

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜ İÇİN POLİMER KOMPOZİT
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Utku ÇELEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Hale BERBER

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Yasemin TAMER

Ağustos, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜ İÇİN POLİMER KOMPOZİT MALZEMELERİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Utku ÇELEN tarafından hazırlanan tez çalışması 04.08.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hale BERBER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Dr. Öğr. Üye. Yasemin TAMER

Yalova Üniversitesi

Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Hale BERBER, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet ÜNAL, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TAŞLIÇUKUR ÖZTÜRK, Üye

Milli Savunma Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Hale BERBER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Otomotiv Sektörü İçin Polimer Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Utku ÇELEN

İmza



*Her daim
yanımda olan
değerli aileme*

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde yüksek tecrübe ve engin bilgilerini benimle paylaşan, araştırmalarım boyunca doğru sonuçlara kolaylıkla ulaşmamı sağlayan, verdiği her nasihat ve bilginin hayatıma kattığı önemi asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Hale BERBER'e, çalışmanın deneysel aşamasında polimer kompozit numunelerinin üretilmesi, işlenmesi ve termal analizleri boyunca Yalova Üniversitesi laboratuvar imkânlarını sağlayan ve yardımlarını bir an olsun benden esirgemeyen saygıdeğer eş danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Yasemin TAMER'e, araştırmalarım boyunca her daim desteğini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Fulya Başak KUMKUMOĞLU'na, kompozit numunelerin mekanik testlerinde büyük yardımı dokunan Sayın Arş. Gör. Dr. Aylin BEKEM'e, kompozit numunelerin yanma testi için HDOPLAST firmasının imkânlarını sunan Sayın Mustafa SİRKİNTİ'ya ve son olarak tez süresince desteklerini esirgemeyen, eğitimim süresince aldığım kararlarda yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Utku ÇELEN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	5
2 POLİMERLER	7
2.1 Polimerlerin yapı ve özellikleri.....	7
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	10
2.2.1 Polimerizasyon mekanizmasına göre polimerler	10
2.2.2 Zincir yapısına göre polimerler	11
2.2.3 Termal Özelliklerine Göre Polimerler	13
3 TERMOPLASTİKLER	17
3.1 Genel Amaçlı Termoplastikler.....	20
3.1.1 Polietilen.....	20
3.1.2 Polipropilen.....	22
3.1.3 Polistiren	23
3.1.4 Poli(vinil klorür)	24
3.1.5 Poliüretan.....	25
3.2 Mühendislik Termoplastikleri.....	26
3.2.1 Poliamid.....	27
3.2.2 Polietilen tereftalat ve Polibütlen tereftalat.....	28
3.2.3 Akrilonitril Bütadien Stiren	30
3.2.4 Polikarbonat.....	30
3.2.5 Poli(metil metakrilat).....	31
3.2.6 Polioksimetilen	32

3.3 ABS termoplastiği.....	33
3.3.1 ABS termoplastiğinin işleme teknikleri	34
3.3.2 ABS esaslı malzemelerde kullanılan katkı ve dolgu maddeleri.....	41
3.3.3 ABS esaslı malzemelerin kullanım yerleri.....	43
3.3.4 ABS termoplastiğinin otomotiv sektöründeki yeri ve önemi	44
3.3.5 Otomotiv sektöründe ABS esaslı malzemelerin yanmazlıklarının önemi.	47
4 POLİMER ESASLI MALZEMELERDE YANMAZLIK ÖZELLİKLERİ VE ALEV GECİKTİRİCİ KATKILAR	49
4.1 Yanma mekanizması	49
4.2 Polimerlerin yanması.....	50
4.3 Kömürleşme mekanizması	51
4.4 Sinerjistik etki mekanizması.....	52
4.5 Polimerlerde alev geciktiricilik mekanizması.....	53
4.5.1 Kimyasal etkileşim	53
4.5.2 Fiziksel etkileşim.....	54
4.6 Polimerlerde kullanılan alev geciktirici katkı maddeleri	55
4.6.1 Halojen esaslı alev geciktiriciler.....	56
4.6.2 İnorganik alev geciktiriciler	57
4.6.3 Fosfor esaslı alev geciktiriciler	58
4.6.4 Azot esaslı alev geciktiriciler	58
4.6.5 Bor esaslı alev geciktiriciler	59
4.6.6 Mineral esaslı alev geciktiriciler	61
4.6.7 Kabaran alev geciktiriciler	65
4.7 Yanmazlık testleri	66
4.7.1 Limitleyici oksijen indeksi (LOI).....	66
4.7.2 UL-94 dikey yanma testi.....	68
4.7.3 Konik kalorimetre testi.....	69
5 DENEYSEL ÇALIŞMA	71
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	71
5.2 Maleik Anhidrit Aşı (Graft) ABS'nin (MA-g-ABS) Hazırlanması	72
5.2.1 MA-g-ABS'nin aşılama (graftlaşma) derecesi tayini	73
5.3 Alev Geciktirici Polimer Kompozit Malzemelerin Hazırlanması.....	74
5.4 Perlit ve Çinko Borat Katkılı ABS Matrisli Kompozitlerin Karakterizasyonu	75

5.4.1 TGA	75
5.4.2 SEM Analizi.....	75
5.4.3 Çekme Testi	76
5.4.4 LOI Testi.....	76
5.4.5 UL-94 Dikey Yanma Testi	76
6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	78
6.1 TGA	82
6.1.1 Perlit Etkisi	83
6.1.2 Çinko Borat Etkisi	85
6.2 SEM Analizi	88
6.3 Mekanik Test.....	91
6.3.1 Perlit Etkisi	92
6.3.2 Çinko Borat Etkisi	93
6.4 LOI Testi.....	95
6.4.1 Perlit Etkisi	95
6.4.2 Çinko Borat Etkisi	96
6.5 UL-94 Dikey Yanma Testi.....	98
6.5.1 Perlit Etkisi	99
6.5.2 Çinko Borat Etkisi	100
7 SONUÇ VE ÖNERİLER	104
KAYNAKÇA	106
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	119

SİMGE LİSTESİ

Al(OH)_3	Alüminyum Hidroksit
Sb_2O_3	Antimon Trioksit
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
dk.	Dakika
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
dm	Desimetre
ΔH	Entalpi Değişimi
T_m	Erime Sıcaklığı
GPa	Gigapaskal
g	Gram
J	Joule
kg	Kilogram
kW	Kilowatt
kV	Kilovolt
Mg(OH)_3	Magnezyum Hidroksit
MPa	Megapaskal
μm	Mikrometre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
s	Saniye
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
cm	Santimetre
R'	Serbest Radikal
SiO_2	Silisyum Dioksit
W	Watt
L/D	Vida uzunluğunun vida çapına oranı

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
APP	Amonyum Polifosfat
AR-GE	Araştırma ve Geliştirme
ATH	Alüminyum Trihidrat
DCP	Dikünil Peroksit
EPS	Genleştirilmiş Polistiren
FTIR	Fourier Transform Infrared
GPPS	Genel Amaçlı Polistiren
HBr	Hidrobromik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HIPS	Yüksek Darbe Dayanımlı Polistiren
HRR	Isı Salım Hızı
IR	Kızılötesi Spektroskopisi
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
LOI	Limitleyici Oksijen İndeksi
MA-g-ABS	Maleik Anhidritle Graft edilmiş ABS
MC	Melamin Siyanürat
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PA	Poliamid
PBT	Polibütilen Tereftalat
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PP	Polipropilen
POM	Polioksimetilen
PS	Polistiren
PVC	Poli(vinil klorür)
SAN	Stiren Akrilonitril
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMA	Stiren Maleik Anhidrit
TGA	Termogravimetrik Analiz
THR	Toplam Isı Salımı
TTI	Toplam Tutuşma Süresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Polistirenin yapısı [24]	7
Şekil 2.2	Monomerlerin bağlanma işlemi [27]	8
Şekil 2.3	Polimer malzeme özelliklerinin çelik, alüminyum ve seramiklerle karşılaştırılması [28]	9
Şekil 2.4	Farklı polimer zincir yapıları; a) Doğrusal (lineer) b) Dallanmış c) Çapraz bağlı [41]	12
Şekil 2.5	Polimerlerin sınıflandırılması [43]	13
Şekil 2.6	Elastomerlerin gerilme karşısındaki davranışı [44]	16
Şekil 3.1	Termoplastiklerin şematik zincir yapısı [54]	17
Şekil 3.2	Amorf ve kristalin bölgeler [26]	18
Şekil 3.3	PE'nin yapısı [59]	20
Şekil 3.4	Farklı polietilen çeşitlerinin yapıları; a) HDPE b) LDPE [60]	21
Şekil 3.5	PP'nin kimyasal yapısı [65]	22
Şekil 3.6	PS'nin kimyasal yapısı [66]	23
Şekil 3.7	HIPS polimerinin yapısı [69]	24
Şekil 3.8	PVC'nin yapısı [70]	24
Şekil 3.9	Poliüretanın yapısı [75]	25
Şekil 3.10	Poliüretandan yapılmış otomobil göstergeleri [63]	26
Şekil 3.11	Genel PA reaksiyonu [78]	27
Şekil 3.12	Naylon 66'nın kimyasal yapısı [78]	28
Şekil 3.13	Naylon 6'nın kimyasal yapısı [78]	28
Şekil 3.14	PET'in sentezi [77]	29
Şekil 3.15	PBT'nin yapısı [77]	30
Şekil 3.16	PC'nin yapısı [90]	30
Şekil 3.17	PMMA'nın yapısı [72]	31
Şekil 3.18	POM'un yapısı [76]	32
Şekil 3.19	ABS monomerlerinin kimyasal yapısı [69]	33
Şekil 3.20	Ekstrüder cihazının temel elemanları [105]	36
Şekil 3.21	Enjeksiyonla kalıplama işlemi [112]	39
Şekil 3.22	Sıcak ve soğuk presleme işlemi [113]	41
Şekil 3.23	Otomobil iç parçaları [97]	47
Şekil 4.1	Polimerlerin bozunma mekanizması ve yanma döngüsü [130]	49
Şekil 4.2	Polimerlerde kömürleşme mekanizması [136]	52
Şekil 4.3	Polimerlerde kullanılan alev geciktiricilerin sınıflandırılması [143]	55
Şekil 4.4	Ticari olarak kullanılan çinko borat malzemelerin TGA eğrileri [152]	60
Şekil 4.5	Perlitin iç ve dış yüzey mikroyapı görüntüleri [161]	63
Şekil 4.6	LOI test düzeneği [138]	66
Şekil 4.7	UL-94 dikey test düzeneği [138]	68
Şekil 5.1	ABS'nin kimyasal yapısı [171]	71
Şekil 5.2	ABS polimeri	72
Şekil 5.3	Çinko borat	72
Şekil 5.4	Çift vidalı ekstrüder cihazı	73
Şekil 5.5	MA-g-ABS ve ABS'nin FTIR spektrumları	74

Şekil 5.6	Kompozit numunelere uygulanan UL-94 Testi.....	77
Şekil 6.1	Alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA eğrileri	82
Şekil 6.2	Farklı oranlarda perlit katkılı kompozitlerin TGA eğrileri.....	83
Şekil 6.3	%20 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkılı kompozitlerin TGA eğrileri.....	85
Şekil 6.4	%10 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkılı kompozitlerin TGA eğrileri.....	87
Şekil 6.5	Kompozit numunelerin 1000x büyütmedeki SEM görüntüleri	89
Şekil 6.6	Kompozit numunelerin 5000x büyütmedeki SEM görüntüleri	90
Şekil 6.7	Kompozit numunelerin 10000x büyütmedeki SEM görüntüleri	91
Şekil 6.8	UL-94 dikey yanma testi sonrası birinci seri kompozit numunelerin görünümü	100
Şekil 6.9	UL-94 dikey yanma testi sonrası ikinci seri kompozit numunelerin görünümü	101
Şekil 6.10	UL-94 dikey yanma testi sonrası üçüncü seri kompozit numunelerin görünümü	103

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Termoplastiklerin kullanım alanları [28].....	19
Tablo 3.2 ABS'nin genel özellikleri [95].....	35
Tablo 3.3 ABS'nin ekstrüzyon bölge sıcaklıkları [109]	37
Tablo 3.4 Otomotiv sektöründe kullanılan termoplastiklerin özellikleri ve uygulama alanları [46].....	45
Tablo 4.1 Mineral esaslı alev geciktiriciler [138]	62
Tablo 4.2 Perlitin kimyasal bileşimi [162]	64
Tablo 4.3 Bazı polimerlerin LOI değerleri [166-168]	67
Tablo 4.4 UL-94 dikey yanma testi için malzemelerin sınıflandırılması [169]	69
Tablo 6.1 Numunelerin kimyasal bileşimi	81
Tablo 6.2 Alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA eğrileri.....	83
Tablo 6.3 Farklı oranlarda perlit katkılı kompozitlerin TGA verileri	84
Tablo 6.4 %20 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkılı kompozitlerin TGA verileri.....	86
Tablo 6.5 %10 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkılı kompozitlerin TGA verileri.....	87
Tablo 6.6 Farklı oranlarda perlit katkılı kompozitlerin çekme testi sonuçları.....	93
Tablo 6.7 %20 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkılı kompozitlerin çekme testi sonuçları.....	94
Tablo 6.8 %10 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkılı kompozitlerin çekme testi sonuçları.....	95
Tablo 6.9 Farklı oranlardaki perlit katkısının LOI değerlerine olan etkisi	96
Tablo 6.10 Farklı oranlarda çinko borat katkısının ikinci seri kompozit LOI değerlerine olan etkisi.....	97
Tablo 6.11 Farklı oranlarda çinko borat katkısının üçüncü seri kompozit LOI değerlerine olan etkisi.....	98
Tablo 6.12 Farklı oranlarda perlit katkısının UL-94 dikey yanma üzerindeki etkisi	99
Tablo 6.13 %20 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkısının UL-94 dikey yanma üzerindeki etkisi	101
Tablo 6.14 %10 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkısının UL-94 dikey yanma üzerindeki etkisi	102

Otomotiv Sektörü İçin Polimer Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi

Utku ÇELEN

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hale BERBER

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yasemin TAMER

Son yıllarda polimer teknolojisi ve polimer biliminin gelişimi ile sivil savunma, otomotiv, havacılık ve yapı sektörleri gibi birçok endüstriyel alanda polimer esaslı malzemelerin kullanımına gereksinim büyük bir önem kazanmıştır. Özellikle otomotiv sektöründe istenilen kimyasal direnç, hafiflik, kolay işlenebilirlik, korozyon direnci, mekanik, optik ve elektriksel özellikler polimer esaslı malzemelerin bu sektörde oldukça yaygın olarak kullanılma nedenleri arasındadır. Ancak, bu malzemelerin ısı ve yanmazlık özelliklerinin yetersizliği otomotiv sektöründeki kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı polimer esaslı malzemelerin ısı, yanmazlık ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için biyolojik ve çevresel bakımdan zararsız olan inorganik alev geciktiriciler kullanılarak ekstrüzyon ve enjeksiyon işlemlerine uygun yeni kompozit malzemelerin geliştirilme çalışmaları yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, otomotiv sektöründe çok yaygın olarak kullanılan akrilonitril bütadien stiren (ABS) kopolimerinin yanmazlık ve alev geciktiricilik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla ABS matris, ekstrüzyon işleme tekniği ile

farklı bileşimlerde yüksek yanmazlık özelliklerine sahip minerallerden meydana gelen ve yanma esnasında zehirli gaz açığa çıkarmayan alev geciktirici özellikteki perlit ile katkılanmıştır. Bu katkının performansı kömür formu oluşumunu teşvik eden, duman bastırıcı, çevre dostu ve ABS'nin yanma esnasında damlamasını önleyen sinerjistik etkiye sahip inorganik alev geciktirici olan çinko borat ile arttırılmaya çalışılmıştır. Kompozit malzemelerin yanmazlık özellikleri limitleyici oksijen indeksi (LOI) ve UL-94 dikey yanma testleriyle belirlenmiştir. Yanmazlık testleriyle birlikte uygulanan ısıl, mekanik ve morfolojik karakterizasyonlar neticesinde en uygun özellikleri sağlayan alev geciktirici malzeme bileşeni belirlenmiş ve ABS esaslı nihai ürünün otomotiv sektöründe kullanılmak üzere tasarlanması hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: otomotiv, alev geciktirici, polimer kompozit, akrilonitril bütadien stiren

Preparation of Polymer Composite Materials for Automotive Industry and Investigation of Their Properties

Utku ÇELEN

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hale BERBER

Co-advisor: Assoc. Dr. Yasemin TAMER

In recent years, with the development of polymer technology and polymer science, the requirements for the use of polymer-based materials in many industrial areas such as civil defense, automotive, aviation and building sectors has gained great importance. Especially requirements in automotive sector such as chemical resistance, light weight, easy processability, corrosion resistance, mechanical, optical and electrical properties are among the reasons why polymer based materials are commonly used in this sector. However, the inadequacy of thermal and flammability properties of these materials restricts their usage in the automotive industry. Due to all of these reasons, studies are carried out to improve the thermal, flammability and mechanical properties of polymer based materials with inorganic flame retardants which are harmless in terms of biological and environmental aspects by means of extrusion and injection molding techniques.

In this study, it is aimed to improve the flammability and flame retardancy properties of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer which is widely used

in automotive sector. For this purpose, ABS matrix has been added with a perlite as a flame retardant which is composed of minerals with high fireproof properties in different compositions by using extrusion process and do not allow release toxic gases during combustion. The efficiency of this additive has been tried to be improved with zinc borate, which is a smoke suppressor, char promoter, environmentally friendly and inorganic flame retardant, which has a synergistic effect that prevents ABS from dripping during combustion. The flammability properties of composite materials were determined by limiting oxygen index (LOI) and UL-94 vertical burning tests. In consequence of the thermal, mechanical and morphological characterizations applied with the burning tests, the flame retardant additive composition that provides optimum conditions has been determined and it is aimed to design the ABS based final product for use in the automotive industry.

Keywords: automotive, flame retardant, polymer composite, acrylonitrile butadiene styrene

1.1 Literatür Özeti

Polimer esaslı malzemeler hafiflik, ucuzluk, mükemmel kimyasal kararlılık, yüksek korozyon dayanımı ve kolay işlenebilirlik gibi üstün özelliklerinden dolayı otomotiv, elektronik, inşaat, havacılık ve ambalaj sektörlerinde geniş bir uygulama alanına sahiptir [1]. Endüstriyel alanda kullanılan polimer esaslı malzemeler ısı ve elektriksel özellikler bakımından kararlı olmakla birlikte, zayıf yanmazlık özellikleri sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamalarının olduğu sektörlerdeki uygulamaları kısıtlanmıştır [2]. Bu sektörlerin başında gelen otomotiv sektöründe yangın genel olarak yanıcı otomobil sıvıları, elektriksel arızalar, mekanik problemler veya araç kazaları gibi olaylar sonucu meydana gelir. Bu sebeple polimer esaslı malzemelerden üretilen otomobil parçaları yanma eğiliminde olduklarından yangına karşı korunmalıdırlar. Otomotiv sektöründe kullanılan birçok polimer esaslı malzemeye karbon veya seramik içeren alev geciktirici katkılar ilave edilerek, bu malzemelerin yanmazlık özellikleri artırılabilir [3].

Polimer esaslı malzemeler belirli bir süre boyunca ısıya maruz kaldığında termal olarak bozunmaya uğrar ve çeşitli bozunma ürünleri ortaya çıkar. Yanma işlemi yoğunlaşmış fazda ve gaz fazı olmak üzere iki farklı mekanizmada gerçekleşir. Yanıcı ürünlerin atmosferdeki hava ile karışması ve bu karışımın sıcaklığının polimerin tutuşma sıcaklığının üzerinde olması ile de yanma olayı başlar [4]. Polimer esaslı malzemelerin yanması ile birlikte açığa çıkan zehirli gaz salımının azaltılması alev geciktiricilik mekanizması ile gerçekleştirilir. Alev geciktirici katkı malzemeleri polimer matrise ilave edilerek, polimer malzemenin yanma hızı azaltılabilir. Polimer esaslı malzemelerin yanmazlık özelliklerinin artırılması üzerine en etkili katkılar arasında halojen içerikli alev geciktiriciler yer almaktadır. Ancak yanma ile birlikte açığa çıkan zehirli ve aşındırıcı ürünler, bu alev geciktiricilerin kullanımını sınırlandırmış hatta kullanımları yasaklanmıştır. Halojen içerikli alev geciktiricilere alternatif olarak inorganik alev geciktiriciler grubundan olan fosforlu bileşikler,

alüminyum ve diğer metal hidroksitler ya da kabaran alev geciktiricilerin kullanımı artış göstermiştir. İnorganik alev geciktiriciler, polimer matrisin bozulduğu sıcaklıkta endotermik olarak ayrışarak su açığa çıkarır ve bu şekilde polimer esaslı malzemeye yanmazlık özelliği kazandırır [5].

En önemli mühendislik polimerlerinden biri olan ABS özellikle mukavemet ve tokluk özellikleri ile otomotiv sektöründe otomobillerin özellikle iç ve dış parçalarında uygulama alanına sahiptir [6, 7]. ABS darbe mukavemeti ve tokluk gibi mekanik özellikleri sağlayan polibütadien zincirleri ve bu zincirlere aşılınmış bir stiren akrilonitril kopolimer (SAN) zincirlerinden oluşur [8]. Yapıdaki akrilonitril kimyasallara ve atmosferik koşullara karşı direnç; bütadien tokluk; stiren ise düşük parlaklık, sertlik ve kolay işlenebilirlik özelliği katar [7]. Bu polimerin genel olarak yalıtım özellikleri oldukça iyidir [6]. Mekanik özellikleri, kimyasallara karşı direnci ve kolay işlenebilirliği, ABS'yi öne çıkaran önemli özellikleri arasındadır [9]. Ancak, yanıcı olması nedeni ile yanmazlık özelliklerinin ve ısıl direncinin iyileştirilmesine ihtiyaç duyulur [8].

ABS'nin yanmazlık özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik hem literatür çalışmalarında hem de ticari ürün içeriklerinde çok çeşitli alev geciktirici katkıların kullanımı mevcuttur. Son yıllara kadar; alev geciktirici katkı olarak halojen içerikli ve antimonlu bileşiklerin kullanımı yaygın olsa da, bu bileşiklerin sebep oldukları zehirli ve zararlı etkilerden dolayı insan sağlığına zarar vermeyen, çevre dostu halojensiz alev geciktiricilerin kullanımı artmıştır [8, 9]. Bu alev geciktiriciler, genellikle fosfor, azot, metal oksit ve metal hidroksit bileşiklerinden ya da bunların çeşitli bileşimlerinden oluşmaktadır. Özellikle inorganik alev geciktiriciler, kömür formu oluşumunu destekleyerek ve zehirli duman salım oranını azaltarak ABS'nin yanmazlık özelliklerini geliştirirler [6, 8, 10].

İnorganik alev geciktiriciler arasında yer alan alüminyum trihidrat (ATH) ve magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) yıpratıcı etkiye sebep olmamaları, kolaylıkla temin edilebilmeleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle halojensiz alev geciktiriciler olarak oldukça yaygın olarak kullanılırlar. Bu inorganik bileşikler;

- polimer matriste ısı emiliminin ve sıcaklığın düşüşünü sağlayan endotermik bir ayrışma mekanizması oluşturarak,

- hidroksit ayrışması ile açığa çıkan su buharının yanma esnasında oluşan gazları seyrelterek ve alevin yayılmasına neden olan radikal miktarını azaltarak,
- polimer matris yüzeyinde oksijen ve ısı yalıtımını sağlayan koruyucu bir tabaka meydana getirerek alev geciktiricilik mekanizması sağlarlar [11].

Bu alev geciktiriciler yüksek miktarlarda kullanılarak dolgu malzemesi işlevi de görürler. Birçok polimer malzemenin eriyik haldeki işlenme sıcaklıklarının üzerinde su molekülünü serbest bırakarak ayrışmalarından dolayı poliamid (PA), polibütilen tereftalat (PBT) ve polikarbonat (PC) gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan termoplastiklerin çoğunda kullanıma elverişli değildir [12]. Ayrıca kullanıldıkları polimer malzemelerin işlenebilirliğini azaltarak polimer malzemelerin fiziksel, elektriksel ve mekanik özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmesine sebep olabilirler [13]. Bu tür inorganik alev geciktiricilerin en temel avantajları ucuz olmalarının yanı sıra zehirli içeriğe sahip olmamalarıdır. Bazı uygulamalarda ise maliyet tasarrufu açısından diğer alev geciktirici katkılarla düşük miktarlarda kullanılırlar [12]. Bir diğer sıklıkla kullanılan inorganik alev geciktiricilerden biri olan çinko borat ise poli(vinil klorür) (PVC), poliolefinler ve poliesterler gibi malzemelerde kullanılan sinerjistik bir alev geciktirici olarak göze çarpar. Bu inorganik alev geciktirici, bazı durumlarda metal hidratlarla veya mineral esaslı alev geciktiricilerle birlikte polimer malzemenin yanmazlık ve duman bastırma özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılırlar [14].

Perlit; bünyesinde yüksek oranda silisyum dioksit (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve az miktarda su içeren, volkanik, silisyum içerikli cam formuna sahip doğal bir kil bulunduran mineral esaslı alev geciktiricidir. Perlitin işlem kolaylığı sağlaması, yapıya yüksek ısı özellikler kazandırması ve maliyetleri azaltması bakımından polimer esaslı malzemelerde katkı maddesi olarak kullanımı mevcuttur. Bu malzeme ısıya maruz kaldığında hacminin 30 katı kadar genleşebilme özelliğine sahiptir [15, 16]. Isıyla genleşen malzeme genişletilmiş perlit adını alır. Genleştirilmiş perlit adını alan bu malzeme yüksek gözenek oranı, geniş yüzey alanı, hafiflik ve yüksek ısı yalıtkanlık özellikleri sergiler [17]. Birçok kullanım yeri malzemelerin yalıtım özelliklerinin geliştirilmesi üzerine olmasına rağmen, polimer

esaslı malzemelerde ısı ve yanmazlık özelliklerinin iyileştirmesi amacıyla alev geciktirici bir katkı maddesi olarak da kullanılabilmektedir [18].

Polimer esaslı malzemelerde alev geciktirici katkıların düşük miktarlarda kullanılarak, yanmazlık özelliklerinin etkin bir şekilde iyileştirilmesi için sıklıkla sinerjistik etkiyle çalışan alev geciktiricilere ihtiyaç duyulmaktadır [19]. Örneğin ATH ve kırmızı fosfor sırasıyla %3 ve %5 oranında sinerjistik etki kapsamında kullanılarak düşük miktarlarda yüksek yanmazlık özellikleri sağlayabilirler. Ayrıca melamin ve novalak reçineleri, polipropilen (PP)/Mg(OH)₂ bileşimine çok düşük miktarlarda katıldığında uygulanan alev testleri sonucunda yanma sürelerinin ciddi oranda azaldığı görülmüştür [20]. Bu örneklerden hareketle sinerjistik etki mekanizması, temel olarak yoğunlaşmış fazda fiziksel etkilere dayanır. Polimer ve metal hidroksit bileşimlerinin bozunmasına bağlı olarak polimer yüzeyi ve eriyen polimer arasındaki ısı ve kütle transferinin önüne geçilerek yapıya daha yüksek yanmazlık özellikleri kazandırılır. Metal hidroksitli sistemlerde tüm bu durumların varlığı çinko boratın bu sistemlerde sinerjistik katkı olarak kullanılması ile açıklanmaktadır [19]. Bu sinerjistik etkiyi sağlayan en önemli alev geciktiricilerden çinko borat duman bastırıcı, kalıntı (kömür) formunun oluşum hızını arttırıcı ve alev parlama süresini azaltıcı etkileri nedeniyle polimer esaslı malzemelerde inorganik bir alev geciktirici olarak kullanılırlar. Alev geciktiricilik mekanizması yoğun faz ya da gaz fazı şeklindedir [21, 22]. Çinko boratın en önemli özelliği, diğer alev geciktiricilerle birlikte kullanıldığında sinerjistik katkı maddesi olarak görev almasıdır [23]. Çinko boratın sinerjistik etki mekanizması polimerin kütlece bozunma oranını azaltacak ve camsı koruyucu bir kömür formu oluşturacak şekilde gerçekleşir [19]. Alev geciktiricilik sisteminde çinko borat, genellikle antimonlu bileşikler başta olmak üzere ATH veya Mg(OH)₂ gibi halojensiz alev geciktiricilerle birlikte sinerjistik etki gösterecek şekilde kullanılır [21]. Ayrıca kırmızı fosfor, melamin polifosfat ve ticari olarak kullanılan diğer fosfatlı bileşiklerle de sinerjistik etki mekanizması altında kullanımları adına çalışmalar yapılmıştır [23].

Bu çalışmada, otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan ABS polimerinin yanmazlık özelliğinin ve ısı direncinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, insan sağlığına ve çevreye zarar vermeyen inorganik perlit ve çinko borat (2ZnO.

3B₂O₃. 3,5H₂O) alev geciktirici katkı maddeleri kullanılmıştır. ABS polimer matrisi, inorganik alev geciktirici katkı maddeleri ve polimerik uyumlaştırıcıdan oluşan kompozit numuneler üç farklı seri halinde ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Kompozit bileşimlerinde ilk seride, ABS matris miktarı sabit tutulup perlit miktarları, ikinci ve üçüncü seride ise ABS ve perlit miktarları sabit tutulup çinko borat miktarları değiştirilmiştir. Perlitin ve çinko boratın varlığının ve miktarlarındaki değişimin kompozit numunelerin yanmazlık özellikleri, ısı kararlılıkları, mekanik ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Farklı oranlarda ve türlerde alev geciktirici katkı malzemeleri içeren bu kompozit numunelerin yanmazlık özellikleri, limitleyici oksijen indeksi (LOI) ve UL-94 dikey yanma testleri ile, ısı özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile, mekanik özellikleri ise çekme analizi ile ortaya konulmuştur. Kompozit numunelerde, matris ve katkı maddeleri fazları arasındaki arayüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile incelenmiştir. Farklı bileşimlerde ve oranlarda elde edilen bu kompozit numunelerin analiz sonuçları detaylı bir şekilde yorumlanarak otomotiv sektöründe kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın temel amacı, alev geciktirici özellik gerektiren başta mühendislik ve otomotiv alanlarında olmak üzere birçok uygulamada yaygın bir kullanım alanına sahip ABS kopolimerin yanmazlık ve ısı özelliklerinin iyileştirilmesidir. Bu amaçtan yola çıkarak, endüstride yaygın olarak ve yüksek miktarlarda kullanılan halojen esaslı alev geciktiricilerin yerine geçebilecek perlit ve çinko borat gibi çevre dostu inorganik katkılar kullanılarak ABS matrisin yanmazlık, mekanik ve ısı özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

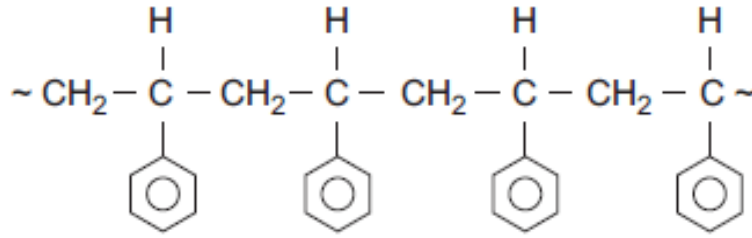
1.3 Hipotez

Perlit, mineral esaslı bir alev geciktirici katkı olarak ABS matris içerisinde belirli oranlarda kullanıldığında polimer matrisin ısı direncini ve yanmazlık özelliklerini iyileştirir. Bu katkı maddesi ile sinerjistik etkiye sahip diğer bir inorganik alev geciktirici katkı maddesi olan çinko borat birlikte kullanıldığında ABS matris bünyesindeki toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarı düşer. Buna ek olarak

Çinko borat ilavesi ABS matrisli kompozit malzemelerde perlitin tek başına sağladığı alev geciktiricilik özelliklerinin daha fazlasını, sinerjistik etkiyle birlikte arttırır.



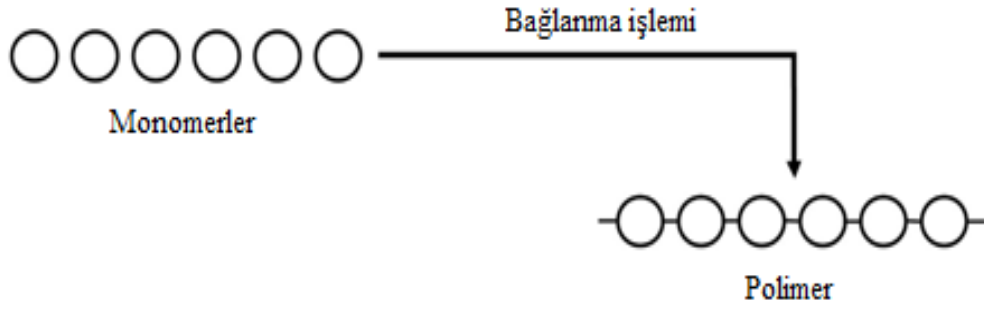
Polimer terimi *çoklu yapı* anlamı taşır ve *mer* adı verilen küçük tekrarlı birimlerden oluşan büyük molekül ve bu moleküllerin oluşturduğu malzemeleri tanımlar. Bu tanımdan hareketle stiren monomerlerinin art arda kimyasal olarak bağlanması ile oluşan polistirenin yapısı Şekil 2.1’de örnek olarak gösterilmiştir. Polimer malzemelerin yapısındaki büyük moleküller polimerlerin yüksek molekül ağırlığına sahip olmasını sağlar ve bu değer genellikle 5000’in üzerindedir [24].



Şekil 2.1 Polistirenin yapısı [24]

2.1 Polimerlerin yapı ve özellikleri

Polimerler *monomer* adı verilen, tekrar eden küçük molekülü birimlerin çok sayıda eklenerek kimyasal bağlarla birbirine bağlandığı ve uzun zincirler oluşturduğu büyük molekülü bileşikler olarak tanımlanır [25, 26]. Şekil 2.2’de monomerlerin, polimeri oluşturmak üzere gerçekleştirdiği bağlanma mekanizması gösterilmiştir [27]. Polimerler zincirlerinde milyonlarca atom içerir ve bu sebeple makromoleküller olarak da ifade edilirler [25].

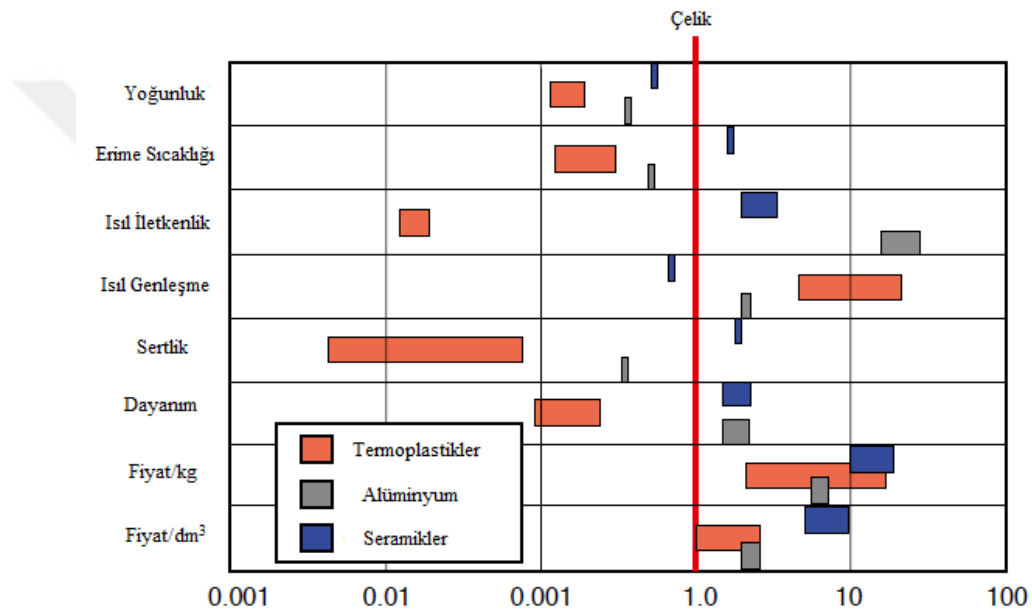


Şekil 2.2 Monomerlerin bağlanma işlemi [27]

Polimerler fiziksel, ısı ve mekanik özellikleri ile diğer malzemelerden farklılaşır. Hafiflikleri, mükemmel optik özellikleri, ısı ve elektriksel yalıtkanlıkları, ucuz ve geri dönüştürülebilir olmaları ve kolay işlenebilirlikleri polimerleri endüstriyel alan ve uygulamalarda en önemli malzemelerden biri haline getirmiştir [28]. Özellikle hafiflikleri ile ön plana çıkan polimer esaslı malzemeler, metal ve seramik malzemelere göre daha düşük sıcaklıklarda işlenebilmeleri ve kalıplanabilmeleri sebebiyle de mühendislik uygulamalarında kendilerine önemli bir yer edinmiştir. Polimerlerin bu benzersiz özellikleri ve işleme tekniklerinin çok yönlülüğü moleküler yapılarına bağlıdır [29]. Polimerin sahip olduğu monomer birimlerinin kimyasal bileşimi, monomerler arasındaki atomların bağlanma şekilleri, polimer zincirinin konumlanması ve zincir uzunluğu (monomer sayısı) fiziksel, ısı ve mekanik özelliklerin belirlenmesinde etkilidir. Isıl özelliklere etki eden unsurlar ise polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklıklarıdır. Mukavemet, sertlik ve tokluk gibi mekanik özelliklerini ise polimerin molekül ağırlığı belirler [30].

