanma direncinin iyileştirilebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, nanokil ve kabaran alev geciktiricinin birlikte ilavesinin köpük malzemenin ısı bozunma ve yanmaya karşı direncini daha da iyileştirdiği belirlenmiştir. Aynı zamanda nanokil/kabaran alev geciktirici ilavesinin köpük malzemenin ısı iletim katsayısında az bir miktar artışa sebep olduğu da tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Rijit poliüretan köpük, nanokil, kabaran alev geciktirici, ısı iletim katsayısı, ısı bozunma, yanma davranışı

## INVESTIGATION THE EFFECTS OF NANOCILAY AND INTUMESCENT FLAME RETARDANT ADDITIONS ON THERMAL AND FIRE BEHAVIOUR OF RIGID POLYURETHANE FOAMS

### ABSTRACT

Different inorganic materials are added into rigid polyurethane foams for improving properties and reducing production costs. Among them, it was found that nanoclay was added up to 6 % in the total mass. In this study, with the best knowledge of the authors, nanoclay / intumescent flame retardant composed of ammonium polyphosphate and pentaerythritol were added up to 15 % in the total mass into the rigid polyurethane foams for the first time. The effects of nanoclay and intumescent flame retardant additions on the cell size, the coefficient of thermal conductivity, the thermal degradation and the fire resistance were investigated. Furthermore, there is a lack of information in the literature about changes of the thermal conductivity of the foams with respect to time and the effects of fillers and flame retardants on the changes. Therefore, the changes of thermal conductivity coefficients of the foams were examined during two months after the productions. Experimental results indicated that the fire resistance and the thermal stability of the foams could be enhanced with 15 % nanoclay addition. However, nanoclay and the intumescent flame retardant additions into rigid polyurethane foams caused better thermal stability and fire resistance. Meanwhile, it was found that the incorporation of nanoclay / the intumescent flame retardant resulted in slightly increasing in thermal conductivity of the foams.

**Keywords:** Rigid polyurethane foam, nanoclay, intumescent flame retardant, coefficient of thermal conductivity, thermal degradation, fire behaviour

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Düşük ısı iletim katsayısına sahip rijit poliüretan köpük malzemeler, özellikle farklı sektörlerde ısı yalıtım uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, rijit poliüretan köpük malzemelerin ısıl bozunma ve yanmaya karşı dirençlerinin düşük olması, bu malzemelerin kullanımında önemli sınırlamalar getirmektedir. Bu yüzden, bu özelliklerin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu malzemelerin ısıl bozunma ve yanma dirençlerinin artırılması için uygulanan yöntemler arasında, farklı alev geciktiriciler [1-5] ve dolgu maddelerinin [6-11] ilavesi önemli bir yer tutmaktadır. Malzemelerin ısıl bozunma ve yanma direnci artırılırken, ısı iletim katsayısı ve mekanik özelliklerindeki değişimlerin de incelemeye alınması gerekmektedir [12, 13]. Ayrıca, ilave edilen alev geciktiricilerin ve dolgu maddelerinin, malzemenin maliyetini dikkate değer bir oranda artırmaması da beklenen bir durumdur. Bunlara ek olarak, alev geciktiricilerin ve dolgu maddelerinin birlikte ilaveleri ile sinerjik etki oluşması sonucu malzeme özelliklerinde iyileşmelerin olabileceği de belirlenmiştir [14-16].

Poliüretan köpük malzemelere ilave edilecek dolgu maddelerinin fiyatlarının, poliüretan köpük hammaddelerinin fiyatlarına göre oldukça düşük olması önemli bir avantaj olarak görülmektedir. Uygulamalarda bu dolgu maddelerinin yapıları önemli olmakla birlikte, bu maddelerin boyutlarının da dikkate alınması gerektiği tespit edilmiştir. Dolgu maddelerinin boyutları büyük olduğunda köpük malzemenin hücre duvarlarını yıkarak yapının bozunmasına sebep olduğu, buna bağlı olarak da mekanik özellikleri ve ısı iletim katsayısını olumsuz etkilediği bilinmektedir [17]. Bu yüzden, dolgu maddelerinin küçük boyutlarda, özellikle nano boyutta ilave edilmesi tavsiye edilmektedir [18,19].

Nano boyutta dolgu maddeleri arasında nanokilin rijit poliüretan malzemelerde % 1-6 oranlarında kullanıldığı farklı çalışmalar bulunmaktadır [11, 13, 20-22]. Yapılan çalışmalarda nano boyutta partiküllerin hammadde içerisine homojen bir şekilde dağıtılmasının çok önemli olduğu, aksi takdirde nano boyutta partikül kullanılmasına rağmen bu partiküllerin malzeme içerisinde topaklanabildiği ve daha büyük boyutta madde olarak olumsuzluklara sebep olabildiği rapor edilmiştir.

Saha ve diğ. [13], nanokil partiküllerin poliüretan hammadde içerisinde homojen dağılımı için mekanik homojenizatör haricinde ultrasonik homojenizatör kullanılmasının etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Ultrasonik dalgaların, topaklaşan partiküllerin birbirinden ayrılmasını ve böylece de partiküllerin sıvı hammadde içerisine homojen bir şekilde dağılmasını sağladığı bildirilmektedir.

Poliüretan köpük malzemelere ilave edilen alev geciktirici ve dolgu maddelerinin miktarı, doğrudan malzemenin özelliklerini etkilemektedir. Thirumal ve diğ. [23], yaklaşık % 5'e kadar farklı oranlarda nanokil ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarında artışa sebep olduğunu belirlemişlerdir. Pashaei ve diğ. [20] ise poliüretan köpük malzeme içerisine nanokil ilavesinin, ilave oranına bağlı olarak malzemenin ısıl bozunmaya karşı daha fazla direnç gösterdiğini ve daha yavaş bozunduğunu tespit etmişlerdir.

Literatürde yapılan çalışmalarda, genel olarak toplam hammadde kütle oranla % 6'dan daha düşük oranlarda nanokil maddesinin rijit poliüretan köpüklere dolgu veya katkı malzemesi olarak ilavesinin incelemeye alındığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, maliyetleri düşürmek, ısıl bozunma ve yanma direncini artırmak için nanokilin dolgu maddesi olarak daha yüksek oranlarda kullanılmasının araştırılmasının önemli olduğu değerlendirilmektedir. Bu çalışmada, ilk defa toplam hammadde kütle oranla % 6'nın üzerinde % 15'e kadar rijit poliüretan köpük malzeme içerisine dolgu malzemesi olarak nanokil ilave edilerek malzemenin özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Ayrıca, yazarların bilgisi dahilinde, ilk defa % 15 nanokil ve amonyum polifosfat / pentaeritritol karışımından oluşan kabaran alev geciktiricinin birlikte rijit poliüretan köpük malzemeye ilave edilmesinin köpük malzemesinin özelliklerine etkileri belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, literatürde önemli bir eksiklik olan ve çok az sayıda çalışmanın yapıldığı rijit poliüretan köpük malzemelerin çok önemli bir özelliği olan ısı iletim katsayısının zamana bağlı değişimleri ve ilave edilen dolgu maddelerinin bu değişime etkileri de incelenmiştir.

