



**FARKLI YANGIN GECİKTİRİCİ BİLEŞİM
ORANLARININ KAUÇUK KÖPÜKLERİNİN
ALEVE DAYANIMI ÜZERİNE ETKİSİ**

Yüksek Lisans Tezi

Nergis BOZKURT YAMAK

Eskişehir, 2024

**FARKLI YANGIN GECİKTİRİCİ BİLEŞİM ORANLARININ KAUÇUK
KÖPÜKLERİNİN ALEVE DAYANIMI ÜZERİNE ETKİSİ**

Nergis BOZKURT YAMAK

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2024

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nergis BOZKURT YAMAK'ın FARKLI YANGIN GECİKTİRİCİ BİLEŞİM ORANLARININ KAUÇUK KÖPÜKLERİNİN ALEVE DAYANIMI ÜZERİNE ETKİSİ başlıklı çalışması 12/08/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN

Üye

: Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

Üye

: Doç. Dr. Yapıncak GÖNCÜ

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

12/08/2024

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ęrencisi Nergis BOZKURT YAMAK, FARKLI YANGIN GECİKTİRİCİ BİLEşİM ORANLARININ KAUÇUK KÖPÜKLERİNİN ALEVE DAYANIMI ÜZERİNE ETKİSİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı

Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN

ÖZET

FARKLI YANGIN GECİKTİRİCİ BİLEŞİM ORANLARININ KAUÇUK KÖPÜKLERİNİN ALEVE DAYANIMI ÜZERİNE ETKİSİ

Nergis BOZKURT YAMAK

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2024

Danışman: Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN

Binalarda yalıtım amacıyla kullanılan akrilonitril bütadien (NBR) kauçuk köpükleri kimyasal yapıları nedeniyle oldukça yanıcıdır. Okul, hastane, tren, alışveriş merkezi gibi insan sayısının fazla olduğu yapılarda da enerji tasarrufu amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalarda, yangın sırasında ölümlerin büyük çoğunluğunun yanarak değil, oluşan toksik gazlar sebebiyle zehirlenerek meydana geldiği sayısal verilerle gösterilmiştir.

Bu çalışmanın amacı yapılarda kullanılan kauçuk köpüklerinin yangın dayanımını arttırmak ve yangın sırasında oluşan duman oluşumunu azaltmaktır. Sektörde yangın dayanımı için kullanılan alev geciktiriciler düşük maliyetleri, az miktarlarda bile etkili olmaları ve sektörde kolay bulunabilirlikleri sebebiyle halojenli alev geciktiricilerdir. Halojenli alev geciktiricilerin çevre ve insan sağlığı için oldukça zararlı etkileri olmaktadır. Bu sebeple bu çalışmada halojensiz alev geciktiricilerden alüminyum trihidroksit (ATH) ve amonyum polifosfat (APP) kullanılmıştır.

195 phr (yüz parça kauçuk) ATH miktarına ek olarak Exolit AP 422 marka APP'den 20 ve 40 phr eklenmiş, Exolit AP 760 marka APP'den ise 20 phr eklenmiştir. Numunelerin LOI (Limitli Oksijen İndeksi), TGA (Termogravimetrik Analiz) ve konik kalorimetre analizleri yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kauçuk Köpüğü, NBR-PVC, ATH, APP, Konik kalorimetre

ABSTRACT

THE EFFECT OF DIFFERENT FLAME RETARDANT COMPOUND RATIOS ON THE FIRE RESISTANCE OF RUBBER FOAMS

Nergis BOZKURT YAMAK

Department of Department of Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2024

Supervisor: Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN

Acrylonitrile butadiene rubber (NBR) foam, commonly used for insulation in buildings, is highly flammable due to its chemical structure. It is frequently used in structures with large numbers of people, such as schools, hospitals, trains, and shopping malls, for energy-saving purposes. Research has shown with statistical data that the majority of deaths during fires are not caused by burning but by poisoning due to toxic gases produced during the fire.

The aim of this study is to increase the fire resistance of rubber foams used in buildings and to reduce smoke formation during a fire. In the industry, halogenated flame retardants are commonly used for fire resistance due to their low cost, effectiveness even in small quantities, and easy availability. However, halogenated flame retardants have highly detrimental effects on human health and the environment. Therefore, in this study, halogen-free flame retardants such as aluminum trihydrate (ATH) and ammonium polyphosphate (APP) were used.

In addition to 195 phr (parts per hundred rubber) of ATH, 20 and 40 phr of APP from Exolit AP 422 and 20 phr of APP from Exolit AP 760 were added. The samples were subjected to LOI (Limited Oxygen Index), TGA (Thermogravimetric Analysis), and cone calorimeter tests, and the results were evaluated.

Keywords: Rubber Foam, NBR-PVC, ATH, APP, Cone Calorimeter

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım boyunca rehberliği, sağladığı çalışma olanakları ve desteği için değerli danışman hocam Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN'a,

Çalışmalarım sırasında bana destek olan gerekli koşul ve imkanları sağlayan ODE Yalıtım San.ve Tic. A.Ş yönetim kurulu başkanı Sn. Orhan TURAN ve değerli yöneticim Sn. Tuğrul BARAN'a teşekkür borç bilirim.

Yaşadığım zorluklarda her zaman yanımda duran ve bu süreci tamamlamam için bana motivasyon sağlayan sevgili aileme teşekkür ederim.

Sevgili eşim Hüseyin YAMAK'a bu süreçte bana olan desteği ve sonsuz anlayışı için teşekkür ederim.

Son olarak çalışma sürem boyunca yeteri kadar vakit ayıramadığım herkese anlayışları ve destekleri için teşekkür ederim.

Nergis BOZKURT YAMAK

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 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.

Nergis BOZKURT YAMAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
GÖRSELLER DİZİNİ	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMER	3
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.1.1. Termosetler	3
2.1.2. Termoplastikler	4
2.1.3. Elastomerler	4
2.2. Kauçuk	6
2.2.1. Kauçuğun geçmişi.....	6
2.2.2. Doğal kauçuk	8
2.2.3. Sentetik kauçuk	10
2.2.3.1. Akrilonitril bütadien kauçuklar (NBR)	11
2.3. Kauçuk Katkı Maddeleri ve Vulkanizasyon	12
2.3.1. Dolgu maddeleri	12
2.3.1.1. Karbon siyahı	13
2.3.1.2. Beyaz dolgu maddeleri.....	14

2.3.2. Plastikleştiriciler	14
2.3.3. Yumuşatıcılar.....	16
2.3.4. Antioksidanlar (Yaşlanma önleyiciler).....	16
2.3.5. Vulkanizasyon kimyasalları	17
2.3.5.1. Aktivatörler	17
2.3.5.2. Vulkanizasyon ajanları.....	17
2.3.5.3. Hızlandırıcılar.....	17
2.3.6. Geciktiriciler (Akseleratör)	18
2.3.7. Köpürtücü ajanlar.....	18
2.4. Polimerlerde Yanma Tepkimesi	18
2.5. Alev Geciktirici Mekanizmalar.....	20
2.5.1. Halojenli alev geciktirici mekanizmalar.....	21
2.5.2. Halojensiz alev geciktirici mekanizmalar	24
2.5.2.1. Metal hidroksitler.....	24
2.5.2.2. Silikon bazlı alev geciktirici katkılar.....	25
2.5.2.3. Fosfor bazlı alev geciktirici katkılar	26
2.5.2.4. Azot içerikli alev geciktirici katkılar	28
2.5.2.5. Şişen alev geciktirici sistemler.....	29
2.5.2.6. Alev geciktirici katkılar olarak kullanılan mikro ve nano boyutta dolgular.....	30
2.6. Polimerin Yanıcılığını Ölçmek İçin Yaygın Olarak Kullanılan Test Yöntemleri	30
2.6.1. Konik kalorimetre testi	31
2.6.2. Dikey yanma testi	32
2.6.3. Limit oksijen indeksi testi.....	33
2.6.4. Tek yanan öge testi (SBI).....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
3.1. Malzemeler.....	38
3.2. Cihazlar	38
3.2.1. Kauçuk hazırlama mikseri (Banbury)	38
3.2.2. Silindirli kauçuk hamur makinesi (Roll Mill)	39
3.2.3. Tek vidalı ekstrüder	40

3.2.4. Etüv	41
3.3. Deney Aşamaları	41
3.3.1. Masterbatch hazırlama	43
3.3.2. Finalbatch hazırlama	44
3.4. Karakterizasyon Methodları.....	44
3.4.1. Yanıcılık testleri.....	44
3.4.1.1. Konik kalorimetre testi	44
3.4.1.2. LOI testi.....	46
3.4.2. TGA	48
4. SONUÇLAR.....	49
4.1. LOI Testi.....	49
4.2. Konik Kalorimetre Testi.....	49
4.3. TGA (Termal Degradasyon Davranışları).....	58
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKÇA.....	65
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Halojen içerikli alev geciktiriciler ve kimyasal formülleri	22
Tablo 2.2. SBI sınıflandırma kriterleri (EN 13823, 2020).....	36
Tablo 3.1. Numunelerin reçeteleri (phr)	42
Tablo 3.2. Etüv sıcaklık değerleri ve süreleri	43
Tablo 3.3. Etüv öncesi ve sonrası numune kalınlıkları	43
Tablo 4.1. LOI testi sonuçları	49
Tablo 4.2. Konik kalorimetre sonuçlarının özeti	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Hevea brasiliensis ağacının yapraklarının ve tohumlarının görseli (Koehler, 1887)	7
Şekil 2.2. İzopren ve doğal kauçuğun kimyasal formu (Massey, 2006)	10
Şekil 2.3. Nitril-bütadien kauçuğu oluşturan monomerler ve polimer yapısı (Massey, 2006).....	12
Şekil 2.4. Polimerlerin yanma döngüsü (Malucelli, 2016).....	19
Şekil 2.5. Alev geciktirici stratejilerinin sınıflandırılması	21
Şekil 2.6. Klasik halojenli alev geciktiricili ürünlerin kimyasal yapısı.....	23
Şekil 2.7. ATH'nin kimyasal yapısı	25
Şekil 2.8. Şişen alev geciktirici kimyasal reaksiyonları (Morgan & Wilkie, 2013).....	28
Şekil 2.9. Koni kalorimetresinin şematik görünümü (Wilkie & Morgan, 2009).....	31
Şekil 2.10. UL94 V yanıcılık testi için deneysel düzenek (Maqsood & Seide, 2020)	33
Şekil 2.11. LOI (Sınırlayıcı Oksijen İndeksi) ölçümü için deney düzeneği.....	34
Şekil 2.12. 3 x 3 m ² 'lik test odasında kurulan Tek Yakma Ögesi testi.....	36
Şekil 3.1. Masterbatch hazırlama adımları	43
Şekil 3.2. Finalbatch hazırlama adımları	44
Şekil 4.1. N195 numunesinin HRR grafiği.....	50
Şekil 4.2. NAPP 422 20 numunesinin HRR grafiği	51
Şekil 4.3. NAPP 422 40 numunesinin HRR grafiği	52

Şekil 4.4. NAPP 760 20 phr numunesinin HRR grafiği.....	53
Şekil 4.5. Numunelerin HRR grafikleri.....	54
Şekil 4.6. Detay HRR grafiği.....	54
Şekil 4.7. Numunelerin THR grafiği	55
Şekil 4.8. N195 numunesinin TGA(yeşil) ve DTG(mor) eğrisi	58
Şekil 4.9. NAPP422 20 phr numunesinin TGA(yeşil) ve DTG(mor) eğrisi	59
Şekil 4.10. NAPP422 40 phr numunesinin TGA(yeşil) ve DTG(mor) eğrisi	60
Şekil 4.11. NAPP760 20 phr numunesinin TGA(yeşil) ve DTG(mor) eğrisi	61
Şekil 4.12. Numunelerin TGA grafiği.....	62
Şekil 4.13. Numunelerin dTGA grafiği.....	63

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 2.1. Hevea brasiliensis ağacının gövdesi yarılarak elde edilen lateks	9
Görsel 2.2. Akrilonitril bütadien kauçuk.....	11
Görsel 2.3. Levha ve boru şeklinde olan kauçuk köpüğü numunelerinin SBI testi	37
Görsel 3.1. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan Met-Gür marka banbury cihaz	39
Görsel 3.2. Çift silindirli roll-mill	39
Görsel 3.3. Tek vidalı ekstruder	40
Görsel 3.4. Memmert marka etüv	41
Görsel 3.5. Konik kalorimetre test cihazı.....	45
Görsel 3.6. Konik kalorimetre testi numuneleri.....	46
Görsel 3.7. LOI test cihazı	46
Görsel 3.8. LOI test numuneleri.....	47
Görsel 3.9. TA marka TGA cihazı	48
Görsel 4.1. Yanmadan önce ve yandıktan sonra konik kalorimetre numuneleri	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

APP	: Amonyum PoliFosfat
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Derneği)
ATH	: Alüminyum Trihidroksit
CR	: Kloroprene Kauçuk
CTP	: N-(sikloheksilthio) ftalimid
EHC	: Etkin Yanma Isısı
EPDM	: Etilen Propilen Dien Monomer
EVA	: Etilen Vinil Asetat
FIGRA	: Yangın Büyüme Hızı
HRR	: Isı Yayma Hızı
LOI	: Limitli Oksijen İndeksi
MARHE	: Maksimum Ortalama Isı Yayılım Oranı
NBR	: Akrilonitril Bütadien Kauçuk
NDPA	: N-nitrozodifenilamin
NR	: Doğal Kauçuk
PA	: Ftalik Anhidrit
PET	: Polietilen Tereftalat
PHR	: Yüz Kauçuk Başına Parça

PHRR	: Pik Isı Yayma Oranı
PU	: Poliüretan
PVC	: Polivinil Klorür
SBI	: Tek Yanma Ögesi
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
SMOGRA	: Duman Üretim Hızı
SR	: Silikon Kauçuk
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
THR	: Toplam Salınan Isı
T _m	: Malzemelerin Erime Sıcaklığı
TSP	: Toplam Duman Üretimi
UV	: Ultraviyole

1. GİRİŞ

Hayatımızın hemen hemen her alanında kullandığımız polimerler farklı çevre koşullarında geniş kullanım alanlarına sahiptir. Mobilyalar, elektrik malzemeleri, yalıtım malzemeleri, inşaat malzemeleri, boyalar ve ambalajlar bu kullanım alanlarından bazılarıdır. Geniş kullanım alanlarına rağmen hidrokarbon esaslı olan polimerler oldukça yanıcıdır. Polimerlerin yanmasının ve yanarken oluşturdukları toksik gaz miktarının mümkün olduğu kadar azaltılması için alev geciktiricilerin kullanılması ve yeni malzemelerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Ülkelerin çevre ve insan sağlığı için polimer içeren ürünlere birçok sektörde yeni standartlar geliştirmeleri ve bu kapsamda yönetmelik düzenlemeleri alev geciktiriciler ile yapılan çalışmaların artmasını sağlamıştır (Ray & Malkappa, 2019).

Binaların yalıtımında kullanılan kauçuk köpüğü ürünü için de belirli yangın standartlarına uygun olması istenmektedir. Özellikle kalabalık insan gruplarının bulunduğu ve yangın sırasında kaçışın zor olduğu hastane, denizaltı, alışveriş merkezi ve okul gibi alanlarda kullanılan yalıtım malzemelerinin yangın sınıfının ve duman sınıfının iyileştirilmiş olması hayati derecede önemlidir. Yangın sırasında ölümlerle ilgili yapılan çalışmalara göre insanların yangın sırasında çıkan gazlardan ölme oranları yangında ölme oranlarından daha yüksektir (Brushlinsky, Sokolov, Wagner, & Ahrens, 2021). Bu nedenle alev geciktiriciler ile yangın ve duman sınıfı iyileştirilmiş ürünler kullanırken dikkat edilmesi gereken ikinci nokta ise kullanılan alev geciktiricinin çevre ve insan sağlığı üzerinde toksik etkilerinin olmamasıdır.

Çoğu ülkede yasaklanan halojen içerikli alev geciktiriciler az miktarlarda kullanımlarında bile oldukça etkili olmaları, maliyetlerinin uygun olması ve sektörde bulunabilirliklerinin daha kolay olmasına rağmen çevre ve insan sağlığı için toksik etkiler göstermektedir. Bu sebeple sektörde halojen içermeyen çevre dostu alev geciktiriciler için yeni arayışlar başlamıştır. Fosfor içerikli alev geciktirici katkıları yanma sırasında koruyucu kömür tabakası oluşturması ve daha az toksik olması nedeniyle, halojenli alev geciktiriciler yerine kullanılabilmektedir ve bu alev geciktiriciler ile yapılan çalışmaların sayısı giderek artmaktadır. Fosfor ve azotun sinerjik etkisi bulunduğu malzeme yapısına eklenen azot, fosforun alev geciktirici etkinliğini arttırmaktadır. Bunların yanında hidroksit içeren katkıları da alev geciktirici olarak sık kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kauçuk köpüğü formülasyonu içerisinde fosfor içerikli alev geciktirici olan amonyum polifosfat (APP) ile alüminyum trihidroksit (ATH) kullanılmış ve ürünlerin yangın dayanımı özellikleri incelenmiştir.



2. POLİMER

Polimerler çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan önemli mühendislik malzemelerinden biridir. Otomobiller, havacılık sektörü ve hayatımızda kullandığımız daha birçok eşya polimerlerden yapılmıştır. Bu malzemeler her zaman yangına sebep olabilecek kıvılcım, tutuşma ve yüksek sıcaklıklara maruz kalırlar. Polimerlerin çoğu organik ve bu sebeple doğal olarak oldukça yanıcıdır. Yanmaya başladıklarında yüksek miktarda toksik gaz ve duman ortaya çıkarırlar bu sebeple yangın sebebiyle yanmanın sebep olduğu can kaybından daha fazlasına sebep olabilir. Yangın tehlikelerinin önlenmesi ve azaltılmasının son derece önemli olduğu inşaat, havacılık, tekstil, elektronik ve ulaşım gibi alanlarda alev geciktirici katkılarla polimerlerin yangın dayanımının artırılması ve kullanıldığı alanlarda güvenliğin sağlanması son derece önemlidir (Horrocks & Price, 2001).

Polimerler monomer adı verilen birçok küçük molekülün polimerizasyonu ile oluşur. Üstün özellikleri nedeniyle hem sentetik hem de doğal polimerler günlük yaşamda farkında olduğumuz ya da olmadığımız birçok alanda kullanılmaktadır. Polimerlerin hem fiziksel hem de kimyasal birçok avantajlı özelliği bulunmaktadır. Bunlar arasında hafif oluşları, korozyona karşı dayanıklı oluşları, elastik yapıda oluşları ve kolay işlenebilirlikleri sayılabilir. Genelde polimerlerde hem kristal hem de amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Polimerlerde bulunan kristal kısımlar malzemeye sertlik ve kırılma dayanıklılığı sağlarken amorf kısımlar ise tokluk sağlamaktadır.

2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler doğada bulunuşlarına, kimyasal bileşimlerine, monomer ağırlıklarına, monomer ve zincir yapılarına, termal davranışlarına ve kristallik derecelerine göre sınıflandırılabilir. İlk olarak genellikle doğal ve sentetik olarak sınıflandırılırlar. Daha sonrasında polimerler sınıflandırılırken öncelikli olarak üç gruba ayrılır: termoplastikler, elastomerler ve termosetler (Saçak, 2002).

2.1.1. Termosetler

Termoset polimerler, ısı ve basınç altında çapraz bağ oluşturarak sertleşen ve çapraz bağ sonrasında eski haline geri döndürülemeyen polimerlerdir. Bu yüzden termosetler erimez ve şekil değiştiremez bazı durumlarda bu özellik dezavantaj olabilir. Çapraz bağlar polimer zincirlerini birbirine sıkıca bağlar ve üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur. Bu yapı, malzemeyi sert ve dayanıklı bir hale getirir.

Termosetler, genellikle yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Yüksek sıcaklıklara dayanabilirler. Kimyasal maddelere dayanıklı olmalarından dolayı kimyasal çözücüler, asitler ve bazlar gibi çeşitli ortamlarda kullanılırlar. Havacılık endüstrisi, inşaat malzemeleri, kompozit malzemeler, elektrik ve elektronik endüstrisi, otomotiv sektörü ve daha birçok endüstriyel uygulamada termoset polimerler kullanılır. Termoset polimerlere örnek olarak epoksi reçineler, vinil ester reçineler akrilik reçineler örnek olarak verilebilir.

2.1.2. Termoplastikler

Isı ve basınç altında şekil değiştirebilen ve birçok kez eritilip eski haline geri döndürülebilen polimerlere termoplastik denir. Bu polimerler genellikle düzenli zincir yapılarına sahip oldukları için ısı uygulandığında bu zincirler arasındaki çekim zayıflar malzemenin erimesine ve şekil değiştirmesine olanak tanır. Moleküler zincir arasında termosetler gibi çapraz bağlar yoktur bu sebeple eritilip birden fazla kez şekillendirilebilir. Bu özellikleri sürdürülebilirlik açısından avantaj sağlar. Genellikle belirli bir sıcaklıkta erir ve bu sıcaklık erime sıcaklığı (T_m) olarak adlandırılır, malzemenin işlenmesi ve şekillendirilmesi için bu sıcaklık önemli bir parametredir. Termoplastikler kristal ve amorf kısımlardan oluşabilir. Malzemenin genel özellikleri kristal ve amorf bölgenin oranına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Termoplastiklerin özellikleri arasında esneklik, şeffaflık, mukavemet, elektriksel özellikler ve kimyasal direnç sayılabilir bu özellikler polimerin türüne ve kompozisyonuna bağlı olarak değişir. Günlük hayatta kullandığımız birçok üründe termoplastik kullanılabilir bu ürünlere örnek olarak ambalaj malzemeleri, otomotiv parçaları, tekstil ürünleri ve oyuncaklar verilebilir. Polietilen, polipropilen, polivinil klorür (PVC), polietilentereftalat (PET), polistiren sayılabilir.

2.1.3. Elastomerler

Elastomerler, benzersiz mekanik dayanım ve esneklik kombinasyonları sayesinde ticari ve ev ürünlerinde yaygın olarak kullanılır. Kablo kılıfları, konveyör bantları, yangın söndürme hortumları ve yalıtım malzemeleri gibi ürünlerin yangına dayanıklılığı büyük önem taşır. Bu tür ürünlerin yangına dayanıklılık özellikleri, yangın sırasında malzemenin alev almasını ve yanmasını önler, böylece yangının yayılmasını engeller ve güvenliği artırır. Gerçekte, bu malzemelerin hepsi alevlere karşı hassastır ve bu nedenle yangın güvenliği açısından, formülasyonlarına bir veya daha fazla kimyasal (genellikle nano

dolgu maddeleri) eklemek, alev geciktirici özelliklerini artırmak için kullanılır. Bu dolgular ve alev geciktirici katkıları, ürünlerin üretim, taşıma ve kullanım aşamalarında beklenmedik alev veya yangın durumlarına karşı dayanıklılığını artırır. Bu nedenle, otomotiv, havacılık, inşaat ve elektronik uygulamalarında elastomerlerin, bunların karışımlarının ve kompozitlerinin alev geciktirici özelliklerinin araştırılması, bu tür elastomerik ürünlerin geliştirilmesine yönelik ilginç bir araştırma alanı olarak kalmaktadır (Papasparyides & Kiliaris, 2014, s. 59).

Esneklik ve dayanıklılık özellikleri ile bilinen elastomerlerin yaygın olarak kullanılan türleri ve özellikleri aşağıda özet olarak verilmiştir.

