



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

### Yalıtım Malzemesi Poliüretan Köpüğün Alev Direncini Arttıracak Reçine Katkılı Poliüretan Kompozit Sentezi

Sinem KARAMAHMUTOĞLU, Merve KOZAN, Sefa ARAS, Derya ÜNLÜ\*

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 16310,  
Bursa, Türkiye

Sinem KARAMAHMUTOĞLU, ORCID No: 0009-0006-8383-014X, Merve KOZAN, ORCID No:0009-0006-5855-0736, Sefa ARAS, ORCID No: 0000-0001-8085-234X, Derya ÜNLÜ, ORCID No: 0000-0001-5240-5876

\*Sorumlu yazar e-posta: [derya.unlu@btu.edu.tr](mailto:derya.unlu@btu.edu.tr)

#### Makale Bilgileri

Geliş: 21.06.2024  
Kabul: 28.10.2024  
Online Aralık 2024

DOI:10.53433/yyufbed.1502963

#### Anahtar Kelimeler

Polimer kompozit,  
Resorsinol-formaldehit  
reçinesi,  
Rijit poliüretan köpük,  
Termal dayanım,  
Yalıtım

**Öz:** Rijit poliüretan köpükler (RPUF) en popüler, enerji verimi yüksek ve çok yönlü yalıtım malzemeleri arasında yer almaktadır. RPUF, özellikle binalarda verimli ve konforlu yalıtım malzemesi olarak kullanımının yanısıra enerji maliyetlerini de önemli ölçüde azaltmaktadır. RPUF'ların, alevlenebilir olması uygulama alanlarını ciddi şekilde kısıtlamaktadır. Kömür verimi ve alev dirençleri artırıldığında kısıtlı uygulama alanları da ortadan kaldırılabilir. Resorsinol-formaldehit (RF) reçinesi yüksek kömür verimi ve alev direnci ile ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada da düşük kömür verimli ve alev dirençli RPUF'un hazırlanma aşamasında, yüksek kömür verimine ve oldukça düşük alevlenebilirliğe sahip RF reçinesi dahil edilmiştir. İlk olarak RF reçinesi sentezlenmiştir. İkinci aşamada poliöl karışımı ve poliizosiyanat birleştirilerek karıştırılıp RPUF'lar hazırlanmıştır. Son aşamada poliöl karışımı ve poliizosiyanat ile karıştırılmış RF reçinesi birleştirilerek karıştırılıp rijit poliüretan-resorsinol-formaldehit kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit köpük numuneleri için termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Görünür yoğunluk ve dikey yanma testi uygulanmıştır. RPUF'larda ağırlıkça RF içeriğindeki artışla birlikte köpüklerin yanma dayanımı artmıştır. Reçinesiz poliüretan köpüğü ilk 10 saniyede tamamen yanarken, %20 RF reçinesi içeren köpüğün (RF20-RPUF) doğrusal yanma hızı reçinesiz poliüretan köpüğe göre %91.33 daha düşüktür.

### Synthesis of Resin Additive Polyurethane Composite to Increase Flame Resistance of Insulation Material Polyurethane Foam

#### Article Info

Received: 21.06.2024  
Accepted: 28.10.2024  
Online December 2024

DOI:10.53433/yyufbed.1502963

#### Keywords

Insulation,  
Polymer composite,  
Resorcinol-formaldehyde  
resin,  
Rigid polyurethane foam,  
Thermal stability

**Abstract:** Rigid polyurethane foams (RPUF) are among the most popular, energy-efficient, versatile insulation materials. RPUF is used as an efficient and comfortable insulation material, especially in buildings, significantly reducing energy costs. The flammability of rigid polyurethane foams severely restricts their application areas. Limited application areas can be eliminated when the char yield and flame resistances are increased. Resorcinol-formaldehyde (RF) resin stands out with its high char yield and flame resistance. This study included RF resin with high char yield and very low flammability in the preparation of rigid polyurethane foam with low char yield and flame resistance. Firstly, the RF resin was synthesised. In the second stage, polyol mixture and polyisocyanate were combined and mixed to prepare RPUFs. In the last stage, the RF resin was mixed with a polyol mixture, polyisocyanate was mixed and rigid polyurethane-resorcinol-formaldehyde composites were prepared. Thermogravimetric analysis

(TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), apparent density and vertical burning test were performed for the prepared composite foam samples. The combustion resistance of RPUF increased with the increase in RF content by weight. While resin-free polyurethane foam burns completely in the first 10 seconds, the linear burning rate of foam containing 20% RF resin (RF20-RPUF) is 91.33% lower than that of resin-free polyurethane foam.

## 1. Giriş

Isı yalıtım malzemesi, yapıştırıcı ve kaplama malzemesi olarak kullanılan poliüretan polimerleri günlük hayatta hemen hemen her alanda karşımıza çıkmaktadır. Bu yüzden poliüretanlar birçok araştırmaya konu olmuşlardır. Poliöl ve izosiyanat arasında reaksiyon ile elde edilen poliüretanlar, poliölde bulunan -OH ve izosiyanatta bulunan -NCO grupları arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan üretan bağı ile adını almış polimerlerdir (Gama ve ark., 2018).

Poliüretan köpükler (PUF) de benzer şekilde ana hammadde olarak polioller ve poliizosiyanatlar kullanılarak oluşturulmaktadır (Agrawal ve ark., 2019). PUF'ların, gözenekli köpük formunu alması için, şişirme ajanı, yüzey aktif madde ve katalizör gereklidir.

PUF'lar için yapılan yeni çalışmalar ısı yalıtım köpük malzemeleri alanına büyük katkılar sağlayarak endüstriyel sektör uygulamalarını ciddi derecede arttırmıştır. Rijit poliüretan köpükler (RPUF) yapı yalıtım malzemeleri olarak ön plana çıkmaktadır (Zheng ve ark., 2014). Mükemmel ısı yalıtım özelliği yanı sıra kimyasal direnci, düşük ısıl iletkenliği ve elektriksel yalıtkanlığı nedeniyle RPUF'lar yalıtım, beyaz eşya, otomobil, ulaşım ve uçak endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Gözenekli yapısından dolayı da RPUF'lar düşük yoğunlukları ile hammadde tasarrufu da sağlamaktadır (Yan ve ark., 2012). Ancak bu köpüklerin ısıl direnci halen daha tatmin edici düzeyde değildir. Ayrıca yanıcı özelliği nedeniyle de uygulama alanları kısıtlanmaktadır. Ayrıca PUF'ların kullanımında yanma meydana geldiğinde insan sağlığına ve çevreye zarar verebilecek ciddi miktarda ısı ve zararlı maddeler salınımı yaptığı bilinmektedir. RPUF yapıları yanma sonucunda kömürleşmektedir. Polimer malzemelerin kömür verimleri ile alev geciktiriciliği arasındaki ilişki bulunduğu bilinmektedir ve RPUF'ların kömür verimleri oldukça düşüktür (Zheng ve ark., 2014). RPUF kömür verimi yaklaşık olarak %8.1 olduğu görülmüştür (Qiu ve ark., 2021). RPUF'ların kömür verimi artırılarak alev dirençleri de geliştirilebilir.

