



**T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**POLİOLEFİN ELASTOMER ESASLI KABLO DIŞ KILIFININ  
YANMAZLIK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Özlem HACIOĞLU**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**

**YALOVA  
EYLÜL 2022**





T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

POLİOLEFİN ELASTOMER ESASLI KABLO DIŞ KILIFININ YANMAZLIK  
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Özlem HACIOĞLU  
135301001

DANIŞMAN: Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN

YALOVA  
EYLÜL 2022



## ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım “POLİOLEFİN ELASTOMER ESASLI KABLO DIŞ KILIFININ YANMAZLIK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Özlem HACIOĞLU



## ÖNSÖZ

Doktora çalışmam boyunca bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü ve sabrını esirgemeyen, her daim pozitif kalan, kendisi ile çalışma şansı bulduğum için kendimi şanslı saydığım değerli danışmanım Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN' e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımın çoğunu bünyesinde gerçekleştirdiğim, 8 yıldır bir parçası olduğum Türk Prysmian Kablo Sistemleri A.Ş' ye ve Malzeme Teknolojileri ve Deney Laboratuvarı ekibine,

Yine çalışmalarımın bir kısmında finansal destek sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu'na (Proje no: 2019/DR/0002), sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde kuşkusuz en büyük paya sahip olan anneme babama, arkamda olduğunu her daim hissettiren, her düştüğümde tekrar kalkmamı sağlayan, beni seven ve de sayan eşime,

Çok uzun yıllar Serebral Palsi hastalığı ile boğuşan, bana savaşmayı ve asla pes etmemeyi öğreten, 2018 yılında aramızdan ayrılan ruhumun bir parçası kardeşime ve de canım kızım Milan'a teşekkürlerimi ve en içten sevgilerimi sunarım.

Eylül-2022

Özlem HACIOĞLU



## İÇİNDEKİLER

|                                                        |      |
|--------------------------------------------------------|------|
| ETİK BEYAN .....                                       | i    |
| ÖNSÖZ .....                                            | iii  |
| İÇİNDEKİLER.....                                       | v    |
| SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ .....                  | ix   |
| TABLolar LİSTESİ.....                                  | xi   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                 | xiii |
| ÖZET .....                                             | xv   |
| ABSTRACT .....                                         | xvii |
| 1. GİRİŞ .....                                         | 1    |
| 1.1. Tezin Amacı.....                                  | 3    |
| 2. GENEL BİLGİLER .....                                | 5    |
| 2.1. Kablo Nedir? .....                                | 7    |
| 2.2. Polimerlerin Yanması ve Alev Geciktiriciler.....  | 12   |
| 2.2.1. Polimerlerin yanması.....                       | 12   |
| 2.2.2. Alev geciktirici mekanizmalar.....              | 15   |
| 2.2.2.1. Fiziksel mekanizma .....                      | 16   |
| 2.2.2.2. Kimyasal mekanizma.....                       | 16   |
| 2.2.3. Alev geciktirici katkı malzemeleri.....         | 17   |
| 2.2.3.1. İnorganik alev geciktiriciler .....           | 17   |
| 2.2.3.2. Halojenli alev geciktiriciler.....            | 20   |
| 2.2.3.3. Fosfor bazlı alev geciktiriciler.....         | 21   |
| 2.2.3.4. Kabaran alev geciktirici sistemler .....      | 24   |
| 2.2.3.5. Azot bazlı alev geciktiriciler .....          | 25   |
| 2.2.3.6. Silikon bazlı alev geciktiriciler .....       | 26   |
| 2.2.3.7. Nanometrik parçacıklar.....                   | 26   |
| 2.3. Plastik Bileşim Nedir? .....                      | 27   |
| 2.4. Bileşim Üretim Yöntemi.....                       | 33   |
| 2.5. Sepiyolit Kili .....                              | 34   |
| 2.6. Literatür Çalışmaları.....                        | 36   |
| 3. DENEYSEL YÖNTEM .....                               | 37   |
| 3.1. Kullanılan Malzemeler .....                       | 37   |
| 3.1.1. POE (Poliolefin elastomer).....                 | 37   |
| 3.1.2. LLDPE (Lineer düşük yoğunluklu polietilen)..... | 37   |



|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.3. Bağdaştırıcı .....                                    | 38 |
| 3.1.4. ATH (Alüminyum trihidroksit) .....                    | 38 |
| 3.1.5. APP (Amonyum polifosfat) / PER (Pentaeritritol) ..... | 38 |
| 3.1.6. Sepiyolit kil.....                                    | 39 |
| 3.1.7. Fenolik antioksidan .....                             | 40 |
| 3.1.8. Kaydırıcı.....                                        | 40 |
| 3.2. Bileşimlerin Hazırlanması .....                         | 41 |
| 3.3. Bileşimlerin Karakterizasyonu .....                     | 43 |
| 3.3.1. Mekanik testler ve fiziksel özellikler .....          | 43 |
| 3.3.2. Yanmazlık testleri .....                              | 45 |
| 3.3.3. Termal analiz .....                                   | 47 |
| 3.3.4. Taramalı elektrom mikroskop (SEM) analizi .....       | 48 |
| 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                 | 49 |
| 4.1. Mekanik ve Fiziksel Özellikler .....                    | 50 |
| 4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....                     | 51 |
| 4.3 Konik Kalorimetri .....                                  | 56 |
| 4.4. Konik Kalorimetri Sonrası Kalıntı Yüzey Analizi .....   | 58 |
| KAYNAKLAR.....                                               | 61 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                | 61 |



## SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

### SİMGELER

|                     |                                                      |
|---------------------|------------------------------------------------------|
| Ay                  | : Alkolün Yoğunluğu                                  |
| b                   | : Yoğunluk Kabının Alkol İçindeki Ağırlığı           |
| c                   | : Yoğunluk Kabı + Malzemenin Alkol İçindeki Ağırlığı |
| m                   | : Malzemenin Havadaki Ağırlığı (g)                   |
| MV40                | : Mekanik Testlerde Değişim                          |
| Ohm/cm <sup>2</sup> | : Polimer Yüzeysel Gerilimi                          |
| TSmin               | : Minimum Çekme Sağlamlığı                           |
| ε                   | : Çekme Uzaması                                      |
| ρd                  | : Bileşimlerin Yoğunluğu                             |

### KISALTMALAR

|               |                                                     |
|---------------|-----------------------------------------------------|
| APP           | : Amonyum Polifosfat                                |
| ATH           | : Alüminyum Trihidroksit                            |
| FR-ATH-60     | : %60 ATH içeren bileşim                            |
| FR-IFR-60     | : %60 IFR(APP:PER,3:1) içeren bileşim               |
| FR-IFR-40     | : %40 IFR(APP:PER,3:1) içeren bileşim               |
| FR-IFR-30     | : %30 IFR(APP:PER,3:1) içeren bileşim               |
| FR-IFR-25     | : %25 IFR(APP:PER,3:1) içeren bileşim               |
| FR-IFR-30-SP3 | : %30 IFR(APP:PER,3:1)+ %3 Sepiyolit içeren bileşim |
| FR-IFR-30-SP5 | : %30 IFR(APP:PER,3:1)+ %5 Sepiyolit içeren bileşim |
| FR-IFR-25-SP3 | : %25 IFR(APP:PER,3:1)+ %3 Sepiyolit içeren bileşim |
| FR-IFR-25-SP5 | : %25 IFR(APP:PER,3:1)+ %5 Sepiyolit içeren bileşim |
| HRR           | : Heat Release Rate, Isı Salım Hızı                 |
| IFR           | : Kabaran Alev Geçiktirici                          |
| LLDPE         | : Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilenohm             |
| LOI           | : Limit Oksijen İndeks                              |
| MDH           | : Magnezyum Dihidroksit                             |
| PER           | : Pentaeritritol                                    |
| POE           | : Poliolefin Elastomer                              |
| PP            | : Polipropilen                                      |
| SEM           | : Taramalı Elektron Mikroskobu                      |
| SP            | : Sepiyolit                                         |
| SPR           | : Smoke Production Rate, Duman Üretim Hızı          |
| TGA           | : Termogravimetrik Analiz                           |
| THR           | : Total Heat Release, Toplam Isı Salınımı           |
| TSP           | : Total Smoke Production, Toplam Duman Miktarı      |
| TT            | : Time to Ignition                                  |



## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 3.1. POE teknik özellikler .....                                                                       | 37 |
| Tablo 3.2. LLDPE teknik özellikler.....                                                                      | 37 |
| Tablo 3.3. Bağdaştırıcı teknik özellikler .....                                                              | 38 |
| Tablo 3.4. ATH teknik özellikler.....                                                                        | 38 |
| Tablo 3.5. Amonyum Polifosfat (APP) teknik özellikler.....                                                   | 39 |
| Tablo 3.6. Pentaeritritol (PER) teknik özellikler.....                                                       | 39 |
| Tablo 3.7. Sepiyolit kil teknik özellikler.....                                                              | 40 |
| Tablo 3.8. Antioksidan teknik özellikler.....                                                                | 40 |
| Tablo 3.9. Kaydırıcı teknik özellikler .....                                                                 | 41 |
| Tablo 3.10. Bileşimlerin formülasyonları .....                                                               | 42 |
| Tablo 4.1. IEC 60502-1 ST8 gereklilikleri .....                                                              | 49 |
| Tablo 4.2. IEC 60502-1'de ST8'e göre bileşimlerin mekanik test sonuçları,<br>yoğunluk ve LOI değerleri ..... | 51 |
| Tablo 4.3. Bileşimlerin ve baz polimerlerin TGA dataları .....                                               | 55 |
| Tablo 4.4. Seçilmiş bileşimlerin konik kalorimetri dataları.....                                             | 58 |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Kabloların yoğun bir şekilde gruplanarak bina içinde döşenmesi .....                                                                         | 6  |
| Şekil 2.2. Kablo yapısı .....                                                                                                                           | 7  |
| Şekil 2.3. Merdivende yanma testi sonrası kablo numune örnekleri [20].....                                                                              | 9  |
| Şekil 2.4. Havalandırma jet fanı ve yangın su pompası [20] .....                                                                                        | 9  |
| Şekil 2.5. IEC 60331 test düzeneği [20] .....                                                                                                           | 10 |
| Şekil 2.6. Yangın sırasında kapalı alanlarda ortaya çıkan duman [20].....                                                                               | 11 |
| Şekil 2.7. Polivinil klorür'ün (PVC) kimyasal yapısı [20].....                                                                                          | 11 |
| Şekil 2.8. Yangın üçgeni [21] .....                                                                                                                     | 13 |
| Şekil 2.9. Polimerin yanma prosesi [24] .....                                                                                                           | 15 |
| Şekil 2.10. Fosforik asit yoğunlaşmasından pirofosfat oluşumu.....                                                                                      | 22 |
| Şekil 2.11. APP I ve APP II'nin kimyasal yapısı.....                                                                                                    | 23 |
| Şekil 2.12. Bazı fosforlu alev geciktirici katkı maddelerinin kimyasal yapıları .....                                                                   | 24 |
| Şekil 2.13. Polimerlerin kökenlerine göre sınıflandırılması [26] .....                                                                                  | 27 |
| Şekil 2.14. Plastik bir ürünün üretimindeki işlem adımları [26] .....                                                                                   | 28 |
| Şekil 2.15. Genel adımlarıyla bileşim ekstrüderi [26] .....                                                                                             | 33 |
| Şekil 2.16. Ektrüzyon makinası [29] .....                                                                                                               | 34 |
| Şekil 2.17. Tek (sol) ve çift vidalı (sağ) ekstrüder [29] .....                                                                                         | 34 |
| Şekil 2.18. Sepiyolit kil yapısı [31] .....                                                                                                             | 35 |
| Şekil 3.1. Zwick marka çekme cihazı .....                                                                                                               | 43 |
| Şekil 3.3. Terazı.....                                                                                                                                  | 45 |
| Şekil 3.4. LOI cihazı .....                                                                                                                             | 46 |
| Şekil 3.5. Konik kalorimetre .....                                                                                                                      | 47 |
| Şekil 3.6. TGA Cihazı.....                                                                                                                              | 48 |
| Şekil 3.7. SEM analiz cihazı .....                                                                                                                      | 48 |
| Şekil 4.1. POE, LLDPE, FR-ATH-60 ve FR-IFR-60'ın TGA (a) ve DTG (b) diyagramları .....                                                                  | 53 |
| Şekil 4.2. FR-IFR-60, FR-IFR-25, FR-IFR-25-SP3, FR-IFR-30 and FR-IFR-30-SP3 'ün TGA (a) ve DTG (b) diyagramları .....                                   | 54 |
| Şekil 4.3. POE, FR-ATH-60, FR-IFR-60, FR-IFR-25, FR-IFR-25-SP3, FR-IFR-30 and FR-IFR-30-SP3 'ün HRR (a), THR (b), SPR (c) ve TSP (d) diyagramları ..... | 57 |
| Şekil 4.4. FR-ATH-60, FR-IFR-30 ve FR-IFR-30-SP3 konik kalorimetri sonrası dijital ve SEM görüntüleri.....                                              | 59 |



## POLİOLEFİN ELASTOMER ESASLI KABLO DIŞ KILIFININ YANMAZLIK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİLMESİ

### ÖZET

Bu çalışmada, amonyum polifosfat/pentaeritritol esaslı kabaran alev geciktirici (IFR) sistemin organo-modifiye sepiyolit nanokil (SP) ile poliolefin elastomer/lineer düşük yoğunluklu polietilen esaslı kablo dış kılıf bileşim (compound) formülasyonlarında sinerjik etkisi sistematik olarak değerlendirilmiştir.

Elde edilen farklı formülasyondaki kablo dış kılıf bileşimlerinin mekanik, termal, alev geciktirici ve morfolojik özellikleri, çekme test cihazı, termogravimetrik analiz cihazı, limit oksijen indeks cihazı, konik kalorimetre cihazı ve taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçları ağırlıkça %60 alev geciktirici katkı maddesi olarak metal hidroksit esaslı ATH içeren ve ticari kullanıma sahip olan referans bileşim formülasyonu ile karşılaştırılmıştır.

Bileşim formülasyonlarında, ağırlıkça %25-60 arasında değişen oranlarda kabaran alev geciktirici katkı kullanılmıştır. Ağırlıkça %60 oranında IFR katkısının mekanik değerleri olumsuz etkilediği ve referans bileşimden (compound) beklenen özelliklerin daha düşük katkı oranlarıyla sağlanabildiği gözlenmiştir. IFR oranının %40'tan %25'e düşürülmesi, sadece çekme mukavemetini ve kopma uzama değerlerini iyileştirmekle kalmamış, aynı zamanda ST8 tipi kablo dış kılıf standardının zorunlu yanıcılık gerekliliklerini de sağlamıştır.

Bileşim formülasyonlarına ağırlıkça %3 ve %5 oranında damlama önleyici bir ajan olarak organo-modifiye SP nanokil eklenmesi, LOI değerlerini %27 ila %30 arasında bir miktar iyileştirmiştir. SP nanokilinin eklenmesi ve eklenmemesi durumlarında bileşimlerin termal özellikleri, IFR konsantrasyonunun artırılmasıyla belirli bir dereceye kadar iyileştirilmiştir. Konik kalorimetre sonuçlarına göre, bileşimlerin ısı salım hızı ve toplam ısı salım değerleri gibi yanıcılık parametreleri, hem IFR hem de SP nanokil eklenmesiyle önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Ayrıca, damlama önleyici bir ajan olan SP nanokil ilavesi yanma hızını azaltarak, SEM analizi ile konik kalorimetri testine tabi tutulan numune kalıntılarının yüzeylerinde daha az çatlak ve delik ile daha pürüzsüz ve daha kompakt bir karbon kalıntısı sağladığı gözlenmiştir. Yanma sonrası oluşan karbon kalıntısı sebebiyle yanma sırasında polimer yüzeydeki ısı ve kütle transferini sınırlandırdığı kanıtlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Alev geciktirici, Kabaran alev geciktirici, Nanokil, Poliolefin elastomer, Sepiyolit



## IMPROVEMENT OF FLAME RETARDING PERFORMANCE OF POLYOLEFIN BASED CABLE OUTER SHEATH

### ABSTRACT

The synergistic effect of organically modified sepiolite nanoclay (SP) in conjunction with aluminum polyphosphate/pentaerythritol as an intumescent flame retardant (IFR) additive on the polyolefin elastomer/linear low-density polyethylene compound is systemically investigated. The mechanical, thermal, flame-retardant, and morphological properties of obtained compounds are analyzed by tensile test, thermogravimetric analysis, fire testing technology limiting oxygen index analyzer, cone calorimeter, and scanning electron microscopy and compared with the reference compound which is containing metal hydroxide-based ATH with 60%wt as a flame-retardant additive.

Different IFRs ratio from 25 to 60%wt is used in compound receipts. The reduction of IFRs ratio from 40 to 25%wt not only improved tensile strength and elongation at break values but also provided to mandatory flammability requirements of the ST8 type cable standard.

The introduction of organomodified SP nanoclay as an anti-dripping agent with 3 and 5%wt into the compounds has been slightly improved the LOI values between 27 and 30%. Thermal properties of compounds in the absence or presence of SP nanoclay are slightly improved by increasing IFR concentration. According to cone calorimeter results, the flammability parameters of the compounds such as heat release rate and total heat release values are significantly improved by incorporation of both IFR and SP nanoclay. Furthermore, the addition of SP nanoclay an anti-dripping agent reduces the burning rate, limiting the heat and mass transfer on the surface that proved as a smoother and more compact carbonaceous residue with less cracks and holes on their surface by SEM analysis

**Keywords:** Flame-retardant, Intumescent flame retardant, Nanoclay, Polyolefin elastomer, Sepiolite



## 1. GİRİŞ

Poliolefin elastomerler (POE'ler), film, inşaat borusu, tel ve kablo endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan etilen ve bütenin veya oktenin bir kopolimeridir [1,2]. Benzersiz mekanik özellikleri, maliyet avantajı, kolay temin edilebilirliği ve işlenebilirliği nedeniyle POE'ler, polipropilen (PP) ve polietilen (PE) ile karışımlarında mükemmel darbe özellikleri sağlamaktadır.

Buna ilave olarak, silan, peroksit veya radyasyonla ışınlanma yöntemleriyle kolayca çapraz bağlanabilen çok sayıda çift bağ içeren yan zincir içermektedirler. Çapraz bağlanmış POE'lerin, hava koşullarına, kalıcı ezilmelere ve yüksek sıcaklıklardaki yaşlanmalara karşı üstün mekanik dirençleri onları mükemmel bir izolasyon malzemesi yapmaktadır [3].

Diğer taraftan saf POE'lerin limit oksijen indeks (LOI) değeri %17 civarındadır ve kolaylıkla alev alabilmektedirler. Bu özellikleri endüstriyel kullanım alanlarını büyük ölçüde kısıtlamaktadır. Bu sorunun çözümü ve POE'lerin alev geciktirici özelliklerinin iyileştirilmesi için birçok halojenli ve halojensiz katlı maddesi yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

Bromlu (pentabromodifenil eter, dekarbodifenil oksit ve bromlu epoksi gibi) ve klorlu (dodekaklorodimetanodibenzosiklo-oktan ve klorlu parafinler gibi) bileşikler, organofosforlar (triaril fosfatlar ve alkil fosfatlar) ve inorganik metal hidroksitler (Alüminyum trihidroksit (ATH) magnezyum dihidroksit (MDH)) piyasada yaygın olarak kullanıma sahip halojenli ve halojensiz alev geciktirici katkı maddeleridir [5,6].

Poliolefinlerin yanmazlık özelliklerini iyileştirmek için en etkili olanlar halojenli alev geciktiricilerdir, ancak bunların kullanımları sağlığa zararlı ve korozyon ürünler salınımları nedeniyle birçok uygulamada sınırlandırılmıştır [7].

Bu nedenle, birçok araştırmacı, halojenli alev geciktiricilere alternatif yaratmak için daha az toksik, daha çok çevre dostu ve halojen içermeyen alev geciktirici katkıları geliştirmeye odaklanmıştır [8].

Mevcut uygulamalarda alüminyum trihidroksit (ATH) ve magnezyum dihidroksit (MDH) en yaygın olarak kullanılan halojensiz alev geciktirici katkılarıdır.

Su salınımı ve endotermik mekanizmayla oluşan metal hidroksit tabakası, yanıcı polimer yüzeyinde bir bariyer oluşturarak ortama yakıt ve ısı salınımını azaltmaktadır.

