



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

## Konik Kalorimetre ile Barit İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemelerin Yanma Davranışlarının İncelenmesi

Bilal AYDOĞAN<sup>a</sup>, Nazım USTA<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Elektrik ve Enerji Bölümü, Teknik Bilimler MYO, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Burdur, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: n\_usta@pau.edu.tr

### ÖZET

Birçok üstün özelliklerinden dolayı farklı endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan rijit poliüretan köpük malzemelerin en önemli zayıf özellikleri kolay tutuşma ve yanmalarıdır. Bu yüzden, rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma direncinin artırılması amacı ile farklı alev geciktiriciler ve dolgu maddeleri ilave edilmektedir. Bu çalışmada, rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma direncini artırmak amacı ile çok yüksek oranda (% 98.3) baryum sülfat içeren barit, kütleli bazda % 5, 10 ve 15 oranlarında dolgu maddesi olarak ilave edilmiştir. Konik kalorimetre yanma testleri ile barit ilaveli poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı ısı yayılım hızları ve toplam ısı yayılım miktarları belirlenmiştir. Ayrıca, yanma sırasında oluşan zararlı emisyonlar olan is ve karbon monoksit oluşumları da incelenmiştir. % 5 barit ilavesi ile köpük malzemelerin yanma direncinde olumlu bir değişiklik olmamakla birlikte, % 10 ve % 15 oranlarında barit ilavesi ile köpük malzemelerin ısı yayılım hızlarında, toplam ısı yayılım miktarlarında, is ve karbon monoksit emisyonlarında azalmalar belirlenmiştir. Sonuç olarak; % 10 ve 15 oranlarında barit ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma direncini belirli seviyede arttırdığı, bu çerçevede de yanma direnci dikkate alındığında baritin rijit poliüretan köpük malzemeler için dolgu maddesi olarak kullanılabilceği değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Rijit poliüretan, yanma, barit, konik kalorimetre

## Investigation of Combustion Behaviors of Rigid Polyurethane Foams Filled with Barite by Using Cone Calorimeter Tests

### ABSTRACT

Rigid polyurethane foams are widely used in different industrial applications due to their many superior properties. But these materials can easily ignite and burn. Therefore, different flame retardants and fillers are added into the rigid polyurethane foams to enhance the burning resistance. In this study, barite which contains very high amount (98.3 %) of barium sulfate was added up to 15 % in mass to increase the burning resistance of rigid polyurethane foams. The heat release rate and the total heat releases of the rigid polyurethane foams were obtained from cone calorimeter tests. The smoke and carbon monoxide emissions produced during the combustion were also

examined. The addition of 5 % barite into the rigid polyurethane foam resulted in no positive effect on combustion behaviors of the foam, but additions of 10 and 15 % barite caused decreasing of heat release rate, total heat release and production of smoke and carbon monoxide. Consequently, 10 and 15 % barite additions increase the burning resistance of the rigid polyurethane foam at certain levels and at this perspective, barite can be used in rigid polyurethane foams as a filler in consideration of fire resistance.

*Keywords: Rigid polyurethane, combustion, barite, cone calorimeter*

## I. GİRİŞ

**R**ijit poliüretan köpük malzemeler çeşitli üstün özelliklerinden dolayı birçok farklı endüstriyel alanda kullanım alanı genişleyen polimerik malzemelerdir [1]. Düşük yoğunluk, düşük ısı iletim katsayısı, yüksek mekanik dayanım gibi avantajlarının yanında düşük ısıl kararlılık, kolay tutuşabilme ve hızlı yanabilme gibi kullanımını sınırlayan dezavantajlara da sahiptir [2]. Bu tür malzemelerin kullanım alanını sınırlayan düşük yanma direnci gibi özelliklerin geliştirilmesi için son yıllarda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda farklı alev geciktirici ve/veya dolgu maddelerinin ilave edilmesi ısıl ve yanma davranışlarının iyileştirilmesi için en yaygın kullanılan metotlar olmuştur [3-5]. Özellikle inorganik dolgu maddelerinin ilave edilmesi malzemenin üretim maliyetini de düşürmesi açısından önemli bir çalışma konusu haline gelmiştir [6-8]. Polimer malzemelerin yanma davranışlarının incelenmesi ve yanma direncinin artırılması çalışmalarında önemli ve yaygın olarak kullanılan metotlardan birisi de konik kalorimetre testidir [9]. Bu testler sonucunda ısı yayılım hızı, toplam ısı yayılımı, tutuşma zamanı gibi parametrelerle birlikte is, CO, CO<sub>2</sub> emisyonlarının oluşumları da belirlenebilmektedir. Bu çalışmada, rijit poliüretan köpük malzeme içerisine kütlece % 5, 10 ve 15 oranında barit ilave edilmiş kompozit poliüretan köpük malzemelerin yanma davranışları konik kalorimetre test cihazıyla incelenmiştir.