Polimerler amorf ya da kristalin yapı sergileyebilirler. Kristalin polimerlerin kristallik derecesi yüksek, amorflik derecesi ise düşüktür. Özellikle doğrusal zincirli polimerlerdeki düşük soğuma hızı, kristalleşmenin gerçekleşmesi için yeterli zaman sağlanması sebebiyle yüksektir. Kristalin polimerlerin erime sıcaklıkları yüksektir ve sert yapıdadırlar fakat darbe dayanımları düşüktür. Amorf polimerlerin ise erime noktaları düşüktür ve yumuşak yapıdadırlar. Amorf bölge içeren polimerlerde moleküller düşük sıcaklık koşullarında donmuş durumda bulunurlar. Bu durum *camsı hal* olarak adlandırılır. Camsı halde bulunan polimer gevrek, sert ve kırılğan özellikler taşır. Polimer ısıtılıp yüksek sıcaklık koşullarına geçildiği zaman ise polimer zincirleri birbirleri arasında kıvrılarak, yumuşak ve oldukça esnek bir

yapıya bürünür. Bu yapıya ise *kauçuksu yapı* denir. Camsı halden kauçuksu yapıya geçişin olduğu sıcaklık aralığına ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin amorf bölgesinden, erime sıcaklığı (T_m) ise polimerin kristalin bölgesinden karakterize edilir [30]. Şekil 2.3'te polimerlerin bazı karakteristik özellikleri çelik, alüminyum ve seramikler ile kıyaslanmış ve çelik malzemenin referans değeri 1.0 olarak belirlenmiştir. Buna göre alüminyum, çelik ve seramikler, polimerlere göre daha yüksek mekanik özelliklere sahip olmakla beraber polimerler çok daha hafiftir, oldukça düşük sıcaklıklarda işlenebilir ve mükemmel ısı yalıtkanlık özellikleri gösterir [28].



Şekil 2.3 Polimer malzeme özelliklerinin çelik, alüminyum ve seramiklerle karşılaştırılması [28]

Polimer yapılar, doğrusal veya dallanmış bir zincir ya da molekül ağından meydana gelen bir iskelet ve bu iskeletin etrafında bulunan atom veya atom gruplarından oluşur [31]. Polimer zincirleri üç temel özelliğine sahiptir. Bunlar;

- zincirlerin molekül ağırlığı ve dağılımı,
- zincirlerin uzaydaki biçimlenmesi (conformation),
- zincirlerin düzenlenmesidir (configuration).

Biçimlenme terimi, polimer zincirindeki tekli bağların etrafındaki dönüş hareketleri sonucu meydana gelen atom ve fonksiyonlu grupların farklı dizilişleri olarak

açıklanır. Düzenlenme terimi ise atomların zincir boyunca olan düzenini ifade eder [32].

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler birden çok mekanizma çerçevesinde sınıflandırılabilir. Bu tez kapsamında polimer esaslı malzemeler üzerine olan çalışmalar polimerizasyon mekanizmasına, zincir yapısına ve termal özelliklere bağlı olacak şekilde yapılmıştır.

2.2.1 Polimerizasyon mekanizmasına göre polimerler

Polimerler, *polimerizasyon adı verilen* reaksiyonlar ile meydana gelirler. Polimerizasyon sırasında yapı taşları olarak bilinen monomerler sıcaklık, basınç ve katalizörlerin etkisiyle kimyasal olarak bir araya gelerek büyük moleküllere sahip olan makromolekülleri oluştururlar [33]. Bu işlemlerin tümü katılma polimerizasyonu ve kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere iki ana kimyasal reaksiyon altında sınıflandırılır [34].

2.2.1.1 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, monomerlerin sahip olduğu karbon atomları arasında bulunan çift bağların etkisiyle gerçekleşir. Bu durum monomerin doymamış yapıda olduğu anlamını taşır [34]. Bu mekanizma sadece monomerler ile polimer zincirleri üzerindeki reaktif bölgeler arasındaki reaksiyonlarla ilerler ve polimer zincirlerinin gelişimi bu yönde devam eder. Zincir gelişimiyle birlikte tekrar eden monomer birimlerinin katılımı, her büyüme adımının sonunda reaktif bölgelerin yeniden oluşumunu sağlar ve polimerizasyon, tekrarlanan katılma reaksiyonları yardımıyla ilerler [33].

Katılma polimerizasyonunda kullanılan monomerlerin çoğu, vinilidin içerikli bileşiklerdir. Bileşikte bulunan karbon-karbon çift bağlarındaki pi bağları serbest radikaller ya da başlatıcılar tarafından uyarıldıkları zaman yeniden düzenlenme fırsatı bulurlar. Katılma polimerizasyonu;

- aktif merkezlerin oluşumunun gerçekleştiği *başlangıç*,
- makromolekülün büyümesinin sağlandığı ve monomer birimlerinin aktif merkeze hızlı bir şekilde katıldığı *çoğalma*,

- aktif merkezin nötr hale getirildiği ve monomer birimlerinin eklenmesiyle makromolekül zincirlerinin meydana geldiği *sonlanma* aşamalarından oluşur [35].

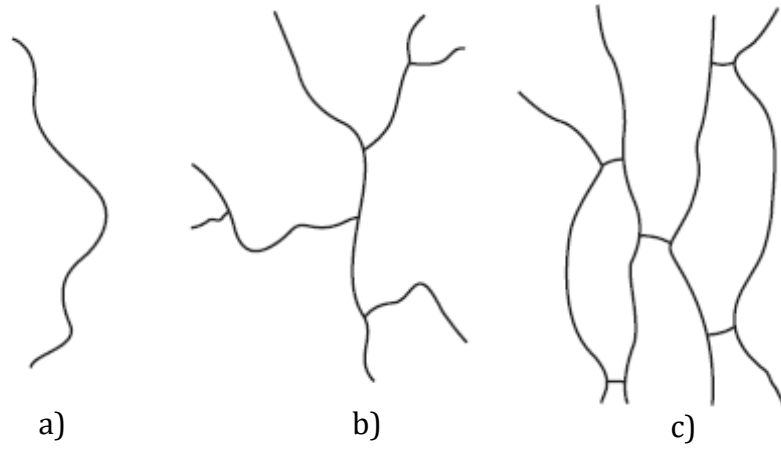
Polietilen (PE), PVC, akrilikler, polistiren (PS), politetrafloroetilen ve polioksimetilen (POM) gibi polimerler katılma polimerizasyonu ile elde edilirler [33].

2.2.1.2 Kondenzasyon polimerizasyonu

Büyüyen polimer zincirinde bulunan fonksiyonlu uç gruplar ile monomerler arasındaki tersinir reaksiyon sonucu küçük bir molekülün (genellikle su) açığa çıkması ile gerçekleşen polimerizasyon yöntemi kondenzasyon polimerizasyonu olarak adlandırılır [26]. Kondenzasyon polimerizasyonu ile iki veya daha fazla fonksiyonlu uç gruba sahip monomerlerden polimer üretimi gerçekleşir [36]. Örneğin, bir diasit ve bir diol asit katalizörünün yardımı ile reaksiyona girerek bir poliester meydana getirebilir. Diasidin karboksil gruplarından biri ile diolün hidroksil gruplarından biri reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesini sağlar ve dimer oluşumu gerçekleşir. Oluşan dimerin de karboksil veya hidroksil grubu başka bir dimer ya da monomerde uygun bir fonksiyonlu grupla reaksiyona girebilir. Bu şekilde tüm monomerler; dimer, trimer ve tetramer gibi düşük molekül ağırlığına sahip gruplara dönüşene kadar tekrar eder. Bu düşük molekül ağırlığına sahip gruplar *oligomer* olarak adlandırılır ve oligomerler de fonksiyonlu grupları yardımıyla birbirleriyle reaksiyona girebilirler. Yüksek molekül ağırlığına sahip olmayan polimerler, bu şekilde kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilirler [37]. Üretilen polimerlerin molekül ağırlığı, polimerizasyon sonunda eriyik polimer içindeki su veya alkolün denge konsantrasyonu yardımıyla kontrol edilir [38]. Poliesterler, PA, poliüretan ve PC gibi polimerler kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilirler [39].

2.2.2 Zincir yapısına göre polimerler

Polimer zincirleri doğrusal (lineer), dallanmış ve çapraz bağlı olmak üzere üç grupta incelenir [40]. Bu zincir yapılarının her biri Şekil 2.4'te gösterilmiştir [41].



Şekil 2.4 Farklı polimer zincir yapıları; a) Doğrusal (lineer) b) Dallanmış c) Çapraz bağlı [41]

2.2.2.1 Doğrusal (Lineer) zincirli polimerler

Doğrusal zincirli polimerlerde tekrarlı birimler esnek polimer zincirinde baştan sonra doğru bir araya gelerek sıralanırlar. Polimer zincirleri ise yoğun fiziksel *Van der Waals* etkileşimleriyle bir arada tutulurlar. Genel olarak doğrusal zincirli polimerler tek uç gruba sahip monomerlerden oluşur. Bir polimer, monomere bağlı olarak yan gruplar bulunduruyor ise bu durum polimere dallanmış yapının aksine doğrusal bir zincir yapısı kazandırır. Doğrusal zincirli polimerler genellikle daha sert yapılıdır [33].

Doğrusal zincirli polimerler homozincir ve heterozincir polimerler olmak üzere iki farklı sınıfta incelenirler. Homozincir polimerler, ana zincirde yalnızca karbon atomları bulunduran polimerlerdir. Heterozincir polimerler ise ana zincirde karbon atomundan bağımsız atomlar bulundururlar [31]. PE, PVC, naylon 66 ve poli(metil metakrilat) (PMMA) bazı doğrusal zincirli polimerler arasındadır [41].

2.2.2.2 Dallanmış polimerler

Dallanmış polimerler, ana zincirden çıkan yan zincir veya dallara sahip olan polimerlerdir. Bu yan zincir veya dallar ana polimer zincirleri kadar olan tekrarlı birimlerden oluşur. Dalların oluşumu, polimerizasyon sırasında meydana gelen yan zincir reaksiyonlarıyla gerçekleşir. Monomerlere iki veya daha fazla uç grubun bağlanması dallanmayı teşvik eder. Dallanmış bir polimerin yan zincir ya da dalları az bir monomer biriminden meydana gelmelidir. Bu özellikleri barındıran en geniş kapsamlı polimer, düşük yoğunluklu polietilendir (LDPE) [34].

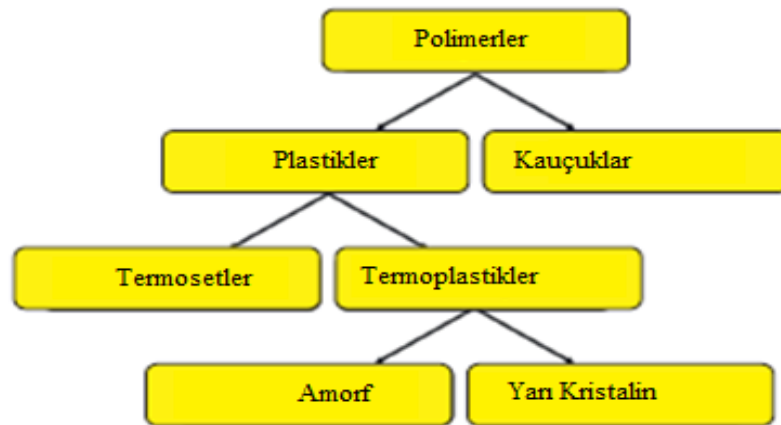
Polimer zincirlerindeki dallanma, polimerin eriyik haldeki ve çözelti içerisindeki özelliklerine etki eder. Nükleer manyetik rezonans (NMR) ve kızılötesi spektroskopisi (IR) yöntemleri, bir polimerin eriyik haldeki ve çözelti içerisindeki dallanma özelliklerinin ölçülmesi adına en uygun yöntemlerdir [31]. Dallanmış zincirli polimerler, yan zincirlerden oluşan doğrusal polimerin ana zincire bağlanmasıyla oluşurlar. Oluşan dallar, başka bir polimer zincirine ve dalların uç kısımları hiçbir monomere bağlanmaz [41].

2.2.2.3 Çapraz bağlı polimerler

Çapraz bağlı polimerler, komşu polimer zincirlerinin birbirlerine üç boyutlu bir ağ yapısında bağlandığı polimerlerdir. Çapraz bağlar, yapıdaki zincir veya dallar arasındaki kovalent bağ etkileşimleri sonucu ortaya çıkar. Zincirler arasındaki çapraz bağların gelişmesi, termosetlerin meydana gelmesi anlamını taşır. Bu malzemeler, birim hacim başına düşen bağlanma noktası miktarına işaret eden çapraz bağ yoğunluğu veya derecesine göre karakterize edilirler. Epoksiler, kauçuklar ve çeşitli yapıştırıcılar bu polimerler arasında bulunur [33].

2.2.3 Termal Özelliklerine Göre Polimerler

Termal özelliklerine göre polimerler termoplastikler, elastomerler ve termoset malzemeler olmak üzere üç grupta incelenir. Bu gruplandırma, malzemelerin temel özellikleri ve işlem görme teknikleri ile ilgilidir [42].



Şekil 2.5 Polimerlerin sınıflandırılması [43]

Şekil 2.5'e göre polimerler kauçuklar ve plastiklere ayrılacak şekilde sınıflandırılır. Termoplastik ve termosetler de plastik grubunun birer parçasıdır [43].

2.2.3.1 Termoplastikler

Termoplastikler ısıtıldıkları zaman yumuşayan, soğutulduktan sonra ise tekrar eski şekillerine geri dönen malzemelerdir. Bu işlem geri dönüşümlü bir işlem olup yeniden şekillendirilecekleri zaman tekrar ısıtılıp soğutulabilirler [44]. Termoplastiklerde molekülleri birbirine bağlayan ikincil bağların eriyip viskoz bir akış göstermesi, termoplastiklerin ısıtıldıklarında yumuşamalarının ve tekrar şekillendirilme kabiliyeti kazanmalarının temel nedenidir [45]. Bu geri dönüştürülebilir özelliklerinin yanı sıra oldukça sünek malzemelerdir [46].

Çoğu türü yüksek molekül ağırlığına sahip olan bu malzemelerin ısı, kimyasal ve ultraviyole (UV) ışınlarına karşı dayanımlarının artması açısından bu malzemelere bazı dolgu ve katkı maddeleri ilave edilir [47]. Bu dolgu ve katkı maddeleri termoplastiklere ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama, kalenderleme ve basınçla kalıplama gibi temel işleme teknikleri yardımıyla ilave edilir. Isıl özellikler bakımından bazı termoplastikler T_g 'sinin altında tamamen kristalleşmeyerek amorf yapılarını korurlar. Amorf yapının varlığı, termoplastiklerin çevresel gerilmelere ve kimyasallara karşı zayıf özellikler göstermesine sebep olur. Bunlara ek olarak, yapıya plastik yapıcı maddelerin eklenmesi gevrekliğin azalmasına neden olabilir. Bu maddeler amorf zincir segmentlerinin hareketliliğini arttırarak termoplastik malzemenin T_g 'sinin azalmasına sebep olur [48].

Genel olarak termoplastiklerin avantajları başlıca;

- ısıtma ve yumuşama ile şekillendirilebilmesi,
- çapraz bağ reaksiyonları bulundurmadıkları için işlenme süreçlerinin oldukça kısa olması,
- işlenmeleri boyunca sadece fiziksel bir dönüşüm gerçekleşmesi sebebiyle, kolaylıkla takip edilebilmesi,
- işlenmeleri öncesi doğru şekilde kurutuldukları takdirde, herhangi bir gaz ya da su salımlarının gerçekleşmemesi,

- erime ve yumuşama reaksiyonlarının tersine çevrilebilir reaksiyonlar olmaları sebebiyle, arta kalan maddelerin hammadde olarak tekrardan değerlendirilebilmesidir [47].

PE, PP, PVC, PS, ABS, PA, PC, PMMA, POM, PBT ve polietilen tereftalat (PET) en yaygın olarak kullanılan termoplastiklerdir. Bu termoplastikler ses yalıtım cihazları, çim biçme makineleri, otomobil tampon ve koltukları, vantilatör gövdeleri, boru hatları gibi uygulama alanlarına sahiptir [49].

2.2.3.2 Termosetler

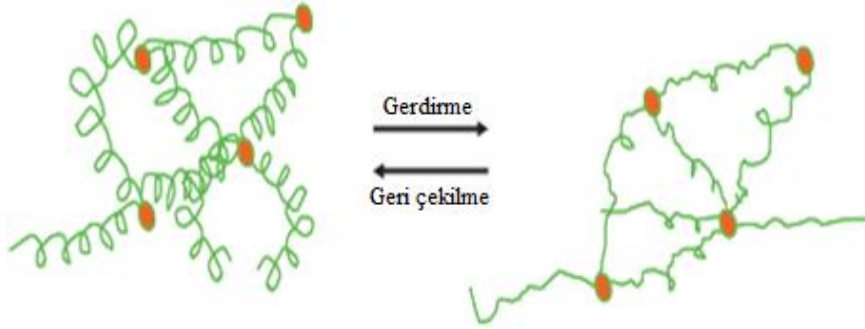
Termosetler, belirli kimyasallar yardımıyla ısıtıldığı ya da işleme girdiği sırada geri dönüşümü olmayacak bir şekilde çapraz bağ oranı arttırılarak sertleşen malzemeler olarak tanımlanır. Termosetler, belirli ısı koşullar altında kimyasal değişime uğrarlar ve komşu molekül zincirleri arasında geri dönüşü olmayan kimyasal bağ etkileşimleri artış gösterir. Bu bağlar çapraz bağ olarak adlandırılır ve ortaya çıkan yapı üç boyutlu moleküler bir ağ yapısına benzer [27]. Bu çapraz bağlar ısıtıldıkları zaman kırılmayacak kadar dayanıklıdır ve bu nedenle hiçbir şekilde eritilemezler [43]. Çapraz bağların bu dayanıklılığı ve yapıdaki kalıcılığı sayesinde yeniden ısıtma esnasında termoset malzeme yumuşamaz ve şeklini korumaya devam eder [27]. Çözücülerde çözünmezler fakat yumuşayıp şişebilirler [50]. Genellikle sert ve katı yapıdadırlar. Termoplastiklerle kıyaslandığında, yüksek sıcaklık koşullarına ve bu sıcaklık koşullarında meydana gelen sürünmeye karşı dayanıklıdır [44].

Termosetler sahip oldukları yüksek elektriksel özellikler ve yüksek çalışma sıcaklıkları gibi avantajlara sahip olmalarının yanı sıra, yavaş işlenme süreçleri ve malzeme ya da enerjinin geri kazanımının zorluğu gibi dezavantajlara da sahiptir. Hem sıvı hem de katı halde bulunan termosetlerden en yaygın olarak kullanılan çeşitler fenolik plastikler, melamin, epoksi, doymamış poliester, vinil ester ve poliüretandır [43].

2.2.3.3 Elastomerler

Elastomerler, T_g 'lerinin üstünde çapraz bağlı zincirlere sahip olan amorf yapılı polimerlerdir [51]. Zincirler uzun ve birbirine dolanmış vaziyette bulunur ve genellikle yüksek oranda esnekliğe ve hareket kabiliyetine sahiptir [33]. Uzun ve

birbirlerine rastgele dolanmış bu çapraz bağlı malzemeler kolaylıkla gerilebilir ve kuvvet ya da gerilme ortadan kaldırıldığında önceki şekillerine geri dönebilirler.



Şekil 2.6 Elastomerlerin gerilme karşısındaki davranışı [44]

Şekil 2.6'ya göre bir elastomer malzemeye gerdirme işlemi uygulandığında özellikleri çok sayıda çapraz bağa ve sert bir yapıya sahip olan termoset malzeme özelliklerine yakın bir noktaya gelir [44]. Elastomerler aynı zamanda kauçuklar olarak da adlandırılır. Kauçuklar diğer polimerlerle kıyaslandığında, elastisite modül değerleri oldukça düşüktür ve ortam sıcaklıklarında oldukça yumuşak ve deforme olabilir durumdadır [52]. Elastomer türleri arasında doğal kauçuklar, stiren-bütadien blok kopolimerleri, nitril kauçukları, etilen propilen kauçuğu, etilen propilen dien kauçuğu, poliizopren, polibutadien ve poliüretan elastomerleri bulunur [44].

3

TERMOPLASTİKLER

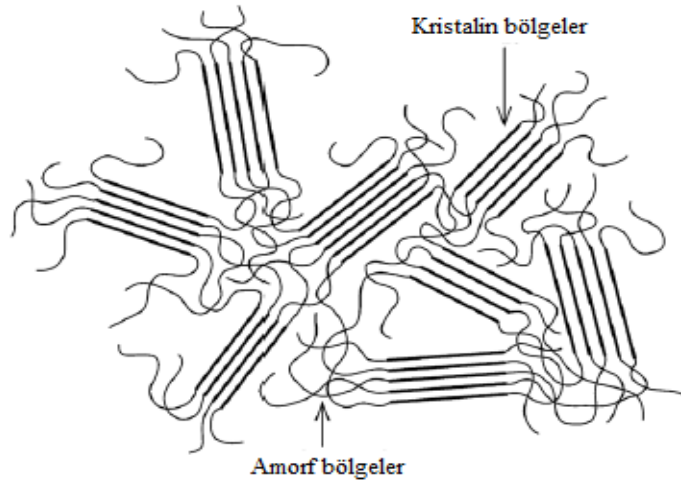
Termoplastik malzemeler kolayca işlenebilmeleri ve düşük maliyetleri sebebiyle plastik endüstrisinin büyük bölümünü oluşturur [53]. Bu malzeme grubu, Şekil 3.1’de gösterildiği gibi kimyasal olarak bağımsız makromoleküllerden meydana gelir. Isıtıldıkları zaman şekillendirilmek üzere yumuşar ve erirler, soğutuldukları zaman ise katılaşır. Birçok ısıtma ve soğutma işlemi, termoplastiğin yeniden şekillendirilme ve geri dönüşümüne izin vermek üzere hasarsız bir biçimde tekrarlanabilir. Termal veya kimyasal kararlılıkları ve UV ışınlarına karşı dayanımları gibi eksik görülen özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla termoplastiklere bazı katkı veya dolgu maddeleri ilave edilir [54].



Şekil 3.1 Termoplastiklerin şematik zincir yapısı [54]

Termoplastikler zincir yapısına göre doğrusal veya dallanmış zincirli; ısı özelliklerine göre kristalin, yarı kristalin ya da amorf yapıdadır [44, 55]. Amorf yapıli termoplastikler düzensiz ve uzun zincirli moleküllere sahiptir. Kısa mesafeli düzen ve etkileşimler göstermezler. Polimer zincirleri rastgele kıvrık, bükük ve birbirlerine dolanmış halde bulunur. Kristalin yapıli termoplastikler ise kısa mesafeli belirli bir düzene sahiptir ve zincirler kristalli yapılar oluşturmak için birlikte istiflenir ve sıralanırlar. Kısa mesafeli düzenlerinden dolayı belirgin bir T_m ’ye sahiplerdir. Yarı kristalin termoplastikler, amorf termoplastiklere göre daha yüksek kimyasal dirence sahiptir. Bunun sebebi, kimyasal ve çözücülerin amorf bölgelere kolaylıkla nüfuz edebilmesidir [44].

Kristalin bir termoplastik malzeme eriyik halden soğutuldukça (Şekil 3.2) zincirler, yüksek oranda düzenlenmiş kristal yapılar şeklinde kıvrılır veya hizalanırlar [26].



Şekil 3.2 Amorf ve kristalin bölgeler [26]

Termoplastiklerin çoğunluğu yüksek molekül ağırlıklarına sahiptir. Zincirler birbirleri ile moleküller arası kuvvetler yardımıyla etkileşim gösterirler. Bu kuvvetler artan sıcaklıkla birlikte zayıflar. Zincirlerin bu özelliği termoplastiklerin çeşitli polimer işleme teknikleri kullanılarak yeniden şekillendirilmesine olanak sağlar [48]. Tablo 3.1’de yaygın olarak kullanılan termoplastiklerin kullanım alanları belirtilmiştir [28].

Tablo 3.1 Termoplastiklerin kullanım alanları [28]

Termoplastikler	Kullanım Alanı
Polistiren (PS)	Seri üretim şeffaf ürünler, ısı yalıtım ürünleri, ambalaj sektörü
Poli(metil metakrilat) (PMMA)	Aydınlatma sistemleri, uçak pencereleri, kurşungeçirmez camlar, otomobil farları
Polikarbonat (PC)	Kasklar, gözlük camları, kurşungeçirmez camlar, aydınlatma sistemleri
Poli(vinil klorür) (PVC)	Borular, pencere çerçeveleri, şişeler, ambalaj sektörü, içi boş oyuncaklar
Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)	Süt ve sabun şişeleri, seri üretim ev eşyaları, borular, kaplama sektörü
Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)	Seri üretim ev eşyaları, poşetler
Polipropilen (PP)	Elektrikli ev aletleri, kompozit sektörü (cam fiber takviyeli kompozitler), borular
Politetrafloroetilen (PTFE)	Mutfak aletleri, rulmanlar
Poliamid (PA)	Rulmanlar, dişliler, civatalar, borular

Termoplastiklerin yüksek tokluk, yüksek kimyasal kararlılıkları, optik bakımdan saydamlılıkları, elektriksel ve termal davranışları, su geçirmezlikleri onları endüstriyel ve araştırma uygulamalarında cazip kılar [56].

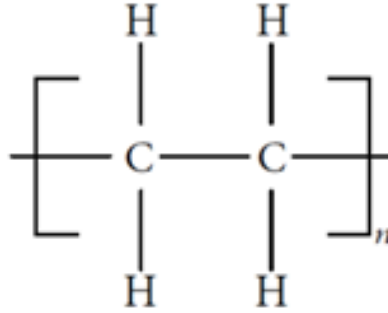
Yaygınlıkla uygulama alanına sahip termoplastiklere örnek olarak PE, PP, PTFE, PS, PVC, PMMA ve PA verilebilir [45]. Termoplastikler, özellik ve maliyetlerine göre genel amaçlı termoplastikler ve mühendislik termoplastikleri olarak sınıflandırılırlar [27].

3.1 Genel Amaçlı Termoplastikler

Genel amaçlı termoplastikler düşük maliyetleri, korozyon dayanımları, hafiflikleri ve kolay temin edilebilirlikleri bakımından oldukça yaygın olarak kullanılan termoplastik grubudur [57]. Bu termoplastikler, yıllık plastik tüketiminin %85'ini oluşturarak oldukça etkin bir rol üstlenirler. Genel olarak mühendislik termoplastiklerine göre daha ucuz ve işlenmeleri kolaydır. Dayanımları zayıf veya orta derecededir ve T_g 'leri düşüktür. Orta dereceli dayanıma sahip genel amaçlı termoplastikler, mühendislik termoplastiklerine oranla daha az talep edilen konumdadır. Genel olarak ambalaj sektöründe, oyuncaklarda ve saklama kaplarında kullanılırlar. PE, PP, PVC ve PS sıklıkla kullanılan genel amaçlı termoplastik çeşitleri arasında bulunur [27].

3.1.1 Polietilen

PE en yaygın olarak bilinen ve en çok kullanım alanına sahip olan termoplastiktir. Üretimi, hoş kokulu ve renksiz bir gaz olan etilenin katılma polimerizasyonu ve yarı kristalin bir ürün elde edilecek şekilde gerçekleşir [53, 58]. PE'nin yapısı Şekil 3.3'te gösterilmiştir [59].



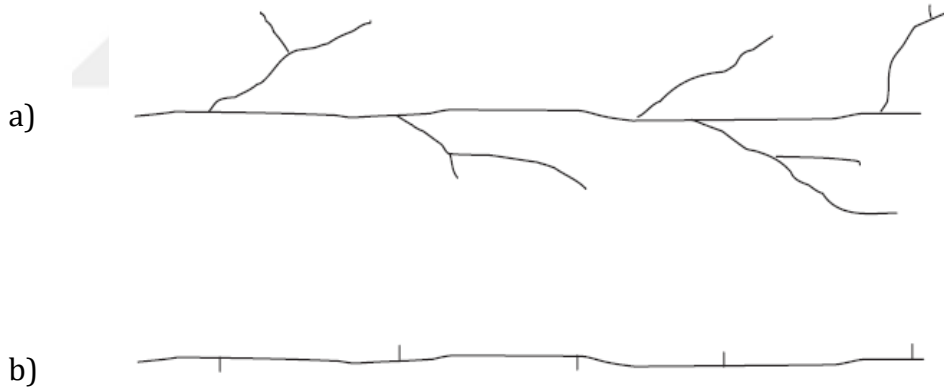
Şekil 3.3 PE'nin yapısı [59]

PE'nin yaygın olarak kullanılmasını sağlayan temel özellikleri başlıca;

- ucuzluk,
- hafiflik,
- yüksek kimyasal dayanım,
- yüksek yalıtım özellikleri,
- yüksek tokluk ve esneklik,

- iyi işlenebilirlik,
- zehirsiz içeriği,
- oldukça düşük nem geçirgenliğidir.

Günlük yaşamda ve sektörde polietilenin düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır [57]. LDPE, omurgası boyunca çok sayıda dallanmış zincir içerir ve bu dallanma zincirlerin sıralanmasını ve istiflenmesini engelleyerek düşük yoğunluklu bir malzeme meydana getirir. HDPE ise omurgasından çıkan sayıca 4 ile 10 arası kısa zincirden oluşur. Kısmen az sayıda bulunan yan zincirler, polimer omurgasının sıralanıp istiflenmesini sağlayarak kristalin ve yüksek yoğunluğa sahip bir malzeme oluşumuna yardımcı olur [60]. LDPE, yumuşak ve gerdirilebilir yapısı sebebiyle esnek özelliğe sahip filmlerin üretimi açısından HDPE'ye göre daha uygundur. HDPE, LDPE'ye göre daha yüksek kristaliniteye sahiptir ve gazlara ve sıvılara karşı yüksek koruyucu özellik gösterir. Sağlam ve sert bir yapıdadır [61]. Polietilen çeşitlerinden HDPE ve LDPE'nin yapıları Şekil 3.4'te gösterilmiştir [60].



Şekil 3.4 Farklı polietilen çeşitlerinin yapıları; a) HDPE b) LDPE [60]

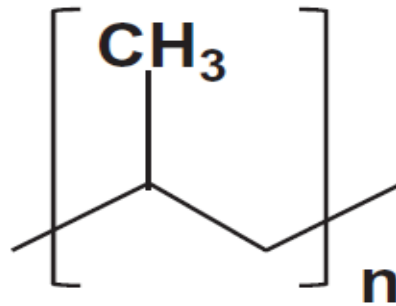
LDPE genel olarak poşet üretiminde, gıda ambalajlarında, inşaat sektöründe, tarım sektöründe ve genel ambalaj sektöründe film olarak, HDPE ise özellikle su ve gaz borularının üretiminde kullanılır [62].

3.1.2 Polipropilen

PP, propilen monomerinin katılma polimerizasyonu ile meydana gelir. Yarı kristalin bir termoplastiktir. Ucuzluğu ve kimyasallara karşı olan yüksek direnci, geniş bir uygulama alanına sahip olmasının temel sebepleridir. PE'ye göre daha düşük kristallik seviyesine, daha yüksek mukavemete ve daha sert bir yapıya sahiptir fakat esneklik değerleri düşüktür [53, 63]. Ayrıca uygun katkı maddeleriyle desteklendiklerinde çok iyi işlenebilirlik özellikleri kazanabilirler [64]. PP'nin dikkat çekici özelliklerinden bazıları;

- düşük özgül ağırlık,
- yüksek mukavemet,
- iyi kimyasal dayanım ve
- 100°C üzerindeki sıcaklıklarda sahip olduğu ısı kararlılığıdır [57].

PP, homopolimer ve kopolimer çeşitlerinden oluşur. Homopolimer PP, en yaygın olarak kullanılan türdür ve genellikle kopolimer PP'den mekanik olarak daha sert ve dayanıklıdır. Ancak, kopolimer PP daha yumuşak yapıda olmasına rağmen düşük sıcaklık koşullarında homopolimer PP'den daha kararlı ve tok bir yapıdadır [63]. PP'nin polimerizasyon reaksiyonlarıyla oluşumundan hareketle metil grupları, tekrarlayan metilen birimlerine bağlanır ve n tane monomer biriminden PP termoplastiğini meydana getirir [64]. Bu bilgilere dayanarak PP'nin kimyasal yapısı Şekil 3.5'te gösterilmiştir [65].



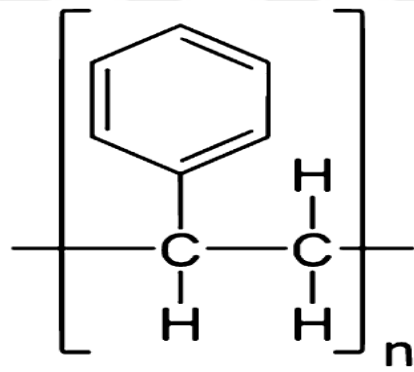
Şekil 3.5 PP'nin kimyasal yapısı [65]

PP'ler genel olarak kovalar, çöp kutuları ve geri dönüşüm kapları gibi düşük tüketim maliyetli ürünlerin üretiminde kullanılırlar [63]. Ayrıca ev halılarında kullanılan

sürekli elyaflardan yapılmış iplikler, içecek şişelerinde kullanılan ambalajlar, enjeksiyonla kalıplama yöntemiyle işlenen gıda saklama kapları, mutfak aletleri ve tıbbi eşyaların bazıları PP'den üretilir [57].

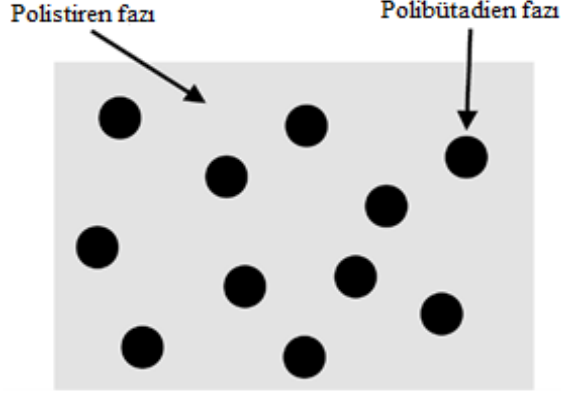
3.1.3 Polistiren

PS, stiren monomerinin katılma polimerizasyonu ile meydana gelen aromatik bir polimerdir. Camsı biçimde sert ve saydam olabilmesinin yanı sıra köpük haline getirilebilme, genişletilebilme ve yalıtım malzemesi olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Amorf bir termoplastiktir ve yumuşama sıcaklığı düşüktür. Yapısında bulunan benzen halkasının zincir sertleştirici etkisi nedeniyle T_g 'leri 90 ile 100°C arasındadır (Şekil 3.6) [53, 66, 67]. PS'nin genişletilmiş polistiren (EPS), yüksek darbe dayanımlı polistiren (HIPS) ve genel amaçlı polistiren (GPPS) gibi çeşitleri bulunmaktadır [68].



Şekil 3.6 PS'nin kimyasal yapısı [66]

EPS, PS'nin en yaygın kullanılan türüdür. EPS ağırlıkça %10 şişme ajanı (karbondioksit ya da pentan) ve %90 polistiren karışımından üretilir. HIPS ise bir diğer önemli çeşididir. HIPS yapısında, PS matris içerisinde polibütadien kauçuk parçacıkları darbe arttırıcı görevi görmesi amacıyla gömülü vaziyette bulunur. Bu yapı Şekil 3.7'de gösterilmiştir [69].

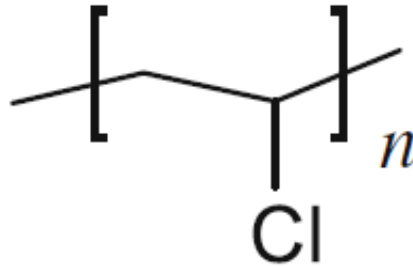


Şekil 3.7 HIPS polimerinin yapısı [69]

Polistirenin sahip olduğu yüksek boyutsal kararlılık, yüksek yalıtım özellikleri, iyi işlenebilirlik ve yüksek mekanik özellikler; bu malzemelerin ambalaj sektöründe, ev aletlerinde ve korozif sıvılar için kullanılan borular, yalıtım boruları, tank kapakları gibi endüstriyel alanlarda kullanılmasını sağlar [57].

