



YUMURTA KABUĞU TOZU KATKILANMIŞ SERT POLİÜRETAN KÖPÜKLER: TERMAL İLETKENLİK, BASMA MUKAVEMETİ VE YANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Murat ERDEM*, Emre AKDOĞAN^{2*}, Mustafa Erdem ÜREYEN^{3*}, Oktay UYSAL^{4*}, Metin KAYA^{5*} ve
Ceren IRMAK^{6*}

^{*}, ^{2*}, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Yunus Emre Kampüsü 26470 Tepebaşı, Eskişehir,
merdem@anadolu.edu.tr (Sorumlu yazar), ^{2}emreakdogan@anadolu.edu.tr

^{3*}, Anadolu Üniversitesi Mimarlık ve Tasarım Fakültesi Yunus Emre Kampüsü 26470 Tepebaşı, Eskişehir ve
Anadolu Üniversitesi Sivil Havacılık Araştırma ve Uygulama Merkezi İki Eylül Kampüsü 26470 Tepebaşı, Eskişehir,
meureyen@anadolu.edu.tr

^{4*}, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü İki Eylül Kampüsü 26470
Tepebaşı, Eskişehir, oktayuyusal@enteknomaterials.com

^{5*}, ^{6*}, Arçelik A.Ş. Buzdolabı Fabrikası, Eskişehir, ^{5*}metin_kaya@arcelik.com, ^{6*}ceren.irmak@arcelik.com

(Geliş Tarihi: 02.08.2017, Kabul Tarihi: 03.04.2018)

Özet: Bu çalışmada; farklı kütle oranlarında yumurta kabuğu tozu (YKT) içeren sert poliüretan köpük kompozitler (SPKK) sentezlenmiştir. YKT, X-ışını kırınım difraktometresi (XRD), X-ışını floresans spektrometresi (XRF) ve Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi (FTIR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Köpüklerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş, kapalı hücre oranları ve yoğunlukları gaz yer değiştirmeli piknometre kullanılarak belirlenmiş, termal iletkenlikleri ısı akış metre cihazı, basma mukavemetleri ise universal test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Yanma davranışının değerlendirilmesinde sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) ve konik kalorimetre test sonuçları kullanılmıştır. YKT miktarının köpüğün ortalama hücre boyutu, kapalı hücre oranı, termal iletkenliği, yoğunluğu, basma mukavemeti ve yanma davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen SPKK'lerin ortalama hücre boyutu ve termal iletkenlik değerlerinde katkı içermeyen sert poliüretan köpüğe (SPK) kıyasla azalma gözlenirken, kapalı hücre oranı ve yoğunluk değerlerinde artış tespit edilmiştir. %7 YKT katkılama ile poliüretan köpüğün termal iletkenliği yaklaşık %8 mertebesinde azalmıştır. Düşük katkı oranlarında SPKK'ler için basma mukavemeti değerleri SPK'ye kıyasla yüksek olmuş, katkı miktarındaki artış ile birlikte mukavemet değerleri düşmüştür. LOI değerleri, YKT varlığında az da olsa artmıştır. SPK için %19,7 olan LOI değeri, %25 YKT varlığında %20,4'e yükselmiştir. Konik kalorimetre sonuçları, kompozitlerin yanma performans indeksi değerlerinin SPK'ye kıyasla daha iyi olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Sert poliüretan köpük, yumurta kabuğu tozu, kompozit, termal iletkenlik, basma mukavemeti, limit oksijen indeksi, konik kalorimetre

EGG SHELL POWDER ADDED RIGID POLYURETHANE FOAMS: THE INVESTIGATION OF THEIR THERMAL CONDUCTIVITY, COMPRESSIVE STRENGTH AND FIRE BEHAVIORS

Abstract: In this study, rigid polyurethane foam composites (SPKK's) containing egg shell powder (YKT) with different ratio were synthesized. YKT was characterized by using X-ray diffractometer (XRD), X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR). The surface morphology, closed cell ratio and density, thermal conductivity, and compressive strength of the foams were examined/measured/determined by scanning electron microscope (SEM), gas displacement pycnometer, heat flow meter, and universal test machine, respectively. Limiting oxygen index (LOI) and cone calorimetry were used to evaluate the fire performance of the foams. The effects of YKT amount on the average cell size, closed cell ratio, thermal conductivity, density, compressive strength and fire behavior of the foams were investigated. When compared with rigid polyurethane foam without additive (SPK), while the mean cell size and thermal conductivity values of the obtained SPKKs showed a decrease, closed cell content and density values of them increased. With SPKK containing 7% YKT, the thermal conductivity was reduced by about 8%. The compressive strength values for the SPKKs at low YKT ratios were higher than that of SPK, and the strength decreased with the further increase in the amount of additives. LOI values were improved slightly with the addition of YKT. When YKT loading was %25, the LOI value of SPKK, which is %19.7 for SPK, increased to %20.4. Cone calorimetry results showed that fire performance index values of composites are better than that of SPK

Keywords: Rigid polyurethane foam, egg shell powder, composite, thermal conductivity, compressive strength, limiting oxygen index, cone calorimeter

SEMBOLLER

| | |
|-------|--|
| SPK | Sert poliüretan köpük |
| SPKK | Sert poliüretan köpük kompozit |
| YKT | Yumurta kabuğu tozu |
| pMDI | Polimerik 4,4'-difenilmetan diizosiyanat |
| XRD | X-ışını kırınım |
| XRF | X-ışını floresans |
| FTIR | Fourier dönüşümlü infrared |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| LOI | Sınırlayıcı oksijen indeksi |
| HRR | Isı salım oranı |
| TTI | Alevlenme zamanı |
| MARHE | Maksimum ortalama ısı salınım oranı |
| THR | Toplam ısı salınımı |
| FPI | Yanma performans indeksi |
| TSR | Toplam duman salınımı |
| TSP | Toplam duman üretimi |

GİRİŞ

Üretan ($-NHCOO-$) veya üre ($-NHCONH-$) fonksiyonel grubu taşıyan polimerler poliüretanlar olarak isimlendirilirler. Poliüretanlar, bir polioliol ile diizosiyanat bileşiğinin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar. Kendisini oluşturan bileşenlerin türüne ve bileşime bağlı olarak farklı özelliklere sahip olabilmeleri nedeniyle poliüretanlar; otomobil, yapıstırıcı, mobilya, boya, inşaat ve soğutma sektörleri başta olmak üzere birçok alanda kullanılan değerli mühendislik materyalleridirler (Seo vd, 2004). Tüketiminin yoğun olduğu soğutma ve inşaat sektörlerinde poliüretanın sert köpük formu tercih edilmektedir. Bu tür uygulamalarda kullanılan sert poliüretan köpükler (SPK'ler) için düşük termal iletkenlik ve yüksek basma mukavemeti birincil derecede önemlidir (Kim vd, 2008).

Köpük oluşum sürecinde fiziksel ve kimyasal şişirici ajanlar/gazlar kullanılır. Su, en sık kullanılan kimyasal şişirme ajanıdır ve diizosiyanat ile reaksiyona girerek karbondioksit gazı açığa çıkmasına neden olur. Karbondioksit, reaksiyon sürecinde artan ortam viskozitesi nedeniyle sistemden uzaklaşamaz ve köpük yapısı oluşur. Diğer yandan, kloroflorokarbonlar ve hidrokloroflorokarbonlar gibi düşük kaynama noktalı ve mol kütleli bileşikler de sert poliüretan köpüklerin eldesinde fiziksel şişirici gaz olarak kullanılırlar. Reaksiyon sürecinde açığa çıkan ısı ile birlikte şişirici gazın hızla buharlaşması, köpük oluşumunda yürütücü kuvvettir (Seo vd, 2006; Pattanayak ve Jana, 2006; Kang vd, 2010). SPK'ler, kapalı hücreli yapıları ve bu hücrelerde bulunan şişirme ajanının düşük termal iletkenliği nedeniyle mükemmel ısı yalıtımı sağlarlar. Söz konusu hücreli yapı ile birlikte polimer molekülleri arasındaki yoğun hidrojen bağı bu malzemelerin basma mukavemetlerinin de temelini oluşturmaktadır. Ayrıca, düşük yoğunluklu ve uzun ömürlü olmalarının yanında en düşük kalınlıkta en verimli yalıtım malzemesi olmaları, SPK'leri ilgili sektörlerde daha da ön plana çıkarmaktadır. Örneğin, 50 mm kalınlığındaki bir SPK

ile 1720 mm kalınlığındaki bir beton duvar aynı ısı yalıtım kapasitesine sahiptir (Lee vd, 2004).