## II. MALZEME VE YÖNTEM

### *A. MALZEMELER*

Rijit poliüretan köpük malzemenin üretiminde kullanılan poliöl ve izosiyanat TEKPOL (Teknik poliüretan San. ve Tic. A. Ş.) firmasından alınmıştır. Poliölün 25 °C'deki yoğunluk ve viskozite değerleri sırasıyla 1130 kg/m<sup>3</sup> ve 300 mPas'dir. İzosiyanatın 25 °C'deki yoğunluk ve viskozite değerleri sırasıyla 1230 kg/m<sup>3</sup> ve 210 mPas'dir. Ayrıca izosiyanatın NCO içeriği % 31.2'dir. Çalışmada dolgu maddesi olarak kullanılan barit, Eskişehir'de bulunan Işık madencilik A. Ş. (Eskişehir) firmasından temin edilmiş olup kimyasal içeriğinde % 98.33 oranında BaSO<sub>4</sub> bulunmaktadır. Baritin ortalama tanecik boyutu (d<sub>50</sub>) yaklaşık 5 µm'dir.

## B. NUMUNELERİN HAZIRLANMASI

Barit (BAR), üretime geçilmeden önce 100 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Barit öncelikle poliole ilave edilerek mekanik homojenizatör (Heidolph Silent Crusher M model) ile homojenize edilmiştir. Daha sonra karışıma izosiyanat eklenmiş ve karışım 3000 min-1 dönme sayısına sahip mekanik bir karıştırıcı ile 12 s karıştırıldıktan sonra daha önceden ısıtılmalı pres altında 40 °C sıcaklığa ısıtılmış olan alüminyum kalıp içerisine dökülmüştür. Kalıbın kapağı kapatıldıktan sonra tekrar ısıtılmalı pres altında 40 °C sıcaklıkta 25 dakika bekletilmiştir. Kalıp içerisinden alınan numuneler kimyasal reaksiyonunun tamamlanması için laboratuvar ortamında 24 saat süreyle bekletilmiştir. Deneylere geçilmeden önce numuneler testlere uygun ölçülerde kesildikten sonra özel bir şartlandırıcıda  $23 \pm 1$  °C sıcaklık ve  $\% 50 \pm 3$  bağıl nem ortamında 48 saat bekletilmiştir.

