



**ENGELLENMİŞ AMİN IŞIK STABİLİZATÖRÜ
(HALS), FOSFOR VE NANOMALZEME
KOMBİNASYONLARININ POLİPROPİLENİN
TERMAL BOZUNUMU VE YANMA DAVRANIŞI
ÜZERİNDEKİ SİNERJİK ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Gamze YÜKSEL

ESKİŞEHİR 2019

**ENGELLENMİŞ AMİN IŞIK STABİLİZATÖRÜ (HALS), FOSFOR VE
NANOMALZEME KOMBİNASYONLARININ POLİPROPİLENİN TERMAL
BOZUNUMU VE YANMA DAVRANIŞI ÜZERİNDEKİ SİNERJİK
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gamze YÜKSEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Nanoteknoloji Bilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Haziran 2019

ÖZET

ENGELLENMİŞ AMİN IŞIK STABİLİZATÖRÜ (HALS), FOSFOR VE NANOMALZEME KOMBİNASYONLARININ POLİPROPİLENİN TERMAL BOZUNUMU VE YANMA DAVRANIŞI ÜZERİNDEKİ SİNERJİK ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Gamze YÜKSEL

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Nanoteknoloji Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Haziran 2019

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

Bu tez çalışması kapsamında fosfor esaslı güç tutuşur katkıların, engellenmiş amin ışık stabilizatörleri (HALS) ve nano-katkılarla kombinasyonunun polipropilenin (PP) termal bozunumu ve yanma davranışları üzerindeki sinerjik etkileri araştırılmıştır. Fosfor esaslı güç tutuşur katkıları ile kullanılan HALS ve farklı oranlarda silisyum dioksit (SiO_2), karbon nanotüp (CNT), titanyum dioksit (TiO_2) nano-katkıları PP içerisine çift vidalı mikro harmanlayıcı kullanılarak eriyik harmanlama metoduyla katkılanmıştır. Fosfor esaslı güç tutuşur katkıların tek başına ve HALS ve nano-katkılarla kullanılmasıyla PP'nin termal bozunma davranışı üzerine etkileri termogravimetrik analizle (TGA), PP'nin yanma davranışı üzerine etkileri ise limit oksijen indeksi (LOI) testi ve konik kalorimetre testiyle (CCT) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda fosfor esaslı güç tutuşur katkıların PP'nin yanma davranışına gaz fazında etki ettiği belirlenmiştir. Bununla birlikte fosfor esaslı güç tutuşur katkıların HALS ve nano-katkılarla (SiO_2 ve TiO_2) birlikte kullanıldığında PP'nin LOI değerlerini artırdığı, ısı salınım hızı pik değerini (PHRR) ve ısı emisyon değerini (MARHE) düşürerek yanma davranışının geliştirilmesinde sinerjik etkiler gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Güç tutuşur, Polipropilen, HALS, Nano-katkı, Konik kalorimetre testi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE SYNERGIC EFFECTS OF HINDERED AMINE LIGHT STABILIZER (HALS), PHOSPHORUS AND NANOMATERIAL COMBINATIONS ON THE THERMAL DEGRADATION AND COMBUSTION PROPERTIES OF POLYPROPYLENE

Gamze YÜKSEL

Department of Advanced Technologies
Program in Nanotechnology

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, June 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

In this thesis, the synergistic effects of phosphorus-based flame retardant additives with hindered amine light stabilizers (HALS) and nano-additives on the thermal degradation and combustion behavior of polypropylene (PP) were investigated. HALS and different proportions of silicon dioxide (SiO_2), carbon nanotube (CNT), titanium dioxide (TiO_2) nano-additives used with phosphorus-based flame retardant additives were doped into PP by using a twin-screw micro extruder. The effects of the phosphorus-based flame retardant, alone and combination with HALS and nano-additives on the thermal degradation behavior of PP were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), on the combustion behavior of PP were evaluated by limit oxygen index (LOI) tests and cone calorimetry tests (CCT). According to the results, it was determined that phosphorus-based flame retardant additives affect the combustion behavior of PP in the gas phase. In addition, when phosphorus-based flame retardant additives were combined with HALS and nano-additives in certain proportions, it has been determined that the LOI value of PP increases and shows synergistic effects in improving combustion behavior by decreasing peak of heat release rate (PHRR) and maximum average rate of heat emission (MARHE) values of PP.

Keywords: Flame retardant, Polypropylene, HALS, Nano-additives, Cone calorimeter test.

TEŞEKKÜR

Tez çalışma sürecim boyuncaengin bilgi birikimiyle bana yol gösteren, desteğini, sabrını ve güler yüzünü hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Sn. Doç. Mustafa Erdem ÜREYEN'e,

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan Sn. Araş. Gör. Elif KAYNAK URAZ'a ve Sn. Kimya Mühendisi Deniz KARABULUT'a,

Son olarak hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen annem Nezahat YÜKSEL'e, babam Hüseyin YÜKSEL'e ve kız kardeşim Esra YÜKSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Gamze YÜKSEL

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

(İmza)

Gamze YÜKSEL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAY SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARINA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLER VE POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI	5
2.1 Kaynak/Kökene Göre Polimerlerin Sınıflandırılması	5
2.2 Yapılarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması	6
2.3 Bağ Yapılarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması.....	6
2.4 Moleküler Kuvvetlere Göre Polimerlerin Sınıflandırılması	7
2.5 Sentez Yöntemlerine Göre Polimerlerin Sınıflandırılması	8
2.6 Polimer Nanokompozitler	9
3. POLİPROPİLENİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	11
4. YANMA OLAYI.....	14
4.1 Polipropilenin Termal Özellikleri ve Yanma Davranışı.....	18
5. GÜÇ TUTUŞUR SİSTEMLER.....	21
5.1 Güç Tutuşur Katkılar	23
5.1.1 Halojen esaslı güç tutuşur katkıları	24

5.1.2	Fosfor esaslı güç tutuşur katkıları	24
5.1.3	Mineral esaslı inorganik güç tutuşur katkıları	31
5.1.4	Nano katkıları	36
5.2	Güç Tutuşur Katkıların Etki Mekanizması	52
6.	GÜÇ TUTUŞURLUK TEST YÖNTEMLERİ	55
6.1	Limit Oksijen İndeks (LOI) Testi	55
6.2	UL-94 Testi	57
6.3	Konik Kalorimetre Testi (CCT)	59
6.4	Mikro-Ölçekli Kalorimetre (MCC) Testi	62
6.5	Termogravimetrik Analiz (TGA)	64
7.	ULTRAVİYOLE IŞIK KORUMA VE STABİLİZASYON	65
7.1	Poliolefinlerin UV Bozunma Mekanizması	65
7.1.1	Polipropilenin UV bozunma mekanizması	67
7.2	UV Koruyucu Katkıları	69
7.2.1	İnorganik UV koruyucu katkıları	70
7.2.1.1	<i>Titanyum dioksit (TiO₂)</i>	71
7.2.1.2	<i>Çinko oksit (ZnO)</i>	72
7.2.1.3	<i>Karbon siyahı</i>	72
7.2.2	Organik UV koruyucu katkıları	73
7.2.3	Lifler	74
7.2.4	Engellenmiş amin ışık stabilizatörleri (HALS)	74
8.	MATERYAL VE METOD	83
8.1	MATERYAL	83
8.2	Katkılı Polipropilen Kalıp Numunelerinin Hazırlanması	84
8.3	Katkılı Polipropilen Kalıplara Uygulanan Testler	90
8.3.1	Limit oksijen indeks (LOI) testi	90

	<u>Sayfa</u>
8.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA)	90
8.3.3 Konik kalorimetre testi (CCT)	90
8.3.4 Eş zamanlı termal analiz (STA) – FTIR analizi.....	91
9. BULGULAR	92
9.1 Limit Oksijen İndeks (LOI) Testi Sonuçları	92
9.2 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	96
9.3 Konik Kalorimetre Testi Sonuçları	110
9.4 Eş Zamanlı Termal Analiz (STA) – FTIR Analizi Sonuçları.....	117
10. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	119
KAYNAKÇA	124
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Polimerlerin sınıflandırması	5
Çizelge 3.1. Polipropilenin genel özellikleri	13
Çizelge 4.1. Bozunma mekanizmaları ve polimer örnekleri	18
Çizelge 4.2. Çeşitli polimer yapıların termal özellikleri ve LOI değerleri	19
Çizelge 6.1 LOI testi için numune ebatları	55
Çizelge 6.2. Limit Oksijen İndeks testi kriter tablosu	56
Çizelge 8.1. Mikro harmanlayıcı işleme ve enjeksiyon kalıplama koşulları	84
Çizelge 8.2. Enjeksiyon kalıplama koşulları	85
Çizelge 8.3. FR-1/PP numunelerin kalıp kompozisyonları	86
Çizelge 8.4. Farklı HALS'ler ile hazırlanan HALS/FR-1//PP numunelerin kalıp kompozisyonları	87
Çizelge 8.5. HALS-1/FR-1/PP numunelerin kalıp kompozisyonları	88
Çizelge 8.6. Farklı HALS'ler ile hazırlanan HALS/FR-2/PP numunelerin kalıp kompozisyonları	88
Çizelge 8.7. Farklı nano-katkılar ile hazırlanan nano-katkı/HALS/FR/PP numunelerin kalıp kompozisyonları	89
Çizelge 8.8. Konik kalorimetre testi için hazırlanan numunelerin kalıp kompozisyonları	90
Çizelge 9.1. FR/PP numunelerinin LOI değerleri	92
Çizelge 9.2. HALS/FR-1/PP numunelerinin LOI değerleri	93
Çizelge 9.3. HALS-1/FR-1/PP numunelerin LOI değerleri	94
Çizelge 9.4. HALS/FR-2/PP numunelerinin LOI değerleri	94
Çizelge 9.5. Nano-katkı/HALS-1/FR/PP numunelerinin LOI değerleri	95
Çizelge 9.6. RefPP ve FR katkılarının termogravimetrik analiz sonuçları	97
Çizelge 9.7. FR-1 katkılı PP numunelerinin termogravimetrik analiz sonuçları	99
Çizelge 9.8. FR-2 katkılı PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları	100

Çizelge 9.9. HALS katkılarının termogravimetrik analiz sonuçları	102
Çizelge 9.10. %1,5 HALS-1 katkılı FR-1/PP ve FR-2/PP numunelerinin termogravimetrik analiz sonuçları.....	104
Çizelge 9.11. Nano-SiO ₂ nano- katkıları içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları.....	106
Çizelge 9.12. CNT içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları.....	108
Çizelge 9.13. Nano-TiO ₂ içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları.....	109
Çizelge 9.14. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-SiO ₂ /HALS-1/FR-2/PP numunelerin konik kalorimetre test sonuçları.....	110
Çizelge 9.15. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-TiO ₂ /HALS-1/FR-2/PP numunelerin konik kalorimetre test sonuçları.....	114

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Polipropilenin (PP); izotaktik(a), sindiyotaktik(b) ve ataktik(c) yapısı	11
Şekil 4.1. Yangın tetrahedronu	14
Şekil 4.2. Yanma olayının aşamaları	16
Şekil 4.3. Polimerlerin bozunma ve yanma davranışlarının genel şeması	17
Şekil 5.1. Nano-ölçekli katkıların örnek şekilleri	36
Şekil 5.2. Nanokil katkısının polimer nanokompozit yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturma aşamaları	39
Şekil 5.3. PP/IFR ve PP/IFR/Kil sistemlerinde kömür tabakası oluşumu	46
Şekil 6.1. LOI test cihazı (a) kalıp formu, (b) kumaş, ince film formu için numune tutucuları	56
Şekil 6.2. UL-94 dikey yakma test düzeneği	58
Şekil 6.3. UL-94 yatay yakma test düzeneği	59
Şekil 6.4. Konik Kalorimetre test düzeneği	60
Şekil 6.5. Farklı karakteristik yanma davranışları için tipik HRR eğrileri	61
Şekil 6.6. Mikro-Ölçekli Kalorimetre (MCC) test düzeneği	62
Şekil 6.7. Mikro-Ölçekli kalorimetre testinde elde edilen grafik örneği	63
Şekil 7.1. Polipropilen foto-oksidasyon reaksiyonu	68
Şekil 7.2. (a) Karbonil, (b) aseton, (c) asetik asit ve (d) metanol oluşum reaksiyonları	68
Şekil 7.3. NOR116/APP/Si-MCA içeren PP kompozitte NOR116 ve APP/Si-MCA arasında gerçekleşen olası güç tutuşur etki mekanizması	81
Şekil 8.1. Flamestab NOR116 kimyasal yapısı.	84
Şekil 8.2. Katkılı PP kalıp numunelerinin hazırlanmasında kullanılan mikro harmanlayıcı ve enjeksiyon kalıplama ünitesi	85
Şekil 8.3. Enjeksiyon kalıplama ünitesi çalışma prensibi	85
Şekil 9.1. RefPP ve FR katkılarının TGA eğrileri	96

Şekil 9.2. RefPP ve FR katkılarının DTG eğrileri	97
Şekil 9.3. FR-1/PP numunelerinin TGA eğrileri	98
Şekil 9.4. FR-1/PP numunelerinin DTG eğrileri	98
Şekil 9.5. FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri	100
Şekil 9.6. FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri	100
Şekil 9.7. HALS katkılarının TGA eğrileri	101
Şekil 9.8. HALS katkılarının DTG eğrileri	102
Şekil 9.9. %1,5 HALS-1 katkılı FR-1/PP ve FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri	103
Şekil 9.10. %1,5 HALS-1 katkılı FR-1/PP ve FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri	103
Şekil 9.11. Nano- katkıların TGA eğrileri	105
Şekil 9.12. Nano-SiO ₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri	105
Şekil 9.13. Nano-SiO ₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri	106
Şekil 9.14. CNT katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri.....	107
Şekil 9.15. CNT katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri.....	107
Şekil 9.16. Nano-TiO ₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri	108
Şekil 9.17. Nano-TiO ₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri	109
Şekil 9.18. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-SiO ₂ /HALS-1/FR-2/PP numunelerin (a) ısı salınım (HRR), (b) toplam ısı salınım (THR) ve ortalama ısı emisyon hızı (ARHE) grafikleri	112
Şekil 9.19. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-SiO ₂ /HALS-1/FR-2/PP numunelerin (a) toplam duman salınımı (TSR), (b) zamana bağlı kütle kayıp grafikleri	113

Şekil 9.20. Konik kalorimetre testi sonrasında çekilen (a) RefPP, (b) PPFH-47, (c) PPFHN-10, (d) PPFHN-11 ve (e) PPFHN-12 numunelerin kalıntı fotoğrafları	113
Şekil 9.21. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-TiO ₂ /HALS-1/FR-2/PP numunelerin (a) ısı salınım (HRR), (b) toplam ısı salınım (THR) ve ortalama ısı emisyon hızı (ARHE) grafikleri	115
Şekil 9.22. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-TiO ₂ /HALS-1/FR-2/PP numunelerin (a) toplam duman salınımı (TSR), (b) zamana bağlı kütle kayıp grafikleri.....	116
Şekil 9.23. (a) RefPP, (b) PPFH-47, (f) PPFHN-16, (g) PPFHN-17 ve (h) PPFHN-18 numunelerin kalıntı fotoğrafları	117
Şekil 9.24. RefPP, PPF-9 ve PPFH-47 kodlu numunelerin (a) 365°C’de gerçekleşen, (b) T _{DTGmax} anında gerçekleşen bozunma ürünlerinin FTIR spektrumları.....	118

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

APP	: Amonyum Polifosfat
ATH	: Alüminyum trihidroksit
CCT	: Konik kalorimetre testi
CNT	: Karbon nanotüp
CO/CO ₂	: Karbon monoksit/ Karbon dioksit
DTG	: Diferansiyel termogravimetrik analiz
FR	: Güç tutuşur
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HALS	: Engellenmiş amin ışık stabilizatörü
HRR	: Isı salınım hızı
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
LOI	: Limit oksijen indeksi
MARHE	: Maksimum ortalama ısı emisyon hızı
MCC	: Mikro ölçekli kalorimetre testi
MDH	: Magnezyum hidroksit
MMT	: Montmorilonit
O ₂	: Oksijen
PA	: Poliamid
PE	: Polietilen
PES	: Polyester

PHRR	: Isı salınım hızı pik değeri
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PU	: Poliüretan
PVC	: Poli(vinil) klorür
Sb ₂ O ₃	: Antimon trioksit
SiO ₂	: Silisyum dioksit
STA	: Eş zamanlı termal analiz
TGA	: Termogravimetrik analiz
THR	: Toplam ısı salınımı
TiO ₂	: Titanyum dioksit
TSR	: Toplam duman salınımı
UV	: Ultraviyole

1. GİRİŞ

Polimerler hayatın hemen hemen her alanında kullanım alanı bulan malzemeler haline gelmiştir. Polipropilen (PP) de düşük maliyetli, çevre dostu [1] ve kolay işlenebilirliğe sahip olması nedeniyle kablo, ambalaj, otomotiv, taşımacılık ve özellikle tekstil gibi endüstriyel alanlarda [2] en yaygın kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. Yüksek mekanik mukavemet ve kimyasal direnç [3] gibi özelliklere sahip olması da PP'nin yaygın olarak kullanım alanı bulmasında avantaj sağlamaktadır. Ancak alifatik hidrokarbon yapısından dolayı oldukça yüksek yanıcılığa sahiptir ve herhangi bir kalıntı bırakmadan hızlıca yanmaktadır [4]. UV ışınlarına karşı da oldukça hassas olan PP özellikle dış mekân uygulamalarında uzun süreli UV maruziyeti sonucunda foto-oksidasyona uğrayarak bozunmaktadır. PP'nin tekstil sektöründe başlıca kullanım alanları hijyen ve tıbbi tekstiller, tarım tekstilleri ve jeotekstiller, konfeksiyon ve ev tekstilleri olarak sıralanmaktadır. Yüksek teknik tekstil standartlarının gerekli olduğu bazı uygulama alanlarında kullanılabilmesi için PP'nin yanıcılık ve UV bozunumu gibi iki temel dezavantajının iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu dezavantajlar güç tutuşur katkıları ve UV stabilizatörler kullanılarak ortadan kaldırılabilir.

Tekstil ürünlerinde güç tutuşur ve UV korucu özellikler bitim işlemleri ve kaplama yöntemleriyle sağlanabilse de tekstil ürününün kullanımında sınırlamalar meydana getirebilmektedir. Aynı zamanda tekstil ürününe kazandırılan bu özelliklerin ömürleri uygulama yönteminden dolayı kısa süreli olabilmektedir. Bu nedenle güç tutuşur katkıları ve UV stabilizatörlerden yüksek performanslar alabilmek için bu katkıların PP liflerinin çekileceği eriyik içerisine ilave edilerek kullanılması tercih edilmektedir. Halojen esaslı güç tutuşur katkıları, organik ve inorganik fosfor içeren güç tutuşur katkıları, şişen güç tutuşur katkıları, alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit gibi metal hidroksitler PP'ye güç tutuşur özellik kazandırabilmek için kullanılan geleneksel güç tutuşur katkıları arasında yer almaktadır. PP'nin yanma davranışına gaz fazında etki eden halojen içerikli katkıları PP'ye güç tutuşur özellik kazandırmak için kullanılabilecek en etkili grup olmasına karşın yanma sonucunda insan sağlığını olumsuz etkileyecek gaz oluşumlarına ve çevrede birikim yaparak toksik etkilere neden olmasından dolayı kullanımları kısıtlanmıştır [5]. Bir diğer güç tutuşur katkı malzemesi olan metal hidroksitler ise yüksek katkı oranlarında (%40-50) kullanıldıkları zaman PP'nin güç tutuşurluk özelliklerinde iyileşme sağlamaktadırlar. Ancak yüksek katkı oranlarında kullanıldıklarında ise PP lif

çekimi işlemlerini zorlaştırmalarının yanı sıra lif uygulamalarında mekanik mukavemeti olumsuz yönde etkilemektedir [6]. Fosfor esaslı güç tutuşur katkıları ise halojen esaslı güç tutuşur katılara muadil olarak gösterilmektedir. PP içerisinde tek başlarına veya diğer güç tutuşur katılarla birlikte kullanımları incelendiğinde PP'nin yanma mekanizmasına hem katı fazda koruyucu bariyer oluşturarak hem de gaz fazda alevi baskılayarak etki ettiği kanıtlanmıştır [7]. Fosfor esaslı güç tutuşur katkıların katı fazda kömürleşme tabakası oluşturarak polimerin yanma davranışına etki etmesi polimer yapısında oksijenli grup olup olmamasına bağlı olarak değişmektedir. Çünkü yanma esnasında fosfor esaslı güç tutuşur katkıları fosfor asitlerine parçalanır ve oluşan fosfor asitleri polimer yapısında bulunan oksijenle gruplarla etkileşime girerek kömür tabakası oluşumunu sağlar. Oluşan kömür tabakası ise katı fazda polimer yüzeyini aleve, ısı ve kütle transferine karşı koruyacak fiziksel bir bariyer görevi görür. Ancak yapılarında oksijenli yapı bulundurmadığı için kömürleşme meydana getiremeyen polipropilen gibi polimerlerde fosfor esaslı güç tutuşur katkıları katı fazda etkinliklerini gösteremezler. Bu nedenle katı fazda kömürleşme sağlayacak sinerjik katılarla birlikte kullanılmaları gerekmektedir [8]. Katı fazda kömürleşme sağlamaya yardımcı olacak geleneksel güç tutuşur katkıları yüksek oranlarda kullanıldıklarında etkinliklerini gösterebildiği için polimer lif çekim uygulamalarında ve liflerin mekanik dayanımları üzerinde sorunlar meydana getirebilmektedir. Bu nedenle daha düşük oranlarda etkinlik gösterebilecek yeni katkı malzemeleri araştırılmaya başlanmış ve nano-boyuttaki malzemeler sahip oldukları yüksek yüzey/hacim oranı sayesinde çalışmaların odak noktası olmuştur. Nano-katkıların yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmaları polimer içerisinde %2-10 gibi düşük katkı oranında kullanılsalar dahi etkili bir performans sunma olanağı sağlamaktadır [9, 10]. Düşük oranlarda kullanıldıklarında polimerin güç tutuşurluk özelliklerini geliştirebilmenin yanı sıra geleneksel güç tutuşur katkıları gibi polimerin işleme sıcaklığı, viskozitesi gibi değerlerinde değişiklikler meydana getirmemekte ve özellikle lif çekim uygulamalarında ve polimer liflerin mekanik özelliklerinde olumsuz etkilere neden olmamaktadırlar [11]. Düşük oranlarda kullanılarak malzemelerin birden fazla özelliğinde gelişim sağlayabilmeleri nano-katkıları son dönemlerde birçok alanda tercih edilen katkılar haline getirmiştir.

Polipropilenin UV stabilizasyonunu sağlamak için ise UV ışınlarını perdeleyerek ışınların fiziksel olarak polimer yapısına derinlemesine nüfuz etmesini engelleyen ya da UV ışınlarını absorblayarak polimere zarar vermeyecek ısı enerjisine dönüştüren çeşitli

inorganik ve organik UV stabilizatörler kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak polimerin bozunma aşamasında oluşacak serbest radikallere etkileşime girerek radikal süpürücü olarak görev alan engellenmiş amin ışık stabilizatörleri (HALS) de polimerlerin UV stabilizasyonunu sağlamak için kullanılmaktadır. Polimerin güç tutuşurluk özelliklerini iyileştirmek için kullanılan güç tutuşur katkıların polimerin UV stabilizasyonunu olumsuz etkilediği bilinmektedir ve literatürde yapılan birçok çalışma UV stabilizatör olarak kullanılan HALS katkılarının polimere UV stabilizasyonu sağlamanın yanı sıra tek başına polimerin güç tutuşur ve mekanik özellikleri üzerinde de etkili sonuçlar verdiğini, diğer katkılarla birlikte kullanıldıklarında ise sinerjik etkiler gösterdiğini kanıtlamaktadır [4, 12-15].

Bu tez çalışması kapsamında tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılan izotaktik polipropilenin (PP) termal bozunumu ve yanma davranışları üzerine fosfor esaslı güç tutuşur katkıların, engellenmiş amin ışık stabilizatörleri (HALS) ve nano-katkılarla kombinasyonunun sinerjik etkileri araştırılmıştır. İlk olarak iki farklı fosfor esaslı güç tutuşur katkının PP'nin termal bozunumu üzerine etkileri termogravimetrik analizle (TGA) ve yanma davranışı üzerine etkileri ise limit oksijen indeks (LOI) testiyle incelenmiş, ardından fosfor esaslı bu güç tutuşur katkılar çeşitli engellenmiş amin ışık stabilizatörleri (HALS) ile farklı oranlarda bir araya getirilerek PP içerisine çift vidalı mikro harmanlayıcı kullanılarak eriyik harmanlama yoluyla katkılanmıştır. Hazırlanan numunelere TG analizi ve LOI testleri yapılmış ve PP'nin termal bozunumu ve yanma davranışı üzerinde en iyi gelişimi sağlayan fosfor esaslı güç tutuşur ve HALS katkı oranları belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise optimum katkı oranları belirlenen fosfor esaslı güç tutuşur ve HALS sistemlerine farklı oranlarda silisyum dioksit (SiO_2), karbon nanotüp (CNT), titanyum dioksit (TiO_2) nano-katkıları ilave edilerek PP içerisine çift vidalı mikro harmanlayıcı kullanılarak eriyik harmanlama yoluyla katkılanmıştır. Fosfor esaslı güç tutuşur katkıların HALS ve nano-katkılarla kullanılmasıyla PP'nin termal bozunma davranışı üzerine etkileri TG analiziyle, PP'nin yanma davranışı üzerine etkileri ise LOI testi ve konik kalorimetre testiyle (CCT) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda fosfor esaslı güç tutuşur katkıların PP'nin yanma davranışına gaz fazında etki ettiği belirlenmiştir. Bununla birlikte fosfor esaslı güç tutuşur katkıların HALS ve nano-katkılarla (SiO_2 ve TiO_2) birlikte kullanıldığında PP'nin LOI değerlerini artırdığı, ısı salınım pik değerini (PHRR) ve ısı

emisyon deęerini (MARHE) dūřūrerek yanma davranıřının geliřtirilmesinde sinerjik etkiler gōsterdięi belirlenmiřtir.

Literatūrden farklı olarak ilk kez birlikte kullanın bu katkılar ile %10 katkı oranından daha dūřūk oranlarda PP'nin termal bozunumun ve yanma davranıřı üzerinde kabul edilebilir sonuēlar elde edilmiřtir. Elde edilen bu sonuēlar dūřūk katkı oranlarında gūē tutuřur PP lif uygulamaları iēin umut vaat etmektedir.



2. POLİMERLER VE POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

Polimer, temel olarak “çok üyeli” anlamına gelen Yunan kökenli bir kelime olmakla birlikte birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluşan makro moleküler bir yapıdır [16]. Çizelge 2.1’de belirtildiği gibi polimerler çok çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.1. *Polimerlerin sınıflandırılması*

Polimerlerin Sınıflandırılması	
Kaynak/Kökene Göre	Doğal Sentetik Yarı Sentetik
Yapılarına Göre	Homopolimer Kopolimer
Bağ Yapılarına Göre	Doğrusal (lineer) Dallanmış Zincir Çapraz Bağlı
Moleküler Kuvvetlere Göre	Termoset Termoplastik Elastomer
Sentez Yöntemlerine Göre	Zincir (Katılma) Polimeri Kondenzasyon Polimeri

2.1 Kaynak/Kökene Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

Kökene göre polimerler doğal, sentetik ve yarı sentetik polimerler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar:

Doğal polimerler: Doğada var olan ve insan üretimi olmayan polimerlerdir. Doğada kendiliğinden meydana gelmekte, bitki ve hayvanlarda doğal olarak bulunmaktadır. Doğal polimerlere örnek olarak DNA, RNA, selüloz, lignin, nişasta ve doğal kauçuk verilebilir. 1800’lü yıllarda doğal polimerler sertleştirilmiş (vulkanize) kauçuk, pamuk barutu ve selüloit gibi birçok malzemenin üretimi için kimyasal olarak değişikliğe uğratılmaya başlanmıştır [16].

Sentetik polimerler: Doğada bulunmayan ve laboratuvar ortamında insanlar tarafından üretilen polimerlerdir. 20. yüzyılın ilk on yılı içerisinde uygulama alanına dahil olduklarından oldukça yeni bir malzeme sınıfı olarak nitelendirilebilmektedirler. İnsan üretimi polimerler olduğu için termodinamik yasaları ve polimer kimyası sınırları içerisinde ihtiyaca yönelik olarak çok çeşitli ürün yelpazesine sahiptirler. İşletmeler tarafından da ihtiyaca yönelik olarak üretilip ticarileştirilmiş malzemelerdir. Genel

anlamda sentetik polimerlere örnek olarak polyester (PES), poliamid (PA), polietilen (PE) ve polipropilen (PP) verilebilir.

Yarı sentetik polimerler: Laboratuvar koşullarında doğal polimerler üzerinde değişiklik yapılarak elde edilmektedirler. Kimyasal tepkimelerle oluşturulan ticari öneme sahip polimerlerdir. Yarı sentetik polimerlere örnek olarak vulkanize kauçuk ve selüloz asetat verilebilir.

2.2 Yapılarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

Yapılarına göre polimerler homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bunlar:

Homopolimer: Tek bir monomer birimin tekrarlanması ile oluşan polimer türüdür. Sırasıyla etilen ve propilen birimlerinin tekrarlanmasıyla oluşan PE ve PP bu gruba örnek olarak gösterilebilir.

Kopolimer: İki farklı monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşan polimer türüdür. Kendi içerisinde dört gruba ayrılabilir:

- Ardışık (alternatif) polimer: Monomerler -A-B-A-B-A-B- şeklinde tekrarlanarak polimer yapıyı oluşturmaktadır. Stiren-maleikanhidrit bu gruba örnek verilebilir.
- Blok (düzenli) polimer: Monomer grupları -A-B-B-B-A-B-B-B-A- şeklinde tekrarlanarak polimer yapıyı oluşturmaktadır. Stiren-izopren bu gruba örnek verilebilir.
- Gelişigüzel polimer: Monomer grupları herhangi bir düzen olmaksızın -A-A-B-A-B-B-A-B şeklinde tekrarlanarak polimer yapıyı oluşturmaktadır. Stren-metilmetakrilat bu gruba örnek verilebilir.
- Aşılı (graft) polimer: Ana zincir tek bir monomerden oluşurken başka bir monomerin tekrarlanarak oluşturduğu yan grupların ana zincire takılmasıyla oluşmaktadır.

2.3 Bağ Yapılarına Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

Bağ yapılarına göre polimerler doğrusal, dallanmış zincir ve çapraz bağlı olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar:

Doğrusal polimerler: Monomerlerin birbirlerine özdeş bağlar ile bağlanarak uzun düz bir zincir oluşturmasıyla meydana gelmektedir. Bu polimerler yüksek erime noktasına ve yoğunluğa sahip malzemelerdir. Elektrik kabloları ve boru üretiminde kullanılan poli(vinil) klorür (PVC) doğrusal polimerlere verilebilecek en yaygın örnektir.

Dallı zincir polimerler: Uzun ana zincir yapısına monomerlerden oluşan farklı uzunluklardaki (genellikle 10 tekrar birimine sahip) en az bir grubun bağlanmasıyla oluşmaktadır. Ana zincire bağlanan yan grubu oluşturan monomerler ana zinciri oluşturan monomerlerden farklı ise dallanmış polimer aşılı (graft) polimer olarak adlandırılmaktadır. Bu polimerler düşük erime noktasına ve yoğunluğa sahiptir. Plastik torba ve genel amaçlı kap üretimlerinde kullanılan düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) dallı zincir polimere örnek olarak gösterilebilir.

Çapraz bağlı (ağ yapılı) polimer: Yapıda monomerler üç boyutlu bir ağ oluşturmak amacıyla bir araya gelmektedir. Güçlü kovalent bağlara sahip olduklarından kırılğan ve serttirler. Aynı zamanda çözünme özellikleri yoktur. Elektriksel yalıtkan malzeme olarak kullanılan bakalit ve melamin bu polimerlere örnek gösterilebilir.

2.4 Moleküler Kuvvetlere Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

Moleküler kuvvetlere göre polimerler termoset, termoplastik ve elastomer olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar:

Termoset polimerler: Düşük molekül kütleli ve yarı akışkan özellik gösteren polimerlerdir. Isıtıldıkları zaman içerisine karıştırılan öncüller ile kimyasal reaksiyon vererek polimer zincirleri arasında kovalent çapraz bağ oluşumu gerçekleştirmektedirler. Bu prosesin sonucunda da sertleşerek erimez hale gelmektedirler. Isıtıldıklarında oluşan üç boyutlu yapılar uygulanan ısı miktarına göre değişiklik göstermektedir. Termoset polimerler ısı ve kimyasal reaksiyonla sertleştirildikten sonra tekrar ısıtılarak yumuşatılamamaktadır. Çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise bozunma tepkimesi vermektedirler. Bu nedenle termoplastik polimerler gibi geri dönüştürülerek tekrar tekrar kullanılamamaktadır. Yüksek termal dayanım ve boyutsal kararlılık gerektiren yüksek performans kompozit, elektriksel ve termal yalıtım uygulamaları gibi alanlarda tercih edilmektedirler. Bazı polyesterler, fenol-formaldehit reçineler ve epoksi reçineler termoset polimer türüne örnek olarak gösterilebilir [16, 17].

Termoplastik polimerler: Molekülleri arasında Van der Waals kuvvetleri bulunmaktadır ve bu şekilde polimer zincirleri bir arada tutulmaktadır. Amorf, kristalin ya da yarı-kristalin yapılarda bulunabilmektedirler. Isı ile şekil verilebilen polimerlerdir. Belirli bir sıcaklığa ısıtıldıklarında oldukça viskoz bir sıvı formda akmaya başlamaktadırlar. Döküldükleri kalıbın şeklini alabilmekte ve soğutulduklarında ise almış oldukları formu korumaktadırlar. Isıtma ve soğutma ile kalıplama prosesi bu polimere pek çok defa uygulanabilmektedir. Böylece geri dönüştürülerek defalarca kullanılabilirler. Termoset polimerlere kıyasla üretimleri daha kolay ve maliyeti daha düşük polimerlerdir. Çok geniş kullanım alanlarına sahip olan ve bu nedenle yüksek miktarlarda üretilen PE, PP, PVC ve polistiren (PS) termoplastik polimerlere örnek gösterilebilir [16, 18].

Genel olarak bakıldığında termoset ve termoplastik polimerler arasındaki en temel farklılıklardan bir tanesi molekülleri arasındaki bağ yapılarıdır. Diğerisi ise termoplastik polimerlerin eritilerek tekrar tekrar şekillendirilebilirken termoset polimerlerin eritememesi ve eritilerek şekillendirilememesidir.

Elastomerler: Hafif çapraz bağlı polimerler olarak tanımlanmaktadır. Yüksek esnekliğe sahiptirler ve darbelere karşı dayanımı yüksek polimerlerdir. Elastomer polimerler, üzerlerine belirli bir yük uygulandığında deforme olmalarına rağmen yük ortadan kaldırıldığında eski şekillerine geri dönmektedir. Yükün ortadan kalkmasıyla eski şekillerine dönebilmelerinin nedeni ise yapılarında bulunan çapraz bağlardır. Genellikle lastik, hortum, yapıştırıcı, darbe dayanımının artırılmak istendiği termoplastik uygulamalarda kullanılmaktadır. Poliüretan (PU), polistiren-polibütadien kauçuklar (SBR) elastomer polimer grubuna örnek olarak gösterilebilir.

2.5 Sentez Yöntemlerine Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

En eski ve en önemli olan son sınıflandırma ise polimerlerin sentez yöntemlerine göre yapılmaktadır. Polimerlerin sınıflandırılmasında sentez yönteminin sınıflandırma kriteri olarak ele alınması 1929 yılında Carothers tarafından önerilmiştir [16]. Sentez yöntemlerine göre polimerler zincir katılma ve kondenzasyon polimerleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Zincir katılma polimeri: Polimeri oluşturan tekrar birimleri monomer ile aynı bileşime sahiptir ve tek fark yapılarındaki kimyasal bağlardadır. Monomerler bir araya gelip polimeri oluştururken monomerlerin yapılarındaki kimyasal bağlar açılmakta ve diğer monomerler ile bağ yapmaktadır. Bu reaksiyon zincir büyümesi durana kadar devam etmekte ve yan ürün oluşumu gözlenmemektedir. PVC, PS, PE ve PP zincir katılma polimerlerine örnek olarak gösterilebilir [16, 19].

Kondenzasyon polimeri: Sentezlenirken reaksiyon sırasında elde edilmek istenilen polimerle birlikte su, amonyak ya da farklı bir yan ürün oluşmaktadır. Oluşan bu yan ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bununla birlikte sentezlenen polimerin termoset ya da termoplastik oluşunu da kullanılan monomerlerin etkin bölgeleri belirlemektedir. Hekzametilen ve adipik asidin reaksiyonuyla elde edilen naylon 6.6 ve yan ürün olarak açığa çıkan su, kondenzasyon polimerine örnek gösterilebilir. Kondenzasyon reaksiyonu ile üretilen diğer polimerler ise poliüretan ve polikarbonattır.

2.6 Polimer Nanokompozitler

Geleneksel polimer kompozitler üç yapıdan oluşmaktadır. Bunlar polimer matris, arayüzey polimeri ve katkı/dolgu malzemeleridir. Polimer nanokompozitler ise arayüzey polimeri gibi davranan polimer matrisi içerisinde ince bir şekilde dağılmış nano ölçekli parçacıklarla doldurulmuş polimer olarak tanımlanmaktadır. Geleneksel polimer kompozitlerle polimer nanokompozitler arasındaki temel fark ise polimerin nanokompozit yapılarda arayüzey polimeri olarak davranmasıdır [5].

Yeni bir sınıf olarak kabul edilen ve nanokompozit olarak adlandırılan malzemeler geleneksel sistemlerin dezavantajlarını elimine etmek amacıyla ortaya çıkarılmıştır. Genel olarak nanokompozit terimi bir polimer matris içerisine nanometre ölçeğinde dağıtılmış uygun nano-dolgulardan meydana gelen iki fazlı malzemeleri ifade etmektedir. Nanokompozitlerin en önemli kullanım nedenleri polimerlerin gerilme, sıkıştırma, bükülme, kırılma gibi mekanik özelliklerini; geçirgenlik, çözücü direnci gibi bariyer özelliklerini ve optik özellikleriyle birlikte iyonik iletkenliklerini geliştirmek olmuştur. Çalışmaların devamında ise kullanıldıkları malzemelerin termal dayanımlarını artırarak düşük katkı oranlarında güç tutuşurluğa katkı sağladıkları da ortaya çıkmıştır [10].

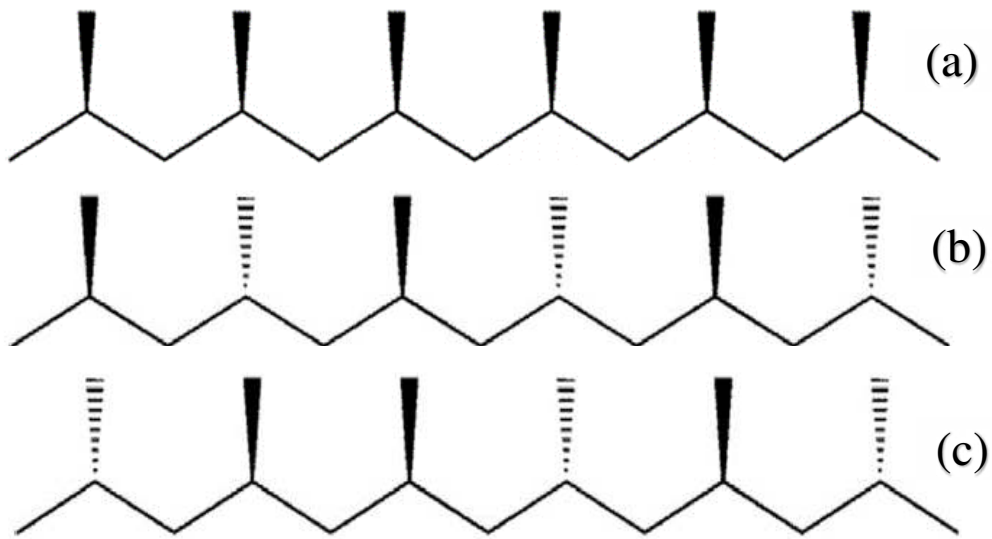
Nanokompozitlerin tarihi 1960'lı yıllara dayanmaktadır. İlk olarak 1961 yılında Blumstein tarafından polimer-kil nanokompozit çalışmaları yapılmış, 1965 yılında ise poli(metil metakrilat) (PMMA) ve montmorilonit (MMT) kilinin birlikte kullanılmasıyla polimer-tabakalı silikat nanokompozitlerin termal stabilitesi geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalardan sonra 1990'ların ortasına kadar nanokompozitlerin termal stabilitesini artırmaya yönelik çalışmalar yapılmamıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda farklı polimer-nanokil örnekleriyle konik kalorimetre testleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda polimer içerisinde bulunan nano-killerin polimerin güç tutuşurluk özelliklerini geliştirebileceği öne sürülmüştür. Özellikle organik olarak modifiye edilmiş kil içeren organik-inorganik nano-katkılar polimer içerisinde kütlece %5 ve daha az oranlarda dağıtıldığında etkili sonuçlar elde edilmiştir. Polipropilen başta olmak üzere genel olarak polimerlerin güç tutuşurluğunu artırmak için modifiye edilmiş MMT, TiO_2 , Sb_2O_3 ve boroksosiloksan gibi katkılar kullanılmaya başlanmıştır. Sodyum katyon değiştirilmiş MMT düşük fiyatı sebebiyle en yaygın kullanılan nano-katkı olmuştur [4].

Çok geniş kullanım alanına sahip ticari polimer olan polipropilende mika ve talk nano-katkıları boyutsal kararlılığı ve mekanik özellikleri geliştirmek adına kütlece %20-40 katkı oranlarında dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Çeşitli killer ise polipropilene bariyer direnci ve güç tutuşur özellik kazandırılma amacıyla daha az katkı oranlarında kullanılabilir. Yaklaşık olarak kütlece %5-10 oranlarında nano-kil kullanımının polipropilenin özelliklerinin geliştirilmesinde etkili olduğu öne sürülmektedir [20].

3. POLİPROPİLENİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Poliolenfinler genel formülleri C_nH_{2n} olan, basit olefin hidrokarbonlarından elde edilen ve en geniş organik termoplastik sınıfı olarak kabul edilen bir polimer sınıfıdır. Poliolenfinler Ziegler Natta katalizörünün keşfiyle birlikte 1950'lerden bu yana düşük maliyet, yüksek verim ve daha iyi molar kütle kontrolü ile kolaylıkla sentezlenmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstride en bilinen ve en yaygın kullanılan poliolenfin sınıfına ait polimerler sırasıyla polietilen (PE) ve polipropilen (PP)'dir. Bunlar dünyada en çok kullanılan polimer grubudur. Kokusuz, gözeneksiz olmaları nedeniyle PE çoğunlukla plastik torba ve ambalajlarda, PP ise halı, döşemelik kumaş vb. tekstil uygulamalarında ve gıda ambalajlarında kullanılmaktadır [21].

Poliolenfinlerin yapısı çok çeşitli materyaller üretmek için bir araya gelen bir dizi moleküller arası etkileşimle tanımlanmaktadır. Bu moleküllerin farklı şekillerde bir araya gelmesi sonucu farklı dallanma derecelerinde ve farklı kalitelerde ürünler açığa çıkmaktadır. Örneğin propilen monomerlerinin bir araya gelmesiyle oluşan PP, polimer zincirinde her bir ikinci karbon atomunda bulunan metil gruplarının zincire bağlanma şekillerine bağlı olarak Şekil 3.1'de belirtildiği gibi izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik olmak üzere üç farklı PP formu oluşmaktadır [21, 22]. Polipropilenin mekanik ve fiziksel özellikleri bu formlara bağlı olarak değişiklik göstermektedir.



Şekil 3.1. Polipropilenin (PP); izotaktik (a), sindiyotaktik (b) ve ataktik (c) yapısı [21]

İzotaktik PP, Ziegler-Natta koordinasyon katalizörünün çeşitli modifikasyonları ile elde edilmektedir. İzotaktik yapıda metil grupları polimer zincirinde düzenli olarak aynı yönde konumlanmaktadır (Şekil 3.1 (a)). Polimer zincirindeki bu düzenli yapı sayesinde izotaktik polipropilen yüksek erime noktası, kristalleşmenin bir sonucu olarak yüksek mekanik performans, iyi işlenebilirlik ve aynı zamanda lif oluşturabilme karakterine sahiptir. Sahip olduğu bu özellikler izotaktik polipropileni yönlendirilmiş filmler ve şeritlerde kullanılmak üzere endüstride en çok tercih edilen polipropilen formu haline getirmektedir [23]. Polimer zincirine bağlanan metil gruplarının bir altta, bir üstte olacak şekilde konumlanmasıyla meydana gelen sindiyotaktik PP, çözünebilir koordinasyon katalizörü ile sentezlenmektedir ve elde edilen düzenli yapı genellikle izotaktik polimerinkinden daha düşük olmaktadır. Polimer zincirine bağlanan metil gruplarının rastgele konumlanmasıyla meydana gelen ataktik PP ise düşük düzenliliğe sahip izotaktik PP'den kaynaklı n-heptan ile ekstraksiyon yoluyla elde edilmektedir. Sindiyotaktik PP kauçuğumsu bir malzemeyken, ataktik form ise kullanılmayan yapışkan bir malzemedir [21].

PP'nin genel özellikleri Çizelge 3.1'de belirtilmiştir. Bununla birlikte genel olarak PP kalın uygulamalarda opak ve beyaz renkli iken film formundaki uygulamalarda şeffaftır. Camsı geçiş sıcaklığı ortam sıcaklığına (25°C) çok yakın olan PP'nin yapısı ortam sıcaklıklarında ve camsı geçiş sıcaklığı üzerinde kısmen kristaldir, kristalize olmayan kısımları ise kauçuğumsudur. Kimyasal özellikleri incelendiğinde PP'nin çok iyi kimyasal stabiliteye sahip olduğu gözlenmektedir. Temel olarak 60°C'nin altındaki sıcaklıklarda çözünmez ve asitler (oksidanlar hariç), bazlar veya tuz çözeltilerine karşı dayanımı yüksektir. Suda çözünmez ve suya karşı çok az afiniteye sahiptir. Bununla birlikte dış ortam uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasına karşın PP hava, su ve güneş gibi dış ortam koşullarına karşı dirençli değildir. Bu sebeple kullanım ömürleri çok uzun değildir. UV ışınları başta olmak üzere dış ortam koşullarına karşı direnci az olan PP son ürünlerin dayanımını ve kullanım ömürlerini artırmak için UV stabilizatörler gibi çeşitli katkıları kullanılmaktadır. Termal özelliklerine bakıldığında ise PP, alevle maruz kalma sonucunda tutuşmakta ve alev kaynağı ortamdan uzaklaştırılsa dahi mavimsi bir alevle, damlayarak ve kalıntı bırakmadan kolayca yanmaktadır. Ayrıca tamamlanmamış yanma sırasında karbon monoksit (CO) ve küçük miktarlarda hidrokarbon oluşumu gerçekleşmektedir. Malzemelerin tutuşması ve tutuştuktan sonra yanmaya devam etmesi için ortamda bulunması gereken oksijen konsantrasyonunu belirten limit oksijen indeksi

(LOI) değeri %17-18 aralığındadır. Malzemelerin yanma davranışlarının belirlenmesinde kullanılan bir diğer test yöntemi olan UL-94 testinde ise V-2 derecesinde sınıflandırılmaktadır. PP'nin kolay tutuşma ve yanma davranışını iyileştirebilmek için çeşitli güç tutuşurluk uygulamalarından yararlanılmaktadır.

