



**GENİŞLEYEBİLEN POLİSTİREN MALZEMELERE NANO PARTİKÜL
TAKVİYESİ İLE YANMAZLIK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Nihayet KOÇYİĞİT

DOKTORA TEZİ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2022



GENİŞLEYEBİLEN POLİSTİREN MALZEMELERE NANO PARTİKÜL TAKVİYESİ İLE YANMAZLIK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Nihayet KOÇYİĞİT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2022

ÖZET

Dünyada ve ülkemizde her yıl çeşitli nedenlerle konut ve işyerlerinde çıkan yangınlarda çok sayıda can ve mal kaybı yaşanmaktadır. Son yıllarda ülkemizde kentsel dönüşümle birlikte yüksek bina sayısının artması ve bunlarda yangına karşı gerekli önlemlerin alınmaması nedeniyle yangın çıkması halinde yaşanabilecek can ve mal kaybı riski oldukça yüksektir. Bu riskleri en aza indirmek, insanların, eşyaların ve tarihi eserlerin daha az zarar görmesini sağlamak için izolasyon malzemesi olarak kullanılan genişleyebilen polistirenin alev geciktirici özelliği geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu nedenle, üretim aşamasında EPS'e alev geciktirici kimyasallar ekleyerek yangının başlaması tamamen durdurulmaya veya yangın başlama süreci uzatılmaya çalışılmış fakat %100 başarı sağlanamamıştır. Bu çalışmada, alev geciktiricinin yanısıra kil, kalsit, grafit ve perlit inorganik nanopartikülleri ilave edilerek üretilen EPS nanokompozit köpüklerin yanmazlık özellikleri daha üst seviyeye getirilmeye çalışılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde EPS üretimi için bir kesikli reaktör tasarlanmış ve imal edilmiş, ikinci bölümde ise reaktörde süspansiyon polimerizasyonu ile %1, %3, %5 oranlarında inorganik nanoparçacıklarla güçlendirilmiş EPS nanokompozit boncuklar üretilmiştir. EPS boncukları, ön şişirme, eskitme, kalıplama, yeniden yaşlandırma ve kesme gibi bir dizi işlemle bloklar haline getirilmiştir. Bloklardan alınan numunelere belirli standartlara göre ısı analiz, yanmazlık testleri ile çekme ve eğilme mekanik testleri uygulanmıştır. Analiz sonuçlarına göre, inorganik nanoparçacık takviyesinin EPS nanokompozit köpüğün yanmazlık özelliklerini iyileştirdiği, ayrıca numunelerin ısıl kararlılıkları artarken mekanik özelliklerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu : 91523

Anahtar Kelimeler : EPS, Süspansiyon polimerizasyonu, Alev geciktirici, Grafit, Perlit, Kalsit, Kil, Kesikli reaktör

Sayfa Adedi : 208

Danışman : Dr.Öğr. Üyesi Nercati YALÇIN

IMPROVEMENT OF NONFLAMMABILITY PROPERTIES WITH NANO PARTICLE
SUPPLEMENT TO EXPANDABLE POLYSTYRENE MATERIALS

(Ph.D. Thesis)

Nihayet KOÇYİĞİT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2022

ABSTRACT

Every year in the world and in our country, many lives and property are lost in fires in residences and workplaces for various reasons. In recent years, the risk of loss of life and property in case of fire is quite high due to the increase in the number of high-rise buildings with urban transformation in our country and the lack of necessary precautions against fire. In order to minimize these risks and to cause less damage to people, goods and historical artifacts, the flame retardant property of expandable polystyrene (EPS), which is used as an insulation material, has been tried to be developed. For this reason, it was tried to stop the fire completely or to extend the fire start time by adding flame retardant chemicals to the EPS during the production phase, but 100% success was not achieved. In this study, besides the flame retardant properties, the flame retardant properties of EPS nanocomposite foams produced with the addition of clay, calcite, graphite and perlite inorganic nanoparticles were tried to be brought to a higher level. Studies on this subject consist of two parts. In the first section, a batch reactor was designed and manufactured for EPS production, and in the second section, EPS nanocomposite beads reinforced with 1%, 3%, 5% inorganic nanoparticles were produced by suspension polymerization. EPS beads are formed in blocks by a series of processes such as pre-blowing, aging, moulding, regrinding and cutting. Thermal analysis, flammability tests, tensile and bending mechanical tests were applied to the samples taken from the blocks according to certain standards. According to the analysis results, it was observed that inorganic nanoparticle reinforcement improved the flammability properties of EPS nanocomposite foam, while decreasing its mechanical properties, it increased the thermal stability of the samples.

Science Code : 91523

Key Words : EPS, Suspension polymerization, Flame retardant, Graphite,
Perlite, Calcite, Clay, Batch reactor

Page Number : 208

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Nercati YALÇIN

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında büyük bir sabır gösteren, değerli bilgilerini ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Necati YALÇIN başta olmak üzere, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Ramazan ÇITAK’a “Gazi Üniversitesi”, Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Metin GÜRÜ’ye “Gazi Üniversitesi”, yüksek lisans eğitimimden bu yana maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZBAY’a “Gazi Üniversitesi”, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ahmet DURGUTLU’ya “Gazi Üniversitesi”, Batman Üniversitesi Rektörü sayın Prof. Dr. Aydın DURMUŞ’a “Batman Üniversitesi”, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü sayın Doç. Dr. Bahattin İŞCAN’a “Batman Üniversitesi”, akademik alandaki değerli bilgilerini benden esirgemeyen, büyük bir sabır ve özveri gösteren, bu alanda hiçbir bilgisini ve manevi desteğini esirgemeyen Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Müdürü sayın Prof. Dr. Yahya HIŞMAN ÇELİK’e “Batman Üniversitesi”, tezi hazırlamam sırasında emeği geçen, Gazi Üniversitesi’nin kıymetli memurlarına ve hizmetlilerine, bütün okul hayatım boyunca benden maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen sevgili aileme ve özellikle sevgili anneme en kalbi duygularımla teşekkür ederim.

Bu çalışma Gazi Üniversitesi ID 4957 ve proje kodu 07/2018-29 olan BAP koordinasyon birimi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL KAVRAMLAR	5
2.1. Polimer Köpükler	5
2.1.1. Köpük üretim yöntemleri	8
2.2. Nanopartikül Takviyeli Polimer Kompozitler	11
2.3. Nanopartikül Takviyeli Polimer Köpükler	12
2.4. Polistiren	14
2.4.1. Süspansiyon polimerizasyonu	17
2.4.2. Süspansiyon polimerizasyonunda polimerleşme mekanizması	17
2.4.3. Polistiren eldesinde katılma polimerizasyon kinetiği	18
2.4.4. Türkiye’de polistiren üretimi	20
2.5. Polistiren Türleri ve Kullanım Alanları	21
2.6. Genişleyebilen Polistiren	26
2.6.1. EPS’nin özellikleri	28
2.6.2. EPS’ye uygulanan yanmazlık testleri	32
2.7. EPS Üretim Aşamaları	38

	Sayfa
2.7.1. Ön şişirme	39
2.7.2. Olgunlaşma	41
2.7.3. Kalıplama.....	43
2.8. EPS'nin Yanmazlık Özelliğini Geliştirmek için Kullanılan Katkı Maddeleri	48
2.8.1. Nanopartiküller	48
2.8.2. Alev geciktiriciler	60
2.8.3. Genişleyebilen polistiren köpük üretiminde kullanılan şişirme ajanları ...	66
2.9. EPS Üretimi için Reaktör Tasarımı	70
2.9.1. Reaktör tasarımında kullanılan hesaplamalar	72
3. MALZEME VE METOD YÖNTEMİ	77
3.1. Malzeme	77
3.2. Metot	79
3.2.1. Kesikli reaktör tasarımı	79
3.2.2. Ön şişirme ünitesi	82
3.2.3. Buhar kazanı	82
3.2.4. Kalıplama ünitesi	82
3.2.5. Dik karıştırılmalı bilyeli değirmen	83
3.2.6. Nanopartiküllerin modifikasyonu	84
3.2.7. Halloysit nanotüp yüzeyinin doğrudan stiren-maleik anhidrit kopolimeri ile modifikasyonu	84
3.2.8. Nanokalsitin yüzey modifikasyonu	85
3.2.9. Reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi	86
3.3. Malzemelerin Karakterizasyonu	95
3.3.1. Mikroyapı analizleri.....	95
3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi analizi	96

	Sayfa
3.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi analizi	96
3.4. Mekanik Test Analizleri	97
3.4.1. Çekme testi	97
3.4.2. Eğme direnci testi	98
3.5. Termal Kararlılık Analizleri	98
3.5.1. Termogravimetrik analiz testi	98
3.5.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri analiz testi	99
3.6. Yanmazlık Deneyleri	100
3.6.1. UL 94 yanmazlık testi	100
3.6.2. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi	101
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	103
4.1. Nanopartiküllerin Modifikasyonu	103
4.1.1. Halloysit nanotüpünün stiren maleik anhidrit ile modifikasyonu	103
4.1.2. Kalsiyum karbonatın stearik asit ile modifikasyonu	104
4.2. Yapısal Analiz Testleri	105
4.2.1. Mikroyapı analizi	105
4.2.2. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR analiz sonuçları	110
4.2.3. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR analiz sonuçları	112
4.2.4. SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR analiz sonuçları	114
4.2.5. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR analiz sonuçları	115
4.3. Mekanik Testler	117
4.3.1. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları ...	117
4.3.2. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları	121

Sayfa

4.3.3. SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları	125
4.3.4. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları	128
4.4. Termal Kararlılık Analiz Sonuçları	161
4.4.1. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analiz sonuçları	131
4.4.2. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analiz sonuçları	139
4.4.3. SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analiz sonuçları	144
4.4.4. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analizi sonuçları	149
4.4.5. Yanmazlık testi analiz sonuçları	154
4.4.6. Sınırlı oksijen indeksi analiz sonuçları	160
4.4.7. Koni kalorimetri analiz sonuçları	167
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	185
6. ÖNERİLER	189
KAYNAKLAR	191
ÖZGEÇMİŞ	207

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Numunelerin UL94 dikey yanmazlık test kriterleri	34
Çizelge 2.2. Bazı polimerlerin LOI değerleri	35
Çizelge 2.3. Perlitin kimyasal bileşimi	54
Çizelge 2.4. Genleşmiş perlitin kimyasal bileşimi	56
Çizelge 2.5. EPS'ye ilave edilen alev geciktiriciler	61
Çizelge 3.1. Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar	77
Çizelge 3.2. BPO'nun molekül ağırlığı üzerine etkisi	87
Çizelge 3.3. TPP takviyeli EPS nanokompozit boncuklarını hazırlama bileşenleri	88
Çizelge 3.4. TPP oranlarının reaksiyon süresine etkileri	88
Çizelge 3.5. EPS ve EPS/TPP nanokompozitinin termal bozunma değerleri	89
Çizelge 3.6. EPS/TPP nanokompozitlerin koni kalorimetre analizsonuçları	90
Çizelge 3.7. EPS/TPP nanokompozitlerin alev geciktiriciliği	90
Çizelge 3.8. EPS boncuk üretiminde kullanılan kimyasallar ve reaksiyon koşulları	91
Çizelge 4.1. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları	118
Çizelge 4.2. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları	123
Çizelge 4.3. SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları	125
Çizelge 4.4. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları	129
Çizelge 4.5. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin TGA analiz sonuçları	132
Çizelge 4.6. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin TGA analiz sonuçları	139
Çizelge 4.7. SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin TGA analiz sonuçları	144
Çizelge 4.8. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin TGA analiz sonuçları	149

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.9. Grafit takviyeli nanokompozit köpüklerin UL94 yanmazlık test sonuçları	154
Çizelge 4.10. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin UL94 yanmazlık testi sonuçları	156
Çizelge 4.11. SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin UL94 test sonuçları	158
Çizelge 4.12. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin UL94 yanmazlık testi sonuçları	159
Çizelge 4.13. Grafit takviyeli EPS anokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları	161
Çizelge 4.14. EP/TPP/EPS anokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları	163
Çizelge 4.15. SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları	164
Çizelge 4.16. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları	166
Çizelge 4.17. G takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları	168
Çizelge 4.18. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları	172
Çizelge 4.19. SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları	176
Çizelge 4.20. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin konik kalorimetri analiz sonuçları	181

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Polimerlerde açık gözenek ve kapalı gözeneğe ait hücre şekilleri, (a,b) polimer köpükte kapalı hücre yapısı, (c,d) polimer köpükte açık hücre yapısı	6
Şekil 2.2. Polimer köpüklerin üretim aşamaları	8
Şekil 2.3. Batch prosesinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.4. Sürekli ekstüzyonla köpük üretim aşamaları	9
Şekil 2.5. Çift vidalı ekstruderle köpük üretimi	10
Şekil 2.6. Enjeksiyon köpük kalıplama cihazı	11
Şekil 2.7. Hücre morfolojileri: a) Saf PS köpük, b) PS/%1 CNF nanokompozit köpük, c) PS/%0,1 CNT'ler nanokompozit köpük	14
Şekil 2.8. Stirenin polimerizasyonu	14
Şekil 2.9. PS'nin kimyasal yapısı	15
Şekil 2.10. PS'nin radikalik katılma süspansiyon reaksiyonu	18
Şekil 2.11. Türkiye'nin 2017 yılının dokuz ayında PS ithalatı	21
Şekil 2.12. EPS levhaları	22
Şekil 2.13. XPS köpüklerin genel görünümü	22
Şekil 2.14. HIPS'ten üretilen bazı malzemeler	23
Şekil 2.15. Kristal polistirenin genel görünüşü	24
Şekil 2.16. Türkiye'nin polistiren iç pazar tüketiminin sektörel dağılımı	24
Şekil 2.17. EPS a) beyaz EPS boncuklar b) siyah EPS boncuklar	26
Şekil 2.18. Türkiye'nin PS iç pazar tüketiminin dağılımı	27
Şekil 2.19. EPS boncuğu ve gözenekli içyapısı	28
Şekil 2.20. EPS'ye uygulanan UL 94 yatay ve UL94 dikey test şeması	33
Şekil 2.21. LOI test cihazının kurulumu ve şeması	36
Şekil 2.22. PS taneciği ve PS taneciğinin şişirilmesiyle oluşan EPS taneciğinin boyutları	39

Şekil	Sayfa
Şekil 2.23. EPS taneciklerin sıcak hava ve buhar ortamında şişme mekanizması	40
Şekil 2.24. Ön şişirme ünitesi	41
Şekil 2.25. Dinlendirme siloları	42
Şekil 2.26. Boncuk kalıplama makinesinde EPS boncukların kalıplanması 1.Adım: Kalıbın kapanması, 2.Adım: Kalıbın doldurulması, 3.Adım: Kalıba buhar gönderilmesi, 4.Adım: Kalıbı soğutma, 5.Adım: Kalıplanan parçanın çıkarılması	43
Şekil 2.27. Boncuk köpüklerinin buğulanması için adımlara:temizleme, b:çapraz buhar, c:otoklav buharı	44
Şekil 2.28. EPS bloklar	45
Şekil 2.29. EPS boncuğunun yüzey yapısı	45
Şekil 2.30. EPS boncuğunun gözenekli içyapısı	47
Şekil 2.31. Endüstride EPS üretim aşamalarının şematik gösterimi	47
Şekil 2.32. Karbon allotropları	49
Şekil 2.33. Grafitin yapısal gösterimi	50
Şekil 2.34. Kalsit çeşitleri (a,b) mineral kalsitler c) toz kalsit	51
Şekil 2.35. Tanecik şekline göre kalsitler: a) öğütülmüş kalsit, b) çöktürülmüş kalsit,c) kübik kalsit	51
Şekil 2.36. Perlit çeşitleri: a) genleşmiş perlit, b) öğütülmüş genleşmiş perlit, c) ham perlit	53
Şekil 2.37. Kil çeşitleri	56
Şekil 2.38. Killerin sınıflandırılması	58
Şekil 2.39. Polimer/kil nanokompozit polimerizasyonda, kilin polimer içinde dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro yapılar	59
Şekil 2.40. Halloysitin moleküler yapısı	60
Şekil 3.1. Reaktör tankına monte edilen dalga kıranlar	80
Şekil 3.2. Ön şişirme ünitesi	82
Şekil 3.3. Blok EPS üretim aşamaları	95

Şekil	Sayfa
Şekil 3.4. ASTM D638 standardına göre çekme numuneleri ölçüleri	97
Şekil 3.5. ASTM D790 standardına göre üç nokta eğme testi düzeneği	98
Şekil 3.6. Dikey yanmazlık test şeması	99
Şekil 3.7. Yatay yanmazlık test şeması.....	100
Şekil 3.8. Kolon içerisine numune yerleştirilmesi	101
Şekil 4.1. SMA ile modifiye edilen SMA-HNTorganokilinin nin FTIR spektrumu	103
Şekil 4.2. CaCO ₃ 'ün SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR spektrumu	104
Şekil 4.3. Ağırlıkça %1, %3, %5 nanografite içeren EPS nanokompozit köpüklerin SEM görüntüleri; (a,b,c) Sırasıyla ağırlıkça %1G, %3G ve %5G içeren EPS nanokompozit köpüklerin yüzey görüntüsü (×100 µm),(d,e,f) Sırasıyla ağırlıkça %1G, %3G ve %5G içeren EPS nanokompozit köpüklerin içinde bulunan grafitlerin (×5µm),(g,h,i) Sırasıyla ağırlıkça %1G, %3G ve %5G içeren EPS nanokompozit köpüklerin hücre yapısının (×200 µm) SEM görüntüsü	115
Şekil 4.4. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin SEM görüntüleri; (a) EP takviyeli boncukların iç yapısının SEM görüntüsü, (b,c)Sırasıyla TPP takviyeli EPS nanokompozitlerin dış yüzeyinin, (d,e,f)Sırasıyla %1EP, %3EP ve %5EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin SEM görüntüsü ..	116
Şekil 4.5. SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin SEM görüntüleri; (a)%1 SA-CaCO ₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin(×100 µm), (b,c)Sırasıyla %3, %5 SA-CaCO ₃ /TPP/EPS nanokompozit köpüklerin (×200 µm),(d)SA-CaCO ₃ /TPP/EPS nanokompozitin (×5µm), (e,f)Sırasıyla %5 ve %3 SA-CaCO ₃ /TPP/EPS nanokompozit köpüklerin (×10µm), (g,h,i)SA-CaCO ₃ /TPP/EPS nanokompozit köpüklerin(×2 µm) SEM görüntüleri	117
Şekil 4.6. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin SEM görüntüleri; (a) SMA-HNT takviyeli köpüğün hücre yapısının(×200µm), (b,c)Sırasıyla %3 ve %5SMA-HNT takviyeli TPP/EPS nanokompozit köpüklerin iç yüzeyinin(×10 µm),(d,e,f)Sırasıyla %1,%3 ve %5SMA-HNT takviyeli TPP/EPS nanokompozit köpüklerin dış yüzeyinin yapısının(×5µm) SEM görüntüsü	118
Şekil 4.7. Grafit, saf EPS,EPS/TPP köpüklerin FTIR spektrumları	111
Şekil 4.8. Grafit takviyeli G/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin FTIR spektrumları	112
Şekil 4.9. EP, EPS ve EPS/TPP'ye ait FTIR spektrumları	113
Şekil 4.10. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR spektrumları	113

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. CaCO_3 , EPS ve EPS/TPP'ye ait FTIR spekturumları	114
Şekil 4.12. SA- CaCO_3 takviyeli EPS köpüklerin FTIR spekturumları	115
Şekil 5.13. SMA-HNT/TPP/EPS nanokompozit köpüklere ait FTIR spekturumları	116
Şekil 4.14. SMA-HNT takviyeli EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin FTIR spekturumları	117
Şekil 4.15. Saf EPS köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği	118
Şekil 4.16. EPS/TPP/%1G nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	119
Şekil 4.17. EPS/TPP/%3G nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafiği: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	119
Şekil 4.18. EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafiği: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	120
Şekil 4.19. EPS/TPP/%1EP nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafiği: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	122
Şekil 4.20. EPS/TPP/%3EP nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	123
Şekil 4.21. EPS/TPP/%5EP nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	123
Şekil 4.22. EPS/TPP/%1SA- CaCO_3 nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	126
Şekil 4.23. EPS/TPP/%3SA- CaCO_3 nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	126
Şekil 4.24. EPS/TPP/%5SA- CaCO_3 nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	127
Şekil 4.25. EPS/TPP/%1SMA-HNT/TPP/EPS nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	129
Şekil 4.26. EPS/TPP/%3SMA-HNT/TPP/EPS nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	130
Şekil 4.27. EPS/TPP/%5SMA-HNT/TPP/EPS nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) çekme grafiği, (b) eğme grafiği	130

Şekil	Sayfa
Şekil 4.28. Saf EPS'nin TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	133
Şekil 4.29. EPS/TPP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	134
Şekil 4.30. EPS/TPP/%1G nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	136
Şekil 4.31. EPS/TPP/%3G nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	137
Şekil 4.32. EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğün TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	138
Şekil 4.33. EPS/TPP/%1EP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	141
Şekil 4.34. EPS/TPP/%3EP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	142
Şekil 4.35. EPS/TPP/%5EP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	143
Şekil 4.36. EPS/TPP/%1SA-CaCO ₃ nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	146
Şekil 4.37. EPS/TPP/%3SA-CaCO ₃ nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	147
Şekil 4.38. EPS/TPP/%5SA-CaCO ₃ nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	148
Şekil 4.39. EPS/TPP/%1SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	151
Şekil 4.40. EPS/TPP/%3SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	152
Şekil 4.41. EPS/TPP/%5SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı	153
Şekil 4.42. EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerine ait LOI grafiği	162
Şekil 4.43. EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklerin LOI grafiği	164
Şekil 4.44. EPS/TPP/SA-CaCO ₃ nanokompozit köpüklerin LOI grafiği	165
Şekil 4.45. EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin LOI grafiği	167

Şekil	Sayfa
Şekil 4.46. EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin ısı salım oranını ve toplam ısı salınımı grafiği	169
Şekil 4.47. Saf EPS, EPS/TPP, EPS%3G ve EPS/%5G nanokompozit köpüklerin en yüksek duman üretim oranı ve toplam duman üretimi grafiği	172
Şekil 4.48. EP takviyeli TPP/EPS nanokompozit köpüklerin toplam ısı salım miktarı ve ısı salım oranı grafiği	174
Şekil 4.49. EPS/TPP/SA-CaCO ₃ nano kompozit köpüklerin ısı salım oranı ve toplam ısı salım oranı grafiği	178
Şekil 4.50. EPS/TPP/SA-CaCO ₃ nanokompozitlerin duman üretim oranı ve toplam duman üretim grafiği	179
Şekil 4.51. SMA-HNT/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin ısı salım oranı ve toplam ısı salım miktarı grafiği	182

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Tasarlanan kesikli reaktörün imalat resmi	81
Resim 3.2. Kalıplama ünitesi	83
Resim 3.3. Dik karıştırılmalı bilyeli değirmen değirmen	84
Resim 3.4. Stearik asit; (a,b) SA'nın fiziksel şekli, c) SA'nın kimyasal yapısı	85
Resim 3.5. Süspansiyon polimerizasyonu reaksiyon düzeneği	94
Resim 3.6. Rigaku Ultima-IV X-ışını kırınım cihazı	96
Resim 3.7. Perkin Elmer Pyris 1 termogravimetrik analiz cihazı (TGA) analizörü	97
Resim 3.8. Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı	99
Resim 3.9. EPS koni kalorimetre testi: a)Numune tutucuya monte edilmiş EPS/G numunesi, b)35 kW/m ² 'ye maruz kalan EPS/G nanokompozit köpük, c)Testten sonra EPS/G nanokompozit köpük numunesi	102
Resim 4.1. Koni kalorimetre testinden sonra kalan kömürleşmiş tabakanın dijital fotoğraf a) Saf EPS, b) EPS/TPP, c) EPS/%1G, d) EPS/TPP/%1G, e) EPS/TPP/%3G, f) EPS/TPP/%5G	170
Resim 4.2. Koni kalorimetre testinden sonra kalan kömürleşmiş tabakaların dijital fotoğrafları: a) Saf EPS, b) EPS/TPP, c) EPS/%5EP, d) EPS/TPP/%1EP, e) EPS/TPP/%3EP, f) EPS/TPP/%5EP	174
Resim 4.3. EPS/TPP/SA-CaCO ₃ nanokompozitleri için yanma sonucu oluşan kömürleşmiş tabakaların dijital fotoğrafları: a) EPS/TPP, b) EPS/%1SA-CaCO ₃ , c) EPS/%3 SA-CaCO ₃ , d) EPS/TPP/%1SA-CaCO ₃ , e) EPS/TPP/%3SA-CaCO ₃ , f) EPS/ TPP/%5SA-CaCO ₃ nanokompozit köpüğü	179
Resim 4.4. HNT/EPS nanokompozitlerin koni kalorimetri testinden sonra geride kalan kömürleşmiş tabakaların dijital fotoğrafları; a) Saf EPS, b) EPS /TPP/%1SMA-HNT, c) EPS/%5SMA-HNT, d) EPS/TPP/%3SMA-HNT,e) EPS/TPP/%1SMA-HNT nanokompozit köpüğü	180

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
2θ	XRD kırılma açısı
d_{001}	Tabakaları arasındaki mesafe
dB	Desibel
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Endotermik pik sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_d	Kompozitin ayrışma sıcaklığı
T_c	Kritik sıcaklık
T_{onset}	Kütle kaybının başladığı sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
T_{max}	En fazla kütle kaybının olduğu sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
T_s	Erime prosesinin başlama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
$t_{ateşleme}$	Ateşleme zamanı
t_{PHRR}	En yüksek ısı salım hızına kadar geçen süre
P_c	Kritik basınç
P_{max}	Maksimum basınç
σ_{10}	%10 deformasyondaki basınç gerilmesi
nC5	n-Pentan
cC5	Siklopentan
0D	Boyutsuz
1D	Bir boyutlu
2D	İki boyutlu

Kısaltmalar	Açıklama
AG	Alev Geciktirici
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren Kopolimeri
APP	Amonyum Polifosfat
Al₂O₃	Alüminyum Oksit
Al(OH)₃	Alüminyum Hidroksit
B₂O₃	Boroksit
BPO	Benzoil Peroksit
BT	Bentonit
CD	Çekme Testi
CFA	Kimyasal Köpük Yapıcı
CNF	Karbon Nanofiller
CNT	Karbon Nanotüpler
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
DIN	Alman Standartları Enstitüsü
DIW	Deiyonize Su
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DDA	Dodesilamin
EPS	Genişleyebilen Polistiren
EP	Genişleyebilen Perlit
EPDM	Etilen Propilen Dienmonomer
EVA	Etilen Vinil Asetat
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FGO	İşlevselleştirilmiş Grafen Oksit
FGI	Yangın Büyüme İndeksi
FR	Alev Geciktirici

Kısaltmalar	Açıklama
GIC	Grafit İnterkalasyon Bileşikleri
GNP	Grafen Nanotabakalar
GTİP	Gümrük Tarife İstatistik Pozisyonu
GPS	Genişleyabilen Polistiren
GPPS	Genel Amaçlı Polistiren
GO	Grafen Oksit
HEDT	Yarı Eliptik Bıçaklı Disk Türbini
HIPS	Antişok Polistiren
HBCD	Hekzabromosiklododekan
HCFC	Hidrokloroflorokarbon
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HBr	Hidrojen Bromür
HF	Hidrojen Florür
HCl	Hidroklorik Asit
H₂SO₄	Sülfürik Asit
H₃BO₃	Borik asit
HDA	Heksadesilamin
HNT	Halloysit Nanotüp
HRR	Ortalama Isı Salım Hızı
HRC	Isı Salım Kapasitesi
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
KMnO₄	Potasyum Permanganat
KK	Koni Kalorimetre
LDPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
LOI	Sınırlayıcı Oksijen İndeksi
MAH	Maleik Anhidrit
MMT	Montmorillenit
MFI	Eriyik Akış İndeksi
mPE	Metallosan Katalizli polietilen

Kısaltmalar	Açıklama
NFPA	Amerikan Yangından Korunma Derneği
NaNO₃	Sodyum Nitrat
Na₃PO₄	Sodyum Fosfat
NR	Normal
OA	Oktilamin
PA	Poliamit
PBA	Fiziksel Köpük Yapıcı
PBDE	Polibromodifenil Eter
PBT	Polibütilentereftalat
PDT	Parabolik Kanatlı Disk Türbinin
PE	Polietilen
PER	Perlit
PHRR	En Yüksek Isı Yayma Hızı
PP	Polipropilen
PMMT	Polimetilmetakrilat
POSS	Aminopropil İzobütil Polihedral Oligomerik Silseskioksan
PS	Polistiren
PU	Poliüretan
PVC	Polivinilklorür
PVA	Polivinil Alkol
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
RTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
SA	Stearik Asit
SAN	Stiren Akrilonitril
SAXS	Küçük Açılı X-Işını Saçılımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SEP	Sepiyolit
SPS	Kristal Polistiren
SPD	Polistiren Tanecik Dağılımı

Kısaltmalar	Açıklama
TBBPA	Tetra Bromobisfenol A
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
THR	Toplam Isı Salınımı
TTI	Ateşleme Zamanı
TPO	Termoplastik Olefin
TPU	Termoplastik Poliüretan
TSP	Trisodyum Fosfat
UV	Ultraviyole Işın
VOC	Uçucu Organik Bileşik
VC	Vinil Klorür
XPS	Ekstrude Polistiren Köpük
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi
XLPE	Çapraz Bağlı Polietilen
WAXS	Geniş Açılı X- Işınları Saçılımı
WEPS	Su ile Genleşebilen Polistiren
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Enerji tüketimi dünyada ve ülkemizde nüfus artışına paralel olarak hızla artmaktadır. Bu durum mevcut enerji kaynaklarının hızla tükenmesine ve yeni enerji kaynakları arayışına neden olmuştur. Ülkemizde enerji tüketimi oldukça yüksek olup enerjinin büyük bir bölümü yurtdışından sağlanmaktadır. Bu nedenle enerji kısıtlamasından çok enerjinin verimli kullanılmasına ve tasarruf edilmesine büyük önem verilmektedir.

Çağımızın en büyük tehlikelerinden biri nüfus artışıyla beraber hızla artan, gürültüdür. Ülkemizde gerek enerji tasarrufu gerekse gürültü kontrolü için yönetmelikler hazırlanmış ve yürürlüğe konmuş fakat henüz istenilen sonuç elde edilememiştir. Ayrıca enerji kaybının önüne geçmek ve gürültünün insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisini engellemek için, 1970'lerde binalarda ısı ve ses izolasyonu yapılmaya başlanmış, 1990' larda ivme kazanmış ve günümüzde ise büyük bir hızla devam etmektedir.

Binalarda izolasyon yapılması gereken diğer bir önemli konu ise yangındır. İnsanoğlunun ateşi bulmasından bu yana çeşitli sebeplerle çıkan yangınlar, insan hayatının bir parçası olmuştur.

Geçmişten günümüze küçük ölçekli ve şehirleri yerle bir eden tarihe geçmiş çok sayıda büyük ölçekli yangınlar olmuş ve bu yangınlar binlerce can, mal ve emsalsiz tarihi eserlerin kaybına yol açmıştır. Bunlardan bazıları; 1872'de Boston'da çıkmış olup Amerika tarihinde en büyük zarar veren yangınlardan biridir. Yangın, şehir merkezinde olmuş ve birçok banka ve finans kuruluşu binasını yok etmiştir. Bu yangında 776 bina kül olmuş, 20 kişi hayatını kaybetmiştir [1]. 1212'de Londra'da çıkan yangın en ölümcül yangınlarından biri olup 3000 kişi yanarak ölmüştür. Yangında Londra'nın Southwark bölgesi kül olmuş ve yangın eski Londra'nın üçte birini yıkıntılar içinde bırakmıştır [2]. 1871 Şikago yangınında binlerce bina yandı, tahmini 300 kişi hayatını kaybetti ve tahmini 200 milyon dolarlık hasara neden oldu [3]. 1906'da San Francisco'da çıkan yangında ise 490 sitede 25000 bina kül oldu ve 3000 kişi de hayatını kaybetmiştir [4]. 1939 Avustralya Victoria'da 71 kişinin öldüğü ve birkaç kasabanın tamamen yok olduğu büyük yangında neredeyse 2.000.000 hektarlık arazi yandı, 1.300'den fazla ev ve 69 kereste fabrikası yandı, 3.700 bina yıkıldı veya hasar gördü [5]. 1950 'de Kanada'nın Britanya Kolombiya'sında

başlayan yangın tarihte Çinçaga ateşi olarak bilinmektedir. Bu yangında, tam 222 gün devam etmiş ve yangında 245 km. uzunluğunda bir orman şeridi kül olmuştur. [6].

Yakın tarihte dünyanın çeşitli yerlerinde yangınlar olmaya devam etmiştir. Bu yangınlarda çok sayıda insan ve canlı hayatını kaybetmiş, maddi kayıplar ve emsalsiz sanat/tarihi eserler yok olmaya devam etmiştir. 2003'te ABD ve Meksika'da çıkan yangın Kaliforniya' yı büyük hasara uğratmıştır. Bu yangında 22 kişi ölmüş, 300 bin hektar alanın tahrip olmuş, 100 bin kişi tahliye edilmiş, 14 gün içinde 3576 evi tamamen yanmıştır [7]. 2004'te Rusya'nın Urallar bölgesinde çıkan yangında 9 kişi öldü, 5 bin hektar ormanlık alan yok oldu, 400 kadar ev kül oldu [8]. 2019'da Avustralya'nın Yeni Güney Galler eyaletinde çıkan yangınlar tam 240 gün sürmüştür. Yangında 28 insan ölürken 1.1 milyar canlı yok olmuş, 3000'den fazla ev de hasar görmüştür [9].

Türkiye'de ise hızlı nüfus artışı, çarpık kentleşme, hızlı sanayileşme gibi nedenlerle meydana gelen yangınlar her yıl %15 ile %20 arasında artış göstermektedir. Kentsel dönüşümle beraber yüksek katlı binaların çok fazla yapılması ve bunların inşaatı sırasında gerekli yangın tedbirlerinin yeterince alınmamış olması nedeniyle yangın anında oluşabilecek can ve mal kaybı riski çok yüksektir.

Evlerde, iş yerlerinde, kamu binalarında ve konutlarda çıkabilecek yangınlara karşı alınması gereken tedbirlerin başında binanın inşaatı sırasında alınması gereken yapısal tedbirler gelmektedir. Yapısal tedbirlerin başında binaların yanmaz veya zor yanan malzemeler kullanarak inşa edilmesi gelmektedir. Bu nedenle, betonarme ve çelikten yapılan binalar diğer binalara göre daha dayanıklı olmasına rağmen bu binaların dahi dış cepheleri yanmaz ya da zor yanan malzeme sınıfına giren cam yünü, EPS, XPS gibi yalıtım malzemeleri ile kaplanmalıdır. Bu yalıtım malzemelerinin yanısıra poliüretan köpük, cam köpüğü, polietilen köpük, poliizosiyanat köpük, polivinilklorür köpük gibi polimer köpükler, mantar levhalar, taş yünü gibi yalıtım malzemeleri de kullanılabilir [10].

Yangına karşı alınabilecek bir başka tedbir ise, konutlarda kullanılan halı, ofis sandalyesi, masa, yatak vb. eşyaların yanmaz özellikte olması veya daha az yanmaz özelliğine sahip olmasıdır. Bu da yangınlarda daha az kişinin zarar görmesine ve daha az eşyanın zarar görmesine neden olacaktır. Fakat gerek konutlarda kullanılan malzemeler gerekse tekstil, elektrik elektronik, inşaat, mobilya endüstrisi gibi hayatımızın her alanına girmiş olan

polistiren (PS) ve poliüretan (PU), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP) gibi polimerler çok yüksek oranda karbon, hidrojen ve oksijen içeren bileşikler oldukları için çok yanıcıdırlar. Bu nedenle yangında, çok sayıda can ve mal kayıplarına sebep olabilecek derecede yanarlar [11]. Bunun önüne geçmek için yangında yanma ihtimali olan bütün malzemelerin içerisine alev geciktirici ilave edilmektedir. Alev geciktirici kimyasallar, malzemelerin yapısına belli oranlarda katılarak malzemenin oksijen indeksini azaltılmakta, kolay yanan ana malzemeyi seyreltmektedir. Bu sayede yangın başlayacağı sırada alevin başlamasını geciktirerek veya engelleyerek yangın ortamda bulunan kişilerin uzaklaşması için zaman kazanmalarını sağlamakta ve eşyaların en az % 50'sinin daha az zarar görmesini sağlamaktadır. Bugün piyasada 2500 kadar alev geciktirici bulunmaktadır.

Günümüzde, ısı ve ses yalıtım malzemelerinden biri olan EPS, gerek maliyeti ve gerekse sahip olduğu özellikler bakımından hem dünyada hem ülkemizde en çok tercih edilen ısı yalıtım malzemelerinden biridir. Bu nedenle, içerisine katılan alev geciktiricilerle yanmazlık özelliği geliştirilerek yangın riski en aza indirilmeye çalışılmış fakat %100 yanmazlık sağlanamamıştır.

Bu çalışmada, dünyada ve ülkemizde en çok tercih edilen ısı yalıtım malzemesi olan EPS' nin yanmazlık özelliğinin alev geciktiricinin yanısıra inorganik nanopartikül takviyesi yaparak geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle laboratuvar koşullarında yapılacak pilot çalışma için öncelikle kesikli reaktör tasarımı yapılmış ve imal edilmiş, süspansiyon polimerizasyon reaksiyonu için gerekli şartlar sağlanmıştır. Daha sonra grafit, perlit, kalsit, kil inorganik nanopartikülleri stiren monomeri ile karıştırarak PS boncuklar üretilmiştir. Elde edilen PS boncuklar, pentan ile şişirilip inorganik nanopartikül takviyeli EPS boncuklara dönüştürülmüştür. EPS boncuklara ön şişirme, yaşlandırma, kalıplama ve soğutma işlemleri uygulanarak blok haline dönüştürülmüş, bloktan elde edilen EPS levhalara ASTM ve ISO standartlarına göre yanmazlık testleri, termal kararlılık testleri ve mekanik testler uygulanmıştır. Analiz sonuçlarına göre, inorganik nanoparçacık takviyesinin, EPS nanokompozit köpüklerin yanmazlık özelliğini iyileştirdiği, termal kararlılığını arttırdığı ancak mekanik özelliklerini zayıflattığı tespit edilmiştir.



2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1. Polimer Köpükler

Uçucu gazla dönüşebilen gaz ve sıvı haldeki köpük yapıcılarının genişlemesiyle üretilen yoğun polimer matris ile çevrilmiş, gaz boşlukları bulunan gözenekli polimerlere polimer köpük denilir.

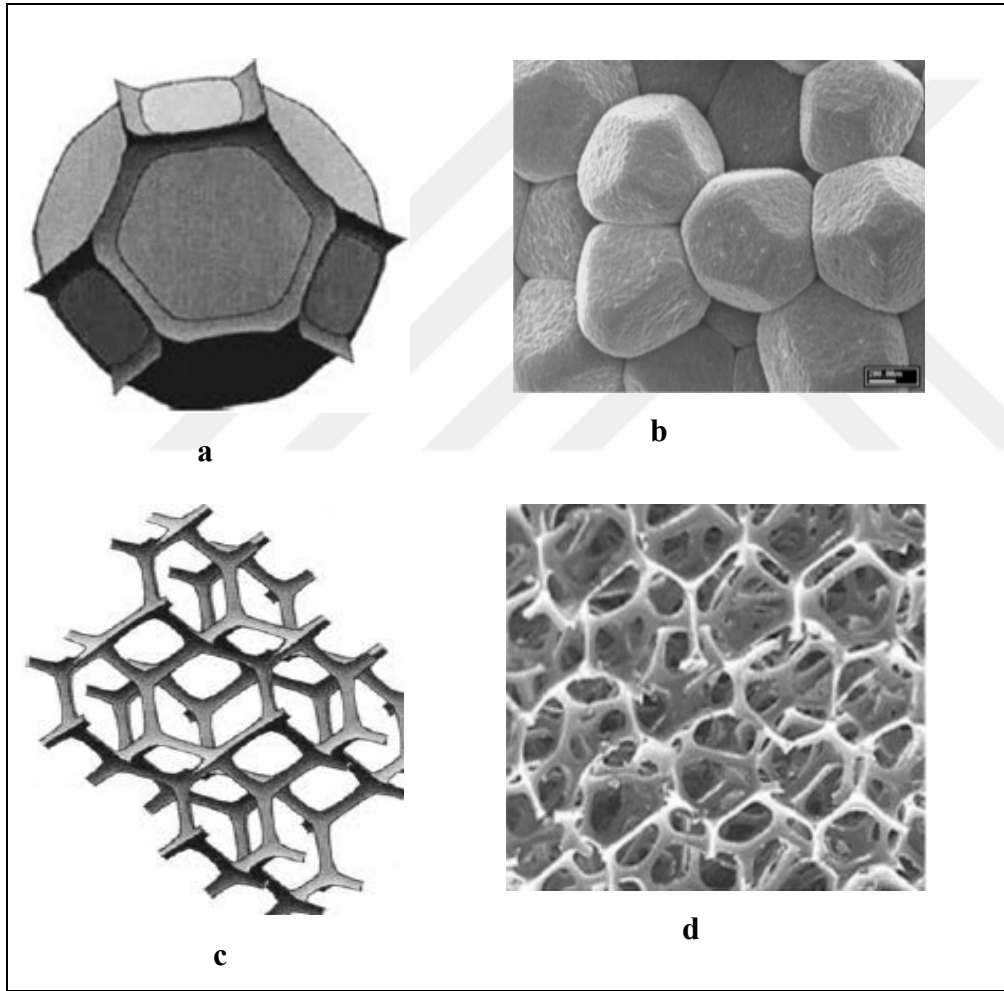
Polimer köpükler, klasik polimer köpükler ve polimer nanokompozit köpükler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Klasik polimer köpükler iki fazdan oluşurlar; katı polimerik faz ve köpük yapıcı ile elde edilen gaz fazdır. Polimer nanokompozit köpükler, klasik köpük üretme teknolojisinin nanokompozit üretme yöntemiyle entegre edilmesiyle elde edilirler.

PE, PP, PS, PVC gibi termoplastik polimerler ve epoksi, üre formaldehit, fenol formaldehit, poliüretan gibi termoset polimerlerin köpükleri elde edilebilir. Ancak bir polimerin ticari veya özel bir amaç için köpüklendirilerek kullanılması polimerin özelliklerine, uygulanacak köpüklendirme tekniğine ve işlemin ekonomik yönüne bağlıdır [3]. Köpük uygulamalarında en çok tercih edilen polimerler PU, PE, PP, PVC, PS, etilen kopolimerleri, poliolefinler, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) kopolimeri, gibi termoplastikler ile epoksiler, üre-formaldehit, fenol-formaldehit, silikonlar, selülozasetat gibi termoset polimerlerdir. Toplam polimer köpüklerinin %70-80'i PU, PS, PVC'dir. Bunların içinde PU tüketimi %50'den fazla, PS tüketimi ise yaklaşık olarak %26'dır. PS, PE, PP'in kullanım alanı her geçen gün artmaktadır [12].

Polimerik köpükler, polimer matrisin türüne, hücre morfolojisine, camsıgeçiş sıcaklığı (T_g) değerine, genişleme oranına ve köpük hücre boyutuna göre beş farklı gruba ayrılır. Polimer matrisin türüne göre, termoplastik köpükler ve termoset polimer köpükler olmak üzere iki gruba ayrılır.

Polimer köpükler, hücre morfolojisine göre, kapalı hücreli veya açık hücreli köpükler olmak üzere ikiye ayrılır. Köpük üretilecek polimerin türü ve uygun köpüklenme işlemi uygulanarak köpüğün açık hücreli veya kapalı hücreli olması kontrol edilebilir. Polimer köpükler tamamen açık veya tamamen kapalı gözenekli yapıda üretilmezler. Köpük

içerisinde her iki gözenek türüne de rastlanır fakat biri diğerine göre daha baskındır. Örneğin, poliüretan köpüklerde hem açık hem kapalı gözenekler vardır. Fakat, kapalı gözenek oranı %85-90 daha fazladır. Bu nedenle kapalı gözenekli polimer köpük olarak kabul edilir. Genel olarak, esnek köpükler açık gözenekli, polistiren köpük gibi sert köpükler kapalı gözeneklidir. Kapalı hücreli köpüklerde, her bir hücre komşu hücrelerden bağımsızdır. Açık hücreli köpüklerde ise, tüm hücreler birbirleri ile temas halindedir ve aralarında hücre duvarı yoktur. Açık ve kapalı gözenekli polimerlere ait hücre yapıları Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Polimerlerde açık gözenek ve kapalı gözeneğe ait hücre şekilleri, (a,b) polimer köpükte kapalı hücre yapısı, (c,d) polimer köpükte açık hücre yapısı

Açık gözenekli polimerlere genellikle ‘sünger’ adı verilir. Paketleme ve ambalajlama amacıyla, kullanılan köpük malzemeler kapalı hücrelidir. Çünkü, bu köpükler kapalı hücre yapısından dolayı önemli derecede darbe kuvvetlerini sönmleme kabiliyetine sahiptir. Ses

izolasyonunda kullanılacak polimer köpükler ise açık hücrelidir. Çünkü, açık hücreli köpük yapısı yüksek ses emme kabiliyetine sahiptir.

Polimer köpükler, geçiş sıcaklığına göre rijit, yarı rijit ve esnek olmak üzere üç gruba ayrılır. Tg sıcaklığı oda sıcaklığının altında ise “esnek köpükler”, camı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üstünde ise “rijit köpükler”, hem yoğunluk hem de fonksiyonellik açısından bu iki sınıf arasında yer alan köpükler ise “yarı rijit köpükler” olarak adlandırılır. Rijit köpükler, oldukça yüksek mekanik dayanım istenen yapısal uygulamalarda kullanılır bu yüzden yüksek yoğunlukta olması gerekir. Esnek köpükler ise düşük yoğunluğuna sahiptir, bu nedenle, termal yalıtım, ses yalıtımı, mobilya, ambalajlama ve araç koltukları gibi farklı alanlarda kullanılırlar.

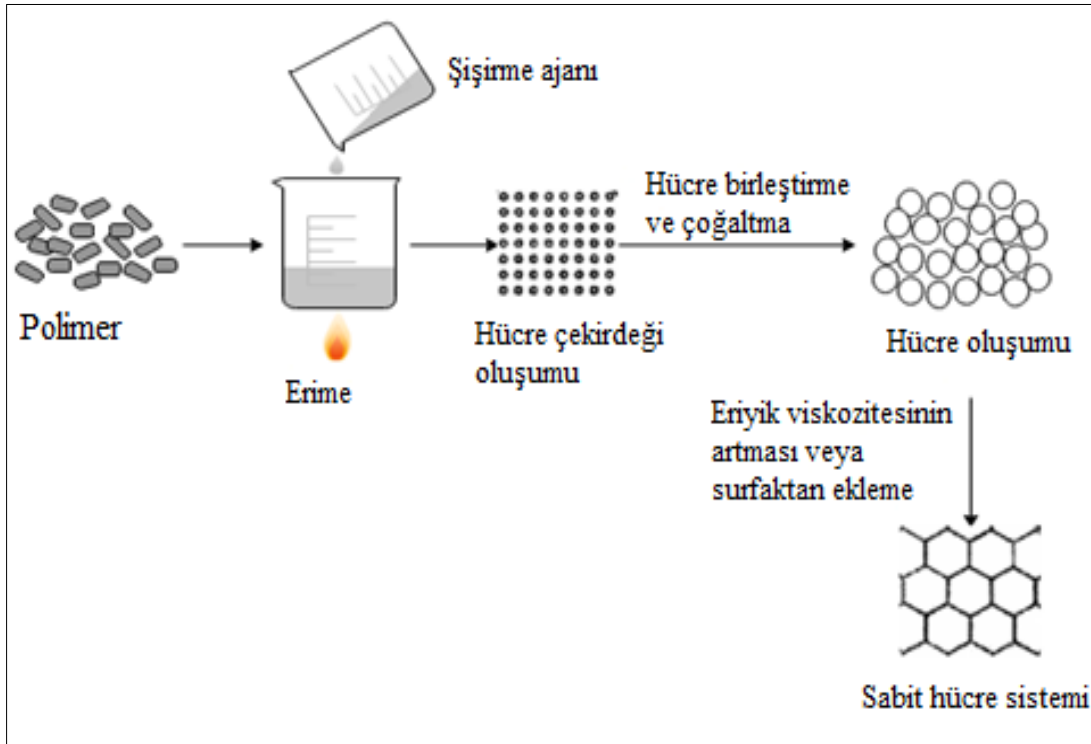
Polimerik köpükler, genleşme oranına göre; yüksek yoğunluklu köpükler, orta yoğunluklu köpükler ve düşük yoğunluklu köpükler olmak üzere üçe ayrılırlar. Yoğunluğu 240 kg/m^3 civarında olan polimer köpükler yüksek yoğunluklu kabul edilirken, yoğunluğu 240 kg/m^3 'ten düşük olan polimer köpükler düşük yoğunluklu olarak kabul edilir. Yüksek yoğunluklu köpük malzemeler, köpüklenmemiş polimerlere göre yaklaşık %75-%90 daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Düşük yoğunluklu polimer köpük malzemeler ise, köpüklenmemiş polimerlere göre yaklaşık olarak %10-%20 düşük yoğunluğa sahiptirler. Bu nedenle, düşük yoğunluklu polimer köpükler, orijinal köpüklenmemiş polimerlere göre %80 ile %90 daha hafiftir.

Polimer köpükler, köpüklerin hücre boyutlarına göre makro-hücreli (geleneksel) ($>100 \mu\text{m}$), mikro-hücreli ($0,1-100 \mu\text{m}$), nano-hücreli ($0,1-100 \text{ nm}$) köpükler olmak üzere 3'e ayrılır. [13-15].

Polimer köpüklerin yapısında bulunan gözenekler malzemenin yoğunluğunu azaltırken aynı zamanda daha az madde kullanılmasını sağlar. Bu durum ürünün maliyetinin düşük olmasına neden olur. Polimer köpüklerin yapısında bulunan gözeneklerin oranı kontrol altına alınarak polimerin yoğunluğu ayarlanabilir. Bu sayede değişik özellikte, farklı yerlerde farklı amaçlar için kullanılabilecek çeşitli polimerler üretilebilir.

2.1.1. Köpük üretim yöntemleri

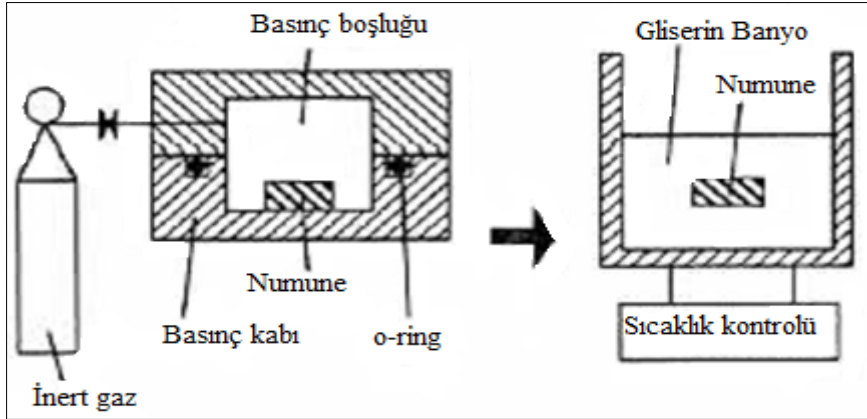
Klasik polimer köpükler, batch prosesi ile, enjeksiyonla kalıplama ve döner kalıplama gibi süreksiz proseslerle ve ekstrüzyon gibi sürekli proseslerle üretilir. Köpük malzeme üretiminde karıştırma - doyma, hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesi olmak üzere üç aşama vardır [16]. Bu aşamalar Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Polimer köpüklerin üretim aşamaları [16]

Batch prosesi

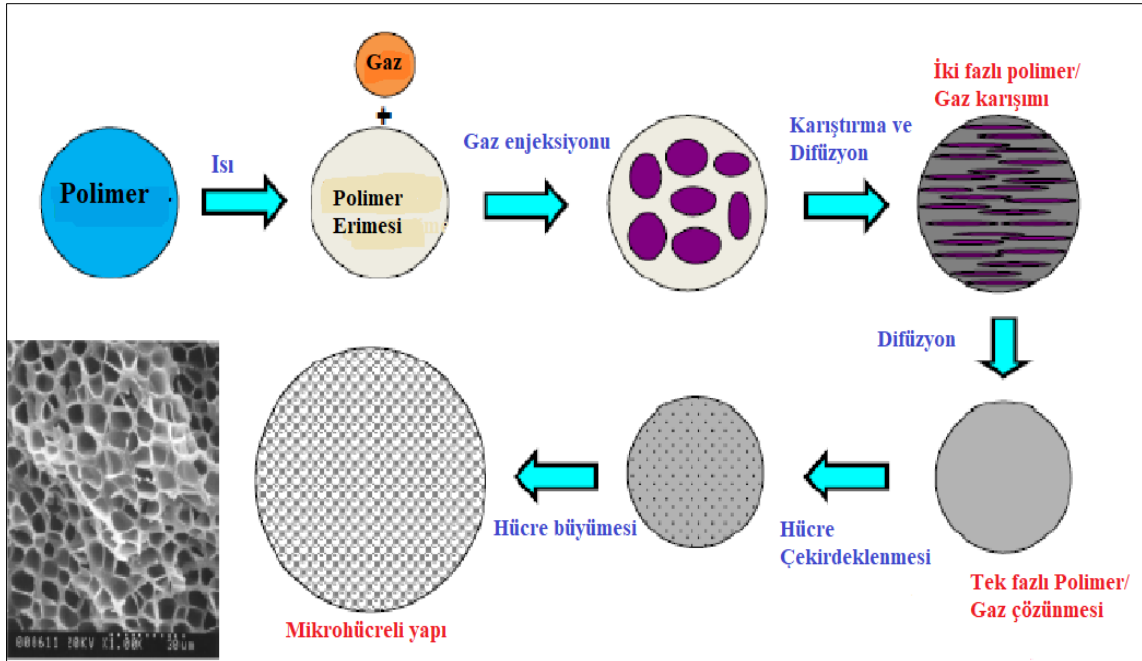
Batch prosesinde, polimer matris, ilk olarak N_2 veya CO_2 gibi köpük yapıcı ile belirli bir sıcaklık ve basınç altında doymuş hale getirilir. Daha sonra numune ısıtılarak veya basıncı serbest bırakılarak polimerde doymuş olan gazın çözünürlüğü hızlı bir şekilde azaltılır. Numune, köpük yapıcı ile doyurulduktan sonra hücre çekirdeklenmesi meydana gelir. Şekil 2.3’te batch prosesi şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntemin dezavantajı, doyma zamanının numune boyutuna bağlı olarak bir kaç saatten birkaç güne kadar uzun sürmesidir. Bu sebeple az sayıda ürün elde edilir ve bu durum maliyeti olumsuz yönde etkiler. Ayrıca bu yöntemle üretilen köpüklerin genleşme oranları düşüktür. Bu nedenle çok tercih edilen bir yöntem değildir [17].



Şekil 2.3. Batch prosesinin şematik gösterimi [17]

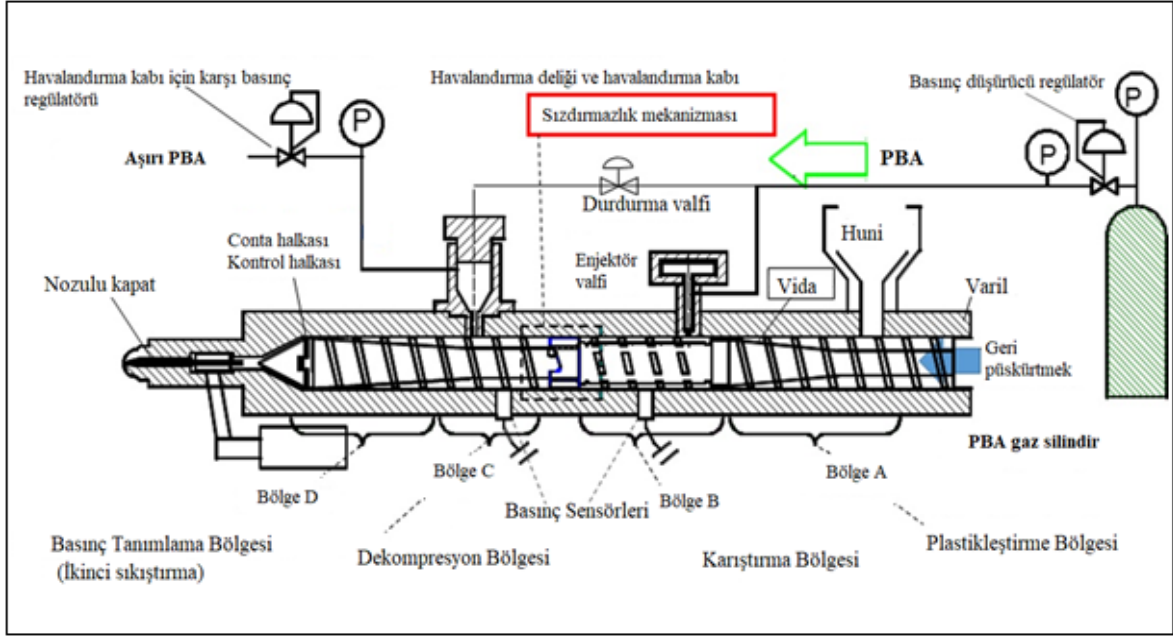
Ekstrüzyon köpük kalıplama

Ekstrüzyonla köpük üretimi batch prosesinde uzun olan doyma zamanını kısaltmak için geliştirilmiştir. Ekstrüzyonla polimer köpük üretimi plastikleştirme, polimer-gaz solüsyonunun oluşumu, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve hücre kararlılığı olmak üzere beş aşamada gerçekleşmektedir. Sürekli ekstrüzyonla köpük üretim aşamaları Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Sürekli ekstrüzyonla köpük üretim aşamaları [18]

Ekstrüzyon köpükleme yönteminde tek vidalı ekstruder, çift vidalı ekstruder ve iki ekstruderin birbirine bağlı olduğu, her ekstruderin de karıştırma ve soğumasının bağımsız olduğu tandem ekstruderler kullanılır. Ekstrüzyonla köpük üretimi için kullanılan çift vidalı ekstruder sisteminin şematik resmi Şekil 2.5'te verilmiştir.

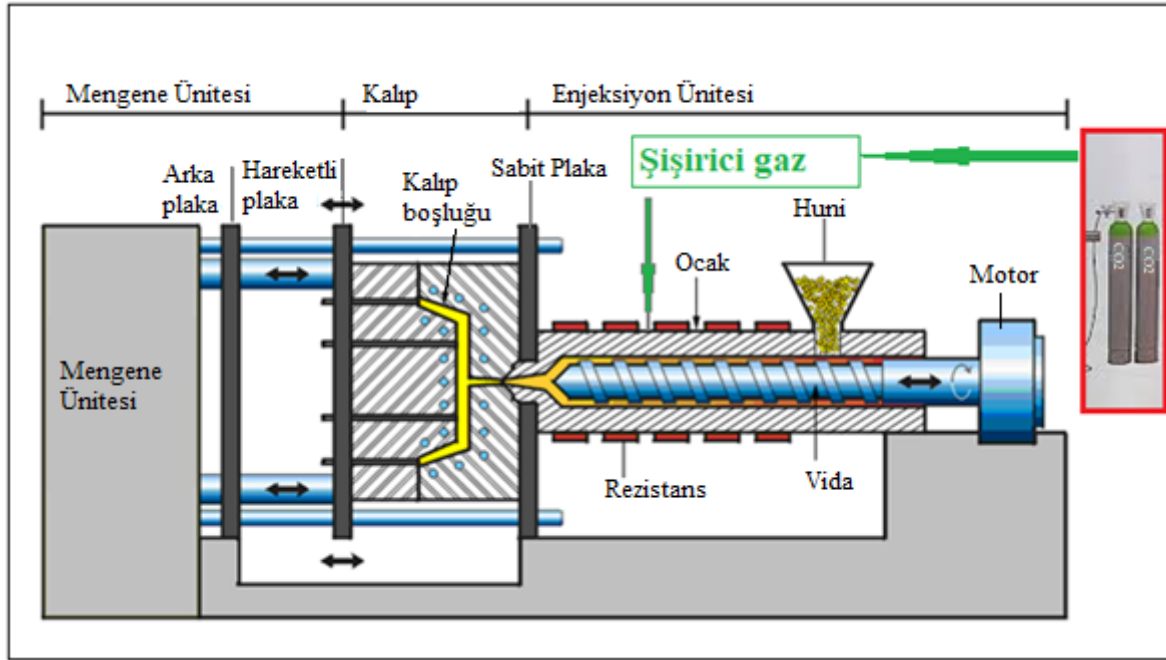


Şekil 2.5. Çift vidalı ekstruderle köpük üretimi [19]

Sürekli ekstrüzyon köpükleme işlemi, batch prosesine göre yüksek verimlilik, kolay kontrol edilebilme ve çok daha ekonomik olma gibi özellikler bakımından daha avantajlıdır.

Enjeksiyon köpük kalıplama

Enjeksiyon köpük kalıplama tekniği yaygın olarak kullanılan polimer köpük üretim tekniğidir. Bu yöntem, gaz bozulması, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve ürün şekillenmesini kapsayan aşamalardan oluşur. Enjeksiyon köpük kalıplama cihazının şematik resmi Şekil 2.6'da verilmiştir. Bir enjeksiyon makinesinin temel elemanları sırasıyla besleme hunisi, enjeksiyon vidası, ısıtıcıları ve kalıptır [16].



