



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



HALLOYSİT İÇEREN POLİMERİK KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

PİROZ KAVAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç.Dr. Hatice BİRTANE

EŞ-DANIŞMAN

Doç.Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL

İSTANBUL, 2025



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



HALLOYSİT İÇEREN POLİMERİK KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

PİROZ KAVAK
520822605

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Doç.Dr. Hatice BİRTANE

EŞ-DANIŞMAN
Doç.Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL

İSTANBUL, 2025

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, planlanmasında ve yürütülmesinde desteğini ve ilgisini esirgemeyen, yardıma ihtiyaç duyduğum her an değerli vaktini ayırarak yol gösteren, günlük hayata ve akademik hayata dair bilgi ve tecrübelerini aktaran gerek tez gerek tez dışı konularda bütün samimiyetiyle göstermiş olduğu yakın ilgi ve desteğinden dolayı kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Hatice BİRTANE'ye,

Güler yüzü ve sabrıyla ve tüm yoğunluğuna rağmen değerli vaktini ayırarak destek olan, bilgi ve tecrübelerini aktararak yol gösteren, kıymetli eş danışman hocam Doç. Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL'e,

Gerek laboratuvar çalışması sırasında gerek tez hazırlık sürecinde bilgi ve tecrübelerini paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI'ya,

Maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim anneciğime,

Tüm olumsuzluklara rağmen hayatın yaşanmaya değer olduğunu hatırlatan sevgili kardeşim Roni'ye,

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

İçindekiler	
TEŞEKKÜR	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
SEMBOLLER	v
KISALTMALAR	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer	3
1.2. Polimerlerin Yanması	5
1.3. Alev Geciktiricilerin Önemi	6
1.4 Alev Geciktiricilerin Ortaya Çıkışı	8
1.5 Alev Geciktirme Mekanizması ve Teorileri	10
1.6 Alev Geciktiricilerin Kaplama Olarak Uygulama Teknolojileri	12
1.6.1 Plazma teknolojisi	12
1.6.2 Ultraviyole (UV) sertleştirme teknolojisi	12
1.6. 3. Sol-Jel teknolojisi	13
1.7 Alev Geciktiricilerin Sınıflandırılması	14
1.7.1 Halojen esaslı alev geciktiriciler	14
1.7.2 Fosfor esaslı alev geciktiriciler	16
1.7.3 Azot esaslı alev geciktiriciler	18
1.7.4 İntümesans alev geciktiriciler	19
1.7.5 Mineral alev geciktiriciler	20
1.7.6 İnorganik esaslı alev geciktiriciler	21
1.7.7 Polimer matrisli alev geciktiriciler	22
1.8. Nanomalzemeler ve Halloysit	25
1.9 Halloysit Nanotüplerin Yapısı ve Özellikleri	26
1.10 Halloysit Nanotüplerin Yüzey Modifikasyonu	28
1.10.1. Dış yüzey modifikasyonu	28
1.11 Yüzey Modifiye Halloysit Nanotüplerin Uygulamaları	33
1.12. HNT'lerin Alev Geciktirme Üzerine Etkisi	34
1.13. 9,10-Dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO) ve Kullanım Alanları	35
1.14. DOPO'nun Reaktivitesi	36
1.15. DOPO'nun Alev Geciktirme Mekanizması ve Sinerjistik Etkisi	37

2. LİTERATÜR TARAMASI.....	38
3. MATERYAL VE METOD	43
3.1. Materyal	43
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	43
3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler	45
3.2. Metod	47
3.2.1. DOPO-VTS Sentezi.....	47
3.2.2. HNT'nin DOPO-VTS ile modifiye edilmesi.....	48
3.2.3. UV-kürlenebilir kompozit filmlerin azırlanması	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
4.1. FTIR Spektrumu	50
4.2. Kompozit Filmlerin Temas Açısı Testleri	51
4.3. Kompozit Filmlerin % UV-Geçirgenlik Testi Sonuçları	53
4.4. XPS karakterizasyonu	54
4.5. TGA	55
4.6. Kompozit Filmlerin LOI Testleri	57
4.7. Kompozit filmlerin SEM sonuçları.....	58
4.8. Mekanik Test Sonuçları	60
5. SONUÇ	63
KAYNAKÇA	65
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ÖZET

HALLOYSİT İÇEREN POLİMERİK KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Günlük hayatımızın hemen hemen her alanında kullandığımız polimerik malzemeler bize büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Ancak karbon esaslı yapılarından dolayı, kolayca alev alabilmektedirler. Polimerik malzemelerden kaynaklanan yangınlar doğrudan insan hayatını tehdit etmekle birlikte yangın sırasında toksik gaz salınımına neden olurlar. Can kayıplarının önemli bir kısmına bu toksik gazlar sebep olur. Ayrıca bu yangınlar doğaya ve ekosisteme telafisi olmayacak şekilde hasar verebilmektedir. Bu durum polimerlerin kullanım alanını sınırlamaktadır.

Son yıllarda çalışma alanı büyüyen alev geciktirici teknolojiler sayesinde polimerik malzemeler yangınlara karşı daha dirençli olabilmektedirler. Alev geciktirici teknolojiler, kimi zaman malzemelerin alev almasını önleyerek kimi zaman da başlamış bir yangının yayılmasını engelleyerek birçok tehlikeyi önler. Ancak alev geciktiriciler de kimyasal yapılarından dolayı malzemeyi yangına karşı korurken, çevrede birikime veya yangın sırasında toksik gaz salınımına neden olabilmektedirler. Bu nedenle bilimsel çalışmalar çevreye minimum düzeyde zarar verecek, doğa dostu alev geciktirici teknolojilerin geliştirilmesine yoğunlaşmıştır.

Çalışmamızda çevre dostu yeni bir alev geciktirici polimerik kaplama hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak fosfor esaslı 9,10-Dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO) ve Viniltrimetoksisilan (VTS) ile halloysit modifiye edilmiştir. Daha sonra UV kürleme işlemi kullanılarak polimerleşme reaksiyonu ile bir kaplama malzemesi elde edilmiştir. Farklı miktarlarda HNT-DOPO-VTS ile hazırlanan ve UV kürleme işlemi uygulanan kompozit filmlere FTIR, temas açısı, UV geçirgenlik, TGA, LOI, SEM ve mekanik testler uygulandı. Kompozit filmlerin hidrofobikliği HNT-DOPO-VTS miktarının artmasıyla artış göstermiş, en yüksek temas açısı 86,9° olarak ölçülmüştür. Hazırlanan filmlerin termal analiz sonuçlarına bakıldığında HNT-DOPO-VTS miktarının artmasıyla kompozit filmlerin termal özelliklerinin iyileştiği ve kül miktarında artış sağlandığı görülmüştür. LOI testi sonuçları, HNT-DOPO-VTS kombinasyonunun alev geciktirme özelliklerine de olumlu katkı sağladığını göstermiştir. HNT-DOPO-VTS içermeyen Fm-HNT0 filminin LOI değeri 24,4 iken en yüksek miktarda HNT-DOPO-VTS (%10) içeren filmin LOI değeri 29,4 olarak ölçülmüştür.

ABSTRACT

PREPARATION OF POLYMERIC COATINGS CONTAINING HALLOYSITE AND INVESTIGATION OF THEIR FLAME RETARDANT PROPERTIES

Polymeric materials, which we use in almost every aspect of our daily lives, provide great convenience. However, due to their carbon-based structures, they can easily catch fire. Fires caused by polymeric materials not only pose a direct threat to human life but also lead to the release of toxic gases during combustion. A significant portion of fatalities in such fires is caused by these toxic gases. In addition, these fires can cause irreparable damage to nature and the ecosystem. This limits the areas of application for polymers.

In recent years, thanks to the expanding field of flame retardant technologies, polymeric materials have become more resistant to fire. Flame retardant technologies help prevent various hazards by either inhibiting ignition or slowing down the spread of an ongoing fire. However, due to their chemical structures, flame retardants can accumulate in the environment or release toxic gases during fires while protecting the material. Therefore, scientific research has focused on developing environmentally friendly flame retardant technologies that cause minimal harm to nature.

In our study, the aim was to prepare a new environmentally friendly flame retardant polymeric coating. For this purpose, halloysite was first modified with phosphorus-based 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and VTS. Then, using a UV curing process, a coating material was obtained through a polymerization reaction. Composite films prepared with different amounts of HNT-DOPO-VTS and cured via UV treatment were subjected to FTIR, contact angle, UV transmittance, TGA, LOI, SEM, and mechanical tests. The hydrophobicity of the composite films increased with the amount of HNT-DOPO-VTS, and the highest contact angle was measured as 86,9°. According to the thermal analysis results of the prepared films, increasing the amount of HNT-DOPO-VTS improved the thermal properties of the composite films and increased the residue amount. LOI test results also showed that the HNT-DOPO-VTS combination contributed positively to flame retardancy. While the LOI value of the film without HNT-DOPO-VTS (Fm-HNT0) was measured as 24.4, the LOI value of Fm-HNT10, which contained the highest amount (10%) of HNT-DOPO-VTS, was measured as 29.4.

SEMBOLLER

kcal : Kilokalori

°C : Santigrat

kJ : Kilojoule

kg : Kilogram

nm : Nanometre

µm : Mikrometre

mm : Milimetre

mV : Milivolt

GPa : Gigapaskal

eV : Elektrovolt

KISALTMALAR

CO	: Karbon monoksit
NIST	: Ulusal Standartlar Bürosu
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
EVA	: Etilen-vinil-asetat
PA	: Poliamid
PBT	: Polibütlen tereftalat
PET	: Polietilen tereftalat
HIPS	: Darbe dayanımlı polistiren
ABS	: Akrilonitril-bütadien-stiren
PC	: Polikarbonat
PPO	: Polifenilenoksit
PP	: Polipropilen
UV	: Ultraviyole
DOPO	: 9,10-dihidro-9-oksa-10-10-fosfanentren-10-oksit
ATH	: Alüminyum trihidroksit
HCl	: Hidroklorik asit
MDH	: Magnezyum dihidroksit
HNT	: Halysit nanotüp
APTES	: 3-aminopropiltrietoksisilan
MPTS	: Merkaptopropiltrietoksisilan
AzPTES	: 3-azidopropiltrietoksisilan
CPTS	: Kloropropiltrimetoksisilan
LSPR	: Lokalize yüzey plazman rezonans
NP	: Nanoparçacık

EP	: Epoksi reçine
OMMT	: Organik montmorillonit
PN-DOPO	: Fenil köprülü-DOPO
TGA	: Termogravimetrik analiz
LOI	: Sınırlayıcı oksijen indeksi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
PHRR	: Tepe ısı yayma oranı
AHRR	: Ortalama ısı yayma oranı
MLR	: Isı yayma oranı
VTs	: Viniltrimetoksisilan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Polimer oluşumu.....	3
Şekil 1.2. Polimerlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 1.3. Polimerlerin kullanım alanları.....	5
Şekil 1.4. Alev geciktiricilerin alevlerden kaçış süresi üzerine etkisi	7
Şekil 1.5. Dünya üzerinde alev geciktirici tüketimi ..Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 1.6. Yanma mekanizması	12
Şekil 1.7. UV kaplama prosesi.	13
Şekil 1.8. Sol-jel teknolojisi	13
Şekil 1.9. Brom esaslı alev geciktiricilerin kimyasal yapısı.....	13
Şekil 1.10. Bazı fosfor esaslı alev geciktiricilerin kimyasal yapısı	17
Şekil 1.11. Şişen kömür	19
Şekil 1.12. Doğal ve el yapımı nanokompozit malzemeler	23
Şekil 1.13. Polimer kompozitler için alev geciktirici mekanizma.....	24
Şekil 1.14. Nanomalzemeler ve özellikleri.....	25
Şekil 1.15. Halloysit nanotüplerin kullanım alanları	26
Şekil 1.16. Son 20 yılda halloysit ile ilgili yapılan çalışmalar	27
Şekil 1.17. Halloysit yapısı.....	28
Şekil 1.18. HNT yüzeyinin NaOH ile aşındırma mekanizması.....	29
Şekil 1.19. Polisakkaritler kullanılarak HNT dış yüzeyinin modifiye edilmesi	30
Şekil 1.20. HNT yüzeyinde organosilan ajanın şematik gösterimi	31
Şekil 1.21. HNT dış yüzeyinin nanoparçacık aracılığıyla modifikasyonu	33
Şekil 1.22. Yüzey modifiye edilen HNT uygulamaları	34
Şekil 1.23. Sentetik DOPO eldesi.....	35
Şekil 1.24. DOPO içeren alev geciktirici bileşenlerin kullanım uygulamaları.....	36
Şekil 1.25. DOPO'nun tautomerik dengesi	36
Şekil 3.1. HNT	43
Şekil 3.2. DOPO	44
Şekil 3.3.VTS.....	44
Şekil 3.4. AÜAR.....	44
Şekil 3.5. HEMA	44

Şekil 3.6. Tripropilen glikol diakrilat	45
Şekil 3.7. (1-Hidroksisikloheksil)mesitil keton	45
Şekil 3.8. DOPO-VTS reaksiyonu	48
Şekil 3.9. HNT'nin DOPO-VTS modifikasyonu	48
Şekil 3.10. Kompozit filmlerin hazırlık şeması	49
Şekil 4.1. HNT, DOPO ve HNT-DOPO-VTS'lerin FTIR spektrumları	50
Şekil 4.2. Kompozit filmlerin FTIR sonuçları	51
Şekil 4.3. Kompozit filmlerin temas açısı değerleri	52
Şekil 4.4. Kompozit filmlerin yüzey enerji değerleri	53
Şekil 4.5. Kompozit filmlerin görünüşleri	53
Şekil 4.6. Kompozit filmlerin % UV-geçirgenlikleri	54
Şekil 4.7. HNT-DOPO-VTS'nin XPS sonuçları	55
Şekil 4.8. Kompozit filmlerin TGA eğrileri	56
Şekil 4.9. Kompozit filmlerin DTG eğrileri	57
Şekil 4.10. Kompozit filmlerin SEM görüntüleri	59
Şekil 4.11. Kompozit filmlerin Kuvvet-Uzama grafiği	62

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Alev geciktiricilerin günümüz uygulama alanları.....	9
Tablo 1.2. Alev geciktirici olarak kullanılan melamin türevleri ve kullanım alanları.	18
Tablo 3.1. UV-kürlenebilir kompozit filmlerin formülasyonları.....	49
Tablo 4.1. Kompozit filmlerin temas açısı ve serbest yüzey enerji değerleri	Hata!
Yer işareti tanımlanmamış.	2
Tablo 4.2. Kompozit filmlerin termal özellikleri	57
Tablo 4.3. Kompozit filmlerin LOI değerleri	58



1. GİRİŞ

Geçmişten günümüze polimerler, üstün mekanik ve kolay işleme özelliklerinden dolayı ambalaj, inşaat, askeriye, ulaşım ve elektrik endüstrisi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak karbon esaslı yapılarından dolayı yüksek oranda yanıcıdırlar. Polimerik malzemelerden kaynaklanan yangınlar, insan hayatı ve sağlığını tehdit etmekte, toplumsal ve ekonomik istikrarı olumsuz etkilemektedir. Bu tür yangınlar hızla büyümeleri ve yayılmaları yanında yüksek miktarda zehirli gaz salımına neden olmalarından dolayı büyük can ve mal kayıplarına neden olmaktadır. Bütün bu tehlikeleri en aza indirmek amacıyla bilim çevreleri, alev geciktirici teknolojilerin araştırılmasına ve geliştirilmesine yönelmişlerdir [1,2].

Polimer bilimindeki gelişmeler göstermiştir ki, farklı boyutlara sahip nanomalzemelerin polimer malzemelerle nanokompozitler oluşturmak için kullanılması polimerik malzemeye alev geciktirici özellik kazandırmasına ek olarak termal stabilite ve mekanik özelliklerin iyileştirmesine de katkı sağlamıştır [2,3].

Halloysit nanotüpler (HNT'ler), kaolin grubuna ait nanotübüler yapıda, alüminasilikat bileşimine sahip kil mineralleridir. Yüksek yüzey alanı, düşük maliyet, yüksek biyo uyumluluk ve doğal varlıkları nedeniyle biyolojik, çevresel ve katalitik birçok endüstriyel uygulamada katkı malzemesi olarak kullanılırlar. HNT'lerin iç ve dış yüzeyindeki alümina ve silika gruplarının varlığı, nanotüpün çeşitli fonksiyonel ajanlarla ara yüz etkileşimini artırarak yüzeye ek fonksiyonel gruplar eklenmesini sağlar. Hidrofilik yapıları, hidrofobik polimer matrisiyle pek uyumlu olmadığından, polimer matrisi içinde agregalar oluştururlar. Bu nedenle iç yüzeyde ve kenarlarda bulunan silanol ve alüminoller silan ajanları ile reaksiyona girerek HNT yüzeyinin hidrofobik özellik kazanmasını sağlar. Böylece yüzeyi modifiye edilen HNT'lerin polimer matrisiyle uyumu ve afinitesi artar. Yapılan çalışmalar modifiye HNT'lerin polimer matrisi içinde iyi dağılması sonucu polimer malzemenin termal kararlılığını artırdığını ve mekanik özelliklerinde iyileşme sağladığını göstermiştir. Ayrıca HNT'lerin nanotüp yapıları, yanıcı uçucu maddeleri yakalama veya tutmaya yardımcı olduğundan polimerin yüzeyinde ısı ve kütle taşıma süreçlerine karşı güçlü bir bariyer oluşturarak polimer malzemenin alev geciktirici özelliklerine de katkıda sağlar [3-5].

Alev geciktiriciler, polimerlerin yanıcılığını azaltmada, yanmayı geciktirerek veya bazı durumlarda tamamen önleyerek kritik rol oynar. Temelde yoğun faz ve gaz fazı olmak üzere iki mekanizmada çalışırlar. Geleneksel alev geciktiriciler, yüksek toksisite ve biyobirikim

nedeniyle insan sağlığı ve evre açısından riskler taşıırken, fosfor esaslı alev geciktiriciler sürdürülebilirlik ve yeşil kimya prensibi konusunda avantajlı konumdadır [6].

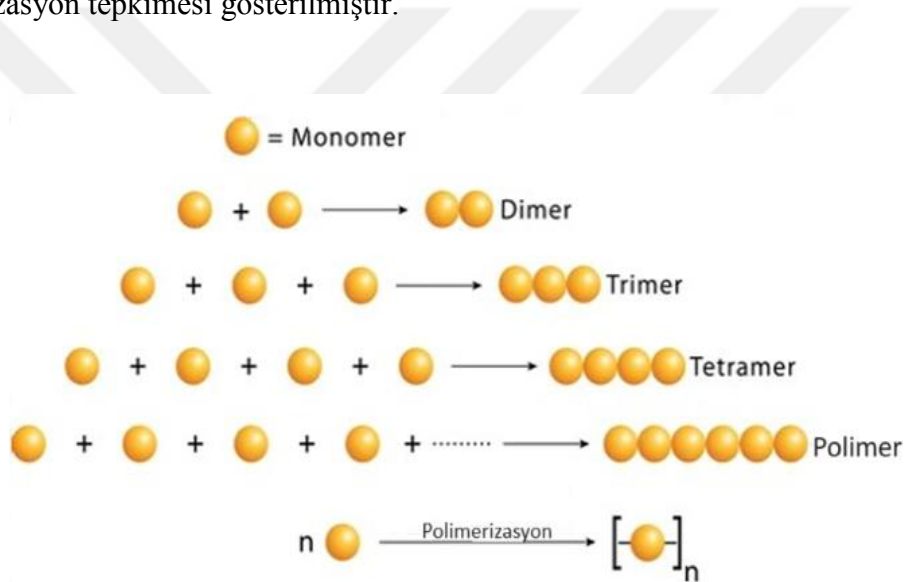
Bu grup alev geciktiriciler hem yoğun fazda hem de gaz fazında etkilidirler. Fosfor, yoğunlaştırılmış fazda kömürleşmeyi artırarak, şişme sağlayarak ya da inorganik cam oluşumu yoluyla etki ederken, gaz fazında alev inhibisyonu yoluyla etki eder. Fosfor esaslı alev geciktiricilerden biri olan ve üstün reaktivitesi, termal kararlılığı, oksidasyon direnci ve düşük ilave miktarları gibi avantajlarından dolayı kullanımı gün gittikçe yaygınlaşan DOPO (9,10-Dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit), büyük ilgi çekmektedir [7,8].

Literatür alışmaları grafen oksit, sepiolit, metal oksitler ve halloysit gibi organik veya inorganik ajanlarla birarada kullanılan DOPO'nun sinerjistik etki ile malzemelerin alev geciktirme kabiliyetine önemli oranda katkı sağladığını göstermiştir [9].

Çalışmamızda halloysit ve DOPO'nun sinerjistik etkisinden faydalanarak doğa dostu ve toksik gaz salınımı minimum seviyelerde olacak şekilde yeni bir alev geciktirici nanokompozit film malzeme eldesi amaçlandı. Bu doğrultuda ilk olarak DOPO-VTS sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra halloysit, DOPO-VTS ile modifiye edildi. Son aşamada ise modifiye halloysit ile hazırlanan polimerik nanokompozit filmlere UV kürleme işlemi uygulandı ve nanokompozit film malzemelerin alev geciktirici, termal ve mekanik özellikleri incelendi.

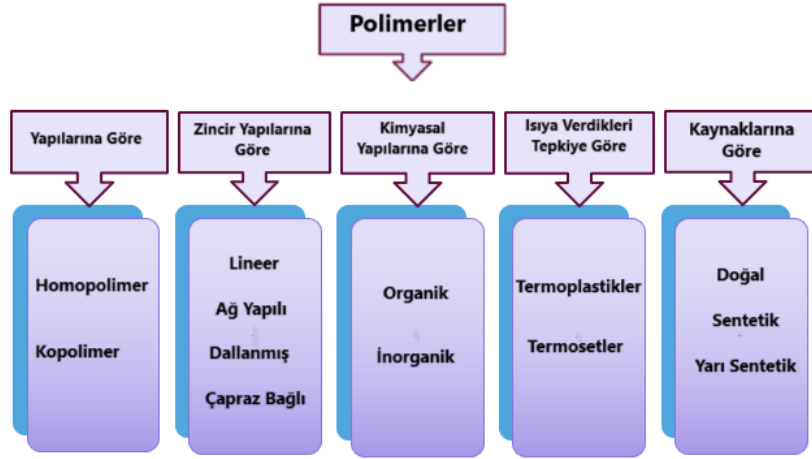
1.1. Polimer

İnsanlık tarihinin başlangıcına paralel olarak kehribar, doğal kauçuk, selüloz ve nişasta başta olmak üzere polimerik malzemelerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. 1920’lerde Alman kimyager Hermann Staudinger’in polimerizasyon kavramını ilk kez ortaya atmasıyla birlikte hızlı bir gelişme süreci başlamıştır. Kimyasal açıdan polimerler yüksek molekül ağırlıklı uzun zincirli yapılardır. Kelime kökeni olarak Yunanca olup ‘çok’ anlamına gelen ‘poli’ ve tekrar eden birimler anlamına gelen ‘mer’ kelimelerinden oluşur. Polimerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış küçük mol kütleli monomerlerden oluşurlar. Monomerler bir araya gelerek büyük mol kütleli makromolekülleri oluştururlar. Polimeri oluşturan monomerler aynı veya farklı türde olabilir. Aşağıda Şekil 1.1’de bir polimerizasyon tepkimesi gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Polimer oluşumu [10]

20. yy’ın başlamasıyla birlikte sentetik polimer malzemelerin üretimi ve gelişmesi sonucu bakalit ve naylon gibi muazzam ürünler elde edilmiştir. Bu gelişmeler polimeri günümüz ve gelecekte hem günlük hayatın hem de teknik kullanım alanlarının ayrılmaz bir parçası haline getirmiştir [11]. Şekil 1.2’de polimerlerin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 1.2 Polimerlerin sınıflandırılması

Tarihsel gelişim süreci içerisinde kullanımı devamlı olarak artan polimerler, sürekli olarak metalik malzemelere rakip olarak düşünülmüştür. Bunun başlıca nedenleri; polimerik malzemelerin nispeten ucuz ve hafif olması, kimyasallara karşı dirençli olması, kolay üretilebilirlikleri, ürün ve üretim türü çeşitlilikleri, geri dönüştürülebilir olmaları ve farklı özelliklerinin bir araya getirilerek yeni malzemeler oluşturulabilmeleridir. Bütün bu avantajlarının yanı sıra ısı ve elektrik iletkenlikleri düşüktür. Petrol bazlı olduklarından üretim maliyetlerinin yüksek olması, yüksek ısıya karşı dirençlerinin düşük olması, kolaylıkla yanmaları ve bu yanma sırasında zehirli gaz salınımına neden olmaları başlıca dezavantajlarıdır.

Polimerlerin birçok kullanım alanında ısıya maruz kalmaları sonucu oluşan baskı, polimerik malzemelerin bozulması ve çeşitli fiziksel özelliklerini kaybetmelerine neden olur. Bu durum malzemelerin ısı bozunma ve yanmaya karşı direncinin artırılması ve kullanım alanına göre mekanik ve fiziksel özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Isı ile kürlenebilen veya tekrar eriyebilen ve ısıtıldığında bozunmayan ve yanmayan türlerde üretilmeleri mümkündür. Başlıca kullanıldıkları alanlar plastikler, lifler (elyaf), köpük malzemeler, filmler, kaplamalar ve yapıştırıcılardır. Günlük hayatımızdaki kullanım alanları ise havacılık, deniz taşıtları, uzay sanayii, ambalaj sanayii, inşaat sektörü, tıp, kozmetik, gıda, otomotiv, spor malzemeleridir [11]. Şekil 1.3'te polimerlerin başlıca kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 1.3 Polimerlerin kullanım alanları [12]

1.2. Polimerlerin Yanması

Yangın güvenliği ve yanıcı maddelerin önlenmesi modern toplumda son derece önemli olmakla birlikte, küresel çapta halen büyük bir zorluktur. Sık sık yaşanan yangın felaketleri, çok sayıda can kaybına, telafi edilemez maddi hasarlara yol açmakta ve küresel çevre üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır [13].

Teknoloji, sanayi ve nüfus artışına paralel olarak artan enerji tüketimi sonucunda, yangın durumunda yangın riskleri ve buna bağlı olarak finansal ve maddi kayıplar artmaktadır. Yangınların sebeplerine, bölgelerine ve müdahale süresine bağlı olarak meydana gelen hasarlar değişkenlik göstermektedir. Yangın kaynaklı ölümlerin büyük bir kısmı, yangınlar sırasında meydana gelen ölümcül atmosferden kaynaklanır. Bazı yangınlarda ölçülen karbon monoksit (CO) gaz konsantrasyonları yaklaşık 4 dk içinde bilinç kaybına neden olabilecek 7500 ppm değerine kadar çıkabilmektedir. Benzer şekilde akut toksisite için de tahriş ediciler olarak hidrojen siyanür, hidrojen klorür ve akrolein yaralanmalarının en önemli sebebi yangından kaynaklanan ısıya maruz kalmaktır [14].

