Huntit ve Hidromanyezit Mineralleri İçeren Alev Geciktirici Kompozitlerin İmalatında Amonyum Polifosfatın Sinerjik Etkisinin Araştırılması

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Buket Kuru
ORCID 0000-0002-1681-0257

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüsnügül Yılmaz Atay

Ocak 2022

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Buket Kuru** tarafından hazırlanan **Huntit ve Hidromanyezit Mineralleri İçeren Alev Geciktirici Kompozitlerin İmalatında Amonyum Polifosfatın Sinerjik Etkisinin Araştırılması** başlıklı bu çalışma tarafımızca okunmuş olup, yapılan savunma sınavı sonucunda kapsam ve nitelik açısından başarılı bulunarak jürimiz tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

ONAYLAYANLAR:

Tez Danışmanı: **Doç. Dr. Hüsnügül Yılmaz Atay** ……...
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyeleri:

Doç. Dr. Mücahit Sütçü ...……...……
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa Erol ……
Dokuz Eylül Üniversitesi

Savunma Tarihi: 26.01.2022

Yazarlık Beyanı

Ben, **Buket Kuru**, başlığı **Huntit ve Hidromanyezit Mineralleri İçeren Alev Geciktirici Kompozitlerin İmalatında Amonyum Polifosfatın Sinerjik Etkisinin Araştırılması** olan bu tezimin ve tezin içinde sunulan bilgilerin şahsıma ait olduğunu beyan ederim. Ayrıca:

- Bu çalışmanın bütünü veya esası bu üniversitede Yüksek Lisans derecesi elde etmek üzere çalıştığım süre içinde gerçekleştirilmiştir.
- Daha önce bu tezin herhangi bir kısmı başka bir derece veya yeterlik almak üzere bu üniversiteye veya başka bir kuruma sunulduysa bu açık biçimde ifade edilmiştir.
- Başkalarının yayımlanmış çalışmalarına başvurduğum durumlarda bu çalışmalara açık biçimde atıfta bulundum.
- Başkalarının çalışmalarından alıntıladığımda kaynağı her zaman belirttim. Tezin bu alıntılar dışında kalan kısmı tümüyle benim kendi çalışmamdır.
- Kayda değer yardım aldığım bütün kaynaklara teşekkür ettim.
- Tezde başkalarıyla birlikte gerçekleştirilen çalışmalar varsa onların katkısını ve kendi yaptıklarımı tam olarak açıkladım.

İmza:

Tarih: 26.01.2022

Huntit ve Hidromanyezit Mineralleri İçeren Alev Geciktirici Kompozitlerin İmalatında Amonyum Polifosfatın Sinerjik Etkisinin Araştırılması

Öz

Bu çalışmada, fosfor-azot bazlı şişen yangın geciktirici sistem ve Türk Huntit/Hidromanyezit mineral kombinasyonundan oluşan alev geciktirici kompozitlerin termal, mekanik ve yanma davranış özellikleri incelendi.

Mineral bazlı alev geciktiriciler kullanıldığında kompozitin mekanik performansı gerilediği için fosfor-azot bazlı şişen alev geciktiriciler kullanılarak, alev geciktirici V0 sınıfından ayrılmadan kompozitin mekanik özellikleri iyileştirilmeye çalışıldı.

Huntit/hidromanyezit ve fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkı karışımları içeren polipropilen bazlı kompozitler, çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak ekstrüzyon işleminde hazırlandı. Kompozit karışım yüksek hızlı laboratuvar termokinetik karıştırıcı mikseri kullanılarak eritildi. Plakalar sıcak preslendi, ardından soğuk prese bırakıldı. Mekanik ve yanıcılık testleri için test numuneleri sırasıyla ISO 527-2 standardı, ISO 178 standardı ve UL 94 dikey yanıcılık standartlarına göre hazırlandı.

Elde edilen kompozit peletlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi. Termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçlarına göre, polipropilen matrikste kalan inorganik madde miktarının huntit/hidromanyezit oranındaki artışla doğru orantılı olduğu gözlendi. Alev geciktirici katkı maddelerinin polipropilen kompozit levhanın rengine etkisi spektrofotometre ölçümü ile gözlemlendi. Alev geciktirici katkı oranlarının toplamı %50 veya daha fazla olduğunda polipropilenin şeffaf renginin matlaştığı ve sarıya yöneldiği kanıtlandı. Numunelerin alev geciktirici performansı UL 94 dikey yanıcılık testlerine göre gözlemlendi. UL 94 test sonuçlarına göre V0 grubundaki numuneler seçildi. Fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici ilavesi yapılmadan elde edilen kompozit plakalarda sadece %60 ve üzeri huntit/hidromanyezit yüklemesi ile V0 malzeme elde edilirken, şişen alev geciktiricinin sinerjik etkisi ile bu oranın %40'a düştüğü görüldü. V0 sınıfına dahil numunelerin mekanik özelliklerini

belirlemek için çekme ve üç nokta eğme testleri yapıldı. Kompozit plakalardaki alev geciktirici katkılardan biri olan huntit/hidromanyezit mineral yüzdesinin azalması ile kompozit malzemelerin kırılganlığı azaldı ve test numunelerinin çekme mukavemeti arttı. Mineral katkı miktarı azaldıkça çekme noktasındaki uzama değerleri artış gösterdi. Şişen alev geciktirici sistem, malzemenin maksimum çekme gerilmesinin saf polipropilene yaklaşmasına katkıda bulundu. Çekme testi sonrasında elde edilen kompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile karakterize edildi. Alev geciktirici kompozit peletlerin fiziksel özelliklerini belirlemek için eriyik akış indeksi (MFI), yoğunluk ve nem içeriği değerleri ölçüldü.

Anahtar Sözcükler: Ekstrüder, kompozit, alev geciktirici, şişen sistem, Huntit/ Hidromanyezit

Investigations Of The Synergstic Effect Of Ammonium Polyphosphate In The Manufacture Of Flame Retardant Composites Containing Huntite And Hydromagnesite Minerals

Abstract

In this study, thermal, mechanical and combustion behavior properties of flame retardant composites consisting of phosphorus-nitrogen based intumescent fire retardant system and Turkish Huntite/Hydromagnesite mineral combination were investigated.

One of the primary challenges arises from the requirement to achieve good mechanical performance in the composite when using mineral-based flame retardants. For this reason, by using intumescent flame retardants, it has been tried to reduce the mineral ratio in the composite without leaving the flame retardant V0 class.

Polypropylene-based composites containing Huntite/hydromagnesite and phosphorus-nitrogen-based intumescent flame retardant mixtures were prepared in the extrusion process using a twin screw extruder. The composite mixture was melted using a high-speed laboratory thermokinetic mixer. The plates were hot pressed, then cold pressed. Test samples for mechanical and flammability tests were prepared according to ISO 527-2 standard, ISO 178 standard and UL 94 vertical flammability standards, respectively.

The thermal properties of the obtained composite pellets were determined by thermogravimetric analysis (TGA). According to thermal gravimetric analysis (TGA) results, it was observed that the amount of inorganic matter remaining in the polypropylene matrix was directly proportional to the increase in the Huntite/hydromagnesite ratio. The effect of flame retardant additives on the color of the polypropylene composite sheet was observed by spectrophotometer measurement. It has been proven that the transparent color of polypropylene becomes dull and tends

to yellow when the sum of the flame retardant additive ratios is 50% or more. The flame retardant performance of the samples was observed according to UL 94 vertical flammability tests. Samples in V0 group were selected according to UL 94 test results. While V0 material was obtained only with huntite/hydromagnesite loading of 60% or more in composite plates obtained without the addition of phosphorus-nitrogen-based intumescent flame retardant, this rate decreased to 40% with the synergistic effect of the swelling flame retardant. Tensile and three-point bending tests were performed to determine the mechanical properties of the samples included in the V0 class. With the decrease of huntite/hydromagnesite mineral percentage, which is one of the flame retardant additives in composite plates, the brittleness of composite materials decreased and the tensile strength of the test samples increased. As the amount of mineral additive decreased, the elongation values at the tensile point increased. The intumescent flame retardant system has contributed to the approach of the material's maximum tensile stress to that of pure polypropylene. Structural and morphological properties of the composites obtained after the tensile test were characterized by scanning electron microscopy (SEM) analysis. The melt flow index (MFI), density and moisture content values were measured to determine the physical properties of the flame retardant composite pellets.

Keywords: Extruder, composite, flame retardant, intumescent system, Huntit/ Hydromagnesite

Eşime…

Teşekkür

Tezimin tüm aşamalarında sağladığı değerli desteği ve sabrı için danışman hocam Doç. Dr. Hüsnügül Yılmaz Atay'a, her aşamada desteklerini hissettiğim ve parçası olmaktan mutluluk duyduğum Budin Masterbatch laboratuvar ekibine, beni yetiştiren müdürüme ve her kararımda beni sonuna kadar destekleyen eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İçindekiler

Yazarlık Beyanı..... ii

Öz..... iii

Abstract..... v

Teşekkür..... viii

İçindekiler..... ix

Şekiller Listesi..... xii

Tablolar Listesi..... xiv

Kısaltmalar Listesi..... xv

Semboller Listesi..... xvi

1 Giriş.....1

2 Polimerlerin Yanıcılığı ve Alev Geciktiricileri.....4

2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması 4

2.2 Polimerlerin Yanma Davranışları ve Bozunması 5

2.2.1 Termoplastik Polipropilenin Yapısı ve Termal Ayrışması 7

2.3 Polimerlerin Alev Geciktirici Etki Mekanizmaları 8

2.3.1 Fiziksel Etki Modu..... 9

2.3.2 Kimyasal Etki Modu..... 10

2.4 Polimerler İçin Temel Alev Geciktirici Katkılar..... 11

2.4.1 Halojenli Alev Geciktiriciler 11

2.4.2 Antimon Trioksit..... 12

2.4.3 Fosfor Bazlı Şişen Alev Geciktiriciler..... 13

2.4.4 Mineral Esaslı Alev Geciktiriciler 15

2.4.4.1 Alüminyum Trihidrat ve Magnezyum Hidroksit 15

2.4.4.2 Huntit / Hidromanyezit 17

2.5 Polimerlerin Yanıcılık Testleri 20
2.5.1 Küçük Ölçekli Laboratuvar Testleri 20
2.5.1.1 DIN 4102-1 Testi 20
2.5.1.2 Limit oksijen indeksi tayini (LOI) 21
2.5.1.3 UL 94 Dikey Yanıcılık Testi 21
2.5.2 Tezgâh Ölçekli Laboratuvar Testleri 23
2.5.2.1 Koni Kalorimetre Testi 23
2.5.3 Tam Ölçekli Laboratuvar Testleri 23
3 Materyal ve Metot 24
3.1 Materyal 24
3.2 Alev Geciktirici Kompozit Formülasyonlarının Hazırlanması 26
3.3 Ekstüder Yöntemi ile Alev Geciktirici Kompozit Peletlerin Hazırlanması ... 28
3.4 Alev Geciktirici Kompozit Peletlerin Karakterizasyonu 30
3.4.1 Özgül Ağırlık Analizi 30
3.4.2 Eriyik Akış İndeksi Analizi (MFI) 31
3.4.3 Nem Tayini Testi 32
3.4.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 32
3.5 Alev Geciktirici Kompozit Plakaların Hazırlanması 33
3.5.1 Termokinetik Mikser (Gelimat) ve Hidrolik Pres Makinesi 33
3.6 Alev Geciktirici Kompozit Plakaların Karakterizasyonu 34
3.6.1 Spektrofotometre Cihazı ile Renk Analizi 34
3.6.2 UL94 Dikey Yanıcılık Testi Analizi 35
3.6.3 Mekanik Özellikler Analizi 35
3.6.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 36
4 Bulgular ve Tartışmalar 37
4.1 Alev Geciktirici Kompozit Peletlerin Test Sonuçları 37
4.1.1 Özgül Ağırlık Analizi Sonuçları 37

4.1.2 Eriyik Akış İndeksi (MFI) Sonuçları 38

4.1.3 Nem Tayini Test Sonuçları 38

4.1.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 39

4.2 Alev Geciktirici Kompozit Plakaların Test Sonuçları 43

4.2.1 Spektrofotometre ile Renk Analizi Sonuçları 43

4.2.2 UL 94 Dikey Yanıcılık Testi Sonuçları 45

4.2.3 Çekme ve Eğme Testi Sonuçları 48

4.2.3.1 Çekme Özellikleri 48

4.2.3.2 Eğilme Özellikleri 51

4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları 54

5 Sonuçlar……..…… 58

Kaynaklar…… 62

Özgeçmiş…… 70

Şekiller Listesi

Şekil 2.1 Yangın üçgeni 5
Şekil 2.2 Yanma işlemi illüstrasyonu 6
Şekil 2.3 Polipropilenin molekül yapısı [14] 7
Şekil 2.4 Alev geciktirici etki mekanizmalarının sınıflandırılması 8
Şekil 2.5 Şişen alev geciktirici mekanizması 14
Şekil 2.6 Huntit-hidromanyezitin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü [59] 18
Şekil 2.7 Dikey yanma test şematik gösterimi 22

Şekil 3.1 Çift vida ekstrüder şematik gösterimi 28
Şekil 3.2 Laboratuvar mikseri 29
Şekil 3.3 Çift vidalı laboratuvar ekstrüderi 30
Şekil 3.4 MFI cihazının şematik gösterimi 32
Şekil 3.5 Nem tayin test cihazı 32
Şekil 3.6 Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı 33
Şekil 3.7 (a) Gelimat termokinetik mikser ve (b) Sıcak-soğuk hidrolik pres 34
Şekil 3.8 X-Rite Ci64 spektrofotometre cihazı 35
Şekil 3.9 a) Çekme b) Eğme test numunesi 36
Şekil 3.10 Zeiss sigma 300 VP-FESEM SEM cihazı 36

Şekil 4.1 Huntit-hidromanyezitin 3-aşamalı yanma geciktirme mekanizması 40
Şekil 4.2 Hammaddelerin termal bozunma eğrileri 41
Şekil 4.3 Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin a) TGA ve b) DTG eğrileri 42
Şekil 4.4 PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin renk analizi sonuçları 44
Şekil 4.5 Kompozit plakaların UL 94 dikey yanmazlık testi öncesi ve sonrası 48
Şekil 4.6 Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin çekme-elastise modülü (MPa) sonuçları 50
Şekil 4.7 Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin maksimum çekme gerilmesi (MPa) sonuçları 51

Şekil 4.8 Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin eğilme modülü (MPa) sonuçları 53
Şekil 4.9 Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin maksimum eğilme gerilmesi (MPa) sonuçları 54
Şekil 4.10 PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçları 55

Tablolar Listesi

Tablo 2.1 Potansiyel alev geciktirici mineral dolgu maddelerinin fiziksel özellikleri [72] 18
Tablo 2.2 Seçilen polimerler için LOI ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı [6] 21
Tablo 2.3 UL94 dikey yanma testi sınıflandırması [81] 22

Tablo 3.1 Petoplen EH251 PP'nin özellikleri 24
Tablo 3.2 Ultracarb LH15C H/H'nin özellikleri 25
Tablo 3.3 ADK STAB® FP-2500S'nin özellikleri 26
Tablo 3.4 1. Aşama alev geciktirici kompozit formülasyon tablosu 27
Tablo 3.5 2. Aşama alev geciktirici kompozit formülasyon tablosu 27

Tablo 4.1 Kompozit peletlerin erime akış indeksi (MFI), özgül ağırlık ve nem oranı değerleri 38
Tablo 4.2 Kompozit plakaların, L(açıklık), a (kırmızılık) ve b (sarılık) parametreleri 44
Tablo 4.3 Alev geciktirici kompozitlerin UL 94 dikey yanmazlık test sonucu 47
Tablo 4.4 Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP karışımlarının ortalama çekme testi sonuçları 49
Tablo 4.5 Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP karışımlarının ortalama eğme testi sonuçları 52
Tablo 4.6 PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin EDS analizi sonuçları 56

Kısaltmalar Listesi

HH	Huntit/Hidromanyezit
IS	Intumescent (Şişen) Sistem
PP	Polipropilen
ATH	Alüminyum Trihidrat
MDH	Magnezyum Dihidroksit
APP	Amonyum Polifosfat
PER	Pentaeritritol
HFFR	Halojensiz Yanma Geciktirici
FR	Yanma Geciktirici
TGA	Termogravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
LOI	Limit Oksijen İndeksi
UL	Underwriters Laboratuvarları
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
ISO	Uluslararası Standartlar Organizasyonu
MFI	Eriyik Akış İndeksi
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
MPa	Mega Paskal
Cl	Klor
Br	Brom
F	Flor
I	İyot

Semboller Listesi

°C	Santigrat
g/cm^3	Gram/santimetreküp
g/mol	Gram/mol
%	Yüzde
μm	Mikron
s	Saniye
ρ	Yoğunluk

Bölüm 1

Giriş

Polipropilen (PP), üstün fiziksel, mekanik, termal ve elektriksel özelliklerinden dolayı birçok farklı ticari uygulamada en yaygın kullanılan poliolefin grubunda yer alan ticari termoplastik polimerlerden biridir. Karbon bakımından zengin, organik yapısı nedeniyle aynı zamanda oldukça yanıcıdır.

Her yıl ortalama 4.400 kişi yangınlarda hayatını kaybetmektedir. En fazla risk altındaki kişiler, bir yangın durumunda kaçması en zor olan çocuklar ve yaşlılardır. Bu yüzden özellikle çocukların ve yaşlıların çoğunlukla bulunduğu yerlerde (huzurevi, hastane, çocuk oyun parkı vb.) aleve dayanımı yüksek, güç tutuşur polimer tabanlı malzemelerin kullanımı zorunlu hale getirilmiştir. Yangınlarda en yaygın ölüm nedenleri: %50 gaz veya duman kaynaklı, %25'i yanıklardan, %20'si ise hem yanık hem de duman kaynaklıdır. Ölümlerin %5'inin nedeni belirlenememektedir. Yangın kaynaklı toplam ekonomik zararın Avrupa kıtasında yıllık yaklaşık 25 milyar Euro olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle malzemenin tutuşabilirliğinin, tutuşmayı engelleyen, yanma hızını veya yanma mekanizmasını azaltan çeşitli alev geciktiriciler tarafından azaltılması gerekmektedir. Yangın riskini asgariye indirmek için düzenlenen yeni yönetmeliklerle birlikte alev geciktirici dolgu malzemelerinin kullanım alanları ve miktarları gün geçtikçe artış göstermektedir [1,2]. Özellikle, 1900'lerin başından itibaren, polimer kullanımının hayatımızda fazlasıyla yer etmesiyle birlikte, alev geciktiricilere olan ihtiyaç aynı oranda artmıştır. Ticari polimerik malzemelerin yangın esnasında tutuşmasını engellemek, malzemenin yanmasını geciktirmek ve/veya kaçış süresini artırmak için alev geciktirici kullanımı artmaktadır. Pazar araştırmasına göre, alev geciktiricilerin yıllık tüketimi şu anda 1,5

milyon tonun üzerindedir, bu da yaklaşık 1,9 milyar Euro'luk bir satış hacmine eşdeğerdir [3].

Plastik sektöründe, mineral bazlı-inorganik, organik, halojen içeren veya fosfor içeren birçok alev geciktirici katkı çeşidi kullanılmaktadır. Son yıllarda plastik malzemelerde artan oranda kullanılan halojensiz alev geciktiricilerin kullanımı, geleneksel halojenli alev geciktiricilerin yerini almıştır. Bunun nedeni ise, yeni düzenlemeler ile birlikte tercih edilen hatta bazı ülkelerde kullanımı zorunlu olan halojensiz alev geciktiricilerin yüksek yanma direnci göstermesi ve zehirli gaz oluşumununun engellemesi vb. özelliklere sahip olmasıdır. Halojenli yanma geciktiriciler, çok çeşitli polimerlerde çok etkilidir; bununla birlikte, toksik, kalıcı ve biyobirikimli oldukları bilinmektedir. Termal stres altında, yanma sırasında toksik olan halojenli dioksinler ve furanlar üretirler. Yarı uçucudurlar ve tozuma ile soluma yoluyla insan maruziyetine yol açabilirler. İşlenmiş ürünlerle deri teması yoluyla insan vücuduna emilebilirler. Ayrıca ince filmler oluşturarak duvarlara ve pencerelere tutunabilirler. Düzenli depolama durumunda, suya ve toprağa sızabilirler ve bu nedenle besin zinciri yoluyla bitki ve hayvanlara geçebilirler [4,5].

Endüstri artık halojenli yanma geciktiricilere alternatif olarak halojensiz yanma geciktiricilere (HFFR'ler) odaklanmıştır Halojensiz mineral bazlı alev geciktiriciler çevre dostudur. Zehirli ve aşındırıcı gazları emer. Yandıklarında su, karbondioksit ve zararsız metal oksit açığa çıkarırlar [6,7].

Piyasada halojensiz yanma geciktirici kompaundlar içerisinde en yaygın olarak alüminyum hidroksit (ATH) ve magnezyum hidroksit (MDH) kullanılmaktadır. Bütün mineral bazlı yanma geciktirici kompaundlarda mineral oranı, istenilen yanma geciktirici standartlarını (UL94 V0) karşılayabilmesi için ağırlıkça %60-70 oranında kompaund içerisine yüklenmelidir. Polimer oranı azaldıkça malzeme mekanik anlamda güçsüzleşmekte; kopmada uzama, çekme dayanımı ve eğme dayanımı gibi değerleri gerilemektedir. Bu da son ürünün mukavemetini zayıflatmakta ve kullanım yerinde sınırlamalara neden olmaktadır. Ayrıca bozunma sıcaklığı 180-200 santigrat arasında olan ATH, erime noktası bu değerlerin üzerinde olan polimerlerle dışarıya saldığı su nedeniyle uyumlu olarak kullanılamamaktadır. Bozunma sıcaklığı 300 santigrat üzerinde olan MDH ise yüksek maliyeti nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu katkılar piyasada uygun fiyatları nedeniyle şimdilik alternatifsizdir. Ancak dar işleme

sıcaklıkları ve düşük mekanik dayanımları ciddi endüstriyel sorunlardır. Bu da konuyu, problemleri çözüm bekleyen, yeniliğe açık bir alan olarak konumlandırmaktadır.

