



Rijit poliüretan köpük malzemelere kabaran alev geciktirici ilavesinin yanma direnci ve zararlı emisyon oluşumuna etkilerinin incelenmesi

Investigation into the effects of intumescent flame retardant addition on flame resistance and harmful emissions of rigid polyurethane foams

Bilal AYDOĞAN¹, Nazım USTA^{2*}

¹Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Burdur, Türkiye.

baydogan@mehmetakif.edu.tr

²Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.

n_usta@pau.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 02.11.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 29.03.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.77785

Özel Sayı Makalesi/Special Issue Article

Öz

Bu çalışmada, amonyum polifosfat/pentaeritritolden (2/1) oluşan kabaran alev geciktiricinin %5, 10 ve 15 oranlarında rijit poliüretan köpük malzemelere ilave edilmesinin yanma direnci ve zararlı emisyon oluşumuna etkileri konik kalorimetre testleri ile incelemeye alınmıştır. Köpük malzeme içerisinde kabaran alev geciktirici miktarının artmasına bağlı olarak yanma direncinde artış tespit edilmiştir. Ayrıca, yine alev geciktirici miktarı artışına bağlı olarak malzemenin yanma sırasında oluşturduğu ve insanların boğulması ve zehirlenmesine sebep olan is, karbon monoksit ve azot monoksit emisyonlarının da farklı oranlarda azaldığı belirlenmiştir. Rijit poliüretan köpüğe %15 oranında kabaran alev geciktirici ilavesinin, toplam ısı yayılım miktarının yaklaşık olarak %40 oranında azalmasına ve maksimum azot monoksit emisyonu da 9 ppm'in altına düşmesine sebep olmuştur. Bu kapsamda, bu çalışmada sentezlenen kabaran alev geciktiricinin, rijit poliüretan köpük malzemeler için yanma direncinin ve zararlı emisyonların iyileştirilmesini sağlamasından dolayı etkili bir alev geciktirici olarak tercih edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Poliüretan, Yanma, Alev geciktirici, Emisyon

Abstract

In this study, an intumescent flame retardant composed of ammonium polyphosphate/pentaerythritol (2/1) was incorporated in rigid polyurethane foams in 5, 10 and 15 wt. %. Effects of the intumescent flame retardant additions on the flame resistance and harmful emissions of the foams were investigated by using cone calorimeter tests. It was determined that the flame resistance of the foam was significantly increased with the addition of the intumescent flame retardant. Furthermore, smoke, carbon monoxide and nitrogen monoxide emissions causing suffocation and poisoning were decreased in different ratios with the addition of the intumescent flame retardant. The addition of 15 wt. % the intumescent flame retardant into rigid polyurethane foam resulted in approximately 40 % decrease in the total heat released value and reduced the nitrogen monoxide emission to less than 9 ppm. In this content, it was concluded that the intumescent flame retardant synthesized in this study can be preferred as an effective flame retardant material for rigid polyurethane foams due to ensuring better enhancement of flame resistance and harmful emissions.

Keywords: Polyurethane, Combustion, Flame retardant, Emission

1 Giriş

1940'lı yıllarda ilk üretimine başlanmış olan poliüretanlar günümüzde yalıtım, taşıma, otomotiv ve mobilya sektörü gibi çok farklı alanlarda kullanılan polimerler olmuştur. Isı yalıtımında yaygın olarak kullanılan rijit poliüretan köpük malzemeler düşük yoğunluk, üretim kolaylığı, darbe sönmeme ve düşük ısı iletim katsayısı [1]-[5] gibi avantajlarının yanında kolay tutuşabilme ve düşük yanma direnci [6],[7] gibi kullanımını sınırlayan dezavantajlara sahiptirler. Bu yüzden bu poliüretan malzemelerin yanma davranışlarının iyileştirilmesi yönündeki çalışmalar günümüzde önemli bir araştırma konusu olmuştur.

Rijit poliüretan köpük (PUR) malzemelerin yanma özelliklerinin iyileştirilmesi çalışmalarında en yaygın uygulanan yöntemlerden birisi alev geciktirici maddelerin malzeme üretim aşamasında hammadde içerisine ilave edilmesidir. Bu kapsamda, kullanılan alev geciktiricilerin malzemenin özellik ve yapısına uygun olarak seçilmesi önemli bir konudur. Alev geciktirici maddelerin malzemenin yanma direncini arttırırken mekanik özelliklerde malzemenin kullanımını sınırlayacak derecede olumsuz etkilememesi beklenmektedir. Azot, fosfor, halojen ve metal hidrat içeren

alev geciktiriciler yaygın olarak kullanılmakta ve farklı yapılara sahip olmalarından dolayı yanmanın farklı safhalarında etki etmektedirler [8]-[12].

