

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ**

**DOĞAL MİNERAL İÇEREN POLİÜRETAN ESASLI
KOMPOZİT MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

BİLAL AYDOĞAN

DENİZLİ, HAZİRAN 2015

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ**



**DOĞAL MİNERAL İÇEREN POLİÜRETAN ESASLI
KOMPOZİT MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

BİLAL AYDOĞAN

DENİZLİ, HAZİRAN 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Bilal AYDOĞAN tarafından hazırlanan “**DOĞAL MİNERAL İÇEREN POLİÜRETAN ESASLI KOMPOZİT MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.06.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Nazım USTA

Üye

Prof. Dr. İsmail Hakkı AKÇAY

Üye

Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ

Üye

Doç. Dr. Ali Rıza TARAKCILAR

Üye

Doç. Dr. Mehmet Fevzi KÖSEOĞLU




Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24.06.2015 tarih ve 23/19..... sayılı kararıyla onaylanmıştır..



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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


BİLAL AYDOĞAN

ÖZET

**DOĞAL MİNERAL İÇEREN POLİÜRETAN ESASLI KOMPOZİT
MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ
DOKTORA TEZİ
BİLAL AYDOĞAN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NAZIM USTA)**

DENİZLİ, HAZİRAN 2015

Poliüretan esaslı kompozit malzemeler tasarım esnekliği, kolay üretim, hafiflik, dayanıklılık, ısı ve elektriksel yalıtım, çarpışmalarda enerji sönmeme ve korozyona dayanıklılık gibi faydalı özelliklerinden dolayı bir çok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu malzemeler kolayca tutuşabilen ve yanabilen malzemelerdir. Bu malzemelerin yanması esnasında oluşan ısı yayılımı, is, zehirleyici ve aşındırıcı emisyonlar ciddi zararlara sebep olmaktadır. Bu yüzden, poliüretan malzemelerin farklı tekniklerle ısı kararlılık ve yanma dirençleri artırılır. Bu teknikler arasında en yaygın olanı, üretim sırasında doğal mineral maddelerin ve alev geciktiricilerin ilave edilmesidir.

Bu çalışmada, rijit, esnek, integral ve termoplastik poliüretan malzemelere farklı doğal mineral maddeler ve alev geciktiricilerin ilavesinin malzemelerin ısı bozunma ve yanma davranışlarına etkileri incelenmiştir. Mineral maddeler içinde, nano kil, nano kalsit, dolomit, talk, kaolen ve barit dolgu maddesi olarak, amonyum polifosfat, pentaritritol ve melaminden oluşan kabaran alev geciktirici sistemler de alev geciktirici olarak malzeme içerisine ilave edilmiştir. Isıl bozunma davranışı termogravimetrik analizle belirlenirken yanma davranışları UL 94 tutuşma testi ve konik kalorimetre testi ile belirlenmiştir. Aynı zamanda, rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları ve hücre yapıları da incelenmiştir.

Genel olarak, doğal mineraller, miktarına ve kimyasal yapısına bağlı olarak, poliüretan malzemelerin ısı kararlılık ve yanma direncinde farklı seviyelerde iyileştirme sağlamışlardır. Bununla birlikte, doğal minerallerin kabaran alev geciktirici sistemlerle birlikte ilave edilmesinin daha iyi ısı kararlılık ve yanma direnci sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, doğal mineral ve kabaran alev geciktirici ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemelerde ısı iletim katsayısını az bir miktar artırdığı belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Poliüretan, ısı bozunma, yanma, konik kalorimetre, inorganik mineral, alev geciktirici.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THERMAL DECOMPOSITION AND COMBUSTION BEHAVIOURS OF POLYURETHANE BASED COMPOSITE MATERIALS INCLUDING NATURAL MINERALS

DOCTOR OF PHILOSOPHY

BILAL AYDOĞAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. NAZIM USTA)

DENİZLİ, JUNE 2015

Polyurethane based composite materials have been used in many industries due to their beneficial properties such as design flexibility, easy production, lightweight, strong, thermal and electrical insulating, energy-absorbing in crash situations and corrosion resistance etc. However, they can be ignited easily and they are combustible materials. The heat release, smoke, toxic and corrosive emissions which are generated during the burning of these materials cause serious hazards. Therefore, the polyurethane materials are modified by variety of techniques to increase their thermal stability and fire resistance, the most common being the use of natural minerals and fire retardant materials in the productions of the materials.

In this study, effects of adding different natural minerals and flame retardants on the thermal decomposition and combustion behaviours of rigid, flexible, integral and thermoplastic polyurethanes were investigated. Among the natural minerals, nano clay, nano calcite, dolomite, talc, kaolin and barite were used as fillers in the materials productions and intumescent flame retardant systems composed of ammonium polyphosphate, pentaerythritol and melamine were used as flame retardants. The thermal decomposition of the materials were investigated by using thermogravimetric analysis and the combustion behaviours were determined with UL94 flammability and cone calorimeter tests. Meanwhile, the thermal conductivity and cell structure of rigid polyurethane foams were also examined.

In general, additions of the natural minerals improved the thermal stability and fire resistance of the materials at different levels depending on the amount of the minerals in the materials and their chemical compositions. However, it was found that the natural minerals should be used with the intumescent flame retardant systems for better thermal stability and fire resistance. In additions, it was determined that additions of the inorganic minerals and the intumescent flame retardant systems slightly increased the thermal conductivity coefficients of the rigid polyurethane foams.

KEYWORDS: Polyurethane, thermal decomposition, fire, cone calorimeter, inorganic mineral, flame retardant.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	xviii
SEMBOL LİSTESİ	xx
KISALTMALAR	xxi
ÖNSÖZ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. ISIL BOZUNMA, YANMA VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI	4
2.1 Isıl Bozunma ve Yanma	4
2.2 Yanma Modelleme Programı	10
2.3 Dolgu ve/veya Alev Geciktirici İlaveli Poliüretan Malzemeler ile İlgili Literatür Çalışmaları	15
3. MATERYAL VE METOD	23
3.1 Poliüretan Hammaddeleri	23
3.2 İnorganik Dolgu Maddeleri	24
3.2.1 Kil	24
3.2.2 Talk	26
3.2.3 Dolomit	26
3.2.4 Barit	28
3.2.5 Kalsit	30
3.2.6 Kaolen	33
3.3 Alev Geciktiriciler	34
3.4 Üretimde Kullanılan Cihazlar, Üretim Yöntemleri ve Test Metotları	37
3.4.1 Isı iletim katsayısı ölçümü	43
3.4.2 UL94 yatay yanma testi	43
3.4.3 Termogravimetrik analizler	45
3.4.4 Hücre yapısı incelemesi	46
3.4.5 Konik kalorimetre testleri	46
4. DOLGU/KATKI MADDESİ İLAVELİ RİJİT POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN DENEY SONUÇLARI	50
4.1 Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler	50
4.2 Nano kil ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler	60
4.3 Nano kalsit ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler	78
4.4 Dolomit ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler	96
4.5 Barit ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler	113
4.6 Talk ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler	128
4.7 Kaolen ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan	

Köpük Malzemeler	143
4.8 Modelleme ile elde edilen sonuçlar	158
5. DOLGU/KATKI MADDESİ İLAVELİ İNTEGRAL POLİÜRETAN	
MALZEMELERİN DENEY SONUÇLARI	163
5.1 Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler	163
5.2 Talk ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler	169
5.3 Nano kalsit ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler	176
5.4 Dolomit ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler	179
5.5 Barit ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler	182
5.6 Kaolen ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler	185
6. DOLGU/KATKI MADDESİ İLAVELİ ESNEK POLİÜRETAN	
MALZEMELERİN DENEY SONUÇLARI	189
6.1 Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler	189
6.2 Talk ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler	196
6.2 Nano kalsit ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler	202
6.3 Dolomit ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler	204
6.4 Barit ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler	206
6.5 Kaolen ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler	208
7. DOLGU/KATKI MADDESİ İLAVELİ TERMOPLASTİK	
POLİÜRETAN MALZEMELERİN DENEY SONUÇLARI	211
7.1 Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler	211
7.2 Talk ve Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler	218
7.3 Nano kil ve Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler	224
7.4 Nano kalsit ile Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler	226
7.5 Dolomit ve Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler	228
7.6 Barit ve Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler	230
7.7 Kaolen ve Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler	232
8. DOLGU MADDELERİNİN POLİÜRETAN MALZEME	
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	235
8.1 Rijit Poliüretan Köpük Malzeme Özelliklerine Etkilerinin Karşılaştırılması	235
8.2 İntegral Poliüretan Malzeme Özelliklerine Etkilerinin Karşılaştırılması	256
8.3 Esnek Poliüretan Köpük Malzeme Özelliklerine Etkilerinin Karşılaştırılması	266

8.4	Termoplastik Poliüretan Köpük Malzeme Özelliklerine Etkilerinin Karşılaştırılması	272
9.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	279
10.	KAYNAKLAR.....	287
11.	ÖZGEÇMİŞ.....	309

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Konik kalorimetrede gerçekleşen yanma	7
Şekil 2.2 : Polimer malzemenin yanmasında fiziksel ve kimyasal prosesler ...	7
Şekil 1.3 : Konik kalorimetre numunesinin tanımlanması	14
Şekil 3.1 : Kil doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı	25
Şekil 3.2 : Kil doğal mineralin TG ve DTG eğrileri.....	25
Şekil 3.3 : Talk doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı	27
Şekil 3.4 : Talk doğal mineralin TG ve DTG eğrileri	27
Şekil 3.5 : Dolomit doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı	29
Şekil 3.6 : Dolomit doğal mineralinin TG ve DTG eğrileri	29
Şekil 3.7 : Barit doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı.....	31
Şekil 3.8 : Barit doğal mineralin TG ve DTG eğrileri.....	31
Şekil 3.9 : Kalsit doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı	32
Şekil 3.10 : Kalsit doğal mineralin TG ve DTG eğrileri	32
Şekil 3.11 : Kaolen doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı.....	33
Şekil 3.12 : Kaolen doğal mineralin TG ve DTG eğrileri	34
Şekil 3.13 : Pentaeritrolün TG ve DTG eğrileri	35
Şekil 3.14 : Amonyum polifosfatın TG ve DTG eğrileri	36
Şekil 3.15 : Melaminin TG ve DTG eğrileri	36
Şekil 3.16 : Mekanik karıştırıcı, mekanik homojenizatör ve ultrasonik homojenizatör.....	40
Şekil 3.17 : İzosiyanat, poliöl ve alev geciktiricinin görünümü.....	40
Şekil 3.18 : (a) Poliöl içerisine ilave edilen alev geciktirici ve/veya dolgu maddesinin homojenizatör ile dağılımının sağlanması (b) İlaveli poliöl ve izosiyanatın mekanik karıştırıcıda karıştırılması	40
Şekil 3.19 : (a) Kalıba kalıp ayırıcının sürülmesi (b) karışımın kalıp içerisine dökülmesi.....	41
Şekil 3.20 : Kalıbın pres altında bekletilmesi.....	41
Şekil 3.21 : Numunenin kalıptan çıkarılması	41
Şekil 3.22 : Plastik enjeksiyon makinesi	42
Şekil 3.23 : Plastik enjeksiyon kalıbı	42
Şekil 3.24 : Kyoto QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı ve ölçümün yapılması	43
Şekil 3.25 : UL 94 yanma test cihazı.....	44
Şekil 3.26 : Şartlandırma ünitesi	44
Şekil 3.27 : UL94 yanma testi için hazırlanmış olan numune ve yanma sonrası görüntüsü	45
Şekil 3.28 : TGA test düzeneği.....	45
Şekil 3.29 : Optik Nikon SMZ 1500 Stereo mikroskop	46
Şekil 3.30 : Konik kalorimetre test cihazı	47
Şekil 3.31 : Konik kalorimetre testi için hazırlanan numune	47
Şekil 3.32 : Konik kalorimetre testinde yanma ve sonrasında malzemenin görünümü.....	48
Şekil 4.1 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	51
Şekil 4.2 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94	

	yanma testi sonu görüntüleri	52
Şekil 4.3 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin optik mikroskop görüntüleri	53
Şekil 4.4 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları.....	54
Şekil 4.5 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları	54
Şekil 4.6 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre test sonu görüntüleri.....	55
Şekil 4.7 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları.....	56
Şekil 4.8 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	56
Şekil 4.9 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları .	58
Şekil 4.10 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları	59
Şekil 4.11 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları	59
Şekil 4.12 :	KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	60
Şekil 4.13 :	Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	61
Şekil 4.14 :	Nano kil ve nanokil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	63
Şekil 4.15 :	Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 test sonu görüntüleri	64
Şekil 4.16 :	Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 test sonu görüntüleri.....	65
Şekil 4.17 :	Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	66
Şekil 4.18 :	Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	67
Şekil 4.19 :	Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları	68
Şekil 4.20 :	Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları.....	69
Şekil 4.21 :	Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları.....	70
Şekil 4.22 :	Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	71
Şekil 4.23 :	Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları	73
Şekil 4.24 :	Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	73
Şekil 4.25 :	Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları.....	74
Şekil 4.26 :	Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları.....	74
Şekil 4.27 :	Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları.....	75

Şekil 4.28 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları.....	75
Şekil 4.29 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları.....	76
Şekil 4.30 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları.....	76
Şekil 4.31 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	77
Şekil 4.32 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	78
Şekil 4.33 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri.....	80
Şekil 4.34 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri.....	81
Şekil 4.35 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri.....	83
Şekil 4.36 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri.....	84
Şekil 4.37 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları.....	85
Şekil 4.38 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları.....	86
Şekil 4.39 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları.....	86
Şekil 4.40 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları.....	87
Şekil 4.41 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları.....	88
Şekil 4.42 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları.....	89
Şekil 4.43 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları.....	90
Şekil 4.44 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları.....	91
Şekil 4.45 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları.....	92
Şekil 4.46 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları.....	92
Şekil 4.47 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları.....	93
Şekil 4.48 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları.....	93
Şekil 4.49 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları.....	94
Şekil 4.50 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları.....	95
Şekil 4.51 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimi.....	95
Şekil 4.52 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimi.....	96

Şekil 4.53 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	97
Şekil 4.54 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	99
Şekil 4.55 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri	100
Şekil 4.56 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri	101
Şekil 4.57 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	101
Şekil 4.58 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	102
Şekil 4.59 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları	103
Şekil 4.60 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları	104
Şekil 4.61 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları	104
Şekil 4.62 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	106
Şekil 4.63 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları	106
Şekil 4.64 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	107
Şekil 4.65 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları	108
Şekil 4.66 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları	108
Şekil 4.67 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları	109
Şekil 4.68 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları	109
Şekil 4.69 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları	110
Şekil 4.70 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları	111
Şekil 4.71 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri	111
Şekil 4.72 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri	112
Şekil 4.73 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	114
Şekil 4.74 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	115
Şekil 4.75 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri	117
Şekil 4.76 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri	117
Şekil 4.77 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	118

Şekil 4.78 :	Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	118
Şekil 4.79 :	Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları	119
Şekil 4.80 :	Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları	120
Şekil 4.81 :	Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları.....	121
Şekil 4.82 :	Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	121
Şekil 4.83 :	Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları	122
Şekil 4.84 :	Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	122
Şekil 4.85 :	Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları.....	124
Şekil 4.86 :	Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları.....	124
Şekil 4.87 :	Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları.....	125
Şekil 4.88 :	Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları.....	125
Şekil 4.89 :	Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları.....	126
Şekil 4.90 :	Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları.....	126
Şekil 4.91 :	Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	127
Şekil 4.92 :	Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	127
Şekil 4.93 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	129
Şekil 4.94 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	130
Şekil 4.95 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri.....	132
Şekil 4.96 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri	132
Şekil 4.97 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	133
Şekil 4.98 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	133
Şekil 4.99 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları	134
Şekil 4.100 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları.....	135
Şekil 4.101 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları.....	136
Şekil 4.102 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları	136

Şekil 4.103 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	137
Şekil 4.104 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	138
Şekil 4.105 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları	138
Şekil 4.106 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları	139
Şekil 4.107 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları	140
Şekil 4.108 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları	140
Şekil 4.109 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları	141
Şekil 4.110 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları	141
Şekil 4.111 :	Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri	142
Şekil 4.112 :	Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri	143
Şekil 4.113 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	144
Şekil 4.114 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG grafikleri	146
Şekil 4.115 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri	147
Şekil 4.116 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri	147
Şekil 4.117 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	148
Şekil 4.118 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları	149
Şekil 4.119 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları	149
Şekil 4.120 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları	150
Şekil 4.121 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları	151
Şekil 4.122 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	152
Şekil 4.123 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları	152
Şekil 4.124 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	153
Şekil 4.125 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları	154
Şekil 4.126 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları	154
Şekil 4.127 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları	155

Şekil 4.128 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları.....	155
Şekil 4.129 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları.....	156
Şekil 4.130 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları	156
Şekil 4.131 :	Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	157
Şekil 4.132 :	Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	158
Şekil 4.133 :	FDS ile oluşturulan konik ısıtıcı geometrisi.....	159
Şekil 4.134 :	FDS ile oluşturulan konik kalorimetre geometrisi	159
Şekil 4.135 :	Yanma modellemesinde kullanılan geometri.....	160
Şekil 4.136 :	“Smokeview” yazılımında malzemenin yanma görüntüsü	160
Şekil 4.137 :	“Smokeview” yazılımında malzemenin yanması esnasında is görüntüsü	160
Şekil 4.138 :	Modelleme ile deneysel sonuçların 35 kW ısı akısı uygulanan ham rijit poliüretan köpük malzeme için karşılaştırılması.....	162
Şekil 5.1 :	Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	164
Şekil 5.2 :	Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin ısı yayılım hızları	165
Şekil 5.3 :	Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin toplam ısı yayılımları.....	166
Şekil 5.4 :	Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin is emisyonları	167
Şekil 5.5 :	Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin CO emisyonları	168
Şekil 5.6 :	Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin NO emisyonları	168
Şekil 5.7 :	Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin zamana bağlı kütle değişimleri.....	169
Şekil 5.8 :	Talk ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	170
Şekil 5.9 :	Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	171
Şekil 5.10 :	Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin ısı yayılım hızları	173
Şekil 5.11 :	Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin toplam ısı yayılımları	173
Şekil 5.12 :	Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin is emisyonları.....	174
Şekil 5.13 :	Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin CO emisyonları.....	175
Şekil 5.14 :	Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin NO emisyonları.....	175
Şekil 5.15 :	Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	176
Şekil 5.16 :	Nano kalsit ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri.....	177

Şekil 5.17 : Nano kalsit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	178
Şekil 5.18 : Dolomit ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	180
Şekil 5.19 : Dolomit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	181
Şekil 5.20 : Barit ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	183
Şekil 5.21 : Barit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	184
Şekil 5.22 : Kaolen ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	186
Şekil 5.23 : Kaolen/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	187
Şekil 6.1 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	190
Şekil 6.2 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları	192
Şekil 6.3 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları.....	192
Şekil 6.4 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları	194
Şekil 6.5 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları	194
Şekil 6.6 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları	195
Şekil 6.7 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	195
Şekil 6.8 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	197
Şekil 6.9 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları	198
Şekil 6.10 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları	199
Şekil 6.11 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları	200
Şekil 6.12 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları	201
Şekil 6.13 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları	201
Şekil 6.14 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	202
Şekil 6.15 : Nano kalsit ve nano kalsit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	203
Şekil 6.16 : Dolomit ve dolomit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	205
Şekil 6.17 : Barit ve barit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	207
Şekil 6.18 : Kaolen ve kaolen/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri	209

Şekil 7.1:	APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	213
Şekil 7.2:	APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin ısı yayılım hızları.....	214
Şekil 7.3:	APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin toplam ısı yayılımları	215
Şekil 7.4:	APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin is emisyonları	216
Şekil 7.5:	APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin CO emisyonları	216
Şekil 7.6:	APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin NO emisyonları	217
Şekil 7.7:	APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri	217
Şekil 7.8:	Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	219
Şekil 7.9:	Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin ısı yayılım hızları.....	220
Şekil 7.10:	Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin toplam ısı yayılımları	221
Şekil 7.11:	Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin is emisyonları	222
Şekil 7.12:	Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin CO emisyonları	222
Şekil 7.13:	Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin NO emisyonları	223
Şekil 7.14:	Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri.....	223
Şekil 7.15:	Nano kil ve nano kil/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	225
Şekil 7.16:	Nano kalsit ve nano kalsit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	227
Şekil 7.17:	Dolomit ve dolomit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	229
Şekil 7.18:	Barit ve barit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	231
Şekil 7.19:	Kaolen ve kaolen/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri	233
Şekil 8.1:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG analiz kalan kütle miktarı karşılaştırılması	236
Şekil 8.2:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG analiz kalan kütle miktarı karşılaştırılması	237
Şekil 8.3:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin $T_{%50(m/m)}$ sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması.....	238
Şekil 8.4:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin $T_{%50(m/m)}$ sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması	239
Şekil 8.5:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması	240

Şekil 8.6:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması	241
Şekil 8.7:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması	241
Şekil 8.8:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması	242
Şekil 8.9:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutu değerlerinin karşılaştırılması	243
Şekil 8.10:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutu değerlerinin karşılaştırılması	244
Şekil 8.11:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin 1. gün ısı iletim katsayı değerlerinin karşılaştırılması.....	244
Şekil 8.12:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin 1. gün ısı iletim katsayı değerlerinin karşılaştırılması	245
Şekil 8.13:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin 55. gün ısı iletim katsayı değerlerinin karşılaştırılması.....	246
Şekil 8.14:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin 55. gün ısı iletim katsayı değerlerinin karşılaştırılması	247
Şekil 8.15:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma test sonuç görüntülerinin karşılaştırılması.....	248
Şekil 8.16:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma test sonuç görüntülerinin karşılaştırılması	250
Şekil 8.17:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması	251
Şekil 8.18:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması	252
Şekil 8.19:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması	253
Şekil 8.20:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması	254
Şekil 8.21:	Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması	254
Şekil 8.22:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması	256
Şekil 8.23:	Dolgu maddesi ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin TG analiz kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması.....	257
Şekil 8.24:	Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin TG analiz kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması	258
Şekil 8.25:	Dolgu maddesi ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin $T_{%50(m/m)}$ sıcaklıklarının karşılaştırılması	259

Şekil 8.26: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin $T_{%50(m/m)}$ sıcaklıklarının karşılaştırılması	260
Şekil 8.27: Dolgu maddesi ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklıklarının karşılaştırılması	261
Şekil 8.28: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklıklarının karşılaştırılması	261
Şekil 8.29: Dolgu maddesi ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} değerlerinin karşılaştırılması	263
Şekil 8.30: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} değerlerinin karşılaştırılması	263
Şekil 8.31: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması	265
Şekil 8.32: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması	265
Şekil 8.33: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması	266
Şekil 8.34: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG analizi kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması	267
Şekil 8.35: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin $T_{%50(m/m)}$ sıcaklıklarının karşılaştırılması	268
Şekil 8.36: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklıklarının karşılaştırılması	269
Şekil 8.37: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} değerlerinin karşılaştırılması	269
Şekil 8.38: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması	270
Şekil 8.39: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması	271
Şekil 8.40: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması	272
Şekil 8.41: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin TG analizi kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması	273
Şekil 8.42: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin $T_{%50(m/m)}$ sıcaklıklarının karşılaştırılması	274
Şekil 8.43: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin T_{2maks} sıcaklıklarının karşılaştırılması	275

Şekil 8.44: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin R_{2maks} değerlerinin karşılaştırılması.....	275
Şekil 8.45: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması.....	277
Şekil 8.46: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması	277
Şekil 8.47: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması	278

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Hazırlanan rijit kompozit köpük malzemelerin kompozisyonları	37
Tablo 3.2: Hazırlanan esnek kompozit köpük malzemelerin kompozisyonları	38
Tablo 3.3: Hazırlanan integral kompozit malzemelerin kompozisyonları	38
Tablo 3.4: Hazırlanan termoplastik kompozit malzemelerin kompozisyonları	38
Tablo 4.1: KAG1 ilaveli poliüretan köpük malzemelerin TG analiz sonuçları	52
Tablo 4.2: KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre test sonuçları	57
Tablo 4.3: Nano kil ve nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları.....	64
Tablo 4.4: Nano kil ve nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük Malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları	70
Tablo 4.5: Nano kalsit ve nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları.....	82
Tablo 4.6: Nano kalsit ve nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları	89
Tablo 4.7: Dolomit ve dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları.....	98
Tablo 4.8: Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları	105
Tablo 4.9: Barit ve barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları.....	116
Tablo 4.10: Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları	123
Tablo 4.11: Talk ve talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları.....	131
Tablo 4.12: Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik Kalorimetre deney sonuçları	137
Tablo 4.13: Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları	145
Tablo 4.14: Kaolen ve kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları	151
Tablo 4.15: FDS modelleme programında kullanılan girdi değerleri	161
Tablo 5.1: Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları.....	165
Tablo 5.2: Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin konik kalorimetre deney sonuçları	166
Tablo 5.2: Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları	172
Tablo 5.3: Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları	174
Tablo 5.4: Nano kalsit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG	

ve DTG analiz sonuçları.....	179
Tablo 5.5: Dolomit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları	182
Tablo 5.6: Barit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları	185
Tablo 5.7: Kaolen ve kaolen/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları	188
Tablo 6.1: KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları.....	191
Tablo 6.2: KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları	193
Tablo 6.3: Talk ve talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları	198
Tablo 6.4: Talk ve talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları	199
Tablo 6.5: Nano kalsit ve nano kalsit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları.....	204
Tablo 6.6: Dolomit ve dolomit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları.....	206
Tablo 6.7: Barit ve barit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları	208
Tablo 6.8: Kaolen kaolen/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları.....	210
Tablo 7.1: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları	214
Tablo 7.2: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları	215
Tablo 7.3: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları	220
Tablo 7.4: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin konik kalorimetre deney sonuçları	221
Tablo 7.5: Nano kil ve nano kil/APP ilaveli termoplastik poliüretan Malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları	226
Tablo 7.6: Nano kalsit ve nano kalsit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG	228
Tablo 7.7: Dolomit ve dolomit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları.....	230
Tablo 7.8: Barit ve barit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları	232
Tablo 7.9: Kaolen ve kaolen/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları.....	234

SEMBOL LİSTESİ

A	: Ön Üstel katsayısı (1/s)
a	: Ölçüm başlangıcında son negatif ısı salınım zamanı (s)
A_s	: Numunenin ilk olarak bozunma alanı (m ²)
b	: Ölçümde son okunan değer (s)
C	: Kalibrasyon sabiti (m ^{1/2} kg ^{1/2} K ^{1/2})
E	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
g	: Yerçekimi ivmesi (m/s ²)
k	: reaksiyon hız sabiti (1/s)
L	: Alevin ilerleme mesafesi (mm)
m	: A reaktantına bağlı reaksiyon katsayısı
M	: Molar kütle (mol)
n	: B reaktantına bağlı reaksiyon katsayısı
P	: Basınç (Pa)
R	: Ünlversal gaz sabiti (kJ/mol K)
r	: Reaksiyon hızı (1/s)
r_o	: Oksijen/yakıt kütleli stokiyometrik oranı
s	: Oksijen tüketiminin yakıt tüketimine oranı
T	: Reaksiyon sıcaklığı (K)
t	: Zaman (s)
T_c	: Orifismetredeki gaz sıcaklığı (K)
u	: Vektörel hız (m/s)
[X]	: X reaktantının konsantrasyonu (mol/m ³)
X_{o₂}[∞]	: Bir dakikada oksijen analizöründen ölçülen ortalama değer (%)
X_{o₂}	: Oksijen analizöründen okunan değer (%)
V	: Alev ilerleme hızı (mm/min)
[Y]	: Y reaktantının konsantrasyonu (mol/m ³)
Y_F	: Yakıtın kütleli oranı
Y_fⁱ	: Yakıt içerisindeki yanabilen madde oranı
Y_o	: Oksijenin kütleli oranı
Y_o[∞]	: Ortamdaki oksijenin kütleli oranı
Z	: Karışım oranı
ρ	: Yoğunluk (kg/m ³)
τ	: Viskoz gerilim (kg/m ²)
f	: Harici kuvvet vektörü (N)
Δh_c	: Net yanma ısısı (kJ/kg)
ΔP	: Orifisetre basınç diferansiyeli (Pa)

KISALTMALAR

AHRR	: Ortalama ısı yayılım hızı
APP	: Amonyum polifosfat
ATH	: Alüminyum trihidrat
BAR	: Barit
DOL	: Dolomit
DTG	: Kütle kayıp hızı
EG	: Genişleyebilen grafit
ESN	: Ham esnek poliüretan köpük
FDS	: Fire Dynamic Simulator
FPI	: Yangın performans indeksi
HRR	: Isı yayılım hızı
INT	: Ham integral poliüretan köpük
KAG1	: Amonyum polifosfat/Pentaeritritol
KAG2	: Amonyum polifosfat/Pentaeritritol/Melamin
MEL	: Melamin
NCA	: Nanokalsit
NCL	: Nanokil
PER	: Pentaeritritol
PHRR	: Maksimum ısı yayılım hızı
PLA	: Poliaktit
PMMA	: Polimetil metasrilat
PP	: Polipropilen
PU	: Poliüretan
PUR	: Ham rijit poliüretan köpük
SİL	: Polidimetilsiloksan
TPU	: Termoplastik poliüretan
TG	: Termogravimetrik
TGA	: Termogravimetrik analiz
TG	: Kütle kayıp oranı
THR	: Toplam ısı yayılım miktarı
TTI	: Tutuşma zamanı
TLK	: Talk
T_{5(m/m)}	: % 5 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{10(m/m)}	: % 10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50(m/m)}	: % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{1maks}	: Birinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı
T_{2maks}	: İkinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı
T_{3maks}	: Üçüncü basamak maksimum bozunma sıcaklığı
R_{1maks}	: Birinci basamak maksimum bozunma hızı
R_{2maks}	: İkinci basamak maksimum bozunma hızı
R_{3maks}	: Üçüncü basamak maksimum bozunma hızı

ÖNSÖZ

Bu çalışmada benden hiçbir desteğini esirgemeyen, tez konumun tespitinden sonuçlanmasına kadar olan süreçte yardım ve katkılarını esirgemeyen, beni en doğru şekilde yönlendiren, akademisyen ve insanlık konusunda kendisini örnek aldığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Nazım USTA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında görüş ve önerilerinden dolayı tez izleme komitesi üyesi hocalarım, sayın Doç. Dr. Ali Rıza TARAKCILAR ve sayın Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ'e, yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Recep YURTSEVEN, Araş. Gör. Erkin AKDOĞAN, Araş. Gör. Osman YELER'e, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi'ndeki çalışma arkadaşlarım Öğr. Gör. Ahmet UYUMAZ ve Öğr. Gör. İbrahim KIRBAŞ'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına BAP - 2014FBE026 nolu proje kapsamında desteğinden dolayı Pamukkale Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca, bu tezin 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 teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında; göstermiş olduğu sonsuz destek ve sabrından dolayı sevgili eşim Seda AYDOĞAN'a ve her zaman yanımda olarak benden sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Tez çalışmam dâhil, hayatımın her evresinde desteğini arkamda hissettiğim, beni bugünlere getiren, maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, tez çalışmamın son zamanlarında kaybettiğim, ata'm, babam, Mehmet AYDOĞAN'ı rahmetle anıyor, O'na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bilal AYDOĞAN

1. GİRİŞ

Rijit, esnek, integral ve termoplastik çeşitleri olan poliüretan malzemeler, farklı sektörlerde geniş kullanım alanı bulan polimerlerdendir. Poliüretanlar, NCO grubuna sahip izosiyanatlar ile OH grubuna sahip poliollerin tekrarlar şeklinde devam eden polimerleşme reaksiyonları sonucu oluşan polimerlerdir. İzosiyanatlar NCO yüzdesine ya da bir moleküldeki NCO sayısına göre adlandırılır. Polioller serbest OH (hidroksil) sayısı ya da molekül ağırlığına göre adlandırılır. Poliüretan malzemelerin oluşumunda bu iki ana malzeme yanında bunların reaksiyona girmesini sağlayan katalizörler, gerektiğinde kabarma sağlayan maddeler ve farklı özelliklerin kazandırılması için katkı ve dolgu maddeler kullanılmaktadır. Bütün poliüretan malzeme çeşitleri kimyasal yapı ve fonksiyonel olarak uygun poliöl ve izosiyanatın seçimiyle hazırlanır.

Poliüretan malzemeler özellikle otomotiv sektöründe gerek hafiflikleri gerekse de düşük maliyet ve üretim kolaylıkları nedeniyle her geçen gün kullanımları artmaktadır. Ayrıca, darbelere karşı dayanıklı, esneme kabiliyetleri olan, korozyona karşı dirençli ve düşük ısı iletim katsayısına sahip olabilen poliüretan malzemeler endüstriyel uygulamalarda farklı alanlarda kullanılmaktadır (Basso ve diğ. 2014, Cheng ve diğ. 2014, Zheng ve diğ. 2014).

Poliüretan malzemelerin üstün özellikleri yanında, ısıl bozunma ve yanma dirençlerinin zayıf olmasından dolayı bu özelliklerini iyileştirmek amacıyla üretim sırasında alev geciktirici olarak adlandırılan farklı katkı ve dolgu maddeleri eklenmektedir (Wu ve diğ. 2014). Bu kapsamda poliüretan malzemelerin özellikleri ve yapıları dikkate alınarak alev geciktirici katkı ve dolgu maddelerinin uygun tipte ve özellikte seçilmesi önemli bir çalışma konusudur. Eklenen alev geciktirici katkı ve dolgu maddelerinin, malzemenin ısıl bozunma ve yanma özelliklerini iyileştirirken diğer mekanik özelliklerinde olumsuz etki yapmaması gerekmektedir (Usta 2012).

Alev geciktirici maddeler, malzemelerin ısınma, ısıl bozunma, tutuşma, yanma ve yanmanın ilerlemesi aşamalarının bir ve/veya birkaçında etki

edebilmektedir. Alev geciktiricilerin çok farklı sınıflandırılması yapılmakla birlikte yaygın kullanılan alev geciktiriciler halojen, fosfor, azot ve metal hidrat içermektedir. Ayrıca, farklı bileşiklerin kullanılması ile kabaran alev geciktirici sistemler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Halojenli alev geciktiricilerin yapısında klor (Cl), brom (Br) ve flor (F) gibi halojenler bulunur. Halojenli alev geciktiriciler yanma sırasında oluşan serbest radikalleri (çoğunlukla oksidasyon ajanları, H[•] ve OH[•] radikalleri) yakalayarak yanma prosesini yavaşlatırlar ve alevin yayılmasının önlenmesinde etkilidirler (Veen ve Boer, 2012). Tüm halojenler alev geciktirici olarak kullanıma uygun değildirler. Örneğin florin bileşikleri oldukça kararlı ve çok yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadırlar. Halojen alev geciktiriciler içerisinde en yaygın olarak kullanılanları, düşük bozunma sıcaklıkları ve yüksek serbest radikalleri yakalama verimlerinden dolayı brom içerenlerdir (Alaee ve diğ. 2003; Liu ve diğ. 2014; Li ve diğ. 2014). Fosfor içeren alev geciktiriciler yanan malzemenin katı fazında etkili olabilmektedirler. Fosfor sıcaklığa maruz kaldığında reaksiyon göstererek fosforik asitin polimerik formuna dönüşmektedir. Bu asit, malzemeyle oksijenin bağlantısını kesen bir katmanın oluşmasına neden olmakta ve yanıcı gazların oluşmasını engellemektedir (Veen ve Boer, 2012; Levchik ve Weil 2006). Metal hidrat alev geciktiricilerin yapısında bulunan su ısı altında bileşiklerinden ayrılarak, yanma için gerekli olan yakıt miktarını seyreltirler, soğutma etkisi yapar ve yanmayı yavaşlatırlar (Zhang ve Horrocks 2003). Metal hidratlar aynı zamanda yanma bölgesindeki ısıyı absorbe ederek olası ilerleyen yanmayı azaltırlar (Innes ve Innes, 2002). Azot içeren alev geciktiriciler polimer uygulamalarında kısıtlı kullanım alanına sahiptirler. En yaygın olarak, melamin poliüretan köpüklerde ve melamin siyanurat poliamidlerde kullanılmaktadır. Melaminin ısı çukuru gibi davrandığı, yanan sistemin ısı kapasitesini arttırdığı ve malzeme yüzeyindeki sıcaklığın düşmesini sağladığı, böylelikle de yanıcı gazların çıkışının azaldığı ve yanmanın zayıfladığı bilinmektedir (Gharehbagh ve Ahmadi, 2012). Melamin, aynı zamanda buharlaşarak yanma bölgesindeki yakıt gazlarının ve oksijenin seyreltilmesini sağlayarak yanmanın zayıflamasına neden olmaktadır (Mukherjee, 2000). Melamin esaslı geliştirilen sistemler ve türevleri kabaran sistemler olarak kullanılmaktadır (Troitzsch, 1998). Kabaran alev geciktirici sistemler, ısıya maruz kaldıklarında karbonlaşmış bir tabaka oluşturarak kalan malzeme ile oksijen, ısı ve piroliz ürünleriyle arasında bir bariyer oluşturup yanma prosesini bastırır ve yavaşlatırlar

(Usta, 2012). Kabaran alev geciktiriciler polimer malzemelerde kullanılan en önemli sistemlerin başında gelmektedirler.

Poliüretan malzemelerin, ısı bozunma ve yanma dirençlerinin iyileştirilmesi için uygulanan yöntemler arasında inorganik dolgu maddelerinin ilavesi önemli bir yer tutmaktadır. Kullanılan dolgu maddelerinin maliyetlerinin poliüretan malzemenin hammaddesine oranla çok düşük olması çok önemli bir avantajdır. Kullanılacak olan dolgu maddesinin malzemenin ısı bozunma ve yanma davranışlarının iyileştirmesi yanında mekanik özelliklerine de olumsuz etki yapmaması bir diğer önemli husustur. Uygulamalarda bu dolgu maddelerinin yapıları önemli olmakla birlikte, bu maddelerin boyutlarının da dikkate alınması gerekmektedir. Dolgu maddelerinin boyutları büyük olduğunda özellikle köpük malzemenin hücre duvarlarını yıkarak yapının bozulmasına sebep olduğu, buna bağlı olarak da mekanik özellikleri ve rijit poliüretan köpüklerde de ısı iletim katsayısını olumsuz etkilediği bilinmektedir.

Bu çalışmada, rijit, esnek, integral ve termoplastik poliüretan malzemelerin farklı alev geciktirici ve inorganik dolgu maddelerinin ilave edilmesi sonucundaki ısı bozunma ve yanma davranışları incelenmiştir. Alev geciktirici olarak başlıca amonyum polifosfat (APP), pentaeritritol (PER) ve melaminden (MEL) oluşan kabaran alev geciktirici sistem kullanılmıştır. Kil, kalsit, dolomit, talk, barit ve kaolen, poliüretan malzemeye farklı oranlarda dolgu maddesi olarak ilave edilmiştir.

Bu tezin, ikinci bölümünde polimer malzemelerin ısı bozunma ve yanma davranışı ve modellemesi ile ilgili bilgiler verilmekle birlikte, özellikle poliüretan malzemelere ilave edilen farklı alev geciktiriciler ve inorganik dolgu maddelerinin etkilerinin incelendiği literatürde bulunan çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümde, tez çalışmasında kullanılan maddeler, malzeme üretim yöntemleri ve test metotları açıklanmıştır. Dördüncü, beşinci, altıncı ve yedinci bölümde sırasıyla rijit, integral, esnek ve termoplastik poliüretan malzemelere ilave edilen inorganik dolgu ve alev geciktiricilerin etkileri, sekizinci bölümde ise bu etkilerin karşılaştırması ortaya konulmuştur. Dokuzuncu bölümde ise genel sonuçlar ve değerlendirmeler yapılmıştır.

2. ISIL BOZUNMA, YANMA VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Isıl Bozunma ve Yanma

Polimer malzemelerin yanma davranışlarını incelemeye başlamadan önce ısıl bozunma davranışlarının tespiti, o malzemenin yanma davranışları hakkında önemli ipuçları vermektedir. Isıl bozunma katı malzemenin tutuşmasından önce gerçekleşen önemli bir değişimdir. Malzemenin bozunması yanıcı ve uçucu gazların oluştuğu fiziksel ve kimyasal değişimleri içermektedir. Bu değişimler içerisinde yer alan erime veya kömürleşme gibi değişimler malzemenin kompozisyonunu ve yanma karakteristiğini önemli derecede değiştirmektedir. Malzeme yüzeyinde oluşan uçucu ve yanıcı gazların oluşumunun devam ettirebilmesi için ortamda yeterli ısı bulunması gerekmektedir. Ortamdaki bu ısı yanan gazlardan elde edilebileceği gibi harici bir ısı kaynağından da sağlanabilir.

Isıl bozunma esnasında malzemenin yapısına bağlı olarak yumuşama, kristal yapının erimesi, deformasyon gibi değişimler de gerçekleşmektedir. Isıl bozunma ile bağlantılı bir başka değişim ise kömürleşmedir. Kömürleşme, selüloz, termosetler ve termoplastikler gibi birçok malzemede oluşabilir. Kömürleşme prosesi malzemenin yanma davranışlarını da etkilemektedir. Kömürleşme tabakası ne kadar kalın olursa kömürleşmeyen kısma ısı akışı azalmakta ve ısıl bozunma oranı düşmektedir.

Katı malzemelerin ısıl bozunması, oksidasyon veya sadece ısı etkisiyle başlayabilir. Birçok katı malzemenin ısıl bozunması hava veya oksijen gibi oksidantlar ile hızlanmaktadır. Isıl bozunma oranı ve mekanizmasının belirlenmesinde ortamda oksijenin bulunması veya ortamdaki oksijen konsantrasyonu oldukça önemlidir. Fakat yanma esnasında katı yüzeyindeki oksijen konsantrasyonunu ölçmek oldukça zordur, bu yüzden oksijenin etkisi ısıl bozunma oranının belirlenmesini daha karmaşık hale getirmektedir. Bozunma prosesine oksijen konsantrasyonunun etkisini inceleyen çeşitli literatür çalışmaları bulunmaktadır (Kashiwagi ve diğ. 1985, Gijssman ve diğ. 1993).

Polimer malzemelerin ısı bozunmaları genel olarak rastgele zincir bölünmesi, zincir sonu bölünme, zincir sıyrılması ve çapraz-bağlanma gibi çeşitli kimyasal mekanizmalar ile gerçekleşmektedir (Beyler ve Hirscler, 2002). Malzemelerin ısı bozunması genelde bu mekanizmaların birden fazlasını içermektedir. Özellikle termoset ve selüloz gibi bazı malzemeler daha karmaşık bir bozunma mekanizmasına sahiptirler. Polimerlerin bozunma prosesi oldukça karmaşık olduğundan dolayı, prosesin birçok bilinmeyenini bulunmaktadır.

Genel olarak, mühendislik uygulamaları için, basitleştirilmiş veya sadeleştirilmiş kinetik tanımlamalar kullanılmaktadır. Basitleştirme veya sadeleştirme, polimerin bozunma işleminde mevcut olan birden çok reaksiyonları temsil etmek için kullanılan genel bozunma prosesidir. Bu genel bozunma tek basamaklı (ana reaksiyonu temsil eden) veya çok basamaklı (çoklu reaksiyonları temsil eden) olabilir (Moghtaderi, 2001).

Katı malzemelerin ısı bozunma mekanizmasının modellenmesinde aktivasyon enerjisi (E) ve ön üstel katsayısı (A) gibi farklı kinetik parametreler tanımlanmaktadır. Normal olarak X ve Y gibi iki reaktant arasındaki reaksiyon hızı (2. 1) eşitliği ile açıklanabilir (Beyler ve Hirscler, 2002):

$$\text{Reaksiyon hızı} = k[X]^m[Y]^n \quad (2. 1)$$

burada,

k: reaksiyon hız sabiti, 1/s

[X] ve [Y]: X ve Y reaktantların konsantrasyonları, mol/m³

m ve n: X ve Y'ye bağlı reaksiyon katsayılarını göstermektedir.

Kinetik parametreler için kabul edilen ve reaksiyonların tek basamak olarak tanımlandığı en sade ve en yaygın kullanılan açıklama Arrhenius (2. 2) eşitliğidir:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2. 2)$$

burada,

k: reaksiyon hız sabiti, 1/s,

A: ön üstel katsayı veya frekans faktörü, 1/s,

E: aktivasyon enerjisi, kJ/mol,

R: universal gaz sabiti, ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol K),

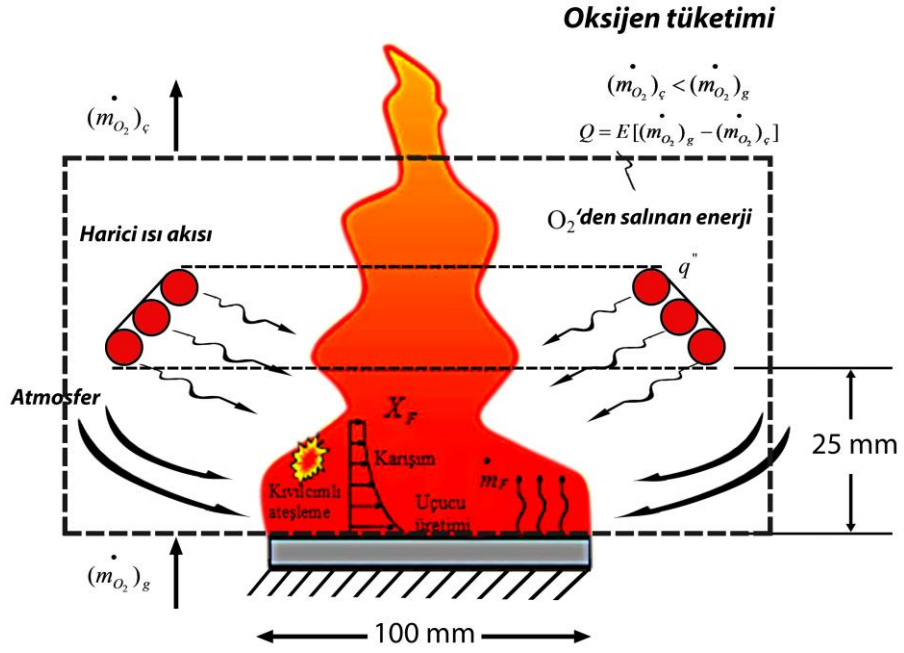
T: reaksiyon sıcaklığı, K.

Sadeleştirilmiş bu genel kinetik yaklaşım, reaksiyonu tanımlamak için kullanılan kinetik parametreleri kullanan, birçok bozunma modellemesine adapte edilebilmektedir. Kashiwagi ve Nambu (1992), selülozik kâğıdın ısı bozunma prosesi için kinetik sabitleri bu eşitlikle elde etmişler ve bulunan değerler ile deneysel değerlerin örtüşüğünü belirtmişlerdir. Önemli olan nokta reaksiyonun nasıl tanımlanacağı ve kinetik parametrelerin nasıl elde edileceğidir. Standart kinetik test metodu, bu çalışmada da kullanılacak olan, termogravimetrik analizlerdir (TGA).

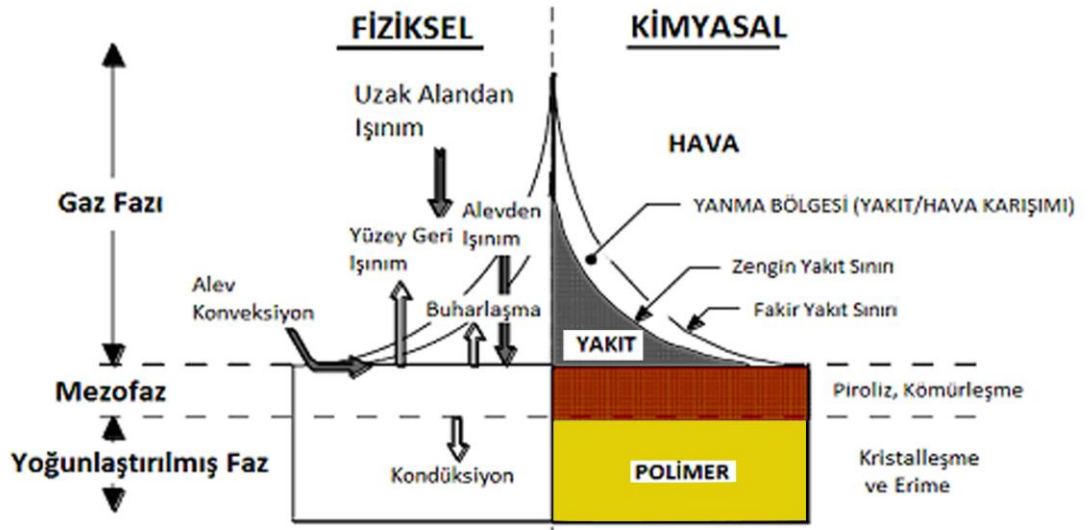
Harici bir ısı akısına maruz kalan organik polimerik malzemeler farklı sıcaklık aralıklarında çeşitli konsantrasyonlarda farklı ürünler oluşturarak ısı bozunmaya uğrarlar. Uçucu yanıcı ürünlerin yapısı ve miktarı bozunan polimerin kimyasal yapısına bağlıdır. Eğer bozunma sonucu oluşan uçucular ile hava karışımı yanıcılık sınırlarına ulaşır ve sıcaklık tutuşma sıcaklığının üzerine çıkarsa yanma başlar. Polimer malzemelerin yanması, yoğunlaşmış ve gaz fazlarında veya bu fazların ara yüzünde oluşan birçok bağlı ve/veya bağımsız reaksiyon içeren oldukça karmaşık bir süreçtir (Chen ve Gao, 2014). Şekil 2.1'de polimer bir malzemenin konik kalorimetrede gerçekleşen yanma prosesi gösterilmiştir.

Gazlar ve uçucular zayıf kimyasal bağlara sahip küçük moleküllerdir. Bu uçucu bileşenler hava ile kendiliğinden yanıcı karışımlara dönüşmekte, kolayca tutuşmakta ve yüksek hızda yanmaktadırlar. Polimerlerin yanması gaz, mezofaz ve yoğunlaşmış (sıvı/katı) faz olmak üzere üç farklı fazın yer aldığı fiziksel ve kimyasal prosesler şeklinde ayrılabilir. Mezofaz yanma sırasında gaz ve yoğunlaşmış faz arasında oluşan ara yüzüdür. Polimer bir malzemenin difüzyon alevi ile yanmasının şematik gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir. Şeklin sol bölümünde yanmanın fiziksel prosesi görülmektedir. Burada gaz fazı (alev) ile mezofaz arasındaki ısı transferi, konveksiyon ile enerji transferi ve mezofazdan katı fazdan kütle transferi ile (piroliz gazlarının buharlaşması) enerji kaybı gerçekleşmektedir. Şeklin sağ kısmında yanmada gerçekleşen önemli kimyasal prosesler gösterilmiştir. Burada fiziksel prosesin (enerji transferi) sonucunda ince yüzey tabakasındaki polimerin ısı bozunması, difüzyon ile buharlaşan gazların hava ile karışımı ve yanma bölgesinde

ki hava/yakıt karışımının yanması gösterilmektedir. Yanma bölgesi içerde zengin yakıt bölgesi ve dışarıda fakir yakıt bölgesi ile sınırlandırılmaktadır (Lyon ve Janssens, 2005).



Şekil 2.1 : Konik kalorimetrede gerçekleşen yanma (ASTM E 1354)



Şekil 2.2 : Polimer malzemenin yanmasında fiziksel ve kimyasal prosesler (Lyon ve Janssens, 2005)

Polimer malzemenin tutuşması için malzemedeki yanıcı karışımın oluşamayacağı minimum ısı akısı veya daha düşük olan ve kritik ısı akısı olarak adlandırılan değerin üzerine çıkılmalıdır. Malzemelerin yanma performansını tanımlamada kullanılan bir diğer faydalı tanım ise malzemenin yanıcı karışım oluşturmaya karşı göstermiş olduğu direnci tanımlayan ısı dayanım parametresidir. Isıl dayanım parametresi ısı iletim katsayısı, yoğunluk ve özgül ısı gibi malzeme özelliklerine bağlıdır. Kritik ısı akısı ve ısı dayanım parametresi ne kadar yüksek olursa malzemenin ısınması, tutuşması ve yanması o kadar uzun zaman alır ve dolayısıyla alevin yayılması da azalır (Elomaa ve diğ., 1997).

Yanma sırasında alevin yayılması yüksek oranda malzemenin fiziksel formuna bağlıdır. Çok ince malzemeler çok daha hızlı yanarlar. Çünkü bu malzemeler yüzeylerini malzemeyle ısı iletimi yaparak soğutamazlar. Eğer yüzey pürüzlü veya yumuşak ise bu durum daha da kötüleşmektedir. Malzemeler, harici ve/veya dâhili bir ısı akısına maruz kaldıklarında yanıcı karışım tutuşur ve tutuşma bölgesinde alev yüzeye tutunur. Uçucular yandığı zaman kimyasal ısı salınım hızı olarak tanımlanan belli oranda bir ısı salınımı yaparlar. Malzemenin kritik ısı akısı, ısı dayanım parametresi ve gazlaşma gereksinimleri piroliz prosesi ve alevin ilerlemesi için yeterli olduğu sürece malzeme yüzeyindeki alev yayılımı devam edecektir (Elomaa ve diğ., 1997).

Katı malzemelerin yanma ve bozunma davranışlarının modellenmesinde farklı metotlar ve farklı programlar kullanılmaktadır. Lautenberger ve Fernandez-Pello (2009) oksidatif piroliz modellemesinde Gpyro programını kullanmışlardır. Genetik algoritma optimizasyon yöntemini kullanarak program için gerekli girdi parametrelerini hesaplamışlardır. Program ile kütle kaybı oranı, sıcaklık değişimleri gibi parametreleri modelleyerek karşılaştırmalarını gerçekleştirmişler, deneysel ve modelleme çalışmalarının yakın değerler verdiğini rapor etmişlerdir. Benzer şekilde Fateh ve diğ. (2014) kontrplak malzemenin kinetik modellemesinde Gpyro programını kullanmışlardır. Kütle kaybı oranı ve sıcaklık değişiminin deneysel ve modelleme ile elde edilen sonuçları karşılaştırılmış ve yakın değerler elde edildiği bildirilmiştir. Hees ve diğ. (2010) grafit malzemenin konik kalorimetre deneylerinin modellenmesinde “conetools” programını kullanmışlardır. Konik kalorimetre deney

sonuçlarından ısı yayılım hızı değerinin deneysel ve modelleme ile elde edilen sonuçları karşılaştırıldığında benzer bir eğilim gösterdiği tespit edilmiştir.

Polimer malzemelerin piroliz ve yanma modellemesinde birçok farklı modelleme programları kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de FDS (Fire Dynamic Simulator) programıdır. Prasad ve diğ. (2009) esnek poliüretan köpüklerin modellemesi için FDS 5 programını kullanmışlardır. Deneyler sırasında 20 kW/m² ve 50 kW/m² arasında değişen farklı ısı akısı değerleri seçilmiştir. Deney sonuçlarında zamana bağlı ısı yayılım hızı yanında kütle kaybı değerlerini hesaplayarak FDS ile yapılan modellemeyi karşılaştırmışlardır.

Rein ve diğ. (2005 ve 2006), esnek poliüretan köpük malzemelerin alevsiz yanma özelliklerini incelemişlerdir. TGA deneylerini modellemek için sayısal metot kullanmışlardır. Bu sayısal metodun piroliz modelinde reaksiyon hızı (r , s⁻¹) (2. 3) eşitliği ile tanımlanmıştır:

$$r = Ae^{-\frac{E}{RT}} Y^n \quad (2. 3)$$

Bilbao ve diğ. (1996), poliüretan köpük malzemenin bozunma özelliklerini azot ve hava ortamında incelemişlerdir. TGA deneylerini dinamik ve izotermal mod özelliklerinde gerçekleştirmişlerdir. Dinamik mod genel olarak kullanılan bir yöntem olup belirli sıcaklıklar arasında bozunma gerçekleşir. İzotermal modda ise sıcaklık ayarlanan sıcaklığa gelince sabit tutulur. Kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan piroliz modelinde reaksiyon hızı (2. 4) eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$r = (F_s - X_s)^n Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2. 4)$$

Hjohlman ve diğ. (2011), farklı tekstil malzemelerinin farklı kompozisyonlarının yanma davranışlarını FDS ile modelleme konusunda çalışma yapmışlardır. Konik kalorimetre test sonuçlarının modellenmesini iki farklı yazılımla gerçekleştirmişlerdir (FDS, Conetools). Isı yayılım hızı ve kütle kaybı değerleri test

sonuçlarının test ve modelleme sonuçları karşılaştırıldığında FDS ile yapılan modellemenin “conetools” yazılımına oranla daha başarılı olduğu görülmüştür.

Saber ve diğ. (2010), yaptıkları çalışmada FDS yazılımında giriş parametreleri olarak kullanılan ısı ve kinetik parametreleri araştırmıştır. FDS ile modelleme yapılan bu çalışmada bir oda içinde bulunan koltuk ve ahşap taşıyıcının yanma davranışları incelenmiştir. Deneylerden elde edilen ısı yayılım hızı ve FDS ile yapılan modellemeden elde edilen sonuçlar eriyik etkisi ile ve eriyik etkisi olmadan karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmada eriyik etkisinin kullanıldığı değerlerin FDS ile yapılan modelleme ile daha uygun değerler verdiği görülmüştür.

Ferng ve Liu (2011) nükleer güç santrallerinde kullanılan elektrik kablolarının yanma karakteristiklerini FDS programı ile karakterize etmişlerdir. Elektrik kablosu yanma ve bozunma davranışları konik kalorimetre deney cihazında elde edilen veriler ile saptanmıştır. Deneylerden elde edilen ısı yayılım hızı, CO ve CO₂ verileri ile modelleme sonucu elde edilen verilerin karşılaştırılması yapılmıştır. Deney sonuçları ile modelleme sonuçlarının yakın değerler gösterdiği tespit edilmiştir. FDS programında oda, bina, otel, sinema, tünel vb yerlerde oluşabilecek büyük ölçekli yangınlarında simülasyonunun yapılmasına yönelik akademik çalışmalar bulunmaktadır (Shen ve diğ. 2008, Chiam 2005, Boehmer 2008).

2.2 Yanma Modellemesi Programı

Bu bölüm FDS (Fire Dynamic Simulator) programının kullanıcı kılavuzu (McGrattan ve diğ. 2013^a) ve teknik referans kılavuzundan (McGrattan ve diğ. 2013^b) derlenen temel bilgilerin özetini içermektedir.

Fire Dynamic Simulator (FDS) programının kullanım alanları

FDS hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) tabanlı yanma modellemesinde kullanılan bir programdır. Esas bilgisayar programı “Fortran 90” ile yazılmıştır. Programın ilk sürümü Şubat 2000’de yayınlanmıştır. Bundan sonra çeşitli güncellemeler ve yeni özellikler programa eklenmeye devam etmiştir. Bu tezdeki

modelleme çalışması Kasım 2013'te yayımlanan FDS 6.1.0 sürümünde gerçekleştirilmiştir.

FDS ilk olarak yangın koruma mühendisliğinde pratik problemlerin çözümlenmesinde kullanılmak ve temel yangın dinamikleri ve yanma çalışmaları için bir araç olarak geliştirilmiştir. FDS aşağıda belirtilen durumların modellenmesinde kullanılabilir;

- Yangında özellikle is gibi yanma ürünlerinin ve ısının düşük hızlı transferlerinde,
- Gaz ve katı yüzeyi arasında gerçekleşen ısı transferinde,
- Piroлиз mekanizmalarında,
- Yangın gelişiminde,
- Alev yayılımında,
- Yağmur sistemi ve ısı detektörlerinin aktivasyonunda,
- Yangının yağmur sistemi ile bastırılmasında.

FDS çoğunlukla yangın güvenliği profesyonelleri tarafından kullanılmaktadır. Programın en temel uygulamalarından biri, is kontrol sistemlerinin tasarımı ve yağmur sistemlerinin aktivasyonudur. FDS simülasyonlarının sonuçları "Smokeview" adı verilen ek bir program kullanılarak izlenebilmektedir.

Hidrodinamik Model

FDS programı Navier-Stokes eşitliklerini düşük hız, ısı olarak tahrik edilen akış sistemlerine uygun olarak yangında gerçekleşen ısı transferi ve is özellikleri üzerinde durularak sayısal olarak çözmektedir. FDS tarafından çözümlenen kütle, momentum ve enerji korunumu eşitliklerinin temel gösterimleri aşağıda verilmektedir.

Kütlenin korunumu:

$$\frac{d\rho}{dt} + \nabla \cdot \rho u = 0 \quad (2.5)$$

burada birinci terim yoğunluğun zamana bağlı değişimini ikinci terim ise kütle taşınımını ifade etmektedir. U vektörü u, v ve w yönlerindeki hızı tanımlamaktadır.

Momentum Korunumu:

$$\frac{d}{dt}(\rho u) + \nabla \cdot \rho u u = gf + \nabla \cdot \tau_{ij} - \nabla p \quad (2.6)$$

burada eşitliğin sol tarafı momentumdaki artışı ve eylemsizlik kuvvetlerini gösterir. Sağ taraf ise sisteme etkiyen kuvvetleri tanımlamaktadır. Burada p basıncı, g yerçekimi ivmesini, τ viskoz gerilimi ve f harici kuvvet vektörünü temsil etmektedir (Chiam 2005).

Enerjinin Korunumu:

$$\frac{d}{dt}(\rho h) + \nabla \cdot \rho h u = \frac{Dp}{Dt} + \dot{q}'' - \nabla q + \Phi \quad (2.7)$$

burada sol taraf net enerji değişimini, sağ taraf ise bu enerji birikimini etkileyen çeşitli enerji artış veya kaybını göstermektedir. Basınç, ışınlama ısı akısı, taşınım ve bileşenlerin difüzyonu ile bağlantılı enerji değişimleri yer almaktadır.

İdeal gaz denklemleri:

$$p = \frac{\rho RT}{M} \quad (2.8)$$

Yanma Modellemesi

FDS, karışım oranı modelini esas yanma modellemesi olarak kullanmaktadır. Karışım oranı, akış bölgesindeki yakıttan meydana gelen, verilen noktadaki gaz oranı olarak tanımlanmaktadır (Jiang 2006).

$$Z = \frac{sY_F - (Y_o - Y_o^\infty)}{sY_F^I + Y_o^\infty} \quad (2.9)$$

burada;

s : oksijen tüketiminin yakıt tüketimine oranı

Y_F : yakıtın kütleli oranı

Y_f^I : yakıt içerisindeki yanabilen madde oranı

Y_o : oksijenin kütleli oranı

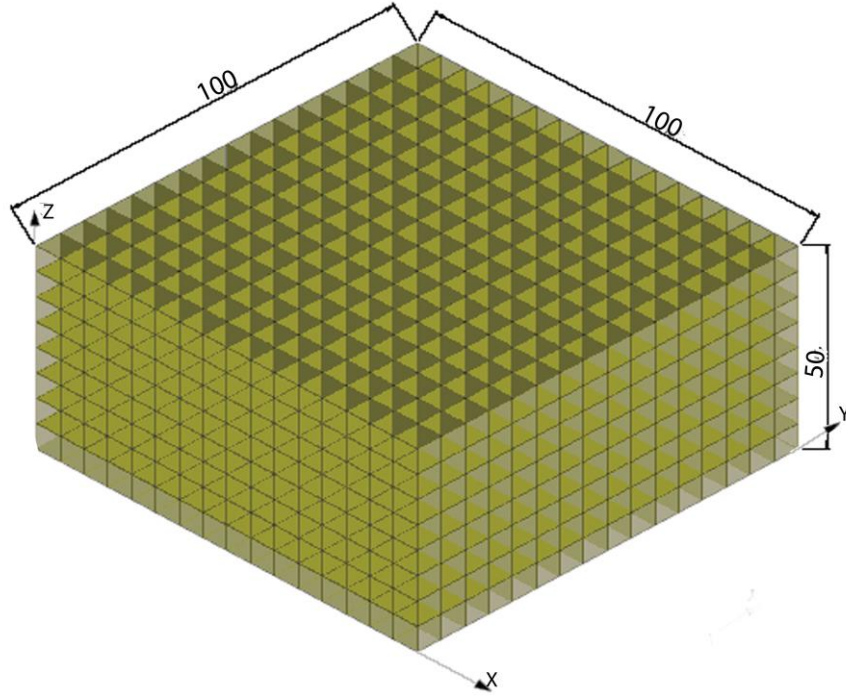
Y_o^∞ : ortamdaki oksijenin kütleli oranı

Karışım oranı, sadece yakıt içeren bölgede $Z=1$ değerinden, sadece atmosfer havasının bulunduğu (tipik olarak yangından çok uzakta) bölgede $Z=0$ değerine değişmektedir. Model yanmanın karışım-kontrollü bir yanma olduğunu ve yakıt ile oksijen arasında ki reaksiyonun son derece hızlı olduğunu kabul eder.

Konik kalorimetre modellemesi

Bu bölümde konik kalorimetre modellemesinde kullanılacak yöntem sade bir şekilde anlatılmıştır. Bu sade modelleme sayesinde karmaşık geometri oluşturmadan ve zaman kaybı olmadan hızlı bir simülasyon gerçekleştirilmesi mümkündür. Konik kalorimetre simülasyon oluşturma aşamaları aşağıda adımlar halinde verilmiştir.

- Girdi dosyası oluşturulurken FDS programının çalıştırılmasına yetecek derecede hücre sayısı girilmelidir. Modellemenin tanımlanacağı hacim ölçüleri metre cinsinden girilerek, bu tanımlanan hacim küp şeklindeki hücrelere bölünür. Örneğin 10 cm x 10 cm x 5 cm hacmindeki tanımlanmak istenen problem $XB= 0.0, 0.1, 0.0, 0.1, 0.0, 0.05$ olarak tanımlanarak koordinat eksenindeki koordinatların başlangıç ve bitiş noktaları tanımlanır. Tanımlanan hacmin küp şeklindeki hücrelere bölünmesi ise i, j ve k koordinatlarıyla belirlenir. $IJK= 16, 16, 8$ değerinin atanması tanımlanan hacmin i, j ve k yönlerinde kaç hücreye bölüneceğini belirtir. Şekil 2.3'de konik kalorimetre numunesinin tanımlanmasında kullanılan hücre görüntüsü verilmiştir.
- Programda katı fazların hesaplanmasında yenileme hızı ve hesaplama adımının tanımlanması gerekir. Bunun için TIME satırında her bir zaman adımında katı fazın yeniden hesaplanabilmesi için $WALL_INCREMENT=1$ değeri atanır ve DT değeri katı faz hesaplaması için adım genişliğini belirtir.
- Programda hesaplama zamanının kısaltılması ve hesaplama kolaylığı için SURF satırında $HEAT_TRANSFER_COEFFICIENT=0$ değeri atanır. Bu sayede yüzeyden gaza veya gazdan yüzeye iletimle ısı akışı etkisi kapatılmış olur.



Şekil 2.3 : Konik kalorimetre numunesinin tanımlanması

- Programda malzeme ve yüzey özelliklerinin tanımlanması için MATL ve SURF satırlarında malzeme ve yüzey özelliklerine ek olarak EXTERNAL_FLUX değeri de SURF satırında tanımlanır. Bu tanımlama katıyı ısıtan konik ısıtma ünitesine benzer şekilde bir sanal kaynak oluşturmaktadır.
- Konik kalorimetre deneysel çalışmalarında malzemenin taban kısmı kapalı olduğundan dolayı SURF_ID değeri taban kısmın hesaplanması için VENT olarak atanır. Geriye kalan tüm VENT değerleri OPEN olarak atanarak diğer yüzeylerin açık olduğu belirtilir.
- Son olarak, katı fazdan alınmak istenen, 'WALL TEMPERATURE', 'NET HEAT FLUX', 'BURNING RATE', 'GAUGE HEAT FLUX' ve 'WALL THICKNESS' gibi çıktı değerler eklenir.

2.3 Dolgu ve/veya Alev Geciktirici İlaveli Kompozit Malzemeler ile İlgili Literatür Çalışmaları

Farklı minerallerin, malzemelerde dolgu ve katkı maddesi olarak kullanılması ile ana malzemelerin mekanik, ısıl bozunma ve yanma davranışlarına etkileri üzerine literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu kısımda ağırlıklı olarak poliüretan esaslı kompozit malzemelerle ilgili çalışmalar sunulmaktadır.

Kim ve diğ. (2010) rijit poliüretan malzeme içerisine % 0,5–4 oranları arasında kil mineralini eklemişlerdir. Isı iletim katsayısı değeri % 1 kil ilavesine kadar hücre boyutundaki azalmaya paralel olarak düşmüş fakat artan kil oranıyla ısıl iletim katsayısı değeri hücre boyutunda meydana gelen artıştan dolayı arttığı tespit edilmiştir. Modesti ve diğ. (2007) rijit poliüretan malzeme içerisine kil mineralini % 5 oranında eklemişlerdir. Isı iletim katsayısı değerinin dolgu maddesi eklenmesiyle ortalama hücre boyutunda artış meydana gelmesinden dolayı arttığı bildirilmiştir. Thirumal ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada rijit poliüretan malzeme içerisine % 1–10 oranları arasında kil mineralini eklemişlerdir. Yapılan ısı iletim katsayısı ölçümlerinde % 5 kil içeriğine kadar ısıl iletim katsayısı düşmüş fakat % 5'ten daha yüksek değerler için ısı iletim katsayısında artış tespit edilmiştir. Danowska ve diğ. (2013) rijit poliüretan köpük malzeme içerisine dolgu maddesi olarak farklı kil minerallerini % 3–9 oranları arasında ilave etmişler ve köpük matrisi içinde kilin uniform olarak dağılmaması ve bunun sonucunda hücre yapısını etkileyerek geniş ve açık hücrelerin artışına neden olması sonucunda ısı iletim katsayısının arttığını belirlemişlerdir.

Ali ve diğ. (2007) deneylerinde rijit poliüretan malzeme içerisine kütlece % 10–45 oranları arasında dolomit ($MgCa(CO_3)_2$) mineralini eklemişler, dolomit ilavesinin % 30 ilave oranına kadar ısı iletim katsayısı değerinde artışa sebep olduğunu, bu orandan daha yüksek oranlarda artışın durduğunu tespit etmişlerdir.

Rijit poliüretan köpük malzemelerde ısı iletim özelliklerinin yanında ısıl bozunma ve yanma davranışlarının incelenmesi de bu tip köpük malzemelerin kullanımını sınırlayan parametrelerin belirlenmesinde önemli yer teşkil etmektedir. Czuprynski ve diğ. (2009) çalışmalarında rijit poliüretan içerisine % 2,5–20 oranları

arasında kalsiyum karbonat (CaCO_3), talk ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$), alüminyum hidroksit, nişasta ve boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) maddelerini ekleyerek ısıl bozunma davranışlarını incelemişlerdir. İlk kütle kaybının görüldüğü sıcaklık ve bozunma başlangıç sıcaklığı talk mineralinin eklenmesiyle artmıştır. İlgili sıcaklıklar CaCO_3 , nişasta ve boraks için azalırken, alüminyum hidroksit ilavesinde önemli bir değişim görülmemiştir.

Saha ve diğ. (2008) incelemelerinde rijit poliüretan malzeme içerisine dolgu maddesi olarak % 1 oranında kil mineralini eklemişlerdir. Termogravimetrik analizler sonucunda bozunma sıcaklığında kil minerali ilavesi ile yaklaşık 17 °C'lik bir artış meydana gelmiştir. Thirumal ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada termogravimetrik analizleri sonucunda kil plakalarının bariyer etkisi göstermesiyle maksimum bozunma sıcaklığının artan kil oranıyla arttığını tespit etmişlerdir. Konik kalorimetre deneyleri sonucunda ısı yayılım hızının artan kil oranıyla azaldığı belirlenmiştir. Danowska ve diğ. (2013) termogravimetrik analiz sonuçlarında % 5 ve % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklarda artış tespit edilmiştir. Bunun yanında UL 94 yanma testleri sonucunda kil ilavesi ile yanma ilerleme hızının azaldığı tespit edilmiştir. Feng ve Qian (2014) yaptıkları çalışmada rijit poliüretan köpük malzeme içerisine % 8–16 oranları arasında değişen genişleyebilen grafit (EG) ve dimetil metilfosfonat ilavesini gerçekleştirmişlerdir. Gerçekleştirdikleri termogravimetrik analizleri sonucunda dimetil metilfosfonat alev geciktiricinin eklenmesi ile bozunma sıcaklıklarının düştüğü fakat bununla birlikte bozunma hızlarının da düştüğü belirtilmiştir. Ayrıca alev geciktirici ilavesi sonucunda kalan kütle miktarının arttığı belirlenmiştir. Konik kalorimetre deneyleri ile EG ve alev geciktirici ilavesinin maksimum ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım miktarını düşürdüğü belirlenmiştir.

Isı iletimi, ısıl bozunma ve yanma özelliklerinin incelenmesinin yanında mekanik özelliklerin de incelenmesi önemli bir konudur. Kullanılan katkı/dolgu maddelerinin ısıl veya yanma özellikleri iyileştirirken mekanik özelliklerde kullanımı önleyecek derecede olumsuz etki etmemesi gerekmektedir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda düşük katkı/dolgu maddesi ilave oranları için mekanik özelliklerde belirgin bir olumsuzluk tespit edilmemiştir (Widya ve Macosko 2005, Saha ve diğ. 2008). Bununla birlikte poliüretan malzeme içerisinde katkı/dolgu madde ilave

oranının artmasıyla malzemenin hücre yapılarının bozulduğu ve mekanik özelliklerde önemli olumsuzlukların tespit edildiği belirtilmiştir (Nikje ve Garmarudi 2006, Ali ve diğ. 2007).

Esnek poliüretanlar sınırlı boyutta esneme ve geri şekil alma özelliğine sahip ve açık hücreli yapıdadırlar. Genel olarak otomotiv sektöründe otomobil koltukları ve mobilya sektöründe oturma koltukları gibi yerlerde kullanılırlar. Esnek poliüretan köpüklerin ısıl bozunma ve mekanik özelliklerini inceleyen çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Zammarano ve diğ. (2008), esnek poliüretan malzeme içerisine farklı oranlarda talk, nano karbon elyaf ve kil mineralini ilave ederek bozunma özelliklerini incelemiştir. Termogravimetrik analizlerinde talk, nano karbon elyaf ve kil için bozunma başlangıç sıcaklıklarında belirgin bir fark tespit edilmemiştir. 550 °C'de kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında ham poliüretan köpük malzemeye oranla katkılı poliüretan malzemelerde yaklaşık % 4–5 artış tespit edilmiştir. Usman ve diğ. (2012) esnek poliüretan malzeme içerisine % 5–30 oranları arasında kalsiyum karbonat (CaCO₃) ekleyerek hem mekanik özellikleri incelemişler hem de maliyete etkisini araştırmışlardır. Mekanik özellikler % 20 CaCO₃ ilave oranına kadar önemli bir düşüş göstermemiş fakat bu orandan sonra ani bir düşüş görülmüştür. Üretim maliyeti açısından % 20 dolgu oranı optimum değer olarak belirlenmiş ve maliyet değeri % 18,54 oranında azalmıştır.

Darbe emme sönümlenme özelliklerinden dolayı yaygın olarak titreşim önleme ve ses yalıtımında kullanılan termoplastik malzemelerin ısıl bozunma ve yanma özelliklerinin incelendiği çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Isıl bozunma ve yanma özelliklerinin yanında farklı katkı maddelerinin mekanik özelliklere etkisi de incelenmiştir. Ran ve diğ. (2008) deneylerinde termoplastik poliüretan (TPU) malzeme içerisine % 3–7 oranları arasında kil mineralini eklemiştir. Termogravimetrik analizleri sonucunda TPU/kil kompozit malzemesi ile saf TPU karşılaştırıldığında ısıl kararlılığının kompozit malzeme içerisindeki silikat katmanlarının bariyer etkisi nedeniyle yükseldiği tespit edilmiştir. Quan ve diğ. (2009), termoplastik malzeme içerisine hacimce % 5,6 grafit nano levhalar ilave ederek ısıl bozunma ve yanma özelliklerini incelemiştir. Atmosfer ortamında gerçekleştirdikleri termogravimetrik analizleri sonucunda grafit nano levhaların eklenmesi malzemenin ısıl kararlılığını geliştirmiş ve bozunma sıcaklığı ham

malzemeye göre yükselmiştir. Barick ve Tripathy (2010^a), TPU malzeme içerisine % 1–15 oranları arasında nano karbon elyaf ilavesinin etkilerini incelemişlerdir. Termogravimetrik analizleri sonucunda birinci ve ikinci bozunma başlangıç sıcaklıklarının önemli derecede arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte % 50 kütle kaybının görüldüğü sıcaklık ham TPU malzemeye göre yaklaşık 25 °C artış göstermiştir. Mondal ve diğ. (2010), termoplastik poliüretan içerisine farklı kil minerallerini % 2 oranında ilave ederek ısıl bozunma özelliklerini incelemişlerdir. Ham TPU malzemeye göre kil ilaveli TPU malzemeler daha iyi ısıl kararlılık özelliği göstermişler ve ham TPU malzeme diğer numunelere göre daha erken bozunmaya başlamıştır.

Floros ve diğ. (2012), TPU malzeme içerisine % 0,1–5 oranları arasında selüloz esaslı nano elyaf ilave ederek ısıl özelliklerini incelemişlerdir. Nano elyaf ilavesi TPU malzemenin ısıl kararlılık özelliğini geliştirmiş ve maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklık değeri selüloz nano elyaf oranının artmasıyla artış göstermiştir. Tabuani ve diğ. (2012), termoplastik malzeme içerisine melamin siyanurat gibi melamin esaslı alev geciktiricileri % 18 ve 23 oranlarında ve kil mineralini % 5 oranında ekleyerek ısıl bozunma özelliklerini incelemişlerdir. Alev geciktirici ilavesi ile bozunma başlangıç sıcaklığı alev geciktiricinin erken bozunmasına bağlı olarak yaklaşık 30 °C düşmüştür. Bununla birlikte ikinci basamak bozunma sıcaklığı kil ilavesinin bariyer etkisi nedeniyle 15 °C arttığı belirtilmiştir. Ambuken ve diğ. (2014), termoplastik malzeme içerisine kil ve karbon nano tüplerinin % 7,5 oranında ilavesinin ısıl bozunma özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Termogravimetrik analizleri sonucunda tüm numunelerin bozunma başlangıç sıcaklık değerinin kullanılan nano partiküllerin etkisine bağlı olarak ham TPU malzemeye göre arttığı tespit edilmiştir. Barick ve Tripathy (2010^b), yaptıkları çalışmada termoplastik poliüretan malzemeye % 1–9 oranları arasında kil mineralini ekleyerek ısıl özelliklerini incelemişlerdir. Termogravimetrik analizlerinde kil ilaveli TPU malzemenin birinci basamak bozunma başlangıç sıcaklığı ham TPU malzemeye göre arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte ikinci basamak bozunma başlangıç sıcaklığının inorganik malzemenin ısının yayılmasını engellemesine bağlı olarak önemli derecede arttığı tespit edilmiştir. Donate-Robles ve Martin-Martinez (2011) yaptıkları çalışmada termoplastik poliüretan malzemeye doğal ve işlenmiş kalsiyum karbonat mineralini % 5–20 oranları arasında eklemişlerdir. Kütlece % 10 orana

kadar kalsiyum karbonat eklenmesi ile birinci ve ikinci basamak bozunma sıcaklığında artış tespit ederek kalsiyum karbonat ilavesinin ısıl özelliklerde iyileşme meydana getirdiğini rapor etmişlerdir. Pavlicevic ve diğ. (2014), termoplastik poli karbonat esaslı poliüretan malzeme ile ZnO nano partiküllerini % 0,5–2 oranları arasında ilave etmişlerdir. Termogravimetrik analizlerinden elde edilen sonuçlara göre en yüksek ısıl kararlılık dolgu maddesi içermeyen ham poliüretan malzeme için belirlenmiştir. % 0,5 ZnO nano partiküllerinin ilave edilmesi sonucunda bozunma başlangıcı yaklaşık olarak 60 °C düşmüştür. İkinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı ZnO içeriğinin artmasıyla artış göstermiştir. Chen-Yang ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmada poliüretan malzeme içerisine kil mineralini % 2–6 oranları arasında ilave ederek ısıl özelliklerini incelemişlerdir. Termogravimetrik analizlerinde % 5 kütle kaybının görüldüğü sıcaklık değeri kil eklenmesiyle 25 °C yükselmiştir. Kompozit malzemelerin maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklık değeri yaklaşık olarak saf poliüretandan 10 °C daha yüksek bulunmuştur. Gao ve diğ. (2011^a) deneylerinde poliüretan malzeme içerisine oleik asit ile işlenmiş kalsiyum karbonatı (CaCO₃) % 2 oranında eklemişlerdir. Termogravimetrik analizler sonucunda % 5 kütle kaybının görüldüğü başlangıç bozunma sıcaklığı hem saf poliüretan hem de CaCO₃ ilaveli poliüretan malzemeler için belirgin bir değişim göstermemiştir.

Termoplastik malzemelerin ısıl bozunma özelliklerinin yanında konik kalorimetre ve UL 94 deneyleri ile yanma özelliklerinin incelendiği araştırmalar da gerçekleştirilmiştir. Quan ve diğ. (2009), termoplastik malzeme içerisine ekledikleri grafit nano levhaların konik kalorimetre deneyleri sonucunda katkılı TPU malzemenin ham TPU malzemeye göre ısı yayılım hızı değerinde belirgin bir azalma tespit edilmiş ve grafit nano levhaları alev geciktirici gibi davranmıştır. Tutuşma zamanı grafit oranının artmasıyla artmıştır. Pinto ve diğ. (2000), termoplastik malzeme içerisine % 5–30 oranları arasında mika ve % 30–80 oranları arasında alüminyum trihidrat (ATH) ilavesinin malzemenin yanma özelliklerine etkisini incelemişlerdir. UL 94 yanma testleri sonucunda % 70–80 ATH içeren numuneler ve alev geciktiriciye ilave olarak % 20 mika ilavesinin daha iyi yanma direnci gösterdiği belirlenmiştir. Tabuani ve diğ. (2012), melamin esaslı alev geciktiriciler ve kil minerali ilaveli termoplastik malzemelerin konik kalorimetre deneyleri sonucunda maksimum ısı yayılım hızının azaldığını tespit etmişlerdir. % 5 kil içeren malzemede

maksimum ısı yayılım hızı yaklaşık olarak % 76 azalmış bununla birlikte tutuşma zamanı azalmıştır. Beyler (2007) termoplastik malzeme içerisine % 5 kil minerali ilavesinin ısı özelliklerine ve yanma davranışlarına etkilerini incelemiştir. Konik kalorimetrede 35 kW/m² ısı akısı ile gerçekleştirilen deneylerde kil ilavesi ile ısı yayılım hızında % 44 azalma tespit edilmiştir. Alev geciktirici olarak sıvı fosfat ester içeren termoplastik poliüretan malzeme içerisine % 5 kil minerali ilavesi sonucunda ısı yayılım hızında % 70 düşüş belirlenmiştir.

Termoplastik malzemelerin farklı katkı/dolgu maddelerinin ilave edilmesi sonucunda mekanik özelliklerine etkilerini inceleyen çalışmalar da bulunmaktadır. Bu kapsamda termoplastik malzeme içerisine eklenen katkı/dolgu maddelerinin düşük oranlar için mekanik özelliklere olumsuz etki etmediği rapor edilmiştir (Ran ve diğ. 2008, Romero-Iberra ve diğ. 2012, Zhao ve diğ. 2011^a, Dongya ve diğ. 2012). Özellikle tanecik boyutunun artması halinde artan ilave oranları için mekanik özelliklerde kötüleşme tespit edilmiştir (Betingyte ve diğ. 2012, Zhao ve diğ. 2012^a).

Literatürde rijit, esnek, termoplastik ve integral poliüretan malzemeler dışında farklı malzemeler (polipropilen, poli (vinil klorid), epoksi, poliamid, polietilen vb.) içerisinde farklı katkı/dolgu maddelerinin etkilerinin incelendiği farklı çalışmalar bulunmaktadır. Zhao ve diğ. (2012^b) yaptıkları çalışmada polipropilen malzeme içerisine % 1–5 oranları arasında değişen 80 nm ortalama tane boyutunda kalsiyum karbonat eklemiştir. PP malzeme içerisine kalsiyum karbonat eklenmesi sonucu birinci bozunma sıcaklığı önemli bir değişim göstermez iken ikinci bozunma sıcaklığında 10 °C artış tespit edilmiştir. Lapcik ve diğ. (2008) deneylerinde polipropilen malzeme içerisine kütlece % 5–30 oranları arasında talk mineral malzemesini eklemiştir. Talk ilavesi ile bozunma başlangıç sıcaklığı yaklaşık olarak 40 °C artış göstermiştir. Fina ve diğ. (2012) polipropilen ve % 5 kil ilaveli polipropilen/kil kompozit malzemelerinin tutuşma özelliklerini konik kalorimetre deneyleri ile incelemiştir. Isıl bozunma davranışları atmosfer ve azot ortamında incelendiğinde bozunma başlangıç sıcaklığı kil ilavesi ile artış göstermiştir. Konik kalorimetre deneylerinde ısı yayılım hızı değeri kil ilave edilmesi sonucunda düşmüştür. Almeras ve diğ. (2003) çalışmalarında polipropilen malzeme içerisine % 12 oranında dolgu maddesi olarak kalsiyum karbonat (2,5 µm) ve talk (15 µm)

minerallerini eklemişlerdir. Yanma sonucu kalan kütle miktarı talk ilaveli numune için % 36 iken CaCO₃ ilaveli numune için % 31 olarak ölçülmüştür.

Tuen ve diğ. (2012) yaptıkları çalışmada poli (vinil klorid) (PVC) malzeme içine kalsiyum karbonat (CaCO₃), talk (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) minerallerini % 5–30 oranları arasında eklemişlerdir. Isıl özelliklerinin incelendiği termogravimetrik analizleri sonucunda elde edilen birinci ve ikinci basamak bozunma sıcaklığı değerleri az miktarda düşüş göstermişlerdir. Birinci ve ikinci basamak bozunma sıcaklığındaki düşüş CaCO₃ oranının artmasıyla daha belirgin hale gelmiştir. Gianelli ve diğ. (2006) çalışmalarında polyester malzeme içerisine % 5–7,5 oranlarında kil ve alev geciktirici olarak % 10–20 oranlarında melamin izosiyanurat eklemişlerdir. Konik kalorimetrede yapılan deneylerde saf polyester ile % 7,5 ve % 20 oranlarında alev geciktirici ilaveli kompozitin alev yayılım hızı maksimum noktasını oldukça aşağıya çektiği ve aynı zamanda yanma zamanını arttırdığı görülmüştür. Ayrıca tutuşma zamanı da saf polyestere göre artmıştır. Laachachi ve diğ. (2006) deneylerinde PMMA (poli(metil meta sirilat)) malzeme içerisine % 3–15 oranları arasında alev geciktirici olarak APP (amonyum polifosfat) ve dolgu maddesi olarak Al₂O₃ ve TiO₂ eklemişlerdir. TiO₂ ve Al₂O₃ eklenmesiyle konik kalorimetre deney sonuçlarında ısı yayılım hızı maksimum noktası 600 kW/m² değerlerinden 300 kW/m² değerlerine düşmüş, tutuşma zamanı yaklaşık 10 s gecikmiştir. APP ve Al₂O₃ iyi bir sinerjik etki oluşturarak daha iyi ısıl kararlılık göstermiştir. Mishra ve diğ. (2005) epoksi reçine içine mikron ve nano boyutta kalsiyum karbonat mineralini % 2–10 oranları arasında ekleyerek yanma özelliklerini incelemişlerdir. Nano boyutta CaCO₃ ilavesinin mikro boyuttakine göre daha fazla yanma direnci sağladığı tespit edilmiştir. Cao ve diğ. (2012) çalışmalarında polietilen malzeme içerisine 50–80 nm boyutlarında kalsiyum karbonat mineralini % 2–20 oranları arasında eklemişlerdir. Çalışmalarında termogravimetrik analizlerinde 5–20 °C/min arasında farklı ısıtma oranlarını kullanmışlardır. % 5 kütle kaybının gerçekleştiği ilk bozunma sıcaklığı ve maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklık değerleri CaCO₃ eklenmesiyle artmıştır. Cheng ve diğ. (2012), poliaktit (PLA) malzeme içerisine alev geciktirici olarak alüminyum trihidrat (ATH) ve kil mineralini % 30–50 oranları arasında ekleyerek etkilerini incelemişlerdir. UL 94 yanma testinde ham PLA malzemenin tamamen hızlı bir şekilde yandığı bununla birlikte malzeme içerisinde ATH oranı arttıkça yanmanın yavaşladığı veya durduğu tespit edilmiştir. Ayrıca maksimum ve

ortalama ısı yayılım hızı ATH ilavesi ile azalmıştır. Malzemeye kil ilavesi tutuşma zamanını etkilememiş fakat maksimum ısı yayılım hızını düşürmüştür.

Pashaei ve diğ. (2010) elastomer poliüretan malzeme içerisine kütlece % 1–6 oranları arasında kil mineralini eklemişlerdir. Termogravimetrik analizleri sonucunda birinci basamak bozunma sıcaklığında belirgin bir değişim görülmemiştir. İkinci ve üçüncü bozunma sıcaklıkları dolgu maddesi ilavesi ile artış göstermiştir. Kil ilaveli poliüretan köpükler ham poliüretan malzemeye göre daha iyi ısı direnç göstermişlerdir. Gao ve diğ. (2010) çalışmalarında elastomer poliüretan malzeme içerisine 50 nm boyutunda kütlece % 6 kalsiyum karbonat mineralini eklemişlerdir. Termogravimetrik analizleri sonucunda CaCO₃ içeren poliüretan malzemenin birinci ve ikinci bozunma sıcaklıklarında belirgin bir değişim görülmemiştir. 500 °C'deki kalan kütle miktarının CaCO₃ eklenmesiyle arttığı görülmüştür. Fereidoonnia ve diğ. (2009) deneylerinde elastomer poliüretan malzeme içerisine % 0,4–1,5 oranları arasında kil mineralini eklemişlerdir. Termogravimetrik analizleri ile yapılan ısı kararlılık ölçümlerinde başlangıç bozunması sıcaklığı değerinde % 0,4 ve 0,8 kil ilavesi için dikkate değer bir artış görülmüştür. Saf poliüretan için 255 °C ölçülen bu sıcaklık, % 0,4 kil ilavesi ile 284 °C, % 0,8 kil ilavesi ile 291 °C sıcaklığına ulaşmıştır. Diğer bozunma sıcaklıklarında da kil ilavesi ile artış gözlemlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Poliüretan Hammaddeleri

Bu çalışma kapsamında rijit, esnek, integral poliüretan köpük malzemelerin ve termoplastik poliüretan malzemelerin üretimlerinde kullanılan hammaddeler ticari firmalardan temin edilmiştir. Farklı alev geciktiriciler ile birlikte farklı dolgu maddeleri çeşitli oranlarda bu hammaddelere ilave edilerek malzeme üretimleri gerçekleştirilmiş ve poliüretan malzemelerde oluşan ısıl bozunma ve yanma davranışları incelenmiştir.

Rijit 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/m³ ve 300 mPas iken, izosiyanatın değerleri sırasıyla 1230 kg/m³ ve 210 mPas olup NCO içeriği % 31,2 oranındadır. Esnek poliüretan köpük üretiminde kullanılan poliöl (Elastofleks W 5105/164) ve izosiyanat (PMDI) BASF Türk Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir. Poliölün 25°C'deki yoğunluğu ve viskozitesi sırasıyla 1033 kg/m³ ve 800 mPas iken, izosiyanatın değerleri sırasıyla 1220 kg/m³ ve 87 mPas olup NCO içeriği % 28,20 oranındadır. İntegral poliüretan köpük malzemelerin üretiminde kullanılan poliöl (Elastofoam I 4501/109) ve izosiyanat (PMDI 92040) BASF Türk Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir. Poliölün 25°C'deki yoğunluğu ve viskozitesi sırasıyla 1050 kg/m³ ve 365 mPas iken, izosiyanatın değerleri sırasıyla 1220 kg/m³ ve 120 mPas olup NCO içeriği % 28,50 oranındadır. Termoplastik poliüretan malzemelerin üretiminde kullanılan 1,2 g/cm³ yoğunluğa sahip Elastollan C90A granül BASF Türk Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir. Kabaran alev geciktirici sistem sentezinde kullanılan amonyun polifosfat (APP, n > 1000) FR-MASTER ve pentaeritritol (PER) MKS Marmara Kimya Sanayi A.Ş. (İstanbul) firmasından, melamin (MEL) DSM firmasından temin edilmiştir.

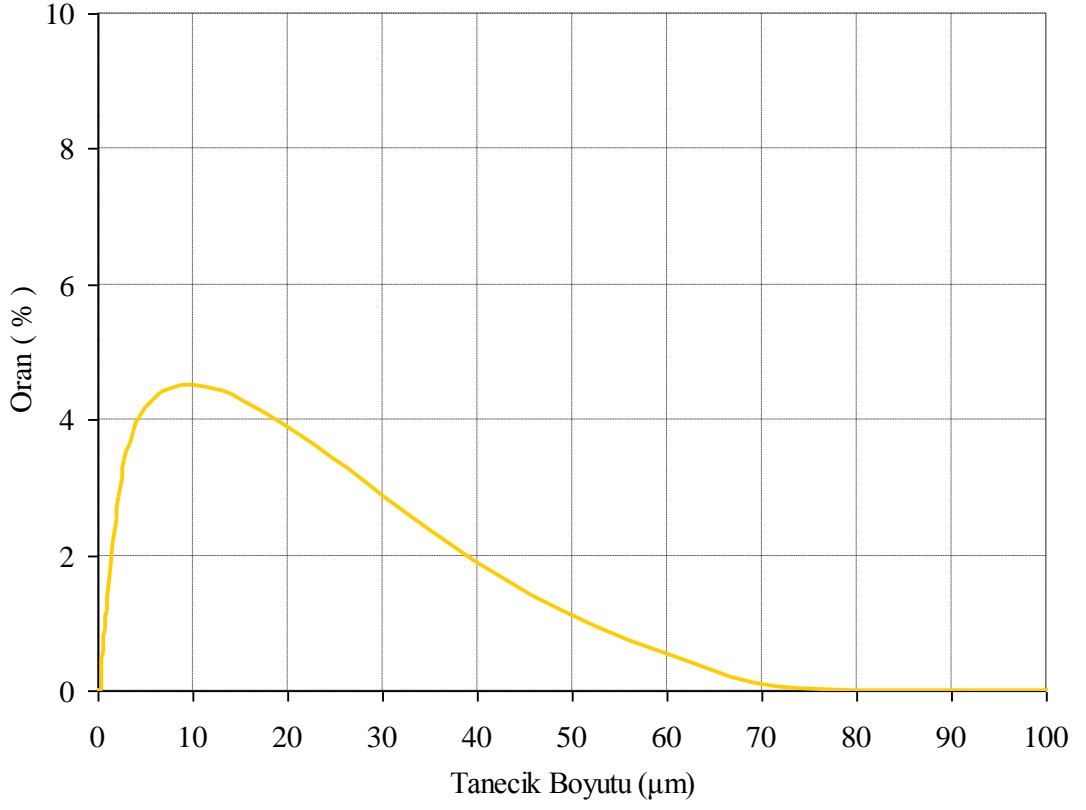
3.2 İnorganik Dolgu Maddeleri

3.2.1 Kil

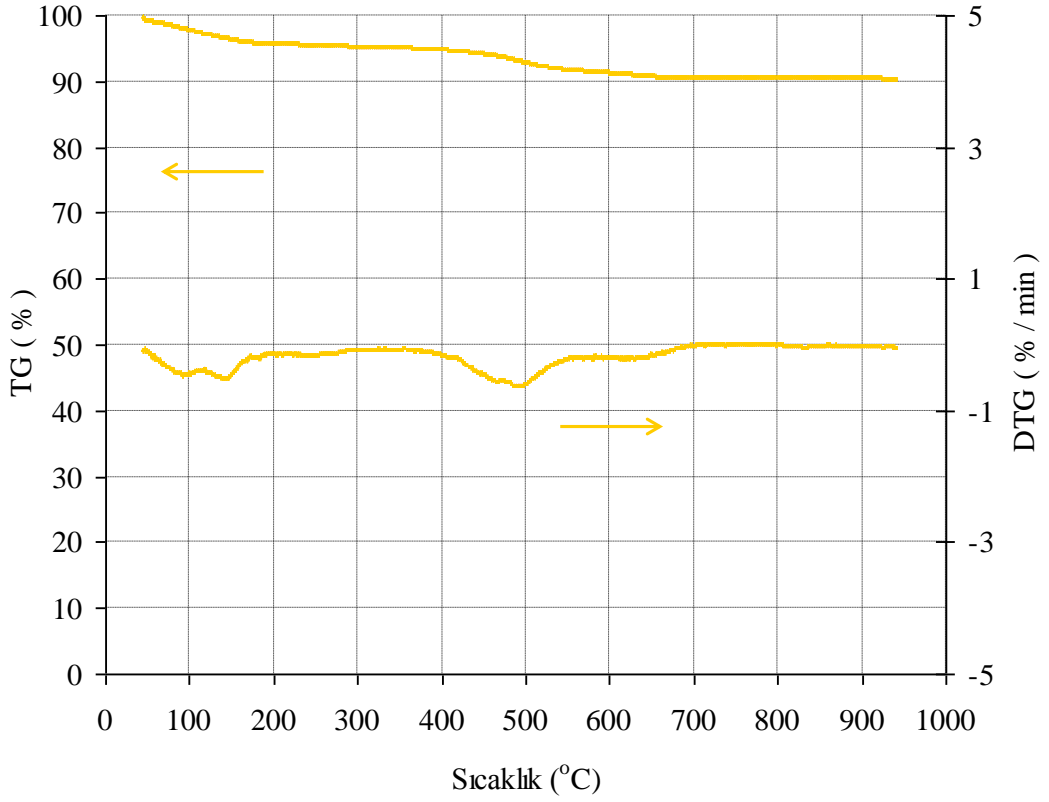
Kil doğada bol miktarda bulunabilen minerallerdendir. Yumuşak ve çok ince tanecikli bir materyaldir. Kil mineralinde atomlar kafes ya da zincir dizilişi şeklindedir. Kilin esas maddesi alüminyum silikat hidratı olup, türüne göre yanında sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve demir gibi diğer elementlerin bileşikleri bulunabilir (Davarcıoğlu 2011).

Çalışmalarda kullanılan nano kil, NANOKİL İth. İhr. İnş. Tic. Ltd. Şti. (Erzurum) firmasından nano boyutta temin edilmiştir. Bu çalışmada, NCL olarak gösterilecek olan nano kilin kimyasal analizi Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde XRF spektrometresi ile yapılmış olup, nano kilin yapısında başlıca % 52,83 SiO₂, % 22,52 Al₂O₃, % 5,75 Fe₂O₃, % 2,14 MgO, % 1,13 Na₂O, % 2,24 CaO bulunduğu belirlenmiştir. Kil ve diğer doğal minerallerin tanecik boyutu dağılım ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında “Mastersizer” cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3. 1’de kil mineralinin tanecik boyutu dağılımı verilmiştir.

Nano kilin termal analiz sonucu elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 3.2’de verilmiştir. NCL’in ölçüm aralığında çok az oranda bozularak, 880 °C’de kalan kütlelerinin yaklaşık % 91,2 olduğu belirlenmiştir. Öncelikle 100 °C’nin üzerine çıkıldığında çok az oranda absorbe edilmiş olan nemin uzaklaştığı, daha sonra da maksimum bozunma sıcaklığı 491,1 °C ve maksimum bozunma hızı 0,6618 %/min olan bir bozunma davranışı sergilediği tespit edilmiştir. Birinci bozunma mekanizması esnasında minerallerin partikülleri arasındaki ve kristallerin dış yüzeyleri tarafından emilmiş olan serbest su molekülleri buharlaşmaktadır (Xie ve diğ. 2001, Barick ve Tripathy 2010^b). 500 ve 600 °C arasında görülen bozunma esnasında ise kristal kafeslerine kovalent olarak bağlı olan hidroksil grupları dehidrasyona uğramakta, CO₂ ve organik maddelerin dehidroksilasyonundan su buharlaşmaktadır (Xie ve diğ 2001, Koster ve diğ. 1984, Grim ve Bradley 1948, Greene-Kelly 1956, Barick ve Tripathy 2010^b).



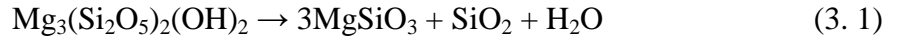
Şekil 3.1 : Kil doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı



Şekil 3.2 : Kil doğal mineralin TG ve DTG eğrileri

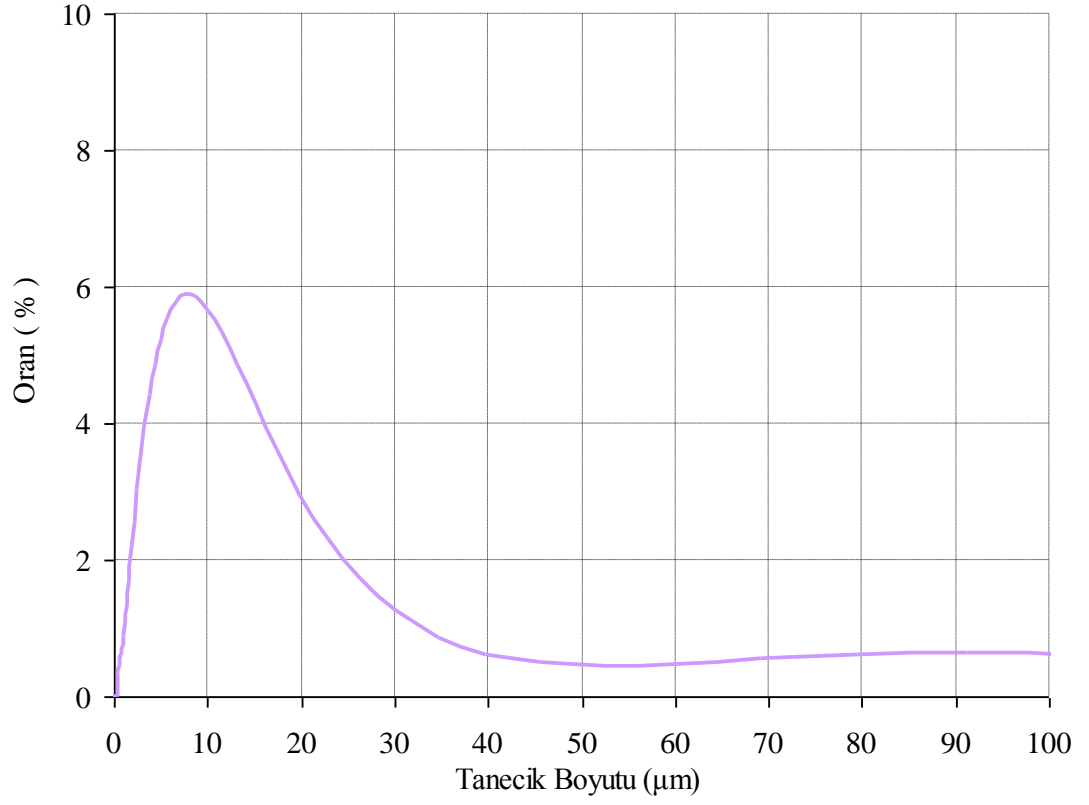
3.2.2 Talk

Talk, başlıca silisyum, magnezyum ve oksijenden oluşan ve kimyasal formülü $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ şeklinde olan sulu bir silikattır. Saf mineral iki silika katmanının arasında sandviç halinde magnezyum hidroksit tabakası içerir. Bu katmanlar arasındaki bağ zayıf olduğundan dolayı talk bilinen en yumuşak mineral olarak tanımlanır (Rothon 2001). Beyaz, yeşilimsi şeffaf renklerde, kaygan, masif görümlü ve yumuşaktır. Talk mineralinin ısı ve elektrik iletkenliği düşük fakat ateşe dayanıklılığı yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda sertleşir ve katılaşır [URL_1]. Talk mineralinin Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde XRF spektrometresi ile yapılan kimyasal analizinde kimyasal kompozisyonunda yaklaşık % 63,45 SiO_2 , % 34,11 MgO , % 1,46 CaO bileşenlerinin olduğu belirlenmiştir. Çalışmalarda kullanılan talk minerali OMYA Madencilik A.Ş. (Kırşehir) firmasından temin edilmiştir. Şekil 3.3'te talk mineralinin tanecik boyutu dağılımı verilmiştir. Talk minerali termogravimetrik analizleri sonucunda üç basamaklı bozunma mekanizması göstermiştir (Şekil 3.4). Birinci, ikinci ve üçüncü maksimum bozunma sıcaklık (T_{1maks} , T_{2maks} , T_{3maks}) değerleri sırasıyla 571,58, 686,15 ve 899,7 °C, maksimum bozunma hızları (R_{1maks} , R_{2maks} , R_{3maks}) sırasıyla 0,26, 0,30 ve 0,87 %/min olarak ölçülmüştür. 940 °C'de kalan kütle miktarı % 93,41 olarak belirlenmiştir. Talk mineralinin 800 °C'deki bozunma mekanizması dehidroksilasyon mekanizması olarak adlandırılmakta ve (3. 1)'de verildiği şekilde gösterilmektedir. Buna göre talk magnezyum silikat, amorf silika ve suya ayrışmaktadır (Belgacem ve diğ. 2008, Ewell ve diğ. 1935)

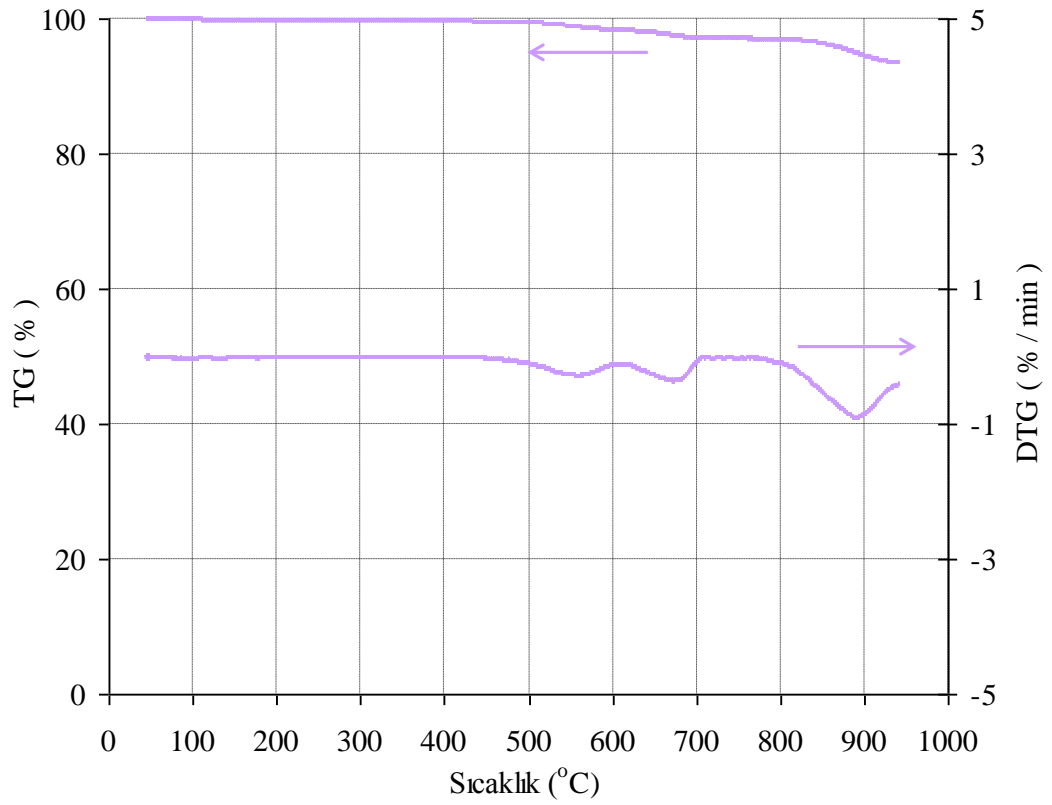


3.2.3 Dolomit

Genel bileşimi $CaMg(CO_3)_2$ olan dolomit minerali kalsitten ayrı özellikte bir mineraldir. Kalsit mineralinden farklı olarak CaO 'in yerini kısmen veya tamamen MgO bileşeni almaktadır [URL_2]. Seramik, kimya sanayisinde, suyun filtrasyonunda, boya sanayisinde dolgu maddesi gibi farklı kullanım alanları bulunmaktadır.



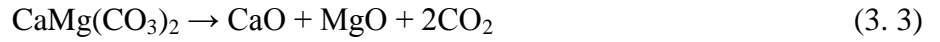
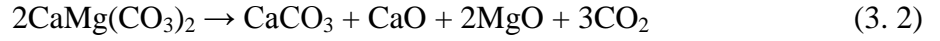
Şekil 3.3 : Talk doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı



Şekil 3.4 : Talk doğal mineralin TG ve DTG eğrileri

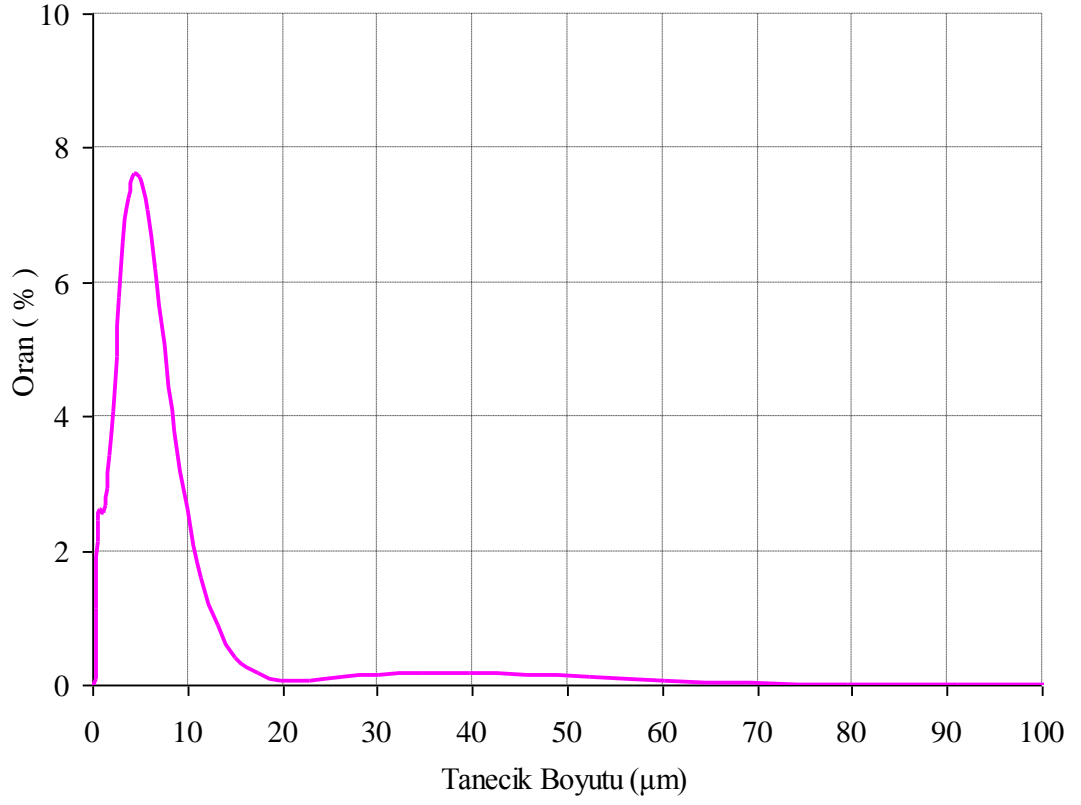
Çalışmada kullanılan ve DOL ile gösterilecek olan dolomit OMYA Madencilik A.Ş. (Gebze) firmasından temin edilmiştir. Şekil 3.5'te dolomit doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı verilmiştir. Kimyasal analizi yapılan dolomitin bileşiminde yaklaşık olarak % 71,03 CaCO₃, % 28,25 MgCO₃ olduğu saptanmıştır.

Dolomit inorganik dolgu maddesi bir basamaklı bozunma mekanizması göstermiştir. Kalsit tipi bir karbonat olan dolomit kalsite benzer bir bozunma mekanizması göstermektedir (Carter ve Busek 1985, Rodrigues-Navarro ve diğ. 2009). 600 °C'de başlayan bozunma mekanizması yaklaşık olarak 840 °C'ye kadar sürmektedir. Bozunma sonucunda % 46 kütle kaybı meydana gelmiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı ve hızı (T_{1maks}, R_{1maks}) sırasıyla 818,21 °C ve 10,59 %/min olarak belirlenmiştir (Şekil 3.6). Engler ve diğ. (1988) dolomitin bozunma mekanizmasını inceledikleri çalışmada dolomitin 700 ve 750 °C sıcaklıkları arasındaki bozunma reaksiyonunda CaCO₃ ve CaO oluşumunu gösteren (3. 2) reaksiyonunu vermişlerdir. Bundan daha yüksek sıcaklıklarda dolomitin hala var olduğunu, CaCO₃'ün bozunmaya başladığını ve yaklaşık 800 °C'de sona eren (3. 3) ve (3. 4) bozunma reaksiyonlarını tanımlamışlardır.

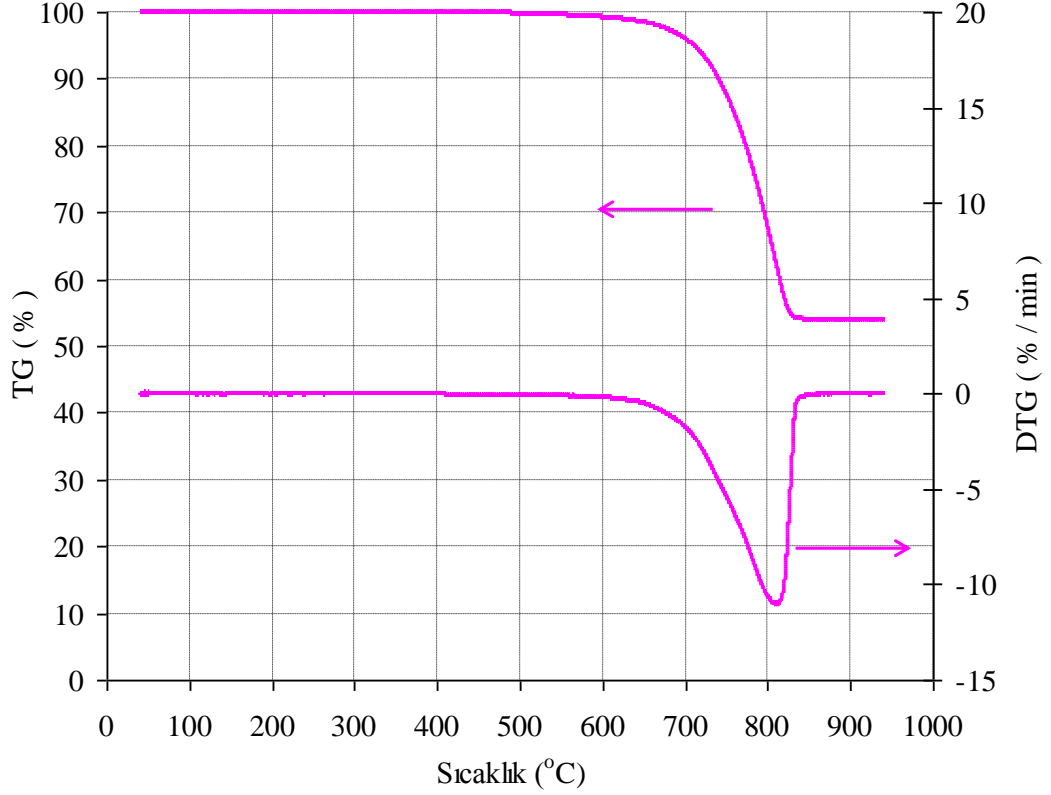


3.2.4 Barit

Barit, yüksek oranda baryum sülfat (BaSO₄) içeren bir mineraldir. Çoğunlukla beyaz renkli olmakla birlikte, sarı ve gri renkte olanlar da vardır. Barit yaygın olarak sondaj, lastik ve seramik sektörlerinde kullanılmaktadır [URL_3]. Bu çalışmada kullanılan ve BAR ile gösterilecek olan barit, Işık Madencilik A.Ş. (Eskişehir) firmasından temin edilmiştir. Şekil 3.7'de barit doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı görülmektedir. Baritin kimyasal analizi sonucunda yapısında yaklaşık % 98,33 oranında BaSO₄ içerdiği belirlenmiştir.

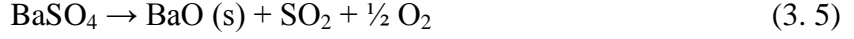


Şekil 3.5 : Dolomit doğal mineralinin tanecek boyutu dağılımı



Şekil 3.6 : Dolomit doğal mineralinin TG ve DTG eğrileri

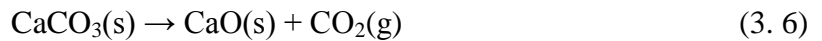
Baritin termogravimetrik analizinde yaklaşık olarak 520 °C ve 650 °C’de başlayan iki bozunma mekanizması belirlenmiştir (Şekil 3.8). Baryum sülfatın bozunması sonucunda (3. 5) reaksiyonundan da görüleceği üzere BaO, SO₂ ve O₂ ortaya çıkmaktadır (L’vov ve Ugolkov 2004, L’vov 2001).

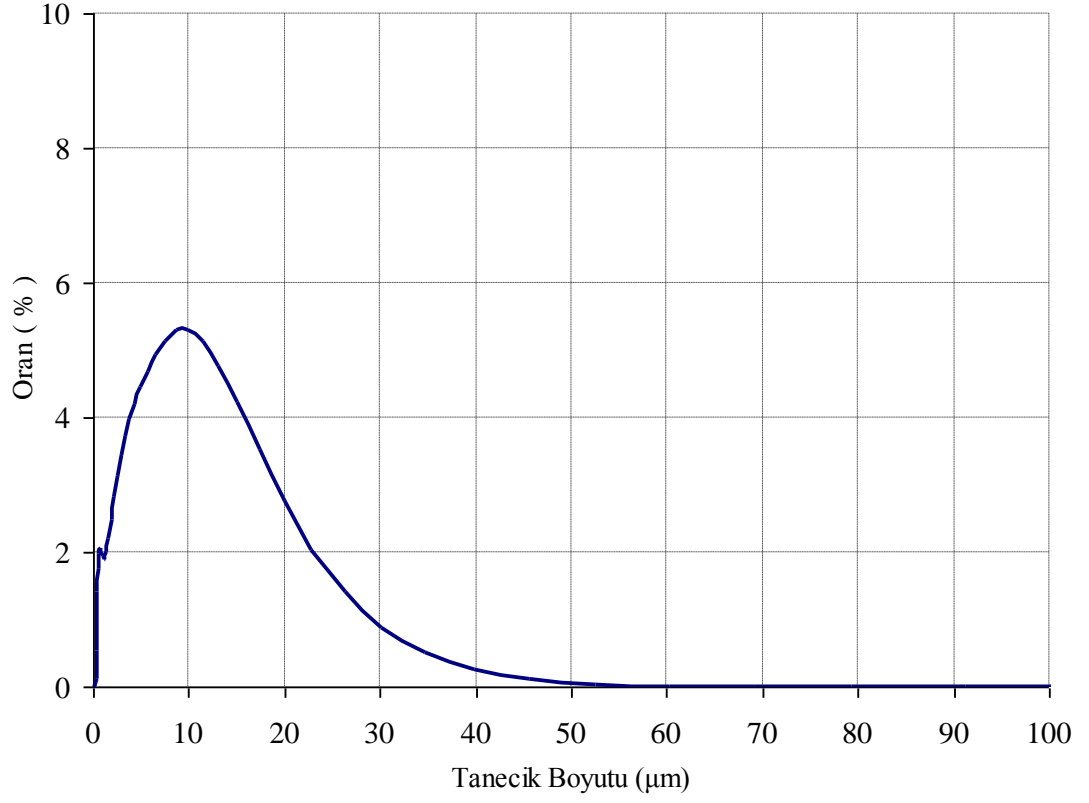


Birinci bozunma mekanizmasında yaklaşık olarak % 10, ikinci bozunma mekanizmasında ise % 2 kütle kaybı meydana gelmiştir. Birinci bozunma mekanizmasında yapısal suyun ve hidroksit gruplarının bozunması, ikinci bozunma mekanizmasında ise hidroksit gruplarının bozunması gerçekleşmektedir (Gao ve diğ. 2011). Birinci ve ikinci maksimum bozunma sıcaklıkları ve hızları (T_{1maks}, T_{2maks}, R_{1maks}, R_{2maks}) sırasıyla 554,62, 676,65 °C ve 3,31 ve 0,59 %/min olarak belirlenmiştir.

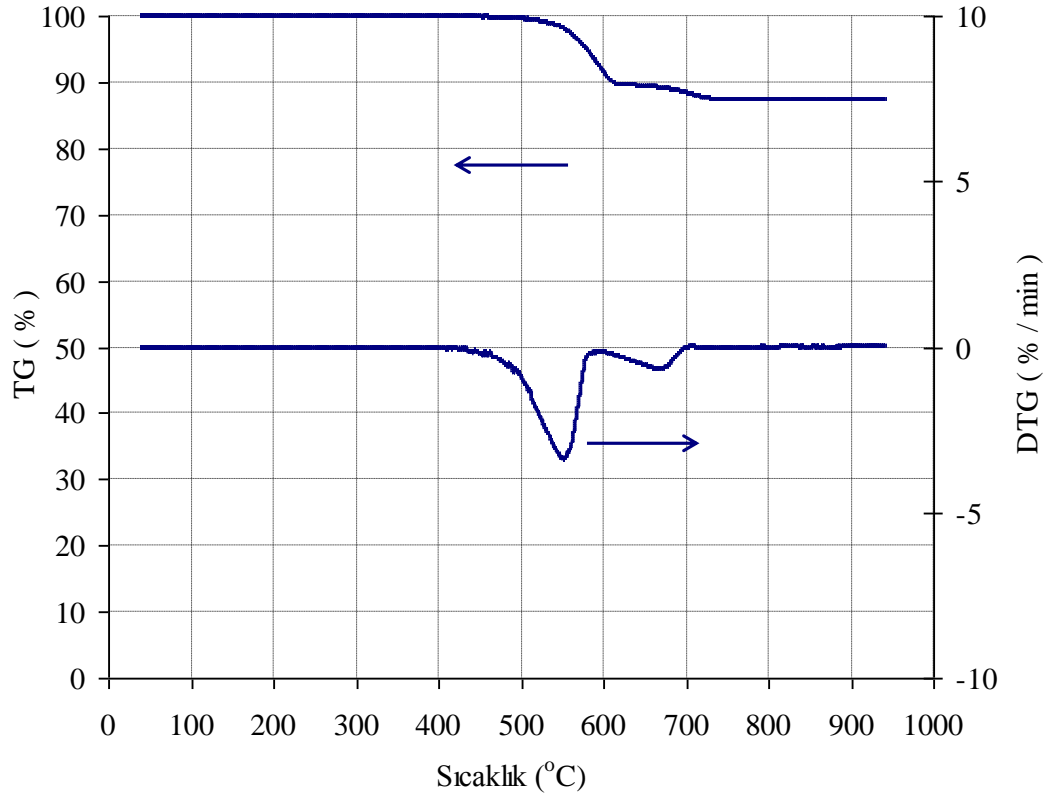
3.2.5 Kalsit

Kalsit doğada bol miktarda bulunması ve birçok özelliğinden dolayı yaygın şekilde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Farklı şekillerde kristal yapıda bulunabilen kalsit, renksiz saydam ve camsı parlaklıktadır [URL_4]. Çeşitli şekillerde işlenerek boya, kâğıt, plastik sektöründe dolgu malzemesi olarak kullanılır. Bu çalışmada kullanılan kalsit (NCA), AdaCAL Endüstriyel Mineraller Sanayi Ticaret A.Ş. (Afyon) firmasından temin edilmiştir. Şekil 3.9’da kalsit doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı verilmiştir. Kimyasal analizi yapılan kalsitin yapısında yaklaşık % 98,41 CaCO₃ içerdiği belirlenmiştir. Kalsitin bozunma mekanizması (3.6) eşitliğinde gösterildiği üzere kalsinasyon olarak adlandırılmaktadır (Rodrigues-Navarro ve diğ. 2009, Elert ve diğ 2002, Mohamed ve diğ. 2012). Doğal nano kalsitin termal analiz sonucu elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 3.10’da verilmiştir. NCA yaklaşık olarak 600 °C’de bozunmaya başlamakta ve tek basamaklı bir bozunma mekanizması göstermektedir. Maksimum bozunma sıcaklığı ve hızı (T_{1maks}, R_{1maks}) sırasıyla 803,71 °C ve 10,14 %/min olarak belirlenmiştir.

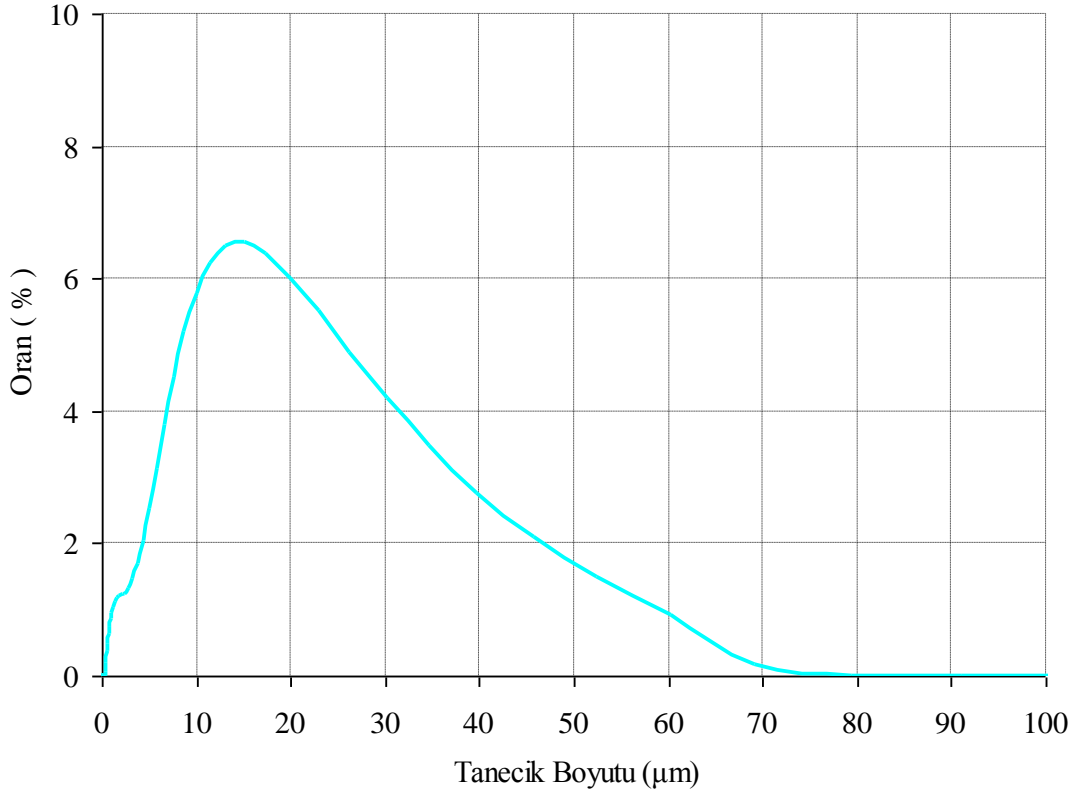




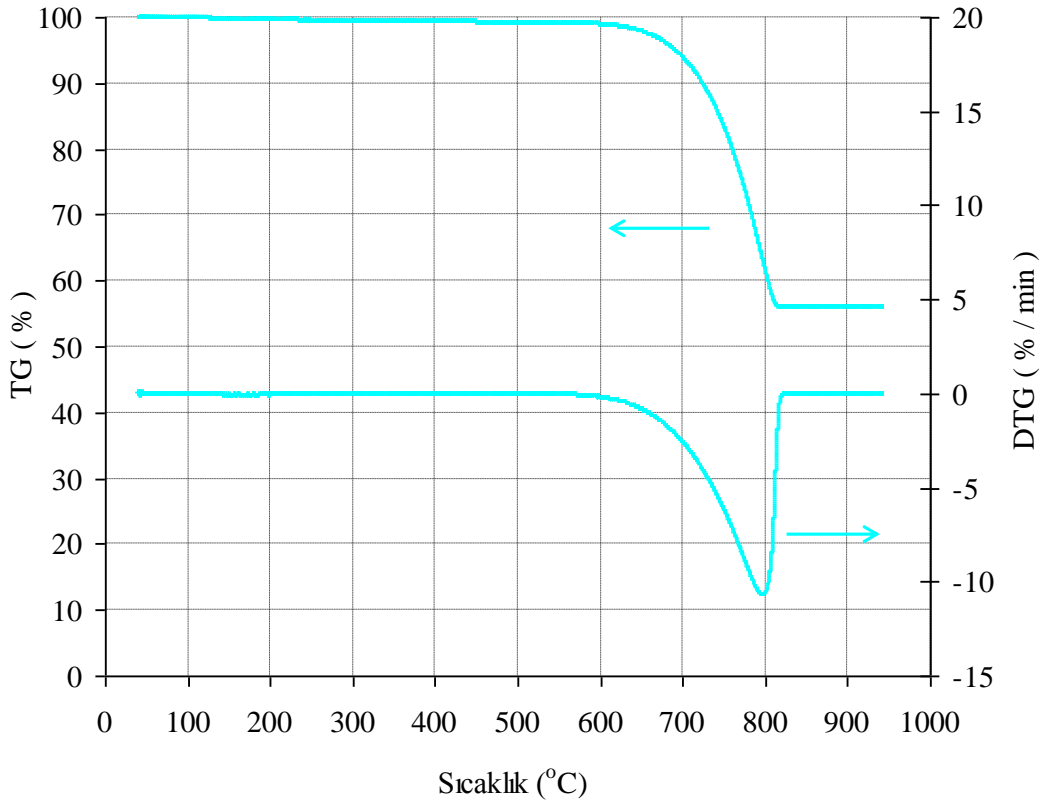
Şekil 3.7 : Barit doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı



Şekil 3.8 : Barit doğal mineralin TG ve DTG eğrileri



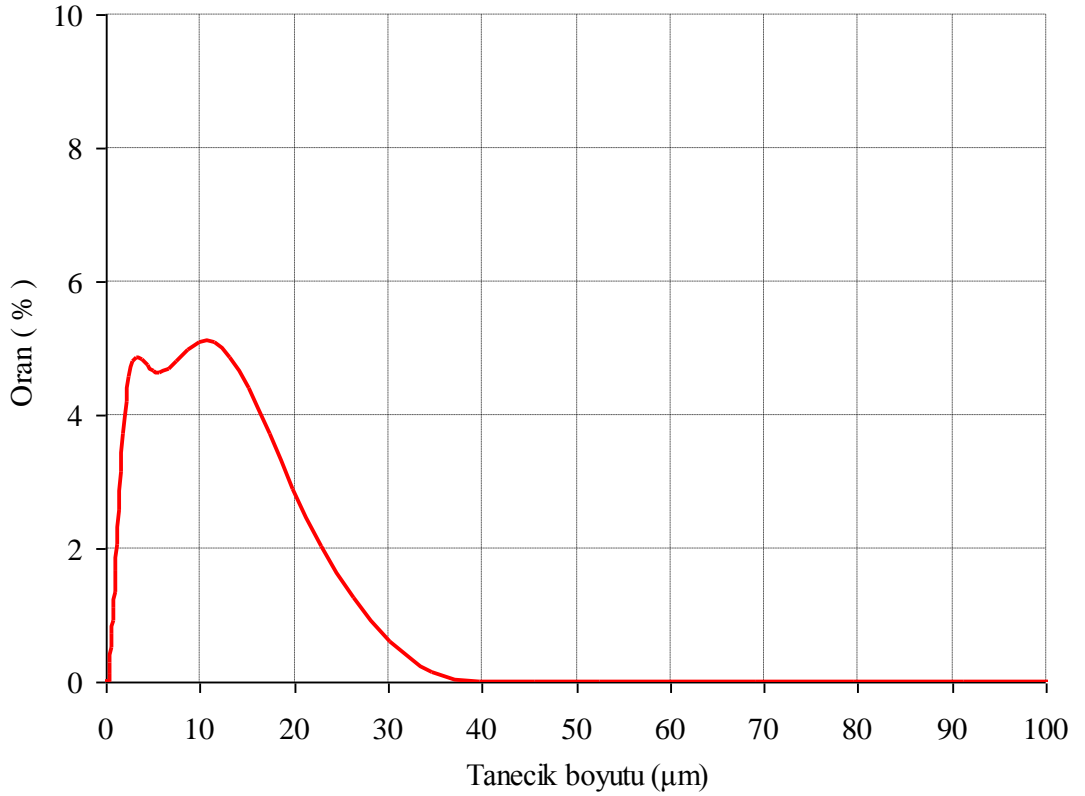
Şekil 3.9 : Kalsit doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı



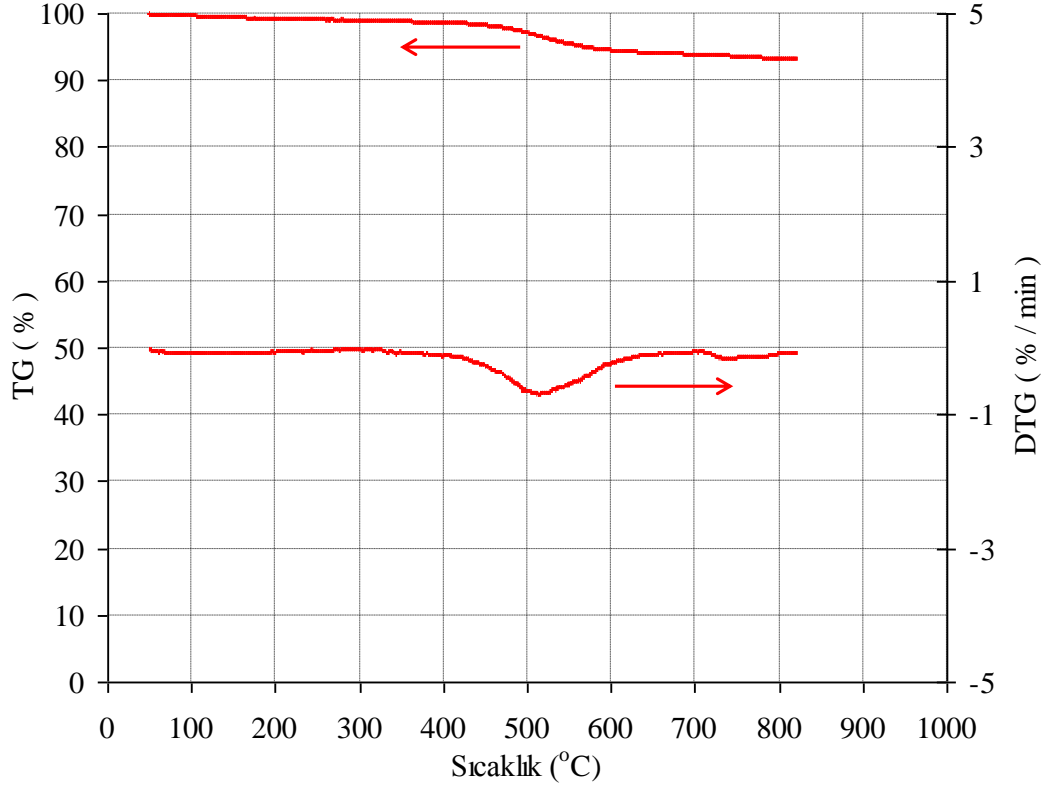
Şekil 3.10 : Kalsit doğal mineralin TG ve DTG eğrileri

3.2.6 Kaolen

Bir tür kil olan kaoleni oluşturan en önemli mineral kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 - Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) olup alüminyum hidrosilikat bileşimine sahiptir. Eş boyutlu ve bir yönde uzamış kristal yapısından dolayı diğer killerden ayrılmaktadır [URL_5]. Genel olarak kâğıt sanayisinde dolgu maddesi olarak kullanımı yaygındır. Bu çalışmada kullanılan kaolen minerali OMYA Madencilik A.Ş. (Kırşehir) firmasından temin edilmiştir. Şekil 3.11’de kaolen doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı verilmiştir. Kaolenin kimyasal analizinde yapısında % 77,96 SiO_2 , % 19,39 Al_2O_3 , % 1,01 CaO , % 0,45 MgO bulunduğu saptanmıştır. Kaolenin termogravimetrik analiz sonucu elde edilen TG ve DTG grafikleri Şekil 3.12’de verilmiştir. Kaolen yaklaşık olarak 340 ve 720 °C’de başlayan iki bozunma mekanizması göstermektedir. Maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{1maks} , T_{2maks}) değerleri sırasıyla 524,64 ve 755,17 °C ve birinci ve ikinci maksimum bozunma hızları (R_{1maks} , R_{2maks}) sırasıyla 0,68 ve 0,14 %/min olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte 800 °C’de kalan kütle miktarı % 93,16 olarak ölçülmüştür. Bozunma sonucu kütle kaybının kaolenin yapısında bulunan sudan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.11 : Kaolen doğal mineralinin tanecik boyutu dağılımı



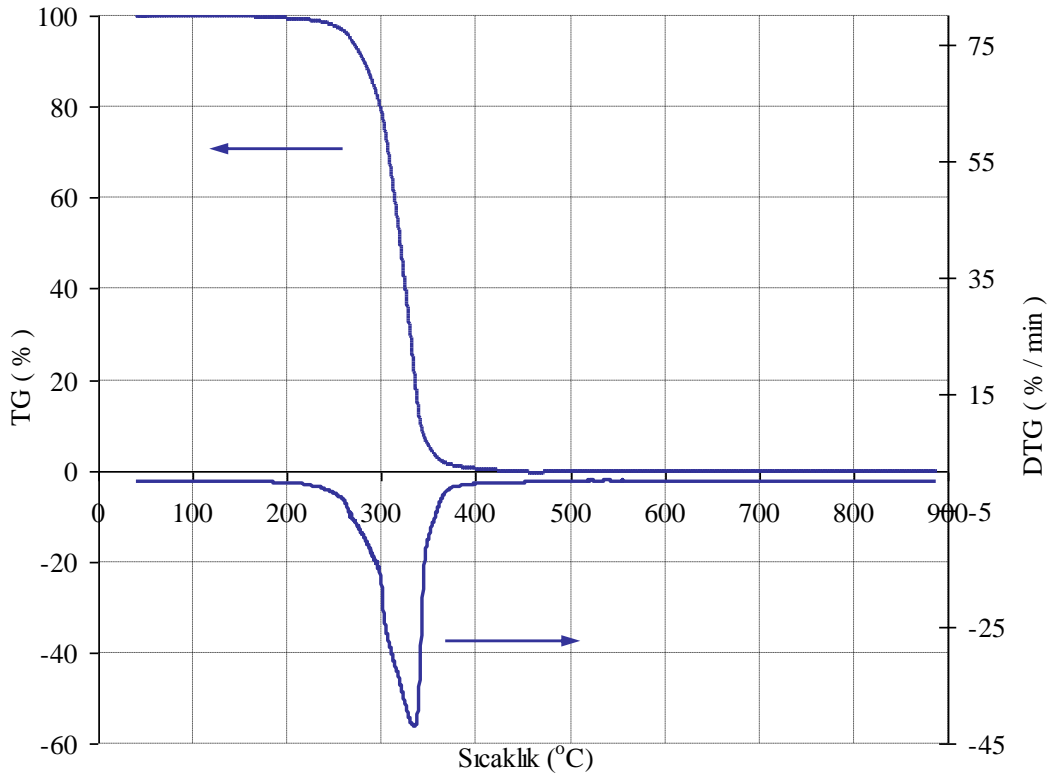
Şekil 3.12 : Kaolen doğal mineralin TG ve DTG eğrileri

3.3 Alev Geciktiriciler

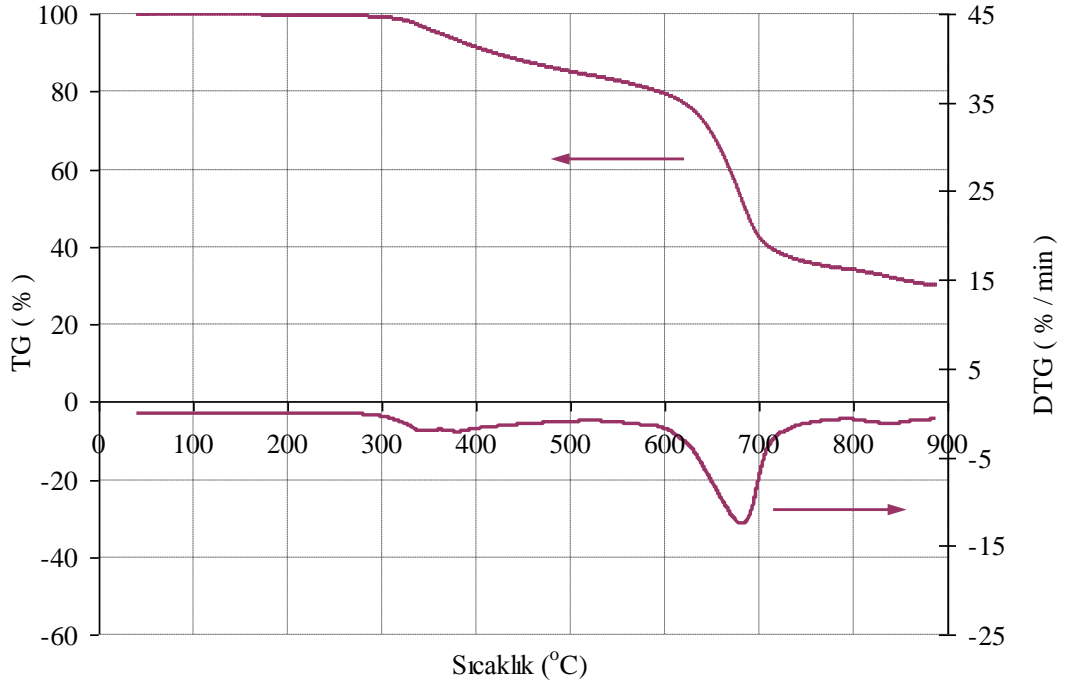
Bu çalışmada alev geciktirici olarak pentaeritritol (PER), amonyum polifosfat (APP) ve melamin (MEL) kullanılmıştır. APP FR-MASTER, PER MKS Marmara Kimya Sanayi A.Ş. ve MEL DSM firmasından temin edilmiştir. PER, APP ve MEL'in termogravimetrik analizleri gerçekleştirilerek bozunma davranışları incelenmiştir (Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15). PER 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 bozunmaya yaklaşık olarak 285,0 °C sıcaklıkta başlamakta ve üç basamaklı ısıl bozunma davranışı göstermektedir.

APP'nin birinci bozunma mekanizması sırasında oluşan temel ürünler amonya, su ve çapraz bağlı polifosforik asitlerdir (Usta 2012, Wu ve diğ. 2008, Duquesne ve diğ. 2000). Ana bozunma mekanizması olan ikinci bozunma mekanizmasında fosforik asit, metafosforik asit ve polimetafosforik asit salınımı

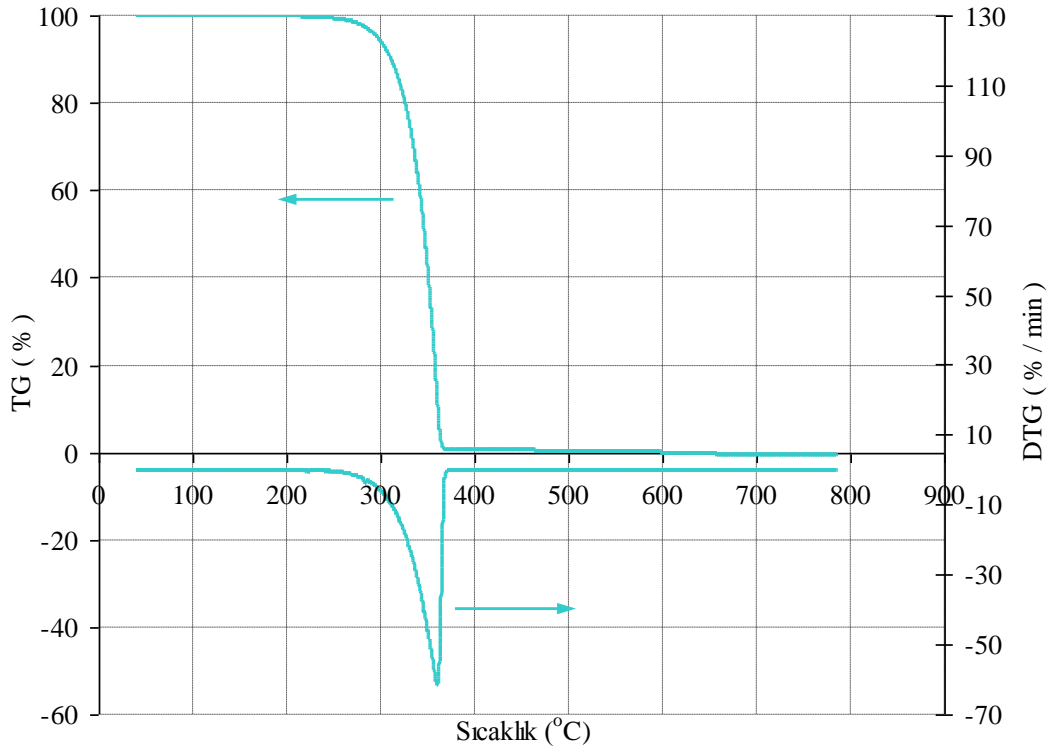
gerçekleşmektedir (Sun ve diğ. 2013, Duquesne ve diğ. 2000). APP'nin birinci, ikinci ve üçüncü maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{1maks} , T_{2maks} ve T_{3maks}) sırasıyla 363,7 °C, 681,3 °C ve 835,4 °C olarak belirlenmiştir. PER ısı olarak oldukça düşük bir kararlılık göstermektedir. PER'in yaklaşık olarak 425 °C'de tamamen bozunmasına karşın, 880 °C'de APP'nin kalan kütlesi yaklaşık % 30,2'dir. APP ve PER için benzer sonuçlar Jiao ve diğ. (2009) tarafından da rapor edilmiştir. Melamin alev geciktiricinin TG ve DTG eğrileri Şekil 3.15'te verilmiştir. Melamin yaklaşık 264 °C'de başlayan ve 373 °C'de tamamlanan bir basamakta tamamen bozunmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı ve maksimum bozunma hızı değerleri sırasıyla 361,92 °C ve 59,08 %/min'dir. 300 °C'nin üzerine çıktığında kütle kaybı keskin bir şekilde düşmektedir. Wang ve diğ. (2009), Levchik ve diğ. (1997) melaminin bozunmasını inceledikleri çalışmalarda benzer değerleri elde etmişlerdir. Wang ve diğ. (2009) melaminin bozunması sırasında kendinden ısı olarak daha dayanıklı olan melam, melem ve melon olarak ayrıştığını belirtmişlerdir. APP ve PER malzemelerinin beraber kullanıldığı ve PER ve MEL'in beraber kullanıldığı literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Zhang ve diğ. 2013, Sun ve diğ. 2012, Vakhitova ve diğ. 2012, Dahiya ve diğ. 2012).



Şekil 3.13 : Pentaeritritolün TG ve DTG eğrileri



Şekil 3.14 : Amonyum polifosfatın TG ve DTG eğrileri



Şekil 3.15 : Melaminin TG ve DTG eğrileri

3.4 Üretimde Kullanılan Cihazlar, Üretim Yöntemleri ve Test Metotları

Poliüretan malzeme üretimine geçilmeden önce kullanılacak olan dolgu maddesi, APP, PER ve MEL üretimler öncesi 24 saat süresince 100 °C sıcaklıktaki etüvde, kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Rijit poliüretan köpük malzemeye ilave edilecek olan ve bundan sonraki kısımlarda KAG1 olarak gösterilecek kabaran alev geciktirici oluşumunda kullanılan APP/PER oranı 2/1 olarak uygulamaya alınmıştır (Usta 2012, Demir ve diğ. 2005).