RPUF'ların zayıf alev direnci geleneksel olarak alev geciktiricilerin kullanımıyla artırılır ve RPUF'lar için kullanılan çok çeşitli alev geciktiriciler mevcuttur. Alev geciktiriciler halojenli, fosfor bileşikler gibi organik maddeler veya metal oksitler/hidroksitler, metal boratlar gibi inorganik maddeler olabilir. Katı/sıvı formda katkı maddesi olarak kullanılabilirler veya polimer omurgasına dahil edilebilirler. Sıvı alev geciktiriciler yüksek yüklemelerde yüzeye göç edebilir. Öte yandan, büyük miktarda katı alev geciktiricilerin kullanımı da mekanik davranışı kötüleştirir. Fosfor içeren polioller gibi reaktif alev geciktiriciler, yüzeye doğru göç etmeyen ve daha uzun süre etkili kalan katkılara örnektir. Ek olarak, polimerik/oligomerik katkılar bazen polimerik olmayan katkılara tercih edilir, çünkü bunlar buharlaşmaya, göçe vb. diğer etkilere karşı daha dirençlidir. Ayrıca, yapılarında heteroatomik bağlar içeren monomerlerin, homoatomik bağlara kıyasla daha büyük bağlanma enerjisi nedeniyle daha iyi alev direnci gösterdiği bilinmektedir. Bu nedenle bu çalışmada da polimerik reçinelerin kullanılması tercih edilmiştir (Wang ve ark., 2017; Vini ve ark., 2019).

Fenolik reçineler, yapılarında bulunan aromatik halkalar ve halkalara bağlı olan hidroksil grupları sayesinde yüksek kömür verimlerine sahiptirler (Daniel ve ark., 2020). Ayrıca boyutsal kararlılık, yüksek ısı ve alev dirençleri sergilemektedirler (Kumar ve ark., 2017). Fenolik bir reçine olarak RF reçinesi yüksek kömür verimine ve piroliz ısısına sahiptir (Daniel ve ark., 2019). RF reçinesi kömür verimi %45.8 olduğu görülmüştür (Gupta & Kandasubramanian, 2015). RF reçineleri, yüksek mukavemet, şiddetli hava koşullarına karşı dayanıklılık ve yapısında yüksek yapışabilirliğe sahip bağlar bulundurmaktadır (Badhe & Kandasubramanian, 2014; Kumar ve ark., 2017). Çoğu reçine grubu kürlenmesi için, kürlenme ajanı ya da yüksek sıcaklık ve basınçlara gereksinim duymaktadır. Bu noktada, RF reçinesi ön plana çıkaran en önemli özelliği oda sıcaklığında kürlenebilme yeteneğine sahip olmasıdır ve bu özelliğinden dolayı enerji tasarrufu sağlayan bir reçinedir (Badhe & Kandasubramanian,

2014). RF reçinesi oda sıcaklığında kürlenebilmesi ve PUF şişme aşamasının oda sıcaklığında karıştırılması ile elde edilmesi göz önüne alındığında her iki polimerik yapının ikili uyumluluk sağlayacağı öngörülebilmektedir. Bu nedenlerden dolayı, RPUF yapılarının düşük kömür verimi ve yanıcılığının dezavantajları, RF reçinesinin PUF'a dahil edilmesi ile ortadan kaldırılabilir.

Bu çalışmada, iyi ısı yalıtım özelliklerine ancak düşük kömür verimi ve yanıcı özelliklere sahip PUF'a, yüksek kömür verimi ve alev dayanımına sahip RF reçinesinin dahil edilerek üstün özelliklere sahip RPUF'ların üretimi amaçlanmıştır. Böylece PUF'ların ısı yalıtım özelliğinin yanı sıra alev dayanımını da birlikte bulunduran kompozitlerin üretilmesi sağlanmıştır. Yapılan literatür araştırmalarında PUF'lara, RF reçinesinin dahil edildiği bir çalışmaya rastlanmamış olması çalışmanın özgünlüğünü ortaya koymaktadır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Çalışmada polimerik metilen difenil diizosiyanat (yoğunluk 1.232 g/cm<sup>3</sup>, 430 mPa.s viskozite Merck), polieter poliöl (1.115 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk, 340 mPa.s viskozite, 460 mg KOH/g hidroksil sayısı ve ortalama poliöl fonksiyonelliği 4.7), trietilendiamin (ağırlıkça %0.4 çözelti, Sigma Aldrich) ve dibutiltin dilaurat (ağırlıkça %1.2 çözelti, Sigma Aldrich), pentan (%98, Merck) ve polisilikon (%1), resorsinol (%99.8, Kimetsan), sodyum hidroksit (%98, Merck), formaldehit (ağırlıkça %37 ve ağırlıkça %10 metanol, Tekkim) kimyasalları kullanılmıştır.

### 2.2. Resorsinol-formaldehit (RF) reçinesi sentezi

Üç boyunlu cam reaktör içerisinde resorsinol, formaldehit içerisinde homojen şekilde çözündürülmüştür. Ağırlıkça %60 formaldehit, ağırlıkça %40 resorsinol kullanılmıştır. Resorsinol ve formaldehit katalizör ilavesi sonrasında ekzotermik reaksiyon gösterdiğinden cam reaktör su banyosuna yerleştirilmiştir. Resorsinol ve formaldehit homojen karışımı sürekli karıştırılırken %10 sulu sodyum hidroksit çözeltisi damla damla ilave edilerek pH değeri 6.50-7.00 arasında tutulmuştur. Reaksiyon ekzotermik olduğundan su banyosu yardımıyla karışımın sıcaklığının 60°C üzerine çıkması engellenmiştir. Reaksiyon 55-60°C'de 20 dakika sürdürülmüştür. Daha sonra 30°C'ye soğutularak viskoz şeffaf RF reçinesi elde edilmiştir.

### 2.3. Karışım A ve karışım B hazırlanması

#### 2.3.1. Karışım A hazırlanması

Polimerik metilen difenil diizosiyanat (pMDI) beher içerisine alınarak 500 rpm'de mekanik olarak sürekli karıştırılırken toplan karışım ağırlığı temel alınarak ağırlıkça %5-10-15 ve 20 içerecek şekilde sentezlenen viskoz RF reçinesi karışım içerisine ilave edilmiştir ve 30 dakika karıştırılmıştır.