## 2. MALZEMELER VE YÖNTEMLER (MATERIALS AND METHODS)

### 2.1. Malzemeler (Materials)

Bu çalışmada, poliüretan köpük hammaddeleri olarak kullanılan poliöl (Evopour 1122-28) ve izosiyanat (PMDI - polimerik difenilmetan diizosiyanat) TEKPOL Teknik Poliüretan San. ve Tic. A.Ş. (İstanbul) firmasından temin edilmiştir. Poliölün 25 °C'deki yoğunluğu ve viskozitesi sırasıyla 1130 kg/m<sup>3</sup> ve 300 mPa.s iken, izosiyanatın değerleri sırasıyla 1230 kg/m<sup>3</sup> ve 210 mPa.s olup NCO içeriği % 31,2 oranındadır. Çalışmalarda kullanılan nanokil, NANOKİL İth. İhr. İnş. Tic. Ltd. Şti. (Erzurum) firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada, NCL olarak gösterilecek olan nanokilin kimyasal yapısında başlıca % 53,28 SiO<sub>2</sub>, % 20,67 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 6,13 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 2,82 MgO ve % 1,71 CaO bulunmaktadır. Kabaran alev geciktirici sistem sentezinde kullanılan amonyum polifosfat (APP, n > 1000) FR-MASTER ve pentaeritritol (PER) MKS Marmara Kimya Sanayi A.Ş. (İstanbul) firmasından temin edilmiştir.

## 2.2. Numunelerin Hazırlanması (Preparation of Samples)

Poliüretan köpük malzeme (PUR) üretiminde polioliol/izosiyanat oranı, üretici firma tavsiyesi doğrultusunda 1,18/1 oranında uygulanmıştır. Köpük malzemeye ilave edilecek NCL, APP ve PER, üretimler öncesi 24 saat süresince  $100 \pm 2$  °C sıcaklıktaki etüvde kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bundan sonraki kısımlarda AP olarak gösterilecek kabaran alev geciktirici oluşumunda kullanılan APP/PER oranı 2/1 olarak uygulamaya alınmıştır [16, 24]. NCL ve AP (APP/PER) maddelerinin ilaveleri, toplam kütle için % 5, % 10 ve % 15 olacak şekilde poliüretan hammaddeleri aynı oranda eksilti olarak yapılmıştır. Ayrıca, NCL ve AP sinerjik etki oluşumunun incelenmesi için, birlikte ilaveleri de incelemeye alınmıştır. Tablo 1’de NCL ve/veya AP ilaveli poliüretan köpük malzemelerin içerikleri verilmiştir. Numune adı kısmında NCL ve AP önündeki rakamlar, bu maddelerin toplam kütledeki oranını göstermektedir. % 15’in üzerinde NCL/AP ilave edilmesi durumunda köpük malzeme oluşumunda ortaya çıkan problemlerden dolayı, oran daha fazla artırılmamıştır. Polioliol içerisine eklenen NCL ve/veya AP önce mekanik homojenizatör ile 5 dakika homojenize edildikten sonra, özellikle NCL partiküllerin topaklanma durumunu ortadan kaldırmak için 2 dakika süre ile bir ultrasonik homojenizatör (20 kHz) kullanılarak homojenize işlemi tamamlanmıştır.

Homojenize işlemi sonrası NCL ve/veya AP içeren polioliol ile izosiyanat  $3000 \text{ min}^{-1}$  dönme sayısına sahip bir mekanik karıştırıcı ile  $12 \pm 0,5$  s süre ile karıştırıldıktan sonra, pres altında  $40 \pm 0,5$  °C’ye kadar ısıtılmış, iç ölçüleri 350mm\*350 mm\*50 mm olan kalıp içerisine dökülerek kalıbın ağzı kapatılmış ve alttan ve üstten ısıtmalı bir pres altında  $40 \pm 0,5$  °C sıcaklıkta 25 dakika bekletilmiştir. Daha sonra kalıptan çıkarılan numuneler, bir gün  $22 \pm 3$  °C sıcaklığa sahip laboratuvar ortamında bekletildikten sonra, testler için uygun boyutlarda kesilerek  $23 \pm 1$  °C sıcaklık ve %  $50 \pm 3$  bağıl nem ortamındaki özel bir şartlandırıcıda en az 48 saat bekletilmiştir.

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

Köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının ölçümleri, ASTM C1113 standardına uygun olarak, sıcak tel yöntemi ile ölçüm yapan ve  $\pm$  % 5 ölçüm hassasiyetine sahip Kyoto QTM-500 cihazı ile gerçekleştirilmiştir [25].

Her numuneden en az üç ölçüm alınarak, ortalama değerleri kullanılmıştır. Zamana bağlı ısı iletim katsayısındaki değişimi belirlemek için, her bir numunenin üretiminden itibaren haftalık ölçümler yapılmıştır.

## 2.4. Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis)

Üretilen köpük malzemelerin ısıl bozunma karakteristikleri, Perkin-Elmer Diamond termogravimetrik analiz (TG/DTA) cihazı ile azot ortamında 40 - 900 °C sıcaklıkları arasında ve 20 °C/min ısıtma hızı ile seramik numune kaplar kullanılarak belirlenmiştir. Cihazın sıcaklık ölçüm hassasiyeti  $\pm$  2 K ve kütle ölçüm hassasiyeti  $\pm$  % 0,02’dir.

## 2.5. UL 94 Deneyleri (UL 94 Tests)

Köpük malzemelerin yanma davranışını belirlemek için UL 94H yatay yanma testleri yapılmıştır [26]. Numuneler genişliği  $50,0 \pm 1$  mm, uzunluğu  $150 \pm 1$  mm ve kalınlığı  $10 \pm 1$  mm olacak şekilde hazırlanmıştır. UL 94H testi uygulanacak her bir numune üzerine standarda uygun olarak tutuşma işleminin başlatılacağı başlangıç noktasından itibaren  $25 \pm 1$  mm,  $60 \pm 1$  mm ve  $125 \pm 1$  mm uzaklıklarda üç referans çizgisi çizilmiştir. Numuneler, standarda uygun şekilde ayarlanan  $38 \pm 2$  mm yüksekliğindeki alev beki ne  $60 \pm 1$  s süresince maruz bırakılarak yanma testleri gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 1.** Köpük malzemelerin kompozisyonları (Compositions of the foam materials)

Numune adı	Polioliol (%)	İzosiyanat (%)	NCL (%)	AP (%)	Toplam (%)
PUR	46,0 $\pm$ 0,05	54,0 $\pm$ 0,05	-	-	100 $\pm$ 0,1
PUR+05NCL	43,7 $\pm$ 0,05	51,3 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 0,05	-	100 $\pm$ 0,1
PUR+10NCL	41,4 $\pm$ 0,05	48,6 $\pm$ 0,05	10 $\pm$ 0,05	-	100 $\pm$ 0,1
PUR+15NCL	39,1 $\pm$ 0,05	45,9 $\pm$ 0,05	15 $\pm$ 0,05	-	100 $\pm$ 0,1
PUR+05AP	43,7 $\pm$ 0,05	51,3 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 0,05	-	100 $\pm$ 0,1
PUR+10AP	41,4 $\pm$ 0,05	48,6 $\pm$ 0,05	10 $\pm$ 0,05	-	100 $\pm$ 0,1
PUR+15AP	39,1 $\pm$ 0,05	45,9 $\pm$ 0,05	15 $\pm$ 0,05	-	100 $\pm$ 0,1
PUR+05NCL+05AP	41,4 $\pm$ 0,05	48,6 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 0,05	100 $\pm$ 0,1
PUR+05NCL+10AP	39,1 $\pm$ 0,05	45,9 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 0,05	10 $\pm$ 0,05	100 $\pm$ 0,1
PUR+10NCL+05AP	39,1 $\pm$ 0,05	45,9 $\pm$ 0,05	10 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 0,05	100 $\pm$ 0,1