Şekil 2.6. Enjeksiyon köpük kalıplama cihazı [20]

Enjeksiyon kalıplama prosesinin üstünlüğü, çözünen gazın varlığının sebep olduğu düşük viskozite sebebiyle enjeksiyon basıncının azalmasıdır. Enjeksiyon köpük kalıplama tekniği köpük malzemenin çevrim zamanının hızlı olması, soğuma zamanının azalması, üretilen parçalarda hafiflik ve daha iyi boyutsal kararlılık elde edebilme gibi özellikler bakımından daha avantajlıdır. Tutma ve paketlenme zamanının azaltılması nedeniyle çevrim zamanı ve soğuma zamanı yaklaşık %25 oranında azdır. Ayrıca, enjeksiyonla köpük malzeme üretimi, karmaşık şekilli parçaların üretiminde ekstrüzyonla köpük malzeme üretimine göre daha avantajlıdır.

2.2. Nanopartikül Takviyeli Polimer Kompozitler

Polimer nanokompozitler, polimer matrislerine az miktarda nanopartikül takviye edilerek üretilen malzemelerdir. Nanokompozitler, mikro kompozit malzemelere kıyasla üstün özelliklere sahip olan yeni bir malzeme sınıfıdır. Nanokompozit üretiminde üç farklı tipte nanoparçacık kullanılmaktadır. Birinci tip nanopartiküllerin, boyutlarından biri nanometre ölçeğindedir. Trombosit benzeri bir yapıya sahiptirler. İkinci tip nano partiküllerin ise yanal boyut, birkaç yüz nanometre ile mikron aralığında olabilirken, kalınlık genellikle birkaç nanometreden daha azdır. Bunlar genellikle katmanlı yapıdadırlar. Kıl, bu tür nanopartiküllerin en iyi örneklerindendir. Üçüncü tip nanopartiküller lif şeklindedirler.

Bunların az miktarda ilave edilmesi, polimer matrislerin hafif ağırlığından ödün vermeden üstün mekanik özelliklere, termal kararlılığa, optik özelliklere, ısı ve elektrik iletkenliği gibi çeşitli özellikleri sahip olmasını sağlamaktadır. Sahip oldukları bu üstün özellikler nedeniyle polimer kompozitler, otomotiv, havacılık, inşaat ve elektronik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Genel olarak, polimer nanokompozitleri sentezlemek için üç metod vardır: çözelti harmanlama, eriyik harmanlama ve in situ (yerinde) polimerizasyondur. Çözelti harmanlama metodunda, nanopartikülleri dağıtmak ve polimer matrisini çözmek için bir çözücü veya çözücü karışımı kullanılır. Eriyik harmanlama metodu ise, endüstriyel açıdan polimer nanokompozit üretme için uygun bir yöntemdir. Kompozitlerin üretimi sırasında çözücülere ihtiyaç duyulmadığından, bu yöntem uygun maliyetlidir ve aynı zamanda çevre dostudur. İn situ polimerizasyon yöntemi ise polimerlere ilave edilen nanopartiküllerin dağılımını geliştirmek için etkili bir tekniktir. Bu yüzden, monomerin (ve/veya oligomerin) uygun polimer matrisle polimerizasyonu için uygun katkı ve dolgu maddeleri de kullanılır. Bu sayede, polimerler ve takviye malzemeleri arasında sağlam etkileşim meydana gelir. Bu nedenle, in situ polimerizasyon yöntemiyle elde edilen kompozitler, eriyik harmanlama veya çözelti birleştirme teknikleriyle hazırlananlara göre gelişmiş mekanik, termal, iletkenlik özellikler sergilemesine neden olur. Bu nedenle, in situ polimerizasyon en çok tercih edilen metottur.

2.3. Nanopartikül Takviyeli Polimer Köpükler

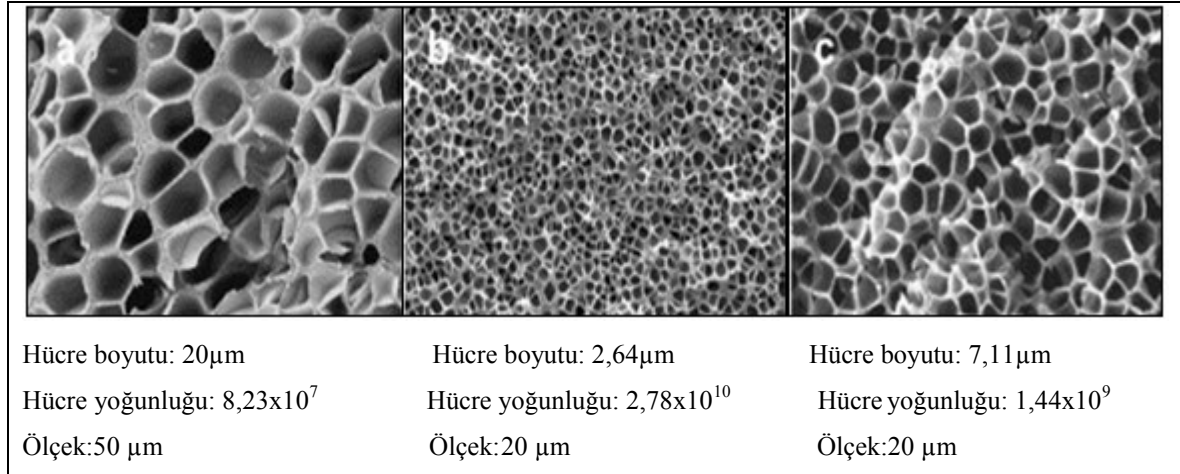
Polimer nanokompozit köpükler, nanokompozit teknolojisi ile geleneksel köpüklendirme işleminin entegrasyonu sonucu oluşmaktadırlar. Nanokompozit köpüklerin üretimi iki aşamada gerçekleşir. İlk olarak in situ polimerizasyon, eriyik harmanlama ve çözelti karıştırma, yöntemlerinden biriyle nanokompozit üretilir ve daha sonra fiziksel veya kimyasal şişirme ajanlarıyla köpüklendirilir.

Nanokompozit köpükler sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler, termal kararlılık, elektriksel iletkenlik gibi özellikler bakımından klasik polimer köpüklere göre daha fazla gelişmiştir. Polimer nanokompozit köpükler sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle bilim dünyası tarafından yeni bir malzeme sınıfı olarak kabul edilmektedir.

Polimer nanokompozit köpüklerin üstün özelliklere sahip olmasının sebebi yapısında bulunan nanopartiküllerdir. Çünkü nanopartiküller, mikro yapıların güçlendirilmesini ve

dolayısıyla elde edilen son ürünlerin makroskopik özelliklerinin iyileşmesini sağlarlar. Normal polimerik köpüklerde hücre duvarının kalınlığı mikrometre veya mikrometre altında iken takviye edilen nanopartiküller sayesinde hücre duvarlarının kalınlığı ve sağlamlığı artar aynı zaman da nano hücre yapıların oluşması için çekirdeklenmenin başlamasını sağlarlar. Nanopartiküller, sahip oldukları son derece yüksek en-boy oranı ve geniş yüzey alanları ile polimer matris ve şişirici gaz arasındaki teması artırır ve böylece daha yüksek verimde köpük oluşmasına neden olurlar. Bu sayede farklı yoğunluklara ve farklı özelliklere sahip polimer köpükler üretilebilir [17]. Nanopartiküller hücre boyutu üzerindeki etkilidir ve nanopartiküllerin varlığında hücre boyutu küçülmektedir. Eş zamanlı olarak, daha fazla kabarcık çekirdeklenmeye başladıkça, kabarcık büyümesi için daha az miktarda gaz kullanılır. Bu da hücre boyutunun küçülmesine yol açmaktadır. Nanopartiküller eriyik viskozitesini de önemli ölçüde artırabilir. Bu durum, köpük ürününde düzenli olmayan hücre boyutu dağılımına yol açar [17].

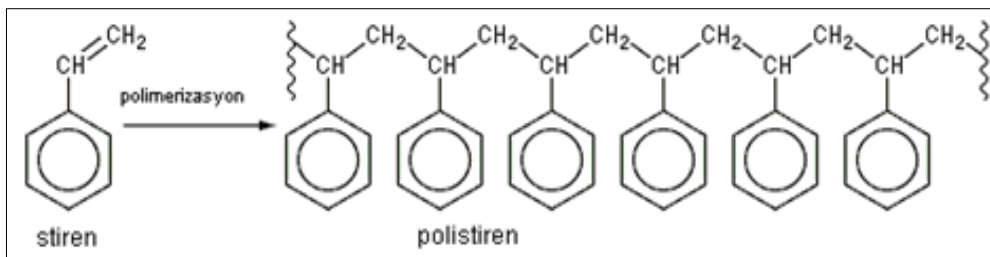
Polimer nanokompozit köpük üretiminde, kontrollü bir yapıya ve muntazam dağılıma sahip köpük hücreleri elde etmek önemlidir. Bunun için en ideal yöntem çekirdekleştirme maddesi eklemektir. Bunlar arasında en yaygın olanı inorganik çekirdeklenme ajanları kullanmaktır. Bu çekirdekleştirme maddelerinin çok az bir miktarda dağılımı gaz fazı için çekirdeklenme merkezlerinin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Genellikle parçacıkların boyutu, şekli ve yüzey özellikleri çekirdeklenme verimini etkilemektedir. Çekirdeklenme ajanlarından en yaygın olanı çinkostearattır. Çinko stearat kullanıldığında çözünürlük sınırının üzerinde heterojen çekirdeklenme hakim olmakta ve çekirdeklenme hızı çinko stearat ile artmaktadır [19-22]. Çekirdekleştirme ajanlarının miktarı ve dağılımı da köpük kalitesinin belirlenmesinde önemli faktörlerdir. Hücre yoğunluğu köpük yapıcı maddenin konsantrasyonu ile belirlenir. Çekirdekleştirme ajanlarının muntazam olmayan dağılımı, ajan bakımından zengin alanda daha fazla hücreye ve ajan eksikliği olan alanlarda daha az hücreye sahip bir köpük ile sonuçlanır. Bu durum, köpükte düzenli olmayan bir hücre boyutu dağılımına yol açar. Kabarcıkların sayısı ve boyutu şişirici ajanın konsantrasyonu ile belirlendiğinden, hücre yapısının tekdüzeliği ve hücre yoğunluğu, köpürtme ajanları ve polimeri karıştırmak için kullanılan yöntemle belirlenir. Genellikle, geleneksel köpükendirme işleminde yüksek hücre yoğunluğuna sahip tek tip bir hücre yapısı elde etmek zordur [19-22]. Farklı yoğunluklara ve hücre şekillerine sahip köpükler Şekil 2.7’te verilmiştir.



Şekil 2.7. Hücre morfolojileri: a) Saf PS köpük, b) PS/%1 CNF nanokompozit köpük, c) PS/%0,1 CNT'ler nanokompozit köpük [19]

2.4. Polistiren

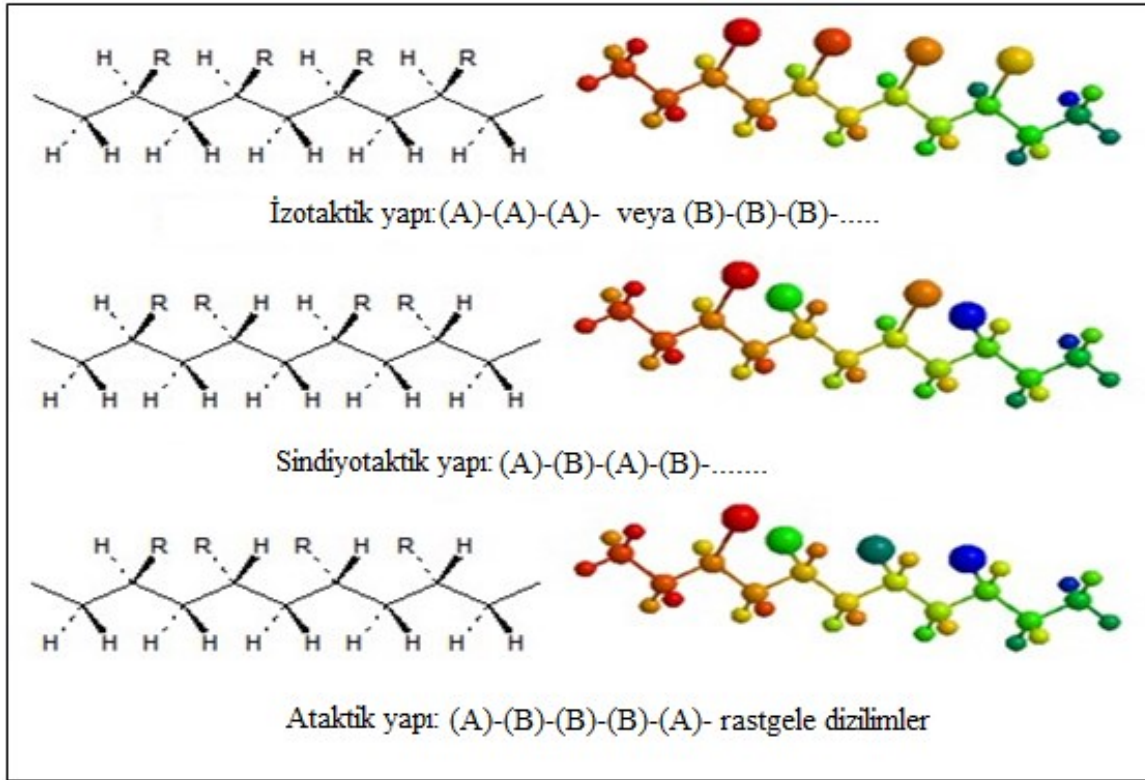
Polistiren, stirenin polimerizasyonu ile üretilen genel amaçlı termoplastik polimerdir. Stiren ise, 145 °C'de kaynayan ve bu sıcaklıkta başlatıcı olmadan hızla polimerleşen, renksiz bir sıvı monomerdir. Plastiklerin ve sentetik kauçukların üretiminde kullanılır. Stirenin polimerleşmesi ile PS elde edilir. Şekil 2.8'de PS polimerizasyonu verilmiştir. Bir PS zinciri 750 ile 1300 kadar stiren monomerinin kuvvetli bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşur [23,24].



Şekil 2.8. Stirenin polimerizasyonu [25]

Polimerleşme sırasında kullanılan katalizör karışımlarının yapısına bağlı olarak amorf ya da kristalin yapıda PS oluşur. Stirenin polimerleşmesi sırasında stereo seçimli katalizörlerin kullanılmasıyla kristalin PS elde edilir. Kristal PS, genel amaçlı PS olup ticari amaç için üretilmektedir. Kristalin PS, izotaktik PS ve sindiotaktik PS olmak üzere ikiye ayrılır. Bu PS'lerin kristallik dereceleri, birbirinden farklıdır. İzotaktik PS, yaklaşık %30, sindiotaktik PS ise %70 oranında kristallik gösterir. İzotaktik PS, yüksek ısı direnci

ve iyi elektrik özelliğine sahip iken sindiotaktik PS özellikle yüksek sıcaklıklarda daha iyi mekanik özellik göstermektedir. Asitlere, bazlara ve çözücülere karşı dayanıklıdır. Işık geçirgenliği ve dielektrik özellikleri çok üstündür. Amorf PS'e aynı zamanda ataktik PS de denir. Çok yüksek sertliğe ve üstün optik özelliğe sahiptir. Fakat, ısıya ve bazı kimyasallara karşı dayanıklı değildir. PS'nin kimyasal yapısı Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. PS'nin kimyasal yapısı

PS'in yoğunluğu $1,05-1,08 \text{ g/cm}^3$ aralığındadır bu nedenle oldukça hafiftir. PS'nin camı geçiş sıcaklığı (T_g) 100°C dir. Bu nedenle, 100°C 'nin altında şeffaf ve katıdır. 100°C 'nin üzerinde ise yumuşayarak akışkan hale dönüşmektedir. Bu nedenle, kolay kalıplanıp şekillendirilebilir.

PS, renksiz, optik bakımda şeffaf, suya dayanıklı, dielektrik özelliği yüksek, kimyasal bakımdan inert ve doğrusal bir polimerdir. PS, sıcaklığa karşı dayanıklı değildir bu nedenle açık alevde tutuşur, fakat çok yavaş yanar. Kimyasal olarak bazlara ve zayıf asitlere karşı dayanıklıdır, fakat kuvvetli asitlere karşı dayanıklı değildir. UV ışınlarına karşı yüksek direnç gösterir. Isıya ve darbeye karşı dayanıklılığı azdır, bu nedenle kullanım alanı sınırlıdır. PS'nin bu özelliklerinin geliştirilmesi için stirenin aşırı ve blok kopolimerleri

kullanılarak sentezlenmektedir. PS, kolay şekil alabilir. Tg değeri 100 °C olup, 240-270 °C'de kaynamaktadır. Optik özelliklerinin üstün olması nedeniyle plastik optik parçaların yapımında kullanılmaktadır [26].

PS polar olmayan molekül yapısı ve yüksek kimyasal saflığa sahip olması nedeniyle elektrik yalıtım özelliği diğer bütün polimerlere göre daha iyidir. Bu yüzden yaygın olarak izolasyon malzemesi üretiminde kullanılmaktadır. Elektrik direncini etkileyen faktörlerden biri de nemdir. PS'in dielektrik sabiti 20 °C – 80 °C aralığında sıcaklıktan bağımsız olarak sabit kalır. Fakat ortamın nem miktarı arttıkça elektrik direnci önemli oranda düşer. PS'in ısı iletkenliği diğer polimerlerle kıyaslandığında çok daha düşüktür. Köpük PS'in ısı iletkenliği ise normal polistirenden üç kat daha azdır. Fakat polimerlerin içerisine metal tozları ve fiberler dolgu malzemesi olarak katılarak ısı iletkenliği on kat ve daha fazla artırılabilir.

Polimerlerin ve PS'in ısı genleşmesi veya büzülmesi metallerden daha fazladır. Bu durum plastiklerin işlenmesinde problemlere sebep olabilir. Bu nedenle, ısı genleşmeyi azaltmak için PS matrisine inorganik dolgu maddeleri ilave edilir. PS'e %60 cam elyafı ilave edilerek genleşme katsayısının yarıya düşmesi sağlanabilir. PS'in darbe ve gerilme direnci yüksektir, ekonomiktir ve işleme kolaylığı vardır. Asit, alkali ve tuzlara karşı da üstün bir direnç gösterir.

PS'in mekanik özellikleri, üretim şartlarına, polimerin molekül ağırlığına, doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olmasına, molekülün yapısının izotaktik, sindiyotaktik, ataktik gibi stereo düzenine bağlıdır. PS, kimyasal ve çevresel etkilere karşı metallere göre daha dayanıklıdır. İşlenme yöntemlerine göre yüzey farklılıkları, dış çatlaklar, iç gerilim sonucu oluşan çatlaklar polistirenin direncini olumsuz etkilemektedir. 18 °C – 23 °C'de su emme oranı % 0,1'den azdır. Bu nedenle su geçirmez olarak kabul edilir. Mekanik özellikleri sudan etkilenmez ve enjeksiyonda kurutmadan doğrudan makinelere verilebilir. Gaz geçirgenliği ise sıcaklıkla orantılıdır.

PS elde etmek için yığın polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu yöntemleri kullanılmaktadır. Endüstride en çok tercih edilen ise süspansiyon polimerizasyonudur.

2.4.1. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu ticari bakımdan önemli olan PVC, EPS, PS, PMMA, PVAc ve bunların kopolimerleri dahil olmak üzere çok çeşitli polimeri üretmek için endüstride yaygın olarak kullanılan bir polimerizasyon tekniğidir [21].

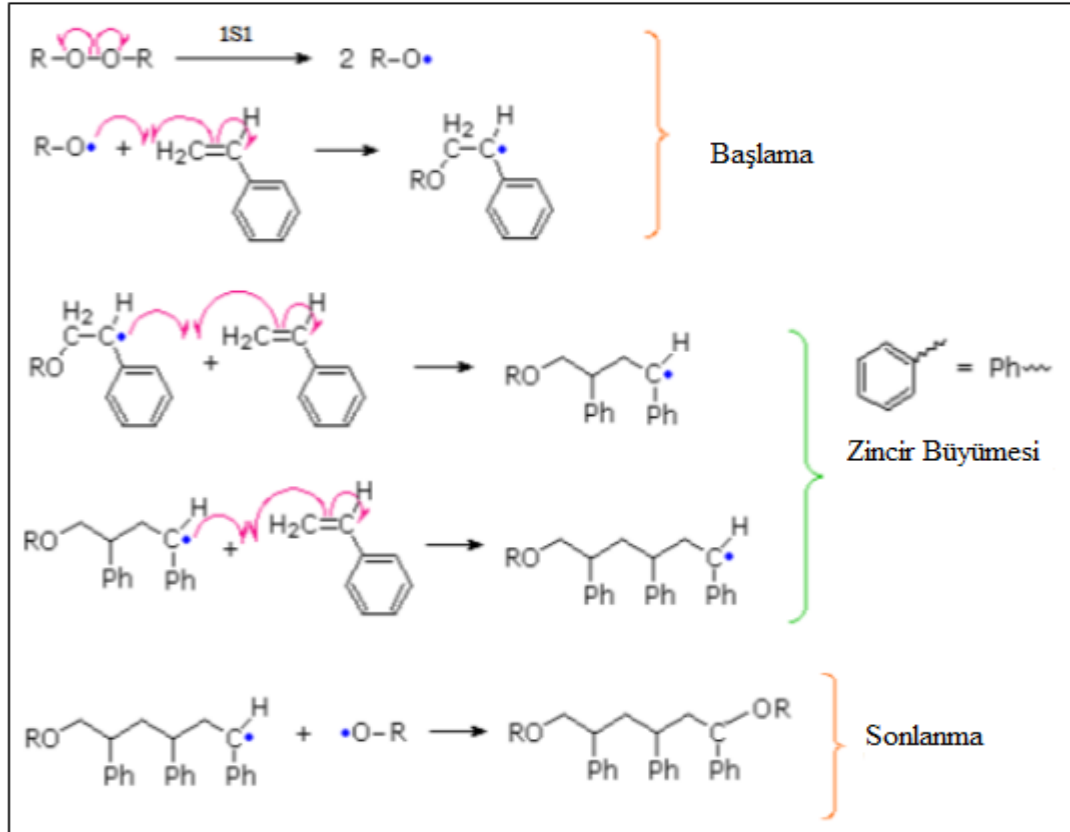
Süspansiyon polimerizasyonu, su ve su içinde çözünürlüğü çok az olan stiren monomerinin, belli bir miktarda aktivatör ve süspanse edici maddenin, belirlili bir hızda, belirli bir sıcaklıkta ve basınçta belirli bir süre karıştırılmasıyla meydana gelir. Reaksiyon zincirlerin radikalik katılma reaksiyonu üzerinden devam eder. Süspansiyon polimerizasyonunun dışında yığın polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu ile de PS üretilir. Fakat süspansiyon polimerizasyonu monomer / su oranı ≤ 1 olmak şartıyla reaksiyon ortamının, reaksiyon süresince akışkan kalması, tepkimede ısı aktarımının kolay olması ve daha homojen bir molekül ağırlık dağılımı olması, reaksiyon ortamı su olduğu için yanma, patlama ve toksit madde tehlikesinin düşük olması, tepkime sonrası ayırma ve saflaştırma yöntemlerinin kolay ve ucuz olması gibi nedenlerden dolayı diğer polimerizasyon yöntemlerine göre daha avantajlıdır. Bu nedenle ticari üretimlerde daha çok tercih edilmektedir [27].

Süspansiyon polimerizasyonunun birtakım zorlukları vardır. Bu zorluklardan en büyüğü % 50 dönüşüm sırasında polimer-monomer küreciklerinin yapışkan bir hale gelmesi bu nedenle ortam vizkozitesinin artmasıdır. Bu nedenle tepkimenin orta kademelerinde karıştırma hızı ve şekli, küreciklerin topaklanmasını önlemek için kullanılan yüzey aktif maddelerin oranı doğru ayarlanmalıdır. Kolloidal kararlılık sağlayan yüzey aktif maddeler olarak ince toz halinde magnezyum fosfat, jelatin, stirenmaleikanhidritin sodyum tuzu, polivinil alkol ve sıvı sabun kullanılabilir. Süspanse edici olarak kalsiyum klorür, trikalsiyum fosfat, trisodyum fasfat, hidroksi etil selüloz kullanılabilir [27].

2.4.2. Süspansiyon polimerizasyonunda polimerleşme mekanizması

Süspansiyon polimerizasyonu heterojen sistemlerin polimerleşmesi grubuna girer. Su ile suyun içinde çözünürlüğü çok az olan stiren monomeri az miktarda stabilizatör ve süspanse edicinin belli bir hızda karıştırılmasıyla süspansiyon haline getirilir. Tepkime ortamına başlatıcı olarak ilave edilen benzoil peroksit çözünür ve radikal oluşumu başlar.

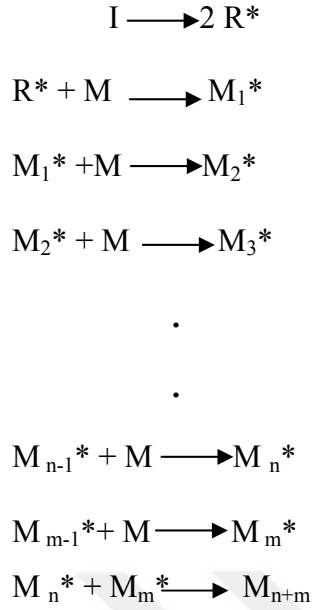
Böylece zincir reaksiyonu başlar ve radikalik katılma polimerizasyonu meydana gelir. Radikalik katılma polimerizasyonunda büyümekte olan polimer zincirinin aktif uçları, eşleşmemiş elektron çifti bulunduran radikallerdir. Her yeni monomerin zincire katılması ile bu elektronlar yeniden zincir ucuna aktarılır ve böylece zincir büyümesi devam eder [28]. Süspansiyon polimerizasyonuna ait kimyasal denklemler Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. PS'nin radikalik katılma süspansiyon reaksiyonu [28]

2.4.3. Polistiren eldesinde katılma polimerizasyon kinetiği

k	: hız sabiti
I	: başlatıcı molekülü
R^*	: başlatıcının bozulmasıyla oluşan radikal
M	: monomer
$M_1^*, M_2^*, \dots, M_n^*, M_m^*$	: değişik uzunluktaki büyümekte olan aktif polimer zinciri



$$\frac{d(R^*)}{dt} = 2 k_d (I) \quad \text{başlatıcının bozulma hızı} \quad (2.1)$$

$$\frac{d(R^*)}{dt} = k_i (R^*) (M) \quad \text{başlama adımının hızı} \quad (2.2)$$

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p (M_1^*) (M) + k_p (M_2^*) (M) + \dots + k_p (M_n^*) (M) + k_p (M_m^*) (M) \quad (2.3)$$

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p \left((M) (M_1^*) + (M) (M_2^*) + \dots + (M) (M_n^*) + (M) (M_m^*) \right) \quad (2.4)$$

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p (M) \sum (M_i^*) \quad (2.5)$$

Polimerizasyonun başında başlama hızı yüksektir ve polimerizasyon ortamındaki radikallerin derişimi hızla artmaya başlar. Sonlanma basamağında ise radikal türlerinin yok olmaya başlar. Sonlanma tepkimelerinin hızı başlangıçta düşüktür fakat radikal türlerinin

azalışına bağlı olarak zamanla hızlanır. Kısa zaman sonra radikal türlerin oluşum hızları harcanma hızlarına eşit olur ve sistem kararlı hale gelir.

$$2k_d(I) = 2k_t \sum (M_i^*)^2 \quad (2.6)$$

$$\sum (M_i^*) = \left(\frac{k_d(I)}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

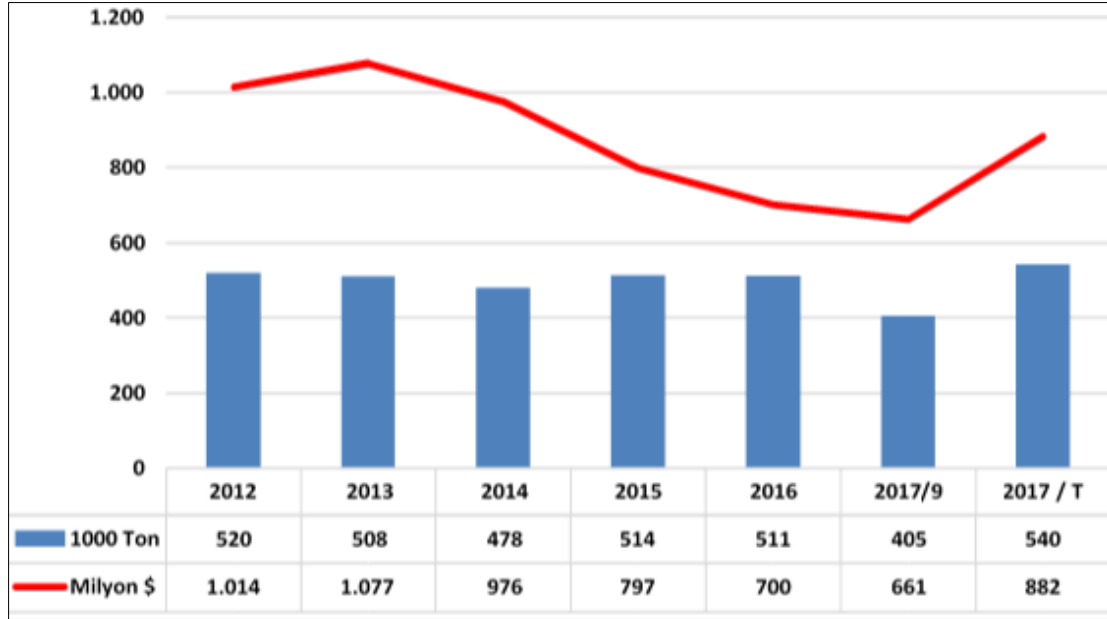
$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} (I)^{1/2} (M) \quad (2.8)$$

Başlatıcının polimerizasyon süresince çok az bir kısmının bozunduğu gözlenmiştir. Bu nedenle başlatıcının başlangıç derişimi doğrudan polimerizasyon hızı bağıntısında kullanılmıştır [29].

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p \left(\frac{f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} (I_0)^{1/2} (M) \quad (2.9)$$

2.4.4. Türkiye’de polistiren üretimi

Ülkemizde PS üretimi, büyüyen iç pazar talebini karşılayamamaktadır. Fakat her geçen yıl üretim kapasitesi artmaktadır. 2012 yılında 147 bin ton olan üretim son 5 yılda, yılda ortalama %5 artarken 2016 yılında 179 bin ton, 2017 yılının ilk 9 ayında 134 bin ton olan üretim yılsonunda 179 bin tona çıkmıştır. Bu artışa rağmen üretim yetersizdir. Bu nedenle, Türkiye büyük ölçüde PS ithal etmektedir. Ancak son yıllarda yerli üretimin artmasına paralel olarak ithalatta gerileme görülmektedir [30]. 2017’nin 9 ayında PS ithalatına ait garafik Şekil 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11. Türkiye'nin 2017 yılının dokuz ayında PS ithalatı [30]

Türkiye'nin 2017 yılının 9 ayında polistiren ithalatının miktar ve değer bazında %16'sını EPS oluşturmuştur. Diğer polistirenler toplam ithalatın %48'ini oluşturmuştur. 2017 yılının ilk 9 ayında 19 bin ton olan ihracat yılsonunda 26 bin tona çıkarak 2016 yılına kıyasla %1,8 gerilemiştir. 2017 yılının ilk 9 ayında toplam polistiren ithalatının %64'ünü EPS oluşturmuş, diğer polistirenler ise toplam ithalatın %24'ünü oluşturmuştur [30].

Türkiye, PS dış ticaretinde hem miktar hem de değer bazında dış ticaret açığı vermektedir. Türkiye'nin PS ortalama ithal fiyatları, tüm yıllarda ortalama ihracat fiyatlarının üstündedir. Son 5 yıl içinde ithalat fiyatları yılda ortalama %8,4 ihracat fiyatları da %8,5 gerilemiştir. 2017 yılının 9 ayında PS ortalama ithalat fiyatı ortalama ihracat fiyatının %24 üzerindedir [30]. Türkiye'nin toplam PS ithalatını en çok yaptığı 10 ülkede; Güney Kore, Tayvan, Belçika, İran, Fransa, Almanya, Avusturya, İtalya ve İspanya'dır.

2.5. Polistiren Türleri ve Kullanım Alanları

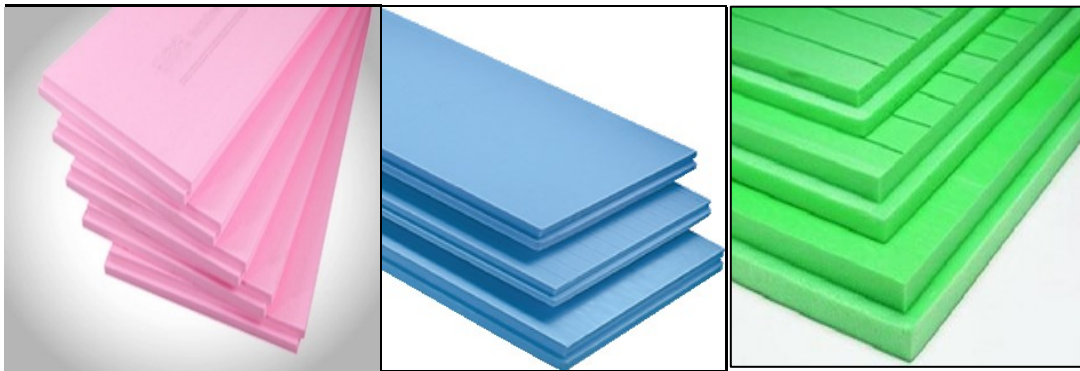
Üretim şekli, kullanım alanı ve fiziksel özellikleri birbirinden farklı olan çeşitli PS türleri vardır. Bunlar; Genel amaçlı polistiren (GPPS), genleştirilmiş polistiren (EPS), ekstrüzyon polistiren (XPS), yüksek darbe polistireni (HIPS) ve sindiyotaktik polistiren (SPS) endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan PS türleridir [17]. Bunlardan GPPS, sahip saydam, sert ve kırılkan olması, rijitliğinin yüksek olması, ekonomik olması, su

absorpsiyonun düşük, yalıtım özelliği yüksek olması, yiyecek içecek ambalajlarında, elektrik elektronik cihazlarda, binalarda dış cephe kaplamalarında, ev eşyalarında yaygın kullanıma sahip olması nedeni ile dünyada en çok kullanılan plastik hammadde sıralamasında ilk beşe girmektedir. PS'nin en yaygın kullanım şekillerinden biri köpük halidir. Köpük PS, üretim şekline göre EPS ve XPS olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil 2.12'te EPS levhaları verilmiştir.



Şekil 2.12. EPS levhaları [31]

XPS ise, PS'in ekstrüzyon işlemi ile bir hat boyunca çekilerek istenilen kalınlıkta hazırlanmasıyla elde edilen diğer bir köpük halidir. XPS köpüklerin genel görünümü Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13. XPS köpüklerin genel görünümü [31]

HIPS, işlenebilirliği ve imalatı kolay, düşük maliyetli bir plastik malzemedir. Darbe direnci ve boyutsal kararlılığı yüksek, boyanabilmesi ve yapıştırılması kolay, FDA'ya uyumlu olması nedeniyle gıda ambalajında kullanılabilir. HIPS'ten üretilen bazı malzemeler Şekil

2.14'te verilmiştir. İçecek kapları, yoğurt kapları, meyve sebze ambalajı, elektronik cihazlar, çocuk oyuncakları gibi çeşitli alanlarda kullanılır.



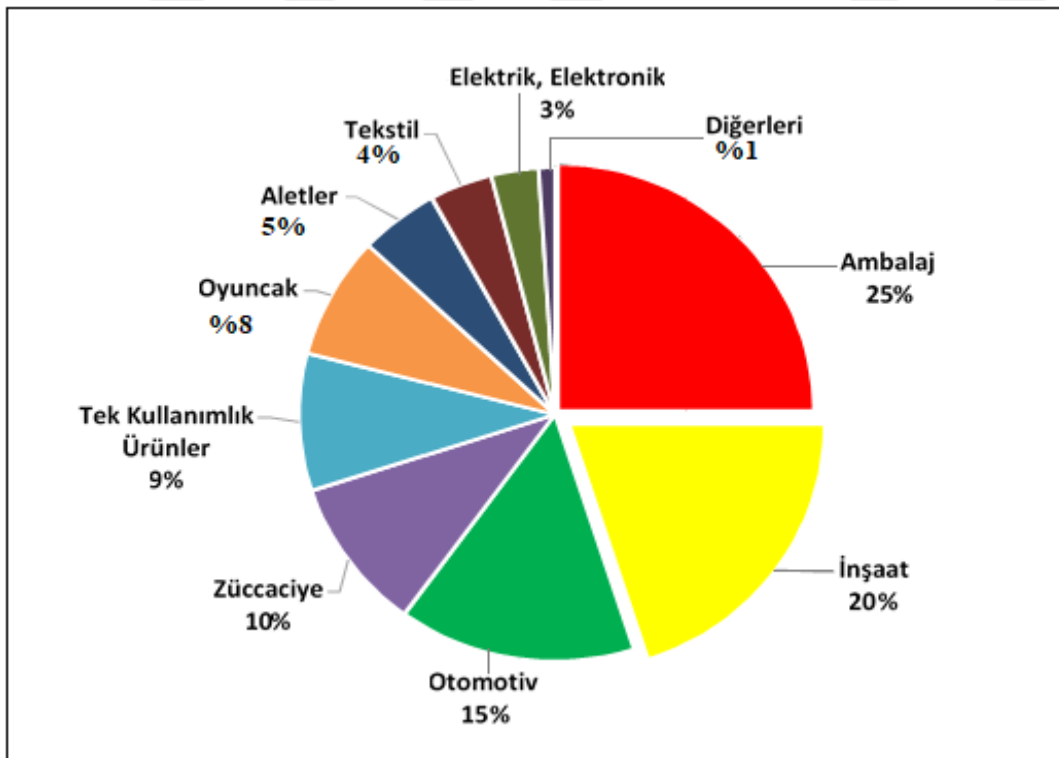
Şekil 2.14. HIPS'ten üretilen bazı malzemeler [32]

SPS ise kristal yapıda olduğu için kristal PS de denilmektedir. PS'nin erime noktası 240 °C iken, SPS'nin erime noktası daha yüksek olup 270 °C dir. Nem adsorpsiyonu düşük, akışkanlığı, sıcaklık ve kimyasallara karşı direnci oldukça yüksek olan PS türüdür. SPS Şekil 2.15'te verilmiştir. Dielektrik özellikleri mükemmel olduğundan kapasitör yalıtım malzemesi olarak, TV panelleri, bilgisayar parçaları, kırtasiye ürünleri, levha uygulamaları, ev dekorasyon ürünleri, kaset, lamba, kozmetik ürün kutuları, ayakkabı boyası kutusu olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.15. Kristal polistirenin genel görünüşü [33]

PS reçineler, mükemmel bir maliyet/performans oranına sahiptir ve çoğu zaman daha maliyetli polimerlerin yerine kullanılmaktadır. Bu nedenle kullanım alanları oldukça yaygındır. Türkiye'nin polistiren iç pazar tüketiminin sektörel dağılımı Şekil 2.16'da verilmiştir. Buna göre; Türkiye'de toplam PS tüketiminin %25'i ambalaj, %20'si inşaat, %15'i otomotiv ve %10'u züccaciye, %9 tek kullanımlık ürünler ve %8'i oyuncak sektörlerince gerçekleştirilmektedir. Diğer sektörler ise toplam tüketimden %10 pay almaktadır [30].



Şekil 2.16. Türkiye'nin polistiren iç pazar tüketiminin sektörel dağılımı [30]

Ambalajlama ve paketleme: Dünya ülkelerinde iyi ambalajlama, soğutma ve nakliye uygulamaları bir arada yapıldığında gıdanın yalnızca %2'si bozulurken gelişmekte olan ülkelerde %50'si bozulmaktadır. PS, ürün paketlerinin içinde ne olursa olsun, ambalaj ve tek kullanımlık gıda paketleri konusunda çok yönlü ve düşük maliyetlidir. Yumurtalar ve süt ürünleri, et, balık, soğuk içecekler veya paketlenmiş yemekler. Bu ürünlerin tamamı polistiren ambalajlama malzemeleriyle güvenli şekilde paketlenildiğinde bozulmaz.

Elektronik aletler: PS reçineler güvenli ve düşük maliyetli olup kolay işlenebilirliği sayesinde mükemmel bir işlevselliğe sahiptir. PS, işlev, şekil, estetik ve maliyet/yüksek performans oranı kombinasyonlarının kullanım kriteri olduğu her yerde kullanılır. PS, kaset kutularında ve CD'leri ve DVD'leri koruyan değerli şeffaf kutularda ilk tercihtir. Ayrıca PS, TV kasaları, buz dolapları, klimalar, fırınlar, mikrodalga fırınlar, elde tutulan elektrikli süpürgeler ve karıştırıcılar gibi hemen hemen bütün bitmiş ürün gereksinimlerini karşılamaktadır.

İnşaat sektörü: Polistiren reçineler yalıtım köpüğü, çatı kaplama, dış cephe kaplama, paneller, banyo ve duş birimleri, aydınlatma ve su tesisatına ait sabit eşyalar gibi bina ve yapı uygulamalarında kullanılan en çok tercih edilen malzemeler arasındadır. PoS reçineler, sahip oldukları mükemmel fiyat/performans dengesi, iyi işlenebilirlik ve diğer performans özellikleri nedeniyle inşaat sektöründe kullanılmaktadır.

Sağlık sektörü: Polistiren reçineler, mükemmel berraklığı ve işlenebilirliği ve üstün sterilizasyon sonrası estetiği nedeniyle doku kültürü tepsileri, test tüpleri, petri kapları, tanılama bileşenleri ve test kiti kapları gibi birçok tek kullanımlık tıbbi malzemenin üretiminde kullanılmaktadır.

Bunların yanı sıra, oyuncaklar, elektrikli çimbiçme makinası ve diğer bahçe ekipmanları, mutfak eşyaları, banyo aksesuarları ve diğer dayanıklı eşyaların üretiminde de PS kullanılmaktadır.

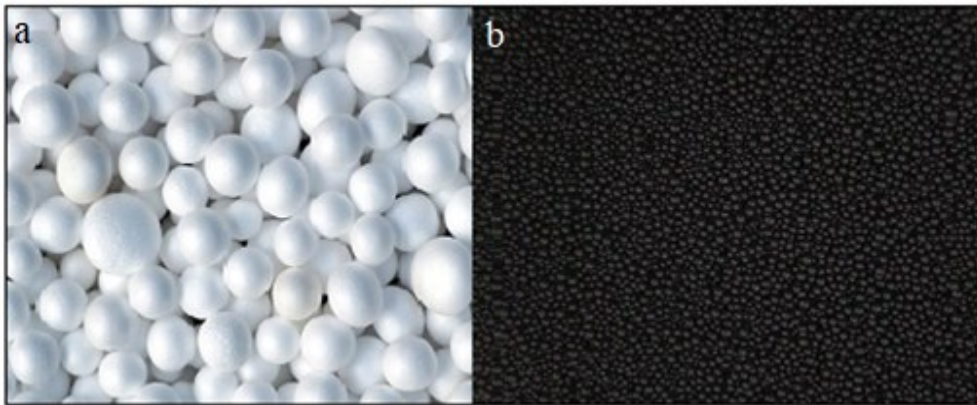
PS'nin en yaygın kullanım şekillerinden biri de köpüklerdir. Köpük PS, üretim şekline göre EPS ve XPS olmak üzere ikiye ayrılır. EPS sert köpük, %2'lik PS'nin %98 oranında CO₂ veya pentan gazı ile şişirilmesinden elde edilir. Yapısında bulunan hava kabarcıkları sayesinde ısı ve ses yalıtımı özelliği gösterir. Ülkemizde yalıtım malzemeleri arasında en

yüksek pazar payına sahip yalıtım malzemelerindendirler. Bu nedenle binalarda ses ve ısı yalıtım elemanı olarak kullanılır. Esnek yapısı, darbe emiş özelliği ve mekanik dayanıklılığı sayesinde de ısı yalıtımının dışında koruma amaçlı birçok ürünün ambalajlanmasında kullanılmaktadır. Yurtdışında ise EPS yangın riskinin yüksek olduğu bitişik binalarda veya çok katlı binalarda belli sınırlar dâhilinde kullanılmaktadır.

XPS ise, homojen görünümde, kararlı bir hücre yapısına sahip olup hücreler tüm yüzeylerden birbirine bağlıdır ve bu sayede hava hücrelerin içine hapsedilmiştir. Kapalı hücre yapısı nedeniyle son derece dayanıklıdır ve EPS gibi kolay hasar görmez. PS köpükler yangınlık bakımından tüm organik yapı malzemeleri gibi yanıcıdır. Bu nedenle, saf halde herhangi bir yangın sınıfına girememektedir. Fakat alev geciktirici ilave edilerek üretildiğinde ise avrupa yangın sınıflandırmasına göre E sınıfına girmektedir [34].

2.6. Genişleyebilen Polistiren

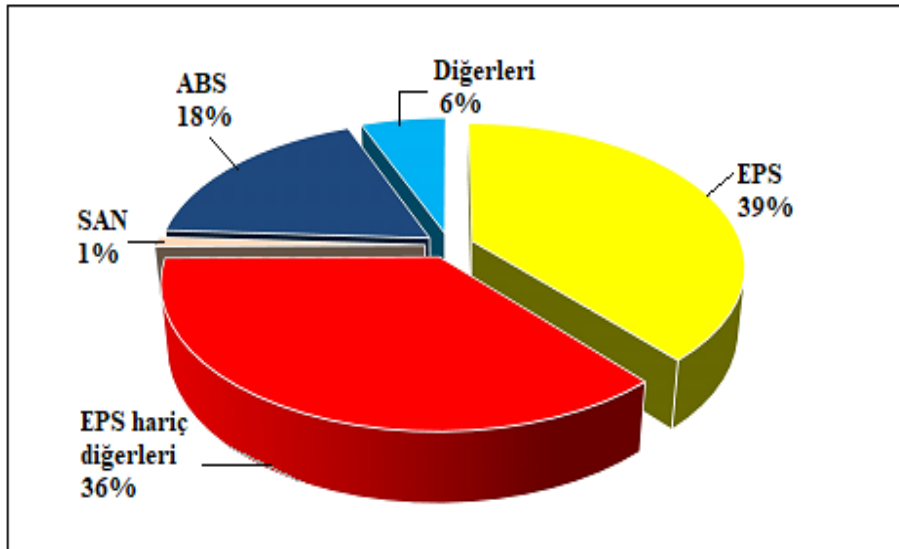
Sert bir köpük olan genişleyebilen polistiren (EPS), petrolden elde edilen sıvı stiren monomerin polimerizasyonu ile elde edilen boncuklu yapıda bir köpüktür. Şekil 2.17’de EPS boncuklar verilmiştir. Kapalı gözenekli, beyaz renkli, gri/siyah tonlarda ürünlerin de bulunduğu ve bu boncukların pentan, N₂, CO₂ gibi şişirme ajanlarıyla şişirilmesiyle elde edilen termoplastik bir malzemedir.



Şekil 2.17. EPS a) beyaz EPS boncuklar b) siyah EPS boncuklar [35]

İlk kez, 1950’li yıllarda Almanya’da BASF firması tarafından geliştirilen EPS, “styropor” ismi ile kısa sürede tüm dünyada kullanılmaya başlanmıştır. 1960’ların başından itibaren ülkemizde de üretilmeye başlanan strofor sahip olduğu üstün özellikler

ve ekonomikliği nedeniyle kullanımı hızla yayılmıştır. 1990’larda binalarda yalıtımın hız kazanmasıyla kullanımı ivme kazanmıştır, günümüzde ise hızla devam etmektedir. 1960-1986 yılları arasında ülkemizdeki EPS tüketimi yıllık bin ton iken 1986’da 5 bin ton/yıl, 1995’te 8-10 bin ton/yıl, 2000 yılında ise 30 bin ton olmuştur. 2017 yılında ise bütün dünyada 2,2 milyon ton EPS kullanılmıştır. Fransa ve Almanya gibi ülkelerde yıllık tüketimin 100-150 bin ton iken, ülkemizdeki tüketimin oldukça düşüktür. Türkiye’de PS üreten iki tesis mevcut olup bunlar RAVAGO ve ASCHEM dir. RAVAGO, ürettiği PS’den yılda 150 bin ton EPS, ASCHEM ise yılda 20 bin ton EPS üretmektedir. Geri kalan PS’nin 20 bin tonu HIPS ve 20 bin tonu da GPPS’e dönüştürülmektedir [30]. Bu büyük firmaların yanısıra çok sayıda merdiven altı üretim yapan firmaların olduğu da bilinmektedir. Türkiye’nin PS iç pazar tüketiminin dağılımı Şekil 2.18’de verilmiştir. PAGEV 2017 raporlarına göre, Türkiye’nin 2017 yılının 9 ayında toplam PS iç pazar tüketimi nin %39’unu EPS, %36’sını EPS dışındaki diğer stiren türevleri oluşturmuştur [30].



Şekil 2.18. Türkiye’nin PS iç pazar tüketiminin dağılımı [30]

Dünyada mevcut en iyi ısı yalıtımı sağlayan birkaç malzemeden biri olan EPS, aynı performansı, ülkemizde kullanılan cam yünü, taş yünü, extrüde polistiren, poliüretan, cam köpüğü, fenol köpüğü, polietilen köpük vb. ısı yalıtım malzemelerinden daha ekonomik olarak sağlayan tek malzemedir. Bu nedenle, ülkemizde, PS talebi arttıkça, yerli PS üretimi artmakta dolayısıyla yerli EPS de büyümesini sürdürmektedir.

2.6.1. EPS'nin özellikleri

Bilindiği gibi durgun hava, bilinen en ekonomik, çevre dostu ve mükemmel bir ısı yalıtım malzemesidir. EPS'nin üstün ısı yalıtım özellikleri çok sayıdaki taneciklerinin bünyesinde bulundurduğu durgun hava sayesinde. EPS'nin %98'i durgun hava; %2'si PS dir. Yapısında bulunan bütün kapalı gözenekler durgun hava ile doludur. 1m³ EPS'de 3-6 milyar küçük gözenek mevcuttur [22]. PS'nin gözenekli iç yapısı Şekil 2.19'da verilmiştir.



Şekil 2.19. EPS boncuğu ve gözenekli iç yapısı [38]

Üretiminin çok fazla enerji gerektirmemesi, üstün teknik özelliklerine rağmen ekonomik olmasını sağlamaktadır. Etkin mekanik dayanımın yanında şişirici gazın çok kısa sürede hava ile yer değiştirmesi, ürünün performansının kullanım ömrü boyunca sabit kalmasını sağlamaktadır. Kalınlığı azalmaz, ısı iletkenliği artmaz, mekanik özellikleri zamanla değişmez ve diğer özelliklerinde de zamanla hiçbir bozulma meydana gelmez. Çok hafif olduğu için binanın statik ağırlığına etki etmez. Yüksek ısı yalıtımı sağlaması sağlar. Isı yalıtım malzemesi olarak yüksek bir eğilme dayanımına sahiptir. Basınca dayanıklı olması nedeniyle kırılğan değildir. Mikroorganizmalar için bir besin maddesi olmadığı için çürümez, küflenmez ve kokmaz. Bütün bu özelliklerinin yanısıra EPS, %100 geri dönüşüm olan bir malzeme olması ve üretim sonrası çevreyi kirletecek atık oluşturmaması, bünyesinde ozon tabakasına zarar verici CFCs (kloroflorokarbonlar) ve türevlerinin olmaması, atmosfer ve ozon tabakasına zarar vermemesi, iklim değişikliklerine sebep

olmaması nedeniyle çevre dostudur. Ayrıca, EPS hem ısı yalıtım özelliği hem de koruma özelliği sayesinde et ve et ürünleri, süt ve süt ürünleri, meyve sebze ürünleri, balık ve deniz ürünleri gibi gıda maddelerinin ambalajlarında bile kullanılabilen ve insan sağlığına zararlı olmayan bir üründür. EPS, kullanım alanına göre istenilen yoğunluklarda üretilebilir. Özellikleri yoğunlukla istenilen yönde değiştirilebildiğinden malzeme israfına ve gereksiz maliyet artışlarına sebep olmaz. Isı yalıtım amacıyla genellikle $15-30 \text{ kg/m}^3$ yoğunluklarda ambalaj malzemesi olarak kullanım amacıyla $20-100 \text{ kg/m}^3$ yoğunluklarda üretilmektedir [39].

EPS, esnek olan yapısı, darbe emiş özelliği ve mekanik dayanıklılığı nedeni ile koruma amaçlı birçok ürünün ambalajlanmasında kullanılır. EPS ürünler, levha, boru veya önceden şekil verilmiş elemanlar halinde, yapıların ısı ve ses yalıtımında ve ambalaj sanayisinde yoğun bir şekilde kullanılırlar. Ayrıca, EPS ürünlerin, binalarda duvar malzemesi olarak kullanımından, soğuk hava depolarının yalıtımına, soğuk bölgelerdeki karayolu yapımına, zeminlerin takviyesine, gemiler için can simidi ve can yeleği yapımına kadar sayılması mümkün olmayan; hafifliğin, dayanımın, kolay şekil verebilmenin, kolay uygulayabilmenin ve düşük ısı iletkenliğinin önemli olduğu bütün uygulamalarda sınırsız kullanım alanı vardır [39,40].

Isı iletkenliği: EPS levhalarının ısı iletkenliği $0,033$ ile $0,040 \text{ W/mK}$ arasında değişir. Yoğunluk arttıkça ısı iletkenliği azalır. Bazı ısı yalıtım malzemeleri, uzun süreli yük altında kaldıklarında kalınlıklarında azalma görülür. Bu sebeple, zamanla ısı dirençleri azalır. Bazı ısı yalıtım malzemelerinde ısı köpük oluşturmak için kullanılan ve ısı iletkenliği düşük olan şişirici gazın malzemeden yavaş bir şekilde uzaklaşması sonucu, başlangıçta düşük olan ısı iletkenliği zamanla artar ve dolayısı ile bu malzemelerin ısı dirençleri kullanım sırasında zamanla azalır [41].

EPS ısı yalıtım levhalarında ise şişirici gaz, hava ile çok hızlı bir şekilde yer değiştirdiği için, EPS ısı yalıtım levhalarının ısı iletkenlikleri, üretimden sonra en son değerine ulaşır ve zamanla azalmaz. Uygulamanın gerektirdiği yoğunluklarda kullanıldıkları zaman kalınlığında ısı direncini etkileyecek bir değişim görülmez. EPS ısı yalıtım levhalarının ısı iletkenliğinin ve ısı dirençlerinin kullanım ömrü boyunca sabit kalması, en önemli avantajlarıdır. EPS ısı yalıtım levhaları $-180 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar çok düşük sıcaklıklarda ısı

yalıtımı amacıyla başarı bir şekilde kullanılırlar. Bu nedenle, soğuk alanların izolasyonu için ideal yalıtım malzemesidirler.

Mekanik özellikleri: EPS'nin önemli özelliklerinden biri de kısa ve uzun süreli yüklemelere karşı dayanıklı olmasıdır. EPS ısı yalıtım levhalarının mekanik özellikleri, bir binada normal şartlarda karşılaşılabilecek mekanik etkilere karşı dayanabilecek düzeydedir. Isı yalıtım malzemelerinde, kalınlığın belli bir değerden fazla olması, malzemenin ısıl performansının bozulmasına sebep olur. Bu sırada malzeme yük taşıya bile, esas görevini yerine getiremez. Bu sebeple ısı yalıtım malzemelerinde, basınç dayanımı değil, kalınlıkta %10 azalma meydana geldiğinde basınç gerilmesi esas alınır. EPS levhaların özellikleri yoğunluğa bağlı olarak değişir. Aynı şekilde, yoğunluk arttıkça EPS levhalarının kayma, eğilme ve çekme mekanik dayanımları da artar [41].

Su emme oranı: Polimer köpüklerin su emme oranı, gözeneklerinin açık veya kapalı olmasına bağlıdır. Kapalı gözenekli malzemelerin direk su ile teması halinde su emme oranları çok düşüktür. EPS kapalı gözenekli bir malzeme olduğu için su emme oranı çok düşük olup direkt su ile temas ettiğinde özelliklerinde hiçbir değişiklik olmaz [41].

EPS'nin çıkış maddesi olan stiren, suda çözünmeyen ve erimeyen bir yapıda olduğundan stirenin polimerizasyonu ile oluşan kapalı gözeneklerin duvarları su geçirmez. Fakat kapalı gözenekleri içeren taneler birbirlerine iyi kaynayıp yapışmamışsa, arada kalan boşluklarda bir miktar su toplanabilir. Taneler birbirine yeterli derecede kaynadığı zaman, malzemenin hacimce su emme oranı %1'in altına düşer. Bu nedenle EPS, pratikte "su geçirmez" olarak kabul edilir.

Boyut stabilitesi: Yalıtım levhaların önemli özelliklerinden biri de boyutlarının sabit kalmasıdır. Yapılarda boyut değişimi, farklı sıcaklıkların etkisiyle ısıl genleşme ile meydana geldiği gibi üretim sonrası belirli süre içinde dış etkilere bağımsız olarak da meydana gelebilir. Dolayısıyla, boyutların kararlılığı sıcaklığa ve zamana göre değişmektedir. EPS'nin sıcaklık karşısında boyut değişim faktörü (lineer ısı genleşme katsayısı) 5×10^{-5} ile $7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ dir. Bu, 17 °C'lik bir sıcaklık değişiminde yaklaşık 1 mm / m'lik bir değişimin olması, bu da yaklaşık olarak % 0,1'lik bir değişim demektir. Normal şartlarda ve uygulamalarda, bu mertebedeki boyut değişimi sorun oluşturmaz ve herhangi bir ek tedbir alınmaya gerek yoktur [41].

Sıcağa karşı dayanımı: EPS'nin sıcağa karşı maksimum dayanımı bütün plastiklerde olduğu gibi sıcağın süresine ve derecesine bağlıdır. Kısa süreli olarak 100 °C'ye kadar dayanıklı olmasına karşın uzun sürede, yoğunluğa ve çevre şartlarına bağlı olarak maksimum 75-85 °C'ye, minimum -180 °C'ye kadar kullanılabilir. Bu nedenle çok soğuk tesisler için de ideal bir yalıtım malzemesidir [41].

EPS'nin ömrü: EPS, sonsuz ömürlü bir malzemedir. EPS, doğru yerde, doğru kalınlıkta ve yoğunlukta, inşaat kurallarına göre uygulandığı takdirde yok olmaz. Buna karşılık sıcak bir bölgede, basınç altında teras çatısı gibi yerlerde, şap ve karo tabakalarının altında bilgi eksikliği veya ekonomik olması nedeniyle 10 kg/m³ gibi düşük yoğunlukta kullanılırsa sıcaklığın ve basıncın etkisiyle EPS levhalar yumuşayıp ezilir ve üzerindeki tabakaların çökmesine neden olabilir. Böyle yerlerde 20-30 kg/m³ gibi yüksek yoğunlukta EPS levhalar kullanılmalıdır [41].

EPS'nin diğer yapı malzemelerine ve kimyasallara karşı durumu: EPS, çimento, beton, kireç, alçı, ahşap, metal, anhidrit gibi klasik yapı malzemeleri ve bileşenlerine karşı inerttir. Fakat kuvvetli asitler, kuvvetli bazlar ve organik çözücülere karşı dayanaksızdırlar.

EPS'nin biyolojik durumu: EPS, mikroorganizmalar için besin maddesi değildir. Bu nedenle, küflenmez, çürümez ve kokmaz. Aşırı şartlar altındaki şiddetli kirlenmelerde diğer polimer esaslı malzemelerde olduğu gibi mikroorganizmalar yuvalanabilir. Ancak EPS burada sadece bir taşıyıcı görevi görür, biyolojik olayın tamamen dışındadır. EPS sağlığa zararlı değildir. Bu nedenle, gıda endüstrisinde yiyecek ve içeceklerin ambalajlanmasında yaygın olarak kullanılır [41].

EPS ve elektrik iletkenliği: EPS'nin elektrik iletkenliği havadaki nemle ilgilidir. EPS'nin % 98'i durgun hava olup yapısında bulunan polimer zincirleri kutuplaşmış molekül grupları ihtiva etmez. Bu nedenle iletken değildir. Birçok elektrik aletinin izolasyonunda kullanılır [41].

EPS ve çevre: EPS levhaların üretiminde çevre açısından önemli olan faktörler şişirici gaz ve çevreye atılan atıklardır. EPS üretiminde şişirici gaz olarak pentan kullanılmaktadır. EPS'yi şişirmek için kullanılan pentan, atmosfere karışarak hızlı bir şekilde CO₂ ve H₂O'ya ayrılmaktadır. Bir hidrokarbon olan pentan, troposfer tabakasında çok düşük rakımlarda

bozunurken ozon tabakasına zarar vermez ve iklim değışikliklerinde etkili değildir. Diğer yandan EPS'nin yanması sonucu açığa çıkan gazların miktarı, ahşap gibi B2 sınıfı ve her bina bünyesine girmiş olan malzemelerin yanmasından çıkan gazlardan çok daha azdır. EPS'nin parlama noktası 360°C-370°C dir. Kendiliğinden yanabilmesi için ortam sıcaklığının 490 °C'ye ulaşması gerekir [41].

Polimer atıkların birikmesi ve bunların yok edilmesi için yapılan yakma ve depolama işlemleri çevreyi olumsuz etkilemektedir. Bunun önüne geçmek için termoplastiklerin ve bir termoplastik köpük olan EPS'nin geri dönüşümü yapılmaktadır. EPS mekanik, kimyasal ve termal yöntemlerle geri dönüştürülebilir. Geri dönüştürülmüş EPS'nin termal kararlılığı saf PS'den daha yüksektir. Geri dönüştürülen EPS, daha çok dış cephe kaplaması için betonda, çimentonun gözenekliliğini ve geçirgenliğini azaltmak için kullanılmaktadır [42,43].