SPK'lerde ısı iletimi; hücre gazı ile iletim, katı polimer yapısı üzerinden iletim ve radyasyon yoluyla iletim mekanizmaları ile sağlanır. SPK'ler için termal iletkenlik yaklaşık olarak 22 mW/m.K 'dir ve bu değer bahsi geçen bu mekanizmalar üzerine etki edilerek düşürülebilir. Günümüzde köpüklerin yalıtım performanslarını daha da iyi hale getirmek için bilim dünyasında ve ilgili sektörlerde yoğun çabalar sarf edilmektedir. Bu noktada araştırmacıların yoğunlaştıkları temel yaklaşımlar, köpük yapısındaki hücrelerin boyutlarını küçültmek ve difüzyon bariyeri görevi yapabilecek çeşitli katkılar ile hücreli yapı içerisindeki şişirici gazın hücre dışına difüzyonunu engellemektir (López-Galindo ve Viseras, 2004). Hücre gazının ısı iletimine katkısı, gazın hücre içerisinde kat ettiği ortalama serbest yol ile doğru orantılıdır. Çeşitli inorganik katkılar, SPK'lerin üretim maliyetlerini düşürmenin yanı sıra, gaz baloncuklarının heterojen çekirdeklenmelerine sebep olarak daha küçük boyuta sahip hücrelerin oluşumunu sağlarlar. Böylece ortalama serbest yol, dolayısıyla da termal iletkenlik düşer. Heterojen çekirdeklenme, sıvı içinde küçük partiküllerin varlığı ve bunların hücre oluşumuna katkı sağlaması sürecidir. Literatürde, killer ve organokillerin, silika ve modifiye silika yapılarının, bazı uçucu küllerin, kalsiyum karbonatın ve çeşitli metal oksitlerin, kaolin, vermikulit, perlit ve çeşitli silan bileşiklerinin bu maksatla katkı olarak kullanıldığı çalışmalara sıklıkla rastlamak mümkündür. Katkılama ile elde edilen poliüretan kompozitlerin termal iletkenliklerinin azaldığı, mekanik özelliklerinin iyileştiği, camsı geçiş ve ısı ile bozunma sıcaklıklarının arttığı görülmüş; bazı katkıların da poliüretan yapısında alev geciktirici etki yaptığı/kısmen yanmaz özellik kattığı ortaya konmuştur (Piszczak vd, 2012; Hebda vd, 2015; Nikje vd, 2009; Harikrishnan vd, 2006; Cheng vd, 2014; Xu vd, 2008; Modesti vd, 2007; Widya ve Macosko, 2005; Thirumal vd, 2009; Thirumal vd, 2010; Yurtseven vd, 2013; Danowska vd, 2013; Czuprynski vd, 2010; Aydoğan ve Usta, 2015; Li vd, 2015; Feng vd, 2014; Meng vd, 2009). Katkı maddesinin seçiminde, bu yapıların poliüretan matriksine uyumunun yanı sıra partikül boyutları da oldukça önemli bir kriterdir (Saint-Michel vd, 2006; Aydoğan vd, 2015). Büyük partiküller ve aşırı miktarda katkı, gaz baloncuklarının çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarına etki ederek hücre duvarlarının yıkımına neden olabilir. Bu durumda SPK'nin basma mukavemetinde ve termal yalıtım performansında düşüşler görülmektedir (Tarakçılar 2011). Bunun için olabildiğince küçük partiküllü katkıların SPK'ye katkılanması tavsiye edilmektedir.

Yumurta kabuğu, birçok kaynaktan ve yüksek miktarlarda elde edilebilen bir biyo-atıktır. Yapısında yüksek oranda kalsiyum karbonat bulunan yumurta kabuğu, gübre ve çiftlik hayvanlarının yemlerinde katkı olarak kullanıldığı gibi çimento katkısı olarak inşaat sektöründe de kendine uygulama alanı bulmaktadır (Mittal vd, 2016). Diğer yandan, literatürde, yumurta kabuğu tozu (YKT) katkılı polimerik kompozitlerin;

termal, mekanik, termomekanik vb. fiziksel özelliklerinin incelendiği çalışmaların yanısıra (Saeb vd, 2013; Supri vd, 2010; Ang vd, 2016), çeşitli inorganik ve organik kirleticilerin atık suların uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanıldığı çalışmalara da sıklıkla rastlanmaktadır (Elkady vd, 2011; Elwakeel ve Yousif, 2010; Kuh ve Kim, 2000; Daraei vd, 2012).

Bu çalışma ile, literatürde ilk defa YKT'nin farklı oranlarda katkılı olduğu sert poliüretan köpük kompozitler (SPKK) elde edilmiş ve bunların uygulamaya yönelik performanslarını değerlendirebilmek için bazı karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bu noktada temel değerlendirme kriterleri olarak, termal iletkenlik, basma mukavemeti, sınırlayıcı oksijen indeksi ve yanma performans indeksi seçilmiştir. Bunların yanı sıra, kapalı hücre oranı, ortalama hücre boyutu ve yoğunluk ölçümleri de bahsi geçen bu kriterleri destekleyen diğer karakterizasyon çalışmaları olarak gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE METOD

Kimyasallar

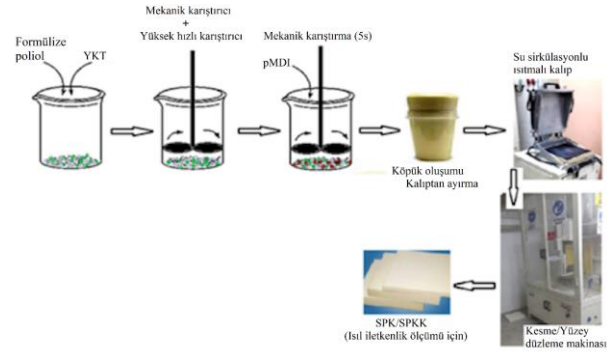
Bu çalışmada, SPK ve SPKK elde etmek için polieter bazlı formüle poliöl (şişirici gaz, katalizör, yüzey aktif madde vb. bileşenleri içeren) kullanılmıştır (Dow Chemical Company). Poliölün hidroksil sayısı 386 mg KOH/g'dır. Diizosiyanat bileşiği olarak ise polimerik 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (pMDI) (Dow Chemical Company, NCO içeriği %31) kullanılmıştır.

Tavuk yumurtaları Eskişehir'deki yerel bir marketten satın alınmıştır. Yumurta kabukları; yumurta akı ve sarısından ayrıldıktan sonra saf su ile yıkanıp 70°C'deki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuş, tokmaklı değirmende öğütülüp 63µm'lik elekten elenmiş ve YKT elde edilmiştir.

Sert Poliüretan Köpük ve Sert Poliüretan Köpük Kompozit Eldesi

SPK sentezi Şekil 1'de özet olarak gösterilmiştir. İlk aşamada 1,0 L'lik polipropilen bardağa poliöl konmuş, ardından üzerine pMDI eklenmiştir. Mekanik karıştırıcı (IKA RW16) ile yaklaşık 5 saniye karıştırma sonrasında şişmeye başlayan köpük, sıcaklığı 37°C (±2°C) sabitlenmiş su sirkülasyonlu ısıtmalı kalıba hızla dökülmüş ve kapalı kalıpta 5 dakika boyunca olgunlaşmaya bırakılmıştır. Kalıptan çıkarılan köpük, kesme ve yüzey düzleme makinası kullanılarak yaklaşık 30×30×5 cm³ (en×boy×yükseklik) hacminde kesilmiş ve termal iletkenlik ölçümüne hazır hale getirilmiştir. SPKK'lerin sentezi de SPK üretimine benzer şekilde yapılmıştır. Uygun miktarda katkı içeren poliöl, mekanik karıştırıcı ve yüksek hızlı karıştırıcı (Silverson L5M) kullanılarak sırasıyla 2000 devir/dakika ve 5000 devir/dakika hızlarında 2'şer dakika boyunca karıştırılmıştır. pMDI'nın karışıma ilavesinin ardından süreç SPK üretimine benzer biçimde devam ettirilmiştir. Poliöl'e göre kütlece %1, %3, %5, %7, %10, %15, %20 ve %25 katkı içeren SPKK'ler elde edilmiş ve bu

köpükler sırasıyla K1, K3, K5, K7, K10, K15, K20 ve K25 olarak kodlanmıştır.