Dünya genelinde yangınlardan kaynaklı hemen hemen her yıl büyük can ve mal kayıpları yaşanmaktadır. Ülkemizde Türkiye İstatistik Kurumu'na göre, Türkiye'de 1988 ile 2008 yılları arasında 9,000'den fazla yangın meydana gelmiş ve bu yangınlar sonucunda 3,237 kişi hayatını kaybetmiştir. İstatistiklere göre her yıl Rusya, ABD, Avrupa ve Çin'de 12 milyonu aşan yangın meydana gelmekte ve bu yangınlar 166,000'den fazla insanın ölümüne

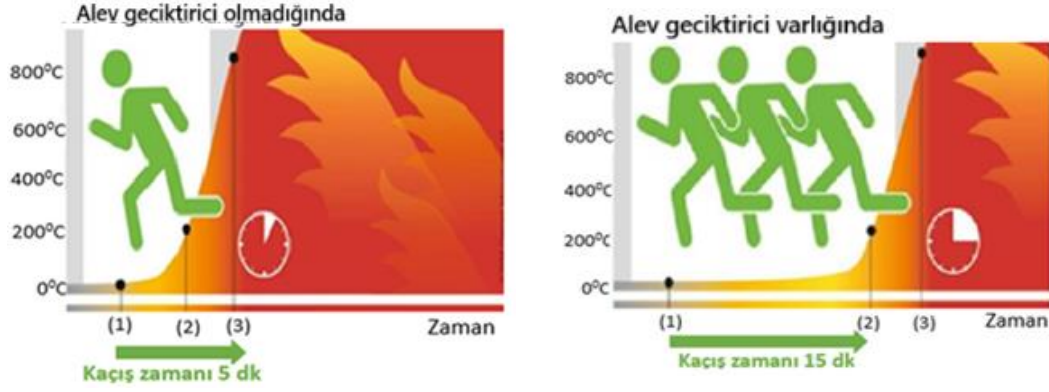
ve yüz binlercesinin çeşitli şekillerde yaralanmasına sebep olmaktadır. Dünya genelindeki yangın kayıplarını ve maddi hasarı doğrudan hesaplamak güç olsa da bazı ulusal verilere göre bu hasar 500 milyon dolar civarındadır. Bu miktar Avrupa ve Kuzey Amerika ülkelerinin yıllık gayri safi yurtiçi hasılasının yaklaşık %2-3'üdür. Almanya'da bu kayıp yaklaşık 6 milyar euro ve ABD'de 10 milyar dolardan fazladır. Ülkemizde ise yangının neden olduğu hasardan kaynaklı bu kayıp 2005 yılında 19,9 milyon dolar olarak hesaplanmıştır. Yakın tarihimizden bir örnek vermek gerekirse 2025 yılı Ocak ayında Bolu'da bir hotelde elektrik iç tesisatında kullanılan polimerin alev geciktirici özellikte olmamasından kaynaklı meydana gelen yangında 78 kişi hayatını kaybetmiş ve büyük oranda maddi hasar meydana gelmiştir [14-18].

Günlük hayatımızın hemen hemen her alanında kullanılan polimerik malzemeler, ahşap veya kumaş gibi yanıcı malzemeler yaygın kullanımlarından dolayı her an alev tehlikesine maruz kalmakta ve bu durum sürekli bir risk oluşturmaktadır. Yangınları önlemek, durdurmak veya hasarlarını en aza indirmek için sprinkler sistemleri, acil çıkış planları ve duman dedektörleri gibi mekanizmaların kullanımının artması sonucu yangınlarda meydana gelen can kayıpları ve maddi zararlarda büyük bir iyileşme sağlanmış olsa da doğa ve canlılar için yangınlar, hala ciddi bir sorun teşkil etmektedir.

1.3. Alev Geciktiricilerin Önemi

Alev geciktirici kullanımının önemi aşağıdaki gibi sıralanabilir:

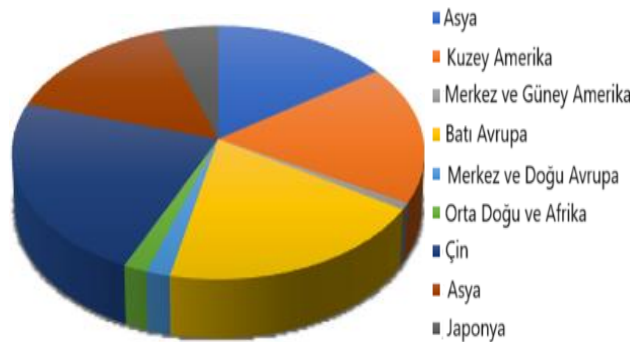
- Tutuşmayı önlemek,
- Yangınların yayılmasını geciktirmek,
- İnsanlara kaçma zamanı vermek için alevlerin yayılmasını geciktirmek (Alev geciktiricilerin kullanılması durumunda kaçma süresinin 15 kat daha uzun olabileceği tahmin edilmiş ve durumun hayatta kalma şansını artırdığı gözlemlenmiştir (Şekil 1.4),
- Hayatın korunması,
- Mal ve çevrenin korunması,
- Hava ve su kirliliğinin önlenmesi,
- Daha az bilinen uzun vadeli çevresel etkilerin önlenmesi.



Şekil 1.4 Alev geciktiricilerin alevlerden kaçış süresi üzerine etkisi [19]

Yangın tehlikesi bir malzemenin yangına anlamlı bir katkıda bulunma potansiyeli olarak tanımlanabilir. Alevlenebilirlik, söndürülme kolaylığı, yanma esnasında açığa çıkan ısı miktarı, ısı açığa çıkarma hızı, alev yayılması, duman karartma ve duman toksisitesi gibi faktörlerin bir çeşit kombinasyonu olarak düşünülse de aynı zamanda yangın senaryosu da önemli bir faktördür [14].

1988'de Ulusal Standartlar Bürosu'nda (NIST) yapılan bir çalışmada alev geciktirici içeren ve içermeyen plastiklerin karşılaştırıldığı bir dizi oda yanma testleri yapılmış; çalışmaya konu olan plastik malzemeler, baskılı devre kartları, iş makineleri, televizyon muhafazaları, kablolar ve döşemeli mobilyalardan oluşmaktadır. Sonuçlar, alev geciktirici içeren malzemelerin 15 kat daha fazla kaçış süresine izin verdiğini, %75 oranında daha az ısı salınımı sağladığını, büyük oranda daha az duman ve düşük toksik gaz konsantrasyonu sağlayarak yangınlardaki toksisitenin azaltıldığını göstermiştir. Şekil 1.5'te dünya üzerinde alev geciktirici tüketiminin bazı ülkelere göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 1.5 Dünya üzerinde alev geciktirici tüketimi [20]

Teknolojik uygulamalar (uzay, elektrik-elektronik, havacılık) ve günlük hayatımızın (tıp, kozmetik, giyim, mobilya, ulaşım vb.) birçok alanında kullandığımız veya yararlandığımız

kâğıt, ahşap, polimerler ve kompozitlerin önemli bir kısmının organik yapıda olmaları ve/veya kimyasal bileşimleri, onları alev almaya yatkın hale getirmektedir. Bazı malzemeler diğerlerinden çok daha kolay yanabilme karakteristiğine sahiptir. Ancak yeterli oksijen ve ısı koşulları sağlandığında kararlı formundaki grafitten elmasa tüm karbon bazlı malzemeler yanar. Nispeten daha düşük maliyet ve işlenebilirlik açısından üstün özelliklere sahip olmalarına karşın geniş bir karbon bazlı yanıcı malzeme grubuna dahil olan modern polimerik malzemeler, çoğu zaman pamuk, ahşap ve diğer selülozik malzemelerden çok daha yanıcıdır. Bu malzemelerin alev aldıkları takdirde yanma eğiliminde olup etrafındaki diğer nesneleri de tutuşturma potansiyeli yüksektir [14].

Yangın riskini ve tehlikesinin neden olduğu can kaybı ve maddi hasarı minimum seviyelere düşürmek adına alınacak tüm önlemlerin yanı sıra güvenli ve etkili alev geciktirici ve yanmayı önleyici malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi bilim dünyasının çok uzun süredir üzerinde çalışmaları yürüttüğü bir konudur.

1.4 Alev Geciktiricilerin Ortaya Çıkışı

Hayatımızın ve teknolojik uygulamaların hemen hemen her alanında kullandığımız polimerik malzemeler hafif olmaları, korozyona karşı dirençli olmaları ve kolay işlenebilirlikleri ile büyük kullanım kolaylığı sağlamaları yanında yapılarında karbon ve hidrojen bulundurduklarından yüksek miktarda yanıcı özellik barındırma dezavantajına sahiptirler. Bu nedenle alev aldıklarında kolayca yanabilir, etrafındaki diğer nesneleri tutuşturabilir ve çok ciddi can ve mal kaybına sebebiyet verebilirler.

Alev geciktiriciler ilk kez 2. Dünya Savaşı sırasında askeri ve sivil uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirilmiş ve ilk patentler 1950'li yıllarda alınmıştır. 1950 ve 1980 yılları arasında ABD ve Birleşik Krallık'ta pamuklu çocuk geceliklerinin yanıcılığından kaynaklanan risklerin fark edilmesiyle İngiltere'de Tuluat Giyim Yasası'nda iyileştirmelere gidilmesindeki temel amaç, bu risk nedeniyle çocuk ölüm ve yaralanmalarını en aza indirmektir [21]. 2009 yılında Bursa'da bir hastanede yüksek voltajla çalışan tomografi cihazlarının kablolarının tutuşması ile meydana gelen yangın, kablolarda kullanılan polimerin yeterli seviyede yangına direnememesinden kaynaklı, yoğun bakım ünitesi dahil tüm hastaneye yayılmıştır. Ayrıca kullanılan polimerlerin halojen esaslı olmasından dolayı yangın ile zehirli gazların da ortamda yayılması ile ölümcül zehirlenmelere neden olmuş ve facia 8 kişinin ölümüne ve birçok kişinin de yaralanmasına neden olmuştur. Bu olay bize günlük hayatımızın hemen hemen her alanında kullandığımız polimerik malzemelerin, alev

geciktirici teknolojilere hayati derecede ihtiyaç duyduğunun bir göstergesidir [22]. Alev geciktirici teknoloji kullanımının temelinde bu riskli durumları mümkün olan en az hasarla atlatmak düşüncesi vardır. Özellikle günümüzde alev geciktirici teknoloji alanı bilim dünyasında gittikçe artan oranlarda araştırma ve çalışmaların yoğunlaştığı bir alandır.

Alev geciktiriciler, fiziksel veya kimyasal etkileşim yoluyla özellikle küçük ateşleme kaynaklarından yangın çıkmasını engellemek veya gelişmekte olan bir yangının erken aşamalarında yayılmasını yavaşlatmak için kullanılır. Tamamen gelişmiş bir yangını durdurmaya yönelik değildirler, ancak ısı salınım hızını azaltabilirler [23]. İstenen yangın güvenliği seviyesine ulaşmak için eklenmesi gereken alev geciktirici miktarı, yüksek etkili alev geciktiriciler için %1'den daha az iken, inorganik dolgu maddeleri için %50 seviyelerindedir.

Alev geciktiriciler plastikler, köpük ve lif yalıtım malzemeleri, ahşap ürünler, yataklar, doğal ve sentetik tekstil ürünleri, elektrik-elektronik malzemeler ve ulaşım endüstrisinde kullanılırlar. (Yüzey kaplamalarında kullanılmak üzere hazırlanan boya ve cila içine alev geciktirici katkı malzemeleri eklenir) [23]. Tablo 1.1'de alev geciktiricilerin günümüz uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 1.1 Alev geciktiricilerin günümüz uygulama alanları [22]

	Kullanım Alanı	Polimerler	Katkı Malzemeleri
Kablo Endüstrisi	Enerji iletim kabloları, gelişmiş yalıtımlı tablolar	Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) Etilen-Vinil Asetat (EVA) Kauçuk	Alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit Organik fosfatlar İnorganik fosfatlar
Elektrik ve Elektronik Endüstrisi	Elektriksel ekipmanlar (adaptörler, anahtarlar, soketler, bağlantı kutuları, sigortalar) Baskı devre kartları Cihaz kasaları ve kabinleri (televizyonlar, dizüstü bilgisayarlar, monitörler, cep telefonları, elektrik süpürgeleri)	Poliamidler (PA) Polibütilen tereftalat (PBT) Polietilen tereftalat (PET) Poliolefinler Epoksi, Novalak reçineler Darbe-dayanımlı polistiren (HIPS) Akrilonitril-Bütadien-stiren (ABS) Polikarbonat/ABS/PC/ABS Polifenilenoksit/ HIPS (PPO/HIPPS)	Metal fosfinat tuzları, kırmızı fosfor, çinko borat Metal fosfinatlar, organik fosfanatlar ve metal hidroksitler Organik fosfatlar, halojenli bileşikler ve antimon trioksit
Otomotiv Endüstrisi	Otomotiv yakıt tankları, ateşleme sistemleri	Poliamidler (PA) Polipropilen (PP)	Metal fosfinat tuzları, organik fosfatlar, kırmızı fosfor, çinko borat İnorganik fosfatlar

Özellikle doğal ve sentetik polimerler, çevresel ısıya maruz kaldıklarında yanabilirler. Yangın kendiliğinden başlayabileceği gibi malzeme yüzeyinde beliren kıvılcımlar veya alev

gibi dış etkilere de kaynaklanabilir. Yanma süreçlerini kavramak, malzemelerin yanıcılığına dair riskleri en aza indirmek için etkili alev geciktirici stratejiler geliştirmek açısından çok önemlidir.

1.5 Alev Geciktirme Mekanizması ve Teorileri

Bir alev geciktiriciden temelde beklenen etki yanma esnasında, yangına mümkün olan en yüksek direnci göstermesidir. Mobilya, plastikler, elektronik doğal veya yapay ürünlerin yüzeyinde yangın güvenliğini sağlamak için ihtiyaç duyulan alev geciktiriciler, malzeme yüzeyinde kalıcı bir karbon tabakası oluşturarak alevin yayılmasını engeller. Karbon tabaka oluşumuyla yüzeyin termal direnci artar, aynı anda yanma sırasında açığa çıkan gazlara yönelik olarak da malzeme yüzeyinde gaz oluşumu azalır. Sonuçta malzemeler kendiliğinden sönen bir davranış sergiler. Çoğu durumda alev geciktirici malzeme, yakıt ile muhtemel bir yangın kaynağı arasındaki tek bariyeri temsil eder. Temelde malzemenin yanması, bir gazın, spesifik olarak oksijenin varlığını gerektirir. Alevler çevresel ortamdaki oksijenin bulunabilirliğine dayandıkları için kendilerinde oksijen içermezler. Malzeme yanarken yüzeyde boşluklar veya gözenekler oluşabilir. Bu durum yanma malzemesiyle oksijenin reaksiyona girmesi için bir geçiş sağlar. Bir sonraki adımda alev, karbon monoksit (CO), su (H₂O) ve karbon dioksitle (CO₂) reaksiyona girer [21].

Katı C ve O₂, CO₂ oluşturmak üzere ilk aşamada C ve O₂ ile yüzeyde gerçekleşir.



İkinci aşamada, meydana gelen CO son yanma ürünü olan CO₂'yi oluşturmak üzere daha fazla ısı yayarak gaz fazında yanar.



Alev geciktiricilerin polimerik malzemelerde kullanımı genellikle dört şekilde gerçekleşmektedir.

- Polimer işleme öncesi katkı maddesi olarak kullanılması
- Bu malzemelerin bir kaplama veya yüzey kaplaması olarak kullanılması
- Polimerizasyon veya graftlama sırasında komonomer olarak kullanılması
- Doğuştan alev dirençli yapıların sentezlenmesi [16]

Alev geciktiriciler katı, sıvı veya gaz fazında fiziksel veya kimyasal etkileşim sonucu tutuşma sürecini engellemeli ya da geciktirebilmelidir. Bunun için de muhtemel iki etki

metodu vardır.

Fiziksel etki: Endotermik reaksiyonlarla sıcaklığı azaltmaya dayalıdır. Böylelikle yanmaz gazlarla oksijen seviyesi azaltılarak yangının yayılması önlenir ve yüzeyde güvenli kömür tabakası oluşumu artırılmış olur.

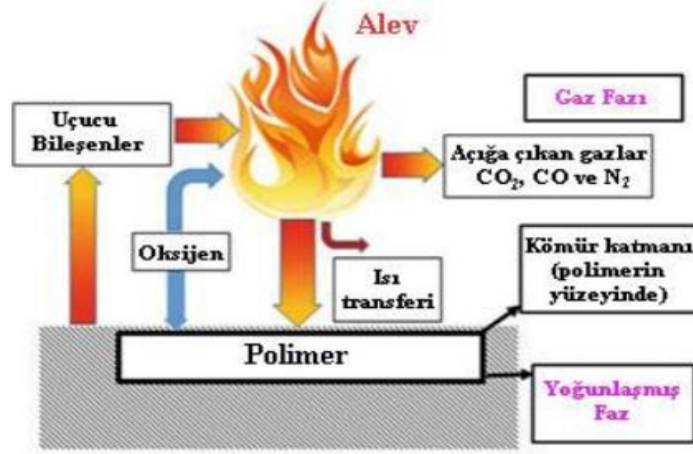
Kimyasal etki: Bu teknikte hedef, yanma esnasında (gaz fazı) meydana gelen serbest radikal reaksiyonlarını önlemek ve malzemeyi kömür oluşumu (katı faz) ile ısınmadan korumaktır. Farklı türdeki alev geciktiriciler farklı yanma tepkileri verdiği için birçok alev geciktiricinin etki mekanizması araştırılmış ve çeşitli teoriler önerilmiştir.

1. Koruyucu bariyer teorisi: Bu teoride, alev geciktirici katkıların oluşturduğu cam benzeri bir tabaka gazların salınımını önler. Malzeme üzerine oksijenin ulaşmasını engeller ve yüksek sıcaklıkların etkisinden yüzeyleri korur.
2. Termal teoriler: Alev geciktirici katkılarla termal iletkenliği artan organik malzemeler, termal bozunma süresince endotermik reaksiyon dolayısıyla enerji absorbe edebilir.
3. Yanmaz gaz teorisi: Alev geciktirici katkıları parçalanır ve yanma ürünleri ile karıştırılan yanmaz gazlar yayılarak yanmaz bir gaz karışımı oluşur.
4. Serbest radikal teorileri: Bu tür bileşikler inhibitör olarak buhar fazında sisteme, serbest radikaller sağlayarak zincirleme ilerleme reaksiyonlarını keser. Halojen esaslı alev geciktiriciler bu prensibe göre çalışır.
5. Kömür artışı ve uçucu azalma teorisi: Alev geciktirici katkıları piroliz için gereken sıcaklığı azaltabileceğinden daha fazla kömür ve daha az uçucu gaz üretilir.
6. Yanıcı uçucu maddelerin ısı içeriğinin azaltılması: Kömür miktarı artırılır ve uçucu madde miktarı azaltılacağından ısı içeriğinde azalma meydana gelir [25].

Bir alev geciktirici için istenen özellikler;

- Polimer matrisiyle uyumlu olması
- Ucuz olması ve yüksek verimlilikle etki etmesi
- Termal olarak kararlı olması
- UV dirençli olması
- Renksiz ve kokusuz olması
- Yaşlanma ve hidroliz direnci
- Korozyona karşı dirençli olması
- Doğaya zarar vermemesi ve toksisitesinin olmaması
- Geri dönüştürülebilir olması [25]

Polimerin yanma sürecindeki davranışı polimerin türüne, yapısına ve bileşimine bağlı olarak değişebilmektedir [26]. Şekil 1.6'da yanma mekanizması verilmiştir.



Şekil 1.6 Yanma mekanizması

1.6 Alev Geciktiricilerin Kaplama Olarak Uygulama Teknolojileri

Bir malzemenin başka bir malzeme yüzeyine, koruma veya estetik görünüm amacıyla film halinde veya farklı boyutlarda uygulanma hali kaplama olarak adlandırılır. Polimerler; nemden etkilenmeme, sıvıları geçirmeme, esneklik, iyi yüzey örtme gibi özellikleri nedeniyle malzemelerin kaplanarak korunmasında yaygın olarak kullanılırlar [27].

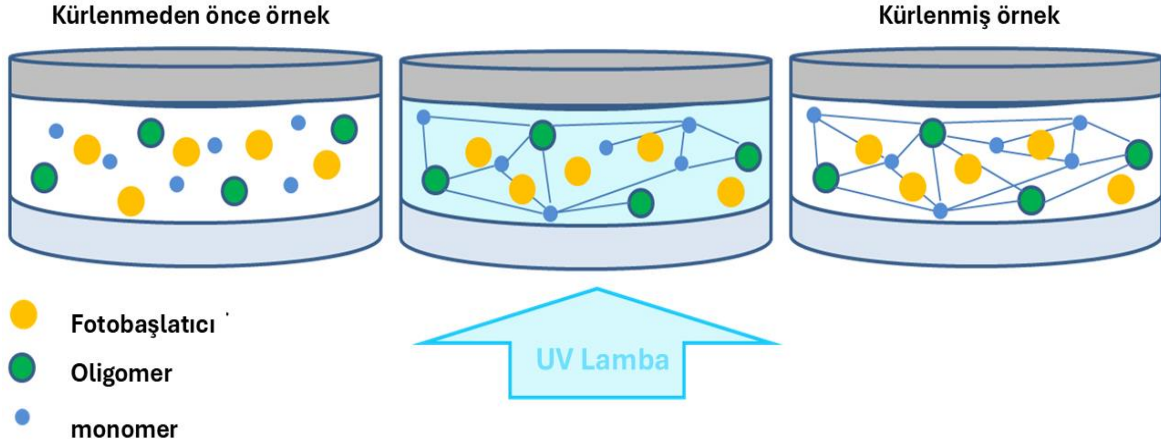
1.6.1 Plazma teknolojisi

Plazma teknolojisi çok yönlülüğü nedeniyle polimerlerin, nanoparçacıkların veya nano gözenekli yapıların sentezi, yüzeylerin işlenmesi, kaplanması veya aşındırılması gibi birçok alanda kullanılabilmektedir. Atıkları minimize etmesi sebebiyle çevre dostu bir tekniktir. Plazma teknolojisi hem ablasyon hem de kaplama süreçleri için kullanılabilmektedir [28].

1.6.2 Ultraviyole (UV) sertleştirme teknolojisi

UV kürleme teknolojisi kaplamalarda, verniklerde, yapıştırıcılarda, matbaada, metallerin dekorasyonunda, dişçilik ve kozmetik prosesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bir UV enerji kaynağı ile serbest radikallerin veya protonik asitlerin üretilmesi için bir foto başlatıcının kullanılması esasına dayanır. Düşük enerji ihtiyacına dayanması, soğuk kürleme olanağı sağlaması ve çevre dostu olması başlıca avantajlarıdır. UV kürleme işleminin temel adımı, UV enerjisinin ışık formunda emilmesidir. Bu emilimi yapmak üzerine tasarlanmış olan foto başlatıcı, reçine formülasyonuna eklenerek fotonlar ve ışık enerjisi paketlerinden

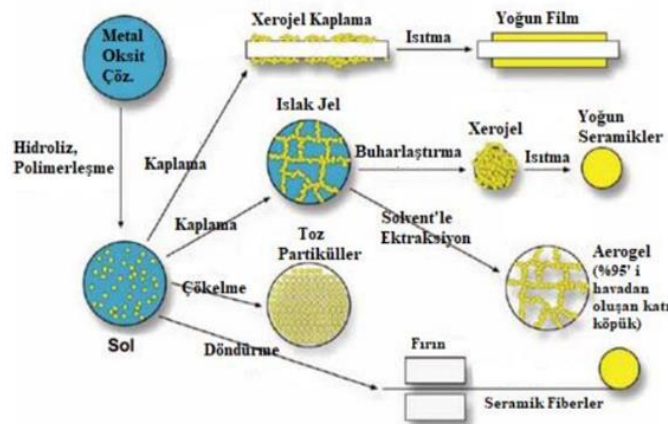
etkilenecek reaktif bir yapı meydana getirir. Oluşan serbest radikal veya katyonik gruplar daha sonra kullanılan monomerlerin ve oligomerlerin kimyasal yapısına bağlı olarak bir polimerizasyon işlemi başlatır [29]. Şekil 1.7’de UV kaplama prosesi verilmiştir.



Şekil 1.7 UV kaplama prosesi [30]

1.6. 3. Sol-Jel teknolojisi

Hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin eldesinde çok kullanışlı bir teknik olan sol-jel teknolojisi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp klasik hazırlama metotlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır. En büyük avantajlarından bir tanesi tüm prosesin ılımlı koşullarda yürütülebilmesidir. Yüksek saflık ve homojenlikte, tek düze kristal morfolojisinde nanoparçacıkların sentezine olanak sağlar [31]. Şekil 1.8’de sol-jel teknolojisi ile ilgili ayrıntılı görsel verilmiştir.



Şekil 1.8 Sol-jel teknolojisi [32]

1.7 Alev Geciktiricilerin Sınıflandırılması

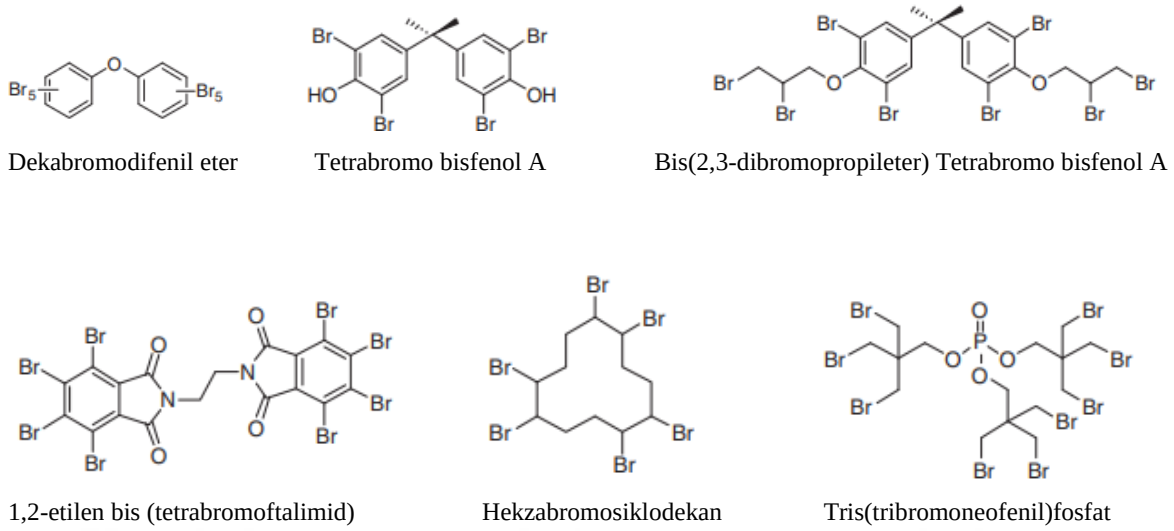
Isıya duyarlı kimyasal bir reaksiyonun etki mekanizmasını değiştirmek amacıyla diğer malzemelere kimyasal eklenmesi, alevin yayılmasını yavaşlatmak veya ateşlemeyi engellemek antik çağlara kadar uzanmaktadır. Şap ve sirkenin ahşaba eklenmesi bu konseptin en eski örneklerindendir. Günümüzde mevcut temel kimyasalların birçoğu bilgi ve kullanım açısından çok uzun yılların birikimidir. Halojenli alev geciktiriciler (Cl ve Br esaslı olanlar) 1930’lu ve organofosforlu alev geciktiriciler 1950’li yıllarda keşfedilmiştir. Günümüzde kullanılan alev geciktirici kimyasallar, yıllar süren Araştırma Geliştirme çalışmalarının bir ürünü olup polimerik malzemelerde çeşitli yangın durumları için uyarlanmıştır [33].