Yıllar boyunca çok sayıda etkili halojensiz formülasyon geliştirilmiş olmasına rağmen, bunların hiçbiri her zamankinden daha zorlu pazarların ve yönetmeliklerin tüm gereksinimlerini tam olarak karşılayamadı. Bu nedenle halojensiz, ucuz, güvenli ve düşük yüklemede etkili yeni sistemlere hala ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, polipropilenin alev geciktiriciliğini iyileştirmek amacıyla, halojensiz alev geciktiricilerden mineral bazlı huntit/hidromanyezit (H/H) ile fosfor-azot bazlı şişen alev geciktiricilerin sinerjik olarak birarada kullanımı araştırılmıştır. Doğal oluşumlar olan huntit ve hidromanyezit karışımları yaygın olarak kullanılan mineral dolgulu yanma geciktiricilere (alüminyum hidroksit (ATH) ve magnezyum hidroksit (MDH) alternatif olarak piyasada bulunmaktadır. Huntit/hidromanyezitin dünyada bilinen en büyük yatakları Türkiye'de bulunmaktadır. H/H endotermik olarak su ve karbondioksit salarak, üstün yanma geciktirici özellik gösterir. H/H ve fosfor-azot bazlı alev geciktirici karışımları, PP'ye farklı yükleme seviyelerinde dahil edilerek, polimerik kompozitlerin alev geciktiriciliği, mekanik ve termal özellikleri gibi çeşitli özellikleri üzerindeki etkisi test edilmiştir. Polipropilen, çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan önemli bir polimer olduğu için matriks malzeme olarak seçilmiştir.

Bölüm 2

Polimerlerin Yanıcılığı ve Alev Geciktiricileri

2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, özel elektriksel özelliklere sahip hafif, yüksek mukavemetli, esnek, kimyasal dirençli bileşikler olarak adlandırılır [8]. Polimerler doğal ve sentetik olarak iki sınıfta kategorilendirilebilir. Protein lifi, pamuk, selüloz ve yün, doğal polimerin meşhur örnekleri olarak bilinir. Sentetik polimerler yapılarına, işleme özelliklerine, polimerizasyon mekanizmalarının türüne veya uygulamalarına bağlı olarak farklı sınıflandırmalara ayrılabilir. Polimer ve polimerik malzeme terimleri, çok çeşitli özelliklere sahip hem doğal hem de sentetik çok geniş, geniş bileşik sınıflarını kapsar. Sentetik polimerleri ısıl işlem davranışlarına göre termoplastikler veya termosetler olarak iki kısma ayrılabilir. Termoplastikler, ısıtıldığında eriyen ve soğutulduğunda yeniden katılaşan polimerlerdir, termosetler ise ısıtıldığında erimeyen, ancak yeterince yüksek sıcaklıklarda geri dönüşümsüz olarak ayrışan polimerlerdir. Polimerler çok sayıda küçük moleküllerden oluşur [9].

Bu büyük molekülleri meydana getirmek için temel yapı taşları olarak kullanılan küçük moleküller monomerler olarak adlandırılır. Ayrıca monomerler tekrar eden birimler olarak da bilinir. Tekrar birimleri biraraya gelerek polimerleri oluşturur. Molekül yapısı polimerler için oldukça önemlidir. Örneğin Polietilen (tekrarlanan birim: -(CH2-CH2)-) ve polipropilen (tekrarlanan birim: -(CH(CH3)-CH2-), termoplastik olan en yaygın kullanılan sentetik polimerlerdir [10].

Polimerler genellikle organik bazlı malzeme oldukları için ve bileşimleri nedeniyle oldukça yanıcıdır. Alev alma özelliklerini geliştirmek için genellikle polimerik matrikslere alev geciktirici katkı maddeleri eklenir.

2.2 Polimerlerin Yanma Davranışları ve Bozunması

Yanma, ilgili faz boyunca yayılma kabiliyetine sahip oksidatif karakterdeki genel ekzotermik reaksiyonlara verilen terimdir. Yanma süreci kontrolsüz hale geldiğinde, genellikle yangın terimi ile tanımlanır [11].

Plastik malzemelerin yanması, bozunma noktasına kadar ısıtılmasıyla başlayan bir prosestir. Yanma sürecini sürdürmek için gerekli olan, ateşleme kaynağı, yakıt (yanıcı madde) ve oksijen olmak üzere üç kritik kaynak bulunmaktadır (Şekil 2.1).

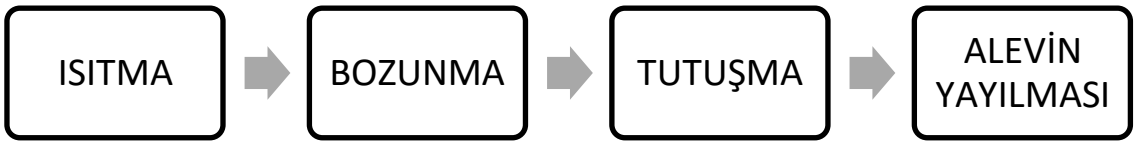
Şekil 2.1: Yangın üçgeni

Yangın üçgeni olarak adlandırılan bu yanma döngüsü için oksitleyici, yakıt ve enerji önemli faktörlerdir. Bir yangının var olması için bu yanma döngüsünün kapalı ve aynı zamanda her faktörün uygun miktarda ve biçimde, tek bir yerde birlikte olması gerekmektedir. Yakıtın yanması için gaz veya buhar halinde bulunması gerekir. Üçgenin oksitleyici kısmı da yanmayı desteklemek için uygun formda olmalıdır. Atmosferik oksijen veya oksitleyici bir ajandan veya halojenlerden birinden salınan oksijen olabilir. Ayrıca yakıtın sıcaklığını tutuşma sıcaklığına yükseltmek için enerji de önemli bir faktördür. Birçok polimer bazı uygun tutuşturma kaynaklarına maruz kalırsa, hava veya oksijende kendiliğinden yanmaya maruz kalır. Yanma üçgeni döngüsü, bahsedilen kaynaklardan herhangi biri izole edildiğinde kendiliğinden durabilir.

Polimerin yanması ve alev geciktirme, piroliz ve termal-oksidatif bozunmayı içeren termal bozunma süreçleriyle yakından ilişkilidir. Yanma işlemi, ısı üretim hızı, yüzeye

ısı transfer hızı, yüzey alanı ve bozunma hızı gibi değişkenler tarafından yürütülür [12]. Şekil 2.2'de polimerin yanmasını gösteren 4 sürece yer verilmiştir. Polimerin yanma döngüsü ısıtılması, bozunması, tutuşması ve alevin yayılması olarak tanımlanır.

Polimerin yanma sürecinde, polimer ayrışmaya başladığı ve gaz halinde ürünler verdiği belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Polimerin termal bozunması yani kovalent bağ ayrışması, enerji girişi gerektiren endotermik bir olgudur. Sisteme sağlanan enerji, kovalent olarak bağlı atomlar arasındaki bağlanma enerjisinden daha yüksek olmalıdır (çoğu C-C polimeri için 200 ile 400 kJ/mol). Kıvılcım veya alev gibi harici bir kaynağın varlığı tutuşmaya neden olur. Ateşleme kendiliğinden de oluşabilir.



Şekil 2.2: Yanma işlemi illüstrasyonu

Polimer bozunması, biyobozunma, piroliz, oksidasyon, mekanik, foto ve katalitik bozunma olarak çeşitlilik göstermektedir. Polimer, kırılabilecek birçok farklı bağa ve bağ türüne sahiptir. İlk kırılma eğiliminde olan bağlar, zincirdeki en zayıf halkayı oluşturanlardır. Yan grup eliminasyonu, istatistiksel parçalanma ve depolimerizasyon, polimerlerin termal bozunmasının üç ana yolu olarak tanımlanır.

Yan grup eliminasyonu iki adımda oluşur. İlk adım, polimerin omurgasına bağlı yan grupların ortadan kaldırılmasıdır. Örneğin, Polivinil klorürün termal bozunmasının ilk adımı, hidrojen klorür oluşturmak için yan grupların ortadan kaldırılmasıdır. Yan gruplar kaldırıldığında, bir polien makromolekül kalır.

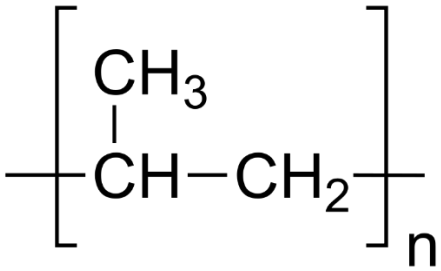
İstatistiksel parçalanma, polimerlerin önemli bir bozunma mekanizmasıdır. Depolimerize olmayan polimerler, termal stresle parçalara ayrışır, bu da tekrar daha küçük parçalara bölünür ve bu böyle devam eder. Serbest monomerik birimler oluşmadan polimerizasyon derecesi azalır. İstatistiksel parçalanmanın başlangıcı, kimyasal, termal veya mekanik aktivasyon veya radyasyon ile oluşur.

Polimerin omurgasında bir serbest radikalin oluşması, polimerin doymamış küçük moleküller oluşturmak üzere kesilmesine ve polimer omurgası üzerindeki serbest radikale yayılmasına neden olur. Polimetakrilat ve polistiren bu mekanizma ile bozunur. Depolimerizasyon mekanizması, kapalı bir reaksiyon sisteminde belirli bir sıcaklıkta monomer ve polimer arasındaki dengeye ulaşılana kadar devam eder [13].

2.2.1 Termoplastik Polipropilenin Yapısı ve Termal Ayrışması

Polipropilen (PP), önemli bir poliolefin olarak bilinir. Bu çalışmada, PP'nin alev geciktirici özellikleri incelenmiş olup, bu bölümde PP'nin ayrışması, özellikleri ve uygulamaları verilmiştir.

PP'nin molekül yapısı Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Polipropilenin molekül yapısı [14]

Polipropilen, olağanüstü fiziksel, kimyasal, mekanik, termal ve elektriksel özelliği ve karakteristiği nedeniyle inşaat, elektronik ve ulaşım endüstrilerinde yaygın olarak uygulanan bir malzemedir [15].

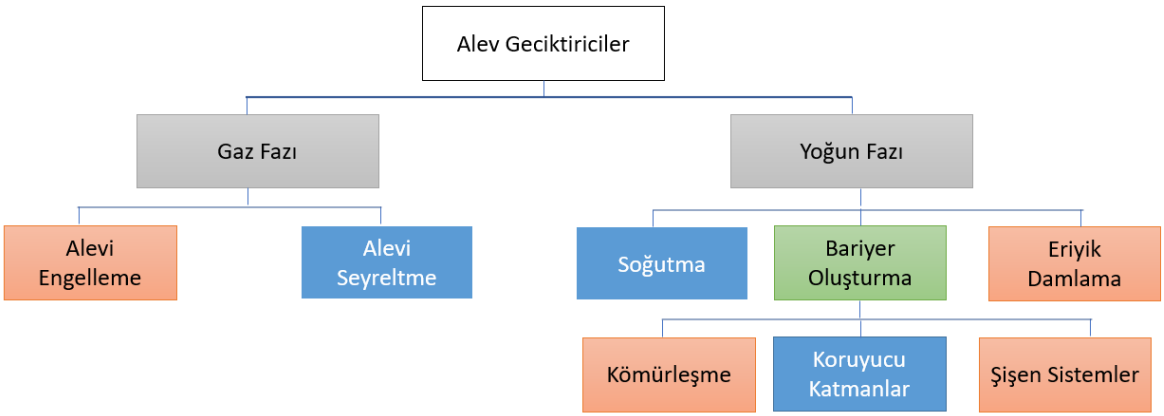
PP, -10°C cam geçiş sıcaklığına, 173°C erime sıcaklığına, 25°C'de 0.85 g/cm^3 amorf yoğunluğa ve 0.95g/cm^3 kristal yoğunluğa sahiptir. Moleküler ağırlığı da 42.08 g/mol'dür [14].

PP, poliolefinlerin oksidatif olarak en kararsızlarından biri olarak bilinir. Üçüncül karbon atomlarının varlığı nedeniyle yüksek sıcaklık ve güneş ışığının etkisi altında oksidatif bozulmaya karşı çok hassastır. PP'nin bozunması, radikal olmayan ürünlere yol açan başlatma, yayılma, zincir dallanması ve sonlandırma adımlarını içerir [16].

Bununla birlikte, karbon bakımından zengin, organik yapısı nedeniyle aynı zamanda oldukça yanıcıdır ve bu nedenle, malzemenin tutuşabilirliğinin, tutuşmayı engelleyen ve yanma hızını veya yanma mekanizmasını azaltan çeşitli alev geciktiriciler tarafından azaltılması gerekir.

2.3 Polimerlerin Alev Geciktirici Etki Mekanizmaları

Polimerin yanması, alev geciktirici kaktı kullanımı ile önlenmeli, hatta bastırılmalıdır. Yanma işlemi esnasındaki, ısıtma, bozunma, tutuşma ve alevin yayılması aşamasında alev geciktirici katkıların kulllanımı yanmayı engeller. Farklı alev geciktirici sistemler her malzemede farklı şekillerde çalışır. Alev geciktiriciler, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi gazda veya yoğun fazda etki gösterirler. Polimerik bir malzemenin yanması oldukça karmaşık bir işlemdir. Alev geciktiriciler kimyasal yapı bakımından birbirinden farklıdır ve genel etki mekanizmaları birkaç alev geciktirici sınıfına uygundur. Gaz fazında, yoğunlaşmış fazda ve iki faz arasındaki ara fazlarda meydana gelen, birbiriyle ilişkili veya bağımsız aşamayı içeren işlemdir.



Şekil 2.4: Alev geciktirici etki mekanizmalarının sınıflandırılması

Alev geciktiriciler işlevlerine göre seyreltme, soğutma veya koruyucu katmanlar oluşturarak yangını fiziksel olarak engelleyenler (Şekil 2.4'te gösterilen mavi renkli kutular) ve malzemenin yanmasını durdurmak için gaz ve yoğun fazda kimyasal reaksiyonlar kullananlar olarak ikiye ayrılabilir (Şekil 2.4'te gösterilen kırmızı renkli

kutular). Alev geciktiriciler, yapılarına bağlı olarak fiziksel veya kimyasal olarak hareket edebilirler.

Bariyer oluşumu (Şekil 2.4'te gösterilen yeşil renkli kutu), kimyasal reaksiyonlarla çalışan kömürleşme ve şişmeyi ve fiziksel eylemle çalışan koruyucu katmanları içerir. Alüminyum veya magnezyum gibi bazı alev geciktiriciler hidroksitler, neredeyse sadece fiziksel bir etki şekli gösterirler. Sadece kimyasal etki modu ile hareket eden alev geciktirici yoktur. Kimyasal mekanizmalara her zaman, en yaygın olarak yakıtın endotermik ayrışması veya seyreltmesi olabilen bir veya birkaç fiziksel mekanizma eşlik eder. Birkaç mekanizmanın kombinasyonlarından oluşan sinerjistik etkiler olabilir [17].

2.3.1 Fiziksel Etki Modu

Yanma işleminin fiziksel eylemle geciktirilmesinin birkaç yolu vardır:

Soğutma: Reaksiyon ortamının polimer yanma sıcaklığının altına soğutulması, yanmanın enerji dengesini etkiler. Alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit, neredeyse tamamen fiziksel etki modu gösteren endotermik olarak bozunan alev geciktiricilerdir. Endotermik reaksiyonlar, malzemeyi desteklemek için gerekli olanın altındaki bir sıcaklığa soğutur. Alevde örtme eylemi gerçekleştiren yanıcı olmayan uçucu ürünler veren oldukça endotermik bir süreçte ayrışırlar [18,19]. Oluşturulan örtü kaplama, oluşan ısıyı uzaklaştırır ve alt tabakayı, yanma sürecini sürdürmek için gereken sıcaklığın altına soğutur.

Koruyucu tabaka oluşturma: Katkı maddeleri ısı kaynağından malzemeye olan ısı transferini azaltarak fiziksel bariyer adı verilen koruyucu tabaka oluşturabilir. Bu tabaka (katı veya gaz) katı fazı soğutur ve yanıcı uçucu gazların ve oksijenin transferini engeller. Sonuç olarak, üretilen bozunma gazlarının miktarı azalır. Bu etki, şişme fenomeninin ilkesi olarak bilinir. Pirolizlerine bağlı olarak, fosfor katkı maddeleri koruyucu bir camsı bariyer oluşturabilir. Amonyum polifosfatlar, boratlar ve silikatlar bu şekilde çalışır [20,21].

Seyreltme: Ayrışma sırasında su buharı (metal hidroksitler) veya karbon dioksit (kalsiyum karbonat) gibi soy gazlar üreten soy maddelerin (dolgu maddeleri) ve alev

geciktirici katkı maddelerinin eklenmesini içerir, yakıtın katı halde seyrelmesine ve indirgenmesine neden olur [22].

2.3.2 Kimyasal Etki Modu

Yanma sürecini engelleyen en önemli kimyasal reaksiyonlar gaz ve yoğun fazlarda meydana gelir.

Yoğun Faz Reaksiyonu: Kömürleşme, alev geciktiricinin polimer yüzeyinde karbonlu, gözenekli bir kömür tabakası oluşturduğu en yaygın yoğun faz eylemidir [23]. Alternatif olarak, şişen sistemler, bozunan polimer zincirlerinin kimyasal dönüşümü ile polimerin yüzeyinde genişlemiş karbonlaşmış veya camsı bir tabakanın oluşmasına neden olabilir. Genellikle, şişen sistemler, bir katalizör (asit kaynağı), kömürleştirici madde ve yanıcı (köpürtücü) madde olmak üzere üç temel bileşenlerine dayanır [24,25].

Gaz Faz Reaksiyonu: Yanma işleminin radikal reaksiyonları gaz fazında meydana gelir. Alev inhibisyonu, alevde radikal zincir reaksiyonlarının dallanmasından sorumlu olan H·, OH· gibi oldukça reaktif türlerle reaksiyona girerek yanma sürecini engelleyen spesifik radikallerin (örneğin Cl·, Br·) etkisiyle ilerler. Bu sayede daha az reaktif hatta inert moleküller oluşur ve alevdeki reaktif radikallerin konsantrasyonu kritik bir değerin altına düşer ve alev söner. Serbest radikalleri söndürmede etkili olan hidrojen halojenürleri serbest bırakan genellikle halojen içeren alev geciktiricilerdir [26].

Halojenliler, fosforlu ve antimonlu alev geciktiriciler buhar fazında, ekzotermik süreçleri kesintiye uğratmak ve yanmayı bastırmak için radikal bir mekanizma ile hareket eder. Fosfor ayrıca gaz halindeki ürünlerin aleve yayılmasını önlemek ve polimer yüzeyini ısı ve havadan korumak için bir bariyer görevi gören yüzeyde kömür oluşumunu teşvik eden yoğun fazda da hareket edebilmektedir.

2.4 Polimerler İçin Temel Alev Geciktirici Katkılar

Polimerler, karbon bakımından zengin, organik yapısı nedeniyle oldukça yanıcıdır ve bu nedenle, malzemenin tutuşabilirliğinin, tutuşmayı engelleyen ve yanma hızını veya yanma mekanizmasını azaltan çeşitli alev geciktiriciler tarafından azaltılması gerekir [15]. Polimerik malzemeler için yaygın olarak kullanılan organik, inorganik, mineral, halojen içeren veya fosfor içeren çeşitli tipte alev geciktiriciler kullanılmaktadır.

Alev geciktiricinin rolü, malzemenin tutuşmasını önlemek değildir. Alevin yayılma hızını minimumda tutmak ve sürekli yanmayı önlemektir. Bu nedenle alev geciktiriciler, polimerin tutuşmaya karşı direncini artırarak alevin yayılmasını önleme eğilimindedir. Bu sebeple ideal bir alev geciktirici katkının aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması gerekmektedir [27].

- Günümüzde gittikçe artan taleplerden biri olan düşük toksisiteye sahip olmalı ve herhangi bir sağlık tehlikesine neden olmamalıdır.

- Küçük parçacık boyutlu ve renksiz olmaları tercih edilmektedir.

- İşlem sıcaklıklarında termal olarak kararlı olmalı ve bağlandığı polimer ile uyumlu olmalıdır.

- Bağlandığı polimerin mekanik özelliklerini iyileştirmeli en azından korumalıdır.

- Kullanılabilir ve uygun maliyetli olmalıdır.

2.4.1 Halojenli Alev Geciktiriciler

Geleneksel olarak kullanılan halojen bazlı alev geciktiriciler Avrupa ve ABD'den gelen düzenlemeler ile çevresel ve sağlıkla ilgili sorunlar nedeniyle kısıtlanmış olmasına rağmen halojenli alev geciktiriciler hala polimerlerle birlikte yaygın olarak kullanılmaktadır fakat yandıkları zaman çevreye yaydıkları yüksek duman konsantrasyonu ve CO üretimi halojenli alev geciktiricilerin son yıllardaki rollerini ve önemini azaltmıştır [4,5]. Halojenli alev geciktiriciler doğurganlığın azalması, doğum kusurları, öğrenme bozuklukları dahil olmak üzere üreme, tiroid, endokrin, gelişimsel ve nörolojik bozukluklara neden olur [28–30]. Bu nedenle, bu katkı maddelerinin

üretimi, pazarlanması ve kullanımı bazı Avrupa ülkelerinde halihazırda yasaklanmış veya kaldırılma sürecindedir [31,32].

Dört sınıf kimyasal bileşik, flor, klor, brom veya iyot içeren halojenli alev geciktiriciler olarak kullanılabilir. Etkililikleri şu şekilde derecelendirilir: I> Br> Cl> F [33]. İyotlu geciktiriciler çok düşük termal kararlığa sahiptir ve çoğu polimer işleme sırasında ayrıştığı için ticari polimerle işlenemez. Termal kararlılıklarının çok düşük olması gerçeğinden dolayı nadiren kullanılır. Buna karşılık, flor türevleri çok geç ayrışır. Florlu geciktiriciler normalde diğer polimerlerden daha stabildir ve flor radikalleri veya hidrojen florür salmaz ve bu da brom ve klor formülasyonlarını en kullanışlı hale getirir. Brom, karbon ile bağı klordan daha zayıftır. Bu nedenle yanma esnasında daha etkilidir ve yanmanın daha erken bir aşamasında müdahale edebilir fakat bromlu alev geciktiriciler diğerlerinden daha pahalıdır [34].