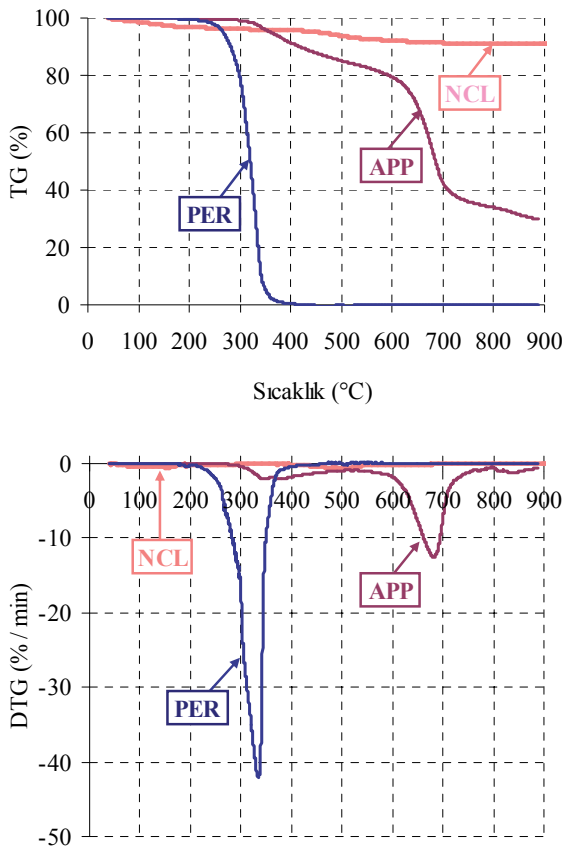
## 2.6. Hücre Yapısı İncelemesi (Cell Structure Study)

Poliüretan köpük malzemelerin hücre yapısı, bilgisayar bağlantılı Optik Nikon SMZ 1500 Stereo mikroskop ile alınan görüntüler ile incelenmiştir. Optik görüntüler numunelerin farklı bölgelerinden alınmış olup,  $\pm 1 \mu\text{m}$  hassasiyetinde ölçümler ile 20 hücre incelemeye alınarak ortalama hücre boyutu ASTM D3576-04 [27] standardına göre hesaplanmıştır.

## 3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA (EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION)

### 3.1. Termogravimetrik Analiz Sonuçları (Results of Thermogravimetric Analysis)

Deneysel çalışmalarda dolgu maddesi ve alev geciktirici madde olarak kullanılan NCL, APP ve PER maddelerinin öncelikle termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Termogravimetrik analizlerde kullanılan deney sisteminin hassasiyetine bağlı olarak bu kısımda verilen sıcaklık ölçümlerinde  $\pm 2 \text{ K}$ , kütle ve kütle değişim hız ölçümlerinde  $\pm \% 0,02$  oranında bir değişim olabilmektedir. Şekil 1'de TG ve DTG grafikleri verilen bu maddelerin ısıl bozunma davranışlarının birbirinden çok farklı olduğu belirlenmiştir.

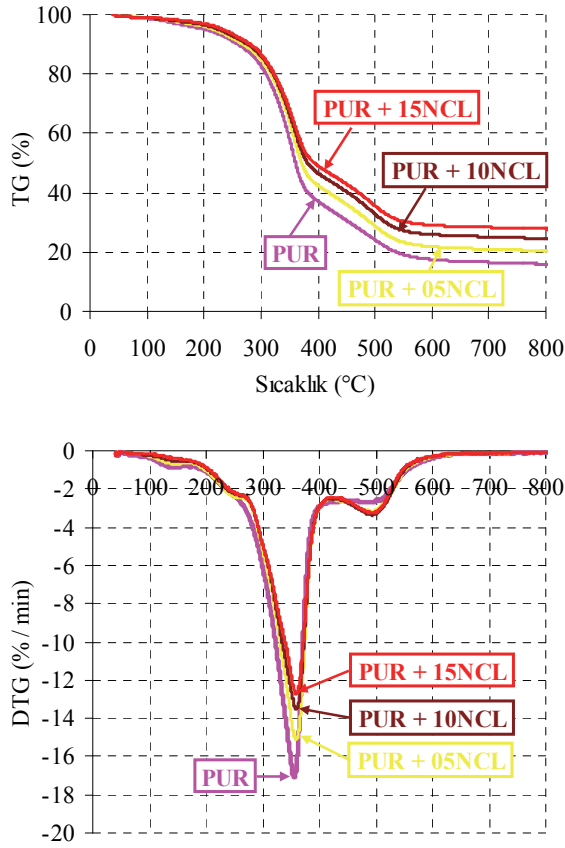


Şekil 1. NCL, APP ve PER maddelerinin TG ve DTG grafikleri (TG and DTG curves of NCL, APP and PER)

Nanokilin, adsorbe edilen ve katmanlar arasında bulunan suyun ayrışmasından dolayı 400 °C'ye kadar yaklaşık % 4,3 kütle kaybına uğradığı, 400 - 700 °C sıcaklıklar arasında ise maksimum bozunma sıcaklığı yaklaşık 491,1 °C ve maksimum bozunma hızı 0,66 %/min olan bir bozunma davranışı sergileyerek % 4,4 oranında yapısal suyun uzaklaştırıldığı görülmektedir [28]. 880 °C'de kalan kütlelerinin yaklaşık % 91,2 olduğu belirlenmiştir. PER maddesi ise, yaklaşık 194 °C'de başlayan ve 425 °C'de tamamlanan bir basamakta tamamen bozunmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı ve maksimum bozunma hızı değerleri sırasıyla 334,7 °C ve 42,06 %/min'dir. APP, başlıca iki basamakta ısıl bozunmaya uğramaktadır. Yaklaşık olarak 285,0 °C sıcaklıkta başlayan, maksimum bozunma sıcaklığı ve hızı sırasıyla 363,7 °C ve 1,89 %/min olan birinci bozunma basamağında amonyak ve su ayrışmakta, yoğunlaşmış polifosforik asit oluşmaktadır. 550 °C civarı başlayan maksimum bozunma sıcaklığı ve hızı sırasıyla 681,3 °C ve 12,5 %/min olan ikinci basamakta, polifosforik asit bozularak dehidrasyona uğraması sonucu fosfor pentaoksit oluşmaktadır [29]. PER'in yaklaşık olarak 425 °C'de tamamen bozunmasına karşın, 880 °C'de APP'nin kalan kütlesi yaklaşık % 30,2 dir.