Genel olarak bilinen alev geciktirici grupları aşağıda sıralanmıştır [34].

- Halojen esaslı alev geciktiriciler
- Fosfor esaslı alev geciktiriciler
- Azot esaslı alev geciktiriciler
- İntümesan alev geciktiriciler
- Mineral esaslı alev geciktiriciler
- İnorganik esaslı alev geciktiriciler
- Polimer matrisli alev geciktiriciler

1.7.1 Halojen esaslı alev geciktiriciler

Halojen esaslı alev geciktiriciler, periyodik cetvelin VII A grubunda bulunan F, Cl, Br ve I elementlerini içeren moleküllerdir. Çalışma mekanizması, polimerin termal bozunması sırasında hidrojen halojenlerinin (HCl, HBr) salınması yoluyla serbest radikal oluşumunu engellemek esasına dayanır [32]. Kimyasal yapılarda geniş bir çeşitlilik gösterirler. Alifatik aromatik karbon alt tabakalarında olabilecekleri gibi anorganik formlarda da olabilirler. Polimerler için alev geciktirici katkı maddeleri olarak en etkili bileşikler organohalojenlerdir. Bu bağlamda en yaygın kullanılan bileşikler organoklorinler ve organobrominlerdir. Ancak, kimyasal sentezde maliyet etkinliği ve geniş bir polimer yelpazesine uygunluğu sayesinde, en çok tercih edilenler organobrominlerdir. Ayrıca, organobrominler farklı yangın güvenliği testlerinde gösterdikleri yüksek performans nedeniyle de yaygın olarak kullanılmaktadır [34]. Şekil 1.9’da en çok kullanılan brom esaslı alev geciktiricilerin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.9 Brom esaslı alev geciktiricilerin kimyasal yapısı [34]

Organobromin bileşiklerinin karbon kimyasına özgü özellikleri, bu bileşiklerin alev geciktirici olarak geniş ölçekte ve çeşitli formlarda üretilmesini mümkün kılmaktadır. Bu özellik hem bileşiklerin perbrominasyonunu kolaylaştırır hem de küçük bir organik molekülün yüksek miktarda aleve etkili brom taşımasını sağlar. Ancak, tüm organobromin bileşikleri maliyet açısından verimli alev geciktiriciler değildirler. Bu nedenle, polimerlerle uyumlu olacak şekilde modifiye edilmeleri ve uygun maliyetle üretilmeleri gerekmektedir. Halojenli alev geciktiriciler, bazen sinerjistik etkili antimon oksit, çinko borat veya fosfor kimyasalları ile birlikte de kullanılabilir çünkü bu kimyasallar, halojenleri buhar fazında daha etkili hale getirir.

Halojenli alev geciktiriciler 1930’lu yıllardan beri kullanılan maliyet etkili bir teknolojidir. Yangın koşullarında duman salınımındaki artış ve yanma sırasında aşındırıcı gazların salınımından kaynaklı halojen esaslı kimyasallar son 40 yıldır düzenleyici denetim altındadırlar. Son birkaç yılda ABD, Kanada ve Avrupa Birliği’nde kullanımlarını yasaklayan düzenlemeler yapılmıştır. Düzenlemeler genellikle bu malzemeleri (özel kimyasal yapılarına bakılmaksızın) tamamen yasaklamayı ve bu malzemelerin mevcut bir alternatifi olmasa bile çevreden kaldırılmasını kapsamaktadır. Yasakların başlıca çıkış nedenleri bu kimyasalların çevrede bulunmaya devam ettikçe kanıtlanmış ve henüz kanıtlanmamış kalıcılık, biyobirikim ve toksisiteleridir. Problem birçok bromlu alev geciktiricisinin zamanla bir plastikten salınabilen küçük moleküller olmalarına dayanır.

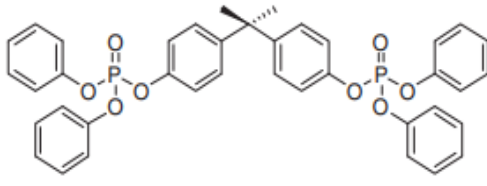
Alev geciktiricinin plastikten çıkması hem çevre sorunu hem de yangın güvenliği sorununa neden olur çünkü yangın durumunda ihtiyaç duyulan yerde bulunmayacaktır. Bütün bu endişelere rağmen halojen esaslı alev geciktiricilerin günümüzde kullanımı devam etmektedir ancak çalışmalar, polimerizasyon sırasında polimerle kovalent bağ oluşturan reaktif alev geciktiriciler veya polimerik alev geciktiriciler üzerinde yoğunlaşmış durumdadır. Çünkü polimerik yapılarda bir kez karıştırıldıktan sonra plastikten çıkması daha düşük bir olasılıktır. Ayrıca büyük boyutları veya molekül ağırlıklarından dolayı ‘biyobirikim’ olma ihtimalleri daha düşüktür [33,34].

1.7.2 Fosfor esaslı alev geciktiriciler

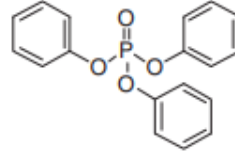
Fosfor esaslı alev geciktiriciler hem yoğun fazda hem de gaz fazında alev geciktirici olarak etkili olabilen çok yönlü bileşenlerdir. Diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında daha düşük oranlarda toksik gaz ve duman salınımına neden olurlar. Fosfor esaslı alev geciktiriciler yapılarına fosfor eklenmesiyle inorganik formdan organik formlara dönüşebildiklerinden çok çeşitlidirler. Fosfor-karbon bağları yapmak çoğunlukla maliyetli ve zor olduğundan, fosfor esaslı alev geciktiricilerin büyük bir kısmı fosfor oksijen bağları ile modifiye edilir ve yapıda bazı fosfor-karbon bağları da bulunur [34].

İnorganik ve organik formda birçok fosfor esaslı alev geciktirici mevcuttur. Organik örnekleri arasında organofosfatlar, organofosfonatlar, polifosfonatlar ve hibrit metal fosfonat tuzları bulunmaktadır. Yapısındaki fosfor varlığından dolayı deoksiribonükleik asitin dahi alev geciktirici özellik gösterdiği bilinmektedir [22]. İnorganik esaslı fosfor alev geciktiricilerin formları çoğunlukla fosfonatlardır. Ancak kırmızı fosfor kendine özgü yapısıyla kullanılan tek fosfor alev geciktiricisidir. 450 °C’ye kadar termal olarak kararlı olan kırmızı fosfor, alev geciktirme için en konsantre fosfor kaynağıdır. Poliester, poliüretan ve poliamid gibi oksijen içeren polimerlerde etkilidir [34].

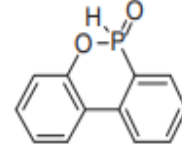
Elementel fosforun bir formu olan beyaz fosfor, piroforik özelliğe sahip olduğundan, moleküler yapısında yapılacak basit bir değişiklikle, yangın çıkarıcı bir formdan alev geciktirici bir forma dönüştürülebilir [34]. Şekil 1.10’da bazı fosfor bazlı alev geciktiricilerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.



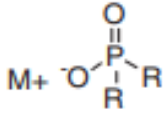
Bisfenol A Difosfat



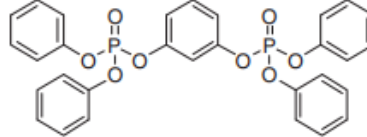
Trifenilfosfat



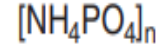
9,10-dihidro-9-oksa-10-10-fosfanentren-10-oksit (DOPO)



Fosfinat Tuzları



Resorsinol Difosfat



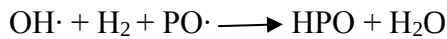
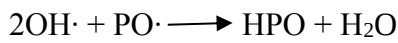
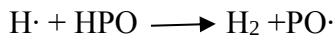
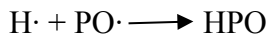
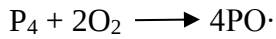
Amonyum Polifosfat

M: Al,

R: Alkil

Şekil 1.10 Bazı fosfor esaslı alev geciktiricilerin kimyasal yapısı [34]

Oksijen ve azot heteroatomları içeren polimerler genellikle fosfor ile etkileşime girerek yüksek çapraz bağlı bir malzeme oluşturup yanma sırasında ısı salınım hızını düşürür ve kütle kaybını yavaşlatır. Bazı fosfor bileşikleri yüksek termal kararlılık sağlayan cam benzeri yapılar oluşturabilir ve bu yapılar karbon tabanlı yapılara oranla termal olarak daha kararlı hale gelerek ek koruma sağlarlar. Heteroatomları çok az veya hiç olmayan stiren ve olefin gibi polimerlerde fosfor, doğru yapıya sahipse alev geciktiricilik için daha çok buhar fazında (halojenlerde olduğu gibi) etkili olacaktır bu durum fosfor bileşiklerinin gaz fazındaki yanma reaksiyonlarını engeller [33]. Aşağıda fosforun buhar fazında alev geciktirici reaksiyonları verilmiştir.



Fosfor esaslı alev geciktirici teknolojisi 1940-1950’li yıllardan itibaren kullanılmakta olup halojenli alev geciktirici kullanımının yarattığı endişelerden kaynaklı yaygınlaşmaya başlamıştır. Hem buhar fazında hem de yoğunlaşmış fazda etkili olmaları sebebiyle kendi başlarına yanan polimerlerle birleştirildiğinde düşük yükleme seviyelerinde bile kullanışlıdır. Genellikle yüksek ısı akışı nedeniyle yangın koşullarında iyi performans gösterirler ve kömür oluşumuyla birlikte diğer alev geciktiricilerle birleştirilerek etkili alev geciktirme sağlarlar. Fosfora dayalı bileşenler içermeyen katkılara karşı umut vadeden alternatifler olsalar da bazıları çevresel (erozyon) ve sağlık endişeleri (bileşiklerin hidroksilasyonu nedeniyle nütrofikasyon veya bazı kanserojenik aktiviteler) nedeniyle risk taşımaktadır. Halojenli alev geciktiriciler kadar geniş kullanıma sahip değildir ve stiren veya poliolefin gibi polimerlerde tek başlarına neredeyse hiç etkili olmazlar [34].

1.7.3 Azot esaslı alev geciktiriciler

Halojen formülasyonlarına alternatif olarak çevre dostu, toksik olmayan ve geri dönüşüme daha uygun olan azot esaslı alev geciktiriciler çalışabilecekleri polimerler konusunda bir sınırlama olduğundan niş alev geciktiricilerdir. Tek başlarına kullanılmak yerine diğer alev geciktiricilerle birlikte sinerjistik etki oluşturarak çalışırlar [33]. Hem gaz fazında hem de yoğunlaşmış fazda etkili olabilen azot içeren bileşiklerin çoğu melamin esaslıdır, saf melamin, melamin türevleri, organik veya inorganik asitlerle tuzlar (borik asit, siyanürik asit, fosforik asit veya piyo/polifosforik asit), melamin homologları (melam, melem ve melon) gibi [23]. Tablo 1.2’de alev geciktirici olarak kullanılan melamin türevleri ve kullanım alanları verilmiştir.

Tablo 1.2 Alev geciktirici olarak kullanılan melamin türevleri ve kullanım alanları [35]

Alev geciktirici katkı maddesi	Kullanım alanı
Melamin	Poliüretan köpük
Melamin fosfat	Polipropilen
Melamin siyanürat	Poliamid, poliüretan, poliolefinler, poliester, epoksi reçineler

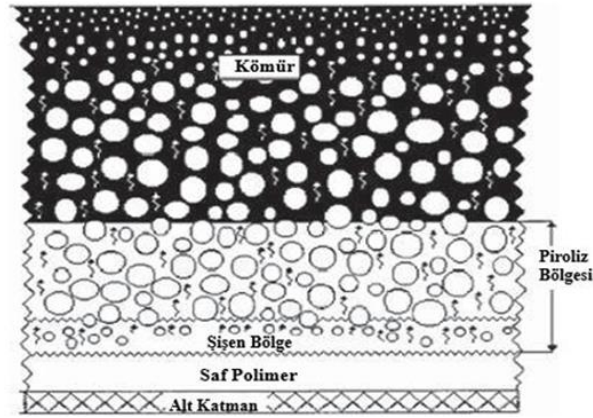
Melamin, güçlü asitlerle birlikte melamin siyanürat, melamin fosfat ve melamin pirofosfat gibi termal açıdan kararlı tuzlar oluşturur. Isınma sırasında melamin tuzlarının ayrışması sonucu yeniden oluşturulan melamin, saf melamin formunda olduğundan daha fazla

kondenzasyona uğrar ve sonuçta kondanse fazdaki tuzların etkisi daha yüksek olur. Melamin fosfatın termal bozunması sonucu salınan melamin ve fosforik asit, melamin polifosfatın oluşumuna neden olur. Bu esnada salınan fosforik asidin birçok polimeri diğer fosfor içeren alev geciktirici katkı maddeleri gibi fosforilleme yeteneği bulunmaktadır [36].

1.7.4 İntümesans alev geciktiriciler

‘Isıya yanıt olarak şişme’ anlamına gelen intümesans türü alev geciktiriciler, karbon oluşturma esasına göre çalışırlar. Yangın koşullarında ısıya tepki olarak koruyucu bir karbon köpüğü oluştururlar.

Bu alev geciktiriciler, faaliyetinde tamamen yoğunlaşmış faz olup kendi karbon cürufunu sağlar veya polimeri bir karbon cüruf kaynağı olarak kullanır. Genleşen alev geciktiricilerin karbon cürufunu oluşturan üç bileşen vardır. Bu bileşenlerin ilki olan asit katalizörü karbon kaynağını (ikinci bileşen) çapraz bağlanmaya ve termal olarak kararlı bir karbon formu oluşturmaya zorlar. Son bileşen, karbon kaynağının karbon köpüğü haline gelmesini sağlayan spumifik veya gaz oluşturmaktır. Tek başlarına alev geciktirici etki gösterebilirler, ancak asıl koruma, bu malzemelerin ısı ve alevle temas ettiğinde oluşturduğu kombinasyon sayesinde gerçekleşir [34]. Şekil 1.11’de şişen kömür oluşumu verilmiştir.



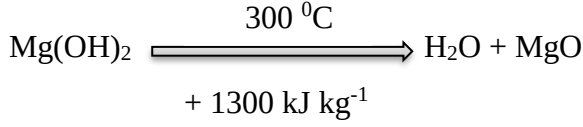
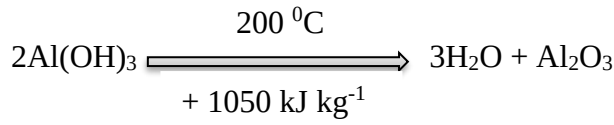
Şekil 1.11 Şişen kömür [36]

Klasik bir genleşen sistem; amonyum polifosfat (asit kaynağı), pentaeritritol (karbon kaynağı) ve melamin (gaz oluşturu/spumifik) olmak üzere üç temel bileşen içerir. Bazı durumlarda bu üç bileşen farklı kimyasallar olarak ayrı ayrı eklenebilir ve birlikte genleşen bir formülasyon oluşturabilir. Bu bileşenlere alternatif olarak kullanılan genleşen grafit, kendi başına bir karbon kaynağıdır ve genleşme için asit katalizörüne ihtiyaç duymaz. Gaz

salınımı yoluyla genleşen grafit, yüksek yüzey alanına sahip yapısı sayesinde termal olarak yalıtılmış plakalar oluşturarak etkili termal koruma sağlar. Günümüzde henüz ticari açıdan reaktif olarak genleşen alev geciktiriciler bulunmamaktadır. Genleşen katkı maddesinin etkili olabilmesi için polimerle birleştirilmesi gerekmektedir. Genleşme mekanizmasına dayalı alev geciktiriciler, genellikle yangın bariyerleri, çelik yapılar, duvar boşlukları ve yüksek düzeyde yangın güvenliği gerektiren uygulamalarda kullanılır. Bu tür genleşenler, yaygın olarak bir boya veya bariyer formu içinde başka bir alt tabakaya uygulanarak, altındaki malzemeyi belirli bir süre boyunca termal hasara karşı korur. Bu özellikler ve çok yönlülük bu malzemelere olan talebi her geçen gün artırmaktadır. Ancak su emme problemleri ve düşük termal kararlılık gibi bazı dezavantajları mevcuttur. Genleşen sistemler, polimerin termal olarak ayrışma şansı olmadan önce etkinleştirildiğinden, genleşen çoğu malzeme 180°-200°C (bazıları 240°C'ye kadar etkinleşir) seviyelerinde etkinleşir. Bu durum daha yüksek erime noktasına sahip termoplastiklerde kullanılmalarını engeller. Bu nedenle yüksek yangın koruması sağlamalarına rağmen, daha düşük sıcaklıkta bozulan malzemeler ve yangın koruma bariyerleri ile sınırlıdır [34].

1.7.5 Mineral alev geciktiriciler

Mineral dolgu içeren alev geciktiriciler, yangın şartlarında endotermik şekilde bozunarak inorganik hidroksitler ve karbonatlar oluşturma esasına göre çalışırlar. Oluşan inorganik hidroksitler ve karbonatlar, yanan plastikleri soğutur ve H₂O ve CO₂ gibi yanmaz gazları salar. Aynı anda geride polimerdeki toplam yanabilir kütle miktarını seyrelten metal hidroksitleri bırakırlar. Ayrıca yanma sırasında su veya karbon dioksit salınımı genellikle is öncülerinin ve yanıcı kütlelerin seyreltilmesinden dolayı duman salınımını azaltır. Polivinilklorür gibi bazı halojenli sistemler için mineral dolgu içeren alev geciktiricilerin kullanımı asit/baz reaksiyonları aracılığıyla dumanı azaltarak metal klorür tuzları şeklinde HCl'yi yoğunlaşmış fazda tutar. 2007 yılında tahmini küresel tüketimi 730,000 metrik ton olan alüminyum trihidroksit (ATH), en yaygın kullanılan alev geciktiricidir. Zaman zaman polimerdeki yükleme miktarları %60'ın üzerine çıkmasına rağmen düşük maliyetlidir. Çalışma mekanizması suyun salınmasına dayanır. Salınan su, alev bölgesini soğutur ve seyreltir. Diğer taraftan magnezyum dihidroksit (MDH), nispeten daha yüksek işleme sıcaklıklarına sahip polimerlerde kullanılır. MDH yaklaşık 300°C sıcaklıklara kadar kararlı iken ATH 200°C'de parçalanır [23]. Aşağıdaki eşitlikte alüminyum ve magnezyum hidroksitlerin başlıca tepkimeleri verilmiştir.



Bu tip alev geciktiriciler çevre dostu, yan etkileri olmayan ve düşük maliyetli katkılardır. Yaygın şekilde kullanılanları alüminyum ve magnezyum hidroksitleri ile karbonatları ve kalsiyum karbonat, talk, bor ve mikadır.

Mineral dolgular, 1920'lerden bu yana kullanılan oldukça eski bir alev geciktirici teknolojidir ve en önemli avantajlarından biri çevre dostu olmalarıdır. Yangın sırasında, yanıcı polimerlerin yerini yanıcı olmayan inorganik kütle olarak duman oluşumunu önemli ölçüde azaltır ve toksik gaz emisyonlarını düşürür. Genellikle düşük maliyetli olan bu dolgular, polimer matris içinde daha iyi dağılabilmeleri için yüzey aktif maddelerle kaplanabilir.

Ancak, mineral dolgu içeren alev geciktiricilerin iki temel dezavantajı bulunmaktadır. İlk olarak, belirli bir sıcaklığa ulaşıldığında, mineral dolgu içerisindeki tüm su ve karbondioksit salındığında geriye kalan metal oksit artık polimere ek bir koruma sağlamaz. Bu nedenle, mineral dolgular başlangıçta tutuşturmayı geciktirip alevin yayılmasını yavaşlatsa da yeterli dış ısı uygulandığında yangını tamamen durduramaz. Bu durum, bu sınıf alev geciktiricilerin yangına karşı sınırlı bir performans sergilemesine neden olur.

İkinci olarak, etkili olabilmeleri için polimer içerisinde yüksek oranda (%50–70) kullanımları gereklidir. Bu yüksek dolgu oranı ise polimerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde zayıflatır ve dolayısıyla uygulama alanlarında bazı pratik sınırlamalara ve dar bir yangın performansı penceresine yol açar [34].

1.7.6 İnorganik esaslı alev geciktiriciler

İnorganik esaslı alev geciktiriciler hem gaz fazında hem de yoğunlaşmış fazda etki edebilen, kimyasal olarak tamamen veya büyük bir kısmı inorganik olan ve halojen, fosfor, mineral dolgulu veya azot içermeyen yanma geciktirme için aktif elementlere sahip her şeyi içeren alev geciktirici kategorisidir. Diğer alev geciktiricilerle daha iyi çalışmak, alev geciktiriciliğin belirli bir etkisiyle başa çıkmak veya seçili birkaç polimerde özel bir alev geciktirici etkiye sahip olmak üzere tasarlanmışlardır. İnorganik olmalarından kaynaklı

yapılarında karbon bulunmaz ve periyodik cetveldeki birçok elementi kapsarlar. Genellikle performans artışı için diğer alev geciktiricilerle birleştirilirler. Yaygın örneklerinden bazıları silikonlar, silikon oksitler, boratlar ve geçiş metal oksitleridir.

Boratlar, genellikle halojenli alev geciktiriciler, mineral dolgu maddeleri veya fosfor ile birlikte sistemlerin daha iyi çalışmasına yardımcı olan çinko boratları içerir. Ayrıca yangın söndükten sonra bile geriye kalan malzemenin çok sıcak olması sebebiyle diğer nesneleri yeniden ateşleyebileceği çok mineral dolgulu sistemlerde kalıcı ısıldama (after glow) koşullarını ele alır.

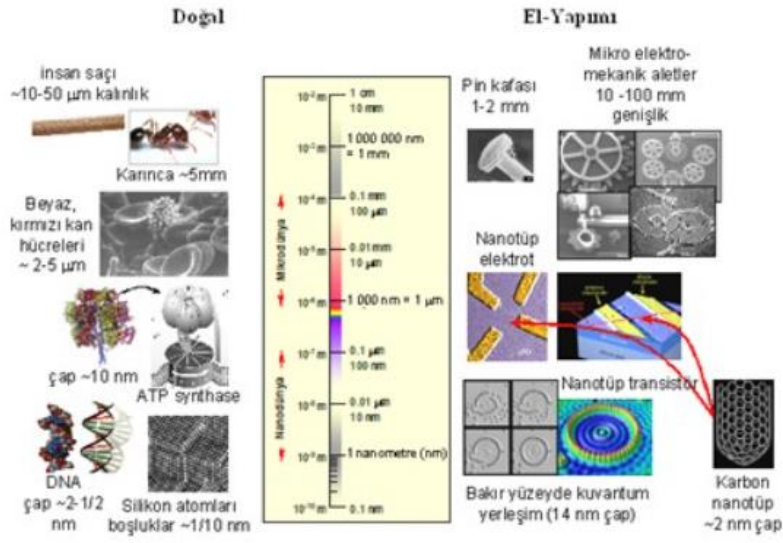
Stannatlar, halojenli geciktirici sistemlerin varlığında duman oluşumunu azaltmaya yardımcı olan çinko stannat ve çinko hidroksil stannatı içerir.

Silikatlar nispeten daha çeşitli yapı ve kullanıma sahiptir. Polimerin üzerine koruyucu bir seramik bariyer oluşturarak termal koruma sağlamak için birleşik bir dolgu/pre-seramik sistem olarak kullanılır. Silikat alev geciktiricilerden diğer bir örnek ise bir istisna olan silikondur. Bu silikonlar (polidimetilsiloksan polimerleri), polikarbonat reçinelerinde alev geciktirme için kullanılmışlardır. Ayrıca kalsiyum karbonatla birleştirildiğinde tel ve kablo formülasyonlarında etkili olmuşlardır.

İnorganik alev geciktirici kullanımının temel avantajı başka bir alev geciktiricinin herhangi bir zayıflığına yönelmeleri ve inorganik yapısından kaynaklı minimum çevresel etkiye sahip olmalarıdır. Ancak düşük kullanım seviyelerinden dolayı niş malzemelerdir ve oldukça pahalıdırlar [34].

1.7.7 Polimer matrisli alev geciktiriciler

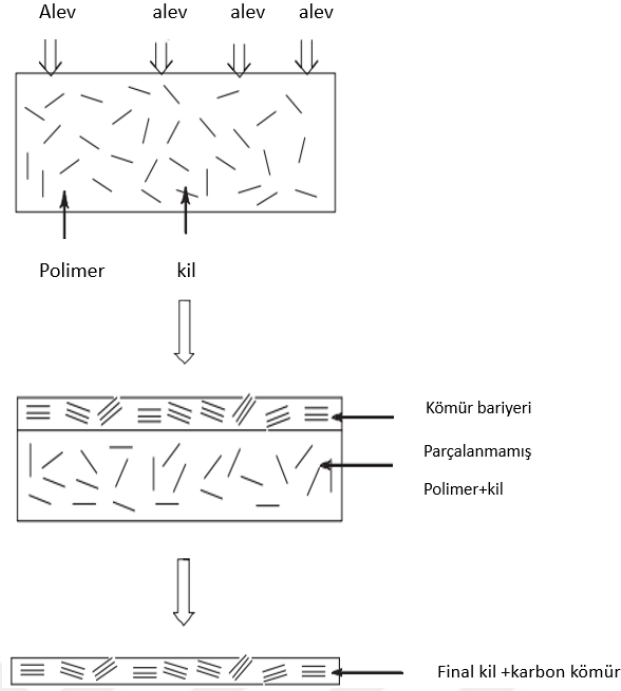
Nanokompozit malzemeler, kompoziti oluşturan bir veya daha fazla fazın nano skala (<100 nm) boyutlarında olduğu bir tür malzemedir. Nano skala bir fazın oluşturulmasındaki temel amaç, çeşitli bileşenler arasında bir sinerji oluşturarak malzemenin istenilen yüksek performanslara ulaşabilmesidir [37]. Şekil 1.12’de doğal ve el yapımı nanokompozit malzemeler ile ilgili görsel verilmiştir.



Şekil 1.12 Doğal ve el yapımı nanokompozit malzemeler [38]

Polimer nanokompozitler, polimer matrise nanometre ölçekli parçacıklar katılmış polimerlerdir. Bir polimer nanokompoziti, makro ölçekte, mikro ölçekte ve nano skala ölçekte aslında bir ara yüzey polimeridir. Geleneksel bir polimer kompozitten farklı olarak ara yüzey polimeri çoğunlukla küçük bir bileşendir [34].

Polimer nanokompozitleri alev geciktiricilik için, nanoparçacık yönünden zengin yangın koruma bariyeri oluşturarak polimerin yangın koşullarındaki kütle kaybı hızını yavaşlatan yoğunlaşmış faz alev geciktiricilerdir. Pik ısı salma oranının düşürülmesine ve yangın sırasında polimer akışının inhibe edilmesine neden olur. Ancak yakıtın toplam ısı salmasını düşürmez zaman içinde daha uzun süre yayılır ve daha az yoğun yanmasını sağlar. Polimer nanokompozitler ısı salma oranının düşürülmesi ve yangın büyümesindeki azalma ile dikkatleri çekerler. Polimerin temel yanabilirliğini düşürdüğü için, mekanik özelliklerle yanabilirlik arasında daha iyi bir dengeye sahip olduğundan yeni alev geciktirici malzemeler üretmek adına geleneksel alev geciktiricilerle birleştirilebilir [34]. Şekil 1.13'te polimer kompozitler için alev geciktirici mekanizma örneği verilmiştir.