Bununla birlikte esnek ve integral poliüretan köpük malzemelere ilave edilecek olan ve bundan sonraki kısımlarda KAG2 olarak gösterilecek olan kabaran alev geciktirici oluşumunda kullanılan APP/PER/MEL oranı 2/1/1 olarak uygulanmıştır. Dolgu maddesi ve alev geciktiricilerin ilaveleri, toplam kütlelerin % 5, % 10 ve % 15 olacak şekilde poliüretan hammaddeleri aynı oranda eksiltilerek yapılmıştır. Ayrıca, dolgu maddesi ve alev geciktiricilerin sinerjik etki oluşumunun incelenmesi için, birlikte ilaveleri de incelemeye alınmıştır. Numune adı kısmında dolgu maddesi ve alev geciktirici önündeki rakamlar, bu maddelerin toplam kütledeki oranını göstermektedir. Tablo 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'te hazırlanan kompozit malzemelerin kompozisyonları verilmiştir. % 15'in üzerinde dolgu maddesi/alev geciktirici ilave edilmesi durumunda köpük malzeme üretiminde ortaya çıkan problemlerden dolayı, oran daha fazla artırılmamıştır.

Tablo 3.1: Hazırlanan rijit kompozit köpük malzemelerin kompozisyonları

Numune adı	Poliol (%)	İzosiyanat (%)	Mineral Madde (%)	Alev Geciktirici (%)	Toplam (%)
PUR	46,0	54,0	-	-	100
PUR+05DOLGU	43,7	51,3	5	-	100
PUR+10DOLGU	41,4	48,6	10	-	100
PUR+15DOLGU	39,1	45,9	15	-	100
PUR+05KAG1	43,7	51,3	-	5	100
PUR+10KAG1	41,4	48,6	-	10	100
PUR+15KAG1	39,1	45,9	-	15	100
PUR+05DOLGU +05KAG1	41,4	48,6	5	5	100
PUR+05DOLGU +10KAG1	39,1	45,9	5	10	100
PUR+10DOLGU +05KAG1	39,1	45,9	10	5	100

Tablo 3.2: Hazırlanan esnek kompozit köpük malzemelerin kompozisyonları

Numune adı	Poliol (%)	İzosiyanat (%)	Mineral Madde (%)	Alev Geciktirici (%)	Toplam (%)
ESN	60	40	-	-	100
ESN+05KAG2	57	38	-	5	100
ESN+10KAG2	55	35	-	10	100
ESN+03DOLGU	59	38	3	-	100
ESN+03DOLGU+05KAG2	56	36	3	5	100

Tablo 3.3: Hazırlanan integral kompozit malzemelerin kompozisyonları

Numune adı	Poliol (%)	İzosiyanat (%)	Mineral Madde (%)	Alev Geciktirici (%)	Toplam (%)
INT	75	25	-	-	100
INT+05KAG2	71	24	-	5	100
INT+10KAG2	67	23	-	10	100
INT+05DOLGU	71	24	5	-	100
INT+10DOLGU	67	23	10	-	100
INT+15DOLGU	63	22	15	-	100
INT+05DOLGU+05KAG2	67	23	5	5	100
INT+05DOLGU+10KAG2	63	22	5	10	100
INT+10DOLGU+05KAG2	63	22	10	5	100

Tablo 3.4: Hazırlanan termoplastik kompozit malzemelerin kompozisyonları

Numune adı	TPU (%)	PP (%)	Mineral Madde (%)	Alev Geciktirici (%)	Toplam (%)
TPU	95	5	-	-	100
TPU+05APP	90,3	4,7	-	5	100
TPU+10APP	85,5	4,5	-	10	100
TPU+05DOLGU	90,3	4,7	5	-	100
TPU+10DOLGU	85,5	4,5	10	-	100
TPU+05DOLGU+05APP	85,5	4,5	5	5	100

Rijit poliüretan köpük malzeme (PUR) üretiminde poliol/izosiyanat oranı, üretici firma tavsiyesi doğrultusunda 1,18/1 oranında uygulanmıştır. Köpük malzemelerin üretiminde dolgu/katkı maddeleri öncelikle poliol içerisine ilave edilmiştir. Poliöl içerisine eklenen dolgu maddesi ve/veya alev geciktirici sistem önce mekanik homojenizatör ile 5 dakika homojenize edildikten sonra, özellikle nano boyuttaki dolgu maddesi partiküllerinin toplanma durumunu ortadan kaldırmak için 2 dakika süre ile bir ultrasonik homojenizatör (20 kHz) kullanılarak homojenize işlemi tamamlanmıştır. Homojenize işlemi sonrası dolgu maddesi ve/veya alev geciktirici sistem içeren poliöl ile izosiyanat 3000 min⁻¹ dönme sayısına sahip bir

mekanik karıştırıcı ile 12 s süre ile karıştırıldıktan sonra, pres altında 40 °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 °C sıcaklıkta 25 dakika bekletilmiştir. Daha sonra kalıptan çıkarılan numuneler, bir gün 22 ± 3 °C sıcaklığa sahip laboratuvar ortamında bekletildikten sonra, testler için uygun boyutlarda kesilerek 23 ± 1 °C sıcaklık ve $\% 50 \pm 3$ bağıl nem ortamındaki özel bir şartlandırıcıda en az 48 saat bekletilmiştir.

Üretimde kullanılan mekanik karıştırıcı, mekanik homojenizatör ve ultrasonik homojenizatör Şekil 3.16'da verilmiştir. Poliüretan köpük üretiminde kullanılan izosiyanat, poliöl ve alev geciktiricinin görüntüleri Şekil 3.17'de verilmiştir.

Poliüretan malzemelerin üretim aşamasında dolgu maddeleri ve alev geciktiriciler genel olarak poliöl içerisine ilave edilirler. Alev geciktirici ve/veya dolgu maddesinin poliöl içerisinde homojen bir şekilde dağılması homojenizatör ile gerçekleştirilmiştir. Dolgu maddesi ve/veya alev geciktirici ilave edilen poliöl sistemi içerisine uygun oranda izosiyanat ilave edilmiştir. Poliöl içerisine eklenmiş olan dolgu maddesinin ve/veya alev geciktiricinin homojenizatör ile karıştırılması ve izosiyanat ilavesinin mekanik karıştırıcıda karıştırılması Şekil 3.18'de gösterilmiştir.

Piöl, alev geciktirici ve/veya dolgu maddesi ve izosiyanat karıştırıldıktan sonra kalıp içine alınmıştır. Karışım kalıba alınmadan önce kalıbın döküme uygun hale gelmesi için kalıbın iç yüzeylerine kalıp ayırıcı sürülmesi gerekmektedir. Kalıp ayırıcı sürülerek döküm işleminden sonra numunenin kalıp içerisinden kolay bir şekilde çıkarılması sağlanmaktadır. Kalıp ayırıcının sürülmesi ve karışımın kalıp içine dökülme işlemi Şekil 3.19'da görülmektedir.

Karışım kalıp içerisine hızlı bir şekilde döküldükten sonra kalıp daha önceden 40–45 °C sıcaklığa ısıtılmış olan pres altında 30 dakika süre ile bekletilmiştir. Şekil 3.20'de kalıbın pres altında ki görüntüleri verilmiştir. Sıcak kalıp atında bekletilen numune Şekil 3.21'de görüldüğü üzere son olarak kalıp içerisinden çıkarılmıştır.



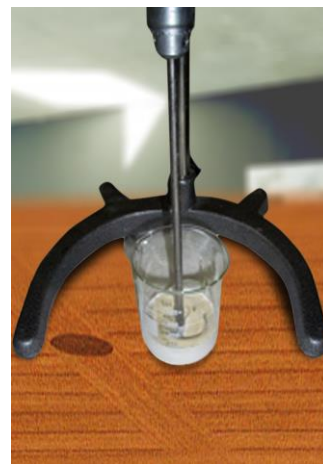
Şekil 3.16 : Mekanik karıştırıcı, mekanik homojenizatör ve ultrasonik homojenizatör



Şekil 3.17 : İzosiyanat, poliöl ve alev geciktiricinin görünümü

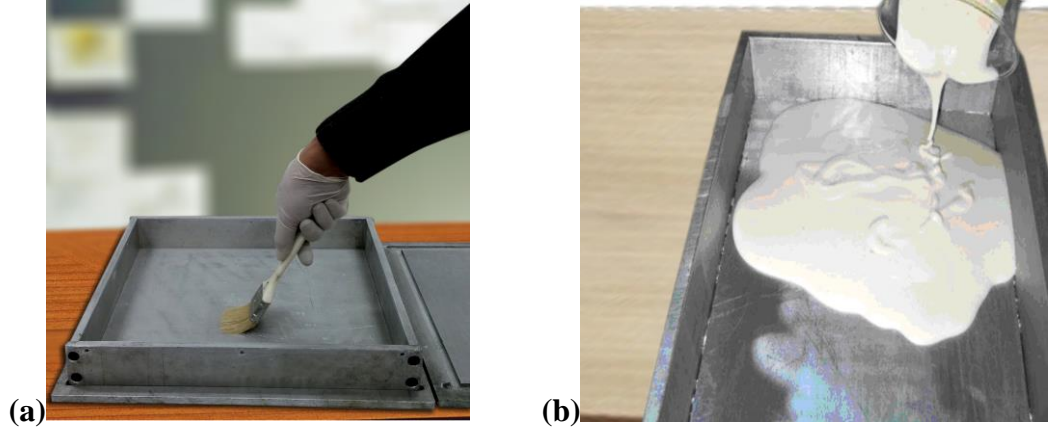


a)



b)

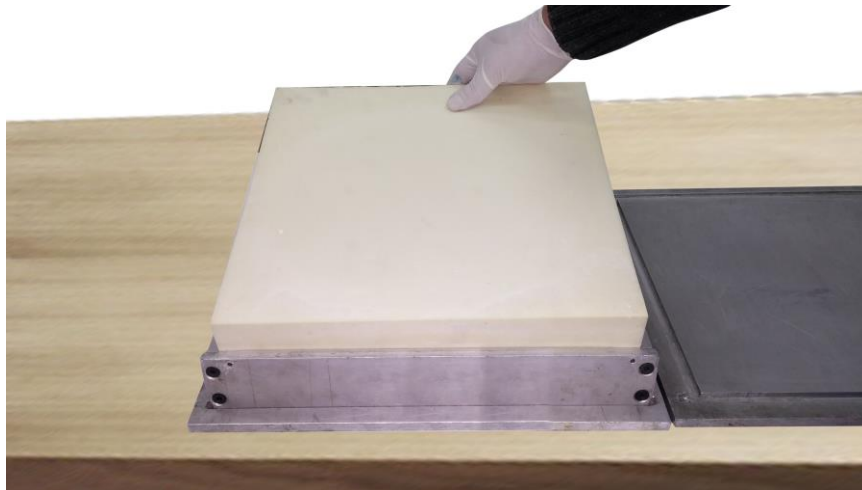
Şekil 3.18 : (a) Poliöl içerisinde ilave edilen alev geciktirici ve/veya dolgu maddesinin homojenizatör ile dağılımının sağlanması (b) İlaveli poliöl ve izosiyanatın mekanik karıştırıcıda karıştırılması



Şekil 3.19 : (a) Kalıba kalıp ayırıcının sürülmesi (b) karışımın kalıp içerisine dökülmesi



Şekil 3.20 : Kalıbın pres altında bekletilmesi



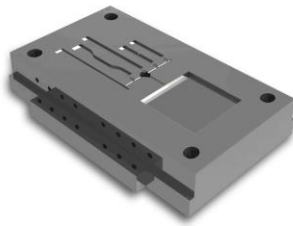
Şekil 3.21 : Numunenin kalıptan çıkarılması

Termoplastik poliüretan malzemelerin üretimi Şekil 3.22’de gösterilen plastik enjeksiyon makinesinde ve Şekil 3.23’te gösterilen kalıpta gerçekleştirilmiştir.

Termoplastik poliüretan malzeme üretimi için önce TPU granüllerine polipropilen (PP) granülleri ilave edilerek mekanik karıştırıcıda 5 dakika karıştırılmıştır. TPU ve PP granülleri mekanik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra TPU ve PP granüllerine ilave edilecek alev geciktirici ve/veya dolgu maddesinin yüzeye yapışabilmesi için polidimetilsiloksan eklenmiştir. TPU, PP granülleri ve polidimetilsiloksan tekrar mekanik karıştırıcı ile 5 dakika karıştırıldıktan sonra üzerine dolgu maddesi ve/veya alev geciktirici eklenmiştir. Karışım mekanik karıştırıcıda tekrar 5 dakika karıştırılıp fırında 2 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra karışım plastik enjeksiyon makinesinde üretime alınmıştır.



Şekil 3.22 : Plastik enjeksiyon makinesi



Şekil 3.23 : Plastik enjeksiyon kalıbı

3.4.1 Isı iletim katsayısı ölçümü

Rijit poliüretan köpük malzemeler genel olarak ısı yalıtım sektöründe kullanıldığından dolayı ısı iletim katsayısı önemli bir parametredir. Bu çalışmada ısı iletim katsayısı ölçümleri ASTM C1113 (2013) standardına uygun olarak sıcak tel yöntemi ile ölçüm yapan Kyoto QTM-500 cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.24). 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.



Şekil 3.24 : Kyoto QTM-500 ısı iletim katsayısı ölçüm cihazı ve ölçümün yapılması

3.4.2 UL94 yatay yanma testi

Köpük malzemelerin yanma davranışını belirlemek için UL 94H yatay testleri yapılmıştır (UL94 Standard, 1996). Şekil 3.25'te UL94 yanma test cihazı görülmektedir. Numuneler genişliği $50,0 \pm 1$ mm, uzunluğu 150 ± 1 mm ve kalınlığı 10 ± 1 mm olacak şekilde hazırlanmıştır. UL 94H testi uygulanacak her bir numune üzerine standarda uygun olarak tutuşma işleminin başlatılacağı başlangıç noktasından itibaren 25 ± 1 mm, 60 ± 1 mm ve 125 ± 1 mm uzaklıklarda üç referans çizgisi çizilmiştir. Hazırlanan numuneler 23 ± 1 °C sıcaklık ve $\% 50 \pm 3$ bağıl nem ortamındaki özel bir şartlandırıcıda (Şekil 3.26) en az 48 saat bekletilmiştir. Standarda uygun şekilde ayarlanan alev beki kullanılarak, yanma testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3. 27'de UL94 yanma testi için hazırlanmış numune ve yanma sonu görüntüsü verilmiştir. Alev ilerleme hızı (V) (mm/min), L alevin ilerleme mesafesi ve bu mesafenin alındığı zamana (t) (s) bağlı olarak (3.7) bağıntısı ile hesaplanmıştır.

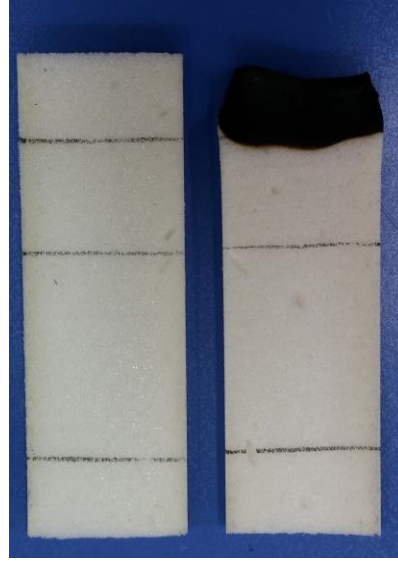
$$V=60 L/t \quad (3.7)$$



Şekil 3.25 : UL 94 yanma test cihazı



Şekil 3.26 : Şartlandırma ünitesi



Şekil 3.27 : UL94 yanma testi için hazırlanmış olan numune ve yanma sonrası görüntüsü

3.4.3 Termogravimetrik analizler

Üretilen malzemelerin ısıl bozunma karakteristikleri, Perkin-Elmer Diamond termogravimetrik analiz (TG/DTA) cihazı ile azot ortamında 40–800 °C sıcaklıkları arasında ve 20 °C/min ısıtma hızı ile seramik numune kaplar kullanılarak belirlenmiştir. Bununla birlikte kinetik parametrelerin belirlenmesi için 5 °C/min ve 10 °C/min farklı ısıtma hızlarıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Gerçek zamanlı kütle kaybı ve bağıl kütle kaybı değerleri deney boyunca cihazın yazılımı sayesinde kayıt edilmiştir. Şekil 3.28’de TGA test düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.28 : TGA test düzeneği

3.4.4 Hücre yapısı incelemesi

Poliüretan köpük malzemelerin hücre yapısı, Optik Nikon SMZ 1500 Stereo mikroskop ile yapılmıştır. Optik görüntüler numunelerin farklı bölgelerinden alınarak, ortalama hücre boyutu ASTM D3576-04 (2004) standardına göre hesaplanmıştır. şekil 3.29'da Optik Nikon SMZ 1500 Stereo mikroskop görüntüsü verilmiştir.



şekil 3.29 : Optik Nikon SMZ 1500 Stereo mikroskop

3.4.5 Konik kalorimetre testleri

Konik kalorimetre testleri malzemelerin yanmaya karşı dayanımları ve yanma özellikleri ile ilgili tutuşma zamanı, kütle kayıp hızı, ısı yayılım hızı, is emisyonu, kritik tutuşma akısı ve zehirli gaz emisyonları gibi pek çok parametrenin tespit edildiği testlerdir.

şekil 3.30'da konik kalorimetre test cihazı görülmektedir. Numuneler konik kalorimetre testleri için $100\pm 0,5\text{mm} \times 100 \pm 0,5\text{mm} \times 50 \pm 0,5\text{mm}$ llerinde kesilmiştir. Numuneler teste tabi tutulmadan önce en az 24 saat şartlandırıcı nitide $23\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $\%50\pm 3$ nem değerinde şartlandırılmıştır. Daha sonra numunelerin etrafı üst kısmı açık kalacak şekilde 0,025-0,04 mm kalınlığındaki

alüminyum folyo ile sarılmıştır. Şekil 3.31’de konik kalorimetre testi için hazırlanmış numune gösterilmiştir.

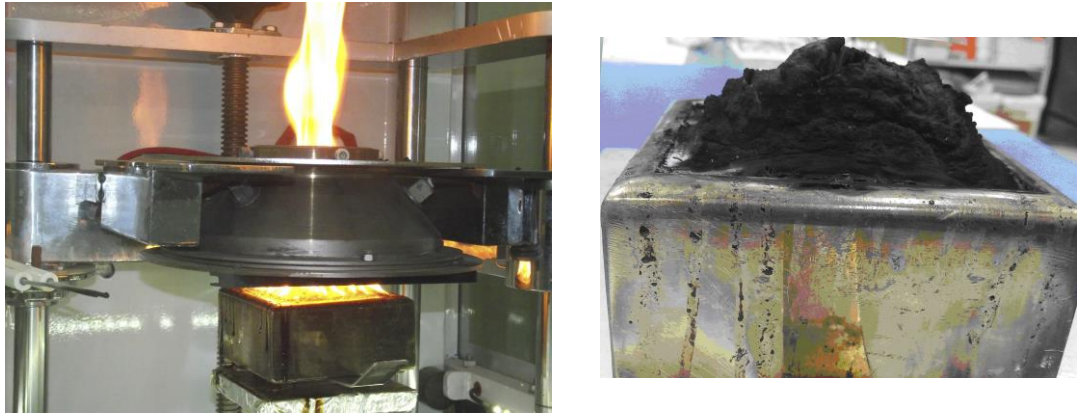


Şekil 3.30 : Konik kalorimetre test cihazı



Şekil 3.31 : Konik kalorimetre testi için hazırlanan numune

Teste başlamadan önce egzost fanı motor dönme sayısı hava debisi $0,024 \pm 0,002 \text{ m}^3/\text{s}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Testlerde kullanılacak olan konik kalorimetre cihazı ASTM E-1354 (2004) ve ISO-5660 (2002) standartlarına uygun olarak Vega Otomasyon (Denizli) firması tarafından üretilmiştir. Karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂) ve azot oksit (NO) gaz analizlerinin ölçümleri NDIR (Nondispersiv infrared) içeren Siemens Ultramat 23 sistemi ile oksijen (O₂) ölçümü ise Siemens Oxymat 6 sistemi ile ölçülmüştür. Isı akısı olarak testlerde genel olarak orta ölçekli yangın senaryolarına uygun $35 \pm 1 \text{ kW/m}^2$ olarak seçilmiştir (Bourbigot ve diğ. 2010). Kütle kaybı, sıcaklıklar, is üretimi, O₂, CO, CO₂ ve NO ölçümleri 1 s aralıklarla cihaz yazılımı sayesinde kayıt edilmiştir. Konik kalorimetrede yanma ve yanma sonrası malzemenin görüntüsü Şekil 3.32'de verilmektedir.



Şekil 3.32 : Konik kalorimetre testinde yanma ve sonrasında malzemenin görünümü

Isı yayılım hızı (HRR) ve toplam ısı yayılım miktarı (THR) test değerlerinden hesaplanmıştır. HRR değerleri (kW/m^2) ASTM E-1354 ve ISO-5660 standartlarına uygun olarak aşağıdaki bağıntıyla hesaplanmıştır.

$$HRR(t) = \frac{1}{A_s} \cdot \frac{\Delta h_c}{r_o} \cdot (1.1) \cdot C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \cdot \frac{X_{O_2}^0 - X_{O_2}(t)}{(1.105) - (1.5) \cdot X_{O_2}(t)} \quad (3.8)$$

burada,

t: Zaman

A_s: Numunenin ilk olarak bozulan alanı (m²)

Δh_c : Net yanma ısısı (kJ/kg)

r_o: Oksijen/yakıt kütle stokiometrik oranı

1.1: Oksijenin moleküler ağırlığının havaya oranı

C: Kalibrasyon sabiti ($m^{1/2}kg^{1/2}K^{1/2}$)

ΔP : Orfismetre basınç diferansiyeli (Pa)

T_c : Orfismetredeki gaz sıcaklığı (K)

$X_{O_2}^0$: 1 dakikada oksijen analizörü çıkışında ölçülen ortalama değer

X_{O_2} : Oksijen analizöründe okunan değer

Ölçümler esnasında konik ısıtıcı altında tutulan kalkan kaldırıldıktan sonra tutuşma zamanı (TTI) (s) kayıt edilmiştir. FPI (yangın performans indeksi) ($m^2.s/kW$) TTI değerinin PHRR (HRR eğrisindeki maksimum değer) değerine oranıyla hesaplanmıştır.

$$FPI = \frac{TTI}{PHRR} \quad (3.9)$$

THR (MJ/m^2) ısı yayılım hızının integre edilmesiyle hesaplanmıştır.

$$THR = \int_a^b HRR(t).dt \quad (3.10)$$

burada, a ölçüm başlangıcında son negatif ısı salınımı zamanı, b ölçümde son okunan kayıt zamanıdır.

AHRR (ortalama ısı yayılım hızı) (kW/m^2) değeri aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

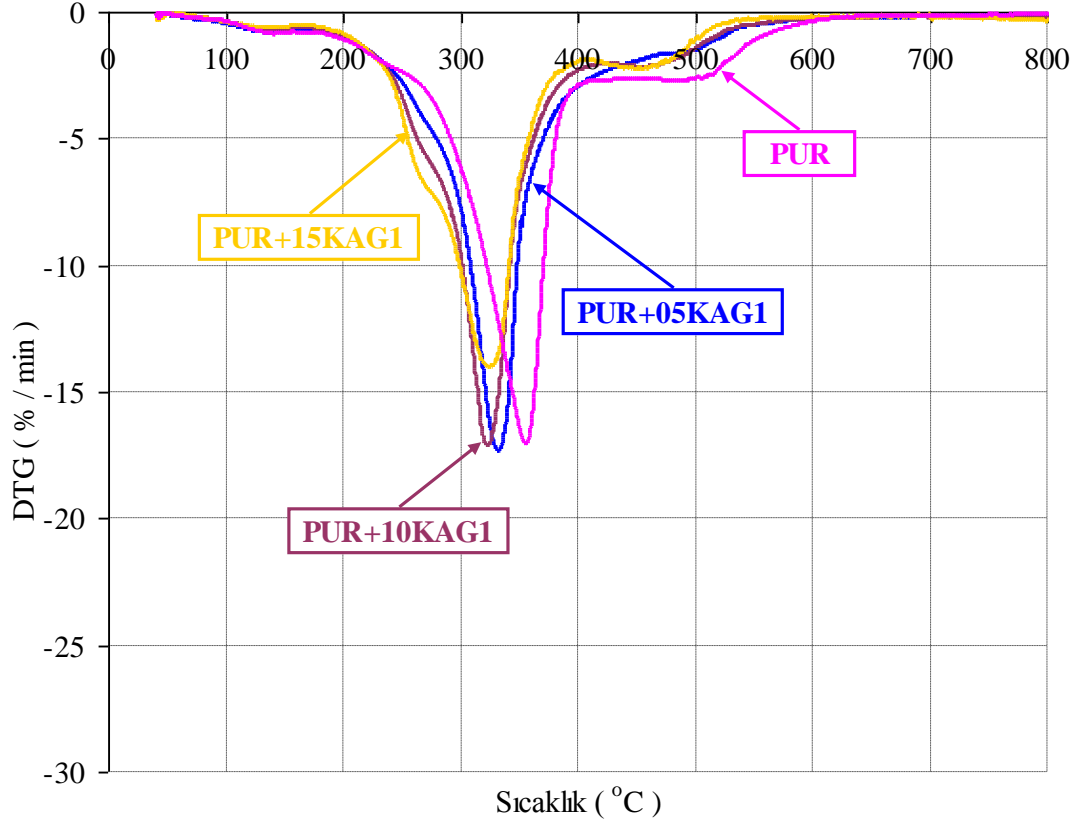
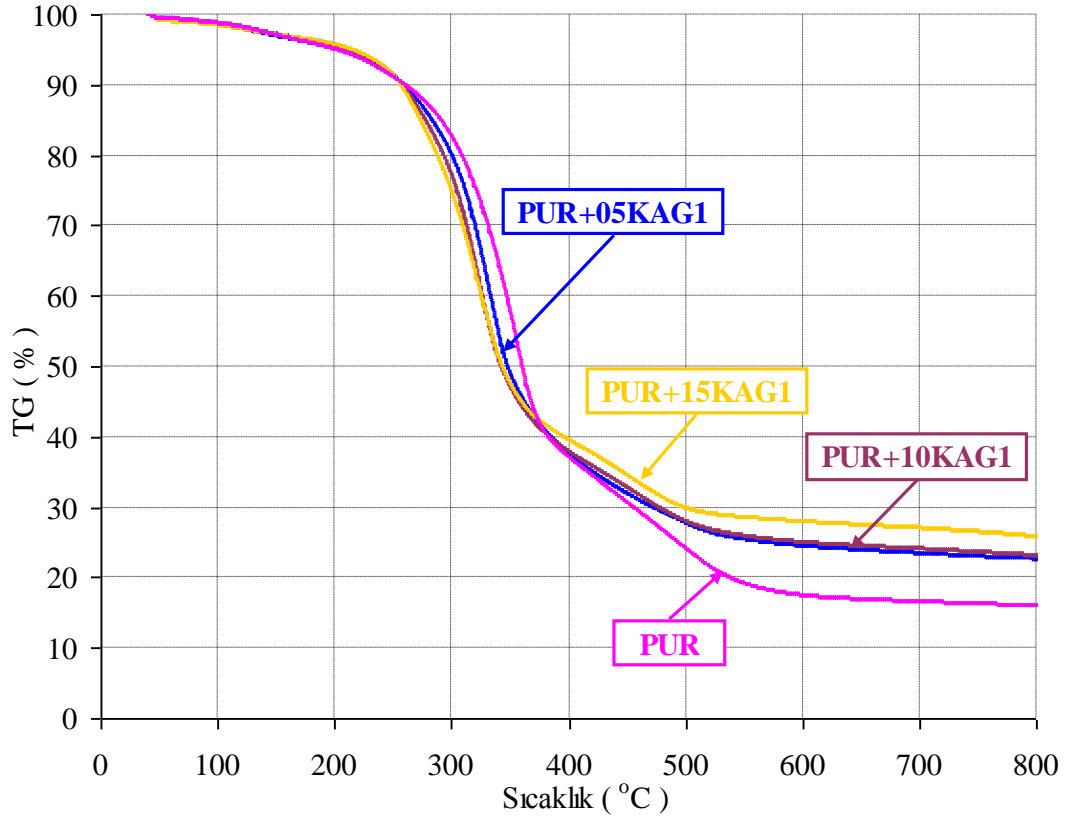
$$AHRR = \frac{\int_c^d HRR(t).dt}{\Delta t} \quad (3.11)$$

burada, c testin başlangıcında son negatif ısı yayılım hızının okunduğu zaman, d istenilen ortalama değer okunduğu zaman ve Δt zaman aralığıdır (d-c).

4. DOLGU/KATKI MADDESİ İLAVELİ RİJİT POLİÜRETAN KÖPÜK MALZEMELERİN DENEY SONUÇLARI

4.1 Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler

% 5, 10 ve 15 oranlarında KAG1 ilavesi ile elde edilen numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.1’de görülmektedir. Tablo 4. 1’de % 5, % 10 ve % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar ($T_{\%5(m/m)}$, $T_{\%10(m/m)}$ ve $T_{\%50(m/m)}$), 800 °C’de kalan kütle miktarları, birinci, ikinci ve üçüncü basamak maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{1maks} , T_{2maks} ve T_{3maks}) ve maksimum bozunma hızları (R_{1maks} , R_{2maks} ve R_{3maks}) verilmiştir. Feng ve Qian (2014) rijit poliüretan köpük ve alev geciktirici ilavesiyle gerçekleştirdikleri deneylerde ham poliüretan köpük için benzer şekilde 3 farklı bozunma reaksiyonundan bahsetmişlerdir. Birinci bozunma mekanizması yaklaşık olarak 100–110 °C sıcaklıkta gerçekleşen ve yaklaşık olarak % 2 kütle kaybına neden olmakta ve bozunma sırasında malzemede bulunan nemin buharlaştığı belirtilmektedir (Dick ve diğ. 2001, Jiao ve diğ. 2013). İkinci bozunma mekanizması yaklaşık olarak 120–250 °C’de gerçekleşmekte ve üretan bağlarının kırılmasıyla ilişkilendirilmektedir. Bununla birlikte üçüncü bozunma mekanizması yaklaşık 250–550 °C sıcaklıklarda gerçekleşmekte olup, bozunma sırasında poliöl ve poli izosiyanatın ısıl depolimerizasyon reaksiyonu gerçekleşmekte ve ortaya bazı gaz ürünleri çıkmaktadır. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi, bu çalışmada kullanılan kabaran alev geciktirici KAG1 ilavesi ile bozunma sıcaklıkları düşmekte, bununla birlikte bozunma hızları da azalmaktadır. Bozunma sıcaklığının düşmesinin nedeni kabaran alev geciktiricinin erken bozunarak malzeme üstünde bir katman oluşturmasıdır. Bu katman polimer ile ısı kaynağı arasında ısı ve kütle transferini azaltarak altta kalan malzemeyi korumaktadır (Usta 2012, Ma ve diğ. 2007, Wu ve diğ. 2013, Modesti ve Lorenzetti 2003, Levchik ve Weil 2005, Schartel ve Hull 2007). Ayrıca, 800 °C de kalan kütle miktarları KAG1 ilavesi ile artmaktadır.

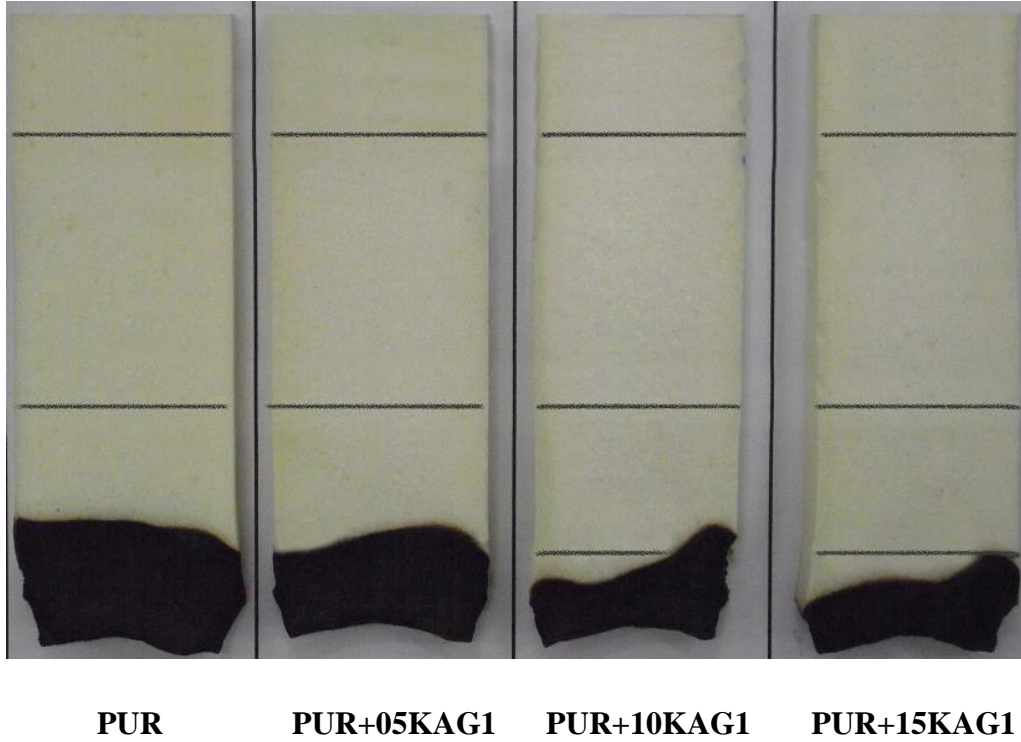


Şekil 4.1 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

Tablo 4.1: KAG1 ilaveli poliüretan köpük malzemelerin TG analiz sonuçları

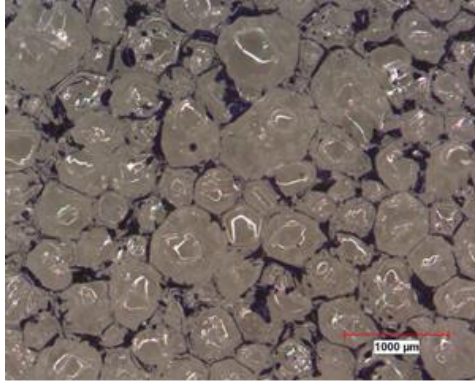
Numune Adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
PUR	201,7	260,13	360,36	143,29 -0,8218	358,54 -16,930	497,48 -2,646	16,03
PUR+05KAG1	204,9	258,67	347,89	145,25 -0,7712	334,3 -17,390	509,11 -1,302	22,63
PUR+10KAG1	211,7	257,82	342,39	145,17 -0,6691	325,84 -17,028	468,98 -2,066	23,09
PUR+15KAG1	214,31	256,33	343,17	144,18 -0,6060	329,42 -13,866	466,72 -2,163	25,79

Şekil 4.2'de KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri verilmiştir. PUR için alev ilerleme hızı 31,47 mm/min olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte % 5, 10 ve 15 KAG1 ilaveli köpük malzemelerin UL94 yanma deneyi sonucunda birinci referans çizgisini tam olarak geçmediği belirlenmiş ve alev ilerleme hızı hesaplanmamıştır. KAG1 oranı arttıkça malzemenin yanmaya karşı direncinin arttığı açıkça görülmektedir (Thirumal ve diğ. 2010^{a,b}, Wu ve diğ. 2013).

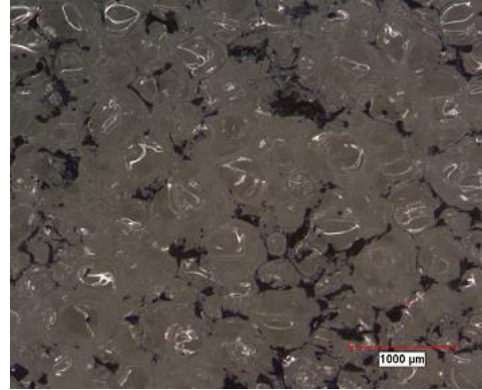


Şekil 4.2 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri

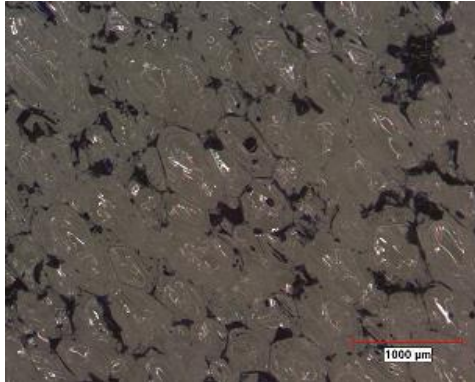
Şekil 4.3’de KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.4’te KAG1 ilavesinin ortalama hücre boyutuna etkisi görülmektedir. Rijit poliüretan köpük içerisinde % 5 ve 10 oranında kabaran alev geciktiricinin ilave edilmesi sonucunda ortalama hücre boyutunda belirgin bir değişim görülmemiştir. % 15 KAG1 ilavesi sonucunda ortalama hücre boyutunda yaklaşık % 8’lik artış tespit edilmiştir.



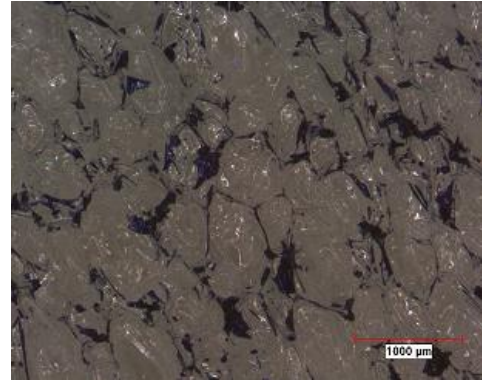
PUR



PUR+05KAG1



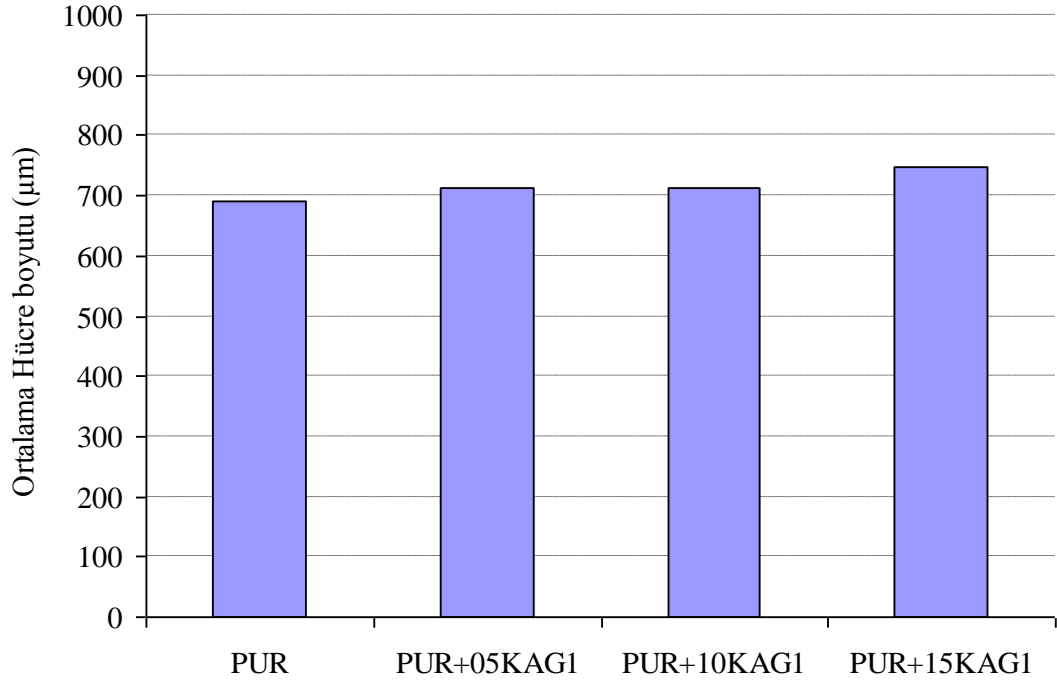
PUR+10KAG1



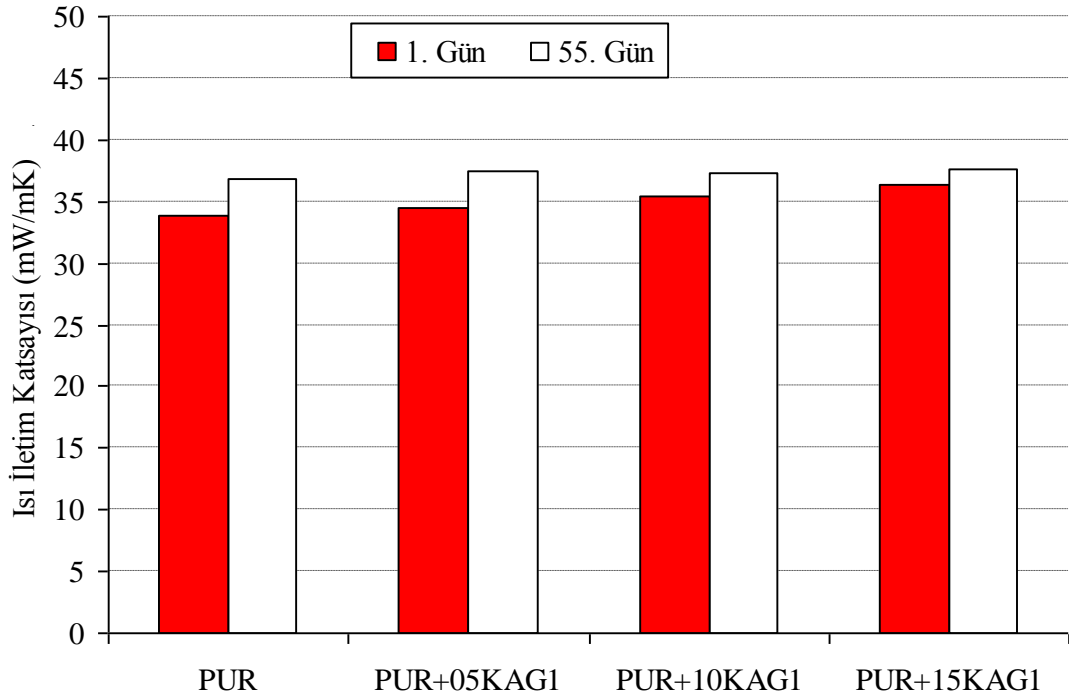
PUR+15KAG1

Şekil 4.3 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.5’te KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının değişimi verilmiştir. % 5, 10 ve 15 KAG1 ilaveli malzemelerin birinci gün yapılan ölçümlerinde ısı iletim katsayıları sırasıyla 34,43, 35,43 ve 36,2 mW/mK olarak belirlenmiştir. % 15 KAG1 ilavesi, PUR malzemeye göre yaklaşık % 6,8 artışa sebep olmuştur. Elli beşinci gün yapılan ısı iletim katsayısı ölçümleri sonucunda PUR ile % 15 KAG1 ilaveli köpük malzeme arasındaki fark yaklaşık % 2,2 civarına düşmüştür.

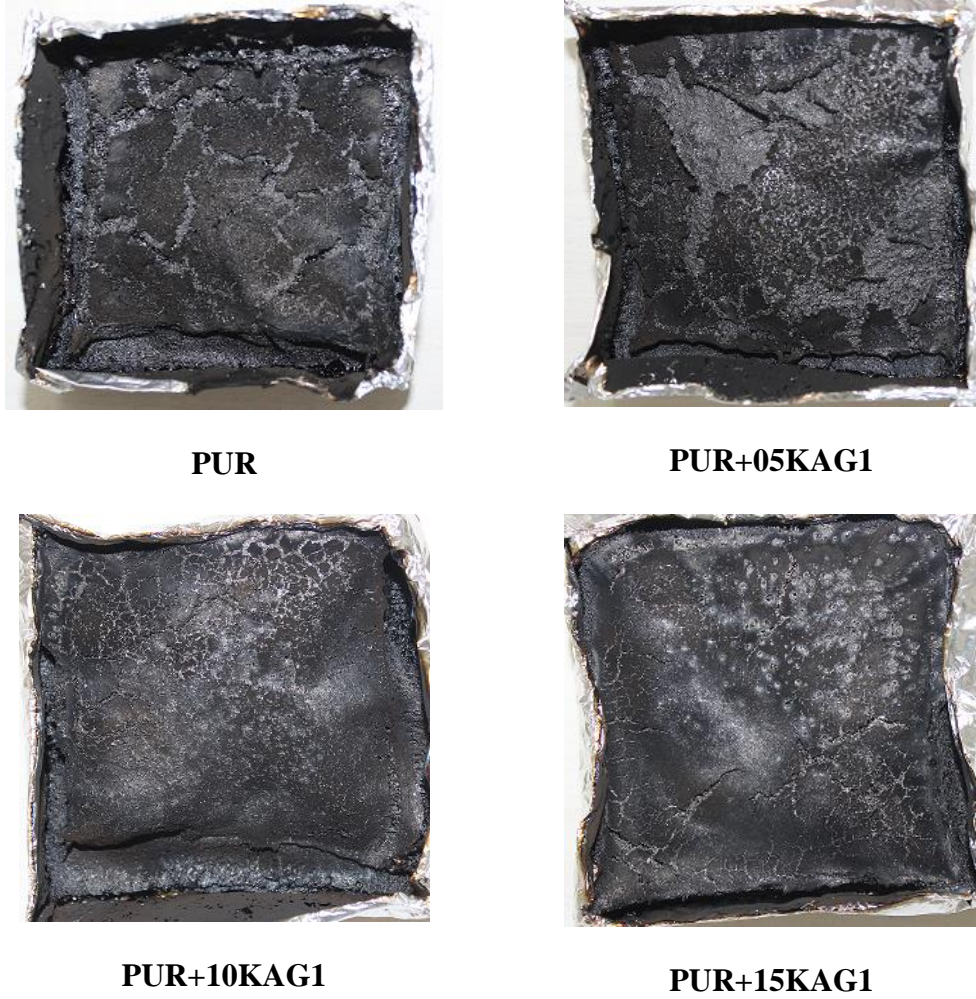


Şekil 4.4 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

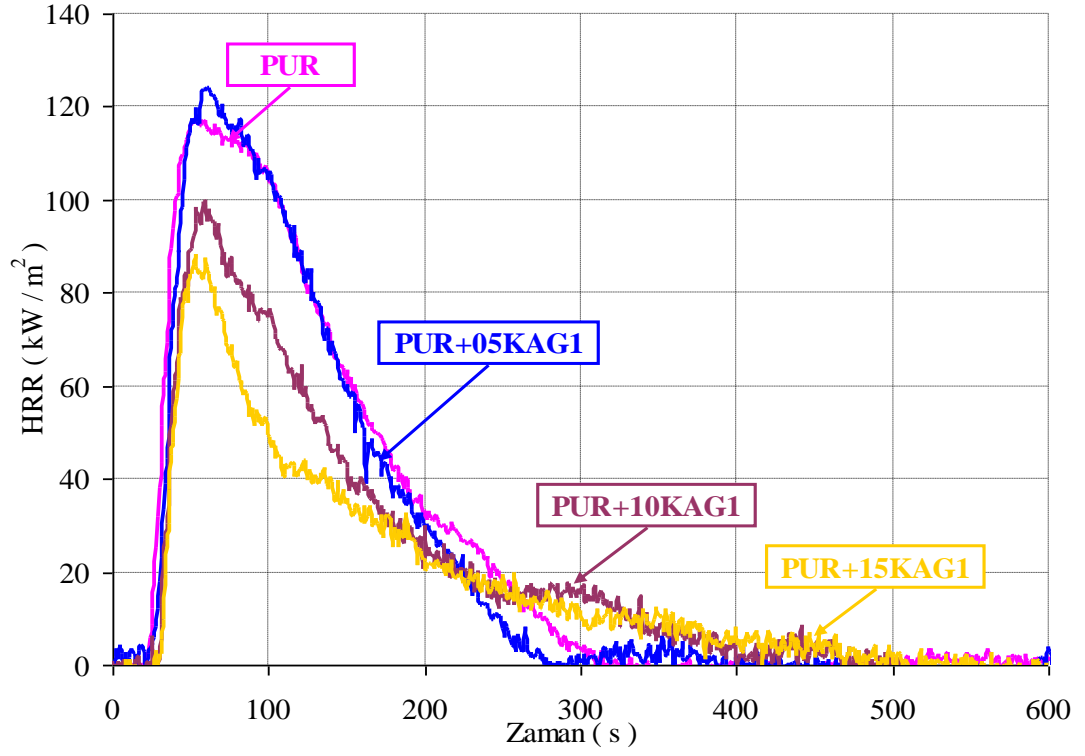


Şekil 4.5 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

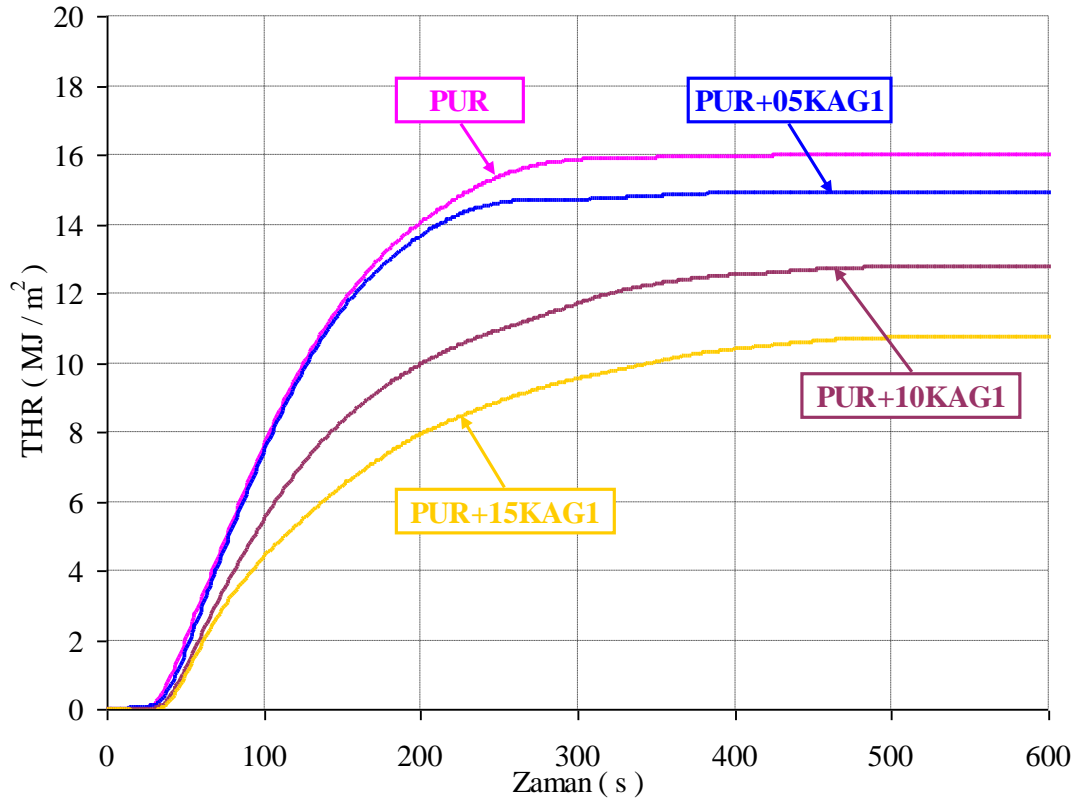
Şekil 4.6'da KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri verilmiştir. Kabaran alev geciktirici ilavesinin artmasıyla yüzeyde oluşan tabaka daha açık şekilde görülmektedir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deneylerinden elde edilen ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım eğrileri verilmiştir. PUR tutuşmadan sonra hızlı bir şekilde yanarken ısı yayılım hızı maksimum değeri 117 kW/m^2 değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte, özellikle % 10 ve 15 KAG1 ilaveleri ile HRR değerlerinde ve maksimum yayılım hızı değerlerinde önemli düşüşler elde edilmiştir. % 10 ve 15 KAG1 ilavesi için maksimum HRR değerleri sırasıyla 100 ve 88 kW/m^2 olarak belirlenmiştir. Dittrich ve diğ. (2014) polipropilen ve kabaran alev geciktirici sistem ile gerçekleştirdikleri konik kalorimetre deneylerinde benzer olarak maksimum ısı yayılım hızı değerinde önemli bir azalma elde etmişlerdir.



Şekil 4.6 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre test sonu görüntüleri



Şekil 4.7 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları



Şekil 4.8 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları

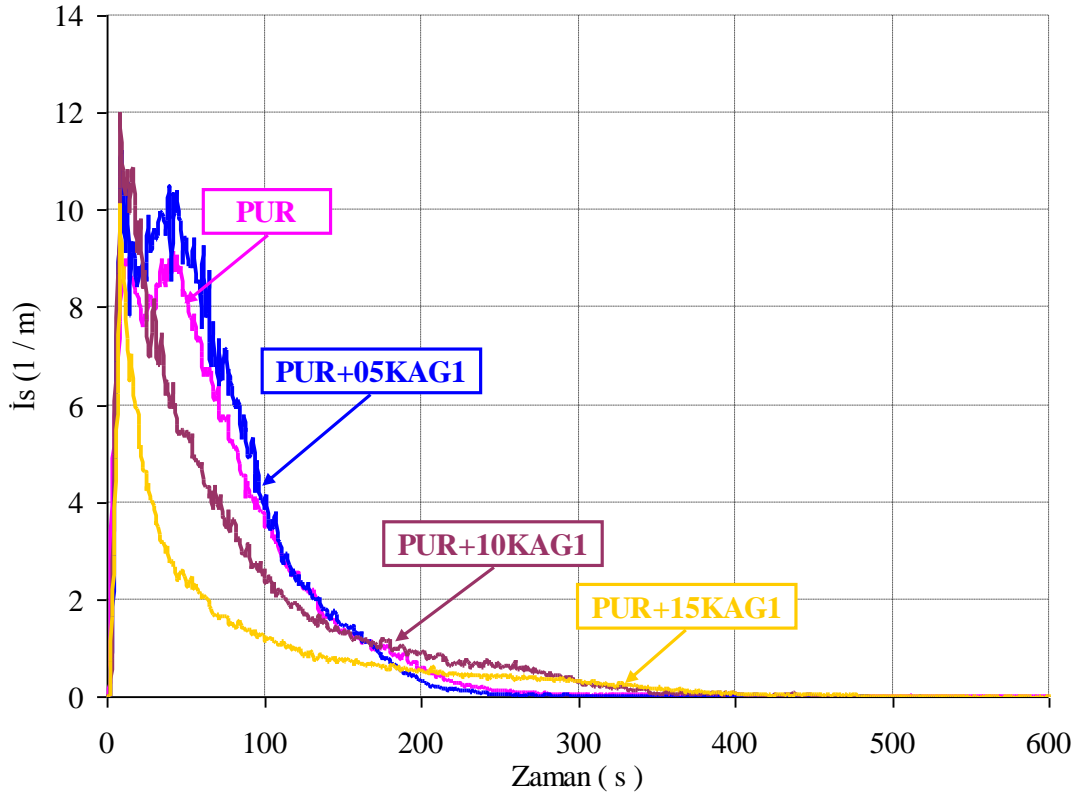
Isı yayılım hızındaki bu düşüşün sebebini kabaran alev geciktiricinin yanma esnasında yoğunlaşmış fazda alttaki malzemeyi koruyan bir bariyer oluşturarak malzemeye ısı transferinin azaltılması ile açıklanmıştır. Rijit poliüretan köpük içerisine KAG1 ilavesi toplam ısı yayılım miktarını kademeli olarak düşürmüştür. PUR, % 5, 10 ve 15 KAG1 ilavesi için THR değerleri sırasıyla 15,86, 14,70, 11,68 ve 9,53 MJ/m² olarak ölçülmüştür. % 15 KAG1 ilavesi ile THR değeri yaklaşık olarak % 40 azalmıştır. Subasinghe ve Bhattacharyya (2014) polipropilen ve amonyum polifosfat ile yaptıkları konik kalorimetre çalışmalarında amonyum polifosfatın yoğunlaşmış fazda daha az radikal oluşumuna izin vermesinden dolayı ve gaz fazında ilk tutuşmadan sonraki bastırma etkisinden dolayı toplam ısı yayılımı miktarında önemli bir düşüş olduğunu bildirmişlerdir.

Tablo 4.2’de PUR ve KAG1 ilavesi için tutuşma zamanı (TTI), maksimum ısı yayılım hızı (PHRR), yangın performans indeksi (FPI), ortalama ısı yayılım hızı (AHRR) ve toplam ısı yayılım miktarları (THR) verilmiştir. Tutuşma zamanı değeri % 10 ve 15 KAG1 ilaveleri ile belirgin oranda artış göstermiştir. PUR için tutuşma zamanı yaklaşık 22 s ölçülürken bu değer % 15 KAG1 ilavesi için yaklaşık 28 s değerine yükselmiştir. Huang ve diğ. (2014) polipropilen ve kabaran alev geciktirici sistemin etkisini inceledikleri çalışmada benzer şekilde tutuşma zamanında artış elde etmişlerdir. Ayrıca FPI değeri de malzemenin yangın emniyet derecesini gösteren bir parametredir (Chung ve diğ. 2009). FPI değerinin yüksek olması, malzemenin yanma direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Usta 2012). FPI değeri KAG1 eklenmesi ile kademeli olarak artış göstermiştir. % 15 KAG1 ilavesi ile FPI değerinde yaklaşık olarak % 45 artış belirlenmiştir.

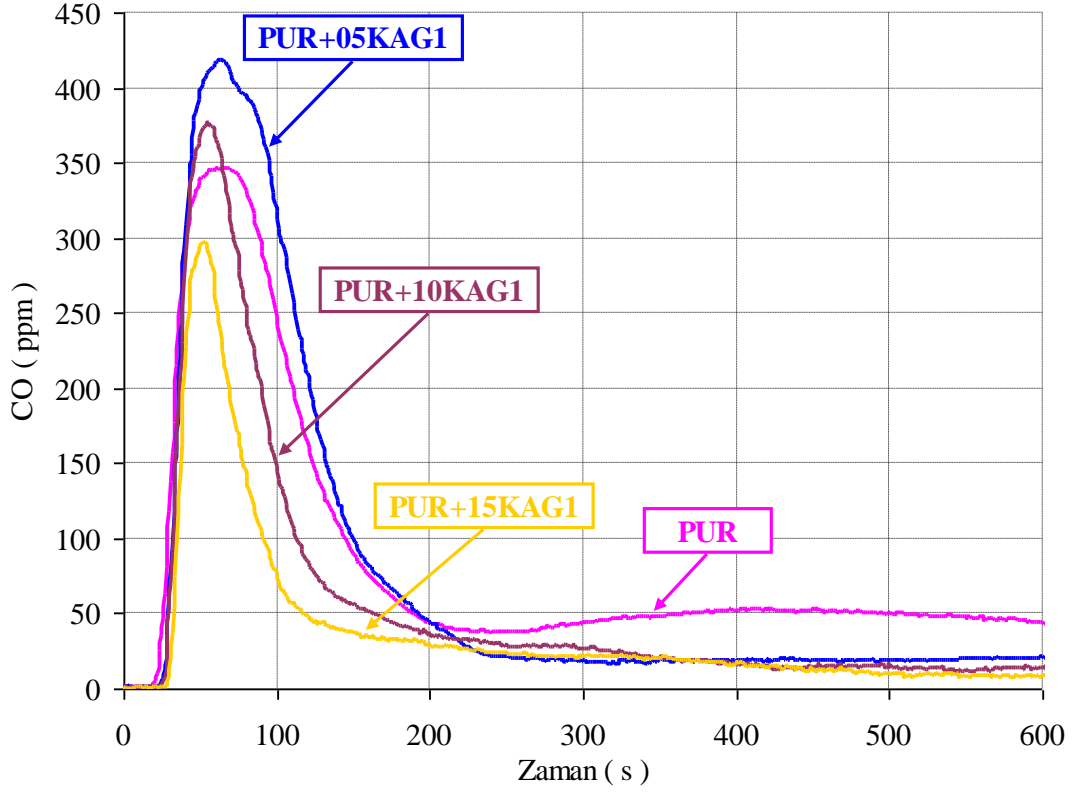
Tablo 4.2: KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre test sonuçları

Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (180 s için) (kW/m ²)	THR (300 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
PUR	22	117	0,171	72,85	15,86	22,30
PUR+05KAG1	22	123	0,179	71,96	14,70	28,54
PUR+10KAG1	27	100	0,270	52,09	11,68	33,76
PUR+15KAG1	28	88	0,318	40,99	9,53	48,79

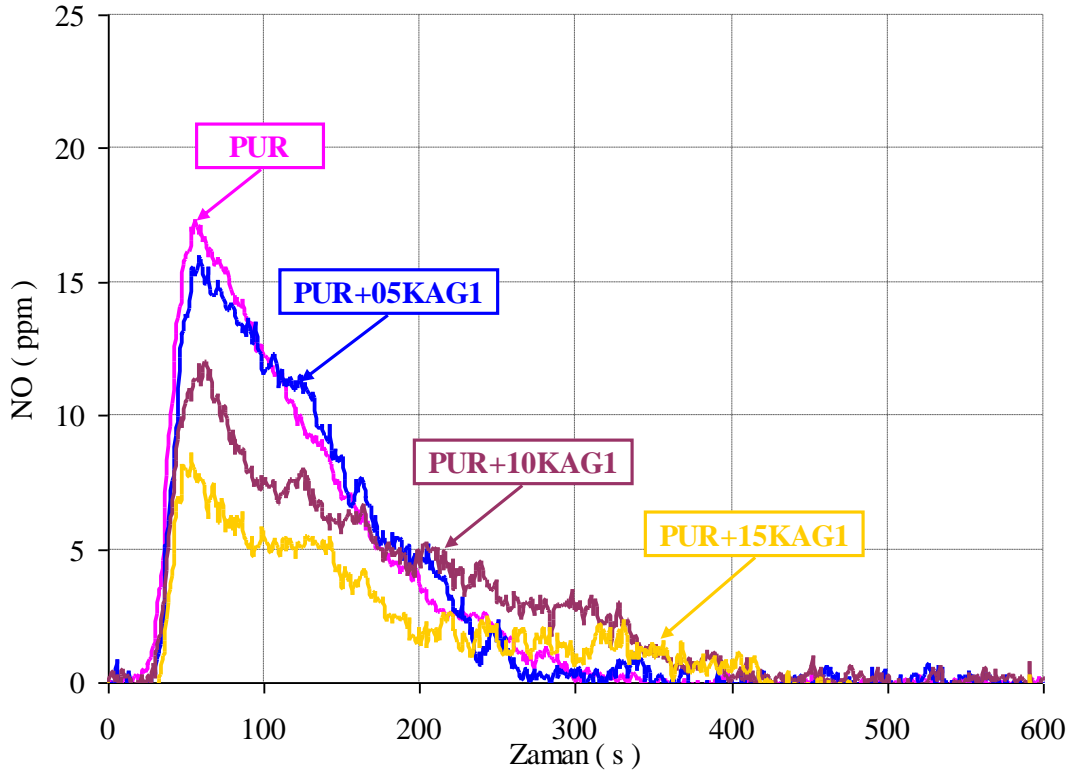
İs ve CO emisyonları yangın anında zehirlenmeye sebep olan emisyonlar olarak nitelendirilir ve konik kalorimetre testleri boyunca ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Checchin ve diğ. 1999). İs ve CO emisyonları büyük oranda yanma ve malzeme özelliklerine bağlıdır. PUR malzemenin yanması esnasında karbon öncelikle gaz karbon monoksit, hidrokarbon ve ise dönüşür (Valencia ve diğ. 2009). İs ve CO emisyonları köpüğün eksik yanmasından kaynaklanmaktadır (Usta 2012). Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da PUR ve KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is ve CO emisyonları verilmiştir. İs ve CO emisyon eğrileri benzer bir eğilim göstermektedir. KAG1 ilavesi ile ilk aşamada emisyon maksimum değerleri yükselse de ilerleyen zamanlarda daha düşük değerler göstermektedir. Bu etki kabarma etkisi ile açıklanabilir. Kabaran alev geciktirici hızlı şekilde bozunarak malzemeyi ısıdan koruyan bir katman oluşturur (Singh ve Jain 2009). Şekil 4.11'de PUR ve KAG1 ilavesi için NO emisyon eğrileri görülmektedir. KAG1 ilavesi ile CO₂ ve NO emisyonlarında belirgin oranda azalma tespit edilmiştir. Şekil 4.12'de KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpüklerin zamana bağlı olarak kütle değişim grafikleri verilmiştir. KAG1 oranının artmasıyla kalan kütle miktarının arttığı grafiklerden açıkça görülmektedir



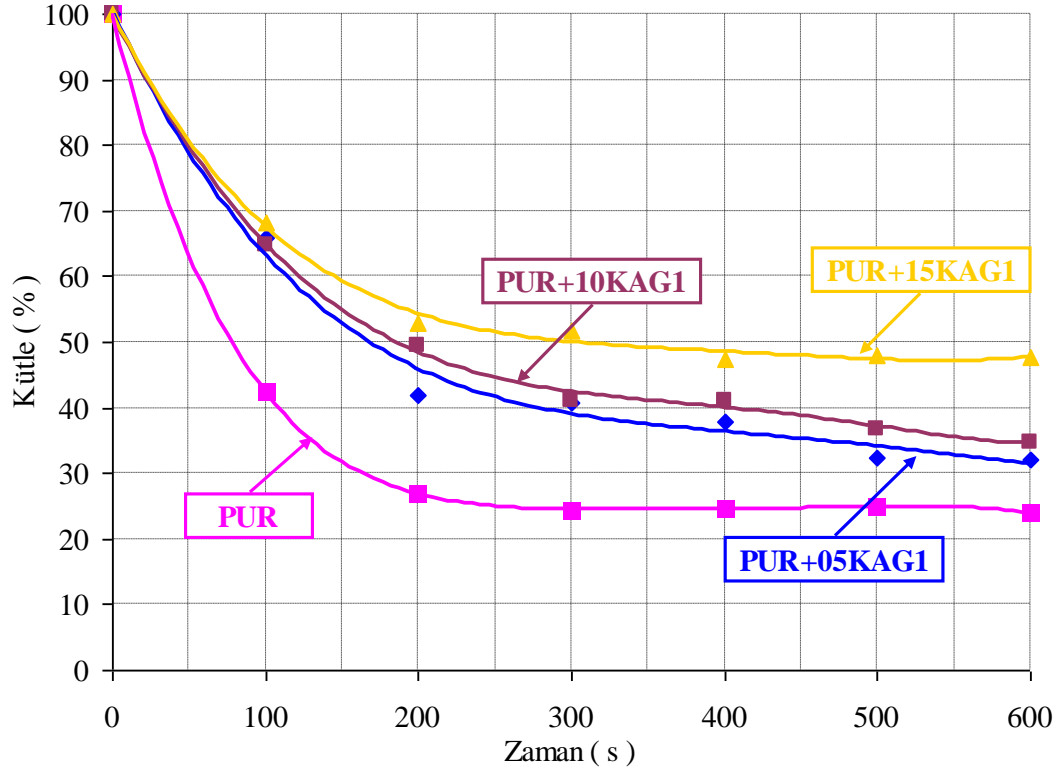
Şekil 4.9 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları



Şekil 4.10 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



Şekil 4.11 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları

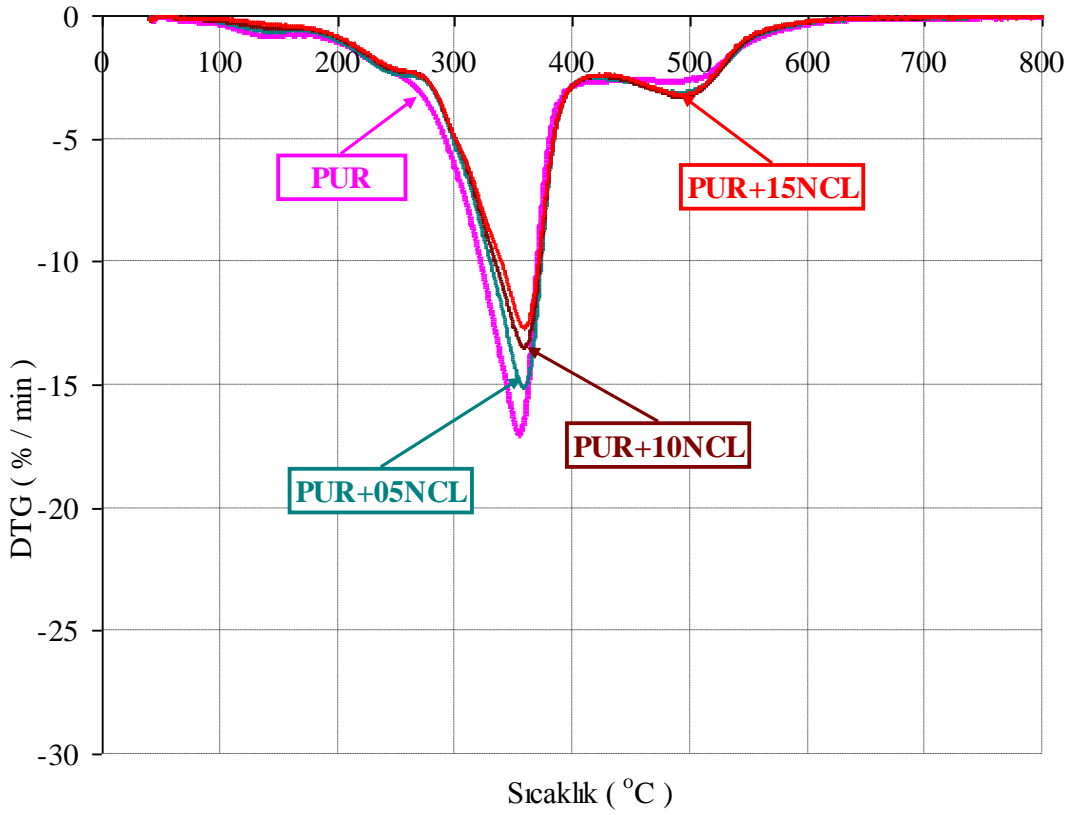
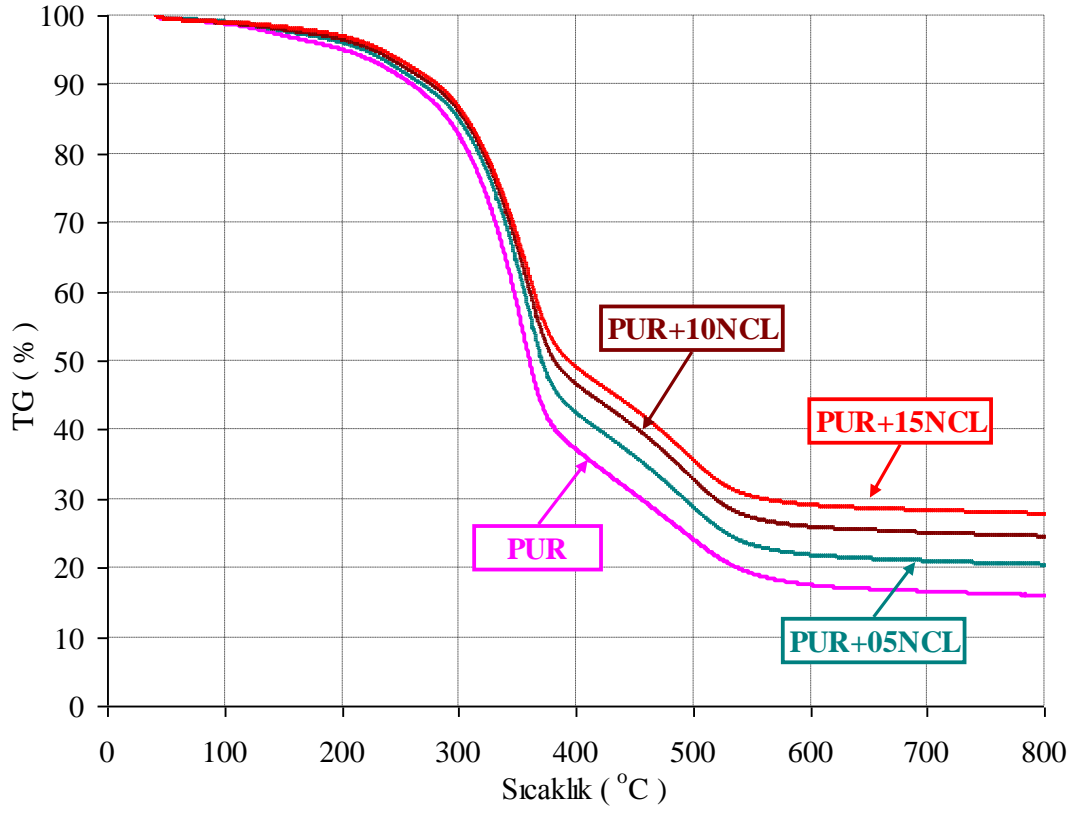


Şekil 4.12 : KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

En fazla kütle kaybının tüm numunelerde ilk 100 s içinde gerçekleştiği ve 300. s'den sonra kütle kaybının çok az oranda gerçekleştiği tespit edilmiştir.

4.2 Nano kil ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler

Şekil 4.13'de ham ve NCL ilaveli poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG grafikleri verilmiştir. NCL ilavesi ile köpük malzemenin maksimum bozunma sıcaklıklarında az bir artış görülürken, NCL miktarına bağlı olarak bozunma hızları düşmektedir. PUR malzemenin ana bozunma basamağı olan ikinci bozunma basamağı için maksimum bozunma sıcaklığı değeri (T_{2maks}) 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. Maksimum bozunma hızı değerleri incelendiğinde, NCL ilaveli poliüretan köpüklerin ham poliüretan köpüğe göre daha yavaş bozunduğu belirlenmiştir. Ana bozunma basamağında maksimum bozunma hızı (R_{2maks}) % 15 NCL ilavesi ile yaklaşık olarak % 26 yavaşlamıştır.

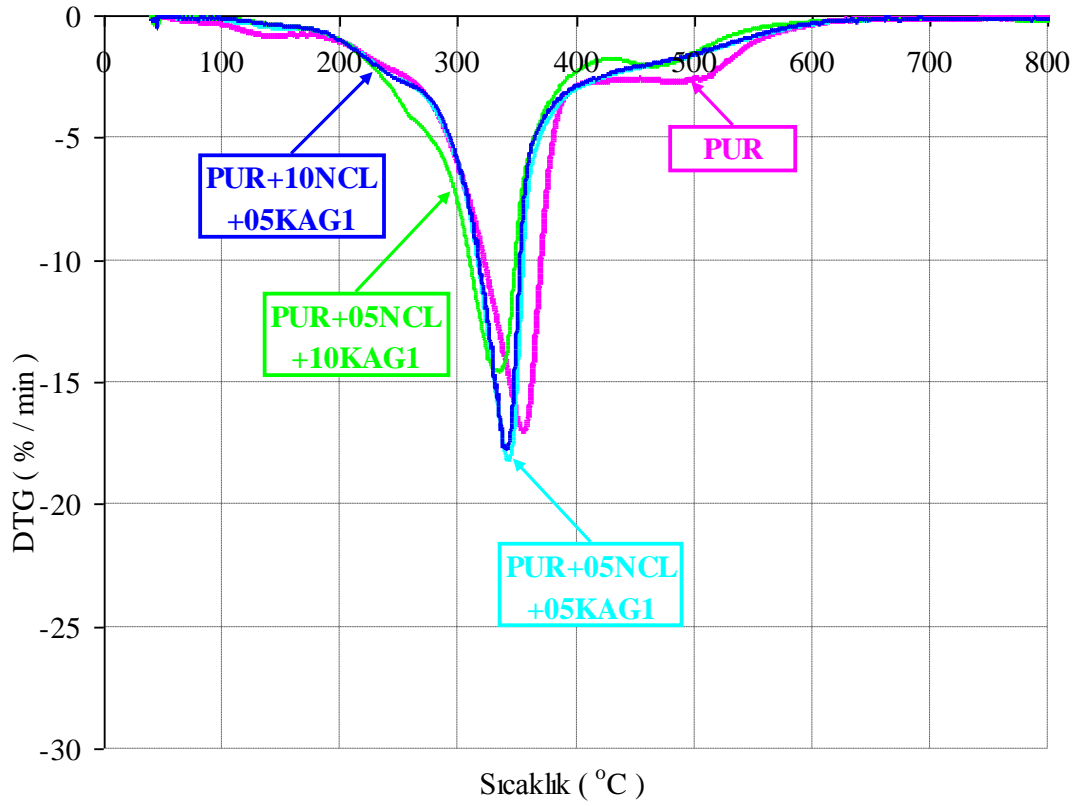
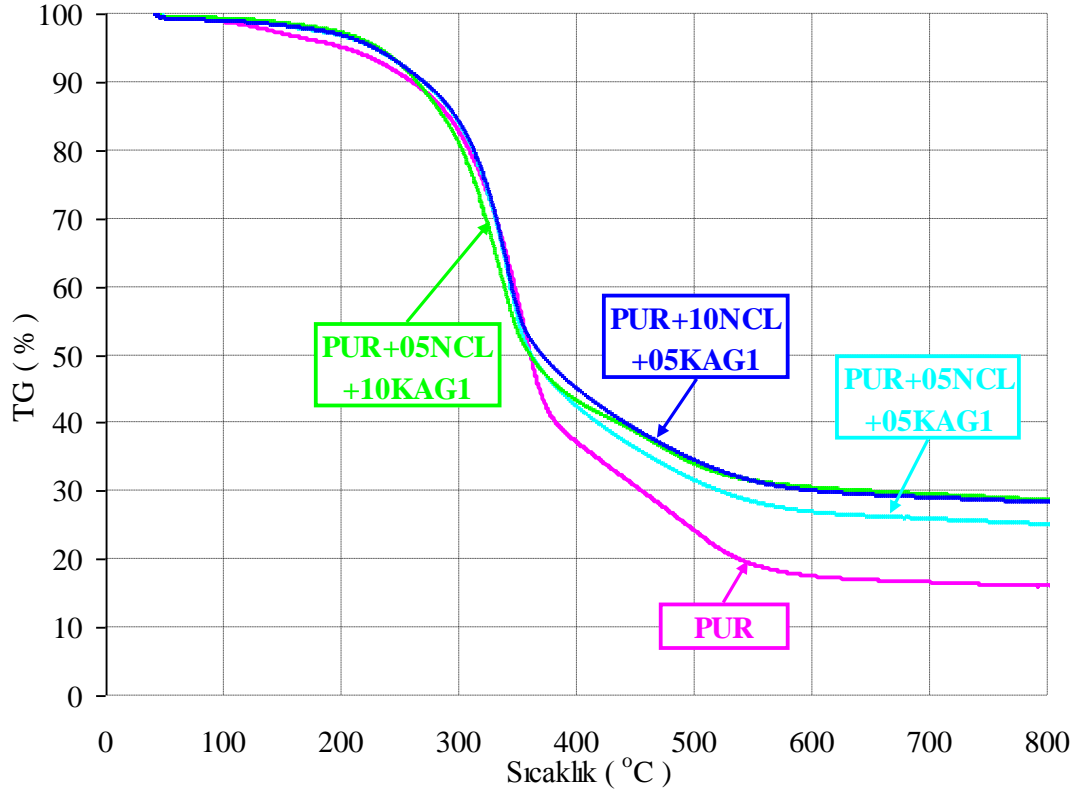


Şekil 4.13 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

Benzer değişim Thirumal ve diğ. (2009) tarafından da tespit edilmiştir. Bu yavaşlamanın sebebinin, kil katmanlarının nano kompozit içerisinde bozunma ürünü uçucuların dışarı çıkmasını geciktirmesine bağlı olduğu değerlendirilmektedir. Artan dolgu oranına paralel olarak $T_{5(m/m)}$, $T_{10(m/m)}$ ve $T_{50(m/m)}$ sıcaklıklarında artış göstermektedir. PUR için $T_{5(m/m)}$, $T_{10(m/m)}$ ve $T_{50(m/m)}$ 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 $T_{50(m/m)}$ sıcaklığı yaklaşık olarak 33 °C artış göstermiştir (Pashaei ve diğ. 2010).

NCL ve KAG1'in birlikte ilave edilmesi ile elde edilen PUR+05NCL+05KAG1, PUR+05NCL+10KAG1 ve PUR+10NCL+05KAG1 poliüretan nano kompozitlerin TG ve DTG grafikleri Şekil 4. 14'de verilmiştir. Şekil 4.14'te de görüldüğü üzere kabaran alev geciktirici olan KAG1'in ilavesi ile köpük malzemelerin özellikle ana bozunma basamağının daha düşük sıcaklığa kayması açık bir şekilde görülmektedir. En düşük T_{2maks} sıcaklığı 331,5 °C ve R_{2maks} bozunma hızı 14,66 %/min olarak en fazla KAG1 ilavesinin olduğu PUR+05NCL+10KAG1 köpük malzemede görülmüştür. Burada maksimum bozunma sıcaklığında meydana gelen düşüş kabaran alev geciktirici sistemin daha erken bozunmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 800 °C de kalan kütle miktarı yine bu köpük malzemede % 28,6 olarak belirlenmiştir. Benzer sonuçlar, rijit poliüretan içerisine kil ve alev geciktirici olarak alüminyum fosfinat ilavesi yapan Modesti ve diğ. (2008) tarafından da elde edilmiştir. Tablo 4.3'de TG ve DTG analizlerinden elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak verilmiştir.

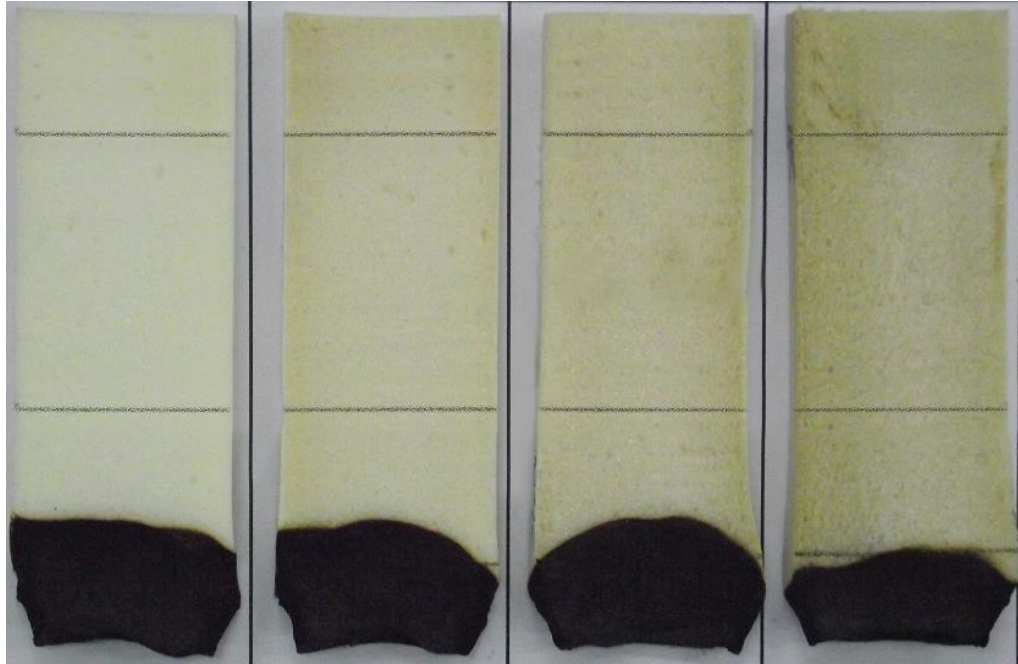
UL 94 standardında köpük malzemeler için uygulanabilen yatay yanma testi sonuçları tutuşma, yanma, alevin ilerlemesi ve sönmesi ile ilgili bilgiler vermektedir. Nano kilin % 5, 10 ve 15 oranlarında rijit poliüretan köpük malzemeye ilave edilme durumunda, elde edilen kompozit köpük malzemelerin UL 94 yanma testleri sonrası alınan görüntüleri Şekil 4.15'te 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.



Şekil 4.14 : Nano kil ve nanokil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

Tablo 4.3: Nano kil ve nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune Adı	T%5(m/m) (°C)	T%10(m/m) (°C)	T%50(m/m) (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
PUR	201,7	260,13	360,36	143,29 -0,8218	358,54 -16,93	497,48 -2,646	16,03
PUR+05NCL	218,48	268,64	371,44	152,36 -0,6952	361,95 -15,06	507,3 -3,00	20,45
PUR+10NCL	226,2	276,2	381,7	155,86 -0,6439	363,2 -13,39	508,66 -3,10	24,56
PUR+15NCL	233,29	281,61	393,68	156,08 -0,4141	362,04 -12,61	507,51 -3,044	27,81
PUR+05NCL +05KAG1	227,02	269,37	361,27	157,19 -0,7945	345,26 -18,14	515,09 -1,411	25,08
PUR+05NCL +10KAG1	230,6	264,21	360,15	161,42 -0,5801	339,89 -14,49	486,76 -1,821	28,57
PUR+10NCL +05KAG1	227,02	269,78	370,01	157,48 -0,4527	343,75 -17,518	516,87 -1,358	28,28



PUR

PUR+05NCL

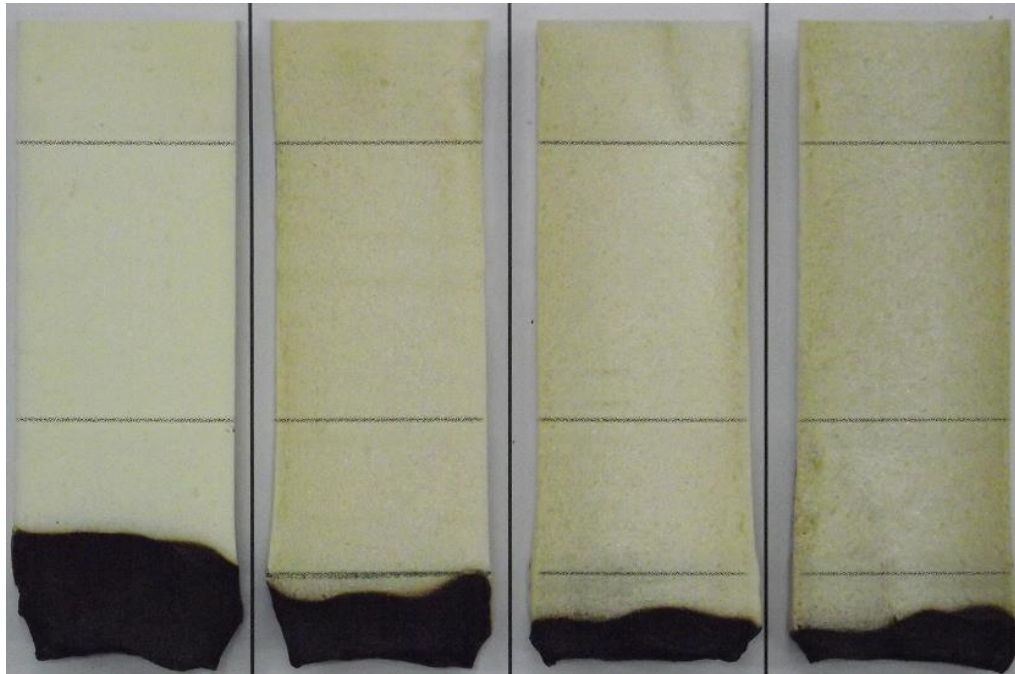
PUR+10NCL

PUR+15NCL

Şekil 4.15 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 test sonu görüntüleri

Nano kil içerisinde ısıl bozunmaya uğrayarak gaz fazında veya yoğunlaşmış fazda köpük malzemeye alev geciktirme özelliği kazandırabilecek bir madde bulunmamaktadır. Bununla birlikte nano kil miktarında poliüretan köpük malzemenin hammaddelerinde azatlım yapılmasından dolayı nano kil ilaveli köpük malzeme içerisinde yanabilen malzeme miktarının azalmış olması ve partikül maddelerin ısı tutumu yaparak yanmanın ilerlemesini yavaşlattığı ve azalttığı değerlendirilmektedir.

Poliüretan köpük malzemeye dolgu maddesi olarak ilave edilen NCL ve KAG1'in, birlikte kullanılmasının sinerjik etki yaptığı % 5 NCL ve % 5 KAG1 ilaveli köpük malzemenin, % 15 KAG1 ilaveli köpük malzemeye yakın yanma direnci gösterebildiği Şekil 4.16'da açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, % 5 NCL + % 10 KAG1 ve % 10 NCL + % 5 KAG1 ilaveli malzemelerin yanma dirençlerinin daha iyi olduğu görülmektedir. Kabaran alev geciktirici sistemin erken bozunarak karbonlaşmış bir tabaka oluşturduğu ve bunun sonucunda yanabilen malzeme ile oksijen arasında oluşan bariyerin alevin ilerlemesini engellediği bilinmektedir (Usta 2012, Tarakçılar 2011).



PUR

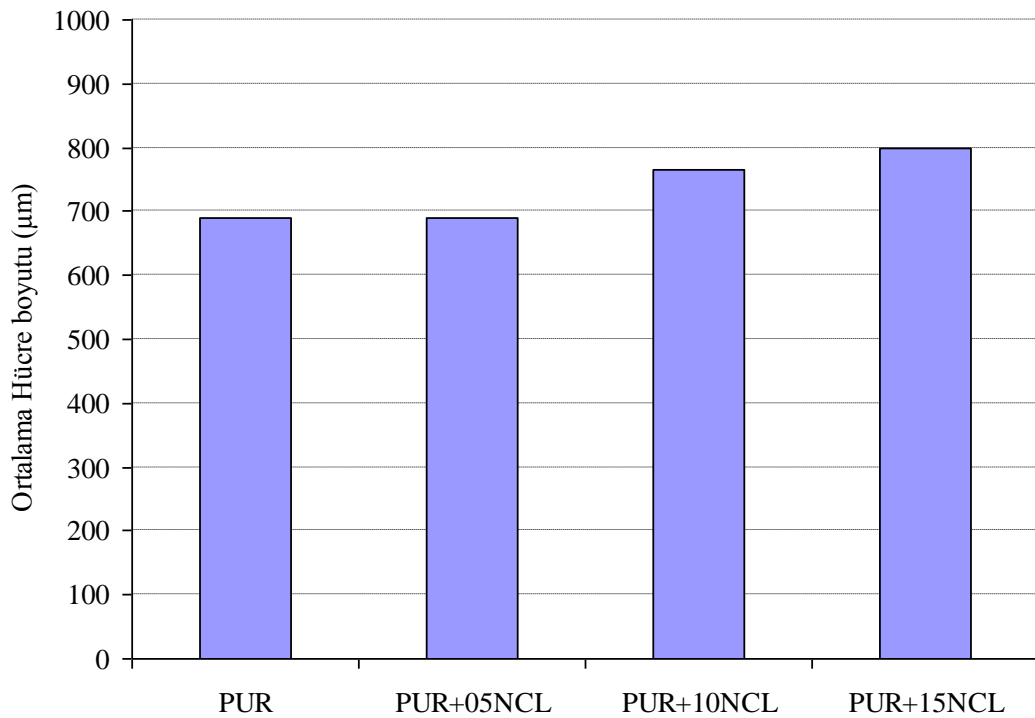
**PUR+05NCL
+05KAG1**

**PUR+05NCL
+10KAG1**

**PUR+10NCL
+05KAG1**

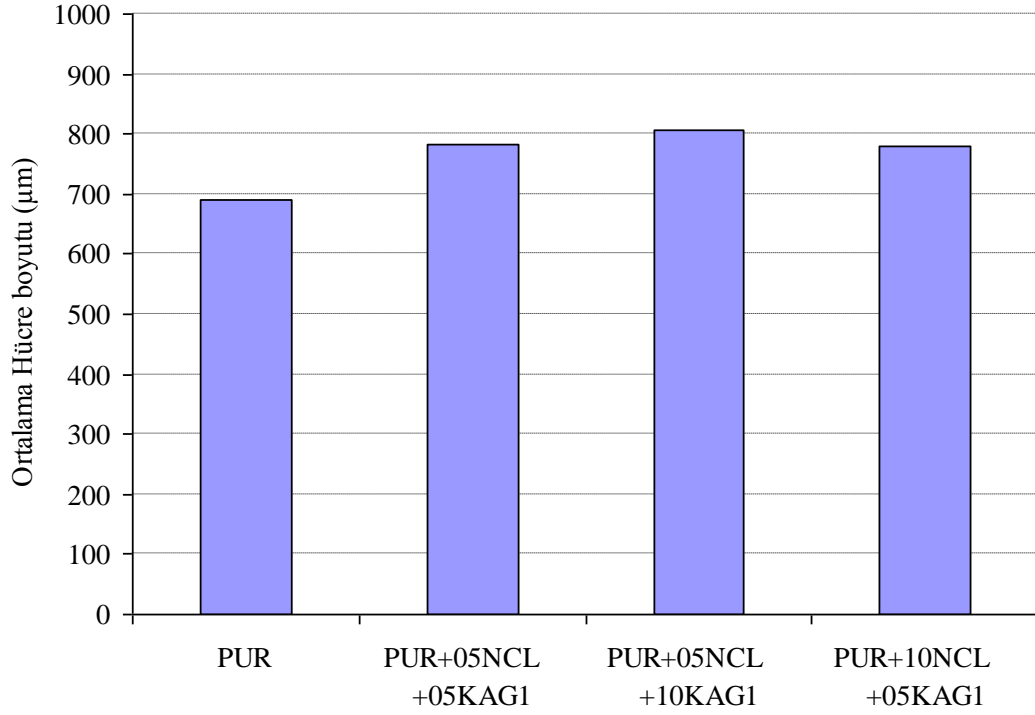
Şekil 4.16 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 test sonu görüntüleri

PUR malzemeye dolgu/katkı maddesi ilavesi malzemenin hücre boyutunda değişiklikler meydana getirmiştir. PUR malzeme için hücre yapısı yaklaşık olarak polihedron iken NCL ve KAG1 ilavesi ile hücre yapısı değişiklik göstermiştir. NCL ilavesinin poliüretan köpük malzemenin ortalama hücre boyutuna etkisi Şekil 4.17’de verilmektedir. PUR için ortalama hücre boyutu değeri yaklaşık 689,7 μm iken bu değer % 5, 10 ve 15 NCL ilavesi için sırasıyla 688,8 μm , 765,3 μm ve 797,5 μm 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.



Şekil 4.17 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

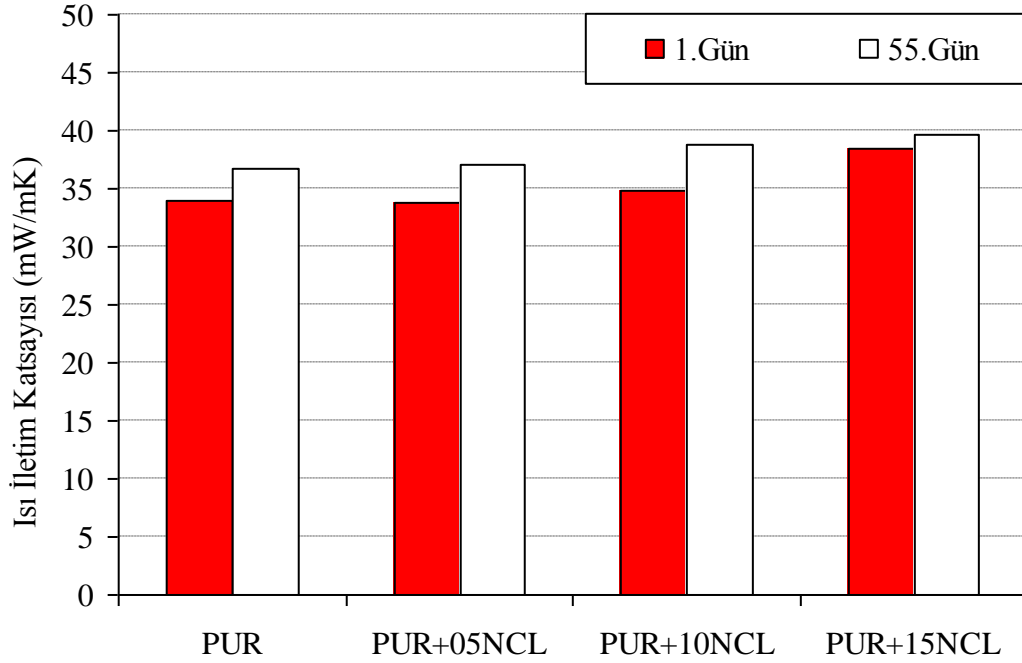
NCL’in KAG1 ile birlikte ilave edilmesi durumunda ortalama hücre boyutundaki değişim Şekil 4.18’de verilmiştir. NCL ve KAG1 ilaveli köpük malzeme üretimlerinde yoğunluğu sabit tutabilmek için poliüretan köpük hammaddelerin miktarı azaltıldığından dolayı, hücre boyutundaki artış beklenen bir durumdur.



Şekil 4.18 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

Üretilen poliüretan köpük malzemelerin, üretimden bir gün sonra ısı iletim katsayıları ölçülmeye başlanmış olup, birer hafta aralıklar ile ölçümlere devam edilmiştir. Köpük malzemelerin ısı iletim katsayılarının zamana bağlı olarak artış gösterdiği bilinmektedir (Marrucho ve diğ. 2005, Fan ve diğ. 2012). Üretilen köpük malzemelerde genel olarak yaklaşık 55 gün içerisinde belirli artışlar olur iken, 55. günden sonra artış oranı oldukça düşük seviyelere inmiştir. Şekil 4.19’da ham ve NCL ilaveli poliüretan köpük malzemelerin birinci ve elli beşinci gün ısı iletim katsayısı ölçümleri verilmektedir. 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 4.17) ve kapalı hücre sayısındaki azalmaya sebep olması ile açıklanabilir (Kim ve diğ. 2010, Thirumal ve diğ. 2009, Fan ve diğ. 2012, Modesti ve diğ. 2007). Poliüretan köpük malzeme içerisine dolgu maddesi olarak ilave edilen kil oranının artmasıyla köpük malzemenin köpük duvarları daha zayıf ve ince hale gelerek daha

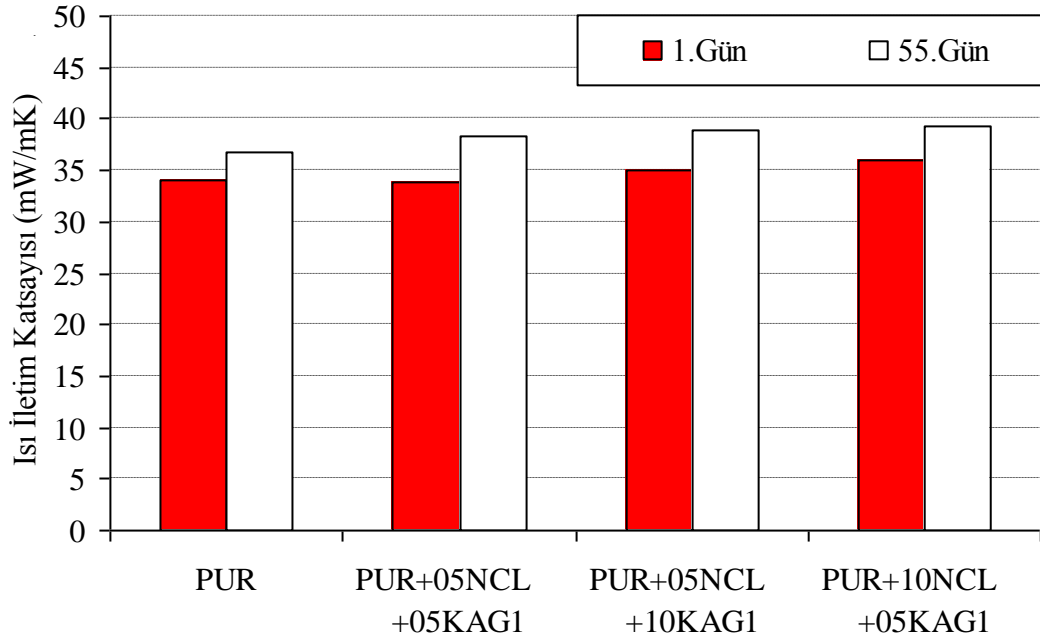
kolay kırılmaktadır. Bunun sonucunda artan dolgu oranıyla kapalı hücre sayısı düşmekte ve köpük malzemenin ısı iletim katsayısı artmaktadır (Fan ve diğ. 2012).



Şekil 4.19 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

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 4.20'de NCL ve KAG1'in birlikte ilave edilmesi durumunda poliüretan köpük malzemenin ısı iletim katsayısındaki değişimler gösterilmektedir. Rijit poliüretan köpük malzeme içerisine % 5 nano kil ve % 5 kabaran alev geciktirici sistemin 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 KAG1 oranı % 10'a çıkarılınca, birinci gün yaklaşık % 3 artış görülürken, 55'inci günde bu artış miktarı % 5,7'ye çıkmıştır. % 10 NCL ve % 5 KAG1 ilavesi birinci gün % 5,9 artışa sebep olurken, 55'inci gün deki artış oranı % 6,6 olmuştur.

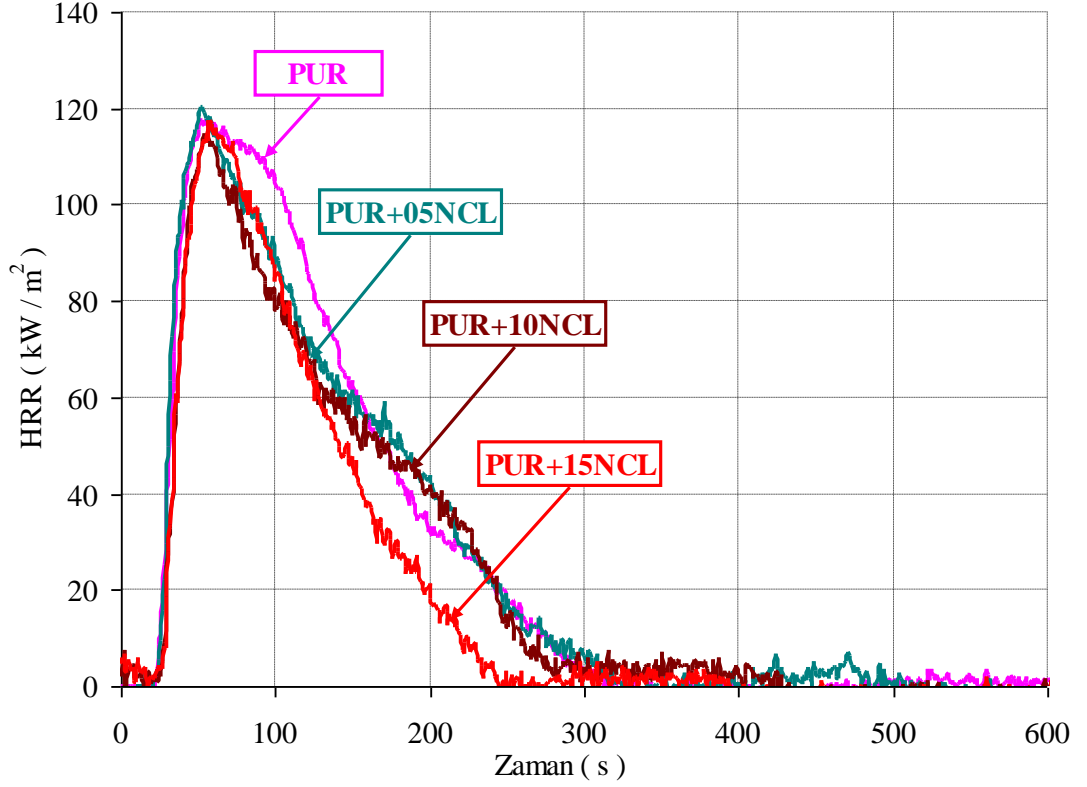


Şekil 4.20 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

Nano kil ve nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deneyleri sonunda nano kil ilave edilmesi ile yüzeyde kabuk görünümü oluşumu belirlenmemiş, bununla birlikte nano kil ile KAG1 ilavesi yapılan malzemelerin yüzeyinde belirgin bir kabuk oluşumu gerçekleşmiştir. PUR, % 5, 10 ve 15 NCL ilavesinin ısı yayılım hızına (HRR) etkisi Şekil 4.21’de görülmektedir. NCL ilavesi ile HRR bir miktar düşüş göstermektedir. Ristolainen ve diğ. (2005), Zhang ve diğ. (2009), Jeffrey ve diğ. (2000) farklı malzemelere ilave ettikleri kil mineralinin aynı şekilde HRR değerinde bir miktar düşüşe neden olduğunu bildirmişlerdir.

Tablo 4.4’de nano kil ve nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpüklerin konik kalorimetre deneylerinden elde edilen TTI, PHRR, FPI, AHRR, THR ve kalan kütle değerleri verilmiştir. PUR malzemesi tutuşmadan sonra hızlı bir şekilde yanarak maksimum ısı yayılım hızı değeri 117 kW/m^2 değerine ulaşmıştır. Feng ve Qian (2014) rijit poliüretan köpük malzeme içerisinde genişleyebilir grafit ve dimetil metilfosfanat kullanarak gerçekleştirdikleri konik kalorimetre deneyleri sonucunda benzer şekilde PUR malzemenin gözenekli yapısı nedeniyle alt katman ve oksijen arasındaki yüzey alanını genişletmesinden dolayı hızlı bir şekilde yandığını

belirtmişlerdir. Bu değer % 10 nano kil ilavesi için 113 kW/m^2 değerine düşerken % 5 ve 15 nano kil ilavesi ile belirgin bir değişim göstermemiştir.



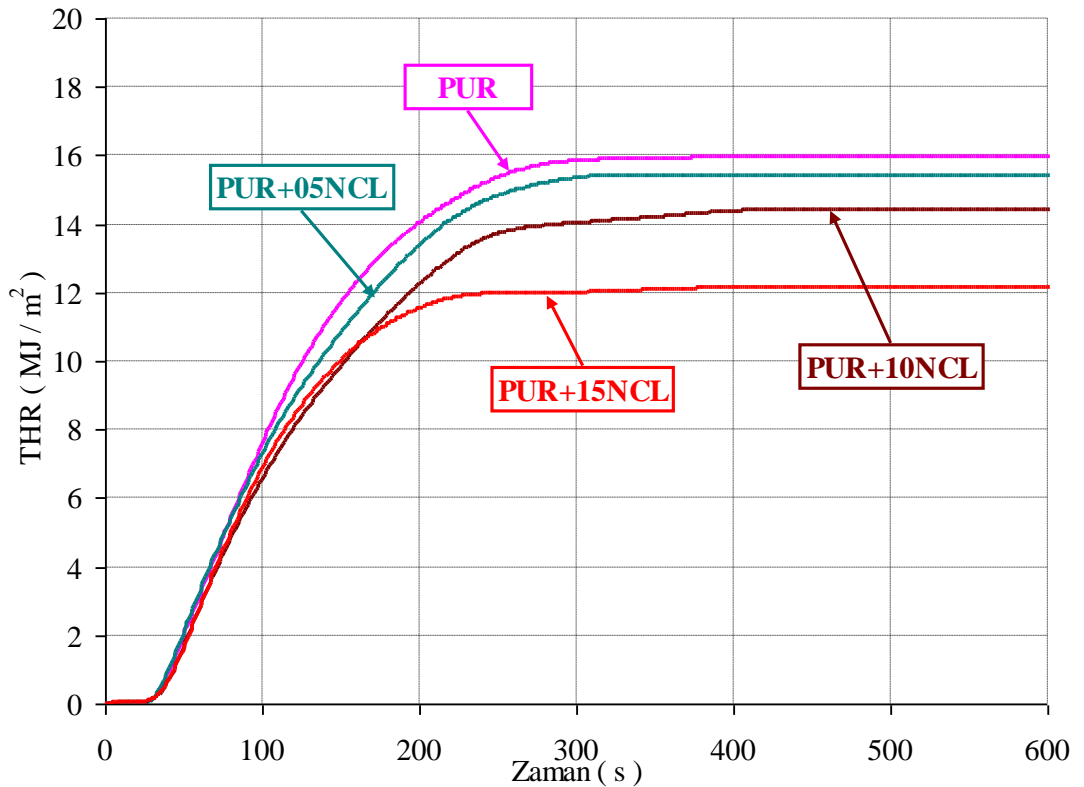
Şekil 4.21 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

Tablo 4.4: Nano kil ve nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m^2)	FPI ($\text{m}^2.\text{s/kW}$)	AHRR (180 s için) (kW/m^2)	THR (300 s için) (MJ/m^2)	Kalan Kütle (%)
PUR	22	117	0,171	72,85	15,86	22,30
PUR+05NCL	22	118	0,186	69,21	15,34	34,82
PUR+10NCL	24	113	0,207	63,13	14,03	42,12
PUR+15NCL	25	117	0,214	61,49	11,99	44,18
PUR+05NCL +05KAG1	24	111	0,216	64,87	14,40	35,99
PUR+05NCL +10KAG1	30	96	0,313	51,05	11,15	41,26
PUR+10NCL +05KAG1	19	106	0,179	58,13	11,19	40,61

Bununla birlikte Şekil 4.22’de verilen THR eğrisinden de görüldüğü üzere nano kil ilavesi ile toplam ısı yayılım miktarı düşüş göstermektedir. % 5, 10 ve 15 nano kil ilavesi ile THR değeri PUR malzemeye göre yaklaşık olarak sırasıyla % 3,3,

11,5, 24,4 düşüş göstermiştir. Zheng ve diğ. (2014) rijit poliüretan malzemeyle yaptıkları çalışmada kil ve fosfor alev geciktirici eklemişler, kil eklenmesiyle HRR değerinde düşme tespit etmişlerdir. Bu düşmenin kilin ve alev geciktiricinin bozunma sırasında koruyucu bir tabaka oluşturmalarından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Tutuşma zamanı (TTI) değeri PUR, % 5, 10 ve 15 nano kil ilavesi için sırasıyla 22, 22, 24 ve 25 s olarak ölçülmüştür. Bilindiği üzere daha uzun tutuşma zamanı malzemeler için istenilen bir özelliktir (Checchin ve diğ. 1999). Usta (2012) rijit poliüretan köpük malzemeye uçucu kül eklenmesiyle gerçekleştirdiği konik kalorimetre deneyleri sonucunda benzer bir şekilde tutuşma zamanında belirgin bir değişim olmadığını tespit etmiştir. Malzemenin yangın emniyet derecesini gösteren FPI değeri nano kil ilavesi ile bir miktar artış göstermiş, % 15 nano kil ilavesi için yaklaşık % 17 artış tespit edilmiştir. FPI değeri ne kadar yüksek olursa malzemenin de güvenlik derecesi o kadar artmaktadır (Gallina ve diğ. 1998, He ve diğ. 2007, Wang ve diğ. 2011).



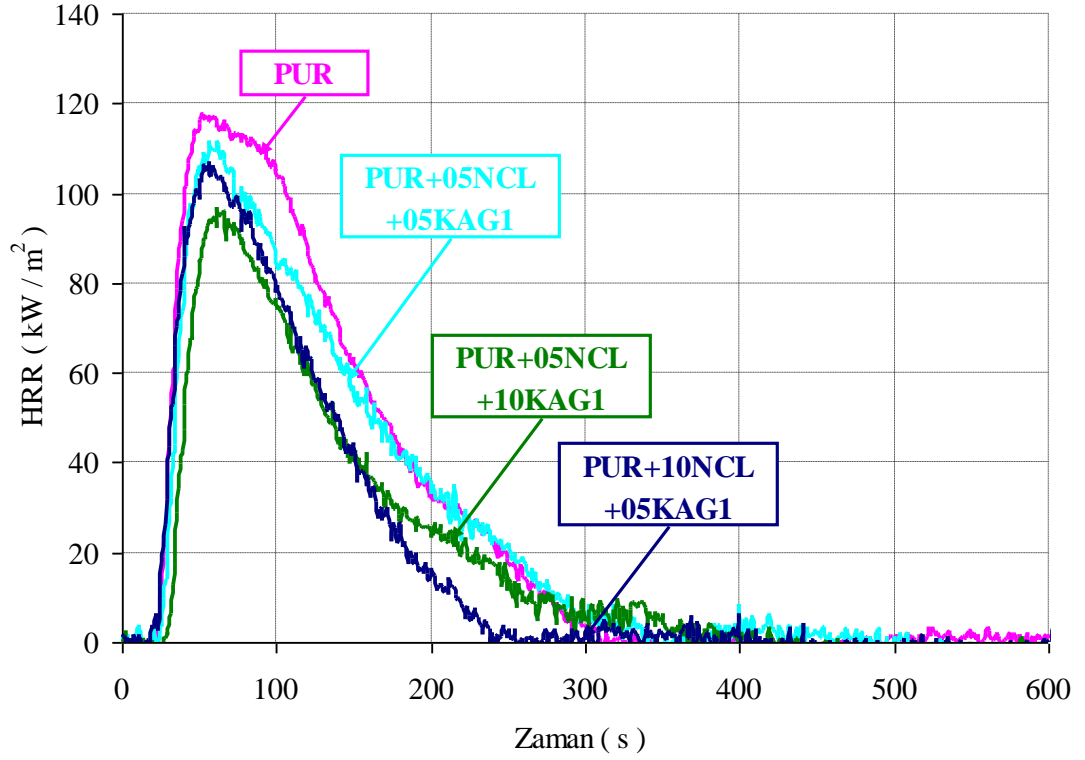
Şekil 4.22 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayımları

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin HRR ve THR grafikleri verilmiştir. Maksimum ısı yayılım hızı değeri

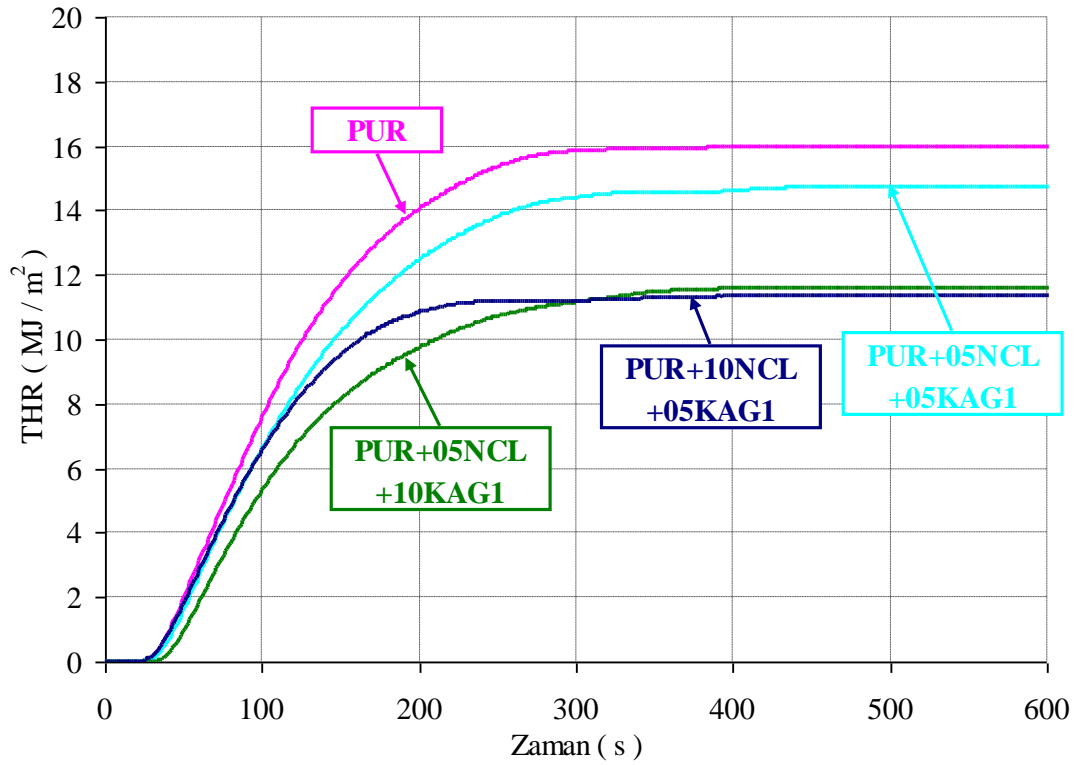
% 5 nano kil ve % 10 KAG1 ilavesi için en düşük değeri göstermiştir. % 5 nano kil-% 5 KAG1, % 5 nano kil-% 10 KAG1 ve % 10 nano kil-% 5 KAG1 ilavesi için maksimum ısı yayılım hızı değerleri sırasıyla 111, 96, 106 kW/m² olarak belirlenmiştir. Maksimum ısı yayılım hızı değeri kabaran alev geciktirici miktarının en fazla tutulduğu numune olan % 5 nano kil-% 10 KAG1 ilavesi ile yaklaşık olarak % 18 düşüş göstermiştir. Kabaran alev geciktiricinin malzemede oluşturduğu kabuk ısı transferini ve alev yayılımını kısmen engellemekte, malzemenin alt kısmını yanmadan korumaktadır (Usta 2012, Zheng ve diğ. 2014).Tutuşma zamanı değeri PUR+05NCL+10KAG1 için PUR malzemeye göre 10 s gecikmiştir. FPI değeri aynı şekilde PUR+05NCL+10KAG1 için en yüksek değeri göstermiş ve PUR malzemeye göre % 43 artış belirlenmiştir. % 10 KAG1 ilavesi ile malzemenin yangın emniyet derecesinin arttığı görülmüştür. Kil ve kabaran alev geciktiricinin arasında iyi bir sinerjik etkileşimin olduğu sonuçlardan da görülmektedir. Zheng ve diğ. (2014) benzer bir şekilde rijit poliüretan köpük malzemeyle yaptıkları çalışmada kil ve amonyum polifosfat ve trifenil fosfat arasında bir sinerjik etki oluştuğundan bahsetmişlerdir. Zhu ve diğ. (2011) aynı şekilde poliaktit malzeme için genişleyebilir grafit ve amonyum polifosfat arasında oluşan sinerjik etkiden bahsetmişlerdir.

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilen is emisyon eğrilerinden görüldüğü gibi nano kil ve nano kil/KAG1 ilavesi ile is değerinde PUR malzemeye göre azalma tespit edilmiştir. % 5, 10 ve 15 nano kil ilavesi için CO emisyonlarında belirgin bir azalma olduğu Şekil 4.27'de görülmektedir. Bununla birlikte nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpüklerin CO emisyonları Şekil 4.28'de görüldüğü üzere nano kilin tek başına ilave edilmesi kadar düşüş göstermemiştir.

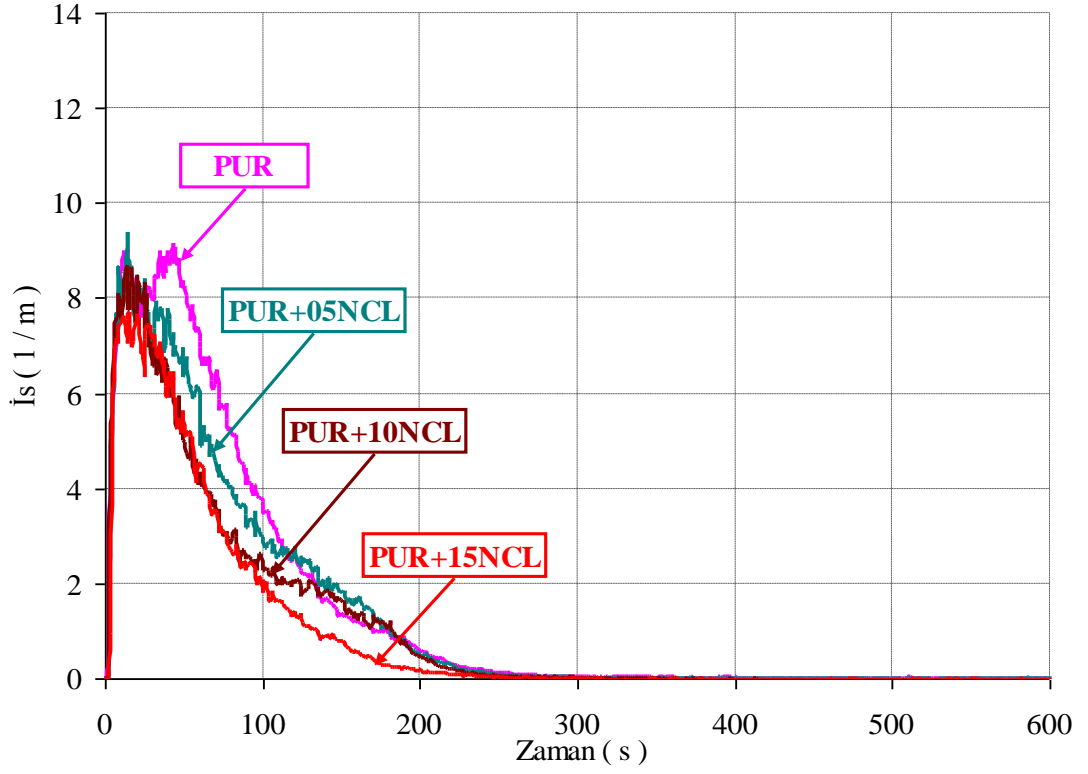
Konik kalorimetre deneyleri sonucunda hem nano kilin tek başına ilavesi hem de KAG1 ile beraber eklenmesi sonucunda CO₂ emisyonlarında azalma tespit edilmiştir. CO₂ emisyonundaki en fazla azalma % 5 nano kil ve % 10 KAG1 ilavesi için elde edilmiştir. PUR malzeme için CO₂ emisyonu maksimum değeri % 0,33 olarak ölçülürken, bu değer % 15 nano kil ve % 5 nano kil ve % 10 KAG1 ilavesi için sırasıyla % 0.30 ve 0.25 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, NO emisyon değerlerinin HRR eğrisiyle benzer bir eğilim gösterdiği tespit edilmiş olup bu durum Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da açıkça görülmektedir.



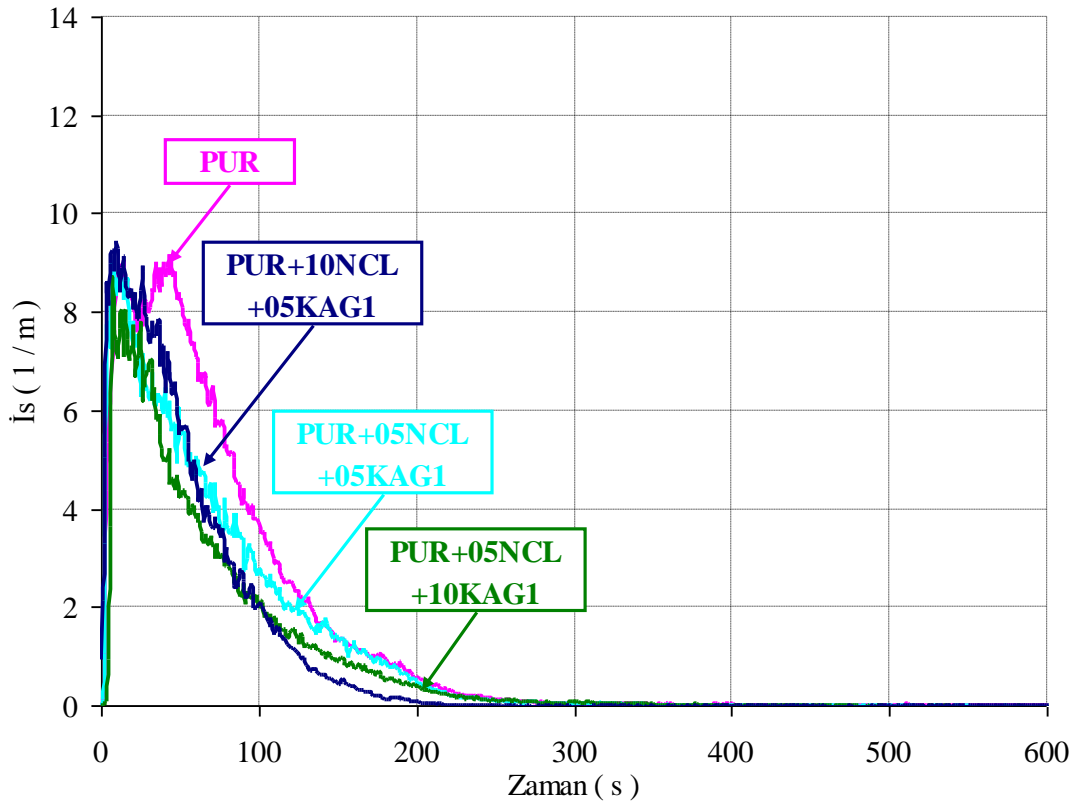
Şekil 4.23 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları



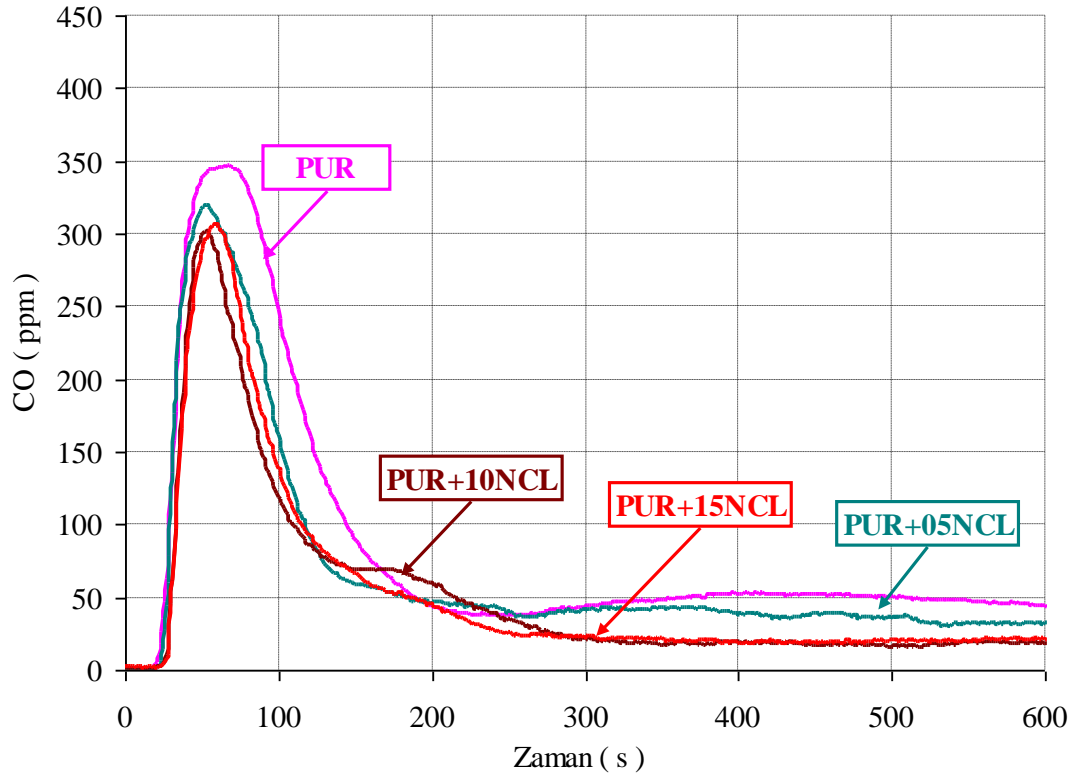
Şekil 4.24 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları



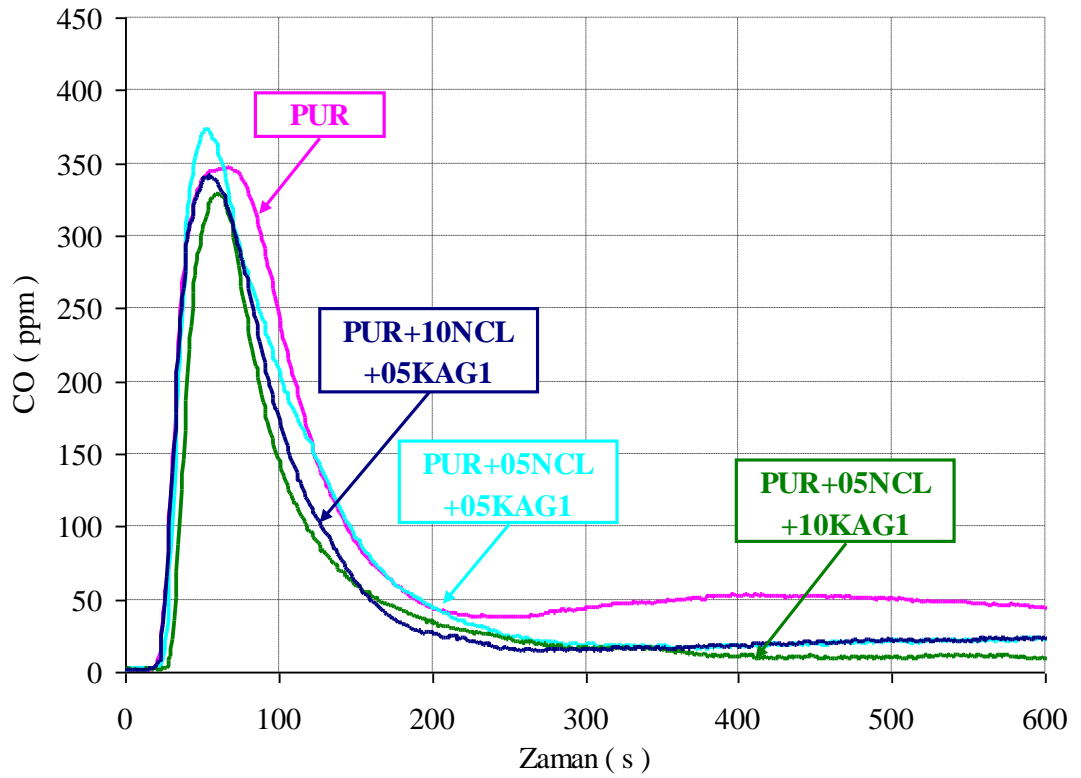
Şekil 4.25 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı emisyonları



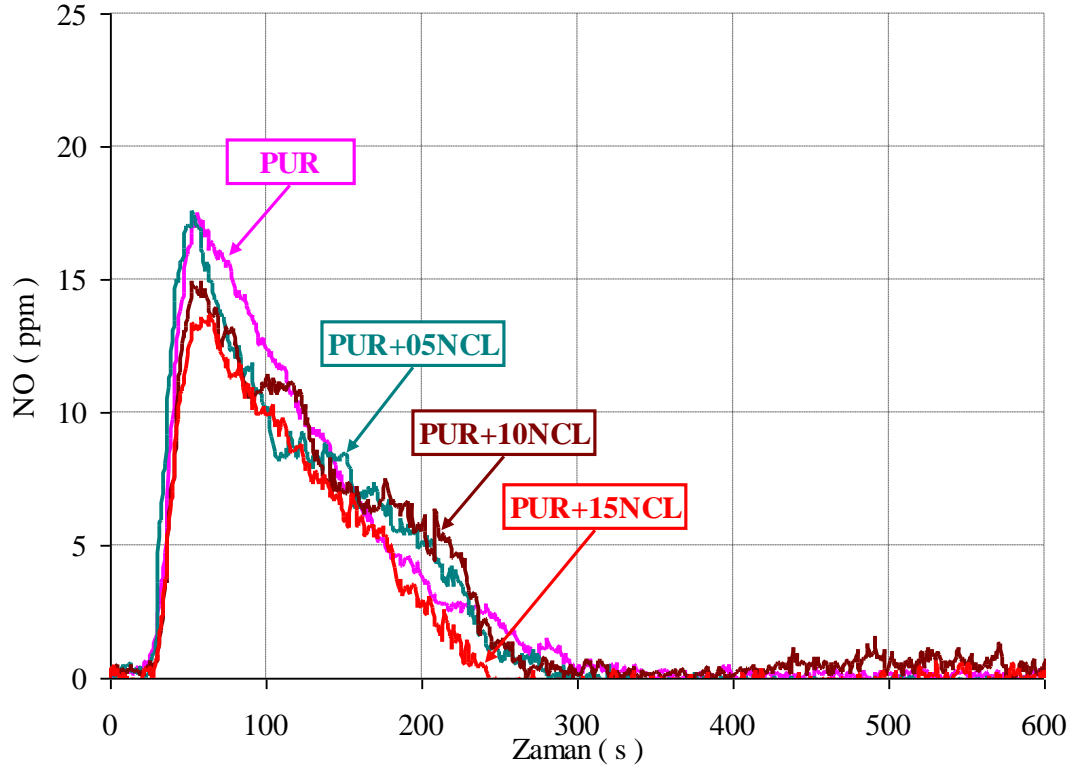
Şekil 4.26 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı emisyonları



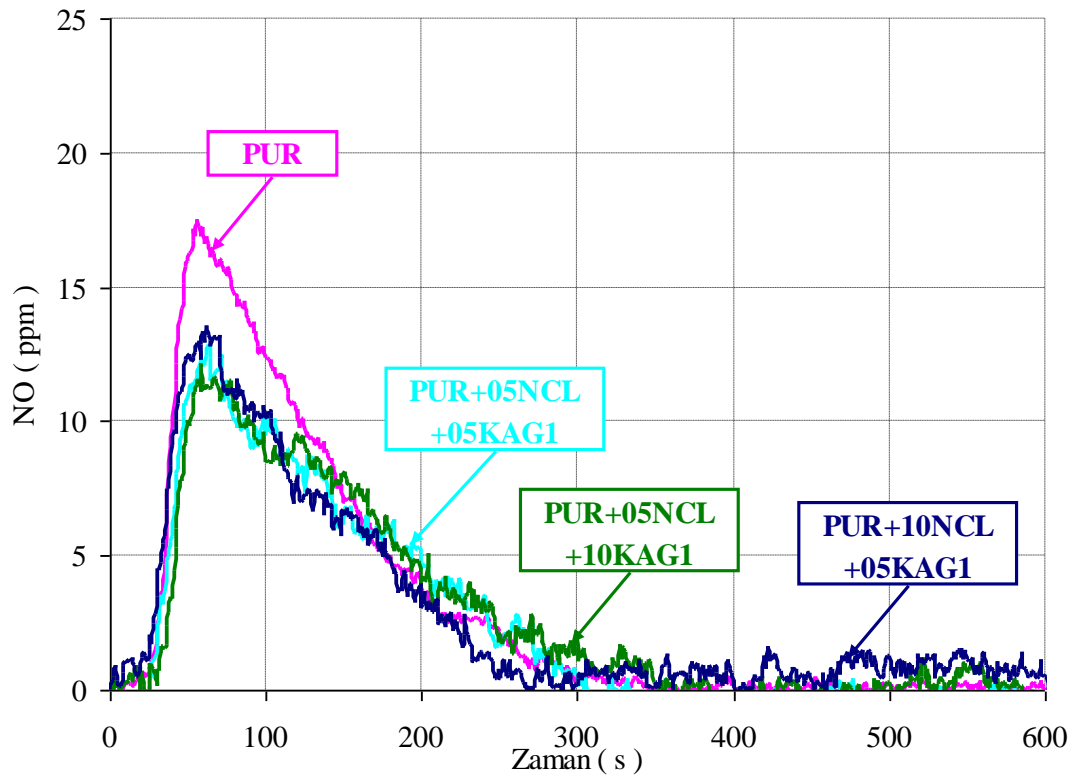
Şekil 4.27 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



Şekil 4.28 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



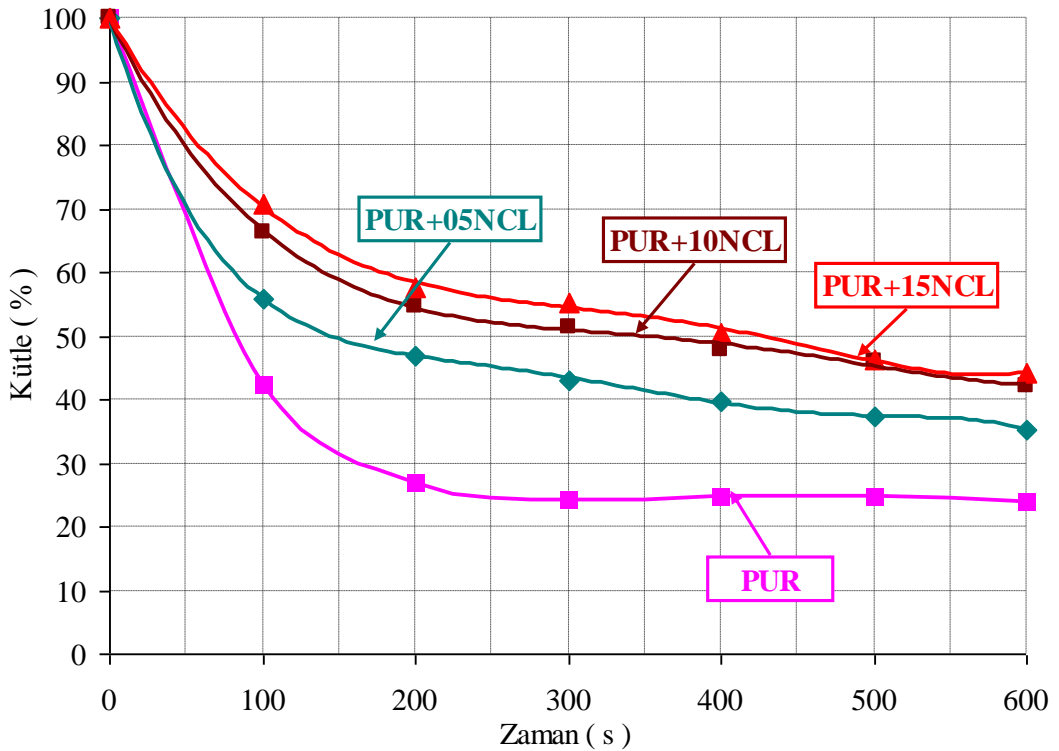
Şekil 4.29 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları



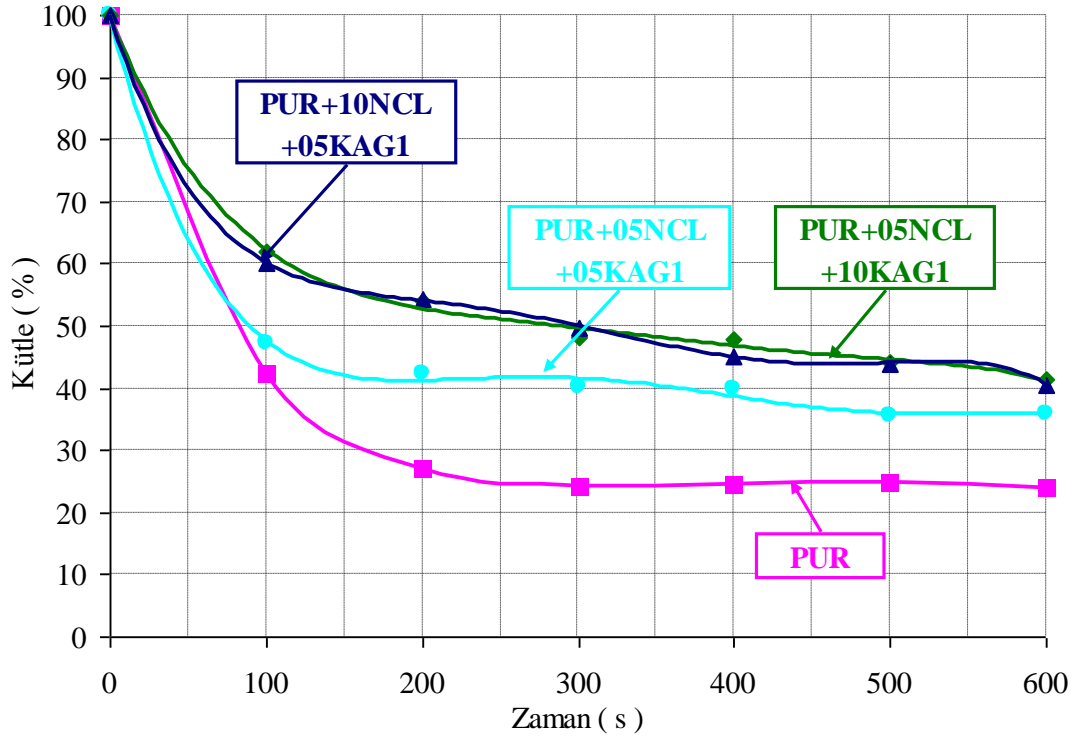
Şekil 4.30 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları

NO emisyonu iki farklı etken sonucu oluşmaktadır. Bunlar yanma esnasında oluşan yüksek sıcaklık ve malzeme içerisinde bulunan azottur. HRR değerinin düşük olması kompozit köpüğün yanması esnasında daha düşük sıcaklığın oluşması anlamına gelmekte, bu da daha düşük NO emisyonuna işaret etmektedir. Nano kilin tek başına ilavesi ile NO emisyonlarında azalma tespit edilse de KAG1 ile beraber ilave edilmesi sonucu NO emisyonundaki azalma daha belirgin haldedir.

Şekil 4.31 ve 32’de nano kil ve nano kil/KAG1 ilavesinin zamanla kütle kaybı değişim grafikleri verilmiştir. Nano kil ilavesinin artmasıyla kalan kütle oranı artmaktadır. % 15 nano kil ilavesi ile kalan kütle oranı PUR malzemeye göre % 38 artış göstermiştir. Bununla birlikte % 5 nano kil ve % 10 KAG1 ilavesi ile kalan kütle oranı PUR malzemeye göre % 35 artış göstermiştir. Kabaran alev geciktirici sistemin malzemeye eklenmesi sonucu yanma esnasında bir katman oluşturarak altta kalan malzemeyi koruduğu daha önce belirtilmiş olduğundan kalan kütle miktarında artış görüleceği zaten ön görülmüş bir davranıştır.