Çizelge 3.1. Polipropilenin genel özellikleri [4, 24]

Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	-20
Yumuşama sıcaklığı (°C)	140-160
Erime sıcaklığı (°C)	165
Yoğunluk (g/cm³)	0,90-0,95
LOI (%)	18,6
Termal bozunma (piroliz) sıcaklığı (°C)	410-470
Tutuşma sıcaklığı (°C)	550
Yanma ısısı (kJ/g)	44

4. YANMA OLAYI

Yanma; ortamda ısı, oksijen ve yanıcı maddenin bir arada bulunması ile meydana gelen kimyasal bir olaydır [25]. Yanıcı maddelerin tutuşma sıcaklığına kadar ısıtıldığında ortamda bulunan oksijen ile tepkimeye girmesi sonucu gerçekleşen ekzotermik bir reaksiyon olarak da tanımlanmaktadır [26]. Şekil 4.1’de gösterilen yangın tetrahedronu yangın için gerekli olan dört faktörün dört taraflı bir geometrik temsilidir. Bu faktörler:

- Yakıt (yanmaya uğrayabilecek herhangi bir madde),
- Isı (yakıttan buharı serbest bırakmaya ve tutuşmaya neden olabilecek ısı enerjisi),
- Oksitleyici ajan (oksijen içeren hava) ve
- Engellenmemiş kimyasal zincir reaksiyonu (ateşleme için yeterli ekzotermik reaksiyon enerjisi) olarak sıralanmaktadır.

Yakıt / hava oranı, alevi yaymak için gerekli havadaki buhar miktarını tanımlayan yanıcı sınırlar dahilinde olmalıdır. Bu faktörler arasında oksijen atmosferden elde edilebilirken; ısı, ışık ve ateş gibi kaynaklardan elde edilebilir ve yanıcı madde ise kullanılan malzemenin kendisidir. Yanma olayına neden olan faktörlerden herhangi biri ortamda tükenene kadar yanma olayı devam etmektedir. Bu dört faktörden herhangi birinin tükenmesi ya da ortamdan uzaklaştırılması yangını önlemekte, bastırmakta veya kontrol etmektedir.



Şekil 4.1. Yangın tetrahedronu

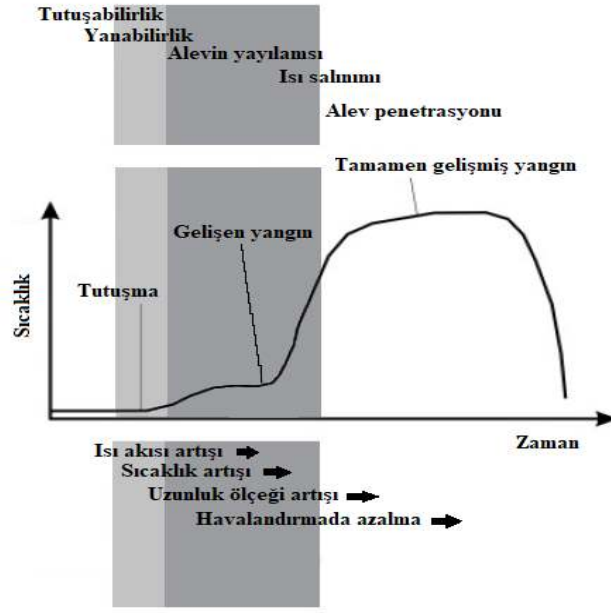
Bir malzemenin yanması aşağıda listelendiği şekilde üç adımda gerçekleşmektedir:

- Malzemenin ısınması,
- Piroliz (makro moleküllerin termik olarak parçalanması),
- Tutuşma ve ardından yanmanın başlaması

Her malzemenin özgül ısı, ısı iletkenlik gibi termal özelliklerinin farklı olması nedeniyle bir ısı kaynağından verilen enerji sonucu malzemenin yüzey sıcaklığının artması/ısınması bu termal özelliklere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Malzemenin aldığı ısı sonucunda yüzey sıcaklığının artarak belirli bir noktaya gelmesiyle piroliz başlamaktadır. Eğer piroliz olayı yavaş gerçekleşirse ortamda yanıcı gaz oluşumu gözlenmemektedir. Fakat artan sıcaklığa bağlı olarak piroliz hızı da artacağından ortamda yanıcı gaz karışımı meydana gelmekte ve bir kıvılcımla kendiliğinden tutuşma gerçekleşmektedir. Piroliz sonucunda oluşacak ürünler aşağıda belirtilen şekilde sıralanabilir:

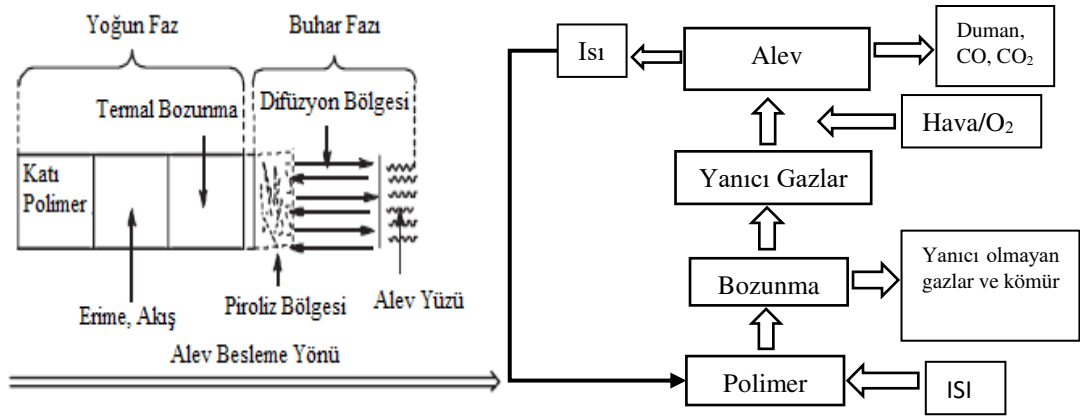
- Tutuşmaya neden olan yanıcı gazlar,
- Alevin soğumasına ve özellikle yanan yüzeyin etrafını sararak oksijenle temasını kesmeye yardımcı olan yanmayan gazlar,
- Buharlama ısıları ortam sıcaklığının düşmesine yardımcı olan yanmayan sıvı piroliz ürünleri,
- Yanıcı gazların yayılmasını azaltan ve ısı izolasyonu sağlayarak termal parçalanmayı yavaşlatan katı kömür tabakası.

Polimerlerde yanma olayı (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3) katı haldeki polimerin termal olarak uyarılmasıyla başlamaktadır. Termal uyarılmayla birlikte ısınan polimer yüzeyinde sıcaklık artışı meydana gelmektedir. Artan sıcaklık belirli bir seviyeye ulaştığında polimer yapısındaki kimyasal bağlar kopmakta ve polimer pirolize uğrayarak uçucu parçalar üretmektedir. Piroliz sonucu oluşan uçucular yeterli konsantrasyona ulaştığında oksijenle karışmakta ve yanma olayı meydana gelmektedir. Yanma olayı ile açığa çıkan fazla miktarda ısı ortamdaki oksijen veya yakıt bitene kadar piroliz ve yanma olayının devam etmesine neden olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla meydana gelen bu yanıcı ürünlerin neler olduğu ise yanan polimerin kompozisyonuyla birlikte polimer içerisinde bulunan boya, güç tutuşur vb. gibi katkılara bağlı olarak değişmektedir [5, 11].



Şekil 4.2. Yanma olayının aşamaları [27]

Sentetik polimerlerin önemli bir bölümü doğal polimerlerden daha yanıcıdır, ancak doğal polimerlerden farklı olarak üretim aşamalarında güç tutuşur hale getirilerek yanmaya karşı dirençleri artırılabilir [11]. Sentetik polimerler ısı karşısında farklı davranışlar sergilemektedir. Bozunmadan önce yumuşayan ve eriyen termoplastik polimerler yanma sırasında alevin yayılmasına ve artmasına neden olabilecek damlama ve akma eğilimi göstermekteyken, ısıya maruz kaldıklarında yumuşama ve erime davranışı göstermeyen termoset polimerler damlama ve akma eğilimi göstermemektedirler. Bunun yerine numune yüzeyinde katı fazda piroliz gazları üretmektedirler [5, 12]. Bunlara ek olarak düz zincir, dallanmış zincir veya çapraz bağlı gibi polimerlerin kimyasal yapıları da yanma davranışları üzerinde oldukça etkilidir. Isıya maruziyetle birlikte en zayıf bağlar önce kırılmakta ve bu durum da polimerin bozunma davranışını belirlemektedir. Örneğin, çapraz bağlar içeren polimerler yanma sonucunda kömür tabakası oluşturmaya meyilli olduklarından uçucu yakıt oluşumu da az olmaktadır [12].



Şekil 4.3. Polimerlerin bozunma ve yanma davranışlarının genel şeması [5]

Bir malzemenin yanıcılığı, yoğunluğu veya ısı kapasitesi gibi kendine özgü bir özellik değildir ve yangın koşullarına göre değişmektedir. Farklı koşullar altında yanma testleri gerçekleştirildiğinde malzemeler farklı yanma davranışları sergileyebilmektedir. Örneğin malzeme yatay pozisyonda alev maruz kaldığında alev yayılma hızı yavaştır çünkü yanma esnasında malzeme gaz fazında aşağı doğru radyal ısı aktarımıyla ısınmaktadır. Ancak aynı malzeme dikey konumda yanmaya maruz kaldığında alev yayılma hızı daha fazladır. Çünkü malzeme hem radyal, hem konvektif, hem de iletim yoluyla ısınmaktadır. Bununla birlikte malzeme bileşimi değiştirildiğinde ilave edilen katkı maddeleriyle de malzemenin yanma karşısında davranışı değişiklik göstermektedir. Örneğin polipropilen ve polietilen gibi bazı polimerler yanma esnasında damlama eğilimi göstermektedir ve bu durum yangın tehlikesini artırarak alevin yayılmasına neden olabilmektedir. Fakat polimer içerisine nano-katkı ilavesi yanma esnasında damlama davranışını azaltabilmekte ve polimerin yanma karşısında davranışını değiştirmektedir [11].

Polimerlerin yanma karşısında nasıl davrandıklarını anlayabilmek için polimeri oluşturan birimlerin ısı yayma potansiyellerinin incelenmesi gerekmektedir. Lyon ve Walters (2003; 2009) Federal Havacılık İdaresi'nde (FAA) bu konu üzerinde 80'den fazla farklı polimerle yaptıkları çalışmalarda sp^3 karbon bağları bulunduran alifatik yapıdaki polimerlerin yüksek ısı salınım potansiyeline sahip olduklarını, sp^2 bağları yapmış aromatik polimerlerin ise daha düşük ısı salınımı gerçekleştirdiğini tespit etmişlerdir [28, 29]. Polimer esaslı malzemelerin termal uyarıma karşı farklı tepkileri olduğu yukarıda

belirtildiği. Termal uyarım sonucunda polimerlerin bozunma mekanizmaları aşağıda belirtildiği gibi basitçe dört farklı şekilde ifade edilebilmektedir [12]:

- Polimer zincirinin sonundan polimeri meydana getiren monomer yapıların art arda ayrılması (zincir sonu açılması),
- Polimer zinciri boyunca rastgele yerlerde meydana gelen zincir açılmaları,
- Polimer omurgasının bir parçası olmayan atom veya grupların ayrılması (zincir soyulması),
- Polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşumları.

Çizelge 4.1’de belirtildiği gibi poliolefinlerin termal olarak bozulması rastgele zincir açılması reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon polimerin kristallliği gibi fiziksel özelliklerden bir miktar etkilenebilmektedir [12].

Çizelge 4.1. Bozunma mekanizmaları ve polimer örnekleri [12]

Bozunma Mekanizması	Polimer Türü	Oluşan Ürünler
Rastgele Zincir Açılması	Polietilen	Alkan, alken, çok az monomer
	Polipropilen	Alkan, alkil, çok az monomer
	Polistiren	Stiren monomer, dimer ve trimer
Zincir Sonu Açılması	Polimetilmetakrilat	%90-100 monomer
	Politetrafloroetilen	%90-100 monomer
Zincir Soyulması	Poli(vinil) klorür	Hidrojen klorür, aromatik hidrokarbonlar ve kömür
	Polivinil alkol	Su ve kömür
Çapraz Bağlanma	Poliakrilonitril	Kömür ve HCN (çok az uçucu ürün)

4.1 Polipropilenin Termal Özellikleri ve Yanma Davranışı

Yaklaşık olarak %90-95 oranda izotaktik yapı içeren polipropilenin camsı geçiş sıcaklığı -20°C ’dir ve erime sıcaklığı ise $160-175^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir. Aynı zamanda polipropilen alifatik karbon yapısı nedeniyle hızlı bir şekilde kalıntı bırakmadan ve damlayarak yanmaktadır. Yanma anında düşük duman emisyonu olmasına rağmen hızlı duman üretimi göstermektedir. Isı salınım oranının pik değeri yüksektir ve bu durum yangın koşullarında büyük tehlike oluşturmaktadır. Diğer yaygın kullanılan polimerlere göre yanıcılığı yüksek olan polipropilenin limit oksijen indeks (LOI) değeri de oldukça düşüktür (Çizelge 4.2).

Polipropilenin termal davranışı ele alındığında pirolizin gerçekleşme şeklinin, zincir ayrışma reaksiyonunun başlangıcı ile belirlendiği bulunmuştur. Zincir ayrışmasının $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)-$ tekrar grubunda bulunan ve üç hidrojen içeren iki karbon atomu arasındaki bağın kopmasıyla başladığı belirtilmektedir. Ticari olarak kullanılan PP'nin yanma öncesi oksidatif davranışı termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz ile incelendiğinde termal oksidasyonun, polimer zincirindeki kararsız üçüncül hidrojen atomlarında başlatılan hızlı karbonil oluşumunun bir sonucu olduğu bulunmuştur [30].

Yapılan araştırmalarla polipropilenin ısıya maruz kalmasıyla oldukça temiz hidrokarbon yakıtların ve kayganlaştırıcı gibi değerli ürünlerin açığa çıktığı gözlemlenmiştir. Polipropilenin termal bozunması sırasında maksimum uçucu ürün oluşturma sıcaklığı 425°C olarak kaydedilmiştir. Bu sıcaklıkta oluşan karbon içeren uçucu ürünler dienler, alkanlar ve alkenlerdir. Ana bileşikler 2-metil-4-okten, 2-metil-2-okten, 2,6-dimetil-2,4-heptadien, 2,4-dimetil-1-hepten ve 2-metil-1-okten gibi genellikle C_9 bileşiklerdir. 520°C 'de meydana gelen flaş pirolizle oluşan piroliz ürünlerinin hidrojen içeriği polimerin yanıcılık konusunda yakıt oluşturma potansiyelini de artırmaktadır. Doymamış uçucu yakıt gazlarının çok olması da polimerin yanıcılığını önemli ölçüde artırmaktadır [4]. Yakıt oluşturma eğilimi nedeniyle polipropilenin oldukça yanıcı olduğu ve bu nedenle yüksek güç tutuşurluk özellik kazandırılmasının oldukça zor olduğu bildirilmiştir [12].

Çizelge 4.2. Çeşitli polimer yapıların termal özellikleri ve LOI değerleri [24]

	T_g ($^\circ\text{C}$) (yumuşama)	T_m ($^\circ\text{C}$) (erime)	T_p ($^\circ\text{C}$) (piroliz)	T_c ($^\circ\text{C}$) (tutuşma)	ΔH_c (kJ/g)	LOI (%)
Naylon 6	50	215	431	450	39	20-21,5
Naylon 6,6	50	265	403	530	32	20-21,5
Polyester	80-90	255	420-447	480	24	20-21
Akrilik	100	>220	290	>250	32	18,2
Modakrilik	<80	>240	273	690	-	29-30
PVC	<80	>180	>180	450	21	37-39
Polipropilen	-20	165	470	550	44	18,6

Polipropilenin yapısından kaynaklı olarak çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşmemektedir. Bu durum nedeniyle termal olarak bozunma ve yanma esnasında kömür tabakası oluşumu gözlenmemektedir. Polimerin kendi yapısında kömür tabakası oluşturma eğilimi olmadığı için katı (kondens) fazda çalışan geleneksel güç tutuşur

katkılar yerine gaz fazında etkili olan genellikle brom esaslı olan halojenli katkılar tercih edilmektedir. Ancak halojen esaslı katkılar yerine kömür oluşturma özelliği kendi yapısında var olan şişen güç tutuşur katkılar da polipropilenin yanma davranışını geliştirmek için kullanılmaktadır [12].



5. GÜÇ TUTUŞUR SİSTEMLER

Günümüzde, kimyasal yapısı çoğunlukla karbon ve hidrojenlerden oluşan ve bu nedenle yanma eğilimi yüksek olan polimer esaslı malzemelerin kullanımındaki artış nedeniyle olası tutuşma ve yangın tehditleri de artırmıştır. Polimer esaslı malzemelerde artan tutuşma ve yangın tehditlerini azaltmak veya ortadan kaldırmak için malzemelerin yanmaya karşı sergiledikleri davranışların belirlenmesi gerekmektedir. Polimerik malzemelerin ve tekstil ürünlerinin yanma davranışları; yanma hızı (katı bozunma hızı ve ısı salınım hızı), alev yayılma hızı (alev, piroliz, sönme, içten içe yanma vb.), tutuşma özellikleri (gecikme zamanı, tutuşma sıcaklığı, tutuşma için kritik ısı akışı), malzeme salınımı (özellikle toksik türlerin yayılımı) ve duman üretimi gibi çeşitli parametrelerle belirlenebilmektedir. Temel amaç yanma olayını katı, sıvı veya gaz fazında fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle bastırmak hatta engellemektir. Bu amaçla yanma olayına ısınma, bozunma, tutuşma veya alevin yayılması aşamalarında farklı şekillerde müdahale edilmektedir [31]. Polimerik bir malzemeyi tutuşmaya karşı dirençli hale getirmek, tutuşmuş olsa bile daha az verimle yanmasını sağlamak ve böylece ısı salınım hızını önemli ölçüde azaltmaya çalışmak güç tutuşurluğu ifade etmektedir [12]. Olası yangın tehditlerini ve yangına bağlı maddi hasarları en aza indirmek amacıyla güç tutuşur katkılar olarak adlandırılan malzemeler ve bu malzemelerin uygulama yöntemleri üzerine uzun yıllardır çalışmalar sürdürülmektedir.

Polimer malzemeleri güç tutuşur hale getirmek veya bu malzemeleri yangından korumak için üç temel yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar [5]:

- Mühendislik yaklaşımları
- Kendiliğinden düşük yanıcılığa sahip polimer kullanımı
- Güç tutuşur katkı maddeleri kullanımı

İlk yaklaşım olan mühendislik yaklaşımı maliyeti en düşük yaklaşımdır. Yanıcılığı yüksek polimer malzemeyi yangın riski düşük alanlarda kullanmayı ya da malzemenin yangın anında alevle temas etmesini önleyecek bir fiziksel kalkan ile korunmasını hedeflemektedir. Bu yaklaşımın uygulaması kolay ve maliyeti düşük olmasına karşın kolayca deforme olması nedeniyle kısa ömürlü kullanım sunmaktadır. Örneğin metal bir kalkan ile kaplanmış bir polimerik malzemedeki metal kalkanda çizilme, delinme gibi herhangi bir hasar meydana geldiğinde altta bulunan polimerik malzeme kolayca

yanabilmektedir. Bu nedenle polimerin yanmaya karşı koruma konusunda uzun vadeli ve dayanıklı bir yöntem değildir.

İkinci yaklaşım kendiliğinden güç tutuşur özellik gösteren polimerlerin kullanılmasına dayanmaktadır. Kendiliğinden güç tutuşur (düşük ısı salınımına sahip) bu polimerler olası bir yangın durumunda yanmaya karşı oldukça yüksek direnç göstermektedir. Farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere çok çeşitli formlarda üretilebilirler ancak bu polimerlerin üretim maliyetleri çok yüksek olduğundan kullanımları ekonomik açıdan kısıtlanmaktadır. Bununla birlikte günümüzde önemi giderek artan geri dönüştürülebilir ve sürdürülebilir malzemelerle kıyaslandığında daha az tercih edilmektedirler. Çünkü özellikle uçak, kitle taşımacılığı ve deniz inşaatları gibi alanlarda lif katkılı polimer kompozit formlarda kullanılan bu polimerlerin geri dönüşüm süreçleri oldukça zordur. Bu dezavantajlarından dolayı kendiliğinden güç tutuşur olan polimerler sınırlı bir alanda kullanılmaktadır.

Üçüncü yaklaşım ise polimerlerin yanma davranışlarının iyileştirilmesi için güç tutuşur katkı malzemelerinin kullanılmasıdır. Kullanılan bu güç tutuşur katkılar ısıya maruz kaldıklarında polimerin tutuşma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bozunarak etkinliklerini göstermektedir [12]. Bu yaklaşımda güç tutuşur katkıların kullanımlarında bazı zorlukların olmasına karşın nispeten düşük maliyetli olması ve polimer içerisine rahatlıkla katkılanırabilmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tekstil ürünlerinde yanma davranışlarını azaltmak için de üç farklı yöntem kullanılmaktadır. İlk yaklaşım kendisinden güç tutuşur olan, yanma karşısında dayanımı yüksek lifler kullanmaktır. İkinci yaklaşım mevcut tekstil ürünlerinin kimyasal yapılarının değiştirilerek yanmaya karşı dayanımı yüksek ürünler elde edilmesidir. Üçüncü yaklaşım ise güç tutuşur katkı malzemelerinin tekstil ürününe bitim işlemleri ile uygulanması veya kimyasal liflere katkılanırılmasıdır [31].

Polimerlerin termal bozunma davranışları malzemeye ve bozunma koşullarına göre değişmektedir. Her polimerin bozunma mekanizması kendine özgü olduğu için güç tutuşur katkılar her polimer sisteminde aynı çalışmamaktadır. Bu nedenle her polimer sistemine bir katkı malzemesi aynı yöntem ve miktarda uygulanamamaktadır [11]. Farklı uygulama yöntemleri olmakla birlikte polimerik malzemelerde güç tutuşur olarak bazı katkı malzemeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle poliolefin esaslı polimerlerin

doğaları gereği yanıcı olmaları, neredeyse katı yakıt gibi davranmaları ve çok kullanılmaları sebebiyle poliolefinlerde kullanılabilecek güç tutuşur katkıları ile ilgili çok fazla çalışma yapılmıştır. Güç tutuşur katkı seçimi yapılırken dikkat edilmesi gereken birkaç nokta bulunmaktadır. Bunlardan ilki güç tutuşur katkının hangi fazda çalışması gerektiğini belirlemektir. Örneğin güç tutuşur katkı gaz fazında mı etkinlik göstermeli yoksa katı fazda kömür tabakası mı oluşturmalıdır? İkinci nokta güç tutuşur katkı malzemesinin polimerle uyumlu olması ve polimerin işleme sıcaklığında kararlı olması gerekliliğidir. Son olarak ise kullanılacak katkı malzemesinin maliyetidir [12]. Bu bölümde yaygın kullanılan güç tutuşur malzemeler hakkında genel bilgi sunulmuştur.

5.1 Güç Tutuşur Katkılar

Güç tutuşur katkıları genel olarak etki şekillerine (fiziksel, kimyasal, gaz fazı, katı faz vb.), fiziksel ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilirler gibi [11] daha basit şekilde halojenli ve halojensiz katkıları olarak iki sınıfta da toplanabilmektedir. Halojenli güç tutuşur katkıları yanmayı baskılayan halojen içeren katkıları iken; mineral esaslı inorganik katkıları ve şişen, fosfor esaslı ve karbon oluşumuna yardımcı katkıları ise halojensiz güç tutuşur katkıları sınıfını oluşturmaktadır. Her ne kadar güç tutuşurluk konusunda halojen esaslı güç tutuşur katkıları ile çok iyi sonuçlar elde ediliyor olsa da özellikle brom veya klor içeren halojenli güç tutuşur katkıları yaydıkları kimyasal ürünler kullanımları konusunda endişe yaratmaktadır. Halojen içermeyen katkıları ise halojenli sistemlere oranla daha düşük performans sergilemekte ve daha yüksek maliyetli olmaktadır. Mineral esaslı katkıları da düşük katkı oranlarında kullanıldığında yeterli performans gösterememekte buna karşın yüksek oranlarda ilave edildiklerinde de kullanıldıkları polimerin mekanik özelliklerinde olumsuzluklara sebep olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı yapılan çalışmalar son yıllarda daha çok tercih edilmeye başlanmış halojen içermeyen güç tutuşur katkıları performanslarını artırmak üzerine yoğunlaşmıştır. Hatta endüstrinin bir kısmı 2009 yılında PINFA (Fosfor, İnorganik ve Azot Alev Geciktiriciler Birliği) olarak adlandırılan halojensiz güç tutuşur katkıları ticaret grubunu kurmaya karar vermiş ve Avrupa Kimyasal Endüstrisi Meclisinde başlayan PINFA-NA 2012 yılında Kuzey Amerika’da kurulmuştur [32].

5.1.1 Halojen esaslı güç tutuşur katkıları

Halojen esaslı güç tutuşur katkıların yapısında periyodik tablonun 7A grubu elementleri olan flor (F), klor (Cl), brom (Br) ya da iyot (I) bulunmaktadır. Halojen bileşiklerinin etkinliği ise bu gruptaki halojenlerin serbestliğine bağlı olarak değişmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda ise bu elementlerin etkinlikleri $I > Br > Cl > F$ şeklinde sıralanmıştır. Halojenler içerisinde iyot (I) en iyi güç tutuşur etkiye sahip olmasına karşın uygulamalarda termal stabilitesinin çok düşük olması ve polimerin işlenmesi sırasında parçalanmasından dolayı endüstriyel uygulamalarda tercih edilmemektedir. Flor (F) esaslı katkıları ise çok geç parçalandıkları için güç tutuşurluk uygulamalarında tercih edilmemektedir. Bu nedenle halojen esaslı güç tutuşur katkılarda brom (Br) ve klor (Cl) elementleri kullanılmaktadır. Yapılarında brom ve klorun yanı sıra fosfor, bor ve azot gibi elementler de bulunabilmektedir [4, 5]. Kimyasal yapıları alifatik ve aromatik olabileceği gibi yapılarındaki karbona bağlı her bir hidrojen bir halojenle yer değiştirmiş veya inorganik formda olabilmektedir. Halojen esaslı güç tutuşur katkılarda halojen atomunun bağlı olduğu grubun yapısı çok önemlidir. Çünkü halojenin bağlı olduğu yapı karbon-halojen oranını ve karbon-halojen bağ enerjisini, dolayısıyla yanma esnasında salınacak halojen miktarını da belirlemektedir. Genel olarak incelendiğinde daha düşük karbon-halojen bağ enerjisine sahip oldukları ve daha kolay halojen salınımı gerçekleştirdikleri için alifatik halojen esaslı güç tutuşur katkıları aromatik halojen esaslı güç tutuşur katkılara oranla daha iyi bir performans sergilemektedir [4]. Polimerlerde en etkili sonuçları veren ve en yaygın kullanılan halojen esaslı güç tutuşur katkıları brom ya da klor içeren katkılarıdır. Bu iki katkı arasında ise en çok brom içeren güç tutuşur katkıları kullanılmaktadır. Çünkü C-Br bağları çevresel etkilere karşı oldukça kararlıyken yanma esnasında serbest radikal reaksiyonlarını engellemek için ısıyla bromun salınımını gerçekleştirecek kadar da kararsız bir yapıya sahiptir [5].

Halojen esaslı güç tutuşur katkıları gaz fazında etkinliklerini göstererek serbest radikal süpürücü olarak çalışmaktadır [4, 5]. Halojen esaslı güç tutuşur katkıları temelde serbest hidrojen ve hidroksil radikallerini yanma reaksiyonunun devam etmesini önleyen halojenür radikalleri ile değiştirerek yanma olayını durdurmaktadırlar. Bu döngünün nasıl gerçekleştiği aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır [32].

- Öncelikle yüksek sıcaklıklarda molekülün organik bileşenlerindeki halojen radikallerinin ayrılmasıyla halojen esaslı güç tutuşur katkıları ayrışmaktadır.

- Ayırılan bu halojenür radikalleri poliolefin ile reaksiyona girerek hidrojen halojenür molekülleri oluşturmaktadır.
- Oluşturulan hidrojen halojenürler yanmayı teşvik eden $H\bullet$ ve $HO\bullet$ radikallerini nötrleştirmekte ve üretilen halojenür radikalleri yanma olayını engelleyici faaliyete devam ederek oluşan bu çevrimle yanmayı engellemektedir.

Yukarıda açıklanan reaksiyon döngüsü halojen esaslı güç tutuşur katkıların yanmayı söndürmede ya da yanmayı bastırmada oldukça etkili bir performans göstermesini sağlamaktadır. Halojen esaslı güç tutuşur katkıların polimer yapıdaki performansları her bir molekül tarafından taşınan bromür (ya da klorür) miktarına bağlı olduğu gibi içerisine katkılıandırıldıkları polimerin termal stabilite, UV stabilitesi ve renk oluşumu gibi özelliklerine de bağlı olarak değişmektedir.

Polipropilende tek başına bromlu halojen esaslı güç tutuşur kullanıldığında UL-94 testinde V-0 derecesi elde edilebilmesi için yaklaşık %30-40 oranında katkı kullanılması gerekmektedir. İstenilen güç tutuşurluk seviyesine ulaşabilmek için tek başına kullanımlarında klorür içeren katkılarda kütlece %40, bromür içeren katkılarda kütlece %20 oranda katkı polimer içerisine ilave edilmelidir. Ancak bu oranlar, istenilen güç tutuşurluğu sağlasa bile, lif uygulamalarında lifin mekanik, fiziksel özelliklerini ve UV stabiliteelerini olumsuz etkilediğinden tekstil uygulamaları için uygun değildir. Lif uygulamalarında genel olarak katkı miktarının %10'u aşmaması gerekmektedir. Halojen esaslı güç tutuşur katkıların performanslarını artırmaya yönelik sinerjistlerin bu sistemlere eklenmesiyle katkı oranları önemli ölçüde düşürülebilmekte ve daha düşük oranlarda katkı kullanılarak daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Halojen esaslı güç tutuşur katkılarla kullanılan tipik sinerjistler antimon, fosfor, azot, çinko ve kalay içeren bileşiklerdir [4, 5]. En yaygın olarak kullanılan antimon (III) oksit olarak adlandırılan antimon bileşiğidir. Literatürde Sb-Br ve Sn-Br sinerjist katkıların kütlece %5-10 katkı oranlarında bile istenen güç tutuşur özelliği sağlayabildiğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Bu oranlar, lif üretiminde lif özelliklerindeki kötüleşmenin kabul edilebilir sınırlar içinde kalmasını sağlayacak kadar düşük olduğundan tekstil sektöründe de kabul görmektedir. Günümüzde üretimleri yapılmamakla birlikte geçmişte Clariant firması bu sinerjist katkıları Sandoflam 5070, 5071 ve 5072 ticari isimler ile pazara sunmuştur. Halojen sinerjistleri yanma esnasında ortama salınan halojenleri yakalayıp ortamdan uzaklaşmasını engellemekte ve böylece ortamda gerçekleşebilecek halojen

kaybını azaltarak etkinliklerini arttırmaktadır [4]. Örneğin antimon trioksit (Sb_2O_3) yanmayı baskılayan yeni radikal süpürücüler oluşturmak için hidrojen halojenürler ile reaksiyona girerken, brom esaslı güç tutuşur katkılarda ise (alev baskılayıcı olarak hidrojen bromür (HBr) üreten) HBr ile reaksiyona girmekte ve antimon halojenürler oluşturmaktadır. Oluşan bu antimon halojenürler bir dizi reaksiyonla serbest radikalleri nötralize etmektedir. Bununla birlikte demir oksit, çinko borat ve baryum metaborat gibi katkıları da antimon trioksit ile kullanılabilir. Bu katkıları antimon trioksitin sinerjistik etkisini artırıcı özellik göstermekle birlikte düşük maliyetli antimon içermeyen alternatif katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır [32].

Brom ve antimon içeren güç tutuşur katkıların yanma esnasında çalışma mekanizması aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [5]:

- $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{O}\cdot$ $\text{HO}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}\cdot + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}\cdot$
- $\text{R-Br} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{Br}\cdot$ $\text{Br}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{HBr} + \text{R}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{HBr}$
- $\text{HO}\cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}\cdot$ $\text{H}\cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}\cdot$
- $\text{SbBr}_3 + 3\text{H}\cdot \rightarrow \text{Sb} + 3\text{HBr}$
- $\text{Sb} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{SbOH}$
- $\text{SbOH} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{SbO} + \text{H}_2\text{O}$

Polimerik malzemelere güç tutuşur özellik kazandırma konusunda oldukça etkili olan halojenli esaslı güç tutuşur katkıların kullanımında azalmaya gidilmesi veya tercih edilmemesinin en önemli sebebi bu katkıların çevre ve insan sağlığına zararlı ürünler açığa çıkarmasıdır. Örneğin bazı halojen esaslı difenil eterlerin belirli koşullar altında toksik ve kanserojen bileşikler olan dioksin ve furan reaktifleri oluşturduğu belirlenmiştir. İncelenen bir başka halojen içerikli katkı ise elektronik uygulamalarında (televizyon setleri ve diğer poliolefin olmayan uygulamalarda), PP tekstil liflerinde ve poliolefin tel ve kablo kaplamalarında yoğun olarak kullanılan deca-BDE katkısıdır. Bu ve benzeri antimon trioksit de içeren birçok halojenli ve halojensiz güç tutuşur katkı malzemesi RoHS ve WEEE yönergelerine göre AB Risk Değerlendirme sürecinden ve Avrupa REACH kimyasal tescil işleminden geçirilmektedir. Aynı zamanda endüstride de firmaların “eko-etiket” sertifikası alabilmeleri için halojen içeriği olmayan ürünler kullanması gerektiğinden halojen esaslı katkılara muadil olabilecek güç tutuşur katkılara yönelim artmıştır [32]. Aynı zamanda halojen esaslı katkı kullanımlarında dibenzodioksin ve dibenzofuran gibi zararlı bileşiklerin açığa çıkmasının dışında bu katkıları polimer

yapıya kimyasal olarak bağlanmadığı için zaman içerisinde polimer içerisinde çevreye salınım yapabilmektedir. Dolayısıyla polimer yapıları yanmaya karşı korumak için uzun süre kararlı yapılarını koruyacak şekilde tasarlanmış olmaları çevreye salındıklarında kararlı yapıları nedeniyle istenmeyen çevre kirleticisi olarak uzun süre doğada bulunmalarına neden olmaktadır [5]. Bu olumsuzluklara ek olarak halojen esaslı bileşikler polimerlerin kullanım ömürlerini de azaltıcı etkiler gösterebilmektedir. Polimerlerin kullanım ömürlerini artırmaya yönelik kullanılan UV koruyucular ve ısı stabilizatörlerle negatif etkileşime girerek performanslarını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Örneğin UV koruyucu olarak kullanılan engellenmiş amin ışık stabilizatörleri asidik ortamlarda etkinliklerini kaybetmektedir ve halojen içeren sistemler ile birlikte kullanıldıklarında açığa çıkan hidrojen bromür asidi etkinliklerini yitirmesine sebep olmaktadır [4]. Yukarıda bahsedilen sebeplerle özellikle lif, ince film gibi kolay yanabilen malzemelerde güç tutuşurluğu sağlayabilmek için halojen esaslı katkıları yerine fosfor esaslı güç tutuşur katkıları tercih edilmeye başlanmıştır.

5.1.2 Fosfor esaslı güç tutuşur katkıları

Fosfor esaslı güç tutuşur sistemlerin temeli fosfat tuzlarına dayanmaktadır ve hem organik hem de inorganik formlarda bulunabilmektedirler [4, 5]. Doğrudan karbon-fosfor bağ yapılarına sahip güç tutuşur katkıların yapılması pahalı ve zor olduğu için bu katkıları çoğunlukla oksijene bağlı herhangi bir organik grup bulunan fosfor-oksijen bağlarından oluşmaktadır. Güç tutuşur olarak kullanılan ve kendine has bir yapıda bulunan kırmızı fosfor dışında diğer inorganik fosfor formları fosfat olma eğilimindedir. Diğer elementel formdaki beyaz fosfor piroforik yapıdadır ve yapısında basit bir değişiklik yapıldığında alevi başlatmak yerine katkılandırıldığı malzemeye güç tutuşur özellik kazandıracak katkıya dönüştürülebilmektedir [5].

Fosfor esaslı katkıların etki mekanizmaları kimyasal yapılarına ve yanma esnasında polimer ile etkileşimlerine bağlı olarak gaz fazında ya da katı fazda gerçekleşebilmektedir. Bu malzemeler bir polimerde hem katı fazda koruyucu bariyer oluşturarak hem de gaz fazda alevi baskılayarak güç tutuşur etki sağlayabilmektedir [7]. Aynı zamanda diğer güç tutuşur katkıları ile kullanılarak sinerjik etkiler elde edilebilmektedir. Halojen esaslı katkılarıyla birlikte kullanıldığında sinerjik etki sadece gaz fazında elde edilmektedir. Diğer katkılarıyla birlikte kullanıldığında ise katı fazda yanma

sırasında meydana gelen kömür tabakası oluşumunu desteklemekte ve bu tabakanın oksidatif dayanıklılığını artırmaktadır. Hem gaz fazda hem de katı fazda etkili oldukları için düşük katkı oranlarında yüksek verim elde edilebilmektedir. Gaz fazında gerçekleşen güç tutuşur etki mekanizması aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir [5]:

- $P_4 + 2O_2 \rightarrow 4PO\bullet$
- $H_3PO_4 \rightarrow HPO_2 + HPO + PO\bullet$
- $H\bullet + PO\bullet \rightarrow HPO$
- $H\bullet + HPO \rightarrow H_2 + PO\bullet$
- $2OH\bullet + PO\bullet \rightarrow HPO + H_2O$
- $OH\bullet + H_2 + PO\bullet \rightarrow HPO + H_2O$

Katı fazda ise fosfor esaslı güç tutuşur katkılar ısıyla birlikte bozunarak yanan polimer yüzeyinde genişleyen, şişen kömür tabakası oluşturmaktadır. Oluşan kömürleşmiş tabakanın kalınlığı ve yalıtım kalitesine bağlı olarak yanma sırasında açığa çıkan duman, ısı ve yanıcı gazlar ve diğer atık gazların salınımı engellenmektedir. Bu tabaka polimeri alevden izole ederek yanmanın devam etmesini önlemektedir. Fosfor esaslı güç tutuşur katkılar katı fazda kömürleşen tabakayı ya kendi yapısından sağlamakta ya da polimeri bir karbon kömür kaynağı olarak kullanmaktadır. Fosfor esaslı güç tutuşur katkılarının katı fazda kömürleşme tabakası oluşturarak polimerin yanma davranışına etki etmesi polimer yapısında oksijenli grup olup olmamasına bağlı olarak değişmektedir. Çünkü yanma esnasında fosfor esaslı güç tutuşur katkılar fosfor asitlerine parçalanmakta ve oluşan fosfor asitleri polimer yapısında bulunan oksijenli gruplarla etkileşime girerek kömür tabakası oluşumunu sağlamaktadır. Ancak yapılarında oksijenli yapı bulundurmadığı için kömürleşme meydana getiremeyen polipropilen gibi polimerlerde fosfor esaslı güç tutuşur katkılar katı fazda etkinliklerini gösterememektedir. Bu nedenle katı fazda kömürleşme sağlayacak sinerjik katkılarla birlikte kullanılmaları gerekmektedir [8].

Fosfor içeriği birden fazla oksidasyon durumuna sahip olduğu için çeşitli fosfor esaslı güç tutuşur katkılarının mekanizmasını tek bir şekilde açıklamak pek mümkün değildir. Ancak her fosfor içerikli güç tutuşur sistem için aşağıda belirtilen üç kritik fonksiyonellik gereklidir [5, 32].

- Bir asit kaynağı (amonyum polifosfat gibi): Polimer yüzeyinde kömürleşmeyi başlatır.
- Kömürleşmeyi destekleyen ve çapraz bağlayıcı karbon kaynağı (pentaeritritol gibi).
- Üfleme/şişirme ajanı (melamin ve diğer azot bileşikleri gibi): Kömürleşen köpüğü genişletir.

Yukarıda belirtilen özelliklere sahip malzemeler kendi başlarına kullanıldıklarında bir miktar güç tutuşur özellik sağlasalar da ısıya ve aleve maruziyet koşullarında malzemeyi korumaya yönelik en iyi ve doğru etkiyi birlikte kullanıldıklarında gerçekleştirmektedirler. Şişen güç tutuşur sistemlerde farklı kombinasyonlar kullanılsa da en klasik kombinasyon asit kaynağı olarak amonyum polifosfat, karbon kaynağı olarak pentaeritritol ve şişirme ajanı olarak da melamin kullanılan sistemdir. Bununla birlikte şişen güç tutuşur sistemlerde üç farklı kimyasal bir araya getirildiği gibi bazı sistemlerde de bu üç bileşen tek bir yapıda bir araya getirilebilmektedir. Buna örnek olarak kendi karbon kaynağına sahip ve herhangi bir asit kaynağına ihtiyaç duymadan genişleyen grafit (expandable graphite) gösterilebilir [5]. Bu üçlü bileşenlere ek olarak yanma durumunu baskılamak ve ortadan kaldırmak için bozunma sırasında su açığa çıkarmak amacıyla polihidrik alkol de katkı sistemlerinde kullanılabilmektedir [32].

Şişen güç tutuşur sistemler polimerin termal olarak bozunmasından daha önce aktif hale gelmektedir. Genel olarak 180-200°C aralığında etkinliklerini gösterirlerken, nadiren de 240°C civarında aktif hale gelebilmektedirler. Bu nedenle genellikle yüksek sıcaklıklarda işlenen termoplastik malzemeler içerisine katkılандırılmaya uygun değildirler. Nispeten düşük erime/işleme sıcaklıklarına sahip polipropilen, polietilen gibi polimerlerle birlikte kullanılmaktadırlar. PP'nin yanma olayı PE'ye göre daha fazla yüzey oksidasyon sürecine bağlı olduğundan şişen güç tutuşur katkılar PP uygulamaları için daha uygundur. Özellikle hasara ve yangının yayılmasına karşı hassas olan elektronik uygulamalarında oldukça faydalı olduklarından yaygın olarak kullanılmaktadırlar [32].

İçerisine fosfor esaslı güç tutuşur katkı ilave edilen polimerin UL-94 testinde başarılı olabilmesi için katkı oranının çoğunlukla %20-35 civarında olması gerekmektedir. Özellikle PP için UL-94 testinde V-0 derecesine ulaşılabilmek için kullanılması gereken kritik oran kabaca %20'dir. Bazı durumlarda bu orandan daha fazla miktarlarda da fosfor esaslı güç tutuşur katkı malzemesi kullanılması gerekebilmektedir.

Örneğin; PP ile yoğun olarak kullanılan etil diamin fosfat ile (EDAP) UL-94 dikey yakma testinde V-0 değerine ulaşılabilmesi için EDAP'ın PP içerisine ağırlıkça %30-40 oranda katkılandırılması gerekmektedir. EDAP yanma esnasında damlama olayını önlemek için yeterince yüksek miktarda kullanılmalıdır. Bunların haricinde uygun katkı miktarı malzemenin kalınlığına, dolgu malzemelerine, diğer katkılara ve istenilen eriyik akış özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [32].

Bazı fosfor esaslı güç tutuşur sistemler halojenli güç tutuşur sistemler kadar iyi performans sergileyebildikleri için halojen içerikli sistemlere alternatif olarak gösterilmektedirler. Halojenli sistemlerle karşılaştırıldıklarında fosfor esaslı sistemlerin dumanı daha iyi bastırdığı, aşındırıcı yan ürün üretmediği ve UV stabilizatörler ile girişim sorunu yaratmadıkları bilinmektedir. Fosfor esaslı güç tutuşurların bir diğer avantajı ise halojenli güç tutuşur katkılarda olduğu gibi HALS gibi güç tutuşur katkılarla birlikte kullanılabilen sinerjik katkıların çalışmalarına olumsuz etki göstermemeleridir. Bununla birlikte düşük bozunma sıcaklıkları, yüksek katkı oranları ve su ekstraksiyonu gibi olumsuz özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yürütülmektedir [32]. Şişen güç tutuşur sistemlerin yanı sıra Thor firması plastik malzemelerde kullanılmak üzere halojen içermeyen, fosfor esaslı Aflammit PCO 700, 800 ve 900 ticari isimleri adı altında katkı malzemeleri geliştirmiştir. Butz, Boysere ve Mitchell (2016) yaptıkları çalışmada düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) içerisine kütlece %5-20 katkı oranlarında bu üç katkı malzemesini ayrı ayrı ilave ederek ince filmler elde etmişlerdir. Karşılaştırma amacıyla kullanılan amonyum polifosfat katkılı LDPE numunelerin LOI değeri ancak %15 ve üzerinde katkı kullanıldığında %28'e çıkabilmişken, PCO katkıları %5 katkı oranında dahi LDPE numunelerin LOI değerini %28'in üzerine çıkarmıştır. Ardından fosfor esaslı bu katkı malzemelerinin diğer katkı malzemeleri ile sinerjik etkisini incelemek amacıyla bu katkıları engellenmiş amin ışık stabilizatörleriyle (amino-eter HALS) birlikte kullanmışlardır. PCO ve HALS katkılarını birlikte kullandıklarında LOI değerleri sadece PCO katkısı içeren numunelere göre oldukça yüksek çıkmıştır. Özellikle PCO 900 katkısıyla birlikte kullanılan HALS'lerde toplam katkı oranı %5 olduğunda dahi LOI değeri %35'e kadar çıkmıştır. BASF firmasının geliştirmiş olduğu Flamestab NOR 116 ticari isimli HALS katkısının tek başına LDPE içerisine katkılандırıldığında ise %2 katkı oranına kadar LOI değerini artırarak %30'a kadar çıkardığını ancak %2'den fazla kullanıldığında ise LOI değerini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte

yapılan çalışmalarda optimum güç tutuşur/HALS katkı oranının 3/1 olduğu belirlenmiştir [33].

Fosfor içerikli güç tutuşur katkıların kullanıldıkları polimerlerde meydana getirdikleri istenmeyen özellikler de bulunmaktadır. Kullanıldıkları polimer yapı içerisinde negatif kimyasal ve mekanik etkiler üretebilmektedirler. Genellikle çözünürlükleri ve ekstraksiyon eğilimleri nedeniyle ince uygulamalarda ve suya maruz kalabilecek uygulamalarda kullanılmamaktadırlar. Modül ve ısı sapma sıcaklığını artırma eğilimi göstermelerine karşın polimer yapıların darbe dayanımlarını ve diğer mekanik özelliklerini azaltabilmektedirler. Bunlara ek olarak yüksek çalışma sıcaklıklarında kullanılamamaları ve etkinlikleri için yüksek katkı oranlarının gerekmesi de bu katkılar için dezavantaj yaratmaktadır. Ancak halojen içermemeleri ve düşük yoğunluklu olmaları nedeniyle bu olumsuz özellikleri geliştirmeye yönelik çok fazla çalışma yapılmaktadır. Örneğin amonyum polifosfat ve azot sinerjist içerikli şişen güç tutuşur katkıların su direncini artırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Budenheim tarafından yapılan araştırma geliştirme çalışmaları sonucunda üretilen Budit ticari ürün grubu güç tutuşur katkıların yüksek yoğunluklu polietilen kablo, tüp ve ince duvarlı boru numunelerinde 70°C’de suya batırılma işleminden sonra bile güç tutuşurluk performansı sergilediği rapor edilmiştir [34]. Bununla birlikte yapılan araştırmalarda Li vd. (2012) izotaktik PP ve pentaeritritol arasındaki zayıf uyumun neden olduğu zayıf mekanik özelliğin polietilen glikol ilavesi ile ortadan kaldırılabileceğini gözlemlemişlerdir. İlave edilen polietilenin sinerjist etki göstererek güç tutuşurluğa ve polimerin mekanik olarak darbe dayanımına olumlu etki gösterdiği rapor edilmiştir [35]. APP için ise suda çözünürlük potansiyel bir problem yaratmaktadır ancak yapılan çalışmalarda bu sorunun APP’nin mikro-kapsüllenmesi ile çözülebileceği öne sürülmüştür [36].