- Etilen Vinil Asetat Kopolimeri (EVA): Yumuşak, esnek ve dayanıklıdır; genellikle ayakkabı tabanlarında, yapıştırıcılarda ve oyuncaklarda kullanılır.
- Etilen Propilen Dien Kauçuk (EPDM): Mükemmel hava ve ozon direncine sahiptir; otomotiv parçaları, su yalıtımı ve contalarda yaygın olarak kullanılır.
- Poliüretan (PU): Yüksek aşınma direncine ve esnekliğe sahiptir; köpükler, contalar, lastikler ve tekstil kaplamalarında kullanılır.
- Silikon Kauçuk (SR): Yüksek ısı ve soğuk dayanıklılığına sahiptir; tıbbi cihazlar, mutfak gereçleri ve elektronik yalıtım malzemelerinde kullanılır.
- Stiren Bütadien Kauçuk (SBR): Yüksek aşınma direnci ve iyi yaşlanma özelliklerine sahiptir; otomobil lastikleri, ayakkabı tabanları ve konveyör bantlarında kullanılır.
- Akrilonitril Bütadien Kauçuk (NBR): Petrol, yağ ve yakıtlara karşı dayanıklıdır; yakıt hortumları, contalar, O-ringler ve kauçuk köpüğü yalıtım ürünlerinde kullanılır.
- Doğal Kauçuk (NR): Mükemmel esneklik ve çekme mukavemetine sahiptir; otomobil lastikleri, hortumlar ve titreşim izolatörlerinde kullanılır.
- Polikloropren Kauçuk (CR): İyi kimyasal, ozon ve hava direncine sahiptir; dalış kıyafetleri, contalar ve hortumlarda kullanılır.

Bu elastomerler, mekanik dayanıklılıkları, esneklikleri ve farklı kimyasal ve çevresel koşullara karşı dirençleri nedeniyle çeşitli endüstriyel ve ticari uygulamalarda tercih edilmektedir (Mark, Erman, & Eirich, 2005).

2.2. Kauçuk

Kauçuk, tropikal bir bitkinin lateksinden elde edilen veya sentetik olarak üretilen sert, elastik bir polimerik madde olarak tanımlanır. Kauçuklar çapraz bağlanmamış; ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip vulkanize olabilen polimerlerdir. Kauçuk 19. yüzyılda çeşitli amaçlar için oldukça kullanışlı bir endüstriyel ham ürün haline geldi. Esneklik ve dayanıklılık gibi özelliklere sahip olan kauçuklar doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal kauçuk *hevea brasiliensis* ağacının lateksi kullanılarak yapılır. Kauçuklar göstermiş oldukları mekanik davranışlar ve moleküler dizilişleri sebebi ile elastomerler grubunda yer almaktadırlar (Brazel & Rosen, 1993). Elastomerlerin ya da en bilinen adıyla kauçukların farklı bir yapısının elde edilmesi vulkanizasyon ile sağlanır. 1839 yılında vulkanizasyon işleminin Charles Goodyear tarafından bulmasından önce termoplastik elastomer olan kauçuk tipi malzemeler vulkanizasyon işlemi sonrasında termoset elastomer grubunda yer almıştır. Vulkanizasyon, modern endüstrinin en kritik teknolojilerinden biri olarak kabul edilmektedir (Mark, Erman, & Eirich, 2005).

2.2.1. Kauçuğun geçmişi

Kauçuk binlerce yıldır kullanılıyor ve arkeologlar Latin Amerika'da M.Ö. 1600'e kadar uzanan lastik toplar ve diğer kullanım örnekleri bulmuşlardır. Şekil 2.1' de görseli bulunan orijinal olarak Brezilya ormanlarında yetişen *Hevea brasiliensis* adlı bir ağacın özsuyundan ekstrakte edilen poliizopren, doğal kauçuk (NR) olarak adlandırılır. Poliizopren, özellikle vulkanizasyon yoluyla kimyasal olarak değiştirildiğinde, harici bir kuvvete maruz bırakıldığında deforme olan ve kendisine uygulanan kuvvetler kaldırıldığında hızlı bir şekilde orijinal şeklini geri alabilme yeteneğine sahiptir. Bu şartı karşılayan her türlü malzemeye kauçuk denebilir. ASTM D 1566, kauçuğun daha ayrıntılı bir tanımını yapmaktadır (ASTM, 2021).



Şekil 2.1. *Hevea brasiliensis* ağacının yapraklarının ve tohumlarının görseli (Koehler, 1887)

Kauçuk kullanımı ilk olarak 2000 yılı aşkın bir süre önce Güney Amerika'daki Aztekler ve Mayalar tarafından başladı. Ayakkabı tabanları yaparken ve oyun oynarken top olarak kauçuğu kullandılar.

1490'ların başında Haiti'de yerlileri bir ağaçtan alınan öz ile top oynarken bulduğunda Kristof Kolomb doğal kauçuğu keşfeden ilk Avrupalı olarak tarihe geçmiştir.

Kauçuk ağacını 1730'da ilk kez Fransız botanikçi Francois Fresneau tanıtmıştır. Yine Fransız botanikçi Charles de La Condamine 1736'da Paris'e kauçuk örnekleri

göndermiştir ve yerlilerin kauçuktan nasıl ayakkabı, savaş kalkanı ve şişe yaptıklarını, ayrıca bu maddeden su sızdırmaz malzeme olarak yararlandıklarını anlatmıştır.

1830 yılında Londra'da Thomas Hancock, kauçuğu mekanik olarak çalıştıran, onu daha yumuşak ve dolayısıyla daha kolay işlenebilir hale getiren, ilk karıştırma makinesi olarak tanımlanabilecek adı mastikatör (masticator) olan bir makineyi kullandı. 1820 yılında kurulan ve Londra'da bulunan James Lyne Hancock Ltd., Hancock'un İngiltere'deki ilk kauçuk şirketi olarak bilinmektedir (Buist, 1996).

19. yüzyıla kadar kauçuk ürünlerin önemli bir kusuru vardı; sıcak günlerde yapışkan, soğuk günlerde ise çok sert oluyorlardı. Bu sorun, 1839'da Charles Goodyear tarafından bir keşifle çözüldü. Tesadüfen, ham kauçuk, sülfür ve kurşun kombinasyonunu ısıttı ve malzemenin deri gibi karardığını gözlemledi. Bu keşifle, bildiğimiz vulkanize kauçuğun ortaya çıktığını fark etti. Yeni bileşim çok daha dayanıklıydı ve artık yüksek sıcaklıklarda yapışkan olmuyordu. Charles Goodyear 1841 yılında patent almıştır (Duerden, 1986).

Sonrasında 1843 yılında Hancock, kükürtü kauçuğa ekleyerek ve ısı uygulayarak benzer bir keşif yapmıştır. Bu buluş, kauçuğun kullanım alanlarını önemli ölçüde genişletmiş ve yapışkan olmayan bir malzeme üretmekte büyük bir ilerleme sağlamıştır (H. J. Stern, 1977).

Günümüzde kauçuk ürünlerinin büyük bir kısmı varlığını vulkanizasyona borçludur. 2023 yılında 28.8 milyon ton kauçuk üretilmiştir. Üretilen kauçukların %51' i doğal kauçukken %49'u sentetik kauçuktur (The Malaysian Rubber Council , 2023).

2.2.2. Doğal kauçuk

Esas olarak Hevea brasiliensis'ten elde edilen doğal kauçuk Görsel 2.1'de ağacın gövdesi yarılp lateks elde edilirken gösterilmiştir. Doğal kauçuk özellikleri nedeniyle çeşitli endüstrilerde önemli bir rol oynamaktadır. Üretimi ve pazar dinamiklerindeki zorluklara rağmen, sürdürülebilirliğin iyileştirilmesi ve alternatif kaynakların bulunmasına odaklanan devam eden araştırmalarla küresel olarak önemli bir malzeme olmaya devam ediyor. Malezya kauçuk konseyinin resmî sitesindeki verilere göre 2023 yılında yaklaşık 29 milyon ton kauçuk üretildi ve bunun 14,5 milyon tonu doğal kauçuktur. En büyük doğal kauçuk üreticileri Tayland (5,35 milyon ton), Endonezya

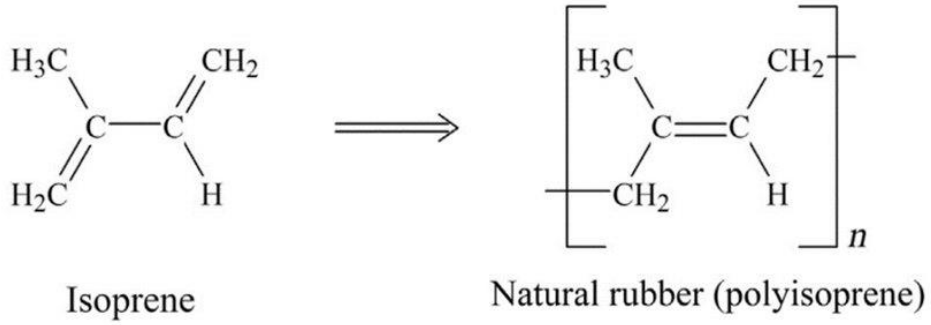
(2,13 milyon ton), Fildişi Sahili (1,55 milyon ton) ve Vietnam (1,35 milyon ton) olarak sıralanmaktadır (The Malaysian Rubber Council , 2023).



Görsel 2.1. *Hevea brasiliensis* ağacının gövdesi yarılarak elde edilen lateks

Kimyasal olarak doğal kauçuk cis1,4-poliizoprendir ve Hevea kauçuk ağaçlarında bulunur. Şekil 2.2’te izoprenin ve kauçuğun kimyasal formülü gösterilmektedir. Diğer kauçuk ağaçlarından (güta-perka ve balata) elde edilen NR, poliizoprenin trans izomeridir (Ahnemiller, 1998).

Doğal kauçuk, uzun, düzenli, esnek ve doğrusal makromoleküllerin yanı sıra yüksek elastik özelliklere ($T_g \sim -70\text{ }^{\circ}\text{C}$) sahip doymamış bir kauçuktur. Vulkanize edilmemiş doğal kauçuk, yüksek esneklik özelliklerine sahip olduğu için %800-1000’e kadar yüksek deformasyon altında tersine çevrilebilir şekilde uzatılabilir. Farklı kürleme maddeleri mevcut olmasına rağmen, NR neredeyse her zaman kükürt içeren kürleme sistemleriyle vulkanize edilir. (Massey, 2006) Doğal kauçuk iyi elastik özellikler, esneklik ve sönümleme gösterirken kimyasal direnci ve işlenebilirliği zayıftır. Doğal kauçuğun düşük yaşlanma direncine sahip olması, ozon ve oksijene karşı zayıf stabilitesinden kaynaklanmaktadır. Bu kauçuk genel olarak lastik, eldiven, oyuncak, elastik bant, silgi ve spor malzemelerinin üretiminde kullanılır (Niyogi, 2007).



Şekil 2.2. İzopren ve doğal kauçuğun kimyasal formu (Massey, 2006)

2.2.3. Sentetik kauçuk

Sentetik kauçuk, kimyasal olarak sentezlenen ve geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılan dayanıklı bir malzemedir. Farklı türleri, çeşitli endüstriyel ve tüketici ürünlerinde kullanım imkânı sunar. Ekonomik olarak önemli olmasının yanı sıra, çevresel etkileri de dikkate alınarak daha sürdürülebilir üretim yöntemleri geliştirilmektedir.

Petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan elde edilen kimyasal bileşiklerin polimerizasyonu ile üretilen sentetik kauçuklar 20. yüzyılın başlarında geliştirilen, özellikle II. Dünya Savaşı sırasında doğal kauçuk kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle büyük önem kazanmıştır. Sentetik kauçuk, monomer adı verilen küçük moleküllerin kimyasal reaksiyonlarla uzun zincirli polimerlere dönüştürülmesiyle üretilir. Bu süreç, polimerizasyon olarak adlandırılır. Butadien, stiren, izopren ve etilen gibi monomerler kullanılarak farklı türlerde sentetik kauçuklar üretilir. Aşağıda farklı sentetik kauçuklar hakkında özet bilgiler verilmiştir.

- Stiren-Bütadien Kauçuk (SBR): Yaygın olarak kullanılan sentetik kauçuk türüdür. Özellikle otomobil lastiklerinde kullanılır.
- Nitril Kauçuk (NBR): Yağa ve yakıta dayanıklıdır. Sanayi hortumları, conta ve eldiven yapımında kullanılır.
- Poliüretan Kauçuk (PU): Yüksek aşınma direnci ve esnekliği ile bilinir. Tekerlekler, yastıklar ve contalarda kullanılır.
- Etilen-Propilen-Dien Monomer (EPDM): Hava şartlarına, ozona ve UV ışınlarına karşı dayanıklıdır. Çatı kaplamaları, otomobil sızdırmazlık contaları ve hortumlarda kullanılır. (B.M. & Rader, 1988)

2.2.3.1. Akrilonitril bütadien kauçuklar (NBR)

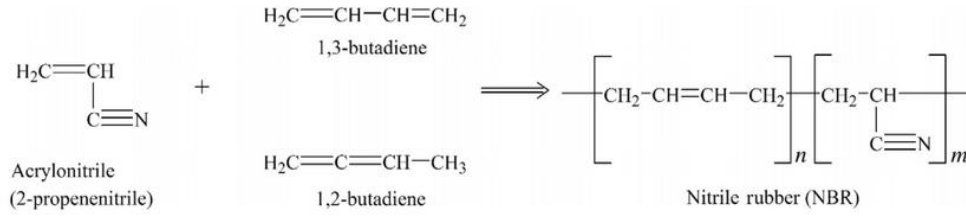
Şekil 2.3'te monomerler ve polimer yapısı gösterilen NBR, düşük sıcaklıkta (5–30 °C) emülsiyon içinde radikal kopolimerizasyon yoluyla akrilonitril ve bütadien kopolimerlerinden yapılır.

NBR, stres altında kristalleşmeyen ve düşük gerilme mukavemetine sahip bir kauçuktur, ancak polar olmayan solventlere, katı yağlara, sıvı yağlara ve motor yakıtlarına karşı yüksek direnç gösterir. Yağ direnci, içerdiği akrilonitril miktarına bağlı olarak değişiklik gösterir (Massey, 2006).



Görsel 2.2. Akrilonitril bütadien kauçuk

NBR'nin yapısı, hazırlama yöntemine bağlı olarak belirlenir ve kopolimerizasyon sıcaklığı arttıkça moleküller daha çok dallı hale gelir. Polar olmayan maddelerde ve Tg'de şişme direnci, akrilonitril içeriğinin artmasıyla artar. Görsel 2.2'de resmi verilen akrilonitril bütadien kauçuk, tüplerin, yağ taşıma ekipmanlarının ve yağa dayanıklı diğer cihazların sızdırmazlığının sağlanmasında yaygın olarak kullanılan bir malzemedir (Massey, 2006).



Şekil 2.3. Nitril-bütadien kauçuğu oluşturan monomerler ve polimer yapısı (Massey, 2006)

2.3. Kauçuk Katkı Maddeleri ve Vulkanizasyon

2.3.1. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri, kauçuk ürünlerin üretiminde en önemli bileşenlerden biridir ve tüketim açısından kauçuktan sonra ikinci sırada yer alır. Dolgu maddeleri, elastomerlerin fiziksel özelliklerini artırma konusundaki benzersiz yetenekleri nedeniyle bu konumu korumuştur (Rothon, 2002).

Dolgu maddeleri, ürünün dayanıklılığını artırmak, maliyetini düşürmek gibi çeşitli amaçlarla bileşim sırasında eklenen küçük partikül boyutuna sahip inorganik tozlardır. Kullanılacak dolgu maddesinin çeşiti ve miktarının seçimi, ürünün sertlik, çekme mukavemeti ve diğer istenilen özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bazı dolgu maddeleri öncelikle ürünü güçlendirmek amacıyla eklenir ve bunlara güçlendirici dolgu maddeleri denir. Karbon siyahı, silika, silikatlar vb. bu sınıfa girer. Diğerleri ise esas olarak nihai ürünü ucuzlatmak ve sertleştirmek amacıyla dahil edilir. Çin kili, barit bu türdendir. Dolgu maddesiyle güçlendirme, elastomerin belirli bir uygulamada daha uygun hale getirilmesi için eklenen dolgu maddesiyle elastomerin özelliklerinin iyileştirilmesidir. Genellikle kabul edilen bir görüşe göre, kauçuk zinciri ile güçlendirici dolgu maddesi partikülleri arasında güçlü bağlar bulunmaktadır. Dolgu maddesinin kauçuk vulkanizatları üzerindeki etkisi, partikül boyutu, yüzey alanı, yüzey reaktivitesi, partikül üzerindeki elektrik yükü gibi fiziksel özelliklerinin yanı sıra pH ve hızlandırıcılarla reaktivitesi gibi kimyasal özelliklerine de bağlıdır. Güçlendirici dolgu maddeleri, kauçuğun mekanik ve dinamik özelliklerini belirgin bir şekilde artırır. Dolgu maddesi dozu arttıkça, özellikler genellikle kademeli olarak artar ve daha sonra azalabilir. Bu durum, kullanılan dolgu maddesi ve kauçuğun türüne bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Sirisinha, Thunyarittikorn, & Yartpakdee, 1998).

Çöktürülmüş silika, bugüne kadar geliştirilen en etkili siyah olmayan güçlendirici dolgu maddesidir ve güçlendirici özellikleri açısından karbon siyahına oldukça benzerdir. Partikül boyutu karbon siyahıyla benzer şekilde çok ince olup son derece reaktif bir yüzeye sahiptir. Çöktürülmüş silika, yüksek adsorptif özelliğe sahiptir ve bu nedenle bu maddeleri içeren formülasyonlarda, normalden daha fazla hızlandırıcı veya daha reaktif bir hızlandırıcı kombinasyonu kullanmak gereklidir. Uygun yanma ve kür sürelerini elde etmek için silika ve silikat dolgu maddeleri içeren karışımlarda uygun hızlandırıcı ve aktivatör seçimi yapılmalıdır. Silikanın birçok kauçuğa sağladığı önemli bir avantaj, yüksek sıcaklıkta hava yaşlanmasına karşı artan dirençtir.

Çoğu sentetik kauçuk türünün aksine, doğal kauçuk (NR), yüksek çekme mukavemeti elde etmek için dolgu maddelerine ihtiyaç duymaz, çünkü daha yüksek stres kristalleşmesi özelliğine sahiptir. Ancak, teknik gereksinimleri karşılamak için dolgu maddelerinin kullanılması kaçınılmazdır. Güçlendirici dolgu maddeleri, doğal kauçuğun zaten yüksek olan çekme özelliklerini artırır ve özellikle aşınma ve yırtılma direncini geliştirir. Herhangi bir dolgu maddesinin tüm özellikleri aynı optimal derecede artırmasının zor olduğu belirtilmelidir. Aktif dolgu maddesinin güçlendirme etkisi ve gereken dozajı, farklı elastomerler için oldukça farklı olabilir. Farklı kauçuk türleri veya karışımları için gereken dolgu maddesi miktarı ve türü değişiklik gösterir. Örneğin, SBR, BR ve NBR'deki dolgu maddesi aktivitesi, stres kristalleşmesi eksikliğinden dolayı, NR ve kısmen de polikloropren kauçuktan (CR) daha belirgindir (Bhatia & Goel, 2019, s. 251)

2.3.1.1. Karbon siyahı

En yaygın kullanılan ve etkili güçlendirici özelliği olan dolgu maddesi karbon siyahıdır. Partikül boyutu, üretim yöntemi gibi özellikleriyle karakterize edilen çeşitli karbon siyahları vardır. Karbon siyahı elementel karbon olup, birleşik partiküllerden oluşurlar. Vulkanizasyon sırasında karbon siyahları kükürt, hızlandırıcı vb. ile kimyasal reaksiyona girerek vulkanize ağın oluşumuna katılırlar. Böylece dolgu maddesi, çapraz bağlanma derecesini de etkiler. Karbon siyahı, doymamış hidrokarbon kauçuklarla frezeleme sırasında etkileşime girer ve kauçuğun dolgu maddesine adsorbe olur (Bosshard & Schlumpf, 1987).

Bu, stres-gerilim özelliklerini değiştirir ve ürünün solventlerdeki şişme derecesini azaltır. Siyah ile güçlendirilmiş vulkanizasyon sisteminin çapraz bağ yoğunluğunun,

doldurulmamış olanlara göre yaklaşık %25 arttığı bildirilmiştir (Brydson, 1995). Karbon siyahı genellikle vulkanizasyon sürecini hızlandırır ve geri dönüş direncini iyileştirir. Faydalarına rağmen karbon siyahları yalnızca koyu renkli ürünlerde kullanılabilir (Chowdhury, ve diğerleri, 2020).

2.3.1.2. Beyaz dolgu maddeleri

Silika, kauçuk bileşimine eklenmesiyle yırtılma mukavemetinin artırılması, ısı birikiminin azaltılması ve lastikler gibi çok bileşenli ürünlerde bileşik yapışmasının artırılması gibi bir dizi avantaj sunar. Silika ve silikatların kauçuk bileşiklerinde kullanılmasını etkileyen iki temel faktör, nihai parçacık boyutu ve hidrasyon derecesidir. Diğer fiziksel özellikler, örneğin pH, kimyasal bileşim ve yağ emilimi, ikincil öneme sahiptir (Lackey, Cooper, & Lynch, 1997).

Silikalar, aynı parçacık boyutundaki karbon siyahlarıyla karşılaştırıldığında aynı seviyede güçlendirme sağlamazlar; ancak bağlayıcı ajanlar kullanıldığında bu eksiklik büyük ölçüde giderilebilir. Genel olarak, silikalar, NBR ve CR gibi daha polar elastomerlere kıyasla SBR ve NR gibi polar olmayan polimerlerde daha az güçlendirme sağlar. Ancak, NR ve SBR'de silikanın güçlendirme özelliklerindeki eksiklik, silan bağlayıcı ajanlar kullanılarak telafi edilebilir (Ciesielski, 1999).

Bazı diğer dolgu sistemleri, güçlendirme kaliteleri nedeniyle değil, yüksek tüketimleri nedeniyle dikkate değerdir. Bu maddeler arasında kaolin kili (hidratlı alüminyum silikat), mika (potasyum alüminyum silikat), talk (magnezyum silikat), kireçtaşı (kalsiyum karbonat) ve titanyum dioksit yer alır. Silikada olduğu gibi, kilin özellikleri de silan bağlayıcı ajanlarla yapılan yüzey işlemi ile iyileştirilebilir. Bu tür killer, yırtılma mukavemetinin artırılması, modülüs artışı, çok bileşenli ürünlerde bileşenlerin yapışmasının iyileştirilmesi ve yaşlanma özelliklerinin iyileştirilmesi gibi avantajlar gösterir (Ciesielski, 1999).

Kalsiyum karbonat, halı altlığı gibi statik uygulamalarda kauçuk ürünlerinde ekonomik bir dolgu maddesi olarak kullanılır. Titanyum dioksit ise beyaz yanaklı lastiklerin görünümünün önemli olduğu beyaz ürünlerde geniş kullanım alanı bulur.

2.3.2. Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, polimerik malzemelerin özelliklerini değiştirmek için kullanılan malzemelerdir. ASTM D 1566 – 21a'ya göre, bunlar "bir polimerik malzemenin

deformabilitesini artırmak için kullanılan bileşik malzemeler" olarak tanımlanmaktadır. Kullanıldıkları konsantrasyona bağlı olarak çeşitli işlevleri bulunmaktadır. Düşük konsantrasyonda kullanıldıklarında dolgu maddelerinin dağılımını iyileştirerek, son üründe daha homojen bir karışım ve konsistans sağlarlar. Yüksek konsantrasyonlarda kullanıldıklarında hamurun viskozitesini azaltır, bileşiğin genel maliyetini düşürür, vulkanizatın sertliğini azaltır ve düşük sıcaklıklarda malzemenin esnekliğini artırabilir. Ekstrüzyon ve kalıplama işlemlerinde de hamurun daha az elastik olmasını sağlar ve viskozite ile akış özelliklerini iyileştirirler (Morris, Whelan, & Lee, 1979, s. 219).

Plastikleştiriciler, genellikle uçucu olmayan çözücüler olarak kabul edilirler (Brydson, 1995, s. 127). Polimer zincirlerini ayırarak malzemenin daha esnek olmasını sağlayan plastikleştiriciler, malzemenin yumuşamasına yardımcı olurlar. Bu sayede, plastikleştirilmiş polimer daha yumuşak hale gelir ve daha fazla uzayabilir. Plastikleştiriciler ayrıca polimerin erime viskozitesini ve cam geçiş sıcaklığını düşürür. Plastikleştiricinin polimer için bir "çözücü" olabilmesi için plastikleştiricinin çözünürlük parametresinin polimerle benzer olması gereklidir. Bu nedenle, plastikleştirici polimerle uyumlu olacak şekilde dikkatlice seçilmelidir. Plastikleştiricilerin en yaygın kullanımlarından biri PVC'nin modifikasyonudur (Sommer, 1987, s. 253-255).