3.1.4 Poli(vinil klorür)

PVC polaritesi yüksek çözücülere, asitlere, tuzlara ve alkalilere karşı yüksek direnç gösteren sert ve amorf yapılı bir polimerdir. Vinil klorürün katılma polimerizasyonu ile elde edilir. Zincir yapısında bulunan klor, PVC'nin alev geciktirici bir özellikte olmasını sağlar (Şekil 3.8) [53, 57].



Şekil 3.8 PVC'nin yapısı [70]

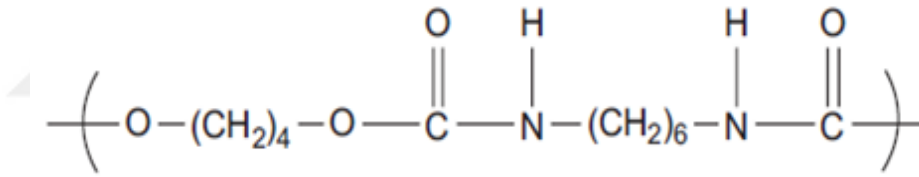
Bununla birlikte bozunma sıcaklıkları yaklaşık 100°C olmak üzere nispeten düşüktür. Bu yüzden PVC'nin işlenmesi sırasında kendilerini tüketen ısı stabilizatörleri yapıya katılır [71]. Termal kararlılıklarının bu şekilde dengesiz olması ve yanma reaksiyonlarının gerçekleşmesi sonucu tahrip edici ve zehirli bir gaz olan hidroklorik asit (HCl)'in açığa çıkmasına sebebiyet verebilir [49, 53]. PVC,

kolaylıkla işlenip ısıyla şekillendirilebilir [72]. Özellikle ekstrüzyon işlemiyle şekillendirilmeye oldukça uygundur [53].

PVC'nin ucuzluğu ve kolay olarak işlenebilmesi, onları özellikle tıbbi araçların üretiminde oldukça yaygın hale getirmiştir. Araştırmalara göre plastik tıbbi ürünlerin yaklaşık %25'i PVC'den yapılmıştır [60]. Tıp alanındaki uygulamalarının dışında; boru ve profillerin, içi boş ve enjeksiyonla kalıplanmış ürünlerin, kablo yalıtım malzemelerinin, çatı kaplama levhalarının üretiminde de PVC kullanılır [57].

3.1.5 Poliüretan

Poliüretanlar, organik izosiyanatların hidroksil grubu bulunduran bileşiklerle girdiği reaksiyonlarla meydana gelen polimerlerdir [73]. Bu polimerler, içerdikleri üretan bağı sayısına göre karakterize edilirler. Sentezleri, izosiyanat ve iki veya daha fazla hidroksil uç grup içeren iki veya çok fonksiyonlu bir poliöl olmak üzere iki bileşenin varlığıyla gerçekleşir [74]. Bu bilgilerden hareketle poliüretanın zincir yapısı Şekil 3.9'da gösterilmiştir [75].



Şekil 3.9 Poliüretanın yapısı [75]

Poliüretanlar, sert ve yumuşak olmak üzere iki farklı segment içerirler. Yumuşak segment yapıya kauçuğumsu ve esnek bir yapı sağlarken, sert segment ise rijit ve mukavemetli bir yapı kazandırır [76]. Sert segmentler iki veya çok fonksiyonlu izosiyanatların reaksiyonları ile, yumuşak segmentler ise poliöl esaslı birimler yardımıyla meydana gelir [74].

Poliüretanlar termosetlerin ya da termoplastiklerin karakteristik özelliklerini göstermelerinin yanında; esnek veya yumuşak, katı ve rijit halde bulunabilir. Temel uygulamaları kaplamalar ve köpükler üzerinedir. Köpük uygulamaları üzerine sert yapıli poliüretan malzemeler ısıl olarak yalıtkanlıkları ve ucuzluklarından dolayı yalıtım malzemeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, güneş ışığına

ve organik çözücülere maruz kalan durumlarda kullanıma elverişli değildir [73]. Çekme dayanımı, uzama miktarı, tokluk, aşınma direnci ve biyoyumluluk gibi yüksek özelliklerin bütünlüğü poliüretanı birçok uygulama açısından talep edilen bir malzeme haline getirmiştir [76]. Bu uygulama alanları genellikle elektrikli aletler, otomobil göstergeleri (Şekil 3.10), tıbbi araçlar, ayakkabılar ve cep telefonları üzerinedir [63].



Şekil 3.10 Poliüretandan yapılmış otomobil göstergeleri [63]

3.2 Mühendislik Termoplastikleri

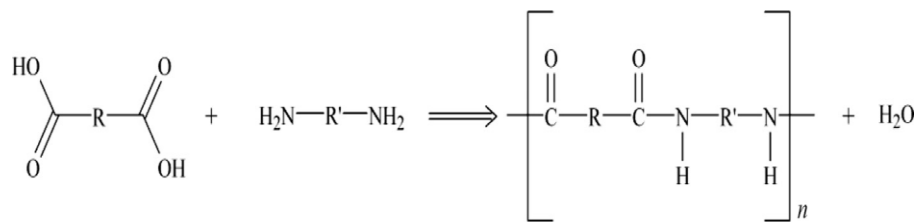
Mühendislik termoplastikleri yüksek mekanik, kimyasal, elektriksel ve termal özellikler gösteren ve yüksek sıcaklıklarda yüksek boyutsal kararlılığa sahip olan polimerlerdir [57, 76]. Amorf veya kristalin yapıda olabilirler. Bu termoplastikler yüksek kuvvet ve gerilmelere dayanacak ve yaklaşık 100°C'lik bir sıcaklığın üzerinde çalışabilecek şekilde üretilirler [76].

Mekanik anlamda çalışan malzemelerin yapımında metal malzemelerin yerine mühendislik plastiklerinin kullanımı korozyon dayanımı, hafiflik, saydamlık ve düşük maliyetli malzeme imalatı açısından oldukça önemli avantajlar sunar. Mühendislik plastiklerinin fiziksel özellikleri ve çalıştıkları sıcaklık koşulları geliştikçe ve metal malzemelerin üretim maliyeti arttıkça, metal malzemelerin yerini mühendislik plastiklerin alması tercih edilecektir. Özellikle taşımacılık sektöründe araçların yakıt tasarrufu ve hafifliği göz önünde bulundurulduğunda, mühendislik plastiklerine büyük bir büyüme olanağı doğmuştur. Otomotiv ve elektrik sektöründeki ihtiyaçlar doğrultusunda 1953 ve 2009 yılları arasında

mühendislik plastiklerinin tüketimi 10 milyondan 40 milyara kadar artış göstermiştir [77].

3.2.1 Poliamid

Genellikle *naylon* olarak da adlandırılan poliamidler, kullanılan ilk mühendislik termoplastikleridir [77]. PA'lar yarı kristalin yapıdadır ve genellikle diasit ile daiminin kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilirler. Bu tanımdan hareketle PA'ların genel oluşum reaksiyonları Şekil 3.11'de gösterilmiştir [57, 78]. Yarı kristalin yapıda olmaları nedeniyle kimyasal dirençleri çok yüksektir. T_m 'lerinin yüksek olması, son kullanım sıcaklıklarının en üst noktasına kadar kullanılabilmelerine olanak sağlar. PA'lar, karakteristik özelliklerinden biri olan sürtünmeyi kolaylaştırıcı özelliğe ve hava atmosferi karşısında oldukça yüksek bir aşınma direncine sahiptir. Buna ek olarak bu malzemeler, hava atmosferindeki nem ile veya doğrudan su ile temas ederek nem emme özelliği gösterir. Bu özellik, PA'nın fiziksel olarak daha tok ve esnek özellikte olmasını sağlar fakat bu durum boyutsal kararlılığı etkileyebilir. Mekanik özellikler bakımından ise oldukça dayanıklı ve sert bir polimerdir. Gerilmeler altında yüksek uzama ve akma davranışı sergiler. Gerilmelerle birlikte meydana gelebilecek gevrek kırılma yerine uzamaya devam ederek ve boyun vererek, polimer zincirlerinin uzama yönünde sıralanmasını ve PA'nın çekme mukavemetinin artmasını sağlarlar. Bu olay PA'nın, yüksek mukavemetli elyaflar şeklinde edilmesini sağlar [63].

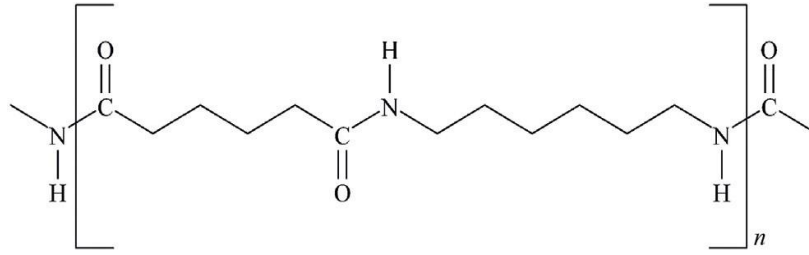


Şekil 3.11 Genel PA reaksiyonu [78]

PA'ların birkaç türü bulunur ve her tür genellikle Naylon 66 veya Poliamid 66 (PA 66) gibi bir sayı ile ifade edilir. Sayısal eklemeler, asit ve amin moleküler yapılarının içerdiği karbon atomu sayısını gösterir [78].

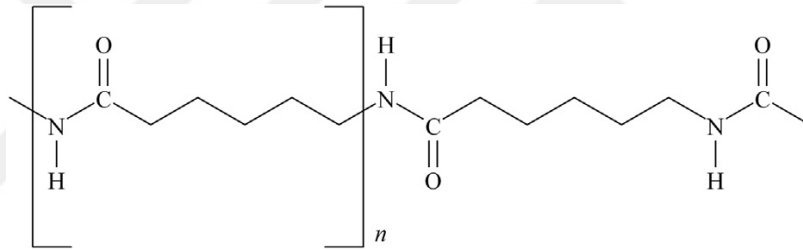
Naylon 66 endüstride kullanılan ilk mühendislik termoplastiği olma özelliğini taşıyor ve mühendislik termoplastikleri içinde 1953 yılına kadar yıllık satışların tamamını

temsil etmiştir. Sert ve tok bir malzemedir. T_g 'si 78°C ve T_m 'si ise 269°C 'dir. Kullanım sıcaklığı yaklaşık 270°C 'dir [79]. Naylon 66'nın yapısı Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12 Naylon 66'nın kimyasal yapısı [78]

Naylon 6 ise kaprolaktam bileşiğinin hidrolitik veya katalitik halka açılma polimerizasyonlarıyla elde edilir [76]. Bu yönüyle kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen diğer PA türlerine göre farklılık gösterir. Bu yapı Şekil 3.13'te gösterilmiştir [78]. Naylon 6, Naylon 66'ya göre daha düşük bir T_m gösterir. Bu yüzden de termal direnci de aynı şekilde daha düşüktür [63].



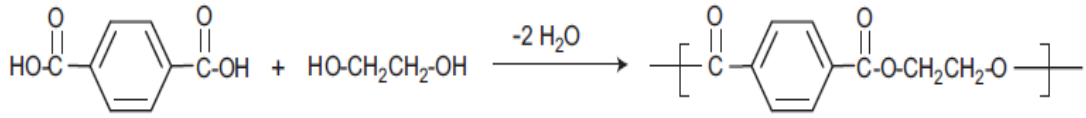
Şekil 3.13 Naylon 6'nın kimyasal yapısı [78]

PA'lar özellikle otomotiv sektöründe kendilerine oldukça geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Giriş manifoldları, soğutucu sistemler, silindir kapakları, motor parçaları, yakıt bileşenleri, dikiz aynaları, kapı kolları, cam silecekleri, tuş kilit sistemleri gibi otomotiv bileşenleri PA'lardan yapılır. Bir diğer geniş uygulama alanları ise elektrik ve elektronik cihazlardır. Şalter düğmeleri, bağlantı elemanları ve kontaktörler gibi elektrik elemanları PA'lardan üretilir. Bazı mobilya parçaları, spor ürünleri, çakmaklar, sprey tüpleri gibi ürünler de PA'lardan elde edilir [57].

3.2.2 Polietilen tereftalat ve Polibütilen tereftalat

PET genel olarak etilen glikol ve tereftalik asidin polimerizasyonu ile elde edilen, biyolojik olarak bozunabilen, yarı kristalin bir termoplastik poliesterdir. Tereftalik asit ve etilen glikol, kimyasal katalizörlerin varlığında ısının etkisiyle viskoz ve

eriyik halde bir PET üretimini gerçekleştirir. Bu üretim mekanizması Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Üretilen PET doğrudan elyaflar halinde çekilebilir ve işlenebilir [80, 81]. PET'in T_g 'si 70°C , T_m 'si ise 265°C 'dir [77]. Mekanik, elektriksel ve termal bakımdan oldukça iyi özellikler gösterir ve aynı zamanda çok iyi bir kimyasal dirence, saydamlığa, boyutsal kararlılığa, oldukça iyi bir geri dönüştürülebilirliğe ve düşük oranda nem emme özelliğine sahiptir [82].

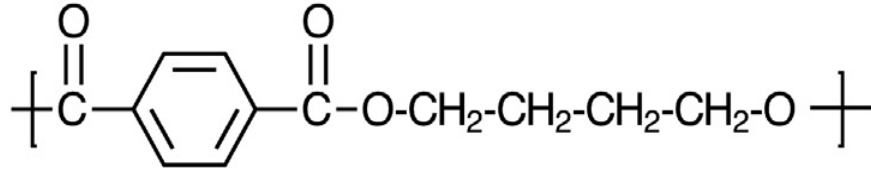


Şekil 3.14 PET'in sentezi [77]

PET'in yiyecek ve içecek kaplarında olan kullanımı başta olmak üzere elektronik eşyaların üretiminde, tekstilde elyaf halinde, kompozitlerde cam elyaf takviyelerle birlikte, dişçilik aletlerinde, tıbbi şişelerde, laboratuvar malzemelerinde, otomobillerin silecek kollarında, motor kapaklarında, dişli yuvalarında ve far yuvalarında kullanılır [73, 76, 82, 83].

Bir diğer poliester grubu olan PBT ise dimetil tereftelat ve bütandiolün reaksiyonu ile meydana gelen yarı kristalin bir mühendislik termoplastiğidir [63, 77]. Gösterdiği yüksek kimyasal direnç ve elektriksel özellikler, iyi işlenebilirlik, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve sertlik, yüksek sıcaklık ve ısıya karşı dayanım en önemli özellikleri arasındadır [57]. T_g 'si 45°C , T_m 'si ise 225°C 'dir ve bu özellikler bağlamında PBT'nin kimyasal yapısı Şekil 3.15'te gösterilmiştir [77].

PET ile kıyaslandığında PBT daha yüksek darbe dayanımına ve kimyasal dirence sahip olmakla birlikte daha yumuşak yapıdadır ve kimyasal bileşim bakımından farklılıkları oldukça azdır. PBT daha hızlı kristalleşir fakat T_m 'si daha düşüktür. Düşük sıcaklıklarda eriyik halde elyaf halinde çekilebilir. PET yerine elyaf halinde kullanıldığı zaman, deformasyonlar karşısında oldukça yüksek esneklik ve kendini yenileyebilme özellikleri gösterir [84, 85].



Şekil 3.15 PBT'nin yapısı [77]

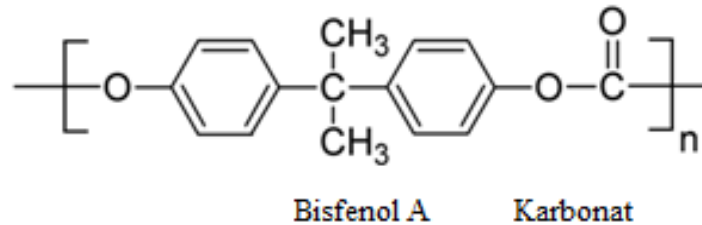
PBT'nin temel kullanım alanı otomotiv sektörü üzerinedir. Araçların sis lambalarının çerçevelerinde, açılır tavanlarda, kilitleme sistemlerinde, kapı kollarında, tamponlarda, gösterge panellerinde, silecek kollarında ve ayna gövdelerinde kullanılırlar. Aynı zamanda bağlantı elemanları, prizler ve sigorta sistemleri gibi elektrik sektöründe de uygulama alanlarına sahiptir [57, 73].

3.2.3 Akrilonitril Bütadien Stiren

ABS akrilonitril, bütadien ve stiren momomerlerinden oluşan amorf bir terpolimerdir [86, 87]. ABS'nin farklı monomerlerden meydana gelmesi, bu termoplastiğin farklı ve çeşitli özellikler göstermesini sağlar. Düşük sıcaklıklarda oldukça tok bir özellik gösteren ABS, yüksek darbe direnci ile de ön plana çıkar [63]. Bununla birlikte oldukça sert, uygulanan gerilme ve yüklemelere karşı dirençli, yüzey kalitesi çok iyi ve yüksek sıcaklıklarda boyutsal olarak çok kararlı bir termoplastiktir [67]. Bu termoplastiğin kullanım alanları genel olarak otomotiv sektörü, elektrikli ve elektronik ev eşyaları, borular, mutfak malzemeleri, oyuncaklar, inşaat sektörü ve tıbbi cihazlar üzerinedir [86, 88, 89].

3.2.4 Polikarbonat

Polikarbonat (PC) bisfenol A ve karbonat grubunun bir araya gelmesiyle oluşan ve yaygın şekilde uygulama alanına sahip olan bir mühendislik termoplastiğidir. Bu termoplastiğin moleküler yapısı Şekil 3.16'da gösterilmiştir [90, 91].



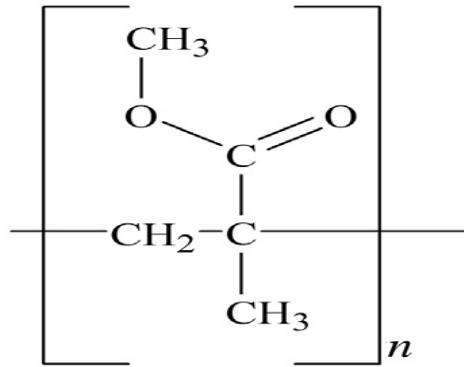
Şekil 3.16 PC'nin yapısı [90]

Bisfenol A, PC'nin kristalleşmesine engel olan iki tane aromatik halkadan oluşur [90]. PC amorf bir termoplastiktir ve T_g 'si 150°C 'dir. Bu özellik PC'ye üstün bir darbe direnci, sertlik, tokluk, cam benzeri saydamlık, yüksek ısı direnci, mükemmel elektriksel özellikler, karakteristik özelliği olan alev geciktiricilik ve T_g 'sinin hemen altında yüksek boyutsal hassasiyet sunar. Bu özelliklerin birleşimi, PC'yi birçok uygulama açısından en uygun malzemelerden biri haline getirir [76, 77]. Fakat bunların yanında çentik hassasiyeti ve çizilmeye karşı direnci ise zayıftır [91].

Amorf yapının PC'ye kazandırdığı saydamlık; bu polimerin emniyet camlarında, aydınlatma sistemlerinde, far camlarında, su şişelerinde ve bilgisayarların sabit disklerinde kullanılmasını sağlar [77, 90]. Ayrıca levha halinde üretilecek şekilde kolay olarak şekillendirilebildikleri için inşaat sektöründe de geniş bir uygulama alanına sahiptir [63].

3.2.5 Poli(metil metakrilat)

PMMA, metil metakrilat monomerinin serbest radikal polimerizasyonu ile üretilir ve poliakrilikler grubunun içerisinde bulunan en önemli polimer malzeme olarak göze çarpar [76, 92]. Bu polimerin yapısı Şekil 3.17'de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 PMMA'nın yapısı [72]

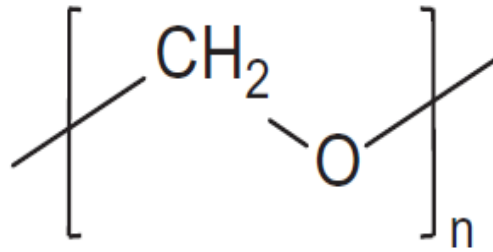
PMMA saydam, renksiz ve yüzeyinin oldukça sert yapıda olması ile kendisini diğer poliakrilik grubu polimerlerinden üstün kılar. Ayrıca atmosfer koşullarına ve aşınmalara karşı oldukça dirençlidir [72]. Mekanik özellikleri iyi, maliyeti düşük ve işlenmesi kolaydır. PMMA'nın en belirgin özelliği çok yüksek orandaki şeffaflığı ve herhangi başka bir termoplastik malzemenin sahip olamayacağı optik özelliklerdir.

PMMA'nın mevcut tokluk ve esneklik özelliklerinin arttırılması için ise polimer zincir uçlarına kopolimer ya da ikinci bir polimerin eklenmesi sağlanır [76].

PMMA termoplastiği ilaç salınım sistemlerinde, otomobillerin aydınlatma sistemlerinde, gösterge ve kapı pencerelerinde, cep telefonu ekranlarında, kontakt lenslerde ve levha halinde kullanılmak üzere elektronik endüstrisinde geniş bir uygulama alanına sahiptir [63, 72, 73].

3.2.6 Polioksümetilen

POM, formaldehit ve türevlerinin polimerizasyonu ile üretilen ve oksümetilen birimleri halinde tekrarlayan, yüksek molekül ağırlığına sahip bir mühendislik polimeridir (Şekil 3.18) [76, 92].



Şekil 3.18 POM'un yapısı [76]

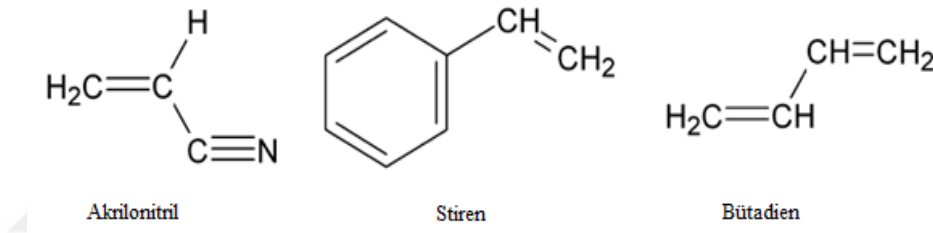
POM, dikkat çeken özelliği olan çok yüksek aşınma direnci ile birlikte; yüksek mukavemet, yorulma direnci ve kalıplanabilirliği sayesinde oldukça üstün özellikler ortaya koyar [76, 93]. Bu özelliklerin yanında oda sıcaklığı koşullarında çoğu kimyasal ve organik çözücülere karşı mükemmel bir direnç sergiler [57]. Yarı kristalin bir polimerdir ve yüksek zincir esnekliklerinden dolayı T_g 'leri 70°C , T_m 'leri ise 180 ile 195°C arasındadır [76, 93]. Fakat darbe tokluğu, UV direnci ve ısı özelliklerinin yetersiz olması kullanım alanlarını sınırlandırabilir. Bunun sonucu olarak POM özellikleri elyaflarla takviyelendirilerek, elastomer ve diğer polimerlerle karışım haline getirilerek geliştirilebilir [93].

POM otomotiv, makine, inşaat, elektrik sektöründe ve biyomedikal alanda oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptir. Özellikle makine endüstrisinde kendi kendini yağlayan parçaların üretiminde ve bunların dışında rulmanlar, dişliler, emniyet

kemerleri gibi mühendislik malzemelerinin üretiminde yaygın biçimde kullanılırlar [57, 93].

3.3 ABS termoplastiği

ABS; akrilonitril, stiren ve bütadien monomerlerinin polimerizasyonu ile üretilen opak ve amorf bir mühendislik termoplastiğidir [86, 94]. ABS sürekli bir SAN ve dağılmış bütadien kauçuk fazı olmak üzere iki farklı fazdan oluşur [95]. Bu iki fazın oluşumunu sağlayan akrilonitril, bütadien ve stiren monomerlerinin kimyasal yapıları Şekil 3.19’da gösterilmiştir [69]. Bu monomerlerden akrilonitril; kimyasal direnç ve mekanik özelliklerin iyileşmesini, bütadien darbe dayanımının artışı sağlarken, stiren ise daha sert ve daha iyi işlenme özellikleri kazandırır [96]. ABS monomerler oranları genellikle %15 ile %30 akrilonitril, %40 ile %60 stiren ve %5 ile %30 bütadien arasında olacak şekilde değişkenlik gösterir [45].



Şekil 3.19 ABS monomerlerinin kimyasal yapısı [69]

SAN kopolimerleri polistirene oranla daha iyi tokluk özellikleri göstermesi açısından 1940’lı yıllardan beri kullanılmıştır fakat düşük darbe mukavemeti gibi belirli sınırlayıcı özellikleri nedeniyle bütadien kauçuğu yapıya kazandırılarak 1950’li yıllardan itibaren ABS termoplastiği kullanılmaya başlanmıştır. Böylelikle SAN kopolimerinin avantajları, kauçuğun darbe direnci ile birleştirilmiş ve ABS’yi mühendislik uygulamalarında en gözde polimerlerden biri haline getirmiştir [69, 97]. Bunların sonucu olarak profil, levha ve borular ABS’den elde edilen ilk ürünler haline gelmiştir. Moda ve tekstil sektöründe, ev aletleri ve oyuncak üretiminde ise ilk kez 1950 yılında tanıtılmıştır. 1950 ile 1960 yılları arasında ise, Lego Grubu AR-GE Merkezi’nin selüloz asetat üzerine yaptığı çalışmaların yerini ABS’ye devretmiş ve ABS’nin selüloz asetatından daha mukavemetli, sert ve renksiz bir yapıda olduğunu keşfetmiştir [95].

ABS'nin genel özellikleri Tablo 3.2' de gösterilmiştir [95]. Genel olarak;

- ucuz,
- ısı ve kimyasallara karşı dayanıklı,
- kolaylıkla işlenebilir ve geri dönüştürülebilir,
- düşük sıcaklık koşullarında bile kararlı,
- sürünmeye karşı dirençli,
- darbelere karşı mukavemetli ve sert,
- boyutsal olarak kararlı,
- yüksek elektriksel dirence sahip,
- yüzey kalitesi iyi ve yalıtkan bir mühendislik polimeri olması ABS'nin genel avantajları arasındadır [67, 87, 89, 94, 98-100].

Bütadien kauçuğunun UV ışınlarına ve yüksek ısı koşullarına maruz kalması ile sarı renk oluşumunun gözlemlenmesi ile stabilizatörlerin kullanımının gerekliliği, yanabilirlik ve düşük alevlenme direnci ve çizilmelere karşı hassasiyet ise ABS'nin temel dezavantajları arasında bulunur [94, 98].

3.3.1 ABS termoplastiğinin işleme teknikleri

Termoplastiklerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için işlenmeleri zorunludur. Bu malzemeler nihai ürün elde edilene kadar bir dizi işlem sürecinden geçerler. Termoplastik hammaddelerin kullanılabilir nihai ürünlere dönüşümü için belirli avantaj ve dezavantajları olan birçok işleme tekniği mevcuttur [101]. Bunlar başlıca ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama, şişirme kalıplama, transfer kalıplama, döner kalıplama ve kalenderleme teknikleridir [101-103].

Viskozite kontrolünde yüksek ısı kararlılık özelliğine ve kayma incelmesi davranışlarına sahip polimerlerin işlenebilirlikleri oldukça geniş esneklik mertebesinde gerçekleşir ve bununla birlikte ABS, newtonsal olmayan akış sergiler. Örneğin, kayma hızı enjeksiyonla kalıplama tekniği sırasında 100/s'den 1000/s'ye yükseltirirse, viskozite %75 azalır. Aynı zamanda, erime sıcaklığının 20 ve 30°C arasındaki değerlerde artırılması polimerin işlenme aşamasında viskozitesinde %30 oranında azalmaya sebep olur. ABS'nin işlenmesinde basınçla kalıplama, enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, kalenderleme ve şişirme kalıplama gibi diğer

termoplastiklerin işlendiği tüm teknikler kullanılabilir. İşlenmeleri sonrası ise sıcak pres, soğuk pres ve metal kaplama gibi ek işleme yöntemlerine tabi tutulurlar [104].

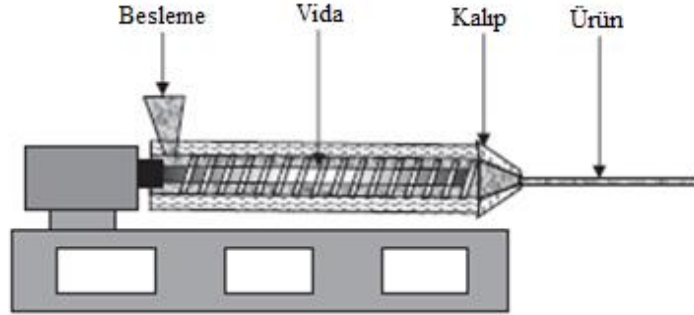
Tablo 3.2 ABS'nin genel özellikleri [95]

Fiziksel Özellikler	Değerler
Yoğunluk	1.04 g/ml
Erime Akış İndeksi	18-23 g/10 dk.
Sertlik	103-112 Rockwell R
Çekme Dayanımı	42.5-44.8 MPa
Kopma Uzaması	23-25 %
Eğme Modülü	2.25-2.28 GPa
Çentik Darbe Mukavemeti	2.46-2.94 J/cm
Ark Direnci	120 s
Maksimum Çalışma Sıcaklığı	89 °C
Yanabilirlik, UL-94	Yavaş Yanma

3.3.1.1 Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, polimer malzemelerde enine kesit ürünler elde etmek için kullanılan sürekli bir üretim tekniğidir. Ekstrüzyon işleminde besleme hunisine aktarılan polimer granülleri, ısıtılmış kovan içerisine girer ve vidanın dönme hareketi ile taşınır. Vidanın kayma hızı ve kovanın sıcaklığıyla beraber polimer erimeye başlar ve kalıp içerisindeki eriyik polimerin açıklıktan dışarıya çıkabilmesi için işlemin gerçekleştiği ekstrüder cihazına basınç verilir. Kalıbın şeklini alan polimer, açıklıktan dışarıya çıkarılarak soğutulur ve katılaşır. Ekstrüder yapısında kovan içerisinde dönerek çalışan ve polimer eriyiğini kalıptan geçmeden önce ısıtan,

homojenleştiren, sıkışmasını ve plastikleşmesini sağlayan bir vida bulunur. Ekstrüder cihazının temel elemanları Şekil 3.20’de gösterilmiştir. Polimerin ekstrüderden çıkış hızı; vida hızı, vida şekli ve eriyik polimerin viskozitesine bağlıdır [101, 103, 105]. İşlemin en önemli dezavantajı, kalıptan çıkan ürünün kararlılığını koruması için camısı geçiş sıcaklığının altına soğutulma gereksinimidir [106].



Şekil 3.20 Ekstrüder cihazının temel elemanları [105]

Ekstrüderler tek vidalı ve çift vidalı ekstrüderler olarak sınıflandırılırlar. Bu ekstrüderlerden tek vidalı ekstrüderler, düşük maliyetli ve kolay tasarlanabilir oldukları için daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ekstrüderlerin vida/çap (L/D) oranları 20/1 ile 30/1 arasında değişkenlik gösterir. Tek vidalı ekstrüderler ile karşılaştırıldığında, çift vidalı ekstrüderler katkı ve dolgu maddeleri gibi bileşenlere daha yüksek ısı transferi kazandırır ve iyi karıştırma özelliği sayesinde yapıda homojen bir karışımı daha etkili biçimde sağlar. Ayrıca daha geniş bir ergitme kapasitesine sahiptirler. Tek vidalı ekstrüderlerin karıştırma etkisi, karıştırma elemanları kullanılarak artırılabilir fakat çift vidalı ekstrüderlerin verimliliğine ulaşamaz. En temel farklardan biri ise malzemenin kalıba doğru taşınma şeklidir. Tek vidalı ekstrüderde malzeme yüzeysel bir sürüklenme kuvveti ile taşınır. Bu nedenle malzemenin taşınma şekli, taşınan malzemenin eriyik haldeki viskoz özellikleri ve katı haldeki sürtünme özellikleri tarafından belirlenir [101, 107]. ABS ekstrüzyon tekniğiyle çoğunlukla boru, levha ve profil halinde elde edilir ve bu ürünler için ekstrüzyon koşulları genellikle aynıdır. Çoğunlukla iki aşamalı ve delikli ekstrüderler tercih edilir. Çünkü polimer eriyiğin kontrolü ve uçucuların giderilmesiyle yüksek yüzey kalitesine sahip ürünler elde edilir. Ekstrüzyon işleminde kullanılan vidaların sıkıştırma oranı 2:1 ile 2.5:1 arasında, L/D oranı ise 20/1 ile 24/1 arasındadır [104]. L/D oranı, elde edilen ürünün homojen olmasını ve

katkı maddelerinin polimer içerisinde iyi karışmasını sağlar [101]. ABS'nin ekstrüzyon ile işlenmesi esnasındaki kayma hızı, enjeksiyonla kalıplamaya göre daha yüksektir [108]. Ekstrüzyon işlem sıcaklık koşulları ise yapısındaki monomer oranına göre değişkenlik gösterebilir. Prensip olarak işlem sıcaklıkları Tablo 3.3'te gösterilmiştir. Yapıdaki monomerlerden akrilonitril içeriğinin yüksek olması, yüksek işlem sıcaklık aralıkları gerektirir. İstenilen eriyik haldeki ABS sıcaklıkları 221-240°C arasındadır. Alev geciktirici etkiye sahip ABS'nin ısı kararlılığı, normal ABS'ye göre daha düşüktür ve bu yüzden ekstrüdere beslenen ABS'nin erime sıcaklığı 246°C'den büyük değerlerde olmaz. ABS'nin ekstrüzyonu tek vidalı ve çift vidalı ekstrüderlerde gerçekleştirilebilir. Tek vidalı ekstrüderde, L/D oranı 24/1'den büyük ve vida sıkıştırma oranı 2.25:1 ile 2.7:1 arasındadır. Birlikte dönen çift vidalı ekstrüderler ise erime sıcaklığı 221-240 °C arasında olan polimeri, kayma hızını artırmadan eritebilir [109].

Tablo 3.3 ABS'nin ekstrüzyon bölge sıcaklıkları [109]

Ekstrüzyon Bölgeleri	Sıcaklık (°C)
Bölge 1	177-193°C
Bölge 2	199-216°C
Bölge 3	210-227°C
Bölge 4	216-240°C
Bölge 5	216-240°C
Flanş	226-240°C
Kalıp	210-240°C

3.3.1.2 Kalenderleme

Kalenderleme, sıcaklık yardımıyla erimiş ya da yumuşamış bir polimerin birbirine zıt yönlerde ve birlikte dönen silindir çiftlerinin arasında film ya da tabaka haline

getirilmesi işlemidir [102, 106]. Bu işlem düzgün boyut ve kalınlıklarda film ya da levha üretmek amacıyla kullanılır ve silindirlerin arasındaki boşluk, elde edilen ürünün boyutunu belirler. Yaygın olarak PVC için uygulanır fakat PE, PP ve ABS gibi polimerler için de uygun bir yöntemdir [101].

ABS'nin reolojik özellikleri, kalenderleme işlemi açısından uygun olmakla beraber; kalenderleme işlemi sonucu 0.12 ve 0.8 mm kalınlıkları arasında film halinde ürün eldesi sağlanır. Ekstrüzyon işlemine göre maliyetli bir işlemdir fakat ısıya karşı duyarlı ve oldukça ince kalınlıklarda ürünlerin üretimi açısından oldukça avantajlıdır [104].

3.3.1.3 Şişirme kalıplama (Blow molding)

Şişirme kalıplama tekniği tek kullanımlık ve içi boş, üniform bir kalınlık dağılımı gerektirmeyen endüstriyel ve yapısal termoplastik ürünlerin eldesi için kullanılan bir yöntemdir [101, 103]. Endüstride; HDPE, LDPE, PET, PP, PVC bu yöntemle işlenen en yaygın termoplastiklerdir [102]. Bu tekniğin en önemli avantajı, 500 kg ağırlığa kadar karmaşık ve düzensiz şekilli içi boş ürünlerin elde edilebilmesidir [103]. Şişirme kalıplama ile polimer işleme tekniğinin temel prensibi, ekstrüzyon veya enjeksiyon yöntemiyle *parison* adı verilen erimiş içi boş reçine tüp üretmek ve daha sonra ise bu üretilen parisonun, nihai ürün eldesi için bu soğutulmuş kalıba şişirilmesidir. İşlem parisonun ekstrüzyon ya da enjeksiyon tekniğiyle üretilmesi, kalıpların kapatılması, şişme ve ürünün kalıptan çıkartılması olmak üzere dört aşamada gerçekleşir [101, 103, 105].