EPS'nin yanıcılığı: EPS, TS EN 13163 standardına göre E sınıfına girmekte, DIN 4102 Alman standardına göre B1 sınıfına girmektedir. Diğer malzemelerle kıyaslandığında yanma sonucu ortaya çıkan gaz miktarı çok daha azdır. EPS mamüllerin yangın karşısındaki davranışı zamanla değışmez. Fakat EPS'ye alev geciktici kimyasalı ya da herhangi bir katkı maddesi ilavesi yapıldığında yanmazlık özelliğı değışir. Yanma özelliğinin ne derece değıştiğini anlamak için UL94 yanmazlık testi, LOI testi, konik kalorimetri testi uygulanır.

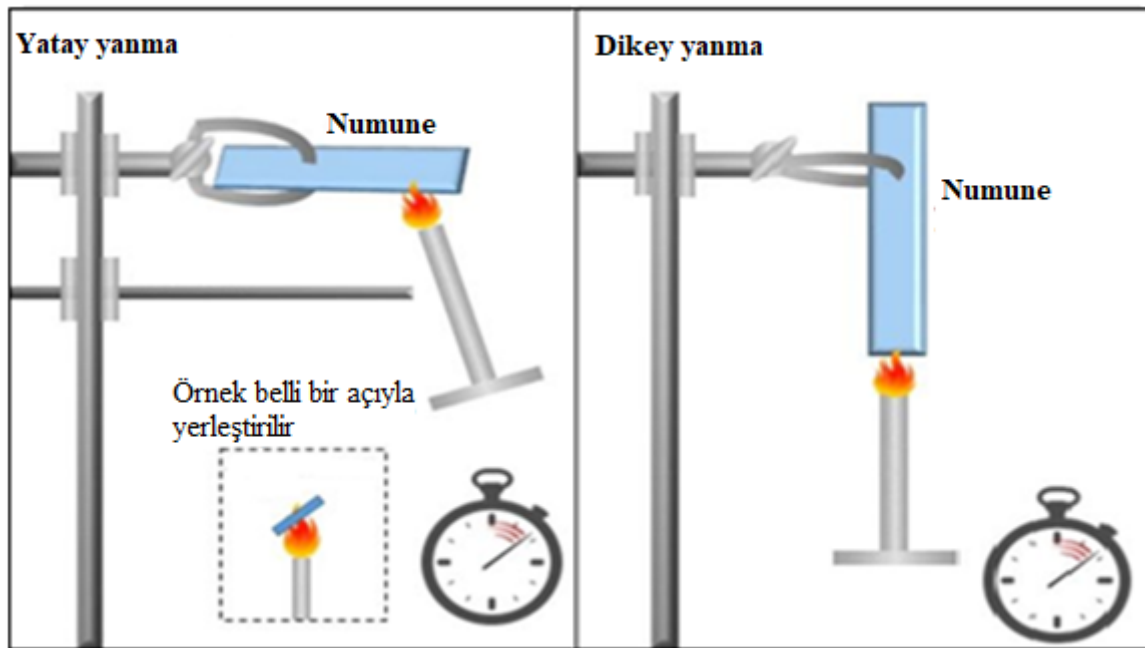
2.6.2. EPS'ye uygulanan yanmazlık testleri

Polimer bir maddenin alev veya yanma özelliklerinin belirlenmesi için yapılan birkaç test vardır. LOI (Sınırlayıcı oksijen indeksi), alev yayılma testi, tutuşma testi, ve duman salınımı testi bu testlerden bazılarıdır. Bunlardan en yaygın olarak tanınan testlerden biri UL 94'tür.

UL94 testleri

UL 94, Underwriters Laboratories Inc. tarafından cihazlar ve cihazlardaki parçalar için plastik malzemelere uygulanan alev testi olarak onaylanan bir malzeme yakma test setidir. UL94 testi yapılmış malzeme güvenilir malzeme demektir. Yatay yanma (UL94 HB) testi

veya dikey yanma (UL94 V) testi olmak üzere ikiye ayrılır. Her iki testte de numuneye belirli bir süre boyunca açık alev uygulanır. Bu testler, malzemenin alev söndürme veya yayma davranışını belirlemek için kullanılır. Bir üreticiye belirli bir standart dahilindeki tüm yanmazlık testlerini geçtikten sonra UL işareti verilir. UL sınıflandırmaları, ürünün güvenli olduğunu ve belirli özelliklere sahip olduğu ve tehlikelere karşı test edildiğini ve değerlendirildiğini gösterir. O yüzden UL işaretli bir ürün, güvenilir ürün demektir [44]. Plastik malzemelere uygulanan yanmazlık testinin uygulanma şekli Şekil 2.20’de gösterilmiştir.



Şekil 2.20. EPS’ye uygulanan UL 94 yatay ve UL94 dikey test şeması [45]

UL 94 testi, küçük alev maruz kalan dikey ve yatay malzemelerin tutuşabilirliğini ve alev yayılmasını ölçer. EPS için UL 94 testi, ”TS EN ISO 11925-2 yapı malzemeleri-yangın dayanımı deneyleri-aleve doğrudan maruz kaldığında tutuşabilirlik: Tek alev kaynağı ile deney” standardına göre yapılır [46]. UL94 yanmazlık testi hem endüstri de hem de akademik araştırma merkezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu testler, endüstriyel gereksinimleri karşılamanın yanı sıra polimerik malzemelerin hiyerarşik olarak sınıflandırılmasını sağlar. Çizelge 2.1’de UL94 dikey yanmazlık sınıfları gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Numunelerin UL94 dikey yanmazlık test kriterleri [47]

Yanma oranı UL94 dikey yanmazlık testi			
Test Kriteri	V-0	V-1	V-2
Her numunenin yanma süresi (s) (Birinci ve ikinci alev uygulamalarından sonra)	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Toplam yanma süresi (s) (10 ateşleme süresi)	≤ 50	≤ 250	≤ 250
İkinci ateşleme süresinden sonraki yanma ve art akış süreleri (s)	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Yanan numunelerin damlaması (Numuneler tamamen yanmış)	Hayır	Hayır	Evet
Tutunma kısılcasına kadar yanmış (Numuneler tamamen yanmış)	Hayır	Hayır	Hayır

- UL94 V0(Dikey çubuk): Numune, test düzeneğinde en fazla 10 s aleve maruz kalır. Bu süre içinde yanmaz. Dolayısıyla damlacık oluşmaz.
- UL94 V1(Dikey çubuk): Numune, test düzeneğinde en fazla 30 s aleve maruz kalır. Bu süre içinde yanar fakat damlacık oluşmaz.
- UL94 V2(Dikey çubuk): Numune, test düzeneğinde en fazla 30 s aleve maruz kalır. Bu süre içinde malzeme yanar ve yanma ürünü olan damlacıklar oluşur [45].

Bu testlerin yanı sıra malzemenin alev özelliklerinin incelenmesi açısından maddenin yanma sırasında açığa çıkardığı ısı miktarı ve yanma boyunca oluşturduğu çar (kül) da önemlidir. Malzemenin yanma sırasında oluşturduğu çar verimini görmek için TGA analizi yapılır. Bu analizin sonucunda elde edilen çar kalınlığı malzemenin iyi bir ısı yalıtım malzemesi olup olmadığı hakkında bilgi verir.

Sınırlayıcı oksijen indeksi testi

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), bir plastiğin ateş çekildikten sonra yanmaya devam etmesi için havada bulunması gereken minimum oksijen miktarını göstermektedir. Aynı

zamanda kritik oksijen indeksi (COI) veya oksijen indeksi(OI) olarak da adlandırılır. LOI, ilk defa Fenimore ve Martin tarafından 1966 yılında uygulanmıştır. Sadece yanmayı (ateşlemeden sonra) destekleyecek oksijen ve nitrojen karışımındaki minimum oksijen fraksiyonu olarak tanımlanır. Polimer malzemelerin LOI testi ASTM D2863-19'ye göre yapılır. Test, 25 °C'de standartlaştırılmış koşullar altında gerçekleştirilir. LOI tekniğine ilişkin ilk tanımlarında, LOI değerlerinin 3-10 cm/s doğrusal akış hızlarında sabit olduğunu söylenmiştir. LOI belirlemeleri için mevcut standart yöntem, 4±1 cm/sn'lik doğrusal akış oranlarını belirtir [48]. Çizelge 2.2'de bazı polimerik malzemelerin LOI değeri verilmektedir.

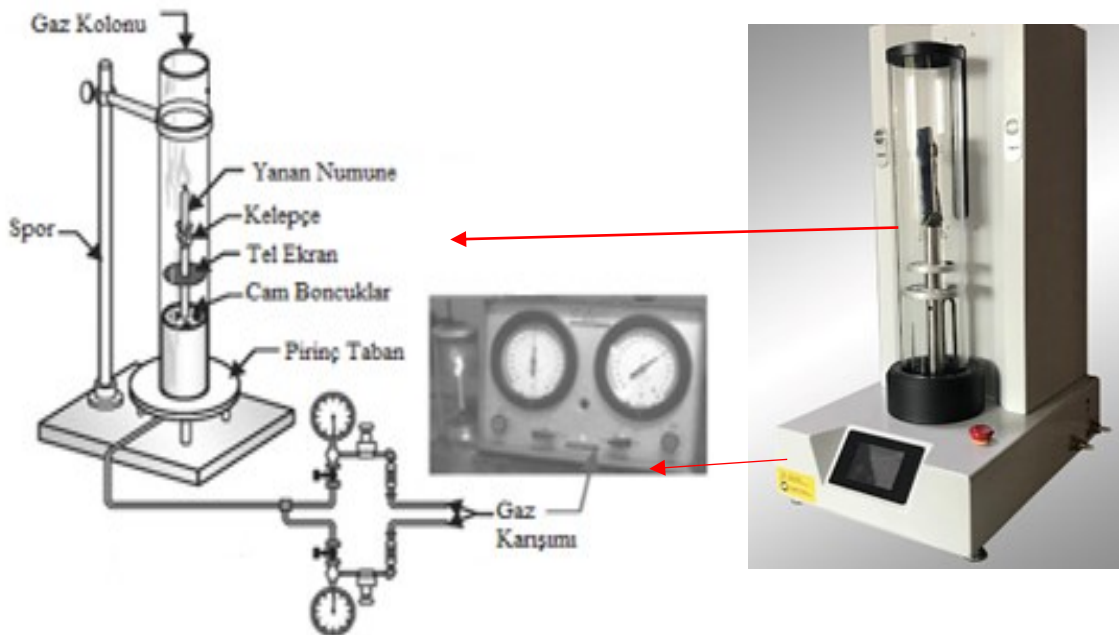
Çizelge 2.2. Bazı polimerlerin LOI değerleri [49]

Polimer adı	En düşük değer (%)	En yüksek değer (%)
ABS -Akrilonitril bütadien stiren	19,0	19,0
ABS (Alev geciktirici takviyeli)	28,0	28,0
HDPE – Yüksek yoğunluklu polietilen	17,0	18,0
LDPE – Düşük yoğunluklu polietilen	17,0	18,0
LLDPE - Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen	17,0	18,0
PA 11-Poliamid 11 (Esnek, sert)	21,0	26,0
PA 12- Poliamid 12 (Esnek, sert)	21,0	26,0
PAI – Polyamid İmid	44,0	45,0
PBT – Polibütillenteraftalat	20,0	24,0
PC - Polikarbonat (yüksek ısı)	24,0	35,0
PEEK - Polietereterketon	24,0	35,0
PEI – Polieter İmid	46,0	47,0
PET - Polietilentereftalat	23,0	25,0
PI - Polimid	47,0	53,0

Çizelge 2.2.(devam) Bazı polimerlerin LOI değerleri [30]

PLA - Polilaktid	1,230	1,250
PMMA - Polimetilmetakrilat	19,0	20,0
PP - Polipropilen	17,0	18,0
PS - Polistiren (Kristal)	17,0	18,0
HIPS – Yüksek darbe dayanımlı polistiren	17,0	18,0
PSU - Polisülfon	30,0	32,0
PVC - Polivinilklorür (plastirilmiş)	20,0	40,0
PVC - Polivinilklorür (sert)	40,0	45,0

Hava yaklaşık %21 oksijen içerir ve bu nedenle herhangi bir malzeme 0,21'den daha düşük bir LOI ile açık hava muhtemelen yanmayı destekler. LOI testinde, mum benzeri bir numune dikey bir cam kolon içinde desteklenir ve yavaş bir oksijen/ nitrojen karışımı akımı cam kolona beslenir. Numune bir alevle tutuşturulur ve aşağı doğru yanarak ısıtılmamış, malzemeye dönüşür. O_2/N_2 oranı değiştirilebilir ve test, yanmayı destekleyecek minimum oksijen konsantrasyonunu (% olarak) kaydeder [48].



Şekil 2.21. LOI test cihazının kurulumu ve şeması [44]

LOI testi, malzemenin yanma özelliklerinin incelenmesi için kullanılan en yaygın testlerden biridir ve malzemenin yanıcılığı hakkında bilgi verir. Ancak malzemenin açık atmosferde yanarken nasıl tepki vereceği hakkında herhangi bir bilgi vermez. LOI değeri 0.26'dan küçük olduğu sürece bir malzeme yanıcı kabul edilir. LOI değeri, numunenin ağırlığına, yapısına, nem içeriğine ve saflığına, test ortamının sıcaklığına ve numune tutucunun boyutuna ve yapısına bağlıdır. Yine de standartlaştırılmış koşullar altında yöntem çok hassas, yüksek oranda tekrarlanabilir ve plastikler, filmler, tekstiller gibi çok çeşitli malzemelere uygulanabilir. Yangın araştırmasında en değerli testtir, ancak mevcut tüm yangın testlerinin yerine geçmesimümkün değildir. Örneğin, ısıma ve akış (damlacık) faktörlerini değerlendirmek için kullanılamaz. LOI testinin avantajı, sayısal sonuçlar vermesi ve genellikle alev geciktirici ile doğrusal ilişki göstermesidir. LOI değeri yüksek olan malzemeler alev direnci yüksek olan ve alev geciktirici özellik taşıyan malzeme demektir. Bu nedenle bu malzemelerin izolasyon için kullanıma uygun olduğu söylenebilir. Özellikle LOI değeri 26'dan daha büyük olan malzemeler kendi kendine sönen malzemeler olarak nitelendirilir. LOI değeri, sıcaklığın $3/2$ gücü kadar azalır, bu da difüzyon işlemlerinin, pirolizin kimyasal aktivasyonundan daha önemli olduğunu gösterir [44,48]. Numune kalınlığı, polimer içerisindeki dolgu maddeleri, alev geciktiriciler LOI test sonuçlarını etkilemektedir.

Bunlardan;

- Numune kalınlığı: Numune kalınlığı arttıkça, sınırlı oksijen indeksi de giderek artar.
- Dolgu maddeleri: Cam elyaf gibi dolgular, sınırlı oksijen indeksini belirli bir yüzde yüklemeye kadar artırma eğilimindedir. Polistiren olması halinde, sınırlı oksijen indeksi, yaklaşık %27 yüklemede pik yapar. Bu noktanın ötesinde daha yüksek yükleme, sınırlı oksijen endeksini azaltır.
- Alev geciktiriciler: Alev geciktiriciler sınırlı oksijen endeksini artırarak polimerleri daha iyi tutuşabilirlik gerektiren uygulamalar için daha uygun hale getirir.

Sınırlı oksijen endeksinin hesaplanması: $LOI(\%) = (100 \times O_2) / (O_2 + N_2)$

O_2 = belirlenen konsantrasyonda hacimsel oksijen akışı

N_2 = Hacimsel nitrojen akışı.

Bunun yanısıra, deniz seviyesindeki normal atmosferin oksijen oranının %27 olduğu ve gaz karışım sıcaklığının LOI değerini etkilediği unutulmamalıdır [44].

Koni kalorimetri testi

Koni kalorimetri testi, yangınlarda malzemelerin yanma davranışlarının değerlendirilmesini sağlayan nicel bir test olup ve en çok kullanılan analiz yöntemidir. Koni kalorimetri testi, koni kalorimetre cihazı kullanılarak yapılır. Bu test ile malzemeler 25, 35, 50 KW/m² ısı akışına maruz bırakılarak yanmaya karşı direnci ölçülür. Koni kalorimetri testi ile numunenin tutuşma süresi ve sönme süresi, toplam oksijen tüketimi, toplam duman oluşumu, kütle kaybı oranı, toplam ısı salınımı, etkin yanma ısısı, CO₂ üretimi ve CO üretimi hesaplanmaktadır.

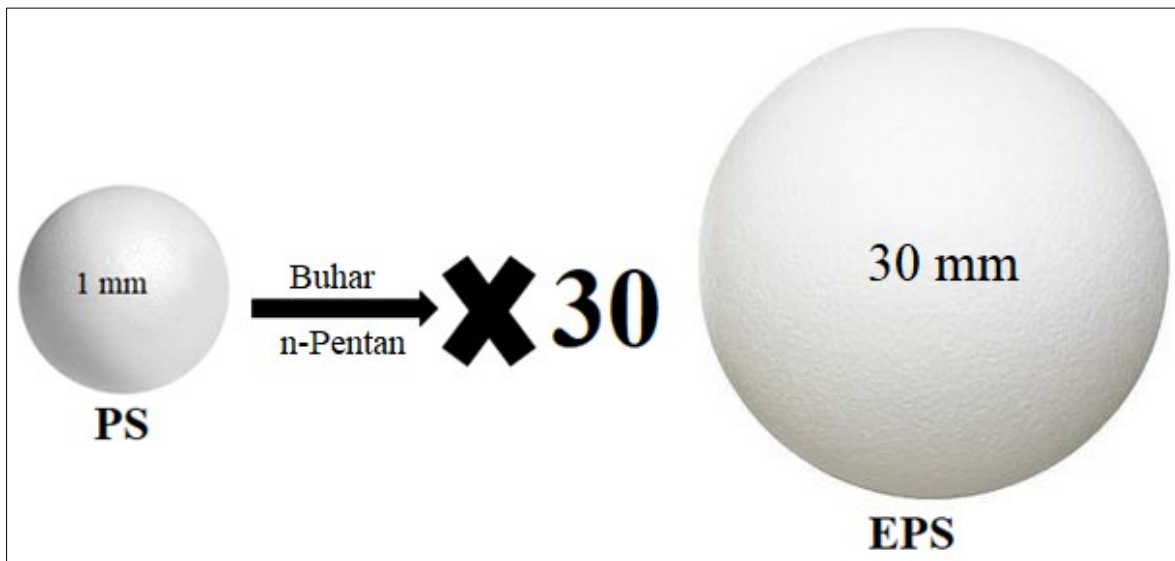
2.7. EPS Üretim Aşamaları

EPS, PS'nin %6-8 oranında pentan gazı ile şişirilmesiyle elde edilmektedir. Stirenin polimerizasyonu ile elde edilen PS tanecikleri ülkemizde yeterli miktarda üretilmediği için yurt dışından ithal edilmektedir. Yurtdışı kökenli çeşitli firmalardan boyutları 0.5-2.5 mm aralığında değişen farklı boyutlarda tanecikler olarak satın alınmaktadır. Hammadde alınırken öncelikle PS oluşumu sırasındaki molekül ağırlığı, molekül ağırlığı sayı ortalaması ve molekül ağırlığı ağırlık ortalaması değerine bakılması gerekir. Molekül ağırlığının 250.000 üzerinde olması gerekmektedir. PS, kompakt formda üretilebildiği gibi, köpük halinde de üretilmektedir. Kompakt PS'nin günlük hayatımıza girmesinin en belirgin örneği plastik bardaklardır. Ancak ısı yalıtım uygulamalarında kompakt PS kullanılamaz. Bunun yerine, köpük haline getirilmiş, %98 hava içeren, kapalı gözenekli EPS kullanılmaktadır. EPS ısı yalıtım levhaları yukarıda belirtildiği üzere bloktan kesilerek veya levhalar tek tek kalıp içinde şekillendirilerek üretilebilirler. Fakat ekonomik açıdan bloktan kesmek daha avantajlı olduğundan günümüzde ısı yalıtımı levhaları üretimi bloktan kesilerek elde edilmektedir. Blok üretiminde üç aşama söz konusudur;

- EPS taneciklerinin istenilen yoğunluğu sağlayacak şekilde ön şişirilmesi
- Taneciklerin iç basıncının dengelenmesi ve olgunlaşması aşaması,
- Şekil verme ve taneciklerin fizyonunun sağlanması için kalıplama aşaması [50,51]

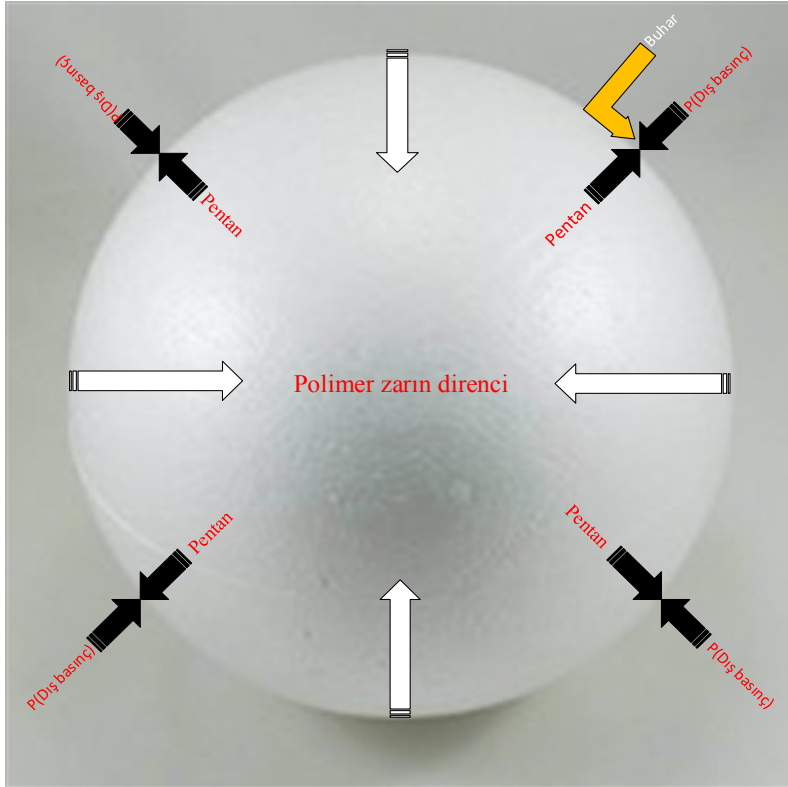
2.7.1. Ön şişirme

Ön şişirme aşamasında, EPS tanecikler, doygun kuru buhar kullanılarak ilk hacimlerinin 20-50 katına kadar genişletilmektedirler. Taneciklerin genişleşebilmesi için, PS matrisinin uygun yumşama noktasına gelmesi ve şişirici maddenin buharlaşmasını sağlayacak belli bir ısı enerjisi gerekmektedir. Bu enerji kuru doygun buhar ile sağlanmaktadır. EPS taneciklerinin tüm şişirme aşamalarında en iyi sonucu elde edebilmek için mutlaka kuru doygun buhar kullanılması gerekmektedir. Buharın taşıdığı ısı ile pentanın gaz haline gelmesi sonucu, tanecik içinden dışarı doğru bir basınç oluşmaktadır. Bu sırada yine buharın taşıdığı ısı ile yumuşayan PS'deki zar genişlemeye başlar. Şişme, şişirici maddenin oluşturduğu itme etkisi ile tanecik dışından şişmeyi engelleyen atmosfer basıncı ve polimer membranın direncinin toplamı dengeye geldiği zaman durur. Taneciklerin etrafında hava v.b PS membrandan difüzyonu yavaş olan bir gaz varsa, şişmenin mertebesi düşüktür. Bu sırada taneciklerin etrafında buhar olması durumunda, taneciğin içine hızla nüfus eden buhar, şişirici maddenin oluşturduğu basıncın sadece PS membranın direncini yenmesi gerekir. Sonuç olarak taneciklerden elde edilecek maksimum hacim, hava vb difüzyonu daha yavaş olan diğer gazlardan daha hızlı bir şekil elde edilir. Buharla şişirme işlemi tamamlandığında, taneciklerin hacimleri ilk hacimlerinin 30 katına kadar artabilir [50,51]. Şekil 2.22'de PS taneciği ve PS taneciğinin şişirilmesiyle oluşan EPS taneciğinin boyutları verilmiştir.



Şekil 2.22. PS taneciği ve PS taneciğinin şişirilmesiyle oluşan EPS taneciğinin boyutları

Uygun kalitedeki kuru doygun buhar, ön şişirici içinde, taneciklerin yumşaması ve taneciklerin içindeki pentanın gaz haline gelerek genişlemesi için gerekli ısıyı verdikten sonra, taneciklerin içinde veya üzerinde yoğunlaşır. PS matrisin uygun yumşama noktasına gelmesi ve pentanın buharlaşması için gereken enerji oldukça düşüktür. EPS taneciklerin sıcak hava ve buhar ortamında şişme mekanizması Şekil 2.23'te verilmiştir.



Şekil 2.23. EPS taneciklerin sıcak hava ve buhar ortamında şişme mekanizması

Bir kg EPS taneciğinin şişirilmesi için yaklaşık 134 kJ enerji veya 0,06 kg buhar gerekmektedir. Ancak uygulamada, hedef yoğunluğa ve genişletme tekniğine bağlı olarak 0,3-0,5 kg buhar tüketilmektedir. Bunun sebebi olarak ise ısınma ve soğuma çevrimleri sırasında metal kütlenin ısı absorblaması ve prosesin bazı aşamalarındaki buhar kayıpları gösterilmektedir. Ön şişirmeyi parça parça yapmak mümkün olduğu gibi sürekli olarak da gerçekleştirmek mümkündür.

Ön şişirmesini tamamlamış EPS tanecikler ağırlıkça %10'a varan oranda su ihtiva ederler. Akışkanlıkları düşüktür ve iletimleri zordur. Ayrıca üretimin akabinde yaklaşık 70-80 °C sıcaklıktaki ürünler birden yaklaşık olarak 20 °C sıcaklıkta ortamla karşılaşırsa şok

büzülme etkisinde kalırlar. Halbuki bu sırada ve bir süre daha taneciklerin iç kısmında çok düşük bir iç basınç vardır. Çünkü soğuma nedeniyle, taneciklerin içindeki su buharı ve pentan yoğunlaşmıştır. Taneciklerin içine hava nüfus ederek iç ve dış basınç dengeleninceye kadar tanecikler basınç etkisine karşı hassastırlar ve çökebilirler. Şok büzülme taneciklerde hasara sebep olabilir. Bu sebeple, ön şişirme tankının hemen çıkışında sıcaklığı maksimum 40 °C'a çıkan ılık hava sirkülasyonu ile taneciklerin kurutulması ve ani soğumadan korunması gerekir [50,51]. Şekil 2.24.'te ön şişirme ünitesi verilmiştir.



Şekil 2.24. Ön şişirme ünitesi [52]

Ön şişirmesini tamamlamış tanecikleri basınca karşı hassastır. Dolayısıyla hassas bir şekilde nakledilmezlerse hasar görebilirler. Bu yüzden, taneciklerin uygun bir hava akımı ile siloya iletimini sağlayan boru hattında sadece zorunlu olan durumlarda çok geniş çaplı bükülmelere izin verilir.

2.7.2. Olgunlaşma

Atmosfer basıncını dengeleyecek ve taneciklerin dış basınca karşı yeterince dayanıklı olmalarını sağlayabilecek miktarda havanın taneciklerin dış basınca karşı yeterince dayanıklı olmalarını sağlayabilecek miktarda havanın taneciklerin içine girmesi için geçmesi gereken süreye “olgunlaşma süresi” denilmektedir. Bu süre içinde tanelerin Şekil

2.25'te verilen silolarda beklemesi gerekmektedir. Ön şişirmeyi takiben oda sıcaklığına kadar soğuyan taneciklerin içindeki pentan ve su buharının soğuması ile tanecik içinde meydana gelen geçici vakum etkisi, çevresindeki havanın tanecik içine nüfus ederek iç ve dış basıncın eşitlenmesine kadar devam eder. Bu sürecin uzunluğu, hammaddenin tane boyutuna ve önşişirilmiş taneciğin yoğunluğuna bağlı olarak 2 ile 12 saat arasında değişmektedir [50,51].



Şekil 2.25. Dinlendirme siloları [53]

Olgunlaşma süresinin en düşük değeri;

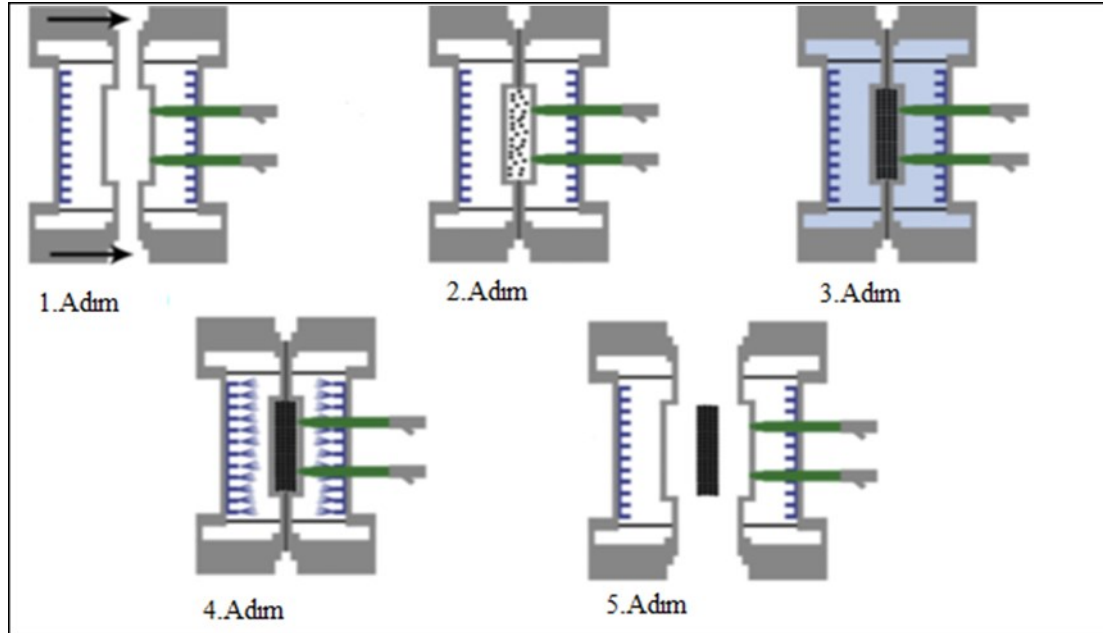
- Ön şişirme şartlarına (tanecik içinde ne oranda bir vakum etkisi oluştuğuna)
- Ortam havasının sıcaklığına
- Ortam havasının basıncına
- Ortam havasının bağıl nemine
- Silo tipi ve silonun havalandırılmasına bağlıdır.

Olgunlaşma süresi gereğinden kısa tutulursa kalıptan çıkan kütle çökebilir veya çarpılabilir. Olgunlaşma süresinin gereğinden uzun olması halinde ise, pentan kaybı artacağından tanecik içinde kalıplama aşamasında yeterli şişmeyi sağlayacak şişirici gaz

kalmaz ve kalıplama aşamasında tanecikler arasında yeterli kaynaşma sağlanmaz. Aşırı pentan kaybına sebep olmamak için blok şeklindeki kalıplama şartlarında, normal yoğunluklarda ön şişirilmiş tanecikler, ısı izolasyonu için kullanılacaksa 48 saatten fazla bekletilmesi ambalaj amaçlı üretimlerde ise 24 saati aşmaması gerekmektedir [50,51,54].

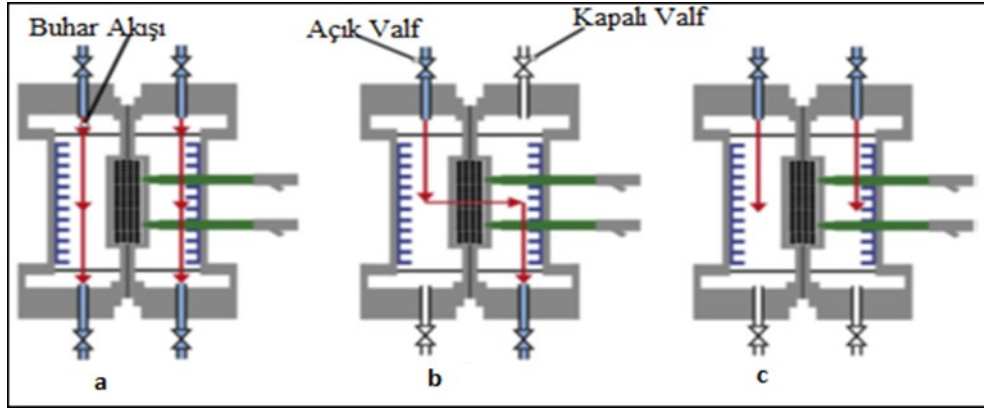
2.7.3. Kalıplama

Bu aşamada, taneciklerin arada boşluk kalmayacak şekilde birbirleriyle kaynaşarak belirli bir şekli almaları sağlanır. Kalıplama adımları Şekil 2.26'da gösterilmektedir.



Şekil 2.26. Boncuk kalıplama makinesinde EPS boncukların kalıplanması 1.Adım: Kalıbın kapanması, 2.Adım: Kalıbın doldurulması, 3.Adım: Kalıba buhar gönderilmesi, 4.Adım: Kalıbı soğutma, 5.Adım: Kalıplanan parçanın çıkarılması [54]

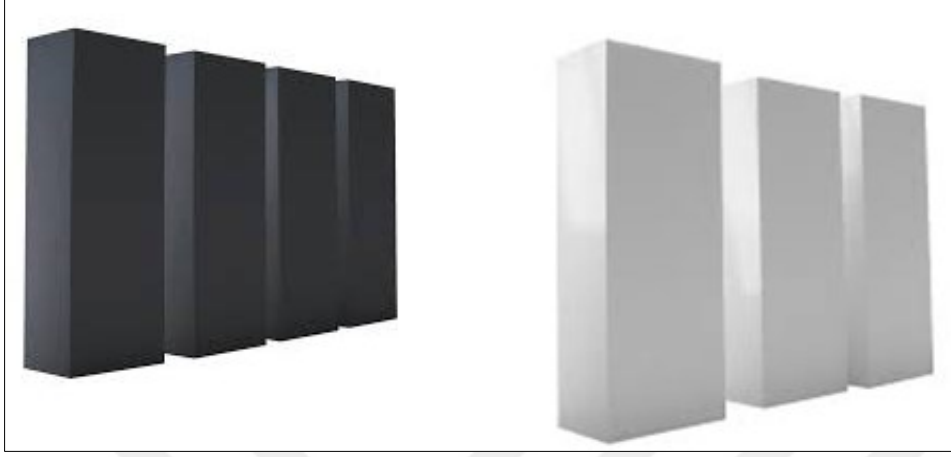
Blok amaçlı kalıplama aşamasında ön şişirmesini ve olgunlaşma süresini tamamlamış taneciklerin kalıplanması beş adımda gerçekleşir. Birinci adımda, kalıbın bir parçası üzerine diğer parçası kapatılır. İkinci adımda, şişirilmiş boncuklar bir kabın hava basıncıyla çekilir ve bir enjektör tarafından kalıba üflenir. Bu adımda, tanecikler blok kalıbını gevşek bir şekilde tamamen dolduracak miktarda yerleştirilir ve daha sonra buhar uygulanır. Buhar sıcaklığı 100-120 °C arasındadır ve tanecikler tekrar şişer. Buharlama işlemi, Şekil 2.27’de gösterilen üç adımdan oluşur.



Şekil 2.27. Boncuk köpüklerinin buğulanması için adımlara: temizleme, b:çapraz buhar, c:otoklav buharı [54]

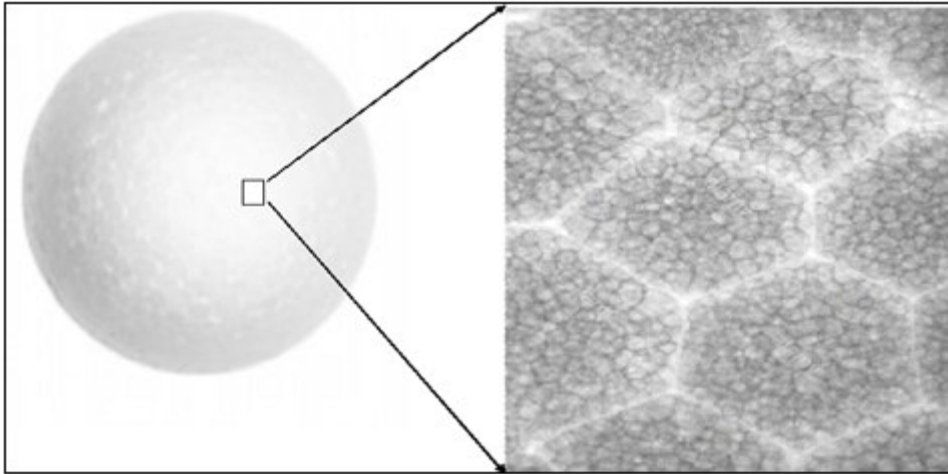
İlk olarak, boncuklar arasındaki hava boşaltılır ve kalıp önceden ısıtılır. Bu aşamada, tüm valfler açıkken buhar kalıba paralel şekilde akar (Şekil 2.27-a). İkinci adımda, buhar, çapraz buharlama olarak adlandırılan işlemle kalıptan (Şekil 2.27-b) akar. Bu aşamada, birbirlerine karşı çıkan buhar besleme ve çıkış vanaları açıktır. Mümkün olduğunca homojen bir sıcaklık dağılımı sağlamak ve tüm parça boyunca eşit kalitede kaynak sağlamak için, kalıp her iki taraftan da buğulanır. Son olarak, buhar, buhar haznesine yönlendirilirken, çıkış valfleri kapalı bir yüzey oluşturarak yüzey kalitesini iyileştirmek için kapatılır (otoklav buharlama, Şekil 2.27-c). Ancak, bu defa hacim genişlemesine izin verilmediği için, taneler aralarındaki boşlukları dolduracak şekilde genişlerler ve birbirleriyle kaynaşırlar. Bu adım, kalıbın içindeki homojen bir dağılımın elde edilmesi için çok önemlidir ve hatta en önemli adım olduğusöylenebilir. Üçüncü adımda, doldurma işleminden sonra, boncuklar kalıp içinden akan sıcak buhar ile bir araya getirilir. Buharlama sırasında boncuklar, bitişik boncukların zincirlerinin difüzyonuna bağlı olarak fiziksel bağlantılar oluşturur. Boncuklar arasında yüksek kalitede bir kaynak sağlamak için yüksek sıcaklık ve yeterli bir buharlama süresi gereklidir. Ayrıca boncuklar arasında yüksek bir temas alanı ve kuvvet, boncuklar arasında iyi bir bağlanma sağlanması için de önemlidir. Öte yandan, eğer temas kuvveti ve temas alanı düşükse boncuklar yeterince temas etmeyebilir ve bu da boncuklar arasında kötü kaynağa neden olabilir. Bu durum zayıf mekanik özelliklere yol açar. Dördüncü adımda, kalıbın soğutulması gerekir. Parçanın boyutsal kararlılığı için bu çok önemli bir adımdır. Şayet, parça soğutulmadan çıkarılırsa, boncukların daha da genişleşebilir, bu da taneciğin orijinal boyutundan sapmasına neden olur. Soğutma için, kalıp, yaklaşık 80 °C sıcaklığa ulaşana kadar su püskürtülür. Beşinci adımda, kalıplama ve soğutmadan sonra, parça basınçlı hava ve

mekanik ejektörler kullanılarak kalıptan dışarı atılır [50,51,54]. Kalıplama sonrası elde edilen blok EPS'ler Şekil 2.28'de verilmiştir.



Şekil 2.28. EPS bloklar [55]

Kalıbın hacminde dolayısıyla da EPS köpüğün görünen hacminde bir değişiklik olmadığı için ön şişirme sonucu ulaşılan yoğunluk ile kalıplama sonrası ulaşılan yoğunluk hemen hemen aynıdır. Ancak kalıplama sonrası taneler artık dairesel kesitli değil Şekil 2.29'da gösterildiği gibi çok yüzlü formdadır.



Şekil 2.29. EPS boncuğunun yüzey yapısı

Tanecikler, sınır yüzeyleri boyunca birbirleriyle kaynaşmıştır. Kaynaşma ilerledikçe kalıp içindeki buhar basıncı artar. Doğru üretilmiş bir blokta;

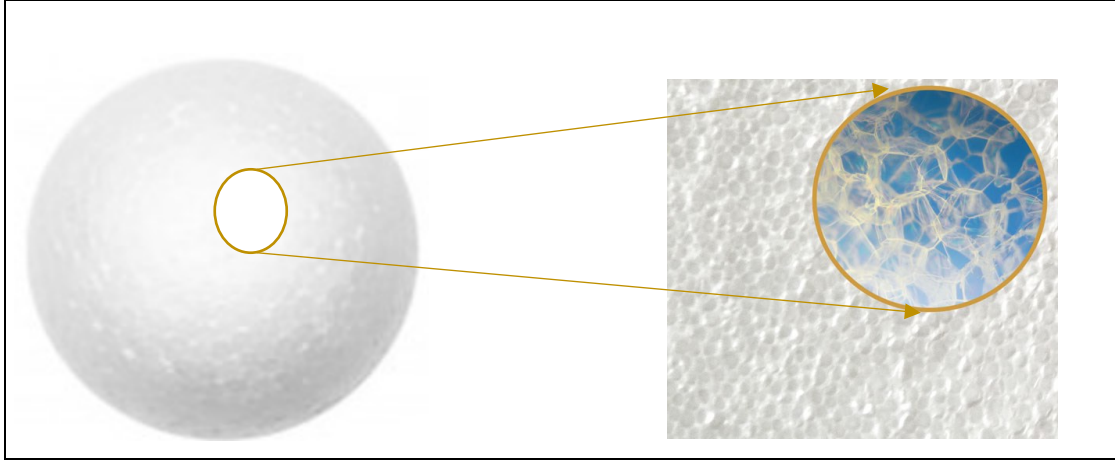
- Tanecikler arasında hiç boşluk kalmamıştır, tanecikler çokgen şeklindedir. Tanecikler arasında tam bir kaynaşma sağlanmıştır.
- Bloğun iç kısmı ile dış kısmı arasındaki yoğunluk farkı minimumdur.
- Rötrey az olur.
- Kalıplamanın hemen akabinde ağırlıkça su emme maksimum %15'tir.

Blokların kalıptan çıkarıldıktan sonra boyut stabilizesi vb sebeplerle uygulama amacına bağlı olarak 3 günden 6 haftaya kadar değişebilen süreler boyunca normal çevre şartlarında bekletilmeleri gerekir. Tüm EPS bloklar kalıptan çıkarıldıktan sonra,

- Soğuma sonucu büzülme
- Blok içinde kalan artı pentan gazının bloktan uzaklaşması sebepleriyle hacim küçülmesi göstermektedir.

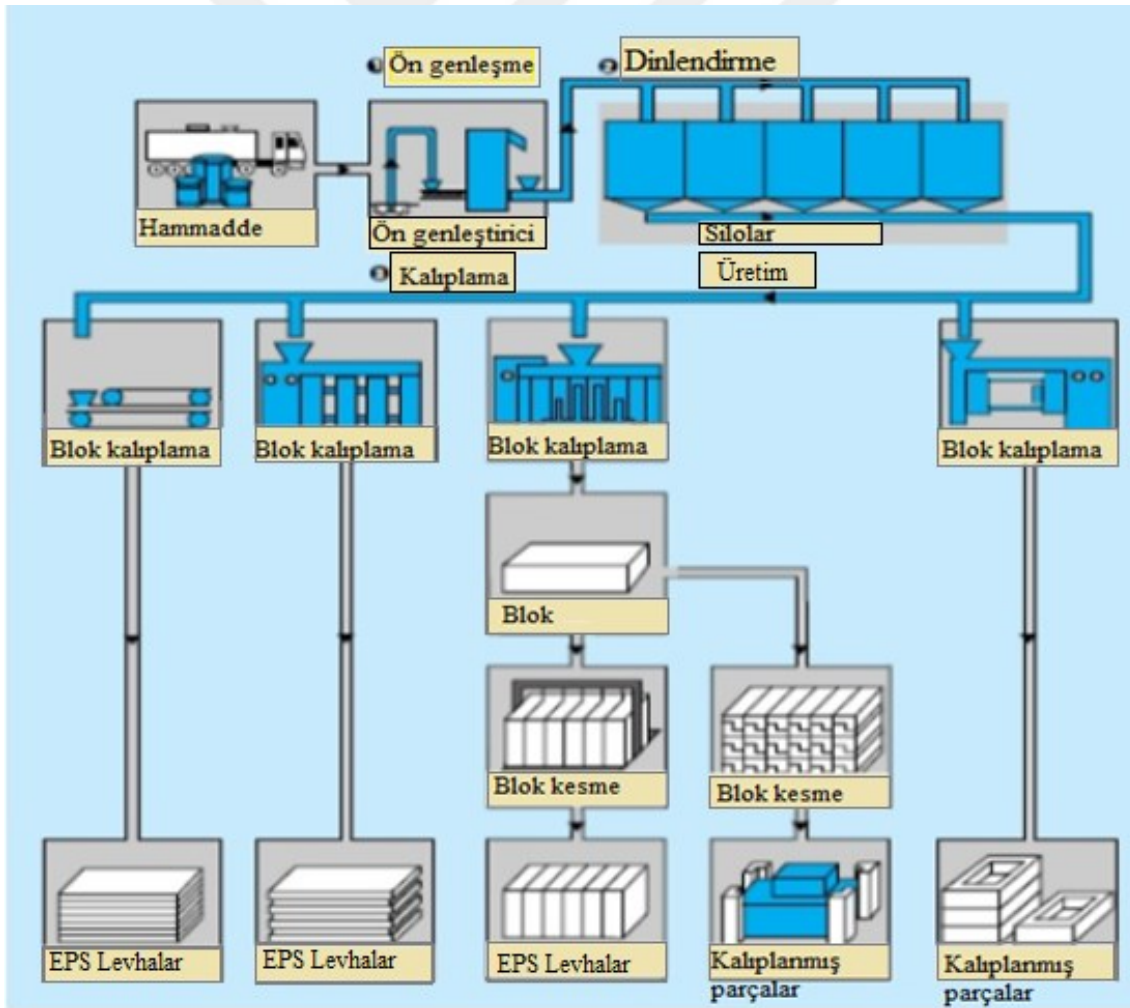
Soğuma sonucu büzülme (kalıptan çıkarıldıktan sonraki büzülme) genellikle %0,5-1 arasındadır. Büzülme yoğunluğa (yoğunluk arttıkça büzülme azalır), olgunlaşma aşamasındaki bekleme süresine (olgunlaşma süresi uzadıkça büzülme artar) ve kalıp içindeki bekleme-soğuma süresine (bekleme süresi arttıkça rötrey artar) bağlıdır. Pentan gazı kaybı sonucu oluşan büzülme ise genellikle %0,4-0,7 arasındadır ve olgunlaşma aşamasındaki bekleme süresinden, yoğunluktan, tanecik boyutundan ve pentan içeriğinden etkilenir. Kalıptan çıkarılan bloğun yüzey sıcaklığı düşük ama bloğun içinin yüzey sıcaklığı uzun süre çok yüksek (>70 °C) kalırsa blok içinde gerilmeler meydana gelir. Bloкта üzülmeye oluşur ve özellikle düşük yoğunluklarda ısı gerilmeleri sebebiyle özellikle kesilmeyi takiben şekil bozuklukları görülebilir [50,51,54].

Kalıplamadan sonra dikkat edilecek diğer bir önemli nokta; bloğun kurumasıdır. Modern kalıplar kullanıldığında, bloğun kalıplama sonrasındaki su içeriği %4-8 arasında değişir. Geleneksel kalıplarda bu değer %15'e kadar çıkar. Eğer blok bütünüyle kurumadan sıcak tel yöntemiyle kesilmek istenirse tel ıslak bölgelerdeki buharlaşma sebebiyle soğuyacak ve düzgün bir kesim yüzeyi elde edilmeyecektir. Hızlı kesim yapabilmek, düzgün ve homojen bir kesim yüzeyi elde edebilmek için bloğun bütününe yeterince kurumuş olması gerekmektedir [32,33]. Doğru üretilmiş bir ürünün sahip olması gereken içyapı Şekil 2.30'da gösterildiği gibi olmalıdır.



Şekil 2.30. EPS boncuğunun gözenekli içyapısı

EPS'nin endüstriyel üretim aşamaları Şekil 2.31'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.31. Endüstride EPS üretim aşamalarının şematik gösterimi [56]

2.8. EPS'nin Yanmazlık Özelliğini Geliştirmek için Kullanılan Katkı Maddeleri

2.8.1. Nanopartiküller

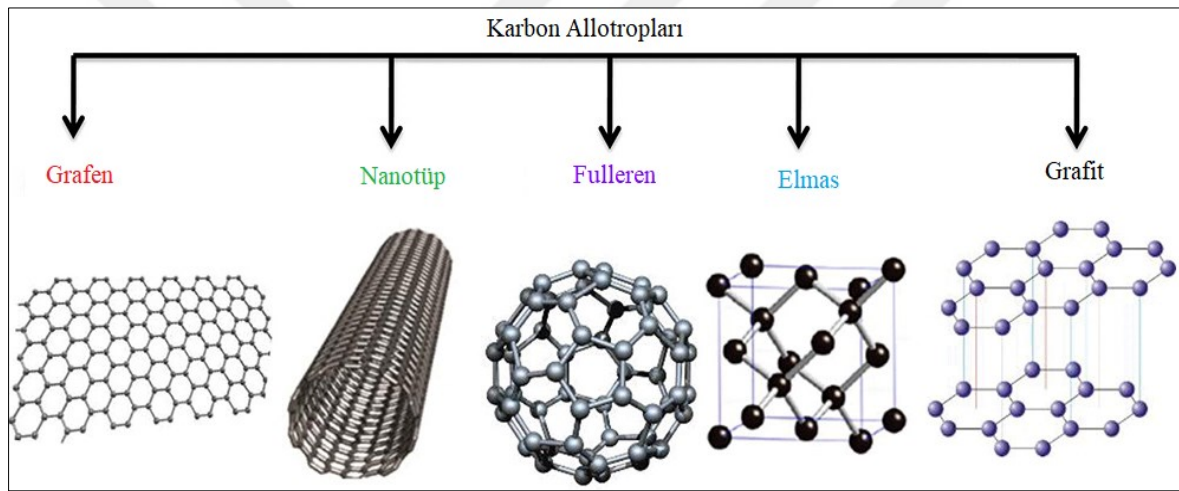
Polimerler, imalat kolaylığı, hafiflik, olağanüstü işlenebilirlik, dayanıklılık ve nispeten daha düşük maliyet gibi seçkin özelliklere sahip olması nedeniyle teknik uygulamalarda en sık kullanılan malzemeler arasındadır. Fakat, polimerlerin bu benzersiz özelliklerinin yanısıra zayıf elektriksel özelliğe, termal ve mekanik özelliklerine sahip olması uygulama alanını sınırlandırmaktadır. Polimerlerin bu tür zayıf özellikleri, ikinci bir bileşenin takviye edilmesiyle geliştirilebilir. Nano boyuttaki bu takviyeler, polimer malzemelerin var olan özelliklerini daha da geliştirerek veya yeni özellikler kazandırarak kullanımındaki kısıtlamaları ortadan kaldırmaktadır. Nanopartiküllerin takviye sonuçları, özellikle polimerin yapısına ve dolgu maddesi ile polimer matrisi arasındaki etkileşim olmak üzere çeşitli değişkenlere bağlıdır. Bu nedenle, polimer nanokompozitler, saf polimer matris veya geleneksel polimer bazlı kompozitlere kıyasla üstün malzeme davranışı gösterirler. Polimer malzemelere organik ve inorganik olmak üzere çok çeşitli nanomalzeme takviyesi yapılmaktadır. Bunlardan inorganik nanopartiküller, yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Bu nedenle nanokompozit üretimi için inorganik nanopartiküller polimer matrislere ilave edildiği zaman kolayca aglomere olmaktadır. Bu durum, inorganik nanopartiküllerin polimer matrisinde homojen bir şekilde dağılmasını engellemektedir. Ayrıca, elde edilen nanokompozitin mekanik, termal, iletkenlik ve reolojik özellikler gibi özelliklerinin gelişmesi için inorganik nanopartiküllerin polimer matris içinde homojen dağılması gerekir. Bunu sağlamak için inorganik nanopartiküllerin yüzeyi uygun bir organik madde ile modifiye edilmelidir. Çünkü, inorganik nanopartikülün bir organik madde ile yüzey modifikasyonu, yüzey enerjisini azaltmanın, polimer matris içinde homojen dağılmanın ve polimer matris ile uyumunu artırmanın ve nanokompozit polimer/inorganik nanopartiküllerin özelliklerini iyileştirmenin en etkili yoludur. İnorganik nanopartiküller, PE, PP, PS, PVC, PET, PA, PC gibi birçok termoplastiğin yanısıra epoksi, polyester gibi termosetlerin yapısına da katılmaktadırlar [57].

Polimer/inorganik nanoparçacık takviyeli nanokompozitler, saf polimerlere kıyasla mekanik, termal gaz bariyeri, boyutsal kararlılık, ısı bozulma sıcaklığı, alev geciktiricilik, elektrik ve manyetik özelliklerde gözle görülür bir gelişme olmaktadır. Bu nedenle, inorganik nanopartikül takviyeli nanokompozitler bilim dünyası ve endüstri dünyasında

büyük ilgi görmektedir. Nanokompozit üretmek için saf polimer matrislere kalsit (CaCO_3), perlit, silikat (SiO_2), nanokil, karbon nanotüp (CNT) gibi inorganik nanopartiküller takviye edilmektedir.

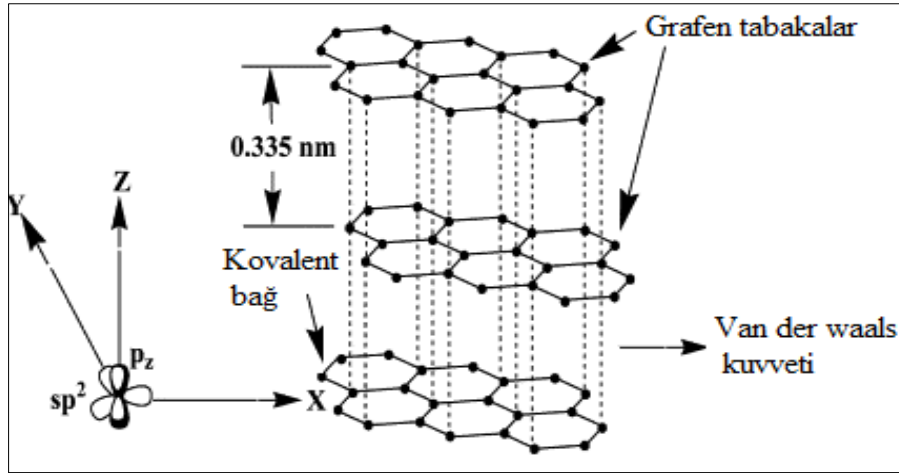
Grafit

Grafit, grafen, fulleren, karbon nanotüp gibi Şekil 2.32’de gösterilen karbon allotroplarından biridir. Grafit, iki boyutlu (2D), grafen tabakalarından oluşan katmanlı yapıda, termodinamik olarak kararlı, yumuşak, düzlemsel ve siyah renkli katı bir karbon allotropudur [58].



Şekil 2.32. Karbon allotropları [58]

Grafit tabakaları arasında zayıf van der Waals kuvvetleri vardır. Tabakalar arası mesafe 0,335 nm’dir. Her bir düzlemde bulunan altıgen yapıdaki karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yapmıştır ve karbon atomları aralarındaki mesafe 0,142 nm’dir. Karbonlar birbirlerine kuvvetli kovalent bağlarla bağlanmışlardır. Her bir katman arasındaki van der Waals kuvvetleri, tek bir katmanda bulunan karbon atomları arasındaki kovalent bağlardan 75 kat daha zayıftır. Altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarından oluşan her bir katman taban düzlemine paraleldir. Hibritlenmiş ve altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarının dört değerlik elektronundan üçü, σ -bağıyla komşu karbon atomlarının değerlik elektronlarına bağlanır. Dördüncü elektron (π -elektron), grafit yapının katmanlarında serbestçe rezonansa girer, ancak artık belirli bir karbon atomuyla etkileşime girmez [59]. Grafitin yapısı Şekil 2.33’te gösterilmektedir.



Şekil 2.33. Grafitin yapısal gösterimi [60]

Grafit katmanlarındaki reaktif grupların bulunmaması nedeniyle polar olan veya polar olmayan ortamlarda kolayca dağılmayabilir, bu nedenle polimerin grafitle etkileşimi zayıftır. Kuvvetli asidik koşullar altında grafit pullarının oksidasyonu grafit oksit oluşumuna yol açar. Oksidasyon işlemi sırasında, grafen katmanları arasındaki van der waals bağları bozulur ve hidrofilik moleküller katmanlara kolayca nüfuz eder [61].

Grafit yapıda düzlemlere dik ve paralel etkileşim kuvvetlerinin gücündeki farklılık, grafit yapının düzlemler boyunca kırılma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Bu fark, grafitin anizotropik, endüstriyel olarak çeşitli özelliklerinden, örneğin sertlik, termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik, gözeneklilik, kimyasal aktivite ve yüzey etkilerinden sorumludur. İnce grafit tabakalar, yüksek en boy oranı ve düşük ağırlık ile birleştikleri için yüksek sertlikleri ve mukavemetleri nedeniyle kompozit malzemeler için takviye malzemesi olarak kullanılmaya çok elverişlidir. Grafit tabakaların takviye potansiyelini gerçekleştirmek için, grafit tabakaları birbirinden ayrılarak polimer matris ile harmanlanırlar. Bu nedenle polimerin iletkenlik gibi özelliklerinin gelişmesi için takviye edilen grafitin tabaka sayısı fazla olmalıdır [62].

Kalsiyum karbonat (Kalsit)

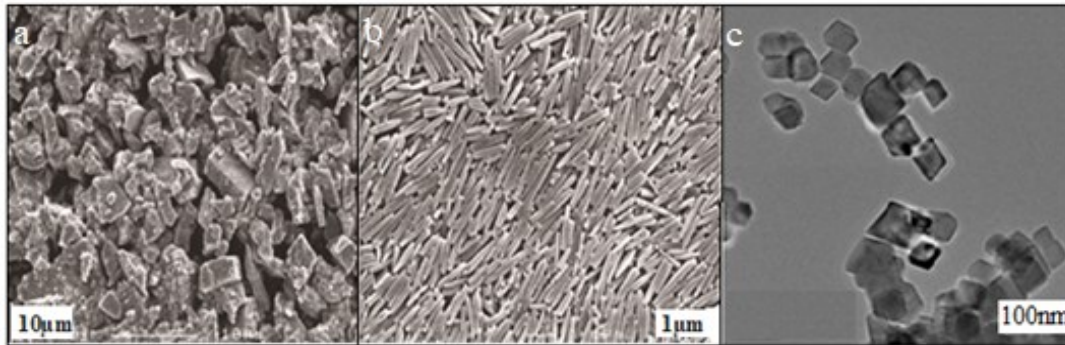
Kalsit bir mineral adı olup karbonatlı kayalar oluşturur. Kimyasal formülü CaCO_3 dır. Çeşitli şekillerde kristal halde bulunur, camsı parlaklıkta, renksiz ve saydam yapıdadır. Kolay öğütülür ve beyaz renkli toz elde edilir. Sertliği Moh's skalasına göre 3,

yoğunluğu ise $2,6-2,7 \text{ g/cm}^3$ dür. Şekil 2.34’de kalsit çeşitleri verilmiştir. Ülkemizde kalsit adı ile üretilen mineral, karbonatlı kayaçların (kireçtaşı, mermer, tebeşir) ana mineralidir [63,64]. Doğada bol miktarda bulunur ve yer kabuğunun yaklaşık %4’ünü oluşturur.



Şekil 2.34. Kalsit çeşitleri: (a,b) Mineral kalsitler c) Toz kalsit [65]

Ticari olarak en ekonomik inorganik (mineral) dolgu malzemelerinden birisidir. Bu sayede boya, mürekkep, kaplama, kağıt ürünleri, plastik gibi çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Mikronize CaCO_3 genellikle kireçtaşının değirmenle mekanik yolla öğütülmesi ile elde edilir ve Şekil 2.35.a’da gösterildiği gibi keskin kenarlı tane şekline sahip öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC), Şekil 2.35.b’de gösterildiği gibi yaş kimyasal çöktürme tekniği ile iğnemsî tane şekline sahip çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC), Şekil 2.35.c’de gösterildiği gibi kübik şekilli CaCO_3 taneleri oluşur [66,67].