Şekil 4.31 : Nano kil ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri



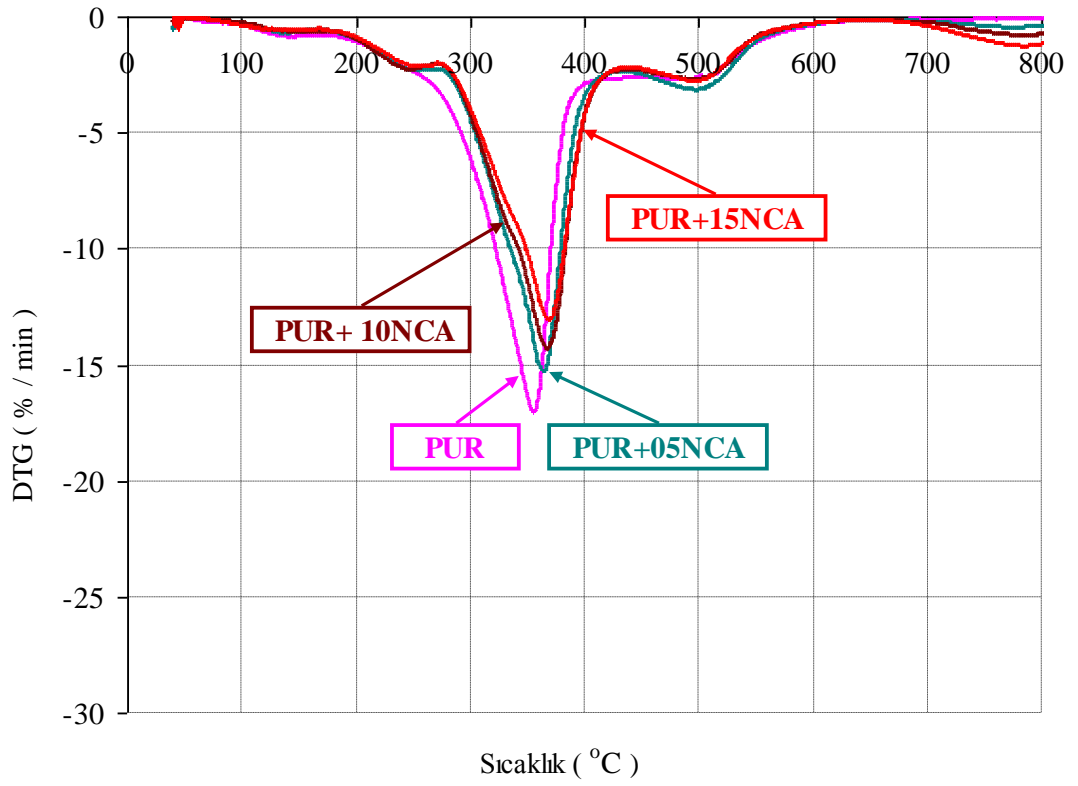
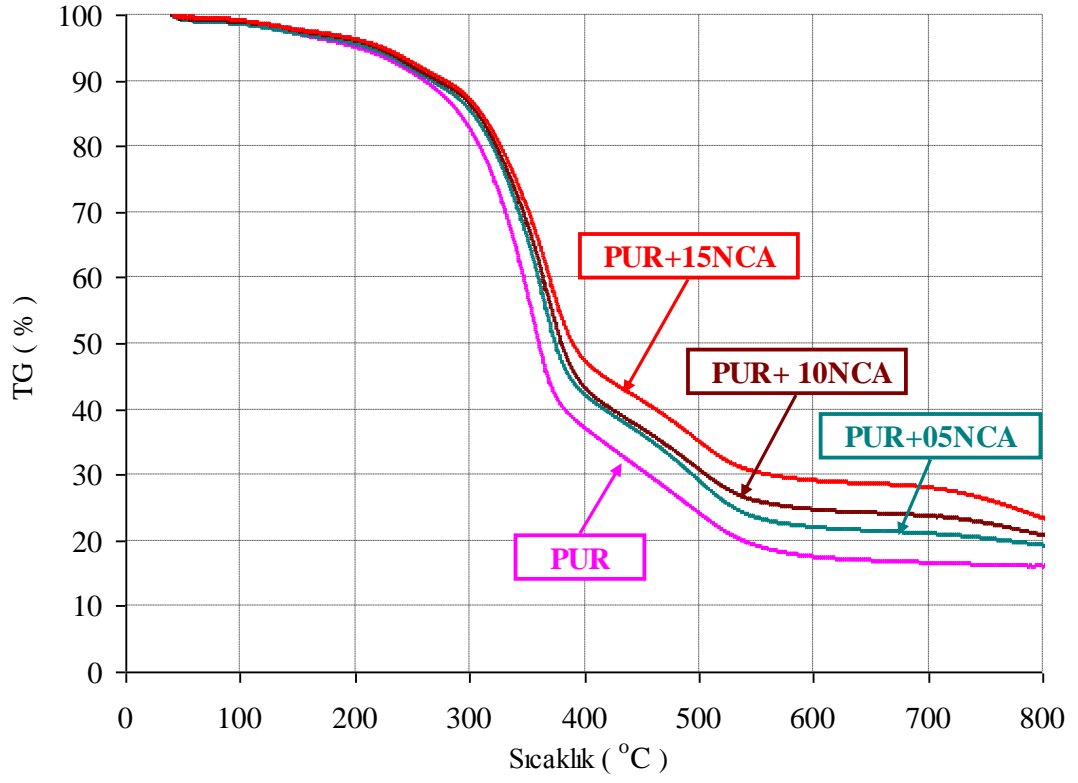
Şekil 4.32 : Nano kil/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

4.3 Nano kalsit ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler

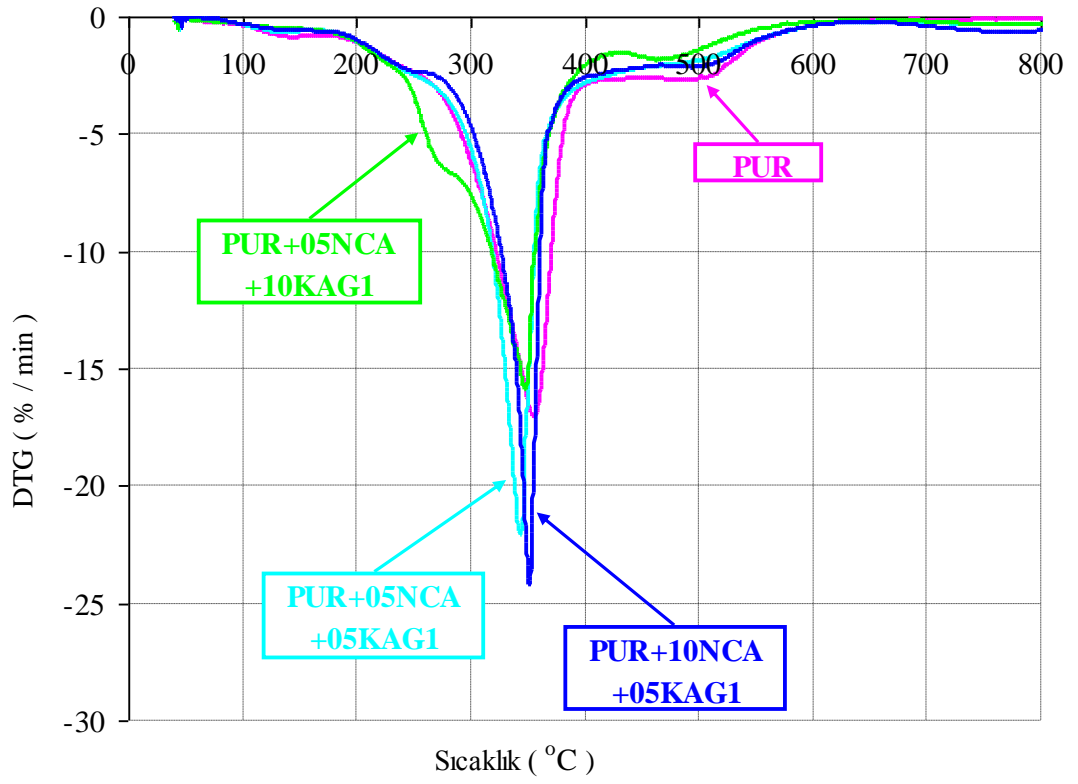
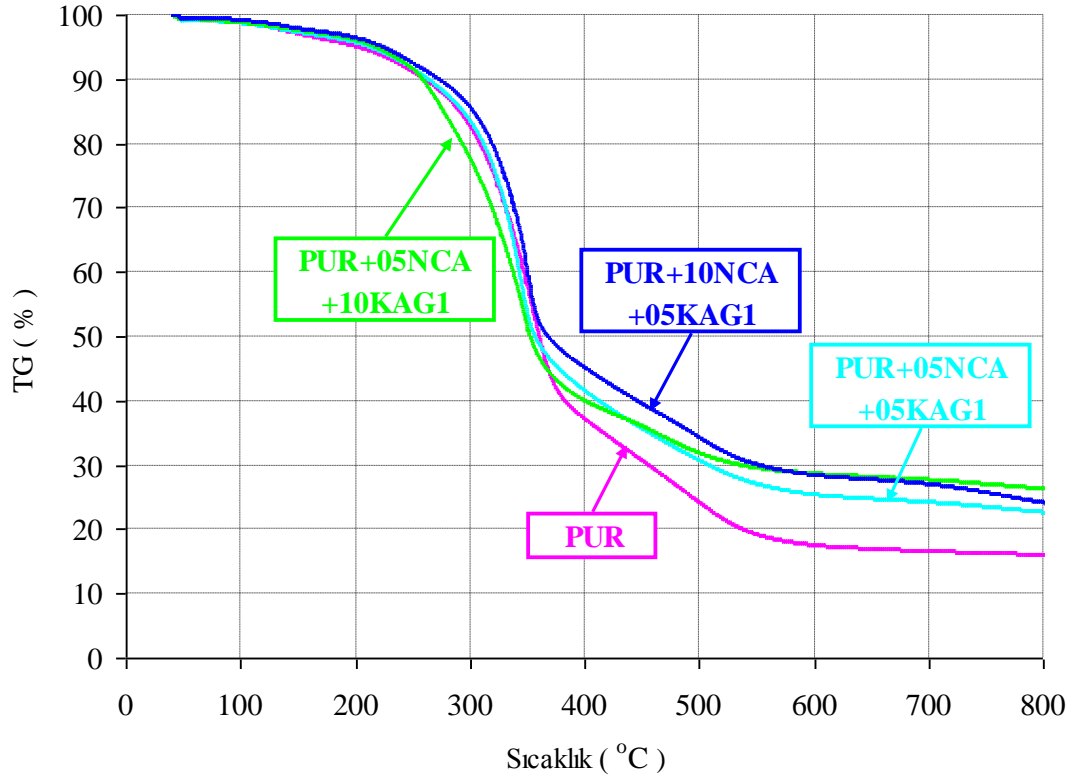
Ham ve nano kalsit ilaveli poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri Şekil 4.33’de verilmiştir. Test edilen numunelerin 100–280 °C arasında karakteristik bir ısıl davranışa sahip olduğu görülmektedir. Poliüretan köpük için benzer bir ısıl davranışa Hu ve Wang (2013) 180–400 °C, Font ve diğ. (2001) 110–280 °C arasında sahip olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir. % 5 ve 10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar artan nano kalsit ilavesi ile artış göstermiştir. Gao ve diğ. (2011^a) su bazlı poliüretan için yaptıkları çalışmada % 2 oranında CaCO₃ kullanmışlar ve % 5 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığın CaCO₃ içeriğiyle arttığını belirtmişlerdir. % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık ham, % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük için sırasıyla 360,36 °C, 374,95 °C, 380,36 °C ve 389,83 °C olarak ölçülmüştür. % 15 nano kalsit ilavesi ile % 50 kütle kaybının görüldüğü sıcaklık ham rijit poliüretana göre % 8 artış göstermiştir. Ham rijit poliüretan köpüğe nano kalsit ilavesinin artışıyla ilk bozunma sıcaklığı da artış göstermiştir. Bu artış en

fazla % 15 nano kalsit ilavesi için % 10 civarındadır. Ana bozunma reaksiyonu olan ikinci bozunma maksimum sıcaklığı (T_{2maks}) ham, % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilaveli rijit poliüretanlar için sırasıyla 358,54, 367,66, 371,95 ve 373,14 °C olarak belirlenmiştir. Ana bozunma basamağı maksimum bozunma hızı (R_{2maks}) değerleri ham, % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük için sırasıyla 16,93, 15,07, 14,03 ve 12,82 %/min olarak ölçülmüştür. Ham rijit poliüretana oranla nano kalsit ilaveli köpüklerin daha yavaş bozunduğu ve % 15 nano kalsit ilavesi için bozunmanın yaklaşık % 25 azaldığı tespit edilmiştir. Bu yavaşlamanın sebebinin nano kalsit katmanlarının malzeme içerisinde bozunma ürünü uçucuların dışarı çıkmasını geciktirmesine bağlı olduğu değerlendirilmektedir. Huang ve Wang (2009) $CaCO_3$ ve etilen bütül akrilat ile yaptıkları çalışmada $CaCO_3$ ilavesinin bozunma sıcaklığını arttırarak bozunma hızında düşüş görüldüğünü belirtmişlerdir. 800 °C'de kalan kütle miktarı karşılaştırıldığında artan nano kalsit ilavesi ile kalan kütle miktarı da artış göstermektedir. Bu değer % 15 nano kalsit ilavesi ile ham poliüretan köpüğe göre % 45 artış göstermiştir. Czuprynsky ve diğ. (2009), Dongya ve diğ. (2012), Zhao ve diğ. (2012^b), Zhuang ve Yang (2009) farklı malzemeler ve farklı dolgu maddeleriyle yaptıkları çalışmalar sonucunda dolgu maddesi oranının artmasıyla kalan kütle miktarının da arttığını bildirmişlerdir.

Nano kalsit ve kabaran alev geciktirici KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri Şekil 4.34'de verilmektedir. % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık ($T_{%50(m/m)}$) değeri % 5 nano kalsit ve % 5 KAG1 ilavesi için 356,77 °C olarak ölçülmüştür. Sadece % 5 KAG1 eklenen rijit poliüretan köpük için bu sıcaklık 347,89 °C olarak belirlenmiştir. Kalsitin tek başına % 5 oranında kullanılması ile bu değer 374 °C olarak ölçülmüştür. Ana kütle kaybının yaşandığı bu sıcaklık % 5 kalsitin tek başına kullanılması ile KAG1'in tek başına % 5 kullanılmasına göre yaklaşık 27 °C ve % 5 nano kalsit ve % 5 KAG1'in birlikte kullanılmasına göre ise yaklaşık 18 °C daha yüksek bir değer göstermiştir. Aynı şekilde PUR, PUR+10NCA, PUR+10KAG1 ve PUR+5NCA+10KAG1 kompozitleri için $T_{%50(m/m)}$ değeri sırasıyla 360,36, 342,39, 352,58 °C olarak ölçülmüştür. % 5 ilave oranına benzer bir şekilde % 10 nano kalsit ilavesi en yüksek $T_{%50(m/m)}$ değerini göstermiştir. Ham, % 15 NCA, % 15 KAG1 ve % 10 NCA + % 5 KAG1 için $T_{%50(m/m)}$ değerleri sırasıyla 360,36, 389,83, 343,17 ve 368,0 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.33 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri



Şekil 4.34 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

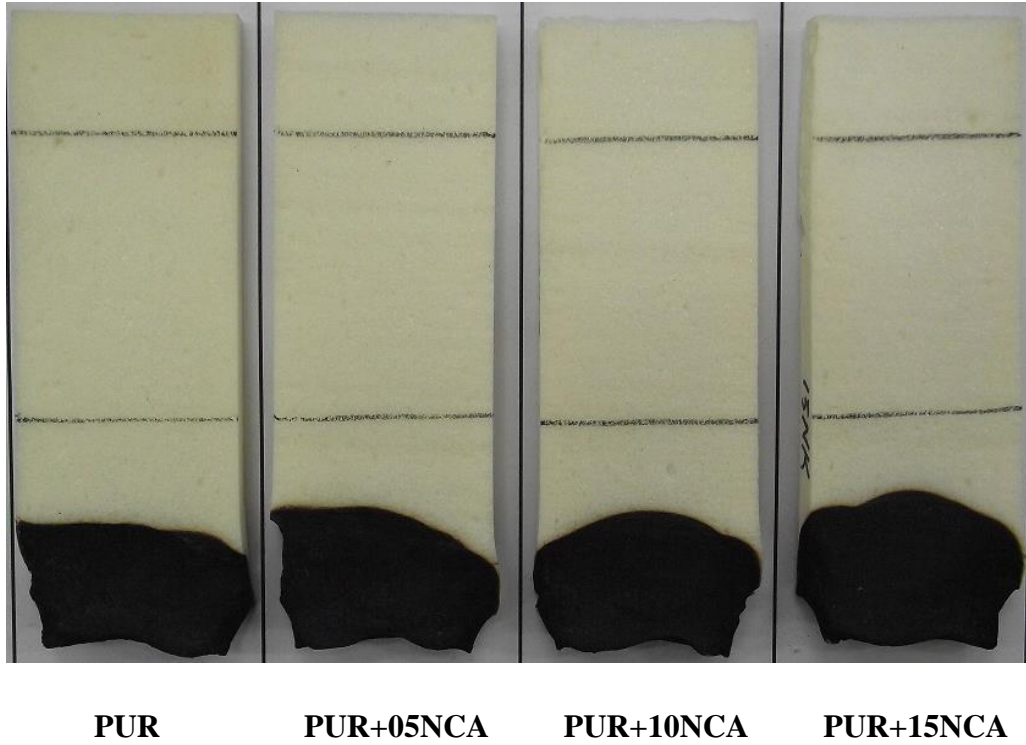
% 5 ve % 10 nano kalsit ilavesinde olduğu gibi % 15 nano kalsit ilavesi diğer kompozitlere oranla en yüksek değeri vermiştir. Ham rijit poliüretan köpüğe göre $T_{%50(m/m)}$ sıcaklığı yaklaşık 29 °C artmıştır. Bununla birlikte ana bozunma mekanizması olan ikinci bozunma maksimum sıcaklık değeri (T_{2maks}) nano kalsit oranının artmasıyla artmıştır. % 15 nano kalsit ilavesi için T_{2maks} değeri yaklaşık 15 °C artış göstermiştir. KAG1 eklenmesiyle T_{2maks} değeri düşüş göstermiştir. Bu düşüşün sebebi kabaran alev geciktirici KAG1'in daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya uğramasıdır. Usta (2012) rijit poliüretan köpükte dolgu maddesi olarak uçucu kül ve kabaran alev geciktirici olarak APP/PER kullandığı çalışmada benzer sonuçlara ulaşmıştır. Ham rijit poliüretan köpük için ikinci basamak maksimum bozunma hızı (R_{2maks}) değeri 16,93 %/min olarak ölçülmüştür. Bu değer % 15 KAG1 ilavesi ile 13,86 %/min değerine düşerken, % 5 nano kalsit ve % 10 KAG1 ilaveli malzeme için 15,67 %/min değeri ölçülmüştür. Nano kalsit ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpüklerin termogravimetrik analizleri sonucu elde edilen değerler Tablo 4.5'te detaylı olarak verilmektedir.

Tablo 4.5: Nano kalsit ve nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

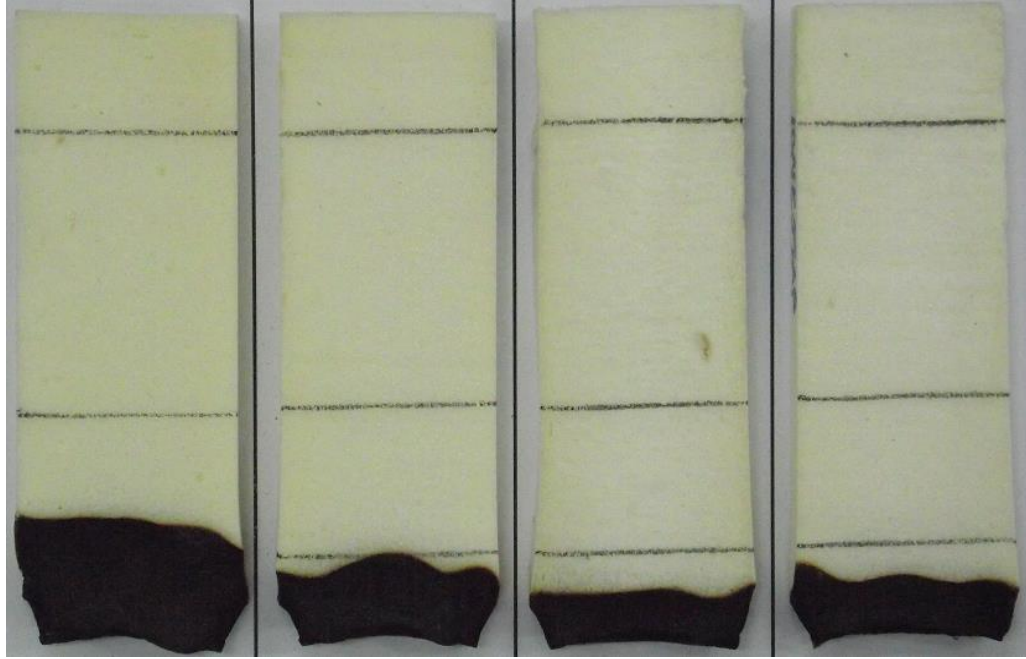
Numune adı	$T_{%5(m/m)}$ (°C)	$T_{%10(m/m)}$ (°C)	$T_{%50(m/m)}$ (°C)	T_{1maks} (°C) R_{1maks} (%/min)	T_{2maks} (°C) R_{2maks} (%/min)	T_{3maks} (°C) R_{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
PUR	201,7	260,13	360,36	143,29 -0,8218	358,54 -16,93	497,48 -2,646	16,03
PUR+05NCA	211,03	265,88	374,95	150,52 -0,5758	367,66 -15,07	509,28 -3,022	19,21
PUR+10NCA	218,54	271,45	380,36	155,03 -0,6171	371,95 -14,03	510,02 -2,679	20,76
PUR+15NCA	223,33	278,02	389,83	159,96 -0,5875	373,14 -12,82	509,12 -2,625	23,37
PUR+05NCA +05KAG1	211,97	263,11	356,77	145,63 -0,6380	345,34 -21,83	478,98 -2,010	22,61
PUR+05NCA +10KAG1	217,18	258,28	352,58	148,31 -0,7680	349,31 -15,68	481,55 -1,808	26,23
PUR+10NCA +05KAG1	223,67	272,36	368,0	155,41 -0,4747	351,99 -23,90	500,16 -2,194	24,12

UL94 testi küçük alevlere maruz kalan polimerik malzemelerin alev ilerleme hızı ve tutuşabilirliğini değerlendirmek için uygulanan bir testtir (Amiri ve diğ. 2013). Şekil 4.35'de ham, % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpükler için UL94 test sonrası görüntüleri verilmiştir. Nano kalsit ilavesi ile alev ilerleme

hızında bir miktar artış tespit edilmiştir. Ham, % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilavesi için alev ilerleme hızları sırasıyla 31,46, 41,91, 52,35 ve 46,49 mm/min olarak hesaplanmıştır. Nano kalsitin, 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 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. Şekil 4.36'da ham ve farklı oranlarda NCA ve KAG1'in birlikte kullanıldığı rijit poliüretan nano kompozitlerin UL94 test sonrası görüntüleri verilmiştir. Rijit poliüretan köpüğe nano kalsit ile KAG1 eklenmesinin malzemenin yanma direncine olumlu yönde etki ettiği açıkça görülmektedir. Nano kalsit ve KAG1'in beraber kullanılması sonucunda, kabaran alev geciktirici KAG1'in tek başına kullanılmasına nazaran daha iyi bir etki ettiği belirlenmiştir. % 10 nano kalsit ve % 5 KAG1 ilavesinin % 15 KAG1 ilavesine benzer bir yanma direnci gösterdiği ve birinci referans çizgisine ulaşmadığı Şekil 4.36'da görülmektedir.



Şekil 4.35 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri



PUR

**PUR+05NCA
+05KAG1**

**PUR+05NCA
+10KAG1**

**PUR+10NCA
+05KAG1**

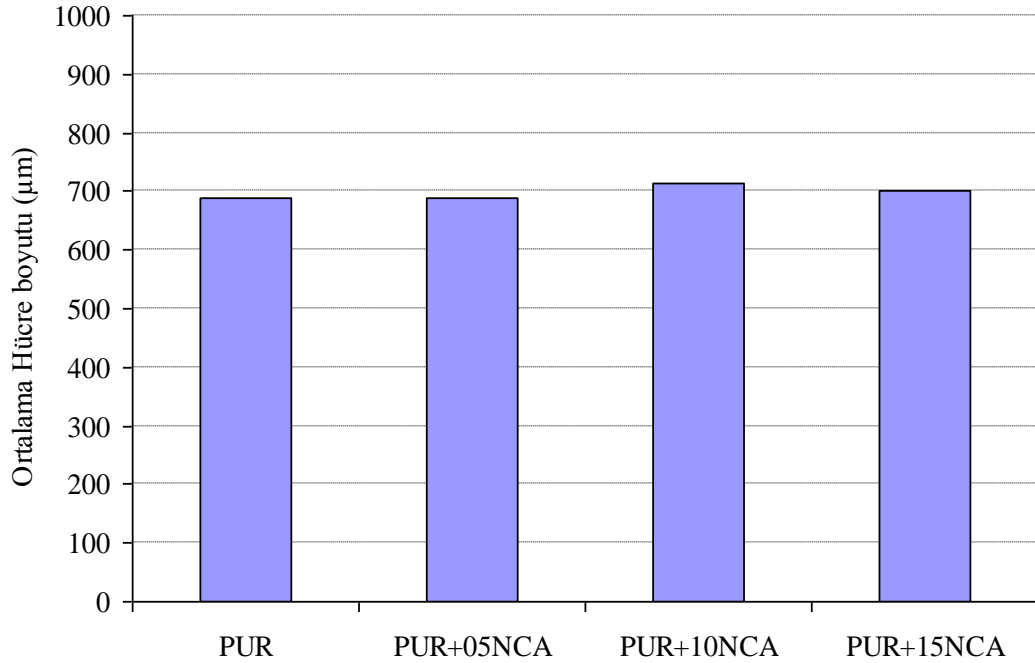
Şekil 4.36 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri

Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutundaki değişim Şekil 4.37’de verilmiştir. Nano kalsit oranının artması ile ortalama hücre boyutunda artış tespit edilmiştir. Ham, % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpükler için ortalama hücre boyutu değerleri sırasıyla 689,70, 687,61, 712,73 ve 702,56 μm olarak hesaplanmıştır. Rijit poliüretan içerisine nano kalsit ilavesi hücre boyutunda önemli bir değişim meydana getirmemiştir. Aynı şekilde nano kalsit ve KAG1 beraber kullanılması durumunda hücre boyutunda önemli bir değişim görülmemiştir. Şekil 4.38’de ham ve farklı oranlarda NCA ve KAG1’in birlikte kullanıldığı rijit poliüretan nano kompozitlerin ortalama hücre boyutundaki değişim verilmiştir.

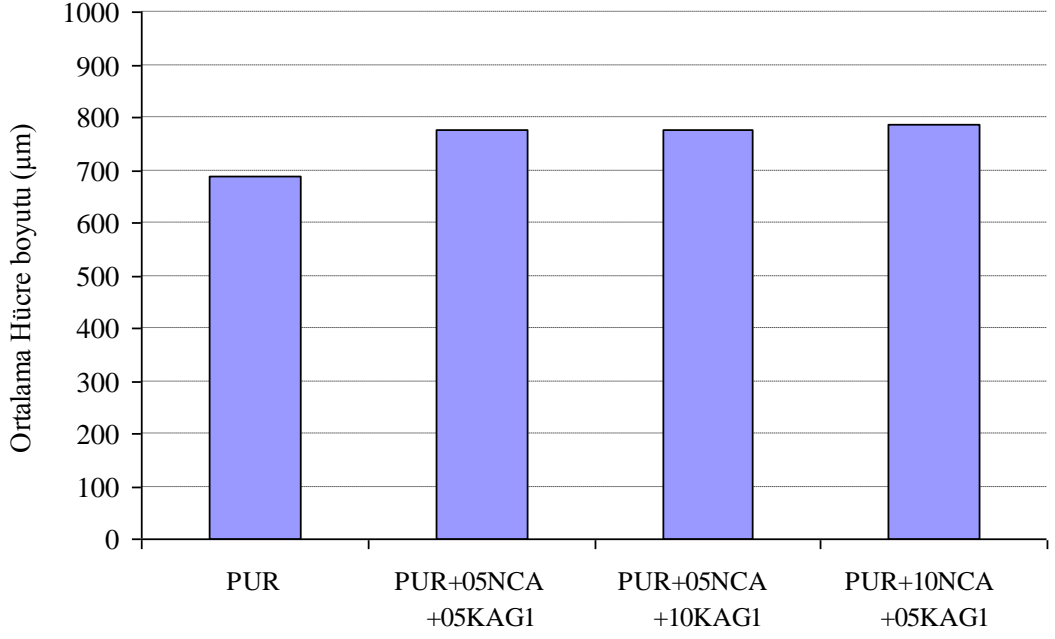
Şekil 4.39’da 1. ve 55. günlerde ham, % 5, 10 ve 15 nano kalsit içeren rijit poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayısı değişimleri verilmiştir. Üretimi takip eden günde yapılan ilk ölçümde ham, % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpükler için ısı iletim katsayısı değerleri sırasıyla 34,0, 32,63, 33,03 ve 32,90 mW/mK olarak ölçülmüştür. Nano kalsit ilavesinin ilk gün yapılan ölçümler sonucunda ısı iletim katsayısında belirgin bir değişim göstermediği bir miktar

düşüşün olduğu belirlenmiştir. 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 ve diğ. 2009, Kim ve diğ. 2010). Ayrıca dolgu maddesinin nano boyutta olması ve oranının %15'i geçmemesinden dolayı dikkate değer bir oranda hücre duvarlarında kırılma olmadığı ve kapalı hücre sayısında dikkate değer bir oranda azalma olmamasından dolayı da ısı iletim katsayısında artış olmadığı değerlendirilmektedir (Thirumal ve diğ. 2010, Widya ve Macosko 2005, Marrucho ve diğ. 2005, Modesti ve diğ. 2007, Fan ve diğ. 2012).

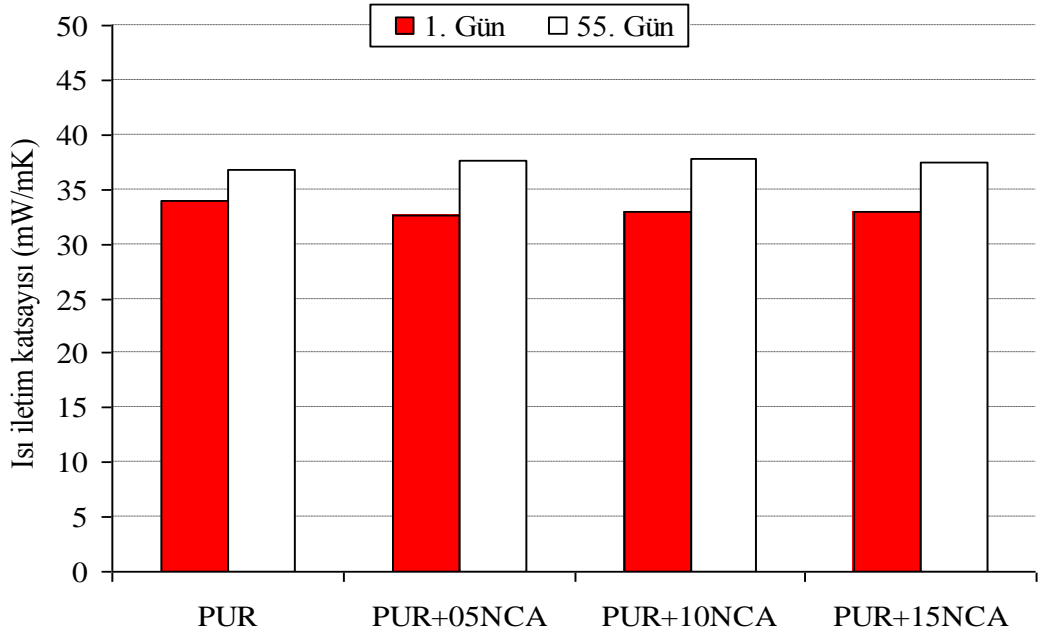
Poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayıları zamanla artmakta bunun sonucunda ısı yalıtım özellikleri kötüleşmektedir. Bu durum ısıl yaşlanma olarak adlandırılmaktadır. Isıl yaşlanmanın hücre içerisinde bulunan düşük ısı iletim katsayısına sahip gazın bir kısmının difüzyon etkisiyle hava ile yer değiştirmesi sonucu oluştuğu bilinmektedir (Fan ve diğ. 2012).



Şekil 4.37 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları



Şekil 4.38 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

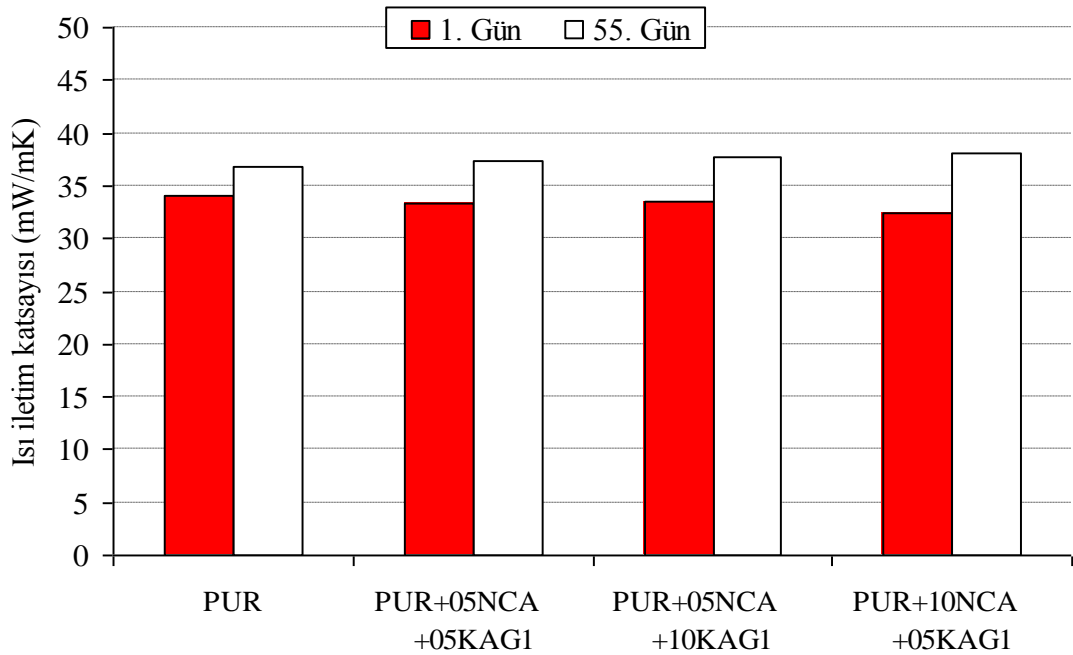


Şekil 4.39 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

Elli beşinci gün sonunda yapılan ölçümlerde ham, % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpükler için ısı iletim katsayısı değerleri sırasıyla 36,80, 37,57, 37,87 ve 37,40 mW/mK olarak ölçülmüştür. Yapılan ölçüm sonucunda nano kalsit içeren rijit poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayısında zamanla meydana

gelen değişimin ham rijit poliüretana göre daha fazla olduğu görölmektedir. Bununla birlikte nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayısında ham poliüretan köpüğe göre önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir. Modesti ve diğ. (2007) polieter-polyester esaslı köpüklerde çeşitli inorganik dolgu maddeleriyle yaptıkları çalışmada hücre içerisindeki gazın değişiminden kaynaklandığını belirttikleri ısı iletim katsayısının zamanla artışı rapor etmişlerdir.

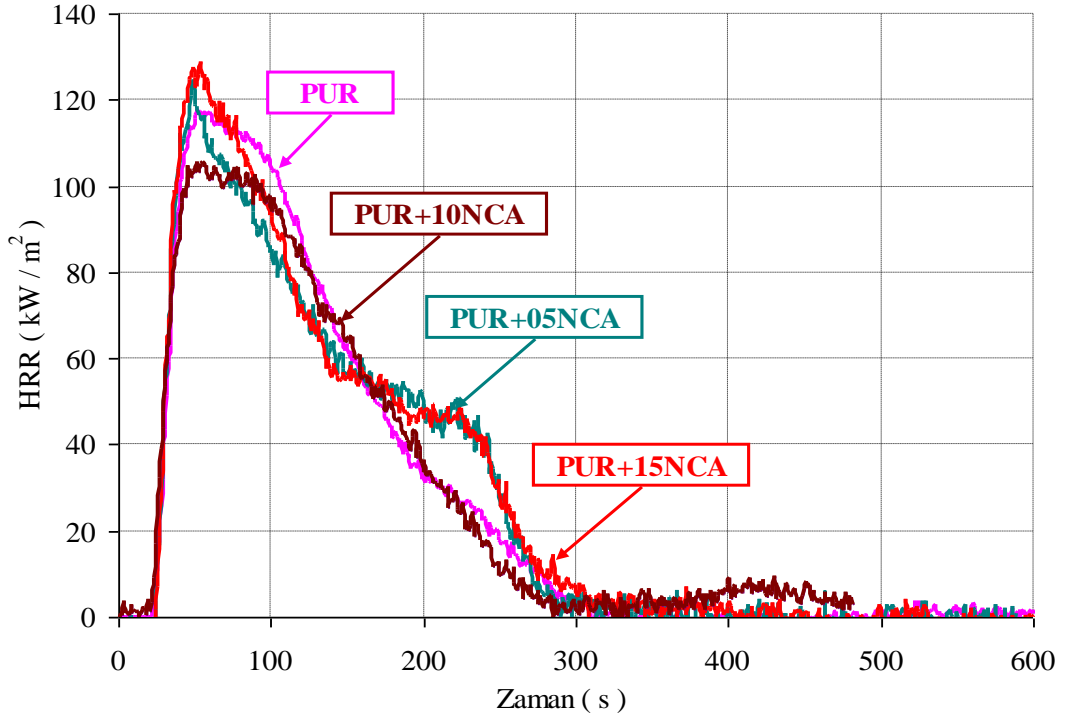
Şekil 4.40'da ham ve farklı oranlarda NCA ve KAG1'in birlikte kullanıldığı rijit poliüretan malzemelerin ısı iletim katsayısındaki değişim verilmiştir. İlk yapılan ölçüm sonucunda ham ve nano kalsit ve kabaran alev geciktirici KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpüklerin ısı iletim katsayıları arasında belirgin bir fark görülmemiş hatta az miktarda düşme tespit edilmiştir. % 5 NCA+% 5 KAG1, % 5 NCA+% 10 KAG1 ve % 10 NCA+% 5 KAG1 için ısı iletim katsayısı değerleri sırasıyla 33,25, 33,43, 32,33 mW/mK olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.40 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

Elli beşinci gün sonunda yapılan ölçümlerde ham poliüretan köpükteki artış % 8 tespit edilirken, en fazla artış % 10 nano kalsit ve % 5 KAG1 ilaveli malzeme için % 18 olarak belirlenmiştir.

PUR, % 5, 10 ve 15 NCA ilavesinin ısı yayılım hızına etkisi Şekil 4.41’de görülmektedir. HRR eğrisinden görüldüğü üzere birinci maksimum ısı yayılım hızını takiben daha düşük şiddette ikinci bir maksimum ısı yayılım hızı bulunmaktadır. Meydana gelen ikinci maksimum ısı yayılım hızının ara bozunma ürünleri veya ara katmanın yanma prosesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer bir şekilde Lorenzetti ve diğ. (2013) katmanlı silikat ile yaptıkları çalışmada iki farklı maksimum ısı yayılım hızından bahsetmişlerdir.



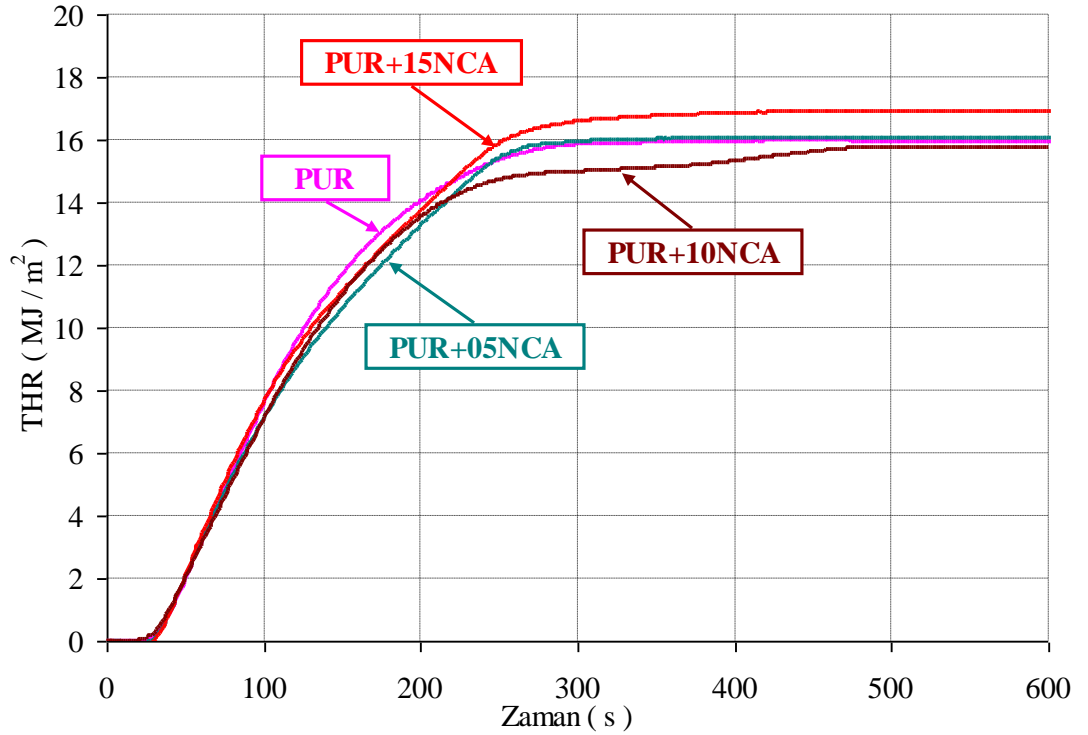
Şekil 4.41 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

Tablo 4.6’da nano kalsit ve nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpüklerin konik kalorimetre deneylerinden elde edilen TTI, PHRR, FPI, AHRR, THR ve kalan kütle değerleri verilmiştir. Tutuşma zamanı değeri % 15 NCA ilavesi için 5 s gecikerek 25 s olarak ölçülmüştür. Maksimum ısı yayılım hızı nano kalsit eklenmesi ile bir miktar artış göstermiştir. Hollingbery and Hull (2012) etilen vinil asetat malzemesi içersinde kullandıkları kalsiyum karbonat mineralinin benzer bir şekilde ısı yayılım hızını arttırdığını tespit etmişlerdir. THR değerinin de nano kalsit ilavesi ile artış gösterdiği Şekil 4.42’den görülmektedir. 300 s için THR değeri PUR, % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzeme için sırasıyla 15,86, 15,93, 18,30 ve 16,59 MJ/m² olarak belirlenmiştir. % 15 kalsit eklenmesi durumunda % 15 kil minerali eklenmesi durumuna göre PHRR ve THR değerlerinde bir miktar

artış tespit edilmiştir. % 15 nano kalsit ilavesi ile THR değeri 16.59 MJ/m^2 olarak ölçülürken aynı değer % 15 nano kil ilavesi ile 11.99 MJ/m^2 olarak ölçülmüştür. PHRR değerleri ise %15 nano kalsit ve nano kil için sırasıyla 125 kW/m^2 ve 117 kW/m^2 olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte FPI değeri nano kalsit ilavesi ile bir miktar artmıştır. % 15 nano kalsit ilavesi için FPI değeri yaklaşık olarak % 14,5 artış göstermiştir.

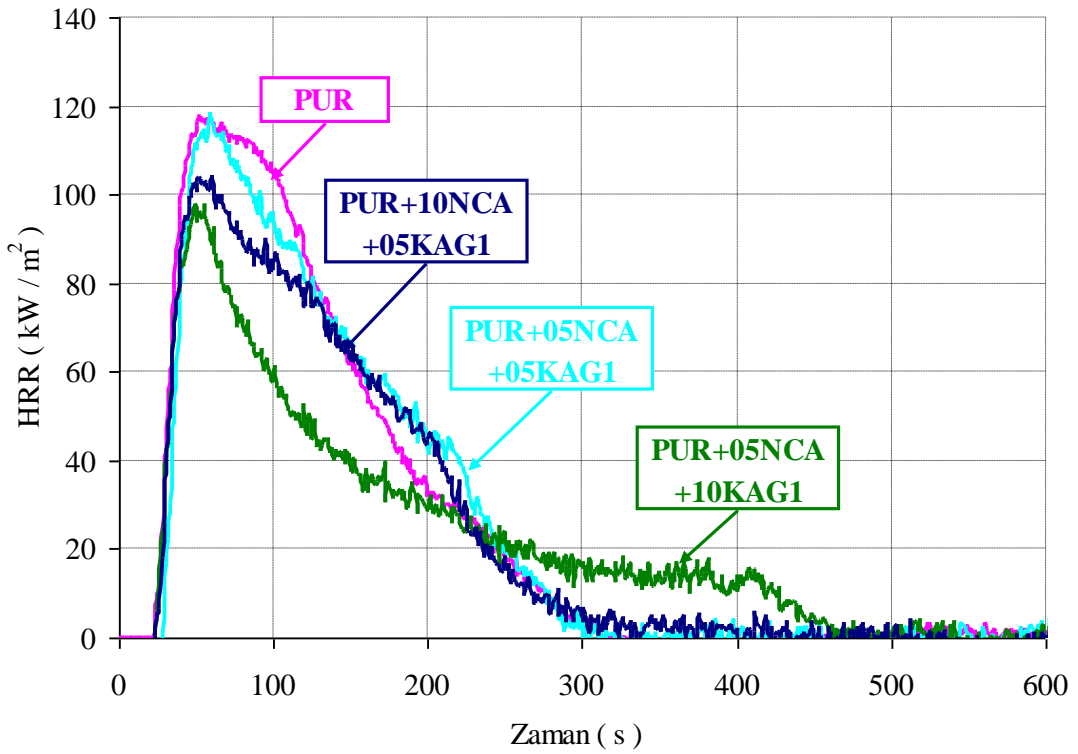
Tablo 4.6: Nano kalsit ve nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m^2)	FPI ($\text{m}^2.\text{s/kW}$)	AHRR (180 s için) (kW/m^2)	THR (300 s için) (MJ/m^2)	Kalan Kütle (%)
PUR	22	117	0,171	72,85	15,86	22,30
PUR+05NCA	24	118	0,203	68,07	15,93	34,56
PUR+10NCA	25	132	0,189	78,60	18,30	31,85
PUR+15NCA	25	125	0,2	71,02	16,59	35,37
PUR+05NCA+05KAG1	24	115	0,209	68,33	15,49	29,69
PUR+05NCA+10KAG1	24	97	0,247	48,86	11,59	41,04
PUR+10NCA+05KAG1	22	103	0,214	64,89	14,50	34,35



Şekil 4.42 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları

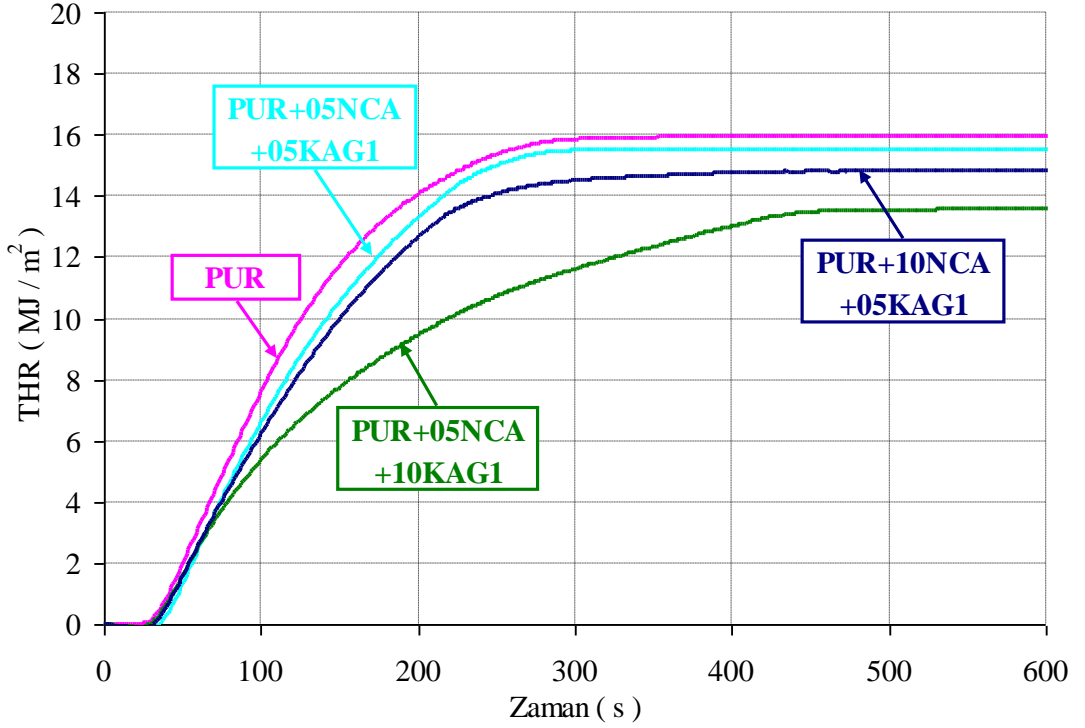
Rijit poliüretan köpük içerisinde nano kalsit ve KAG1'in beraber eklenmesinin HRR değerine etkisi Şekil 4.43'de gösterilmiştir. Açıkça görülmektedir ki, nano kalsit ve KAG1'in beraber kullanılması sonucunda HRR belirgin oranda düşüş göstermektedir. Tutuşma zamanı % 5 nano kalsit-% 5 KAG1 ve % 5 nano kalsit ve % 10 KAG1 ilavesi için 2 s gecikerek 24 s olarak belirlenmiştir. Maksimum HRR değeri en düşük % 5 nano kalsit ve % 10 KAG1 beraber kullanıldığı malzemede 97 kW/m² olarak ölçülmüştür. Maksimum HRR değeri % 5 NCA ve % 10 KAG1 için yaklaşık olarak % 17 azalmıştır. Aynı şekilde FPI değerinin de en yüksek değeri bu numune için elde edilmiştir.



Şekil 4.43 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

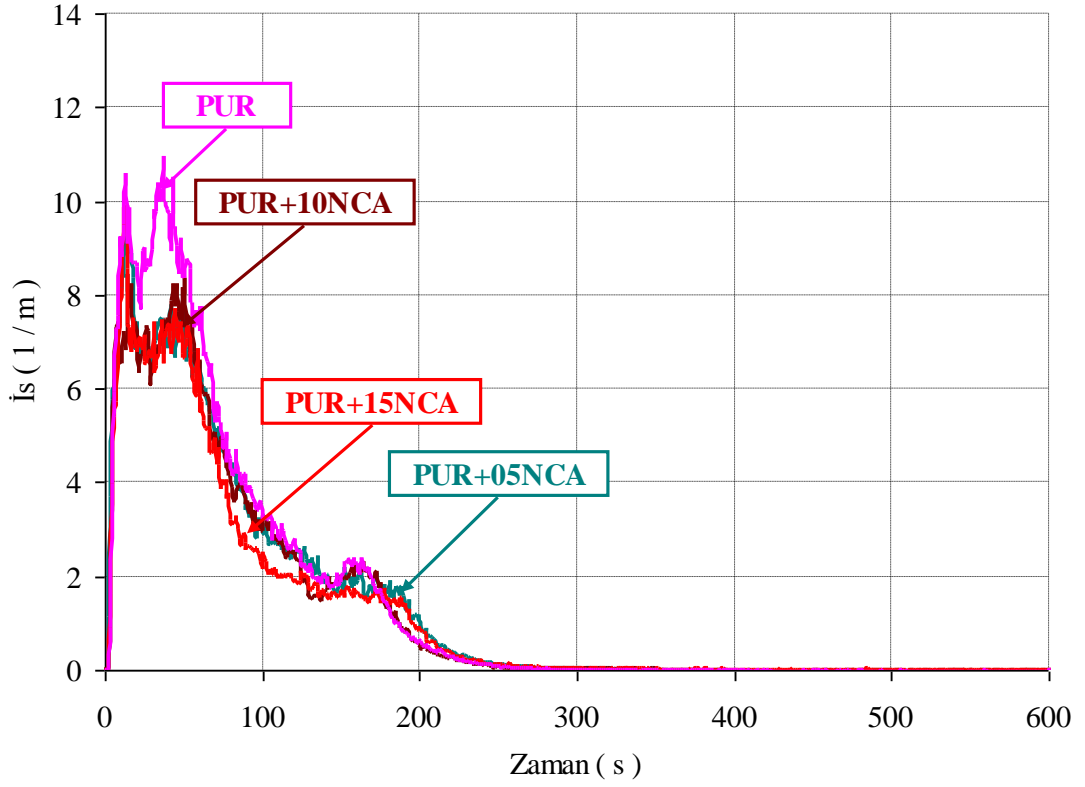
Şekil 4.44'te verilmiş olan THR grafiğinden görüldüğü üzere nano kalsit ve KAG1'in beraber kullanılması THR değerini önemli ölçüde düşürmektedir. 300 s için THR değeri PUR+05NCA+05KAG1, PUR+05NCA+10KAG1 ve PUR+10NCA+05KAG1 numuneleri için sırasıyla 15,49, 11,59 ve 14,50 MJ/m² olarak belirlenmiştir. THR değeri PUR+05NCA+10KAG1 için yaklaşık olarak % 27 azalmıştır. Nano kalsit-KAG1 ve nano kil-KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin THR ve PHRR değerleri karşılaştırıldığında önemli bir fark olmadığı

belirlenmiştir. KAG1 oranının en yüksek tutulduğu numuneler olan % 5 NCA-% 10 KAG1 ve % 5 NCL-% 10 KAG1 ilaveleri için PHRR ve THR değerleri sırasıyla 97 kW/m², 11,59 MJ/m² ve 96 kW/m², 11,15 MJ/m² olarak ölçülmüştür.

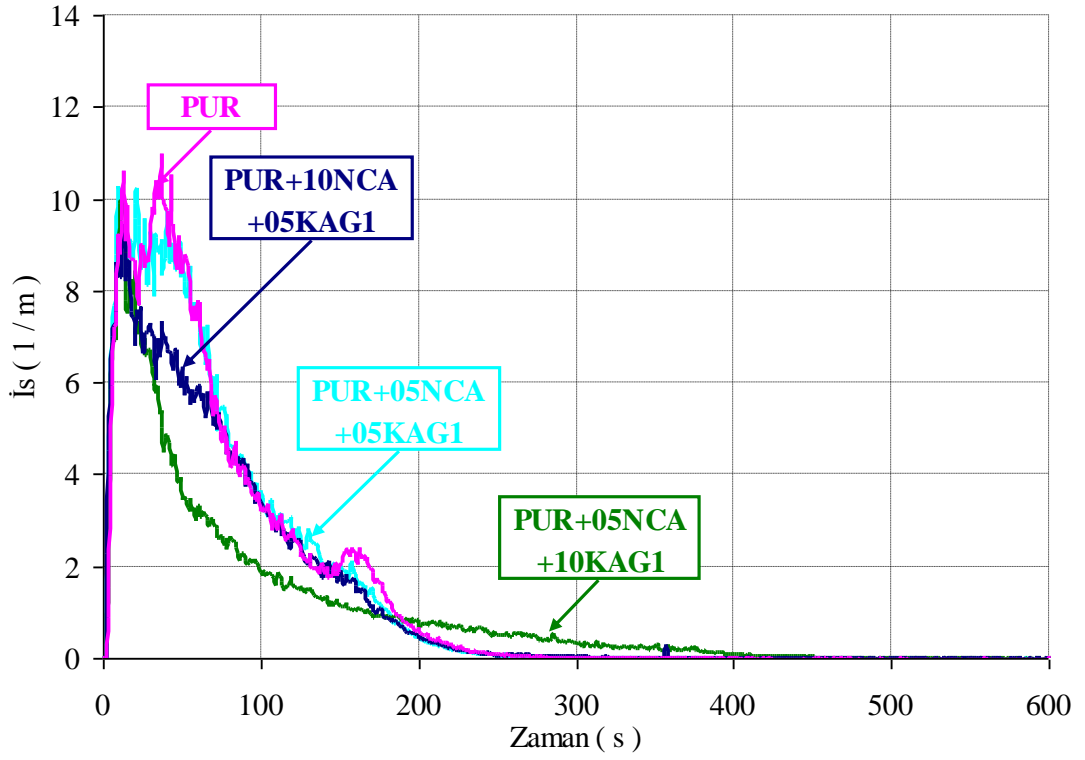


Şekil 4.44 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları

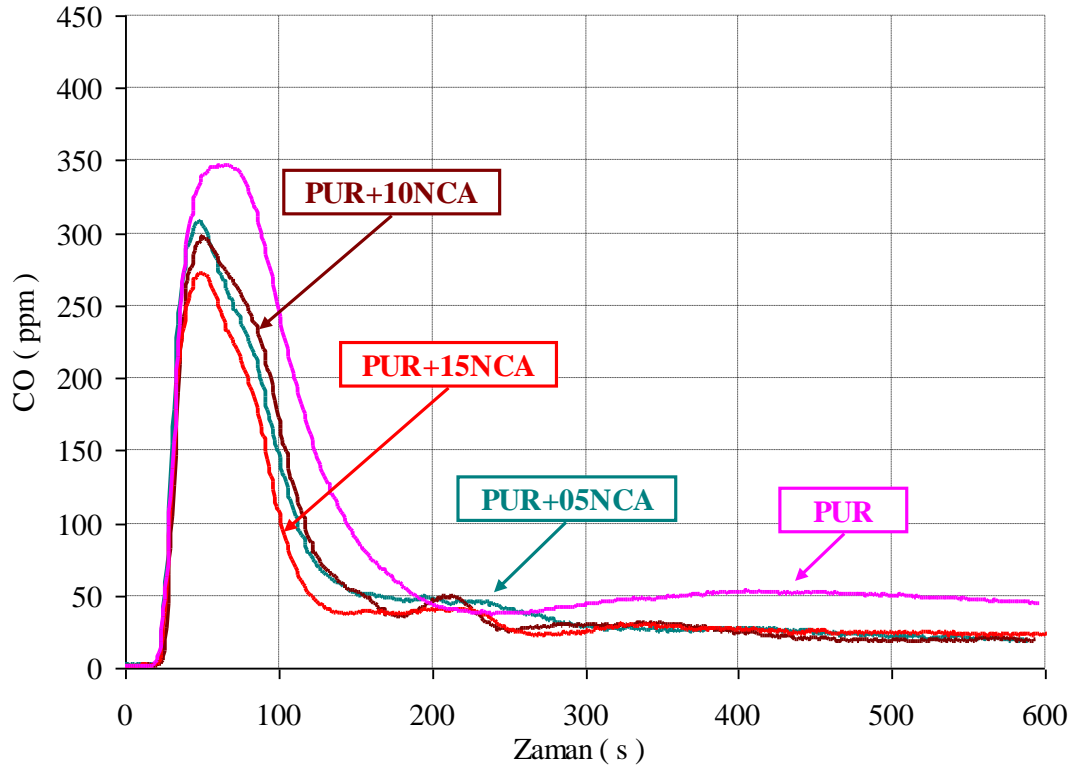
Şekil 4.45. ve Şekil 4.46'da nano kalsit ve nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı emisyonu grafikleri verilmiştir. Nano kalsit ve nano kalsit/KAG1 ilavesi ile ısı emisyonlarında azalma tespit edilmiştir. Bu azalma nano kalsitin KAG1 ile beraber kullanıldığı numunelerde daha belirgin olarak görülmektedir. ısı emisyonlarına benzer şekilde nano kalsit ve nano kalsit/KAG1 ilavesinin CO emisyonlarında azalmaya neden olduğu Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de görülmektedir. Bunun yanında % 5 NCA ve % 5 KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemede PUR malzemeye göre bir miktar artış tespit edilmiştir. PUR için maksimum CO emisyonu 345 ppm olarak ölçülürken, nano kalsit ilavesi ile 300 ppm civarlarında olan CO emisyonu KAG1'in de ilave edilmesi ile 320 ppm değerlerinde oluşmuştur. Nano kalsit ilavesi ile CO₂ emisyonunda bir miktar artış görülürken, KAG1 ilavesi ile CO₂ emisyonunda azalma tespit edilmiştir. PUR, % 15 NCA ve % 5 NCA- % 10 KAG1 ilavesi için maksimum CO₂ değerleri sırasıyla % 0,33, 0,38 ve 0,25 olarak ölçülmüştür.



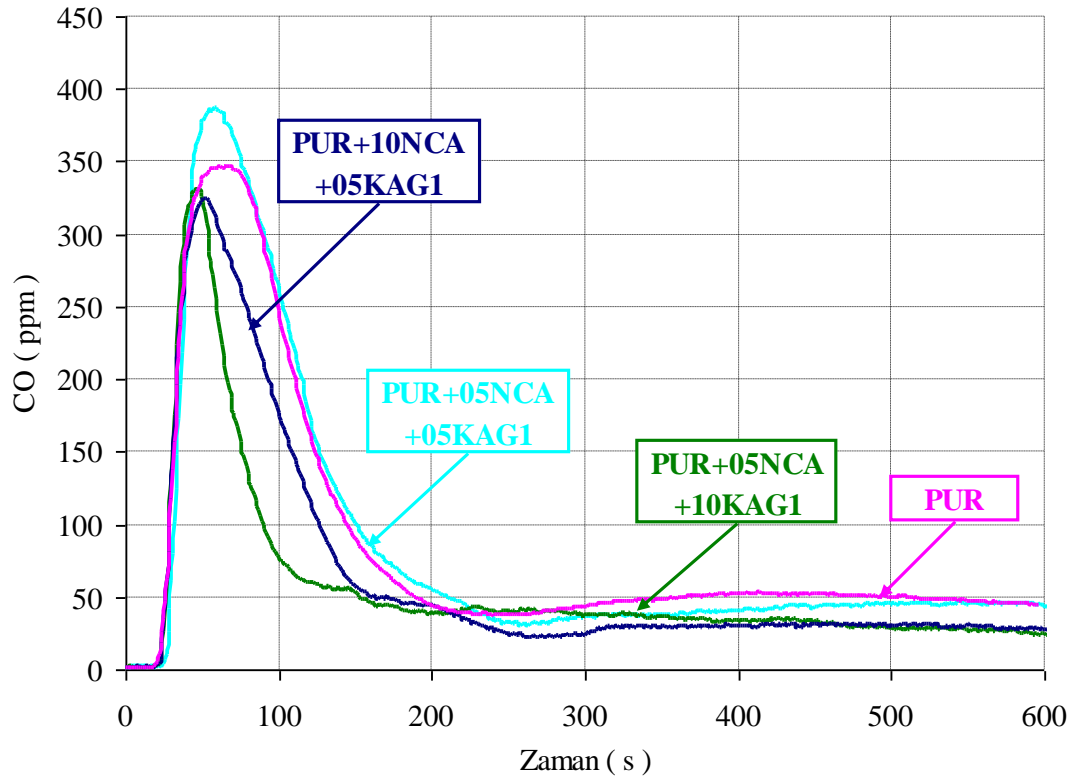
Şekil 4.45 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ıs emisyonları



Şekil 4.46 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ıs emisyonları

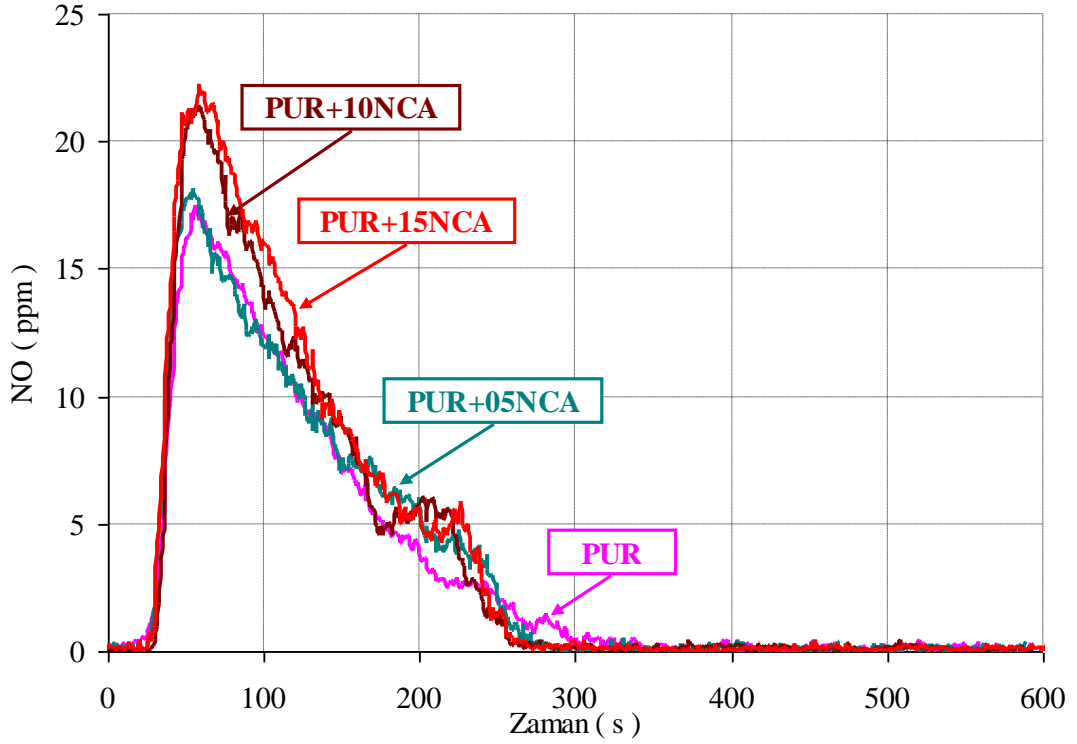


Şekil 4.47 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



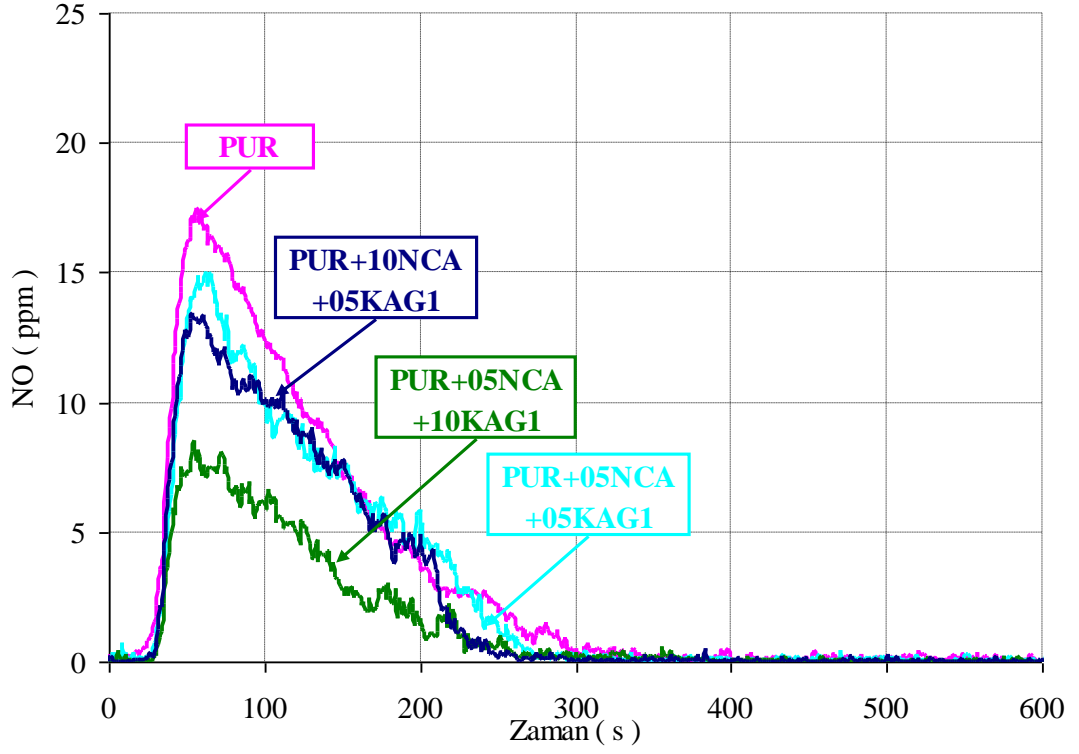
Şekil 4.48 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları

NO emisyonları HRR ile benzer bir eğilim göstererek nano kalsit ilavesi ile artış göstermiştir (Şekil 4.49). Bununla birlikte nano kalsit ve KAG1'in beraber ilave edildiği köpük malzemelerde NO emisyonunda azalma tespit edilmiştir (Şekil 4. 50). PUR, % NCA ve % 5 NCA-% 10 KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin maksimum NO emisyon değerleri sırasıyla 17,23, 21,94 ve 8,17 ppm olarak ölçülmüştür.

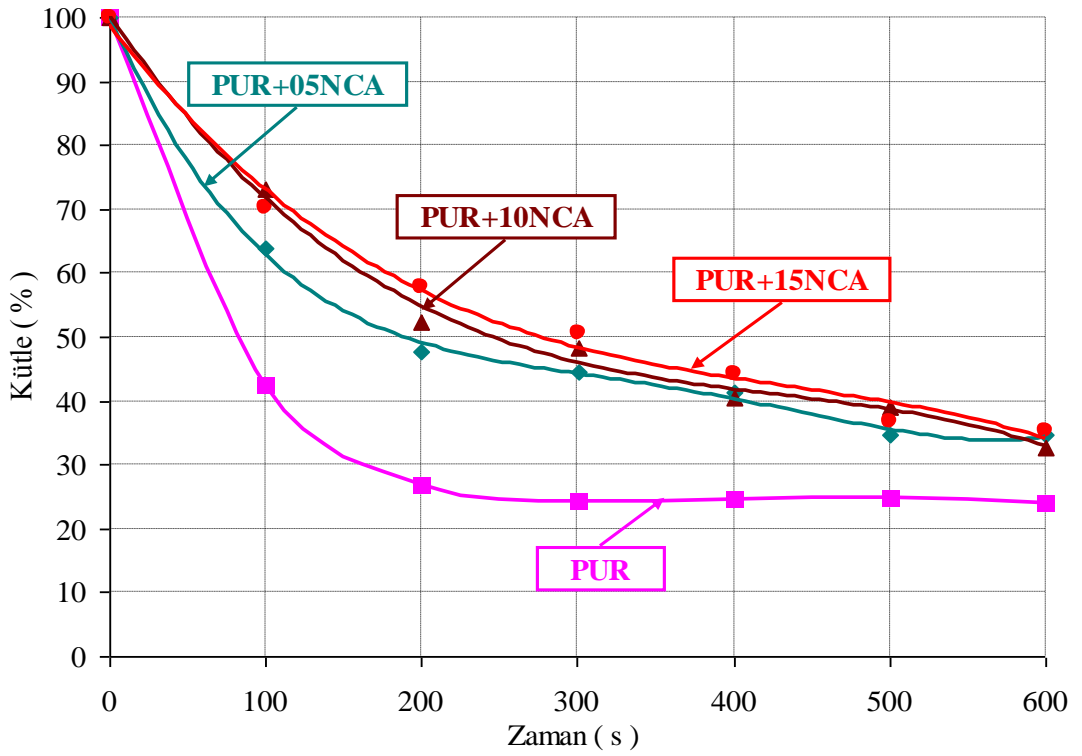


Şekil 4.49 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları

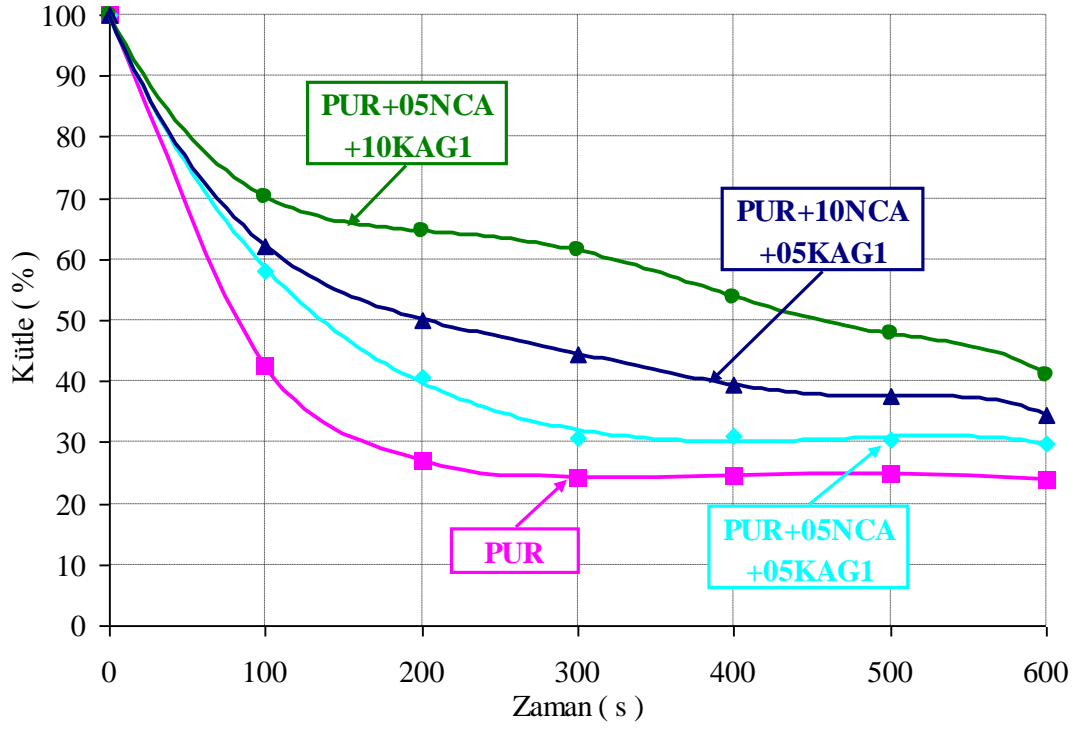
Şekil 4.51'de nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle kaybı grafiği verilmiştir. 600 s sonunda PUR için kalan kütle % 27,68 olarak ölçülürken, bu değer % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilavesi için sırasıyla % 34, 31 ve 35 olarak belirlenmiştir. Nano kalsit ve KAG1'in birlikte ilave edilmesinin kütle kaybına etkisi Şekil 4.52'de verilmiştir. PUR+05NCA+05KAG1, PUR+05NCA+10KAG1 ve PUR+10NCA+05KAG1 için kalan kütle değerleri sırasıyla % 29,69, 41,04 ve 34,34 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.50 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları



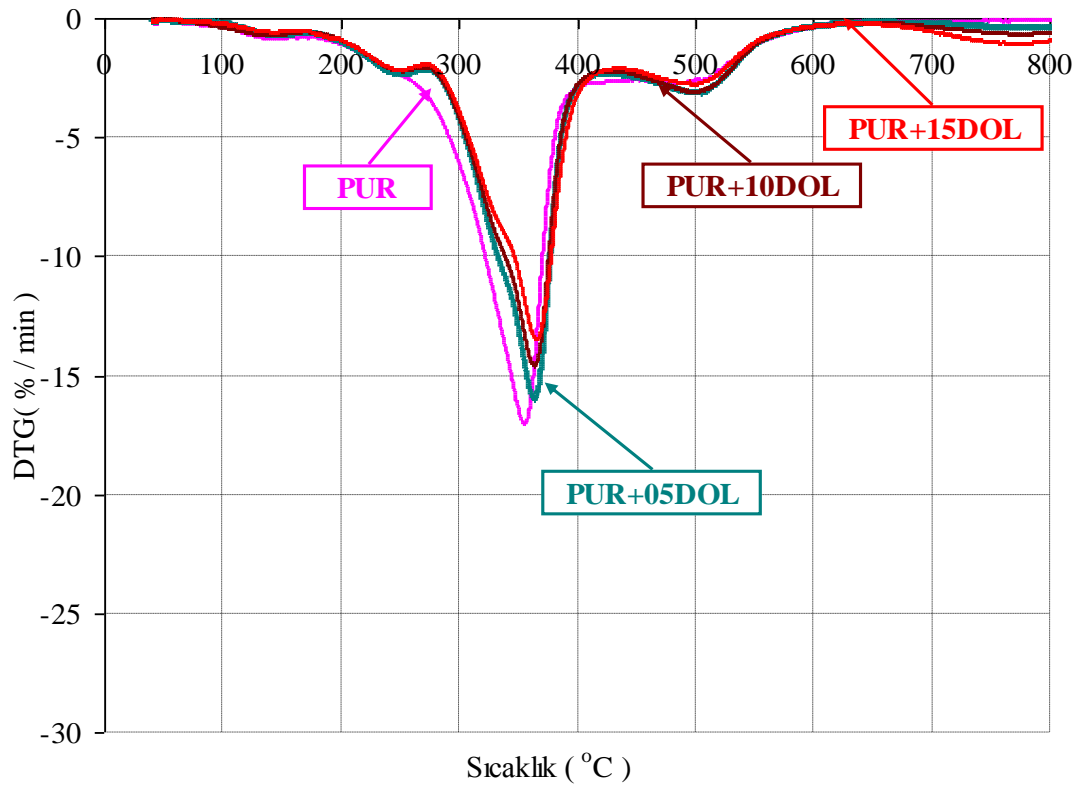
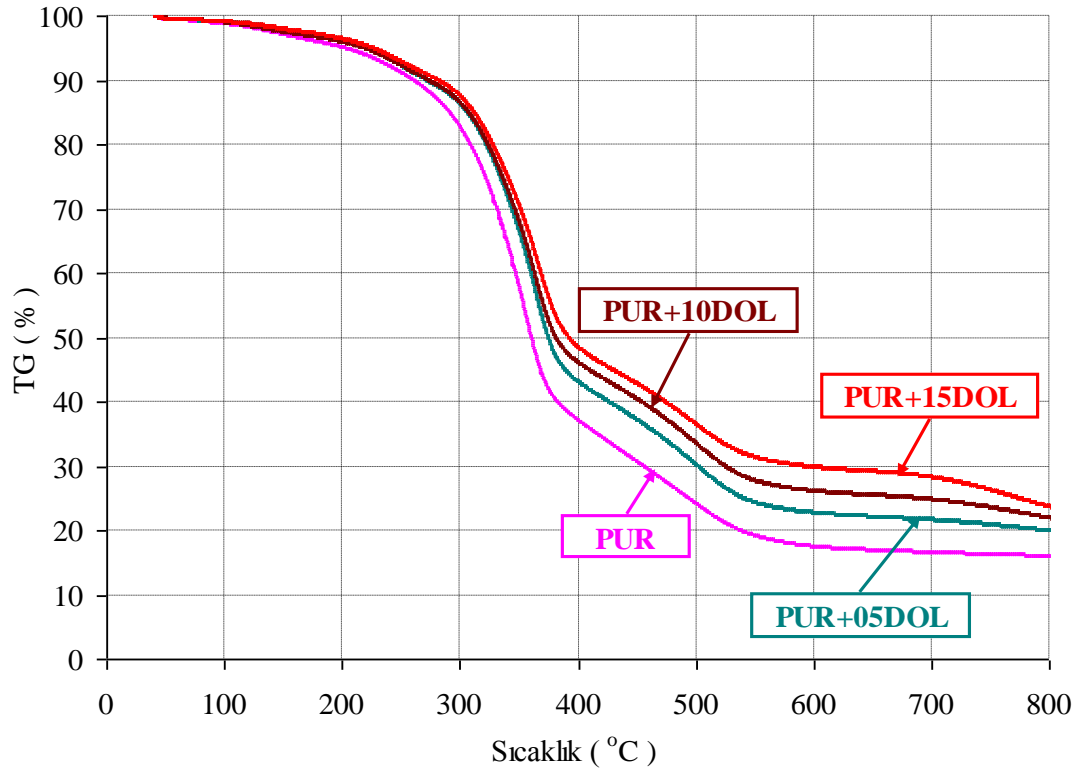
Şekil 4.51 : Nano kalsit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimi



Şekil 4.52 : Nano kalsit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimi

4.4 Dolomit ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler

PUR ve PUR/DOL rijit poliüretan köpük malzemelerin termogravimetrik analizlerinden elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.53'te ve detaylı sonuçlar da Tablo 4.7'de verilmiştir. Ana kütle kaybının gerçekleştiği $T_{\%50(m/m)}$ sıcaklığı PUR, % 5, 10 ve 15 dolomit ilavesi ile sırasıyla 360,36, 374,79, 381,2 ve 391,6 °C olarak belirlenmiştir. % 15 dolomit ilavesi % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığı yaklaşık olarak % 8 arttırmıştır. Bununla birlikte, % 15 dolomit ilavesi ikinci bozunma sıcaklığını (T_{2maks}) yaklaşık % 12 arttırmıştır. Karayıldırım ve diğ. (2006) benzer şekilde PVC ve dolomit ile yaptıkları çalışmada maksimum bozunma sıcaklığının arttığını rapor etmişlerdir. Maksimum bozunma hızı (R_{2maks}) dolomit ilavesi ile azalmıştır ve PUR, % 5, 10 ve 15 dolomit ilavesi ile sırasıyla 16,93, 15,77, 14,40 ve 13,33 %/min olarak ölçülmüştür. Dolomit ilavesinin artmasıyla malzemenin bozunma hızı düşmektedir. 800 °C'de kalan kütle miktarı % 15 dolomit ilavesi ile PUR malzemeye göre yaklaşık % 7,64 artış göstermiştir.



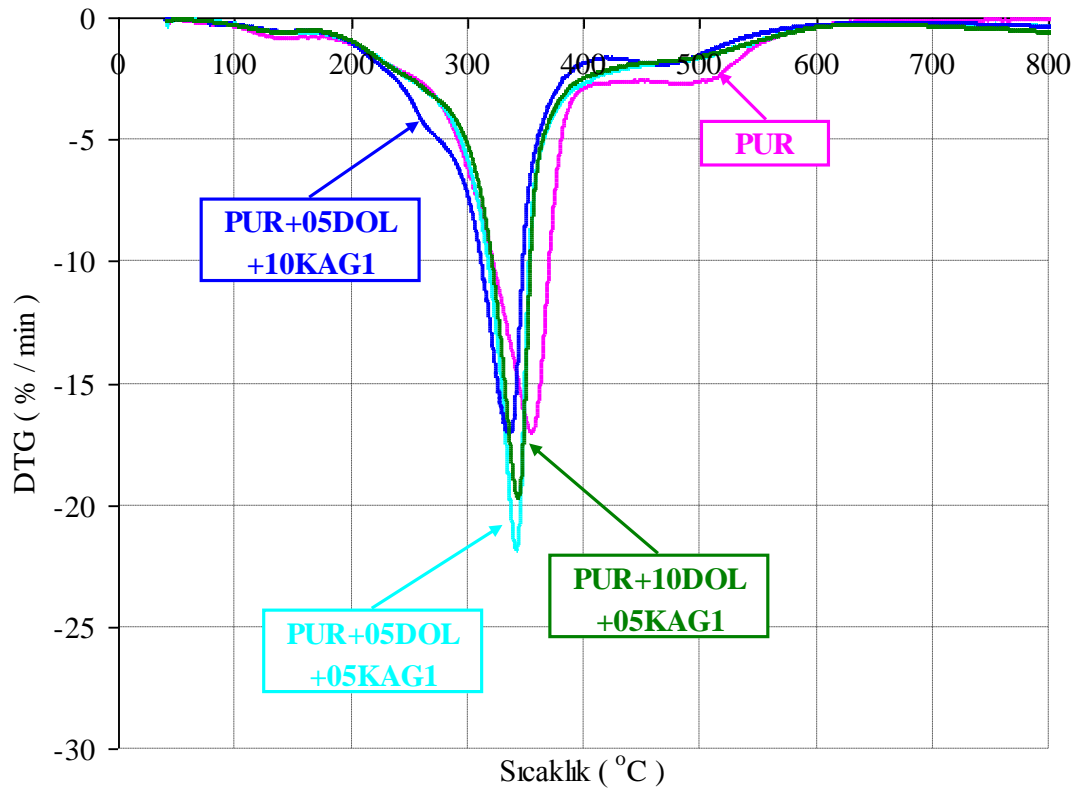
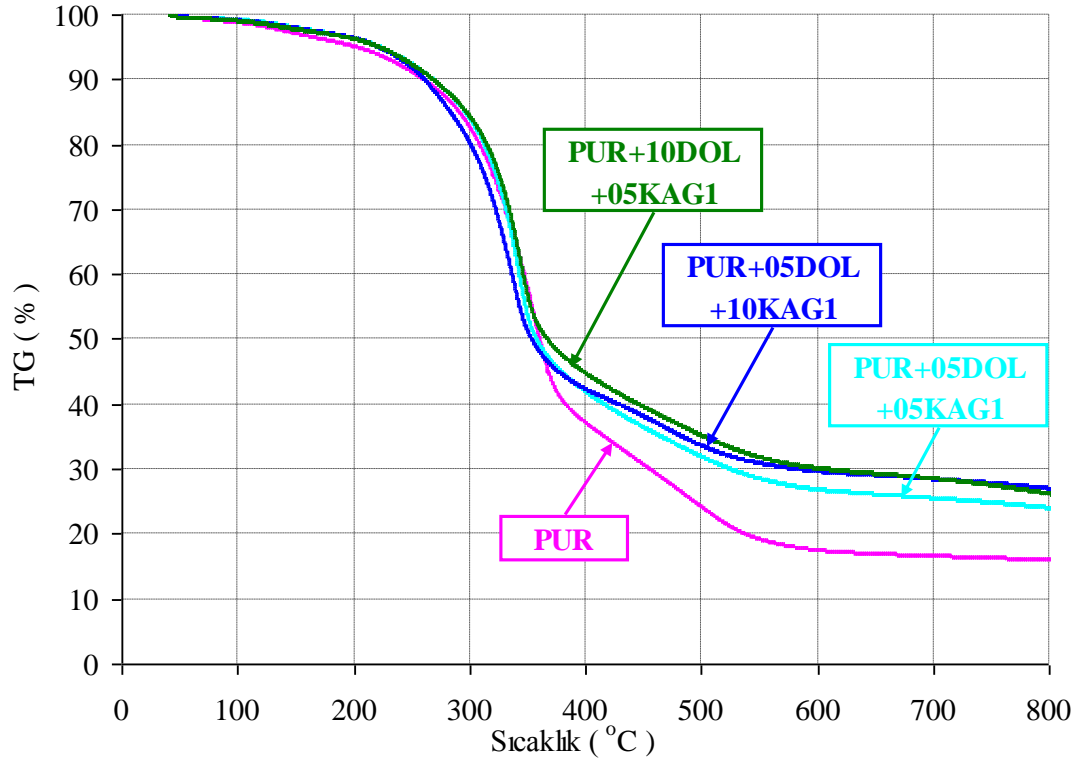
Şekil 4.53 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

Tablo 4.7: Dolomit ve dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

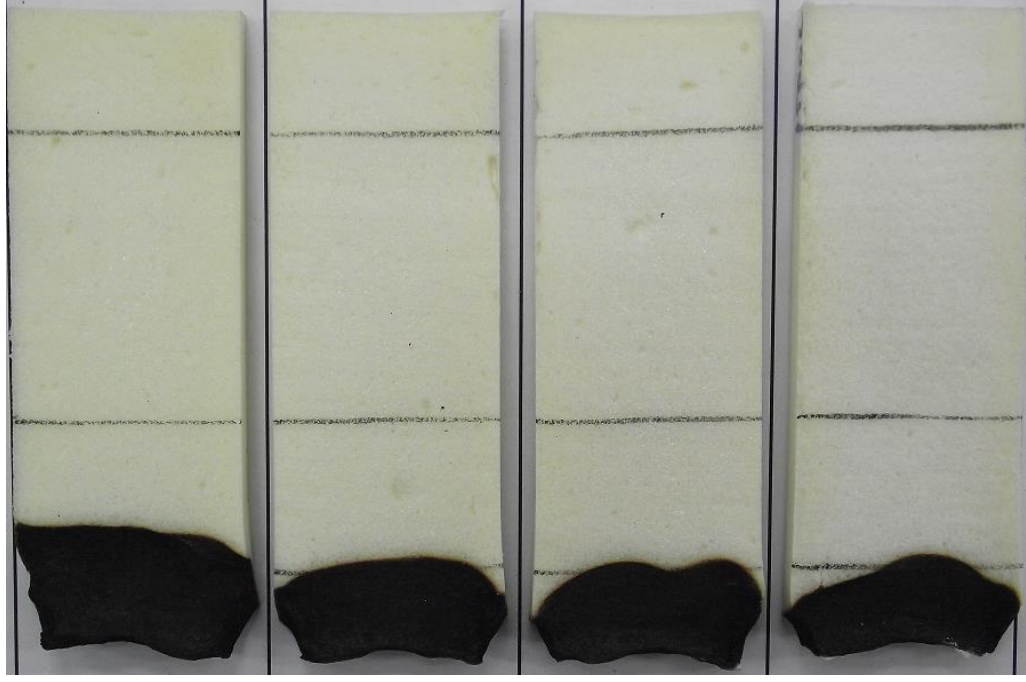
Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
PUR	201,7	260,13	360,36	143,29 -0,8218	358,54 -16,93	497,48 -2,646	16,03
PUR+05DOL	220,13	271,03	374,79	149,65 -0,6930	367,24 -15,78	509,80 -3,001	19,94
PUR+10DOL	218,07	272,71	381,20	150,74 -0,6829	367,38 -14,41	509,81 -3,035	21,93
PUR+15DOL	225,51	280,82	391,60	150,79 -0,5940	370,14 -13,34	510,75 -2,591	23,67
PUR+05DOL+05KAG1	222,17	268,42	357,79	146,35 -0,64	343,7 -21,66	493,83 -1,720	23,98
PUR+05DOL+10KAG1	221,1	260,81	353,51	148,37 -0,5891	339,25 -16,81	480,29 -1,850	26,94
PUR+10DOL+05KAG1	221,52	268,28	367,02	149,54 -0,5992	345,54 -19,52	486,28 -1,730	26,15

Isıl bozulma özelliklerine dolomit ve kabaran alev geciktiricinin (KAG1) beraber ilave edilmesinin etkisi Şekil 4.54'te verilmiştir. PUR+05DOL+05KAG1, PUR+05DOL+10KAG1 ve PUR+10DOL+05KAG1 malzemeleri için ana kütle kaybının görüldüğü sıcaklık (T_{%50(m/m)}) değerleri sırasıyla 357,79, 353,51 ve 367,02 °C olarak belirlenmiştir. Ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı % 5 DOL+ % 5 KAG1, % 5 DOL+ % 10 KAG1 ve % 10 DOL+ % 5 KAG1 malzemeleri için sırasıyla 343,7, 339,25 ve 345,54 °C olarak ölçülmüştür. Malzeme içerisinde ki KAG1 oranının artması KAG1'in erken bozunmasından dolayı bozunma sıcaklığını öne çekmektedir. Fakat bununla birlikte bozunma hızını düşürmektedir (Usta 2012, Tarakçılar 2011). 800 °C'de kalan kütle miktarının en yüksek değeri % 5 dolomit ve % 10 KAG1 ilavesi ile % 26,94 olarak elde edilmiştir.

Rijit poliüretan köpük malzemeye dolomit ilavesinin yanma direncine etkisi Şekil 4.55'te gösterilmiştir. % 5, 10 ve 15 dolomit ilavesi ile UL94 yanma testinde alev birinci referans çizgisini geçmemiştir. Farklı çalışmalarda kullanılan inorganik dolgu maddelerinin malzemenin yanıcılığını düşürdüğüne dair raporlar bulunmaktadır (Tirri ve diğ. 2012, Lindholm ve diğ. 2012, Amiri ve diğ. 2013).



Şekil 4.54 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri



PUR

PUR+05DOL

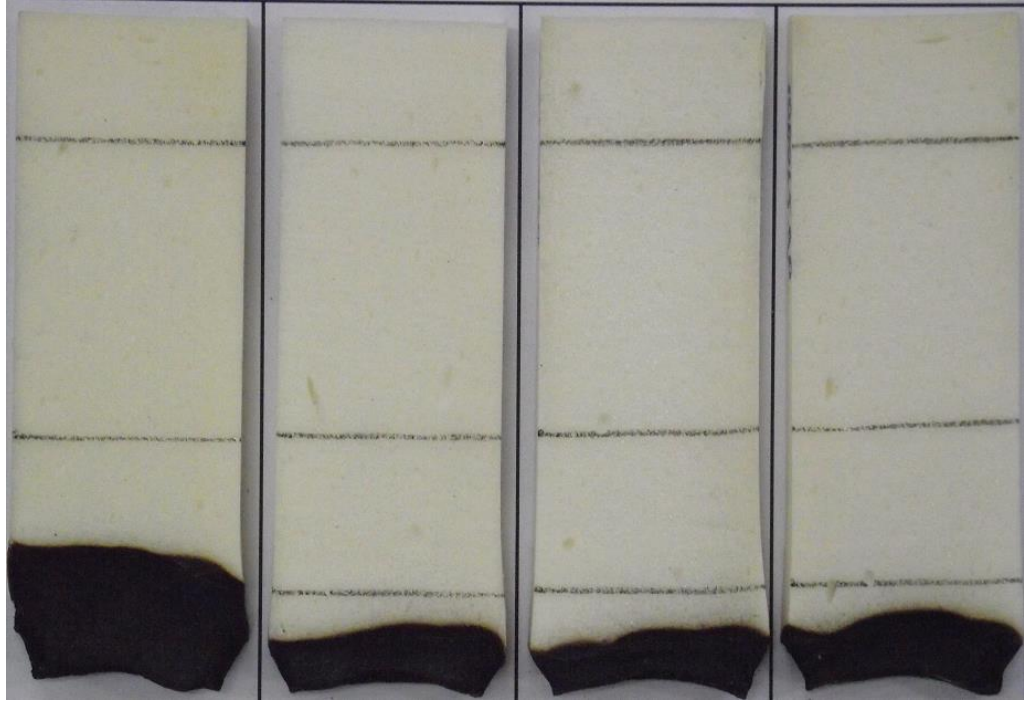
PUR+10DOL

PUR+15DOL

Şekil 4.55 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri

Köpük içerisine dolomit ile birlikte kabaran alev geciktiricinin UL94 testlerinde yanma davranışına etkisi Şekil 4.56'da verilmiştir. Dolomit ile birlikte alev geciktiricinin eklenmesi sonucunda yanabilirlik özelliğinde belirgin bir değişim gözlenirken, alev birinci referans çizgisine yaklaşmamıştır. PUR için alev ilerleme hızı 31,58 mm/min olarak hesaplanırken, diğer numuneler birinci referans çizgisini geçemediği için bu değer hesaplanmamıştır. Kabaran alev geciktirici sistemin karbonlaşmış tabaka oluşturarak yanabilir malzeme ile oksijen arasında bir bariyer etkisi yaptığı bilinmektedir.

PUR ve PUR/DOL kompozit malzemelerin ortalama hücre boyutu grafiği Şekil 4.57'de gösterilmiştir. PUR, % 5, 10 ve 15 dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları sırasıyla 689,70, 735,74, 763,64 ve 834,44 μm olarak ölçülmüştür. PUR/DOL malzemedeki gerçekleşen ortalama hücre boyutunda ki artış dolomit dolgu maddesi olarak kullanılması sonucunda ham malzemenin azaltılmasına bağlıdır. Ham malzemenin azaltılması ile kalıbın dolması için hücre boyutlarının genişlediği ve hücre boyutunun arttığı değerlendirilmektedir.



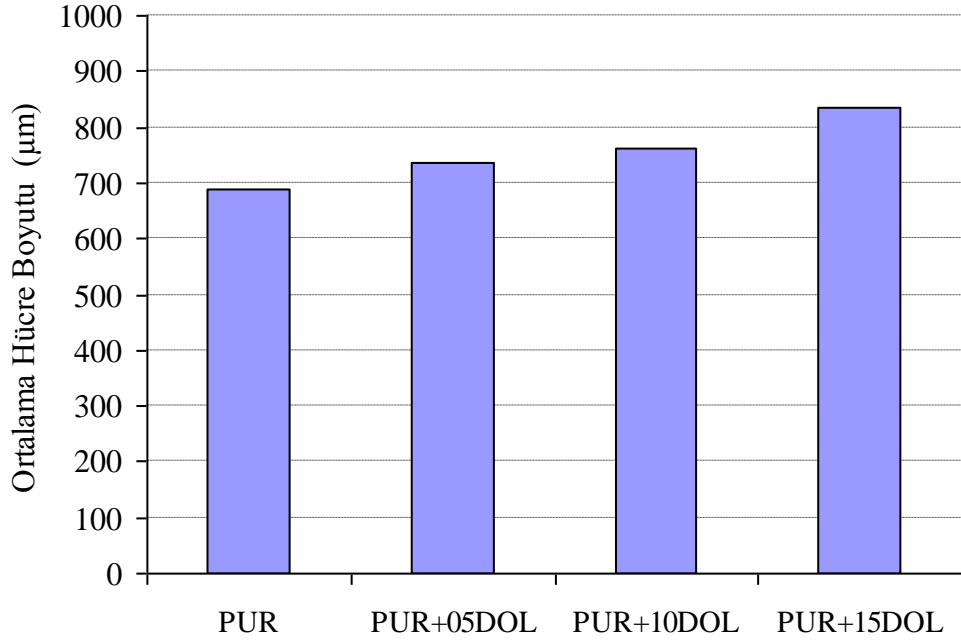
PUR

**PUR+05DOL
+05KAG1**

**PUR+05DOL
+10KAG1**

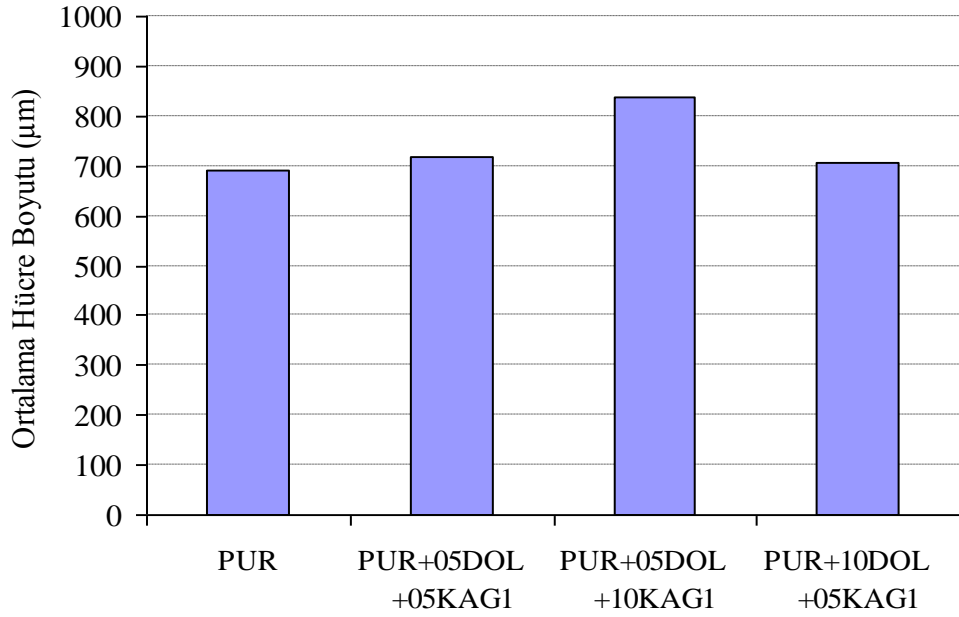
**PUR+10DOL
+05KAG1**

Şekil 4.56 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri



Şekil 4.57 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

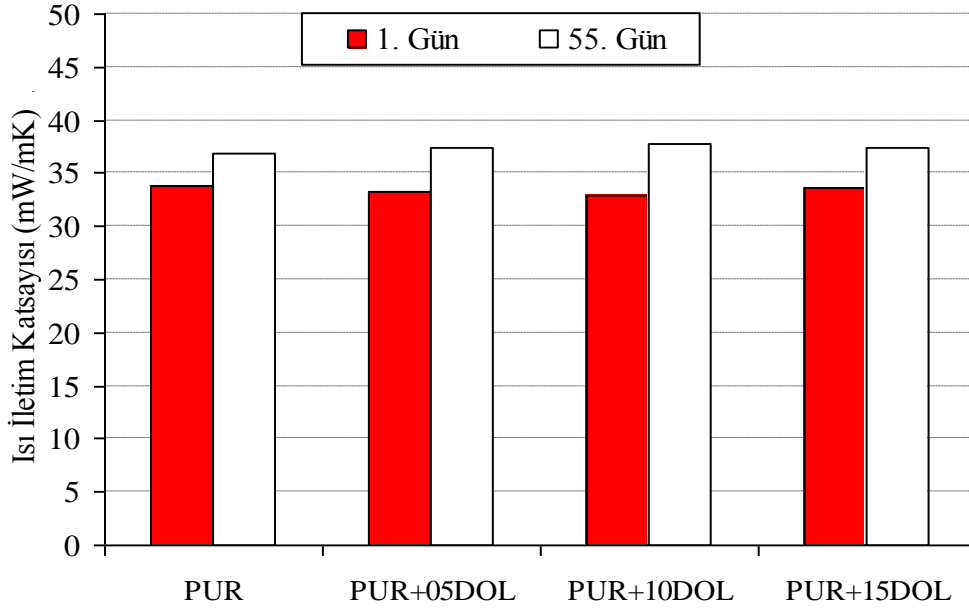
Dolomit ve kabaran alev geciktiricinin birlikte poliüretan köpük içerisine ilave edilmesinin ortalama hücre boyutuna etkisi Şekil 4.58’de gösterilmiştir. % 5 dolomit-% 5 KAG1 ve % 10 dolomit-% 5 KAG1 eklenmesi ortalama hücre boyutunu önemli derecede etkilememiştir. Bununla birlikte, % 5 dolomit ve % 10 KAG1 ilave edilmesi ile ortalama hücre boyutunda yaklaşık % 21 artış göstermiştir. Bunun yanında, ısı iletiminin hücre boyutuna ve kapalı hücre sayısına bağlı olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada kapalı hücre sayısı ölçülmemiş fakat önemli bir değişim olmadığı kabul edilmiştir.



Şekil 4.58 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

Dolomit ilavesinin ısı iletim katsayısına etkisi Şekil 4.59’da verilmiştir. PUR malzemenin ısı iletim katsayısı üretimi takip eden ilk günde ölçülmüş ve 33,8 mW/mK olarak bulunmuştur. Fakat bu değer 55 gün sonunda 36,8 mW/mK değerine yükselmiştir. Köpük malzemeye dolomit ilavesi ısı iletim katsayısını önemli derecede değiştirmemiştir. % 5, 10 ve 15 dolomit ilavesi sonucunda ısı iletim katsayısı ölçümlerinde PUR malzemenin ısı iletim katsayısı değerine yakın değerler belirlenmiştir. Birinci gün gerçekleştirilen ölçümlerde numunelerin ısı iletim katsayılarının birbirine yakın çıkmalarının nedeninin hücreler içerisindeki gazın aynı olmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Elli beşinci gün sonunda yapılan ölçümlerde meydana gelen artışlar hücreler içerisindeki gazın bir kısmının hava ile yer değiştirmesi ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte dolgu maddesi boyutunun

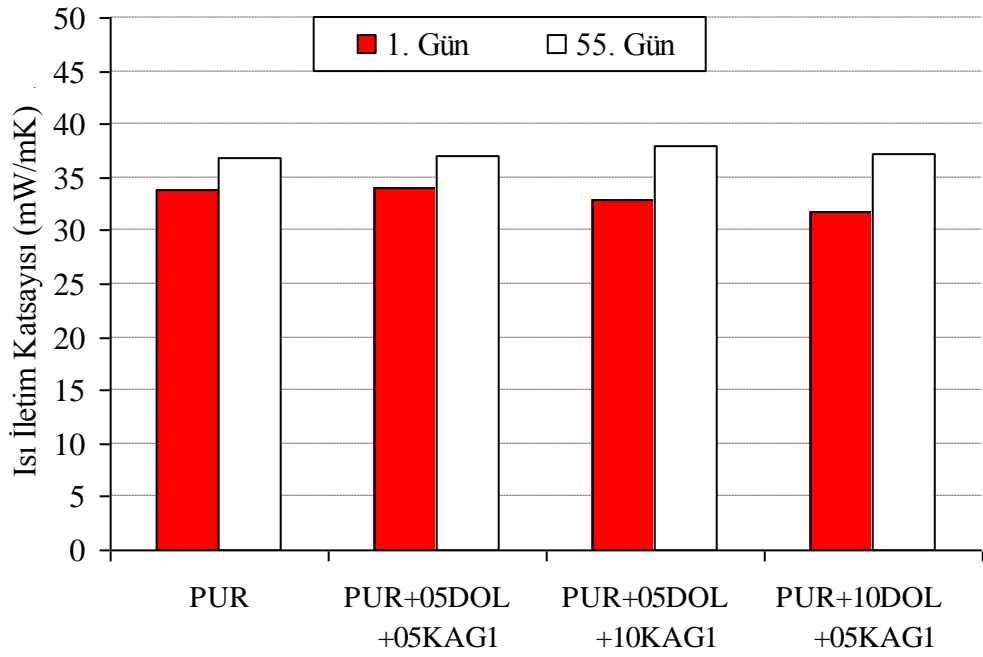
küçük olmasından dolayı hücre duvarlarına büyük zarar vermediği ve kapalı hücre sayısında önemli bir değişim olmadığı değerlendirilmektedir.



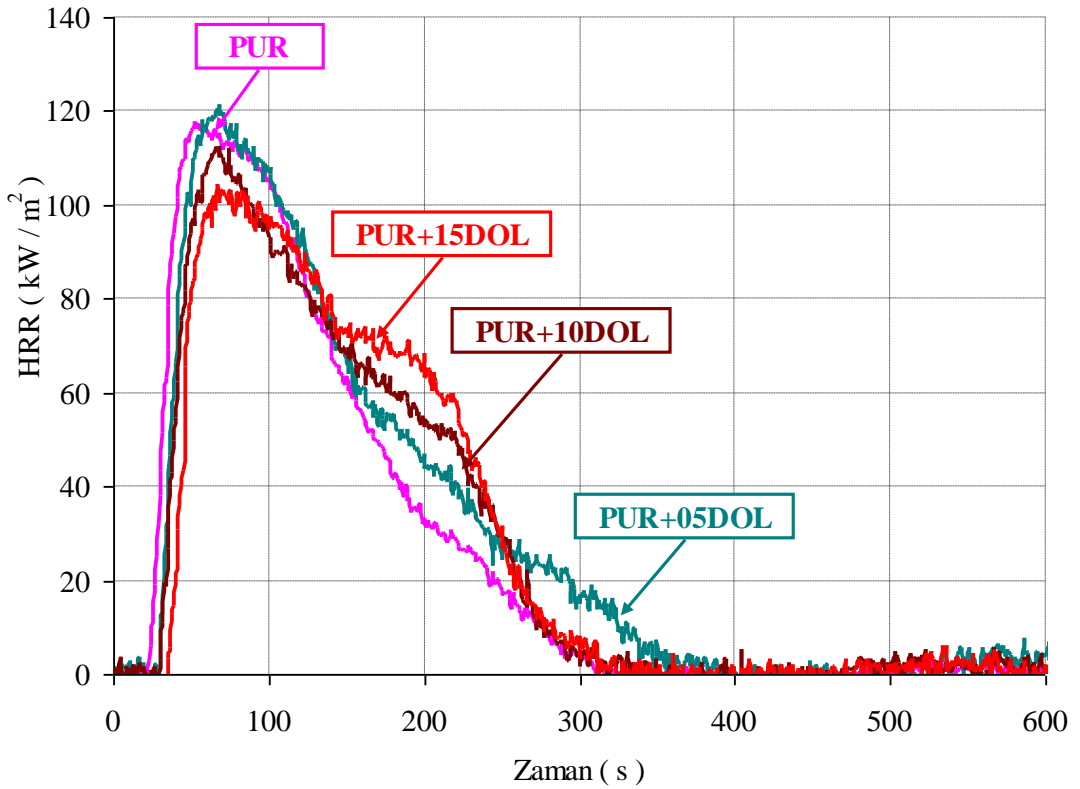
Şekil 4.59 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

Isı iletim katsayısı ölçümleri haftalık olarak gerçekleştirilmiştir. Poliüretan köpük içerisine dolomit ve KAG1 beraber ilave edilmesinin ısı iletim katsayısına etkisi Şekil 4.60'da gösterilmiştir. Birinci gün yapılan ölçümlerde % 5 dolomit-% 5 KAG1 ilavesi içeren köpük malzemenin ısı iletim katsayısı PUR malzemeye çok yakın bir değer gösterirken, % 5 dolomit-% 10 KAG1 ve % 10 dolomit-% 5 KAG1 ilavesi içeren köpük malzemenin ısı iletim katsayısı değeri PUR malzemeye göre daha düşük ölçülmüştür. PUR+05DOL+10KAG1 ve PUR+10DOL+05KAG1 için ısı iletim katsayısı değerleri sırasıyla 32,9 ve 31,7 mW/mK olarak ölçülmüştür.

Dolomit ve kabaran alev geciktirici ilavesi içeren rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deneyleri sonucunda dolomit ilavesi içeren numunelerde kullanılan dolgu maddesinin numunenin üstünde beyaz bir tortu halinde biriktiği açıkça görülmüştür. Bununla birlikte kabaran alev geciktirici içeren numunelerde ise yüzeyde oluşan katman görülmüştür. Rijit poliüretan köpük malzemeye dolomit ilavesinin ısı yayılım hızına etkisi Şekil 4.61'de verilmiştir.



Şekil 4.60 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları



Şekil 4.61 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

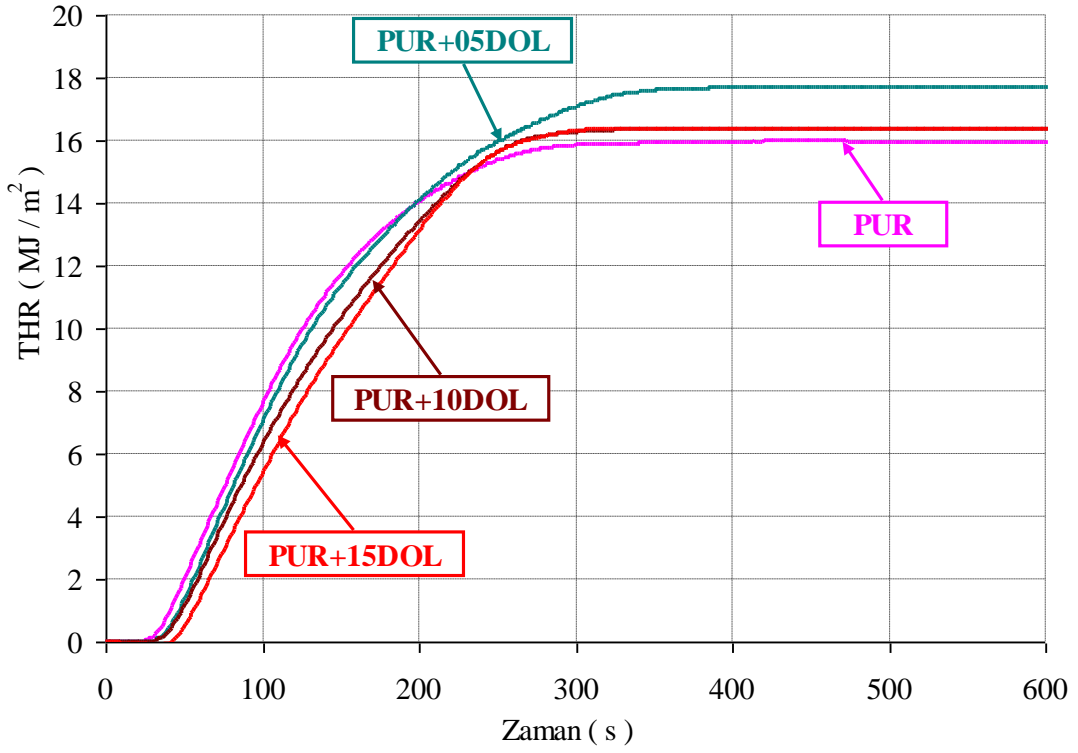
Dolomit ilavesi ısı yayılım hızında bir miktar artış göstermiş, bunun yanında tutuşma zamanında artışa neden olmuştur. Tablo 4.8’de dolomit ve dolomit/KAG1 ilaveli poliüretan köpüklerin konik kalorimetre deneylerinden elde edilen değerler verilmiştir. Maksimum ısı yayılım hızı değeri PUR malzeme için 117 kW/m² iken bu değer % 5, 10 ve 15 dolomit ilavesi için sırasıyla 120, 112 ve 103 kW/m² olarak ölçülmüştür. % 5 dolomit ilavesi ile az miktarda artış görülürken % 10 ve % 15 dolomit ilavesi için azalma tespit edilmiştir. Bununla birlikte FPI değerinde dolomit ilavesi sonucunda artış belirlenmiştir. FPI değeri % 15 dolomit ilavesi için 0,31 m²s/kW olarak hesaplanmıştır. Toplam ısı yayılım miktarının dolomit ilavesi ile değişimi Şekil 4.62’de gösterilmiştir. 300 s sonunda ki toplam ısı yayılım miktarı PUR, % 5, 10 ve 15 dolomit ilavesi için sırasıyla 15,86, 17,06, 16,27 ve 16,30 MJ/m² olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte kalan kütle miktarı dolomit ilavesi ile artış göstermiş, % 15 dolomit ilavesi için yaklaşık olarak PUR malzemeye göre % 67,5 artış belirlenmiştir.

Tablo 4.8: Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

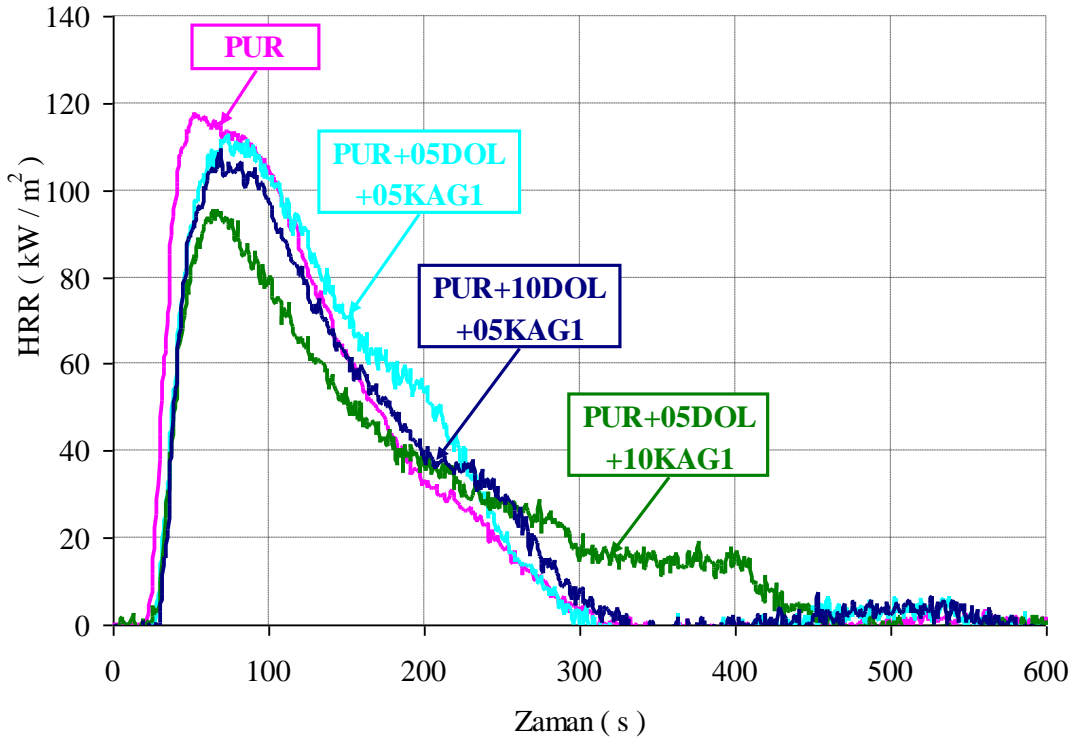
Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (180 s için) (kW/m ²)	THR (300 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
PUR	22	117	0,171	72,85	15,86	22,30
PUR+05DOL	28	120	0,233	72,72	17,06	31,29
PUR+10DOL	29	112	0,259	68,03	16,27	35,81
PUR+15DOL	32	103	0,311	65,29	16,30	37,37
PUR+05DOL +05KAG1	26	111	0,234	70,36	16,18	32,12
PUR+05DOL +10KAG1	25	95	0,263	55,55	13,56	34,42
PUR+10DOL +05KAG1	30	109	0,275	64,27	15,04	31,30

Dolomit ve kabaran alev geciktiricinin beraber ilavesinin HRR ve THR değerlerine etkisi Şekil 4.63 ve Şekil 4.64’te verilmiştir. KAG1 ilavesi ile birlikte maksimum ısı yayılım hızı değeri bir miktar düşüş göstermiştir. En fazla düşüş % 5 dolomit ve % 10 KAG1 ilavesi ile elde edilmiş ve PUR malzemeye göre % 18,8 azalmıştır. 300 s sonundaki toplam ısı yayılım miktarı PUR+05DOL+05KAG1,

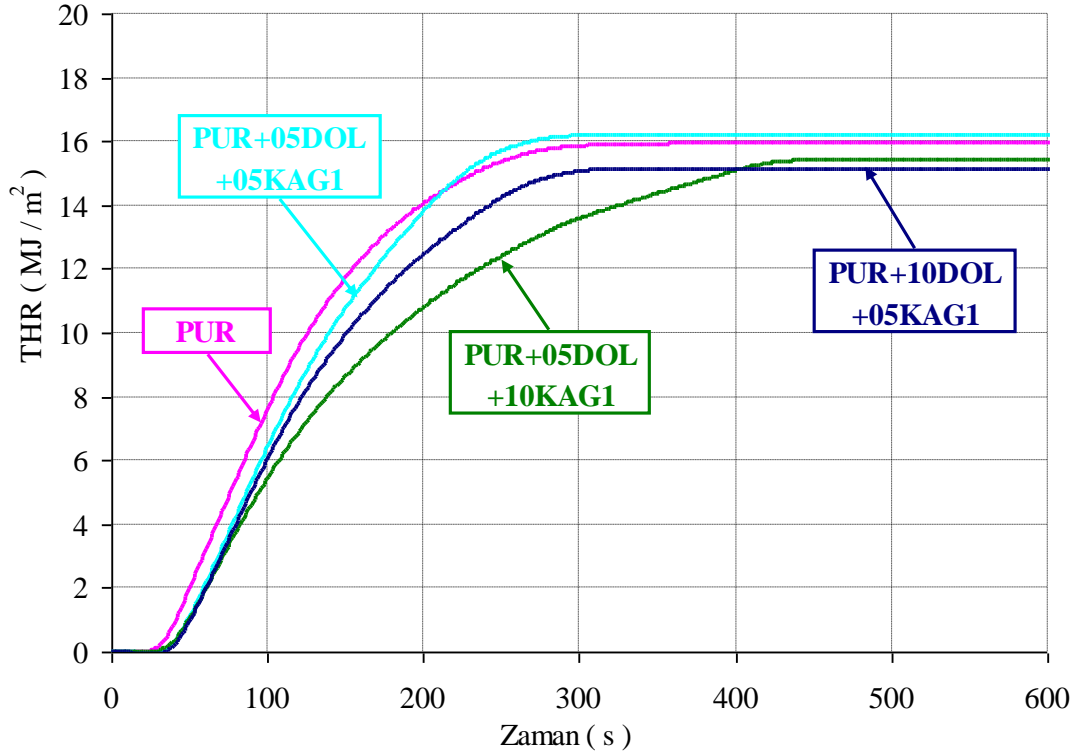
PUR+05DOL+10KAG1 ve PUR+10DOL+05KAG1 için sırasıyla 16,18, 13,56 ve 15,04 MJ/m² olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.62 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayımları



Şekil 4.63 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

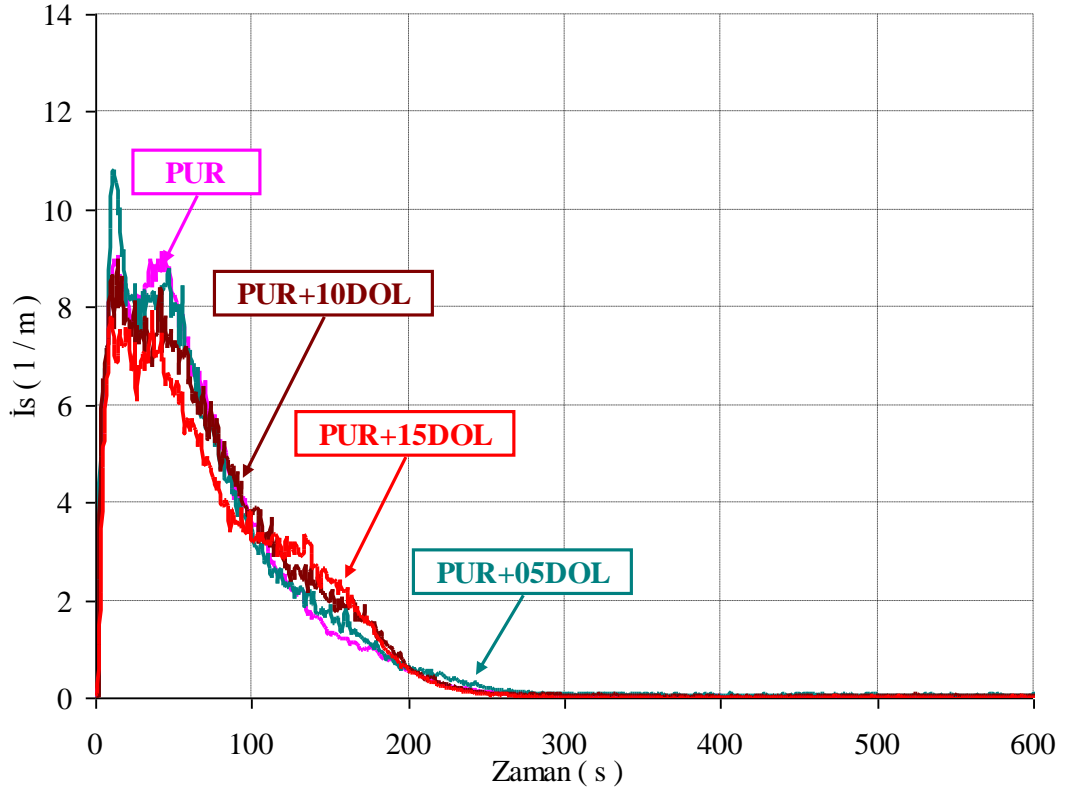


Şekil 4.64 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları

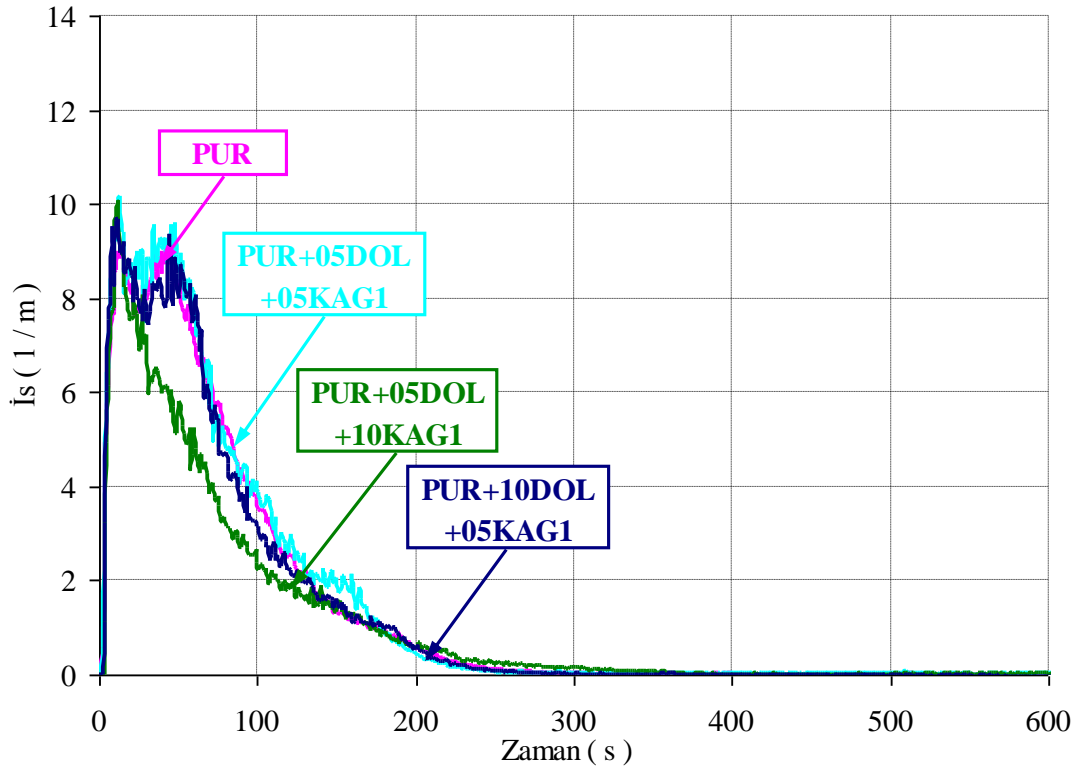
Bununla birlikte malzemenin yangın emniyet derecesini gösteren FPI değeri en yüksek % 15 dolomit ilavesi ile elde edilmiştir ($0.311 \text{ m}^2 \cdot \text{s}/\text{kW}$). Ortalama ısı yayılım değeri (AHRR) ise en düşük değerini % 5 dolomit ve % 10 KAG1 ilavesi ile almıştır ($55,55 \text{ kW}/\text{m}^2$). Kabaran alev geciktirici ile dolomit inorganik dolgu maddesi arasında oluşan sinerjik etkinin ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım miktarında olumlu bir etki yaptığı açıkça görülmektedir.

Dolomit ve dolomit/KAG1 ilavesinin is emisyonuna etkisi Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'da gösterilmiştir. Dolomitin tek başına veya kabaran alev geciktirici ile kullanılması sonucunda is emisyonunda belirgin bir değişim görülmesine de % 5 dolomit ve % 10 KAG1 ilavesi ile bir miktar düşüş belirlenmiştir. CO emisyonu % 5, 10 ve 15 dolomit ilavesiyle kademeli olarak düşüş göstermiştir (Şekil 4.67). PUR için maksimum CO emisyon miktarı yaklaşık 350 ppm olarak ölçülürken bu değer % 15 dolomit ilavesi ile 235 ppm değerine düşmüştür. Dolomit ve alev geciktiricinin beraber kullanılmasının CO emisyonuna etkisi Şekil 4.68'de verilmiştir. % 5 dolomit ve % 5 KAG1 ilavesi CO emisyonunda belirgin bir değişim göstermez iken, % 5

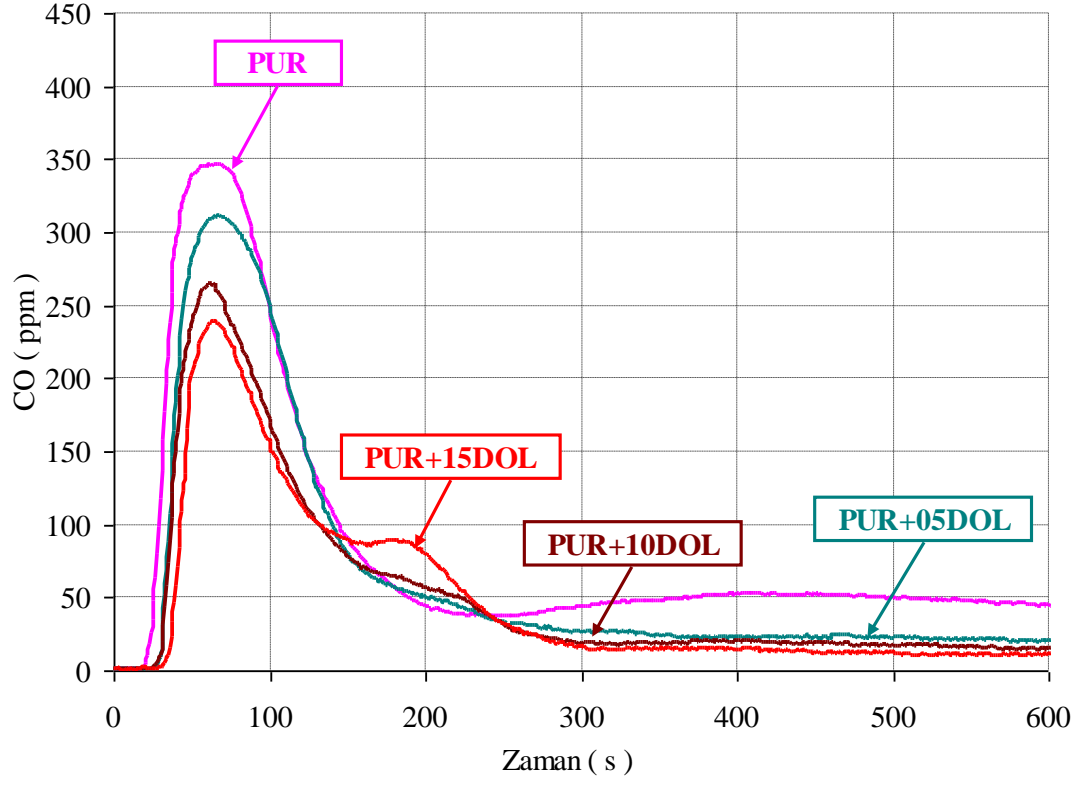
DOL-% 10 KAG1 (268,87 ppm) ve % 10 DOL-% 5 KAG1 (308,42 ppm) ilavesi ile CO emisyonlarında azalma belirlenmiştir.



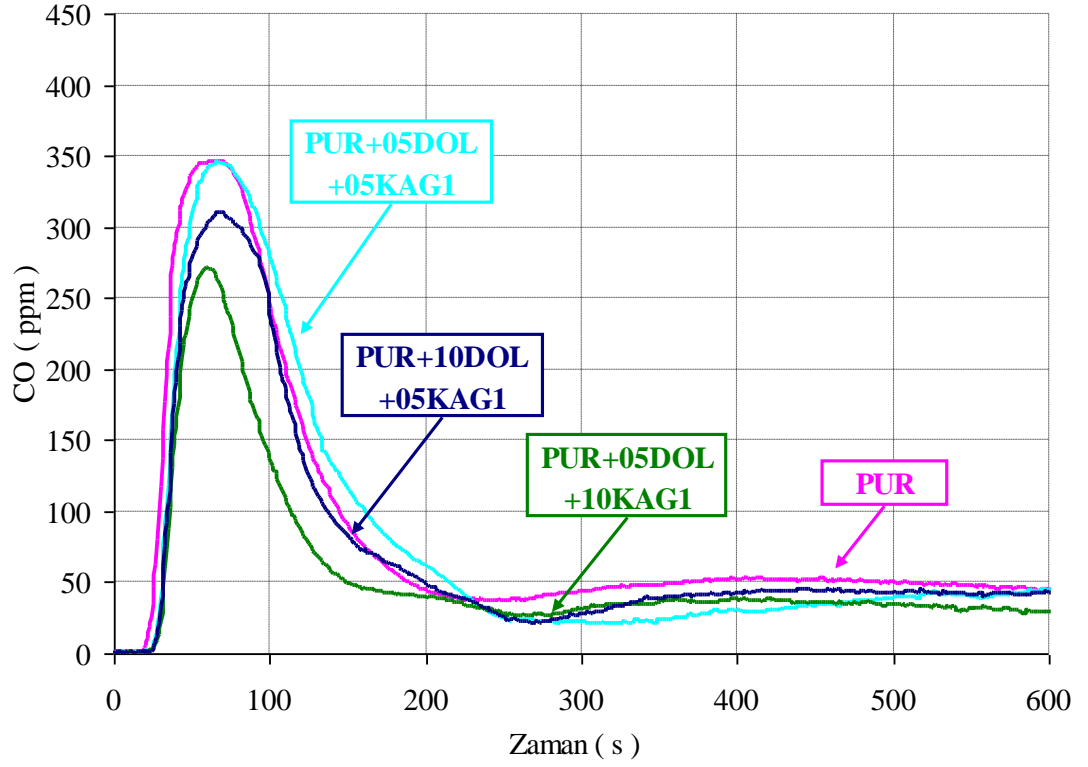
Şekil 4.65 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları



Şekil 4.66 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları

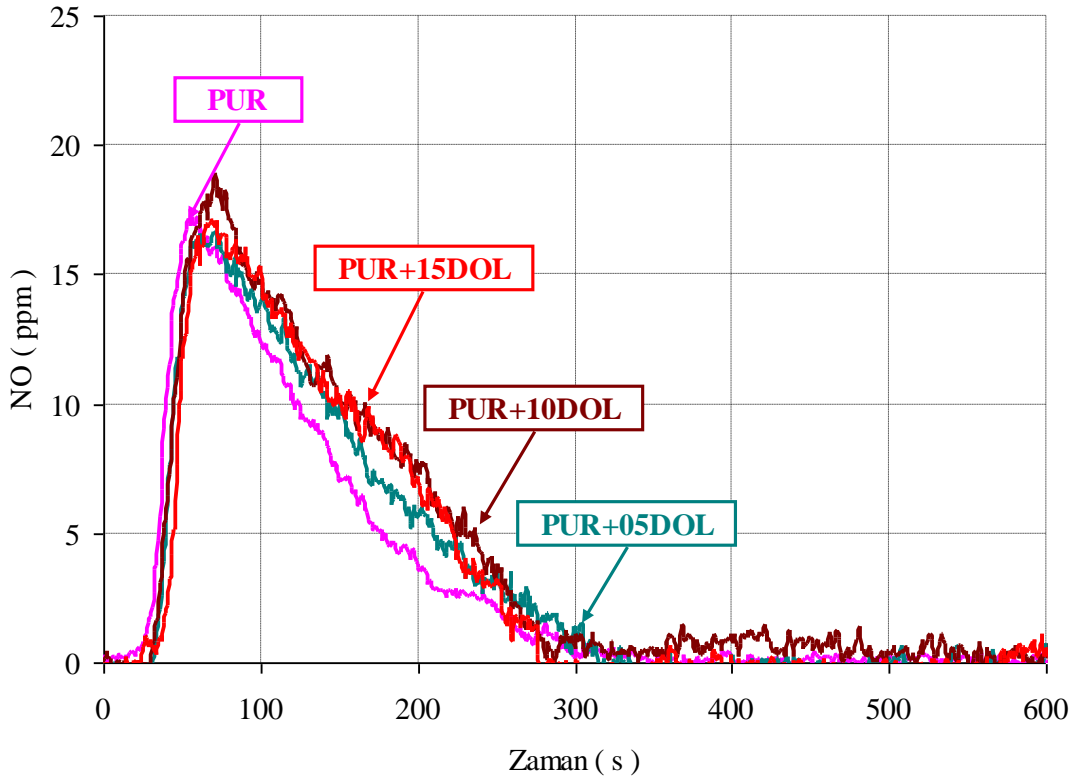


Şekil 4.67 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



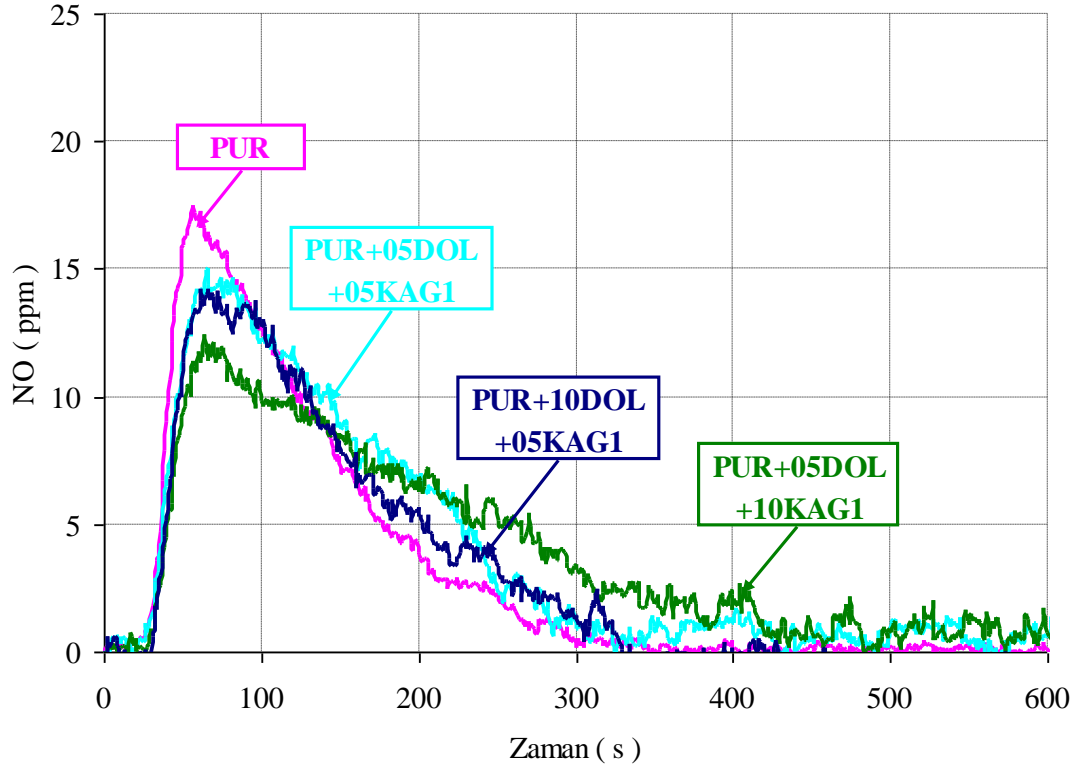
Şekil 4.68 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları

CO₂ emisyonunda dolomitin tek başına kullanılması sonucunda bir miktar artış tespit edilmiştir. Bununla birlikte KAG1 ile beraber ilave edilmesi sonucunda CO₂ emisyonunda azalma belirlenmiştir. CO₂ emisyonu maksimum değeri PUR, % 15 dolomit ve % 5 dolomit-% 10 KAG1 ilavesi için sırasıyla % 0,33, 0,29 ve 0,24 olarak ölçülmüştür. NO emisyonunun HRR eğrisine benzer şekilde dolomit ilave edilmesiyle bir miktar artış gösterdiği Şekil 4.69'da görülmektedir. KAG1 ilave edilmesi ile maksimum NO emisyonu değeri azalma gösterirken, deneyin ilerleyen zamanlarında PUR malzemeye göre daha fazla NO emisyonu belirlenmiştir (Şekil 4.70). PUR, % 15 dolomit ve % 5 dolomit- % 10 KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemenin maksimum NO emisyon değerleri sırasıyla 17,49, 17,09 ve 12,03 ppm olarak ölçülmüştür.

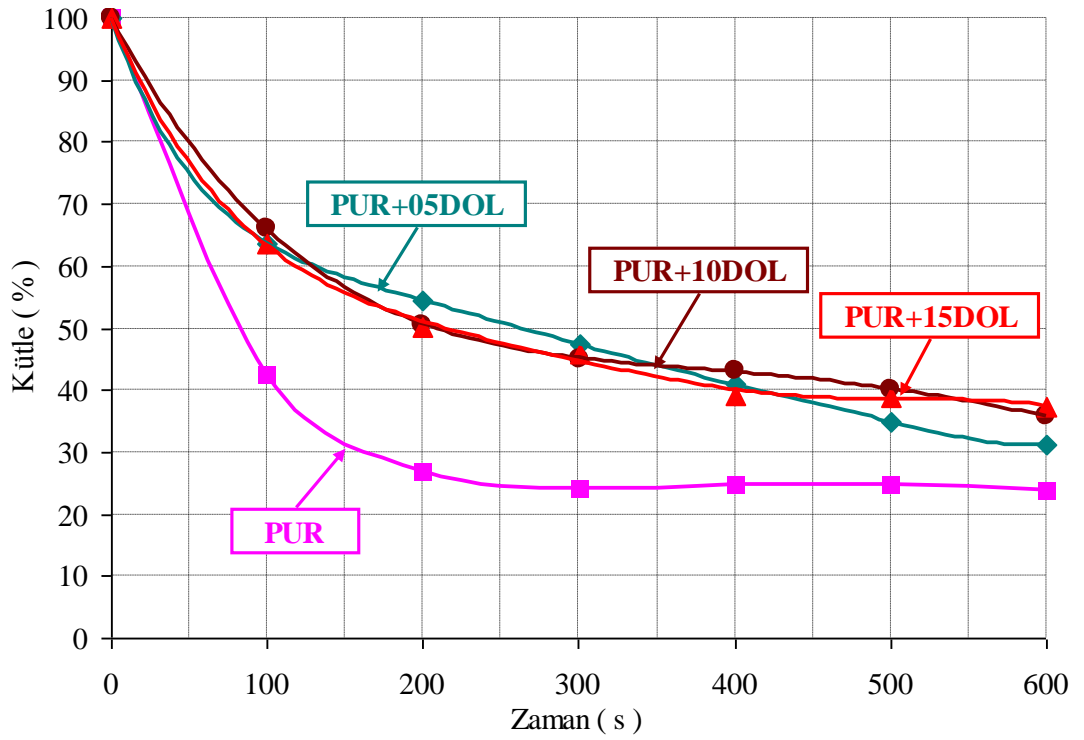


Şekil 4.69 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları

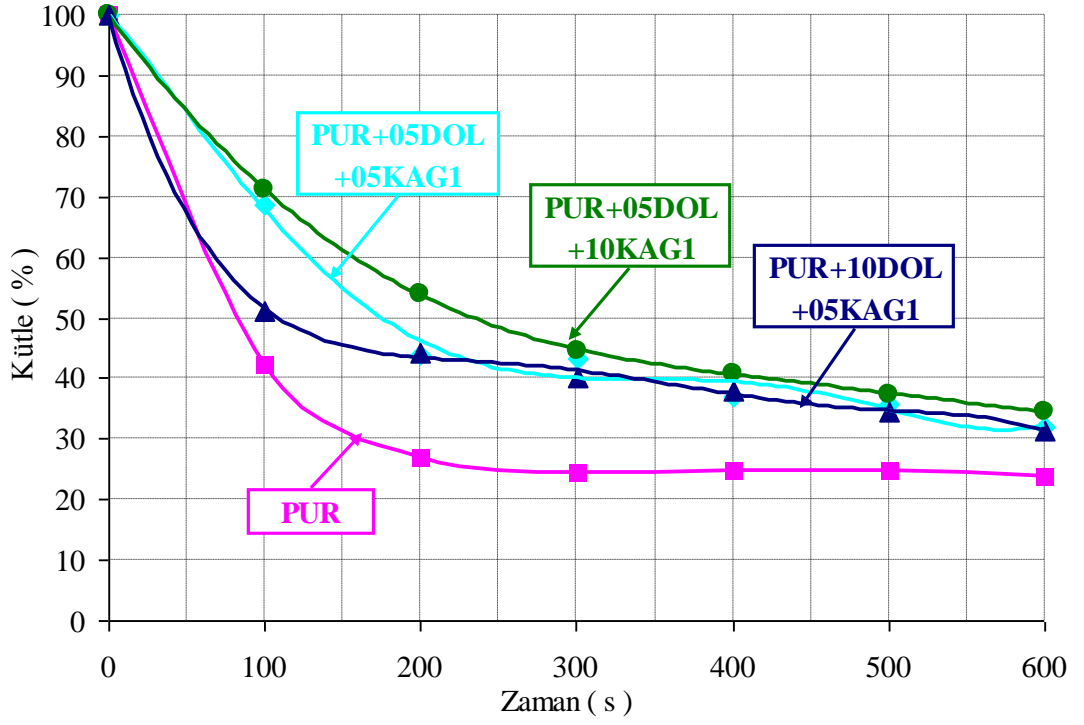
Şekil 4.71'de rijit poliüretan köpük malzemeye dolomit ilavesinin zamana bağlı olarak kütle kaybına etkisi verilmiştir. % 5, 10 ve 15 dolomit ilavesi için kalan kütle miktarı % 31,3, 35,81 ve 37,37 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte dolomit ve KAG1 ilavesinin kütle kaybına etkisi Şekil 4.72'de gösterilmiştir.



Şekil 4.70 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları



Şekil 4.71 : Dolomit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri



Şekil 4.72 : Dolomit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

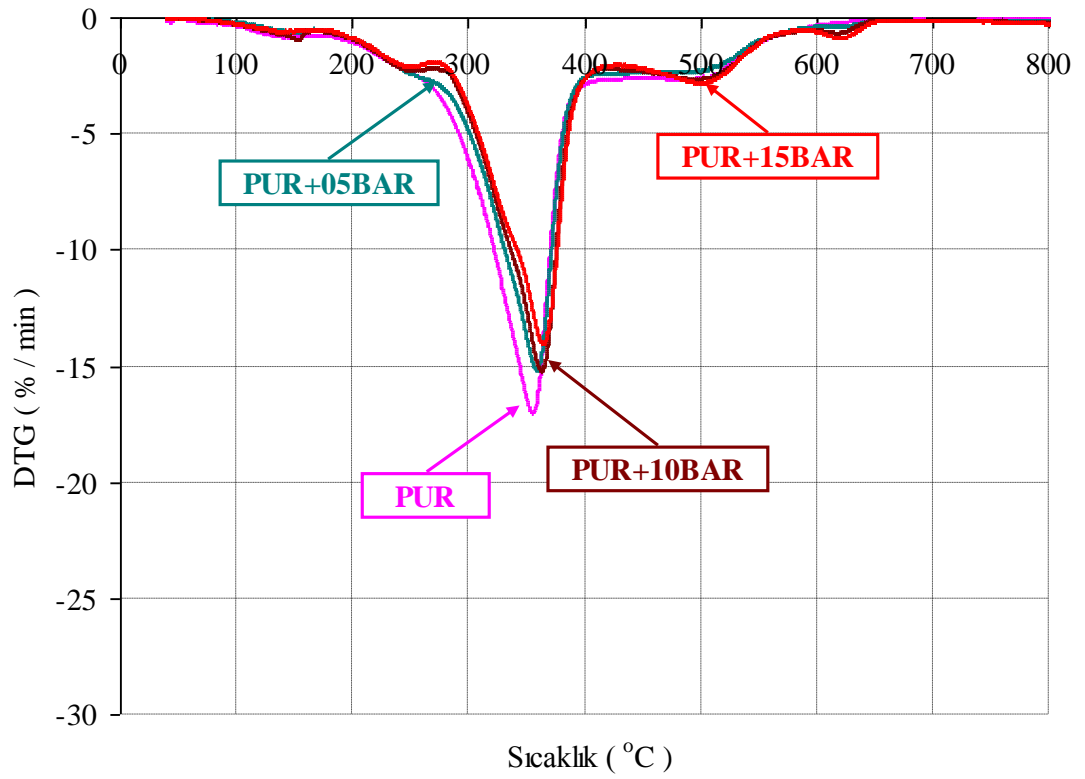
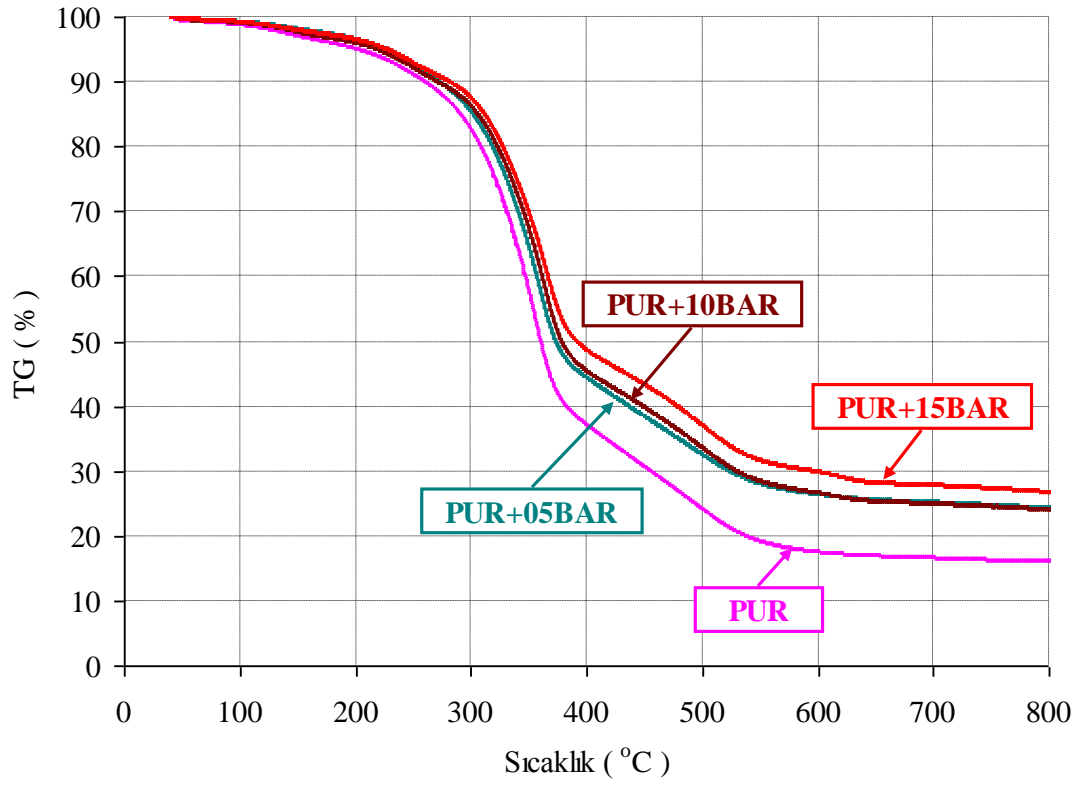
PUR+05DOL+05KAG1, PUR+05DOL+10KAG1 ve PUR+10DOL+05KAG1 malzemeleri için kalan kütle oranları sırasıyla % 32,13, 34,42 ve 31,30 olarak belirlenmiştir. Malzeme içerisinde dolgu/katkı maddesinin artmasıyla kalan kütle miktarının artması beklenen bir durumdur.

Hu ve Wang (2013) rijit poliüretan köpük malzemeye esneyebilir grafit ve amonyum polifosfat kabaran alev geciktirici ilave etmişlerdir. Gerçekleştirdikleri konik kalorimetre deneyi sonucunda kabaran alev geciktiricinin yanma esnasında oluşturduğu tabakanın yanma bölgesi ile yanan malzeme arasında ki ısı transferini engelleyerek altta kalan malzemeyi koruması sonucunda benzer şekilde kalan kütle miktarında önemli bir artış meydana geldiğini rapor etmişlerdir.

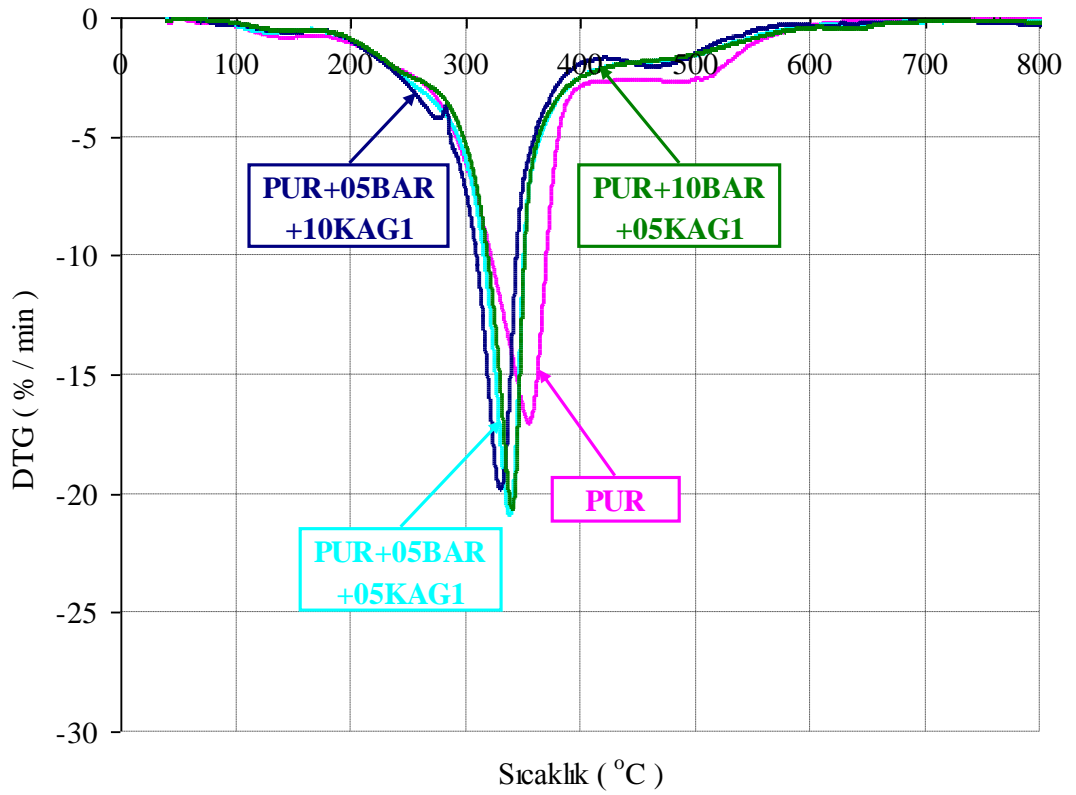
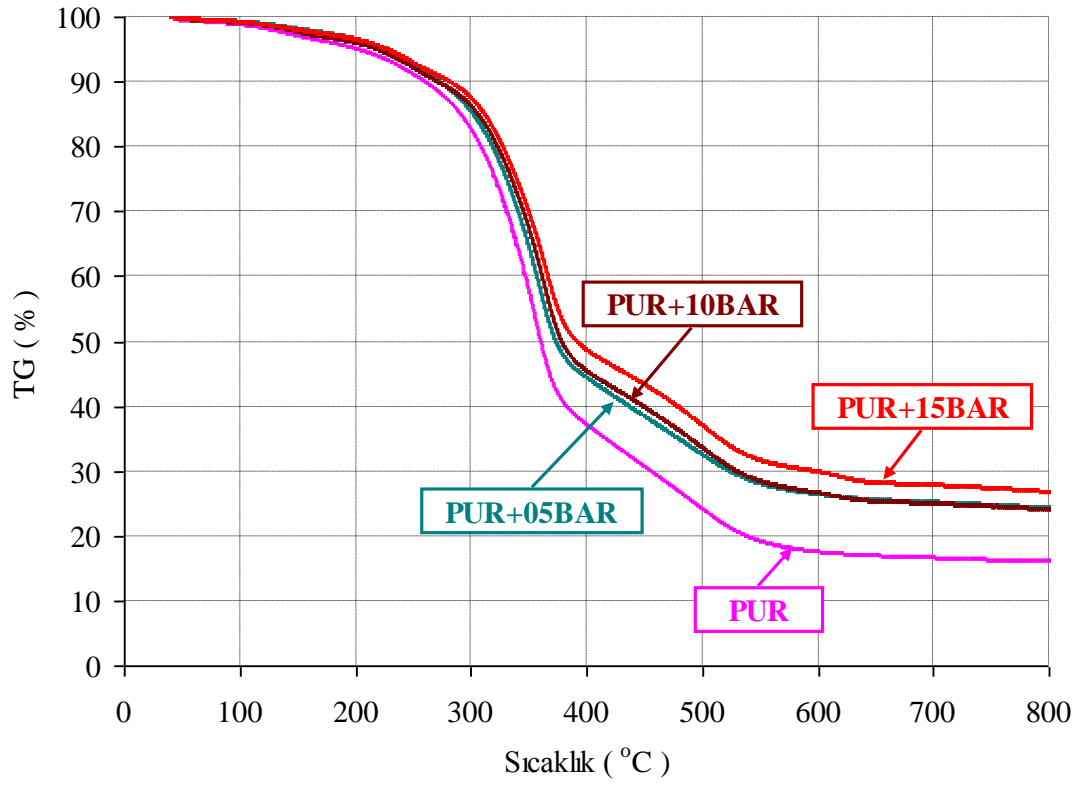
4.5 Barit ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler

Şekil 4.73'te PUR, % 5, 10 ve 15 barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG grafikleri verilmiştir. Maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ($T_{\%50(m/m)}$) % 5, 10 ve 15 barit ilave ile sırasıyla 373,44, 378,39 ve 390,96 °C olarak ölçülmüştür. Maksimum bozunma sıcaklığı (T_{2maks}) aynı numuneler için sırasıyla 361,32, 365,55 ve 366,54 °C olarak belirlenmiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı barit ilavesiyle artmıştır, % 15 barit ilavesi ile PUR malzemeye göre 36 °C artış göstermiştir. Gao ve diğ. (2011^b) BaSO₄/poli(etilen terafilat) (PET) nano kompozit malzemeyle yaptıkları çalışmada benzer bir şekilde BaSO₄ ilavesinin % 2 kütle kaybının görüldüğü sıcaklığı ve maksimum bozunma sıcaklığını ham malzemeye göre arttırdığını belirtmişlerdir. 800 °C'deki kalan kütle miktarı barit eklenmesiyle artmıştır. % 15 barit ilavesi ile kalan kütle miktarı PUR malzemeye göre yaklaşık olarak % 40 artış göstermiştir. Qu ve diğ. (2006) kopolyester kompozit içerisinde BaSO₄ oranının % 5'e arttırılmasıyla 560 °C'de kalan kütle miktarını % 8,9'dan % 14,9'a çıkardığını rapor etmişlerdir. Benzer şekilde Guo (2008) kopolimer malzeme içerisinde BaSO₄ miktarının artmasıyla 800 °C'de kalan kütle miktarını arttırdığını belirtmiştir.