Şişirme kalıplama tekniğinin çeşitli yöntemleri mevcuttur. Bunlar;

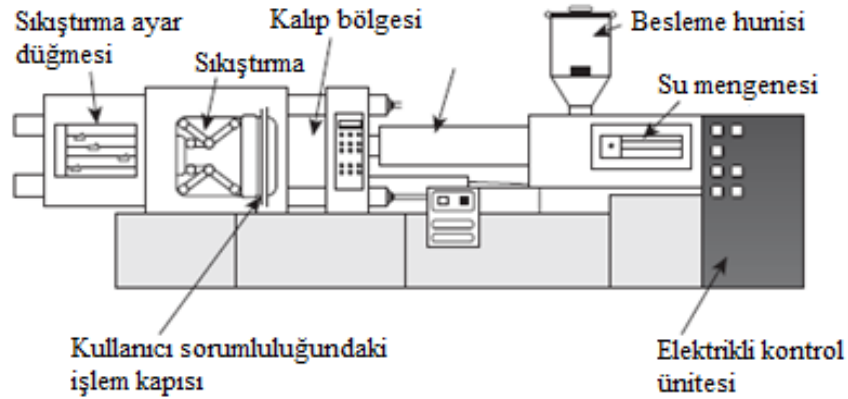
- parisonun hava ile şişerek ürün halinde elde edildiği ekstrüzyonlu şişirme kalıplama,
- parisonun birinci kalıba aktarıldığı ve ikinci kalıba üflenerek nihai ürünün şeklini aldığı enjeksiyonlu şişirme kalıplama,
- tüm işlemlerin aynı hat üzerinde yapıldığı gerdirmeli şişirme kalıplamadır.

Enjeksiyonlu şişirme kalıplama işlemi yüksek maliyetlidir ve işlem süresi oldukça uzundur. Ancak, ekstrüzyonlu şişirme kalıplama işlemine göre elde edilen ürünün boyut kalitesi daha iyidir [105].

Bu işlemin, ABS üzerinde yarattığı en önemli avantaj; kalınlığı düşük parisonlar yardımıyla yüksek sıcaklık koşullarında yüksek boyutlu ve yüksek çekme dayanımına sahip ürünlerin elde edilebilmesidir [108]. Daha kaliteli bir şişirme kalıplama işlemi için bu tekniğe özel kimyasal bileşime ve reolojik özelliklere sahip ABS ürünleri temin edilir. ABS, işleme sokulmadan önce ön kurutma işlemine maruz bırakılarak içeriğindeki nem oranı %0.02-0.03 arasına indirgenir. Kalıp sıcaklığı ise 77 ile 88°C arasında tutularak, işlem sonrası yüksek yüzey kalitesine sahip ürünlerin eldesi sağlanır [104].

3.3.1.4 Enjeksiyonla kalıplama

Enjeksiyonla kalıplama işlemi, plastik malzemelerin işlenmesi açısından en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir ve tüm termoplastikler, bazı elastomerler ve termosetler de dahil olmak üzere birçok malzeme enjeksiyonla kalıplanarak işlenir [101]. Bu yöntemle yüksek boyutsal hassasiyete ve iyi yüzey kalitesine sahip karmaşık şekilli ürünler elde edilir [102, 110] ve elde edilen ürünlerin ağırlıkları 1 mg ile 10 kg arasında değişkenlik gösterir [111]. Enjeksiyonla kalıplama cihazı (Şekil 3.21) sıkıştırma ünitesi, plastikleşme ve enjeksiyon bölgesi, işlem denetleme sistemi, yolluk sistemi içeren kalıp ve kalıba su verme işlemi amacıyla kullanılan aletler olmak üzere altı elemandan oluşur [112].



Şekil 3.21 Enjeksiyonla kalıplama işlemi [112]

Enjeksiyonla kalıplama işleminde şekillendirme boşluğu; parça hacmini, kalıp boşluğunu doldurmak için gerekli eriyik basıncını ve sıkıştırma ünitesi için gerekli olan işlem parametrelerini tanımlar ve kalıp bu şekillendirme boşluğunu bünyesinde barındırır [111]. Sıkıştırma ünitesi kalıbın açılıp kapanması ve katkı

maddelerinin ilavesi esnasında parlamayı önlemek için kalıbı sıkı bir şekilde kapatmakla görevlidir [102]. Plastikleştirme ünitesi ise malzemenin besleme hunisinden enjeksiyon memesine taşınmasını, ısınmasını, plastikleşmesini ve homojenleşmesini sağlar. Bu yöntemin temel bileşenleri besleme hunisi, enjeksiyon memesi, vida, plastikleştirici silindir ve geri dönüşsüz vanadır [110].

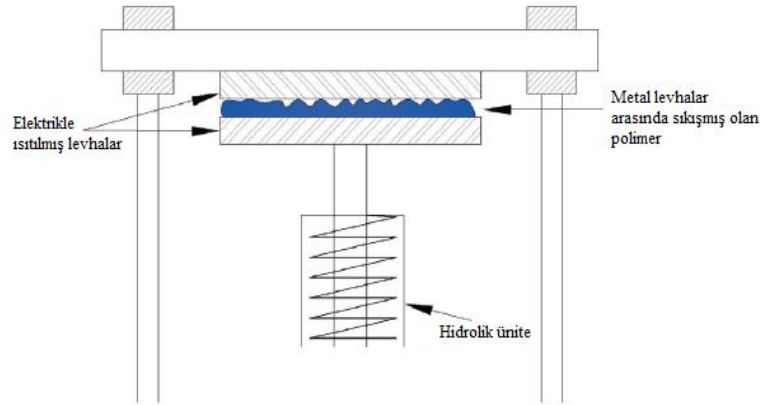
Enjeksiyonla kalıplama işleminde polimer malzeme, soğutulup sertliğini yeniden kazandığı bir kalıbın içine bir basınç altında ısıtılarak zorlanır ve bu işlem bir döngü çerçevesinde meydana gelir [110]. Bu işlemde malzemeler huni içerisinden, ısıtılmış kovana doğru beslenir. Vidanın dönmesiyle beraber ortaya çıkan kesme ısı ve dış ısıtıcılar kovan içerisindeki plastiğin erimesini sağlar. Vidanın dönüşü ve ileri hareketiyle beraber, kovanın önündeki malzeme kalıp boşluğuna aktarılır, soğur ve katılaşır [101].

ABS'nin enjeksiyonla kalıplanması tekniğinde, işlem öncesi ön plastikleşme tekniği uygulanır. İşlem parametreleri olarak L/D oranı 20/1, vida sıkıştırma oranı ise 3/1 olarak belirlenir. T_m 'leri ise ABS türüne göre değişkenlik gösterir ve bu değerler 218 ile 268°C arasındadır. T_m değerlerinin çok yüksek tutulması ABS'de renk değişimine ve karakteristik özelliklerin kaybına neden olabilir. İşlem sırasında enjeksiyon kalıbının sıcaklıkları ise 27-66°C sıcaklık aralığında tutulur [104, 108]. Bu işlemin en önemli avantajları arasında ürüne yüksek tolerans kazandırması, yüksek verimliliği, düşük işçilik maliyeti, birden fazla malzemenin kalıplanabilmesi, yüksek şekil ve boyutsal hassasiyeti, hızlı çevrim süresine sahip olması gösterilir. Dezavantajları arasında ise küçük parça eldesi için yüksek sermaye maliyetleri, takım maliyetlerinin fazlalığı ve karmaşık parça eldesi için prototip gereksinimi bulunur [101, 106].

3.3.1.5 Sıcak ve soğuk presleme

Sıcak ve soğuk presleme, ekstrüde edilmiş termoplastik ürünleri film ya da levha haline getirmek için uygulanan ikincil bir işleme yöntemidir [102, 103]. Bu işlem sıkıştırma görevi gören iki adet elektrikle ısıtılmış levhadan oluşur. Şekil 3.22'de gösterildiği gibi granül halindeki polimer taneleri iki adet alüminyum ya da bakır levhalar arasına yerleştirilir ve yaklaşık 30 s boyunca bir hidrolik basınç uygulanır

[113]. Sonrasında ise parçaya soğuk pres uygulanır ve soğutulan parça kalıptan çıkartılarak kalıbın dışına çıkan fazla malzeme kesilir.



Şekil 3.22 Sıcak ve soğuk presleme işlemi [113]

Şekillendirme için bekleme süresi ve sıcaklık parametreleri, malzemenin boyut bakımından düzgünlüğü ve yüzey kalitesi açısından büyük önem taşır [101]. İşlemin sıcaklık ve basınç parametreleri deneme yanılma yöntemine göre belirlenir. Sıcaklık yüksek tutulursa eriyik polimer, levhalar arasından dışarıya doğru akar [113].

ABS genellikle ekstrüzyon veya kalenderleme işlemlerinden sonra presleme işlemlerine tabi tutulur. ABS 107°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta eriyik halde bulunur ve bu sıcaklığın üzerindeki koşullarda metal kalıba yapışır. ABS'nin sıcak presle şekillenmesi 130-150°C aralığında gerçekleşir. Kalıptan çıkarılmadan önce ise 65°C'ye soğutulur [108].

3.3.2 ABS esaslı malzemelerde kullanılan katkı ve dolgu maddeleri

Katkı maddeleri polimerlerin nihai özelliklerini iyileştiren, işlem verimliliğini arttıran ve kolaylaştıran malzemelerdir. Sentezlenen saf polimerler genellikle endüstriyel alanda kullanıma uygun değildir ve bu yüzden polimerlere polimerizasyon sırasında veya sonrasında gerekli katkı maddeleri ilave edilir [12, 114, 115]. Bu katkı maddeleri; polimerlerde çekme dayanımı, darbe direnci, kimyasal direnç, ısıl kararlılık, renk korunması, atmosfer koşullarına dayanım, alev geciktiricilik ve birçok özelliğin iyileşmesine yardımcı olur [115].

Dolgu maddeleri ise polimerlerin ilk kullanılmaya başlandığı zamandan itibaren maliyetleri düşürmek amacıyla kullanılmış, zamanla ise mekanik ve fiziksel

özelliklerin iyileştirilmesi üzerine kullanılmaya başlanmıştır [116]. Bu özelliklerin iyileşme mekanizması, polimer ve dolgu maddesi arasındaki yüksek uyum ve iyi yapışma etkisi sayesinde gerçekleşir. Dolgu maddeleri polimerlerde sertliği, ısıl özelliklerin iyileşmesini, yanmazlık özelliklerinin iyileşmesini, işlenebilirliğin kolaylaşmasını, aşınma direncinin artmasını, ısıl genleşme katsayısının azalmasını ve dolgu maddesi cinsine bağlı olarak polimer yoğunluğunun değişmesini sağlar [55, 116]. Mekanik özellikleri artıran dolgu maddeleri genel olarak takviyeli kompozitler olarak adlandırılır [29].

ABS, bütadien kauçuğu bulunduran bir polimer olması nedeniyle termal ve oksidatif bozunmalara karşı düşük direnç gösterir. İşlenme aşaması esnasında yüksek sıcaklık, UV ışınları ve atmosferdeki oksijene maruz kalır. Bu bozunmalara karşı karbon siyahı ABS esaslı malzemelerde iyi bir dağılım sağladığı takdirde, yapıyı güneş ışığının zararlı etkilerine karşı korur ve yapıya yüksek darbe mukavemeti kazandırır [12, 117]. Ancak karbon siyahı miktarının arttırılması, yapıdaki dağılımın zorlaşmasından dolayı darbe mukavemetinin azalmasına da sebebiyet verebilir [117]. Karbon siyahı gibi dolgu maddelerinin yanı sıra uygun antioksidan bileşikler de oksidatif ve termal bozunmaları engellemek için yapıya katılabilir [118]. Bütadienin ışık karşısında renksizleşmesi ve bozunması, ABS'nin darbe mukavemetini azaltır. ABS'nin doğrudan güneş ışınlarına maruz kalması hem mekanik açıdan, hem de görünüş açısından önemli değişimlere neden olur. Atmosferdeki oksijen ve yüksek sıcaklığa bağlı olarak bu bozunmaların önüne geçilebilmek için ise stabilizatörler kullanılır. Otomotiv sektörü esas alındığında, bu işlem özellikle UV ışınlarına maruz kalan otomobil içi parçalara uygulanır [119]. Bir diğer önemli dolgu maddesi ise iletken özellikli dolgu maddeleridir ve iki farklı yöntemle ABS yapısına katılırlar. Birinci yöntemle göre nikel kaplanmış karbon elyaflar doğrudan ABS yapısına eklenirler. İkinci yöntemde ise kaplanmış elyaflar, ABS yapısında buharlaşıcı özelliğe sahip bir çözücü yardımıyla dağılırlar. Elyafların nikel kaplanması iletkenlik sağlar ve yapıya yüksek mekanik özellikler kazandırır [117]. Mineral esaslı dolgu maddelerinden olan mika ise otomotiv sektöründe sıklıkla kullanılan PC/ABS karışımlarına ilave edilerek yapıda yüksek mekanik özellikler, alev geciktiricilik ve yüksek ısıl dayanım sağlar [115, 117].

Endüstride yaygın olarak kullanılan dolgu maddeleri antimon oksit, karbon siyahı, cam küreler, $Mg(OH)_2$, talk, bakır ya da nikel kaplanmış karbon elyaf ve çinko oksit olarak göze çarpar [117]. Katkı maddelerini ise yağlayıcı ve kalıp ayırıcı maddeler, alev geciktiriciler, ısı ve ışık stabilizatörleri ve statik elektrik önleyiciler oluşturur [120].

3.3.3 ABS esaslı malzemelerin kullanım yerleri

ABS özellikle yüksek kimyasal direnç, iyi mekanik özellikler, iyi boyutsal kararlılık, iyi işlenebilirlik ve yüksek yük taşıma kapasiteleri gibi özelliklere sahip olması nedeniyle başlıca otomotiv sektörü, elektrik ve elektronik endüstrisi ve bazı ev eşyaları gibi oldukça yaygın bir kullanım alanına sahip olan bir mühendislik termoplastiği olma özelliğini taşır [100, 121].

ABS üzerine yapılan çalışmalar; ABS'nin taşımacılık, otomotiv, elektrik ve elektronik sektörlerine yönelik uygulamalarının öncülük ettiğini göstermiştir. Genel olarak ABS taşımacılık ve otomotiv sektöründe %21 ile %28, ev aletlerinde %20 ile %23, elektrik ve elektronik sektöründe %11 ile %21, borular ve bağlantı elemanlarında %4 ile %13 arasında; gemiler ve diğer araçlarda %9, mobilyalarda ve tıbbi ürünlerde ise %4 oranında kullanım payına sahiptir. ABS'nin otomotiv sektörü üzerine uygulamalarını başlıca;

- iç ve dış kaplamalar,
- radyatör ızgaraları,
- gösterge panelleri,
- torpido kapakları,
- konsol üniteleri,
- ısıtma sistemlerinin gövde kısımları,
- direksiyon kaplama malzemeleri,

ev aletleri üzerine uygulamalarını başlıca;

- buzdolabı kaplama astar ve rafları,
- elektrikli süpürgeler, mikserler, tıraş makineleri, elektrikli diş fırçaları,
- klimalar,
- telefon ahizeleri,

- televizyon parçaları ve kasetler,
- oyuncaklar ve valizler,
- banyo malzemeleri,

elektrik ve elektronik sektörü üzerine uygulamalarını başlıca;

- haberleşme malzemeleri,
- elektrikli aletler,
- bilgisayar parçaları,

sanayi üzerine uygulamalarını başlıca;

- aşındırıcı ve korozyona sebebiyet verebilecek ortamlar için kullanılan boru sistemleri ve bağlantı elemanları,
- izolasyon malzemeleri,

diğer uygulamalarını ise başlıca;

- gıda ve kozmetik ambalajları,
- gemi ve karavan gibi taşıtlar oluşturur [98].

3.3.4 ABS termoplastiğinin otomotiv sektöründeki yeri ve önemi

Otomotiv sektöründe termoplastiklerin kullanımı, neredeyse tüm plastiklerin kullanım oranına ulaşmıştır [122]. Termoplastiklerin otomotiv sektöründe kullanılmak üzere elastisite modülü ve çekme mukavemeti gibi mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, termal genleşme sıcaklıklarının kontrolü gibi fiziksel veya termal özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla genellikle ısı stabilizatörleri, antioksidanlar, alev geciktiriciler, plastikleştiriciler, darbe arttırıcılar ve renklendiriciler gibi çeşitli katkı maddeleri veya kısa elyaflar yapıya katılır. Bu termoplastiklerin özellikleri ve otomotiv sektöründeki kullanım yerleri Tablo 3.4'te belirtilmiştir [46].

Tablo 3.4 Otomotiv sektöründe kullanılan termoplastiklerin özellikleri ve uygulama alanları [46]

Polimer	Kristal Yapısı	Yoğunluk (g/cm ³)	Elastisite Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Otomotivdeki uygulama alanı
HDPE	Yarı kristalin	0.96	1	20-30	Cam yıkama şişeleri, hava kanalları, yakıt depoları
PP	Yarı kristalin	0.90	1.13	30-40	Akü kutuları, soğutma fanları, gösterge panelleri, çamurluklar
PC	Amorf	1.20	2.5	60	Ön far camları, gösterge panelleri
PMMA	Amorf	1.17-1.20	2.8	50-70	Arka far camları, gösterge panelleri
ABS	Amorf	1.05-1.07	2.2	40	Tamponlar, gösterge panelleri, jant kapakları, dikiz aynaları, iç kısım konsolları
SMA	Amorf	1.05-1.15	2.8	35-60	Gösterge panel destekleyicileri
PA 6	Yarı kristalin	1.14	2.5	80	Giriş manifoldları, soğutma fanları, yakıt püskürtme birimleri

Tablo 3.4 Otomotiv sektöründe kullanılan termoplastiklerin özellikleri ve uygulama alanları (devamı)

PA 66	Yarı kristalin	1.14	2.8	60-80	Giriş manifoldları, vitesler, soğutma pervaneleri
POM	Yarı kristalin	1.41	2	61-70	Vitesler, cam kolları, emniyet kemerleri, kapı kilit sistemleri
PET	Amorf	1.37	2	70	Elektrik bağlantıları, indüksiyon bobinleri
PBT	Yarı kristalin	1.31	1.17	55	Elektrik bağlantıları, sigorta kutuları, sensörler, dikiz aynaları

ABS polimerleri gösterdiği yüksek tokluk, kolay işlenebilirlik, çözücülere karşı yüksek direnç, yüksek mukavemet, opaklık ve sertlik gibi özellikleri sayesinde ilk olarak koltuk kılıf ve kaplamaları, gösterge panelleri, torpido gözleri, hoparlör sistemleri gibi otomobil içi uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Zamanla otomotiv sektöründe PC ile bir polimer karışımı oluşturacak biçimde kullanılarak dış yapı uygulamalarında da kendisine yer bulmuştur [122-124]. Polimer karışımları, sadece tek bir polimerin sağladığı özelliklerle elde edilemeyen ek özellikler sağlayarak otomotiv sektöründe oldukça etkin bir rol oynamıştır. PC/ABS karışımları araç gösterge panelleri ve gövde parçaları gibi kısımlarda kullanılmak üzere temel mühendislik malzemeleri olarak kabul edilir. PC ısı direnci yüksek ve tok bir polimer olmakla beraber, ABS kadar kolay işlenemez. ABS ise PC'ye göre

daha kolay işlenir ve boyalara iyi derecede tutunabilme özelliği taşır. Bu iki amorf polimerin birbirlerinin eksik özelliklerini bu şekilde tamamlaması, otomotiv sektöründe kullanılmalarının temel sebebidir. Genel olarak PC/ABS karışımları yapıya sertlik, geliştirilmiş işlenebilirlik, çok yönlü yüzey özellikleri ve yüksek ısı direnci kazandırır [122]. Şekil 3.23'te görüldüğü gibi otomobillerin iç kısmındaki birçok parça maliyet düşüşünü ve yapıda hafiflik sağlayan ABS veya PC/ABS karışımlarından yapılmıştır [97, 124].



Şekil 3.23 Otomobil iç parçaları [97]

Karışım halinde kullanılan bir diğer polimer ikilisi olan PA/ABS karışımları da boyanmayan ve mat parça ihtiyacının olduğu çeşitli klima, açılır tavan ve direksiyon sistemleri gibi otomobil içi veya tekerlek, ızgaralar ve çamurluklar gibi boyalı dış parçaların üretiminde kullanılır [97, 123]. Bu karışımlar yapıya 200°C'lik sıcaklıklara kadar dayanım kazandırır ve bu malzemelerin kalıpları, ek işleme tabi tutulmamış otomobil gövdelerinde kullanılabilir. Ayrıca sahip olduğu esneklik özellikleri sebebiyle çelikten yapılan parçalara göre hasar görme riski daha azdır [97].

3.3.5 Otomotiv sektöründe ABS esaslı malzemelerin yanmazlıklarının önemi

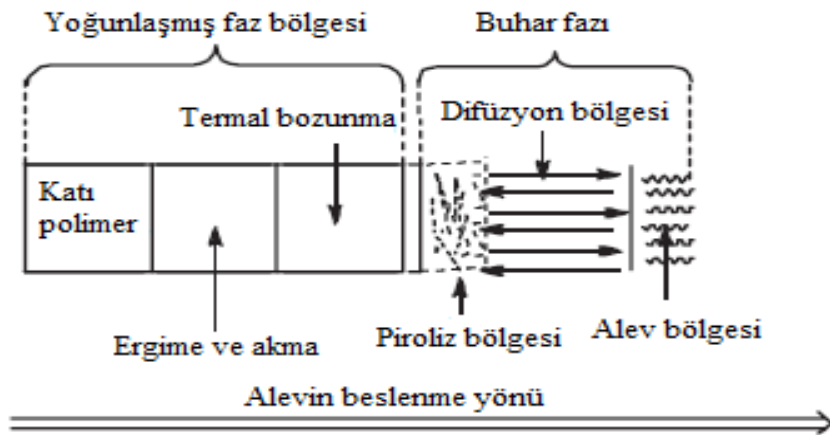
Otomobil üreticileri, otomobilleri daha güvenilir ve kullanışlı hale getirebilmek adına belirli çalışmalar yürütmüşler ve bu çalışmaları hafif malzemeler kullanarak otomobillerin ağırlıklarını azaltmak üzerine belirlemişlerdir. Bu amaç kapsamında

plastik malzemeler otomobillere düşük maliyet yardımıyla sertlik ve hafiflik gibi özellikler kazandırmıştır. Bununla birlikte, plastik malzemeler yanıcı bir özellikte olmalarından dolayı otomobillerdeki kullanımları üzerine ciddi sorunlar ortaya çıkarmıştır. Otomobillerdeki bu yanma olayları öncelikli olarak kaput altında bulunan motor bölmelerinde, bagajlarda, araç içindeki plastik malzemelerden üretilmiş olan elektrik kablo donanımları ve bileşenleri ile birlikte kaplama ve döşemelerde gerçekleşmiştir [125]. Bu nedenle her plastik malzemede olduğu gibi ABS'nin otomotiv sektörü üzerine uygulamaları için sadece mekanik özelliklerinin değil, termal kararlılığının ve yanmazlık özelliklerinin de büyük önem taşıdığı görülmüştür. ABS'nin düşük seviyedeki termal kararlılık ve yanmazlık özelliklerinin arttırılması için alev geciktirici katkı maddelerine ihtiyaç duyulmuştur. Kullanılan en etkili alev geciktiriciler halojenli alev geciktiriciler olarak belirlenmiş, ancak halojenli alev geciktiricilerin çevresel sorunlara yol açması ile inorganik dolgu maddeleri gibi halojensiz alev geciktiriciler tercih edilmeye başlanmıştır. Bu durum yanmazlık özelliklerinin iyileşmesini sağlarken, mekanik özelliklerin de azalmasına sebebiyet vermiştir [126, 127]. Alev geciktirici katkı malzemelerinin yanı sıra yüksek alev geciktiricilik ve yüksek maliyet/performans oranlarından dolayı ABS, PVC ile karışım halinde otomobillerin birçok bölümünde kullanılmıştır [128]. ABS'nin karakteristik özelliği olan yanıcılığı, bu termoplastığın çoğu uygulama alanlarındaki kullanımını kısıtlandırmasına sebep olmuş ve dolayısıyla yanmazlık özelliklerinin geliştirilmesi çeşitli alev geciktirici katkı maddelerinin kullanılması ile gerçekleştirilmiştir [129].

POLİMER ESASLI MALZEMELERDE YANMAZLIK ÖZELLİKLERİ VE ALEV GECİKTİRİCİ KATKILAR

4.1 Yanma mekanizması

Polimerlerin yanma işlemi; polimer bileşiminin termal olarak bozunması, uçucu hale gelmesi ve atmosferdeki oksijenle karışarak parçalanması şeklinde gerçekleşir [130]. Polimerlerin yanabilmesi için ısı, oksijen ve yanıcı bir maddenin varlığı sözü konusu olmalıdır. Bir polimere, alt tabakasından ısı verildiğinde, alt tabaka sıcaklığı artar ve kademeli olarak parçalanma sıcaklığına erişilir. Parçalanma sıcaklığına erişildiğinde polimer bir miktar kömür, sıvı halde yoğunlaşan maddeler, yanıcı ve yanıcı olmayan gazlar üretir. Sıcaklığın gittikçe artması ile yanma sıcaklığına erişilir ve bu yanıcı gazlar oksijen ile birleşerek yüksek miktarlarda ışık, ısı ve duman ürettiği yere ulaşır. Yanma sonucu artan ısı enerjisi yanma işlemini sonlandıracak olan yanıcı madde (polimer), polimer içindeki çözünmüş oksijen ve ısı eksikliği gerçekleşene kadar yanma işlemini devam ettirir. Bu yanma işlemi aynı zamanda *piroliz* olarak da adlandırılır. Şekil 4.1’de yanma döngüsü ve polimerlerin bozunma mekanizması şematik olarak gösterilmiştir [130, 131].



Şekil 4.1 Polimerlerin bozunma mekanizması ve yanma döngüsü [130]

4.2 Polimerlerin yanması

Polimerlerin yanma süreci, yakıt görevi gören polimer ile bir alev kaynağının temas etmesi ve polimerin tutuşmaya başlaması ile gerçekleşir. Bu süreç, polimer bileşimindeki yanıcı bozunma ürünlerinin açığa çıkmasını sağlayan alev ve ısı oluşumunun başlamasını sağlar. Oluşan ısıнын bir kısmı, açığa çıkan yanıcı ve uçucu özellikteki bozunma ürünlerinin kontrolünü sağlayarak polimer yüzeyine geri aktarılır. Polimerlerin düşük oranda tutuşabilirliği, yanmaya karşı oluşan ilk korunma hattıdır. Tüm polimerler yanmasına rağmen, yanma süreci öncesi polimer sıcaklığının yüksek olması polimerin emniyetli bir yanma süreci geçirmesini sağlar. Polimerler genellikle 275-475°C sıcaklık aralığında yanarlar. Polimerlerin yanması, yanma için polimer bünyesine minimum ısı girişi veya yanma süresi parametreleri ile bağlantılı olacak şekilde değerlendirilir [132].

Kimyasal yapılarından dolayı oldukça yanıcı olan polimerlerin yanma işlemi, ekzotermik ve hızlı tepkime veren reaksiyonlar ve oksijen yardımıyla gerçekleşen bozunma işlemi olarak tanımlanır [133, 134]. Polimerlerde yanma işlemi sırası ile şu aşamalardan meydana gelmektedir:

- Ateş, polimer bileşenlerini 320°C'den yüksek sıcaklıklarda uçucu gaz fazına dönüştürür.
- Polimer zincirindeki hidrojen radikalleri ($H\bullet$), bu uçucu gaz fazına dönüşen ayrışma ürünlerinden açığa çıkan ısı tarafından çekilir ve havadaki oksijen molekülleriyle birleşir.
- Bu reaksiyon karbon monoksit ile ekzotermik olarak reaksiyona girecek olan oksijen ve hidroksi radikallerini ($O\bullet$ ve $HO\bullet$) meydana getirir.
- Bu ekzotermik reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ısı ve hidrojen radikalleri, zincir reaksiyonlarını hareketlendirerek alevlenme şiddetini artırıcı bir rol oynar.

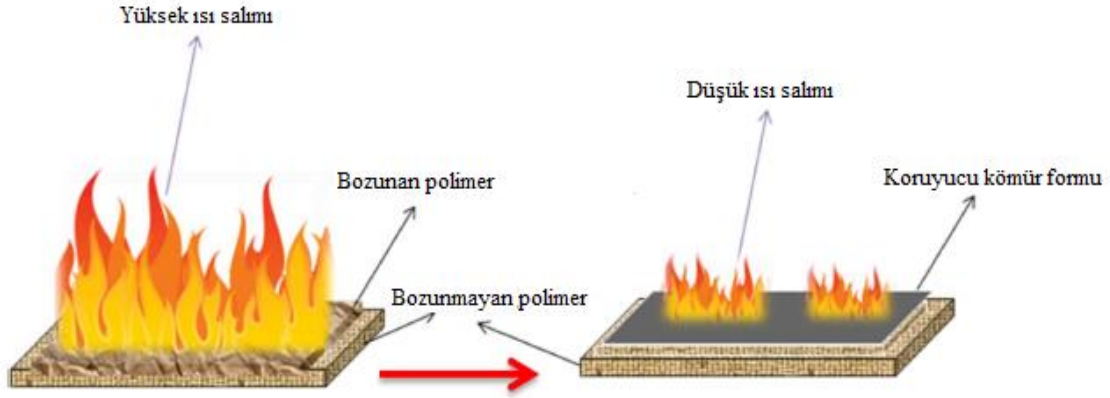
Alev geciktiricilik, polimer yüzeyi ile atmosfer arasında oluşan bir tabaka ile veya farklı bir yöntemle sağlanıyorsa polimerin tutuşması daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

Polimerlerin yanmazlık özelliklerinin iyileşmesini sağlayan alev geciktirici katkı maddeleri, radikal reaksiyonları durdurarak radikallerin oluşumunu ve oksidasyon

işleminin sonucu olarak ortaya çıkan kimyasal artık ürünlerin meydana gelmesini engeller. Bu alev geciktiriciler piroliz işlemi boyunca polimerin yanmasını, tutuşmasını ve duman salımını geciktirmesi açısından büyük bir etkinliğe sahiptir [133].

4.3 Kömürleşme mekanizması

Polimerler kimyasal parçalanma, konjuge çift bağ oluşumu, aromatisasyon, aromatik halkaların birleşimi ve siklizasyon reaksiyonları sonucunda bozunurlar ve bozunma sırasında karmaşık yapıları bir kömür formu meydana getirirler. Bu kömür formu gözenekli ve yüksek oranda çapraz bağ içeren, yüksek sıcaklık koşullarında oluşumu hızlanan aromatik hidrokarbonlardan oluşur. Yanma boyunca oluşan kömür formu, ısı ve kütle transferini engelleyerek polimer yüzeyinde koruyucu bir rol üstlenir ve polimerin alev geciktiricilik özelliklerinin iyileşmesini sağlar [135]. Polimerlerdeki kömürleşme mekanizması Şekil 4.2’de gösterilmiştir [136]. Oluşan kömür formu, yanma için gerekli olan yakıt etkisini, piroliz ürünlerinin gaz fazına dönüşme miktarını ve devamında meydana gelen ısının salım oranını azaltır [137]. Gelişmiş bir alev geciktiricilik mekanizması açısından kömür formunun iyileştirilmesi, yanmaya karşı güvenliğin sağlanması açısından en etkili yöntemlerden biridir [138]. Özellikle bor ve azot esaslı alev geciktiriciler kömür formunun oluşumunu teşvik eden en önemli bileşiklerdir [135]. Diğer inorganik alev geciktiricilerden $Mg(OH)_2$ ve alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) de kömür formu oluşumunun verimini arttırarak yüksek alev geciktiricilik sağlar. $Mg(OH)_2$, kömür formu etkisinin yanı sıra yapıdaki su molekülünü endotermik olarak parçalayarak buhar oluşumunu gerçekleştirir. Oluşan bu buhar, kendisiyle birlikte açığa çıkan bileşenlerin yanıcı özelliğini azaltır [139].



Şekil 4.2 Polimerlerde kömürleşme mekanizması [136]

4.4 Sinerjistik etki mekanizması

Polimerik malzemelerin alev geciktiriciliğini mümkün mertebede iyileştirmek ya da alev geciktiricilik özelliklerini korumak ve alev geciktirici katkı maddelerinin oranını azaltmak amacıyla sinerjistik etkiyle çalışan alev geciktiricilere ihtiyaç duyulur [19]. Bu alev geciktiriciler iki veya daha fazla olacak şekilde polimer sistemine ilave edilirler [137]. İlave edilen bu alev geciktiriciler tek başına kullanıldıkları zaman gösterdikleri yanmazlık özelliklerinin daha fazlasını bir başka katkı ile bir arada kullanıldıkları zaman gösterirler. Bunun sonucunda sistemin termal kararlılığını iyileştirir ve kömür formu oluşumunu desteklerler [137, 140]. Sinerjistik sistemlerde yanma ile beraber ortaya çıkan duman çıkışını azaltmak için genellikle hidratlı bileşikler alev geciktiricilere ilave edilir. Bu hidratlı bileşikler $Mg(OH)_2$ ve $Al(OH)_3$ gibi dolgu maddeleri olup; kırmızı fosfor, melamin ve novalak, geçiş metal oksitleri, metal nitratlar, çinko stanat ve çinko hidroksi stanat, karbon elyaf ve poliakrilonitril elyafların belirli miktarları ile beraber kullanılırlar [141]. Metal hidroksit esaslı sinerjistik etki mekanizmaları genel olarak alev geciktiriciliğin yoğunlaşmış faz etkisine dayanır. Metal hidroksitlerin polimerlerle oluşturduğu sistemlerin yanma etkisiyle bozunması sonucu ortaya çıkan kömür formu kalitesinin arttırılması, sistemin yüzeyi ve erimiş polimer arasındaki ısı ve kütle transferinin kesilerek yanmazlık özelliklerinin iyileşmesine bağlıdır. Bu yanmazlık özelliklerinin iyileşmesi ile kömür formu kalitesinin arttırılması, metal hidroksitlerle beraber çinko boratların sinerjistik etkiye sahip olacak şekilde

çalıştığı sistemlerde görülür. Bu sistemde çinko boratlar, duman çıkış oranının ve alev sonrası parlama süresinin azalmasını sağlarlar.

Genel olarak halojenli esaslilar-antimon, brom-amonyum, brom-fosfor, brom-klor gibi alev geciktiriciler sinerjistik etkiyle çalışırlar [19].

4.5 Polimerlerde alev geciktiricilik mekanizması

Alev geciktirme, polimer esaslı malzemelerin yapısında birtakım değişiklikler yapılarak yanıcı özelliğinin azaltıldığı bir işlem olarak adlandırılır [134]. Bu işlemin gerçekleşmesini sağlayan alev geciktiriciler, polimer esaslı malzemeleri gaz fazı ve yoğunlaştırılmış faz tabakası olmak üzere iki farklı mekanizmada yanmaya karşı korurlar. Bu mekanizmalardan gaz fazı, alev içerisinde gerçekleşen radikal zincir reaksiyonlarının dallanmasına sebep olan serbest radikallerin temizlenmesini sağlar. Bu durum gaz fazının kimyasal etki mekanizması olarak açıklanır. Bazı alev geciktiriciler ise yanıcı gazları seyrelten, endotermik olarak ayrışan ve ortam ısını emen yüksek oranda yanmaz gazlar üretir. Bu gazlar polimerin yanmasını yavaşlatarak alevin sönmesine sebep olur. Tüm bu durumlar ise gaz fazının fiziksel etki mekanizması kapsamındadır.

Yoğunlaştırılmış faz mekanizmaları ise gaz fazı mekanizmalarından sayıca daha fazladır. Özellikle kömür formu oluşumu en sık görülen yoğunlaştırılmış faz mekanizmasıdır. Kömür formu aynı zamanda alev geciktirici ve polimer arasındaki kimyasal etkileşimlerle ya da yoğunlaştırılmış fazda meydana gelen fiziksel etkileşimlerle artış gösterebilir. Bunların yanı sıra polimerlerde alev geciktirici katkılar yalnızca kimyasal mekanizma çerçevesinde çalışmazlar. Kimyasal mekanizmalara her zaman, alevin etkisinin azalmasını sağlayan fiziksel bir etki mekanizması eşlik eder. Bu şekilde birbirinden farklı alev geciktiricilerin bir araya gelerek oluşturduğu sistemler çoğunlukla sinerjistik bir etki yaratır [132]. Alev geciktiriciler polimerlerle fiziksel ve kimyasal yollarla etkileşime girerler.

4.5.1 Kimyasal etkileşim

Alev geciktiriciler, kimyasal etkileşimler ile yanma döngüsü esnasında oluşacak radikallerin oluşmasını engeller. Kimyasal etkileşimdeki aktif mekanizma iki aşamadan meydana gelir. Birinci aşamada yanma sebebiyle polimer sıcaklığının

artışına sebep olan bir ısınma gerçekleşir. Sıcaklığın artması ile beraber polimer yumuşar veya erimeye başlar ve alev bölgesinin dışına doğru damlacıklar halinde bir akış sergiler. İkinci aşamada polimer, kendisinden daha düşük molekül ağırlığına sahip birimlere ayrışır ve açığa çıkan gazlar oksijenin varlığında yanmaya başlar. Yanma süresince ortaya çıkan yüksek miktardaki ısı, alevin yayılma hızını artırır. Alev geciktiriciler de bu alev yayılımını kontrol ederek yanma hızını yavaşlatıcı bir rol üstlenirler [142].