5.1.3 Mineral esaslı inorganik güç tutuşur katkılar

Mineral esaslı inorganik katkılar 1920’li yıllar ve hatta daha öncesinden günümüze kadar birçok amaçla polimerler içerisine ilave edilerek dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kullanılan bu katkıların en boy oranları 10’dan büyük olduğu durumlarda işlevsel dolgu maddesi olarak da adlandırılmaktadırlar. Genel olarak polimer reçineyi doldurmak ve hacimsel olarak artırmak ve böylece maliyeti düşürmek, fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Polimer içerisinde iyi

dağıtılabildiklerinde polimerin darbe direnci, sertlik ve dayanımı gibi fiziksel özelliklerini artırmaktadırlar. Bununla birlikte polimerlere güç tutuşur özellik de kazandırabilmektedirler. Mineral esaslı inorganik güç tutuşur katkıları güç tutuşurluk etkisini endotermik soğutma mekanizmasıyla sağlamaktadır. Bu katkıları benzersiz gaz/katı faz aktivasyonuna sahiptirler. Yangın koşullarında ısı altında endotermik olarak bozunarak kütlelerinin %25'nini oluşturan su, inert gazlar ve metal oksitler açığa çıkarmaktadırlar. Endotermik bozunma sırasında çevreden ısı absorbladıkları için katı fazda polimeri soğutarak polimerin termal bozunmasını yavaşlatmaktadırlar. Bununla birlikte mineral esaslı inorganik katkıların bozunma sonucunda açığa çıkardıkları ürünler yanıcı değildir. Örneğin bozunma sonucu açığa çıkan su yanma gazlarını seyrelterek yanma reaksiyonunu baskılamakta, açığa çıkan oksit ürünleri yanmamış polimer üzerinde yangına dayanıklı, camsı bir tabaka oluşturmakta ve böylece polimerin yanmaya devam etmesini engellemektedir [5, 32].

Günümüzde yaygın olarak kullanılan mineral esaslı güç tutuşur katkıları metal hidroksitler ve metal karbonatlardır. Ancak her metal hidroksit ve metal karbonat güç tutuşur katkı olarak kullanılamamaktadır. Güç tutuşur özellik gösterebilmesi için metal hidroksitlerin ve metal karbonatların yüksek sıcaklık aralığında su ve karbon dioksit (CO_2) salınımı yapabilmesi gerekmektedir. Su ve CO_2 salınımını gerçekleştirdiği sıcaklık aralığı ise polimerin bozunma sıcaklığından yüksek olmamalıdır. Dolayısıyla 180-400°C sıcaklık aralığında bozulan hidroksitler ve karbonatlar güç tutuşur katkı olarak kullanılabilmektedir [5]. Güç tutuşur katkı malzemesi olarak kullanılan mineral esaslı katılara örnek olarak magnezyum hidroksit (MDH), alüminyum hidroksit (ATH), mika, silika, magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat örnek verilebilir [32]. Özellikle magnezyum hidroksit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, MDH) ve daha az maliyetli olduğu için tercih edilen alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$, ATH) en yaygın kullanılan mineral esaslı inorganik güç tutuşur katkılarıdır. Bu katkıları tek başlarına kullanılabilecekleri gibi birlikte sinerjistik olarak ya da diğer dolgu malzemeleriyle birlikte de kullanılabilmektedirler. Polimer içerisine katkılandırma aşamasında kullanılan uyumluluk ajanları dışında genelde kimyasal olarak etkisizdirler ve polimerle tepkimeye girmezler [37]. Mineral esaslı güç tutuşur katkıları genellikle PE ve PP tel-kablo kaplamalarında, yer döşemelerinde, çatı kaplamalarında, levha ve film olarak, duvar kaplamalarında ve inşaat dışı diğer alanlarda kullanılmaktadır [32]. Yaygın olarak kullanılan mineral esaslı katkıların etki mekanizması genel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [5]:

- Alüminyum hidroksit (ya da alümina trihidrat-ATH)
 $2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Isı} (180-200^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ veya
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Isı} (180-200^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- Magnezyum hidroksit
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Isı} (300-320^\circ\text{C}) \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
- Magnezyum karbonat (Hidromagnezit)
 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Isı} (220-240^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 + \text{Isı} (320-350^\circ\text{C}) \rightarrow 4\text{MgO} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Yanma sırasında açığa çıkan zararlı dumanları baskılamak ve önlemek konusunda halojen esaslı güç tutuşur katkıları kadar iyi performans sergilediği öne sürülen bu katkıların iki büyük dezavantajı bulunmaktadır [5, 32];

- Bu katkıları kullanılarak en iyi sonuç elde edilmek istendiğinde maliyeti, bileşimi ve mekanik performansı etkileyecek derecede yüksek (%50-70 civarında) katkı oranlarında çalışmak gerekmektedir. Yüksek miktarda mineral içerikli inorganik katkı kullanımları ise polimer malzemenin darbe direncini azaltmaktadır. Aynı zamanda mineral esaslı inorganik güç tutuşur katkıları polimerin eriyik akışının ve işlenebilirliğinin iyileştirilebilmesi için formülasyonlarının diğer katkı malzemeleriyle desteklenmesi gerekmektedir. Düşük katkı oranlarında kullanıldıklarında da yangın esnasında oluşan dumanı azaltsalar bile genel performanslarını kaybetmektedirler. Polimerin tutuşmasını geciktirip alevin büyümesini yavaşlatsalar dahi alevi tamamen durduramayabilirler.
- Düşük sıcaklıklarda bozunma eğilimleri bazı polimerlerin işleme sıcaklıklarıyla sorun yaratabilmektedir. Örneğin ATH yaklaşık olarak 200°C 'de bozunmaktayken MDH'ın bozunma sıcaklığı $280-340^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Bozunma sıcaklıkları göz önüne alındığında ATH'ın düşük sıcaklıktaki poliolefin uygulamalarında (PE), MDH'ın daha yüksek sıcaklıklardaki poliolefin uygulamalarında (PP) daha uygun olduğu söylenebilmektedir. Bu durum uygulanacak işleme prosesi ve polimere bağlı olarak en uygun güç tutuşur katkısını seçmenin ne kadar önemli olduğuna bir kanıt olarak gösterilebilmektedir.

Yukarıda bahsedildiği gibi dolgu katkısı içeren yüksek yoğunluklu polimerlerde kompozisyonun erime sıcaklığı güç tutuşur katkıların bozunma/ayrışma sıcaklıklarının çok üstüne çıkabilmektedir. Bu nedenle düşük bozunma sıcaklığına sahip katkılar kullanıldığında oluşan problemin ortadan kaldırılabilmesi için polimer işleme sıcaklığının minimize edilmesi gerekmektedir. İşleme sürecinin sıcaklığını azaltmaya yönelik olarak çeşitli yardımcı yağlama maddeleri ya da hem işlem sıcaklığını düşürmeye yarayan, hem de güç tutuşurluğu artıran vinil silan, titanat kimyasalları (titanyum esaslı tuzlar ve esterler) mineral esaslı güç tutuşur katkılara sinerjist katkılar olarak kullanılabilir [32]. Cabrera-Alvarez vd. (2014) çalışmalarında magnezyum hidroksit içeren bir PE nanokompozitte magnezyum hidroksiti polimere bağlayabilmek adına silan kullanmış ve güç tutuşurluk özelliğinde bir değişme olmadığı gözlemlenmiştir. Ancak silan içermeyen nanokompozit ile karşılaştırıldığında silan kullanımının mekanik özellikler üzerindeki negatif etkiyi azalttığı sonucuna varmışlardır [38].

Mineral esaslı inorganik güç tutuşur katkılar kendi aralarında da sinerjist bir etki yaratabilmektedir. Isarov (2007) yaptığı çalışmada 1/2 oranda MDH ve ATH kullanılarak hazırlanan karışımı ağırlıkça %70 katkı oranında PP içerisine ilave etmiştir. PP içerisine ilave edilen ikili karışımın polimerin LOI değerini artırdığını gözlemlenmiştir. Katkısız PP'nin %19 olan LOI değeri, sadece %70 katkı oranında MDH ve sadece %70 katkı oranında ATH kullanıldığında sırasıyla %37 ve %40'a yükselmiştir. PP'nin LOI değeri %70 katkı oranında MDH/ATH karışımı ilave edildiğinde ise %41'e çıkmıştır ve bu değer tek başına MDH ve ATH kullanımında elde edilen değerlerden yüksektir. Aynı zamanda MDH/ATH katkılı polimerin yanma esnasında ürettiği duman miktarının sadece MDH katkılı polimerin ürettiği duman miktarından daha az, sadece ATH katkılı polimerin ürettiği dumanla benzer miktarda olduğu belirtilmiştir. Son olarak da MDH/ATH katkısının kullanılmasıyla sadece MDH katkısının kullanıldığı durumlarda oluşan maliyetin %78'e düştüğü belirtilmiştir [39].

Maliyeti düşürebilmek ve MDH ile ATH'a alternatif üretmek için kalsiyum karbonat, talk gibi çeşitli mineral esaslı katkılarla da çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin Isarov (2007) yaptığı testlerden yola çıkarak %70 MDH katkısının %10'luk kısmının diğer mineral esaslı katkılarla değiştirilmesiyle yanma esnasında açığa çıkan dumanın artmasına karşın yine de UL-94 testinden V-0 derecesinin elde edilebildiği öne sürmüştür.

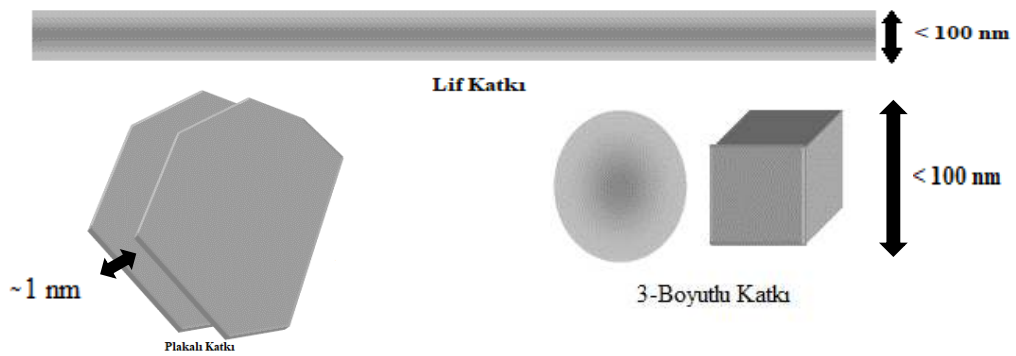
UL-94 testinde numunelerin yanma sonrası süreleri ise %70 MDH katkılı numunede 13s, %60 MDH-%10 kaolin kil katkılı numunede 16s, %10 CaCO₃ katkılı numunede 18s ve %10 talk katkılı numunede 22s olarak kaydedilmiştir. %10 kil katkılı numunede ayrıca LOI değeri nispeten yükselmiş ve %38 olarak kaydedilmiştir. Tek başına MDH kullanılan numuneye nazaran güç tutuşurluk sonuçlarında az miktarda düşüş yaşanmış olsa da MDH yanında diğer katkı malzemelerinin kullanımının maliyeti düşürdüğü sonucuna varılmıştır [39]. PP ile yapılan bir başka çalışmada ise %60 MDH katkısının %25'i talk ile değiştirilmiş ve bu durumda %45 MDH-%15 talk katkılı PP'nin LOI değerini koruduğu ve UL-94 test sonucunun V-1 derecesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Bir başka PP formülasyonunda halojen esaslı katkı miktarını azaltmaya yönelik çalışmalar yapılmış, bromlu güç tutuşur katkı ile kimyasal etkileşime girmeden UL-94 testinde V-0 derecesinde sonuç elde etmeye yönelik olarak %20 oranda talk kullanılmıştır. Kullanılan talkın ayrıca yanma esnasında polimerin damlama davranışını engellediği, tutuşma süresini 49s'den 59s'ye çıkardığı ve numunenin eğilme katsayısını 2 katına çıkardığı gözlemlenmiştir. Bunlar ek olarak talk kullanılan sistemin maliyetinin sadece halojen/Sb₂O₃ kullanılan sistem maliyetinin sadece dörtte üçü olduğu belirtilmiştir [32]. Sonuç olarak geleneksel katkı malzemesi olarak da adlandırılan diğer mineral esaslı inorganik katkıların MDH ve ATH ile kullanımlarında güç tutuşurluk özelliklerini koruyarak maliyeti azalttığı net bir şekilde görülmektedir.

Geleneksel mineral esaslı inorganik katkıların yanı sıra alternatif güç tutuşur katkıları olarak da adlandırılabilen özel mineral esaslı inorganik katkıları da bulunmaktadır. Buna örnek olarak UltraCarb ürünü olan LKAB mineralleri verilebilir. Bu mineraller mineral huntit (Mg₃Ca(CO₃)₄) ve hidromagnezit (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂•H₂O) kombinasyonundan oluşmaktadır. Üretici firma bu ürünün bozunma sıcaklığı olan 220°C'de su salınımı ve yaklaşık 330°C'de CO₂ salınımı gerçekleştirdiğini, ardından 560°C'de mineral parçacıkların polimer yüzeyinde birikerek çimento benzeri bir kömür tabakası oluşturmasıyla yanmayı engellediğini belirtmektedir. Aynı zamanda bu katkı malzemesinin kablo ve tek katlı membran uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmektedir [32].

5.1.4 Nano katkılar

Nanoteknoloji, 1-100 nm boyutlarındaki maddelerin davranışlarını inceleyen, bu maddelerle yeni ürünler üretilmesini, tasarlanmasını ve üretilen ürünlerin kontrolünü sağlayan bilim dalı olarak tanımlanmaktadır. Nanometre ise bir metrenin milyarda biri (10^{-9}) ve bir atomun çapının dört katı şeklinde ifade edilmektedir. Ulusal Nanoteknoloji Girişimi'ne (NNI) göre kullanılan malzemelerin, cihazların ya da sistemlerin nanoteknoloji uygulaması olarak kabul edilebilmesi için en az bir boyutun nanometre ölçeğinde olması gerekmektedir [40]. Nanometre seviyesinde maddelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri normal durumlarından temel anlamda farklı olabilmektedir. Nanoteknoloji ile maddenin nanoboyutlarda kazanmış olduğu yeni özellikler kullanılarak gelişmiş sistemler ve malzemeler yaratılabilmektedir. Nanometre ölçekli yapılar oluşturularak malzemelerin kimyasal bileşimleri değiştirilmeden erime sıcaklığı, termal dayanımı, manyetik özellikleri, elektriksel iletkenlikleri ve renkleri gibi temel özellikleri kontrol edilebildiği için yüksek performanslı yeni malzemeler üretebilmek açısından önemli potansiyel sunmaktadırlar.

Nanometre ölçekli bu malzemeler kendi arasında temelde nano-yapılı malzemeler ve nanofazlı/nanoparçacık malzemeler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Nano-yapılı malzemeler genellikle tane boyutları nanometre seviyesinde olan parçacıkların bir araya gelmesiyle oluşan yığın malzemeleri ifade ederken, nanofazlı malzemeler başka bir malzeme içerisinde dağıtılmaya eğilimli nano-parçacıkları ifade etmektedir (Şekil 5.1) [9]. Bu bölümde tez konusu kapsamında polimer malzemelerin özelliklerini geliştirmeye yönelik kullanılan nano-parçacıklar ele alınmıştır.



Şekil 5.1. Nano-ölçekli katkıların örnek şekilleri [41]

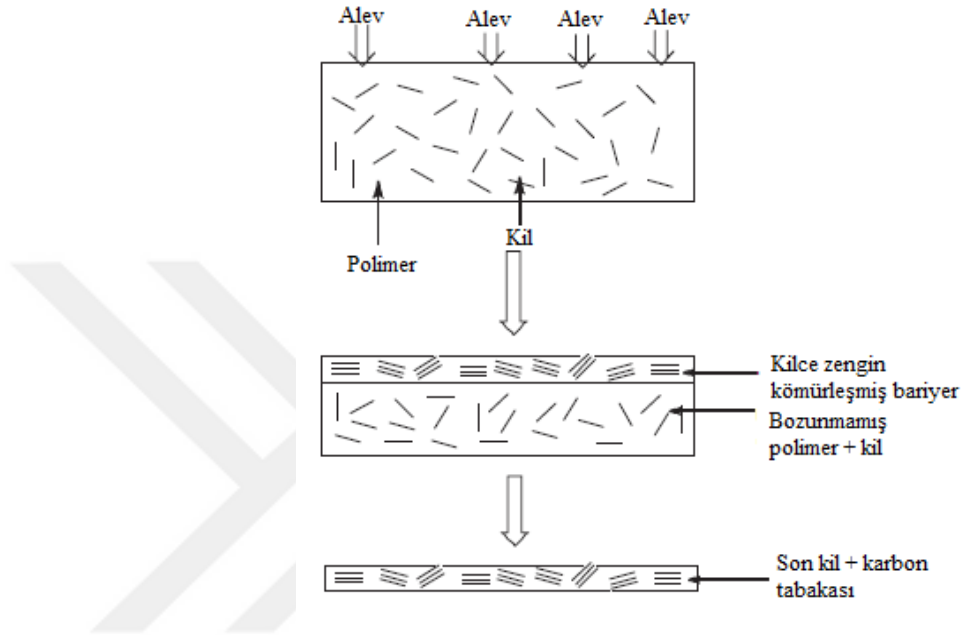
Son dönemlerde katkı malzemelerinin nanoboyutlarda kullanılmaya başlanmasının en büyük sebeplerinden bir tanesi de geleneksel mikron boyutunda katkılardan daha az oranlarda kullanıldıklarında daha fonksiyonel özellikler sergilemeleridir. Nano partikül ve nano tabakalı yapılar yüksek yüzey/hacim oranına sahip oldukları için polimerik malzemelerde kullanıma oldukça uygundur [9]. Yüksek oranlarda kullanılan geleneksel katkı malzemeleri kullanıldıkları polimerin viskozitesi gibi fiziksel özelliklerinde değişimlere neden olarak polimerin işleme sürecini zorlaştırabilmekte, hatta büyük ölçekli üretimleri önleyebilmektedir [11]. Ancak bu malzemelerin nanoboyuta getirilerek kullanımı, yüksek yüzey/hacim oranı sağlamaları nedeniyle polimer içerisinde daha az miktarlarda kullanılmalarını ve daha etkili sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Polimer içerisinde kullanılan nano-katkıların polimere fonksiyonellik kazandırabilmesi için ağırlıkça %2-10 katkı oranlarında kullanılması yeterli olmaktadır [10]. Polimerlerin işleme süreçlerinde meydana gelebilecek sorunların dışında mikron boyutundaki geleneksel katkılar, tane boyutlarının ışığın geçirgenliğini engellemesi nedeniyle polimerin şeffaflık derecesini de düşürebilmektedir. Ancak mikron boyutundaki geleneksel katkılar yerine kullanılacak nano-katkılar görünür ışık frekanslarını engelleyemeyecek kadar küçük olduklarından kullanıldıkları polimerde şeffaflık özelliğinin korunmasını sağlayabilmektedir. Bununla birlikte bazı nano-boyutlu katkı malzemelerinin gaz iletim bariyeri ve güç tutuşurluk özelliklerini artırdığı gözlemlenmiştir [20]. Aynı zamanda diğer geleneksel güç tutuşur katkılarının yanında bir diğer avantajları da diğer katkılar gibi polimerin fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz etkiye neden olmamakla birlikte polimerin fiziksel özelliklerinde gelişim sağlayabilmeleridir [11]. Özellikle tekstil sektöründe nanoteknoloji önemli bir yere sahiptir. Çünkü kumaş ve liflere çeşitli özellikler kazandırmak için kullanılan geleneksel yöntemlerin çoğu uzun süreli kullanımlarda kalıcı etki yaratamamakta, giyme ve yıkama gibi işlemlerle özelliklerini kaybedebilmektedir. Ancak nano parçacıkların yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve yüksek yüzey enerjisi sayesinde lif ve kumaş uygulamalarında daha iyi afinite sağlanabilmekte ve uzun vadede malzemeye kazandırılan özellikler korunabilmektedir. Bunlara ek olarak nano-katkılar kumaş ve liflerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde de çok büyük değişikliklere neden olmamaktadırlar [40].

Tekstil malzemelerinin özellikleri nano-katkılarla geliştirilmek istendiğinde genel olarak iki yöntem izlenmektedir. Bu yöntemlerden ilki nano-katkıların tekstil malzemesi üzerine bitim işlemleri sırasında uygulanmasıdır. İkinci yöntem ise tekstil lifinin üretim

aşamasında nano-katkıların lif içerisine katkılandırılmasıdır. Her iki yöntemin de avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Lif üretim sürecinde nano-katkıların katkılandırılması aşamasında karşılaşılabilecek temel zorluklar nano-katkıların polimer içerisine homojen dağıtılamaması veya katkılandırıldıkları polimer ile kimyasal açıdan uyum sağlayamaması olarak sıralanabilmektedir. Karşılaşılabilecek zorluklara rağmen lif üretim aşamasında nano-katkıların lif içerisine katkılandırılması en çok tercih edilen yöntemdir. Lif üretim aşamasında nano-katkı ilavesi kendi içerisinde üç farklı şekilde yapılabilmektedir. Bu yöntemlerden ilki eriyik polimer içerisine katkılandırma, ikincisi çözelti içerisine katkılandırma ve üçüncüsü ise yerinde polimerizasyondur. Çözelti içerisine katkılandırmada polimer organik bir çözücünde çözülmekte ve çözeltiye eklenen nano-katkılar ile karışması sağlanmaktadır. Yerinde polimerizasyonda ise polimer içerisine katkılandırılmak istenilen nano-katkılar polimerin polimerizasyonu aşamasında monomerlerle birlikte ortama ilave edilmektedir. Ancak bu yöntemler büyük ölçeklerde polimer kompozit üretimlerine uygun değildir. Bu nedenle en çok tercih edilen yöntem ise nano-katkıların eriyik polimer içerisine katkılandırılmasıdır. Eriyik polimer içerisine katkılandırmada genellikle çift vidalı harmanlayıcı (ekstrüdere) kullanılmakta ve eritilmiş polimer içerisine nano-katkılar ilave edilmektedir [42].

Güç tutuşurluk alanında nano-katkılar katı fazda etkinliklerini göstermektedir. Polimerlerin termal bozunma ürünlerinin çoğunun kaynama sıcaklıkları termoplastik polimerlerin termal bozunma sıcaklıklarından daha düşüktür. Bu nedenle termal bozunma sonucu açığa çıkan ürünler süper-ısınmış halde olmakta ve bu da ısınmış polimer yüzeyi altında kabarcıkların oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan bu kabarcıklar polimerin erken tutuşmasına neden olabildiği gibi eriyen polimer yüzeyinden yayılan bozunma ürünleriyle beslenerek artmakta ve gaz fazında uçucu yakıtı meydana getirmektedir. Aynı zamanda oluşan bu kabarcıklar ısıya maruz kalarak eriyen polimerin dış katmanında sürekli bir hareketliliğe neden olduğu için katı fazda kömür benzeri ısı transfer bariyeri oluşmasını engellemektedir. Nanokil gibi nano ölçekli katkıların kullanılması polimerin yanması esnasında meydana gelen kabarcıkların oluşumunu engelleyerek dış yüzeyde bariyer oluşumunu desteklemektedir [43, 44]. Polimer içerisinde kullanılan nanokiller yanma esnasında polimer yüzeyinde toplanarak Şekil 5.2’de belirtildiği gibi nanoparçacıklarca zengin aleve karşı koruyucu bariyer oluşturmakta ve polimerin kütle kayıp hızını tamamen durduramasa da yavaşlatıcı etki göstermektedirler. Böylece yanan polimerin ısı salınım hızı pik değeri (PHRR) düşürülebilmekte ve yanma sırasında

erimesi/damlama davranışları önlenebilmektedir. Ancak yanan polimerin toplam ısı salınım değerinde bir düşüş meydana gelmemektedir. Sadece polimerin birim uzunluğun yanma süresi artmakta, yanma yoğunluğu azalmakta ve dolayısıyla polimerin yanması yavaşlamaktadır.



Şekil 5.2. Nanokil katkısının polimer nanokompozit yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturma aşamaları

Nano boyutta kullanılan katkı malzemeleriyle optimum sonuçlar elde edilmesine karşın termoplastik polimerlerde katkılandırma, ekstrüzyon ve kalıplama parametreleri belirlenirken karşılaşılan zorluklar bulunmaktadır. Buna rağmen poliolefin polimerlerin düşük maliyetli ve kolay işlenebilir oluşu nedeniyle nanoboyutlu katkılar bu polimer grubunda sıklıkla kullanılmaktadır. Nanoparçacık kullanılmasıdaki en büyük sorun bu parçacıkların polimer içerisine dağıtılmasıdır [20]. İzotaktik PP gibi hidrofobik ve kristal yapı içeren polimerlerde nano-katkıların dağıtılması, naylon gibi yarı iyonik polimerlerde nano-katkı dağıtma işlemine göre oldukça zordur. Polimerin mekanik özellikleri ortam sıcaklığında yeterli dağılım sağlandığında karşılanırsa bile polimere güç tutuşur özellik kazandırma işlemi nano-katkıların polimer içerisine dağıtılmasının bir fonksiyonu olarak nitelendirilmektedir. Hatta yeterli dağılım sağlanamadığında nano-katkıların güç tutuşurluk etkilerini gösteremedikleri öne sürülmektedir. Örneğin tabakalı kil yapısında bir katkı malzemesi kullanıldığında gerçek bir nanokompozit yapabilmek için tabakalı kil

yapının katmanları ayrılmalı ve ayrılan bu katmanlar arasına polimer giriş yapabilmelidir. Polimer yapısında -amid ya da -imid gibi fonksiyonel gruplar bulunduğunda nano-katkı olarak kullanılan silikat yapılar pul pul döküleceğinden homojen bir yapı kolaylıkla elde edilebilmektedir. Bunun temel sebebi kilin silikat katmanlarının polar fonksiyonel grup içeren polimerle uyumlu olan polar hidroksil grupları içermesidir. -Amid ya da -imid grupları içermeyen polimerler ile nano killerin kullanıldığı sistemlerde ise polimere maleik anhidrid aşılanmış PP gibi polar katkılar veya yüzey aktif maddeler gibi uyumlulaştırıcı ajanların kullanılması gerekmektedir[11]. Uyumlulaştırıcı ajanlar, genel olarak polimerin kullanılan tabakalı katkı malzemesinin tabakaları arasına girmesini sağlayan polar gruplar içeren küçük moleküllerdir (oligomerler gibi). Uyumlulaştırıcı ajan ile tabakalı killerin etkileşimi sırasında kil tabakaları arasındaki boşluk artmakta ve tabakalar arası etkileşim azalmaktadır. Oligomerin etkisiyle birlikte polimer, kil tabakaları arasından rahatça geçebilmekte ve kil tabakaları da polimer içerisinde homojen olarak dağılabilmektedir. Kullanılan uyumlulaştırıcı ajanın polimerle uyumu da bu sistemlerde önemli bir parametredir. Kullanılan uyumlulaştırıcı ajanın polimer ile karışabilirliği yüksekse polimer içerisine katkılanırılan nanokil tabakaları pul pul dökülmekte ve istenilen homojen karışım elde edilebilmektedir. Örneğin polipropilen ve nanokil sistemine maleik anhidrit ilavesi nanokilin polimer içerisine homojen bir şekilde ve kolayca dağılmasını sağlamaktadır. Bu sistemlerde polar maleik grup aşılanmış polipropilen ile hidroksil grupları içeren kil tabakaları arasında etkileşimi gerçekleşmekte ve kimyasal reaksiyon meydana gelmemektedir. Meydana gelen Van der Waals etkileşiminin polipropilenin maleik grupları ile kildeki amonyum grupları arasında meydana geldiği öne sürülmektedir. Pul pul ayrılmış nano katkılarının polimerin mekanik özelliklerini en iyi şekilde artırmasına rağmen güç tutuşur özellikteki artış polimerin tabakalar arasından geçirildiği (intercalated) çalışmalarda elde edilmiştir. Buna rağmen birçok çalışmada nano-katkılar eriyik polimer içerisine katkılandırma yapılarak elde edilmiş ve bu yapılarda tabakaların polimer içerisine pul pul dağılım (exfoliated) gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Tabakalı killerin polimer matris içerisinde pul pul dökülerek dağılma derecesini ölçmek için X-Işını kırınım yöntemi (XRD), morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM), termal kararlılığının ölçülmesi için de TGA kullanılmaktadır [20].

Tabakalı nanokil yapıların polimer içerisinde homojen dağılımını sağlayabilmek için tabakalar ayrılmaya çalışılsa da tabakaların ayrılması her zaman iyi sonuçlar

vermeyebilir. Çünkü tabakalı yapıların ayrılmadan önceki tam yüzey alanları istenilen sonuçları yaratacak optimum özellikler sergileyebilmektedir. Bu süreçlerin zorluğu da nanokompozitlerin tam olarak ticarileşmesini engelleyen en temel sebeplerden birisidir [37].

Tabakalı nanokil yapıları pul pul tabakalara ayırmak ve polimer içerisinde homojen dağılımlarını sağlamak için uyumlulaştırıcı ajan kullanılmasının yanı sıra nanokiller fiziksel ya da kimyasal olarak işleme de tabi tutulabilmektedir. Tabakalara ayırmanın yanı sıra organik yapıdaki polimer içerisine bu katkıları dağıtabilmek için iyon değişimi de yapılabilmektedir. Örneğin alüminosilikat malzeme olan montmoriloniti polimer içerisinde dağıtabilmek için yapısında bulunan sodyum katyonlarının yeterince organofilik olan katyonlarla değiştirilmesi gerekmektedir [4].

Nano-katkıların polimer içerisinde dağılımında yaşanan zorluğun yanı sıra kullanıldıkları polimerin tutuşma süresini kısaltabildiği gözlemlenmiştir. Ancak diğer güç tutuşur katkıların da polimerin tutuşma süresini kısaltabildiği düşünüldüğünde bu durum negatif etki sınıfına dahil edilmeyebilir [5].

Gilman vd. (2001) polimeri silikat tabakaları arasından geçirme yöntemi kullanarak kütlece %2 ve %4'lük silikat/polipropilen nanokompozitler hazırlamışlardır. Hazırlamış oldukları polipropilen nanokompozit numunelere konik kalorimetre testi uygulamışlar ve test sonuçlarında silikat kullanılan polimer kompozitlerin ısı salınım değerlerinde bir düşüş gözlemlemişlerdir. Katkısız PP'nin ısı salınım pik değeri 1.525 kW/m^2 , %2 silikat katkılı numunenin ısı salınım pik değeri 450 kW/m^2 ve %4 silikat katkılı numunenin ısı salınım pik değeri ise 305 kW/m^2 olarak ölçülmüştür. Ayrıca nanokompozit numunede kullanılan katkıların gaz fazında değil de katı fazda güç tutuşur etkinlik gösterdiği sonucuna varmışlardır [45].

Yurddaşkal ve Çelik (2018) yaptıkları çalışmalarında huntit/hidromagnezit, antimon trioksit, bentonit ve çinko borat tozlarından oluşan dört farklı katkı malzemesinin polipropilenin güç tutuşurluğu üzerine etkilerini incelemişlerdir. İlk olarak kullandıkları katkıları yüksek hızlı bilyalı değirmende hava atmosferinde, oda sıcaklığında 700rpm dönme hızında 20 dakika öğütürerek nanoparçacık haline getirmişlerdir. Kütlece katkı oranı %30 olacak şekilde çift vidalı ekstrüderde PP'ye katılandırımlıdır. Hazırladıkları PP kompozitlerin morfolojik özelliklerini SEM analizi ile incelemişler ve 20.000X büyütme

oranında kullandıkları nano-katkıların PP matris içerisine homojen olarak dağıtılabildiğini gözlemlemişlerdir. Termogravimetrik analiz sonuçlarında ise kullanılan nano-katkıların PP'nin termal dayanımını oluşturdıkları kömür tabakasının ısıya ve yanmaya karşı koruması sayesinde artırdığı gözlemlenmiştir. Ancak kütlece %30 katkı kullanılmasına rağmen LOI ve UL-94 testlerinde çok iyi sonuçlar elde edilememiştir. En iyi sonuç huntit/hidromagnezit katkısıyla elde edilmiş UL-94 testinde V-1 derecesine ulaşılabilmiş ve LOI testinde PP'nin LOI değeri %17,1'den %22,7'ye yükseltilebilmiştir [46].

Erdem, Cireli ve Erdoğan (2009) nano-SiO₂ katkısının PP liflerin güç tutuşurluğuna etkisini incelemek üzere bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında çift vidalı ekstrüderde eriyikten harmanlama yöntemiyle PP içerisine kütlece %0,3, %1 ve %3 oranlarda nano-SiO₂ katkılandırmışlardır. Elde ettikleri lif numunelerin güç tutuşurluk özelliklerini incelemek için LOI testi, yapısal özelliklerini incelemek için XRD ve katkıların polimer içerisinde dağılımını incelemek için SEM analizi yapmışlardır. SEM görüntülerinde katkısız PP lifin pürüzsüz bir yüzeye ve kesit alanına sahip olduğunu, SiO₂ katkılı liflerde ise yüzeyde pürüzlerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu pürüzlerin nano katkıların polimer içerisinde topaklanması sonucu oluştuğunu düşünmüşlerdir. Katkı oranı arttıkça bu pürüzlü yüzeylerin ve topaklaşmanın arttığını fark etmişler ve artan katkı oranının homojen olmayan bir dağılıma neden olduğu sonucuna varmışlardır. Buna rağmen lif yüzeylerinde meydana gelen homojensizlik liflerin kesit alanlarında gözlemlenmemiştir. XRD sonuçlarında ise %0,3 ve %1 katkılı liflerin kristal yapısında PP matrisin kristal yapısı elde edilmiş, %3 katkılı liflerde ise düşük kristallik gözlemlemişlerdir. Bunun %3 katkılı liflerde topaklanmanın fazla olmasından kaynaklanabileceğini öne sürmüşlerdir. LOI testinde ise katkısız PP liflerinin LOI değeri %18; %0,3 katkılı PP liflerin LOI değeri %20; %1 katkılı PP liflerin LOI değeri %21 ve %3 PP katkılı liflerin LOI değeri %22 olarak ölçülmüştür. Nano-SiO₂ ilavesinin PP liflerin LOI değerlerini artırarak PP lifleri yavaş yanan malzeme sınıfına ulaştırdığını gözlemlemişler fakat güç tutuşurluk için tek başına nano-SiO₂ kullanımının yetersiz olduğu sonucuna varmışlardır [42].

Nano-katkılar genellikle tek başlarına kullanıldıklarında malzemenin güç tutuşurluk testlerinden geçmesi için yeterli olamamaktadırlar. Bu nedenle genellikle geleneksel güç tutuşur sistemlerle polimerin bozunması ya da yanması esnasında kömür oluşumunu destekleyerek sinerjistik etki yaratabilmek için kullanılmaktadırlar [36].

Nanoboyutta daha fazla yüzey/hacim oranına sahip olduklarından diğer katkılarla kullanıldıklarında toplam katkı oranını düşürerek daha iyi sonuçlar elde edilmesini mümkün kılmaktadırlar. En yaygın kullanılan nano-katkılar; organik olarak modifiye edilmiş killer, karbon nanotüpler ve nano liflerdir. Killerin diğer nano-katkılara kıyasla daha ucuz olmalarına karşın polimer içerisine katkılандırılmadan önce yüzey işleme tabi tutulmaları gerekmektedir. Karbon nanotüp ve nano liflerde termal olarak kararlı olmalarına karşın kullanıldıkları polimerler ile uyumluluk sorunu yaşayabilmektedirler ve aynı zamanda yüksek maliyetli katkılardır [5].

Bazı çalışmalarda silikanın yüzey modifikasyonu ile daha iyi sonuçlar alınabileceği düşünülmüştür. Örneğin, Dong vd. (2012; 2013) silika yüzeyini DOPO (9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit) ile modifiye ederek elde ettikleri katkıyı PP matris içerisinde şişen güç tutuşur sistemlerle birlikte kullanmışlardır. DOPO ile işleme tabi tutulmuş silikanın PP/IFR sistemlerde yanma sonucunda oluşan kömürleşme tabakasının daha kararlı yapıya sahip olmasında etkili olduğunu kanıtlamışlardır [47, 48].

Xu vd. (2019) melamin siyanürat-fumed silikanın (MCA-SiO₂) cam lifi katkılı polipropilenin (GF-PP) güç tutuşurluğu üzerine etkilerini incelemişlerdir. İlk olarak MCA-SiO₂ sentezi gerçekleştirmişler ve sentezledikleri katkıyı GF-PP/IFR sistemine ilave etmişlerdir. Elde ettikleri nanokompozitlere UL-94, LOI ve koni kalorimetre testleri yapmışlardır. En iyi sonucu %20 oranda SiO₂ içeren MCA-SiO₂ katkılı numuneden elde etmişlerdir. %20 oranda SiO₂ içeren MCA-SiO₂ katkılı numune UL-94 testinde V-0 derecesine ulaşmış, LOI değeri %32,4 olarak elde edilmiş ve koni kalorimetre testinde oldukça düşük bir ısı salınım değeri vermiştir. Alevin yayılması konusunda bilgi veren toplam ısı salınım (THR) eğrisine bakıldığında ise %20 oranda SiO₂ içeren MCA-SiO₂ katkılı numunede diğer numunelere kıyasla alevin yayılması konusunda daha düşük değerler elde edilmiştir. Bununla birlikte testlerin sonucunda oluşan kömür tabakalarının silikalı numunelerde daha çatlaqsız ve pürüzsüz olduğunu gözlemlemişlerdir [49].

Courtat vd. (2015) çeşitli silikaları fosforlu ajanlarla modifiye ederek PP'nin güç tutuşurluğu üzerine çalışmalar yapmışlar ve düşük katkı oranlarında (%10) kullanılan modifiye edilmiş silika ile PP'nin güç tutuşurluk özelliklerini iyileştirmeyi amaçlamışlardır. Hazırladıkları kompozitlerin morfolojik yapısını SEM ile incelemişler ve yüzey işlem görmüş silikaların işlemsiz silikalara göre polimer içerisinde daha iyi dağılım gösterdiğini gözlemlemişlerdir. İşlemsiz silikalar ile hazırlanan kompozitlerde

homojen olmayan bir dağılım elde etmişler ve bazı bölgelerde aglomerasyonlar gözlemlemişlerdir. Termogravimetrik analiz sonuçlarından yola çıkarak silika ilave edilmiş PP kompozitlerin hepsinin termal kararlılığının arttığı sonucuna varmışlardır. Ancak yaptıkları koni kalorimetre testlerinin sonuçlarına göre yüzey işlemi uygulanmamış silika ile hazırlanan numunelerin ısı salınım hızları yüzey işleme tabi tutulmuş silika ile hazırlanan numunelere oranla daha düşük çıkmıştır. (Katkısız PP için PHRR: 1.214 kW/m², işlemsiz silika katkılı PP için: 662 kW/m², yüzey işlemli silika katkılı PP için: 843 kW/m²) Fosforlu ajanlarla yapılan yüzey modifikasyonunun istenilen etkiyi yaratmadığını gözlemlemişlerdir. Silika yüzeyine kaplanan az miktardaki fosforun gaz fazında güç tutuşurluk etki gösteremediği, katı fazda ise kömür oluşumuna yeterli miktarda katkı sağlayamadığı sonucuna varmışlardır [44].

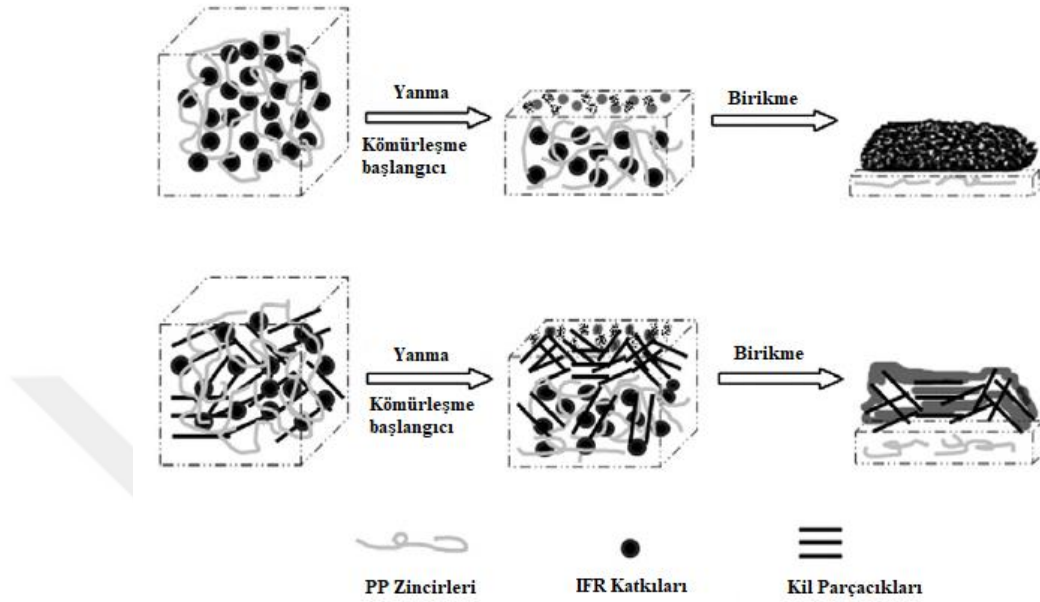
Ye, Wu ve Qu (2010) yaptıkları çalışmada şişen güç tutuşur sistemlerle isli silikanın güç tutuşurluk üzerine etkilerini incelemişlerdir. Farklı oranlarda (%0-5) isli silikayı toplam katkı oranı %25 olacak şekilde PP/IFR sistemine katkılandırmışlardır. Testler sonucunda silikanın şişen güç tutuşur sistemlerle sinerjistik etki gösterdiğini ve kompozitin hem termal kararlılığını hem de güç tutuşurluğunu geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. LOI testinde silika içermeyen PP/IFR sistemin LOI değeri %34 olarak kaydedilirken, %0,5 oranda isli silika içeren PP/IFR sistemin LOI değeri %38'e ulaşmış, UL-94 testinde V-0 derecesi elde edilmiştir. Aynı zamanda yapılan çalışmada kullanılan silika miktarının kritik olduğunu fark etmişler ve sinerjistik etkinin kütlece %1 ve daha düşük oranlarda silika kullanıldığında elde edildiği sonucuna ulaşmışlardır. Kütlece %1 orana kadar kullanılan silikanın kömür tabakası oluşumunu desteklediğini, daha çatlaqsız bir yapıya sahip olmasını sağladığını ve böylece polimeri yanmaya karşı koruduğunu belirtmişlerdir. Ancak silikanın %1 katkı oranından fazla kullanıldığı numunelerde ise kömür tabakası oluşumunu sınırlandırdığını ve şişen güç tutuşur katkıların şişme özelliğini tahrip ettiğini fark etmişlerdir. %1,5 silika katkılı PP/IFR numunelerinin LOI değeri %31'e, %5 silika katkılı PP/IFR numunelerin LOI değeri ise %24'e düşmüş ve bu katkı oranındaki numuneler UL-94 testinden V-0 derecesi ile geçememişlerdir. Konik kalorimetre testlerinde ise katkısız PP, sadece IFR katkılı PP, %0,5 silika katkılı PP/IFR ve %3 silika katkılı PP/IFR sistemlerini incelemişlerdir. Katkısız PP için PHRR değeri 1.025 kW/m², sadece IFR katkılı PP için PHRR değeri 160 kW/m², %0,5 silika katkılı için PHRR değeri 124 kW/m² ve %3 silika katkılı için PHRR değeri 341 kW/m² olarak

kaydedilmiştir. Toplam ısı salınım değerleri ise sırasıyla 137,7 MJ/m², 49,1 MJ/m², 35,1 MJ/m² ve 87,9 MJ/m² olarak kaydedilmiştir [50].

Hu, Tang ve Song (2006) montmorilonitin (MMT) PP içerisinde dağıtılması ve kalsiyum karbonatla (CaCO₃) birlikte PP/IFR sistemlerde kullanıldığında güç tutuşurluk üzerindeki etkileri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarının ilk aşamasında maleik anhidritle işlem görmüş PP ve farklı oranlarda yüzey işleme tabi tutulmuş MMT'nin polimer içerisinde dağılıma etkisini incelemişlerdir. Bu aşamada MMT yüzey modifikasyonunda kullanılan yüzey işlem maddelerinin oranlarının dağılımda etkili bir parametre olduğu sonucuna varmışlardır. İkinci aşamada ise yüzey işlem görmüş MMT'yi PP/IFR sistem içerisine katkılandırmışlardır. Konik kalorimetre test sonuçlarında PP/IFR sistemine ilave edilen MMT'nin ısı salınım hızı pik değerini oldukça düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Çalışmalarının son aşamasında ise PP/IFR/MMT sistemine nano ve mikro boyutlarda CaCO₃ ilavesi yapmışlardır. Hazırladıkları numunelerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntülerine baktıklarında nano boyuttaki parçacıkların mikro boyuttaki parçacıklara oranla daha homojen bir dağılım gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte koni kalorimetre testi sonuçlarında ise nano boyuttaki CaCO₃ ilavesinin mikro boyuttaki CaCO₃ ilavesine oranla ısı salınım hızı pik değerinde daha fazla düşüş sağladığını gözlemlemişlerdir. Ancak CaCO₃ ilavesi ısı salınım hızında bir düşüş sağlasa da PP/IFR/MMT numunelerinde ısı salınım hızı pik değerinde meydana gelen düşüşe yakın değerler elde edilmiştir. PP/IFR/MMT kompozitinin güç tutuşurluk özelliğinde çok büyük bir artış sağlanmamıştır [51].

Du vd. (2009) organo-bentonitin şişen güç tutuşur içeren PP/IFR sistemin güç tutuşurluk özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kütlece %28 IFR katkı oranını sabit tutarak kütlece %1,8 ve %2,6 katkı oralarında organo-bentonit ilave ederek numuneler hazırlamışlardır. LOI testlerinde sadece IFR katkılı PP numunenin LOI değeri %30,7 olarak bulunurken, %1,8 bentonit içeren numunenin LOI değeri %31,7 ve %2,6 katkılı numunenin ise LOI değeri %32,8 olarak bulunmuştur. UL-94 testinden katkısız PP hariç diğer numunelerin hepsi V-0 derecesi ile geçmiştir. Şekil 5.3'te şematik olarak belirtildiği gibi bentonit ilavesi ile yanma sonucunda oluşan kömür tabakasında artış ve aynı zamanda sürekli, çatlaksız, kompakt bir yüzey meydana gelmiştir. Konik kalorimetre testlerinde ise bentonit ilavesi ısı salınım hızı pik değerini düşürmekle birlikte duman seviyesinde de azalma sağlamıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak bentonitin sinerjistik etki

göstererek IFR/PP sisteminin güç tutuşurluk özelliğini geliştirdiği sonucuna varmışlardır [52].



Şekil 5.3. PP/IFR ve PP/IFR/Kil sistemlerinde kömür tabakası oluşumu [52]

Pappalardo vd. (2016) organik olarak modifiye edilmiş (OSEP) ve edilmemiş (SEP) sepiyolit nanoparçacıkların şişen güç tutuşur (IFR) katkılı PP kompozitlerin güç tutuşurluk performansı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmaları kapsamında %0,5 SEP, %0,5 OSEP, %12 IFR ve %12,5 IFR/SEP ve %12,5 IFR/OSEP katkılı numuneler hazırlamışlar ve bu numunelerin yanma davranışlarını incelemek için LOI, UL-94 dikey yakma ve konik kalorimetre testleri yapmışlardır. Sadece %0,5 oranda SEP ve OSEP katkılı PP numunelerin yanma davranışlarında herhangi bir iyileşme gözlemlenmemekle birlikte IFR sistemlerle kullanılan SEP ve OSEP katkılarının PP numunelerin yanma davranışını önemli ölçüde geliştirdiğini kaydetmişlerdir. IFR sistemlerle birlikte kullanılan SEP ve OSEP katkıları LOI değerlerini sırasıyla %5 ve %6 oranda artırmıştır. UL-94 testinde ise %12 oranda IFR katkısı içeren PP numunenin V-2 derecesi sisteme eklenen %0,5 OSEP katkısı ile V-0 derecesine ulaştırılabilmektedir. Ancak organik olarak modifiye edilmemiş SEP katkısı her ne kadar LOI değerini artırmış olsa da IFR/SEP/PP numunesinin UL-94 testinden geçmesini sağlayamamıştır. Koni kalorimetre testlerinde ise IFR sistemlere %0,5 oranda SEP ve OSEP ilavesi ısı salınım hızı pik değerlerinde

(PHRR) sırasıyla %80 ve %85 oranda azalma sağlamıştır. Isı emisyon değerlerinde (MARHE) ise IFR sisteme ilave edilen OSEP katkısı %72'lik bir azalma sağlamıştır. Test sonucunda kalan kömürleşmiş tabakaları incelediklerinde ise SEP ve OSEP katkılarının kömür miktarında bir artışa ya da kömür tabakasının morfolojik yapısında kayda değer bir katkı sağlamadıklarını gözlemlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda organik olarak modifiye edilmiş sepiyolit (OSEP) IFR sistemlerle daha iyi çalışarak sinerjik bir etki yarattığını ve PP'nin yanma davranışını iyileştirdiğini bildirmişlerdir [53].