Bu metal hidroksitleri içeren poliolefin sistemlerde yüksek oranda alev geciktiriciliğin sağlanması için yine yüksek oranda (kütlece en az %60) katkı ilavesi gerekmektedir [9]. Bu yüksek orandaki ATH ve MDH ilavesi bileşimlerin mekanik özelliklerini ve proses edilebilirliklerini negatif yönde etkilemektedir [10,11].

Metal hidroksitlerle karşılaştırıldığında, kabaran alev geciktiriciler (IFR'ler), esterleşme, karbonizasyon, kabarma ve katılaşma olmak üzere bir dizi kimyasal reaksiyon sonucunda kabaran kömür tabakaları oluşturarak poliolefin sistemlerde çok daha etkin bir alev geciktiricilik sağlamaktadır [12].

IFR'ler malzeme yüzeyinden ısı ve kütle transferini baskılayan kabaran bir kömür tabakası oluşturmak için öncelikle bir asit kaynağına (örneğin, amonyum polifosfat, APP), bunun yanında bir karbon kaynağına (örneğin, pentaeritritol, PER) ve bir gaz kaynağına (örneğin, melamin, MEL) ihtiyaç duymaktadır [13]. IFR'lerin en büyük avantajı yanma sırasında, karbon monoksit ve karbon dioksit salınımından ziyade oluşturdukları karbon tabakası nedeniyle üretilen ısıyı düşürülmesidir [14].

Son zamanlarda, nanokiller [15,16] (montmorillonit, sepiyolit) ve karbon nanotüpler [17] gibi nanoparçacıkların IFR sistemlerine eklenmesi, termoplastiklerin alev geciktirici özelliklerini ve damlamama davranışlarını belirgin bir şekilde iyileştirmiştir [18].

### 1.1. Tezin Amacı

Bu çalışmada, IFR'nin (APP/PER) sepiyolit (SP) nanokil ile birlikte POE/lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) bazlı kablo dış kılıf bileşimlerinin (compound) mekanik özellikleri, termal stabilitesi, alev geciktirici özellikleri ve morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir [19]. Analizlerde çekme cihazı, termogravimetrik analiz cihazı, limit oksijen indeks cihazı, konik kalorimetre ve taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. POE ve LLDPE'nin polimer matris olarak, antioksidan ve kaydırıcıların katkı maddeleri olarak kullanıldığı farklı dolgulama oranlarında APP/PER içeren dokuz farklı bileşim hazırlanmıştır. Elde edilen bileşimlerin termogravimetrik analiz (TGA), limit oksijen indeks (LOI), ısı salım hızı (HRR), toplam ısı salınımı (THR), duman üretim hızı (SPR), toplam duman miktarı (TSP), kopma mukavemeti, kopma uzaması ve yoğunluk gibi ısı, mekanik ve fiziksel özellikleri kütlece %60 inorganik alev geciktirici ATH içeren referans bileşimle karşılaştırılmıştır.



## 2. GENEL BİLGİLER

Her geçen yıl yangınlarda birçok insan ölmekte, çok daha fazlası yaralanmakta ve birçok maddi hasarlar ortaya çıkmaktadır. Günümüzde gelişen sanayiyle birlikte şehirleşme artmış, akabinde bu bölgelere doğru çok fazla göç gerçekleşmiştir. Bu göçler sonucunda nüfus giderek artmış ve daha fazla enerjiye talep doğurmuştur. Bu talep akabinde, enerji transferinde yüksek miktarlarda kullanıma sahip olan kablolarla ihtiyacı da arttırmıştır. Kablolar inşa edilen yapı içinde genellikle gizlenmiş durumda olduklarından dolayı, güvenli yaşam alanlarının inşasındaki önem dereceleri çoğunlukla algılanamamaktadır. Oysa bir yangın esnasında insanların can ve mal güvenliği, kullanılan malzemelerin bu esnada gösterecekleri performans ile doğrudan ilişkilidir.

Gelişmiş birçok ülkede, yangının sebep olduğu hasarlar gayrisafi milli hasılanın yaklaşık %1 gibi bir oranına tekabül etmektedir. İstatistiki verilere göre, yangınların üçte biri binaların içinde; yangın sebepli ölümlerin %85'e yakın bir oranı da bina içinde çıkan yangınlar sebebiyle oluşmaktadır. Bir yangın başladıktan sonra ilgili alandaki yüzeyler, ortama salınan sıcak gazlar ve duman sebebiyle ısınmaktadır. Bu ısınma hızlı bir şekilde tutuşmaya, alevin aniden yayılmasına ve parlamasına sebep olmaktadır. Yangın anında sıcaklık;

5 dakika sonra 5.550°C'ye,

10 dakika sonra 6.600°C'ye,

15 dakika sonra 7.200°C'ye,

30 dakika sonra 8.200°C'ye,

1 saat sonra 9.270°C'ye yükselmektedir.

Yukarıdaki sıralamada görüldüğü gibi, en yüksek sıcaklık artışı ilk 5 dakikada oluşmaktadır. Bu sebeple, yangınların ilk dakikalarındaki hatta ilk saniyelerindeki müdahaleler sonuçlar için çok büyük bir öneme sahiptir.

Yapılan istatistiki çalışmalara göre, yangının başlamasına ve yayılmasına en büyük etken olan harlama (flashover) zamanları 1950’lerde 15 dakika iken; 20-30 yıl önce bu süre 5 dakikaya, günümüzde ise 3 dakika gibi çok kısa srelere inmiştir. Gelineen noktada harlama zamanlarındaki bu hızlı azalma, yangından kaçışı daha zor hale getirmiştir.

Bunda en büyük etken, son 50 yılda bulunduğumuz ortamlardaki metal, seramik gibi geleneksel malzemelerin yerini genç bir nesil olan polimer malzemelerin almasıdır. Yukarda değerlendirilen hem harlama zamanları hem de yangın esnasındaki sıcaklık dereceleri, yangın anındaki ilk dakikalarda bunu engellemenin ve ortamdan kaçışın ne kadar önemli olduğunu bizlere göstermektedir. İnşa edilen binalarda her geçen gün artan enerji ve haberleşme ihtiyaını karşılamak için çok farklı tipte ve kesitte kablo gibi yapı malzemelerinin yoğun kullanılması, yapı içerisinde polimer malzeme miktarını yani yanabilen malzeme miktarını arttırmaktadır. Kablolar şekil 2.1 ‘de gösterildiği gibi, bina boşluklarında yatay, yükselen şaftlarda dikey ve genel döşeme gibi tipik şekillerinde kullanılmaktadır [20].



şekil 2.1. Kabloların yoğun bir şekilde gruplanarak bina içinde döşenmesi

## 2.1. Kablo Nedir?

Kablolar genel olarak Şekil 2.2’de gösterildiği gibi iletken, izolasyon, iç kılıf, zırh ve kabloyu en dış etkenlerden koruyan dış kılıf olmak üzere metal ve metal olmayan katmanlardan oluşmaktadır.

İletken kısım ve kabloyu dışarıdan gelecek sert darbelere karşı koruyan zırh kısım yanmayan metal malzemelerden oluşmaktadır. İletkenin dış ortamdan yalıtımını sağlayan izolasyon ve kabloyu dış etkenlerden koruyarak elastikiyetini sağlayan iç ve en dıştaki dış kılıf gibi polimerik katmanlar organik malzemelerden oluşmaktadır. Genellikle enerji kablolarında iletken kısımlar bakır ve alüminyum gibi metal malzemelerden oluşmaktadır. Fiber kablolarda ise bakır ve alüminyum gibi metal iletkenlerin yerini fiber gibi cam malzemeler almaktadır.



Şekil 2.2. Kablo yapısı

Kablo tasarımındaki polimerik katmanlar yüksek karbon içerikleri sebebiyle çeşitli sıcaklıklarda hızlı bir şekilde tutuşma özelliğine sahiptir.

Kablo sektöründe kullanılan enerji kabloları çeşitli kısa devre, kaçak akım, aşırı ısınma, mekanik-termik özelliklerinin zayıflama gibi sebeplerle yangınlara neden olabilmektedir.

Bina içinde kullanılan başka tiplerdeki zayıf akım, data ve fiber optik kablolar çalışırken yangına sebep olmazken, polimerik katmanları sebebiyle alevin diğer alanlara sıçramasına neden olabilmektedir.

Özelikle son 20 yılda yangın esnasındaki performansı oldukça önem kazanan kabloların, polimer esaslı katmanları çeşitli katkı malzemeleriyle modifiye edilerek ya da kablo tasarımlarına ilave farklı katmanlar konularak yangın esnasındaki alev geciktiriciliklik performansları artırılmaktadır. Sektörde yangın performanslı kablolar LSOH, LSZH (Low Smoke, Zero Halogen), LSHF (Low Smoke, Halogen Free) gibi sembollerle adlandırılmaktadır.

Kabloların yangın esnasında gösterdiği performansları, uluslararası IEC (International Electrotechnical Commission) standartlar baz alınarak, 4 ana başlık altında toplanabilir. Bunlar;

*1) Alev Bir Noktadan Diğer Bir Noktaya İlerlemesi (Flame Propagation)*

Çoklu kablo demetleri yangın esnasında doğabilecek sonuçları görmek için simüle edilmektedir. Kabloların performansı ne kadar iyi ise, yangının bina içinde bir noktadan başka bir noktaya ya da binanın diğer katlarına yayılma riski o kadar az olacaktır.

Alev ilerlemesine yönelik test standartları IEC 60332-3-22AF/R, IEC 60332-3-22A, IEC 60332-3-23B, IEC 60332-3-24C, IEC 60332-3-25D kategorilerinden oluşmakta ve 3,5 metre uzunluğunda kablo numunelerinin bir merdivene bağlanarak aleve tabi tutulmasıyla ilgilidir.

Her standardın farklı süreleri vardır ve bu süreler içinde uygulanan standart alevin (20 kW) dikey düzlemde merdivene bağlanmış kablo demetleri üzerinden ne kadar bir mesafede ilerlediği tespit edilmektedir. Test sonucunda yanan mesafe 2,5 metreyi aşmamalıdır. Genel olarak, testlerin zorluk dereceleri yanabilen plastik hacmine ve yanma süresine göre, D'den A'ya doğru artmaktadır. Kablolar için hangi yanma kategorisinin garanti edileceği kablo tip test standartları tarafından belirlenmektedir. Yangın performansı sonuçları kablo yapısı, kablo kesiti, kablo tipi, iletken kesiti ve izolasyon sayısı dışında, tasarımda kullanılan malzeme tiplerine, katman kalınlıklarına ve kablo çapları gibi diğer parametrelere göre değişkenlik göstermektedir.

Şekil 2.3 'de aynı tipte ve kesitte iki kablo, aynı geometrik değerlere sahip ancak farklı polimer malzemeler ile üretilmiştir. Bu iki kablonun (NHXMH –J 3x2,5 300/500 V) IEC 60332-24 kategori C testi sonuçları verilmiştir.

Soldaki test görselinde, alev merdiven boyunca ilerlemiş ve 5 dakika gibi kısa bir sürede tüm kablolar yanmıştır. Sağdaki görselde ise alev belli bir mesafeye eriştikten sonra (1 metre), alevin ilerlemesi durmuş ve kablo numunesi testi başarı ile geçmiştir.



*Yanan numune*

*Alev ilerlemesi düşük numune*

Şekil 2.3. Merdivende yanma testi sonrası kablo numune örnekleri [20]

## 2) Alev Altında Devre Bütünlüğü (Circuit Integrity Under Fire Condition)

Alev altında devre bütünlüğü özelliği, yangın su pompaları, havalandırma jet fanları, kapalı alanlardaki aydınlatmalar ve yangın alarmları ve haberleşme sistemlerinde kullanılan kabloların taşınmasını beklenen en önemli kriterdir.



*Jet fan*



*Yangın su pompası*

Şekil 2.4. Havalandırma jet fanı ve yangın su pompası [20]

Kabloların alev altındayken kısa devre olmadan akım iletme özelliği, genel olarak mika bantlar, özel silikon malzemeler ve alev geciktirici özelliği olan ve bariyer görevi gören dış katmanlar ile sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı bu malzemeler, yangın sırasında bariyer görevi görürken, iletkenin yüksek sıcaklıklarda hasar almasını engelleyerek kısa devre olmasını önlemektedir. Şekil 2.5'te alev altında devre bütünlüğü testi uygulanan bir kablo simüle edilmektedir.



Şekil 2.5. IEC 60331 test düzeneği [20]

### 3) Düşük Duman Yoğunluğu (Smoke Emission)

Polimer malzemelerin yanma sırasında ortama yüksek oranda duman salmakta bu da boğulma ve zehirlenme risklerini arttırmaktadır. En önemlisi yangın esnasında görüş mesafesini düşürerek insanların çıkışı bulmalarını engellemekte ve bina içinden kaçış faaliyetlerini zorlaştırmaktadır. İstatistiki bilgilere göre, yangın sırasında ölümlerin yaklaşık %44'ü alevden değil, ortamda oluşan aşırı duman ve gaz nedeni ile boğulmalardan kaynaklanmaktadır.

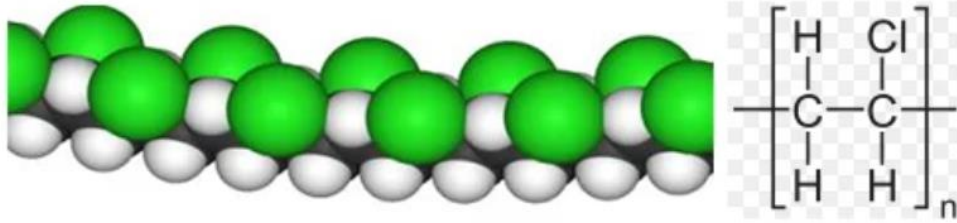
Organik bazlı polimer malzemelerin yanması sırasında açığa çıkan toksik gazlardan karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) boğucu özelliğe sahiptir, ortamdaki miktarı %9'un üzerinde boğulmalara, %20'nin üzerinde ise ölümlere sebep vermektedir.

Diğer toksik bir gaz olan karbon monoksit ( $\text{CO}$ ) ise; son derece zehirli olmakla birlikte kandaki hemoglobini tutarak karboksihemoglobin oluşturarak hücrelere oksijen ( $\text{O}_2$ ) taşınması engellemektedir.



Şekil 2.6. Yangın sırasında kapalı alanlarda ortaya çıkan duman [20]

Kablola sektöründe düşük maliyeti sebebiyle oldukça kullanım alanına sahip olan PVC bileşimleri yangın esnasında, yapılarında matris olarak kullanılan PVC polimerinin içeriğindeki karbon-klor bağı sebebiyle oldukça yüksek duman emisyonuna sahiptir.



Şekil 2.7. Polivinil klorür'ün (PVC) kimyasal yapısı [20]

LSOH bileşimler PVC bazlı bileşimlerin aksine, özel formülasyonları sebebiyle yanma esnasında ortamdaki ısıyı düşürüp, oluşan dumanı absorbe ederek ortama çok az duman salmaktadır.

#### 4. Asit-Gaz Emisyonu (Acid Gas Emission)

Bazı polimer malzemelerin yapısı içerisinde bulunan halojen elementler sebebiyle yanma sırasında ortama son derece zehirli ve tahriş edici gazlar salınmaktadır.

Özellikle PVC’de bulunan klor, yanma esnasında ortamdaki hidrojenle birleşerek hidroklorik asit oluşturmakta ve elektronik cihazlarda korozyona, canlıların zehirlenmelerine, deri ve gözlerde tahrişlerine neden olabilmektedir. Kablo sektöründe asit gaz emisyonu testinin standardı IEC 60754-1/2 serileridir. Kablolar çok farklı polimer esaslı yani yanabilen katmanlardan oluştuğu için, yangın esnasında tüm bu katmanlar yanmaktadır. Bu testlerde sıfır ya da düşük halojen özelliği sadece kablonun dış kılıf katmanından değil, kabloda kullanılan ve yanabilen tüm diğer katmanlardan beklenmektedir.

Her geçen gün inşa edilen yapılar içinde kullanım miktarları artan kabloların yanma performansları bizlerin can ve mal güvenliği için hayati önem taşımaktadır. Kablo tasarımlarında standartlara uygun ve güvenilir malzemeler kullanılması yangın risklerini ve doğabilecek maddi manevi kayıpları en aza indirmektedir [20].

Bu kabloların yanma performansını arttırmak için kullanılan alev geciktirici katkı maddeleri, polimer malzemelerin içerisine kimyasal ya da mekanik olarak ilave edilebilmektedir. Bu alev geciktiricilerin, kablo sektöründe çoğunlukla bileşimlerin üretimi sırasında mekanik olarak karışıma ilave edilerek kullanımı sağlanmaktadır.

Polimerler, mekanik ve kimyasal özellikleri ve yanma esnasındaki davranışları bakımından çeşitlilik gösterdikleri için kullanılacak olan alev geciktirici katkı maddeleri polimer ile uyum içerisinde olmalı ve polimerin diğer özelliklerini olumsuz yönde etkilememelidir.

## **2.2. Polimerlerin Yanması ve Alev Geciktiriciler**

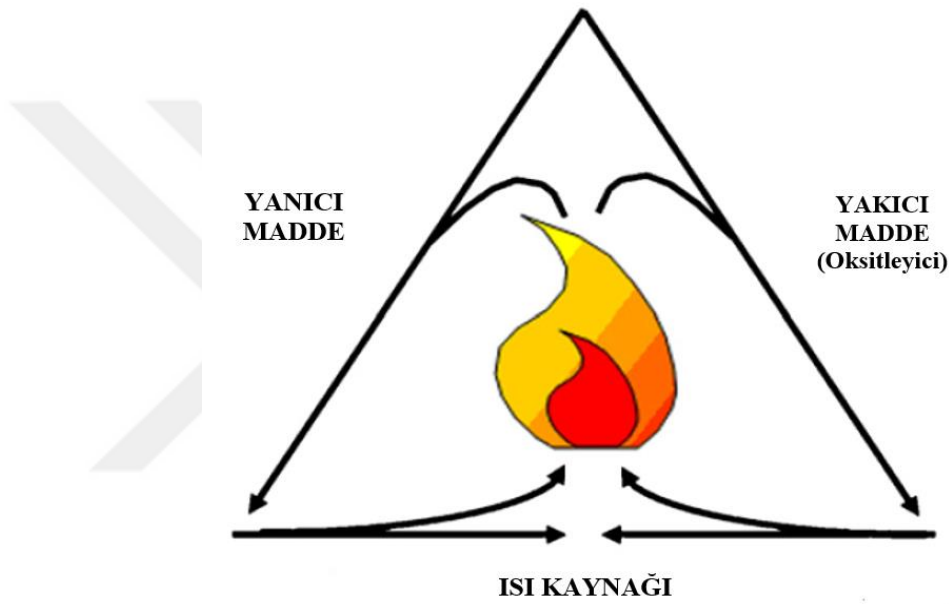
### **2.2.1. Polimerlerin yanması**

Polimerle, genel olarak karbon ve hidrojenden oluşan kimyasal yapıları nedeniyle oldukça yanıcıdır [21]. Yanma, yanıcı bir madde (yakıt olarak adlandırılır) ve bir oksitleyici arasındaki ekzotermik yapıdaki kimyasal reaksiyondur [22].

Yangının çıkması için, aşağıdaki üç koşulun mevcut olması ve birlikte etkileşime girmesi gerekmektedir.

- Yakıt (yanıcı malzeme)
- Oksitleyici
- Isı kaynağı (aktivasyon enerjisi)

Bu koşullar genellikle yangın üçgeni olarak tanımlanmakta ve Şekil 2.8'deki gibi gösterilmektedir. Üçgenin her bir tarafı bir koşulu, bu üç koşul arasındaki etkileşimi ve dolayısıyla bir yangının oluşumunu sembolize etmektedir [22].



Şekil 2.8. Yangın üçgeni [21]

Yanıcı maddeler, ahşap, plastik, kağıt, benzin ve propan gibi hemen hemen her yerdedir. Yanıcı maddeler, yangını ciddi şekilde karmaşıklıştırabilecek her üç fazda (katı, sıvı ve gaz halinde) bulunmaktadır [22].

Yakıcı madde (oksitleyici), havada bulunan oksijen (%21) yoluyla kolayca elde edilebilmektedir. Ancak oksijen alevi beslemek için kullanılabilecek tek oksitleyici değildir. Örneğin, klor da mükemmel bir oksitleyicidir. Klor ve metan kullanarak oksijensiz ateş yakmak mümkündür. Diğer taraftan yangının nedeninin belirlenmesinde bir oksitleyicinin varlığı veya yokluğu çoğu zaman belirleyici bir faktör değildir. Ancak yangının büyümesinde son derece etkilidir [22].