Plastikleştiriciler genellikle yüksek viskoziteli sıvılar şeklinde bulunurlar. Plastikleştirici, son ürünü olumsuz etkileyebilecek bozulma ve renk değişimi meydana gelmeden yüksek işleme sıcaklıklarına dayanabilmelidir. Son ürünün maruz kalacağı herhangi bir çevresel koşulu (UV ışınları, mantar saldırısı, su vb.) tolere edebilmelidir (Harper, 2002, s. 67).

Plastikleştiricilerin geniş bir yelpazesi bulunmaktadır. Tipik sınıflar arasında ftalik esterler, fosforik esterler, yağ asit esterleri, poliesterler, hidrokarbonlar, aromatik yağlar ve alkoller bulunur (Wypych, 2004, s. 7-84).

Plastikleştiriciler, polimerik malzemelerin üretiminde kritik bir rol oynarlar ve son ürünlerin işleme ve performans özelliklerini etkilerler. Kullanımları ve seçimleri, uygulamanın özel ihtiyaçlarına uygun olarak dikkatle ayarlanmalıdır.

NBR gibi yağ dirençli elastomerler, genellikle ester gibi sıvı plastikleştiriciler (polar sıvılar) kullanmaktadır (Hepburn, 1997). Esterler sadece yağ direncine yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda düşük sıcaklık esnekliğini de artırabilir.

2.3.3. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuklarla kimyasal olarak reaksiyona girmeyen, ancak işleme sürecini kolaylaştıran çeşitli yağlar ve sentetik organik malzemelerden oluşur. Yaygın olarak kullanılan yumuşatıcı maddeler arasında sıvı parafin, parafin mumu ve stearik asit bulunur. Birçok nedenden dolayı yumuşatıcılar kullanılırlar. Bu nedenlerden bazıları viskoziteyi düşürmek, böylece bileşiğin işlenebilirliğini artırmak, karıştırma sıcaklığını ve güç tüketimini azaltmak, sertliği azaltmak, düşük sıcaklıkta kırılma noktasını düşürmek, dolgu maddelerinin dağılmasına yardımcı olmak ve ekstrüzyon ile kalıplama işlemlerini kolaylaştıracak yağlama sağlamaktır (Bhatia & Goel, 2019, s. 261).

2.3.4. Antioksidanlar (Yaşlanma önleyiciler)

Organik malzemeler, polimerler dahil olmak üzere, oksijenle temas ettiğinde reaksiyona girer. Polimerler oksitlendiğinde, mekanik özellikleri değişir. Örneğin çekme dayanımı azalır, yüzeyleri pürüzlü veya çatlak olabilir ve renkleri değişebilir. Oksidasyon belirtileri, polimerlerin kimyasal yapısında yaşlanma olarak adlandırılırken, oksidasyonun polimerler üzerindeki etkileri bozunma olarak bilinir. Bu etkiler, antioksidanlar olarak bilinen kimyasal maddelerle engellenebilir veya yavaşlatılabilir. Hızlandırıcılar gibi, birçok farklı kimyasal sınıfa ayrılmış antioksidanlar mevcuttur (Schwarzenbach, 2001, s. 1).

Oksidasyon sırasında oluşan serbest radikal reaksiyonlarını durdurmak için polimerlere antioksidanlar eklenir. Antioksidanlar, fenoller ve aminler gibi bileşikler içerir ve fenoller, daha az leke oluşturma eğilimleri nedeniyle sıklıkla tercih edilir. Ayrıca, peroksit bozucuları termoplastiklerin yaşlanma özelliklerini iyileştirmek için kullanılır; bu bozucular arasında merkaptanlar, sülfonik asitler ve çinko dialkiltiyofosfat bulunur. Metal iyonlarının varlığı, antioksidanların etkinliğini azaltabilir, bu nedenle metal deaktivatörleri eklenerek bu durum önlenmeye çalışılır (Brydson, 1995, s. 136).

Ayrıca, bazı antioksidanların uçuculuğuna da dikkat etmeleri gerekir bir malzeme, yüksek sıcaklıkta karıştırma sırasında buharlaşıyorsa kullanılması polimer için faydalı olmaz.

Bazı antioksidanlar, ürünlerin yüksek düzeyde bükülme gerektiren uygulamalarda (antiflex çatlama antioksidanları olarak bilinir) son derece etkilidir. Ozon koruyucuları (antiozonantlar) da önemlidir ve genellikle bileşiğe eklenirler; p-fenilen diaminler gibi

ozona karşı etkili koruma sağlarlar. Bu kimyasal grup ayrıca çok iyi antioksidan aktiviteye sahiptir (Schwarzenbach, 2001, s. 18).

2.3.5. Vulkanizasyon kimyasalları

Çinko oksit ve stearik asit, kükürt ve hızlandırıcı ile birlikte kauçuk vulkanizasyonunun "kür sistemi"ni oluşturur. Stearik asit, çinko oksit ile reaksiyona girerek çinko stearat oluşturur (bazı durumlarda çinko stearat doğrudan kullanılabilir), hızlandırıcı ise kükürtün etkisini artırarak vulkanizasyon sürecini hızlandırır. Yalnızca kükürt ile kütleme işlemi saatler sürebilir. Bu kütleme sistemi, vulkanizasyon süresini dakikalar düzeyine indirebilir (Ciesielski, 1999, s. 33).

2.3.5.1. Aktivatörler

Aktivatörler, inorganik ve organik kimyasallardan oluşan bileşiklerdir ve organik hızlandırıcıların potansiyelini ortaya çıkarmak veya aktive etmek için kullanılırlar. Stearik asit ve çinko oksit birlikte en yaygın kullanılan aktivatörlerdir. Bu geniş grup içinde bazı vulkanize edici ajanlar ve aktivatörler aynı olabilir çünkü çinko oksit gibi bazı ajanlar, genel amaçlı kauçukların kürlenmesi için bir aktivatör olabilirken, belirli halojenlenmiş elastomerlerde vulkanize edici ajan olarak işlev görebilir (Trivette, C. D., & Young, 1962).

2.3.5.2. Vulkanizasyon ajanları

Vulkanize edici ajanlar, kauçuk kütleme süreci sırasında çapraz bağların oluşumundan doğrudan sorumludur. Bu ajanlara örnek olarak kükürt, organik kükürt donörleri ve belirli organik peroksitler verilebilir.

2.3.5.3. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcı, genellikle organik bir kimyasal anlamına gelir ve adından da anlaşılacağı gibi vulkanizasyon hızını artırır. Kauçuk kimyacıları için çeşitli hızlandırıcılar bulunmaktadır ve bunlar birkaç kimyasal sınıfa ayrılmaktadır. Bazı hızlandırıcılar, bileşime ısı uygulandığında kütleme sürecini belirli bir süre geciktirebilir, bu tür hızlandırıcılara gecikmeli etki hızlandırıcıları denir. Örneğin, sülfanamidler bu sınıfa girer. Bu gecikme, bir bileşiğin ısıtılmış bir kalıpta tamamen dolması uzun zaman alıyorsa son derece faydalıdır. Bazı durumlarda, kısa bir indüksiyon veya gecikme süresi gereklidir ve bu durumda ditiyokarbamatlar tercih edilir. Bazen yavaş kütleme hızına sahip bir hızlandırıcıya ihtiyaç duyulabilir, bu durumda guanidinler kullanılabilir veya

hızlı kürleme sağlayan tiuramlar ve ditiyokarbamatlar tercih edilebilir (Bhatia & Goel, 2019, s. 248).

2.3.6. Geciktiriciler (Akseleratör)

Vulkanizasyon sırasında akseleratör aktivitesini azaltarak ön vulkanizasyonu önlemek için kullanılırlar. Normal kürleme sırasında yüksek sıcaklıklarda parçalanmalı veya akseleratörle normal etkileşimde bulunmamalıdır. Bu malzemeler genellikle organik asitlerdir, örneğin salisilik asit ve ftalik anhidrit (PA), karışımın pH'ını düşürerek vulkanizasyon sürecini geciktirirler. Şu anda, kauçuk endüstrisinde en fazla kullanılan geciktirici N-(sikloheksilthio) ftalimid (CTP) olmasına rağmen, N-nitrozodifenilamin (NDPA) ve tio sülfonamidler özel bir geciktirici sınıfını oluşturur.

Akseleratör ve kükürt kombinasyonunun doğru seçimi ve işleme koşullarının dikkatli kontrolü ile geciktirici kullanımı önlenir.

2.3.7. Köpürtücü ajanlar

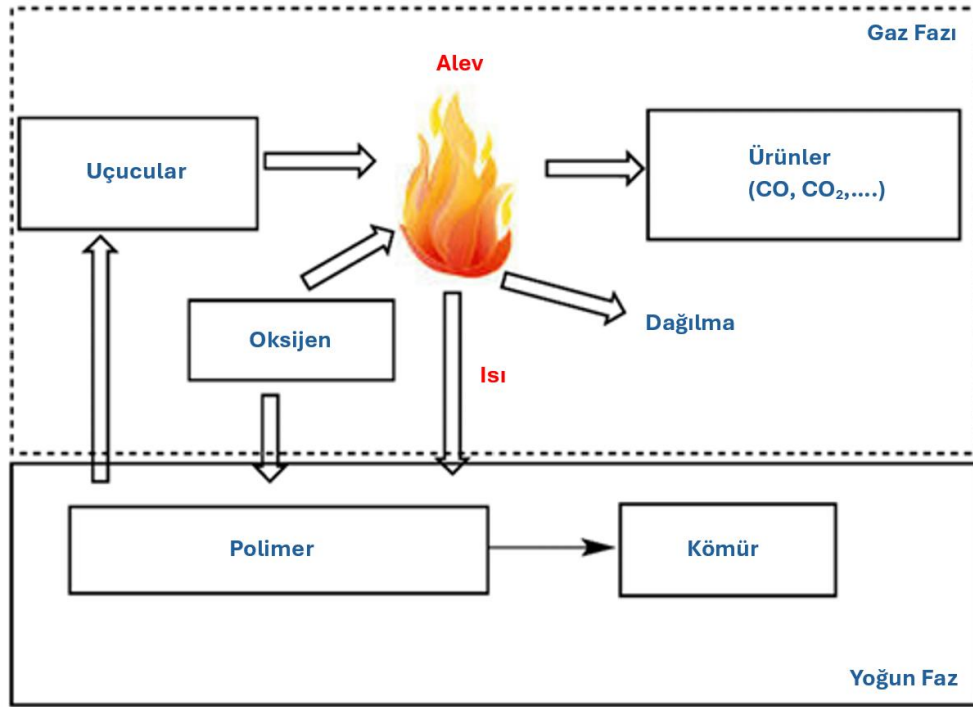
Köpürme ajanları, polimerlere hücresel yapı veya köpük oluşturmak için ilave edilir. İlk köpürme ajanları hücresel kauçuk üretmek için kullanılan inorganik ajanlardı (örneğin, sodyum bikarbonat), ancak bunların dağılması zordu, bu yüzden düzenli bir hücre yapısı elde etmek zordu. Günümüzde daha çok azot açığa çıkaran organik köpürme ajanları kullanılmaktadır. Bu ajanlar daha kolay dağılır ve daha büyük işleme güvenliği ile hücre boyutunun düzenliliğini sağlar. En yaygın kullanılan organik köpürme ajanları sülfonil hidrazidler, N-nitroso bileşikler (örneğin, dinitrosopentametin tetramin) ve azo dikarbonamidlerdir. Bu türler ayrışma sıcaklığı, gaz verimi, kür üzerindeki etkisi ve kalan koku bakımından farklılık gösterir (H. Hurnik, 1993) (Brydson, 1995, s. 146-149).

2.4. Polimerlerde Yanma Tepkimesi

Çoğu polimer, petrol hidrokarbon kaynaklarından elde edildiği için oldukça yanıcıdır. Polimerik malzemelerde alev geciktirici performansını iyileştirmeden önce yanma reaksiyonunu anlamak önemlidir. Yanma reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için oksijen, ısı ve harici enerji gereklidir. Polimer bir malzemenin bozunma sıcaklığına kadar ısıtılıp yanma reaksiyonun başlatılmasından sonra oksijen, yakıt ve tutuşma kaynağı varlığında yanma süreci devam eder. Üç kaynaktan birinin eksikliğinde yanma süreci sonlanır. Doğal veya sentetik polimerler yeteri kadar ısıya maruz bırakıldıklarında yanıcı uçucu bileşikler oluşturur ya da piroliz olurlar. Oluşturdukları uçucu bileşikler havaya

karışır ve sıcaklık yeterliyse tutuşurlar. Bozunma ve tutuşma sıcaklıkları polimerlere göre değişiklik gösterir. Tutuşma kendiliğinden ya da dış bir kaynak varlığında meydana gelebilir (Horrocks & Price, 2001).

Şekil 2.4'te da gösterildiği gibi alev, polimer yüzeyiyle temas eden ve aynı zamanda alevden yayılan ısı nedeniyle polimer yüzeyinden ayrılan yanıcı piroliz parçaları tarafından beslenir. Bu, alevin yayılmasının önemli bir sebebidir ve bu süreç koni kalorimetresi ile modellenmiştir. Alevin yanmasını sürdürmek için gereken oksijen hava ortamından difüze olur. Çeşitli katı parçacıklar ve bazıları toksik olabilen gaz türleri duman olarak alevden çıkar. Önemli polimer bozunma reaksiyonları, alev ile katı polimer arasındaki arayüzün milimetre kadar yakınında gerçekleşir. Burada sıcaklık, yoğun faz bozunma reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yeterince yüksektir. Bu süreç, polimeri ve polimer formülasyonlarına dahil edilen katkı maddelerini içerir. (Papasparyides & Kiliaris, 2014)



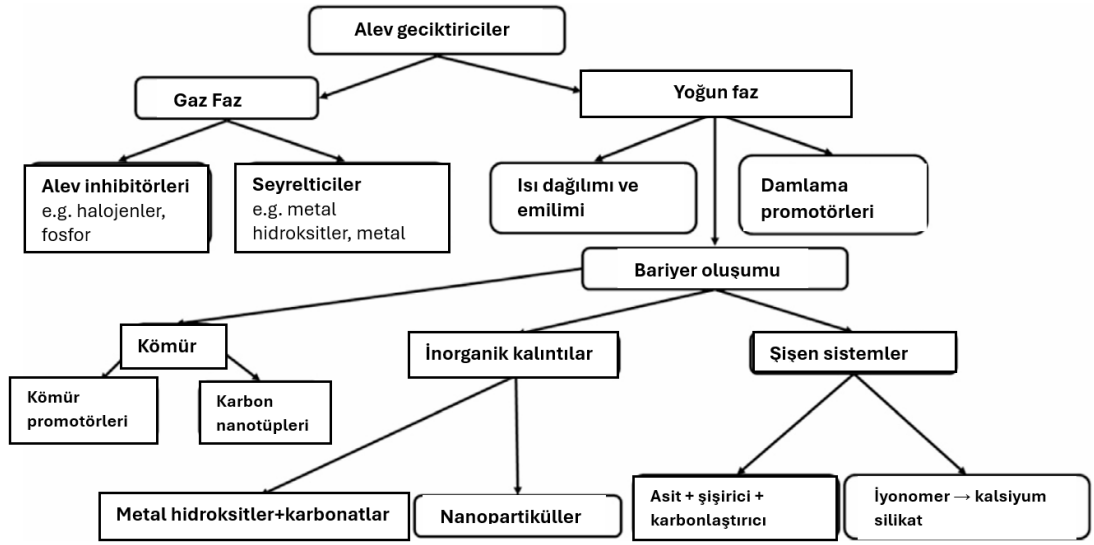
Şekil 2.4. Polimerlerin yanma döngüsü (Malucelli, 2016)

Genel olarak, bozunma süreci hem ısıya hem de oksijenin etkilerinin birleşiminin bir sonucudur. Bu nedenle, bozunma, oksitleyici olmayan termal bozunma ve oksitleyici termal bozunma olarak ayrılabilir. Oksitleyici olmayan termal bozunmada, zincir

kopması, sıcaklığın bireysel etkisiyle gerçekleşir ve bu da çeşitli derecelerde malzeme depolimerizasyonuna yol açar. Başlangıç zincir kopmasını yöneten ana faktörler arasında polimer omurgasında oksijen atomlarının varlığı, katalizör kalıntılarının ve önceki oksidasyon kalıntılarının varlığı ve polimer zincirlerinde kimyasal kusurların (örneğin zayıf bağlar) bulunması yer alır. Oksitleyici koşullarda, polimer havadaki oksijenle reaksiyona girerek düşük moleküler ağırlıklı ürünler (karboksilik asitler, alkoller, aldehytler vb.) veya çok reaktif türler (H ve OH) üretir, bu da aleve yüksek hız kazandırarak alevin hızlı yayılmasına neden olur.

2.5. Alev Geciktirici Mekanizmalar

Polimerik malzemeler günlük hayatımızda doğal malzemelere kıyasla birçok üstün özelliklerinden dolayı her sektörde tercih edilmektedir. Çoğu alanda polimerik malzemeleri kullanmadan önce alev geciktirici özelliklerinin olması istenir. Alev geciktiriciler, yangının yayılmasını yavaşlatmak veya önlemek için ürünlere eklenen kimyasallar veya malzemelerdir. Kimyasal bileşimlerine ve uygulandıkları malzemelere bağlı olarak çeşitli mekanizmalarla çalışırlar bu mekanizmalar Şekil 2.5'te özetlenmiştir. Yangın geciktirici maddeler birçok açıdan sınıflandırılmıştır: etki yeri açısından gaz veya yoğunlaşmış faz olarak ayrılırlar, etki şekli olarak fiziksel veya kimyasal, alev geciktiricinin kimyasal yapısı sınıflandırmasında da halojen, fosfor, metal hidroksit bu sınıflandırmalardan bazılarıdır. Bazı alev geciktiriciler birden fazla mekanizmayla çalışarak alev geciktirici etkinliklerini arttırırlar. Yaygın olarak kullanılan alüminyum hidroksit (ATH) hem gaz fazında hem de yoğunlaşmış fazda çalışan alev geciktiricilere örnektir. Gaz fazında içerisinde bulunan suyu serbest bırakırken yoğunlaşmış fazda ise alevi emerek koruyucu bir tabaka oluşturur. (Papaspyrides & Kiliaris, 2014)



Şekil 2.5. Alev geciktirici stratejilerinin sınıflandırılması

Alev geciktirici sistemlerin amacı, polimere sağlanan ısıyı alev stabilitesi için kritik seviyenin altına düşürmektir. Bu, yanma sürecindeki bir veya daha fazla adımda gerçekleşen kimyasal veya fiziksel süreçlerin hızını değiştirmek (genellikle azaltmak) yoluyla sağlanabilir. Şu anda mevcut olan en etkili ve genel olarak uygulanabilir ticari alev geciktirici sistemler, halojen içeren bileşenlere dayanmaktadır. (Wilkie & Morgan, 2009)

Geleneksel organohalojen alev geciktiriciler oldukça etkili, kolay temin edilebilir ve düşük maliyetli kimyasallardır. Organohalojen flor, klor, brom veya iyot gibi 7A grubu elementlerden birini içeren organik bileşiklere denir. Bu bileşiklerin çoğu kanserojen özellikte olduğu için insan ve çevre sağlığı için tehlikelidir. Bu sebeplerden dolayı dünyada organohalojenlerin kullanımları takip edilmekte ve kısıtlanmaktadır.

Alev geciktirici mekanizmalar için biyolojik olarak birikmeyen çevreye ve insan sağlığına zararsız kimyasallara talep giderek artmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda organohalojen bileşiklere alternatif olarak organofosfor alev geciktiricilere talep giderek artmaktadır.

2.5.1. Halojenli alev geciktirici mekanizmalar

Halojenli alev geciktiriciler çevreye ve insan sağlığına zararlı olsa da yasaklanmayan ülkelerde hala en çok kullanılan alev geciktirici çeşididir. Halojenli alev geciktiriciler içerisinde bulunan I, Br, Cl ve F elementleri bu alev geciktiricilerin etkin

olmasını sağlar. Diğer elementlere kıyasla Br ve Cl içerikli alev geciktiriciler sanayide daha sık kullanılmaktadır. Tablo 2.1’de Cl ve Br içerikli alev geciktiricilere örnek verilmiştir.

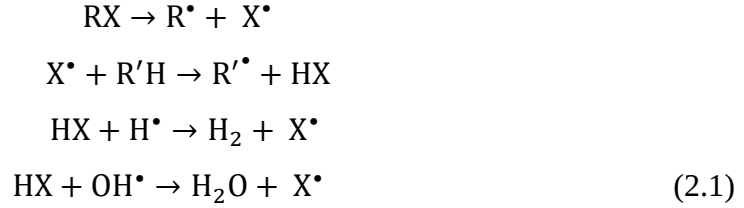
Tablo 2.1. Halojen içerikli alev geciktiriciler ve kimyasal formülleri

Alev geciktiriciler	Kimyasal formülleri
Amonyum bromür	NH_4Br
Tribromofenol	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}$
Tetrabromobisfenol-A	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_2$
2,3-dibromo propil eter	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}$
Dekabromodifenil eter	$\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}$
Oktabromodifenil oksit	$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_8\text{O}$
Dekabromodifenil oksit	$\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}$
Kloroparafınler	$\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$
Pentabromodifenil eter	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}$
Polipentabromobenzil akrilat	$(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}_2)_n$
Alisiklik klorlu bileşik	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}$
Hekzabromosiklodekan	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_6$

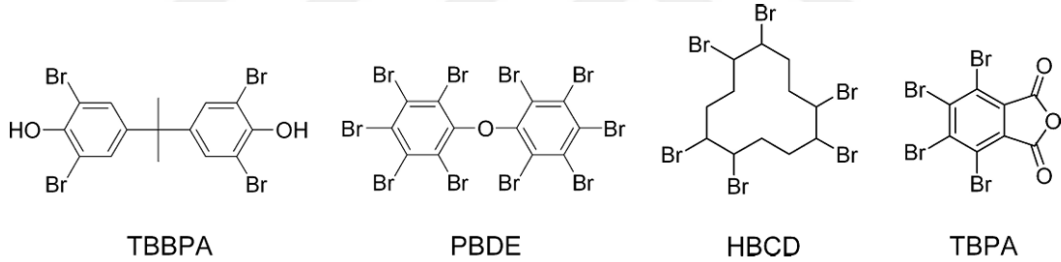
Bu sistemlerin etki mekanizması, karbon-halojen bağının kırılmasıyla ilişkilidir. Halojen bileşenlerinde bu bağın stabilite sıralaması, verilere göre $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ şeklindedir. İyot bileşiklerinin termal stabilitesi, polimer işleme işlemlerine dayanacak kadar yüksek değildir, oysa flor bileşenleri genellikle çok stabildir ve bu nedenle genel kullanıma uygun değildir. Ancak bazı flor bileşenleri, sinerjik karışımlarda bir bileşen olarak kullanılmıştır. Tipik olarak, polimere bir bromlu veya klorlu organik bileşen eklenir veya uygun durumlarda, alev geciktirici polimer materyalleri hazırlamak için polimer zincirine halojenli yapılar ko-polimerizasyon yoluyla eklenir. (Wilkie & Morgan, 2009)

Alev geciktirme işlemi, yangın sırasında gaz fazında veya yoğun fazda gerçekleşebilir. Termal olarak tetiklenen polimer bozunması, gaz fazında zincirleme bir mekanizma ile yanmayı sürdüren çok reaktif serbest radikal türleri, örneğin H ve OH, serbest bırakır. Halojenli alev geciktiriciler, bu türlerle reaksiyona girerek zincir bozunmasını ve dolayısıyla polimerin yanmasını durdurabilir. Genel olarak alev geciktirici katkı maddelerinin yanma sürecinde radikallerin salınımını durdurarak yanmayı engellediği bilinmektedir. Yanma süreci $\text{Cl}\bullet$ ve $\text{Br}\bullet$ gibi radikalleri serbest

bırakan alev geciktirici hammaddelerin eklenmesiyle durdurulabilir (Wilkie & Morgan, 2009).