## C. KONİK KALORİMETRE TESTLERİ

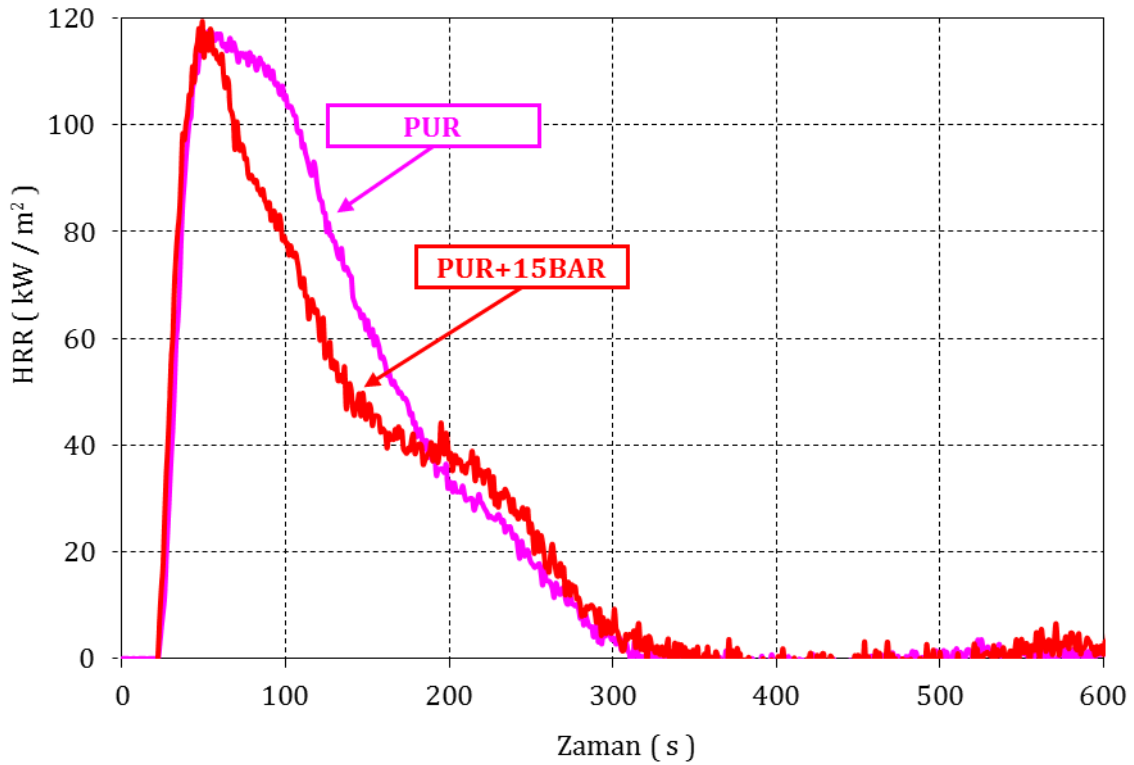
Köpük malzemelerin yanma davranışlarının incelenmesi ve geliştirilmesi için en önemli ve yaygın testlerden olan konik kalorimetre testleri malzemenin harici bir ısı akısına maruz kalması durumunda malzemenin yanmasıyla ilgili önemli parametrelerin elde edilmesi için kullanılan testtir. Bu çalışmada kullanılan ve Şekil 1’de resmi verilen konik kalorimetre test cihazı ASTM E-1354 [10] ve ISO 5660 [11] standartlarına uygun olarak üretilmiştir. Teste tabi tutulacak numuneler 100 mm x 100 mm x 50 mm ölçülerinde kesilmiş ve sadece üst kısmı açık kalacak şekilde alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Harici ısı akısı olarak orta ölçekli bir yangın senaryosuna uygun olan 35 kW/m<sup>2</sup> uygulanmış ve her test en az üç defa tekrarlanarak ortalama değer alınmıştır [12]. Kütle kaybı, sıcaklıklar, is ve CO üretimi özel bir yazılımla kaydedilmiştir. Isı yayılım hızı (HRR) ve toplam ısı yayılımı (THR) değerleri ölçümlere bağlı olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1. Konik kalorimetre test cihazı ve yanma sırasında görünüş