NCL ve/veya AP ilaveli poliüretan köpüklerin termogravimetrik analiz sonuçları Tablo 2'de detaylı olarak sunulmaktadır. Tablo 2'de % 5, % 10 ve % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar ( $T_{5wt}$ ,  $T_{10wt}$  ve  $T_{50wt}$ ), 800 °C'de kalan kütle miktarları, birinci, ikinci ve üçüncü basamak maksimum bozunma sıcaklıkları ( $T_{1max}$ ,  $T_{2max}$  ve  $T_{3max}$ ) ve maksimum bozunma hızları ( $R_{1max}$ ,  $R_{2max}$  ve  $R_{3max}$ ) verilmiştir.

Şekil 2'de ham ve NCL ilaveli poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG grafikleri verilmiştir. Ham ve NCL ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin üç basamaklı benzer bozunma davranışı gösterdiği TG ve DTG eğrilerinden açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, NCL ilavesi ile köpük malzemenin maksimum bozunma sıcaklıklarında az bir artış görülürken, NCL miktarına bağlı olarak bozunma hızları düşmektedir. Birinci bozunma basamağında, malzemede bulunan nem ve zayıf bağların kopması ile oluşan az miktarda uçucu bileşikler ayrılmıştır [16]. Özellikle en yüksek bozunma hızına sahip sert segmentin bozunduğu ana bozunma basamağı olan ikinci basamakta, PUR malzemenin maksimum bozunma sıcaklığı değeri ( $T_{2max}$ ) 357,8 °C olarak ölçülürken bu değer % 5, % 10 ve % 15 NCL ilavesi için sırasıyla 362,0 °C, 362,5 °C ve 362,5 °C olarak ölçülmüştür. Yani, NCL ilavesi ile maksimum bozunma sıcaklığında yaklaşık 4 °C artış meydana gelmiştir. Ayrıca, maksimum bozunma hızı değerleri incelendiğinde, NCL ilaveli poliüretan köpüklerin ham poliüretan köpüğe oranla daha yavaş bozunduğu belirlenmiştir. Ana bozunma basamağında maksimum bozunma hızı ( $R_{2max}$ ) % 15 NCL ilavesi ile yaklaşık olarak % 26 yavaşlamıştır.



**Şekil 2.** PUR ve NCL ilaveli PUR malzemelerin TG ve DTG grafikleri (TG and DTG curves of PUR and NCL added PUR materials)

Bu yavaşlama, malzeme içerisinde NCL partiküllerinin ısı tutumu yaparak ısının yayılma miktarını ve hızını düşürmesi, ayrıca uçucu maddelerin dışarı çıkmasını engellemesi ile açıklanabilmektedir. Üçüncü bozunma basamağında ise daha yumuşak segmentin bozunduğu belirlenmiştir [23, 30-34]. Artan dolgu oranına paralel olarak  $T_{5wt}$ ,  $T_{10wt}$  ve  $T_{50wt}$  sıcaklıkları 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 NCL ilavesi için sırasıyla, 233,3 °C, 281,6 °C ve 393,8 °C olarak ölçülmüştür. % 15 NCL ilavesi ile ana kütle kaybının görüldüğü  $T_{50wt}$  sıcaklığı yaklaşık olarak 33 °C artış göstermiştir [20]. Bunlara ek olarak, beklenildiği gibi malzeme içerisinde NCL ilave oranına bağlı olarak 800 °C de kalan kütle miktarlarında da artış görülmektedir.

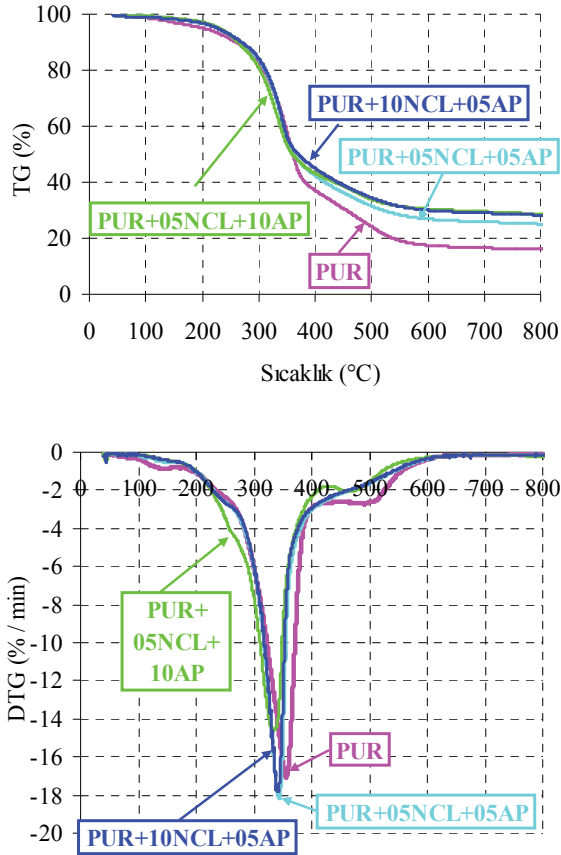
Kabaran alev geciktiricilerin en önemli özellikleri, erken bozunmaya uğrayarak malzeme üzerinde bir kabuk oluşturma ve malzeme ile oksijen arasındaki bağın kesilmesine yardımcı olmalarıdır [16]. Tablo 2'de görüldüğü gibi, sadece amonyum polifosfat/pentaeritritolden oluşan kabaran alev geciktirici (AP) ilavesi ile özellikle ana bozunma basamağı olan ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklıkları düşmekte ve maksimum bozunma hızları da azalmaktadır. Ayrıca, 800 °C de kalan kütle miktarları, AP ilavesi ile artmaktadır. NCL ve AP'nin birlikte ilave edilmesi ile elde edilen PUR+05NCL+05AP, PUR+05NCL+10AP ve PUR+10NCL+05AP poliüretan nanokompozitlerin

**Tablo 2.** Köpük malzemelerin termogravimetrik analizlerinden elde edilen değerler (The results obtained from thermogravimetric analysis of the foam materials)

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 -0,82	357,8 -16,91	497,5 -2,65	16,0
PUR+05NCL	218,5	268,6	371,4	152,4 -0,70	362,0 -14,98	507,3 -3,00	20,5
PUR+10NCL	226,2	276,2	381,7	155,9 -0,64	362,5 -13,37	508,7 -3,10	24,6
PUR+15NCL	233,3	281,6	393,8	156,1 -0,41	362,5 -12,52	507,5 -3,04	27,8
PUR+05AP	204,9	258,7	347,9	145,3 -0,77	334,0 -17,43	509,1 -1,30	22,6
PUR+10AP	211,7	257,8	342,4	145,2 -0,67	325,5 -16,99	469,0 -2,07	23,1
PUR+15AP	214,3	256,3	343,2	144,2 -0,61	328,8 -13,92	466,7 -2,16	25,8
PUR+05NCL+05AP	227,0	269,4	361,3	157,2 -0,780	345,3 -18,09	515,1 -1,41	25,1
PUR+05NCL+10AP	230,6	264,2	360,2	161,4 -0,58	331,5 -14,66	486,8 -1,82	28,6
PUR+10NCL+05AP	227,0	269,8	370,0	157,5 -0,45	343,8 -17,52	516,9 -1,36	28,3

TG ve DTG grafikleri Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'te de görüldüğü üzere kabaran alev geciktirici olan AP'nin ilavesi ile köpük malzemelerin özellikle ana bozunma basamağının kabaran alev geciktiricinin daha erken bozunmasından dolayı daha düşük sıcaklığa kayması açık bir şekilde görülmektedir. En düşük maksimum bozunma sıcaklığı  $T_{2max}$  (331,5 °C) ve maksimum bozunma hızı  $R_{2max}$  (14,66 %/min), en fazla AP ilavesinin olduğu PUR+05NCL+10AP köpük malzemede görülmüştür. PUR+05NCL+05AP ve PUR+10NCL+05AP malzemelerin maksimum bozunma hızları birbirine çok yakın olmakla birlikte PUR malzemenin hızından bir miktar fazladır.