PUR, PUR+05BAR+05KAG1, PUR+05BAR+10KAG1 ve PUR+10BAR+05KAG1 numunelerinin TG ve DTG eğrileri Şekil 4.74'te gösterilmiştir. % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ($T_{\%50(m/m)}$) değeri PUR, PUR+05BAR+05KAG1, PUR+05BAR+10KAG1 ve PUR+10BAR+05KAG1 malzemeleri için sırasıyla 357,15, 353,5 ve 370,18 °C olarak ölçülmüştür. İkinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı (T_{2maks}) değeri PUR+05BAR+05KAG1, PUR+05BAR+10KAG1 ve PUR+10BAR+05KAG1 malzemeleri için sırasıyla 340,13, 332,63 ve 342,36 °C olarak belirlenmiş ve tüm numuneler içinde PUR+15BAR en yüksek T_{2maks} değerini vermiştir (366,54 °C). Maksimum bozunma hızının (R_{2maks}) en düşük değeri PUR+15BAR ve PUR+15KAG1 numuneleri için 13,99 ve 13,86 %/min olarak elde edilmiştir. TG ve DTG analizlerinden elde edilen değerler detaylı olarak Tablo 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.73 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri



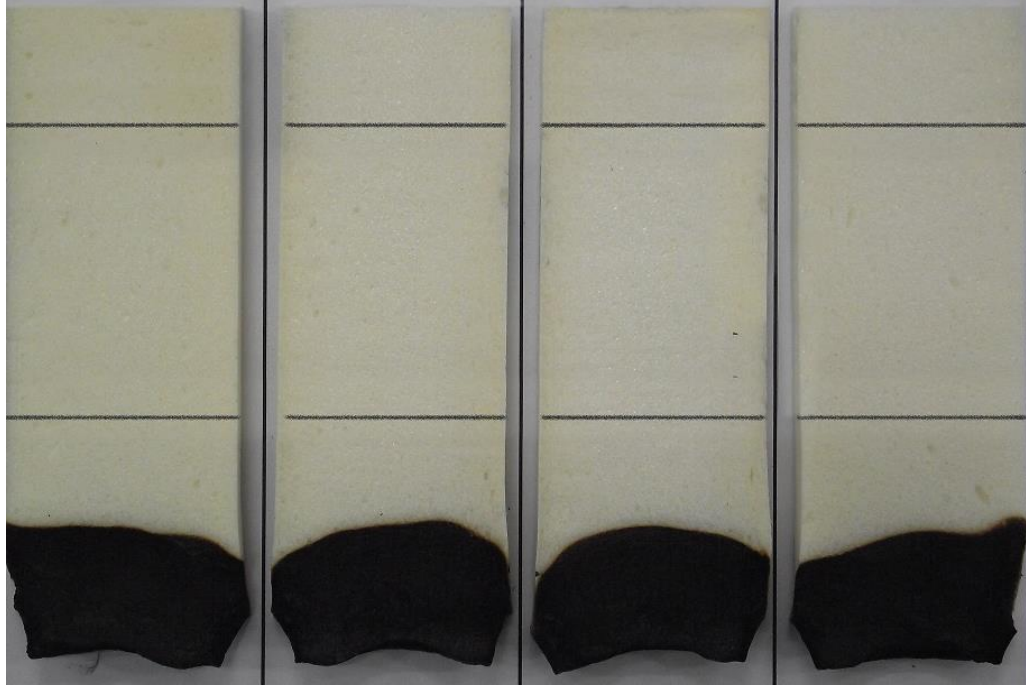
Şekil 4.74 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

Tablo 4. 9: Barit ve barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C Kalan kütle (%)
PUR	201,7	260,13	360,36	143,29 -0,8218	358,54 -16,93	497,48 -2,646	16,03
PUR+05BAR	226,65	272,66	373,44	151,77 -0,6166	361,32 -15,05	505,49 -2,250	24,26
PUR+10BAR	217,8	270,75	378,39	152,63 -0,9795	365,55 -15,10	508,49 -2,590	23,98
PUR+15BAR	226,64	281,12	390,96	151,76 -0,5919	366,54 -13,99	509,4 -2,770	26,70
PUR+05BAR +05KAG1	223,02	267,08	357,15	143,52 -0,6400	340,13 -20,77	493,26 -1,680	25,67
PUR+05BAR +10KAG1	219,81	263,18	353,5	149,14 -0,6300	332,63 -19,65	482,12 -1,920	27,24
PUR+10BAR +05KAG1	226,05	271,81	370,18	152,45 -0,5700	342,36 -20,46	486,52 -1,690	28,39

Şekil 4.75 PUR/BAR kompozitlerinin UL94 yanma testi sonu görüntülerini göstermektedir. Poliüretan köpük içerisine sadece baritin eklenmesi ile malzemenin yanabilirliği önemli derecede etkilenmemiştir. Bununla birlikte olumsuz bir etki etmediği de Şekil 4.75'ten açıkça görülmektedir. Yanma hızları % 5, 10 ve 15 barit ilavesi için sırasıyla 41,50, 49,09 ve 47,05 olarak hesaplanmıştır. Barit ve KAG1'in rijit poliüretan köpük içerisine birlikte ilave edilmesinin UL94 yanma testine etkisinin görüntüleri Şekil 4.76'da verilmiştir. Barit ve KAG1'in birlikte kullanıldığı bütün numunelerde yanma direnci artarak, alev birinci referans çizgisine ulaşamamıştır.

Şekil 4.77 ve Şekil 4.78'te PUR/BAR ve PUR/BAR/KAG1 kompozit malzemelerinin ortalama hücre boyutu grafikleri verilmiştir. PUR, PUR+05BAR, PUR+10BAR ve PUR+15BAR malzemeleri için ortalama hücre boyutu değerleri sırasıyla 689,02, 687,43, 707,53 ve 716,97 µm olarak hesaplanmıştır. % 5 barit ilavesi ortalama hücre boyutunu önemli derecede etkilememiş, bununla birlikte % 10 ve 15 barit ilavesi ile ortalama hücre boyutunu sırasıyla % 3 ve 4 arttırmıştır. Ortalama hücre boyutunda ki en fazla artış % 11 olarak % 10 barit ve % 5 KAG1'in beraber ilave edildiği numunede elde edilmiştir.



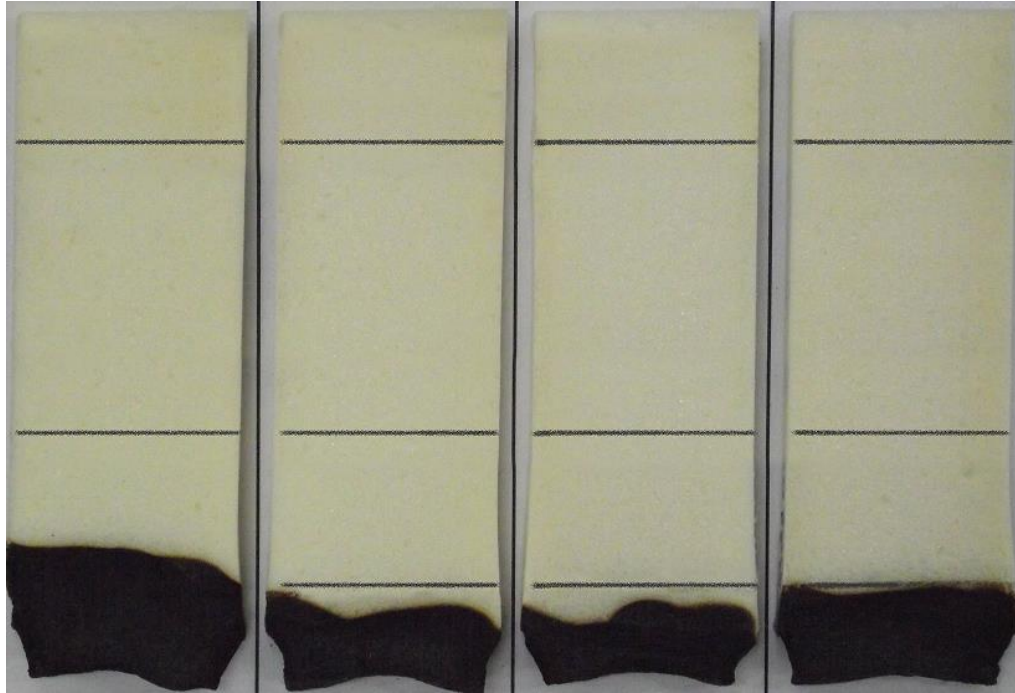
PUR

PUR+05BAR

PUR+10BAR

PUR+15BAR

Şekil 4.75 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri



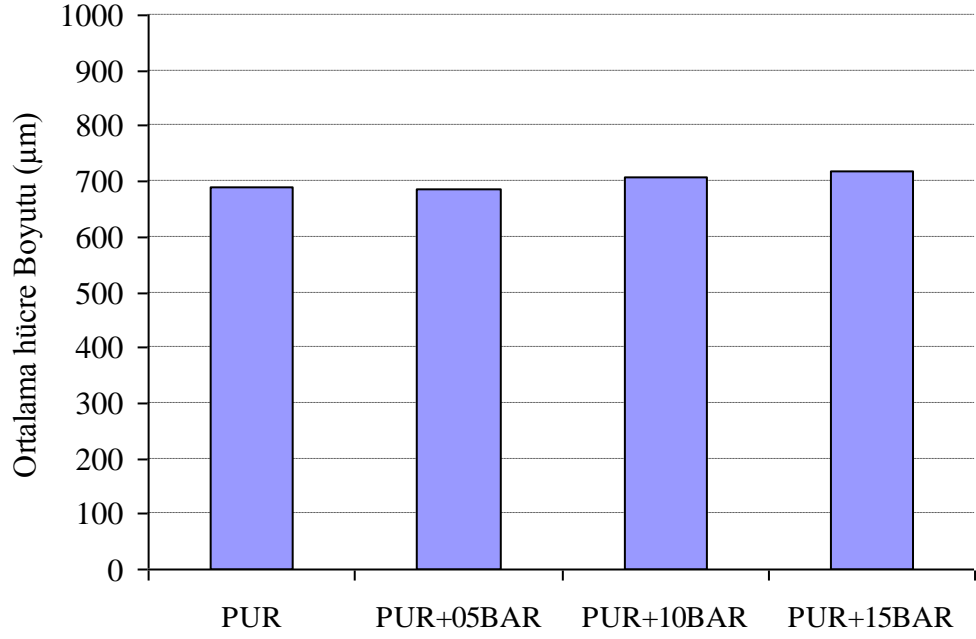
PUR

**PUR+05BAR
+05KAG1**

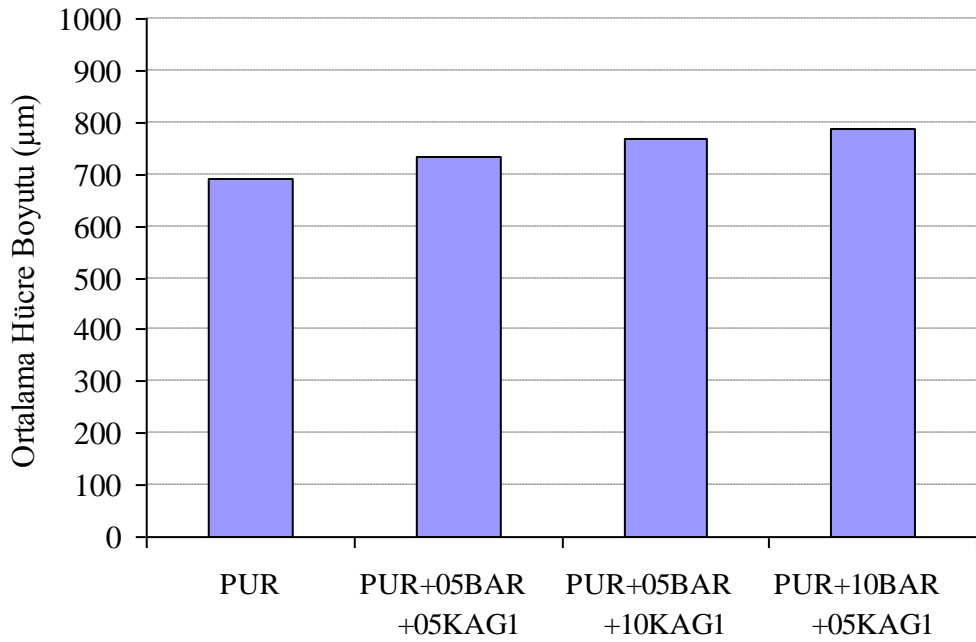
**PUR+05BAR
+10KAG1**

**PUR+10BAR
+05KAG1**

Şekil 4.76 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri



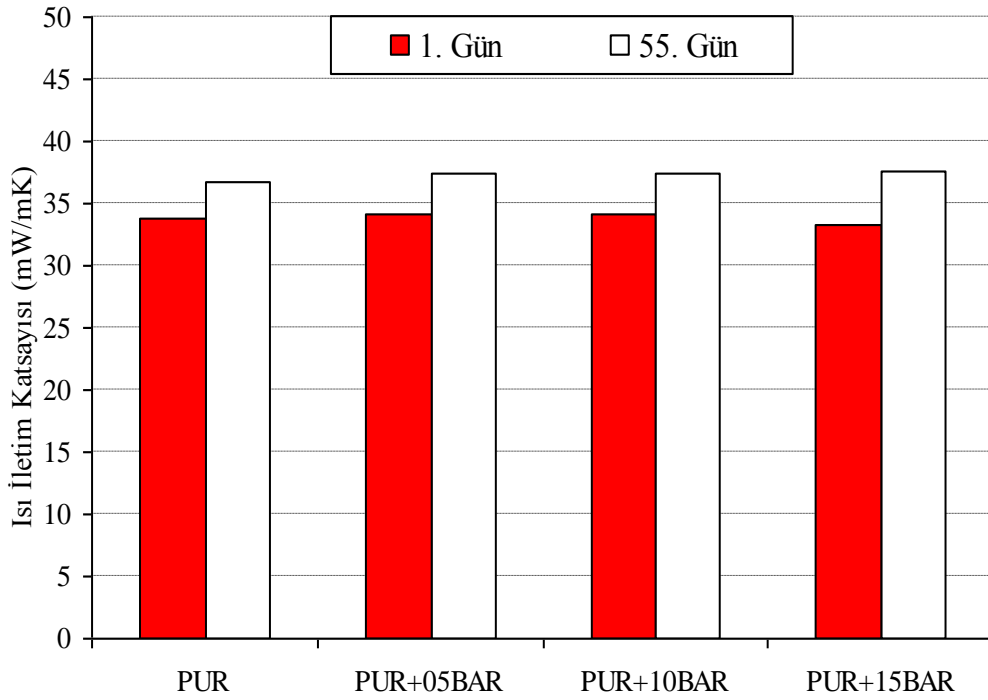
Şekil 4.77 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları



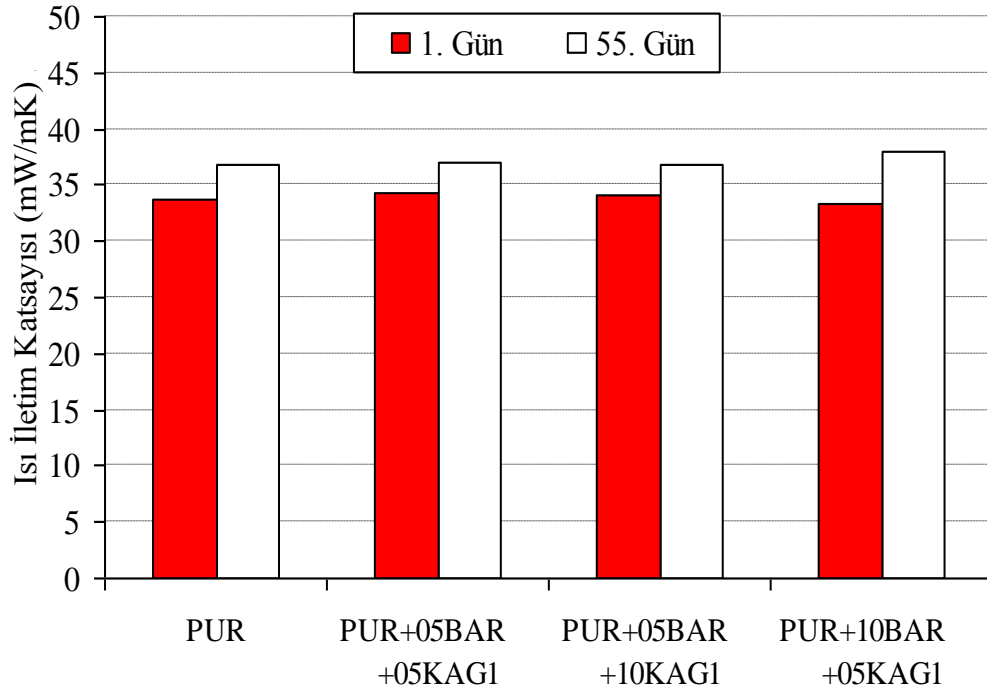
Şekil 4.78 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

Şekil 4.79’da PUR/BAR kompozitlerinin ısı iletim katsayısı değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Isı iletim katsayısı temel olarak ortalama hücre çapı ve hücre içinde bulunan gazdan etkilenmektedir. Isı iletim katsayısının ilk ölçülen değerleri baritin etkisini göstermesi açısından önemlidir. Çünkü hücre içerisinde

bulunan gaz tüm numuneler için yaklaşık olarak aynıdır. Isıl iletim katsayısı barit ilavesi ile önemli derecede değişmemektedir. PUR malzemesi için ısı iletim katsayısı 55 günde yaklaşık olarak % 9 artış göstermiştir. % 5, 10 ve 15 barit ilavesi ile ilk ölçülen ısı iletim katsayısı değerleri sırasıyla 34,13, 34,07 ve 33,22 mW/mK olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte 55 gün sonunda % 5, 10 ve 15 barit ilavesi ile artış sırasıyla % 9, 9 ve 12 olarak hesaplanmıştır. Modesti ve diğ. (2007), Thirumal ve diğ. (2010^a), Kim ve diğ. (2010) poliüretan köpük malzeme içerisinde dolgu oranının artmasıyla malzemenin ısı iletkenliğinin arttığını belirtmişlerdir. Şekil 4.80 PUR/BAR/KAG1 kompozit malzemelerinin ısı iletim katsayısının zamanla değişimini göstermektedir. PUR+05BAR+05KAG1, PUR+05BAR+10KAG1 ve PUR+10BAR+05KAG1 malzemeleri için ilk ölçülen ısı iletim katsayısı değerleri sırasıyla 34,22, 34,15 ve 33,33 mW/mK olarak belirlenmiştir. Elli beş gün sonunda ısı iletim katsayısı değerinde PUR+10BAR+05KAG1 malzemesi için % 13 artış belirlenmiştir.

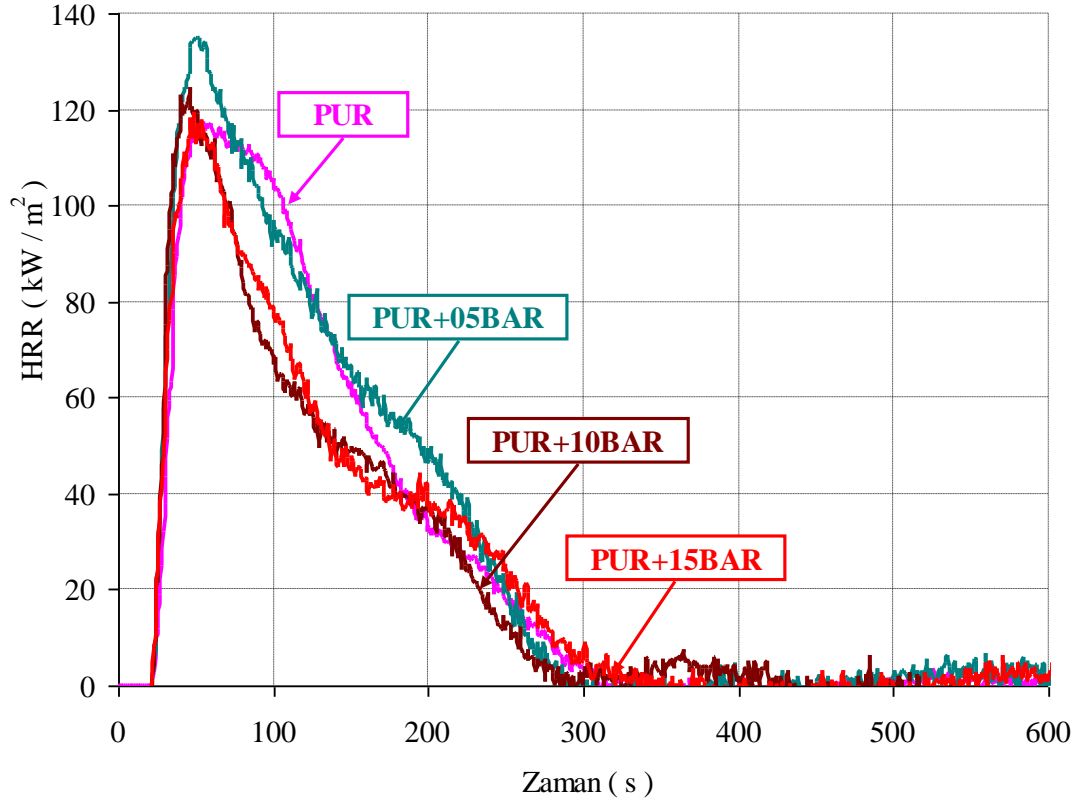


Şekil 4.79 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

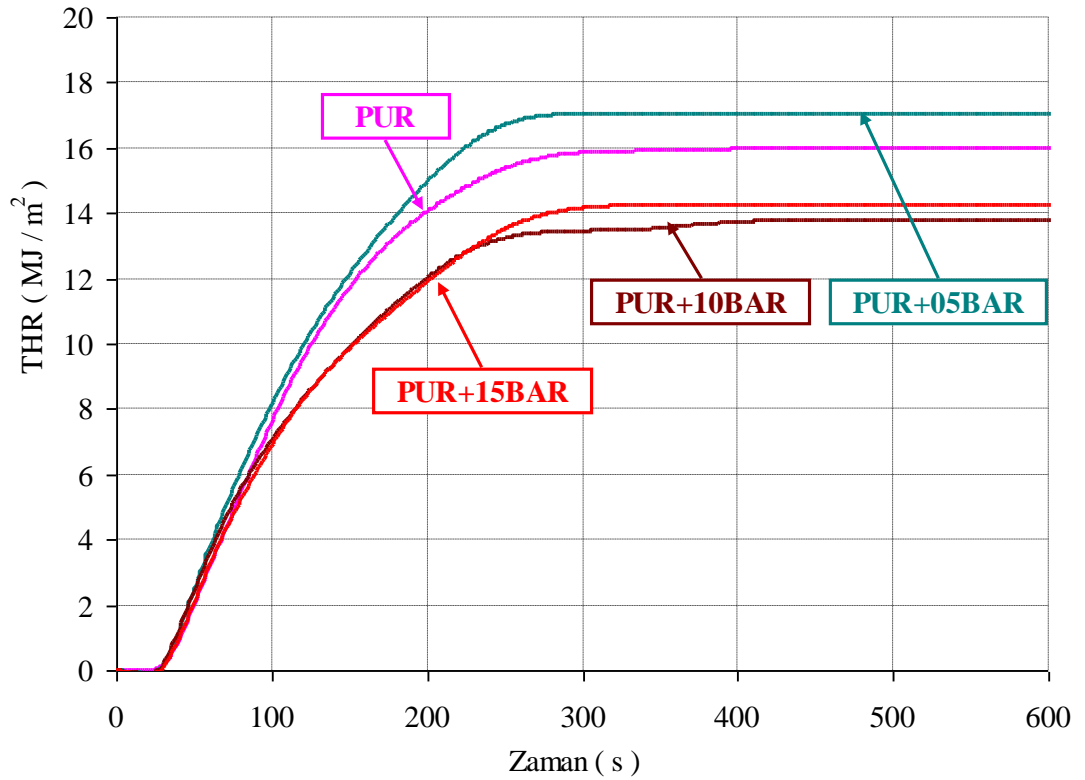


Şekil 4.80 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

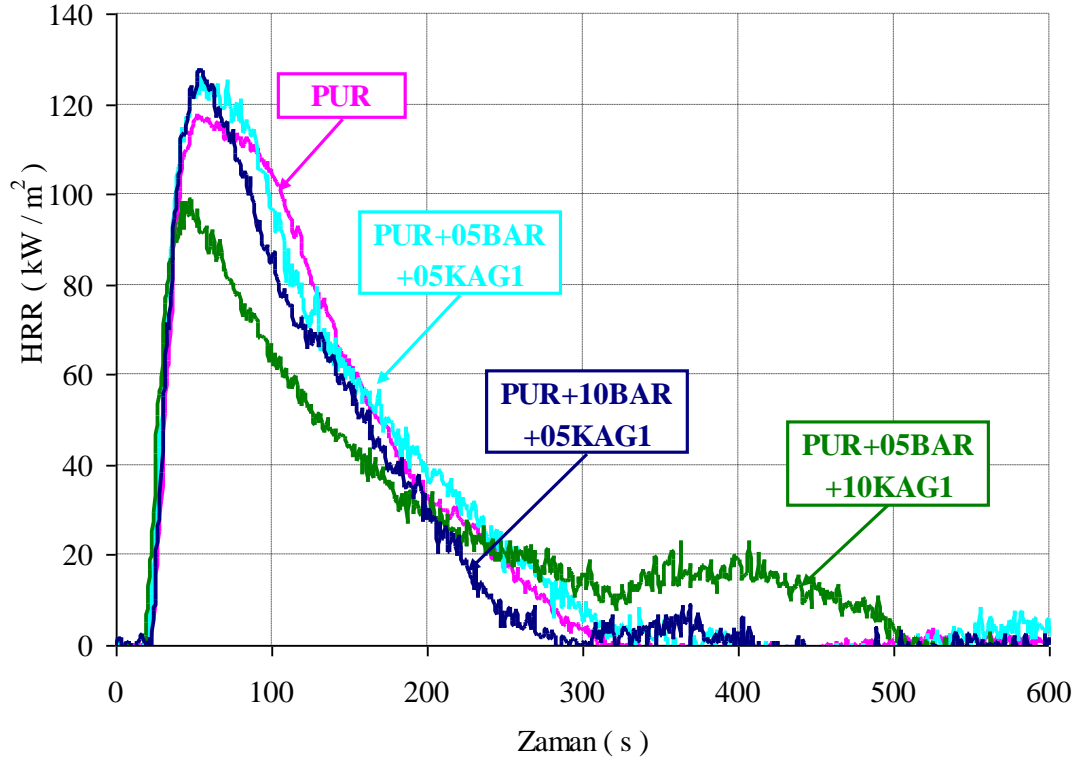
Barit ilavesinin HRR değerine etkisi Şekil 4.81’de gösterilmiştir. Barit ilavesi ile tutuşma zamanında belirgin bir değişim görülmemiştir. Bununla birlikte % 5 barit ilavesi ile maksimum ısı yayılım hızı değerinde % 12 artış görülürken, % 15 barit ilavesi ile PUR malzemeye aynı değer belirlenmiştir. Barit ilavesi ile THR değerinin değişim grafiği Şekil 4.82’de görülmektedir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi % 5 barit ilavesi ile THR değeri bir miktar artış gösterirken, % 10 ve 15 barit ilavesi ile THR değeri düşmüştür. 300 s için PUR, % 5, 10 ve 15 barit ilavesi ile sırasıyla 15,86, 17,02, 13,44 ve 14,14 MJ/m² olarak belirlenmiştir. Barit ve KAG1’in birlikte ilave edilmesinin HRR ve THR değerlerine etkisi Şekil 4.83 ve Şekil 4.84’de gösterilmiştir. Maksimum HRR değerinde PUR+05BAR+05KAG1 ve PUR+10BAR+05KAG1 malzemeleri için artış tespit edilmiştir. Bununla birlikte PUR+05BAR+10KAG1 için bu değer yaklaşık olarak % 15 azalmıştır. Buna paralel olarak 300 s için THR değeri aynı numune için yaklaşık olarak % 20 düşme göstermiştir. Tablo 4.10’de konik kalorimetre deneylerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.



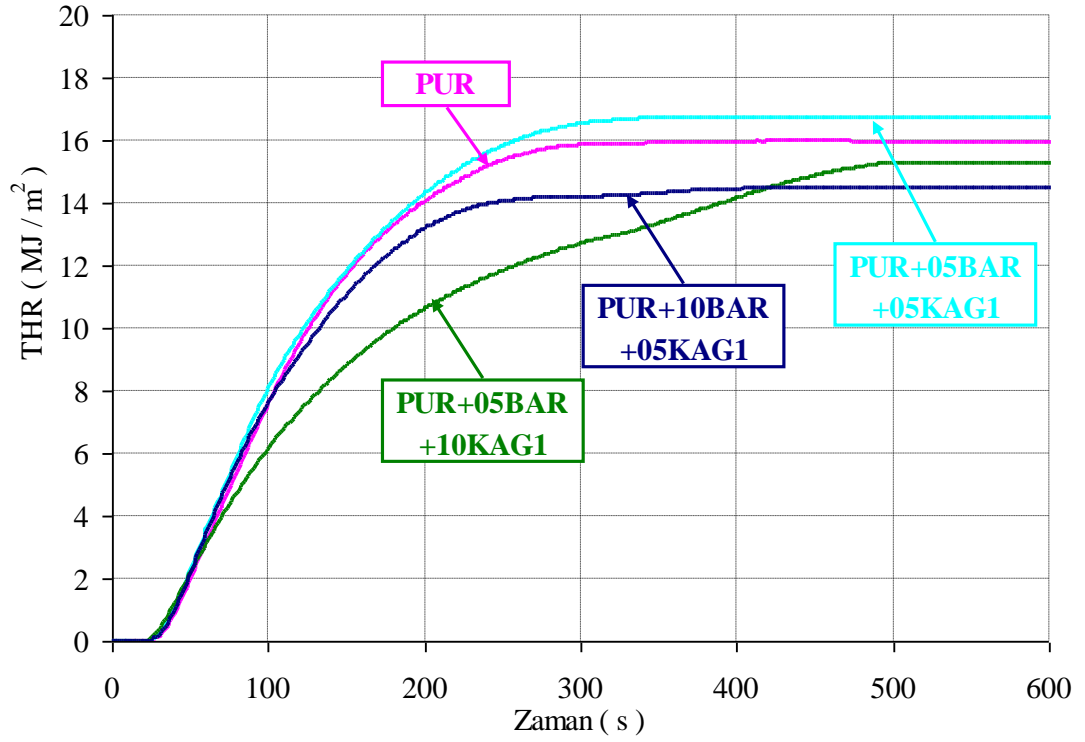
Şekil 4.81 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları



Şekil 4.82 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları



Şekil 4.83 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları



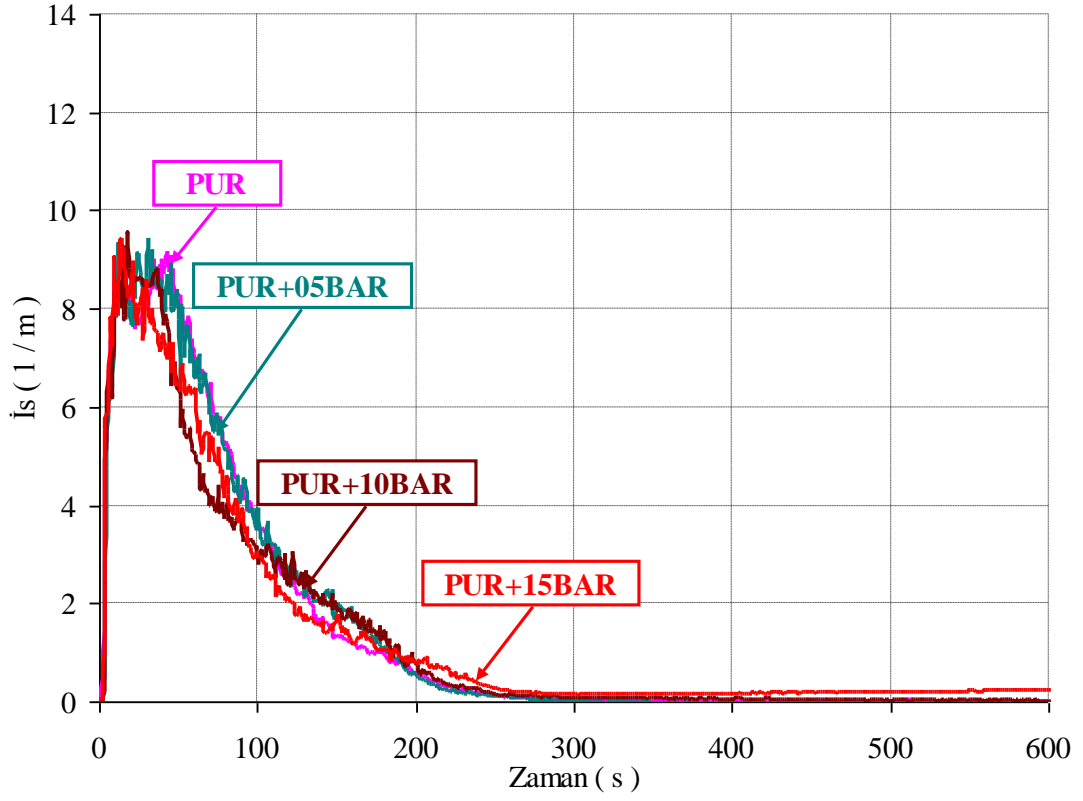
Şekil 4.84 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları

Tablo 4.10: Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

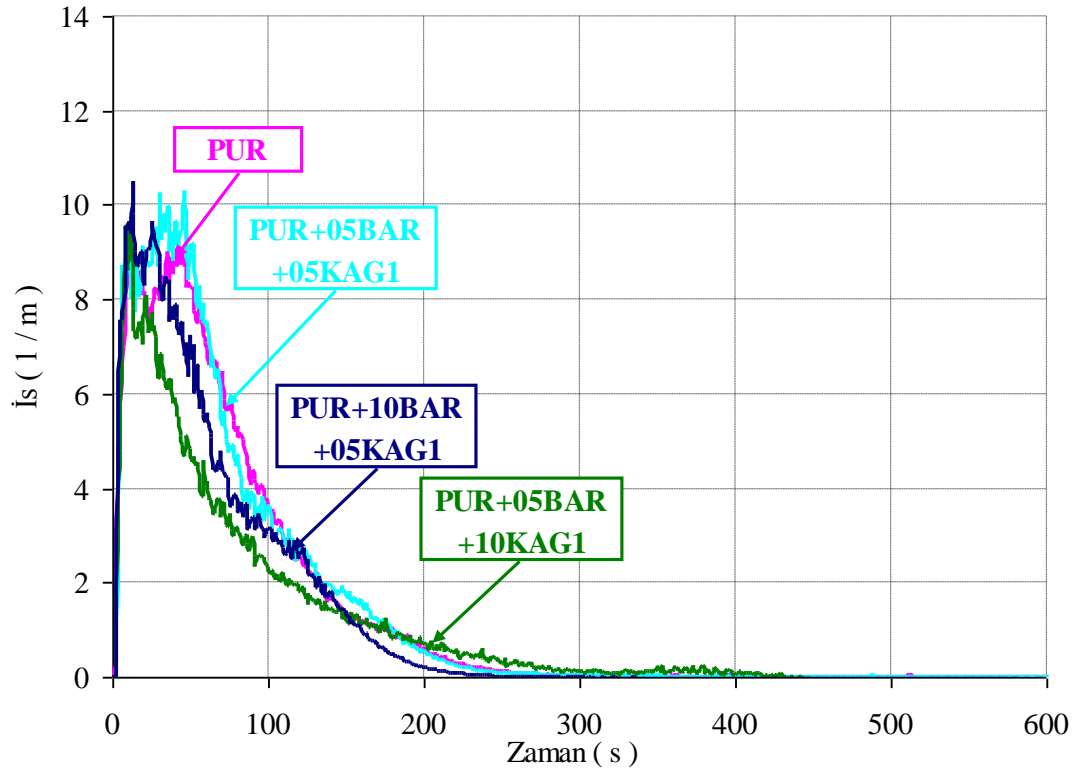
Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (180 s için) (kW/m ²)	THR (300 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
PUR	22	117	0,171	72,852	15,86	22,30
PUR+05BAR	22	133	0,165	77,29	17,02	33,33
PUR+10BAR	23	121	0,190	62,43	13,44	39,22
PUR+15BAR	22	117	0,188	61,65	14,14	43,04
PUR+05BAR +05KAG1	21	125	0,168	74,59	16,53	32,33
PUR+05BAR +10KAG1	19	99	0,192	55,37	12,69	35,53
PUR+10BAR +05KAG1	22	128	0,172	69,21	14,18	37,12

PUR/BAR ve PUR/BAR/KAG1 malzemelerinin is emisyon grafikleri Şekil 4.85 ve Şekil 4.86'da verilmiştir. İs emisyonlarında barit eklenmesi sonucunda belirgin bir değişim görülmemiştir. Bununla birlikte barit ve KAG1'in birlikte kullanılması sonucunda is emisyonunda bir miktar azalma tespit edilmiştir. CO emisyonunda % 5 barit ilavesi ile az oranda artış görülürken, % 10 ve 15 barit ilavesi sonucunda azalma tespit edilmiştir (Şekil 4.87). Bunun yanında % 5 BAR-% 5 KAG1 ve % 10 BAR-% 5 KAG1 kullanılan numunelerde CO emisyonunda artış gözlenirken, % 5 BAR-% 10 KAG1 için belirgin bir azalma tespit edilmiştir (Şekil 4.88). CO₂ emisyonu için tüm numunelerde azalma tespit edilirken, en fazla düşüş % 5 barit ve % 10 KAG1'in birlikte eklendiği numunede gerçekleşmiştir. NO emisyon değerlerinde barit ilavesi ile belirgin bir değişim görülmemiştir. Bununla birlikte barit ve KAG1'in birlikte ilave edildiği numunelerin NO emisyon değerlerinde azalma tespit edilmiştir (Şekil 4.89, Şekil 4.90). En fazla düşüş % 5 barit ve % 10 KAG1'in birlikte eklendiği numune için elde edilmiştir. Şekil 4.91'de % 5, 10 ve 15 barit ilavesi ile kütle kaybının zamana bağlı değişimi verilmiştir. % 5, 10 ve 15 barit ilavesi ile kalan kütle oranları sırasıyla % 33,33, 39,22 ve 43,04 olarak belirlenmiştir. % 15 barit ilavesi sonucunda PUR malzemeye göre % 35,7 artış tespit edilmiştir. Barit ile birlikte kabaran alev geciktiricinin poliüretan köpük içerisine ilave edilmesi sonucunda zamana bağlı kütle kaybı grafiği Şekil 4.92'de verilmiştir. PUR+05BAR+05KAG1, PUR+05BAR+10KAG1 ve PUR+10BAR+05KAG1

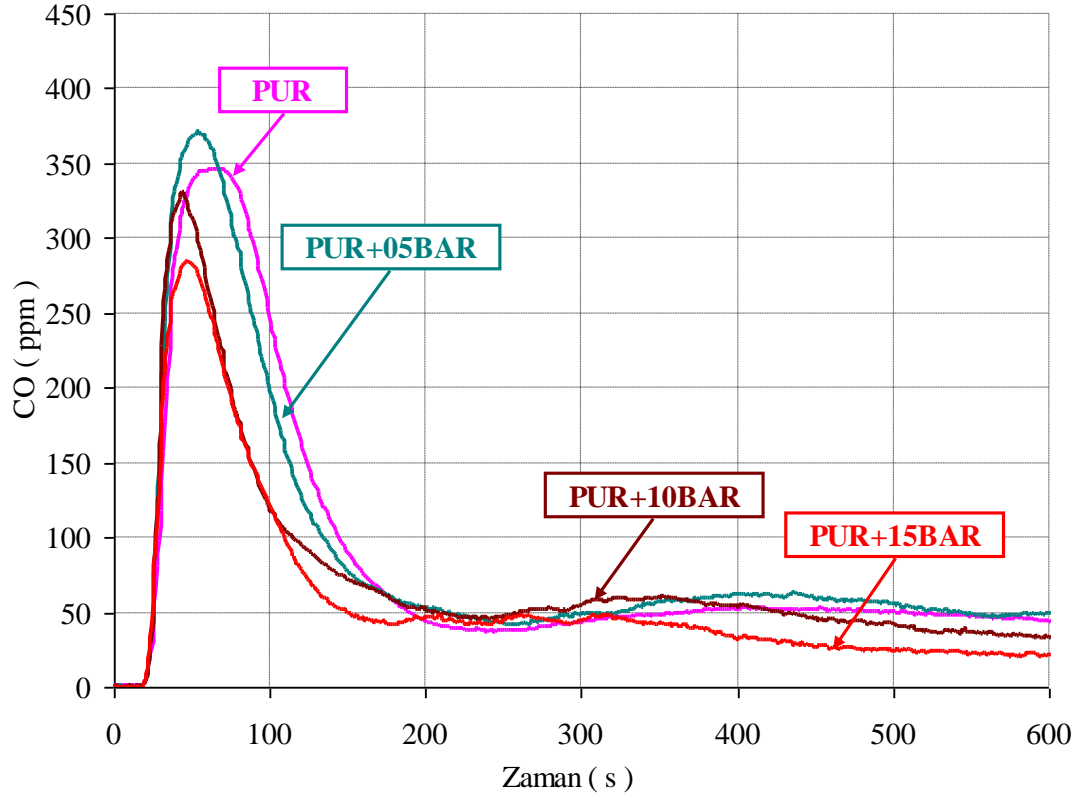
malzemeleri için kalan kütle oranları sırasıyla % 32,33, 35,53 ve 37,12 olarak ölçülmüştür.



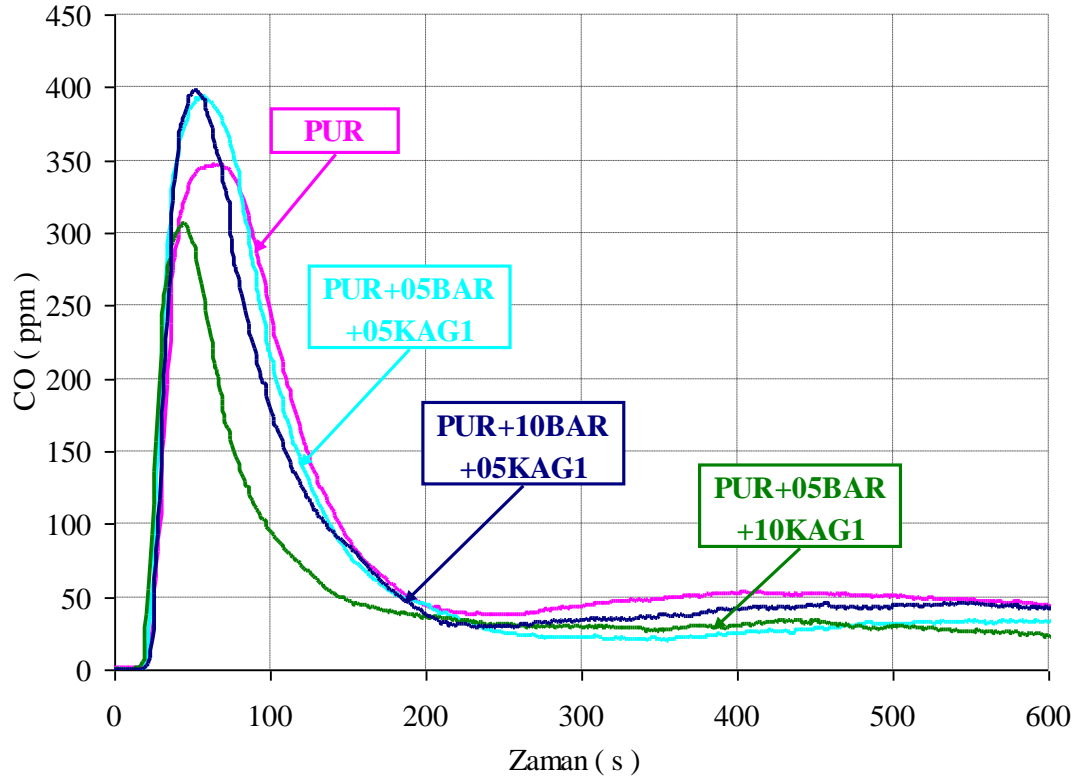
Şekil 4.85 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları



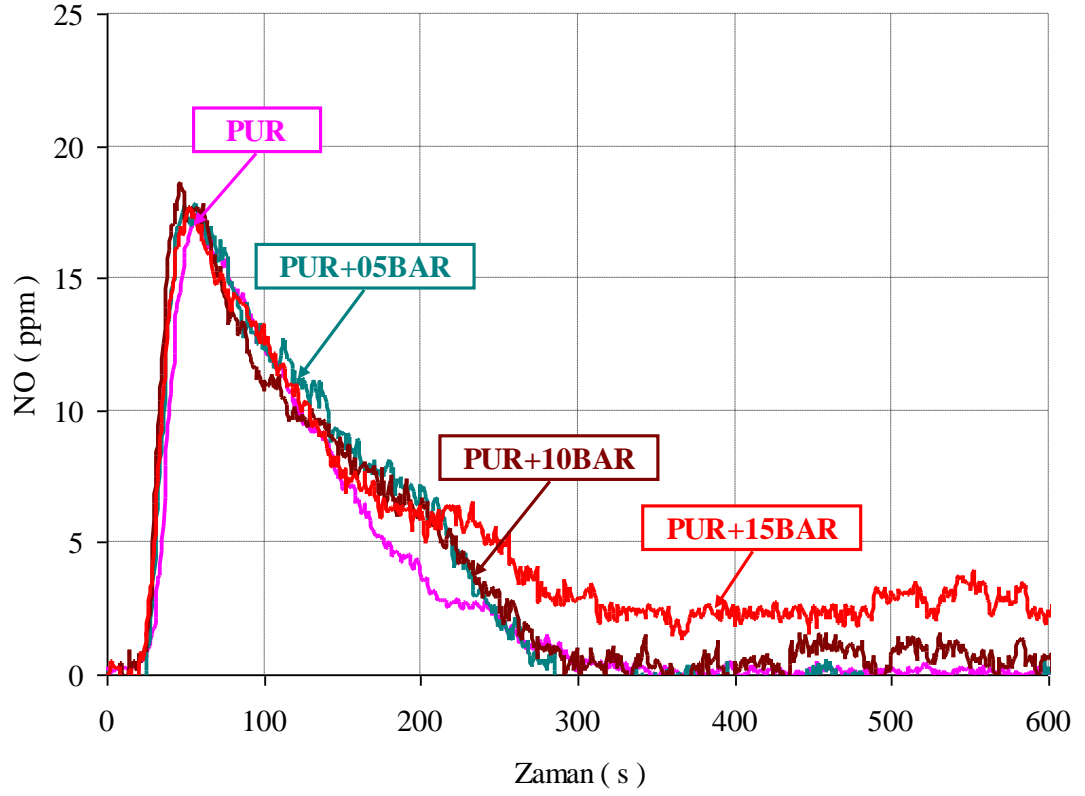
Şekil 4.86 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları



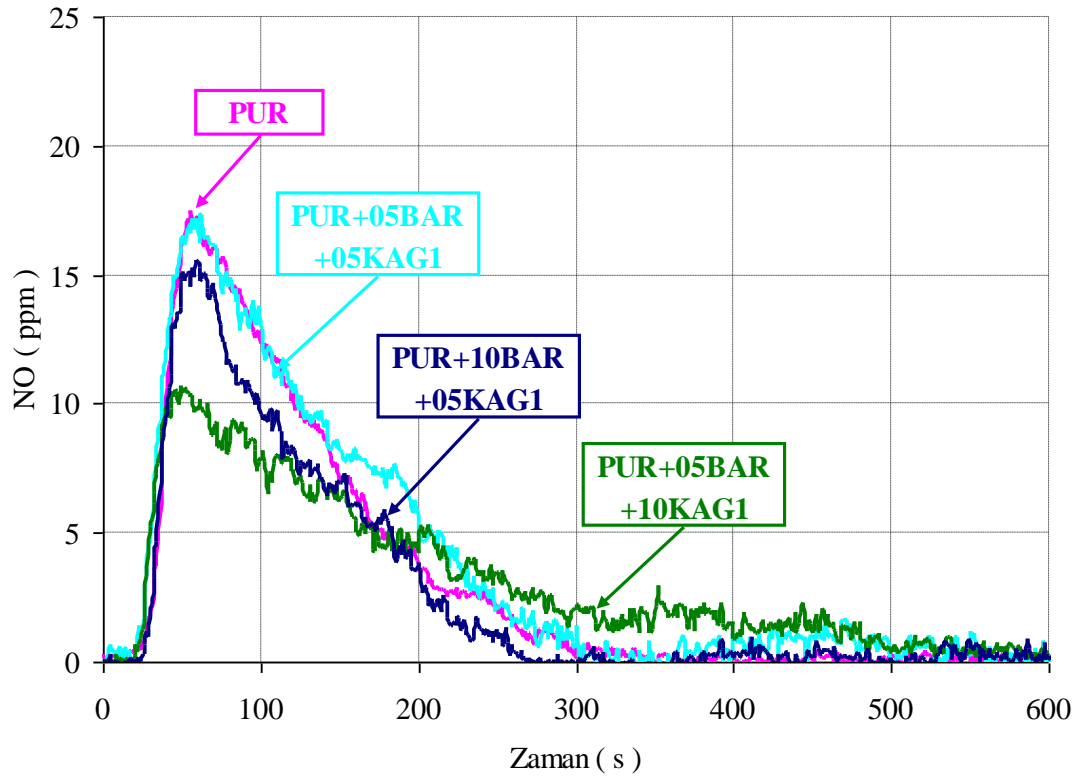
Şekil 4.87 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



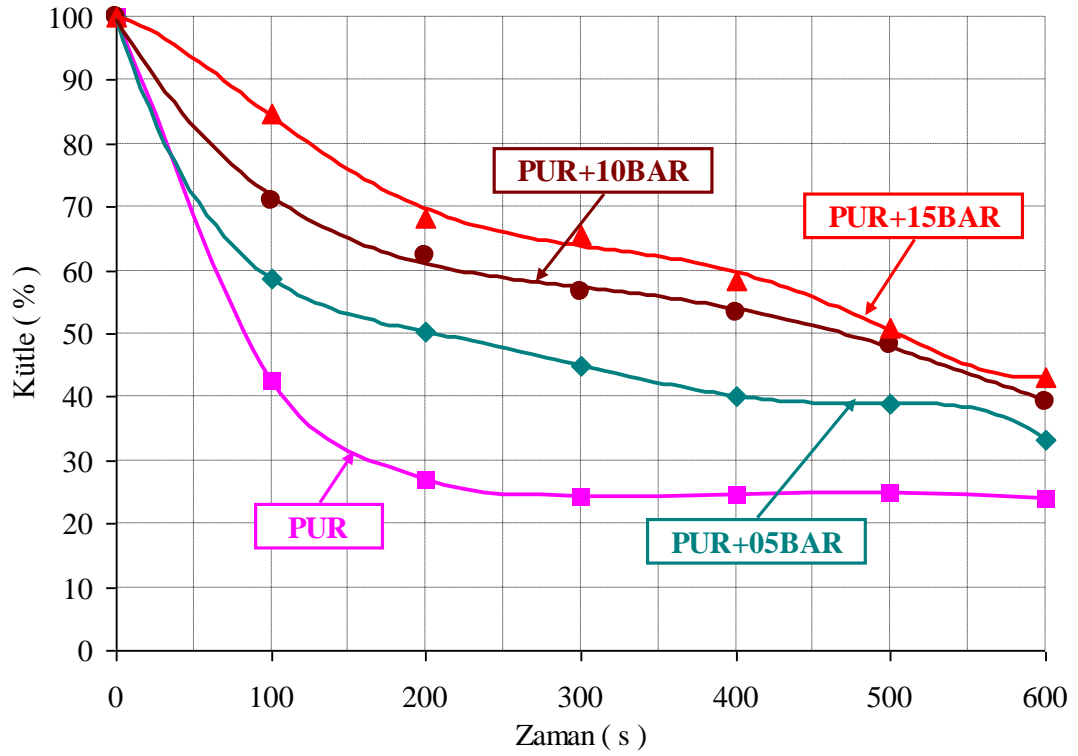
Şekil 4.88 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



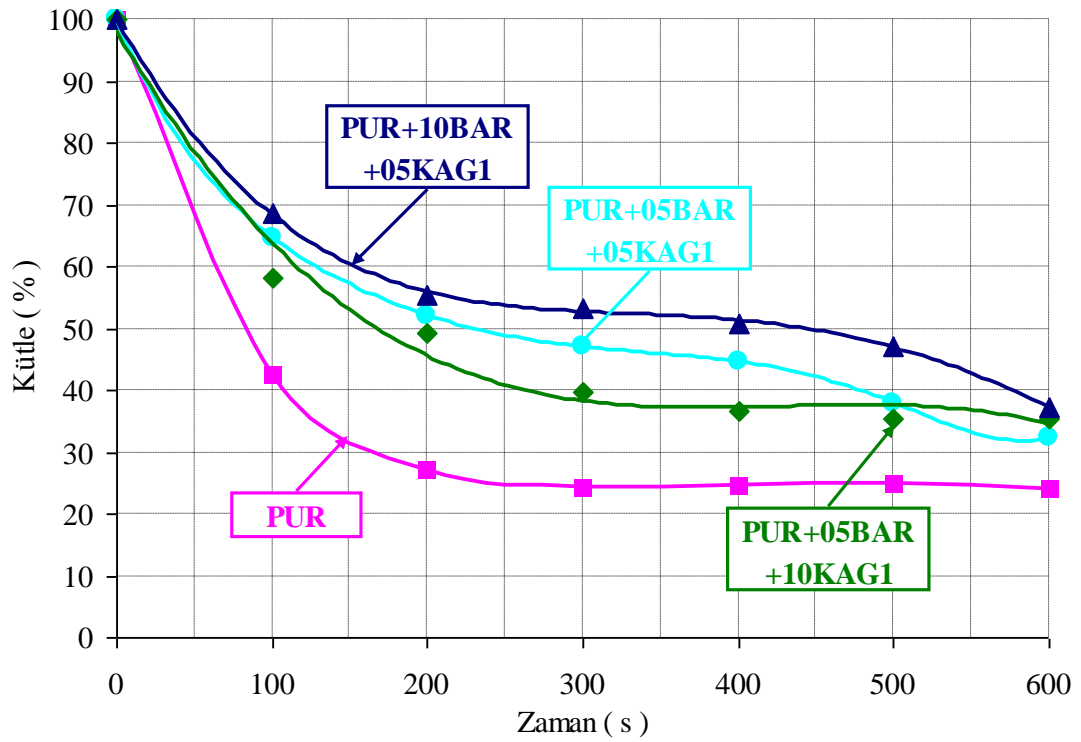
Şekil 4.89 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları



Şekil 4.90 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları



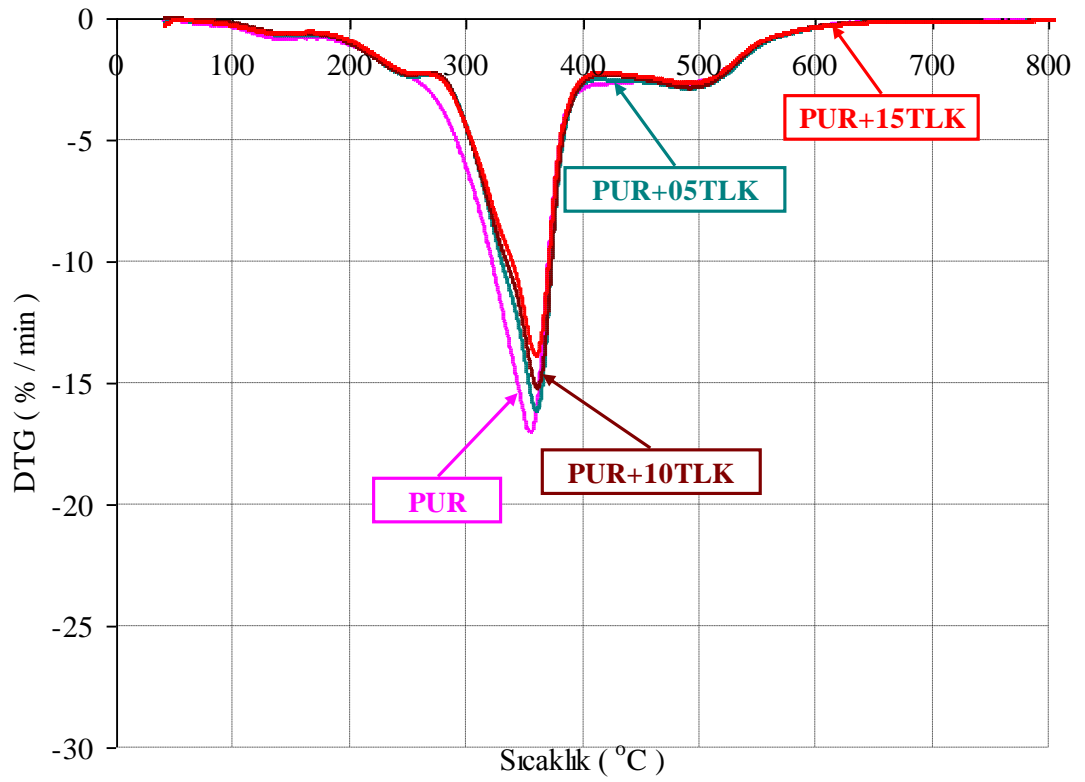
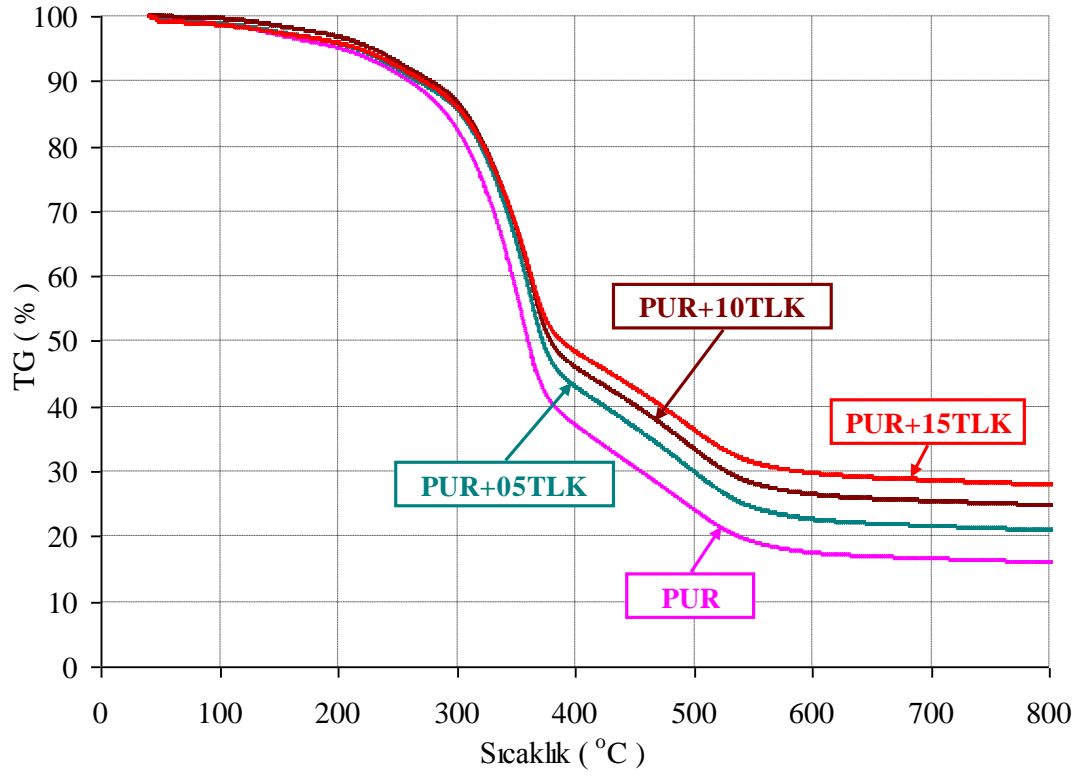
Şekil 4.91 : Barit ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri



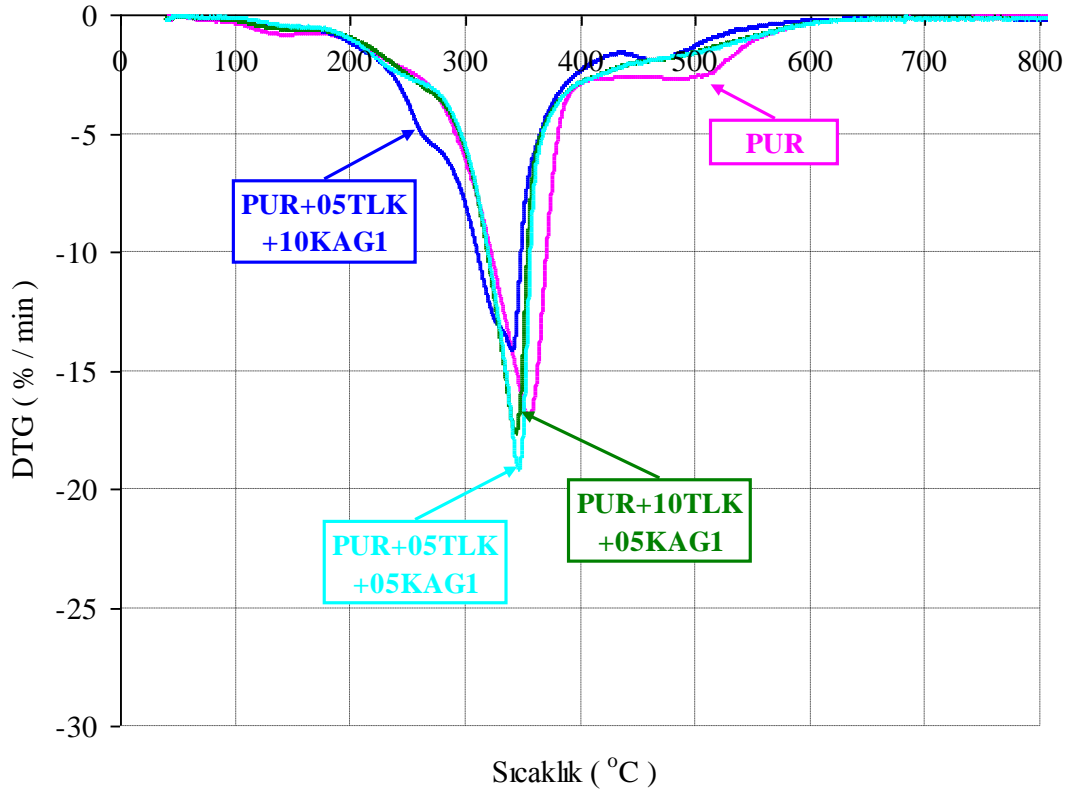
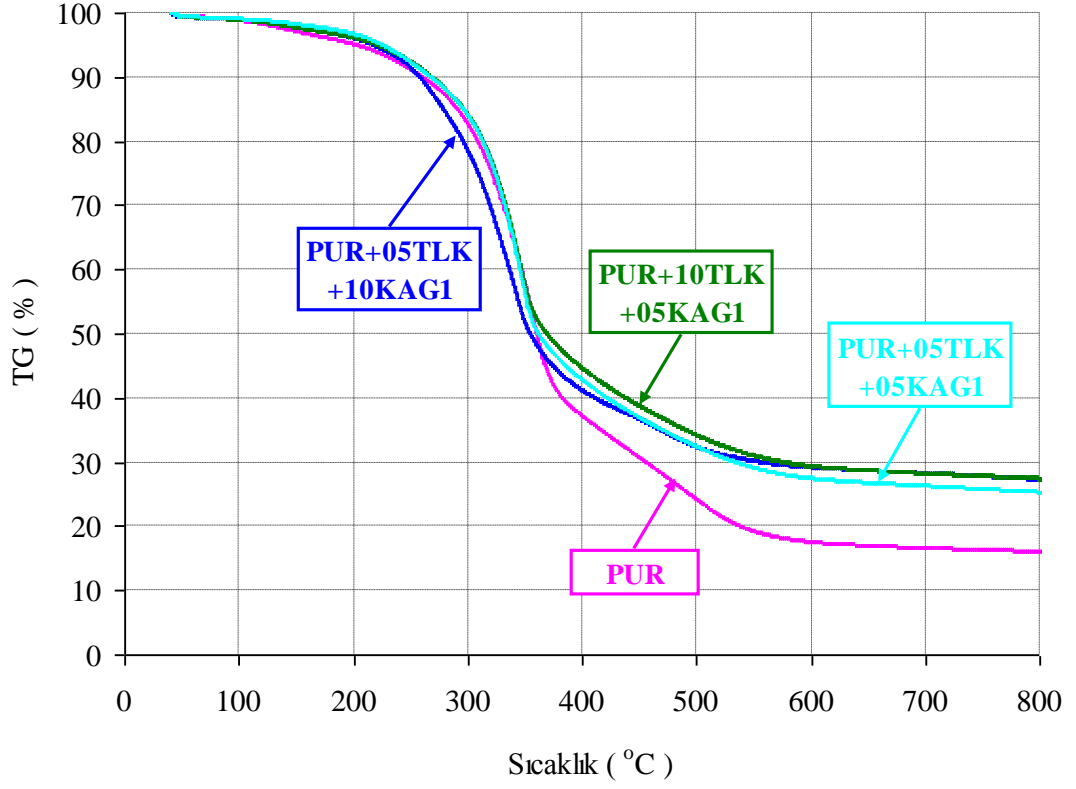
Şekil 4.92 : Barit/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

4.6 Talk ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler

Şekil 4.93'te PUR/TLK kompozit malzemelerin TG ve DTG grafikleri verilmiştir. Tüm numunelerde ilk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 100 °C civarındadır. Bu sıcaklıkta malzeme bünyesinde bulunan su buharlaşır ve daha sonra ısı olarak zayıf bağlar kırılır. PUR ve talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemeler benzer bozunma karakteristiği göstermiştir. Bununla birlikte talk eklenmesi ile bozunma prosesi gecikmiş ve 800 °C'de kalan kütle miktarı artmıştır. Talk ilavesi maksimum bozunma sıcaklığını önemli derecede değiştirmemiştir. Bunun yanında ikinci basamak maksimum bozunma hızı (R_{2maks}) önemli derecede düşmüştür. PUR, % 5, 10 ve 15 talk ilavesi ile bu değer sırasıyla 16,91, 16,09, 15,1 ve 13,8 %/min olarak ölçülmüştür. % 15 talk ilavesi ana bozunma mekanizmasını PUR malzemeye göre yaklaşık olarak % 18 geciktirmiştir. Czuprynski ve diğ. (2009) rijit poliüretan-poliizosiyanurat köpük malzemelere % 2,5–20 oranları arasında ekledikleri talk minerali için benzer sonuçlar elde etmişlerdir. İlk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığın talk ilavesi oranının artmasıyla arttığını belirtmişlerdir. İlk kütle kaybının köpükten karbondioksitin difüzyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Köpüğün hazırlanması esnasında izosiyanat grupları ve su arasındaki reaksiyonun sonucu olarak karbondioksit oluşmaktadır. 85 ve 110 °C sıcaklıkları arasında köpükten trietilenamin difüzyonu gerçekleşebilmektedir. Trietilenamin poliizosiyanat ve poliöl arasında ki reaksiyonda katalist olarak uygulanmaktadır. Bozunmaya başlama sıcaklığının aynı şekilde talk içeriğinin artmasıyla arttığı belirtilmiştir. Hatakeyama ve diğ. (2005) biyolojik esaslı poliüretan malzemeye farklı oranlarda talk ilavesi sonucunda benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Kabaran alev geciktiricinin ilave edilmesi bozunma prosesini öne çekmiştir. PUR/TLK/KAG1 kompozit malzemeleri PUR malzemeye göre daha erken bozunmuştur (Şekil 4.94). Bunun nedeni kabaran alev geciktiricinin erken bozunarak yüzeyde katman oluşturarak alt kısımdaki malzemeyi ısı ve alevden koruma davranışındadır. İkinci bozunma sıcaklığı (T_{2maks}) değeri PUR, PUR+05TLK+05KAG1, PUR+05TLK+10KAG1 ve PUR+10TLK+05KAG1 malzemeleri için sırasıyla 357,8, 348,3, 342,9 ve 345,48 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.93 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri



Şekil 4.94 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

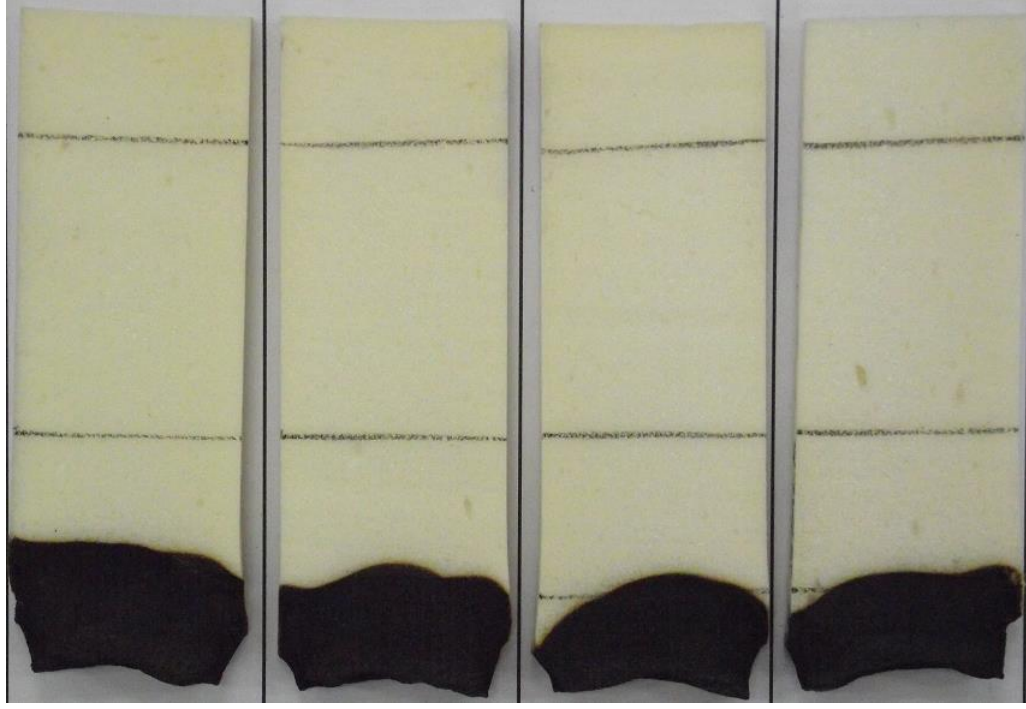
Kabaran alev geciktirici oranının artırılması ana bozunma sıcaklığını yaklaşık 9 °C azaltmıştır. Bununla birlikte % 5 talk ve % 10 KAG1 içeren köpük malzeme için maksimum bozunma hızı yaklaşık % 17 azalmıştır. 800 °C’de kalan kütle miktarı en yüksek değerini % 15 talk içeren malzeme için % 27,94 olarak belirlenmiştir. TG ve DTG analizlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.11’de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 4.11: Talk ve talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%05(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C’de kalan kütle (%)
PUR	201,7	260,13	360,36	143,29 -0,8218	358,54 -16,93	497,48 -2,646	16,03
PUR+05TLK	214,26	266,9	372,81	153,78 -0,7428	363,5 -16,19	510,14 -2,726	20,92
PUR+10TLK	228,51	277,95	379,51	154,82 -0,609	365,15 -15,1	510,99 -2,660	24,77
PUR+15TLK	216,97	271,42	388,68	155,81 -0,612	364,0 -13,8	512,62 -2,510	27,94
PUR+05TLK+05KAG1	224,76	267,55	361,75	150,98 -0,531	348,55 -18,9	512,86 -1,510	25,26
PUR+05TLK+10KAG1	216,51	257,71	354,64	160,11 -0,6022	343,39 -13,82	475,39 -1,830	27,24
PUR+10TLK +05KAG1	220,5	268,13	368,96	161,84 -0,610	346,29 -17,28	477,06 -1,840	27,35

Şekil 4.95’te PUR, % 5, 10 ve 15 talk ilaveli köpük malzemelerin UL94 deney sonu görüntüleri verilmiştir. Rijit poliüretan köpük içerisinde talk oranının artması ile alev ilerlemesi azalsa da önemli derecede bir değişim görülmemiştir. Talk ve KAG1 ilavesinin UL94 yanma testi sonucu görüntüleri Şekil 4.96’da verilmiştir. Talk ile beraber KAG1’in köpük içerisine ilave edilmesi köpüğün yanma direncini arttırmış ve alev birinci referans çizgisine ulaşamamıştır.

Şekil 4.97 ve Şekil 4.98’de PUR/TLK ve PUR/TLK/KAG1 malzemeleri için ortalama hücre boyutu grafikleri verilmiştir. PUR için ortalama hücre boyutu 689,702 µm olarak belirlenmiş % 5 talk ilavesi için ise önemli bir değişim görülmemiştir. % 10 ve % 15 talk ilavesi için ortalama hücre boyutunda bir miktar artış tespit edilmiş, bu numuneler için ortalama hücre boyutu değerinde sırasıyla % 7,7 ve 7,1 artış tespit edilmiştir. Talk ile beraber KAG1 ilavesi ortalama hücre boyutunda artış meydana getirmiştir.



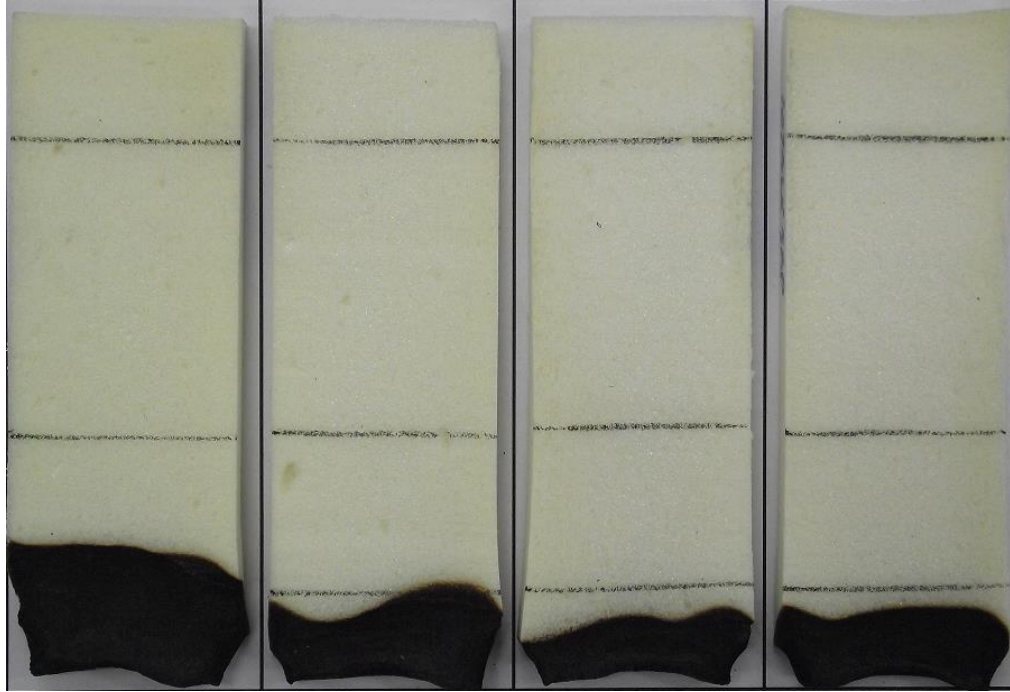
PUR

PUR+05TLK

PUR+10TLK

PUR+15TLK

Şekil 4.95 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri



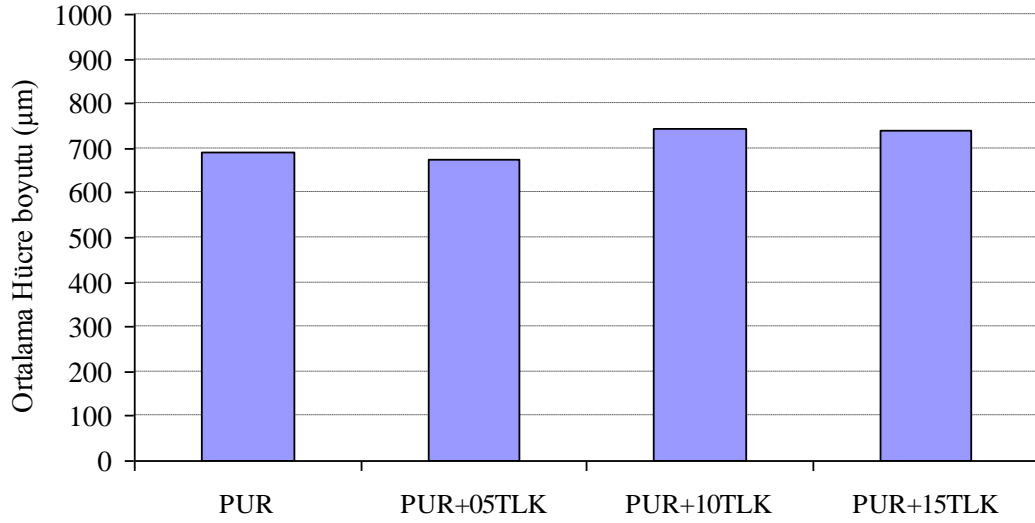
PUR

**PUR+05TLK
+05KAG1**

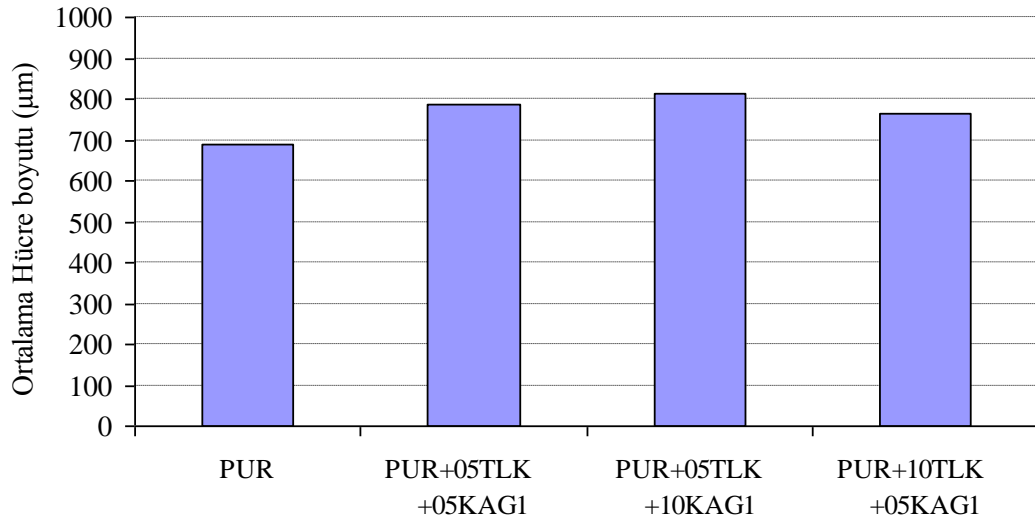
**PUR+05TLK
+10KAG1**

**PUR+10TLK
+05KAG1**

Şekil 4.96 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri



Şekil 4.97 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

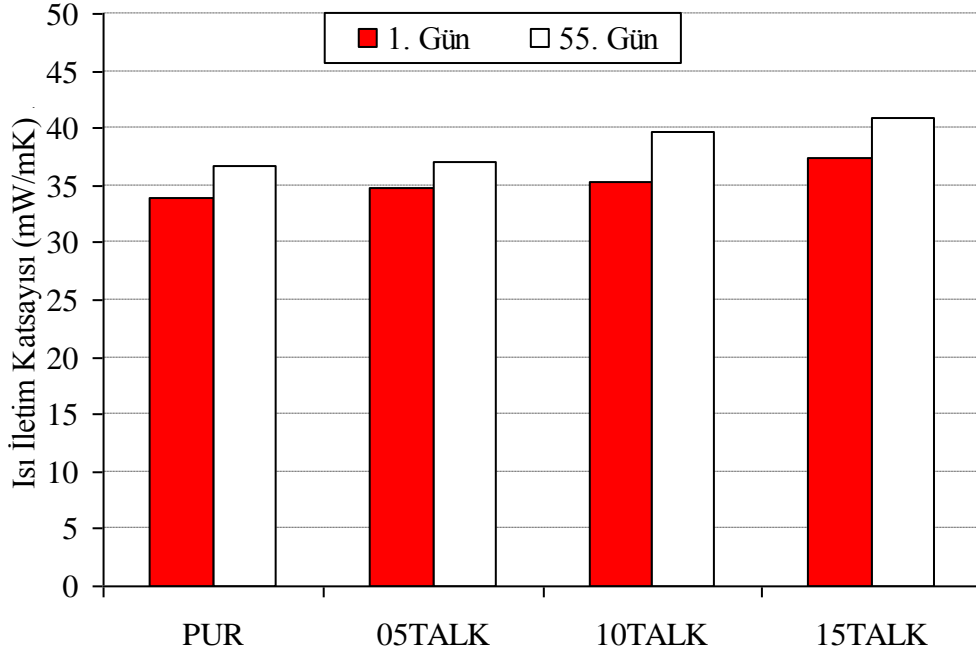


Şekil 4.98 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

PUR+05TLK+05KAG1, PUR+05TLK+10KAG1 ve PUR+10TLK+05KAG1 için ortalama hücre boyutu değerleri sırasıyla 788,77, 813,98 ve 764,97 µm olarak hesaplanmıştır. En yüksek artış % 5 talk ve % 10 KAG1 ilaveli köpük malzeme için yaklaşık olarak PUR malzemeye göre % 15,27 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.99’da talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin birinci ve 55’inci gün ısı iletim katsayısı ölçümleri verilmektedir. Birinci gün gerçekleştirilen ölçümlerde % 5 talk ilaveli köpük malzemenin ısı iletim katsayısında önemli bir

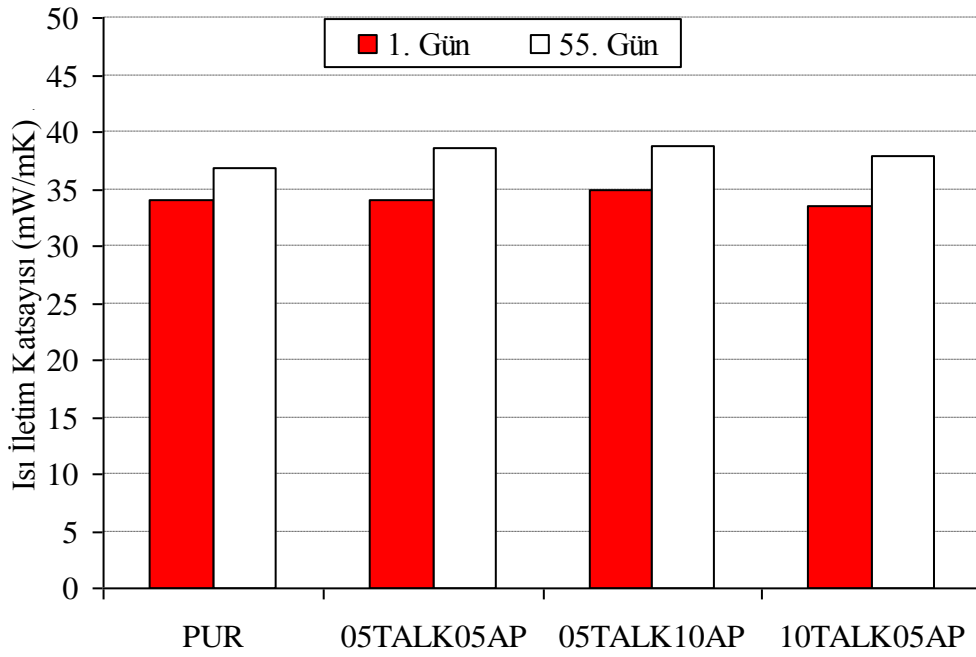
değişim görülmemiştir. Bununla birlikte, talk oranının % 10 ve 15'e yükselmesi ile ısı iletim katsayılarında yaklaşık % 4 ve 9 oranında artış tespit edilmiştir. % 10 ve 15 talk ilavesinde gerçekleşen artış bu oranlardaki ortalama hücre boyutundaki artış ve kapalı hücre sayısındaki azalmayla açıklanabilir.



Şekil 4.99 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

PUR malzemenin ısı iletim katsayısı 55 gün sonra yaklaşık % 8 artış göstermiştir. Bununla birlikte 55'inci günde yapılan ölçümlerde talk ilaveli poliüretan kompozit malzemelerin ısı iletim katsayıları PUR malzemenin ısı iletim katsayısı ile karşılaştırıldığında % 10 ve 15 talk ilavesi ile ısı iletim katsayılarında sırasıyla yaklaşık % 7 ve 9,8 oranında artış tespit edilmiştir.

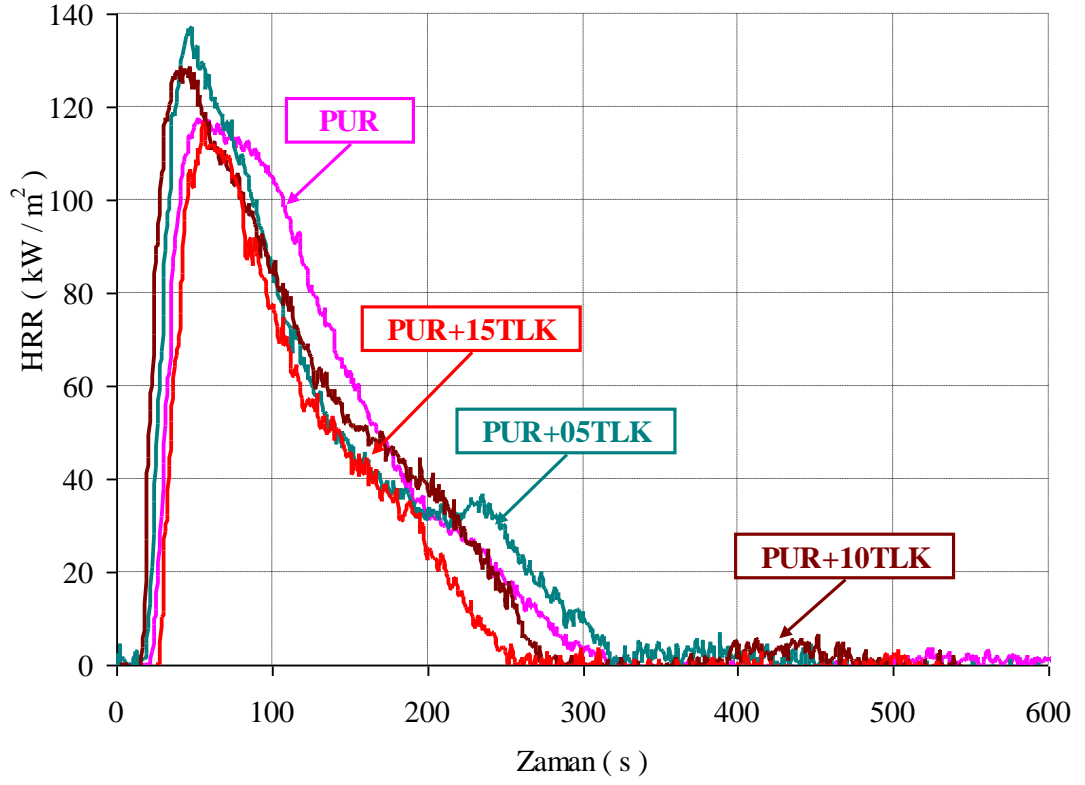
Şekil 4.100'de talk ve KAG1'in birlikte ilave edilmesi durumunda poliüretan köpük malzemenin ısı iletim katsayısındaki değişimler gösterilmektedir. Talk ile KAG1'in beraber kullanıldığı numunelerde PUR malzemeye göre birinci günde dikkate değer bir değişime sebep olmaz iken, 55'inci günde PUR+05TLK+05KAG1, PUR+05TLK+10KAG1 ve PUR+10TLK+05KAG1 malzemeleri için yaklaşık sırasıyla % 4,7, 5,1 ve 3 oranında artış göstermiştir.



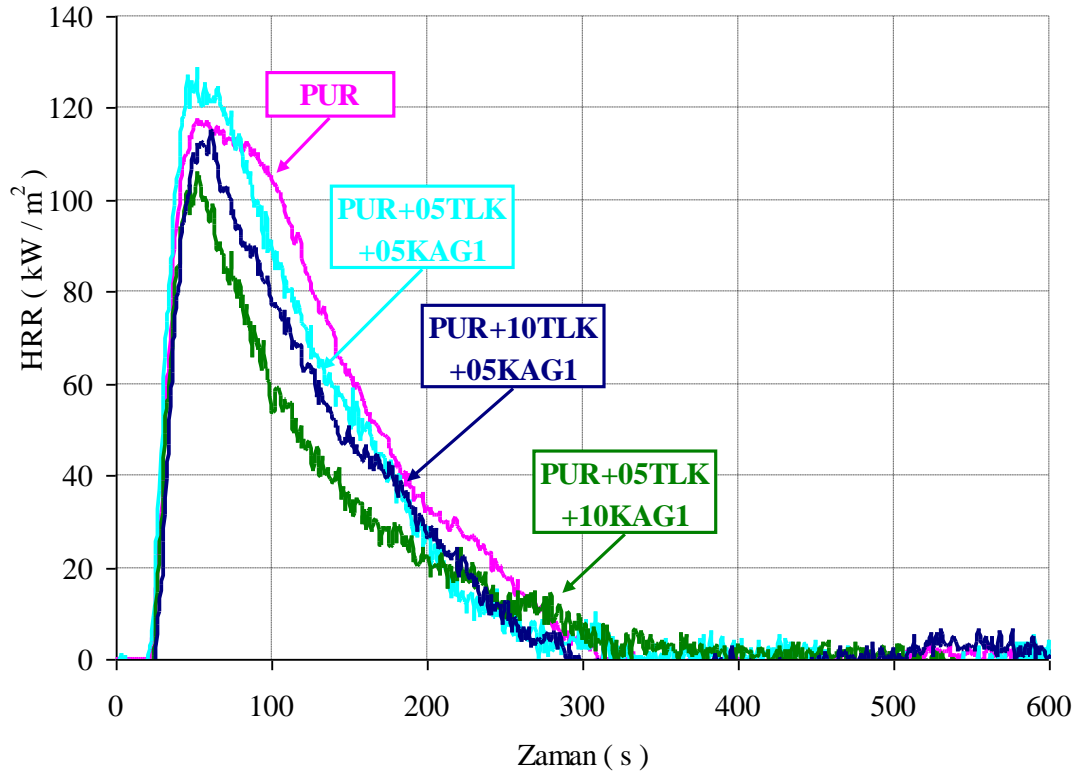
Şekil 4.100 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin HRR grafiği Şekil 4.101’de verilmiştir. Bununla birlikte konik kalorimetre deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.12’de detaylı olarak verilmiştir. Maksimum ısı yayılım hızı % 5 ve 10 talk ilavesi ile artış gösterirken % 15 talk ilavesi için bir miktar düşüş göstermiştir. Toplam ısı yayılım miktarı % 5 ve 10 talk ilavesi için PUR malzemeye çok yakın bir eğilim gösterse de, talk oranı % 15’e yükseltildiğinde THR değerinde önemli bir azalma tespit edilmiştir (Şekil 4.102). 300 s için THR değerleri PUR, % 5, 10 ve 15 talk ilavesi için sırasıyla 15,86, 15,91, 15,78 ve 11,51 MJ/m² olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.103 ve Şekil 4.104’te talk ve KAG1’in beraber rijit poliüretan içerisine ilave edilmesi sonucu elde edilen HRR ve THR grafikleri verilmiştir. Maksimum ısı yayılım hızı % 5 talk ve % 5 KAG1 kullanılan malzeme için bir miktar artış gösterse de, % 5 talk-% 10 KAG1 ve % 10 talk-% 5 KAG1 için azalmıştır. Özellikle KAG1 oranı % 10’a yükseltildiğinde yaklaşık olarak % 10 azalmıştır. THR’de de aynı şekilde % 5 talk ve % 10 KAG1 ilaveli malzeme için en düşük değer (10.80 MJ/m²) elde edilmiştir.



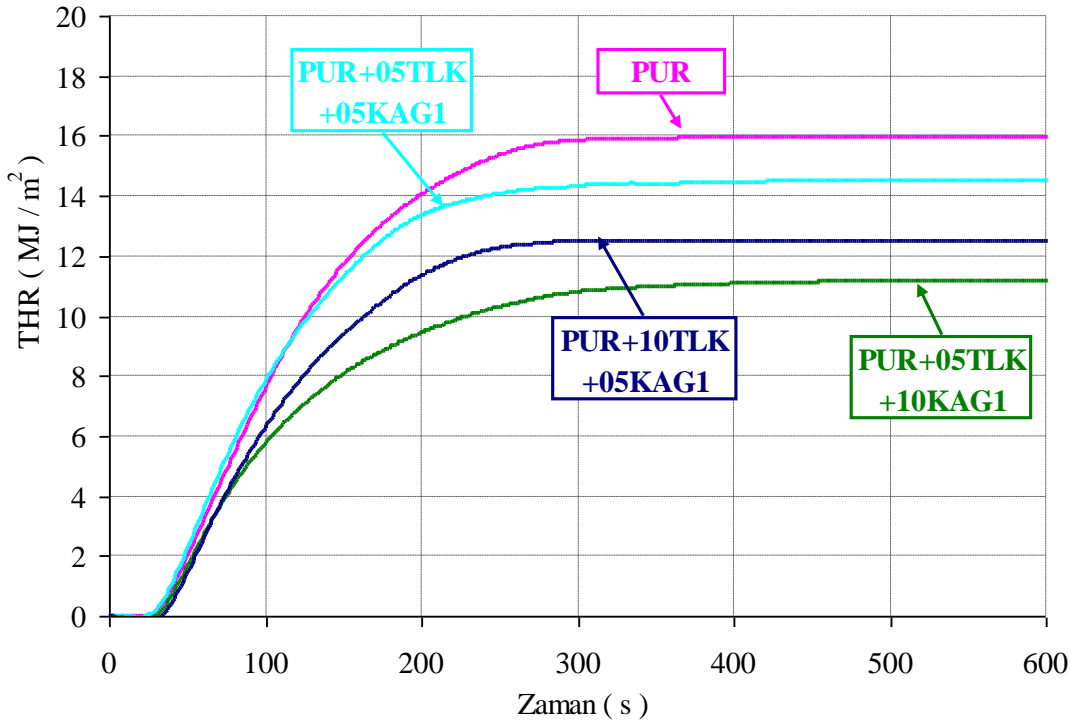
Şekil 4.101 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları



Şekil 4.102 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

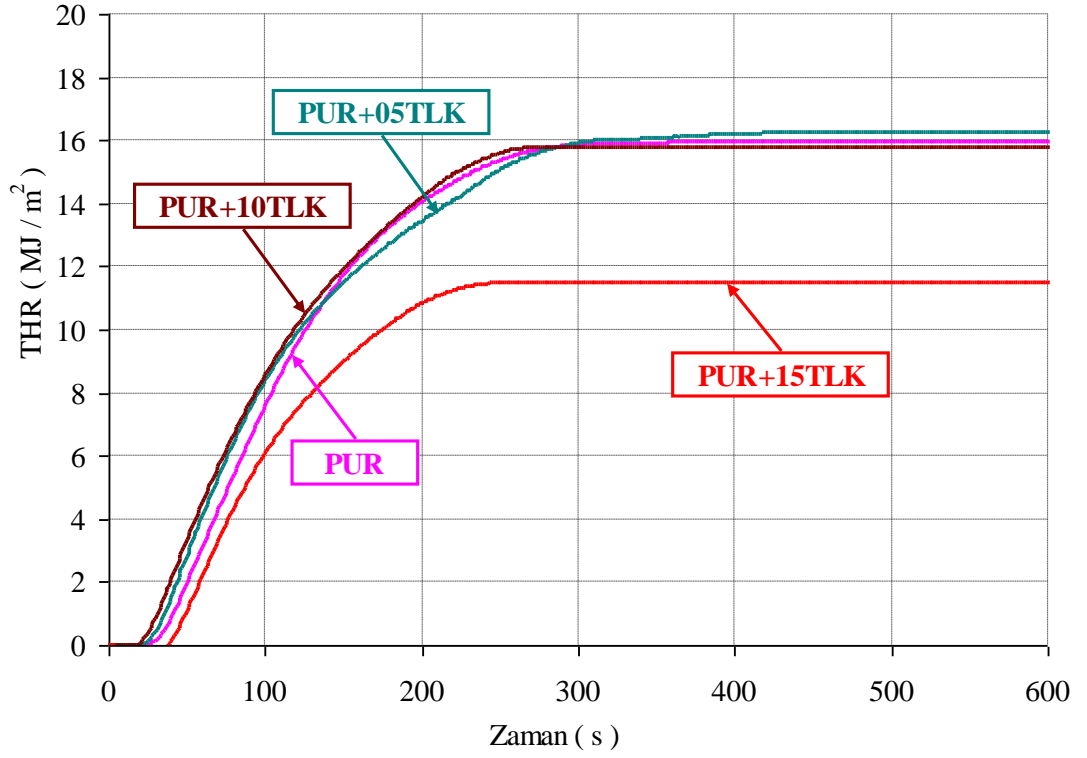
Tablo 4.12: Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (180 s için) (kW/m ²)	THR (300 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
PUR	22	117	0,171	72,85	15,86	22,30
PUR+05TLK	19	137	0,139	70,72	15,91	33,92
PUR+10TLK	17	129	0,131	74,24	15,78	39,39
PUR+15TLK	20	113	0,177	56,57	11,51	43,89
PUR+05TLK +05KAG1	22	126	0,175	70,59	14,32	36,79
PUR+05TLK +10KAG1	21	105	0,2	49,65	10,80	43,31
PUR+10TLK +05KAG1	21	115	0,183	59,21	12,48	37,61

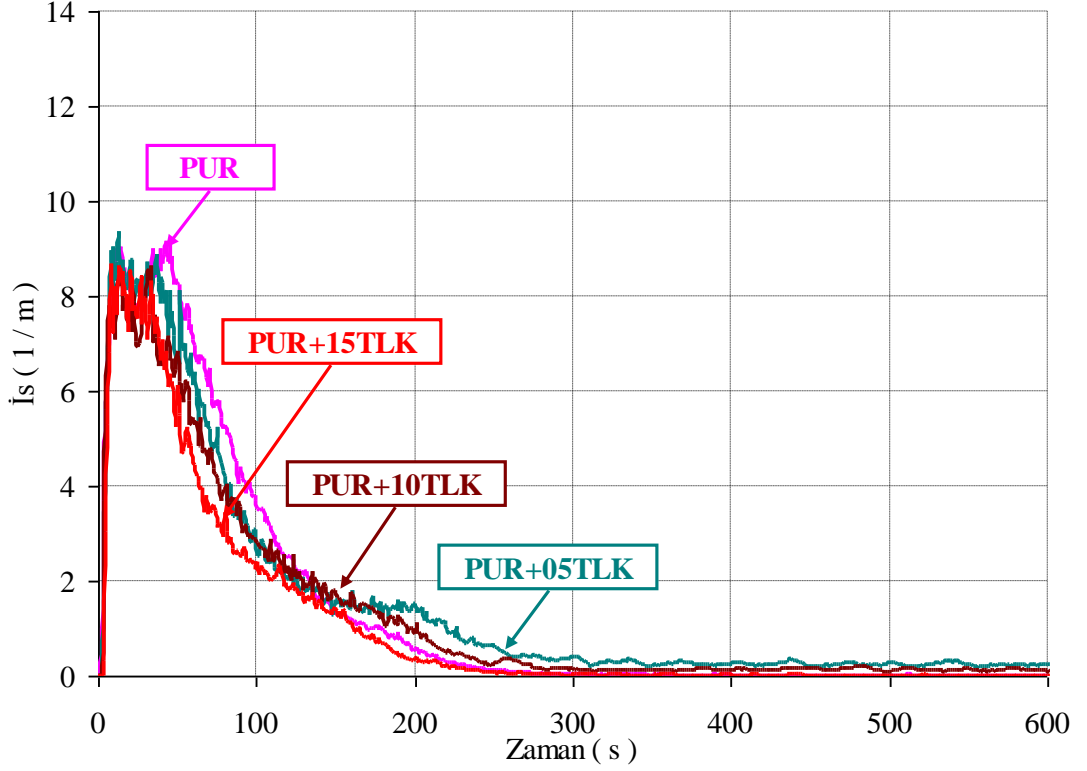


Şekil 4.103 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayımları

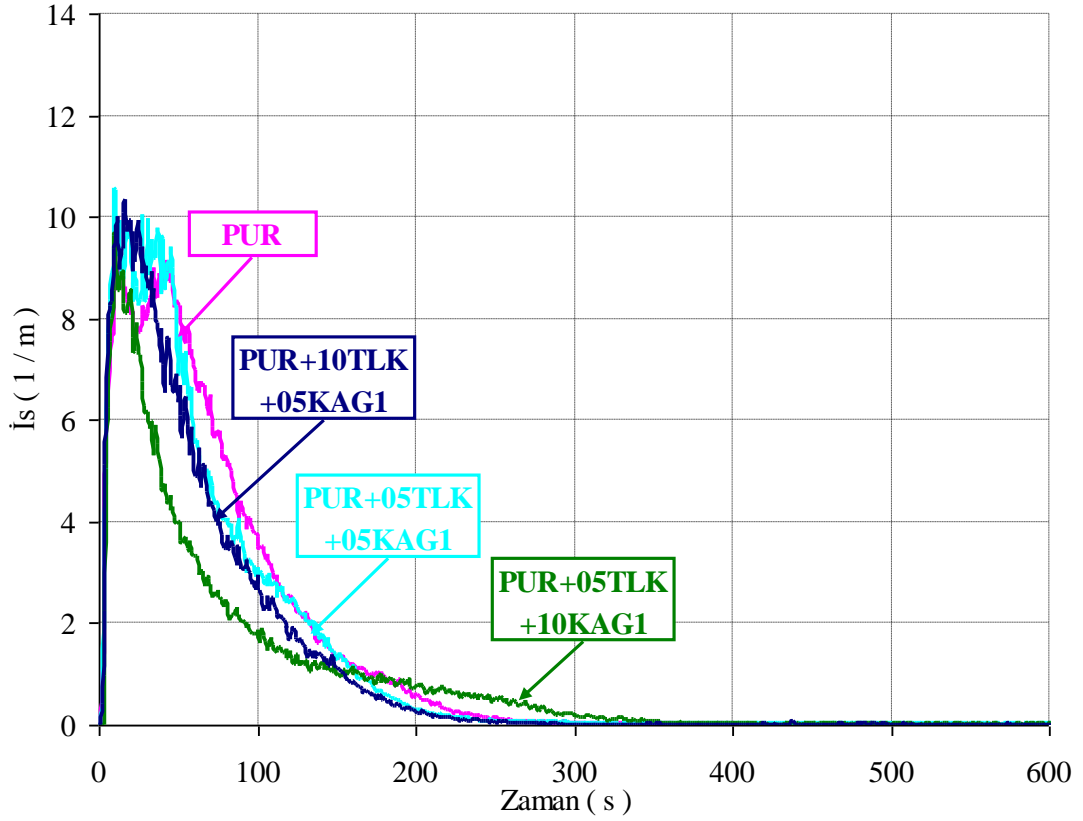
İs emisyonları PUR malzemeye karşılaştırıldığında hem talk maddesinin tek başına kullanılması hem de KAG1 ile beraber kullanılması ile azalma tespit edilmiştir (Şekil 4.105 ve Şekil 4.106).



Şekil 4.104 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları



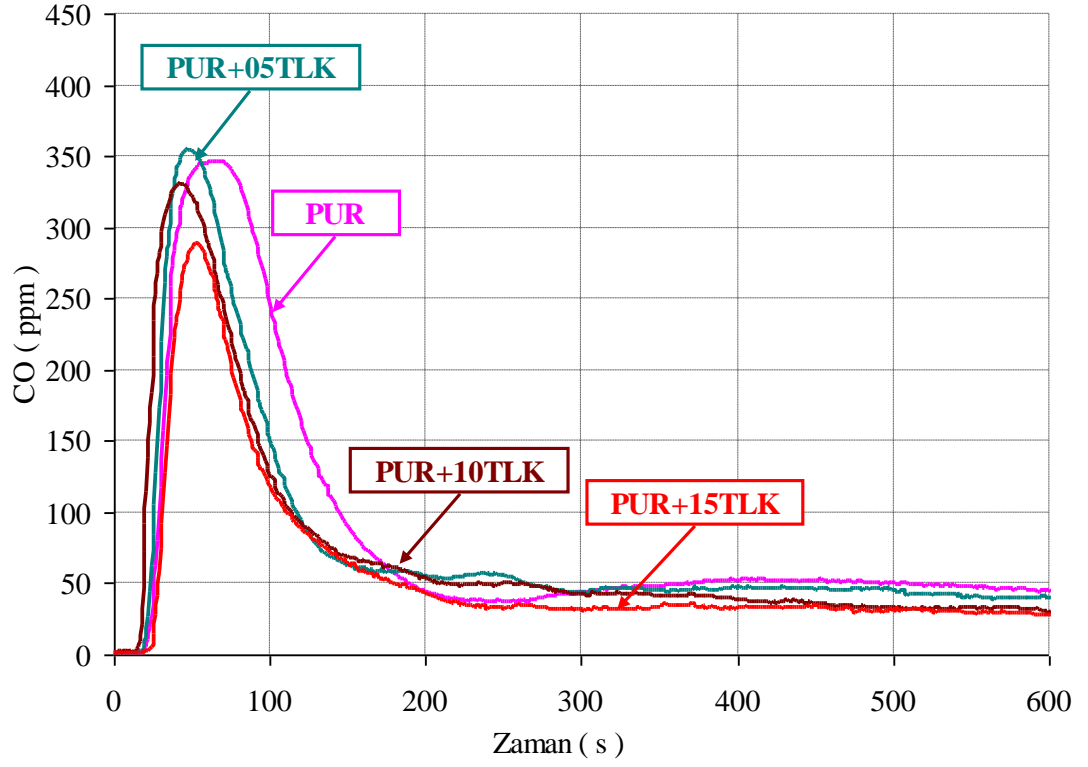
Şekil 4.105 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ıs emisy onları



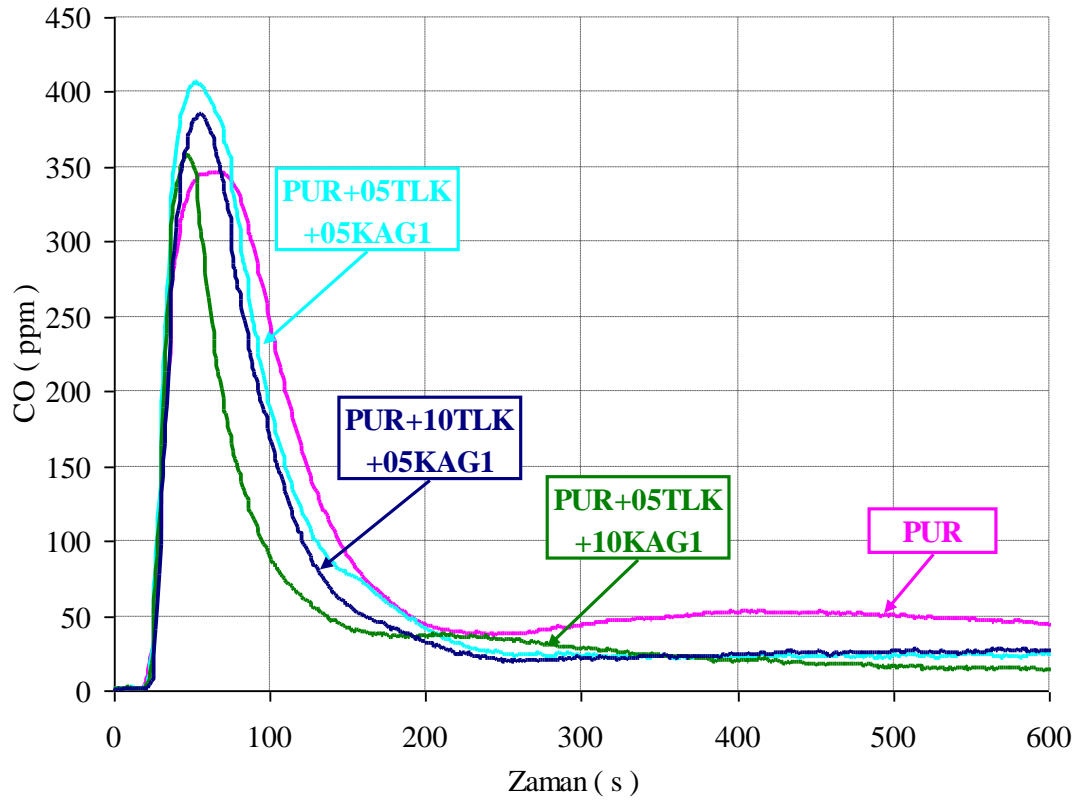
Şekil 4.106 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ıs emisyonları

Şekil 4.107’de PUR/TLK kompozit malzemelerinin CO emisyon grafiği verilmiştir. Rijit poliüretan köpük içerisine talk ilave edilmesi ile CO emisyonunda azalma görülmüştür. Talk oranının artmasıyla CO emisyonundaki düşüşte artmaktadır. PUR, % 5, 10 ve 15 talk mineralinin ilave edilmesi sonucunda maksimum CO değerleri sırasıyla 344,32, 351,91, 328,21 ve 283,47 olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, talk ve KAG1’in beraber kullanılmasının CO emisyonuna etkisi Şekil 4.108’de görülmektedir. KAG1 ilave edilmesi ile maksimum CO emisyon değerinde bir miktar artış görülürken toplam CO emisyonunda azalma tespit edilmiştir.

Rijit poliüretan köpük içerisine talk ilavesi ile CO₂ emisyonunda önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Talk ve kabaran alev geciktiricinin poliüretan köpük içerisine beraber ilave edilmesi sonucunda CO₂ emisyonunda azalma tespit edilmiştir. PUR, % 15 talk ve % 5 talk-% 10 KAG1 ilavesi için maksimum CO₂ emisyon değerleri sırasıyla 0,34, 0,31 ve 0,27 olarak ölçülmüştür.

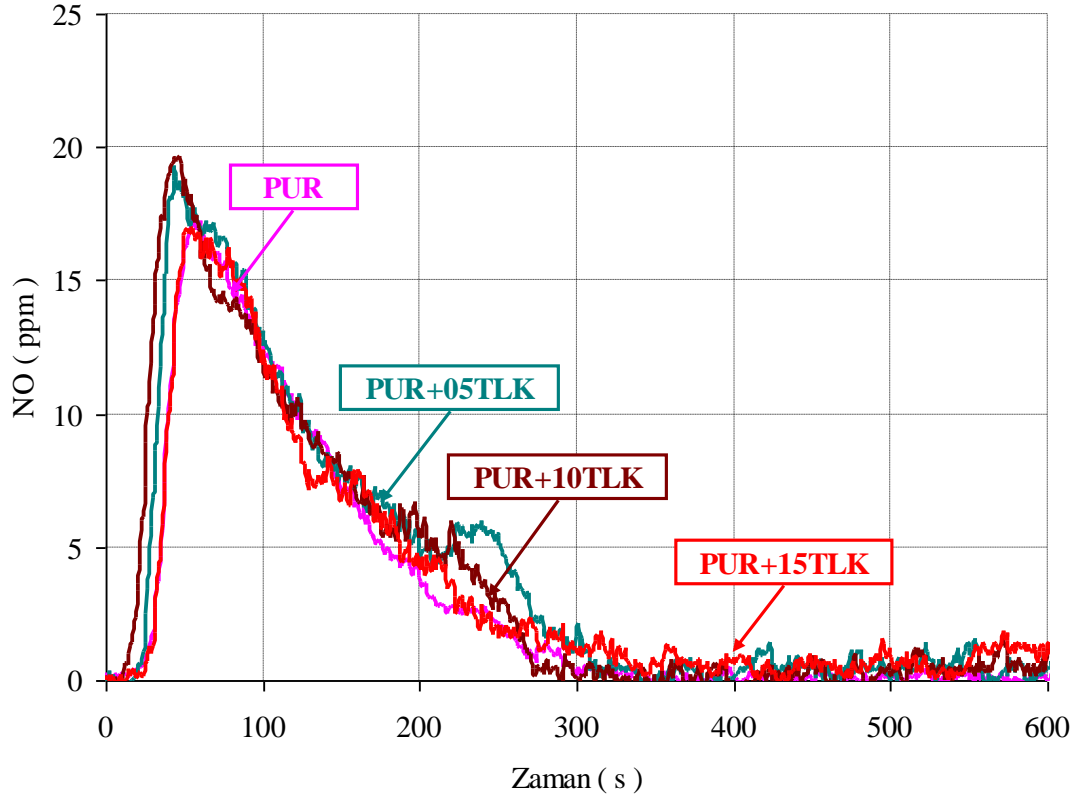


Şekil 4.107 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları

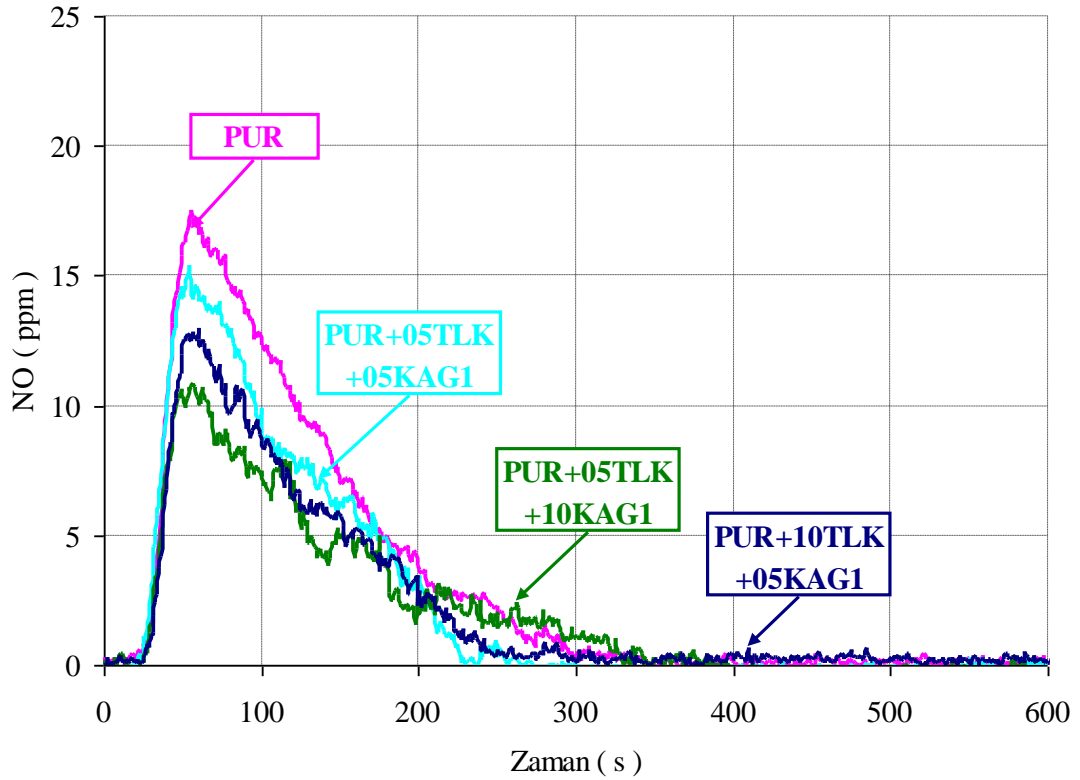


Şekil 4.108 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları

Şekil 4. 109 ve Şekil 4.110'da PUR/TLK ve PUR/TLK/KAG1 kompozit malzemelerinin NO emisyon grafikleri verilmiştir.



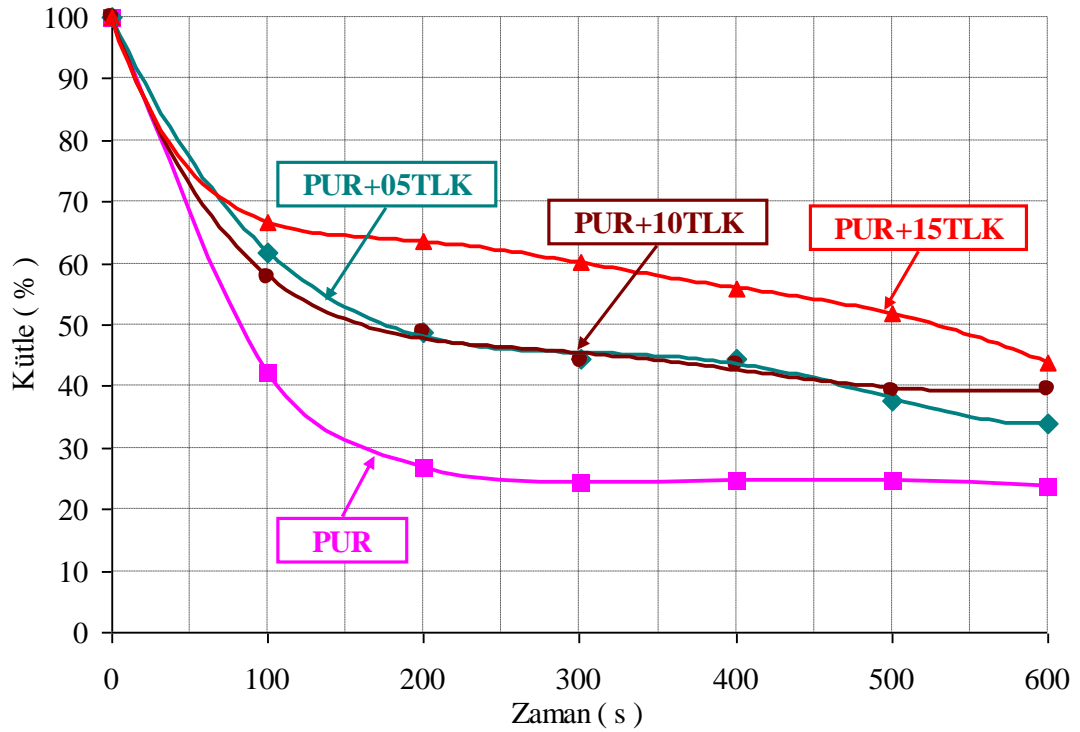
Şekil 4.109 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları



Şekil 4.110 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları

Talk maddesinin köpük içerisine tek başına ilave edilmesi ile NO emisyonunda bir miktar artış tespit edilse de kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanılması sonucunda NO emisyonu azalmıştır.

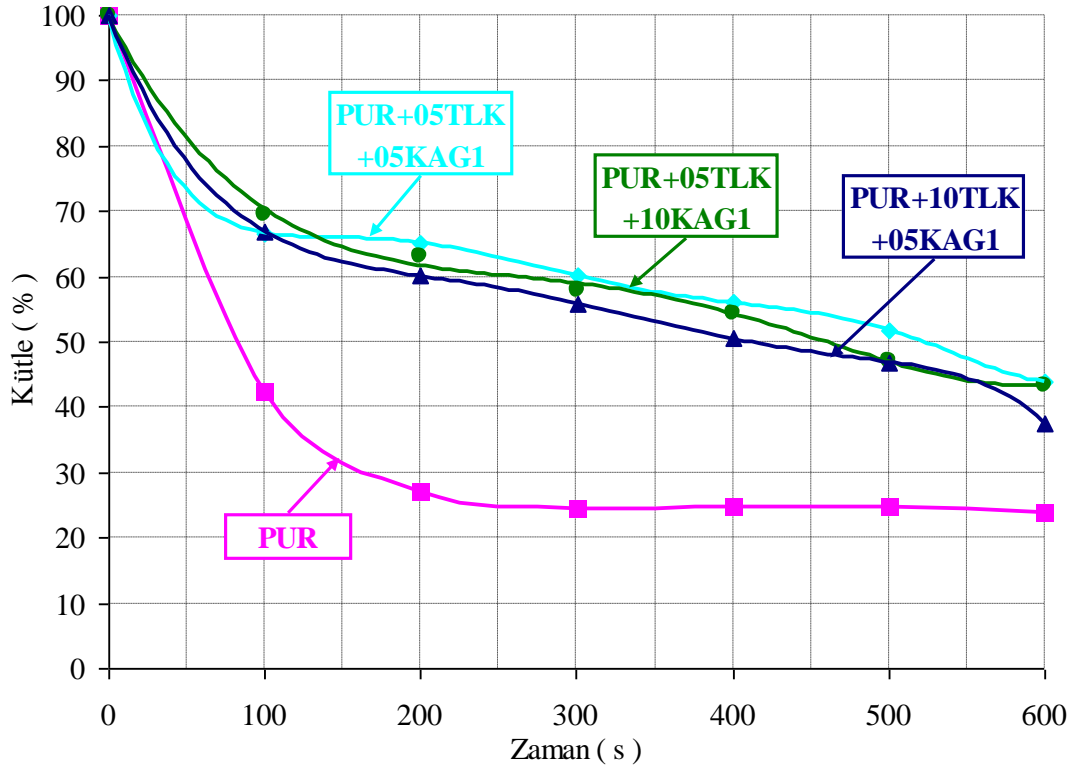
Rijit poliüretan köpük malzeme içerisine talk ilavesinin konik kalorimetre deneyinde zamana bağlı olarak kütle değişimi Şekil 4.111’de verilmiştir. Rijit poliüretan köpük malzeme içerisine talk ilave oranı arttıkça kalan kütle oranı da artmıştır. % 5, 10 ve 15 talk ilavesi ile kalan kütle oranları sırasıyla % 33,9, 39,4 ve 43,9 olarak belirlenmiştir. % 15 talk ilavesi ile PUR malzemeye göre kalan kütle oranı yaklaşık olarak % 44 artış göstermiştir.



Şekil 4.111 : Talk ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

Bununla birlikte PUR/TLK/KAG1 kompozit malzemelerinin zamana bağlı kütle değişim grafiği Şekil 4.112’de verilmiştir. PUR+05TLK+05KAG1, PUR+05TLK+10KAG1 ve PUR+10TLK+05KAG1 malzemeleri için kalan kütle oranları sırasıyla % 36,7, 43,3 ve 37,6 olarak belirlenmiştir. Konik kalorimetre deney sonucunda kalan kütle miktarı kabaran alev geciktirici sistem oranının en fazla tutulduğu % 5 talk ve % 10 kabaran alev geciktirici ilavesi için elde edilmiştir. Kabaran alev geciktirici sistemin karbonlaşmış tabaka oluşturarak ısı transferini

engelleyerek yanabilir malzemeyi ısı ve alevden koruduğu ve bunun sonucunda kalan kütle miktarının artması beklenen bir durumdur (Hu ve Wang, 2013).

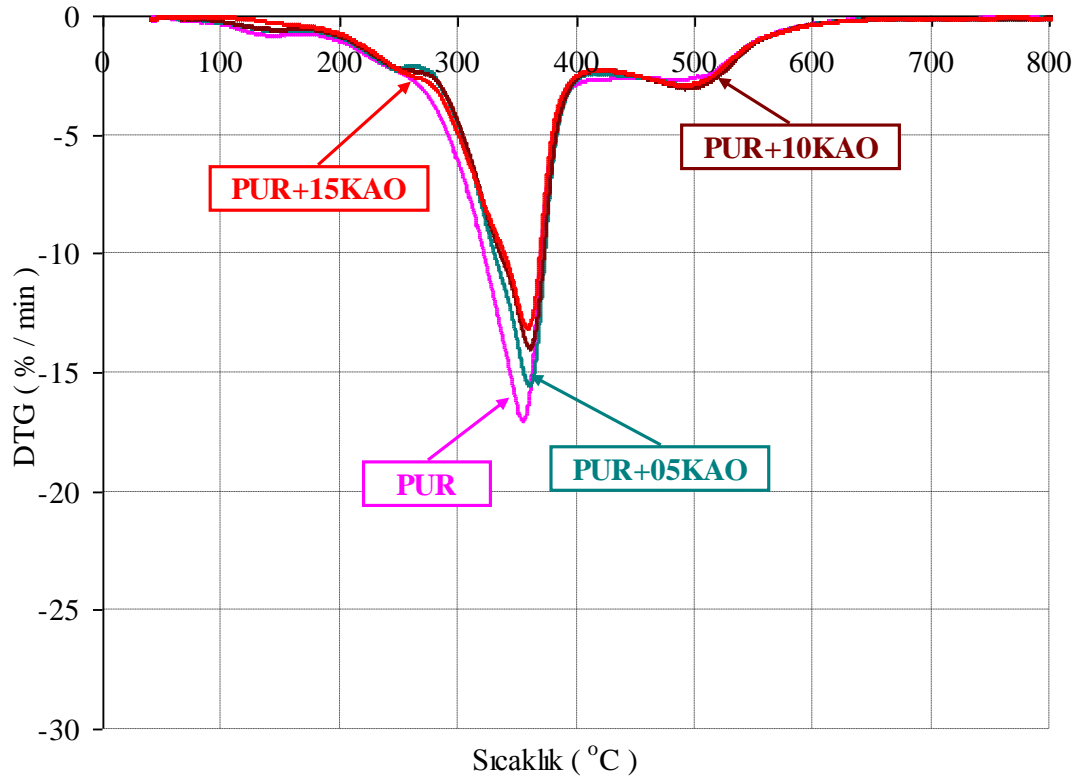
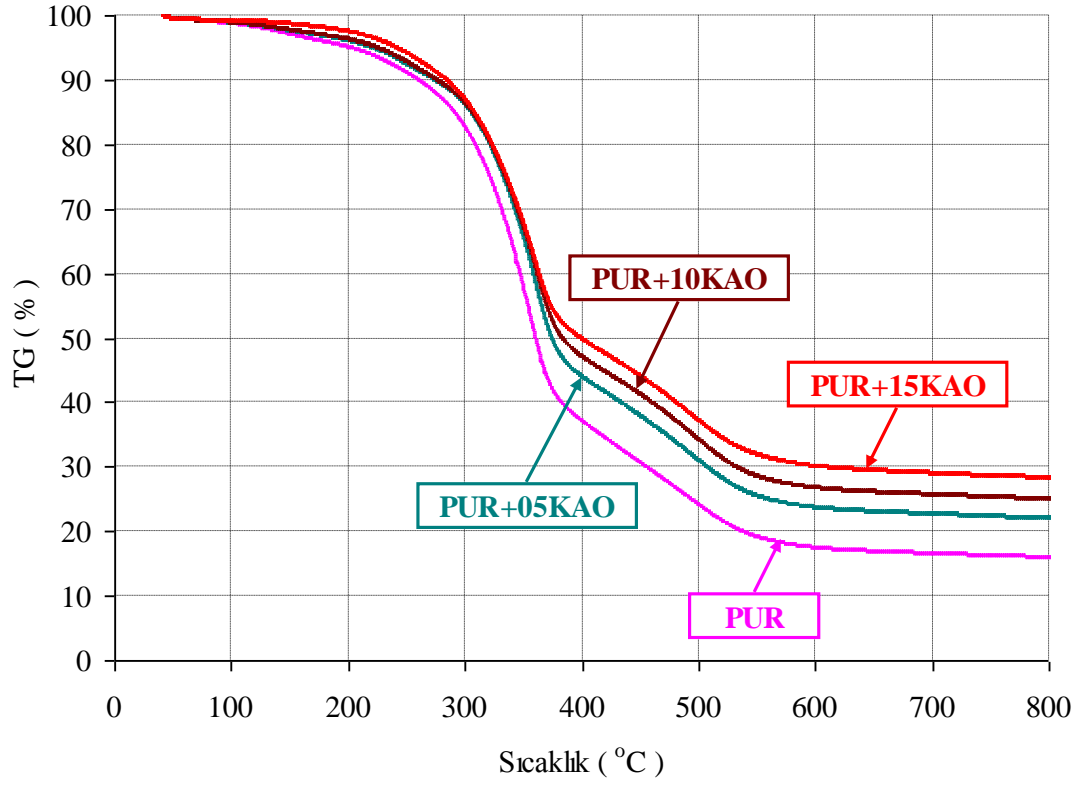


Şekil 4.112 : Talk/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

4.7 Kaolen ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemeler

Şekil 4.113'te kaolen ilaveli rijit poliüretan köpüklerin TG ve DTG grafikleri verilmiştir. Bununla birlikte TG ve DTG analizlerinden elde edilen sonuçlar detaylı olarak Tablo 4.13'te verilmektedir. Ana kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ($T_{\%50(m/m)}$) değeri kaolen oranının artırılmasıyla yükselmiştir. % 5, 10 ve 15 kaolen ilaveli köpük malzemelerin $T_{\%50(m/m)}$ değeri sırasıyla 374,37, 383,07 ve 398,81 °C olarak belirlenmiştir. % 15 kaolen ilavesi ile $T_{\%50(m/m)}$ değeri PUR malzemeye göre yaklaşık olarak % 9,6 artış göstermiştir. Bununla birlikte ana bozunma mekanizması olarak adlandırılan ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı (T_{2maks}) değeri kaolen ilavesiyle artmıştır. PUR, % 5, 10 ve 15 kaolen ilavesi ile ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla 358,54, 363,72, 364,39 °C olarak

belirlenmiştir. % 15 kaolen ilavesi ile ikinci basamak bozunma sıcaklığı yaklaşık olarak 6 °C artmıştır.



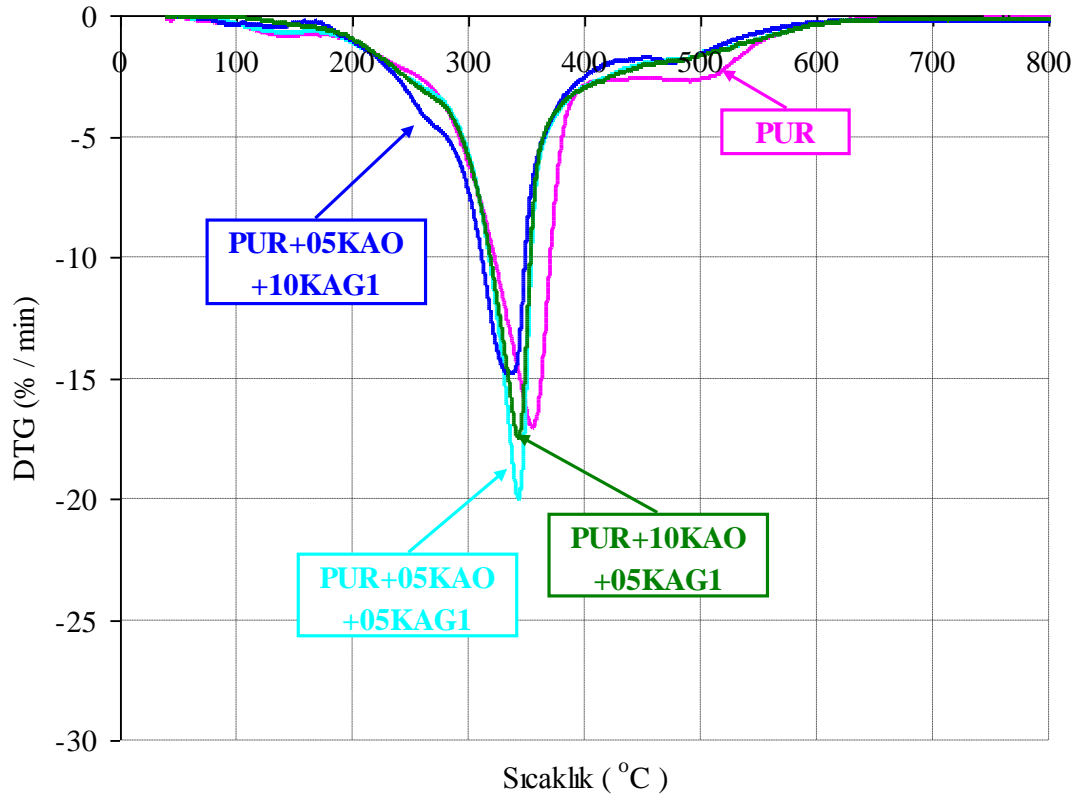
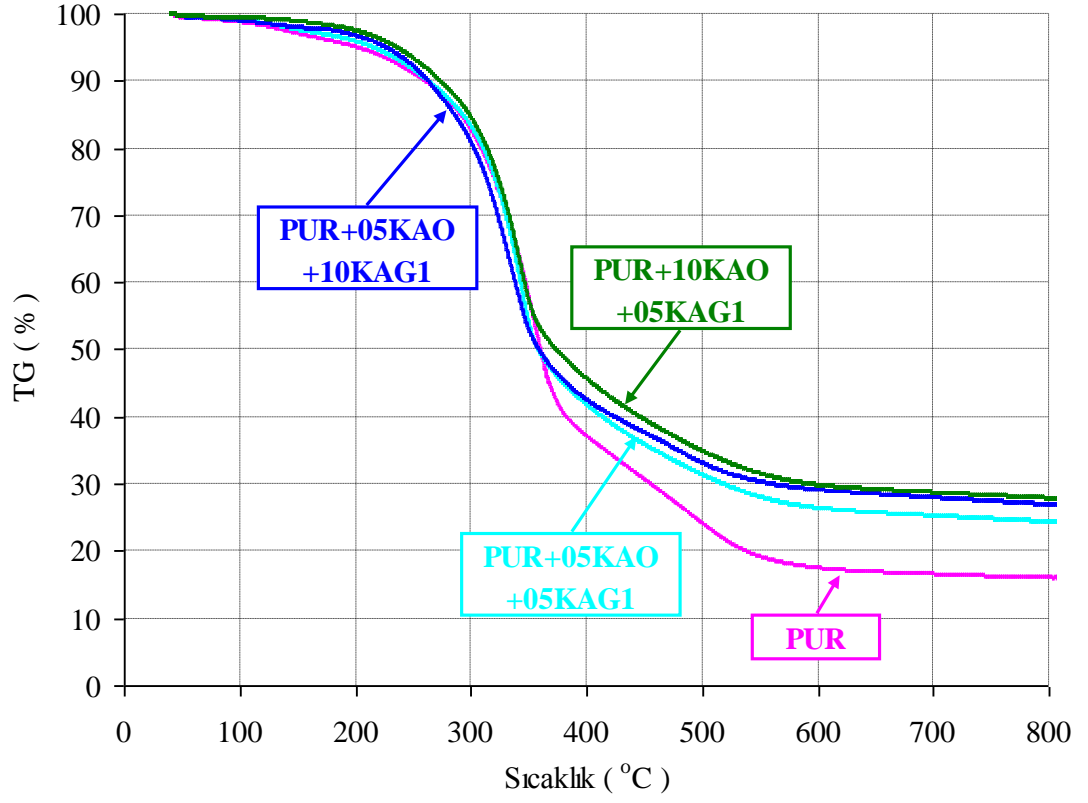
Şekil 4.113 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

Tablo 4.13: Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
PUR	201,7	260,13	360,36	143,29 -0,8218	358,54 -16,93	497,48 -2,646	16,03
PUR+05KAO	220,66	273,69	374,37	157,34 -0,6287	363,72 -15,50	506,35 -2,827	22,04
PUR+10KAO	224,91	275,75	383,07	159,07 -0,6081	364,39 -13,91	507,29 -2,981	25,04
PUR+15KAO	241,38	283,99	398,81	163,5 -0,4042	362,99 -12,96	506,37 -2,803	28,33
PUR+05KAO+05KAG1	214,94	262,8	358,33	147,45 -0,7226	345,04 -19,67	500,27 -1,560	24,38
PUR+05KAO+10KAG1	224,25	262,59	358,43	147,48 -0,3561	339,82 -14,75	478,66 -1,930	26,89
PUR+10KAO+05KAG1	235,49	273,43	373,69	151,55 -0,4050	344,92 -17,22	487,92 -1,830	27,86

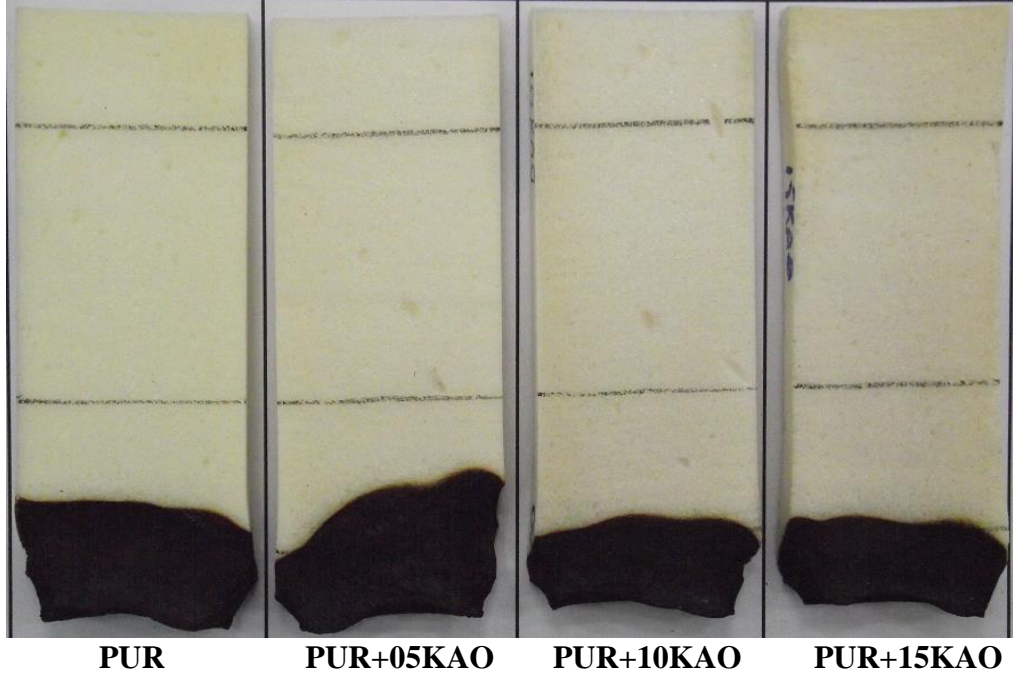
İkinci basamak maksimum bozunma hızı değerleri (R_{2maks}) % 5, 10 ve 15 kaolen ilavesi ile sırasıyla 15,5, 13,90 ve 12,96 %/min olarak bulunmuştur. Kaolen ilavesinin artması ile malzemenin bozunması yavaşlamaktadır. 800 °C'de kalan kütle oranları karşılaştırıldığında % 15 kaolen (% 28,33) ilavesi ile PUR (% 16,03) malzemeye göre yaklaşık olarak % 43 artmıştır.

Şekil 4.114'te kaolen ve kabaran alev geciktirici (KAG1) ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG grafikleri verilmiştir. KAG1'in erken bozunmasından dolayı köpük malzemelerin bozunma sıcaklıkları bir miktar düşüş göstermiştir. Bununla birlikte % 5 kaolen-% 5 KAG1 ve % 5 kaolen-% 10 KAG1 ilavesi T_{%50(m/m)} sıcaklığını önemli derecede etkilememiştir. % 10 kaolen-% 5 KAG1 ilavesi ile T_{%50(m/m)} sıcaklığı PUR malzemeye göre yaklaşık 13 °C artmıştır. İkinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı değerleri KAG1 ilavesi ile bir miktar düşüş göstermekte, fakat bozunma hızları azalmaktadır. T_{2maks} sıcaklık değeri PUR+05KAO+05KAG1, PUR+05KAO+10KAG1 ve PUR+10KAO+05KAG1 malzemeleri için sırasıyla 345,04, 339,82 ve 344,92 olarak belirlenmiştir. İkinci basamak bozunma hızındaki en fazla düşüş KAG1 ilavesinin en fazla olduğu PUR+05KAO+10KAG1 malzemesi için 14,75 %/min olarak belirlenmiştir.

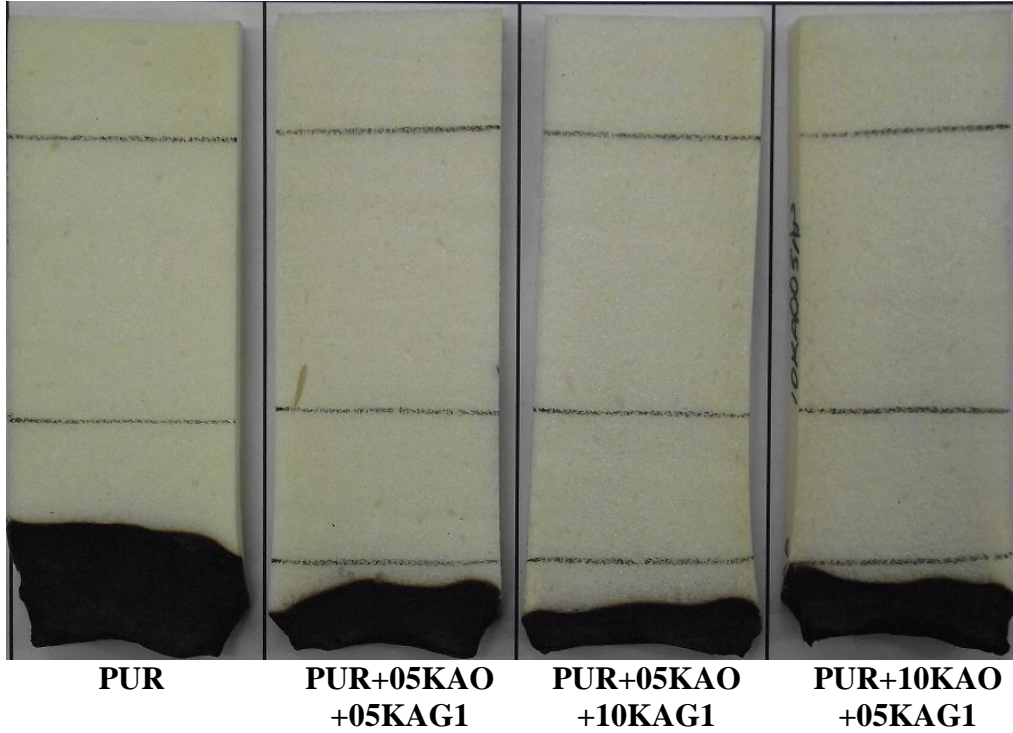


Şekil 4.114 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG grafikleri

UL94 deneyleri sonucunda % 5 kaolen ilavesi belirgin bir değişim göstermez iken, % 10 ve 15 kaolen ilavesi ile bir miktar iyileşme görülmüştür (Şekil 4.115). Şekil 4.116'dan görüldüğü üzere kaolen ve KAG1'in birlikte köpük içersine ilave edilmesi sonucunda malzemenin yanma direncinde belirgin bir artma olmuştur.

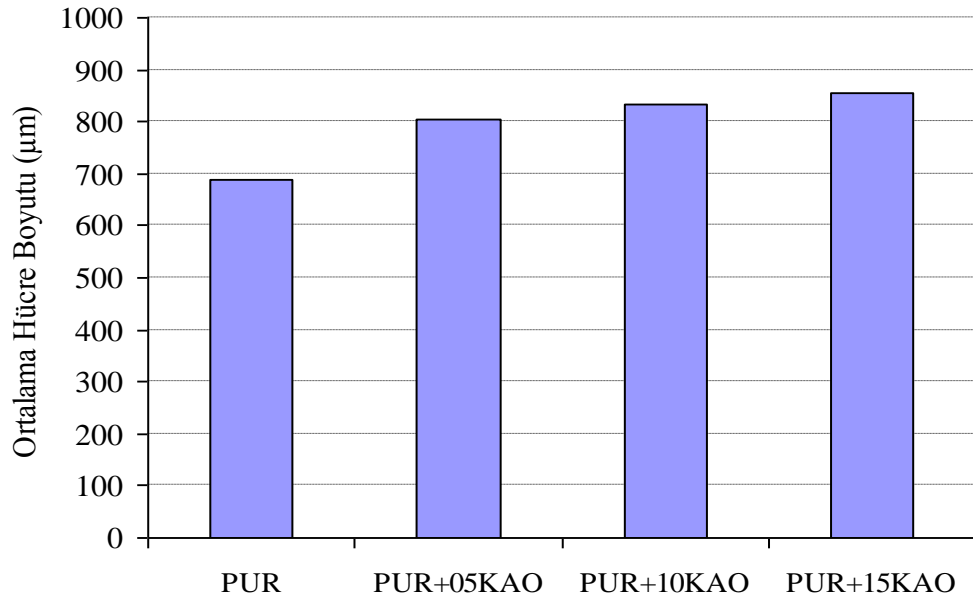


Şekil 4.115 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri



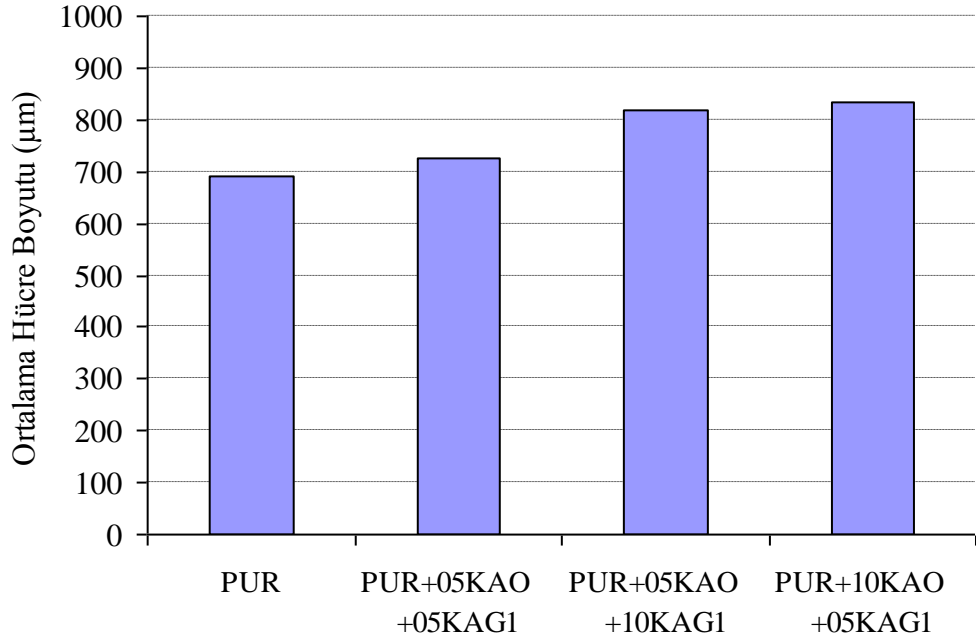
Şekil 4.116 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma testi sonu görüntüleri

PUR malzemeye kaolen ilavesi ile ortalama hücre boyutu artış göstermektedir (Şekil 4.117). % 5, 10 ve 15 kaolen ilavesi ile ortalama hücre boyutu değerleri sırasıyla 804,21, 832,31 ve 856,09 μm olarak hesaplanmıştır. % 15 kaolen ilavesi ile ortalama hücre boyutu yaklaşık olarak % 19 artış göstermiştir. Kaolen ve KAG1'in birlikte ilave edilmesinin ortalama hücre boyutuna etkisi Şekil 4.118'te görülmektedir. PUR+05KAO+05KAG1, PUR+05KAO+10KAG1 ve PUR+10KAO+05KAG1 için ortalama hücre boyutu değerleri sırasıyla 726,83, 819,47 ve 833,27 μm olarak hesaplanmıştır.