2.4.2 Antimon Trioksit

Antimon trioksitler (Sb_2O_3) tek başına kullanıldıklarında alev geciktirici özelliklere hiçbir etkisi yoktur. Özellikle halojenli alev geciktiriciler için etkili bir sinerjisttir. Katalizör görevi görür ve halojenli alev geciktiricilerin aktif moleküllere parçalanmasını kolaylaştırır. Antimon trioksit ve halojenli alev geciktirici kombinasyonu, en önemli sinerjik alev geciktirici kombinasyonlarından birini gösterir. Halojen kaktı yüklemesini azaltmak için bromun antimon [35], çinko [36], kalay [37], demir oksitler [38], klorlu parafinler [39,40] ve/veya nitrojen ve fosfora bazlı şişen sistemler [41] geliştirilmiştir. Özellikle antimon trioksit hem yoğuşmuş hem de gaz fazında etki göstermesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca halojenli katkılarka reaksiyona girerek, kendileri de yangının alev fazını besleyen yüksek enerjili H+ ve OH- radikallerini ortadan kaldırmada doğrudan etkili olan uçucu antimon halojen bileşikleri üretir, böylece halojenli alev geciktiricilerin alev geciktirme etkisini güçlendirir.

Bir örnek çalışmada bromlu halojenli alev geciktirici katkı ile antimon trioksit birlikte sırasıyla ağırlıkça %20 ve ağırlıkça %7 kullanıldığında UL94 V0 sınıflandırmasına ulaşılabileceğini göstermiştir [42].

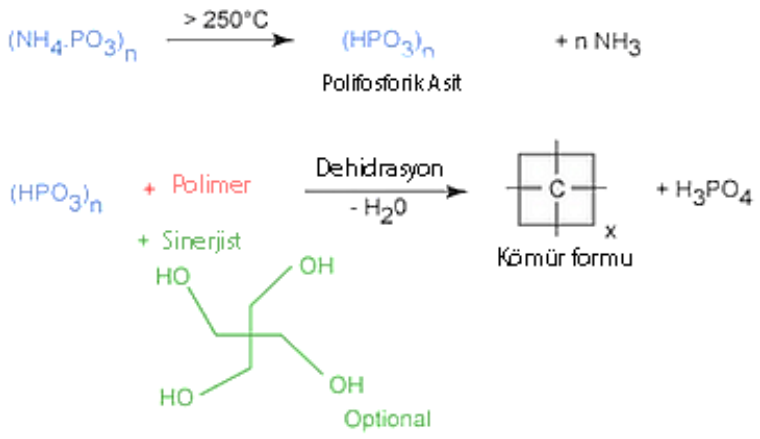
2.4.3 Fosfor Bazlı Şişen Alev Geciktiriciler

"Şişmek" terimi, Elizabeth döneminde trajedi yazarı John Webster tarafından "malzemenin büyümesi ve ısıya karşı hacminin artması" veya "malzemenin genişleyen bir etki göstermek için köpürmesi" şeklinde iki anlamda tanımlanmıştır. Malzemeler kritik bir sıcaklığın ötesinde ısıtıldığında, şişmeye ve ardından genişlemeye başlar. Bu işlemin sonucunda, alttaki malzemeyi ısı akışının veya alevin etkisinden koruyan yüzeyde köpüklü hücresel kömürleşmiş bir tabaka meydana gelir. Şişen alev geciktiriciler, polimerin daha fazla yanmasını engelleyen polimer yüzeyinde köpüklü çok hücreli bir kömür oluşumunu sağlayan bir mekanizma ile işlev görür. Malzemenin yüzeyinde oluşan kömür köpüğü, gaz halindeki piroliz ürünlerinin yanma bölgesine difüzyonunu yavaşlatan ısı ve oksijene karşı etkili bir bariyer görevi görür [43–45].

Fosfor, alev geciktirici özelliklere sahip hem organik hem de inorganik maddelerde bulunur. Fosforun birkaç oksidasyon durumu vardır ve bu okside malzemeler, malzemenin alev geciktirici özellik kazanmasını sağlar. Fosfin oksitler, fosfonyum bileşikleri, fosfinler, fosfonatlar, fosfitler, elemental kırmızı fosfor ve fosfatların tümü alev geciktirici olarak kullanılır. Fosfor içeren alev geciktiriciler, düşük duman emisyonu, düşük toksisite ve yanma sonrası kararlı bir karbonize tabaka oluşumu gibi mükemmel özelliklere sahip halojensiz alev geciktiricilerin önemli bileşenleridir [5,6]. Kömürleşmiş katman, karşılık gelen polimerin daha fazla pirolizini önleyebilir ve ayrıca termal olarak ayrıştırılmış dahili ürünlerin gaz fazına difüzyonunu da inhibe edebilir [7].

Kimyasal içerikli alev geciktiricilerden polifosforik asit ve amonyağın inorganik tuzundan sentezlenen, yüksek moleküler ağırlıklı amonyum polifosfat (APP) günümüzde endüstriler arasında artan oranda ilgi görmektedir. Daha düşük maliyetle, polimer matriksine daha az yüklemeleri ve mükemmel işlenebilirliği nedeniyle diğer alev geciktiricilere göre tercih edildiği bilinmektedir. En önemlisi, APP halojen içermeyen bir alev geciktiricidir ve bu nedenle piyasadaki brom ve klor içeren halojenli ürünlere göre çevre açısından faydalı, insan ve diğer canlıların sağlığına duyarlı, yanma sırasında daha az toksik gaz ve duman ürettiği bulunmuştur [46]. APP içeren polimerik kompozitler ateşe maruz kaldığında, APP önce polifosforik asit ve amonyağa ayrışır. Polifosforik asit daha sonra hidroksil grubu veya hidroksietil

siyanüratlar veya siklik üre-formaldehit reçineleri gibi diğer sinerjist gruplarıyla reaksiyona girerek stabil olmayan bir fosfat ester oluşturur [47]. Fosfat esterin dehidrasyonu üzerine, polimerik malzemelerin yüzeyinin üzerinde ısı kaynağına karşı bir karbon köpüğü oluşumunu içeren kömürleşme meydana gelir [48]. Şekil 2.5'te şişen alev geciktirici mekanizmasını gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Şişen alev geciktirici mekanizması

Teorik olarak, şişen bir alev geciktiricide üç ana bileşene ihtiyaç vardır:

1. İnorganik asit, asit tuzu veya karbonlaştırıcı maddenin dehidrasyonunu artıran diğer asitler gibi bir asit kaynağı (örneğin; amonyum polifosfat)

2. Kömür haline gelmek üzere asit kaynağı tarafından dehidre edilecek olan bir karbonhidrat olan bir karbonlaştırıcı madde (örneğin; polialkoller)

3. Polimerin hacminin artması ve şişmiş çok hücreli bir tabakanın oluşumu ile sonuçlanan gazı serbest bırakmak için ayrıştırılacak bir şişirme maddesi (örneğin; melamin) [49].

Şişen sistemler son yıllarda artan bir ilgi görmüştür. Polipropilen için fosfor-azot kombinasyonlarına dayalı birkaç şişen sistem mevcuttur. Bunlar;

- Amonyum polifosfat (APP) + pentaeritritol (PER) [50],
- APP + melamin + PER [51],
- APP + triazin [52],

- Diamonyum pirofosfat + PER [53],
- Melamin + kendinden alev geciktirici polimer [54],
- Makromoleküler kömür oluşturucu sistem [55] veya melamin fosfat + PER [56]

Bunlar arasında en yaygın şişen sistem olarak, PER'nin kömür oluşturucu madde olduğu ve amonyum polifosfat [50] ve diamonyum pirofosfatın [53], hem asit kaynağı hem de şişirme maddesi olarak görev yaptığı kombinasyonları kullanılmaktadır. Genellikle PP'de tek başına kullanılan fosfor bileşikleri çok etkili değildir ancak fosfor içeren şişen sistemler oldukça etkilidir. Şişen sistemlerin en büyük avantajları, yüksek termal kararlılıkları (yaklaşık 260 °C) ve halojenli alev geciktiricilere kıyasla yüksek UV kararlılığının olmasıdır [57].

2.4.4 Mineral Esaslı Alev Geciktiriciler

Mineral esaslı alev geciktiriciler yandıkları zaman çevre ve insan sağlığı için zararsız metal oksit, karbondioksit ve su salmaktadırlar. Dünyadaki alev geciktirici tüketiminin büyük kısmını toplam alev geciktiri tüketiminin yarısı olan metal hidroksitler oluşturmaktadır [58]. Metal hidroksitler arasında alüminyum trihidroksit ($Al(OH)_3$, ATH) ve magnezyum dihidroksit ($Mg(OH)_2$, MDH) en yaygın olarak bilinenlerdir [59]. Alüminyum ve magnezyum hidroksit gibi en yaygın olarak kullanılan inorganik alev geciktiriciler, fiziksel yollarla yanma sürecini etkiler. Organik bileşiklerin aksine, inorganik bileşikler ısının etkisi altında buharlaşmazlar; bunun yerine çoğunlukla endotermik reaksiyonlarda su, karbon dioksit, kükürt dioksit, hidrojen klorür gibi yanıcı olmayan gazlar vererek ayrışırlar [60].

2.4.4.1 Alüminyum Trihidrat ve Magnezyum Hidroksit

ATH ve MDH, güçlü duman bastırma özellikleri ile birlikte polimerler için halojensiz alev geciktirici katkı maddesi olarak önemli bir potansiyele sahiptir. ATH genellikle, teknik olarak yüksek dolgu içeriğinin mümkün olduğu ve işlem sıcaklıklarının 180-200°C'yi geçmediği uygulamalarda kullanılır. Düşük maliyetli, çevresel olarak kabul edilebilir ve polimerik sistemlere dahil edilmesi kolaydır. Daha düşük maliyeti ve daha

az duman üretimi nedeniyle MDH'a göre geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir, ancak daha düşük termal stabilite sergilediği için polipropilen ile işlenmeye daha az uygundur.

ATH, 180 ile 200°C sıcaklık aralığında ayrışmaya başlar. Alüminyum oksit ve su, ATH'nin bozunma ürünleridir. ATH, $Al_2O_3.3H_2O$ olarak formüle edilmiştir. Alüminyum kalıntısı, koruyucu bir bariyer oluşturmak için birikmektedir.

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \qquad (2.1)$$

MDH, en yaygın olarak kullanılan ikinci yangın geciktirici dolgu maddesi olarak bilinir. ATH'den daha pahalıdır, ancak daha yüksek bir bozunma sıcaklığına sahiptir (yaklaşık 300°C). Bu özellik, yüksek işlem sıcaklıklarıyla karşılaşıldığı termoplastik uygulamalarda kullanım için daha uygun hale getirir. Özellikle MDH, bazı tel ve kablo uygulamalarında, polipropilen ve poliamidlerde kullanılmaktadır [61]. Magnezyum dihidroksit (MDH) gibi metal hidroksitler, endotermik olarak ayrışır ve yanma işlemi sırasında su moleküllerini gaz fazına bırakır.

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \qquad (2.2)$$

Genel olarak, poliolefinler için inorganik hidroksitlerin genel kusuru, bunların taşıyıcı polimer ile uyumsuzluklarıdır. Homojen olarak karışabilirliğini geliştirmek ve mekanik, elektriksel ve alev geciktirici özelliklerini olumlu yönde etkilemek için inorganik hidroksitler, stearik asit [62,63], silanlar [64,65] veya titanatlar [66] gibi yağ asitleri ile yüzeyleri kaplanmaktadır. Yüzey işlemine alternatif bir çözüm, kontrollü çökeltme ile partikül boyutu, partikül boyutu dağılımı veya partikül şekli gibi fiziksel özelliklerinin optimizasyonudur.

Polipropilende UL94 V0 oranı elde etmek için önemli miktarlarda kullanılmaları gerekmektedir. ATH ve MDH, yüksek yüklemelerde (tipik olarak ağırlıkça %40 ila 60) etkili bir alev geciktirici ve duman bastırıcı olabilir. Uygun alev geciktiriciliği elde etmek için yükleme seviyeleri ağırlıkça %60'tan yüksek olmalıdır. Örneğin, polipropilen içinde ağırlıkça %57 magnezyum dihidroksit yüklemesi kullanılarak, azaltılmış duman emisyonu ile UL94 V0 sınıflandırmasını geçen bir formülasyon elde

edilmiştir [67]. Bununla birlikte, aynı zamanda, saf polipropilene kıyasla PP/$Mg(OH)_2$'nin eğilme ve gerilme mukavemeti azalmıştır. İyi malzeme özelliklerini muhafaza etmek ve magnezyum dihidroksitin yükleme seviyesini ağırlıkça yaklaşık %10 oranında düşürmek için geçiş metal oksitleri (örneğin nikel oksit) gibi sinerjistlere ihtiyaç vardır [68]. Ancak bu çözelti dolgu içeriğini azaltsa da aynı zamanda polimerin viskozitesini düşürme ve dolayısıyla damlama eğilimini artırma eğilimindedir. Ek olarak, nikel oksidin rengi, uygulama alanını daraltabilmektedir.

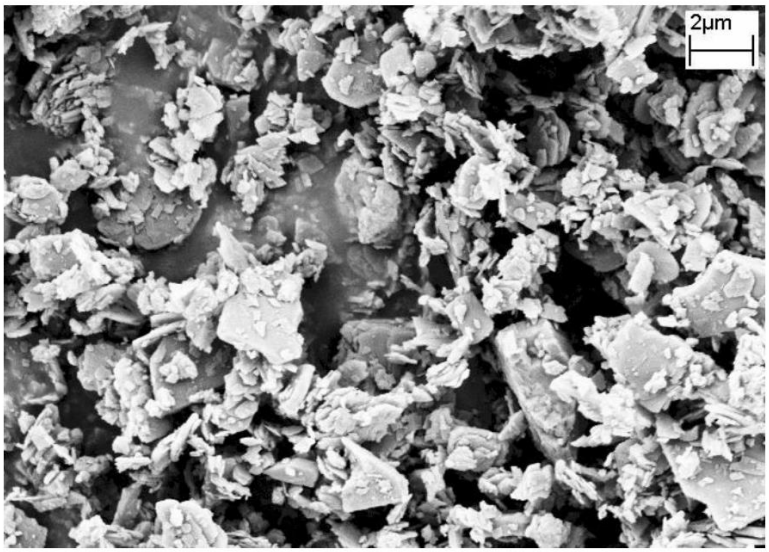
2.4.4.2 Huntit / Hidromanyezit

Huntit-hidromanyezitin dünyada bilinen en büyük yatakları Afyon-Denizli-Isparta'yı içine alan göller bölgesinde Türkiye'de bulunmaktadır. Huntit ve Hidromanyezit, özel magnezyum karbonat içeren minerallerdir. Hidromanyezit $Mg_5(CO3)_4(OH)_2.4H_2O$ magnezyum karbonat ve magnezyum hidroksitin bir karışımıdır. Hidromanyezit, ATH ve MDH'den daha geniş bir sıcaklık aralığında endotermik olarak su ve karbondioksit salarak, üstün yanma geciktirici özellik gösterir. Magnezyum ve kalsiyumun bir karbonatı olan huntit $Mg_3Ca(CO_3)_4$, aslında inorganik bir hidroksit değildir. Bu nedenle, hidroksitlere benzer bir yanma geciktirici performans sergilemez; yanma geciktiricinin üst düzey termal stabilitesine ihtiyaç duyulduğunda kullanılır, örneğin; daha yüksek işleme sıcaklıkları nedeniyle tek başına hidromanyezit ilavesinin uygun olmadığı kompozitler. Ayrıca, huntitin iyi duman bastırma özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur [69–71]. Huntit hidromanyezit dışında potansiyel alev geciktirici mineral dolgu maddelerinin fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Potansiyel alev geciktirici mineral dolgu maddelerinin fiziksel özellikleri [72]

Filler	Formula	T_{decomp}/°C	ΔH_{decomp}/kJ g^{-1}
Aluminium hydroxide	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	180–200	1300
Magnesium hydroxide	$Mg(OH)_2$	300–320	1450
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	430–450	1150
Nesquehonite	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	70–100	1750
Hydromagnesite	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	220–240	1300
Huntite	$Mg_3Ca(CO_3)_4$	400	980
Ultracarb	Hydromagnesite/ Huntite 60/40	220–400	1172
Boehmite	AlO(OH)	340–350	560

Doğada, hidromanyezit genellikle huntit ile karışık olarak tortullarda bulunur. Hidromanyezit tanecikleri, daha küçük boydaki yassı yapılı huntit tanecikleri içinde serpiştirilmiş olarak görülebilir. Sinerji yaratmak için birlikte kullanılabilirler. Huntit parçacıkları düz morfolojiye sahiptir ve hidromanyezit parçacıkları bloklu bir morfolojiye sahiptir. Şekil 2.6'da Huntit/hidromanyezit mineralinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünü göstermektedir. Daha büyük, bloklu parçacıklar hidromanyeziti temsil ederken, daha küçük, yassı parçacıklar Huntit'i temsil eder.



Şekil 2.6: Huntit-hidromanyezitin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü [59]

Hidromanyezitin yaklaşık 220°C ila 550°C arasında üç ayrışım aşaması vardır. Su ve karbondioksiti serbest bırakır, ardından hidroksit iyonu termal olarak ayrışır ayrılır ve magnezyum oksit kalıntısı bırakır [73].

$$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \,.\, 4H_2O \rightarrow Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 + 4H_2O \qquad (2.3)$$

$$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \rightarrow Mg_4\,(CO_3)_4 + MgO + H_2O \qquad (2.4)$$

$$Mg_4\,(CO_3)_4 \rightarrow 4MgO + 4CO_2 \qquad (2.5)$$

Huntit iki aşamalı bir süreçte ayrışır. 450°C ile 800°C arasındaki sıcaklıklarda karbondioksit açığa çıkarır. Huntit önce magnezyum okside ayrışır, daha sonra karbondioksit ve kalsiyum karbonata ayrışır, daha sonra kalsiyum karbonatın karbondioksit ve kalsiyum okside ayrışması meydana gelir [73].

$$Mg_3Ca(CO_3)_4 \rightarrow 3MgO + CaCO_3 + 3CO_2 \qquad (2.6)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + +CO_2 \qquad (2.7)$$

Endsütride, huntit ve hidromanyezit karışımı, iyi bilinen metal hidrat alev geciktiricilere kıyasla, ayrışma mekanizması ve morfolojisi ile avantajlara sahiptir. Huntit ve hidromanyezitin karışımları, özellikle ATH'nin işlemeye dayanamadığı ve MDH kullanımının çok pahalı olduğu boru ve kablo imalatında kullanılabilir. Bu, huntit ve hidromanyezitin işleme sırasında daha yüksek sıcaklıklar gerektiren polimerlerle kullanılabileceği anlamına gelir [73]. Maliyet olarak da huntit hidromanyezit karışımı hem ATH'dan hem de MDH'dan %50-150 oranlarında daha düşüktür. Bu da ürünün bir diğer avantajlı yönüdür. Günümüzde huntit ve hidromanyezit karışımı, ATH ve MDH kullanımının yerini gittikçe almaktadır. Bu tezin ana odak noktası, huntit ve hidromanyezit karışımlarıdır. Polipropilenin alev geciktiriciliğini arttırmak için halojensiz alev geciktiricilerden mineral esaslı huntit ve hidromanyezit ile fosfor bazlı şişen alev geciktiricilerin sinerjik olarak bir arada kullanımı araştırılmıştır.

2.5 Polimerlerin Yanıcılık Testleri

Yanabilirlik testleri, polimerik malzemelerin yanıcılık özelliklerini belirlemek için çok önemlidir. Bu testler bir malzemenin ateşle veya ısıyla temas ettiğinde veya malzemenin çevresinde bu etkenler var olduğunda, malzemenin ne kadar kolay tutuşacağını veya yanacağını belirler. Bu testlerin rolü ürünün yeterli bir yangın güvenliği performansına sahip olduğunu ve çeşitli yangın güvenliği yasaları ve standartlarına uygun olduğunu göstermektir. Polimerik malzemelerin yanıcılığı tutuşabilirlik, alev yayılımı ve ısı salınımı ile değerlendirildiğinden, yangın davranışını değerlendirmek için bu kriterlerden bir veya daha fazlasının ölçülmesi gerekmektedir [74]. Bu testler, küçük laboratuvar testlerinden, tezgâh ölçekli testlere ve tam ölçekli testlere kadar uzanır, ancak hiçbiri gerçek bir yangında çok çeşitli koşullar olduğu için ve tek bir test yalnızca belirli bir çeşit yangına odaklandığı için, yangın senaryolarının tamamını kapsamaz [75].

2.5.1 Küçük Ölçekli Laboratuvar Testleri

Küçük ölçekli yanıcılık testleri, malzemelerin ilk yanma aşamasını anlayabilmek için çok faydalı araçlardır. Ancak, gerçek yangın koşullarını doğrudan simüle etmek için yeterli değildirler.

2.5.1.1 DIN 4102-1 Testi

DIN 4102-1, çeşitli yapı malzemelerinin (kenar veya yüzey tutuşması) küçük bir aleve (20 mm yüksekliğinde) maruz kaldığında tutuşabilirliğini ölçen bir Alman test standardıdır [76].

Kenar ateşleme testinde, maksimum 60 mm kalınlığa sahip numune filmleri (boyut 190 mm × 90 mm), bir test odasının içine dikey olarak monte edilir ve bir gaz alevine (45° açı) tabi tutulur. Yanan damlamaları toplamak için numunenin altına bir filtre kâğıdı yerleştirilir. Alev 15 saniye süreyle uygulanır. Alev çıkarıldıktan sonra 20 s içinde alev 150 mm referans işaretine ulaşmazsa numune testi başarıyla geçer. Hasar uzunluğu, yanma süresi, yanan damlalar, ağırlık kaybı ve kâğıt tutuşması kaydedilir.