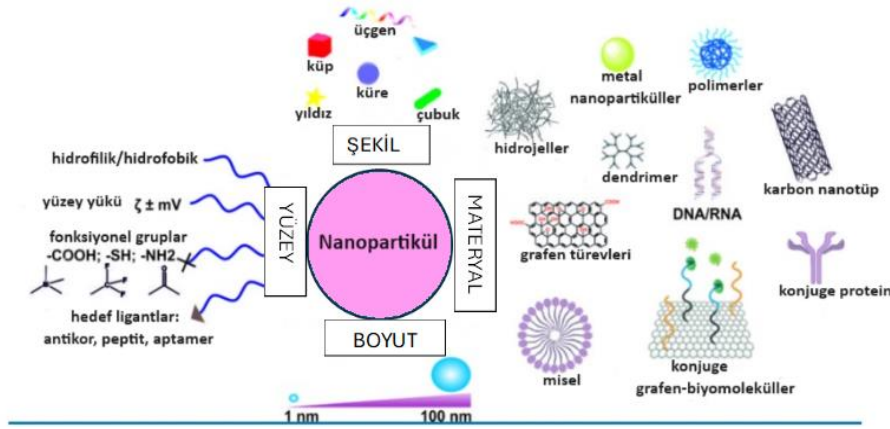
Şekil 1.13 Polimer kompozitler için alev geciktirici mekanizma [34]

Polimer nanokompozitler tek başlarına alev geciktirmeyi sağlamaktadır ancak çalışmalar gösteriyor ki üstün şekilde alev geciktirme ve çok fonksiyonlu bir malzeme üretme için diğer alev geciktiricilerle birleştirilerek sinerjik etki yaratmaları daha iyi sonuçlar verir. Ticari nanokompozit oluşturmada en yaygın kullanılan parçacıklar killeri (organik olarak işlenmiş katmanlı silikatlar) ve karbon nanotüpleri/nanofiberlerdir. Killerin maliyetleri oldukça düşük olsa da kil yüzeyindeki organik işleme ile ilişkilendirilen termal kararsızlık sorunları nedeniyle kullanılabileceği polimerler sınırlıdır. Karbon nanotüpleri/nanofiberleri için termal kararsızlık sorunu olmamakla birlikte daha pahalı veya birçok polimerle iyi bir ara yüz oluşturamamak gibi sorunları vardır. Bu durum istenen nanokompozit yapısını elde etmede zorluklara yol açar. Polimer nanokompozitler alev geciktirici özelliğe sahip yeni malzemeler geliştirmek için büyük vaatler taşısa da teknolojinin yeni olması ve etrafındaki belirsizlik, polimer nanokompozit kullanımının temel dezavantajıdır. Ayrıca nanoparçacık güvenliği ve çevresel etki konusunda halojenli ve fosfor esaslı alev geciktiricilerle ilişkilendirilen endişeler barındırmaktadır. Teknolojinin yeniliği ve polimer nanokompozitlerin benzersiz yapısı onların başarıyla üretilmesi için üst seviyede dikkat ve beceri gerektirmesi, nihai ürüne ek maliyetler ekler. Diğer bir dezavantaj olarak bir katkı maddesini polimere eklemek birçok durumda alev geciktirici ürün elde etmek anlamına gelse de bu durum polimer nanokompozitler için her zaman geçerli olmayabilir.

Nanokompozitin nasıl hazırlandığına, polimer/nanoparçacık ara yüzüne ve karmaşık bilimsel analiz içeren kalite kontrolüne dair gerekli dikkat ve hassasiyet gösterilmediği takdirde başarı sağlamak mümkün olmayabilir [34].

1.8. Nanomalzemeler ve Halloysit

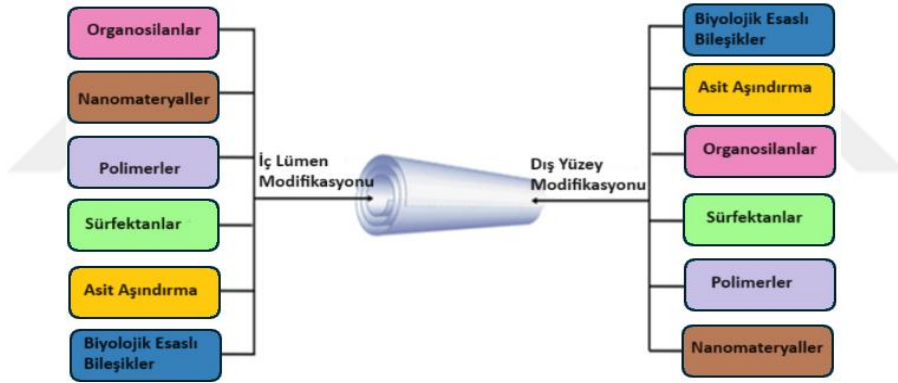
Nanomalzemeler, nano boyutlu parçacıklardır. Küçük boyutlu olmaları, katalitik aktiviteleri ve büyük yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle özellikle günümüz bilim ve teknoloji uygulamalarında giderek artan bir ilgiye sahiptirler. Nano boyut nanomalzemelerin, gelişmiş mekanik, manyetik, optik, elektriksel, yüksek düzeyde adsorpsiyon ve katalitik yeteneklere sahip olmalarını mümkün kılar. Metaller, metal oksitleri, polimerler ve inorganik bileşikler gibi kaynaklardan elde edilen bu nanomalzemelerin başlıca örnekleri nanotüpler, nanofiberler, nanokümeler, nanokabuklar, nanoçubuklar, nanoteller ve nanokompozitlerdir. Çeşitli kimyasal ve biyolojik yüzey modifikasyonları, bu nano malzemelerin birçok ileri uygulamada rahatlıkla kullanılmasını sağlar [39]. Şekil 1.14'te nanomalzemeler ve özellikleri verilmiştir.



Şekil 1.14 Nanomalzemeler ve özellikleri [40]

Eşsiz bir kimyasal bileşim ve tübüler yapıya sahip kil minerali olan halloysit nanotüpler (HNT), son yıllarda birçok uygulama için potansiyel bir nanomalzeme konumundadır. Nanotüpün iç lümeninin ve dış yüzeyinin farklı fonksiyonel bileşenlere sahip olmasından kaynaklı olarak HNT'nin çok çeşitli uygulamaları, yüzey modifikasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. HNT'lerin iç ve dış yüzeyindeki alüminyum ve silika gruplarının varlığı, nanotüpün çok çeşitli fonksiyonel ajanlarla olan arayüz ilişkisini artırarak yüzeyin mikro-parçalanması veya yüzeye ek fonksiyonel gruplar eklenmesi yoluyla pek çok uygulamada kullanılmasına olanak sağlar.

HNT'nin yapısı ve özellikleri, madenden çıkarıldığı depozitlere büyük ölçüde bağlıdır ve nanotüp yapısı onların ilaçlar, korozyon inhibitörleri, aşılar ve antioksidanlar gibi fonksiyonel malzemeleri yükleme ve salma kapasitesine sahip olmalarına izin verir. Enzimleri ve metal katalizörleri immobilize etmek için destek malzemesi olarak kullanılırlar. Çeşitli nanokompozitlerde güçlendirme ajanı olarak kullanılırlar. Kuruma aşamasında HNT süspansiyonu sırasında oluşan 'kahve halkaları'ndan dolayı mikro desen oluşturmak için şablon olarak kullanılabilirler gibi adli uygulamalar da dahil birçok alanda kullanımları mevcuttur. HNT'ler biyouyumlu, toksik olmamaları, kolayca temin edilebilir ve maliyet açısından uygun olmaları ile karbon nanotüpler için iyi bir alternatiflerdir. Bu nedenle biyolojik uygulamalarda kullanılma potansiyelleri yüksektir. Nanotüplerin ayarlanabilir yüzey kimyaları, arayüzlerinin birçok gruplarla modifikasyonu için uygun ortam sağlar [39,41]. Şekil 1.15'te halloysit nanotüplerin kullanıldığı uygulama alanları verilmiştir.

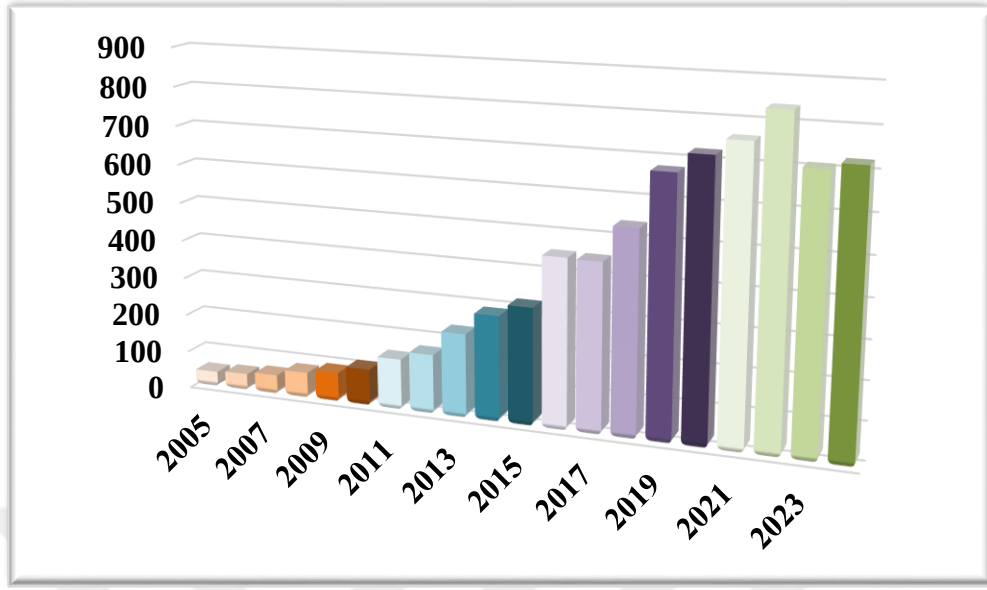


Şekil 1.15 Halloysit nanotüplerin kullanım alanları [42]

1.9 Halloysit Nanotüplerin Yapısı ve Özellikleri

HNT, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip bir alüminasilikattır. Dioktahedral 1:1 kil mineral yapısında olup hidrat ve dehidrat formlarda bulunabilir. Hidratlı form $n=2$ olduğunda oluşur ve bu formda su molekülleri nanotüpün çok katmanlı yapıları arasındadır. Su molekülleri, ısıtma veya vakum koşullarında dehidrat yapıyı oluşturmak için uzaklaştırıldığında ise $n=0$ 'dır.

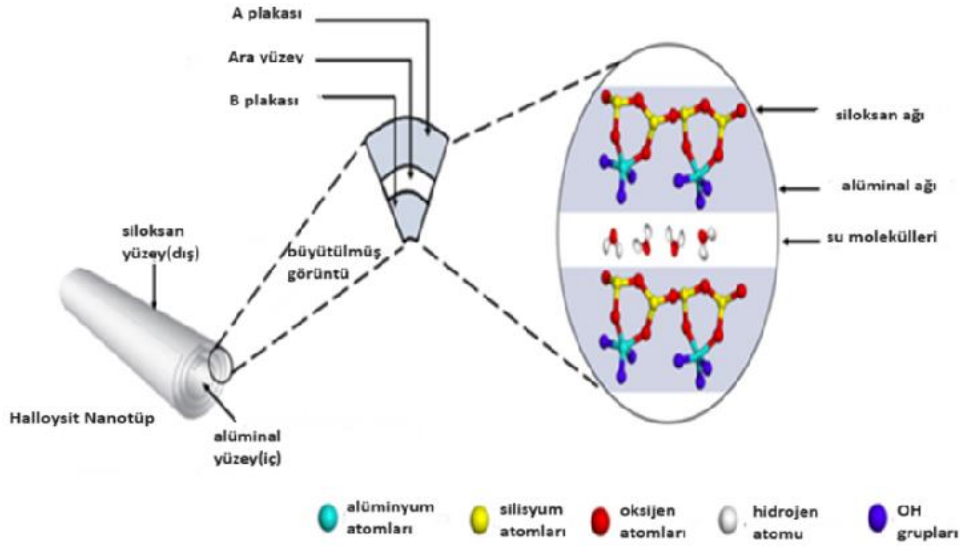
Kaolinit grubuna ait bir kil türü olan halloysit ilk kez 1826'da tanımlanmış ve daha sonra Belçikalı jeolog Omalius d'Hallo'yun adını almıştır. Geniş kapsamlı araştırmalar ise 1940 yılında başlamış ve Şekil 1.16'da son 20 yılda halloysit ile ilgili yapılan çalışmaların artışı verilmiştir.



Şekil 1.16 Son 20 yılda halloysit ile ilgili yapılan çalışmalar [43]

Düşük maliyetli ve doğada bol miktarda bulunan halloysit kil çeşitleri, nanometre boyutlu, yüksek uzunluk-çap oranına ve az miktarda hidroksil gruplarına sahip olmaları nedeniyle günümüz uygulamalarında pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Dickit, kaolinit, montmorillonit ve diğer kil mineralleri ile karışabildiğinden pozitif tanı için X ışını kırınım çalışmalarına ihtiyaç duyulur. Kimyasal olarak kaolinit ile benzer olsa da halloysitteki bütün katmanlar bir su molekülü monokatmanı ile ayrılmıştır.

HNT'nin üstün mekanik özelliklere sahip olması onun birçok polimer nanokompozit için kullanışlı olmasını sağlar. Özellikle zig-zag ve arm-chair gibi formları simülasyonlar aracılığıyla araştırılmıştır. Young modülü yaklaşık 230-240 GPa olup bu sertlik imogilit ve krisolit nanotüpleriyle benzerdir. Yapısal kusurların artışıyla Young modülü, yarı çapındaki artışla ters orantılıdır. Mükemmel bir yalıtkan olan HNT'nin bu özelliğinin yarıçaplarına bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir. HNT'nin yüzeyi, nanotüpün çıkarıldığı coğrafi alana ve konumuna bağlı olarak değişkenlik gösteren ve farklı materyaller tarafından modifikasyona uygun olan yüksek bir gözenek hacmi ve özgül yüzey alanına sahiptir [42].



Şekil 1.17 Halloysit yapısı [42]

Nanotüplerin dış yüzeyinin büyük bir kısmı siloksan gruplarından (Si-O-Si) oluşur, ayrıca alüminol (Al-OH) ve silanol (Si-OH) içerir [41].

1.10 Halloysit Nanotüplerin Yüzey Modifikasyonu

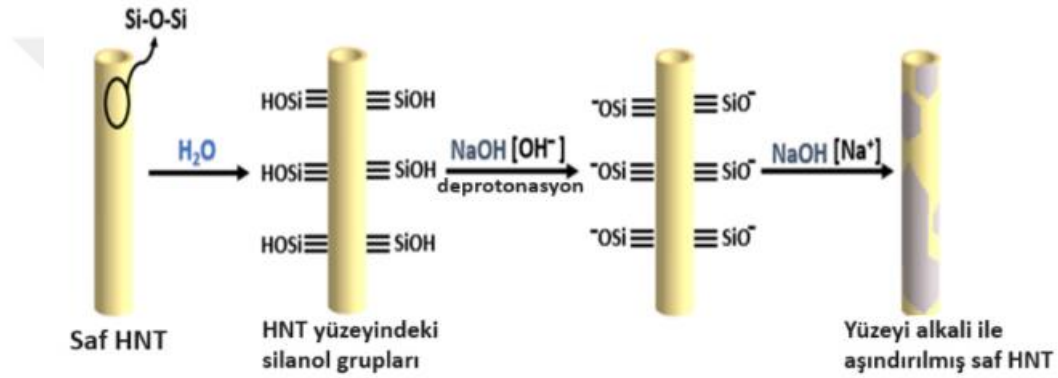
1.10.1.Dış yüzey modifikasyonu

Diğer kil parçacıklarından farklı olarak uzun süreli eksfoliasyon işlemlerine ihtiyaç duymadıklarından HNT'leri dağıtmak daha kolaydır. Birçok diğer kil türüne oranla daha az OH grubuna sahiptirler. Yüksek yüzey enerjileri sebebiyle aglomerasyona eğilimli olmaları zayıf dispersiyona neden olur. Fonksiyonelleştirme bu sorunu aşmak için faydalı bir işlemdir. HNT'nin dış yüzeyindeki siloksan, silanol ve alümina grupları Van Der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı, elektrostatik ve kovalent etkileşimler yoluyla çok çeşitli fonksiyonel gruplarla bağlanma olasılığını artırır. Böylelikle nanotüpün yapısını korurken yüzey özelliğini değiştirmek için yüzeyine farklı moleküller immobilize edilebilir [42].

1.10.1.1.Alkali işlem

HNT dış yüzeyindeki siloksan ve silanol grupları, alkali işlemlerle yüzeyin kolayca modifiye edilmesini sağlar. Alkali işlem, HNT duvarlarını inceltme ve yüzeydeki hidroksil gruplarının yoğunluğunu artırma gibi avantajlar sunar. Yüzey hidroksilasyonu ve duvar inceltme amacıyla en yaygın kullanılan madde NaOH'tir. Alkali etki mekanizmasında, HNT yüzeyindeki siloksan grupları, su moleküllerinin etkisiyle silanol gruplarına dönüşür.

NaOH'ın Na^+ ve OH^- e ayrışması, oluşan silanol grubunun deprotonasyonunda önem arz eder. Alkali işlemden siloksan ve silika gruplarıyla bağlanma eğilimi yüksek olduğundan yüksek afinite sağlanır. Bu durum dış yüzeyi modifikasyon için çok daha uygun hale getirir. Alkali konsantrasyonu dış yüzeyin modifikasyonu için çok önemlidir. NaOH konsantrasyonunu artırmak silika yüzeylerinin deprotonasyonunu artırır. Bu durum silanol türlerinin sayısında azalmaya neden olur. Yapılan çalışmalar HNT'nin yüksek konsantrasyonda NaOH'a maruz bırakılması sonucu yapısal bütünlüğün ve mekanik özelliklerin bozulabildiğini göstermiştir [42]. Şekil 1.18'de HNT yüzeyinin NaOH ile aşındırma mekanizması verilmiştir.



Şekil 1.18 HNT yüzeyinin NaOH ile aşındırma mekanizması [42]

1.10.1.2. Polimerler

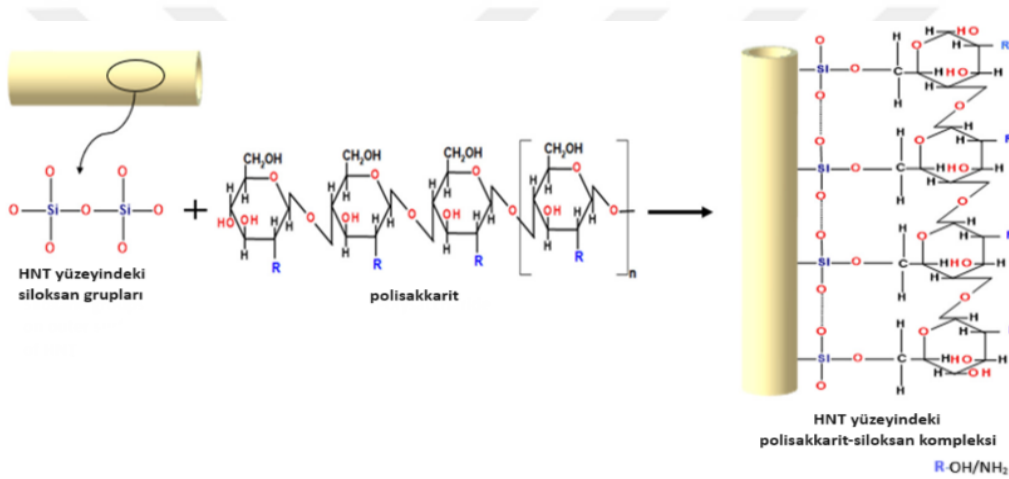
HNT'lerin polimerlerle modifikasyonu, yüksek düzeyde termal ve mekanik kararlılık ile elektriksel aktivite gibi avantajlar kazandırır. Ayrıca, HNT yüzeyine farklı fonksiyonel grupların eklenmesiyle, yüzey alanı ve reaktivitesi artırılabilir. Bu sayede elde edilen HNT-polimer kompozitleri, polimerlerin mekanik dayanımı, elastik modülü, sertliği ve darbe direnci gibi özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilir.

Polimerle modifiye edilen yüzey, nanoparçacıkların immobilizasyonu sırasında nanoparçacık sayısını azaltmada ve kararlı hale getirmede kolaylık sağlar.

Polimerlerle modifikasyon, HNT'lerin agregasyonunu önler. Modifikasyon öncesi HNT yüzeyinin hazırlanması adına hidrofilik yüzeyin hidrofobik hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla organosilan modifikasyonu ve yüzey aşılama kullanılan yaygın yöntemlerdir [42].

1.10.1.3. Biyopolimerler

Polisakkaritler, polipeptitler ve polinükleotitler, HNT yüzeyini fonksiyonelleştirmek için yaygın olarak kullanılan biyopolimerlerdir. Kovalent olmayan bağlar aracılığıyla yüzeye tutunan bu düşük maliyetli ve çevre dostu biyopolimerler, yüzeye üstün mekanik dayanım, antibakteriyel özellikler ve termal kararlılık kazandırır. Hacimli gruplar içeren biyopolimerlerle yapılan modifikasyon, HNT'nin farklı sulu çözeltilerdeki kararlılığını artırır. Özellikle çok sayıda yüklü ve hacimli grup içeren polisakkaritler, sterik engelleme veya elektrostatik itme yoluyla HNT'nin sulu ortamlarda agregasyonunu önler [42]. Şekil 1.19'da polisakkaritler kullanılarak HNT dış yüzeyinin modifiye edilmesi ile ilgili görsel verilmiştir.



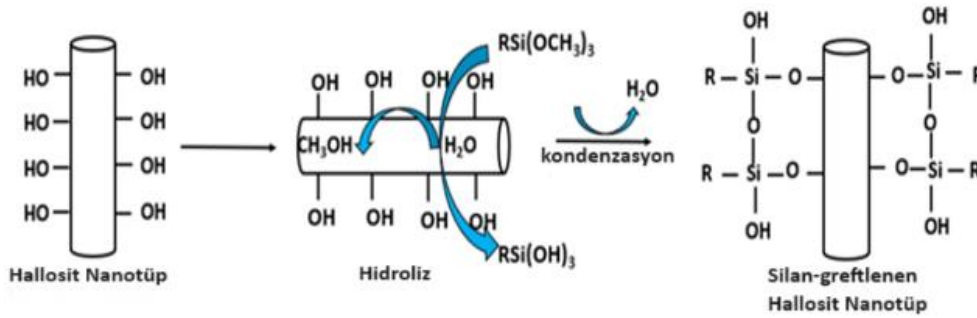
Şekil 1.19 Polisakkaritler kullanılarak HNT dış yüzeyinin modifiye edilmesi [42]

Yüzey modifikasyonu için yaygın olarak kullanılan ve katyonik bir polisakkarit olan kitosan, örümcek ve karides gibi kabuklu organizmaların kabuklarında bulunan kitin deasetilasyonundan elde edilir. Yüzey modifikasyonu için kullanılan kitosanın bir diğer avantajı amin gruplarının bolluğudur. Bu durum biyopolimere Lewis-baz aktivitesi sağlar, böylelikle donör-akseptör reaksiyonları tarafından stabilize edilen polimerik kümeler ve kompleksler oluşturulabilmektedir. Hafif asidik koşullarda amin grupları protonlanır ve biyopolimer çözünür hale gelir. Bu koşullarda protonlanan amin grupları, kitosan modifiye HNT'lerinin ilaç salınımı, çevresel ve katalitik uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlar. Bir polipeptit olan polidopamin, HNT yüzey modifikasyonunda kullanılan başka bir biyopolimerdir ve katekol gruplarının varlığı sebebiyle mükemmel yapışma özelliğine sahiptir. HNT dış yüzeyini modifiye etmek için kullanılan DNA gibi polinükleotitler, nükleik asitlerden oluşan diğer biyopolimer grubudur. Hem HNT yüzeyindeki silanol

grupları hem de DNA omurgasının negatif yüklü olması elektrostatik itmeye neden olabilir. Bu durumu önlemek amacıyla DNA'nın modifikasyonu ya kayma gerilimi uygulayarak ya da çözeltideki tuz konsantrasyonu artırılarak ortadan kaldırılabilir [42].

1.10.1.4. Organosilan modifikasyonu

Organosilan modifikasyonu başlangıçta yalnızca cam lifleri ve mineral yüzeylerin işlenmesinde kullanılmıştır. HNT'nin hidrofilik yüzeyi su molekülleriyle kaplı olduğundan, bu durum yüzeyde başka bileşenlerle güçlü bağların oluşmasını engeller. Organosilan bağlayıcı ajanlar, HNT yüzeyi ile üzerine bağlanacak molekül arasında bir arayüz işlevi görür. Organosilan bağlayıcı ajanı, kondenzasyon, hidroliz ve hidrojen bağı ile silanın HNT yüzeyi ile bağ oluşturmasını sağlamaktadır. Organosilanların yapısındaki alkoksi grupları, silan moleküllerinden suyun varlığında salınarak hidrolitik reaksiyonlar meydana getirirler. Daha sonra serbest silan grupları kondenzasyon sırasında silanol gruplarını meydana getirir ve HNT yüzeyindeki hidroksil grupları ile hidrojen bağı oluşturarak yüzeye bağlanır. Şekil 1.20'de HNT yüzeyine organosilan bağlayıcı ajanın bağlanması şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.20 HNT yüzeyinde organosilan ajanın şematik gösterimi [42]

Organosilan ile aşılama, hidroliz ve kendiliğinden kondenzasyon reaksiyonunu önlemek için polar olmayan çözücülerde veya düşük buhar basıncına sahip çözücülerde gerçekleştirilir. Bağlayıcı ajanın bağ oluşturabilmesi hidroksil gruplarının varlığı ile mümkün olduğu için HNT yüzeyindeki hidroksil gruplarının yoğunluğu da önemlidir. HNT yüzeyindeki hidroksil gruplarının yoğunluğunu artırarak veya kirleri uzaklaştırarak aktive etmek için alkali veya asit ile ön işlem uygulanır. Bu amaçla kullanılan reaktanlar H₂O₂, NaOH ve pirana çözeltisidir. Kullanımları kolay, düşük toksisiteye sahip ve modifikasyon için kullanılan yaygın organosilanlar, 3-aminopropiltrietoksilan (APTES), merkaptopropiltrietoksilan (MPTS), 3-azidopropiltrietoksilan (AzPTES) ve 3-kloropropiltrietoksilan 3-CPTS)'dir [42].