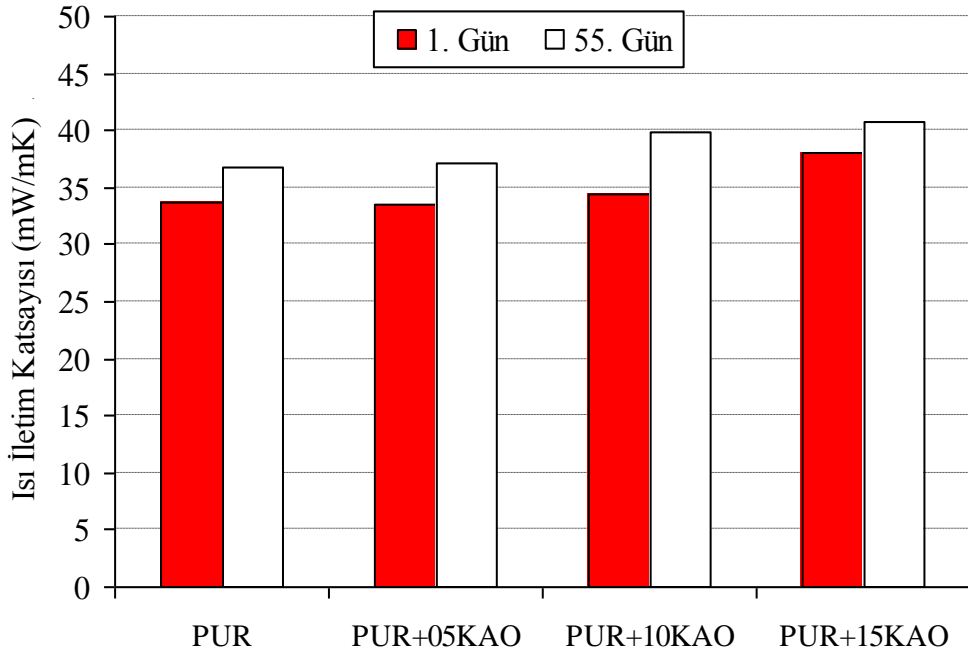


Şekil 4.117 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları

Kaolen ilavesinin malzemenin ısı iletim katsayısına zamana bağlı olarak etkisi Şekil 4.119'da verilmiştir. Üretimi takip eden ilk gün yapılan ısı iletim katsayısı ölçümlerinde % 5, 10 ve 15 kaolen ilavesi ile ısı iletim katsayısı değerleri sırasıyla 33,57, 34,37 ve 38 mW/mK olarak ölçülmüştür. % 15 kaolen ilavesi ile ısı iletim katsayısı % 11 artış göstermiştir. Elli beşinci gün yapılan ölçümlerde PUR malzemede % 8 artış gösterirken, % 15 kaolen ilavesindeki artış yaklaşık olarak % 7 hesaplanmıştır. Elli beşinci gün sonundaki PUR malzemeyle % 15 kaolen ilaveli köpük malzeme arasındaki fark % 9,5 olarak hesaplanmıştır.



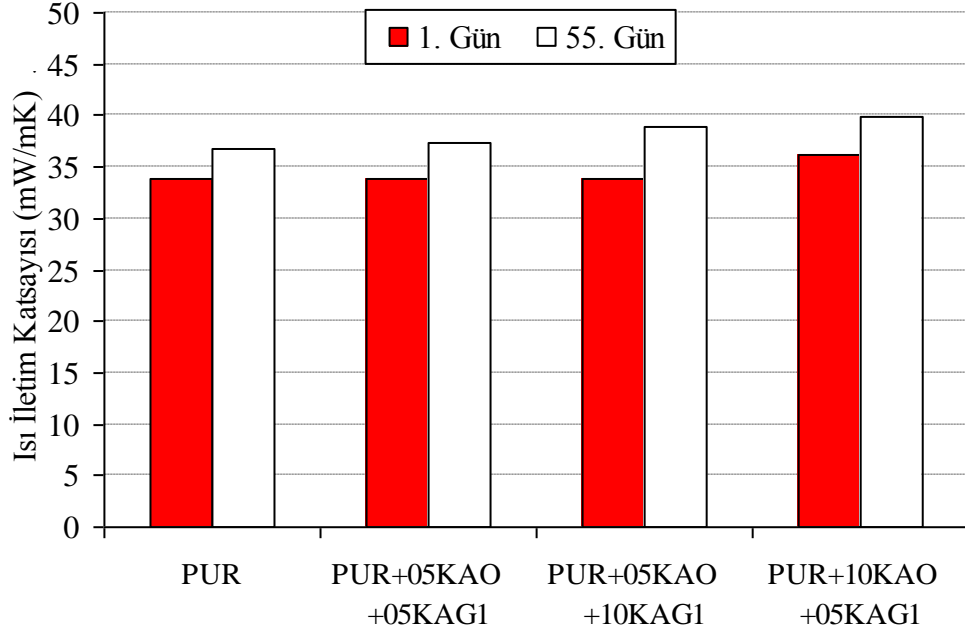
Şekil 4.118 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutları



Şekil 4.119 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

Kaolen ile birlikte KAG1'in rijit poliüretan malzeme içerisine ilavesi ile ısı iletim katsayısını ilk gün yapılan ölçümlerinde PUR+05KAO+05KAG1 ve PUR+05KAO+10KAG1 numuneleri için önemli bir değişim görülmez iken, PUR+10KAO+05KAG1 için % 6,7 artış tespit edilmiştir. Elli beşinci gün yapılan ısı

iletim katsayısı ölçümlerinde birinci günde yapılan ölçümlere göre PUR+05KAO+05KAG1, PUR+05KAO+10KAG1 ve PUR+10KAO+05KAG1 malzemeleri için sırasıyla % 9,3, 13,1 ve 9,2 artış belirlenmiştir (Şekil 4. 120).

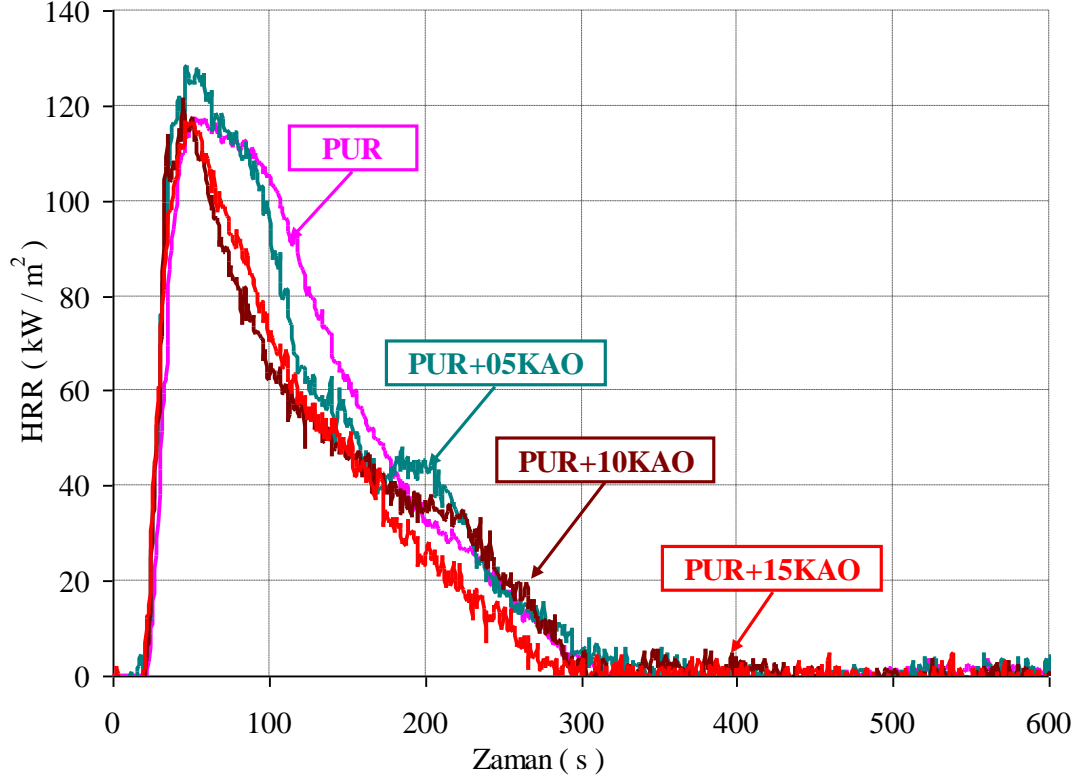


Şekil 4.120 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı iletim katsayıları

PUR malzemeye kaolen ilavesinin HRR eğrisine etkisi Şekil 4.121’de görülmektedir. Kaolen ilavesi ile HRR değerinde bir miktar azalma belirlenmiştir. Bunun yanında konik kalorimetre deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.14’de detaylı olarak verilmiştir. Maksimum ısı yayılım hızı değeri (PHRR) % 5 kaolen ilavesi için bir miktar artış gösterirken, % 10 ve 15 kaolen ilavesiyle belirgin bir değişim göstermemiştir. Tutuşma zamanı değerlerinde PUR malzemeye göre önemli bir değişim olmamıştır. Toplam ısı yayılım grafiğinden de görüldüğü üzere kaolen ilavesi ile toplam ısı yayılım miktarı düşmektedir (Şekil 4.122). 300 s sonunda ki toplam ısı yayılım miktarlarına bakıldığında % 15 kaolen ilavesi için PUR malzemeye göre yaklaşık olarak % 19 azalmıştır.

Şekil 4.123 ve Şekil 4.124’te kaolen ve KAG1’in birlikte ilavesi için HRR ve THR grafikleri verilmiştir. PUR+10KAO+05KAG1 numunesi için maksimum HRR değeri artarken, PUR+05KAO+10KAG1 için maksimum HRR değerinde önemli bir düşüş görülmüştür. Benzer şekilde PUR+10KAO+05KAG1 için toplam ısı yayılım miktarı artarken PUR+05KAO+10KAG1 için belirgin oranda düşmüştür. 300 s

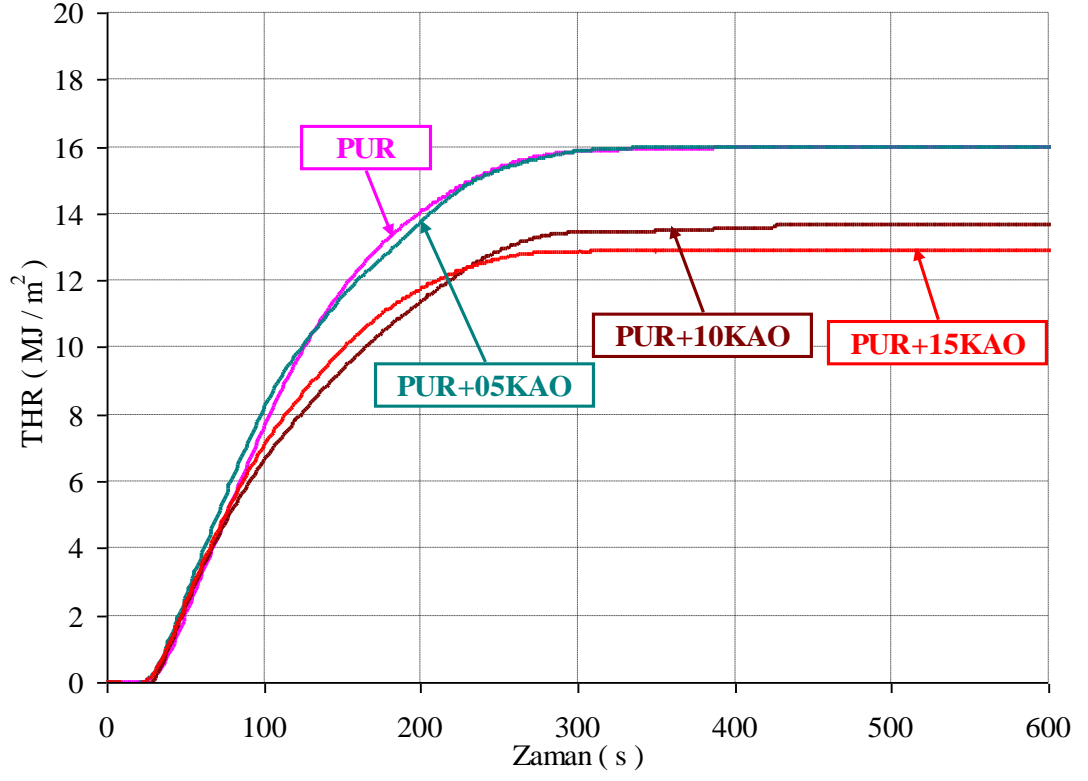
sonundaki THR değerleri PUR, PUR+05KAO+05KAG1, PUR+05KAO+10KAG1 ve PUR+10KAO+05KAG1 malzemeleri için sırasıyla 15,86, 14,55, 9,46 ve 16,58 MJ/m² olarak belirlenmiştir.



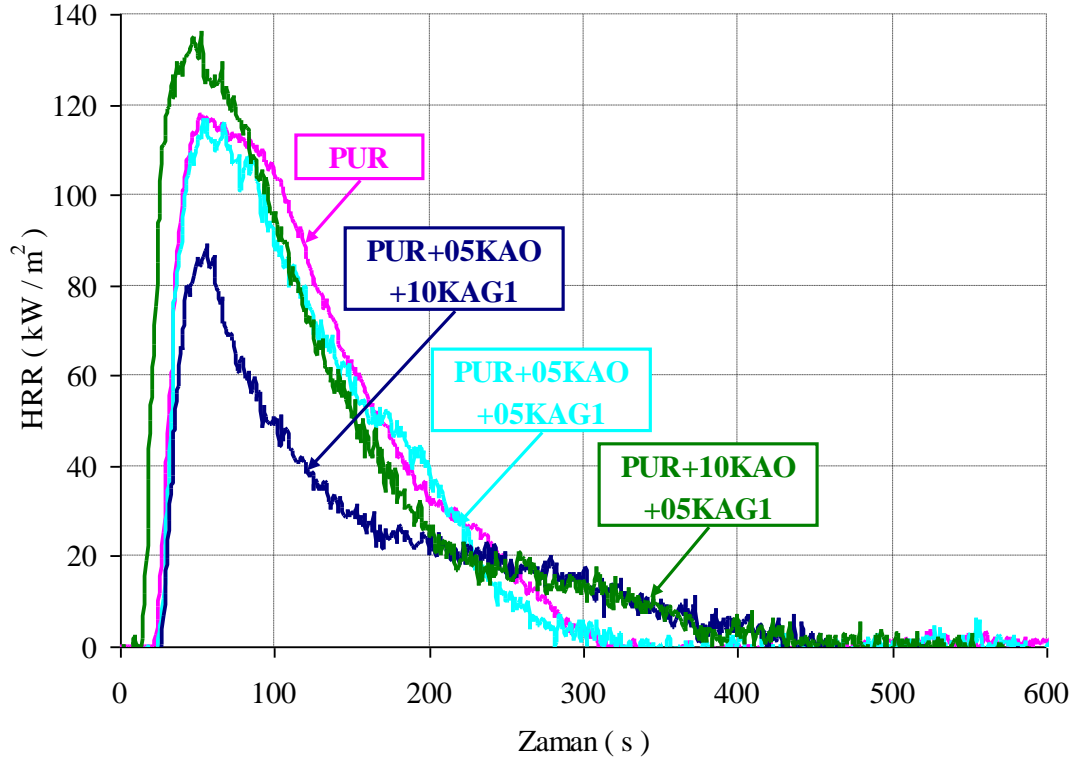
şekil 4.121 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

Tablo 4.14: Kaolen ve kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

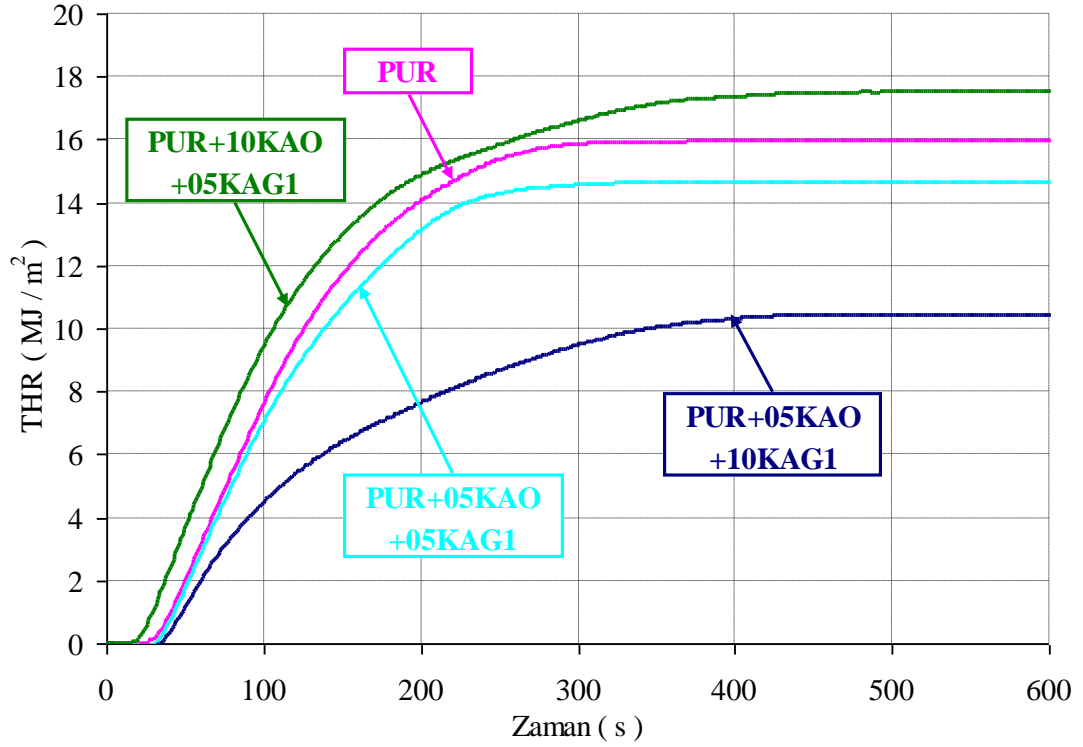
Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (180 s iin) (kW/m ²)	THR (300 s iin) (MJ/m ²)	Kalan Kttle (%)
PUR	22	117	0,171	72,85	15,86	22,30
PUR+05KAO	20	126	0,1587	71,36	15,85	31,71
PUR+10KAO	22	116	0,1897	58,98	13,43	29,31
PUR+15KAO	21	116	0,1810	61,92	12,86	42,79
PUR+05KAO+05KAG1	25	114	0,2193	67,97	14,55	32,89
PUR+05KAO+10KAG1	26	89	0,2921	39,67	9,46	37,27
PUR+10KAO+05KAG1	15	132	0,1136	79,16	16,58	35,10



Şekil 4.122 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları



Şekil 4.123 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

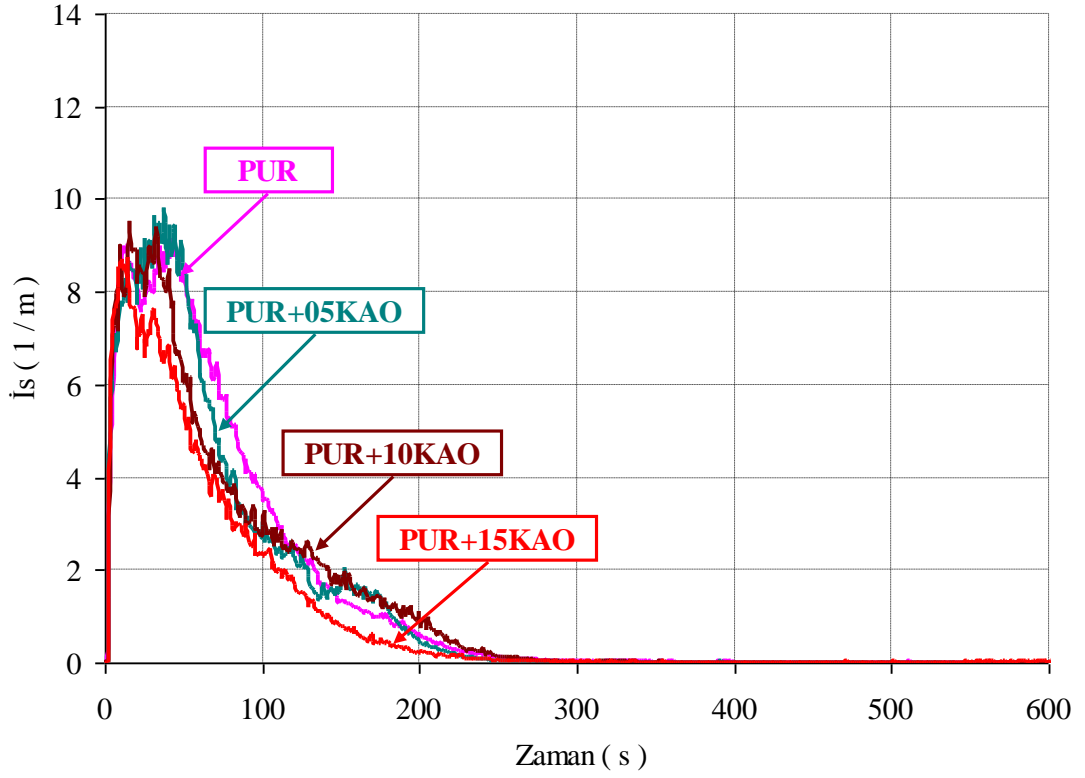


Şekil 4.124 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları

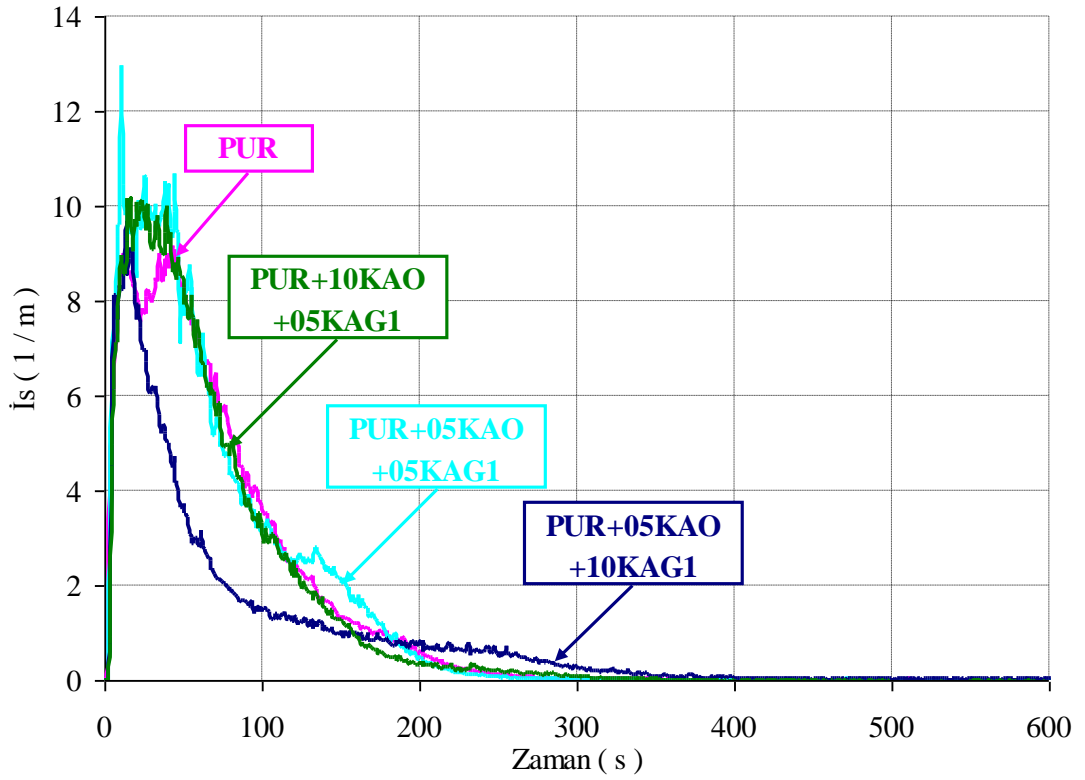
Şekil 4.125 ve Şekil 4.126'da PUR, PUR/KAO ve PUR/KAO/KAG1 malzemelerinin ısı emisyon grafikleri verilmiştir. Kaolen ilavesinin artmasıyla ısı miktarı da azalmaktadır. Bununla birlikte ısı emisyonundaki en yüksek azalma PUR+05KAO+10KAG1 malzemesi için elde edilmiştir.

CO emisyonları karşılaştırıldığında kaolen ilavesi ile bir miktar azalma görülürken (Şekil 4.127), kaolen ve KAG1'in birlikte kullanıldığı PUR+05KAO+05KAG1 ve PUR+10KAO+05KAG1 malzemeleri için bir miktar artış tespit edilmiştir. Bunun yanında PUR+05KAO+10KAG1 malzemesi için CO emisyonunda azalma belirlenmiştir (Şekil 4.128).

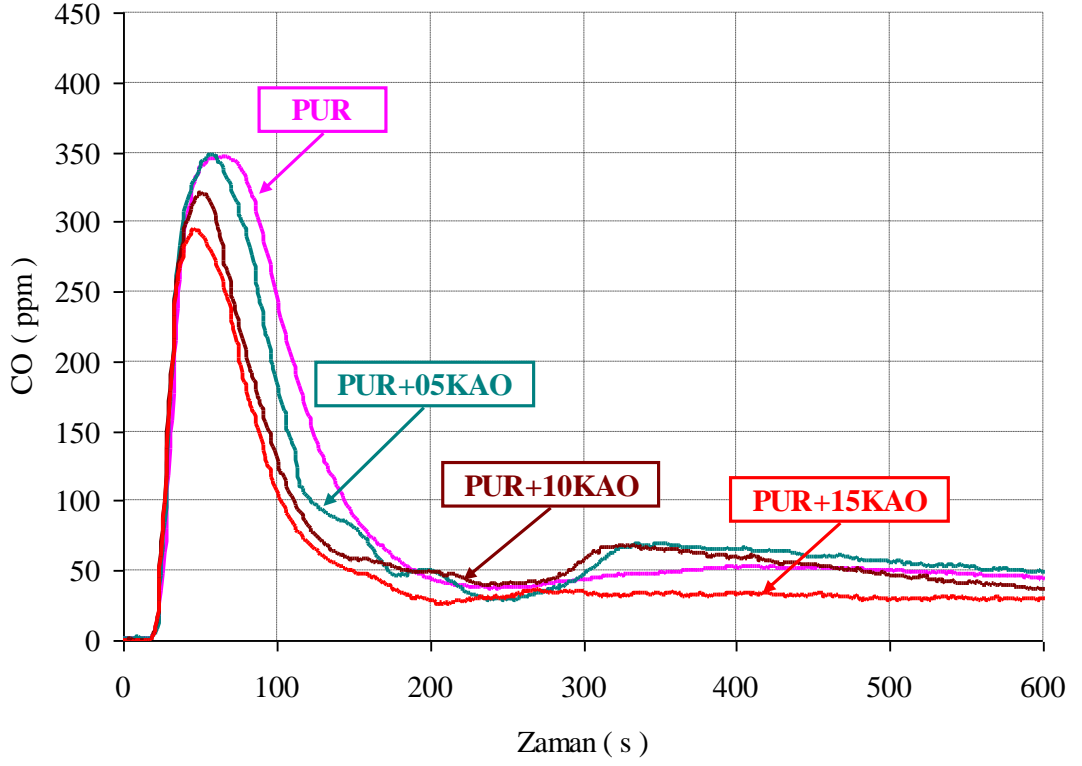
CO₂ ve NO emisyonları kaolen ve kaolen-KAG1 kompozit malzemeleri için azalmıştır. CO₂ ve NO emisyonlarındaki azalma en fazla PUR+05KAO+10KAG1 malzemesi için elde edilmiştir (Şekil 4.129, Şekil 4.130).



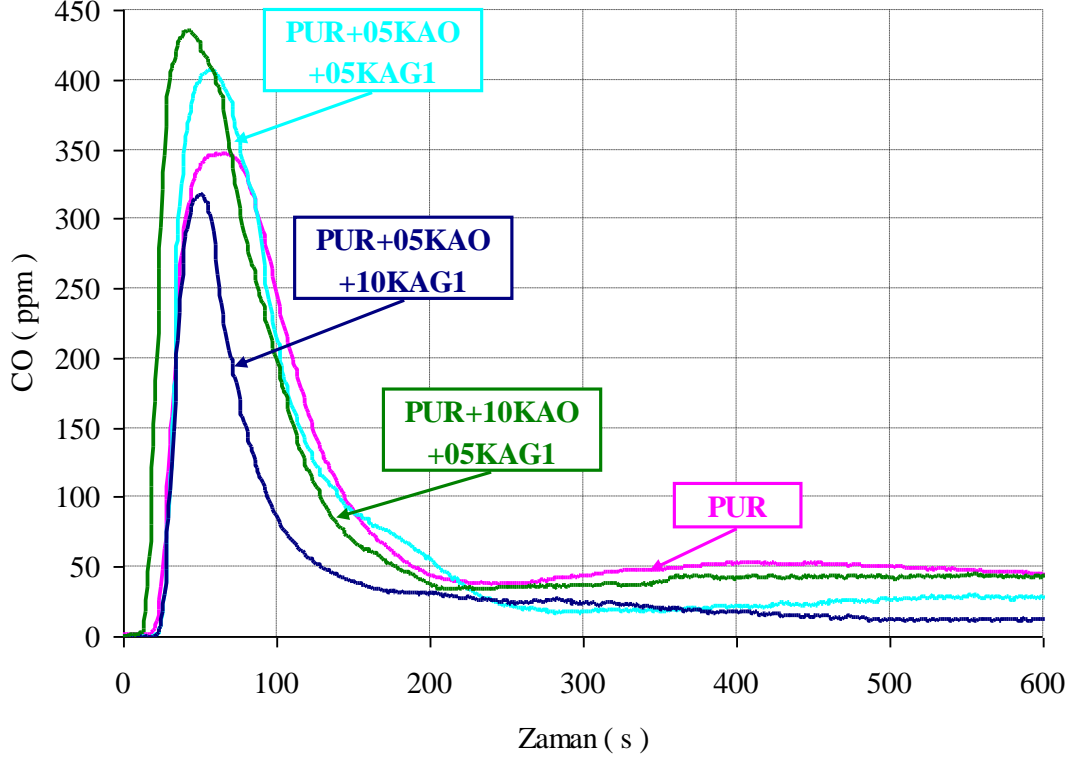
Şekil 4.125 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları



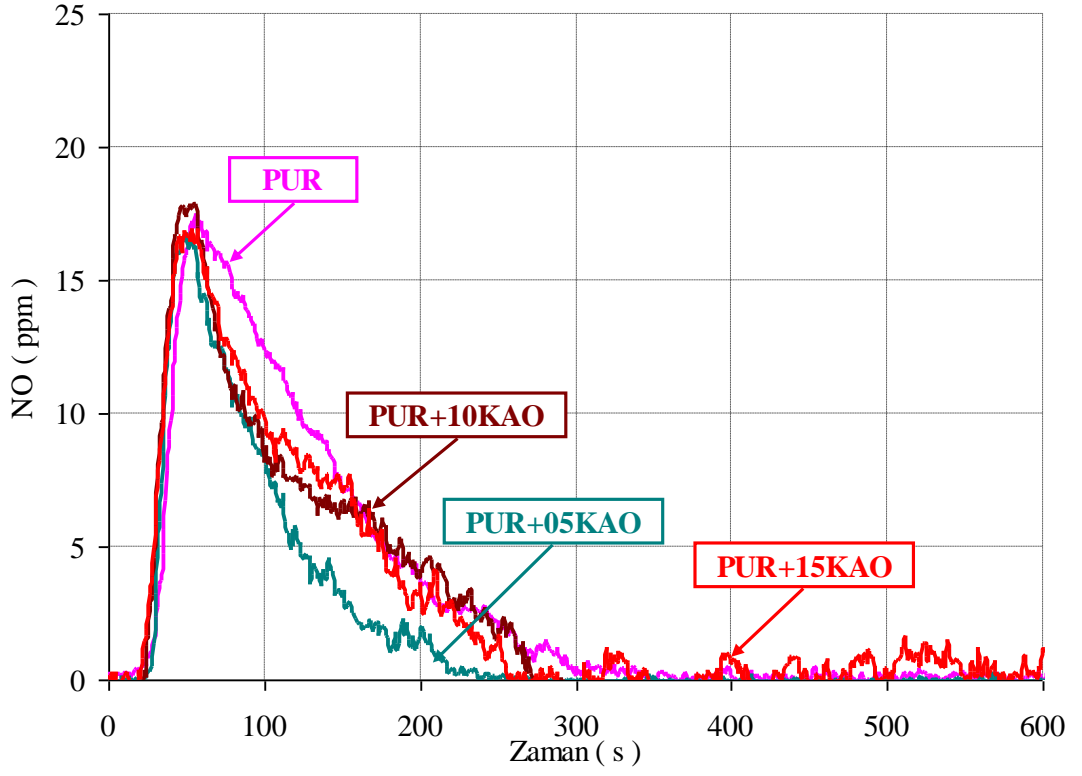
Şekil 4.126 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları



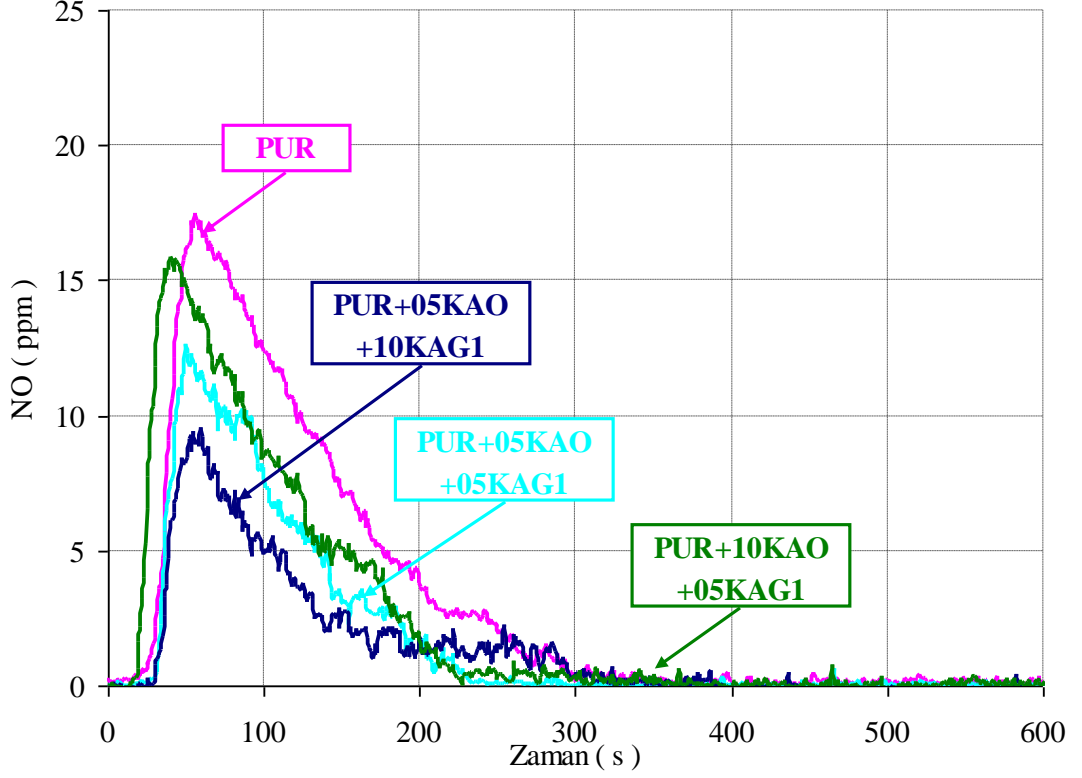
Şekil 4.127 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



Şekil 4.128 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları

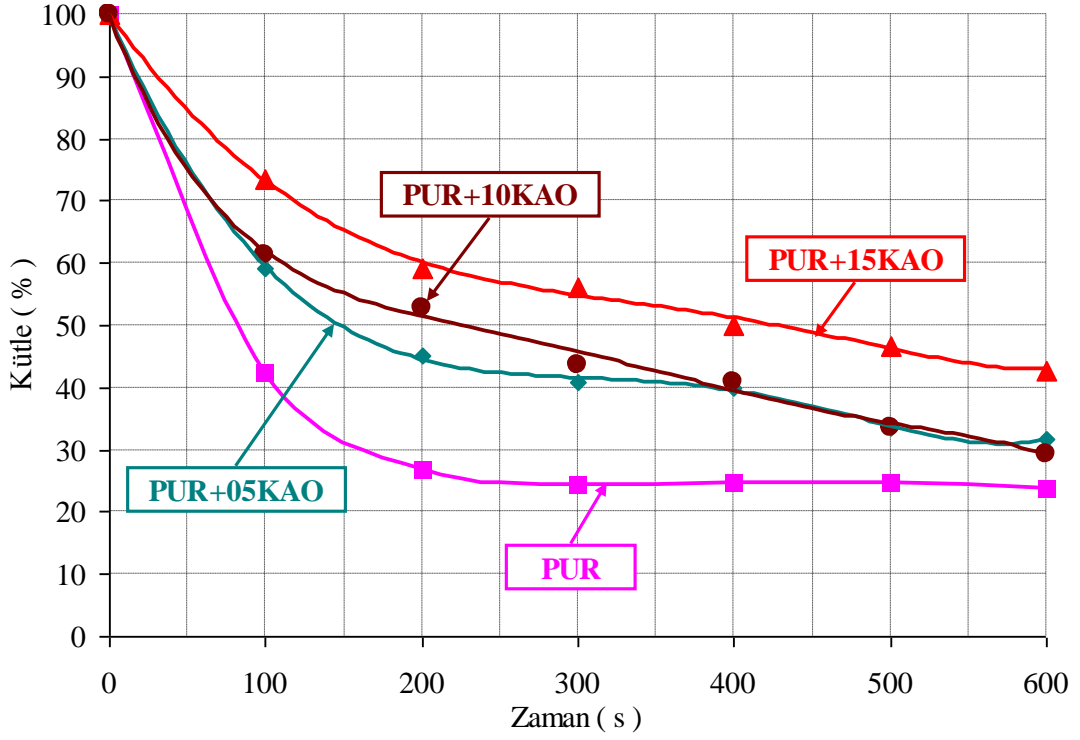


Şekil 4.129 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları



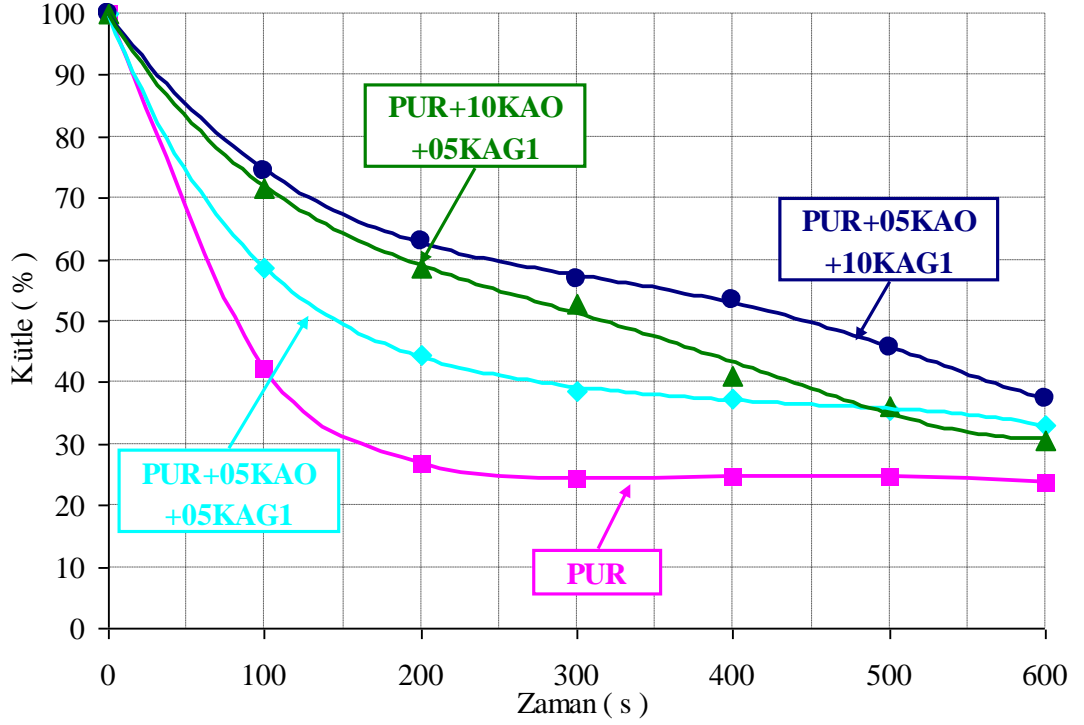
Şekil 4.130 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları

Şekil 4.131’de kaolen ilaveli rijit poliüretan köpüklerin konik kalorimetre deneyinde zamana bağlı kütle değişim grafiği verilmiştir. Kütle kaybının 300. s’ye kadar hızlı bir şekilde ilerlediği, bu noktadan sonra kütle kaybının çok az miktarda olduğu anlaşılmaktadır. Deney sonucunda kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında % 5, 10 ve 15 kaolen ilaveli köpük malzemeler için sırasıyla % 31, 29 ve 42 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.131 : Kaolen ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

Kaolen ve KAG1’in beraber ilave edildiği kompozit malzemelerin zamana bağlı olarak kütle değişim grafiği Şekil 4.132’de verilmiştir. Kalan kütle miktarları PUR+05KAO+05KAG1, PUR+05KAO+10KAG1 ve PUR+10KAO+05KAG1 malzemeleri için sırasıyla % 32,9, 37,3 ve 35,1 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.132 : Kaolen/KAG1 ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

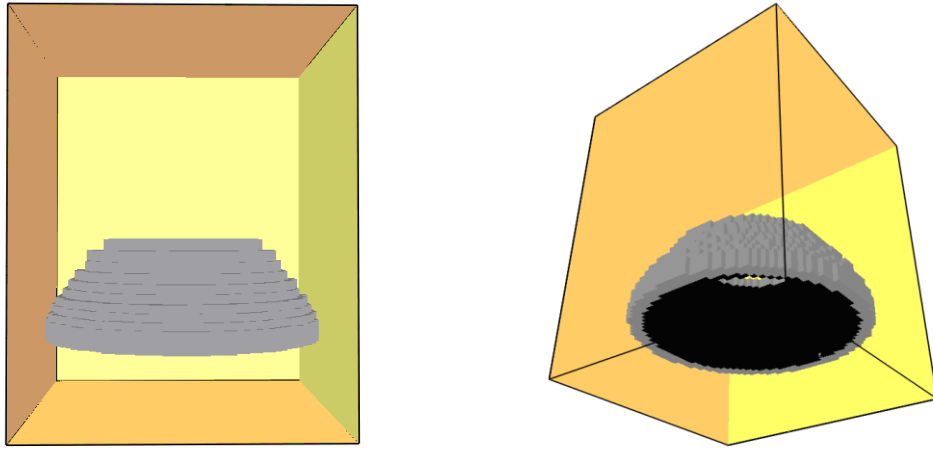
4.8 Modelleme ile elde edilen sonuçlar

FDS ile modelleme çalışmasının ilk aşamasında konik kalorimetre test cihazını geometrisinin oluşturulması için çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.133'te oluşturulan basit bir konik ısıtıcı geometrisi verilmiştir. FDS'de geometrilerin oluşumlarında dikdörtgensel hacimlerin kullanılmasından dolayı oval ve yuvarlak cisimlerin geometrisinin oluşturulması gerçekleştirilememektedir. FDS'de konik kalorimetre cihazının daha ileri ve gelişmiş geometri modelleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.134'te modellenen konik kalorimetre geometrilerinden örnekler verilmiştir.

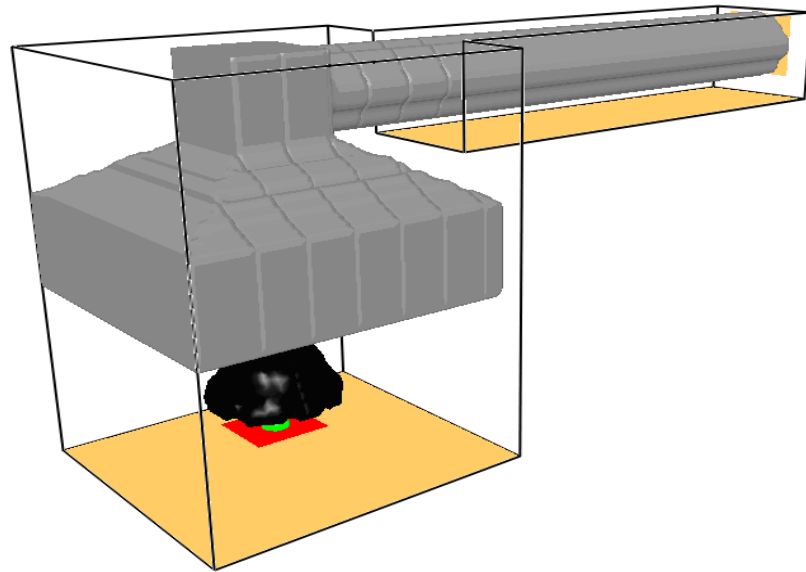
FDS'de modellemeye kolaylık sağlanması için yanma modellemesinde daha basit bir geometri kullanılmıştır. Yanma modellemesinde kullanılan geometri Şekil 4.135'te görülmektedir. Yanma modellemesinde malzeme özellikleri, yüzey özellikleri ve ısı akışı değerleri tanımlandıktan sonra malzemenin yanması "smokeview" yazılımından takip edilmiştir. Şekil 4.136 ve 137'de "smokeview"

yazılımında malzemenin yanması ve is görüntüsü verilmiştir. FDS programında yapılan konik kalorimetre yanma modellemesinde kullanılan değerler ve açıklamaları Tablo 4.15’te verilmiştir.

FDS programında yapılan modellemenin konik kalorimetrede gerçekleştirilen 35 kW/m^2 ısı akısı uygulanan ham rijit poliüretan köpük malzemenin deney sonuçları ile karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 4.138’de modelleme ile deneysel sonuçların karşılaştırılması verilmiştir.



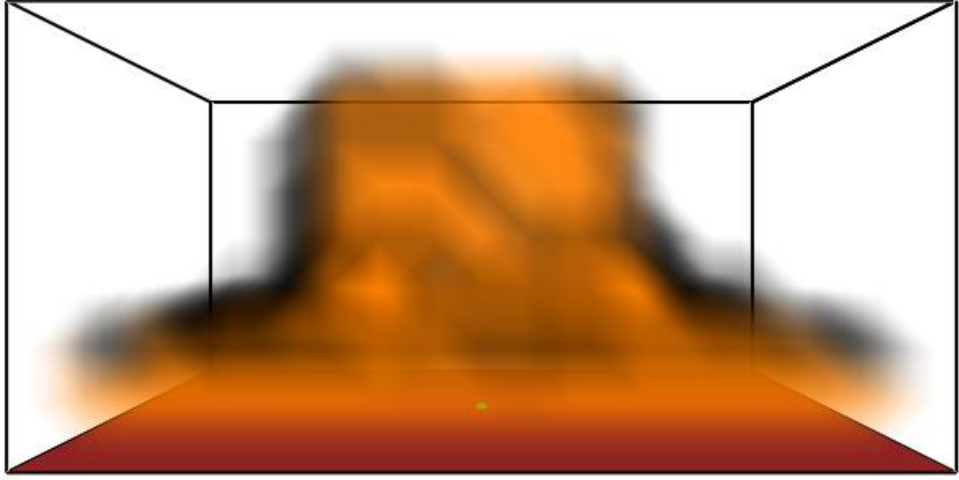
Şekil 4.133 : FDS ile oluşturulan konik ısıtıcı geometrisi



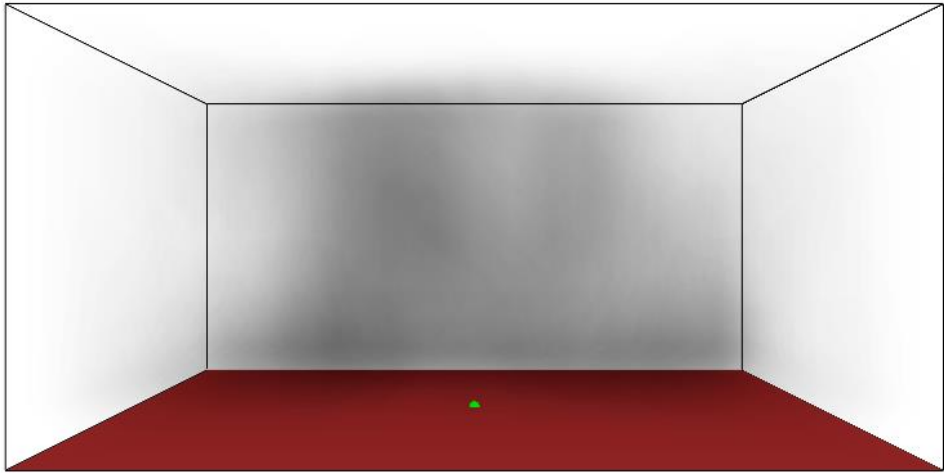
Şekil 4.134 : FDS ile oluşturulan konik kalorimetre geometrisi



Şekil 4.135 : Yanma modellemesinde kullanılan geometri



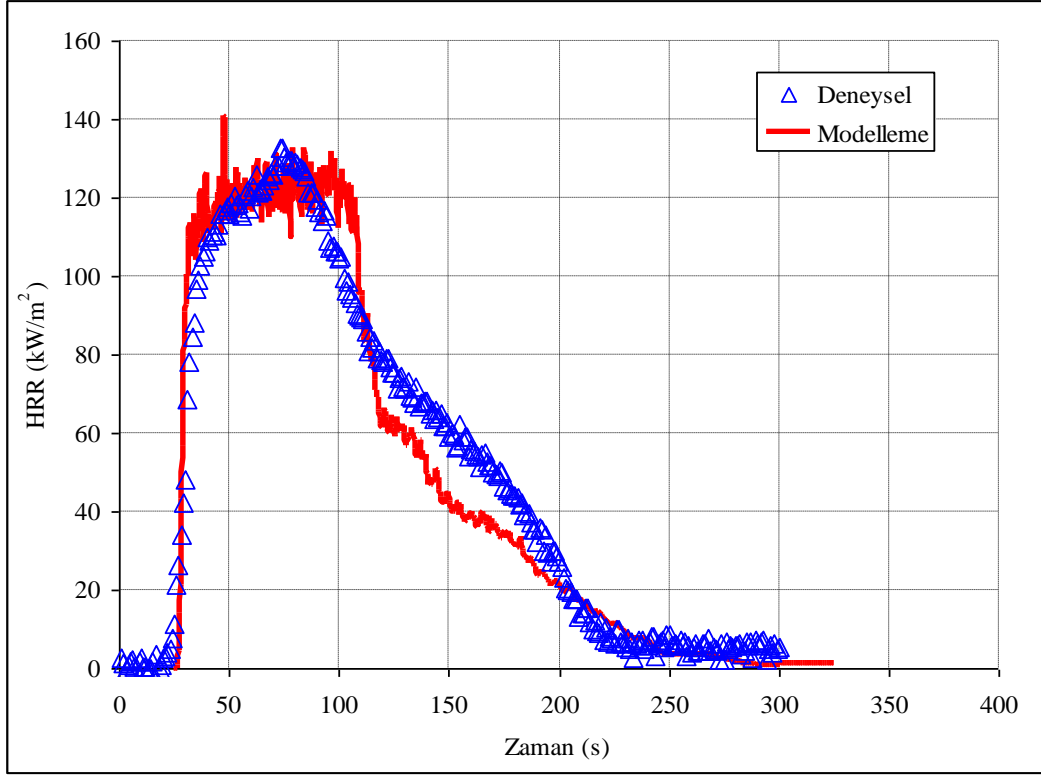
Şekil 4.136 : “Smokeview” yazılımında malzemenin yanma görüntüsü



Şekil 4.137 : “Smokeview” yazılımında malzemenin yanması esnasında is görüntüsü

Tablo 4. 15: FDS modelleme programında kullanılan girdi değerleri

Input	Değer	Açıklama
MESH	IJK=16,16,8 XB=0.0, 0.1, 0.0, 0.1, 0.0, 0.05	10 cm x 10 cm x 5 cm boyutlarındaki parça X eksenini boyunca 16, Y eksenini boyunca 16 ve Z eksenini boyunca 8 parçaya bölünerek 2048 küp oluşturularak bu hacimlerde hesaplamaların yapılması sağlanmıştır.
TIME	TWFIN=300 DT=0.1	Simülasyon zamanı 300 s olarak ayarlanmış ve hesaplama adımı olarak 0.1 girilmiştir.
FUEL	FUEL='POLYURETHANE' FYI='C_6.61 H_6.4 N_0.74 O_0.21'	Yakıt ismi olarak poliüretan girilmiş ve kimyasal formül olarak literatürden alınan değerler belirtilmiştir.
MATL	MATL ID= 'FOAM' SPECIFIC_HEAT=1.4 CONDUCTIVITY=0.034 DENSITY=45.0 N_REACTIONS=1 NU_SPEC=0.50 E=122.5E+0.3 A=1.5E+0.8 HEAT_OF_REACTION=775.0 HEAT_OF_COMBUSTION=2.5E+0.4	Köpük özellikleri tanımlanmıştır. Özgül ısı değeri literatürden alınmıştır. Isı iletim katsayısı ve yoğunluk gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilmiştir. Reaksiyon sayısı 1 olarak tanımlanmış ve gazlaşmış ürün miktarı % 50 olarak tanımlanmıştır. E ve A değerleri malzemenin 3 farklı ısıtma oranına tabi tutularak gerçekleştirilen TG analizleri sonucunda TG cihazından elde edilmiştir. Reaksiyon ısısı ve yanma ısısı değerleri literatürden elde edilmiştir.
MATL	MATL ID= 'POLYOL' SPECIFIC_HEAT = 1.8 CONDUCTIVITY= 0.15 DENSITY=1180.0 N_REACTIONS= 1.16 NU_SPEC= 0.5 E = 200E+03 A= 1.0E+04 HEAT_OF_REACTION= 1000 HEAT_OF_COMBUSTION= 24000 /	Poliol hammaddesinin özellikleri tanımlanmıştır. Girilen değerler köpükte tanımlanan değerlerle benzer şekilde elde edilmiştir.
MATL	MATL ID= 'GYPSUM PLASTER' EMISSIVITY= 1.0 CONDUCTIVITY= 0.48 SPECIFIC_HEAT= 0.84 DENSITY= 2000	Kalan tabakanın özellikleri bu bölümde belirtilmiştir.
SURF	SURF ID='UPHOLSTERY' MATL_ID(1,1) = 'FOAM' MATL_ID(2,1) = 'POLYOL' MATL_ID(3,1) = 'GYPSUM PLASTER' THICKNESS = 0.030,0.019,0.01 EXTERNAL_FLUX=35.	Yüzeylerin tanımlanması bu bölümde yapılmıştır. Köpük, poliol ve kalan tabaka sıralaması burada belirtilmiştir. Aynı zamanda bu bölümde uygulanan ısı akısı değeri belirtilmiştir.
OBST	XB=0.0, 0.1, 0.0, 0.1, -0.05, 0.00 COLOR='BROWN' SURF_ID='UPHOLSTERY'	Geometrinin boyutları, rengi ve yüzey özelliği bu bölümde verilmiştir.
VENT	MB='XMIN', SURF_ID='OPEN' / MB='XMAX', SURF_ID='OPEN' / MB='YMIN', SURF_ID='OPEN' / MB='YMAX', SURF_ID='OPEN' / MB='ZMIN', SURF_ID='OPEN' / MB='ZMAX', SURF_ID='OPEN' /	Numunenin duvar özelliklerinin açık veya kapalı olup olmadığı bu bölümde belirtilmektedir.
PROF	XYZ=0.05,0.05,0.00, QUANTITY='TEMPERATURE' ID='TU1SA_FDS'	Modelleme sonucunda malzeme duvarlarından alınması istenen değerler bu bölümde belirtilmektedir.



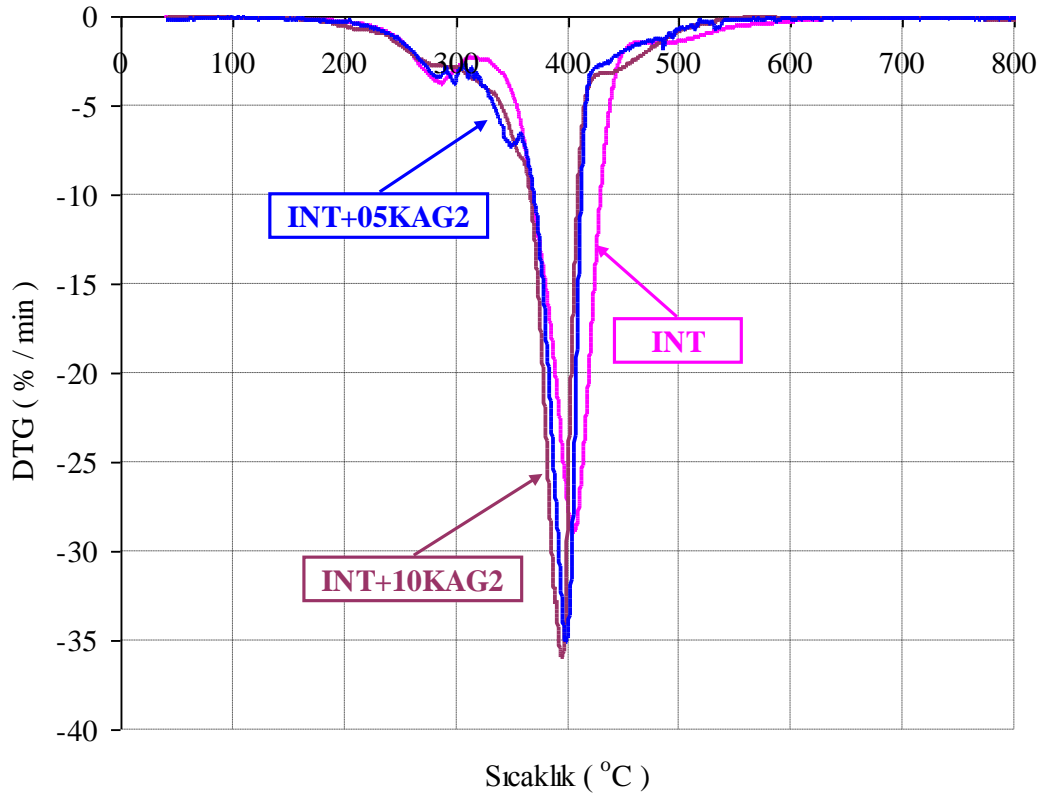
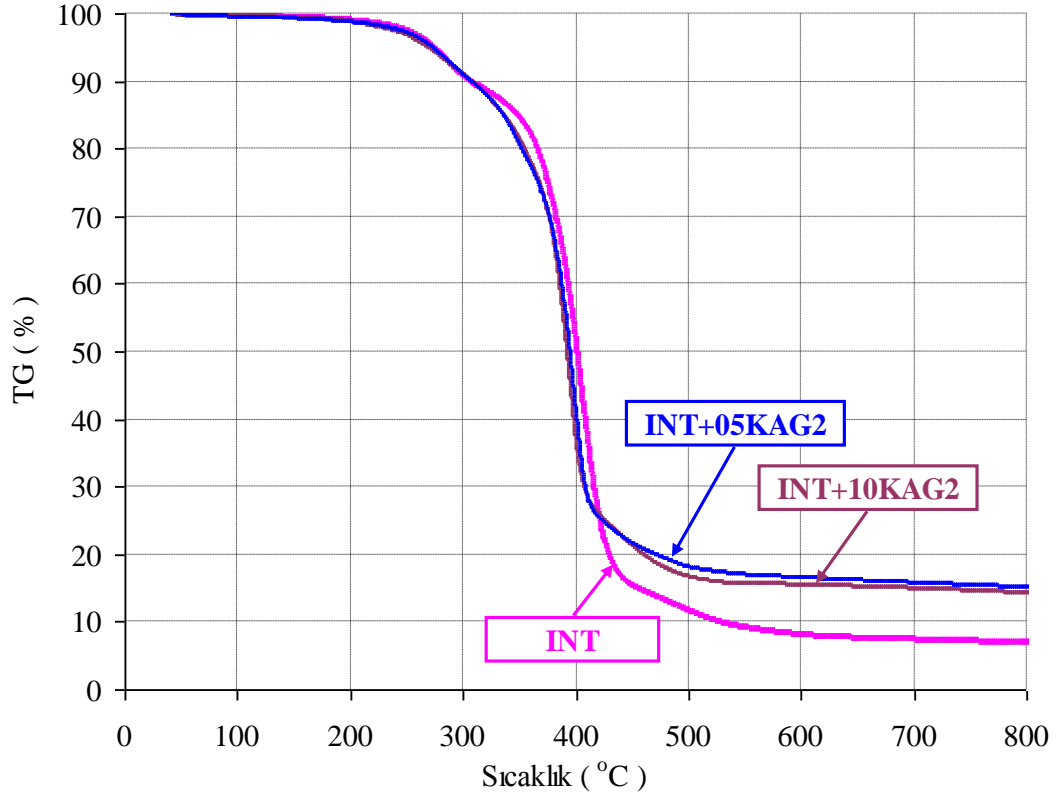
Şekil 4.138 : Modelleme ile deneysel sonuçların 35 kW ısı akısı uygulanan ham rijit poliüretan köpük malzeme için karşılaştırılması

5. DOLGU/KATKI MADDESİ İLAVELİ İNTEGRAL POLİÜRETAN MALZEMELERİN DENEY SONUÇLARI

5.1 Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler

İntegral poliüretan malzemelere KAG2 (Amonyum polifosfat-Pentaeritritol-Melamin) kabaran alev geciktirici ilavesi uygulanmıştır. Şekil 5.1’de ham integral poliüretan malzeme ile % 5 ve % 10 KAG2 ilaveli integral poliüretanın TG ve DTG grafikleri verilmiştir. Bununla birlikte Tablo 5.1’de analizlerden elde edilen değerler verilmiştir. % 5 KAG2 ilavesi sonucunda ana bozunma basamağı sıcaklığı 400,31 °C olarak belirlenmiştir. % 10 KAG2 ilavesi ile ana kütle kaybının yaşandığı $T_{%50(m/m)}$ sıcaklık değeri yaklaşık olarak 9 °C düşmüştür. Aynı şekilde ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı değeri (T_{2maks}) yaklaşık 12 °C azalmıştır. Dahiya ve diğ. (2012) poliamid 6 malzeme içerisine ilave ettikleri kabaran alev geciktiricinin (APP/PER) alev geciktiricinin erken bozunmasından dolayı benzer şekilde bozunma sıcaklığını düşürdüğünü rapor etmişlerdir. % 10 KAG2 ilavesi ile ikinci basamak maksimum bozunma hızı değeri ham integral poliüretan malzemeye göre yaklaşık olarak % 19 artmıştır. Bunun yanında 800 °C’de kalan kütle miktarları ham, % 5 ve % 10 KAG2 ilaveli integral poliüretan için sırasıyla % 6,97, 15,12 ve 14,28 olarak bulunmuştur. Xie ve diğ. (2014) polipropilen malzemeye ekledikleri kabaran alev geciktiricinin karbonlaşmış tabaka oluşturması sonucu benzer şekilde TG analizlerinde kalan kütle miktarını önemli derecede arttırdığını bildirmişlerdir.

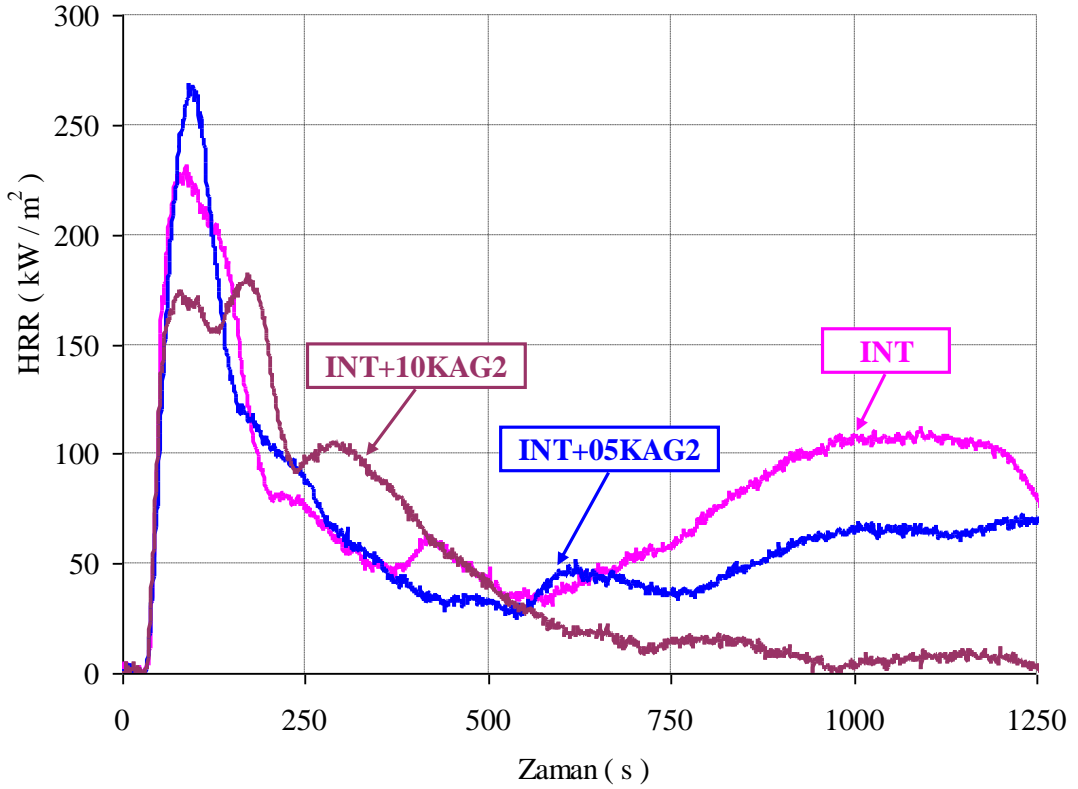
INT, % 5 ve % 10 KAG2 ilaveli malzemelerin konik kalorimetre deneyi sonucunda elde edilen HRR ve THR eğrileri Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’te verilmiştir. Özellikle % 10 KAG2 içeren malzemenin ısı yayılım hızında ham integral poliüretan malzemeye göre önemli bir düşme görülmüştür. Tutuşma zamanı değerlerinde ham integral poliüretan malzemeye göre kayda değer bir değişim olmamıştır. Bununla birlikte % 10 KAG2 ilavesi için maksimum ısı yayılım hızı ham integral poliüretan malzemeye göre yaklaşık olarak % 20 azalmıştır.



Şekil 5.1 : Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

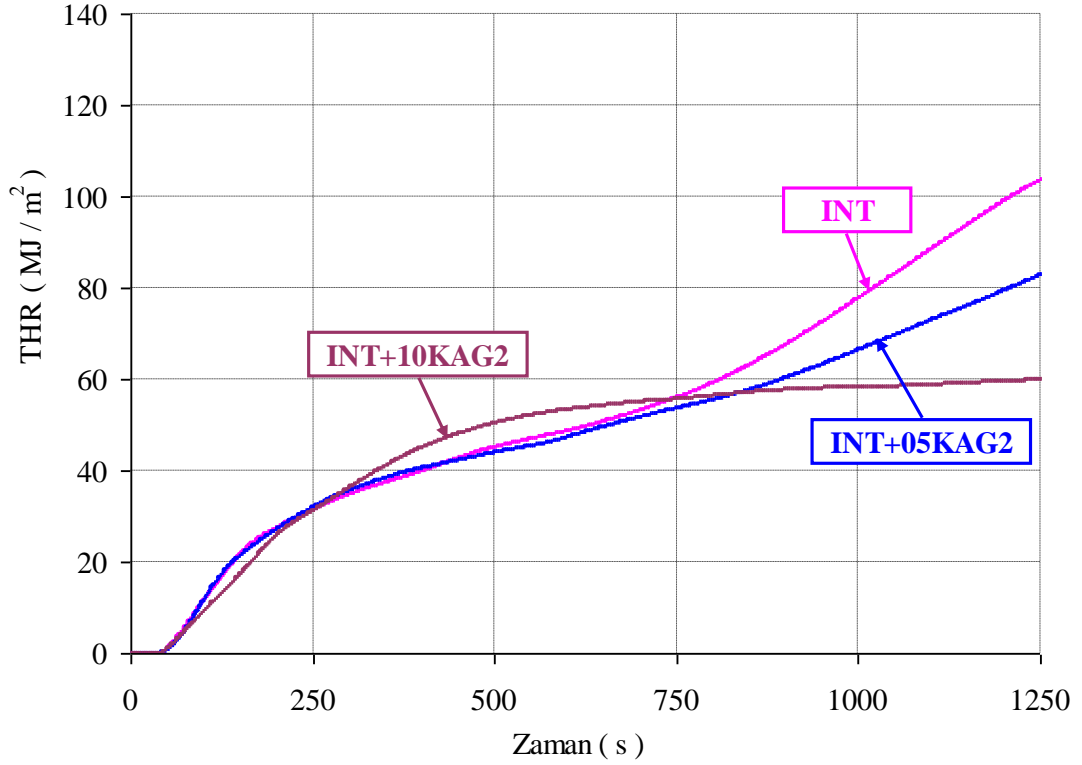
Tablo 5.1: Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T%5(m/m) (°C)	T%10(m/m) (°C)	T%50(m/m) (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
INT	273,96	306,36	401,71	289,37 -3,66	408,29 -28,62	502,91 -1,38	6,97
INT+05KAG2	272,91	306,85	395,12	289,65 -3,03	400,31 -34,95	-	15,12
INT+10KAG2	268,68	307,49	392,58	283,16 -2,80	396,71 -35,60	449,18 -2,91	14,28



Şekil 5.2 : Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin ısı yayılım hızları

Chiu ve Wang (1998) polipropilen içerisine benzer şekilde amonyum polifosfat, pentaeritrol ve melamin kabaran alev geciktirici sistemi ilave etmişlerdir. Yanma testleri sonucunda kabaran alev geciktirici ilavesinin ham polipropilen malzemeye göre ısı yayılım hızında önemli bir azalmaya sebep olduğunu bildirmişlerdir. Bu azalmanın sebebi olarak malzeme yüzeyinde oluşan karbonlaşmış tabakanın ısı yalıtımı sağladığı ve yangını söndürme yönünde davranış gösterdiğine dayandırmışlardır. Bu oluşan tabakanın uçucu gazların alevle beslenmesini engellediğini ve oksijenle malzeme arasında bir bariyer oluşturduğunu rapor etmişlerdir.



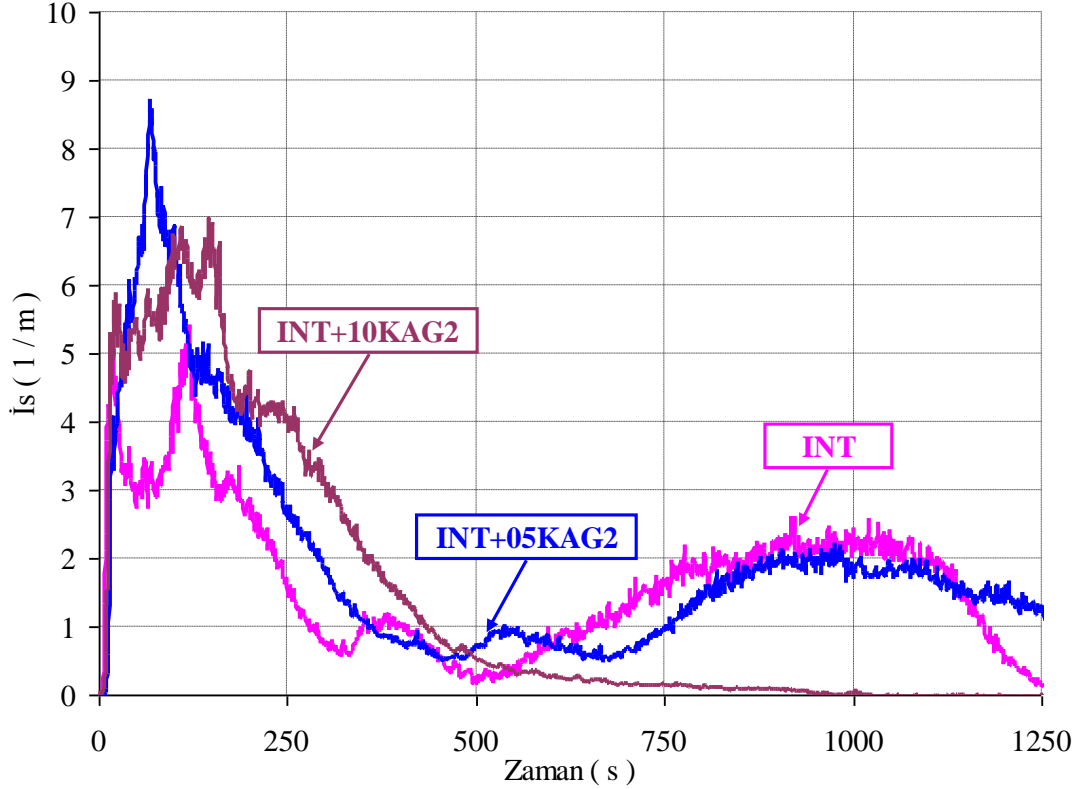
Şekil 5.3 : Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin toplam ısı yayılımları

Toplam ısı yayılım miktarları kabaran alev geciktirici ilave oranına paralel olarak azalmıştır. INT, % 5 ve % 10 KAG2 ilavesi için THR değerleri sırasıyla 103,59, 82,89, 59,86 MJ/m² olarak ölçülmüştür. Enescu ve diğ. (2013) polipropilen malzemeye % 10 kabaran alev geciktirici sistem ilave ettikleri çalışmada benzer şekilde maksimum ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım miktarlarında önemli bir azalma elde etmişlerdir. Konik kalorimetre deneyleri sonucunda kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında % 10 KAG2 ilavesi ile ham malzemeye göre yaklaşık olarak % 80 artış göstermiştir. Konik kalorimetre deneylerinden elde edilen değerler detaylı olarak Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2: Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin konik kalorimetre deney sonuçları

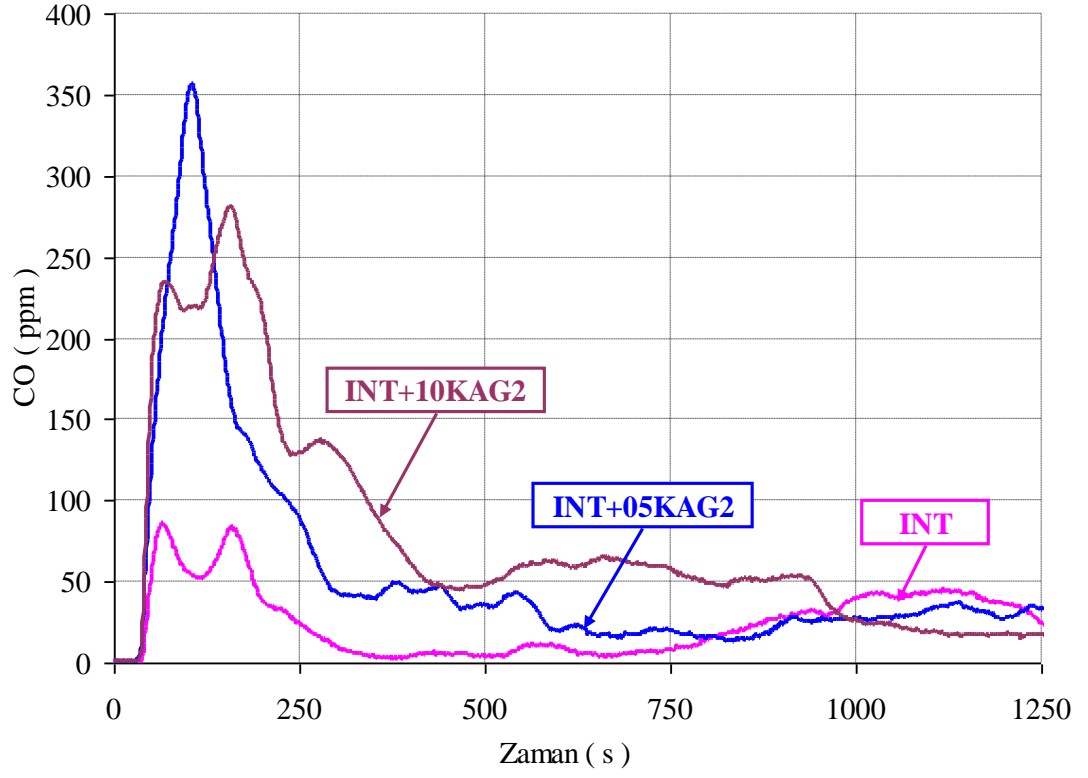
Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (300 s için) (kW/m ²)	THR (1250 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
INT	33	227	0.15	19.67	103,59	9.7
INT+05KAG2	34	266	0.13	11.86	82,89	15.41
INT+10KAG2	35	180	0.19	12.05	59.86	48.62

Kabaran alev geciktirici içeren integral poliüretan malzemelerin is ve CO emisyonlarında bir miktar artış tespit edilmiştir. İis ve CO emisyonları Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilmiştir. Malzemelerin yanması sırasında oluşan is ve CO üretimi temel olarak yanma ve malzeme özelliklerine bağlıdır (Usta 2012). Yanma esnasında is ve CO oluşumu kabaran alev geciktiriciden kaynaklanan malzemenin eksik yanmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

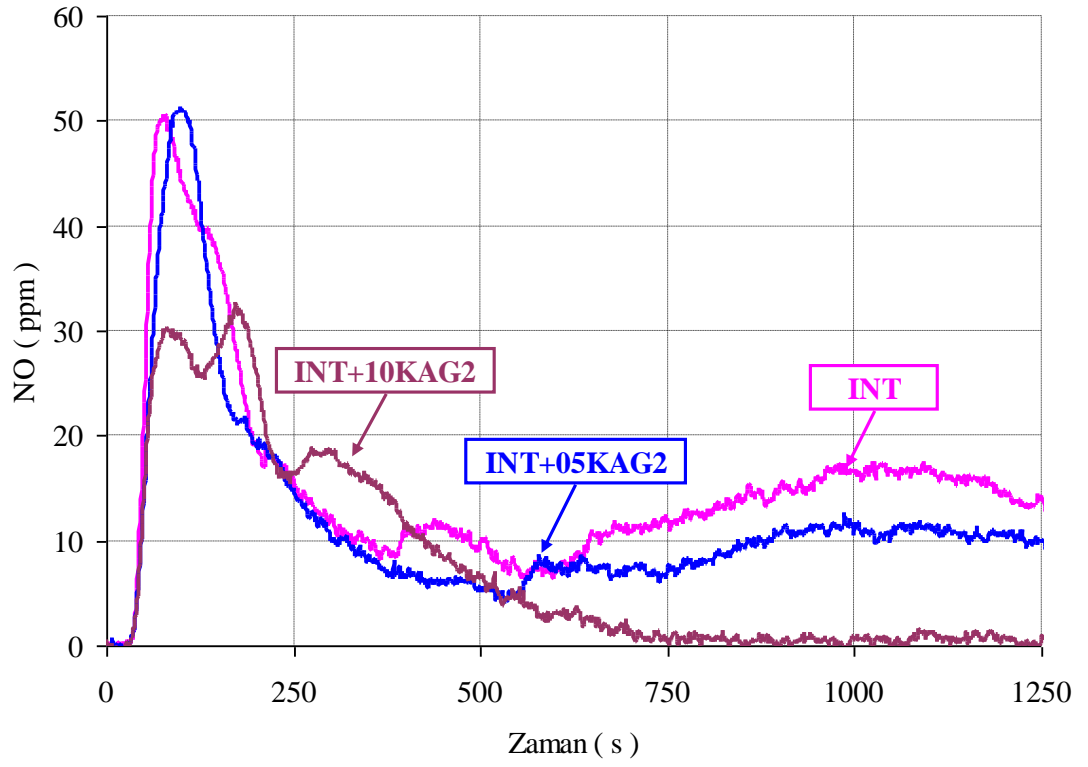


Şekil 5.4 : Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin is emisyonları

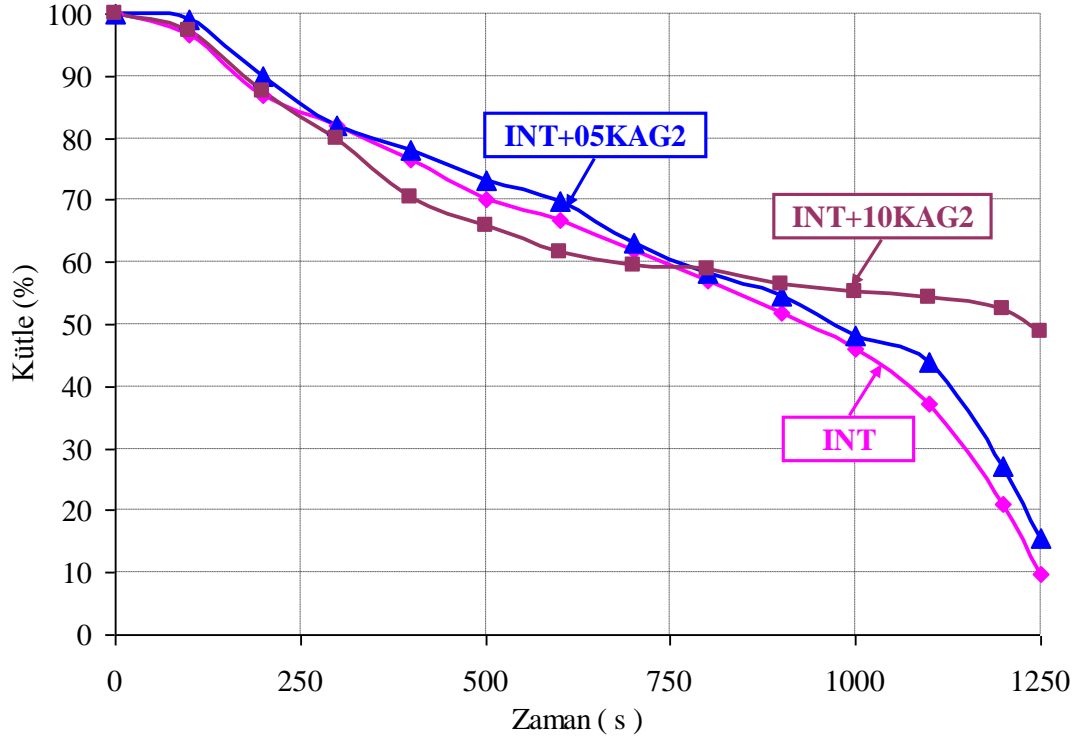
NO emisyonlarında özellikle % 10 KAG2 içeren malzeme için önemli bir azalma belirlenmiştir. NO emisyonlarında meydana gelen azalma Şekil 5.6'da açıkça görülmektedir. NO oluşumu yanma sırasında oluşan yüksek sıcaklıkla ve malzemede bulunan azot içeriğiyle açıklanabilir (Usta 2012). NO emisyonunda meydana gelen azalmanın HRR eğrisinde meydana gelen azalmadan kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Bununla birlikte kabaran alev geciktirici ilavesi sonucunda konik kalorimetre deneyi esnasında meydana gelen zamana bağlı kütle değişimi grafiği Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.5 : Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin CO emisyonları



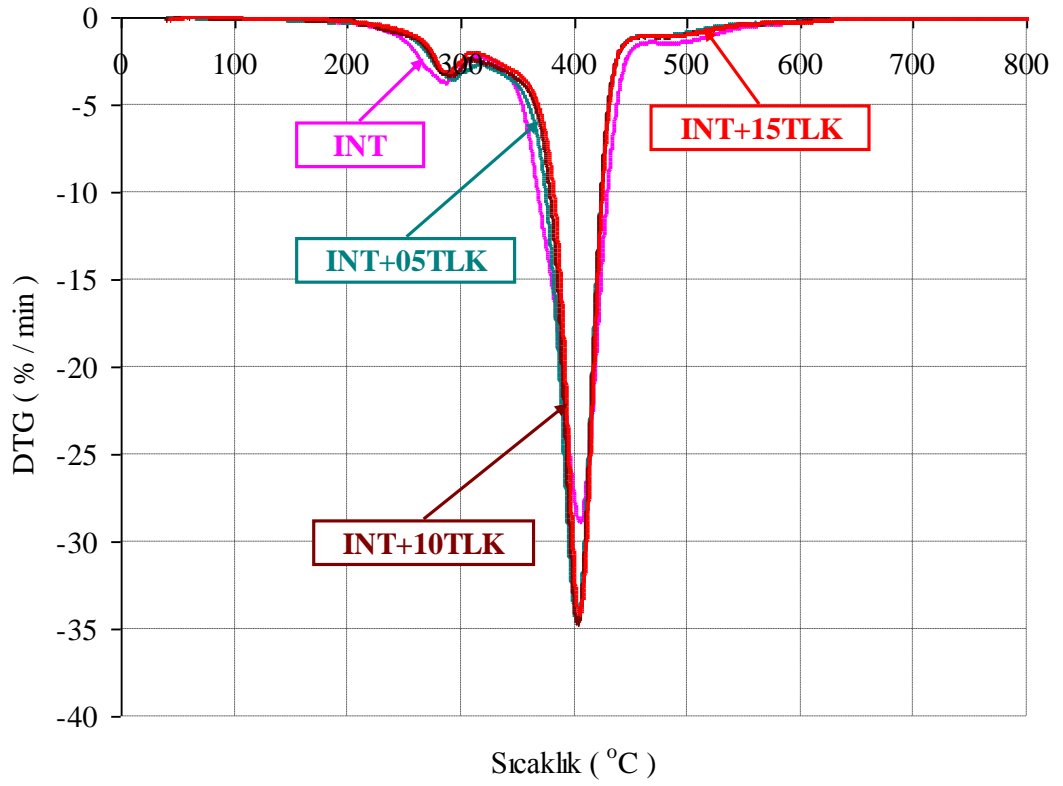
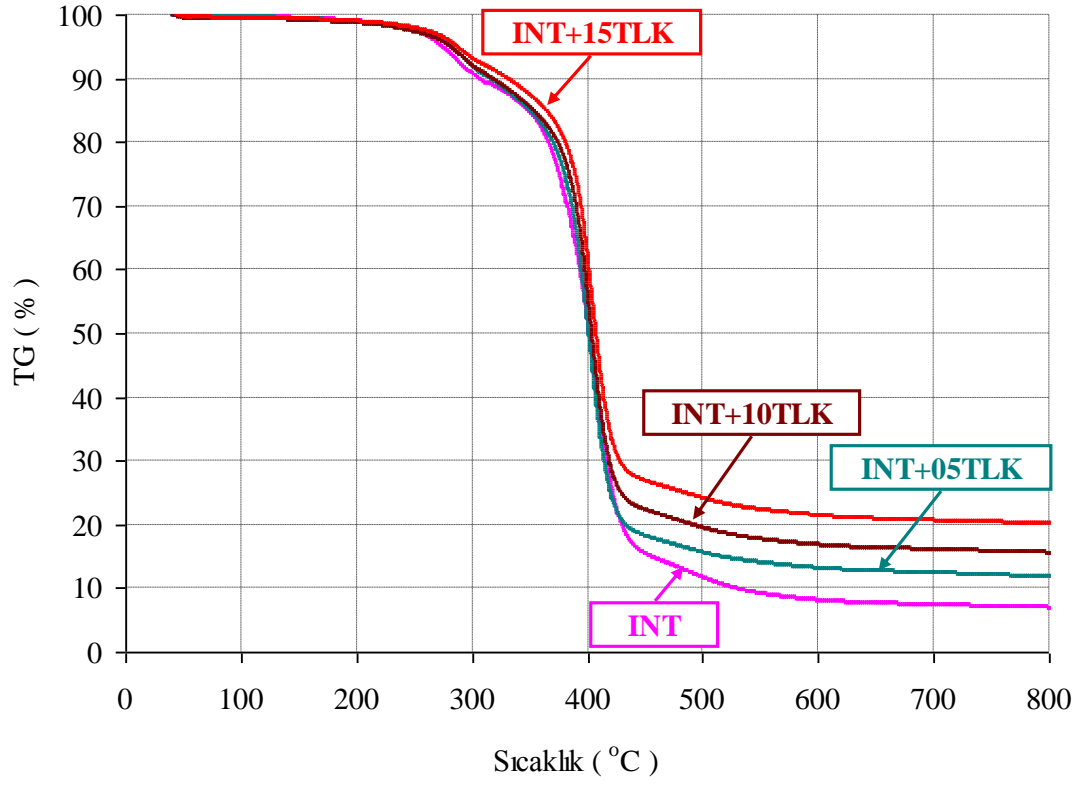
Şekil 5.6 : Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin NO emisyonları



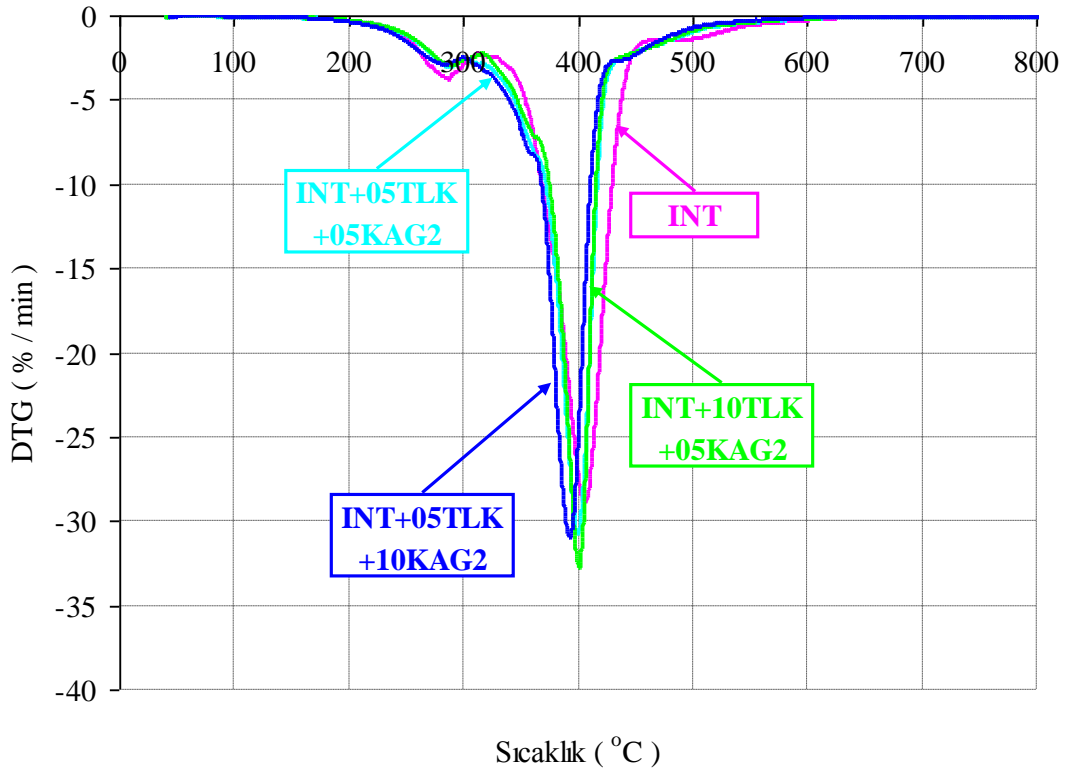
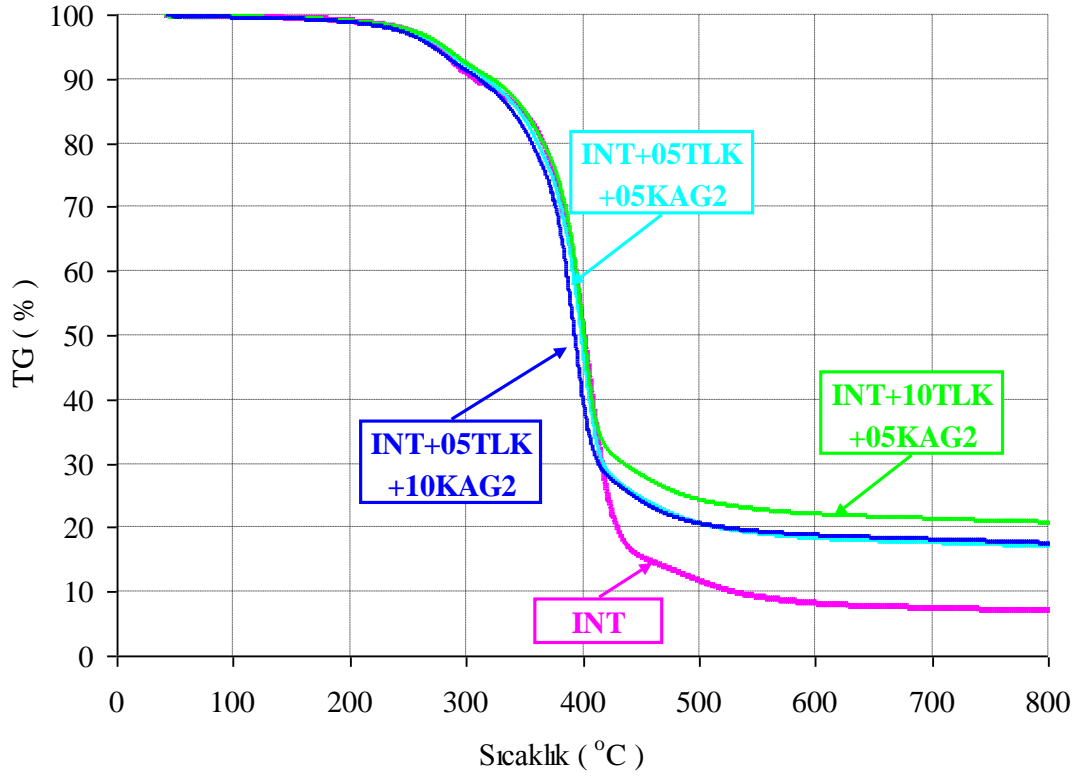
Şekil 5.7 : Alev geciktirici ilaveli integral poliüretan malzemenin zamana bağlı kütle değişimleri

5.2 Talk ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler

% 5, 10 ve 15 talk ilaveli integral poliüretan malzemelerin TG ve DTG grafikleri Şekil 5.8’de verilmiştir. Talk ilave edilmesi ile $T_{\%50(m/m)}$ sıcaklık değerinde artış tespit edilmiştir. Bunun yanında T_{2maks} sıcaklığında talk ilavesi sonucunda belirgin bir değişim meydana gelmemiştir. İkinci basamak bozunma hızı değerlerinde talk ilavesi ile yaklaşık olarak % 16 artış tespit edilmiştir. 800 °C’de kalan kütle miktarları % 5, 10 ve 15 talk ilavesi için sırasıyla % 11,84, 15,61 ve 20,18 olarak belirlenmiştir. Talk’ın % 5 KAG2 ile beraber ilave edildiği numuneler için $T_{\%50(m/m)}$ sıcaklığında önemli bir değişim oluşmamıştır. Bununla birlikte T_{2maks} sıcaklığında yaklaşık 6 °C azalma meydana gelmiştir. Talk ve % 10 KAG2 ilavesi için ise $T_{\%50(m/m)}$ değeri yaklaşık 8 °C azalırken, T_{2maks} değeri yaklaşık 14 °C azalmıştır (Şekil 5.9). 800 °C’de kalan kütle miktarı INT+10TLK+05KAG2 için en yüksek değerini (% 20,81) vermiştir. Tablo 5.2’de TG ve DTG analizlerinden elde edilen değerler detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 5.8 : Talk ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri



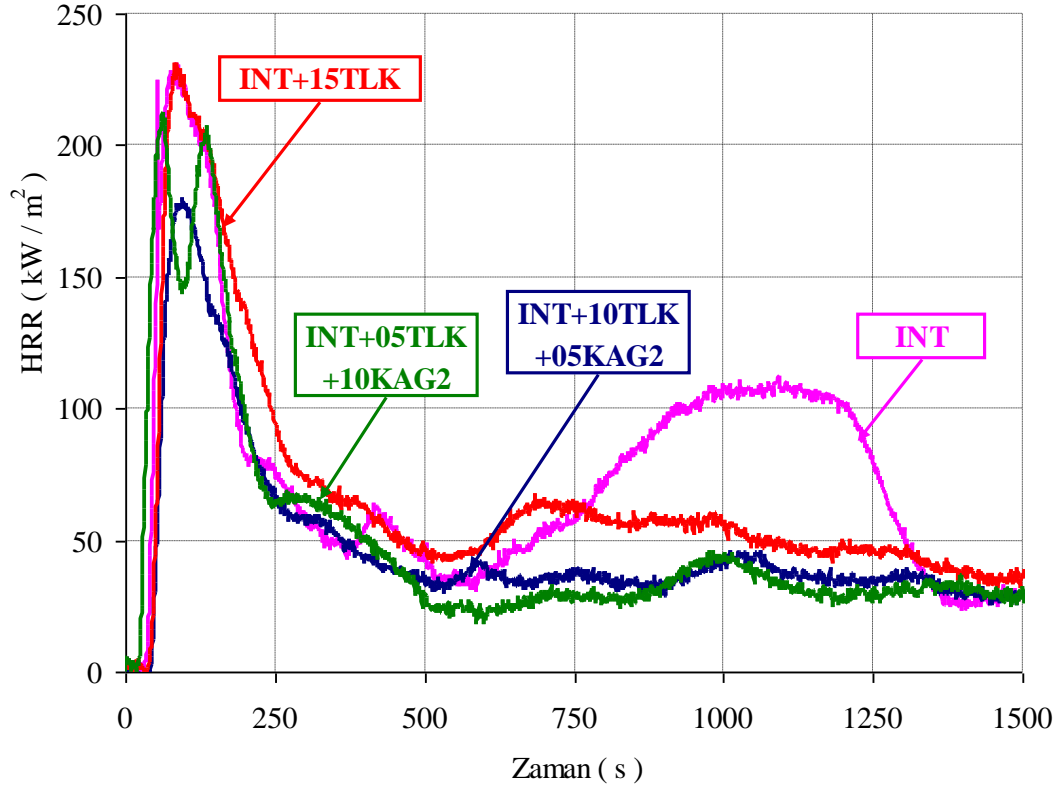
Şekil 5.9 : Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

Tablo 5.2: Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

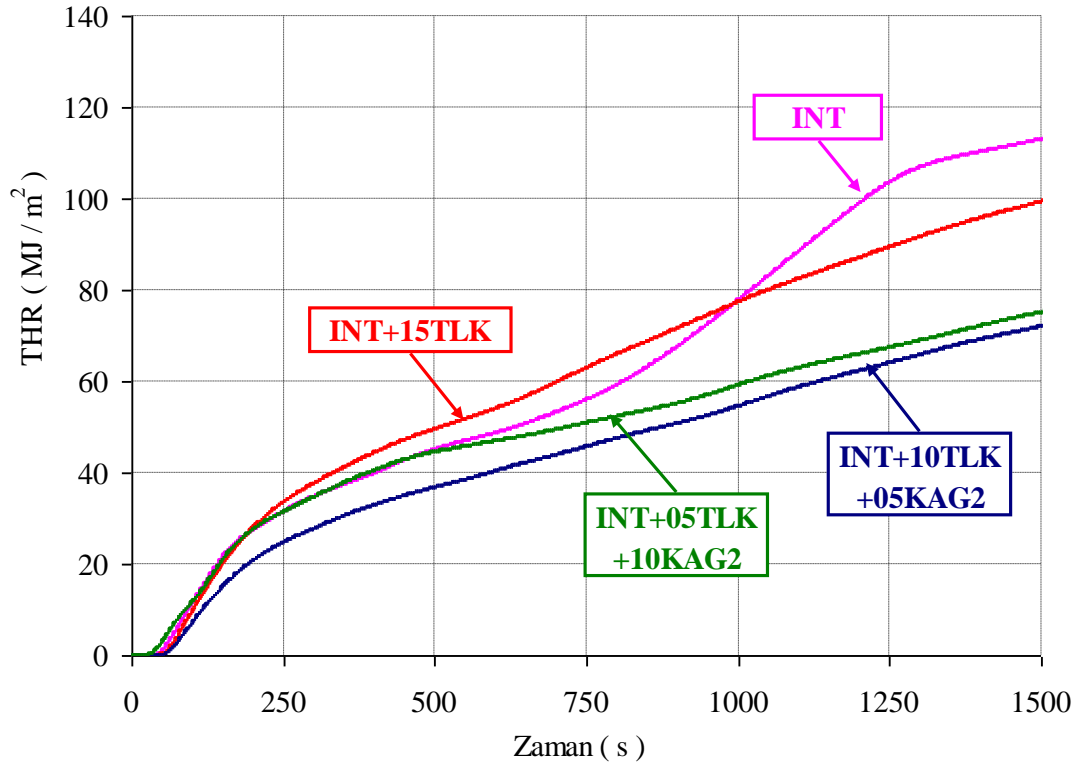
Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
INT	273,96	306,36	401,71	289,37 -3,66	408,29 -28,62	502,91 -1,38	6,97
INT+05TLK	281,87	315,10	401,19	299,26 -3,30	405,82 -34,19	492,03 -1,01	11,84
INT+10TLK	280,92	317,43	403,95	294,33 -3,33	406,11 -34,27	497,92 -1,05	15,61
INT+15TLK	286,97	330,71	407,49	295,66 -2,84	407,76 -33,78	502,95 -0,99	20,18
INT+05TLK +05KAG2	278,31	316,08	399,14	291,97 -2,95	401,59 -30,54	479,3 -1,51	17,12
INT+10TLK +05KAG2	280,75	321,65	401,57	294,69 -2,85	402,65 -35,58	481,98 -1,44	20,81
INT+05TLK +10KAG2	270,43	310,27	393,24	288,38 -2,83	394,88 -30,70	476,77 -1,29	17,54

Şekil 5.10'da talk ve/veya KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin ısı yayılım hızları verilmiştir. Katkısız integral poliüretan malzemenin yanması sırasında iki farklı maksimum nokta belirlenmiştir. % 15 talk ilavesi ile ikinci maksimum ısı yayılım hızı ortadan kalkmış ve ısı yayılım hızı azalmıştır. İntegral poliüretan köpük malzemeye talk ve KAG2'nin beraber ilave edilmesi ile ısı yayılım hızında daha belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Toplam ısı yayılım miktarı ham malzeme için 113,4 MJ/m² belirlenirken bu değer % 5 talk ve % 10 KAG2 ilavesi için yaklaşık olarak % 46 azalmıştır (Şekil 5.11). Tutuşma zamanı değerleri ham, % 15 talk, % 5 talk - % 10 KAG2 ve % 10 talk - % 5 KAG2 ilavesi için sırasıyla 33, 40, 48 ve 43 s olarak belirlenmiştir. Yangın emniyet derecesini gösteren FPI değeri için maksimum değer kabaran alev geciktirici sistemin en fazla olduğu % 5 TLK- % 10 KAG2 ilaveli numune için elde edilmiştir. Konik kalorimetre deneylerinden elde edilen sonuçlar detaylı olarak Tablo 5.3'te verilmiştir.

Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin ıs emisyona eğrileri Şekil 5.12'de gösterilmiştir. İS emisyona ham poliüretan malzemeye göre % 15 talk ilavesi ile düşerken, talk ilavesinin yanında KAG2 ilavesi ile artış belirlenmiştir. Kabaran alev geciktirici sistemin malzemenin yanmasını bastırıcı etkisi olduğu ve bunun sonucunda ıs emisyona artış olduğu değerlendirilmektedir.



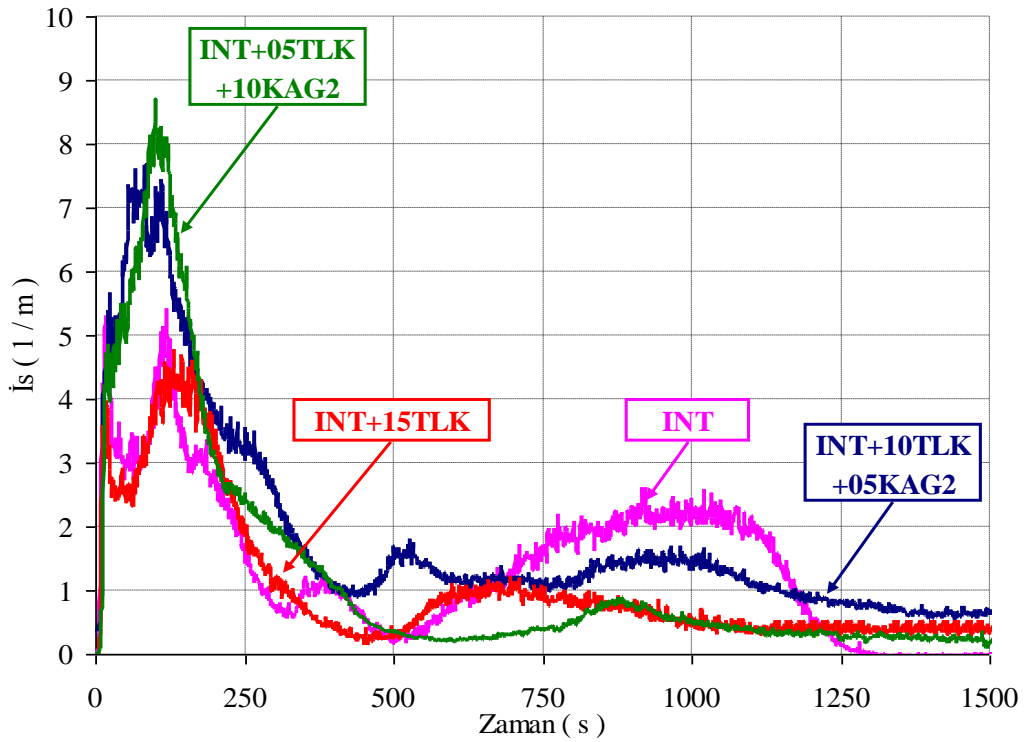
Şekil 5.10 : Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin ısı yayılım hızları



Şekil 5.11 : Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin toplam ısı yayılımları

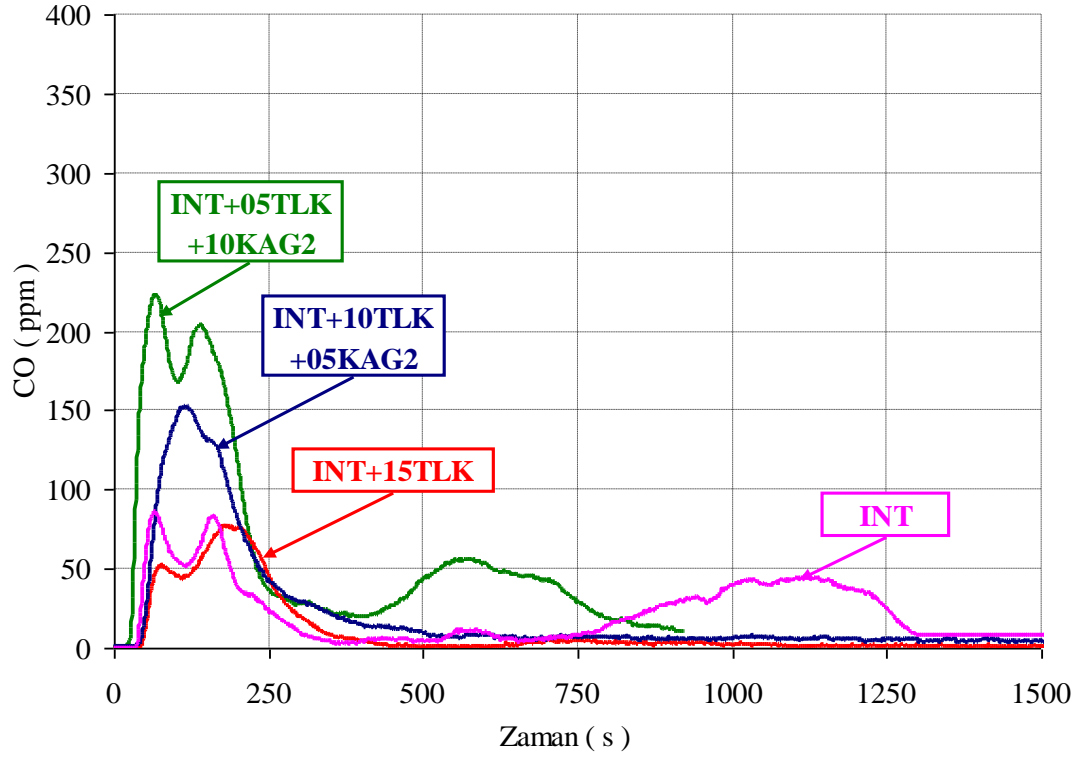
Tablo 5.3: Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (300 s için) (kW/m ²)	THR (1500 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
INT	33	227	0,15	19,67	113,34	9,7
INT+15TLK	40	227	0,18	24,33	99,83	24,4
INT+05TLK+10KAG2	48	136	0,35	14,67	75,15	20,2
INT+10TLK+05KAG2	43	176	0,24	19,0	72,41	23,1

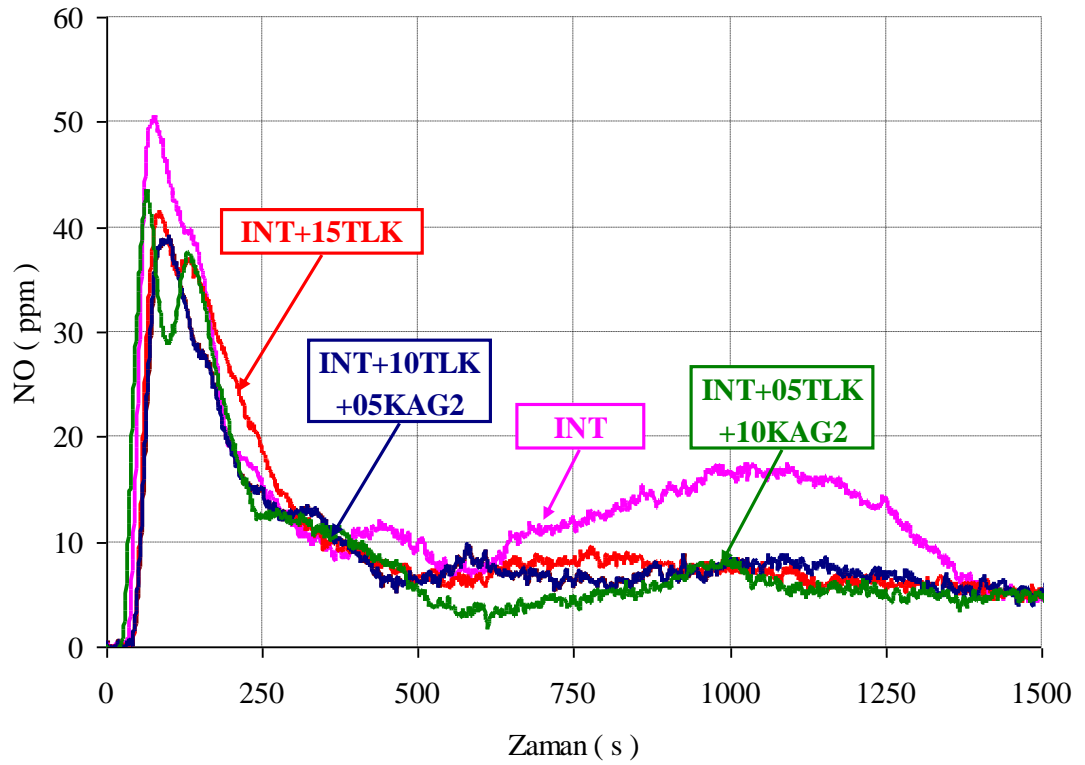


Şekil 5.12 : Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin is emisyonları

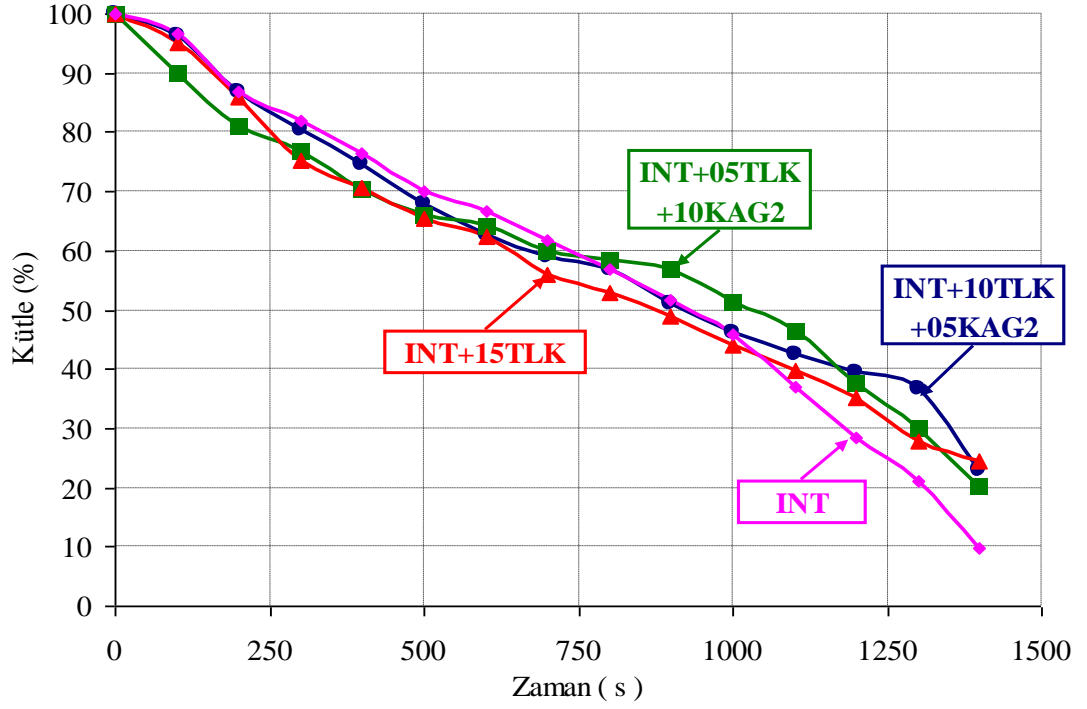
CO emisyonları talk ve KAG2 ilavesi ile bir miktar artış gösterirken NO emisyonlarında azalma tespit edilmiştir (Şekil 5.13, Şekil 5.14). Özellikle fosfor içeren alev geciktirici (APP) içeren kabaran alev geciktirici sistemlerin malzemeye eklenmesi ile CO emisyonundaki artış beklenen bir durumdur. Fosfor içeren alev geciktiriciler yanma esnasında alevin baskılanmasına neden olarak yanma verimini düşürmektedirler. Özellikle eksik yanmayla ilgili olan CO emisyonundaki artış alevin baskılanması sonucunda artış göstermektedir (Schartel, 2010). Şekil 5.15'te TLK ve KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin zamana bağlı kütle değişimi verilmiştir.



Şekil 5.13 : Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin CO emisyonları



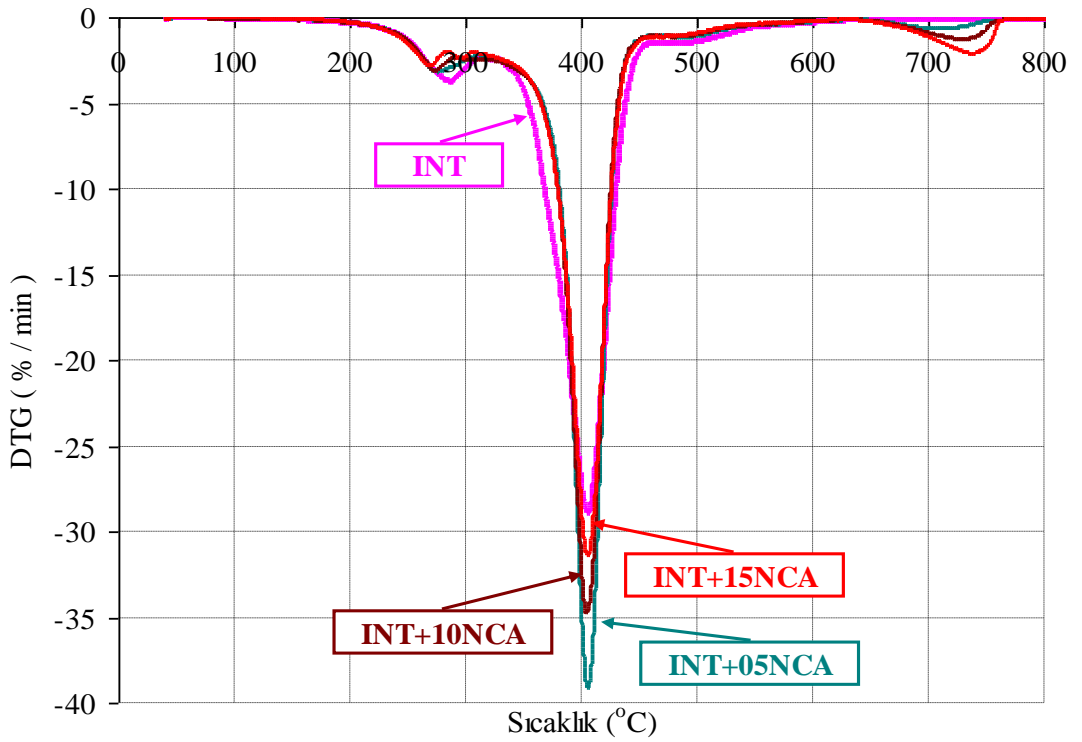
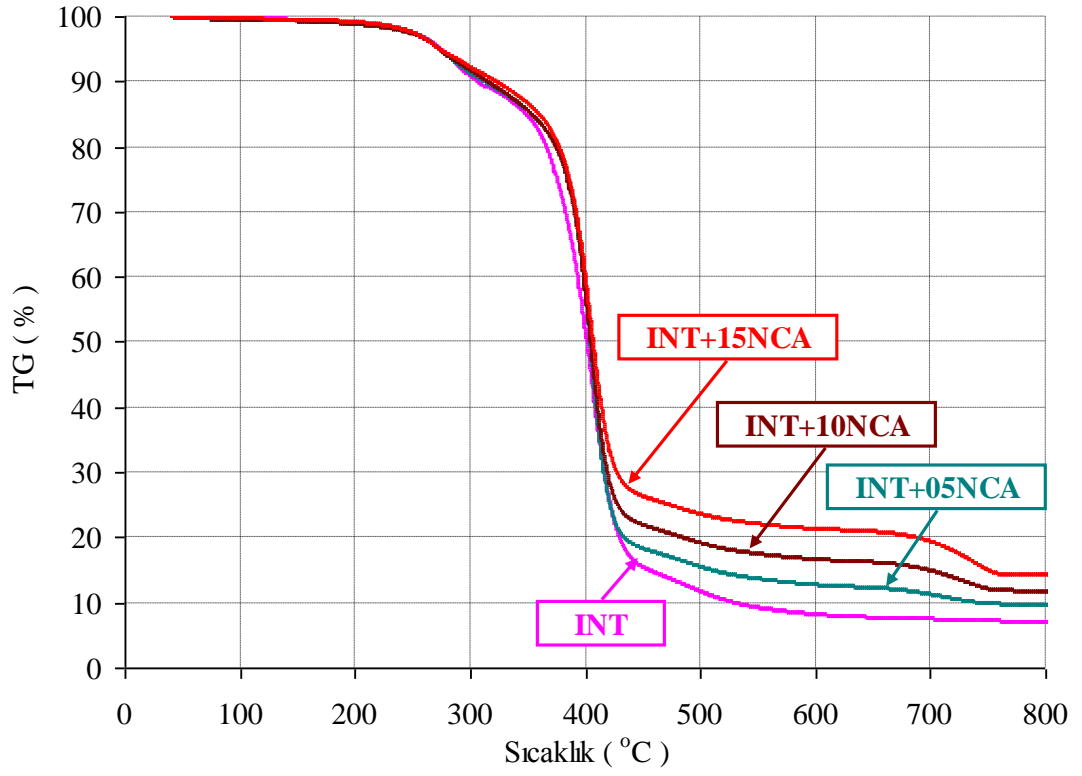
Şekil 5.14 : Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin NO emisyonları



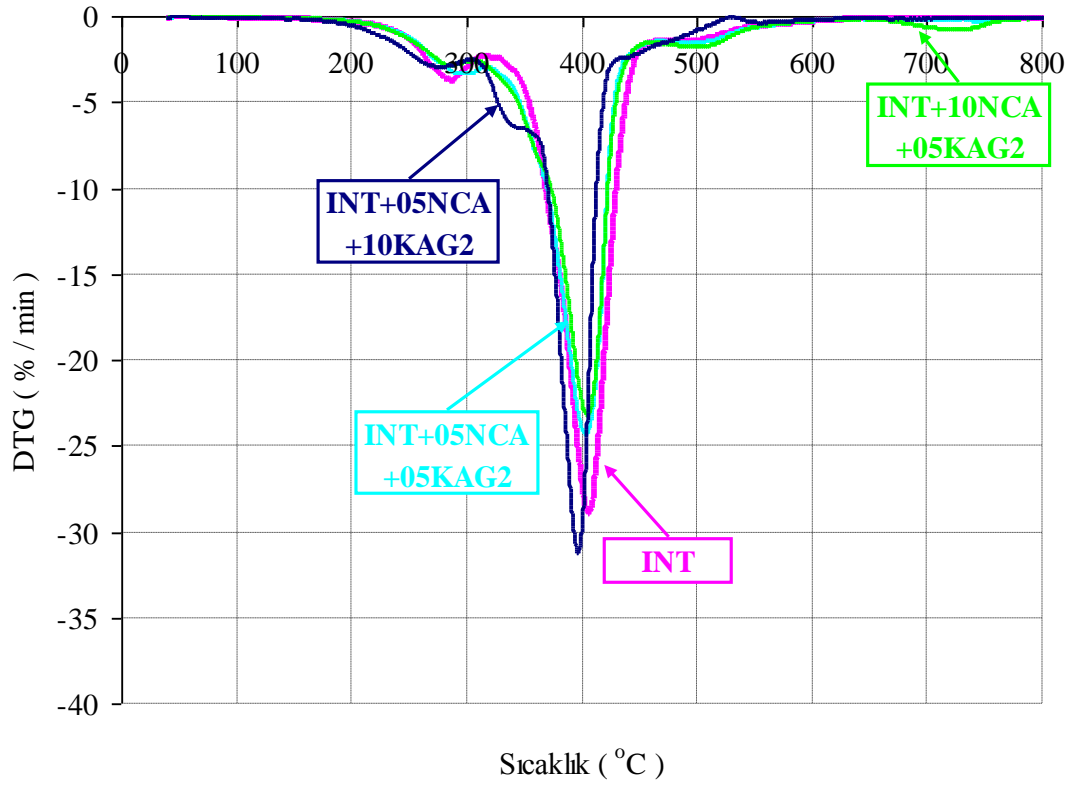
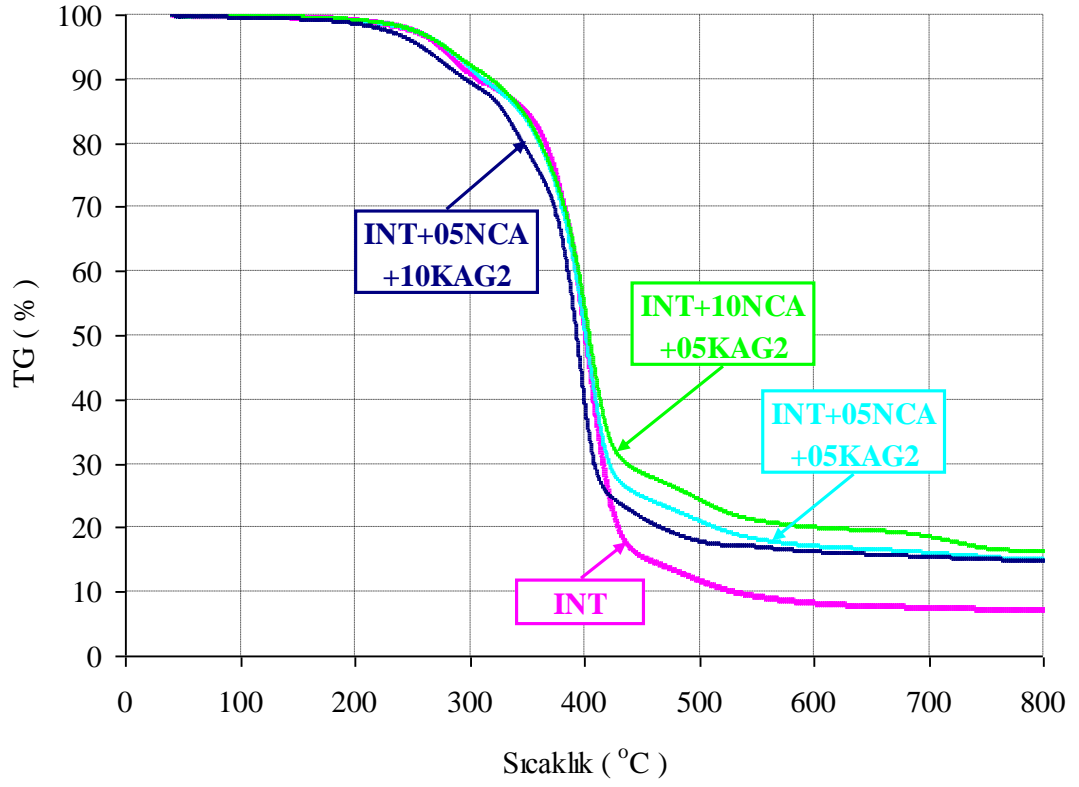
Şekil 5.15 : Talk/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

5.3 Nano kalsit ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler

Nano kalsit ilavesi ile integral poliüretan malzemenin ana kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıkta artış belirlenmiştir (Şekil 5.16). % 15 NCA ilavesi için $T_{%50(m/m)}$ sıcaklığında yaklaşık 6 °C artış tespit edilmiştir. T_{2maks} sıcaklığı ham integral poliüretan malzemeye göre önemli bir değişim göstermemiştir. Bununla birlikte ikinci basamak bozunma hızlarında artış olduğu belirlenmiştir. 800 °C'de kalan kütle miktarları NCA oranının artırılmasıyla artmıştır. Nano kalsit ile beraber KAG2 ilavesinin TG ve DTG grafikleri Şekil 5.17'de verilmiştir. % 5 KAG2-% 5 NCA ve % 5 KAG2-% 10 NCA ilavesi için $T_{%50(m/m)}$ sıcaklığında bir miktar artış tespit edilirken, % 10 KAG2-% 5 NCA ilavesi için yaklaşık olarak 8 °C azalmıştır. Bununla birlikte T_{2maks} değeri % 5 KAG2 ve nano kalsit ilaveli numuneler için önemli bir değişim göstermez iken % 10 KAG2 ve nano kalsit ilaveli numune için bu değer yaklaşık 10 °C azalmıştır. Benzer bir değişim ikinci basamak bozunma hızlarında da tespit edilmiştir. TG ve DTG analizlerinden elde edilen değerler detaylı olarak Tablo 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.16 : Nano kalsit ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri



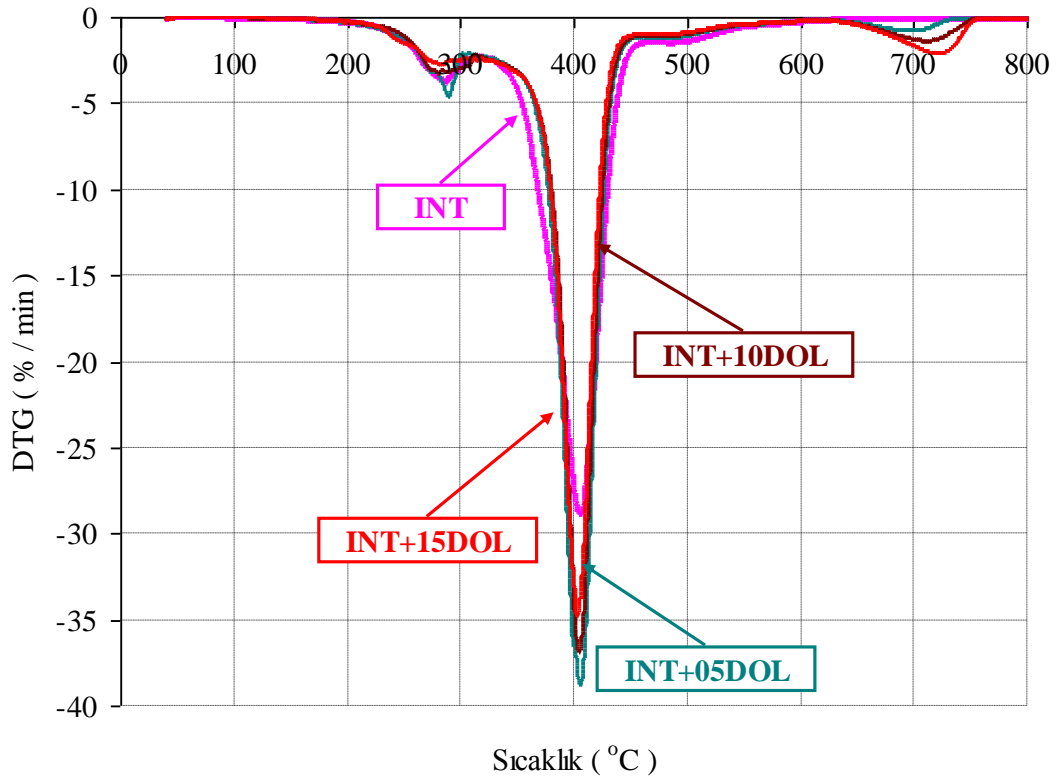
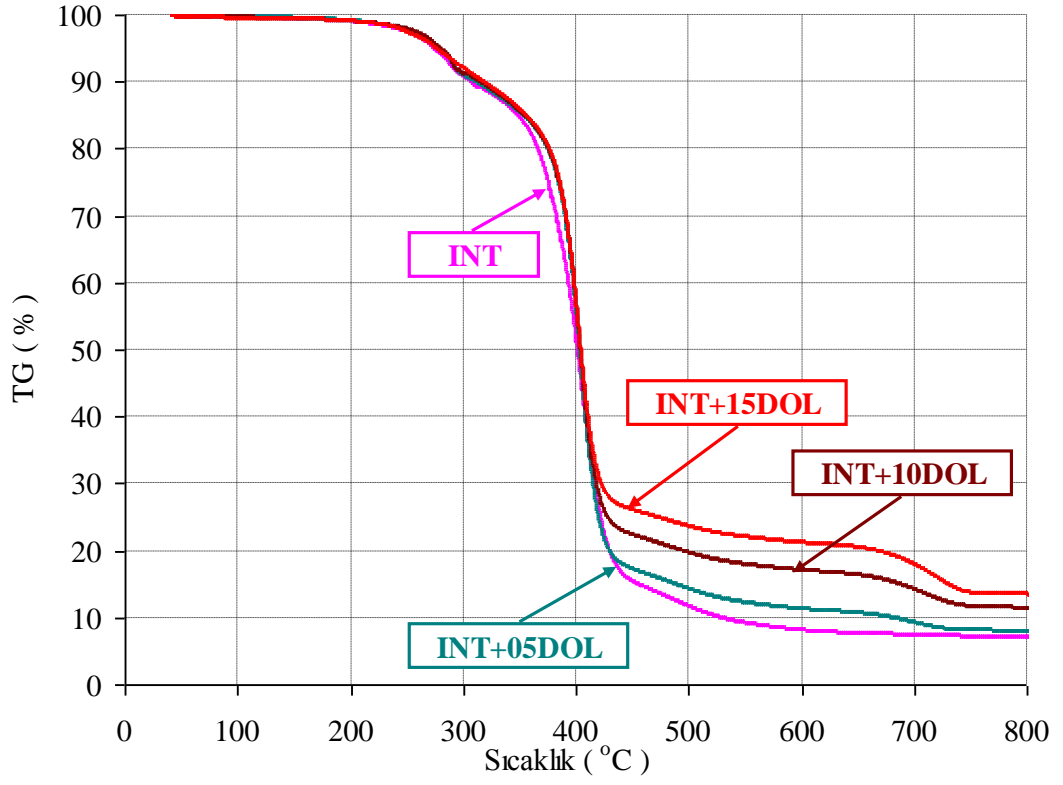
Şekil 5.17 : Nano kalsit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

Tablo 5.4: Nano kalsit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

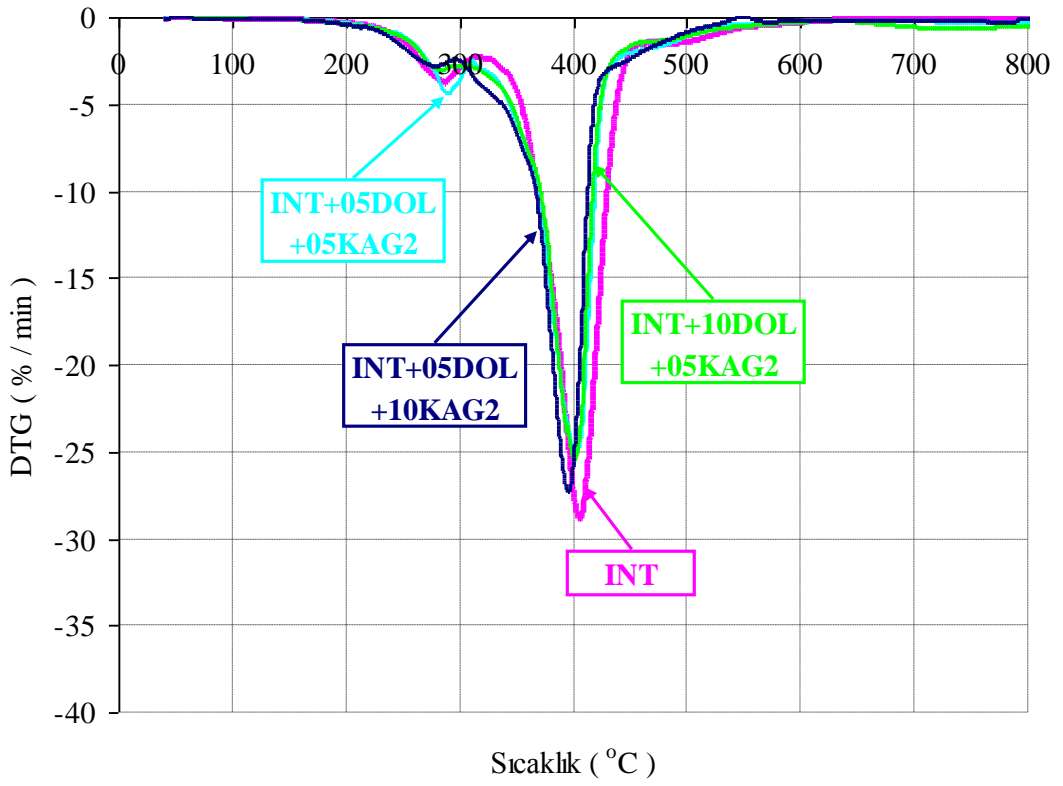
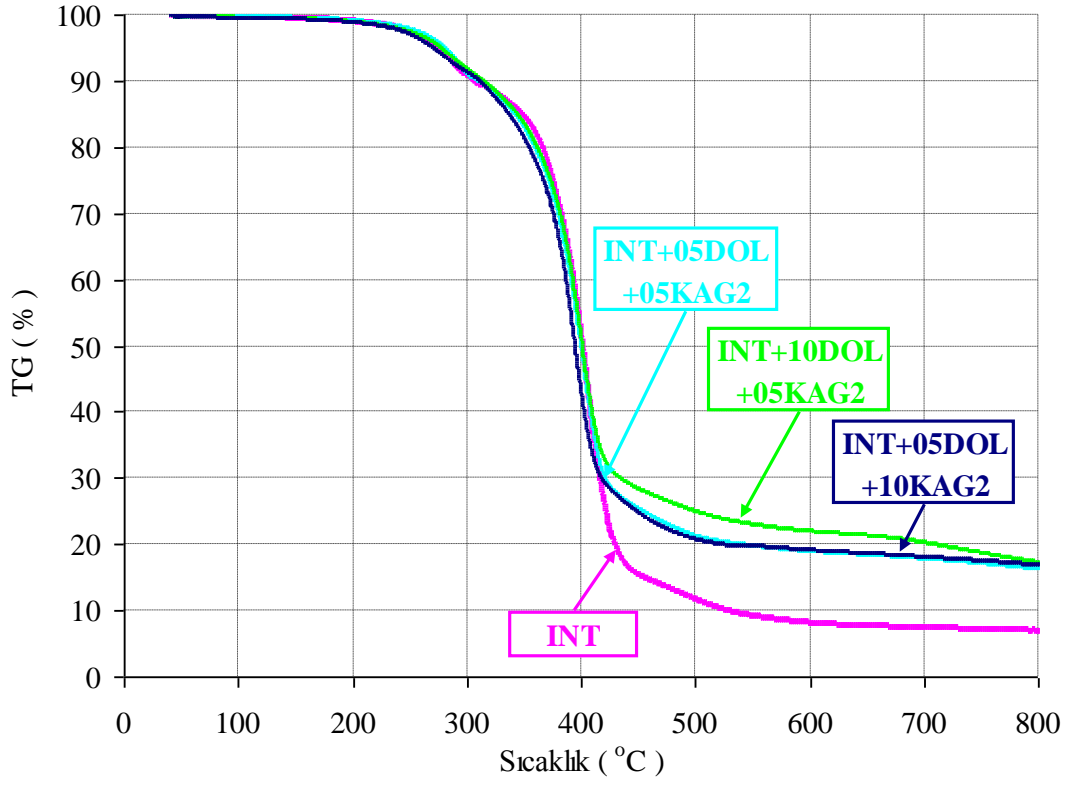
Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
INT	273,96	306,36	401,71	289,37 -3,66	408,29 -28,62	502,91 -1,38	6,97
INT+05NCA	272,56	312,35	404,47	283,06 -3,03	407,7 -38,72	508,62 -0,98	9,51
INT+10NCA	272,81	314,92	404,81	279,81 -2,82	407,8 -34,04	500,66 -0,99	11,67
INT+15NCA	273,13	322,43	407,06	276,9 -2,35	407,88 -30,91	499,08 -0,93	14,15
INT+05NCA +05KAG2	277,78	310,78	401,6	306,38 -3,27	406,79 -24,01	510,91 -1,44	14,94
INT+10NCA +05KAG2	278,12	318,03	404,57	293,29 -2,78	407,83 -22,90	510,98 -1,71	16,16
INT+5NCA +10KAG2	257,6	295,61	393,78	286,35 -2,87	398,95 -30,73	480,31 -1,37	14,69

5.4 Dolomit ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler

% 5, 10 ve 15 dolomit ilaveli integral poliüretan malzemelerin TG ve DTG grafikleri Şekil 5. 18'de verilmiştir. Ana kütle kaybının yaşandığı T_{%50(m/m)} sıcaklık değeri dolomit ilavesiyle artmıştır. Bununla birlikte % 5 ve 10 dolomit ilavesi için ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı değeri önemli bir değişim göstermez iken %15 dolomit ilavesi için yaklaşık 4 °C azalmıştır. Bunun yanında ikinci basamak bozunma hızı (R_{2maks}) değeri dolomit ilavesiyle artmıştır. 800 °C'de kalan kütle miktarı artan dolomit ilavesiyle artarak, % 5, 10 ve 15 dolomit ilavesi için sırasıyla % 7,93, 11,42 ve 13,50 olarak belirlenmiştir. Dolomit ile beraber KAG2 ilavesinin TG ve DTG değerlerine etkisi Şekil 5.19'da gösterilmiştir. % 5 KAG2-% 5 DOL ve % 5 KAG2-% 10 dolomit ilavesi için T_{%50(m/m)}değerinde önemli bir değişim olmaz iken, % 10 KAG2-% 5 DOL için bu değer yaklaşık olarak 6 °C azalmıştır. T_{2maks} sıcaklıkları KAG2 ilaveli malzemeler için azalırken, R_{2maks} değeri de ham integral poliüretan malzemeye göre azalmıştır. 800 °C'deki kalan kütle miktarları INT+05DOL+05KAG2, INT+10DOL+05KAG2 ve INT+05DOL+10KAG2 için sırasıyla % 16,34, 17,23 ve 16,91 olarak bulunmuştur. Dolomit ilaveli integral poliüretan malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları Tablo 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.18 : Dolomit ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri



Şekil 5.19 : Dolomit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

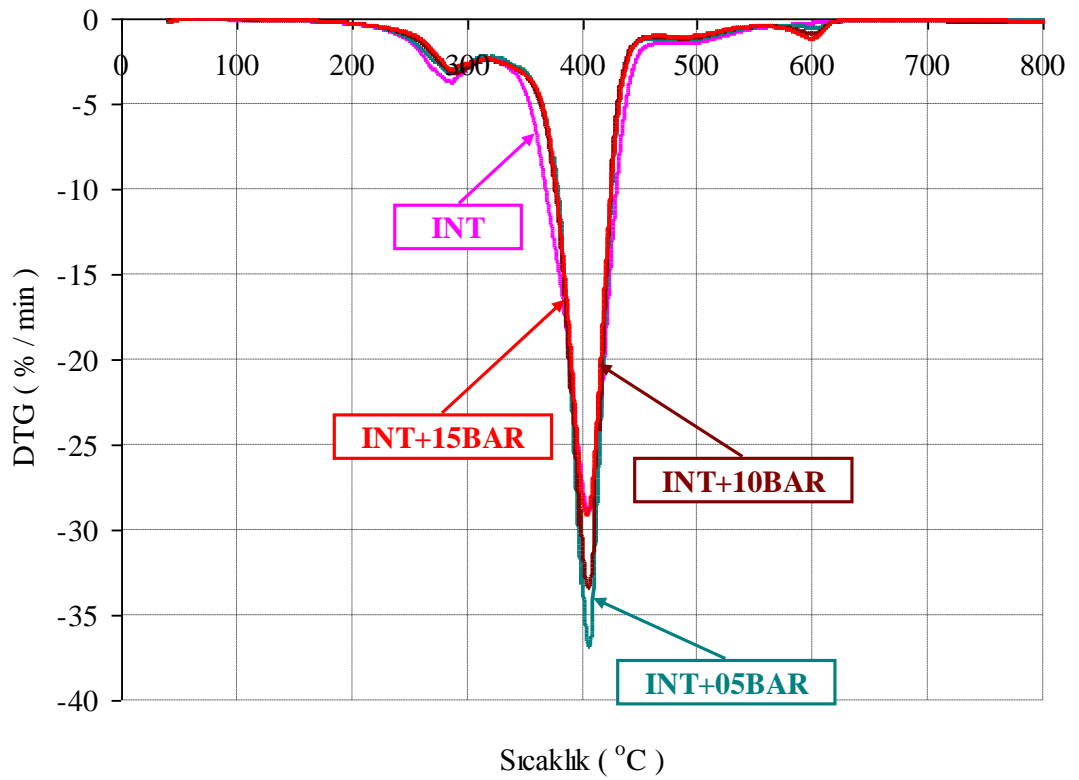
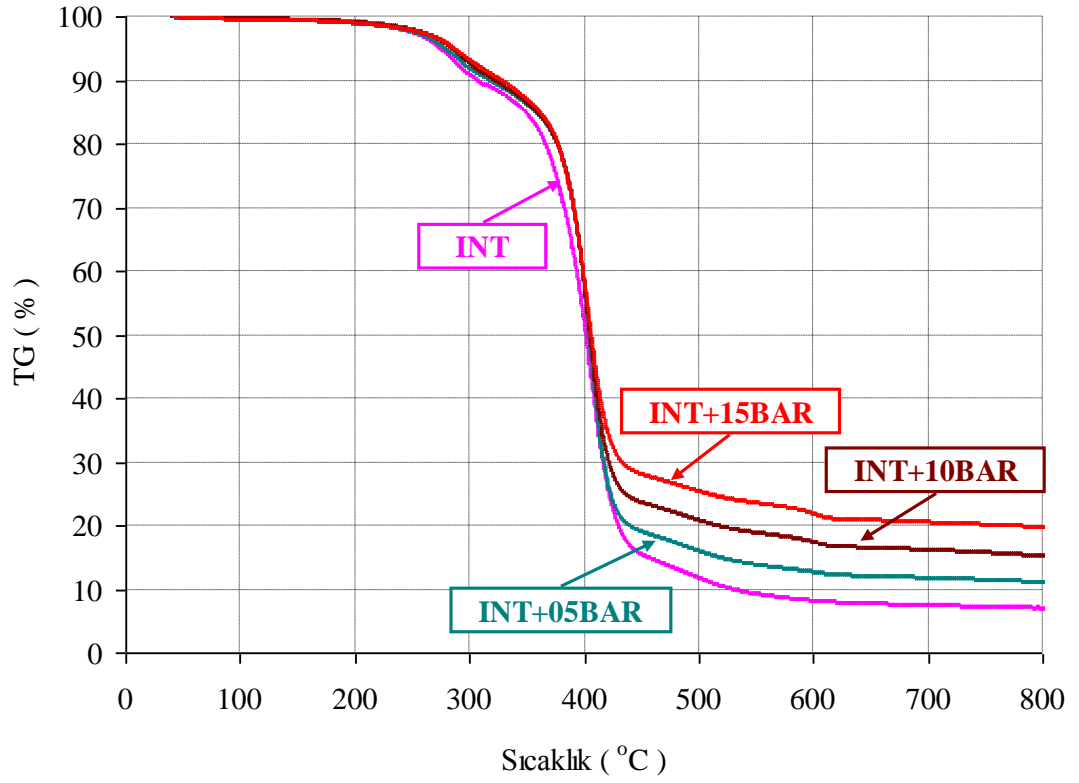
Tablo 5.5: Dolomit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
INT	273,96	306,36	401,71	289,37 -3,66	408,29 -28,62	502,91 -1,38	6,97
INT+05DOL	277,48	311,03	403,6	284,55 -3,87	407,63 -38,42	505,29 -1,02	7,93
INT+10DOL	279,47	314,98	404,33	294,81 -3,09	406,49 -36,58	501,87 -0,97	11,42
INT+15DOL	275,98	318,28	404,42	286,78 -2,67	404,97 -34,39	503,08 -0,97	13,50
INT+05DOL +05KAG2	280,52	309,84	400,01	292,03 -4,38	404,96 -24,85	491,38 -1,35	16,24
INT+10DOL +05KAG2	276,87	314,28	401,11	287,97 -2,99	403,57 -25,14	488,55 -1,26	17,23
INT+05DOL +10KAG2	269,96	311,06	394,91	282,39 -2,79	397,65 -27,11	-	16,91

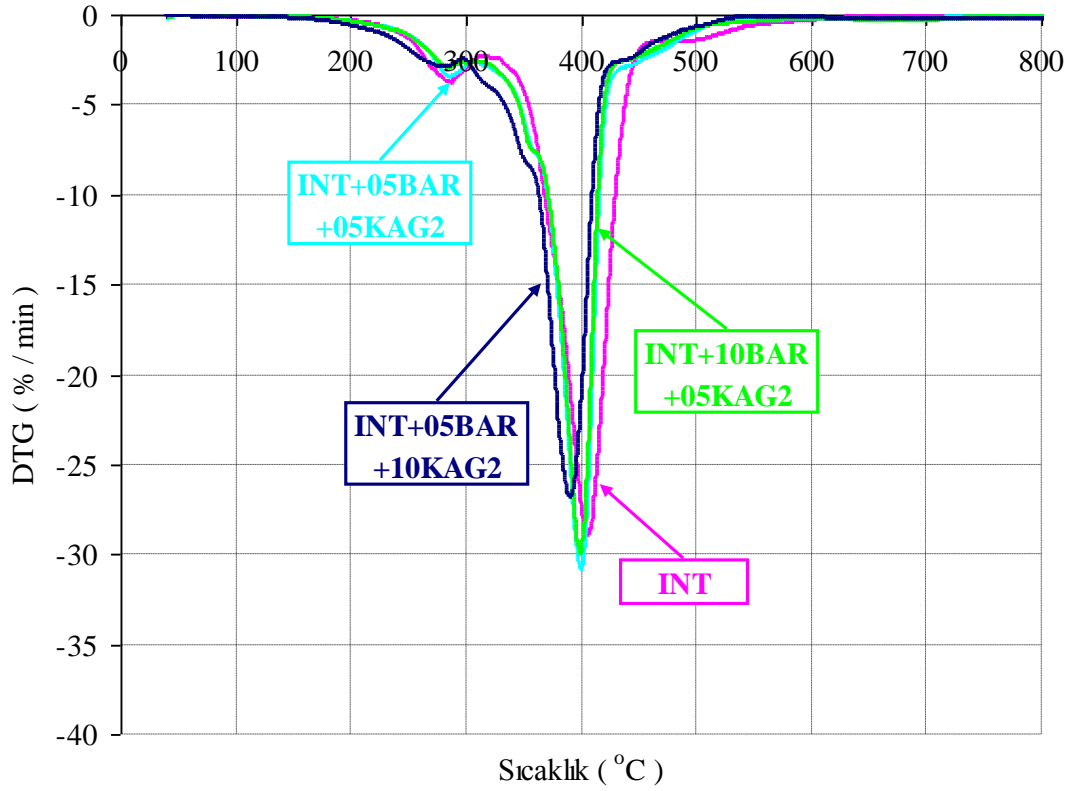
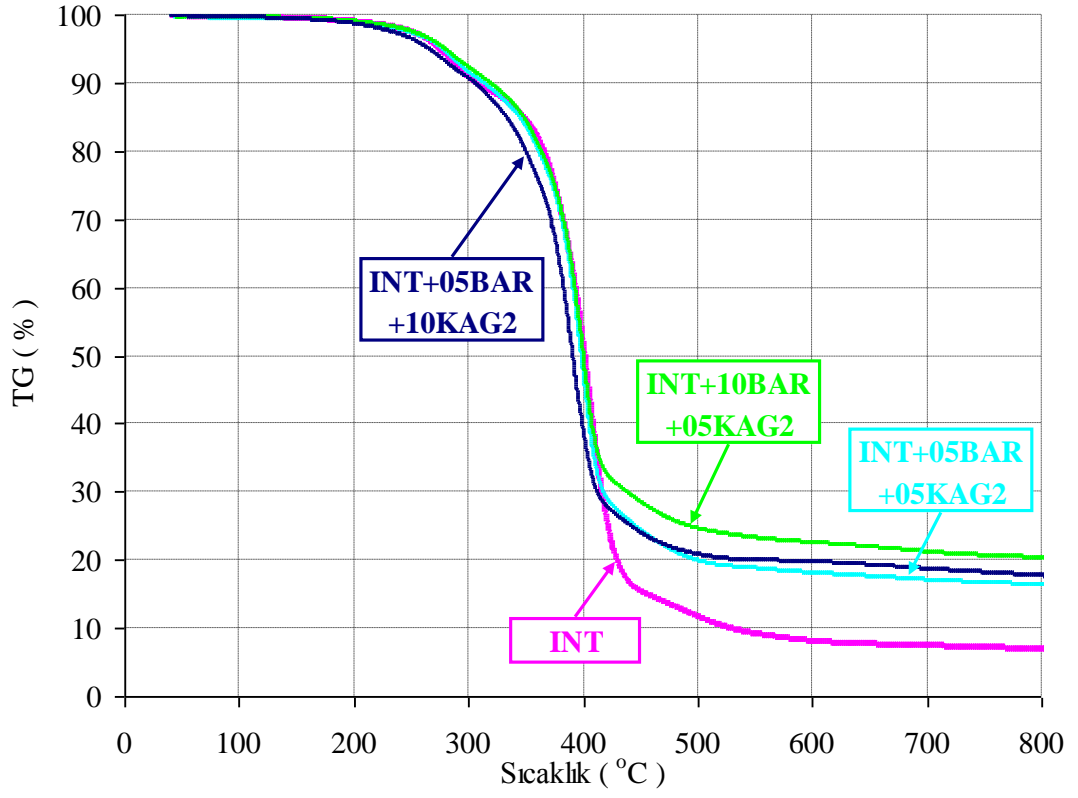
5.5 Barit ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler

İntegral poliüretan içerisine % 5, 10 ve 15 barit ilavesinin TG ve DTG grafikleri Şekil 5.20'de verilmiştir. Ham, % 5, 10 ve 15 barit ilaveli integral poliüretan malzemelerinin % 50 kütle kaybının meydana geldiği T_{%50(m/m)} sıcaklık değerleri sırasıyla 401,71, 404,56, 405,3 ve 406,4 °C olarak belirlenmiştir. İkinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı (T_{2maks}) barit ilavesi ile önemli bir değişim göstermemiştir. % 5 ve 10 barit ilavesi ile ikinci basamak maksimum bozunma hızında artış meydana gelirken, bu değer % 15 barit ilavesi için ham integral poliüretan ile yaklaşık olarak aynı değere gelmiştir. 800 °C'de kalan kütle oranı barit ilavesi ile artarak % 15 barit ilavesi için ham integral poliüretana göre yaklaşık olarak % 64 artış göstermiştir.