Yukarıdaki denklemde belirtilen (R) yakıt, (X) Cl ya da Br olabilir, (H₂) hidrojen gazı ve (OH) hidroksildir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer husus, etkili alev geciktirici tür olan HX'in, X'in RH ile reaksiyonu sonucu yeniden oluşmasıdır. Ayrıca, yanıcı olmayan HX'in yanma mekanizması üzerinde fiziksel bir etkisi olabilir (koruyucu gaz tabakası, yakıt gazlarının seyreltilmesi). HX, katı fazın oksidasyonunu da katalize eder ve oksidasyon ürünleri siklizasyona eğilimlidir, bu da katı koruyucu bir tabakanın oluşumuna yol açar. X'in, OH ve H'den çok daha az reaktiftir (Laoutid, Bonnaud, Alexandre, Lopez-Cuesta, & Dubois, 2009).



Şekil 2.6. Klasik halojenli alev geciktiricili ürünlerin kimyasal yapısı

Şekil 2.6'da kimyasal yapıları görünen halojenli alev geciktiricilerden Tetrabromobisfenol A (TBBPA), en yaygın kullanılan halojenli alev geciktiricidir. İkinci en yaygın kullanılan halojenli alev geciktirici ailesi, polibromodifenileter (PBDE) bileşikleridir. Bu bileşikler, bir difenil eter molekülüne bağlı 10'a kadar brom atomu içerebilir. Alev geciktirici katkı maddesi olarak geliştirilen polibromodifenileterler arasında penta- (5), okta- (8) ve deka- (10) bromodifenileterler bulunur. Avrupa ve ABD'deki üreticiler, polibromlu bifenillerin (PBB'ler) üretimini ve kullanımını zaten durdurmuşlardır. Pentabromodifenileter ve oktabromodifenileter de olası dioksin öncüleri olarak tanımlandıkları için yasaklanmıştır; yalnızca dekabromodifenileter Avrupa dışındaki sınırlı sayıda ülkede hala kullanılmaktadır (Papasparyides & Kiliaris, 2014). Heksabromosiklododekan (HBCD), sikloalifatik bir halojenli alev geciktiricidir.

Halen genişletilmiş veya kompakt polistiren (PS) ve tekstillerde kullanılmaktadır. Tetrabromoftalik anhidrit (TBPA), doymamış poliestrlerde alev geciktirici katkı maddesi olarak ve diğer alev geciktirici ajanların üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır (Laoutid, Bonnaud, Alexandre, Lopez-Cuesta, & Dubois, 2009).

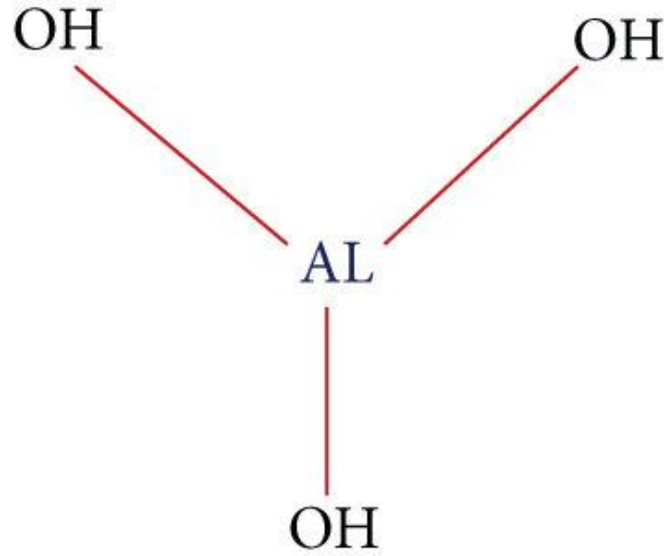
2.5.2. Halojensiz alev geciktirici mekanizmalar

Son zamanlarda, halojen içermeyen alev geciktiricilere yönelik hareket, fosfor içeren alev geciktiricilerin geliştirilmesine önemli bir itici güç sağlamıştır. Poliamid ve polyester gibi polimerlerin yüksek performansını korumak için inorganik-organik hibrit fosfor içeren alev geciktiriciler geliştirilmiş ve bromlu alev geciktiricilerin pazarını yavaş yavaş ele geçirmeye başlamıştır.

2.5.2.1. Metal hidroksitler

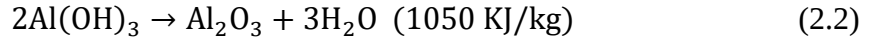
İnorganik hidroksitler dünya genelinde satılan alev geciktiricilerin %50'sinden fazlasını oluşturmaktadır. Düşük maliyetleri, düşük toksisiteleri ve minimal koroziviteleri sebebiyle antimon halojen sistemlere kıyasla daha çok tercih edilmektedir. Tek başlarına veya diğer alev geciktirici türlerle birlikte kullanıldıklarında, alev geciktirici etkilerinin yanı sıra, polimer yanması sırasında duman emisyonunun azaltılmasına da katkıda bulunabilirler, Alüminyum hidroksit (ATH), en büyük satış hacmine sahip inorganik hidroksit olup, 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda işlenen geniş bir yelpazede elastomerler, termoplastikler ve termoset reçinelerde kullanılır. Magnezyum hidroksit, daha yüksek termal stabiliteye (300°C'nin üzerinde) sahip olduğundan, polipropilen (PP) ve mühendislik termoplastikleri de dahil olmak üzere daha yüksek sıcaklıklarda işlenen polimerlerde ve birçok elastomerde kullanılabilir (Wilkie & Morgan, 2009).

Alev geciktirici dolgu maddelerinin endüstriyel kullanımındaki en büyük dezavantaj, alev geciktirici performans sağlamaları için polimer yüksek miktarda ilave edilmeleridir. Bu durum, işlenebilirlik ve eriyik reolojisini olumsuz yönde etkileyebilir ve yük taşıyan durumlarda kullanıldığında, dolgu maddesinin varlığı genellikle kompozitin mukavemet ve dayanıklılığında bir bozulmaya neden olur. Her iki sınırlama da yüzey işlemleri kullanılarak dikkatli bir formülasyonla hafifletilebilir.



Şekil 2.7. ATH'nin kimyasal yapısı

Şekil 2.7'da kimyasal yapısı gösterilen Alüminyum hidroksitin (ATH) alev geciktirici özelliği 1921'de fark edilmiş ve elastomerler için alev geciktirici olarak kullanımı üzerine bir patent alınmıştır (Patent No. GB Patent 183,922, 1921). Günümüzde, ATH birçok tür polimerde yaygın olarak alev geciktirici olarak kullanılmaktadır ve belirli uygulamalara uygun olmak üzere farklı partikül boyutu dağılımı ve partikül şekline sahip çeşitli ürünler mevcuttur.



Alüminyum hidroksit, 180-200°C sıcaklık aralığında bozunmaya başlar. Alüminyum okside dönüşümü yukarıdaki gibi endotermik bir reaksiyonla gerçekleşir. ATH, dehidrasyon reaksiyonu sıcaklığına ulaşıldığında "hidratasyon suyu" salarak bir ısı emici olarak işlev görür (Papasparyides & Kiliaris, 2014, s. 311). Bu reaksiyon sıcaklığının, işlem sırasında görülen maksimum sıcaklığın üzerinde olması gerekir, çünkü erken su buharı çıkışı gözeneklilik sorunlarına neden olabilir. ATH'ten suyun salınması, alt tabakanın sıcaklığını düşürür ve yanma reaksiyonunu geciktirir. Oluşan alüminyum oksit de alev ile polimer arasında yanmamış malzemeyi koruyan bir katman oluşturur (Laoutid, Bonnaud, Alexandre, Lopez-Cuesta, & Dubois, 2009).

2.5.2.2. Silikon bazlı alev geciktirici katkıları

Silikonlar 1940'ların başından beri ticari olarak kullanılmaktadır ve yıllar içinde önemli bir polimer pazarı segmentine dönüşmüştür. İnşaat mühendisliği, inşaat, elektrik, ulaşım, havacılık, tekstil ve kozmetik gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadırlar.

Yanma sırasında, silikonlar yavaş bir hızda yanar, damlama yapmaz ve saf haldeyken toksik duman yaymaz. Silikon, mükemmel termal stabiliteleri ve yüksek ısı direnci nedeniyle araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir ve termal bozunma sırasında çok sınırlı miktarda toksik gaz salımı yaparlar. Bu tür yangın geciktiriciler başlıca silikon, silika, organosilan ve silikat olarak sınıflandırılmaktadır (Lu & Hamerton, 2002). Günümüzde yapılan çalışmalarda, çeşitli türlerde nanosilika, mezoporöz silika ve silika jel polimerlere eklenerek yangın geciktirici etkinlikleri ve yangın geciktirme mekanizmaları araştırılmıştır. Genel olarak, silikonların alev geciktirici etkisini açıklamak için yoğun faz mekanizması önerilmiştir; bu mekanizma koruyucu bir yüzey tabakasının oluşumunu içerir. Isıya maruz kaldıklarında, silikonlar organik polimerlerden farklı olarak, gaz ve yoğun faz arasında bir kütle ve ısı taşıma bariyeri görevi gören inorganik silika kalıntısı bırakarak ayrışır (Papasparyides & Kiliaris, 2014). Silika partikülleri polimer yüzeyine yakın bir yerde birikerek termal yalıtım katmanı olarak işlev görebilir. Ayrıca, silika partiküllerinin birikimi, yüzeye yakın yanıcı gaz konsantrasyonunu azaltabilir. Bilindiği gibi, silan bağlayıcı ajanlar, dolgu maddelerini ve polimer matrisini bağlama yeteneğine sahip olmanın yanı sıra, yanma sırasında kompakt ve yoğun bir kömür yapısı oluşturulmasına büyük katkı sağlar. Ayrıca, silan bağlayıcı ajanların sol-jel reaksiyonu aracılığıyla alev geciktirici Si-O-Si ağ yapısı oluşturulabilir (Hu & Wang, 2020).

2.5.2.3. Fosfor bazlı alev geciktirici katkılar

Fosfor içeren maddeler alev geciktiriciler arasında en yaygın kullanılan gruptur. Halojen bazlı alev geciktiricilerin kullanımından doğan sorunlara ilişkin artan bilinçle birlikte, bu kimyasallara yönelik talep ve çalışmalar da artmaktadır. Fosfor elementinin çeşitli oksidasyon durumları olduğundan, fosfor içeren alev geciktiricilerin geniş bir yelpazesi bulunmaktadır ve bu, onların çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesini sağlar. Fosfor bazlı alev geciktiriciler, termoplastikler, termosetler, tekstiller, kağıt ve kaplamaların yangına karşı dayanıklılığını artırmak için kullanılır. Bu maddeler, polimere basit bir karıştırma yöntemiyle eklenebilir veya homopolimerizasyon veya kopolimerizasyon yoluyla polimer zincirlerine entegre edilebilir. Fosfor bileşiklerinin alev geciktirici mekanizmaları ve etkileri, kullanılan fosfor bileşiğinin türüne, polimerin kimyasal yapısına ve yangın maruziyet koşullarına göre değişiklik göstermektedir (Morgan & Wilkie, 2013).

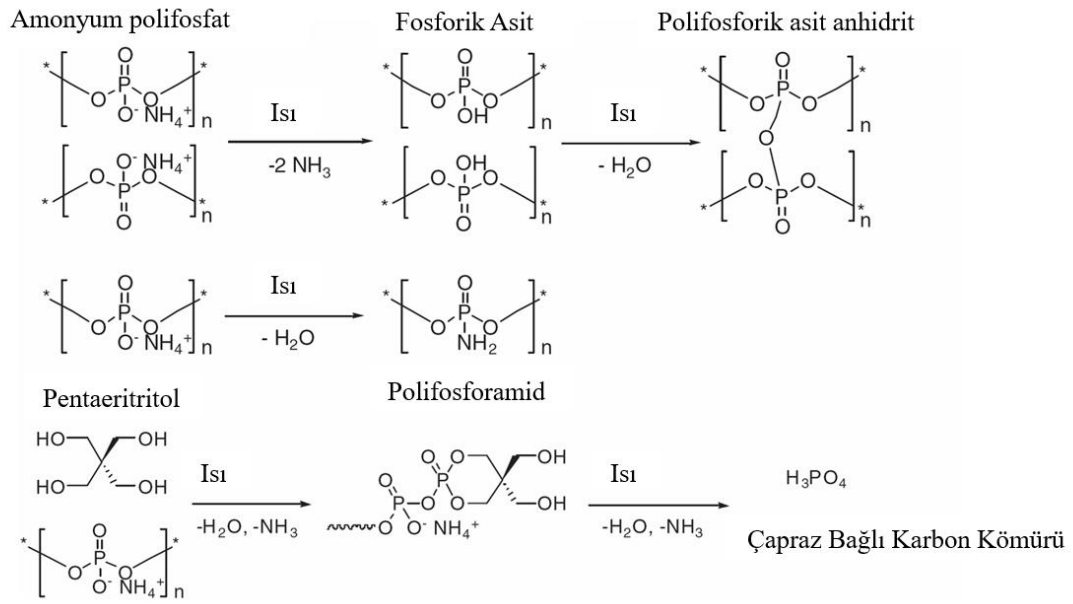
Fosfor alev geciktiricileri, yangın sırasında polimerin yoğun fazında, gaz fazında veya her iki fazda birden çeşitli mekanizmalarla işlev görür. Fosfor alev geciktiricilerinin yoğun faz sırasında, oksijen veya azot içeren polimerlerde özellikle etkili olduğu yaygın olarak bilinmektedir (Morgan & Wilkie, 2007).

Yanma sırasında fosforlu alev geciktiriciler öncelikle polimerin katı fazında etki ederek çalışmaya başlarlar. Polimer içinde bulunan oksijen ile reaksiyona girer bu reaksiyon sonucu fosfor bileşikleri, susuz fosforik ve ilgili asitlerin anyhidritlerini üreterek dihidrat ajanlar oluşturur ve bu ajanlar polimerle reaksiyona girerek kömürleşme oluşumunu teşvik eder. Oluşan fosforik asit maddenin yüzeyinde camsı, kalın bir karbon tabakası oluşturur gaz ve yoğun faz arasındaki ısı ve kütle transferini azaltarak ısının yayılmasını engeller. Bu sırada su molekülleri açığa çıkar ve pirofosfat yapıları oluşur. Bu şekilde, malzeme ile ısı kaynağı arasında bir bariyer oluşturarak yangının ilerlemesi durdurulmuş olur.

Fosfor katkı maddeleri, gaz fazında serbest radikalleri yakalayarak da etkili olabilir. Yanma sırasında uçucu olan fosfor bileşikleri en etkili inhibitörlerdendir. Yanma sırasında hidrojen atomu konsantrasyonunun azalmasına neden olan türler serbest bırakılır ve böylece alevi söndürürler. Aynı molar konsantrasyonda fosfor, brom ve klorla kıyasla çok daha etkili bir radikal süpürücü olarak işlev görür.

Fosfor bazlı alev geciktiriciler, inorganik veya organik olabilir. En yaygın kullanılan inorganik bileşikler kırmızı fosfor ve amonyum polifosfattır. Kırmızı fosfor, alev geciktirici için en basit ve en yoğun fosfor kaynağıdır. Küçük miktarlarda eklendiğinde bile geniş bir polimerik sistem yelpazesinde çok etkilidir. Kırmızı fosforun, esas olarak fosforik asit oluşumu yoluyla katı fazda etki gösterdiğine inanılmaktadır, ancak bazı durumlarda serbest radikal yakalama işlevini de yaparlar (Morgan & Wilkie, 2007). Kırmızı fosforun ana dezavantajı, eriyik bileşimi sırasında su (nem) ile reaksiyona girerek yüksek derecede toksik olan fosfin (PH_3) açığa çıkarmasıdır.

Amonyum polifosfat, aslında genel olarak şişen formülasyonlarda kullanılır. Şişen alev geciktirici reaksiyonlara örnek Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. Şişen alev geciktirici kimyasal reaksiyonları (Morgan & Wilkie, 2013)

2.5.2.4. Azot içeren alev geciktirici katkıları

Azot içeren bileşikler, yanma sırasında düşük miktarda duman üretirler. Ayrıca ürettikleri duman dioksin ve/veya halojen yan ürünleri içermez bunun için en çevre dostu alev geciktirici sınıflarından birini oluşturur. Ayrıca, kimyaları çoğu polimerin kimyasına çok benzediği için halojen bazlı bileşikler ve kırmızı fosfora göre çok önemli avantajlar sunarlar. Bunun yanı sıra, azot bazlı alev geciktirici içeren polimerik malzemelerin geri dönüşüme uygun olduğu gösterilmiştir. (Levchik & Weil, 2008) Alev geciktirici olarak en çok ilgi çeken azot bileşikleri, melamin, melamin türevleri ve ilgili heterosiklik bileşiklerdir. Azot içeren alev geciktiriciler, ilk olarak poliamidlerin ve ikinci olarak poliolefinlerin (ve poliüretanların) yangın performansını artırmak için kullanılmıştır, ancak genellikle tek başına diğer polimerlerde çok etkili değildir (Levchik & Weil, 2008).

Melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin, $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$), üre ile üretilen termal olarak kararlı kristal bir üründür. Siyanamid gibi, kütlece %67 azot içerir ve 345 °C gibi yüksek bir erime noktasına sahiptir. Bu ucuz katının alev geciktirici etkileri, yaklaşık 350 °C'de süblimleşme (buharlaşıma ile erime) kabiliyetinden kaynaklanır; bu işlem sırasında önemli miktarda ısı emerek, yangına maruz kalan bozulan polimerin yüzey sıcaklığını düşürür (Laoutid, Bonnaud, Alexandre, Lopez-Cuesta, & Dubois, 2009).

2.5.2.5. Şişen alev geciktirici sistemler

Şişen alev geciktirici sistemler intümesan sistemler olarak da adlandırılır. İngilizcede kullanılan "intumescence" kelimesi Latince'deki "intumescere" kelimesinden türetilmiş olup, "şişmek" anlamına gelir. "İntumesce" fiili ilk kez John Webster (1580-1624) tarafından iki anlamda kullanılmıştır bu iki anlam "ısı karşısında büyüme ve hacim olarak artmak" veya "kabarcıklar oluşturarak genişleme etkisi göstermek" olarak tanımlanır. Günümüzde bu terim, ısıya maruz kaldığında ve kritik bir sıcaklığın ötesine geçtiğinde şişen ve sonra genişleyen bir malzemeyi tanımlamak için kullanılmaktadır. Şişen alev geciktirici sistemler ilk olarak su bazlı boyalar ve kaplamalarda kullanılmıştır. Şişme süreci sonucu bu malzemeler, yanma sırasında yüzeysel, köpüklenmiş, hücreli ve kömürleşmiş bir tabaka geliştirebilirler ve bu tabaka alt tabakayı korur. Bu malzemeler, binaların mekanik dayanımını oluşturan, bina yapıların çökmesine yol açan metalik malzemelerin korunmasında inşaat endüstrisinde geniş bir şekilde kullanılmıştır. İlk formülasyonlar amonyum polifosfat ve azot açısından zengin bileşiklere dayanmaktaydı. (Horrocks A. , 1996).

Yanma sırasında oluşan ve yoğunluğu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak azalan kömürleşmiş tabaka, gaz ve yoğunlaşmış fazlar arasında ısı ve kütle transferini engelleyerek fiziksel bir bariyer olarak işlev görür. Özellikle ısı transferini sınırlayarak, alt tabakanın sıcaklık artışına engel olur ve bu yanan malzemenin yanma hızını yavaşlatır. Kömürleşmiş tabaka ayrıca yanma bölgesine oksijen difüzyonunu engeller ve alevlere ulaşan yanıcı uçucu maddeleri de engeller. Plastikler söz konusu olduğunda, kömürleşmiş "kalkan" sayesinde eriyen malzemenin damlaması da azaltılarak, yangının daha fazla yayılmasına neden olabilecek başka bir kaynak oluşturma olasılığı da ortadan kalmış olur. Ayrıca, alttaki polimer kömürleşmiş tabakanın oluşumuna katıldığında, kömürleşmesi, alevleri beslemek için yanıcı gazlara dönüştürülecek polimer miktarının azalması anlamına gelir.

Şişen alev geciktiricilerin yoğun fazda çalıştığı ve polimerin kendi kendine sürdürülen yanmasını gaz halindeki yakıtların ortaya çıktığı ilk aşamada kesintiye uğratarak engellediği görülmektedir. Genel olarak, şişen sistemler basitçe üç bileşenden oluşur. İlk bileşen inorganik bir asit, asit tuzu veya karbonlaşma ajanının dehidrasyonunu teşvik eden başka bir asit (örneğin, amonyum polifosfat, melamin polifosfat). İkinci bileşen bir karbonlaşma bileşiği, asit tarafından dehidrate edilerek bir kömür oluşturan

bir karbonhidrat (örneğin, pentaeritritol, fenol-formaldehit reçineleri, nişasta). Üçüncü bileşen ise polimerin genişlemesine ve şişmiş çok hücreli bir tabakanın oluşmasına yol açan gaz salınımı yapan bir bileşen bir şişirici ajan (örneğin, melamin, guanidin, üre, klorlanmış parafin) olarak ele alınabilir. Çok aşamalı fiziksel/kimyasal bir süreçle meydana gelen şişmiş kömürleşmiş tabakanın gelişimi, bu bileşenlerin etkileşiminin bir sonucudur. Asit kaynağı, polialkoller dehidrate eden bir mineral aside ayrışarak karbon kömürü üretir ve bu da şişirici ajanın bozunması sırasında salınan yanmaz gazlar tarafından köpürtülür. En kritik adım, gazların ortaya çıkmasıdır; bu gazlar, karbonlaşma ajanının termal bozunması sırasında salınmalı ve kömürleşmiş tabakanın genişlemesini tetiklemelidir. Ayrıca, asit kaynağının oluşumu nispeten düşük sıcaklıklarda, özellikle de polihidrik malzemenin bozunmasının başladığı sıcaklıkta gerçekleşmelidir (Bourbigot, Michel Le Bras, & Rochery, 2004).

2.5.2.6. Alev geciktirici katkıları olarak kullanılan mikro ve nano boyutta dolgular

Polimer nanokompozitler, alev dayanıklılık alanında en umut verici gelişmelerden birini temsil eder ve geleneksel formülasyonlara göre önemli avantajlar sunar. Nanometre boyutundaki özellikleri ve dağılmış nanopartiküllerin olağanüstü yüksek yüzey alanı sayesinde, bu nanokompozitlerin geleneksel mikroskobik benzerleriyle paylaşılmayan benzersiz özelliklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin, mükemmel bir bariyer performansı ile birlikte, mekanik ve termal özellikleri önemli ölçüde geliştirilmiştir. Üstelik, plastikler için normalde kullanılan işleme teknikleri (ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama ve döküm) ile sadece küçük bir miktar nanopartikül eklenerek bu dramatik iyileşmenin sağlanabildiği ve bu nedenle matrisin optik homojenliğinin bozulmadığı iyi bir şekilde kurulmuştur. Özelliklerin iyileştirilmesini belirleyen ana faktör, nanopartiküllerin dağılma derecesidir; daha iyi dağılım, polimer-dolgu etkileşimlerini artırır ve fiziksel özelliklerde en önemli iyileşmeyi sağlar (Papasparyides & Kiliaris, 2014).

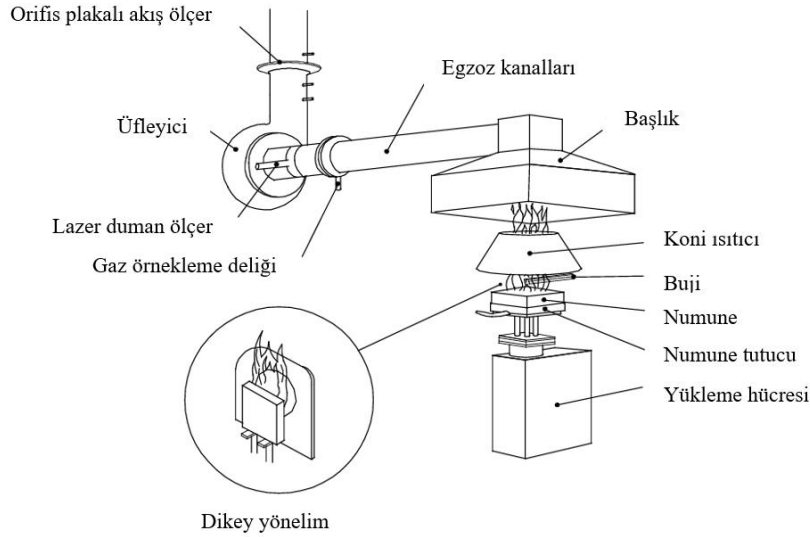
2.6. Polimerin Yanıcılığını Ölçmek İçin Yaygın Olarak Kullanılan Test Yöntemleri

Polimerlerin yangına karşı performansı, tutuşabilirlik, alev yayılımı ve ısı yayımı üzerinden değerlendirilir. Yanıcılık özelliklerini değerlendirmek için, ilgili polimerik malzemenin planlanan kullanım amacına uygun testler gerçekleştirilir. Bu testler ya laboratuvar ölçeğinde numuneler üzerinde ya da endüstriyel üretim sırasında nihai ürünler üzerinde geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Laboratuvar ölçekli test yöntemlerinden en

yaygın olanları limit oksijen indeksi (LOI), UL-94 dikey yanma testi ve konik kalorimetre testidir.