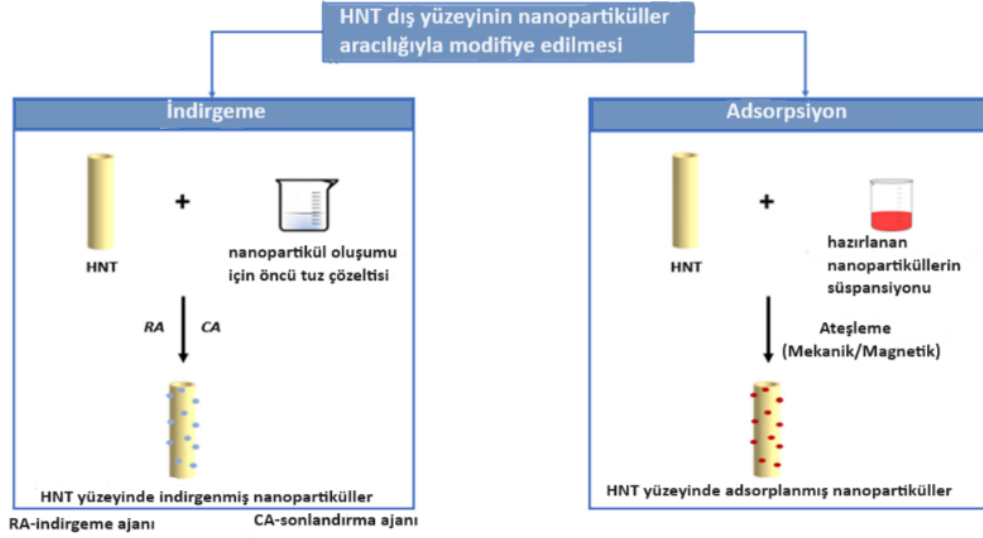
1.10.1.5 Biyolojik kökenli bileşikler

HNT yüzeyini modifiye etmek amacıyla kullanılan en yaygın biyolojik kökenli bileşik, çay yapraklarından çıkarılan bir polifenol olan tanik asittir. Tanik asit benzeri polifenoller, çevre dostu ve uygun maliyetli olmak gibi avantajların yanında yüksek oranda OH grubuna sahip olduklarından herhangi bir katı-sıvı arayüzeyine etkili bir şekilde bağlanabilirler. Özellikle tanik asit gibi polifenoller artırılmış hidrofiliklik ve yüzey yükü ile karakterize edilen membranların yapımına imkân verir. Bu polifenoller, su arıtma uygulamaları için HNT yüzeyini modifiye etmede kullanılır [42].

1.10.1.6. Nanoparçacıklar

HNT, üstün adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğundan çeşitli nanoparçacıkları adsorbe etmek için kullanılabilir. Çalışmalar metal ve metal oksit nanoparçacıkların immobilizasyonu aracılığıyla HNT yüzeyinin modifiye edilebildiğini göstermiştir. Metal nanoparçacıkların yüzeyini modifiye etme, nanotüplerin antibakteriyel özelliklerini artırmanın yanında artan iletkenlik ve katalitik aktivite sağlar. Metal nanoparçacıkların mükemmel Lokalize Yüzey Plazmon Rezonans (LSPR) özelliklere ve mükemmel optoelektronik özelliklere sahip olması HNT'nin çeşitli algılama amaçları için kullanılmasına imkân verir. Ag NP, Au NP ve Rutenyum (Ru NP) gibi nanoparçacıklar ile kobalt oksit (Co_3O_4), demir oksit (Fe_3O_4) ve titanyum oksit (TiO_2) gibi metal oksitleri modifikasyon için en yaygın kullanılan nanoparçacıklardır.

Nanotüp yüzeyine nanoparçacıkların biriktirilme mekanizması, nanoparçacık öncül tuz çözeltisinin HNT yüzeyinde anında indirgenmesi veya önceden hazırlanmış nanoparçacık süspansiyonunun HNT yüzeyine adsorpsiyonu yoluyla çalışır [42]. Şekil 1.21'de HNT dış yüzeyinin nanoparçacıklar aracılığıyla modifikasyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 1.21 HNT dış yüzeyinin nanoparçacık aracılığıyla modifikasyonu [42]

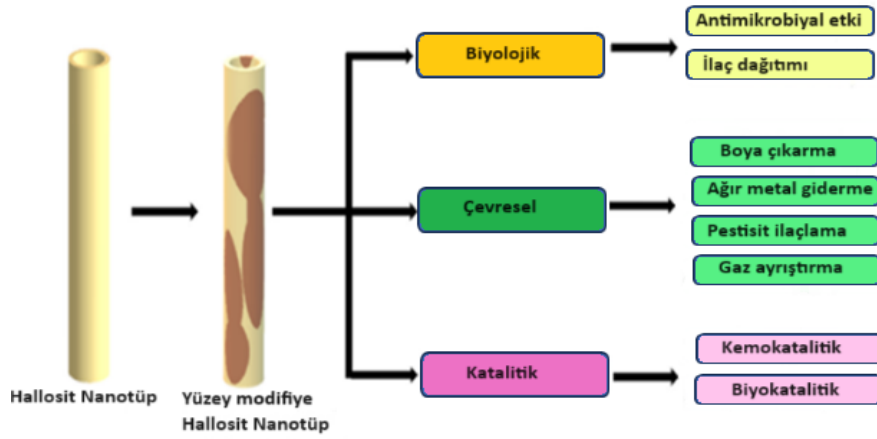
1.10.1.7. Yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif maddeler, hidrofobik ve hidrofilik kısımlara sahip olma avantajlarından dolayı iki yüzey arasındaki yüzey gerilimini azaltmak için kullanılırlar. HNT yüzeyinin yüzey aktif maddelerle modifikasyonu, non-polar çözeltilerde dağılımın artmasını sağlayarak agregasyonu önler. Sterik bir bariyer oluşturdukları için, HNT yüzeyi ile su molekülleri arasına engel koyarlar. Bu durum nanotüplerin çözeltide daha iyi dağılmasını sağlar.

HNT yüzeyindeki yüzey aktif maddelerin diğer bir avantajı misel oluşumunu teşvik etmesidir. Modifikasyon için gerekli yüzey aktif maddesi, HNT yüzeyine bağlı olarak değişir. Negatif yüklü dış yüzey, katyonik bir yüzey aktif madde ile modifiye edilebilir. Aynı zamanda HNT'nin hidrofilik yüzeyi, yüzey aktif maddelerin modifikasyonu ile hidrofobik hale getirilebilir [42].

1.11 Yüzey Modifiye Halloysit Nanotüplerin Uygulamaları

Yüzeyi modifiye edilen HNT uygulamaları biyolojik, çevresel ve katalitik olmak üzere 3 ana başlık altında incelenebilir. Şekil 1.22'te yüzeyi modifiye edilen HNT uygulamaları verilmiştir.



Şekil 1.22 Yüzey modifiye edilen HNT uygulamaları [42]

1.12. HNT'lerin Alev Geciktirme Üzerine Etkisi

HNT yüksek yüzey alanı, düşük maliyet, doğal içerik ve bol miktarda bulunma gibi avantajlarından dolayı gün geçtikçe kullanım alanları genişlemektedir. Özellikle nanokompozit hazırlanmasında kullanılan HNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi, polimer içinde iyi dağılım elde edebilmek açısından çok önemlidir. Yapılan çalışmalar HNT'lerin eklenmesiyle alev geciktirme özellikleri, termal kararlılık ve çeşitli mekanik özelliklerin iyileştirildiğini göstermiştir. HNT'ler tüp şekilleri nedeniyle, yanıcı buharları yakalamada yardımcı olabilir veya polimer yüzeyinde ısı ve kütle transfer süreçlerine karşı güçlü bir bariyer oluşturabilir [3].

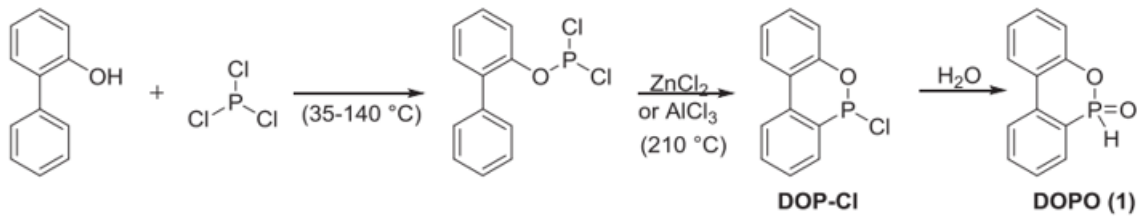
HNT ile ilgili yapılan çalışmalar, onun etkili bir alev geciktirici sistem olduğunu ve bu özelliği elde etmek için %2-16 arası bir yüklemenin alev geciktirici malzeme elde etmek için yeterli olduğunu göstermiştir. HNT'nin katmanları arasında ve yüzeyinde bulunan iç ve dış hidroksil grupları, HNT modifikasyonunun polimerle uyumluluğu ve dağılımı açısından çok önemlidir. Eritme (termoplastikler), karıştırma (halloysit/poliamid) ve çözelti karıştırma (amonyum polifosfat, melamin polifosfat) gibi başlıca yöntemlerle polimer matrisine dağıtılan HNT'ler, yoğunlaşmış faz ve gaz fazı olarak iki yaygın mekanizma ile alev geciktirici özellik gösterir. Polimer yüzeyinde bir izolasyon tabakası oluşturarak oksijenin alev bölgesine ulaşmasını engeller ve ısı sızıntısını piroliz önüne düşürerek alev geciktirme mekanizmasında hayati bir rol oynar [3]. 450°C'ye kadar kararlı kalabilen HNT, çoğunlukla 800°C'de yaklaşık %85 ağırlıkça kalıntı bırakabilmektedir. Karbon katmanı oluşumunun bir parçası olarak HNT, plaka benzeri parçacıklar düşünüldüğünde buharlar ve gazlar için fiziksel ve geçirimsiz bir bariyer olarak hareket eder. Ayrıca lümen içinde

bozunma ürünlerini hapsetme kabiliyetine sahiptir. Mekanizmanın etkinliğinde nanoparçacıkların etkili dağılımı kritik rol oynar aksi durumda lümen dolu ise mekanizma gerçekleşmeyebilir. 450°C'nin üzerinde HNT, ara katman alüminyum oksitin bozunması sonucu metakaoline dönüşür. Bu durum endotermik bir reaksiyona sebep olur ve %15 ağırlıkça su salınır ve bir seyreltme etkisi olarak sistemden su uzaklaştırılır [44].

1.13. 9,10-Dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO) ve Kullanım Alanları

Alev geciktirici olarak çok sık kullanılan halojenlerin, çevreye verdiği tahribat nedeniyle doğa dostu alternatif alev geciktiricilerin geliştirilmesi ve uygulanması büyük ilgi çekmektedir. Son zamanlarda bu alternatiflerin en ilgi çekici olanlarından biri ise DOPO'dur. Üstün reaktivitesi, termal kararlılığı, oksidasyon direnci ve düşük ilave miktarları nedeniyle fosfor temelli bileşenler arasında gittikçe kullanımı yaygınlaşan DOPO ve türevleri büyük ilgi çekmektedir. Yapılan çalışmalar DOPO ve türevlerinin polimer matrislerine dahil edilmesiyle yoğunlaşmış fazda ve gaz fazında çok yönlü alev geciktirici performanslar elde edildiğini göstermiştir [45].

1972'de Sanko Chemical Co. Ltd. firmasının bir dizi yeni siklik organofosfor bileşiği ve üretim yöntemleri üzerinde yaptığı çalışmaların bir sonucu olarak 2-fenilfenol ve fosfor triklorürün (PCl_3) yaklaşık 210°C sıcaklıktaki tepkimesinde (çinko (II) klorür veya alüminyum triklorür varlığında) DOP-Cl (10-kloro-9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren) sentezlenmiştir. Bu bileşiğin hidroliz edilmesiyle de DOPO elde edilmiştir [46]. Şekil 1.23'te sentetik DOPO eldesi verilmiştir.



Şekil 1.23 Sentetik DOPO eldesi [46]

DOPO, sahip olduğu $\text{O}=\text{P}-\text{H}$ bağının yüksek reaktivitesi nedeniyle alken içeren kimyasallar, Schiff bazları, keton veya karbonil içeren kimyasallarla reaksiyona girebilir ve sonuçta birçok DOPO türevi elde edilebilir. Diğer bir taraftan DOPO içeren bileşiklere, polimer

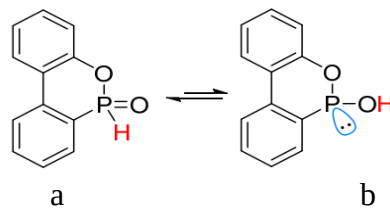
matrisini çeşitli mekanizmalarla kovalent bağlama yoluyla kimyasal olarak modifiye etme kabiliyeti, farklı türde polimer malzemelerin (EP, Selüloz, PET, PBT, PA vb.) alev geciktiriciliğini artırmak amacıyla kullanımını sağlamaktadır. Yapıştırıcılar, kompozit malzemeler ve baskılı devre kartları başlıca uygulamalarıdır [46]. Şekil 1.24'te DOPO içeren alev geciktirici bileşenlerin kullanım uygulamaları verilmiştir.



Şekil 1.24 DOPO içeren alev geciktirici bileşenlerin kullanım uygulamaları [46]

1.14. DOPO'nun Reaktivitesi

DOPO, bir çözeltide P-OH formuna tautomere olabilen bir H-fosfinat (HPR(O), R=aril) bileşiğidir. Şekil 1.25'te DOPO tautomerik dengesi verilmiştir.



Şekil 1.25 DOPO'nun tautomerik dengesi [46]

Yapıdaki a ve b tautomerik dengeden dolayı, fosfor atomu nükleofiller ve elektrofillere karşı reaktivlik gösterebilir. H-fosfinatlar, fosfinlere kıyasla fosforil (P=O) grubunun varlığından dolayı oksijene karşı kararlı olduğundan bir çözeltideki a formunun baskın tür olduğu ve genel reaktiviteyi belirlediği öngörülmüştür. Denge ayrıca fosfor atomu etrafındaki sübstituentlerin elektronik özelliklerinden de etkilenmesi nedeniyle sağa kayabilmektedir. Bu özellik, DOPO ve türevlerine farklı sentetik yaklaşımlar kazandırır. DOPO'nun fosfinat

türevleri ise P-H bağının P-C ile yer değiştirmesinin bir sonucudur. P-C bağı türevleri, özellikle nükleofilik yer değiştirme ve moleküler yeniden düzenlenme yoluyla hazırlanabilir [46].

1.15. DOPO'nun Alev Geciktirme Mekanizması ve Sinerjistik Etkisi

Yüksek sıcaklık koşullarında, DOPO içeren bileşikler ayrışarak $PO\cdot$ radikallerini açığa çıkarır. Bu radikaller, polimerik malzemelerin pirolizi sonucu oluşan ve oldukça aktif olan $H\cdot$ ve $OH\cdot$ radikallerine söndürücü bir etki yapar. Bu söndürme etkisi, zincir reaksiyonunu engelleyerek, gaz fazında ısı salınımını azaltıp alev geciktirici etkisine katkıda bulunur. Ayrıca yanma sürecinde bulunan fosforik asit gibi DOPO içeren bileşiklerin çözünme ürünleri, polimerik malzemeleri dehidre edebilir ve karbonlaştırabilir. Böylece yüzeyde, bir bariyer görevi gören kömür tabakası oluşur. Bu kömür tabakası, oksijenin ve ısının geçişini engelleyerek yoğunlaşmış fazda alev geciktirici etki oluşturur [45].

DOPO, diğer fosfor temelli alev geciktiriciler gibi organik veya inorganik ajanlarla bir araya gelerek sinerjistik etki ile malzemelerin alev dayanıklılığına katkıda bulunabilir. Bu amaçla en yaygın kullanılan sinerjistler grafen oksit, sepiolit, montmorillonit, metal oksitler ve halloysit gibi inorganik parçacıklardır [47].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Alev geciktiriciler, polimer ve yangın güvenliği testine bağlı olarak ısıtma, bozunma, tutuşma, alev yayılması ve duman süreci gibi yanma sürecinin bir veya daha fazla aşamasına müdahale edebilirler. Uzun bir süre kullanılan halojen esaslı alev geciktiriciler çevresel endişelere neden olmuş ve kullanımları yasaklanmış ya da sınırlandırılmıştır. Bu nedenle bilim insanları halojen içermeyen alev geciktiricilerin geliştirilmesine yönelik çalışmalara yoğunlaşmıştır. İlk olarak halojen içermeyen bileşik esaslı alev geciktiricilerle başlanmış ve sonrasında Laponit, Hectorit, Montmorillonit gibi doğal olarak meydana gelen smektit kil mineralleri gibi katkı maddeleri kullanılmıştır. Çalışmalar kilin polimerlere eklenmesinin, yüksek ısı salınım hızını önemli ölçüde azalttığını ve mekanik özelliklerde iyileşme sağladığını göstermiştir.

Polimer üzerinde HNT'lerin termal kararlılık ve alev geciktirici etkilerini inceleyen Du ve ark., çalışmalarında HNT'leri polipropilen (PP) için yeni bir dolgu türü olarak kullanmıştır. Eritme yöntemiyle karıştırılarak hazırlanan PP ve HNT nanokompozitlerinde SEM görüntüleri, HNT'lerin modifikasyondan sonra PP matrisinde nanoskopik ölçekte eşit şekilde dağıldığını göstermiştir. Çalışmada, nanokompozitlerin termal kararlılığının HNT'lerin eklenmesiyle önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. Konik kalorimetre verileri ise nanokompozitlerin yanıcılığının azaldığını göstermiştir. Isı ve kütle taşınımı için bariyerler ve HNT'lerdeki demir varlığı, termal kararlılığın artmasından ve yanıcılığın azalmasından sorumludur. Çalışmadaki sonuçlar, HNT'lerin PP'de umut verici bir alev geciktirici uygulama olarak kullanılabileceğini göstermiştir [48].

M. Zhao ve ark., in situ yığın polimerizasyonu ile elde ettikleri organik modifiye-HNT'lerle doldurulmuş polistiren (PS) nanokompozitlerin termal davranışını incelemiştir. Sonuçlar, modifiye edilmiş HNT'lerle PS'nin in situ polimerizasyonu yoluyla hazırlanan HNT/PS nanokompozitlerin termal davranışının saf PS'ye kıyasla iyileştiğini göstermiştir. Çalışmalar gösteriyor ki polimere HNT'lerin eklenmesi, termal kararlılığını önemli ölçüde artırabilir. Termal olarak kararlı kil mineralleri kabul edilen HNT'ler, 800°C'de %85,5 kül bırakabilmektedirler. Bu durum onların polimerlerden daha yüksek termal kararlılık göstermelerini sağlar. Dolayısıyla HNT'ler, polimerlerin termal direncini artırabilir. Ayrıca polimer içinde iyi dağılması, polimer yüzeyi için bir yalıtkan oluşturabilir ve polimerin pirolizinden yanıcı gazların çıkışını sağlayabilir [49].

Zhixin ve ark., yaptıkları çalışmada lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) içine HNT'lerin eklenmesinin, alev geciktirici özellikleri ve mekanik özelliklerde bir iyileşme

sağladığını görmüşlerdir. Ayrıca polietilen (PE), katı faz aşırı kopolimerizasyon yöntemiyle maleik anhidrit, metil metakrilat ve bütül akrilat ile aşırılanmış ve LLDPE ile HNT kompozitleri arasında ara yüzey modifiye edici olarak kullanılmıştır. Koni kalorimetre verilerinden elde edilen farklı LLDPE/HNT kompozitlerinin alev davranışlarını kaydetmek için ısı yayma oranı (HRR) ve kütle kaybı oranı (MLR) incelenmiştir. Saf LLDPE'nin HRR'sinin, HNT kütle oranıyla sürekli olarak azaldığı ve bu etkinin özellikle %30'dan daha yüksek kütle oranlarında açıkça görüldüğü belirlenmiştir.

Ara yüzey modifiye edici eklendiğinde, aşırılanmış LLDPE/HNT kompozitlerinin tepe ısı yayma oranı (PHRR), ortalama ısı yayma oranı (AHRR) ve MLR değerlerinin, saf LLDPE/HNT kompozitine kıyasla daha düşük olduğu bulunmuştur. Bunun HNT'lerin polimer içinde daha iyi dağılmasını sağlaması ve HNT yapısındaki adsorpsiyon suyu ve kristal suyun serbest bırakılmasına yardımcı olmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca aşırı kopolimerin ısı altında polimer yüzeyinde güçlü bir tabaka oluşturabileceği ve bu tabakanın, polimer ayrışmasını ve yangından sorumlu uçucu gazların oluşumun daha fazla engellediği belirtilmiştir [50].

Vanessa ve ark., HNT ve sürdürülebilir polimerler kullanarak katmanlı biyo-nanokompozitler hazırlamış ve hidroksipropil selüloz/HNT oranının, filmlerin termal özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Filmlerin termal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile araştırılmıştır. Sonuçlar biyo-nanokompozitlerin çok katmanlı yapısı sayesinde mükemmel termal davranış sergilediğini göstermiştir [51].

Nakamura ve ark., HNT'lerin soya proteini esaslı biyo esaslı kompozitlerin mekanik ve yanıcılık özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada jüt kumaşı ve gliserol ve HNT ile modifiye edilmiş soya proteini konsantresi içeren biyo esaslı kompozitler hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Çalışma sonucunda yanma sırasında gliserolün yanıcılığı olumsuz etkilediği ancak HNT eklenmesinin, daha erken ateşleme süresine sahip olmasına rağmen alev geciktiriciliğe olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Ayrıca HNT yüklemesi ile saf reçinenin Young modülü ve çekme mukavemeti artarken kırılma uzamasının azaldığı ve biyo esaslı kompozitin çekme ve eğilme özelliklerinin HNT yüklemesinden etkilenmediği görülmüştür [52].

F. Attia ve ark., HNT ve akrilonitril-bütadien-stiren içeren yeni nanokompozitler hazırlamış ve bu kompozitlerin alev geciktirici özelliklerini ve termal kararlılığını incelemişlerdir. Çalışma sonunda HNT ile amonyum polifosfat, melamin polifosfat ve pentaeritritol içeren

şışen bir alev geciktirici sistem arasında sinerjistik bir etki gözlemlenmiştir. Şişen alev geciktirici malzemenin HNT-polimer nanokompozit sistemine dahil edilmesi, termal kararlılığı artırmış ve maksimum ısı salınım oranını %56,2'ye kadar azaltmıştır. Ayrıca CO ve CO₂ gazlarının salınımının da önemli ölçüde düştüğü gözlemlenmiştir [53].

Tiancheng ve ark., dimetil metilfosfonat (DMMP) organofosforlu alev geciktirici bileşiğin HNT'lerin yüzeyine eklenmesiyle yeni bir alev dirençli UV kürleme epoksi (EP) kompozitler geliştirmişlerdir. DMMP yüklü HNT (HNT-D) içeren ve UV ile kürlenene epoksi reçinesinin alev geciktiriciliğini araştırmak için koni kalorimetri kullanılmıştır. Katkısız epoksi reçine ile karşılaştırıldığında, EP/HNT-D sistemleri, ısı yayılma hızında, toplam ısı yayılmasında, toplam duman yayılmasında, kütle kaybı hızında ve duman üretim hızında belirgin bir azalma ile daha iyi alev geciktiricilik gösterdiği saptanmıştır [54].

Rybinski ve ark., yaptıkları çalışmada halojenlerin sulu çözeltileri ve borik asidin alkolik çözeltilisi ile HNT modifiye etmişlerdir. Modifiye edilmiş nano katkılar, peroksit ve kükürt ile vulkanize edilmiş bütadien-akrilonitril (NBR) ve bütadien-stiren (SBR) kauçukların termal özellikleri ve yanıcılık özellikleri araştırılmıştır. Spektrometrik yöntemler, oksijen indeksi ve koni kalorimetresi ile yapılan testler HNT ile doldurulmuş çoğu NBR ve SBR kauçukların modifikasyon yapılmamış malzemeye kıyasla alev karşı daha dayanıklı olduğunu göstermiştir [55].

Halojen esaslı malzemelerin yanma sürecinde çok miktarda duman ve zehirli gaz üretmesi, çalışmaların halojen içermeyen alev geciktiriciler üzerinde yoğunlaşmasını sağlamıştır. Fosfor içeren alev geciktiriciler arasında DOPO ve türevleri, yüksek termal kararlılığa ve iyi alev geciktirici verimliliğe sahiptir. Ayrıca çalışmalar DOPO'nun diğer alev geciktiricilerle birlikte kullanıldığında sinerjistik etki yarattığını da göstermiştir.

Ruan ve ark., epoksi reçinelerin (EP) alev karşı dayanıklılığını artırmak amacıyla yaptıkları çalışmada DOPO'yu viniltrimetoksisilan aracılığıyla HNT'lerin yüzeyine kimyasal olarak immobilize etmiş ve P/Si/Al elementlerini içeren bir alev geciktirici elde etmişlerdir. Alev geciktirici VD-HNT'lerin, epoksi kompozitlerin termal kararlılığını ve alev direncini etkin bir şekilde artırabildiği görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde EP içine %10 VD-HNT'ler eklenirse, hazırlanan VD-HNT/EP kompozitlerinin sınırlı oksijen indeksinin %30,3'e ulaştığını ve UL-94 testinde V-0 sınıflandırmasına başarıyla ulaşıldığını göstermiştir. Katkısız EP için tutuşma süresi 42 s iken VD-HNT/EP kompozitlerinin tutuşma süresi 60 s'ye çıkmıştır, maksimum ısı salınım hızı ise 1221'den 758 kW.m⁻²'ye düşmüştür [56].

Luo ve ark., DOPO ile nitro grup içeren bir alev geciktirici sentezleyerek DOPO ve tris(3-

nitrofenil) fosfin (NPPH₃) arasındaki sinerjistik etkiyi incelemiştir. NPPH₃, DOPO ve DDM (4,4-diaminodifenilmetan) ile epoksi reçinenin kopolimerleşmesiyle yeni bir alev geciktirici epoksi reçine sistemi hazırlanmıştır. Sonuçlar, NPPH₃ ve DOPO arasında sinerjistik bir etki olduğunu göstermiştir. NPPH₃'ün DOPO'ya oranının 1:2, toplam yükünün %6 olduğu durumda, NPPH₃/DOPO/EP sisteminin LOI değerinin %33,8'e ulaştığını ve UL-94 testi sonucunda V-0 derecesine geçtiğini göstermiştir. Aynı kütleli oranda NPPH₃ ve DOPO eklenen termosetlerle karşılaştırıldığında, LOI değeri ve UL-94 derecelendirmesinin her ikisi de arttığı görülmüştür. TGA sonuçları, NPPH₃ ve DOPO'nun kül miktarını artırdığını göstermektedir. FTIR ile yapılan yanma kalıntısı yapı analizi, NPPH₃/DOPO'nun fosfor zengini bir kül oluşumu aracılığıyla yoğunlaşmış faza olumlu bir katkıda bulunduğunu göstermiştir. Bu homojen ve sürekli kül tabakası, ısı iletimini ve difüzyonunu yavaşlatarak altta yatan malzemeyi daha fazla pirolizden korur [57].