Nanokil katkıları her zaman için IFR sistemlerle iyi çalışmayabilir. He vd. (2007) çalışmalarında organofilik montmorillonitin, etilen vinil asetatın (EVA) ve naylon 6'nın (PA6) PP/IFR sistemin güç tutuşurluk özelliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Konik kalorimetre, LOI ve UL-94 testleri için katkısız PP, %25 IFR katkılı PP, toplam katkı oranı %25 olacak şekilde %2 OMT içeren PP/IFR, EVA ve PA6 dan oluşan %10 nano-alışım katkılı PP/IFR numuneler üretmişlerdir. Hazırladıkları bütün numuneler UL-94 testinden V-0 derecesi elde etmiştir. LOI testinde ise sadece IFR kullanımının PP LOI değerlerini oldukça artırdığını bununla birlikte EVA ve PA6'dan oluşan alışımın PP/IFR sistemin LOI değerlerini artırdığını ve bu alışımın kömür oluşumunu artırdığını gözlemlemişlerdir. Ancak PP/IFR sistemine eklenen OMT'nin polimer kompozitin LOI değerlerini düşürdüğünü ve şişen güç tutuşur sistemin şişerek köpürme işlemine müdahale ederek verimli bir şekilde çalışmasına engel olduğunu fark etmişlerdir [54].

Karbon nanotüp ilk olarak Iijima tarafından 1991'de rapor edilmiş ve dolgu malzemesi olarak ilk defa 1994 yılında Ajayan ve ekibi tarafından polimer nanokompozit yapımında kullanılmıştır. İlk yapılan çalışmalarda amaç polimerlerin mekanik, elektriksel ve termal özelliklerini geliştirmek olmuştur. Çünkü bazı nanotüplerin çelikten daha güçlü, alüminyumdan daha hafif ve bakırdan daha iletken olduğu keşfedilmiştir [55]. Aynı zamanda karbon nanotüpün benzersiz mekanik, elektriksel ve termal özellik kombinasyonu sayesinde yukarıda bahsedilen özellikler sadece karbon nanotüp kullanılarak malzemeye kazandırılabilir [56].

Karbon nanotüplerin polimerlerde kullanılmasıyla elde edilen polimer nanokompozitlerin özellikleri, kullanılan polimerin yanı sıra karbon nanotüpün özelliklerine de bağlı olarak değişmektedir. Nanotüplerin üretim yöntemleri, eğer uygulanıyorsa nanotüp arıtma işlemleri, nanotüp içerisindeki safsızlıkların türü ve miktarı, nanotüplerin çapları, uzunlukları ve en/boy oranları ve polimer içerisinde

dağılımları elde edilen kompozitin özelliklerini belirlemektedir. Elde edilen kompozitin özelliklerini belirleyen parametreler bu kadar fazla olduğu için literatürde yapılan çalışmalarda birbirinden farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Benzer çalışmaların sonuçları arasında tutarsızlıklar da görülebilmektedir [56].

Karbon nanotüpler polimer içerisine farklı şekillerde katkılanılabilmektedir. Bunlar; çözeltiye karıştırma (solution blending), eriyik harmanlama (melt blending), yerinde polimerizasyondur (in situ polymerization). Çözelti karıştırma yöntemi en yaygın kullanılan yöntemdir ve üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Öncelikle nanotüpler uygun bir çözücü içerisinde dağıtmakta, ardından belirli bir sıcaklıkta polimer ilave edilmekte ve son olarak dökme ya da çöktürme ile kompozit film tabakası elde edilmektedir. Fakat nanotüpleri çözelti içerisinde basit karıştırma ile dağıtmak kolay değildir. Bu nedenle yüksek güçlü ultrasonikasyon işlemi ile karıştırma uygulanmaktadır. Yüksek güçlü ultrasonikasyon uygulamasında ise karıştırma süresi optimize edilemez ve fazla uzun tutulursa nanotüplerin boylarında kısalma meydana gelebilmekte ve bu da malzeme özelliklerine zarar verebilmektedir. Buna ek olarak dağıtmayı kolaylaştırmak adına yüzey aktif maddeleri de kullanılmaktadır. Ancak yüzey aktif maddeleri elde edilen nanokompozitten uzaklaştırılamadığı için kompozitin özelliklerinde değişikliklere neden olabilmektedir. Çözeltiye karıştırma yönteminin bir diğer dezavantajı ise çözücünün yavaş buharlaştırılması esnasında nanotüplerin aglomerasyon eğilimi göstermesidir. Bu aglomerasyon süreci ise nanotüplerin polimer içerisinde homojen olarak dağılamamasına neden olmaktadır. Bu durumu ortadan kaldırmak için ise nanotüp/polimer çözeltisini dönen bir yüzeyde buharlaştırma veya çözeltiyi sıcak bir yüzeye damlatarak buharlaşma süresini kısaltma yöntemleri uygulanabilmektedir. Yerinde polimerizasyon yönteminde nanotüpler monomer içinde dağıtmakta ve ardından monomerlerin polimerizasyon işlemiyle nanokompozitler elde edilmektedir. Bu yöntem çoğunlukla epoksi nanokompozit üretiminde kullanılmaktadır [56].

Eriyik harmanlama yönteminde ise nanotüpleri polimer matris içerisinde dağıtmak için yüksek sıcaklık ve yüksek sıyırma kuvvetleri (shear forces) kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle endüstriyel uygulamalarda çok tercih edilmektedir. Çözeltiye karıştırma yöntemiyle kıyaslandığında nanotüplerin polimer içerisinde dağıtılmasında daha az etkilidir. Yüksek nanotüp konsantrasyonlarında polimerin viskozitesi çok arttığı için düşük konsantrasyonlarda nanotüp kullanılması gerekmektedir. Eriyik harmanlama

yöntemi kullanılarak hazırlanan en başarılı nanokompozitler çok duvarlı nanotüp (MWNT)/ polikarbonat, MWNT/naylon-6, tek duvarlı nanotüp (SWNT)/ poliimid ve SWNT/polipropilen kompozitleridir [56].

Nanotüplerle elde edilen nanokompozitlerin termal analiz sonuçları incelendiğinde katkısız polimer malzemenin bozunmaya başladığı sıcaklığa nazaran daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığı ve maksimum kütle kaybının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak nanotüplerin polimerlerin termal dayanımını artırdığı sonucuna varılmıştır. Polimer içerisine dağıtılan nanotüplerin bozulan polimerin akışını engelleyerek bozunma sürecini geciktirdiğini ve nanotüplerin çevresindeki polimerin daha yavaş bozunduğu öne sürülmüştür. Nanotüplerin polimerin termal dayanımını artırmış olması bu katkıların polimerlerin güç tutuşurluk özelliklerini iyileştirebileceği fikrini ortaya çıkarmıştır [56]. Beyer (2002) yaptığı çalışmalarda kütlece %2,5 oranda kullanılan karbon nanotüpün etilen vinil asetatın konik kalorimetre testlerindeki ısı salınımını önemli ölçüde azalttığını gözlemlemiştir. Bununla birlikte polimerin güç tutuşur özelliğinin iyileştirilmesinde organokilin nanotüp ile sinerjik etki gösterdiğini belirtmiştir. Polimerin yanması sonucunda oluşan kömürleşmiş tabakanın da daha az çatlak içerdiği, daha pürüzsüz ve dirençli hale gelerek yanıcı uçucuların emisyonunu azalttığı ve böylece polimeri yanmaya karşı daha iyi izole ettiğini gözlemlemiştir [57].

Kashiwagi vd. (2004; 2005) çalışmalarında kütlece %0,5 oranında tek duvarlı, çok duvarlı karbon nanotüplerin (SWNT, MWNT), karbon nanoliflerin ve karbon siyahı parçacıklarının polimetil metakrilat (PMMA) polimer matrisi içerisinde güç tutuşurluk etkilerini incelemişlerdir. Tek duvarlı karbon nanotüp katkılı polimer kompozitin en iyi güç tutuşurluk özelliği gösterdiğini bulmuşlardır. Yaptıkları testlerin sonucunda (azot gazlaştırma testi-alevsiz yangın koşullarına benzer koşullarda ısıtarak) tek duvarlı karbon nanotüplerin kompozitin kütle kaybını azaltmak için en iyi etkiye sahip olduğu (çatlaksız, sürekli ağ yapıda kömür tabakası ile), çok duvarlı karbon nanotüplerin de ikinci sırada iyi etki (küçük adacıklardan oluşmuş, süreksiz yapıda kömür tabakası ile) gösterdiği sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte karbon nanotüplerin polimer matriste iyi bir şekilde dağıtılmasıyla çatlaksız, sürekli bir ağ yapıya sahip koruyucu bir bariyer oluşumu gözlemlemişler, ancak dağıtma işleminin iyi bir şekilde gerçekleştirilemediği numunelerde oluşan koruyucu tabakanın sürekli bir ağ yapıdan ziyade parçalanmış

adacıklardan oluşan süreksiz bir yapı oluştuğu sonucuna varmışlardır. Çalışmalarının devamında farklı oranlarda da denemeler yapmışlar ve sürekli ağ yapıda kömürleşmiş tabakayı elde etmek için optimum katkı oranlarını şu şekilde belirlemişlerdir: SWNT için %0,5; MWNT için %1; CNFs için %4 ve CBP için %4. Buradan yola çıkarak güç tutuşur etkinliğinin kullanılan katkıların oranlarına bağlı olduğu sonucuna varmışlardır [43, 58, 59]. Kütle kayıp hızını belirten pikin, ısı salınım pik değeriyle doğrudan ilişkili olduğunu ve ısı salınım pikinin yüzey alanında oluşan keskin azalmanın kütle kayıp hızını gösteren pikte azalmaya neden olduğu belirtilmiştir. Pikte meydana gelen azalmanın nano-katkıların kritik oranına ulaşılan kadar devam ettiği ve bu kritik orandan sonraki artışlarda kütle kayıp hızında kayda değer bir etki göstermediği belirtilmiştir. Ancak polipropilen içerisinde kullanılan MWNT'lerin oranı arttıkça ısı salınım hızındaki pikin arttığı ve bunun da nanokompozitin termal iletkenliğindeki artıştan kaynaklandığı belirtilmiştir [43].

Kashiwagi vd. (2002) çok duvarlı karbon nanotüplerin tek duvarlı karbon nanotüplere göre ekonomik açıdan daha avantajlı olduğunu öne sürerek çok duvarlı karbon nanotüplerin polipropilenin termal davranışları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca karbon nanotüplerin kil ve silika esaslı nano-katkılara oranla poliolefinler içerisinde daha kolay dağıtılabildiğini belirtmişlerdir. Çünkü kil ve silikanın hidrofilik yapısı nedeniyle polimer içerisine karıştırılmadan önce yüzeylerinde organik bir işleme tabi tutulmaları gerekmektedir ya da maleik anhidrit gibi uyumlulaştırıcı ajanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Oysa karbon nanotüpler organofilik yapıda oldukları için polimer içerisinde hiçbir işleme ihtiyaç duyulmadan dağıtılabilmektedir. Çalışmaları kapsamında karbon nanotüp içeren PP kompozitleri eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamışlardır. Katkı oranları ise hacimce maksimum %2 MWNT olacak şekilde belirlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin termal davranışları azot ve hava atmosferinde yapılan termogravimetrik analizler ile belirlenmiştir. Yanma özellikleri için ise konik kalorimetre testi uygulanmıştır. TGA sonuçlarını incelediklerinde azot atmosferinde katkılı ve katkısız PP için çok farklı sonuçlar elde edememişler fakat hava atmosferinde MWNT ilavesinin PP'nin termal dayanımını 205°C'ye kadar azalttığını ancak bu sıcaklık değerinden sonra termal dayanımı arttırdığı sonucuna varmışlardır. Konik kalorimetre testinden elde edilen sonuçlarda kullanılan katkı oranlarında MWNT'lerin PP'nin ısı salınım hızını düşürdüğü ve test sonucunda çok düşük oranlarda kalıntı bırakabildikleri gözlemlenmiştir. MWNT içeren ve içermeyen PP numunelerin hemen hemen hepsi

yanmış olsa da MWNT içeren PP kompozitler katkısız PP'ye göre çok daha yavaş yanmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak MWNT'lerin güç tutuşurluk üzerinde gaz fazından ziyade katı fazda etkinliklerini gösterdiği belirtilmiştir [60].

Beyer (2005) yaptığı bir çalışmada ise tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin polietilenin yanma davranışı üzerinde etkilerini incelemiştir. Kütlece %5 ve %10 oranlarda SWNT ve MWNT içeren PE numuneler hazırlamış ve koni kalorimetre testleri yapmıştır. Yaptığı çalışmalar doğrultusunda SWNT'lerin polietilenin güç tutuşurluğu üzerinde bir etkisi olmadığını ancak MWNT'lerin polietilenin ısı salınım hızını düşürdüğü sonucuna varmıştır [61].

Literatürde nano katkıların mikro ölçekli güç tutuşur katkılarla birlikte kullanıldığında sinerjistik etkiler yarattığı belirtilmektedir. Song vd. (2004) halojensiz güç tutuşur nanokompozit çalışmalarında PA-6 içerisine organokil (organofilik montmorilonit), magnezyum hidroksit ve kırmızı fosfor ilave etmişler ve PA-6'nın mekanik özellikleriyle birlikte güç tutuşurluk özelliklerinde de iyileşmeler gözlemlemişlerdir [62]. Horrocks, Kandola ve Padbury (2005) ise PA-6 içerisine amonyum polifosfat ile birlikte organokil ilave etmişler ve güç tutuşurluk üzerinde bu iki katkının sinerjistik etki gösterdiğini kanıtlamışlardır [63].

Beyer (2006) yaptığı bir çalışmada kablo malzemesi olarak kullanılan etilen-vinilasetat kopolimerinin (EVA) güç tutuşurluk özellikleri üzerinde nanokil, karbon nanotüp ve ATH'ın etkilerini incelemiştir. İlk olarak EVA içerisine organokil esaslı tabakalı silika ilave etmiştir. Elde ettiği Nanokil/EVA nanokompozite konik kalorimetre testleri uygulamış ve kütlece %5 nanokil ilavesinde ısı salınım hızı pik değerinin katkısız EVA numunesine oranla %47 azaldığını gözlemlemiştir. Katkısız EVA numunesinde test sonucunda herhangi bir kalıntı kalmazken nanokil katkılı numunelerde kararlı yapıya sahip ve yanma ile yok olmayan bir kömürleşmiş tabaka oluşumu gözlemlenmiştir. Nanokil içinde bulunan silikat tabakalarının polimer yüzeyinde koruyucu bir bariyer oluşturarak hem ısı transferini engellediği hem de oluşan yanıcı gazların salınımını engellediği düşünülmüş ve böylece ısı salınım değerlerinin düştüğü sonucuna varılmıştır. Çalışmanın devamında nanokil ile ATH'ın etkisini incelenmiştir. Kütlece %65 ATH ve kütlece %60 ATH + %5 nanokil içeren iki farklı numune kompozisyonu hazırlanmıştır. Konik kalorimetre sonuçlarında %5 nanokil katkılı numunenin ısı salınım değeri sadece ATH içeren numuneye göre daha düşük çıkmıştır. Bununla birlikte nanokil içeren

numuneden elde edilen sonuç sadece ATH içeren kompozisyondan elde etmek istenildiğinde kütlece %78 ATH kullanılması gerektiği belirtilmiştir. %5 nanokil kullanımı ile ATH kullanımının %65'ten %45'e düşürülebileceğini öne sürülmüştür. Toplam katkı oranlarındaki bu düşüşün de EVA esaslı malzemenin mekanik ve reolojik özelliklerini iyileştirebileceği belirtilmiştir. Çalışmasının son aşamasında nanokil ve nanotüp katkılarının birlikte kullanıldığında EVA kopolimerinin güç tutuşurluk özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Nanokil ve nanotüp katkılarının 1:1 oranda kullanılmasıyla (2,5 phr:2,5 phr) sinerjist bir etki meydana gelmiş ve EVA esaslı malzemenin ısı salınım hızı 580 kW/m^2 'den 370 kW/m^2 'ye kadar düşmüştür [10].

5.2 Güç Tutuşur Katkıların Etki Mekanizması

Polimer esaslı malzemelerde kullanılan birçok güç tutuşur katkı yanma esnasında kimyasal veya fiziksel mekanizmalar ile buhar fazında ya da katı fazda etki göstermektedir [4]. Bu iki etki mekanizmasına ek olarak söndürme ve soğutma etkisi de gösteren güç tutuşur katkıları bulunmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda güç tutuşur katkıların temelde buhar fazda etki, katı fazda karbonlaşma ve söndürme/soğutma olmak üzere üç farklı etki mekanizmasına sahip olduğu söylenebilir [5].

- Gaz fazında etki: Güç tutuşur katkıların polimerin yanma esnasında açığa çıkardığı gaz fazındaki radikallerle etkileşime girerek ve oluşumlarını engelleyerek yanma olayını durdurması şeklinde gerçekleşmektedir. Halojen ve bazı fosfor esaslı güç tutuşur katkıları genellikle gaz fazında ekzotermik oksidatif alev kimyasal işlemlerini kesmek için radikalleri yakalayarak etkinliklerini göstermektedirler. Radikal konsantrasyonu kritik değerin altına düştüğünde yanma olayını durdurabilmektedirler. Ancak bu amaçla kullanılan katkıların yanma ürünleri toksik özellikte olduğu için alevin büyümesini engellerken ortamdaki toksik madde miktarını artırmaktadır [4, 5, 11].
- Katı fazda karbonlaşma: Güç tutuşur katkıların yanma esnasında polimer yüzeyinde kömür tabakası oluşturmasıyla yanma olayını durdurması şeklinde gerçekleşmektedir. Oluşan bu kömür tabakası polimeri izole ederek oksijenle temasını kesmekte, piroliz reaksiyonunu yavaşlatmakta ve açığa çıkan yanıcı gazları baskılayarak yanma olayının devam etmesine engel olmaktadır.

Fosfor ve azot esaslı güç tutuşur katkıları polimerin yüzeyinde yanma esnasında kömür oluşumunu sağlayarak katı fazda etkinliklerini göstermektedir. PP gibi zayıf ya da sıfır kömür oluşturma yeteneğine sahip polimerlerde kömür tabakasının oluşumu tamamen katkı malzemeleriyle sağlanmaktadır. Bu durum ne yazık ki katkı malzemelerinin yüksek miktarlarda (kütlece %20 civarında) kullanımını gerektirmektedir. Bu dezavantajın dışında kullanılan katkı malzemeleri polimeri seyrelterek polimerin yanması sonucu açığa çıkan gaz konsantrasyonunda azalmasını sağlamaktadır [4, 5, 11].

- Söndürme/soğutma: Yapısında su bulunan güç tutuşur katkıların yanma ve endotermik bozunma esnasında açığa çıkardıkları suyun polimer yüzeyini soğutması ve yanma işlemini hafifletmesiyle gerçekleşmektedir [4, 11]. Aynı zamanda hem gaz fazında hem de katı fazda etkin olan bu katkıları yanıcı olmayan gaz (H_2O , CO_2) açığa çıkararak polimerin yanması sonucunda açığa çıkan yakıtı seyrelterek yanmanın devam etmesine engellemektedir [5].

Diğer polimerlerde olduğu gibi PP için de katkıları ve reaktiflerden oluşan iki ana güç tutuşur türü bulunmaktadır. Katkı sınıfında genel olarak antimon-brom, şişen fosforlu katkıları ve hidratlı katkıları yer almaktadır. Yaygın olarak kullanılan bu katkı malzemeleri polimer içerisine fiziksel yöntemler ile ilave edilmektedir. Yaygın olarak tercih edilmelerine rağmen polimer içerisinde uyumsuzluk, polimer içerisinden ayrışma ve mekanik özelliklerde düşüşe neden olabilmektedirler. Reaktif sınıfa ait güç tutuşurlar ise kendinden güç tutuşur polimer tasarımlarında ya da mevcut polimerlerin zincir yapısına güç tutuşur grupların ilavesini sağlayacak kopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Ancak bu çalışmalar tasarım, işleme ve üretim masrafları nedeniyle çok tercih edilememektedir. Buna rağmen yapılan çalışmalar güç tutuşur malzemelerin polimer yapısına eklenmesiyle çok daha iyi performans sağlayan güç tutuşur polimerler elde edileceğini belirtmektedir [4].

Polipropilen için güç tutuşurluk çalışmaları yaklaşık 50 yıl öncesine dayanmaktadır. Blatz tarafından 1964'te PP için halojen bileşimi (1,2-dibromo-4(a,b-dibromoetilsikloheksan) ve metal oksit (Sb_4O_6) içeren güç tutuşur katkısının patenti alınmıştır. Genel olarak bakıldığında ise polipropileni güç tutuşur hale getirmek için aşağıda belirtilen beş yöntem uygulanmaktadır [4].

1. Karbonlu kömür tabakası oluşturacak şekilde piroliz reaksiyonunu değiştirmek. Böylece oluşan kömür tabakası ısı dönüşümünü engelleyecek, uçucu ve yanıcı madde oluşumunu azaltacak ve polimeri oksidasyondan koruyacaktır. Polipropilen için bu yöntem oldukça zordur çünkü polipropilen reaktif yan zincirlere sahip olmadığından bu grupların ortadan kalkmasıyla oluşacak kömür tabakası oluşumu gözlenmez.
2. Yanma öncesinde ve yanma esnasında oluşacak başlatıcı radikalleri engelleyebilecek mekanizmalar kullanmak.
3. Endotermik olarak bozulan ve su açığa çıkaran hidratlı inorganik güç tutuşur katkıları kullanmak. Bu katkıları endotermik reaksiyon sırasında polimerden ısı çekerek polimerin soğumasını sağlarken açığa çıkan su ve su buharı da uçucu-yanıcı maddeleri seyreltmektedir.
4. Polimerin ayrışma prosedürünü değiştirmek veya kullanılan güç tutuşur katkı malzemeleriyle uyumluluğunu artırmak için polimerin kimyasal yapısında değişiklikler yapmak.
5. Tercihen şişen özelliğe sahip kömür tabakası oluşumu sağlayacak katkı malzemeleri ilave etmek.

Polipropilenin kabul edilebilir seviyede güç tutuşur hale getirilmesi için kullanılan katkı malzemelerinin aşağıda belirtilen şartları sağlaması gerekmektedir [4]:

- Polipropilenin işleme sıcaklıklarında kullanılan katkı malzemesinin termal olarak kararlı olması gerekir ($<260^{\circ}\text{C}$).
- Polipropilen ile uyumlu olması ve migrasyon ile ya da yıkamayla polimer yapıdan uzaklaşmaması gerekir.
- Kullanılan katkı malzemeleri polimerden lif elde edildiği zaman da güç tutuşur özelliklerini kaybetmemelidir. (Özellikle tekstil sektörüne yönelik uygulamalarda bu özellik çok önemlidir.)
- Yanma sırasında açığa çıkan gaz ve dumanın toksisitesini kabul edilebilir seviyelere düşürmelidir.
- Özellikle liflerde kullanılabilir olması ve maliyeti düşürmesi açısından düşük oranlarda (genel olarak ağırlıkça %10'dan az olmalı) kullanıldığında yüksek performans gösterebilmelidir.

6. GÜÇ TUTUŞURLUK TEST YÖNTEMLERİ

Güç tutuşurluk testleri genel olarak malzemelerin yangın koşullarında yanma davranışlarını belirlemek için yapılan testlerdir. Malzemelere yapılacak güç tutuşur test yöntemleri malzemelerin türüne ve kullanılacağı alanlara göre farklı standartlar doğrultusunda belirlenmektedir. Bu bölümde akademik çalışmalarda yaygın olarak uygulanan ve bu tez çalışmasında da kullanılmış güç tutuşur testleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

6.1 Limit Oksijen İndeks (LOI) Testi

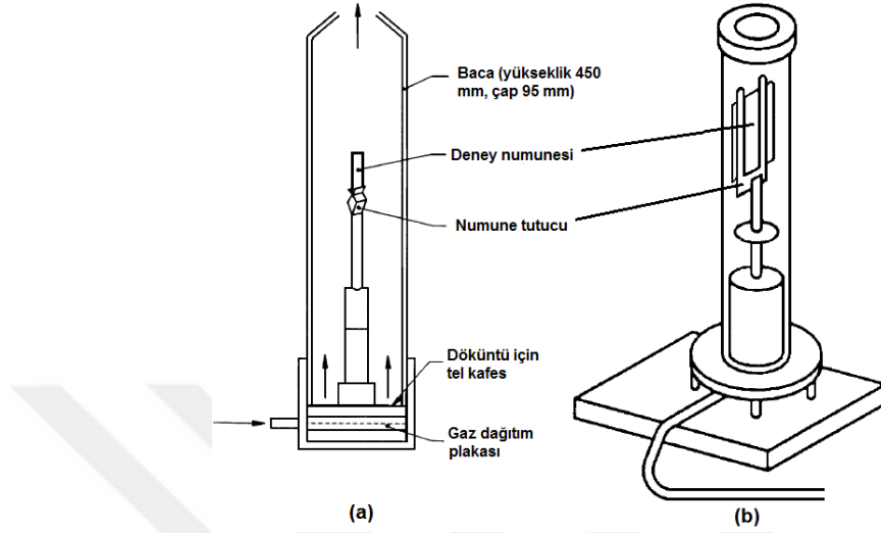
Malzemenin tutuşması ve tutuştuktan sonra yanmaya devam edebilmesi için gerekli olan koşullardan biri ortamda oksijen bulunmasıdır. Normal şartlar altında atmosferde bulunan oksijen derişimi %21 azot derişimi ise %78-79'dur. Ortamda bulunan oksijen/azot oranı değıştikçe malzemelerin yanma davranışları da bu orana bağı olarak değışmektedir. Örneğin oksijen derişimi arttıkça normal şartlarda yanmayan malzemeler yanma, oksijen oranı azaldıkça ise yanan malzemeler kendiliğinden sönme ya da hiç yanmama davranışı gösterebilmektedir. Bu durum malzemelerin yanma davranışı konusunda sınıflandırılmalarına olanak sağlamaktadır. Yanma davranışlarının belirlenmesi için kullanılan test yöntemlerinden biri Limit Oksijen İndeks (LOI) Testi'dir. LOI testi ile malzemenin tutuşması ve sonrasında yanmaya devam edebilmesi için gerekli olan minimum oksijen miktarı belirlenmektedir. ASTM D2863-10 standardına göre yapılan test için test edilecek numunenin formuna göre (kalıp, kumaş, ince film vb.) farklı ebatlarda test numunesi hazırlanması gerekmektedir.

Çizelge 6.1'de numune formlarına göre gerekli ebatlar belirtilmiştir [64].

Çizelge 6.1. LOI testi için numune ebatları

Numune Formu	Uzunluk (mm)	Genişlik (mm)	Kalınlık (mm)
I-Kalıplama malzemeler	80-150	10 ± 0,5	4 ± 0,25
II-Gözenekli malzemeler	80-150	10 ± 0,5	10 ± 0,5
III-Alındığı şekliyle levha malzemeler	80-150	10 ± 0,5	≤ 10,5
IV-Elektrik yalıtımında kullanılan, kendi halinde dik durabilen kalıplama ve levha malzemeler	70-150	6,5 ± 0,5	3 ± 0,25
V-Esnek film, levha ve kumaş malzemeler	140	52 ± 0,5	≤ 10,5
VI-Alındığı şekliyle standart bir çubuğa sarılabilen ince film malzemeler	140-200	20	0,02-0,10

LOI test cihazında numunenin formuna göre Şekil 6.1’de gösterildiği gibi farklı numune tutucular kullanılmaktadır.



Şekil 6.1. LOI test cihazı (a) kalıp formu, (b) kumaş, ince film formu için numune tutucuları

LOI testine tabi tutulan numunelerin testten geçmesi için sahip olması gereken kriterler Çizelge 6.2’de sunulmuştur.

Çizelge 6.2. Limit Oksijen İndeks testi kriter tablosu [64]

Numune Formu	Tutuşmadan sonra	
	Yanma süresi (s)	Yanma mesafesi
I-Kalıplama malzemeler	180	Numune üst ucunun 50 mm aşağısı
II-Gözenekli malzemeler	180	Numune üst ucunun 50 mm aşağısı
III-Alındığı şekliyle levha malzemeler	180	Üst referans çizgisinin 50 mm aşağısı
IV-Elektrik yalıtımında kullanılan, kendi halinde dik durabilen kalıplama ve levha malzemeler	180	Numune üst ucunun 50 mm aşağısı
V-Esnek film, levha ve kumaş malzemeler	180	Üst referans çizgisinin 80 mm aşağısı
VI-Alındığı şekliyle standart bir çubuğa sarılabilen ince film malzemeler	180	Numune üst ucunun 50 mm aşağısı

Test numuneleri Çizelge 6.2’de belirtilen kriterleri sağladığında yanma davranışı “O” olarak kaydedilir ve oksijen konsantrasyonu artırılır. Kriterler sağlanmadığında ise yanma davranışı “X” olarak kaydedilir ve oksijen konsantrasyonu azaltılır. Bu işlem biri “O”, diğeri “X” tepkisi veren iki oksijen konsantrasyonu arasındaki fark hacimce (V/V) $\leq \%1,0$ olana kadar tekrar edilir. Bulunacak olan oksijen konsantrasyonu çiftinde “O” tepkisi veren değer kullanılacak ilk oksijen değeri olarak kaydedilir. Bundan sonraki aşamada oksijen konsantrasyonları $\%0,2$ farkla belirlenir. Testin devamında numunelerin yanma ve yanmamam davranışlarına göre “O” ve “X” tepkileri kaydedilir. Kaydedilen bu değerler test standardında belirtilen tablo yardımıyla “k” katsayısının belirlenmesinde kullanılır. Son deney numunesi için uygulanan oksijen konsantrasyonu C_f olarak kaydedilir. Elde edilen değerler aşağıda belirtilen eşitlikte yerine yazılarak numunelerin LOI değerleri hesaplanır.

$$LOI (\%) = C_f + k*d \quad (6.1)$$

C_f : elde edilen son oksijen konsantrasyon değeri

d : uygulanan oksijen konsantrasyon seviyesi (0,2)

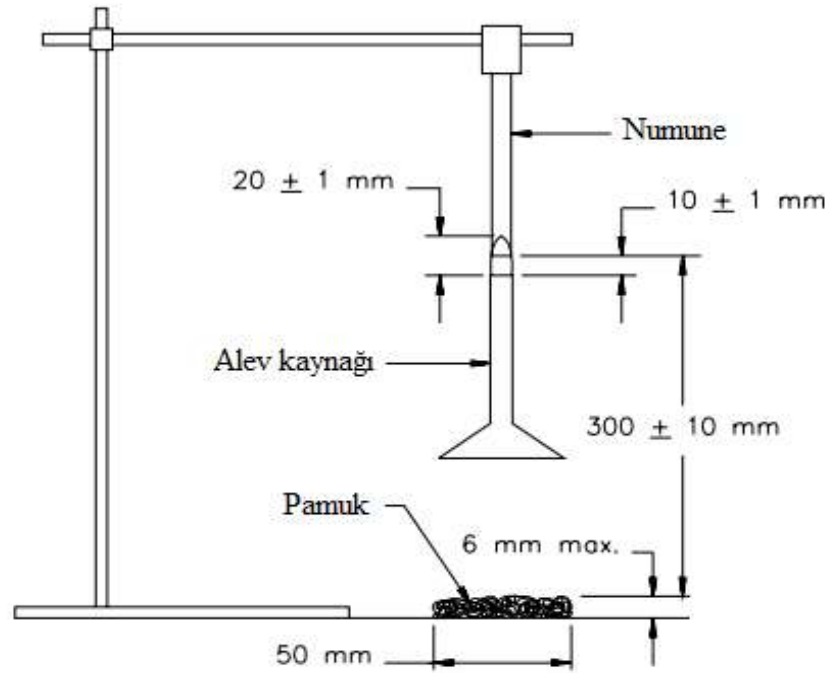
k : standartta belirtilen tablodan okunan değer

Havada bulunan oksijen oranı yaklaşık olarak $\%21$ olduğundan LOI değeri $\%21$ ’in altında olan malzemeler kolayca yanan malzeme olarak tanımlanırken LOI değeri $\%21$ ’in üzerine çıktığında yanma yavaşlamaktadır. LOI değeri $\%26-28$ değerinin üzerine çıktığında ise malzemeler güç tutuşur olarak kabul edilmektedir [65-67].

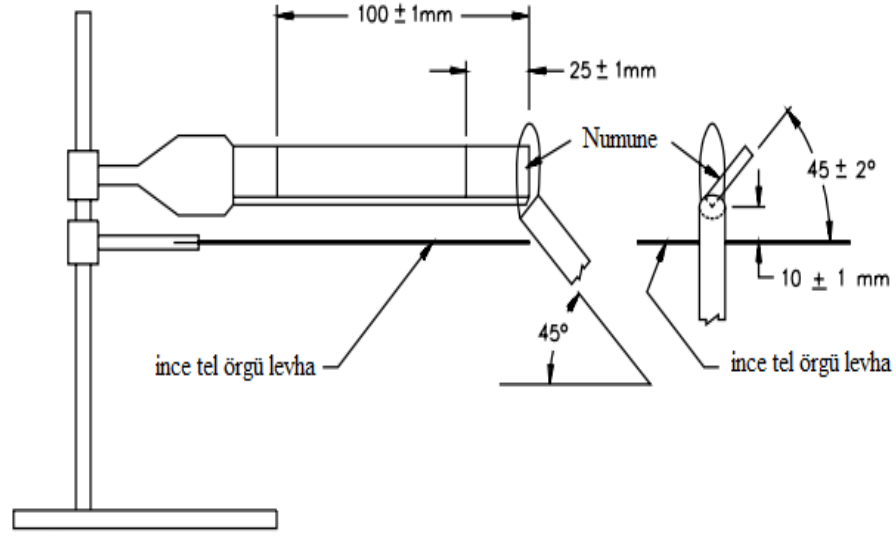
6.2 UL-94 Testi

UL-94 “Test for Flammability of Parts in Devices and Appliances” testi Underwrites Laboratories Inc. tarafından plastik malzemelerin yanma davranışlarını test etmek için geliştirilmiş bir test metodudur. Test edilecek malzemeye göre test yöntemi ve test numunelerinin özellikleri UL-94 test standartlarında belirtilmektedir. Test düzenekleri Şekil 6.2 ve Şekil 6.3’te gösterilmiştir. Malzemeler hem yatay hem de dikey yönde test edilebilmektedir. UL-94 dikey yakma testi için test numunelerinin uzunluğu 125 ± 5 mm, genişliği $13 \pm 0,5$ mm ve kalınlığı ise maksimum 13 mm olmalıdır. Yakma testinde test numunesine 20 mm uzunluğundaki alev 10 s uygulandıktan sonra geçen süre ve numunenin sönmesi için gereken süre kaydedilir. İkinci alev uygulamasında sonra

alevin sönmesi ve korun sönmesi için geçen süreler not edilmektedir. Bunlara ek olarak test numune altında bulunan pamuğun üzerine damlayan numune ile yanıp yanmadığı kontrol edilmektedir. Elde edilen sonuçlar standartta verilen çizelgelerle karşılaştırılır ve sonuçlara göre test numunesi V-0, V-1 ve V-2 şeklinde derecelendirilir [68]. V-0 derecesi malzemenin yanmaya karşı dayanıklı ve güç tutuşur olduğunu belirten en yüksek derece iken V-2 ise malzemenin yanma ve yanarken damlama eğilimli olduğunu belirten en düşük derecedir. UL-94 yatay yakma testinde ise numuneye 30 s boyunca 45° açı ile alev uygulanmaktadır. Alev uygulamasından sonra numunelerin yanma süreleri ve uzunlukları kaydedilir. Numunelerin testi geçebilmesi için kalınlığı 3 mm ve daha az olan numunelerde 75 mm mesafedeki yanma hızı 75 mm/dk'den az olmalıdır. Kalınlığı 3 mm ile 13 mm aralığında olan numuneler için ise yanma hızı 40 mm/dk olmalı ya da yanan uzunluk numunenin yakıldığı uçtan itibaren ölçüldüğünde 100 mm'den az olmalıdır.



Şekil 6.2. UL-94 dikey yakma test düzeneği



Şekil 6.3. UL-94 yatay yakma test düzeneği

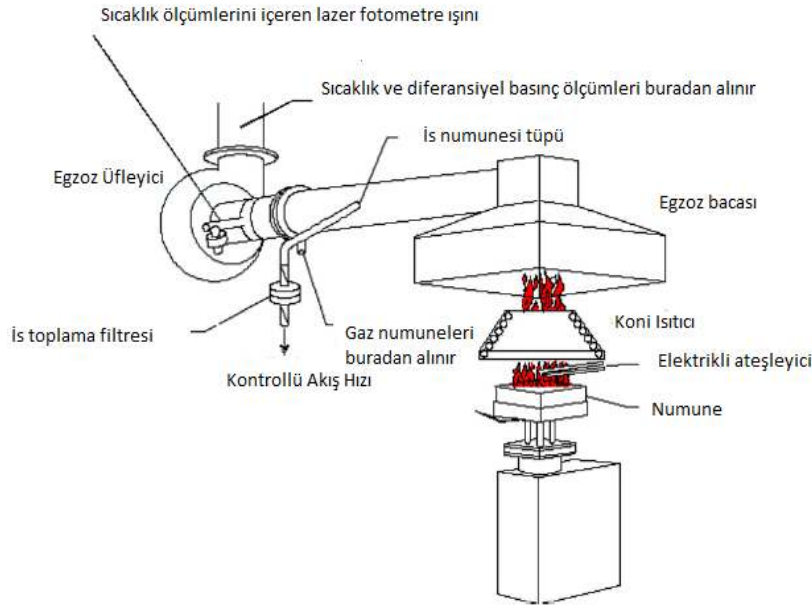
6.3 Konik Kalorimetre Testi (CCT)

Konik Kalorimetre Testi malzemelerin yanma davranışlarının belirlenmesinde kullanılan bir diğer yaygın test yöntemidir. Bu test yöntemi ile malzemelerin;

- Tutuşma zamanı
- Isı salınım hızı
- Kritik tutuşma ısı akısı
- Toplam salınan ısı miktarı
- Kütle kayıp hızı
- CO/CO₂ gaz konsantrasyonları hesaplanabilmektedir.

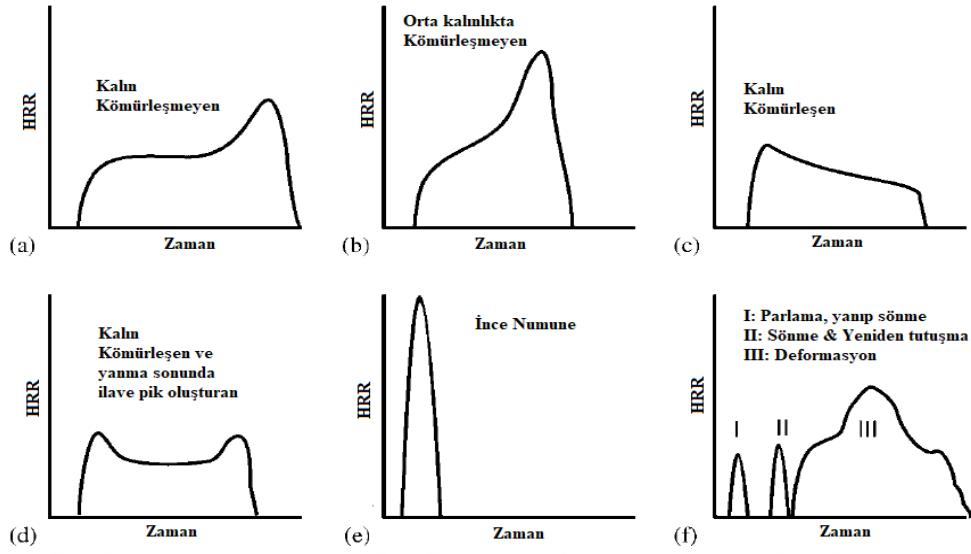
Şekil 6.4'te belirtilen konik kalorimetre testinin temel prensibi belirli bir ısı akısına (10-100 kW/m²) maruz bırakılan test numunesinin yanıcı gazlarındaki oksijen konsantrasyonunun ölçümüne dayanmaktadır. Numune boyutları 100 mm x 100 mm, kalınlığı minimum 3 mm olacak şekilde belirlenmiştir. Numuneler test standardına (ISO 5660) uygun olarak alüminyum folyo tepsiler içerisine yerleştirilerek numune tutucu ile cihaza yerleştirilmektedir. Numunenin yerleştirildiği platformda bulunan hassas terazi sayesinde test boyunca yanmanın etkisiyle numunede meydana gelen kütle kaybı da takip edilebilmektedir. Cihaza yerleştirilen test numunesi konik radyant bir elektrikli ısıtıcı ile yukarıdan radyasyona maruz bırakılmaktadır. Radyasyona maruziyet ile eş zamanlı olarak bir tutuşturucu ile numune üzerine elektrik kıvılcımları atılarak yanma

tetiklenmektedir. Tutuşma gerçekleştiği anda tutuşturucu ortamdan uzaklaştırılarak teste devam edilmektedir. Yanma sonucu açığa çıkan gazlar ısıtma konisi içerisinde geçmekte ve egzoz kanalıyla santrifüjlü bir fan ve davlumbaz ile çekilmektedir. Egzoz kanalında ölçülen gaz akışı, O₂, CO, CO₂ konsantrasyonları ve duman yoğunluğu birim zamanda salınan ısı miktarını ve yüzey alanına bağlı olarak oluşan duman miktarını hesaplamada kullanılmaktadır. Hesaplamalar Hugget'in gözlemine dayanmaktadır ve organik malzemelerin çoğu yanma esnasında pratikte tüketilen oksijen miktarı ile doğru orantılı olarak ısı salınımı gerçekleştirmektedir. Orantı faktörü her malzeme için sabittir ve 13,1 kJ/g tüketilen oksijene eşittir. Hesaplamalarda bu değer sabit olarak alınmaktadır.



Şekil 6.4. Konik Kalorimetre test düzeneği [69]

Test sonucunda elde edilen ısı salınım hızı (HRR) kW/m² ile ifade edilmekte ve bu değer pik ve maksimum değerleri (pHRR ve HRR_{max}) malzemelerin yanma ve yangın davranışlarının değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. HRR ve pHRR eğrileri malzemelerin kalınlıklarına ve yanma sırasında kömürleşme davranışlarına göre farklı şekillerde meydana gelebilmektedir. Şekil 6.5'te malzeme kalınlıklarına ve özelliklerine göre oluşabilecek farklı HRR grafikleri sunulmuştur. ISO 5660 test standardına göre kalınlığı 6 mm'nin altında olan numuneler ince numune olarak kabul edilmektedir.



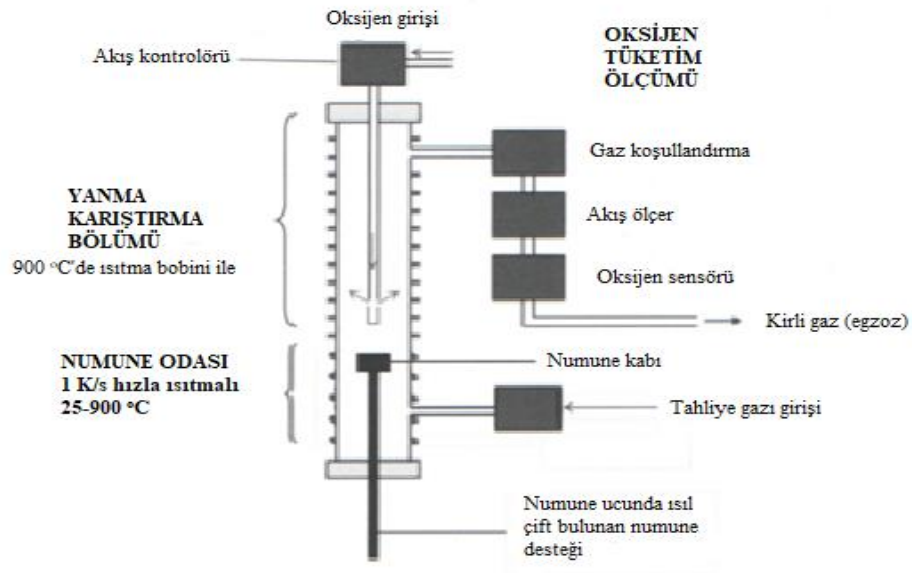
Şekil 6.5. Farklı karakteristik yanma davranışları için tipik HRR eğrileri [27]

- (a) Kalın ve kömürleşmeyen numunelerin HRR grafikleri tutuşma anından sonra “ortalama ya da sabit HRR” değerine karşılık gelen yarı-statik HRR değerine ulaşana kadar güçlü bir başlangıç artışı göstermektedir. Artıştan sonra meydana gelen sabit HRR eğrisi testin sonlarına doğru oluşan ısı salınım pik değerine kadar devam etmektedir.
- (b) Orta kalınlıkta ve kömürleşmeyen numunelerde HRR değerinin sabit olduğu bir aralık gözlemlenmemektedir. Oluşan PHRR değeri ise kalın ve kömürleşmeyen numunelere kıyasla artış göstermesine rağmen ince numunelerin PHRR değerinden daha düşüktür.
- (c) Kalın ve kömürleşme gösteren numunelerde etkili bir kömür tabakası oluşana kadar HRR değerinde bir artış gözlenmektedir. Oluşan kömür tabakası kalınlaştıkça HRR değerinde bir azalma meydana gelmektedir. Başlangıçta ulaşılan maksimum değer ise sabit HRR değerine ve PHRR değerine eşittir.
- (d) Bazı kalın ve kömürleşen malzemeler kömürleşme meydana gelemeden önce başlangıçta ve ölçümlerin sonunda olmak üzere iki tane PHRR değeri gösterme eğilimindedir. Oluşan ikinci pik numune yüzeyinde meydana gelen kömür tabakasının çatlamasından ya da pirolizdeki etkili artıştan kaynaklanabilmektedir.
- (e) İnce numunelerde tüm numune aynı anda pirolize uğradığından HRR eğrisi keskin bir pik şeklinde meydana gelmektedir.

- (f) Bazı numunelerde ise düzensiz yanma davranışlarından kaynaklanan birden fazla PHRR değeri gözlemlenmektedir. HRR ve PHRR eğrileri numunenin birden yanıp sönmesiyle, tekrar tutuşmasıyla ve deformasyona uğramasıyla meydana gelmektedir.

6.4 Mikro-Ölçekli Kalorimetre (MCC) Testi

Bu test yöntemi ABD Federal Havacılık İdaresini'nin (FAA) yangın laboratuvarlarında geliştirilmiş ve programlı ısıtma sırasında ortaya çıkan ürünlerin yanma ısısını ölçmek için kullanılmıştır. MCC cihazının nispeten düşük maliyetli olması ve kullanım kolaylığı sayesinde özellikle havacılık sektöründe Boeing gibi firmalar tarafından malzeme araştırmalarında yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bu test yönteminde numunelerin mikro ölçekli termal analiz ve yanmazlık özellikleri doğrudan ilişkilendirilebilmektedir. MCC test cihazında miligram ölçekli (1-10 mg) numuneler ile yanma davranışları değerlendirilmektedir. Cihazın bileşenleri Şekil 6.6'da gösterilmiştir.