4.5.2 Fiziksel etkileşim

Bazı alev geciktiriciler yanma döngüsü ile ısınan polimeri soğutarak, yüzeyinde koruyucu bir bariyer etkisi meydana getirir. Endüstride kullanılan alev geciktiricilerin bazıları kimyasal ve fiziksel mekanizmaların birlikte hareket etmesini sağlayarak, polimere istenilen yanmazlık özelliklerini kazandırır [142].

Alev geciktiricilerin amacı polimer esaslı malzemelerin kullanım alanlarına yönelik olarak bu malzemelerin maliyet ve performans ölçütleri kapsamında tutuşmalarını önlemek, yanma mekanizmalarını değiştirmek ya da yanmaya karşı olan dirençlerini arttırmaktır. Alev geciktiricilerin polimer esaslı malzemeler üzerine etkileri sırasıyla;

- piroliz olayına engel olunması ve polimerin yanması sonucu oluşan uçucu olmayan ürünlerin, yanıcı ve uçucu olan ürünler karşısındaki konsantrasyonlarının iyileştirilmesi amacıyla polimer bozunma ürünlerinin bileşimlerinin değiştirilmesi,
- yüksek ısı kapasitesi ve ısı iletkenliğe sahip alev geciktirici katkı maddelerinin, polimer yüzeyindeki karbonlaşmış kısmın oluşumunu ve polimerin kömür tabakasına dönüşümünü hızlandırması ve devamında bozunma ürünleriyle birlikte endotermik olarak reaksiyona girmeleri,
- yanma reaksiyonlarıyla beraber, gaz fazındaki aktif inhibitörlerin meydana gelmesi ve serbest radikallerin alev geciktirici bozunma ürünleri tarafından yakalanmasıyla alev sıcaklığında azalma gerçekleşmesi veya alevin ortadan kaybolması,

olarak dağılım gösterecek şekilde ilave edilirler [140]. Zehirli gaz ve duman salımlarına bağlı olarak halojen esaslı alev geciktiricilerin yasaklanması, alev geciktiricileri halojen esaslı ve halojen esaslı olmayan alev geciktiriciler olarak iki sınıfa ayırmıştır. Halojen esaslı olmayan alev geciktiriciler; fosfor içerikli alev geciktiriciler, azotlu bileşikler, kabaran alev geciktiriciler (metal hidroksitler ve türevleri), silisyum esaslı alev geciktiriciler ve nanoparçacıklardan oluşur. Kabaran alev geciktiricilerin bileşimlerinde azot ve fosfor bulunmasına rağmen, azot ve fosfor esaslı alev geciktiricilerden mekanizma olarak farklılık gösterirler [134].

4.6.1 Halojen esaslı alev geciktiriciler

Halojen esaslı alev geciktiriciler alifatik, aromatik ve sikloalifatik olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Bu gruplar içerisinde bulunan brom ve klor içerikli alev geciktiriciler ticari bakımdan en büyük paya sahip olma özelliğini taşır [143].

Halojen esaslı alev geciktiriciler, gaz fazı içerisinde yer alan radikal zincir mekanizmasına kimyasal olarak etki ederek yanma direncini artırır. Yanma sonucunda halojen esaslı alev geciktirici bulunduran polimer kütlesi sabit kalır ve açığa çıkan ısı oranı azalır. Yanma sırasında ise oluşan yüksek enerjili OH• ve H• radikalleri, halojen radikalleri tarafından temizlenir. RX bu mekanizmada bir hidrokarbon halojenürdür. Halojen esaslı alev geciktiricilerin, yanma sırasında radikallerle etkileşim basamakları sırasıyla Denklem 4.1- 4.4'te gösterilmiştir.



En yaygın olarak kullanılan klor ya da brom esaslı alev geciktiriciler, serbest hidrojen ve hidroksil radikallerini halojenür radikalleri ile değiştirerek yanmayı geciktirirler [133, 135].

Halojen esaslı alev geciktiricilerle katkılandırılmış polimerler ile ilgili en büyük sorun, yanma sonucu açığa çıkan zehirli duman ve hidroklorik asit (HCl) veya

hidrobromik asit (HBr) gibi asitli zehirli gazların açığa çıkmasının ciddi sağlık ve çevresel sorunlara sebep olmasıdır. Tüm bu sorunlar çerçevesinde yapılan araştırmalar fosfor, bor ve silisyum gibi halojen içermeyen, çevre dostu inorganik alev geciktiricilere yönelmiştir [144, 145].

4.6.2 İnorganik alev geciktiriciler

İnorganik alev geciktiriciler, sahip oldukları yüksek kararlılık ve düşük maliyetleri sebebiyle dünyada alev geciktirici üretiminin %50'sini oluşturur. Sıklıkla kullanılan $Mg(OH)_2$, ATH, kırmızı fosfor ve amonyum polifosfat (APP) gibi inorganik alev geciktiricilerin temel görevi endotermik reaksiyonları tetiklemektir. Bu alev geciktiriciler, içerisinde bulunduğu malzemeye yanma sonrası duman salınım oranını düşürmesi, alev parlama süresini azaltması ve kendini kısa sürede söndürmesi gibi ihtiyacı olan ve istenilen gerekli iyileştirmeleri tüm yönüyle sunarlar [143].

İnorganik alev geciktiriciler genel anlamda tek başlarına kullanılmalarının yanı sıra, alev geciktiricilik verimini arttırması açısından diğer alev geciktiricilerle birlikte de kullanılırlar. Bu şekilde kullanılan alev geciktiricilere örnek olarak silisyum, silisyum oksitler ve geçiş metalli oksitler verilebilir. Bunların yanında çinko borat gibi bor esaslı alev geciktiricilerin, birlikte kullanıldığı katkıların yanmazlık özellikleri üzerine olan verimini ciddi oranda arttırdığı görülmüştür [146].

İnorganik alev geciktiriciler polimerlere genellikle yüksek oranlarda (ağırlıkça %60'ı aşan içeriklerde) ilave edilirler ve bu alev geciktiriciler bu yönleriyle aynı zamanda dolgu malzemesi işlevi de görürler. Çoğu polimer eriyik haldeki işlenme sıcaklıklarının üzerinde suyu serbest bırakarak endotermik olarak ayrışır ve bu sebeple PA, PBT ve PC gibi yüksek sıcaklıklarda uygulama alanına sahip termoplastikler üzerinde uygulamaya elverişli değildir [12].

İnorganik alev geciktiricilerin kullanımının sağladığı en büyük avantaj, kullanılan diğer alev geciktiricilerin kusurlarını gidermesi ve çevre ile atmosfere en düşük oranda zarar vermesidir. Ayrıca metal oksit ve diğer inorganik alev geciktiricilerin meydana getirebileceği ek kömür formu oluşumu ve özgün yanmazlık özellikleri de bu alev geciktirici sınıfının bir diğer önemli avantajıdır [130].

4.6.3 Fosfor esaslı alev geciktiriciler

Fosfor esaslı alev geciktiriciler, halojen içermeyen ve çevresel sorunlara yol açmayan bileşikler olarak bilinirler. Bu alev geciktiriciler gaz fazında veya yoğunlaşmış fazda etki mekanizmasına sahip olabilirler. Fosfor esaslı alev geciktiriciler gaz fazında ekzotermik reaksiyonları durdurarak polimerin yanmasını geciktirirler. Yoğunlaşmış fazda etki ettikleri zaman ise polimer yüzeyinde uçucu bozunma ürünlerinin alev bölgesine geçişini zorlaştırarak polimer yüzeyini ısı ve oksijene karşı koruyan bir kömür formunun oluşumunu desteklerler [147].

Organik veya inorganik yapıda olan fosfor esaslı alev geciktiricilerin kullanım oranı, halojen esaslı bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanımlarının yasaklanmasından sonra artış göstermiştir. Ancak maliyet açısından kıyaslandığında, alev geciktirici hammaddelerden dolayı halojen esaslı alev geciktiricilere oranla daha pahalı olma özelliği taşır [146].

Fosfor içerikli alev geciktiriciler arasında kırmızı fosfor, fosfinler, fosfin oksitler, fosfonyum ve bileşikleri, fosfinatlar ve fosfatlar en yaygın olarak kullanılan türlerdir [135].

4.6.4 Azot esaslı alev geciktiriciler

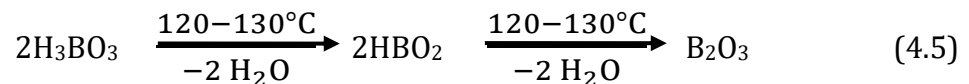
Azot esaslı alev geciktiriciler halojen içerikli alev geciktiricilere göre daha düşük verimle çalışan fakat zehirli madde içeriğine sahip olmayan ve yanma sonucu açığa çıkan duman oranını azaltan alev geciktiricilerdir [135, 148]. Amonyak ve azot gibi ara gazların salımını gaz fazında veya yoğun fazda gerçekleştirirler ve alev geciktiriciliğe bu şekilde etki ederler. Yapılarında yüksek miktarda bulunan azot içeriği nedeniyle alev ile girdikleri reaksiyonlar sonucu kömür formu oluşumunu sağlarlar. Bozunma sıcaklıkları oldukça yüksek olan bu alev geciktiricilere örnek olarak melamin, melamin siyanürat (MC), APP ve melamin polifosfat verilebilir [136]. Özellikle melamin ve türevleri azot esaslı alev geciktiriciler arasında en önemli olan türlerdir [148].

Melamin, yapısında ağırlıkça %67 azot atomu bulunduran kararlı ve kristalin yapıda olan bir bileşiktir. 350°C'de bünyesindeki enerjinin çoğunluğunu kaybeder ve daha yüksek sıcaklıklarda amonyağın da yok olmasıyla birlikte parçalanarak termal

olarak kararlı yapıda olan kendini meydana getiren bileşenlerine ayrışır [135]. Çoğunlukla PE ve PP gibi polimerlerde alev geciktirici olarak kullanılır [143]. Siyanürat esaslı bileşikler de hem azot içermelerinden hem de halkalı yapıya sahip olduklarından dolayı temel alev geciktirici olarak kullanılırlar [135]. MC ve melamin fosfat bileşikleri PET, PBT ve PA'larda alev geciktirici olarak kullanılmakla birlikte bu bileşiklerin epoksi ve poliüretan reçinelerde de kullanımları üzerine çalışmalar yapılmaktadır [143]. APP ise alev veya ısıya maruz kaldığında amonyak, polifosforik asit ve fosfor oksitlere ayrışarak kömür formu oluşumunu sağlayan ajanlarla birlikte şişen koruyucu bir tabaka oluşturur. Uygulama alanları arasında çelik kaplamalar, epoksiler, poliolefinler, doymamış poliestерler ve poliüretanlar bulunur [149]. Tüm bunların yanında fosfor ve azot içerikli alev geciktiriciler, aralarında sinerjistik etki göstererek alev geciktiricilik verimini arttırıcı bir etkiye sahip olmuşlardır. Fosfor-azot içerikli bileşiklerin, etkin alev geciktiricilik sergileyen halojen esaslı alev geciktiriciler yerine kullanılmalarının en temel sebebi mümkün olduğunca az oranda zehirli duman çıkışına izin vermesidir [133, 150].

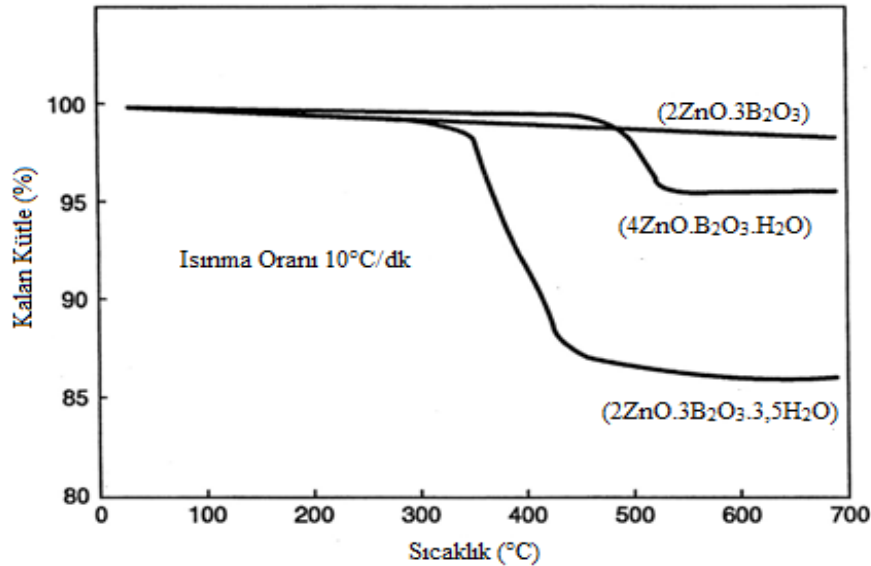
4.6.5 Bor esaslı alev geciktiriciler

Bor esaslı alev geciktiriciler zehirli içeriğe sebebiyet vermeyen, çevre dostu ve uçuculuk oranı düşük olan alev geciktiricilerdir [136]. Polimerlerin alev geciktiricilik özelliklerini geliştirmek amacıyla ilk olarak 20. yüzyılın başında kullanılan bu bileşikler termal olarak bozundukları zaman, yapısına nüfuz edilemeyen camsı bir yapıya sahip olurlar. Bu yapıları sebebiyle de polimer malzemelerin yanmazlık özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinde oldukça etkililerdir. Camsı yapı, polimer yüzeyinde meydana gelir ve polimeri kabaran bir davranışla oksijen nüfuzuna ve devamında yanmanın ilerleyişine engel olacak şekilde korur. Bor esaslı alev geciktiricilerin rolünden hareketle Denklem 4.5'te borik asidin dehidrasyonu verilmiştir. Bu denkleme göre hidrasyon mekanizmasındaki su, endotermik bozunma ile alevden termal enerjiyi emerek seyreltir [151].



Bor esaslı bileşiklerin polimer malzemeler üzerine olan alev geciktiriciliği yoğunlaşmış faz tabakası üzerinedir [19]. Bu bileşiklerin içerdiği borik asit, yanma döngüsü boyunca termal etkileşimlerde bulunarak kömür formu oluşumunu düzenler [151].

Bor esaslı alev geciktiriciler içerisinde çinko boratlar en yaygın olarak kullanılan bileşiklerdir. Endotermik bozunma sıcaklık aralıkları 290-450°C; parçalanma ürünleri ise su, borik asit ve bor oksittir. Camsı yapı, bor oksidin yardımıyla ve 500°C'lik bir sıcaklığın üzerinde meydana gelir [135]. Kullanılan bütün ticari çinko boratlar arasında en fazla, $(2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O})$ kimyasal formülüne sahip çinko boratlar kullanılır. Şekil 4.4'te farklı üç kimyasal formüle sahip çinko borat malzemelerin TGA eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Ticari olarak kullanılan çinko borat malzemelerin TGA eğrileri [152]

Bu üç farklı çinko borat türleri; PVC, PA, epoksi, poliolefin, fenolikler ve çeşitli elastomer gibi hem halojen içeren hem de halojen içermeyen polimerlerde alev geciktirici olarak kullanılır. Çinko boratlar halojen içermeyen alev geciktiricilerle birlikte kullanıldığında;

- Metal hidroksitler ile beraber yanma sonucu ısı salım hızını ve oluşan duman içeriğini azaltırlar. Temel olarak sağladıkları yarar ise yanma sonucu oluşan

eriyik polimer damlamaları ve oksidatif pirolizi önleyen, sardıkları polimerin korunmasını sağlayan güçlü bir kömür formu meydana getirirler.

- Silisyum, kırmızı fosfor, APP, kil ve melamin polifosfat gibi katkı maddeleriyle beraber kullanılmaları sonucu metal hidroksitlerle beraber polimerin yanmazlık özelliklerini iyileştirirler.
- ATH veya $Mg(OH)_2$ ile birlikte aralarındaki bileşim oran farkının %1 ile %2 arasında olması beklenir.
- Çinko boratlar bazı polimerlerde metal hidroksitler ile kullanılmadığı zaman ise MC, silisyum ve silika gibi azot ve fosfor içeren alev geciktiriciler ile sinerjistik etkiyle çalışırlar.
- Polieter sülfonlar gibi bazı polimer sistemlerinde ise tek başlarına etkili bir alev geciktiricilik etkisiyle çalışırlar.

Kimyasal formülü $(2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O)$ ve $(2ZnO \cdot 3B_2O_3)$ olan çinko borat alev geciktiriciler, genellikle $300^\circ C$ üzerinde işlem gören PA ve polieterketon gibi mühendislik polimerlerinde kullanılırlar [152].

4.6.6 Mineral esaslı alev geciktiriciler

Mineral esaslı alev geciktiriciler, endotermik parçalanma mekanizması yardımıyla alev geciktiricilik özelliği gösterirler. Bu malzemeler yanma işlemi boyunca endotermik olarak parçalanarak yoğunlaşmış faz bölgesini seyreltirler ve polimerin bozunma sürecini yavaşlatırlar.

Mineral esaslı alev geciktiriciler yanıcı karaktere sahip değildir ve bu yüzden termal ayrışma ürünü olarak açığa çıkan kömür formu yakıt görevi gören polimerin, bir diğer ayrışma ürünü yanıcı karakterde olmayan gazlar ise gaz fazındaki yakıtın seyreltilmesini sağlar. Bu alev geciktiriciler genellikle sinerjistik etki ile görev almazlar ancak bazı durumlarda duman salımının azaltılması amacıyla diğer alev geciktiricilerle birlikte kullanılabilirler [130]. Başlıca uygulama alanına sahip mineral esaslı alev geciktiriciler Tablo 4.1’de gösterilmiştir [138].

Tablo 4.1 Mineral esaslı alev geciktiriciler [138]

Dolgu Maddesi	Kimyasal Formül	T_{bozunma}/°C	ΔH_{bozunma}/kJ⁻¹
Alüminyum hidroksit	Al(OH) ₃	180–200	1300
Magnezyum hidroksit	Mg(OH) ₂	300–320	1450
Kalsiyum hidroksit	Ca(OH) ₂	430–450	1150
Magnezyum karbonat	MgCO ₃ .3H ₂ O	70–100	1750
Hidromanyezit	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ .4H ₂ O	220–240	1300
Huntit	Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄	400	980
Böhmit	AlO(OH)	340–350	560
Perlit	Al ₂ CaFe ₂ K ₂ MgNa ₂ O ₁₂ Si	206	-

Metal hidroksitler, mineral içerikli alev geciktiricilerin en önemli parçasını oluşturur. Bu bileşikler yanma sonucu yüksek termal kararlılığa sahip olan bir inorganik kalıntı oluşturarak ve endotermik olarak parçalanarak su buharı oluşturur. Bu durum alev geciktiriciliğin, yoğunlaşmış fazın endotermik dehidrasyon yoluyla gerçekleştiğini açıklar.

Metal hidroksitlerin en yaygın kullanım alanını ATH ve Mg(OH)₂ oluşturur. Mg(OH)₂ ATH'ye göre daha maliyetli olmasına rağmen termal bozunma sıcaklığının daha yüksek olması, PP ve PA gibi yüksek sıcaklık uygulamalarının gerektiği termoplastiklerde kullanıma daha uygundur [20, 153].

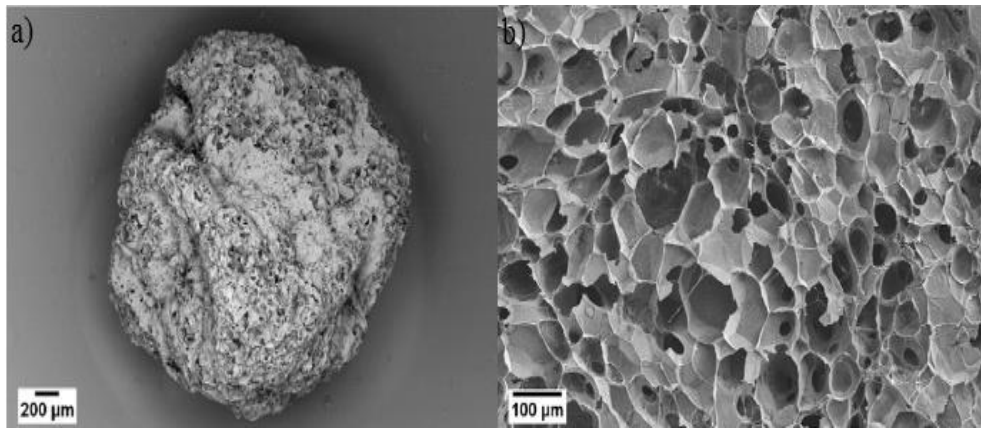
Metal hidroksitlerin yanı sıra bir diğer hidroksit içeren alev geciktiricilerden hidromanyezit ve huntit mineralleri ise aynı tortu tabakalarında keşfedildiklerinden genellikle alev geciktirici malzemeler olarak kullanılmaya başlanmıştır [153].

Çoğunlukla beraber kullanılarak yapıya katılır ve düşük oranda duman çıkışına olanak sağlayarak çevre dostu olma özelliği taşırlar. Bunun yanı sıra koruyucu kömür tabakasının oluşumuna da katkı sağlarlar [154].

Mineral esaslı alev geciktiricilerden perlit alüminyum silikat esaslı, camsı yapıda, hafif, düşük maliyetli volkanik bir kayadır ve polimer kompozit malzemelerde inorganik dolgu maddesi olarak kullanılır [155, 156]. Temel bileşenlerini SiO_2 ve Al_2O_3 meydana getirir [157]. %70 SiO_2 ve %2 ile %5 arasında su içeriğine sahiptir [158]. Perlit 700 ile 1200°C arasında bir sıcaklığa ısıtıldığında, hacminin 7 ile 16 katına kadar genişleyebilir ve gözenekli bir yapı halini alır [155, 157]. Gözenekli yapıya sahip olan perlit, genişletilmiş perlit olarak adlandırılır [156]. İnorganik minerallerden meydana geldiği için yanmaları sonucu zehirli gaz çıkışı meydana gelmez [157].

4.6.6.1 Perlit

Perlit hızlı bir şekilde ısıtıldığı zaman genişterek köpük yapısında bir malzeme haline gelen camsı ve hafif bir volkanik kayadır [159]. Erime sıcaklığı yaklaşık 950-1300°C, yoğunluğu ise 2.23 ile 2.40 kg/dm³ arasındadır [160]. Perlitin kimyasal bileşimi Tablo 4.2’de, tanecik iç ve dış yüzey SEM görüntüleri ise Şekil 4.5-a ve Şekil 4.5-b’de gösterilmiştir [161].



Şekil 4.5 Perlitin iç ve dış yüzey mikroyapı görüntüleri [161]

Tablo 4.2 Perlitin kimyasal bileşimi [162]

Bileşen	Mevcut İçerik (%)
SiO ₂	71-75
Al ₂ O ₃	12.5-18
Na ₂ O ₃	2.9-4
K ₂ O	4-5
CaO	0.5-2
Fe ₂ O ₃	0.1-1.5
MgO	0.03-0.5
TiO ₂	0.03-0.2
MnO ₂	0-0.1
SO ₃	0-0.1
FeO	0-0.1
Ba	0-0.1
PbO	0-0.5
Cr	0-0.1

Perlit 760 ile 1100°C'lık bir sıcaklıkta genişir ve geniştiğinde hacmi 10 ile 20 kat arasında artış gösterir ve oluşan ürün geniştirilmiş perlit olarak adlandırılır. Isıya karşı yüksek dayanım, alevlenmeye karşı yüksek direnç, yüksek ses yalıtımı, hafiflik, reaktif olmayan özellikler ve yüksek yüzey alanı; geniştirilmiş perlitin ticari açıdan birçok uygulama alanına sahip olmasını sağlar [159, 162].

Perlit genel olarak imalat ve inşaat sektöründe kullanılmak üzere sıva ve harç malzemelerinde, tavan kaplama yalıtım malzemelerinde, polimer kompozit malzemelerde takviye elemanı ya da dolgu malzemesi olarak ve diğer çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [155]. Genleştirilmiş perlit ise boyalarda, plastiklerde, reçine ve kauçuklarda dolgu malzemesi olarak; kimyasal reaksiyonlarda ise katalizör görevi gören bir malzeme olarak kullanılır [159]. Yanma tehlikesi bulundurmaması, çevre dostu olması sebebiyle zehirli gaz çıkışına izin vermemesi gibi etkenlerin yanında sahip olduğu ısı yalıtım özellikleri de perlitin dolgu maddesi olarak kullanılmasını sağlar [163].

4.6.7 Kabaran alev geciktiriciler

Kabaran alev geciktiriciler, isimlerini yanma koşullarında gösterdikleri alev geciktiricilik mekanizmalarından alırlar. Bu alev geciktiriciler, yanma sırasında alev veya ısıya maruz kaldıkları zaman şişerler ve karbon formunda gözenekli bir köpük oluştururlar. Bu köpük ısı, oksijen ve diğer piroliz ürünlerine karşı koruyucu bir rol üstlenir. Bu alev geciktirici sınıfı, ihtiyacı olan karbonu kendisi sağlayarak ya da polimer malzemeyi karbon ihtiyacı olarak kullanarak yoğun faz mekanizması etkisiyle hareket eder. Bu sistem genellikle karbonlaştırıcı bir madde, karbon kaynağının termal olarak kararlı ve çapraz bağlı yapıda olmasını sağlayan asit katalizörü ve karbon kaynağının köpük hale gelmesini sağlayan köpüklendirici madde olmak üzere üç bileşenden meydana gelir [130, 135]. Kabaran alev geciktiricilik mekanizması;

- asit katalizörünün, 150-250° C'lik sıcaklık aralıklarında salınması,
- salınan asit katalizörünün, karbonca zengin bileşenleri asidin salındığı sıcaklığın üzerinde esterleştirmesi,
- esterleşme öncesinde veya sırasında tüm bileşenlerin erimesi,
- esterin dehidrasyon yoluyla ayrışarak inorganik bir karbon kütlesi oluşturması,
- bu gerçekleşen reaksiyonlardan ve bozunma ürünlerinden açığa çıkan gazların, karbon kütlesinin köpük hale gelmesini sağlaması,
- reaksiyonun sonlarına doğru gözenekli köpük yapısında olan bir katının meydana gelmesi şeklinde gerçekleşir.

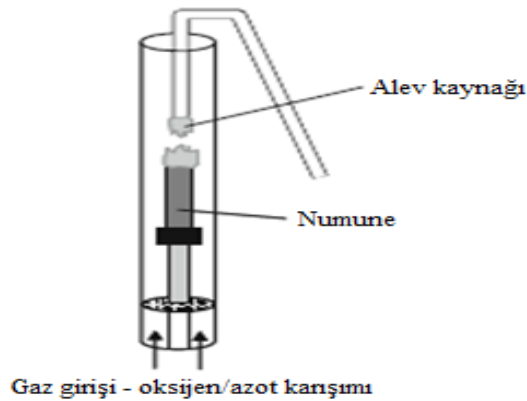
Meydana gelen gözenekli köpük yapısındaki katı tabaka, kapladığı polimeri yanmaya karşı korur. Böylelikle kömürleşmiş tabaka, gaz ve yoğunlaşmış faz arasındaki ısı ve kütle transferini yavaşlatarak fiziksel olarak koruyucu bir etki yaratır [145].

4.7 Yanmazlık testleri

Polimer malzemelerin uygulama alanı üzerine kullanılabilir olup olmadığının belirlenmesi amacıyla bu malzemelere endüstriyel alanda birçok yanmazlık testi uygulanır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan testler LOI testi, UL-94 testi ve konik kalorimetre testidir [138, 148].

4.7.1 Limitleyici oksijen indeksi (LOI)

Oksijen indeksi yöntemi, genel olarak bir malzemedeki alevlenme eğiliminin devamlılığı prensibiyle açıklanır. Bu yöntemin en önemli özelliği, malzemenin kontrollü bir atmosferde yakılmasıdır [164]. Yöntem, polimerlerin yanma davranışlarını oksijen-azot karışımı içerisindeki minimum oksijen konsantrasyonu içerisinde değerlendirir [165]. Bu yöntem Şekil 4.6'da gösterilmiştir [138]. Atmosferdeki hava, %21 oranında oksijen içerir ve dolayısıyla 0.21'den daha düşük bir LOI değerine sahip olan bir malzeme açık hava ortamında yanmaya devam eder [164].



Şekil 4.6 LOI test düzeneği [138]

Testin yapılacağı numune, borosilikat camdan yapılmış bir test kolonuna dikey vaziyette konulur ve kolondan yukarıya doğru oksijen-azot karışımı verilir. Numune üst kısmından yanmaya başlar. Eğer yanma süresi üç dakika olursa ve alev

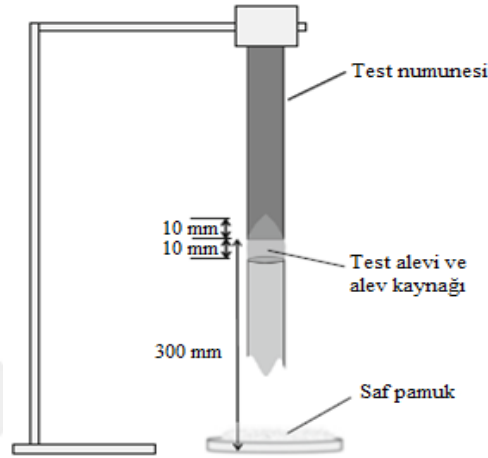
yüksekliği numune boyundan fazla olursa, test daha düşük oksijen konsantrasyonlarında tekrarlanır. Alevin kendi kendine sönmesi durumunda ise oksijen konsantrasyonu artırılır. Oksijen konsantrasyonu bu şekilde numunenin alevlenmeyi teşvik edeceği şekilde ayarlanır. Numunenin LOI değeri %21'den küçük ise alev aşağıya doğru yayılır. LOI değeri %21'den büyük olsa bile numune yanıcı olarak kabul edilir fakat daha yavaş yanar [138]. LOI testi sadece yanmanın sürekliliğini sağlayacak en düşük oksijen konsantrasyonunu belirler [164]. Yaygın olarak kullanılan polimerlerin LOI değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Bazı polimerlerin LOI değerleri [166-168]

Polimer	LOI (%)
PP	18
PE	18
LDPE	17
HDPE	19
PC	26
ABS	19
PVC	42
PS	18
PMMA	18
PET	21
PBT	20
PA 66	24
PA 6	21

4.7.2 UL-94 dikey yanma testi

UL-94 testleri, birçok alet ve cihazda bulunan plastik parçaların yanmazlık testleri olarak kabul edilir. Bu testler arasında UL-94 dikey yanma testi, plastik malzemelerin alevlenebilirliğini ve yanmazlık özelliklerini belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. UL-94 dikey yanma testi için koşullar ve ölçümler Şekil 4.7'de gösterilmiştir [138].



Şekil 4.7 UL-94 dikey test düzeneği [138]

UL-94 dikey yanma testine göre alev kaynağı, 20 mm yüksekliğinde ve 50 W gücünde küçük bir alev elde edilecek şekilde kontrol edilir. Alev kaynağının en üst kısmı ile numunenin temas edeceği kısım arasındaki mesafe 10 mm olacak şekilde ayarlanır. Numune 10 mm mesafeden 10 saniye boyunca alevle maruz bırakılır ve alev kaynağı numuneden uzaklaştırılır. Alevin sönmesi için gereken süre t_1 olarak kaydedilir. Alev söndükten sonra numune tekrar 10 saniye boyunca alevle maruz bırakılır ve alevin sönmesi için gereken süre t_2 ve ikinci kez uygulanan alev sonrası alevin yarattığı parlamanın tamamen kaybolduğu süre t_3 olarak kaydedilir. Numune, Tablo 4.4'te gösterilen kıstaslara göre sınıflandırılır [169].

Tablo 4.4 UL-94 dikey yanma testi için malzemelerin sınıflandırılması [169]

Sınıflandırma	Gereksinimler
UL-94 V0	t_1 ve t_2 her numune için 10 s'den az $t_1 + t_2$ beş numune için 50 s'den az Her numune için $t_2 + t_3$ 30 s'den az Alevlenme veya tutma kısıncasına kadar parlama yok Yanma sonrası damlama yok
UL-94 V1	t_1 ve t_2 her numune için 30 s'den az $t_1 + t_2$ beş numune için 250 s'den az Her numune için $t_2 + t_3$ 60 s'den az Alevlenme veya tutma kısıncasına kadar parlama yok Yanma sonrası damlama yok
UL-94 V2	t_1 ve t_2 her numune için 30 s'den az $t_1 + t_2$ beş numune için 250 s'den az Her numune için $t_2 + t_3$ 60 s'den az Alevlenme veya tutma kısıncasına kadar parlama yok Yanma sonrası damlamalar mevcut

4.7.3 Konik kalorimetre testi

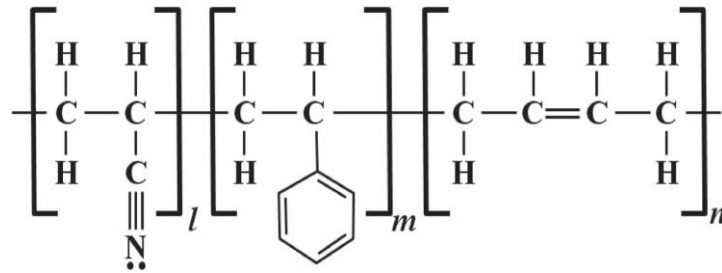
Konik kalorimetre testi, malzemelerin yanma sıcaklığı ve ısı salım hızı gibi yanmazlık parametrelerinin belirlenmesini sağlar [136, 138]. Belirli bir ısı akışına maruz kalan malzemelerin ısı salım özelliklerinin incelenmesini sağlayan en etkili yanmazlık testlerinden biridir. Temel prensibi yanma sırasında malzemedeki yanıcı gazların, azalan oksijen miktarlarının ölçülmesidir [136]. Konik kalorimetre cihazı

genel olarak bir elektrikli ısıtıcı, tutuşturma kaynağı ve gaz toplama sistemlerinden meydana gelir [145].

100×100 mm²'lik test numunesi yatay ya da dikey olacak şekilde kesit konik ısıtıcının alt kısmına yerleştirilir. Cihaz 0 ile 100 kW/m²'lik bir ısı akışı sağlayarak yanma koşullarını gerçekleştirir ve ısı salım hızı (HRR), toplam ısı salımı (THR) ve tutuşma sũresi (TTI) gibi çok geniş nicel veriler sunar. Bunların yanında numunedeki kũtle kaybı, yanma ile beraber ũretilen karbonmonoksit oranı ve duman çıkış miktarı gibi verileri de ortaya koyar [145, 170]. Belirlenen ısı akış miktarı altında numunenin oksijen tũketimi ũzerine THR ve HRR değerleri elde edilir. TTI, kıvılcım ũretimine bağlı olup olmaksızın el ile kaydedilir. Karbonmonoksit ve duman ıkışları ise gaz toplama sistemleri ve duman ũnleyici sistemler tarafından belirlenir [145].

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Alev geciktirici polimer kompozit malzemelerin hazırlanması için kullanılan ABS polimer matrisin yoğunluğu 1.05 g/cm^3 ve ASTM D-1238 test standardında, 220°C 'de/10 kg yük altında tayin edilmiş erime akış indeksi ise 20 g/10 dk.'dır. HI-121H ticari kodlu ABS LG CHEM, TÜRKİYE firmasından temin edilmiştir (Şekil 5.1 ve 5.2). %65'i 200-75 μm tanecik boyutuna sahip olan GS150 ürün kodlu alev geciktirici özelliğe sahip katkı maddesi perlit; GENPER, TÜRKİYE firmasından temin edilmiştir. Kompozit numunelerin alev geciktirici özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılan; ağırlıkça %47.73 B_2O_3 , %36.97 ZnO ve % 14.58 su içeren; 7.73 μm tane boyutuna ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşimine sahip olan sinerjistik katkı maddesi çinko borat MARS KİMYA, TÜRKİYE firmasından tedarik edilmiştir (Şekil 5.3). Polimer kompozit malzemelerde katkı ve matris ara yüzey bölgesinde uyumlaştırıcı etki göstermesi amacıyla kullanılan maleik anhidritle aşılınmış ABS (MA-g-ABS), MERCK firmasından temin edilen Bis(α,α dimetil benzil) peroksit (dikünil peroksit) (DCP) termal başlatıcısı kullanılarak ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanmıştır.



Şekil 5.1 ABS'nin kimyasal yapısı [171]



Şekil 5.2 ABS polimeri



Şekil 5.3 Çinko borat

5.2 Maleik Anhidrit Aşı (Graft) ABS'nin (MA-g-ABS) Hazırlanması

Alev geciktirici katkı polimer kompozit numunelerin hazırlanmasında uyumluluk arttırıcı ajan olarak (MA-g-ABS) kullanılmıştır.