Şekil 1. Köpük oluşumu, kalıplama, kesme ve yüzey düzleme süreçleri

Karakterizasyon Çalışmaları

YKT'ye ilişkin X-ışını kırınım analizleri (XRD), Rigaku-Rint 2200 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş, fonksiyonel grup karakterizasyonu Perkin Elmer marka Spectrum 100 model Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR) cihazı kullanılarak yapılmıştır. X-ışını floresans spektrometre (XRF, Rigaku ZSX Primus) ile YKT'nin kimyasal bileşimi belirlenmiştir.

Köpüklerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Carl Zeiss Ultra Plus) ile incelenmiş, kapalı hücre oranları ve yoğunlukları gaz yer değiştirmeli piknometre (Micromeritics AccuPyc II 1340) kullanılarak ASTM D-6226 standardına uygun belirlenmiş (ölçümler aynı köpüğe ait 3'er örnek için tekrarlanmıştır), termal iletkenlikleri ısı akış metre cihazı (Linseis HFM 300) kullanılarak ölçülmüş, basma mukavemetleri ise üniversal test cihazı (Zwick Roell Z010) ile ve ASTM D-1621 standardına uygun olarak incelenmiştir. Termal iletkenlik ölçümleri ASTM C-518 standardına uygun olarak 30×30×5 cm³ hacmindeki örnekler için 3'er kez, basma mukavemeti deneyleri ise aynı köpüğün 10×10×3 cm³ hacimli 3'er adet örneği için tekrarlanmış, elde edilen değerlerin ortalaması alınarak iletkenlik ve mukavemet değerleri hesaplanmıştır. Köpüklerin ortalama hücre boyutları, SEM görüntüleri üzerinden ImageJ programı kullanılarak en az 100 adet hücre değerlendirilerek belirlenmiştir. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) deneyleri için köpükler 10×1×1 cm³ hacminde kesilmiş, ASTM D-2863-13 standardına uygun olarak aynı köpüğe ait 5 örnek ile testler elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır. SPK, K5, K10 ve K25 köpüklerinin yanma davranışlarının belirlenmesi amacıyla konik kalorimetre testleri ISO 5660-1 standardına göre gerçekleştirilmiştir. 10×10×2,5 cm³ hacmindeki örnekler alüminyum folyo ile sarılmış ve konik kalorimetre cihazında (Fire Testing Technology) 35 kW/m² ısı akısı altında yatay konumda teste tabi tutulmuşlardır.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yumurta Kabuğu Tozu İçin Karakterizasyon Çalışmaları

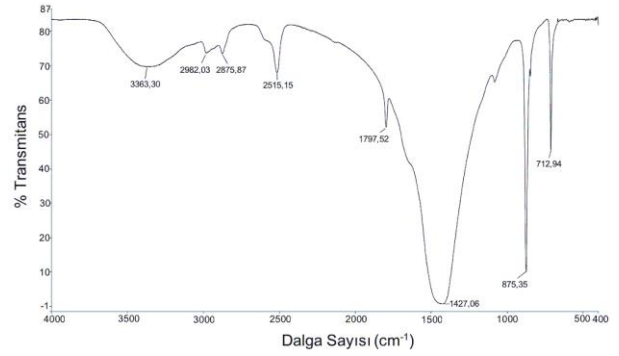
YKT'nin yoğunluğu 2537,4 kg/m³ olarak belirlenmiş, kimyasal bileşimi ise Tablo 1'de verilmiştir. YKT için kızdırma kaybının yaklaşık %44, yüzde miktar olarak en baskın bileşenin ise CaO olduğu görülmektedir. Kanatlı hayvan türlerinin yumurtalarının kabuklarına ait ana kimyasal bileşen CaCO₃'dür ve kızdırma kaybı bu bileşiğin termal bozunmasıyla açığa çıkan CaO ile birlikte CO₂ gazından kaynaklanmaktadır (Freire ve Holanda, 2006). Diğer yandan yapıda, toplam bileşimin %1,4'ünden daha düşük oranda olmak üzere Na₂O, MgO, SiO₂, P₂O₅, SO₃, K₂O ve Fe₂O₃ bileşiklerinin de bulunduğu görülmüştür.

Tablo 1. YKT'nin kimyasal bileşimi

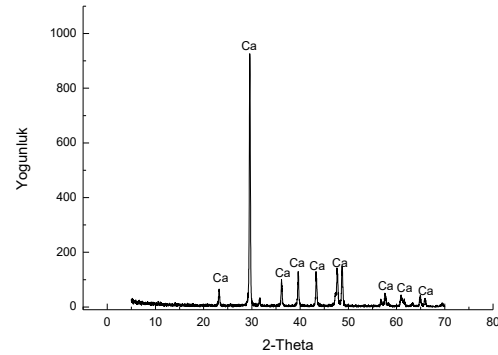
| Kimyasal Bileşimi | Kütlece (%) |
|--------------------------------|-------------|
| Na ₂ O | 0,1666 |
| MgO | 0,6927 |
| SiO ₂ | 0,0964 |
| P ₂ O ₅ | 0,2084 |
| SO ₃ | 0,1204 |
| K ₂ O | 0,0516 |
| CaO | 54,6088 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,0351 |
| Kızdırma Kaybı | 44,0200 |

YKT'nin FTIR spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. YKT ve doğal kalsitin (CaCO₃) karakteristik bantları birbirine benzemektedir (Engin vd, 2006). 1427, 875 ve 712 cm⁻¹'de, yapıdaki karbonata ilişkin sırasıyla asimetrik gerilme, düzlem dışı eğilme ve düzlem içi titreşimlere ait absorpsiyon bantları gözlemlenmiştir. 3360 cm⁻¹'deki yayvan bant ise OH gerilme pikidir. 2982, 2875, 2515 ve 1797 cm⁻¹'deki piklerin, yaklaşık olarak %60 oranında protein (kollajen, glukozamin, kondroitin, hiyalüronik asit) içeren yumurta kabuğu zarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Mittal vd, 2016). Zar, içeriğindeki organik yapıdan dolayı YKT'nin poliüretan matrikse uyumunu arttırabileceği düşünüldüğünden kabuktan ayrılmamıştır.

YKT'nin XRD kırınım deseni Şekil 3'de verilmiştir. Doğal kalsit XRD desenine özgün karakteristik 2-Theta 29,3, 39,3 ve 43,1 derece kırınımları YKT'nin XRD deseninde de gözlenmiş, kalsitten başka bir mineral faza rastlanmamıştır (Rivera vd, 1999; Kuh ve Kim, 2000).



Şekil 2. YKT için FTIR spektrumu



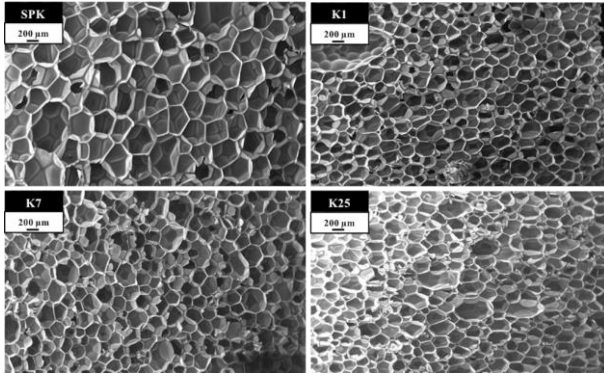
Şekil 3. YKT için X-ışını kırınımı deseni

Köpükler İçin Karakterizasyon Çalışmaları

Kapalı hücre yapısı SPK'lerde etkin bir termal yalıtım performansı için önemliyken, polimer zincirleri arasında üretan grupları üzerinden oluşan hidrojen bağı, yoğunluk ile birlikte sert poliüretan köpüklerin göstermiş oldukları basma mukavemetinin temelini oluşturmaktadır. Dolayısıyla hücre morfolojisini, ortalama hücre boyutunu, kapalı hücre oranını ve yoğunluğu değiştirecek tüm etkenler, köpüğe ilişkin termal iletkenlik ve/veya basma mukavemetini de etkileyecektir. SPK'ler için termal iletkenlik değeri daha önce bahsedilen ısı iletim mekanizmaları üzerine etki edilerek düşürülebilir (Piszczyk vd, 2012). Bu çalışma kapsamında hücre gazı ile iletim mekanizması hedeflenmiş, gazın hücre içerisinde kat ettiği ortalama serbest yolun azaltılması için YKT kullanılmıştır. Toz katkıları, köpük oluşum sürecinde heterojen çekirdeklenme yoluyla daha küçük boyuta sahip hücrelerin oluşumunu sağlamakta ve böylece ortalama serbest yol, dolayısıyla da termal iletkenlik düşmektedir. Heterojen çekirdeklenme, sıvı içinde küçük partiküllerin varlığı ve bunların hücre oluşumuna katkı sağlaması sürecidir (Nikje vd, 2009).