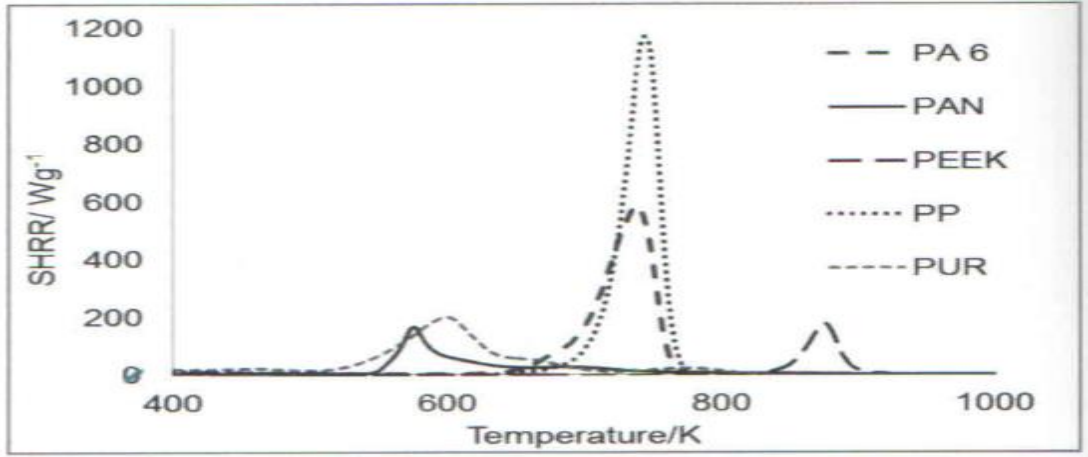


Şekil 6.6. Mikro-Ölçekli Kalorimetre (MCC) test düzeneği [70]

Test numunesi, ısıya dayanıklı bir alümina pan içerisine yerleştirilir ve numune odasına taşınmaktadır. Burada inert bir atmosfer altında kontrollü bir sıcaklık programı altında (1 K/s) ısıtılmaktadır. Numune pirolize uğradığında cihazın yanma karıştırma

kısmına yükselen uçucular serbest kalmaktadır. Bu bölmede uçucu maddeler 900°C’de oksijen ile hızla karıştırılmaktadır. Oksijenli yanma kalorimetresi piroliz sonucu açığa çıkan ürünlerin yanma ısılarını hesaplamak için kullanılmaktadır ve bilgisayar programı yardımıyla oksijen tüketimi ve kütle akış oranı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirli ısı salınım verilerine (W/g) dönüştürülmektedir.

Testin sonunda malzemenin ısı salınım kapasitesi ve toplam ısı salınım değerleri elde edilebilmektedir. Spesifik ısı salınım oranının tepe noktası ve bu noktanın oluştuğu sıcaklık değeri malzemelerin yanma davranışlarının belirlenmesinde kullanılan parametrelerdir. Bazı seçilmiş polimerlerin MCC testinden elde edilen grafikleri Şekil 6.7’de gösterilmektedir.



Şekil 6.7. Mikro-Ölçekli kalorimetre testinde elde edilen grafik örneği [70]

Test numuneleri sadece yakıt bırakmak için ayrıştığında elde edilen bilgiler azot atmosferi altında termal analiz cihazında elde edilen DTG verileri ile korelasyon göstermektedir. Ancak azot ortamında yapılan termal analiz testinde elde edilen verilerde yanıcı olmayan ürünlerin salındığı durumlarda MCC testinde bu veriler görünmemektedir. Gaz fazı inhibisyonu gösteren malzemeler için (PVC veya halojenli güç tutuşur katkı içeren polimer vb.) 900°C’deki şiddetli oksitleyici koşullar genellikle oksidasyonda herhangi bir azalmayı bastırmaktadır.

6.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü koşullar altında polimerlerin bozunma davranışı hakkında önemli bilgiler veren bir analiz yöntemidir. Termogravimetrik analizde polimerler belirli bir ısıtma hızında belirli bir sıcaklığa kadar hava, azot gibi farklı atmosferlerde analiz edilmektedir. Hava atmosferinde gerçekleştirilen analizlerde bozunma sırasında kütle kaybının en fazla olduğu sıcaklık değeri tutuşma sıcaklığını vermektedir. Çünkü polimer yapıda en fazla yakıtın kaybolduğu nokta bu sıcaklık değerindedir. Bu sıcaklık değeri katkılı polimerlerde değişiklik göstermektedir. Katkı malzemesi gaz fazında alev önleyici bir etki gösteriyorsa veya polimer yüzeyde CO artışıyla oksijen ve yakıt konsantrasyonunu azaltıyorsa polimerin tutuşma sıcaklığında değişiklikler meydana gelebilir. Azot atmosferinde yapılan analizlerde ise kütle kaybı yakıt üretim hızını daha iyi yansıtmaktadır çünkü yanma esnasındaki O₂ konsantrasyonu %0'a çok yakındır [11].

7. ULTRAVİYOLE IŞIK KORUMA VE STABİLİZASYON

Günümüzde polimer yapılar genellikle uzun dönem uygulama alanlarına sahip malzemelerde kullanılmaktadır. Polipropilenin yaygınlaşan tekstil uygulamaları da halı ve döşemelik kumaşlar gibi uzun süreli kullanım ürünleridir. Uzun süreli kullanımlarda polimer esaslı malzemelerin güç tutuşurluk, görsel kalite, ultraviyole (UV) ışınlarına karşı dayanım gibi özelliklerinde kayıpların minimum seviyede olması istenmektedir. UV ışınları (295 ve 400 nm aralığında) dünya yüzeyine ulaşan solar ışınların (295-3000 nm) sadece küçük bir kısmını temsil etmesine karşın polimer yapılar için oldukça zararlıdır. Zaman içerisinde bu yüksek enerjili UV ışınları foto-oksidasyon/oksidasyon reaksiyonlarını başlatarak polimerin zincir yapısını bozan serbest radikal oluşumuna neden olmaktadır. Polimer yapıda gerçekleşen bu bozunma özellikle oksijen veya hava varlığında oksijenin karbon merkezli serbest radikallerle hızlandırıcı reaksiyonlar vermesi nedeniyle daha hızlı gerçekleşmektedir [12]. Bunun sonucu olarak da polimer malzemelerin kullanım ömürleri önemli ölçüde azalmaktadır [71].

UV ışınları değişen derecelerde özellikle dış ortamlarda kullanılan polimer ürünleri etkileyerek sararma veya başka türlü istenmeyen renk değişikliklerine neden olurken aynı zamanda ürünlere fiziksel olarak zarar vererek yüzeyde aşınma, çatlama, parlaklık kaybı ve mekanik özelliklerde azalmaya neden olmaktadır [72]. Bununla birlikte polimerlerde güç tutuşurluk uygulamalarında kullanılan organik ve inorganik katkıları da polimerin oksidatif/foto-oksidatif kararlılığını olumsuz yönde etkilemektedir [14]. Bu durumu engellemek için ise güç tutuşur katkı malzemeleriyle uyumlu olan ve polimeri oksidatif/foto-oksidatif etkilere karşı koruyan katkı malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

7.1 Poliolefinlerin UV Bozunma Mekanizması

Poliolefin bağları 290-310 nm (UVB aralığı), ve 330-370 nm (UVA aralığı) dalga boylarındaki UV ışınları tarafından bozulabilmektedir. Örneğin polietilen yapıların bozunmasına 300-310 nm ve 340 nm dalga boyundaki ışınlar neden olurken polipropilen yapıların bozunmasına 290-300 nm ve 330-370 nm dalga boyundaki ışınlar neden olmaktadır. Poliolefin malzemeler bir çeşit dahili korunma ya da stabilizasyon olmaksızın UV ışınlarına maruz bırakıldığında nispeten hızlı bir şekilde özelliklerini kaybedebilmektedir [73]. UV ışınlarının polimer yapısında bozunmaya sebep olmasının

bir diğ er nedeni ise polimer içerisine katkıl andırılmış UV-absorblayıcı katkı malzemelerinin varlığıdır. Polimer yapısında meydana gelen zararlı UV etkileri polimer içerisine ilave edilmiş katalizör parçacıkları, pigmentler, işleme yardımcıları ve güç tutuşur katkılar gibi maddelerin UV ışınlarını absorblamasından kaynaklanmaktadır. Bu moleküller absorbladıkları UV enerjisinin bir kısmını serbest bırakarak polimer yapısındaki bağların kopmasına ve serbest radikallerin açığa çıkmasına neden olmaktadır. Açığa çıkan serbest radikaller de polimer yapının bozunma sürecini başlatmaktadır [12, 73]. Genel olarak bakıldığında polimerlerde foto-oksidasyon süreci başlama, ayrılma, zincir dallanması ve sonlanma olmak üzere 4 basamakta gerçekleşmektedir [74]. Bu basamaklarda gerçekleşen bozunma reaksiyonları sırasıyla aşağıdaki şekilde açıklanabilir [12, 73]:

- Polimer içerisindeki katkılar tarafından absorbe edilen UV enerjisi polimer zincirinde (RH) kırık bağlar ve serbest radikaller (R ) oluşturur.
- Oksijen, oluşan bu serbest radikallerle birleşerek reaktif peroksi radikalleri ve hidroperoksit gibi yeni radikal türlerinin oluşumuna neden olur
($O_2 + R  \rightarrow ROO  + RH \rightarrow ROOH + R $)
- Hidroperoksitler (ROOH) kendilerini reaktif hale getirerek hidroksi ve alkoksi radikalleri gibi yeni serbest radikal türler oluştururlar
($ROOH \rightarrow  OH + R $)

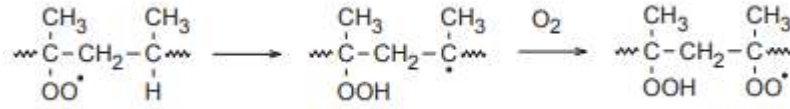
Foto-oksidasyon temelde herhangi bir şekilde koruyucu içermeyen polimer malzemenin yüzeyinde gerçekleşmektedir fakat UV enerjisi polimer içerisindeki elementler tarafından engellenmezse bozunma işlemi malzemenin derinlerinde de gerçekleşebilmektedir. Her iki durumda da bu bozunmayla uyarılan polimer yapı değişimi düşük dereceli hasardan yıkıcı hasara kadar değişebilmektedir. Örneğin polipropilende bu bozunma zincir ayrışmasına neden olmaktadır ve bu durum polimerde kristalleşmenin artmasına ve çatlakların gevrekleşmesiyle sonuçlanan i  ve dış yüzey boşluklarının oluşmasına ve parlaklık kaybına neden olmaktadır [74]. Yapılan bir çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ile hazırlanan 1,5 mm plaka biçimindeki numunelerin 2.000 saatlik hızlandırılmış hava şartlarına maruz bırakılması (UV ışınlarına maruz bırakıldığında) sonucunda darbe dayanımının %80'ini kaybettiği gözlemlenmiştir [75].

Farklı poliolefin yapıları UV ışınlarına karşı farklı reaksiyonlar gösterebilmektedir. Polietilen UV ışınları karşısında polipropilene göre daha farklı bir bozunma reaksiyonu gösterebilmektedir. Her iki polimerin bozunma hızlarının farklı olmasıyla birlikte (PP'nin oksidasyon hızı PE'nin yaklaşık olarak 30 katıdır [4]) açığa çıkan bozunma ürünleri konusunda da farklılık göstermektedirler. Polipropilen oksidasyonu sonucunda su, formaldehit, asetaldehit, aseton, metanol, hidrojen, hidrojen peroksit, karbon monoksit ve karbon dioksit açığa çıkmaktadır [4, 76, 77]. Bununla birlikte polimer yapıda bulunan amorf ve kristal fazın da bozunma üzerinde etkisi bulunmaktadır. UV ışınlarının neden olduğu bozunma polimerin amorf fazında kristal fazdan daha kolay gerçekleşmektedir. Polimer çeşidinin ve polimer yapıda bulunan fazların etkisi göz önünde bulundurulduğunda foto-oksidasyona karşı korumada her polimer için aynı katkı malzemesi aynı etkiyi gösteremeyeceği söylenebilir. Aynı katkı malzemesi PP yapıda çalışırken PE yapıda çalışmayabilir hatta aynı polimer yapısında farklı uygulamalarda (ince film, kalıp/plaka) dahi farklı çalışabilmektedir. Bu nedenle UV katkılarının kullanılacakları polimere göre seçilmesi büyük önem arz etmektedir [74, 78].

7.1.1 Polipropilenin UV bozunma mekanizması

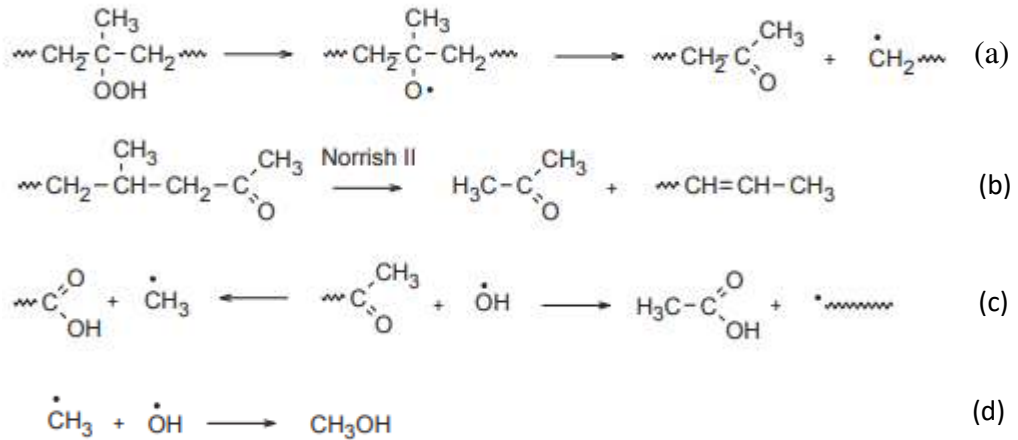
Foto-oksidasyonun en önemli iki türü olan karbonil ve hidroperoksitler polipropilenin bozunma mekanizmasında önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte polipropilen, hidroperoksitlerin üretimini çok daha kolay hale getiren ve böylece ana zincirindeki hidroperoksitlerin oluşumunu hızlandıran üçüncül hidrojenler içermektedir. Peroksi grubuna bitişik β -hidrojen varlığı bozulmayı teşvik etmektedir [77].

Oluşan hidroperoksitin fotolizinden türetilen alkoksi radikali polipropilende zincir açılma reaksiyonun başlamasına neden olmaktadır. Bu durum polipropilenin foto-oksidasyonunda zincir kırılma reaksiyonunun egemen olduğunu göstermektedir [79]. Şekil 7.1'de belirtilen reaksiyon polimer zinciri boyunca devam etmekte ve giderek artan sayıda hidroperoksit grubu üretilmektedir. Ayrışmanın sonraki basamakları zincir-sonu metil keton ve diğer uçucu bileşenlerin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Polipropilen hidroperoksitlerin %70'i aseton, asetik asit ve metanole dönüştürülürken kalan %30'u CO, CO₂ ve diğer ürünlere dönüştürülmektedir. Karbonillerin, aseton, asetik asit ve metanolün oluşum reaksiyonları sırasıyla Şekil 7.2'de verilmiştir [80].



Şekil 7.1. Polipropilen foto-oksidasyon reaksiyonu

UV ışınlarına maruziyet koşulları da foto-degradasyonu önemli ölçüde etkileyen parametrelerdendir. Örneğin ışımanın şiddeti ve sıcaklığın etkisi ele alındığında düşük ışıma sonucunda asit oluşumu, yüksek ışıma sonucunda ester oluşumu gözlemlenmiştir. Sıcaklık ise bu sonuçları tam tersi şeklinde etkilemiş düşük sıcaklıklarda ester oluşumu gözlemlenmiştir. Sabit hidroperoksit konsantrasyonunun asit ve esterler arasındaki dağılıma bağlı olduğu ve sabit hidroperoksit konsantrasyonu yüksek olduğu durumlarda da asit oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. Bu sabit hidroperoksit konsantrasyonu ve dengeye ulaşma süresi ışımaya bağlı olarak değişmektedir. Bu durum da hidroperoksit oluşma ve bozunma hızının ışımadan farklı şekillerde etkilendiğini göstermektedir [81].



Şekil 7.2. (a) Karbonil, (b) aseton, (c) asetik asit ve (d) metanol oluşum reaksiyonları

Polipropilenin yapısını oluşturan kristal ve amorf fazlar polimerin foto-oksidasyonunu etkilemektedir. Foto-oksidasyon, kristal faza karşı oksijenin daha yüksek çözünürlüğe sahip olduğu amorf fazda daha fazla gerçekleşmektedir [12, 79]. PP gibi yarı-kristal yapıya sahip polimerlerde foto-oksidasyon sırasında kimyasal kristalleşme (chemi crystallization) olarak da bilinen bir süreç ile kristallikte bir artış meydana gelmektedir [82]. Foto-oksidasyon sırasında zincir ayrılma/kırılma sürecinin

gerçekleşmesiyle polimerin amorf fazında dolaşık halde bulunan polimer zincirleri kristalleşebilmek için hareket kabiliyeti kazanmaktadır. Ancak kristalleşmenin yeni kristal oluşumları ile mi yoksa mevcut olan kristallere eklenerek mi gerçekleştiği tam olarak açıklanamamıştır değildir. Her durumda bu kristalizasyon süreci polimer yüzeyinde mikro çatlakların oluşmasına neden olmaktadır ve ilerleyen aşamalarda bu çatlaklar gözle görülür hale gelmektedir. Oluşan bu çatlaklar PP gibi yarı kristal yapıdaki polimerlerin gevrekleşmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte yüzeyde meydana gelen çatlaklar pürüzlü bir yapı oluşturduğundan gelen ışığı saçmakta ve polimerin parlaklığını yitirmesine, ileriki aşamada tebeşirlenmesine ve renk değişimlerine neden olmaktadır [74]. White vd. (2006) çalışmalarında malzeme derinliğinin bozunma üzerine etkileri incelendiklerinde ise UV koruyucu katkılarla stabilize edilmemiş polipropilende oksidasyonun yüzeyde hızlıca gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Ancak engellenmiş amin ışık stabilizatörü ile stabilize edilmiş polimerde oksidasyon tamamen engellenemese de oldukça azaldığını belirtmişlerdir [79].

7.2 UV Koruyucu Katkılar

Poliolefinlerin UV ışınları nedeniyle bozunmaya uğramalarını önlemek adına çeşitli katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Bu katkı malzemeleri UV ışığını fiziksel olarak perdeleyen (screening) ya da UV ışığının polimer yapıya derinlemesine nüfuz etmesini engelleyen bir kalkan görevi görmektedir. Bu katkı malzemeleri ve diğer organik kimyasallar aynı zamanda UV enerjisini kısmen emmeye ve polimere zararlı olmayan yollarla serbest bırakabilmektedir. Bununla birlikte UV stabilizatörleri serbest radikal türlerini veya oluşturdukları peroksitleri temizleyerek bozunma döngüsünü durdurabilmektedir. UV koruyucu katkıların (perdeleyiciler, absorbanlar vb.) kullanıldıkları polimer yapılarda etkinliklerini gösterebilmeleri için UV spektrumunun hasar verici aralığı boyunca (250-400 nm dalga boyu aralığında) gelen ışık ile etkileşime girmesi gerekmektedir [74, 78].

UV koruyucu katkıları temel olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür [83].

- İnorganik Katkılar
 - Titanyum dioksit (TiO_2)
 - Çinko oksit (ZnO)

- Karbon siyahı vb.
- Organik Katkılar
 - Benzofenonlar
 - Benzotriazoller
 - Triazinler vb.
- Lifler (Karbon Nanotüpler)
- Engellenmiş Amin Stabilizatörleri (HAS)

İnorganik katkıları sınıfı olarak nitelendirilen UV perdeleyiciler (screener) ve organik katkıları olarak nitelendirilen UV absorblayıcılar her ne kadar aynı işlevi yerine getiren katkı malzemeleri olarak ifade edilse de konsept olarak birbirlerinden farklıdır. UV perdeleyiciler UV ışınlarını fiziksel olarak engeller, yansıtır ve saçılmasına sebep olurken bir dereceye kadar da absorbe eder. Organik UV absorblayıcılar ise UV enerjisini etkili bir şekilde absorblar ve bu enerjiyi zararsız enerji formlarına dönüştürür. Göstermiş oldukları etkinlikler göz önünde bulundurulduğunda organik UV absorblayıcılar UV katkıları içerisinde önemli bir yere sahip olmaktadır [78].

7.2.1 İnorganik UV koruyucu katkıları

İnorganik UV koruyucu katkıları genel olarak filtreleyici/perdeleyici (screeners) katkı malzemeleri olarak adlandırılmaktadır. Temel olarak UV ışınlarını engeller, yansıtır ve saçarlar, bununla birlikte bazı UV stabilizatör pigment ve dolgular UV ışınları absorblayarak ısı enerjisine dönüştürebilirler. Her ne kadar içerisinde bulundukları malzemeye gelen UV ışınlarının enerjisini yoğunlaştırıp yüzeyde bozunmaya neden olma ihtimali bulundursalar da yüzeye yakın bölgelerde zararlı ışığı yansıtabilmektedirler. İnorganik katkıları UV koruyucu katkıları arasında en az etkili olan katkı malzemeleridir ancak opak ve yarı saydamlık gerektiren uygulamalarda ucuz, kararlı ve basit yapıda olmaları nedeniyle tercih edilmektedirler. Bazı çalışmalar malzemenin parlaklığı ve darbe dayanımı göz önünde bulundurulduğunda inorganik UV perdeleyicilerin organik UV stabilizatörlerden daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir [78]. Organik UV stabilizatörlerinden daha fazla tercih edilmelerinin bir diğer nedeni de toksik etkiye sahip olmamaları ve yüksek sıcaklık ve UV ışınlarına maruziyette kimyasal olarak kararlı olmalarıdır [40]. Bununla birlikte inorganik UV koruyucu katkıları malzemedeki daha iyi koruma sağlamak ve renk solmasını önlemek için daha etkili olan organik UV

stabilizatörlerle birlikte kullanılabilirler. Birlikte kullanılmaları sonucunda gösterecekleri etkinlik yapılan uygulamalara göre değişkenlik gösterebilmektedir. Birlikte kullanımlarında en büyük sıkıntı ise bazı katkı malzemelerinin organik stabilizatörleri devre dışı bırakması veya organik stabilizatörlerle olumsuz yönde etkileşime girmesi olarak belirtilmiştir [78].

İnorganik UV stabilizatör olarak kullanılan başlıca katkıları titanyum dioksit, çinko oksit, silika ve alüminyum oksit olarak sıralanabilir. Bu katkıları arasında en yaygın kullanılanlar titanyum oksit ve çinko oksittir. Özellikle nano ölçekte kullanıldıklarında UV ışınlarını daha etkili bir şekilde absorblayabilir ve engelleyebilirler [40].

7.2.1.1 Titanyum dioksit (TiO_2)

Titanyum dioksit UV ışınlarını engelleyen ve saçan inorganik pigment/dolgu malzemesi sınıfına ait bir inorganik UV koruyucu katkı malzemesidir. TiO_2 organik UV stabilizatörlerde olduğu gibi polimer matris içerisinde göç etmez/taşınmaz. Genel olarak polimer içerisinde polimer yüzeyine gelen UV ışığın yansıtılması ya da saçılmasına sebep olmak amacıyla kullanılmaktadır. Ucuz ve kolay ulaşılabilir olmasının yanında ışık spektrumunun zararlı aralığında bulunan UV ışınları etkili bir şekilde engellemesi ve absorblayabilmesi nedeniyle ilk sıralarda tercih edilmektedir. Her ne kadar UV perdeleyici inorganik katkı sınıfına dahil edilse de UV ışınlarını absorblayabilmesi nedeniyle özellikle UV stabilizatör olarak tasarlanmış TiO_2 bazı tedarikçiler tarafından UV absorblayıcı olarak da nitelendirilmektedir [78]. DSL 210 (DuPont), TiO_2 UV Pigment (Kobo) gibi farklı ticari isimleri bulunan titanyum dioksit düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP) ve poli(vinil) klorür (PVC) gibi polimer yapılarla uyumluluk göstermektedir. Polimer yapıyı koruma amaçlı, güneş koruyucu ve kozmetik ürünleri, teknik paketlenme, tarımsal film, endüstriyel kaplama ve ağaç kaplamalar gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer yapılarda katkı oranı %2-10 aralığında tutulmaktadır. Genellikle nanoboyutlarda kullanılan titanyum dioksitin partikül boyutu 10-15 nm aralığında değişmektedir. Maksimum absorbanısı UVA bandında gerçekleşmektedir (340 nm) [83]. Partikül boyutuna ve absorblama karakteristiğine göre polimer içerisinde kullanılacağı konsantrasyon miktarı değişiklik göstermektedir.

Genellikle daha küçük boyutlarda topaklanmamış katkı malzemeleri UV ışınlarını engellemede daha etkili olmaktadır. Örneğin pigment tedarikçisi Croda'nın raporlarına

göre 200 nm partikül boyutlarına sahip TiO₂ UV ışınlarına karşı zayıf bir bariyer özellik göstermekle birlikte zayıf absorblama yeteneğine sahipken 100 nm partikül boyutlarına sahip ultra-ince yapıdaki TiO₂ daha iyi absorblama yeteneği göstermektedir. Bununla birlikte ultra-ince yapıda kullanılan TiO₂ parçacıkları polimer matrisin bulanıklığını azaltmakta ve transparanlığı artırarak daha fazla görünür ışığın geçmesine izin vermektedir. Ayrıca bu partiküllerin diğer metal oksit ürünlerinden farklı olarak zaman içerisinde yeniden topaklanma oluşumuna karşı direnç gösterdiği de belirtilmiştir [78].

7.2.1.2 Çinko oksit (ZnO)

TiO₂ katkısına benzer bir mekanizmayla etkinlik gösteren ve akrilik, PC, PP, PE, PVC vb. polimer yapılarda uyumluluk gösteren çinko oksit günümüzde koruyucu ve kozmetik, plastik, elektronik, ağaç kaplama ve şeffaf kaplama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO₂'de olduğu gibi nanoboyutlarda kullanımı tercih edilmektedir ve kullanım alanına göre polimere katkılendirme oranı değişiklik göstermektedir [83]. TiO₂ ile kıyaslandığında UV spektrumu üzerinde daha az absorblama yeteneğine sahip olsa da TiO₂'nin neden olduğu gibi kimyasal reaksiyonları katalizleme etkisi göstermediğinden uzun süreli uygulamalarda tercih edilmektedir [78].

7.2.1.3 Karbon siyahı

Karbon siyahı fiziksel olarak UV ışınlarının polimer yapıya nüfuz etmesini engellerken UV ışığın tüm dalga boylarını absorblar ve ısı enerjisine dönüştürür. UV stabilizasyonundaki etkinliği; safsızlık seviyesine, tat ve kokuyu nasıl etkilediğine, partikül büyüklüğüne, polimer içerisinde dağılımına ve bileşim içerisindeki nem tutma oranına bağlı olarak değişmektedir [78]. Piyasada Arosperse 3, 11 (Evonic), Plasblak PE1371 vb. birçok ticari isimle bulunan karbon siyahı polimerlerin çoğuyla (özellikle poliolefinler ve mühendislik polimerleri) uyumluluk göstermektedir. Tarımsal streç film, taşınabilir sular için yüksek basınçlı plastik boru, sulama borusu, tel ve kablo ceket ve jeomembran gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Nanoboyutta kullanılan karbon siyahının tipik kullanımlarda polimer içerisine katkılendirme oranı %2-3 aralığında iken film uygulamalarında bu oranlar %5-7'ye kadar çıkabilmektedir. Karbon siyahı seçiminde partikül boyutu seçimi önemli bir etkiye sahiptir. UV absorblama konusunda en iyi performansı küçük boyutlarda kullanılan karbon siyahı göstermektedir. Genellikle

uygulamalarda partikül boyutu 25 nm ve daha aşağısında seçilmektedir. Bu partiküllerin iyi dağılımı sadece UV stabilizasyonu için değil aynı zamanda mekanik performans için de çok önemlidir [83].

7.2.2 Organik UV koruyucu katkılar

Organik UV koruyucu katkılar genel olarak UV absorblayıcı olarak adlandırılmaktadır. Organik UV koruyucu moleküller güneşten gelen farklı dalga boylarındaki UV ışınlarını farklı derecelerde absorbe etmektedir. Absorbe ettikleri ve polimer yapı için zararlı olabilecek bu UV ışınlarını zararsız ısı enerjisine çevirerek UV koruyucu katkı performansı sergilemektedirler. Ancak organik absorblayıcılar etkili bir UV koruyucu performans sergilemelerine rağmen zaman içerisinde bozunarak etkinliklerini yitirebilmektedirler. Poliolefin yapılarında kullanılan UV koruyucuların temeli çeşitli benzen halkası esaslı kimyasallara dayanmaktadır [78]. Bu sınıfta kullanılan başlıca organik UV koruyucu katkıları aşağıda belirtilmiştir:

Benzofenonlar; 230-390 nm dalga boyu aralığındaki UV ışınlarını absorblamaktadır ve endüstride UVA-1 olarak sınıflandırılmaktadırlar. Ticari olarak Chimassorb 81 (BASF), Hostavin ARO 8 (Clariant), Cyasorb UV-531 şeklinde adlandırılmaktadırlar [78, 83]. Akrilikler, ABS, EVA, LLDPE, HDPE, PP, PC, PE ve PVC gibi birçok polimer yapıyla uyumluluk göstermektedir. Film uygulamalarında kütlece %0,15-0,7 oranlarda kullanılırken, kalın numuneler için bu değer %0,15-5 aralığında değişiklik göstermektedir. Yapıştırıcılar, tarımsal filmler, kasalar, lifler, enjeksiyon ve rotasyonel kalıplama, monofilamentler, ambalajlama, solvent esaslı kaplamalar, sızdırmazlık malzemeleri, bant, kalın filmler, ahşap kaplama gibi uygulama alanlarında UV koruyucu olarak kullanılmaktadır [83].

Benzotriazoller; 280-390 nm dalga boyu aralığındaki UV ışınlarını absorblamaktadır ve absorblama kuvvetleri benzofenonlardan daha yüksektir. Endüstride UVA-2 ve UVA-3 olarak sınıflandırılmaktadırlar. Ticari olarak Cyasorb UV-2337, Tinuvin 326 şeklinde adlandırılmaktadırlar [78, 83]. Akrilikler, selüloz sterler, elastomer, epoksi, ABS, PC, PP ve polyester gibi polimerik yapılarla uyumluluk göstermektedirler. Genellikle yapıştırıcılarda ve mühendislik termoplastiklerinde kütlece %0,05-0,5 aralığındaki oranlarda

kullanılmaktadır. Sarımtırak renkteki bu katkı malzemesinin maksimum absorpsiyonu 301-341 nm aralığındadır. Katkılandırıldıkları malzemelerde ağır metal tuzu oluşumlarına neden olabilmektedir [83].

- **Triazinler**; uzun dönem UV stabilizasyonu vadetmektedirler (özellikle HALS'ler ile kullanıldıklarında). Endüstride UVA-4 sınıfına aittirler. Ticari olarak Cyasorb UV-1164 şeklinde adlandırılmaktadırlar [78].

UV absorblayıcı bu katkı malzemelerinin etkinliği Lambert-Beer eşitliği kullanılarak ölçülebilmektedir. Eşitlikte; (A) absorbans değerini, (E) molekül absorptivitesini, (b) ışığın yol uzunluğunu ve (c) ise UV absorblayıcı konsantrasyonunu ifade etmektedir.

$$A = E * b * c \quad (7.1)$$

UV absorblayıcılar seçilirken özellikleri iyi değerlendirilmeli ve bu değerlendirme sonuçlarına göre karar verilmelidir. Örneğin düşük molekül ağırlıklı olan UV absorblayıcılar etkili absorblayıcılığa sahip olmalarına rağmen yüksek uçuculuğa sahip olma ihtimalleri işlem esnasında ya da daha sonrasında madde kayıplarına sebep olabilmektedir. Bununla birlikte diğer UV absorblayıcılar yüksek sıcaklıklarda düşük uçuculuğa sahip olmalarına rağmen yine de iyi renk tutumu sağlayabilmekte ve sararma oluşumunu engelleyebilmektedir [78].

7.2.3 Lifler

Lifler sınıfına ait UV koruyucu katkı başlığına tek duvarlı ya da çok duvarlı karbon nanotüpler örnek gösterilmektedir. Karbon nanotüpler poliolefin grubuna ait polimerlerle uyumluluk göstermekle birlikte kompozit, kaplama, spor malzemeleri, otomotiv ve havacılık uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Kullanılan karbon nanotüp katkılarının boyutları 1-50 nm arasında değişmekte ve %0,1-1 gibi çok düşük oranlarda kullanımları etkinlikleri için yeterli olmaktadır [83].

7.2.4 Engellenmiş amin ışık stabilizatörleri (HALS)

1970'lerin başında tanıtılan [84] engellenmiş amin stabilizatörleri (HAS) olarak da adlandırılan bu katkı malzemeleri, polimer içerisinde UV ışınlarının neden olduğu reaksiyonlarda oluşan serbest radikalleri devre dışı bırakarak polimere UV koruyucu etki

sağlamaktadırlar. Kimyaları tetrametil piperidine dayanıyor olsa da UV spektrumu boyunca UV absorblama, polimer içerisinde göç hızları ve diğer katkı malzemeleriyle etkileşimleri göz önüne alındığında organik UV absorblayıcılarla farklılık göstermektedir. Geliştirilen bu katkı malzemeleri diğer UV stabilizatörlere kıyasla poliolefinlerde daha iyi bir performans sergileyerek imkansız olarak nitelendirilen birçok dış mekan poliolefin uygulamalarını ulaşılabilir kılmıştır [85]. HALS'ler düşük molekül ağırlıklı göç eden (MW: 1.000) (Tinuvin 770, Tinuvin 123 vb.) türlerden yüksek molekül ağırlıklı daha az uçucu oligomerik (Chimassorb 944, Cyasorb UV-3346 vb.) türlere kadar geniş bir yelpazede yer almaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı (MW: 10.000) HALS'ler polimer yapı içerisinde minimum göç/uçuculuğa sahip oldukları için uzun süreli lif, film ve bant gibi ince uygulamalarda tercih edilen HALS türüdür [78].

HALS'ler diğer katkılara oranla maliyetli olmasına karşın düşük miktarlarda (kütlece %1-1,5) kullanımlarında etkili sonuçlar vermektedir. Bu etkinliklerinin henüz tam olarak açıklanamayan rejeneratif bir işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. HALS'lerin etki mekanizması polimerde bozunmanın ikinci aşaması olarak kabul edilen yayılma aşamasında çalışmaya başlar ve bu durum HALS'in ilk oksidasyonuna bağlı olarak gerçekleşmektedir. Polimer içerisindeki HALS'lerin etki mekanizması kısaca şu şekilde ifade edilebilmektedir [78];

- Bir HALS molekülü, bozunma sonucu oluşan bir hidroperoksit ile reaksiyona girerek oksitlenir ve nitroksil radikali oluşturur ($\text{NO}\bullet$)
- Oluşan $\text{NO}\bullet$ bir polimer radikali veya diğer serbest radikallerle ($\text{R}\bullet$) reaksiyona girerek (süpürerek/scavenges) bu radikalleri etkisiz hale getirir ve bir alkoksi amin (NOR) oluşturur.
- Son olarak oluşan NOR döngüde tekrar kullanılabilir yeni nitroksil radikalleri oluşturabilmek için peroksi serbest radikalleriyle ($\text{ROO}\bullet$) reaksiyona girer.

Yukarıda anlatılan döngüsel etki mekanizması polimer yapıyla uyumlu ve polimer yapıdan ayrılmayan HALS'lerin kullanıldıkları polimerde uzun süreli UV koruyucu etkiye sahip olmasını sağlamaktadır. Bu durum HALS katkılarını diğer katkı maddelerine kıyasla daha değerli yapmaktadır. UV ışınlarına maruz kalmış poliolefin yapıların bozunmasını etkili bir şekilde geciktiren HALS bileşiklerinin oksitlenerek yararlı

nitroksil radikal formlara dönme hızı da etkinliklerinde belirleyici bir parametre olarak kabul edilmiştir [78].

Bir HALS molekülünün aktif amin grubu tipik olarak hidrojen- (NH), alkil- (NR) ya da alkoksi- (NOR) esaslıdır. Geleneksel HALS'ler bazik yapıdadır ve asidik çevrelerde etkinlikleri azalmaktadır. Asidik ortamlarda HALS'lerin bazik piperidin gruplarının etkisiz hale gelmektedir. Bu durum da HALS'lerin aktif radikal temizleyici yapıları oluşturmalarını engellemektedir [84]. HALS'lerin kullanımını olumsuz etkileyen bu özelliğin üstesinden gelebilmek için daha az bazik olan NOR-grubu HALS molekülleri geliştirilmiştir ve bu grup en yeni radikal süpürücü/temizleyici nesil olarak belirtilmiştir. Özellikle organik UV absorblayıcılarla kullanılan NOR HALS'lerin bozunmaya karşı direnç göstererek polimer yüzeyde gerçekleşmesi beklenen parlaklık kaybını en üst seviyede azaltabildiği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda doğal PP içerisine %0,2 HALS ilave edilmiş ve hazırlanan PP/HALS kompozit yapı son derece yüksek UV maruziyetinde (9500 kJ/m^2) test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda HALS'lerin polimer yapı içerisindeki koruyucu etkinliği kanıtlanmıştır. Bu çalışma endüstriyel anlamda özellikle otomotiv sektöründe hava koşullarına ve UV ışınlarına maruz kalan dış PP parçaların geliştirilmesi konusunda umut olmuştur [74, 78].

Polimer yapılarda tek başlarına kullanıldıklarında etkili sonuçlar vermelerinin yanı sıra HALS'ler stabilizasyon dengesini sağlamak amacıyla yüksek ve düşük molekül ağırlıklı türevleriyle birlikte kullanılabilirler. Gugumus (1994) yapmış olduğu bir çalışmada çok-lifli (multiflament) ipliklere uygulanan ısıt işlemlerin lifin yapısında bulunan düşük molekül ağırlıklı HALS'lerde kayıplar meydana getirdiğini tespit etmiştir. Meydana gelen bu kayıplar HALS'in PP lif içerisindeki etkinliğini yarı yarıya düşürmüştür. Yüksek molekül ağırlıklı HALS katkılандığı liflerde ise böyle bir problemle karşılaşmamıştır. Çalışmasının devamında otomotiv uygulamalarında kullanılmak üzere hazırladığı liflerde düşük ve yüksek molekül ağırlıklı HALS'leri birlikte kullanmış ve HALS'lerin birlikte kullanıldığında sergiledikleri UV stabilizasyon performansının tek başlarına kullanıldıklarında sergiledikleri performanstan daha etkili olduğunu ispatlamıştır [85].

HALS'ler düşük ve yüksek molekül ağırlıklı türevleriyle birlikte kullanılabilirler gibi diğer stabilizatörler (polimer yapıda yüzeyden uzakta bulunan derin bölgelerde koruma sağlamak amacıyla organik UV absorblayıcılar gibi), güç tutuşur katkıları ve diğer

katkı malzemeleriyle de reaksiyona girebilmekte ve birlikte kullanıldıklarında sinerjik etki yaratabilmektedirler. Diğer katkılarla birlikte kullanıldıkları bazı durumlarda polimerde renk ve özellik değişikliklerinin meydana gelmesine neden olsalar da yapılan çalışmalarda güç tutuşur katkıları ile kullanılan bazı HALS bileşiklerinin sinerjik etki yaratarak güç tutuşurluğa katkı sağladığı görülmektedir. Örneğin brom veya antimon içeren güç tutuşur katkılarıyla birlikte yaklaşık olarak kütlece %1 oranda kullanılan HALS katkılarının sinerjik etki göstererek polipropilenin güç tutuşurluk özelliğini geliştirdiği belirtilmiştir [4, 12, 13]. Bu konuda çalışmalar yapan Ciba firması, engellenmiş amin ışık stabilizatörü olan Flamestab NOR116 katkısının %1-1,5 oranlarda kullanıldığında dahi PP liflere güç tutuşur özellik kazandırdığını belirtmiştir. Halojen esaslı (özellikle brom içerikli) ve halojen içermeyen katkıları için antimon trioksit yerine kullanılabilecek sinerjistik bir katkı malzemesi olduğu, bununla birlikte düşük miktarlarda etkinlik gösterebildiğinden işlenebilirlik seviyesinin iyi olduğu, gelişmiş fiziksel ve mekanik özellikler sağlayabileceği ve duman yoğunluğunu azaltabileceği [84] iddia edilmiştir.

Pawelec vd. (2012) çalışmalarında NOR116 gibi çok fonksiyonlu UV stabilizatörlerinden ilham alarak dört farklı triazin bileşiği sentezlemişler ve bu katkıları belirli oranlarda PP içerisine ilave etmişlerdir. Hazırlamış oldukları PP/HALS kompozitler ile sentezledikleri katkıların ince film uygulamalarında PP'nin güç tutuşurluğu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları dikey yakma testlerinin sonuçlarından yola çıkarak sentezlemiş oldukları triazin bileşiklerinin düşük katkı oranlarında kullanıldığında PP'nin güç tutuşurluğunu NOR116 kadar iyileştirdiğini kanıtlamışlardır [86].

Polimer içerikli sistemlerde kullanılan APP/PER gibi bazı güç tutuşur katkıların zayıf termal kararlılığa sahip olmaları, etkili sonuçlar için çok yüksek oranlarda kullanım gerektirmesi ve kullanıldıkları polimerin UV yaşlanma direncini düşürmesi gibi bazı olumsuzluklar bilim insanlarını güç tutuşur katkılarıyla birlikte alternatif katkı malzemelerini kullanmaya teşvik etmiştir. Yapılan araştırmalar özellikle halojen veya fosfor esaslı güç tutuşur katkıların termal ya da fotokimyasal olarak bozunduklarında genellikle asidik ürünler meydana getirdiğini belirtmektedir. Oluşan asidik ürünlerin ise polimerin UV dayanımında dengesizlikler meydana getirdiği fark edilmiştir. Bu olumsuzlukların ortadan kaldırılması için hali hazırda güç tutuşur etkinliği olduğu kanıtlanmış HALS gibi UV koruyucu katkıları güç tutuşur sistemlerde kullanılmaya

başlanmış ve bu konu üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Kullanılan HALS'lerin polimerin bozunmasıyla oluşan alkil ve peroksi radikallerini sönmüleyerek PP'nin foto-kimyasal olarak bozunmaya başlama reaksiyonunu yavaşlattığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda N-alkoksi HALS'lerin güç tutuşur katkı içeren PP'nin UV yaşlanma direnciyle birlikte güç tutuşurluk özelliğini de arttırdığı belirtilmiştir. Özellikle halojen esaslı bromlu güç tutuşur katkılarıyla kullanıldıklarında brom salınımını destekleyerek güç tutuşurluk performansını artırdığı belirtilmiştir. Buna ek olarak NOR katkısının termoliziyle alevden gelen termal geri besleme miktarını önemli ölçüde azalttığı da öne sürülmüştür [14].

Marney, Russell ve Stark (2008) N-alkoksi HALS'in bromlu fosfat ester güç tutuşur katkısına etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında sadece PP, PP/TBBPP, PP/HALS ve PP/TBBPP/HALS içeren numuneler üretmişlerdir. Numunelerin termal ve yanma davranışını incelemek üzere termogravimetrik analiz ve UL-94 testi yapmışlardır. TGA sonuçlarını incelediklerinde iki katkının bir arada kullanılması durumunda bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğini gözlemlemişler ve bu iki maddenin polimerin bozunması haricinde etkileşime girdiği sonucuna varmışlardır. UL-94 test sonuçlarında ise sadece TBBPP içeren numune V-2 derecesine ulaşabilirken hem HALS hem de TBBPP içeren numune V-0 derecesine kadar yükselmiştir. Kullanılan bu iki katkının etkileşim mekanizmasını incelemek adına FTIR, NMR, TD-GC-MS analizleri yaptıklarında ise HALS ve TBBPP katkılarının katı fazda etkileşime girdiklerini gözlemlemişlerdir. Meydana gelen bu etkileşimde kullanılan HALS'in TBBPP katkısının bozunma ürünü olan ve gaz fazında serbest radikaller ile etkileşime girerek yanmayı sonlandırmaya yardımcı HBr üretimini artırarak polimerin güç tutuşurluğunu artırdığı sonucuna varmışlardır [15].

Cao vd. (2012) N-alkoksi engellenmiş amin katkısını silan ile birleştirerek silan içeren NOR katkısı sentezlemişler ve bu Si-NOR katkısının şişen güç tutuşur kullanılan PP (PP/IFR) sisteme etkisini incelemişlerdir. Farklı oranlarda Si-NOR katkılı PP/IFR numuneleri hazırlamışlar ve bu numunelere TG analizi, LOI ve UL-94 testleri yapmışlardır. Testlerin sonucunda LOI değeri %18 olan ve UL-94 testinde derecelendirilemeyen katkısız PP'nin kütlege %30 IFR katkısı ilave edildiğinde LOI değerinin %34'e çıktığını ve UL-94 testinde V-0 derecesine ulaştığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte kütlege %25 IFR ve %1 Si-NOR katkısı içeren PP numunede ise LOI

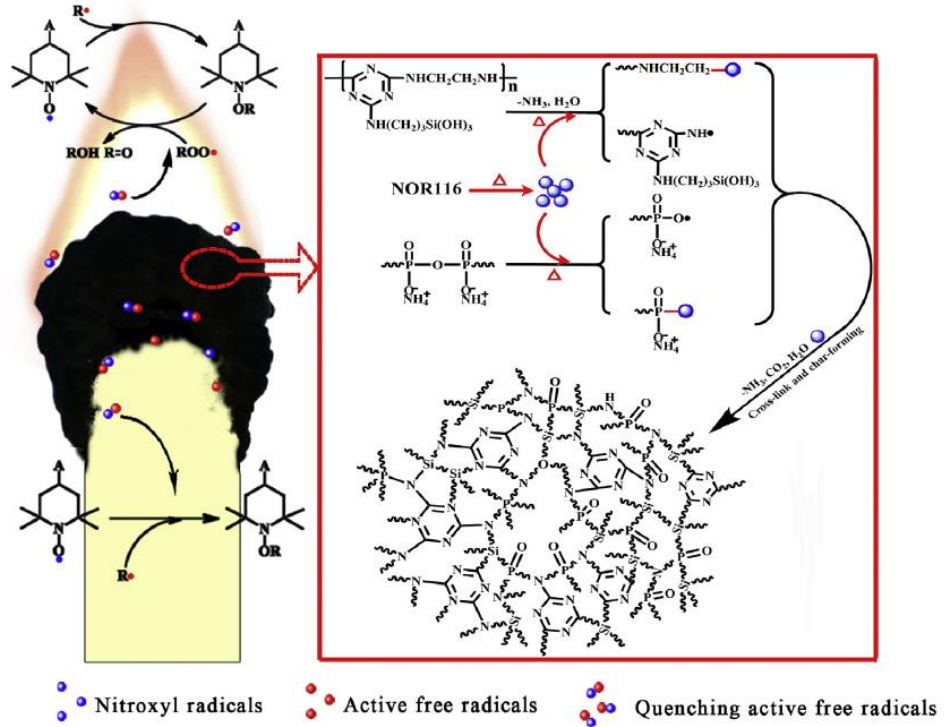
değeri %32'ye yükselmiş UL-94 testinde ise V-0 derecesine ulaşılabilmiştir. Si-NOR yüzdesi artan diğer numunelerde ise LOI değerinin %32'de sabit kaldığını ancak UL-94 testinde damlamaların meydana gelmesiyle V-2 derecesine düştüğünü gözlemlemişlerdir. Buradan yola çıkarak Si-NOR katkısı için optimum oranın %1 olduğu sonucuna varmışlar ve bu orandan fazla kullanımlarda bu katkının PP'nin yanma davranışını olumsuz etkilediği sonucuna varmışlardır. TGA sonuçlarında ise Si-NOR kullanılan PP/IFR sistemin termal bozunma sıcaklığının arttığını ancak kalan kütle miktarını çok değiştirmedini gözlemlemişler, buna rağmen Si-NOR katkısının PP/IFR sistemin termal dayanımını artırdığı sonucuna ulaşmışlardır. LOI testinden sonra elde edilen kömürleşmiş tabakanın SEM analizini yaptıklarında ise Si-NOR katkısı içeren numunelerde yanma sonucu oluşan kömürleşmiş tabakanın daha yoğun ve düzgün yapıda olduğu belirtilmiştir. Böylece Si-NOR katkısının hem gaz fazda hem de katı fazda güç tutuşurluğa katkı sağladığını kanıtlamışlardır. Si-NOR'un termal bozunmasıyla oluşan nitroksil radikalleri gaz fazında serbest radikallerle reaksiyona girerek daha kararlı yapıya sahip alkol ve ketonların oluşmasını sağlamıştır. Bu sayede PP yanma esnasında kendi kendine sönebilme yeteneği kazanmıştır. Katı fazda ise Si içeren nitroksil radikalleri şişen güç tutuşur katkılarla etkileşime girerek çapraz bağlı bir ağ yapı oluşumu sağlayarak oluşan kömür tabakasının daha stabil hale gelmesini sağlamıştır [87].