Aşılama işleminden önce ABS 80 °C'de 8 saat etüvde kurutulmuştur. 200 g ABS, 14 g maleik anhidrit ve 3 g dikumil peroksit ekstrüdere beslenmeden önce oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen karışım çift vidalı ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüzyon işlemlerinde GÜLNAR A.Ş. tarafından üretilen, vida çapı 16 mm, L/D oranı 24/1 olan ve aynı yöne dönen çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır (Şekil 5.4). İlk aşamada karışım besleme hunisi yardımıyla 100 rpm (devir/dk.) vida hızında çalışan ekstrüderin besleme boğazına beslenmiştir. MA-g-ABS kopolimeri hazırlanırken ekstrüderin sıkıştırma, dozajlama ve kalıp bölgelerinin sıcaklıkları sırasıyla 200, 205 ve 210 °C olarak ayarlanmıştır. Uygun kalıp basıncına ulaşıldığında kalıptan sıcak olarak çıkan MA-g-ABS filamentleri soğutma suyundan geçerek 10 rpm kesme hızında çalışan kesme makinesine sarılmış ve granül şeklinde

elde edilmiştir. Elde edilen granüller besleme hunisinden tekrar ekstrüdere beslenmiş ve aynı koşullar altında ikinci kez sistemden geçirilerek nihai ürün, MA-g-ABS granül halinde elde edilmiştir.

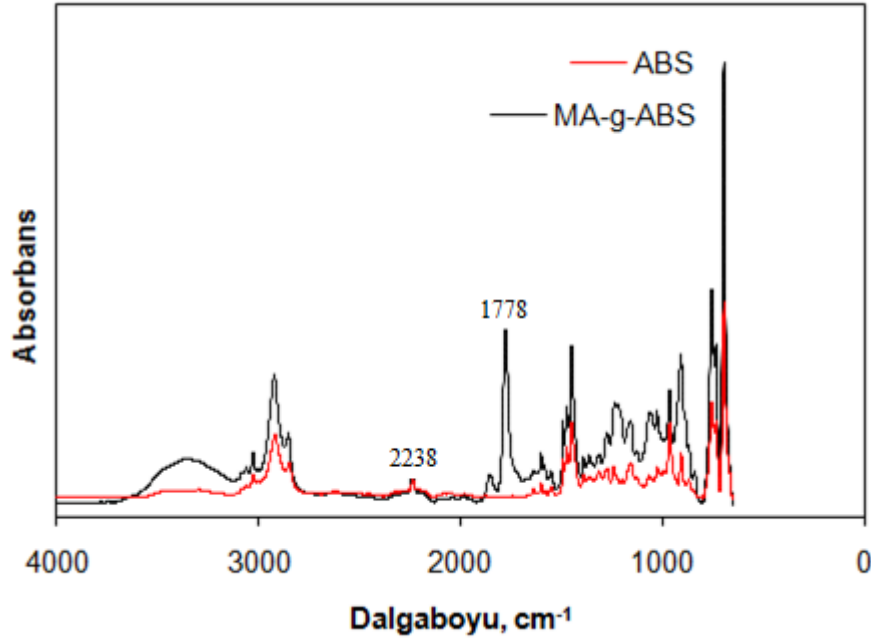


Şekil 5.4 Çift vidalı ekstrüder cihazı

5.2.1 MA-g-ABS'nin aşılama (graftlaşma) derecesi tayini

ABS üzerine maleik anhidritin graftlaşması ABS'nin bütadien kısmı üzerinden gerçekleşir. Saf ABS ve MA-g-ABS'nin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları alınmıştır. 1778 cm^{-1} ve 1860 cm^{-1} 'de anhidritteki C=O gerilmesine ait olan yeni bir absorban pikinin görünmesi maleik anhidritin başarılı bir şekilde ABS yapısına katıldığını gösterir. Graftlaşma sırasında ABS üzerindeki nitril grupları etkilenmez. Bundan dolayı 1780 cm^{-1} 'deki maleik anhidritin karbonil grubuna ait olan pik ile 2238 cm^{-1} 'deki ABS'nin nitril grubuna ait olan piklerin absorbanlarının birbirine oranlanmasıyla (A_{1778}/A_{2238}) ABS üzerine graft edilen maleik anhidrit miktarı hesaplanabilir [172].

Şekil 5.5'teki FTIR spektrumunda gösterildiği gibi graftlaşma oranı A_{1778}/A_{2238} : $0.036502/0.009136$ oranından %3,99 (yaklaşık %4) olarak bulunmuştur.



Şekil 5.5 MA-g-ABS ve ABS'nin FTIR spektrumları

5.3 Alev Geciktirici Polimer Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Alev geciktirici katkı polimer kompozit numunelerin hazırlanmasında aşağıdaki işlem basamakları sırasıyla uygulanmıştır:

- Kompozit bünyesinde matris malzemesi görevi görecek olan ABS ve alev geciktirici katkı maddeleri olarak kullanılacak perlit ve çinko borat karakterize edilmiş, kompozit bünyesinde uyumlaştırıcı görevi görmesi amacıyla kullanılacak olan MA-g-ABS ise DCP yardımıyla sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.
- Toz halindeki katkı maddeleri olan çinko borat ve perlit, matris malzemesi olan ABS ve uyumlaştırıcı görevi görecek olan MA-g-ABS belirli oranlarda tartılarak karıştırılmış ve eriyik harmanlama yöntemi ile kompozit malzeme üretimi için 16 mm vida çapına sahip ve L/D oranı 24/1 olan çift vidalı ekstrüder cihazına beslenmiştir.
- Her bir malzemenin beslenmesi, ekstrüder cihazının 150 rpm sabit vida hızına ve 50°C besleme sıcaklığına sahip besleme bölgesinden yapılmıştır.

- Diğer ekstrüder bölge sıcaklıkları sırası ile 200, 205 ve 210 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Numunelerin eriyik halde vida içerisinde karışma ve dağılımı 150 rpm sabit vida hızında gerçekleştirilmiştir.
- Eriyik haldeki kompozit numuneler deformasyona uğramamaları için ekstrüder cihazının kalıp bölgesine hızlı bir şekilde çekilmiş ve soğuk su içerisinde soğutulmuştur. Bu işlem farklı bileşimdeki her kompozit numuneye uygulanmıştır. Kalıp bölgesine katı kalın filamentler halinde taşınan farklı bileşimdeki kompozit numuneler kesilerek granül halinde ekstrüder cihazından alınmıştır.
- Granül halinde elde edilen kompozit numuneler, farklı karakterizasyonlarda kullanılmak üzere GÜLNAR MAKİNE, TÜRKİYE marka sıcak basınçlı kalıplama cihazı ile 1.5 dk. ön ısıtma uygulandıktan sonra, 180 °C sıcaklıkta ve 100 bar basınç altında 1.5 dk. ısıtılarak ve bunu takiben 130 bar basınç altında 1.5 dk. Soğutularak levha halinde kalıplanmıştır.
- Hazırlanan kompozit numuneler, farklı karakterizasyon tekniklerinin standartlarına uygun olacak şekilde kesilmiştir.

5.4 Perlit ve Çinko Borat Katkılı ABS Matrisli Kompozitlerin Karakterizasyonu

5.4.1 TGA

Hazırlanan kompozitlerin termal davranışları Seiko, TG/DTA 6300 marka termal analiz cihazı kullanılarak azot atmosferi altında, 25-800 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk. ısıtma hızı ile belirlenmiştir.

5.4.2 SEM Analizi

Alev geciktirici katkı maddelerinin polimer matris içerisindeki dispersiyonu ZEISS EVO 10 marka SEM cihazı ile analiz edilmiştir. 30 mm x 20 mm boyutlarında kesilen kompozitler 10 kV elektron voltajı altında sırasıyla 1000x, 5000x ve 10000x büyütme ile mekanik testler sonucu oluşan kırılma yüzeylerinden incelenmiştir.

5.4.3 Çekme Testi

Hazırlanan polimer kompozit numuneler INSTRON 3369 Universal çekme testi cihazı ile (1 kN) ve 50 mm/dk. çekme hızında ASTM D638 standardına göre çekme testine tabi tutulmuştur. 100 mm x 10 mm x 1 mm boyutlarında hazırlanan numuneler ile her bir kompozit örneği için üç mekanik test ölçümü yapıp, ölçüm sonuçlarının ortalaması alınmıştır.

5.4.4 LOI Testi

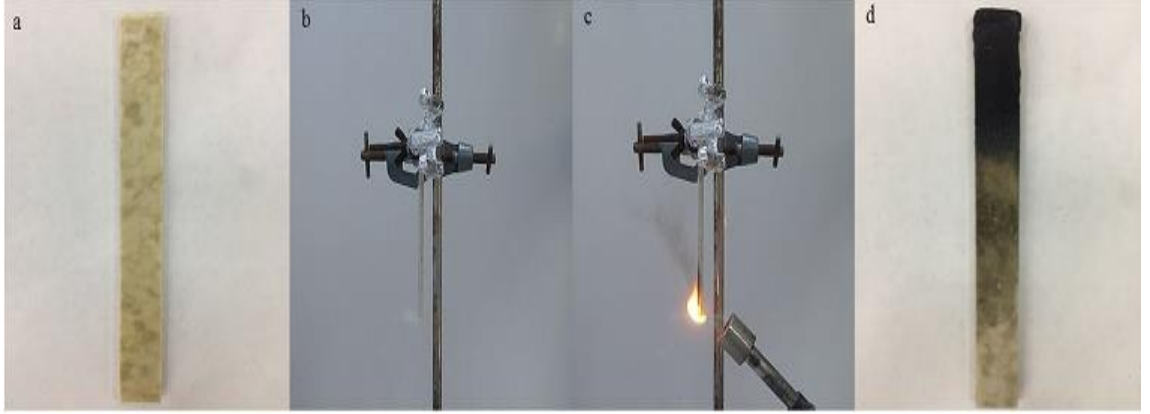
Kompozit numunelerin yanma esnasında gösterdiği minimum oksijen bileşiminin belirlenebilmesi için LOI testi ASTM D2863 standardına uygun olacak şekilde MARES TEKNİK marka LOI test cihazında gerçekleştirilmiştir. Numuneler 108 mm x 11 mm x 3 mm boyutlarında olacak biçimde hazırlanmıştır.

5.4.5 UL-94 Dikey Yanma Testi

Kompozit numunelerin aleve maruz kaldıkları andaki yanma, parlama ve kendini söndürme özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla UL-94 dikey yanma testi ASTM D3801 standardı kapsamında uygulanmıştır. Standarda uygun kompozit numuneler 108 mm x 13 mm x 3 mm boyutlarında kullanılmıştır (Şekil 5.6-a). UL-94 dikey yanma testi cereyansız, indüklenmiş bir haznede uygulanmıştır. Test sırasında kullanılan pamuğun ağırlığı 0,08 g, genişliği 50 mm ve yüksekliği 6 mm'dir. Numuneler uzunluklarının 6 mm'lik mesafelerinden itibaren sisteme kelepçelenerek tutturulmuş olup (Şekil 5.6-b), numunenin en alt kısmının pamuğa olan mesafesi 300 mm olacak şekilde ayarlanmıştır.

İlk olarak alev kaynağı ateşlenmiş ve yaklaşık 20 mm'lik bir mavi alev elde edilene kadar beklenmiştir. Alev kaynağı, numunenin alt kısmına 10 mm'lik mesafeden yaklaşık 45°'lik açı ile yaklaştırılmış ve numune tutuşturulmuştur (Şekil 5.6-c). Numune 10 saniye boyunca tutuşturulup ve alev kaynağından uzaklaştırılmıştır. Bu işlem ilk alev uygulaması olarak adlandırılmıştır. Numunenin alevle olan teması kesildikten sonra numunenin alevlenme süresi t_1 olarak kaydedilmiştir. İkinci ve üçüncü alev uygulamaları da 10'ar saniye olacak şekilde tekrarlanmıştır. İkinci ve üçüncü alev uygulamaları sonrası sırasıyla alevlenme ve parlama süreleri t_2 ve t_3 olarak kaydedilmiştir. Tüm alev uygulamaları süresince numunelerin düzenekteki

pamuğu tutuşturup tutuşturmadiğı kontrol edilip, numuneler test sonrası incelemeye alınmıştır (şekil 5.6-d).



şekil 5.6 Kompozit numunelere uygulanan UL-94 Testi

ABS sahip olduğu iyi mekanik özellikler, kolay işlenebilirlik ve kimyasallara karşı yüksek direnç sebebiyle ileri teknoloji gereksinimlerinin olduğu otomotiv ve elektrik sektöründe kullanılan en önemli mühendislik plastiklerinden biridir [173]. Fakat kimyasal yapısı gereğince yüksek sıcaklık ve ısı koşullarında kolayca yanar [174]. ABS, yanma süresi boyunca parlak ve sarı bir alev eşliğinde yanar ve yoğun duman ve zehirli gaz çıkışı gözlemlenir [173, 175]. Tüm bu istenmeyen durumların önüne geçebilmek için ABS'ye alev geciktirici katkı maddeleri eklenir. ABS bünyesinde sıklıkla kullanılan alev geciktirici türü halojen esaslı alev geciktiricilerdir ve yapılan çalışmalar da bu alev geciktiricilerin ABS esaslı malzemelerin yanmazlık özelliğini arttırdığını gösterir [154, 169]. Bununla birlikte; halojen esaslı alev geciktiriciler, ABS'nin yanma sırasında kullanım alanlarını sınırlandıran zehirli ve yıpratıcı etkilere yol açan gazların çıkışına sebep olarak ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına sebep olur. Bu nedenle ABS'nin yanma esnasında kömür formu oluşumunu destekleyen kabaran alev geciktiriciler, nadir toprak element oksitleri, geçiş metal halojenürleri, silisyum, fosfor, azot ve diğer halojen içermeyen alev geciktiricilerin kullanımı yaygınlaşmıştır [10, 176].

Halojen içermeyen alev geciktiricilerle bağlantılı olarak perlit, ısıya maruz kaldığında genişleyebilen silisyum içerikli bir volkanik cam olarak tanımlanır [177]. Kimyasal yapısını SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O ve Na_2O temel bileşenleri oluşturur [178]. Perlit 870°C 'nin üzerine ısıtıldığında hacmi 4 ila 20 kat büyüklüğünde artış gösterir. Bu hacim artışı ile gözenekli ve daha hafif bir malzeme meydana gelir. Bu malzeme genleştirilmiş perlit olarak adlandırılır. Genleştirilmiş perlit insan ve çevre açısından herhangi bir sağlık tehdidi bulundurmamasının yanında sahip olduğu yüksek yanmazlık özellikleri, yüksek ısı direnci, kimyasal inertlik ve iyi ses yalıtım özellikleri sebebiyle tıp, tarım, kimya ve inşaat endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır [178, 179]. Perlit, inorganik bir yapıda olması nedeniyle yanmayan bir malzeme olarak göze çarpar. Bu özelliği ile kompozit bünyesinde yanmazlık

özelliklerinin iyileşmesini sağlar ve yanma ile birlikte açığa çıkan duman ve zehirli gaz miktarını azaltır [180]. Sinerjistik etki ile çalışan alev geciktiricilerle beraber etki ettiklerinde, kompozitin kütle miktarının yanma sonucu yüksek oranda bozunmadan kalmasını, nanokompozit oluşturmak üzere katkı olarak kullanıldığı takdirde ise termal bozunma sıcaklığını arttırarak termal bozunmalara karşı koruyucu bir rol üstlenen kömür formunun oluşumunu destekler [156, 181]. Ayrıca yanmazlık testlerinden hareketle perlit, ısı salım hızını düşürerek ve devamında oksijen iletimini geciktirerek yanmaya karşı koruyucu bir bariyer etkisi yaratır ve sistemin yanmazlık özelliklerini iyileştirir [18].

Çinko borat ise genellikle PVC, PA, poliolefin ve poliüretanlarda tek başına veya diğer alev geciktiricilerle birlikte kullanıldığında kömür formunun oluşumunu destekleyen, polimerin eriyik damlamasını ve duman salımını önleyen çevre dostu inorganik bir alev geciktirici görevi görür [182, 183]. Bu alev geciktirici türü, yoğun fazda etki eder ve yanma işlemi sırasında endotermik olarak çinko oksit, bor oksit ve su buharı oluşturarak parçalanır. Serbest kalan su buharı, polimer matrisi çevreleyen yanıcı özellikteki uçucu maddelerin yanıcılığını seyrelterek polimerin yanmasını geciktirir. Çinko boratın alev geciktiricilik verimi, sinerjistik etki yaratacak şekilde diğer alev geciktiricilerle birlikte kullanılarak arttırılır. Alev geciktiricilerin polimer matrise katıldığı yöntemlerin başında ekstrüzyon işlemi gelir [86, 182].

Ekstrüzyon, termoplastiklerin işlenmesi açısından en önemli tekniklerden biridir. Bu işlem, granül veya toz halindeki hammaddelerin ekstrüderin ısıtılmış kovan bölümüne yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında düzgün şekil ve yoğunluğa sahip bir ürün eldesi amacıyla beslenmesi olarak tamamlanır [184, 185]. Bu işleme göre granül ya da toz halindeki hammaddeler ekstrüderin besleme hunisine beslenir. Bu hammaddeler kovan içerisinde eritilir ve vida hareketleriyle taşınarak istenilen ürün şeklini üretmek için kalıptan geçirilir [186]. Ekstrüzyon tekniği, polimer kompozit malzemelerin yüksek oranda ve homojen yapıda olacak şekilde hazırlanmasını sağlar. Ayrıca polimerlerin yüksek viskozite ve düşük ısı iletkenliklerine rağmen ısı transferinin en uygun şekilde gerçekleşmesini sağlayarak polimer kompozit ürünün iç ve dış kısım sıcaklığını dengeler [187].

İşlemin karıştırma evresinde yüksek ekstrüzyon basıncının etkisiyle katkı maddelerinin polimer içerisinde kümelenmesini engelleyerek bu katkı maddelerinin dağılım verimliliğini arttırır [188]. Bununla birlikte ekstrüzyon, kompozit malzemelere yüksek yüzey özellikleri ve dar tolerans ölçüleri kazandırır [189].

Bu çalışmada, inorganik alev geciktirici olarak perlit ABS polimer matrisine farklı oranlarda katkılandırılarak bir seri kompozit malzeme hazırlanmıştır. Hazırlanan 2. seri kompozitlerde ise; sinerjistik alev geciktirici özelliğinden yararlanılması hedeflenen çinko borat, ağırlıkça oranları sabit tutulan ABS ve perlit ile birlikte kullanılmıştır. Bu şekilde, çinko borat içeren ve içermeyen olmak üzere, ağırlıkça perlit, çinko borat ve ABS oranları değişen üç farklı seri halinde kompozit numune hazırlanmıştır. Bu kompozit numunelerin bileşimleri Tablo 6.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Tüm numuneler için ABS matrisi sabit miktarda tutulup, diğer bileşenler ABS miktarına göre hesaplanan ağırlıkça % oranlarda alınmıştır.

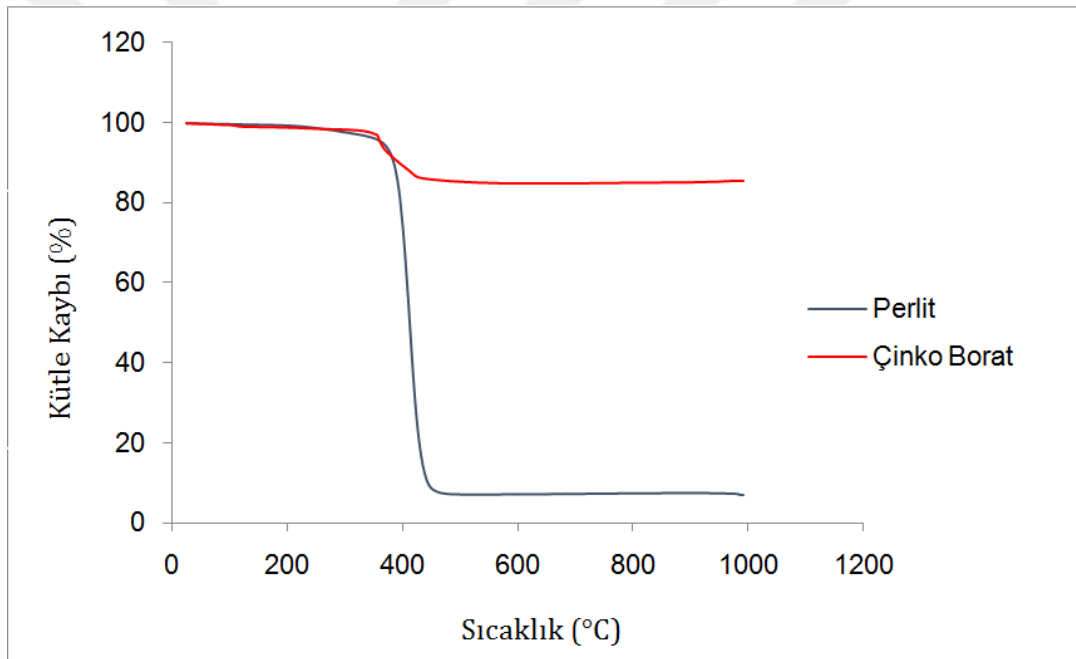
Tablo 6.1 Numunelerin kimyasal bileşimi

Numune Kodu	ABS (g)	MA-g-ABS (g)	Perlit (g)	Çinko Borat (g)
Saf ABS	100	-	-	-
I	100	2	30	-
II	100	2	20	-
III	100	2	10	-
IV	100	2	5	-
P2Ç1	100	2	20	1
P2Ç3	100	2	20	3
P2Ç5	100	2	20	5
P2Ç7	100	2	20	7
P2Ç10	100	2	20	10
P3Ç1	100	2	10	1
P3Ç3	100	2	10	3
P3Ç5	100	2	10	5
P3Ç7	100	2	10	7
P3Ç10	100	2	10	10

Ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanan kompozit numunelerin yanmazlık, termal, morfolojik ve mekanik özellikleri üzerine perlit ve çinko borat varlığının ve miktarlarının etkileri incelenmiştir.

6.1 TGA

Farklı perlit ve çinko borat içeriklerine sahip üç farklı seri halinde hazırlanan kompozit numuneler ile azot atmosferi altında, 25-800°C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dk. ısıtma hızında TGA analizi gerçekleştirilmiştir. TGA ile saf ABS, perlit, çinko borat ve kompozit numunelerin % kalıntı kütle miktarları, kütle kaybına uğradıkları ilk sıcaklık (T_{onset}), kütle kaybının %5'ini kaybettiği sıcaklık ($T_{5\%}$), kütle kaybının %10'unu kaybettiği sıcaklık ($T_{10\%}$), kütle kaybının %50'ini kaybettiği sıcaklık ($T_{50\%}$), kütle kaybına uğradığı son sıcaklık (T_{endset}) ve kütle kaybına uğradığı en yüksek sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla perlit etkisi ve çinko borat etkisi araştırılacak şekilde elde edilip değerlendirilmiştir. Kullanılan alev geciktirici katkı malzemeleri olan perlit ve çinko boratın TGA eğrileri Şekil 6.1'de, TGA verileri ise Tablo 6.2'de gösterilmiştir.



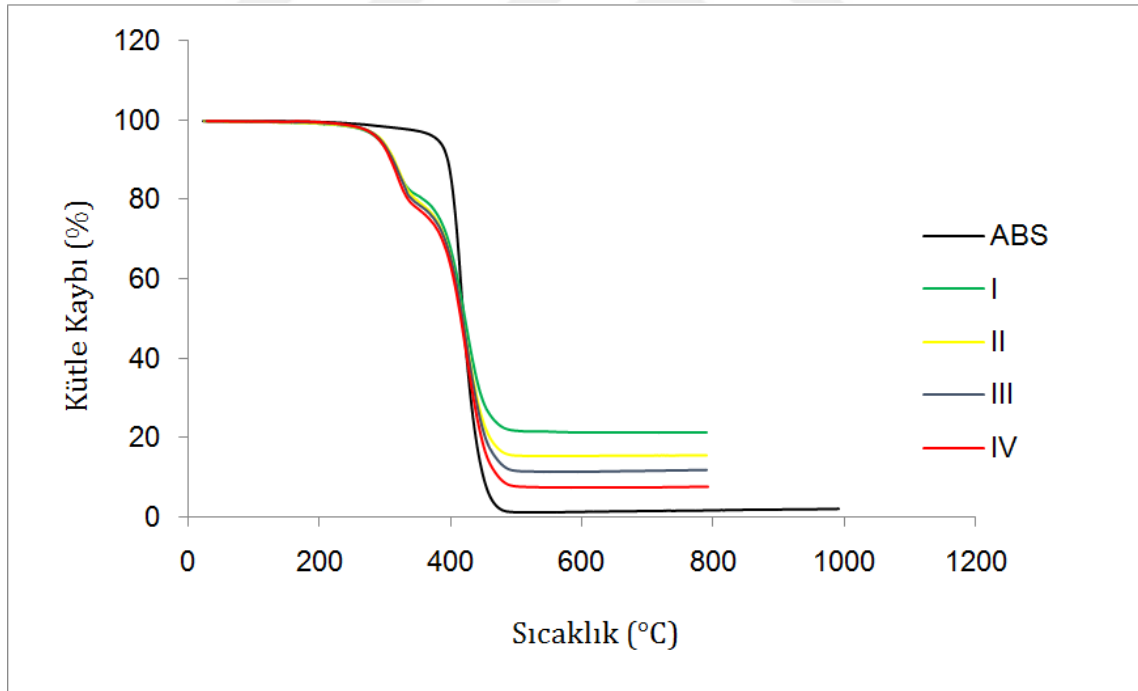
Şekil 6.1 Alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA eğrileri

Tablo 6.2 Alev geciktirici katkı malzemelerinin TGA eğrileri

Numune Kodu	T _{onset} (°C)	T _{%5} (°C)	T _{%10} (°C)	T _{%50} (°C)	T _{1max} (°C)	T _{2max} (°C)	T _{3max} (°C)	T _{endset} (°C)	Kalıntı kütle miktarı (%)
Perlit	206	366	385	412	415	-	-	466	7
Çinko Borat	100	363	395	-	114	362	417	488	85

6.1.1 Perlit Etkisi

Şekil 6.2’de birinci seri olarak hazırlanan saf ABS, perlit ve perlit katkılı kompozit numunelerin TGA eğrileri verilmiştir. Tablo 6.3’te ise; kütle kaybı sıcaklıkları, kalıntı kütle miktarları ve hızlı kütle kaybına uğradıkları sıcaklıklar yer almaktadır.

**Şekil 6.2** Farklı oranlarda perlit katkılı kompozitlerin TGA eğrileri

Şekil 6.2’deki TGA eğrilerine ve Tablo 6.3’teki TGA verilerine göre, saf ABS numunenin T_{onset} sıcaklığı 228°C olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte saf ABS numune, 370-460°C aralığındaki termal kararsızlığından dolayı bu sıcaklık

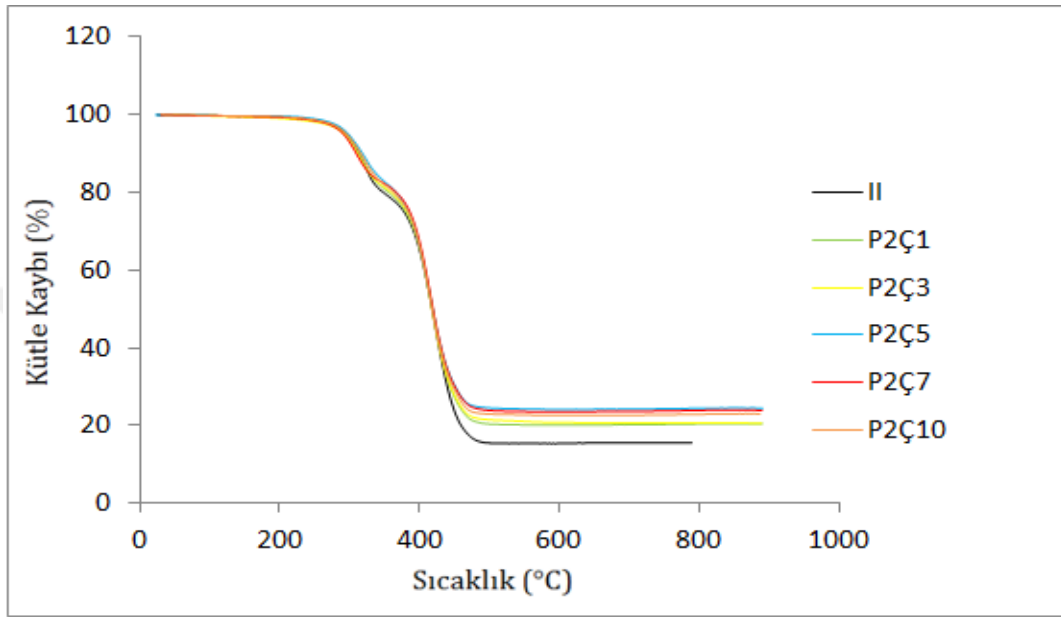
aralığında hızlı bir kütle kaybına uğramış ve T_{endset} sıcaklığı olan 479 °C'den itibaren ise daha fazla kütle kaybına maruz kalmayarak %2'lik bir kalıntı bırakmıştır. Perlitin ise, T_{onset} sıcaklığı 206 °C olarak ölçülmüştür (Tablo 6.2). Sıcaklığın 25-355°C olduğu aralıkta yüzeyinde bulunan suyun giderilmesiyle kütlelerinin %4'ünü, 355-440 °C sıcaklık aralığında ise hidroksil gruplarının giderilmesiyle büyük çoğunluğunu kaybetmiştir [190]. T_{endset} sıcaklığı olan 466 °C'den itibaren %7'lik bir kütle kalıntısı bırakmıştır. Saf ABS numunenin farklı oranlarda perlit ile katkılandırılması ile elde edilen I, II, III ve IV kodlu numunelerde, içerdikleri perlit miktarlarına bağlı olarak farklı kütle kaybına uğrama sıcaklıkları ve kalıntı kütle miktarı değerleri gözlemlenmiştir. Buna göre, perlit oranının artışı ile birlikte kompozit numunelerde kütle kalıntı miktarının doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu durum, perlit mineralinin kompozit numunelerde ABS matris-perlit etkileşimleri ile birlikte koruyucu kömür formunun termal kararlılığı arttırması ile açıklanır [156]. Öte yandan perlit ilavesinin artışıyla kompozit numunelerin T_{onset} değerleri tahmin edilenin aksine azalış göstermiş, T_{endset} değerleri ise belirgin bir artış göstermiştir. Perlit oranındaki farklılığa bağlı olarak; bu artışın 479 °C'den 492 °C'ye kadar çıktığı görülmüştür. Bununla birlikte, perlit varlığının ABS'nin maksimum bozunma sıcaklığını belirgin bir şekilde arttırdığı saptanmıştır. Kompozit içerisindeki perlit oranının değişimine göre bu artışın 5-7 °C'lik bir artış olduğu belirlenmiştir.

Tablo 6.3 Farklı oranlarda perlit katkılı kompozitlerin TGA verileri

Numune Kodu	T_{onset} (°C)	$T_{\%5}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	$T_{1\text{max}}$ (°C)	$T_{2\text{max}}$ (°C)	T_{endset} (°C)	Kalıntı kütle miktarı (%)
Saf ABS	228	382	396	420	-	418	479	2
I	180	293	313	423	317	425	490	22
II	174	296	314	418	325	423	485	16
III	204	294	312	418	329	424	488	12
IV	215	293	310	416	321	424	492	8

6.1.2 Çinko Borat Etkisi

İkinci seri olarak hazırlanan ağırlıkça %20 oranında sabit perlit miktarı içeren ve farklı oranlardaki çinko borat katkı ve katkısız kompozitlerin TGA eğrileri Şekil 6.3'te ve TGA eğrilerinden elde edilen veriler ise Tablo 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.3 %20 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkıli kompozitlerin TGA eğrileri

Sinerjistik katkı maddesi çinko borat, TGA işlemi ile iki aşamada parçalanarak bünyesindeki su moleküllerini uzaklaştırmış ve ilk aşamada kütlelerinin %3'ünü, ikinci aşamada ise %12'sini olacak şekilde toplamda %15'ini kaybetmiştir (Şekil 6.1). %12'lik kütle kaybı 350°C'den itibaren dehidrasyon mekanizması ile gerçekleşmiştir. Bu dehidrasyon mekanizması ilk olarak $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ bileşiminin su kaybetmesi ile birlikte B-OH gruplarının yoğunlaşmasıyla ve daha sonra $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ bileşiminin endotermik olarak parçalanarak ve kristallenerek su içeriğine sahip olmayan $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ve $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ürünleri meydana getirmesiyle gerçekleşmiştir [191].

%20 perlit içeren kompozit numunelere çinko boratın ilave edilmesiyle kalıntı kütle miktarları az da olsa bir artış göstermiş fakat bu artış, artan çinko borat oranı ile doğru orantılı olacak şekilde gerçekleşmemiştir. Çinko boratın %1'den kademeli

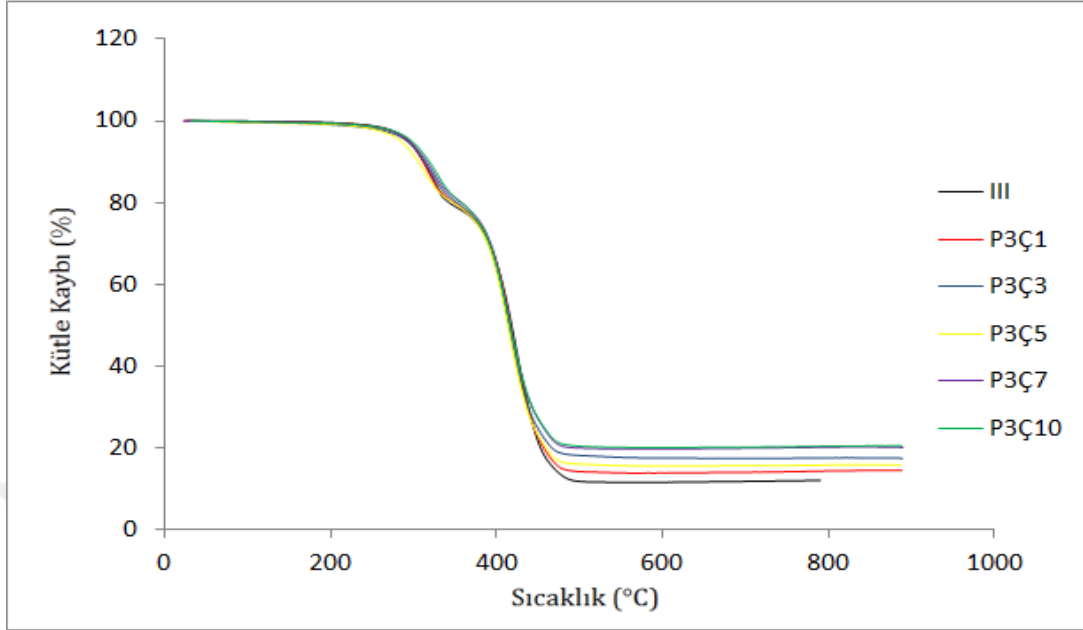
olarak arttırılması bu değerleri çok düşük mertebede iyileştirmiştir. Buna göre; çinko boratın, kompozit numunelerde kömür formu oluşumunu teşvik ettiği söylenilebilir. T_{onset} değerleri ise artan çinko borat miktarı ile kayda değer bir artış göstermiştir. %5'lik ilave ile elde edilen P2Ç5 kodlu kompozit numunede ise 57 °C'lik fark ile en yüksek değere ulaşmıştır. Buna rağmen, çinko borat katkısının kompozit numunenin maksimum bozunma sıcaklığı üzerinde belirgin bir iyileştirmeye sebep olmadığı söylenebilir.

Tablo 6.4 %20 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkılı kompozitlerin TGA verileri

Numune Kodu	T_{onset} (°C)	$T_{\%5}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	T_{1max} (°C)	T_{2max} (°C)	T_{endset} (°C)	Kalıntı kütle miktarı (%)
II	174	296	314	418	325	423	485	16
P2Ç1	183	294	314	419	322	420	483	21
P2Ç3	180	292	311	418	317	417	480	22
P2Ç5	231	299	319	419	325	414	478	25
P2Ç7	209	292	310	419	311	417	484	24
P2Ç10	220	296	316	418	322	415	482	23

Üçüncü seri halinde hazırlanan %10 perlit ve çinko borat katkılı kompozitlerin TGA eğrileri ise Şekil 6.4 ve bu eğrilerin gösterdiği veriler Tablo 6.5'te gösterilmiştir. Beklenildiği üzere; çinko borat miktarının artmasıyla birlikte kalıntı kütle miktarının arttığı görülmektedir. %10 perlit oranındaki kompozit numunelere %1'den %5'e kadar olan ilavelerde T_{onset} değerinin düşüş gösterdiği görülmüş ve %7'den itibaren %10'luk ilaveye kadar ise bu değer arttığı saptanmıştır. T_{endset} değerleri ise ikinci serideki sonuçlarla benze davranış göstermiş ve çinko boratın %5 oranında olduğu numunede maksimum değerine ulaşmıştır. Diğer taraftan kompozit numunelerin maksimum bozunma sıcaklıkları çinko borat varlığı ile bir

miktar düşmüş, ancak bu düşüşün belirgin olmamakla birlikte çinko borat oranındaki çeşitliliğe bağlı olarak değişken olduğu görülmüştür.