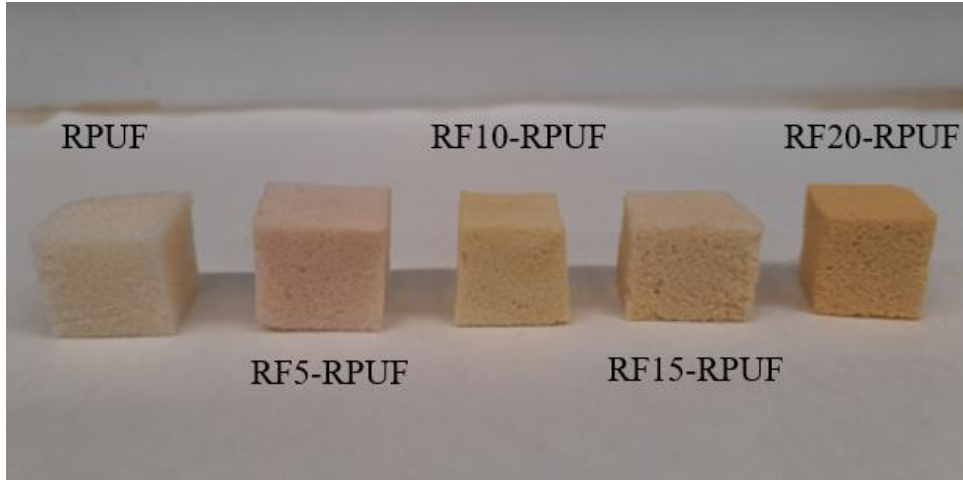
#### 2.3.2. Karışım B hazırlanması

Poliöl beher içerisine alınarak 500 rpm'de sürekli olarak mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılırken toplam karışım ağırlığı temel alınarak ağırlıkça %93.4 poliöl, %0.5 trietilendiamin ve %0.5 dibutiltin dilaurat (katalizör), % 2.8 pentan (şişirici ajan) ve %2.8 polisilikon oil (yüzey aktif madde) içerecek şekilde karışım oluşturulmuştur ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır.

### 2.4. Rijit poliüretan-resorsinol-formaldehit kompozit köpüklerin (RF-RPUF) üretimi

Karışım B mekanik olarak 2000 rpm karıştırma hızında karıştırılırken karışım A (farklı ağırlık yüzdelerinde RF reçinesi içeren karışım) hızlıca ilave edilmiştir. Karışım A / Karışım B ağırlıkça oranı 13/10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışımlar 15-20 saniye sonunda beherde köpürmeye başladığı anda şişirme kabına aktarılmıştır ve kabın ağzı kapatılmıştır. Kabı tamamen kaplayan kompozitler kaptan çıkarılarak test edilmek üzere RPUF (Reçine içermeyen rijit poliüretan köpük), RF5-RPUF, RF10-

RPUF, RF15-RPUF ve RF20-RPUF olarak adlandırılmışlardır. Şekil 1’de üretilen köpüklerin görselleri yer almaktadır.



Şekil 1. Sentezlenen PUF numuneleri.

## 2.5. Resorsinol-formaldehit reçinesi ve RF-PUF köpük kompozitlerinin karakterizasyonu

Hazırlanan RF, PUF ve RF-PUF kompozitlerinin karakterizasyonu FTIR, SEM ve TGA ile analiz edilmiştir. RPUF’a RF reçinesinin dahil edilmesinin poliüretan yapısı üzerindeki değişimi FT-IR ile incelenmiştir. FTIR analizi, Perkin Elmer/Spectrum Two FTIR cihazı yardımıyla oda sıcaklığında  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Tarama sayısı ve çözünürlük değerleri sırasıyla 64 ve  $4 \text{ cm}^{-1}$  olarak ayarlanmıştır. Köpük numunelerinin gözenekliliği ve RF reçinesinin poliüretan yapıdaki gözenek yapısına etkisi SEM ile analiz edilmiştir. SEM analizi numunelerin altın kaplanması sonrası Carl Zeiss/Gemini 300 - Bruker/Xflash 6-100 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. RF, RPUF ve RF-RPUF termal dayanımlarının için TGA kullanılmıştır. Analiz TA Instruments/SDT 650 marka/model TGA cihazı kullanılarak oda sıcaklığı ile  $800^\circ\text{C}$  aralığında ve  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında, azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

## 2.6. Köpüklerin görünen yoğunluğu

Kumpas yardımıyla köpük numuneleri  $3\text{cm} \times 3\text{cm} \times 3\text{cm}$  (Genişlik x uzunluk x kalınlık) olarak belirlendikten sonra kesilmiştir. Hassas terazi kullanılarak belirli ölçülerde kesilen köpük numuneleri tartılmıştır. Köpüklerin yoğunluğun doğru belirlenmesi için 10 adet köpük numunesi kesilip tartılarak ortalaması alınmıştır (Paciorek-Sadowska ve ark., 2012; Lee ve ark., 2016; Burgaz & Kendirlioglu, 2019; Tang ve ark., 2019). Görünür yoğunluk değeri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Görünür yoğunluk} = \frac{\text{Ağırlık}}{(\text{genişlik} \times \text{uzunluk} \times \text{kalınlık})} \quad (1)$$

## 2.7. Köpüklerin dikey yanma testleri

Kumpas yardımıyla  $125\text{mm} \times 13\text{mm} \times 3\text{mm}$  boyutlarında köpük numuneleri kesilmiştir. Üç ayaklı laboratuvar standına monte edilen tutucu ile numune, dikey pozisyonda üst uçtan 6 mm kadar tutturulmuştur. Köpük numunesi alt ucundan başlanarak üst tutucuya doğru 25 mm ve 100 mm uzunluğu işaretlenmiştir. Dikey olarak tutturulmuş köpük numunesinin alt kısmına 10 mm uzaklıkta bek aparatı  $45^\circ$  açı şeklinde konumlandırılmıştır. Köpük numunesi alt kısmında 300 mm uzaklıkta zemine pamuk yaydırılmıştır. Bek alev uzunluğu, 20 mm olarak ayarlanmıştır. Bek ateşlenip alev boyu stabil kaldıktan sonra dikey konumlandırılmış köpük numunesi 10 saniye boyunca alev konumu değiştirilmeden numune alt ucu aleve maruz bırakıldıktan sonra alevden uzaklaştırılmıştır. Numune yanma ucu alev verilmeye başlandığında, 10 saniye süre sonra bek alevi uzaklaştırıldığında yanma olmadığında, test en fazla üç kez tekrarlanmıştır. Eğer ilk 10 saniye maruziyeti sonrası alev uzaklaştırıldıktan sonra halen