Xie vd. (2015) NOR116 katkısının APP/PER katkılı PP sistemin güç tutuşurluğu ve termal dayanımı üzerindeki etkilerini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında toplam katkı oranı %25 olacak şekilde farklı oranlarda APP/PER ve NOR116 katkılı numuneler hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu numuneler içerisinde LOI ve UL-94 testlerinden en iyi sonucu %0,5 NOR116, %24,5 APP/PER katkılı PP numunesinden elde etmişlerdir. Bu katkı oranlarında LOI değeri %35, UL-94 sonucu ise V-0 derecesinde elde edilmiştir. Sadece APP/PER içeren ve APP/PER/NOR116 içeren numuneler için koni kalorimetre testi yapmışlar ve NOR116 kullanımının PHRR değerini %2,5 THR değerini %23 ve TSP değerini %17,5 oranda azalttığını bildirmişlerdir. Koni kalorimetre test sonucunda oluşan kömürleşmiş tabakaların SEM analizlerinde ise NOR116 kullanılan numunelerin daha pürüzsüz ve daha yoğun kömür tabakası oluşturduğunu fark etmişlerdir. Termogravimetrik analiz sonuçlarında ise NOR116 ilavesinin PP bozunma sıcaklığını 10°C, maksimum kütle kaybı sıcaklığını ise 11°C artırdığını ve analiz sonunda kalan miktarın sadece APP/PER katkısı içeren PP'den daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sonuçlardan yola çıkarak kullanılan

NOR116'nın gaz fazında etkinlik göstererek oluşan serbest radikalleri engelleyerek, ayrıca katı fazda oluşan şişen kömür tabakası oluşumunu da destekleyerek APP/PER katkısı ile sinerjistik etki yarattığı sonucuna varmışlardır. Güç tutuşurluk özelliğindeki gelişmenin yanı sıra PP/APP/PER sisteminin UV yaşlanma direncinde de gelişim gözlemlenmiştir. Çalışmalarında aynı zamanda kullanılan NOR katkısı miktarının kritik bir öneme sahip olduğu sonucuna da varmışlardır. Bununla birlikte yüksek oranlarda kullanıldığında ise güç tutuşurluk üzerinde olumsuz sonuçlara yol açabileceği belirtilmiştir. Farklı oranlarda HALS katkıları ile hazırladıkları numunelerde artan NOR116 oranıyla PP numunenin güç tutuşur özellikleri üzerinde olumsuz sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumu ise şu şekilde açıklamışlardır. NOR116'nın termal bozunumuyla nitroksil, alkil, aminil ve alkoksi olmak üzere dört farklı radikal oluştuğunu belirtmişlerdir. Açığa çıkan nitroksil radikallerinin gaz fazında serbest radikallerle etkileşime girerek güç tutuşurluğa katkı sağladığını ancak yüksek oranlarda NOR116 kullanıldığında ise oluşan aminil ve alkoksi radikallerinin PP'nin zincir açılma reaksiyonunu tetiklediğini [84] belirtmişlerdir. Bu nedenle NOR116'nın optimum orandan fazla kullanıldığında PP'nin LOI ve UL-94 testlerindeki performansında düşüş gözlemlenmiştir [88].

Lai vd. (2016) APP ve silikon içerikli makro molekül kömürleşme ajanından (Si-MCA) oluşan şişen güç tutuşur sistemine NOR116 katkısının etkisini araştırmışlardır. Çalışmaları kapsamında öncelikle Si-MCA sentezlemişler, ardından katkısız PP ve toplam katkı oranı kütlece %25 olacak şekilde farklı oranlarda PP/IFR/NOR116 numuneleri hazırlamışlardır. Hazırladıkları numunelerin termal ve yanma davranışlarını inceleyebilmek için TGA, LOI, dikey yakma ve koni kalorimetre testleri yapmışlardır. Katkısız PP için LOI değeri %17,5 belirlenirken %0,3 NOR116 katkılı PP numune için %19,5 ve %25 IFR katkılı PP için %35,5 olarak belirlenmiştir. Tek başına NOR116 kullanıldığında PP'nin güç tutuşurluk özelliğinde az miktarda da olsa bir artış gözlemlenmiştir. %0,3 NOR116 kullanılan PP/IFR/NOR116 numunesinin ise LOI değeri %42,5 olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda bu numune dikey yakma testinde V-0 derecesine ulaşmış ve damlama davranışı göstermemiştir. Ancak NOR116 oranı %0,3'ün üzerine çıkıldığında ise numunelerde LOI değeri düşüş göstermiş ve numuneler damlama davranışı göstermeye başlamıştır. Bu aşamada NOR116 miktarının artmasıyla artan aminil ve alkoksi radikalleri PP'nin zincir açılma reaksiyonunu tetiklemiştir. Koni kalorimetre testlerinde %0,3 NOR116 kullanılan PP/IFR/NOR116 numunesinin PHRR

değeri 799 kW/m²'den 76kW/m²'ye, THR değeri 170 MJ/m²'den 122 MJ/m²'ye düşmüştür. TSP değeri ise 24,3 m²'den 4,7 m²'ye gerilemiştir. Bu durumda NOR116'nın IFR katkılarıyla sinerjistik etki göstererek güç tutuşur katkıların duman baskılama özelliğini geliştirmektedir (Şekil 7.3). Bunula birlikte testin 700. saniyesinde kalan kütle miktarı 0'dan %67,5'a kadar çıkmıştır. Kalıntı miktarındaki bu artışı ise NOR116'nın IFR katkısının oluşturduğu kömürleşmiş şişen tabakanın kalitesini ve miktarını artırmasına bağlamışlardır. Bu görüşlerini de TGA sonuçlarıyla desteklemişlerdir. Kalan kömürleşmiş tabakanın yüzeyini SEM analiziyle incelemişler ve NOR116 ilaveli IFR/PP numunelerinde oluşan kömür tabakasının daha yoğun, kalın ve pürüzsüz olduğunu gözlemlemişlerdir [89].



Şekil 7.3. NOR116/APP/Si-MCA içeren PP kompozitte NOR116 ve APP/Si-MCA arasında gerçekleşen olası güç tutuşur etki mekanizması [89]

HALS'lerin şişen güç tutuşur sistemlerle birlikte kullanılmasının yanı sıra nano katkıları ile kullanımı da araştırılmıştır. Zhang vd. (2006) nanokilin APP/PP ve APP/NOR116/PP lif sistemlerinin güç tutuşurluğu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Öncelikle kütlece farklı oranlarda PP, PP/nanokil, PP/APP/nanokil, PP/NOR116 ve

PP/APP/NOR116/nanokil içeren ince filmler üretmişlerdir. Ürettikleri ince filmlere LOI testleri uygulamışlardır. Kütlece sadece %5 oranda nanokil kullanılan PP filmde LOI artışı gerçekleşmemiş, 1:1 oranda nanokil ve APP kullanılan PP filmde LOI %19,2'den %20,6'ya yükselmiş, %5 nanokil ve %1 NOR116 kullanılan PP filmde LOI değeri %18,7'ye kadar düşmüştür. %2,5 nanokil, %2,5 APP ve %1 NOR116 kullanılan son PP film numunesinin ise LOI değeri %22,1'e yükselmiştir. Termal analiz sonuçlarında NOR116 ve APP ile nanokil kullanımının PP'nin bozunmaya başlama sıcaklığını 259°C'den 297°C'ye çıkardığı kaydedilmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda APP/NOR116 ve APP/NOR116/nanokil karışımlarının sinerjik etki göstererek PP'nin güç tutuşurluk özelliklerini düşük oranlarda kullanıldıklarında dahi az da olsa iyileştirdiği sonucuna varmışlardır [90].

8. MATERYAL VE METOD

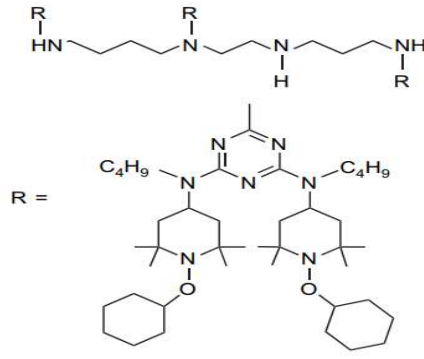
Tez çalışması kapsamında kullanılan materyaller ve izlenen yöntemler aşağıda ayrı başlıklar altında açıklanmıştır.

8.1 Materyal

Çalışmada kullanılan eriyik akış indeksi (MFI-Melt Flow Index) 25 g/10 dk (230°C, 2,16 kg; 0,91 g/cm³) olan izotaktik polipropilen (Ecolen HZ40S) granül halde Hellenic Petroleum (Yunanistan) firmasından temin edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda iki farklı fosfor esaslı güç tutuşur katkı malzemesi kullanılmıştır. Kullanılan organik fosfor esaslı güç tutuşur katkılardan ilki masterbatch formatında olan ve polipropilen lif çekimi uygulamaları için fosfonat kimyası esas alınarak geliştirilmiş fosfor esaslı güç tutuşur katkı ($T_{%10} \geq 290^\circ\text{C}$) (FR-1) SETAŞ Kimya Sanayi A.Ş. (Türkiye)'den temin edilmiştir. İçerisindeki fosfor miktarı firma tarafından ağırlıkça %11 olarak belirtilmiştir. Üretici firma tarafından, fosfanat kimyası esas alınarak geliştirilen bir katkı malzemesi olduğu için gaz fazında etkinlik gösterdiği ve halojen esaslı katkılara alternatif bir etki mekanizması sunarak yanma esnasında asidik duman oluşumuna neden olduğu belirtilmiştir. İkinci organik fosfor esaslı güç tutuşur katkı (fosfonik asidin pentaeritritol esteri, Aflammit PCO-900) (FR-2) Thor GmbH (Almanya)'den, temin edilmiştir. İçerisindeki fosfor miktarı ağırlıkça %24 olan FR-2 katkısının erime sıcaklığı üretici firma tarafından 245°C olarak bildirilmiştir.

UV stabilizatörü olarak kullanılan ve kimyasal yapısı Şekil 8.1'de belirtilen engellenmiş amin ışık stabilizatörü katkılarından Flamestab NOR116 (T_m :108-123°C, $T_{%10}$:285°C) (HALS-1) BASF (İsviçre)'den temin edilmiştir. AddWorks LXR935 (HALS-2) ve AddWorks LXR920 (HALS-3) Clariant'tan, Chimassorb 944 FDL (HALS-4) ve Chimassorb 2020 FDL (HALS-5) BASF (Almanya)'den temin edilmiştir.



Şekil 8.1. Flamestab NOR116 kimyasal yapısı [14, 84]

Nano katkı olarak kullanılan dimetildiklorosilan muamele edilmiş hidrofobik isli/dumanlı(fumed) silika (Aerosil-R 972, d=16 nm) Evonik (Almanya)’den, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT, >%95 saflık, ortalama d=10-20 nm) Grafen Co. (Türkiye)’den ve Titanyum (IV) oksit (%99,7 saflık, d<25 nm nano-toz) Sigma-Aldrich (MERCK, Almanya)’den temin edilmiştir.

8.2 Katkılı Polipropilen Kalıp Numunelerinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan katkı malzemeleri polipropilene eriyik içerisine katkılandırma yöntemi ile ilave edilmiştir. Hazırlanacak kompozisyonlarda homojen dağılımı sağlayabilmek için granül halindeki polipropilen Fritsch Pulverizette 14 öğütücüde öğütülerek toz haline getirilmiştir. Çalışma kapsamında farklı kompozisyonlarda hazırlanan karışımlar polimer ile ilk olarak mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Mekanik karıştırma işleminin ardından Çizelge 8.1’de belirtilen koşullarda 180°C sıcaklık ve 100 d/dk karıştırma hızına ayarlanmış olan çift vidalı mikro harmanlayıcıya (DSM Xplore, Hollanda) (Şekil 8.2) beslenerek 2 dakika süre ile eriyik halde harmanlanmıştır.

Çizelge 8.1. Mikro harmanlayıcı işleme koşulları

Mikro Harmanlayıcı Sıcaklığı (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Güç (N)	Süre (sn)
180	100	120	120

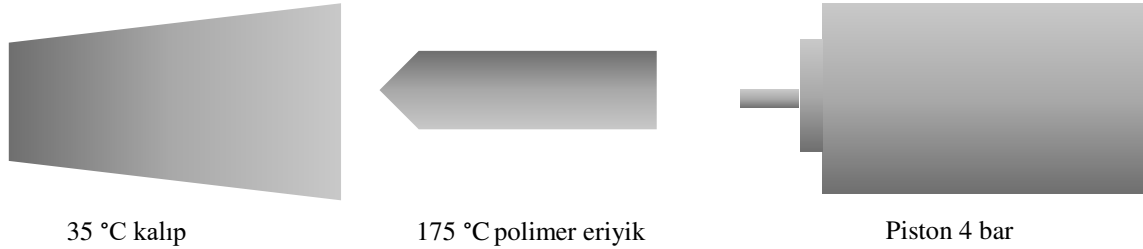


Şekil 8.2. Katkılı PP kalıp numunelerinin hazırlanmasında kullanılan mikro harmanlayıcı ve enjeksiyon kalıplama ünitesi

Elde edilen homojen kompozisyon Çizelge 8.2’de belirtildiği gibi 175°C sıcaklıktaki enjeksiyon kalıplama ünitesine (DSM Explore, Hollanda) alınmış ve 4 bar’lık basınç uygulanarak (Şekil 8.3) yapılacak testlere uygun numune ölçülerinde (LOI test numuneleri: 80 mm x 10 mm x 4 mm; Konik kalorimetre test numuneleri: 100 mm x 100 mm x 3mm) kalıplar hazırlanmıştır.

Çizelge 8.2. Enjeksiyon kalıplama koşulları

Enjeksiyon Sıcaklığı (°C)	Kalıp Sıcaklığı (°C)	Basınç (bar)
175	35	4



Şekil 8.3. Enjeksiyon kalıplama ünitesi çalışma prensibi

Çalışmaya referans numune olan katkısız polipropilen kalıp numuneler hazırlanarak başlanmıştır. Katkısız PP kalıp numunelerin hazırlanmasının ardından ilk etapta fosfor esaslı katkıların PP'nin güç tutuşurluğu üzerine etkisini belirlemek amaçlanmıştır. Bu doğrultuda öğütülerek toz haline getirilen polipropilene FR-1 ve FR-2 katkıları Çizelge 8.3'te belirtilen oranlarda katkılandırılmış ve mikro harmanlayıcıya beslenerek LOI testlerine uygun kalıp numuneleri elde edilmiştir.

Çizelge 8.3. *FR-1/PP numunelerin kalıp kompozisyonları*

Numune No.	PP (%)	FR-1 (%)	FR-2 (%)
PPRef	100,0	-	-
PPF-1	98,0	2,0	-
PPF-2	96,0	4,0	-
PPF-3	94,0	6,0	-
PPF-4	93,0	7,0	-
PPF-5	92,0	8,0	-
PPF-6	90,0	10,0	-
PPF-7	98,0	-	2,0
PPF-8	96,0	-	4,0
PPF-9	95,0	-	5,0
PPF-10	94,0	-	6,0
PPF-11	92,0	-	8,0
PPF-12	90,0	-	10,0

Çalışmanın ikinci aşamasında fosfor esaslı katkılarla birlikte kullanılan farklı HALS'lerin güç tutuşurluk üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kullanılacak katkı oranlarının belirlenebilmesi için FR/PP numunelerin LOI testlerinden elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Bununla birlikte tekstil liflerinde sınırlandırıcı olan %10 katkı oranı göz önünde bulundurularak FR ve HALS'ler arasındaki sinerjik etkiyi belirlemek amacıyla toplam katkı oranının ağırlıkça %8 olmasına karar verilmiştir. Toplam katkı oranı ağırlıkça %8 olacak şekilde Çizelge 8.4' te belirtilen oranlarda farklı HALS'ler ve FR-1 katkısı ile hazırlanan karışımlar mikro harmanlayıcıya beslenerek LOI testlerine uygun kalıp numuneler elde edilmiştir.

Çizelge 8.4. Farklı HALS'ler ile hazırlanan HALS/FR-1//PP numunelerin kalıp kompozisyonları

Numune No.	PP (%)	FR-1 (%)	HALS-1 (%)	HALS-2 (%)	HALS-3 (%)	HALS-4 (%)	HALS-5 (%)
PPFH-1	92	7,5	0,5	-	-	-	-
PPFH-2	92	7,0	1,0	-	-	-	-
PPFH-3	92	6,5	1,5	-	-	-	-
PPFH-4	92	6,0	2,0	-	-	-	-
PPFH-5	92	5,5	2,5	-	-	-	-
PPFH-6	92	5,0	3,0	-	-	-	-
PPFH-7	92	7,5	-	0,5	-	-	-
PPFH-8	92	7,0	-	1,0	-	-	-
PPFH-9	92	6,5	-	1,5	-	-	-
PPFH-10	92	6,0	-	2,0	-	-	-
PPFH-11	92	5,5	-	2,5	-	-	-
PPFH-12	92	5,0	-	3,0	-	-	-
PPFH-13	92	7,5	-	-	0,5	-	-
PPFH-14	92	7,0	-	-	1,0	-	-
PPFH-15	92	6,5	-	-	1,5	-	-
PPFH-16	92	6,0	-	-	2,0	-	-
PPFH-17	92	5,5	-	-	2,5	-	-
PPFH-18	92	5,0	-	-	3,0	-	-
PPFH-19	92	7,5	-	-	-	0,5	-
PPFH-20	92	7,0	-	-	-	1,0	-
PPFH-21	92	6,5	-	-	-	1,5	-
PPFH-22	92	6,0	-	-	-	2,0	-
PPFH-23	92	5,5	-	-	-	2,5	-
PPFH-24	92	5,0	-	-	-	3,0	-
PPFH-25	92	7,5	-	-	-	-	0,5
PPFH-26	92	7,0	-	-	-	-	1,0
PPFH-27	92	6,5	-	-	-	-	1,5
PPFH-28	92	6,0	-	-	-	-	2,0
PPFH-29	92	5,5	-	-	-	-	2,5
PPFH-30	92	5,0	-	-	-	-	3,0

HALS/FR-1/PP numunelerinin LOI testlerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde FR-1 katkısı ile HALS-1 katkısının iki farklı toplam katkı oranında daha denenmesine karar verilmiştir. Toplam katkı oranları ağırlıkça %6 ve %10 olacak şekilde Çizelge 8.5'te belirtilen kompozisyonlarda HALS-1/FR-1/PP kalıp numuneleri üretilmiştir. Toplam katkı oranları ağırlıkça %6 ve %10 olacak şekilde üretilen numuneler haricinde içeriğindeki fosfor miktarı açısından FR-2 katkısıyla kıyaslanabilmesi adına %7 FR-1 ve %1,5 HALS-1 katkısı içeren PPFH-40 kodlu numune hazırlanmıştır.

Çizelge 8.5. *HALS-1/FR-1/PP numunelerin kalıp kompozisyonları*

Numune No.	PP (%)	FR-1 (%)	HALS-1 (%)
PPFH-31	94	5,5	0,5
PPFH-32	94	5,0	1,0
PPFH-33	94	4,5	1,5
PPFH-34	94	4,0	2,0
PPFH-35	94	3,5	2,5
PPFH-36	94	3,0	3,0
PPFH-37	90	8,0	2,0
PPFH-38	90	7,5	2,5
PPFH-39	90	7,0	3,0
PPFH-40	91	7,0	1,5

HALS/FR-1/PP numunelerinin LOI testi sonuçları değerlendirilmiş ve FR-1 katkısı ile HALS-1 ve HALS-3'ün sinerjik etki gösterdikleri belirlenmiş ve bu katkılar ile devam edilmesine karar verilmiştir. Bu doğrultuda toplam katkı oranı ağırlıkça %8 olacak şekilde HALS/FR-2/PP kalıp numunelerinin hazırlanmasına karar verilmiştir (Çizelge 8.6). Katkı oranı %8'lik numunelerin haricinde literatürde FR-2 ve HALS-1 katkısı ile yapılan bir çalışmadan [33] yola çıkarak %3,5 FR-2 ve %1,5 HALS-1 içeren PPFH-47 kodlu numune hazırlanmıştır.

Çizelge 8.6. *Farklı HALS'ler ile hazırlanan HALS/FR-2/PP numunelerin kalıp kompozisyonları*

Numune No.	PP (%)	FR-2 (%)	HALS-1 (%)	HALS-3 (%)
PPFH-41	92	7,5	0,5	-
PPFH-42	92	7,0	1,0	-
PPFH-43	92	6,5	1,5	-
PPFH-44	92	6,0	2,0	-
PPFH-45	92	5,5	2,5	-
PPFH-46	92	5,0	3,0	-
PPFH-47	95	3,5	1,5	-
PPFH-48	92	7,5	-	0,5
PPFH-49	92	7,0	-	1,0
PPFH-50	92	6,5	-	1,5
PPFH-51	92	6,0	-	2,0
PPFH-52	92	5,5	-	2,5
PPFH-53	92	5,0	-	3,0

Çalışmanın son aşamasında fosfor esaslı katkı ve UV stabilizatörlere nano-katkıların etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için elde edilen HALS/FR/PP numunelerinin LOI testleri ve termal analizlerinden elde edilen veriler değerlendirilmiş, HALS-1/FR-1/PP ve HALS-1/FR-2/PP numune kompozisyonlarına nano katkılar ilave edilmesine karar verilmiştir. Nano katkılı kalıp numunelerinin kompozisyonları Çizelge

8.7’de belirtilmiştir. Kullanılan katkıların toplam oranının %10’u geçmemesi hedeflenmiştir. Bununla birlikte FR-1 ve FR-2 katkılarının içerdikleri fosfor yüzdelikleri göz önünde bulundurulduğunda FR-1 katkısının masterbatch formunda olması nedeniyle karşılaştırma yapabilmek amacıyla ağırlıkça %7 oranında, FR-2 katkısının ise ağırlıkça %3,5 oranda kullanılmasına karar verilmiştir. HALS-1 katkısının ise optimum etki sağladığı oran %1,5 olarak belirlendiğinden her iki FR katkısıyla ağırlıkça %1,5 oranda HALS-1 kullanılmasına karar verilmiştir. Böylece nano-katkıların güç tutuşur sistem üzerindeki etkilerinin belirlenebilmesi için FR-1 ve HALS-1 içeren sistemlerde %8,5 FR-1/HALS-1 oranı sabit tutularak bu oran üzerine nano katkıları belirtilen oranlarda ilave edilmiştir. FR-2 ve HALS-1 içeren sistemlerde ise %5 FR-2/HALS-1 oranı sabit tutularak bu oran üzerine nano katkıları belirlenen oranlarda ilave edilmiştir.

Çizelge 8.7. Farklı nano-katkıları ile hazırlanan nano-katkı/HALS/FR/PP numunelerin kalıp kompozisyonları

Numune No	PP (%)	FR-1 (%)	FR-2 (%)	HALS-1 (%)	SiO ₂ (%)	CNT (%)	TiO ₂ (%)
PPFHN-1	91,0	7,0	-	1,5	0,5	-	-
PPFHN-2	90,5	7,0	-	1,5	1,0	-	-
PPFHN-3	90,0	7,0	-	1,5	1,5	-	-
PPFHN-4	91,0	7,0	-	1,5	-	0,5	-
PPFHN-5	90,5	7,0	-	1,5	-	1,0	-
PPFHN-6	90,0	7,0	-	1,5	-	1,5	-
PPFHN-7	91,0	7,0	-	1,5	-	-	0,5
PPFHN-8	90,5	7,0	-	1,5	-	-	1,0
PPFHN-9	90,0	7,0	-	1,5	-	-	1,5
PPFHN-10	94,5	-	3,5	1,5	0,5	-	-
PPFHN-11	94,0	-	3,5	1,5	1,0	-	-
PPFHN-12	93,5	-	3,5	1,5	1,5	-	-
PPFHN-13	94,5	-	3,5	1,5	-	0,5	-
PPFHN-14	94,0	-	3,5	1,5	-	1,0	-
PPFHN-15	93,5	-	3,5	1,5	-	1,5	-
PPFHN-16	94,5	-	3,5	1,5	-	-	0,5
PPFHN-17	94,0	-	3,5	1,5	-	-	1,0
PPFHN-18	93,5	-	3,5	1,5	-	-	1,5

PP içerisine katkılan FR, HALS ve nano katkıların PP’nin ısı salınımı ve duman üretimi üzerine etkilerini incelemek amacıyla konik kalorimetre testleri yapılması planlanmıştır. LOI testleri için hazırlanmış numunelerin LOI ve termal analiz sonuçları incelendiğinde Çizelge 8.8’de belirtilen numuneler için konik kalorimetre testi yapılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 8.8. Konik kalorimetre testi için hazırlanan numunelerin kalıp kompozisyonları

Numune No	PP (%)	FR-2 (%)	HALS-1 (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)
RefPP	100,0	-	-	-	-
PPFH-47	95,0	3,5	1,5	-	-
PPFHN-10	94,5	3,5	1,5	0,5	-
PPFHN-11	94,0	3,5	1,5	1,0	-
PPFHN-12	93,5	3,5	1,5	1,5	-
PPFHN-16	94,5	3,5	1,5	-	0,5
PPFHN-17	94,0	3,5	1,5	-	1,0
PPFHN-18	93,5	3,5	1,5	-	1,5

8.3 Katkılı Polipropilen Kalıplara Uygulanan Testler

Çalışma kapsamında kullanılan katkıların PP'nin termal bozunması ve yanma davranışları üzerine etkilerini incelemek amacıyla TG analizi, LOI ve konik kalorimetre testleri yapılmıştır. Yapılan testlerde kullanılan parametreler aşağıda açıklanmıştır.

8.3.1 Limit oksijen indeks (LOI) testi

Enjeksiyon kalıplama ile elde edilen katkılı PP kalıp numunelerin limit oksijen indeks değerleri ASTM D2863-10 test standardına göre LOI test cihazında (Concept Equipment, UK) ölçülmüştür. Kalıplar 80 mm x 10 mm x 4 mm ebatlarında hazırlanmıştır. Test öncesinde numuneler en az 24 saat boyunca 20 °C, %50 nem ortamına sahip iklimlendirme kabininde (Binder, Almanya) kondisyonlanmıştır.

8.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Katkılı polipropilen kalıpların ısı davranışları eş zamanlı termal analiz cihazı ile (SDT Q600, TA Instruments, ABD), açık bir alümina pan içerisine yaklaşık olarak 10 mg örnek yerleştirilerek 100 ml/dk azot akışı altında, 10°C/dk ısıtma hızında 800°C'ye kadar ısıtılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Universal Analysis 2000 yazılımı kullanılarak (TA Instruments, ABD) yorumlanmıştır.

8.3.3 Konik kalorimetre testi (CCT)

Çizelge 8.8'de belirtilen kompozisyonlarda hazırlanan numunelerin ısı salınım hızı pik değeri (PHRR), toplam ısı salınım (THR) ve toplam duman üretimi (TSP) gibi yanıcılık parametreleri konik kalorimetre test cihazı (Fire Testing Technology, UK) ile

ölçülmüştür. 100 mm x 100 mm x 3 mm ölçülerinde hazırlanan numuneler 24 saat boyunca 20°C, %50 nem ortamına sahip iklimlendirme kabininde (Binder, Almanya) kondisyonlanmış ve ardından test sırasında PP'nin damlamasını önlemek amacıyla alüminyum folyodan hazırlanan tepsiler içerisine yerleştirilmiştir. Testler ISO 5660 test standardına göre 35 kW/m² ısı akısı altında gerçekleştirilmiştir.

8.3.4 Eş zamanlı termal analiz (STA) – FTIR analizi

Termal analiz sırasında gaz fazı ayrışma ürünlerinin analizi için eş zamanlı termal analiz cihazı (SDT Q600, TA Instruments, ABD) ile FTIR spektrometre (Cary 660, Agilent Technologies, ABD) ile birleştirilmiştir. Eş zamanlı termal analiz cihazında azot akışı altında oluşan gaz fazı ayrışma ürünleri ısıtılmış bir transfer hattı yardımıyla FTIR gaz hücresine aktarılmıştır. Termal analiz cihazından aktarılan gazların yoğunlaşmasını önlemek adına hem transfer hattı hem de FTIR gaz hücresi bir kontrol ünitesi (Redshift, İtalya) yardımıyla 230°C'ye ısıtılmıştır. FTIR spektrumları 4000-400 nm⁻¹ dalga boyu aralığı üzerinde ve 8 cm⁻¹ optik çözünürlükte toplanmıştır.

9. BULGULAR

Çalışma kapsamında yapılan test ve analizlerden elde edilen bulgular aşağıda başlıklar halinde sunulmuştur.

9.1 Limit Oksijen İndeks (LOI) Testi Sonuçları

Fosfor esaslı FR-1 ve FR-2 güç tutuşur katkılarının polipropilenin yanma davranışlarına etkisini incelemek amacıyla yapılan LOI testi sonuçları Çizelge 9.1’de sunulmuştur.

Çizelge 9.1. FR/PP numunelerinin LOI değerleri

Numune No.	PP (%)	FR-1 (%)	FR-2 (%)	LOI (%)
PPRef	100,0	-	-	19,03
PPF-1	98,0	2,0	-	20,80
PPF-2	96,0	4,0	-	21,80
PPF-3	94,0	6,0	-	23,20
PPF-4	93,0	7,0	-	23,51
PPF-5	92,0	8,0	-	23,80
PPF-6	90,0	10,0	-	24,80
PPF-7	98,0	-	2,0	21,43
PPF-8	96,0	-	4,0	21,58
PPF-9	95,0	-	5,0	21,70
PPF-10	94,0	-	6,0	22,48
PPF-11	92,0	-	8,0	22,71
PPF-12	90,0	-	10,0	23,51

Yapılan LOI testleri sonucunda katkısız PP numunesinin LOI değeri %19,03 olarak belirlenmiştir. Polipropilene FR katkıları eklendiğinde ise artan katkı oranıyla birlikte FR/PP numunelerin LOI değerlerinde de bir artış gözlemlenmiştir. FR-1’in kullanıldığı numunelerde en yüksek LOI değeri %10 katkı oranında (%24,80) elde edilmiş ve katkısız polipropilenin LOI değerinde %5’lik bir artış sağlanmıştır. FR-2’nin kullanıldığı numunelerde de en yüksek LOI değeri %10 katkılı numuneden (%23,51) elde edilmiş ve katkısız PP’nin LOI değeri yaklaşık olarak %4,5 oranında artmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında fosfor esaslı katkılarla birlikte kullanılan farklı HALS’lerin güç tutuşurluk üzerine etkilerinin incelenmesi için hazırlanmış olan numunelerinin LOI testi sonuçları Çizelge 9.2’de sunulmuştur.

Çizelge 9.2. HALS/FR-1/PP numunelerinin LOI değerleri

Numune No.	PP (%)	FR-1 (%)	HALS-1 (%)	HALS-2 (%)	HALS-3 (%)	HALS-4 (%)	HALS-5 (%)	LOI (%)
PPFH-1	92,0	7,5	0,5	-	-	-	-	24,41
PPFH-2	92,0	7,0	1,0	-	-	-	-	24,60
PPFH-3	92,0	6,5	1,5	-	-	-	-	24,77
PPFH-4	92,0	6,0	2,0	-	-	-	-	24,94
PPFH-5	92,0	5,5	2,5	-	-	-	-	24,90
PPFH-6	92,0	5,0	3,0	-	-	-	-	24,53
PPFH-7	92,0	7,5	-	0,5	-	-	-	23,90
PPFH-8	92,0	7,0	-	1,0	-	-	-	24,10
PPFH-9	92,0	6,5	-	1,5	-	-	-	24,35
PPFH-10	92,0	6,0	-	2,0	-	-	-	24,15
PPFH-11	92,0	5,5	-	2,5	-	-	-	24,25
PPFH-12	92,0	5,0	-	3,0	-	-	-	24,12
PPFH-13	92,0	7,5	-	-	0,5	-	-	24,45
PPFH-14	92,0	7,0	-	-	1,0	-	-	24,71
PPFH-15	92,0	6,5	-	-	1,5	-	-	24,15
PPFH-16	92,0	6,0	-	-	2,0	-	-	24,21
PPFH-17	92,0	5,5	-	-	2,5	-	-	24,21
PPFH-18	92,0	5,0	-	-	3,0	-	-	24,21
PPFH-19	92,0	7,5	-	-	-	0,5	-	23,31
PPFH-20	92,0	7,0	-	-	-	1,0	-	23,35
PPFH-21	92,0	6,5	-	-	-	1,5	-	23,27
PPFH-22	92,0	6,0	-	-	-	2,0	-	22,87
PPFH-23	92,0	5,5	-	-	-	2,5	-	22,43
PPFH-24	92,0	5,0	-	-	-	3,0	-	22,10
PPFH-25	92,0	7,5	-	-	-	-	0,5	23,97
PPFH-26	92,0	7,0	-	-	-	-	1,0	23,49
PPFH-27	92,0	6,5	-	-	-	-	1,5	23,25
PPFH-28	92,0	6,0	-	-	-	-	2,0	22,83
PPFH-29	92,0	5,5	-	-	-	-	2,5	22,31
PPFH-30	92,0	5,0	-	-	-	-	3,0	22,11

Yapılan LOI testleri sonunda hem farklı HALS'lerin etkileri hem de HALS'lerin farklı oranlardaki etkileri incelenebilmiştir. Elde edilen sonuçlar %8 FR-1 katkılı FR-1/PP numunenin LOI değeriyle karşılaştırıldığında HALS-4 ve HALS-5 katkılarının FR-1/PP sistemin LOI değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte HALS-1, HALS-2 ve HALS-3 katkılarının diğer HALS katkılarına nazaran daha etkili sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. İlk üç HALS katkısı kendi arasında değerlendirildiğinde ise en iyi LOI değerleri %2 HALS-1, %6 FR-1 katkısı içeren PPFH-4 kodlu numunede elde edilmiştir.

HALS-1 katkısının daha iyi sonuçlar vermesi nedeniyle farklı katkı oranlarında denenmek üzere hazırlanan %6 ve %10'luk numunelerin LOI değerleri ise Çizelge 9.3'te sunulmuştur.

Çizelge 9.3. HALS-1/FR-1/PP numunelerinin LOI değerleri

Numune No.	PP (%)	FR-1 (%)	HALS-1 (%)	LOI (%)
PPFH-31	94,0	5,5	0,5	23,65
PPFH-32	94,0	5,0	1,0	24,25
PPFH-33	94,0	4,5	1,5	24,47
PPFH-34	94,0	4,0	2,0	24,52
PPFH-35	94,0	3,5	2,5	23,51
PPFH-36	94,0	3,0	3,0	23,50
PPFH-37	90,0	8,0	2,0	25,70
PPFH-38	90,0	7,5	2,5	25,30
PPFH-39	90,0	7,0	3,0	25,30
PPFH-40	91,5	7,0	1,5	25,10

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde toplam katkı oranı %6 olacak şekilde hazırlanan numunelerin PP'nin LOI değerlerini %8'lik numuneler kadar yükseltmediği görülmüştür. Ancak toplam katkı oranı %10 olacak şekilde hazırlanan numunelerde LOI değeri %25,70'e kadar ulaşmıştır. %7 FR-1 ve %1,5 HALS-1 katkısı içeren PPFH-40 kodlu numunede ise LOI değeri %25,10 olarak belirlenmiştir.

FR-2 fosfor esaslı katkı ile HALS'lerin etkileşimlerini incelemek için hazırlanan numunelerin LOI testi sonuçları Çizelge 9.4'te sunulmuştur.

Çizelge 9.4. HALS/FR-2/PP numunelerinin LOI değerleri

Numune No.	PP (%)	FR-2 (%)	HALS-1 (%)	HALS-3 (%)	LOI (%)
PPFH-41	92,0	7,5	0,5	-	24,29
PPFH-42	92,0	7,0	1,0	-	26,30
PPFH-43	92,0	6,5	1,5	-	26,90
PPFH-44	92,0	6,0	2,0	-	27,57
PPFH-45	92,0	5,5	2,5	-	27,00
PPFH-46	92,0	5,0	3,0	-	27,10
PPFH-47	95,0	3,5	1,5	-	24,99
PPFH-48	92,0	7,5	-	0,5	22,70
PPFH-49	92,0	7,0	-	1,0	22,51
PPFH-50	92,0	6,5	-	1,5	22,49
PPFH-51	92,0	6,0	-	2,0	22,49
PPFH-52	92,0	5,5	-	2,5	22,70
PPFH-53	92,0	5,0	-	3,0	22,60

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda HALS-3 katkısının FR-2 katkısı ile FR-1 katkısında olduğu kadar etkili bir sonuç vermediği gözlemlenmiştir. Toplam katkı oranı %8 olacak şekilde HALS-1 ile kullanılan FR-2 katkısının LOI değerini oldukça yükselttiği gözlemlenmiştir. Özellikle PPFH-44 kodlu numunede LOI değeri %27,57'ye

kadar yükselmiştir. %3,5 FR-2 ve %1,5 HALS-1 içeren PPFH-47 kodlu numunede ise LOI değeri %24,99 olarak belirlenmiştir.

Bu aşama sonucunda FR katkılarıyla birlikte kullanılan HALS-1 katkısının %2 katkı oranına kadar LOI değerinde artış sağladığı ancak %2'den fazla oranda kullanıldığında ise literatürde [78, 84, 88] belirtildiği gibi LOI değerinde azalmaya sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Nano katkıların PP'nin yanma davranışı üzerine etkilerini incelemek için Çizelge 8.7'de belirtilen oranlarda hazırlanmış Nano-katkı/HALS-1/FR/PP numunelerin LOI sonuçları Çizelge 9.5'te sunulmuştur.

Çizelge 9.5. Nano-katkı/HALS-1/FR/PP numunelerin LOI değerleri

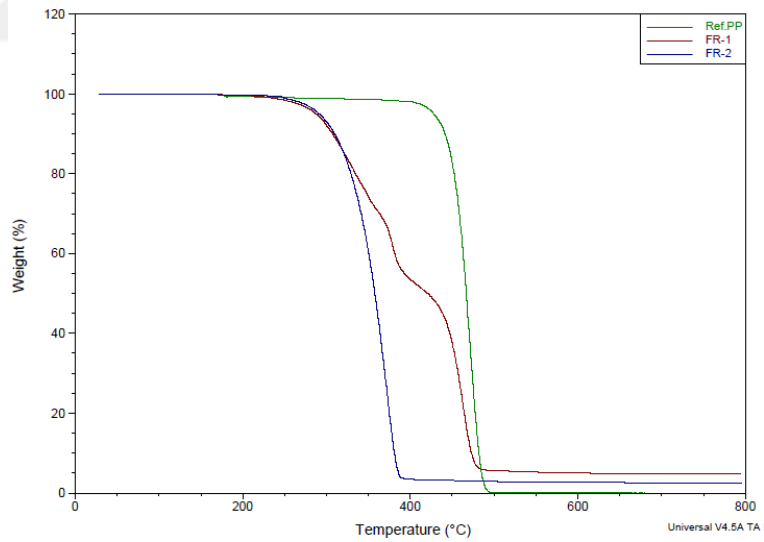
Numune No	PP (%)	FR-1 (%)	FR-2 (%)	HALS-1 (%)	SiO ₂ (%)	CNT (%)	TiO ₂ (%)	LOI (%)
PPFHN-1	91,0	7,0	-	1,5	0,5	-	-	25,20
PPFHN-2	90,5	7,0	-	1,5	1,0	-	-	25,30
PPFHN-3	90,0	7,0	-	1,5	1,5	-	-	25,51
PPFHN-4	91,0	7,0	-	1,5	-	0,5	-	19,29
PPFHN-5	90,5	7,0	-	1,5	-	1,0	-	19,30
PPFHN-6	90,0	7,0	-	1,5	-	1,5	-	19,30
PPFHN-7	91,0	7,0	-	1,5	-	-	0,5	25,10
PPFHN-8	90,5	7,0	-	1,5	-	-	1,0	25,90
PPFHN-9	90,0	7,0	-	1,5	-	-	1,5	25,10
PPFHN-10	94,5	-	3,5	1,5	0,5	-	-	25,29
PPFHN-11	94,0	-	3,5	1,5	1,0	-	-	25,69
PPFHN-12	93,5	-	3,5	1,5	1,5	-	-	25,61
PPFHN-13	94,5	-	3,5	1,5	-	0,5	-	23,03
PPFHN-14	94,0	-	3,5	1,5	-	1,0	-	20,09
PPFHN-15	93,5	-	3,5	1,5	-	1,5	-	19,90
PPFHN-16	94,5	-	3,5	1,5	-	-	0,5	25,45
PPFHN-17	94,0	-	3,5	1,5	-	-	1,0	26,25
PPFHN-18	93,5	-	3,5	1,5	-	-	1,5	26,23

Nano-SiO₂ katkısının HALS-1/FR-1'li ve HALS-1/FR-2'li sistemlerin her ikisinde de LOI değerini artıran katkı oranlarında artırdığı görülmüştür. %1,5 katkı oranında az da olsa bir düşüş gözlemlenmiş bu durumun nano-SiO₂ katkısının polimer içerisinde aglomerasyonu nedeniyle oluşabileceği değerlendirilmiştir. Ancak %1 katkı oranında nano-SiO₂ kullanılmasıyla birlikte PPFH-40 kodlu numunenin LOI değeri %25,10'dan %25,30'a yükselmiştir. PPFH-47 kodlu numunenin LOI değeri ise %24,99'dan %25,69'a yükselmiştir. Nano-TiO₂ katkısının HALS-1/FR-1 katkılı sistemlerde LOI değerini sadece %1 katkı oranında kullanıldığında artırdığı gözlemlenmiştir. %0,5 ve %1,5 katkı

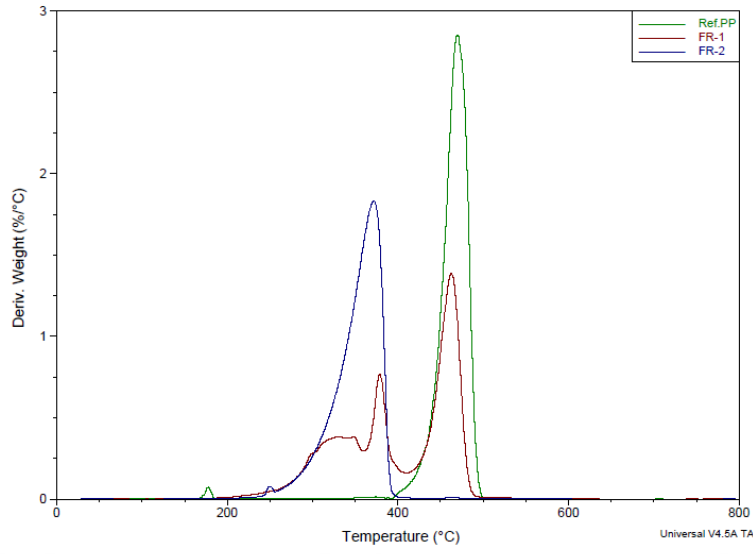
oranlarında HALS-1/FR-1 katkıli numunelerin LOI değerlerinde herhangi bir artış gözlemlenmemiştir. HALS-1/FR-2 katkıli sistemde ise nano-TiO₂ katkısının kullanılmasıyla artan katkı oranlarında LOI değerinde artış sağladığı gözlemlenmiştir. %1 katkı oranında nano-TiO₂ kullanılmasıyla PPFH-47 kodlu numunenin LOI değeri %26,25'e kadar yükselmiştir. Karbon nanotüp katkıli kalıplarda ise diğer iki katkının aksine her iki fosfor katkıli istemde de artan katkı oranlarında LOI değerinde bir düşüş gözlemlenmiştir. HALS-1/FR-1 katkıli numunelerde LOI değeri %19,30'a kadar, HALS-1/FR-2 katkıli numunelerde ise LOI değeri %19,90'a kadar gerilemiştir.

9.2 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Çalışma kapsamında kullanılan fosfor esaslı FR katkıların termal analiz grafikleri Şekil 9.1 ve Şekil 9.2'de sunulmuştur. FR-1 katkısı masterbatch formatında olduğu için iki basamakta termal bozunmaya uğrarken FR-2 katkısı tek basamakta termal bozunmaya uğramıştır.



Şekil 9.1. RefPP ve FR katkılarının TGA eğrileri



Şekil 9.2. RefPP ve FR katkılarının DTG eğrileri

FR katkılarının %10 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değerleri ($T_{\%10}$), %50 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değeri ($T_{\%50}$), maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değerleri (T_{DTGmax}), 500°C ve 700°C'deki kalan kütle miktarları Çizelge 9.6'da sunulmuştur.

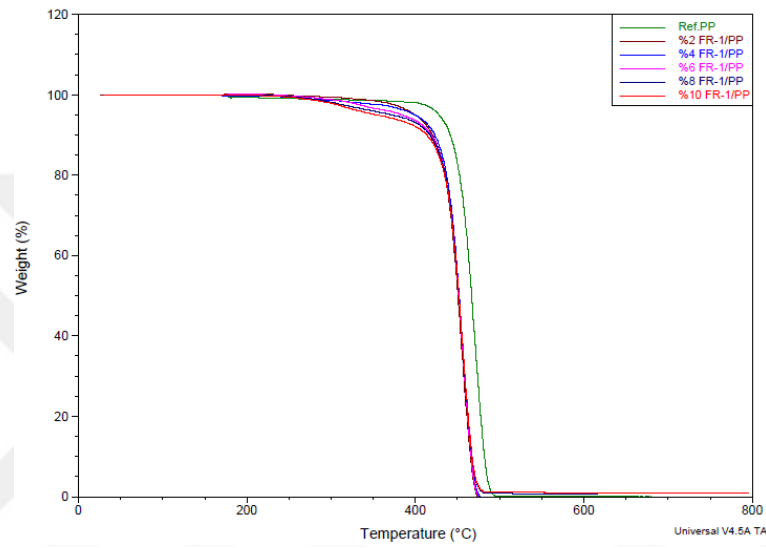
Çizelge 9.6. RefPP ve FR katkılarının termogravimetrik analiz sonuçları

Numune No	$T_{(\%10)}$	$T_{(\%50)}$	$T_{(DTGmax)}$	500°C'de kalan kütle (%)	700°C'de kalan kütle (%)
RefPP	441,41	466,93	469,73	0,00	0,00
FR-1	307,42	420,86	378,86-463,42	5,62	4,93
FR-2	309,76	357,80	372,36	2,87	2,62

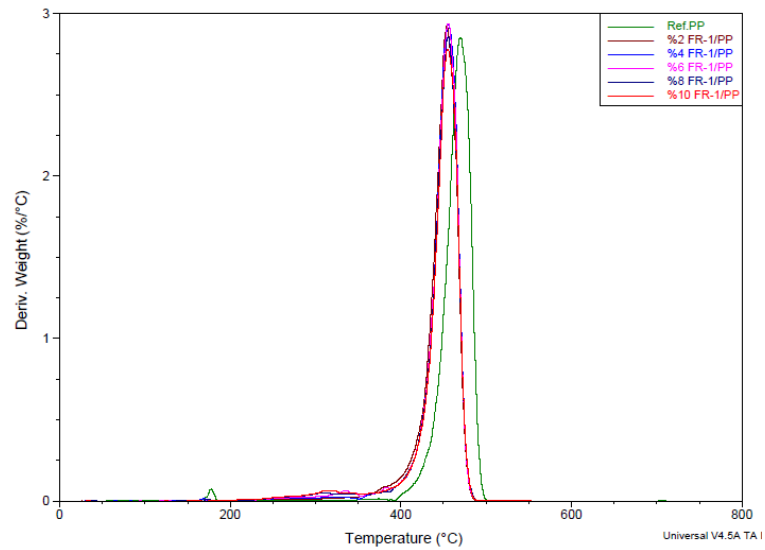
Çizelge 9.6 incelendiğinde her iki FR katkısının da bozunmaya başlama sıcaklıklarının birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Masterbatch formatında olan FR-1 katkısında gerçekleşen iki adımlı bozunmanın ilk basamağında fosforlu katkının bozunduğu düşünülmektedir. Çünkü TGA eğrisinde bozunmaya başlama sıcaklıkları ve DTG eğrisinde oluşturdukları maksimum pik sıcaklıkları her iki FR katkısında da birbirine çok yakındır. İkinci aşamada ise taşıyıcı polimer bozunmuştur. İkinci aşamanın TGA eğrisinde bozunma başlangıç sıcaklığı ve DTG eğrisindeki ikinci pik sıcaklığı RefPP'nin sıcaklık değerleriyle paraleldir. Bu da taşıyıcı polimerin PP olduğunu doğrulamaktadır. Bunlara ek olarak FR katkıların RefPP'nin bozunma sıcaklığından daha

düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu durum FR katkıların PP/FR sistemlerinde PP'den önce bozunmaya başlayarak PP'nin termal bozunumu üzerinde etki yapabileceğini göstermektedir.