Şekil 2.35. Tanecik şekline göre kalsitler: a) Öğütülmüş kalsit, b) Çöktürülmüş kalsit, c) Kübik kalsit [67]

Son yıllarda yapılan çalışmalarda CaCO_3 nanopartikülleri çok düşük miktarlarda ilave edilmelerine rağmen polimer nanokompozitlerin özelliklerini önemli ölçüde geliştirmeleri nedeni ile hem bilim dünyasında hem de endüstri sektöründe büyük ilgi görmektedir. Ancak, CaCO_3 , termoplastikler için kullanılan en yaygın inorganik dolgu maddelerinden

biri olmasına rağmen diğer inorganik nanopartiküller gibi yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Bu yüzden termoplastik içinde kolayca aglomera olmaktadır. Bu durum, elde edilen kompozit ürünlerin özelliklerinin olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, CaCO_3 'ın polimere eklenmeden önce organik bir madde ile yüzey modifikasyonu yapılmalıdır. Kalsitin yüzey modifikasyonu için kullanılan kimyasallar polimere göre değişir. Bunlar; Kalsit PS'e ilave edilecekse stearik asit, trietoksivinil silan (TEVS), kloroform, kloroaktik asit, stiren-bütadien-stiren aşılınmış maleik anhidrit (SBS-MAH); PMMA ile kullanılacaksa kloroform, titan; PVC ile kullanılacaksa polioksietilen oktilfenol eter, poliakrilik; PP ile kullanılacaksa maleik anhidrit modifiye maddesi olarak kullanılır. Yüzey modifikasyonu ile CaCO_3 'ın kimyasal yapısı ekleneceği polimerle benzer forma dönüştürülerek polimer matris içinde homojen dağılması sağlanmaktadır. Bu sayede elde edilen polimer kompozitin mekanik, termal ve reolojik özelliklerinin gelişmesi sağlanmaktadır. Aksi takdirde hiçbir yüzey modifikasyonu yapılmadan kullanılan inorganik nanopartiküller polimer matris içinde aglomera olmakta bu nedenle, edilen nanokompozitlerin özelliklerinde gelişme yerine azalma olmaktadır. CaCO_3 'ın;

- Tane boyutu (d_{97} , d_{50})
- Tane boyut dağılımı (PSD) [d_{80}/d_{20} , d_{90}/d_{10} , $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$]
- Özgül yüzey alanı (SSA) (m^2/g)
- Morfolojisi

Özellikleri değiştirilerek ürün çeşitliliği daha da artırılabilir. Bunlardan, tane boyut dağılımı, en önemli dolgu özelliklerinden birisidir. Tane boyutu 1 mikrondan daha ince olan ve ortalama tane boyutuna (d_{50}) sahip CaCO_3 , dolgu olarak üstün fonksiyonel özellik göstermektedir [68].

Perlit

Perlit (P), özel bir dokuya sahip, içinde belli oranda su içeren, volkanik bir camdır. Perlit, ısıyla genleşme özelliği olan, genleştirildiğinde ise çok hafif ve gözenekli hale gelen bir kayadır. Perlit kelimesi bazı perlit türlerinin kırıldığında inci parlaklığında elde edilen küçük küreler nedeni ile inci anlamına gelen “perle” kelimesinden türemiştir. Ham perlitin genleştirilmesi ile elde edilen ürüne genleşmiş perlit denir. Perlit kelimesi hem ham perlit

ve hem de genişmiş perlit için kullanılır [69]. Ham perlitin (P) ve genişleştirilmiş perlitin (EP) şekli Şekil 2.36'da verilmiştir.



Şekil 2.36. Perlit çeşitleri: a) genişmiş perlit, b) öğütülmüş genişmiş perlit, c) ham perlit [70]

Perlit, inorganik yapıda, düşük yoğunluklu, gözenekli, ısı ve ses yalıtım özellikleri iyi olan bir madde olup ilave edildiği polimer malzemelere üstün yanmazlık yanmazlık özelliği kazandırır. Çünkü, perlitin yapısında bulunan silis oranı yüksektir. Bu ise, yangıcılık özelliğini azaltırken yapısında bulunan gözenekler yangıcı gazları tutmada etkili olur. Bu durum perlitin ve ilave edildiği malzemenin yanma dayanımını artırır. Yanmazlığının yanısıra yüksek sıcaklıklarda uzun süre bozulmadan kalabilme ve ısı yalıtım özelliğini koruyabilme özelliğine sahiptir. Perlit kayaçlarının renk ve yapılarının birbirinden farklı olabilmektedir. Bu yüzden perlit malzemesini doğrudan göz ile ayırt etmek pek mümkün değildir. Ham perlitin rengi açık griden siyaha kadar değişebilmektedir. Genleştiğinde renk tamamen beyazlaşır. Perlitte en önemli özelliği, %2-%5 oranında su içermesidir. Çünkü, su perlitin kararlı olmasını sağlamaktadır [71]. P'nin kimyasal özellikleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Perlitin kimyasal bileşimi [72]

Bileşenler	Yüzde miktarı
SiO ₂	71,0-75,0
Al ₂ O ₃	12,5-18,0
Na ₂ O	2,9-4,0
K ₂ O	0,5-5,0
CaO	0,5-0,2
Fe ₂ O ₃	0,1-1,5

Çizelge 2.3. (devam) Perlitin kimyasal bileşimi [72]

MgO	0,02-0,5
TiO ₂	0,03-0,2
MnO ₂	0,0-0,1
SO ₃	0,0-0,2
FeO	0,0-0,1
PbO	0,0-0,03 / 0,3
NiO, Cu, B, Be	Eser
Cr	0,0-0,1
Ba	0,0-0,05
Toplam klorür	Eser-0,2

Perlit, 750°C-1200 °C sıcaklıkları arasında ani olarak ısıtıldığında bünyesinde bulunan suyun buharlaşmasıyla genişlererek camsı tanelerden oluşan bir köpük agregasına dönüşür. İlk hacminin 20 katına kadar genişleyebilir. Genleşen bu ürüne “genleşmiş perlit” denir. Genleştirilmiş perlit beyaz renkli olup, ergime noktası 1300 °C dir. Yoğunluğu 32-200 kg/m³ arasındadır. Genleştirilmiş perlit A1 yanmaz malzeme olarak sınıflandırılır fakat genleştirilmiş perlit levhası içindeki katkıları nedeniyle C ve D sınıfı alevlenebilir malzemedir. Isı iletim katsayıları EP için 0,045-0,055 W/m°C, genleştirilmiş perlit levhası için 0,060 W/m°C dir. Genleştirilmiş perlit birim hacim kütlesi 90-490 kg/m³, genleştirilmiş perlit levhası yoğunluğu birim hacim kütlesi 150-210 kg/m³ arasındadır. Genleştirilmiş perlit; inşaat, filtre, yalıtım, tekstil yıkama, dolgu malzemesi, döküm, petrol endüstrileri, tarım sektörlerinde kullanıcılar tarafından tercih edilmektedir [72,73].

EP ticari değer kazandıran en önemli mekanik özellikleri; düşük yoğunluğu, kimyasal sabitliği, düşük ses geçirgenliği, ateşe karşı dayanıklılığıdır. Aynı zamanda, yangına ve don olaylarına dayanımı yüksektir. EP beyaz renkli olduğu için birçok yapı malzemesine estetik bir görünüm kazandırmaktadır. pH aralığı 6,6-8 arasında olduğundan kimyasal olarak nötrdür, tepkimeye girmez ve amorf yapıdadır. Bu nedenle, EP gıda, ilaç ve kimyasal madde üretiminde, inşaat sektöründe yalıtım, tekstil sektöründe ağartıcı, tarımda ekonomik sulama, sanayide fırın izolasyon uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. EP inşaat sektöründe ısı yalıtım amacıyla ana malzeme olarak kullanıldığı gibi bina donatılarında yük azaltıcı katkı malzemesi olarak da

kullanılabilmektedir. Özellikle inşaat sektöründe yüksek performanslı hafif betonların üretiminde agrega veya bağlayıcılık özelliği kazandıran puzolanik malzemeler ile birlikte kullanılabilmektedir. EP'in yoğunluğu diğer yapı malzemelerine (çimento, agrega vb.) göre oldukça düşük olduğu için hem yapılarda ölü yükün azaltılmasında hem de üretilen malzemenin termal özelliklerinin iyileştirmesinde önemli rol oynamaktadır. EP'in ısı iletim katsayısı düşük olduğundan üretilen betonun termal özelliklerini de iyileştirme kabiliyetine sahiptir. EP'in en önemli avantajı yüksek sıcaklığa dayanımı ve yanmazlığıdır. Beton 300 °C'den sonra yapısal bozulma gösterirken EP, 870 °C sıcaklığa bozulmadan dayanabilmektedir. Yüksek sıcaklıklara dayanmak ısı yalıtım malzemelerinde aranan en önemli özelliklerden biridir. Düşük ısı iletim katsayısı, düşük yoğunluk, yanmazlık ve yüksek ses emme kabiliyeti gibi üstün özellikler EP'ye iyi bir yalıtım malzemesi olma özelliği kazandırmaktadır [74,75].

EP hem ısı yalıtım amacıyla hem de ses yalıtım amacıyla kullanılabilir. İnşaat sektöründeki geleneksel ısı yalıtım uygulamalarında genellikle EPS, XPS, PIR, PUR, PUR/PIR ve taşıyünü kullanıldığı görülmektedir. Bu malzemelerin tutuşma sıcaklıkları göz önüne alındığında, taşıyünü hariç olmak üzere diğer malzemelerin tutuşma sıcaklığı 245 °C- 415 °C arasında olduğu bilinmektedir. A1 sınıfı yanmaz EP ise 1100 °C'de erimekte, yapısal bozulması 870 °C'den sonra başlamaktadır. EP yangın sıcaklığını üç saate kadar geciktirebilmektedir. Bu nedenle ısı yalıtım panellerinde EP'in kullanılması yangına direnç açısından önem arz etmektedir. Bu sayede kamu kurum ve kuruluşları başta olmak üzere yangına maruz kalan ortamlardan insanların binayı güvenli bir şekilde boşaltması için yeterli zamanı kazandırmaktadır. Ayrıca kamu kurum ve kuruluşlarında bulunan özel evrak ve eşyaların depolandığı alanlarda EP kullanımı, yangın esnasında bu eşyaların güvenli bir yere taşınmasına da fırsat verebileceğinden ayrı bir öneme de sahiptir [72-75]. EP'in kimyasal bileşimi, Çizelge 2.4'te verilen bileşenlerden oluşmaktadır. Amerika, Yunanistan ve Türkiye perlit kaynakları bakımından zengin ülkelerdir. Türkiye'de Balıkesir, Ankara-Kızılcahamam, Kütahya, Erzincan, İzmir-Bergama, Bitlis, Van Erciş, Kars Sarıkamış'ta perlit yatakları bulunmaktadır [72].

Çizelge 2.4. Genleşmiş perlitin kimyasal bileşimi [73]

Madde	Oran
SiO ₂	71,0-75,0
Al ₂ O ₃	12,5-18,0
Na ₂ O	2,9-4,0
K ₂ O	4,0-5,0
CaO	0,2-0,5
Fe ₂ O ₃	0,1-1,5
MgO	0,03-0,5

Kil

“*Kil*” terimi genellikle tabakalı silikatlar veya metal oksit ve organik madde içeren kil minerallerinden oluşan bir malzeme sınıfını belirtir. Killer tane boyutu 0,02 mm (0,002 μ m) den küçük ince taneli sedimanlar olup; toprağımsı, belirli miktarda su katıldığında plastikliği artan, alumina ve silis içeriğı yüksek bir mineraldir. Kristal yapıda olan kil mineralleri, hiçbir zaman saf bir şekilde bulunmayıp içerisinde farklı miktarlarda demir, magnezyum, alkali ve toprak alkali metalleri ile diğer katyonları içeren hidratlı alüminyum fillosilikatlardan meydana gelir. Fillosilikatlar, oktahedral Al tabaka ile tetrahedral Si tabakanın oluşturduğu sandviç tipi katmanlı yapılardır. SiO₂’den oluşan Si tabaka ile AlO₆’dan oluşan Al tabaka arasındaki oran, 1:1 ve 2:1 gibi kil türlerinin sınıflandırılmasında kullanılır. Örneğin SiO₂:AlO₆ oranı 2:1 olan simektitler, yaygın olarak kullanılan fillosilikatlardır. Montmorilonit, saponit, laponit, sepiyolit, hektorit, bentonit simektit olan killerden bazılarıdır. Kaolinit, halloysit, rektorit ve krizolit ise SiO₂:AlO₆ oranı 1:1 olan fillosilikatlardır [28]. Şekil 2.37’de çeşitli renklerde kil çeşitleri verilmiştir.

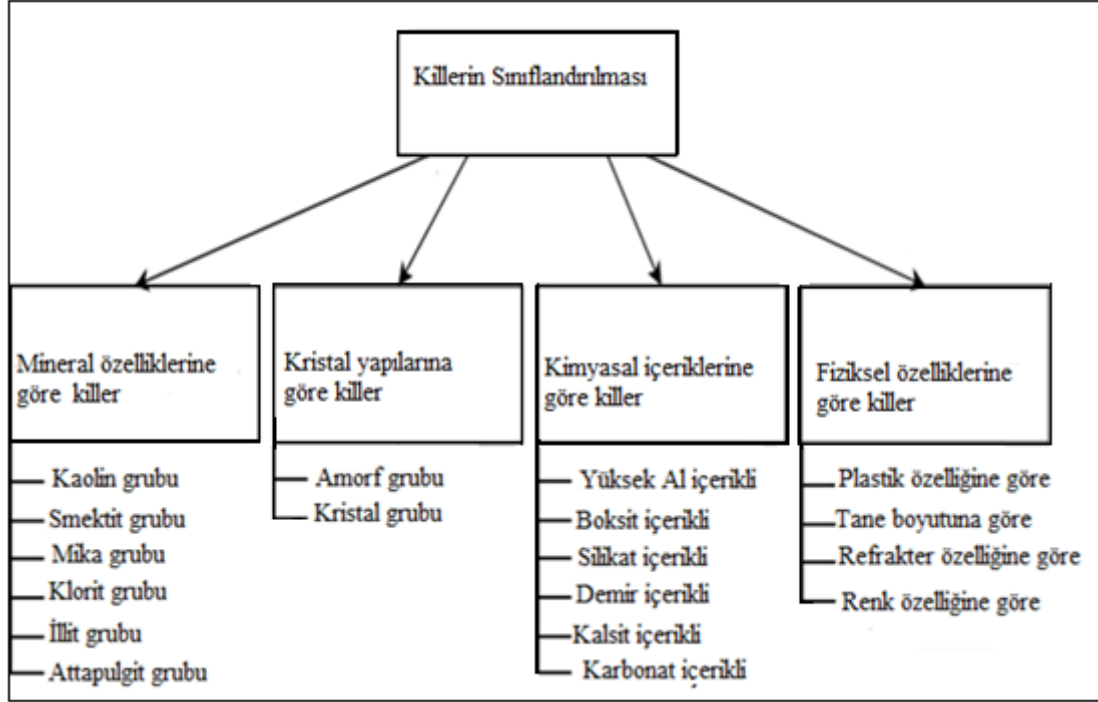


Şekil 2.37. Kil çeşitleri [76]

Düşük maliyetli inorganik malzeme olan killer; endüstriyel, mühendislik ve bilimsel alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Genel olarak kil tabakalarının yanal boyutu santimetre, düzlem boyutu mikron ve kalınlığı ise nano boyuttur. Kil tabakaları arasında kuvvetli kovalent bağlar bulunur. Bu kuvvetli bağlar, polimer nanokompozitlerin hazırlanması sırasında killerin polimer matriste dağılmasını zorlaştırır. Bu nedenle kilin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla modifikasyona ihtiyaç duyulur. Kil modifikasyonu fiziksel veya kimyasal yöntemlerle yapılabilir. Fiziksel yöntemde uzun zincirli modifiye ajanlar, adsorpsiyon yoluyla kil tabakaları arasına girerek tabaka mesafesini değiştirirler. Kimyasal yöntemde ise nanokil yüzeyi, farklı fonksiyonel grupların ya da iyon değiştirici anyonik veya katyonik grupların graft edilmesiyle modifiye edilir. Böylece nanokilin hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya dönüşmesi sağlanır [28,77].

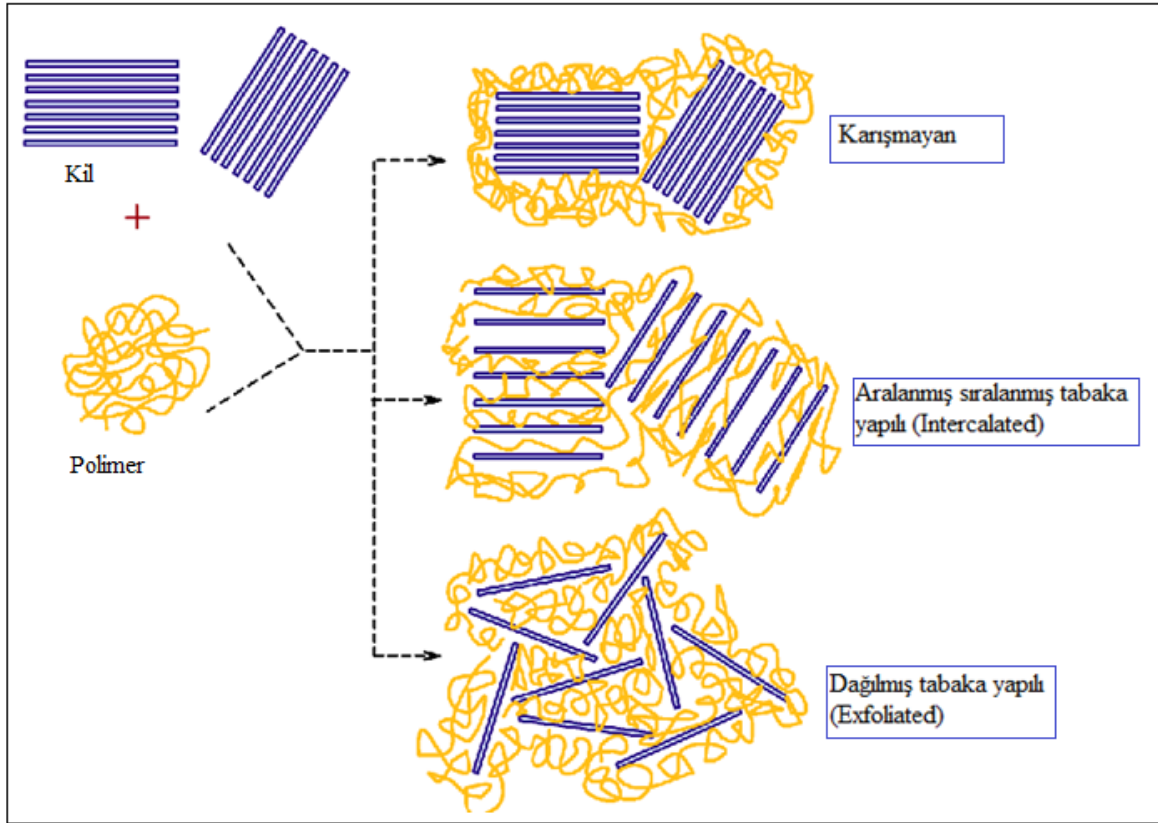
Birçok kil minerali organik madde ve suda çözünebilen tuzları içermektedir. Killerin kullanım alanlarının belirlenmesinde ve uygun kil üretiminde killerin minerolojik ve jeolojik özelliklerine göre karar verilir. Bu nedenle killerin sahip olduğu her özelliğe göre bir sınıflandırma yapmak gerekir [77,78].

Kil minerallerinin çok büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olmaları, içindeki yabancı maddelerin varlığı, oluşum yeri ve farklı özelliklere sahip olmaları nedeni ile killer birçok şekilde sınıflandırılabilirler [28,77,78]. Genel kil sınıfları Şekil 2.38’de verilmiştir.



Şekil 2.38. Killerin sınıflandırılması

Polimer/kil nanokompozitlerinde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve ara yüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde üç tip mikro yapı vardır. Bunlar; mikrokompazit yapısı tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (intercalated) ve dağılmış ya da dağıtılmış nanokompozit (exfoliated) yapılarıdır [79]. Bu yapılara ait şematik gösterim Şekil 2.39’da verilmiştir. Bir diğer nanokompozit yapıda, genellikle eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerinde gözlenen dağılmış-aralanmış tabakalı karma yapı olarak tanımlanabilir.



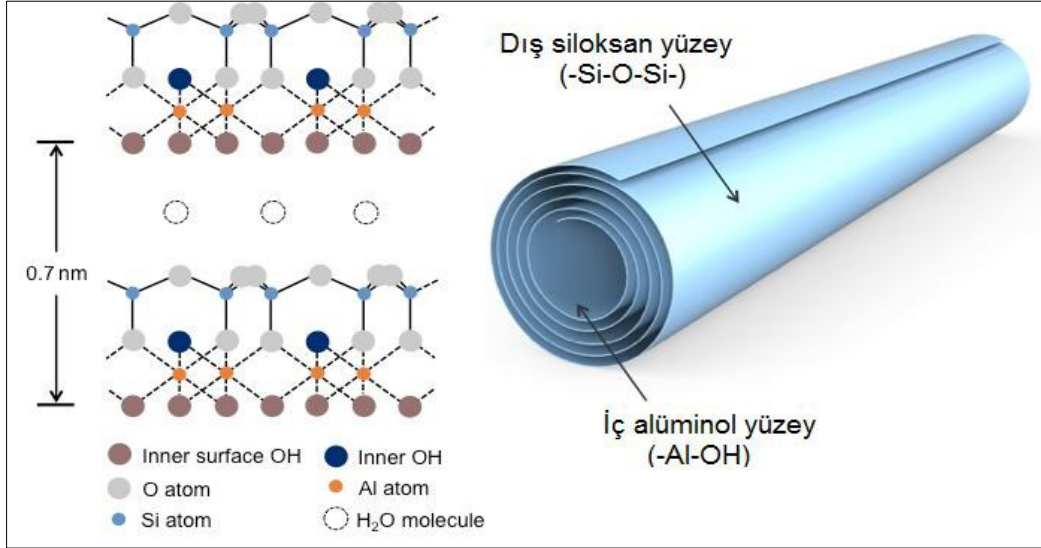
Şekil 2.39. Polimer/kil nanokompozit polimerizasyonda, kilin polimer içinde dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro yapılar [79]

Termoplastiklerin, nanokompozitlerin ve nanokompozit köpüklerin yapısına en çok katılan killeri, halloysit (HNT), sepiyolit (SEP), montmorillenit (MMT), kaolinit ve bentonittir. Bunlardan HNT hem şekil olarak CNT'ye benzemesi hem yangın direncini artırması nedeniyle bilim dünyasının dikkatini çekmektedir.

Halloysit (HNT)

Halloysit (HNT) de kaolinit gibi 1:1 katmanlı silikatlar grubuna aittir. Kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ olan HNT, kimyasal yapı olarak kaolinite çok benzemektedir. Fakat gerek nanotüp geometrisine sahip olması gerekse tabakaları arasında su molekülü bulunması nedeniyle kaolinitten ayrılır. Şekil 2.40'ta moleküler yapısı verilen HNT'nin dış yüzeyi siloksan bağlarıyla (Si-O-Si) oluşan tetrahedral silikat tabakasından, iç yüzeyi ise alüminol (Al-OH) gruplarından oluşan oktahedral alümina tabakasından meydana gelir. HNT'nin nanotüp kenarlarında bulunan silanol (Si-OH) ve alüminol grupları, yüzeye

kazandırdıkları polarlık sayesinde nanokilin polar polimerik matrislerde etkili bir şekilde dağılmasına olanak sağlar [28].



Şekil 2.40. Halloysitin moleküler yapısı [28]

Sahip olduğu hidroksil grupları sayesinde yüzey modifikasyonuna oldukça müsait olan HNT, hem polar hem de apolar polimerik matrislerde karışabilirliğinin iyileştirilmesinin yanında yüzeyin farklı özellikteki moleküllerle fonksiyonlandırılması amacıyla yüzey modifikasyon araştırmalarına konu olmuştur. HNT'in polimer ile uyumunu sağlaması için modifiye ajanları kullanılır. Bunlar; HNT, PP ve Poli(hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat) (PHBV) ile kullanılacaksa modifikasyon malzemesi olarak APTES, kuaterner amonyum tuzu (metil-tallow-bis-2-hidroksietilamonyum klorür), PS ile kullanılacaksa modifiye malzemesi olarak γ -metakriloksi propil trimetoksisilan (MPS); PA6, PA11, PA12, etilen propilen dien monomer (EPDM) ile kullanılacaksa modifiye maddesi olarak MPS; UHMWPE ile kullanılacaksa modifikasyon malzemesi olarak APTES ve oleik asit kullanılır [28].

2.8.2. Alev geciktiriciler

Alev geciktiriciler, kolay yanan ana malzemeyi seyrelterek ve ana maddenin oksijen indeksini azaltarak olası bir yanma esnasındaki kimyasal reaksiyonları baskılayarak ve malzeme yüzeyinde bir koruyucu tabaka oluşturarak yanmayı engelleyen ya da yanmayı geciktiren kimyasal bileşiklerdir. İnşaat sektörü, otomotiv sanayi, elektrik elektronik,

kâğıt, tekstil sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler sadece malzemenin yanmazlık özelliğini geliştirmekle kalmayıp aynı zamanda malzemeye rijitlik, mukavemet, esneklik ve kullanım şartlarına direnç de kazandırmaktadırlar. Etkin bir alev geciktirici, bozunma esnasında su ve CO₂ vermeli, ince parça boyutunda, zehirsiz olmalı, çözünmeyen veya az çözünen safsızlıklar içermelidir [80]. Yaygın olarak kullanılan alev geciktiriciler, mineral alev geciktiriciler, amonyum polifosfat (APP), antimonoksit, boron bileşikler, bromlu bileşikler, klorlu bileşikler, florlu bileşikler, fosforlu bileşikler, silikonlu bileşikleridir. Bunların dışındaki diğer alev geciktiricilerin hepsi bunlardan türetilmektedir. Bir polimerin yapısına katılan alev geciktiricinin etkili olabilmesi için polimerin türüne göre uygun alev geciktirici seçilmelidir. Çünkü her alev geciktirici her polimerle kullanılmamaktadır. Bugün piyasada yaklaşık olarak 2500 adet alev geciktirici bulunmaktadır. PS'nin yapısına bunlardan sadece 30 tanesi katılabilmektedir [81]. EPS'nin yanmazlık özelliğini sağlamak için ilave edilen alev geciktiriciler Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. EPS'ye ilave edilen alev geciktiriciler [82]

EPS yapısına katılan alev geciktiriciler	
A. Bromlu alev geciktiriciler	
Ticari Adı	Özellikleri
1.GC BDMP 66	Tetrabromo bis fenolA bis (2,3-dibromo-2-metil propil eter) olup beyaz renkli pudra görünümlüdür. Plastikler için etkili bir alev geciktiricidir. Süspansiyon polimerizasyonu sistemlerinde EPS 'de kullanılmak üzere tasarlanmıştır. İyi termal kararlılık, ultraviyole ışınlarına karşı iyi direnç gösterir ve PS içinde kolayca dağılıbilir. GC BDMP66, poliolefinlere ve HIPS'e uygulandığında iyi performans gösterir.
2.FR-122P	Polimerik alev geciktirici olup PS ve bromlu polibütadienin blok kopolimeridir. Isı yalıtımı için kullanılan EPS'ye yanmazlık özelliği ve termal kararlılık kazandırır. Çevre dostudur. FR-122P, FR-1206'nın (HBCD) aşamalı olarak kaldırılmasına alternatif bir üründür. Beyaz renkli, pudra yapısındadır. Yumşama sıcaklığı 120-140 °C, brom içeriği % 63'tür.

Çizelge 2.5. (devam) EPS'ye ilave edilen alev geciktiriciler [50]

3.GreenCrest	Bromlu polimerik alev geciktiricidir. Eşsiz kimyası ile eklendiği polimere üstün mekanik ve fiziksel özellikler kazandırır. Yüksek saflıkta olup mükemmel termal kararlılık ve renk kararlılığı özelliğine sahiptir. EPS özelliklerine etkisi HP900 ile karşılaştırılabilir. HBCD'ye uygun bir alternatiftir. GreenCrest®, EPS ve XPS ile kullanılabilir.
4.Saytex®hp900Granül	HBCD'dir. Düşük erime noktası nedeniyle eriyik işlenebilirliği sağlar. Yaygın çözücülerde yüksek çözünürlük sunar. PS ve PP reçinelerde kullanılır. Tekstil uygulamalarında da kullanılır. Üretimi durdurulmuştur: ürün artık mevcut değildir, yerini GreenCrest® almıştır.
5.Saytex®hp-900 Tozu	HBCD'dir. Düşük erime noktası nedeniyle erime kararlılığı sağlar. Yaygın çözücülerde yüksek çözünürlük sunar. PS ve PP reçinelerde ve tekstil uygulamalarında kullanılır. Bu ürünün yerini GreenCrest® almıştır.
6. Biofr HBCD-TM	HBCD'dir. Polimer özellikleri üzerinde minimum etki ile düşük miktardaki eklemelerde dahi yüksek performans sağlar. XPS ve EPS ve diğer stirenik bazlı reçinelerde kullanılır. Ayrıca yapı ve inşaat endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca tekstilde arka kaplamalarında kullanılır.
7. Huantai ht-107	HBCD'dir.
8. Biofr 245	Tri(tribromofenil)siyanürattır. Aromatik bromun ve siyanürat ile kombinasyonu yüksek FR ve iyi termal kararlılık sağlar. İyi UV direnci, darbe ve akış özelliklerini birleştirir ve su almaz. Esas olarak ABS ve HIPS'te kullanılır.
9.Chitex FR-905	Tetrabromobisfenol A türevleridir. Bromlu alev geciktirici olarak işlev görür. EPS ve XPS için alev geciktirici olarak yasaklanan HBCD'nin yerine kullanmak için özel olarak tasarlanmıştır. PS'nin polimerizasyon reaksiyonunu engellememesi nedeniyle yüksek saflık sağlar.
10.AP 1300S	Tetrabromobisfenol-A-bis-(2,3-dibromo,2-metilpropil)eter kalitesin dendir. HIPS, PP, EPS, XPS, kauçuk polimerlerle ve tekstilde arka kaplamada kullanılır.

Çizelge 2.5. (devam) EPS'ye ilave edilen alev geciktiriciler [43]

11.AP 1965 S	Tetrabromobisfenol A bis-(2,3-dibromopropil eter) malzemesidir. Bu katkı maddesi PP, PE, PVC, HIPS, ABS, XPS, EPS, TPU ile PU gibi polimerler ve tekstilde arka kaplamada kullanılır.
12.AP 1968	Bir tetrabromobisfenol A bis sınıfıdır. PP, PE, PVC, HIPS, ABS, XPS, EPS, TPU polimerleri ile ve tekstil kaplamada alev geciktirici olarak kullanılır.
13.AP 1968 G	Bir tetrabromobisfenol A sınıfıdır. PP, PE, PVC, HIPS, ABS, XPS, EPS, TPU polimerlerle ve tekstil arka kaplamada kullanılır.
14.AP 400	Tetrabromoftalik anhidrittir. XPS, EPS, PE, doymamış polyester ve epoksi reçinelerinde alev geciktirici görevi görür.
15.Emerald Innovation™3000	Halojenli bir alev geciktiricidir. HBCD'ye bir alternatiftir. Suyu tutma eğiliminin az olması nedeniyle EPS boncukların su tutma kapasitesinin düşük olmasını sağlar, bu da işlem verimliliğini artırır. Çevre dostudur. EPS ve XPS köpüklerle uyumludur. Raf ömrü 6-12 aydır.
16.PHE-65 ™	Tribromofenilaleterlerdir. EPS ve XPS için alev geciktirici olarak kullanılır.
17.SP-75 ™	HBCD'dir. Termoplastik ve termoset, polimerler için alev geciktirici olarak kullanılır.
18.Flydant –HBCD	HBCD'dir. Az miktarda kullanımda dahi yüksek performansa sahiptir. Özellikle EPS gibi stiren esaslı polimer köpükler için uygundur. Çok çeşitli polimerlerin yanı sıra tekstilde de kullanılır.
19.Haiflam HBCD	1,2,5,6,9,10-Hekzabromosiklododekandır. XPS, EPS ve tekstilde alev geciktirici görevi görür.
20.Plamtar-HBCD,	HBCD'dir. Az miktarda kullanımlarda dahi yüksek verimlilik gösterir. EPS ve XPS köpük ile uyumludur. Bina yalıtımında ve tekstilde kullanılır.
21.SR-800	Tetrabromobisfenol-A-(2,3-dibromopropil)eterdir. Beyaz renkli toz formundadır. Bromlu alev geciktirici olarak işlev görür ve PP, PS, EPS, PE, PC/ABS ve PVC polimerleri ile kullanılır.

Çizelge 2.5. (devam) EPS'ye ilave edilen alev geciktiriciler [50]

22.Syndant -HBCD	Bir HBCD'dir. Beyaz veya grimsi beyaz toz formunda bulunan bromlu alev geciktiricidir. Düşük miktarda eklemede dahi yüksek performans gösterir. Polimerlerin özellikleri üzerindeki olumsuz etkisi düşüktür. EPS gibi stiren tabanlı polimerler için kullanılır.
23.EcoFlame B-51	Tetrabromobisfenol A bis(alil eter) dir. Özellikle EPS ve köpük PS için etkili olan aromatik bromlu alev geciktiricidir. Yüksek bir UV kararlılığına ve stiren çözünürlüğüne sahiptir. Doymamış uç grupları FR performansını başlatmak için benzersiz bir işlev sağlar. Beyaz renkli ve toz formundadır, az miktarda kullanmak yeterlidir.
24.EcoFlame B-641	HBCD'dir. EPS ve XPS gibi stiren esaslı polimer köpüklerde ve çok çeşitli tekstil ürünlerinde alev geciktirici olarak kullanılır. Beyaz renkli toz ve granül formunda bulunur. Yüksek miktarda brom içermesi nedeniyle düşük miktarda eklemelerde dahi yüksek etkiye sahiptir. Aynı zamanda yüksek toksit etkiye sahiptir. Polimerlerin fiziksel özellikleri üzerinde etkisi çok düşüktür.
25.EcoFlame B-641HM	HBCD'dir. EPS ve XPS gibi stiren esaslı köpükler ve çok çeşitli tekstil ürünlerinde bromlu alifatik alev geciktirici görevi görür. Beyaz renkli, toz ve granül formundadır. Yüksek brom içeriği nedeniyle, az miktarda eklemeye dahi polimerin fiziksel özellikleri üzerinde yüksek etki gösterir.
26. EcoFlame B-641TS	HBCD'dir. Termoset polimer uygulamaları, EPS ve XPS gibi PS köpüklerle ve işlemede eriyik viskozite stabilitesinin gerekli olduğu diğer stirenik bazlı reçinelerde bromlu alifatik alev geciktirici olarak işlev görür. Yüksek termal kararlılık gösterir. Düşük ekleme ile dahi yüksek etki gösterir. Beyaz renkli, toz ve granül formunda bulunur.

Çizelge 2.5. (devam) EPS'ye ilave edilen alev geciktiriciler [50]

27.Masterflam® PS0156 Cenat	PS ile kullanım için uygundur. İzolasyon için kullanılan EPS ve XPS köpük levhalarda alev geciktirici olarak kullanılır. Üretim sırasında eklenme yüzdesi olarak bitmiş ürünün renk ve kalınlığına göre % 3 ile % 4,5 arasında kullanmak yeterlidir.
B. Klorlu alev geciktiriciler	
Ticari adı	Özellikleri
1.CP 70 XF	Klorlu bir parafin CP-70 sınıfıdır. PP, PE, TPO, EPDM, PVC, HIPS, ABS, XPS, EPS, doymamış polyester, kauçuk, tekstil arka kaplamada, PE, EVA, XLPE, EVA-SMC gibi polimerlerle kullanılır.
2.CP 70 XF G	Klorlu bir parafin CP-70 sınıfıdır. PP, PE, TPO, EPDM, PVC, HIPS, ABS, XPS, EPS, PE/EVA, doymamış polyester, kauçuk, tekstilde arka kaplamada kullanılır.
C.Fosfor bazlı alev geciktiriciler	
Ticari Adı	Özellikleri
1. Everflam hpal	Alüminyumhipofosfit türevidir. Uygulamalarda PE, PP, PVC, XPS, EPS, esnek PU, sert PU, TPU, doymamış poliester reçine, PBT gibi polimerlerle ve tekstilde arka kaplamada, PE/EVA ve XLPE/EVA-SMC/BMC bileşiklerinde kullanılır.
2.Everflam hpca	Bir kalsiyum hipofosfit derecesinde bir bileşiktir. PE, PP, PVC, XPS, EPS, yumuşak PU, sert PU, TPU, PBT, tekstilde, PE/EVA, XLPE/EVA,SMC(tabaka kalıplama bileşiği)/BMC(dökme kalıplama bileşiği) de kullanılır.
3. KLJ-TCP-40	Fosforik asit metilfenil difenil esteridir. Renksiz ya da soluk sarı renkli bir sıvıdır. PVC ve PVC kopolimerleri için etkili bir fosfat plastikleştirici görevi görür. Suda çözünmez fakat benzen, toluen vb. apolar çözücülerde çözünür. Selüloz, polyester ve PU polimerleri ve konveyör bantlarında katkı maddeleri için alev geciktirici, plastikleştirici olarak ve elektrikli ve otomobil parçalarının üretiminde alev geciktirici olarak kullanılır.
4. KLJ-TCP-70	Fosforik asit dimetilfenil fenil ester; renksiz ile soluk sarı sıvıdır. PVC ve PVC kopolimerleri için etkili bir fosfat plastikleştirici görevi görür. Suda çözünmez fakat benzen, toluen vb. çözünür. Selüloz, polyester ve PU katkı maddeleri için alev geciktirici plastikleştirici olarak ve elektrikli ve otomobil parçalarının üretiminde birçok plastik ve reçine için alev geciktirici olarak kullanılır.

Bütün bu alev geciktiriciler içinde en çok kullanılanlar, trifenil fosfin oksit (TPPO), trifenil fosfat (TPP), amonyumtrifenil fosfat, trifenil fosfin sülfür (TPPS) ve sülfürdür.

2.8.3. Genişleyebilen polistiren köpük üretiminde kullanılan şişirme ajanları

EPS köpükler, PS'in uygun uçucu bir şişirme maddesinin polimer matrisle kontrollü bir sıcaklık ve basınç altında karıştırılmayla üretilir. Daha sonra erimiş reçine, şişirme ajanı karışımı bir kalıptan daha düşük sıcaklık ve basınç bölgesinde ekstrüzyona tabi tutulur. Ekstrüzyon koşulları optimumsa, sert, kapalı hücreli tip köpük üretilir. EPS köpük üretiminde sıvı ve gaz formundaki fiziksel şişirme ajanları kullanılır.

Köpük üretiminde kullanılacak şişirme ajanları, polimer köpüğün mekanik özelliği, ısı yalıtım özelliğini ve çevre sağlığını etkilemektedir. Bu nedenle, köpük üretiminde, kullanılan şişirme ajanı polimerin türüne, üretim hacmine ve çevre üzerindeki etkisine, ayrıca köpüklendiricinin bozunma ürünlerinin polimer yapısında kalıp kalmadığı ve bozunduktan sonra açığa çıkan gazın türüne bağlıdır. Köpük üretiminde kullanılan şişirici ajanın özelliğine göre kullanılan şişirme ekipmanları da değişmektedir. Kimyasal şişirme ajanları enjeksiyon ve ekstrüzyon öncesi reçine ile karıştırılır ve karışım bileşik prosesi gibi normal devam eder. Gaz çıkışının olmaması için sıcaklık çok iyi kontrol edilmelidir. Bu nedenle bu tür ürünler piyasaya önceden hazırlanmış konsantreler şeklinde sunulur. Bunların kullanımında genellikle normal ekipmanlar kullanılır. Fiziksel köpük şişirme ajanları, basınç altında karıştırılmalıdır veya şişirici ajanın sıvı olduğu bir sıcaklıkta eklenmelidirler. Bu nedenle fiziksel olanlar kimyasal olanlara göre daha az yaygındır [83].

Polistiren köpük üretiminde, ilk kullanılan şişirme ajanı olarak diklorodiflorometan CFC-11, CFC-12 fiziksel şişirici ajanlar olarak kullanılmıştır. CFC-12 dışında kullanılan şişirme ajanları ise,

- 1,1-difloroetan(HFC-152a);
- 1,2-difloroetan(HFC-152);
- 1,1,1,2-tetrafloroetan(HFC-134a);
- 1,1,2,2-tetrafloroetan(HFC-134);
- 1,1,1trifloroetan(HFC-143a);

- 1,1,2-trifloroetan(HFC-143);
- pentafloroetan(HFC- 125),
- HFC-152a
- HFC-134a'dır. En çok tercihen ise HFC-152a olmuştur.

Fakat istenmeyen ozon tüketim potansiyeli (ODP) ve büyük yangın tehlikesine sahip olmaları nedeniyle uzun süreli şişirme ajanı olarak tercih edilmemişler. Montreal protoküne göre 2010 yılında kullanımdan kaldırılmışlardır. Günümüzde ise, N₂, CO₂, argon, bütan gibi inert gazlar, n-pentan, izopentan, su gibi sıvılar kullanılmaktadır. Büyük hacimli üretimlerde maliyet unsuru nedeniyle CO₂ ve N₂ kullanılır fakat bunlarda istenen köpük yapısını elde etmek pek mümkün değildir. Bu yüzden daha pahalı olan fiziksel şişirme ajanları olan propan, bütan ve pentan gibi şişirme ajanları kullanılmaktadır. EPS köpüklerin şişirilmesinde kullanılan şişirme ajanları diğer polimer köpüklerin şişirilmesinde de kullanılmaktadır. PS köpük üretiminde kullanılan şişirme ajanlarının köpüklenme üzerindeki etkisi farklıdır [83,84].

Karbondioksit(CO₂): CO₂, ekonomik olması, zehir içermemesi ve çevre dostu olması nedeniyle en çok tercih edilen inert gaz köpük yapıcısıdır [84,85]. Ancak CO₂, yüksek difüzyon özelliğine ve yüksek uçuculuğa sahiptir. Bu nedenle oldukça yüksek yoğunluklu köpükler elde edilebilir. Düşük yoğunluklu köpüklerin üretiminde tercih edilmemektedir [85]. Şişirme maddesi olarak CO₂ kullanılmak istendiğinde üç temel unsur göz önünde bulundurulmalıdır.

Bunlar:

1. CO₂, düşük bir çözünürlüğe sahip çoğu polimer eriyiğinde-örneğin, CO₂'in PS'deki çözünürlüğü 150 °C ve 10 MPa basınçta, %3,5 dir. Bununla birlikte, gerekli hücre büyümesini sağlamak için % 5-6 çözünürlük gereklidir.
2. CO₂, küçük boyutu nedeniyle eriyik polimerde yüksek bir yayılma özelliğine sahiptir. Bu durum, hızlı bir karıştırma işlemi sağlarken, işlemde sonra köpükten hızlı gaz kaçışına neden olur. Nanokompozit köpük üretiminde, plaka benzeri nanopartiküller bariyer özelliği göstererek, CO₂ difüzyonunu yavaşlatırlar.

3. CO₂, HFC şişirici maddelerle karşılaştırıldığında daha yüksek gaz termal iletkenliğine sahiptir [82-86].

Şişirme ajanı olarak kullanılan CO₂, PS'nin yanısıra PVC, PC, PMMA, PET gibi birçok polimerin köpüklendirilmesi işleminde sürekli veya kesikli halde kullanılarak mikro-celluler polimer köpüklerin elde edilmesini kolaylaştırır. CO₂ hem normal gaz olarak hem de kritik CO₂ olarak kullanılabilir [87]. Köpüklenme sırasında, polimer matris için plastikleştirici etki gösterir. Bu durum polimer matrisin Tg'sinin düşmesine neden olur. Fakat, CO₂'in plastikleştirme etkisi ağırlıkça %4 ile sınırlıdır. Etanol, 2-etilheksanol ilavesiyle plastikleştirme etkisi azaltılır ve daha düşük yoğunluklu köpükler üretilebilir [88,89]. Süper kritik CO₂ kullanılarak üretilen mikro-hücreli köpükler 1990'dan beri endüstride çok fazla ilgi görmektedir. Sc-CO₂'in kullanımı normal CO₂ gazından daha avantajlıdır. Bunun sebebi ise Sc-CO₂'in polimer içerisinde daha fazla çözünmesi ve difüzyon olabilme özelliğidir. Böylece, gazın bozulması ve yayılması için gerekli zaman çok daha kısadır. Bu durum, endüstriyel açıdan daha uygun hale gelmesini sağlamıştır [90]. Özellikle, son yıllarda sc-CO₂' in maliyetinin düşük olması, zehirsiz, yanmaz, kimyasal olarak inert ve kolay ulaşılabilir olması nedeniyle sc-CO₂ en önemli köpük yapıcı olarak kabul edilmiştir.

Pentan (C₅H₁₂): PS köpük üretiminde en yaygın kullanılan şişirme ajanıdır. PS, geniş bir sıcaklık aralığında yüksek erime noktasına sahiptir. PS'deki düşük gaz difüzivitesi ise, bir şişirme maddesi olan n-pentanin PS'de daha uzun süre tutulmasını sağlar. Ancak, pentanın kaynama noktası çok düşük olup 36 °C dir. Bu nedenle, yanıcılık özelliğine sahiptir. Oda sıcaklığında kendi kendine tutuşabilme özelliğine sahiptir. O yüzden oda koşullarında saklanması tehlikelidir, mutlaka soğuk bir ortamda saklanmalıdır. Köpük yapısında bulunan n-pentan, atmosferde CO₂ ve H₂O'ya parçalanır. EPS boncuklar ağırlıkça % 6-%8 nC₅ içerir. Pentan aynı zamanda plastikleştirici etkisi yapar. Pentanın plastikleştirici etkisi CO₂'ten daha fazladır [91,92]. Endüstriyel süspansiyon polimerizasyon işleminde, polimerizasyonun en son aşamasında n-pentan eklenir. Reaksiyona girmemiş monomerler, pentan difüzyonunu artırır ve polimer boncuklarda çözünen pentan, Norrish-Trommsdorff etkisi yapar [93].

Şişirme ajanı olarak CO₂ ve n-pentanin birlikte kullanıldığı polistiren köpüklerde ise CO₂ absorpsiyonu daha kısa sürede olmakta ve elde edilen köpüğün gözenekliliği 1,5 kattan

daha fazla olmaktadır. Ayrıca, EPS köpüğünün daha iyi şişmesi sağlanmakta ve elde edilen EPS köpükte %95 oranında ısı yalıtımı sağlanmaktadır [94].

Siklopentan (C_5H_{10}): Kaynama noktası: 49 °C'dir. Siklopentan sadece EPS köpükler için değil diğer köpükler için de kullanılan bir şişirme ajanıdır. Örneğin; PU köpük elde etmek için nC5 yerine cC5 kullanıldığında daha iyi ısı yalıtım özelliğine sahip köpük elde edilir. Bununla birlikte, PS köpüklerinde cC5, nC5'ten daha hızlı emilir ve daha fazla çözünür. cC5, daha iyi ısı yalıtımı özelliği sağlar. Buna rağmen, cC5'in çözünme sonucu oluşan kalıntıları köpük içinde kaldığı için PS köpükleri şişirmek için cC5 yaygın olarak kullanılmaz, bunun yerine nC5 daha çok tercih edilir. CO₂ orta derecede bir plastikleştirici olduğundan, plastikleştirmeyi kontrol etmek için nC5 veya cC5 kullanılabilir. Birlikte şişirme maddeleri olarak nC5 veya cC5 ile emdirilmesinin ardından PS'nin CO₂ ile toplu köpüklendirilmesi köpüğün porozitesini artırır. PS-CO₂ karışımının Tg'sine yakın veya daha yüksek sıcaklıklarda, ön emdirme ile Tg'sinin azaltılması, hücre çapının istenmeyen bir şekilde artmasına (>10 µm) ve köpük porozitesinde önemli bir artışa neden olur. Hücreler, nispeten sabit bir boyuta ulaşana kadar, artan şişirme ajanı konsantrasyonu ile büyür. Daha sonra, birlikte şişirme ajanı konsantrasyonunun daha da artması ile hücre boyutu artık değişmez ve neredeyse sabit kalır. Basıncı azaltma sırasında bile sistem muhtemelen Tg'sinin oldukça üzerindedir. Birlikte şişirme ajanları olarak görev yapan nC5 ve cC5 için aynı koşullarda sadece CO₂ ile köpürtülmüş saf PS ile karşılaştırıldığında, 5 saniye içinde, basınç altında tutulan 70 °C ve 280 bar'lık CO₂ emprenye koşullarında neredeyse %65'lik bir poroziteye (1,5 kat daha fazla gözeneklilik) ulaşılır. Aynı şartlarda, ancak farklı yardımcı şişirme ajanları ile hazırlanan köpüklerin gözenekleri benzerdir. cC5 ve nC5 ile önemdirme, benzer morfolojilere sahip köpüklerin hazırlanmasını sağlar. Ancak, cC5 ile ön emdirme biraz daha hızlıdır ve daha yüksek çözünürlüklere ulaşılabilir [95-97].

Su: Pentanın uçucu ve yanıcı bir hidrokarbon olması nedeniyle işleme ve nakliye esnasında gereken emniyeti sağlamak gerekir. Daha ekonomik olması ve herhangi bir tehlike içermemesi nedeniyle şişirme ajanı olarak pentan yerine su kullanılabilir. Fakat suyun PS içindeki çözünürlüğü düşüktür. Suyun PS içindeki çözünürlüğünü artırmak için PS matrisinde ve suda şişen bir madde eklenmeli ve bu madde polimerizasyonun başında eklenmelidir. Bunun için en uygun madde nişastadır. Fakat doğal polimer olan nişasta birçok sentetik polimerle karışmaz. Bu durum nişasta granüllerinin polimer matrisinde

topaklanmasına neden olabilir. Bunun önüne geçmek için stiren maleik anhidrit (SMA) kopolimeri kullanılır. Stiren, nişasta, SMA, süspansiyon stabilizatörleri olarak hidroksietil selüloz, başlatıcı olarak dibenzoil peroksit karıştırıldıktan sonra azot atmosferi altında yaklaşık olarak 120 °C’de süspansiyon polimerizasyonu gerçekleştirilir. Böylece elde edilen PS taneciklerinin içine nişasta girmesi sağlanır. PS içine giren nişastalar ortamdaki suyu emerek PS taneciklerinin şişmesini sağlar. Bu taneciklere su ile genişletilmiş polistiren (WEPS) denir. WEPS taneciklerinin köpüğünün ortalama hücre boyutu, kullanılan nişastanın tipine, özellikle de granül boyutu dağılımına bağlıdır.

Suyun fiziksel özellikleri, geleneksel şişirme işlemlerinde kullanılan hidrokarbonların özelliklerinden çok farklıdır. Nispeten yüksek kaynama noktasına sahip olan su, boncuklarda yeterli buhar basıncı üretmek için nispeten genişleme öncesi yüksek sıcaklıkları gerektirir. Bu tanelerin öngenleştirilmesi için geleneksel ısıtma cihazları kullanılabilir. Bu geleneksel ısıtma ortamı, şişirici maddeye enerji aktarmak zorunda olan PS matrisinden önceki sıcaklığı artırır. Bu durum zaman alacaktır. Bu süre zarfında, su buharı PS içinde dağılmakta ve önemli miktarda su kaybına neden olmaktadır. Maksimum ön genişleme derecesine ulaşıldığında, aşırı ısınan matrisin nispeten düşük sıcaklığa soğutulması ve geliştirilen köpük hücrelerinde suyun aynı anda yoğunlaşması nedeniyle köpüğün çökmesi gözlemlenebilir. Böyle bir ısıtma prosedürü, ısıyı şişirme maddesine, suya aktaracaktır. Bu ısı daha sonra Tg'nin üzerindeki sıcaklıklara ulaşacak olan PS matrisine aktarılacaktır. Suyun kaynatılması, matrisin vizkozitesinin artışı ile sonuçlanacaktır. Bu nedenle, istenilen sonuç alınamamaktadır. Bu yüzden, hem WEPS'in bir dizi EPS uygulaması için uygun hale getirilmesi için hem de köpük morfolojisinin gelişimi için araştırılmaya devam edilmektedir [98].

2.9. EPS Üretimi için Reaktör Tasarımı

Reaktör, içinde reaksiyonların gerçekleştiği enstrümental cihazların genel adıdır. Bu cihazlar, içinde meydana gelen reaksiyonların türüne göre isimlendirilirler. Polimerleşme reaksiyonlarının meydana geldiği reaktörlere “polimerizasyon reaktörü”, nükleer reaksiyonların meydana geldiği reaktörlere “nükleer reaktör” adı verilir. Endüstride çok çeşitli reaktörler kullanılmaktadır. Ancak bu reaktörlerin hepsi kullanım amacı, içindeki karışımın homojenliği, reaksiyon türü vb. göre çeşitli sınıflara ayrılır. Bunlar; 1.Kesikli reaktör, 2.Sürekli reaktör, 3.Yarı kesikli reaktör olmak üzere üç temel türlere ayrılır. Diğer

reaktörler bunların kombinasyonlarına dayanmaktadır [99]. EPS üretiminde taneciklerin kütle dağılımı ve tanecik boyutu ürün kalitesini etkilemektedir. Bu yüzden EPS taneciklerinin istenen büyüklükte ve bütün taneciklerin aynı ebatta ve kalitede olması için süspanse edici maddeler, reaksiyon başlatıcı türü, karıştırıcı şekli ve karıştırma hızı reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon basıncı gibi parametrelerin yanısıra reaktörün türü, boyutu ve geometrisinin doğru seçilmesi gerekir. Aksi takdirde farklı boyutta tanecikler elde edilir ve bu da ürün kalitesini olumsuz etkiler. Bu nedenle, çalışmaya başlamadan önce kullanılacak reaktörü doğru belirlemek gerekir. Reaktör çeşidi çok fazla olduğu için doğru reaktörü belirleyebilmek için;

- Hangi tür reaksiyon yapılacak?
- Reaksiyon türüne göre hangi tipte ve hangi boyutta bir reaktör gerekmektedir?
- Reaksiyon şartları (sıcaklık, basınç, vizkozite, yoğunluk vb.) nelerdir?
- Reaksiyon endotermik mi ekzotermik mi?
- Isıtma ne ile sağlanmalı?
- Soğutma nasıl sağlanmalı?
- Reaksiyonun gerçekleşmesi için önce ısıtılması sonra soğulması gerekiyorsa, hem ısıtmayı hem de soğutmayı sağlayacak bir düzenek sağlanabilir mi?
- Reaktör içindeki maddelerin fiziksel halleri (katı, sıvı, gaz) ve özellikleri (gözeneklilik, tanecik boyutu) nelerdir?
- Reaksiyon ortamı homojen mi, heterojen mi?
- Reaksiyona katalizör ilave etmek gerekiyor mu?
- Proses sürekli mi, kesikli mi?
- İstenilen dönüşüme ulaşmak için geri dönüşüme gerek var mı?
- Kullanılan kimyasallar korrozif mi?
- Reaktörün maliyeti ne kadar?

Sorularına cevap aramak gerekir [100,101]. Süspansiyon polimerizasyonun ekzotermik bir reaksiyon olması, reaksiyon esnasında sıcaklık ve basınç yükselmesi olduğu için soğutmaya ihtiyaç duyulması, laboratuvar koşullarında yapılacak pilot çalışma olması, kesikli üretim yapılması ve reaksiyon esnasında heterojen bir ortam olduğu için karıştırmaya gerek duyulması ayrıca bu alanda yapılan literatür araştırmalarına dayanarak çalışma için en uygun reaktörün kesikli reaktör olduğuna karar verilmiştir.

Kesikli reaktörler endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım alanı olan, ürün karıştırma, kimyasal reaksiyonlar, kesikli distilasyon, kristalizasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, polimerizasyon gibi çok çeşitli proseslerin uygulamasında kullanılmaktadır. Tipik bir kesikli reaktörün yapısında bir tank, karıştırıcı iç ısıtma ve soğutma sistemleri bulunur. Bu kaplar 1 litre ile 15000 litre arasındaki hacimlerde olabilirler. Laboratuvarda yapılan pilot çalışmalar için 2-5 litrelik kesikli reaktör kullanılır. Bunlar, paslanmaz çelik, çelik, cam ve kompozit maddeden üretilirler. Kesikli reaktörde reaksiyon boyunca mükemmel bir homojenlik sağlanır. Proses istenilen dönüşüm oranına ulaşınca durur. Küçük ölçekteki pilot tesislerde kesikli reaktörler ön bilgi elde etmek için kullanılabilir. Ayrıca, kesikli reaktörler daha yüksek saflıkta, küçük miktarlarda yüksek verimde yeni ürünlerin üretiminde tercih edilmektedir. Endüstride kesikli reaktörler ilaç, biyokimyasal ürünler ve boya üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Bunlar karıştırıcı sistemin yanı sıra bazı dahili temizleme ünitelerini de içerirler. Kesikli reaktörün, kolay kurulum, küçük maliyet, rahat uygulama şartları gibi avantajları vardır. Bunların yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. En büyük dezavantajı ise işletim maliyetidir. Reaktörün boşaltılması ve tekrar ürün konulmadan önce temizleme işlemlerinde geçen zaman kaybı büyük bir işletim maliyeti sorunudur. Ayrıca bir reaksiyon olurken belli bir sıcaklığa kadar ısıtılması gerekir, reaksiyon tamamlandığında ise ürünün soğutulması gerekir. Bunları sağlamak için de ciddi bir enerjiye ve zamana ihtiyaç vardır. Diğer dezavantaj ise ısı transferinin kontrolünün zorluğu ve ürün kalitesinin devamlılığını sağlama güçlüğüdür. Kimyasal reaksiyon hızı genellikle sıcaklık artışı ile artar [101].

2.9.1. Reaktör tasarımında kullanılan hesaplamalar

Polimerizasyon, tam karışmalı kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün her noktasında reaksiyon hızının, dönüşümün ve ısı aktarımının eşit olduğu tam karışmalı reaktörde, tek bağımsız değişken zamandır ve temel tasarım parametresidir. Kesikli polimerleştirme reaktörüne reaksiyon süresince hiçbir reaksiyon bileşeni girmez ve çıkmaz. Sistemin modellenmesi yapılırken hacim elemanı olarak tüm sistem alınmıştır.

Reaktörde enerji denkliği:

$$\rho \cdot V \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = (-\Delta H) \cdot k \cdot C_m - h_i \cdot A_i \cdot (T - T_m) \quad (2.10)$$

Reaktörün metal duvarında enerji denkliği:

$$\rho_m \cdot V_m \cdot C_m \cdot \frac{dT_m}{dt} = h_o \cdot A_o \cdot (T_j - T_m) - h_i \cdot A_i \cdot (T_m - T) \quad (2.11)$$

h_o :Ceket tarafi ısı aktarım katsayısı.

h_i :Reaktör içi ısı aktarımı.

Isıtma Evresi Kütle Denkliği:

$$V_j \cdot \frac{d\rho_j}{dt} = F_s \cdot g_s - W_c \quad (2.12)$$

Burada;

ρ_j : Ceketteki buhar fazın yoğunluğu

V_j : Ceket hacmi

ρ_s : Giren buharın yoğunluğu

W_s : Kondensatın akış hızı

Isıtma Evresi Enerji Denkliği:

$$V_j \cdot \frac{d(U_j \rho_j)}{dt} = F_s \cdot \rho_s \cdot H_s - h_o \cdot A_o \cdot (T_j - T_m) - W_c \cdot h_c \quad (2.13)$$

Burada;

U_j : Ceketteki buharın ısı aktarım katsayısı

H_s : Giren buharın entalpisi

h_c : Sıvı kondensatın entalpisi

Soğutma Evresi için Enerji Denkliği:

$$\rho_j \cdot V_j \cdot C_j \cdot \frac{dT_j}{dt} = F_w \cdot C_j \cdot \rho_j \cdot (T_{jo} - T_j) + h_o \cdot A_o \cdot (T_m - T_j) \quad (2.14)$$

Burada;

T_j : Cekette soğutma suyunun sıcaklığı.

ρ_j : Suyun yoğunluğu.

C_j : Suyun ısı kapasitesi.

Tjo : Giren soğutma suyunun sıcaklığı [102].

Yapılan bu hesaplamalara, polimerizasyon reaksiyonu koşullarına ve EPS tanecik boyutunu etkileyen parametrelere dayanarak kesikli reaktör tasarımı yapılmıştır.

Özkan [103] yaptığı çalışmada, stirenin serbest radikalik çözelti polimerizasyonu soğutma ceketli kesikli bir reaktörde dinamiği, optimizasyonu ve kontrolü teorik ve deneysel olarak incelemiştir. Yapılan teorik çalışmalar sonucu elde edilen dönüşüm, molekül ağırlığı ve gerekse sıcaklık kontrolü açısından ayarlanabilen değişkenler olarak reaktöre verilen ısı ve soğutma suyu akış hızı olabileceğine karar vermiştir. Deneysel çalışmalarda ise teorik çalışmaların sonucundan elde edilen parametreler ve veriler yardımıyla seçilen optimum sıcaklık profilinin kontrolüne çalışmıştır. Deneysel kontrol çalışmalarında NLGPC'nin LGPC ve PID'den performans açısından daha etkin olduğu sonucuna varmıştır.

Kumaresan ve arkadaşı [104] karıştırıcının kanat şeklinin akış düzeni ve karıştırmalı tanklarda karıştırma üzerine etkisini incelemişlerdir. Bunun için, çeşitli pervanelerle 0,5 m çapında karıştırmalı bir kaptaki güç tüketimi ve akış ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bıçak sayısı, bıçak genişliği ve kanat çapına göre değişen çok çeşitli çarklar boyunca deneysel ve öngörülen karıştırma süresi arasında çok iyi bir uyum olduğu görülmüştür.

Erüenal [105] süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen PS'nin parçacık boyutu dağılımı üzerinde reaktör geometrisi ve karıştırma koşullarının etkisini analiz etmiştir. Parçacık boyutu dağılımı, silindirik reaktörde daha hızlı çalkalama koşullarında daha dar ve daha küçük boyutta tanecik elde edilmiştir. Öte yandan, küresel reaktörde girdap oluşumu ve daha hızlı çalkalamada homojen olmayan partikül boyutu dağılımı görülmüştür. Küresel reaktörde çalkalama hızı azaldığında, daha büyük partikül boyutu elde edilmiştir. Bununla birlikte, sayı ve ortalama moleküler ağırlık analizleri küresel reaktörden elde edilen partiküllerin, silindirik reaktörden elde edilen partiküllere göre daha düşük moleküler ağırlık dağılımına sahip olduğunu göstermiştir.