2.5.1.2 Limit oksijen indeksi tayini (LOI)

Limit Oksijen İndeksi testi oksijen ve nitrojen [O_2/N_2] karışımındaki malzemenin yanmasını destekleyecek minimum oksijen [O_2] konsantrasyonunu ölçer. ASTM D2863 uluslararası standardına göre, LOI, yanan bir numunenin üzerinden bir oksijen ve nitrojen karışımı geçirilerek cam tüpün merkezine dikey olarak yerleştirilmiş numunelerde belirlenir. Numune bir alevle tutuşturulur ve aşağı doğru ısıtılmamış malzemeye yanar. Oksijen/azot oranı, kritik bir seviyeye ulaşılana kadar oksijen içeriğini azaltarak değiştirilir. Daha yanıcı maddeler, daha az yanıcı maddelere göre daha düşük oksijen konsantrasyonlarında yanmaya devam eder. Bu nedenle, tersine, daha yüksek bir sınırlayıcı oksijen konsantrasyonu (LOI), daha fazla aleve dayanıklı malzemeyi gösterir [77]. Bazı polimerlerin LOI indeksleri örnekleri Tablo 2.2'de listelenmiştir.

Tablo 2.2: Seçilen polimerler için LOI ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı [6]

Polimer Adı	**Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı (°C)**	**LOI (%)**
Polietilen	350	18
Polipropilen	350	18
Polistiren	490	18
Polivinil klorür	450	42
Politetrafloroetilen	580	95
Poliamid 6'6	530	24

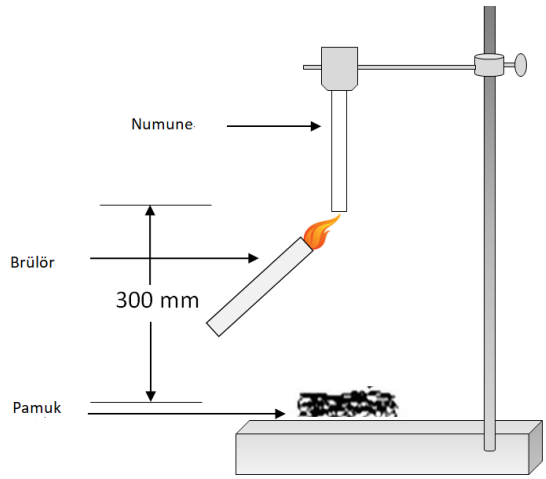
LOI değeri, plastiğin temel bir özelliği olarak kabul edilir, ancak plastiğin açık bir atmosferde ateşe nasıl tepki vereceğini söylemez [78]. Bu test basit, ucuz ve tekrarlanabilir olması nedeniyle laboratuvar ölçekli yanıcılık testlerinin en doğrularından biridir ve çok çeşitli malzemeler için yaygın olarak kullanılmıştır [79,80].

2.5.1.3 UL 94 Dikey Yanıcılık Testi

UL94 dikey testi, dikey (94 V, 94 VTM, 94 5V) ve yatay (94 HB, 94 HBF, 94 HF) olarak ayrılan altı UL94 alev testinden biridir [81].

UL94 V için, maksimum 13 mm kalınlığa sahip standart numune (125±5 mm × 13±5 mm) bir test odasına dikey olarak monte edilir ve üstten tutulur. Numunenin 30 cm

altına ince bir pamuk tabakası yerleştirilir. Numunenin alt kenarından 10 mm mesafeden 20 mm metan gazı alevi 10 saniye süreyle uygulandıktan sonra çekilir. Alev sonrası süresi t1 (yangının sönmesi için gerekli alev süresi) not edilir. İkinci alev uygulaması, ilk uygulamadan kaynaklanan alev söndüğünde hemen gerçekleşir. Son alev süresi t2 ile kıvılcım süresi t3 (yangın parıltısının kaybolması için gereken süre) not edilir. Ayrıca numunenin altında bulunan pamuğun yanıcı damlaların varlığı ve tutuşması gözlemlenir. Numune Tablo 2.3'te listelenen kriterlere göre sınıflandırılır. Şekil 2.7'de temel dikey test aparatını göstermektedir.



Şekil 2.7: Dikey yanma test şematik gösterimi

Tablo 2.3: UL94 dikey yanma testi sınıflandırması [81]

Kriter koşulları	**VO**	**V1**	**V2**
Her uygulanın alev sonrası numunenin kendini söndürme süresi (t1 veya t2)	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
5 numune için ayarlanan herhangi bir koşul için toplam art alev süresi (t1 + t2)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
İkinci alev uygulamasından sonra her bir numune için art alev ve yanma süresi (t2 + t3)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Kelepçeye kadar alevin yanması veya parlaması	Hayır	Hayır	Hayır
Pamuğun yanması	Hayır	Hayır	Evet

V0 oranına sahip malzeme en az yanıcı olarak kabul edilir. Bununla birlikte, V2 oranı da birçok uygulamada yaygın olarak kabul edilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında numuneler UL 94 dikey yanma testine göre değerlendirilmiştir.

2.5.2 Tezgâh Ölçekli Laboratuvar Testleri

Tezgâh testleri, malzemenin belirli bir belirli yangın senaryosunda nasıl yanacağını simüle eder. Tam ölçekli yangın performansını tahmin etmek için yangın güvenliği mühendisliğinde kullanılan hassas analitik veriler üretirler. Ancak, tam ölçekli testlerin aksine, bitmiş bir ürün gerektirmezler (bunun yerine çeşitli boyutlarda levhalar, şeritler veya filmler kullanılır).

2.5.2.1 Koni Kalorimetre Testi

Koni kalorimetre testi yangın testlerimde en önemli tezgâh ölçekli test olarak kabul edilir ve çeşitli malzemelerin yangına tepkisini değerlendirmek için en gelişmiş ve etkili yöntemdir. [82,83]. Kontrollü koşullar altında test edilen malzemenin yangın özelliklerini ölçebilen, dünya çapında kullanılan standart bir yöntemdir [84,85]. Koni kalorimetre ölçümlerinin hesaplamaları, malzemeden salınan ısı miktarının yanma sırasında tüketilen oksijen miktarıyla orantılı olduğunu varsayan oksijen tüketimi ilkesine dayanmaktadır (tüketilen her kg oksijen başına 13.1 MJ ısı açığa çıkar) [86].

2.5.3 Tam Ölçekli Laboratuvar Testleri

Tam ölçekli testler, ürünün gerçek yangında gerçek performansını simüle etmeyi amaçlar. Oda testlerini içerir [87]. Bu testler genellikle çok pahalıdır çünkü çok miktarda malzeme tüketilir, kurulmaları ve çalıştırılmaları uzun zaman alır ve tekrarlanabilirlikleri belirsizdir. Bununla birlikte, nihai ürünün yangından korunma derecesi hakkında gerçek bir ölçü verirler. Bu testler sırasında ısı salınımı, kütle kaybı ve optik duman yoğunluğu gibi yangın özellikleri zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür.

Bölüm 3

Materyal ve Metot

3.1 Materyal

Alev geciktirici kompozitler; polimer matriks hammadde, inorganik alev geciktirici madde olarak mineral katkılar ve halojensiz fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkı olmak üzere üç çeşit bileşen kullanılarak hazırlandı.

Taşıyıcı polimer matriksi olarak, Petkim Petrokimya Holding A.Ş (İzmir, Türkiye) tarafından tedarik edilen Petoplen EH251 kodlu termoplastik polipropilen (PP) kullanıldı.

Tablo 3.1'de kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan PP'nin bazı teknik özellikleri verilmektedir.

Tablo 3.1: Petoplen EH251 PP'nin özellikleri

Özellik	**Değer**	**Test Metodu**
Erime Akış Hızı (230°C/2,16 kg)	24 g/10dk	ASTM D1238
Yoğunluk	0.905 g/cm³	ASTM D1505
Ergime Noktası (DSC, 2.ısıtma)	163 °C	ASTM D3418
Deformasyon Sıcaklığı, 0,45 MPa	87 °C	ISO 75

PP'nin alev geciktirici özelliklerini geliştirmek amacıyla inorganik huntit/hidromanyezit (H/H) minerali kullanıldı. H/H'nin dünyada bilinen en büyük yatakları Türkiye'de bulunmaktadır. Ticari adı UltraCarb LH15C olan, Türk menşeli H/H, Likya Minerals Madencilik (İzmir, Türkiye) tarafından tedarik edildi. UltraCarb

LH15C, huntit ve hidromanyezit mineralinden oluşan beyaz, ince öğütülmüş doğal inorganik bir üründür. Huntit ve hidromanyezitin kimyasal formülü sırasıyla [$Mg_3Ca(CO_3)_4$] ve [$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.4H_2O$] şeklindedir.

Tablo 3.2'de kompozitlere alev geciktirici özellik kazandıran H/H mineralinin bazı teknik özellikleri verilmektedir.

Tablo 3.2: Ultracarb LH15C H/H'nin özellikleri

Özellik	**Değer**	**Test Metodu**
Malvern Lazer Kırınımı, d_{50}	3.1 µm	-
Yoğunluk	2.4 g/cm³	ASTM D1505
Renk (Parlaklık [L*])	min. 93	-

H/H minerali ile sinerjik etki yaratarak kompozitlerin hem alev geciktirici hem de mekanik özelliklerini iyileştirmek için fosfor-azot bazlı şişen (intumescent) sistemler kullanıldı. Ticari adı, ADK STAB® FP-2500S olan poliolefinler için uygun, fosfor-azot bazlı, halojensiz alev geciktirici olan bu katkı Adeka (Avrupa) tarafından tedarik edildi.

Tablo 3.3'te polipropilen kompozitlere H/H ile birlikte sinerjik etki yaratmak amacıyla kullanılan fosfor-azot bazlı şişen alev geciktiricinin bazı teknik özellikleri verilmektedir.

Tablo 3.3: ADK STAB® FP-2500S'nin özellikleri

Özellik	**Değer**	**Test Metodu**
Fosfor Oranı	%17- 20 (w/w)	Photometry after oxidizing dissolution; (11/17)
Azot Oranı	%19 – 23 (w/w)	Elemental analysis; (11/07)
Kütle Yoğunluğu	0.3- 0.5 g/cm³	-
Ergime Noktası	Bozunma> 270°C	ASTM D3418
Malvern Lazer Kırınımı, d50	6-9 µm	-
Uçuculuk (TG analizi, 10°C/dk., havada)	>300°C- %10 kilo kaybı	-

3.2 Alev Geciktirici Kompozit Formülasyonlarının Hazırlanması

Alev geciktirici polipropilen kompozitlerin hazırlanmasında ilk aşama olarak H/H oranı ağırlıkça %40-50-60-70 artan oranlarında PP matriksi içinde kullanılarak hazırlandı (Tablo 3.4). Formülasyonun ilk aşamasında fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici kullanılmadı. H/H mineralinin PP ile sinerjistik katkı olmadan tek başına kullanıldığında yanıcılık testlerinden biri olan UL94 standardına göre hangi oranda istenilen sınıfı elde ettiğini görebilmek için Tablo 3.4 hazırlandı.

Tablo 3.4: 1. Aşama alev geciktirici kompozit formülasyon tablosu

Numune Adı	PP (%)	H/H (%)	IS (%)
PP	100	-	-
60PP/40HH	60	40	-
50PP/50HH	50	50	-
40PP/60HH	40	60	-
30PP/70HH	30	70	-

PP: Polipropilen, HH*: Huntit/Hidromanyezit, IS*: Intumescent (Şişen) Sistem*

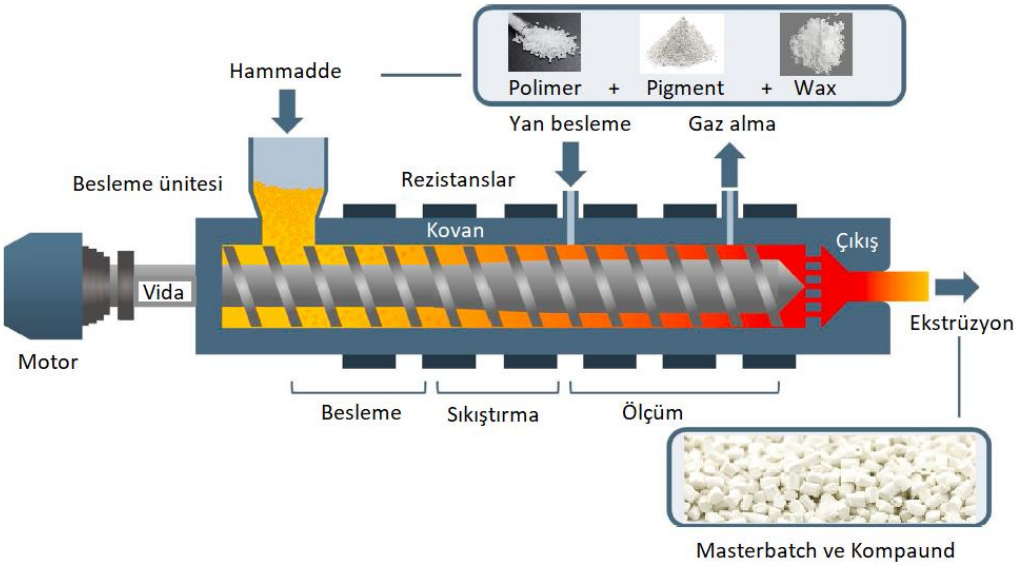
Tablo 3.5'te H/H ile kullanılan şişen alev geciktiricinin sinerjik etkisini hem mekanik özelliklerini hem de termal ve yanıcılık özelliklerini değerlendirmek için ağırlıkça %5-10-15-20 artan oranında fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici takviyeli PP kompozit karışımları hazırlandı. PP oranı %40-50-60-70 olacak şekilde gruplarda sabit kaldı. IS oranına göre H/H oranı düşürüldü.

Tablo 3.5: 2. Aşama alev geciktirici kompozit formülasyon tablosu

Numune Adı	PP (%)	H/H (%)	IS (%)
40PP/55HH/5IS	40	55	5
40PP/50HH/10IS	40	50	10
40PP/45HH/15IS	40	45	15
40PP/40HH/20IS	40	40	20
50PP/45HH/5IS	50	45	5
50PP/40HH/10IS	50	40	10
50PP/35HH/15IS	50	35	15
50PP/30HH/20IS	50	30	20
60PP/35HH/5IS	60	35	5
60PP/30HH/10IS	60	30	10
60PP/25HH/15IS	60	25	15
60PP/20HH/20IS	60	20	20
70PP/25HH/5IS	70	25	5
70PP/20HH/10IS	70	20	10
70PP/15HH/15IS	70	15	15
70PP/10HH/20IS	70	10	20

3.3 Ekstüder Yöntemi ile Alev Geciktirici Kompozit Peletlerin Hazırlanması

Bu tez kapsamında, kompozitler bir çift vida laboratuvar ekstrüderi ile üretilmiştir. Çift vida ekstrüderin şematik görüntüsü Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Ekstrüder, kovanı etrafında konumlanmış rezistanslar yardımıyla basınç ve sıcaklık etkisiyle toz halindeki karışımı eriyik bir hamura dönüştürür. Kovan içerisinde besleme, sıkıştırma ve ölçüm aşamalarından geçen eriyik istenilen dispersiyon özelliklerine ulaştırılır. Kovan çıkış kısmındaki deliklerden filament halinde sıcaklığı sabit bir havuza aktarır. Havuz sıcaklığı eriyik sıcaklıktan düşük olduğu için filamentleri sertleştirir ve bu filamentler bir kesici (granülatör) yardımı ile pelet formuna getirilir.



Şekil 3.1: Çift vida ekstrüder şematik gösterimi

Kompozit üretiminde öncelikle Tablo 3.4 ve Tablo 3.5’te yer alan formüller, Budin Kimyevi Maddeler ve Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi'nde bulunan bir tezgâh üstü yüksek hızlı karıştırıcıda (Labtech Engineering, Tayland) (Şekil 3.2) 2000 rpm'de, 10 dakika boyunca karıştırıldı.

Şekil 3.2: Laboratuvar mikseri

Karışımlar yine Budin Kimyevi Maddeler ve Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi'nde bulunan 20 mm vida çapına ve 880 mm kovan uzunluğuna sahip, L/D oranı 44:1 olan, Şekil 3.3’te gösterilen (Labtech Engineering, Thailand) çift vidalı laboratuvar ekstrüderi kullanılarak üretildi. Mikserden çıkan karışımlar, çift vidalı ekstrüderin besleme hunisinden 20 rpm ile beslendi ve ekstrüderin ana vida hızı 190 rpm olarak belirlendi. Ekstrüderin bölge sıcaklıkları da 180 ila 190°C arasındaki sıcaklıklarda ayarlandı.

Şekil 3.3: Çift vidalı laboratuvar ekstrüderi

Ekstrüderin (Şekil 3.3) kafa kısmından çıkan makarna şeklindeki kompozitler soğutma havuzunda su ile soğutularak, pelet tipi kompozit malzemeler elde etmek için kesiciye aktarıldı. Kesiciden çıkan kompozitlerin çapları çıkış kısmına bağlı olarak 3mm ± 0,5 olarak ayarlandı. Ekstrüzyon işleminden sonra kompozit peletler, 80°C ± 5'de 1 saat etüvde kurutularak içlerinde kalan nem uzaklaştırıldı.

3.4 Alev Geciktirici Kompozit Peletlerin Karakterizasyonu

3.4.1 Özgül Ağırlık Analizi

Kompozit peletlerin ağırlıkları ASTM D792-08 standardına göre önce havada tartıldı, ardından 23°C'de damıtılmış yoğunluğu belirli bir (0,791 g/cm^3) solvente daldırıldı ve numuneyi tamamen solvente batırılmış halde tutmak için bir platin ve tel kullanılarak tartıldı. Her formülasyona ait kompozit peletlerden 3 kez ölçüm alındı ve ortalama

özgül ağırlığı hesaplandı. Özgül ağırlık ölçümü için kullanılan formül denklem 3.1'de verilmiştir.

$$\text{Özgül Ağırlık} = \frac{a}{[(a+w)-b]} \quad (3.1)$$

a = havadaki numune kütlesi.

b = solventteki numune ve platin (kullanılıyorsa) kütlesi.

w = kullanılıyorsa tamamen daldırılmış platin ve kısmen daldırılmış telin kütlesi.

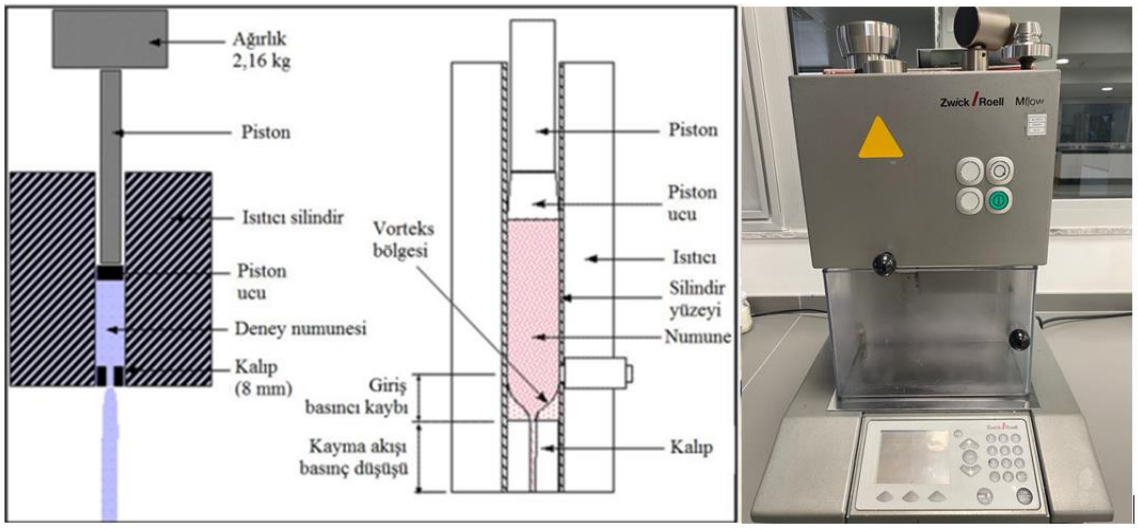
3.4.2 Eriyik Akış İndeksi Analizi (MFI)

Geleneksel erime indeksi testi polimer işlenebilirliğini karakterize etmek için plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Eriyik akış indeksi (MFI), bir termoplastik polimerin eriyiğinin akış kolaylığının bir ölçüsüdür. Belirli bir sıcaklıkta belirli bir ağırlık tarafından uygulanan bir basınçla belirli çap ve uzunluktaki bir kalıptan 10 dakikada akan polimerin gram cinsinden ağırlığı olarak tanımlanır. Eriyik kompozit peletlerin akışkanlık değerleri, ASTM D1238 standardına göre Mflow cihazı (Zwick/Roell, Almanya) ile ölçüldü. Kompozitler 230°C'de eritildi ve üzerine ağırlığı belirli bir yük (2,16 kg) uygulandı. Her formülasyona ait kompozit peletlerden 3 kez ölçüm alındı ve ortalama değer hesaplandı. Cihazın genel tasarımı Şekil 3.4'te verilmiştir.

MFI tanımına göre şu şekilde ifade edilir:

$$MFI = \frac{600}{t} x\ \text{Ekstrüdat Ağırlığı} \quad (3.2)$$

t = saniye cinsinden ekstrüdat süresi



Şekil 3.4: MFI cihazının şematik gösterimi

3.4.3 Nem Tayini Testi

Ekstrüde edilen kompozit peletler, ekstrüder havuzundan çıktıktan sonra su taşıyabilmektedir. Nemli proses malzemenin mekanik özelliklerini gerileteceği için, risk yaratmamak adına, ASTM D6980 standardına göre yüzdesel nem tayini analizi yapıldı. Nemli kompoziter tekrar etüvde kurutularak içlerinde kalan nem uzaklaştırıldı. Cihazın genel tasarımı Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

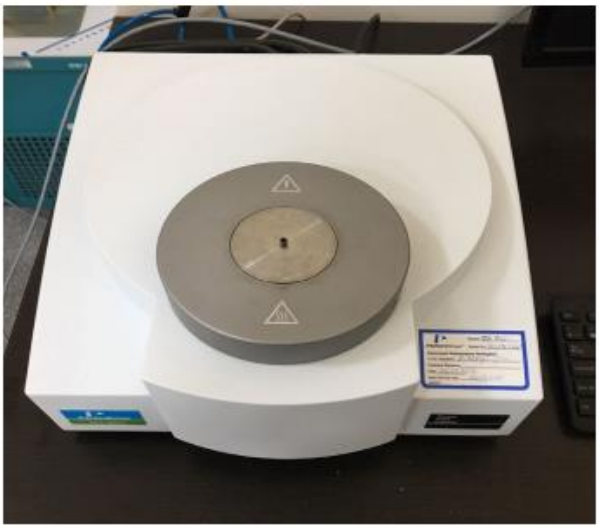
Şekil 3.5: Nem tayin test cihazı

3.4.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Polipropilen taşıyıcılı alev geciktirici kompozit peletlerin, H/H mineralinin ve fosfor-azot bazlı şişen alev geciktiricinin termal gravimetrik analizi (TGA), Perkin Elmer

STA 8000 cihazı kullanılarak yapıldı (Şekil 3.6). Analiz azot gazı altında 10°C/dk'lık bir ısıtma hızında, oda sıcaklığından 800°C'ye ısıtılarak gerçekleştirildi.