Alev geciktiriciler, ilave edildikleri malzemelerin ısınması, ısıl bozunması, tutuşması, yanması ve yanmanın ilerlemesi aşamalarının bir ve/veya birkaçında etki edebilmektedir. Kabaran alev geciktirici sistemler, ısıya maruz kaldıklarında içerisindeki maddelerin erken bozunmaya uğraması ve karbonlaşmış bir tabaka oluşturması sonucu malzeme ile oksijen arasında bir bariyer oluşmakta, yanma yavaşlamakta ve durabilmektedir [13]. Genel olarak kullanılan kabaran alev geciktirici sistemlerin yapılarına bağlı olarak etkileri de değişebilmektedir [14],[15]. Bundan dolayı, kabaran alev geciktirici sistemin etkili bir karbonlaşmış tabaka oluşturmasını sağlayabilmek için sistemi oluşturan maddelerin seçiminde dikkat edilmesi gerekmektedir [16]-[18]. Literatürde amonyum polifosfatın alev geciktirici olarak, polipropilen ve polyester gibi farklı polimer malzemelerde tek başına kullanıldığı çalışmalar bulunmakla birlikte [19]-[21], farklı bileşiklerle birlikte kullandığı çalışmalar da mevcuttur [16],[18],[22]. Amonyum polifosfat ile birlikte pentaeritritolün farklı polimer malzemelerde etkili bir kabaran alev geciktirici sistem oluşturduğu rapor edilmiştir [23]-[26]. Alev geciktirici

ilavesinin, malzemelerin yanma direncine ve yanma sırasında ortaya çıkan zararlı emisyon oluşumuna etkileri farklı yanma testleri ile belirlenmektedir. Bu testler arasında konik kalorimetre testi yaygın olarak kullanılan önemli bir testtir [6], [13],[27].

Bu çalışmada, rijit poliüretan köpük içerisine kütlece %5, 10 ve 15 oranlarında kabaran alev geciktirici (pentaeritrol/ amonyum polifosfat, 1/2) sistem ilave edilmiştir. Farklı oranlarda kabaran alev geciktirici sistem ilavesinin yanma direnci ve yanma sırasında oluşan is, karbon monoksit (CO) ve azot monoksit (NO) emisyonlarının oluşumu konik kalorimetre testi ile belirlenmiş ve karşılaştırmalar yapılmıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Malzemeler

Rijit poliüretan köpük üretiminde kullanılan izosiyanat (PMDI 92140) ve polioli (Evopour1122-28) TEKPOL Teknik Poliüretan San. ve Tic. AŞ. firmasından satın alınmıştır. Polioli ve izosiyanatın 25 °C'deki yoğunlukları sırasıyla 1130 kg/m³ ve 1230 kg/m³ ve viskoziteleri sırasıyla 300 mPa.s ve 210 mPa.s'dir. İzosiyanat %31.2 oranında azot-karbon-oksijen grubu (NCO) içermektedir. Bu çalışmada, kabaran alev geciktirici sistem (KAG) içerisinde yer alan PER (pentaeritrol) MKS Marmara Kimya Sanayi A.Ş. (İstanbul) ve APP (amonyum polifosfat, n>1000) FR-MASTER firmalarından temin edilmiştir.