2.6.1. Konik kalorimetre testi

Özellikle Ar-Ge çalışmalarında ve alev geciktirici polimerlerin araştırılmasında, ISO 5660 standartında detaylandırılan konik kalorimetre testi, yangın anındaki koşulları simüle eden iyi tanımlanmış bir yangın senaryosu altında malzemelerin yangın özellikleri hakkında kapsamlı ve anlamlı bilgi sağlayan en popüler test cihazı haline gelmiştir (Schartel & Hull, 2007). Yangın testlerinin hepsinde olduğu gibi, koni kalorimetresi de HRR'yi (ısı yayma oranı) hesaplamak için oksijen tüketim yöntemine dayanır ve bu en önemli yangın riskidir (Janssens, 1991) (Babrauskas & Peacock, 1992).



Şekil 2.9. Koni kalorimetresinin şematik görünümü (Wilkie & Morgan, 2009)

Test numunesi 100 mm x 100 mm ölçülerindedir ve 6 mm ile 50 mm arasında bir kalınlığa sahiptir. Test sırasında numune, düşük ısı kaybına sahip yalıtım seramik malzemesi üzerine yatay şekilde yerleştirilir Şekil 2.9'da konik kalorimetre cihazının şematik görüntüsü bulunmaktadır.

Test numunesi monte edilip doğru konuma yerleştirildikten sonra elektrikli ısıtıcıdan gelen ısı akışına maruz bırakılır. Isıtıcının çıkışı 0–100 kW/m² aralığında seçilebilir ancak ısı çıkışı genellikle 25–75 kW/m² aralığındadır. Test numunesinin üzerindeki gaz karışımı alt yanıcılık sınırından yüksek olduğunda, elektrikli kıvılcım

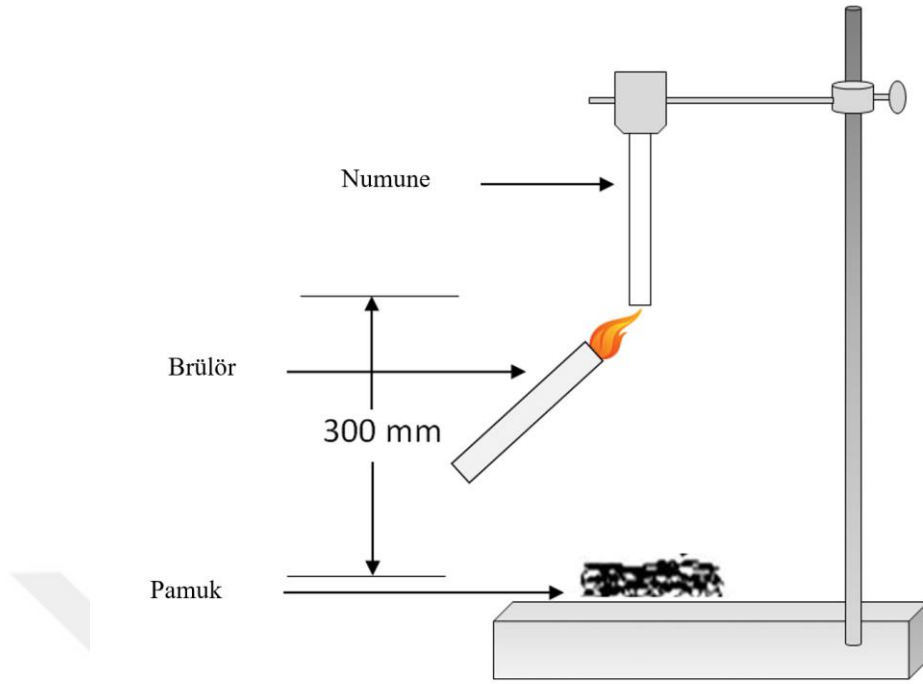
kaynağı ile ateşlenir. Testin süresi normalde 10 dakikadır ancak sabit değildir ve malzemeye bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Numunenin yanma davranışı ile ilgili birçok değişken ölçülür ve sonuçlar testin bağlı olduğu standartlara göre değerlendirilir (ISO 5660-1, 2015).

Malzemenin yangın performansını gerçeğe yakın şekilde değerlendiren bu test, farklı polimerik malzemelerin yanma davranışını karşılaştırır ve yangın geciktirici etki mekanizmalarını açıklar. Test sırasında oksijen tüketimi, CO₂ ve CO üretimi, numune kütlesi ve duman yoğunluğu izlenir. Ayrıca, ısı yayma oranı (HRR), toplam ısı salınımı (THR), kütle kaybı oranı, tepe ısı yayma oranı (PHRR), etkin yanma ısısı (EHC), CO verimleri ve duman üretim hızı hesaplanır. Yangın yayılma potansiyelini veya alev yayılımını göstermek için tasarlanmış $FIGRA = HRR(t)/t$ 'nin maksimumu, $PHRR/tPHRR$, yangın performans indeksi (FPI) = $tig/PHRR$ ve maksimum ortalama ısı yayılım oranı (MARHE) gibi indeksler değerlendirme için kullanılır (Schartel, Wilkie, & Camino, 2017).

2.6.2. Dikey yanma testi

Dikey yanma testi, özellikle plastik malzemelerin yanıcılığını ve alev yayılımını değerlendirmek için kullanılan bir test yöntemidir. Bu test, genellikle UL-94 V olarak bilinir ve uluslararası bir standart olan IEC 60695-11-10 ile uyumludur. Uyumlu olduğu bir diğer standart da ASTM D 3801'dir. Testin amacı, malzemelerin küçük bir alev kaynağına maruz kaldıklarında nasıl davrandıklarını belirlemektir. Dikey yanma testi basit bir test olup malzemeleri V-0, V-1 veya V-2 olarak sınıflandırır (Papaspriides & Kiliaris, 2014). İlgili deney cihazı Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

Brülör, 20 mm yüksekliğinde merkezi bir mavi alev ve 50 W gücünde bir alev üretecek şekilde kontrol edilir. Alev, numunenin alt kısmına uygulanır ve brülörün üst kısmı, numunenin alt kenarından 10 mm uzakta konumlandırılır. Alev, 10 saniye boyunca uygulanır ve ardından çıkarılır. Alevin sönmesi için geçen süre t_1 (alevin sönmesi için gereken süre) not edilir. Alev söndükten sonra, alev 10 saniye daha uygulanır. Sonra, t_2 (alevin sönmesi için gereken süre) ve t_3 (ateşin sönmesi için gereken süre) not edilir.

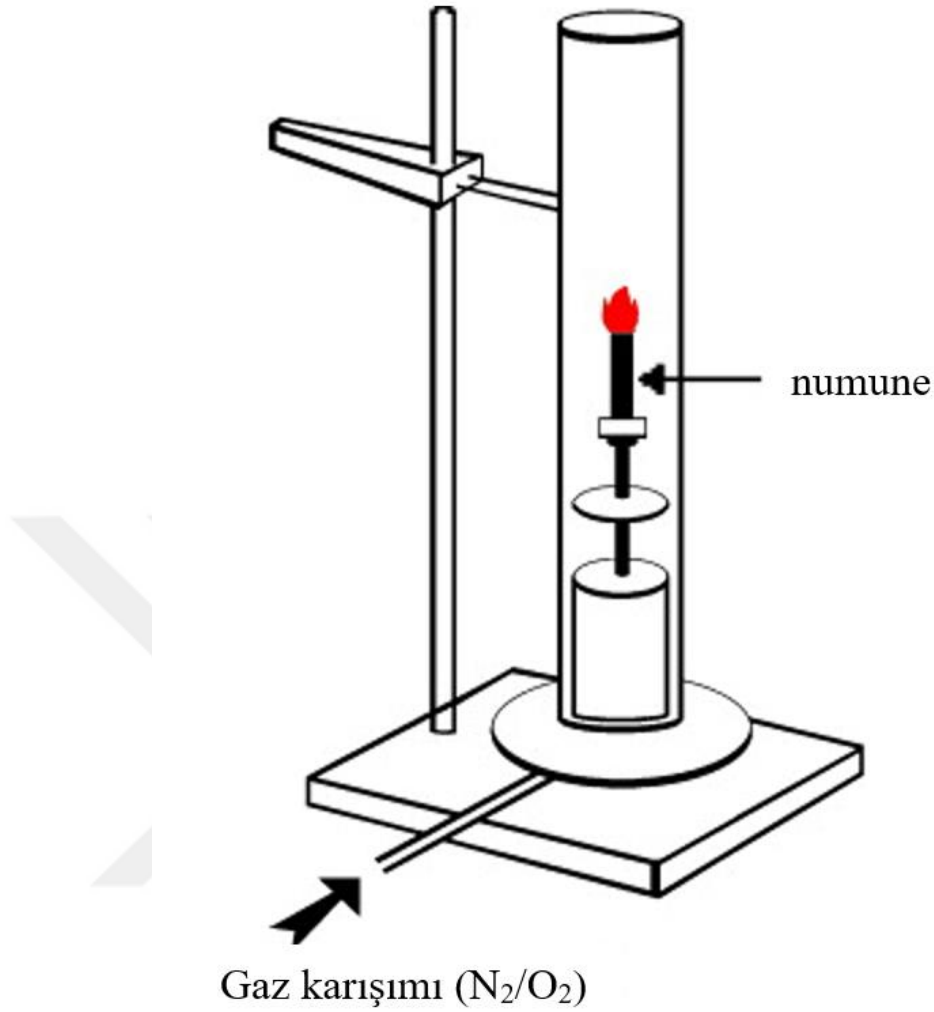


Şekil 2.10. UL94 V yanıcılık testi için deneysel düzenek (Maqsood & Seide, 2020)

Alevin uygulanması sırasında, brülör ile numune arasındaki mesafe sabit kalmalıdır. Damlalar düşerse, brülör maksimum 45 derece açıyla eğilmeli veya numune alevinden hafifçe izole edilmelidir. Test sırasında, numunenin altına yerleştirilen bir parça pamuğun yanmasına neden olan yanıcı damlaların varlığı not edilmelidir. Standart, beş numunenin test edilmesini belirtir (Hong, Yang, Ahn, Mun, & Lee, 2007).

2.6.3. Limit oksijen indeksi testi

LOI- Limit Oksijen İndeksi Testi polimerik malzemelerin yanma davranışı için gerekli oksijen miktarını tespit etmek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir araştırma ve kalite kontrol testidir Şekil 2.11’de düzeneği gösterilmiştir. LOI, malzemenin tutuşturulmasından sonra yanmaya devam etmesi için ortam sıcaklığında inert bir gaz ortamında gerekli minimum oksijen konsantrasyonunu (hacimce %) gösterir. LOI testi, polimerlerin yanıcılığını analiz etmek için en önemli ve en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bir polimerin yanıcılığı, doğası, kimyasal yapısı ve termal kararlılığı gibi faktörlere bağlıdır. Bu nedenle, test edilen alev geciktirici (FR) ve polimere bağlı olarak bu değerler farklılık gösterebilir.



Şekil 2.11. LOI (Sınırlayıcı Oksijen İndeksi) ölçümü için deney düzeneği

İlk olarak 1966 yılında Fenimore ve Martin tarafından tanıtılan bu yöntem, ABD'de (ASTM D2863) ve uluslararası olarak (ISO 4589) standartlaştırılmıştır. LOI değeri, genellikle tüketilen oksijen hacminin, atmosferdeki toplam oksijen ve azot gazları hacmine oranı olarak tanımlanır.

$$LOI \% = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100 \quad (2.3)$$

Yukarıdaki denklemde belirtilen $[O_2]$ ve $[N_2]$ sırasıyla oksijen ve azot gazlarının konsantrasyonunu ifade eder. LOI değerlerine dayanarak hızlı bir şekilde bir malzemenin yanıcılığı hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Tipik olarak, atmosfer %21 oranında oksijen içerir. Bu nedenle, LOI değeri %21'den az olan malzemeler yanıcı kabul edilirken, LOI $> \%21$ olanlar kendiliğinden sönen kategorisine girer, çünkü bu malzemeler atmosferik sıcaklıkta herhangi bir dış enerji olmadan, örneğin sıcaklık veya bir kıvılcım gibi, yanma

gerçekleştiremez. Bu sebeple, yüksek bir LOI değeri daha etkili bir yangın geciktirici aktiviteyi gösterir. ISO 4589 yönteminde, numune bacanın üst kısmının ortasına yerleştirilir. Gaz karışımı bu baca boyunca yukarı doğru akar ve kolonun 30 saniye boyunca temizlenmesi için cam boncuk tabakalarından geçerek homojen hale getirilir; numunenin üstü bir mum gibi tutuşturulur ve tüketilen oksijen hacmi ölçülür.

TS EN ISO 4589-2 ve ASTM D 2863 standartlarına göre polimerik malzemelerin testi gerçekleştirilmektedir.

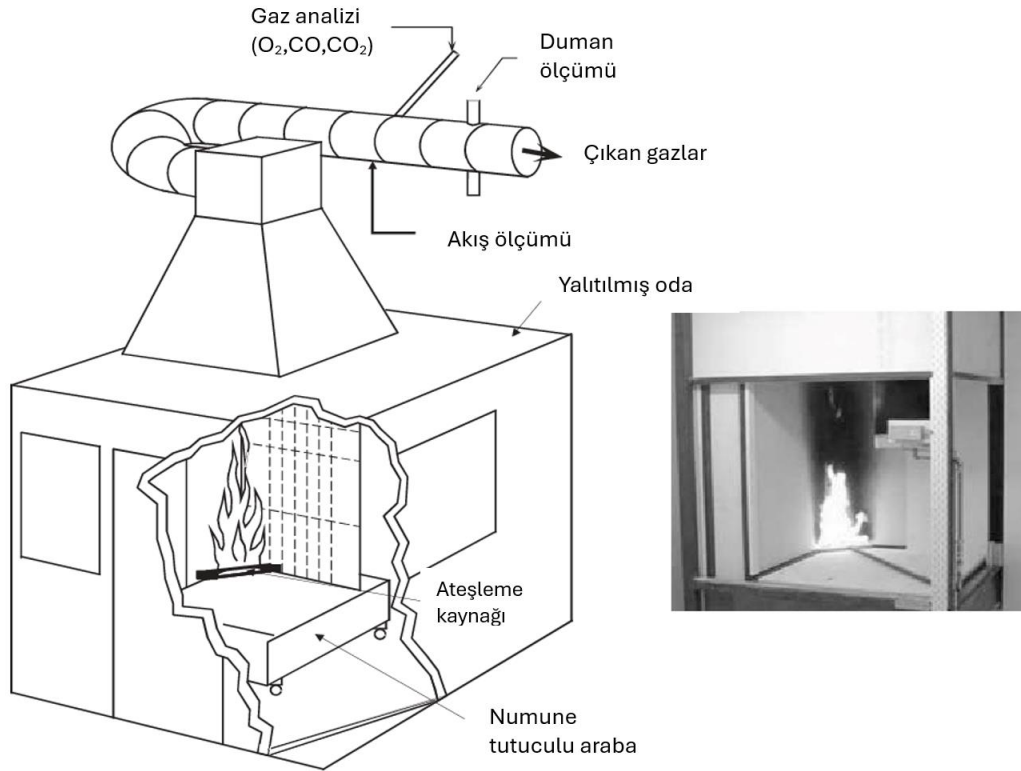
2.6.4. Tek yanan öge testi (SBI)

Tek yanan öge (Single Burning Item, SBI) testi, yapı ürünlerinin yangın performansını sınıflandırmada kullanılan Euroclass sisteminin önemli bir unsuru olarak kabul edilir. 1994'te Avrupa Topluluğuna üye ülkeler arasında önemli bir anlaşma yapıldı ve bu anlaşma, tüm ülkelerin binalarda kullanılan yüzey kaplama malzemeleri (döşemeler hariç) için aynı test prosedürlerine ve aynı sınıflandırma sistemine sahip olması gerektiğini belirtti. Sınıflandırma sistemi, esas olarak ana test yöntemi olan tek yanma ögesi (SBI) testinden alınan parametreler kullanılarak hesaplanan Yangın Büyüme Hızı (FIGRA) indeksine dayanmaktadır (EN 13823, 2010).

EN 13823 standardına göre SBI testi, yapı ürünlerinin (döşemeler hariç) yangına tepkisini değerlendirir (Smith & Shaw, 1998). Yapılan SBI testi sonucunda yangın büyüme hızı (FIGRA), toplam ısı salınımı (THR_{600s}), duman üretim hızı (SMOGRA), toplam duman üretimi (TSP_{600s}), alevli damlacıklar ve partikülleri gibi değerler elde edilir ve bu değerlere göre sınıflandırmalar yapılır. FIGRA ve THR_{600s} değerleri numunenin yanma sırasında ortama verdiği ısı miktarına bağlı olarak hesaplanan değerlerdir. FIGRA değeri test sırasında ısı salınım hızının ne kadar hızlı arttığını gösteren bir indekstir. THR_{600s} değeri ise testin ilk 10 dakikasında (600 saniye) numunenin saldıdığı toplam ısı miktarını verir. SMOGRA ve TSP_{600s} değerleri numunenin yanma boyunca ürettiği duman miktarı ile ilgili değerlerdir. SMOGRA değeri test boyunca duman üretim hızının artış hızını temsil eden bir indekstir. TSP_{600s} değeri testin ilk 10 dakikasında (600 saniye) numunenin ürettiği toplam duman miktarını gösteren bir değerdir. FDP (Alevli Damlacıklar ve Partiküller) test sırasında yanan numuneden yayılan alevli damlacıkların ve partiküllerin varlığını ve davranışını belirleyen ve üç seviyede (d_0 , d_1 , d_2) değerlendiren bir parametredir. Tablo 2.2'de SBI testinin standartta belirtilen sınıflandırma kriterleri verilmiştir. (EN 13823, 2020).

Tablo 2.2. SBI sınıflandırma kriterleri (EN 13823, 2020)

Ana Sınıflandırma		Duman Sınıflandırması		Alevli damlacıklar/partiküllerin sınıflandırılması	
A1 ve B	FIGRA _{0,2MJ} ≤ 120 W/s THR _{600s} ≤ 7,5 MJ	s1	SMOGR ≤ 30 m ² /s ² TSP600S ≤ 50 m ²	d0	Alevli damlacıklar ya da partiküller yok
C	FIGRA _{0,4MJ} ≤ 250 W/s THR _{600s} ≤ 15 MJ	s2	SMOGR ≤ 180 m ² /s ² TSP600S ≤ 200 m ²	d1	10 saniyeden uzun süre yanmaya devam eden damlacıklar/parçacıklar yok
D	FIGRA ≤ 750 W/s	s3	-	d2	-



Şekil 2.12. 3 x 3 m²'lik test odasında kurulan Tek Yakma Ögesi testi

Şekil 2.12 'de test düzeneği verilen SBI testinde numune 20 dakika süreyle 30 kW'lık ısı salınımı ile alevlere maruz bırakılır. Egzoz davlumbazındaki kanallarda ısı ve duman üretimi ölçülür ve test sırasında alev yayılımı gözlemlenir. Numune dik açılı bir

köşe oluşturan iki parçadan oluşur. Üçgen bir propan difüzyon gazı brülörü, ısı ve ateşleme kaynağı olarak işlev görür. Numunenin yangın davranışı 20 dakika boyunca gözlemlenir. Test konfigürasyonunun bir tabanı vardır ancak tavanı yoktur. Alevin yayılması ve yanan damlacıklar/parçacıklar görsel olarak gözlemlenir. Görsel 2.3'te boru ve levha şeklinde olan kauçuk köpüklerinin SBI testi görseli verilmiştir.



Görsel 2.3. *Levha ve boru şeklinde olan kauçuk köpüğü numunelerinin SBI testi*

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Deneysel çalışmalar için Nbr kauçuk (LG 2875), PVC, plastikleştiriciler, proses yardımcıları, dolgu malzemeleri, vulkanizasyon ajanları ve hızlandırıcıları ve karbon siyahı kullanılmıştır. Alev geciktirici olarak ATH ve APP (Exolit AP422, Exolit AP760 Clariant) kullanılmıştır. Farklı oranlarda ATH ve APP kullanılarak etkinlikleri gözlemlenmiştir.

Bu çalışmadaki ham maddelerin tamamı endüstriyel uygulamalar içindir. Pazarda kolaylıkla bulunan malzemelerdir. Kullanılan hammaddelerin özellikleri ve kimyasal yapıları aşağıda verilmiştir.

Kauçuk olarak LG Chem NBR 2875 kullanılmıştır. Akrilonitril oranı %28'dir. Mooney Viscosity (ML1+4, 100°C) değeri 75'tir. Hızlandırıcı olarak Zinc Dimethyldithiocarbamate($C_6H_{12}N_2S_4Zn$), Zinc 2-mercaptobenzothiazole ($C_{14}H_8N_2S_4Zn$) ve Dipentamethylene thiuram tetrasulfide ($C_{12}H_{20}N_2S_6$) kullanılmıştır. Şişirici ajan olarak Azodicarbonamide ($C_2H_4O_2N_4$) kullanılmıştır.

Alev geciktirici olarak kullanılan ATH %99,6 saflıktadır. Amonyum polifosfat (APP), Clariant firmasından temin edilmiştir. İki farklı amonyum polifosfat kullanılmıştır. Exolit Ap 422 özel bir yöntemle üretilen ince parçacıklı bir amonyum polifosfattır (faz II). Ürün suda büyük oranda çözünmez ve organik çözücülerde tamamen çözünmez. Renksiz, higroskopik olmayan ve yanıcı olmayan bir üründür. Tane boyutu 17 μm 'dir. Nitrojen oranı %14-15 ve fosfor oranı %31-32'dir. Exolit AP 760 APP tabanlı şişen alev geciktirici formülasyonudur. Fosfor oranı %20 ve nitrojen oranı %14'tür. Tane boyutu 25 μm 'dir.

3.2. Cihazlar

3.2.1. Kauçuk hazırlama mikseri (Banbury)

Kauçuk formülasyonunda kullanılan kimyasalların ve kauçuğun, mekanik olarak karıştırılıp hamur haline gelmesi için Görsel 3.1'de gösterilen Met-Gür marka 4 litre hacimli, hız ve sıcaklık kontrollü Banbury cihaz kullanılmıştır.



Görsel 3.1. *Numunelerin hazırlanmasında kullanılan Met-Gür marka banbury cihaz*

3.2.2. Silindirli kauçuk hamur makinesi (Roll Mill)

Karışan hamurun hem soğuması hem de homojen bir şekilde karışması sağlanması için Görsel 3.2’de gösterilen çift silindirli İtalyan Comerio Ercole markası makine kullanılmıştır.



Görsel 3.2. *Çift silindirli roll-mill*

3.2.3. Tek vidalı ekstrüder

Fırında pişirme işlemine başlamadan önce roll millden geçen hamurun içerisindeki havayı almak ve şekillendirmek amacıyla Görsel 3.3'te görseli bulunan basınç, ısı ve hız kontrollü tek vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Bu aşamada bölmede bulunan malzemeye basınç uygulanır ve malzeme akışa zorlanarak film veya boru olarak şekillendirilir. Vulkanizasyon işleminin bu aşamada başlamaması için sıcaklığın kontrol edilebilmesi önemlidir. Beslenen malzeme elektrikli ısıtıcılar yardımıyla yumuşatılır ve eritilir, karıştırma ve mekanik zorlama ile oluşan ısı, eriyiğin ısınmasına katkıda bulunur. Malzeme yaklaşık 40 °C ye kadar ısınır, içerisinde bulunan hava kabarcıkları alınır ve fırına girmeye hazır hale gelir.