FR-1 katkısının farklı oranlarla PP içerisine katkılандırılmasıyla hazırlanan numunelerin termal analiz grafikleri Şekil 9.3 ve Şekil 9.4'te sunulmuştur.



Şekil 9.3. FR-1/PP numunelerinin TGA eğrileri



Şekil 9.4. FR-1/PP numunelerinin DTG eğrileri

FR-1 katkılı PP numunelerin %10 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değerleri ($T_{\%10}$), %50 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değeri ($T_{\%50}$), maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değerleri (T_{DTGmax}), 500°C ve 700°C'deki kalan kütle miktarları Çizelge 9.7'de sunulmuştur.

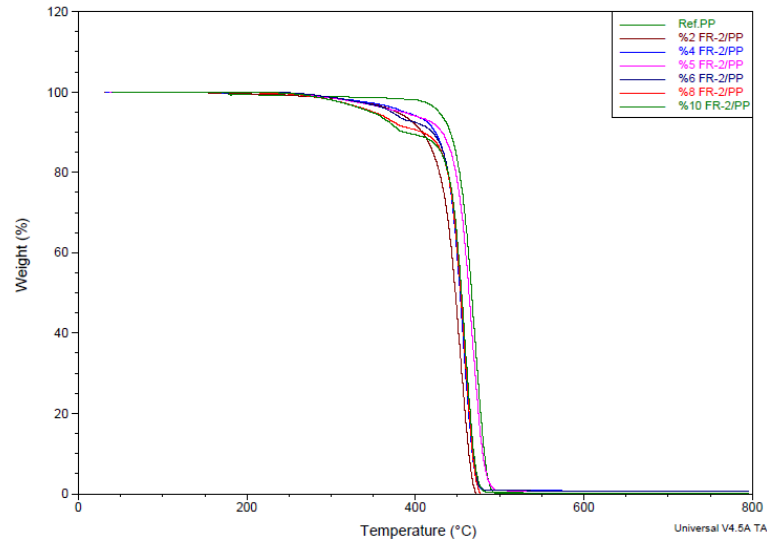
Çizelge 9.7. FR-1 katkılı PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune No	$T_{(\%10)}$	$T_{(\%50)}$	$T_{(DTGmax)}$	500°C'de kalan kütle (%)	700°C'de kalan kütle (%)
RefPP	441,41	466,93	469,73	0,00	0,00
PPF-1	420,44	450,71	454,31	0,00	0,00
PPF-2	423,09	452,09	456,26	0,00	0,00
PPF-3	418,81	451,55	456,91	0,00	0,00
PPF-5	417,33	451,82	456,26	0,77	0,76
PPF-6	413,48	451,82	454,96	1,09	1,00

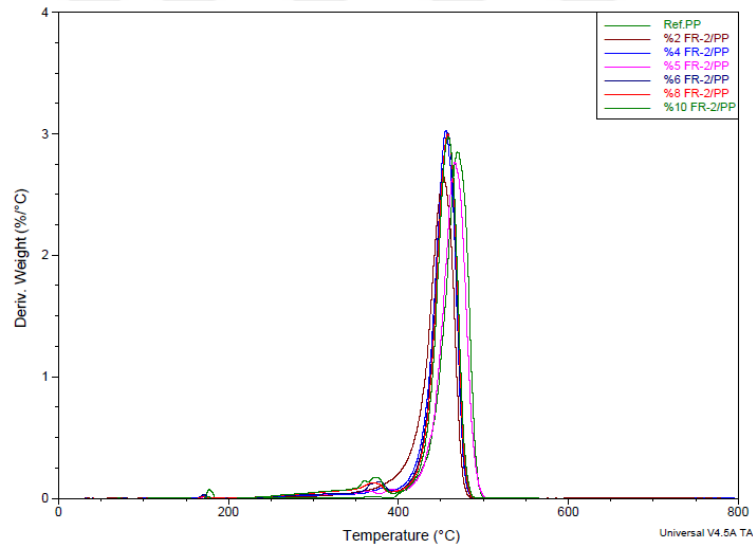
FR-1 katkılı numunelerin termal bozunmaya başlama sıcaklık değerleri RefPP'nin bozunmaya başlama sıcaklığından daha düşük çıkmıştır. DTG eğrilerinde ise FR-1 katkılı PP numunelerin pik oluşum sıcaklık değerleri RefPP numunesinin pik oluşum sıcaklık değerinden daha düşük çıkmıştır. FR-1 katkısının daha düşük sıcaklıklarda bozunarak PP'nin bozunma davranışını olumlu yönde değiştirdiği değerlendirilmiştir. Analiz sonunda RefPP'den geriye herhangi bir kalıntı kalmazken PP içerisine artan orarlarda katkılanırılan FR-1 katkısı ile analiz sonunda az da olsa kalıntı elde edilebilmiştir.

FR-2 katkısının farklı oranlarla PP içerisine katkılanırılmasıyla hazırlanan numunelerin termal analiz grafikleri Şekil 9.5 ve Şekil 9.6'da sunulmuştur.

FR-2 katkılı PP numunelerin %10 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değerleri ($T_{\%10}$), %50 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değeri ($T_{\%50}$), maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değerleri (T_{DTGmax}), 500°C ve 700°C'deki kalan kütle miktarları Çizelge 9.8'de sunulmuştur



Şekil 9.5. FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri



Şekil 9.6. FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri

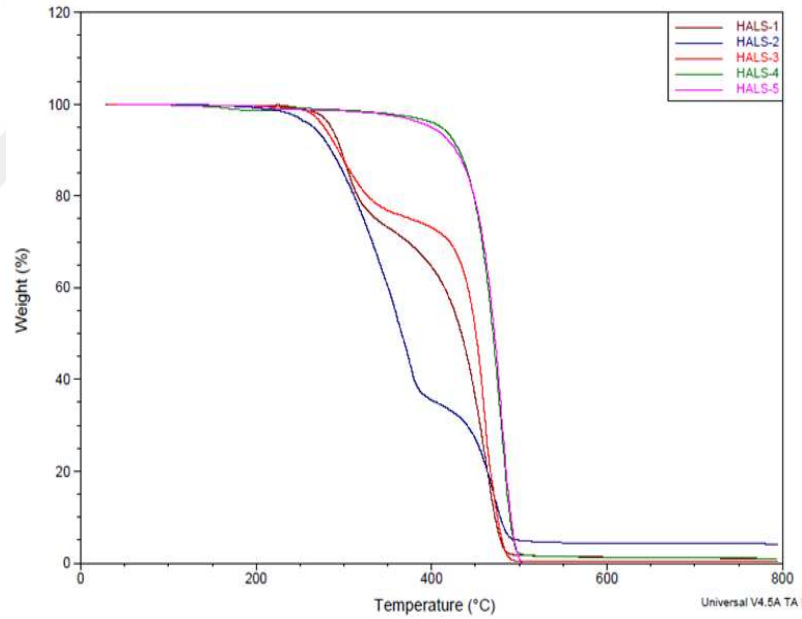
Çizelge 9.8. FR-2 katkılı PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune No	T _(%10)	T _(%50)	T _(DTGmax)	500°C'de kalan kütle (%)	700°C'de kalan kütle (%)
RefPP	441,41	466,93	469,73	0,00	0,00
PPF-7	408,13	447,55	452,36	0,00	0,00
PPF-8	423,88	453,13	456,26	0,81	0,68
PPF-9	421,67	453,72	456,67	0,78	0,67
PPF-10	420,36	453,78	458,87	0,79	0,71
PPF-11	408,20	453,96	458,87	0,79	0,73
PPF-12	386,61	454,96	458,87	0,77	0,69

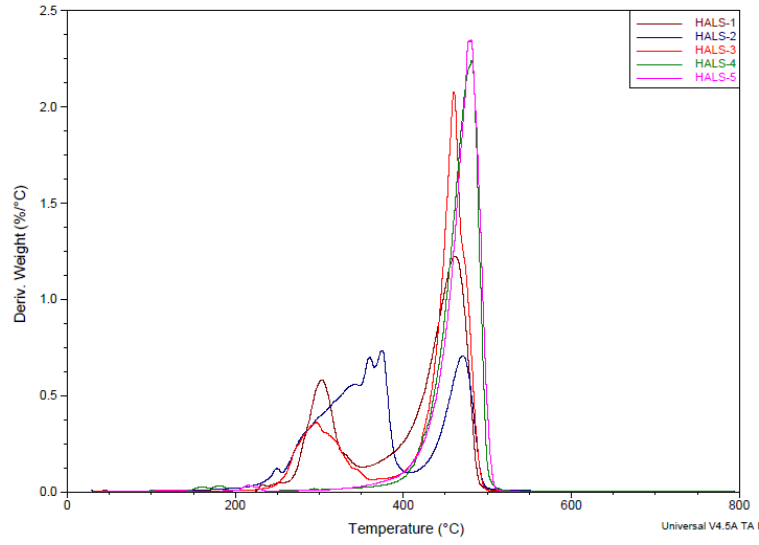
FR-2 katkılı numunelerin termal bozunmaya başlama sıcaklık değerleri RefPP'nin bozunmaya başlama sıcaklığından daha düşük çıkmıştır. FR-2 katkısının daha düşük sıcaklıklarda bozunarak PP'nin bozunma davranışını olumlu yönde değiştirdiği değerlendirilmiştir. Analiz sonunda RefPP'den geriye herhangi bir kalıntı kalmazken PP içerisine artan oranlarda katkılanırılan FR-2 katkısı ile analiz sonunda az da olsa kalıntı elde edilebilmiştir.

FR katkıların RefPP'nin bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bozunarak PP'nin termal bozunmasına etki etmesi gaz fazında, analiz sonunda kalıntı oluşturmaları ise katı fazda da etkinlik gösterebileceği sonucuna ulaştırmıştır.

Çalışma kapsamında kullanılan UV koruyucu HALS katkıların termal analiz grafikleri Şekil 9.7 ve Şekil 9.8'de sunulmuştur.



Şekil 9.7. HALS katkılarının TGA eğrileri



Şekil 9.8. HALS katkılarının DTG eğrileri

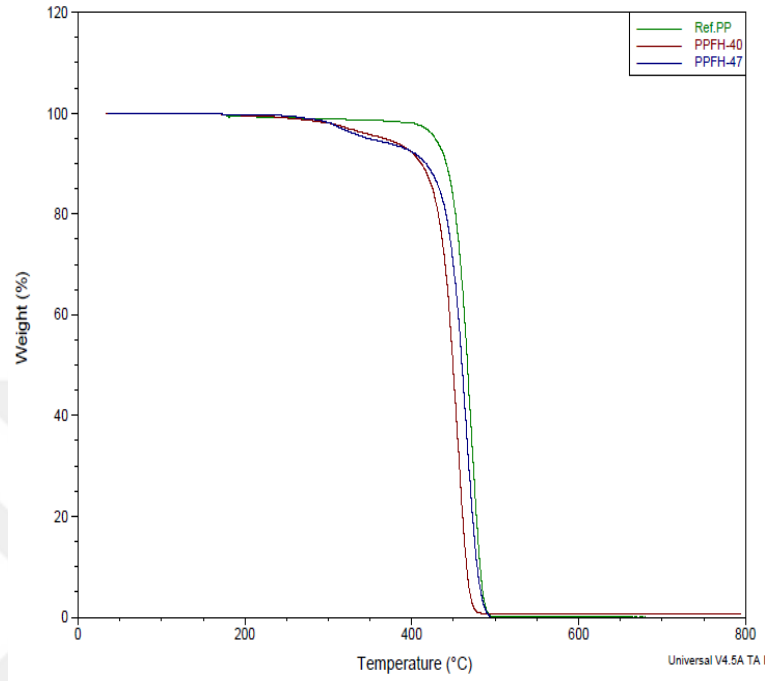
UV koruyucu HALS'lerin %10 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değerleri ($T_{\%10}$), %50 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değeri ($T_{\%50}$), maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değerleri (T_{DTGmax}), 500°C ve 700°C'deki kalan kütle miktarları Çizelge 9.9'de sunulmuştur.

Çizelge 9.9. HALS katkılarının termogravimetrik analiz sonuçları

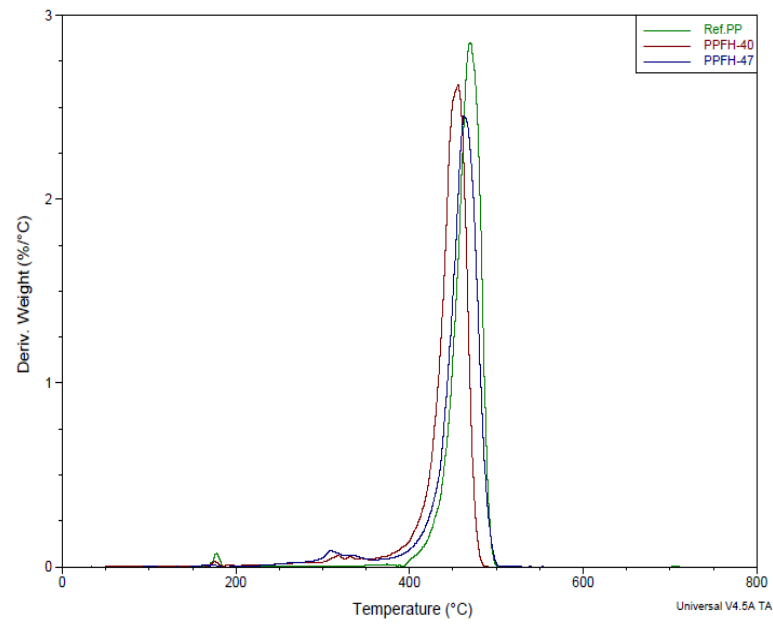
Numune No	$T_{(\%10)}$	$T_{(\%50)}$	$T_{(DTGmax)}$	500°C'de kalan kütle (%)	700°C'de kalan kütle (%)
RefPP	441,41	466,93	469,73	0,00	0,00
HALS-1	296,87	434,08	302,74-461,69	1,71	1,11
HALS-2	285,35	365,95	374,52-470,77	4,92	4,20
HALS-3	293,52	450,67	297,55-461,47	0,44	0,39
HALS-4	431,49	470,05	481,46	1,98	1,12
HALS-5	427,84	471,79	480,69	0,00	0,00

HALS-1, HALS-2 ve HALS-3'ün termal bozunumu Şekil 9.7'de görüldüğü gibi iki adımda gerçekleşmiştir. Diğer HALS katkıları ise tek adımda bozunmaya uğramıştır. Bununla birlikte özellikle HALS-1, HALS-2 ve HALS-3 olmak üzere bütün HALS katkılarının RefPP'nin bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı gözlemlenmiştir. FR katkılarda olduğu gibi HALS-1, HALS-2 ve HALS-3'ün erken bozunmaya başlama davranışının PP'nin bozunma mekanizmasına gaz fazında etki edebileceklerini düşündürmüştür.

Çalışma kapsamında hazırlanan %1,5 HALS-1 katkılı PPFH-40 ve PPFH-47 numunelerin termal analiz grafikleri Şekil 9.9 ve Şekil 9.10’da sunulmuştur.



Şekil 9.9. %1,5 HALS-1 katkılı FR-1/PP ve FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri



Şekil 9.10. %1,5 HALS-1 katkılı FR-1/PP ve FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri

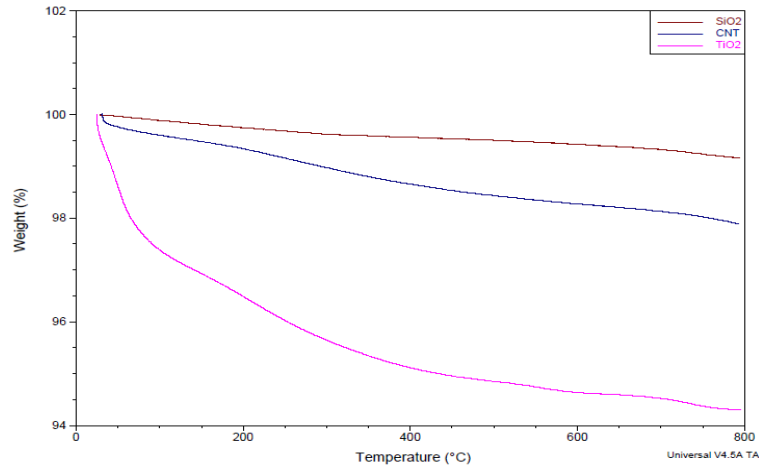
%1,5 HALS-1 katkılı PPFH-40 ve PPFH-47 numunelerinin %10 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değerleri ($T_{\%10}$), %50 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değeri ($T_{\%50}$), maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değerleri (T_{DTGmax}), 500°C ve 700°C'deki kalan kütle miktarları Çizelge 9.10'da sunulmuştur.

Çizelge 9.10. %1,5 HALS-1 katkılı FR-1/PP ve FR-2/PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune No	$T_{(\%10)}$	$T_{(\%50)}$	$T_{(DTGmax)}$	500°C'de kalan kütle (%)	700°C'de kalan kütle (%)
RefPP	441,41	466,93	469,73	0,00	0,00
PPFH-40	411,53	449,45	456,26	0,72	0,67
PPFH-47	416,93	460,31	462,77	0,00	0,00

Çizelge 9.10'da sunulmuş olan termal analiz sonuçları incelendiğinde numunelerde kullanılan %1,5 HALS-1 katkısının RefPP'nin termal bozunma sıcaklık değerlerini düşürerek TGA ve DTG eğrilerini sola kaydardığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda HALS-1 katkısının da FR katkıları gibi polimerin bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlayarak polimerin bozunması sırasında açığa çıkabilecek serbest radikallere etki edebileceği ve böylece gaz fazında etkinlik göstererek polimerin bozunma davranışını olumlu yönde değiştirebileceği düşünülmüştür. Buna ek olarak kullanılan HALS-1 katkısının, sadece FR katkılı PP numunelerin termal bozunma sıcaklıklarında da yaklaşık olarak 6-7°C'lik bir düşüşe neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum literatürde belirtildiği şekilde [13, 14, 87, 88] HALS-1 katkısının FR katkılarıyla sinerjik etki yaratarak gaz fazı aktivitesini artırabileceği şeklinde değerlendirilmiştir.

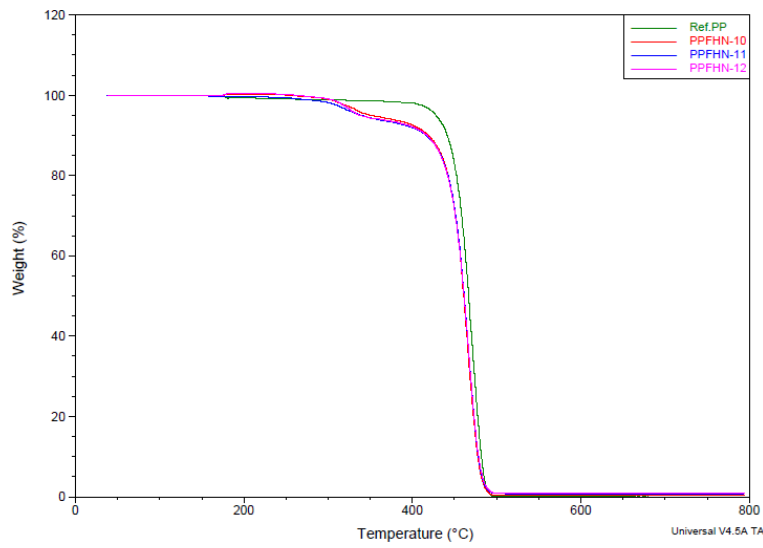
Çalışma kapsamında kullanılan nano-katkıların termal analiz grafikleri Şekil 9.11'de sunulmuştur.



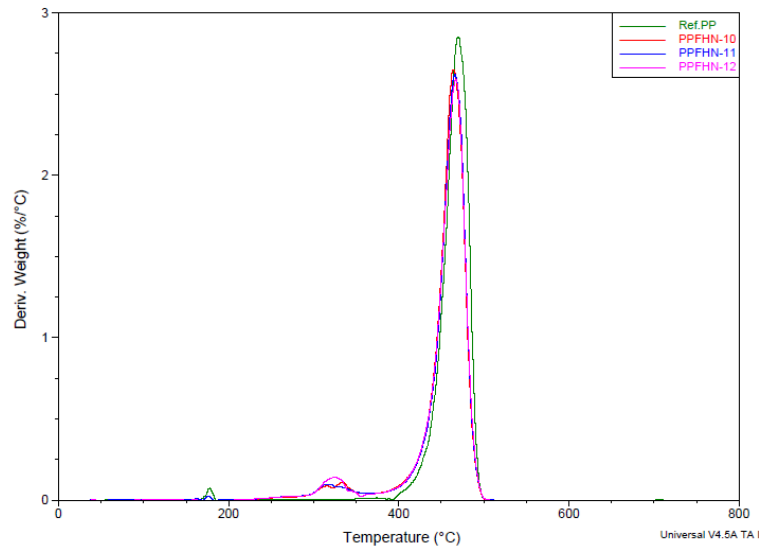
Şekil 9.11. Nano-katkıların TGA eğrileri

Kullanılan nano-katkıların termal olarak son derece kararlı yapıda oldukları gözlemlenmiştir. TG analizinde 800°C'ye kadar ısıtıldıklarında diğer katkılar gibi belirgin bir kütle kaybı yaşanmamıştır. Analiz sonunda en fazla kütle kaybı (%5,6) TiO₂ katkısında gerçekleşmiştir.

Çalışma kapsamında nano katkılarının PP'nin termal bozunma davranışı üzerine etkilerini incelemek için hazırlanan nano-SiO₂ içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin termal analiz grafikleri Şekil 9.12 ve Şekil 9.13'te sunulmuştur.



Şekil 9.12. Nano-SiO₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri



Şekil 9.13. Nano-SiO₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri

Nano-SiO₂ içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin %10 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değerleri ($T_{\%10}$), %50 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değeri ($T_{\%50}$), maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değerleri (T_{DTGmax}), 500°C ve 700°C'deki kalan kütle miktarları Çizelge 9.11'de sunulmuştur.

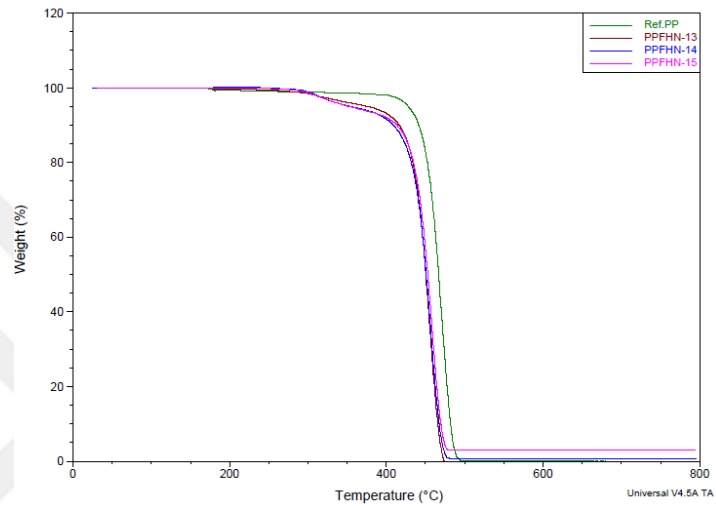
Çizelge 9.11. Nano-SiO₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune No	$T_{(\%10)}$	$T_{(\%50)}$	$T_{(DTGmax)}$	500°C'de kalan kütle (%)	700°C'de kalan kütle (%)
RefPP	441,41	466,93	469,73	0,00	0,00
PPFHN-10	418,97	461,00	464,31	0,31	0,28
PPFHN-11	416,52	461,66	466,25	0,76	0,69
PPFHN-12	417,09	461,44	466,90	0,94	0,88

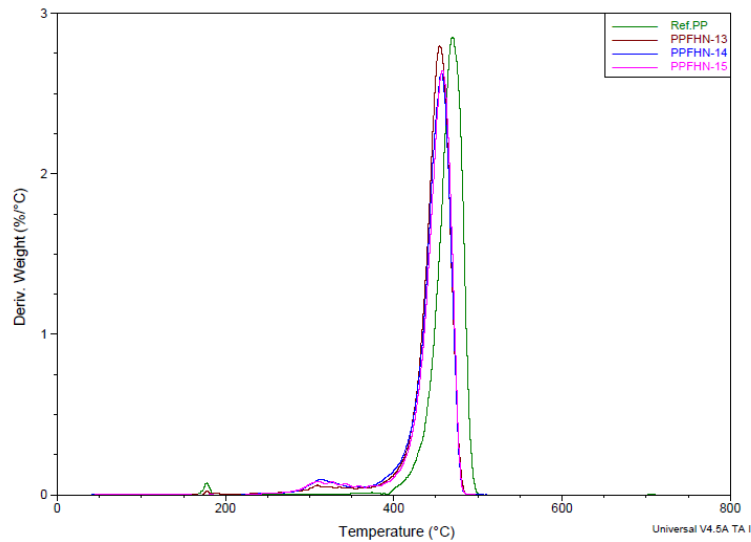
Nano-SiO₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerin termal bozunma sıcaklık değerleri artan nano-SiO₂ katkı oranıyla çok belirgin bir şekilde değişmemiştir. Fakat artan nano-SiO₂ katkısıyla analiz sonunda meydana gelen kalıntı miktarında artış gözlemlenmiştir. Çizelge 9.11'de sunulan sıcaklık değerleri Çizelge 9.10'da sunulan sıcaklık değerleri ile karşılaştırıldığında $T_{\%10}$ değerlerinde bir değişiklik olmadığı ancak $T_{\%50}$ ve T_{DTG} değerlerinde bir artışın meydana geldiği ve bununla birlikte analiz sonunda kalıntı oluşumu gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak nano-SiO₂ katkısının HALS-1/FR-2/PP numunelerinin bozunmaya başlama sıcaklığında bir değişime neden

olmamakla birlikte maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değerlerini artırdığı ve kalıntı oluşturarak katı fazda PP'nin termal bozunma dayanımını artırdığı sonucuna varılmıştır.

CNT içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin termal analiz grafikleri Şekil 9.14 ve Şekil 9.15'te sunulmuştur.



Şekil 9.14. CNT katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri



Şekil 9.15. CNT katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri

CNT içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin %10 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değerleri (T_{10}), %50 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değeri (T_{50}),

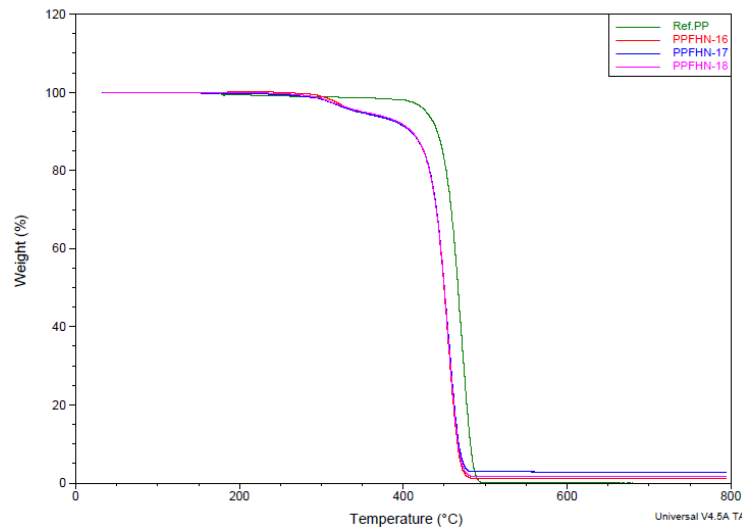
maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değerleri (T_{DTGmax}), 500°C ve 700°C'deki kalan kütle miktarları Çizelge 9.12'de sunulmuştur.

Çizelge 9.12. CNT katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları

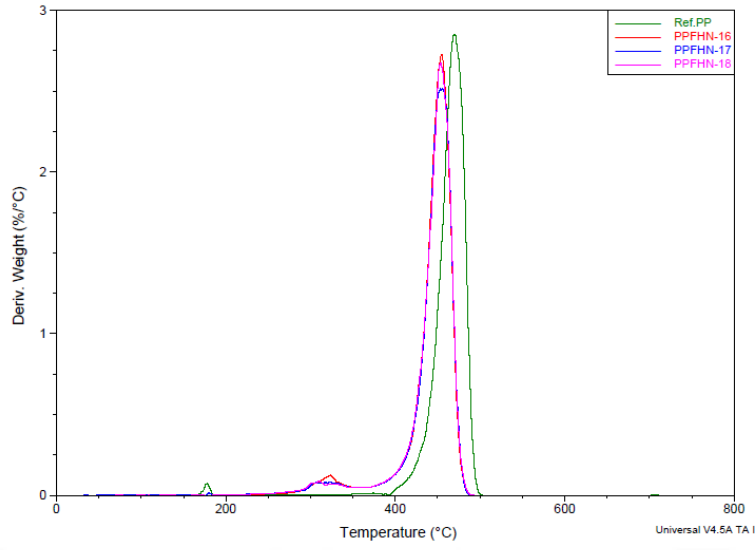
Numune No	$T_{(\% 10)}$	$T_{(\% 50)}$	$T_{(DTGmax)}$	500°C'de kalan kütle (%)	700°C'de kalan kütle (%)
RefPP	441,41	466,93	469,73	0,00	0,00
PPFHN-13	416,48	450,50	454,62	0,00	0,00
PPFHN-14	408,87	450,89	457,20	0,69	0,63
PPFHN-15	413,43	452,96	458,50	2,91	2,86

Çizelge 9.10 ile karşılaştırıldığında %1 oranda CNT katkısı numunenin $T_{ \% 10 }$ sıcaklık değerinde yaklaşık olarak 10°C'lik bir düşüş neden olmuştur. %0,5 ve %1,5 oranlarda CNT ilavesi sıcaklık değerlerinde çok büyük değişikliklere neden olmamıştır. Özellikle %1,5 oranda CNT ilavesi analiz sonucunda kalıntı oluşumu sağlamıştır. Bu durum CNT katkısının katı fazda kömürleşme meydana getirerek PP'nin termal bozunma davranışının iyileştirilebileceğini düşündürmüştür.

Nano-TiO₂ içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerin termal analiz grafikleri Şekil 9.16 ve Şekil 9.17'de sunulmuştur.



Şekil 9.16. Nano-TiO₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin TGA eğrileri



Şekil 9.17. Nano-TiO₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin DTG eğrileri

Nano-TiO₂ içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerinin %10 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değerleri ($T_{\%10}$), %50 kütle kaybına uğradıkları sıcaklık değeri ($T_{\%50}$), maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değerleri (T_{DTGmax}), 500°C ve 700°C'deki kalan kütle miktarları Çizelge 9.13'te sunulmuştur.

Çizelge 9.13. Nano-TiO₂ katkısı içeren HALS-1/FR-2/PP numunelerin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune No	$T_{(\%10)}$	$T_{(\%50)}$	$T_{(DTGmax)}$	500°C'de kalan kütle (%)	700°C'de kalan kütle (%)
RefPP	441,41	466,93	469,73	0,00	0,00
PPFHN-16	409,15	449,88	455,00	1,16	1,14
PPFHN-17	409,08	450,32	454,39	2,87	2,83
PPFHN-18	410,00	450,25	453,28	1,68	1,66

Elde edilen sonuçlar Çizelge 9.10 ile karşılaştırıldığında kullanılan nano-TiO₂ katkısının HALS-1/FR-2/PP numunelerin termal bozunmaya başlama sıcaklığında yaklaşık olarak 9°C'lik düşüşe neden olduğu ve bununla birlikte analiz sonunda kalan kalıntı miktarında önemli ölçüde artış meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Özellikle diğer nano-katkılardan daha fazla kalıntı meydana getirmesi katı fazda diğer nano katkılara kıyasla termal bozunma ve yanmaya karşı daha etkili bir koruyucu bariyer oluşturma özelliğine sahip olduğunu düşündürmüştür.

9.3 Konik Kalorimetre Testi (CCT) Sonuçları

Çalışma kapsamında hazırlanan RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-SiO₂/HALS-1/FR-2/PP numunelerin konik kalorimetre testinden elde edilen tutuşma zamanı (t_{ig}), ısı salınım hızı pik değeri (PHRR), toplam ısı salınımı (THR), toplam duman salınımı ve ısı emisyon hızı (MARHE) değerleri Çizelge 9.14'te sunulmuştur. Test sonuçlarında elde edilen ısı salınım ve ısı emisyon grafikleri Şekil 9.18'de, duman salınımı ve kütle kaybı grafikleri ise Şekil 9.19'da sunulmuştur.

Çizelge 9.14. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-SiO₂/HALS-1/FR-2/PP numunelerinin konik kalorimetre test sonuçları

Numune No	t_{ig} (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)	MARHE (kW/m ²)	THE/TML (MJ/m ² g)
RefPP	56	1635,34	105,04	2298,5	561,68	4,55
PPFH-47	50	1594,25	103,54	3212,6	547,98	4,29
PPFHN-10	59	1411,89	99,76	4221,1	488,90	4,13
PPFHN-11	48	1249,96	70,71	1653,9	366,32	3,14
PPFHN-12	56	1495,42	99,76	4473,6	524,04	4,11

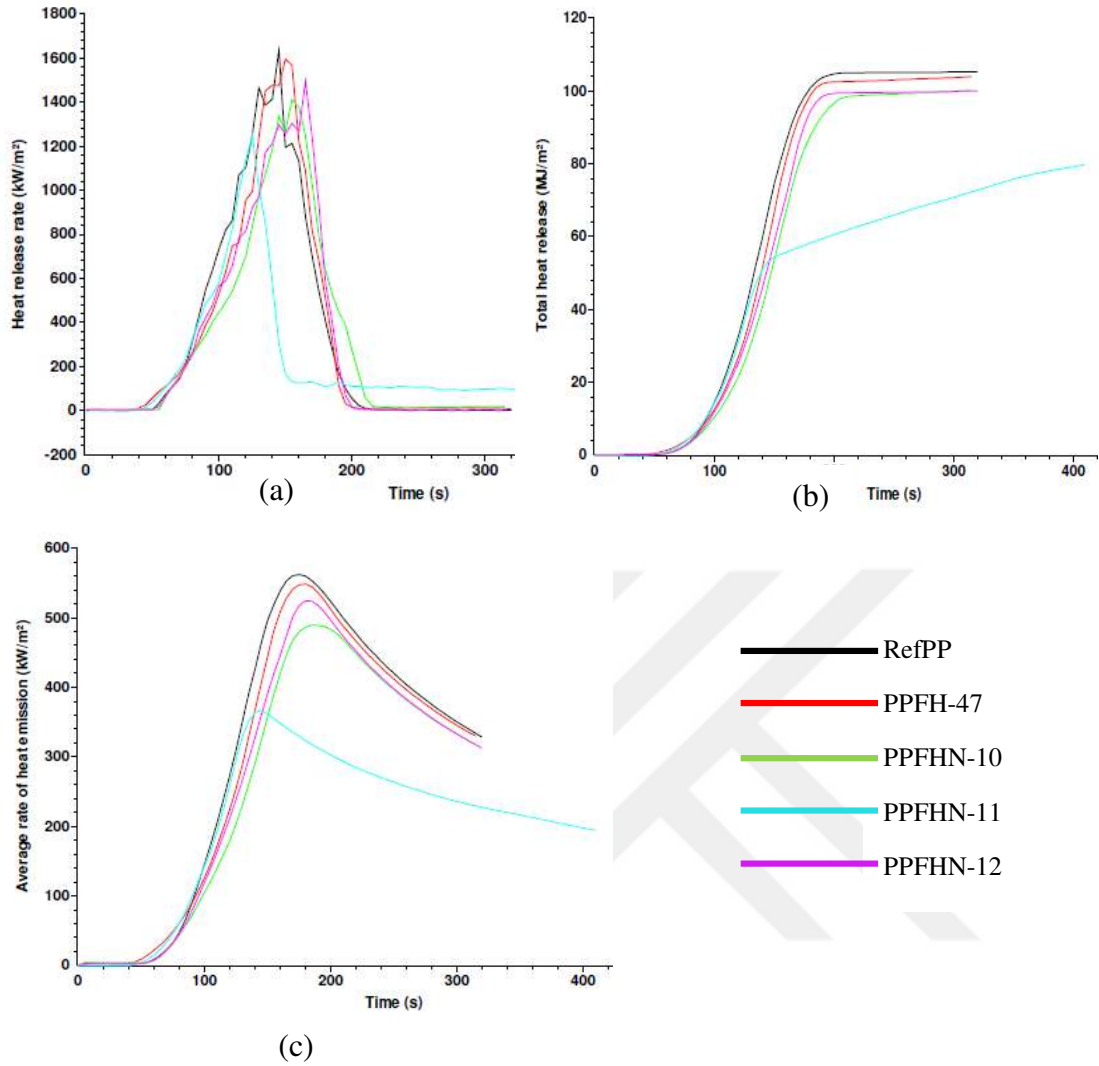
Katkısız PP (RefPP) testin 56. saniyesinde tutuşurken, polipropilene %3,5 fosfor ve %1,5 HALS katkısı numunenin (PPFH-47) tutuşma süresini 5 saniye öne çekmiştir. Literatürde [91, 92] kullanılan katkıların termal olarak bozunma sıcaklıklarının düşük olduğu durumlarda katkılandırıldıkları polimerin tutuşma süresini kısaltabileceği yer almaktadır. Buradan yola çıkarak fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS katkısının termal olarak daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlaması tutuşma süresindeki bu düşüşün nedeni olarak gösterilebilir.

Nano-SiO₂ katkısının fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS ile kullanıldığı numunelerde %1 katkı oranında (PPFHN-11) tutuşma 48. saniyede gerçekleşirken; %0,5 (PPFHN-10) ve %1,5 (PPFHN-12) katkı oranlarında ise tutuşma süresi sırasıyla 9 ve 6 saniye gecikmiştir. Dolayısıyla nano-SiO₂ katkısı tutuşma süresi üzerinde doğrusal bir artış ya da azalmaya neden olmadığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 9.18 (a)'daki ısı salınım hızı grafiği incelendiğinde RefPP numunesinin ısı salınım hızı pik değeri (PHRR) değeri 1635,34 kW/m² olarak belirlenmiştir. PP içerisine %3,5 katkı oranında fosfor esaslı güç tutuşur ve %1,5 katkı oranında HALS ilave edildiğinde ise PHRR değerinde kısmen bir düşüş (1594,25 kW/m²) meydana gelmiştir.

Nano-SiO₂ katkısının fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS ile kullanıldığı sistemlerde de PHRR ve THR değerlerinde düşüşler meydana gelmiş ancak en iyi sonuç %1 nano-SiO₂ katkılı numunede (PPFHN-11) elde edilmiştir. RefPP numunesi ile kıyaslandığında PPFHN-11 numunesinin PHRR değeri yaklaşık olarak %23,6; THR değeri ise yaklaşık olarak %33 oranda azalmıştır. %1,5 nano-SiO₂ katkılı numunede ise ısı salınım pik değerinde görülen artışa ise literatürde [43] belirtildiği gibi optimum değerden fazla kullanılan silika katkısının PP kompozitin termal iletkenliğini artırmasının neden olabileceği düşünülmüştür. Isı emisyon değerlerinde (MARHE) ise fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS katkılarının birlikte kullanımının MARHE değerinde önemli bir azalma meydana getirmediği ancak bu katkıların %1 oranda nano-SiO₂ katkısıyla birlikte kullanımının MARHE değerinde yaklaşık olarak %35 oranında bir azalma meydana getirdiği gözlemlenmiştir.

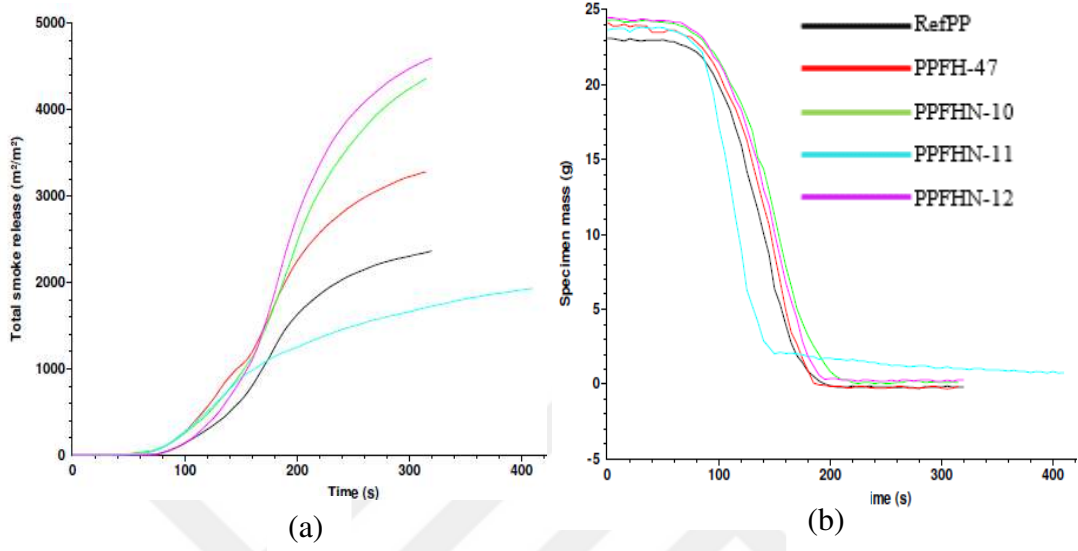
Uçucu maddelerin etkili yanma ısısı değerindeki (THE/TML) değişim kullanılan katkı maddelerinin gaz fazında etkinliği hakkında fikir vermektedir. THE/TML değerindeki düşüş kullanılan katkı maddelerinin yanma esnasında gaz fazında etkinlik göstererek radikal yakalayıcı olarak görev aldıklarını göstermektedir. Bunlara ek olarak gaz fazında alevin engellenmesi tamamlanmayan yanma olayına neden olmakta ve bu durum da daha fazla duman ve CO açığa çıkmasına neden olmaktadır. Bu nedenle artan duman salınımı ve CO miktarı kullanılan katkıların gaz fazında etkinlik gösterdiğini kanıtlayan bir diğer parametre olarak belirtilmektedir. Duman ve CO miktarlarındaki düşüş ise yanma esnasında açığa çıkan yanıcı gazları seyreltici ve bariyer oluşturan bir etki mekanizmasının varlığına kanıt olarak gösterilmektedir [91-94]. Çizelge 9.14'te sunulan THE/TML değerleri incelendiğinde gözlemlenen düşüş kullanılan fosfor esaslı güç tutuşur ve HALS katkılarının gaz fazında etkinlik gösterdiğini ve nano-SiO₂ katkısının ise gaz fazında gerçekleşen bu etkinliği desteklediğini kanıtlamaktadır. Şekil 9.19 (a)'da ise test edilen numunelerin toplam duman salınımı grafiği incelendiğinde artan katkı oranlarıyla birlikte yanma esnasında üretilen duman miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Ancak fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS ile %1 katkı oranında nano-SiO₂ içeren numune de (PPFHN-11) bu değerlerin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir.



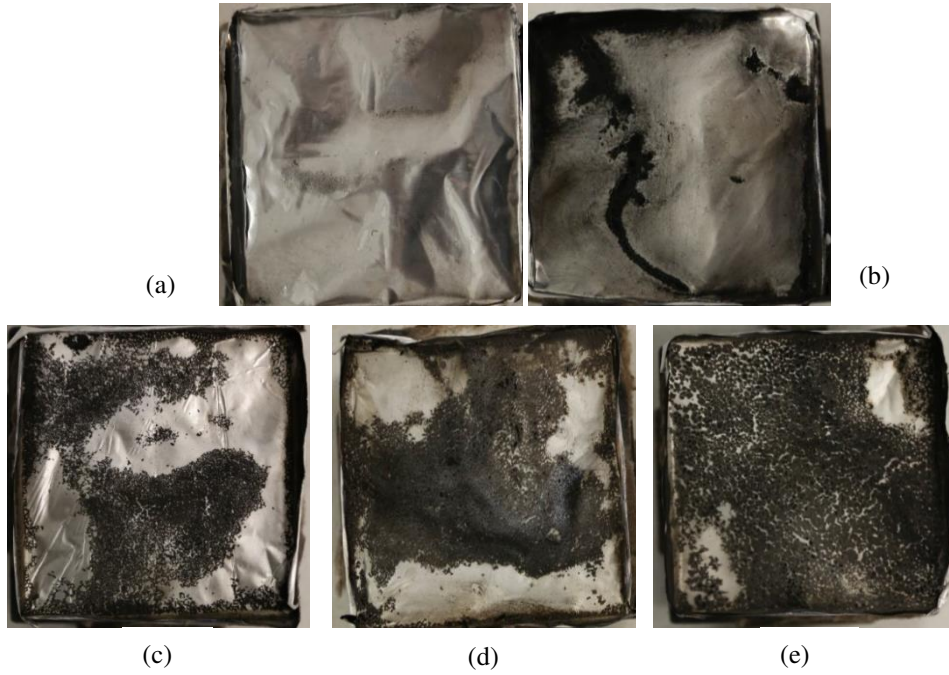
Şekil 9.18. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-SiO₂/HALS-1/FR-2/PP numunelerinin (a) ısı salınım (HRR), (b) toplam ısı salınım (THR) ve ortalama ısı emisyon hızı (ARHE) grafikleri

Şekil 9.19 (b)'de zamana bağlı olarak numunelerin kütle kayıpları incelendiğinde ise test sonucunda kayda değer bir kalıntı miktarı oluşmadığı ve numunelerin neredeyse tamamının yandığı gözlemlenmiştir. Test sonrasında çekilen numune fotoğrafları Şekil 9.20'de sunulmuştur. Fotoğraflarda da görüldüğü üzere katkısız PP numunesinin tamamen yandığı, katkılı numunelerde ise bir miktar kalıntı oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak oluşan kalıntıların numunelerin yanma davranışına katı fazda ısı ve kütle transferini engelleyerek etki edecek çatlaksız, kompakt yapıda bir koruyucu bariyer tabakası oluşturmaya yetmeyecek kadar az olduğu görülmüştür. Şekil 9.18 (a)'da sunulan ısı salınım grafiği incelendiğinde meydana gelen keskin tek pikler de kullanılan katkıların katı fazda yeterince etkili bir performans sağlayamadığını göstermektedir. Çünkü yanma

esnasında kömür tabakası oluşturarak katı fazda etkinlik gösteren sistemlerde ısı salınım grafikleri tek ve keskin bir pik yerine daha geniş bir pik değeri vermektedir [92].