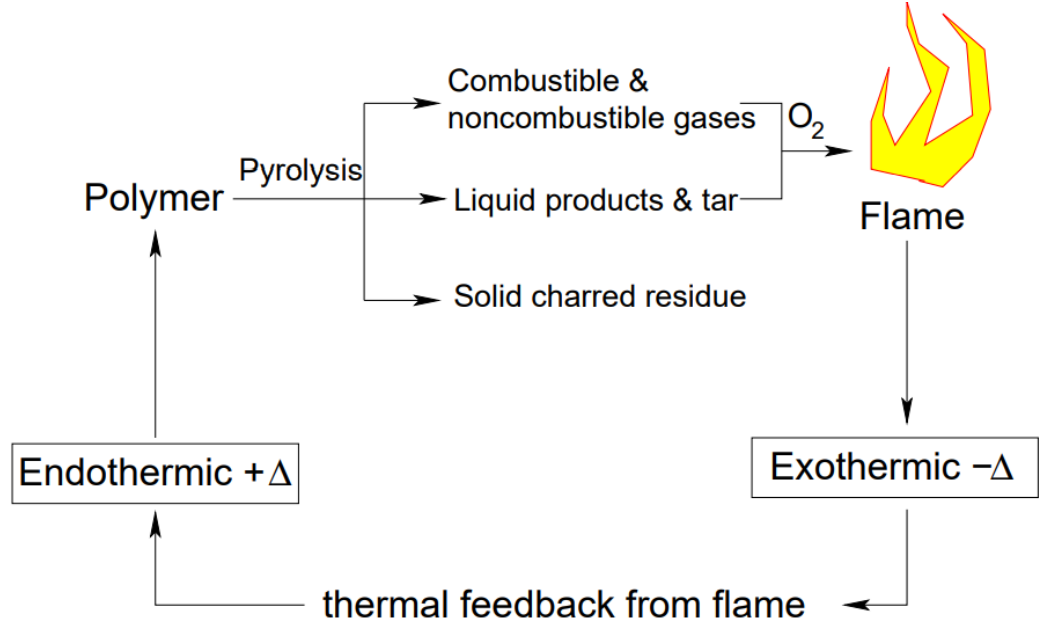
Isı kaynağı, uygun koşullarda yanıcı maddenin sıcaklığını tutuşmayı başlatacak kadar yükselten, aktivasyon enerjisidir. Bu enerji kaynağı konusu oldukça karmaşıktır. Nitekim yanıcı maddeler günlük yaşamda oksijenle sürekli temas halindedir ve her şey kendiliğinden tutuşmamaktadır. Buradaki önemli nokta enerjinin kaynağıdır ve tüm yanıcı malzemeler için her enerji kaynağının uygun olmadığını anlamak oldukça önemlidir [22].

Polimerlerde, yanmayı başlatmak için gereken enerji miktarı malzemenin fiziksel özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Örneğin, yarı kristalin termoplastiklerin ısıtılması sırasında polimer yumuşamakta, erimekte ve damlamaktadır. Bu işlemler sırasında polimer tarafından depolanan enerji, hem ısı depolama kapasitesine hem erime ısısına hem de kristalinite derecesine bağlıdır. Bu nedenle polimer sıcaklığındaki artış ve ilgili oran öncelikle ortama verilen ısı akışına bağlıdır.

Sıcaklıktaki bu farklılık ilgili reaksiyonların ekzotermikliğinden, yarı kristalin polimerin kendine has özgül ısı ve termal iletkenliğinden kaynaklanmaktadır.

Diğer taraftan, amorf termoplastiklerde ve çoğu termosette, bir erime noktasının olmaması nedeniyle, ısıtma adımı doğrudan polimer ayrışmasına yol açmaktadır. Bir polimerin termal ayrışması (yani kovalent bağ ayrışması) enerji girişi gerektiren endotermik bir olaydır. Sisteme giren enerjinin, kovalent bağlarla birbirine bağlı olan atomlar arasındaki bağlanma enerjisinden daha yüksek olması gerekmektedir (çoğu C-C polimeri için 200–400 kJ/mol). Ayrışma mekanizması, genellikle en zayıf bağlara ve aynı zamanda katı ve gaz fazlarında oksijenin varlığı veya yokluğuna bağlıdır. Oksijen olmayan ortamlardaki termal bozunma genellikle sıcaklığın etkisi altında zincirin kırılmaya uğramasıyla (piroliz) başlamaktadır. Oksijenin varlığındaki termal bozunmada, polimer molekülleri oksijenle reaksiyona girerek karbositik asit, alkol, ketonlar ve aldehit gibi düşük molekül ağırlıklı ürünler oluşturmaktadır.

Bu bozunma özellikle poliolefinlerde H ve OH gibi çok reaktif türlerin serbest kalmasına sebep olmaktadır. Diğer taraftan, bazı araştırmacılar göre 300°C'yi aşan yanma sıcaklıklarında polimer bozunmasının oksitleyici olmayan termal bozunma yoluyla gerçekleştiği öne sürülmektedir. Bu şartlar altında, katı fazdaki oksijenin difüzyonu pirolizden daha yavaştır. Termal bozunma sonucunda oluşan düşük molekül ağırlıklı bileşimlerin varlığında oksidasyon sadece gaz fazında gerçekleşmektedir [21].



Şekil 2.9. Polimerin yanma prosesi [24]

Şekil 2.9’da polimerin yanma prosesi özetlenmiştir. Polimer, yanmaya maruz kaldığında ayrışmayı veya pirolizi kolaylaştıran yeterli enerjiye sahip olmaktadır. Isı kaynağı radyan enerji, alev veya halihazırda tutuşmuş bir yangından gelen termal geri besleme olabilmektedir. Yanma ısı ne kadar yüksek olursa, o kadar fazla ısı açığa çıkacak ve yanma döngüsünü sürdürmek için alev içerisine o kadar fazla tutuşabilir gaz gönderilecektir. Alev geciktiricilerin bu yanma döngüsünü kesintiye uğratabilecek şekilde davranış sergilemesi gerekmektedir.

### 2.2.2. Alev geciktirici mekanizmalar

Alev geciktirici sistemlerin amacı, polimerlerin yanmasını engellemek veya durdurmaktır. Doğaları gereği, alev geciktirici sistemler hem fiziksel hem de kimyasal olarak reaksiyon gösterebilmektedirler. Fiziksel mekanizmayla etki gösteren alev geciktirici sistemler soğutma, yakıt seyreltmesi ve koruyucu bir tabaka oluşumu şeklinde etki göstermektedirler. Diğer taraftan kimyasal mekanizmayla etki gösteren alev geciktirici sistemler, yoğunlaştırılmış veya gaz fazında meydana gelen reaksiyonlarla etki göstermektedirler [21].

### 2.2.2.1. Fiziksel mekanizma

Bazı alev geciktirici katkı maddelerinin endotermik bozunması sırasındaki ısı tüketimi sıcaklık düşüşüne neden olmaktadır. Bu reaksiyon, polimerin yanma sıcaklığının altına kadar ortamın soğutulmasını sağlamaktadır.

Buna su buharını sırasıyla 200-300°C'de ve 300°C'de serbest bırakmaya başlayan alüminyum trihidroksit ve magnezyum dihidroksit örnek olarak verilebilmektedir. Böyle belirgin bir endotermik reaksiyonun "soğutucu" olarak rol aldığı ortadadır.

Alev geciktiriciler ayrıştığı zaman inert gazlar ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  vb.) oluşturmaktadır. Bu durum yanıcı gaz karışımı seyrelterek, tutuşma olasılığını ve reaktiflerin konsantrasyonunun sınırlandırılmasını sağlamaktadır.

Ayrıca, bazı alev geciktirici katkı maddeleri yanmanın meydana geldiği gaz fazı ve termal bozunmanın gerçekleştiği katı faz arasında katı veya gaz formunda koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır. Böyle bir koruyucu tabaka yanıcı özellikteki uçucu gazların ve oksijenin transferini sınırlamaktadır. Sonuç olarak, ortamdaki ayrılmış gazlarının miktarı kayda değer biçimde azalmaktadır. Dahası yanıcı gazlar oksijenden izole olarak yanma işleminin sürdürülmesini önlemektedir [21].

### 2.2.2.2. Kimyasal mekanizma

Yanma sürecini kesintiye uğratan kimyasal tepkimeler katı ve buhar fazında gerçekleşmektedir.

Yanma prosesinin serbest radikal mekanizması, tercihen  $\text{Cl}\cdot$  ve  $\text{Br}\cdot$  gibi gaz fazındaki yanmazlık geciktirici spesifik radikallerin serbest bırakılmasıyla önlenebilmektedir. Bu radikaller daha az reaktif ya da inert molekül oluşturmak için oldukça reaktif gruplarla (H ve OH gibi) reaksiyona girebilmektedir. Yanma reaksiyonundaki modifikasyon, üretilen yakıttaki azalmaya sebep olarak ortam sıcaklığında belirgin bir azalmaya sebep olmaktadır [21].

Yoğunlaşmış fazda, iki tür kimyasal reaksiyonun alev geciktiriciler tarafından tetiklenmesi mümkündür. İlk olarak, alev geciktiriciler polimerin bozunmasını hızlandırabilir, bu da polimerin damlayarak alevlerin etkin olduğu bölgeden bir an önce uzaklaşmasını sağlamaktadır.

İkincisi ise, alev geciktiriciler polimer yüzeyinde kömürleşmiş yapı (aynı zamanda genişleme mümkün) ya da film tabakası oluşturabilmektedir. Bu kömür ya da film tabakası gaz faz ve yoğunlaşmış faz arasında fiziksel bariyer olarak görev yapmaktadır.

### **2.2.3. Alev geciktirici katkı malzemeleri**

Alev geciktirici katkı maddeleri iki kategoride sınıflandırılabilir:

Katkılı alev geciktiriciler, genellikle modifikasyon sürecinde ilave edilir ve bu süreçte polimerlerle reaksiyona girmektedir. Bu tip alev geciktiriciler sadece yangının başladığı yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girmektedir. Bu sınıfa mineral dolgular, makromolekülleri içeren hibrit ve organik bileşikler örnek olarak verilebilir [21].

Reaktif alev geciktiriciler, katkılı alev geciktiricilerin aksine, genellikle polimere sentez sırasında (monomerler veya öncü polimerler olarak) veya reaksiyon sırasındaki bir işlemle (örneğin kimyasal aşılama yoluyla) eklenmektedir. Bu tür alev geciktiriciler, polimer zincirlerine entegre edilmiştir [21].

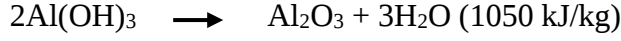
#### **2.2.3.1. İnorganik alev geciktiriciler**

Herhangi bir inorganik dolgu maddesi inert yapıda bile olsa, polimerlerin yangın karşısındaki davranışına çeşitli şekillerde etki edebilmektedir. En yaygın kullanımı olan inorganik alev geciktiriciler metal hidroksitler (özellikle alüminyum ve magnezyum), hidroksi karbonatlar ve çinko boratlar şeklinde sıralanabilir. Sıcaklık yükseldiğinde bu alev geciktiriciler endotermik olarak ayrışmakta ve ortamdaki enerjiyi absorbe etmektedir. Dahası tutuşmayan molekülleri ( $H_2O$ ,  $CO_2$  gibi) açığa çıkararak yanıcı olan gazların seyreltilmesini aynı zamanda koruyucu seramik veya film tabakanın oluşumunu sağlamaktadır [21].

##### *Metal Hidroksitler*

Metal hidroksitlerin, polimer alev geciktirici olarak kullanılması için endotermik olarak ayrışması, yapısındaki suyu polimerin sıcaklık profilinden daha yüksek ya da polimer bozunma sıcaklığı civarında bir sıcaklıkta serbest bırakması gerekmektedir [21]. Alüminyum trihidroksit (ATH) ve magnezyum dihidroksit (MDH) en yaygın olarak kullanılan iki inorganik alev geciktiricidir.

Alüminyum trihidroksitin endotermik ayrışması ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )  $180^\circ\text{C}$  ile  $200^\circ\text{C}$  arasında meydana gelmekte ve bu ayrışma sonrası su ve alüminyum oksit oluşumuna neden olmaktadır [21].



Bu reaksiyonun polimerin yanması üzerinde çeşitli etkileri vardır:

- 1050 kJ/kg enerji ATH tarafından emilir yani polimer malzemeyi soğutur.
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , termal olarak yalıtkan koruyucu bir tabaka oluşturur.
- Serbest kalan su buharı yanıcı gazları seyreltir ve koruyucu bir gaz tabakası gibi davranır.

Bu etkilere rağmen, ATH ile dolgulanmış polimerlerin yanma özellikleri sadece yüksek dolgulama oranlarında kayda değer sonuçlar vermektedir. Örneğin, Limit Oksijen İndeksi (LOI), ağırlıkça %75 ATH içeren EVA için %50'den büyük değerlere erişilebilinmiştir [21].

ATH kullanımı ayrıca konik kalorimetre testinde PHRR noktasını düşürür ve duman üretimini önemli ölçüde azalmaktadır. Nispeten düşük bozunma sıcaklığı nedeniyle ATH kullanımı, EVA ve LDPE gibi düşük işleme sıcaklıklarına sahip polimerlerle sınırlıdır [21].

Magnezyum dihidroksit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ile benzer şekilde çalışmaktadır. Ancak endotermik bozunması daha yüksek sıcaklıkta ( $>300^\circ\text{C}$ ) gerçekleşmektedir. Bazı polimerlerin ekstrüzyon ve enjeksiyon prosesleri açısından bu oldukça ilgi çekicidir [21].



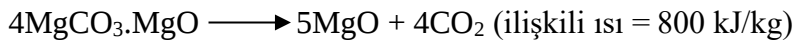
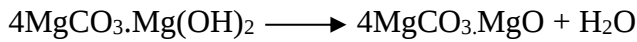
Nanometrik boyutlarda MDH kullanımı, daha düşük dolgulama seviyelerinde ilginç yangın performanslarının elde edilmesini sağlamıştır. Ağırlıkça %50 magnezyum dihidroksit içeren EVA'nın Limit Oksijen İndeksi değeri (LOI), mikron boyuttaki magnezyum dihidroksitin (2-5mm) nanometrik boyuttaki magnezyum dihidroksit ile değiştirilmesi sonucunda %24'ten %38.3'e yükseldiği gözlenmiştir.

EVA'nın nanoboyutlu  $Mg(OH)_2$  ile alev geciktiriciliğindeki bu iyileşme dolgu nanopartiküllerinin daha iyi dağılımına, bunun sonucunda daha kompakt ve yanma testi sırasında daha yapışkan bir karbon tabakası oluşumuna bağlanmıştır [21].

#### *Hidroksikarbonatlar*

Tüm karbonatlar  $CO_2$ 'yi yüksek sıcaklıklarda serbest bırakırken bu durum magnezyum ve kalsiyum karbonatlar için  $1000\text{ }^{\circ}C$ 'nin altındadır. Hatta  $550^{\circ}C$  ile en düşük serbest bırakma sıcaklığını sunan magnezyum karbonattır. Hidroksikarbonatlar geleneksel alev geciktiriciler göre daha az yaygın olarak kullanılsa da metal hidroksitlere bir alternatif olmaya devam etmektedir. Su salınımına ek olarak, doğal magnezyum karbonat (manyezit) ve sentetik magnezyum hidroksikarbonat (hidromanyezit) da  $CO_2$ 'nin yüksek sıcaklıkta serbest bırakılması nedeniyle endotermik olarak parçalanmaktadır [21].

Hidromanyezitin termal ayrışması ( $4MgCO_3.Mg(OH)_2.4H_2O$  veya  $5MgO.4CO_2.5H_2O$ ) aşağıdaki reaksiyonlarla tanımlanabilir.



Hidromanyezit, 2 alüminyum trihidroksit ve magnezyum dihidroksitten daha geniş sıcaklık aralığında su ve karbondioksiti serbest bırakmaktadır. Bu malzeme polipropilen ve LDPE/EVA (3:1) polimer karışımında alev geciktirici olarak kullanılmıştır. Alüminyum trihidroksit ve magnezyum dihidroksit sırasıyla  $180\text{--}200^{\circ}C$  ve  $300\text{--}340^{\circ}C$  civarında yapılarındaki suyu serbest bırakmaktadır. Hidromanyezit hem suyu hem de karbondioksiti  $200^{\circ}C$  ile  $550^{\circ}C$  serbest bırakmaktadır. Bu da ATH ve MDH'a benzer veya daha iyi alev geciktirme etkinliğine sahip olabileceğini ortaya koymaktadır [21].

#### *Boratlar*

Boratlar, alev geciktirici özellikler içeren bir başka inorganik katkı maddesi ailesidir. Bunlar arasında  $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$  gibi çinko boratlar en sık kullanılanlarıdır.

Bunların 290°C ve 450°C arasındaki endotermik ayrışmaları (503 kJ/kg) sonucunda su, borik asit ve bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oluşmaktadır. Oluşan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 350°C'de yumuşar ve 500°C'nin üzerinde koruyucu bir film tabakanın oluşumuna yol açmaktadır.

Polimerin oksijen atomları içerdiği durumlarda borik asit dehidrasyona uğrayarak karbon tabakasının oluşumuna yol açmaktadır. Bu tabaka polimeri ısı ve oksijenden korumaktadır. Böylece yanıcı gazların serbest bırakılma miktarı azalmaktadır [21].

### 2.2.3.2. Halojenli alev geciktiriciler

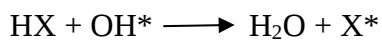
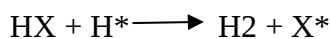
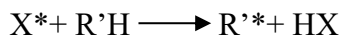
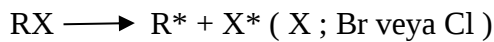
Halojenli alev geciktiricilerin etkinliği halojen türüne bağlıdır. Flor ve iyot bazlı bileşikler, polimer yanma prosesine müdahale etmedikleri için kullanılmazlar. Florlu bileşikler çoğu polimerden termal olarak daha kararlıdır ve polimerlerin bozunma sıcaklık aralığında ya da altında ortama halojen radikalleri serbest bırakmazlar.

İyotlu bileşikler ticari polimerlerin çoğundan termal olarak daha az kararlıdır ve polimerlerin prosesi boyunca ortama halojen türevlerini serbest bırakmaktadır.

Brom ve klor, karbon atomları ile düşük bağlanma enerjileri sebebiyle kolaylıkla serbest bırakılır ve gaz fazındaki serbest radikal mekanizmasına uygun olarak yanma sürecinde yer almaktadır [21].

#### *Halojenli Alev Geciktirici Katkılar*

Termal olarak bozunmaya başlamış polimerler, gaz fazında ardışık zincir mekanizması ile yanmayı sürdüren H ve OH gibi çok reaktif serbest radikal türlerini serbest bırakmaktadır. Halojenli alev geciktiriciler bu reaktif türlerle reaksiyona girebilir, polimerlerin zincir ayrışmasını ve dolayısıyla polimerin yanmasını durdurmaktadır [21].



Etkili alev geciktirici tür olan HX, X'in RH ile reaksiyonu ile yeniden oluşturulmuştur. İlave olarak, HX yanmaz olduğundan yanma mekanizması üzerinde koruyucu gaz tabaka ya da yanıcı gazlarının seyreltilmesi gibi fiziksel bir etkiye sahip olabilir. Ayrıca, katı bir koruyucu tabakanın oluşumuna yol açan, katı fazın oksidasyonunu ve döngüye girme eğilimindeki oksidasyon ürünlerini kataliz etmektedir [21].

#### *Halojenli Monomerler ve Kopolimerler (Reaktif Alev Geciktiriciler)*

Diğer alev geciktirici katkı maddelerine kıyasla, reaktif monomer ve kopolimer alev geciktiricilerin başlıca avantajı, nispeten düşük konsantrasyonlarda kullanılabilmesidir. Polimer yapısına doğrudan katıldıkları için aşağıda sıralanan avantajları mevcuttur [21].

- Polimer ve alev geciktirici ajan arasındaki uyumluluğu artırmak
- Heterojen katkı maddelerinin polimer malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde neden olduğu hasarı sınırlamak
- Alev geciktirici maddelerin malzeme yüzeyine geçişini azaltmak

Tüm bunlara rağmen, bu bileşiklerin endüstriyel ölçekte kullanımı için ek bir sentez basamağına ihtiyaç duymaları onlar için dezavantaj oluşturmaktadır.