Ayrıca 800 °C de kalan kütle miktarları incelendiğinde yine PUR+05NCL+10AP köpük malzemenin % 28,6 ile en fazla kalan kütle miktarına sahip olduğu belirlenmiştir. Benzer sonuçlar, rijit poliüretan içerisine kil ve alev geciktirici olarak alüminyum fosfat ilavesi yapan Modesti ve diğ. [35] tarafından da elde edilmiştir.



Şekil 3. PUR ve NCL/AP ilaveli PUR malzemelerin TG ve DTG grafikleri (TG and DTG curves of PUR and NCL/AP added PUR materials)

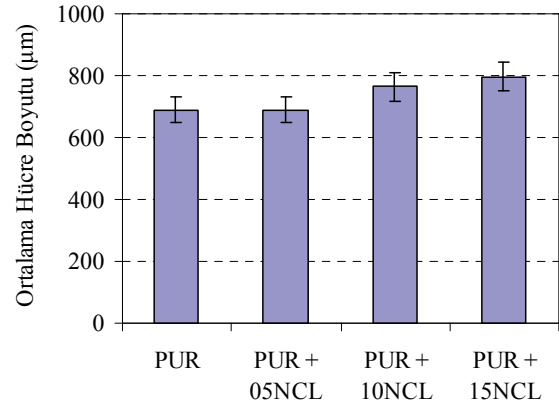
### 3.2. Hücre Yapısının Değişimi (The Change of Cell Structure)

NCL ilavesinin poliüretan köpük malzemenin ortalama hücre boyutuna etkisi Şekil 4'te verilmektedir. Şekil 4'te de gösterildiği gibi her bir ortalama hücre boyutu  $\pm$  % 6 aralığında değişime

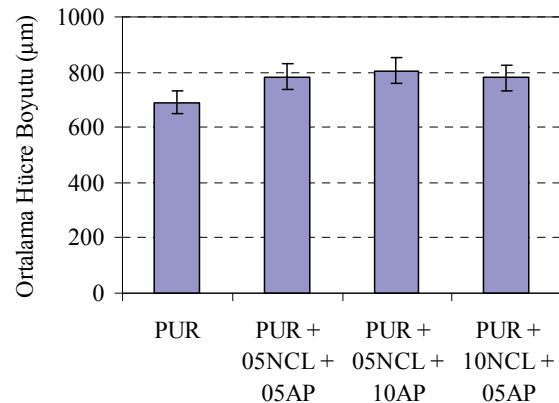
sahiptir. PUR için ortalama hücre boyutu değeri yaklaşık 689,7  $\mu$ m iken bu değer % 5, % 10 ve % 15 NCL ilavesi için sırasıyla 688,8  $\mu$ m, 765,3  $\mu$ m ve 797,5  $\mu$ m olarak tespit edilmiştir. % 5 NCL ilavesi hücre boyutunda önemli bir değişikliğe sebep olmaz iken, NCL miktarının artırılmasıyla hücre boyutunda % 15'e varan bir artış meydana geldiği görülmektedir.

NCL'in AP ile birlikte ilave edilmesi durumunda ortalama hücre boyutlarındaki değişim Şekil 5'de verilmiştir. NCL ve AP ilaveli köpük malzeme üretimlerinde yoğunluğu sabit tutabilmek için poliüretan köpük hammaddelerin miktarı azaltıldığından dolayı, hücre boyutundaki artış beklenen bir durumdur. NCL ve AP ilavesi ile poliölün viskozitesinde bir miktar artış olmakla birlikte, izosiyanatla reaksiyona girmesini zorlaştıracak ve karışımın kabarmasını engelleyecek bir durum oluşmadığı değerlendirilmektedir [34, 36].

Ayrıca, artan nanokil ile hücre duvarlarında kalması gereken partiküllerin hücre duvarlarını yıkarak hücre boyutunun artmasına da sebep olduğu bilinmektedir [37].



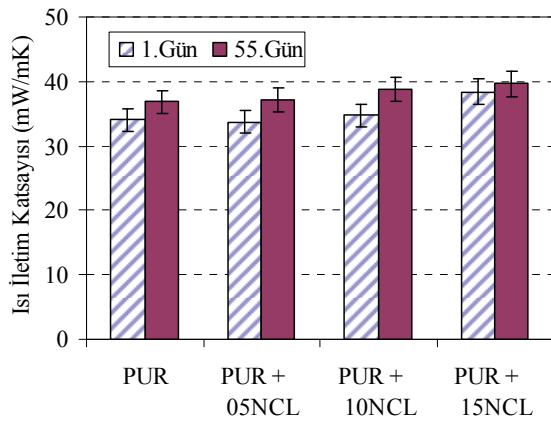
Şekil 4. PUR ve NCL ilaveli PUR malzemelerin ortalama hücre boyutları (Average cell sizes of PUR and NCL added PUR materials)



Şekil 5. PUR ve NCL/AP ilaveli PUR malzemelerin ortalama hücre boyutları (Average cell sizes of PUR and NCL/AP added PUR materials)