Langner ve arkadaşları [106] yaptıkları çalışmada karıştırma hızının tanecik boyutu üzerine etkisini incelemişler ve karıştırma hızının taneciğin boyutunu etkilediğini görmüşlerdir.

Hızlı karıştırmalarda küçük boyutlu, yavaş karıştırmalarda daha büyük boyutlarda tanecik olduğu görölmüştür.

Tanaka ve arkadaşları [107] karıştırıcı hızının tane boyutuna etkisini, reaktör çapına, yüksekliğine ve reaktör karışımının tam olarak karışmasını sağlayan pervanelerin boyutuna göre PS partiküllerin dağılımını incelemişlerdir. Bütün bu faktörlerin tanecik boyutu ve dağılımını değiştirdiği gözlemlemişlerdir.



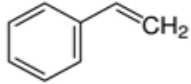
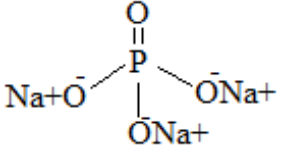
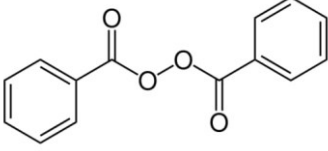
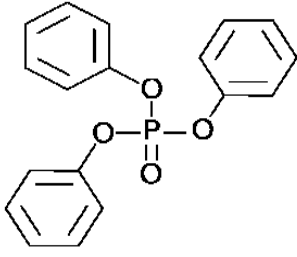
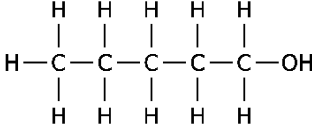


3. MALZEME VE METOD YÖNTEMİ

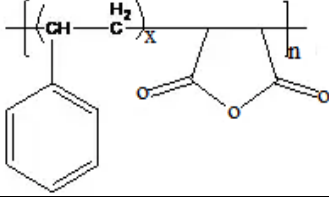
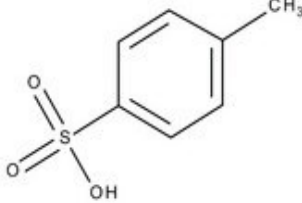
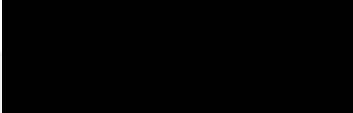
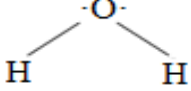
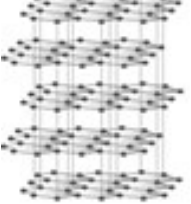
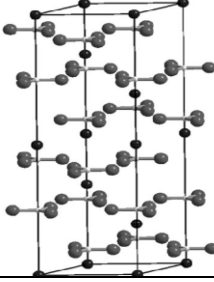
3.1. Malzeme

Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların özellikleri, kullanım amacı ve satın alındıkları firmalar ile ilgili bilgiler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar

Kimyasal İsmi	Kimyasal yapısı	Özellikleri	Satın alındığı firma
Stiren(C_8H_8)		-K.N:145 °C -Renksiz sıvı -Monomer	Sigma-Aldrich (Almanya)
Trisodyumfosfat (TSP) $Na_3 PO_4$		-E.N:1.583 °C -Yoğunluk:1,62g/cm ³ -Kristal yapıda, beyaz renkli katı -Süspanse edici	Sigma-Aldrich (Almanya)
Benzoil peroksit (BPO), $C_{14}H_{10}O_4$		-E.N:103 °C Yoğunluk:1,33g/cm ³ -Beyaz renkli katı -Başlatıcı	Tekkim A.Ş. (Türkiye)
Trifenil fosfat (TPP), $C_{18}H_{15}O_4P$		-K.N. 370 °C -Yoğunluk:1,18 g/cm ³ -Renksiz, katı madde -Alev geciktirici	Qingdao Lianmei Chemical Co.,Ltd.(Çin)
Pentan, C_5H_{12}		-K.N: 36,1 °C - Yoğunluk:626 kg/cm ³ -Yanıcı ve renksiz sıvı -Şişirici ajan,	Sigma-Aldrich (Almanya)
Halloysit nanotüp (HNT), $Al_2Si_2O_5(OH)_4.2H_2O$		-İnorganik nanokil -Tanecik boyutu < 0.002 µm -Nanopartikül	Eczacıbaşı Esan (Türkiye)

Çizelge 3.1. (devam) Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar

Stiren-maleik anhidri (SMA) kopolimeri		-HNT kili için yüzey modifikasyon maddesi	Davmar (ABD)
Tedrahidrofuran (THF), C ₄ H ₈ O		-K.N: 66 °C -Yoğunluk: 88 g/cm ⁻³ -Renksiz sıvı -Çözücü	Sigma-Aldrich (Almanya)
<i>para</i> -toluen sülfonik asit (PTSA, <i>p</i> -TsOH) C ₇ H ₈ O ₃ S		-E.N:107°C -Yoğunluk:1.24g/cm ³ -TsOH, katı ve güçlü bir organik asit -Katalizör	Sigma-Aldrich (Almanya)
Stearik asit CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH		-Saf stearik asit, beyaz renkli, kristal yapıda -Kalsit için yüzey modifikasyon maddesi	Tekkim A.Ş. (Türkiye)
Deiyonize su, H ₂ O		-K.N:100°C -Yoğunluk:1 g/cm ³ -Renksiz sıvı -Çözücü	Laboratuvard a saflaştırma cihazından el de edilmiştir.
Grafit		-Siyah renkli, katı -Tanecik boyutu: 50 -Nanopartikül	Tekkim A.Ş. (Türkiye)
Genleşmiş perlit, EP		-Genleşme sıcaklığı: 1200°C, -Tanecik boyutu: 40 -Gri renkli, gözenekli yapıda, katı madde -Nanopartikül	İzmir Etimaden
Kalsit, CaCO ₃		-Beyaz renkli, -Kübik yapıda, kristal yapıda, nanoboyutta -Tanecik boyutu: 30-100 nm -Nanopartikül	Tekkim A.Ş. (Türkiye)

3.2. Metot

3.2.1. Kesikli reaktör tasarımı

Çalışmada İlk olarak laboratuvar ortamında yapılacak pilot çalışma için süspansiyon polimerizasyonunun yapılacağı kesikli reaktör tasarımı yapıldı. Buna göre;

- *Reaktör kapasitesi:* 5 Litre
- *Maksimum basınç dayanımı:* 7 Bar
- *Basınç kontrolü için:* Emniyet valfi
- *Basınç göstergesi:* Barometre
- *Sıcaklık göstergesi:* Termometre
- *Reaktörün çıkabileceği maksimum sıcaklık:* 300 °C
- *Isıtma-soğutma sistemi:* EPS üretim prosesinin ana ekipmanı reaktörün, izoterm koşullarda işletilebilmesi için sıcaklık kontrolünün yapılması gereklidir. 5L'lik reaktör kabında sabit sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen polimerleştirmenin reaksiyon hızını kontrol edecek dolayısıyla sıcaklığı sabit tutacak gerekli düzenekler hazırlandı. Bu düzenekte, reaktörün sıcaklığını sabit tutmak için buhar akümülatörü ve soğutma suyu kullanıldı.

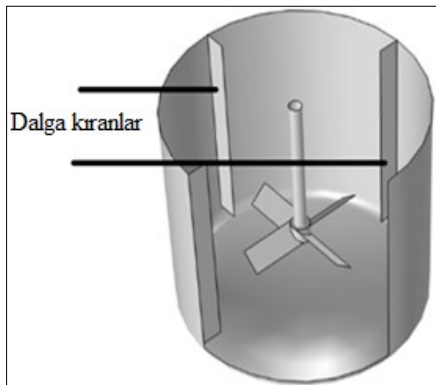
Stirenin polimerizasyon reaksiyonu ekzotermik olduğu için reaksiyon ısıyla açığa çıkan enerji ile artan reaktör sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına gelinceye kadar ceketten soğutma yapıldı. Reaktörde reaksiyon sırasında, jel etkisi ve vizkozite artması gibi nedenlerle oluşan sıcaklık değişimleri, süspansiyon polimerleştirme reaksiyonu parametrelerini etkilediğinden reaktör sıcaklığının reaksiyon sıcaklığında sabit kalması gerekmektedir. Stirenin polimerizasyon reaksiyonunda, PS'nin molekül ağırlığı kontrolü reaktör içi sıcaklık ile değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda molekül ağırlığı çok daha küçük olmaktadır. Ayrıca başlatıcı etkinliğini ve buna bağlı olarak polimerizasyon sürecinde PS tanecik dağılımını etkilediği için reaktör sabit sıcaklıkta çalıştırılmalıdır. Reaksiyon sırasında sıcağıdaki değişimini kontrol etmek için reaktöre termometre monte edildi.

Reaktör reaksiyon sıcaklığına (90 ± 5 °C) ulaştıktan sonra reaksiyon başlamalı ve bu sabit sıcaklıkta devam etmelidir. Reaktörün ceketinden geçirilen 163 °C'deki kızgın buhar ile

reaktör reaksiyon sıcaklığına ulaşması sağlandı. Isıtma sırasında ceket basıncı 7 bar'dır. Kızgın buhar ısını reaktör içine aktardıkça ceketteki basınç düşmektedir. Reaktör içi sıcaklığa ayarlanan zamanda ulaşılabilmesi için ceketteki basınç 7 bar'da kalmalıdır. Basınç değişimini kontrol etmek için reaktöre barometre monte edildi. Ayrıca basıncın 7 bar'ın üstüne çıkması halinde güvenlik önlemi olarak emniyet valfi yerleştirildi. Reaksiyon sırasında sıklıkla basınç ve sıcaklık kontrolü yapıldı ve sıcaklığın 90 °C de sabit kalması sağlandı.

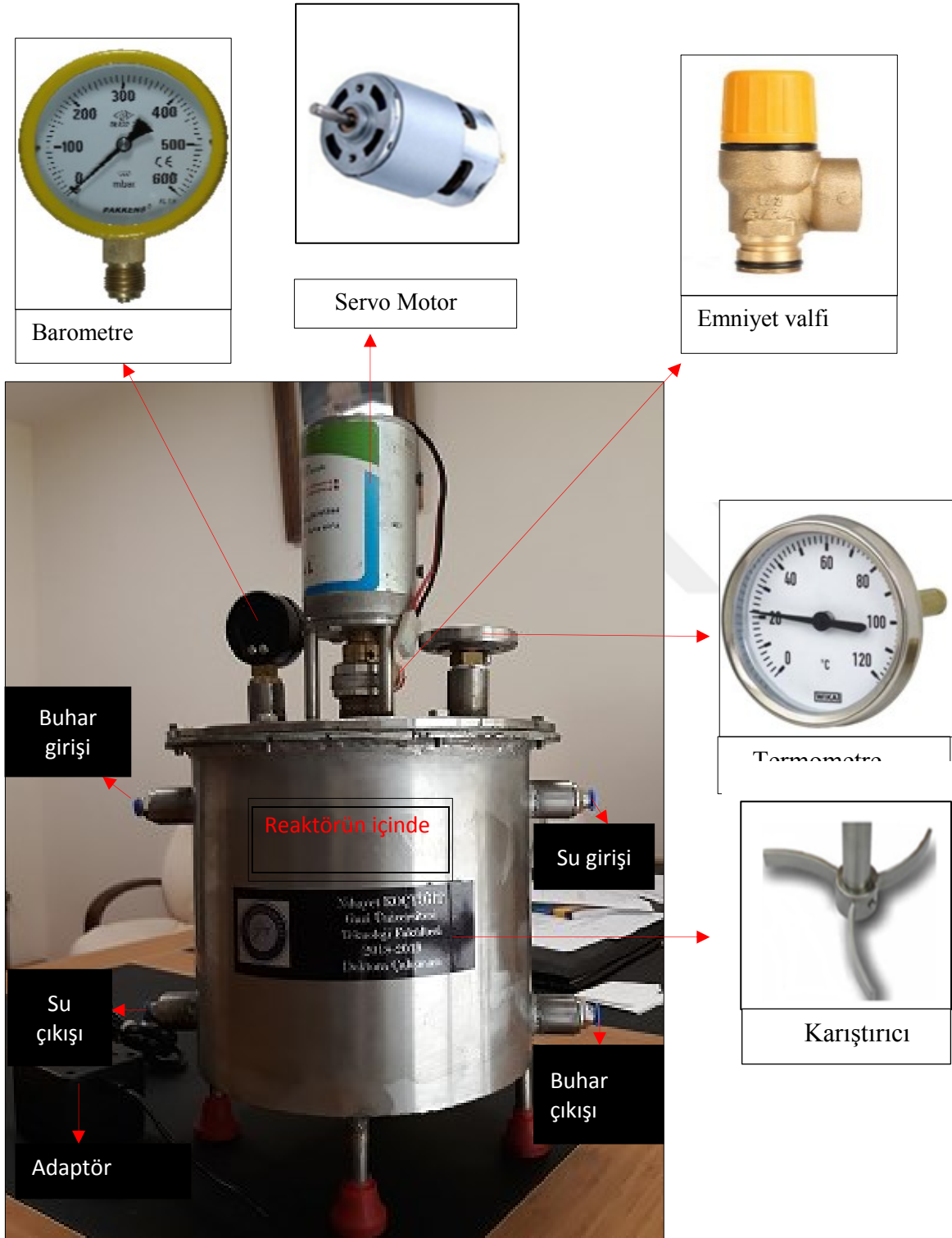
Reaktörün karıştırma sistemi: Reaksiyon ilerledikçe ortamın viskozite artmakta, bu da topaklanmaya sebep olmaktadır. Bunu engellemek için karıştırıcı kullanıldı. Reaktör çeşidine ve yapılan reaksiyon türüne göre çeşitli karıştırıcılar vardır. Kullanılacak karıştırıcının türü, reaktör tankındaki akış düzeni ve güç sayısına, karıştırıcının pervane kanadı açısına, kanat sayısına, kanat genişliğine, kanat bükülmesine, kanat kalınlığına, pompalama yönüne ve akışın tank duvarı ile etkileşimine bağlıdır. Buna göre, 5L hacminde, 25 cm uzunluğunda, 16 cm çapında, reaktör çapını 2/3 oranında kapsayan ve uç kısmında üç tane bıçak bulunan karıştırıcı kullanılmasına karar verildi. Karıştırıcıyı, döndürmesi için reaktöre 24 DC servo motor monte edildi.

Reaksiyon esnasında gerek monomer damlalarının gerekse EPS tanelerinin topaklanma sını önlemek için biri sağda diğeri solda olmak üzere reaktör kapağına iki adet dalga kıran yerleştirildi (Şekil 3.1). Dalga kıranlar, reaktör kapağının içine monte edilebileceği gibi reaktör tankının iç kısmına da monte edilebilir.



Şekil 3.1. Reaktör tankına monte edilen dalga kıranlar [101]

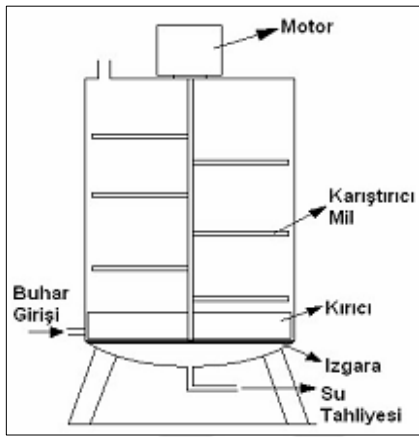
7.Sızdırmazlık: Sızdırmazlık önemli bir parametredir. Sızdırmazlığı sağlamak için reaktör kapağına oring yerleştirildi. Tasarlanan ve imalatı yapılan kesikli reaktör Resim 3.1’de verildi.



Resim 3.1. Tasarlanan kesikli reaktörün imalat resmi

3.2.2. Ön şişirme ünitesi

Ham durumdaki EPS granüllerinin ön şişirilmesi için 100 lt hacminde, paslanmaz çelik gövdeli ve dışı ani sıcaklık değişimlerine karşı izole edilen ön şişirme ünitesi kullanıldı. Sıcaklıkla yumuşayan granüllerin birbirine yapışmasını önlemek için ön şişirme ünitesinde 50 devir/dakika dönme hızına sahip bir karıştırıcı bulunmaktadır. Ön şişirme ünitesinde yoğunlaşan buharın tahliyesi ve buharın kontrollü girişi küresel vanalar ile sağlandı. Ön şişirme işleminde kullanılan cihazın şematik görünümü Şekil 3.2’de verildi.



Şekil 3.2. Ön şişirme ünitesi [108]

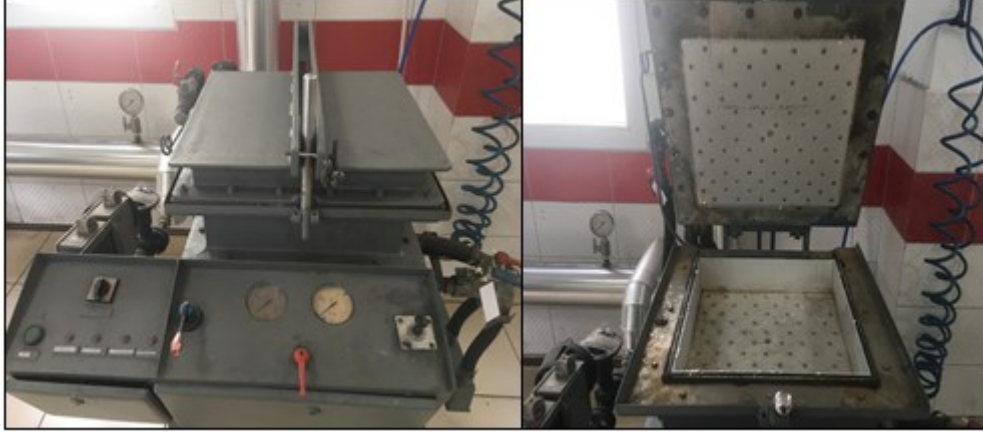
3.2.3. Buhar kazanı

Genişleyebilen polistiren malzemenin ön şişirme ve model kalıplama işlemleri için su buharına ihtiyaç vardır. Bu çalışmada gerekli özelliklere sahip buhar elde etmek amacıyla 100 lt hacim, 50 kg/saat buhar kapasitesi ve maksimum 3 atm basınca sahip basınç ve buhar kontrolünün sağlanabildiği buhar kazanı kullanıldı. Deneysel çalışmalarda kullanılan buharın kazanındaki çalışma basıncı 2,7 atm’dir. Bu basınç kontaktörlerle sağlandı [108].

3.2.4. Kalıplama ünitesi

Kalıplama ünitesi ötektik Al-Si bileşimine sahip iki ayrı döküm gövdeden üretildi. Gövdelerin birleşme yüzeyine kalıplama esnasında buhar kaçağını önlemek için sıcak buhardan etkilenmeyen plastik conta kullanıldı ve gövdeler birbirine 4 adet civata ile

bağlandı. Sistem üzerine basınç kontrolü için manometre ve küresel vanalar bağlandı. Buhar kazanından gelen buharın kontrolü ve soğutma suyunun sisteme girişi küresel vanalar ile sağlandı. Kalıplama ünitesindeki sıcaklığı ölçmek için mineral izoleli “K” tipi termokapl kullanıldı [108]. Kalıplama ünitesi Resim 3.2’de verildi.



Resim 3.2. Kalıplama ünitesi

3.2.5. Dik karıştırılmalı bilyeli değirmen

Değirmen yapı olarak çok basittir (Resim 3.3). Aşırı ısınmayı önlemek için etrafında bir su ceketini bulanan silindirik bir gövde ve bu gövde içinde yüksek hızda dönen bir karıştırıcıdan oluşmaktadır. Günümüzde, 1 litreden daha küçük laboratuvar ölçekli değirmenler ile gövde net hacmi 3000 litreye ulaşan ve 1100 kW'lık bir motora sahip çeşitli değirmenler bulunmaktadır. Kullanılan karıştırıcılar farklı tiplerde olabileceği gibi değirmen gövdesi dik de yatay da olabilir. Bu farklılığın öğütme mekanizması üzerinde belli bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir. Değirmen yaş veya kuru olarak çalıştırılabilir. Değirmen hacminin en fazla %85'i öğütme işlemi için kullanılmaktadır. Öğütülecek malzemenin tane boyutu dağılımı ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak farklı tipte ve boyutta öğütücü ortam tercih edilmektedir. Değirmen şarj edilebilmektedir. Öğütülen malzemeler, çelik, seramik bilya, kum, çakıl taşı, izabe cürufu veya bitkisel olabilir [109].



Resim 3.3. Dik karıştırma bilyeli değirmen değirmen [110]

3.2.6. Nanopartiküllerin modifikasyonu

Reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, başlatıcı miktarı, şişirici miktarı vb. reaksiyon koşullarının belirlenmesi için çok sayıda deneme yapılmıştır. EPS'nin yapısına katılacak olan inorganik nanopartiküllerden HNT kil SMA ile CaCO_3 ise stearik asitle modifiye edilmiş, perlit ise genişletilmiş perlit olarak İzmir Etimaden'den hazır alınarak kullanıldı.

3.2.7. Halloysit nanotüp yüzeyinin doğrudan stiren-maleik anhidrit kopolimeri ile modifikasyonu

Modifikasyon işleminde HNT yüzeyindeki -OH gruplarının SMA'daki anhidrit gruplarıyla reaksiyona girerek ester bağlarıyla bağlanması amaçlandı. Bunun için; 5 g SMA kopolimeri 50 mL THF içinde çözündü. Daha sonra çözeltiye 5 g HNT (HNT: SMA oranı ağırlıkça 1:1) katıldı. Reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirildi ve reaktanların toplam ağırlığının %4'ü kadar p-toluen sülfonik asit (PTSA) katalizör olarak katıldı ve reaksiyon 24 saat devam etti. Bu sürenin sonunda santrifüj (10000 rpm, 10 dakika) yoluyla ayrılan çökelti, reaksiyona girmemiş SMA'nın uzaklaştırılması için üç kez THF ile yıkandı ve petri kabına alındı. Petri kabındaki çökelti 60°C etüvde bir gece bekletilerek kurutuldu daha sonra reaksiyonda kullanıldı. Modifikasyon işleminin başarılı olduğundan emin olmak için FTIR spektrumu alındı.

3.2.8. Nanokalsitin yüzey modifikasyonu

CaCO_3 parçacıkları polistiren matrise eklenmeden önce stearik asitle yüzey modifikasyonu işlemi uygulandı. Kullanılan nano- CaCO_3 'lar kübik yapıda olup boyutları 30 nm ile 100 nm arasında değişmektedir. Kalsitin yüzey modifikasyonunda en çok tercih edilen modifikasyon malzemesi stearik asittir. Stearik asit, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ formülüne sahip yaygın bir uzun karbon zincirli doymuş yağ asididir. SA, hem uzun karbon zincirinin lipofilik ucuna hem de karboksil grubunun hidrofilik ucuna sahiptir. Nano CaCO_3 yüzeyi hidrofiliktir. Bu nedenle nano CaCO_3 üzeri SA ile kaplanarak hidrofobik yapıya dönüştürüldü. Stearik asitin kimyasal yapısı Resim 3.4'te verildi.



Resim 3.4. Stearik asit: (a,b) SA'nın fiziksel şekli, c) SA'nın kimyasal yapısı

Kalsiyum karbonatın yüzey modifikasyonu ile lipofilikliği büyük ölçüde artırılabilir. Nano kalsitin kaplanmasında %1 stearik asit oranının en ideal olduğu daha önce yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Yapılan çalışmalarda, stearik asitin ağırlıkça %1 oranında kullanılmasıyla elde edilen kaplı kalsit ürünün yaklaşık %100 aktive oranına sahip olduğu da görüldü. Bu nedenle bu çalışmada kalsit, %1 oranında stearik asitle 10 dakikada 750 rpm hızla karıştırılarak yüzeyi modifikasyonu yapıldı. Bunun için kaplama çalışmaları,

Resim 3.3'te gösterilen 150 x 170 mm boyutlu, bilye oranı 1:40 olan laboratuvar tipi dik karıştırılmalı bilyeli değirmen kullanılarak gerçekleştirildi. Daha sonra, mikronize kalsit tesislerinde kaplı kalsit ürünlerinin kalite kontrol amaçlı kaplama oranı testi yapıldı. Bunun için kaplanmış kalsitin nemi alınmış, 400 °C'de kül fırınında bir saat bekletildikten sonra kütle kaybı hesabına dayalı olarak kaplama oranı değeri hesaplandı. Kaplama oranı=[(Toplam kütle kaybı/Numune miktarı)]*100 formülü ile kaplama oranı hesaplandı ve kaplama oranı %0,95 olarak tespit edildi. Kalsitin öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA'nın tane yüzeyine adsorpsiyonunu belirleyebilmek için FTIR spekturumu alındı.

3.2.9. Reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi

Polimerizasyon sıcaklığı ve süresi

Stiren monomerinin PS'ye dönüşüm oranı 90 °C'den önce arttı, ancak daha sonra düştü. Bunun nedeni, artan sıcaklık ve ilerleyen zamanla birlikte daha fazla serbest radikal oldu ve daha fazla stiren monomeri PS'e dönüştü. Sıcaklık 90 °C'yi aştığında ise radikaller arasında kolayca sonlanma reaksiyonu oldu. Böylece dönüşüm oranı azaldı fakat ortamın vizkozitesi arttı. Polimerizasyon sıcaklığı 90 ± 5 °C olduğunda, stirenin dönüşüm oranı %70'e ulaştı.

Stirenin polistirene dönüşüm oranı 6 saatten'ten önce arttı daha sonra sabit kaldı. Bu durum, başlatıcının artan sıcaklıkla kademeli olarak ayrıştığı ve daha fazla serbest radikalın monomerleri polimerler oluşturmak üzere indüklediği, ancak artan zamanla serbest radikal konsantrasyonunun azalması ile açıklanabilir. Altıncı saatten sonra, polimerizasyon sıcaklığının şişirme ajanı olan pentanın gönderildiği 80 °C'ye inmesi için bir saat daha beklendi ve 7.saatte pentan reaktör içine gönderilerek PS boncuklarının şişmesi sağlandı. Böylece PS, EPS'ye dönüştü.

Taneciklerin şişme sıcaklığı ve şişme oranı

Şişirme ajanı olarak ağırlıkça %10 pentan kullanıldı. Reaksiyon ortamının ekzotermik olması ve pentanın reaksiyon ortamına gönderilmesi nedeniyle reaksiyon ortamının basıncı artmaktadır. Bu nedenle hem reaksiyon ortamının basıncı hem de EPS taneciklerinin

istenilen boyuta gelebilmesi için en iyi şişme sıcaklığını belirlemek için farklı sıcaklıklar denendi ve taneciklerin şişme oranları karşılaştırıldı. Şişirme oranları; 45 °C’de %15, 50 °C’de %25, 60 °C’de %35 ve 80 °C’de %50 olarak belirlendi.

Başlatıcı konsantrasyonunun belirlenmesi

BPO konsantrasyonunun PS'nin M_w ve M_w dağılımı üzerindeki etkileri Çizelge 3.2’de gösterildi. Artan BPO içeriği ile partiküllerin MW’si azalmıştır. Artan başlatıcı içeriği ile serbest radikal konsantrasyonu artmış, bu durum daha fazla monomerin polimerleşmesine ve artan serbest radikal konsantrasyonu ile polimerizasyon hızının da artmasına neden oldu. Ancak, başlatıcı konsantrasyonu %1’den fazla olduğunda, serbest radikaller arasındaki çarpışma artmış ve bu da serbest radikallerin sonlanmasına neden oldu.

Çizelge 3.2. BPO’nun molekül ağırlığı üzerine etkisi

BPO (%)	Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	Molekülağırlığı dağılımı (*10 ⁴)	Dönüşüm (%)
0,2	90	15,2	32,50
0,5	90	12,7	52,60
1,0	90	9,50	94,50
1,5	90	5,60	86,40
2,0	90	4,1	85,90

Alev geciktirici miktarının belirlenmesi

Katkı maddelerinin monomerlerle uyumluluğu, süspansiyon polimerizasyon sisteminin stabilitesini ve katkı maddelerinin polimer matrisi içindeki dağılımını önemli derecede etkiler. Trifenil fosfat (TPP), stiren ile mükemmel bir uyumluluğa sahip olduğundan ve stiren içinde tamamen çözünbildiğinden, süspansiyon polimerizasyonu ile nanokompozit köpük hazırlamak için alev geciktirici katkı maddesi olarak seçildi. TPP partiküllerinin tamamı nano boyutlu kürelerdir ve EPS matrisinde homojen olarak dağılmaktadırlar. Bu nedenle TPP ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 olmak üzere farklı oranlarda stirenle karıştırılarak süspansiyon polimerizasyonu ile köpük hazırlandı. Elde edilen ürünlere termal karalılık, UL 94 yanmazlık testi, LOI ve koni kalorimetre testi uygulandı.

Reaksiyon prosedürü

EPS nanokompozit köpüklerileri, temel yöntem ve reçete takip edilerek süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlendi. Reaksiyonda kullanılan bileşenler Çizelge 3.3'te verildi.

Çizelge 3.3. TPP takviyeli EPS nanokompozit boncuklarını hazırlama bileşenleri

Reaksiyona eklenenler	Oranlar (ağırlıkça, %)				
	%0	%5	%10	%15	%20
Stiren (ml)	100	100	100	100	100
TPP (g)	-	5	10	15	20
BPO (g)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TCP (g)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Deiyonize su (ml)	300	300	300	300	300

Sistem, izotermal koşul altında tutuldu ve 300 rpm'lik sabit bir karıştırma ile gerçekleştirildi. Beklenen TPP/PS kompozit partikülleri sertleştiğinde ve reaksiyon sıcaklığı 90 °C'ye ulaştığında polimerizasyon reaksiyonu sona erdi. Her bir TPP oranının 90 °C'ye ulaşması için geçen süre izlenmiş ve birbirinden farklı olduğu görüldü. Farklı oranlardaki TPP'lerin reaksiyon süresi üzerine etkisi Çizelge 3.4'te gösterildi. Reaksiyon sıcaklığı 85 °C'ye düşünce reaksiyon ortamına %10 pentan gönderilerek TPP takviyeli EPS'ler elde edildi. Elde edilen ürün süzölmüş distile su ile yıkandı ve elde edilen polimer boncuklar, gece boyunca vakumlu fırında 50 °C'de kurutuldu.

Çizelge 3.4. TPP oranlarının reaksiyon süresine etkileri

Numune	Polimerizasyon süresi (saat)
Saf EPS	5,5
EPS/%5TPP	5,0
EPS/%10TPP	6,0
EPS/%15TPP	6,5
EPS/%20TPP	7,0

TPP'nin termal özellikleri ve PS nanokompozit köpüklerin alev geciktirme özellikleri üzerine etkileri

TGA ve DSC analizi

Saf EPS ve EPS nanokompozit köpüklerin termal bozunması, N₂ altında TGA ile araştırıldı. 600 °C'de T_{onset} , T_{max} ve kömür kalıntıları ile ilgili termal bozunma verileri Çizelge 3.5'te listelendi.

Çizelge 3.5. EPS ve EPS/TPP nanokompozitinin termal bozunma değerleri [111]

Numune	$T_{onset}(^{\circ}\text{C})$	$T_{max}(^{\circ}\text{C})$	Kütle kaybı oranı, %
Saf EPS	348,4	411,1	-27,58
TPP	214,0	412,8	-25,90
EPS+%5TPP	272,1	413,4	-25,30
EPS+%10TPP	268,9	414,0	-25,03
EPS+%15TPP	238,3	411,2	-20,63
EPS+%20TPP	217,8	279,3	-27,54

Saf EPS N₂ altında 348,4 °C'de bozunmaya başladı ve 430 °C'de tamamen bozundu. Benzer şekilde, tüm EPS nanokompozit köpükleri aynı sıcaklıkta neredeyse tamamen ayrıştı. Bununla birlikte, saf EPS ile karşılaştırıldığında, TPP miktarındaki artış, EPS nanokompozitlerinin T_{onset} değerlerinde azalmaya neden oldu. Bu durum, TPP'nin ayrışmasının EPS matrisinden önce olması ve EPS nanokompozitlerinin daha düşük moleküler ağırlığı ile ilişkilendirilebilir.

UL94, LOI ve koni kalorimetri testleri

Koni kalorimetre, malzemelerin yanıcılık özelliklerini incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Isı yayma hızı (HRR), özellikle, en yüksek ısı yayılım hızının (PHRR), yangın güvenliğini değerlendirmek için en önemli parametrelerdir. EPS ve EPS nanokompozitleri için koni kalorimetre verileri Çizelge 3.6'da, LOI ve UL94 test sonuçları Çizelge 3.7'de gösterildi. TPP miktarının artmasıyla PHRR'nin azaldığı açıktır. TPP ilavesi 20 g'a

ulaştığında, EPS/%20TPP'nin PHRR değeri %41 oranında azaldı. Saf EPS ile karşılaştırıldığında, TPP yüklendiğinde THR önemli ölçüde azaldı. Saf EPS, ateşlemeden sonra çok hızlı yandı ve TTI sadece 37 s sürdü. Bununla birlikte, 20 g TPP yüklendiğinde EPS nanokompozitlerinin TTI'si 74 s'ye kadar uzadı.

Çizelge 3.6. EPS/TPP nanokompozitlerin koni kalorimetre analizsonuçları

Numune	TTI (s)	PHRR (KW/m ²)	Δ PHRR (%)	t-PHRR (s)	THR (MJ/m ²)	FGI (KW/m ² s)
Saf EPS	37	1015	-	135	133	7,5
EPS/%5TPP	60	879	-13	200	112	4,4
EPS/%10TPP	64	774	-24	225	103	3,4
EPS/%15TPP	68	668	-31	215	92	3,1
EPS/%20TPP	74	599	-41	200	88	3,0

Yangın büyüme indeksi (FGI), alev yayılımı ve alev yayılma hızı hakkında bilgi verir. 20 g TPP ilavesi ile EPS nanokompozitlerin FGI değerleri 7,5'tan 3'e düştü. Bu durum, TPP'nin alev yayılma hızını bastırmada etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca, koni kalorimetre sonuçları, 20 g TPP eklenmenin TTI'yi arttırdığını ve EPS/TPP nano kompozitlerinin PHRR ve THR değerini önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Koni kalorimetre sonuçlarına dayanarak, EPS nanokompozit matrisinde nano boyutta olan TPP'nin EPS matrisinin yanmasını geciktirdiği, ısı salınımını azalttığı ve ardından yanma tehlikelerini azalttığı görüldü.

Çizelge 3.7. EPS/TPP nanokompozitlerin alev geciktiriciliği

Numune	LOI(%)	UL94	t_1 (s)	t_2 (s)	Alev	Damlama
Saf EPS	18,1	NR	12	-	Evet	Evet
EPS/%5TPP	20,5	NR	27	-	Evet	Evet
EPS/%10TPP	22,8	V2	24	3	Hayır	Evet
EPS/%15TPP	23,8	V2	14	5	Hayır	Evet
EPS/%20TPP	25,4	V2	3	1	Hayır	Evet

EPS/TPP nanokompozitleri alev geciktirici özellikler olarak önemli bir gelişme gösterdi. 20 g TPP ile EPS nanokompozit, LOI ve UL94 derecesinde sırasıyla %25,4 değerine ve V2 derecesine çıktı. Test sonuçlarına dayanarak %20 TPP kullanmanın en iyi sonuçları verdiği tespit edildi ve yapılacak nanokompozit köpüklerde %20 TPP kullanılmasına karar verildi. Elde edilen bu sonuçlara dayanarak en uygun polimerizasyon koşulları Çizelge 3.8’de verildi.

Çizelge 3.8. EPS boncuk üretiminde kullanılan kimyasallar ve reaksiyon koşulları

Reaksiyon Bileşenleri	Nanopartiküller (G,EP,HNT,CaCO ₃)		
	Oranlar (ağırlıkça %)		
	%1	%3	%5
Stiren (g)	54,54	54,54	54,54
Deiyonize su (g)	54,54	54,54	54,54
BPO (mg)	1,0	1,0	1,0
TSP (mg)	0,75	0,75	0,75
TPP(ağırlıkça %)	20	20	20
Reaksiyon sıcak.(°C)	90±5	90±5	90±5
Reaksiyon süre (saat)	7	7	7
Reaksiyon basınç (atm)	7,5±0,5	7,5±0,5	7,5±0,5
Karıştırma hızı (rpm)	800	1200	1500
Pentan (g)	5,454	5,454	5,454
Grafit (mg)	0,5454	1,6362	2,727
Genleşmiş perlit (mg)	0,5454	1,6362	2,727
SA-CaCO ₃ (mg)	0,5454	1,6362	2,727
SMA-HNT (mg)	0,5454	1,6362	2,727

Grafit/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin üretim prosesi

Reaktöre 54,54 g saf su alınmış ve üzerine 54,54 g stiren monomeri eklendi. Verimli bir sonuç için monomer/stiren 1:1 oranında alındı. Deiyonize suya stiren monomeri eklendikten sonra grafit takviyeli EPS nanokompozit köpük üretimi için ağırlıkça %1 (=0,5454g) oranında grafit, stabilizatör olarak 0,75 g TSP alev geciktirici olarak 10,9 g TPP, tanecik sertleştirici olarak 0,90 g kireç eklendi ve karışım sıcaklığı en fazla 55 ± 5 °C tutuldu. Karışım reaktörde 450 rpm’de 15 dakika karıştırıldı, reaktör sıcaklığı 90 °C’ye

geldiğinde başlatıcı olarak 1g BPO eklendi. Reaktörü ısıtmak için buhar akümülatöründen 165 °C sıcaklıkta buhar kullanıldı. Reaktörü soğutmak için reaktörün ceket kısmından musluk suyu geçirildi. Reaksiyon 800 rpm’de, 90 ± 5 °C’de, 6 saat devam etti. Altıncı saatin sonunda reaksiyon sıcaklığı 85 °C’ye düşürülerek reaksiyon ortamına ağırlıkça %10 pentan gönderildi. Bu sırada karıştırma işlemine devam edildi. Pentan reaktöre gönderildikten sonra 180 s beklendi, daha sonra reaktör açılarak içindeki EPS boncukları çıkartıldı ve etanolde yıkandı. Etüvde 50 °C’de bir gece bekletilerek kurutuldu ve daha sonraki basamaklarda kullanıldı. EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin üretiminde kullanılan düzenek Resim 3.5’te gösterildi.

Ağırlıkça %3 ve %5 G eklenmesinde de aynı yöntem uygulandı. Fakat eklenen nanopartikül miktarı artması nedeni ile viskozite artacağı için karıştırma, ağırlıkça %3 G eklendiğinde 1200 rpm, ağırlıkça %5G eklendiğinde 1500 rpm’de yapıldı. Daha sonraki reaksiyon aşamaları ve reaksiyon sonunda elde edilen bloklar Şekil 3.6’da gösterildi.

Genleşmiş perlit/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin üretim prosesi

Reaktöre 54,54 g saf su alınmış ve üzerine 54,54 g stiren monomeri eklendi. Verimli bir sonuç için monomer/stiren 1:1 oranında alındı. Deiyonize su içerisine stiren monomeri eklendikten sonra EP takviyeli EPS nanokompozit köpük üretimi için ağırlıkça %1 (0,5454 g) EP, stabilizatör olarak 0,75 g TSP, alev geciktirici olarak 10,9 g TPP, tanecik sertleştirici olarak 0,90 g kireç eklendi ve karışım sıcaklığı en fazla 55 ± 5 °C tutuldu. Karışım reaktörde 450 rpm’de 15 dakika karıştırıldı. Reaktör sıcaklığı 90 °C’ye geldiğinde başlatıcı olarak 1.0 g BPO eklendi. Reaktörün ısıtmak için buhar akümülatöründen 165 °C sıcaklıkta buhar kullanıldı, soğutma için musluk suyu kullanıldı. Reaksiyon 800 rpm’de 90 ± 5 °C’de, 6 saat sürdü. Altıncı saatin sonunda reaksiyon sıcaklığı 85 °C’ye düşürülerek reaksiyon ortamına ağırlıkça %10 pentan gönderildi. Bu sırada karıştırma işlemine devam edildi. Pentan reaktöre gönderildikten 180 s sonra reaktör açılarak içindeki EPS boncukları çıkartıldı ve etanolde yıkandı. Etüvde 50 °C’de bir gece bekletilerek kurutuldu. EPS/TPP/EP köpüklerin üretiminde kullanılan düzenek Resim 3.5’te gösterildi.

Ağırlıkça %3 EP ve %5 EP eklenmesinde de aynı yöntem uygulandı. Fakat eklenen nanopartikül miktarı artması nedeni ile viskozite artacağı için karıştırma, ağırlıkça %3 EP eklendiğinde 1200 rpm, ağırlıkça %5 EP eklendiğinde 1500 rpm’de yapılmıştır. Daha

sonraki reaksiyon aşamaları ve reaksiyon sonunda elde edilen bloklar Şekil 3.3'te gösterildi.

SA-CaCO₃/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin üretim prosesi

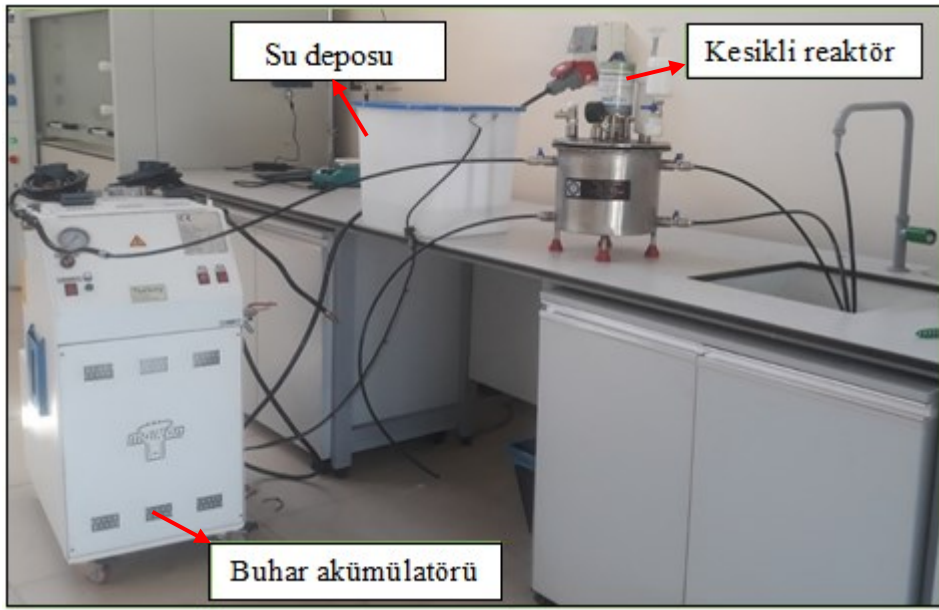
Reaktöre 54,54 g saf su alınmış ve üzerine 54,54 g stiren monomeri eklendi. Verimli bir sonuç için monomer/stiren 1:1 oranında alındı. Deiyonize su içerisine stiren monomeri eklendikten sonra nano-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpük üretimi için ağırlıkça %1 oranında (0,5454 g) SA ile yüzey modifikasyonu uygulanmış SA-CaCO₃, stabilizatör olarak 0,75 g TSP, alev geciktirici olarak 10,9 g TPP, tanecik sertleştirici olarak 0,90 g kireç eklendi ve karışım sıcaklığı en fazla 55 ± 5 °C tutuldu. Karışım reaktörde 450 rpm'de 15 dakika karıştırıldı. Reaktör sıcaklığı 90 °C'ye geldiğinde başlatıcı olarak 1 g BPO eklendi. Reaktörün ısıtmak için buhar akümülatöründen 165 °C sıcaklıkta buhar kullanıldı, soğutma için reaktörün ceket kısmından geçirilen musluk suyu kullanıldı. Reaksiyon 800 rpm'de, 90 ± 5 °C'de, 6 saat sürmüştür. Altıncı saatin sonunda reaksiyon sıcaklığı 85 °C'ye düşürülerek reaksiyon ortamına pentan gönderildi. Bu sırada karıştırma işlemine devam edildi. Pentan reaktöre gönderildikten 180 s sonra reaktör açılarak içindeki EPS boncukları çıkartıldı ve etanolde yıkandı. Etüvde 50 °C'de bir gece bekletilerek kurutuldu. EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin kullanılan düzenek Resim 3.5'te gösterildi.

Ağırlıkça %3 ve %5 oranında SA-CaCO₃ eklendiğinde de aynı yöntem uygulandı. Fakat eklenen nanopartikül miktarı artması nedeni ile viskozite artacağı için karıştırma, ağırlıkça %3 SA-CaCO₃ eklendiğinde 1200 rpm, ağırlıkça %5 SA-CaCO₃ eklendiğinde 1500 rpm'de yapıldı. Daha sonraki reaksiyon aşamaları ve reaksiyon sonunda elde edilen bloklar Şekil 3.3'te gösterildi.

SMA-HNT/TPP/ EPS nanokompozit köpüklerin üretim prosesi

Reaktöre 54,54 g saf su alınmış ve üzerine 54,54 g stiren monomeri eklendi. Verimli bir sonuç için monomer/stiren 1:1 oranında alındı. Stiren monomerden sonrada kil takviyeli EPS nanokompozit köpük üretimi için ağırlıkça %1 oranında (0,5454 g), SMA ile modifiye edilmiş HNT organokili eklendi. Karışım ortamına stabilizatör olarak 0,75 g TSP, alev geciktirici olarak 10,9 g TPP, tanecik sertleştirici olarak 0,90 g kireç eklendi ve karışım sıcaklığı en fazla 55 ± 5 °C tutuldu. Karışım reaktörde 450 rpm'de 15 dakika karıştırıldı.

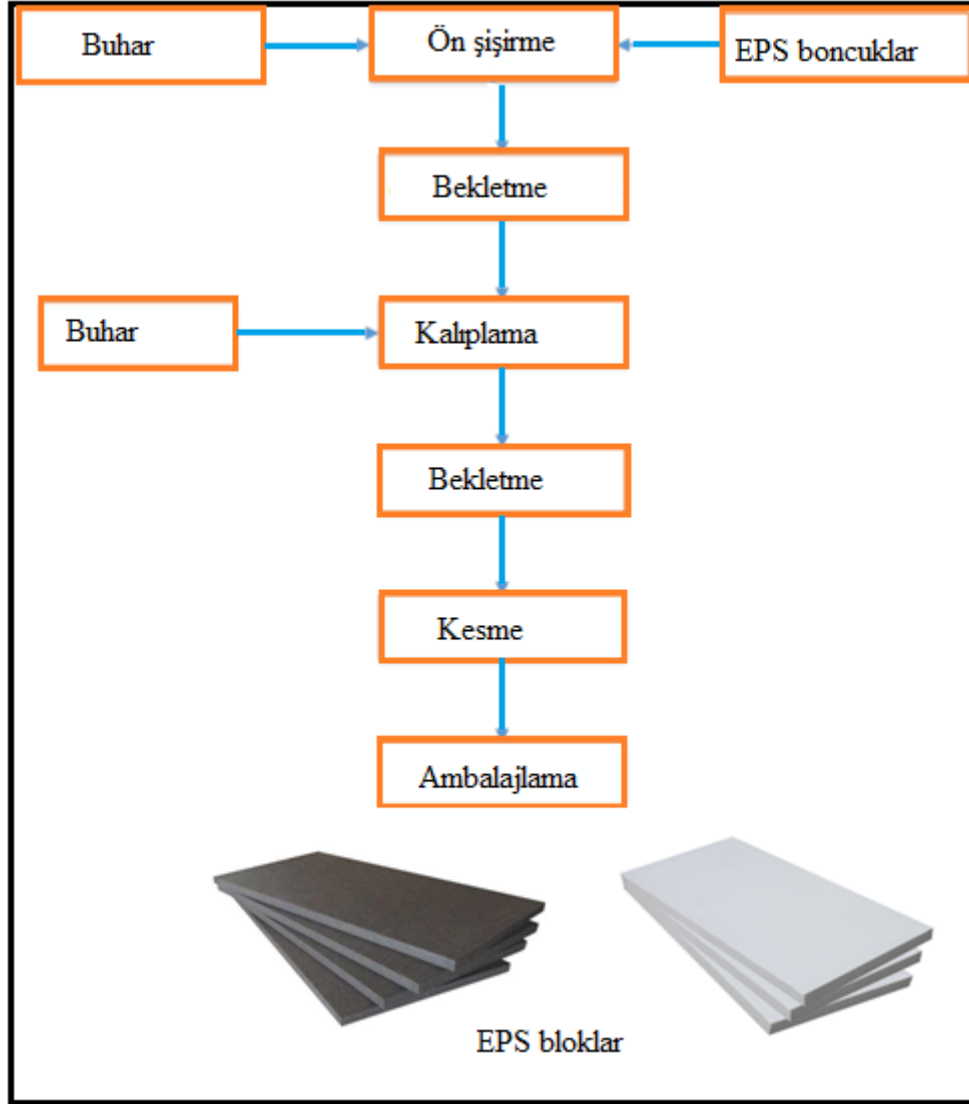
Reaktör sıcaklığı 90 °C'ye geldiğinde başlatıcı olarak 1 g BPO eklendi. Reaktörün ısıtmak için buhar akümülatöründen 165 °C sıcaklıkta buhar kullanıldı. Reaksiyon 800 rpm'de, 90 ± 5 °C'de 6 saat sürmüştür. Altıncı saatin sonunda reaksiyon sıcaklığı 85 °C'ye düşürülerek reaksiyon ortamına pentan gönderildi. Bu sırada karıştırma işlemine devam edilmiştir. Pentan reaktöre gönderildikten 180 s sonra reaktör açılarak içindeki EPS boncukları çıkartıldı ve etanolde yıkandı. Etüvde 50 °C'de bir gece bekletilerek kurutuldu ve daha sonraki işlemlerde kullanıldı. EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin üretiminde kullanılan düzenek Resim 3.5'te gösterildi.



Resim 3.5. Süspansiyon polimerizasyonu reaksiyon düzeneği

Ağırlıkça %3 ve %5 oranında SMA-HNT eklendiğinde de aynı yöntem uygulandı. Fakat eklenen nanopartikül miktarı artması nedeni ile viskozite artacağı için karıştırma işlemi, ağırlıkça %3 organokil eklendiğinde 1200 rpm, ağırlıkça %5 SMA-HNT eklendiğinde 1500 rpm'de yapıldı. Fakat laboratuvar koşullarında yapılan pilot çalışmalarda şartların yetersiz olması nedeni ile istenilen sonuç elde edilemedi. Bu yüzden, Endüstriyel boyutta üretim yapan 50m³ hacminde, paslanmaz çelikten üretilen kesikli reaktörde üretilen EPS'ler kullanıldı. Bu EPS'lere Şekil 3.3'te gösterilen işlemler sırasıyla uygulandı. Ön şişirme işlemi için tank haznesi 200 L olan paslanmaz çelikten yapılmış ön şişirme ünitesinde atmosfer basıncında, 30 s süre ile ön şişirme işlemi uygulandı. Ön şişirilen tanecikler 50 m³ hacmindeki silolarda, atmosfer basıncında, 25 °C'de hava sirkülasyonu olan bir ortamda 12 saat bekletildi. Daha sonra bu tanecikler 50*50*10 boyutlarındaki kalıplarda blok haline

getirildi. Bu bloklar bir süre daha bekletildikten sonra kesme düzeneğinde kızgın tellerle istenilen kalınlıklarda kesilerek levha haline getirildi.



Şekil 3.3. Blok EPS üretim aşamaları

3.3. Malzemelerin Karakterizasyonu

3.3.1. Mikroyapı analizleri

Mikroyapı deneyleri ODTÜ Merkezi Laboratuvar'ında gerçekleştirildi. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi için yüksek çözünürlüklü bu taramalı elektron mikroskobu olan QUANTA 400F Field Emission SEM kullanıldı. SEM analizi yapmadan önce

numunelerin üzeri Au-Pd ile kaplanarak iletken hale getirildi ve SEM analizi yapıldı. analize hazır hale getirmek için numunelere ön işlem uygulandı, daha sonra analiz edildi.

3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi analizi

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) deneyi Batman Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'ında Resim 3.6'da verilen Perkin Elmer marka FTIR cihazı ile yapılmıştır. Analiz öncesi numuneler analize hazırlandı ve sonra analiz edildi. Analiz sonunda piklerin çıktığı dalga sayılarına dayanarak bileşiğin yapısındaki bağların cinsi belirlendi.

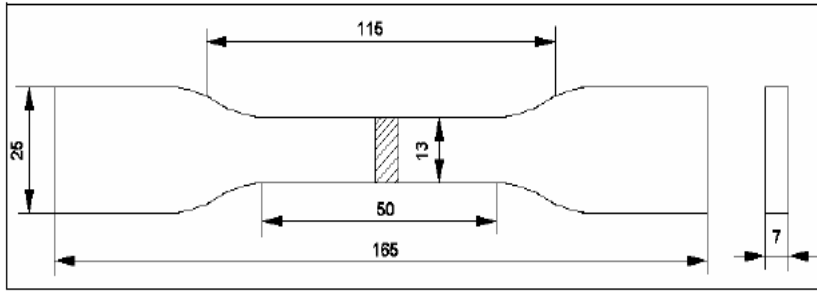


Resim 3.6. Perkin Elmer marka Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometre cihazı

3.4. Mekanik Test Analizleri

3.4.1. Çekme testi

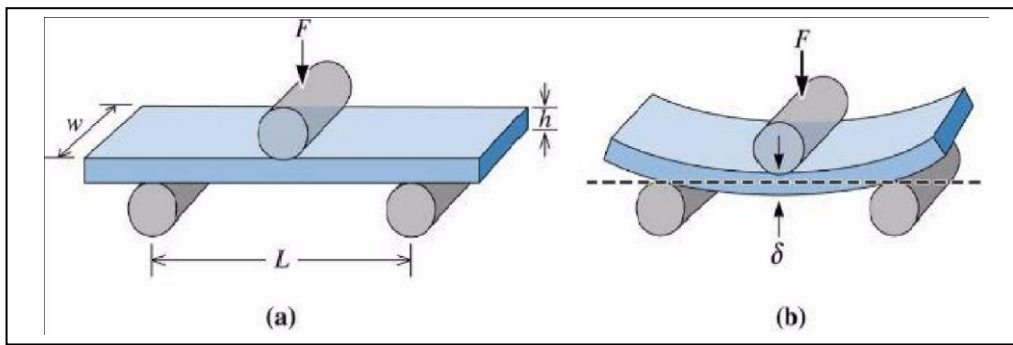
Çekme deneyleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda, AG1 SHIMADZU marka 0,1-50 mm/dak çekme hızı ve 500 kg çekme kapasitesine sahip, bilgisayar kontrollü Zwick/Roell Z010 Universal test cihazında ve oda sıcaklığında 250 kN'luk yük uygulanarak gerçekleştirildi. Çekme deneyinde çene ilerleme hızı 2 mm/dakika olarak uygulandı. Test numuneleri, ASTM D638 standardına göre Şekil 3.4'te verilen şekilde hazırlandı. Çekme testi için on ölçümün ortalaması alındı. Çekme testinde, nanokompozit köpüklerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, akma dayanımı hakkında bilgi elde edildi.



Şekil 3.4. ASTM D638 standardına göre çekme numuneleri ölçüleri [112]

3.4.2. Eğme direnci testi

Eğilme testleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda, Zwick/Roell Z010 Universal test cihazı kullanılarak ASTM D790 standardına göre en yaygın kullanılan eğme testi olan üç noktalı eğme testi yapıldı. Test örnekleri 1000x260x70 mm'lik boyutlarda kesildi. Deney numunelerinin boyutları 0,01 mm duyarlılıkta ölçülerek belirlendi. Deney parçasının yerleştirildiği silindirik mesnetlerin merkezleri arasındaki uzaklık 80 mm olarak ayarlandı (Şekil 3.5). Yük deney parçasının yüzeyine değişmez bir hızla yeknesak olarak yüklendi ve deney hızı 2 mm/dakika olacak şekilde ayarlandı. Eğilme direnci testi ile nanokompozit köpüklerin eğilme mukavemeti ve eğilme modülü hakkında bilgi elde edildi. Bunun için her numuneden 10'ar adet örnek üzerinde eğilme testi yapıldı ve ortalaması alındı.



Şekil 3.5. ASTM D790 standardına göre üç nokta eğme testi düzeneği

3.5. Termal Kararlılık Analizleri

3.5.1. Termogravimetrik analiz testi

Modifiye edilen nanokillerin ve bunları içeren EPS nanokompozit köpüklerin TGA'ları "EN ISO 11358-1 standardına göre ODTÜ Merkezi Laboratuvarı Termal Analiz Laboratuvarı'nda Resim 3.7'de gösterilen Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) analizörü kullanılarak yapıldı. Analizler, N_2 atmosferi altında $20\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında oda sıcaklığı ile 25 ile $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında gerçekleştirildi. Analiz sonuçlarında, T_{10} bozunmanın başladığı sıcaklığı, T_{max} ise bozunmanın meydana geldiği en yüksek bozunma sıcaklığını ifade etmektedir. Tüm TGA sonuçları beş ölçümün ortalamasıdır. Sıcaklıklar $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar tekrarlanabilir.



Resim 3.7. Perkin Elmer Pyris 1 termogravimetrik analiz cihazı (TGA) analizörü [113]

3.5.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri analiz testi

EPS nanokompozit köpüklerin termal özelliklerinden diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), EN ISO 11357 standardına göre ODTÜ Merkezi Laboratuvarı Termal Analiz Laboratuvarı'nda, Perkin Elmer Diamond Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı ile yapıldı. DSC ölçümü için kullanılan diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı Resim 3.8'de verildi.



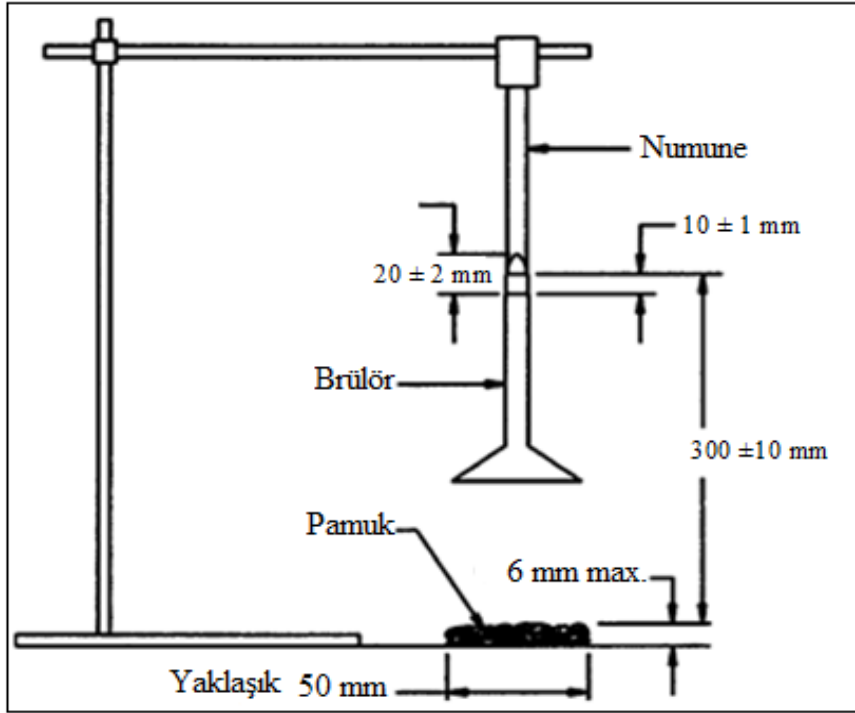
Resim 3.8. Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı [113]

3.6. Yanmazlık Deneyleri

3.6.1. UL 94 yanmazlık testi

UL94 dikey yanmazlık testi

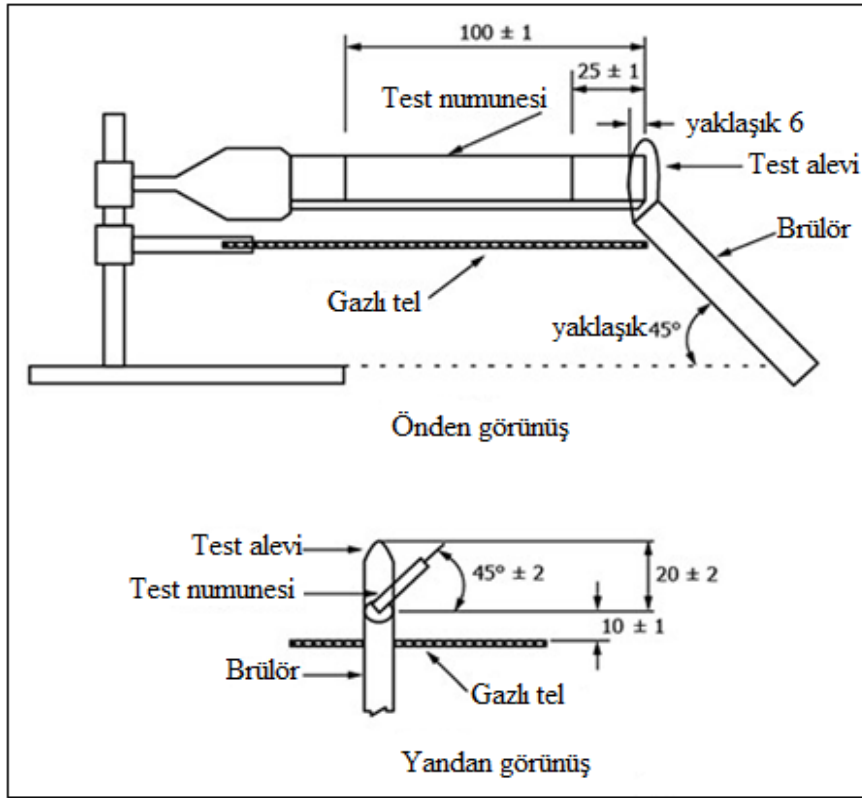
UL94 dikey yanmazlık testi (UL94 V), ASTM D3801-96 standardına göre yapıldı. Standarda göre, yanmazlık testi, indüklenmiş veya zorlamalı hava akımı olmayan bir laboratuvar ortamında Şekil 3.6’da gösterilen dikey yanmazlık test düzeneği kurularak gerçekleştirildi. Nanokompozit köpüklerin test sırasındaki davranışına göre yanmazlık sınıfı (V0, V1, V2) belirlendi.