Monomer ve kopolimer halojenli alev geciktiriciler, kondenzasyon veya serbest radikal polimerizasyonunun monomerleri olarak kullanılabilir. Prosese katılmamış monomerlerle kopolimerize edilirler veya polimer zincirine aşılanırlar.

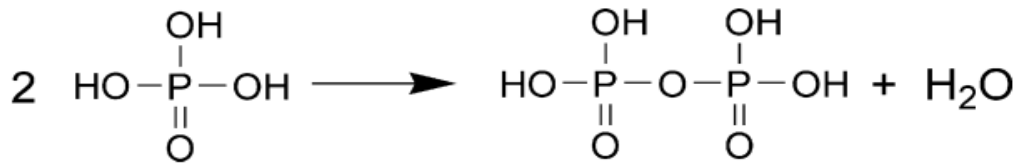
Bu reaktif alev geciktirici ürünlerin etkisi diğer halojenli alev geciktirici katkı maddelerine çok benzemektedir. H ve OH gibi son derece reaktif türlerle reaksiyona girmekte ve zincir bozunmasını durdurmaktadırlar [21].

#### **2.2.3.3. Fosfor bazlı alev geciktiriciler**

Fosfor bazlı alev geciktirici ürün yelpazesi fosfatlar, fosfonatlar, fosfinatlar, fosfin oksitler ve kırmızı fosfor dahil olmak üzere son derece geniştir. Bu fosforlanmış alev geciktirici maddeler katkı maddeleri olarak kullanılabilir veya polimer sentezi sırasında zincirine dahil edilebilmektedir.

Ayrıca yoğunlaşık ve/veya buhar fazında aktif oldukları bilinmektedir. Yoğunlaşık fazda, fosfor bazlı alev geciktiriciler özellikle oksijen içeren polyesterler, poliamidler ve selüloz gibi polimerlerde aktiftir.

Çoğunda termal ayrışma, pirofosfat yapıları üretmek için kolayca yoğunlaşan ve suyu serbest bırakan fosforik asit üretimine yol açmaktadır. (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Fosforik asit yoğunlaşmasından pirofosfat oluşumu

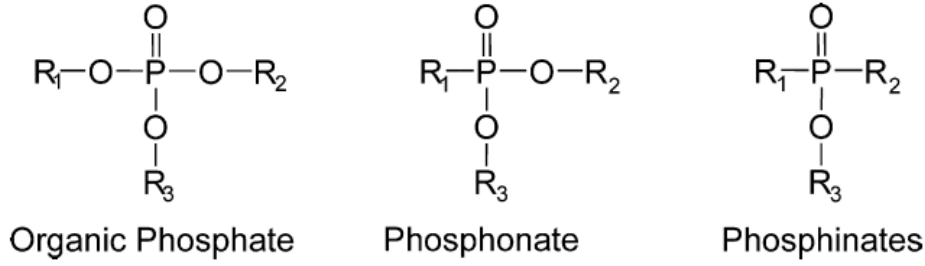
Fosfor bazlı alev geciktiriciler, oksijen veya nitrojen içeren polimerlerde önemli ölçüde etkilidir. Bu sebeple polimer zincirinde oksijen veya nitrojen atomlarının bulunması önemlidir. Uygun reaktif grupların yokluğunda polimerin kömürleşmeye katkıda bulunamaması durumunda, oldukça kömürleşen yardımcı bir katkı maddesi fosforlu alev geciktiriciler ile kombinasyon halinde sisteme dahil edilmelidir.

Bu yardımcı katkı maddesi, pentaeritritol gibi bir poliol olabilir. Poliamidler veya poliüretanlar gibi bazı polimerler de kabaran alev geciktirici sistemlerde kömürleştirici ajan olarak kullanılabilir [21].

#### *Kırmızı Fosfor*

Kırmızı fosfor, alev geciktirici sistemler içinde en konsantre fosfor kaynağıdır. Küçük miktarlarda (%10'dan az) kullanıldığında, polyesterler, poliamidler ve poliüretan gibi polimerlerde çok etkilidir. Çoğu araştırmacı artık oksijen ve/veya azot içeren polimerlerin termal bozunmaları sırasında, kırmızı fosforun fosforik asit veya fosforik anhidrit gibi yapılara dönüştüğünde hem fikirdir. Bu yapılar da ısıtıldığında polifosforik asite dönüşmektedir. Bu polifosforik asit, polimerlerin sonlanma zincirlerinin dehidrasyon reaksiyonunu katalize edebilir ve karbon tabakası oluşumunu tetikleyebilir [21].





Şekil 2.12. Bazı fosforlu alev geciktirici katkı maddelerinin kimyasal yapıları

#### 2.2.3.4. Kabaran alev geciktirici sistemler

Kabaran alev geciktirici sistemler başlangıçta kumaş, ahşap ve kaplama gibi malzemeleri ateşten korumak için geliştirilmiştir. Kabarma kavramı termal bozunma sırasında polimerin yüzeyi üzerinde genişmiş bir karbon tabakanın oluşumuna dayanmaktadır. Bu tabaka, ısı kaynağı ve polimer yüzeyi arasındaki ısı transferini azaltarak yalıtkan bir bariyer görevi görmektedir. Bu polimerden aleve doğru yakıt transferini sınırladığı gibi oksijenin malzeme içine difüzyonunu da sınırlamaktadır [21]. Kabaran alev geciktiricilerin, düşük duman, düşük toksisite, düşük korozyon ve yanma sırasındaki eriyikten parça ayrılmaması ve de damlamaya sebep vermemesi gibi avantajları mevcuttur.

Genel olarak, kabaran alev geciktirici sistemler asit kaynağı, karbon kaynağı ve gaz kaynağı olmak üzere üç ana bileşen içermektedir [21,23].

Asit kaynakları, karbonlaştırıcı ajanın dehidratasyonunu sağlayan inorganik asit, asit tuzu ya da benzeri diğer asitlerdir [21]. Fosfor içeren bileşikler, IFR'de genellikle asit kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Bu bileşikler yanma sırasında polimer ayrışmadan önce kömür tabakasına indirgenmektedir [23]. Kabaran alev geciktiricilerde en yaygın olarak kullanılan asit kaynağı amonyum polifosfatdır (APP). Poliolefinlerde, kömür tabakası oluşturmak için karbonlaştırıcı bir ajanla ile APP'nin birleştirilmesi gerekmektedir.

Karbonlaştırıcı ajanlar, bir asit tarafından kömür tabakası oluşturmak için dehidratasyona uğratan karbohidratlardır. Pentaeritritol ve bunun türevleri gibi polihidroksi bileşikler genellikle karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Bu karbonlaştırıcı ajanların etkinliği yapısındaki karbon atomlarının ve reaktif hidroksil gruplarının sayısına bağlıdır. Termal bozunma sırasında üretilen kömür tabakası miktarı, büyük ölçüde ortamdaki karbon atomlarının sayısına bağlıdır. Reaktif hidroksil gruplarını sayısı ise dehidratasyon hızını böylece kömür tabakası oluşum hızını belirlemektedir [21].

Üfleme ajanları, polimerin genleşmesi sonrası kabarmış çok hücreli bir tabakanın oluşumunu sağlamak için ayrışarak tutuşmayan gazlar oluşturmaktadır.

Kabaran alev geciktirici sistemlerde azot içeren bileşikler genellikle gaz kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Bu gazlar yeni oluşan kömür tabakasının şişmesine yani kabarmasına sebep olmaktadır. Bu gazlar tarafından oluşturulan kabarmış kömür tabakası alev ile malzemeler arasında ısı ve kütle transferini izole etmektedir. Böylece yanmamış malzemeler korunmaktadır [21,23]. Asit, karbonlaştırıcı ajanın bozunma sıcaklığından düşük bir sıcaklıkta serbest bırakılmalıdır. Dehidrasyon reaksiyonu polimerin bozunma sıcaklığı civarında gerçekleşmelidir.

#### **2.2.3.5. Azot bazlı alev geciktiriciler**

Melamin, ağırlıkça %67 azot atomu içeren ve 345 °C gibi yüksek bir erime noktası ile bilinen termal olarak kararlı bir kristal üründür. Melamin yaklaşık 350°C'de süblimleşmektedir. Süblimleşme sebebiyle, önemli miktarda enerji absorbe etme ve sıcaklığı azaltmaktadır. Yüksek sıcaklıkta melaminin bozuması amonyanın eliminasyonuna sebep vermektedir. Bu da ortamdaki oksijeni ve yanıcı gazları seyrelterek termal olarak daha kararlı bir yoğunlaşma yapı oluşturmaktadır [21].

Bu yoğunlaşma yapılarının oluşturduğu tortular endotermal süreçlerde alev geciktirici olarak etkilidir. Ayrıca melamin, melamin siyanürat, melamin fosfat ve melamin pirofosfat gibi güçlü asitlerle termal olarak kararlı tuzlar oluşturulabilmektedir [21].

Melamin fosfatın termal ayrışması, melamin ve fosforik asit salınımına yol açan melamin polifosfat oluşumuna sebep vermektedir. Salınan bu fosforik asidin birçok polimeri fosforladığı ve fosfor bazlı alev geciktiricilere benzer şekilde alev geciktirici etki yarattığı bilinmektedir.

#### **2.2.3.6. Silikon bazlı alev geciktiriciler**

Polimerlere düşük miktarlarda ilave edilen silikon bazlı bileşiklerin (silikonlar, silikalar, organosilanlar, silseskioksanlar ve silikatlar) alev geciktiriciliği önemli ölçüde iyileştiği rapor edilmiştir.

Bunlar polimerlerle birleştirilerek dolgu maddesi olarak, kopolimer olarak ya da ana polimer matrisi olarak kullanılabilir. Bu sınıftaki silikon ve silika gibi alev geciktiriciler yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır.

Silikonlar, mükemmel termal kararlılık, yüksek ısı direnci ve termal bozunmaları sırasında sınırlı toksik gaz salınımı gibi üstün özelliklere sahiptir.

Silikonlar alev geciktirici ajan olarak polimer matrisi içine doğrudan harmanlama yoluyla ya da silikon segmentleri içeren blok/aşı kopolimerlerinin sentezi sırasında kullanılabilir. Silika jel, füme silika ve erimiş silika gibi silika türleri kömür tabakası oluşturmeyen (polipropilen gibi) ve polar kömür tabakası oluşturan termoplastikler (polietilen oksit gibi) içinde alev geciktirici olarak performans göstermektedir [21].

#### **2.2.3.7. Nanometrik parçacıklar**

Nanometrik boyuttaki parçacıkların, polimer matrisle uyumlanması ve homojen bir şekilde içinde dağılması sonucu termal, mekanik veya yangın direnci gibi özellikleri iyileştirdiği bilinmektedir.

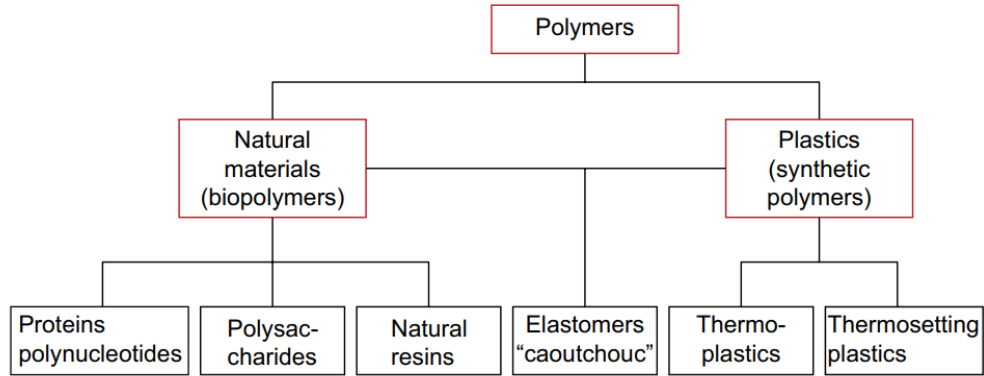
Nanometrik boyuttaki parçacık tiplerinin alev geciktirici katkısı, kimyasal yapıya ve geometriye oldukça bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan üç farklı boyuttaki alev geciktirici nanopartiküller aşağıda sıralanmıştır [21].

1. Tabakalı malzemeler, sadece tek boyutta nanometrik seviyede ve 2D nanoparçacık olarak bilinen nano killer (montmorillonit (MMT) gibi )
2. Lifli malzemeler, iki boyutta nanometrik seviyede ve 1D nanoparçacık olarak bilinen karbon nanotüpler ve sepiyolit kili gibi uzun boyutlu yapılar
3. Partikül malzemeler, üç boyutta da nanometrik seviyede olan ve 0D nanoparçacık olarak bilinen Polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) ve küresel silika gibi yapılar.

### 2.3. Plastik Bileşim Nedir?

Elektrik ve elektronik endüstrisinde yer edinmiş olan plastikler; kablo, tel, konnektör, elektronik koruyucu ekipman ve ambalaj dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda plastiklerden beklenen zorunlu performans gereksinimlerinin sağlanması için stabilizatörler, renklendiriciler, alev geciktiriciler ve iletken bileşenler gibi katkı maddeleri çok önemli bir role sahiptir. Bununla birlikte her geçen gün endüstrinin yüksek sıcaklıklara dayanıklı ürün talebi artmaktadır. Uygulama için seçilen polimer türü değiştirilerek ya da katkı maddeleri kullanılarak termal özellikleri iyileştirilmiş polimerlerle bu talepler karşılanmaktadır [25].

Diğer taraftan polimer ve plastik terimleri sıklıkla birbirinin yerine eşanlamı olarak kullanılmaktadır [26]. Plastik terimi, ayrı bir malzeme sınıfını tanımlamaktadır. İngilizcede “plastik” terimi daha çok sentetik malzemeler için kullanılmaktadır. Biyopolimerleri doğal malzeme sınıfında dahil ettiğimizde, polimerler için Şekil 2.13’te gösterildiği gibi genel bir sınıflandırma yapmak mümkündür [26].



Şekil 2.13. Polimerlerin kökenlerine göre sınıflandırılması [26]

Polimerler, doğal veya sentetik kökenli makromoleküllerden oluşmaktadır. Bu sınıflandırma, her ne kadar malzeme özelliklerini ve kullanılabilirliklerini gösteriyor olsa da sadece malzeme kökenine dayandığı için plastik ve polimer ayrımı için kapsamlı bir tanımlama değildir.

Plastikler, enjeksiyon ve ekstrüder gibi makinalarda işlenirken, sürtünme, ısı ve basınç gibi dış etkenlerle karşılaşmaktadır.

Bu etkenler plastiğin zor proses edilmesine, yapısının değişmesine hatta bozunmasına sebep olmaktadır.

Bu sebeple birçok plastik, katkı maddesi olmadan işlenememekte, kullanılamamakta ve yukarıda belirtildiği gibi kendinden beklenen performansı sağlayamamaktadır [25].

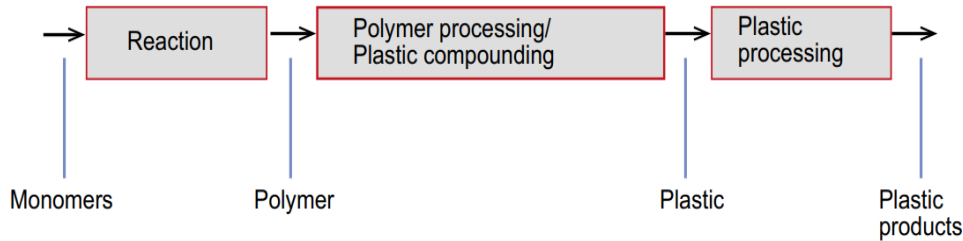
Katkı maddeleri plastiklerin sadece kolay işlenebilmesi ve üretim kapasitesinin arttırılmasını sağlamaz, bununla birlikte ihtiyaca özel hazırlanmış (tailor-made) plastik bileşimleri ve proses stabilizasyonu için de kullanılmaktadır [26,27].

Bu katkı maddelerinin bir polimer veya plastik/kauçuk içine dahil edilmesi sonrasında polimerin özellikleri değişerek bileşimler oluşmaktadır. Polimerlerin veya plastiklerin özelliklerindeki bu değişiklik sadece katkı maddeleriyle değil, aynı zamanda kimyasal modifikasyonlarla da sağlanabilmektedir. Termoplastiklerin çapraz bağlanması buna bir örnektir. Aşağıdaki Şekil 2.14'te monomerden nihai plastik bir ürün oluşumuna kadarki süreç adımlarını gösterilmektedir.

İlk adımda, monomerlerden polimer malzemelerin sentez reaksiyonu gösterilmektedir. Bu reaksiyon sonrası oluşan polimerlerin katkı maddeleriyle karıştırılması sırasında plastik bileşimler oluşmaktadır. Son olarak bu plastik bileşimlerin işlenmesi adımıyla nihai plastik ürünler elde edilmektedir.

Şekil 2.14'te plastiklerin, polimerler ve katkı maddelerinin birleşimi sonrası olduğu görülmektedir. Eğer polimer malzemeler nihai plastikler ürün üretimi için kullanıma hazır değilse, hammadde ya da “baz polimer” terimi ile tanımlanması daha uygundur. Uygulamalarda bu tanım ayrımı oldukça önemlidir.

Birinci adımdaki reaksiyondan sonrası polimer genellikle çözelti, toz veya eriyik halde; ikinci adımdaki işlem sonrası da granül veya eriyik halde bulunmaktadır [26].



Şekil 2.14. Plastik bir ürünün üretimindeki işlem adımları [26]

Bileşim oluşumu ve plastiklerin işlenmesi sırasında maruz kalınan ısı, plastik akışı sırasında oluşan direnç ve oksijen bu bileşimlerin ve plastiklerin bozunmasına sebep olmaktadır. [27]. Plastiklerin bozunmasını engellemek ve prosesi stabil hale getirmek için proses stabilizatörleri ve proses kolaylaştırıcı katkı maddeleri kullanılmaktadır.

Bunların yanı sıra kaydırıcı, köpürtücü ve çekirdek oluşturuucu prosesi kolaylaştıran katkı maddeleri de kullanılmaktadır.

Diğer bir grup fonksiyonel katkı maddesi de plastiklerin kullanım süresini attırmakta, hava ve kimyasallara karşı direnç sağlamakta, mekanik özellikleri iyileştirmekte, raf ömrünü uzatmakta ve maliyetini düşürmeye katkı sağlamaktadır [27].

Genel olarak katkı maddelerinin etki ettiği özellikler aşağıda belirtilmiştir.

- Proses stabilizasyonu (termal bozunma, oksidatif bozunma ve kullanım alanları)
- Uzun vadeli stabilizasyon (ısı, ışık)
- Renk
- Kararlılık (mekanik özelliklere etkisi)
- Yanmazlık (alev geciktiricilik)
- Yüzey etkisi (kaydırıcılar, antistatikler)
- Polimerlerle karışımları sonrası oluşan bileşimlerin özelliklerini iyileştirme

Plastik bileşimlerinde kullanılan ilave malzemeler (additional materials) ve katkı maddeleri (additives) terimleri de bazen eşanlamlı olarak kullanılmaktadır.

Katkı maddeleri baz polimere, takviye malzemelerine ve dolgu oranlarına kıyasla daha küçük miktarlarda formülasyonlarda yer almaktadır. Katkı maddeleri bileşimlerin fiyatını artırmakta birlikte performansı gözle görülür şekilde iyileştirmektedir. UV stabilizatörleri, renk pigmentleri ve alev geciktiriciler ( $Sb_2O_3$ , antimon trioksit) bunlara örnek olarak verilebilmektedir [26,27].

Diğer taraftan dolgu maddeleri polimerin kütlece %50'sinden fazla bir oranda polimeri modifiye etmek veya oluşturulan bileşimin maliyetleri azaltmak için eklenmektedir. Kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) dolgu maddelerine örneklerden biridir.

Dolgu maddeleri yalnızca bileşimin maliyetini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda baz polimerin ve takviye malzemelerinin tek başına sağlamayacağı performansların kazanımı için de katkı sağlamaktadır [26]. Alev geciktirici özelliğe sahip alüminyum trihidroksit bunlara bir örnektir.

#### *Antioksidan*

Ortam sıcaklıklarında ya da daha yüksek sıcaklıklarda plastiklerin oksidasyona bağlı bozunmasını engelleyerek, yüksek sıcaklıklarda daha stabil kalmasını sağlayan ve plastiğin kullanım süresini artıran katkı maddeleridir. Fenolik antioksidanlar, aromatik aminler, fosfitler ve fosfatlar bunlara bazı örneklerdir [27].