2.2 Numunelerin hazırlanması

Rijit poliüretan köpük (PUR) üretimine başlamadan önce PER ve APP etüvde 24 sa. boyunca 100 °C'de tutularak nem uzaklaştırılmıştır. APP/PER oranı 2/1 olarak uygulanmıştır [6], [28]. Rijit poliüretan köpük üretiminde izosiyanat/polioli oranı tedarikçi firmadan alınan tavsiye doğrultusunda 1.18/1 oranında ayarlanmıştır. Rijit poliüretan köpük malzemenin yoğunluğu sabit tutulmak amacıyla ilave edilen alev geciktirici oranında hammadde miktarında eksiltme yapılmıştır. Kabaran alev geciktirici polioli içerisine ilave edildikten sonra mekanik homojenizatör kullanılarak homojenize işlemi gerçekleştirilmiştir. KAG ilaveli polioli ve izosiyanat, 3000 min⁻¹ de dönen mekanik karıştırıcı ile 12 ± 1 s karıştırılmış ve daha önceden 40 ± 2°C'ye kadar ısıtılmalı pres altında ısıtılmış olan kalıp içerisine dökülmüştür. İçerisinde karışım bulunan kalıp yine ısıtılmalı pres altında 25 dk. 40 ± 2°C'de bekletilmiştir. Kalıp içerisinden çıkarılan numuneler ortam şartlarında 24 sa. bekletilerek prosesin tamamlanması beklenmiş, 100 ± 0.5 mm * 100 ± 0.5 mm * 50 ± 0.5 mm boyutlarında kesilen numuneler testlerden önce özel bir şartlandırıcıda %50 ± 3 bağıl nem ve 23 ± 1°C sıcaklık ortamında 48 saat bekletilmiştir. Bu çalışmada, %5, 10 ve 15 oranlarında KAG ilaveli poliüretan köpük malzemeler sırasıyla PUR+05KAG, PUR+10KAG ve PUR+15KAG olarak gösterilmektedir.

2.3 Konik kalorimetre test cihazı ve yanma deneyleri

Ham ve KAG ilave edilmiş olan rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma davranışları ASTM E-1354 [29] ve ISO-5660 [30] standartlarına uygun olarak üretilmiş konik kalorimetre test cihazı ile incelenmiştir. Şekil 1'de konik kalorimetre test cihazı görülmektedir. Konik kalorimetre test cihazında, azot monoksit (NO) ve karbon monoksit (CO) ölçümler için Siemens Ultramat 23 cihazı ve oksijen (O₂) için Siemens Oximat 6 cihazları kullanılmaktadır. İS ölçümünde Melles Griot He-Ne stabilize lazer kullanılmıştır. Konik kalorimetre testlerinde kullanılan 100 ± 0.5 mm * 100 ± 0.5 mm

* 50 ± 0.5 mm ölçülerinde numuneler üst yüzü açık kalacak şekilde alüminyum folyo ile sarılmıştır. Konik kalorimetre testlerinde harici ısı akısı olarak orta boyutta yangını temsil edebilen 35 ± 1 kW/m² değeri kullanılmıştır. Testler esnasında sıcaklıklar, basınçlar, O₂, CO, CO₂, is ve NO değerleri 1 s aralıklarda özel bir bilgisayar programıyla kayıt altına alınmıştır. Malzemelerin yanma davranışlarının ortaya konulabilmesi açısından önemli parametreler olan ısı yayılım hızı (HRR), toplam ısı yayılım miktarı (THR), maksimum ısı yayılım hızı (PHRR), ortalama ısı yayılım hızı (AHRR), tutuşma zamanı (TTI) ve kalan kütle oranı değerleri ölçümler sonrasında hesaplanmıştır.



Şekil 1: Konik kalorimetre test cihazı.

Ölçüm hassasiyetleri ve hesaplanan değerlerdeki belirsizlikler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Ölçüm hassasiyeti ve hesaplanan değerlerdeki belirsizlikler.

Ölçüm/Hesaplanan Değer	Hassasiyet/Belirsizlik
O ₂	± %1
CO	± %1
NO	± %1
Sıcaklık	± 1 °C
Kalan Kütle	± %0.8
TTI	± 1 s
HRR	± %4
AHRR	± %4
THR	± %4
İs	± %3

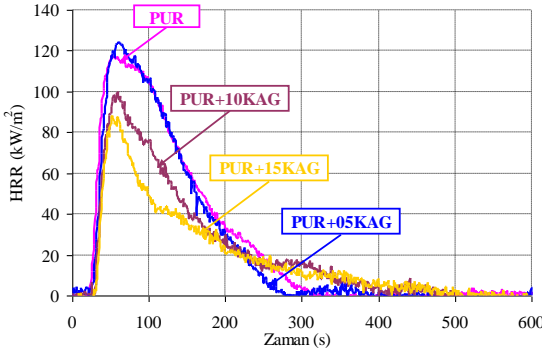
3 Deneysel bulgular ve tartışma

Ham rijit poliüretan köpük ve %5, 10 ve 15 KAG ilaveli köpük malzemelerin konik kalorimetrede 35 ± 1 kW/m² ısı akısına maruz bırakılması ile elde edilen sonuçlar özet olarak Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: KAG ilaveli ve PUR köpük malzemelerin konik kalorimetre test sonuçları.