### 3.3. Isı İletim Katsayısının Değişimi (The Change of Thermal Conductivity Coefficient)

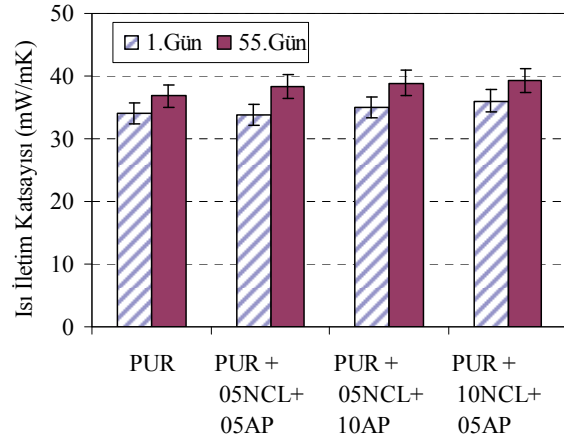
Köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının zamana bağlı olarak artış gösterdiği bilinmektedir [37, 38]. Üretilen köpük malzemelerde genel olarak yaklaşık 50 gün içerisinde belirli artışlar olur iken, 50'inci günden sonra artış oranı oldukça düşük seviyelere inmiştir. Şekil 6'da ham ve NCL ilaveli poliüretan köpük malzemelerin birinci ve 55'inci gün ısı iletim katsayısı ölçümleri verilmektedir. Şekil 6'da görüldüğü gibi, ısı iletim katsayısı ölçümlerinde  $\pm$  % 5 değişim bulunmaktadır. Birinci gün gerçekleştirilen ölçümlerde, % 5 NCL ilaveli köpük malzemenin ısı iletim katsayısında önemli bir değişim görülmemiştir. Bununla birlikte, NCL oranının % 10 ve % 15'e yükselmesi ile ısı iletim katsayılarında sırasıyla yaklaşık % 2,4 ve % 12,9 oranında artış tespit edilmiştir. % 15 NCL ilaveli poliüretan köpük malzemenin ısı iletim katsayısında dikkate değer artış, bu oranda kil ilavesinin köpük malzemedeki hücre boyutundaki artışa (Şekil 4) ve kapalı hücre sayısındaki azalmaya sebep olması ile açıklanabilir [21, 23, 32, 39]. Poliüretan köpük malzeme içerisine dolgu maddesi olarak ilave edilen kil oranının artmasıyla köpük malzemenin hücre duvarları arasına yerleşen kil nedeniyle hücre duvarları daha zayıf ve ince hale gelerek daha kolay kırılmaktadır. Bunun sonucunda artan dolgu oranıyla kapalı hücre sayısı düşmekte ve köpük malzemenin ısı iletim katsayısında artışa neden olmaktadır [37].



Şekil 6. PUR ve NCL ilaveli PUR malzemelerin ısı iletim katsayıları (Thermal conductivity coefficients of PUR and NCL added PUR materials)

PUR malzemenin 55'inci gün yapılan ölçümler sonucunda ısı iletim katsayısında % 8 civarında bir artış belirlenmiştir. Elli beşinci gündeki NCL ilaveli poliüretan kompozit malzemelerin ısı iletim katsayıları, PUR malzemenin ısı iletim katsayısı ile karşılaştırıldığında, % 5 NCL ilavesinin yine dikkate değer bir değişime sebep olmadığı, bununla birlikte NCL oranının % 10 ve % 15'e yükselmesi ile ısı iletim katsayılarında sırasıyla yaklaşık % 5,3 ve % 7,7 oranında artış tespit edilmiştir.

Şekil 7'de NCL ve AP'nin birlikte ilave edilmesi durumunda poliüretan köpük malzemenin ısı iletim katsayısındaki değişimler gösterilmektedir. % 5 NCL ve % 5 AP ilavesi birinci günde dikkate değer bir değişime sebep olmaz iken, 55'inci günde yaklaşık % 4,3 artışa sebep olduğu belirlenmiştir. % 5 NCL'e ilave edilen AP oranı % 10'a çıkarılınca, birinci gün yaklaşık % 3 artış görülürken, 55'inci günde bu artış miktarı % 5,7'ye çıkmıştır. % 10 NCL ve % 5 AP ilavesi birinci gün % 5,9 artışa sebep olurken, 55'inci gün deki artış oranı % 6,6 olmuştur.



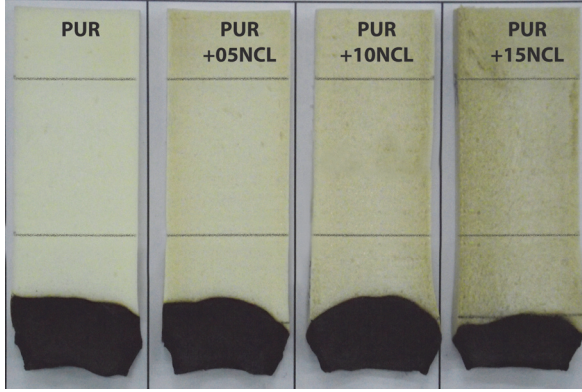
Şekil 7. PUR ve NCL/AP ilaveli PUR malzemelerin ısı iletim katsayıları (Thermal conductivity coefficients of PUR and NCL/AP added PUR materials)

### 3.4. UL 94 Yanma Test Sonuçları (Results of UL 94 Burning Tests)

UL 94 standardında köpük malzemeler için uygulanabilen yatay yanma testi sonuçları tutuşma, yanma, yanmanın ilerlemesi ve sönmesi ile ilgili bilgiler vermektedir [26, 40]. Nanokilin % 5, % 10 ve % 15 oranlarında rijit poliüretan köpük malzemeye ilave edilme durumunda, elde edilen kompozit köpük malzemelerin UL 94 yatay yanma testleri sonrası alınan görüntüleri, Şekil 8'de verilmiştir. Alevin ilerleme durumuna bakılarak, % 5 ve % 10 NCL ilavesinin yanma direncinde dikkate değer bir değişime sebep olmadığı, bununla birlikte NCL oranı % 15'e çıkarıldığında alevin birinci referans çizgisine tam olarak ulaşmadığı görülmektedir. Bu da, % 15 NCL ilavesinin malzemenin yanma direncini belirli bir oranda artırdığını göstermektedir.

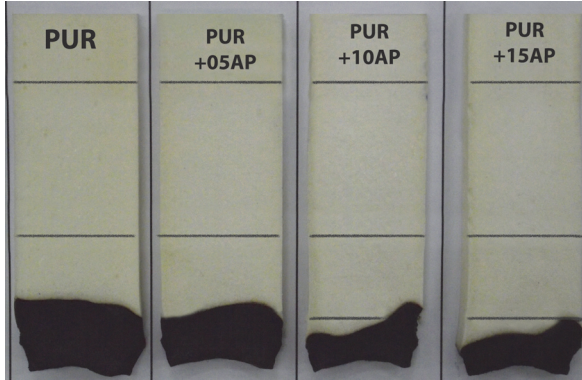
Bu çalışmada kullanılan nanokilin içeriğinde ısıl bozunmaya uğrayarak gaz fazında veya yoğunlaşmış fazda köpük malzemeye alev geciktirme özelliği kazandırabilecek bir madde bulunmamaktadır. Bununla birlikte, nanokil miktarınca poliüretan hammaddelerinde azaltım yapılmasından dolayı nanokil ilaveli köpük malzemelerde yanabilen malzeme miktarının azalmış olması ve partikül maddelerin ısı tutumu yaparak yanmanın ilerlemesini yavaşlattığı ve azalttığı değerlendirilmektedir.

Burada önemli bir nokta da % 5 ve % 10 ilavenin yanma direncinin artırılması için yeterli olmadığı bu oranın % 15'e çıkarılması durumunda köpük malzemenin yanma direncinde artış olabileceğinin ortaya konulmasıdır.