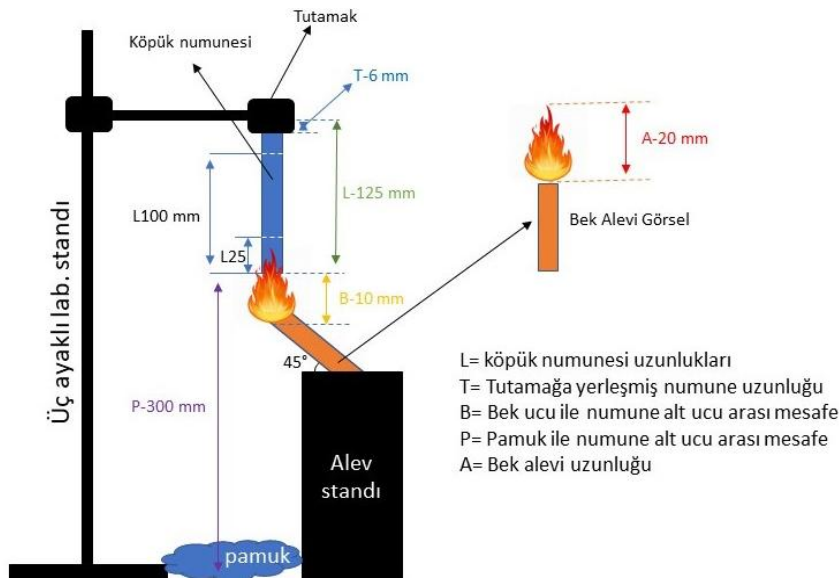
daha yanmaya devam ederse 25 mm çizgisinden sonra süre tutularak ve yanmanın söndüğü noktadaki hasarlı kısım (L) mm cinsinden ölçülmüştür. Süreler kronometre yardımıyla ölçülmüştür. Her bir numuneye üçer adet dikey yanma testi yapılmıştır.

Doğrusal yanma hızları (V) Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Süreler saniye cinsinden kaydedilerek hesaplamada dakika olarak alınmıştır.

$$V = 60 * L / t \quad (2)$$

Eşitlik 2’de L=yanma sonrası mm cinsinden hasarlı bölüm, t= kaydedilen süredir.

Test edilen üç numunenin doğrusal yanma hızları ortalaması alınmıştır. Deney düzeneği Şekil 2’de olduğu gibi ayarlanmıştır. Mesafeler zarar görmüş bölgenin en üst kısmı temel alınarak kumpas yardımıyla hassas şekilde ölçülmüştür. Köpük numunesinde yanma meydana gelmesi durumunda, yanma esnasında numuneden kopan parçacıkların numune altına yerleştirilmiş olan pamuğa düştüğünde pamuğu yakıp yakmadığı da ayrıca not edilmiştir.



Şekil 2. Dikey yanma testi düzeneği.

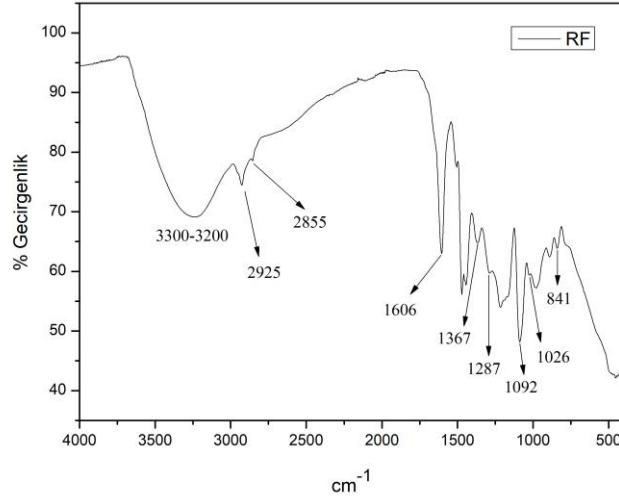
### 3. Bulgular

#### 3.1. Karakterizasyon sonuçları

##### 3.1.1. RF reçinesinin FTIR analizi

Sentezlenen RF reçinesinin yapısı FTIR analizi ile araştırılmıştır. Şekil 3’te RF reçinesinin FTIR spektrumu yer almıştır.

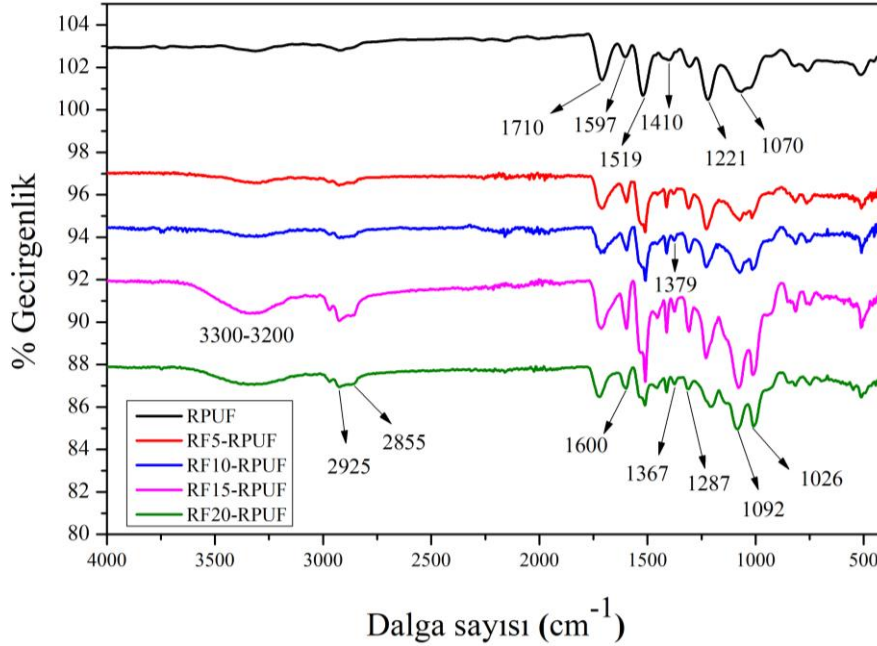
Şekil 3’teki FTIR spektrumunda, 3200-3300  $\text{cm}^{-1}$  geniş pik aralığı resorsinol halkasında ve metilol bağlarında yer alan hidroksil gruplarına atfedilir (Liang ve ark., 2000; Aghabararpour ve ark., 2018; Higashimoto ve ark., 2021). 2925  $\text{cm}^{-1}$  ve 2855  $\text{cm}^{-1}$  pikleri, RF polimerinin yapısında yer alan metilen köprülerine atfedilmektedir (Badhe & Kandasubramanian, 2014; Hu ve ark., 2014; Aghabararpour ve ark., 2018). 606  $\text{cm}^{-1}$  piki C=C bağı aromatik halkalı yapı gruplarının varlığını işaret etmektedir (Gyan & Kandasubramanian, 2016; Attia ve ark., 2017; Aghabararpour ve ark., 2018). 1603  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik ise formaldehitte bulunan C=O gruplarından kaynaklanmaktadır (Zorba ve ark., 2008). 1367  $\text{cm}^{-1}$  piki C-H, C-C, C-O, fenolik hidroksil ve metilol gruplarında yer alan -OH bağ titreşimlerine atfedilmektedir (Faris ve ark., 2017; Gore ve ark., 2018; Higashimoto ve ark., 2021). 1287  $\text{cm}^{-1}$  piki aromatik (resorsinol) yapılarıdaki C-H ve C-OH bağlarına atfedilmektedir (Zhao ve ark., 2019; Higashimoto ve ark., 2021). 1026  $\text{cm}^{-1}$  ve 1092  $\text{cm}^{-1}$  pikleri RR yapısındaki eterlerin varlığından kaynaklanmaktadır (Fathy ve ark., 2016; Attia ve ark., 2017).