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

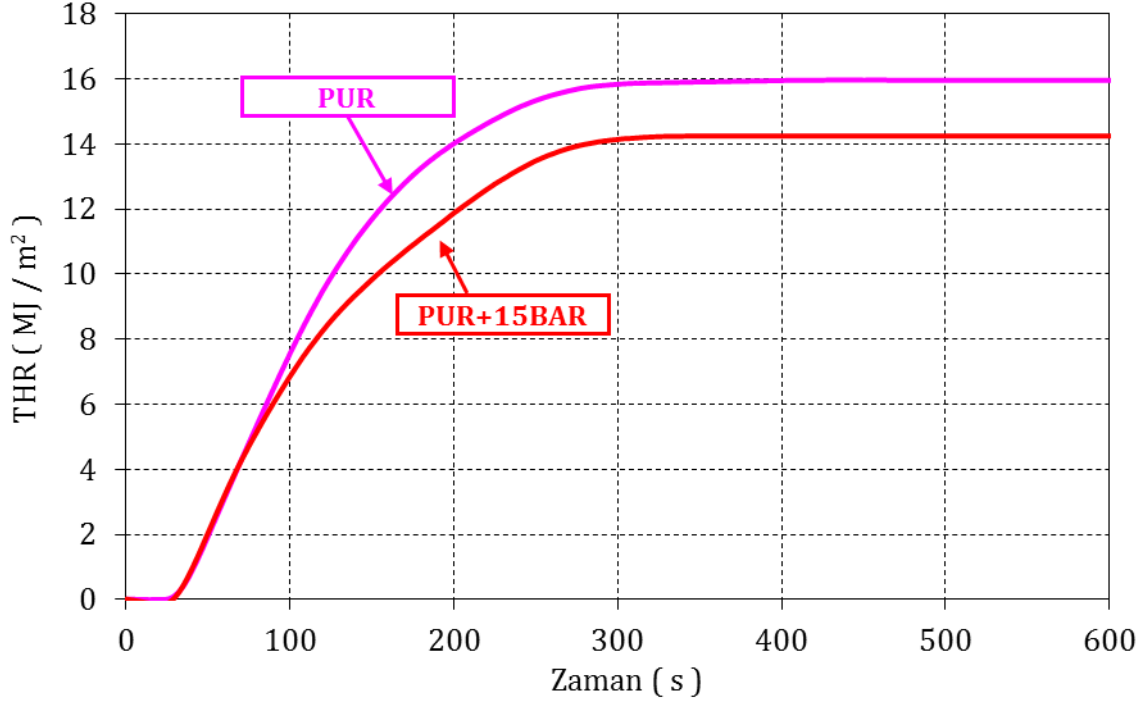
Yapılan konik kalorimetre testleri sonucunda, % 5 barit ilavesi ile köpük malzemelerin yanma direncinde olumlu bir değişiklik olmamakla birlikte, % 10 ve % 15 oranlarında barit ilavesi ile köpük malzemelerin yanma dirençlerinde artış tespit edilmiştir. Barit ilavesinin, rijit köpük malzemenin yanma direncine etkilerini daha açık bir şekilde gösterebilmek için burada sadece % 15 barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemenin yanma davranışı, ham köpük malzemenin yanma davranışı ile karşılaştırılmıştır. Isı yayılım hızı, malzemelerin yanmasının yoğunluğunu tanımlayan en önemli parametrelerden biridir [13, 14]. Şekil 2’de ham ve % 15 barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı ısı yayılım hızı (HRR) değişimleri verilmiştir. Barit ilavesinin tutuşma gecikmesini etkilemediği ve her iki malzemenin de tutuşmadan sonra hızlıca yanarak yaklaşık 55. saniye civarı maksimum ısı yayılım hızına ( $117.6 \text{ kW/m}^2$ ) ulaştıkları görülmektedir. Maksimum ısı yayılım hızı % 15 oranında barit ilavesi ile önemli derecede etkilenmez iken yanmanın devam ettiği zaman süresince ısı yayılım hızında düşüşe neden olmuştur. Barit partiküllerinin ısı kararlılıklarının yüksek olması ve fiziksel bir bariyer gibi davranmaları sonucunda ısı yayılım hızında azalma meydana geldiği değerlendirilmekte olup farklı dolgu maddeleriyle yapılan konik kalorimetre deneylerinde de benzer sonuçlar rapor edilmiştir [15, 16].



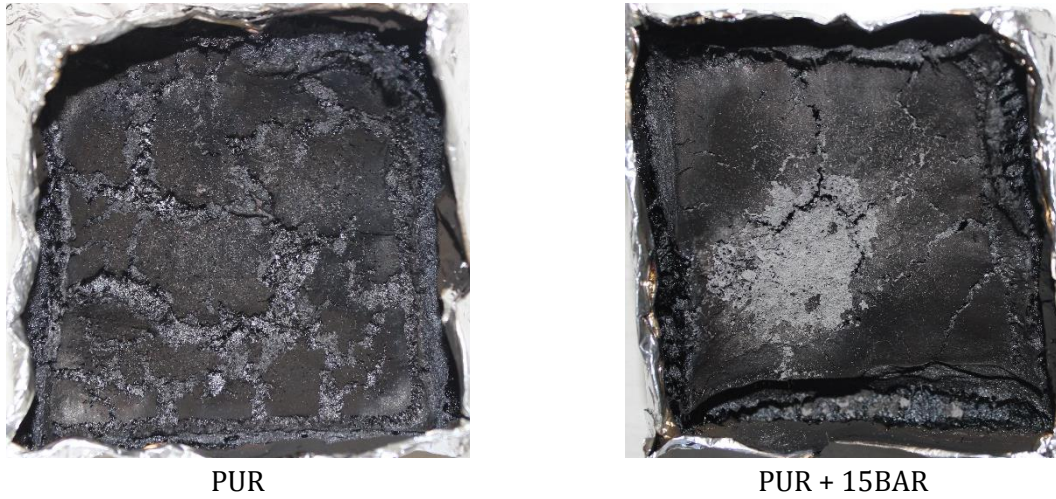
Şekil 2. Ham ve barit ilaveli köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