Şekil 9.19. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-SiO₂/HALS-1/FR-2/PP numunelerinin (a) toplam duman salınımı (TSR), (b) zamana bağlı kütle kayıp grafikleri



Şekil 9.20. Konik kalorimetre testi sonrasında çekilen (a) RefPP, (b) PPFH-47, (c) PPFHN-10, (d) PPFHN-11 ve (e) PPFHN-12 numunelerinin kalıntı fotoğrafları

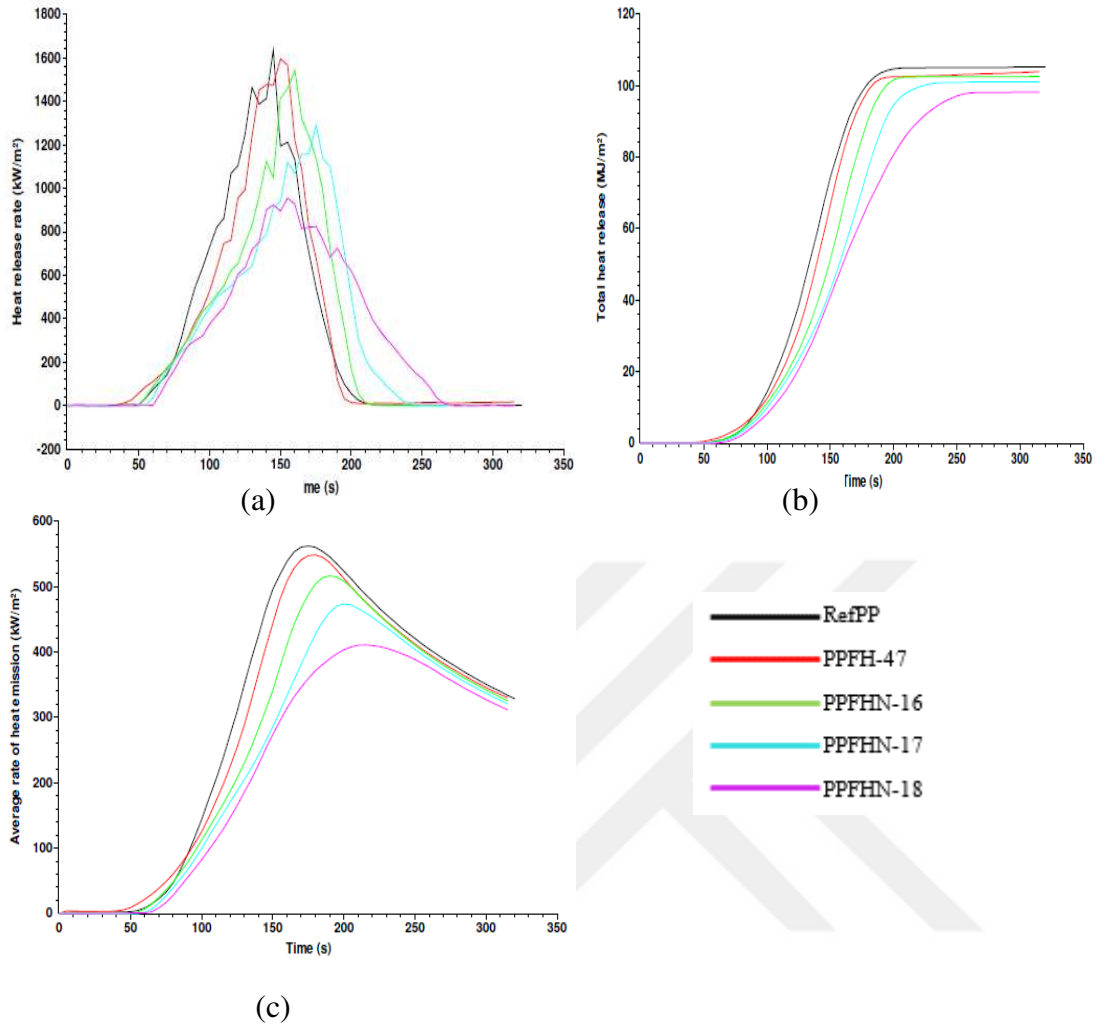
Çalışma kapsamında hazırlanan RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-TiO₂/HALS-1/FR-2/PP numunelerin konik kalorimetre sonuçları Çizelge 9.15'te sunulmuştur.

Çizelge 9.15. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-TiO₂/HALS-1/FR-2/PP numunelerinin konik kalorimetre test sonuçları

Numune No	t _{ig} (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)	MARHE (kW/m ²)	THR/TML (MJ/m ² g)
RefPP	56	1635,34	105,04	2298,5	561,68	4,55
PPFH-47	50	1594,25	103,54	3212,6	547,98	4,29
PPFHN-16	54	1542,98	102,38	4418,7	515,99	4,24
PPFHN-17	60	1288,55	100,88	4284,5	472,89	4,13
PPFHN-18	63	955,51	98,02	3305,2	410,48	4,07

Numunelerin tutuşma süreleri incelendiğinde kullanılan nano-TiO₂ katkısının nano-SiO₂ katkısının aksine PP kompozit içerisindeki oranı arttıkça tutuşma süresini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu durumun nano-TiO₂ katkısının termal olarak oldukça kararlı bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

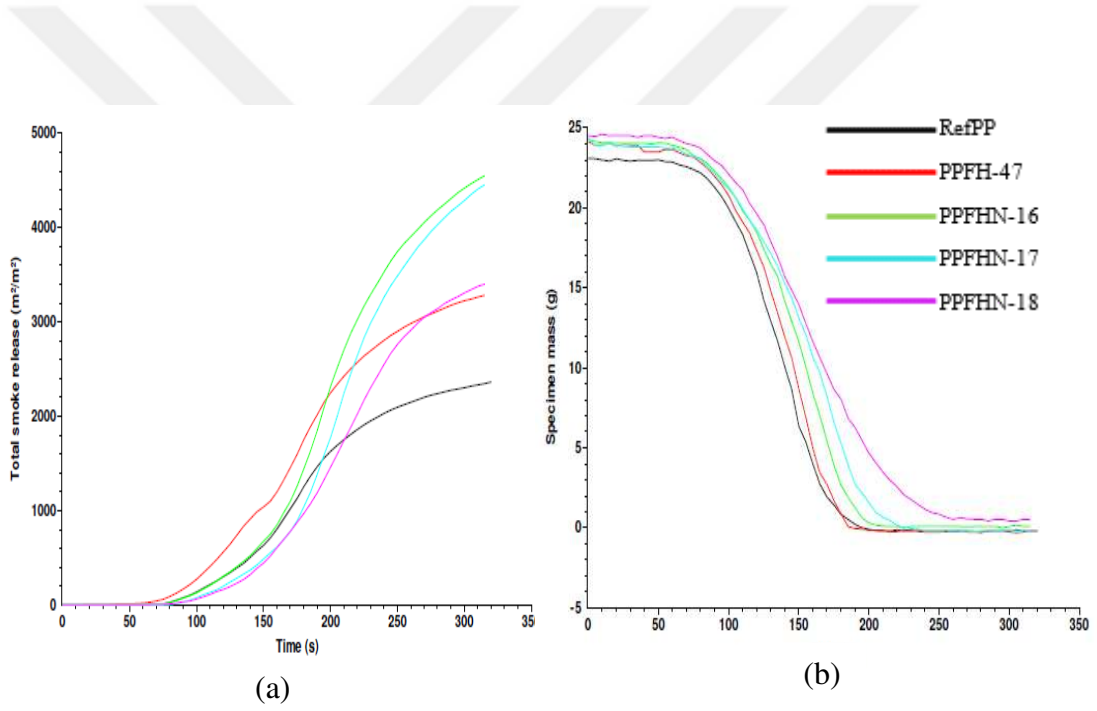
Şekil 9.21'de sunulan grafikler incelendiğinde nano-TiO₂ katkısının fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS ile kullanıldığı sistemlerde artan nano katkı oranıyla PHRR ve THR değerlerinde düşüşler meydana geldiği gözlemlenmiştir. En iyi sonuç %1,5 nano-TiO₂ katkılı numunede (PPFHN-18) elde edilmiştir. RefPP numunesi ile kıyaslandığında PPFHN-18 numunesinin PHRR değeri yaklaşık olarak %41,5; THR değeri ise yaklaşık olarak %6,5 oranda azalmıştır. Isı emisyon değerlerinde (MARHE) ise fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS katkısının %1,5 oranda nano-TiO₂ katkısıyla birlikte kullanılmasıyla yaklaşık olarak %27 oranında bir azalma meydana getirdiği gözlemlenmiştir.



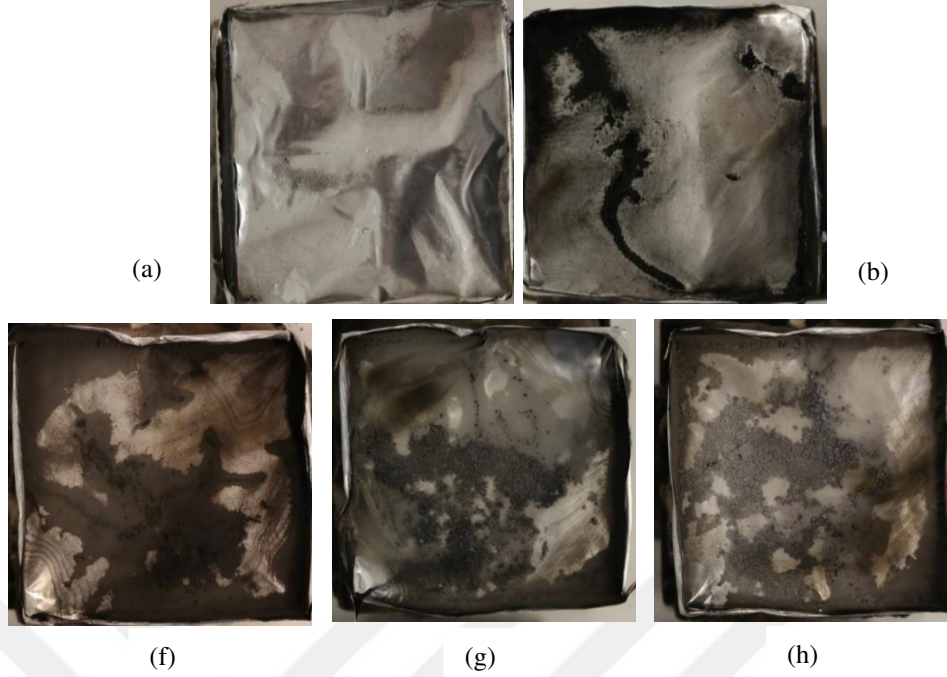
Şekil 9.21. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-TiO₂/HALS-1/FR-2/PP numunelerinin (a) ısı salınım (HRR), (b) toplam ısı salınım (THR) ve ortalama ısı emisyon hızı (ARHE) grafikleri

Çizelge 9.15'te sunulan THE/TML değerleri incelendiğinde gözlemlenen düşüş kullanılan nano-TiO₂ katkısının fosfor esaslı güç tutuşur ve HALS katkılarının gaz fazında göstermiş olduğu etkinliği desteklediğini kanıtlamaktadır. Şekil 9.22 (a)'da ise test edilen numunelerin toplam duman salınımı grafiği incelendiğinde artan katkı oranlarıyla birlikte yanma esnasında üretilen duman miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Ancak fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS ile %1,5 katkı oranında nano-TiO₂ içeren numunede (PPFHN-18) bu değer %0,5 ve %1 katkı oranında nano-TiO₂ içeren numunelerin duman salınım miktarından daha az olduğu belirlenmiştir. Yine de bu değer RefPP ve sadece fosfor esaslı güç tutuşur ve HALS katkılı numunenin toplam duman salınım değerinden yüksektir.

Şekil 9.22 (b)'de zamana bağlı olarak numunelerin kütle kayıpları incelendiğinde ise test sonucunda kayda değer bir kalıntı miktarı oluşmadığı ve numunelerin neredeyse tamamının yandığı gözlemlenmiştir. Test sonrasında çekilen numune fotoğrafları Şekil 9.23'te sunulmuştur. Fotoğraflarda da görüldüğü üzere katkısız PP numunesinin tamamen yandığı, katkılı numunelerde ise bir miktar kalıntı oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak nano-SiO₂ katkılı numunelerde olduğu gibi nano-TiO₂ katkılı numunelerde de oluşan kalıntıların numunelerin yanma davranışına katı fazda ısı ve kütle transferini engelleyerek etki edecek kompakt yapıda bir koruyucu bariyer tabakası oluşturmaya yetmeyecek kadar az olduğu görülmüştür.



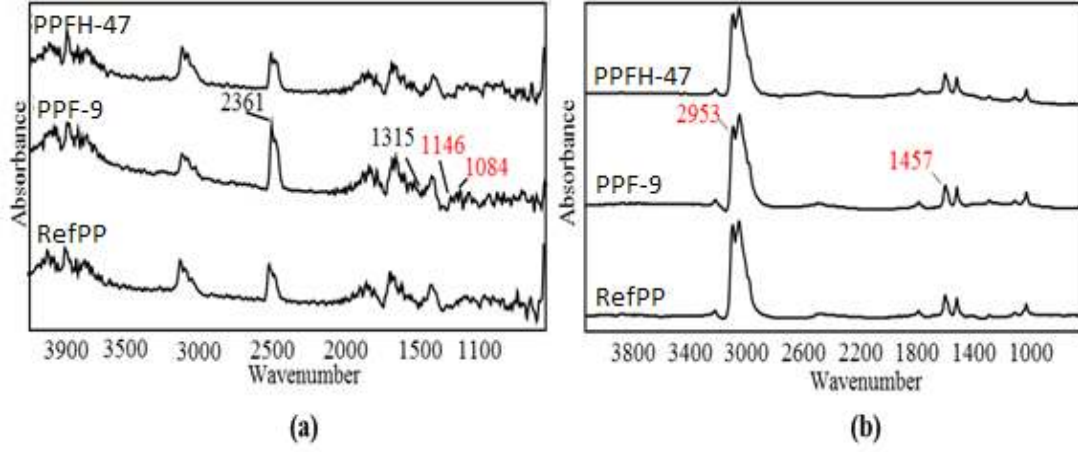
Şekil 9.22. RefPP, HASL-1/FR-2/PP ve nano-TiO₂/HALS-1/FR-2/PP numunelerinin (a) toplam duman salınımı (TSR), (b) zamana bağlı kütle kayıp grafikleri



Şekil 9.23. (a) RefPP, (b) PPFH-47, (f) PPFHN-16, (g) PPFHN-17 ve (h) PPFHN-18 numunelerinin kalıntı fotoğrafları

9.4 Eş Zamanlı Termal Analiz (STA) – FTIR Analizi Sonuçları

FR-2 katkısının gaz fazı etkinliğini doğrulamak amacıyla RefPP, FR-2 katkılı PP numunelerin termal olarak bozunmaları boyunca oluşan gaz fazındaki ürünler STA-FTIR sistemi ile analiz edilmiştir. RefPP, %5 FR-2 katkılı PP ve %1,5 HALS ile %3,5 FR-2 katkılı PP numunelerin 365°C’deki FTIR spektrumları Şekil 9.24 (a)’da sunulmuştur. %5 FR-2 katkılı PP numune için 1084 cm^{-1} ve 1146 cm^{-1} ’deki düşük yoğunluklu bantlar fosfor esaslı FR katkısının gaz fazında bozunmasıyla üretilen radikal fosfor türlerinin (PO^{2-}) varlığını göstermektedir [95]. 450°C civarında, 1500-1600 cm^{-1} dalga boyu bölgesinde meydana gelen katkılı PP kompozitlerinin spektrumlarındaki farklılıkların oluşmasına, karbonlaşmayı destekleyen (heterosiklik) halka yapılarının oluşumundaki artışın [96] neden olduğu düşünülmüştür. RefPP, %5 FR-2 katkılı PP ve %1,5 HALS ile %3,5 FR-2 katkılı PP numunelerin FTIR spektrumları boyunca maksimum kütle kaybı yaşanan sıcaklıklarda önemli bir farklılık gözlemlenemediği için katı fazda kömürleşme gerçekleşmediği düşünülmüştür.



Şekil 9.24. RefPP, PPF-9 ve PPFH-47 kodlu numunelerin (a) 365°C’de gerçekleşen, (b) T_{DTGmax} anında gerçekleşen bozunma ürünlerinin FTIR spektrumları

10. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında izotaktik formdaki ticari polipropilenin termal bozunumu ve yanma davranışları üzerine fosfor esaslı güç tutuşur katkıların, UV koruyucu olarak kullanılan engellenmiş amin ışık stabilizatörlerinin (HALS) ve çeşitli nano-katkıların sinerjik etkileri araştırılması amaçlanmıştır.

İlk aşamada iki farklı organik fosfor esaslı FR katkısının PP'nin termal bozunumu ve yanma davranışı üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda iki farklı organik fosfor esaslı FR katkısı farklı oranlarda PP içerisine katkılандırılmış ve hazırlanan numunelere termal analiz ve LOI testi yapılmıştır. Her iki FR katkısının da artan oranlarda kullanıldığında PP'nin LOI değeri üzerinde artış sağladığı gözlemlenmiştir. Termal analiz ve SDT-FTIR sonuçları incelendiğinde ise FR katkıların PP'nin termal bozunma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu ve erken bozunma sonucu açığa çıkan ürünler sayesinde PP'nin termal bozunma davranışına gaz fazında etki ettiği kanıtlanmıştır. Analiz sonunda kalan kütle miktarları incelendiğinde ise hali hazırda kömürleşme davranışı göstermeyen PP içerisine katkılандırılan fosfor esaslı katkıların da katı fazda koruyucu bariyer oluşturabilecek nitelikte kömürleşme meydana getiremediği gözlemlenmiştir.

İkinci aşamada kullanılan fosfor esaslı FR katkılara çeşitli HALS'lerin etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda beş farklı HALS katkısı FR katkılarıyla farklı oranlarda PP içerisine katkılандırılmış ve hazırlanan numunelere termal analiz ve LOI testi yapılmıştır. FR katkılarla birlikte kullanılan beş farklı HALS katkısı içerisinden HALS-1 ve HALS-3 katkılarının katkısız PP'nin ve FR/PP katkılı numunelerin LOI değerlerinde artış sağladığı gözlemlenmiştir. Termal analiz sonuçları incelendiğinde ise FR katkılarda olduğu gibi HALS'lerin termal bozunma sıcaklıklarının da PP'nin termal bozunma sıcaklığından oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle kullanılan HALS katkısı, katkısız PP ve FR/PP katkılı numunelerinin termal bozunma sıcaklıklarını düşürmüştür. Literatürde [13, 14, 87, 88] bahsedildiği şekilde erken sıcaklıklarda bozularak oluşturdukları bozunma ürünleriyle PP'nin bozunma reaksiyonuna gaz fazında etki etmiş, aynı zamanda gaz fazında etkinlik gösteren FR katkıların etkinliğini artırarak da sinerjik bir etkileşim meydana getirmiştir. Literatürde HALS'lerin FR katkılarla katı fazda da sinerjik etki gösterebileceği belirtilmiştir. Ancak tez çalışması kapsamında kullanılan fosfor esaslı FR katkıların PP'nin yanma davranışına katı fazda etki edebilecek

kömürleşme yeteneğine sahip olmamasından dolayı fosfor esaslı FR katkılarıyla birlikte kullanılan HALS-1 katkısı da katı fazda etkinlik gösterememiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise SiO₂, CNT ve TiO₂ olmak üzere üç farklı nano-katkının HALS ve FR katkılı PP numunelerin termal bozunma ve yanma davranışı üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çalışmanın ikinci aşamasında elde edilen sonuçlarla belirlenen iki numuneye (PPFH-40 ve PPFH-47) %0,5-1,5 katkı oranlarında nano-SiO₂, CNT ve nano-TiO₂ katkıları ilave edilerek yeni numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelere termal analiz ve LOI testleri yapılmıştır.

%0,5-1,5 katkı oranlarında CNT ile hazırlanan her iki HALS-1/FR-1 ve HALS-1/FR-2 katkılı PP numunelerin LOI değerlerinde dramatik olarak düşüşler meydana gelmiştir. Kullanılan CNT katkısı fosfor esaslı FR ve HALS katkılarının PP'nin yanma davranışı üzerindeki olumlu etkilerini neredeyse tamamen ortadan kaldırmış ve LOI değerlerini RefPP'nin LOI değerine kadar (%19) düşürmüştür. Termal analiz sonuçlarında ise HALS/FR katkılı PP numuneyle kıyaslandığında CNT katkısının bozunma sıcaklıkları üzerinde çok büyük bir değişikliğe neden olmadığı ancak artan CNT katkı oranıyla birlikte analiz sonucunda kömürleşme meydana getirerek kalan kütle miktarını artırdığı gözlemlenmiştir. Termal analiz sonuçlarından elde edilen kömürleşme tabakası katı fazda PP'nin yanma davranışına olumlu yönde etki edeceğini düşündürse de LOI testinden elde edilen sonuçlar CNT katkısının HALS ve FR katkılarıyla sinerjik etki gösteremediğini kanıtlamıştır.

Nano-SiO₂ katkısı kullanılan HALS-1/FR-1 katkılı numunelerde en iyi LOI değeri %1,5 nano-SiO₂ katkısı kullanılan numunede elde edilmiş ve LOI değeri %25,1'den %25,51'e yükselmiştir. HALS-1/FR-2 katkılı numunelerde ise en iyi LOI değeri %1,0 nano-SiO₂ katkılı numunede elde edilmiş ve LOI değeri %24,99'dan %25,69'a yükselmiştir. Termal analiz sonuçları incelendiğinde ise nano-SiO₂ katkısı içeren HALS/FR/PP numunelerin termal bozunma sıcaklık değerlerinin artan nano-SiO₂ katkı oranıyla çok belirgin bir şekilde değişmediği, fakat artan nano-SiO₂ katkısıyla analiz sonunda meydana gelen kalıntı miktarında bir artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak kullanılan nano-SiO₂ katkısının gaz fazında etkinlik gösteren HALS ve fosfor esaslı FR katkılarının performansını katı fazda göstereceği etkinlikle

destekleyerek PP'nin termal bozunma ve yanma davranışı üzerinde sinerjik etki gösterebileceği düşünülmüştür.

Nano-TiO₂ katkısı kullanılan HALS-1/FR-1 katkılı numunelerde en iyi LOI değeri %1,0 nano-TiO₂ katkısı kullanılan numunede elde edilmiş ve LOI değeri %25,1'den %25,9'a yükselmiştir. %0,5 ve %1,5 katkı oranlarında ise LOI değerinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. HALS-1/FR-2 katkılı numunelerde ise en iyi LOI değeri %1,0 ve %1,5 nano-TiO₂ katkılı numunede elde edilmiş ve LOI değeri %24,99'dan %26,2'ye yükselmiştir. Termal analiz sonuçları incelendiğinde ise kullanılan nano-TiO₂ katkısının HALS/FR/PP numunelerin termal bozunma başlangıç sıcaklığında yaklaşık olarak 9°C'lik düşüşe neden olduğu ve bununla birlikte analiz sonunda kalan kalıntı miktarında önemli ölçüde artış meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Özellikle diğer nano-katkılardan daha fazla kalıntı meydana getirmesi katı fazda diğer nano katkılara kıyasla termal bozunma ve yanmaya karşı daha etkili bir koruyucu bariyer oluşturma özelliğine sahip olabileceğini düşündürmüştür.

Yapılan termal analiz ve LOI testinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda FR-2, HALS-1, nano-SiO₂ ve nano-TiO₂ katkıların PP'nin yanma davranışına etkilerinin daha detaylı incelenmesine karar verilmiş ve bu doğrultuda belirlenen kompozisyonlarda koni konik kalorimetre test numuneleri hazırlanmıştır. Konik kalorimetre testinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde HALS ve fosfor esaslı HALS katkısının PP'nin tutuşma süresini kısalttığı gözlemlenmiştir. Literatürde [91, 92] kullanılan katkıların termal olarak bozunma sıcaklıklarının düşük olduğu durumlarda katkılılandırıldıkları polimerin tutuşma süresini kısaltabileceği yer almaktadır. Buradan yola çıkarak fosfor esaslı FR ve HALS katkısının termal olarak daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlaması tutuşma süresindeki bu düşüşün nedeni olarak gösterilmiştir. HALS-1/FR-2 katkılı ve RefPP numunelerinin ısı salınım pik değerleri (PHRR) incelendiğinde ise RefPP numunesinin PHRR değerinin 1635,34 kW/m²'den 1594,25 kW/m²'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin gaz fazında etkinliği hakkında fikir veren THE/TML değerleri incelendiğinde ise THE/TML değerindeki düşüşün kullanılan fosfor esaslı FR-2 ve HALS-1 katkı maddelerinin yanma esnasında gaz fazında etkinlik göstererek radikal yakalayıcı olarak görev aldıklarını göstermektedir. Nano-SiO₂ katkısının fosfor esaslı FR ve HALS katkısı ile kullanıldığı sistemlerde de PHRR ve THR değerlerinde düşüşler meydana gelmiş ancak en iyi sonuç %1 nano-SiO₂ katkılı numunede (PPFHN-11) elde

edilmiştir. RefPP numunesi ile kıyaslandığında PPFHN-11 numunesinin PHRR değeri yaklaşık olarak %23,6; THR değeri ise yaklaşık olarak %33 oranda azalmıştır. %1,5 nano-SiO₂ katkılı numunede ise ısı salınım pik değerinde görülen artışa ise literatürde [43] belirtildiği gibi optimum değerden fazla kullanılan silika katkısının PP kompozitin termal iletkenliğini artırmasının neden olabileceği düşünülmüştür. Isı emisyon değerlerinde (MARHE) ise fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS katkılarının birlikte kullanımının MARHE değerinde önemli bir azalma meydana getirmediği ancak bu katkıların %1 oranda nano-SiO₂ katkısıyla birlikte kullanımının MARHE değerinde yaklaşık olarak %35 oranında bir azalma meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Numunelerin kütle kayıpları incelendiğinde katkısız PP numunesinin tamamen yandığı, katkılı numunelerde ise bir miktar kalıntı olduğu gözlemlenmiştir. Ancak oluşan kalıntıların numunelerin yanma davranışına katı fazda ısı ve kütle transferini engelleyerek etki edecek kompakt yapıda bir koruyucu bariyer tabakası oluşturmaya yetmeyecek kadar az olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde fosfor esaslı FR ve HALS katkısının PP'nin yanma davranışına gaz fazında etki ederek PP'nin ısı salınımını düşürdüğünü, kullanılan nano-SiO₂ katkısının da katı fazda etkili bir koruyucu bariyer tabakası oluşturamasa da fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS katkısının etkinliğini destekleyerek sinerjik etki yarattığı sonucuna varılmıştır.

Nano-TiO₂ katkısının fosfor esaslı FR ve HALS katkısı ile kullanıldığı sistemlerde artan nano katkı oranıyla numunenin tutuşma sürelerinde doğrusal bir artış elde edilmiş, PHRR ve THR değerlerinde düşüşler meydana geldiği gözlemlenmiştir. En iyi sonuç %1,5 nano-TiO₂ katkılı numunede (PPFHN-18) elde edilmiştir. RefPP numunesi ile kıyaslandığında PPFHN-18 numunesinin PHRR değeri yaklaşık olarak %41,5; THR değeri ise yaklaşık olarak %6,5 oranda azalmıştır. Isı emisyon değerlerinde (MARHE) ise fosfor esaslı güç tutuşur katkı ve HALS katkısının %1,5 oranda nano-TiO₂ katkısıyla birlikte kullanılmasıyla yaklaşık olarak %27 oranında bir azalma meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Numunelerin kütle kayıpları incelendiğinde nano-TiO₂ katkılı numunelerde bir miktar kalıntı olduğu gözlemlenmiştir. Ancak nano-SiO₂ katkılı numunelerde olduğu gibi nano-TiO₂ katkılı numunelerde de oluşan kalıntıların numunelerin yanma davranışına katı fazda ısı ve kütle transferini engelleyerek etki

edecek kompakt yapıda bir koruyucu bariyer tabakası oluşturmaya yetmeyecek kadar az olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde kullanılan nano-TiO₂ katkısının katı fazda etkili ve kompakt yapıda bir koruyucu bariyer tabakası oluşturmaya da fosfor esaslı FR ve HALS katkısının etkinliğini destekleyerek sinerjik etki yarattığı sonucuna varılmıştır.

Kullanılan nano-SiO₂ ve nano-TiO₂ katkılı numunelerin sonuçları incelendiğinde ise nano-TiO₂ katkısının artan oranlarda kullanılmasıyla PP'nin PHRR değerini doğrusal olarak ve etkili bir şekilde azalttığı, ancak THR ve MARHE değerlerinde en etkili sonucun özellikle %1 katkı oranında nano-SiO₂ içeren numunelerde sağlandığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Maddah, H.A. (2016). Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am. J. Polym. Sci*, 6 (1), 1-11.
- [2] Du, B., Guo, Z. and Fang, Z. (2009). Effects of organo-clay and sodium dodecyl sulfonate intercalated layered double hydroxide on thermal and flame behaviour of intumescent flame retarded polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94 (11), 1979-7985.
- [3] Kissel, W.J., Han, J.H. and Meyer, J. (2003). Polypropylene: Stucture, Properties, Manufacturing Processes and Applications. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, New York, Marcel Dekker Inc., 11-34.
- [4] Zhang, S. and Horrocks, A.R. (2003). A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science*, 28 (11), 1517-1538.
- [5] Morgan, A.B. and Gilman, J.W. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials*, 37 (4), 259-279.
- [6] Lee, D., Wang, Y., Wasy, A., Ham, K., Jayaraman, K., Kim, B., Song, J. (2014). Effect of concentration of ATH on mechanical properties of polypropylene/aluminium trihydrate (PP/ATH) composite. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 24, 81-89.
- [7] Schartel, B. (2010). Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development? *Materials*, 3 (10), 4710-4745 .
- [8] Wiel, E.D. and Levchik, S.V. (2009). *Flame retardants for plastics and textiles, Practical applicatons*, Munich, Carl Hanser Verlag, 243-271.
- [9] Koo, J.H. (2006). What is nanotechnology? *Polymer Nanocomposites Processing, Characterization, and Application*, USA, McGraw-Hill Componies, 1-7.
- [10] Beyer, G. (2006). Flame retardancy of nanocomposites based on organoclays and carbon nanotubes with aluminium trihydrate. *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (4), 218-225.
- [11] Hull, T.R. and Kandola, K. (2009). Polymers and fire. *Fire Retardancy of Polymers New Strategies and Mechanisms*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1-14.
- [12] Price, D. And Horrocks, A.R. (2009). Polymer degradation and the matching of FR chemistry to degradation. *Fire Retardancy of Polymeric Materials* (2nd edition). Boca Raton, CRC Press, 15-42.
- [13] Kaprinidis, N., Shields, P. and Leslie, G. (2002). Antimony free flame retardant systems containing Flamestab NOR 116 for polypropylene molding. *Flame Retardants*, 10, 107-112.
- [14] Pfaendner, R. (2006). Nitroxyl radicals and nitroxylethers beyond stabilization: radical generators for efficient polymer modification. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (11-12), 1338-1344.

- [15] Marney, D., Russell, L. and Stark, T. (2008). The influence of an N-alkoxy HALS on the decomposition of a brominated fire retardant in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 93 (3), 714-722.
- [16] Guerra, E.S. and Lima, E.V. (2013). Introduction to polymers and polymer types. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterizations and Processing*, New Jersey, John Wiley & Sons Inc., 3-11.
- [17] Brinson, H.F and Brinson L.C. (2015). Characteristics, applications and properties of Polymers. *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity* (2nd edition). New York, Springer, 57-67.
- [18] Kahraman, H.T. (2014). *Alev geciktirici nanokompozit kaplamaların sentezi ve karakterizasyonu*. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Konya: Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [19] Brinson, H.F. and Brinson, L.C. (2015). Polymerization and classification. *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity* (2nd edition). New York, Springer, 148-154.
- [20] Guerra, E.S. and Lima, E.V. (2013). Polymer nanocomposites. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterizations and Processing*, New Jersey, John Wiley & Sons Inc., 585-601.
- [21] Manjula, B., Reddy, A.B, Sadiku, E.R, Sivanjineyulu, V., Molelekwa, G.F., Jayaramudu, J., Kumar, K.R. (2017). Use of polyolefins in hygienic applications. *Polyolefin Fibres* (2nd edition), Woodhead Publishing, 539-560.
- [22] Elbasuney, S. (2013). *Enhanced flame retardant polymer nanocomposites*. PhD Thesis, Nottingham: University of Nottingham.
- [23] Lewin, M. (1984). Chemical processing of fibers and fabrics-functional finishes. *Handbook of Fiber Science and Technology*, New York, CRC Press, 121-141.
- [24] Horrocks, A.R. (1983). An introduction to the burning behaviour of cellulosic fibres. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 99 (7-8), 191-197.
- [25] Saçak, M. (2002). *Polimer Kimyası*, Ankara: Gazi Kitabevi, 85-397.
- [26] Öcan, O., Sağman, N., İnce, A., Sağlık, E., Oruç, A., Göktaş, G., Akgün, N., Dere, A. (2000). *İşyeri İçin Yangın Güvenlik Eğitimi*, İstanbul: İstanbul Büyükşehir İtfaiye Eğitim Merkezi Yayınları, 2.
- [27] Schartel, B. and Hull, T.R. (2007). Development of fire-retarded materials-interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials: An International Journal*, 31 (5), 327-354.
- [28] Walters, R.N. and Lyon, R.E. (2003). Molar group contributions to polymer flammability. *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (3), 548-563.
- [29] Lyon, R.E., Takemori, M.T., Safronova, N., Stoliarov, S.I., Walters, R.N. (2009). A molecular basis for polymer flammability. *Polymer*, 50 (12), 2608-2617.
- [30] Riga, A., Collins, R. and Mlachak, G. (1998). Oxidative behavior of polymers by thermogravimetric analysis, differential thermal analysis and pressure differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 324 (1-2), 135-149.

- [31] Horrocks, A.R. and Price, D. (2008). Flame retardancy of textiles: new approaches. *Advances of Fire Retardant Materials*, Cambridge: Woodhead Publishing, 9-40.
- [32] Tolinski, M. (2015). Flame-retarding additives. *Additives for Polyolefins Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO* (2nd edn), USA: Elsevier Inc., 44-56.
- [33] Butz, V., Boysère, J., D. and Mitchell, K. (2016). New phosphorus based flame retardants for thin-walled applications, *The Plastics Technology Conference 2016*, Indianapolis: SPE ANTEC™, p.1398-1402.
- [34] Lessen, D. (2008). Flame retardants: some recent developments. *Flame Retardants Plastics, Additives & Compounding*, 10 (3), 20-21.
- [35] Li, X., Yan, T., Hu, X., Wang, K. and Fu, Q. (2012). Synergistic effect of polyethylene glycol and ammonium polyphosphate on intumescent flame-retardant polypropylene. *Polymer Engineering & Science*, 53 (2), 410-416.
- [36] Mariappan, T. and Wilkie, C.A. (2012). Combinations of elements: a new paradigm for fire retardancy. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213 (19), 1987-1995.
- [37] Tolinski, M. (2015). Overview of fillers and fibers. *Additives for Polyolefins Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO* (2nd edn), USA: Elsevier Inc., 71-88.
- [38] Cabrera-Alvarez, E., Ramos-deValle, E.N., Sanchez-Valdes, L.F., Candia-Garcia, A., Soriano-Corral, F., Ramirez-Vargas, E., Ibarra-Alonso, M.C., Patino-Soto, P. (2014). Study of the silane modification of magnesium hydroxide and their effects on the flame retardant and tensile properties of high density polyethylene nanocomposites. *Polymer Composites*, 35 (6), 1060-1069.
- [39] Isarov, A. (2007). Non-halogen flame retardant polyolefin compounds via synergistic blends of metal hydroxides and mineral fillers. *Int. Polyolefins Conf.*
- [40] Wong, Y. (2006). Selected applications of nanotechnology in textiles. *AUTEX Research Journal*, 6(1), 1-8.
- [41] Schadler, L.S. (2003). Polymer-based and polymer-filled nanocomposites. *Nanocomposite science and technology*, 77-153.
- [42] Erdem, N., Cireli, A.A. and Erdogan, H.U. (2009). Flame retardancy behaviors and structural properties of polypropylene/nano-SiO₂ composite textile filaments. *Journal of applied polymer science*, 111 (4), 2085-2091.
- [43] Kashiwagi, T., Du, F., Douglas, J.F., Winey, K.I., Harris, R.H., Shields, J.R. (2005). Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nature Materials*, 4 (12), 928.
- [44] Courtat, J., Melis, F., Taulemesse, J.M., Bounor, V., Sonnier, R., Ferry, L., Cassagnau, P. (2015). Effect of phosphorous-modified silica on the flame retardancy of polypropylene based nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 119, 260-274.

- [45] Gilman, J.W., Kashiwagi, T., Morgan, A.B., Harris, R.H., Brassel, L., Awad, W.H., Davis, R.D., Cyhal, L., Sutto, T. (2001). Recent advances in flame retardant polymer nanocomposites. *International Sampe Symposium And Exhibition*. SAMPE, p. 2147-2158.
- [46] Yurddaskal, M. and Celik, E. (2018). Effect of halogen-free nanoparticles on the mechanical, structural, thermal and flame retardant properties of polymer matrix composite. *Composite Structures*, 183, 381-388.
- [47] Dong, Q., Ding, Y., Wen, B., Wang, F., Dong, H., Zhang, S., Wang, T., Yang, M. (2012). Improvement of thermal stability of polypropylene using DOPO-immobilized silica nanoparticles. *Colloid and Polymer Science*, 290 (14), 1371-1380.
- [48] Dong, Q., Liu, M., Ding, Y., Wang, F., Gao, C., Liu, P., Wen, B., Zhang, S., Yang, M. (2013). Synergistic effect of DOPO immobilized silica nanoparticles in the intumescent flame retarded polypropylene composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 24 (8), 732-739.
- [49] Xu, J., Li, K., Deng, H., Lv, S., Fang, P., Liu, H., Shao, Q., Guo, Z. (2019). Preparation of MCA-SiO₂ and Its Flame Retardant Effects on Glass Fiber Reinforced Polypropylene. *Fibers and Polymers*, 20 (1), 120-128.
- [50] Ye, L., Wu, Q. and Qu, B. (2010). Synergistic effects of fumed silica on intumescent flame-retardant polypropylene. *Journal of applied polymer science*, 115 (6), 3508-3515.
- [51] Hu, Y., Tang, Y. and Song, L. (2006). Poly (propylene)/clay nanocomposites and their application in flame retardancy. *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (4), 235-245.
- [52] Du, B., Zhenghong, G., Song, P., Liu, H., Fang, Z., Wu, Y. (2009). Flame retardant mechanism of organo-bentonite in polypropylene. *Applied Clay Science*, 45 (3), 178-184.
- [53] Pappalardo, S., Russo, P., Acierno, D., Rabe, S., Schartel, B. (2016). The synergistic effect of organically modified sepiolite in intumescent flame retardant polypropylene. *European Polymer Journal*, 76, 196-207.
- [54] He, S., Hu, Y., Song, L. and Tang, Y. (2007). Fire safety assessment of halogen-free flame retardant polypropylene based on cone calorimeter. *Journal of Fire Sciences*, 25 (2), 109-118.
- [55] Thostenson, E.T., Ren, Z. and Chou, T.W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 61 (13), 1899-1912.
- [56] Moniruzzaman, M. and Winey, K.I. (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39 (16), 5194-5205.

- [57] Beyer, G. (2002). Carbon nanotubes as flame retardants for polymers. *Fire And Materials*, 26 (6), 291-293.
- [58] Kashiwagi, T., Grulke, E., Hilding, J., Groth, K., Harris, R., Butler, K., Shields, J., Kharchhenko, S., Douglas, J. (2004). Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer*, 45 (12), 4227-4239.
- [59] Kashiwagi, T., Du, F., Winey, K.I., Groth, K.M, Shields, J., Bellayer, S.P., Kim, H., Douglas, J. (2005). Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration. *Polymer*, 46 (2), 471-481.
- [60] Kashiwagi, T., Grulke, E., Hilding, J., Harris, R., Awad, W., Douglas, J. (2002), Thermal degradation and flammability properties of poly (propylene)/carbon nanotube composites. *Macromolecular Rapid Communications*, 23 (13), 761-765.
- [61] Beyer, G., (2005). Filler blend of carbon nanotubes and organoclays with improved char as a new flame retardant system for polymers and cable applications. *Fire and Materials: An International Journal*, 29 (2), 61-69.
- [62] Song, L., Hu, Y., Lin, Z., Xuan, S., Wang, S., Chen, Z., Fan, W. (2004). Preparation and properties of halogen-free flame-retarded polyamide 6/organoclay nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 86 (3), 535-540.
- [63] Horrocks, A.R., Kandola, B., K. and Padbury, S., A. (2005) Interactions between nanoclays and flame retardant additives in polyamide 6, and polyamide 6, 6 films. *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*, London: Royal Society of Chemistry, 223-238.
- [64] ASTM D2863-10 (2010). Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics.
- [65] Lu, S.Y. and Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, 27 (8), 1661-1712.
- [66] Chen, S. (2006). Fire-retardant properties of the viscose rayon containing alkoxy cyclotriphosphazene. *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (1), 698-702.
- [67] Horrocks, A.R., Tune, M. and Cegielka, L. (1988). The burning behaviour of textiles and its assessment by oxygen-index methods. *Textile Progress*, 18 (1-3), 1-186.
- [68] Üreyen, M.E., Koparal, S. ve Çelebi, H. (2012). *Polipropilen esaslı tekstil malzemelerinde kullanılabilir güç tutuşur katkı malzemelerinin geliştirilmesi*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi-TÜBİTAK.
- [69] Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M., Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science And Engineering: R. Reports*, 63 (3), 100-125.

- [70] Hull, R. and Stec, A. (Tarihsiz) *Fire Research Laboratories*. Lancashire: Preston, p. 32.
- [71] Carneiro, J. and Lopes, M. (2017). Natural weathering of polypropylene geotextiles treated with different chemical stabilisers. *Geosynthetics International*, 24 (6), 544-553.
- [72] Peacock, A. (2000). *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*, Boca Raton: CRC Press., 325-412.
- [73] Tolinski, M. (2015). Ultraviolet Light Protection and Stabilization, *Additives for Polyolefins Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO* (2nd edn), USA: Elsevier Inc., 20.
- [74] Botkin, J., H. (2007). Light Stabilization of polypropylene: an independent perspective. *Portland, SPE International Polyolefins Conference*. Main, USA.
- [75] Solera, P. (2007). Weathering and light stabilization of select plastic materials. in *Ann Tech Conf Soc Plast Eng.*, 65, 1324-1328.
- [76] Wypych, G. (2015). UV Degradation & Stabilization of Polymers & Rubbers, *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. (2nd edn.). Toronto, ChemTec Publishing, 252-253.
- [77] Wypych, G., (2013). Data on Specific Polymers, in *Handbook of Material Weathering*, Toronto, ChemTec Publishing, 443.
- [78] Tolinski, M. (2015). Ultraviolet Light Protection and Stabilization, In *Additives For Polyolefins Getting The Most Out Of Polypropylene, Polyethylene And Tpo*. USA, Elsevier Inc., 32-43.
- [79] White, J., Shyichuk, A.V., Turyon, T.J. and Syrotynska, I.D. (2006). Effect of stabilizer and pigment on photodegradation of polypropylene as revealed by macromolecule scission and crosslinking measurements. *Polymer Degradation And Stability*, 91 (8), 1755-1760.
- [80] Rivaton, A. , Gardette, J.L., Mailhot, B. and Morlat-Terlas, S. (2005). Basic aspects of polymer degradation. in *Macromolecular Symposia*. 225 (1), 129-146.
- [81] Philippart, J., L., Sinturel, C., Arnaud, R. and Gardette, J.L (1999). Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 64 (2), 213-225.
- [82] Rabello, M. and White, J. (1997). Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene—I. Chemi-crystallization. *Polymer*, 38(26), 6379-6387.
- [83] Wypych, G. (2015). UV Stabilizers, *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. (2nd edn.). Toronto, ChemTec Publishing, 67-138.
- [84] Pfaendner, R. (2006). How will additives shape the future of plastics?, *Polymer degradation and stability*, 91 (9), 2249-2256.
- [85] Gugumus, F. (1994). New trends in the stabilization of polyolefin fibers. *Polymer Degradation And Stability*, 44 (3), 273-297.

- [86] Pawelec, W., Aubert, W., Pfaendner, R., Hoppe, H., Wilen, C.E. (2012). Triazene compounds as a novel and effective class of flame retardants for polypropylene. *Polymer Degradation And Stability*, 97 (6), 948-954.
- [87] Cao, K., Wu, S., Qui, S., Li, Y., Yao, Z. (2012). Synthesis of N-alkoxy hindered amine containing silane as a multifunctional flame retardant synergist and its application in intumescent flame retardant polypropylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (1), 309-317.
- [88] Xie, H.L., Lai, X. J., Zhou, R.M., Li, H.Q., Zhang, Y.J., Zeng, X.R., Guo, J.H. (2015). Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene. *Polymer Degradation And Stability*, 118, 167-177.
- [89] Lai, X., Qui, J.D., Li, H.Q., Zhou, R.M., Xie, H.L., Zeng, X.R. (2016). Thermal degradation and combustion behavior of novel intumescent flame retardant polypropylene with N-alkoxy hindered amine. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 120, 361-370.
- [90] Zhang, S., Horrocks, A.R., Hull, R. and Kandola, B.K. (2006). Flammability, degradation and structural characterization of fibre-forming polypropylene containing nanoclay–flame retardant combinations. *Polymer Degradation and Stability*, 91 (4), 719-725.
- [91] Brehme, S., Scharrel, B., Goebbels, J., Fischer, O., Pospiech, D., Bykov, Y., Döring, M. (2011). Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly (butylene terephthalate)(PBT): flame retardancy performance and mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, 96 (5), 875-884.
- [92] Li, H., Ning, N., Zhang, L., Wang, Y., Liang, W., Tian, M. (2014). Different flame retardancy effects and mechanisms of aluminium phosphinate in PPO, TPU and PP. *Polymer degradation and stability*, 105, 86-95.
- [93] Perret, B., Scharrel, B., Stöss, K., Ciesielski, M., Diederichs, J., Döring, M., Kramer, J., Altstadt, V. (2011). Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation. *European Polymer Journal*, 47 (5), 1081-1089.
- [94] Braun, U., Scharrel, B., Fichera, M.A. and Jager, C. (2007). Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6, 6. *Polymer Degradation and Stability*, 92 (8), 1528-1545.
- [95] Rabe, S., Chuenban, Y. and Scharrel, B. (2017). Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems. *Materials*, 10 (5), 455.
- [96] Tirri, T., Aubert, M., Aziz, H., Brusentsev, Y., Pawelec, W., Wilen, C.E. (2019). Sulfenamides in synergistic combination with halogen free flame retardants in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 164, 75-89.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Gamze YÜKSEL

Yabancı Dil: İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı: Şanlıurfa / 1993

E-Posta: g_yuksel@eskisehir.edu.tr / gmzyuksell@gmail.com

Eğitim Geçmişi:

- * 2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji Bilim Dalı
- * 2017, Anadolu Üniversitesi, İşletme Fakültesi, İşletme
- * 2016, Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği

Bilimsel Projeler:

- * TÜBİTAK 1002 “Fosfor Esaslı Güç Tutuşur Katkılı Polipropilenin UV Dayanımı Ve Yanma Davranışına Engellenmiş Amin Işık Stabilizatörlerinin (HALS) Etkisinin Araştırılması” Projesi (2019)

Bilimsel Makale ve Bildiriler

- * Koca, A., İ., Üreyen, M., E., Yüksel, G., Karaer, F. (2019). Effects of Carbon Nanotube-Phosphorus Based Flame Retardant Combinations on Flammability of Polypropylene. *International Periodical of Recent Technologies in Applied Engineering*, 1 (1), 37-43.
- * Üreyen, M., E., Uraz, E., Yüksel, G., Flame Retardant Effects of Cyclic Phosphonate with HALS and Fumed Silica in Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, (yayınlanma aşamasında).
- * Koca, A., İ., Üreyen, M., E., Yüksel, G. (2018). Effects of CNT and Nano-SiO₂ on the Flammability of Ammonium Polyphosphate-based Flame Retardant Polypropylene System 3. *Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu*, Bursa: BUTEKOM, 13-16.
- * Koca, A., İ., Üreyen, M., E., Yüksel, G., Karaer, F. (2018). Effects of Carbon Nanotube-Phosphorus Based Flame Retardant Combinations on Flammability of Polypropylene. 8. *Uluslararası İstanbul Tekstil Konferansı, ETT 2018*, İstanbul, 489-495.