Numune Adı	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	AHRR (180 s) (kW/m ²)	THR (300 s) (MJ/m ²)	Kalan Kütle (%)
PUR	22	117	72.85	15.86	22.3
PUR + 05KAG	22	123	71.96	14.70	28.5
PUR + 10KAG	27	100	52.09	11.68	33.8
PUR + 15KAG	28	88	40.99	9.53	48.8

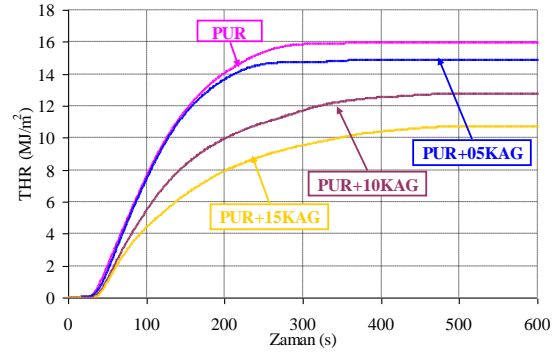
Ham ve KAG ilaveli rijit poliüretan köpük malzemelerin konik kalorimetre testi sonucu elde edilen zamana bağlı HRR değişimleri Şekil 2'de verilmiştir. Genel olarak tüm numunelerin benzer karakteristik eğriler gösterdiği tespit edilmiştir. Yani, numunelerin tutuşması sonrasında HRR değerleri hızlı bir şekilde artmış, karbonlaşmış tabaka oluşana kadar yükselme olmuş ve karbonlaşmış tabakanın oluşumundan sonra düşme görülmüştür [27]. %5 KAG ilavesinin, köpük malzemenin tutuşma ve ilk 200 s içerisinde yanma direncinin artmasına yeterli gelmediği görülmektedir. Bununla birlikte, %10 ve %15 KAG ilaveleri, köpük malzemenin PHRR değerini 117 kW/m² den sırasıyla %14.5 ve %24.8 azalma ile 100 ve 88 kW/m² değerlerine düşürmüştür. PHRR değeri yanmanın yoğunluğunu göstermesi açısından önemli bir parametredir [31]. Ayrıca, %10 ve %15 KAG ilaveli malzemelerin yanma sürecinde PHRR değerlerine ulaşıldıktan sonra HRR değerlerinin daha hızlı bir şekilde düşüşe geçtiği belirlenmiştir. %5, 10 ve 15 oranlarında KAG ilavesinin AHRR değerinde sırasıyla %1.2, 28.5 ve 43.7 oranlarında azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1). KAG ilave miktarı arttıkça HRR değerlerindeki azalma, yanma direncinin de arttığını göstermektedir.



Şekil 2: KAG ilaveli ve PUR köpük malzemelerin ısı yayılım hızları.

Yanma süresi boyunca HRR değişiminin integrali ile elde edilen toplam ısı yayılım değeri, kabaran alev geciktirici ilavesinin malzemenin yanma direncine etkisinin ortaya konulması için önemli bir parametredir [27],[32]. Kabaran alev geciktirici ilaveli (%5, 10 ve 15) ve ham rijit poliüretan köpük malzemelerin toplam ısı yayılım değerleri Şekil 3'te verilmiştir. KAG ilave oranı arttıkça toplam ısı yayılım değeri düşmektedir. Ham rijit poliüretan köpüğe göre %5, 10 ve 15 KAG ilavesi sonucunda toplam ısı yayılım miktarında sırasıyla yaklaşık %7.3, 26.4 ve 40.0 oranlarında azalma olmuştur. KAG ilaveli malzemenin yanması sırasında oluşan ısı miktarı, oluşan karbonlaşmış tabakaya bağlı olarak düşüş göstermiştir. Oluşan karbonlaşmış tabaka ısı transferini ve alev yayılımını kısmen

engellemekte ve alt kısımdaki malzemeyi korumaktadır [6], 33].



Şekil 3: KAG ilaveli ve PUR köpük malzemelerin toplam ısı yayılım miktarları.