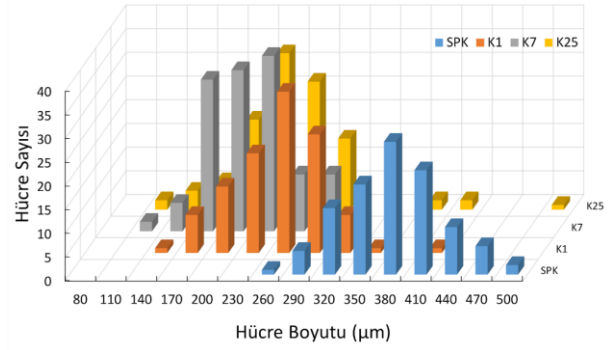
SEM fotoğrafları (Şekil 4) YKT katkıyla ile hücre morfolojisinde meydana gelen değişimi ortaya koymakta, katkı varlığında hücrelerin daha küçük olduğu görülmektedir. Köpüklere ilişkin hücre boyut dağılım histogramları (Şekil 5) incelendiğinde, SPK ve K7 köpükleri için sırasıyla en yüksek ve en düşük hücre boyutu bölgelerine kayan dağılım yoğunluğu dikkat

çekmektedir. Bu sonuçlar, katkı miktarına bağlı olarak ortalama hücre boyutundaki değişimin verildiği Şekil 5 ile uyumludur. Şekil 6'da ise kapalı hücre oranlarının katkı miktarı ile değişimi verilmiştir. Hücre boyutunun küçülmesi ve kapalı hücre oranının korunması/arttırılması, SPK'lerin hem termal yalıtım performanslarını hem de mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir (Danowska vd, 2013, Zhu vd, 2012). SPKK'lerde %7 katkı oranına kadar ortalama hücre boyutu düşmüş, bu oranının üzerine çıkıldığında ise kademeli bir artış gözlenmiştir. Thirumal vd. (2009), SPK matriksine %1-10 oranlarında organobentonit katkıladıkları çalışmada, %5 katkı miktarına kadar ortalama hücre boyutunun azaldığını, %10 katkı varlığında ise bu değerin arttığını gözlemlenmiştir. Ortalama hücre boyutu ile katkı oranı arasında benzer türdeki ilişkiye farklı grupların çalışmalarında da rastlanmaktadır (Kim vd., 2010; Harikrishnan vd, 2006). Yüksek miktarda katkı varlığında ortalama hücre boyutunda meydana gelen artışın çekirdeklenme sürecinde hücrelerin birleşmesinden kaynaklanabileceği, diğer yandan hücre morfolojisinde meydana gelebilecek bozulmaların da bu artışı tetikleyebileceği ifade edilebilir (Harikrishnan vd, 2006; Thirumal vd, 2009). SPK için ortalama hücre boyutu 367 ± 49 μm iken K1, K7 ve K25 için bu değer sırasıyla 239 ± 44 μm , 200 ± 40 μm ve 219 ± 41 μm olarak hesaplanmıştır. Hücre oluşumu hızla gerçekleşen bir süreç olup, homojen hücre boyut dağılımına sahip köpük yapılarının elde edilebilmesi ancak ideal üretim koşulları ile sağlanabilir. Bu husus ise, üretim süreç koşulları-hücre morfolojisi ilişkisi kapsamında değerlendirilebilecek ayrı bir çalışma konusudur. Bu doğrultuda, elde edilen belirsizlik sonuçları olağan karşılanabilir.

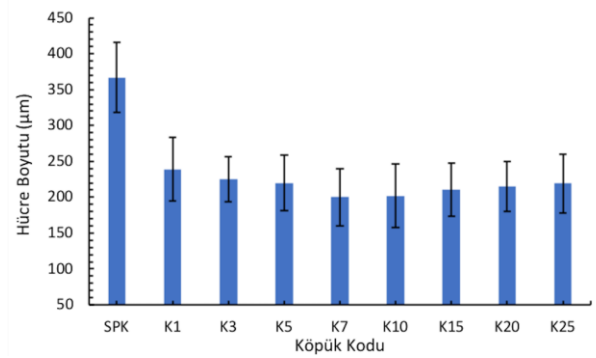


Şekil 4. Köpüklere ilişkin 75x büyütmede SEM görüntüleri

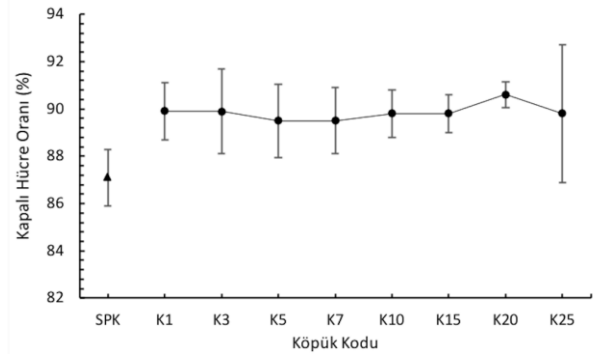
Köpükler için bir diğer önemli parametre de kapalı hücre oranıdır. Literatürde killer gibi katkıların, hücre açıcı/patlatıcı özellik gösterdiği çalışmaların yanısıra (Harikrishnan vd, 2006), kapalı hücre oranında artışa neden olduğunu gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Patro vd, 2008). Bu çalışma kapsamında elde edilen SPKK'ler için kapalı hücre oranı %89,5-90,6 aralığında değişmiş, bu miktar daima SPK'nin kapalı hücre oranından (%87,1 \pm 1,2) daha yüksek olmuştur.



Şekil 5. Köpüklerin hücre boyut dağılım histogramları



Şekil 6. Katkı miktarının ortalama hücre boyutu üzerine etkisi. Ölçüm belirsizliği ± 31 (K3) ile ± 49 (SPK) arasında değişmektedir.

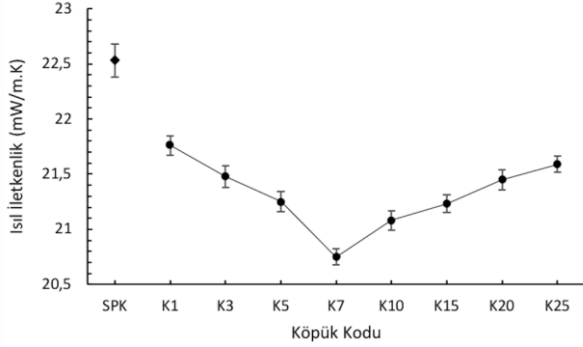


Şekil 7. Katkı miktarının kapalı hücre oranı üzerine etkisi. Ölçüm belirsizliği $\pm 0,54$ (K20) ile $\pm 2,9$ (K25) arasında değişmektedir.

Termal İletkenlik

SPK'lerin termal iletkenlikleri genel olarak köpüğün ortalama hücre boyutuna, açık/kapalı hücre oranına, hücrelerde bulunan şişirici gaz(lar)ın türüne ve eğer varsa yapıdaki katkı maddesine ve bunun ısı iletim kapasitesine bağlı olarak değişmektedir (Lim vd, 2010; Thirumal vd, 2010; Modesti vd, 2007). Köpüklerin termal iletkenlik değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 8'de verilmiştir. SPK'nin termal iletkenlik değeri $22,53\pm 0,15$ mW/m.K iken K1, K7 ve K25 için bu değerler sırasıyla $21,76\pm 0,09$, $20,75\pm 0,07$ ve $21,59\pm 0,08$ mW/m.K olarak belirlenmiştir. İletkenlik değerleri için verilen ölçüm belirsizliği sonuçlarının kabul edilebilir olduğu ve değişim eğilimini değiştirmeyeceği değerlendirilebilir. Katkı miktarının %7'nin üzerine

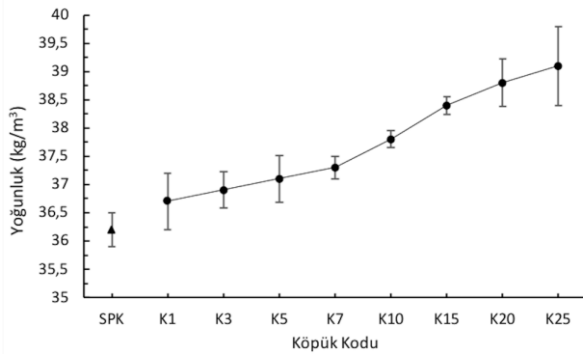
çıkmasıyla termal iletkenlikteki artış dikkat çekicidir ve bu durum ortalama hücre boyutundaki değişim ile örtüşmektedir. Köpük matrisi içerisinde, YKT'nin düşük veya yüksek orandaki varlığının kapalı hücre oranını ciddi oranda değiştirmedeği ve şişirici gaz bileşiminin de değişmediği göz önünde bulundurulduğunda, termal iletkenlik üzerindeki temel etkenin ortalama hücre boyutu olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 8. Katkı miktarının termal iletkenlik üzerine etkisi. Ölçüm belirsizliği $\pm 0,07$ (K7) ile $\pm 0,15$ (SPK) arasında değişmektedir.