**Şekil 8.** PUR ve NCL ilaveli PUR malzemelerin UL 94 test sonrası görüntüleri (Pictures of PUR and NCL added PUR materials after UL 94 tests)

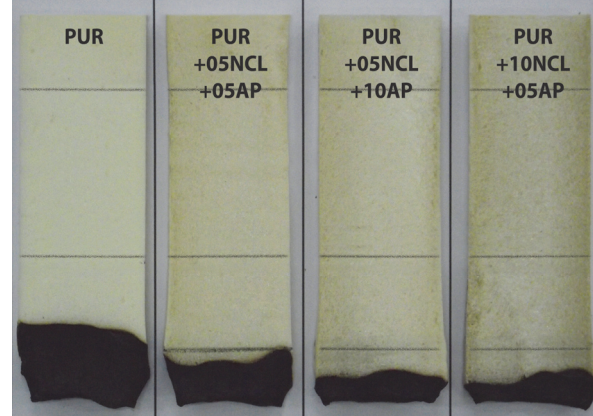
PUR malzemeye % 5, % 10 ve % 15 AP ilavesinin, yanma davranışına etkisini ortaya koymak için yapılan UL 94 yanma testi sonrası numunelerin görüntüleri, Şekil 9'da verilmektedir. AP oranı arttıkça malzemenin yanmaya karşı direncinin arttığı açıkça görülmektedir. Kabaran alev geciktiricinin özelliği olarak erken bozunma ve karbonlaşmış bir tabaka oluşumu ile yanabilen malzeme ile oksijen arasında oluşan bir bariyer alevin ilerlemesini engellediği bilinmektedir [16, 17].



**Şekil 9.** PUR ve AP ilaveli PUR malzemelerin UL 94 test sonrası görüntüleri (Pictures of PUR and AP added PUR materials after UL 94 tests)

NCL ve AP ilaveli poliüretan köpük malzemelerin UL 94 yanma testi sonucu numunelerin görüntüleri, Şekil 10'da verilmektedir. Poliüretan köpük malzemeye dolgu maddesi olarak kullanılan NCL ve AP'nin, birlikte kullanılmasının sinerjik etki yaptığı % 5 NCL ve % 5 AP ilaveli köpük malzemenin, % 15 AP ilaveli köpük malzemeye yakın yanma direnci gösterebildiği açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, % 5 NCL + % 10 AP ve % 10 NCL + % 5 AP ilaveli malzemelerin yanma dirençlerinin daha iyi olduğu görülmektedir.

Nanokilin, kabaran alev geciktiricinin bozunması sonrası malzeme yüzeyinde oluşan ve yanabilen madde ile oksijen arasında bariyer olan karbonlaşmış tabakanın daha etkili oluşumuna yardımcı olduğu değerlendirilmektedir [16, 30].



**Şekil 10.** PUR ve NCL/AP ilaveli PUR malzemelerin UL 94 test sonrası görüntüleri (Pictures of PUR and NCL/AP added PUR materials after UL 94 tests)

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Rijit poliüretan köpük malzemelere, dolgu maddesi olarak toplam kütlelerin % 15 oranına kadar nanokil/kabaran alev geciktirici ilavesinin mümkün olabildiği, nanokil ilavesi ile köpük malzemenin ısıl bozunma ve yanmaya karşı direncinin arttığı, bununla birlikte ısı iletim katsayısında artış olduğu belirlenmiştir. Nanokilin, amonyum polifosfat ve pentaeritritolden oluşan kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanılması durumunda, poliüretan köpük malzemenin yanma direncinin dikkate değer bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Poliüretan köpük malzemelerin yaklaşık ilk elli gün içerisinde ısı iletim katsayılarında bir miktar artış olduğu, elli günden sonra bu artışın ciddi oranda azaldığı belirlenmiştir. Nanokil/kabaran alev geciktirici ilavesinin, köpük malzemenin zamana bağlı ısı iletim katsayısındaki değişimine ayrıca olumsuz bir etki yapmadığı tespit edilmiştir. Bu makale içerisinde detayları verilmemekle birlikte, nanokil/kabaran alev geciktirici ilavesinin malzemenin kullanımını engelleyecek derecede basma dayanımında bir düşmeye sebep olmadığı belirlenmiştir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

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.



**SEMBOLLER VE KISALTMALAR (SYMBOLS AND ABBREVIATIONS)**

AP	kabaran alev geciktirici
APP	amonyun polifosfat
DTG	kütle kayıp hızı (%/min)
n	polimerizasyon derecesi
NCL	nanokil
PER	pentaeritritol
PMDI	polimerik difenilmetan diizosiyanat
PUR	poliüretan köpük malzeme
R <sub>1max</sub>	birinci maksimum bozunma hızı (%/min)
R <sub>2max</sub>	ikinci maksimum bozunma hızı (%/min)
R <sub>3max</sub>	üçüncü maksimum bozunma hızı (%/min)
T <sub>1max</sub>	birinci maksimum bozunma sıcaklığı (°C)
T <sub>2max</sub>	ikinci maksimum bozunma sıcaklığı (°C)
T <sub>3max</sub>	üçüncü maksimum bozunma sıcaklığı (°C)
T <sub>5wt</sub>	% 5 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)
T <sub>10wt</sub>	% 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)
T <sub>50wt</sub>	% 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)
TG	kütle kayıp oranı (%)

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Wang, J.Q. ve Chow, W.K., "A Brief Review on Fire Retardants for Polymeric Foams", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 97, No 1, 366-376, 2005.
- Modesti, M., Zanella, L., Lorenzetti, A., Bertani, R. ve Gleria, M., "Thermally Stable Hybrid Foams Based on Cyclophosphazenes and Polyurethanes", **Polymer Degradation and Stability**, Cilt 87, No 2, 287-292, 2005.
- Kulesza, K., Pielichowski, K. ve German, K., "Thermal Decomposition of Bisphenol A-Based Polyetherurethanes Blown with Pentane - Part I - Thermal and Pyrolytical Studies", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Cilt 76, No 1-2, 243-248, 2006.
- Singh, B., Gupta, M. ve Tarannum, H., "Jute Sandwich Composite Panels for Building Applications", **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, Cilt 4, No 4, 397-407, 2010.
- Paciorek-Sadowska, J., Czuprynski, B., Liszkowska, J. ve Jaskolowski, W., "New Polyol for the Production of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams. Part II. Preparation of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams with Use of New Boroorganic Polyol", **Polimery**, Cilt 55, No 2, 99-105, 2010.
- Tuen, B. S., Hassan, A. ve Abu Bakar, A., "Thermal Properties and Processability of Talc and Calcium Carbonate-Filled Poly(vinyl chloride) Hybrid Composites", **Journal of Vinyl & Additive Technology**, Cilt 18, No 2, 87-94, 2012.
- Donate-Robles, J. ve Martin-Martinez, J.M., "Comparative Properties of Thermoplastic Polyurethane Adhesive Filled with Natural or Precipitated Calcium Carbonate", **Macromolecular Symposia**, Cilt 301, No 1, 63-72, 2011.
- Leong, Y.W., Abu Bakar, M. B., Mohd. Ihsak, Z.A. ve Ariffin, A., "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**, Cilt 98, No 1, 413-426, 2005.
- Romero-Ibarra, I.C., Bonilla-Blancas, E., Sanchez-Solis, A. ve Manero, O., "Influence of the Morphology of Barium Sulfate Nanofibers and Nanospheres on the Physical Properties of Polyurethane Nanocomposites", **European Polymer Journal**, Cilt 48, No 4, 670-676, 2012.
- Ali, V., Neelkamal, Haque, F.Z., Zulfequar, M. ve Husain, M., "Preparation and Characterization of Polyether-Based Polyurethane Dolomite Composite", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 103, No 4, 2337-2342, 2007.
- Chen-Yang, Y.W., Yang, H.C., Li, G.J. ve Li, Y.K., "Thermal and Anticorrosive Properties of Polyurethane Clay Nanocomposites", **Journal of Polymer Research**, Cilt 11, No 4, 275-283, 2005.
- Fereidoonnia, M., Barmar, M. ve Barikani, M., "Influence of a Reactive Organoclay on Polymerization and Properties of Polyurethane Nanocomposites", **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Cilt 48, No 1, 90-96, 2008.
- Saha, M.C., Kabir, M.E. ve Jeelani, S., "Enhancement in Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Foam Infused with Nanoparticles", **Materials Science and Engineering: A**, Cilt 479, No 1-2, 213-222, 2008.
- Bastin, B., Paleja, R. ve Lefebvre, J., "Fire Behavior of Polyurethane Foams", **Journal of Cellular Plastics**, Cilt 39, No 4, 323-340, 2003.
- Zatorski, W., Brzozowski, Z. K. ve Kolbrecki, A., "New Developments in Chemical Modification of Fire-safe Rigid Polyurethane Foams", **Polymer Degradation and Stability**, Cilt 93, No 11, 2071-2076, 2008.
- Usta, N., "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**, Cilt 124, No 4, 3372-3382, 2012.
- Taracilar, A.R., "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**, Cilt 120, No 4, 2095-2102, 2011.
- Saint-Michel, F., Chazeau, L. ve Cavaille, J.Y., "Mechanical Properties of High Density Polyurethane Foams: II Effect of the Filler Size",