#### *Stabilizatör*

Isı, ışık ve UV gibi etkenler plastiğin moleküler yapısını bozarak, kullanım süresini kısıtlamakta ve polimerin stabilitesini bozmaktadır. Stabilizatörler polimerlerin kullanımını sırasında yaşlanmayı ve yıpranmayı engellemektedir. İnorganik metal tuzları, organik asit tuzları vb. benzerleri bunlara örnektir [27].

#### *Renklendiriciler*

Pigmentler ve boyar maddeler olmak üzere iki sınıftır. Pigmentler organik ya da inorganik yapıda olabilmektedir. İlave edildikleri ortamda çözünmemektedirler. Plastik içerisinde iyi dağıtılmaları homojen bir karışım ve renk için önemlidir. Beyaz pigment titan dioksit bunlara iyi bir örnektir.

Boyar maddeler ise, organik olup plastik içerisinde çözünerek karışımla tek bir faz sağlamaktadır. Azo boyaları, karbon siyahı bu sınıftadır [27].

#### *Kaydırıcılar*

Kaydırıcılar eriyik plastiğin viskozitesini azaltmaktadır. Plastik partikülleri arasındaki sürtünmeyi azaltarak eriyik plastikten daha kolay hareket etmesini sağlamaktadır. Sürtünme plastik molekülleri arasında ya da plastikte proses ekipmanı arasında olabilmektedir. Sürtünmenin azaltılması plastiğin işlenmesini kolaylaştırmakta ve üretim çıktısını artırmaktadır. Parafinler, kalsiyum stearat, çinko stearat bu katkı maddelerine birkaç örnektir [27].

## Antisatikler

Polimerlerin kolay işlenmesi ve kolay şekil alması nedeniyle kendilerinden bazı uygulamalarda iletken özellik sergilemeleri beklenmektedir. Plastiklerin antistatik hale getirilmesiyle iletken özellik sergilemeleri mümkündür. Bu özelliğe sahip plastiklerin yüzeysel gerilimi  $10^9$ - $10^{11}$  Ohm/cm<sup>2</sup> civarındadır. Statik elektrik yüksek şarjlı yüzeyden düşük şarjlı yüzeye doğru akmaktadır [27].

## Plastikleştiriciler

Plastikler, ısı, basınç ve çözücülerle karşı karşıya kalınca kolay bir akış sergilemektedir. Ancak bunların uygulanmasıyla, polimerden beklenen özellikler elde edilememektedir. Örneğin yüksek ısı plastik yapısını bozmaktadır. Plastiklerin çoğu sert, kırılabilir ve düşük uzama sergilemektedir. Plastikleştiriciler, plastik molekülleri arasına girerek zincirler arasındaki bağları zayıflatır ve birbirini üzerinden kolayca hareket etmelerini sağlamaktadır. Bu şekilde daha elastik bir yapı elde edilmektedir. Diizodesil ftalat (DIDP), dioktil adipat (DOA) bunlara birkaç örnektir [27].

## Alev Geciktiriciler

Plastiklerin yanmasını önlemek, geciktirmek özetle yangına karşı dayanıklılık hale getirmek için alev geciktirici katkıları kullanılmaktadır. Bazı plastiklerin kendi bünyesinde klor, flor, azot ve silikon gibi maddeler bulunmaktadır ve bu onları kendiliğinden yanmaya dirençli yapmaktadır.

Bileşimler için birçok farklı tedarikçi bulunmasına rağmen, nihai plastik ürün üreticilerinden kendi bünyesinde plastik işleme tesisi bulunduranlar da mevcuttur. Böylece ilgili üretici içinde bulunduğu sektörün ihtiyacına yönelik özel formülasyonlara sahip (tailor-made) plastik bileşimleri hazırlayabilmektedir. Bu bileşimleri hazırlarken üç önemli soru karşımıza çıkmaktadır.

- Neden karıştırıyoruz?
- Ne karıştırıyoruz?
- Nasıl karıştırıyoruz?

Birkaç farklı bileşenin karıştırılma sebebi bileşimin kullanım alanıyla ve yukarıda belirtilen farklı tip bozunmalara karşı sürdürülebilir bir proses uygulama sağlanmasıyla ilgilidir. Şekil 2.2 ‘deki kablo yapısı tekrar incelenecek olursa, yapı polimer esaslı izolasyon, iç kılıf ve dış kılıf gibi farklı katmanları içermektedir.

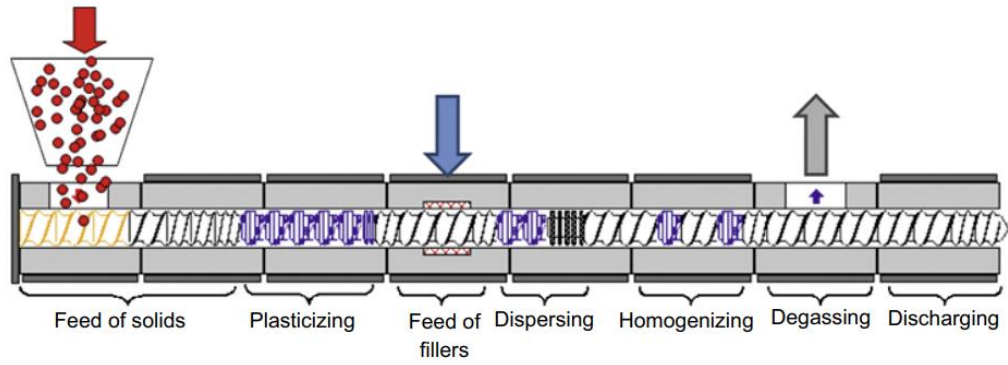
Kablo sektöründe, bu tasarımlarının hazırlanması sırasında baz alınan uluslararası standartlar mevcuttur. Bu standartlarda, ilgili tasarımda kullanılacak malzemeler için ST2 (PVC sınıfı), ST8 (halojen içermeyen) vb. gibi spesifik tanımlamalar, bu sınıfların sağlanması gereken değerler ve bu değerlerin sağlanıp sağlanmadığının kontrolü için uygulanacak olan test standartları gibi birçok bilgi bulunmaktadır. Bu tanımlamaları ve değerleri karşılamak için polimer bazlı ve farklı bileşenleri içeren bileşimlerin hazırlanması neden karıştırıyoruz sorusunun cevabını vermektedir.

Bileşim yapmak için ise Tablo 3.10’daki gibi belirli oranlarda yani belirli bir formülasyonda birçok farklı bileşenin bir araya getirilerek karıştırılması gerekmektedir. Yine Tablo 3.10’da formülasyon plastik bir bileşime ait olduğu için baz polimerler matris olarak kullanılmıştır. Baz polimerler dışında dolgu malzemeleri, stabilizatörler ve kaydırıcılar vb. daha birçok farklı bileşen formülasyon içinde mevcuttur. Bu bileşenler ne karıştırıyoruz sorusunun cevabını vermektedir.

Polimeri işlemenin amacı, baz polimerden mümkün olan en iyi özelliklere ve uygulamalara sahip plastik bileşim ve bunun da işlenmesiyle nihai bir kalıplama ürünü elde etmektir. Özetle, Şekil 2.14’te gösterildiği gibi polimerden nihai plastik ürüne kadar olan tüm adımlar polimer işleme olarak adlandırılan prosedürleri tanımlamaktadır [26].

Bileşimleri oluşturmak için plastik sektöründe farklı üretim makinaları mevcuttur. Bir bileşim üretim hattındaki ana makine ekstrüderdir. Şekil 2.15’te bileşim oluşumu sırasındaki tüm adımları içeren genel bir ekstrüder yapısı gösterilmiştir.

Polimerler çoğunlukla tanecik yapısında mevcut olduğundan, birleşim oluşumu sırasında polimer eritilir, katkı maddeleri ilave edilerek karıştırılır, daha sonraki adımda eriyik yapısının içerisindeki gaz uzaklaştırılır ve son olarak bileşim yine tanecik formunda sistemden dışarı alınır. Bu da nasıl karıştırıyoruz sorusunun cevabıdır.



Şekil 2.15. Genel adımlarıyla bileşim ekstrüderi [26]

#### 2.4. Bileşim Üretim Yöntemi

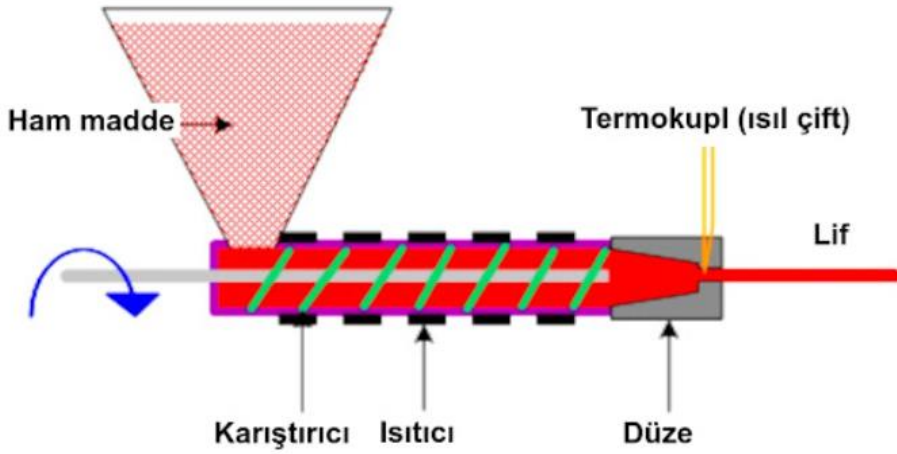
Sıcak eriyik ekstrüzyon, plastik, kauçuk ve gıda endüstrisinde en yaygın olarak uygulanan işleme teknolojilerinden biridir [28]. Ekstrüzyonu basit bir şekilde yarı mamul üreten sürekli üretim olarak tanımlamak mümkündür. Şekil 2.16’da basit bir ekstrüzyon makinası gösterilmiştir.

Ekstrüzyonun birincil görevi malzemeyi şekillendirmektir. Basit olarak eriyik malzemeyi bir kafaya doğru taşımakta ve profil, hortum, plaka vb. şekiller elde edilmesini sağlamaktadır. Endüstride yaygın olarak tek ve çift vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır.

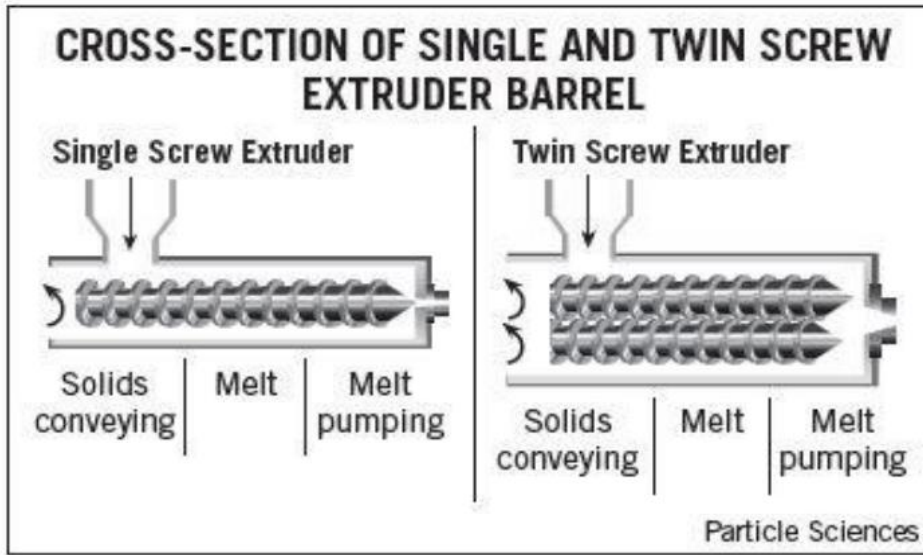
Tek vidalı ekstrüder genellikle çok yüksek miktarda polimerin kalıp boşluğuna doğru sürekli taşınmasını için kullanılmaktadır. Borular, levhalar veya profiller gibi büyük parçaların üretimi için yüksek basınç gerekmektedir, bunlar için tek vidalı ekstruderler yaygın kullanıma sahiptir.

Çift vidalı ekstrüderler daha çok karıştırma ve bileşim üretimi için kullanılmaktadır [29].

Polimer matris içerisine alev geciktirici katkılar, bunlarla polimerin uyumunu sağlayan bağdaştırıcılar, ısı stabilizatörleri, plastifiyanlar vb. bileşenler eklenerek bir bileşim yapıldığı için bileşim üretiminde genellikle çift vidalı ekstrüzyon tercih edilmektedir. Şekil 2.17’de tek ve çift vidalı ekstrüder gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Ekstrüzyon makinası [29]



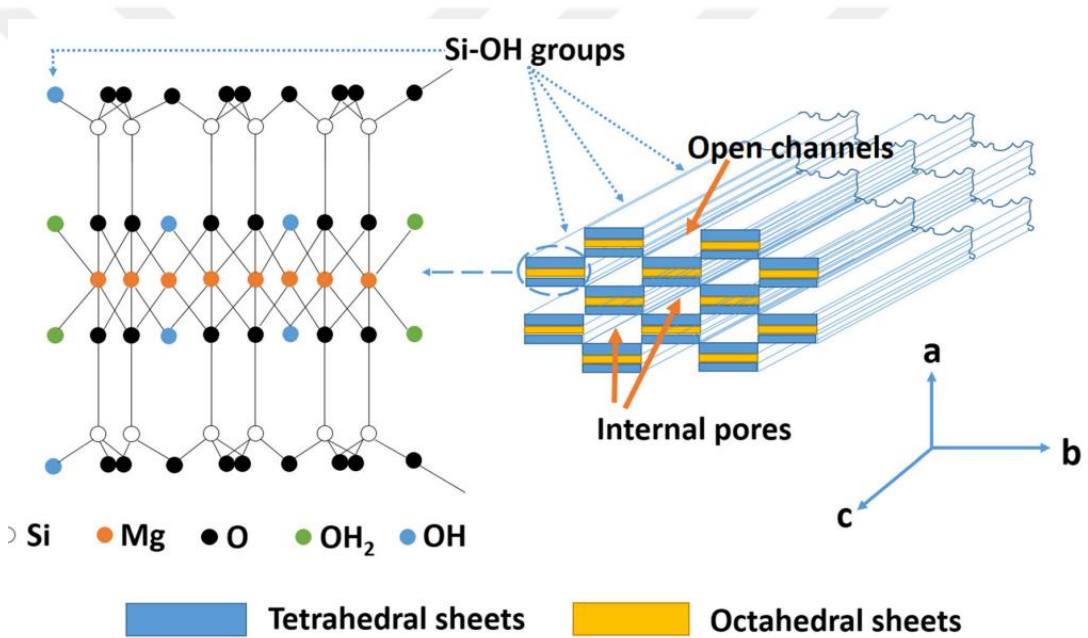
Şekil 2.17. Tek (sol) ve çift vidalı (sağ) ekstrüder [29]

## 2.5. Sepiyolit Kili

Son yıllarda kil içerikli nanokompozitler üzerine yapılan araştırmaların çoğunda ağırlıklı olarak tabakalı yapıya sahip 2D nano ölçekli montmorillonite (MMT) kili ön plana çıkmaktadır. Sepiyolit kili gibi özel geometriye sahip ve polimer matris içinde çok daha iyi dağıldığına inanılan 1D nano ölçekli dolgu maddeleri için sadece birkaç çalışma rapor edilmiştir [30].

Sepiyolitın polimer matrislerde daha kolay dağılabileceği tezi, aynı en boy oranına sahip tabakalı killere karşılaştırıldığında daha düşük spesifik yüzey alanına sahip olmasından ileri gelmektedir.

İğne benzeri lifli yapıları sebebiyle nispeten küçük temas yüzeyleri ve dolayısıyla aglomerleşme eğilimlerinin az olması, bu killeri iyi bir mekanik takviye elemanı yapmaktadır [31]. Sepiyolit, fillosilikat mineral ailesinin sulu magnezyum silikat bileşimli bir üyesidir. Sepiyolit, fillosilikatlar gibi sürekli devam eden iki tetrahedral silika tabakası ve Mg içeren merkezdeki bir oktahedral tabakadan oluşmaktadır (Şekil 2.18). Sürekli bir oktahedral tabakanın olmaması sebebiyle diğer tabakalı silikatlardan ayrılmaktadır. Süreklilik sadece bir yöndedir (c eksen) [31].



Şekil 2.18. Sepiyolit kil yapısı [31]

Silika tabakalarının kesikli olması kenarlarda silanol (Si-OH) gruplarının varlığı sebep olmaktadır.

Bu gruplar Sepiyolit parçacıklarının yüzeyinde dışa açılan kanallar oluşturur. Bu silanol gruplarının (Si-OH) varlığı, sepiyolit ve polar polimerler arasında ara yüzey etkileşimini arttırmaktadır.

Sepiyolit kilin bu ara yüzey etkileşim özelliği yanma sırasında kömür kalıntılarını bir arada tutarak bileşimin damlama özelliğini iyileştirmek için umut vadetmektedir.

## 2.6. Literatür Çalışmaları

IFR ile ilgili literatür çalışmalarının çoğunda yapılan analizler yanmazlık testleriyle sınırlı kalmıştır. En önemlisi çoğu çalışmada bir ya da iki polimerle çalışılmıştır. Oysa ki endüstride yanmazlık katkılarının çoğu belirli bir formülasyona sahip plastik bileşimlerin içerisinde belirli standartlar gözetilerek kullanılmaktadır.

Li ve arkadaşları [7] LLDPE gibi tek bir polimerle çalışmış, yanmazlık testlerini ve mekanik testleri içeren analizler yapmış ancak herhangi bir standardın gereklilikleriyle ilgili bilgi paylaşmamıştır.

Doğan ve arkadaşları [13] PP gibi tek bir polimerle çalışmış, sadece yanmazlık testlerini içeren analizler yapmış ancak herhangi bir standardın gereklilikleriyle ilgili bilgi paylaşmamıştır.

Liu ve arkadaşları ve da [14] Doğan gibi [13] PP gibi tek bir polimerle çalışmış, sepiyolit kilin sinerjistik etkisini incelemiş ancak yanmazlık testlerini içeren analizlerle sınırlı kalmıştır.

Pappalardo ve arkadaşları [15] Liu ve arkadaşlarına [14] çok benzer analizlerle kalmıştır.

Bidsorkhi ve arkadaşları [30] da EVA yı tek başına kullanmıştır. EVA, POE gibi kablo endüstrisinde baz polimer olarak değil her zaman bileşim içerisinde kullanım bulmaktadır. Bu türü çalışmalar laboratuvar boyutunda kalmış ve endüstriye bir ışık tutmamıştır.

Kaynak ve arkadaşları [42] sadece PP polimer ile çalışmış, yanmazlık ve termal analiz dışında herhangi bir test sonucu paylaşmamıştır.

### 3. DENEYSEL YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

##### 3.1.1. POE (Poliolefin elastomer)

Termoplastik elastomerlerin bir türü olan ve kablo sektöründe yaygın kullanıma sahip olan POE Dow Chemical Company firmasından tedarik edilmiştir. Tablo 3.1’de teknik özellikler mevcuttur.

Tablo 3.1. POE teknik özellikler

| Özellik                               | Değer                   |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Eriyik Akış İndeksi (2.16 kg, 190 °C) | 0.1 g/10 dk             |
| Yoğunluk                              | 0,885 g/cm <sup>3</sup> |
| Erime Noktası                         | 77 °C                   |

##### 3.1.2. LLDPE (Lineer düşük yoğunluklu polietilen)

POE gibi diğer polimerlerle kullanıldığında yumuşaklık ve esneklik sağlamanın yanı sıra darbe direncinin iyileştirilmesi için kullanılan LLDPE Versalis S.p.A firmasından tedarik edilmiştir. Tablo 3.2’de teknik özellikler mevcuttur.

Tablo 3.2. LLDPE teknik özellikler

| Özellik                               | Değer                   |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Eriyik Akış İndeksi (2.16 kg, 190 °C) | 3 g/10 dk               |
| Yoğunluk                              | 0,911 g/cm <sup>3</sup> |
| Erime Noktası                         | 118 °C                  |

### 3.1.3. Bağdaştırıcı

Bileşim içindeki polimer matris ile inorganik alev geciktirici katkıları arasında bağlayıcı ajan görevi gören ürün DuPont Company firmasından tedarik edilmiştir. Tablo 3.3’de teknik özellikleri mevcuttur.