Ham ve barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılım değerleri (THR) Şekil 3’de görülmektedir. Ham ve barit ilaveli köpük malzemelerin toplam ısı yayılım değerleri sırasıyla  $15.86$  ve  $14.14 \text{ kW/m}^2$  olarak belirlenmiştir. % 15 barit ilavesi ile THR değeri yaklaşık % 11 oranında azalmıştır. Yanma sonrası malzemelerin görüntüleri Şekil 4’te verilmiştir. % 15 barit ilavesi ile yanma sonrası kalan kütle oranı % 22.30’dan % 43.04’e yükselmiştir. Bu iki parametre ile barit ilavesinin malzemenin yanma direncinde artışa sebep olduğu değerlendirilmektedir.

Rijit poliüretan köpük malzemelerin yanması sırasında ortaya çıkan is ve CO emisyonları boğulma ve zehirlenmelere sebep olmaktadır. İS ve CO oluşumu önemli ölçüde yanmanın şiddetine ve malzeme özelliklerine bağlı olarak değişim göstermektedir [4, 17]. Köpük malzemenin eksik yanması sonucu oluşan is ve CO değişimleri Şekil 5 ve 6'da verilmiştir.



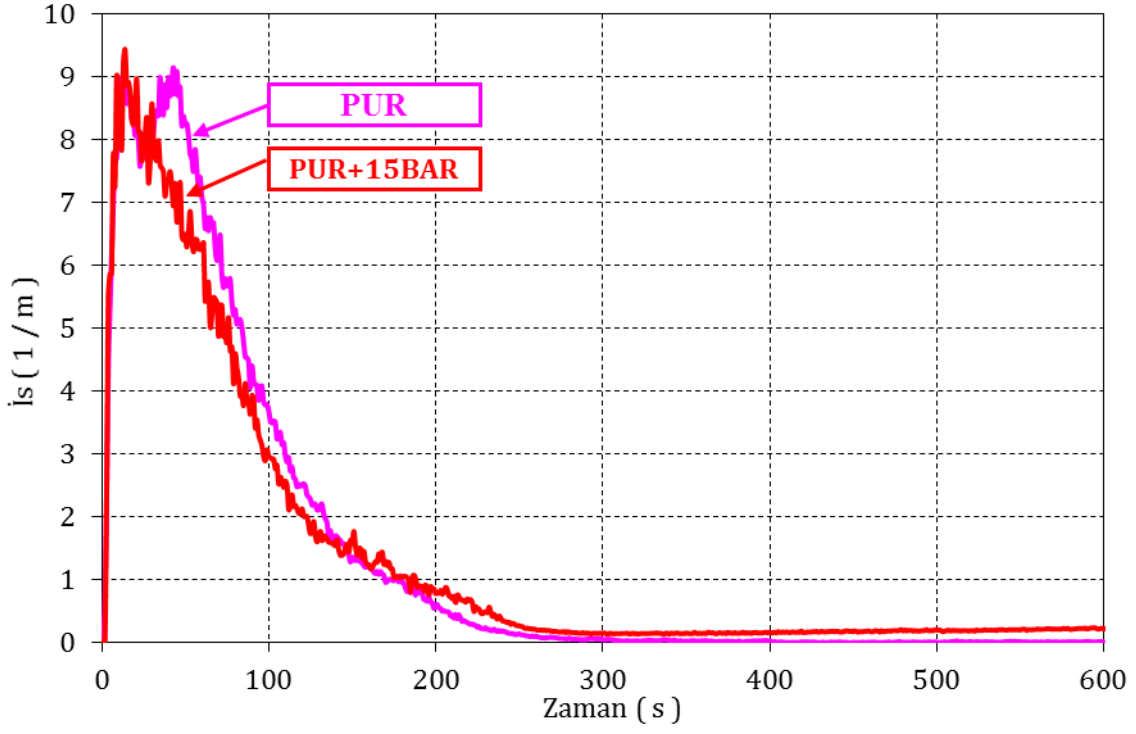
Şekil 3. Ham ve barit ilaveli köpük malzemelerin toplam ısı yayımları