Yoğunluk ve Basma Mukavemeti

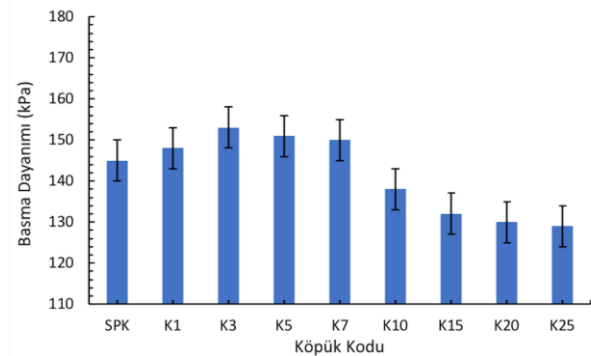
Yoğunluk, SPK/SPKK'lerin basma mukavemetini etkileyen en önemli parametrelerden biridir ve şişirici gazın ve kullanılan katkı oranının değiştirilmesiyle farklı değerlere ulaşılabilir (Thirumal vd, 2008). Bu çalışmada şişirici gaz değiştirilmemiş, katkı oranı %1'den %25'e kadar artırılmıştır. Katkı miktarının yoğunluk üzerine etkisi Şekil 9'da verilmiştir. SPK için yoğunluk $36,19 \pm 0,3$ kg/m³ iken, YKT'nin ilavesi ile birlikte iken, %25 katkıyla $39,08 \pm 0,7$ kg/m³'e ulaşmıştır.



Şekil 9. Katkı miktarının yoğunluk üzerine etkisi. Ölçüm belirsizliği $\pm 0,15$ (K10) ile $\pm 0,7$ (K25) arasında değişmektedir.

Basma mukavemeti, SPK'lerin kullanım alanlarını belirleyen önemli özelliklerden birisidir. Artan katkı miktarına bağlı olarak basma mukavemetindeki değişim Şekil 9'da verilmiştir. Düşük oranlarda katkı varlığı basma mukavemetini arttırmıştır. Katkı oranının %3'ün üzerine çıkmasıyla birlikte mukavemet değerinde düşüş gözlenmiş, SPK için 145 ± 12 kPa olan basma mukavemeti K3 için $153 \pm 6,2$ kPa'a artmış, katkı oranının %10 ve daha fazla olması durumunda mukavemetteki düşüş daha da belirgin olmuştur. Diğer yandan, %25 gibi yüksek sayılabilecek bir katkı oranında dahi basma

mukavemetindeki azalmanın (SPK'ye kıyasla) yaklaşık %10 mertebesinde ($129 \text{ kPa} \pm 16$ ile) kalması olumlu olarak değerlendirilebilir. SPKK'ler için yoğunluk değerinin katkı miktarındaki artışla birlikte sürekli olarak yükseldiği, buna karşın basma mukavemeti değerlerinin %3'den daha yüksek katkı oranlarında azaldığı görülmektedir. Yoğunluk artışı ile birlikte mukavemet artışı beklenen bir durumdur. Ancak burada %3'den daha yüksek katkı oranlarında karşılaşılan ters yöndeki değişim eğilimi, diğer etkenlerin baskın olabileceğini düşündürmektedir. Basma mukavemetini etkileyen bir diğer önemli parametre de katkı maddesi ile polimer arasındaki etkileşimdir. Kil vb. katkı maddelerinin poliüretan polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağı oluşumunu kısmi olarak engellediği, dolayısıyla basma mukavemetinin azaldığı literatürde yer almaktadır (Lorenzetti vd, 2010, Cao vd, 2005, Xu vd, 2010, Thirumal vd, 2007). Bu çalışma kapsamında da, YKT varlığının benzer etkiyi yaptığı ve bunun basma mukavemetini olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Diğer yandan, ortalama hücre boyutundaki azalmanın da basma mukavemetini olumlu etkilediği bilinmektedir (Danowska vd, 2013, Zhu vd, 2012). Hatırlanacağı üzere köpük matrisinde %7'den daha fazla YKT var olması durumunda ortalama hücre boyutunda artış gözlenmişti. Şekil 10, bu veri ile ilişkilendirilecek şekilde değerlendirildiğinde, bu katkı oranından sonra basma mukavemetindeki düşüşün daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu sonuç, literatürdeki hücre boyutu-basma mukavemeti ilişkisi ile benzer niteliktedir. Elde edilen sonuçlar, %3'den daha yüksek katkı oranlarında, yoğunluk artışı ve hücre küçülmesinden (%7 katkı oranına kadar) ziyade hidrojen bağı oluşumunun kısmi olarak engellenmesi durumunun basma mukavemeti üzerinde daha etkin olabileceğini düşündürmektedir.

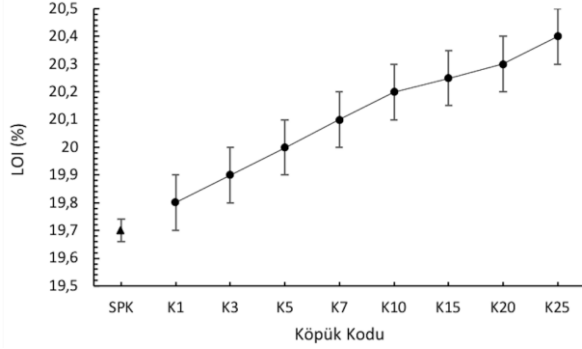


Şekil 10. Katkı miktarının basma mukavemeti üzerine etkisi. Ölçüm belirsizliği ± 4 (K1) ile ± 16 (K25) arasında değişmektedir.

Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

LOI, polimerik malzemelerin tutuşabilirliği hakkında bilgi veren basit ve hızlı bir test yöntemidir. Bu analiz ile alev geciktirici özellik taşıyan maddelerin performanslarını değerlendirmek ve kıyaslamak mümkün olabilmektedir (Xi vd, 2015). Şekil 11'da katkı miktarının LOI değeri üzerine etkisi görülmektedir. Katkı miktarının artmasıyla birlikte LOI değeri de artmış,

SPK için $19,7 \pm 0,042$ olan bu değer, %25 katkı varlığında $20,4 \pm 0,073$ 'e kadar yükselmiştir. Yalnız başına LOI üzerinde ciddi bir etki göstermemekle birlikte YKT'nin farklı alev geciktirici sistemlerle daha etkin bir alev geciktirme performansı gösterebileceği düşünülmektedir.



Şekil 11. Katkı miktarının LOI üzerine etkisi. Ölçüm belirsizliği $\pm 0,04$ (SPK) ile $\pm 0,13$ (K5) arasında değişmektedir.

Konik Kalorimetre Ölçümleri

Konik kalorimetre sonuçları farklı malzemelerin yanma eğilimleri ve davranışları hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar Tablo 2'de özetlenmiştir. Alevlenme zamanı (TTI), ısı salınım piki oluşum zamanı (t peak HRR), ısı salınım oranı (peak HRR, kW/m²), toplam ısı salınımı (THR), yanma performans indeksi (FPI), ortalama CO, ortalama CO₂, CO/CO₂ oranı, toplam duman salınımı (TSR) ve ortalama ısı salınım oranı (MARHE) yanma davranışı için seçilmiş parametrelerdir.