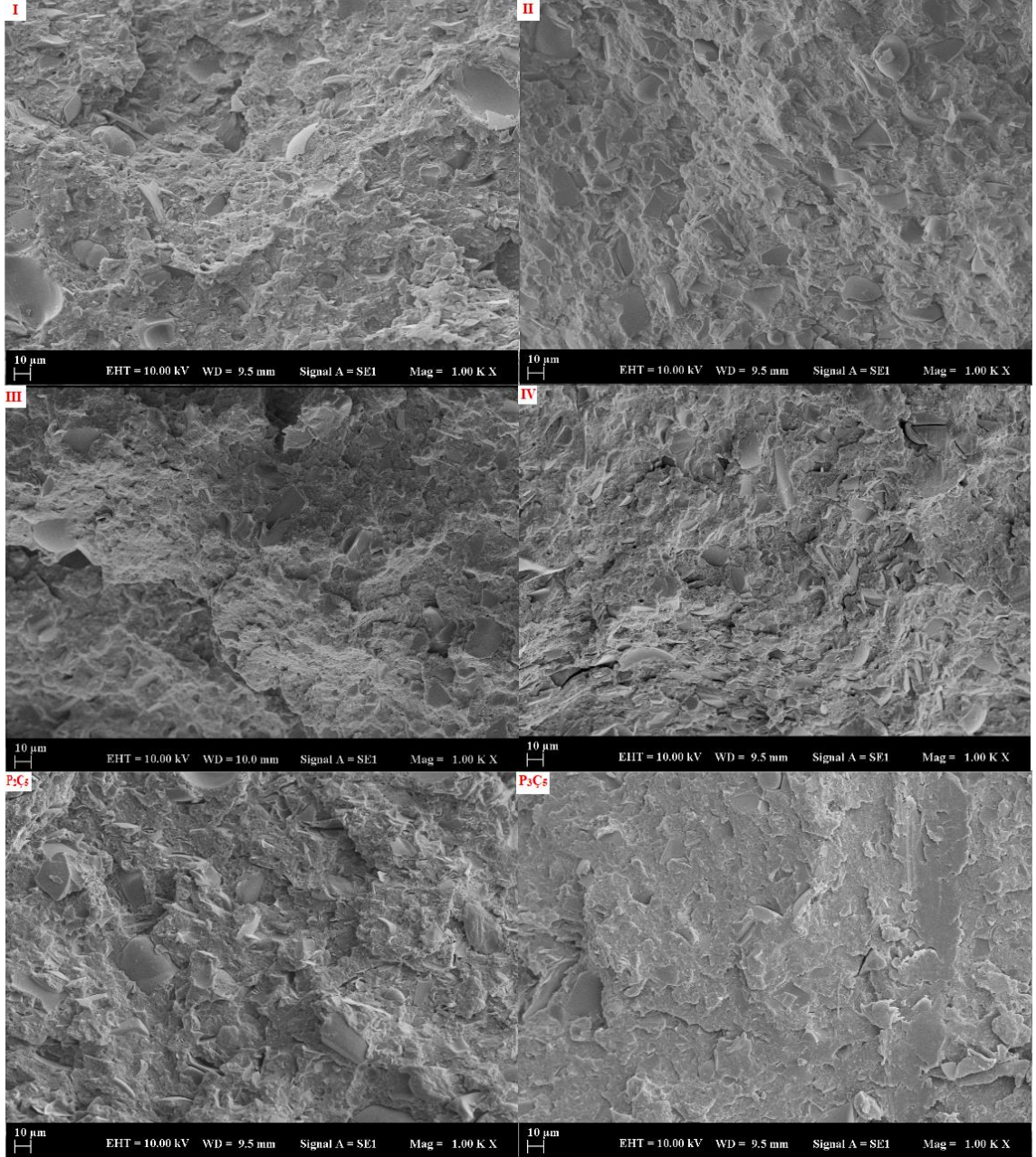
Şekil 6.4 %10 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkıli kompozitlerin TGA eğrileri

Tablo 6.5 %10 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkıli kompozitlerin TGA verileri

Numune Kodu	T _{onset} (°C)	T _{%5} (°C)	T _{%10} (°C)	T _{%50} (°C)	T _{1max} (°C)	T _{2max} (°C)	T _{endset} (°C)	Kalıntı kütle miktarı (%)
III	204	294	312	418	329	424	488	12
P3Ç1	186	294	312	417	327	420	491	14
P3Ç3	170	293	313	415	317	417	495	18
P3Ç5	168	285	306	414	325	414	498	16
P3Ç7	210	296	316	417	311	417	485	20
P3Ç10	216	298	319	417	322	415	496	20.5

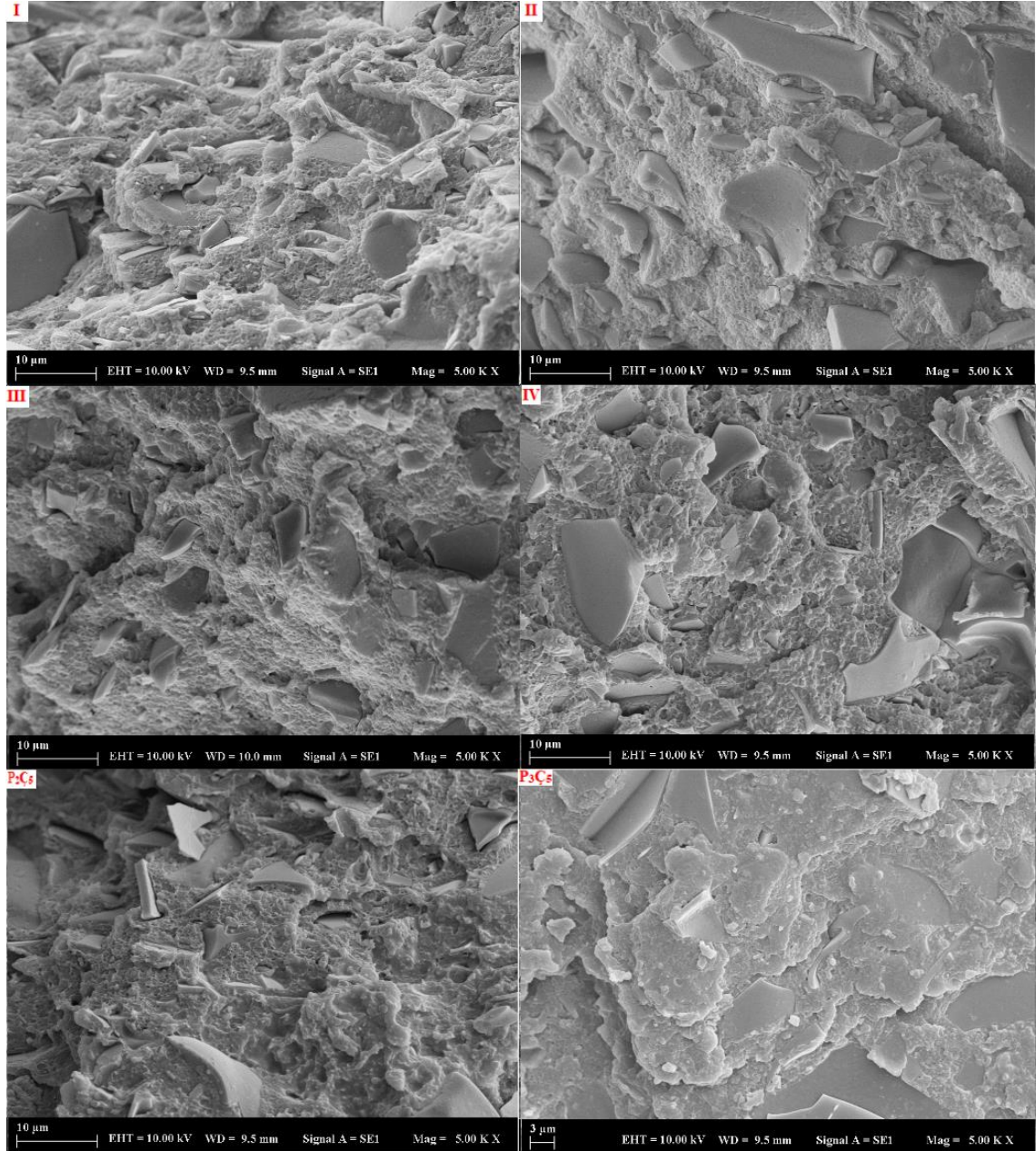
6.2 SEM Analizi

Farklı oranlara sahip üç seri halinde hazırlanan alev geciktirici katkılı kompozit numunelerin kırılma yüzeyinden 1000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.5'te gösterilmiştir. I, II, III ve IV kodlu kompozit numuneler göz önüne alındığında kompozitlerdeki perlit miktarının artması ile tane boyut dağılımının homojenliğinin gittikçe azaldığı görülmüştür. Özellikle %30 perlit katkılı I kodlu kompozit numunede perlit fazı, ABS matris üzerinde aglomerasyon meydana getirmiş ve bu durum boşlukların oluşumuna ve devamında çekme dayanım değerlerinin azalmasına sebep olmuştur [155]. II kodlu kompozit numuneden itibaren IV kodlu kompozit numuneye doğru perlit oranının azalışı ile birlikte ise daha homojen bir dağılım gözlenmiştir. Alghadi ve ark. [16] tarafından ABS-perlit kompozitlerinin morfolojik olarak incelendiği çalışmada da bu sonuçlarla örtüşen değerlendirmeler yapılmıştır. %20 ve %10 perlit içeren kompozitlere %5 çinko borat katkılandırılması sonucu P2Ç5 kodlu numune ile II kodlu numune kıyaslandığında, yüksek perlit oranında çok az miktardaki çinko boratın, perlitin aglomerasyonunu arttırdığı ve morfolojiyi çok fazla değiştirdiği gözlemlenmiştir. P3Ç5 kodlu numunede ise perlit oranı daha düşük olduğundan çinko borat eklenmesi çok fazla aglomerasyona sebep olmamış ve morfoloji üzerinde çok fazla değişiklik yaratmamıştır.



Şekil 6.5 Kompozit numunelerin 1000x büyütmedeki SEM görüntüleri

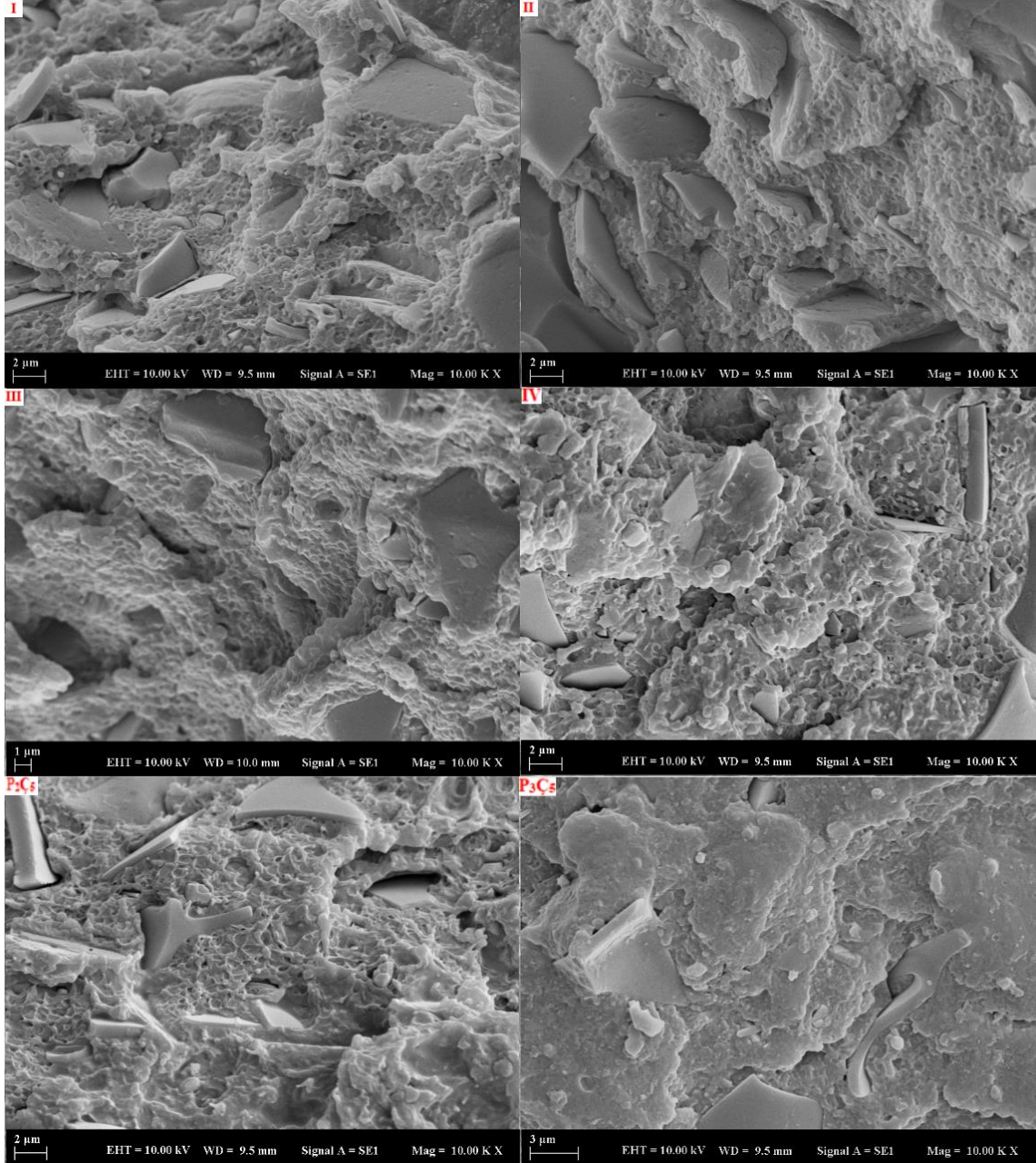
Morfolojik özelliklerin incelenmesi açısından aynı kompozit numuneler, Şekil 6.6’da verildiği gibi 5000x büyütme ile incelenmiştir. 5000x büyütmeden itibaren alev geciktirici katkı olarak yalnızca perlitin kullanıldığı I, II, III, IV kodlu kompozit numunelerde perlit fazları yaprak yığınları şeklinde görülmüştür. Çinko borat ilavesi ile ise bu yaprak şeklindeki perlit fazlarının matris içerisindeki etkileşimi artış göstermiştir. Çinko borat katkısının kompozit içerisindeki varlığı perlit fazının, ABS matris içerisine gömülmesini sağlamıştır.



Şekil 6.6 Kompozit numunelerin 5000x büyütmedeki SEM görüntüleri

ABS matris, perlit ve çinko borat katkılarının birbirleri ile olan etkileşimleri ve morfolojileri 10000x büyütme SEM görüntüleri ile detaylandırılmıştır. Bu görüntüler Şekil 6.7’de verilmiştir. Perlit oranları sırasıyla %30 ve %20 olan I ve II kodlu kompozit numunelerde perlit fazının boyut dağılımlarının yaklaşık aynı olduğu görülmüştür. Perlit katkı miktarının %5 olduğu IV kodlu kompozit numunede bu boyutun yaklaşık 1.5 µm’ye kadar azaldığı gözlemlenmiştir. %5’lik çinko borat ilavesi özellikle P2Ç5 numunesinde perlitin yapıda daha homojen olarak

dağılmasına yardımcı olmuştur. Çinko borat, perlit oranının %10 olduğu P3Ç5 numunesinde ise faz çizgilerinin belirgin biçimde ortaya çıkmasını sağlamıştır (matris-arayüzey etkileşimleri).



Şekil 6.7 Kompozit numunelerin 10000x büyütmedeki SEM görüntüleri

6.3 Mekanik Test

Farklı oranlara sahip olacak şekilde üç seri halinde hazırlanan polimer kompozit numunelere ASTM D638 standardına göre çekme testleri uygulanmıştır. Her bir

seriden elde edilen maksimum çekme dayanımı, elastisite modülü ve kopma uzaması değerleri; test uygulanan her bir örnek için 3 numunenin ortalama değerleri alınarak elde edilmiştir. Maksimum çekme dayanımı, elastisite modülü ve kopma uzaması değerleri; ABS'ye perlit katılıp çinko borat içeriğinin olmadığı numunelerde perlit etkisi ve ABS ile perlit oranının sabit tutulup çinko borat oranının arttırıldığı numunelerde ise çinko borat etkisi olacak şekilde değerlendirilmiştir.

6.3.1 Perlit Etkisi

Saf ABS ve farklı oranlarda perlit katkılı ABS kompozit numunelerin elastisite modülü, maksimum çekme dayanımı ve yüzde kopma uzaması değerleri Tablo 6.6'da verilmiştir. Tablo 6.6'ya göre saf ABS'ye ilave edilen perlit miktarına bağlı olarak kompozit numunelerin mekanik özelliklerinde belirgin bir değişim meydana gelmiştir. Elastisite modülü, perlit ilavesiyle beraber yükselmiş ve en yüksek değer %30 perlit miktarına sahip numunede gözlemlenmiştir. Kopma uzaması değeri genel olarak artan perlit miktarı ile birlikte saf ABS matrisine göre düşüş sergilemiştir. Bu değer %30 perlit içerikli kompozit numunede en düşük seviyede gözlemlenmiş, %10 ve %20 perlit içeren kompozit numuneler arasında ise ciddi oranda değişim göstermemiştir. Çekme dayanımındaki artış ise; perlit ilavesiyle azalmış, bu azalmanın yaklaşık %20 oranına kadar çıktığı, ancak perlit oranı değişiminin bu azalış üzerinde belirgin bir fark yaratmadığı gözlemlenmiştir.

Tablo 6.6 Farklı oranlarda perlit katkılı kompozitlerin çekme testi sonuçları

Numune Kodu	Elastisite Modülü (GPa)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
I	2.56	28.781	1.75
II	2.25	29.417	2.30
III	2.02	29.033	2.00
IV	1.89	31.340	2.58
Saf ABS	1.87	36.228	2.61

6.3.2 Çinko Borat Etkisi

%20 perlit katkılı ABS matrisli kompozit numunelere çinko borat ilavesinin, mekanik özelliklere olan etkisi Tablo 6.7’de gösterilmiştir. Tablo 6.7’ye göre; ağırlıkça %1’lik çinko borat ilavesi, elastisite modülünde artış meydana getirmiştir. En yüksek elastisite modül değeri 2.43 GPa de bu kompozit numunede gözlemlenmiştir. Çinko borat miktarının sırası ile %3, %5, %7 ve %10 oranına yükseltilmesi ise elastisite modül değerlerinde önemli ölçüde değişikliğe sebep olmamıştır. Özellikle P2Ç5, P2Ç7 ve P2Ç10 kodlu numunelerin elastisite modül değerleri artan çinko borat miktarı ile sabit kalmıştır. Kopma uzaması değerleri ise genel olarak artan çinko borat miktarı ile değişkenlik göstermiştir. Kopma uzamasındaki en keskin düşüşü P2Ç7 kodlu kompozit numune sergilemiştir. ABS matrisinde çinko borat miktarının arttırılması, kompozit numunelerin sertliğinin artmasına yol açmış ve bu durum süneklik ve uzama değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. Ayrıca artan çinko borat, kompozit matrise etki edecek kadar gerilme değerlerinin iyileşmesini sağlayamamış ve bu yüzden çekme dayanımı değerlerinde azalma gözlemlenmiştir [192].

Tablo 6.7 %20 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkıli kompozitlerin çekme testi sonuçları

Numune Kodu	Elastisite Modülü (GPa)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
II	2.25	29.417	2.30
P2Ç1	2.43	24.584	2.08
P2Ç3	2.28	23.533	2.33
P2Ç5	2.38	24.096	2.33
P2Ç7	2.38	22.440	1.75
P2Ç10	2.38	24.160	2.16

%10 perlit katkıli ABS matrisli kompozit numunelere çinko borat ilavesinin, mekanik özelliklere olan etkisi Tablo 6.8’de gösterilmiştir. Tablo 6.8’deki verilere dayanarak kompozit numunelerdeki çinko borat oranının artışı, elastisite modül değerlerinin az da olsa yükselmesini sağlamış ancak kopma uzaması değerlerinde ise ciddi bir değişime sebep olmamıştır. Numunelerin çekme dayanımı değerleri ise çinko borat ilavesi ile azalmış, çinko borat miktarındaki değişime bağlı olarak bu değerlerdeki azalmanın farklılık gösterdiği saptanmıştır.

Tablo 6.8 %10 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkılı kompozitlerin çekme testi sonuçları

Numune	Elastisite Modülü (GPa)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
III	2.02	29.033	2.00
P3Ç1	Ölçülemedi	10.450	1.00
P3Ç3	2.18	25.685	2.00
P3Ç5	2.22	26.515	2.50
P3Ç7	2.25	28.681	2.50
P3Ç10	2.13	27.362	2.30

6.4 LOI Testi

Üç farklı seri halinde hazırlanan kompozit numunelere LOI testleri ASTM D2863 standartlarına göre uygulanmıştır. Perlit etkisinin LOI değerleri üzerine etkisi ABS oranları sabit tutulup perlit miktarları arttırılarak, çinko borat etkisinin LOI değerleri üzerine etkisi ise ABS ve perlit oranları sabit tutulup çinko borat miktarı arttırılarak incelenmiştir.

LOI testi, yanma işleminin devamı için gereken oksijen-azot karışımındaki minimum oksijen içeriğini belirleme prensibine dayanır. Zayıf yanmazlık özelliklerine sahip malzemelerin LOI değerleri (≤ 28) düşük, yüksek yanmazlık özelliklerine sahip olan malzemelerin LOI değerleri (≥ 28) yüksektir [15].

6.4.1 Perlit Etkisi

Saf ABS ve perlit katkılı kompozit numunelerin LOI değerleri Tablo 6.9'da gösterilmiştir. Tablo 6.9'da gösterildiği gibi perlit LOI değerleri üzerinde olumlu bir etki yaratmıştır. Saf ABS'nin LOI değeri 26.5 olarak belirlenmiştir. Bu değer, literatür verilerine göre ise yaklaşık 19 olarak saptanmıştır [193]. Saf ABS'ye ilave edilen %5

oranındaki perlit, kompozit numuneye 28.5 olacak şekilde en yüksek LOI değerini kazandırmış, %10 ve %20'lik ilaveler ise LOI değerlerini %5 oranındaki kadar arttırmasa da perlit katkısının %30 olması yine LOI değerinin 28.3'e yükselmesini sağlamıştır. Perlitin bu etkisi mineral içerikli alev geciktiricilerin yanma işlemi için gerekli olan ortam sıcaklığının emilimini sağlayarak, bu sıcaklığı düşürmesi ve yanmayı geciktirmesi ile açıklanır [15].

Tablo 6.9 Farklı oranlardaki perlit katkısının LOI değerlerine olan etkisi

Numune Kodu	LOI (%)
I	28.3
II	27.5
III	27.8
IV	28.5
Saf ABS	26.5

6.4.2 Çinko Borat Etkisi

%20 perlit içeren kompozit numunelere çinko borat ilavesi ile ortaya çıkan LOI değerleri Tablo 6.10'da gösterilmiştir. Tablo 6.10'a göre II kodlu kompozit numunenin LOI değeri 27.5 olarak ölçülmüştür. %1'lik çinko borat içeriğine sahip P2Ç1 kodlu kompozit numunede LOI değeri az oranda düşüş göstermiş ve %3'lük çinko borat içeriğine sahip P2Ç3 kodlu kompozit numunede LOI değeri tekrar artarak 28'e ulaşmıştır. %5 ve %7 çinko borat oranlarına sahip P2Ç5 ve P2Ç7 kodlu kompozit numunelerde ise LOI değerleri sırasıyla 27.4 ve 27.3 olarak gözlemlenmiştir. %10 çinko borat içeren P2Ç10 kodlu kompozit numune ise P2Ç3 kodlu kompozit numune ile aynı olan 28 LOI değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre, %20 perlit katkılı kompozit numunelerde çinko boratın varlığı ve miktarının LOI değerleri üzerinde belirgin bir etki yaratmadığı söylenebilir. ABS kompozitler

içerisindeki alev geciktirici katkı miktarlarının LOI değerleri açısından bir sınır değeri olduğu görülmüştür [194].

Tablo 6.10 Farklı oranlarda çinko borat katkısının ikinci seri kompozit LOI değerlerine olan etkisi

Numune Kodu	LOI (%)
II	27.5
P2Ç1	27.0
P2Ç3	28.0
P2Ç5	27.4
P2Ç7	27.3
P2Ç10	28.0

Tablo 6.11’de %10 oranında perlit içeren kompozit numunelerin farklı çinko borat miktarlarının LOI değerleri üzerine etkisi verilmiştir. Tablo 6.11’de III kodlu kompozit numunenin LOI değeri 27.8 olarak belirlenmiş, %1’lik çinko borat ilavesi ile elde edilen P3Ç1 kodlu kompozit numunenin LOI değeri 28.5’e yükselmiştir. Daha fazla çinko borat katkısının da miktardaki artış ile doğru orantılı olarak LOI değerlerini giderek görülmüştür.

Çinko borat kompozit numunelerde yanma ile beraber oluşan karbon formunun kararlılığını arttıran çinko ve bor içeren bir oksit oluşturmak üzere parçalanır. Bu oksit, yanıcı özelliğe sahip uçucu gazların ve yanmayı sağlayan ısının salımını sağlayarak alev geciktiricilik özelliklerini artırır [182]. LOI değerlerinin önce artış, sonra azalış sergilemesinin sebebi az miktarlarda ilave edilen çinko boratın yapıda ayrışmasıdır. Daha fazla çinko borat ilavesi ise perlitin kömür formu oluşturmasına engel olarak LOI değerinin düşmesine neden olmuştur [195].

Tablo 6.11 Farklı oranlarda çinko borat katkısının üçüncü seri kompozit LOI değerlerine olan etkisi

Numune Kodu	LOI (%)
III	27.8
P3Ç1	28.5
P3Ç3	27.5
P3Ç5	26
P3Ç7	25.8
P3Ç10	25.1

6.5 UL-94 Dikey Yanma Testi

Üç farklı seri halinde hazırlanan polimer kompozit numunelere ASTM D3801 standardı kapsamında UL-94 dikey yanma testi uygulanmıştır. Numunelerin tabi tutulduğu ilk alev uygulamasından sonraki sönme süresi olan t_1 , ikinci alev uygulamasından sonraki sönme süresi olan t_2 ve ortalama parlama süresi olan t_3 değerleri kaydedilmiş ve kompozit numuneler bu değerler yardımıyla derecelendirilmiştir.

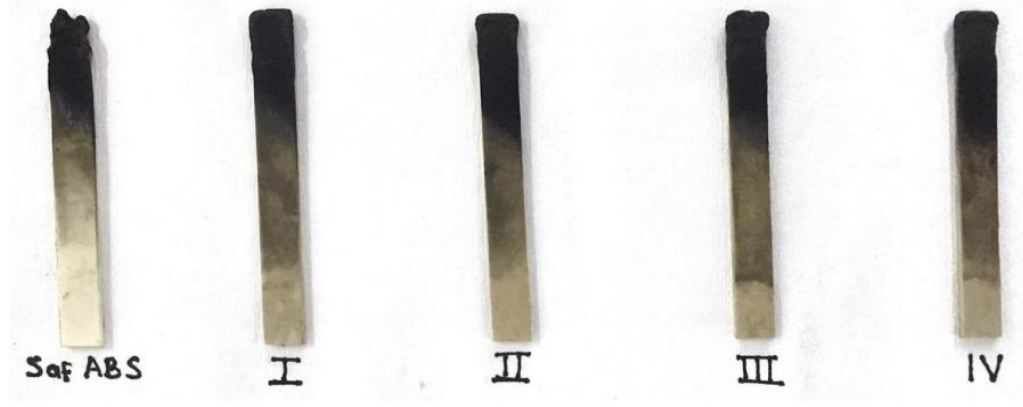
6.5.1 Perlit Etkisi

Saf ABS ve perlit katkılı kompozit numunelerin t_1 , t_2 ve t_3 değerleri ile birlikte pamuk alevi ve derece özellikleri Tablo 6.12’de gösterilmiştir. Tablo 6.12’deki sonuçlara göre kompozit numunelerin hepsi V1 derecesi sergilemiştir ve test sonucu numuneler herhangi bir pamuk alevine sebep olmamıştır. Kompozitteki perlit miktarının artması, numunelerin t_1 ve t_2 değerlerini önemli derecede etkilememekle birlikte; bu değerlerin düşüşü %10’luk perlit oranı ile sağlamıştır. Bununla birlikte; t_3 değeri ise perlit oranları sırasıyla %5’ten %20’ye kadar çıkartıldığında azalış göstermiştir.

Tablo 6.12 Farklı oranlarda perlit katkısının UL-94 dikey yanma üzerindeki etkisi

Numune Kodu	UL-94 Dikey Yanma Testi (20 mm)			
	t_1/t_2 (s)	t_3 (s)	Pamuk Alevi	Derece
I	8.72/13.74	1.46	Yok	V1
II	7.14/14.67	0.90	Yok	V1
III	6.69/10.12	0.82	Yok	V1
IV	8.23/15.97	0.93	Yok	V1
Saf ABS	6.32/12.80	1.33	Yok	V1

Perlit, yanma işlemi sırasında kompozit numunelerde ısı üretim ve oksijen iletim hızının azalmasını sağlamıştır. Oksijen iletim hızının azalması, perlitin kompozit yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturması ile açıklanabilir. Oluşan koruyucu tabaka, kompozitin alev geciktiricilik özelliklerinin artmasına yol açmıştır [18].



Şekil 6.8 UL-94 dikey yanma testi sonrası birinci seri kompozit numunelerin görünümü

UL-94 dikey yanma testleri sonrası Şekil 6.8’de gösterilen kompozit numunelerden saf ABS numunede 4 cm’lik; I, II ve III kodlu kompozit numunelerde 4.5 cm’lik ve IV kodlu kompozit numunede ise 5 cm’lik bir yanma derinliği gözlemlenmiştir. Ayrıca saf ABS numunenin uç kısmında yaklaşık 0.4 cm’lik büzülme saptanırken; I, II, III ve IV kodlu kompozit numunelerde ise sırasıyla 0.2, 0.1, 0.2 ve 0.3’lük şişme gözlemlenmiştir. Tüm bunlara ek olarak I kodlu kompozit numunede yamulma; II, III ve IV kodlu kompozit numunelerin kesitlerinde daralma ve tüm kompozit numunelerde kabarcık oluşumu saptanmıştır. Şekil 6.8’den de görüldüğü üzere, perlit ilavesinin ABS matrisinin yanma sırasındaki şekilsel deformasyona karşı direncini arttırdığı söylenilebilir. Bu direncin perlit miktarının artması ile arttığı gözlemlenmiştir.

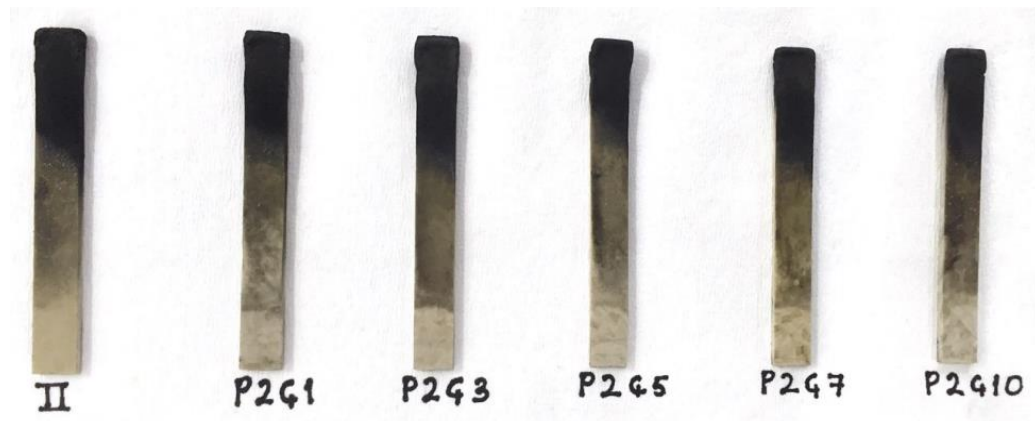
6.5.2 Çinko Borat Etkisi

Farklı oranlarda çinko borat içeren perlit katkılı ikinci seri kompozit numunelerin t_1 , t_2 ve t_3 değerleri ile birlikte pamuk alevi ve derece özellikleri Tablo 6.13’te gösterilmiştir. Tablo 6.13’te görüldüğü gibi kompozit numunelerin hiçbirinde pamuk alevi gözlemlenmemiş ve numuneler V1 derecesi sınıfında yer almıştır. Düşük çinko borat katkısı olan kompozit numunelerde t_1 değerinde belirgin değişiklikler saptanmamıştır. Bununla birlikte; %7’lik ve %10’luk çinko borat ilavesine çıkıldığında t_1 değerinin 4.20 s’ye kadar giderek düştüğü görülmüştür. Ayrıca t_2 değeri en düşük P2Ç10 kodlu numunede, en düşük ortalama parlama süresi olan t_3 değeri ise P2Ç5 kodlu numunede gözlemlenmiştir.

UL-94 dikey yanma testleri sonrası ikinci seri kompozit numunelerin (Şekil 6.9) yanma bölgeleri incelendiğinde, sadece perlit içeren II kodlu kompozit numunenin en yüksek değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Kompozit numunelerin çinko boratla katkılandırılması ile birlikte yanma bölgelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bütün kompozit numuneler alevle temas ettiği bölgelerden yaklaşık 0.2 cm genişliğinde bir şişme göstermiştir.

Tablo 6.13 %20 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkısının UL-94 dikey yanma üzerindeki etkisi

Numune Kodu	UL-94 Dikey Yanma Testi (20 mm)			
	t ₁ /t ₂ (s)	t ₃ (s)	Pamuk Alevi	Derece
II	7.14/14.67	0.90	Yok	V1
P2Ç1	7.33/16.55	1.70	Yok	V1
P2Ç3	8.04/17.82	1.30	Yok	V1
P2Ç5	8.23/15.59	0.18	Yok	V1
P2Ç7	4.98/16.89	1.03	Yok	V1
P2Ç10	4.20/11	1.22	Yok	V1



Şekil 6.9 UL-94 dikey yanma testi sonrası ikinci seri kompozit numunelerin görünümü

Tablo 6.14 incelendiğinde %10 oranında perlit katkılı kompozit numuneye çinko borat ilavesi yapıldığında; genel olarak t_1 değerlerinin artan çinko borat oranına bağlı olarak farklılıklar gösterdiği, doğrusal bir davranışın olmadığı saptanmıştır. Bu kompozitler arasından en düşük t_1 ve t_2 değerlerini %5'lik çinko borat katkısıyla P3Ç5 numunesi göstermiş ve bu numune V0 yanmazlık derecesi sergilemiştir. %5'in üzerindeki çinko borat ilaveleri ise t_1 ve t_2 değerlerinin yeniden yükselmesine sebep olmuştur.

Tablo 6.14 %10 perlit ve farklı oranlarda çinko borat katkısının UL-94 dikey yanma üzerindeki etkisi

Numune Kodu	UL-94 Dikey Yanma Testi (20 mm)			
	t_1/t_2 (s)	t_3 (s)	Pamuk Alevi	Derece
III	6.69/10.12	0.82	Yok	V1
P3Ç1	4.46/12.24	1.26	Yok	V1
P3Ç3	6.69/12.88	1.09	Yok	V1
P3Ç5	3.23/8.88	1.46	Yok	V0
P3Ç7	3.79/10.40	1.11	Yok	V1
P3Ç10	4.89/11.30	1.35	Yok	V1

UL-94 dikey yanma testleri sonucu üçüncü seri kompozit numunelerden en az yanma bölgesi P3Ç7 kodlu numunede görülmüştür. Ayrıca çinko borat miktarının artışına bağlı olarak kompozitlerdeki yanma bölgelerinin azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.10). Yanma bölgeleri ile bağlantılı olarak t_1 ve t_2 değerleri ve V0 yanmazlık derecesi, çinko boratın üçüncü seri kompozit numuneler arasında P3Ç5 ve P3Ç7 kodlu numunelerde en verimli olacak şekilde sinerjistik etkiyle alev geciktiricilik özelliğini sağladığı söylenebilir. Üçüncü seri kompozit numunelerin yanma sonrası görünüşleri Şekil 6.10'da gösterilmiştir.