Termal gravimetrik analiz, kompozit plastik numunelerin analizinde oldukça faydalıdır. Sıcaklık programlanmış bir doğrusal hızda artırılırken kontrollü bir atmosferde küçük bir numunenin sürekli tartılmasını içerir. Ayrıca TGA, bir polimer bileşiğinin dolgu içeriğini analiz etmek için kullanılan basit bir tekniktir.



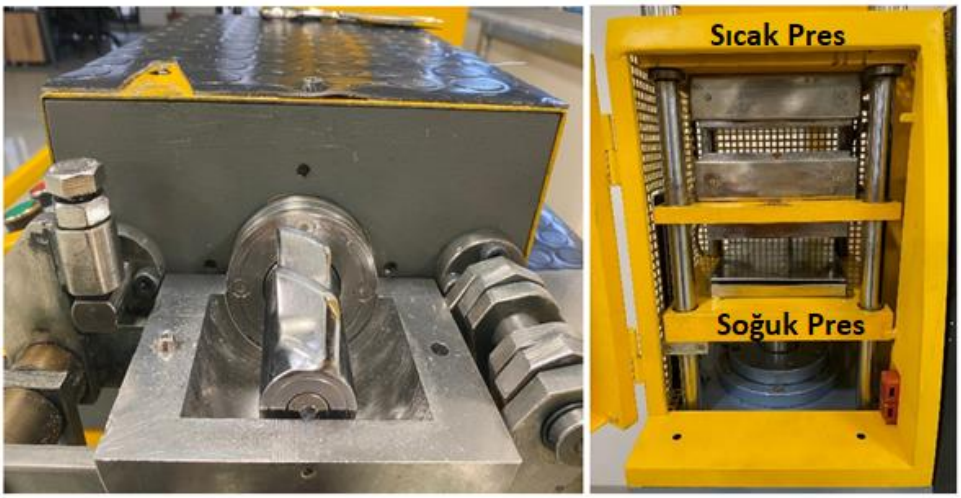
Şekil 3.6: Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı

3.5 Alev Geciktirici Kompozit Plakaların Hazırlanması

3.5.1 Termokinetik Mikser (Gelimat) ve Hidrolik Pres Makinesi

PP kompozit peletler, yüksek hızlı bir laboratuvar termokinetik karıştırıcısı olan Gelimat makinesinde (Gülnar, Türkiye), 2000 rpm hızında 20 ila 25 saniye karıştırılarak eritildi. Kompozit peletler, termokinetik mikser içerisinde hızlıca karıştırılıp, birbirine ve hazne duvarına çarpması sonucu yüksek kinetik enerjiye sahip olurlar. Kinetik enerji yüklü kompozit peletler oluşan kesme etkisi ile kinetik enerjilerini ısı enerjisine dönüştürür ve peletler eriyik hamur haline gelir.

Mekanik testlerden biri olan çekme ve eğme testi ve UL 94 standardına göre yanıcılık testi için, tüm kompozit plakalar Hidrolik Pres Makinesi (Labtech Engineering, Tayland) kullanılarak hazırlandı. Öncelikle; gelimattan çıkan eriyik polimer, iki teflon plaka arasındaki bir kalıp boşluğuna yerleştirildi. Presleme işlemi iki özdeş hareketli plaka tarafından uygulandı. Plakalar 220°C'de 20 saniye sıcak preslendi, ardından 3 dakika boyunca soğuk preste bırakıldı (Şekil 3.7). Mekanik ve yanıcılık testleri için test numuneleri sırasıyla ISO 527-2 standardı, ISO 178 standardı ve UL 94 dikey yanıcılık standartlarına göre hazırlandı.



(a) (b)

Şekil 3.7: (a) Gelimat termokinetik mikser ve (b) Sıcak-soğuk hidrolik pres

3.6 Alev Geciktirici Kompozit Plakaların Karakterizasyonu

3.6.1 Spektrofotometre Cihazı ile Renk Analizi

Alev geciktirici katkı maddelerinin katkısız polipropilen kompozitin rengi üzerindeki etkisi bir spektrofotometre cihazı ile test edildi. L, a, b değerleri, CIELab D65/10° renk sistemine ve ASTM E308-18 standardına göre X-Rite Ci64 spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçüldü (Şekil 3.8). Her kompozit plakadan beş kez ölçüm alındı ve ortalama açıklık (L*), kırmızılık (a*) ve sarılık (b*) değerleri elde edildi.

Şekil 3.8: X-Rite Ci64 spektrofotometre cihazı

3.6.2 UL94 Dikey Yanıcılık Testi Analizi

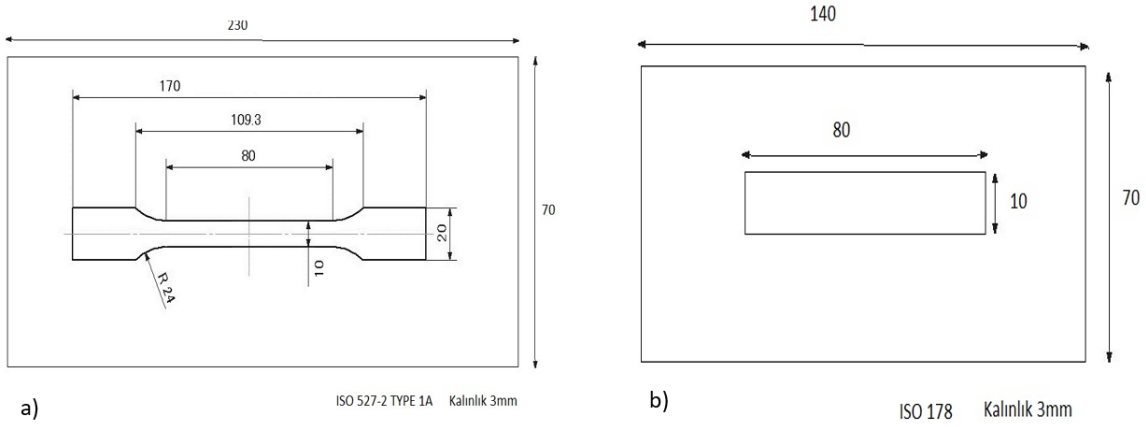
Alev geciktirici performansı UL 94 dikey yanıcılık testlerine göre değerlendirildi. Bu test, kontrollü koşullar altında malzemelerin ısıya ve aleve tepkisini ölçmek ve açıklamak için kullanılan ASTM D3801-10 standardına göre yapıldı. Dikey yanıcılık test yöntemi en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu testte alev numunenin altından 10±0,5 saniye boyunca uygulandı ve çekildi. Alev sonrası süre t1 (alevin sönmesi için gereken süre) ölçüldü. Numune söndükten sonra, alev 10±0,5 saniye daha uygulandı ve ardından ikinci alev süresi t2 ölçüldü.

Numune geometrisi 125 mm uzunluk/13 mm genişlik/3 mm kalınlık ölçülerine göre hazırlandı. Test düzeneğinin zeminine 6 mm kalınlığında 50 mm uzunluğunda pamuk yerleştirildi. Yanma esnasında alev parçacıklarının pamuğun üzerine düşüp, düşmediği gözlemlendi. UL 94 testi sonucunda malzemenin yanıcılık dereceleri V0, V1 veya V2 olarak sınıflandırıldı.

3.6.3 Mekanik Özellikler Analizi

Polipropilen kompozit karışım plakalarının mekanik özellikleri, bir çekme test makinesi (MTS Criterion) kullanılarak test edildi. Kompozitlerin çekme mukavemeti, 5 kN yük hücresi ve 50 mm/dk test hızı ile ISO 527-2 standardına göre test edilmiştir. Kompozitlerin eğilme mukavemeti, DIN EN ISO 178 standardına göre 1 mm/dk test hızında aynı cihaz kullanılarak test edildi. Çekme ve eğme numunlerinin standarda uygun numunleri bölüm 3.5.1'de anlatılan yönteme göre hazırlanmıştır. Numunelerin geometrisi Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Her kompozit plakadan üç kez ölçüm alındı ve

ortalama elastise ve eğilme modülü (MPa), maksimum çekme ve eğme gerilmesi (MPa) ve uzama (%) değerleri elde edildi.



Şekil 3.9: a) Çekme b) Eğme test numunesi

3.6.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Polipropilen kompozitlerin morfolojisinin araştırılması, Şekil 3.10'da gösterildiği gibi bir taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Sigma 300 VP) ile yapılmıştır. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi kısaca EDS, SEM'den sonra eş zamanlı olarak yapıldı. Numunelerin bir nevi elementel analizleri olup, nokta ve alan taraması yapılarak test edilmiştir. Numuneler altınla kaplandı ve görüntüler ve hızlandırılmış voltaj 5 kV'a ayarlandı ve farklı büyütmelerde görüntüler alınmıştır.

Şekil 3.10: Zeiss sigma 300 VP-FESEM SEM cihazı

Bölüm 4

Bulgular ve Tartışmalar

4.1 Alev Geciktirici Kompozit Peletlerin Test Sonuçları

4.1.1 Özgül Ağırlık Analizi Sonuçları

Katkısız polipropilenin yoğunluk (ρ) değerinin alev geciktirici katkılı polipropilen kompozitlere göre değişimi Tablo 4.1'de verilmiştir. Huntit/hidromanyezit inorganik bir karışımdır ve 0,90 g/cm^3 olan polipropilenden 2,60 g/cm^3 daha yüksek yoğunluğa sahiptir (Tablo 3.2). Huntit/hidromanyezit mineralinin polipropilen matriksine dahil edilmesiyle daha yüksek yoğunluklu sonuçlara sahip kompozitler elde edildi. Artan mineral oranına bağlı olarak polipropilen kompozitlerin yoğunluğunun da artmakta olduğu tespit edildi.

Alev geciktirici katkı içermeyen polipropilenin yoğunluğu 0,90 g/cm^3 iken en yüksek %70 oranında huntit/hidromanyezit içeren polipropilen kompozit karışımda ise bu oran artarak yaklaşık 2,00 g/cm^3 olmuştur.

Huntit/hidromanyezit minerali ile birlikte fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkı kullanımı ise, yalnızca Huntit/hidromanyezit minerali yer alan kompozitlere kıyasla yoğunluk değerini eser miktarda da olsa düşürmüştür. Formülasyondaki toplam alev geciktirici katkı oranı (H/H+IS) kompozit peletlerin yoğunluk değerlerinin ortalamaları azaldıkça katkısız polipropilene yaklaşmıştır.

(ρ) %100 PP < %30 (H/H+IS) < (ρ) %40 (H/H+IS) < (ρ) %50(H/H+IS) < (ρ) %60(H/H+IS)

4.1.2 Eriyik Akış İndeksi (MFI) Sonuçları

Erime akış indeksi (MFI) testi, bölüm 3.4.2'de açıklandığı gibi yapılmıştır. MFI test sonuçları, artan huntit/hidromanyezit yükleme seviyesi ile sabit bir düşüş gösterdi. Saf polipropilen, 24,00 g/10dk MFI'ye sahiptir. Ağırlıkça %70 H/H'lik en yüksek yükleme, MFI'yi yaklaşık 22,98 g/10dk'ya düşürdü. Şişen alev geciktirici katkının matrikse girmesiyle, polipropilenin zincir hareketlerinin azalması nedeniyle eriyik akış indeksi değerleri düşmüştür.

4.1.3 Nem Tayini Test Sonuçları

Bölüm 3.4.3'te bahsedildiği gibi ekstrüder havuzundan çıkan her kompozit etüvde kurutularak içlerinde kalan nem uzaklaştırıldı.

Tablo 4.1: Kompozit peletlerin erime akış indeksi (MFI), özgül ağırlık ve nem oranı değerleri

Numune Adı	**MFI (g/10dk)**	**Özgül Ağırlık (g/cm^3)**	**Nem Oranı (%)**
PP	24,00±2,00	0,90±0,00	0,17±0,01
60PP/40HH	32,30±1,00	1,55±0,01	0,23±0,02
50PP/50HH	30,40±3,00	1,76±0,01	0,25±0,03
40PP/60HH	27,84±2,00	1,80±0,02	0,27±0,02
30PP/70HH	22,98±2,00	2,00±0,01	0,29±0,01
40PP/55HH/5IS	14,22±3,00	1,40±0,01	3,79±0,02
40PP/50HH/10IS	9,48±1,00	1,42±0,05	4,78±0,01
40PP/45HH/15IS	7,50±1,00	1,41±0,06	14,66±0,03
40PP/40HH/20IS	3,20±1,00	1,42±0,01	1,53±0,01
50PP/45HH/5IS	22,80±3,00	1,34±0,03	0,73±0,02
50PP/40HH/10IS	16.90±2,00	1,30±0,02	2,84±0,02
50PP/35HH/15IS	11,16±2,00	1,31±0,01	4,92±0,03
50PP/30HH/20IS	7,00±1,00	1,35±0,01	1,98±0,03
60PP/35HH/5IS	26,60±2,00	1,20±0,02	0,66±0,04
60PP/30HH/10IS	20,20±2,00	1,18±0,03	3,03±0,01
60PP/25HH/15IS	20,00±1,00	1,15±0,03	4,05±0,02
60PP/20HH/20IS	16,60±2,00	1,19±0,02	2,78±0,05
70PP/25HH/5IS	28,00±1,00	1,03±0,01	0,44±0,01
70PP/20HH/10IS	20,84±2,00	1,02±0,01	1,33±0,02
70PP/15HH/15IS	18,00±1,00	1,00±0,00	2,53±0,03
70PP/10HH/20IS	17,60±3,00	1,01±0,02	2,16±0,00

4.1.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Termal gravimetrik analiz (TGA), bölüm 3.4.4'de açıklanan prosedüre göre yapıldı. Hammaddeler, Şekil 4.2'de gösterildiği gibi ayrı ayrı analiz edildi. Literatüre göre hidromanyezitin üç ayrışım basamağı varken, huntitin iki ayrışım basamağı vardır. Hidromanyezitin kütle kayıpları, üç adım için sırasıyla %15,45, %19,31 ve %57,08'dir. Huntitin kütle kayıpları iki basamak için %37,5 ve %50'dir.

Hidromanyezit 220°C sıcaklıkta bozunmaya başlamıştır. Hidromanyezitten kristal su kaybı, 220°C ve 350°C sıcaklıklar arasında bir başlangıç kütle kaybına neden olmuştur. Hidromanyezitten karbon dioksit kaybı, kütle kaybındaki ikinci adımdır ve yaklaşık 550°C'ye kadar tamamlanmaz. Hidromanyezitten hidroksil grubunun kaybı, su olarak 380°C ile 450°C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelmiştir. Bu bölge aynı zamanda hidromanyezitten karbon dioksit kaybının sıcaklık aralığını da içermektedir [73].

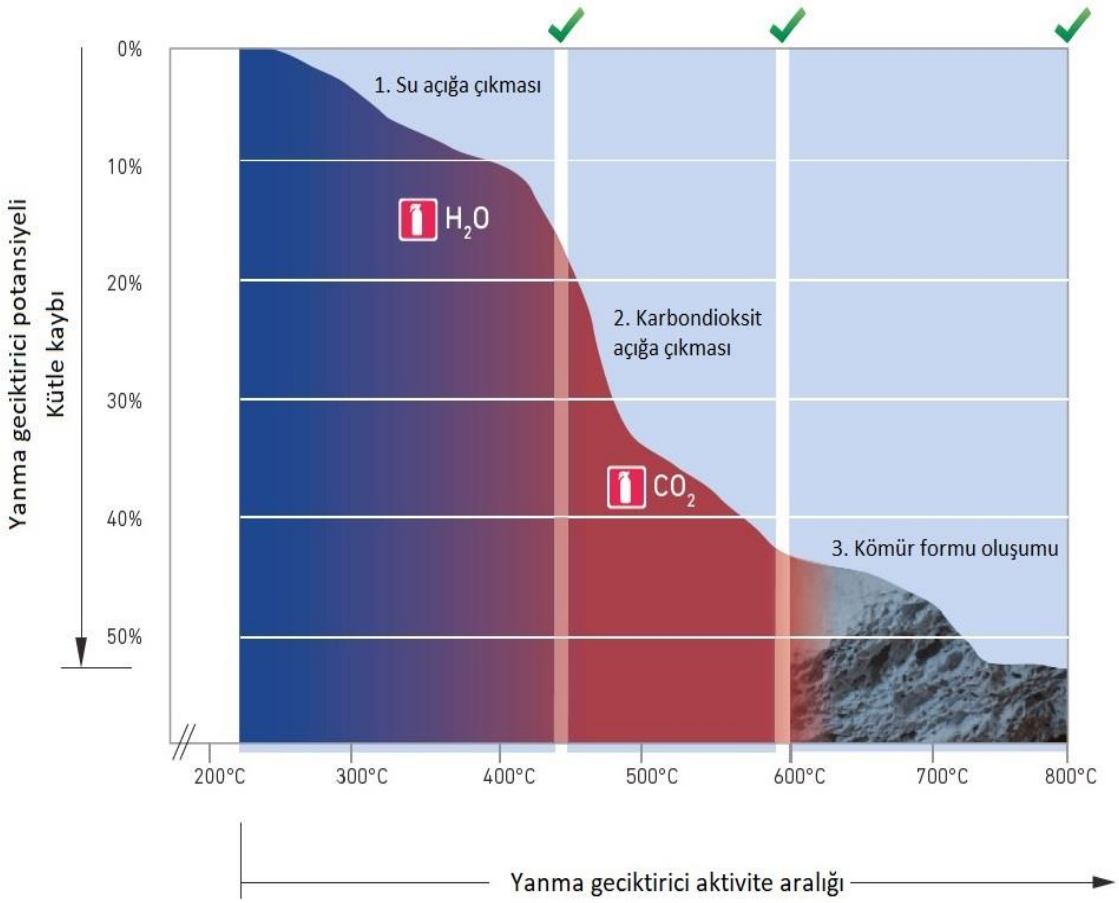
Huntit yaklaşık 450°C'de ayrışmaya başlamıştır. Huntitten, 450°C'de karbon dioksit çıkışıya ilk kütle kaybı oluşmuştur. Huntitten ilk karbon dioksit kaybı, 450°C ile 610°C sıcaklıkları arasında meydana gelmiştir. Kalsiyum iyonlarına bağlı karbonat gruplarının ayrışmasından kaynaklı huntitten ikincil karbon dioksit kaybı meydan gelmiştir. 800°C'de de Huntitin bozunma ürünleri olarak magnezyum oksit ve kalsiyum oksit kül formunda kaldığı bilinmekteditr.

Literatür bilgisi (Şekil 4.1), Hollingbery ve Hull yaptığı çalışma ile ile Şekil 4.2'de gösterilen bu tez çalışmasında kullanılan TGA grafiği birebir örtüşmektedir.

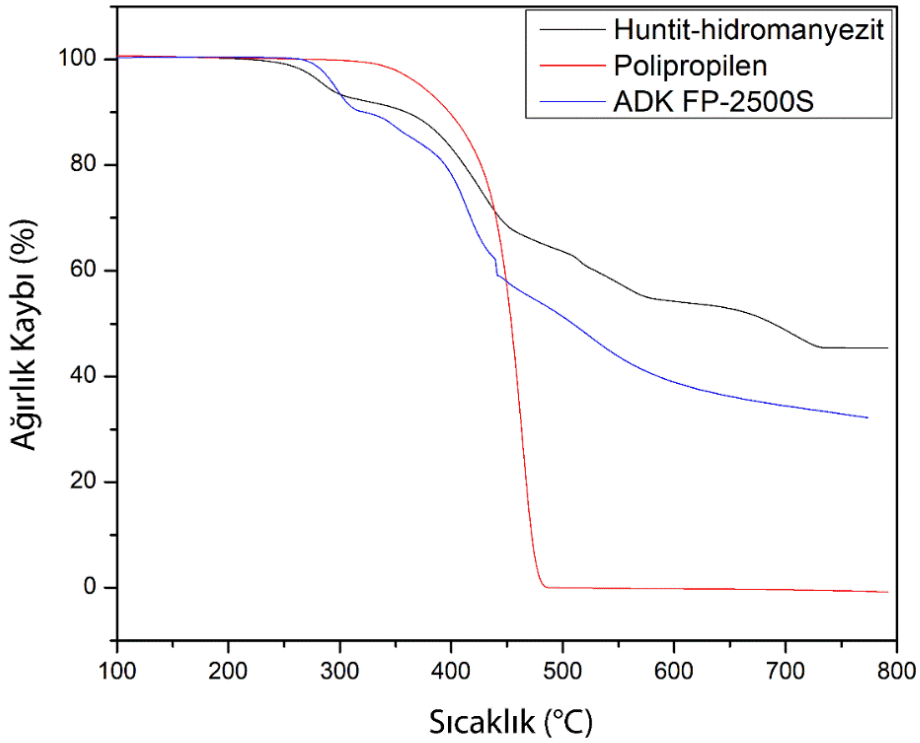
Hollingberry ve Hull, Huntit ve hidromanyezit minerallerinin bozunma sıcaklıkları hakkında bilgi vermişlerdir. Huntit ve hidromanyezit mineralleri doğal karışımlar olarak bilinmektedir. Huntitin yassı bir yapıya sahip olduğunu belirtirler. Hidromanyezit 220°C'de bozunmaya başlar ve üç bozunma aşamasına sahipken, Huntit 450°C'de bozunmaya başlar ve iki bozunma aşamasına sahiptir. Ayrışma reaksiyonları sırasında, Huntit ve hidromanyezit karışımının kütlesinin yaklaşık %54'ü su ve karbondioksit olarak salınır. Metal oksit kalıntısı, alttaki polimerin daha fazla bozunmasına karşı fiziksel ve termal bir bariyer görevi görür [59].