Tablo 3.3. Bağdaştırıcı teknik özellikler

| Özellik                               | Değer                   |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Eriyik Akış İndeksi (2.16 kg, 190 °C) | 1,75 g/10 dk            |
| Yoğunluk                              | 0,930 g/cm <sup>3</sup> |
| Erime Noktası                         | 120 °C                  |

### 3.1.4. ATH (Alüminyum trihidroksit)

Halojen içermeyen inorganik alev geciktirici sınıfındaki ATH Albemarle Corporation firmasından tedarik edilmiştir. Tablo 3.4’de teknik özellikler mevcuttur.

Tablo 3.4. ATH teknik özellikler

| Özellik                         | Değer                 |
|---------------------------------|-----------------------|
| Al(OH) <sub>3</sub> , %, approx | 99,4 %                |
| Yoğunluk                        | 2,4 g/cm <sup>3</sup> |
| Tanecik Boyutu d <sub>50</sub>  | 1.3 - 2.2 µm          |

### 3.1.5. APP (Amonyum polifosfat) / PER (Pentaeritritol)

Amonyum polifosfat / pentaeritritolden oluşan kabaran alev geciktirici yapı içindeki asit kaynağı ve üfleme ajanı olarak görev yapan APP, Clariant firmasından and karbonizasyon maddesi olarak görev yapan PER, MKS Marmara Entegre Kimya Sanayi A.S. firmasından tedarik edilmiştir.

Temin edildikleri şekilde, APP + PER kombinasyonları için maksimum alev geciktirme performansını veren 3:1 (APP/PER) oranına ayarlanarak kullanılmıştır. Tablo 3.5 ve Tablo 3.6’da teknik özellikler mevcuttur.

Tablo 3.5. Amonyum polifosfat (APP) teknik özellikler

| Özellik                                           | Değer                 |
|---------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>[NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>]<sub>n</sub></b> | n > 1000              |
| <b>Yoğunluk</b>                                   | 1,9 g/cm <sup>3</sup> |
| <b>Tanecik Boyutu d<sub>50</sub></b>              | 8 µm                  |

Tablo 3.6. Pentaeritritol (PER) teknik özellikler

| Özellik                             | Değer      |
|-------------------------------------|------------|
| <b>Monopentaeritritol</b>           | min 97%    |
| <b>Erime Noktası</b>                | min 254 °C |
| <b>Tanecik Boyutu, 0,1 mm üzeri</b> | max 70%    |

### 3.1.6. Sepiyolit kil

Polimer bileşim içindeki alev geciktiricilerin çoğuyla sinerjik etki yaratan ve yanma sırasında kömür tabakasını oluşumuna arttıran sepiolit kil Tolsa Group’tan temin edilmiştir. Organo modifiye silan esalı olduğu için, temin edildiği şekilde kullanılmıştır. Tablo 3.7’de teknik özellikler mevcuttur.

Tablo 3.7. Sepiyolit kil teknik özellikler

| Özellik                        | Değer                 |
|--------------------------------|-----------------------|
| Surface Area (BET)             | 210 m <sup>2</sup> /g |
| pH Değeri                      | 8,6                   |
| Tanecik Boyutu d <sub>50</sub> | 7 µm                  |

### 3.1.7. Fenolik antioksidan

Uzun süreli yaşlanma sırasında polimerlerin bozunmasını engelleyen ve prosesi stabilize eden antioksidan Great Lakes firmasından tedarik edilmiştir. Tablo 3.8’de teknik özellikler mevcuttur.

Tablo 3.8. Antioksidan teknik özellikler

| Özellik       | Değer                  |
|---------------|------------------------|
| Görünüm       | Beyaz                  |
| Yoğunluk      | 0,55 g/cm <sup>3</sup> |
| Erime Noktası | 110 – 125 °C           |

### 3.1.8. Kaydırıcı

Kaydırıcılar, yüzey enerjisinin azalmasına ve hidrofobik karakterin artması sebep olmaktadır. Bu sebeple karışım viskozitesinin azalmasını, dolgu/matris uyumluluğunun artmasını ve dolgu dispersiyonunun iyileştirilmesini teşvik ederek bir kompozit sistemin bileşik oluşturma aşamasında ilginç bir rol oynamıştır. Uzun süreli yaşlanma sırasında polimerlerin bozunmasını engelleyen ve prosesi stabilize eden antioksidan Sinarmas firmasından tedarik edilmiştir. Tablo 3.9’de teknik özellikler mevcuttur.

Tablo 3.9. Kaydırıcı teknik özellikler

| Özellik       | Değer                  |
|---------------|------------------------|
| Görünüm       | Beyaz                  |
| Yoğunluk      | 0,55 g/cm <sup>3</sup> |
| Erime Noktası | 110 – 125 °C           |

### 3.2. Bileşimlerin Hazırlanması

Bu çalışmada dokuz farklı bileşim hazırlanmış ve bileşim formülasyonları Tablo 3.10'da verilmiştir. APP ve PER, kabaran alev geciktirici sistemin (IFR) bileşenleri olarak kullanılmıştır. IFR içerikli sistemlerin yanmaları sırasında, APP hem asit kaynağı hem de üfleme ajanı olarak, PER ise karbonizasyon maddesi madde olarak görev yapmıştır [13].

Bileşimler, alev geciktirici katkı maddesi olarak ağırlıkça %25-60 arasında değişen oranlarda IFR ve sadece referans numune olmak üzere ağırlıkça %60 oranında ATH içermektedir. APP + PER kombinasyonlarında maksimum alev geciktirme performansını sağlamak için APP/PER karışımı 3:1 oranında ayarlanmıştır [32].

Alev geciktiricilerin çoğuyla sinerjik etki yaratan ve damlama özelliğine iyileştirici etki gösteren sepiyolit kil IFR içeren dört farklı bileşime ilave edilmiştir. Bileşimler, laboratuvar tipi, ters yönde dönen, aralıklı çift vidalı bir brabender yardımıyla tek adımda ve 12 dakika karıştırma süresi sonunda hazırlanmıştır.

İlk olarak, POE, LLDPE ve bağlayıcı ajan (Coupling Agent) 120°C'den 130°C sıcaklığa ulaşana kadar karıştırılmıştır. Daha sonra eriyik karışıma APP, PER ve kil ilave edilmiş ve karıştırma işlemi 185°C'ye ulaşana kadar sürdürülmüştür. Son olarak antioksidanlar ve kaydırıcılar eklenmiş ve bileşim numuneleri 195°C sıcaklığa ulaştığında brabenderdan dışarı alınmıştır. Sonrasında bileşimler küçük parçalara kesilerek Polystat 200T sıcak preste 185°C'de 5 dakika basınçsız ve ardından 3 dakika 200 bar basınç altında preslenmiştir. Son olarak LOI testi için 150x10x4 mm<sup>3</sup> ve konik kalorimetre testi için 100x100x1 mm<sup>3</sup> boyutlarında giyotin ile kesilmiştir.

Tablo 3.10. Bileşimlerin formülasyonları

| No <sup>a</sup>        | POE<br>(%ağırlıkça) | LLDPE<br>(%ağırlıkça) | CA<br>(%ağırlıkça) | APP <sup>a</sup><br>(%ağırlıkça) | PER <sup>a</sup><br>(%ağırlıkça) | AOx<br>(%ağırlıkça) | LUB<br>(%ağırlıkça) | SP<br>(%ağırlıkça) | Total <sup>b</sup><br>(%ağırlıkça) |
|------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|
| FR-ATH-60 <sup>c</sup> | 25,47               | 9,80                  | 3,92               | -                                | -                                | 0,27                | 0,55                | -                  | 100                                |
| FR-IFR-60              | 25,47               | 9,80                  | 3,92               | 45                               | 15                               | 0,27                | 0,55                | -                  | 100                                |
| FR-IFR-40              | 38,2                | 14,69                 | 5,88               | 30                               | 10                               | 0,41                | 0,82                | -                  | 100                                |
| FR-IFR-30              | 44,56               | 17,14                 | 6,86               | 22,5                             | 7,5                              | 0,48                | 0,96                | -                  | 100                                |
| FR-IFR-25              | 47,75               | 18,36                 | 7,35               | 18,75                            | 6,25                             | 0,51                | 1,03                | -                  | 100                                |
| FR-IFR-30-SP3          | 42,66               | 16,41                 | 6,56               | 22,5                             | 7,5                              | 0,46                | 0,92                | 3                  | 100                                |
| FR-IFR-30-SP5          | 41,38               | 15,92                 | 6,37               | 22,5                             | 7,5                              | 0,45                | 0,89                | 5                  | 100                                |
| FR-IFR-25-SP3          | 45,84               | 17,63                 | 7,05               | 18,75                            | 6,25                             | 0,49                | 0,99                | 3                  | 100                                |
| FR-IFR-25-SP5          | 44,57               | 17,14                 | 6,86               | 18,75                            | 6,25                             | 0,48                | 0,96                | 5                  | 100                                |

<sup>a</sup>) POE: poliolefin elastomer, LLDPE: doğrusal alçak yoğunluklu polietilen, CA: bağdaştırıcı, APP: amonyum polifosfat, PER: pentaeritritol, AOx: antioksidan, LUB: kaydırıcı, SP: sepiyolit kil, ATH: alüminum trihidroksit,

<sup>b</sup>) APP/PER oranı: 3/1,

<sup>c</sup>) Tüm bileşenlerin oranı ağırlıkça % ve tüm bileşimlerin toplamı ağırlıkça % 100'e eşittir,

<sup>d</sup>) Referan numune ağırlıkça % 60 Al (OH)<sub>3</sub> içermektedir.

### 3.3. Bileşimlerin Karakterizasyonu

#### 3.3.1. Mekanik testler ve fiziksel özellikler

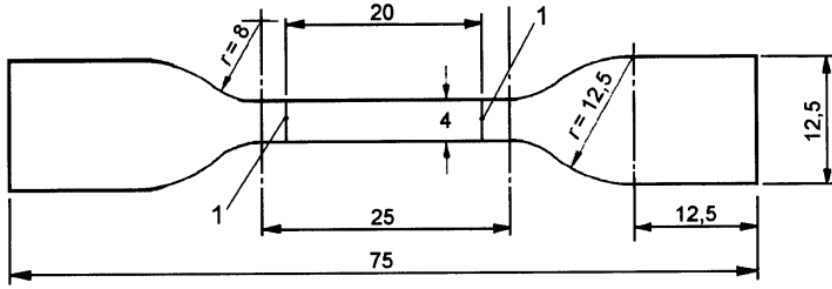
Bileşimlerin çekme mukavemeti ve kopma uzaması gibi mekanik özellikleri IEC 60811-501 ve IEC 60811-401 standartlarına göre test edilmiştir. İlgili testler Şekil 3.1'te gösterilen Zwick Z050 Çekme Test Cihazı ile yaşlandırmaya maruz bırakılmadan ve 100°C'de 7 gün yaşlandırmaya maruz bırakıldıktan sonra  $23\pm5$  °C'lik bir ortamda çekme testine tabi tutulmuştur.

Yaşlandırmaya maruz bırakılan numuneler  $23\pm5$  °C'lik ortamda 1 gün şartlandırılarak teste alınmıştır. Yaşlandırmaya maruz bırakılmayan ve bırakılan numuneler aynı anda arka arkaya test edilmiştir. Her bir bileşim numunesinden en az beş adet dump-bell numunesi yaşlandırma öncesi için, en az beş adet dump-bell numunesi de yaşlandırma sonrası için teste tabi tutulmuş ve ölçülen beş değer ortancası sonuç olarak alınmıştır.

Test için hazırlanan dump-bell numuneleri Şekil 3.2'de verilen ölçülere göre hazırlanmıştır. Testler ilgili standartta belirtildiği gibi 100 mm/dk hızla çekilmiştir.



Şekil 3.1. Zwick marka çekme cihazı



Şekil 3.2 Dump-bell numunesi

Yine tüm bileşimlerin fiziksel bir özellik olan yoğunlukları IEC 60811-606 standardına göre hesaplanmıştır. Şekil 3.3'teki terazi ölçümler için kullanılmıştır. Yoğunluk ölçümleri  $23 \pm 5$  °C'lik bir ortamda yapılmıştır. Hazırlanan numuneler  $1 \pm 0,1$  gr hassasiyetle belirtilen terazide tartılmış ve bu "m" olarak kaydedilmiştir. Sonrasında %96'lık etil alkol çözeltisi bulunan beher içerisine kanca ile tutturulmuş numune kabı daldırılmış ve ağırlığı teraziden okunmuş ve "b" olarak kaydedilmiştir. Tartılan bileşim numuneleri alkol çözeltisi içerisindeki kancalı numune kabına dikkatlice yerleştirilmiştir. Numunelerin tamamen alkol çözeltisi ile örtülmüş olmasına ve hava kabarcıkları olmamasına dikkat edilmiştir. Numuneleri içeren kancalı numune kabının alkol çözelti içerisindeki ağırlığı ölçülmüş ve ağırlığı "c" olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.3. Terazi

Test edilen numunelerin yoğunlukları aşağıdaki gösterilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$y = \frac{m}{m + (b - c)} x A_y$$

m = malzemenin havadaki ağırlığı (g)

b = yoğunluk kabının alkol içindeki ağırlığı

c = yoğunluk kabı + malzemenin alkol içindeki ağırlığı

A<sub>y</sub> = alkolün yoğunluğu (23°C’de 0,7988 g/ml olarak alınmıştır)

### 3.3.2. Yanmazlık testleri

LOI, malzemelerin yanmaya devam edebilmesi için gereksinim duyduğu minimum % oksijen miktarını göstermektedir. Bu % değer aynı şartlar altındaki numunelerin alev geciktiriciliğini değerlendirmek için önemli bir parametredir.

Bu alışmadaki LOI değerleri, ISO 4589-2 standardına göre 150x10x4 mm<sup>3</sup> boyutundaki test numuneleri üzerinden şekil 3.4'te gösterilen FTT Oksijen İndeksi Analiz Cihazı kullanılarak ölçülmüştür.



şekil 3.4. LOI cihazı

Diğer taraftan yangın güvenliği önemli olan malzemeleri test etmek için en çok kullanılan cihazlardan biri konik kalorimetresidir. 100x100x1 mm<sup>3</sup> boyutunda hazırlanmış numuneler üzerinden ISO 5660-1 standardına uygun olarak yanma davranışları şekil 3.5'te gösterilen konik kalorimetre cihazı ile incelenmiştir.

Bileşim numuneleri konik kalorimetre cihazına yerleştirilmeden önce st yüzeyi açık olacak şekilde alüminyum folyo ile sarılmış ve sonrasında yatay olarak 50 kW m<sup>-2</sup> değerindeki harici ısı akısına maruz bırakılmıştır. Maksimum ısı yayılım hızı (PHRR), toplam ısı yayılım miktarı (THR), duman yayılım hızı (SPR), toplam duman oluşumu (TSP) ve tutuşma zamanı (TTI) değerleri ölçülmüştür.



Şekil 3.5. Konik kalorimetre

### 3.3.3. Termal analiz

POE/LLDPE gibi polimer matrislerin ve bileşimlerin ısı kararlılık testleri için TGA yöntemi kullanılmıştır. Test ortam sıcaklığı ile 1000°C aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ve 60 ml/dk'lık azot akışı altında yapılmıştır. Test için Şekil 3.6'da gösterilen T500 Thermal Gravimetric Analyzer kullanılmıştır. Analiz sırasında her numunenin ağırlığı 9~10 mg aralığında tutulmuştur.



Şekil 3.6. TGA Cihazı

#### 3.3.4. Taramalı elektrom mikroskop (SEM) analizi

Konik kalorimetre testine tabi tutulan bileşim numunelerinin kömür kalıntı yüzeyleri, Şekil 3.7’de gösterilen Tescan Vega3 SB marka taramalı elektron mikroskop (SEM) cihazı ile 15.0 kV voltaj altında incelenmiştir. SEM analizi öncesi numune yüzeyleri Cressington 108 Auto cihazında altın bir tabaka ile kaplanmıştır.



Şekil 3.7. SEM analiz cihazı

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde, telekomünikasyondan ağır sanayiye kadar farklı sektörlerdeki talepleri karşılamaya yönelik tasarlanmış çok çeşitli kablo türü bulunmaktadır. Müşteri şartnamelerini ve uluslararası standart gerekliliklerini sağlamak için kablo katmanlarının belirli formülasyonda üretilmesi, mekanik, çevre ve yangın testlerinden geçmesi gerekmektedir. Halojen içermeyen alev geciktirici kablo bileşimlerinin matris malzemeleri için genellikle POE, etilen-vinil asetat, LLDPE veya termoplastik poliüretan gibi polimerler seçilmektedir [33,41]. Bu tip kabloların dış kılıf malzemeleri için IEC 60502-1 standardındaki ST8 sınıfının gerekliliklerini (Tablo 4.1) sağlamakla birlikte ilave olarak alev geciktiricilik, düşük seviyede duman emisyonu ve halojensiz gaz emisyonu özelliklerini sergilemesi beklenmektedir [34,42].

Özellikle yanma ile ilgili gerekliliklerin sağlanıp sağlanmadığını görmek için ilgili standartlar testlerin bitmiş kablo numuneleri üzerinden yapılmasını belirtmektedir. Ancak tezdeki tüm çalışmalar laboratuvar ölçeğinde yapılmış ve ilgili tüm analizler malzeme üzerinden gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.1’de ST8 sınıfı malzemelerden beklenen mekanik değerler gösterilmektedir.

Tablo 4.1. IEC 60502-1 ST8 gereklilikleri

| Uygulanan testler                    | Sembol ve birim          | Spesifik değer |
|--------------------------------------|--------------------------|----------------|
| Eskitme Öncesi                       |                          |                |
| Minimum çekme mukavemeti             | TSmin, N/mm <sup>2</sup> | 9              |
| Minimum kopma uzaması                | ε125, %                  | 125            |
| Eskitme Sonrası (100 ± 2 °C, 168 sa) |                          |                |
| Minimum çekme mukavemeti             | TSmin, N/mm <sup>2</sup> | 9              |
| Maksimum değişim                     | MV40, %                  | ± 40           |
| Minimum kopma uzaması                | ε100, %                  | 100            |
| Maksimum değişim                     | MV40, %                  | ± 40           |

#### 4.1. Mekanik ve Fiziksel Özellikler

Çekme mukavemeti ve kopma uzaması gibi mekanik özelliklerine ilave bileşimlerin yoğunluk değerleri Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Yaşlandırma öncesi ve yaşlandırma sonrası olmak üzere bu mekanik özellikleri belirlemek için tüm bileşimler için 5 ‘er adet dump-bell numunesi hazırlanmıştır.

Referans bileşiminin (FR-ATH-60) eskitme öncesi ve sonrası çekme mukavemeti sırasıyla 12.45 ve 12.23 N/mm<sup>2</sup>, kopma uzaması 244 and 219% ölçülmüş ve tüm değerlerin IEC 60502-1 standardındaki ST8 sınıfını sağladığı gözlenmiştir.

En yüksek IFRs katkısına sahip (FR-IFR-60) bileşiminin çekme mukavemeti değerinin IEC 60502-1 standardındaki ST8 sınıfının min gerekliliğini sağlamadığı gözlenmiştir. Ancak literatürde belirtildiği gibi, benzer yanıcılığı göstermek için ATH kadar yüksek bir katkılama miktarının gerekli olmadığı açıktır [35].

Genel olarak LOI değeri 26% 'dan büyük olan polimerik malzemelerin alev geciktirici özelliğine sahip olduğu kabul edilebilir [16,36].

Bu nedenle, IFRs oranının dereceli olarak %40'lardan %25'e düşürülmesi, sadece IEC 60502-1'deki ST8 sınıfının mekanik gereksinimlerini iyileştirmekle kalmamış, aynı zamanda yanıcılık özelliği için gereklilikleri olan minimum LOI değerini de sağlamıştır. %40 IFR içeren FR-IFR-40 bileşimi 31% LOI değerleri gösterirken, 40%'tan az IFR'ye sahip numuneler (FR-IFR-30 ve FR-IFR-25) en düşük LOI değerlerini (27 ve 26%) göstermiştir.

(FR-IFR-30 ve FR-IFR-25 bileşimlerine yanma sırasında damlama önleyici olarak %3 ve %5 oranında sepiyolit kili ilavesi LOI değerlerini literatürdekinden daha yüksek bir oranda %27 ila %30 arasında iyileştirmiştir [16,36-38].