Görsel 3.3. Tek vidalı ekstrüder

3.2.4. Etüv

Ekstruderden çıkan ürün laboratuvarında bulunan Şekil 3.4'te görseli bulunan Memmert UF 110 marka etüv cihazında endüstriyel üretimde kullanılan 7 bölmeli fırını simüle etmek için programlanmıştır.



Görsel 3.4. Memmert marka etüv

3.3. Deney Aşamaları

Yarı mamul ve mamul olarak iki aşamada üretimi yapılan kauçuk köpüğünün karmaşık üretim prosesi laboratuvar ortamında sağlanmaya çalışılmıştır. Öncelikle kauçuk ile yardımcı hammaddeler banbury mikserine alınarak 36 devir/dakika hızla 105 °C ye kadar yaklaşık 22 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu aşamada vulkanizasyon ajanları, şişiriciler ve alev geciktiriciler eklenmediği için kimyasal bir tepkime gerçekleşmemiştir sadece mekanik bir karıştırma işlemi yapılmıştır. Mikserden alınan hamur işlenmesinin kolay bir hale getirilmesi için 6 dakika boyunca roll- millden geçirilerek şerit halini almıştır. Malzemenin ortam sıcaklığına dönmesi beklenmiştir. Yarı mamul tekrar mikserine alınarak üzerine vulkanizasyon ajanları, hızlandırıcı ve şişirici hammaddeler eklenmiştir. Bu aşamada alev geciktiriciler de eklenmiştir ve sıcaklık 75 – 85 °C arasında tutularak 7 dakika boyunca karıştırılmıştır. Numunelerin reçeteleri Tablo 3.1'de verilmiştir. İlk

reçetede mamul aşamasında hamurun içerisine 195 phr ATH eklenerek başlanmıştır. Daha sonraki deneylerde 195 phr ATH miktarına ek olarak sırayla 20 phr, 40 phr APP (Exolit AP 422) eklenmiştir. Yine aynı şekilde 195 phr ATH ile 20 phr (Exolit AP 760) eklenerek hamur elde edilmiştir. Elde edilen hamurlar 3 dakika boyunca tekrardan roll-millden geçirilmiştir. Daha sonra tek vidalı 40 °C de sabit tutulan laboratuvar tipi ekstrüderden geçirilerek levha şekli verilmiştir. Levha şeklini alan numunelerin kalınlıkları ölçülmüş ve pişirme işlemi amacıyla etüve alınmıştır.

Etüv içerisine konulan ürün 116 °C de 6 dk, 135 °Cde 7,93 dk, 165 °Cde 2,36 dk, 185 °C 2 dk ve son olarak 190 °C 1,10 dk bekletilerek alınmıştır. Tablo 3.2’de fırının sıcaklıkları verilmiştir. Etüvden alınan numunelerin kalınları tekrar ölçülmüş ve pişirme işlemi sırasında köpürme oranlarına bakılmıştır. Tablo 3.3’te numunelerin fırın öncesi ve sonrasında üç farklı noktadan kumpas yardımıyla ölçüldükten sonra ortalaması alınan kalınlıkları verilmiştir.

Tablo 3.1. Numunelerin reçeteleri (phr)

Hammaddeler	N195(phr)	NAPP422 20 (phr)	NAPP422 40 (phr)	NAPP760 20 (phr)
NBR Kauçuk	50	50	50	50
PVC	28	28	28	28
Vinyl chloride vinyl acetate copolymer (PVC/VA)	22	22	22	22
ATH	195	195	195	195
Exolit AP 422		20	40	
Exolit AP 760				20
ZDMC, ZMBT, DPTT	7	7	7	7
Azodicarbonamide (ADC)	33	33	33	33
Klorlanmış parafin	50	50	50	50
Karbon Siyahı	13	13	13	13
Diğer katkı maddeleri	15	15	15	15
Toplam(phr)	413	433	453	433

Tablo 3.2. Etüv sıcaklık değerleri ve süreleri

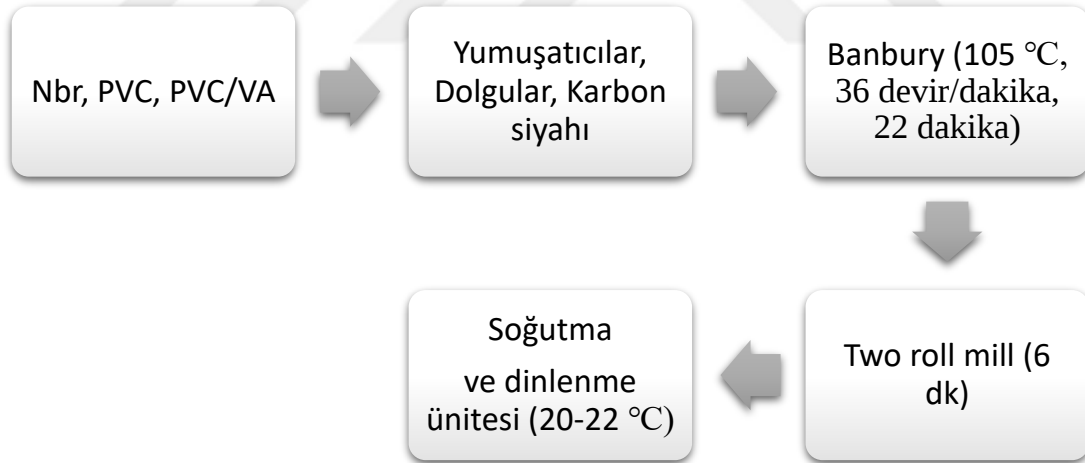
Sıcaklık (°C)	116	135	165	185	190
Süre (dk)	6	7,93	2,36	2	1,10

Tablo 3.3. Etüv öncesi ve sonrası numune kalınlıkları

Numune adı	Etüv öncesi numune kalınlığı (cm)	Etüv sonrası numune kalınlığı (cm)
N195	8,75 ±0,5	25,14 ±0,5
NAPP422 20	7,85 ±0,5	22,65 ±0,5
NAPP422 40	8,35 ±0,5	20,07 ±0,5
NAPP760 20	7,95 ±0,5	17,94 ±0,5

3.3.1. Masterbatch hazırlama

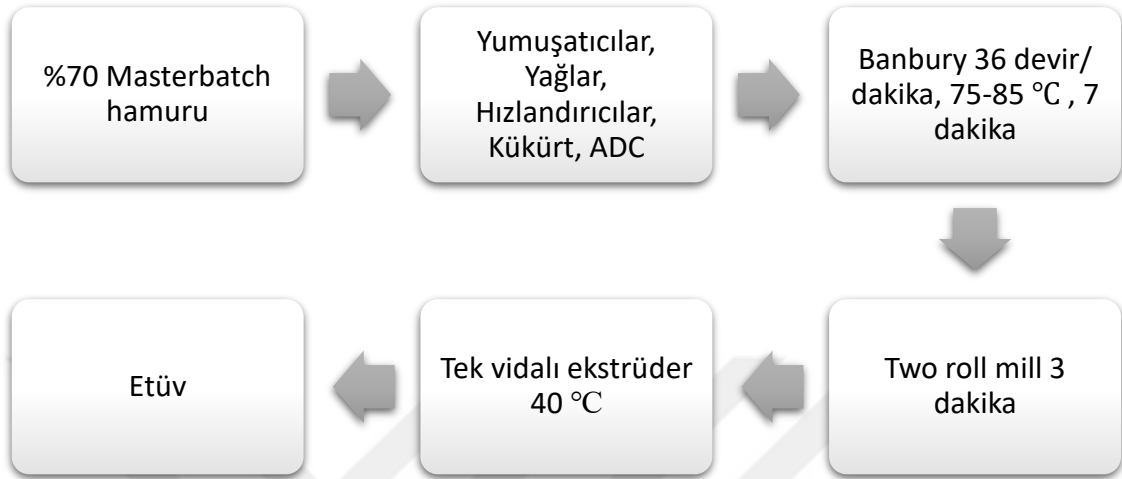
Deney aşamaları kısmında açıklanan masterbatch hazırlama adımları Şekil 3.1’de şema haline getirilip özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Masterbatch hazırlama adımları

3.3.2. Finalbatch hazırlama

Şekil 3.2’de ise finalbatch hazırlama kısmı özetlenmiştir.



Şekil 3.2. Finalbatch hazırlama adımları

3.4. Karakterizasyon Methodları

3.4.1. Yanıcılık testleri

3.4.1.1. Konik kalorimetre testi

Konik kalorimetre testi ISO 5660 standartına uygun olarak Görsel 3.5’ te görünen Fire Testing Technology (FTT, İngiltere) tarafından geliştirilen bir konik kalorimetrede test edilmiştir.



Görsel 3.5. Konik kalorimetre test cihazı

ISO 5660 standardına göre konik kalorimetre testleri için genellikle her test koşulu için en az üç numune kullanılması önerilir. Bu, test sonuçlarının tekrarlanabilirliğini ve doğruluğunu sağlamak amacıyla yapılır. Üç numunenin her biri aynı test koşulları altında test edilerek elde edilen sonuçlar ortalamaya alınır. Bu, daha güvenilir ve tutarlı veriler elde edilmesine yardımcı olur. Numuneler test edilmeden önce $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%50 \pm 5$ bağıl nem ortamında en az 48 saat boyunca şartlandırılmıştır. Bu süre, numunelerin nem ve sıcaklık dengesine ulaşmasını ve test sonuçlarının tutarlılığını sağlamayı amaçlamaktadır. Konik kalorimetrede kullanılan köpük numuneler daha önce Görsel 3.6'da görüldüğü gibi hazırlanmış ve 100(L) x 100(W) x 30(T) mm boyutlarında kesilmiştir. Hava akış hızı 24 l/s olarak belirlenmiştir. Bu yöntem, oksijen tüketimi kalorimetrisine dayanmaktadır. Köpük numunelerin tabanı ve kenarları, parlak tarafı numuneye doğru olacak şekilde tek bir kat alüminyum (Al) folyo ile sarılmıştır. Alüminyum folyo ile sarılmış numuneler, yatay bir konumda kalorimetreye yerleştirilmiş ve 50 kW/m^2 'lik harici bir ısı akısına maruz bırakılmıştır. Numunelerin yangın davranışı, konik kalorimetre kullanılarak değerlendirilmiştir.



Görsel 3.6. Konik kalorimetre testi numuneleri

3.4.1.2. LOI testi

Kauçuk k p    numunelerinin LOI (Limitli Oksijen İndeksi) testi Concept Equipment firmasının Görsel 3.7’de görülen oksijen indeks modülü cihazı kullanılarak ASTM D 2863 standartına göre ölçülmüştür.



Görsel 3.7. LOI test cihazı

ASTM D 2863'te yer alan Tablo 3'e göre numune boyutları hücreli malzemeler için Tür 2 olarak belirlenmiş ve numuneler 120 mm uzunluğunda, $10 \pm 0,5$ mm eninde ve $10 \pm 0,5$ mm kalınlığında hazırlanmıştır. Her numune için 15 tane örnek hazırlanmış ve standartta belirlendiği şekilde testen önce en az 88 saat 23 ± 2 °C ve $\%50 \pm 5$ bağıl nemde (RH) şartlandırılmıştır. Kauçuk köpüğü yumuşak ve esnek bir malzeme olduğu için, ASTM D2863 standardına göre LOI testi yapılırken Metod B kullanılmıştır. LOI test numuneleri Görsel 3.8'de gösterilmiştir.



Görsel 3.8. LOI test numuneleri

3.4.2. TGA

Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümlerinde kullanılan, TA Instruments, ABD tarafından üretilmiş olan TGA Q500 cihazı Görsel 3.8’de gösterilmiştir. 5,2-5,8 mg aralığında hazırlanan numuneler cihazın panına yerleştirilmiştir. TGA/DTG analizleri 25-800 °C arasında 10 °C/min artış hızıyla 20 ml/dk dinamik azot atmosferinde yapılmıştır.



Görsel 3.9. TA marka TGA cihazı

4. SONUÇLAR

4.1. LOI Testi

LOI testi sonuçlarına göre yalnızca ATH kullanılan N195 numunesinin en düşük LOI değerine sahip olduğu görülmektedir. Fosfat içerikli alev geciktiricilerin eklenmesiyle LOI değerleri yükselmiştir.

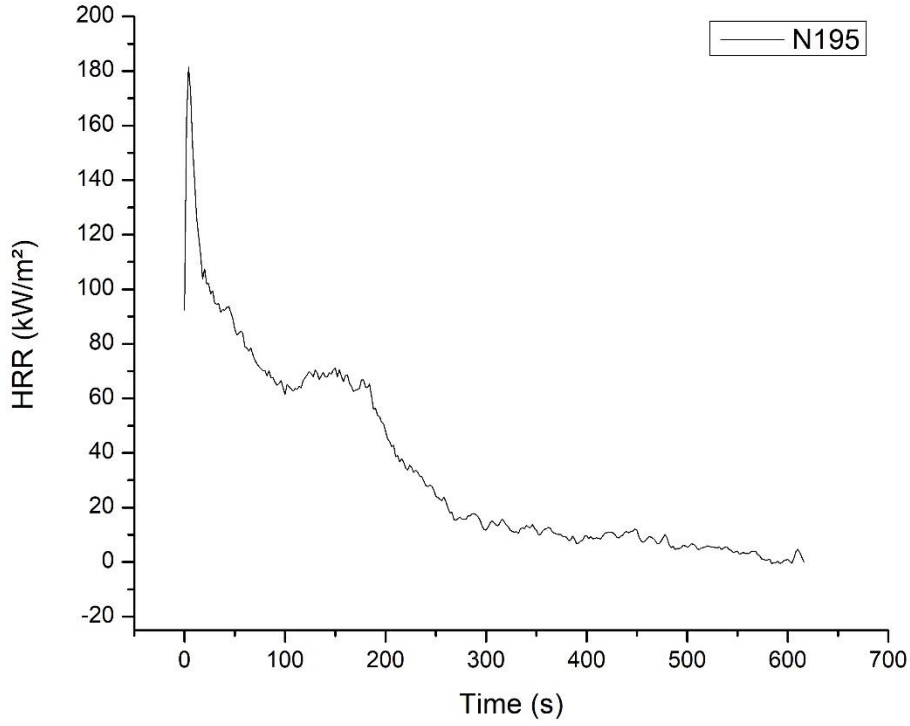
Tablo 4.1. LOI testi sonuçları

Kauçuk köpüğü numunesi	Alev geciktirici tipi ve miktarı (phr)			LOI ($\pm 0,5$) %
	ATH	Exolit AP 422	Exolit AP 760	
N195	195			29,60
Napp422 20	195	20		31
Napp422 40	195	40		32,4
Napp760 20	195		20	34,8

Tablo 4.1’de belirtildiği gibi 195 phr ATH eklenerek yapılan NBR kauçuk köpüğü numunesinin LOI değeri %29,6 olarak ölçülmüştür. 195 phr ATH miktarına ek olarak 20 phr Exolit AP 422 eklenen numunenin LOI değeri %31 gelmektedir. LOI değerindeki artış %4,72 olarak hesaplanmıştır. Yine aynı şekilde 195 phr ATH miktarına ek olarak bu sefer 40 phr Exolit AP 422 eklenmesinden sonra LOI değeri %32,4 olarak ölçülmüştür. N195 numunesine kıyasla LOI değerinin %9,45 arttığı hesaplanmıştır. LOI değerindeki en yüksek artış 20 phr kullanılan Exolit AP 760 hammaddesi ile elde edilmiştir. Napp760 20 numunesinin LOI değeri %34,8 ölçülmüştür ve N195 numunesine kıyasla LOI değerindeki artış %17,56 olarak hesaplanmıştır. LOI sonuçları değerlendirildiğinde Exolit AP 760 hammaddesinin Exolit AP 422 hammaddesine göre yanıcılığı daha düşük oranlarda kullanılmasına rağmen daha iyi iyileştirdiği sonucu çıkartılabilir. Exolit AP 760 hammaddesinin numune içerisindeki oranının arttırılmasıyla LOI değerinin daha yüksek bir oranda artması öngörülmektedir.

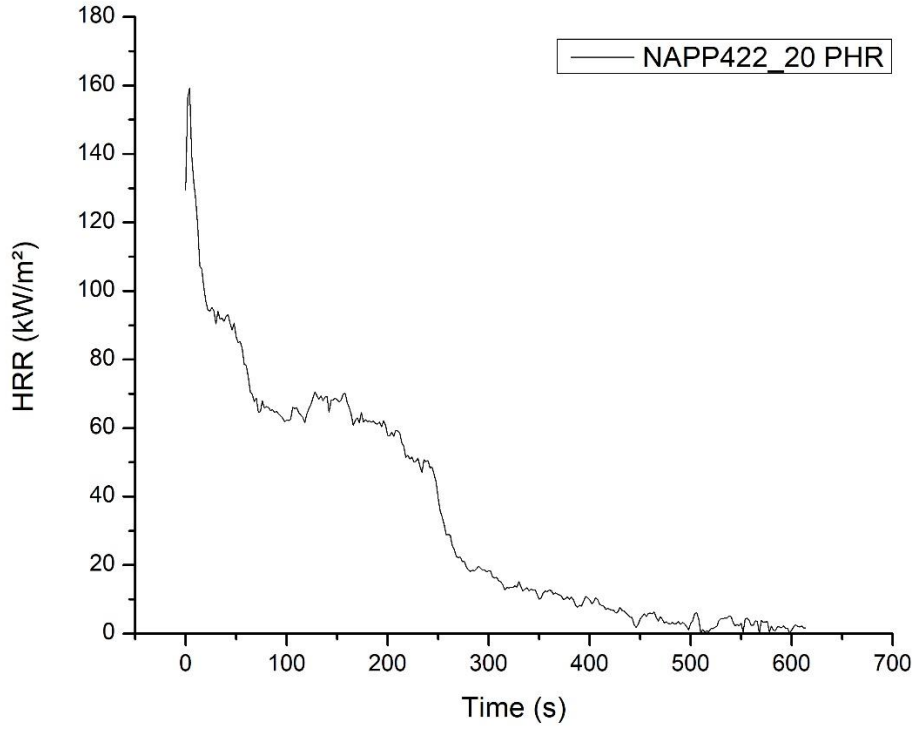
4.2. Konik Kalorimetre Testi

Numunelerin konik kalorimetre testi 50 kW/m² ısı akısında yapılmıştır. Her malzemeden üç numune aynı şartlarda test edilerek, üç testin sonuçlarının ortalaması alınmış ve o malzemenin sonucu olarak sunulmuştur.



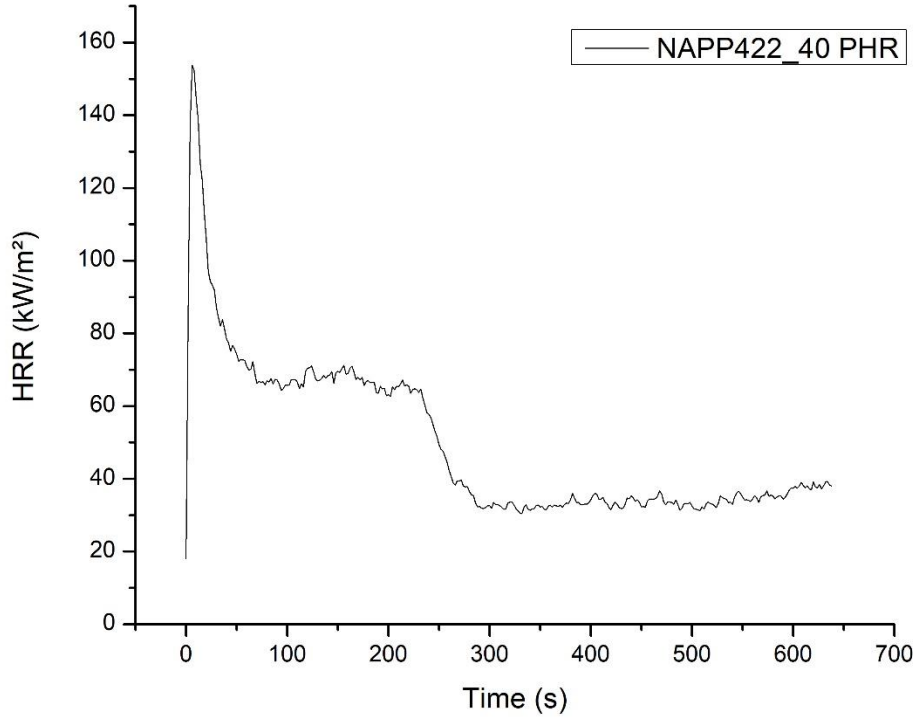
Şekil 4.1. N195 numunesinin HRR grafiği

N195 numunesinin konik kalorimetre testi sonucunda elde edilen ısı salınım hızı (HRR) grafiği Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde ilk saniyelerde 90 kW/m^2 olan ısı salınım hızı, $181,52 \text{ kW/m}^2$ değerinde tepe noktası vardır. Bu, yanmanın başlangıcında çok hızlı bir enerji salımı olduğunu gösterir. İlk pik noktasından sonra, ısı salım hızı hızla düşerek yaklaşık 100 saniyede 60 kW/m^2 civarına düşüyor. Bu, yanmanın ilk aşamasında enerji salımının hızlı bir şekilde azaldığını gösteriyor. 100 saniyeden itibaren ısı salım hızı daha yavaş bir şekilde azalmaya devam ediyor. 400 saniye civarında yaklaşık 20 kW/m^2 ’ye kadar düşüyor. 400 saniyeden sonra, ısı salım hızı nispeten daha sabit ve düşük seviyelerde kalıyor ($10\text{-}20 \text{ kW/m}^2$ arası). Bu, yanmanın son aşamasında enerji salımının oldukça düşük olduğunu ve nispeten sabit kaldığını gösterir.



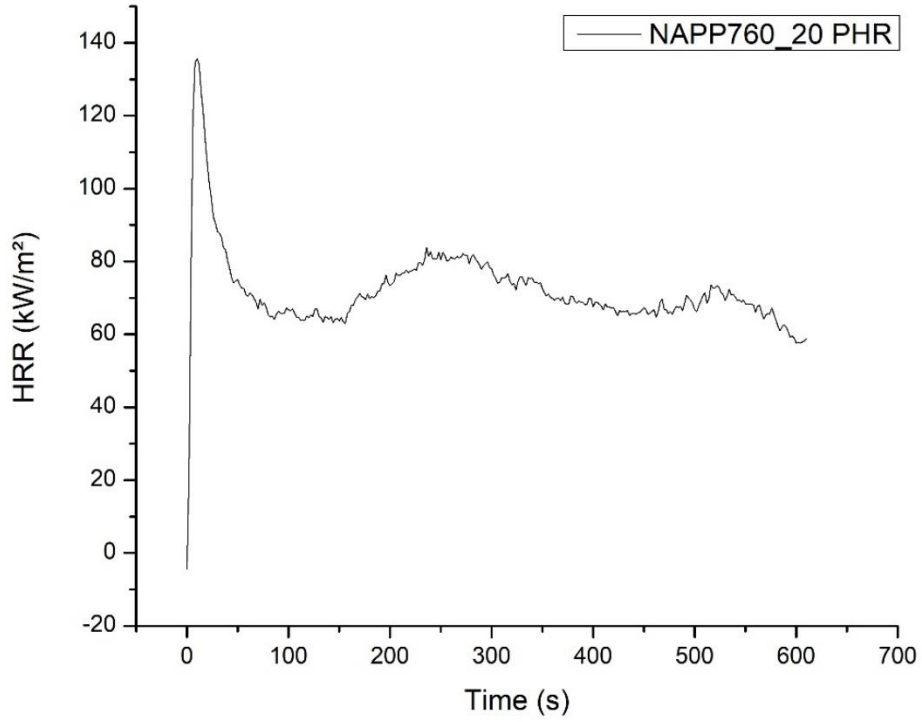
Şekil 4.2. NAPP 422 20 numunesinin HRR grafiği

NAPP 422 20 phr numunesinin konik kalorimetre analiz sonuçlarına göre çizilen grafiği Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Grafiğin tepe noktası 160 kW/m² civarındadır. İlk 100 saniyede ısı salınım hızı hızla düşerek yaklaşık 60 kW/m²’ye iniyor. 100 saniyeden sonra 400 saniyeye kadar daha yavaş bir azalma gösteriyor. 400 saniyeden sonra yaklaşık 10 kW/m² civarında sabitleniyor. 600 saniyesinde ısı salınım hızı 0 kW/m² olarak sabitleniyor ve yanma süreci tamamlanıyor. Genel olarak, ikinci grafik (Şekil 4.2) ilk grafiğe (Şekil 4.1) göre daha düşük bir enerji salım hızına sahip ve yanmanın son aşamalarında daha düşük bir sabit enerji salımı gösteriyor. Bu, APP’nin yangın geciktirici olarak daha etkili olabileceğini düşündürmektedir.