Şekil 3.6. Dikey yanmazlık test şeması [114]

UL94 yatay yanmazlık testi

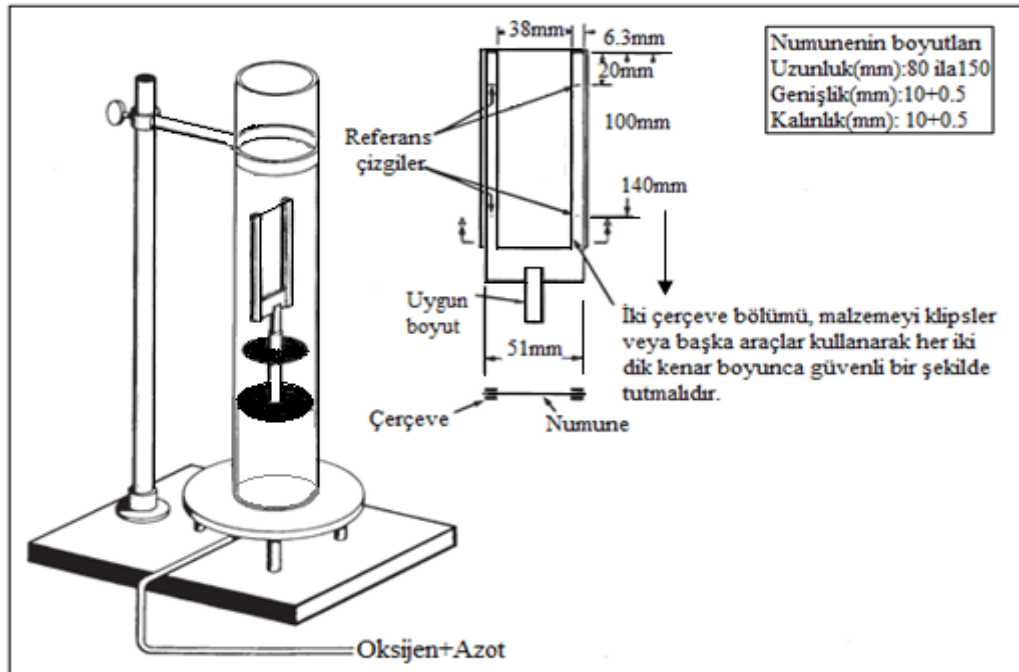
UL94 yatay yakma testi (UL94 HB), ASTM D635-98 standardına göre yapıldı. Standarda göre, yanmazlık testi, indüklenmiş veya zorlamalı hava akımı olmayan bir laboratuvar ortamında Şekil 3.7’de gösterilen dikey yanmazlık test düzeneği kurularak gerçekleştirildi. Yakma testi, indüklenmiş veya zorlamalı hava akımı olmayan laboratuvar ortamında gerçekleştirildi.



Şekil 3.7. Yatay yanmazlık test şeması [115]

3.6.2. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi

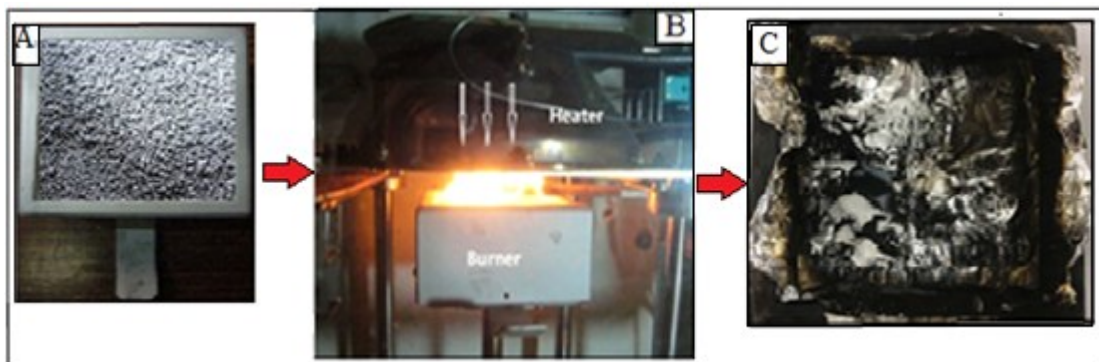
Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi, Gamatest firması tarafından JF- 5 oksijen indeksi cihazı kullanılarak ASTM D2863-19 standardına göre yapıldı. Plastikler için LOI testi, yanmayı destekleyecek en az O_2 konsantrasyonunu belirlemek için oda sıcaklığında yapıldı. Bunun için; test numuneleri bir mahfaza içinde tutuldu, testten hemen önce mahfazadan çıkarıldı ve Şekil 3.8’de verilen şemaya göre yerleştirildi. Her bir nanokompozit köpüğün LOI değerini belirlemek için 30 adet numunenin LOI değeri ölçülerek ortalaması alındı. Kullanılan O_2 konsantrasyonu LOI Formülü: $\% LOI = \frac{O_2 \text{ Hacmi} \times 100}{(O_2 \text{ Hacmi} + N_2 \text{ Hacmi})}$ denkleminde hesaplanarak hacim yüzdesi olarak kaydedildi.



Şekil 3.8. Kolon içerisine numune yerleştirilmesi [116]

Koni kalorimetri testi

Koni kalorimetri testi, DarkStar Research marka koni kalorimetre cihazı kullanılarak ISO 5660-1 standardı yöntemine göre yapıldı. Bunun için, her biri 20 kg/m^3 yoğunluğunda $20 \times 20 \text{ mm}$ ebatlarında kesilen nanokompozit köpük numunenin altları ve yanları $0,02 \text{ mm}$ kalınlığında alüminyum folyo ile sarıldı ve 35 kW/m^2 'lik bir ısı akışı uygulanarak yakıldı. Nanokompozit köpük numunelerin koni kalorimetre testi öncesinde, test sırasında ve test sonrasındaki durumları Resim 3.9'da gösterildi.



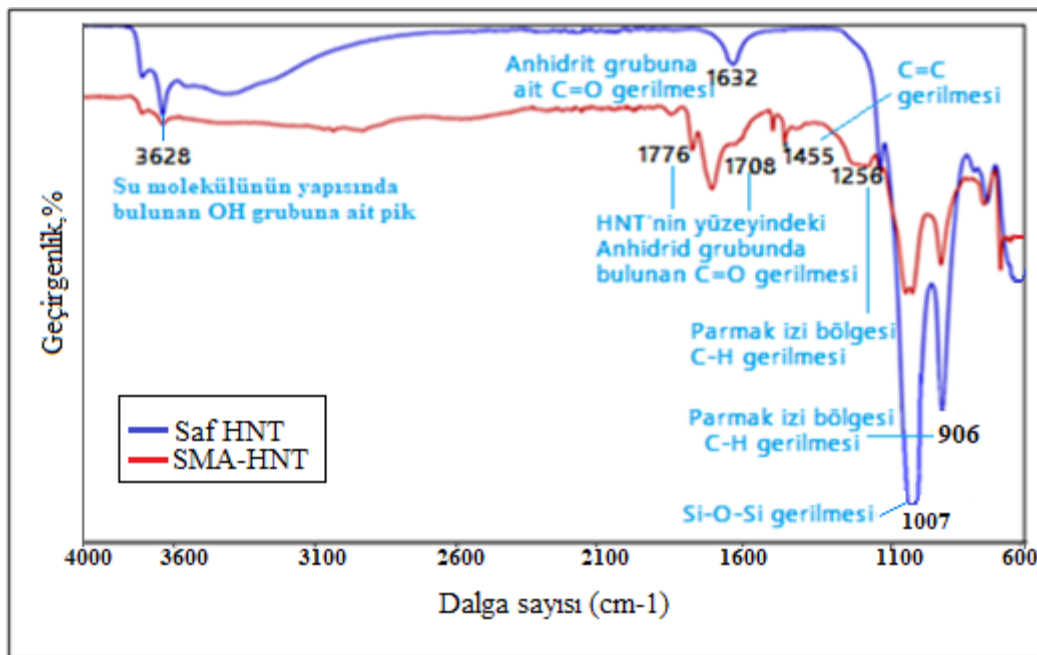
Resim 3.9. EPS koni kalorimetre testi: a) Numune tutucuya monte edilmiş EPS/G numunesi, b) 35 kW/m^2 'ye maruz kalan EPS/G nanokompozit köpük, c) Testten sonra EPS/G nanokompozit köpük numunesi [117]

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Nanopartiküllerin Modifikasyonu

4.1.1. Halloysit nanotüpünün stiren maleik anhidrit ile modifikasyonu

HNT'nin SMA ile yüzey modifikasyonundan sonra modifikasyon işleminin başarılı olduğundan emin olmak için Şekil 4.1'de gösterilen FTIR spektrumu alındı.



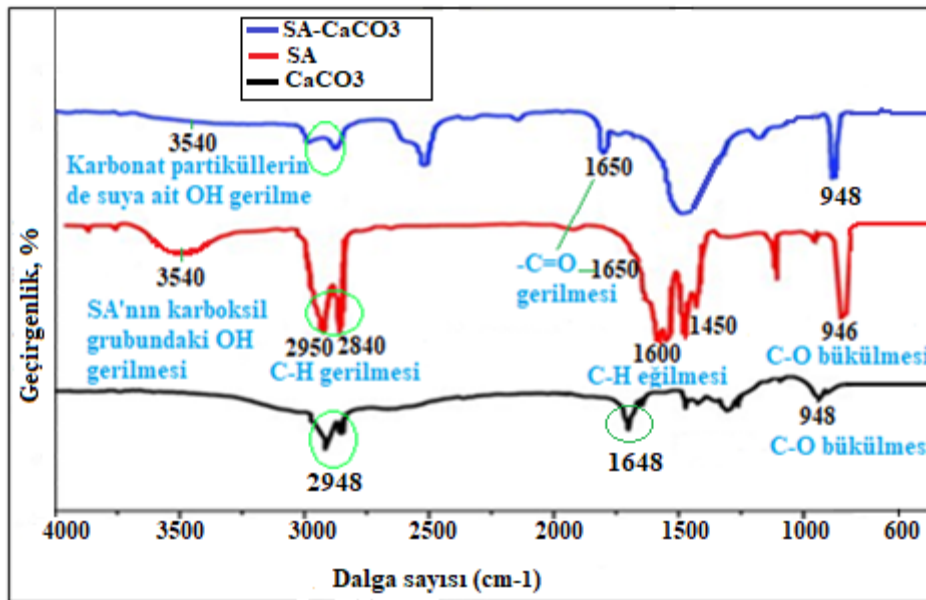
Şekil 4.1. SMA ile modifiye edilen SMA-HNTorganokilinin FTIR spektrumu

FTIR spektrumlarında, 3628 cm⁻¹'de görülen pik, HNT'nin yapısında bulunan O-H gerilmesine, 1776 ve 1708 cm⁻¹'de görülen pikler HNT'nin yüzeyinde bulunan C=O gerilmesine, 1632 cm⁻¹'de görülen pik anhidrit grubunun yapısında bulunan C=O gerilmesine, 1007 cm⁻¹'de görülen keskin pik Si-O-Si gerilmesine, 906 cm⁻¹'de görülen pik ise C-H gerilmesine ait piklerdir. Yapılan benzer çalışmalarda hidroksil grubu ile anhidrit grubu arasında ester bağlarının oluştuğunu gösteren piklerle aynı değerlere sahiptir [28,118].

FTIR sonuçları HNT'nin yapısında bulunan O-H grubu ile SMA'nın yapısında bulunan anhidrit grubu arasında ester bağlarının oluştuğunu dolayısıyla HNT'nin SMA ile yüzey modifikasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir

4.1.2. Kalsiyum karbonatın stearik asit ile modifikasyonu

CaCO_3 'ün stearik asitle yüzey modifikasyonu daha önce yapılan modifikasyon işlemine benzer şekilde uygulanmıştır. Uygulamadan sonra modifikasyon işleminin başarılı olduğundan emin olmak için daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen Şekil 4.2'de gösterilen FTIR spekturumu değerleri tespit edilmiştir .



Şekil 4.2. CaCO_3 'ün SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR spekturumu [119]

Nano CaCO_3 ve SA ile kaplı CaCO_3 'ün FTIR spektrumunda 2950 ve 2850 cm^{-1} 'te kalsitin SA ile yüzey modifikasyonu sonucu oluşan SA- CaCO_3 'ün yapısında bulunana asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine (C- CH_2) ait pikler ise yaklaşık 1395 cm^{-1} , 874 cm^{-1} ve 711 cm^{-1} dalga sayılarında görülmektedir. SA ile öğütülmüş ve kaplanmış kalsit FTIR spektrumunda 2933 cm^{-1} ve 2844 cm^{-1} dalga boylarında zayıf iki pik gözükmekte olup, bu piklerin - CH_2 ve - CH_3 titreşimlerine ait olması muhtemeldir. 1650 cm^{-1} 'de SA ve SA ile kaplı CaCO_3 yapısında bulunan -C=O gerilmesine aittir. 1450 cm^{-1} ile 1600 cm^{-1} arasında çıkan keskin pikler SA ve SA ile kaplı kalsitin yapısında bulunan C-H bükülmesine aittir

[119,120]. FTIR sonuçları literatürle uyum halinde olup CaCO_3 'ün SA ile modifikasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir.

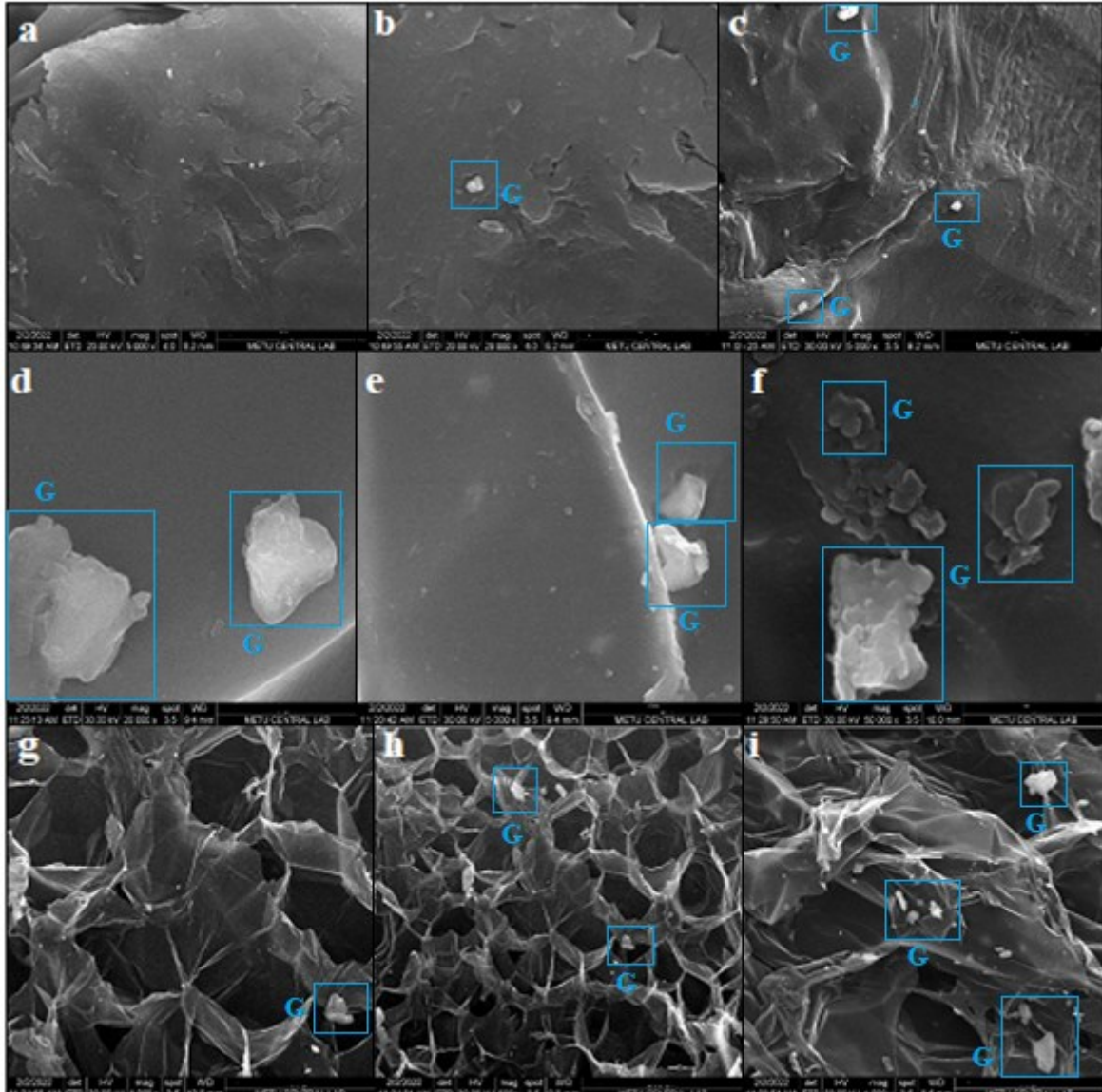
4.2. Yapısal Analiz Testleri

4.2.1. Mikroyapı analizi

Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mikroyapı analizi

Nanografit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mikroyapı analizi için Şekil 4.3'te SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.3 (a, b ve c) EPS bloğunda bulunan nanopartiküllerin kalıp duvarına temas eden yüzeyde de gözlemlenmektedir. Mikroyapı olarak elde edilen bu görüntüler nanopartiküllerin yapıya homojen bir şekilde dağılarak numunelerin yanmazlık özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir. Şekil 4.3'te (d ve e) nano partiküllerin hücre duvarlarına tutunduğu, G nanopartiküllerinin EPS matrisi içinde bazı bölgelerde kümeleştiği Şekil 4.3.f'te görülmektedir. Nanografitler Şekil 4.3'te (g, h ve ı) EPS içerisinde (hücre duvarı görüntülerinde) de dağılmaktadır. Nanografit inorganik partiküllerin büyük bir çoğunluğu EPS matris ile kimyasal olarak reaksiyona girmemiş, bu nedenle polimer matris içinde aglomera olmuştur, Şekil 4.3.f. Bu durum, nanografit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilerken termal kararlılıklarını ve yanmazlık özelliğini olumlu yönde etkilemiştir.

EPS nanokompozit köpük numunelerin içerisine katılan ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlarındaki nanografit partiküllerinin dağılımı Şekil 4.3'te açıkça görülmektedir. Artan partikül oranıyla birlikte yapı içerisinde eşit bir dağılımın var olduğu söylenebilir. Ancak artan oranlarda (%5) bazı bölgelerde partiküllerin yoğunlaştığı da (Şekil 4.3.f) görülmektedir. Bu durum mikroyapının süreksizleşmesine ve mekanik özelliklerin lineer olarak artmasına engel oluşturmıştır. Bu durum literatürde, tanecik miktarı arttıkça taneler arası mesafenin azalması ve dolayısıyla taneler arasındaki bir araya gelme eğiliminin arttığı şekilde açıklamaktadırlar [121].

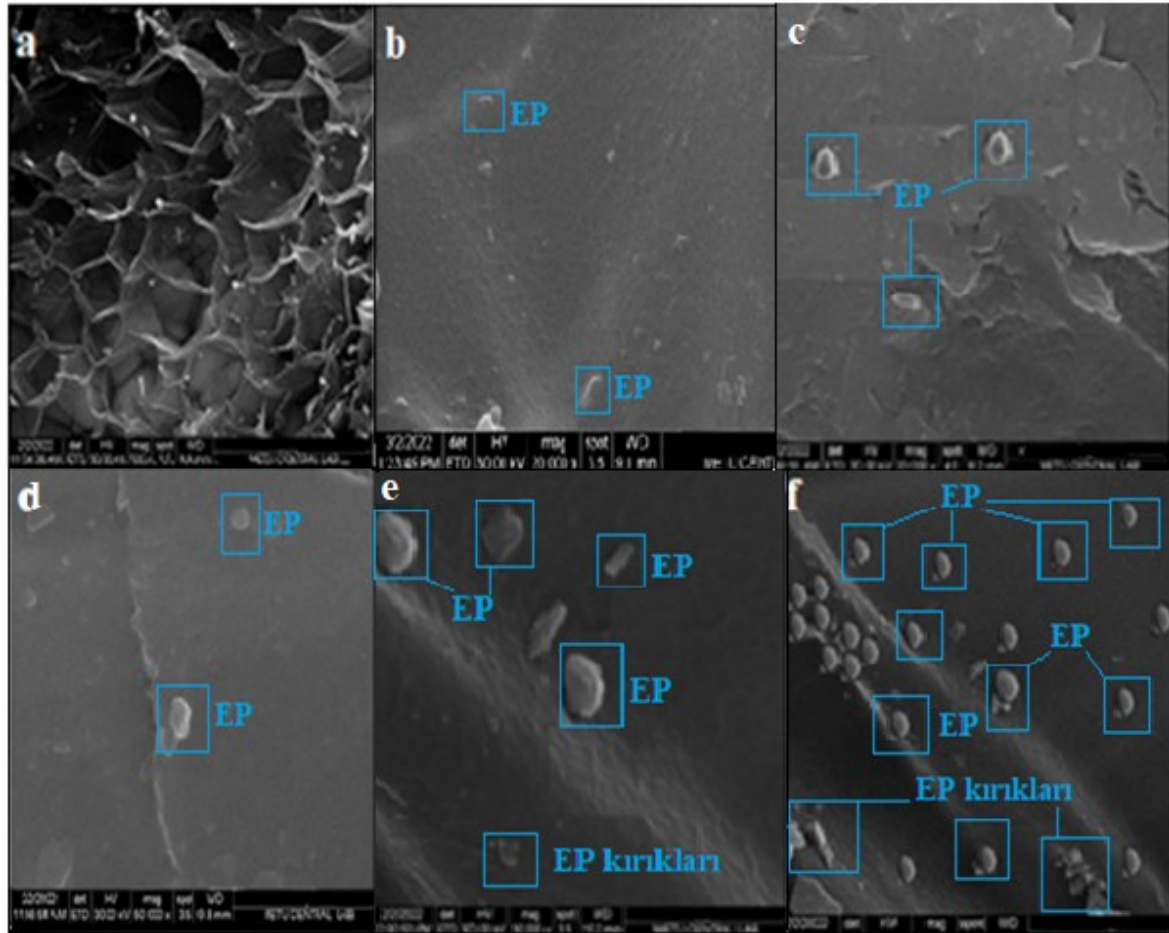


Şekil 4.3. Ağırlıkça %1, %3, %5 nanografite içeren EPS nanokompozit köpüklerin SEM görüntüleri; (a, b ve c) Sırasıyla ağırlıkça %1, %3 ve %5G içeren EPS nanokompozit köpüklerin yüzey görüntüsü ($\times 100 \mu\text{m}$), (d, e ve f) Sırasıyla ağırlıkça %1, %3 ve %5G içeren EPS nanokompozit köpüklerin içinde bulunan grafitlerin ($\times 5 \mu\text{m}$), (g, h ve i) Sırasıyla ağırlıkça %1, %3 ve %5G içeren EPS nanokompozit köpüklerin hücre yapısının ($\times 200 \mu\text{m}$) SEM görüntüsü

Genleşmiş perlit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mikroyapı analizi

EP/TPP/EPS nanokompozit köpüklerinin mikroyapı analizi ve nanokompozit köpüklerdeki EP dağılımı SEM analizi ile incelenmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 4.4'te verilmiştir.

Ham perlitin genişletilmesi sonucu oluşan genişmiş perlit, kullanılmadan önce öğütülmüştür. Öğütülen EP taneleri yapısal olarak küre ve öğütme sırasındaki mekanik işlemlerden dolayı kırılmış parçacıklar şeklindedir. Bu kırılmış parçacıklar, mekanik özellikleri olumsuz etkileyebilmektedir. Aynı zamanda bu öğütülmüş EP parçacıklar düzgün olan EPS yüzeyinin pürüzlü olmasına neden olmaktadır (Şekil 4.4.e). İlave edilen EP miktarı arttıkça yüzeyin pürüzlülüğü de artmaktadır (Şekil 4.4.f). Elde edilen SEM görüntülerine dayanarak genişmiş perlit, EPS içerisinde yapısal olarak homojen şekilde dağılmasa da bir kümeleşme eğiliminde olmadığı söylenebilir. Buna bağlı olarak artan oranlarda (%1, %3 ve %5) eklenen EP, mekanik özelliklerde azalmaya neden olmuştur. EP ile yapılan çalışmalar kümeleşme meydana gelmemesine rağmen mekanik özelliklerdeki düşüşün öğütme sırasında oluşan kırık parçacıkların tabakalar arasına girmesi ile çentik etkisi oluşturduğunu ifade etmektedir [122].



Şekil 4.4. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin SEM görüntüleri; (a) EP takviyeli boncukların iç yapısının SEM görüntüsü ($\times 200 \mu\text{m}$), (b ve c) Sırasıyla TPP takviyeli EPS nanokompozitlerin dış yüzeyinin ($\times 5 \mu\text{m}$), (d, e ve f) Sırasıyla %1EP, %3EP ve %5EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin ($\times 100 \mu\text{m}$) SEM görüntüsü

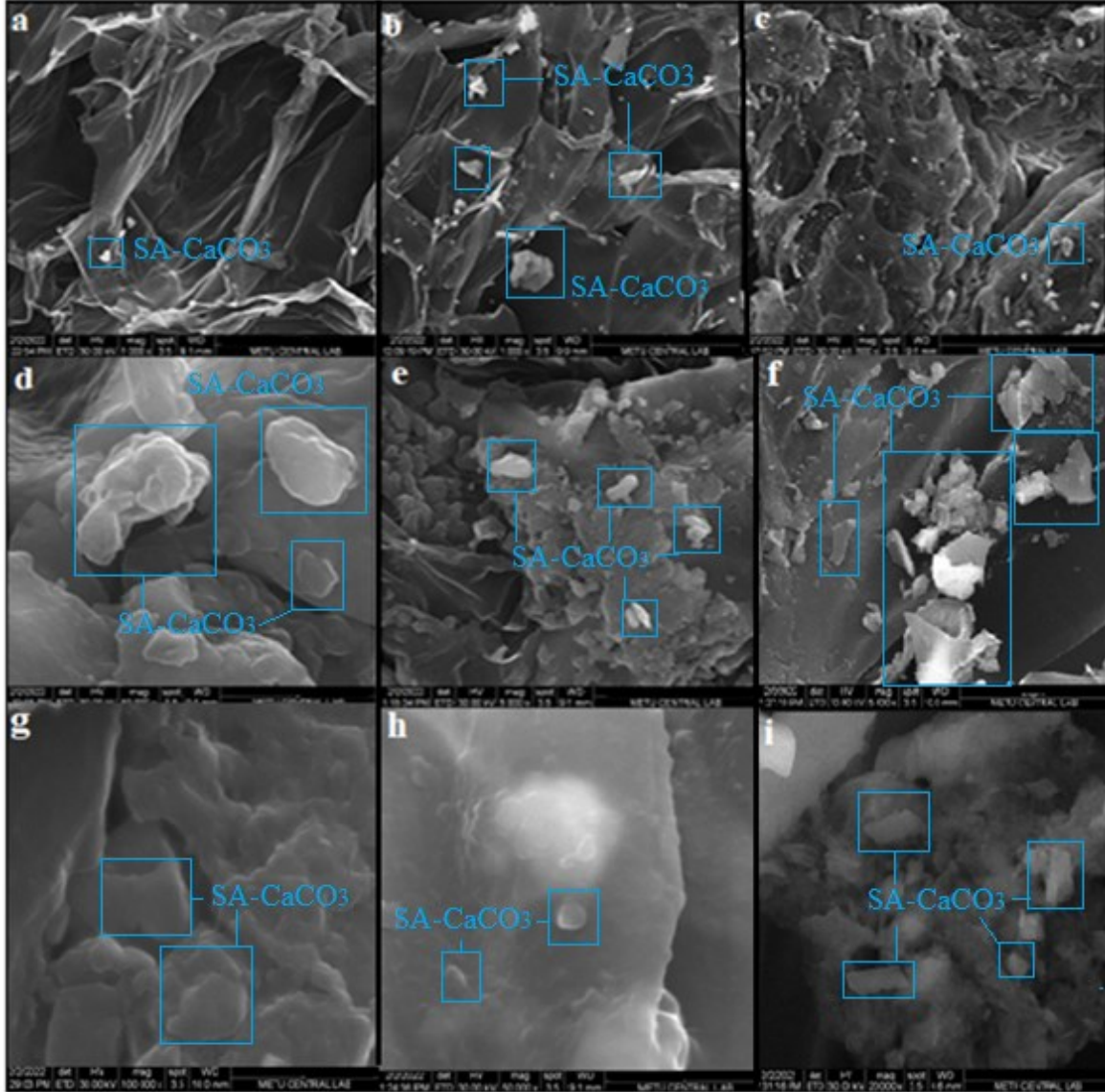
SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mikroyapı analizi

CaCO₃'ün Şekil 4.5'te verilen SEM görüntülerinde CaCO₃'ün kübik yapıda olduğu görülmektedir. Kübik saf CaCO₃ partikülleri SA ile modifiye edildikten sonra bilyeli değirmende öğütüldüğünde, öğütme koşullarına ve parametrelerine bağlı olarak kübik morfolojisi kademeli olarak yok olmuş, partikül boyutu küçülmüş ve makro boyuttaki tanecikler de nano boyuta dönüşmüştür.

SA ilavesi CaCO₃ yüzeyi üzerinde kabuk olarak kalsiyum stearat oluşumuna neden olur [110]. Bu durum, partiküllerin deaglomerasyonunu sağlar. SA kullanımı, katkısız olarak yapılan öğütme işlemine göre yüzey pürüzlülüğünü ve aglomerasyonu azaltmış fakat aglomerasyonu %100 engellenememiştir. İlave edilen SA-CaCO₃ nanopartiküllerinin oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmıştır. Şekil 4.5.d'de verilen SEM görüntüsü, nano-CaCO₃ nanopartikül ile polimer matris arasındaki zayıf etkileşim sonucu oluşmuş boşluklar ve aglomera olmuş bölgeler Şekil 4.5.f'de görülmektedir.

CaCO₃, SA ile modifikasyonu neticesinde CaCO₃ nanopartikülleri EPS tarafından daha fazla ıslatılır [123]. Islatma özelliği gelişen EPS, CaCO₃'ı homojen dağıtma eğilimindedir. Bu durum ağırlıkça %1 SA-CaCO₃ eklendiğinde boşluk miktarının azalmasına neden olmuştur. Dolayısıyla mekanik özelliklerin artmasına katkı sağlayarak daha yoğun bir yapının oluşmasını sağlar. Ağırlıkça %1 SA-CaCO₃ ile %3 SA-CaCO₃ parçacık ilavesi ile mekanik özelliklerde artış gözlenirken, SA-CaCO₃ EPS matrisinde küçük aglomerlar (agregalar) oluşturarak matris içinde eşit bir şekilde dağılma eğilimi göstermiştir. SA-CaCO₃ parçacıkları ile EPS matrisi arasında herhangi bir bozulma ve şekil bozukluğu görülmemektedir (Şekil 4.5 (d ve e)). Agregaların az miktarda olduğu oranlarda malzemenin mekanik özelliklerinde farkedilir derecede artış gözlemlenmemiştir. Nanopartikül miktarı %5'e çıkarıldığında mekanik özellikler düşme eğilimine girmiştir. Artan SA-CaCO₃ (%5) artan nanopartikül miktarı ile kompakt olmayan agregalar birleşir ve büyük agregalara (aglomera) dönüşür ve bu aglomerlar homojen bir şekilde dağılmaz. Bu durum, yüzey enerjisinin aşırı derecede artmasına neden olur. Böylece, malzeme yüzeyinde bozulmalar, şekil bozuklukları ve büyük çatlaklar oluşur (Şekil 4.5 (g ve h)). Malzeme dış kuvvetlere maruz kaldığında, agregaların çevresindeki çatlaklar büyür ve malzemelerde kırılmalar gözlenir. Fazla miktarda SA-CaCO₃ partiküllerinin eklenmesi

aynı zamanda EPS iç hacmini etkiler, kompozitlerin yoğunluğunun, sertliğinin artmasına neden olur ve polimer zincir segmentlerinde hareketliliği kısıtlar [110,120,].

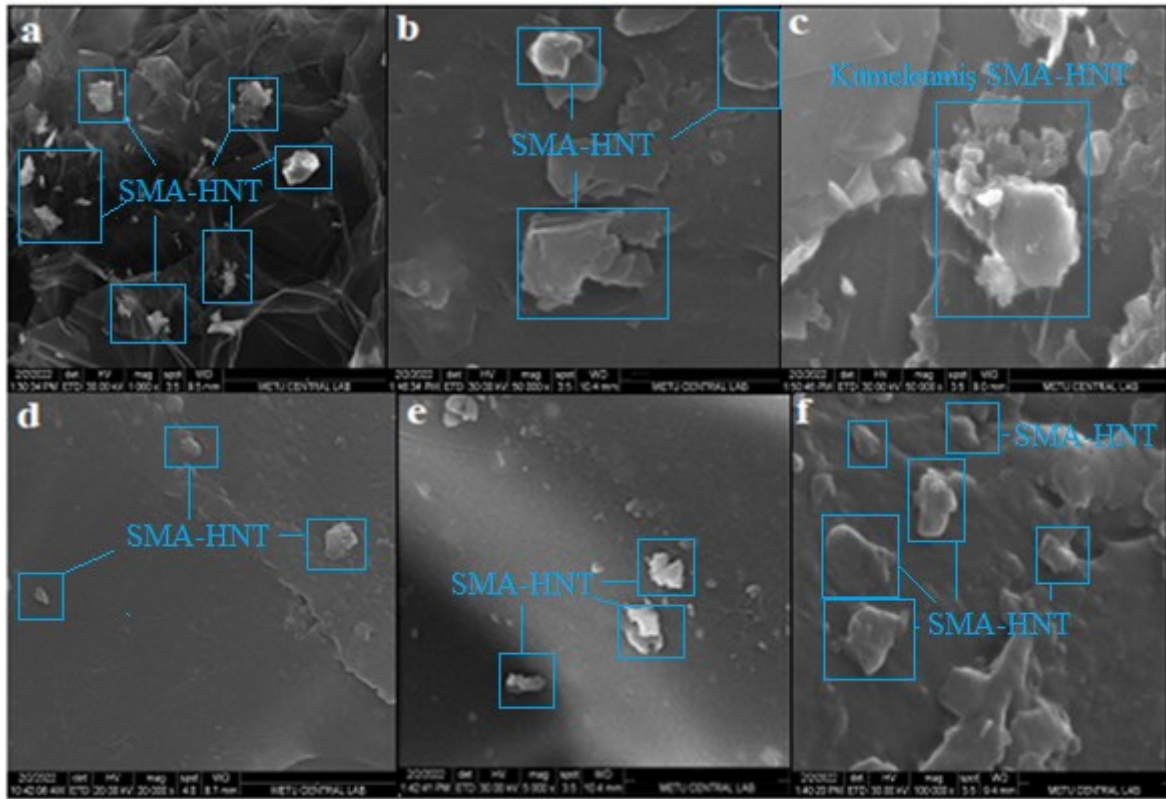


Şekil 4.5. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin SEM görüntüleri; (a) %1 SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin ($\times 100 \mu\text{m}$), (b ve c) Sırasıyla %3, %5 SA-CaCO₃/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin ($\times 200 \mu\text{m}$), (d) SA-CaCO₃/TPP/EPS nanokompozitinin ($\times 5 \mu\text{m}$), (e ve f) Sırasıyla %5, %3 SA-CaCO₃/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin ($\times 10 \mu\text{m}$), (g, h ve i) SA-CaCO₃/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin ($\times 2 \mu\text{m}$) SEM görüntüleri

SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mikroyapı analizi

SMA ile modifiye edilen ve içerisinde ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında HNT bulunan EPS köpüklerin SEM görüntüsü Şekil 4.6'da verilmiştir. Burada (Şekil 4.6'da (a, b ve c)),

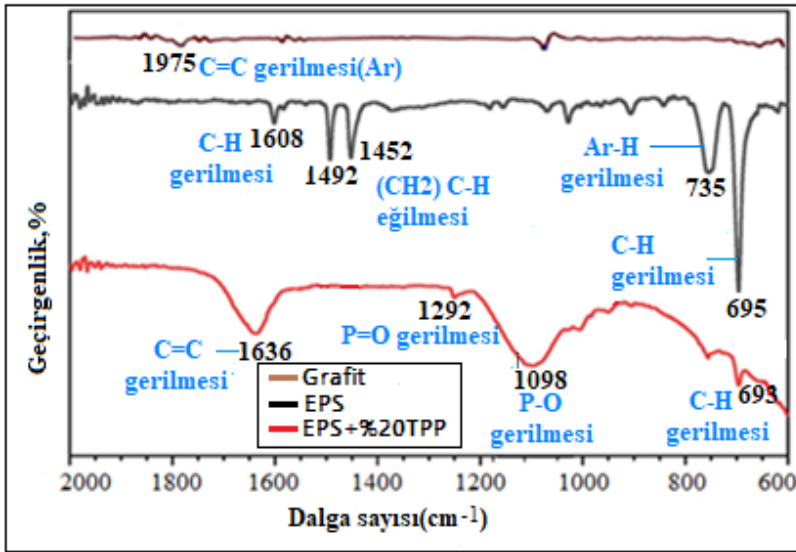
HNT yüzeyine bağlanan stirenin etkisiyle agregasyonun olduğu ve bireysel durumdaki silindirik nanotüp yapının kaybolarak levha haline dönüştüğü görülmektedir. Apolar EPS matrisle polar HNT partikülleri arasındaki itme kuvveti nedeniyle birbirine yakın olan HNT partikülleri etkileşerek agrega olmaktadır [28]. HNT miktarı arttıkça partiküller arasındaki mesafe azaldığı için daha büyük boyutta topaklar meydana geldiği Şekil 4.6.c’de görülmektedir. Her ne kadar HNT, yüzey modifikasyonu ile EPS ile uyumlu hale getirilmeye çalışıldıysa da agregasyon engellenememiş, fakat daha az ve daha küçük agregalar oluşmuştur.



Şekil 4.6. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin SEM görüntüleri; (a) SMA-HNT takviyeli köpüğün hücre yapısının ($\times 200 \mu\text{m}$), (b ve c) Sırasıyla %3 ve %5 SMA-HNT takviyeli TPP/EPS nanokompozit köpüklerin iç yüzeyinin ($\times 10 \mu\text{m}$), (d, e ve f) Sırasıyla %1, %3 ve %5 SMA-HNT takviyeli TPP/EPS nanokompozit köpüklerin dış yüzeyinin yapısının ($\times 5 \mu\text{m}$) SEM görüntüsü

4.2.2. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR analiz sonuçları

G, EPS ve EPS/TPP’ye ait FTIR spekturumları Şekil 4.7’de verilmiş olup spektrum, $600\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.

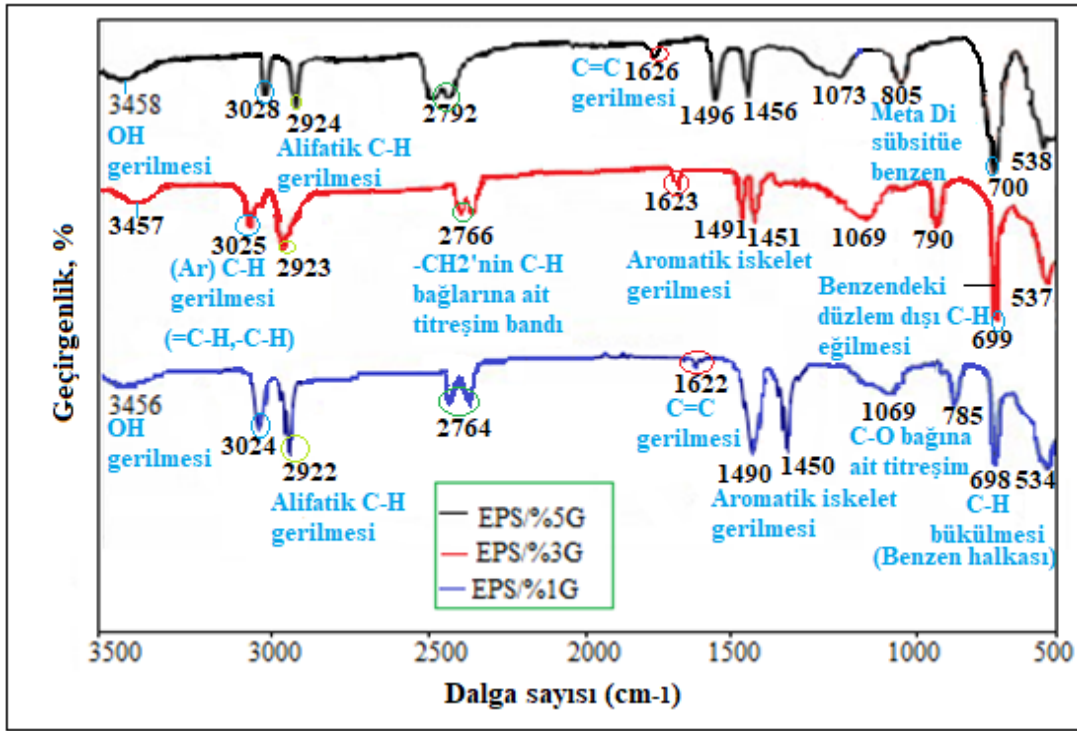


Şekil 4.7. Grafit, saf EPS,EPS/TPP köpüklerin FTIR spekturumları

Grafite ait spekturumda 1975 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesine, EPS'ye ait spekturumda 1601 cm^{-1} 'de C-H gerilmesine, $1492, 1452\text{ cm}^{-1}$ 'de (-CH₂) grubundaki C-H eğilmesine, 753 cm^{-1} 'de Ar-H piki, $693, 695\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H gerilmesine ait karakteristik pikler bulunmaktadır [125].

EPS/%20TPP spekturumunda ise 1636 cm^{-1} 'de C=C gerilme titreşimine, 1292 cm^{-1} 'de P=O gerilmesine, 1098 cm^{-1} 'de P-O gerilmesine, 695 cm^{-1} 'de C-H gerilmesine ait karakteristik pikler bulunmaktadır [126,127]. Spekturumda verilen bu pikler TPP'nin EPS ile kimyasal bağ kurduğunu göstermektedir.

Ağırlıkça %1, %3 ve %5 G içeren EPS nanokompozit köpüklere ait FTIR spekturumları Şekil 4.8'de verilmiş olup spektrum, $500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.

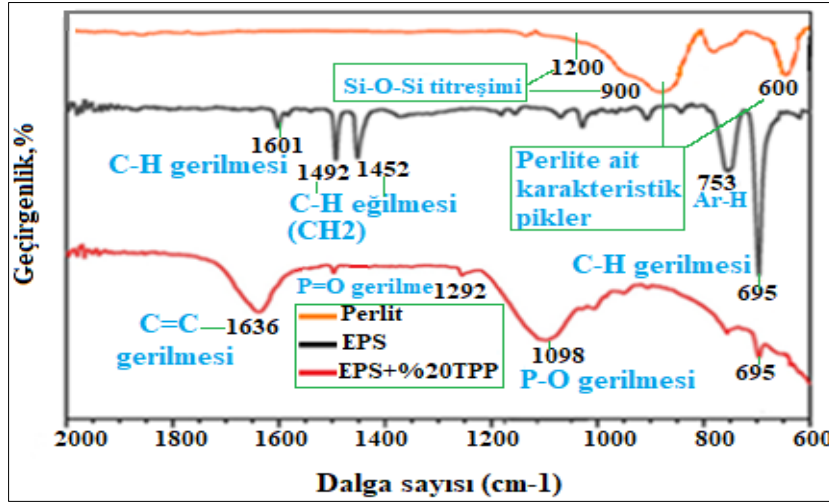


Şekil 4.8. Grafit takviyeli G/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin FTIR spektrumları

Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklere ait FTIR spektrumunda 3456, 3457, 3458 cm⁻¹'de verilen pikler O-H gerilmesine, 3028, 3025, 3024 cm⁻¹'de aromatik =C-H,-C-H bağlarındaki C-H gerilmesine, 2924, 2923, 2922 cm⁻¹'de verilen pikler CH₃'e ve CH₂ gruplarındaki alifatik C-H gerilmesine, 2792, 2766, 2764 cm⁻¹'de verilen pikler -CH₂'nin C-H bağlarına ait titreşim bandına, 1626, 1623, 1622 cm⁻¹'de verilen pikler C=C gerilmesine, 1450 ile 1496 cm⁻¹ aralığında verilen pikler aromatik iskelet gerilmesine, 1073 ile 1069 cm⁻¹'de verilen aralığında verilen C-O titreşimine, 805, 790, 785 cm⁻¹'de verilen pikler metadisübsitüe benzene, 698, 699, 701 cm⁻¹'de verilen pikler ise benzen halkasındaki C-H bükülmesine ait piklerdir [128]. Elde edilen bu değerler literatürle karşılaştırılmış ve paralellik arz ettiği görülmüştür.

4.2.3. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR analiz sonuçları

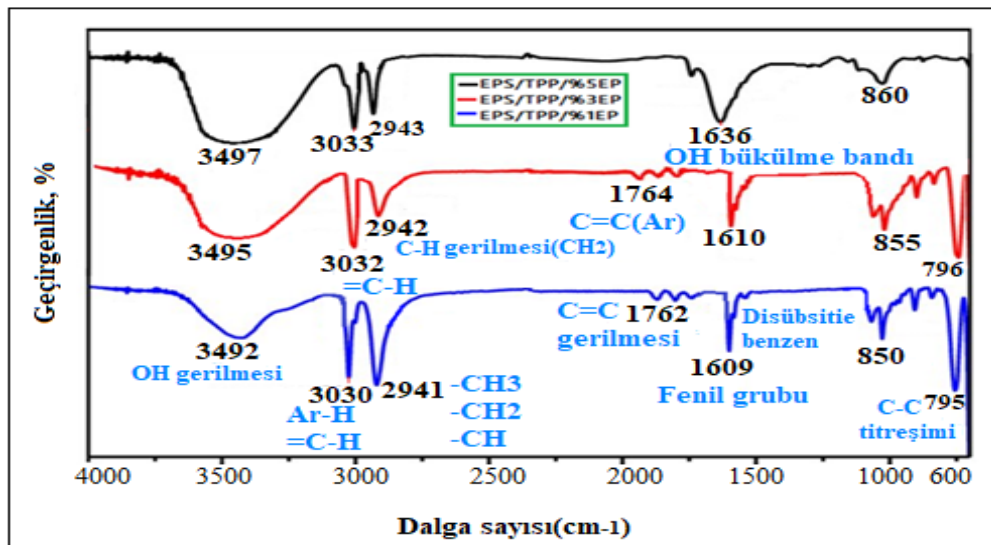
EP, EPS ve EPS/TPP'ye ait FTIR spektrumları Şekil 4.9'da verilmiştir. Spektrumlar, 600-2000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.



Şekil 4.9. EP, EPS ve EPS/TPP'ye ait FTIR spekturumları

EPS/%20TPP spekturumunda ise 1636 cm^{-1} 'de C=C gerilme titreşimine, 1292 cm^{-1} 'de P=O gerilmesine, 1098 cm^{-1} 'de P-O gerilmesine, 695 cm^{-1} 'de C-H gerilmesine ait karakteristik pikler bulunmaktadır. Spekturumdaki bu pikler TPP'nin EPS ile kimyasal bağ kurduğunu göstermektedir. $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki keskin ve önemli adsorpsiyon bandı Si-O-Si'nin titreşimi ile iyi bir uyum, 743 cm^{-1} 'de Si-O-Al'ye ait O-Al gerilmesine, ait karakteristik piklerdir [129,130].

EP takviyeli EPS köpüklerin FTIR spekturumları Şekil 4.10'da verilmiştir. Spekturmlar, $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.

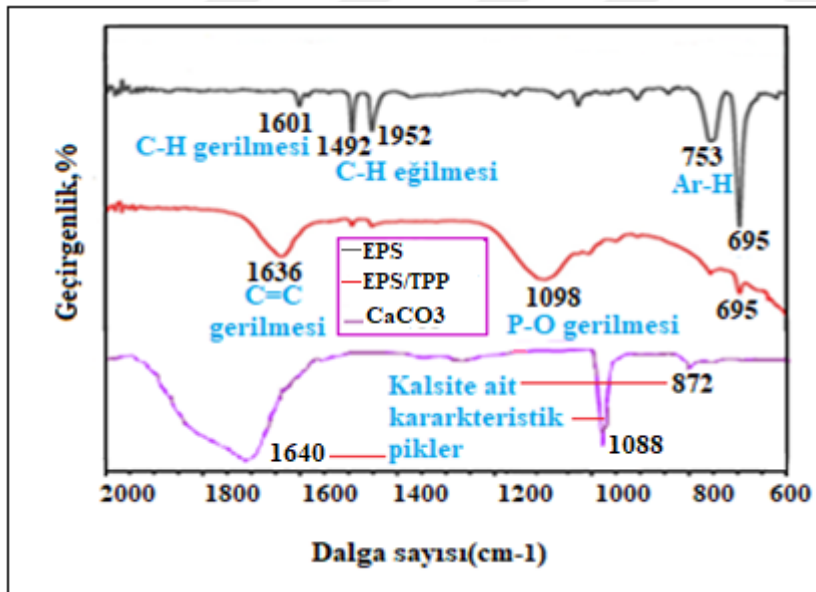


Şekil 4.10. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR spekturumları

FTIR spektrumunda, nanopartikül miktarı arttıkça piklerin yoğunluğu da artmaktadır. Verilen spekturumda, 1634 cm^{-1} 'de çıkan pik O-H bükülmesine, EP/TPP takviyeli EPS nanokompozitlere ait spekturumda ise $3492, 3496, 3497\text{ cm}^{-1}$ 'de görünen geniş pik OH gerilmesine, $3030, 3032, 3033\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan keskin pik Ar-H ve $=\text{C-H}$ 'ye gerilmesine, $2941, 2942, 2943\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan pik $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2$ 'ye, $1764, 1762\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{C}=\text{C}$ aromatik çift bağ gerilmesine, $1609, 1610\text{ cm}^{-1}$ 'de fenil halkasına, $850, 855, 860\text{ cm}^{-1}$ 'de EPS'nin yapısında bulunan aromatik halkasındaki disübsitie benzene, $795, 796\text{ cm}^{-1}$ 'de C-C gerilmesine, $600, 900\text{ cm}^{-1}$ 'de ise perlite ait karakteristik pikler bulunmaktadır. Bu pikler literatürde [131-133] yapılan benzer çalışmalarla benzerlik göstermektedir.

4.2.4. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR analiz sonuçları

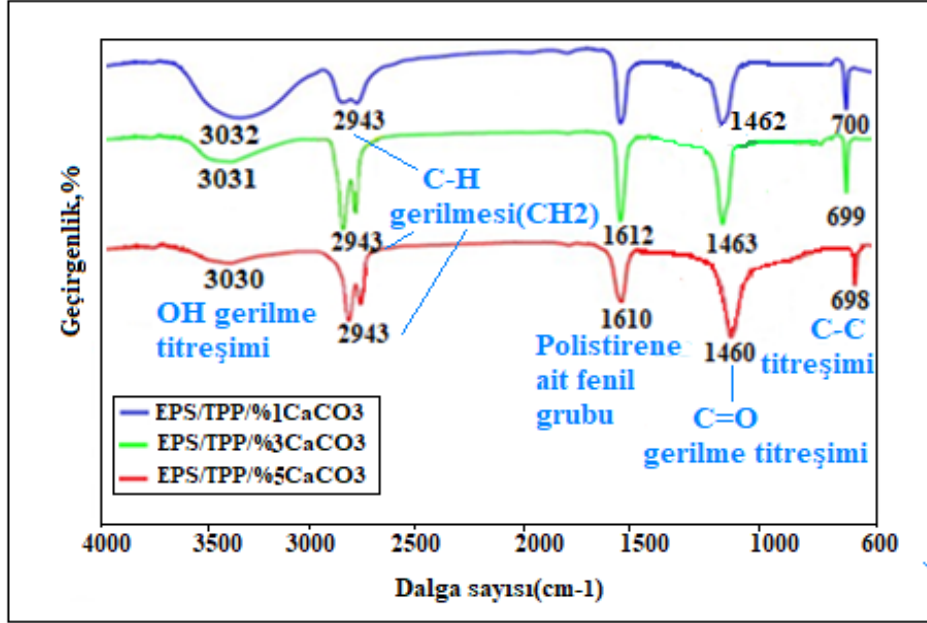
EPS ve SA-CaCO₃ takviyeli SA-CaCO₃/TPP/EPS nanokompozit köpüklere ait FTIR spekturumları Şekil 4.11'de verilmiştir. Spekturmlar, $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.



Şekil 4.11. CaCO₃, EPS ve EPS/TPP'ye ait FTIR spekturumları

FTIR spekturmlarında $1680, 1395$ ve 872 cm^{-1} 'de bulunan güçlü absorbans pikleri CaCO₃'nin yapısında bulunan $\text{C}=\text{O}$ çift bağının titreşiminden kaynaklanan karakteristik piklerdir [134]. EPS/%20TPP spekturumunda ise 1636 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine, 1292 cm^{-1} 'de $\text{P}=\text{O}$ gerilmesine, 1098 cm^{-1} 'de $\text{P}-\text{O}$ gerilmesine, 695 cm^{-1} 'de C-H

gerilmesine ait karakteristik pikler bulunmaktadır. Spekturumdaki bu pikler TPP'nin EPS ile kimyasal bağ kurduğunu göstermektedir. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklere ait FTIR spekturumları Şekil 4.12'de verilmiştir. Spekturmlar, 600-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.

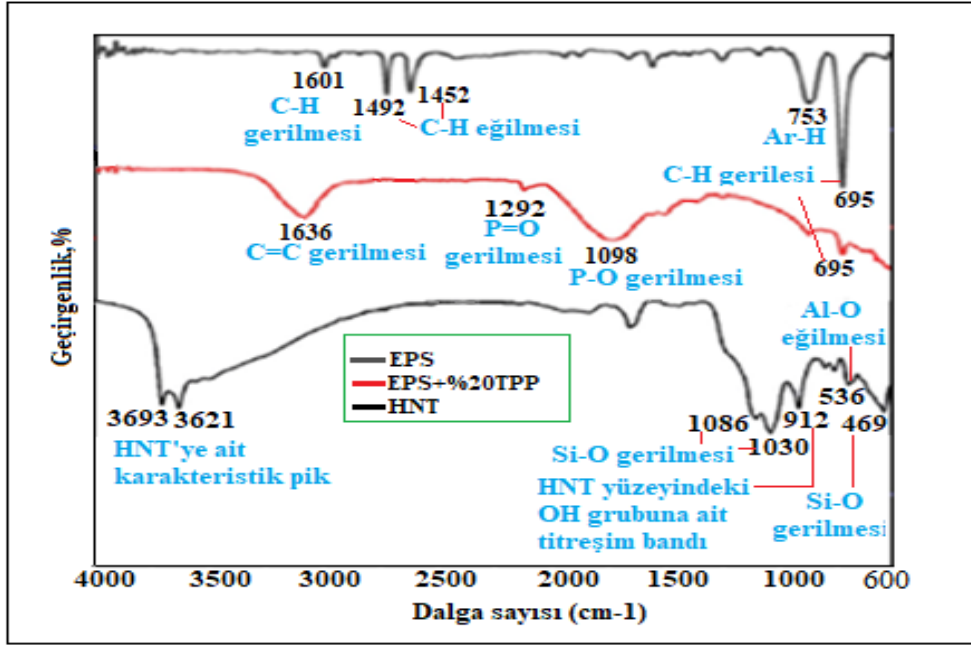


Şekil 4.12. SA-CaCO₃ takviyeli EPS köpüklerin FTIR spekturumları

Spekturumda 3030, 3031, 3032 cm⁻¹'de verilen pikler OH gerilme titreşimine, 2942, 2943 cm⁻¹'de EPS'ye ait karakteristik -CH₂- grubunun yapısında bulunan C-H gerilme titreşimine ait piklerdir. 1612, 1610 cm⁻¹'de PS'in yapısındaki fenil halkasına, 1460, 1463 ve 1462 cm⁻¹'de çıkan pikler C=O gerilmesine, 699, 698 ve 700 cm⁻¹'de çıkan pikler ise C-C titreşimine ait piklerdir [135,136]. Bu veriler literatürle uyumlu olup SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.

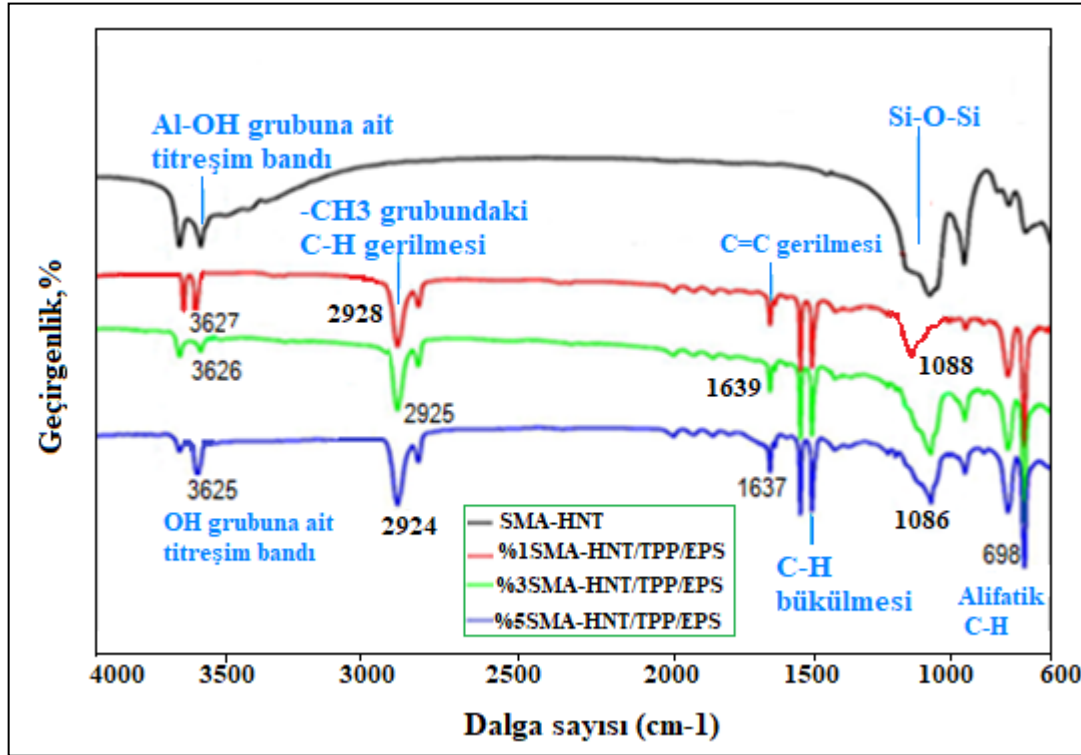
4.2.5. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin FTIR analiz sonuçları

HNT, EPS ve EPS/TPP nanokompozit köpüklere ait FTIR spekturumları Şekil 4.13'te verilmiştir. Spekturmlar, 600-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ölçülmüştür.



Şekil 4.13. SMA-HNT/TPP/EPS nanokompozit köpüklere ait FTIR spektrumları

Modifiye HNT örneklerinin spektrumları 3026 , 2925 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli C-H gerilmeleri, 1496 cm^{-1} ve 1457 cm^{-1} 'de görülen C=C gerilmeleri, HNT yüzeyine bağlı benzen halkalarından ileri gelmektedir. 1856 , 1778 , 1707 cm^{-1} 'de görülen şiddetli ve geniş pikler modifikasyon sonunda HNT yüzeyine bağlanan anhidrit grubunun C=O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Saf HNT'nin FTIR spektrumunda yapıda bulunan sudan kaynaklanan OH grubuna ait pikler 3626 ve 3396 cm^{-1} 'de görülmektedir [137,138]. SMA-HNT takviyesi yapılan SMA-HNT/TPP/EPS nanokompozit köpüklere ait FTIR spektrumları Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14. SMA-HNT takviyeli EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin FTIR spekturumları

Yukarıda verilen FTIR spekturumunda 1470 cm^{-1} 'de çıkan pikler $(-\text{CH}_2)_3$ grubundaki C-H bükülmesine, 1637 cm^{-1} 'te çıkan absorban piki C=C titreşimine ait piklerdir. 2924 cm^{-1} 'de çıkan pik $-\text{CH}_3$ gerilmesine, 698 cm^{-1} 'de çıkan pik alifatik C-H gerilmesine, 3625 cm^{-1} 'deki absorban piki yapıdaki OH gruplarına ait piklerdir. 3693 ve 3621 cm^{-1} 'de HNT'ye ait karakteristik pikler, 1086 ile 1030 cm^{-1} 'de çıkan pikler Si-O gerilme titreşimine, 536 cm^{-1} 'de çıkan pik Al-O eğilmesine, 469 cm^{-1} 'de çıkan pik ise Si-O gerilmesine ait karakteristik piklerdir [28,139,140].