Zhang ve ark., fosfor-silikon sinerjistik etkisinin epoksi reçineler üzerindeki etkisini incelemişlerdir. İki farklı silseskioksan ve DOPO içeren alev geciktirici epoksi reçine serileri hazırlanmış ve epoksi reçinelerin termal kararlılığı ve kül miktarı TGA ile araştırılmıştır. Sonuçlar, silseskioksan ve DOPO'nun birlikte kullanımının kül miktarını daha etkili bir şekilde artırdığını göstermiştir. Alev korozyonu detayları koni kalorimetre aracılığıyla test edilmiştir. Yanan EP içinde, DOPO ile silseskioksan arasındaki etkileşimler yoğunlaşmış fazda daha iyi bir alev geciktirme yeteneği oluşturmuştur. Bu da silseskioksan veya DOPO'nun tek başına kullanıldığında elde edilen sonuçlardan daha iyidir. Yoğunlaşmış fazda DOPO ile silseskioksan arasındaki etkileşimler, kül miktarını ve termal kararlılığı artırmıştır [58].

Li ve arkadaşları., yaptıkları bir çalışmada yangın geciktirici özelliklere sahip polilaktik asit (PLA) hazırlamayı hedeflemişlerdir. Çalışmada öncelikle HNT'ler sırasıyla maleik anhidrit (MAH) ve DOPO ile modifiye edilerek HNT-MAH-DOPO nanohibriti hazırlanmış ve alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. İncelenen PLA kompozitlerinin, PLA/5HNT-MAH-DOPO'nun başlangıçtaki termal kararlılığının neredeyse katkısız PLA ile aynı olduğunu ve daha yüksek termal oksidasyon kararlılığına sahip olduğu görülmüştür. Aynı zamanda katkısız PLA'ya (LOI=%24,7 ve UL-94 V-2) oranla PLA/5HNT-MAH-DOPO, %38,0 sınırlı oksijen indeksi ve UL-94 V-0 alev geciktirici performansı sergileyerek dikkate değer bir iyileşme göstermiştir. Ayrıca koni kalorimetri sonuçları, PLA/5HNT-MAH-DOPO'nun maksimum ısı salım hızını %20,2 oranında azalttığını ve tutuşma süresini 10 saniye uzattığını göstermiştir. Alev geciktirme mekanizması, DOPO türevlerinin kademeli yavaş

salınımı ve $PO\cdot$ radikallerinin alev inhibisyonu ile ilişkilendirilmiştir. Buna paralel olarak HNT ve türevlerinin uçucu bileşiklerin azalmasında ikincil bir bariyer etkisi gösterdiği sonucuna varılmıştır [59].

Ozman ve ark., yeni bir biyo-esaslı fosfor içeren reaktif sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Asit fonksiyonelliği olan bir alev geciktirici ajan elde etmek için DOPO ve biyo-esaslı itakonik asit reaksiyonu kullanılarak elde edilen asit, difonksiyonel fosfor içeren metakrilat alev geciktirici monomer oluşturmak için glisidil metakrilat ile reaksiyona sokulmuştur. Alev geciktirici monomer, UV ile kürlenebilir kaplamalar hazırlamak için bir fotobaşlatıcı, reaktif bir monomer matrisine eklenmiştir. Hazırlanan UV kürlenebilir formüle sahip filmlerin mekanik ve kimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. Sonuçlar DOPO-dimetakrilat (DMA) içeren filmlerin daha yüksek termal bozunma gösterdiğini ortaya koymuştur. Formülasyonlardaki DOPO-DMA içeriğinin artması, LOI değerlerinin %18'den %21,2'ye yükselmesini sağlamıştır [60].

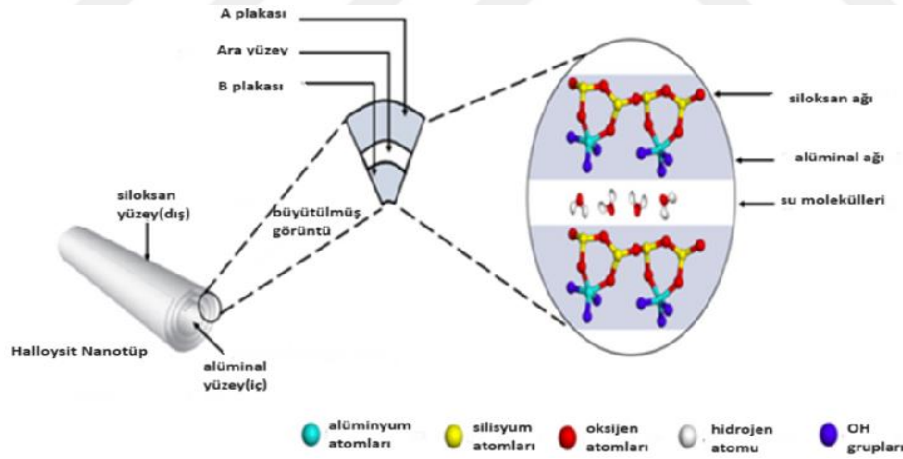
3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Halloysit Nanotüp (HNT)

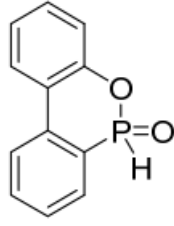
Halloysit, alüminasilikat bileşimine sahip bir kil minerali olup çeşitli volkanik ve karbonat kayaların hidrotermal değişimi sonucu oluşur ve nanotüpler, plakalar veya sferoidal formda bulunur. Nanotüp formu baskın olduğundan halloysit nanotüp (HNT) olarak da bilinmektedir. HNT, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahiptir. Dioktahedral 1:1 kil mineral yapısında olup hidrat ve dehidrat formlarda bulunabilir. Gözenekli alüminyum oksit ve silikon oksit duvarlarının katmanlı yapısına su molekülleri yerleşmiştir. Hidratlı form $n=2$ olduğunda oluşur ve bu formda su molekülleri nanotüpün çok katmanlı yapıları arasındadır. Su molekülleri, ısıtma veya vakum koşullarında dehidrat yapıyı oluşturmak için uzaklaştırıldığında ise $n=0$ 'dır. ESAN Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3.1 HNT [36]

DOPO

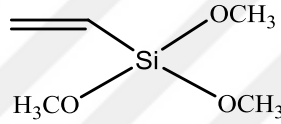
Kimyasal formülü $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{P}$ olan DOPO (9,10-dihidro-9-okza-10-fosfafenantren-10-oksit), beyaz renkli bir kimyasaldır. Molekül ağırlığı 216,16 g/mol'dür. Halojen içermediğinden dolayı alev geciktirici ajanların üretiminde kullanımı gittikçe artan bir kimyasaldır.



Şekil 3.2 DOPO

Viniltrimetoksisilan (VTS)

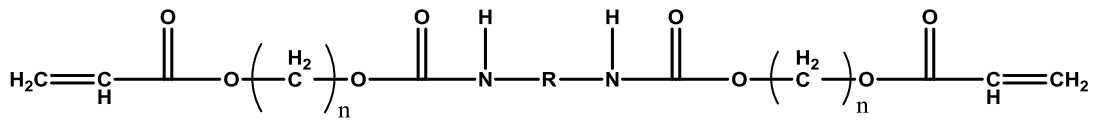
$C_8H_{18}O_3Si$ kimyasal formülüne sahip olan viniltrimetoksisilan renksiz bir sıvıdır. Çeşitli polimerler için monomer olarak kullanılır. Yapışma artırıcılar, çapraz bağlayıcılar veya polimerlere harmanlanmış inorganik maddeler üzerinde modifiye edici olarak kullanılır. Molekül ağırlığı 148,24 g/mol'dür.



Şekil 3.3 VTS

Alifatik Üretan Akrilat Reçine (AÜAR)

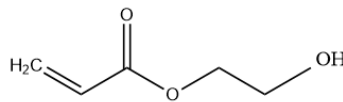
Alifatik üretan akrilat reçinesi, UA-2200C1 (UA) (viskozite: 33.000–55.000 MPa·s, 23 °C'de; yoğunluk: 1,11 g/cm³), MCT Kimya tarafından temin edilmiştir.



Şekil 3.4 AÜAR

2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA)

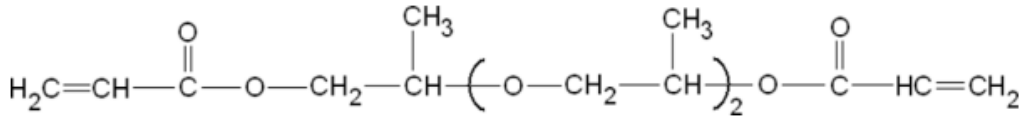
Kimyasal formülü $C_5H_8O_3$ olan 2-Hidroksietil metakrilat, metakrilik asidin bir esteri olup polimer sentezi için hammadde olarak kullanılır. Molekül ağırlığı 130,14 g/mol'dür.



Şekil 3.5 HEMA

Tripropilen Glikol Diakrilat (TPGDA)

Tripropilen glikol diakrilat, dallanmış alkil polieter yapısında iki fonksiyonel gruba sahip bir reaktif seyrelticidir. Serbest radikallerin etkisine maruz kaldığında polimerleşme gerçekleşir. Düşük viskoziteye, akrilat oligomerleri seyreltme özelliğine ve hidrofobik karaktere sahiptir. UV ışık enerjisi ile kürlenebilir kaplama ve mürekkep formülasyonlarında birincil seyreltici olarak yaygın şekilde kullanılır. Molekül ağırlığı 298,33 g/mol'dür.

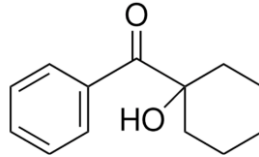


Şekil 3.6 Tripropilen glikol diakrilat

Fotobaşlatıcı (1-Hidroksisikloheksil) fenil keton, IRG-184)

Foto başlatıcı olarak fotobaşlatıcı (1-Hidroksisikloheksil) fenil keton, IRG-184) kullanıldı.

Molekül ağırlığı 204,26 g/mol'dür.



Şekil 3.7 (1-Hidroksisikloheksil)mesitil keton

3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

FTIR spektrumu

HNT, DOPO, DOPO-VTS, DOPO-HNT-VTS ve hazırlanan kompozit filmlerin kimyasal yapıları, FTIR spektrumu ile incelenmiştir. FTIR spektrumları, 480-4000 cm⁻¹ aralığında kullanılan Perkin Elmer Spectrum 100 ATR-FTIR spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Temas açısı

Hazırlanan filmlerin yüzey özellikleri, temas açısı yöntemiyle (TAPPI T 458) tespit edilmiştir. Damla görüntülerinin kaydedilerek zamana bağlı damla şeklinin otomatik olarak analiz edildiği ölçüm yöntemidir. Standart ıslatma sıvısı olarak damıtılmış su, Pocket Goniometer Model PG-X (FIBRO Systems AB, İsveç) cihazında kullanılmış ve temas açısı zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Ölçümler 5 kez tekrarlanmış ve ortalama değer alınmıştır.

UV spektrumu

Kompozit filmlerin geçirgenliği Shimadzu 3100 UV-vis-NIR spektrometresi ile 200-900 nm aralığında incelenmiştir.

XPS analizi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Al K α ışınımı kullanılarak sentezlenen DOPO-HNT-VTS'in elementel bileşimini ve oranlarını belirlemek amacıyla PHI 5000 VERSAPROBE cihazıyla 0-1200 eV aralığında gerçekleştirilmiştir.

Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybının belirlenmesi esasına dayanan analiz yöntemidir.

Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisi olarak tanımlanır. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir.

Hazırlanan kompozit filmlerin termal karakterizasyonu, Perkin Elmer Pyris TGA model termogravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz (TGA/DTA) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, azot atmosferi altında, 30-750°C sıcaklık aralığında ve 20°C/dakika ısıtma hızı ile yapılmıştır.

LOI Testi

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI, Limiting Oxygen Index), malzemenin yanma özelliklerinin incelenmesi için kullanılan en yaygın testlerden biridir. Polimerik malzemenin tutuşma olayından sonra yanması için gerekli oksijen veya oksijen/azot miktarının belirlenmesi için

kullanılan bir test yöntemidir. Sınırlayıcı oksijen indeks değeri 21'den yüksek olan bir malzemenin alev direnci olduğu ve alev geciktirici özellik taşıdığı söylenmektedir. LOI değeri 26'dan büyük olan maddeler ise kendi kendine sönen malzemeler olarak nitelendirilir. Hazırlanan kompozit filmlerin LOI ölçümleri her numune için 3 kez tekrarlanmış ve ortalama değer alınmıştır. Ölçümler ASTM D2863-08 standartlarına göre yapılmıştır.

Mekanik Test

Bu çalışmada, farklı oranlarda HNT-DOPO-VTS içeren nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla tek eksenli çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Testler ASTM D882 standardına göre gerçekleştirilmiş ve her formülasyon için üç paralel numune kullanılmıştır. Film numuneleri dikdörtgen şeritler halinde hazırlanmış ve çekme test makinesine (TA. HDplus Texture Analyzer) monte edilmiştir. Test sırasında filmler her iki uçtan sürekli olarak çekilmiş ve kuvvet-uzama davranışları kaydedilmiştir.

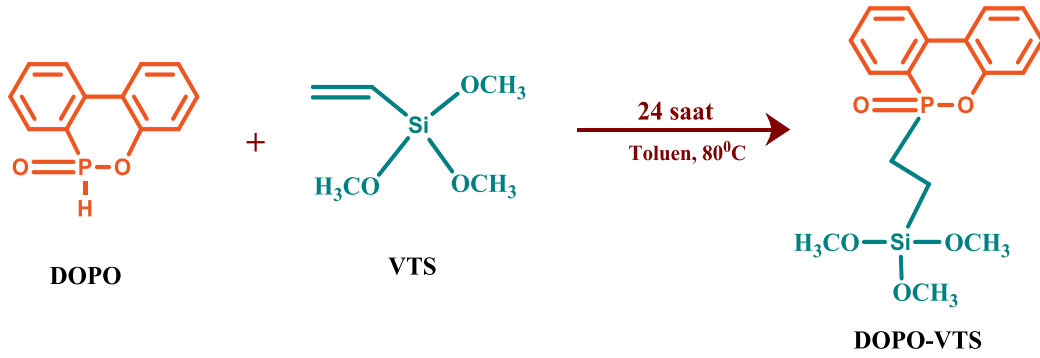
SEM Analizi

Bu çalışmada, farklı oranlarda HNT-DOPO-VTS içeren nanokompozit filmlerin morfolojik özelliklerini değerlendirmek amacıyla farklı yakınlaştırma oranlarında SEM görüntüleri alınmıştır. Kompozit filmlerin SEM görüntüleri Carl-Zeiss Evo40 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Filmler önce azot içerisinde ortadan kırılmış, ardından iletkenliği artırmak amacıyla kırık yüzeyleri 20 nm kalınlığında altın/paladyum tabakası püskürtülerek kaplanmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. DOPO-VTS Sentezi

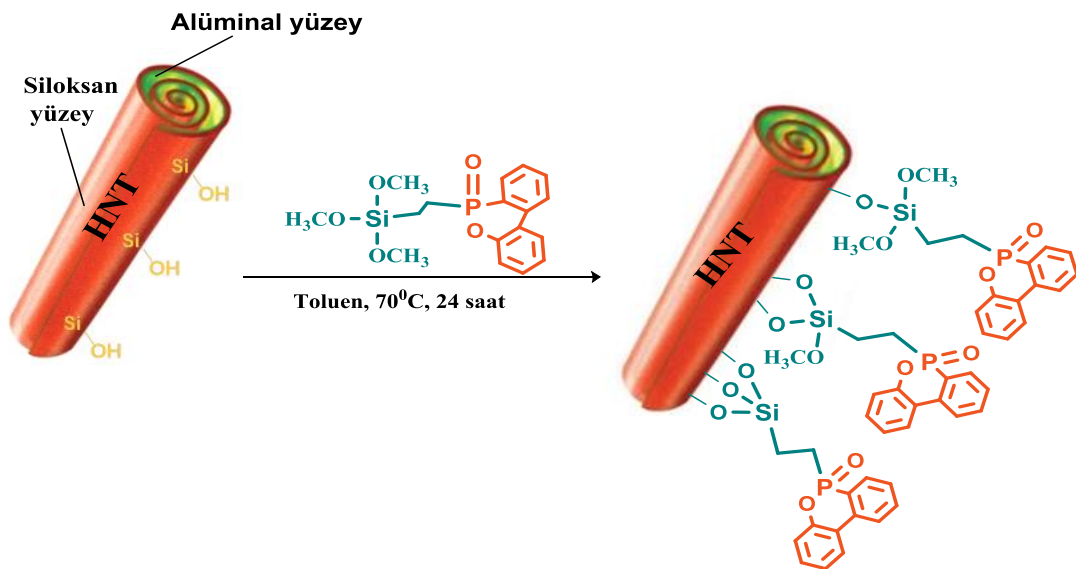
Tez kapsamında ilk olarak DOPO-VTS reaksiyonu gerçekleştirildi. Bunun için 6 g DOPO ve 5 ml VTS yeteri kadar toluen ile 2 boyunlu bir balon içerisinde 70°C sıcaklıkta ve inert gaz ortamında 24 saat boyunca karıştırıldı. 24 saatin sonunda karışım süzüldü ve evaporatörde kalan toluenin uzaklaştırılması sağlandı. Şekil 3.8'de DOPO-VTS reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 3.8 DOPO-VTS reaksiyonu

3.2.2. HNT'nin DOPO-VTS ile modifiye edilmesi

İkinci adımda HNT'leri modifiye etmek için 9,09 g HNT ve 50 ml tolüen 100 ml'lik 3 boyunlu balona alındı ve üzerine hazırlanan DOPO-VTS karışımından 20 ml eklendi. Reaksiyona 120°C'de, 24 saat yağ banyosunda, geri soğutucu ve azot atmosferi varlığında devam edildi. Reaksiyon sonunda karışım tolüen ile 6-7 kez yıkanarak süzüldü ve kurumaya bırakıldı. 1 hafta sonunda kurumaya bırakılan HNT-DOPO-VTS 28 g olarak ölçüldü ve kompozit filmleri hazırlamak için havanda dövüldü. Şekil 3.9'da HNT'nin DOPO-VTS ile modifikasyon şeması verilmiştir. (Yüzde verim: 63,06)



Şekil 3.9 HNT'nin DOPO-VTS ile modifikasyonu

3.2.3 UV-kürlenebilir kompozit filmlerin azırlanması

Kompozit filmlerin formülasyonları Tablo 3.1’de verilen miktarlarda monomerler kullanılarak hazırlandı. Küçük bir beher içerisinde sırasıyla Alifatik Üretan Akrilat Reçine (AÜAR), HEMA (2-hidroksietil metakrilat), TPGDA (tripropilen glkol diakrilat), HNT-DOPO-VTS ve fotobaşlatıcı (1-Hidroksisikloheksil) fenil keton, IRG-184) eklenerek ultrasonik karıştırıcıda tamamen homojen oluncaya kadar yaklaşık 10 dk karıştırıldı. Karışım Teflon® kalıplara döküldü ve yaklaşık 3 dakika UV ışık altında kürlleme işlemine tabi tutuldu. UV-kürlenebilir kompozit filmlerin hazırlık şeması Şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10 Kompozit filmlerin hazırlık şeması

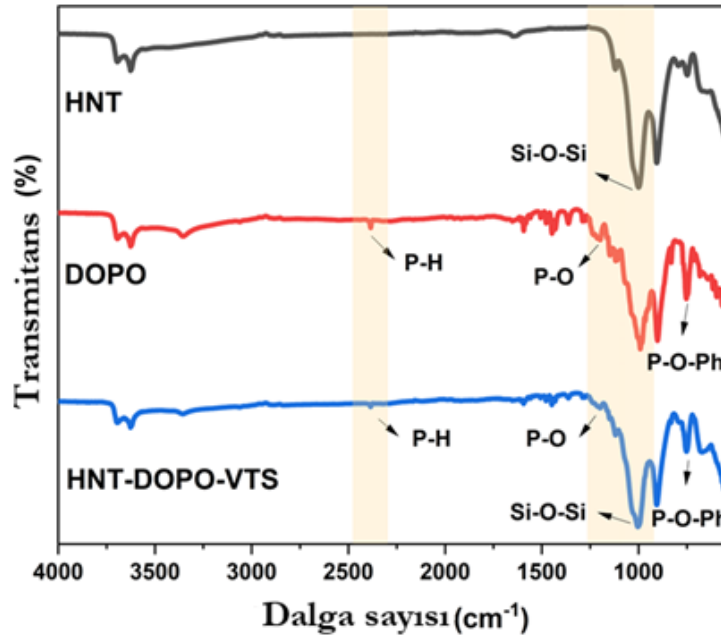
Tablo 3.1 UV-kürlenebilir kompozit filmlerin formülasyonları

Numune	AÜAR (g)	HEMA (g)	TPGDA (g)	HNT-DOPO-VTS (g)	Fotobaşlatıcı (g)
Fm-HNT0	1,2	1,2	0,2	-	0,078
Fm-HNT1	3,6	1,8	0,6	0,06	0,18
Fm-HNT2,5	3,6	1,8	0,6	0,3	0,19
Fm-HNT5	3,6	1,8	0,6	0,6	0,20
Fm-HNT10	3,6	1,8	0,6	1,2	0,21

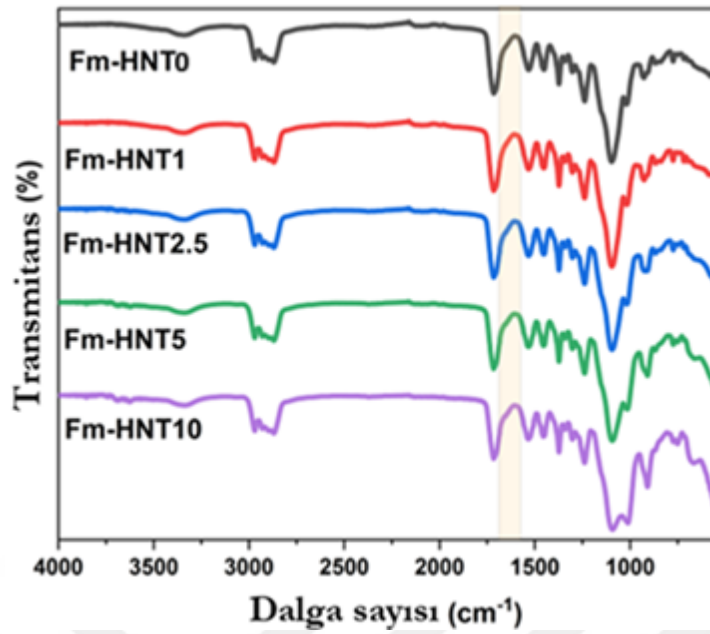
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. FTIR Spektrumu

HNT, DOPO, HNT-DOPO-VTS ve kompozit filmlerin fonksiyonel grupları FTIR ile karakterize edilmiş ve spektrumlar Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.1’de 1038 cm^{-1} ’deki pik HNT’nin Si-O gerilme titreşimine bağlıdır. Spektrumda görülen 1192 cm^{-1} ’deki karakteristik pik P-O gerilme titreşimine, 2385 cm^{-1} ’deki P-H gerilme titreşimlerine bağlıdır. 1592 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} ’deki karakteristik pikler P-C gerilme titreşimine aittir. VTS’de bulunan -C=C- titreşimine ait 1650 cm^{-1} ’deki karakteristik pikin ve DOPO’da bulunan 2385 cm^{-1} ’deki spesifik P-H pikinin HNT-DOPO-VTS spektrumunda görülmemesi VTS’nin DOPO ile C-P bağı oluşturarak başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Şekil 4.2’de 3400 cm^{-1} ’de üretiler için karakteristik olan (-NH) piki, görülmektedir. Bunlarla birlikte, 2935 cm^{-1} ’de alifatik (C-H), 1695 cm^{-1} ’de akrilat grubuna ait (C=O) gerilim pikleri gözlemlenmiştir. 1650 cm^{-1} ’de -C=C- çift bağı ait pikin kaybolduğu görülmektedir. Bu da reaksiyona girmeyen monomer kalmadığını göstermektedir [61].



Şekil 4.1 HNT, DOPO ve HNT-DOPO-VTS’lerin FTIR spektrumları



Şekil 4.2 Kompozit filmlerin FTIR sonuçları

4.2 Kompozit Filmlerin Temas Açısı Testleri

Kompozit filmlerin hidrofobik ya da hidrofilik özellikleri, kaplama yüzeylerinde su ile temas açısı analizi yapılarak incelenmiştir. Yüzey enerjisi ve temas açısı değerleri tablo 4.1, şekil 4.3 ve şekil 4.4'te verilmiştir.

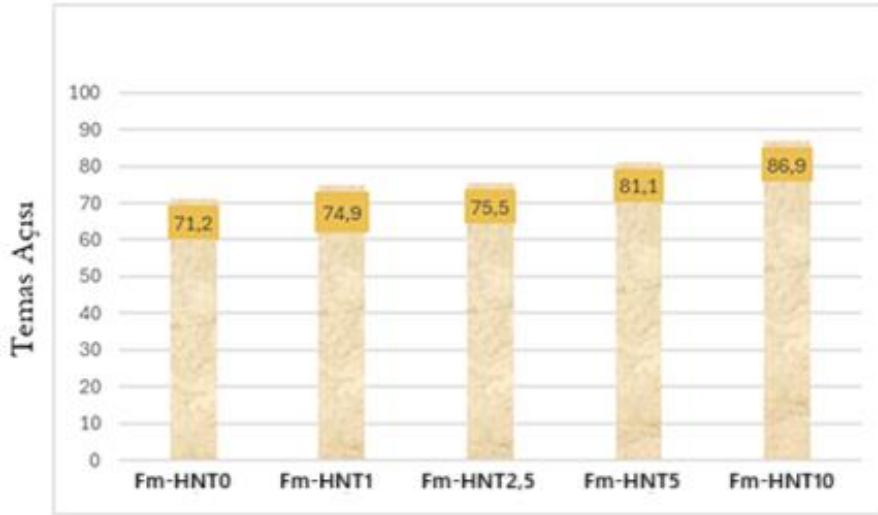
Sonuçlar hidrofobik benzen halkaları içeren DOPO-VTS ile modifiye edilen HNT'lerin kullanıldığı nanokompozitlerin hidrofobikliğinin arttığını göstermiştir. Ayrıca bu artış, kaplama örneklerindeki HNT-DOPO-VTS miktarının artışıyla doğru orantılıdır [60].

HNT'ler 10°'lik bir ıslatma açısıyla hidrofilik bir yüzeye sahiptir, mekanik karıştırma ve ultrasonik işlemlerle kolayca su içinde dağılabilir. Ancak hidrofilik halloysit, hidrofobik polimer matrisiyle pek uyumlu değildir ve bu durum halloysit nanotüplerin polimer matrisinde topaklanma oluşturmaya neden olur. Yapılan çalışmalar organosilan modifikasyonu sayesinde halloysit yüzeyine eklenen fonksiyonel grupların halloysitin hidrofobikliğini artırdığını göstermiştir. Bu durum polimer matrisiyle uyumu ve afiniteyi artırarak kaplamanın yüzey enerjisini düşürür. Yüzey serbest enerjisi, HNT bazlı polimer kaplamalar üzerinde yapılan incelemelerde, suyun temas edebileceği yüzey alanının çok düşük olduğunu göstermiştir. Kaplamaya yüzey pürüzlülüğü eklenerek yüzeyin hidrofobikliği daha da artırılabilir. Modifiye halloysit, yüzey pürüzlülüğü düzensizliklerinde hava tuzaklayarak su damlacıklarının yüzeyin dışı doğru çıkıntılı kısımlarında kalmasını sağlar ve yüzeyin ıslanmasını engeller [62-64].