Şekil 3. RF reçinesinin FTIR spektrumu.

### 3.1.2. RPUF ve RF-RPUF köpüklerinin FTIR analizi

Çalışma kapsamında üretilen RPUF, %5 RF reçineli rijit poliüretan köpük (RF5-RPUF), %10 RF reçineli rijit poliüretan köpük (RF10-RPUF), %15 RF reçineli rijit poliüretan köpük (RF15-RPUF) ve %20 RF reçineli rijit poliüretan köpük (RF20-RPUF) numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. RPUF, RF5-RPUF, RF10-RPUF, RF15-RPUF ve RF20-RPUF numunelerinin FTIR spektrumları.

Şekil 4'teki FTIR spektrumlarında, köpüklerin RF reçinesindeki karakteristik piklerinin (3200-3300, 2925, 2855, 1600, 1367, 1287, 1026 ve 1092  $\text{cm}^{-1}$ ) yer aldığı görülmektedir. Bu piklerin yanı sıra poliüretan yapısından kaynaklı yeni piklerde FTIR spektrumlarında belirmiştir.

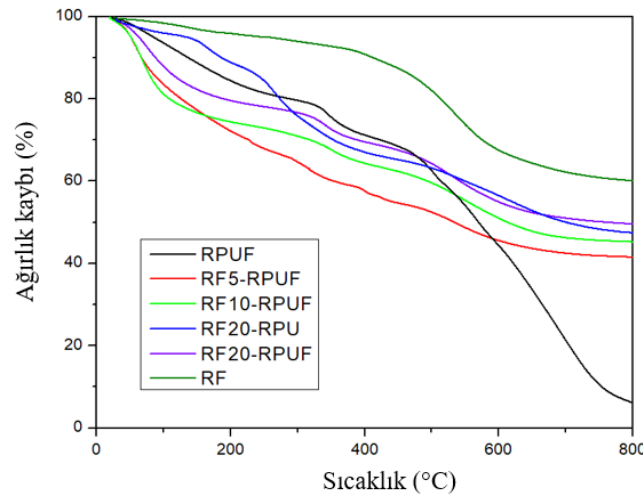
Poliüretana ait pikler ele alındığında, 1519  $\text{cm}^{-1}$  piki N-H bağlarını ve 1221  $\text{cm}^{-1}$  piki C-O bağ gerilmelerine atfedilmektedir (Burgaz & Kendirlioglu, 2019; Qiu ve ark., 2021). 1410 ve 1710  $\text{cm}^{-1}$ 'de beliren pikler, izosiyanat halkasının varlığını göstermektedir (Paciorek-Sadowska ve ark., 2012;

Bryśkiewicz ve ark., 2016). 1597  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik benzen halkasında yer alan C=C bağlarına atfedilmektedir (Burgaz & Kendirlioglu, 2019). 1379  $\text{cm}^{-1}$  ve 1070  $\text{cm}^{-1}$  pikleri, polieter poliolda yer alan  $\text{CH}_3$  ve C-O-C bağlarına atfedilmektedir (Qiu ve ark., 2021). 1224  $\text{cm}^{-1}$  piki, eter gruplarının varlığına atfedilmektedir (Wei ve ark., 2018). 1515  $\text{cm}^{-1}$ 'de görünen pik, C-N bağlarının varlığını işaret etmektedir (Huang & Wang, 2017).

RPUF köpüğünde yer almayan ancak artan RF reçinesi içeriğiyle birlikte belirgin hale gelen 3200-3300  $\text{cm}^{-1}$  geniş pik aralığı, RF reçinesinde yer alan hidroksil gruplarının köpükte artmasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde köpüklerdeki RF reçinesinin oranının artmasıyla FTIR spektrumlarında RF reçinesinin karakteristik pikleri daha belirgin hale gelmiştir.

### 3.1.3. RF, RPUF ve RF-RPUF köpüklerinin TGA analizi

Çalışma kapsamında hazırlanan reçine ve köpüklerin termal dayanımları Termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Şekil 5'te RF, RPUF ve RF-RPUF kompozit köpüklerinin TGA termogramları yer almaktadır.

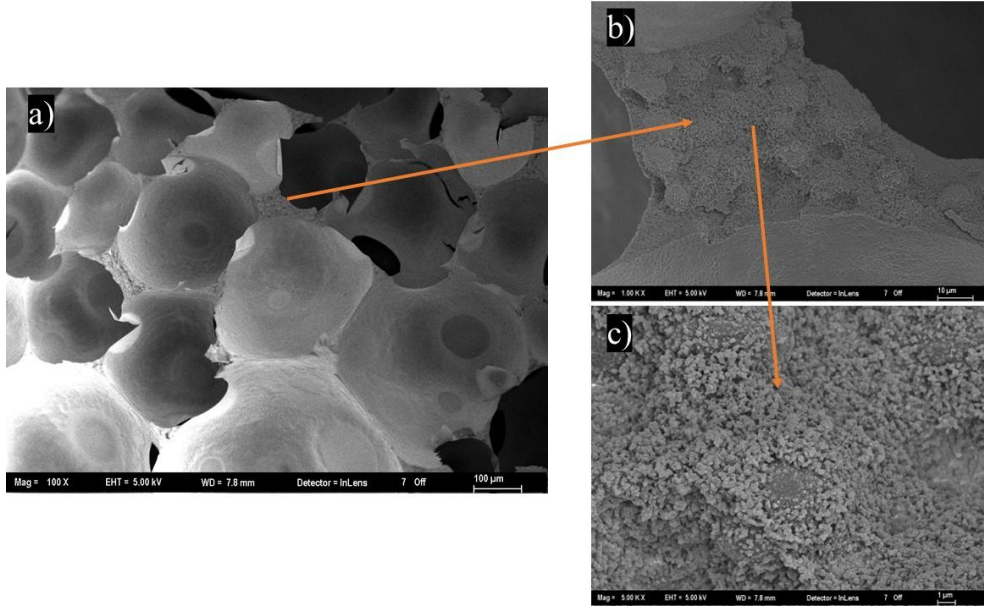


Şekil 5. RF, RPUF ve RF-RPUF köpüklerinin TGA termogramları.