Poliüretan köpükler, hüresel yapıları nedeniyle alevlenme zamanı (TTI) çok kısa olan malzemelerdir (Zhang vd, 2015). SPK için alevlenme zamanı 2 s olarak belirlenmiştir. YKT katkısı alev alma sürecini geciktirmiş, K10 köpüğü için bu değer 4 s olarak tespit edilmiştir.

Isı salınım oranı (HRR) malzemelerin yanma davranışını değerlendirmekte kullanılan en önemli parametrelerden bir tanesidir. Örneklerin HRR grafikleri Şekil 11'de verilmiştir. YKT, HRR değerinde net bir azalmaya sebep olmuştur. Katkı oranı ile azalma arasında doğrusal bir ilişki bulunamamıştır. TTI değerlerindeki değişkenlikle birlikte bu durum da YKT'nin polimer matriksi içinde homojen dağılmamış olmasına veya katkı malzemesi oranının bu seviyelerde etkisinin sınırlı olmasına bağlanabilir. SPK için HRR pikinin oluştuğu zaman (t peak HRR) 10 s olarak belirlenmiş, katkı ilavesiyle bu değer artış göstermiştir. Bu durum poliöl bozunma ürünlerinin salınımı ile ilişkilendirilebilir (Gaan vd, 2015). YKT, yanmanın gerçekleştiği bölgede kömürleşmiş tabaka oluşumunu arttırmakta ve bu tabaka da alevin köpüğün iç kısımlarına hızlı bir şekilde ulaşmasını engellemektedir. Büyük ölçek seviyesinde yanmanın gelişimini tahmin etmek için yararlı bir parametre olan maksimum ortalama ısı salınım oranı (MARHE) değerleri de yanmanın katkı varlığında

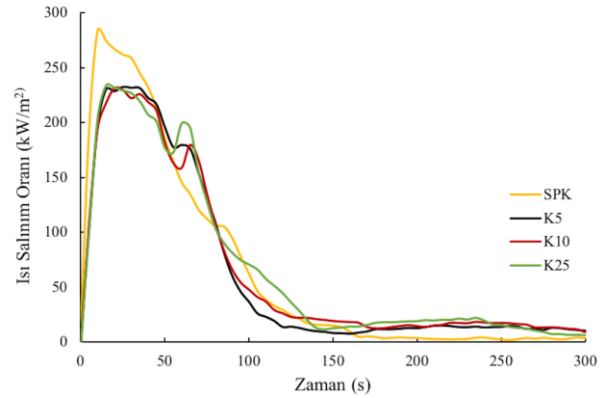
yavaşladığını göstermektedir. SPK için 239 kW/m² olan MARHE değeri %25 oranında YKT varlığında 195 kW/m²'ye düşmüştür.

Tablo 2. Konik kalorimetre test sonuçları

| Parametre | Köpük kodu | | | |
|--|------------|---------|---------|---------|
| | K5 | K10 | K25 | SPK |
| Alevlenme zamanı (TTI, sn) | 3 | 4 | 3 | 2 |
| Isı salınım piki oluşum zamanı (t peak HRR, s) | 25 | 20 | 15 | 10 |
| Isı salınım oranı (peak HRR, kW/m ²) | 233 | 231 | 234 | 284 |
| Toplam ısı salınımı (THR, MJ/m ²) (0-300 s) | 19,2 | 19,5 | 20,5 | 19,6 |
| Yanma performans indeksi (FPI, m ² s/kW) | 0,01290 | 0,01733 | 0,01282 | 0,00704 |
| Ortalama CO (kg/kg) | 0,0712 | 0,0594 | 0,0527 | 0,0595 |
| Ortalama CO ₂ (kg/kg) | 1,82 | 1,66 | 1,83 | 1,60 |
| CO/CO ₂ oranı | 0,0391 | 0,0358 | 0,0288 | 0,0372 |
| Toplam duman salınımı (TSR, m ² /m ²) | 680,2 | 673,9 | 675,2 | 655,0 |
| Ortalama ısı salınım oranı (MARHE, kW/m ²) | 199 | 215 | 195 | 239 |

0 ile 300 s aralığında K5, K10 ve K20 için toplam ısı salınımı değeri (THR) SPK'ye kıyasla daha düşükken, diğer iki kompozit köpük için bu değerlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun temel sebebinin SPK'nin 160 s'den sonra sönmeye başladığı düşünülmektedir. Bu doğrultuda, 0-160 s arasındaki değerler değerlendirildiğinde katkının THR değerini azalttığı görülebilmektedir.

Yanma performans indeksi (FPI) alevlenme zamanının ısı salınım oranına bölünmesi ile hesaplanmaktadır. Bu değerlerin daha büyük olması malzemenin güç tutuşur performansının daha iyi olduğunu göstermektedir. Tüm SPK'ler için FPI değerlerinin SPK'ninkinden daha yüksek olması güç tutuşur performansın arttığını göstermektedir.



Şekil 11. Köpükler için ısı salınım oranı (HRR) grafikleri

YKT varlığında toplam duman salınımı (TSR) değeri azalmamış, aksine bir miktar artış olduğu gözlenmiştir. Ortalama CO ve CO₂ değerleri de değişkenlik göstermektedir. Yanma sırasında oluşan dumanın toksisitesinin değerlendirilmesinde CO/CO₂ oranı kullanılabilir. Bu değer arttıkça çıkan dumanın toksisitesi de artacaktır. Elde edilen sonuçlar; katkı miktarının artması ile birlikte bu değerde azalma olduğunu göstermektedir. Özellikle %25 katkı oranında gazın toksik niteliğinde önemli oranda azalma meydana gelmiştir.

SONUÇLAR

SPKK eldesinde YKT literatürde ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. Kompozitlerdeki YKT oranı poliole göre %1 ile %25 arasında değiştirilmiştir. Elde edilen kompozitlerin morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiş, yoğunluk ve kapalı hücre oranları gaz yer değiştirmeli piknometre kullanılarak belirlenmiş, termal iletkenlikleri ısı akış metre ile ve basma mukavemetleri ise üniversal test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. LOI değerleri belirlenen köpüklerden bazıları için ayrıca konik kalorimetre testleri de uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Yumurta kabuğu tozu, XRD, FTIR ve XRF kullanılarak karakterize edilmiş, yaklaşık %44 kızdırma kaybına uğrayan YKT için temel bileşenin, beklendiği gibi CaCO₃ olduğu görülmüştür. FTIR ve XRD sonuçları da bu durumu onaylar niteliktedir.
- Katkı varlığı, köpüklerin ortalama hücre boyutunda azalmaya neden olmuş, %7 YKT içeren kompozit için ortalama hücre boyutu SPK'ye kıyasla yaklaşık %46 azalmıştır.
- Ortalama hücre boyutu değişimine benzer biçimde, katkı miktarındaki artışla birlikte SPKK'ler için termal iletkenlik değeri azalmış, SPK için 22,53±0,15 mW/m.K olan termal iletkenlik değeri, %7 YKT varlığında 20,75±0,07 mW/m.K olmuştur. Katkı miktarı daha da arttığında iletkenlik değeri de kademeli olarak artmıştır. Ancak %25 katkı oranında dahi iletkenlik SPK'nin altında kalmıştır.
- Ortalama hücre boyutundaki azalış eğilimi ile termal iletkenlikteki azalış eğilimi paralel olduğundan, termal iletkenlik konusunda belirleyici temel etken ortalama hücre boyutundaki azalma olmuştur.
- SPK için yaklaşık %87,1±1,2 olan kapalı hücre oranı, katkıyla ile birlikte %90,6±0,54 seviyesine çıkmıştır.
- Katkı miktarındaki artış köpüklerin yoğunluğunda da artışa neden olmuş, % 25 YKT içeren SPKK için yoğunluk 39,08±0,7 kg/m³ olarak belirlenmiştir. SPK için ise bu değer 36,19±0,3 kg/m³'tür.
- SPK için basma mukavemeti değeri 145±12 kPa'dır. Bu değer, yaklaşık %10 katkı oranına dek iyileşmiş/korunmuştur. %3 YKT varlığında maksimum değerine (153±6,2 kPa) ulaşan mukavemet, %25 YKT varlığında ise en küçük değerini (129±16 kPa) almıştır.
- LOI değeri, %25 YKT varlığında SPK'ye kıyasla yaklaşık %3,6 artarak %20,4±0,07 değerine ulaşmıştır.
- Tüm SPKK'ler için yanma performans indeksi SPK'ninkine kıyasla yüksek olmuştur. YKT içeren kompozitlerin SPK'ye kıyasla daha güç tutuşur olduğu söylenebilir.
- LOI ve yanma performans indeksi birlikte değerlendirildiğinde, YKT ciddi anlamda bir performans ortaya koyamamıştır. Diğer yandan YKT, diğer alev geciktirici katkıları varlığında sinerjistik etki oluşturacak bir kombinasyonun bileşeni olarak kullanılabilir.