- Composites Science and Technology**, Cilt 66, No 15, 2709-2718, 2006.
19. Corcione, C. E., Maffezzoli, A. ve Cannoletta, D., "Effect of a Nanodispersed Clay Fillers on Glass Transition of Thermosetting Polyurethane", **Macromolecular Symposia**, Cilt 286, No 1, 180-186, 2009.
  20. Pashaei, S., Siddaramaiah and Syed, A.A., "Thermal Degradation Kinetics of Polyurethane/Organically Modified Montmorillonite Clay Nanocomposites by TGA", **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, Cilt 47, No 8, 777-783, 2010.
  21. Kim, S.H., Lee, M.C., Kim, H.D., Park, H.C., Jeong, H.M., Yoon, K.S. ve Kim, B.K., "Nanoclay Reinforced Rigid Polyurethane Foams", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 117, No 4, 1992-1997, 2010.
  22. Widya, T. ve Macosko, C.W., "Nanoclay-Modified Rigid Polyurethane Foam", **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, Cilt 44, No 6, 897-908, 2005.
  23. Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N.K., Manjunath, B.S. ve Naik, Y.P., "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**, Cilt 46, No 7, 704-712, 2009.
  24. Demir, H., Arkis, E., Balköse, D. ve Ülkü, S. "Synergistic Effect of Natural Zeolites on Flame Retardant Additives", **Polymer Degradation and Stability**, Cilt 89, No 3, 478-483, 2005.
  25. ASTM C1113, Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire, ASTM International, West Conshohocken, PA, U.S.A., 2013.
  26. UL 94, Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Underwriters Laboratories Inc., Northbrook, IL, U.S.A., 1996.
  27. ASTM D3576-04, Standard Test Method for Cell Size of Rigid Cellular Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, U.S.A., 2004.
  28. Zivica, V. ve Palou, M.T., "Physico-Chemical Characterization of Thermally Treated Bentonite", **Composites Part B: Engineering**, Cilt 68, 436-445, 2015.
  29. Samyn, F., Bourbigot, S., Duquesne, S. ve Delobel, R., "Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate", **Thermochimica Acta**, Cilt 456, No 2, 134-144, 2007.
  30. Zheng, X., Wang, G. ve Xu, W., "Roles of Organically-Modified Montmorillonite and Phosphorous Flame Retardant During the Combustion of Rigid Polyurethane Foam", **Polymer Degradation and Stability**, Cilt 101, 32-39, 2014.
  31. Tien, Y.I. ve Wei, K.H., "Thermal Transitions of Montmorillonite / Polyurethane Nanocomposites", **Journal of Polymer Research**, Cilt 7, No 245-250, 2000.
  32. Xiong, J., Zheng, Z., Jiang, H., Ye, S. ve Wang, X., "Reinforcement of Polyurethane Composites with an Organically Modified Montmorillonite", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Cilt 38, No 1, 132-137, 2007.
  33. Cervantes-Uc, J. M., Moo Espinosa, J. I., Cauch-Rodriguez, J. V., Avila-Ortega, A., Vasquez-Torres, H., Marco-Fernandez, A. ve San Roman del Barrio, J., "TGA/FTIR Studies of Segmented Aliphatic Polyurethanes and Their Nanocomposites Prepared with Commercial Montmorillonites", **Polymer Degradation and Stability**, Cilt 94, No 10, 1666-1677, 2009.
  34. Pauzi, N. N. P. N., Majid R. A., Dzulkifli M. H. ve Yahya, M.Y., "Development of Rigid Bio-based Polyurethane Foam Reinforced with Nanoclay", **Composites Part B: Engineering**, Cilt 67, 521-526, 2014.
  35. Modesti, M., Lorenzetti, A., Besco, S., Hrelja, D., Semenzato, S., Bertani, R. ve Michelin, R.A., "Synergism Between Flame Retardant and Modified Layered Silicate on Thermal Stability and Fire Behaviour of Polyurethane Nanocomposite Foams", **Polymer Degradation and Stability**, Cilt 93, No 12, 2166-2171, 2008.
  36. Piszczyk, Ł., Strankowski, M., Danowska, M., Haponiuk, J.T. ve Gazda, M., "Preparation and Characterization of Rigid Polyurethane-Polyglycerol Nanocomposite Foams", **European Polymer Journal**, Cilt 48, No 10, 1726-1733, 2012.
  37. Fan, H., Tekeci, A., Suppes, G. J. ve Hsieh, F., "Properties of Biobased Rigid Polyurethane Foams Reinforced with Fillers: Microspheres and Nanoclay", **International Journal of Polymer Science**, Cilt 2012, Article ID 474803, DOI:10.1155/2012/474803, 2012.
  38. Marrucho, I.M., Santos, F. ve Oliveira, N.S., "Aging of Rigid Polyurethane Foams: Thermal Conductivity of N-2 and Cyclopentane Gas Mixtures", **Journal of Cellular Plastics**, Cilt 41, No 3, 207-224, 2005.
  39. Modesti, M., Lorenzetti, A. ve Besco, S., "Influence of Nanofillers on Thermal Insulating Properties of Polyurethane Nanocomposites Foams", **Polymer Engineering and Science**, Cilt 47, No 9, 1351-1358, 2007.
  40. Amiri, R.S.N., Tirri, T. ve Wilen, C.E., "Flame Retardant Polyurethane Nanocomposite: Study of Clay Dispersion and Its Synergistic Effect with Dolomite", **Journal of Applied Polymer Science**, Cilt 129, No 4, 1678-1685, 2013.