Şekil 5 incelendiğinde, RPUF köpüğünün termal dayanımının oldukça düşük olduğu görülmektedir. RPUF köpüğünün 800°C'deki kömür kalıntı verimi %6.4'tür. En yüksek termal dayanımına ise RF reçinesi sahiptir. RF reçinesinin kömür kalıntı verimi ise %60.2'dir. RF-RPUF kompozitlerinin kömür kalıntı verimleri ele alındığında, artan reçine miktarıyla birlikte kömür kalıntı verimleri artmıştır ve RF20-RPUF kompozit köpüğünün kömür kalıntı verimi %49.7 olmuştur. Başlangıç bozunma sıcaklıkları (Ti) incelendiğinde RF 494,2 °C, PUF 461,7 °C, RF5-RPUF 477,6°C, RF10-RPUF 488,4°C, RF15-RPUF 489,2 °C ve RF20-RPUF 492,4 °C olduğu görülmüştür. RPUF köpüklerine RF reçinesinin katılması termal dayanımı ve başlangıç bozunma sıcaklığını gözle görülür şekilde artırmıştır. RPUF köpüklerine RF reçinesinin katılması termal dayanımı gözle görülür şekilde artırmıştır. Ancak %15 RF ilavesi ve %20 RF ilavesi benzer termal özellikler göstermiştir. RPUF köpüğündeki düşük termal dayanım poliüretanın düşük termal dayanımından ve poliüretanın köpürmesi için ilave edilen ajanlardan/katkı maddelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. RF reçinesinin yüksek termal dayanımı ise yapısındaki yüksek aromatik halkalardan ve çapraz bağlı termoset özelliğinden ileri gelmektedir.

### 3.1.4. SEM analizi

PUF'a RF reçinesinin eklenmesi ile oluşturulan RF20-RPUF köpüğünün SEM görüntüsü Şekil 6'da verilmiştir.

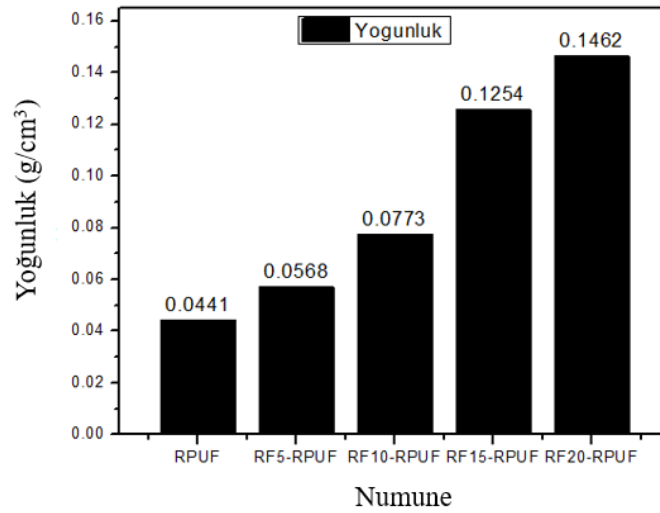


Şekil 6. RF20-RPUF köpüğünün SEM görüntüsü a)100x büyütme, b)1000x büyütme ve c)5000x büyütme.

Şekil 6'da RF20-RPUF kompozit köpüğünün SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 6a'da köpüğün gözenek yapısı görülmektedir. Gözenek boyutlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür. Şekil 6b ve 6c'de köpüklerin gözenek duvarlarının iç kısımlarına RF reçinesinin neredeyse homojen şekilde parçacıklar halinde dağıldığı görülmektedir. RF reçinesinin yüksek termal dayanımı ele alındığında köpükler içerisine dağılan reçine RF-RPUF kompozit köpüklerinin de TGA ve dikey yanma testlerinde termal dayanımlarını arttırmıştır.

### 3.2. RPUF ve RF-RPUF köpüklerinin görünür yoğunluğu

Çalışma kapsamında üretilen köpüklerin görünür yoğunlukları, köpüklerinin ağırlıklarının hassas terazide tartılması ve köpüğün geometrik hacmine bölünmesiyle hesaplanmıştır. Köpüklerin görünür yoğunlukları  $g/cm^3$  cinsinden hesaplanmıştır. Şekil 7'de köpüklerin görünür yoğunlukları verilmiştir.



Şekil 7. RPUF ve RF-RPUF köpüklerinin ortalama görünür yoğunlukları.



Şekil 7 ve Çizelge 1’de görüldüğü gibi üretilen kompozitlerin yoğunluk değerleri köpük içerisindeki reçine miktarındaki artışla artmıştır. Bunun nedeni reçinenin yoğunluğunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 7’de de görüldüğü gibi RPUF (reçinesiz köpük) ortalama yoğunluğu 0.0441 g/cm<sup>3</sup> iken RF20-RPUF kompozit köpüğünün ortalama yoğunluğu 0.1462 g/cm<sup>3</sup> değerine kadar çıkmıştır.

Çizelge 1. Kompozit köpüklerin yoğunluk değerleri

Numune	Yoğunluk	Standart sapma
RPUF	0.0441	0.001
RF5-RPUF	0.0568	0.002
RF10-RPUF	0.0773	0.0013
RF15-RPUF	0.1254	0.0012
RF20-RPUF	0.1462	0.0024

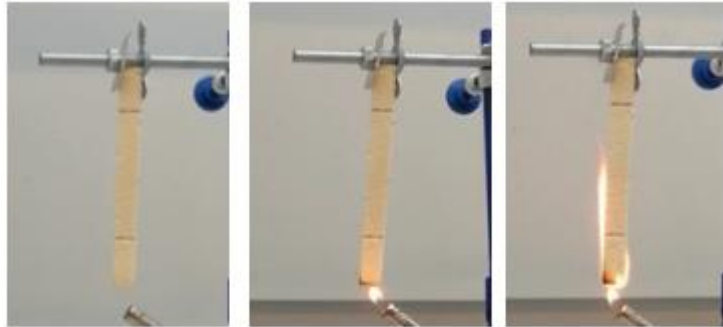
### 3.3. Köpüklerin dikey yanma testi sonuçları

Çalışma kapsamında yapılan dikey yanma testi sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Dikey yanma testi verileri

	L <sub>ortalama</sub> (mm)	Standart sapma		
		(mm)	t <sub>ortalama</sub> (sn)	V <sub>ortalama</sub> (mm/dk)
RPUF	75	1.1	5	900
RF5-RPUF	75	1.2	9	500
RF10-RPUF	50	0.5	16	188
RF15-RPUF	27	0.6	14	116
RF20-RPUF	13	0.2	10	78

Şekil 8’de dikey yanma testi için örnek bir görsel yer almaktadır.



Şekil 8. Dikey yanma testinde RF10-RPUF numunesi.