$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.4H_2O \rightarrow 5MgO + 4CO_2 + 5H_2O$ (Hidromanyezit) (220°C- 550°C)

$Mg_3Ca\ (CO_3)_4 \rightarrow 3MgO + CaO + 4CO_2$ (Huntit) (450°C- 800°C)



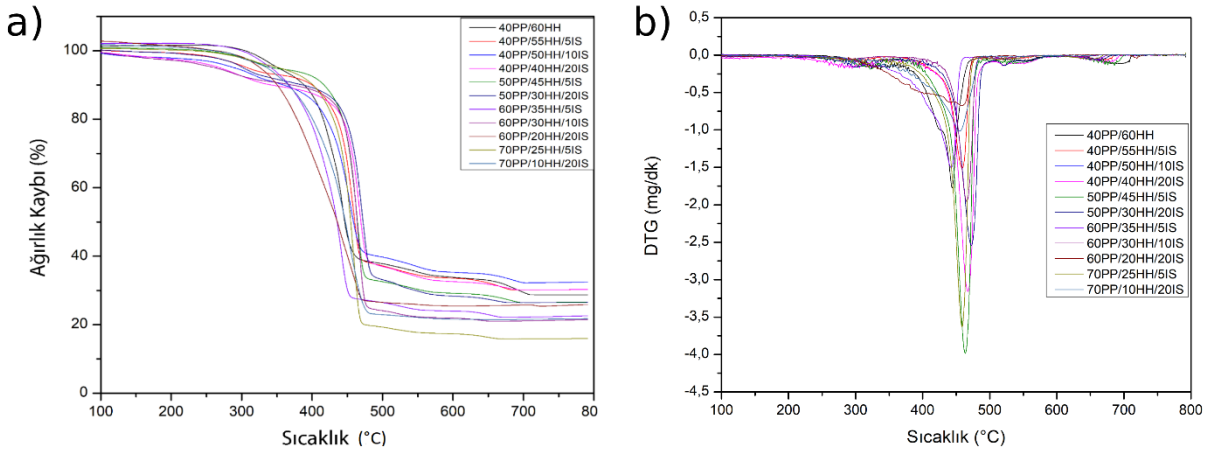
Şekil 4.1: Huntit-hidromanyezitin 3-aşamalı yanma geciktirme mekanizması



Şekil 4.2: Hammaddelerin termal bozunma eğrileri

Fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkı ticari adıyla ADK STAB® FP-2500S, Tablo 3.3'te de belirtildiği gibi, TGA analizinde 300°C ve üzerinde %10'luk kütle kaybına uğramıştır. ADK STAB® FP-2500S ürününün tedarikçisi firmalarına ait teknik bilgi formunda yalnızca 300°C ve üzerinde %10'luk kütle kaybı olacağına yer vermişlerdir. Şekil 4.2'de 300-700°C arası %65 oranında kütle kaybına uğradığı görülmektedir.

Polipropilen, 265°C'de ayrışmaya başlamış ve 500°C'de tamamen tüketilmiştir. %100 kayıp gerçekleşmiştir.



Şekil 4.3: Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin a) TGA ve b) DTG eğrileri

Şekil 4.3'te gösterilen termal gravimetrik ve diferansiyel termal analiz eğrilerine göre, daha yüksek huntit/hidromanyezit içeriğine sahip polipropilen kompozitler, diğer numunelerden daha az kütle kaybına uğramıştır. Termal stabiliteyi gösteren kömür kalıntısı oluşumu, H/H karışımlarının oranlarının artmasıyla arttı. Hidromanyezit bozunma sıcaklıklarında PP matriksi yumuşamış olabilir. PP'nin bozunması, hidromanyezitin ilk bozunma sıcaklığından daha yüksek olan 262°C'de başlamıştır. 200°C'de ilk reaksiyon piki TGA'da olduğu gibi DTG grafiğinde de görülmektedir. DTG grafiğine göre kompozitlerin içerisinde yer alan PP'nin 400 ve 500 °C arasında tamamen kaybolmasından dolayı tüm kompozitler endotermik reaksiyon piki göstermiştir. 500 °C'den sonrası sıcaklıklarda ise huntit ve hidromanyezit oranı yüksek olan kompozitlerde reaksiyon piki görülürken az olanlarda ise düz bir çizgi olarak görülmektedir. TGA grafiğine göre henel izlenim olarak tüm kompozitler bozunma eğrisinde dört adım gösterdi. İlk adım yaklaşık 211°C'de başladı ve ikinci adım ayrışma 353°C'de başladı. Üçüncü ve dördüncü adımlar sırasıyla 440°C ve 600°C'de başladı. 800°C'de kompozitlerdeki PP ve IS tamamen tüketilirken, en yüksek H/H oranına sahip kompozit en az küle kaybına uğramıştır.

Alev geciktirici malzeme olarak H/H karışımlarının eklenmesi ile polipropilenin termal kararlılığı arttırıldı.

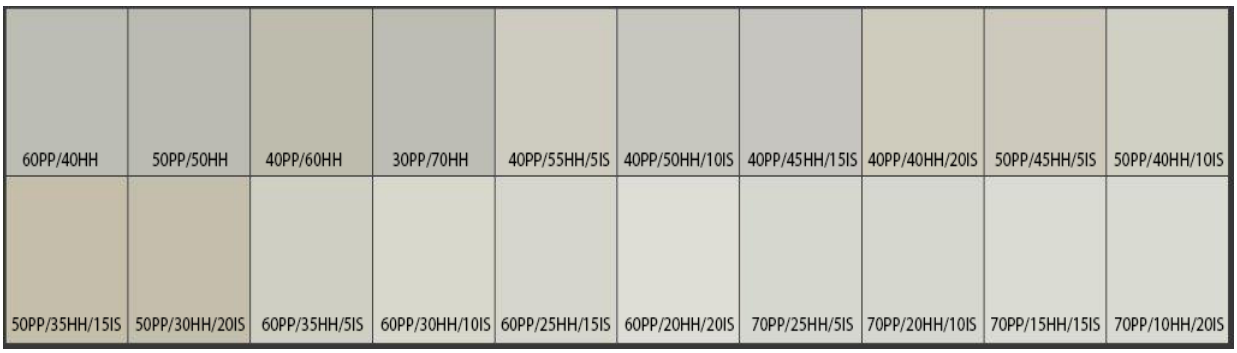
4.2 Alev Geciktirici Kompozit Plakaların Test Sonuçları

4.2.1 Spektrofotometre ile Renk Analizi Sonuçları

Renk ölçümlerinde PP matriksine eklenen H/H ve fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkının doğrudan etkisi gözlemlendi. Kompozitlerdeki toplam alev geciktirici katkı oranı arttıkça (L*(açıklık)) değeri artmıştır. Katkısız PP şeffaflığının yerini, özellikle eklenen H/H mineralinden dolayı opaklığa bıraktı. Sadece H/H'nin polipropilen matriksi içinde %40-50-60-70 yer aldığı plakalarda saf PP'ye göre genel olarak sarı ton (b*) artarken kırmızı ton (a*) azaldığı gözlemlendi. Formülasyonda %40 ve %50 PP yer alan kompozit plakaların sarı tonu diğer gruplara göre daha yüksek sonuçlandı. Buradan alev geciktirici katkı oranlarının toplamı %50 ve üzerinde olduğu zaman PP'nin renginin sarıya doğru yöneldiği kanıtlandı. Spektrofotmetre cihazının bir çıktısı olan L, a, b değerlerine Tablo 4.2'de renk değişimleri görsel analizine de Şekil 4.4'te yer verilmiştir.

Tablo 4.2: Kompozit plakaların, L(açıklık), a (kırmızılık) ve b (sarılık) parametreleri

Numune Adı	**L*** **(açıklık)**	**a*** **(kırmızılık)**	**b*** **(sarılık)**
PP	30,85±0,02	1,12±0,05	-0,20±0,00
60PP/40HH	36,11±0,01	-4,16±0,06	5,84±0,03
50PP/50HH	36,50±0,02	-5,44±0,07	6,94±0,04
40PP/60HH	40,27±0,05	-4,73±0,08	8,12±0,02
30PP/70HH	39,10±0,06	-3,99±0,01	4,61±0,02
40PP/55HH/5IS	45,64±0,08	-2,74±0,02	4,27±0,05
40PP/50HH/10IS	45,12±0,14	-2,70±0,03	3,19±0,02
40PP/45HH/15IS	48,72±0,01	-2,65±0,04	4,15±0,01
40PP/40HH/20IS	50,57±0,04	-2,42±0,01	4,61±0,03
50PP/45HH/5IS	44,39±0,03	-3,07±0,10	3,99±0,01
50PP/40HH/10IS	46,42±0,02	-3,06±0,05	2,99±0,02
50PP/35HH/15IS	37,80±0,08	-1,92±0,06	8,17±0,06
50PP/30HH/20IS	50,91±0,06	-3,03±0,01	3,06±0,05
60PP/35HH/5IS	44,07±0,10	-3,44±0,06	0,79±0,03
60PP/30HH/10IS	48,03±0,03	-3,36±0,08	1,67±0,02
60PP/25HH/15IS	49,27±0,01	-3,64±0,06	2,77±0,03
60PP/20HH/20IS	52,72±0,02	-3,43±0,04	2,29±0,05
70PP/25HH/5IS	41,27±0,06	-3,95±0,08	-0,78±0,06
70PP/20HH/10IS	46,93±0,07	-3,82±0,04	-0,33±0,03
70PP/15HH/15IS	48,62±0,02	-3,55±0,06	-0,03±0,02
70PP/10HH/20IS	48,58±0,01	-6,54±0,09	-0,25±0,03



Şekil 4.4: PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin renk analizi sonuçları

4.2.2 UL 94 Dikey Yanıcılık Testi Sonuçları

UL 94 dikey yanıcılık testi bölüm 2.5.1.3'de bahsedilen standart yöntemine göre yapılmıştır. Kompozit malzemelerin 10 saniyelik alev uygulama sonrası ilk tutuşma süresi (t1), alevin büyüme süresi (t2) ve deney düzeneğindeki pamuğun üzerine damlama olup olmadığı Tablo 4.3'te verilmiştir. Saf PP ile karşılaştırıldığında, tüm polimerik kompozitlerin yanma süresi daha yüksektir. Sadece H/H'nin polipropilen matriksi içinde %40-50-60-70 yer aldığı kompozit plakalardan %60 ve %70 H/H minerali içeren kompozitler (40PP/60HH ve 30PP/70HH) V0 sınıfına dahil olmuştur. Fosfor bazlı şişen alev geciktirici katkının formüllere %5-10 ve 20 eklenmesi H/H'nin oranını sırasıyla %55-50 ve 40'a düşürmüştür. Fosfor bazlı şişen alev geciktiri eklenmeden elde edilen kompozit plakalarda yalnızca %60 ve üzerinde H/H yüklemesi ile V0 malzeme elde edilirken fosfor bazlı şişen alev geciktiricinin sinerjik etkisi ile bu oran %40'a kadar düşmüştür. 40PP/55HH/5IS, 40PP/50HH/10IS, 40PP/40HH/20IS kodlu kompozitler istenilen alev geciktirici V0 sınıfına dahil olmuştur. 40PP/45HH/15IS kodlu kompozit ise V1 sınıfı yanma özelliği sergilemiştir.

Toplam alev geciktirici katkı oranı (H/H+IS) %50 ve altına düştüğü formüllerde de hiçbir kompozit plaka standart değerleri karşılayamamış ve ilk 30 saniye boyunca sönmeden yanmıştır. Katkısız polipropilen kompozit plaka hariç, hiçbir plakada test düzeneğinin altında kalan pamukta yanma gözlemlenmemiştir. Tablo 4.3'te alev geciktirici kompozitlerin UL 94 dikey yanmazlık test sonucu Şekil 4.5'te de bölüm 3.5.1'de anlatılan presleme işleminde elde edilen kompozit plakaların yanma öncesi ve sonrası görsellerine yer verilmiştir. Şekil 4.5'te de görüldüğü üzere V0 ve V1 sınıfına dahil olan 40PP/60HH, 30PP/70HH, 40PP/55HH/5IS, 40PP/50HH/10IS, 40PP/45HH/15IS, 40PP/40HH/20IS kodlu plakaların yanma sonrası fotoğraflarında diğer kompozit plakalara kıyasla yanan parça uzunluğunun az olduğu numunenin kendi kendini söndürdüğü rahatça gözlemlenmektedir.

Chiu ve Wang, magnezyum hidroksit ile şişen bir yangın geciktirici polipropilenin yanıcılık özelliklerini araştırdı. Sonuçlar, şişen alev geciktirici amonyum polifosfat dolgulu polipropilenin üstün yanıcılık özelliklerine sahip olduğunu ancak daha yüksek karbon dioksit (CO) konsantrasyonuna ve duman yoğunluğuna sahip olduğunu gösterdi. Şişen alev geciktirici polipropilene bazı magnezyum hidroksit katkı

maddeleri eklendiğinde, duman yoğunluğu ve CO konsantrasyonu azalır. Polipropilenin yanma özelliklerini iyileştirmede şişen sistem ve magnezyum hidroksit katkı maddelerinin etkili olduğunu bildirmişlerdir [88].

Almeras ve meslektaşları, birçok polimer karışımına amonyum polifosfat/Poliamid-6 sisteminin eklenmesiyle şişen süreci araştırdı. PP'deki dolgu maddelerinin bir kombinasyonu, polimerik matriksin özelliklerini değiştirebilir. Ayrıca dolgu maddelerinin (talk ve kalsiyum karbonat) polipropilen/amonyum polifosfat/Poliamid-6 karışımının alev geciktirici performansı üzerindeki etkisini araştırdılar. Talk kullanımı arttığında karışımın yanma performansında artış, kalsiyum karbonat kullanımında ise düşüş gözlemlemişlerdir [55].

Georgiades, %10 ile %67 arasında yükleme seviyelerinde Huntit ve hidromanyezit minerallerinin, polipropilen ve EVA üzerindeki UL 94 derecesini araştırdı. Minerallerin karışımları, hidromanyezit içeriği %42'yi aştığında alev geciktirici etkide önemli bir fark olmadığını göstermiştir. Daha da yüksek %50 ve üzerinde Huntit ve hidromanyezit mineralleri içeren karışımının polimerik sistemler için önemli ve etkili duman bastırıcılar olduğunu söylemeye devam ediyor [89].

Clemens, Huntit ve hidromanyezit minerallerinin oranının etkisini detaylandırdı. Çalışmaları polipropilen kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışma, hidromanyezitin, Huntit'ten önemli ölçüde daha fazla alev geciktirici performansı temsil ettiğini gösterdi. Yangın geciktiriciliği UL 94 ve LOI açısından araştırılmıştır. Ayrıca daha yüksek oranda Huntit kullanılmasının polipropilenin darbe özelliklerini geliştirdiğini bildirdi [90].

Yılmaz ve Çelik, Huntit ve hidromanyezit minerallerinin partikül boyutunu araştırmış ve hidromanyezitin aşındırıcı olmaması, düşük duman üretimi, düşük yanma ve geri dönüştürülebilirlik gibi avantajları olduğunu ve minerallerin partikül boyutunun küçültülmesinin yangına karşı korumayı iyileştirdiğini belirtmektedirler [69].

Tablo 4.3: Alev geciktirici kompozitlerin UL 94 dikey yanmazlık test sonucu

Numune Adı	**İlk 10 Saniye Sonrası Yanma Süresi – t1 (s)**	**İkinci 10 Saniye Sonrası Alev Büyüme Süresi – t2 (s)**	**Pamuğun Üzerine Damlama**	**UL 94 Sınıfı**
PP	>30	-	Var	Tanımlanamaz
60PP/40HH	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
50PP/50HH	12	>30	Yok	Tanımlanamaz
40PP/60HH	5	6	Yok	V0
30PP/70HH	4	2	Yok	V0
40PP/55HH/5IS	3	8	Yok	V0
40PP/50HH/10IS	2	2	Yok	V0
40PP/45HH/15IS	11	22	Yok	V1
40PP/40HH/20IS	2	3	Yok	V0
50PP/45HH/5IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
50PP/40HH/10IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
50PP/35HH/15IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
50PP/30HH/20IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
60PP/35HH/5IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
60PP/30HH/10IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
60PP/25HH/15IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
60PP/20HH/20IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
70PP/25HH/5IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
70PP/20HH/10IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
70PP/15HH/15IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz
70PP/10HH/20IS	>30	-	Yok	Tanımlanamaz

Şekil 4.5: Kompozit plakaların UL 94 dikey yanmazlık testi öncesi ve sonrası

4.2.3 Çekme ve Eğme Testi Sonuçları

Alev geciktirici katkılı polipropilen kompozitlerin mekanik özellikleri mekanik test yöntemlerinden çekme ve eğme özellikleri kullanılarak belirlendi.

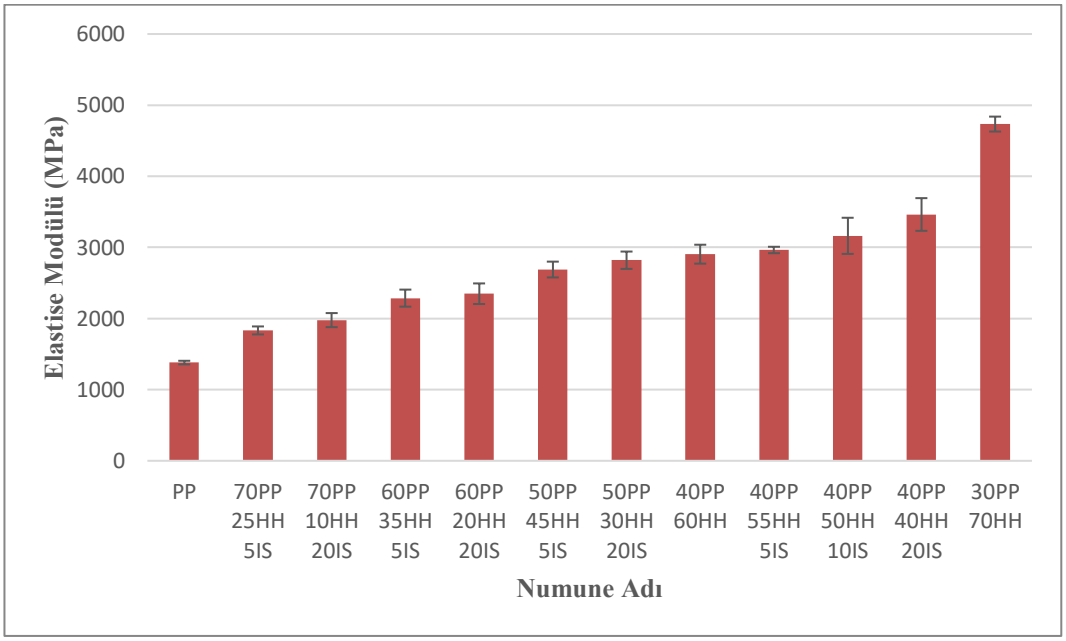
4.2.3.1 Çekme Özellikleri

Çekme testi, bölüm 3.6.3'de açıklanan prosedüre göre yapılmıştır. Dikey yanmazlık UL 94 testi sonucuna göre V0 sınıfına dahil numuneler ile %50-60-70 PP oranlı numune gruplarından en yüksek ve en düşük IS oranına sahip iki'şer adet numune seçilerek deneysel mekanik testler yapılmıştır. Sonuçları Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP karışımlarının ortalama çekme testi sonuçları

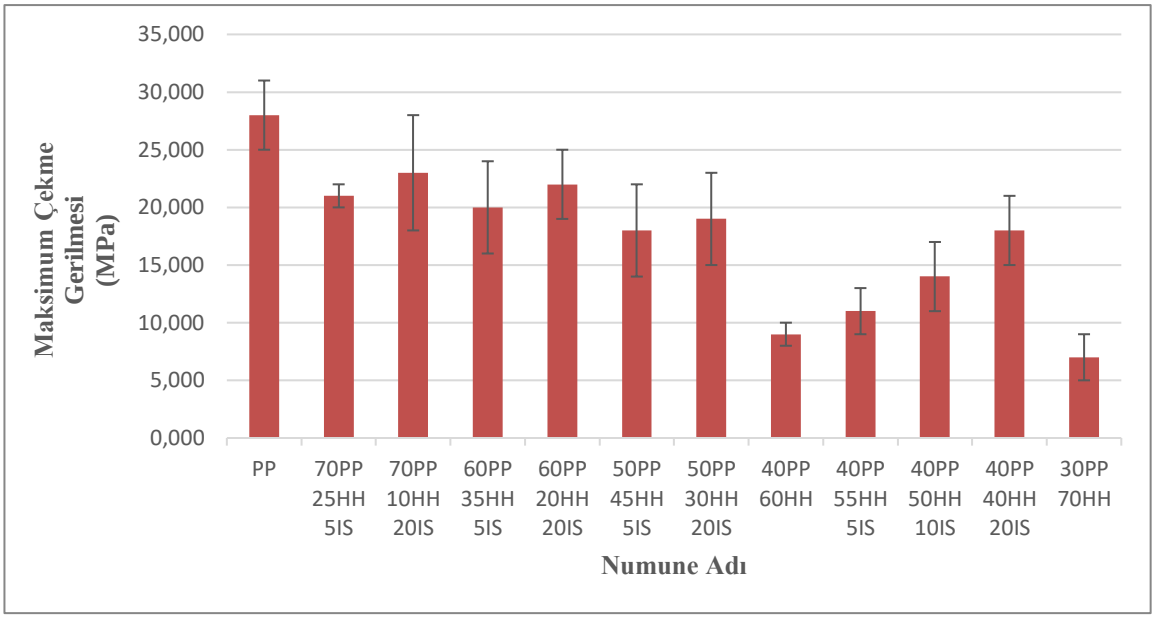
Numune Adı	Toplam Alev Geciktirici Katkı Oranı (%)	Elastise Modülü (MPa)	Maksimum Çekme Gerilmesi (MPa)	Kırılma Noktasındaki Uzama (%)
PP	0	1381±25	28±3	26,5±3,0
30PP/70HH	70	5753±105	7±2	0,2±0,1
40PP/60HH	60	2905±120	9±1	0,3±0,2
40PP/55HH/5IS	60	2964±140	11±2	0,4±0,1
40PP/50HH/10IS	60	3163±80	14±3	0,5±0,1
40PP/40HH/20IS	60	3463±96	18±3	0,7±0,1
50PP/45HH/5IS	50	2689±102	18±4	1,0±0,1
50PP/30HH/20IS	50	2820±156	19±4	1,3±0,2
60PP/35HH/5IS	40	2287±130	20±4	1,3±0,2
60PP/20HH/20IS	40	2349±135	22±3	1,4±0,1
70PP/25HH/5IS	30	1833±148	21±1	1,9±0,2
70PP/10HH/20IS	30	1978±152	23±5	3,5±0,2