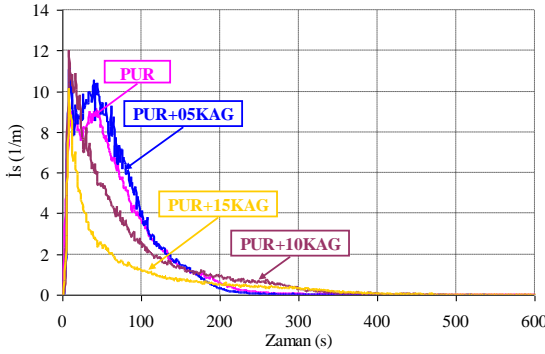
Ayrıca, Tablo 1'de gösterildiği gibi KAG ilavesi ile yanma sonrasında kalan kütle miktarı da artmıştır. Ham, %5, 10 ve 15 KAG ilaveli köpüklerin kalan kütle miktarları sırasıyla %22.3, 28.5, 33.8 ve 48.8 olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen amonyum polifosfat/pentaeritrolden (2/1) oluşan kabaran alev geciktiricinin son zamanlarda literatürde geçen farklı alev geciktiricilere göre daha etkili olduğu, daha az miktarda kabaran alev geciktirici ilavesi ile daha iyi yanma direnci olduğu tespit edilmiştir. Yang ve diğ. [34] rijit poliüretan köpüğe %25 oranına kadar fosfazan ve fosfat içeren reaktif alev geciktirici ilave etmelerine rağmen bu çalışmada elde edilen yanma direncini oluşturmamadıkları ve en fazla ilave oranı olan %25 ile PHRR değerinin ancak %22 oranında azaltılabildiği ve kalan kütle miktarının da %26.1'e artırılabilirdiği tespit edilmiştir. Gao ve diğ. [35] rijit poliüretan köpüğe %10 amonyum polifosfat, %10 genleşebilir grafit ve %3 çift katmanlı hidroksit içeren kabaran alev geciktirici ile en iyi yanma direnci olduğunu ve THR değerinin ancak %20.2 oranında azaltılabildiğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen KAG'nin %15 oranında ilavesi ile THR değerinin %40 oranında azaltıldığı dikkate alınrsa, KAG'nin daha etkili bir alev geciktirici olduğu açıkça görülmektedir. Bunlara ek olarak, Zhang ve diğ. [36] fosfor ve azot içeren özel olarak sentezledikleri bir yanma geciktiriciyi yaklaşık %10 oranına kadar farklı oranlarda rijit poliüretan köpüğe ilave etmişler, ilave oranına bağlı olarak yanma direncinin arttığını ve %10 alev geciktirici ilavesi ile malzemenin THR değerini ancak %20.5 azaltılabildiği rapor edilmiştir. Yine bu oran bu çalışmada kullanılan KAG'nin %10 ilavesinde elde edilen değerinin altındadır.

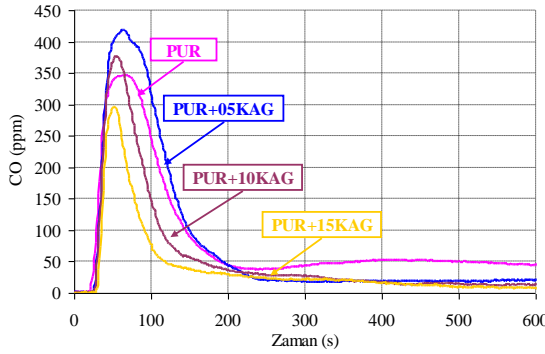
Konik kalorimetre testlerinde ölçülen is ve CO oluşumları yangın sırasında zehirlenmeye sebep olan başlıca gazlardır [13]. CO ve is oluşumu malzeme ve yangın özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Köpük malzemelerin yanması esnasında karbon öncelikli olarak karbon monoksit, hidrokarbona ve ise dönüşmektedir [37].