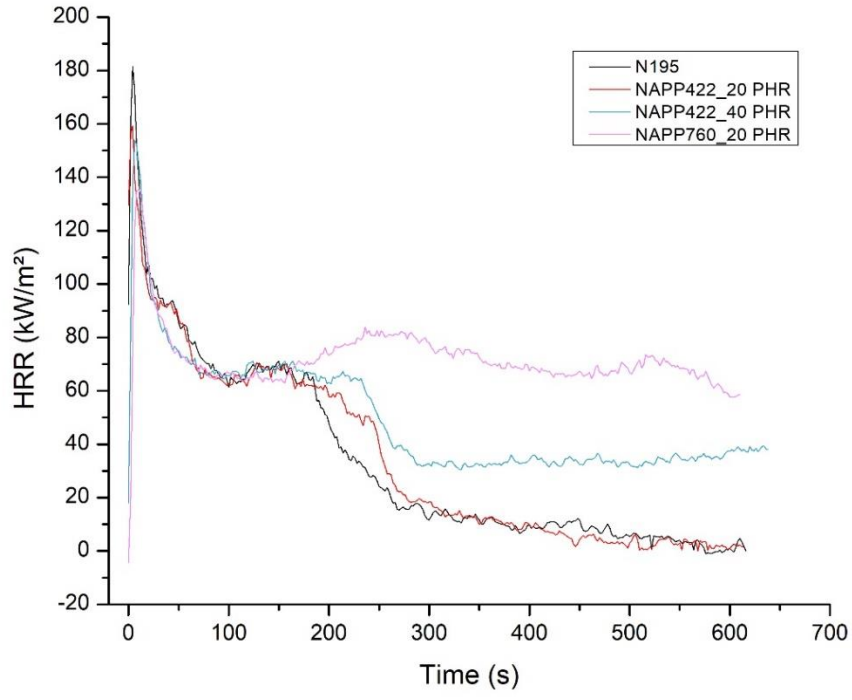
Şekil 4.3. NAPP 422 40 numunesinin HRR grafiği

NAPP 422 40 phr numunesinin konik kalorimetre analiz sonuçlarına göre çizilen grafiği Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Grafiğe göre yaklaşık 150 kW/m² değerinde tepe noktasına ulaşmaktadır. Bu Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'deki grafiğe göre daha düşük bir tepe noktasıdır. İlk 100 saniyede diğer numuneler gibi 60 kW/m² değerine gelmektedir. 300 saniyesinde 30 kW/m² değerine gelmektedir ve 600 saniye sonuna kadar yaklaşık olarak bu değerde sabit kalmaktadır. Yanma sonlandığı halde daha yüksek HRR seviyelerinde daha uzun süre stabil kalır bu da yanma sonrasında ısı salınımı yatışını ve yanma sürecinin devam ettiğini gösterir.

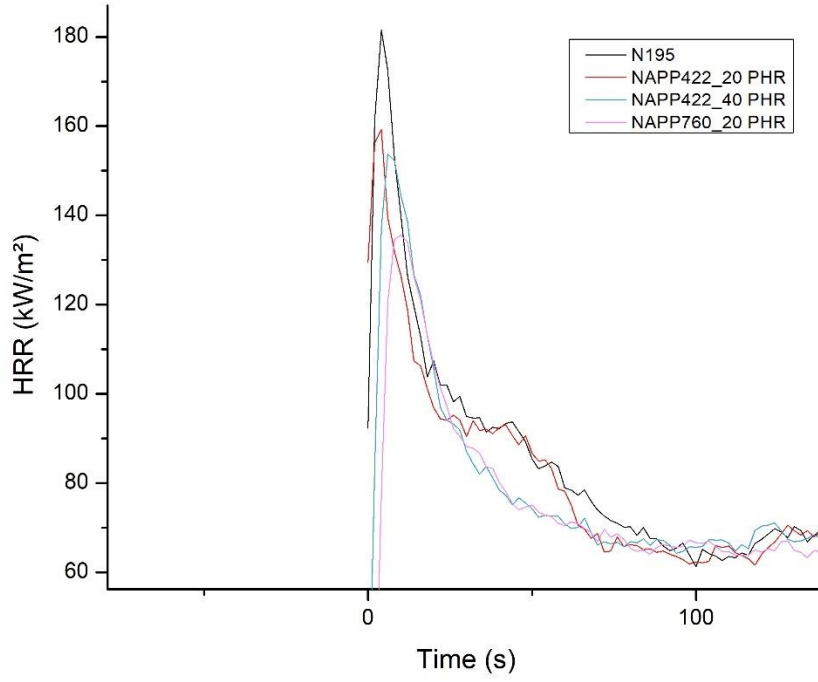


Şekil 4.4. NAPP 760 20 phr numunesinin HRR grafiği

NAPP 760 20 phr numunesinin konik kalorimetre analiz sonuçlarına göre çizilen grafiği Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Grafiğe göre yaklaşık 130 kW/m² değerinde tepe noktasına ulaşmaktadır. Bu diğer numunelerin grafiklerine göre daha düşük bir tepe noktasıdır. Yanma sırasında maksimum ısı yayma hızı diğer numunelerden daha düşüktür. Bu kullanılan APP'nin (Exolit AP 760) daha etkili bir alev geciktirici olduğunu düşündürmektedir. İlk 100 saniyede ısı salınım hızı 60 kW/m² değerine düşmektedir. Yanma süreci sonlanana kadar 60-80 kW/m² arasında sabit kalmıştır.

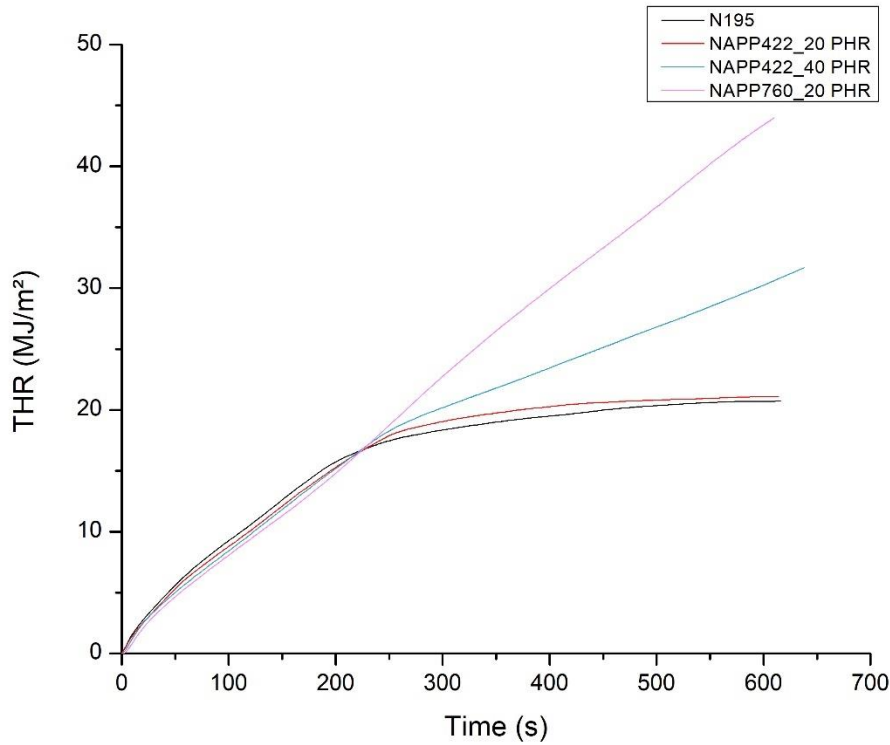


Şekil 4.5. Numunelerin HRR grafikleri



Şekil 4.6. Detay HRR grafiği

Dört numunenin de ısı salınım grafikleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'daki gibi birlikte çizildiğinde N195 numunesinden sonra sırayla Napp 422 20 phr, Napp 422 40 phr ve Napp 760 20 phr olarak hepsinin ısı salınım tepe nokta değerlerinde azalma görülmektedir. Bu numunelerin yanma davranışlarının iyileştiğini düşündürmektedir. N195 ve Napp 422 20 phr numunesinden sonra diğer iki numune yanma süreci boyunca 0 kW/m^2 ısı salınım hızına ulaşmamıştır. Bu durum alev geciktiricilerden tam olarak beklenen performansın karşılanmadığını göstermektedir.



Şekil 4.7. Numunelerin THR grafiği

Şekil 4.7'de gösterilen dört numunenin de THR grafiği bize toplam salınan ısı miktarı hakkında bilgi vermektedir. Yüksek THR değeri malzemenin yangın sırasında daha fazla enerji saldıgını ve yangının daha uzun sürebileceğini gösterir. Grafiğe baktığımızda en yüksek THR değeri yaklaşık 45 MJ/m^2 ile Napp 760 20 phr numunesine aittir. Ondan sonra 30 MJ/m^2 değerle Napp 422 40 phr numunesi en yüksek değere sahiptir. N195 ve Napp 422 20 phr numuneleri yaklaşık 20 MJ/m^2 değerinde kalmıştır. THR ve HRR grafiği karşılaştırıldığında sonuçlar uyumlu gelmektedir.

Tablo 4.2. Konik kalorimetre sonuçlarının özeti

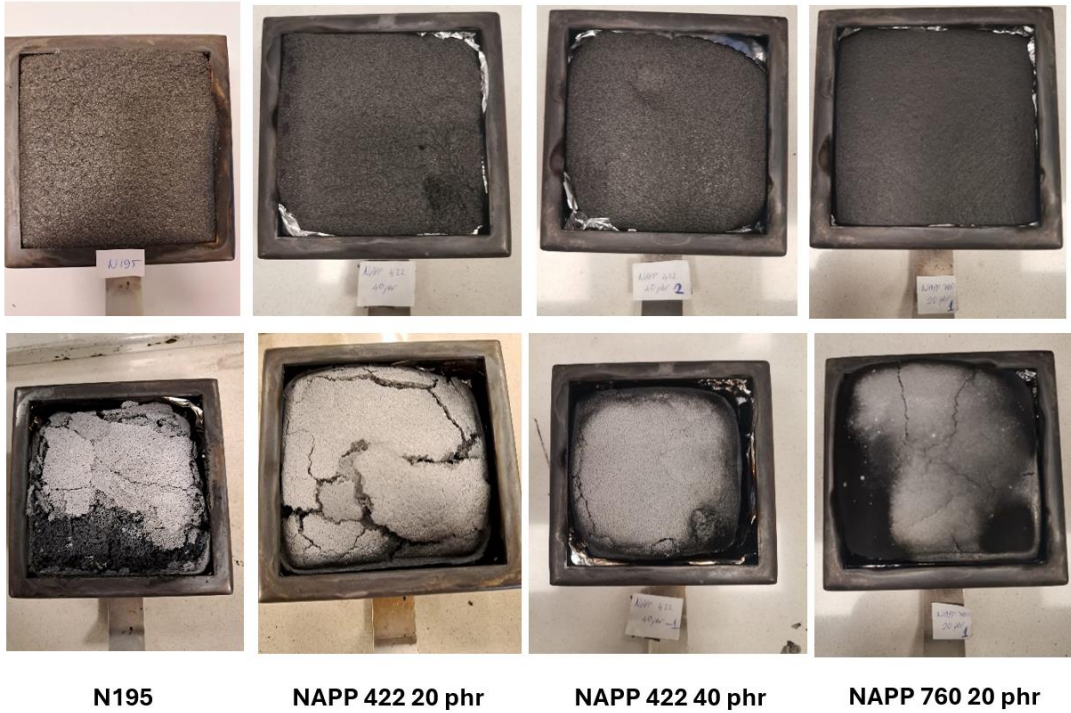
Numune	TTI (s)	IM (g)	THR (MJ/m ²)	P-HRR (kW/m ²)	ML (g/m ²)	MLR (g/(s.m ²))	MARHE (kW/m ²)	TSP (m ²)	TSR (m ² /m ²)
N195	4	14,47	20,1	181,52	2544,5	4,03	159,5	5	561,5
NAPP 422 20 phr	3	15,22	20,8	159,26	1284,9	2,12	150,3	4,9	550,6
NAPP 422 40 phr	4	13,24	29,9	153,81	1104,2	1,86	126	3,2	366,4
NAPP 760 20 phr	5	32,67	43,3	135,59	2417,4	4,07	103,8	7,5	843

P-HRR, maksimum ısı salınım hızı; THR, toplam ısı salınım miktarı; TTI, tutuşma zamanı; IM, başlangıç ağırlığı; ML, kütle kaybı; MLR, kütle kaybı hızı; MARHE, Maksimum ortalama ısı salım hızı; TSP, Toplam duman üretimi; TSR, toplam duman salımı.

Konik kalorimetre sonuçlarının özeti Tablo 4.2’de özet olarak gösterilmektedir. İlk olarak malzemelerin tutuşma zamanı incelendiğinde N195 numunesi 4 saniyede tutuşurken, diğer numuneler 3 ile 5 saniye arasında tutuşmuştur. Daha kısa sürede tutuşan malzemeler, yangın riskini artırır. IM değeri numunenin başlangıç kütlesidir. Bu değer, deney başındaki kütleyi (g) gösterir ve testlerdeki başlangıç malzemesi miktarını temsil eder. Başlangıç kütleleri incelendiğinde aynı numune boyutlarına sahip olmalarına rağmen NAPP 760 20 phr numunesinin kütlesinin diğer numunelerin yaklaşık iki katı olduğu görülmektedir. Bu numunenin yoğunluğunun diğer üç numuneden fazla olduğunu gösterir. THR değerleri incelendiğinde N195 numunesi 20,1 MJ/m², NAPP422 20 phr numunesi 20,8 MJ/m², NAPP 422 40 phr 29,9 MJ/m² ve son olarak NAPP 760 20 phr 43,3 MJ/m² değerinde ısı salınımı yapmıştır. Bu değer, malzemenin yanma sırasında saldırdığı toplam enerji miktarını gösterir. NAPP 760 20 phr numunesinin kütlesinin diğer numunelerden fazla olmasının konik kalorimetre sonuçlarını olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Tablo incelendiğinde numunelerin maksimum ısı salınım hızlarının düştüğü görülmektedir. Bu değer, yangının en şiddetli anında salınan enerji miktarını temsil eder. Yangın geciktiricilerin etkisinin olumlu olduğunu göstermektedir. Kütle kaybı ve kütle kaybı hızı incelendiğinde N195 numunesinden sonra NAPP 422 20 phr ve NAPP 422 40 phr numunesinin değeri düşerken NAPP 760 20 phr numunesinin değerleri yaklaşık N195 numunesine yakındır. Bu durumun da aynı şekilde malzemenin rijit yapısından ve kütlesinin fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. MARHE değerleri incelendiğinde numunelerin alev geciktirici katkıların oranının artmasıyla birlikte MARHE değerlerinin düştüğü görülmektedir. Düşük MARHE değeri malzemenin yangın sırasında daha az ısı yaydığını ve yangının daha yavaş yayılabileceğini gösterir. Bu tür

malzemeler, yangın güvenliği açısından daha düşük risk taşır. Bu sebeple NAPP 760 20 phr numunesinin 103,8 kW/m² değerle en düşük MARHE değerine sahip olduğu ve yangın açısından daha güvenli bir malzeme olarak yorumlanabilir.

Duman değerleri açısından konik kalorimetre analizi sonuçları yorumlandığında yüksek TSP değerleri, yangın sırasında daha fazla duman üretilerek tehlike oluşturabileceğini gösterir. Aynı şekilde yüksek SPR değerleri, malzemenin yanarken daha fazla duman ürettiğini ve görüşü engelleyebileceğini gösterir. Tabloya göre sonuçlar değerlendirildiğinde N195 numunesinden sonra TSP ve SPR değerleri düşerken NAPP 760 20 phr numunesinde diğer numunelerin yaklaşık iki katı kadar değer vererek en yüksek değere ulaşmıştır. Bu değerlerin de NAPP 760 20 phr numunesinin kütlesine bağlı olarak yüksek çıktığı düşünülmektedir.

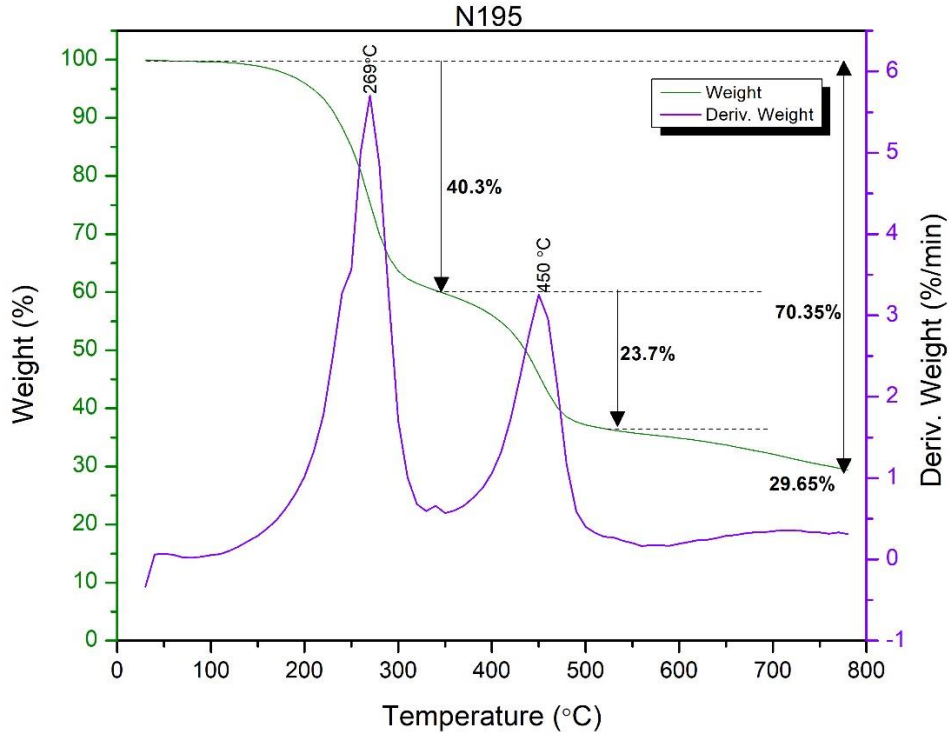


Görsel 4.1. Yanmadan önce ve yandıktan sonra konik kalorimetre numuneleri

Konik kalorimetre testi öncesinde ve sonrasında çekilen numune fotoğrafları Görsel 4.1’de gösterilmiştir. Görseller incelendiğinde test sonrasında oluşan görüntülerin değiştiği görülmektedir. N195 ve NAPP 422 20 phr numunesi görsel olarak yakinken NAPP 422 40 phr ve NAPP 760 20 phr numunesinin kül miktarının oldukça azaldığı görülmektedir. Bu görseller MARHE sonuçlarıyla tutarlıdır.

4.3. TGA (Termal Degradasyon Davranışları)

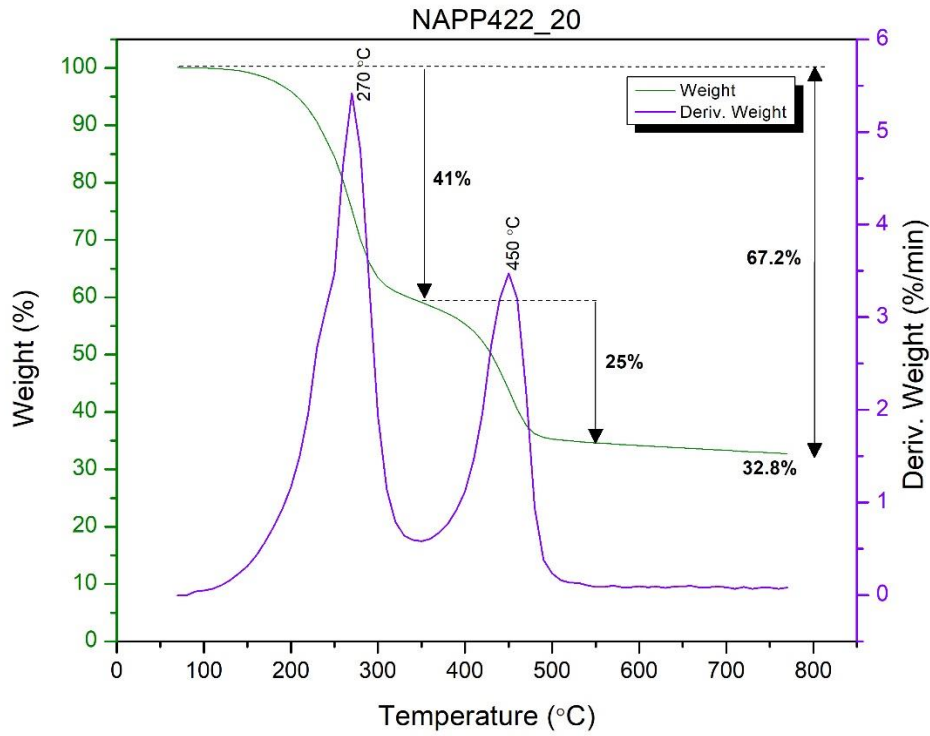
Kauçuk köpüğü numunelerin elde edilen TGA, DTG eğrileri sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Alüminyum trihidrat (ATH), termogravimetrik analiz (TGA) sırasında belirli bir sıcaklık aralığında bozunur. ATH'nin bozunma sıcaklığı, genellikle su kaybı ile ilişkilidir ve bu süreç iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama dehidrasyon başlangıcıdır. ATH, yaklaşık 200-250°C arasında su kaybetmeye başlar. İkinci aşamada ATH'nin tamamen dehidrasyonu genellikle 300°C civarında tamamlanır. Bu sıcaklıkta, ATH'nin %34,6 oranında ağırlık kaybetmesi beklenir. TGA grafiklerinde gözlemlenen ilk bozunma ATH bozunması olarak yorumlanmıştır. İkinci bozunma APP bozunması ve NBR kauçuk köpüğü bozunması olarak yorumlanır. Grafiklerdeki yeşil eğri numunenin ağırlık kaybını yüzdesel olarak göstermektedir. Mor eğri ise ağırlık kaybının türevini (yani ağırlık kaybının hızını) göstermektedir.