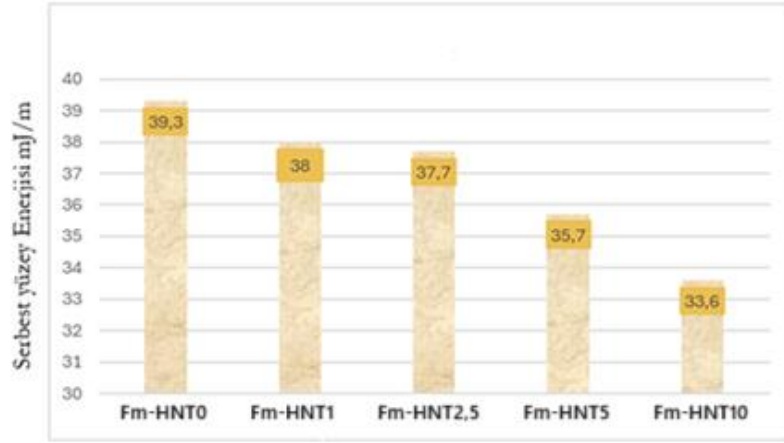
Tablo 4.1’de HNT-DOPO-VTS içermeyen Fm-HNT0 filminin temas açısı 71,2°’dir. Ancak HNT-DOPO-VTS eklenmeye başlandıktan sonra ve her bir numune için bu ekleme miktarı artırıldıkça temas açısı değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum HNT’nin başarılı bir şekilde DOPO-VTS ile modifiye edilmiş olduğunu ve buna paralel olarak hidrofobikliğin arttığını göstermiştir.

Tablo 4.1. Kompozit filmlerin temas açısı ve serbest yüzey enerji değerleri

	Temas açısı değerleri	Serbest yüzey enerjisi
Fm-HNT0	71,2	39,3
Fm-HNT1	74,9	38
Fm-HNT2,5	75,5	37,7
Fm-HNT5	81,1	35,7
Fm-HNT10	86,9	33,6



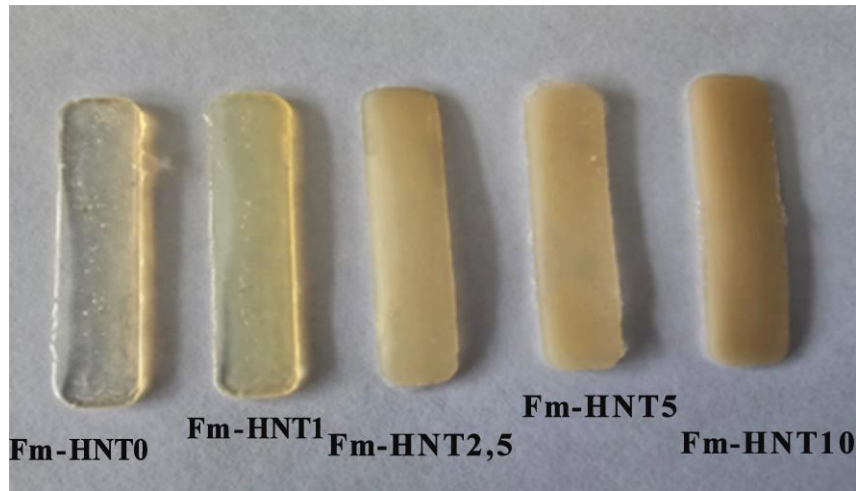
Şekil 4.3 Kompozit filmlerin temas açısı değerleri



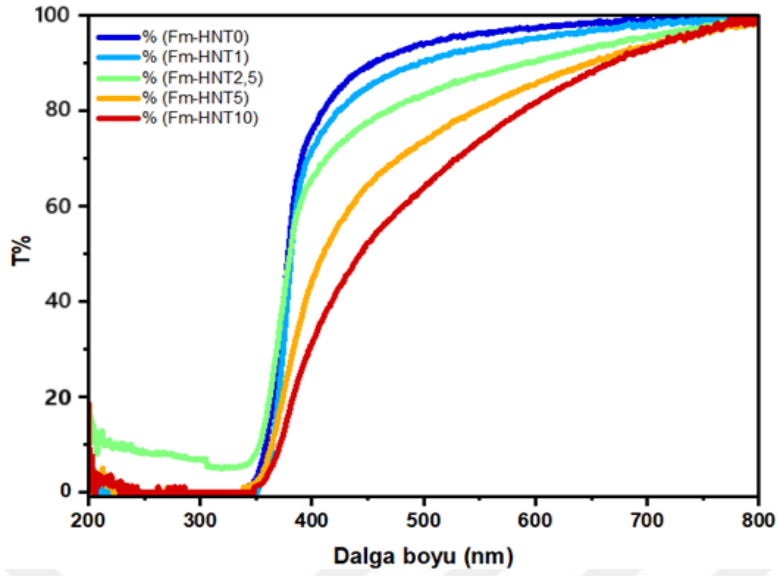
Şekil 4.4 Kompozit filmlerin yüzey enerji değerleri

4.3. Kompozit Filmlerin % UV-Geçirgenlik Testi Sonuçları

Tüm filmlerin şekil 4.5'te görünüşleri ve şekil 4.7'de % UV-geçirgenlik grafikleri verilmiştir. Şekil 4.5 incelendiğinde filmlerdeki HNT-DOPO-VTS miktarı arttıkça filmlerin şeffaflıklarının azaldığı görülmektedir. Bu durum HNT-DOPO-VTS'nin polimer matrisi içinde iyi dağılmış olmasına bağlanabilir. Tüm filmlerin görünür dalga boylarında (390-780 nm) yüksek bir şeffaflık sergilediği görülmektedir. Bu durum literatür ile uyumludur [65]. Filmlerin şeffaflıkları artan HNT-DOPO-VTS içeriğiyle birlikte azalmıştır (Şekil 4.5). HNT-DOPO-VTS içermeyen Fm-HNT0 filminin ışık geçirgenliği %90-100 arası iken HNT-DOPO-VTS miktarı en yüksek olan Fm-HNT10 numunesinin ışık geçirgenliği %50-60'ye kadar düşmüştür (Şekil 4.6).



Şekil 4.5 Kompozit filmlerin görünüşleri

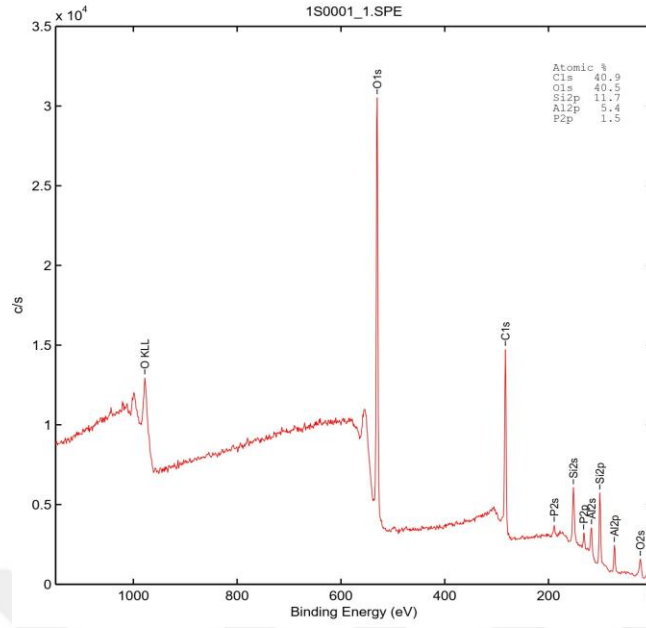


Şekil 4.6 Kompozit filmlerin % UV-geçirgenlikleri

4.4. XPS karakterizasyonu

XPS, HNT-DOPO-VTS'lerin yüzeylerinde bulunan elementlerin kimyasal durumlarını daha ayrıntılı analiz etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7'de XPS tarama spektrumu verilmiştir. Şekilden görülebileceği üzere, spektrum 0-1200 eV aralığında Al2p, Si2p, Al2s, P2p, C1s, O1s ve P2s piklerini göstermektedir. Şekil 4.3'te gösterilen HNT-DOPO-VTS'ye ait geniş tarama XPS spektrumunda, Al2p, Si2p, Al2s ve Si2s piklerinin varlığı HNT'den kaynaklanmakta olup, C1s, O1s, P2p ve P2s pikleri DOPO moleküllerinin varlığını göstermektedir.

C1s spektrumu sırasıyla C-C, C-O ve C=O bağlarına karşılık gelen 283.82 eV, 286.25 eV ve 288.10 eV'de olmak üzere üçe ayrılabilir. O1s spektrumunda C-O/P (530.3 eV), Al-O-Si (532.18 eV) ve P=O (529.78 eV) absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir [66]. P2p spektrumu ise sırasıyla P=O ve P-O yapısına karşılık gelen 133.31 eV ve 133.59 eV'de iki pik göstermektedir, bu da fosfor içeren yapının oluştuğunu göstermektedir [67]. Si2p spektrumu sırasıyla Si-O-Si ve C-Si yapılarına karşılık gelen 102.90 eV ve 103.49 eV'de iki pik göstermektedir. Yukarıdaki analizlere dayanarak, HNT-DOPO-VTS'nin başarıyla hazırlandığı sonucuna varılmıştır.



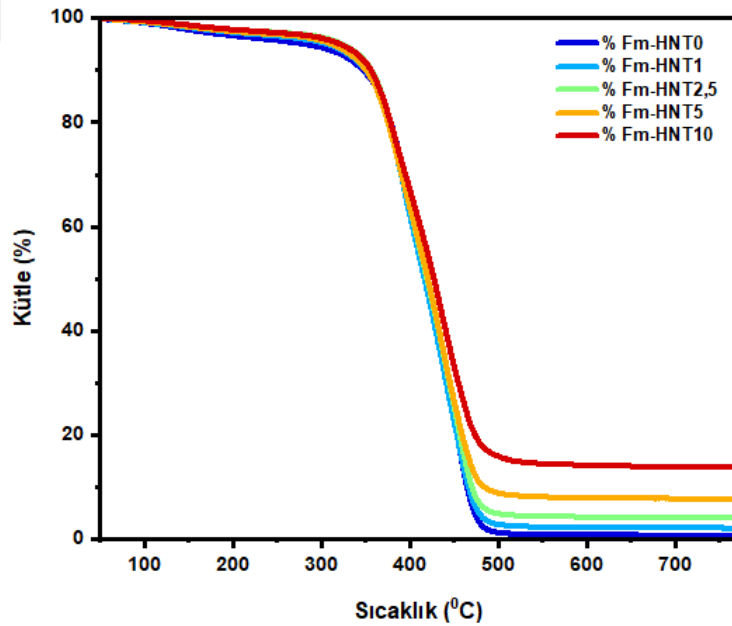
Şekil 4.7 HNT-DOPO-VTS'nin XPS sonuçları

4.5. TGA

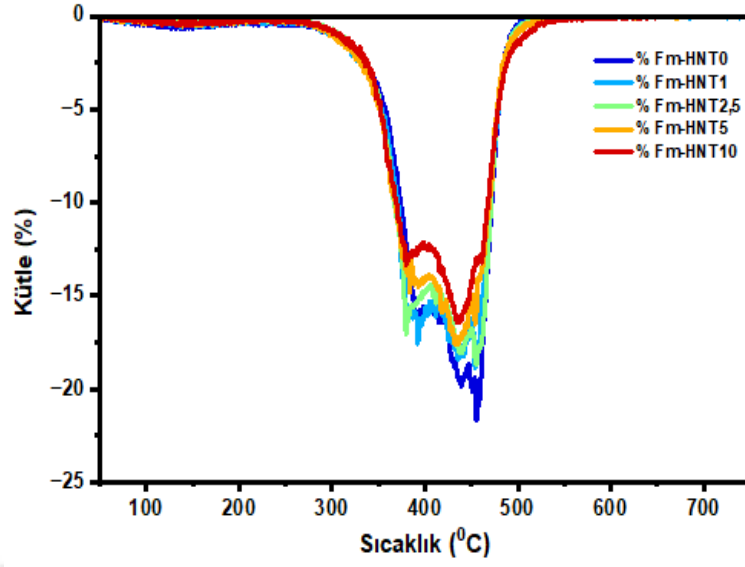
Kompozit filmlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. Kompozit filmlerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.8'de ve T_{max} değerleri ile kül miktarları tablo 4.2'de verilmiştir. TGA eğrisinden görüldüğü üzere kompozit numuneler tek aşamalı bozunmaya uğramıştır. HNT-DOPO-VTS içermeyen Fm-HNT0 numunesinin maksimum bozunma sıcaklığı (424°C), ve kül miktarı da %0,954'tür. Tablo 4.2 incelendiğinde, kompozit filmlerin HNT-DOPO-VTS miktarı arttıkça maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) arttığı görülmektedir. Fm-HNT0'ın bozunmaya başladığı sıcaklık 177°C iken, Fm-HNT10'un bozunmaya başladığı sıcaklık 323°C 'ye yükselmiştir. Benzer şekilde Fm-HNT0 filminde kalan kül miktarı %0,954 iken, en yüksek miktarda HNT-DOPO-VTS içeren Fm-HNT10 filminden kalan kül miktarı %13,907'dir. Yüksek sıcaklık koşullarında, DOPO içeren bileşikler ayrışarak $\text{PO}\cdot$ radikallerini açığa çıkarır. Bu radikaller, polimerik malzemelerin pirolizi sonucu oluşan ve oldukça aktif olan $\text{H}\cdot$ Ve $\text{OH}\cdot$ radikallerine söndürücü bir etki yapar. Bu söndürme etkisi, zincir reaksiyonunu engelleyerek ve gaz fazında ısı salınımını azaltarak alev geciktirme katkısında bulunur. Ayrıca yanma sürecinde bulunan fosforik asit gibi DOPO içeren bileşiklerin çözünme ürünleri, polimerik malzemeleri dehidre edebilir ve karbonlaştırabilir. Böylece yüzeyde, bir bariyer olarak kullanılan kömür tabakası oluşur. Bu kömür tabakası, oksijenin ve ısının geçişini engelleyerek kondanse fazda alev geciktirici etki oluşturur [45].

HNT'nin nanotüp yapısı, polimerin parçalanmasıyla oluşan küçük molekülleri hapsedebilir. Tüplü tuzaklama olarak tanımlanan bu mekanizma özellikle yüksek sıcaklıklarda etkin hale gelir ve HNT'lerin dağılımından etkilenir. Dağılım ne kadar iyi olursa termal stabilite o kadar iyi olur [68].

HNT-DOPO-VTS sinerjistik etkisi hem filmlerin termal kararlılığını artırmış hem de yanma sonucu oluşan kül miktarını artırmıştır. Bu sonuçlar literatürdeki çalışmalarla uyumludur. Huang ve ark., yaptıkları çalışmada bir fenetil-köprülü DOPO türevi (PN-DOPO) ve organik montmorillonit (OMMT) kombinasyonu içeren polipropilen (PP) kompozitleri hazırlamış ve bu kompozitlerin alev geciktirici özelliği, termal stabilite ve mekanik özellikleri üzerindeki sinerjistik etkilerini incelemişlerdir. Çalışmanın TGA sonuçları, PN-DOPO ve OMMT kombinasyonunun PP sistemlerinin termal stabilitesini ve kül miktarını artırdığını göstermiştir. OMMT miktarı %3 olduğunda, örnek en yüksek T_5 ve T_{max} değerlerine $378,3^{\circ}\text{C}$ ve $468,2^{\circ}\text{C}$ ulaşmıştır. PP/PN-DOPO örneğiyle karşılaştırıldığında, T_5 ve T_{max} değerleri sırasıyla $10,5^{\circ}\text{C}$ ve $9,0^{\circ}\text{C}$ artmış, kalıntı miktarı ise %2,2'ye yükselmiştir. [47].



Şekil 4.8 Kompozit filmlerin TGA eğrileri



Şekil 4.9 Kompozit filmlerin DTG eğrileri

Tablo 4.2 Kompozit filmlerin termal özellikleri

	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T _{max} (°C)	Kül miktarı (%)
Fm-HNT0	177	326	424	0,954
Fm-HNT1	307	350	436	2,207
Fm-HNT2,5	315	356	437	4,195
Fm-HNT5	316	350	438	7,828
Fm-HNT10	323	358	448	13,907

4.6 Kompozit Filmlerin LOI Testleri

Yanmayı sürdürebilecek minimum oksijen konsantrasyonunu (hacimce %) gösteren Limit Oksijen İndeksi (LOI) testleri gerçekleştirilmiştir. LOI testleri sonuçları ile kompozit filmlerin alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Tablo 4.3'te gösterildiği üzere, HNT-DOPO-VTS içermeyen Fm-HNT0 filminin LOI değeri 24,4'tür. %1 HNT-DOPO-VTS ilavesi ile LOI değerinde %0,82'lik bir artış olmuştur. En yüksek LOI değeri %10 HNT-DOPO-VTS'nin ilave edildiği formülasyon olan Fm-HNT10 kompozit filminde %29,4 (%20,4 artış) elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında artan kül miktarının alev geciktirme özelliğine olumlu etki sağladığı görülmektedir. Son yıllarda, haloisit; farklı polimerlerle birlikte, termal kararlılığı artırmak ve elde edilen nanokompozitin alev geciktirici davranışını düzenlemek amacıyla tercih edilen bir nanomalzeme olarak öne çıkmıştır [69]. Literatüre bakıldığında polilaktik asit, kitosan ve tannik asit içeren kompozitin LOI değeri

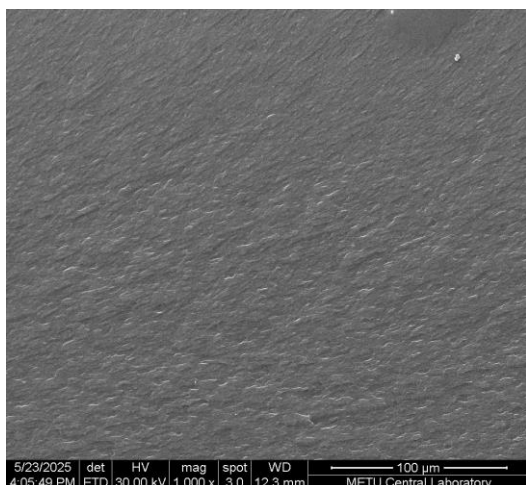
%19,1'den %5 HNT ilavesi ile %22,5'e çıkarılmıştır [70]. Bir başka çalışmada epoksi reçinenin LOI değeri %23,5 iken %10 HNT ilavesi yapıldığında bu değer %28,9'a yükselmiştir. Aynı çalışmada HNT yüzeyi 3-Glisidoksipropiltrimetoksisilan [ve polietilen imin ile modifiye edildikten sonra fitik asit ile muamele edilmiş ve bu modifiye HNT %5 ve %10 epoksi reçine içerisine katılmıştır. Sırası ile LOI değerleri %28,9 ve %33,5 olarak ölçülmüştür [71]. Sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur. Vahabi ve arkadaşları, HNT ilavesinin alev geciktirici özelliğe etkisini en iyi %10 oranında eklendiğinde sağladığını bildirmişlerdir ve bu da bu tez kapsamında LOI ile ilgili elde edilen bulguları doğrular niteliktedir.

Tablo 4.3. Kompozit filmlerin LOI değerleri

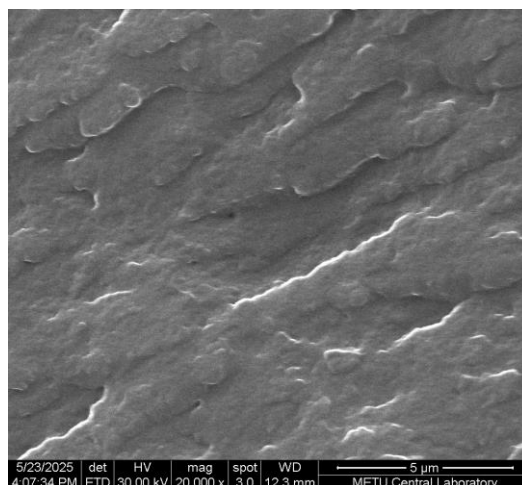
	LOI
Fm-HNT0	24,4
Fm-HNT1	24,6
Fm-HNT25	26,7
Fm-HNT5	27,6
Fm-HNT10	29,4

4.7 Kompozit filmlerin SEM sonuçları

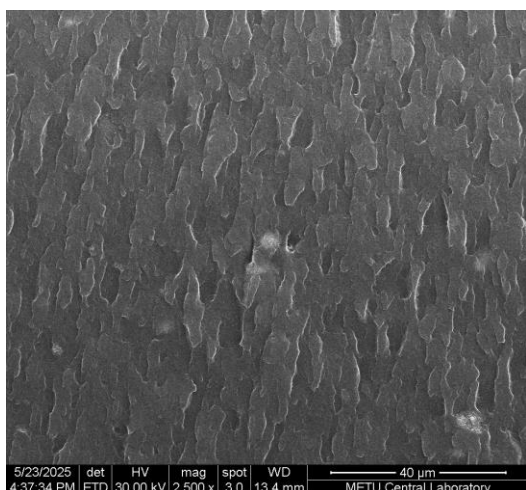
Kompozit filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde Fm-HNT0 formülasyonunun SEM görüntüsünün pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Diğer formülasyonların SEM görüntüleri incelendiğinde pürüzlülüğün arttığı görülmektedir. Kompozit filmlerin yüzey pürüzlülüğündeki artış, temas açısındaki artışı da açıklamaktadır. Kompozit malzeme içerisinde HNT-DOPO-VTS miktarı arttıkça hazırlanan formülasyonların yüzeyleri daha pürüzlü bir hale gelmeye başlamıştır. Yüzey pürüzlülüğündeki bu artışın sebeplerinden biri HNT miktarıyla birlikte aglomerasyon oluşumunun artmasına atfedilmiştir. Aglomerasyona ek olarak film numunelerinin hazırlanması sırasında oluşan gözenek benzeri boşluklar ve çukurlar da bu pürüzlülüğün bir sebebi sayılabilir [73,74].



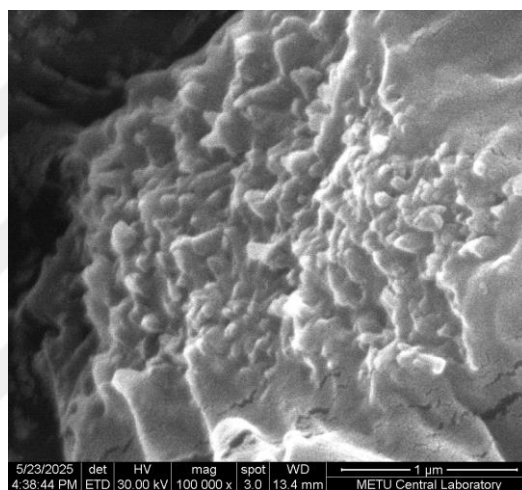
Fm-HNT0 x 1,000



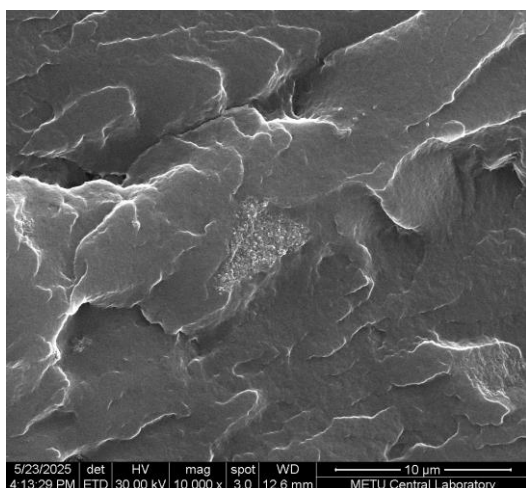
Fm-HNT0 x 20,000



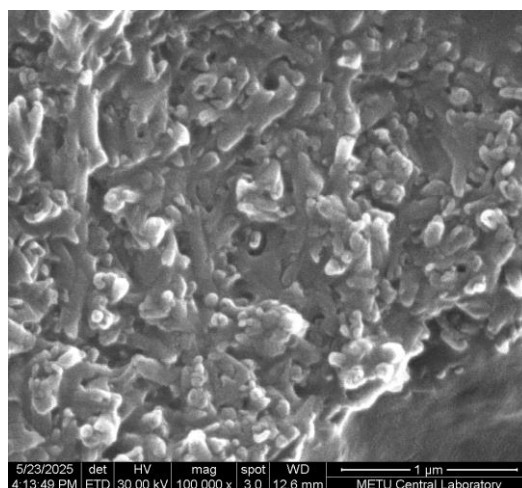
Fm-HNT1 x 2,500



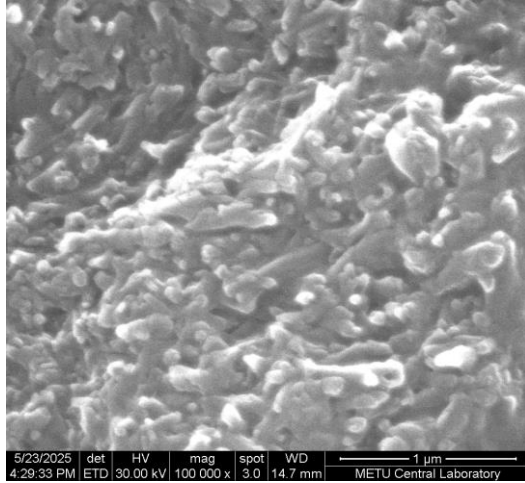
Fm-HNT1 x 100,000



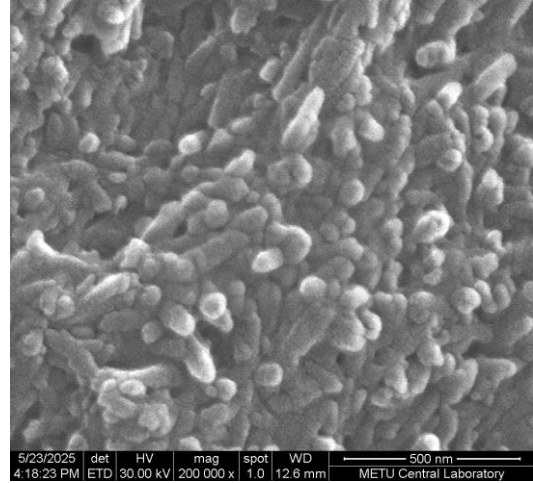
Fm-HNT2,5 x 10,000



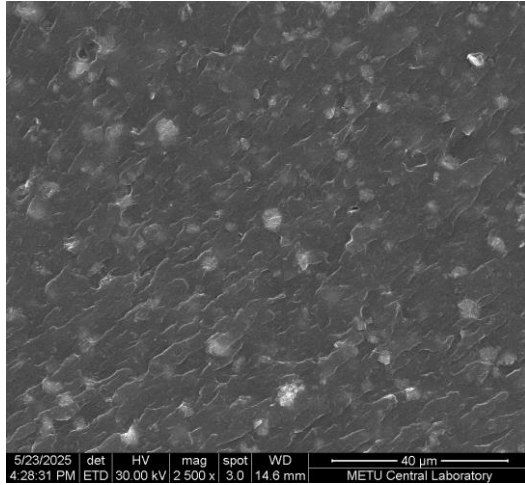
Fm-HNT2,5 x 100,000



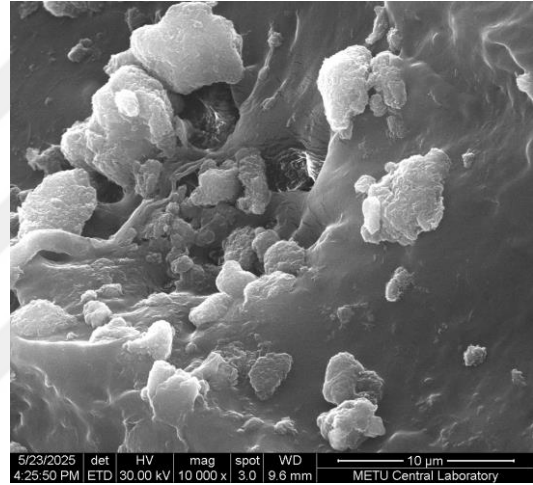
Fm-HNT5 x 2,500



Fm-HNT5 x 200,000



Fm-HNT10 x 2,500



Fm-HNT10 x 100,000

Şekil 4.10 Kompozit filmlerin SEM görüntüleri

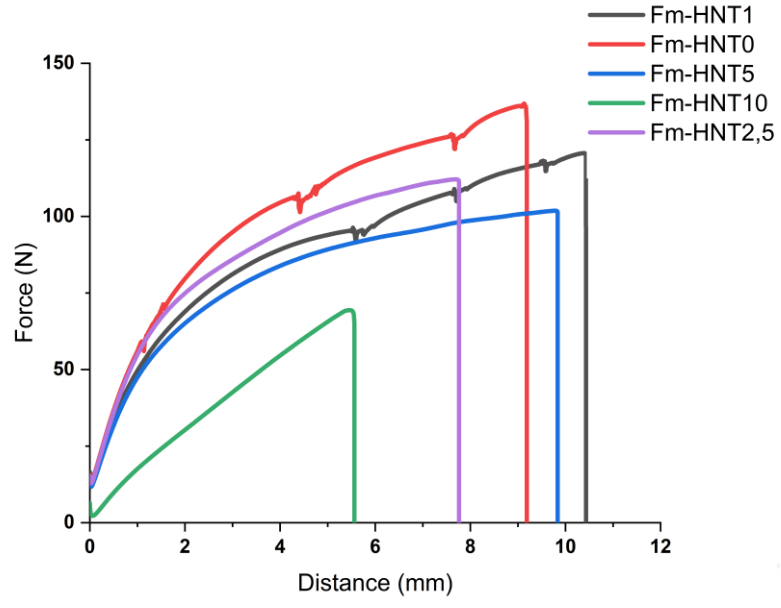
4.8. Mekanik Test Sonuçları

Bu çalışmada, farklı oranlarda HNT-DOPO-VTS içeren kompozit filmlerin mekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla tek eksenli çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Kompozit filmlerin mekanik özelliklerine ait kuvvet-uzama grafiği şekil 4.11’de verilmiştir. Testler ASTM D882 standardına göre gerçekleştirilmiş ve her formülasyon için üç paralel numune kullanılmıştır. Film numuneleri dikdörtgen şeritler halinde hazırlanmış ve çekme test makinesine (TA. HDplus Texture Analyzer) monte edilmiştir. Test sırasında filmler her iki uçtan sürekli olarak çekilmiş ve kuvvet-uzama davranışları kaydedilmiştir. Uygulanan kuvvet (N) ve buna karşılık gelen uzama (mm), test boyunca sürekli olarak ölçülmüştür. Bu veriler kullanılarak kuvvet-uzama eğrileri oluşturulmuş ve her film için maksimum çekme

kuvveti (N) ve kopma anındaki uzama (mm) belirlenmiştir. Uygulanan kuvvet, numunenin çekme yönündeki maksimum yük taşıma kapasitesini temsil ederken, uzama da malzemenin deformasyona karşı direncini yansıtır. Bu sayede, elde edilen eğriler her filmin sertlik ve kırılma özelliklerinin doğrudan değerlendirilmesini sağlamaktadır.