Şekil 4 ve 5'te sırasıyla ham ve KAG ilaveli köpük malzemelerin yanma sırasında oluşturduğu is ve CO değerleri verilmiştir. Malzemenin eksik yanması sonucu oluşan is ve CO'nin benzer eğilimler gösterdiği tespit edilmiştir [38]. %5 KAG ilavesinin CO ve is oluşumunu azaltıcı bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte %10 ve 15 oranlarında KAG ilave edilmesi ile tutuşma sonrası yanmanın ilk safhasında is ve CO oluşumunu

azaltılamasa da artan KAG oranına bağlı olarak daha sonra ani düşüşler görülmektedir [36]. Bu çalışmadaki CO ve is emisyonlarındaki azalmaların, HRR değerlerindeki azalmalarda olduğu gibi literatürdeki diğer çalışmalardan ([34],[35] ve [36]) daha fazla oranda olduğu belirlenmiştir. Bu durum, bu çalışmada sentezlenen KAG'nin bozunarak malzemeyi ısı ve alevden koruyan daha etkin karbonlaşmış tabaka oluşturması ile açıklanabilmektedir.



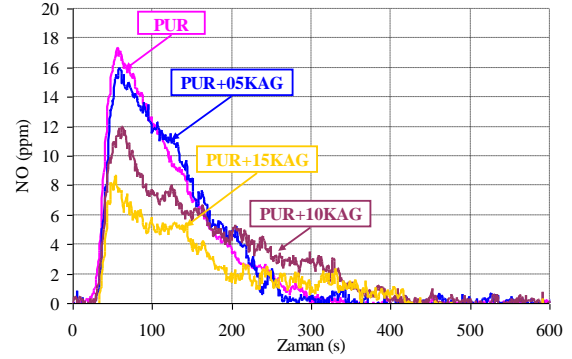
Şekil 4: KAG ilaveli ve PUR köpük malzemelerin is miktarları.



Şekil 5: KAG ilaveli ve PUR köpük malzemelerin CO emisyonları.

Azot monoksit emisyonunun oluşumu öncelikle yanma esnasında oluşan yüksek sıcaklıklara ve malzeme içerisinde bulunan azot miktarına bağlı değişebilmektedir. NO emisyonunun düşük konsantrasyonlarda (~ 20 ppm) bile ciddi zararlara sebep olmasından dolayı yanma işlemlerinde mutlaka incelemeye alınması gerekli bir emisyon olarak değerlendirilmektedir [6],[37],[39],[40]. Poliüretan köpük malzemelerin içerisinde yer alan azot nedeniyle yanma veya bozunma esnasında HCN oluşabilmektedir [37]. HCN'nin bir kısmı daha sonradan NO emisyonuna dönüşebilmektedir. %5, 10 ve 15 KAG ilavesinin köpük malzemelerin yanma sırasında oluşan NO emisyonlarına etkileri Şekil 6'da görülmektedir. Ham köpüğün yanması sırasında maksimum NO oluşumu 18 ppm'leri bulduğu görülmektedir. Bununla birlikte, KAG ilave miktarına bağlı olarak maksimum ve zamana bağlı NO oluşumunun da düştüğü görülmektedir. %15 KAG ilave ile maksimum NO emisyonu 9 ppm'in altına düşürülmüştür. Yani %15 KAG ilaveli köpük malzemenin yanma esnasında çok kısa bir süreliğine NO emisyonu 9 ppm'e ulaşmakta ve 200 s içerisinde 2 ppm'in altına düşmektedir. Yapılan çalışmada rijit poliüretan köpük malzemelerin yanmasında NO oluşumu ve alev geciktiricilerin NO oluşumuna etkisi üzerine az sayıda çalışma belirlenmiştir. Bu çalışmalar içerisinde NO emisyonundaki en etkili azalmanın alev geciktirici olarak

kırmızı fosfor kullanılan Cao ve diğ. [39] tarafından yapılan çalışmada 10 ppm'e düşürülerek yapıldığı tespit edilmiştir. KAG ilavesi ile NO emisyonundaki azalmalar iki şekilde açıklanabilir. Birincisi, KAG ilavesi ile HRR değerlerinde meydana gelen düşüşler aynı zamanda yanma sırasında düşük sıcaklıklara ulaşıldığı ve buna bağlı olarak da daha az NO emisyonu oluştuğudur. İkincisi de KAG ilave miktarınca poliüretan hammaddede azaltma yapıldığı için hammaddenin yapısından kaynaklanan NO oluşumunun da azaldığı değerlendirilmektedir.