Yüksek oranda SP kil (%5 yükleme)ilavesi, kil plakalarının aglomerasyonu nedeniyle hem FR-IFR-30 hem de FR-IFR-25'in LOI değerlerinde düşüşe sebep olmuştur [14].

Tablo 4.2. IEC 60502-1'de ST8'e göre bileşimlerin mekanik test sonuçları, yoğunluk ve LOI değerleri

| Numara        | Eskitme Öncesi       |                  | Eskitme Sonrası      |                  |                  |                  |                       |     |
|---------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----|
|               | TS <sub>min</sub>    | ε <sub>125</sub> | TS <sub>min</sub>    | MV <sub>40</sub> | ε <sub>100</sub> | MV <sub>40</sub> | ρ <sup>d</sup>        | LOI |
|               | (N/mm <sup>2</sup> ) | (%)              | (N/mm <sup>2</sup> ) | (%)              | (%)              | (%)              | (gr/cm <sup>3</sup> ) | (%) |
| FR-ATH-60     | 12,45                | 244              | 12,23                | -1,8             | 219              | -10,2            | 1,43                  | 28  |
| FR-IFR-60     | 8,38                 | 617              | 6,85                 | -18,3            | 590              | -4,4             | 1,25                  | 63  |
| FR-IFR-40     | 12,82                | 645              | 13,40                | 4,50             | 631              | -2,2             | 1,10                  | 31  |
| FR-IFR-30     | 17,46                | 707              | 17,49                | 0,20             | 701              | -0,8             | 1,04                  | 27  |
| FR-IFR-25     | 22,33                | 728              | 14,88                | -33,3            | 661              | -9,2             | 1,01                  | 26  |
| FR-IFR-30-SP3 | 18,41                | 663              | 12,35                | -32,9            | 659              | -0,6             | 1,07                  | 30  |
| FR-IFR-30-SP5 | 15,84                | 698              | 12,44                | -21,5            | 620              | -11,2            | 1,07                  | 29  |
| FR-IFR-25-SP3 | 20,53                | 673              | 16,82                | -18,1            | 680              | 1,0              | 1,04                  | 29  |
| FR-IFR-25-SP5 | 19,56                | 730              | 14,81                | -24,3            | 646              | -11,5            | 1,04                  | 27  |

#### 4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

POE/LLDPE gibi polimer matrislerin ve bileşimlerin TGA analizi sonucu elde edilen termogramlar sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Polimerlerin bozunmaya başladığı (T<sub>5%</sub>) ve % 50 ağırlık kaybının gerçekleştiği (T<sub>50%</sub>) sıcaklıklar kalıntı kül miktarları ile birlikte Tablo 4.3'de verilmiştir.

Yine ısıl bozunma ile ağırlık kaybının maksimum hızda olduğu sıcaklığa karşılık gelen ve ağırlık kaybı-sıcaklık termogramları türevinden (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) elde edilen pik maksimum sıcaklıkları da Tablo 4.3'de verilmiştir.

TGA termogramlarından ve Tablo 4.3'te gözlemlendiği gibi, saf POE ve LLDPE'nin, tüm bileşimlerden daha yüksek sıcaklıklarda, sırasıyla 405,87 ve 408,32 °C'lerde bozunmaya başladığı gözlenmektedir.

Aynı zamanda 475,80 ve 468,49°C'deki pik maksimum sıcaklık değerleriyle 400-500°C arasında tek bir termal bozunma adımı sergilemektedirler. POE/LLDPE karışımına ağırlıkça %60 oranında ATH ve IFR eklenmesiyle oluşan FR-ATH-60 / FR-IFR-60 bileşimlerine ait  $T_{5\%}$  değerleri giderek azalmış ve sırasıyla 312,32 ve 209,70°C'lere düşmüştür. Bununla birlikte,  $T_{max}$  değerleri belirgin bir şekilde 493,29 ve 495,44 °C'lere kadar iyileşmiştir. Bu iki bileşim için bu sıcaklıklardaki ağırlık kaybının, alev geciktirici katkı maddelerinin (ATH veya APP/PER) kimyasal yapısından kaynaklandığı muhtemeldir. Alev geciktirici ATH'ın absorbladığı su 200-300 °C arasında uzaklaştığı bilinmektedir. FR-ATH-60 örneğinde 200-300 °C sıcaklıklarda yaklaşık %20'lik bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Bu örnekte ayrıca 500-600 °C sıcaklıklarda ikinci bir bozunma olarak poliolefin matrisin yaklaşık ağırlıkça % 40 oranında bozunduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan APP 200 °C'de termal bozunmaya uğrayarak amonyak ve fosforik aside dönüştüğü bilinmektedir. FR-IFR-60 örneğinde 200-400 °C arasında ağırlıkça yaklaşık %25 oranında termal bozunmaya uğrayarak kabaran alev geciktirici mekanizmayı tetiklediği görülmüştür. Yine poliolefin ana polimeri 400-500 oC aralığında termal olarak bozunduğu kayıt edilmiştir.

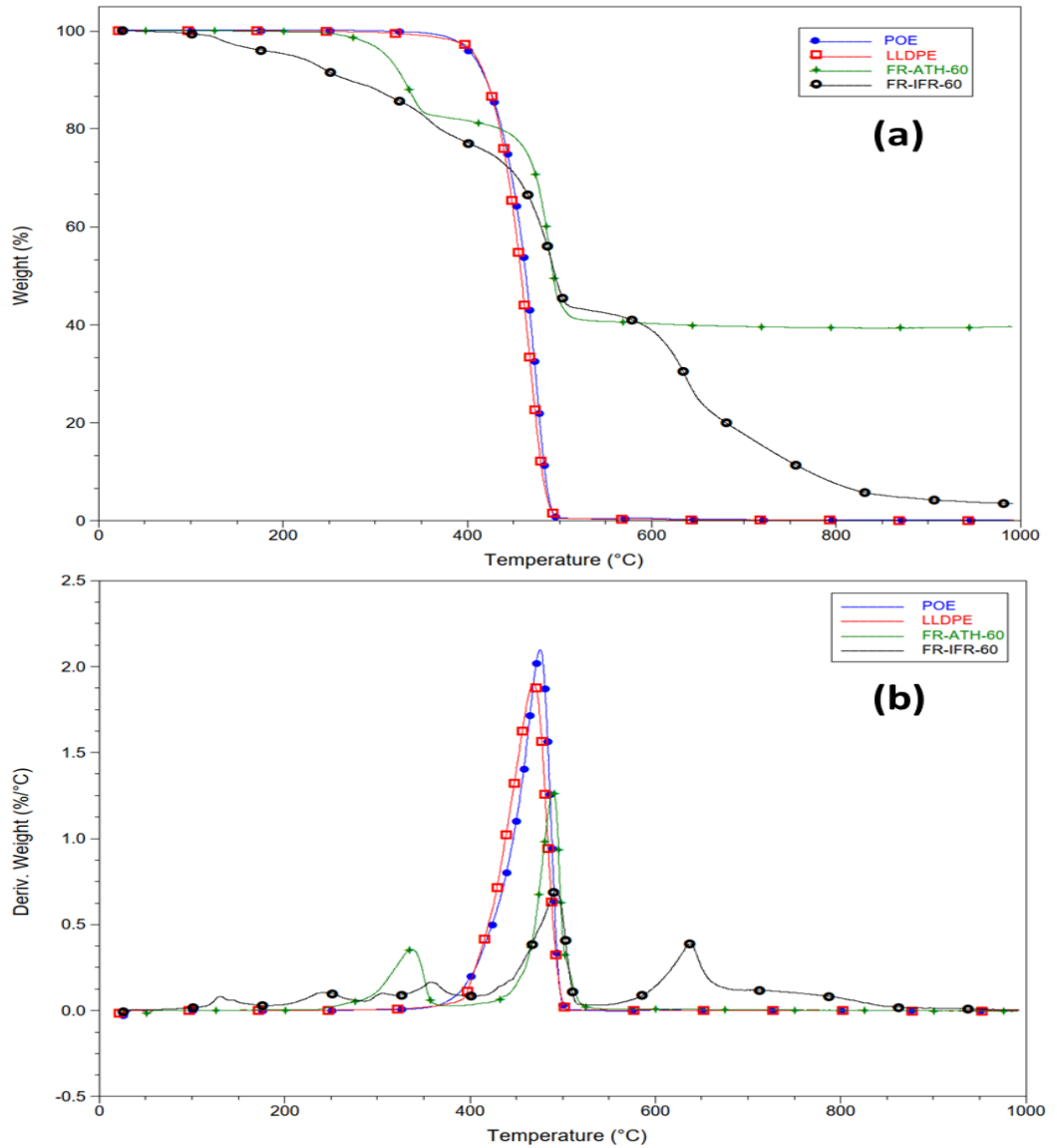
Tablo 4.2'den görüldüğü gibi, tüm bileşimlerin 600 °C'deki kömür kalıntısı miktarı saf POE ve LLDPE ye göre daha yüksek bulunmuştur ve IFR içerikli bileşimlerde SP kilinin varlığı ile artış göstermiştir. Isıl bozunma ile % 50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değerleri ("mid-point" degradasyon sıcaklığı,  $T_{50\%}$ ) ise tüm bileşimler için, saf POE/LLDPE'ye göre daha yüksek değer göstermiştir.

POE/LLDPE karışımına farklı yüzdelerde IFR ilavesinin bileşimlerin ısıl kararlılığına etkisi de incelenmiştir. IFR yüzdesinin değişimi ile pik maksimum sıcaklığı fazla değişmezken, FR-IFR-30 ve FR-IFR-25'in  $T_{5\%}$  değerlerinin, IFR konsantrasyonunun %60'tan %25'e düşürülmesiyle kademeli olarak arttığı gözlenmiştir.

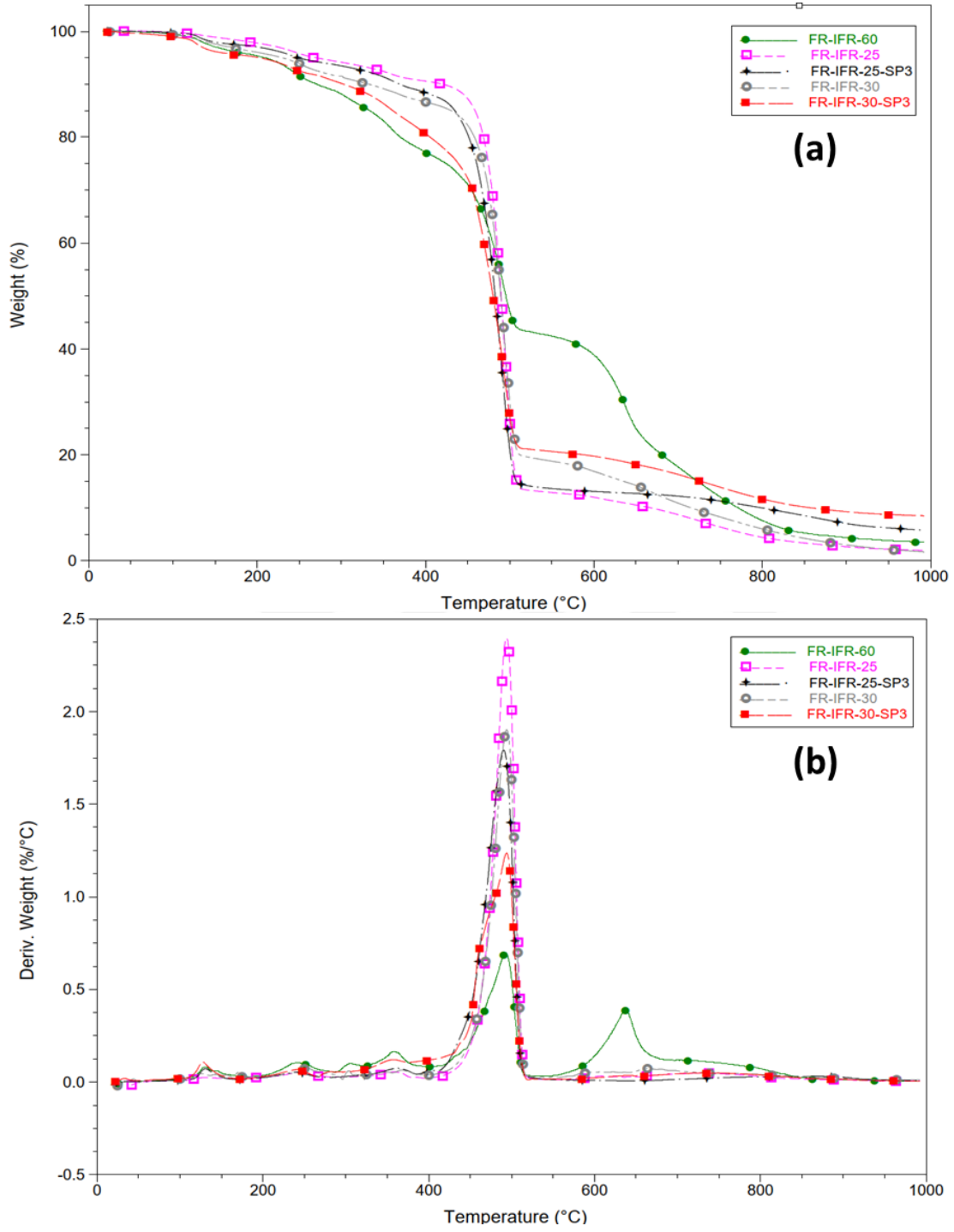
Öte yandan, Tablo 4.2'de bileşiklere ağırlıkça %3 SP kili ilavesinin FR-IFR-30 ve FR-IFR-25 bileşimlerinin  $T_{5\%}$ ,  $T_{50\%}$  ve  $T_{max}$  değerlerini düşürdüğü görülmektedir. Bileşimlerin bozunmaya başladığı ( $T_{5\%}$ ) sıcaklıklardaki bu farklılıklar, IFR konsantrasyonunun artmasıyla birlikte bileşimlerin termal bozunmasının hızlandırdığını göstermektedir [39].

IFR yüzdesinin artmasıyla gözlenen yüksek T50% ve T<sub>max</sub> değerleri, bileşimlerin termal bozunması sırasında oluşan, kömür tabakasına atfedilmiştir. Bu tabaka kablo kılıflarının yanma sırasında daha geç bozunmasına sebep vermektedir [7].

Öte yandan, benzer bir durum referans bileşik olarak FR-ATH-60 için de geçerlidir. ATH'nin nispeten düşük sıcaklıklardaki (200-350°C) endotermik bozunması çevresinden ısıyı soğurarak su ve alümina kalıntısı oluşturmaktadır. Bozunma sırasında çevreden soğurulan ısı alevin yayılmasını geciktirmekte ya da ilk tutuşmayı engellemektedir [40].



Şekil 4.1. POE, LLDPE, FR-ATH-60 ve FR-IFR-60'nin TGA (a) ve DTG (b) diyagramları



Şekil 4.2. FR-IFR-60, FR-IFR-25, FR-IFR-25-SP3, FR-IFR-30 and FR-IFR-30-SP3 'ün TGA (a) ve DTG (b) diyagramları

Alev geciktirici katkı maddelerinin eklenmesi, polimerlerin ATH veya IFR sistemi ile karbonlaşma reaksiyonları nedeniyle kömür kalıntısını %0.53'ten %40.29'a nicel olarak artırdı [41].

Ayrıca FR-IFR-30 ve FR-IFR-25 bileşimlerini kömür kalıntı verimlerinin de IFR konsantrasyonunun azalmasına paralel olarak azaldığı kaydedildi. Ayrıca, ağırlıkça %3 SP killerinin eklenmesi, FR-IFR-30-SP3 ve FR-IFR-25-SP3 bileşiklerinin kömür kalıntı verimlerini açıkça iyileştirmiştir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3. Bileşimlerin ve baz polimerlerin TGA dataları

| Malzeme       | T <sub>5%</sub> <sup>a</sup><br>(°C) | T <sub>50%</sub> <sup>b</sup><br>(°C) | T <sub>max</sub> <sup>c</sup><br>(°C) | Kalıntı miktarı <sup>d</sup><br>(%) |
|---------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| POE           | 405,87                               | 463,57                                | 475,80                                | 0,53                                |
| LLDPE         | 408,32                               | 458,45                                | 468,49                                | 0,31                                |
| FR-ATH-60     | 312,32                               | 489,79                                | 493,29                                | 40,29                               |
| FR-IFR-60     | 209,70                               | 492,48                                | 495,44                                | 38,89                               |
| FR-IFR-30     | 230,22                               | 489,38                                | 493,85                                | 16,90                               |
| FR-IFR-25     | 270,79                               | 489,85                                | 493,89                                | 12,00                               |
| FR-IFR-30-SP3 | 203,48                               | 480,23                                | 493,82                                | 19,75                               |
| FR-IFR-25-SP3 | 249,76                               | 482,81                                | 490,24                                | 13,10                               |

<sup>a)</sup> % 5 Ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık

<sup>b)</sup> % 50 Ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık

<sup>c)</sup> Ağırlık kaybının maksimum hızda olduğu sıcaklık

<sup>d)</sup> 600°C'deki kalıntı miktarı

### 4.3 Konik Kalorimetri

Malzemenin yanıcılığının nicel analizine göre, konik kalorimetresi, ısı yayma hızı (HRR) ve toplam ısı salınımı (THR), tutuşma süresi (TTI), duman üretim hızı (SPR) ve toplam duman üretimi (TSP) dahil olmak üzere çeşitli yangın reaksiyonlarının ve parametrelerinin test edilmesi için daha geniş kabul görmüştür [6].

Konik kalorimetreden elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te gösterilmiş ve veriler Tablo 4.4'te özetlenmiştir.

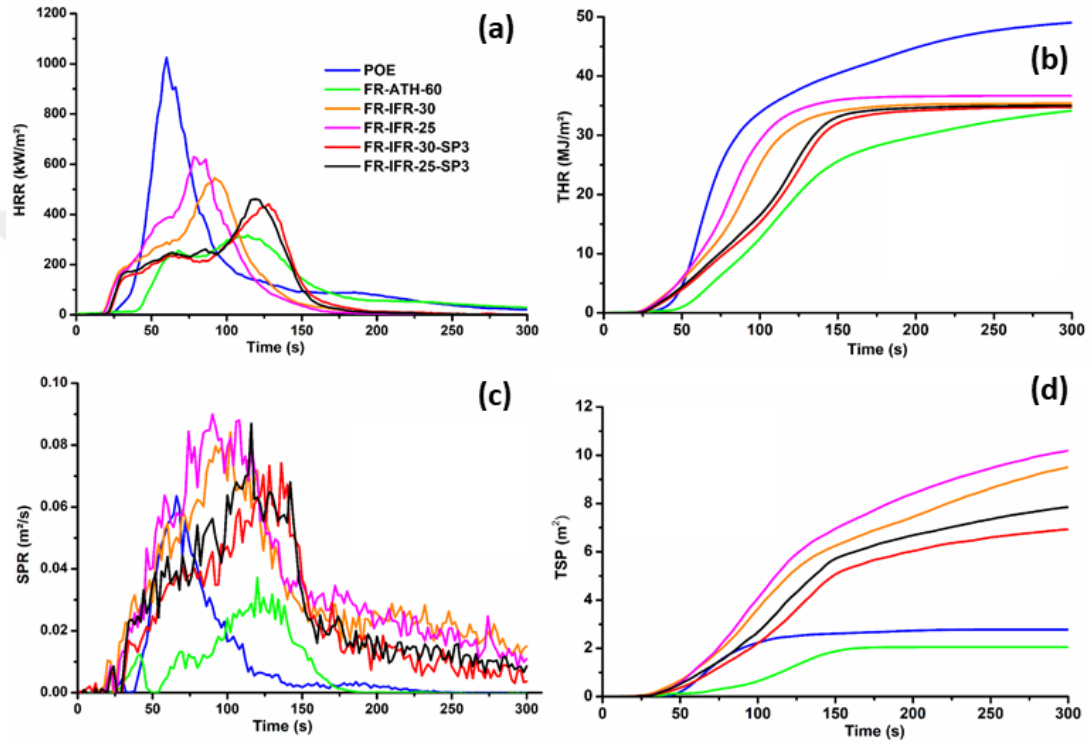
Saf POE, tutuşmadan sonra diğer olefinik polimerler gibi hızla yanmış ve 1025,28 kW/m<sup>2</sup> HRR ve 49.04 MJ/m<sup>2</sup> THR değerleri ile tek keskin bir pikle yanma davranışı sergilemiştir [13].