Barit ile birlikte KAG2 (APP-PER-MEL) ilavesinin TG ve DTG grafikleri Şekil 5.21'de görülmektedir. INT+05BAR+05KAG2 ve INT+10BAR+05KAG2 için T_{%50(m/m)} sıcaklığında önemli bir değişim olmaz iken INT+05BAR+10KAG2 için yaklaşık 10 °C azalmıştır. T_{2maks} sıcaklığında KAG2 kullanılan numunelerde azalma tespit edilmiştir. Bu düşüş en fazla INT+05BAR+10KAG2 için yaklaşık olarak 15 °C olarak belirlenmiştir. 800 °C'de kalan kütle miktarı en yüksek değerini INT+10BAR+05KAG2 için % 20,35 olarak vermiştir. Dolomit ilaveli integral poliüretan malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları Tablo 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.20 : Barit ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri



Şekil 5.21 : Barit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

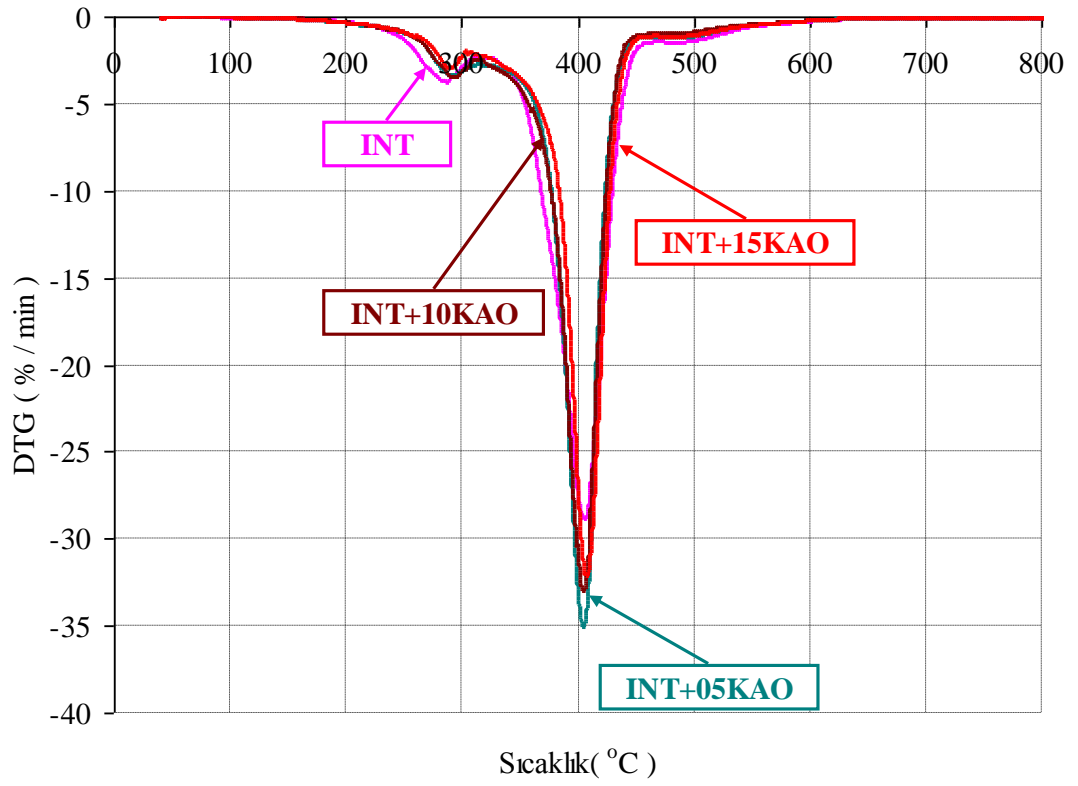
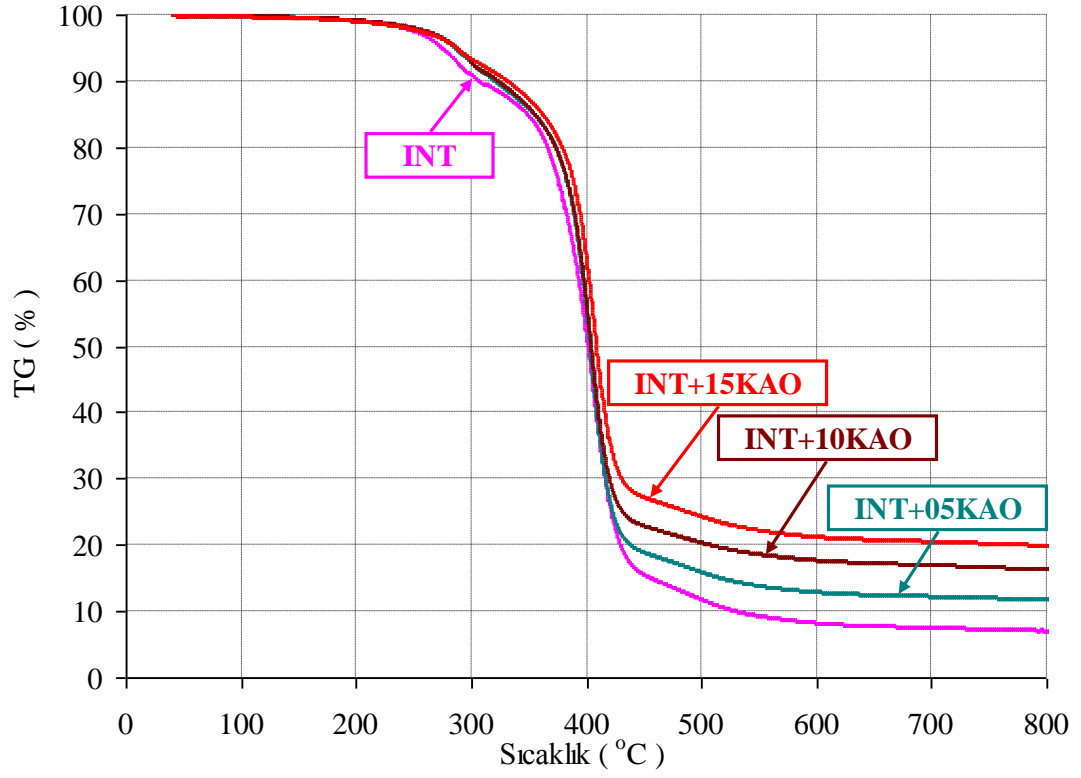
Tablo 5.6: Barit/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
INT	273,96	306,36	401,71	289,37 -3,66	408,29 -28,62	502,91 -1,38	6,97
INT+05BAR	278,24	316,86	404,56	290,54 -3,05	407,83 -36,65	497,32 -1,23	11,05
INT+10BAR	283,98	321,69	405,3	293,91 -3,16	407,21 -33,16	498,49 -1,12	15,16
INT+15BAR	286,09	327,3	406,39	295,15 -2,77	406,39 -28,89	497,28 -1,04	19,68
INT+05BAR +05KAG2	277,29	312,98	398,8	290,74 -3,31	401,84 -30,46	566,25 -0,29	16,39
INT+10BAR +05KAG2	279,51	318,63	400,28	289,09 -2,84	401,35 -29,41	547,35 -0,38	20,35
INT+05BAR +10KAG2	265,13	305,43	391,14	284,89 -2,85	393,09 -26,51	510,29 -0,51	17,70

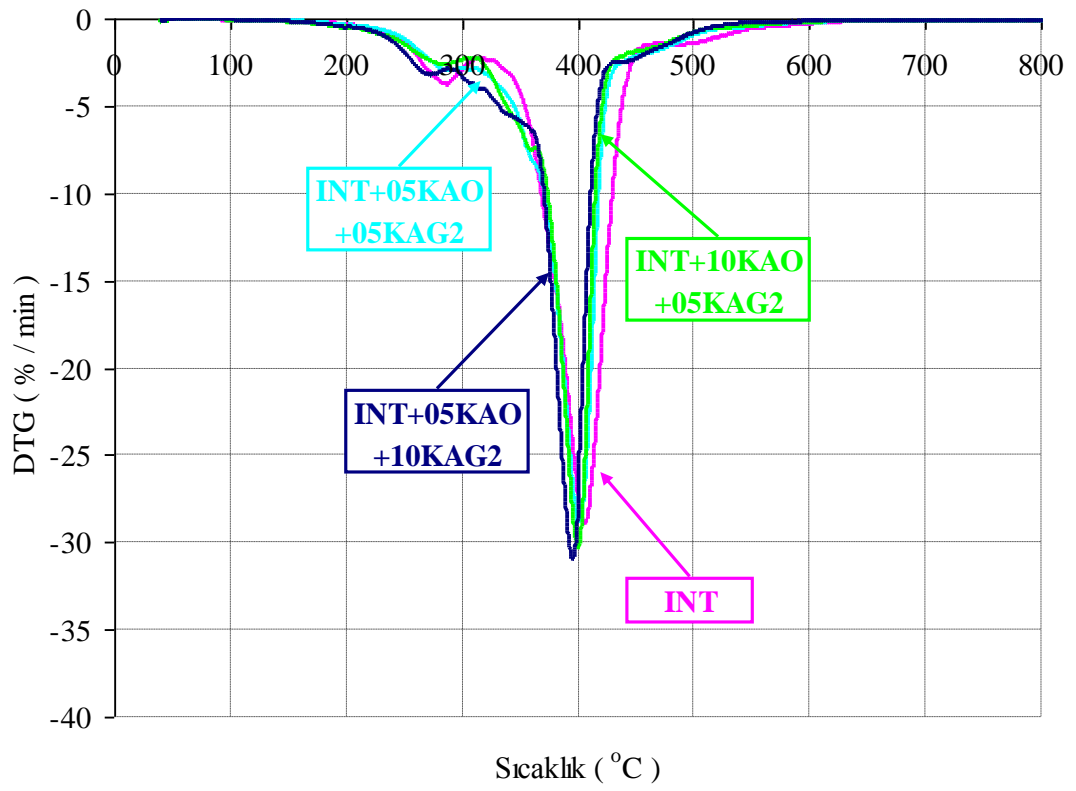
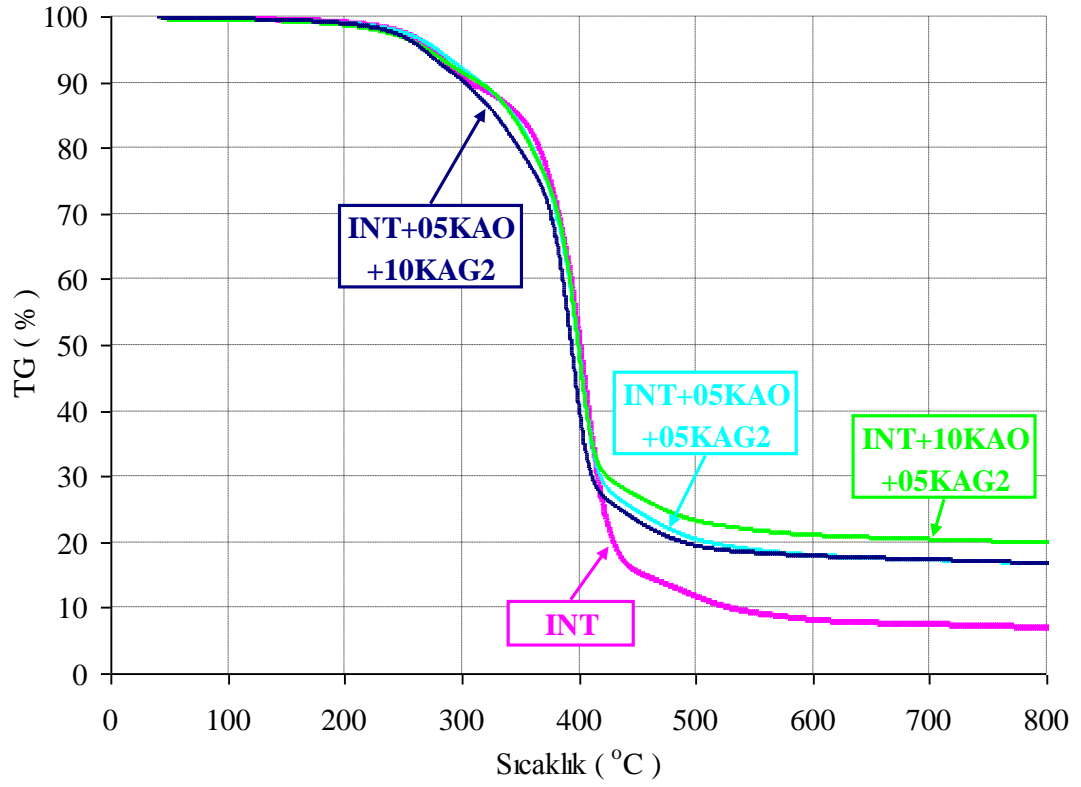
5.6 Kaolen ve Alev Geciktirici İlaveli İntegral Poliüretan Malzemeler

İntegral poliüretan malzeme içerisine kaolen ilavesinin TG ve DTG grafikleri Şekil 5.22'de verilmektedir. Kaolen ilave edilmesi ile ana kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıkta artış belirlenmiştir. % 15 kaolen ilavesi ile T_{%50(m/m)} sıcaklığı yaklaşık 8 °C artmıştır. T_{2maks} sıcaklığı kaolen ilavesi sonucunda önemli derecede değişmemiştir. Bunun yanında ikinci basamak bozunma hızı değeri kaolen ilave edilmesi ile artmıştır. 800 °C'de kalan kütle miktarı % 5, 10 ve 15 kaolen ilavesi için sırasıyla % 11.64, 16.24 ve 19.82 olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.23'te kaolen ve KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemelerin TG ve DTG grafikleri verilmiştir. % 5 KAG2-% 5 KAO ve % 5 KAG2-10KAO için T_{%50(m/m)} değerinde belirgin bir değişim görülmemiştir. % 10 KAG2-% 5 KAO ilavesi ile bu sıcaklık yaklaşık olarak 6 °C düşmüştür. Kaolen ve KAG2'nin birlikte ilave edildiği numuneler için T_{2maks} sıcaklığında bir miktar düşüş tespit edilmiştir. Bununla birlikte R_{2maks} değerinde önemli bir değişim görülmemiştir. 800 °C'deki kalan kütle miktarı en yüksek değerini % 5 KAG2 ve %10 KAO için % 19,82 olarak tespit edilmiştir. Tablo 5.7'de TG ve DTG analizlerinden elde edilen değerler detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 5.22 : Kaolen ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri



Şekil 5.23 : Kaolen/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

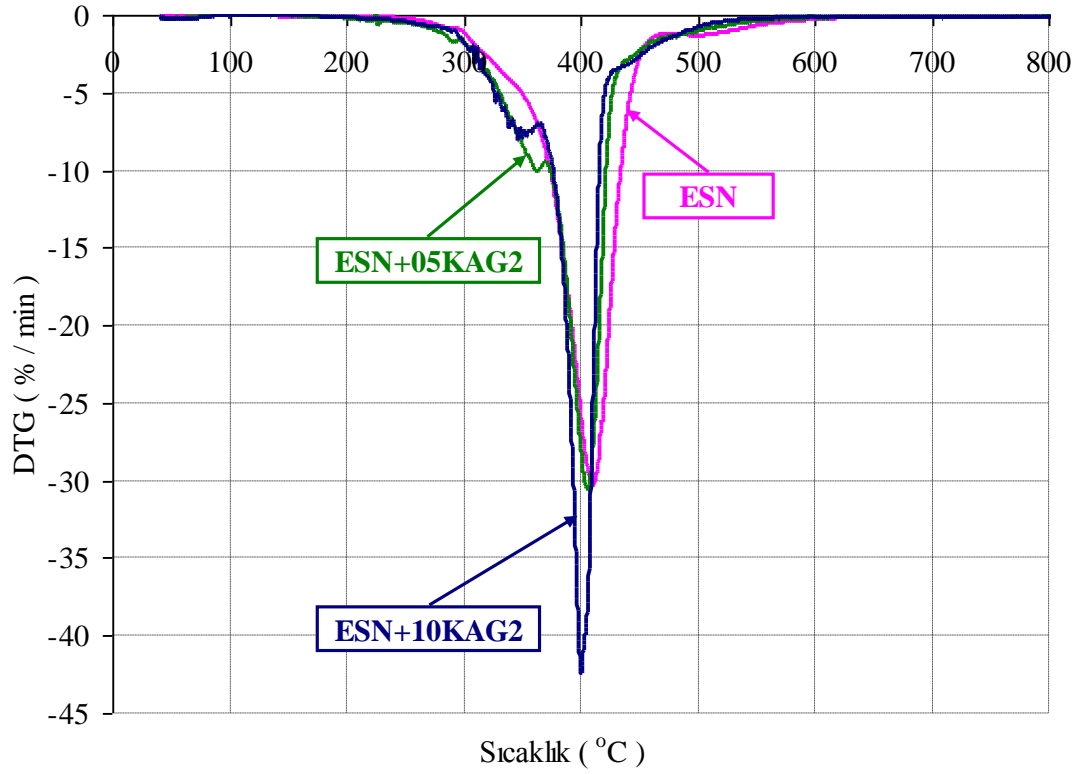
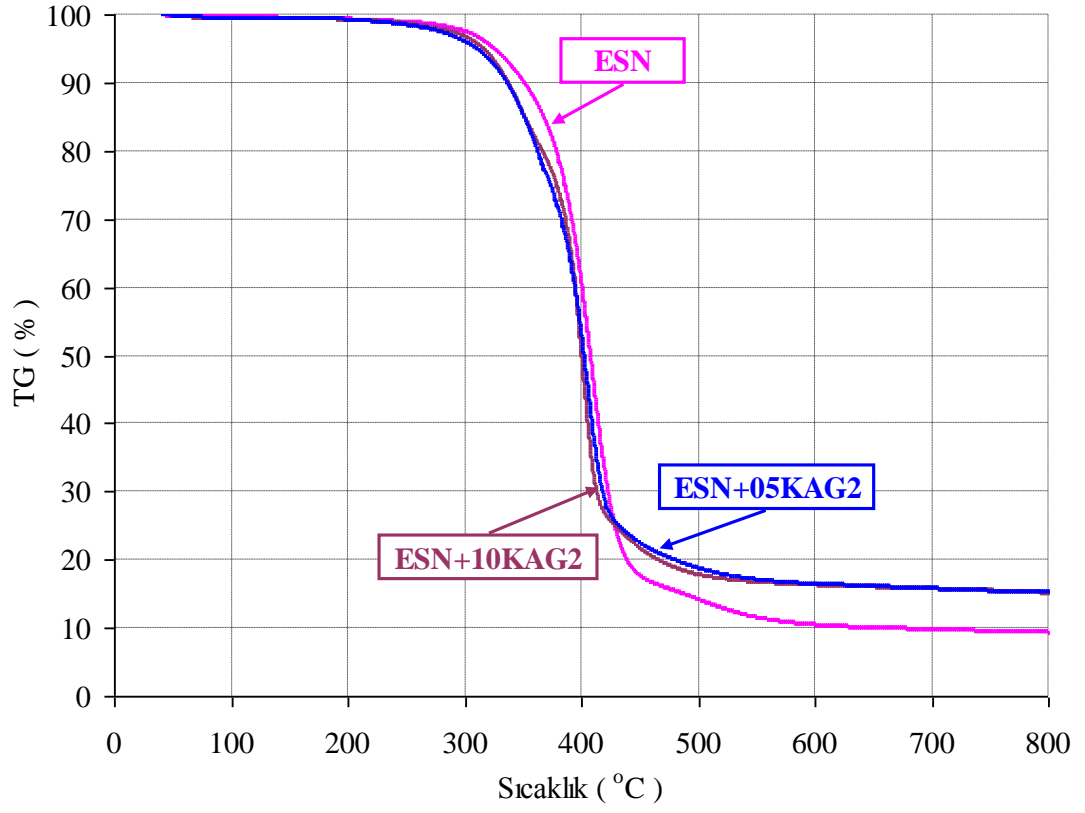
Tablo 5.7: Kaolen ve kaolen/KAG2 ilaveli integral poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
INT	273,96	306,36	401,71	289,37 -3,66	408,29 -28,62	502,91 -1,38	6,97
INT+05KAO	285,42	319,57	403,58	297,9 -3,20	406,83 -34,74	504,79 -1,09	11,64
INT+10KAO	286,88	322,85	404,59	296,2 -3,45	407,31 -32,69	498,78 -0,93	16,24
INT+15KAO	286,57	330,74	409,08	293,86 -2,84	409,89 -31,79	499,85 -1,10	19,82
INT+05KAO +05KAG2	278,04	314,11	399,91	292,25 -2,90	403,45 -28,44	483,88 -1,43	16,68
INT+10KAO +05KAG2	269,51	314,11	399,96	290,56 -2,55	402,14 -29,97	479,16 -1,32	19,82
INT+05KAO +10KAG2	266,46	301,7	394,05	278,24 -3,14	397,85 -30,39	478,6 -1,43	16,70

6. DOLGU/KATKI MADDESİ İLAVELİ ESNEK POLİÜRETAN MALZEMELERİN DENEY SONUÇLARI

6.1 Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler

Esnek poliüretan malzeme içerisine kabaran alev geciktirici (KAG2) ilavesinin TG ve DTG grafikleri Şekil 6.1’de verilmektedir. Kabaran alev geciktirici ilavesi ile malzemenin % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklıkta yaklaşık olarak 14 °C azalma tespit edilmiştir. Bununla birlikte ikinci basamak bozunma mekanizması sıcaklığında düşme olurken bozunma hızında artış meydana gelmiştir. Alev geciktirici sistem ilavesiz esnek poliüretan köpüğün bozunma mekanizmasında birinci basamak çok belirsiz olarak görülürken kabaran alev geciktirici sistemin ilave edilmesi sonucunda birinci basamak bozunma mekanizması daha belirgin hale gelmektedir. Chen ve diğ. (2012) azot ve fosfor içeren alev geciktirici sistem ilave ettikleri esnek poliüretan köpükte benzer bir davranışı rapor etmişlerdir. Burada meydana gelen artışın birinci basamakta alev geciktirici sistemin bozunmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. İkinci bozunma mekanizmasının ise poliüretanın izosiyanat, polioliol, birincil ve ikincil aminler, olefin ve karbondioksit oluşturan depolimerizasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. KAG2 ilavesine benzer şekilde alev geciktirici ilavesi ile ikinci basamak bozunma hızının arttığını rapor etmişlerdir. Liang ve diğ. (2012) esnek poliüretan köpük ve fosfor içeren alev geciktirici ile yaptıkları çalışmada benzer şekilde bozunma sıcaklığının azaldığını rapor etmişlerdir. Bunun nedenini fosfor içeren alev geciktiricinin bozunmasının daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine bağlamışlardır. 800 °C’de ki kalan kütle miktarlarında ESN, ESN+05KAG2 ve ESN+10KAG2 malzemeleri için sırasıyla % 9,33, 15,23 ve 15,12 değerleri elde edilmiştir. Kabaran alev geciktirici ilavesinin artmasıyla kalan kütle miktarındaki artış beklenen bir durumdur. TG ve DTG analizlerinden elde edilen değerler detaylı olarak Tablo 6.1’de verilmiştir.



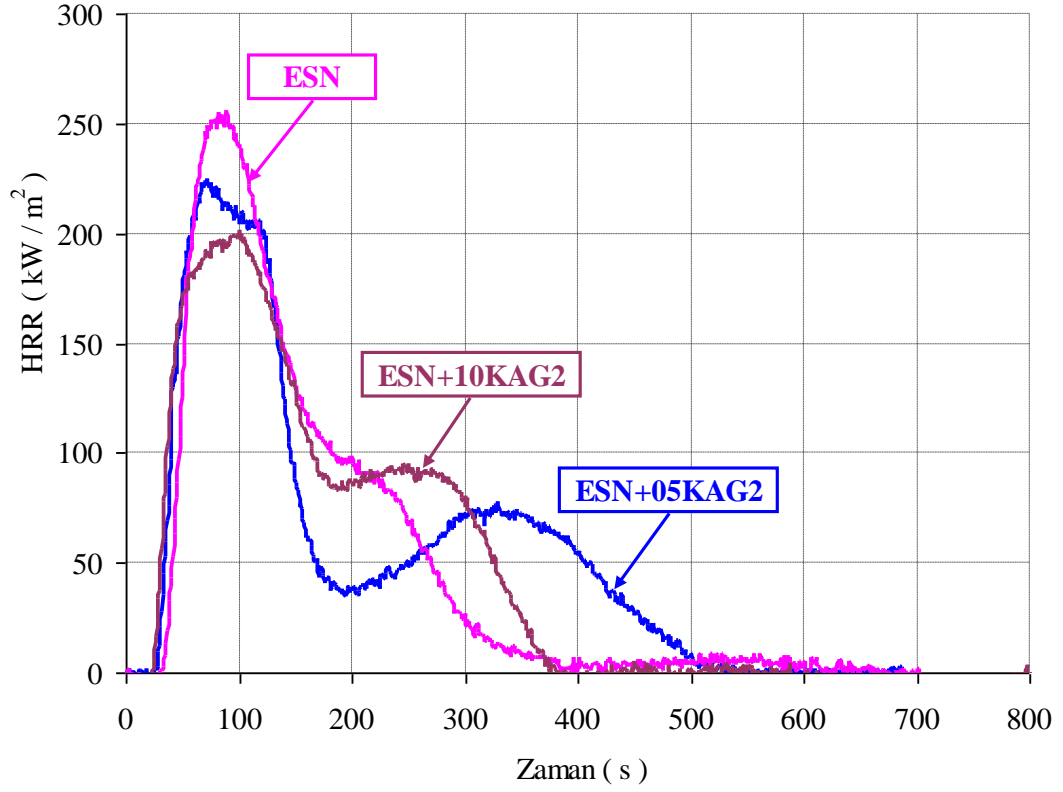
Şekil 6.1 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

Tablo 6.1: KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

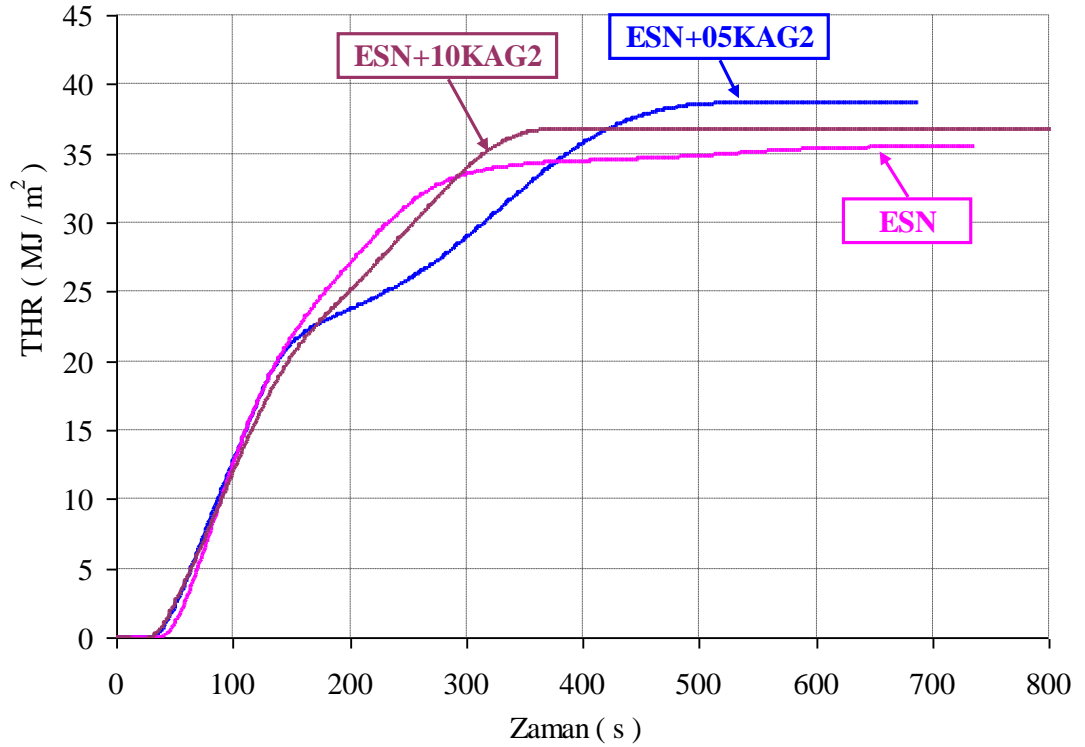
Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
ESN	325,09	351,21	407,96	293,37 -0,76	412,88 -29,97	513,83 -1,21	9,33
ESN+05KAG2	310,19	336,17	402,59	366,84 -9,77	408,12 -30,03	-	15,23
ESN+10KAG2	316,02	337,04	400,57	357,43 -7,55	401,62 -41,97	-	15,12

KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları Şekil 6.2'de verilmiştir. Esnek poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre ile yanması sırasında iki basamaklı bir proses gerçekleşir. Birinci basamakta köpüğün bozunması ve erimesi ile katran oluşmakta, ikinci basamakta ise oluşan bu katran yanmaktadır (Lefebvre ve diğ. 2004). Price ve diğ. (2002) benzer şekilde esnek poliüretan köpük malzemenin yanması esnasında HRR eğrisinde yine iki farklı maksimum noktadan bahsetmişlerdir. Birinci kısmın izosiyanatın, ikinci kısmın ise poliölün yanmasıyla bağlantılı olduğunu belirtmişlerdir. Lorenzetti ve diğ. (2013) benzer şekilde alüminyum fosfat ve melamin siyanurat alev geciktiricilerin ilavesi ile birinci maksimum noktasında azalma tespit etmişlerdir. Bu azalmanın sebebinin kabaran alev geciktiricinin oluşturduğu karbonlaşmış tabakaya bağlı olduğunu belirtmişlerdir. İkinci maksimum noktasında meydana gelen artışın sebebinin oluşan karbonlaşmış tabakanın kırılıp etkisini kaybederek altta kalan malzemenin yanmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Deneyle esnasında bu tabakanın çatladığı ve yavaşlayan yanmanın arttığı açıkça görülmüştür. Price ve diğ. (2002) esnek poliüretan malzemeye ilave ettikleri melamin alev geciktirici ile yaptıkları konik kalorimetre deneylerinde benzer şekilde alev geciktirici ilavesinin birinci maksimum noktasında belirgin bir azalmaya sebep olurken, ikinci maksimum noktasında artışa neden olduğunu rapor etmişlerdir.

Ham, % 5 ve 10 KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılım eğrileri Şekil 6.3'te verilmektedir. Ham, % 5 ve 10 KAG2 ilavesi için tutuşma zamanı sırasıyla 33, 27 ve 25 s olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte maksimum ısı yayılım hızı değerleri ham, % 5 ve 10 KAG2 ilavesi için sırasıyla 252, 223 ve 200 kW/m² olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.2 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları



Şekil 6.3 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları

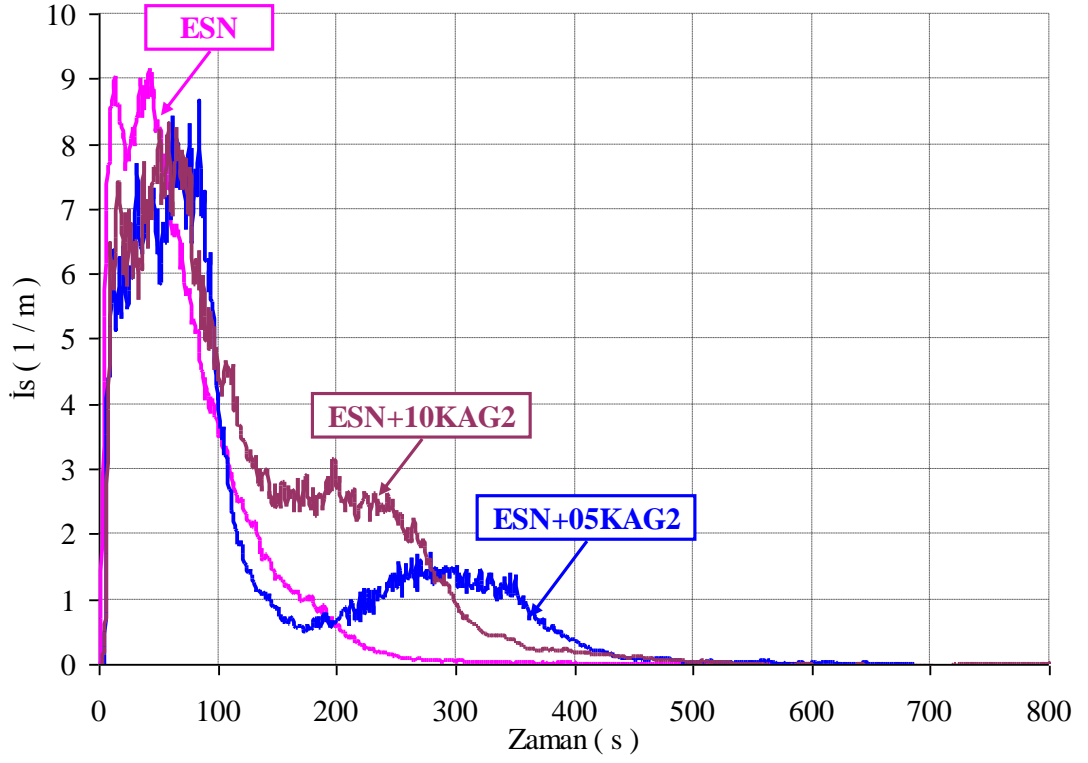
Malzemenin yangın emniyet derecesini gösteren FPI değeri KAG2 ilavesi ile dikkate değer bir oranda değişmemiştir. Konik kalorimetre deneyleri sonucunda kalan kütle miktarları ham, % 5 ve 10 KAG2 ilavesi için sırasıyla % 4,6, 14,82, 14,3 olarak hesaplanmıştır. Tablo 6.2’de konik kalorimetre deneylerinden elde edilen sonuçlar detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 6.2: KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

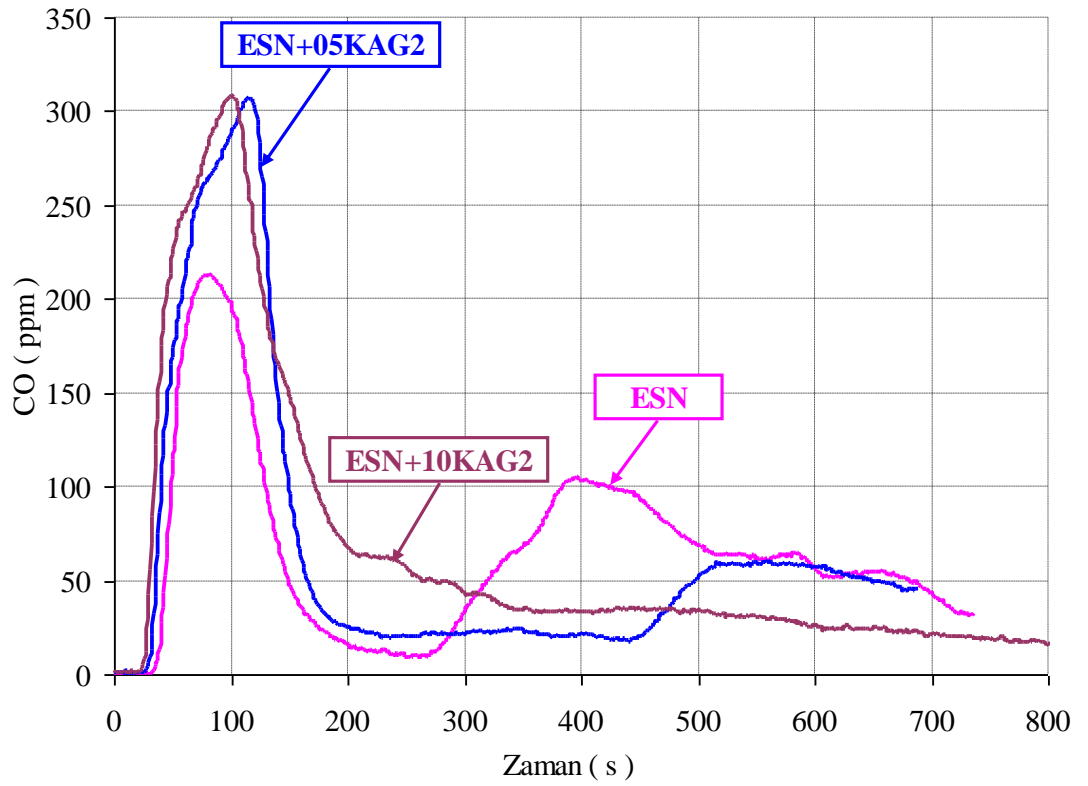
Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (180 s için) (kW/m ²)	THR (300 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
ESN	33	252	0,13	56,67	33,47	4,6
ESN+05KAG2	27	223	0,12	23,33	28,77	14,82
ESN+10KAG2	25	200	0,13	46,67	33,88	14,3

Ham, % 5 ve 10 KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları Şekil 6.4’de verilmiştir. % 5 ve 10 KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerde is emisyonu ilk 100 s içinde ham esnek poliüretan köpük malzemedenden daha düşük değerlerde seyrederken, ikinci bölümde is emisyonlarında HRR eğrisine benzer şekilde bir artış görülmektedir.

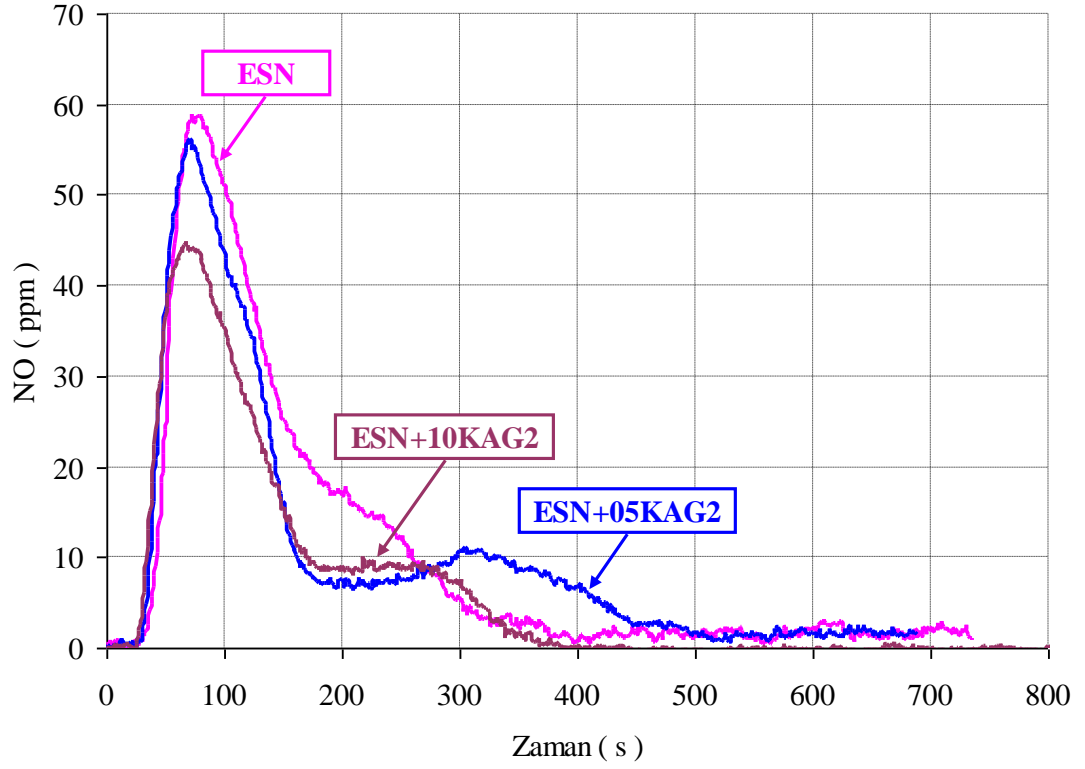
Ham ve katkılı esnek poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları Şekil 6.5’te verilmiştir. CO emisyonları alev geciktirici ilavesiyle artış göstermektedir. Alev geciktirici ilavesiyle alevin baskılandığı, bunun sonucunda da eksik yanmayla CO emisyonunun arttığı Schartel (2010) tarafından da belirtilmiştir. Benzer şekilde Gaan ve diğ. (2015) esnek poliüretan malzemeye alev geciktirici ilavesi sonucunda CO emisyonunda eksik yanma sonucunda artış tespit etmişlerdir. Ham, % 5 ve 10 KAG2 ilaveli malzemelerin NO emisyon değerleri Şekil 6.6’da görülmektedir. Buna göre NO emisyonları KAG2 ilavesi ile azalma göstermektedir. Konik kalorimetre deneylerinde kütlelerin zamana bağlı değişim grafiği Şekil 6.7’de verilmiştir.



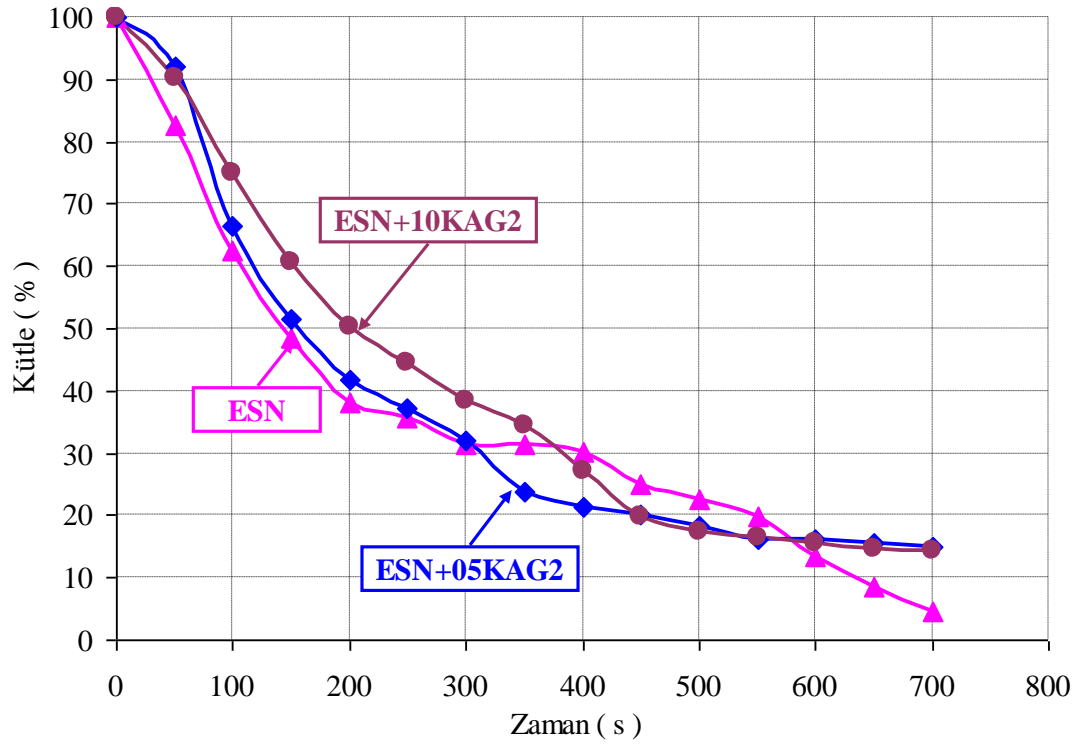
Şekil 6.4 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin ısı emisyonları



Şekil 6.5 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



Şekil 6.6 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları

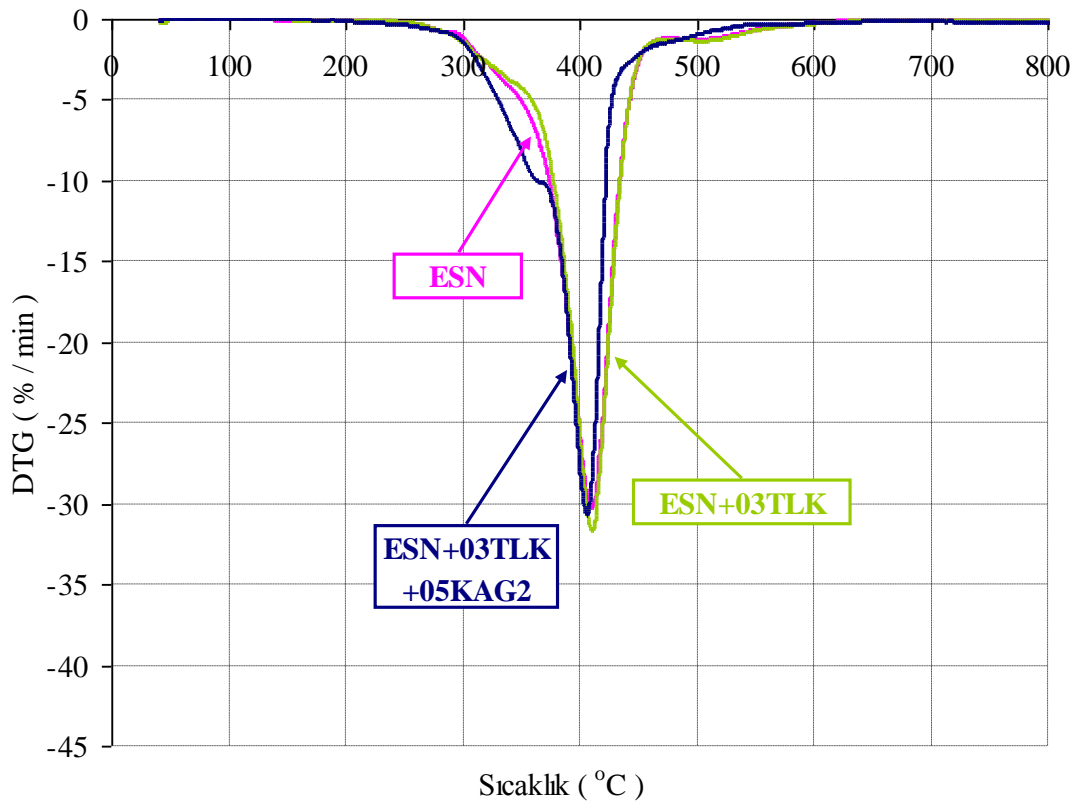
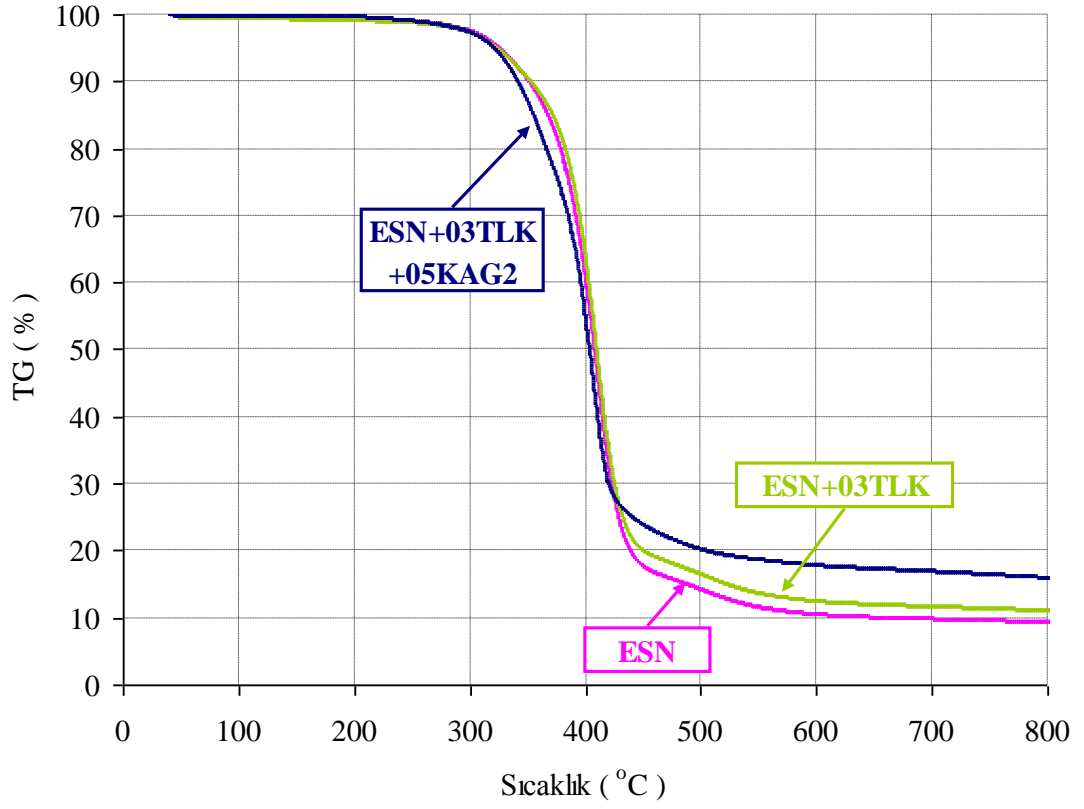


Şekil 6.7 : KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

6.2 Talk ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler

Esnek poliüretan içerisine talk ve talk ile birlikte alev geciktirici sistemin eklenmesi esnek köpük malzemenin ısı bozulma direncinde olumsuz bir değişime neden olmamıştır (Şekil 6.8). Benzer bir şekilde Yu ve diğ. (2012) polilaktit ve talk ile yaptıkları çalışmada talk ilavesinin malzemenin ısı bozunma davranışlarına önemli bir olumsuz etkisinin olmadığını bildirmişlerdir. Talk ile birlikte kabaran alev geciktirici sistemin eklenmesi sonucunda TG eğrisinde yaklaşık olarak 300–350 °C arasında ESN malzemeye göre farklı bir kütle kaybının olduğu belirlenmiştir. Bu aralıkta meydana gelen kütle kaybının kabaran alev geciktiricinin bozunmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Benzer şekilde Chen ve diğ. (2012) esnek poliüretan köpük ve melamin esaslı alev geciktirici kullandıkları çalışmada malzemenin ana bozunma mekanizmasından önce melaminin bozunmasına dayalı bir bozunma mekanizması tespit etmişlerdir. 800 °C’de kalan kütle miktarları % 3 talk ve % 3 talk-% 5 KAG2 ilavesi için sırasıyla % 11,02 ve 15,91 olarak hesaplanmıştır. Tablo 6.3’te TG ve DTG analizlerinden elde edilen değerler detaylı olarak verilmiştir.

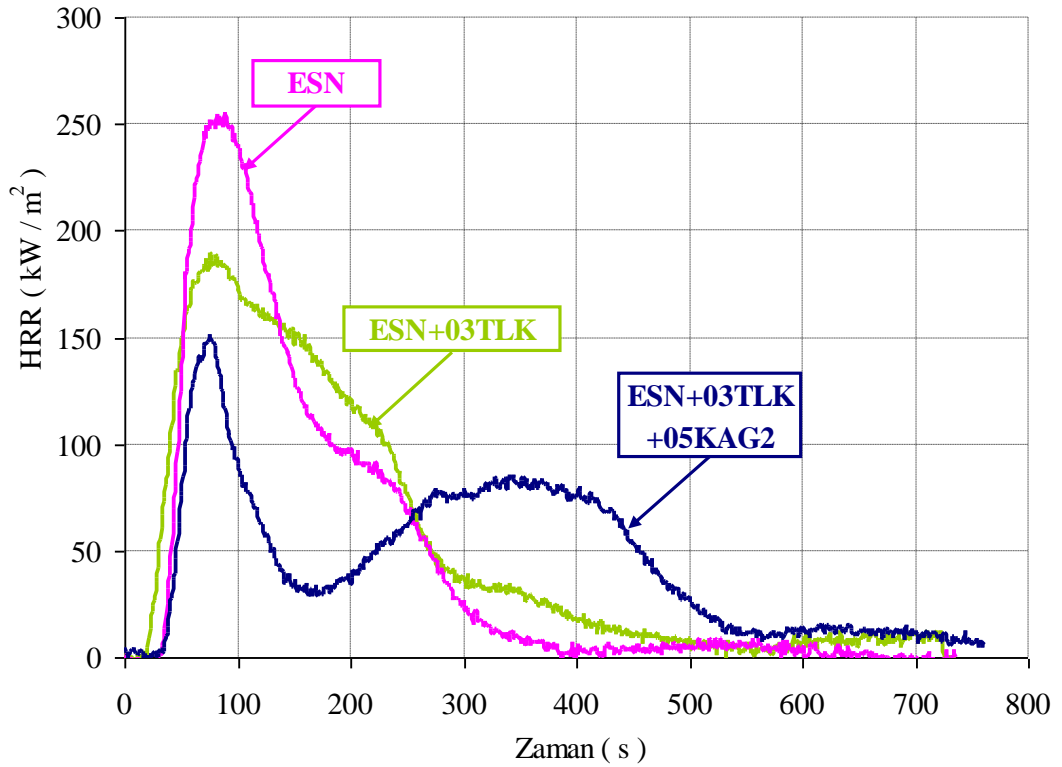
Şekil 6.9’da talk ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları verilmiştir. Ham esnek poliüretan malzemeye göre % 3 talk ve % 3 talk-% 5 KAG2 ilavesi ile ısı yayılım hızlarında azalma tespit edilmiştir. Ham esnek poliüretan malzeme için maksimum ısı yayılım hızı değeri yaklaşık 80. s civarlarında 252 kW/m² olarak belirlenmiştir. Zammarano ve diğ. (2008) talk ilaveli esnek poliüretan için benzer şekilde maksimum yayılım hızına 50.s civarlarında ulaştığını belirtmiştir. % 3 talk ve % 5 KAG2 ilavesi ile bu değer yaklaşık olarak % 60 azalmıştır. Chen ve diğ. (2012) ticari esnek poliüretan malzeme için yaptıkları çalışmada benzer şekilde ham malzemenin maksimum ısı yayılım hızını 240 kW/m² olarak bildirmişler ve alev geciktirici kullanılmasıyla bu değerde azalma tespit etmişlerdir. Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpüklerin toplam ısı yayılım eğrileri Şekil 6.10’da görülmektedir.



Şekil 6.8 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

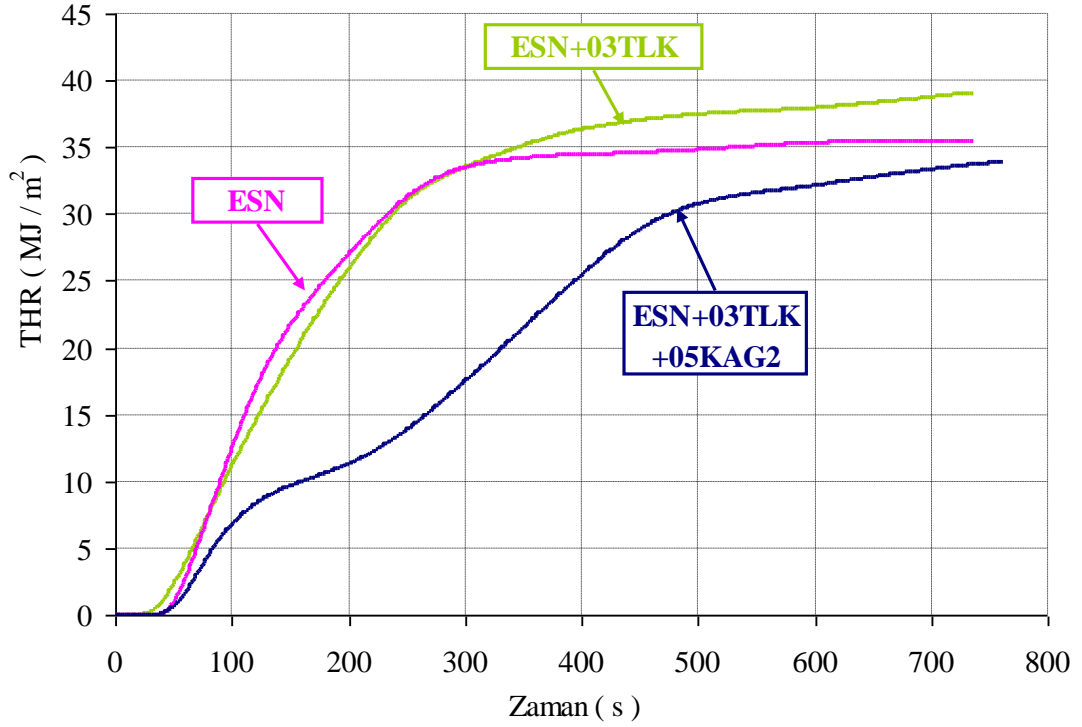
Tablo 6.3: Talk ve talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
ESN	325,09	351,21	407,96	293,37 -0,76	412,88 -29,97	513,83 -1,21	9,33
ESN+03TLK	322,86	352,77	409,99	293,66 -1,04	412,45 -31,65	514,45 -1,32	11,02
ESN+03TLK +05KAG2	320,88	341,7	403,84	367,29 -10,04	408,58 -30,40	-	15,91



Şekil 6.9 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin ısı yayılım hızları

% 3 talk ve % 5 KAG2 ilavesi ile toplam ısı yayılım miktarı 300. s için ham poliüretan malzemeye göre neredeyse yarı yarıya azalma göstermiştir. Ham, % 3 talk ve % 3 talk-% 5 kabaran alev geciktirici ilavesi için toplam ısı yayılım miktarları sırasıyla 33,47, 33,49 ve 17,46 MJ/m² olarak ölçülmüştür. Tablo 6.4'te talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpüklerin konik kalorimetre deney sonuçları detaylı olarak verilmiştir.



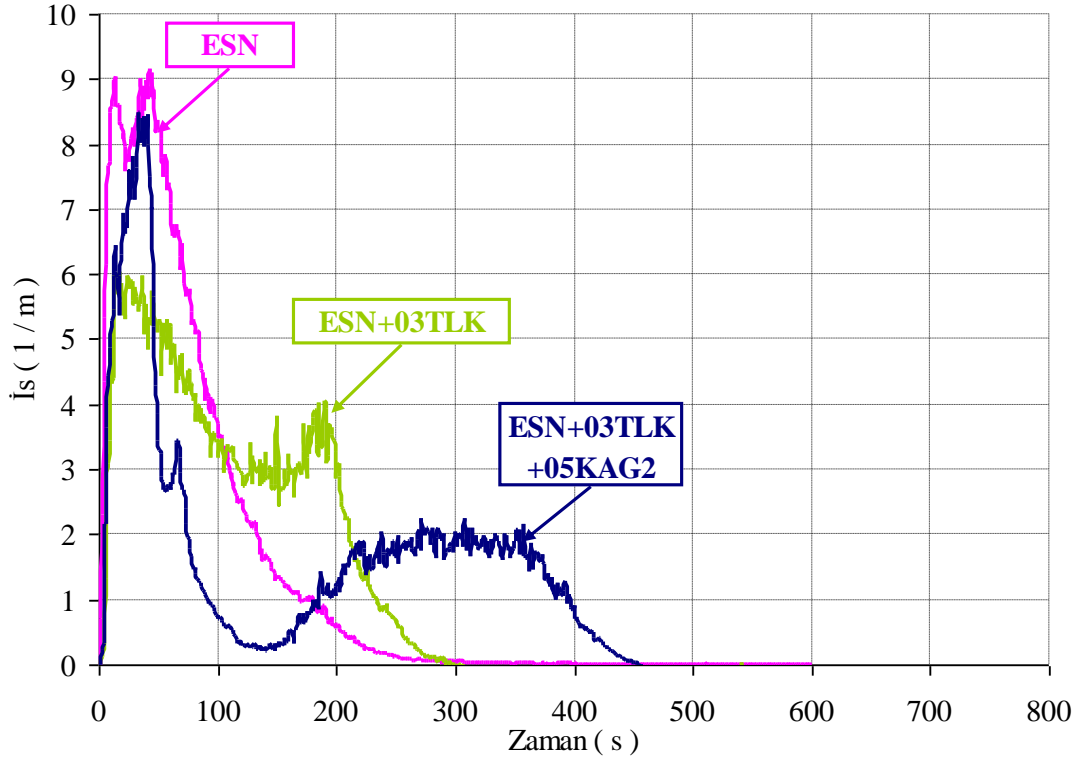
Şekil 6.10 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılımları

Tablo 6.4: Talk ve talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (180 s için) (kW/m ²)	THR (300 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
ESN	33	252	0,13	56,67	33,47	4,6
ESN+03TLK	21	187	0,11	74,44	33,49	12,3
ESN+03TLK+05KAG2	36	152	0,24	17,78	17,46	16,3

Esnek poliüretan malzemeye talk/KAG2 ilavesi sonucunda ısı emisyon değerlerinin değişimi Şekil 6.11’de verilmektedir. Buna göre talk ilavesi ile ısı emisyonu ham poliüretana göre yanmanın başlaması ile ilk 100 s içerisinde azalma gösterirken bu andan itibaren artış göstermektedir. Benzer bir şekilde % 3 talk ve % 5 KAG2 ilavesi sonucunda yaklaşık 200. s’ye kadar azalırken bu andan itibaren artış görülmektedir. Price ve diğ. (2000) benzer şekilde esnek poliüretan malzemeye alev geciktirici ilavesi ile ısı emisyonlarında azalma olduğunu rapor etmişlerdir. ısı emisyonunda meydana gelen maksimum noktasının yanmanın ilk anlarında meydana

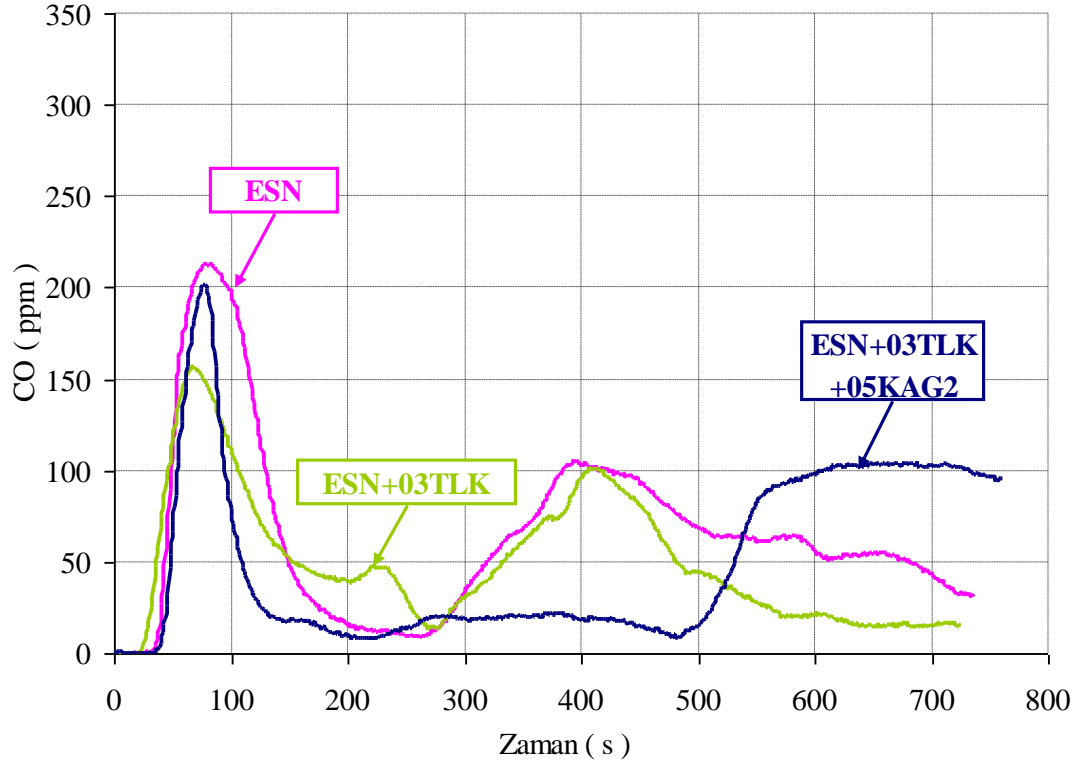
geldiği ve oluşan is emisyonunun önce bozulan veya yanan izosiyanattan kaynaklandığını belirtmişlerdir.



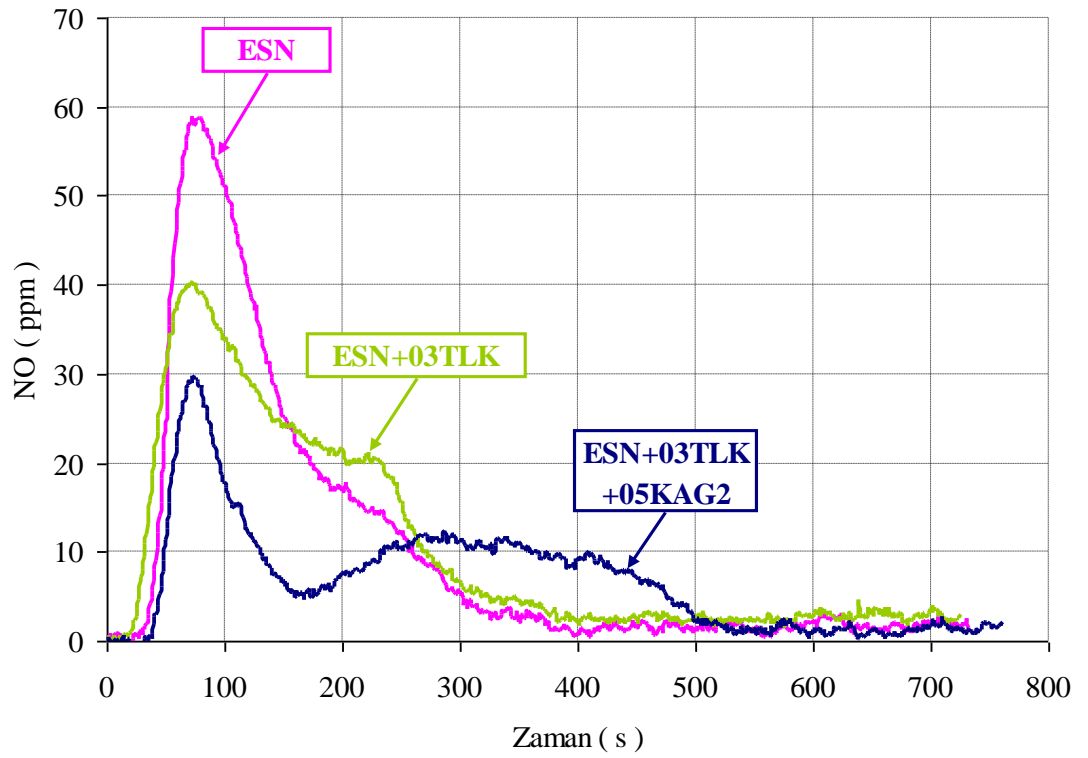
Şekil 6.11 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin is emisyonları

Talk ve alev geciktirici ilavesi ile CO emisyonlarında ham esnek poliüretan malzemeye göre azalma olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.12). Ham esnek poliüretan ile % 3 talk ilaveli esnek poliüretan malzeme benzer bir eğilim gösterirken, talk ve kabaran alev geciktirici ilaveli malzemede ikinci CO emisyon artış noktasının daha ileriye taşındığı belirlenmiştir. Ham ve % 3 talk ilaveli esnek poliüretan malzemede ikinci CO emisyon artış noktası yaklaşık olarak 300. s'de başlar iken bu artışın alev geciktirici ilavesi ile 500. s 'ye ulaştığı görülmektedir.

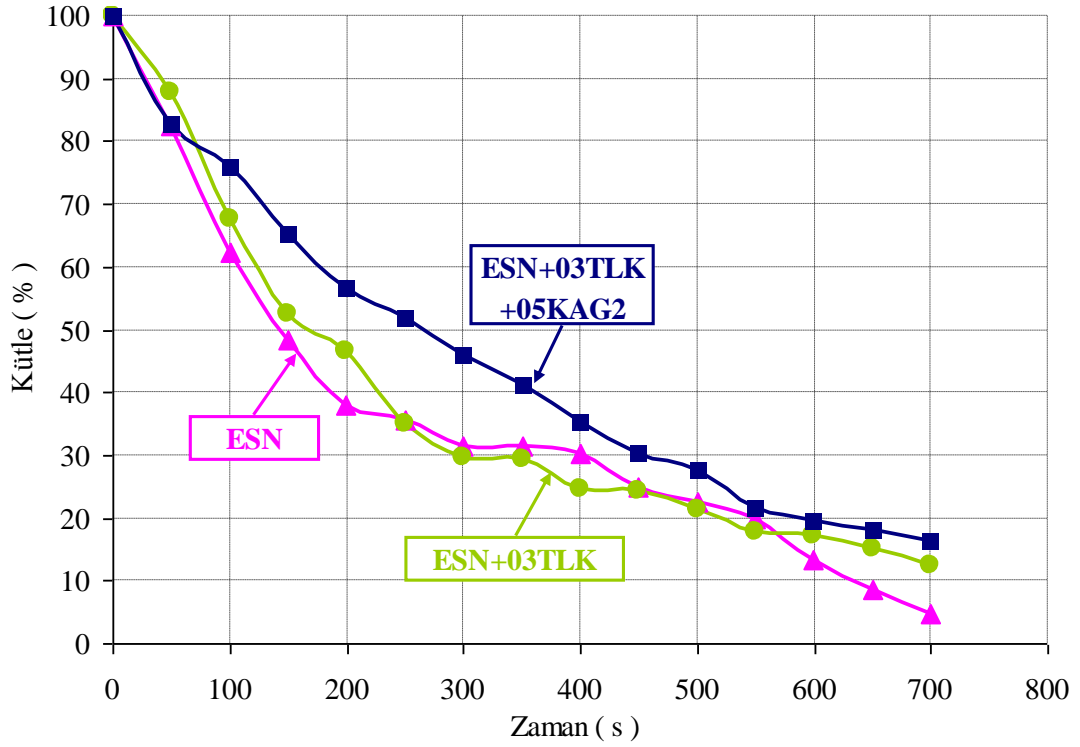
NO emisyonlarında da talk ve alev geciktirici ilavesi ile ciddi bir azalma olduğu Şekil 6.13'de görülmektedir. Ayrıca ham, talk ve talk-KAG2 ilavesi sonucunda zamana bağlı kütle değişimleri Şekil 6.14'te verilmiştir. Buna göre konik kalorimetre deney sonunda ham, % 3 talk ve % 3 talk-KAG2 ilaveli esnek poliüretan malzemelerin kalan kütle değerleri sırasıyla % 4,6, 12,3 ve 16,3 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.12 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin CO emisyonları



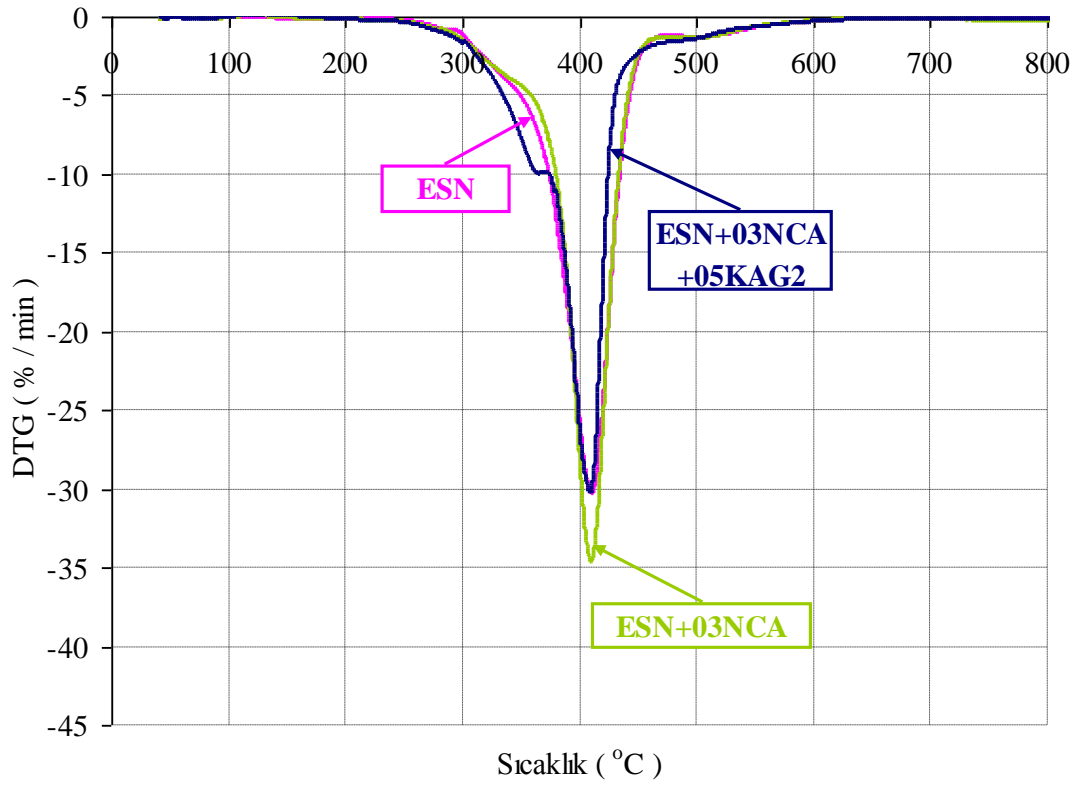
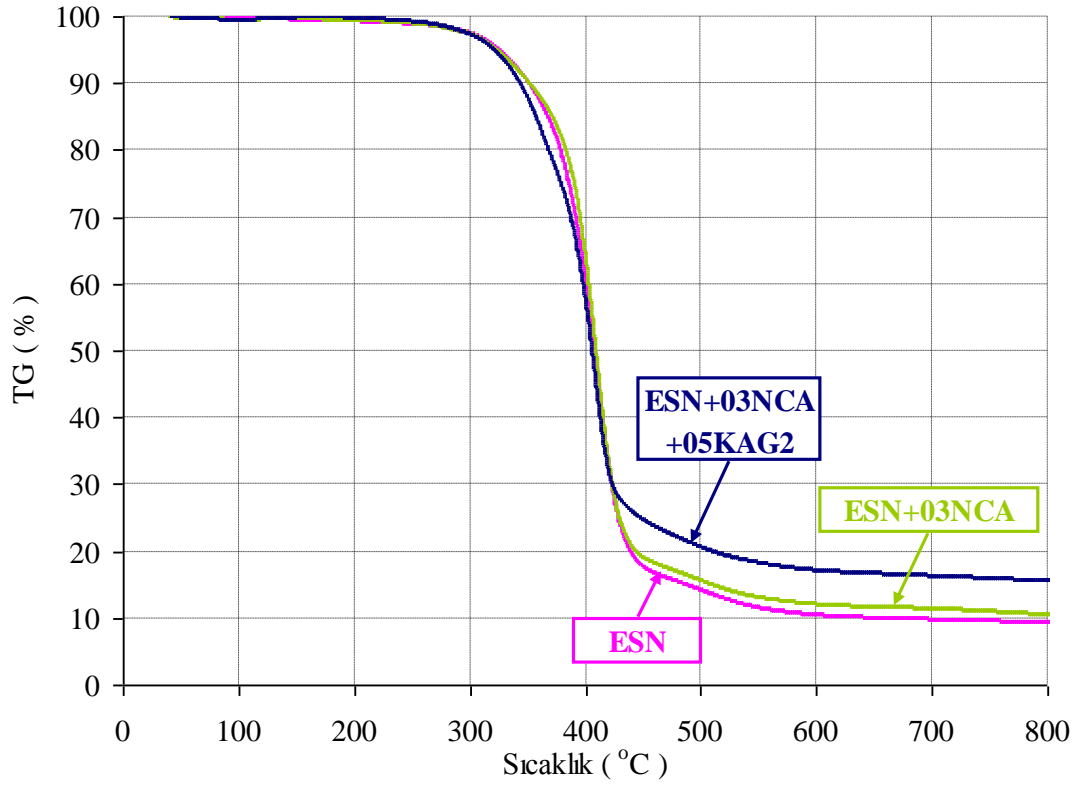
Şekil 6.13 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin NO emisyonları



Şekil 6.14 : Talk/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

6.3 Nano kalsit ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler

Esnek poliüretan köpük içerisine nano kalsit ve nano kalsit-alev geciktirici sistem ilavesinin ısıl bozulma direncine etkileri Şekil 6.15'te verilmiştir. Nano kalsit ilavesi köpük malzemenin bozunma sıcaklıkları ve hızları üzerinde olumsuz bir etki göstermemiştir. En iyi sonuçlar alev geciktirici sistem ile birlikte kalsit ilaveli numuneler için elde edilmiştir. Wolska ve diğ. (2012) esnek poliüretana dolgu maddesi olarak % 1,25 ve 2,5 oranlarında fyrol PNX ve genişleyebilir grafit maddeleri ile yaptıkları çalışmada da birinci bozunma sıcaklığında az miktarda azalma olduğu ve en iyi sonucun iki maddenin birlikte kullanılması sonucunda elde edildiğini belirtmişlerdir. Ham esnek poliüretan köpük malzeme için % 5, 10 ve 50 kütle kaybının görüldüğü sıcaklıklar sırasıyla 325,09, 351,21 ve 407,96 olarak belirlenmiştir. Aynı değerler % 3 NCA ilavesi için sırasıyla 322,97, 351,76 ve 409,34 olarak ölçülmüştür. % 3 NCA-% 5 KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemenin ilgili sıcaklıklarda 3 ila 8 °C azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.15 : Nano kalsit ve nano kalsit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

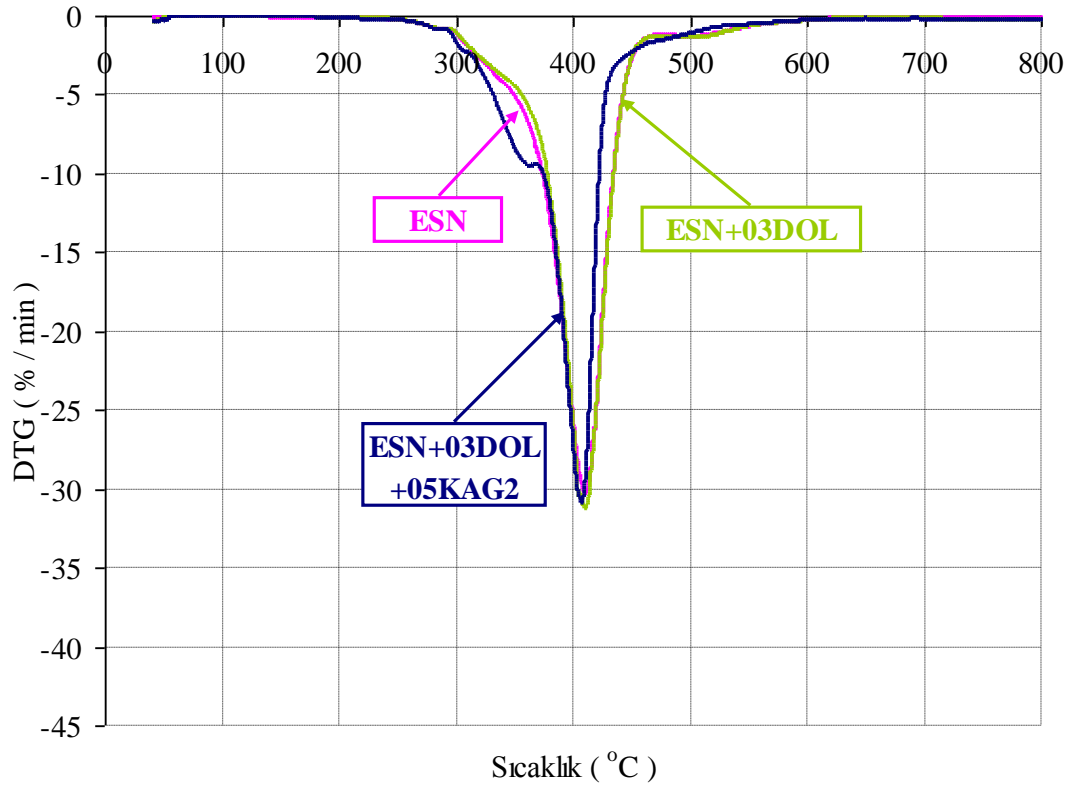
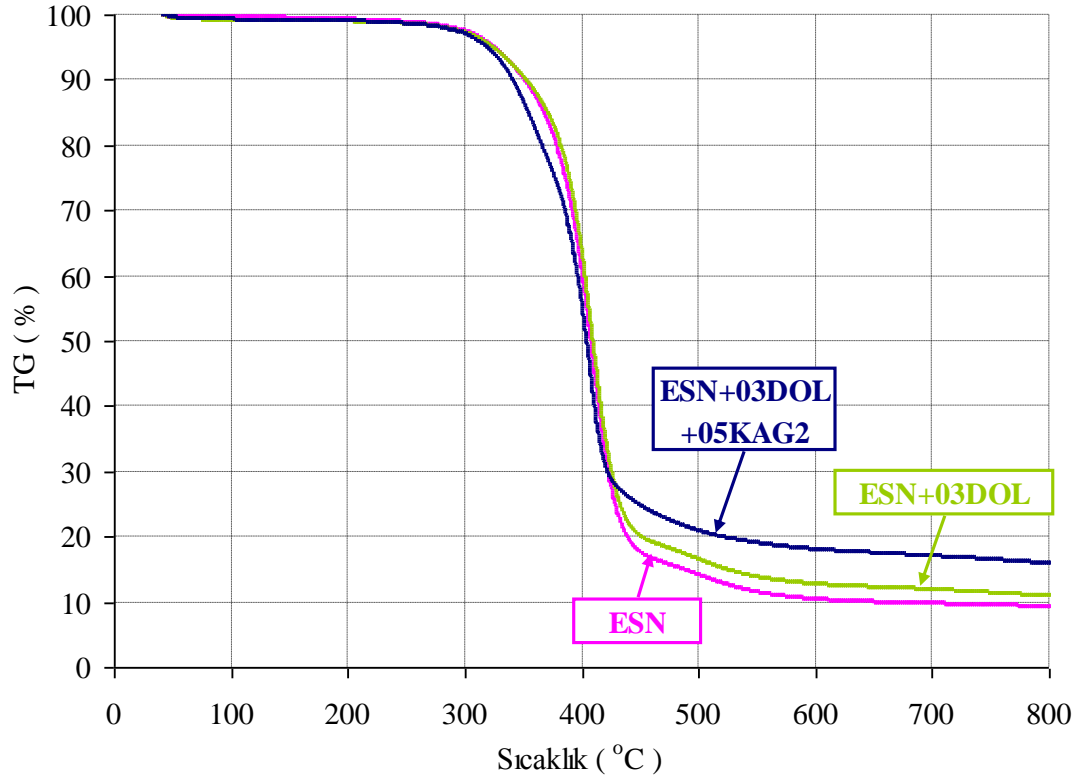
Ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{2maks}) ve maksimum bozunma hız değerleri ham malzeme için sırasıyla 412,88 °C ve % 29,97 olarak ölçülmüştür. % 3 NCA ilavesi ile maksimum bozunma sıcaklığında dikkate değer bir değişim olmaz iken maksimum bozunma hızı değeri artmıştır. % 3 NCA-% 5 KAG2 ilavesi için bu değerlerde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte % 3 nano kalsit ve alev geciktirici sistem ilaveli numune için 800 °C’de kalan kütle miktarı ham malzemeye oranla % 37 artış göstermiştir. Zhang ve diğ. (2013) yaptıkları çalışmada da dolgu maddesi ilavesi ile kalan kütle miktarının arttığını belirtmişlerdir. Tablo 6.5’te ısıl analiz sonuçları detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 6.5: Nano kalsit ve nano kalsit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	$T_{\%5(m/m)}$ (°C)	$T_{\%10(m/m)}$ (°C)	$T_{\%50(m/m)}$ (°C)	T_{1maks} (°C) R_{1maks} (%/min)	T_{2maks} (°C) R_{2maks} (%/min)	T_{3maks} (°C) R_{3maks} (%/min)	800 °C’de kalan kütle (%)
ESN	325,09	351,21	407,96	293,37 -0,76	412,88 -29,97	513,83 -1,21	9,33
ESN+03NCA	322,97	351,76	409,34	290,88 -0,96	411,82 -34,36	511,89 -1,25	10,47
ESN+03NCA +05KAG2	320,97	343,69	406,11	368,15 -10,01	411,7 -29,55	501,31 -1,35	15,55

6.4 Dolomit ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler

Şekil 6.16’da ham esnek poliüretan köpük, % 3 dolomit ve % 3 dolomit-% 5 KAG2 için TG ve DTG grafikleri verilmiştir. Ana kütle kaybının yaşandığı $T_{\%50(m/m)}$ sıcaklığında önemli bir değişim görülmemiştir. İkinci basamak bozunma sıcaklığı ve hızında da dolomit ilavesi ve dolomit ile birlikte alev geciktirici sistemin eklenmesi sonucunda belirgin bir değişim meydana gelmemiştir. % 5 dolomit ilavesi ile % 5 kütle kaybının görüldüğü sıcaklıkta 1 °C düşme görülürken, % 10 ve 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklarda yaklaşık 1–2 °C artış meydana gelmiştir. % 3 dolomit ilavesi sonucunda ikinci basamak bozunma mekanizması maksimum bozunma sıcaklığı ve bozunma hızı değeri yaklaşık olarak aynı kalırken, % 3 DOL ve % 5 KAG2 ilavesi ile maksimum bozunma sıcaklık değeri (T_{2maks}) azalırken, maksimum bozunma hızı değeri (R_{2maks}) değeri yaklaşık olarak aynı kalmıştır.



Şekil 6.16 : Dolomit ve dolomit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

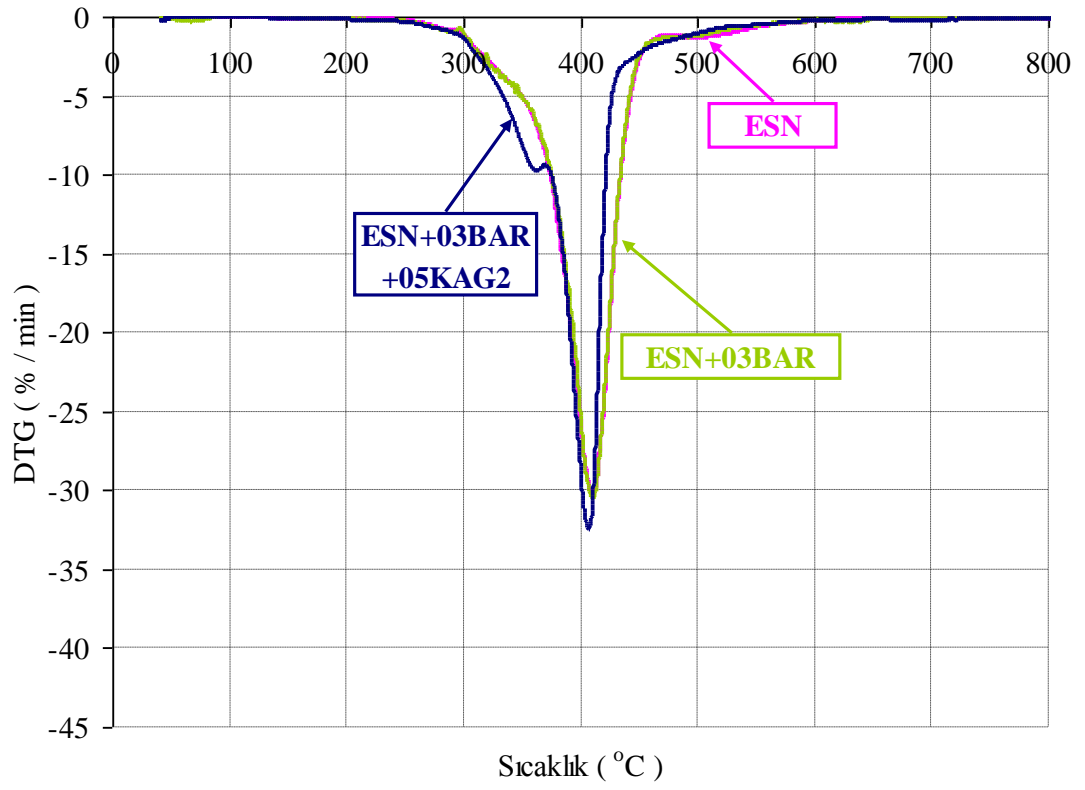
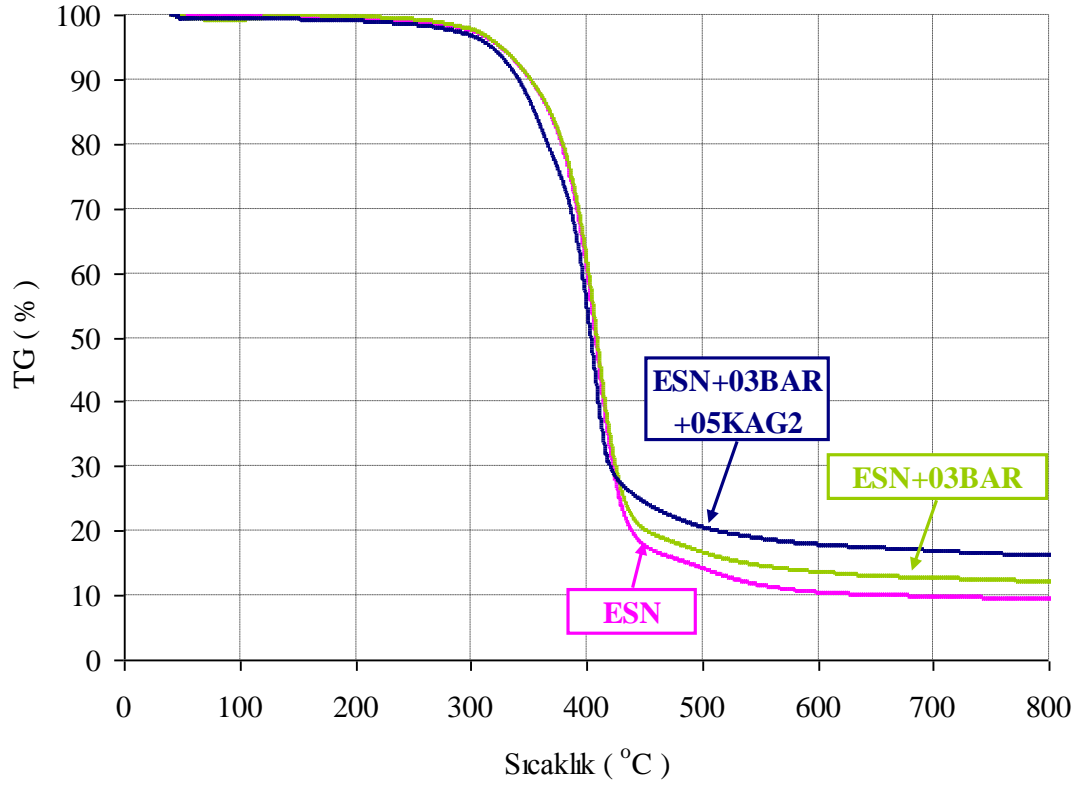
Alev geciktirici ilavesi ile maksimum bozunma sıcaklığı değerinin düşmesi alev geciktiricinin daha erken bozunmasından dolayı beklenen bir durumdur. Alev geciktirici sistemin eklenmesi ile bozunma sıcaklıkları az miktarda düşüş göstermiştir. Liang ve diğ. (2012) esnek poliüretan ve farklı alev geciktiriciler ile yaptıkları çalışmada benzer şekilde alev geciktirici ilavesinin bozunma sıcaklıklarında düşüşe neden olduğunu belirtmişlerdir. 800 °C’de kalan kütle oranları ham, % 3 dolomit ve % 3 dolomit-% 5 KAG2 ilavesi için sırasıyla % 9,33, 10,94 ve 15,92 olarak belirlenmiştir. Tablo 6.6’da TG ve DTG analiz sonuçları detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 6.6: Dolomit ve dolomit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C’de kalan kütle (%)
ESN	325,09	351,21	407,96	293,37 -0,76	412,88 -29,97	513,83 -1,21	9,33
ESN+03DOL	324	352,4	409,96	293,66 -0,81	412,72 -30,95	508,11 -1,34	10,94
ESN+03DOL +05KAG2	319,2	341	404,3	365,65 -9,8	409,33 -30,47	-	15,92

6.5 Barit ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler

Şekil 6.17’de barit ve KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG grafikleri verilmiştir. Ayrıca Tablo 6.7’de TG ve DTG analizlerinden elde edilen sonuçlar detaylı olarak verilmiştir. Ham esnek poliüretan köpük malzemenin ana kütle kaybının gerçekleştiği T_{%50(m/m)} sıcaklığı 407,6 °C olarak belirlenmiştir. % 3 barit ilavesi ile bu sıcaklık yaklaşık 2 °C artmıştır. % 3 barit ve % 5 KAG2 ilavesi için ise aynı sıcaklık yaklaşık 3 °C azalmıştır. Bununla birlikte ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak bozunma sıcaklığı (T_{2maks}) ve hızında (R_{2maks}) % 3 barit ilavesi için belirgin bir değişim olmamıştır. Ham esnek poliüretan köpük malzeme için ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı (T_{2maks}) değeri 412,88 °C ölçülürken, bu değer % 3 barit ve % 5 KAG2 ilavesi için alev geciktirici sistemin daha düşük sıcaklıklarda bozunmasından dolayı yaklaşık olarak 3 °C azalmıştır.



Şekil 6.17 : Barit ve barit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

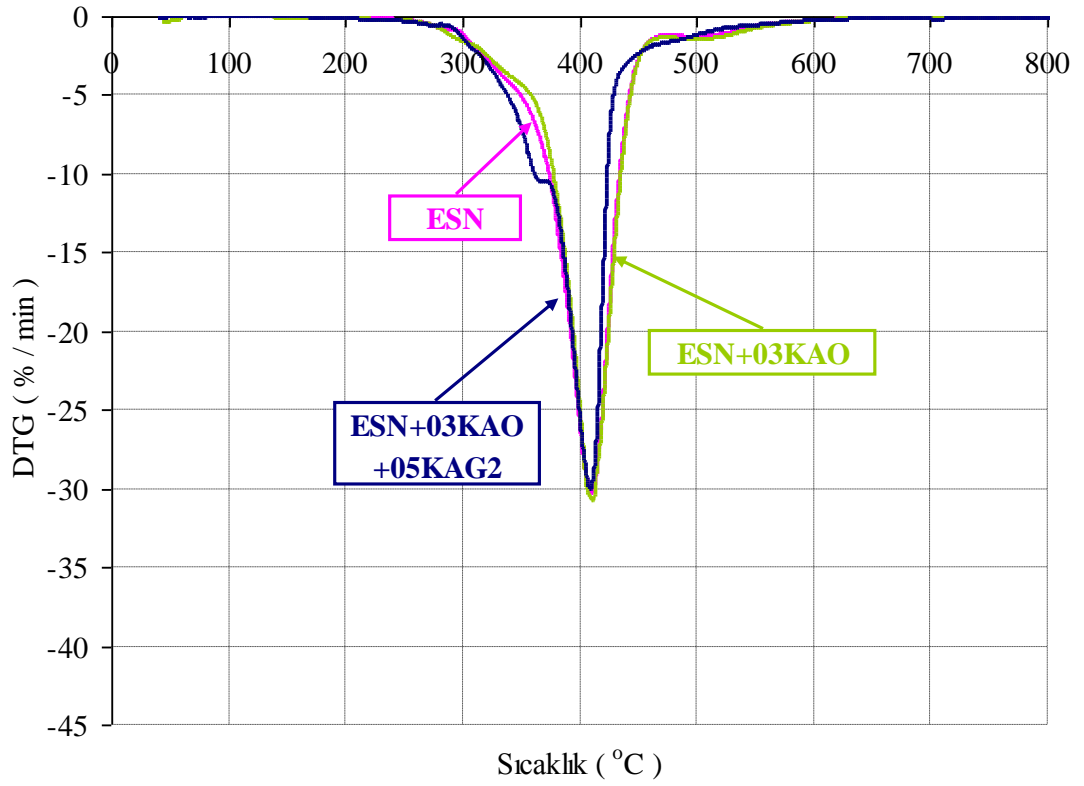
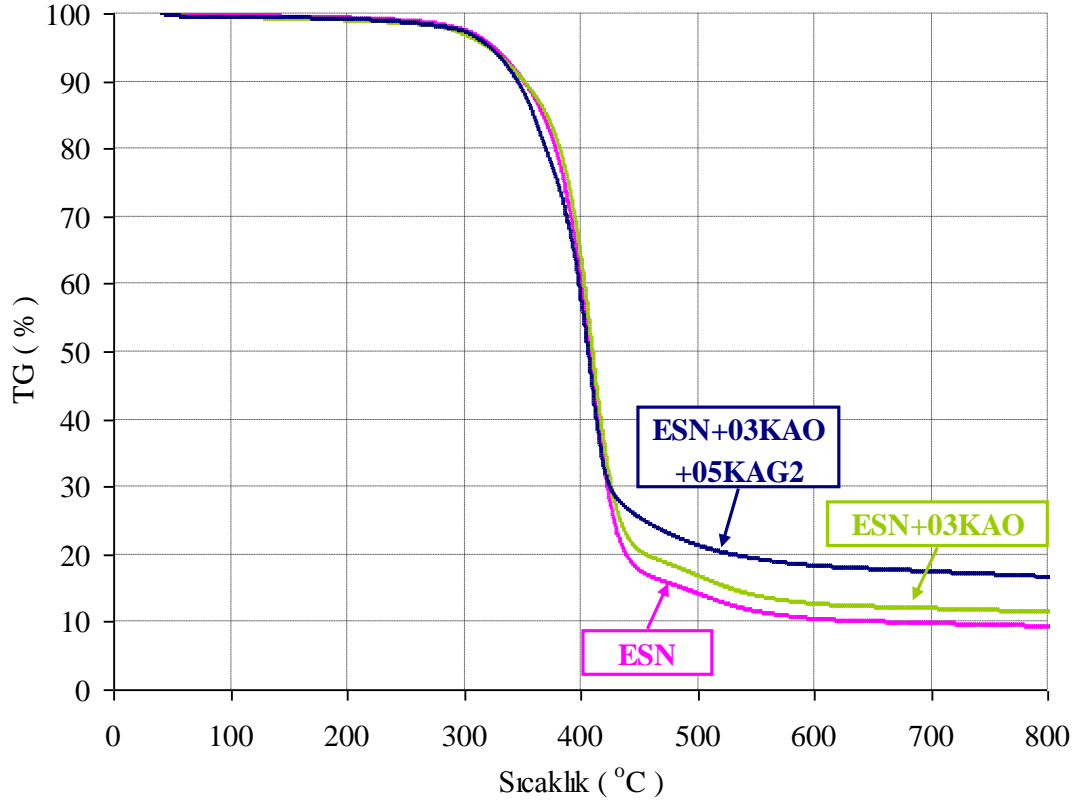
% 3 barit ve % 5 KAG2 ilave edildiğinde ikinci basamak maksimum bozunma hızı (R_{2maks}) değeri ham esnek poliüretan köpük malzemeye göre yaklaşık olarak % 30 azalmıştır. 800 °C’de kalan kütle miktarlarına bakıldığında ham esnek poliüretan köpük malzeme için % 9,3 iken, bu değer % 3 barit ve % 3 barit-% 5 KAG2 ilavesi için sırasıyla % 12,13 ve % 16,12 olarak belirlenmiştir.

Tablo 6.7: Barit ve barit/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C’de kalan kütle (%)
ESN	325,09	351,21	407,96	293,37 -0,76	412,88 -29,97	513,83 -1,21	9,33
ESN+03BAR	325,55	351,54	409,16	294,54 -0,84	412,47 -30,26	509,24 -1,06	12,13
ESN+03BAR +05KAG2	317,15	341,06	404,7	365,8 -9,71	409,38 -21,13	-	16,12

6.6 Kaolen ve Alev Geciktirici İlaveli Esnek Poliüretan Köpük Malzemeler

Kaolen ve kaolen-KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpüklerin TG ve DTG grafikleri Şekil 6.18’de verilmiştir. % 3 kaolen ilavesi ile % 5, 10 ve 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 320,71, 351,18 ve 410,38 olarak ölçülmüştür. Kaolen ilavesi ile T_{%50(m/m)} değeri ham esnek poliüretan köpük malzemeye göre yaklaşık 3 °C artış göstermiştir. Bununla birlikte % 3 kaolen ilavesi ile ana bozunma mekanizması olan ikinci bozunma basamağı maksimum bozunma sıcaklık değeri (T_{2maks}) değerinde önemli bir değişim görülmemiştir. İkinci basamak maksimum bozunma hızında ise (R_{2maks}) % 3 kaolen ilavesi ile yaklaşık % 1 değerinde artış tespit edilmiştir. % 3 kaolen ve % 5 kabaran alev geciktirici sistemin ilave edilmesi sonucunda % 10 ve 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklarda azalma tespit edilmiştir. Bunun sebebi kabaran alev geciktirici sistemin erken bozunması olarak gösterilmektedir. % 3 kaolen ve % 5 KAG2 ilavesi ile ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklığında yaklaşık 1 °C düşme olurken maksimum bozunma hızı değerinde önemli bir değişim olmamıştır. 800 °C’de kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında % 3 kaolen ve % 5 KAG2 ilavesi sonucunda ham esnek köpüğe göre % 43 artış tespit edilmiştir.



Şekil 6.18 : Kaolen ve kaolen/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG eğrileri

Wu ve diğ. (2014) benzer bir şekilde alev geciktirici ilavesi ile 700 °C’de kalan kütle miktarında yaklaşık % 30 artış tespit etmişlerdir. Tablo 6.8’de TG ve DTG analizlerinden elde edilen sonuçlar detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 6.8: Kaolen kaolen/KAG2 ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T%5(m/m) (°C)	T%10(m/m) (°C)	T%50(m/m) (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C’de kalan kütle (%)
ESN	325,09	351,21	407,96	293,37 -0,76	412,88 -29,97	513,83 -1,21	9,33
ESN+03KAO	320,71	351,18	410,38	298,05 -1,42	412,29 -30,71	515,54 -1,37	11,45
ESN+03KAO +05KAG2	321,94	345,81	406,62	368,9 -10,49	411,9 -29,49	-	16,63

7. DOLGU/KATKI MADDESİ İLAVELİ TERMOPLASTİK POLİÜRETAN MALZEMELERİN DENEY SONUÇLARI

7.1 Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler

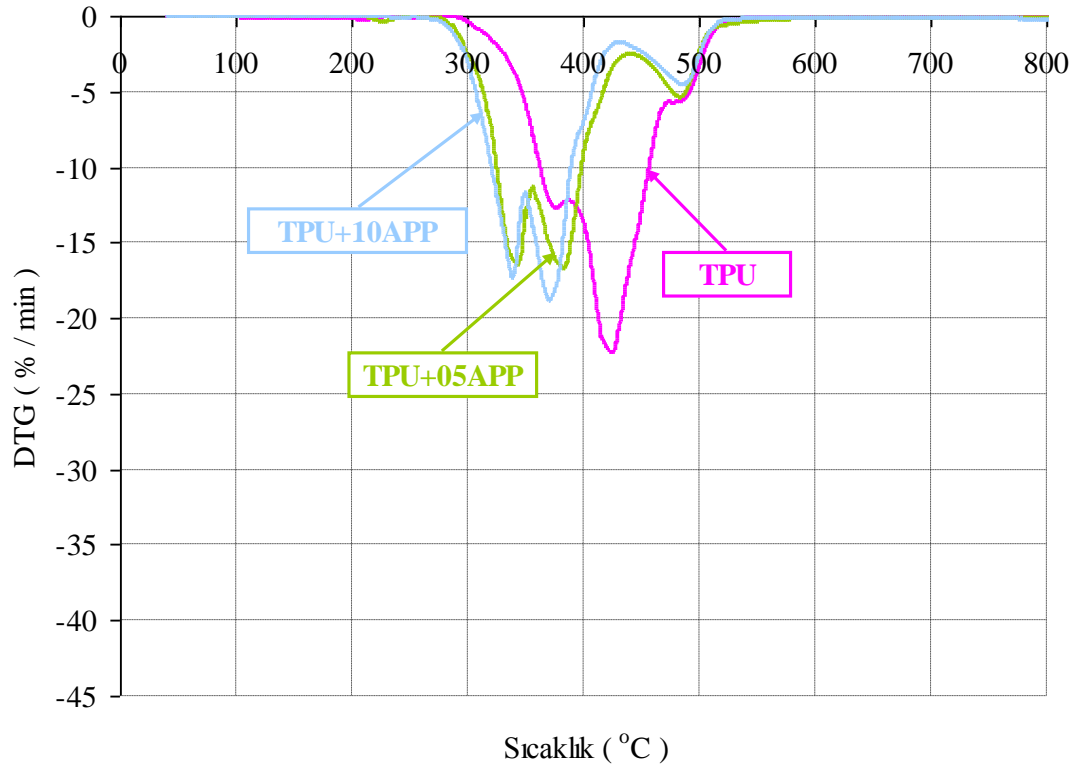
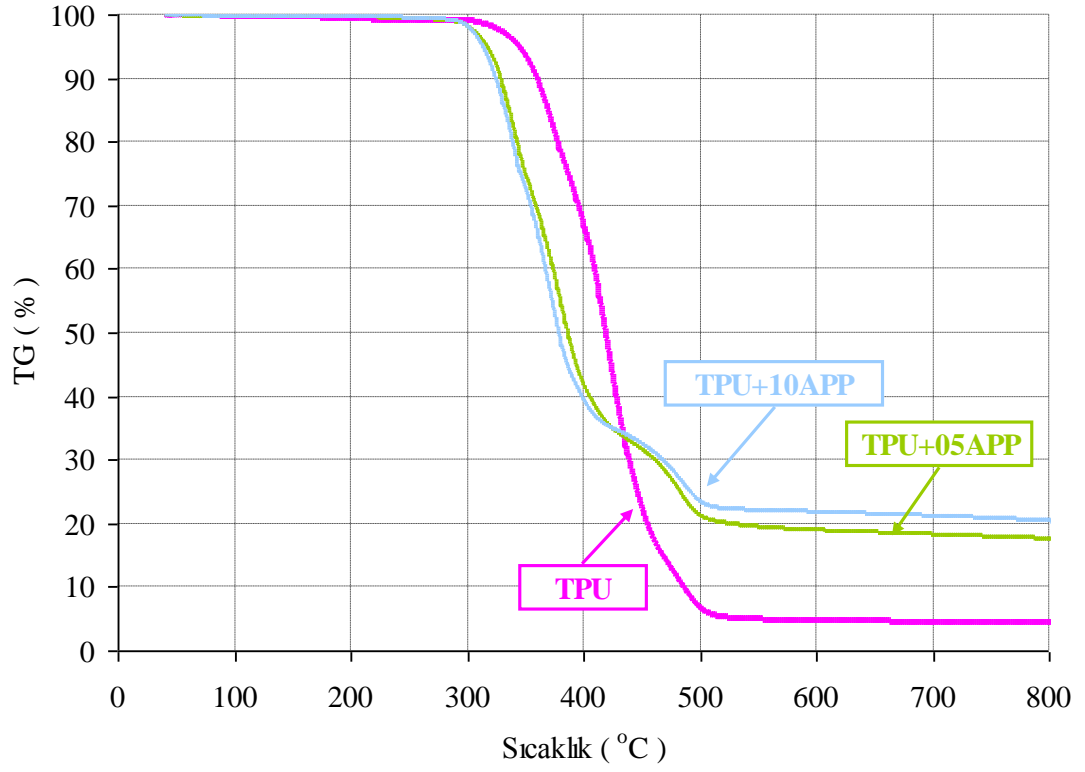
Termoplastik malzemelerin plastik enjeksiyon makinesinde üretimi sırasında TPU malzemeye dolgu/katkı maddelerinin tutunabilmesi için granüllere % 1 oranında polidimetilsiloksan ilave edilmiştir. Isıl analizler sonucunda ham termoplastik poliüretan için % 50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık ($T_{%50(m/m)}$) 419,34 °C olarak belirlenirken, bu değer % 1 polidimetilsiloksan ilavesi için 417,52 °C olarak belirlenmiştir. Bunun yanında ikinci basamak maksimum bozunma hızı değeri % 1 polidimetilsiloksan ilavesi ile ham malzemeye göre yaklaşık olarak % 22 artmıştır. TPU malzemeye polidimetilsiloksan ilave edilmesi malzemenin bozunmasını hızlandırmaktadır. Isıl analiz sonucunda 800 °C'deki kalan kütle miktarları ham ve % 1 polidimetilsiloksan ilavesi için sırasıyla % 4,38 ve 3,80 olarak belirlenmiştir.

Termoplastik malzemelerin ısıl bozunmasında genel olarak iki farklı bozunma mekanizması tespit edilmiştir. Birinci basamak bozunma mekanizması sert bölümlerin içeriğine ve kompozisyonuna, ikinci basamak bozunma mekanizmasının ise yumuşak bölümlerin bozunmasına bağlı olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Bajsic ve diğ. 2012; Lee ve Ko 1993; Petrovic ve diğ. 1994; Pavlicevic ve diğ. 2014). Birinci bozunma mekanizması sırasında üretan bağları izosiyanat ve alkole, olefine ve karbon dioksit'e bölünmektedir (Yoshitake ve Furukawa, 1995; Lattimer ve diğ., 1998). TPU granüllerine ilave edilen polipropilenin bozunması serbest radikallerin oluşması sonucunda zincirlerin parçalanmasıyla başlamaktadır. Polipropilen TPU granüllerine göre azot ortamında daha iyi ısıl kararlılık özelliği göstermiştir (Allen ve Edge 1992).

Ham, % 5 ve 10 oranında APP ilavesinin TG ve DTG grafikleri Şekil 7.1'de görülmektedir. APP ilavesi ile hem ana kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık hem de

ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı düşüş göstermiştir. Bunun nedeni APP'nin erken bozunması olarak açıklanabilir (Jiao ve diğ. 2009, Chen ve diğ. 2014^b). Tabuani ve diğ. (2012) benzer şekilde melamin esaslı alev geciktiriciler ile yaptıkları çalışmada da alev geciktiricilerin bozunma sıcaklıklarını düşürdüğünden bahsetmişlerdir. Bunun yanında APP ilavesi ile malzemenin bozunma hızında belirgin bir düşme tespit edilmiştir. % 5 ve 10 APP ilavesi için ham malzemeye göre ikinci basamak maksimum bozunma hızları (R_{2maks}) yaklaşık olarak sırasıyla % 25 ve 15 oranında azalmıştır. Toldy ve diğ. (2012) termoplastik malzeme içerisine APP ilavesinin benzer şekilde bozunma hızı değerinde azalmaya neden olduğunu bildirmişlerdir. 800 °C'deki kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında APP ilavesi ile önemli derecede artış olduğu görülmüştür. % 5 ve 10 APP ilavesi ile ham malzemeye göre yaklaşık olarak sırasıyla % 75 ve 78 kütle artışı tespit edilmiştir. Zhao ve diğ. (2011^b), alev geciktirici kullanımı sonucunda benzer şekilde kalan kütle miktarının arttığını rapor etmişlerdir. Tablo 7.1'de TG ve DTG analiz sonuçları verilmiştir.

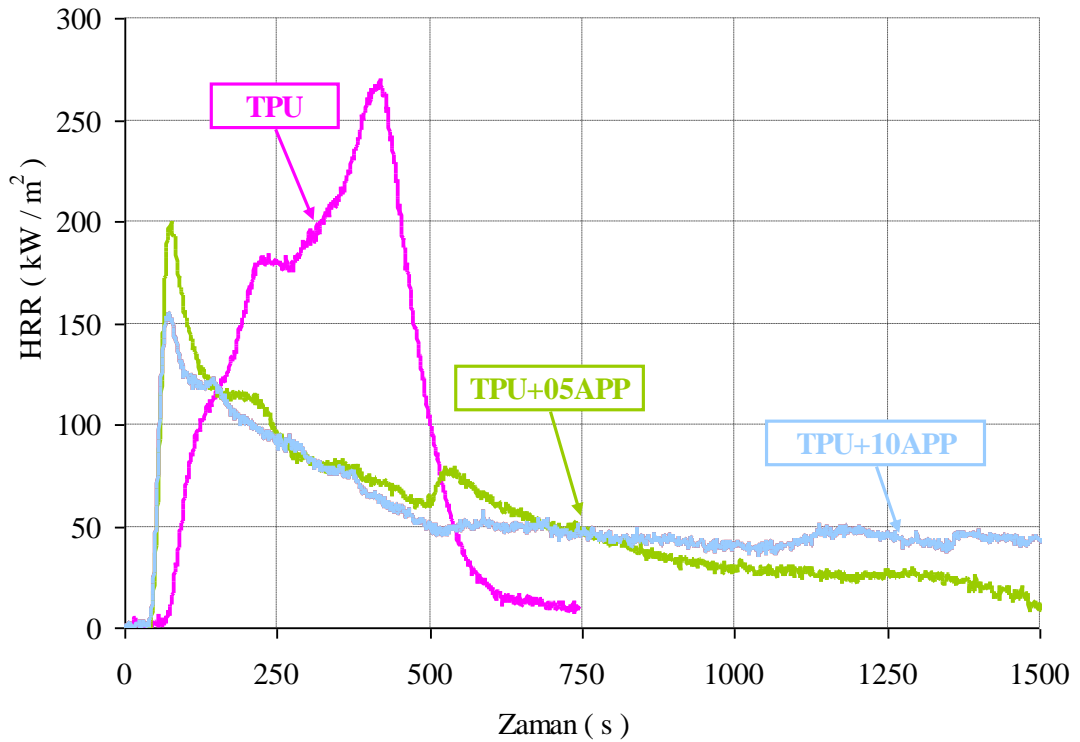
Konik kalorimetre deneyleri sonucunda termoplastik poliüretan ham malzemeye % 5 ve 10 APP ilavesinin ısı yayılım hızına etkisi Şekil 7.2'de verilmiştir. APP ilavesi sonucunda malzemenin maksimum ısı yayılım hızının görülme zamanı daha öne çekilmiş fakat maksimumu ısı yayılım hızında belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Feng ve diğ. (2015) EVA malzeme içerisine APP içeren kabaran alev geciktirici sistem ilavesi sonucunda benzer şekilde ısı yayılım hızı değerinde önemli bir düşüş elde etmişlerdir. Bununla birlikte ham termoplastik malzemenin tutuşma zamanı 74 s olarak ölçülürken % 5 ve 10 APP ilavesi ile malzemenin tutuşma zamanı azalmıştır (sırasıyla 56 ve 57 s). Ortalama ısı yayılım hızı değeri (AHRR) ham termoplastik malzeme için 0.76 kW/m² olarak belirlenirken aynı değer % 5 ve 10 APP ilavesi ile sırasıyla 0,66 ve 0,6 kW/m² olarak ölçülmüştür. Toplam ısı yayılım miktarı 500 s sonunda TPU, TPU+05APP ve TPU+10APP numuneleri için sırasıyla 72,44, 47,48 ve 41,13 MJ/m² olarak belirlenmiştir. TPU, TPU+05APP ve TPU+10APP malzemelerinin toplam ısı yayılım eğrileri Şekil 7.3'te verilmiştir. Konik kalorimetre deneyleri sonucunda kalan kütle miktarları % 5 ve % 10 APP ilavesi ile ham TPU malzemeye göre yaklaşık olarak % 43 artış göstermiştir. Konik kalorimetre deneylerinden elde edilen sonuçlar detaylı olarak Tablo 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.1: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

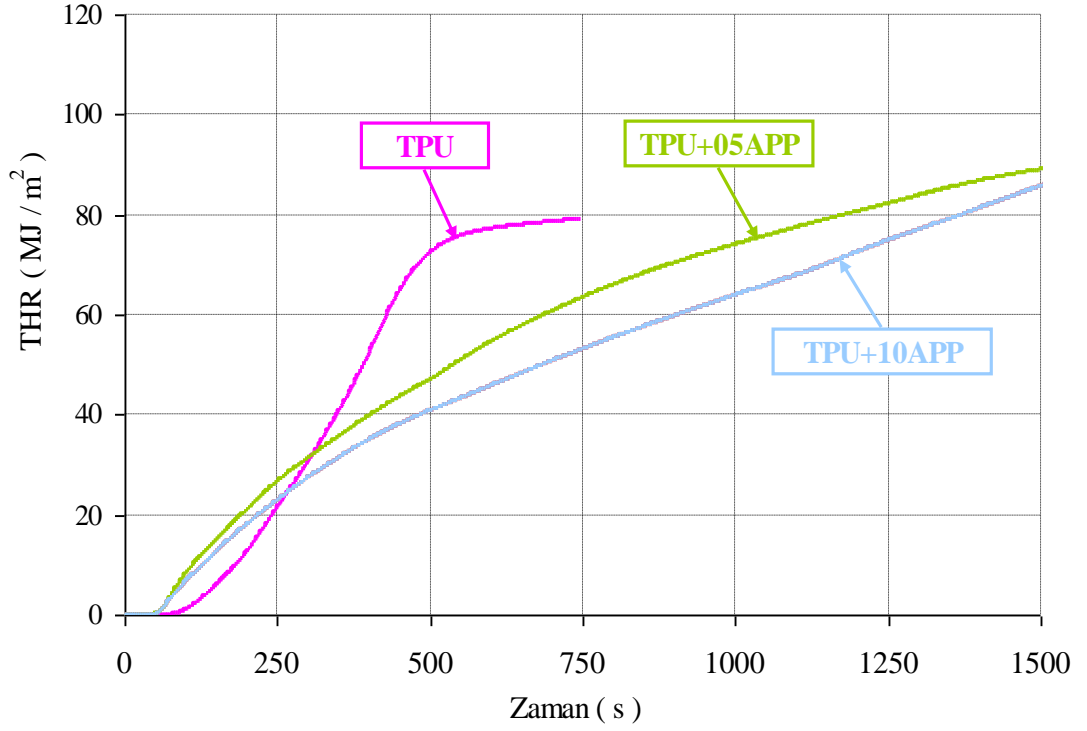
Tablo 7. 1: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
TPU	344,86	360,18	419,34	380,52 -12,51	427,15 -22,06	486,7 5,55	4,38
TPU+01SİL	346,19	360,48	417,52	379,27 -13,73	431,85 -28,48	492,62 -4,26	3,80
TPU+5APP	317,17	329,2	386,72	344,36 -16,36	385,35 -16,53	486,95 -5,22	17,62
TPU+10APP	313,56	324,62	379,01	340,4 -17,0	372,8 -18,62	490,33 -4,38	20,40



Şekil 7.2: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin ısı yayılım hızları

Termoplastik malzemeye % 5 ve % 10 APP ilavesinin ısı emisyonlarına etkisi Şekil 7.4'te görülmektedir. Ham TPU malzemeye APP ilavesi ile ısı emisyonlarında önemli bir azalma tespit edilmiştir. Chen ve diğ. (2014^b) termoplastik malzemeye amonyum polifosfat ilave ederek gerçekleştirdikleri konik kalorimetre deney sonuçlarında benzer şekilde ısı emisyon değerlerinde önemli azalmalar olduğunu rapor etmişlerdir. APP'nin erken bozunmasından kaynaklı ısı emisyonunda oluşan birinci pik noktasının benzer şekilde daha öne çekildiğini belirtmişlerdir.

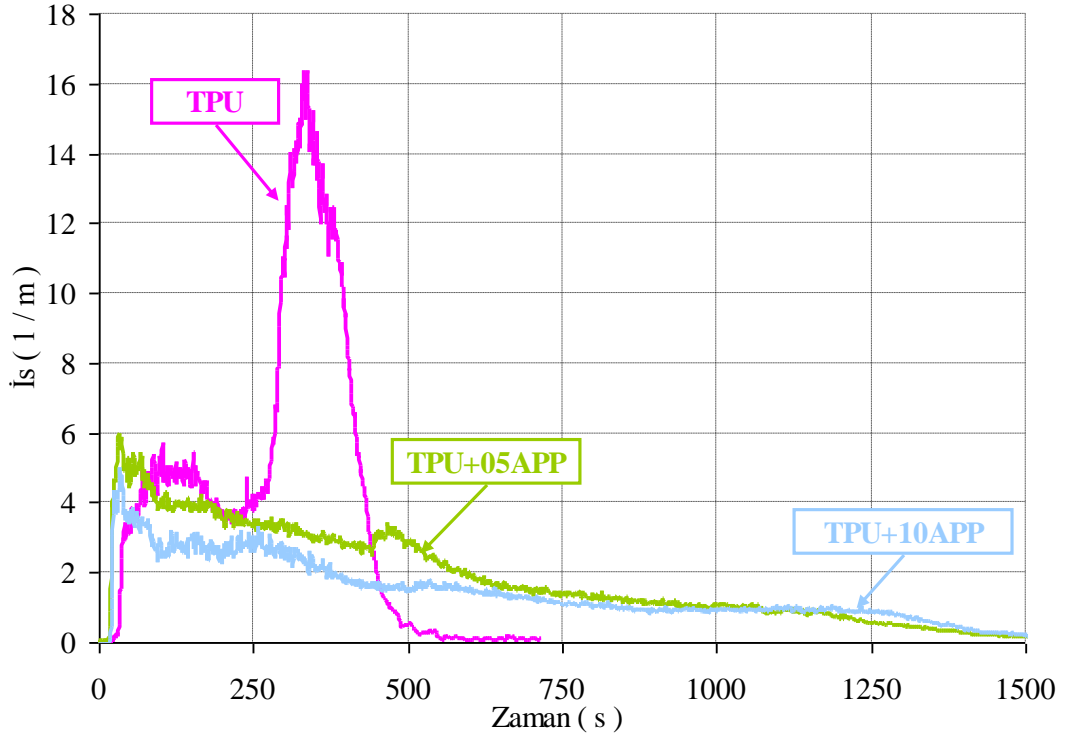


Şekil 7.3: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin toplam ısı yayılımları

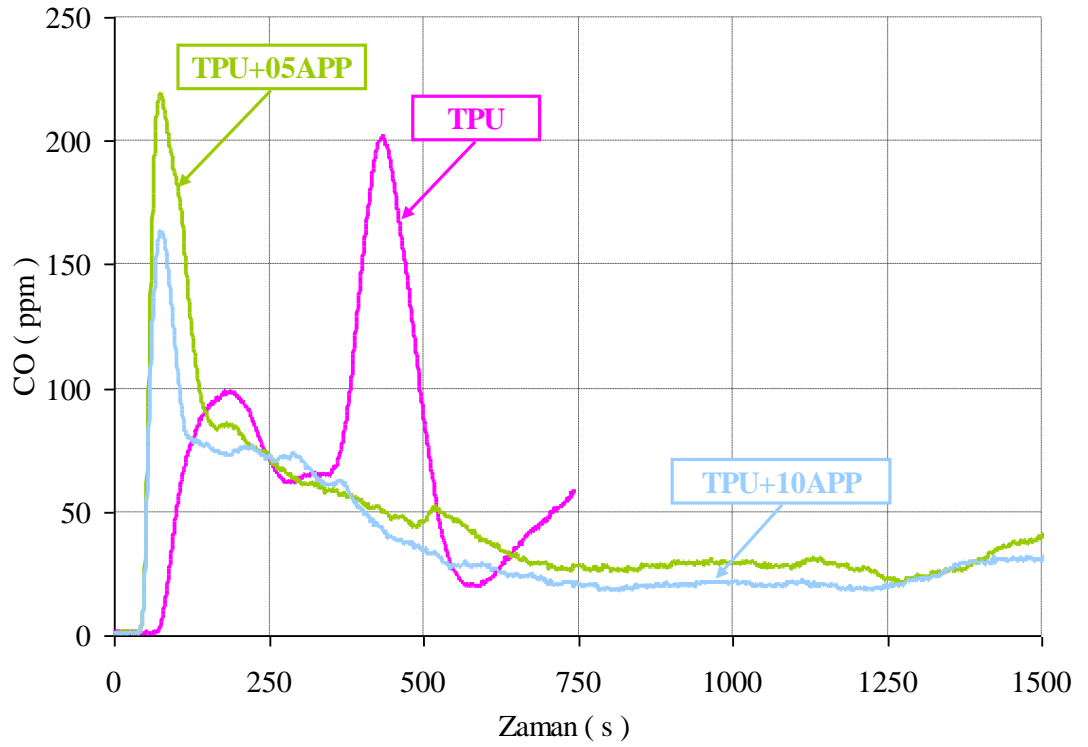
Tablo 7. 2: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin konik kalorimetre deney sonuçları

Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (180 s için) (kW/m ²)	THR (500 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
TPU	74	266	0,28	0,76	72,44	7
TPU+05APP	56	201	0,28	0,66	47,48	20,3
TPU+10APP	57	151	0,38	0,6	41,13	20,57

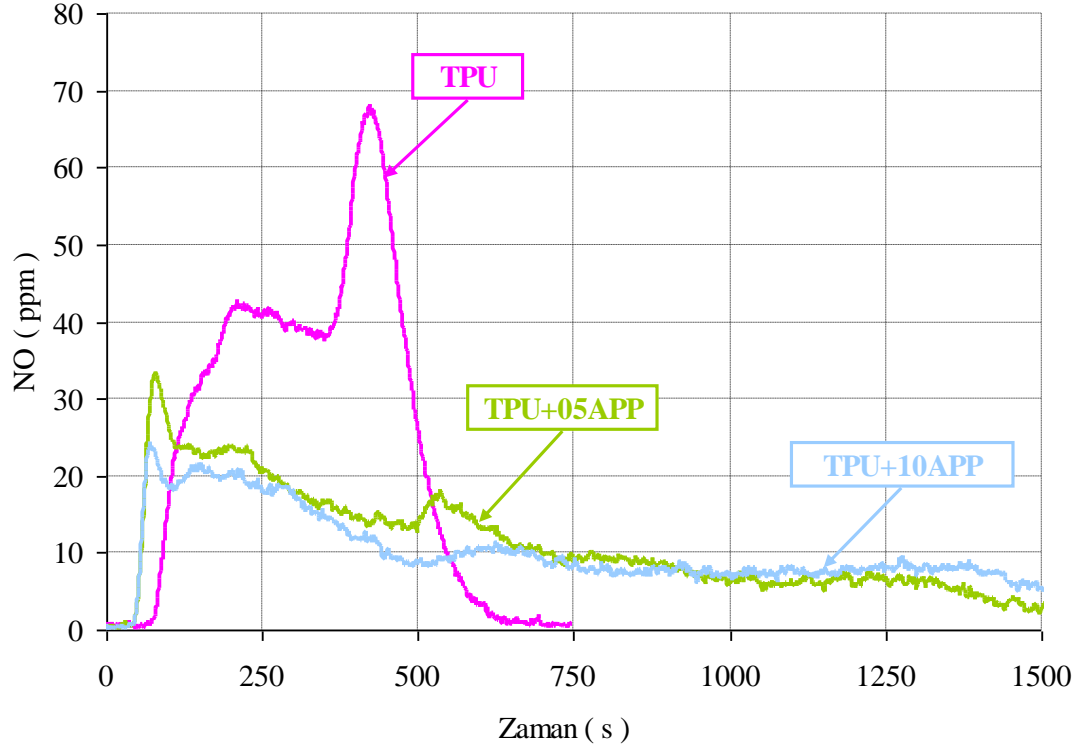
APP ilavesinin CO emisyonlarına etkisi ise Şekil 7.5’ de verilmiştir. CO emisyonlarında APP ilavesi ile maksimum CO emisyon miktarının görüldüğü zaman dilimi ham TPU malzemeye göre daha öne çekilmiştir. Ham TPU malzemede iki farklı maksimum CO emisyon noktası oluşurken APP ilavesi ile tek maksimum noktası oluşmuştur. Maksimumu CO emisyon değeri % 5 APP ilavesi ile bir miktar artarken (yaklaşık 20 ppm), % 10 APP ilavesi ile bu değerde azalma meydana gelmiştir (yaklaşık 40 ppm). NO emisyonlarında APP ilavesi ile is emisyonlarına benzer şekilde önemli bir azalma tespit edilmiştir (Şekil 7.6). Konik kalorimetre deneyleri sırasında malzeme kütesinin zamana bağlı değişimi Şekil 7.7’ de görülmektedir.



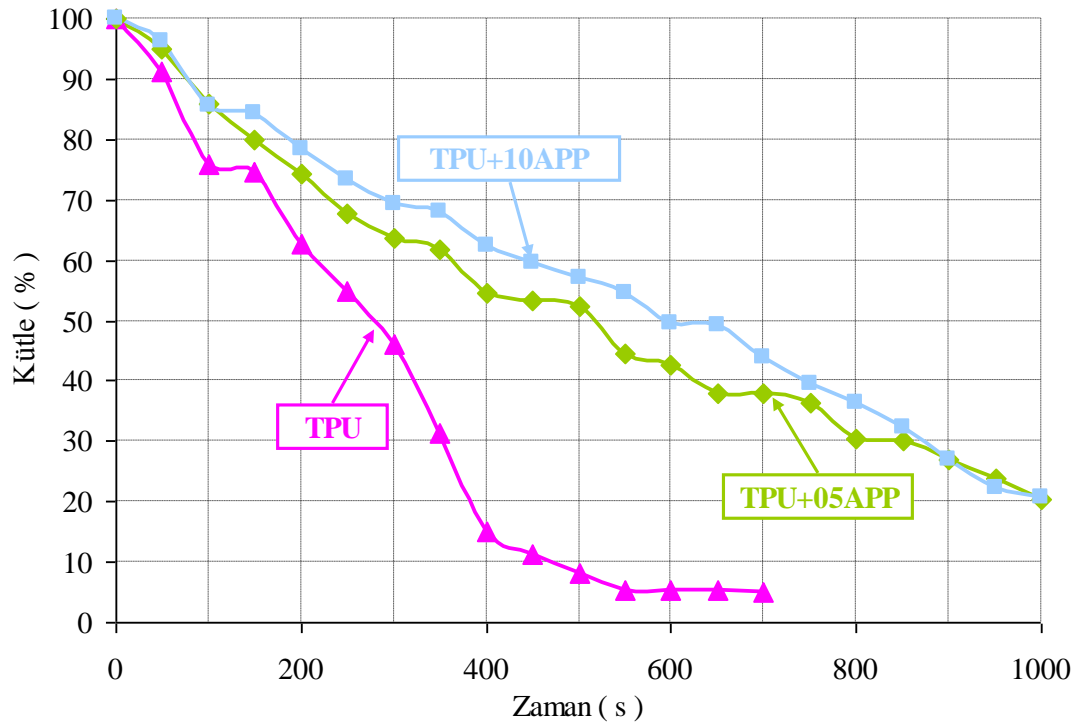
Şekil 7.4: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin ıs emisyonları



Şekil 7.5: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin CO emisyonları



Şekil 7.6: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin NO emisyonları



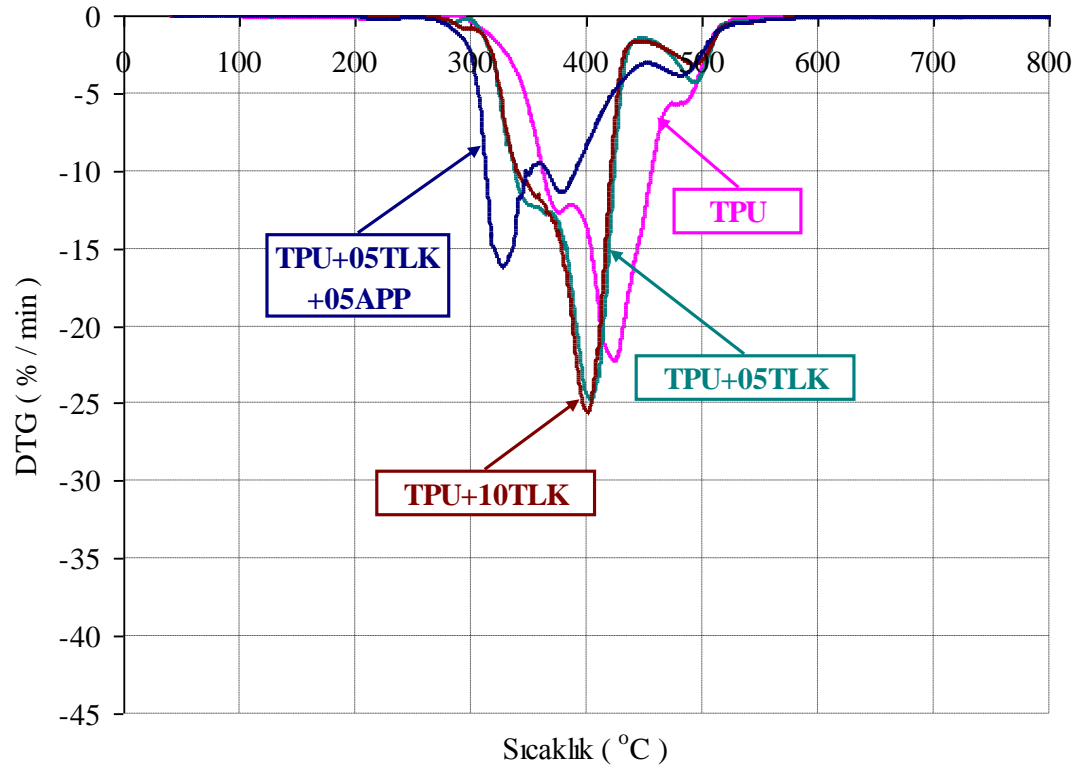
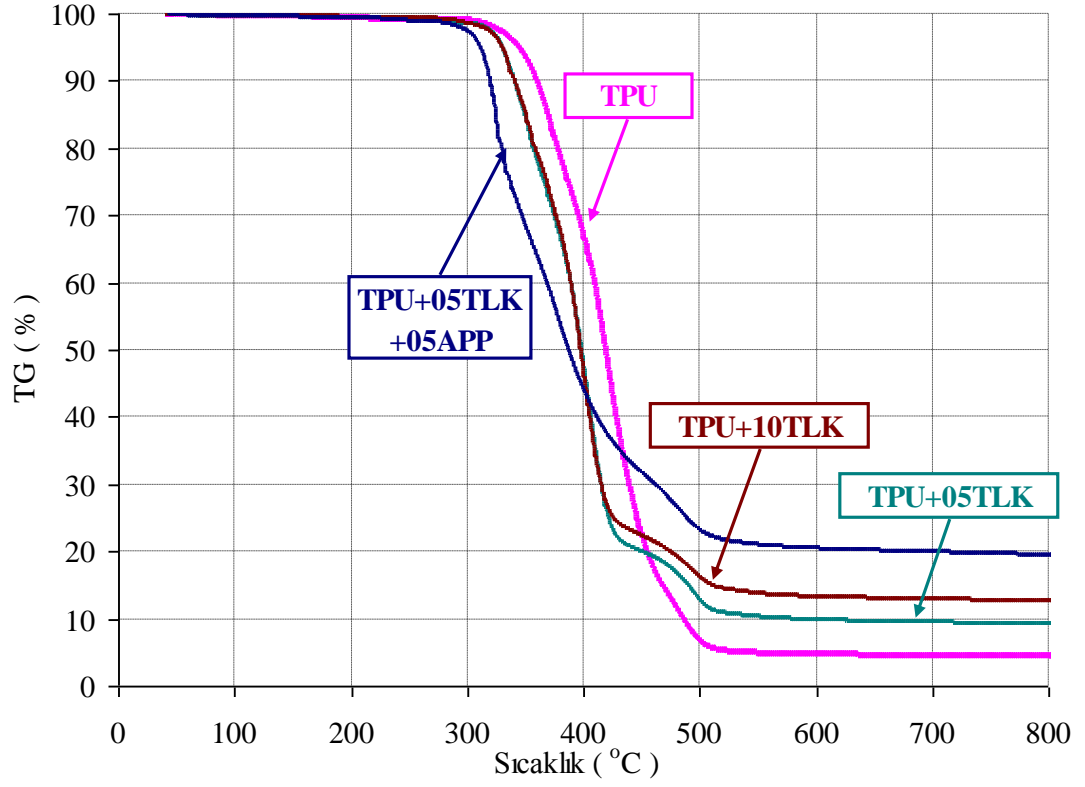
Şekil 7.7: APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

7.2 Talk ve Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler

TPU malzemenin TG analizleri sonucunda iki basamaklı bozunma mekanizması tespit edilmiştir. Birinci bozunma mekanizması 300–450 °C arasında, ikinci bozunma mekanizması ise 400–550 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşmiştir. Ham TPU için benzer bozunma sıcaklıkları Quan ve diğ. (2009) tarafından da bulunmuştur. Birinci bozunma mekanizması sert yapıların kırılması, ikinci bozunma mekanizması ise daha yumuşak yapıların bozunmasına bağlıdır (Mondal ve diğ. 2010, Tabuani ve diğ. 2012, Pavlicevic ve diğ. 2014). Ayrıca Floros ve diğ (2012) ve Bajsic ve diğ. (2012) birinci bozunma mekanizmasında üretan bağlarının kırıldığını, ikinci basamakta ise C-C çift bağlarının kırıldığını belirtmişlerdir. Termoplastik poliüretan malzeme içerisine % 5, 10 ve % 5 talk-% 5 AP ilavesi için TG ve DTG grafikleri Şekil 7.8’de verilmiştir. % 5 ve 10 talk ilavesi ile T_{2maks} sıcaklığı düşmüştür. Bununla birlikte R_{2maks} değeri de bir miktar artış göstermiştir. % 5 ve 10 talk ilavesi ile 800 °C’de kalan kütle miktarı artmıştır.

Lapcik ve diğ. (2008) polipropilen malzemeye ekledikleri % 30’a kadar talk oranı için erime sıcaklıklarını incelediklerinde, talk oranının artmasıyla erime sıcaklığının düştüğünü belirtmişlerdir. % 5 talk ve % 5 APP ilavesi bozunma sıcaklıklarını düşürürken, ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak bozunma hızını (R_{2maks}) yaklaşık % 49 azaltmıştır. 800 °C’de kalan kütle miktarı ham termoplastik poliüretan malzemeye göre % 77 artmıştır. Tablo 7.3’te TG ve DTG analizlerinin detaylı sonuçları verilmiştir.

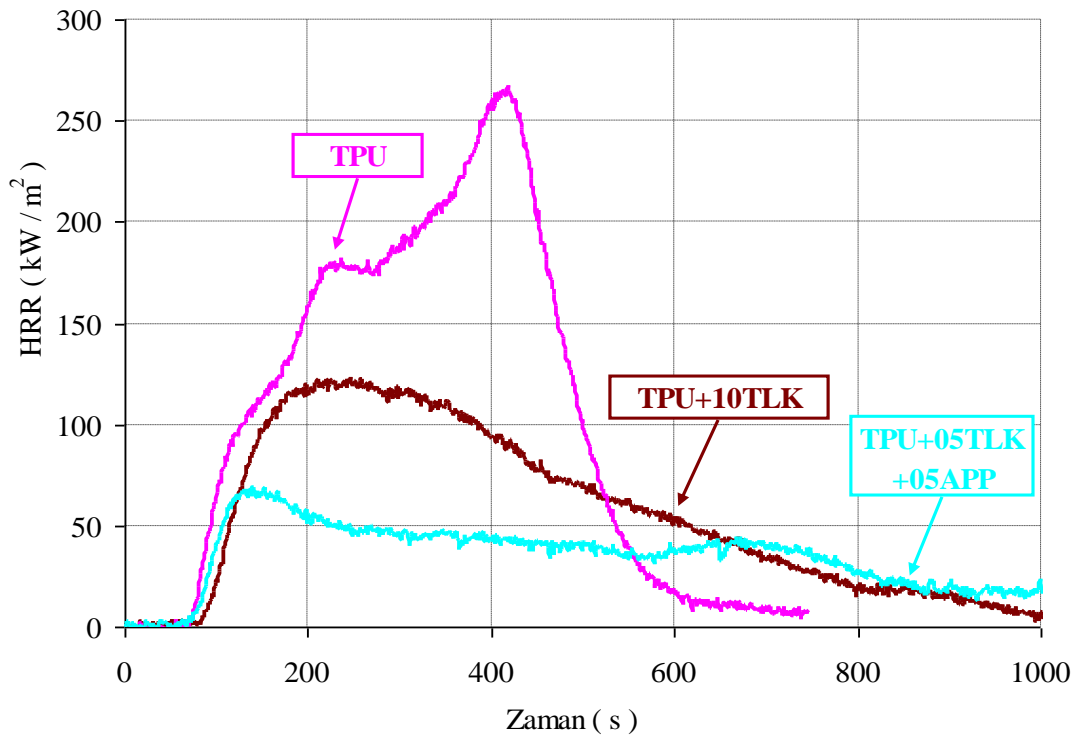
Şekil 7.9’da talk ve talk/APP ilaveli termoplastik malzemelerin ısı yayılım hızları verilmiştir. Ham TPU malzeme için tutuşma zamanı 74 s ölçülürken bu değer talk ve talk/APP ilavesi için sırasıyla 80 ve 86 s değerine yükselmiştir. Maksimum ısı yayılım hız değeri ham TPU malzeme için 266 kW/m² olarak belirlenmiş aynı değer % talk ve % 5 APP ilavesi için yaklaşık olarak % 74 azalmıştır. Morgan ve Liu (2011) TPU ve karbon nano fiber ile yaptıkları çalışmada benzer bir şekilde HRR değerinde yaklaşık % 77’lik bir azalma tespit etmişlerdir.