4.3. Mekanik Testler

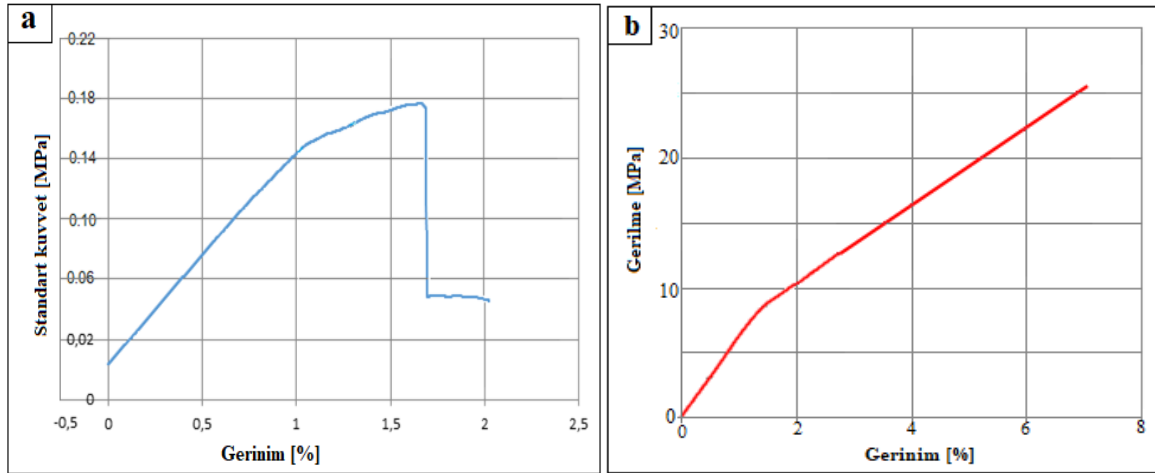
4.3.1. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları

Çekme deneylerinde köpük malzemelerin çekme mukavemeti, kopma uzması ve akma dayanımı, üç nokta eğme testinde ise eğilme mukavemeti ve eğilme modülü ölçülmüştür. Saf EPS köpüğün, nanografit takviyeli EPS/G nanokompozit köpüklerin ve TPP ile nanografitin birlikte eklendiği EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin çekme ve eğme testi sonuçları Çizelge 4.1'de listelenmiştir.

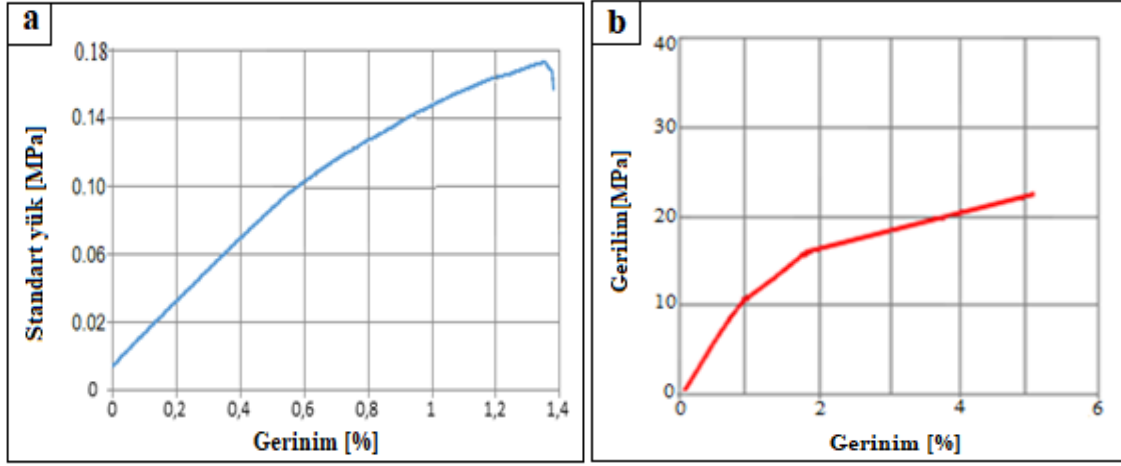
Çizelge 4.1. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları

Numune	Çekme mukavemeti (MPa)	Akma dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Eğme mukavemeti (MPa)	Eğme modülü (MPa)
Saf EPS	0,174±0,02	0,144	3,56±0,17	25,6	4,8
EPS/TPP	0,164±0,02	0,132	3,40±0,2	20,1	2,85
EPS/%1G	0,173±0,08	0,143	3,56±0,1	25,0	4,6
EPS/%3G	0,168±0,06	0,138	3,45±0,2	23,2	4,1
EPS/%5G	0,161±0,01	0,124	3,32±0,4	20,3	3,6
EPS/%1G/TPP	0,156±0,1	0,121	3,20±0,6	17,1	3,1
EPS/%3G/TPP	0,148±0,2	0,118	3,16±0,2	14,4	2,6
EPS/%5G/TPP	0,140±0,6	0,112	3,04±0,1	10,8	2,0

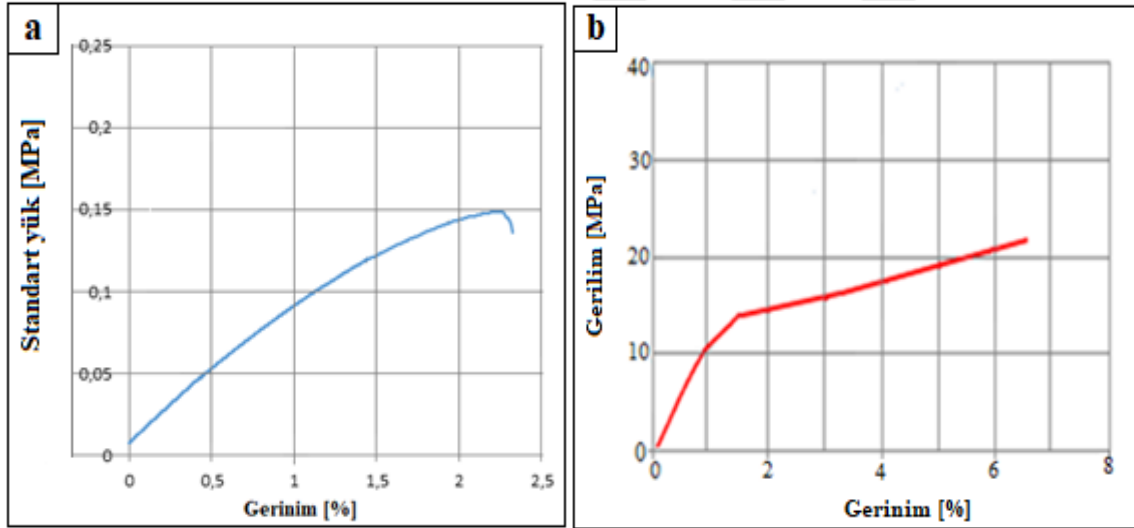
Saf EPS köpüğe ait çekme ve eğme grafiği Şekil 4.15'te, ağırlıkça %1 nanogرافit takviyeli EPS/TPP/%1G nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafiği Şekil 4.16'da, ağırlıkça %3 nanogرافit takviyeli EPS/TPP/%3G nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafiği Şekil 4.17'de ve ağırlıkça %5 nanogرافit takviyeli EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir.



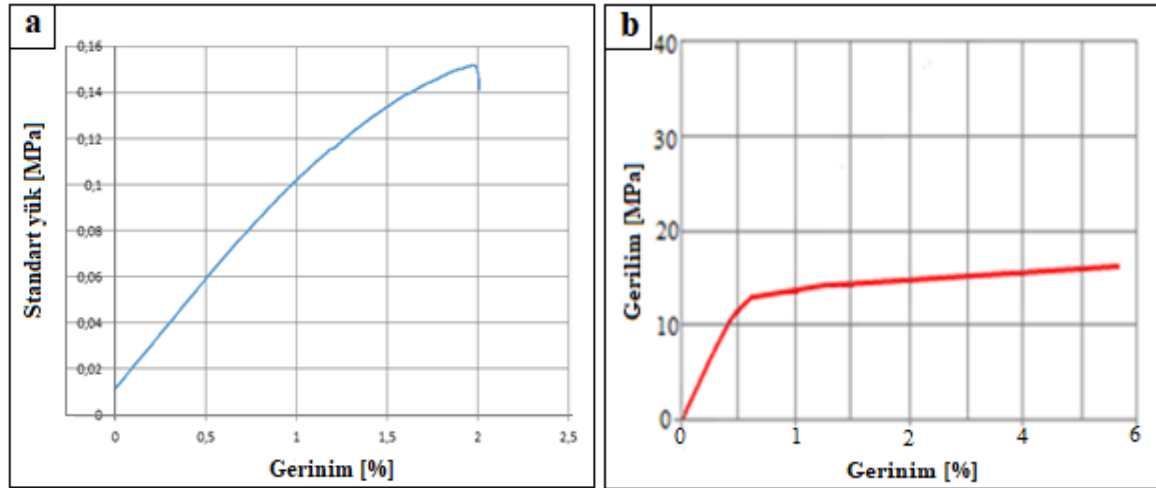
Şekil 4.15. Saf EPS köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği



Şekil 4.16. EPS/TPP/%1G nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği



Şekil 4.17. EPS/TPP/%3G nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafiği: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği



Şekil 4.18. EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafiği: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği

Ağırlıkça %1, %3 ve %5 nanogرافit katkılı nanokompozit köpüklerin çekme mukavemetleri sırasıyla 0,171, 0,168 ve 0,161 MPa dır. Bu değerler saf EPS (0,174 MPa) ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmektedir. EPS/TPP nanokompozitinin çekme mukavemetinde %10,3'lük bir azalma, ağırlıkça %1G eklenmiş nanokompozit köpüğün çekme özelliklerinde önemli farklılıklara yol açmamış ve %1,15 oranında azalma görülmüştür. Ağırlıkça %3 ve %5 oranlarında eklenen nanogرافit malzemelerin çekme özelliklerinde sırasıyla %3,45 ve %7,47 oranında azalma görülmüştür. Bu malzemelerin uzama değerleri ise sırasıyla %3,56, %3,45 ve %3,32 olarak elde edilmiştir. Numunelerin uzama değerlerinde azalma eğilimi olsa da saf EPS'ye (%3,56) göre gözle görülür bir azalma elde edilememiştir. Ağırlıkça %1G eklendiğinde, mekanik özelliklerde önemli bir değişiklik olmamıştır. Fakat ağırlıkça %3 ve %5 oranlarında eklenen nanogرافit tabakalar malzemenin mekanik özelliklerinde belirli bir azalmaya neden olmuştur. Bu durum, granül oluşum aşamasında nanogرافit tabakalarının EPS'de dağılma şekline bağlıdır. Nanogرافit tabakaların polimer matris içinde homojen dağılmaması, matris yüzeyi ile zayıf etkileşimden, tabakalar arası oluşan boşluktan ve nanopartiküllerin aglomera olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum köpüğün çekme ve eğme gibi mekanik etkilere maruz kaldığında daha kolay hasar görmelerine neden olur. Yapılan literatür araştırmalarında mukavemet parametrelerini zayıflatan önemli faktörlerden birinin grafit tabakalarında meydana gelen gözeneklilik ve nanopartiküller arası zayıf etkileşim olabileceği üzerinde durulmuştur [141,142].

Nanografite takviyeli kompozit köpük numunelerin çekme deneylerinde elde edilen uzama değerleri ilave edilen nanografite miktarı arttıkça azalma eğilimindedir. Saf EPS, EPS/TPP, EPS/TPP/%1G, EPS/TPP/%3G ve EPS/TPP/%5G nanokompozit numunelerin uzama değerleri sırasıyla %3,56, %3,44, %3,20, %3,16 ve %3,04 olarak belirlenmiştir. Alev geciktirici ilave edilmiş EPS’de bariz bir azalma gözlenmezken, nanografite takviye edilmiş EPS köpük numunelerde az da olsa uzama değerlerinde azalmalar gözlemlenmektedir. Bu azalmaların nedeni nanografite tabakalar arasında meydana gelen gözenekler nanopartiküllerle EPS tabakaları ile nanopartikül tabakaları arası zayıf etkileşimden kaynaklanabilir. Elde edilen mikroyapı (SEM) görüntüleri (Şekil 4.4) ile verilen EPS-nanopartikül ve nanopartikül-nanopartikül arası etkileşim bu azalmayı destekler niteliktedir.

Eğme deneylerinde referans alınan saf EPS, EPS/TPP, ağırlıkça %1, %3 ve %5G takviye edilmiş nanokompozit köpüklerin eğme mukavemetleri sırasıyla 25,6, 20,1, 25,0, 23,2 ve 20,3 MPa olarak ölçülmüştür. EPS’nin eğme mukavemeti alev geciktirici ilavesi ile bariz bir şekilde düşerken, nanografite takviye edilmiş kompozit köpüklerde böyle bir düşüş gözlemlenmemiştir. Alev geciktirici ilave edilmiş EPS’deki bu düşüşün sebebinin alev geciktiricinin aynı zamanda plastikleştirici özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nanografite ilave edilmiş numunelerin eğme deneylerindeki düşüş nanopartikül-nanopartikül ve EPS-nanopartikül arası zayıf etkileşimden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.4.f’te verilen mikroyapı (SEM) görüntüleri bu değişimi destekler niteliktedir.

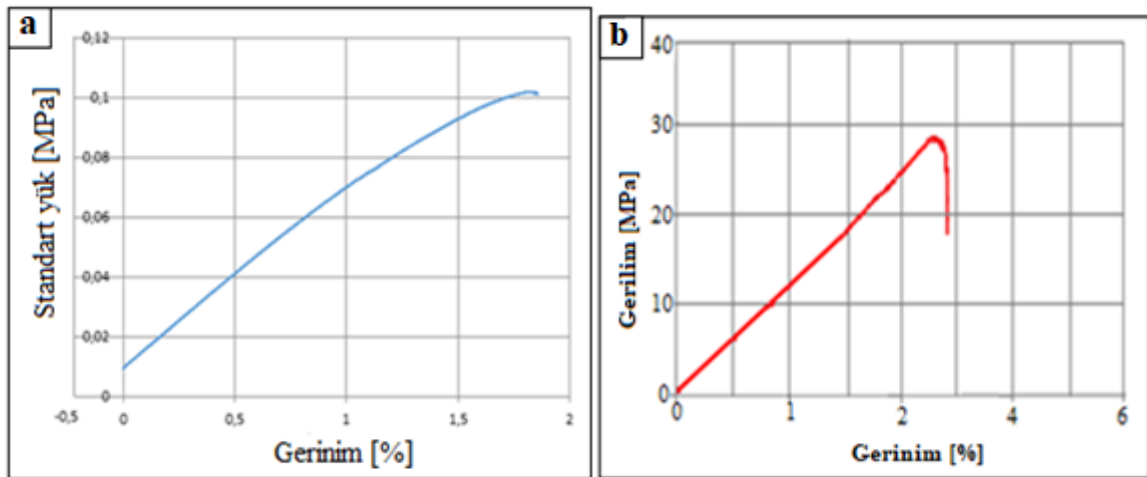
4.3.2. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları

Saf EPS, EPS/TPP, EPS/TPP, EPS/EP ve EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklerin çekme ve eğme testi sonuçları Çizelge 4.2’de listelenmiştir.

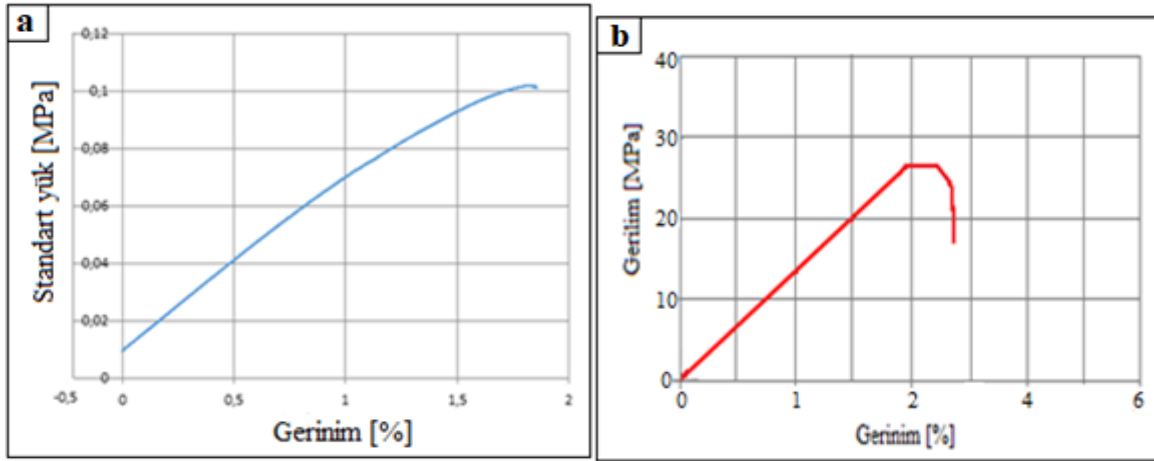
Çizelge 4.2. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları

Numune	Çekme mukavemeti (MPa)	Akma dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Eğme mukavemeti (MPa)	Eğme modülü (MPa)
Saf EPS	0,174±0,02	0,144	3,56±0,17	25,6	4,8
EPS/TPP	0,164±0,02	0,148	3,76±0,16	20,1	5,6
EPS/%1EP	0,173±0,01	0,152	3,57±0,1	24,0	4,6
EPS/%3EP	0,171±0,04	0,156	3,52±0,2	23,2	4,4
EPS/%5EP	0,169±0,08	0,158	3,50±0,4	21,3	4,1
EPS/TPP%1EP	0,176±0,82	0,149	3,60±0,6	29,3	5,0
EPS/TPP/%3EP	0,178±0,25	0,151	3,62±0,2	27,6	5,2
EPS/TPP/%5EP	0,182±0,66	0,153	3,64±0,1	26,8	5,4

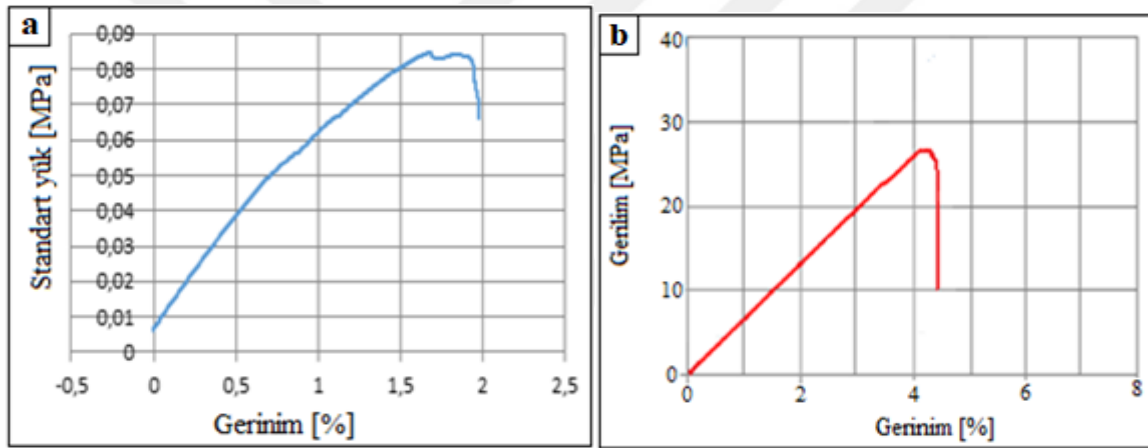
Ağırlıkça %1 EP takviyeli EPS/TPP/%1EP nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri, Şekil 4.19'da, ağırlıkça %3 EP takviyeli EPS/TPP/%3EP nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri, Şekil 4.20'de, ağırlıkça %5 EP takviyeli EPS/TPP/%5EP nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



Şekil 4.19. EPS/TPP/%1EP nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafiği: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği



Şekil 4.20. EPS/TPP/%3EP nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği



Şekil 4.21. EPS/TPP/%5EP nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği

Ağırlıkça %1, %3 ve %5 EP ilave edilmiş EPS/EP nanokompozit köpük numunelerin çekme test sonuçları sırasıyla 0,173, 0,171 ve 0,169 MPa, aynı oranlarda EP'in TPP ile birlikte eklendiği EPS/TPP/TPP köpük numunelerin elde edilen eğme test sonuçları sırasıyla 0,176, 0,178 ve 0,182 MPa'dır. Bu değerlerde görüldüğü üzere sadece EP ilave edilmiş numunelerin çekme test sonuçlarında düşük bir azalma gözlemlenirken, EP ile birlikte TPP ilave edilmiş köpük numunelerin çekme sonuçlarında artan EP oranı ile artış gözlemlenmiştir. TPP ilavesi ile numunelerin çekme değerlerinde meydana gelen bu artış birbirine çok yakındır.

Genleştirilmiş perlit ilave edilmiş kompozit köpüklerin çekme değerlerinde gözlemlenen düşük azalma EP'nin nano boyuttaki şeklinin daha yuvarlak olmasından ve partikül-EPS

etkileşiminde herhangi bir gözenek veya boşluk gözlemlenmemesinden kaynaklanmakta ve bu durum mikroyapı incelemelerinden elde edilen SEM görüntülerinde (Şekil 4.5) açıkça görülmektedir. Ancak EP'nin yuvarlak şeklinden dolayı yüksek oranlarda ilave edildiğinde mekanik özelliklerde bariz bir düşüş yaşanmaktadır [122]. TPP ilave edilmiş bu gruptaki numunelerin mekanik özelliklerinde gözlemlenen düşük miktardaki artış ilave edilen kimyasalın plastikleştirici özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Alev geciktirici ve aynı zamanda plastikleştirici olan TPP, EP'in mikroyapı içerisinde daha homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak EPS kompozit köpüklerin mekanik özelliklerinin fazla değişmemesine neden olmuştur.

Genleştirilmiş perlit ilave edilmiş kompozit köpük numunelerin çekme deneylerinde elde edilen uzama değerleri artan EP miktarına bağlı olarak azalma eğilimindedir. Ancak bu azalma düşük değerlerde %(3,57, 3,52 ve 3,50) gözlemlenmiş olup bu durumun EP'nin şekline bağlı olarak gerçekleştiği ve yapıda homojen bir şekilde dağılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TPP ilave edilmiş köpük numunelerde gözlemlenen uzama değerleri %(3,57, 3,52 ve 3,50) az da olsa azalmıştır. Bu azalma göz ardı edilebilecek bir niteliktedir. Gözlemlenen bu düşük azalma EP'nin mikroyapı içerisinde homojen bir şekilde dağılma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca EP, EPS gibi gözenekli bir yapıya sahip olduğundan kalıplama esnasında uygulanan sıcak işlemlerde bütünsel yapı oluşturmaları uzama değerlerinde fazla düşüşe neden olabilir [143].

Eğme deneylerinde incelenen saf EPS, EPS/TPP, ağırlıkça %1, %3 ve %5 EP ilave edilmiş EPS/EP nanokompozit köpüklerin eğme mukavemetleri sırasıyla 25,6, 20,1, 24,0, 23,2 ve 21,3 MPa olarak tespit edilmiştir. Ayrıca EPS/TPP/EP numune grubunun yüzde uzama değerleri de sırasıyla 3,60, 3,62 ve 3,64 olarak ölçülmüştür. Saf EPS köpüğün eğme mukavemeti alev geciktirici ilavesi ile bariz bir şekilde düşerken, EP takviye edilmiş numunelerde de benzer davranışlar gözlemlenmiştir. EP/TPP/EPS köpük numunelerinin eğme değerleri TPP'nin plastikleştirici etkisi nedeni ile daha yüksek değerlerde ölçülmüştür. Bu artan oranlara göre düşüşün artan EP'nin öğütme sırasında yapı içerisine giren kırık parçacık oranının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. EP ilave edilmiş numunelerin eğme deneylerindeki düşük ölçüm değerleri nanopartikül-nanopartikül ve EPS-nanopartikül arası etkileşimden kaynaklanmaktadır. Mikroyapı (SEM) görüntüleri (Şekil 4.5) bu değişimi destekler niteliktedir.

Çekme ve eğme mekanik test sonuçlarına göre saf EPS'ye EP ilavesi EPS'nin çekme mukavemetinde azalmaya neden olmuştur. EPS/TPP/EP nanokompozitlerin çekme mukavemeti ise TPP'nin plastikleştirici özelliği ve EP'in gözenekli yapısı nedeniyle daha yüksek değerler elde edilmiş ancak, artan EP miktarı ile bu değerlerde azalma gözlemlenmiştir. İlave edilen EP miktarı arttıkça nanokompozit köpüklerin eğilme özelliği azalmış fakat TPP ilavesi ile kısmen artmıştır. Herhangi bir takviye yapılmamış EPS'nin kopma değerindeki uzama, EP'in eklenmesiyle artmış ve en yüksek uzama oranı ağırlıkça %1 EP/TPP içeren köpük numunede gözlemlenmiştir.

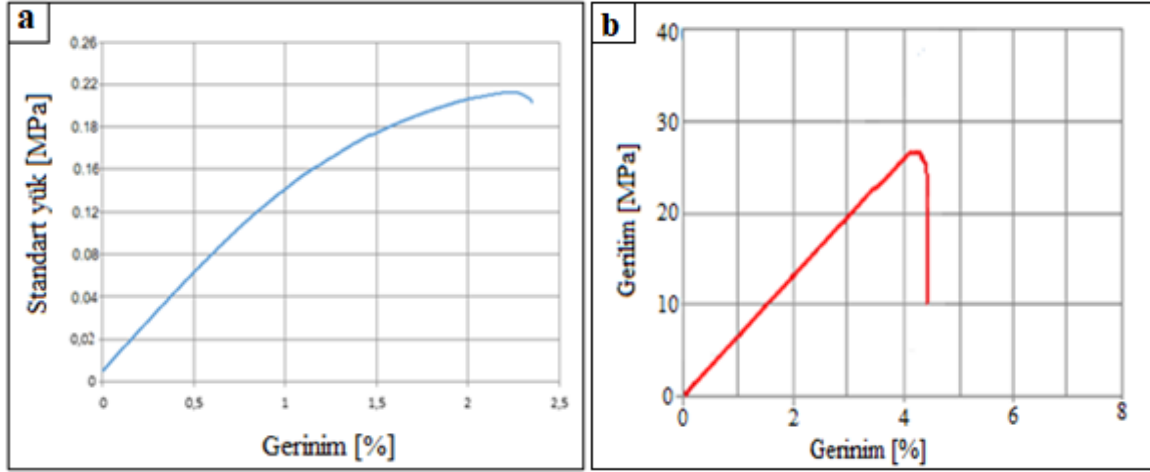
4.3.3. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları

Saf EPS, EPS/TPP, EPS/SA-CaCO₃ ve EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin çekme ve eğme test sonuçları Çizelge 4.3'te listelenmiştir.

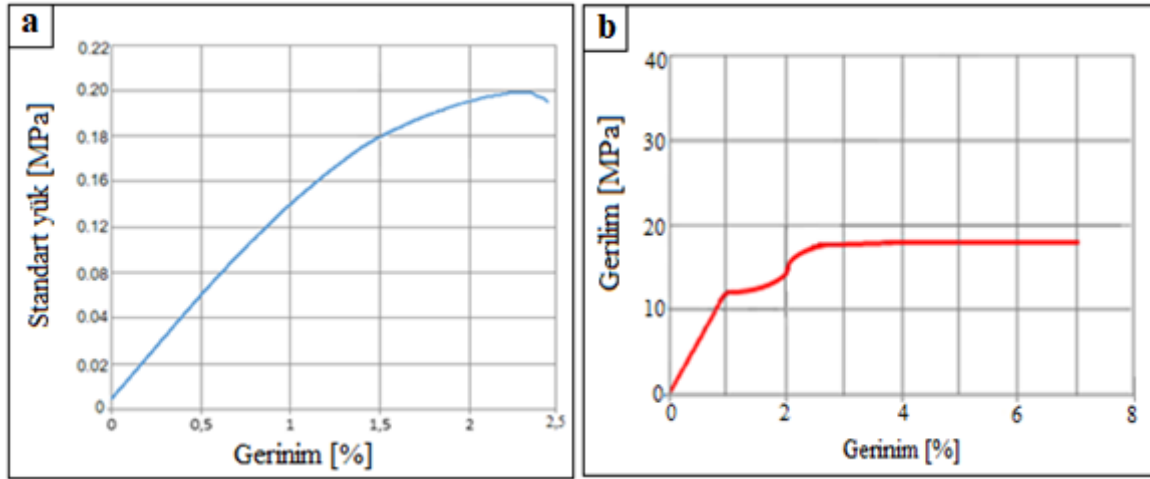
Çizelge 4.3. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları

Numune	Çekme mukavemeti (MPa)	Akma dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Eğme mukavemeti (MPa)	Eğilme modülü (MPa)
Saf EPS	0,174±0,02	0,144	3,56±0,17	25,6	4,8
EPS/TPP	0,164±0,02	0,132	3,44±0,16	20,1	2,85
EPS/%1SA-CaCO ₃	0,180±0,01	0,145	3,52±0,1	25,0	4,4
EPS/%3SA-CaCO ₃	0,186±0,04	0,146	3,45±0,2	20,2	4,0
EPS/%5SA-CaCO ₃	0,146±0,08	0,147	3,40±0,4	20,3	3,5
EPS/TPP/%1SA-CaCO ₃	0,178±0,8	0,144	3,47±0,6	18,6	3,0
EPS/TPP/%3SA-CaCO ₃	0,184±0,2	0,145	3,41±0,2	16,2	2,2
EPS/TPP/%5SA-CaCO ₃	0,190±0,6	0,146	3,32±0,1	12,8	1,6

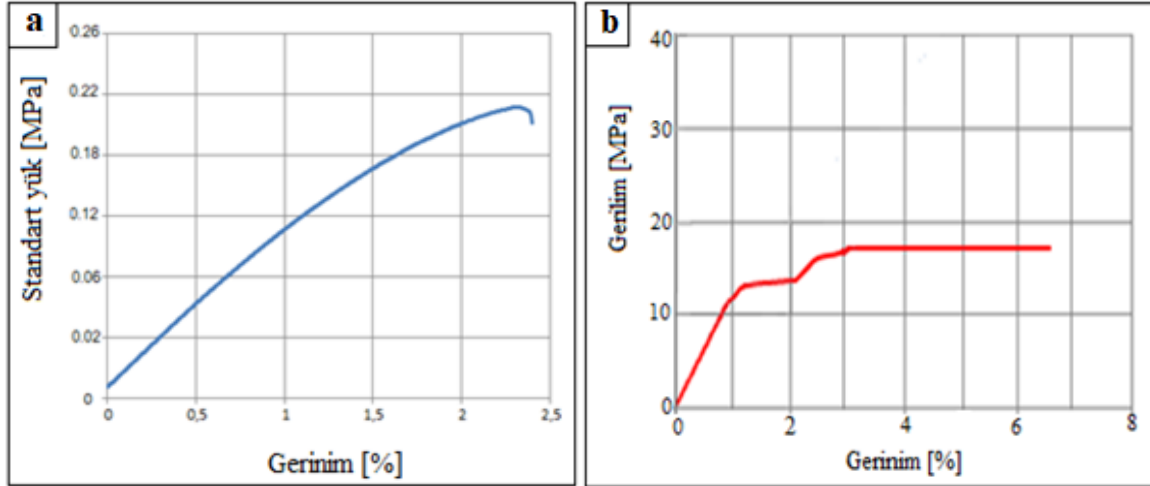
Ağırlıkça %1 SA-CaCO₃ takviyeli EPS/TPP/%1SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri Şekil 4.22'de, ağırlıkça %3 SA-CaCO₃ takviyeli EPS/TPP/%3 SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri Şekil 4.23'te, ağırlıkça %5 SA-CaCO₃ takviyeli EPS/TPP/%5SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri Şekil 4.24'te gösterilmiştir.



Şekil 4.22. EPS/TPP/%1SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği



Şekil 4.23. EPS/TPP/%3SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği



Şekil 4.24. EPS/TPP/%5SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği

EPS kompozit köpük numunelere ağırlıkça %1, %3 ve %5 SA-CaCO₃ ayrıca benzer oranlarda SA-CaCO₃/TPP ilave edilmiş köpük numunelerden elde edilen çekme test sonuçları sırasıyla 0,180, 0,186 ve 0,146 MPa dır. Ayrıca bu oranlardaki SA-CaCO₃ ile TPP'nin birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin çekme test sonuçları sırasıyla 0,178, 0,184 ve 0,190 MPa dır. Bu değerlerde görüldüğü üzere sadece SA-CaCO₃ ilave edilmiş numunelerin çekme test sonuçlarında %3 SA-CaCO₃ oranına sahip numunelerde en yüksek dayanım elde edilmişken %5 SA-CaCO₃ oranındaki numunelerde en düşük değer elde edilmiştir. Ayrıca, ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlardaki SA-CaCO₃ içerisine ilave edilmiş TPP'li numunelerin çekme test sonuçlarının artan SA-CaCO₃ oranı ile artma eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir. TPP ilavesi ile numunelerin çekme değerlerinde meydana gelen bu artışların birbirine yakın olduğu söylenebilir.

CaCO₃ takviyeli kompozit köpüklerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için nanopartiküllere uygulanan SA ile yüzey modifikasyonu işlemi %5'e kadar olumlu sonuç verirken, %5 oranında mekanik özelliklerde azalma meydana gelmiştir. Bu azalma mikroyapı incelemelerinde görüldüğü üzere SA-CaCO₃ nanopartiküllerin yapı içerisinde agrega olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.7.f'de verilen SEM görüntüleri bu durumu destekler niteliktedir. Bu mikroyapı görüntülerinde görülen aglomera bölgeleri ve bu bölgelerde görülen partiküller arası boşluk ve gözenekler azalmanın nedenidir. Alev geciktirici ve SA-CaCO₃ ilave edilmiş köpük numunelerin çekme değerleri 0,178-0,190 MPa aralığında artış eğiliminde olduğu ve bu artışın ilave edilen TPP'nin plastikleştirici özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu numunelere ait mikroyapı görüntülerinde

nispeten daha düzenli bir partikül dağılımının görülmesi çekme değerlerindeki artış eğilimini desteklemektedir.

Nanopartikül takviyeli kompozit köpük numunelerden farklı oranlarda (%1 ,%3 ve %5) SA ile modifiye edilmiş CaCO_3 ilavesi ile elde edilen uzama değerleri sırasıyla 3,52, 3,45 ve 3,40 MPa'dır. SA- CaCO_3 takviyesiyle üretilen köpük numunelerden elde edilen bu değerler artan takviye oranına göre uzama değerlerinde azalmayı beraberinde getirmiştir. Bu azalmanın mikroyapı içerisinde gözlemlenen aglomeralardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Polimer matris içindeki inorganik nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu ve polimer matris içinde homojen dağılımı, malzemenin sertlik, mukavemet, tokluk, çekme ve eğilme gibi mekanik özelliklerinin önemli ölçüde iyileşmesini sağlar. Nanopartikül ile polimer matrisin arayüzeyleri arasındaki güçlü etkileşimler mekanik özelliklerin gelişmesini sağlarken, zayıf etkileşimler mekanik özelliklerin zayıflamasına neden olur [64,87,144,145].

Şekil 4.7.(f ve i)'de verilen mikroyapıda agrega olmuş bölgelerde boşluk ve gözeneklerin oluştuğu görülmektedir Yapısal olarak bu bölgeler uzama değerlerini olumsuz yönde etkilemiştir. Kompozit köpük numunelerin üretiminde genel olarak SA- CaCO_3 parçacık eklenerek çekme mukavemetinde kayda değer bir iyileşme sağlanırken, kopma uzamasında azalma olmuştur.

Eğme deneylerinde referans alınan, ağırlıkça %1, %3 ve %5 SA- CaCO_3 takviyeli köpük numunelerin eğme mukavemetleri sırasıyla 18,6, 20,3 ve 20,2, MPa olarak tespit edilmiştir. Eğme sonuçları %1-3 arası artış eğiliminde iken, %3-5 arası değişmemiştir. Ayrıca TPP ilaveli köpük numunelerde artan oranlardaki SA- CaCO_3 takviyesi ile eğme mukavemetinde azalma gözlemlenmiştir. Eğme mukavemetinde gözlemlenen bu azalmanın ilave edilen TPP'nin plastikleştirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

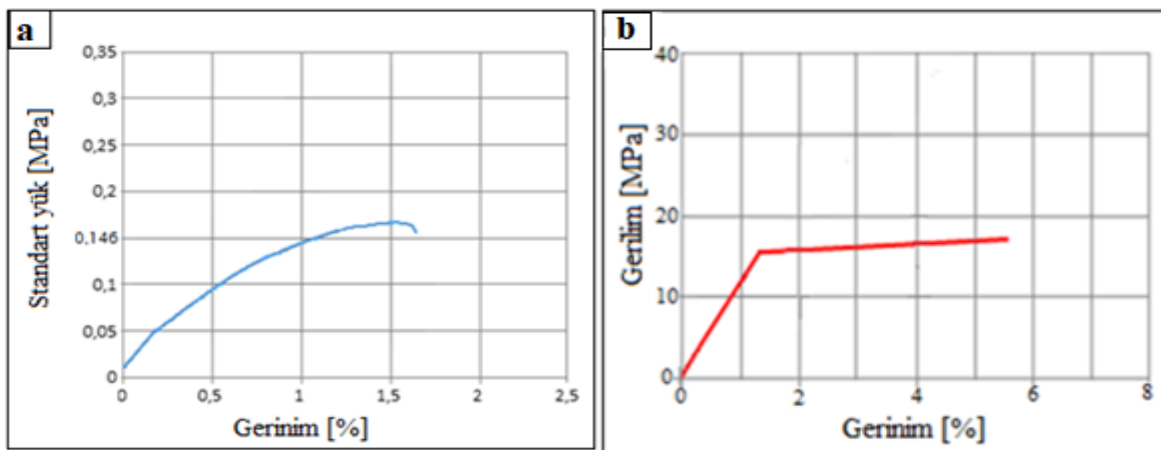
4.3.4. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları

Saf EPS, EPS/TPP, EPS/SMA-HNT, EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklere ait çekme ve eğme test sonuçları Çizelge 4.4'te listelenmiştir.

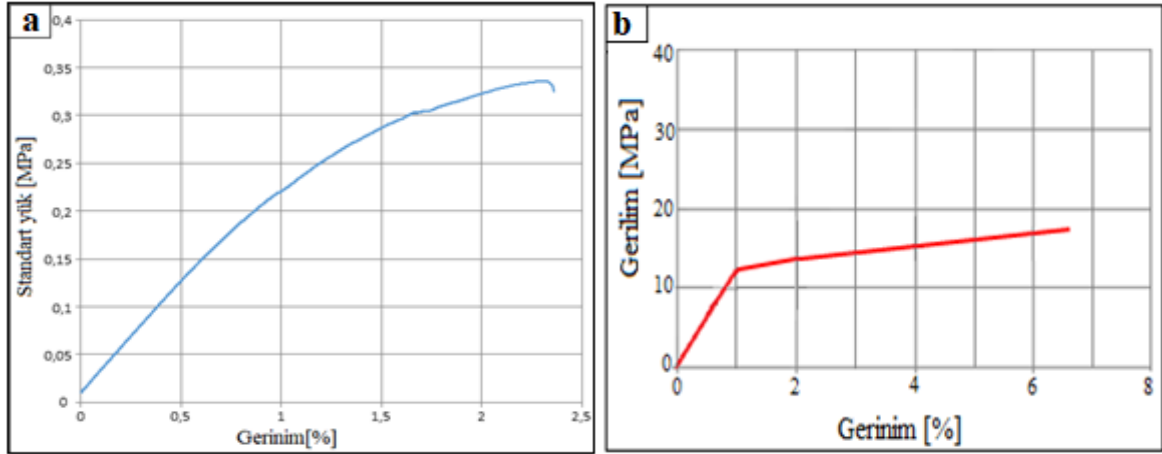
Çizelge 4.4. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin mekanik test sonuçları

Numune	Çekme mukavemeti (MPa)	Akma dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Eğme mukavemeti (MPa)	Eğilme modülü (MPa)
Saf EPS	0,174±0,02	0,144	3,56±0,17	25,6	4,8
EPS/TPP	0,124±0,02	0,132	3,44±0,16	20,1	2,85
EPS/%1SMA-HNT	0,136±0,03	0,152	3,57±0,1	25,0	4,6
EPS/%3SMA-HNT	0,125±0,04	0,158	3,64±0,2	23,2	4,2
EPS/%5SMA-HNT	0,113±0,08	0,148	3,70±0,4	20,3	3,6
EPS/TPP/%1SMA-HNT	0,146±0,8	0,121	3,60±0,6	17,1	3,1
EPS/TPP/%3SMA-HNT	0,135±0,6	0,146	3,72±0,2	14,4	2,6
EPS/TPP/%5SMA-HNT	0,127±0,6	0,143	3,78±0,1	10,8	2,0

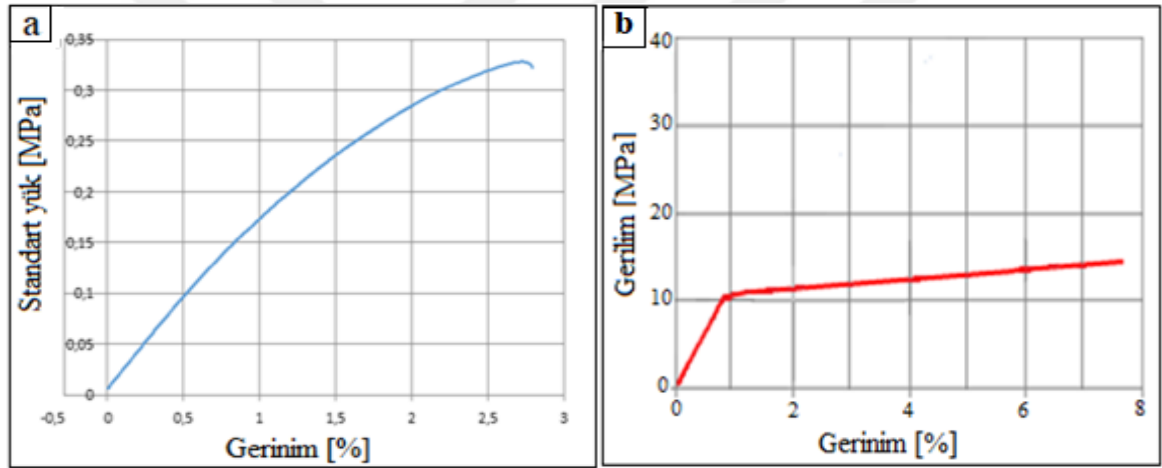
Ağırlıkça %1 SMA-HNT takviyeli EPS/TPP/%1SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri Şekil 4.25'te, ağırlıkça %3 SMA-HNT takviyeli EPS/TPP/%3 SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri Şekil 4.26'da, ağırlıkça %5 SMA-HNT takviyeli EPS/TPP/%5SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.25. EPS/TPP/%1SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri: (a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği



Şekil 4.26. EPS/TPP/%3SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri:
(a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği



Şekil 4.27. EPS/TPP/%5SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait çekme ve eğme grafikleri:
(a) Çekme grafiği, (b) Eğme grafiği

EPS köpüğe SMA-HNT ve TPP/SMA-HNT ilavesi ile numunelerden elde edilen çekme değerleri ağırlıkça %'de oranına göre (%1, %3 ve %5) sırasıyla 0,136, 0,125 ve 0,113 MPa, TPP/SMA-HNT ilave edilmiş köpük numunelerin çekme değerleri ise sırasıyla 0,146, 0,135 ve 0,127 MPa olarak elde edilmiştir. Bu değerler artan hacim oranlarına göre çekme değerlerinde gözle görülür bir azalma olduğunu göstermektedir. Çekme değerlerindeki bu azalma EPS matrisle SMA-HNT partikülleri arasındaki zayıf çekme kuvveti nedeniyle birbirine yakın olan HNT partiküllerinin birbiri ile etkileşerek agrega oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir [28,146,147].

Organokil ilavesi ile elde edilen EPS köpük numunelerin uzama değerleri ağırlıkça karışım oranları (%1, %3 ve %5) arttıkça artmıştır. İlave edilen organokilin TPP ile birlikte

eklenmesi çekme değerlerini azaltırken %'de uzama değerlerini arttırması SMA-HNT nanopartiküllerinin EPS ile kimyasal etkileşiminden kaynaklanmaktadır [148].

EPS içerisine ağırlıkça %1, %3 ve %5 organokil ilavesi ile elde edilen köpük numunelerin eğme deneyi sonucunda sırasıyla 3,57, 3,64 ve 3,78 MPa değerleri elde edilmiştir. SMA-HNT şeklinde ilave edilen organokilde de 17,1, 14,4 ve 10,8 MPa değerleri elde edilmiştir. Organokil ilavesiyle elde edilen bu değerlerde gözlemlenen düşüş malzemenin plastik bir davranış sergilediğini göstermektedir. Bu plastik davranış modifiye edilen organokil ile EPS'nin kimyasal bir etkileşime girdiğini göstermektedir. Literatür incelemelerinde Massaro ve arkadaşları [149] yaptıkları çalışmada modifiyeli ve modifiyesiz kil ilavesinin EPS nanokompozit köpüklerde polimer matrisle kimyasal bağ oluşturduğunu ve bunun da mekanik özellikleri etkilediğini göstermişlerdir.

4.4. Termal Kararlılık Analiz Sonuçları

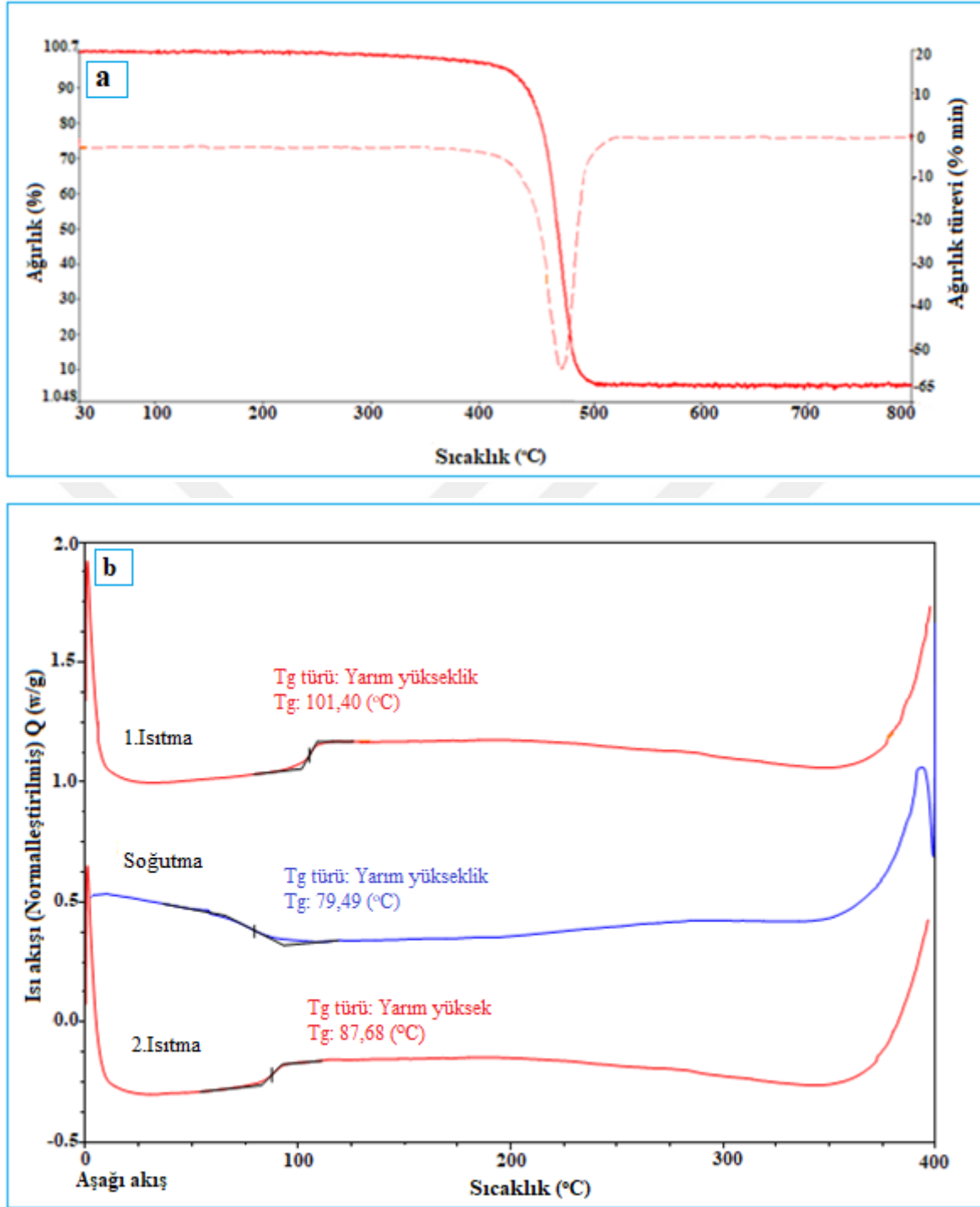
4.4.1. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analiz sonuçları

Saf EPS köpüğün, TPP takviyeli EPS/TPP nanokompozit köpüğün, nanografit takviyeli EPS/G nanokompozit köpüklerin ve TPP ile G'nin birlikte eklendiği EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin termal kararlılığı, ilk bozunma sıcaklığı (T_{10}) ve en yüksek bozunma sıcaklığı (T_{max}) karşılaştırılarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.5'te listelenmiştir.

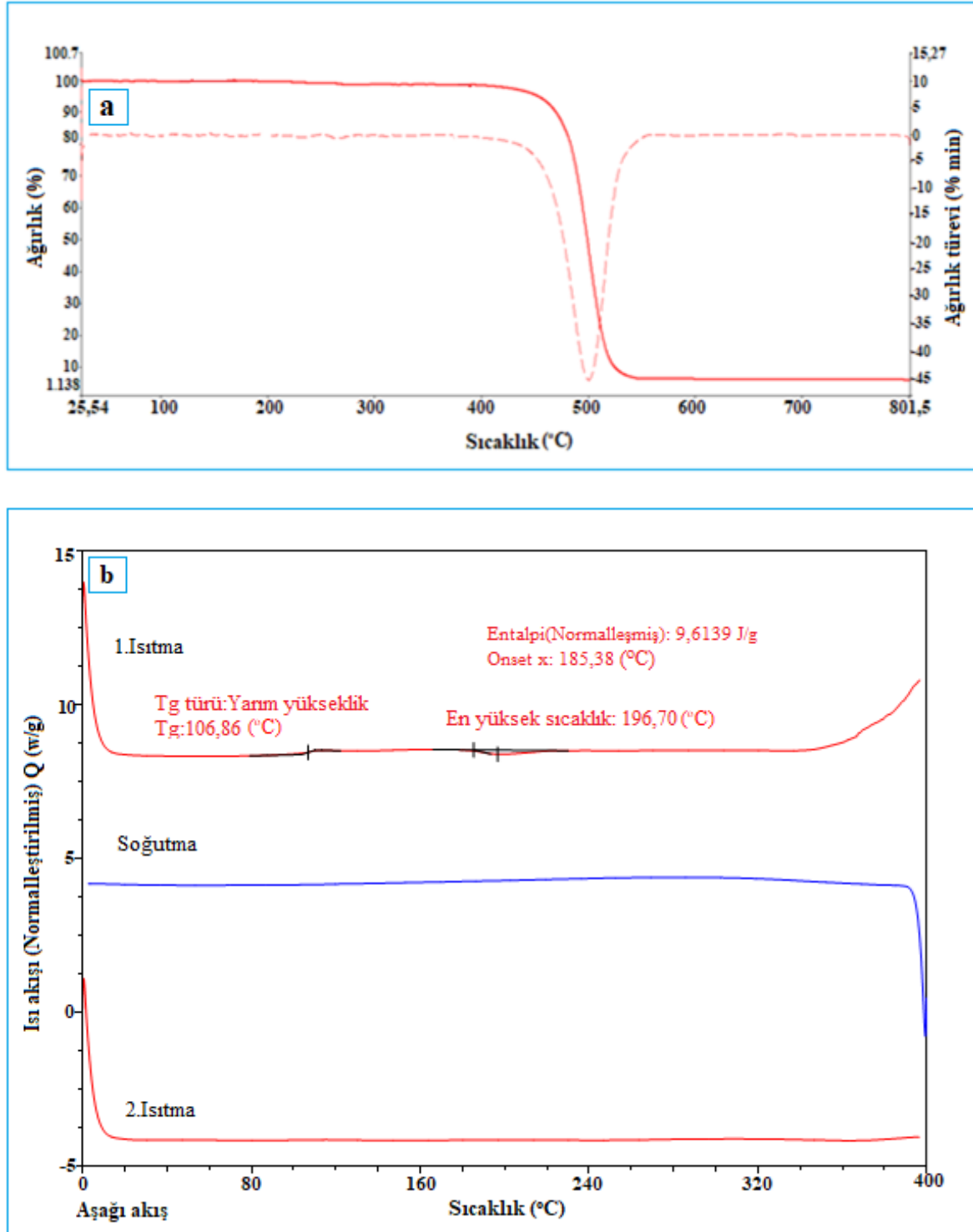
Çizelge 4.5. Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin TGA analiz sonuçları

Numuneler	TGA sonuçları		
	T ₁₀ (°C)	T _{max} (°C)	Kalıntı (%)
Saf EPS	384	406	0
EPS/TPP	217	279	0,75
EPS/%1G	386	410	2,1
EPS/%3G	388	414	3,13
EPS/%5G	390	418	5,18
EPS/TPP/%1G	415	498	3,1
EPS/TPP/%3G	418	500	4,4
EPS/TPP/%5G	420	502	5,8

Saf EPS köpüğe ait TGA ve DSC grafiği Şekil 4.28’de, EPS/TPP köpüğe ait TGA ve DSC grafiği Şekil 4.29’da, ağırlıkça %1G takviyeli EPS/TPP/%1G nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafiği Şekil 4.30’da, ağırlıkça %3G takviyeli EPS/TPP/%3G nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafiği Şekil 4.31’de, ağırlıkça %5G takviyeli EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafiği Şekil 4.32’de gösterilmiştir.



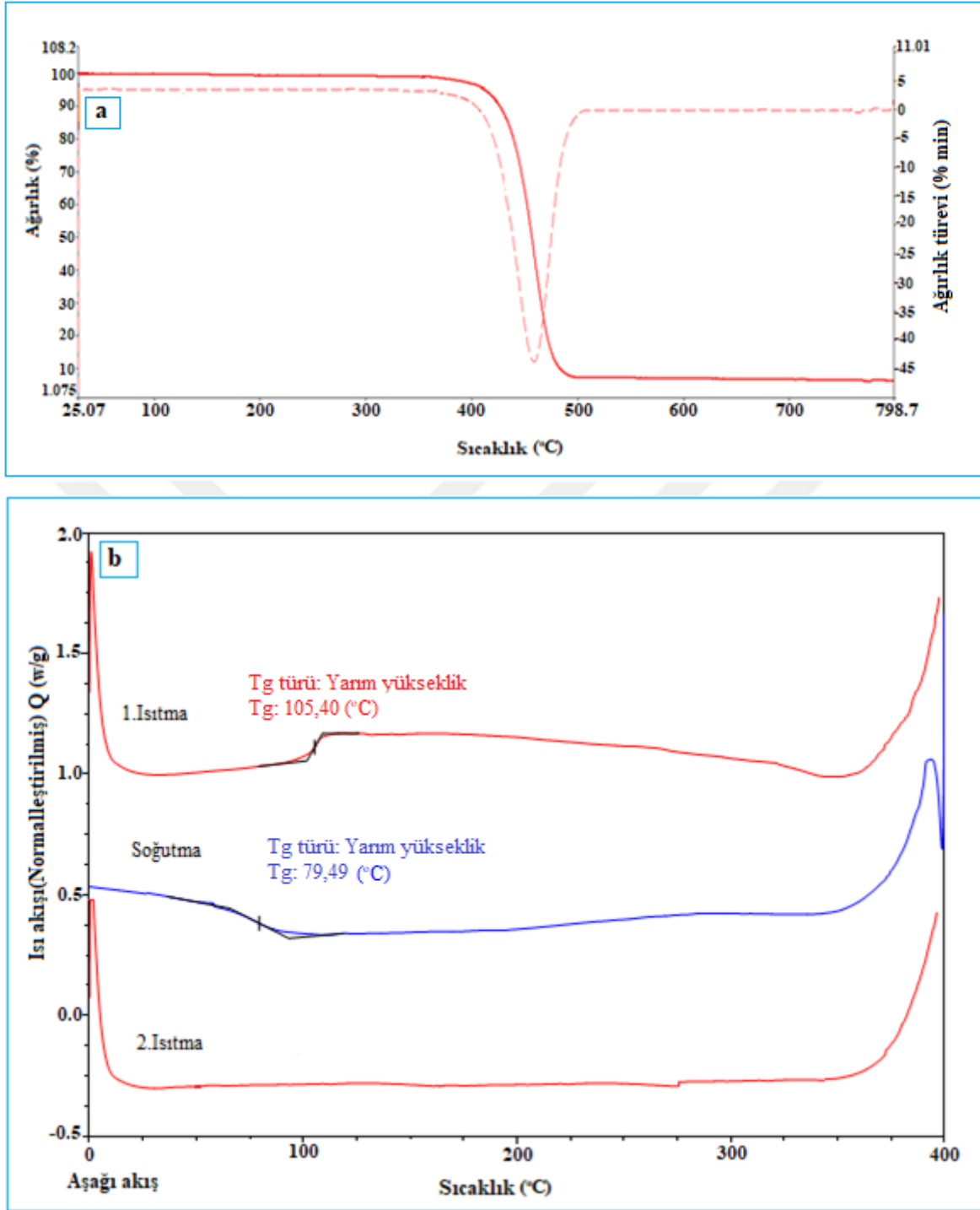
Şekil 4.28. Saf EPS'nin TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı



Şekil 4.29. EPS/TPP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı

Deneysel sonuçlardan görüleceği üzere ağırlıkça yüzde değişim oranlarına göre nanografite takviyeli EPS köpük numunelerin bozunmaya başladığı sıcaklık (T_{10}), en yüksek bozunma sıcaklığı (T_{max}) ve kalıntı miktarlarına (%) bağlı olarak bozunum için gerekli olan değerlerde ve oluşan kalıntı miktarlarında değişimler gözlenmiştir (Çizelge

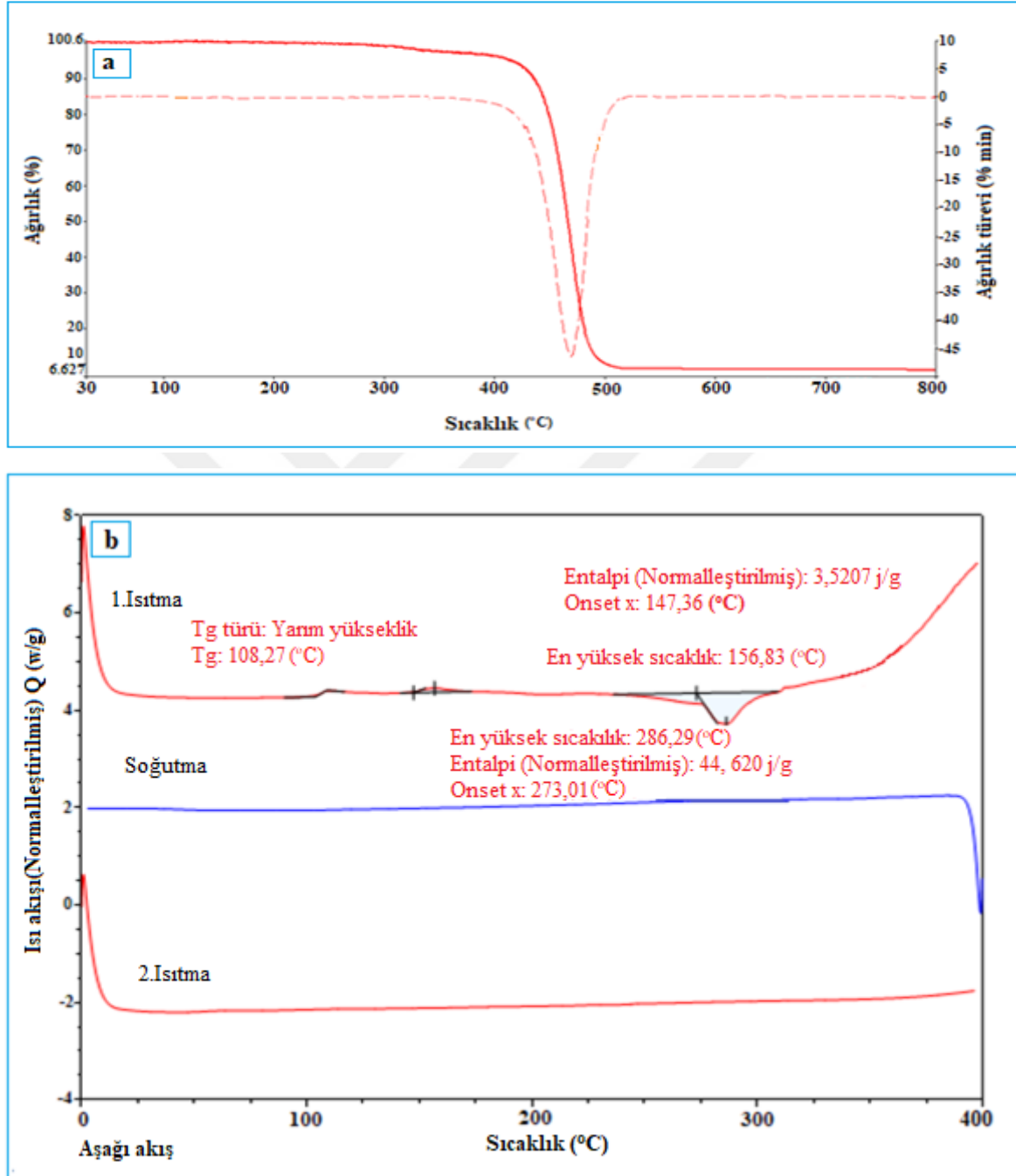
4.6). Ham polistirenin DSC eğrilerinden görüleceği üzere camsı geçiş sıcaklığı 87°C 'de başlamış en yüksek 109°C 'de son bulmuştur. Bu sıcaklık gerçekte pentan ile çalışma aralığını göstermektedir. Şekil 4.26-28'de verilen TGA analiz eğrilerinden malzemelerin bozunmaya başladığı sıcaklık değerleri en düşük 386°C 'de başlayıp 502°C sıcaklıkta tamamlanmıştır. Saf EPS'nin TGA analizinde EPS daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başlamış bu bozunma 406°C 'de tamamlanmıştır. Deneylerde pentan dışarı atılırken EPS köpük numunede ağırlıkça azalma, bozunum sıcaklığına kadar gözlemlenmemiştir (Şekil 4.26.a-28.a). Literatürde camsı geçiş sıcaklığında granüllerde herhangi bir kalıntı miktarının olmadığı vurgulanmaktadır [150]. Nanopartikül ilave edilmiş ve kalıplanmış numunelerde camsı geçiş sıcaklığının görülmemesi artan sıcaklıkla birlikte sert ve amorf yapıdaki granüllerin yumuşak amorf bir yapıya dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [150].