Farklı yükleme seviyelerinde kullanılan alev geciktirici katkıların, PP kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini anlamak için çekme testleri yapıldı. Elastise modülü, uzama ve maksimum gerilme, PP kompozitlerin en önemli mekanik özellikleri olarak bilinmektedir. Kompozit içerisinde alev geciktirici katkı oranı toplamı arttıkça, elastise modulü de doğru orantılı olacak şekilde artış gösterdi. Elastise modülünün artış göstermesi malzemenin esneklikten rijitliğe doğru bir eğilim gösterdiğini kanıtlamaktadır. Toplamda aynı oranda alev geciktirici katkı oranına sahip her iki kompozit kendi arasında kıyaslandığında ise (70PP/25HH/5IS ile 70PP/10HH/20IS, 60PP/35HH/5IS ile 60PP/20HH/20IS, 50PP/45HH/5IS ile 50PP/30HH/20IS ve 40PP/60HH, 40PP/55HH/5IS, 40PP/50HH/10IS, 40PP/40HH/20IS) PP oranı sabit olmasına rağmen, formüldeki IS oranı HH oranından fazla olduğunda elastise modülüsünde artış yaşandığı görülmektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin çekme-elastise modülü (MPa) sonuçları

Katkısız PP'nin gerilme mukavemeti 28 MPa civarındaydı. Alev geciktirici kaktıların eklenmesi ile gerilmek mukavemetinde azalma gözlemlendi. Saf PP'ye en yakın gerilme değerini, içerdiği yüksek PP oranından dolayı (%70) 23MPa değeri ile 70PP/10HH/20IS kodlu kompozit gösterdi. Elastise modülünde olduğu gibi toplam aynı oranda alev geciktirici katkı oranına sahip her iki kompozit kendi arasında kıyaslandığında ise formüldeki IS oranı HH oranından fazla olduğunda maksimum çekme gerilmesinde artış yaşandığı görülmektedir. UL 94 testinde V0 sıfına dahil olan kompozitlerden, saf PP'nin çekme gerilmesine en yakın olan numunenin 40PP/40HH/20IS olduğu gözlemlendi. Kompozitlerin maksimum çekme gerilme özellikleri, değişen oranlarda Huntit ve hidromanyezit ile çok fazla değişmedi ve aynı yükleme seviyelerinde birbirine yakınlık gösterdi (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin maksimum çekme gerilmesi (MPa) sonuçları

4.2.3.2 Eğilme Özellikleri

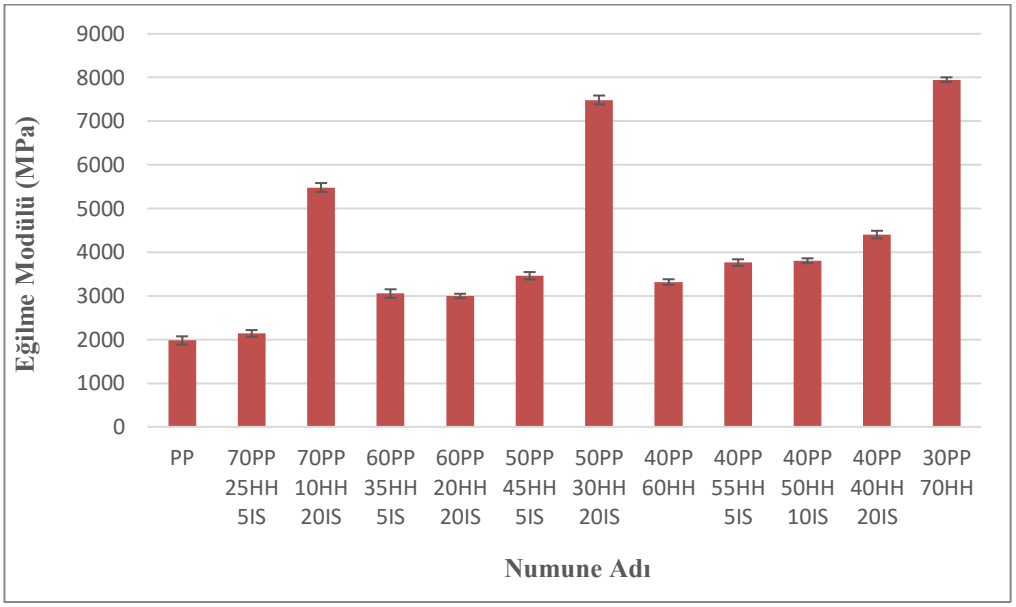
Eğilme testi, bölüm 3.6.3'de açıklanan prosedüre göre üç nokta eğme yöntemi olarak yapılmıştır. Test sonuçlarına Tablo 4.5’te, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.5: Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP karışımlarının ortalama eğme testi sonuçları

Numune Adı	**Toplam Alev Geciktirici Katkı Oranı (%)**	**Eğilme Modülü (MPa)**	**Maksimum Eğilme Gerilmesi (MPa)**	**Kırılma Noktasındaki Uzama (%)**
PP	0	1978±95	50 ± 7	9,6±0,2
30PP/70HH	70	7949±54	21±4	0,6±0,3
40PP/60HH	60	3315±65	27±1	1,2±0,1
40PP/55HH/5IS	60	3762±75	29±3	1,1±0,2
40PP/50HH/10IS	60	3803±56	32±4	1,3±0,2
40PP/40HH/20IS	60	4402±88	34±3	0,9±0,1
50PP/45HH/5IS	50	3461±84	36±2	2,3±0,4
50PP/30HH/20IS	50	7485±102	39±1	2,4±0,2
60PP/35HH/5IS	40	3052±98	37±3	3,2±0,3
60PP/20HH/20IS	40	2996±52	47±2	2,6±0,1
70PP/25HH/5IS	30	2140±76	45±2	8,5±0,2
70PP/10HH/20IS	30	5482±101	48±1	8,2±0,2

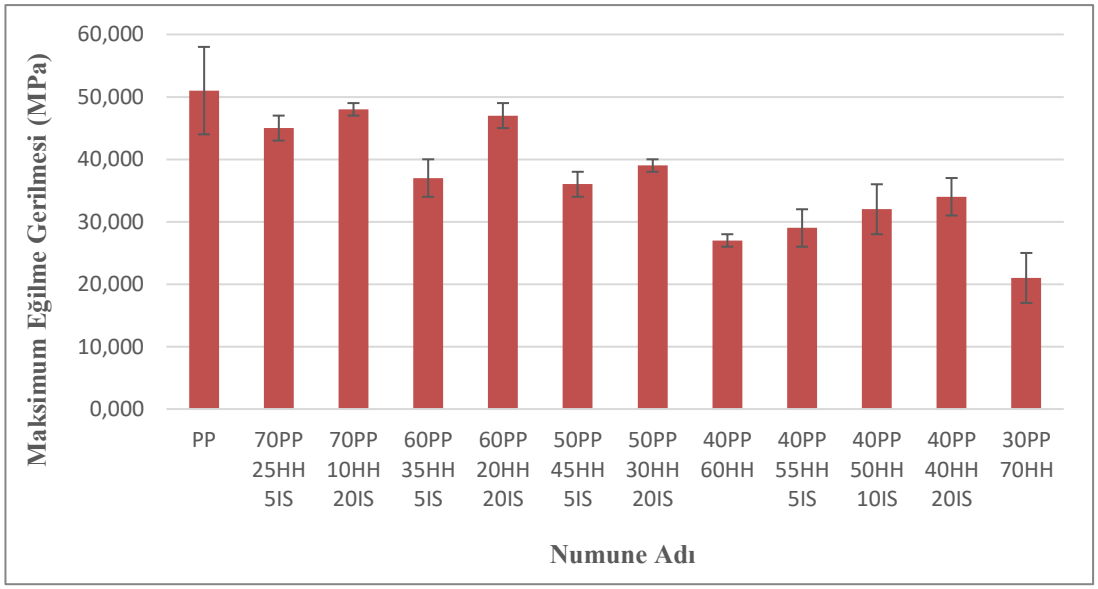
Huntit ve hidromanyezit ve fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici yükleme seviyesinin polimerik kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini anlamak için üç nokta eğilme testi yapılmıştır. Polimerik kompozitlerin eğilme modülü değerleri, HH ve IS'nin artması ile doğrusal oranlarda değişmedi. Polimer matrikse alev geciktirici kaktının eklenmesiyle eğilme modülü değerleri arttı. Eğilme modülü değeri 1978 MPa civarında olan saf PP'nin, %30-40-50-60-70'lik yükleme seviyelerinde HH ve IS dolgulu PP'nin eğilme modülüne göre oldukça düşüktür. Aynı PP oranından formülasyonlarda yüzdece 20 oranında fosfor-azot bazlı şişen alev geciktiricinin yer alması eğilme modülünü diğer kompozitlere göre oldukça arttırdığı gözlemlendi. %70'lik PP ve %5 IS içeren kompozitin eğilme modülü yaklaşık 2140 MPa iken, %70 PP ve %20 IS içeren kompozitin eğilme modülü 5482 MPa olarak sonuçlandı. Benzer artış %50'lik ve %40'lık PP içeren kompozitlerde de gözlemlendi.

Diğer kombinasyonların farklı yükleme seviyelerinde eğilme modülü birbirine yakınlık gösterdi (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin eğilme modülü (MPa) sonuçları

Saf PP'nin eğilme gerilimi değeri yaklaşık 50 MPa idi. Saf PP'ye en yüksek seviyede eklenen %70'lik HH, polimer kompozitin eğilme gerilmini 21 MPa'ya düşürmüştür. Toplamda aynı oranda alev geciktirici katkı oranına sahip her iki kompozit kendi arasında kıyaslandığında ise (70PP/25HH/5IS ile 70PP/10HH/20IS, 60PP/35HH/5IS ile 60PP/20HH/20IS, 50PP/45HH/5IS ile 50PP/30HH/20IS ve 40PP/60HH, 40PP/55HH/5IS, 40PP/50HH/10IS, 40PP/40HH/20IS) PP oranı sabit olmasına rağmen, formüldeki IS oranı HH oranından fazla olduğunda eğilme gerilmesinde artış yaşandığı görülmektedir (Şekil 4.9). HH'nin fazla olması malzemenin esnekliğini yok ederken, IS'nin eklenmesi ile saf PP'nin eğilme gerilmesine yaklaşma eğilimi göstermiştir.

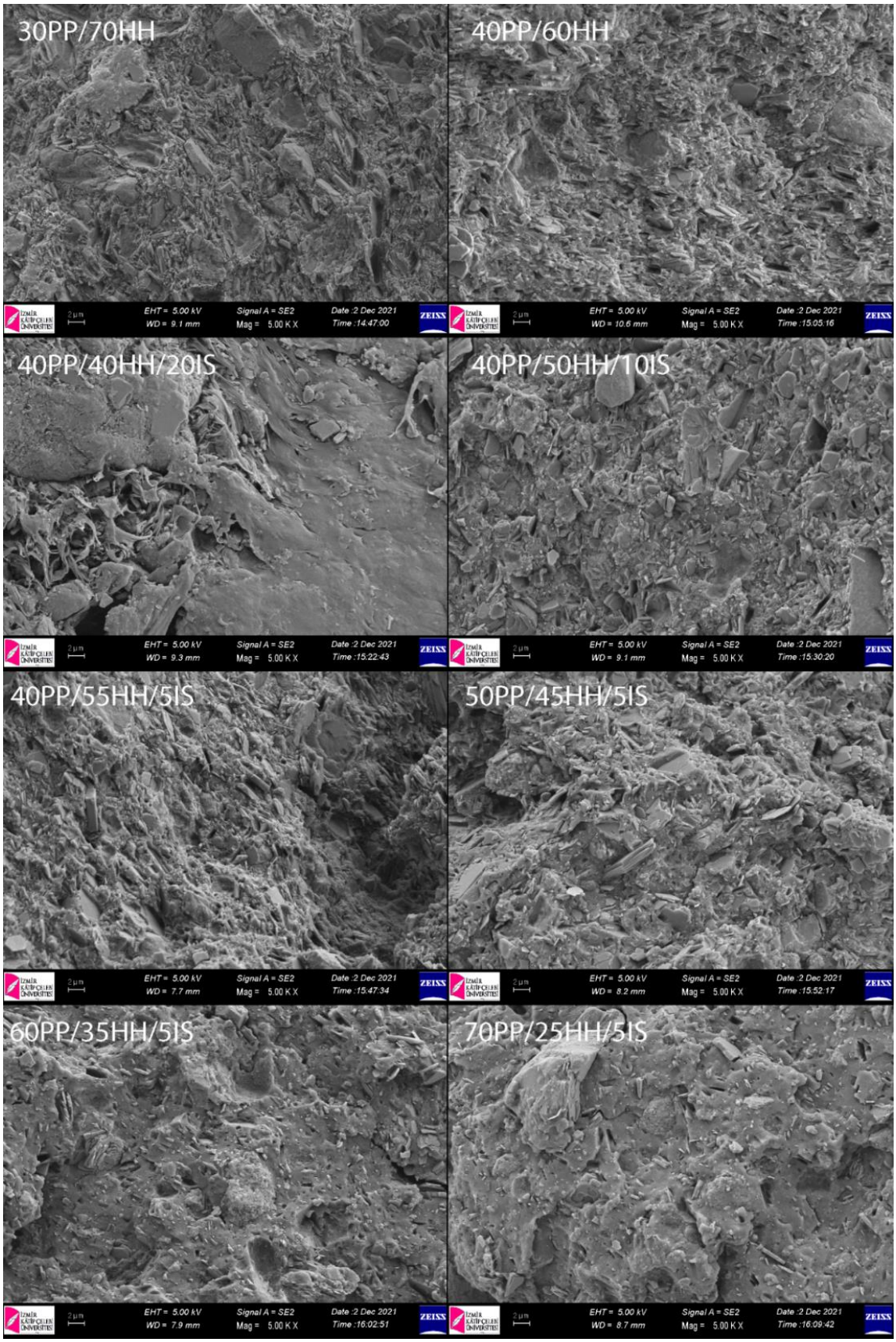


Şekil 4.9: Katkısız PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin maksimum eğilme gerilmesi (MPa) sonuçları

Saf PP'nin eğilme gerinimi değeri yaklaşık %9,6 olarak sonuçlandı. Sonuçlar, artan alev geciktirici katkı yükleme seviyeleri ile düşüş gösterdi. Yüksek HH içerikli karışım (30PP/70HH), diğer numunelere göre çok daha düşük gerinim değerlerine sahip olmuştur. Toplam alev geciktiri oranı %30 olan 70PP/25HH/5IS ve 70PP/10HH/20IS'nin gerinim değeri ise saf PP'ye yakınlık göstermiştir.

4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu analizinde, mekanik testlerden çekme testine tabi tutulan numunelerin kırık yüzü incelendi. SEM analizleri, 30PP/70HH (en yüksek Huntit/Hidromanyezit içeriği (%70)), 40PP/60HH, 40PP/40HH/20IS, 40PP/50HH/10IS, 40PP/55HH/5IS, 50PP/45HH/5IS, 60PP/35HH/5IS ve 70PP/25HH/15IS numuneleri için Bölüm 3.6.4'te verilen prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'da bu 8 numunenin SEM mikrograflarını göstermektedir. Tablo 4.6'da da EDS analizleri sonuçları yer almaktadır.



Şekil 4.10: PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçları

Tablo 4.6: PP, HH ve IS dolgulu PP kompozitlerin EDS analizi sonuçları

Numune Adı	Ağırlık (%)					Atomik (%)				
	C	O	Mg	Ca	P	C	O	Mg	Ca	P
30PP/70HH	30.71	44.13	19.65	5.51	-	40.84	44.05	12.91	2.20	-
40PP/60HH	42.38	40.80	14.23	2.59	-	52.44	37.90	8.70	0.96	-
40PP/55HH/5IS	41.58	37.18	14.96	3.96	2.32	52.65	35.35	9.36	1.50	1.14
40PP/50HH/10IS	40.71	36.31	15.03	4.41	3.54	52.13	34.91	9.51	1.69	1.76
40PP/40HH/20IS	49.44	32.14	10.85	2.56	5.02	60.56	29.55	6.56	0.94	2.38
50PP/45HH/5IS	50.09	33.72	11.41	2.70	2.09	60.60	30.63	6.82	0.98	0.98
60PP/35HH/5IS	57.91	27.88	9.47	2.56	2.18	68.02	24.59	5.50	0.90	0.99
70PP/25HH/5IS	66.85	20.00	7.29	2.88	2.99	76.41	17.16	4.12	0.99	1.32

Yukarıda yer alan taramalı elektron mikroskobu gözlemlerinde, 30PP/70HH ve 40PP/60HH kodlu kompozitlerin SEM görüntüsünde oldukça gevrek kırılmanın gerçekleştiği görülmektedir. Bölüm 2.4.4.2'de bahsedildiği gibi hidromanyezit tanecikleri, daha küçük boydaki, bloklu ve yassı yapılı iken huntit parçacıkları düz morfolojiye sahiptir. Bu iki kompozitin içerisinde fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkının olmaması sadece minerallerin polimer içerisinde dağılımını görmemize yardımcı olmuştur.

Formülasyonlara eklenen fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkı, polipropilen ile huntit/hidromanyezit arasında bağlayıcı ajan görevinde gibi davranmıştır.

PP oranın yüksek olduğu 60PP/35HH/5IS ve 70PP/25HH/15IS'de matriks malzeme PP oranının yüksek olmasından kaynaklı daha düz morfolojiye sahi, iğnemsi olmayan bir yapı gözlemlenmektedir. PP'nin artma yüzdesi nedeniyle diğer numunelere kıyasla daha az gevrek bir yapıya sahiptir.

40PP/40HH/20IS, 40PP/50HH/10IS, 40PP/55HH/5IS ve 50PP/45HH/5IS kompozitlerin SEM görüntülerinde bakıldığında matriks malzeme katkıların etrafını

çevrelemeye çalışsa da burada katkı ve polimer uyumsuzluğu ve bu uyumsuzluktan kaynaklı boşlukların oluşumu görülmektedir. Boşluklar katkı ve polimerin birbiri içerisinde homojen dağılmamasından kaynaklı olduğu ya da kalıplama esnasındaki sıcak soğuk farkı, basınç etkisi vb. sebeplerden kaynaklı olduğu tahmin edilmektedir. Bu dört kompozit arasında 40PP/40HH/20IS kodlu kompozitin diğer kompozitlere kıyasla artan oranda sünek kırılmalı olduğu görülmektedir. Matriks malzeme PP, formülasyon içerisinde yer alan huntit/hidromanyezit ve fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkının etrafını sardığı, polimer ve katkıların birbiri içerisinde homojen dağılım gösterdiği yorumlanabilmektedir. Çekme testi sonuçlarına göre de 40PP/40HH/20IS kompozitin çekme gerilmesi değeri diğer kompozitlere kıyasla daha yüksek, saf PP'nin çekme gerilmesine en yakın olan kompozit olarak sonuçlanmıştı. Ayrıca bir diğer çıkarım ise IS oranı yani fosfor- azot bazlı şişen alev geciktirici katkı oranının artması kompozitlerin daha az gevrek kırılmaya uğradığını göstermektedir. Ayrıca bu fikri çekme testi sonuçlarımızla ilişkilendirebiliriz.

Bölüm 5

Sonuçlar

Bu çalışmanın amacı, kalıcı ve mobil kimyasallardan olan, insan ve çevre için toksik, halojenli alev geciktiriciler yerine dünya rezervlerinde Türkiye'nin en büyük paya sahip olduğu Türk huntit/hidromanyezit minerali ve fosfor içeren alev geciktirici karışımlarından oluşan polipropilen kompozitler hazırlamaktır. Bu ürünle elde edilen kompozitlerin, kablo ve boru olmak üzere, otomotiv, elektrik ve elektronik, ev eşyaları, yapı ve inşaat, endüstriyel uygulamalar, savunma sanayi, güvenlik ekipmanları, ulaşım, enerji gibi pek çok sektörde muadili olduğu ürünlere göre çevreci, daha esnek ve daha yüksek mukavemetli, rekabetçi özellikleri ile tercih sebebi olması beklenmektedir.

Farklı oranlarda huntit/hidromanyezit ve fosfor bazlı şişen alev geciktiri katkı içeren karışımlar, 180-190°C arasında ve 190 rpm'de çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak polipropilen ile işlendi. Fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici sistem ile Türk Huntit/hidromanyezit mineralinin farklı yükleme seviyelerinde polipropilen üzerindeki fiziksel, termal, mekanik ve yanma davranışı özellikleri incelendi. Yanma davranışları UL 94 testi ile, termal özellikleri TGA, morfolojik özellikleri SEM, EDS, mekanik özellikleri çekme ve eğme testi ile ve son olarak fiziksel özellikleri de özgül ağırlık, MFI, nem oranı ve renk tayini analizleri ile değerlendirildi.

Özgül ağırlık analizi ölçümlerinde, artan Huntit/hidromanyezit mineral oranına bağlı olarak polipropilen kompozitlerin yoğunluğunun da artmakta olduğu tespit edildi. Huntit/hidromanyezit minerali ile fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkınınn sinerjik etkisi yoğunluk değerini eser miktarda da olsa düşürdü.

Eriyik akış indeksi değerleri, fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkının polimer matrikse girmesiyle, polipropilenin zincir hareketlerinin azalması nedeniyle düşüş gösterdi. Karışımlardaki yüksek Huntit/hidromanyezit veya şişen alev geciktiri katkı içeriğinin MFI değerleri üzerinde olumlu bir etkisi olmadığı görüldü.