Şekil 7.8: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

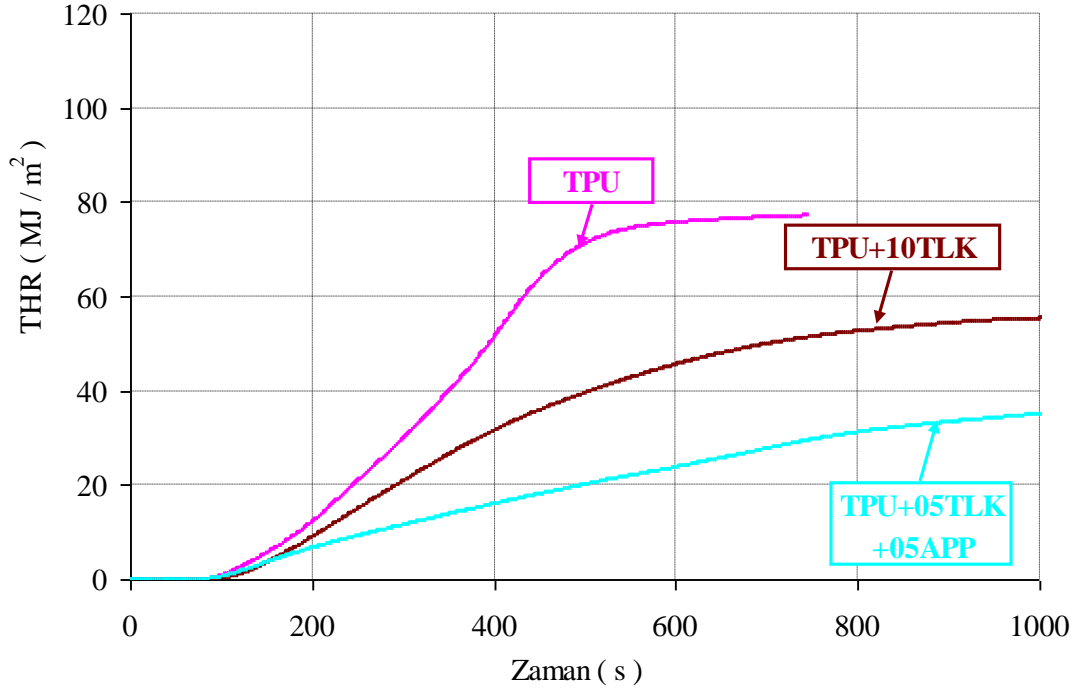
Tablo 7. 3: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
TPU	344,86	360,18	419,34	380,52 -12,51	427,15 -22,06	486,7 5,55	4,38
TPU+05TLK	330,17	340,68	398,52	366,49 -12,73	406,68 -24,48	497,6 -4,14	9,26
TPU+10TLK	330,14	341,02	397,97	-	403,39 -25,31	499,07 -2,97	12,66
TPU+05TLK +05APP	311,53	319,75	387,27	331,61 -15,93	382,53 -11,23	486,05 -3,8	19,51



Şekil 7.9: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin ısı yayılım hızları

Şekil 7.10'da malzemelerin toplam ısı yayılım grafikleri verilmiştir. Toplam ısı yayılım miktarı ham termoplastik malzeme için 72,44 MJ/m² olarak belirlenmiştir. % 10 talk ve % 5 talk-% 5 APP ilavesi ile bu değer sırasıyla 40,85 ve 20,12 MJ/m² olarak hesaplanmıştır. Chen ve diğ. (2014^a) polipropilen ve amonyum polifosfat ile gerçekleştirdikleri konik kalorimetre deneyleri sonucunda toplam ısı yayılım miktarında amonyum polifosfat ilavesi ile benzer şekilde önemli bir azalma tespit etmişlerdir. Konik kalorimetre deney sonuçları detaylı olarak Tablo 7.4'de verilmiştir.

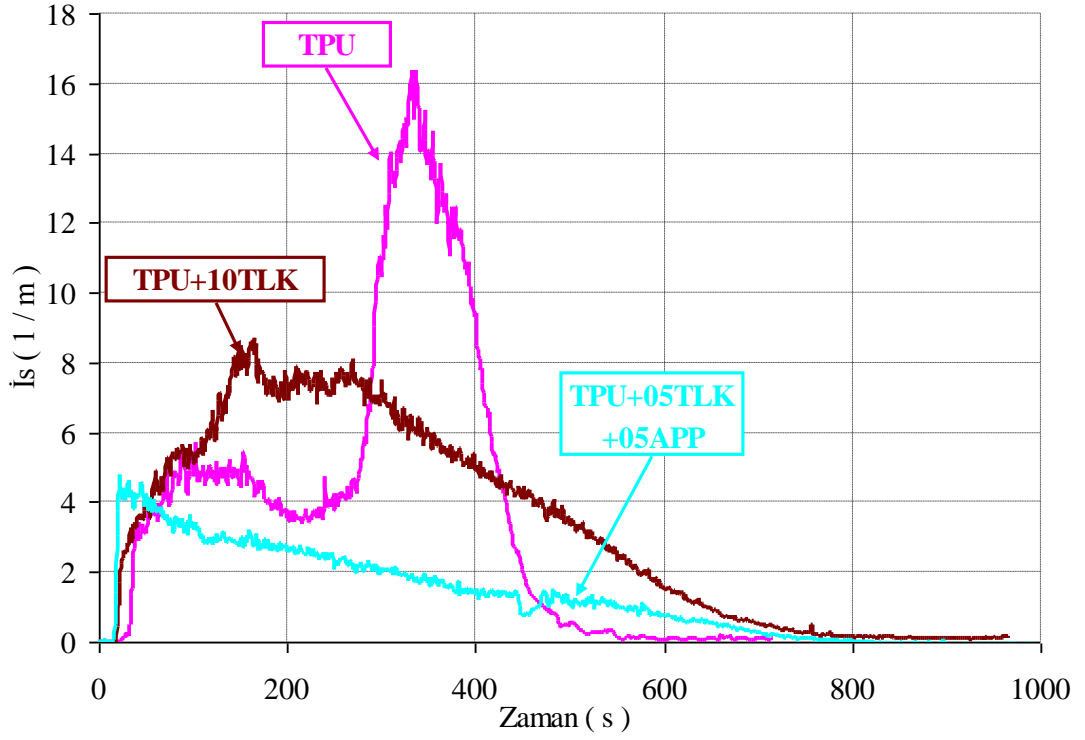


Şekil 7.10: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin toplam ısı yayılımları

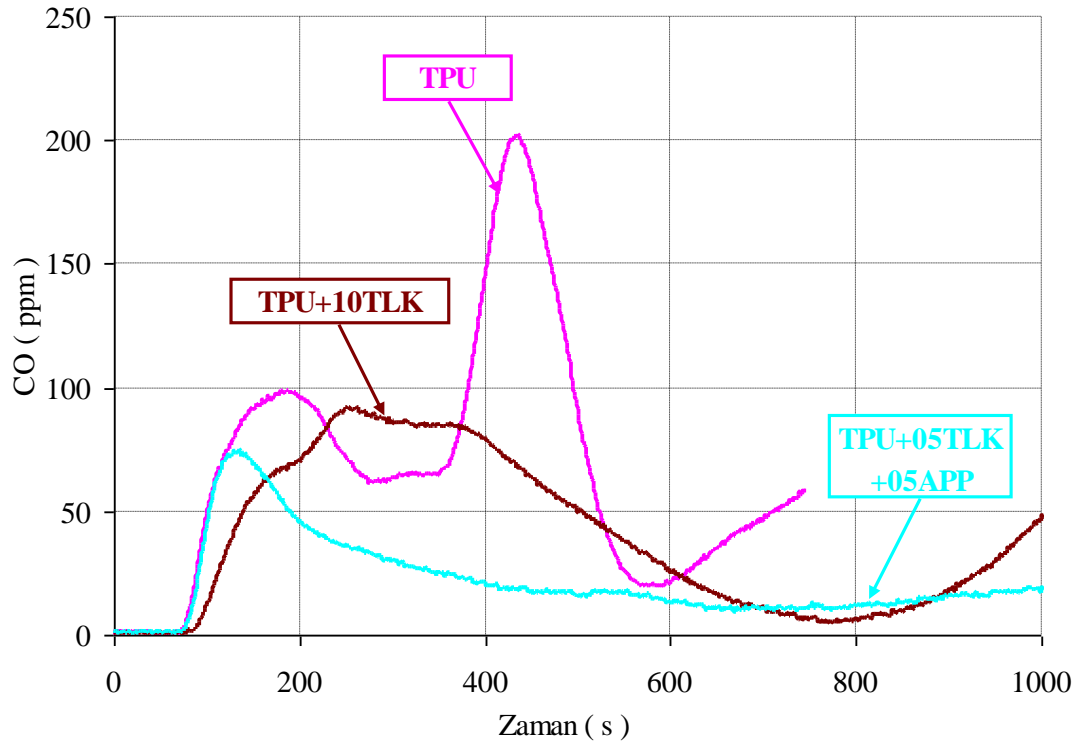
Tablo 7. 4: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin konik kalorimetre deney sonuçları

Numune Adı	Tutuşma zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m ²)	FPI (m ² .s/kW)	AHRR (180 s için) (kW/m ²)	THR (500 s için) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
TPU	74	266	0,28	0,76	72,44	7,0
TPU+10TLK	80	122	0,66	0,66	40,85	13,88
TPU+05TLK+05APP	86	68	1,26	0,33	20,12	29,83

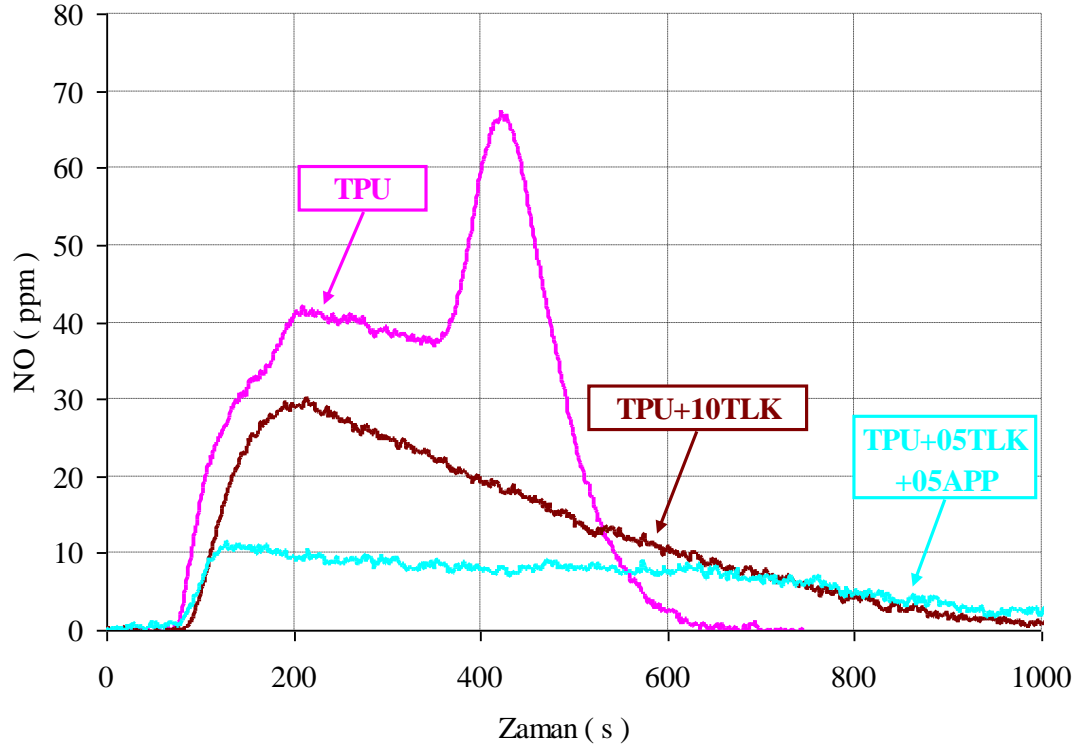
Talk ve talk/APP ilavesinin ısı emisyonlarına etkisi Şekil 7.11’de görülmektedir. Talk ilavesi ile ısı emisyonlarında önemli bir azalma tespit edilmiştir. Benzer bir azalma Xu ve diğ. (2014) tarafından polipropilen/termoplastik karışımı ve genişleyebilir grafit ilavesi ile de elde edilmiştir. HRR değerlerinde ki benzer değişim CO ve NO emisyonları için de elde edilmiştir (Şekil 7.12, Şekil 7.13). Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik malzemelerin zamana bağlı kütle değişim grafikleri Şekil 7.14’de verilmektedir. Konik kalorimetre deney sonucunda kalan kütle miktarları TPU, % 10 talk ve % 5 talk-% 5 APP ilavesi için sırasıyla % 7, 13,88, 29,83 olarak belirlenmiştir. Chen ve diğ. (2014^a) yaptıkları çalışmada benzer şekilde amonyum polifosfat ilavesi ile kalan kütle miktarında önemli bir artış olduğunu tespit etmişlerdir.



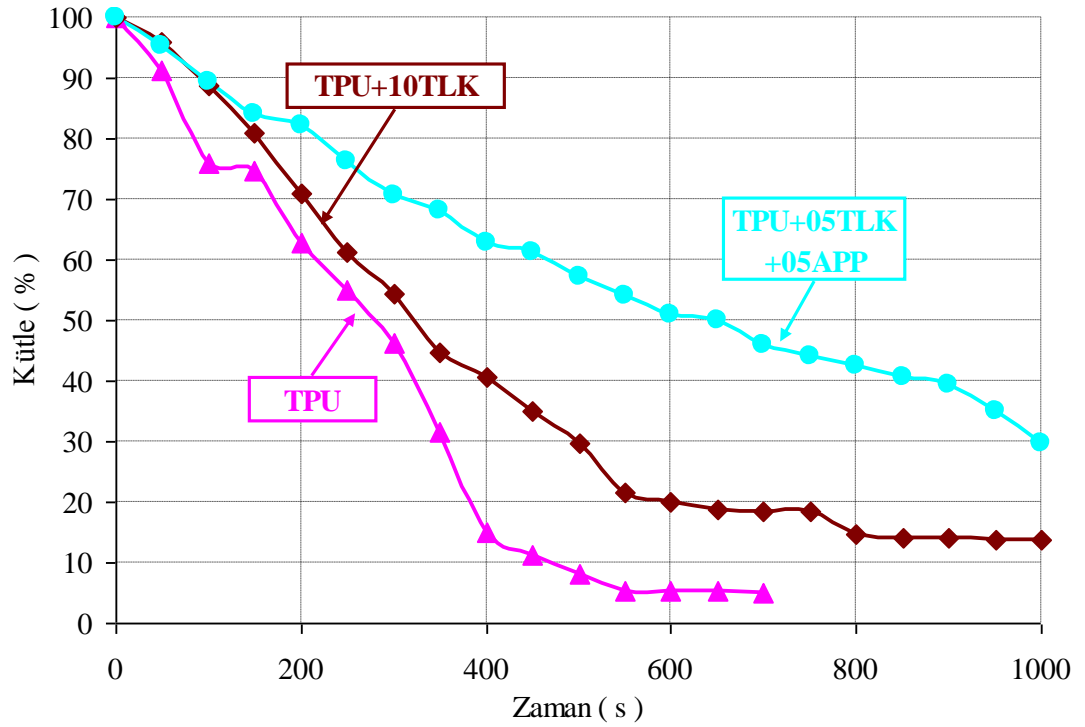
Şekil 7.11: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin ıs emisyonları



Şekil 7.12: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin CO emisyonları



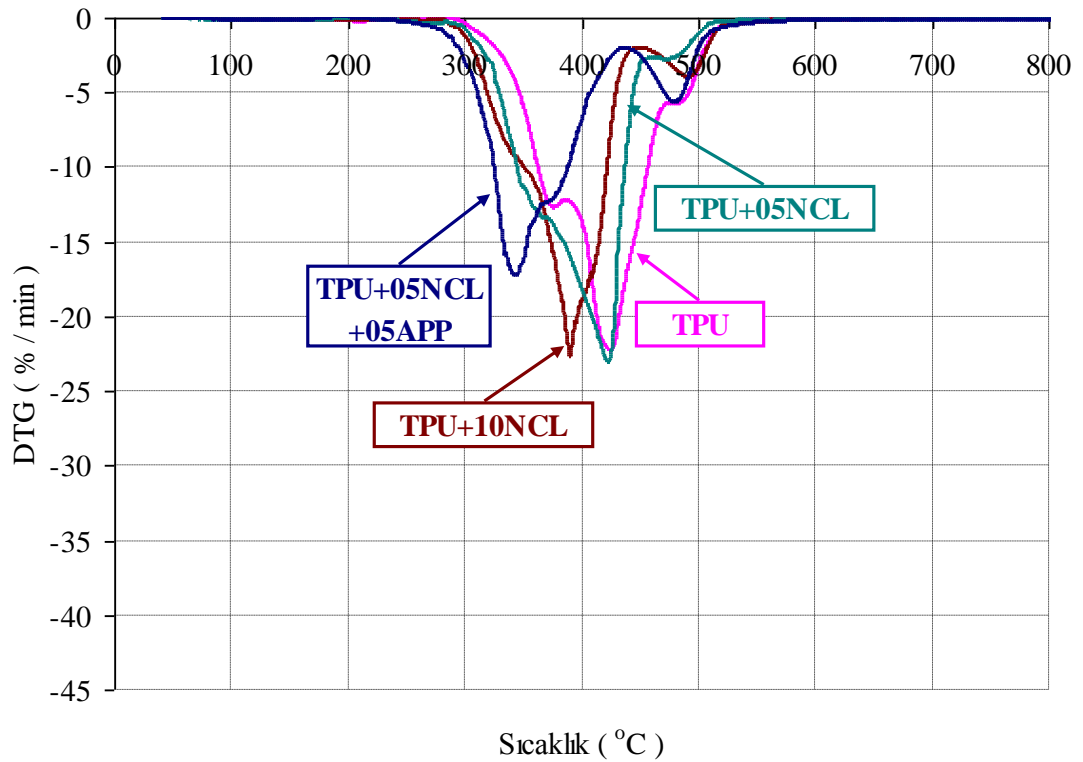
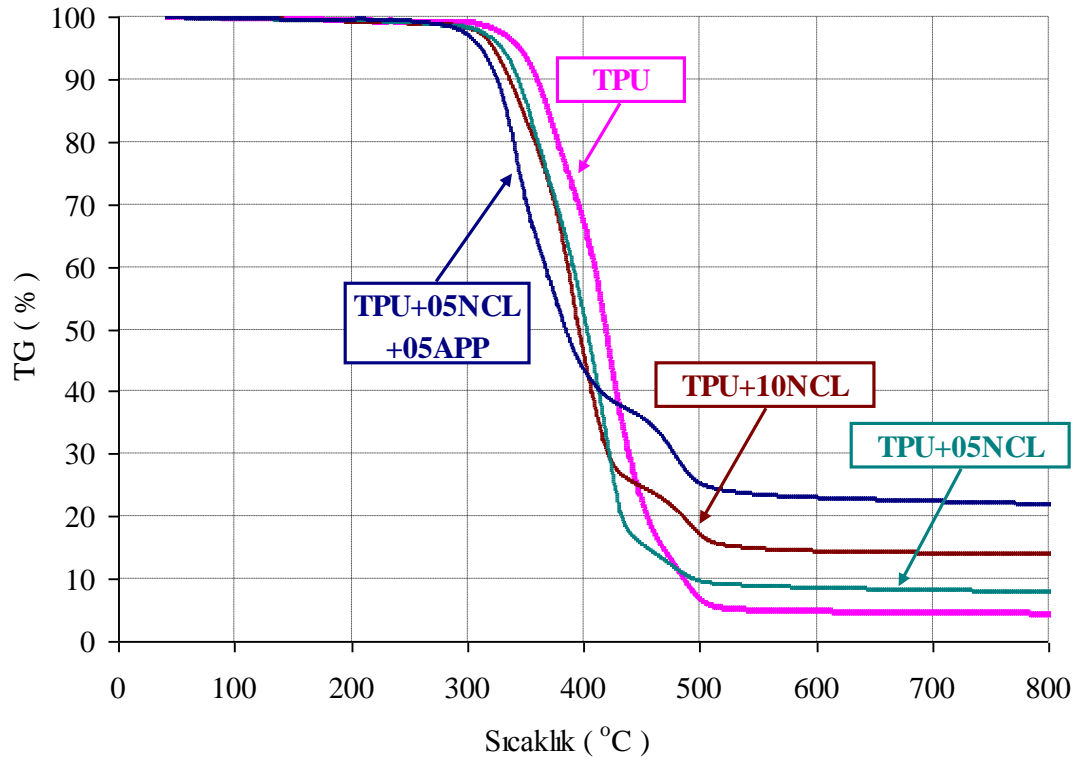
Şekil 7.13: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin NO emisyonları



Şekil 7.14: Talk ve talk/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin zamana bağlı kütle değişimleri

7.3 Nano kil ve Alev Geciktirici İleveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler

Termoplastik poliüretan malzeme içerisine % 5 nano kil eklenmesi ile % 5, 10 ve 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklarda yaklaşık olarak 15–17 °C arasında azalma tespit edilmiştir. Benzer şekilde ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklığında yaklaşık olarak 3 °C azalma belirlenmiştir. İkinci basamak maksimum bozunma hızı değerinde (R_{2maks}) önemli bir değişim görülmemiştir (Şekil 7.15). % 10 nano kil ilave edilmesi ile T_{2maks} değerinde önemli bir azalma tespit edilmiştir (yaklaşık olarak 37 °C). R_{2maks} değeri ham malzemeye göre önemli bir değişim göstermemiştir. Bununla birlikte % 5 nano kil ve % 5 APP ilave edilmesi ile APP'nin erken bozunmasından dolayı T_{2maks} sıcaklığı düşmüştür, fakat R_{2maks} değeri ham termoplastik malzemeye göre yaklaşık % 45 azalmıştır. APP ilavesinin malzemenin bozunmasını yavaşlattığı açıkça görülmektedir. Polimer kompozitlerin dolgu maddesi ilavesi ile ısıl kararlılığının iyileştiği yönünde raporlar literatürde yer almaktadır (Oprea 2010, Zeng ve diğ. 2004, Gilman ve diğ. 2000). Jiao ve diğ. (2009) polipropilen/termoplastik malzeme içerisine kabaran alev geciktirici sistem ile birlikte kil mineralini ilave etmişlerdir. TG analizleri sonucunda benzer şekilde malzemenin bozunma sıcaklığının APP'nin erken bozunmasına bağlı olarak daha düşük sıcaklıklara çekildiğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte kil ile birlikte kullanılan kabaran alev geciktirici sonucunda kil ilavesinin karbonlaşmış tabaka oluşumuna katkı yaparak malzemenin bozunma özelliklerine olumlu etki ettiğini bildirmişlerdir. Szustakiewicz ve diğ. (2013) polietilen, kil ve APP ile yaptıkları çalışmada benzer şekilde kil ve APP ilavesi sonucunda malzemenin ısıl bozunma özelliklerinde iyileşme olduğunu bildirmişlerdir. 800 °C'de kalan kütle oranları karşılaştırıldığında kil ve amonyum polifosfat ilavesi ile artış elde edilmiştir. % 5, 10 nano kil ve % 5 nano kil-% 5 APP ilavesi için kalan kütle miktarları sırasıyla % 7,90, 13,88 ve 21,87 olarak belirlenmiştir. Mondal ve diğ. (2010), Zammarano ve diğ. (2008), Fina ve diğ. (2012), kil ve TPU ile yaptıkları çalışmada benzer şekilde kalan kütle miktarının arttığını bildirmişlerdir. Artan dolgu oranıyla hammadde eksiltildiği için yanabilen malzeme oranı azalacağından kalan kütle miktarında ki artış beklenen bir durumdur. TG ve DTG analizlerinin detaylı sonuçları Tablo 7.5'te verilmiştir.



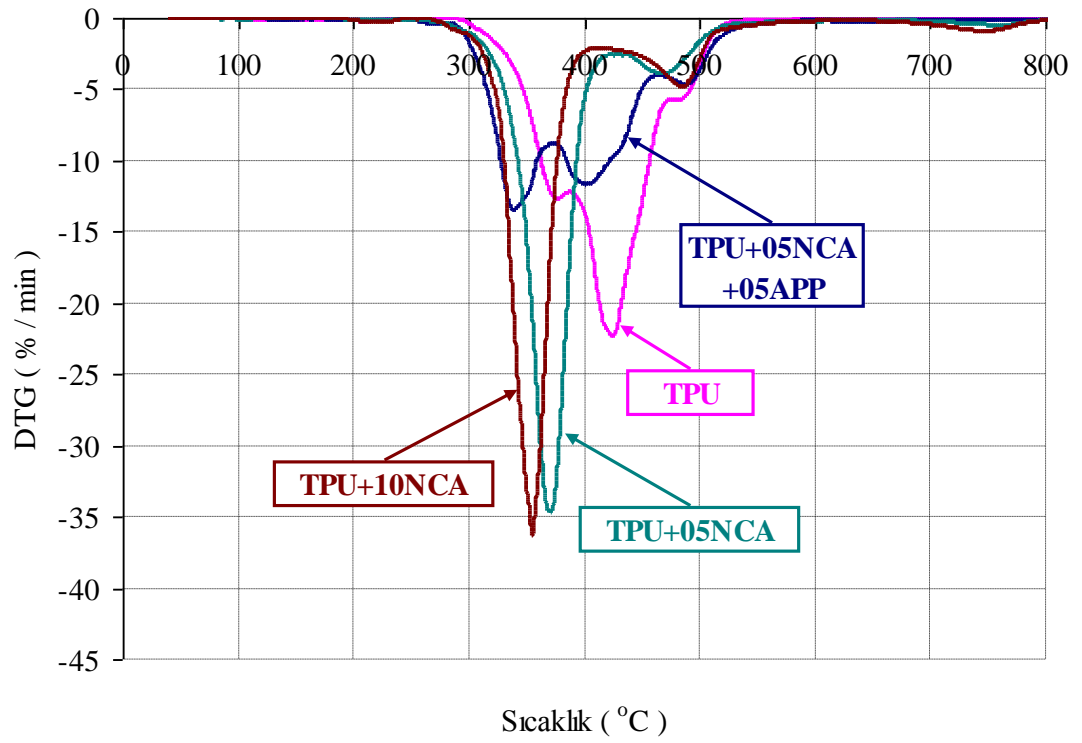
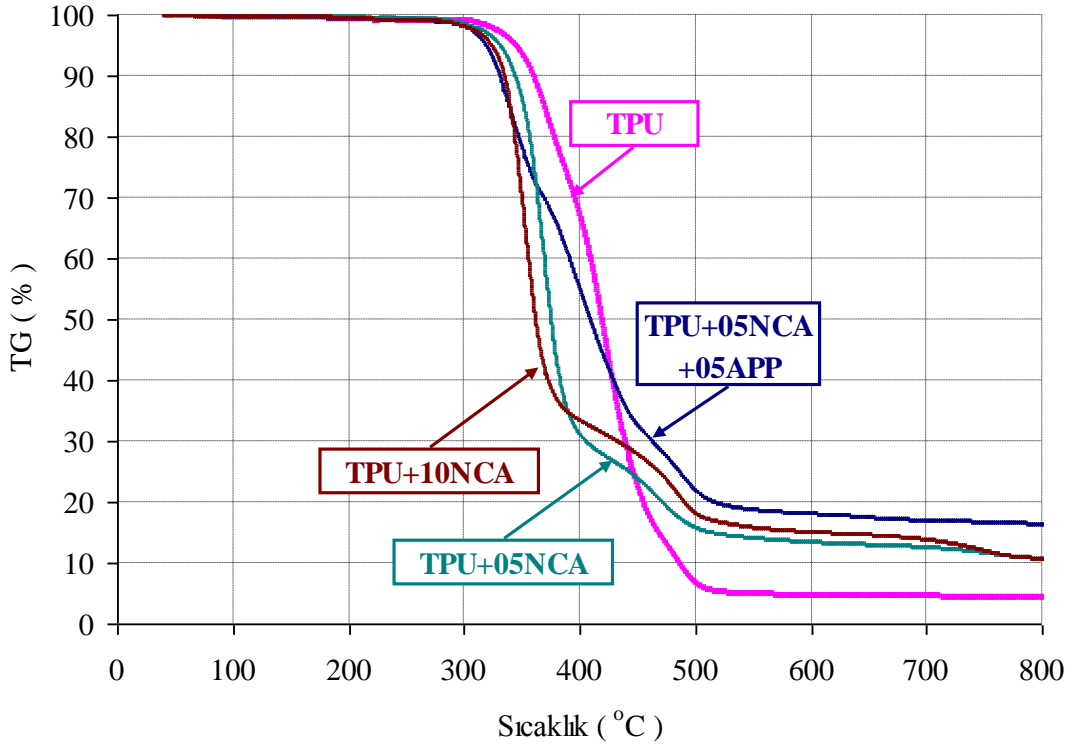
Şekil 7.15: Nano kil ve nano kil/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

Tablo 7. 5: Nano kil ve nano kil/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
TPU	344,86	360,18	419,34	380,52 -12,51	427,15 -22,06	486,7 5,55	4,38
TPU+05NCL	329,87	344,01	402,8	-	424,42 -22,9	479,96 -2,64	7,90
TPU+10NCL	322,55	336,47	396,01	-	391,9 -22,0	497,2 -3,70	13,88
TPU+05NCL +05APP	311,8	325,77	384,7	345,7 -17,2	375,88 -12,1	483,13 -5,53	21,87

7.4 Nano kalsit ile Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler

Nano kalsit ilaveli TPU malzemelerin bozunma davranışları kil ilaveli malzemeye benzer bir karakteristik göstermiştir. Fakat nano kalsit ilaveli TPU malzemenin bozunması 700–800 °C sıcaklıkları arasında üçüncü bir bozunma mekanizmasına sahiptir. Üçüncü bozunma mekanizmasında malzemenin içerisinde bulunan kalsit minerali bozunmaktadır. Şekil 7.16'da % 5, 10 nano kalsit ve % 5 nano kalsit-% 5 APP ilavesi için TG ve DTG grafikleri verilmiştir. NCA ilavesi ile malzemenin bozunma sıcaklıkları öne çekilmiş ve malzemenin bozunma hızı artmıştır. Kalsitin tek başına kullanılması malzemenin ısıl kararlılık özelliğini olumsuz yönde etkilemiştir. Kalsit mineralinin TG analizlerinden de elde edilen sonuçlarda kalsitin ısıl kararlılığının diğer minerallere oranla düşük olmasından dolayı bu beklenen bir durumdur. Betingyte ve diğ. (2012) termoplastik malzeme ve kalsiyum karbonatla gerçekleştirdikleri çalışmada erime akış noktası gibi farklı ısıl özellikleri incelemişler ve CaCO₃ ilavesinin bu sıcaklığı yaklaşık olarak 20 °C azalttığından bahsetmişlerdir. Tuen ve diğ. (2012) Poli (vinil klorid) (PVC) malzemeye ekledikleri % 5–30 oranları arasında ki CaCO₃ partiküllerinin malzemenin bozunma sıcaklığını düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Bozunma sıcaklığında ki bu düşüşün CaCO₃ partiküllerinin PVC moleküllerinin birleşme prosesini engellemesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Fakat nano kalsitin APP ile beraber kullanılması sonucu bozunma hızı önemli derecede düşmüştür. Alev geciktirici ilavesi malzemenin bozunmasını yavaşlatmaktadır. % 5 nano kalsit ve % 5



Şekil 7.16: Nano kalsit ve nano kalsit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

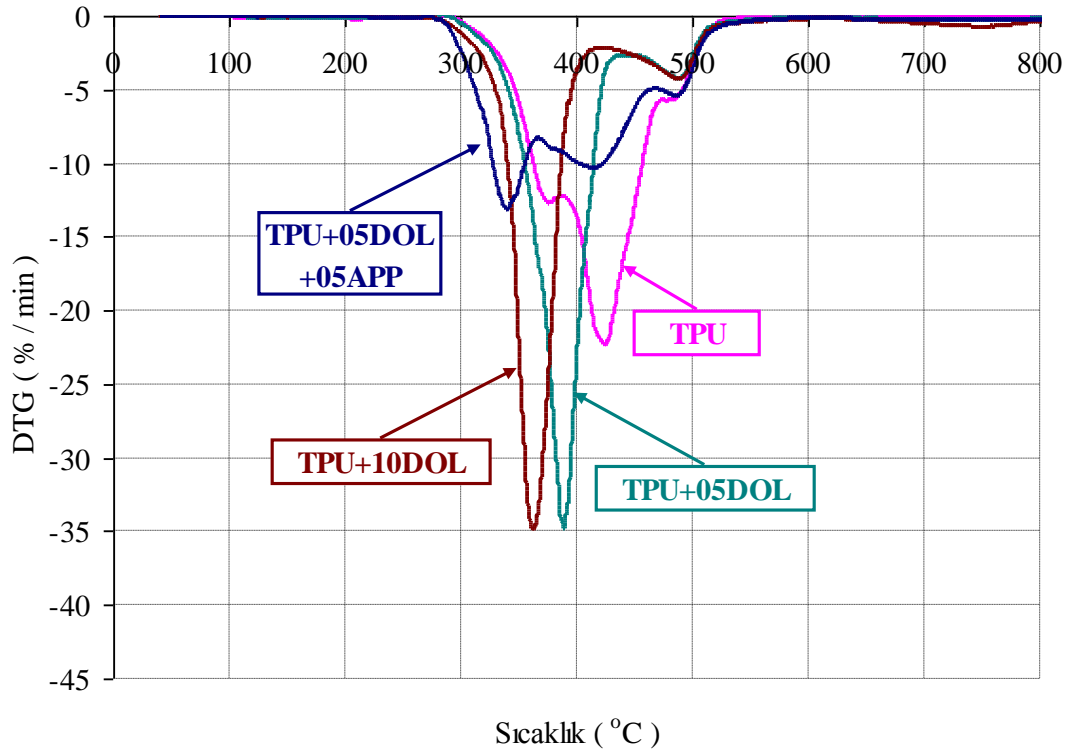
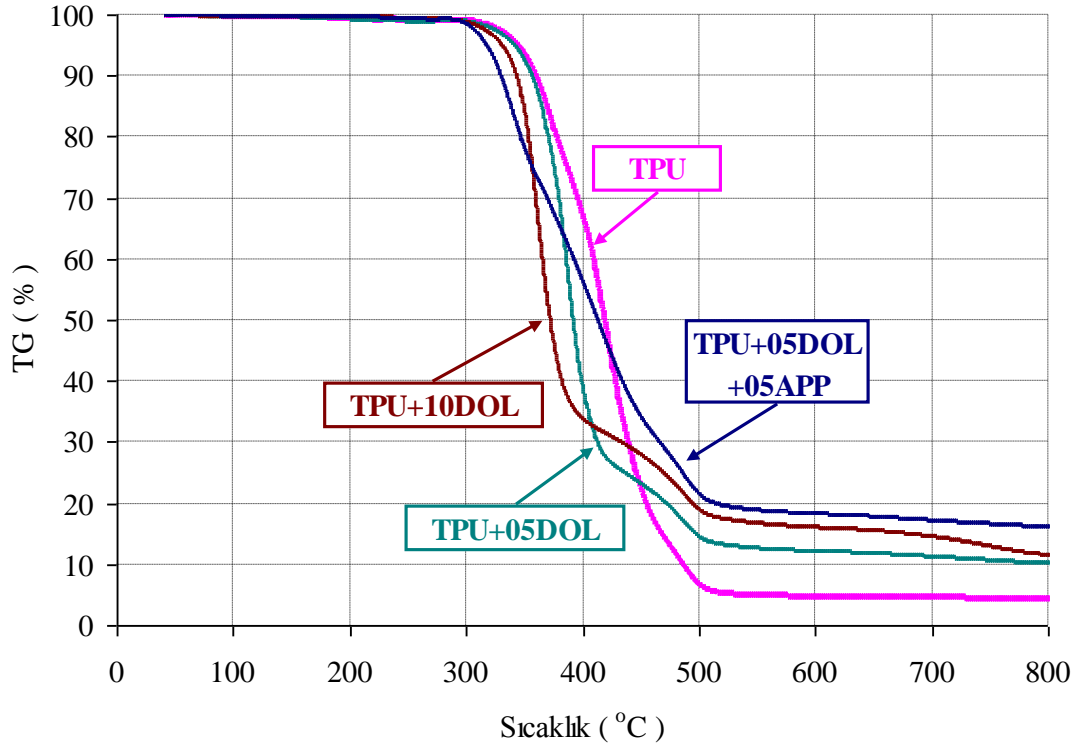
APP ilavesi için bozunma hızı ham malzemeye göre yaklaşık % 47,5 azalmıştır. 800 °C’de ki kalan kütle miktarları % 5, 10 nano kalsit ve % 5 nano kalsit-% 5 APP ilavesi için sırasıyla % 10,68, 10,69 ve 16,33 olarak tespit edilmiştir. Nano kalsitin APP ile beraber ilavesi sonucunda kalan kütle miktarı ham TPU malzemeye göre yaklaşık olarak % 73 artmıştır. Benzer şekilde Doğan ve diğ. (2009) CaCO₃ oranının artmasıyla kalan kütle miktarının arttığını bildirmişlerdir. Tablo 7.6’da TG ve DTG analizlerinin detaylı sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 6: Nano kalsit ve nano kalsit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C’de kalan kütle (%)
TPU	344,86	360,18	419,34	380,52 -12,51	427,15 -22,06	486,7 5,55	4,38
TPU+05NCA	330,96	344,25	375,64	-	372,55 -34,65	473,01 -3,82	10,68
TPU+10NCA	323,59	334,82	362,38	-	356,5 -35,6	488,86 -4,67	10,69
TPU+05NCA +05APP	319,07	331,17	409,13	341,39 -13,34	406,13 -11,58	492,33 -4,52	16,33

7.5 Dolomit ve Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler

Dolomit ilaveli termoplastik malzemelerin TG analizleri kalsit ilaveli malzemelerle çok benzer bir davranış göstermiştir. Dolomit inorganik dolgu malzemesinin TG analizlerinden elde edilen bozunma karakteristiği kalsit mineraline çok benzer bir eğilim gösterdiği için bu beklenen bir durumdur. Ham, % 5, 10 dolomit ve % 5 dolomit ile % 5 APP’nin beraber ilave edildiği termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG grafikleri Şekil 7.17’de görülmektedir. Buna göre ana kütle kaybı olan % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık % 5 ve 10 dolomit ilavesi sonucunda ham termoplastik poliüretan malzemeye göre yaklaşık olarak sırasıyla 27 ve 47 °C düşmüştür. Termoplastik poliüretan malzeme içerisine dolomit ilavesi ile maksimum bozunma sıcaklıkları azalmış, bununla birlikte maksimum bozunma hızlarında artış görülmüştür. Kalsite benzer şekilde dolomitin tek başına kullanılması sonucunda malzemenin ısıl kararlılık özellikleri kötüleşmektedir.



Şekil 7.17: Dolomit ve dolomit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

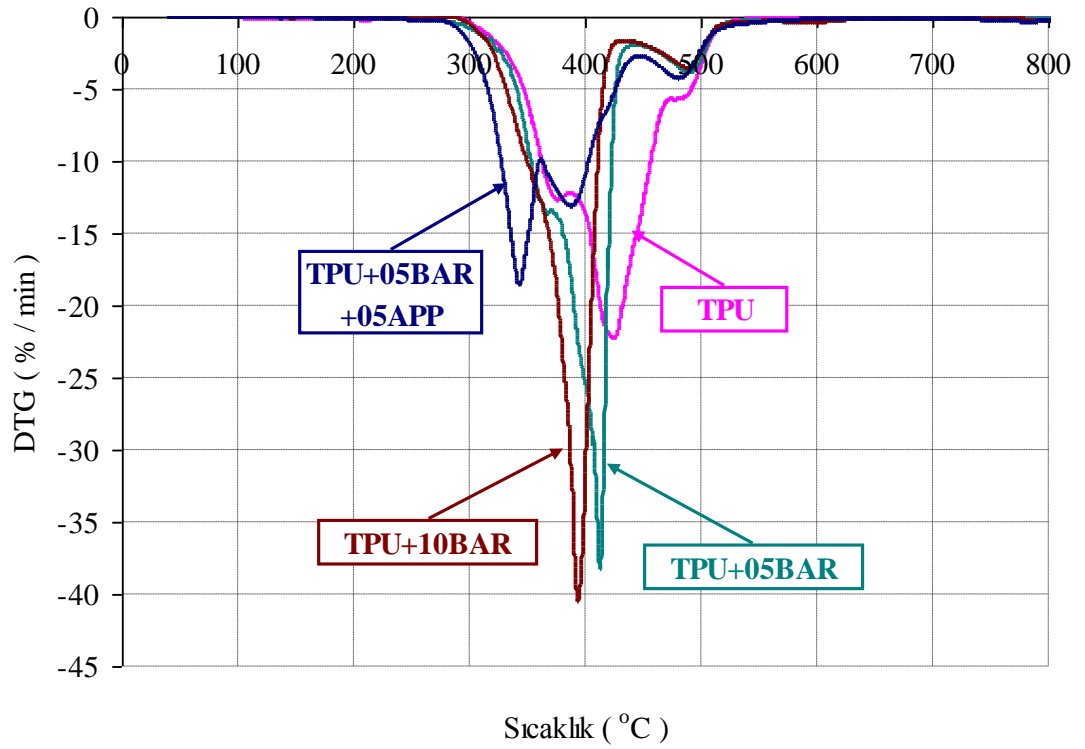
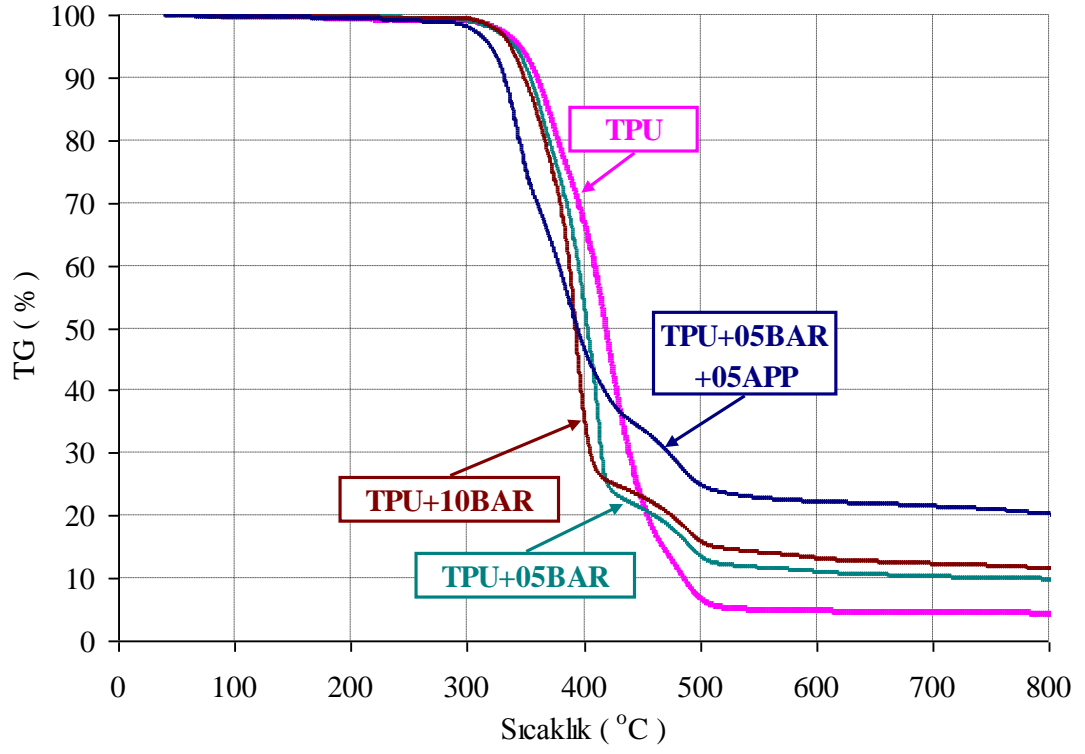
% 5 dolomit ile % 5 APP'nin beraber ilave edilmesi ile ikinci basamak bozunma hızı ham termoplastik poliüretan malzemeye göre yaklaşık olarak % 53 oranında azalmıştır. Dolomit ile APP'nin birlikte ilavesinin malzemenin bozunmasını yavaşlattığı açıkça görülmektedir. 800 °C'de ki kalan kütle miktarı APP ilavesi ile ham termoplastik poliüretan malzemeye göre yaklaşık olarak % 72 artış göstermiştir. Tablo 7.7'de TG ve DTG analizlerinin detaylı sonuçları verilmiştir.

Tablo 7. 7: Dolomit ve dolomit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
TPU	344,86	360,18	419,34	380,52 -12,51	427,15 -22,06	486,7 5,55	4,38
TPU+05DOL	341,44	356,61	392,03	-	390,66 -34,13	493,23 -3,94	10,10
TPU+10DOL	330,67	343,49	372,43	-	365,35 -34,41	492,99 -4,07	11,51
TPU+05DOL +05APP	317,41	329,93	413,14	341,54 -13,00	418,67 -10,23	489,81 -5,31	16,04

7.6 Barit ve Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler

Barit ilavesi ile malzemenin bozunma sıcaklıkları düşerken aynı zamanda maksimum bozunma hızları da artmaktadır. Termoplastik malzemeye % 5, 10 barit ve % 5 barit- % 5 APP ilavesi sonucunda ana kütle kaybı sıcaklığı (T_{%50(m/m)}) sırasıyla 403,51, 393,22 ve 394,68 °C olarak belirlenmiştir. T_{%50(m/m)} sıcaklığında barit ve barit-APP ilavesi sonucunda ham termoplastik malzemeye göre düşme tespit edilmiştir. Bununla birlikte % 5 barit ile % 5 APP'nin beraber ilave edildiği termoplastik poliüretan malzeme için bozunma hızında belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Ham termoplastik malzemeye göre ikinci basamak maksimum bozunma hızında yaklaşık olarak % 41 azalma tespit edilmiştir. Termoplastik poliüretan içerisine barit ve barit-APP ilavesi için TG ve DTG grafikleri Şekil 7.18'de verilmiştir. 800 °C'de ki kalan kütle oranında TPU+05BAR+05APP için ham malzemeye göre % 78 artış meydana gelmiştir. Tablo 7.8'de TG ve DTG analizlerinin detaylı sonuçları verilmiştir.



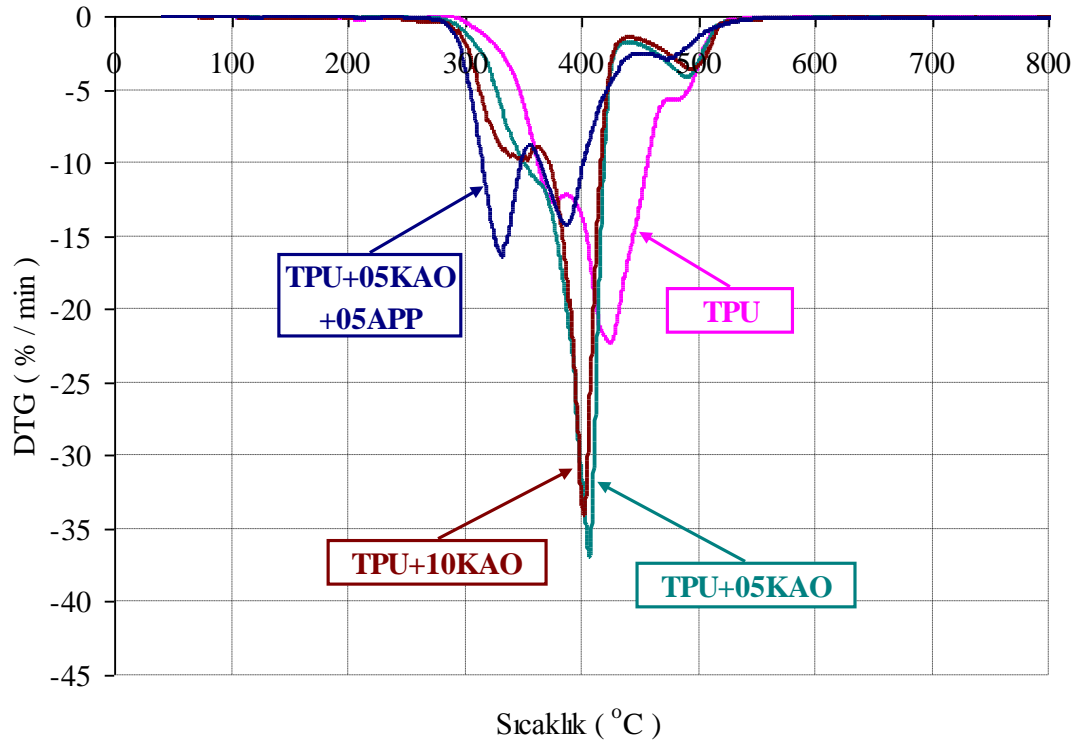
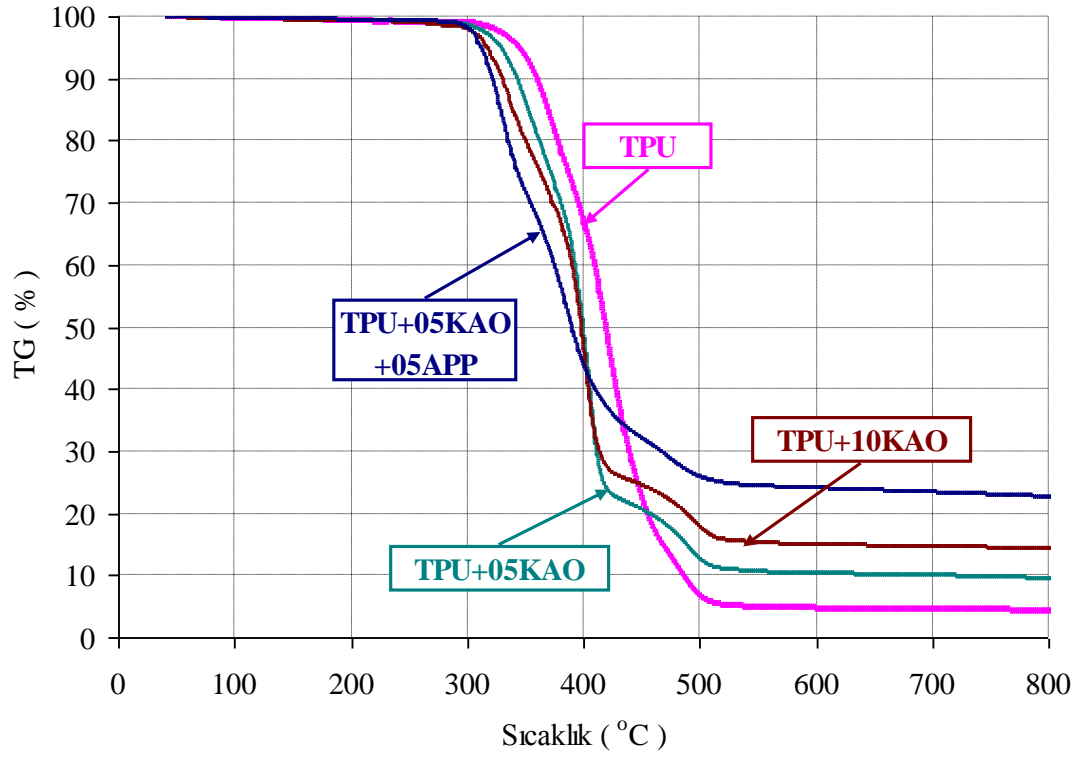
Şekil 7.18: Barit ve barit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

Tablo 7. 8: Barit ve barit/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
TPU	344,86	360,18	419,34	380,52 -12,51	427,15 -22,06	486,7 5,55	4,38
TPU+05BAR	340,27	354,22	403,51	372,48 -13,53	413,89 -37,74	495,02 -3,64	9,83
TPU+10BAR	337,08	348,56	393,22	-	394,99 -40,18	492,9 -3,34	11,50
TPU+05BAR +05APP	319,67	332,29	394,68	344,35 -18,48	391,9 -12,91	486,28 -4,10	20,23

7.7 Kaolen ve Alev Geciktirici İlaveli Termoplastik Poliüretan Malzemeler

Şekil 7.19'da kaolen ve kaolen/APP'nin termoplastik poliüretan malzeme içerisine ilave edilmesi sonucu elde edilen TG ve DTG grafikleri verilmiştir. Kaolen ilavesi ile % 5, 10 ve 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklarda azalma tespit edilmiştir. Kaolen oranının artması ile bu sıcaklıklarda azalmanın da arttığı belirlenmiştir. Benzer şekilde ilgili sıcaklıkların % 5 kaolen ve % 5 APP ilavesi sonucunda da düştüğü tespit edilmiştir. APP'nin erken bozunmasından dolayı bu beklenen bir durumdur. Bununla birlikte % 5 ve 10 kaolen ilavesi sonucunda ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak maksimum bozunma sıcaklık değerini sırasıyla ham termoplastik malzemeye göre yaklaşık olarak sırasıyla 20 ve 24 °C düşürdüğü belirlenmiştir. Kaolen ile APP'nin beraber ilave edilmesi sonucu ikinci basamak maksimum bozunma hızı (R_{2maks}) ham termoplastik poliüretan malzemeye göre yaklaşık olarak % 36 azalmıştır. Tang ve diğ. (2014) polipropilen ve kaolen ile yaptıkları çalışmada kaolen ve alev geciktiricinin beraber ilavesinin malzemenin ısıl özelliklerini iyileştirdiğini rapor etmişlerdir. 800 °C'de kalan kütle miktarı % 5, 10 kaolen ve % 5 kaolen-% 5 APP ilavesi için sırasıyla % 9,54, 14,33 ve 22,67 olarak belirlenmiştir. Benzer bir şekilde Lu ve diğ. (2012) termoplastik malzeme içerisine % 1-6 oranları arasında ekledikleri kaolen mineralinin 500 °C'de kalan kütle miktarlarını karşılaştırdıklarında kaolen oranı arttıkça kalan kütle miktarının da arttığını belirtmişlerdir. Tablo 7.9'da TG ve DTG analizlerinin detaylı sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.19: Kaolen ve kaolen/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG eğrileri

Tablo 7. 9: Kaolen ve kaolen/APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemenin TG ve DTG analiz sonuçları

Numune adı	T _{%5(m/m)} (°C)	T _{%10(m/m)} (°C)	T _{%50(m/m)} (°C)	T _{1maks} s (°C) R _{1maks} (%/min)	T _{2maks} (°C) R _{2maks} (%/min)	T _{3maks} (°C) R _{3maks} (%/min)	800 °C'de kalan kütle (%)
TPU	344,86	360,18	419,34	380,52 -12,51	427,15 -22,06	486,7 5,55	4,38
TPU+05KAO	329,35	343,16	400,02	-	407,78 -36,69	495,09 -3,95	9,54
TPU+10KAO	317,37	330,55	398,4	353,05 -9,72	403,6 -33,83	499,61 -3,43	14,33
TPU+05KAO +05APP	311,87	321,91	390,13	333,15 -16,23	389,85 -14,07	478,26 -2,84	22,67

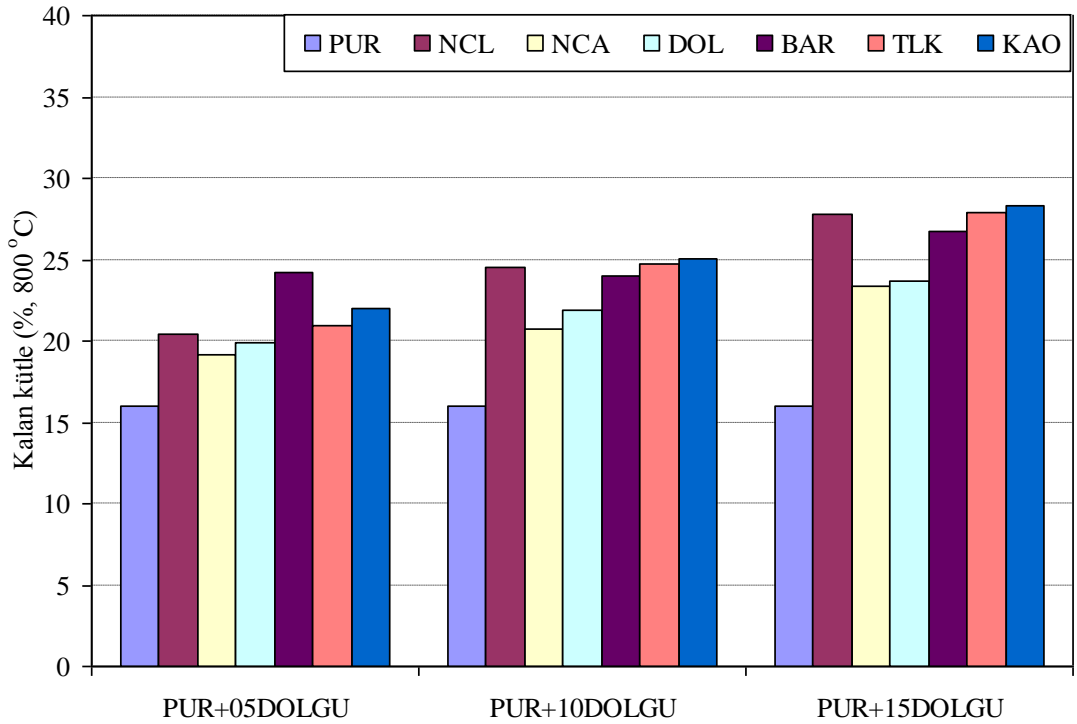
8. DOLGU MADDELERİNİN POLİÜRETAN MALZEME ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

8.1 Rijit Poliüretan Köpük Malzeme Özelliklerine Etkilerinin Karşılaştırılması

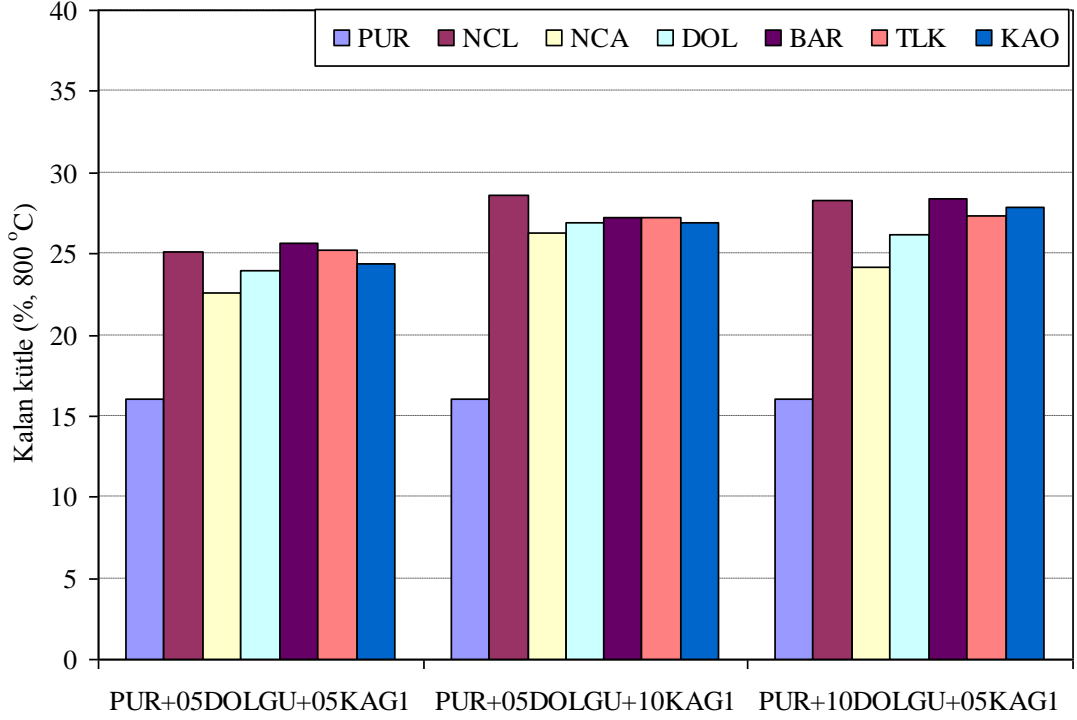
Rijit poliüretan köpük malzemelere farklı oranlarda eklenen doğal minerallerin malzeme özelliklerine etkilerinin karşılaştırması bu bölümde yapılmıştır. Farklı dolgu madde ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG analizlerinde 800 °C’de kalan kütle miktarları Şekil 8.1’de gösterilmiştir. Genel olarak mineral dolgu ilavesi kalan kütle miktarında artışa sebep olmuştur. % 5 dolgu maddesi ilaveli malzemeler arasında en fazla kalan kütle miktarı barit minerali ilaveli malzeme % 24,6 olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte % 10 ve 15 dolgu maddesi ilavesi için kaolen içeren malzemelerde en yüksek değer elde edilmiştir. NCA ve DOL için kalan kütle miktarları diğer minerallere göre düşük oranlarda kalmıştır. Bunun sebebi olarak kalsit ve dolomitin yapısında bulunan CaCO_3 olarak gösterilebilir. CaCO_3 yüksek sıcaklıkta CaO ve CO_2 olarak ayrışmakta ve CO_2 ’in malzemedan ayrılırken köpük duvarlarını kırdığı ve malzemenin bozunmasını hızlandırdığı değerlendirilmektedir (Anna ve diğ. 2008).

Şekil 8.2’de dolgu maddeleriyle beraber kabaran alev geciktirici sistemin beraber ilave edilmesinin kalan kütle miktarına etkisinin karşılaştırması verilmiştir. % 5 dolgu miktarı ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi için kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında en yüksek değerler KAO (% 24,38), NCL (% 25,08), BAR (% 25,67) ve TLK (% 25,26) ilaveli malzemelerde elde edilmiştir. Dolgu oranının arttırıldığı % 10 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilaveli numunelerin kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında da benzer bir durum elde edilmiştir. Barit mineralinin yoğunluğunun diğer minerallerden fazla olmasının kalan kütle miktarını etkilediği değerlendirilmektedir. Bununla birlikte kaolen, talk ve kil mineraller içerisinde en fazla oranda SiO_2 içeriğine sahip minerallerdir. Chen ve diğ. (2009)

SiO₂ ve poliüretan köpük malzeme ile gerçekleştirdikleri çalışmada silika ile poliüretan zincirleri arasında kovalent bağların oluştuğunu ve bunun sonucunda silika partiküllerinin daha homojen bir şekilde dağılabildiğini ve oluşan nano kompozitin örgü yapısından dolayı ısıl dayanıklılığını arttırdığını bildirmişlerdir. Bunun yanında NCA ve DOL minerallerinde kabaran alev geciktirici ile kullanılması sonucunda diğer minerallere oranla daha az kütle kalmıştır. Kalsit ve dolomitin tek başına kullanılması durumuna benzer şekilde kabaran alev geciktirici ile beraber kullanılması durumunda da yapılarındaki CaCO₃'ün olumsuz etki ettiği düşünülmektedir. CaCO₃'ün amonyum polifosfat ile reaksiyona girerek kalsiyum fosfat oluşturduğu ve kabaran alev geciktiriciden beklenen seviyede performans elde edilmediği çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Almeras ve diğ. 2003, Isıtman ve diğ. 2011). Rijit poliüretan köpük numuneler içerisinde TG analiz sonuçlarında en fazla kütle % 5 NCL ve % 10 KAG1 için elde edilmiştir. Kabaran alev geciktirici ilavesinin artması sonucunda kalan kütle miktarının artması beklenen bir durumdur. Song ve diğ. (2005) kil ve alev geciktirici olarak melamin polifosfat ilave ettikleri poliüretan malzeme ile yaptıkları analizlerde kil ile alev geciktirici arasında sinerjik etki olduğundan ve oluşan karbonlaşmış tabakanın iyileşmesi sonucunda malzemenin ısıl bozunma özelliklerinin geliştiğinden bahsetmişlerdir.



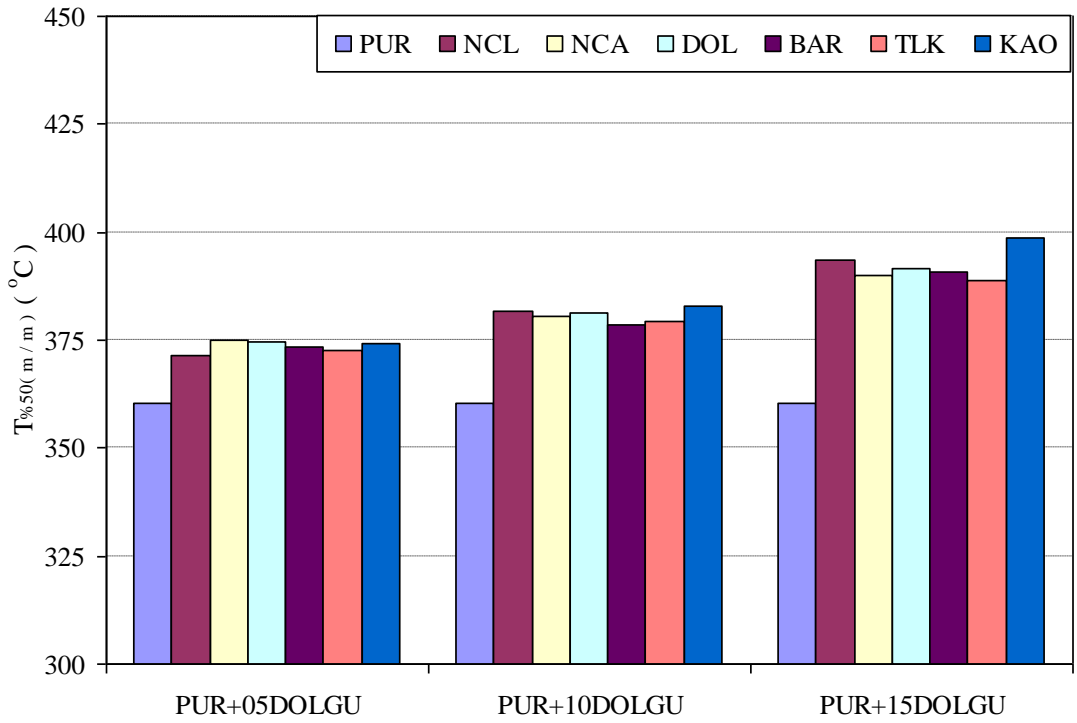
Şekil 8.1: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG analiz kalan kütle miktarı karşılaştırılması



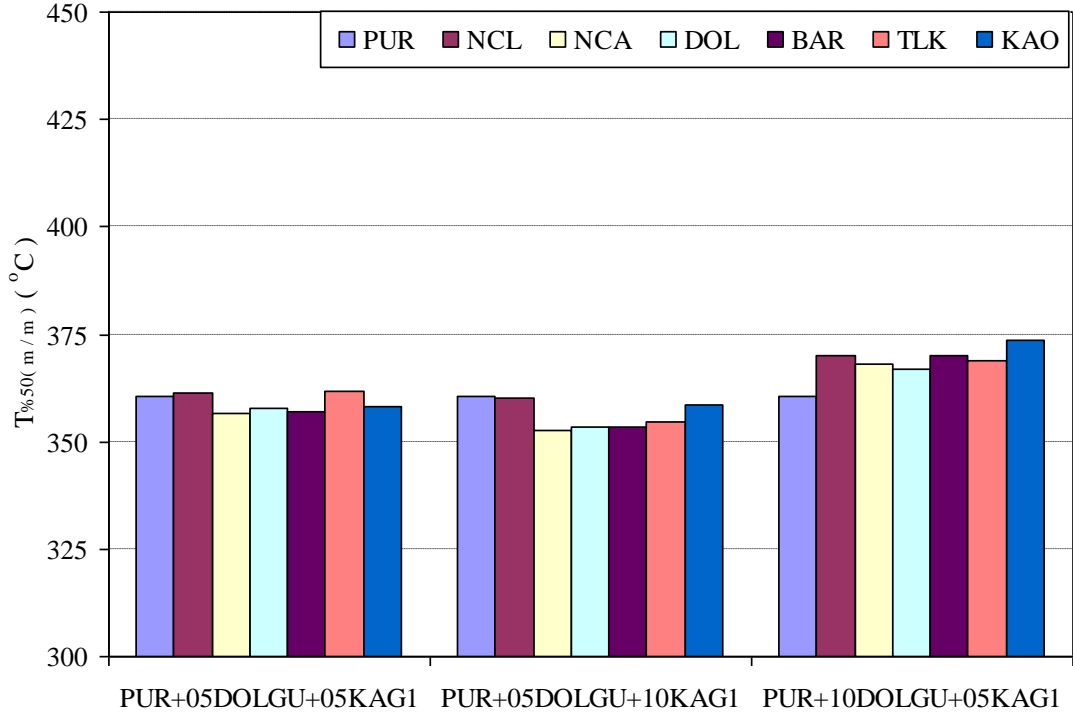
Şekil 8.2: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin TG analiz kalan kütle miktarı karşılaştırılması

TG analizlerinde % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıkların dolgu maddelerinin tek başına ilave edilmesi sonucu karşılaştırılması Şekil 8.3'te verilmiştir. % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık % 5 dolgu maddesi ilavesi sonucunda bütün doğal mineraller için artış göstermiştir. % 10 ve % 15 dolgu maddesi ilavesi içinde benzer bir durum geçerlidir. Bununla birlikte dolgu maddelerinin tek başına kullanılması sonucunda en belirgin artış (yaklaşık 39 °C) % 15 kaolen ilavesi için elde edilmiştir. Bunun yanında % 15 nano kil ilavesi için yaklaşık 34 °C ve % 15 dolomit ilavesi için yaklaşık 32 °C artış elde edilmiştir. Dolgu maddeleri ile birlikte kabaran alev geciktirici sistemin beraber kullanılması sonucunda $T_{50(m/m)}$ sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması Şekil 8.4'te görülmektedir. % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici sistemin beraber eklenildiği numunelerde $T_{50(m/m)}$ sıcaklığı önemli derecede değişmemiştir. NCL ve TLK için yaklaşık 1 °C artış görülse de diğer numunelerde yaklaşık 2–3 °C azalma tespit edilmiştir. Bununla birlikte kabaran alev geciktirici sistem oranının arttırıldığı % 5 dolgu maddesi ve % 10 KAG1 içeren numunelerin tümünde $T_{50(m/m)}$ sıcaklığı azalmıştır. En fazla sıcaklık düşüşü % 5 NCA ve % 10 KAG1 ilavesi için yaklaşık 8 °C olarak belirlenmiştir. Kabaran alev geciktirici oranının arttırılması sonucu

bozunma sıcaklıklarında ki azalma kabaran alev geciktiricinin erken bozunmasından dolayı beklenen bir durumdur (Usta 2012). % 10 dolgu maddesi ve % kabaran alev geciktirici ilavesi ile % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık artsa da dolgu maddelerinin % 10 oranında tek başına kullanıldığı durumdaki sıcaklık artışını yakalayamamışlardır. % 10 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici sistemin eklenildiği numunelerde en fazla artış yaklaşık 13 °C olarak % 10 KAO ve % 5 KAG1 için elde edilmiştir. Kaolen mineralinin yapısında bulunan yaklaşık % 80 SiO₂'nin malzemenin ısıl kararlılık özelliklerini iyileştirdiği çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir (Chen ve diğ. 2007, Chen ve diğ. 2009). Chen ve diğ. (2007) poliüretan/TiO₂/SiO₂ ile yaptıkları çalışmada polimer zincirleri ile SiO₂ ve TiO₂ partikülleri arasında oluşan güçlü etkileşim nedeniyle ısıl dayanıklılık özelliklerinin arttığını rapor etmişlerdir.



Şekil 8.3: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin T_{50(m/m)} sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması

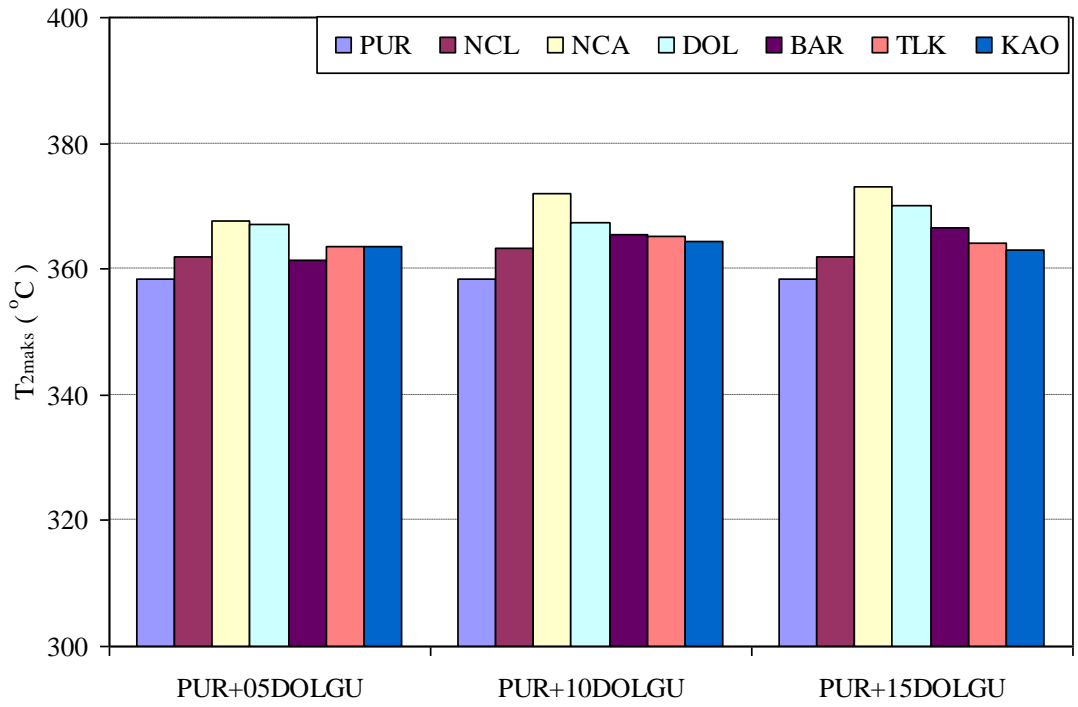


Şekil 8.4: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin $T_{%50(m/m)}$ sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması

Ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak bozunma sıcaklığına dolgu maddelerinin % 5, 10 ve 15 oranlarında ilavesinin etkisinin karşılaştırılması Şekil 8.5'te verilmiştir. T_{2maks} sıcaklık değerinde dolgu maddelerinin ilavesi sonucunda artış tespit edilmiştir. Buna göre en fazla artış NCA ve DOL ilavesi için elde edilmiştir. % 5 NCA ve DOL ilavesi için bu sıcaklık PUR malzemeye göre yaklaşık 9 °C artış göstermiştir. Diğer dolgu maddeleri için bu artış 3–5 °C arasında değişmektedir. Benzer şekilde % 10 NCA ilavesi için T_{2maks} sıcaklık değeri en fazla artış değerini (yaklaşık 13 °C) göstermiştir. % 15 NCA ilavesi için ikinci basamak bozunma sıcaklık değeri benzer şekilde yaklaşık olarak 15 °C artış göstermiştir. TG analiz sonuçlarında kalan kütle ve $T_{%50(m/m)}$ sıcaklığını olumsuz etkileyen kalsit mineralinin T_{2maks} sıcaklığını yükseltmesi $CaCO_3$ 'ün bozunması için yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyması ve düşük sıcaklıklarda bu olumsuz etkinin görülmemesi ile açıklanabilir.

Şekil 8.6'da dolgu maddeleri ve kabaran alev geciktirici ilavesinin T_{2maks} sıcaklık değerine etkisinin karşılaştırması verilmiştir. Kabaran alev geciktirici sistemin dolgu maddesi ile beraber malzemeye ilave edilmesi durumunda tüm

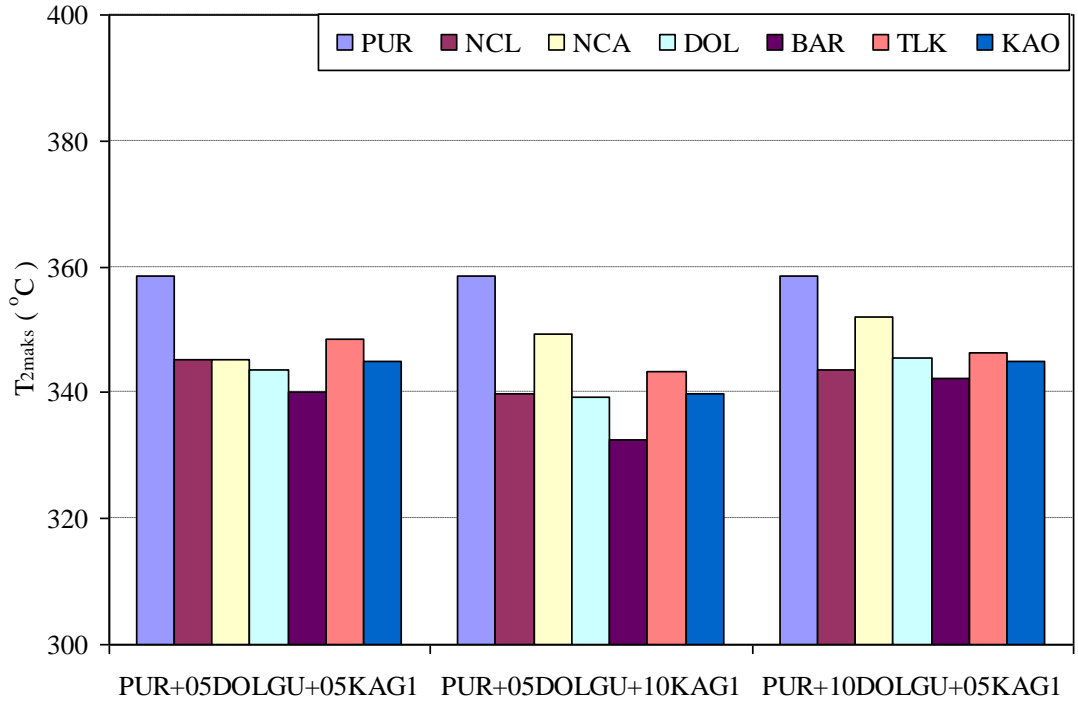
numuneler için T_{2maks} sıcaklığı azalmıştır. Kabaran alev geciktiricinin daha düşük sıcaklıklarda bozunmasından dolayı bozunma sıcaklığını öne çektiği daha önceki bölümlerde incelenmiştir. % 5 dolgu maddesi ve % 10 KAG1 ilavesi sonucunda T_{2maks} sıcaklığında ki düşüş en fazla (yaklaşık 18 °C) BAR için elde edilmiştir. İlgili sıcaklıktaki en fazla düşüş kabaran alev geciktirici oranının arttırıldığı % 5 BAR ve % 10 KAG1 için yaklaşık olarak 26 °C olarak belirlenmiştir. (Gao ve diğ. 2011) BaSO₄'ı PET (poli (etilen terafitalat)) malzemesine ilave ettikleri çalışmada BaSO₄'ın fiziksel bir bariyer gibi davranarak uçucu bozunma ürünlerinin PET malzemesinden transferini engellediğini ve bozunma özelliklerini iyileştirdiğini rapor etmişlerdir.



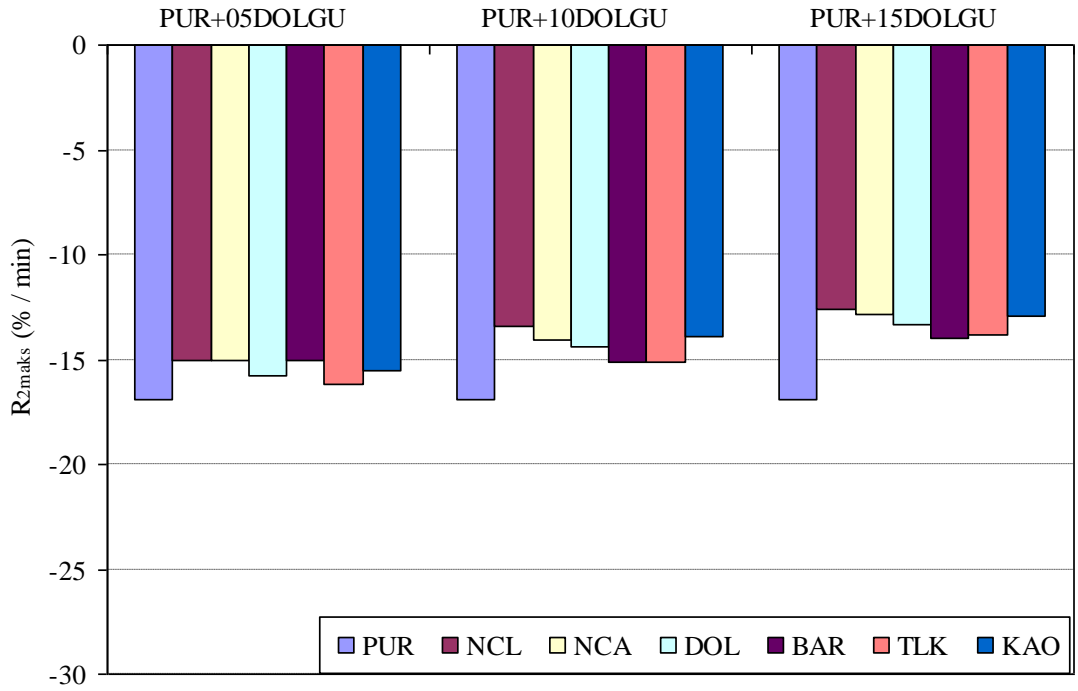
Şekil 8.5: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması

İkinci basamak bozunma hızını gösteren R_{2maks} değerine dolgu maddelerinin % 5, 10 ve 15 oranında eklenmesinin etkisinin karşılaştırması Şekil 8.7'de verilmiştir. Dolgu maddesi ilavesi ile PUR malzemeye göre malzemenin bozunmasının yavaşladığı görülmektedir. Bozunma hızları karşılaştırıldığında tüm dolgu maddelerinin birbirine çok yakın değerler gösterdiği belirlenmiştir. % 15 dolgu maddesinin tek başına eklenmesi durumunda bozunma hızı değeri tüm mineraller için yaklaşık olarak % 23-25 azalmıştır. Bozunma hızında ki bu azalmanın sebebinin,

mineral partiküllerinin katmanlarının malzeme içerisinde bozunma ürünü uçularının dışarı çıkmasını geciktirmesine bağlı olduğu değerlendirilmektedir.

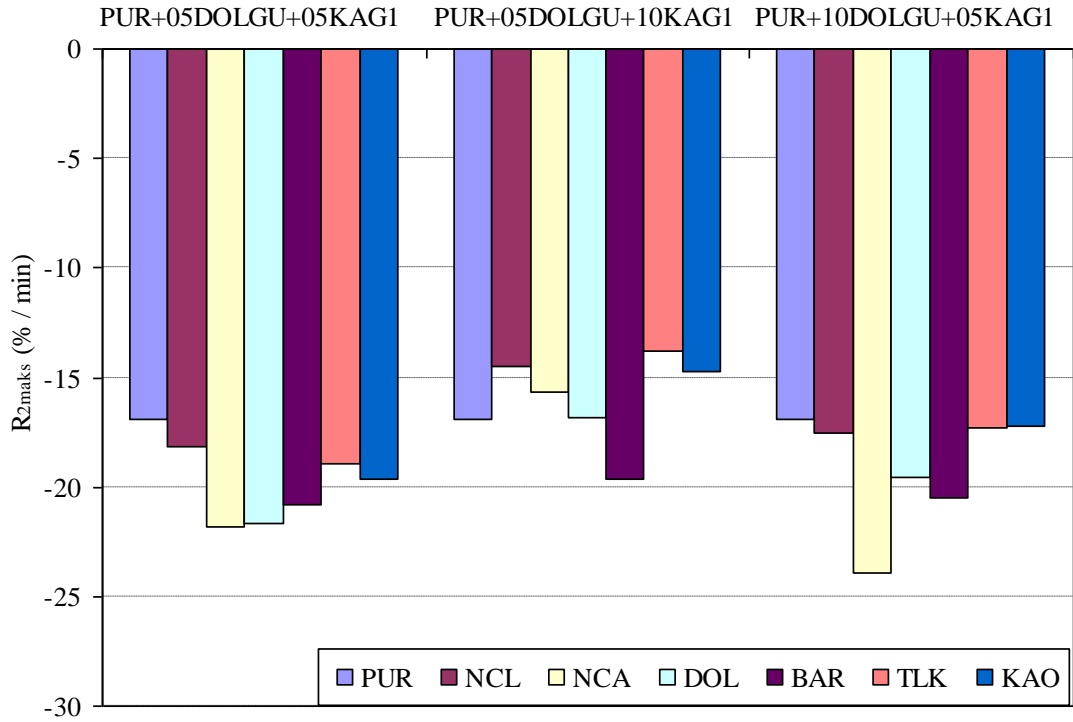


Şekil 8.6: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 8.7: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması

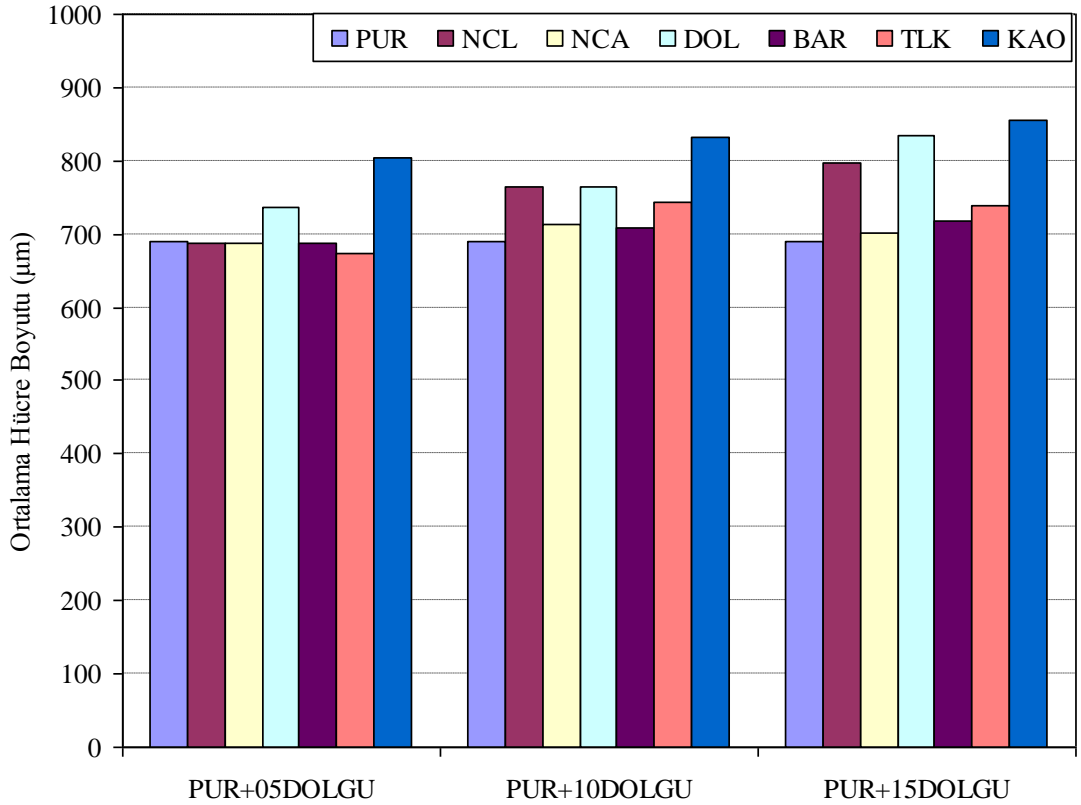
Dolgu maddelerinin kabaran alev geciktirici ile beraber kullanılması durumunda R_{2maks} değerine etkisinin karşılaştırılması Şekil 8.8’de verilmiştir. % 5 dolgu maddesi-% 5 kabaran alev geciktirici ve % 10 dolgu maddesi-% 5 kabaran alev geciktirici ilavesi sonucunda tüm dolgu maddeleri için R_{2maks} değeri artmıştır. Kabaran alev geciktirici ilave oranının artırıldığı % 5 dolgu maddesi ve % 10 kabaran alev geciktirici ilavesi sonucunda barit dışında tüm dolgu maddeleri için azalma tespit edilmiştir.



Şekil 8.8: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması

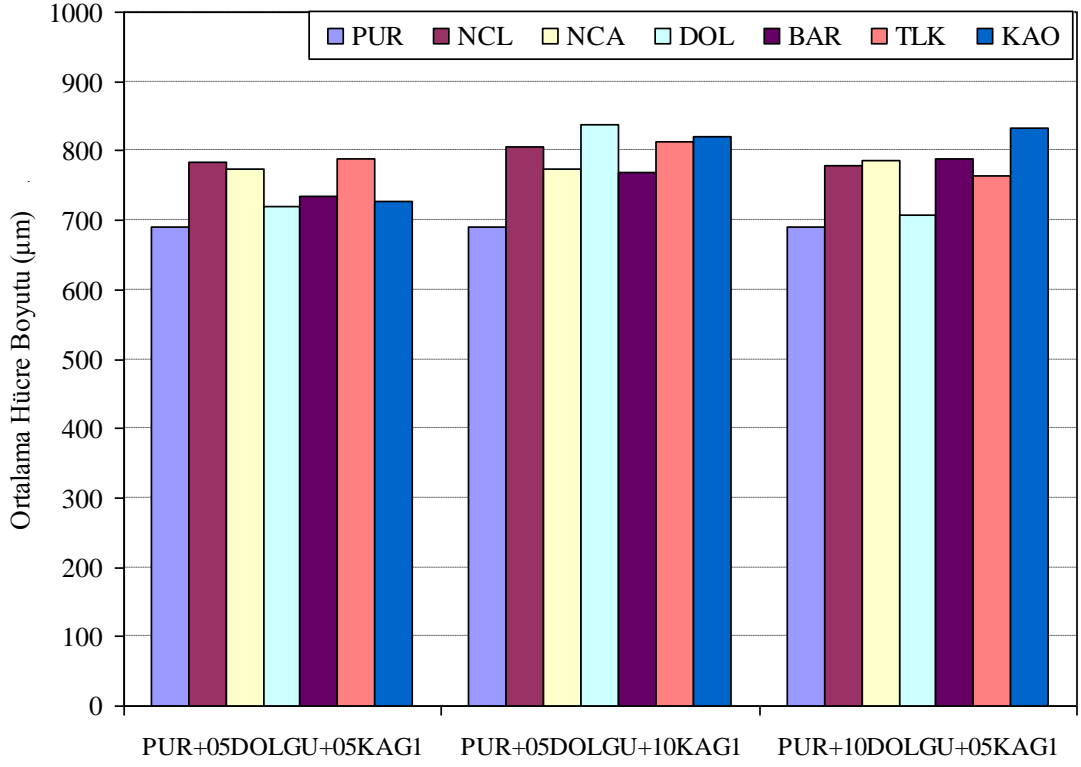
% 5, 10 ve 15 dolgu maddesinin tek başına rijit poliüretan köpük malzemeye ilavesi sonucunda ortalama hücre boyutuna etkisinin karşılaştırılması Şekil 8.9’da verilmiştir. Köpük malzeme içerine ilave edilen dolgu oranınca hammaddenin eksilmesi sonucunda malzemenin kalıbı doldurması için hücre boyutunda genişleme olacağı beklenen bir durumdur. Ortalama hücre boyutu değerleri karşılaştırıldığında % 5, 10 ve 15 dolgu maddesi ilavesi için en fazla artışların dolomit ve kaolen için gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu minerallerin partikül boyutlarının nispeten büyük olması (sırasıyla 2,5 ve 4 μ m) ve topaklanmanın oluşabileceği sebebiyle hücre duvarları arasında yerleşmesi esnasında hücre duvarlarını kırdığı ve hücre boyutunda daha fazla artış olduğu değerlendirilmektedir.

Bununla birlikte % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktiricinin ilave edildiği numunelerde en fazla ortalama hücre boyutu artışı (yaklaşık 100 μm) talk için elde edilmiştir (Şekil 8.10). % 5 dolgu maddesi ve % 10 kabaran alev geciktirici için hücre boyutundaki artış dolomit için yaklaşık 148 μm , kaolen için 130 μm ve talk için 124 μm olarak belirlenmiştir. % 10 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi için en fazla artış kaolen için (yaklaşık 144 μm) belirlenmiştir. Kil ve kalsitin nano boyutta olması, baritin de partikül boyutunun diğer minerallerden küçük olması nedeniyle bu mineraller için hücre boyutu artışı daha az olmuştur.

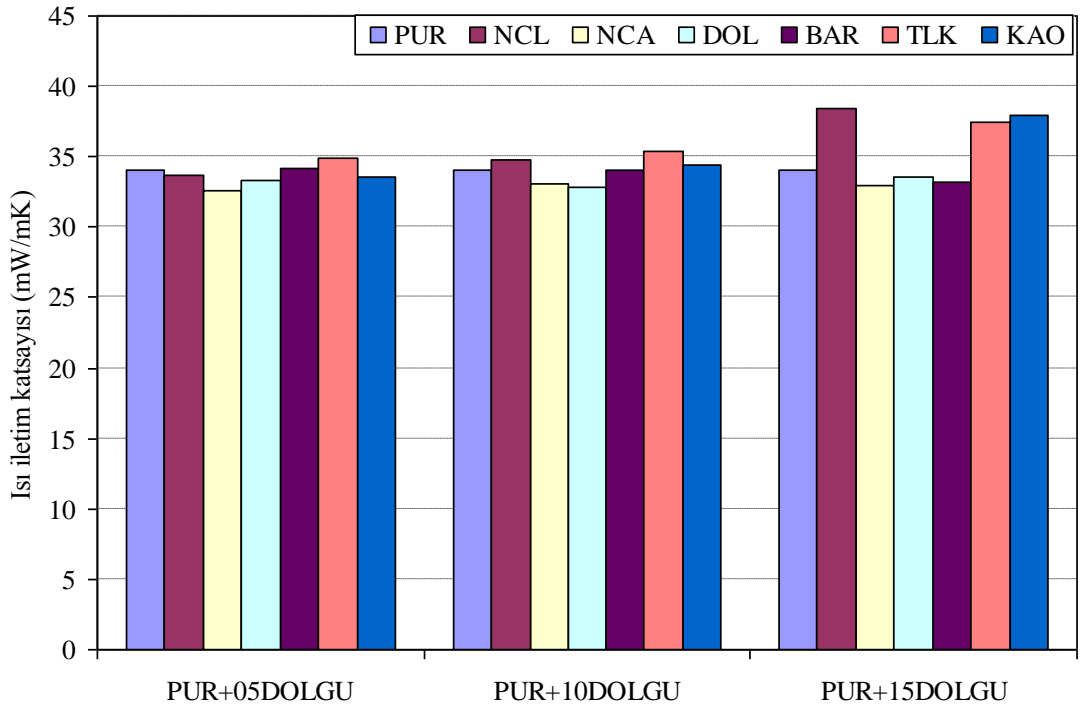


Şekil 8.9: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutu değerlerinin karşılaştırılması

Köpük malzemelerin zamanla ısı iletim katsayılarında artış olduğu bilinmektedir. Üretimleri takip eden 1. gün yapılan ısı iletim katsayılarına % 5, 10 ve 15 dolgu maddesinin etkisinin karşılaştırması Şekil 8.11’de verilmiştir. % 5 ve 10 dolgu maddesinin eklenmesi ile ısı iletim katsayısında önemli bir değişim görülmemiştir. % 15 dolgu maddesinin ilavesi ile ısı iletim katsayısında PUR malzemeye (34 mW/mK) göre en fazla artış NCL (38,4 mW/mK), KAO (38 mW/mK) ve TLK (37,4 mW/mK) için elde edilmiştir.

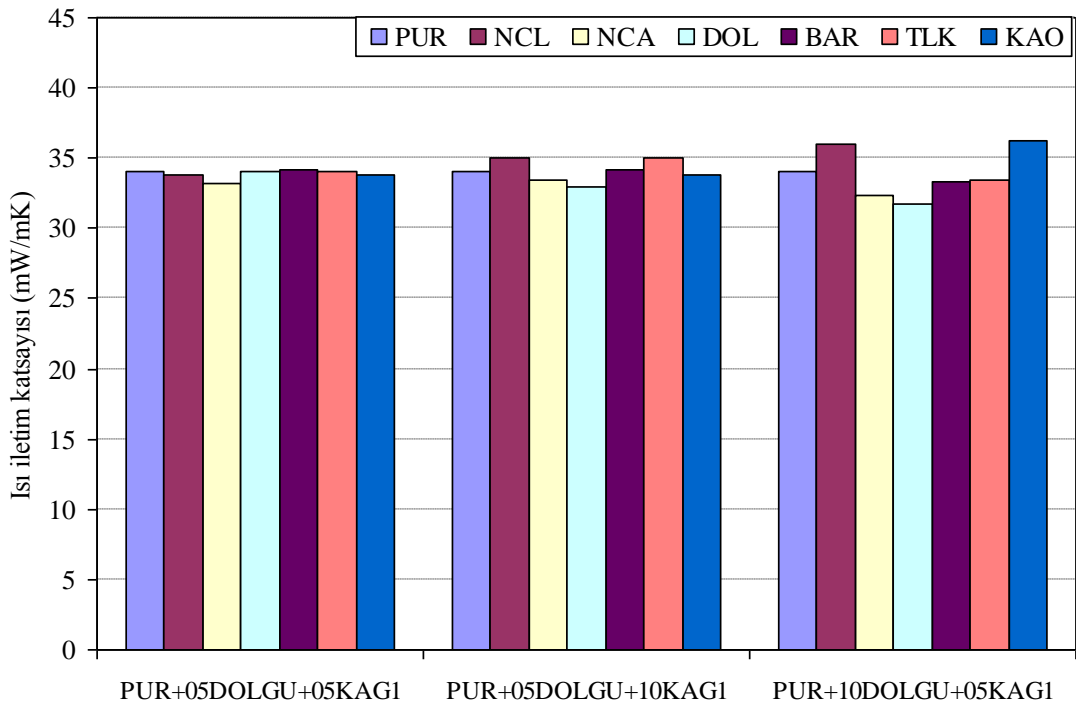


Şekil 8.10: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin ortalama hücre boyutu değerlerinin karşılaştırılması



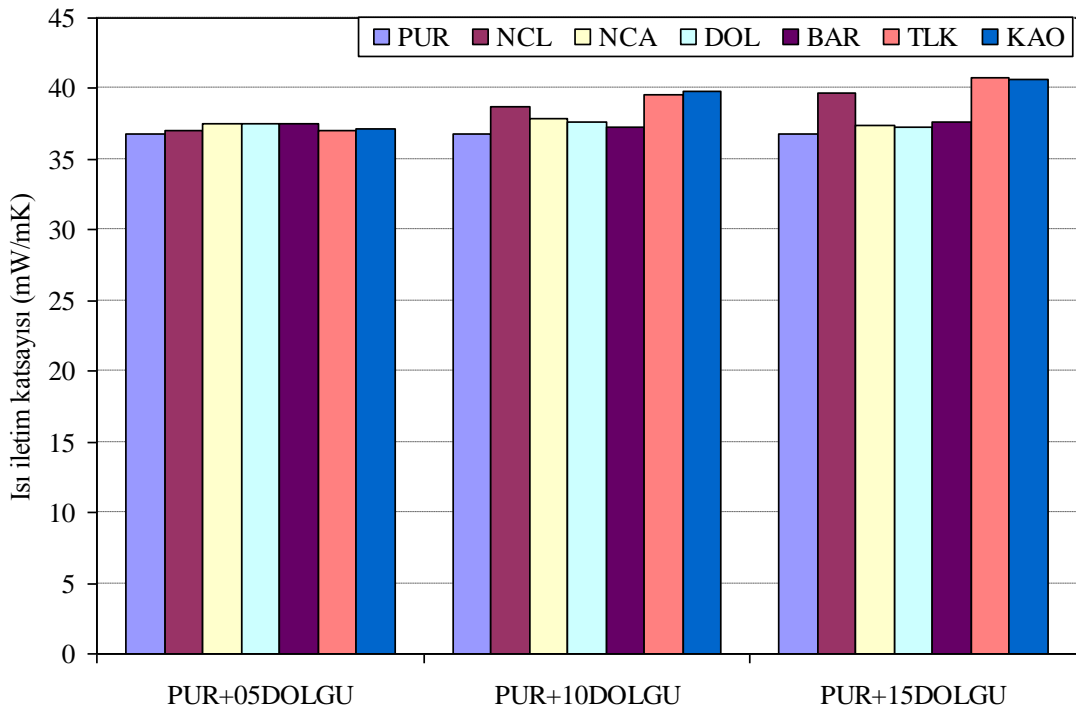
Şekil 8.11: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin 1. gün ısı iletim katsayı değerlerinin karşılaştırılması

Kaolen ve talk minerallerinde meydana gelen ısı iletim katsayısının artışı partikül boyutlarından kaynaklı hücre boyutunda oluşan artışla açıklanabilir (bkz. Şekil 8.9). Nano boyutta olmasına rağmen kil için meydana gelen ısı iletim katsayısındaki artışın, bu çalışmada ölçülmemiş olan kapalı hücre sayısı ile ilgili olduğu değerlendirilmektedir. Harikrishnan ve diğ. (2006) nano kil ve poliüretan malzeme ile yaptıkları çalışmada kil mineralini hücre açıcı olarak değerlendirmiş ve kapalı hücre sayısında azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. Dolgu maddelerinin kabaran alev geciktirici ilavesi sonucunda üretimi takip eden ilk gündeki ısı iletim katsayısına etkisinin karşılaştırması Şekil 8.12’de verilmiştir. % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi sonucunda tüm dolgu maddeleri için ısı iletim katsayısında önemli bir değişim görülmemiştir. Dolgu maddesi ile kabaran alev geciktiricinin beraber köpük malzemeye ilave edildiği numuneler içerisinde en fazla artış % 10 NCL-% 5 KAG1 (36 mW/mK) ve % 10 KAO-% 5 KAG1 (36,2 mW/mK) ilavesi için belirlenmiştir. Üretimi takip eden ilk gün yapılan ölçümlerde PUR malzemeye (34 mW/mK) göre ısı iletim katsayısındaki en fazla azalma % 10 dolomit ve % 5 kabaran alev geciktirici (31,7 mW/mK) ilavesi için elde edilmiştir.



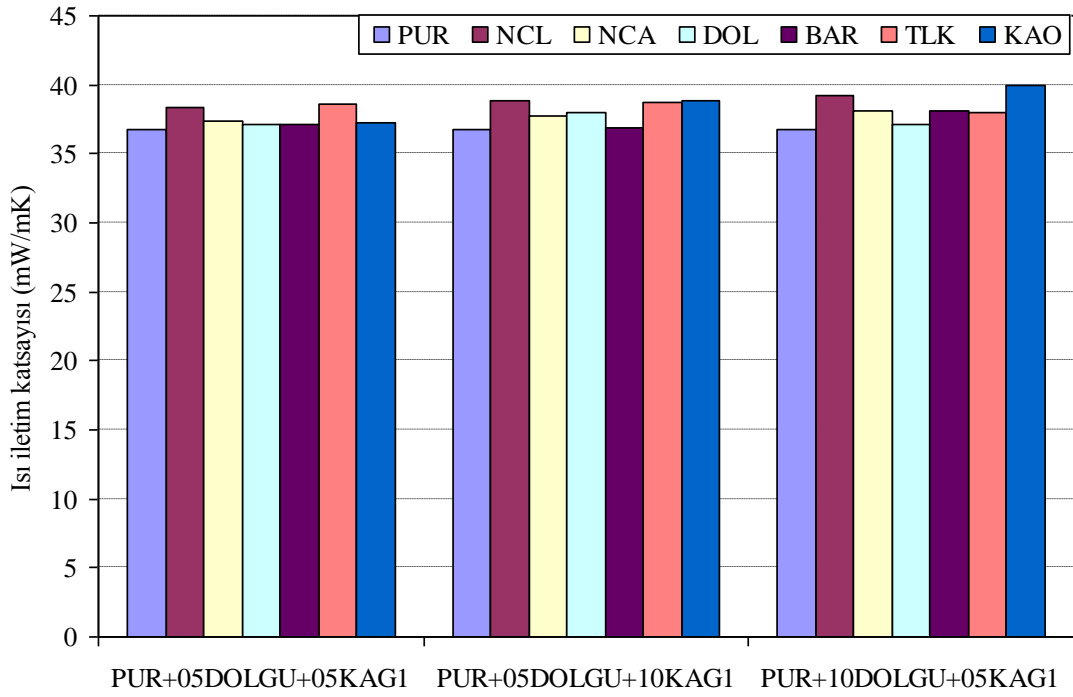
Şekil 8.12: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin 1. gün ısı iletim katsayısı değerlerinin karşılaştırılması

Isı iletim katsayısının ölçümü üretimden sonra her hafta düzenli olarak ölçülmüştür. Isı iletim katsayısındaki artışın minimum seviyeye indiği 55. gün yapılan ölçümlerdeki ısı iletim katsayısına % 5, 10 ve 15 dolgu maddesi ilavesinin etkisinin karşılaştırılması Şekil 8.13'te görülmektedir. PUR malzemenin 1. ve 55. gün arasında yapılan ısı iletim katsayıları ölçümünde meydana gelen artış yaklaşık % 7,6 olarak belirlenirken, dolgu maddelerinin tek başına ilave edildiği numunelerdeki zamanla ısı iletim katsayısındaki en az artış % 15 NCL ilavesinin olduğu numunede elde edilmiştir (yaklaşık % 3). Bununla birlikte 55. günde en yüksek ısı iletim katsayısı değeri % 15 talk (40,8 mW/mK) ve % 15 kaolen (40,7 mW/mK) ilavesi için elde edilmiştir. Talk ve kaolen ilavesi sonucunda hücre boyutunda artış olduğu önceki bölümde belirtilmişti. Zamanla meydana gelen ısı iletim katsayısındaki artışın hücreler içerisinde bulunan gazın bir miktarının ısı iletim katsayısı daha yüksek olan hava ile yer değişiminden kaynaklandığı bilinmektedir (Fan ve diğ. 2012). Daha büyük hücrelere sahip talk ve kaolen ilaveli poliüretan köpükte yer değiştiren gazın daha fazla olduğu ve bundan dolayı diğer minerallere oranla daha yüksek ısı iletim katsayısına neden olduğu değerlendirilmektedir.



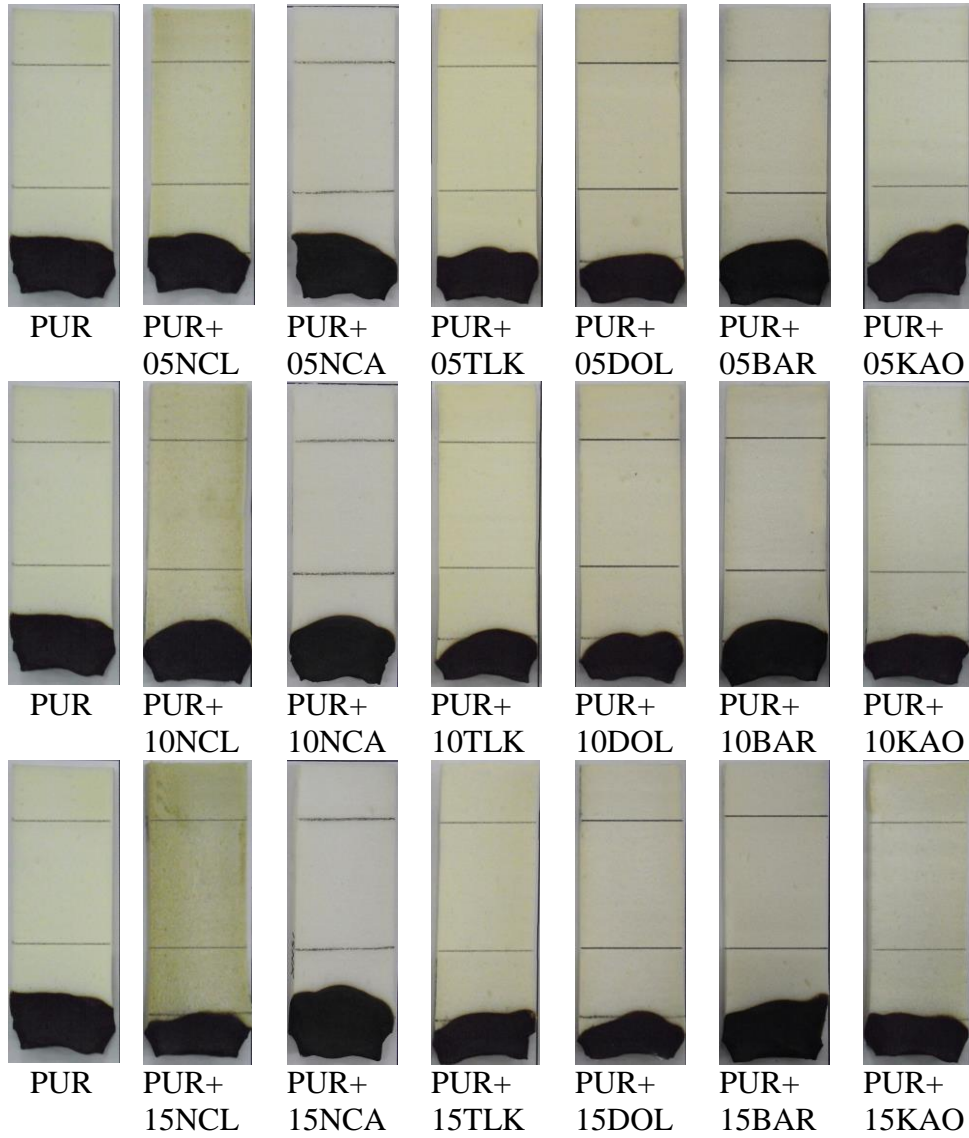
Şekil 8.13: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin 55. gün ısı iletim katsayı değerlerinin karşılaştırılması

Elli beşinci gün yapılan ölçümlerdeki ısı iletim katsayısına dolgu maddesi ve kabaran alev geciktiricinin beraber ilave edilmesinin etkisinin karşılaştırılması Şekil 8.14'te verilmiştir. Elli beşinci günde birinci güne göre en fazla artış % 10 DOL ve % 5 KAG1 (yaklaşık olarak % 15) ilavesi için belirlenmiştir. Elli beşinci gün yapılan ölçümlerde en yüksek ısı iletim katsayısı değeri % 10 KAO ve % 5 KAG1 için elde edilmiştir (39,9 mW/mK). Bununla birlikte en düşük ısı iletim katsayısı ise % 5 barit ve % 10 kabaran alev geciktirici ilave edilen numune için (36,9 mW/mK) elde edilmiştir.



Şekil 8.14: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin 55. gün ısı iletim katsayısı değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 8.15'te % 5, 10 ve 15 dolgu maddesi ilavesinin UL94 yanma testi sonuçlarının karşılaştırması verilmiştir. % 5 dolgu maddesi ilavesinin malzemenin yanma direncine önemli bir etkisi görülmektedir. % 5 dolomit ilavesinin malzemenin yanma direncine diğer dolgu maddelerine göre bir miktar daha fazla etkili olduğu belirlenmiştir. Diğer dolgu maddeleri için birinci referans çizgisi görülmez iken dolomit için birinci referans çizgisinin bir kısmı görülmektedir. Benzer şekilde % 10 dolgu maddesi ilavesi sonucunda dolomit ve talk ilavesi sonucunda alevin birinci referans çizgisi üzerinde dururken diğer dolgu maddeleri için alevin birinci referans çizgisini geçtiği görülmektedir. Dolomit ve talk mineralleri yapısında diğer minerallere oranla daha fazla MgO içermektedir (bkz. Bölüm 3.1).



Şekil 8.15: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma test sonuç görüntülerinin karşılaştırılması

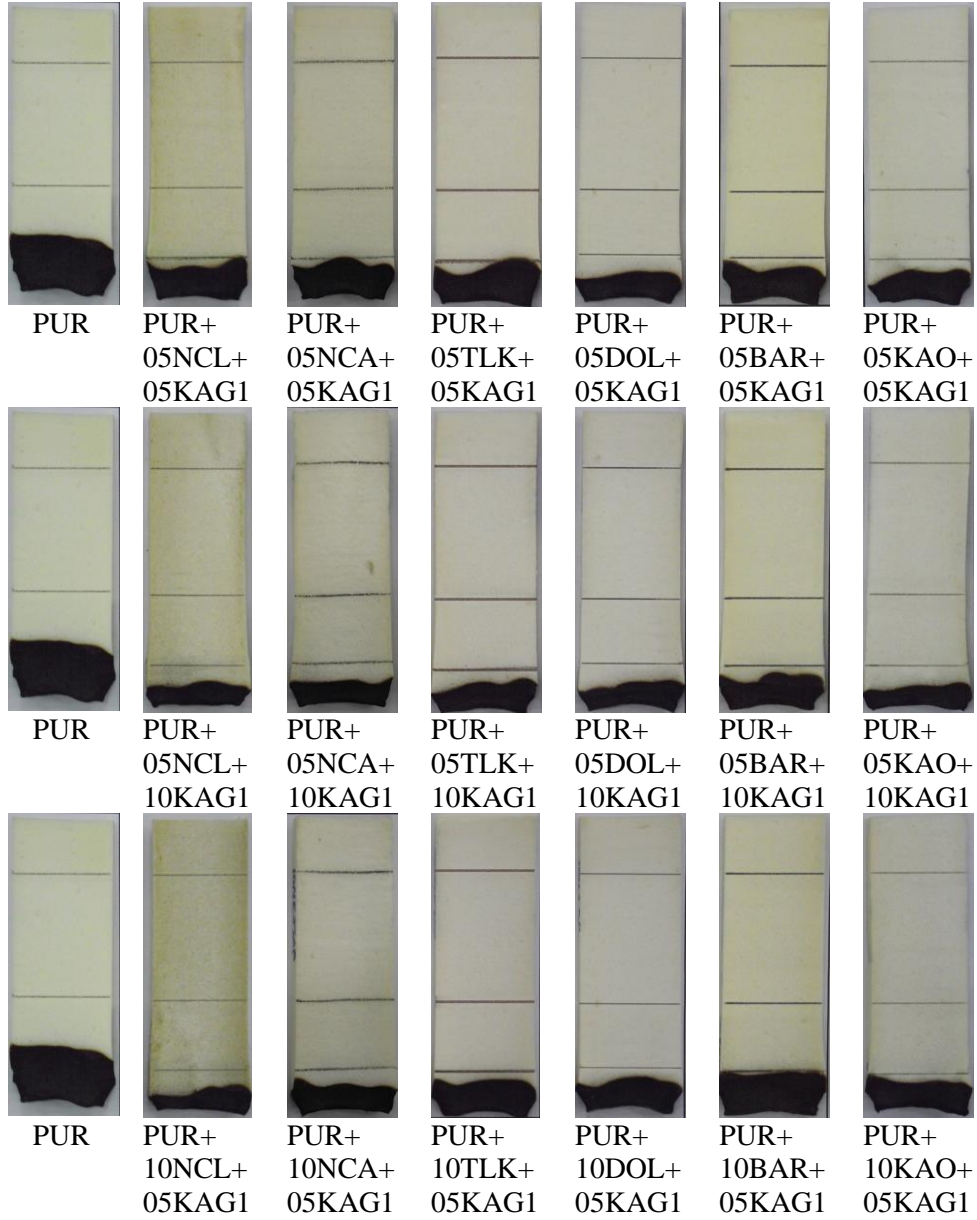
Laoutid ve diğ. (2006) talk ve PET ile yaptıkları çalışmada talk içerisinde bulunan MgO'nin malzemede koruyucu tabaka oluşmasını sağlayan bir hareket sergilediğini rapor etmişler ve yanmaya karşı daha dirençli hale geldiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde bu çalışmada dolomit ve talk ile yapılan konik kalorimetre deneylerinde bahsedilen tabakanın oluştuğu belirlenmiştir. Bununla birlikte dolgu oranının % 15'e çıkarıldığında malzemenin alev direnci üzerinde etkisinin en fazla arttığı dolgu maddesi nano kil olarak belirlenmiştir. Thirumal ve diğ. (2009) nano kil ve rijit poliüretan köpük ile yaptıkları çalışmada benzer şekilde nano kil ilavesinin malzemede alev geciktirici etkisi olduğunu bildirmişler, yoğunlaşmış fazda oluşan çok katmanlı karbonlaşmış silikat yapıdan dolayı alttaki polimer malzemeyi koruduğu ve gaz ile yoğunlaşmış faz arasındaki ısı ve kütle

transferini yavaşlattığını belirtmişlerdir. Bunun yanında köpük malzemeye % 15 nano kalsit ilavesinin malzemenin yanma direnci üzerinde olumsuz etki ettiği görülmektedir. Kalsitin 800 °C sonrasında CaO ve CO₂'e ayrışması ve oluşan CO₂'in malzemeden ayrılırken hücre duvarlarının yıkarak kapalı hücreleri açık hale getirmesinden dolayı malzemenin yanma direncini zayıflattığı değerlendirilmektedir.

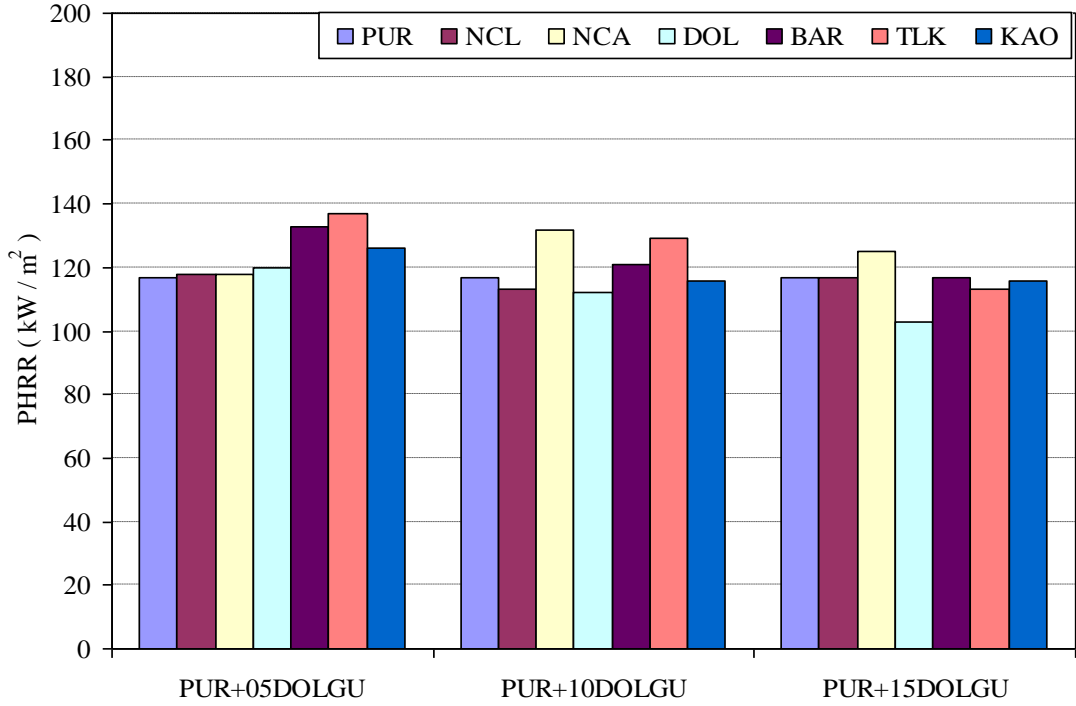
Şekil 8.16'da dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilavesinin UL94 yanma davranışı üzerine etkisinin karşılaştırılması verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere mineral dolgu maddelerinin kabaran alev geciktirici ile beraber kullanılması sonucu yanma direnci önemli derecede artmaktadır. Özellikle nano kalsitin tek başına kullanıldığı durulma karşılaştırıldığında alev ilerlemesinin önemli derecede azaldığı görülmektedir. % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici kullanılması durumunda en az alev ilerlemesi dolomit için elde edilmiştir. % 5 barite % 5 kabaran alev geciktirici eklenmesi durumunda baritin tek başına kullanılması durumuna oranla önemli derecede düzelme olduğu açıkça görülmektedir. Kabaran alev geciktirici oranının en yüksek olduğu numuneler olan % 5 dolgu maddesi ve % 10 kabaran alev geciktirici ilavesi için yanma direncinin önemli derecede arttığı şekilden de açıkça görülmektedir. Tüm dolgu maddelerinin benzer bir davranış göstermesinin yanında en yüksek yanma direncinin nano kil, nano kalsit ve kaolende olduğu belirlenmiştir.

Konik kalorimetre deney sonuçlarından elde edilen maksimum ısı yayılım hızına (kW/m²) dolgu maddelerinin tek başına ilavesinin etkisinin karşılaştırması Şekil 8.17'de verilmiştir. PHRR değeri % 5 dolgu maddesinin eklendiği numunelerde tüm dolgu maddeleri için artış göstermiş, PUR malzemeye (117 kW/m²) göre en fazla artış talk (137 kW/m²) ve barit (133 kW/m²) için elde edilmiştir. PHRR değerinde ki en az artış ise % 5 nano kil (118 kW/m²) ve nano kalsit (118 kW/m²) için belirlenmiştir. Dolgu maddesi oranı % 10'a çıkarıldığında nano kil (113 kW/m²), dolomit (112 kW/m²) ve kaolen (116 kW/m²) için azalma tespit edilirken diğer dolgu maddeleri için artış meydana gelmiştir. Dolgu maddesi oranının % 15 olduğu numunelerde ise PHRR değerinde ki en fazla azalma dolomit (103 kW/m²) için elde edilmiştir. Tirri ve diğ. (2012) dolomit ve poliüretan malzeme ile yaptıkları çalışmada benzer şekilde poliüretan içerisindeki dolomitin malzemenin yanma davranışını iyileştirdiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde talk ve kaolen

kullanılması durumunda bir miktar azalma olurken, nano kil ve barit kullanılması sonucunda PHRR değeri PUR malzeme ile aynı değeri vermiştir. % 15 nano kalsit (125 kW/m^2) kullanılması durumunda ise PHRR değeri artmıştır. Almeras ve diğ. (2003) benzer şekilde CaCO_3 ve polipropilen ile yaptıkları çalışmada malzemenin ısı ve yanma direncine olumsuz etki yaptığını ve PHRR değerini yükselttiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 8.16: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin UL94 yanma test sonuç görüntülerinin karşılaştırılması

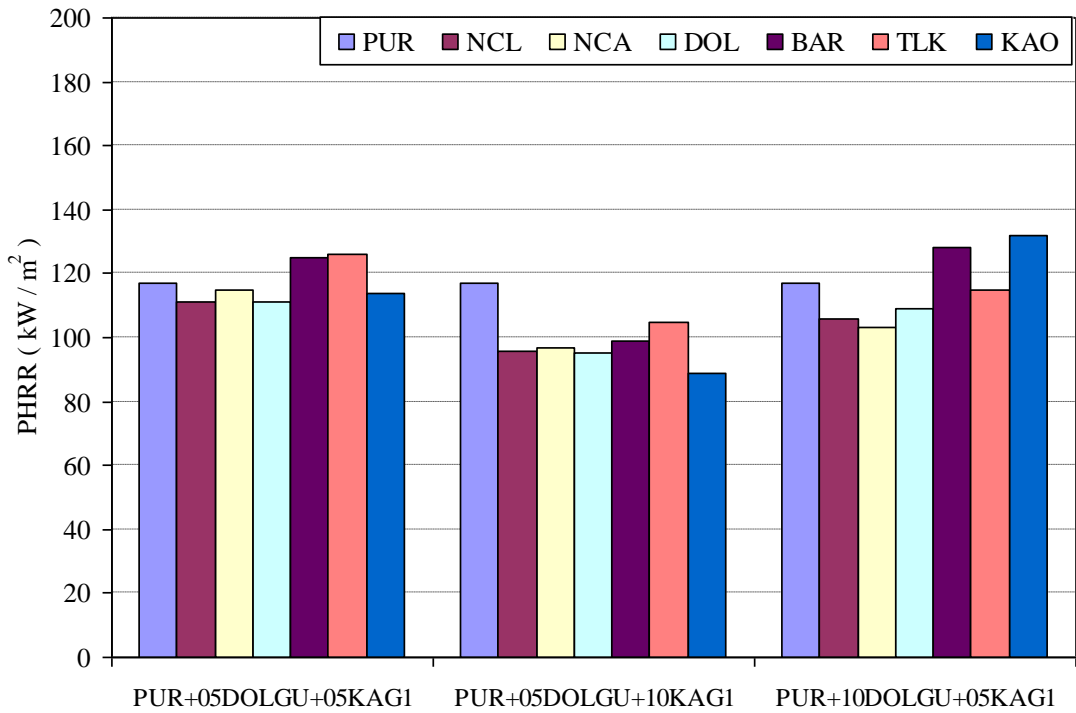


Şekil 8.17: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 8.18’de dolgu maddeleri ile kabaran alev geciktirici sistemin köpük malzemeye ilave edilmesinin PHRR değerine etkisinin karşılaştırılması verilmiştir. % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi yapılan numunelerde PUR malzemeye göre barit (125 kW/m^2) ve talk (126 kW/m^2) dışında ki tüm dolgu maddeleri için azalma tespit edilmiştir. PHRR değerinde ki en fazla azalma nano kil (111 kW/m^2) ve dolomit (111 kW/m^2) için belirlenmiştir. Ma ve diğ. (2008) kil, kabaran alev geciktirici (fosfor içeren) ve ABS ile yaptıkları çalışmada kil ile birlikte kabaran alev geciktirici kullanılması sonucunda kil ve fosforik asitin reaksiyona girerek silikoaluminofosfat oluşturduğundan bahsetmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan APP’nin yanma sırasında fosforik asit oluşturduğu bilinmektedir. Kil ile reaksiyona giren fosforik asitin silikoaluminofosfat oluşturarak karbonlaşmış katman oluşumunda etkili olduğu ve malzemenin yanma ısı yayılım hızını azalttığı değerlendirilmektedir.

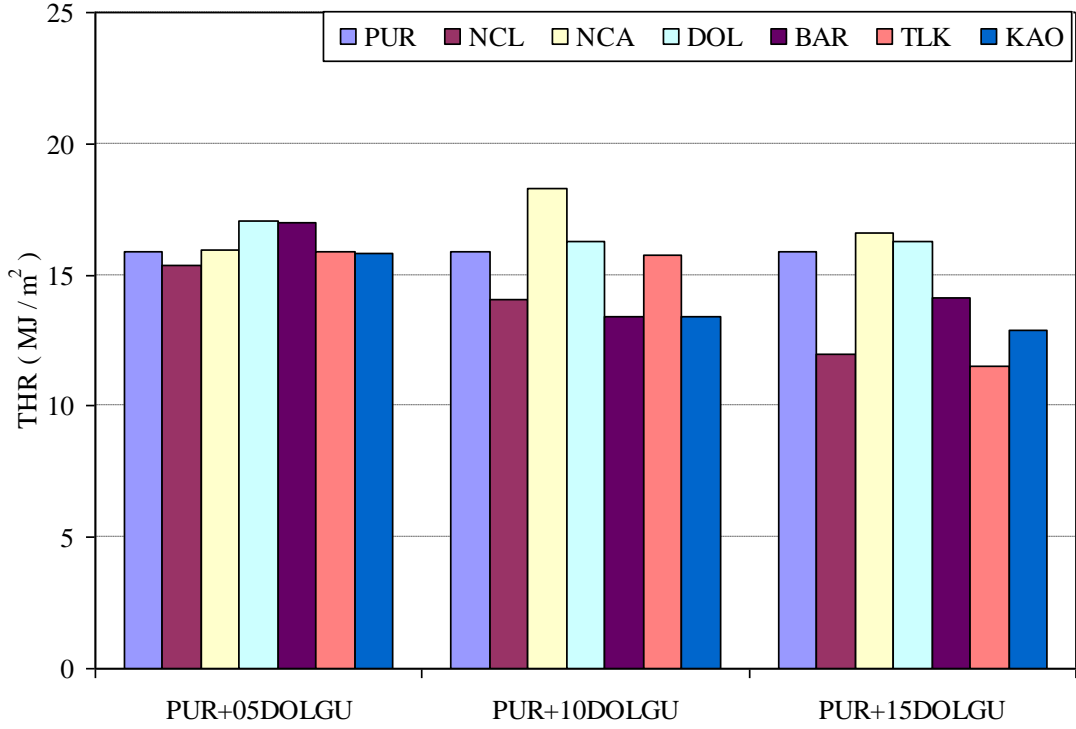
Kabaran alev geciktirici sistem ilavesinin % 10’a çıkarıldığı numunelerde PHRR değerinde önemli azalmalar gerçekleşmiştir. En fazla azalma kaolen (89 kW/m^2) için elde edilirken en düşük azalma oranı ise talk (105 kW/m^2) için elde edilmiştir. Wei ve diğ. (2003) APP-PER ve SiO_2 , Al_2O_3 ilave etikleri polipropilen

için yanma çalışması gerçekleştirmişlerdir. Al_2O_3 ve SiO_2 'nin malzemenin yanma özelliklerini iyileştirdiği, özellikle Al_2O_3 ve SiO_2 karışımının APP-PER ile beraber ilave edildiği durumda kabaran alev geciktiricinin etkisinin arttığını rapor etmişlerdir. Kaolen içerisinde yüksek oranda bulunan SiO_2 ve Al_2O_3 'ün kabaran alev geciktiricinin etkisini arttırarak, karbonlaşmış tabakanın oluştuğu PHRR değerindeki en iyi gelişmeyi sağladığı değerlendirilmektedir. % 10 dolgu maddesi % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi olduğunda PHRR değerinde barit (128 kW/m^2) ve kaolen (132 kW/m^2) için artış olurken, diğer dolgu maddelerinde azalma belirlenmiştir.



Şekil 8.18: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması

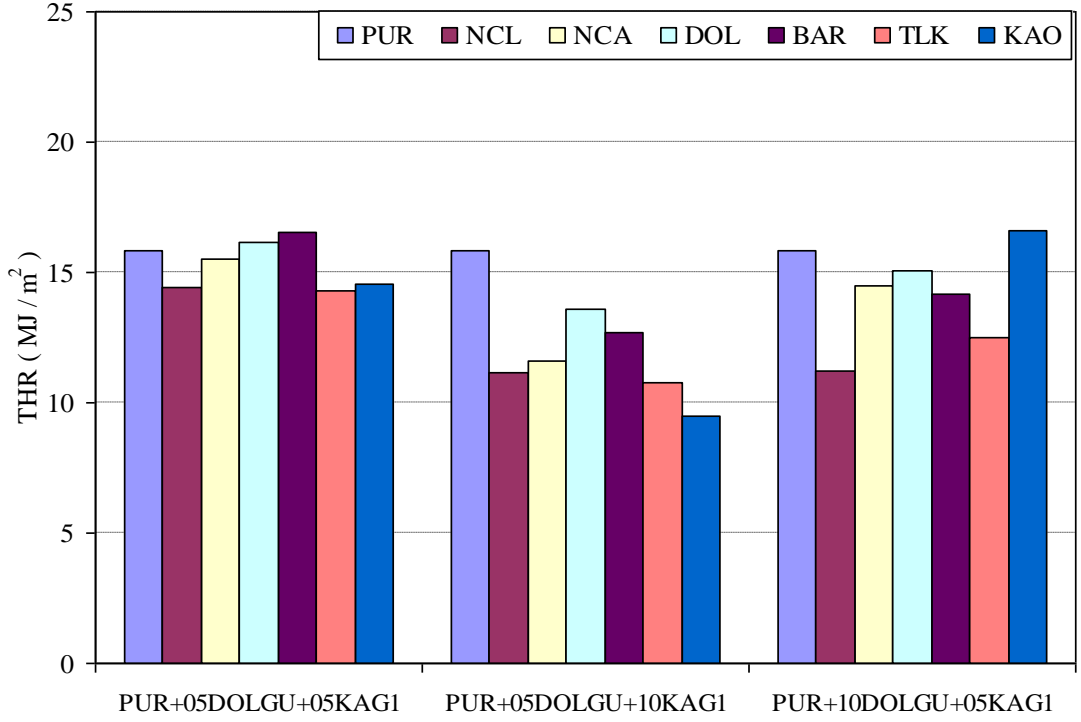
Konik kalorimetre deneylerinde 300. s'de ölçülen toplam ısı yayılım miktarlarına (MJ/m^2) dolgu maddelerinin tek başına kullanılmasının etkisinin karşılaştırması Şekil 8.19'da görülmektedir. % 5 dolgu maddesi eklenmesi durumunda PUR ($15,86 \text{ MJ/m}^2$) malzemeye göre dolomit ($17,06 \text{ MJ/m}^2$) ve barit ($17,02 \text{ MJ/m}^2$) için THR değeri artarken diğer dolgu maddeleri için önemli bir değişim olmamıştır. Dolgu oranı % 10'a çıkarıldığında benzer şekilde dolomit ($16,27 \text{ MJ/m}^2$) için bir miktar artış tespit edilmiş, diğer numunelerde ise azalma meydana gelmiştir. Dolgu maddeleri tek başına ilave edildiğinde en fazla azalma % 15 talk ($11,51 \text{ MJ/m}^2$) ilavesi için belirlenmiştir.



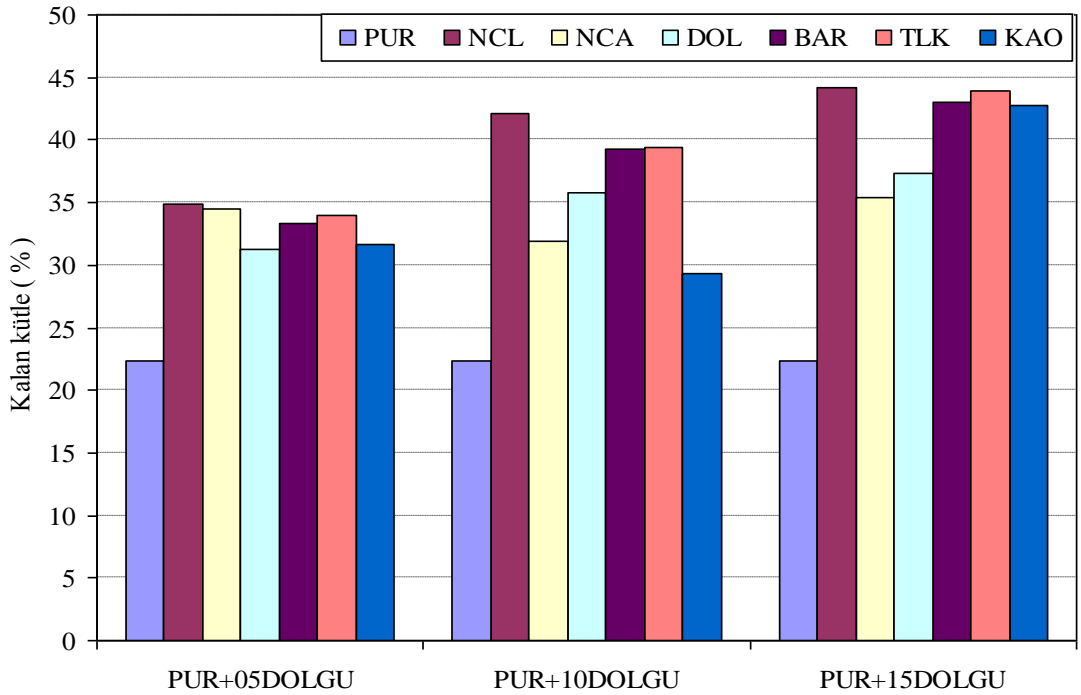
Şekil 8.19: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 8.20’de dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici sistemin beraber ilave edilmesi durumunda THR değerine etkisinin karşılaştırılması verilmiştir. % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktiricinin eklendiği numuneler içerisinde dolomit (16,18 MJ/m²) ve barit (16,53 MJ/m²) için bir miktar artış tespit edilirken en fazla düşüş talk (14,32 MJ/m²) için elde edilmiştir. Kabaran alev geciktirici sistem oranının % 10’ a çıkarıldığı durumda ise tüm dolgu maddeleri için THR değerinde azalma olmuştur. En fazla azalma talk (10,8 MJ/m²) ve kaolen (9,46 MJ/m²) için tespit edilmiştir. Dolgu oranı % 10’a çıkarıldığında ve kabaran alev geciktirici oranı % 5’e düşürüldüğünde ise kaolen (16,58 MJ/m²) haricinde ki diğer tüm dolgu maddeleri için azalma olduğu görülmüştür. Bu durumda THR değerinde ki en fazla azalma nano kil (11,19 MJ/m²) ve talk (12,48 MJ/m²) için elde edilmiştir.

Konik kalorimetre deneylerinde yanma sonucunda kalan kütle miktarlarına (%) dolgu maddelerinin tek başına ilave edilmesinin etkisinin karşılaştırması Şekil 8.21’de verilmiştir. Dolgu maddelerinin tek başına ilave edilmesi durumunda kalan kütle miktarında birbirine çok yakın değerler elde edilmiş, en fazla artış PUR (% 22,3) malzemeye göre % 15 nano kil (% 44,18) ilavesi için elde edilmiştir.



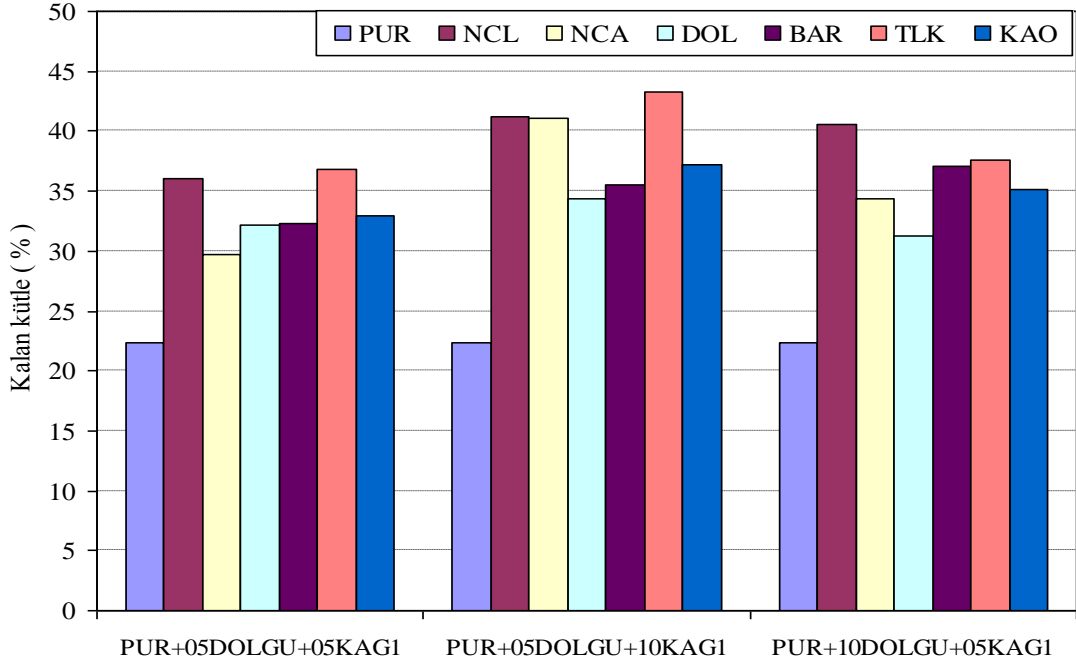
Şekil 8.20: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 8.21: Dolgu maddesi ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması

Modesti ve diğ. (2008) benzer şekilde kil ve poliüretan ile yaptıkları çalışmada, kil ilavesinin konik kalorimetre deneyi sonunda kalan kütleyi önemli derecede arttırdığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde % 15 barit (% 43,04), talk (% 43,89) ve kaolen (% 42,79) ilavesi ile kalan kütle miktarı önemli derecede artmıştır. Artan dolgu oranıyla hammadde oranının azaltılması sebebiyle yanabilen malzeme miktarı azalacağından kalan kütle miktarında ki artış beklenen bir durumdur.

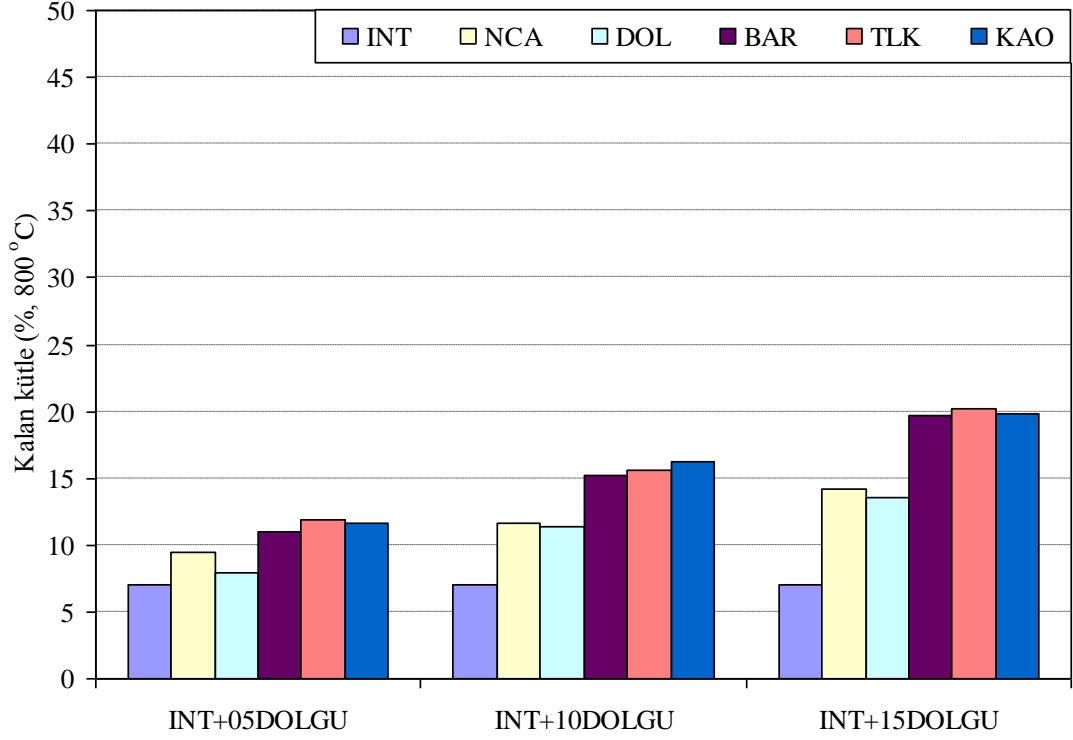
Dolgu maddeleri ile beraber kabaran alev geciktirici sistemin beraber ilave edilmesinin kalan kütle miktarına etkisinin karşılaştırması Şekil 8.22’de verilmiştir. Buna göre % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi sonucunda kalan kütle miktarında en fazla artış talk (% 36,79), nano kil (% 35,99) ve kaolen (% 32,89) için elde edilmiştir. Kil, talk ve kaolen minerallerin yapısında diğer minerallerden daha fazla bulunan SiO_2 ile kabaran alev geciktiricinin sinerjik etki oluşturarak malzemenin yanmasında iyileştirme yaptığı ve kalan kütle miktarının arttığı değerlendirilmektedir. Kabaran alev geciktirici oranı % 10’a çıkarıldığında ise kalan kütle miktarı nano kil (% 41,26), nano kalsit (% 41,04) ve talk (% 43,31) için önemli derecede artmıştır. Dolgu oranı % 10’ çıkarılarak kabaran alev geciktirici % 5’e düşürüldüğünde ise benzer şekilde en fazla kalan kütle miktarı nano kil (% 40,61) ve talk (% 37,61) için belirlenmiştir. Kabaran alev geciktirici ilave edilmesi durumunda yanma esnasında karbonlaşmış bir tabaka oluşacağı ve altta kalan malzeme ile oksijen arasında bir bariyer vazifesi göreceği için kalan kütle miktarında artış olacağı daha önce ki bölümlerde belirtilmiştir.



Şekil 8.22: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması

8.2 İntegral Poliüretan Malzeme Özelliklerine Etkilerinin Karşılaştırılması

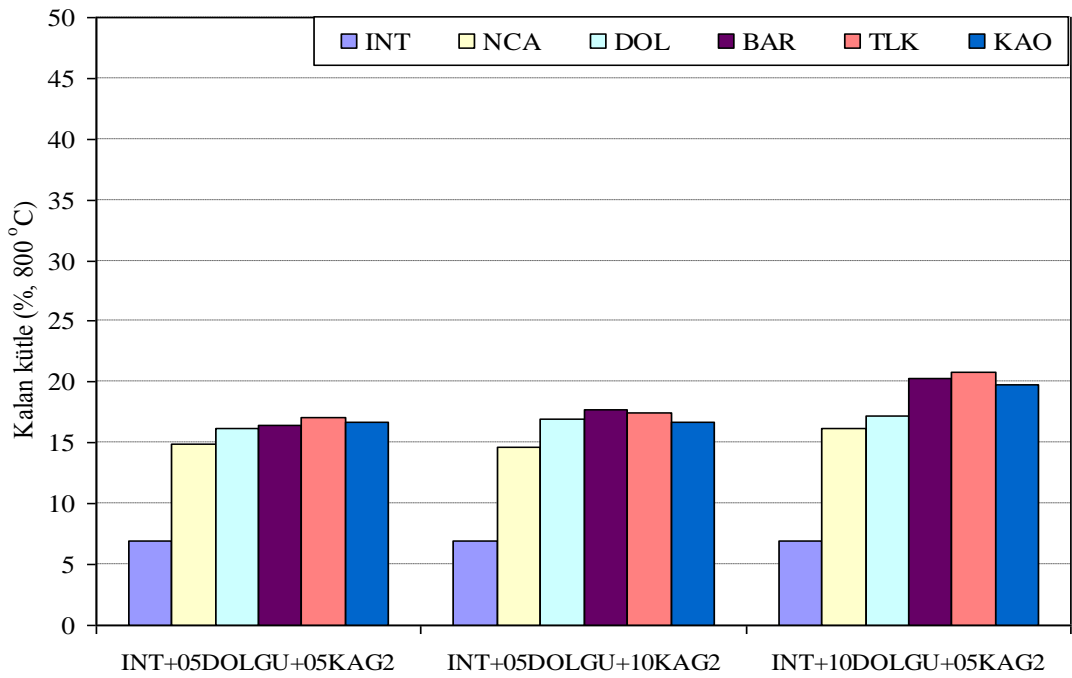
İntegral poliüretan köpük malzemelere dolgu maddelerinin % 5, 10 ve 15 oranlarında tek başına ilave edilmesinin TG analizlerinde 800 °C'de ki kalan kütle miktarlarına (%) etkisinin karşılaştırması Şekil 8. 23'te verilmiştir. Dolgu maddelerinin tek başına ilave edilmesi durumunda ham integral poliüretan (INT) malzemeye (% 6,97) göre 800 °C'de kalan kütle miktarında ki en fazla artış % 15 talk (% 20,18), kaolen (% 19,82) ve barit (% 19,68) ilavesi ile elde edilmiştir. Artan dolgu oranıyla kalan kütle miktarları beklenildiği üzere tüm dolgu maddeleri için artış göstermiştir. Zhang ve diğ. (2013) ve Lu ve diğ. (2012) benzer şekilde malzeme içerisinde dolgu oranının artmasıyla TG analiz sonuçlarında kalan kütle miktarının arttığını bildirmişlerdir.