Şekil 6: KAG ilaveli ve PUR köpük malzemelerin NO emisyonları.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, amonyum polifosfat/pentaeritritolden (2/1) oluşan kabaran alev geciktirici (KAG) ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma direnci ve zararlı emisyon oluşumuna etkisi konik kalorimetre testleriyle incelenmiştir. %5 KAG ilavesinin rijit poliüretan köpük malzemelerin yanma direncinin artırılması ve zararlı emisyonların oluşumunun azaltılmasına yeterli olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte %10 ve 15 KAG ilavesinin bu köpük malzemelerin ısı yayılım hızlarını ve toplam ısı yayılım miktarlarını düşürdüğü, ayrıca CO, is ve NO emisyonları azalttığı tespit edilmiştir. Bu çerçevede, amonyum polifosfat/pentaeritritolden (2/1) oluşan kabaran alev geciktiricinin (KAG) %10-15 oranlarında rijit poliüretan köpük malzemeler için etkili bir alev geciktirici olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

5 Teşekkür

Makalenin yazarları, Pamukkale Üniversitesi Rektörlüğüne bu çalışmaya Bilimsel Araştırma Projeleri 2014FBE026 proje çerçevesinde desteğinden dolayı teşekkürlerini sunarlar. Ayrıca, yazarlar bu çalışmada Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)-108T246 No.lu proje ile oluşturulan altyapının kullanılmasından dolayı da TÜBİTAK'a teşekkür ederler.

6 Kaynaklar

- [1] Chang LC, Xue Y, Hsieh FH. "Comparative study of physical properties of water-blown rigid polyurethane foams extended with commercial soy flours". *Journal of Applied Polymer Science*, 80(1), 10-19, 2001.
- [2] Tu YC, Kiatsimku P, Suppes G, Hsieh FH. "Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams from vegetable oil-based polyols". *Journal of Applied Polymer Science*, 105(2), 453-459, 2007.