Çalışma sonucunda, YKT katkıyla ile termal iletkenlikte yaklaşık %8'lik bir düşüş sağlanmış, üstelik

basma mukavemeti de SPK'ye kıyasla artırılmıştır. Özellikle evsel/endüstriyel soğutma sistemlerinin ülkemizdeki ve tüm dünyadaki kullanım sıklığı gözönünde bulundurulduğunda bu sonuç dikkate değerdir. Diğer yandan, bu çalışmadan elde edilen tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde %7 YKT katkılı kompozitin birçok uygulama için önerilebilecek en olası yapı olabileceği tarafımızdan değerlendirilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (AÜBAP) Komisyonu tarafından 1606F561 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca yazarlar, çalışma kapsamındaki değerli görüşleri ve katkıları için Prof. Dr. Ender SUVACI ve Arçelik Buzdolabı A.Ş.'den Gökşin SAYER'e ederler.

KAYNAKLAR

Ang B. C., Ang B. C., Ahmad N., Ong Z. C., Cheok S. C. and Chan H. F., 2016, Study of the Mechanical and the Thermal Insulation Properties of Polyurethane Coating Containing Chicken Eggshell and Rice Husk Ash as Fillers, *Pigm. Resin Technol.*, 45, 313-319

Aydoğan B. and Usta N., 2015, Nanokalsit ve Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Rijit Poliüretan Köpüklerin Isıl İletkenlik, Isıl Bozunma ve Yanma Direncinin Deneysel İncelenmesi, *Isı Bilim Tek. Derg.*, 35, 63-74.

Cao X., Lee L. J., Widya T. and Macosko C., 2005, Polyurethane/Clay Nanocomposites Foams: Processing, Structure and Properties. *Polymer*, 46(3), 775-783.

Cheng J. J., Shi B. B., Zhou F. B. and Chen X. Y., 2014, Effects of Inorganic Fillers on the Flame-Retardant and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 1-9.

Czuprynski B., Paciorek-Sadowska J. and Liszkowska J., 2010, Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Modified with the Selected Fillers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 115(4), 2460-2469.

Danowska M., Piszczczyk L., Strankowski M., Gazda M. and Haponiuk, J.T., 2013, Rigid Polyurethane Foams Modified with Selected Layered Silicate Nanofillers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 130, 2272-2281.

Daraei H., Mittal A., Noorisepehr M. and Daraei, F., 2013, Kinetic and Equilibrium Studies of Adsorptive Removal of Phenol onto Eggshell Waste, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 4603-4611.

Elkady M.F., Ibrahim A.M and El-Latif M.M.A., 2011, Assessment of the Adsorption Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic for the Potential Removal of Reactive Red Dye Using Eggshell Biocomposite Beads, *Desalination* 278 (1-3), 412-423.

- Elwakeel K.Z. and Yousif A.M., 2010, Adsorption of Malathion on Thermally Treated Egg Shell Material, *Water Sci. Technol.* 61 (4), 1035-1041.
- Engin B., Demirtaş H. and Eken M., 2006, Temperature Effects on Egg Shells Investigated by XRD, IR and ESR Techniques. *Radiat. Phys. Chem.* 75(2), 268-277.
- Fan H., Tekeei A., Suppes G. J. and Hsieh F. H., 2012, Properties of Biobased Rigid Polyurethane Foams Reinforced with Fillers: Microspheres and Nanoclay. *Int. J. Polym. Sci.*, Article ID: 474803
- Feng F. and Qian L., 2014, The Flame Retardant Behaviors and Synergistic Effect of Expandable Graphite and Dimethyl Methylphosphonate in Rigid Polyurethane Foams. *Polym. Composite*, 35(2), 301-309.
- Freire M.N and Holanda J.N.F., 2006, Characterization of Avian Eggshell Waste Aiming Its Use in a Ceramic Wall Tile Paste. *Cerâmica*, 52, 240-244.
- Gaan S., Liang S., Misprouve H., Perler H., Naescher R. and Neisius M., 2015, Flame Retardant Flexible Polyurethane Foams from Novel Doposphosphonamidate Additives. *Polym. Degrad. Stabil.* 113, 180-188.
- Harikrishnan G., Patro T.U. and Khakhar D.V., 2006, Polyurethane Foam-Clay Nanocomposites: Nanoclays as Cell Openers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7126-7134.
- Hebda E., Ozimek J., Raftopoulos K.N., Michałowski S., Pielichowski J., Jancia M. and Pielichowski K., 2015, Synthesis and Morphology of Rigid Polyurethane Foams with POSS as Pendant Groups or Chemical Crosslinks. *Polym. Adv. Technol.*, 26, 932-940.
- Kang J. W., Kim J. M., Kim M. S., Kim Y. H., Kim W. N., Jang W. and Shin D. S., 2009, Effects of Nucleating Agents on The Morphological, Mechanical and Thermal Insulating Properties of Rigid Polyurethane Foams. *Macromol. Res.*, 17(11), 856-862.
- Kang M.J., Kim Y.H., Park G.P., Han M.S., Kim W.N. and Park S.D., 2010, Liquid Nucleating Additives for Improving Thermal Insulating Properties and Mechanical Strength of Polyisocyanurate Foams. *J. Mater. Sci.*, 45, 5412-5419.
- Kim S. H., Lee M. C., Kim H. D., Park H. C., Jeong H. M., Yoon K. S. and Kim, B. K., 2010, Nanoclay Reinforced Rigid Polyurethane Foams *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, 1992-1997.
- Kim S.H., Lim H. and Kim B.K., 2008, Effects of Initiator Type in Rigid Polyurethane Foams, *Polym. Eng. Sci.*, 48, 1518-1523.
- Kuh S.E. and Kim D.S., 2000, Removal Characteristics of Cadmium Ion by Waste Egg Shell, *Environ. Technol.* 21 (8), 883-890.
- Lee S. T. and Ramesh N. S. (Eds.), 2004, *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*. CRC press.
- Li T.T., Chuang Y.C., Huang C.H., Lou C.W. and Lin J.H., 2015, Applying Vermiculite and Perlite Fillers to Sound-Absorbing/Thermal-Insulating Resilient PU Foam Composites. *Fiber. Polym.*, 16, 691-698.
- Lim H., Kim E. Y. and Kim B. K., 2010, Polyurethane Foams Blown with Various Types of Environmentally Friendly Blowing Agents. *Plast. Rubber Compos.*, 39(8), 364-369.
- López-Galindo A. and Viseras C., 2004, Pharmaceutical and Cosmetic Applications of Clays, Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. Volume 1, Ed: Wypych, F., Satyanarayana, K.G., Elsevier Academic Press, Oxford, England.
- Lorenzetti A., Hrelja D., Besco S., Roso M. and Modesti M., 2010, Improvement of Nanoclays Dispersion through Microwave Processing in Polyurethane Rigid Nanocomposite Foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 115(6), 3667-3674.
- Meng X. Y., Ye L., Zhang X. G., Tang P. M., Tang J. H., Ji X. and Li Z. M., 2009, Effects of Expandable Graphite and Ammonium Polyphosphate on the Flame-Retardant and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 114(2), 853-863.
- Mittal A., Teotia M., Soni R. K. and Mittal J., 2016, Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review. *J. Mol. Liq.*, 223, 376-387.
- Modesti M., Lorenzetti A. and Besco S., 2007, Influence of Nanofillers on Thermal Insulating Properties of Polyurethane Nanocomposites Foams. *Polym. Eng. Sci.*, 47(9), 1351-1358.
- Nikje M.M.A., Garmarudi A.B., Haghshenas M. and Mazaheri Z., 2009, Improving the Performance of Heat Insulation Polyurethane Foams by Silica Nanoparticles, *Nanotechnology in Construction* 3, Part 3, 149-154.
- Patro T. U., Harikrishnan G., Misra A. and Khakhar D. V., 2008, Formation and Characterization of Polyurethane-Vermiculite Clay Nanocomposite Foams. *Polym. Eng. Sci.*, 48(9), 1778-1784.
- Pattanayak A. and Jana S.C., 2005, Synthesis of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites of Reactive Nanoclay by Bulk Polymerization Methods. *Polymer*, 46, 3275-3288.
- Piszczyk L., Strankowski M., Danowska M., Haponiuk J.T. and Gazda M., 2012, Preparation and Characterization of Rigid Polyurethane-Polyglycerol Nanocomposite Foams. *Eur. Polym. J.*, 48, 1726-1733.
- Rivera E. M., Araiza M., Brostow W., Castano V. M., Diaz-Estrada J. R., Hernández R. and Rodriguez J. R.,

1999, Synthesis of Hydroxyapatite from Eggshells. *Mater. Lett.*, 41(3), 128-134.