Şekil 8.23: Dolgu maddesi ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin TG analiz kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması

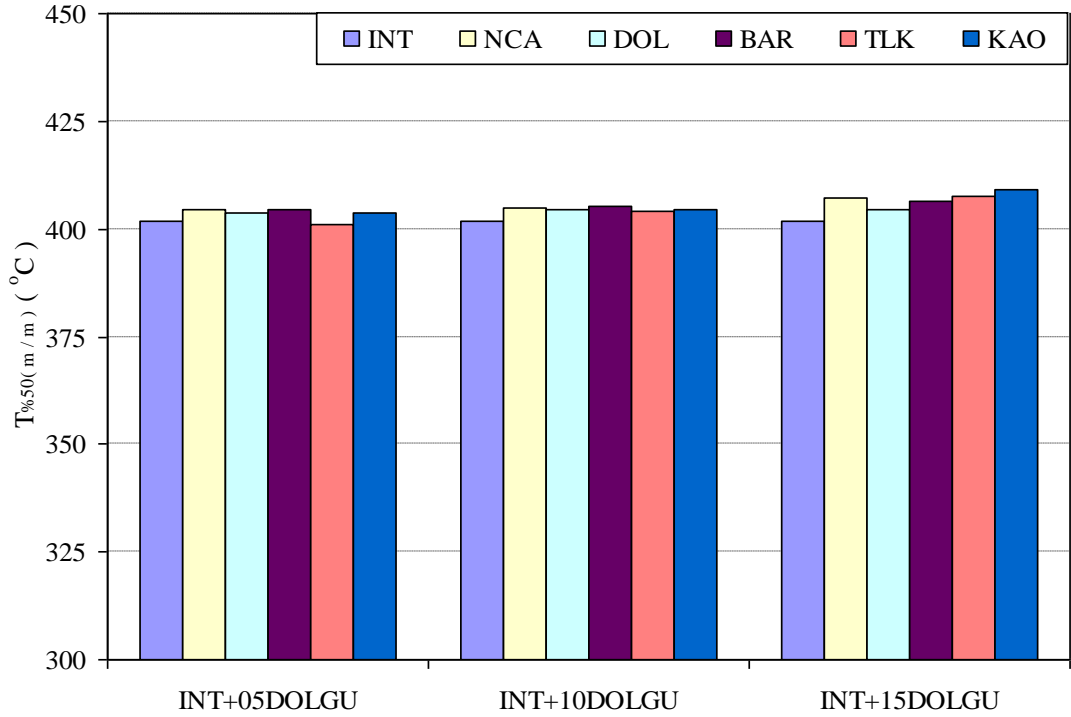
Şekil 8.24'te dolgu maddesi ile kabaran alev geciktirici sistemin farklı oranlarda ilave edilmesi sonucunda 800 °C'de kalan kütle miktarlarına etkisinin karşılaştırması görülmektedir. % 5 dolgu maddesi % 5 kabaran alev geciktirici ilaveli numunelerde PUR malzemeye göre (% 6,97) kalan kütle miktarında ki en fazla artış talk (% 17,12) için elde edilmiştir. Talk mineralinin tek başına % 5 eklenmesi durumunda kalan kütle miktarı % 11,84 olarak belirlenmiş, kabaran alev geciktirici ilavesinin kalan kütle miktarında artış meydana getirdiği açıkça görülmüştür. Bununla birlikte % 5 dolgu maddesi ve % 10 kabaran alev geciktirici (APP-PER-MEL) için kalan kütle miktarında en fazla artış barit (% 17,7) ve talk (% 17,54) için elde edilmiştir. Kabaran alev geciktirici oranının artması ile kalan kütle miktarında da bir miktar artış meydana geldiği görülmüştür. Taracılar (2011) uçucu kül ve APP-PER kabaran alev geciktirici sistemi poliüretan köpük malzemeye ilave ettiği çalışmada benzer şekilde kabaran alev geciktirici oranının artmasıyla kalan kütle miktarının arttığını rapor etmiştir. Enescu ve diğ. (2013), Camino ve diğ. (1985), Camino ve diğ. (1984) APP ve PER arasında oluşan reaksiyonları incelemiştir. APP ve PER arasında güçlü bir etkileşimin olduğundan bahsetmişlerdir. APP ve PER arasında öncelikli olarak fosfat zincirlerinin alkolizi sonucunda fosforik ester

bağlarının oluştuğunu, daha sonra gerçekleşen alkoliz ve/veya esterifikasyonun polifosfat zincire sokulan pentaeritritol fosfat yapılarının oluşmasına yol açtığını bildirmişlerdir. Bunun sonucunda bozunma sırasında oluşan karbonlaşmış tabakanın kalan kütle miktarını arttırdığını rapor etmişlerdir. Dolgu oranı % 10 çıkarılıp kabaran alev geciktirici oranı % 5'e düşürüldüğünde ise kalan kütle miktarında daha fazla artış olduğu belirlenmiştir. Dolgu oranının artmasıyla hammadde oranı aynı oranda azaldığından dolayı kalan kütle miktarının artması beklenen bir durumdur. Kalan kütle miktarında en fazla artış % 10 BAR-% 5 KAG2 (% 20,35) ve % 10 TLK- % 5 KAG2 (% 20,81) için elde edilmiştir.



Şekil 8.24: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin TG analiz kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması

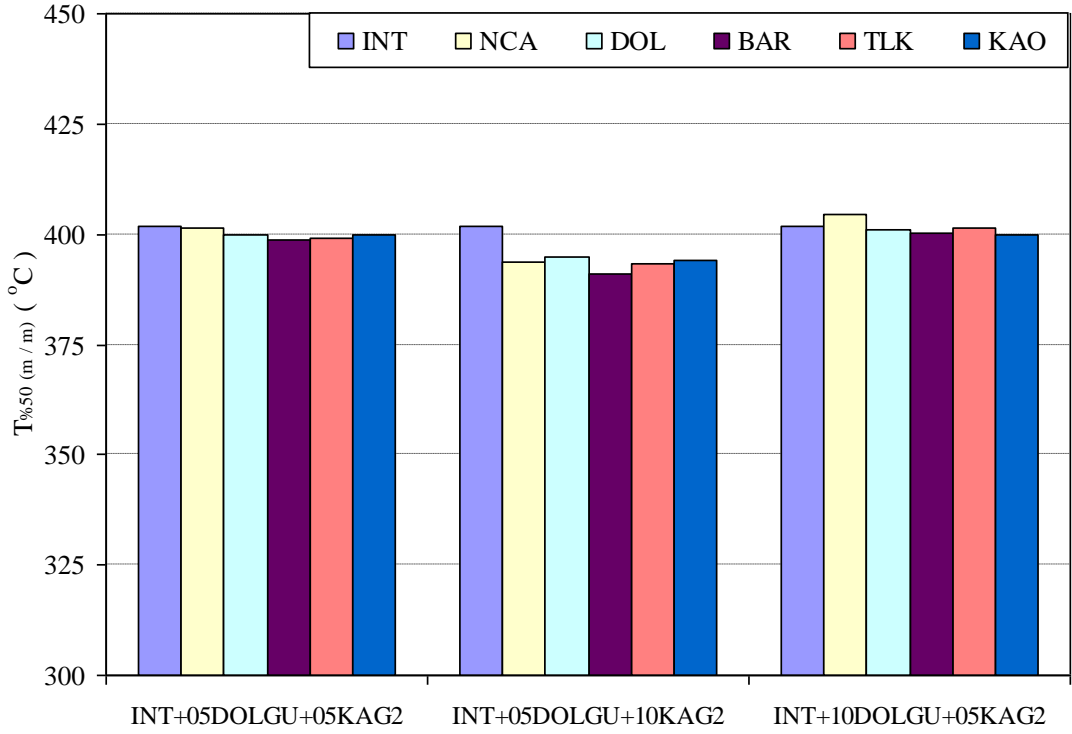
TG analizlerinde % 5, 10 ve 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar belirlenmiş ve Şekil 8.25'te dolgu maddelerinin tek başına kullanılması durumunda $T_{%50(m/m)}$ sıcaklık değerine etkisinin karşılaştırması verilmiştir. PUR için 401,71 olarak ölçülen bu sıcaklık değeri % 5, 10 ve 15 dolgu maddesi ilave edilen tüm numunelerde bir miktar artışa neden olmuştur. $T_{%50(m/m)}$ sıcaklığında ki en fazla artış % 15 talk (407,49 °C), % 15 nano kil (407,06 °C) ve % 15 kaolen (409,08 °C) ilavesi için elde edilmiştir. Bu minerallerin kimyasal yapısı incelendiğinde ortak noktalarının SiO_2 oranının yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 8.25: Dolgu maddesi ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin $T_{50(m/m)}$ sıcaklıklarının karşılaştırılması

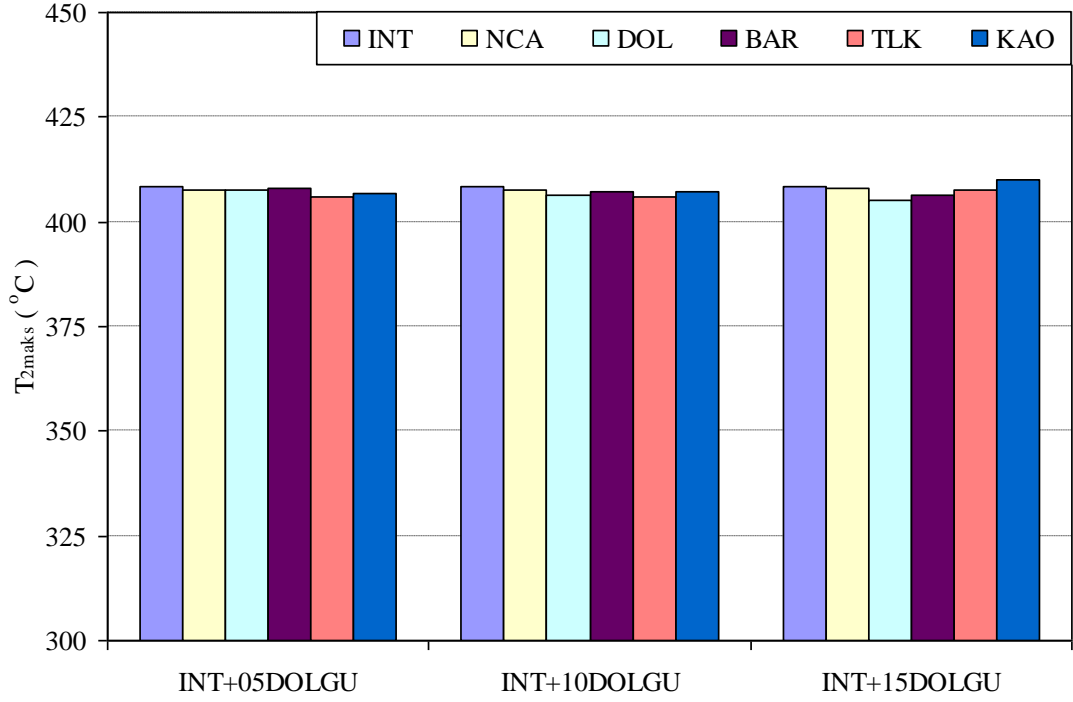
Nikje ve Garmarudi (2011) integral poliüretan ve SiO_2 ile yaptıkları çalışmada malzeme içerisine SiO_2 ilavesinin malzemenin ısı dayanıklılık özelliğini iyileştirdiğini rapor etmişlerdir. Dolgu maddelerinin kabaran alev geciktirici ile beraber kullanılması durumunda alev geciktiricinin erken bozunmasından dolayı $T_{50(m/m)}$ sıcaklık değerinde azalma olacağı öngörülen bir durumdur (Şekil 8.26). % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktiricinin kullanıldığı numunelerde $T_{50(m/m)}$ sıcaklığında önemli bir değişim olmamakla birlikte, en fazla azalma barit (yaklaşık olarak 3 °C) ilavesi için gerçekleşmiştir. Bununla birlikte kabaran alev geciktirici sistem oranının % 10'a arttırılması ile $T_{50(m/m)}$ sıcaklığında ki düşüş daha fazla gerçekleşmiştir. En fazla düşüş benzer bir şekilde % 5 barit ve % 10 kabaran alev geciktirici ilavesi (yaklaşık olarak 10 °C) için belirlenmiştir. Barit kimyasal yapısında yüksek oranda $BaSO_4$ içermektedir. Qu ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada fosfor içeren kopolyester ve $BaSO_4$ ile gerçekleştirdikleri çalışmada TG analizi sonucunda $BaSO_4$ içeren karbonlaşan tabakanın, $BaSO_4$ içermeyen tabakaya oranla ısı ve kütle transferini daha iyi engellediği ve ısı dayanıklılık özelliğini daha da geliştirdiğini belirtmişlerdir. % 10 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilaveli numunelerde $T_{50(m/m)}$ sıcaklık değerinde artışın olduğu tek dolgu maddesi

nano kil (yaklaşık olarak 3 °C) olarak belirlenmiştir. Li ve diğ. (2008) poli (laktik asit) (PLA) içerisine kil ve kabaran alev geciktirici ilavesinin etkilerini inceledikleri çalışmada benzer şekilde ham PLA malzemesine en yakın $T_{%50(m/m)}$ sıcaklık değerini kil ve kabaran alev geciktiricinin beraber kullanıldığı numunede elde etmişlerdir. Bunun yanında diğer dolgu malzemeleri için $T_{%50(m/m)}$ sıcaklık değeri yaklaşık olarak 1–2 °C azalmıştır.

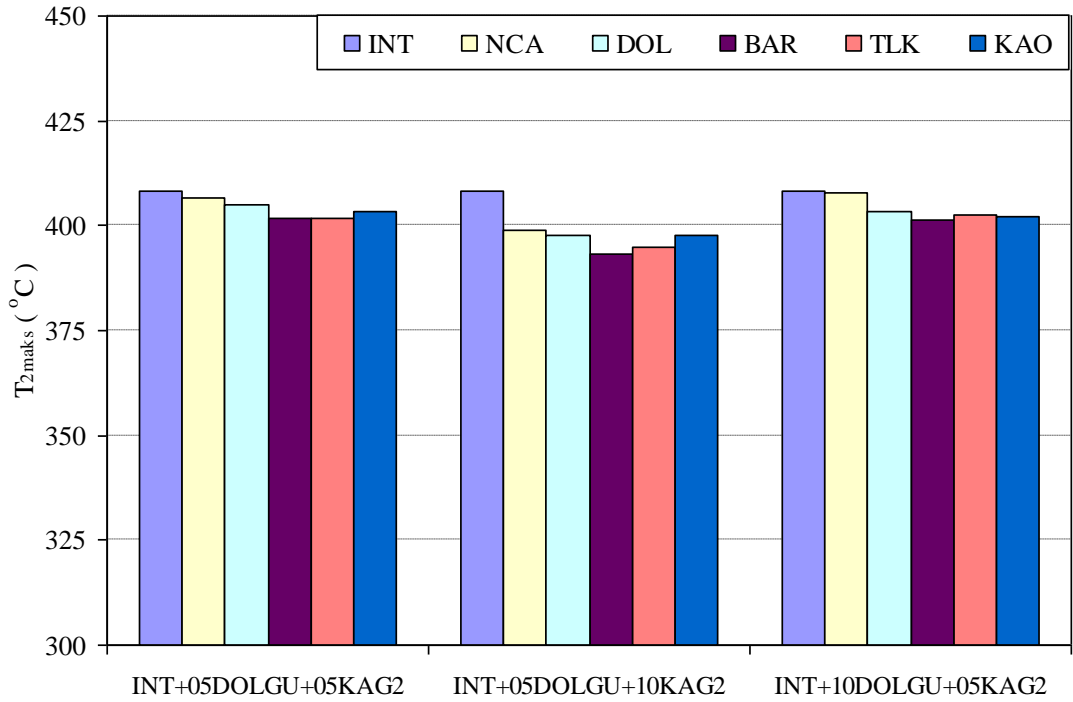


Şekil 8.26: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin $T_{%50(m/m)}$ sıcaklıklarının karşılaştırılması

Ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak bozunma maksimum sıcaklık değerini gösteren T_{2maks} sıcaklığına dolgu maddelerinin tek başına ilave edilmesinin etkisinin karşılaştırması Şekil 8.27’de verilmektedir. T_{2maks} sıcaklık değerini dolgu maddelerinin tek başına % 5, 10 ve 5 ilave edilmesi önemli derecede etkilememiştir. Genel olarak %5, 10 ve 15 dolgu maddesi ilavesi sonucunda tüm dolgu maddeleri için T_{2maks} sıcaklığında 1–2 °C azalma meydana gelmiştir. Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilavesi sonucunda T_{2maks} sıcaklığında ki düşüşler beklenildiği üzere dolgu maddelerinin tek başına kullanılması durumuna göre daha fazladır (Şekil 8.28). % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi yapılması durumunda PUR (408,29 °C) malzemeye göre T_{2maks} sıcaklık değerindeki en fazla azalma barit (401,84 °C) ve talk (401,59 °C) için elde edilmiştir.



Şekil 8.27: Dolgu maddesi ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklıklarının karşılaştırılması

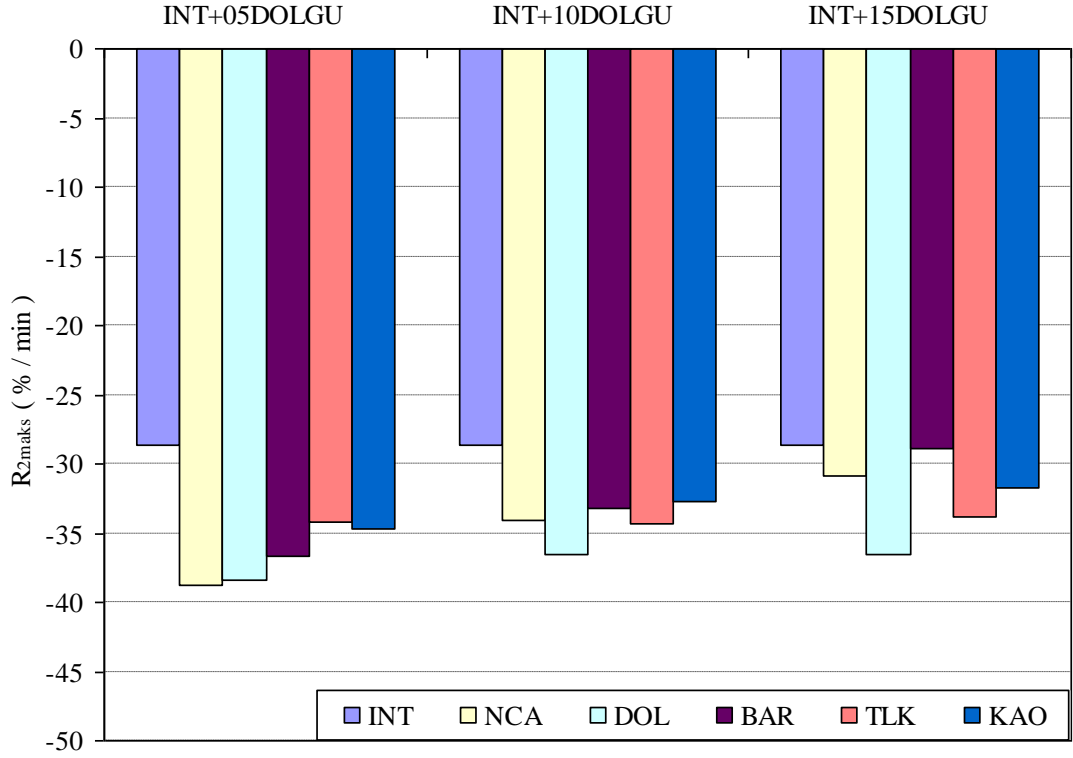


Şekil 8.28: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklıklarının karşılaştırılması

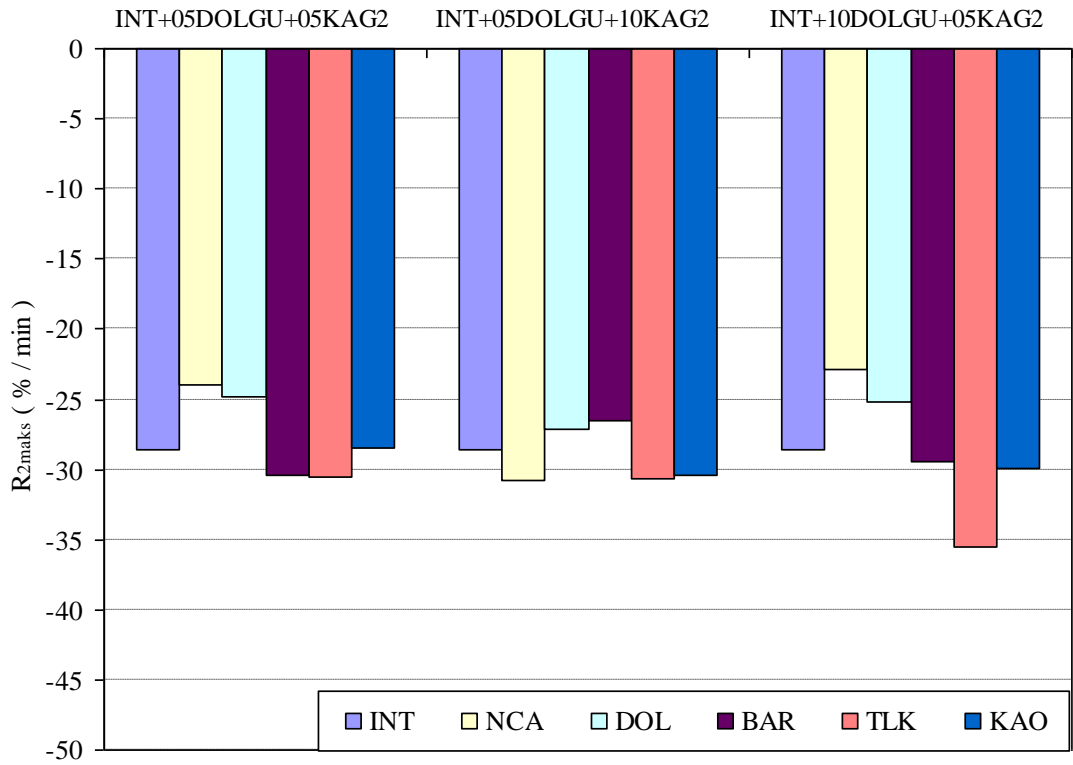
Dolgu oranının % 5'te sabit tutulduğu fakat kabaran alev geciktirici sistem oranının % 10'a arttırıldığı numunelerde ise T_{2maks} sıcaklık değeri daha fazla düşmüştür. En yüksek düşme oranı benzer şekilde barit (yaklaşık olarak 15 °C) ve talk (394,88 °C) için belirlenmiştir. Dolgu oranı % 10'a çıkarılıp kabaran alev geciktirici oranı % 5'e çekildiğinde ise T_{2maks} sıcaklık değerindeki azalma oranı bir miktar daha düşerken en fazla düşüş yine % 10BAR-% 5 KAG2 (yaklaşık olarak 7 °C) için meydana gelmiştir.

Şekil 8.29'da integral poliüretan köpük malzeme içerisine % 5, 10 ve 15 dolgu maddesinin tek başına ilave edilmesinin ikinci basamak bozunma hızına etkisinin karşılaştırması verilmiştir. İntegral tip poliüretan köpük malzeme içerisine dolgu maddelerinin tek başına ilave edilmesi ikinci basamak bozunma hızı değerinde artış meydana getirmiştir. Köpük malzeme içerisine NCA ilavesi sonucunda bozunma hızında PUR (-28,62 %/min) malzemeye göre en yüksek artış elde edilmiştir. % 5 NCA için 38,72 %/min ölçülen bu değer NCA oranının arttırılmasıyla bir miktar azalmıştır. NCA ile birlikte en yüksek bozunma hızı değeri dolomit ilavesi için elde edilmiştir. NCA ve DOL minerallerinin ortak noktasının $CaCO_3$ içermesi, $CaCO_3$ 'ün daha hızlı bozunduğuna işaret etmektedir. Benzer şekilde Abdolmohammadi ve diğ. (2012) polikaprolacton (PLC) içerisine $CaCO_3$ partikülleri eklemişler ve $CaCO_3$ oranının artmasıyla bozunma hızında artış olduğunu göstermişlerdir.

Dolgu maddesi ile kabaran alev geciktiricinin beraber ilave edilmesiyle bozunma hızına etkisinin karşılaştırması Şekil 8.30'da verilmektedir. % 5 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi sonucunda barit ve talk için artış meydana gelirken diğer mineraller için bozunma hızında azalma tespit edilmiştir. Kabaran alev geciktirici oranı % 10 seviyesine çıkarıldığında bozunma hızında NCA (-30,73 %/min), TLK (-30,7 %/min) ve KAO (30,39 %/min) için artış meydana gelmiş, diğer mineraller için azalmıştır. Dolgu oranının % 10 ve kabaran alev geciktirici oranının % 5 olduğu numuneler içerisinde en düşük bozunma hızı NCA (-22,9 %/min) ve DOL (-25,14 %/min) için belirlenmiştir. Bununla birlikte dolgu maddelerinin ve kabaran alev geciktiricinin beraber kullanıldığı numuneler içerisinde en yüksek bozunma hızı % 10 TLK-% 5 KAG2 (-35,58 %/min) için elde edilmiştir.



Şekil 8.29: Dolgu maddesi ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} değerlerinin karşılaştırılması

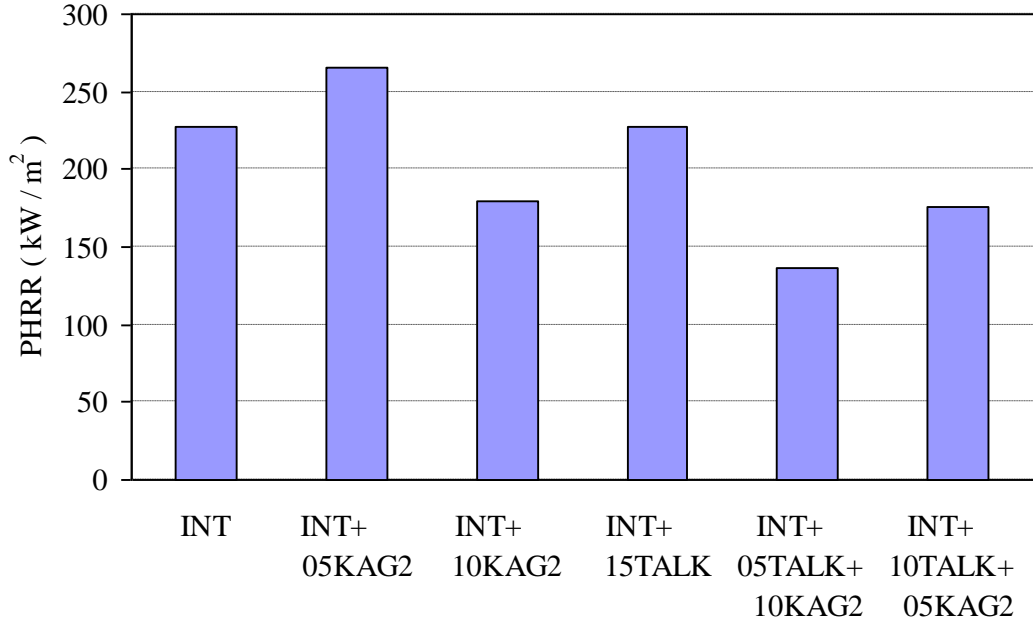


Şekil 8.30: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} değerlerinin karşılaştırılması

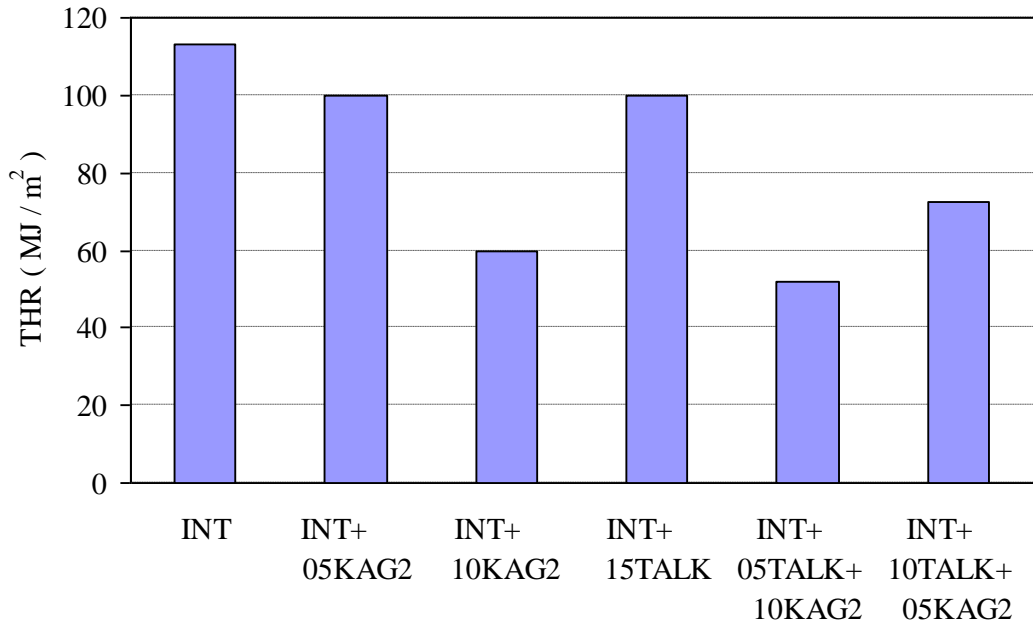
İntegral poliüretan köpük malzemelerin gerçekleştirilen konik kalorimetre deney sonuçlarında % 5 kabaran alev geciktirici eklenmesi sonucunda maksimum ısı yayılım hızı değerinde yaklaşık olarak % 17 oranında artış gerçekleşirken, oran % 10'a arttırıldığında PHRR değeri % 26 azalmıştır. % 5 kabaran alev geciktiricinin malzemenin yanma davranışında beklenen iyileşmeyi sağlamak için yeterli olmadığı, % 10'a çıkarılmasıyla yanma özelliğinin iyileştiği görülmüştür. Bununla birlikte % 15 talk ilave edildiğinde PHRR değeri ham integral köpük malzemeyle aynı değeri vermiştir.

Talk ile birlikte kabaran alev geciktiricinin eklendiği numunelerde PHRR değeri düşmüştür. % 5 talk ve % 10 KAG2 için PHRR değeri yaklaşık olarak % 40 azalmıştır. Burada kabaran alev geciktirici oranının fazla olmasının yanında talk ile sinerjik etki oluşturarak PHRR değerinde dikkate değer bir azalmaya sebep olduğu görülmektedir. % 10 talk ve % 5 KAG2 için ise PHRR değeri yaklaşık olarak % 22 azalmıştır. % 15 talk ilavesi için aynı kalan, % 5 KAG2 için artan PHRR değerinin % 10 talk ve % 5 KAG2 için düşmesi talk ile KAG2 arasında sinerjik bir etki oluştuğunu göstermektedir. Levchik ve diğ. (1994) yaptıkları çalışmada amonyum polifosfat ile talk arasında oluşan reaksiyondan bahsetmişler ve malzemenin ısıl özelliklerini iyileştirdiğini bildirmişlerdir. Kabaran alev geciktirici içerisinde bulunan APP ile talkın reaksiyona girerek sinerjik etki oluşturduğu değerlendirilmektedir. Şekil 8.31'de integral poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerleri karşılaştırılmıştır.

Toplam ısı yayılım miktarları karşılaştırıldığında KAG2, talk ve talk-KAG2 ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin hepsi için azalmanın olduğu belirlenmiştir. % 5 KAG2 ilavesi sonucunda PHRR değeri artarken THR değerinde meydana gelen düşmenin HRR eğrisinin ikinci kısmında kabaran alev geciktiricinin daha etkili olmasıyla açıklanmaktadır (Bkz Şekil 5.2). En fazla azalma PHRR değerine benzer şekilde % 10 KAG2 ve % 5 talk-% 10 KAG2 ilavesi için elde edilmiştir. % 10 KAG2 (59,94 MJ/m²) ilavesi için THR değeri ham integral (113,34 MJ/m²) köpük malzemeye göre yaklaşık olarak % 47 azalmıştır. Bununla birlikte % 5 talk ve % 10 KAG2 ilavesi için ise THR değeri yaklaşık olarak % 54 azalmıştır. Şekil 8.32'de integral poliüretan köpük malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırması verilmiştir.



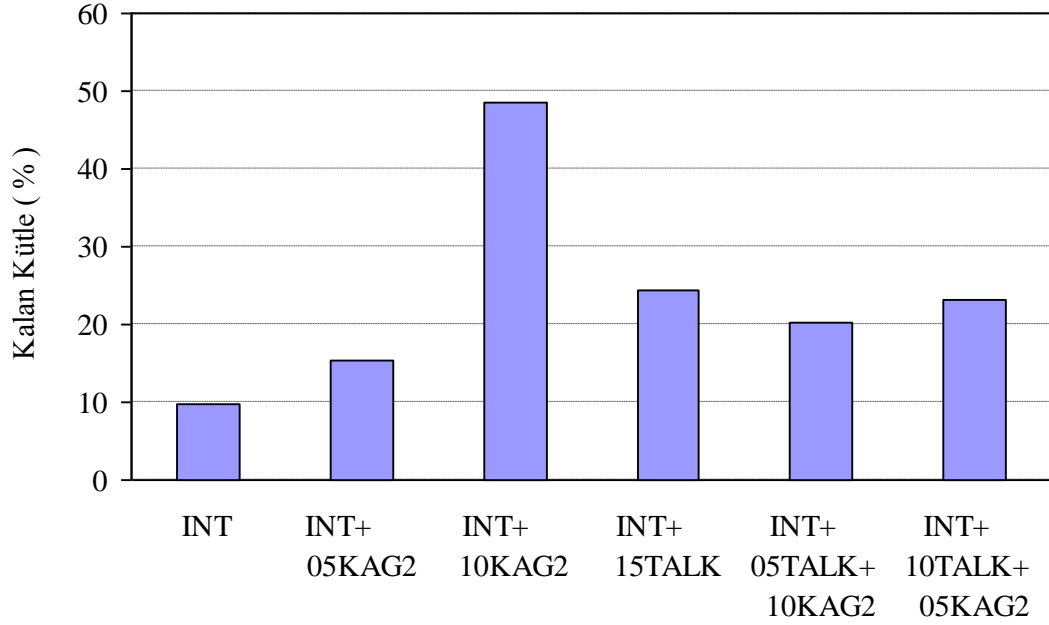
Şekil 8.31: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 8.32: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması

Konik kalorimetre deney sonuçlarında kalan kütle miktarları göz önüne alındığında % 10 KAG2 ilavesi için önemli bir artışın olduğu görülmüştür. Kabaran alev geciktiricinin karbonlaşan bir tabaka oluşturarak altta kalan malzemeyi koruduğu ve yanmayı azalttığı bilinen bir durumdur. Ham integral poliüretan köpük malzeme için % 9,7 olarak ölçülen kalan kütle miktarı, % 10 KAG2 için % 48,62

olarak ölçülmüştür. Deng ve diğ. (2014) polipropilen ve kabaran alev geciktirici sistem ile yaptıkları çalışmada benzer şekilde kabaran alev geciktirici ilavesinin konik kalorimetre kalan kütle miktarını önemli derecede arttırdığını rapor etmişlerdir. Benzer şekilde % 15 talk ilavesi (% 24,4) için de kalan kütle miktarı artmıştır. % 5 talk-% 10 KAG2 ve % 10 talk-% 5 KAG2 ilavesi için kalan kütle miktarları sırasıyla % 20,2 ve 23,1 olarak belirlenmiştir. Şekil 8.33'te konik kalorimetre kalan kütle miktarlarının karşılaştırması verilmiştir.

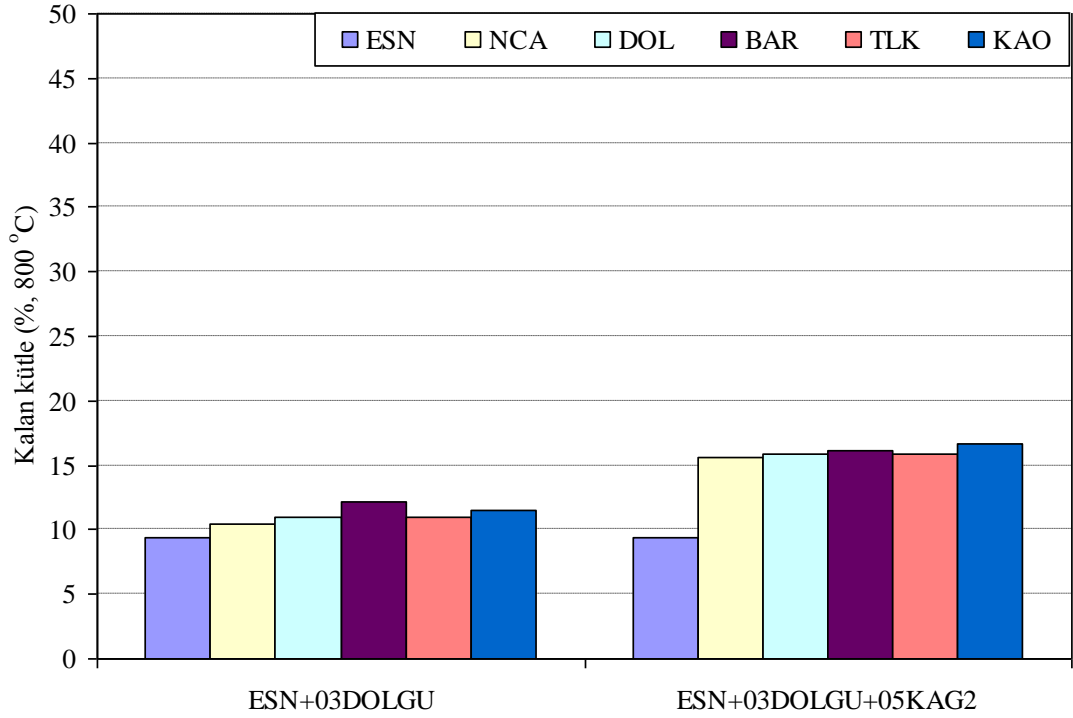


Şekil 8.33: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli integral poliüretan köpük malzemelerin kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması

8.3 Esnek Poliüretan Köpük Malzeme Özelliklerine Etkilerinin Karşılaştırılması

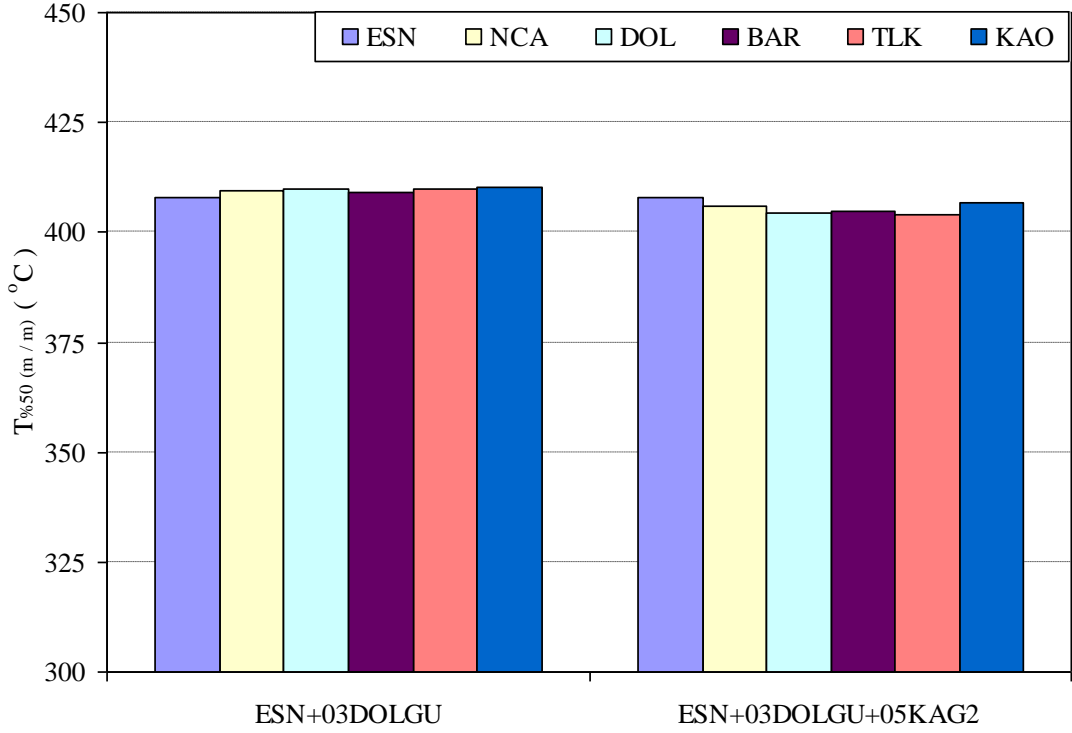
Esnek poliüretan köpük malzeme içerisine dolgu maddelerinin tek başına % 3 ve % 3 dolgu maddesi-% 5 kabaran alev geciktirici ilave edilmesinin TG analizlerinde 800 °C'de kalan kütle miktarına etkisinin karşılaştırılması Şekil 8.34'te verilmiştir. 800 °C'de kalan kütle miktarı ham esnek poliüretan malzeme için % 9,33 ölçülürken dolgu maddesinin % 3 tek başına ilave edilmesi durumunda kalan kütle miktarı tüm dolgu maddeleri için yakın değerler elde edilmiş, en fazla artış barit (% 12,13) ilavesi için elde edilmiştir. Wolska ve diğ. (2012) ve Ting ve diğ. (2011) esnek poliüretan köpük malzeme içerisine ekledikleri dolgu maddelerinin benzer

şekilde TG analizinde kalan kütle miktarını arttırdığını bildirmişlerdir. Bununla birlikte % 3 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi için kalan kütle miktarında ki artış tüm dolgu maddeleri için birbirine çok yakın değerler vermiştir. Andersson ve diğ. (2008) esnek poliüretan köpük malzeme içerisine kabaran alev geciktirici sistemin ilave edilmesinin malzemenin ısıl özelliklerini iyileştirdiğini ve TG analizinde kalan kütle miktarını arttırdığını belirtmişlerdir.



Şekil 8.34: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin TG analizi kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması

TG analizlerinde $T_{%50(m/m)}$ sıcaklık değerine % 3 dolgu maddesi ve % 3 dolgu maddesi-% 5 kabaran alev geciktirici ilavesinin etkisinin karşılaştırması Şekil 8.35'te verilmektedir. Esnek poliüretan köpük malzemeye % 3 dolgu maddesi ilavesi ile $T_{%50(m/m)}$ sıcaklığında tüm mineraller için yaklaşık 1–2 °C artış tespit edilmiştir. En fazla sıcaklık artışı PUR (407,96 °C) malzemeye göre % 3 kaolen (410,38 °C) ilavesi ile elde edilmiştir. Bununla birlikte % 3 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktiricinin ilave edildiği numunelerde $T_{%50(m/m)}$ sıcaklığında azalma tespit edilmiştir. Bu düşüşün sebebinin daha önceki bölümlerde belirtildiği üzere kabaran alev geciktiricinin erken bozunmasından kaynaklandığı bilinmektedir. $T_{%50(m/m)}$ sıcaklığında ki en fazla düşüş % 3 talk ve % 5 kabaran alev geciktirici (403,84 °C) ilavesi için meydana gelmiştir.

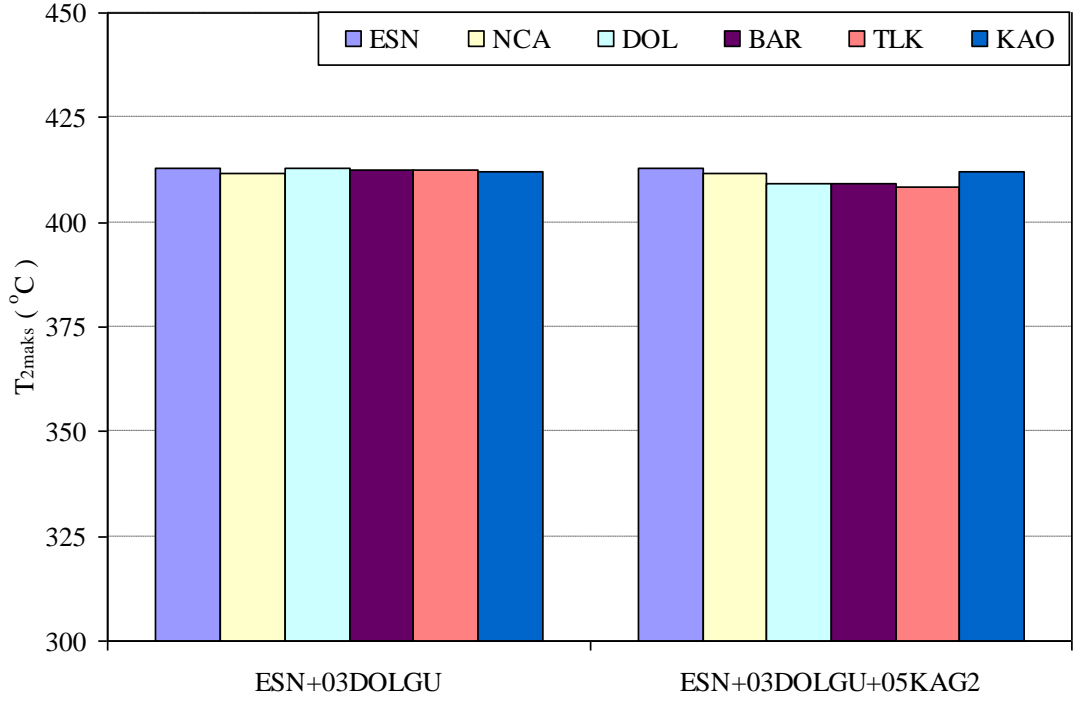


Şekil 8.35: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin $T_{%50(m/m)}$ sıcaklıklarının karşılaştırılması

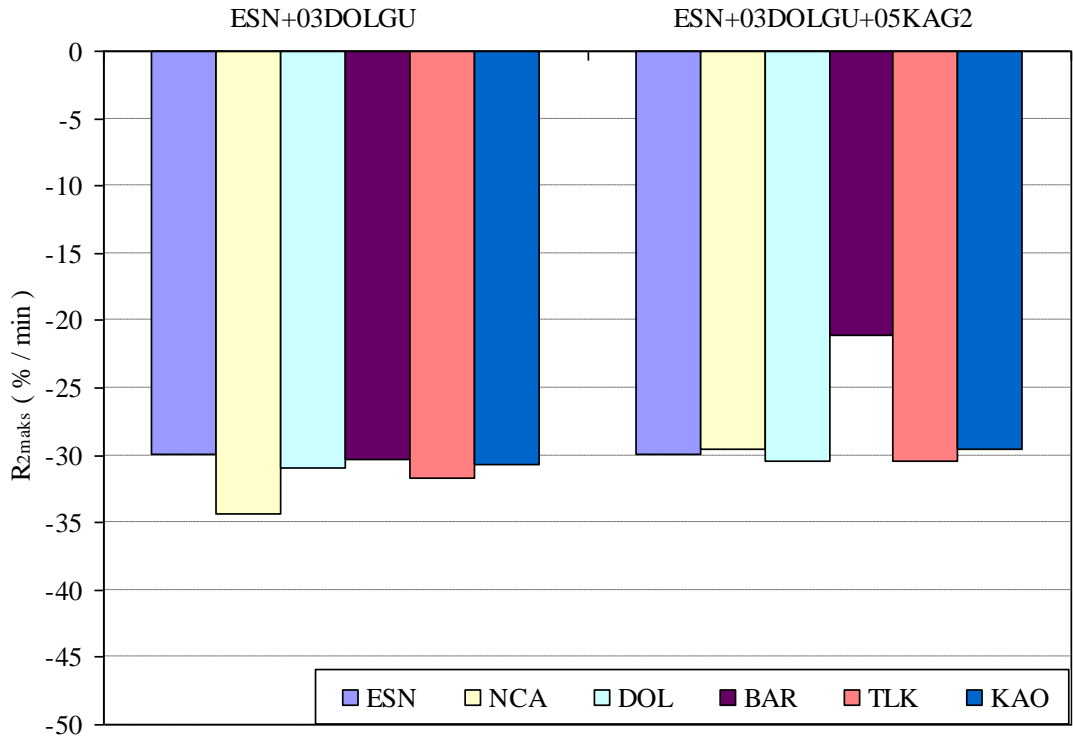
İkinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı değerine % 3 dolgu maddesi ve % 3 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi etkisinin karşılaştırması Şekil 8.36'da görülmektedir. % 3 dolgu maddesi ilavesi sonucunda T_{2maks} değerinde önemli bir değişim gerçekleşmemiş ve tüm mineraller PUR malzemeye çok yakın değerler vermişlerdir. Bununla birlikte % 3 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesi ile T_{2maks} sıcaklığında düşüş olmasına rağmen çok belirgin bir değişim olmamıştır.

İkinci basamak bozunma hızı R_{2maks} değerine % 3 dolgu maddesi ve % 3 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesinin etkisinin karşılaştırması Şekil 8.37'de verilmiştir. % 3 dolgu maddesi ilavesi için bozunma hızı değerinde tüm mineraller için artış meydana gelmiştir. Bozunma hızında PUR (-29,97 %/min) malzemeye göre en fazla artış % 3 nano kalsit (-34,36 %/min) ilavesi için elde edilmiştir. % 3 dolgu maddesi ve % 5 kabaran alev geciktirici ilavesinin yapıldığı numunelerde barit (-21,13 %/min) için önemli bir azalma görülürken, diğer mineraller PUR malzemeye yakın değerler göstermiştir. Barit içerisinde bulunan

BaSO₄ mineralinin kabaran alev geciktirici sistem etkisini arttırdığı daha önceki bölümlerde belirtilmiştir (Qu ve diğ. 2006).



Şekil 8.36: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin T_{2maks} sıcaklıklarının karşılaştırılması



Şekil 8.37: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin R_{2maks} değerlerinin karşılaştırılması

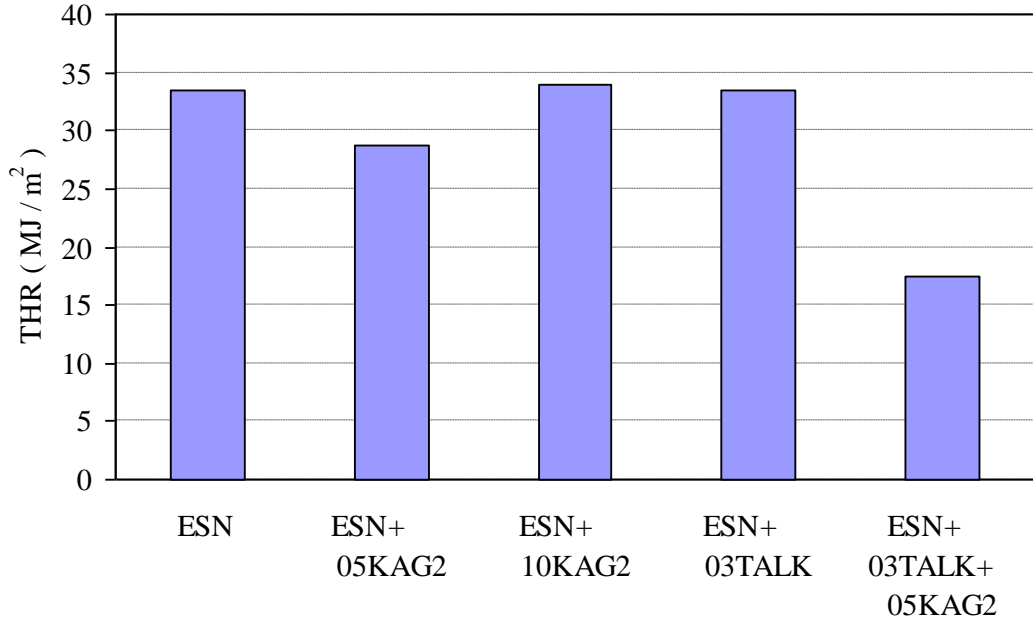
Şekil 8.38’de esnek poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırması verilmiştir. Ham esnek köpük malzeme için 252 kW/m^2 olarak ölçülen bu değer % 10 KAG2 ilavesi için 200 kW/m^2 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte % 3 talk ilavesi sonucunda PHRR değerinde yaklaşık olarak % 25 azalma tespit edilmiştir. PHRR değerinde en fazla azalma % 3 talk ve % 5 kabaran alev geciktiricinin (152 kW/m^2) kullanıldığı numune için elde edilmiştir. Levchik ve diğ. (1994) amonyum polifosfat ve talk arasında ki etkileşimi incelemişler ve APP ve talk arasında oluşan kimyasal reaksiyon sonucunda polifosforik asitin buharlaşmasını engelleyerek karbonlaşmış tabakanın yalıtım özelliğinin iyileştiğini ve malzemenin yanma davranışında APP’nin talk ile kullanılmasının daha iyi sonuçlar verdiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 8.38: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması

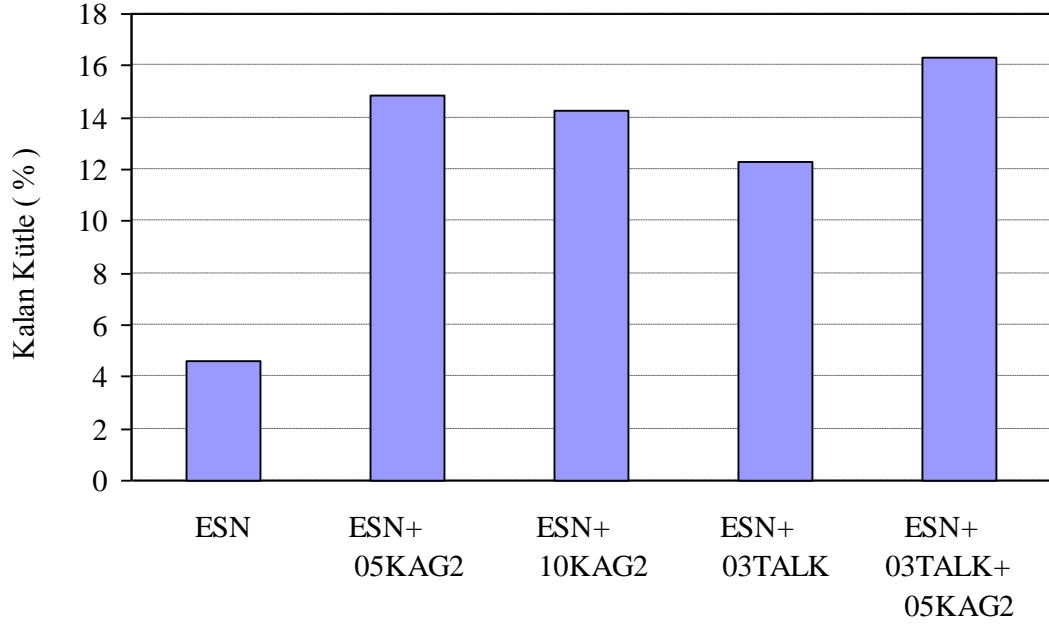
Toplam ısı yayılım miktarları % 5 KAG2, talk ve talk-KAG2 ilaveli tüm numunelerde PHRR değerine benzer şekilde azalmıştır. % 10 KAG2 ilavesi için ise ham esnek poliüretan malzeme ile yaklaşık olarak aynı değer belirlenmiştir. Toplam ısı yayılım miktarında en önemli azalma % 3 talk ve % 5 kabaran alev geciktiricinin ilave edildiği numune için elde edilmiştir. % 5 talk ve % 5 kabaran alev geciktirici ilaveli numune için ham esnek poliüretan malzemeye göre yaklaşık olarak % 47 azalma tespit edilmiştir. PHRR değerine benzer şekilde talk ile kabaran alev geciktirici arasında ki etkileşimin malzemenin toplam ısı yayılım miktarında ki

azalmaya sebep olduğu değerlendirilmektedir. Şekil 8.39'da esnek poliüretan köpük malzemelerin THR değeri karşılaştırmaları verilmiştir.



Şekil 8.39: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 8.40'da konik kalorimetre sonunda kalan kütle miktarlarının esnek poliüretan köpük malzemeler için karşılaştırma sonuçları verilmiştir. KAG2, talk ve talk-KAG2 ilaveli tüm malzemeler için öngörüldüğü üzere kalan kütle miktarlarında artış tespit edilmiştir. En fazla artış ise % 16,3 olarak % 3 talk ve % 5 KAG2 ilavesi için elde edilmiştir. Kabaran alev geciktirici ile mineral maddeler arasında sinerjik etkileşim olduğunu belirten literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Ullah ve diğ. 2014, Ma ve diğ. 2008). Benzer bir etkileşimin olduğu Levchik ve diğ. (1994) APP ve talk arasında da olduğu belirtilmiştir.

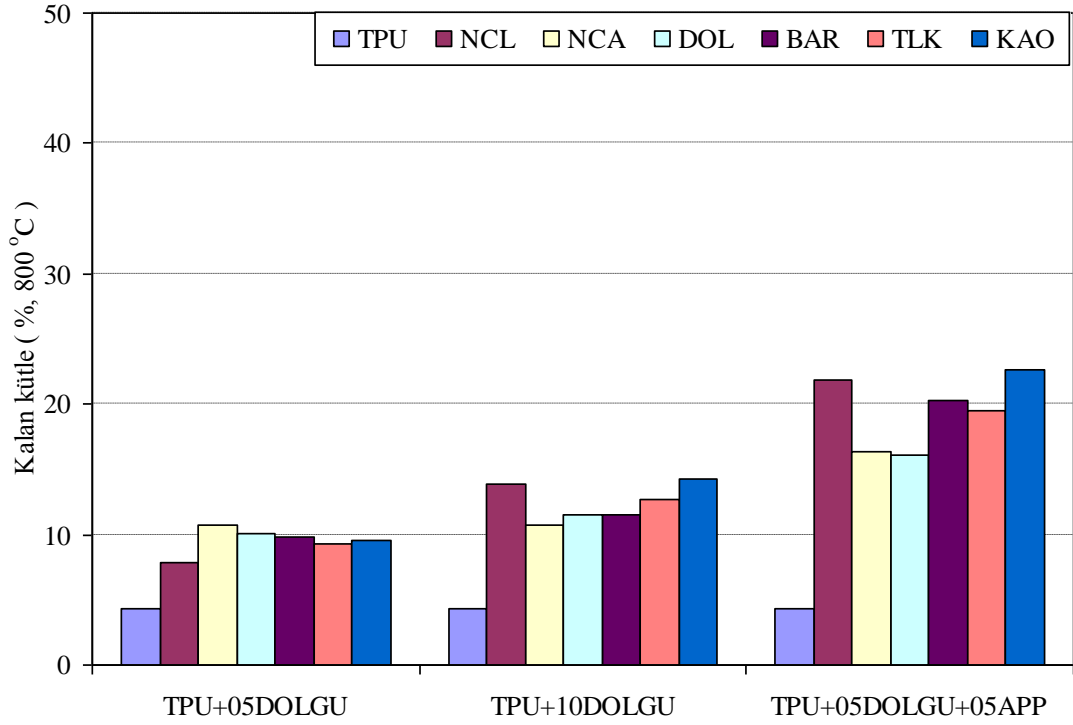


Şekil 8.40: Dolgu maddesi ve kabaran alev geciktirici ilaveli esnek poliüretan köpük malzemelerin kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması

8.4 Termoplastik Poliüretan Köpük Malzeme Özelliklerine Etkilerinin Karşılaştırılması

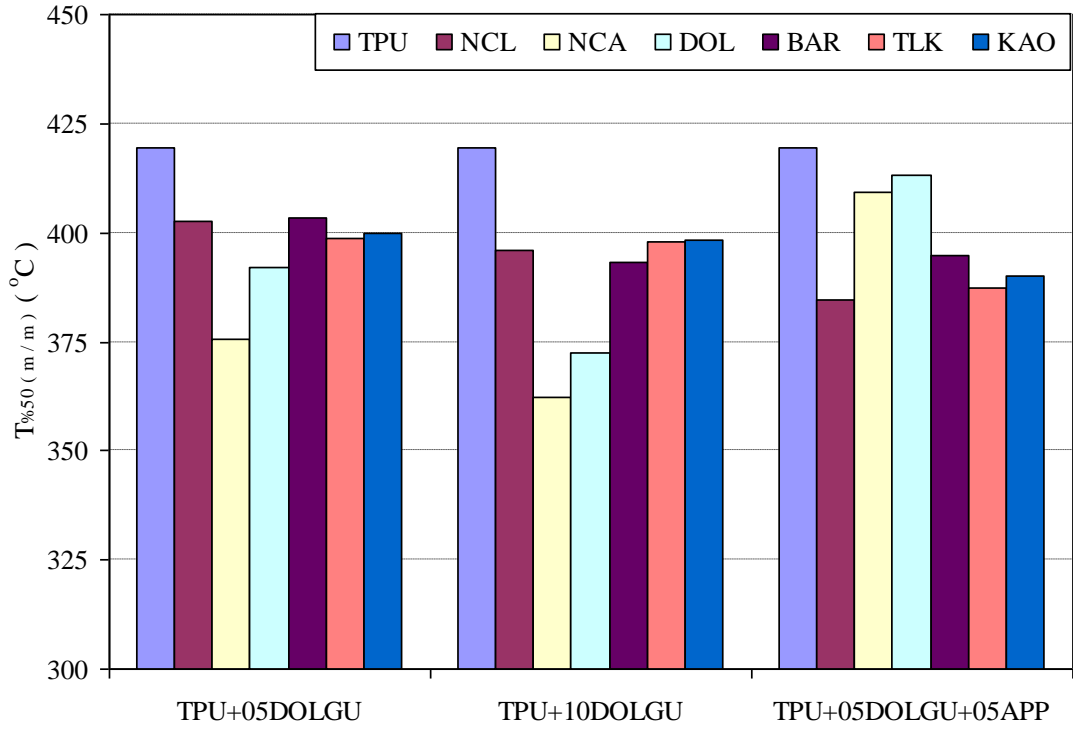
Termoplastik poliüretan malzeme içerisine % 5, 10 dolgu maddesinin tek başına ve % 5 dolgu maddesi-% 5 amonyum polifosfat ilavesinin TG analizlerinde 800 °C’de kalan kütle miktarlarına etkisinin karşılaştırması Şekil 8.41’de görülmektedir. Ham TPU malzemenin 800 °C’de kalan kütle miktarı % 4,38 olarak ölçülürken % 5 dolgu oranı için bu değer % 8–10 arasında ölçülmüştür. Bununla birlikte % 10 dolgu maddesi ilavesi için kalan kütle miktarı yaklaşık olarak % 10–14 arasında ölçülmüştür. En fazla artış % 10 kaolen (% 14,33) ve nano kil (% 13,88) ilavesi için elde edilmiştir. Kaolen ve kil mineralleri kimyasal yapılarında diğer minerallere oranla yüksek miktarda SiO₂ ve Al₂O₃ içermektedir. Tsai ve diğ. (2013) PLA içerisine ilave ettikleri SiO₂ ve Al₂O₃ ilavesinin malzemenin ısıl özelliklerini iyileştirdiğini rapor etmişlerdir. % 5 dolgu maddesi ve % 5 APP ilave edilen numuneler için kalan kütle miktarı % 16–22 arasında değişmektedir. En fazla kütle artışı kaolen (% 22,67), nano kil (% 21,87) ve barit (% 20,23) için tespit edilmiştir. Wei ve diğ. (2003) polipropilen, APP-PER, silika ve alumina ile gerçekleştirdikleri çalışmada SiO₂ ve Al₂O₃ ilavesinin kabaran alev geciktirici ile kullanılmasının

malzemenin ısı dayanıklılık özelliğini geliştirdiğini belirtmiştir. Baritin kimyasal yapısında bulunan BaSO₄'ün de benzer bir etkileşimde bulunduğu Qu ve diğ. (2006) tarafından belirtilmiştir. % 5 dolgu maddelerinin tek başına ilave edilmesi durumu ile % 5 APP ilavesi karşılaştırıldığında arada ki en fazla fark nano kil ilavesi için tespit edilmiştir (% 7,9 - % 21,87). Bu artış nano kil ile APP arasında sinerjik bir etkileşim olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 8.41: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin TG analizi kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması

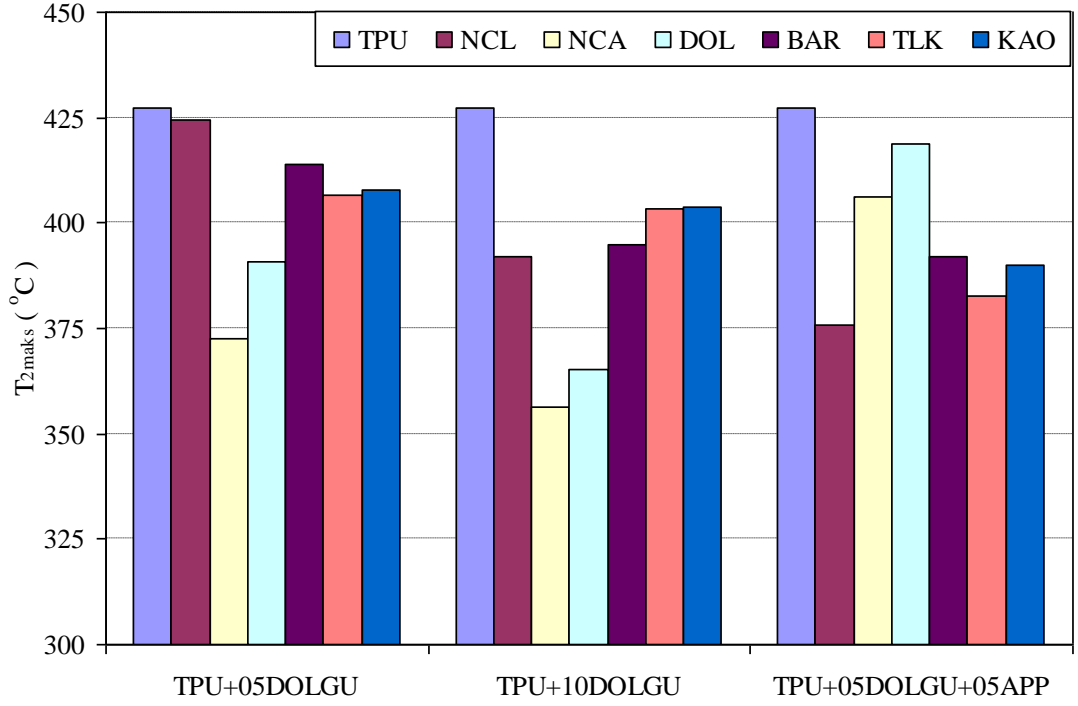
$T_{50(m/m)}$ sıcaklığına % 5, 10 dolgu maddesinin tek başına ve % 5 dolgu maddesi % 5 amonyum polifosfat (APP) ilavesinin etkisinin karşılaştırması Şekil 8.42'de verilmektedir. % 10 dolgu maddesinin ilavesi için $T_{50(m/m)}$ sıcaklığı 21–57 °C düşerken, TPU (419,34 °C) malzemeye göre en fazla düşüşün olduğu mineral nano kalsit (362,38 °C) olarak belirlenmiştir. % 5 dolgu maddesi ve % 5 APP ilavesi sonucunda $T_{50(m/m)}$ sıcaklık değeri düşmüş, nano kil için yaklaşık olarak 34 °C azalma tespit edilmiştir.



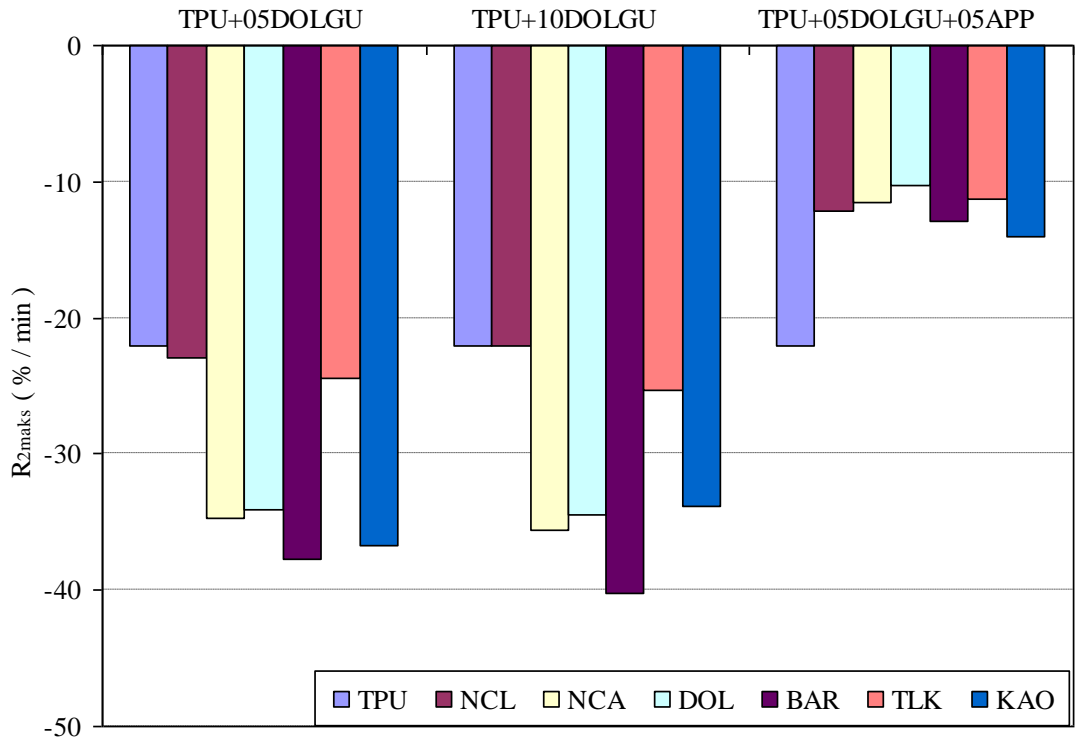
Şekil 8.42: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin $T_{50(m/m)}$ sıcaklıklarının karşılaştırılması

İkinci basamak maksimum bozunma sıcaklığı % 5, 10 dolgu maddesi ve % 5 dolgu maddesi-% 5 amonyum polifosfat ilavesi için düşme göstermiştir (Şekil 8.43). % 5 dolgu maddelerinin içinde en az düşme nano kil (yaklaşık olarak 3 °C) için ölçülürken, en fazla düşme ise nano kalsit (yaklaşık olarak 55 °C) için ölçülmüştür. % 10 dolgu maddesi ilavesi sonucunda benzer şekilde en fazla düşme yine nano kalsit (yaklaşık olarak 71 °C) için elde edilmiştir. % 5 dolgu maddesine % 5 amonyum polifosfat ilave edilmesi durumunda ise en fazla sıcaklık azalması nano kil (yaklaşık olarak 52 °C) için ölçülmüştür.

Ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak bozunma mekanizması maksimum bozunma hızı değeri R_{2maks} % 5 ve 10 dolgu maddesi ilavesi için artış göstermiştir (Şekil 8.44). % 5 ve 10 dolgu maddesi ilave edildiğinde TPU (-22,06 %/min) malzemeye göre en fazla artışın görüldüğü mineral barit (sırasıyla, -37,74 ve -40,18 %/min) olarak belirlenmiştir. % 5 ve 10 nano kil (-22,9 ve -22 %/min) ilave edildiğinde ise bozunma hızında ki artış minimum seviyede kalmıştır. Nano kile en yakın artış ise talk (-24,48 ve -25,31 %/min) minerali için elde edilmiştir.



Şekil 8.43: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin T_{2maks} sıcaklıklarının karşılaştırılması

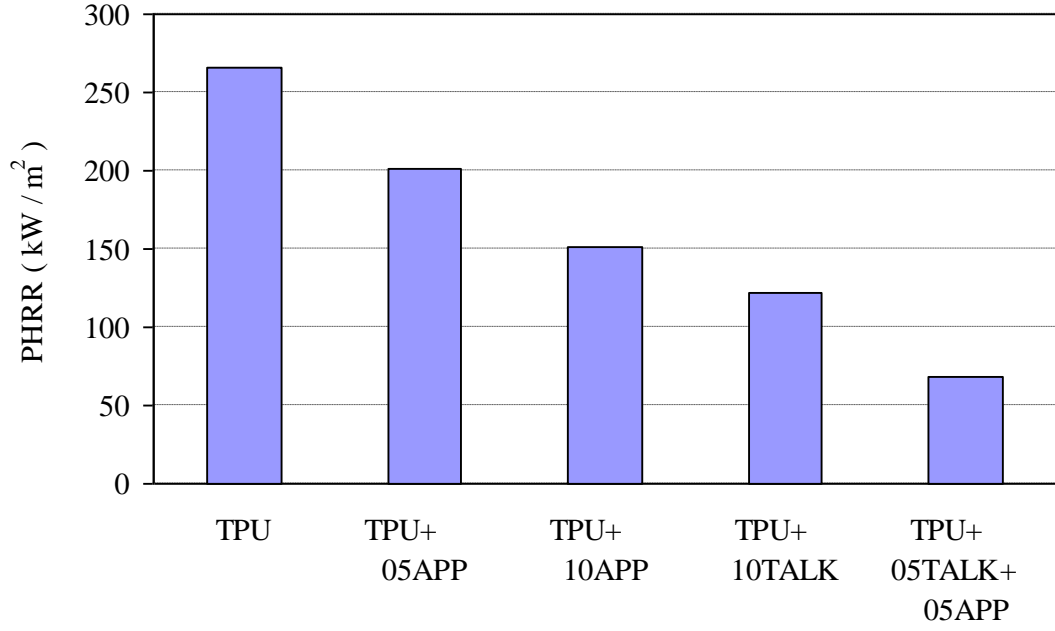


Şekil 8.44: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin R_{2maks} değerlerinin karşılaştırılması

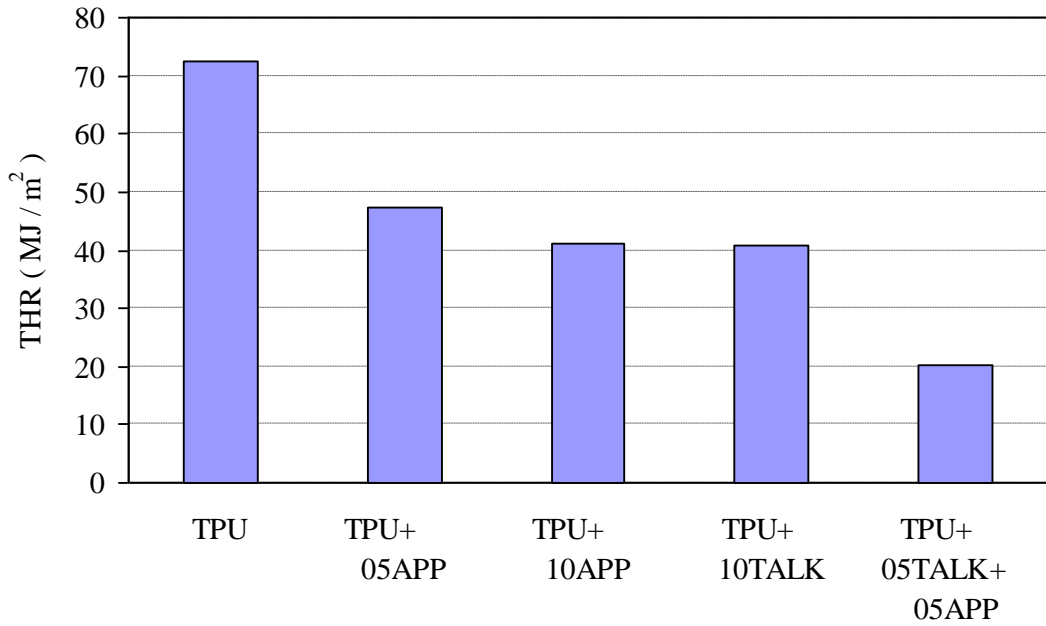
% 5 dolgu maddesi ve % 5 APP ilave edilmesi sonucunda ise malzemenin bozunması önemli derecede yavaşlamıştır. % 5 dolgu maddesinin tek başına kullanılmasının yanında % 5 APP ile kullanılması R_{2maks} değerlerinde önemli derecede iyileştirme sağlamıştır. Barit mineralinin tek başına dolgu maddesi olarak kullanılması durumunda R_{2maks} değeri maksimum değere ulaşırken % 5 APP ile birlikte kullanılması sonucu R_{2maks} değeri TPU malzemeye göre yaklaşık olarak % 47 azalmıştır. Bu etkinin baritin kimyasal yapısında bulunan $BaSO_4$ ile APP'nin etkileşiminden kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Qu ve diğ., 2006).

Termoplastik poliüretan malzemeye APP, talk ve talk-APP ilavesinin PHRR değerine etkisinin karşılaştırması Şekil 8.45'te gösterilmiştir. % 5 ve 10 APP ilave edilmesi durumunda PHRR değerinde ham termoplastik malzemeye (266 kW/m^2) göre yaklaşık olarak sırasıyla % 24 ve 43 azalma tespit edilmiştir. Bununla birlikte % 10 talk ilavesi sonucunda % 54 azalma belirlenmiştir. Shao ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada benzer şekilde polipropilen malzemeye APP ilavesinin PHRR değerini düşürdüğünü belirtmişlerdir. Talk ve APP'nin beraber ilave edildiği % 5 TLK-% 5 APP numunesi için PHRR değeri yaklaşık olarak % 74 azalmıştır. Talk ve APP'nin beraber kullanılması durumunda maksimum ısı yayılım hızını önemli derecede düşürmüştür (Levchik ve diğ. 1994).

Toplam ısı yayılım miktarının talk ve APP ilavesi ile değişiminin karşılaştırması Şekil 8.46'da verilmiştir. TPU malzemeye % 5 ve 10 APP ilavesi sonucunda THR değeri önemli oranda azalmıştır. Bununla birlikte % 10 talk ($40,85 \text{ MJ/m}^2$) ilavesi için % 10 APP ($41,13 \text{ MJ/m}^2$) ilavesine yakın değer elde edilmiştir. Wang ve Zhang (2014) polietilen ve talk ile gerçekleştirdikleri çalışmada talk ilavesinin artmasıyla talk partiküllerinin bariyer etkisi oluşturarak malzemeye ulaşan net ısı akısını düşürdüğünü ve malzemenin yanma davranışını iyileştirdiğini rapor etmişlerdir. % 5 talk ve % 5 APP ilavesi sonucunda ise PHRR değerine benzer şekilde önemli derecede azalma tespit edilmiştir (yaklaşık olarak % 72).



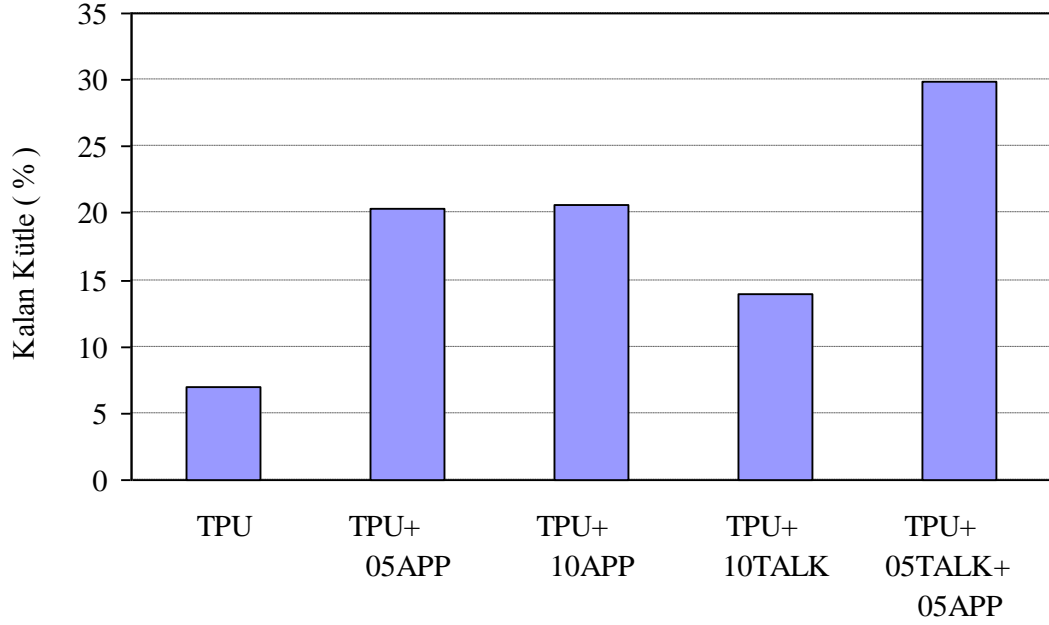
Şekil 8.45: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin PHRR değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 8.46: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin THR değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 8.47’de APP ve talk ilavesinin konik kalorimetre deney sonucunda kalan kütle miktarına etkisinin karşılaştırması verilmiştir. Beklenildiği üzere APP ve talk ilavesinin hem tek başına hem de beraber kullanılması sonucunda kalan kütle miktarında artış belirlenmiştir. Ham TPU malzeme için % 7 olarak belirlenen kalan

kütle miktarı % 5 talk ve % 5 APP ilavesi için % 29,83 olarak tespit edilmiştir. Durin-France ve diğ. (2000) EVA malzemeye magnezyum hidroksit/çinko borat ve talk katkı maddelerini ekleyerek etkileşimlerini incelemişler, magnezyum hidroksit ile talk arasında ki etkileşimin malzemenin yanma davranışını iyileştirdiğini rapor etmişlerdir. Burada da benzer şekilde amonyum polifosfat ile talk arasında iyi bir etkileşimin olduğu ve yanma davranışını iyileştirerek kalan kütle miktarını arttırdığı değerlendirilmektedir.



Şekil 8.47: Dolgu maddesi ve APP ilaveli termoplastik poliüretan malzemelerin kalan kütle miktarlarının karşılaştırılması

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Poliüretan esaslı kompozit malzemelerin üretiminde dolgu maddesi olarak farklı oranlarda inorganik minerallerin dolgu maddesi olarak kullanımı ve bu dolgu maddelerinin farklı alev geciktiricilerle beraber ilave edilmesi sonucunda aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

- *Talk:* Rijit poliüretan köpük malzemeye talk ilavesi sonucunda malzemenin bozunma hızında azalma, bozunma sıcaklıklarında artış tespit edilmiştir. % 15 talk ilavesi sonucunda malzemenin % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık yaklaşık olarak 28 °C artış göstermiştir. Bununla birlikte ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak bozunma sıcaklığında yaklaşık 8 °C artış meydana gelirken, malzemenin bozunma hızı yaklaşık olarak % 18 azalmıştır. % 5 talk ile beraber % 10 kabaran alev geciktirici sistemin eklenmesi sonucunda % 15 talk ilaveli numuneye benzer bir davranış görülmüştür. En iyi ısıl kararlılık % 15 talk ilavesi ile elde edilmiştir. UL94 yanma testleri sonucunda talk ilavesi ile bir miktar alev ilerlemesi azalsa da en dikkate değer azalma % 5 talk ve % 10 AP ilavesi ile elde edilmiştir. Hem talk hem de talk/KAG1 ilaveli malzemelerin ısı iletim katsayılarında bir miktar artış tespit edilmiştir. % 15 talk ilavesi sonucunda ısı iletim katsayısında üretimden sonraki ilk gün ve 55. günde yapılan ölçümlerde yaklaşık % 9 artış tespit edilmiştir. % 5 ve 10 talk ilavesi sonucunda malzemenin toplam ısı yayılım miktarında belirgin bir değişim oluşmamışken, % 15 talk ilavesi sonucunda belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Özellikle kalan kütle miktarında, % 15 talk ilavesi ile yaklaşık olarak % 50 artış gerçekleşmiştir. Talk ve kabaran alev geciktirici sistemin beraber ilave edilmesinde yanma davranışındaki iyileşmenin daha belirgin olduğu belirlenmiştir. % 5 talk ve % 10 KAG1'in ilave edildiği numunede toplam ısı yayılım miktarı yaklaşık olarak % 32 azalmıştır. İntegral tip malzemelere talk ilavesi sonucunda bozunma hızlarında artış meydana gelmiş olmakla birlikte bozunma sıcaklıklarında önemli bir değişim

gerçekleşmemiştir. Bununla birlikte 800 °C sıcaklıktaki kalan kütle miktarında % 15 talk ilavesi ile yaklaşık olarak % 65 artış belirlenmiştir. Konik kalorimetre deneyleri sonucunda % 15 talk ilavesi ile ısı yayılım hızı azalmıştır. İntegral poliüretan köpük malzemeye talk ve KAG2'nin beraber ilave edilmesi ile ısı yayılım hızında daha belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Toplam ısı yayılım miktarı ham malzeme için 113,4 MJ/m² belirlenirken bu değer % 5 talk ve % 10 KAG2 ilavesi için yaklaşık olarak % 46 azalmıştır. Esnek poliüretan köpük malzemeye % 3 talk ve %3 talk / %5 KAG2 ilavesinin malzemenin ısıl bozunma özelliklerine önemli bir etkisi olmamıştır. Bununla birlikte, 800 °C'deki kalan kütle miktarı % 3 talk / % 5 KAG2 ilavesi ile yaklaşık % 41 artmıştır. Konik kalorimetre deneylerinde ham esnek poliüretan malzemeye göre % 3 talk ve % 3 talk / % 5 KAG2 ilavesi ile ısı yayılım hızlarında azalma tespit edilmiştir. % 3 talk / % 5 KAG2 ilavesi ile bu değer yaklaşık olarak % 60 azalmıştır. % 3 talk ilavesi ile toplam ısı yayılım miktarında önemli bir değişim görülmemişken, % 3 talk / % 5 KAG2 ilavesi ile toplam ısı yayılım miktarı 300. s için ham poliüretan malzemeye göre yaklaşık % 50 oranında azalma göstermiştir. Termoplastik poliüretan malzemeye ilave edilen talk minerali sonucunda malzemenin ısıl bozunma sıcaklıklarında azalma tespit edilmiştir. Bununla birlikte, % 5 talk / % 5 APP ilave edilen numunenin bozunma hızında yaklaşık % 50 azalma belirlenmiştir. Aynı numune için 800 °C'deki kalan kütle miktarı ham malzemeye göre yaklaşık % 77 artmıştır. Konik kalorimetre deneyleri sonucunda ham TPU malzeme için tutuşma zamanı 74 s ölçülürken bu değer talk ve talk/APP ilavesi için sırasıyla 80 ve 86 s değerine yükselmiştir. Maksimum ısı yayılım hız değeri ham TPU malzeme için 266 kW/m² olarak belirlenmiş, aynı değer % 5 talk / % 5 APP ilavesi ile yaklaşık olarak % 74 azalmıştır.

- *Kil:* Rijit poliüretan köpüklere nano boyutta kil mineralinin ilave edilmesinin ortalama hücre boyutunda ve buna paralel olarak ısı iletim katsayısında bir miktar artışa neden olduğu belirlenmiştir. UL 94 yatay yanma testleri sonucunda kil minerali ilavesinin malzemenin yanma davranışlarına olumlu etki ettiği görülmüştür. Bununla birlikte kil ile birlikte KAG1 kabaran alev geciktirici sistemin kullanılmasının çok daha etkili

olduğu tespit edilmiştir. Benzer bir şekilde termogravimetrik analizler sonucunda, kil ilavesi ile bozunma sıcaklıkları bir miktar artış gösterirken bozunma hızının düştüğü belirlenmiştir. Nanokil/KAG1 ilaveli numunelerde bu etkinin daha belirgin olduğu belirlenmiş ve daha iyi ısıl bozunma direnci elde edilmiştir. Konik kalorimetre deneylerinde kil ilavesi ile ısı yayılım hızının düştüğü ve bununla birlikte kabaran alev geciktirici sistem ile birlikte kullanılması ile yanma direncinin daha fazla olduğu görülmüştür. İS, CO, CO₂ ve NO emisyon değerlerinin kil ve kil/KAG1 ilavesi ile azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca kil ve kil/KAG1 ilavesinin yanma sonucunda kalan kütle miktarını da arttırdığı tespit edilmiştir. Termoplastik malzeme içerisine ilave edilen kil minerali malzemenin bozunma sıcaklıklarını bir miktar düşürürken bozunma hızı değerleri üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Bununla birlikte, kil ve APP alev geciktiricinin beraber kullanılması sonucunda bozunma hızında benzer bir şekilde düşme olurken kalan kütle miktarının önemli derecede arttığı belirlenmiştir. İntegral poliüretan malzemelerde kil ilavesi sonucunda üretimde kompozit malzeme kalıp içinde katılaşmamış ve sıvı halde kalmıştır. Esnek poliüretan köpük malzemelerde ise kil ilavesi sonucunda malzemenin yapısı bozulmuş ve üretim gerçekleştirilememiştir.

- *Kalsit*: 50 nm tanecik boyutunda olan kalsit inorganik dolgu maddesinin rijit poliüretan köpük malzemelere ilave edilmesi sonucunda ısıl bozunma direncinde bir miktar iyileşme tespit edilmiştir. % 15 kalsit ilavesi ile ana bozunma reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklık yaklaşık olarak 15 °C artmıştır. Bununla birlikte bozunma hızının ham rijit poliüretan köpüğe göre yavaşladığı belirlenmiştir. Kalsit mineralinin kabaran alev geciktirici sistem ile farklı oranlarda beraber kullanılması sonucunda ısıl bozunma özelliklerindeki iyileşme daha belirgin olarak görülmüştür. Bunun yanında, gerçekleştirilen UL94 yanma testlerinde kalsit ilavesinin malzemenin yanma direncinde artış meydana getirmediği görülmüştür. Fakat kalsit ve kabaran alev geciktirici sistemin birlikte kullanılması ile yanma direncinde dikkate değer bir artma tespit edilmiştir. % 5, 10 ve 15 nano kalsit ilavesi ve farklı oranlarda kabaran alev geciktirici ile birlikte kullanılması sonucunda malzemenin hücre boyutunda önemli bir değişim oluşmadığı tespit

edilmiştir. Nano kalsit ilavesi rijit poliüretan köpüğün ısı iletim katsayısında olumsuz bir etki göstermemiştir. Konik kalorimetre deneylerinde de UL94 yatay yanma testlerine paralel olarak malzemenin yanma davranışında kalsit mineralinin tek başına ilave edilmesi sonucunda olumsuz etki ettiği tespit edilmiştir. Toplam ısı yayılım miktarı, ham rijit poliüretan malzemeye göre artış göstermiştir. Kalsit ve kabaran alev geciktirici sistemin beraber ilave edilmesi sonucunda ise bu değer azalmıştır. Kalsit kullanımı sonucunda is ve CO emisyonları azalırken, CO₂ ve NO emisyonlarında artış meydana gelmiştir. Kabaran alev geciktiricinin ilave edildiği numunelerde ise emisyonların hepsinde azalmanın olduğu belirlenmiştir. İntegral poliüretan köpük malzemelere kalsitin tek başına ilave edilmesi ısıl bozunma ve yanma direncinde olumsuz etki yapmıştır. Kalsit ilavesi sonucunda bozunma hızları azalırken, bozunma sıcaklıklarında da bir miktar azalma tespit edilmiştir. Bununla birlikte, kalsitin alev geciktiriciler ile beraber kullanılması sonucunda ısıl bozunma ve yanma dirençleri artmıştır. Esnek poliüretan köpük malzemelerde kalsitin tek başına ilave edilmesi önemli bir değişiklik meydana getirmezken, alev geciktirici sistem ile beraber kullanılması sonucunda ısıl bozunma ve yanma dirençleri artmıştır. Termoplastik malzemelerde kullanılan % 5 ve 10 nano kalsit ilavesi malzemenin ısıl bozunma direncini olumsuz yönde etkilemiştir. Bozunma sıcaklıkları azalırken, bozunma hızları artış göstermiştir. Bununla birlikte kalsit ile APP alev geciktiricinin beraber kullanılması sonucunda bozunma hızlarında önemli bir düşüş tespit edilmiştir.

- *Dolomit:* Rijit poliürten köpük malzeme içerisine % 5, 10 ve 15 oranında dolomit ilavesinin malzemenin ısıl bozunma direncinde artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Dolomit ilavesi ile bozunma hızı düşerken bozunma sıcaklıkları yükselmiştir. % 15 dolomit ilavesi sonucunda ham poliüretana göre kalan kütle miktarı % 7,64 artış göstermiştir. Dolomit ve kabaran alev geciktirici sistemin beraber kullanılması ile ısıl bozunma direncindeki iyileşme artmıştır. 800 °C'deki kalan kütle miktarı ham rijit poliüretan köpük malzemeye göre yaklaşık olarak % 26,94 artış göstermiştir. Ana bozunma mekanizması maksimum sıcaklığı en yüksek % 15 dolomit ilavesi ile yaklaşık olarak 370,14 °C olarak ölçülmüştür. Dolomitin tek başına ilave

edilmesi ile elde edilen malzemelerin UL94 yanma testlerinde, dolomit ilavesinin alev ilerleme hızını düşürdüğü belirlenmiştir. Kabaran alev geciktirici ile dolomitin birlikte kullanımı sonucunda ise alev ilerleme hızı daha da azalmış ve alev birinci referans çizgisine ulaşmamıştır. Bununla birlikte, dolomit ilavesi malzemenin ortalama hücre boyutu değerinde artışa neden olmuştur. % 15 dolomit ilavesi sonucunda ortalama hücre boyutu ham rijit poliüretan malzemeye göre yaklaşık olarak % 21 artmıştır. Benzer şekilde, dolomit ve KAG1 ilavesi sonucunda ortalama hücre boyutu artmıştır. Isı iletim katsayıları dolomit ve dolomit/KAG1 ilavesi ile önemli derecede bir değişim göstermemiştir. Konik kalorimetre ile yapılan yanma deneyleri sonucunda, dolomit ilavesinin malzemenin yanma davranışında önemli bir etki göstermediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, dolomit/KAG1 ilavesi ile malzemenin tutuşma zamanında artış olduğu ve en fazla artış % 15 dolomit ilavesi ile yaklaşık 10 s olarak belirlenmiştir. Ayrıca dolomit ve KAG1'in beraber kullanılması sonucunda malzemenin toplam ısı yayılım miktarı da azalmıştır. En fazla düşüş % 5 dolomit ve % 10 KAG1'in kullanıldığı numunede 13,56 MJ/m² olarak tespit edilmiştir. İS, CO, CO₂ ve NO emisyonlarında belirgin bir değişim gerçekleşmemiştir. İntegral poliüretan malzemelere dolomit ilavesi sonucunda bozunma hızında artış meydana gelmiştir. Bununla birlikte, dolomit ve KAG2'nin beraber kullanılması ile bozunma hızı düşerken bozunma sıcaklıkları da düşüş göstermiştir. Dolomit ve/veya KAG2'nin integral poliüretan malzemeye eklenmesiyle 800 °C'de kalan kütle miktarları artmıştır. En fazla artış % 5 dolomit / % 10 KAG2'nin kullanıldığı numunede yaklaşık olarak % 58 olarak belirlenmiştir. Esnek poliüretan malzemelerde dolomit ilavesi ile bozunma sıcaklığı ve bozunma hızı değerlerinde önemli bir değişim olmaz iken kalan kütle miktarı artmıştır. % 3 dolomit / % 5 KAG2'nin kullanıldığı numunede kalan kütle miktarı ham esnek poliüretan köpük malzemeye göre yaklaşık olarak % 43 artış meydana gelmiştir. Dolomitin tek başına termoplastik poliüretan malzemeye eklenmesi sonucunda bozunma hızı artmış ve bozunma sıcaklıkları azalmıştır. Fakat dolomitin APP alev geciktirici ile birlikte kullanılması sonucu bozunma hızı değeri önemli oranda düşerken APP'nin erken bozunmasından dolayı bozunma sıcaklıkları da düşmüştür. 800 °C'de ki kalan kütle miktarı % 5 dolomit / % 5 APP

kullanılması ile yaklaşık olarak ham termoplastik malzemeye göre yaklaşık olarak % 73 artış göstermiştir.

- *Barit*: Rijit poliüretan köpük malzemelere barit ilavesi sonucunda bozunma hızları azalmış ve bozunma sıcaklıkları artmıştır. % 15 barit ilavesi ile % 50 kütle kaybının görüldüğü sıcaklık yaklaşık olarak 30 °C artmıştır. Bununla birlikte, ana bozunma mekanizması olan ikinci basamakta maksimum sıcaklık yaklaşık olarak 8 °C artış göstermiştir. Barit ve kabaran alev geciktirici sistemin beraber kullanılması sonucunda malzemenin bozunma hızı artmış ve bozunma sıcaklığı azalmıştır. Baritin tek başına ilavesi sonucunda UL94 yanma testinde belirgin bir değişim görülmezken KAG1 kabaran alev geciktirici sistem ile beraber kullanılması sonucunda alev ilerleme hızının azaldığı belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, baritin tek başına malzeme içerisine ilave edilmesi ile köpük malzemenin ortalama hücre boyutunda önemli bir artış oluşmadığı fakat kabaran alev geciktirici ile beraber ilavesi sonucunda ortalama hücre boyutunda yaklaşık olarak % 11 artış olduğu tespit edilmiştir. Isı iletim katsayısı değeri barit ve/veya KAG1 ilavesi sonucunda önemli bir değişim göstermemiştir. Konik kalorimetre yanma testlerinde % 5 barit ilavesi sonucunda HRR ve THR değerlerinde bir miktar artış meydana gelmiş fakat % 10 ve 15 barit ilavesi ile ham malzemeye göre düşüş tespit edilmiştir. Barit ve KAG1'in beraber ilave edildiği numunelerde benzer bir davranış göstermiştir. Tutuşma zamanında önemli bir değişim olmamıştır. Kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında en yüksek değer % 15 barit ilavesi ile yaklaşık olarak % 43,04 olarak belirlenmiştir. İntegral poliüretan malzemeye barit ilavesi ile malzemenin ısıl bozunma hızı artmıştır. Bununla birlikte bozunma sıcaklıklarında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. 800 °C'deki kalan kütle miktarı % 15 barit ilavesi için ham malzemeye göre yaklaşık olarak % 64 artmıştır. Barit ve KAG2'nin beraber kullanılması ile bozunma sıcaklıklarında bir miktar azalma meydana gelirken % 5 barit ve % 10 KAG2 için bozunma hızında azalma tespit edilmiştir. Esnek poliüretan köpük malzemelere ilave edilen barit ve alev geciktirici sistem, malzemenin bozunma özelliklerinde olumsuz bir etki yapmamıştır. Termoplastik malzemelere baritin tek başına ilave edilmesi sonucunda malzemenin bozunma hızı artmış, bozunma sıcaklık

değerleri azalmıştır. Bunun yanında barit ve APP alev geciktiricinin beraber ilave edilmesi sonucunda bozunma sıcaklıkları düşerken, malzemenin bozunma hızında azalma tespit edilmiştir. % 5 barit ve % 5 APP'nin beraber kullanıldığı malzemede ikinci basamak bozunma hızı ham malzemeye göre yaklaşık olarak % 40 azalmıştır. Bununla birlikte aynı numune için 800 °C'de kalan kütle miktarı ham termoplastik malzemeye göre yaklaşık olarak % 80 artış göstermiştir.

- *Kaolen:* Rijit poliüretan köpük malzemelere kaolen ilavesi sonucunda ısı bozunma hızları düşmüş ve bozunma sıcaklıkları artmıştır. % 15 kaolen ilavesi ile % 50 kütle kaybının görüldüğü sıcaklık yaklaşık olarak 38 °C artmıştır. Bununla birlikte ana bozunma mekanizması olan ikinci basamak bozunma mekanizması maksimum sıcaklığı yaklaşık olarak 4 °C artış göstermiştir. Kaolen ve kabaran alev geciktirici sistemin beraber kullanılması sonucunda malzemenin bozunma hızı artmış ve bozunma sıcaklığı azalmıştır. UL94 yanma testinde, kaolenin tek başına ilavesinin malzemenin yanma direncinde bir artışa sebep olmadığı, fakat KAG1 kabaran alev geciktirici sistem ile beraber kullanılması sonucunda malzemeye dikkate değer yanma direnci kazandırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, kaolenin tek başına malzeme içerisine ilave edilmesi sonucunda ortalama hücre boyutunda yaklaşık % 17 oranında bir artış belirlenirken, kabaran alev geciktirici ile beraber ilavesi sonucunda ortalama hücre boyutunda yaklaşık olarak % 11 artış tespit edilmiştir. Isı iletim katsayısı % 15 kaolen ilavesi ile % 11 artarken, bu fark 55. gün sonunda % 9,5 oranına düşmüştür. Kaolen ve KAG1 beraber ilave edilmesi sonucunda en fazla artış KAG1 oranının en yüksek olduğu % 5 KAO / % 10 KAG1 ile % 13,1 olarak tespit edilmiştir. Konik kalorimetre yanma davranışlarında % 5 kaolen ilavesi sonucunda HRR ve THR değerlerinde önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Bununla birlikte, % 10 ve 15 kaolen ilavesi ile THR değerinde önemli bir düşüş elde edilmiştir. % 15 kaolen ilavesi ile THR değeri (12,86 MJ/m²) ham malzemeye (15,86 MJ/m²) göre yaklaşık % 18 azalmıştır. Kaolen ve KAG1'in beraber ilave edildiği numunelerde benzer bir davranış göstermiştir. % 5 kaolen / % 10 KAG1 ilavesi ile THR değeri 9,46 MJ/m² değerine düşmüştür. Tutuşma zamanında önemli bir değişim olmamıştır.

Kalan kütle miktarları karşılaştırıldığında, en yüksek değer % 15 kaolen ilavesi ile yaklaşık olarak % 42,79 olarak belirlenmiştir. İntegral poliüretan malzemeye kaolen ilavesi ile malzemenin ısıl bozunma hızı artmıştır. Bununla birlikte, ısıl bozunma sıcaklıklarında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. 800 °C'deki kalan kütle miktarı % 15 kaolen ilavesi ile ham malzemeye göre yaklaşık olarak % 64 artmıştır. Kaolen ve KAG2'nin beraber kullanılması ile bozunma sıcaklıklarında bir miktar azalma meydana gelmiştir. Esnek poliüretan köpük malzemelere ilave edilen kaolen ve alev geciktirici sistem malzemenin bozunma özelliklerinde olumsuz bir etki yapmamıştır. Termoplastik malzemelere kaolenin tek başına ilave edilmesi sonucunda malzemenin ısıl bozunma hızı artmış, bozunma sıcaklık değerleri azalmıştır. Bunun yanında, kaolen ve APP alev geciktiricinin beraber ilave edilmesi sonucunda bozunma sıcaklıkları düşerken, malzemenin bozunma hızında da azalma tespit edilmiştir. % 5 kaolen ve % 5 APP'nin beraber kullanıldığı numunede ikinci basamak bozunma hızı ham malzemeye göre yaklaşık olarak % 36 azalmıştır. Bununla birlikte aynı numune için 800 °C'de kalan kütle miktarı ham termoplastik malzemeye göre yaklaşık olarak % 80 artış göstermiştir.

Öneriler:

Tez kapsamında detayları verilmemekle birlikte yapılan belirli sayıda mekanik testlerde, doğal mineral madde ve/veya alev geciktirici ilaveli poliüretan esaslı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinde kullanıma engel olacak oranda bir olumsuzluk tespit edilmemiştir. Bununla birlikte, özellikle mekanik özelliklerin ön plana çıktığı uygulamalar için detaylı mekanik testlerin yapılması önerilmektedir. Tez kapsamında, genel olarak orta ölçekte yangın simülasyonu için konik kalorimetre testlerinde 35 kW/m² ısı akısı kullanılmıştır. Bununla birlikte, küçük ve büyük ölçeklerde yangın ihtimali olan uygulamalar için 35 kW/m² den daha düşük ve daha yüksek ısı akıları için testler yapılması önerilmektedir. Tez kapsamında elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak daha detaylı matematiksel modelleme çalışmaları yapılabileceği düşünülmektedir. Bunlara ek olarak, dolgu maddesi olarak farklı doğal minerallerin karışımların ilavelerinin incelemeye alınabileceği değerlendirilmektedir.

9. KAYNAKLAR

Abdolmohammadi, S., Siyamak, S., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., Rahman, M. Z. A., Azizi, S., and Fatehi, A., “Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polycaprolactone/Chitosan Blend by Calcium Carbonate Nanoparticles”, *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 4508-4522, (2012).

Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., and Bergman, A., “An overview of Commercially Used Brominated flame Retardants, Their Applications, Their Use Patterns in Different Countries/Regions and Possible Modes of Release”, *Environment International*, 29, 683-689, (2003).

Ali, V., Neelkamal, Haque, F.Z., Zulfequar, M., and Husain, M., “Preparation and Characterization of Polyether-Based Polyurethane Dolomite Composite”, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2337-2342, (2007).

Allen, N. S., and Edge, M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, England: Elsevier Science Publishers Ltd., (1992).

Almeras, X., Le Bras, M., Hornsby, P., Bourbigot, S., Marosi, G., Keszei S., and Poutch, F., “Effect of Fillers on the Fire Retardancy of Intumescent Polypropylene Compounds”, *Polymer Degradation and Stability*, 82, 325-331, (2003).

Ambuken, P. V., Stretz, H. A., Koo, J. H., Messman, J. M., and Wong, D., “Effect of Addition of Montmorillonite and Carbon Nanotubes on a Thermoplastic Polyurethane: high Temperature Thermomechanical Properties”, *Polymer Degradation and Stability*, 102, 160-169, (2014).

Amiri, R. N., Tirri, T., Wilen, C. E., “Flame Retardant Polyurethane Nanocomposite: Study of Clay Dispersion and its Synergistic Effect with Dolomite”, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI 10.1002/APP.38863, 1678-1685, (2013).

Andersson, A., Magnusson, A., Troedsson, S., Lundmark, A., and Maurer, F. H. J., “Intumescent Foams-A novel Flame Retardant System for Flexible Polyurethane Foams”, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2269-2274, (2008).

Anna, S. S. S., Souza, D. A., Carvalho, C. F., and Yoshida M: I., “Morphological and Thermal Analyses of Flexible Polyurethane Foams Containing Commercial Calcium Carbonate”, *Eclética Química*, 33, 55-60, (2008).

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

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

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).

Bajsic, E. G., Rek, V., and Pavic, B. O., “The Influence of Talc Content on the Thermal and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Blends”, *Journal of Elastomers&Plastics*, 45, 501-522, (2012).

Barick, A. K., and Tripathy, D. K., “Effect of Nanofiber on Material Properties of Vapor-Grown Carbon Nanofiber Reinforced Thermoplastic Polyurethane (TPU/CNF) Nanocomposites Prepared by Melt Copunding”, *Composites: Part A*, 41, 1471-1482, (2010^a).

Barick, A. K., and Tripathy, D. K., “Thermal and Dynamic Mechanical Characterization of Thermoplastic Polyurethane/Organoclay Nanocomposites Prepared by Melt Compounding”, *Materials Science and Engineering A*, 527, 812-823, (2010^b).

Basso, M. C., Giovando, S., Pizzi, A., Pasch, H., Pretorius, N., Delmotte, L., and Celzard, A., “Flexible-Elastic Copolymerized Polyurethane-Tannin Foams”, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI 10.1002/app.40499, 1-6, (2014).

Belgacem, K., Llewellyn, P., Nahdi, K. and Trabelsi-Ayadi, M., “Thermal Behaviour Study of the Talc”, *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 2, 332-336, (2008).

Betingytė, V., Žukienė, K., Jankauskaitė, V., Milašienė, D., Mickus, K. V., and Gulbinienė, A., “Influence of Calcium Carbonate Fillers on the Properties of Recycled Poly(ϵ -caprolactone) Based Thermoplastic Polyurethane”, *Materials Science (Medžiagotyra)*, 18 (3), 243-249, (2012).

Beyer, G., "Flame Retardancy of Thermoplastic Polyurethane and Polyvinyl Chloride by Organoclays", *Journal of Fire Sciences*, 25, 65-78, (2007).

Beyler, C. L., and Hirschler M. M., "Thermal Decomposition of Polymer", *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 1-110, (2002).

Bilbao, R., Mastral, J. F., and Ceamanos, J., "Kinetics of the Thermal Decomposition of Polyurethane Foams in Nitrogen and Air Atmosphere", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 37, 69-82, (1996).

Boehmer, H. R., "Numerical Modeling of Full Scale Limited Ventilation Fire Tests", *Master of Science*, University of Maryland, (2008).

Bourbigot, S., Samyn, F., Turf, T., and Duquesne, S., "Nanomorphology and Reaction to Fire of Polyurethane and Polyamide Nanocomposites Containing Flame Retardants", *Polymer Degradation and Stability*, 95, 320-326, (2010).

Camino, G., Costea, C. and Trossarelli, L., "Study of the Mechanism in Fire Retardant Polymers: Part IV-Mechanism of Ester Formation in Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures", *Polymer Degradation and Stability*, 12, 213-228, (1985).

Camino, G., Costea, C. and Trossarelli, L., "Study of the Mechanism of Intumescent in Fire Retardant Polymer: Part I- Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures", *Polymer Degradation and Stability*, 6, 243-251, (1984).

Cao, X., Gao, J., Dai, X., Liu, Y., and He, X., "Kinetics of Thermal Degradation of Nanometer Calcium Carbonate Linear Low-Density Polyethylene Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 1159-1164, (2012).

Carter, E. D., and Busek, P. R., "Mechanism of Decomposition of Dolomite $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$, in the Electron Microscope", *Ultramicroscopy*, 18, 241-251, (1985).

Checchin, M., Cecchini, C., Cellarosi, B. and Sam, F.O., "Use of Cone Calorimeter for Evaluating Fire Performance of Polyurethane Foams", *Polymer Degradation and Stability*, 64, 573-576, (1999).

Chen, J., and Gao, X., "Review on the Fundamentals of Polymer Combustion and Flammability Characteristics for Hybrid Propulsion", *Journal of Polymer and Biopolymer Chemistry*, 2-4, 78-83, (2014).

Chen, J., Zhu, C., Deng, H., Qin, Z., and Bai Y., "Preparation and Characterization of the Waterborne Polyurethane Modified with Nanosilica", *Journal of Polymer Research*, 16, 375-380, (2009).

Chen, L., Shen, H., Lu, Z., Feng, C., Chen, S., and Wang, Y., "Fabrication and Characterization of TiO₂-SiO₂ Composite Nanoparticles and Polyurethane/ TiO₂-SiO₂ Nanocomposite Films", *Colloid Polymer Science*, 285, 1515-1520, (2007).

Chen, M. J., Shao, Z. B., Wang, X. L., Chen, L., and Wang, Y. Z., "Halogen-Free Flame Retardant Flexible Polyurethane Foam with a Novel Nitrogen-Phosphorus Flame Retardant", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 9769-9776, (2012).

Chen, X., Jiang, Y., and Jiao, C., "Synergistic Effects Between Hollow Glass Microsphere and Ammonium Polyphosphate on Flame-Retardant Thermoplastic Polyurethane", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, 117, 857-866, (2014^a).

Chen, X., Jiang, Y., and Jiao, C., "Smoke Suppression Properties of Ferrite Yellow on Flame Retardant Thermoplastic Polyurethane Based on Ammonium Polyphosphate", *Journal of Hazardous Materials*, 266, 114-121, (2014^b).

Cheng, J., Shi, B., Zhou, F., and Chen, X., "Effects of Inorganic Fillers on the Flame-Retardant and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams", *Journal of Applied Polymer Science*, DOI.10.1002/app.40253, 1-9, (2014).

Cheng, K., Yu, C., Guo, W., Wang, S., Chuang, T., and Lin, Y., "Thermal Properties and Flammability of Polyactide Nanocomposites with Aluminum Trihydrate and Organoclay", *Carbohydrate Polymers*, 87, 1119-1123, (2012).

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

Chiam, B. H., "Numerical Simulation of a Metro Train Fire", *Fire Engineering Research Report 05/1*, New Zealand, (2005).

Chiu, S., and Wang, W., "Dynamic Flame Retardancy of Polypropylene Filled with Ammonium Poliphosphate, Pentaerythritol and Melamine Additives", *Polymer*, 39, 1951-1955, (1998).

Chung, Y., Kim, Y. and Kim, S., “Flame Retardant Properties of Polyurethane Produced by The Addition of Phosphorous Containing Polyurethane Oligomers”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 888-893, (2009).

Czuprynski, B., Paciorek-Sadowska, J., and Liszkowska, J., “Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Modified with the Selected Fillers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 2460-2469, (2009).

Dahiya, J. B., Rathi, S., Bockhorn, H., Haubmann, M., and Kandola, B. K., “The Combined Effect of Organic Phosphinate/Ammonium Polyphosphate and Pentaerythritol on Thermal and Fire Properties of Polyamide 6-Clay Nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1458-1465, (2012).

Davarcioğlu B., “Kil Minerallerinin Balneoterapi Yönünden Değerlendirilmesi ve Mineralli Su, Orta Anadolu Bölgesi”, *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 4, 15-21, (2011).

Danowska, M., Piszcyk, L., Strankowski, M., Gazda, M., and Haponiuk, J. T., “Rigid Polyurethane Foams Modified with Selected Layered Silicate Nanofillers”, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.39432, 2272-2281, (2013).

Demir, H., Arkis, E., Balköse, D., and Ülkü, S., “Synergistic Effect of Natural Zeolites on Flame Retardant Additives”, *Polymer Degradation and Stability*, 89, 478–483, (2005).

Deng, C., Du, S., Zhao, J., Shen, Z., Deng, C., and Wang, Y., “An Intumescent Flame Retardant Polypropylene System with Simultaneously Improved Flame Retardancy and Water Resistance”, *Polymer Degradation and Stability*, 108, 97-107, (2014).

Dick, C., Dominguez-Rosado, E, Eling, B, Liggat, J. J., Lindsay, C. I., Martin, S. C., Mohammed, M. H., Seeley, G., Snape, C. E., “The Flammability of Urethane-Modified Polyisocyanurates and its Relationship to Thermal Degradation Chemistry”, *Polymer*, 42, 913-923, (2001).

Dittrich, B., Wartig, K. A., Mülhaupt, R., and Schartel, B., “Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene”, *Polymers*, 6, 2875-2895, (2014).

Doğan, F., Şirin, K., Kaya, İ., and Balcan, M., “The Influence of CaCO₃ Filler Component on Thermal Decomposition Process of PP/LDPE/DAP Ternary Blend”, *Polymers for Advanced Technologies*, 21, 512-519, (2009).

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

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

Duquesne, S., Le Bras, M., Bourbigot, S., Delobel, R., Poutch, F., Camino, G., Eling, B., Lindsay, C. and Roels, T., “Analysis of Fire Gases Released From Polyurethane and Fire-Retarded Polyurethane Coatings”, *Journal of Fire Science*, 18, 456-482, (2000).

Durin-France, A., Ferry, L., Cuesta J. M. L., and Crespy, A., “Magnesium Hydroxide/Zinc Borate/Talc Compositions as Flame-Retardants in EVA Copolymer”, *Polymer International*, 49, 1101-1105, (2000).

Elert, K., Rodriguez-Navarro, C., Pardo, E. S., Hansen, E., and Cazalla, O., “Lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings”, *Studies on Conservation*, 47, 62-75, (2002).

Elomaa, M., Saravaranta, I., Mikkola, E., Kallonen, R., Zitting, A., Zevenhoven, C. A. P., and Hupa, M., “Combustion of Polymeric Materials”, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 27-3, 137-197, (1997).

Enescu, D., Frache, A., Lavaselli, M., Monticelli, O., and Marino, F., “Novel Phosphorous-Nitrogen Intumescent Flame Retardant System. Its Effects on Flame Retardancy and Thermal Properties of Polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 297-305, (2013).

Engler, P., Santana, M. W., Mittleman, M. L. and Balazs, D., “Non-Isothermal. In Situ XRD Analysis of Dolomite Decomposition”, *The Rigaku Journal*, 5, 3-8, (1988).

Ewell, R. H., Bunting, E. N. and Geller, R. F., “Thermal Decomposition of Talc”, *National Bureau of Standards*, 15, 551-556, (1935).

Fan, H., Tekeei, A., Suppes, G. J. and Hsieh F., "Properties of Biobased Rigid Polyurethane Foams Reinforced with Fillers: Microspheres and Nanoclay", *International Journal of Polymer Science*, DOI:10.1155/2012/474803, (2012).

Fateh, T., Rogaume, T., Luche, J., Richard, F., and Jabouille, F., "Characterization of the Thermal Decomposition of Two Kinds of Plywood with a Cone Calorimeter- FTIR Apparatus", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 87-100, (2014).

Feng, C., Liang, M., Chen, W., Huang, J., and Liu, H., "Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant EVA composite with Efficient Charring Agent", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, in Press, Corrected Proof.

Feng F., and Qian L., "The Flame Retardant Behaviors and Synergistic Effect of Expandable Graphite and Dimethyl Methylphosphonate in Rigid Polyurethane Foams", *Polymer Composites*, DOI 10.1002/pc, 301-309, (2014).

Fereidoonnia, M., Barmar, M., and Barikani, M., "Influence of a Reactive Organoclay on Polymerization and Properties of Polyurethane Nanocomposites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 90-96, (2009).

Ferng, Y. M. and Liu, C. H., "Investigating the Burning Characteristics of Electric Cables Used in the Nuclearpower Plant by Way of 3-D Ttransient FDS Code", *Nuclear Engineering and Design*, 241, 89-94, (2011).

Fina, A., Cuttia, F., and Camino, G., "Ignition of Polypropylene/Montmorillonite nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2619-2626, (2012).

Floros, M., Hojabri, L., Abraham, E., Jose, J., Thomas, S., Pothan, L., Leao, A. L., and Narine, S., "Enhancement of Thermal Stability, Strength and Extensibility of Lipid-Based Polyurethane with Cellulose-Based Nanofibers", *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1970-1978, (2012).

Font, R., Fullana, A., Caballero, J. A., Candela, J. and Garcia, A., "Pyrolysis Study of Polyurethane", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 63-77, (2001).

Gaan, S., Liang, S., Misprouve, H., Perler, H., Naescher, R., and Neisius, M., "Flame Retardant Flexible Polyurethane Foams from Novel DOPO-

Phosphoramidate Additives”, *Polymer Degradation and Stability*, 113, 180-188, (2015).

Gallina, G., Bravin, E., Badalucco, C., Audisio, G., Armanini, M., De Chirico, A. and Provasoli F., “Application of Cone Calorimeter for the Assessment of Class of Flame Retardants for Polypropylene”, *Fire and Materials*, 22, 15-18, (1998).

Gao, X., Zhou, B., Guo, Y., Zhu, Y., Chen, X., Zheng, Y., Gao, W., Ma, X., and Wang, Z., “Synthesis and Characterization of Well-Dispersed Polyurethane/CaCO₃ Nanocomposites”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 371, 1-7, (2010).

Gao, X., Zhu, Y., Zhou, S., Gao, W., Wang, Z., and Zhou, B., “Preparation and Characterization of Well-Dispersed Waterborne Polyurethane/CaCO₃ Nanocomposites”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 377, 312-317, (2011^a).

Gao, W., Zhou, B., Ma, X., Liu, Y., Wang, Z. and Zhu, Y., “Preparation and Characterization Of BaSO₄/poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 385, 181-187, (2011^b).

Gharehbagh, A., and Ahmadi, Z., “Polyurethane Flexible Foam Fire Behavior”, *Intech*, DOI. 10.5772/47965, (2012).

Gianelli, W., Camino, G., Tabuani, D., Bortolon, V., Savadori, T., and Monticelli, O., “Fire Behaviour of Polyester-Clay Nanocomposites”, *Fire and Materials, Fire Mater.*, 30, 333-341, (2006).

Gijsman, P., Hennekens, J., and Vincent, J., “The Mechanism of the Low-Temperature Oxidation of Polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 42, 95-105, (1993).

Gilman, J.W., Jackson, C.L., Morgan Jr, A.B., Manias, E., Giannelis, E.P., and Wuthenow, M., “Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites”, *Chemistry of Materials*, 12, 1866-1873, (2000).

Greene-Kelly, R., “The Sorption of Saturated Organic Compounds by Montmorillonite”, *Transactions of the Faraday Society*, 52, 1281-1286, (1956).

Grim, R. E. and Bradley, W. F., “Rehydration and Dehydration of The Clay Minerals”, *American Mineralogist*, 33, 50-59, (1948).

Guo, X., "Radiopaque, Barium Sulfate-Filled Biomedical Compounds of a Poly (Ether-Block-Amide) Copolymer", *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 4015-4024, (2008).

Harikrishnan, G., Patro, U. T., and Khakhar, D. V., "Polyurethane Foam-Clay Nanocomposites: Nanoclays as Cell Openers", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 7126-7134, (2006).

Hatakeyama, H., Tanamachi, N., Matsumura, H., Hirose, S., and Hatakeyama, T., "Bio-based Polyurethane Composite Foams with Inorganic Fillers Studied by Thermogravimetry", *Thermochimica Acta*, 431, 156-160, (2005).

He, S., Hu, Y., Song, L., Tang, Y., "Fire Safety Assessment of Halogen-Free Flame Retardant Polypropylene Based on Cone Calorimeter", *Journal of Fire Sciences*, 25, 109-118, (2007).

Hees, P., Andersson, P., Hjohlman, M., Wenne, N., and Hassan, M., A., "Use of the Cone Calorimeter and Cone Tools Software for Development of Innovative Intumescent Graphite Systems", *Fire and Materials*, 34, 367-384, (2010).

Hjohlman, M., Andersson, P., and Hees, P., "Flame Spread Modelling of Complex Textile Materials", *Fire Technology*, 47, 85-106, (2011).

Hollingbery, L. A. and Hull, T. R., "The Fire Retardant Effects of Huntite in Natural Mixtures with Hydromagnesite", *Polymer Degradation and Stability*, DOI. 10.1016, 1-23, (2012).

Hu, X., and Wang, D., "Enhanced Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foam by Intumescent Flame Retardants", *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 2238-246, (2013).

Huang, N. and Wang, J., "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, (2009).

Huang, G., Wang, S., Song, P., Wu, C., Chen, S., and Wang, X., "Combination Effect of Carbon Nanotubes with Graphene on Intumescent Flame-Retardant Polypropylene Nanocomposites", *Composites: Part A*, 59, 18-25, (2014).

Hu, X. and Wang, D., "Enhanced Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foam by Intumescent Flame Retardants", *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/APP.38722, (2013).

Innes, J., and Innes, A., "Compounding Metal Hydrate Flame Retardants", *Plastics Additives & Compounding*, 22-26, April, (2002).

ISO 5660-1: "Reaction to Fire Tests Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate, Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method), (2002).

Jeffrey, W. G., Kashiwagi, T., Morgan, A. B., Haris, R. H., Brassel, L., VanLandingham, M. and Jackson, C. L., "Flammability of Polymer Clay Nanocomposites Consortium: Year One Annual Report", *National Institute of Standards and Technology*, NISTIR 6531, (2000).

Jiang Y., "Decomposition, Ignition and Flame Spread on Furnishing Materials", Ph.D Thesis, Victoria University, Melbourne, (2006).

Jiao, Y. H., Wang, X. L., Wang, Y. Z., Wang, D. Y., Zhai, Y. L., and Lin, J. S., "Thermal Degradation and Combustion Behaviors of Flame-Retardant Polypropylene/Thermoplastic Polyurethane Blends", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 48, 889-909, (2009).

Jiao, L., Xiao, H., Wang, Q. and Sun, J., "Thermal Degradation Characteristics of Rigid Polyurethane Foam and the Volatile Products Analysis with TG-FTIR-MS", *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2687-2696, (2013).

Karayıldırım, T., Yanik, J., Yuksel, M., Saglam, M., Vasile, C., and Bockhorn, H., "The Effect of Some Fillers on PVC Degradation", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75, 112-119, (2006).

Kashiwagi, T., Hirata, T., and Brown, J. E., "Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Molecular Weight", *Macromolecules*, 18: 131-138, (1985).

Kashiwagi, T. and Nambu, H., "Clove Kinetic Constants for Thermal Oxidative Degradation of a Cellulosic Paper", *Combustion and Flame*, 88, 345-368, (1992).

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

Koster van Groos, A. F., and Guggenheim, S., "The Effect of Pressure on The Dehydration Reaction of Interlayer Water in Na Montmorillonite", *American Mineralogist*, 69, 872-879, (1984).

Laachachi A., Cochez M., Leroy E., Gaudon P., Ferriol M., and Cuesta J. M. L., "Effect of Al₂O₃ and TiO₂ Nanoparticles and APP on Thermal Stability and Flame Retardance of PMMA", *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 327-334, (2006).

Laoutid, F., Ferry, L., Lopez-Cuesta, J. M., and Crespy, A., "Flame-Retardant Action of Red Phosphorus/Magnesium Oxide and Red Phosphorus/Iron Oxide Compositions in Recycled PET", *Fire and Materials*, 30, 343-358, (2006).

Lapcik, L., Jindrova, J. P., Lapcikova, B., Tamblyn, R., Greenwood, R., and Rowson, N., "Effect of the Talc Filler Content on the Mechanical Properties of Polypropylene Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 2742-2747, (2008).

Lattimer, R. P., Polce, M. J., and Wesdemiotis, C., "MALDI-MS Analysis of Pyrolysis Products from a Segmented Polyurethane". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48, 1-15, (1998).

Lautenberger, C., and Fernandez-Pello, C., "Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids", *Fire Safety Journal*, 44, 819-839, (2009).

Lee, H. K., and Ko, S. W., "Structure and Thermal Properties of Polyether Polyurethane Elastomers", *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 1269-1280, (1993).

Lefebvre, J., Bastin, B., Le Bras, M., Duquesne, S., Ritter, C., Paleja, R., and Poutch, F., "Flame Spread of Flexible Polyurethane Foam: Comprehensive Study", *Polymer Testing*, 23, 281-290, (2004).

Levchik, S. V., Balabanovich, A. I., Levchik, G. F., and Costa, L., "Effect of Melamine and Its Salts on Combustion and Thermal Decomposition of Polyamide 6", *Fire and Materials*, 21, 75-83, (1997).

Levchik, S. V., Levchik, G. F., Camino, G., and Costa, L., "Mechanism of Action of Phosphorus Based Flame Retardants in Nylon 6. II. Ammonium Polyphosphate/Talc", *Journal of Fire Sciences*, 13, 43-58, (1994).

Levchik, S. V., and Weil, E. D., "Flame Retardancy of Thermoplastic Polyesters-a Review of the Recent Literature", *Polymer International*, 54, 11-35, (2005).

Levchik, S. V., and Weil, E. D., "A Review of Recent Progress in Phosphorus-Based Flame Retardants", *Journal of Fire Sciences*, 24, 345-364, (2006).

Li G., Wang W., Cao S., Cao Y., and Wang J., "Reactive, Intumescent, Halogen-Free Flame Retardant for Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, DOI. 10.1002/app.40054, 1-9, (2014).

Li, S., Yuan, H., Yu, T., Yuan, W., and Jie, R., "Flame-Retardancy and Anti-Dripping Effects of Intumescent Flame Retardant Incorporating Montmorillonite on Poly(Lactic Acid)", *Polymers for Advanced Technologies*, 20, 1114-1120, (2009).

Liang, S., Neisius, M., Mispereuve, H., Naescher, R., and Gaan, S., "Flame Retardancy and Thermal Decomposition of Flexible Polyurethane Foams: Structural Influence of Organophosphorus Compounds", *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2428-2440, (2012).

Liu J., Yu Z., Chang H., Zhang Y., Shi Y., Luo J., Pan B., and Lu C., "Thermal Degradation Behavior and Fire Performance of Halogen-Free Flame-Retardant High Impact Polystyrene Containing Magnesium Hydroxide and Microencapsulated Red Phosphorus", *Polymer Degradation and Stability*, 103, 83-95, (2014).

Lindholm, J., Brink, A., Wile'n, C. and Mikko Hupa, M., "Cone Calorimeter Study of Inorganic Salts as Flame Retardants in Polyurethane Adhesive with Limestone Filler", *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 1793-1800, (2012).

Lorenzetti, A., Besco, S., Hrelja, D., Roso, M., Gallo, E., Schartel, B., Modesti, M., "Phosphinates and Layered Silicates in Charring Polymers: The Flame Retardancy Action in Polyurethane Foams", *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2366-2374, (2013).

Lu, P., Zhang, M., Qian, P., and Zhu, Q., "Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch-Kaolinite Nanocomposite Films", *Polymer Composites*, DOI 10.1002/pc.22226, 889-896, (2012).

L'vov, B. V., "The Physical Approach to the Interpretation of the Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition of Solids: the State of the Art", *Thermochimica Acta*, 373, 97-124, (2001).

L'vov, B. V. and Ugolkov, V. L., "Kinetics of Free-Surface Decomposition of Magnesium and Barium Sulfates Analyzed Thermogravimetrically by the Third-Law Method", *Thermochimica Acta*, 411, 73-79, (2004).

Lyon, R., E., and Janssens, M., L., "Polymer Flammability", San Antonio, *Southwest Research Institute*, DOT/FAA/AR-05/14, (2005).

Ma, H., Tong, L., Zhongbin, X., and Fang, Z., "Intumescent Flame Retardant-Montmorillonite Synergism in ABS Nanocomposites", *Applied Clay Science*, 42, 238-245, (2008).

Ma, H. Y., Tong, L. F., Xu, Z. B., Fang, Z. P., Jin, Y. M. and Lu, F. Z., "A novel Intumescent Flame Retardant: Synthesis and Application in ABS Copolymer", *Polymer Degradation and Stability*, 92, 720-726, (2007).

Marrucho, I. M., Santos, F. and Oliveira N. S., "Aging of Rigid Polyurethane Foams: Thermal Conductivity of N-2 and Cyclopentane Gas Mixtures", *Journal of Cellular Plastics*, 41, 207-224, (2005).

McGrattan, K., Hostikka, S., McDermott, R., Floyd, J., Weinchenk, C., and Overholt, K., "Fire Dynamics Simulator (Version 6), User's Guide. NIST Special Publication 1019", *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, Maryland, November, (2013^a).

McGrattan, K., Hostikka, S., McDermott, R., Floyd, J., Weinchenk, C., and Overholt, K., "Fire Dynamics Simulator Technical Reference Guide Volume 1: Mathematical Model. NIST Special Publication 1018", *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, Maryland, November, (2013^b).

Mishra, S., Sonawane, S., and Chitodkar, V., "Comparative Study on Improvement in Mechanical and Flame Retarding Properties of Epoxy-CaCO₃ Nano and Commercial Composites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44, 463-473, (2005).

Modesti, M., and Lorenzetti, A., "Improvement on Fire Behaviour of Water Blown PIR-PUR foams: Use of an Halogen-free Flame Retardant", *European Polymer Journal*, 39, 263-268, (2003).

Modesti, M., Lorenzetti, A., and Besco, S., "Influence of Nanofillers on Thermal Insulating Properties of Polyurethane Nanocomposites Foams", *Polymer Engineering and Science*, 1351-1358, (2007).

Modesti, M. Lorenzetti, A., Besco, S., Hrelja, D., Semenzato S., Bertani R., and 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*, 93, 2166-2171, (2008).

Moghtaderi, B., "Pyrolysis of Char Forming Solid Fuels: A Critical Review of the Mathematical Modelling Techniques", *5th AOSFST*, Newcastle, Australia, (2001).

Mohamed, M., Yusup, S. and Maitra, S., "Decomposition Study of Calcium Carbonate in Cockle Shell", *Journal of Engineering Science and Technology*, 7, 1-10, (2012).

Mondal, M., Chattopadhyay, P. K., Chattopadhyay, S., and Setua, D. K., "Thermal and Morphological Analysis of Thermoplastic Polyurethane-clay Nanocomposites: Comparison of Efficacy of Dual Modified Laponite vs. commercial Montmorillonites", *Thermochimica Acta*, 510, 185-194, (2010).

Morgan A. B., and Lui W., "Flammability of Thermoplastic Carbon Nanofiber Nanocomposites", *Fire and Materials*, 35, 43-60, (2011).

Mukherjee, A., "Melamine Derivatives as Flame-Retardant Additives in Polymers", *Fire Safety Developments Spring Conference*, Washington, (2000).

Nikje, M. M. A., and Garmarudi, A. B., "Effect of Talc Filler on Physical Properties of Polyurethane Rigid Foams", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45, 1213-1217, (2006).

Nikje, M. M. A., and Garmarudi, A. B., "Application of SiO₂ Nanoparticles for Thermophysical Improvement of Integral Skin Polyurethane Elastomers", *Advanced Composite Materials*, 20, 79-89, (2011).

Oprea, S., "Effects of Fillers on Polyurethane Resin-based Polyurethane Elastomeric Bearing Materials for Passive Isolation", *Journal of Composite Materials*, 42, 2673-2685, (2010).

Pashaei, S., Siddaramaiah, and Akheel Ahmed 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*, 47, 777-783, (2010).

Pavlicevic, J., Spirkova, M., Bera, O., Jovicic, M., Pilic, B., Balos, S., and Budinski-Simendic J., “The Influence of ZnO nanoparticles on Thermal and Mechanical Behaviours of Polycarbonate-based Polyurethane Composites”, *Composites: Part B*, 60, 673-679, (2014).

Petrovic, Z. S., Zavargo, Z., Flynn, J. H., and Macknight, W. J., “Thermal Degradation of Segmented Polyurethanes”, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1087-1095, (1994).

Pinto, U. A., Visconte, L. L. Y., Gallo, J., and Nunes, R. C. R., “Flame Retardancy in Thermoplastic Polyurethane Elastomers (TPU) with Mica and Aluminum Trihydrate (ATH)”, *Polymer Degradation and Stability*, 69, 257-260, (2000).

Prasad, K., Marsh, N., Nyden, M., Ohlemiller, T., and Zammarano, M., “Numerical Simulation of Fire Spread on Polyurethane Foam Slabs”, *Annual Fire Conference*, (2009).

Price D., Liu Y., Hull T. R., Milnes G. J., Kandola B. K., and Horrocks A. R., “Burning Behaviours of Fabric/Polyurethane Foam Combinations in the Cone Calorimeter”, *Polymer International*, 49, 1153-1157, (2000).

Price, D., Liu, Y., Milnes, G. J., Hull, R., Kandola, B. K., and Horrocks, A. R., “An Investigation into the Mechanism of Flame Retardancy and Smoke Suppression by Melamine in Flexible Polyurethane Foam”, *Fire and Materials*, 26, 201-206, (2002).

Qu, M., Wang, Y., Liu, Y., Ge, X., Wang, D. and Wang, C., “Flammability and Thermal Degradation Behaviors of Phosphorus-Containing Copolyester/BaSO₄ Nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 564-570, (2006).

Quan, H., Zhang, B., Zhao, Q., Yuen, R., K., K., and Li, R. K. Y., “Facile Preparation and Thermal Degradation Studies of Graphite Nanoplatelets (GNPs) Filled Thermoplastic Polyurethane (TPU) Nanocomposites”, *Composites: Part A*, 40, 1506-1513, (2009).

Ran, Q., Zou, H., Wu, S., and Shen, J., “Study on Thermoplastic Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposites”, *Polymer Composites*, DOI 10.1002/pc, 119-124, (2008).

Rein, G., Bar-Ilan, A., Fernandez Pello, A., C., Ellzey, J., L., Torero, J. L., and Urban D., L., "Modeling of One-Dimensional Smoldering of Polyurethane in Microgravity Conditions", *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 2327-2334, (2005).

Rein, G., Lautenberger, C., Fernandez-Pello, A., C., Torero, J., L., and Urban, D., L., "Application of Genetic Algorithms and Thermogravimetry to Determine the Kinetics of Polyurethane Foam in Smoldering Combustion", *Combustion and Flame*, 146, 95-108, (2006).

Ristolainen, N., Hippi, U., Seppala, J., Nykanen, A. and Ruokolainen, J., "Properties of Polypropylene/Aluminum Trihydroxide Composites Containing Nanosized Organoclay", *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/pen20367, 1568-1575, (2005).

Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Luque, A., Rodriguez-Navarro, A., B., and Ortega-Huertas, M., "Thermal Decomposition of Calcite: Mechanisms of Formation and Textural Evolution of CaO Nanocrystals", *American Mineralogist*, 94, 578-593, (2009).

Romero-Ibarra, I.C., Bonilla-Blancas, E., Sanchez-Solis, A., and Manero, O., "Influence of The Morphology of Barium Sulfate Nanofibers and Nanospheres on The Physical Properties of Polyurethane Nanocomposites", *European Polymer Journal*, 48, 670-676, (2012).

Rothon R. N., *Particulate Fillers for Polymers*, 12. cilt, iSmithers Rapra Publishing, (2001).

Saber, H. H., Kashef, A., and Bwalya, A. C., "Numerical and Experimental Investigations of Fire Behavior Due to Polyurethane Foam and Wood Cribs in a Medium-Sized Residential Room", *Institute for Research in Construction Fire Research Program*, Research Report - RR-291, (2010).

Saha, M. C., Kabir, M. E., and Jeelani, S., "Enhancement in Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Foam Infused With Nanoparticles", *Materials Science and Engineering A*, 479, 213-222, (2008).

Schartel, B., "Phosphorus-Based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development?", *Materials*, 3, 4710-4745, (2010).

Schartel, B. and Hull, T. R., "Development of Fire-retarded Materials- Interpretation of Cone Calorimeter Data", *Fire and Materials*, 31, 327-354, (2007).

Shao, Z., Deng, C., Tan, Y., Chen, M., Chen, L., and Wang, Y., "Flame Retardation of Polypropylene via a Novel Intumescent Flame Retardant: Ethylenediamine-Modified Ammonium Polyphosphate", *Polymer Degradation and Stability*, 106, 88-96, (2014).

Shen, T., Huang, Y., and Chien, S., "Using Fire Dynamic Simulation (FDS) to Reconstruct an Arson Fire Scene", *Building and Environment*, 43, 1036-1045, (2008).

Singh, H. and Jain, A. K., "Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review", *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1115-1143, (2009).

Song, L., Hu, Y., Tang, Y., Zhang, R., Chen, Z., and Fan, W., "Study on the Properties of Flame Retardant Polyurethane/Organoclay Nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, 87, 11-116, (2005).

Subasinghe, A., and Bhattacharyya, D., "Performance of Different Intumescent Ammonium Polyphosphate Flame Retardants in PP/Kenaf Fibre Composites", *Composites: Part A*, 65, 91-99, (2014).

Sun, L., Qu, Y., and Li, S., "Co-Microencapsulate of Ammonium Polyphosphate and Pentaerythritol in Intumescent Flame-Retardant Coatings", *Journal of Thermal Analysis and Calorimeter*, 111, 1099-1106, (2013).

Tabuani, D., Bellucci, F., Terenzi, A., and Camino, G., "Flame Retarded Thermoplastic Polyurethane (TPU) for Cable Jacketing Application", *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2594-2601, (2012).

Tang, W., Gu, X., Jiang, Y., Zhao, J., Ma, W., Jiang, P., and Zhang, S., "Flammability and Thermal Behaviors of Polypropylene Composite Containing Modified Kaolinite", *Journal of Applied Polymer Science*, 132, DOI:10.1002/APP.41761, 1-7, (2015).

Tarakçılar, 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*, 120, 2095-2102, (2011).

Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B. S., and 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*, 46, 704-712, (2009).

Thirumal, M., Singha, N. K., Khastgir, D., Manjunath, B. S. and Naik, Y. P., “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, (2010^a).

Thirumal, M., Khastgir, D., Nando, G. B., Naik, Y. P. and Singha, N. K., “Halogen-Free Flame Retardant PUF: Effect of Melamine Compounds on Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 1138-1145, (2010^b).

Ting, L., Liangliang, M., Fuwei, L., Wuzhou, J., Zhaobo, H., and Pengfei, F., “Preparation, Structure, and Properties of Flexible Polyurethane Foams Filled with Fumed Silica”, *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 16, 29-32, (2011).

Tirri, T., Aubert, M., Wilen, C.E., Pfaendner, R. and Hoppe, H., “Novel Tetrapotassium Azo Diphosphonate (INAZO) as Flame Retardant for Polyurethane Adhesives”, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 375-382, (2012).

Toldy, A., Harakaly, G., Szolnoki, B., Zimonyi, E., and Marosi, G., “Flame Retardancy of Thermoplastics Polyurethanes”, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2524-2530, (2012).

Troitzsch, J. H., “Overview of Flame Retardants”, *Chimica Oggi/Chemistry Today*, 16, 1-19, (1998).

Tsai, P., Chiu, W., Lin, C., and Wu, J., “Fabrication and Characterization of PLS/SiO₂/Al₂O₃ Composites Prepared by Sol-Gel Process”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53, 1488-1495, (2013).

Tuen, B. S., Hassan, A., and Bakar, A. A., “Thermal Properties and Processability of Talc- and Calcium Carbonate-Filled Poly(vinyl chloride) Hybrid Composites”, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 83-94, (2012).

UL 94 Standard. Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances; *Underwriters Laboratories Inc.: Northbrook, IL*, (1996).

Ullah, S., Ahmad, F., Shariff, A. M., and Butsam, M. A., “Synergistic Effects of Kaolin Clay on Intumescent Fire Retardant Coating Composition for Fire Protection of Structural Steel Substrate”, *Polymer Degradation and Stability*, 110, 91-103, (2014).

URL_1: <http://nahitamadencilik.com/turkish/talk.html>, (24.02.2015).

URL_2: <http://www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/39/dolomit>, (24.02.2015).

URL_3: <http://www.solverkimya.com/site/makaleler/yapi-kimyasallari-makaleler/barit-ve-ozellikleri-yapi-kimyasallari-ansiklopedisi.html>, (24.02.2015).

URL_4: <http://www.bereketlimadencilik.com/Sayfa/kalsit/10/>, (24.02.2015).

URL_5: <http://www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/44/kaolen>, (24.02.2015).

Usman, M. A., Adeosun, S. O., and Osifeso, G. O., "Optimum Calcium Cabonate Filler Concentration for Flexible Polyurethane Foam Composite", *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 11; 311-320, (2012).

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*, 124, 3372-3382, (2012).

Vakhitova, L. N., Taran, N. A., Lapushkin, M., P., Drizhd, V. L., Lakhtarenko, N. V., and Popov, A. F., "Solid-Phase Aminolysis in the Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol-Amine System", *Theoretical and Experimental Chemistry*, 48, 176-181, (2012).

Valencia, L. B., Rogaume, T., Guillaume, E., Rein, G., and Torero, J. L., "Analysis of Principal Gas Products During Combustion of Polyether Polyurethane Foam at Different Irridance levels", *Fire Safety Journal*, 44, 933-940, (2009).

Veen, I., and Boer, J., "Phosphorus flame retardants: Properties, Production, Environmental Occurrence, Toxicity and Analysis", *Chemosphere*, 88-10, 1119-1153, (2012).

Wang, L., Wu, X., Wu, C., Yu, J., Wang, G. and Jiang, P., "Study on The Flame Retardancy of EVM/Magnesium Hydroxide Composites Optimized with a Flame Retardant Containing Phosphorus and Silicon", *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 68-77, (2011).

Wang, Y., and Zhang, J., "Infulences of Talc on Fire Performance of Low Density Polyethylene", *Fire Technology*, 50, 873-888, (2014).

Wang, Z., Lv, P., Hu, Y., and Hu, K., “Thermal Degradation Study of Intumescent Flame Retardants by TG and FTIR: Melamine Phosphate and Its Mixture with Pentaerythritol”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 207-214, (2009).

Wei, P., Hao, J., Du, J., Han, Z., and Wang, J., “An Investigation on Synergism of an Intumescent Flame Retardant Based on Silica and Alumina”, *Journal of Fire Sciences*, 21, 17-27, (2003).

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

Wolska, A., Gozdzikiewicz M., and Ryszkowska J., “Thermal and Mechanical Behaviour of Flexible Polyurethane Foams Modified with Graphite and Phosphorous Fillers”, *Journal of Material Science*, 47, 5627-5634, (2012).

Wu, D., Zhao, P., and Liu, Y., “Flame Retardant Property of Novel Intumescent Flame Retardant Rigid Polyurethane Foams”, *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/pen. 23710, 2478-2485, (2013).

Wu, D., Zhao, P., Liu, Y., Liu, X., and Wang, X., “Halogen Free Flame Retardant Rigid Polyurethane Foam with Novel Phosphorus-Nitrogen Intumescent Flame Retardant”, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI:10.1002/app.39581, 1-7, (2014).

Wu, K.; Wang, Z., and Hu, Y., “Micro Encapsulated Ammonium Polyphosphate with Urea-Melamine-Formaldehyde Shell: Preparation, Characterization, and its Flame Retardance in Polypropylene”, *Polymers for Advanced Technology*, 19, 1118-1125, (2008).

Xia, Y., Jin, F., Mao, Z., Guan, Y., and Zheng, A., “Effects of Ammonium Polyphosphate to Pentaerythritol Ratio on Composition and Properties of Carbonaceous Foam Deriving from Intumescent Flame-Retardant Polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 107, 64-73, (2014).

Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W., Vaia, R., Hunter, D. and Singh A., “Thermal Characterization of Organically Modified Montmorillonite”, *Thermochimica Acta*, 367-368, 339-350, (2001).

Xu Y., Chen M., Ning X., Chen X., Sun Z., Ma Y., Yu J., Zhang Z., Bo X., Yang L., and Chen Z., “Influences of Coupling Agent on Thermal Properties, Flammability and Mechanical Properties of Polypropylene/Thermoplastic

Polyurethanes Composites Filled with Expanded Graphite”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimeter.*, 115, 689-695, (2014).

Yoshitake, N., and Furukawa, M., “Thermal Degradation Mechanism of α,γ -diphenyl Alkyl Allophanate as a Model Polyurethane by Pyrolysis-high-resolution Gas Chromatography/FT-IR”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 33, 269-281, (1995).

Yu, F., Liu, T., Zhao, X., Yu, X., Lu, A., and Wang, J., “Effects on the Mechanical and Thermal Properties of Polylactide”, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, E99-E109, (2012).

Zammarano, M, Kramer, R. H., Haris, R., Ohlemille, T. J., Shields, J. R., Rahatekar S. S., Lacerda S., and Gilman J. W., “Flammability Reduction of Flexible Polyurethane Foams via Carbon Nanofiber Network Formation”, *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 588-595, (2008).

Zeng, J., Saltysiak, B., Johnson, W. S., Schiraldi, D. A. and Kumara, S., “Processing and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Carbon Nano Fiber Composites”, *Composites: Part B Eng.*, 35: 173-178, (2004).

Zhang, J., Hereid, J., Hagen, D., Bakirtzis, D., Delichatsios, M. A., Fina, A., Castrovinci, A., Camino, G., Samyn, F. and Bourbigot, S., “Effects of Nanoclay and Fire Retardants on Fire Retardancy of a Polymer Blend of EVA and LDPE”, *Fire Safety Journal*, 44, 504-513, (2009).

Zhang, L., Zhang, M., Zhou, Y., and Hu, L., “The Study of Mechanical Behaviour and Flame Retardancy of Castor Oil Phosphate-Based Rigid Polyurethane Foam Composites Containing Expanded Graphite and Triethyl Phosphate”, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2784-2794, (2013).

Zhang, S., and Horrocks, A. R., “A Review of Flame Retardant Polypropylene Fibres”, *Progress in Polymer Science*, 28, 1517-1538, (2003).

Zhang, Z., Lin, B., Zhou, N., Yu, F., and Zhang, H., “Flame-Retardant Olefin Block Copolymer Composites with Novel Halogen-Free Intumescent Flame Retardants Based on the Composites of Melamine Phosphate and Pentaerythritol”, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, DOI:10.1002/app.40066, (2014).

Zhao, G., Wang, T., and Wang, Q., “Friction and Wear Behaviors of the Polydimethylsiloxane Bishydroxyalkyl-Terminated Modified Polyurethane Composites Filled with the Barium Sulfate in Dry Friction and Water

Lubrication”, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 50, 2178-2192, (2011^a).

Zhao, K., Xu, W., Song, L., Wang, B., Feng, H., and Hu, Y., “Synergistic Effects Between Boron Phosphate and Microencapsulated Ammonium Polyphosphate in Flame-Retardant Thermoplastic Polyurethane Composites”, *Polymers for Advanced Technologies*, 23, 894-900, (2011^b).

Zhao, G., Wang, T., and Wang, Q., “Studies on Wettability, Mechanical and Tribological Properties of The Polyurethane Composites Filled with Talc”, *Applied Surface Science*, 258, 3557-3564, (2012^a).

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

Zheng, X., Wang, G. and Xu, W., “Roles of Organically-modified Montmorillonite and Phosphorous Flame Retardant During the Combustion of Rigid Polyurethane Foam”, *Polymer Degradation and Stability*, 101, 32-39, (2014).

Zhu, H., Zhu, Q., Li, J., Tao, K., Xue, L. and Yan, Q., “Synergistic Effect Between Expandable Graphite and Ammonium Polyphosphate on Flame Retarded Polyactide”, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 183-189, (2011).

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

10. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Bilal Aydoğan
Doğum Yeri ve Tarihi : Acıpayam 1980
Lisans Üniversite : Kocaeli Üniversitesi
Y. Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta : baydogan@mehmetakif.edu.tr
İletişim Adresi : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu
BURDUR

Yayın Listesi :

- Usta N., B. Aydoğan, A.H. Çon, E. Uğuzdoğan, S.G. Özkal, "Properties and quality verification of biodiesel produced from tobacco seed oil", *Energy Conversion and Management*, 52, 2031-2039, (2011).
- Usta N., Aydoğan B., "Atık Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Dizel Motorlarda Kullanımı", *Standard Ekonomik ve Teknik Dergisi (TSE)*, 48, 570, 94-99, (2009).
- Usta N., B. Aydoğan, Ö. Can ve E. Öztürk, "Farklı Biyodizel Yakıtların Viskozitelerinin Düşük Sıcaklıklarda Değişimlerinin İncelenmesi", 16. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, 30 Mayıs -2 Haziran, Kayseri, (2007).
- Usta N., B. Aydoğan, "Biyodizel Üretiminde Magnezyum Silikat Kullanımı", 17. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, 24-27 Haziran, Sivas, (2009).

- Usta N., B. Aydoğan, Ö. Can, E. Öztürk, " Atık kızzartma yağlarından TS EN 14214 standardına uygun biyodizel yakıt üretimi", *19. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi*, 9-12 Eylül, Samsun, (2013).
- Aydoğan B., Usta N., "Rijit Poliüretan Köpük Levha Üretiminde Kalsit Kullanımı", *Putech&Composites*, 20, 10-14, (2014).
- Aydoğan B., Usta N., "Nanokil ve Kabaran Alev Geciktirici İlavesinin Rijit Poliüretan Köpük Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma Davranışlarına Etkilerinin İncelenmesi", *Gazi Üniversitesi Mimarlık-Mühendislik Dergisi*, 30-1, 9-18, (2015).
- Aydoğan B., Usta N., "Nanokalsit ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpüklerin Isıl İletkenlik, Isıl Bozunma ve Yanma Direncinin Deneysel İncelenmesi, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, kabul edildi.