RPUF numunesi alev ile temas edildi anda yanmaya başlamıştır ve alev uzaklaştırıldığında 5 saniyede numune alt ucundan üst ucuna kadar tamamen alev almıştır. İlk 10 saniyede RPUF numuneleri hızla alev alıp zarar gördüğünden söndürülmüştür ve ikinci 10 saniyelik yanma deneyi tekrarlanmamıştır. Numunenin yanması sırasında numune altında bulunan pamuğa herhangi damlama olmamıştır ve pamuk alev almamıştır. RF5-RPUF numunesi ilk 10 saniyelik alev maruziyetinde alev almıştır ve alev uzaklaştırıldıktan sonra 75 mm mesafeye (25 mm ile 100 mm arasındaki mesafe) ortalama 9 saniyede ulaşmıştır ve herhangi bir damlama yapmamıştır. RF10-RPUF numunesi, ilk 10 saniyelik alev sonrası 50 mm mesafeye (yanma sonrasında ölçülen zarar görmüş bölge uzunluğu) kadar 16 saniye yanarak çıkmıştır sonrasında kendiliğinden sönmüştür. RF10-RPUF numunesi ikinci 10

saniyelik testte tutuşmamıştır, üçüncü 10 saniyelik alev maruziyetinde tutuşmaya başlamıştır ancak alev uzaklaştırıldıktan sonra hızlıca sönmüştür. RF15-RPUF numunesi ilk 10 saniyelik alev maruziyetinden sonra tutuşmaya başlamıştır ve yanma şiddeti oldukça düşüktür. Alev uzaklaştırıldıktan sonra 27 mm mesafeyi, 24 saniye boyunca hafif yanarak katetmiştir ardından sönmüştür. İkinci 10 saniyelik alev maruziyetinde yanmamıştır. Üçüncü 10 saniyelik alev maruziyetinde tutuşmuştur alev uzaklaştırıldıktan hemen sonra sönmüştür ve ilk yanma mesafesinin üzerine çıkmamıştır. RF20-RPUF numunesi ilk 10 saniyelik alev maruziyeti sonrasında yanma gözlenmiştir 13 mm mesafe ve 10 saniye boyunca yanmıştır ardından sönmüştür. İkinci ve üçüncü 10 saniye alev maruziyetinde tutuşma gözlenmemiştir.

RPUF'larında ağırlıkça RF içeriğindeki artışla birlikte köpüklerin yanma dayanımı artmıştır. Öyle ki reçinesiz RPUF ilk 10 saniyede hızlıca tamamen yanarken, %20 RF reçinesi içeren köpük (RF20-RPUF) aleve karşı daha yüksek direnç göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar karakterizasyon testlerinden elde edilen sonuçlarla da uyumludur. TGA analizinde katkısız RPUF köpüğünün termal dayanımının oldukça düşük olduğu görülürken, artan reçine miktarıyla birlikte termal dayanımının arttığı görülmüştür. Bu durum ilave edilen RF reçinesinin yapısındaki yüksek aromatik halkalardan ve çapraz bağlı termoset özelliğinden ileri gelmektedir. Yapılan FTIR analizinde de RF reçinesinin yapısında bulunan aromatik halkaların varlığı görülmüştür. Ayrıca köpüklerin gözenek duvarlarının iç kısımlarında RF reçinesinin homojen parçacıklar halinde dağılması da RF reçinesinin yüksek termal dayanımı ele alındığında RF-RPUF kompozit köpüklerinin TGA ve dikey yanma testlerinde termal dayanımlarını arttırdığı söylenebilir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada RPUF'ların, düşük ısı direnci ve alevlenebilir olması gibi problemleri ortadan kaldırmak için yüksek kömür verimine ve piroliz ısısına sahip RF reçinesi kullanılarak ısı direnci yüksek kompozitler geliştirilmiştir. Sentezlenen kompozitler FTIR, SEM, TGA kullanılarak karakterize edilmiştir. Köpükteki RF reçine miktarının artması ile RF reçinesinin karakteristik pikleri daha belirgin hale gelmiştir. Bu da köpük ile reçinenin karışımının göstergesidir. TGA analizi sonucunda RPUF köpüğünün termal dayanımının oldukça düşük olduğu görülmüştür. RPUF köpüğünün 800°C'deki kömür kalıntı verimi %6.4'tür. RF-RPUF kompozitlerinin kömür kalıntı verimleri ele alındığında, artan reçine miktarıyla birlikte kömür kalıntı verimleri artmıştır ve RF20-RPUF kompozit köpüğünün kömür kalıntı verimi %49.7 olmuştur. RPUF köpüklerine RF reçinesinin katılması termal dayanımı gözle görülür şekilde arttırmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde ise köpüğün gözenek yapısı görülmektedir. RF reçinesi eklenmesi ile köpüklerin gözenek duvarlarının iç kısımlarında reçinenin homojen parçacıklar halinde dağıldığı görülmüştür. Ayrıca kompozit köpüklerin yoğunlukları ölçülmüş, köpük içerisindeki reçine miktarındaki artış ile yoğunluğunda arttığı görülmüştür. Dikey yanma testleri sonucunda RPUF'larında ağırlıkça RF içeriğindeki artışla birlikte köpüklerin yanma dayanımı artmıştır. Reçinesiz RPUF ilk 10 saniyede hızlıca tamamen yanarken, %20 RF reçinesi içeren köpük aleve karşı yüksek direnç göstermiştir. RF20-RPUF köpüğün doğrusal yanma hızı reçinesiz RPUF'a göre %91.33 daha düşüktür. Bu oran %5 RF reçinesi içeren köpük için %44.44 iken, %10 RF reçinesi içeren köpükte %79.11, %15 RF reçinesi içeren köpükte ise %87.11'dir. Bu değerler TGA sonucunu da destekleyerek RF'in RPUF'un yanma hızına etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Elde edilen sonuçlar kömür verimi iyileştirilmiş ve alev direnci artırılmış rijit poliüretan-resorsinol-formaldehit kompozitlerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir. Yapılan literatür araştırmalarında PUF'lara, RF reçinesinin dahil edildiği çalışmalara rastlanmamış olması dolayısıyla çalışma oldukça özgün olup, elde edilen sonuçların oldukça iyi olması ile poliüretanın sahip olduğu düşük alev direnci problemini ortadan kaldırmak için literatüre ve uygulamaya önemli bir çözüm yolu sunmuştur.

#### Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında 1919B012208035 numaralı proje ile desteklenmiştir.