Şekil 6.10 UL-94 dikey yanma testi sonrası üçüncü seri kompozit numunelerin görünümü

Yanma sırasında çinko boratın içeriğindeki su buharlaşır ve çinko borat yoğun fazda etki ederek kompozit numunelerde kömür formunun özelliklerini iyileştirir ve ABS'nin termal parçalanma süresini geciktirir. Bununla birlikte, yanma için gerekli olan ısı transferine ve oksijen iletimine engel olur. Bu durum çinko boratın perlit ile sinerjistik etki halinde görev alarak ABS'nin alev geciktiricilik özelliğini arttırdığını göstermektedir [196]. Ancak, çinko boratın bu etkisinin kompozit yapıdaki perlit miktarı ile doğrudan bağlantılı olduğu da söylenebilir. Örneğin; %5 oranında çinko borat içeren, farklı perlit oranlarındaki kompozit numunelerde (P2Ç5 ve P3Ç5) t_1 , t_2 ve t_3 değerlerinin önemli derecede birbirinden farklılık gösterdiği saptanmıştır. P2Ç5'te t_1 ve t_2 oranları artarken t_3 değerinde önemli derecede bir düşüş görülmüştür. Buna karşın; P3Ç5 örneğinin t_1 ve t_2 değerleri azalırken, t_3 değerinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada; mineral esaslı alev geciktirici bir malzeme olan perlit ile sinerjistik etki gösteren çinko borat ($2\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) çift vidalı ekstrüderde ergiyik harmanlama yöntemiyle ABS polimer matrise katkılандırılmış ve alev geciktirici katkıların oranları değiştirilerek üç farklı seri halinde kompozit numuneler hazırlanmıştır. Her bir seride değişken perlit ve çinko borat oranlarının kompozit numunelerin özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu incelemeler TGA, SEM, mekanik test, LOI ve UL-94 dikey yanma analizleri ile yapılmıştır. Yapılan analizlerden;

- TGA analizi ile birinci seri halinde hazırlanan kompozit numunelerin artan perlit oranına bağlı olarak bozunmadan kalan kalıntı kütle miktarlarında ciddi oranda artış, bozunma sıcaklıklarında ise kısmi bir artış görülmüştür. Çinko borat ilavesinin gerçekleştiği ikinci seri kompozit numunelerde ise çinko borat ile T_{endset} değerleri ve kalıntı kütle miktarlarında az da olsa iyileşme görülmüş fakat bu iyileşmeler çinko borat oranı ile doğrusal bir değişim göstermemiştir. İkinci seri numunelerden %20 perlit ve %5 çinko borat oranlarına sahip P2Ç5 kodlu numune beklenen ısı özellikleri sağlamıştır. Üçüncü seri kompozit numunelerde ise çinko borat miktarının artışı kalıntı kütle miktarlarının artışı sağlamıştır. Üçüncü seri kompozit numunelerde çinko boratın sinerjistik etki sağladığı belirlenmiştir.
- SEM analizine göre, ABS matris içerisindeki artan perlit miktarı homojen dağılımı olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum ABS ve perlit arasındaki etkileşimlerin zayıflamasına yol açmıştır. %10 perlit içeren kompozit numuneye %5'lik çinko borat katkısının ilavesi ise yüksek büyütme ölçeklerinde ABS-perlit uyumunun ve etkileşimlerinin güçlendiğini ortaya koymuştur. Uygulanan mekanik testler sonucu elde edilen çekme dayanım değerleri de bu sonuçları desteklemiştir.

- Mekanik test ile birinci seri kompozitlerde artan perlit miktarı ile birlikte elastisite modülü değerlerinde artış, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde ise azalış gözlemlenmiştir. İkinci ve üçüncü seri kompozitlerde çinko boratın ilavesi perlitin ABS matris üzerinde gösterdiği etkiye benzer bir etki yaratmıştır. Çinko borat elastisite modüllerinde kısmi artışa, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde de kısmi bir azalışa sebep olmuştur.
- LOI testi sonuçları, artan perlit oranının kompozit numunelerde LOI değerlerini arttırdığını göstermiştir. Sabit orandaki perlit miktarıyla birlikte artan çinko borat oranlarının da kısmen LOI değerlerini arttırdığı söylenebilir. En yüksek LOI değeri %10 perlit, %1 çinko borat katkılı P3Ç1 kodlu kompozit numune için 28.5 olarak ölçülmüştür.
- UL-94 dikey yanma testleri ise birinci seri kompozit numunelerde artan perlit miktarı; t₁, t₂ ve t₃ yanma ve parlama süresi değerlerinde önemli bir değişiklik meydana getirmemiştir ve tüm numuneler V1 derecesinde yanmıştır. Çinko boratın dahil olduğu ikinci ve üçüncü serilerde ise P2Ç5 ve P3Ç5 kodlu numuneler alev uygulamaları sonrası kendilerini kısa sürede söndürmüş ve kısa sürede parlama sergilemişlerdir. Özellikle P3Ç5 kodlu numune V0 derecesinde yanarak çinko boratın sinerjistik etki mekanizmasıyla alev geciktiricilik sağladığını kanıtlamıştır.

Sonuç olarak; yapılan TGA, SEM, mekanik test, LOI ve UL-94 dikey yanma testlerinden yola çıkarak ekstrüzyon yöntemi ile üretilen 100 g ABS, ABS'nin ağırlıkça %10'u perlit ve %5'i çinko borat olacak şekilde katkılı P3Ç5 kodlu kompozit numunenin otomotiv sektörü de dahil olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılabilme potansiyelinin olduğu söylenebilir. Bu kompozit numunenin diğer hazırlanan kompozit numuneler içerisinde arzu edilen morfolojik, ısı, mekanik ve yanmazlık özelliklerini bir arada bulundurarak daha üstün özellikler sergilediği görülmüştür.

- [1] C. Huang, X. Qian, and R. Yang, "Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2018. **132**: pp. 1-22.
- [2] S. YILDIRIM, and E. Çelik, "Alev Geçiktirici Huntit ve Hidromanyezit Nanopartikül Takviyeli Polimetrik Kompozit Kaplamalar," *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2014. **14**(3): pp. 387-393.
- [3] C. Cabello-Alvarado et al., "Melt-mixed thermoplastic nanocomposite containing carbon nanotubes and titanium dioxide for flame retardancy applications," in *Polymers*, 2019. **11**(7): pp. 1204.
- [4] V. Novozhilov et al., "Polymer combustion as a basis for hybrid propulsion: A comprehensive review and new numerical approaches," *Energies*, 2011. **4**(10): pp. 1779-1839.
- [5] S. Kim, "Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003. **41**(9): pp. 936-944.
- [6] S. V. Levchik and E.D. Weil, "New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams," *Polymer International*, 2008, **57**(3): pp. 431-448.
- [7] R. Vadori and V. Ryan, "Designing and Engineering a Sustainable Polymer Material by Blending Poly (lactic acid) and Acrylonitrile Butadiene Styrene," 2016.
- [8] D. Ghanbari and M. Salavati-Niasari, "The effect of CdS/organic nanostructure as additive on the thermal stability of ABS polymer," *High Temperature Materials and Processes*, 2012, **31**(2): pp. 133-138.
- [9] Y. Deng et al., "The effects of APP, APP/MMT nanocomposites on the thermal degradation of ABS resin," *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**(17).
- [10] J. Feng, C. Carpanese and A. Fina, "Thermal decomposition investigation of ABS containing Lewis-acid type metal salts," in *Polymer Degradation and Stability*, 2016, **129**: pp. 319-327.
- [11] N. Levintă, et al., "Halogen-free flame retardants for application in thermoplastics based on condensation polymers," *SN Applied Sciences*, 2019, **1**(5): pp. 422.
- [12] E. A. Coleman, "Plastics Additives," in *Applied Plastics Engineering Handbook*. 2017, Elsevier. pp. 489-500.
- [13] A. B. Morgan, P.A. Cusack, and C.A. Wilkie, "Other non-halogenated flame retardant chemistries and future flame retardant solutions," *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, 2014: pp. 347-403.

- [14] A. Innes and J. Innes, "Flame retardants, in Applied Plastics Engineering Handbook. 2011," Elsevier. pp. 469-485.
- [15] F. Özdemir, "Effect of Mineral Materials Content as Filler in Medium Density Fiberboard. BioResources," 2019, **14**(1): pp. 2277-2286.
- [16] A. M. Alghadi, S. Tirkes, and U. Tayfun, "Mechanical, thermo-mechanical and morphological characterization of ABS based composites loaded with perlite mineral. Materials Research Express, 2019.
- [17] H. Kaczmarek et al., "Piezo-electrets from polypropylene composites doped with mineral fillers," Pure and Applied Chemistry, 2019, **91**(6): pp. 967-982.
- [18] M. X. Ai et al., "Research on flame retarded of polyurethane rigid foam/expanded perlite thermal insulation composites," in Advanced Materials Research, 2012, Trans Tech Publ.
- [19] S. Bourbigot and S. Duquesne, "Fire retardant polymers: recent developments and opportunities," Journal of Materials Chemistry, 2007, **17**(22): pp. 2283-2300.
- [20] C.A Wilkie and A.B. Morgan, "Fire retardancy of polymeric materials," 2009: CRC press.
- [21] C. Formicola et al., "Synergistic effects of zinc borate and aluminium trihydroxide on flammability behaviour of aerospace epoxy system," Express Polymer Letters, 2009. **3**(6): pp. 376-384.
- [22] K. H. Pawlowski et al., "Flame retardancy mechanisms of bisphenol A bis (diphenyl phosphate) in combination with zinc borate in bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends," Thermochimica Acta, 2010, **498**(1-2): pp. 92-99.
- [23] L. A. Savas and M. Dogan, "Flame retardant effect of zinc borate in polyamide 6 containing aluminum hypophosphite," Polymer Degradation and Stability, 2019, **165**: pp. 101-109.
- [24] A. Rudin and P. Choi, The elements of polymer science and engineering. 2012: Academic press.
- [25] S. Fakirov, "Fundamentals of polymer science for engineers," 2017: Wiley Online Library.
- [26] L. W. McKeen "Introduction to Plastics and Polymers," in Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers, 2010, pp. 39-50.
- [27] A. Shrivastava, "Introduction to Plastics Engineering," 2018: William Andrew.
- [28] T.A Osswald and G. Menges, "Materials science of polymers for engineers," 2012: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- [29] T.A Osswald, Understanding polymer processing: processes and governing equations," 2017: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

- [30] K. Balani et al., "Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers," in *Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective*, First Edition, 2015, pp. 329-344.
- [31] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, "Typology of Polymers," in *Properties of Polymers*, 2009, pp. 7-47.
- [32] L. H. Sperling, "Introduction to physical polymer science," 2005: John Wiley & Sons.
- [33] A. Shrivastava, "Polymerization," in *Introduction to Plastics Engineering*, 2018, pp. 17-48.
- [34] M. Morton, "Introduction to Polymer Science," in *Rubber Technology*, 1999, pp. 1-19.
- [35] B. E. Obi, *Polymer Chemistry and Synthesis*, in *Polymeric Foams Structure Property Performance*, 2018, pp. 17-40.
- [36] P. Bajpai, "Polymer Chemistry," in *Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Paper and Board Making*, 2018, pp. 373-380.
- [37] F. W Harris, "Introduction to polymer chemistry," 1981, ACS Publications.
- [38] J. R. Wagner, E.M. Mount, and H.F. Giles, "Twin Screw Extrusion Process," in *Extrusion*, 2014, pp. 111-120.
- [39] S. Ramakrishnan, "Condensation polymerization," *Resonance*, 2017. **22**(4): pp. 355-368.
- [40] O. Z. Fisher, A. Khademhosseini and N.A. Peppas, "Drug Delivery: Nanoscale Devices," 2010: pp. 1-9.
- [41] L. W. McKeen, "Introduction to Creep, Polymers, Plastics and Elastomers," in *The Effect of Creep and other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*, 2015. pp. 1-41.
- [42] M. Schmid, *LS Materials: "Polymer Properties," in Laser Sintering with Plastics*, 2018. pp. 65-99.
- [43] U. Bruder, "Polymers and Plastics," in *User's Guide to Plastic*, 2019. pp. 1-6.
- [44] V. R. Sastri, *Materials Used in Medical Devices*, in *Plastics in Medical Devices*. 2014. pp. 19-31.
- [45] M. F. Ashby and D.R.H. Jones, "Polymers," in *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures and Processing*, Fourth Edition, 2013, pp. 393-404.
- [46] P. Mallick, "Thermoplastics and thermoplastic-matrix composites for lightweight automotive structures," in *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*, 2010, Elsevier, pp. 174-207.
- [47] M. Biron, "Thermoplastic Specific Properties," in *Material Selection for Thermoplastic Parts*. 2016, pp. 39-75.

- [48] Y. Ching et al., "Applications of thermoplastic-based blends," in Recent developments in polymer macro, micro and nano blends. 2017, Elsevier. pp. 111-129.
- [49] M. Biron, "Thermoplastic Composites," in Thermoplastics and Thermoplastic Composites. 2018, pp. 821-882.
- [50] A. J. Peacock and A. Calhoun, "Introduction to Synthetic Polymers," in Polymer Chemistry, 2006, pp. 1-20.
- [51] L. H. Sperling, "Crosslinked Polymers and Rubber Elasticity," in Introduction to Physical Polymer Science, 2005, pp. 427-505.
- [52] L. W. McKeen, "Elastomers and Rubbers," in The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers, 2014, pp. 239-271.
- [53] K. M. Cantor and P. Watts, "Plastics materials," in Applied Plastics Engineering Handbook, 2011, Elsevier, pp. 3-5.
- [54] M. Biron, "Outline of the Actual Situation of Plastics Compared to Conventional Materials," in Thermoplastics and Thermoplastic Composites, 2018, pp. 1-30.
- [55] J. Candlin, "Polymeric Materials: Composition, Uses and Applications. Comprehensive Analytical Chemistry," 2008, **53**: pp. 65-119.
- [56] A. Bîrcă et al., "Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers," in Materials for Biomedical Engineering, 2019, Elsevier. pp. 1-28.
- [57] C. Pious and S. Thomas, "Polymeric materials, structure, properties and applications," Printing on Polymers: William Andrew Publishing, 2016, pp. 21-39.
- [58] T. I. Butler, "PE Processes," in Multilayer flexible packaging, 2010, Elsevier, pp. 15-30.
- [59] T. Graunke, K. Schmitt, and J. Wöllenstein, "Organic membranes for selectivity enhancement of metal oxide gas sensors," Journal of Sensors, 2016. **2016**.
- [60] V. R. Sastri, "Commodity Thermoplastics," in Plastics in Medical Devices. 2014, pp. 73-120.
- [61] Y. T. Kim, B. Min and K.W. Kim, "General characteristics of packaging materials for food system, in Innovations in food packaging," 2014, Elsevier, pp. 13-35.
- [62] S. Ronca, "Polyethylene," in Brydson's Plastics Materials, 2017, Elsevier, pp. 247-278.
- [63] E. R. Larson, "An Overview of Thermoplastic Materials, in Thermoplastic Material Selection," 2015, pp. 97-143.
- [64] A. Calhoun, "Polypropylene" in Multilayer Flexible Packaging, 2016, Elsevier, pp. 35-45.

- [65] B. Y. Chung et al., "Uterotrophic and Hershberger assays for endocrine disruption properties of plastic food contact materials polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET)," *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2013, **76**(10): pp. 624-634.
- [66] O. S. Ovchinnikova et al., "Co-registered topographical, band excitation nanomechanical, and mass spectral imaging using a combined atomic force microscopy/mass spectrometry platform," *ACS nano*, 2015, **9**(4): pp. 4260-4269.
- [67] K. Satterthwaite, "Plastics Based on Styrene," in *Brydson's Plastics Materials*, 2017, Elsevier. pp. 311-328.
- [68] Z. Pilevar et al., "Migration of styrene monomer from polystyrene packaging materials into foods: Characterization and safety evaluation," *Trends in Food Science & Technology*, 2019.
- [69] L. W. McKeen, "Styrenic Plastics, in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers* (Second Edition)," 2010, pp. 51-71.
- [70] I. A. H. Ahmad and A.M. Striegel, "Influence of second virial coefficient and persistence length on dilute solution polymer conformation," *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2011, **399**(4): pp. 1515-1521.
- [71] M. Doble and A. Kumar, "Degradation of Polymers," in *Degradation of Polymers*, 2005, pp. 101-110.
- [72] L. W. McKeen, "Plastics used in medical devices, in *Handbook of polymer applications in medicine and medical devices*," 2014, Elsevier, pp. 21-53.
- [73] A. Patil, A. Patel and R. Purohit, "An overview of polymeric materials for automotive applications," *Materials Today: Proceedings*, 2017, **4**(2): pp. 3807-3815.
- [74] V. Chiono et al., "Synthetic biodegradable medical polyurethanes, in *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers*" 2017, Elsevier, pp. 189-216.
- [75] D. E. Heath and S. L. Cooper, "Polyurethanes," in *Biomaterials Science*, 2013, Elsevier, pp. 79-82.
- [76] V. R. Sastri, "Engineering Thermoplastics," in *Engineering Thermoplastics: Acrylics, Polycarbonates, Polyurethanes, Polyacetals, Polyesters, and Polyamides*, 2014, pp. 121-172.
- [77] G. H. Melton, E. N. Peters, and R. K. Arisman, "Engineering thermoplastics," in *Applied Plastics Engineering Handbook*. 2011, Elsevier. pp. 7-21.
- [78] L. W. McKeen, "Polyamides (Nylons)," in *The Effect of Creep and other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*, 2015, pp. 247-320.
- [79] S. Fakirov, "Polymers for Special Applications," in *Fundamentals of Polymer Science for Engineers*, 2017, pp. 347-374.

- [80] K. P. Dasan, "PET Nanocomposites: Preparation and Characterization," in Poly (Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites. 2015, Elsevier. pp. 99-111.
- [81] L. Poulikakos et al., "Harvesting the unexplored potential of European waste materials for road construction, Resources, Conservation and Recycling," 2017, **116**: pp. 32-44.
- [82] S. Mandal and A. Dey, "PET Chemistry," in Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles, 2019, Elsevier, pp. 1-22.
- [83] C. Crawford and B. Quinn, "4-Physiochemical properties and degradation," in Microplastic Pollutants: Elsevier, 2017, pp. 57-100.
- [84] X. Gong, X. Chen and Y. Zhou, "Advanced weaving technologies for high-performance fabrics," in High-Performance Apparel. 2018, Elsevier, pp. 75-112.
- [85] L. W. McKeen, "Polyesters," in The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers, 2019, pp. 125-165.
- [86] S. T. Bee et al., "Electron beam irradiation of zinc borate flame retardant containing Acrylonite-Butadiene-Styrene (ABS) composites," Journal of Polymer Research, 2018, **25**(4): pp. 89.
- [87] P. Nugent, "Rotational Molding," in Applied Plastics Engineering Handbook, 2017, pp. 321-343.
- [88] A. C. Ozkaraca and C. Kaynak, "Contribution of nanoclays to the performance of traditional flame retardants in ABS," Polymer composites, 2012, **33**(3): pp. 420-429.
- [89] S. Yang et al., "Thermal analysis of an Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/SWNT composite," Polymer Degradation and Stability, 2004, **83**(3): pp. 383-388.
- [90] W. Farooq et al., "Role of Purging Gases in the Analysis of Polycarbonate With Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," Journal of Russian Laser Research, 2014, **35**(3): pp. 252-262.
- [91] C. Jayasuriya, "Interfacial Bonding in Polymer-Ceramic Nanocomposites," 2017.
- [92] S. Ray and R.P. Cooney, "Thermal degradation of polymer and polymer composites," in Handbook of environmental degradation of materials, 2018, Elsevier, pp. 185-206.
- [93] K. Pielichowska, "Preparation and characterization of polyoxymethylene nanocomposites," in Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics, 2015, Elsevier, pp. 103-125.
- [94] V. R. Sastri, "Other Polymers: Styrenics, Silicones, Thermoplastic Elastomers, Biopolymers, and Thermosets," in Plastics in Medical Devices, 2010, pp. 217-262.

- [95] S. Olivera et al., "Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) plastic: a review," *Journal of materials science*, 2016, **51**(8): pp. 3657-3674.
- [96] D. Amrishraj and T. Senthilvelan, "Acrylonitrile butadiene styrene composites reinforced with nanozirconia and PTFE: Mechanical and thermal behavior. *Polymer Composites*," 2018, **39**(S3): pp. 1520-1530.
- [97] A. Chrisochou and D. Dufour, "Styrenic copolymers," Vol. 155. 2002: iSmithers Rapra Publishing.
- [98] M. Biron, "Detailed Accounts of Thermoplastic Resins, in *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*," 2018, pp. 203-766.
- [99] D. Engine, "Van Nostrand's Scientific Encyclopedia," in *ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) Resins*, 2005, John Wiley & Sons, Inc.
- [100] D. Gurjar, S. Sharma and M. Sarkar, "A Review on testing methods of recycled Acrylonitrile Butadiene-Styrene," *Materials Today: Proceedings*, 2018, **5**(14): pp. 28296-28304.
- [101] A. Shrivastava, "Plastics Processing," in *Introduction to Plastics Engineering*, 2018, pp. 143-177.
- [102] T. A. Osswald and G. Menges, "Introduction to Processing," in *Material Science of Polymers for Engineers*, 2012, pp. 161-262.
- [103] M. Xanthos, "Polymer Processing," in *Applied Polymer Science: 21st Century*. 2000, Elsevier, pp. 355-371.
- [104] D. M. Kulich et al., "Acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) polymers. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*," 2003.
- [105] M. Biron, "Thermoplastic Processing," in *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, 2018, pp. 767-820.
- [106] J. Drobny, "4-Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*," 2014: pp. 33-173.
- [107] C. Rauwendaal, "Twin Screw Extruders," in *Polymer Extrusion*, 2014, pp. 697-761.
- [108] J. Moore and M. JD, "Acrylonitrile, Butadiene, Styrene (Abs) A Review," 1973.
- [109] J. R. Wagner, E. M. Mount and H. F. Giles, "Processing Recommendations for Various Resin Systems," in *Extrusion*. 2014, pp. 255-275.
- [110] A. S. Pouzada, "Processing, Design, and Performance of Plastics Products," in *Brydson's Plastics Materials*, 2017, Elsevier, pp. 205-246.
- [111] E. Baur, T.A. Osswald and N. Rudolph, "Plastic Processing Technologies," in *Plastics Handbook*, 2019, pp. 177-336.
- [112] S. Ebnesajjad, "Injection Molding," in *Fluoroplastics*, 2015, pp. 236-281.
- [113] M. Y. Kariduraganavar, A. A. Kittur and R. R. Kamble, "Polymer synthesis and processing," in *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, 2014, Elsevier, pp. 1-31.

- [114] L. W. McKeen, "Introduction to Plastics and Polymers," in *The effect of UV Light and weather on plastics and elastomers*, 2019, pp. 1-20.
- [115] A. Shrivastava, "Additives for Plastics," in *Introduction to Plastics Engineering*, 2018, pp. 111-141.
- [116] R. Rethon and C. DeArmitt, "Fillers (including fiber reinforcements)," in *Brydson's Plastics Materials*, 2017, Elsevier, pp. 169-204.
- [117] G. Wypych, "Fillers in Commercial Polymers," in *Handbook of Fillers*, 2016, pp. 665-761.
- [118] V. Marturano, P. Cerruti and V. Ambrogio, "Polymer additives," *Physical Sciences Reviews*, 2017, **2**(6).
- [119] L. K. Massey, "Acrylonitrile-Butadiene-Styrene," in *The Effects of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*, 2007, pp. 13-32.
- [120] J. K. Fink, "Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers," 2010, pp. 211-267.
- [121] S. Owen and J. Harper, "Mechanical, microscopical and fire retardant studies of ABS polymers," *Polymer degradation and Stability*, 1999, **64**(3): pp. 449-455.
- [122] K. Sehanobish, "Engineering plastics and plastic composites in automotive applications," 2009, SAE Technical Paper.
- [123] N. Štrumberger, A. Gospočić, and Č. Bartulić, "Polymeric materials in automobiles," *Promet-Traffic & Transportation*, 2005, **17**(3): pp. 149-160.
- [124] D. Mann, J. C. Van den Bos and A. Way, "Plastics and Reinforcements used in Automobile Construction," in *Automotive Plastics and Composites*, 1999, pp. 25-60.
- [125] K. Kumar, "Flammability of Plastics in Today's Automobiles," 2015, SAE Technical Paper.
- [126] A. Olad and L. Ranjbarian, "Influence of natural clinoptilolite nanoparticles on thermal stability, scratch resistance and adherence properties of Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)," *Fibers and Polymers*, 2013, **14**(3): pp. 447-452.
- [127] C. D. Storrs and O. H. Lindemann, "A General Discussion of Flammability as Related to the Automotive Industry and MVSS 302" 1972, SAE Technical Paper.
- [128] S. A. Pradeep, S. A., "Automotive applications of plastics: past, present, and future," in *Applied Plastics Engineering Handbook*, 2017, Elsevier, pp. 651-673.
- [129] N. Wu and Z. Xiu, "Surface microencapsulation modification of aluminum hypophosphite and improved flame retardancy and mechanical properties of flame retardant acrylonitrile butadiene styrene composites," *RSC Advances*, 2015, **5**(61): pp. 49143-49152.

- [130] A. B. Morgan and J.W. Gilman, "An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions," *Fire and Materials*, 2013, **37**(4): pp. 259-279.
- [131] M. Bar, R. Alagirusamy and A. Das, "Flame retardant polymer composites," in *Fibers and polymers*, 2015, **16**(4): pp. 705-717.
- [132] S. V. Levchik, "Introduction to flame retardancy and polymer flammability," in *Flame retardant polymer nanocomposites*, 2007, pp. 1-29.
- [133] M. Tolinski, "Flame-Retarding Additives," in *Additives for Polyolefins*, 2015, pp. 44-56.
- [134] P. Kiliaris and C. Papaspyrides, "Polymers on Fire," in *Polymer Green Flame Retardants*. 2014, Elsevier, pp. 1-43.
- [135] A. Dasari et al., "Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials," *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**(9): pp. 1357-1387.
- [136] M. Prabhakar, A. U. R. Shah and J.-I. Song, "A review on the flammability and flame retardant properties of natural fibers and polymer matrix based composites," *Polymer*, 2015, **37**: pp. 40.
- [137] L. Ahmed et al., "Application of polymer nanocomposites in the flame retardancy study," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2018, **55**: pp. 381-391.
- [138] M. J. Hurley et al., *SFPE handbook of fire protection engineering*, 2015: Springer.
- [139] G. Wypych, "Flammability of Filled Materials," in *Handbook of Fillers*, 2016, pp. 589-604.
- [140] S. Boryniec and W. Przygocki, "Polymer combustion processes. 3. Flame retardants for polymeric materials," *Progress in rubber and plastics technology*, 2001, **17**(2): pp. 127-148.
- [141] R. Rotheron and P. Hornsby, "Fire retardant fillers for polymers," in *Polymer Green Flame Retardants*, 2014, Elsevier, pp. 289-321.
- [142] L. Van Wabeke, "Flame retardant plastics: a general review," *International Polymer Science and Technology*, 2002, **29**(2): pp. 1-5.
- [143] T. Grover et al., "Flame Retardants: An Overview," *Colourage*, 2014, **61**: pp. 29-36.
- [144] B. Pogorelčnik et al., "Influence of phosphorous-based flame retardants on the mechanical and thermal properties of recycled PC/ABS copolymer blends," *Journal of Applied Polymer Science*, 2020.
- [145] D. Bhattacharyya, A. Subasinghe and N.K. Kim, "Natural fibers: Their composites and flammability characterizations," *Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions*, 1st ed.; K. Friedrich, U. Breuer, Eds, 2015: pp. 102-143.
- [146] A. B. Morgan, "The future of flame retardant polymers—unmet needs and likely new approaches," *Polymer Reviews*, 2019, **59**(1): pp. 25-54.

- [147] S. Saucă, M. Giamberini and J.A. Reina, "Flame retardant phosphorous-containing polymers obtained by chemically modifying poly (vinyl alcohol). Polymer degradation and stability," 2013, **98**(1): pp. 453-463.
- [148] S. Y Lu and I. Hamerton, "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers," Progress in polymer science, 2002, **27**(8): pp. 1661-1712.
- [149] C. E. Wilén, and R. Pfaendner, "Design and utilization of nitrogen containing flame retardants based on N-alkoxyamines, azoalkanes and related compounds," in Polymer Green Flame Retardants, 2014, Elsevier, pp. 267-288.
- [150] G. You et al., "The synthesis and characterization of a novel phosphorus-nitrogen containing flame retardant and its application in epoxy resins," Journal of Applied Polymer Science, 2014, **131**(22).
- [151] C. Martin, J. Ronda and V. Cadiz, "Boron-containing novolac resins as flame retardant materials," Polymer Degradation and Stability, 2006, **91**(4): pp. 747-754.
- [152] K. K. Shen, "Review of recent advances on the use of boron-based flame retardants," in Polymer Green Flame Retardants, 2014, Elsevier, pp. 367-388.
- [153] L. Hollingbery and T.R. Hull, "The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite-A review," Polymer degradation and stability, 2010, **95**(12): pp. 2213-2225.
- [154] M. Yurddaskal and E. Celik, "Effect of halogen-free nanoparticles on the mechanical, structural, thermal and flame retardant properties of polymer matrix composite," Composite Structures, 2018. **183**: pp. 381-388.
- [155] M. Atagür et al., "Mechanical, thermal, and viscoelastic investigations on expanded perlite-filled high-density polyethylene composite," Journal of Elastomers & Plastics, 2018, **50**(8): pp. 747-761.
- [156] R. Sahraeian, M. Esfandeh and S. Hashemi, "Rheological, thermal and dynamic mechanical studies of the LDPE/perlite nanocomposites," Polymers and Polymer Composites, 2013, **21**(4): pp. 243-250.
- [157] J. P. Won et al., "Thermal characteristics of high-strength polymer-cement composites with lightweight aggregates and polypropylene fiber," Construction and Building Materials, 2011. **25**(10): pp. 3810-3819.
- [158] M. Raji et al., "Utilization of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (perlite) as alternative materials in lightweight composites," Composites Part B: Engineering, 2019, **165**: pp. 47-54.
- [159] N. Tekin, et al., "Surface properties of poly (vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite," Microporous and mesoporous materials, 2006, **93**(1-3): pp. 125-133.
- [160] A. Krzyzak et al., "Ablative test of composites with epoxy resin and expanded perlite," Composite Structures, 2018, **202**: pp. 978-987.

- [161] H. Allameh-Haery et al., "Elastic properties of green expanded perlite particle compacts," *Powder Technology*, 2017, **310**: pp. 329-342.
- [162] M. Doğan et al., "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite," *Journal of hazardous materials*, 2004, **109**(1-3): pp. 141-148.
- [163] X. W. Wu et al., "High thermal resistant fireproof and waterproof aluminum dihydrogen phosphate-expanded perlite composite thermal insulation board," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, **37**(4): pp. 1319-1326.
- [164] D. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, "Product properties (II) Environmental behaviour and failure," in *Properties of polymers*, 2009, pp. 853-856.
- [165] L. Sperling, "Modern Polymer Topics," in *Introduction to physical polymer science*, 2005.
- [166] J. Chen and X. Gao, "Review on the fundamentals of polymer combustion and flammability characteristics for hybrid propulsion," *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2014, **2**(4): pp. 78-83.
- [167] M. Mochane et al., "Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review," 2019.
- [168] C. Lee, M.S. Salit and M. Hassan, "A review of the flammability factors of kenaf and allied fibre reinforced polymer composites," *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, **2014**.
- [169] X. Wang et al., "Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials," *Progress in Polymer Science*, 2017, **69**: pp. 22-46.
- [170] E. Rudnik, "Thermal and thermooxidative degradation," in *Compostable Polymer Materials*, 2019, pp. 99-126.
- [171] T. Okada et al., "Improvement of Low-Temperature Impact Value of Sandwich-Structural (CFRP/ABS/CFRP) Laminate Plies by Homogeneous Low-Energy Electron Beam Irradiation (HLEBI)," *Materials Transactions*, 2016, pp. M2015332.
- [172] H. Ma et al., "Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties," *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(12): pp. 2951-2959.
- [173] J. Li et al., "Synergistic effect between a hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the intumescent flame retardance of acrylonitrile-butadiene-styrene polymer," *Polymer degradation and stability*, 2012, **97**(7): pp. 1107-1113.
- [174] H. Q. Yin, D. Yuan, and X. F. Cai, "The high efficiency two stage intumescent-contractive flame retardant on ABS," *Polymer degradation and stability*, 2013, **98**(1): pp. 288-296.
- [175] S. Karunakaran, D. Majid and M.M. Tawil. "Flammability of self-extinguishing kenaf/ABS nanoclays composite for aircraft secondary structure," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, IOP Publishing.

- [176] N. Wu and X. Li, "Flame retardancy and synergistic flame retardant mechanisms of acrylonitrile-butadiene-styrene composites based on aluminum hypophosphite," *Polymer degradation and stability*, 2014, **105**: pp. 265-276.
- [177] O. Sengul et al., "Effect of expanded perlite on the mechanical properties and thermal conductivity of lightweight concrete," *Energy and Buildings*, 2011, **43**(2-3): pp. 671-676.
- [178] S. Kabra, S. Katara and A. Rani, "Characterization and study of Turkish perlite," *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2013, **2**(9): pp. 4319-4325.
- [179] L. D. Maxim, R. Niebo and E. E. McConnell, "Perlite toxicology and epidemiology–A review," *Inhalation toxicology*, 2014, **26**(5): pp. 259-270.
- [180] G. Kallergis, M. Pisanía and J. Simitzis. "Manufacture and characterization of heat resistant and insulating new composites based on novolac resin–carbon fibers–perlite," in *Macromolecular Symposia*, 2013, Wiley Online Library.
- [181] H. Mattausch, et al. "The effect of mineral fillers on the rheological, mechanical and thermal properties of halogen-free flame-retardant polypropylene/expandable graphite compounds," in *AIP Conference Proceedings*, 2015, AIP Publishing LLC.
- [182] L. Ai et al., "Synergistic Flame Retardant Effect of Organic Phosphorus–Nitrogen and Inorganic Boron Flame Retardant on Polyethylene," *Polymer Engineering & Science*, 2019.
- [183] J. Gao et al., "Preparation of zinc borates with different structures and morphologies and their effect on thermal and oxidative stability of polyvinyl alcohol," *Powder technology*, 2013, **237**: pp. 537-542.
- [184] M. Maniruzzaman et al., "A review of hot-melt extrusion: process technology to pharmaceutical products," *ISRN pharmaceuticals*, 2012, **2012**.
- [185] L. C. Hollaway and P.R. Head, "Manufacture and properties of advanced polymer composites relevant to civil engineering," in *Advanced Polymer Composites and Polymers in the Civil Infrastructure*, 2001, pp. 37-88.
- [186] D. V. Rosato and M. V. Rosato, "Extrusion," in *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, 2004, pp. 227-281.
- [187] E. M. Mount, "Extrusion Processes," in *Applied Plastics Engineering Handbook*, 2017, pp. 217-264.
- [188] D. Stratiychuk-Dear et al., "Investigating the impact of operating conditions on the extent of additive mixing during thermoplastic polymer extrusion," in *AIP Conference Proceedings*, 2017, AIP Publishing LLC.
- [189] U. Bruder, "Extrusion," in *User's Guide to Plastic*. 2019, pp. 177-203.
- [190] A. A. Reka et al., "Chemical, mineralogical and structural features of native and expanded perlite from Macedonia," *Geologia croatica*, 2019, **72**(3): pp. 215-221.

- [191] Q. F. Gillani et al., "Thermal degradation and pyrolysis analysis of zinc borate reinforced intumescent fire retardant coatings," *Progress in Organic Coatings*, 2018, **123**: pp. 82-98.
- [192] U. Yerlesen and M. Tasdemir, "Effect Of Zinc Oxide And Zinc Borate On Mechanical Properties Of High Density Polyethylene," *Revista Romana De Materiale-Romanian Journal Of Materials*, 2015, **45**(4): pp. 364-369.
- [193] H. Ma et al., "A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer," *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**(4): pp. 720-726.
- [194] A. Petsom et al., "An oxygen index evaluation of flammability for zinc hydroxystannate and zinc stannate as synergistic flame retardants for acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer," *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **80**(1): pp. 17-22.
- [195] X. Chen, T. Sun and X. Cai, "The investigation of intumescent flame-retarded ABS using zinc borate as synergist," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, **115**(1): pp. 185-191.
- [196] Y. L. You et al., "Tribological and flame retardant modification of polyamide-6 composite," *Journal of Central South University*, 2019, **26**(1): p. 88-97.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

İletişim Bilgisi: utkucelen92@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. U. Çelen, H. Berber, Y. Tamer "Otomotiv Sektörü İçin Polimer Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi", 31. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül 2019, İstanbul.