Kompozitlerin nem oranlarında oransal bir şekilde artış ya da düşüş gözlemlenmedi. Tüm kompozitlerin nem oranının yüzdesel olarak 5'in altında olduğu raporlandı.

TGA grafiğine göre, polipropilenin bozunması 265°C'de başladı ve %100 kayıp gerçekleşti. Polipropilenin bozunması, hidromanyezitin 220°C olan ilk bozunma sıcaklığından daha yüksek derecede başladı. DTG grafiğine göre H/H'nin endotermik bozunmaya uğrayarak su ve karbondioksit açığa çıkarması yanma hızını yavaşlattı. Termal stabiliteyi gösteren kömür formu oluşumu, H/H yükleme seviyesi arttıkça artış gösterdi. Karışımlardaki artan H/H mineralenin yükleme seviyelerine göre, polipropilen kompozitlerin kütle kayıpları azaldı. Alev geciktirici malzeme olarak H/H karışımlarının eklenmesi ile polipropilenin termal kararlılığı arttırıldı. Bu tez çalışmasında kullanılan fosfor-azot bazlı şişen alev geciktirici katkının polipropilen ile kullanabilirliğinin yanı sıra 300°C ve üzeri işlem gören polimerlerle kullanılması önerilmektedir.

Spektrofotometre ile renk analizi sonuçlarına göre, alev geciktirici katkıların eklenmesi ile özellikle H/H mineralinden kaynaklı, saf polipropilenin şeffaflığı kayboldu. Kompozit plakaların rengi sarı tona yönelmiş olup, kızarıklığı azaldı ve beyaz dengesinde de artış gözlemlendi.

Polipropilen matriksine %60 ve üzeri H/H ilavesinin polipropilenin yanıcılık direncini arttırdığı bu çalışmada ve daha önceki çalışmalarda da defalarca kanıtlandı. Bu tez çalışmasının en önemli sonuçlarından biri fosfor bazlı şişen alev geciktiri eklenmeden elde edilen kompozit plakalarda yalnızca %60 ve üzerinde H/H yüklemesi ile V0 malzeme elde edilirken fosfor bazlı şişen alev geciktiricinin sinerjik etkisi ile bu oranın %40'a kadar düşüş sağladığıdır. 40PP/55HH/5IS, 40PP/50HH/10IS, 40PP/40HH/20IS kodlu kompozitler istenilen alev geciktirici V0 sınıfına dahil oldu. 40PP/45HH/15IS kodlu kompozit ise V1 sınıfı yanma özelliği sergiledi. Daha yüksek fosfor bazlı şişen alev geciktiri oranına sahip polipropilen kompozitler diğer numunelere göre daha iyi yanma özellikleri gösterdi. 40PP/45HH/15IS kodlu kompozitin V1 sınıfı yanma

özelliği göstermesi, polimer ve katkının birbibiri içerisinde yeteri kadar homojen dağılım sağlanamamasından kaynaklı olabileceği düşünüldü. Toplam alev geciktirici katkı oranı (H/H+IS) %50 ve altına düştüğü formüllerde de hiçbir kompozit plaka standart değerleri karşılayamadı ve ilk 30 saniye boyunca kendi kendine sönmeden yandığı görüldü. Katkısız polipropilen kompozit plaka hariç, hiçbir plakada damlama görülmedi.

Farklı oranlarda Huntit/hidromanyezit ve fosfor bazlı şişen alev geciktiri yüklemesinin, polipropilen kompozitler üzerindeki mekanik özellikleri etkisi araştırıldı. Polipropilen kompozitlerin çekme mukavemeti artan mineal seviyesi ile azaldı. UL 94 testinde V0 sınıfına dahil olan kompozitlerden, saf PP'nin çekme gerilmesine en yakın olan numunenin 40PP/40HH/20IS olduğu gözlemlendi. Saf PP'nin maksimum gerilme mukavemeti 28 MPa iken, 40PP/40HH/20IS kodlu kompozitin maksimum gerilme değeri 18 MPa olarak sonuçlandı. 40PP/40HH/20IS kodlu kompozitte toplam %60 oranında alev geciktiri katkı olduğu düşünülürse, tez çalışmasının asıl amacı olan yanma geciktirici performansı yüksek fakat içerdiği yüksek mineral yüklemesinden kaynaklı kompozitin çekme gerilmesinin düşmesini, %20 fosfor bazlı şişen alev geciktiri katkı kullanımı ile saf PP'nin çekme gerilmesine yaklaşması sağlanarak önlendi. Kompozit içerisinde alev geciktirici katkı oranı toplamı arttıkça, elastise modulü de doğru orantılı olacak şekilde artış gösterdi. Saf polipropilenin elastise modülü 1381 MPa idi ve ağırlıkça %70'lık en yüksek yükleme, elastise modülünü 5753 MPa'ya yükseltti. Karışıma eklenen fosfor bazlı şişen alev geciktirici katkının, polipropilen kompozitlerin kopma uzaması ve elastise modülü değerlerinde az miktarda iyileştirme sağladığı görüldü.

Polimer matrikse alev geciktirici kaktıların eklenmesiyle eğilme modülü değerleri arttı. Özellikle karışımlara %20 oranında fosfor bazlı şişen alev geciktirici eklenmesi eğilme modül değerini oldukça arttırdı. Eğme gerilmesinde de çekme de olduğu gibi UL 94 testinde V0 sıifına dahil olan kompozitlerden, saf PP'nin eğme gerilmesine en yakın olan numunenin 40PP/40HH/20IS olduğu gözlemlendi. Karışıma fosfor bazlı şişen alev geciktirici eklenmesi eğme gerilmesi değerlerini iyileştirirken uzama değerlerine etki etmedi.

SEM gözlemleri, ekstrüzyon sırasında fosfor bazlı alev geciktirici katkının, polipropilen kompozit içerisinde Huntit ve hidromanyezit parçacıklarının daha iyi

dağılmasına yardımcı olduğunu gösterdi. Dolgu ve polipropilen arasındaki mekanik yapışma dışında, Huntit/hidromanyezit ve polipropilen arasında etkileşim olmadığı görüldü.

Bu çalışmanın sonuçları, polipropilen matrikse H/H ve IS ilavesinin polipropilenin yanıcılık direncini arttırdığını gösterdi. Plastik malzemelerin bağıl yanma özellikleri için UL 94 yatay test yöntemi kullanılmalıdır. %40 H/H ve %20 IS içeren polipropilen kompozit, dikey test yöntemine göre diğer numunelere göre daha iyi yanma özellikleri gösterdi. Çekme mukavemeti de diğer kompozitlere kıyasla daha iyi sonuç verdi.

Polipropilenin alev geciktirici özelliklerini geliştirmek için kullanılan fosforlu bileşikler H/H ile sinerjik etki gösterdi. Bu şekilde özellikle H/H mineralinin fazla miktarda yüklenmesinden kaynaklanan mekanik özelliklerde karşılaşılan problemlerin çözülmesi adına elde edilen bu sonuçlar umut vericidir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre H/H ile sinerji etki gösteren IS kullanımının gerek yanmaya oldukça dayanıklı ve gerekse de mekanik özellikler bakımından iyileştirilmiş ürünler elde edilmesi sağlanabilecektir. Elde edilen bu verilerin ileride yapılacak diğer çalışmalara yol göstereceği, ışık tutabileceği ümit edilmektedir.

Kaynaklar

[1] Van Esch GJ. Flame retardants: A general introduction. Environmental Health Criteria 1997.

[2] De Souza Gomez A. New Polymers for Special Applications. 2012. doi.org/10.5772/3345.

[3] Anonymous. Market Study: Flame Retardants. 2006.

[4] Covaci A, Harrad S, Abdallah MAE, Ali N, Law RJ, Herzke D, et al. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. Environment International 2011;37. doi.org/10.1016/j.envint.2010.11.007.

[5] Alaee M, Wenning RJ. The significance of brominated flame retardants in the environment: Current understanding, issues and challenges. Chemosphere 2002;46. doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00224-7.

[6] Troitzsch J. New and potential flammability regulations. Advances in Fire Retardant Materials, 2008. doi.org/10.1533/9781845694701.2.291.

[7] Santillo D, Johnston P. Playing with fire: The global threat presented by brominated flame retardants justifies urgent substitution. Environment International 2003;29. doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00115-6.

[8] Gupta Alka. Polymer Chemistry, Global Media. Polymer Chemistry 2010.

[9] Nicholson JW. The chemistry of Polymers, Royal Society of Chemistry Publishing 2006.

[10] Horrocks AR, PD. Fire Retardant Materials, Woodhead 2001:20–30.

[11] C. F. Cullis MMH. Book Reviews: The Combustion of Organic Polymers. C. F. Cullis and M. M. Hirschler. Clarendon Press, Oxford. 1981. 419 pages. $59.00. Textile Research Journal 1982;52. doi.org/10.1177/004051758205200815.

[12] Fire FL. Combustibility of Plastics. Springer Publishing 1992:25–35.

[13] Krzysztof Pielichowski and James Njuguna: Thermal Degradation of Polymeric Materials. Polimeri: Časopis Za Plastiku i Gumu 2005;26.

[14] Sinha S, K v. Polymer Systems and Applications. Global Media 2010:300–22.

[15] Moore EP. Polypropylene Handbook, polymerization, characterization, properties, processing, applications. Hanser Publishers 1996.

[16] Davis ET, TRL, PEB, Thermal Degradation of Polypropylene, Journal of Polymer Science 1962:485–99.

[17] Morgan AB, WCA. Flame Retardant Polymer Nanocomposites, John Wiley&Sons Inc Publication 2007.

[18] Platzer N. Handbook of fillers for plastics, Harry S. Katz and John V. Milewski, Eds., Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, 467 pp. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition 1988;26. doi.org/10.1002/pol.1988.140260607.

[19] Weil ED, Levchik S v. Flame retardants for plastics and textiles: Practical applications. 2009. doi.org/10.3139/9783446430655.

[20] Horrocks AR. Flame retardant/resistant textile coatings and laminates. Advances in Fire Retardant Materials, 2008. doi.org/10.1533/9781845694701.1.159.

[21] Weil ED. Fire-protective and flame-retardant coatings- A state-of-the-art review. Journal of Fire Sciences 2011;29. doi.org/10.1177/0734904110395469.

[22] Rothon R, Hornsby P. Fire Retardant Fillers for Polymers. Polymer Green Flame Retardants, 2014. doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00009-3.

[23] Scharte B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development? Materials 2010;3. doi.org/10.3390/ma3104710.

[24] Camino G, Costa L, Martinasso G. Intumescent fire-retardant systems. Polymer Degradation and Stability 1989;23. doi.org/10.1016/0141-3910(89)90058-X.

[25] Duquesne S, le Bras M, Bourbigot S, Delobel R, Vezin H, Camino G, et al. Expandable graphite: A fire retardant additive for polyurethane coatings. Fire and Materials 2003;27. doi.org/10.1002/fam.812.

[26] Sato H, Kondo K, Tsuge S, Ohtani H, Sato N. Mechanisms of thermal degradation of a polyester flame-retarded with antimony oxide/brominated polycarbonate studied by temperature-programmed analytical pyrolysis. Polymer Degradation and Stability 1998;62.doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00259-0.

[27] Babrauskas V. Plastics flammability handbook: Principles, regulations, testing, and approval, Fire Safety Journal 2004;39. doi.org/10.1016/j.firesaf.2004.02.005.

[28] Law RJ, Allchin CR, de Boer J, Covaci A, Herzke D, Lepom P, et al. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere 2006;64. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.007.

[29] Hakk H, Letcher RJ. Metabolism in the toxicokinetics and fate of brominated flame retardants- A review. Environment International 2003;29. doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00109-0.

[30] Watanabe I, Sakai SI. Environmental release and behavior of brominated flame retardants. Environment International 2003;29. doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00123-5.

[31] Directives 2003/11/EC; 83/264/EEC; 79/663/EEC. n.d.

[32] di Gangi J, Blum A, Bergman Å, de Wit CA, Lucas D, Mortimer D, et al. San antonio statement on brominated and chlorinated flame retardants. Environmental Health Perspectives 2010;118. doi.org/10.1289/ehp.1003089.

[33] Lyons JW. The chemistry and uses of flame retardants. Wiley Interscience 1970.

[34] Bisschoff K, Focke WW. Oxygenated Hydrocarbon Compounds as Flame Retardants for Polyester Fabric. ACS Symposium Series 2001;797. doi.org/10.1021/bk-2001-0797.ch019.

[35] Siu-Ki C. Antimony-Halogen Synergism in Flame Retardation of Polypropylene 1983.

[36] Horrocks AR, Smart G, Price D, Kandola B. Zinc stannates as alternative synergists in selected flame retardant systems. Journal of Fire Sciences 2009;27. doi.org/10.1177/0734904109102025.

[37] Kutner A. Flame retardant polymers, US Patent 3717609, 1973.

[38] Hirschler MM. Reduction of smoke formation from and flammability of thermoplastic polymers by metal oxides. Polymer (United Kingdom) 1984;25. doi.org/10.1016/0032-3861(84)90296-9.

[39] Camino G. Mechanism of Fire-Retardancy in Chloroparaffin-Polymer Mixtures. Developments in Polymer Degradation—7, 1987. doi.org/10.1007/978-94-009-3425-2_7.

[40] Lewin M. Synergistic and catalytic effects in flame retardancy of polymeric materials- an overview. Journal of Fire Sciences 1999;17. doi.org/10.1177/073490419901700101.

[41] Zhi-Ling M; JH. Synergistic flame retardant effect of P-Br-Si intumescent system in polypropylene 2008.

[42] Voorspoels S; LT, B-LA; PF, VT; LA. Towards the first certified reference material for polybrominateddiphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated biphenyls (PBBs) in two types of polymer 2008.

[43] VANDERSALL HL. Intumescent coating systems, their development and chemistry. J of Fire & Flammability 1970;1.

[44] ASTM International. ASTM D2863-13: Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index). Annual Book of ASTM Standards 2013.

[45] US 2.106938 (1938), Ruhrchemie Aktiengesellschaft, inv.: H. L. Tramm n.d.

[46] Deng CL, Du SL, Zhao J, Shen ZQ, Deng C, Wang YZ. An intumescent flame retardant polypropylene system with simultaneously improved flame retardancy and water resistance. Polymer Degradation and Stability 2014;108. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.008.

[47] Cullis CF HMTQ. Studies of the effects of phosphorus-nitrogenbromine systems on the combustion of some thermoplastic polymers 1991.

[48] Green J. A Review of Phosphorus-Containing Flame Retardants. Journal of Fire Sciences 1992;10. doi.org/10.1177/073490419201000602.

[49] Nelson GL. Intumescent systems for flame retarding of polypropylene. In: Fire and Polymers II, Edited by Lewin, M; Endo, M 1995.

[50] Bourbigot S, Duquesne S, Leroy JM. Modeling of heat transfer of a polypropylene-based intumescent system during combustion. Journal of Fire Sciences 1999;17. doi.org/10.1177/073490419901700103.

[51] Anna P, Marosi G, Bourbigot S, le Bras M, Delobel R. Intumescent flame retardant systems of modified rheology. Polymer Degradation and Stability 2002;77. doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00040-X.

[52] Liu J; LKR, LZJ. Polymer Materials Science and Engineering 1999.

[53] Delobel R, le Bras M, Ouassou N, Descressain R. Fire retardance of polypropylene by diammonium pyrophosphate-pentaerythritol: Spectroscopic

characterization of the protective coatings. Polymer Degradation and Stability 1990;30. doi.org/10.1016/0141-3910(90)90116-O.

[54] Banks M, Ebdon JR, Johnson M. Influence of covalently bound phosphorus-containing groups on the flammability of poly(vinyl alcohol), poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and low-density polyethylene. Polymer 1993;34. doi.org/10.1016/0032-3861(93)90163-5.

[55] Almeras X, le Bras M, Hornsby P, Bourbigot S, Marosi G, Keszei S, et al. Effect of fillers on the fire retardancy of intumescent polypropylene compounds. Polymer Degradation and Stability, vol. 82, 2003. doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00187-3.

[56] Lv P, Wang Z, Hu K, Fan W. Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives. Polymer Degradation and Stability 2005;90. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.003.

[57] Li B, Xu M. Effect of a novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene. Polymer Degradation and Stability 2006;91. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.020.

[58] Dufton PW. Flame Retardants for Plastics Market Report. Rapra Technology Limited 2003.

[59] Hollingbery LA, Hull TR. The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite- A review. Polymer Degradation and Stability 2010;95. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.019.

[60] Troitzsch JH. Overview of Flame Retardants. Chimica Oggi 1998;16.

[61] Wilkie CA, MAB, Fire Retardancy of Polymeric Materials. Taylor&Francis Group 2010:1–15.

[62] Pukánszky B, Fekete E. Adhesion and surface modification. Advances in Polymer Science 1999;139. doi.org/10.1007/3-540-69220-7_3.

[63] Bonsignore PV. Surface modification of alumina hydrate with liquid fatty acids 1981.

[64] Chen X, Yu J, Guo S, Lu S, Luo Z, He M. Surface modification of magnesium hydroxide and its application in flame retardant polypropylene composites. Journal of Materials Science 2009;44. doi.org/10.1007/s10853-009-3273-6.

[65] Chen X, Yu J, Guo S. Structure and properties of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide. Journal of Applied Polymer Science 2006;102. doi.org/10.1002/app.24938.

[66] Monte SJ. Titanate and zirconate coupling agents- A key to environmental innovation. Society of Plastics Engineers- Global Plastics Environmental Conference, GPEC 2007- Environmental Innovation: Plastics Recycling and Sustainability, vol. 1, 2007.

[67] Miyata S, Imahashi T, Anabuki H. Fire-retarding polypropylene with magnesium hydroxide. Journal of Applied Polymer Science 1980;25. doi.org/10.1002/app.1980.070250308.

[68] Imahashi T; OA, AT. Flame retardant aid, flame retardant and flame retardant composition. Kyowa Chemical Industry 1996.

[69] Atay HY, Çelik E. Use of Turkish huntite/hydromagnesite mineral in plastic materials as a flame retardant. Polymer Composites 2010;31. doi.org/10.1002/pc.20959.

[70] Atay HY ÇE. Size dependence of flame retardant composite coatings reinforced with huntite and hydromagnesite. MSAIJ 2014.

[71] Rothon RN. Particulate Fillers for Polymers. vol. 12. 2009.

[72] Hull TR, Witkowski A, Hollingbery L. Fire retardant action of mineral fillers. Polymer Degradation and Stability 2011;96. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.006.

[73] Hollingbery LA, Hull TR. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite-A review. Thermochimica Acta 2010;509. doi.org/10.1016/j.tca.2010.06.012.

[74] Becker WHK. The role of fire testing in the use of fire retardants. Polymer Degradation and Stability 1990;30. doi.org/10.1016/0141-3910(90)90123-O.

[75] Janssens M. Fundamentals of Fire Testing and What Tests Measure. Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition, 2009. doi.org/10.1201/9781420084009-c14.

[76] German standard DIN 4102-1: Fire behavior of building materials and building components-part 1: building materials, concepts, requirements and tests. 1998 n.d.

[77] Camino G, Costa L, Casorati E, Bertelli G, Locatelli R. The oxygen index method in fire retardance studies of polymeric materials. Journal of Applied Polymer Science 1988;35. doi.org/10.1002/app.1988.070350712.

[78] Wharton RK, The critical oxygen index test: practical techniques to improve reproducibility and throughput. HSE Books; 1982.

[79] White RH. Oxygen Index Evaluation Of Fire-Retardant-Treated Wood. Wood Science 1978;12.

[80] Wharton RK. Factors that influence the critical oxygen index of various solids. Fire and Materials 1979;3. doi.org/10.1002/fam.810030108.

[81] UL94-Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances. Underwriters Laboratories Inc 1996.

[82] Zhang J, Delichatsios MA, Bourbigot S. Experimental and numerical study of the effects of nanoparticles on pyrolysis of a polyamide 6 (PA6) nanocomposite in the cone calorimeter. Combustion and Flame 2009;156. doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.08.002.

[83] Elliot PJ, Whiteley RH. Cone calorimeter test for the measurement of flammability properties of insulated wire. Polymer Degradation and Stability 1999;64. doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00135-9.

[84] ASTM E 1354, “Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter.” n.d.

[85] ISO 5660-1, “Fire Tests – Reaction to Fire – Part 1: Rate of Heat Release From Building Products (Cone Calorimeter Method)” 1993.

[86] Babrauskas V. Development of the cone calorimeter—A bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. Fire and Materials 1984;8. doi.org/10.1002/fam.810080206.

[87] ASTM E 2067, “Standard Practice for Full-Scale Oxygen Consumption Calorimetry Fire Tests”, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA. 2003.

[88] Chiu SH, Wang WK. The dynamic flammability and toxicity of magnesium hydroxide filled intumescent fire retardant polypropylene. Journal of Applied Polymer Science 1998;67. doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980207)67:6<989: AID-APP4>3.0.CO;2-I.

[89] Georgiades GN, LBJ, PC. Huntite-Hydromagnesite Production and Applications. Proceedings:12th Industrial Mineral Congress 1996:57–60.

[90] Clemens ML, DMD, LGC, BCC, DRC. Non-Halogenated Flame Retardant for Polypropylene. Proceedings: Flame Retardants 1994:193–202.

Özgeçmiş

Adı Soyadı: Buket Kuru

Eğitim:

2012–2017	İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Lisans Derecesi
2019–2022	İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Derecesi

İş Deneyimi:

2017 – Halen	Budin Kimyevi Maddeler ve San. Tic. Ltd. Şti/Ar-Ge Mühendisi

Yayınlar (varsa):

1. Yücetürk, M., Kuru, B., & Seydibeyoğlu, M. Ö. (2021). Synergistic effect of natural clinoptilolite with non-lethal repellents in anti-rodent dry food packaging. Packaging Technology and Science, 34(11-12), 683-692.

2. Yilmaz Atay, H., Icin, Ö., & Kuru, B. (2020). Investigations of Flame Retardant Properties of Zinc Borate Accompanying with Huntite and Hydromagnesite in Polymer Composites. Inżynieria Mineralna.