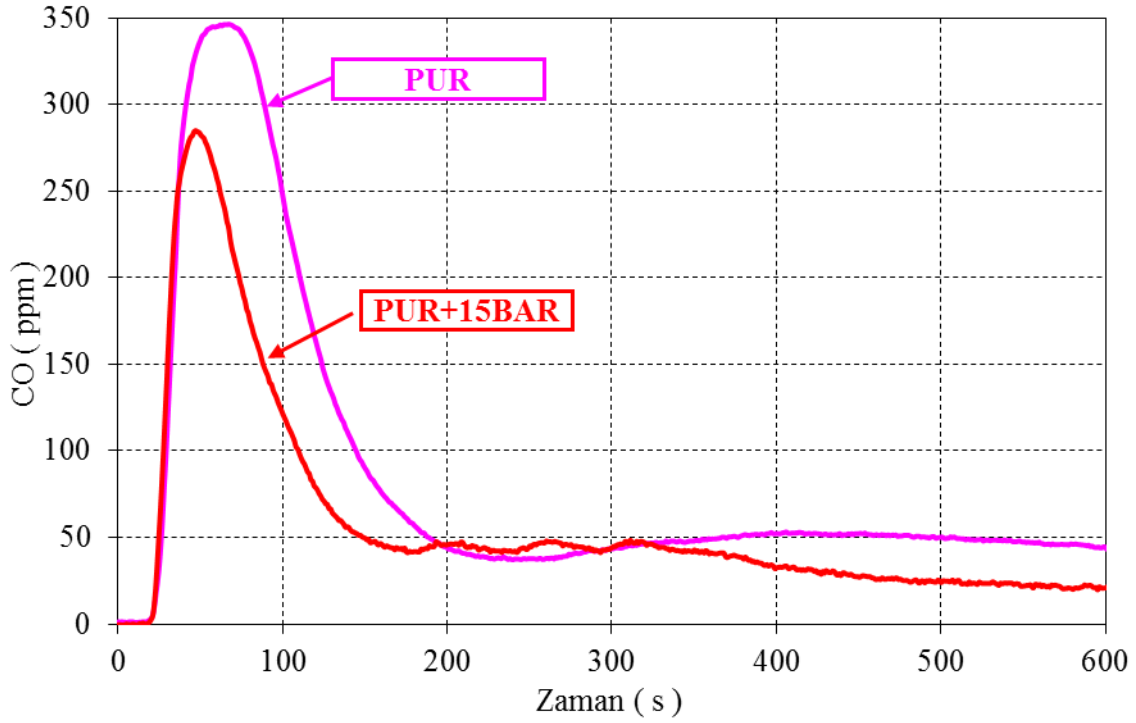
Şekil 4. Konik kalorimetre yanma testleri sonrası numune görüntüleri

Genel olarak, is ve CO emisyonlarının oluşumu benzer eğilimler göstermektedir. Barit ilavesi maksimum is ve CO oluşum değerlerini önemli derecede etkilememekle birlikte yanmanın sonraki aşamalarında bu emisyonların oluşumunun azalmasına sebep oldukları belirlenmiştir. Özellikle CO emisyonundaki düşme daha dikkate değer oranlardadır. Barit ilavesi ile yanma direncinin artması ve

yanmanın şiddetinin azalmasına bağlı olarak is ve CO oluşumlarının da azaldığı değerlendirilmektedir [18].



Şekil 5. Ham ve barit ilaveli köpük malzemelerin is oluşumları



Şekil 6. Ham ve barit ilaveli köpük malzemelerin CO oluşumları

## IV. SONUÇ

Rijit poliüretan köpük malzemelere % 5, 10 ve 15 oranlarında barit ilavesinin, köpük malzemenin yanma direncine, is ve CO emisyon oluşumlarına etkileri konik kalorimetre testleri ile incelenmiştir. % 5 barit ilavesi ile köpük malzemelerin yanma direncinde olumlu bir değişiklik olmamakla birlikte, % 10 ve % 15 oranlarında barit ilavesi ile köpük malzemelerin ısı yayılım hızlarında, toplam ısı yayılım miktarlarında, is ve karbon monoksit emisyonlarında azalmalar belirlenmiştir. Bu çerçevede, % 10 ve 15 oranlarında barit ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma dirençlerini belirli seviyede arttırdığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, yanma direncinde de artışa sebep olacağı için baritin % 15 oranına kadar rijit poliüretan köpük malzemelerde dolgu malzemesi olarak kullanılabilceği değerlendirilmiştir.