Yapılan çekme testleri sonucunda elde edilen kuvvet–uzama eğrileri incelendiğinde, test edilen numuneler arasında mekanik dayanım açısından belirgin farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Grafik verilerine göre, Fm-HNT0 ve Fm-HNT1 numuneleri, en yüksek maksimum kuvvet değerlerine (~145 N ve ~135 N) ulaşarak en iyi mekanik performansı sergilemiştir. Bu numuneler aynı zamanda daha uzun deformasyon mesafeleri ile yüksek uzama göstermiştir. Diğer taraftan, Fm-HNT5 ve Fm-HNT10 numuneleri orta seviyede mukavemet değerlerine (~95–105 N) sahip olup, dayanım açısından tatmin edici ancak Fm-HNT0 ve Fm-HNT1'e kıyasla daha sınırlı performans sergilemiştir. Fm-HNT5 numunesi ise yaklaşık 65 N maksimum kuvvet ve sadece 5 mm civarındaki deformasyon mesafesi ile en düşük mekanik dayanımı göstererek, test edilen numuneler arasında en zayıf sonuçları vermiştir.

Bu sonuçlara göre Fm-HNT0 ve Fm-HNT1 numunelerinde elde edilen yüksek dayanım ve deformasyon kapasitesi diğer numunelerdeki dayanım kapasitesinden daha fazladır. HNT-DOPO-VTS eklenen ilk numune olan Fm-HNT1'in mekanik özelliklerinde belirgin bir iyileşme gözlenmiştir. Bu numunede nispeten daha düşük miktarda HNT-DOPO-VTS olması, katkı malzemesinin daha homojen şekilde dağılmasını ve mekanik özelliklerde iyileşme olmasını sağlamıştır. Ancak HNT-DOPO-VTS miktarı arttıkça mekanik özelliklerde düşüş meydana gelmiştir. Bu durum yüksek miktarda kullanılan HNT-DOPO-VTS'nin agregalar oluşturmaya bağlanabilir. Aglomeratlar, polimer içinde gerilme yoğunlaşması noktaları oluşturarak mekanik özellikleri zayıflatmaktadır [73,75]



Şekil 4.11 Kompozit filmlerin Kuvvet-Uzama grafiği

5. SONUÇ

Polimerik malzemeler, karbon esaslı yapılarından dolayı yanmaya karşı dayanıksız olabilmektedirler. Bazı polimer malzemeler alev geciktirici özellik taşıdıkları halde yanma sırasında tehlike oluşturabilmektedir. Çünkü alev geciktirici özellik taşıyan kimyasallar çevrede birikime veya toksik gaz salınımına neden olurlar. Ayrıca alev geciktirici özellik taşıyan bu kimyasallar, polimerde yüksek miktarda kullanım gerektirdiğinden ek maliyetlere de neden olabilmektedir.

Bu çalışmada maliyet avantajlı, doğada bol miktarda bulunabilen, çevrede birikime neden olmayan, biyolojik, çevresel, katalitik gibi birçok kullanım alanı bulunan ve bir tür kil minerali olan halloysit nanotüp içeren alev geciktirici özelliğe sahip kompozit malzemesi elde edilmiştir. Bu doğrultuda ilk olarak DOPO-VTS reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra HNT ile DOPO-VTS reaksiyona sokularak HNT'nin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonla HNT'nin modifiye edilmesi polimer matrise daha iyi uyum sağlamasını sağlamıştır. Kompozit filmlerin hazırlanması UV kürleme metodu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu filmlerin yapısal, morfolojik, yüzey, alev geciktirici, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Bunun için FTIR spektrumu, temas açısı ölçümü, UV spektrumu, XPS analizi, TGA, LOI testi, SEM analizi ve mekanik testler uygulanmıştır.

FTIR spektrumu analizinde, VTS'de bulunan -C=C- titreşimine ait 1650 cm^{-1} 'deki karakteristik pikin ve DOPO'da bulunan 2385 cm^{-1} 'deki spesifik P-H pikinin HNT-DOPO-VTS spektrumunda görülmemesi VTS'nin DOPO ile C-P bağı oluşturarak sentezin başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir.

Temas açısı testleri ile elde edilen kompozit filmlerin hidrofilik ve hidrofobik özellikleri incelenmiştir. Test sonuçları, kompozit filmlerin temas açısının HNT-DOPO-VTS miktarının artmasına paralel olarak arttığını göstermiştir. HNT hidrofilik özellikte olmasına rağmen kompozit filmler hidrofobik karakterdedir. Bu durum HNT'nin DOPO-VTS ile başarılı şekilde modifiye edilmesine bağlı olarak, yüzey pürüzlülüğünde meydana gelen artışa bağlanmıştır.

Kompozit filmlerin UV spektrumu incelendiğinde, filmlerdeki HNT-DOPO-VTS miktarı arttıkça, filmlerin şeffaflıklarında azalma meydana gelmiştir. HNT-DOPO-VTS içermeyen Fm-HNT0 filminin ışık geçirgenliği %90-100 arası iken HNT-DOPO-VTS miktarı en yüksek olan Fm-HNT10 numunesinin ışık geçirgenliği %50-60'ye kadar düşmüştür.

HNT-DOPO-VTS'ye ait XPS spektrumunda, Al2p, Si2p, Al2s ve Si2s piklerinin varlığı

HNT'den kaynaklanmakta olup, C1s, O1s, P2p ve P2s pikleri DOPO moleküllerinin varlığına atfedilmiştir. P2p spektrumu ise sırasıyla P=O ve P-O yapısına karşılık gelen 133.31 eV ve 133.59 eV'de iki pik göstermektedir, bu da fosfor içeren yapının oluştuğunu göstermektedir. Bu analize göre HNT-DOPO-VTS başarıyla hazırlanmıştır.

Kompozit filmlerin termal özellikleri incelendiğinde, bütün filmlerin tek aşamalı bir bozunmaya uğradığı görülmüştür. HNT-DOPO-VTS sinerjistik etkisi hem filmlerin termal kararlılığını artırmış hem de yanma sonucu oluşan kül miktarını artırmıştır.

Kompozit filmlerin alev geciktirici özellikleri LOI testi ile incelenmiştir. HNT-DOPO-VTS içermeyen Fm-HNT0 filminin LOI değeri 24,4 iken en yüksek miktarda %10 HNT-DOPO-VTS'nin ilave edildiği formülasyon olan Fm-HNT10 kompozit filmde LOI değeri %29,4 olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, artan HNT-DOPO-VTS miktarının alev geciktirme özelliğine olumlu etki sağladığını göstermiştir.

Kompozit filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, malzeme içerisinde HNT-DOPO-VTS miktarı arttıkça hazırlanan formülasyonların yüzeyleri daha pürüzlü bir hale gelmeye başlamıştır. Yüzey pürüzlülüğündeki bu artışın sebebi aglomerasyon oluşumunun artmasına atfedilmiştir.

Kompozit filmlerin mekanik test sonuçları incelendiğinde Fm-HNT0 ve Fm-HNT1 numuneleri, en yüksek maksimum kuvvet değerlerine (~145 N ve ~135 N) ulaşarak en iyi mekanik performansı sergilemiştir. Fm-HNT5 numunesi ise yaklaşık 65 N maksimum kuvvet ve sadece 5 mm civarındaki deformasyon mesafesi ile en düşük mekanik dayanımı göstererek, test edilen numuneler arasında en zayıf sonuçları vermiştir. HNT-DOPO-VTS eklenen ilk numune olan Fm-HNT1'in mekanik özelliklerinde belirgin bir iyileşme gözlenmiştir. Bu numunede nispeten daha düşük miktarda HNT-DOPO-VTS olması, katkı malzemesinin daha homojen şekilde dağılmasını ve mekanik özelliklerde iyileşme olmasını sağlamıştır. Ancak HNT-DOPO-VTS miktarı arttıkça mekanik özelliklerde düşüş meydana gelmiştir. Bu durum yüksek miktarda kullanılan HNT-DOPO-VTS'nin agregalar oluşturmaya bağlanmıştır.

KAYNAKÇA

1. Hu, Y., Liu, Y., Zheng, S., & Kang, W. (2024). Progress in application of silane coupling agent for clay modification to flame retardant polymer. *Molecules*, 29(17), 4143. <https://doi.org/10.3390/molecules29174143>
2. Chen, L., & Wang, Y. Z. (2010). A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants. *Polymers for Advanced Technologies*, 21(1), 1-26. <https://doi.org/10.1002/pat.1550>
3. Goda, E. S., Yoon, K. R., El-sayed, S. H., & Hong, S. E. (2018). Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review. *Thermochimica acta*, 669, 173-184.
4. Danyliuk, N., Tomaszewska, J., & Tatarchuk, T. (2020). Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113077. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113077>
5. Tan, D., Yuan, P., Liu, D., & Du, P. (2016). Surface modifications of halloysite. In *Developments in clay science*, 7, 167-201. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00008-X>
6. Chen, M., Guo, Q., Yuan, Y., Li, A., Lin, B., Xiao, Y., & Wang, W. (2025). Recent Advancements of Bio-Derived Flame Retardants for Polymeric Materials. *Polymers*, 17(2), 249. <https://doi.org/10.3390/polym17020249>
7. Scharrel, B. (2010). Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development? *Materials*, 3(10), 4710-4745. <https://doi.org/10.3390/ma3104710>
8. Wu, Q., Siqueira Curto Valle, R. D. C., Borges Valle, J. A., Maesta Bezerra, F., Meng, X., & Lis Arias, M. J. (2020). Recent progress of DOPO-containing compounds as flame retardants for versatile polymeric materials. *World Journal of Textile Engineering and Technology*, 6, 89-103.
9. Huang, W., Wang, K., Tu, C., Xu, X., Tian, Q., Ma, C., & Yan, W. (2022). Synergistic effects of dopo-based derivative and organo-montmorillonite on flame retardancy, thermal stability and mechanical properties of polypropylene. *Polymers*, 14(12), 2372.
10. <https://images.app.goo.gl/dxTRCwGrY9dq5VwMA>
11. [file:///C:/Users/User/Downloads/Fizikokimya%203Polimer%20Kimyas%C4%B1%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/User/Downloads/Fizikokimya%203Polimer%20Kimyas%C4%B1%20(1).pdf)
12. <https://images.app.goo.gl/NbDu8xsMqPUrNkLq7>

13. Lv, L. Y., Cao, C. F., Qu, Y. X., Zhang, G. D., Zhao, L., Cao, K., ... & Tang, L. C. (2022). Smart fire-warning materials and sensors: Design principle, performances, and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 150, 100690. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100690>
14. Levchik, V.S., (2006) Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability, Flame Retardant Polymer Nanocomposites Chapter 1, 1-29. Wiley Online Library, <https://doi.org/10.1002/9780470109038.ch1>.
15. Yildirim, S. (2013). Production and industrial application of nanostructured flame retardant reinforced composite materials. Master's thesis, Dokuz Eylul Üniversitesi, Türkiye
16. Pearce, M.E. (1975) Flame Retardants, *Environmental Health Perspectives*, 11, 59-79.
17. Bar, M., Alagirusamy, R., Das, Apurba (2015) Flame Retardant Polymer Composites, *Fibers and Polymers*, 16(4), 705-717.
18. <https://www.imo.org.tr/TR,183290/bolu-kartalkaya-grand-kartal-otel-yangini-degerlendirme-raporu.html>
19. <https://www.clariant.com/en/Corporate/Case-Studies/Flame-Retardants/What-are-flame-retardants-good-for>
20. Baydemir, T., (2022). Alev Geciktirici Teknolojiler: Malzemeleri Yanmaya Karşı Dayanıklılı Hale Getirebilir miyiz? TÜBİTAK, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 659,22.
21. Işırtman, A.N., Kaynak, C., (2010). Yangına Direnen Polimerler, TÜBİTAK *Bilim ve Teknik E-Dergisi*,512,92.
22. Kanat, M., (2017). Fosfor içeren alev geciktiricilerin sentezi ve tekstil uygulamalarındaki alev geciktirici özelliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
23. Beard, A., & Angeler, D. (2010). Flame retardants: chemistry, applications, and environmental impacts. *Handbook of Combustion: Online*, 415-439.
24. Demirtaş, M., (2012). Alev geciktirici katı maddelerinin kauçuk malzemede mekanik ve yanma özelliklerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, Türkiye.
25. Kahraman, M., (2022) Investigation of mechanical, physical and flame retardant properties of polypropylene compounds using synergistic combination of minerals and intumescent flame retardants, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye.

26. Yiğit, Ç.N., (2022). Alev geciktirici polimerlerin sentezine yönelik güncel yaklaşımlar, *Journal of Innovative Engineering and Natural Science*,95-113.
27. file:///C:/Users/User/Downloads/ch11%20(7).pdf
28. Kulkarni, S. (2019) Chapter 3 - Plasma Assisted Polymer Synthesis and Processing, Editor(s): Sabu Thomas, Miran Mozetič, Uroš Cvelbar, Petr Špatenka, Praveen K.M., *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, Elsevier, 67-93.
29. Berberoğlu B. (2019) Ultraviyole Işıkla Kurlenebilen Organik-İnorganik Hibrit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Türkiye.
30. <https://wiki.anton-paar.com/tr-tr/basics-of-rheology/rotational-rheology-combined-with-a-uv-light-curing-system/>
31. <https://dergipark.org.tr/en/pub/sigma/issue/65813/1026660>
32. Ayturan, C.Z., Dursun, Ş., (2020). Cam Yüzeye Ag ve Ni Nano Parçacıkların Tutunmasına Hazırlama Tekniğinin Etkisi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8, 765-782.
33. Morgan, B.A. (2018) The Future of Flame Retardant Polymer-Unmet Needs and Likely New Approaches, *Polymer Reviews*, 25-54, <https://doi.org/10.1080/15583724.2018.1454948>
34. Morgan, B.A., Gilman, W.J. (2013) An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions, *Fire and Materials*, 37, 259-279.
35. Aslankılıç, Z. (2008). Alev geciktirici katkı maddelerinin PVC üzerindeki etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
36. Özcan, Tolga., (2021) Alev Geciktirici Katkı İçeren Polipropilen Kompozitlerin Karakterizasyonu ve Yanma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
37. https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fbilsenbesergil.blogspot.com%2Fp%2F9_3.html&psig=AOvVaw3m0g10rvXvoC3slyZEF9VJ&ust=1732480258657000&source=images&cd=vfe&opi=89978449&ved=0CBcQjhxqFwoTCLjak4Sm84kDFQAAAAAdAAAAABAE
38. <https://images.app.goo.gl/X79cGkz3hn1szFuM7>
39. Yuan, P., Tan, D., & Annabi-Bergaya, F. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 112, 75-93.

40. <https://images.app.goo.gl/74DMVMAYCfs3aVrQ7>
41. Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S., & Panda, B. K. (2012). Halloysite nanotubes and applications: a review. *Journal of advanced scientific research*, 3 (02), 25-29.
42. Tharmavaram, M., Pandey, G., & Rawtani, D. (2018). Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental and catalytic applications. *Advances in colloid and interface science*, 261, 82-101. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.09.001>
43. <https://a8f59890210bb2a36cc265c34c80a801c14e01d5.vetisonline.com/wos/woscc/summary/6ead76dc-6dcb-4628-91c4-75db42ca8f9f-014eef9e83/relevance/1>
44. Anıl, D. (2009). Halloysite Containing Polyurethane Foams As Insulation Materials with Enhanced Flame Retardance, Master of Science, Sabancı University Submitted to the Graduate School of Engineering and Natural Sciences, İstanbul, Türkiye.
45. Wu, Q., Siqueira Curto Valle, R. D. C., Borges Valle, J. A., Maesta Bezerra, F., Meng, X., & Lis Arias, M. J. (2020). Recent progress of DOPO-containing compounds as flame retardants for versatile polymeric materials. *World Journal of Textile Engineering and Technology*, 6, 89-103.
46. Salmeia, K. A., & Gaan, S. (2015). An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications. *Polymer Degradation and Stability*, 113, 119-134.
47. Huang, W., Wang, K., Tu, C., Xu, X., Tian, Q., Ma, C., Yan, W. (2022). Synergistic effects of do-po-based derivative and organo-montmorillonite on flame retardancy, thermal stability and mechanical properties of polypropylene. *Polymers*, 14(12), 2372.
48. Du, M., Guo, B., & Jia, D. (2006). Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene). *European Polymer Journal*, 42(6), 1362-1369.
49. Zhao, M., & Liu, P. (2008). Halloysite nanotubes/polystyrene (HNTs/PS) nanocomposites via in situ bulk polymerization. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 94, 103-107.
50. Jia, Z., Luo, Y., Guo, B., Yang, B., Du, M., & Jia, D. (2009). Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48(6), 607-613. <https://doi.org/10.1080/03602550902824440>
51. Bertolino, V., Cavallaro, G., Milioto, S., Parisi, F., & Lazzara, G. (2018). Thermal properties of multilayer nanocomposites based on halloysite nanotubes and biopolymers. *Journal of Composites Science*, 2(3), 41. <https://doi.org/10.3390/jcs2030041>

52. Nakamura, R., Netravali, A. N., Morgan, A. B., Nyden, M. R., & Gilman, J. W. (2013). Effect of halloysite nanotubes on mechanical properties and flammability of soy protein based green composites. *Fire and Materials*, 37(1), 75-90. <https://doi.org/10.1002/fam.2113>
53. Attia, N. F., Hassan, M. A., Nour, M. A., & Geckeler, K. E. (2014). Flame- retardant materials: synergistic effect of halloysite nanotubes on the flammability properties of acrylonitrile–butadiene–styrene composites. *Polymer international*, 63(7), 1168-1173. <https://doi.org/10.1002/pi.4653>
54. Zheng, T., & Ni, X. (2016). Loading an organophosphorous flame retardant into halloysite nanotubes for modifying UV-curable epoxy resin. *RSC advances*, 6(62), 57122-57130. <https://doi.org/10.1039/C6RA08178A>
55. Rybiński, P., & Janowska, G. (2013). Thermal stability and flammability of nanocomposites made of diene rubbers and modified halloysite nanotubes. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 113, 31-41.
56. Ruan, L., Hu, D., & Ma, W. (2024). Natural halloysite nanotubes decorated with organophosphorous for highly flame- resistant epoxy composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 30(3), 825-842. <https://doi.org/10.1002/vnl.22088>
57. Luo, H., Zhou, F., Yang, Y., Cao, X., & Cai, X. (2018). Synergistic flame-retardant behavior and mechanism of tris (3-nitrophenyl) phosphine and DOPO in epoxy resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132, 483-491.
58. Zhang, W., Li, X., Fan, H., & Yang, R. (2012). Study on mechanism of phosphorus–silicon synergistic flame retardancy on epoxy resins. *Polymer degradation and stability*, 97(11), 2241-2248. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.002>
59. Li, Z., Expósito, D. F., González, A. J., & Wang, D. Y. (2017). Natural halloysite nanotube based functionalized nanohybrid assembled via phosphorus-containing slow release method: a highly efficient way to impart flame retardancy to polylactide. *European Polymer Journal*, 93, 458-470. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.06.021>
60. Ozman, E., Dizman, C., Birtane, H., & Kahraman, M. V. (2023). Novel bio-based phosphorous-containing UV-curable flame-retardant coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 20(4), 1257-1268.
61. Daraie, M., Bagheri, D., Malmir, M., & Heravi, M. M. (2021). Investigation of halloysite nanotubes and Schiff base combination with deposited copper iodide nanoparticles as a

- novel heterogeneous catalytic system. *Scientific Reports*, 11(1), 23658.
62. Tan, D., Yuan, P., Liu, D., & Du, P. (2016). Surface modifications of halloysite. In *Developments in clay science* (Vol. 7, pp. 167-201). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00008-X>
63. Feng, K., Hung, G. Y., Liu, J., Li, M., Zhou, C., & Liu, M. (2018). Fabrication of high performance superhydrophobic coatings by spray-coating of polysiloxane modified halloysite nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 331, 744-754.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.023>
64. Buruga, K., & Kalathi, J. T. (2018). A facile synthesis of halloysite nanotubes based polymer nanocomposites for glass coating application. *Journal of Alloys and Compounds*, 735f, 1807-1817. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.211>.
65. Zhang, T., & Liu, Y. (2023). Preparation of high-transparency phosphenanthrene-based flame retardants and studies of their flame-retardant properties. *Polymers*, 15(24), 4665.
66. Du, H., Ren, J., Zhang, D., Li, X., Zhang, W., & Yang, R. (2024). Facile fabrication Ni@ SiO₂/C derived from polysilsesquioxane as strong and broadband microwave absorbers with infrared stealth, flame retardant, and water resistant functions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 177, 107884.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107884>
67. Y.X. Lee, F. Ahmad, S. Kabir (2022) Synergistic effects of tubular halloysite clay and zirconium phosphate on thermal behavior of intumescent coating for structural steel. *J. Mater. Res. Technol.*, 18, 4456-4469, [10.1016/j.jmrt.2022.04.097](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.097)
68. Bao, Z., Yan, Y., & Han, W. (2024). Investigation of γ -Aminopropyltriethoxysilane (APTES)-Modified Halloysite Nanotubes on the Reinforcement of Halloysite/Polypropylene (PP) Nanocomposites. *Polymers*, 16(23), 3332.
<https://doi.org/10.3390/polym16233332>
69. Rawtani, D., Satish, S., & Rao, P. (2023). Flame retardancy of nanocomposites with emphasis on Halloysite nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 125, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.04.036>
70. Jin, X., Xiang, E., Zhang, R., Qin, D., Jiang, M., & Jiang, Z. (2021). Halloysite nanotubes immobilized by chitosan/tannic acid complex as a green flame retardant for bamboo fiber/poly (lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(1), 49621. <https://doi.org/10.1002/app.49621>
71. Ruan, L., Hu, D., Pan, Z., Zhang, X., Yu, K., & Ma, W. (2024). Novel eco-friendly

bio-nano flame retardant via the electrostatic-driven hybridization of natural halloysite nanotubes and phytic acid for superior fire safety of epoxy composites. *Composites Communications*, 51, 102055. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2024.102055>

72. Vahabi, H., Saeb, M. R., Formela, K., & Cuesta, J. M. L. (2018). Flame retardant epoxy/halloysite nanotubes nanocomposite coatings: Exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant. *Progress in Organic Coatings*, 119, 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.005>

73. Bekin Acar, S. (2024). In- situ preparation of modified- halloysite/thermoset nanocomposites via thiol- epoxy click chemistry. *Polymer Composites*, 45(17), 16293-16303. <https://doi.org/10.1002/pc.28932>

74. Mozia, S., Grylewicz, A., Zgrzebnicki, M., Darowna, D., & Czyżewski, A. (2019). Investigations on the properties and performance of mixed-matrix polyethersulfone membranes modified with halloysite nanotubes. *Polymers*, 11(4), 671. <https://doi.org/10.3390/polym11040671>

75. Buruga, K., Kalathi, J. T., Kim, K. H., Ok, Y. S., & Danil, B. (2018). Polystyrene-halloysite nano tube membranes for water purification. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 61, 169-180. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.014>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : PİROZ KAVAK

EĞİTİM BİLGİLERİ

2023-2025 Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya Anabilimdalı, Tezli Yüksek Lisans (İstanbul)

2010-20214 Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Lisans (İstanbul)

SERTİFİKALAR

1. Aralık 2020 Pedagojik Formasyon Sertifikası
Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi
2. Eylül 2015 İngilizce Eğitimi B1-B2
Dilko Eğitim Kurumları