Sae M. R., Ramezani-Dakheel H., Khonakdar H. A., Heinrich G. and Wagenknecht U., 2013, A Comparative Study on Curing Characteristics and Thermomechanical Properties of Elastomeric Nanocomposites: The Effects of Eggshell and Calcium Carbonate Nanofillers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 127(6), 4241-4250.

Saint-Michel F., Chazeau L. and Cavaille J. Y., 2006, Mechanical Properties of High Density Polyurethane Foams: II Effect of the Filler Size. *Compos. Sci. Technol.*, 66(15), 2709-2718.

Seo W. J., Sung Y.T., Kim S.B., Lee Y.B., Choe K.H., Choe S.H., Sung J.Y. and Kim W.N., 2006, Effects of Ultrasound on the Synthesis and Properties of Polyurethane Foam/Clay Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 3764-3773.

Seo W.J., Park J.H., Sung Y.T., Hwang D.H., Kim W.N. and Lee H.S., 2004, Properties of Water-Blown Rigid Polyurethane Foams with Reactivity of Raw Materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 2334-2342.

Supri A. G., Ismail H. and Shuhadah S., 2010, Effect of Polyethylene-Grafted Maleic Anhydride (PE-G-MAH) on Properties of Low Density Polyethylene/Eggshell Powder (LDPE/ESP) Composites. *Poly-Plast. Technol.*, 49(4), 347-353.

Tarakçılar A. R., 2011, The Effects of Intumescent Flame Retardant Including Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol and Fly Ash Fillers on the Physicomechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 120(4), 2095-2102.

Thirumal M., Khastgir D., Singha N. K., Manjunath B. S. and Naik, Y. P., 2007, Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Rigid Polyurethane Foam: Effect of the Fillers. *Cell. Polym.*, 26, 245-259.

Thirumal M., Khastgir D., Singha N. K., Manjunath B. S. and Naik, Y. P., 2008, Effect of Foam Density on the Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam. *J. Appl. Polym. Sci.*, 108(3), 1810-1817.

Thirumal M., Khastgir D., Singha N. K., Manjunath B. S. and Naik, Y. P., 2009, Effect of a Nanoclay on the Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties of

Rigid Polyurethane Foam. *J. Macromol.Sci. A.*, 46(7), 704-712.

Thirumal M., Singha N. K., Khastgir D., Manjunath B. S. and Naik, Y. P., 2010, Halogen-Free Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams: Effect of Alumina Trihydrate and Triphenylphosphate on the Properties of Polyurethane Foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 116(4), 2260-2268.

Usta N., 2012, Investigation of Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foams Containing Fly Ash and Intumescent Flame Retardant by Using a Cone Calorimeter. *J. Appl. Polym. Sci.*, 124(4), 3372-3382.

Widya T. and Macosko C.W., 2005, Nanoclay-Modified Rigid Polyurethane Foam. *J. Macromol. Sci. B*, 44, 897-908.

Xu Z. B., Kong W. W., Zhou M. X. and Peng M., 2010, Effect of Surface Modification of Montmorillonite on the Properties of Rigid Polyurethane Foam Composites. *Chinese J. Polym. Sci.*, 28, 615-624.

Xu Z., Tang X. and Zheng J., 2008, Thermal Stability and Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foams/Organoclay Nanocomposites. *Poly-Plast. Technol.*, 47(11), 1136-1141.

Yurtseven R., Tarakçılar A.R. and Topçu M., 2013, Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Farklı Uçucu Küllerin Sert Poliüretan Köpük Malzemelerin Mekanik Özellikleri İle Isıl ve Yanma Davranışları Üzerine Etkileri, *J. Fac. Eng. Archit. Gaz.*, 28, 841-853.

Zhang X. L., Duan H. J., Yan D. X., Kang L. Q., Zhang W. Q., Tang J. H. and Li Z. M., 2015, A Facile Strategy to Fabricate Microencapsulated Expandable Graphite as a Flame-Retardant for Rigid Polyurethane Foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42364.

Zhang M., Luo Z., Zhang J., Chen S. and Zhou Y., 2015, Effects of a Novel Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant on Rosin-Based Rigid Polyurethane Foams. *Polym Degrad Stabil.*, 120, 427-434.

Zhu M., Bandyopadhyay-Ghosh S., Khazabi M., Cai H., Correa C. and Sain M., 2012, Reinforcement of Soy Polyol-Based Rigid Polyurethane Foams by Cellulose Microfibers and Nanoclays, *J. Appl. Polym. Sci.*, 124, 4702-4710.



Murat ERDEM, 1978 yılında Tekirdağ'da doğdu. Lisans eğitimini 1998 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. Yüksek lisans ve doktora eğitimlerini ise Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında sırasıyla 2001 ve 2007 yıllarında tamamladı. Polimerik (mikron/nano boyutlu) reçine sentezi ve karakterizasyonu, hidrojel sentezi ve karakterizasyon, kimyasal kataliz, adsorpsiyon ve sert poliüretan köpükler üzerine çalışmalar yürütmektedir. Halen, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde öğretim üyesi olarak görev yürütmektedir.



Emre AKDOĞAN, 1990 yılında Bolu’da doğdu. Lisans eğitimini 2014 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladı. Yüksek lisans eğitimine Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında devam etmektedir. Alev geciktiriciler, killer, organik modifiye killer, termoplastik poliüretan elastomerler ve sert poliüretan köpükler üzerine çalışmalar yürütmektedir. Halen, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde öğretim üyesi yardımcısı (Araş. Gör.) olarak görev yürütmektedir.



Mustafa Erdem ÜREYEN, 1973 yılında Eskişehir’de doğdu. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümünden 1995 yılında mezun oldu. Yüksek lisans ve doktora eğitimlerini Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim dalında 1999 ve 2004 yıllarında tamamladı. Halen Anadolu Üniversitesi Mimarlık ve Tasarım Fakültesinde öğretim üyesi olarak görev yapmaktadır. Tekstil malzemeleri ve teknolojisi, antimikrobiyal malzemeler, güç tutuşur malzemeler, polimerik malzemelerin yanma davranışları ve testleri konularında çalışmalar yürütmektedir.



Oktay UYSAL, 1970 yılında Çorum’da doğdu. Lisans ve Yüksek Lisans eğitimini Ortadoğu Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde sırasıyla 1992 ve 1995 yıllarında tamamladı. Halen Doktora eğitimine Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde devam etmektedir. Oktay UYSAL MKE Pirinç Fabrikası, Elginkan Holding Valfsel A.Ş. ve Eczacıbaşı Artema’da uzun yıllar çalıştıktan sonra halen Entekno Endüstriyel ve Teknolojik Nano Malzeeler A.Ş.’nin Genel Müdürlüğünü yürütmektedir. Demir dışı metallerin dökümü ve sert poliüretan temelli malzemeler üzerinde uzmanlığı bulunmaktadır.



Metin KAYA, 1970 yılında Ankara’da doğdu. Lisans eğitimini 1991 yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mimarlık Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümünde tamamladı. Yüksek Lisans ve Doktora eğitimlerini ise Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektronik Anabilim Dalında sırasıyla 1994 ve 2001 yıllarında tamamladı. Uzmanlık alanları Fuzzy Lojik, Dijital Sinyal İşleme’dir. Halen, Arçelik A.Ş. Buzdolabı İşletmesinde Kıdemli Ar-Ge Uzmanı olarak görev yürütmektedir.



Ceren IRMAK, 1991 yılında Çankırı’da doğdu. Lisans eğitimini 2014 yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi-Endüstri Mühendisliği ve 2015 yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi-Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümlerinde tamamladı. Yüksek lisans eğitimine Anadolu Üniversitesi-Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde devam etmektedir. Arçelik Eskişehir Buzdolabı İşletmesi, Üretim Mühendisliği Yöneticiliği’nde Proses Mühendisi olarak görev yapmaktadır.