TEŞEKKÜR: Yazarlar, bu çalışmaya BAP - 2014FBE026 nolu proje kapsamında desteğinden dolayı Pamukkale Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkürlerini sunmaktadırlar. Ayrıca, yazarlar bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde TÜBİTAK - 108T246 nolu proje kapsamında verilen destekle oluşturulan altyapı kullanıldığı için TÜBİTAK'a teşekkür ederler.

## V. KAYNAKLAR

- [1] Y.L. Liu, , J.Y. He, R.J. Yang, "The preparation and properties of flame-retardant polyisocyanurate–polyurethane foams based on two DOPO derivatives", *Journal of Fire Sciences*, c. 34, s. 5, ss. 431-444, 2016.
- [2] Q.Q. Zhao, C.Y. Chen, R.L. Fan, Y.L. Xing, X. Ma, " Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foam with a nitrogen–phosphorus flame retardant", *Journal of Fire Sciences*. c. 35, s. 2, ss. 99-117, 2017.
- [3] D.H. Wu, P.H. Zhao, Y.Q. Liu, X.Y. Liu, X.F. Wang, "Halogen Free Flame Retardant Rigid Polyurethane Foam with a Novel Phosphorus-Nitrogen Intumescent Flame Retardant, *Journal of Applied Polymer Science*, c. 131, s. 11, ss. 1-7, 2014.
- [4] N. Usta, " 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*, c. 124, s. 4, ss. 3372-3382, 2012.
- [5] I. Van der Veen, J. de Boer, "Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis", *Chemosphere*, c. 88, s. 10, ss. 1119-1268, 2012.
- [6] S.H. Kim, M.C. Lee, H.D. Kim, H.C. Park, H.M. Jeong, K.S. Yoon, B.K. Kim, "Nanoclay reinforced rigid polyurethane foams", *Journal of Applied Polymer Science*, c. 117, s. 4, ss. 1992-1997, 2010.
- [7] V. Ali, Neelkamal, F.Z. Haque, M. Zulfequar, M. Husain, "Preparation and characterization of polyether-based polyurethane dolomite composite", *Journal of Applied Polymer Science*, c. 103, s. 4, ss. 2337-2342, 2007.



- [8] B.J. Czuprynski, Paciorek-Sadowska, J. Liszkowska, "Properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams modified with the selected fillers", *Journal of Applied Polymer Science*, c. 115, s. 4, ss. 2460-2469, 2010.
- [9] G. Beyer, "Flame Retardancy of Thermoplastic Polyurethane and Polyvinyl Chloride by Organoclays", *Journal of Fire Sciences*, c. 25, s. 1, ss. 65-78, 2007.
- [10] ASTM E1354-14, "Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter", ASTM International, West Conshohocken, PA, U. S. A., 2004.
- [11] ISO 5660-1, "Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate -- Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method)", International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2002.
- [12] S. Bourbigot, S. Duquesne, G. Fontaine, S. Bellayer, T. Turf, F. Samyn, "Characterization and Reaction to Fire of Polymer Nanocomposites with and without Conventional Flame Retardants", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, c. 486, s. 1, ss. 1367-1381, 2008.
- [13] M.Z. Fu, B.J. Qu, "Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends", *Polymer Degradation and Stability*, c. 85, s. 1, ss. 633-639, 2004.
- [14] C.M. Jiao, X.L. Chen, " Synergistic effects of zinc oxide with layered double hydroxides in EVA/LDH composites", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, c. 98, s. 3, ss. 813-818, 2009.
- [15] A. Subasinghe, D. Bhattacharyya, " Performance of different intumescent ammonium polyphosphate flame retardants in PP/kenaf fibre composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, c. 65, ss. 91-99, 2014.
- [16] X.R. Zheng, G.J. Wang, W. Xu, " Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam", *Polymer Degradation and Stability*, c. 101, ss. 32-39, 2014.
- [17] M. Checchin, C. Cecchini, B. Cellarosi, F.O. Sam, " Use of cone calorimeter for evaluating fire performances of polyurethane foams", *Polymer Degradation and Stability*, c. 64, s. 3, ss. 573-576, 1999.
- [18] B. Aydoğan, N. Usta, " Nanokil ve kabaran alev geciktirici ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı bozunma ve yanma davranışlarına etkilerinin incelenmesi", *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, c. 30, s. 1, ss. 9-18, 2015.