- [3] Basso MC, Giovando S, Pizzi A, Pasch H, Pretorius N, Delmotte L, Celzard A. "Flexible-elastic copolymerized polyurethane- tannin foams". *Journal of Applied Polymer Science*, 131(13), 6, 2014.
- [4] Zheng XR, Wang GJ, 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.
- [5] Pawar MS, Kadam AS, Singh PC, Kusumkar VV, Yemul OS. "Rigid polyurethane foams from cottonseed oil using bio-based chain extenders: a renewable approach". *Iranian Polymer Journal*, 25(1), 59-68, 2016.
- [6] 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(4), 3372-3382, 2012.
- [7] Wu DH, Zhao PH, Liu YQ, Wang XF. "Halogen free flame retardant rigid polyurethane foam with a novel phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant". *Journal of Applied Polymer Science*, 131(11), 1-7, 2014.
- [8] Van der Veen I, de Boer J. "Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis". *Chemosphere*, 88(10), 1119-1153, 2012.
- [9] Alaei M, Arias P, Sjodin A, 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(6), 683-689, 2003.
- [10] Liu JC, Yu ZL, Chang HB., Zhang YB, Shi YZ, Luo J, Pan BL, 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.
- [11] Levchik SV, Weil ED. "Flame retardancy of thermoplastic polyesters-a review of the recent literature". *Polymer International*, 54(1), 11-35, 2005
- [12] Zhang S, Horrocks AR. "A review of flame retardant polypropylene fibres", *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1517-1538, 2003.
- [13] Checchin M, Checchini C, Cellarosi B, Sam FO. "Use of cone calorimeter for evaluating fire performances of polyurethane foams". *Polymer Degradation and Stability*, 64(3), 573-576, 1999.
- [14] Wu XF, Wang LC, Wu C, Yu JH, Xie LY, Wang GL, Jiang PK. "Influence of char residues on flammability of EVA/EG, EVA/NG and EVA/GO composites". *Polymer Degradation and Stability*, 97(1), 54-63, 2012.
- [15] Lewin M. "Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers". *Polymer Degradation and Stability*, 88(1), 13-19, 2005.
- [16] Li B, Jia H, Guan LM, Bing BC, Dai JF. "A novel intumescent flame-retardant system for flame-retarded LLDPE/EVA composites". *Journal of Applied Polymer Science*, 114(6), 3626-3635, 2009.
- [17] Zanetti M, Camino G, Thomann R, Mullhaupt R. "Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites". *Polymer*, 42(10), 4501-4507, 2001.
- [18] Chen XL, Jiao CM. "Synergistic effects of hydroxy silicone oil on intumescent flame retardant polypropylene system". *Fire Safety Journal*, 44(8), 1010-1014, 2009.
- [19] Carosio F, Alongi J, Malucelli G. "Layer by Layer ammonium polyphosphate-based coatings for flame retardancy of polyester-cotton blends". *Carbohydrate Polymers*, 88(4), 1460-1469, 2012.
- [20] Chen M, Tang MQ, Qi F, Chen XL, He WD. "Microencapsulated ammonium polyphosphate and its application in the flame retardant polypropylene composites". *Journal of Fire Sciences*, 33(5), 374-389, 2015.
- [21] Chen XL, Jiang YF, Liu JB, Jiao CM, Qian Y, Li SX. "Smoke suppression properties of fumed silica on flame-retardant thermoplastic polyurethane based on ammonium polyphosphate". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120(3), 1493-1501, 2015.
- [22] Wang JC, Chen YH. "Flame-retardant mechanism resulting from an intumescent system". *Journal of Fire Sciences*, 23(1), 55-74, 2005.
- [23] Wang W, Peng Y, Zhang W, Li JZ. "Effect of pentaerythritol on the properties of wood-flour/polypropylene/ammonium polyphosphate composite system". *Bioresources*, 10(4), 6917-6927, 2015.
- [24] Deng Cl, Deng C, Zhao J, Li R, Fang W, Wang Y. "Simultaneous improvement in the flame retardancy and water resistance of PP/APP through coating UV-curable pentaerythritol triacrylate onto APP". *Chinese Journal of Polymer Science*, 33(2), 203-214, 2015.
- [25] Sun LS, Qu YT, Li SX. "Co-microencapsulate of ammonium polyphosphate and pentaerythritol in intumescent flame-retardant coatings". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(2), 1099-1106, 2013.
- [26] Li X, Yang B. "Synergistic effects of pentaerythritol phosphate nickel salt (PPNS) with ammonium polyphosphate in flame retardant of polyethylene". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122(1), 359-368, 2015.
- [27] Scharrel B, Hull TR. "Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data". *Fire and Materials*, 31(5), 327-354, 2007.
- [28] Demir H, Arkis E, Balkose D, Ulku S. "Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives". *Polymer Degradation and Stability*, 89(3), 478-483, 2005.
- [29] 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, USA., 2004.
- [30] ISO 5660-1, "Reaction to Fire Tests Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate, Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)". International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2002.
- [31] Chung YJ, Kim Y, Kim S. "Flame retardant properties of polyurethane produced by the addition of phosphorous containing polyurethane oligomers (II)". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(6), 888-893, 2009.
- [32] König A, Fehrenbacher U, Kroke E, Hirth T. "Thermal decomposition behavior of the flame retardant melamine in slabstock flexible polyurethane foams". *Journal of Fire Sciences*, 27(3), 187-211, 2009.
- [33] Wu K, Wang ZZ, Hu Y. "Micro encapsulated ammonium polyphosphate with urea-melamine-formaldehyde shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene". *Polymers for Advanced Technologies*, 19(8), 1118-1125, 2008.

- [34] Yang R, Hu W, Xu L, Song Y, Li J. " Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate". *Polymer Degradation and Stability*, 122, 102-109, 2015.
- [35] Gao L, Zheng G, Zhou Y, Hu L, Feng G. "Thermal performances and fire behaviors of rosin-based rigid polyurethane foam nanocomposites". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 411-424, 2015.
- [36] Zhang M, Luo Z, Zhang J, Chen S, Zhou Y. "Effects of a novel phosphorus nitrogen flame retardant on rosin-based rigid polyurethane foams", *Polymer Degradation and Stability*, 120, 427-434, 2015.
- [37] Valencia LB, Rogaume T, Guillaume E, Rein G, Torero JL. "Analysis of principal gas products during combustion of polyether polyurethane foam at different irradiance levels". *Fire Safety Journal*, 44(7), 933-940, 2009.
- [38] Singh H, Jain AK. "Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review". *Journal of Applied Polymer Science*, 111(2), 1115-1143, 2009.
- [39] Cao ZJ, Dong X, Fu T, Deng SB, Liao W, Wang YZ. " Coated vs. naked red phosphorus: A comparative study on their fire retardancy and smoke suppression for rigid polyurethane foams". *Polymer Degradation and Stability*, 136, 103-111, 2017.
- [40] Aydoğan B. Doğal Mineral İeren Poliüretan Esaslı Kompozit Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye, 2015.