Şekil 4.8. N195 numunesinin TGA(yeşil) ve DTG(mor) eğrisi

N195 numunesinin Şekil 4.8’de bulunan TGA eğrisi incelendiğinde 200-300 °C arasında belirgin bir kütle kaybı gözlemlenmektedir. İlk büyük ağırlık kaybı 269°C

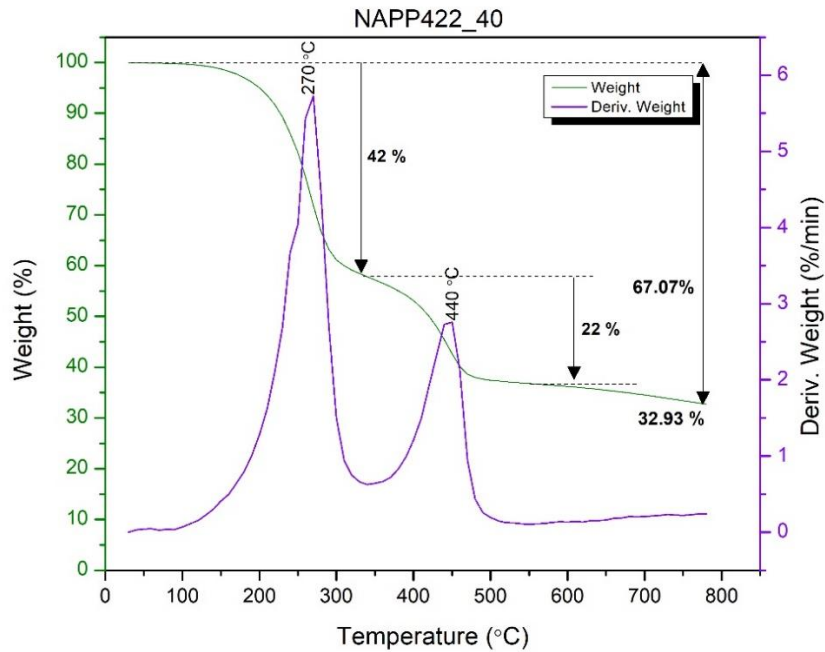
civarında gerçekleşir. Bu noktada, ağırlık kaybı %40,3 olarak belirlenmiştir. Bu kayıp muhtemelen ATH'nin dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır. ATH'nin ayrışması sırasında su açığa çıkar ve bu da ağırlık kaybına neden olur. İkinci büyük ağırlık kaybı 450°C civarında gözlemlenir. Bu noktada, ağırlık kaybı %23,7 olarak belirlenmiştir. Bu kayıp muhtemelen NBR kauçuğunun termal ayrışmasından kaynaklanmaktadır. 500-700 °C aralığında ise daha az miktarda bir ağırlık kaybı gözlemlenmektedir. Bu kısım, polimerin kalıntılarının yanması ve daha kararlı inorganik bileşenlerin dekompozisyonu ile ilişkilendirilebilir. N195 numunesi %70,35 oranında bir kütle kaybı görülmüş ve kalıntı oranı %29,65 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.9. NAPP422 20 phr numunesinin TGA(yeşil) ve DTG(mor) eğrisi

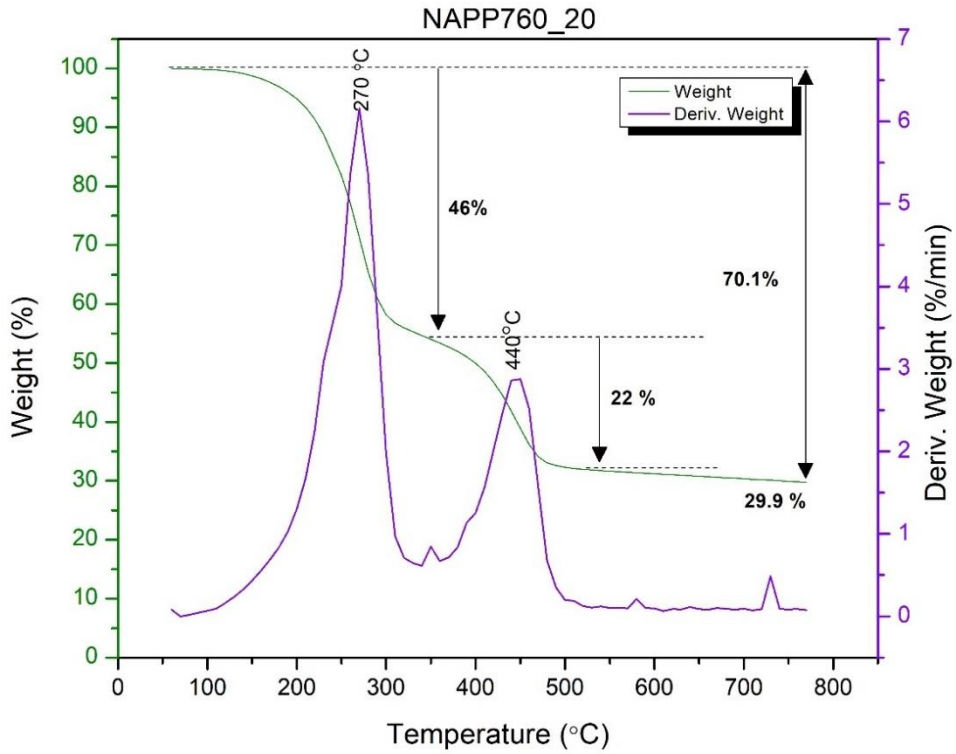
Şekil 4.9’da, aynı NBR (Nitril Butadien Kauçuk) köpüğünün 20 phr oranında APP (Amonyum Polifosfat) kullanılarak yapılan termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları gösterilmektedir. İlk ağırlık kaybı 270°C’de gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıkta belirgin bir ağırlık kaybı gözlemlenmekte ve yaklaşık %41 oranında bir kayıp meydana gelmektedir. Bu kaybın, ATH'nin ayrışması sırasında açığa çıkan suyun buharlaşmasından

kaynaklandığı düşünülmüştür. İkinci ağırlık kaybı 450°C'de yaşanmıştır. Bu sıcaklıkta belirgin bir ağırlık kaybı gözlemlenmekte ve yaklaşık %25 oranında bir kayıp meydana gelmektedir. Bu kaybın NBR kauçuğunun termal ayrışmasından ve APP'nin ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Son ağırlık kaybı 450-800°C arasındadır. Bu aralıkta daha az miktarda bir ağırlık kaybı gözlemlenmektedir. Bu kısım, polimerin kalıntılarının yanması ve daha kararlı inorganik bileşenlerin dekompozisyonu ile ilişkilendirilebilir. Numunenin başlangıç ağırlığına kıyasla %67,2'lik bir ağırlık kaybı olduğu belirtilmiştir. Bu, numunenin ısıya maruz kaldığında ne kadar ağırlık kaybettiğinin bir göstergesidir. APP'nin yangın geciktirici özellikleri nedeniyle, APP eklenmesi malzemenin termal kararlılığını artırır. Bu, sıcaklık arttıkça malzemenin daha az ağırlık kaybetmesine nedeni olabilir. Bu grafikteki bilgilerin ışığında, ATH ve APP'nin varlığı, NBR kauçuğunun termal kararlılığını ve yanma davranışını değiştirmiştir. ATH'nin ayrışması sırasında su açığa çıkarak yanma reaksiyonlarını geciktirir, APP ise fosforlu bileşikler oluşturarak yanmayı yavaşlatır ve kalıntı bırakır. Bu kombinasyon, NBR köpüğünün yangın geciktirici özelliklerini artırmak için kullanılmıştır. Ayrıca, iki farklı sıcaklık aralığında (270°C ve 450°C) gerçekleşen ağırlık kayıpları, malzemenin farklı bileşenlerinin farklı sıcaklıklarda ayrıştığını ve bu sayede yangın geciktirici özelliklerinin çeşitlendiğini göstermektedir.



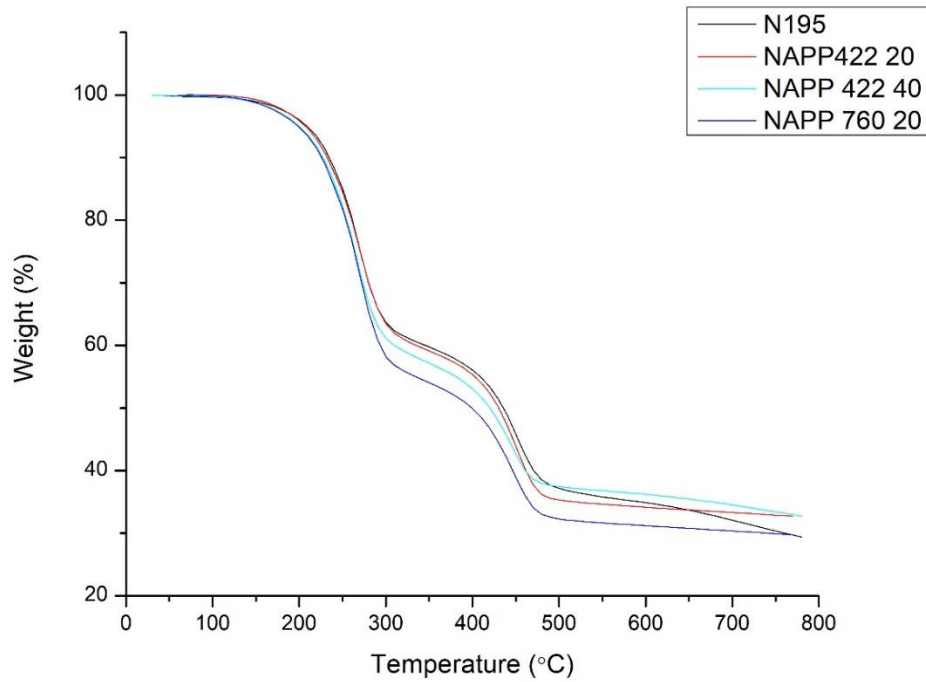
Şekil 4.10. NAPP422 40 phr numunesinin TGA(yeşil) ve DTG(mor) eğrisi

Şekil 4.10’da, NBR (Nitril Butadien Kauçuk) köpüğünün 195 phr oranında ATH miktarına ek olarak 40 phr oranında APP (Amonyum Polifosfat) kullanılarak yapılan termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları gösterilmektedir. 270°C sıcaklıkta belirgin bir ağırlık kaybı gözlemlenmekte ve yaklaşık %42 oranında bir kayıp meydana gelmektedir. Bu, ATH'nin ayrışması sırasında açığa çıkan suyun buharlaşması olarak yorumlanmıştır. 440°C sıcaklıkta belirgin bir ağırlık kaybı gözlemlenmekte ve yaklaşık %22 oranında bir kayıp meydana gelmektedir. Bu kaybın, NBR kauçuğunun termal ayrışmasından ve APP'nin ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. APP'nin yangın geciktirici özellikleri nedeniyle, daha yüksek APP oranları malzemenin termal kararlılığını artırır. Bu, sıcaklık arttıkça malzemenin daha az ağırlık kaybetmesine neden olabilir. Daha yüksek APP oranı, belirli sıcaklıklarda daha az veya daha yavaş bir ağırlık kaybına neden olabilir. Şekil 18’deki grafikte ağırlık kaybı %67,2 olarak belirtilmişti. Bu grafikte ise ağırlık kaybı %67,07 olarak belirtilmiş, yani çok küçük bir fark var.

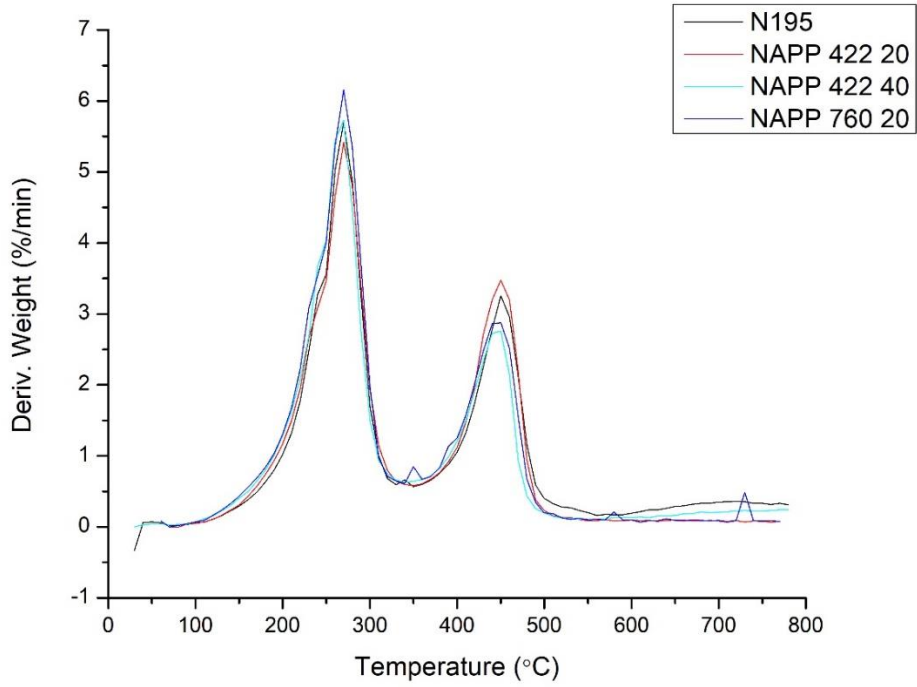


Şekil 4.11. NAPP760 20 phr numunesinin TGA(yeşil) ve DTG(mor) eğrisi

Şekil 4.11’de gösterilen NAPP760 20 phr grafiğinde ağırlık kaybı %70,1 olarak belirtilmiş. NAPP422_20 grafiğinde bu oran %67,2 ve NAPP422_40 grafiğinde %67,07 idi. Bu farklar, kullanılan APP ve ATH oranlarının malzemenin termal kararlılığına etkisini göstermektedir. İlk belirgin ağırlık kaybı 270°C’de meydana gelir. Bu noktada numune yaklaşık %46 oranında ağırlık kaybeder. Bu sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kaybı, muhtemelen uçucu bileşenlerin ve ATH’in bozunmasıyla oluşan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 440°C civarında ikinci bir ağırlık kaybı gözlemlenmektedir. Bu noktada ek olarak %22 ağırlık kaybı gerçekleşir. Bu sıcaklıkta, organik bileşenlerin veya polimer matrisin termal bozunması meydana gelebilir. Bu kaybın, NBR kauçuğunun termal ayrışmasından ve APP’nin ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 800°C’de numunenin kalan ağırlığı yaklaşık %29,9’dur. Bu, numunenin yaklaşık %70,1’inin termal bozunma sonucu kaybolduğunu gösterir. Kalan kısım, genellikle inorganik dolgu maddeleri veya küller olabilir.



Şekil 4.12. Numunelerin TGA grafiği



Şekil 4.13. Numunelerin dTGA grafiği

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 incelendiğinde ilk bozunmada en çok kütle kaybının NAPP 760 20 phr numunesinde olduğu görülmektedir. Bozunma hızı da yaklaşık olarak 6 (%/dakika) hızla en yüksek NAPP 760 20 phr numunesidir. Özellikle, NAPP 422 40 numunesi, en yüksek son ağırlık yüzdesine sahip olup (%32,9), bu numunenin termal olarak daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. NAPP 422 40 phr numunesi reçeteye 40 phr oranında eklenen Exolit AP 422 ile elde edilmişti, yapılan TGA analizleri sonucunda en etkili alev geciktirici performansını NAPP 422 40 phr numunesi göstermiştir.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

ATH ve APP katkılanmış kauçuk köpüğü numunelerinin LOI, konik kalorimetre ve TGA testleri yapılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir. LOI testi sonuçları değerlendirildiğinde sadece 195 phr ATH içeren N195 numunesine kıyasla 195 phr ATH miktarına ilave olarak 20 phr Exolit 760 içeren NAPP 760 20 phr numunesinin LOI sonucu %17,56 artmıştır. LOI değeri ne kadar yüksekse, malzemenin yanmaya devam etmesi için o kadar fazla oksijen gerekir. Bu durumda, malzemenin yanıcılığı azalmış demektir. Yani, LOI değerinin %29,6'dan %34,8'e çıkması, malzemenin daha zor yanar hale geldiğini gösterir. LOI değerindeki artış, malzemenin yangın geciktirici özelliklerinin iyileştiğini gösterir. Bu, malzemenin daha yüksek bir yangın güvenliği standardına sahip olduğu anlamına gelir.

Konik kalorimetre testiyle malzemelerin yangın sırasında ürettiği ısı ve duman miktarına bağlı olarak değerler elde edilmiş ve çizilen grafikler yorumlanmıştır. Konik kalorimetre testinde MARHE değerleri incelendiğinde maksimum ortalama ısı salım hızı en düşük numune 103,8 kW/m² değerle NAPP 760 20 phr numunesidir. Aynı zamanda tutuşma zamanının da 5 saniye ile en yüksek numune olması yangına dayanımlı olduğunu göstermektedir. MARHE ve tutuşma zamanlarına göre malzeme yangına dayanıklı gibi görünürken HRR, THR, TSP ve SPR değerleri incelendiğinde malzemenin yanarken diğerlerinden çok daha fazla ısı ve duman ürettiği yorumu yapılabilir. Buradaki çelişkinin sebebi olarak malzemenin başlangıç kütlesinin diğer numunelerin yaklaşık iki katı olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Malzemenin aynı boyutlarda kütlesinin daha fazla olması yoğunluğu ve gözenek yapısı ile alakalıdır. Üretim prosesi aşamasında eşit koşullarda ve sürelerde numuneler üretilmesine rağmen kauçuk köpüğünün kapalı gözenekli yapısının ve köpük formunun oluşması sırasında bir problem yaşanmış olabileceği yorumu yapılmıştır.

TGA grafikleri incelendiğinde 195 phr ATH miktarına ilave 40 phr Exolit AP 422 eklenmiş numunenin yangın dayanımı açısından en iyi sonucu vermiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde ATH ve APP alev geciktiricilerini birlikte kullanmanın malzemenin yangın davranışını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Gelecek çalışmalarda ATH ve APP ikilisi farklı oranlarda denenerek kauçuk köpüğü için optimum bileşim oranı bulunabilir ve kauçuk köpüğünün yangın ve duman değerleri iyileştirilebilir.

KAYNAKÇA

- Ahnemiller, J. (1998). PU Rubber Outsoles for Athletic Footwear. *Rubber World*.
- ASTM. (2021, KASIM 10). ASTM D1566-21a : Standard Terminology Relating to Rubber. <https://www.astm.org/d1566-21a.html> adresinden alındı
- B.M., W., & Rader, C. (1988). *Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2d ed.*, Benjamin M. Walker and Charles P. Rader, eds., Van Nos trand Reinhold, New York, 1988. New York.
- Babrauskas, V., & Peacock, R. (1992). Heat release rate: The single most important variable in fire hazard. *Fire Safety Journal*, s. 255–272.
- Bhatia, S. C., & Goel, A. (2019). *Rubber Technology Two Volume Set*. India: Woodhead Publishing .
- Bosshard, A., & Schlumpf, H. (1987). *Fillers and Reinforcements, in Plastics Additives*. New York: Hanser Publishers.
- Bourbigot, S., Michel Le Bras, S. D., & Rochery, M. (2004). Recent advances for intumescent polymers. *Macromolecular Materials and Engineering*, s. 499-551.
- Brazel, C. S., & Rosen, S. (1993). *Fundamental principles of polymeric materials*. New york: John Wiley & Sons.
- Brushlinsky, N., Sokolov, S., Wagner, P., & Ahrens, M. (2021). *World Fire Statistics, Report no:26*. Fire Statistics of CTIF.
- Brydson, J. (1995). *Plastics Materials*,. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Buist, J. M. (1996). *Proceedings of the Institute of Materials International Rubber Conference*, (s. No.1). Manchester, UK.
- Chowdhury, S. G., Pal, K., Satpathi, H., Bandyopadhyay, A., Mukhopadhyay, R., & Bhattacharyya, S. K. (2020, Mayıs). Improving hysteresis of a typical carbon black-filled natural rubber tread compound by using a novel coupling agent. *Progress in rubber, plastics and recycling technology*, s. 245-261.
- Ciesielski, A. (1999). *An Introduction to Rubber Technology*. UK: iSmithers Rapra Publishing.
- Duerden, E. (1986). *Plastics & Rubber International*, (s. 11-3-22).
- EN 13823. (2010). *Reaction to fire tests for building products - Building products excluding floorings exposed to the thermal attack by a single burning item*. European Committee for Standardization (CEN).
- EN 13823. (2020). *Reaction to fire tests for building products - Building products excluding floorings exposed to the thermal attack by a single burning item*.
- Frood H, A. H. (1921). *Patent No. GB Patent 183,922*.

- H. Hurnik. (1993). *Chemical Blowing Agents, in Plastics Additives* (4 b.). Munich: Carl Hanser Verlag.
- H. J. Stern, . (1977). *History, in Rubber Technology and Manufacture*. London: Newnes-Butterworths.
- Harper, C. (2002). *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*. McGraw-Hill Professional .
- Hepburn, C. (1997). *Rubber Technology and Manufacture*. Butterworth-Heinemann. .
- Hong, S., Yang, J., Ahn, S., Mun, Y., & Lee, G. (2007). Flame Retardancy of Various UL-94 Classified Materials Exposed to External Ignition Sources. *Fire and Materials* , s. 25-31.
- Horrocks, A. (1996, Aralık). Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles—the role of char formation and intumescence. *Polymer Degradation and Stability*, s. 143-154.
- Horrocks, A., & Price, D. (2001). *Fire Retardant Materials*. Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC.
- Hu, Y., & Wang, X. (2020). *Flame Retardant Polymeric Materials: A Handbook*. USA: CRC Press.
- ISO 5660-1. (2015). *Fire tests – Reaction to Fire – Part 1: Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement) (Cone Calorimeter Meth.* Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.
- Janssens, M. L. (1991). Measuring rate of heat release by oxygen consumption. *Fire Technology* , s. 234–249.
- Koehler, H. A. (1887). *Köhler's Medicinal Plants*. Almanya: Franz Eugen Köhler.
- Lackey, W. O., Cooper, C., & Lynch, T. J. (1997). Presented at the 151st Meeting of the ACS Rubber Division., (s. 39). Anaheim, California.
- Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.-M., & Dubois, P. (2009, Kasım 5). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R*, s. 100-125.
- Levchik, S. V., & Weil, E. (2008, Mart). New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams. *Polymer International*, s. 431-448.
- Lu, S. Y., & Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, 27(8), s. 1661–1712.
- Malucelli, G. (2016, Temmuz). Surface-Engineered Fire Protective Coatings for Fabrics through Sol-Gel and Layer-by-Layer Methods: An Overview. *Coatings* , s. 33.

- Maqsood, M., & Seide, G. (2020, Temmuz 11). Biodegradable Flame Retardants for Biodegradable Polymer. *Biomolecules*, s. 1038.
- Mark, J. E., Erman, B., & Eirich, F. R. (2005). *Science and Technology of Rubber*. Academic Press.
- Massey, L. K. (2006). *The Effect of UV Light and Weather: On Plastics and Elastomers*. Norwich, UK: William Andrew.
- Morgan, A. B., & Wilkie, C. A. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *FIRE AND MATERIALS*, s. 259–279.
- Morgan, A., & Wilkie, C. A. (2007, Nisan). Flame Retardant Polymer Nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, s. 309.
- Morris, G., Whelan, A., & Lee, K. S. (1979). *Developments in Rubber Technology-1*. London: Applied Science Publishers Ltd.
- Niyogi, U. (2007). *Introduction to Fibre Science and Rubber Technology*. India: Shri Ram Institute for Industrial Research.
- Papaspyrides, C., & Kiliaris, P. (2014). *Polymer Green Flame Retardants*. Elsevier.
- Ray, S. S., & Malkappa, K. (2019). *Halogen Free Flame-Retardant Polymers Next-generation Fillers for Polymer Nanocomposite Applications*.
- Rothon, R. (2002). *Particulate Fillers for Polymers*. Rapra Review Report.
- Saçak, M. (2002). *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Schartel, B., & Hull, T. R. (2007). Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials* , s. 327–354.
- Schartel, B., Wilkie, C., & Camino, G. (2017). Recommendations on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 2—Concepts. *Journal of Fire Sciences*, 35, s. 3–20.
- Schwarzenbach, K. (2001). *Plastics Additive Handbook*. Munich: Hanser Publishers.
- Sirisinha, C., Thunyarittikorn, J., & Yartpakdee, S. (1998, Ocak 1). Study of carbon black distribution in butadiene rubber-nitrile/butadiene rubber blends based on damping properties : Effect of some grades of carbon black. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* , s. 373-375.
- Smith, D., & Shaw, K. (1998). Evolution of the Single Burning Item Test. *Flame Retardants '98* (s. 1-14). London, England: Interscience Communications Ltd.
- Sommer, I. (1987). *Plasticizers, in Plastics Additives*. New York: Hanser Publishers.

The Malaysian Rubber Council . (2023). myrubbercouncil:
<https://www.myrubbercouncil.com> adresinden alındı

Trivette, J., C. D., M. E., & Young, E. J. (1962). 2-Mercaptothiazole and Derivatives as Vulcanization Accelerators. *Rubber Chemical Technology*, s. 1370.

Wilkie, C. A., & Morgan, A. B. (2009). *Fire Retardancy of Polymeric Materials* (2 b.).

Wypych, G. (2004). *Handbook of Plasticizers*. ChemTec Publishing.



ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0009-0001-2166-7029

Ad Soyad : Nergis BOZKURT YAMAK

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2020, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği(İngilizce)
- 2022, Arge-Ürge Uzman Yardımcısı, ODE Yalıtım A.Ş.,
- 2023, Ürün İyileştirme Uzman Yardımcısı, KYK Yapı Kimyasalları A.Ş., ARGE