FR-ATH-60'ın HRR ve THR değerleri 317,84 kW/m<sup>2</sup> ve 34,17 MJ/m<sup>2</sup> ile POE değerlerinden oldukça düşük gözlenmiştir. IFR'lerin eklenmesiyle, FR- IFR-25 ve FR- IFR-30'un hem HRR hem de THR değerleri sırasıyla 629,96 ve 545,76 kW/m<sup>2</sup> ve 36,68 ve 35,41 MJ/m<sup>2</sup>'ye önemli ölçüde düşürülmüştür. POE/LLDPE sistemine IFR'lerin eklenmesi, FR-IFR-30 ve FR-IFR-25'in HRR ve THR değerlerini düşürerek bileşiklerin alev geciktiriciliğini etkin bir şekilde arttırmıştır [41].

FR-IFR-30 ve FR-IFR-25'in yanması sırasında, ısı ve oksijenin matris içlerine aktarılmasını önleyen kabaran kömür tabakası ve malzemeler için ısı yalıtımı görevi görmüştür [7].

HRR ve THR değerleri de FR-IFR-30 ve FR-IFR-25 bileşiklerinde ağırlıkça %3 SP kili ilavesiyle 441,81 ve 460,24 kW/m<sup>2</sup> ve 34,73 ve 35,01 MJ/m<sup>2</sup>'ye önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Bu sonuçlar, SP kilinin IFR'lerle yanma üzerinde sinerjik bir etki yarattığını göstermektedir. Ek olarak, FR-ATH-60'ın TTI'si, POE'nin TTI'sine kıyasla 29 saniyeden 44 saniyeye önemli ölçüde iyileştirildi. Özellikle, FR-IFR-30 ve FR-IFR-25'in TTI'leri, şaşırtıcı şekilde POE'nin TTI'sinden daha düşük sırasıyla 20 ve 22 saniye olarak belirlenmiştir. Bu bileşiklere SP kili ilavesi, TTI değerlerini sırasıyla 20 ila 24 ve 22 ila 23 saniye geliştirmiş olsa da, bu sonuçlar yine de saf POE'nin TTI'sinden daha düşüktür. TTI'nin azaltılması, alev geciktirici katkı maddelerinin dahil edilmesinin, daha önce bildirildiği gibi poliolefinlerin hızlı ayrışmasına neden olan bir kömür tabakası oluşumu nedeniyle numunenin yüzey sıcaklığında hızlı bir artışa yol açtığını göstermektedir [42].

IFR'lerin eklenmesi, alev geciktirici malzemeler için diğer önemli parametreler olan SPR ve TSP değerlerini de önemli ölçüde artırmıştı. Bunun nedeni, duman verimlerinde artışa yol açan bileşiklerdeki ara maddelerin ayrışması olabilir. Ancak, SP kili ilavesi, SPR ve TSP değerleri ile birlikte duman salınımını önemli ölçüde azaltmıştır [15].



Şekil 4.3. POE, FR-ATH-60, FR-IFR-60, FR-IFR-25, FR-IFR-25-SP3, FR-IFR-30 and FR-IFR-30-SP3 'ün HRR (a), THR (b), SPR (c) ve TSP (d) diyagramları

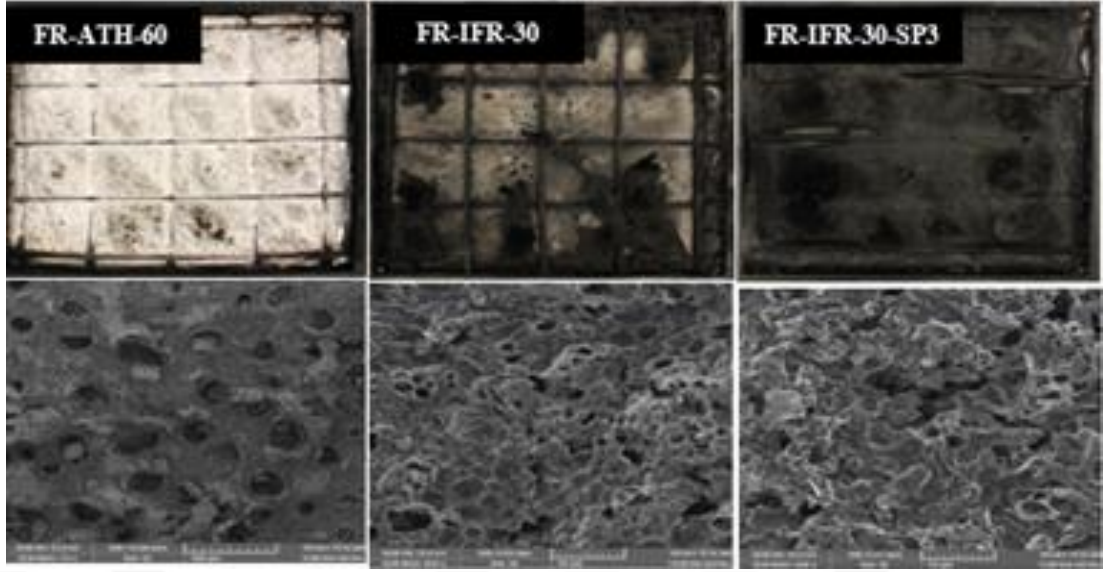
Tablo 4.4. Seçilmiş bileşimlerin konik kalorimetri dataları

| Malzeme       | TT (s) | Maksimum HRR<br>(Kw/m <sup>2</sup> ) | THR<br>(MJ/m <sup>2</sup> ) | SPR<br>(m <sup>2</sup> /s) | TSP<br>(m <sup>2</sup> ) |
|---------------|--------|--------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| POE           | 29     | 1025,28                              | 49,04                       | 0,0102                     | 2,7                      |
| FR-ATH-60     | 44     | 317,84                               | 34,17                       | 0,0043                     | 2,1                      |
| FR-IFR-30     | 20     | 545,76                               | 35,41                       | 0,0339                     | 9,5                      |
| FR-IFR-25     | 22     | 629,96                               | 36,68                       | 0,0366                     | 10,2                     |
| FR-IFR-30-SP3 | 24     | 441,81                               | 34,73                       | 0,0249                     | 6,9                      |
| FR-IFR-25-SP3 | 23     | 460,24                               | 35,01                       | 0,0283                     | 7,9                      |

TT: Time to Ignition, HRR: Heat Release Rate, Isı Salım Hızı, THR : Total Heat Release, Toplam Isı Salınımı, SPR : Smoke Production Rate, Duman Üretim Hızı, TSP : Total Smoke Production, Toplam Duman Miktarı

#### 4.4. Konik Kalorimetri Sonrası Kalıntı Yüzey Analizi

Konik kalorimetre testlerinden sonra FR-ATH-60, FR-IFR-30 ve FR-IFR-30-SP3'ün kömür kalıntılarının morfolojisi daha fazla araştırılmış ve kalan kömürlerin dijital fotoğrafları Şekil 4.4'te sunulmuştur. Numunelerin dijital görüntülerinden yanmazlık katkı maddelerinin yanma sonrası bileşimlerin kalıntılara doğrudan etki ettiği açıkça görülmektedir. FR-ATH-60 örneği, kabarık kalıntının beyaz rengiyle belirgin bir kömürleşmeye sahip etkili bir inorganik bir bariyerdir. Öte yandan, FR-IFR-30 kalıntısı, yüzeylerinde çeşitli çatlaklar ve delikler bulunan genişletilmiş petek benzeri bir yapı sunmuştur. Yüksek sıcaklıklarda, ortaya çıkan kömür tabakaları çok fazla kompakt bir yapıda değildir ve ısı yalıtım bariyeri olarak hareket etmeleri için daha az mukavemete sahip olmaları gerekmektedir [39].



Şekil 4.4. FR-ATH-60, FR-IFR-30 ve FR-IFR-30-SP3 konik kalorimetri sonrası dijital ve SEM görüntüleri

Bu problemin üstesinden gelmek için, formülasyonlara damlama önleyici bir ajan olarak SP kili dahil edilmiştir. FR-IFR-30 ile karşılaştırıldığında, FR-IFR-30-SP3 numunesi, yüzeylerinde daha az çatlak ve delik bulunan daha pürüzsüz ve daha kompakt bir karbonlu kalıntısı sunmuştur. Bu durum, SP kil ilavesinin yanma hızını düşürmesi, yüzeydeki ısı ve kütle transferini sınırlandırması ve malzeme için daha fazla termal stabilite sağlaması ile açıklanabilir.

Sonuç olarak, IFR katkı maddesi olarak SP nanokil ve APP/PER'in POE/LLDPE bazlı bileşiklerin mekanik, termal, alev geciktirici ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi sistematik olarak araştırılmıştır. Farklı SP ve IFR yüklemelerine sahip bileşimlerin fiziksel özellikleri, alev geciktirici katkı maddesi olarak ağırlıkça %60 ATH içeren referans bileşik ile karşılaştırılmıştır. IFR oranının %40'tan %25'e düşürülmesi, bileşiklerin LOI değerlerini %31'den %26'ya düşürmesine rağmen, ST<sub>8</sub> tipi kablo standardının gerekliliklerini karşılayan çekme mukavemeti ve kopma uzaması gibi mekanik özellikleri iyileştirmiştir. Ayrıca, %3 yükleme ile damlama önleyici bir ajan olarak organo-modifiye SP nanokil ilavesi, elde edilen bileşiklerin sadece LOI değerlerini değil, aynı zamanda mekanik özelliklerini de geliştirmiştir. Kil plakalarının aglomerasyonu nedeniyle, %5 yükleme ile yüksek SP nanokilde hedeflenen bileşiklerin LOI ve mekanik özellikleri azaldığı gözlenmiştir. IFR konsantrasyonunu artırarak, elde edilen bileşikler, SP nanokil yokluğunda veya varlığında T5, T50% ve Tmax değerleri ve kömür kalıntı verimleri dahil olmak üzere biraz daha iyi termal özellikler sergilemiştir. Isı salım hızı ve toplam ısı salım değerleri, hem IFR hem de SP nanokil eklenmesiyle önemli ölçüde iyileştirilirken, bileşiklerin TTI, SPR ve TSP değerleri, saf POE ile karşılaştırıldığında düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlar, önceki literatür çalışmaları tarafından doğrulanmış ve alev geciktirici katkı maddelerinin daha erken bozunmasının numunenin yüzey sıcaklığında hızlı bir artışa neden olduğu şeklinde açıklanmıştır. SP nanokil ilavesi sadece TTI, SPR ve TSP değerlerini iyileştirmekle kalmamış, aynı zamanda yanma hızını azaltarak, SEM analizi ile yüzeyleri teyit edilen bileşimlerin daha az çatlak ve delik ile daha pürüzsüz ve daha kompakt bir karbonlu kalıntı ile yüzeylerindeki ısı ve kütle transferini sınırlandırdığı gözlenmiştir. Genel olarak, IFR katkı maddeleri ile birlikte organo-modifiye SP nanokilin ek bir sinerjik etkisi, halojensiz alev geciktirici kabloların dış kılıf bileşiklerinin imalatında değerlendirmeye ve alternatif olamaya açıktır.

## KAYNAKLAR

## KAYNAKLAR

- [1] A.S. Mohite, Y.D. Rajpurkar, A.P. More, Bridging the gap between rubbers and plastics: a review on thermoplastic polyolefin elastomers, *Polymer Bulletin* (2021) 1-35.
- [2] Khosravi A, Fereidoon A, Khorasani MM, Saeb MR (2022) Experimental and theoretical mechanical behavior of compatibilized polylactic acid/polyolefin elastomer blends for potential packaging applications. *Iran. Polym. J.* 31:651-663.
- [3] Chum PS, Swogger KW (2008) Olefin polymer technologies—History and recent progress at The Dow Chemical Company. *Prog. Polym. Sci.* 33:797-819
- [4] Weil ED, Zhu W, Patel N, Mukhopadhyay SM (1996) A systems approach to flame retardancy and comments on modes of action. *Polym. Degrad. Stab.* 54:125-136.
- [5] Morgan AB, Gilman JW (2013) An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire Mater.* 37:259-279.
- [6] Heinz M, Callsen C, Stöcklein W, Altstädt V, Ruckdäschel H (2022) Halogen-free flame-retardant cable compounds: Influence of magnesium-di-hydroxide filler and coupling agent on EVA/LLDPE blend system morphology. *Polym. Eng. Sci.* 62:461-471.
- [7] Li S, Li B (2011) Effect of elastomer on flame retardancy, thermal degradation, and mechanical properties of intumescent flame-retardant polyethylene. *J. Elastomers Plast.* DOI : 10.1177/009524431139863
- [8] Li Y, Qi L, Liu Y, Qiao J, Wang M, Liu X, Li S (2022) Recent advances in halogen-free flame retardants for polyolefin cable sheath materials. *Polymers.* 14:2876.
- [9] Vangrevelinghe M, Le Nouvel L, Pesenti C, Sonnier R, Ferry L, Gesta E, Lagrève C (2022) A method to quantitatively assess the modes-of-action of flame-retardants. *Polym. Degrad. Stab.* 195:109767.
- [10] Hollingbery LA, Hull TR (2010) The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite—A review. *Polym. Degrad. Stab.* 95:2213-2225.
- [11] Meucci M, Haveriku S, Badalassi M, Cardelli C, Ruggeri G, Pucci A (2022) Effect of polyolefin elastomers' characteristics and natural magnesium hydroxide content on the properties of halogen-free flame-retardant polyolefin composites. *Micro.* 2:164-182.

- [12] Mu Jj, Zhou R, Liu C, Su T (2021) Synergistic effect of intumescent flame retardant and zinc borate on linear low-density polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* 61:2820-2830.
- [13] Doğan M, Yılmaz A, Bayramlı E (2010) Synergistic effect of boron containing substances on flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites, *Polym. Degrad. Stab.* 2010.07.033.
- [14] Liu Y, Zhao J, Deng C-L, Chen L, Wang D-Y, Wang Y-Z (2011) Flame-retardant effect of sepiolite on an intumescent flame-retardant polypropylene system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50:2047-2054
- [15] Pappalardo S, Russo P, Acierno D, Rabe S, Schartel B (2016) The synergistic effect of organically modified sepiolite in intumescent flame retardant polypropylene. *Eur. Polym. J.* 76:196-207.
- [16] Li S, Yuan H, Yu T, Yuan W, Ren J (2009) Flame-retardancy and anti-dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly (lactic acid). *Polym. Adv. Technol.* 20:1114-1120.
- [17] Dittrich B, Wartig K-A, Hofmann D, Mülhaupt R, Schartel B (2013) Flame retardancy through carbon nanomaterials: carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* 98:1495-1505.
- [18] Paszkiewicz S, Irska I, Taraghi I, Piesowicz E, Sieminski J, Zawisza K, Pypeć K, Dobrzynska R, Terelak-Tymczyna A, Stateczny K (2021) Halloysite nanotubes and silane-Treated alumina trihydrate hybrid flame retardant system for high-performance cable insulation. *Polymers* 13:2134.
- [19] Dana M, Zohuri GH, Asadi S (2019) Improvement in volume resistivity and morphology of a blend of polyolefin elastomer with linear low-density polyethylene. *Iran. Polym. J.* 28:587-595.
- [20] Kabloların Yangın Performansının Önemi ve Ürün Güvenliği ,Yazı Dizisi-1, Zekeriya Şirin, Türk Prysmia Kablo Sistemleri A.Ş.
- [21] Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Dubois, P. 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials science and engineering, Reports*, 63(3), 100-125.
- [22] N NicDae'id, University of Strathclyde, Glasgow, UK, Chemistry of Fire E Stauffer, Commissariat d'Identification judiciaire, *Police Cantonale Fribourg*, Fribourg, Switzerland.
- [23] Gao, M., Wu, W., Yan, Y. 2009. Thermal degradation and flame retardancy of epoxy resins containing intumescent flame retardant. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 95(2), 605-608
- [24] Moyst H, Hiltz J, Underhill RS (2007) A Discussion of polymeric materials for fire-safe naval applications 17:341-348, DOI:10.13140/RG.2.1.2749.4560

- [25] Markarian J, (2002) Additives in the north american electrical and electronics market, *Plastics Additives and Compounding* 4(9):12-15, DOI:10.1016/S1464-391X(02)80136-2.
- [26] Ko K,hlgrüber, Bierdel M, Rust H, (2022) Plastics compounding and polymer processing, DOI:10.1016/C2020-0-01633-6,2022.
- [27] Kaya F, (2005) Ana hatlarıyla plastikler ve katkı maddeleri, Birsen Yayınevi, ISBN : 975-511-416-5.
- [28] Chokshi R, Zia H. Hot-melt extrusion technique: A Review. *Iran J Pharm Res.* 2004;3(1):e127989. doi: 10.22037/ijpr.2010.290.
- [29] Koçak A, 2018. Polymer extrusion experimental report, DOI:10.13140/RG.2.2.27553.30560.
- [30] Bidsorkhi C, H, Soheilmoghaddam M, Pour R, Adelnia H, Mohamad Z,(2014) Mechanical, thermal and flammability properties of ethylene- vinyl acetate (EVA)/sepiolite nanocomposites,
- [31] E. Bilotti, H. R. Fischer,,T. Peijs (2006) Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, DOI:10.1002/app.25395.
- [32] Demir H, Arkış E, Balköse D, Ülkü S (2005) Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives. *Polym. Degrad. Stab.* 89:478-483
- [33] Weil ED, Levchik SV (2008) Flame retardants in commercial use or development for polyolefins. *J. Fire Sci.* 26:5-43.
- [34] Standart IEC (2021) Power cables with extruded insulation and their accessories for rated voltages from 1 kV (Um = 1,2 kV) up to 30 kV (Um = 36 kV) - Part 1: Cables for rated voltages of 1 kV (Um = 1,2 kV) and 3 kV (Um = 3,6 kV). IEC-60502-1, Geneva, Switzerland.
- [35] Lu S-Y, Hamerton I (2002) Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog. Polym. Sci.* 27:1661-1712
- [36] Cullis CF, Hirschler MM (1984) Char formation from polyolefins. Correlations with low-temperature oxygen uptake and with flammability in the presence of metal halogen systems. *Eur. Polym. J.* 20:53-60.
- [37] Khan ZI, Habib U, Mohamad ZB, Rahmat ARB, Abdullah NASB (2022) Mechanical and thermal properties of sepiolite strengthened thermoplastic polymer nanocomposites: a comprehensive review. *Alexandria Eng. J.* 61:975-990.
- [38] Hu X, Luo Y, Liu W, Sun Z (2022) Synergistic interaction between inorganic layered materials and intumescent fire retardants for advanced fire protection. *Carbon* 187:290-301.

- [39] Wang W, Peng Y, Zammarano M, Zhang W, Li J (2017) Effect of ammonium polyphosphate to aluminum hydroxide mass ratio on the properties of wood-flour/polypropylene composites. *Polymers* 9:615.
- [40] Ejaz M, Azad MM, Afaq SK, Song J-i (2022) Synergistic effect of aluminum trihydrate and zirconium hydroxide nanoparticles on mechanical properties, flammability, and thermal degradation of polyester/jute fiber composite. *Cellulose* 29:1775-1790.
- [41] Doğan M, Bayramlı E (2011) Synergistic effect of boron containing substances on flame retardancy and thermal stability of clay containing intumescent polypropylene nanoclay composites. *Polym. Adv. Technol.* 22:1628-1632.
- [42] Kaynak E, Ureyen ME, Koparal AS (2017) Thermal characterization and flammability of polypropylene containing sepiolite-APP combinations. *The Journal e-Polymers*, DOI : 10.1515/epoly-2016-0275

## ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Bursa’da tamamladı. 2004 yılında girdiği Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu. 2010 yılında girdiği Polimer Mühendisliği Yüksek Lisans eğitimini 2013 yılında tamamladı. 2013 yılından beri Yalova Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği bölümünde doktora eğitimine ve 2011 yılında başladığı özel sektör yolculuğuna Türk Prysmian Kablo Sistemleri A.Ş’de Malzeme Teknolojileri müdürü olarak devam etmektedir.

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Albayrak Hacıoglu Ö, Tasdelen M. A, (2022) The Synergistic Effect of Organically Modified Sepiolite Clay in Intumescent Flame Retardant Polyolefin Elastomer-based Cable Outer Sheath Compounds, *Iranian Polymer Journal*, accepted.

## DİĞER YAYIN VE ESERLER

Albayrak Ö, Şen S, Çaylı G, Ortaç B, (2013) Bio-Based Polymer Nanocomposites Based on Layered Silicates Having A Reactive and Renewable Intercalant *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.39391.