## Kaynakça

- Aghabararpour, M., Mohsenpour, M., Motahari, S., & Abolghasemi, A. (2018). Mechanical properties of isocyanate crosslinked resorcinol formaldehyde aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solid*, 481, 548–555. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.048>
- Agrawal, A., Kaur, R., & Walia, R. S. (2019). Investigation on flammability of rigid polyurethane foam-mineral fillers composite. *Fire and Materials*, 43(8), 917-927. <https://doi.org/10.1002/fam.2751>
- Attia, S. M., Abdelfatah, M. S., & Mossad, M. M. (2017). Characterization of pure and composite resorcinol formaldehyde aerogels doped with silver. *Journal of Physics: Conference Series*, 869, 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/869/1/012036>
- Badhe, Y., & Kandasubramanian, B. (2014). Novel hybrid ablative composites of resorcinol formaldehyde as thermal protection systems for re-entry vehicles. *RSC Advances*, 4, 28956. <https://doi.org/10.1039/C4RA03316G>
- Bryskiewicz, A., Zieleniewska, M., Przyjemska, K., Chojnacki, P., & Ryszkowska, J. (2016). Modification of flexible polyurethane foams by the addition of natural origin fillers. *Polymer Degradation and Stability*, 132, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.002>
- Burgaz, E., & Kendirlioglu, C. (2019). Thermomechanical behavior and thermal stability of polyurethane rigid nanocomposite foams containing binary nanoparticle mixtures. *Polymer Testing*, 77, 105930. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105930>
- Daniel, A., Gudivada, G., Srikanth, I., & Kandasubramanian, B. (2019). Effect of zirconium diboride incorporation on thermal stability and ablation characteristics of carbon fiber reinforced resorcinol formaldehyde composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 18623-18634. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03469>
- Daniel, A., Srikanth, I., & Kandasubramanian, B. (2020). Effect of boron nitride addition on ablation characteristics of carbon fiber reinforced resorcinol formaldehyde composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (43), 19299–19311. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03818>
- Faris, A. H., Rahim, A. A., Ibrahim, M. N. M., Hussin, M. H., Alkurdi, A. M. & Salehabadi, A. (2017). Investigation of oil palm based kraft and auto-catalyzed organosolv lignin susceptibility as a green wood adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 74, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.01.006>
- Fathy, N. A., Rizk, M. S. & Awad, R. M. (2016). Pore structure and adsorption properties of carbon xerogels derived from carbonization of tannic acid-resorcinol-formaldehyde resin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 119, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.017>
- Gama, N. V., Ferreira, A., & Barros-Timmons, A. (2018). Polyurethane foams: past, present and future. *Materials*, 11(10), 1841. <https://doi.org/10.3390/ma11101841>
- Gore, P., Khraisheh, M. & Kandasubramanian, B. (2018). Nanofibers of resorcinol–formaldehyde for effective adsorption of As (III) ions from mimicked effluents. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 11729–11745. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1304-z>
- Gupta, R., & Kandasubramanian, B. (2015). Hybrid caged nanostructure ablative composites of octaphenyl-POSS/RF as heat shields. *RSC Advances*, 5(12), 8757-8769. <https://doi.org/10.1039/C4RA10905H>
- Gyan, D. S. & Kandasubramanian, B. (2016). Ionic liquid microseeded WC/RF ablative composite for heat shielding. *RSC Advances*, 6, 65152–65161. <https://doi.org/10.1039/C6RA09285C>
- Higashimoto, S., Sasakura, Y., Tokunaga, R., Takahashi, M., Kobayashi, H., Jiang, J. & Sakata, Y. (2021). Synthesis, characterization and photocatalytic properties of robust resorcinol-formaldehyde polymer fine particles. *Applied Catalysis A: General*, 623, 118240. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118240>
- Hu, Y., Geng, W., You, H., Wang, Y., & Loy, D. A. (2014). Modification of a phenolic resin with epoxy- and methacrylate-functionalized silica sols to improve the ablation resistance of their glass fiber-reinforced composites. *Polymers*, 6, 105–113. <https://doi.org/10.3390/polym6010105>

- Huang, G., & Wang, P. (2017). Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fibre. *Polymer Testing*, *60*, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.04.006>
- Kumar, V., Singh, S., & Kandasubramanian, B. (2017). Thermal ablation and laser shielding characteristics of Ionic liquid-microseeded functionalized nanoclay/resorcinol formaldehyde nanocomposites for armor protection. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, *56*(14), 1542-1555. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1280684>
- Lee, S. M., Park, I. K., Kim, Y. S., Kim, H. J., Moon, H., Mueller, S., & Jeong, Y. I. (2016). Physical, morphological, and wound healing properties of a polyurethane foam-film dressing. *Biomaterials Research*, *20*, (1), 15. <https://doi.org/10.1186/s40824-016-0063-5>
- Liang, C., Sha, G. & Guo, S. (2000). Resorcinol–formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *271*, 167–170. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00108-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00108-3)
- Qiu, Q., Yang, X., Zhang, P., Wang, D., Lu, M., Wang, Z., ... & Li, J. (2021). Effect of fiber surface treatment on the structure and properties of rigid bagasse fibers/polyurethane composite foams. *Polymer Composites*, *42*, 2766–2773. <https://doi.org/10.1002/pc.26011>
- Paciorek-Sadowska, J., Czupryński, B., Liszkowska, J., & Piszczek, K. (2012). Preparation of rigid polyurethane foams with powder filler. *Journal of Polymer Engineering*, *32*, 71–80. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2011-0108>
- Tang, G., Zhou, L., Zhang, P., Han, Z., Chen, D., Liu, X., & Zhou, Z. (2019). Effect of aluminum diethylphosphinate on flame retardant and thermal properties of rigid polyurethane foam composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *140*, 625–636. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08897-z>
- Vini, R., Thenmozhi, S., & Murugavel, S. C. (2019). Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of azomethine-based halogen-free flame-retardant polyphosphonates. *High Performance Polymers*, *31*(1), 86-96. <https://doi.org/10.1177/0954008317752073>
- Wang, K., Morgan, A.B., & Benin, V. (2017). Preparation and studies of new phosphorus-containing diols as potential flame retardants. *Fire and Materials*. *41*(8), 973-982. <https://doi.org/10.1002/fam.2432>
- Wei, Q., Oribayo, O., Feng, X., Rempel, G. L., & Pan, Q. (2018). Synthesis of Polyurethane Foams Loaded with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Modification for Enhanced Performance in Oil Spill Cleanup. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *57*, 8918–8926. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01037>
- Yan, D., Xu, L., Chen, C., Tang, J., Ji, X., & Li, Z. (2012). Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Polymer International*, *61*, 1107–1114. <https://doi.org/10.1002/pi.4188>
- Zhao, X., Zhang, M., Sun, X., Li, X. & Li, J. G. (2019). Comprehensive understanding of the formation process on monodisperse resorcinol-formaldehyde polymer and carbon spheres and their use as substrates for surface-enhanced raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, *506*, 144591. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144591>
- Zheng, X., Wang, G., & Xu, W. (2014). Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*, *101*, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.015>
- Zorba, T., Papadopoulou, E., Hatjiissaak, A., Paraskevopoulos, K.M., & Chrissafis, K. (2008). Urea-formaldehyde resins characterized by thermal analysis and FTIR method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *92*, 29–33. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8731-2>