Şekil 4.30. EPS/TPP/%1G nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı

Yanan nanografite takviyeli nanokompozit köpüklerin yüzeyindeki yoğun ve kararlı grafit tabaka yapısı, malzemenin alt tabakasına ısı iletimini geciktiren, kompozitlerin daha iyi termal kararlılığına neden olan, dolayısıyla yanma yoğunluğunu azaltan bir ısı ve kütle taşıma bariyeri görevi görmektedir [151,152]. Bu nedenle ağırlıkça %5G ilave edilen

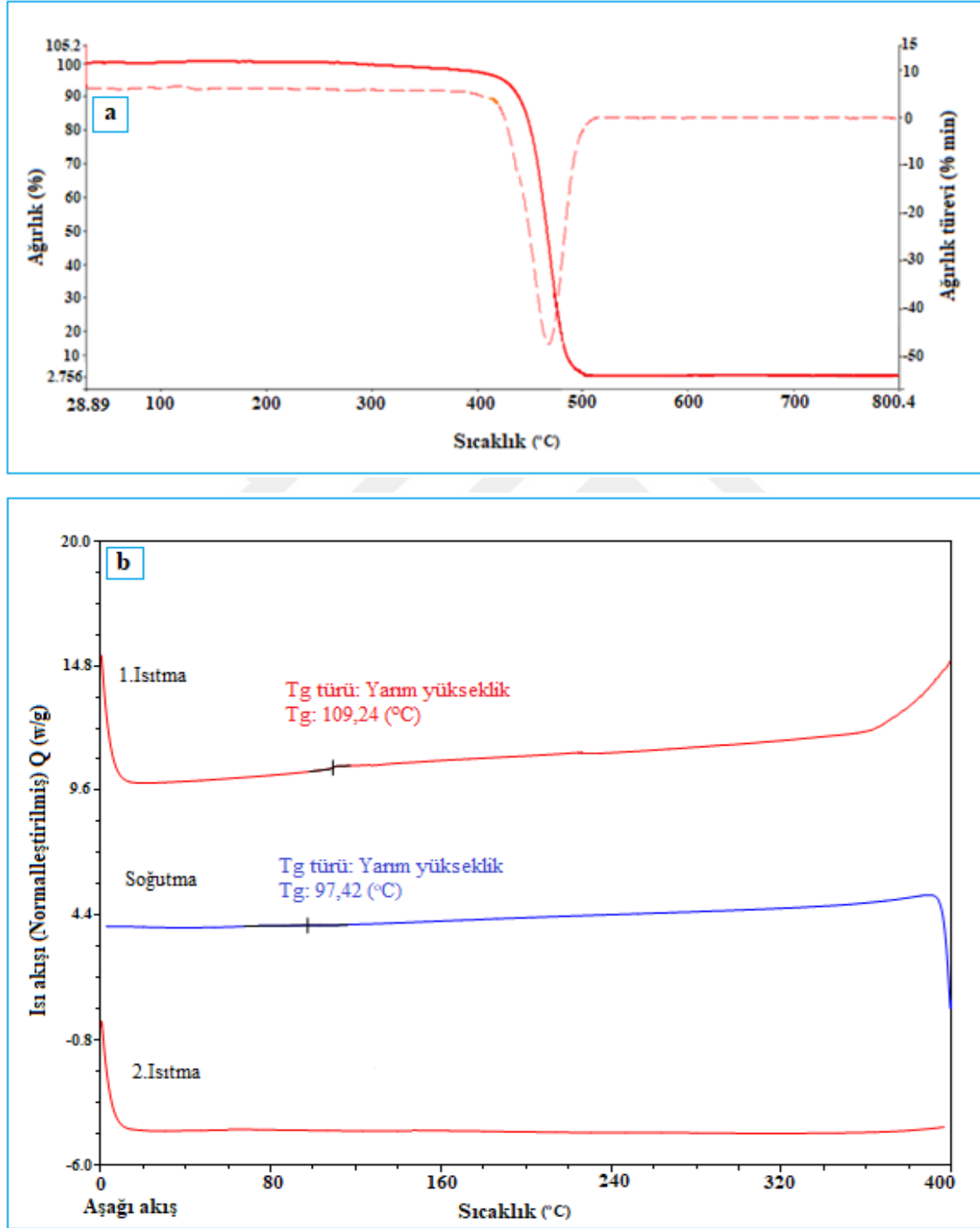
EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğün termal kararlılığı diğer kompozitlerden daha fazladır.



Şekil 4.31. EPS/TPP/%3G nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı

DSC grafiğine göre, nanografite tabakalar ve EPS polimer arasındaki arayüzey etkileşimi nedeniyle, G ve TPP'nin eklendiği nanokompozit köpükler saf EPS'ye göre daha yüksek Tg değerine sahiptir. Bu katkı maddeleri polimer zincirlerine tutunarak zincirlerin

hareketini zorlaştırarak Tg değerinin yükselmesine neden olmuştur (Şekil 4.25b-27.b). Bu nedenle, EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin Tg değerleri saf EPS ve EPS/(%1-5)G nanokompozit köpüklere göre daha yüksektir.



Şekil 4.32. EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğün TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı

Deneysel çalışmalardan görüldüğü üzere artan nanopartikül miktarına bağlı olarak yanma sonucu oluşan kalıntının miktarı da genel olarak artmıştır. Uçucu olmayan kalıntının varlığının başlıca nedeni grafitin polimerden tam olarak uzaklaşmamasıdır. Bununla birlikte nanogرافit takviyeli EPS köpük numunelerinde ilave edilen nanogرافitin oranının artmasıyla birlikte en yüksek bozunma sıcaklığı değerleri de artmıştır. Yani bozunma daha geç başlamış ve daha geç sonlanmıştır.

4.4.2. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analiz sonuçları

Saf EPS köpüğün, TPP takviyeli EPS/TPP nanokompozit köpüğün, EP takviyeli EPS/EP nanokompozit köpüklerin ve TPP ile EP'in birlikte eklendiği EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklerin termal kararlılığı, ilk bozunma sıcaklığı (T_{10}) ve en yüksek bozunma sıcaklığı (T_{max}) karşılaştırılarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.6'da listelenmiştir.

Çizelge 4.6. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin TGA analiz sonuçları

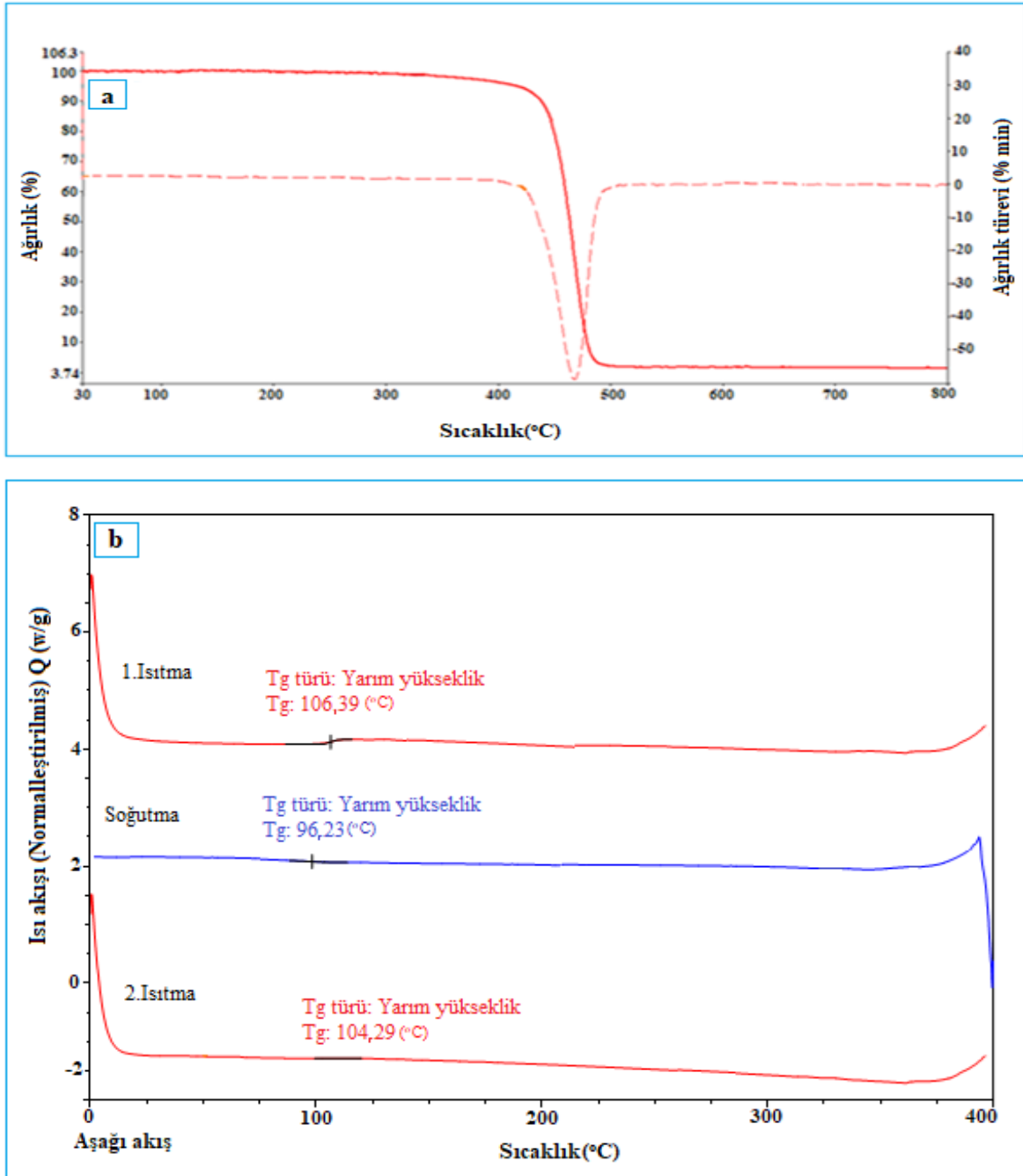
Numuneler	TGA sonuçları		
	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	Kalıntı (%)
EPS	384	398	0
EPS/TPP	217	279	0,75
EPS/%1EP	386	402	3,2
EPS/%3EP	384	399	3,9
EPS/%5EP	384	399	5,1
EPS/TPP%1EP	405	475	4,9
EPS/TPP/%3EP	409	475	5,4
EPS/TPP/%5EP	412	480	6,1

Ağırlıkça %1 EP takviye edilen EPS/TPP/%1EP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafikleri Şekil 4.33'te, ağırlıkça %3 EP takviyeli EPS/TPP/%3EP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafikleri Şekil 4.34'te, ağırlıkça %5 EP takviyeli EPS/TPP/%5EP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafikleri Şekil 4.35'te gösterilmiştir.

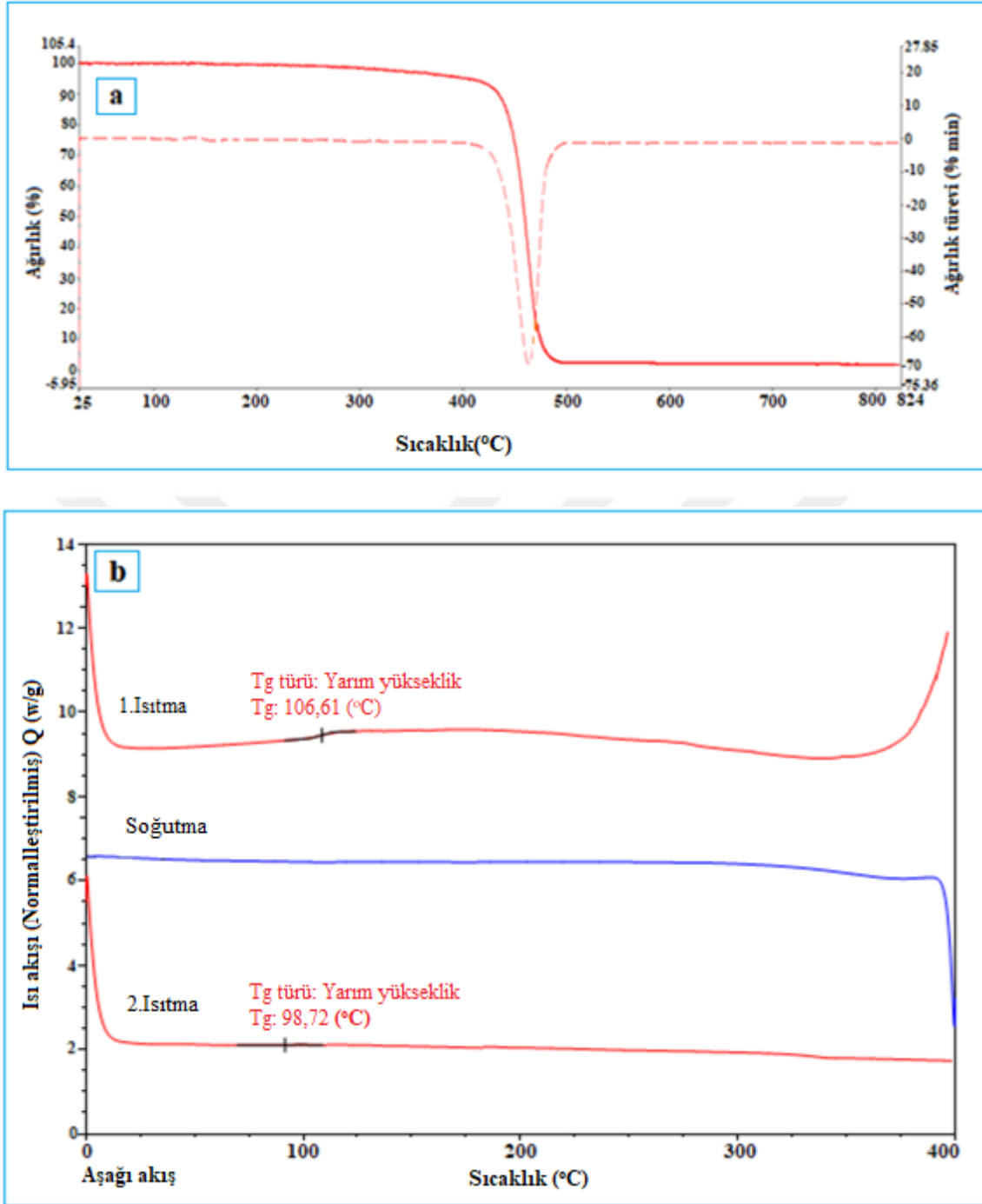
Deneysel sonuçlardan görüldüğü üzere ağırlıkça %'de değişim oranlarına göre EP takviyeli EPS köpük numunelerin bozunmaya başladığı sıcaklık (T_{10}), en yüksek bozunma sıcaklığı (T_{max}) ve kalıntı miktarlarına (%) bağlı olarak bozunma için gerekli olan sıcaklıklarda ve oluşan kalıntı miktarlarında değişimler gözlenmiştir (Çizelge 4.7). Ham polistirenin DSC eğrilerinde camsı geçiş sıcaklığı 104 °C'de başlamış 94 °C'ye kadar azalmıştır. Şekil 4.30-32'de verilen TGA analiz eğrilerinden malzemelerin bozunmaya başladığı sıcaklık değerleri en düşük 386 °C'olup 480 °C'de en yüksek değere ulaşmıştır. Ağırlıkça %1EP takviyesi yapılan EPS nanokompozit köpükte bozunma sıcaklık aralığı 386 °C ile 402 °C iken, bu değerler ağırlıkça %3 ve %5 EP takviyeli köpük numunelerde 384 ile 399 °C olarak ölçülmüştür. Termal bozunma derecelerinde artan EP oranlarında kayda değer bir değişiklik olmamıştır. Ayrıca EP/TPP ilave edilmiş köpük numunelerde artan EP ağırlık oranına göre bozunma başlangıç sıcaklığı 405 °C'de başlarken ağırlıkça %5 EP oranına sahip olan numunelerde 412 °C olarak tespit edilmiştir. Bu numuneler için bozunma sıcaklıkları sırasıyla 475-480 °C aralığında gerçekleşmiştir.

Deneysel sonuçlara göre artan nanopartikül miktarına bağlı olarak numunelerin kalıntı miktarlarında artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.30-4.32). İlave edilen EP oranı arttıkça yanma sonucu oluşan kalıntı miktarı artmıştır. Bu durum EP'in köpüğün yanmazlık özelliğini artırmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte EP takviyeli EPS köpük numunelerinde nanopartikül miktarının artmasıyla en yüksek bozunma sıcaklığı değerleri de artmıştır. Yani bozunma daha geç başlamış ve daha geç sonlanmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara bakıldığında ağırlıkça artışın T_{10} ve T_{max} üzerinde bariz bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Fakat, buna rağmen TPP'nin termal kararlılığı artırdığı ve termal kararlılık noktasında belirleyici bir parametre olduğu söylenebilir.

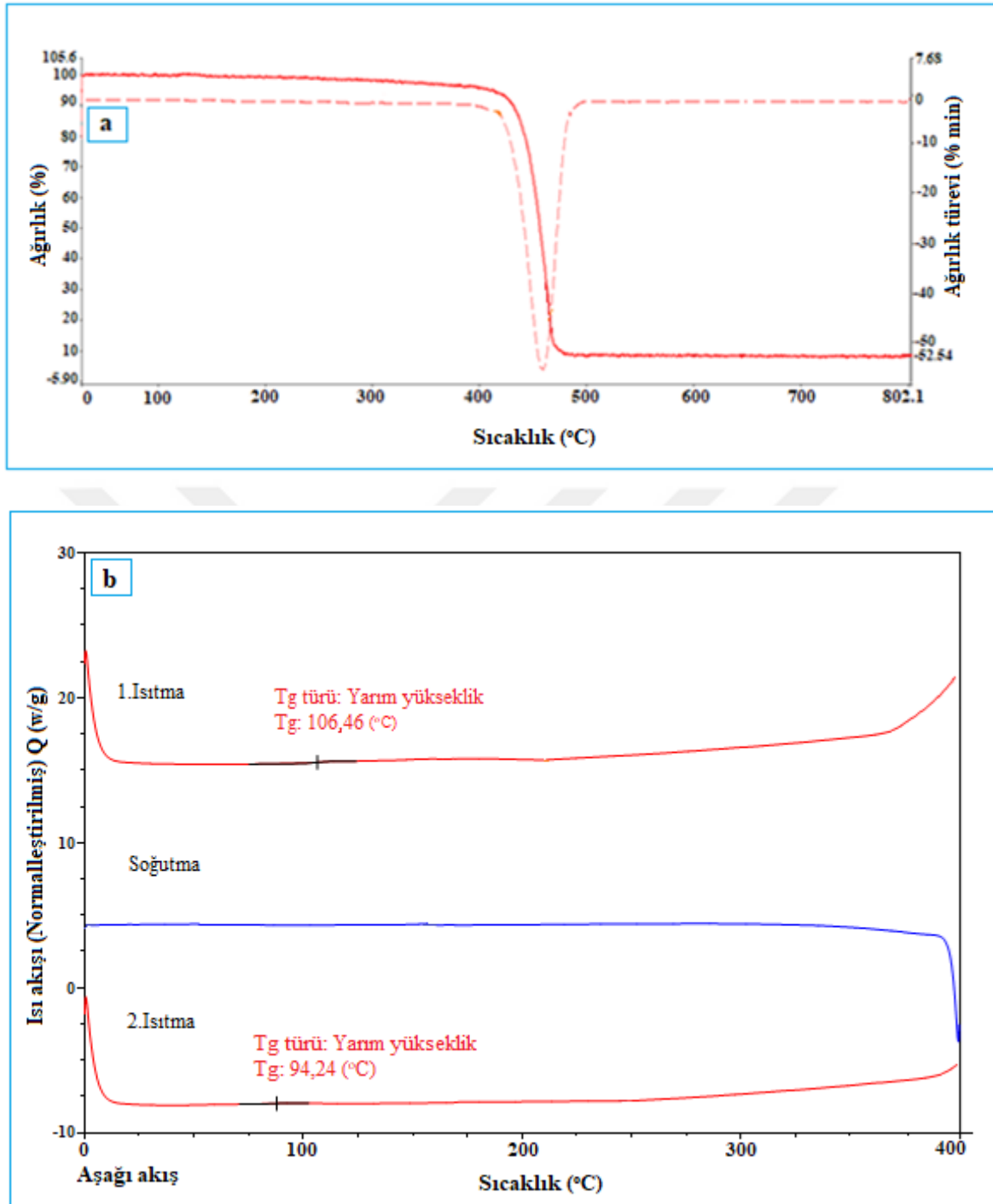
TGA çizelgesinde verilen değerlere göre uçucu olmayan kalıntının miktarı saf EPS'ye göre hem TPP hem de EP'in alev geciktirici özelliğinin kombinasyonu nedeni ile yanmazlık özelliği daha da artmış bu da kalıntı miktarının artmasına neden olmuştur [122].



Şekil 4.33. EPS/TPP/%1EP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı



Şekil 4.34. EPS/TPP/%3EP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı



Şekil 4.35. EPS/TPP/5EP nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı

EPS/TPP/5EP nanokompozit köpüğe ait DSC grafiğinde Tg değerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, EP ile EPS polimerin arayüzeyi arasındaki zayıf etkileşim nedeniyle EP yağlayıcı madde görevi görerek polimer zincirlerinin hareketliliğini artırmış, bu da Tg değerlerinin azalmasına neden olmuştur. EP ve TPP'nin birlikte eklendiği nanokompozit köpüklerde ise Tg değerindeki azalma nano boyuttaki TPP'nin polimer

zincirlerine tutunarak zincirlerin hareketlerini kısıtlaması nedeni ile Tg'deki azalmalar daha az olmuştur (Şekil 4.30.b-32.b). Bu yüzden, EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklerin Tg değerlerindeki azalma EPS/(%1-5)EP nanokompozit köpüklere göre daha düşüktür [122].

4.4.3. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analiz sonuçları

Saf EPS köpüğün, TPP takviyeli EPS/TPP nanokompozit köpüğün, SA-CaCO₃ takviyeli EPS/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin ve TPP ile SA-CaCO₃'in birlikte eklendiği EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin termal kararlılığı, ilk bozunma sıcaklığı (T₁₀) ve en yüksek bozunma sıcaklığı (T_{max}) karşılaştırılarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.7'de listelenmiştir.

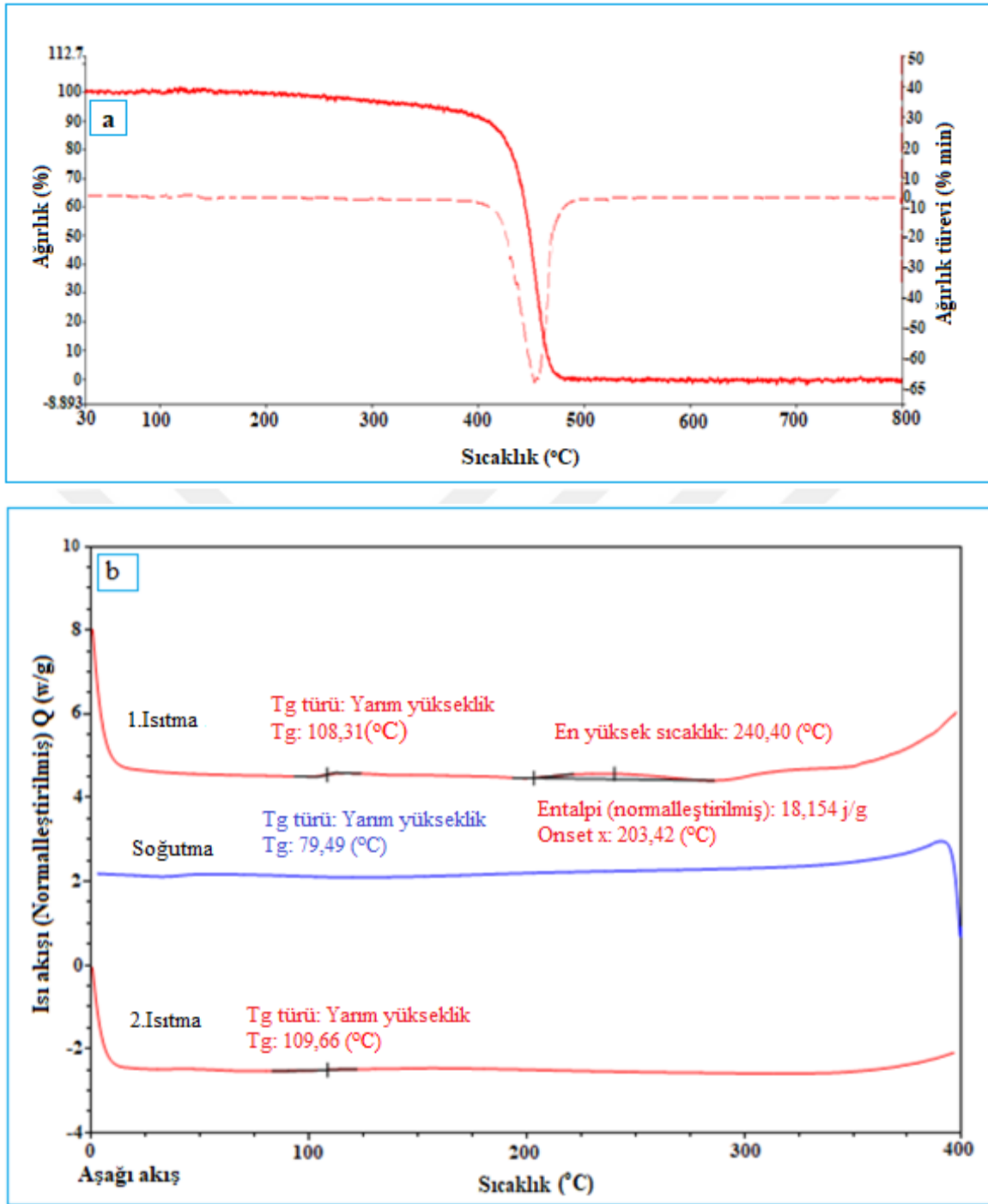
Çizelge 4.7. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin TGA analiz sonuçları

Numuneler	TGA sonuçları		
	T ₁₀ (°C)	T _{max} (°C)	Kalıntı (%)
EPS	384	398	0
EPS/TPP	217	279	0,75
EPS/%1SA-CaCO ₃	390	476	0,50
EPS/%3SA-CaCO ₃	395	480	0,58
EPS/%5SA-CaCO ₃	398	485	0,65
EPS/TPP/%1SA-CaCO ₃	405	480	1,14
EPS/TPP/%3SA-CaCO ₃	410	484	2,26
EPS/TPP/%5SA-CaCO ₃	415	486	3,38

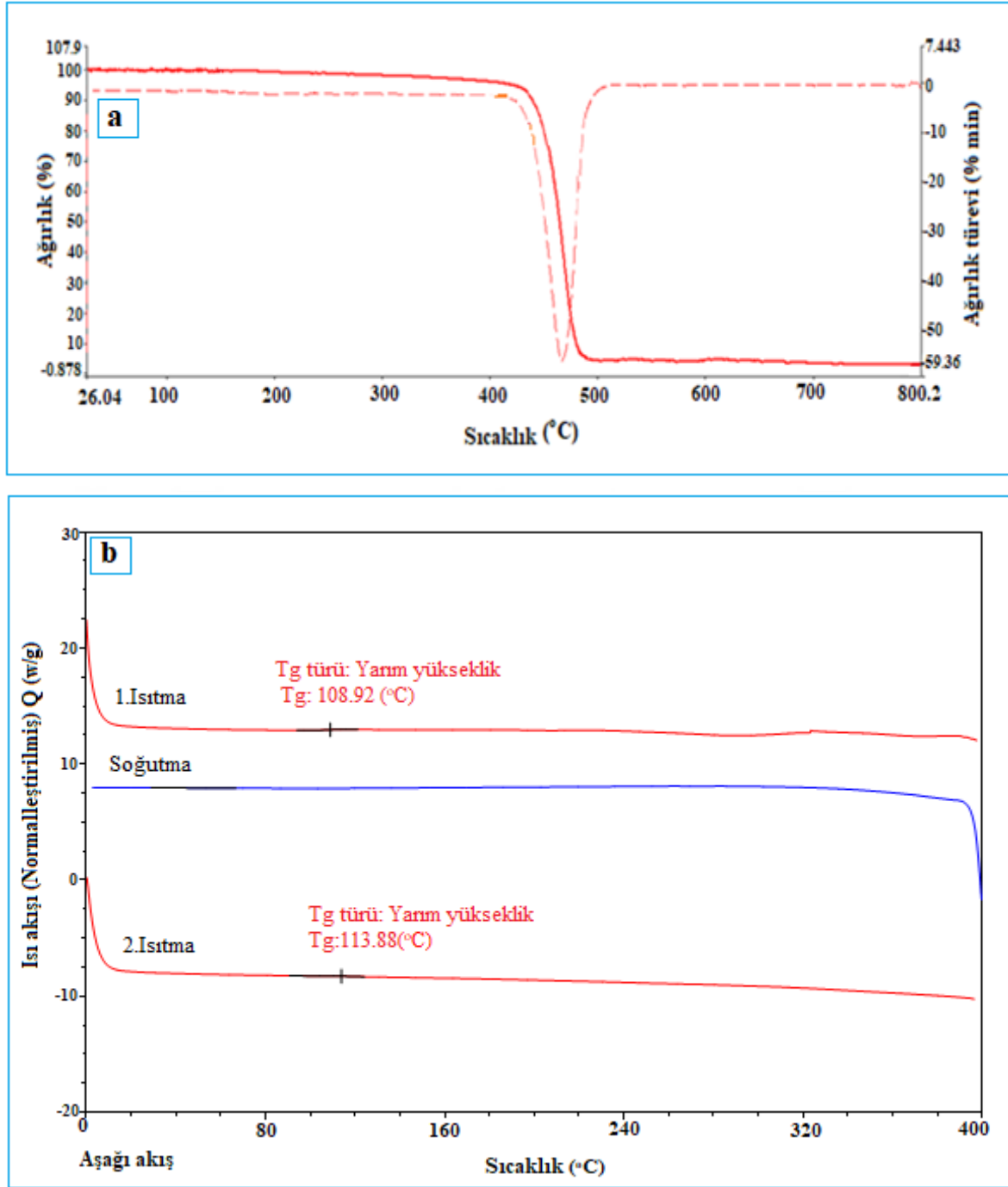
Ağırlıkça %1SA-CaCO₃ takviyeli EPS/TPP/%1SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafikleri Şekil 4.36'da, ağırlıkça %3SA-CaCO₃ takviyeli EPS/TPP/%3SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafikleri Şekil 4.37'de, ağırlıkça %5SA-CaCO₃ takviyeli TPP/EP/TPP/%5SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafikleri Şekil 4.38'de verilmiştir.

SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analiz sonuçlarına göre köpük numunelerin bozunmaya başladığı sıcaklık (T_{10}), en yüksek bozunma sıcaklığı (T_{max}) ve kalıntı miktarlarına (%) bağlı olarak bozunum için gerekli olan sıcaklıklarda ve oluşan kalıntı miktarlarında ağırlıkça yüzde değişim oranlarına göre farklılıklar görülmüştür (Çizelge 4.8). Bu numune grubunun TGA analiz eğrilerinden malzemelerin bozunmaya başladığı sıcaklık değerleri yüzde ağırlıklarına göre sırasıyla 390, 395 ve 398 °C olarak elde edilmiştir. TPP ilave edilmiş ağırlıkça %1, %3 ve %5 SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpük numunelerin bozunma sıcaklıkları ise 405, 410 ve 412 °C sıcaklıklarında başlamış olup en yüksek bozunma sıcaklıkları ise 480, 484 ve 486 °C olarak ölçülmüştür. SA-CaCO₃ nanopartikül takviyeli kompozit köpük numunelerin artan SA-CaCO₃ miktarıyla köpük numunelerin termal bozunma sıcaklıklarında artışlar gözlenmiştir. Ayrıca TPP ile SA-CaCO₃'nın birlikte ilave edilmiş köpük numunelerde artan SA-CaCO₃ oranına göre bozunma 405 °C'te başlarken ağırlıkça %5 SA-CaCO₃'ın ilave edildiği köpük numunelerde 415 °C olarak tespit edilmiştir. Bu numuneler için en yüksek bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 480-486 °C aralığındadır. Literatürde yapılan çalışmalarda artan SA-CaCO₃ miktarıyla bozunma sıcaklıklarının arttığı ifade edilmektedir [153]. Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürle paralellik göstermektedir.

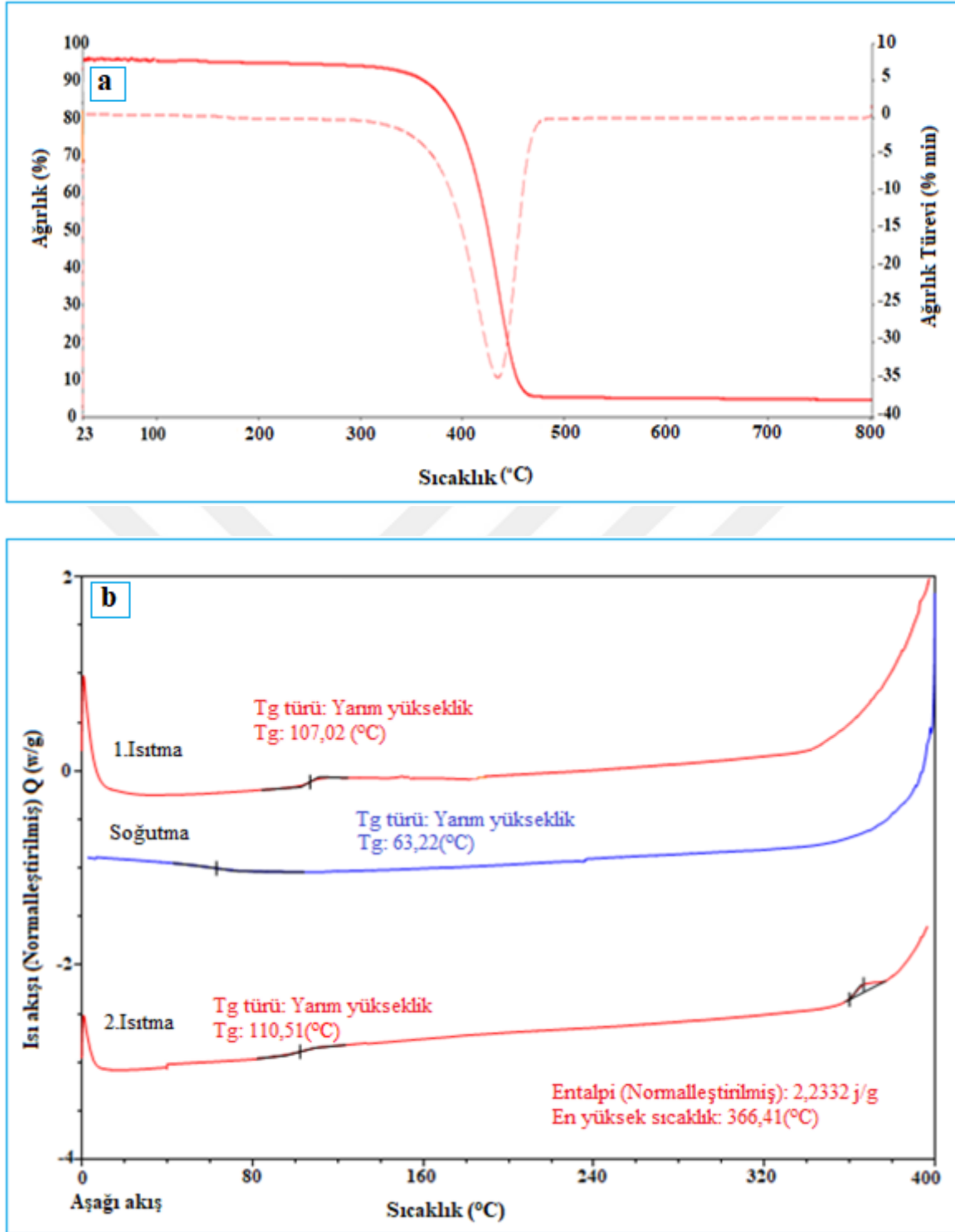
SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analiz sonuçlarından görüldüğü üzere artan SA-CaCO₃ nanopartikül miktarına bağlı olarak numunelerin kalıntı miktarlarında artışlar gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, SA-CaCO₃ takviyeli EPS köpük numunelerinde artan nanopartikül oranına göre en yüksek bozunma sıcaklığı (T_{max}) değerleri de artmıştır. Yani bozunum daha geç başlamış ve daha geç sonlanmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara bakıldığında (Şekil 4.36-4.37) nanopartiküllerin ağırlıkça artışının T_{10} ve T_{max} üzerinde çok az bir etkisinin olduğu söylenebilir. Bununla birlikte TPP'nin termal kararlılığı daha da arttırdığı için TPP'nin termal kararlılık noktasında belirleyici bir parametre olduğu söylenebilir.



Şekil 4.36. EPS/TPP/%1SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı



Şekil 4.37. EPS/TPP/%3SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı



Şekil 4.38. EPS/TPP/%5SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı: (a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı

4.4.4. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin termal kararlılık analizi sonuçları

Saf EPS köpüğü, TPP takviyeli EPS/TPP nanokompozit köpüğün, SMA-HNT takviyeli EPS/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin ve TPP ile SMA-HNT'in birlikte eklendiği EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin termal kararlılığı, ilk bozunma sıcaklığı (T_{10}) ve en yüksek bozunma sıcaklığı (T_{max}) karşılaştırılarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.8'de listelenmiştir.

Çizelge 4.8. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin TGA analiz sonuçları

Numuneler	TGA sonuçları		
	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	Kalıntı (%)
Saf EPS	387	418	0
EPS/TPP	217	279	0,75
EPS/%1SMA-HNT	401	436	0,6
EPS/%3SMA-HNT	402	440	1,8
EPS/%5SMA-HNT	403	445	3
EPS/TPP/%1SMA-HNT	420	460	2,6
EPS/TPP/%3SMA-HNT	424	464	3,2
EPS/TPP/%5SMAHNT	428	468	4,1

Ağırlıkça %1 SMA-HNT takviyeli EPS/TPP/%1SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafikleri Şekil 4.39'da, ağırlıkça %3 SMA-HNT takviyeli EPS/TPP/%3 SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafikleri Şekil 4.40'ta, ağırlıkça %5 SMA-HNT takviyeli EPS/TPP/%5SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC grafikleri Şekil 4.41'de gösterilmiştir.

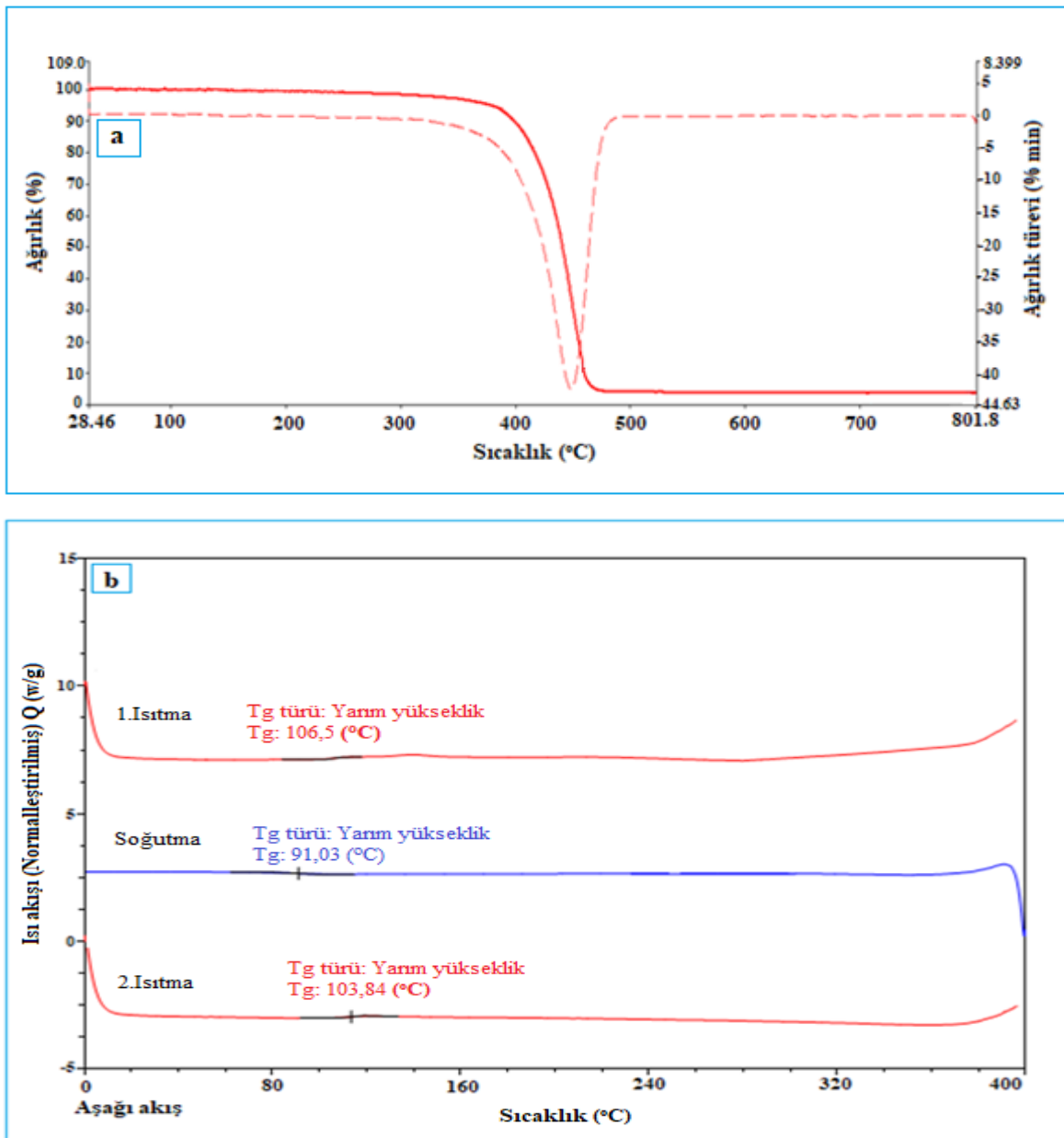
Saf EPS'nin T_{10} ve T_{max} değerleri sırasıyla 387 °C ve 418 °C olup numune tamamen yanmış ve geride hiçbir kalıntı bırakmamıştır. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 SMA-HNT takviyesiyle elde edilen EPS/SMA-HNT nanompozit köpüklerin T_{10} sırasıyla 401, 402 ve 405 °C olup saf EPS'ye göre daha yüksektir. T_{max} değerleri ise sırasıyla 436, 440 ve 445 °C

olup saf EPS'ye göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunmuştur (Çizelge 4.8). Bu veriler SMA-HNT'nin saf EPS'nin termal kararlılığını artırdığını göstermektedir.

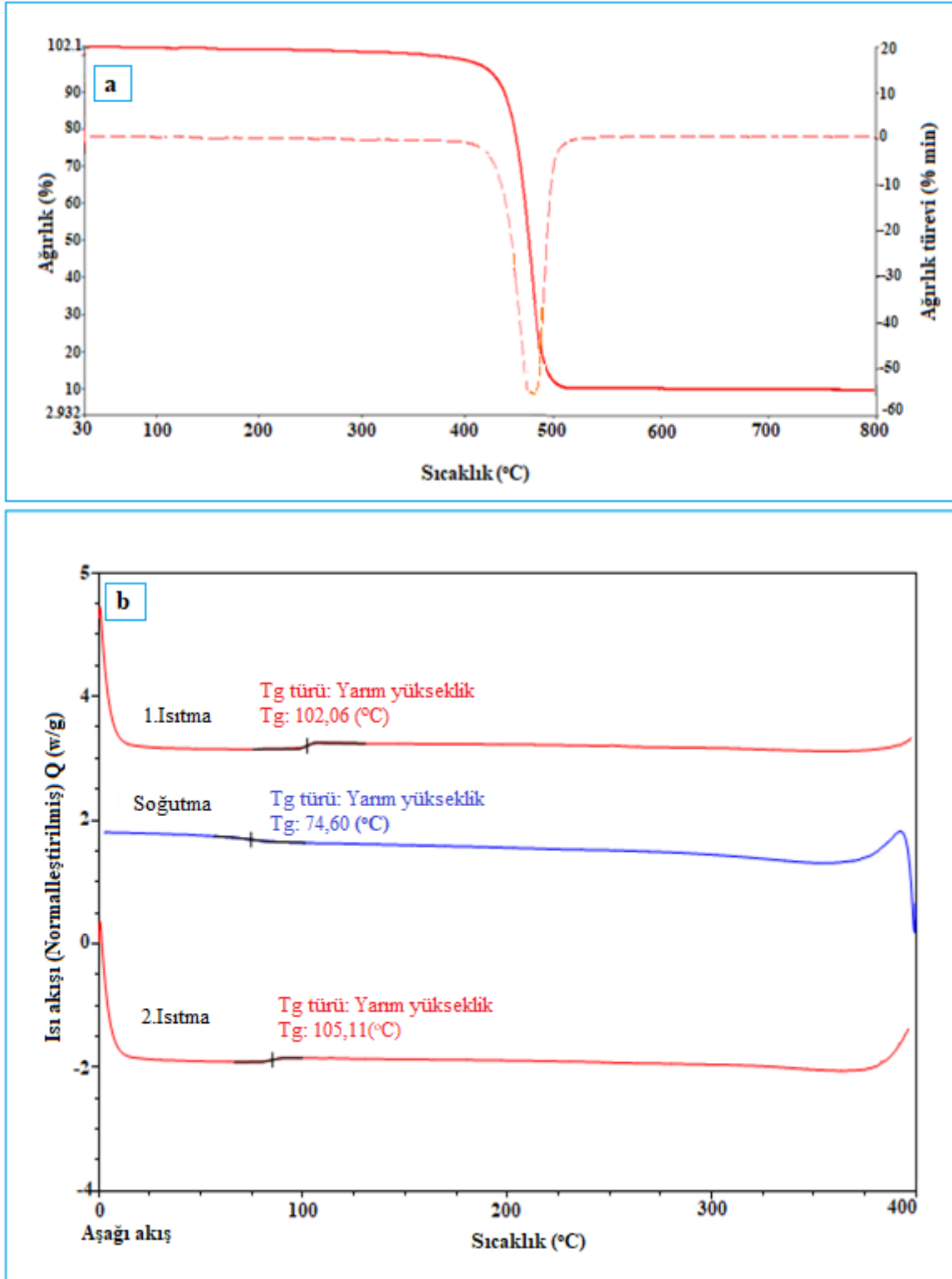
SMA-HNT'lerin polimerin termal kararlılığını üç nedenden dolayı artırdığına karar verilmiştir. İlk olarak, SMA-HNT'ler polimerlerden çok daha yüksek bir termal kararlılığa sahip olması (HNT'ler yaklaşık 400 °C'de bozulmaya başlar). Bu nedenle, SMA-HNT'lerin eklenmesi, polimerlerin termal direncini artırır. İkincisi, iyi dağılmış SMA-HNT'ler nanokompozitlerin termal kararlılığını artırarak hem kütle hem de ısı taşınımına karşı bir bariyer etkisi gösterir. Üçüncüsü, polimer zincirleri ve bozunma ürünleri, SMA-HNT'lerin katmanlarına girerek ısı aktarımını geciktirebilir ve termal kararlılığı önemli ölçüde iyileştirebilir. Polimer-dolgu maddesi etkileşimleri nanokompozitte kütle ve ısı transferini kolaylaştırdığından, arayüzey uyumluluğunun artırılması termal kararlılığı artırmıştır. Bu nedenle, SMA ile modifiye edilmiş HNT ilavesi EPS'nin termal bozunma sıcaklığını daha yüksek değerlere taşımış dolayısıyla polimerin termal kararlılığını artırmıştır. Termal kararlılığı en çok artıran ağırlıkça %5 SMA-HNT ilavesi olmuştur. Bu durum, organokilin HNT içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. SMA modifiye ürününün stiren grupları, termal bozunma sırasında moleküller arası bağlanma sonucunda HNT nanotüp çevresinde ağ yapı oluşturarak nanotüp yüzeylerine adsorplanmış su moleküllerinin uzaklaşmasını engellemiş ve böylece polimerin termal kararlılığını artırmış olabilir [28,154,155].

SMA-HNT ve TPP'nin birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin T_{10} değerleri sırasıyla 420, 424 ve 428 °C olup SMA-HNT takviyeli EPS/SMA-HNT kompozit köpüklere ve saf EPS köpüğe göre daha yüksektir. EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin T_{max} değerleri sırasıyla 460, 464 ve 468 °C olup SMA-HNT takviyeli EPS/SMA-HNT nanokompozit köpüklere ve saf EPS köpüğe göre daha yüksektir. SMA-HNT termal kararlılığı artırmasına rağmen TPP ile birlikte eklenmesi termal kararlılığı daha fazla artırmış bu nedenle EPS köpük numunelerin termal kararlılığı arttırmak için SMA-HNT ve TPP'nin birlikte kullanılmasının daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Çizelge 4.9'da verilen sonuçlara göre TPP ile SMA-HNT'nin birlikte eklenmesi ile elde edilen nanokompozit köpükler içinde termal kararlılık bakımından en ideal olanı EPS/TPP/%5SMA-HNT dir. Şekil 4.(36a-39a)' da verilen TGA grafikleri bu durumu desteklemektedir.

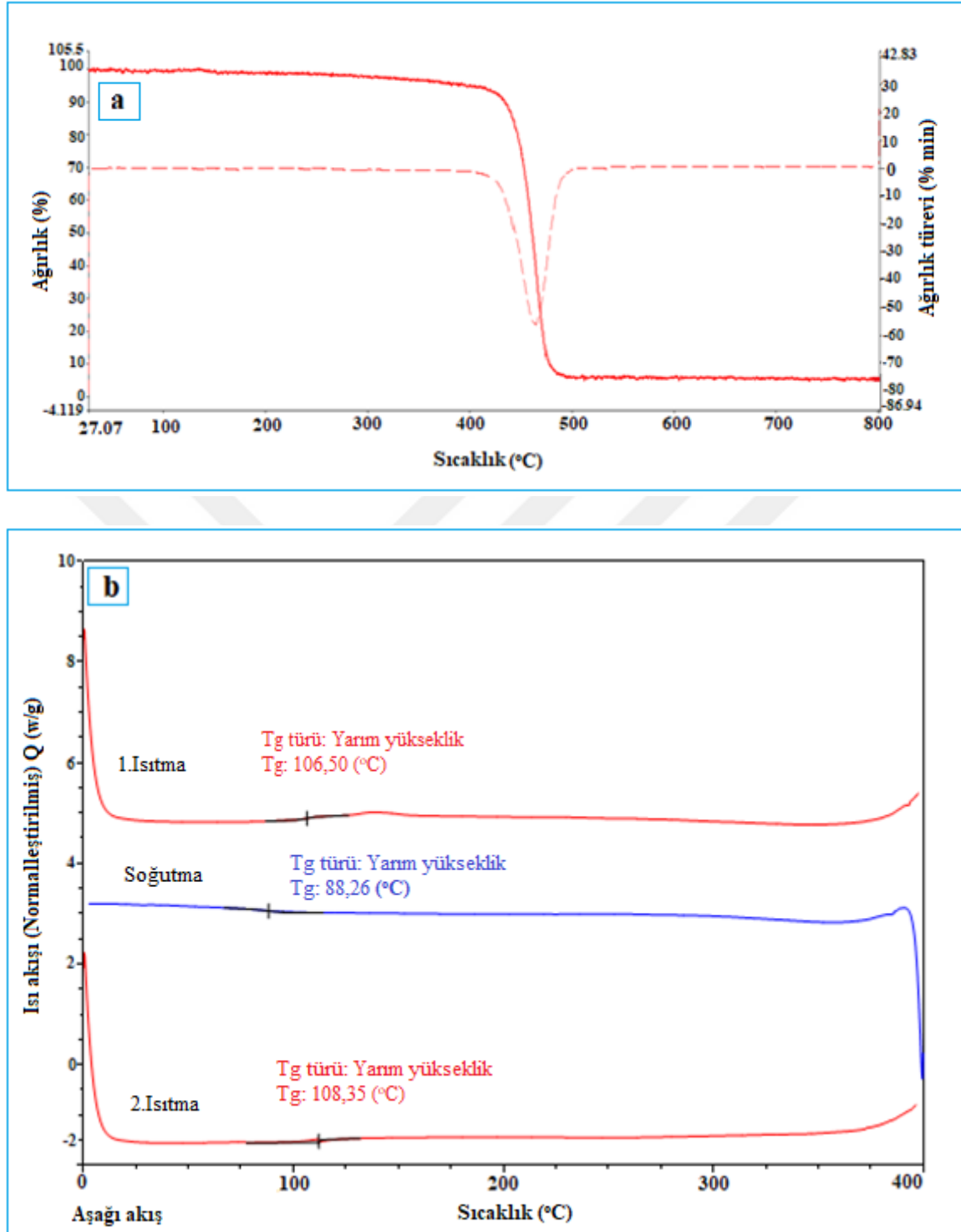
Şekil 4.(36b-39b)'da verilen DSC grafiklerine göre EPS'ye katılan SMA-HNT miktarı arttıkça Tg değerinde önemli bir değişiklik olmamış 1-3 °C gibi küçük değişiklik olmuştur. SMA-HNT, EPS'ye eklendiğinde matrisin yapısındaki polimer zincirinin hareketini kısıtlamış, bu da EPS nanokompozitin Tg değerini yükseltmiştir. Ancak Tg'deki bu artış organokilin katkı miktarına bağlı değildir. Modifikasyonla HNT'nin yüzeyine bağlanan SMA miktarı kütleye yüksek miktarda HNT içerdiği için EPS'nin hareketini kısıtlamış ve Tg'yi çok az da olsa artırmıştır. TPP ve SMA-HNT'nin birlikte eklenmesi Tg değerini biraz daha yükseltmiştir fakat bu yükseliş fazla değildir [28].



Şekil 4.39. EPS/TPP/%1SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı:
(a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı



Şekil 4.40. EPS/TPP/%3SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı:
(a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı



Şekil 4.41. EPS/TPP/5SMA-HNT nanokompozit köpüğe ait TGA ve DSC histogramı:
(a) TGA histogramı, (b) DSC histogramı

4.4.5. Yanmazlık testi analiz sonuçları

Grafit takviyeli EPS nanokompozitin UL94 yanmazlık testi analiz sonuçları

Saf EPS köpük, TPP eklenmiş EPS/TPP nanokompozit köpük, nanografit eklenmiş EPS/G nanokompozit köpük ve TPP ile nanografitin birlikte eklendiği EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin alev alma davranışları ve yanmazlık sınıfını belirlemek için UL94 yatay yanma testi ve UL94 dikey yanma testi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da listelenmiştir.

Çizelge 4.9. Grafit takviyeli nanokompozit köpüklerin UL94 yanmazlık test sonuçları

Numuneler	İlk alev çarpma sından sonraki alev sonrası süre, t_1 (s)	İlk alev çarpma sından sonraki alev sonrası süre, t_2 (s)	Damlama	Tutuşma	Yanmazlık Sınıfı
Saf EPS	12	--	evet	evet	NR
EPS/TPP	3	1	evet	evet	V2
EPS/%1G	1,6	2,0	evet	hayır	V1
EPS/%3G	1,8	2,2	evet	hayır	V1
EPS/%5G	2,0	2,4	evet	hayır	V1
EPS/TPP/%1G	0,8	1,2	evet	hayır	V0
EPS/TPP/%3G	1,0	1,4	evet	hayır	V0
EPS/TPP/%5G	1,3	1,6	evet	hayır	V0

Saf EPS çok hızlı yanma özelliğine sahiptir ve yanma sırasında fazla miktarda siyah duman üretir. Ateşlemeden sonra saf EPS köpük alevi 4-5 s içinde hızla parlamış, yanma sonucu oluşan ve siyah duman yayan damlalar pamuklu bezi tutuşturmuştur. Saf EPS köpük alevli yanarak tamamen yok olmuş ve geride herhangi bir kalıntı bırakmamıştır (Çizelge 4.9). Bu nedenle UL94 dikey yanmazlık sınıflandırmasında herhangi bir yanmazlık sınıfına dahil edilememiş ve normal (NR) olarak gösterilmiştir.

TPP'nin eklenmesi ile oluşan EPS/TPP nanokompozit köpük numune ise TPP'nin saf EPS'nin yanmazlık özelliğini artırması nedeni ile ilk alev uygulamasından 3 s gibi kısa bir zaman sonra uygulanan alev sönmüş ikinci alev uygulamasından 1s sonra tutuşmaya başlamıştır. İlk 30 s içinde yanma olmuş ve yanma sonucu oluşan damlalar düzenek altına yerleştirilen pamuğu tutuşturmuştur. Bu nedenle EPS/TPP kompozit köpük numune V2 yanmazlık sınıfına dahil edilmiştir [156].

Nanografite takviyeli EPS nanokompozit köpükler, ilk alev uygulamasından sonra kısa sürede sönmüş ve ikinci alev uygulamasından sonra sürekli yanmaya başlamıştır. Alev uygulamasından sonra nanografite takviyeli EPS köpük numuneler yanmaya devam etmiş fakat ilave edilen nanografitin oranı arttıkça alev boyutu küçülmüştür. İlk 30 s içinde hem yanmaya devam etmiş hem de yanma sonucu oluşan damlalar düzenek altına yerleştirilen pamuğu tutuşturmadan sönmüştür. O yüzden ağırlıkça %1, %3 ve %5 nanografite takviyeli EPS kompozit köpükler V1 yanmazlık sınıfına dahil edilmiştir [157,158].

TPP ve G'nin birlikte eklenmesiyle oluşan EPS/TPP/G nanokompozit köpükler hem TPP'nin hem de nanografitin alev geciktirici özelliğinden dolayı yanmazlık özelliğinin artması nedeni ile ilk alev uygulamasından sonra hemen tutuşmamış ve ikinci alev uygulamasına geçilmiştir. TPP ve birlikte ilave edilen nanografite oranı arttıkça alev geciktiriciliğinin artması nedeni ile yanmazlık özelliği arttığı için alev uygulamasından sonra birinci alevlenme ve ikinci alevlenme arası geçen süre artmıştır. İkinci alev uygulamasından sonra köpük numuneler alev alarak yanmaya başlamış fakat alev boyutu diğer EPS köpüklere göre çok daha düşük olmuştur. İlk 30 s içinde daha yavaş ve damlayarak yanmaya devam etmiştir. Yanma sonucu oluşan eriyik damlalar 2-4 s içinde kendi kendine sönmüş, düzenek altına yerleştirilen pamuğu tutuşturmamıştır. Bu nedenle EPS/TPP/G köpük numuneler V0 yanmazlık sınıfına dahil edilmiştir. Bu durum EPS'nin yanmazlık özelliğinin gelişmesi için G ve TPP'nin birlikte kullanılmasının daha uygun olduğunu göstermiştir [59,159,160].

EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin UL94 yanmazlık testi analiz sonuçları

Saf EPS köpük, TPP eklenmiş EPS/TPP nanokompozit köpük, EP eklenmiş EPS/EP nanokompozit köpükler ve TPP ile EP'in birlikte eklendiği EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklerin alev alma davranışlarını ve yanmazlık sınıfını belirlemek için UL94 yatay

yanma testi ve UL94 dikey yanma testi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10’da listelenmiştir.

Çizelge 4.10. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin UL94 yanmazlık test sonuçları

Numuneler	İlk alev çarpmasından sonraki alev sonrasısı süre, t_1 (s)	İkinci alev çarpmasından sonraki alev sonrasısı süre, t_2 (s)	Damlama	Tutuşma	Yanmazlık Sınıfı
Saf EPS	12	---	evet	evet	NR
EPS/TPP	3	1	evet	evet	V2
EPS/%1EP	1,3	1,6	evet	hayır	V1
EPS/%3EP	1,5	1,8	evet	hayır	V1
EPS/%5EP	1,7	2,0	evet	hayır	V1
EPS/TPP/%1EP	0,6	1,0	evet	hayır	V0
EPS/TPP/%3EP	0,8	1,2	evet	hayır	V0
EPS/TPP/%5EP	1,0	1,4	evet	hayır	V0

Saf EPS köpük numune ateşlemeden 12 s sonra siyah duman üreterek hızlı bir şekilde yanmaya başlamış ve yanma sırasında düşen alevli damlalar pamuklu bezi tutuşturmuştur. Saf EPS köpük alevli yanarak tamamen yok olmuş ve geride herhangi bir kalıntı bırakmamıştır. Bu nedenle UL94 dikey yanmazlık sınıflandırmasında herhangi bir yanmazlık sınıfına dahil edilememiştir [161]. Ancak TPP’nin eklenmesi ile oluşan EPS/TPP nanokompozit köpük, TPP’nin T_{10} (297 °C) bozunma sıcaklığının saf EPS’nin T_{10} (384 °C) bozunma sıcaklığına göre daha düşük olması nedeni ile TPP/EPS nanokompozit köpüğün tutuşması saf EPS’ye göre daha kısa sürede olmuş ve EPS köpüğün yanmazlık özelliğini artırdığı için daha düşük boyuttaki alevle gerçekleşmiştir. Köpük numune yanarken düşen damlalar alttaki pamuğu tutuşturmuştur. Bu nedenle EPS/TPP kompozit köpüğün yanmazlık sınıfı V2 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.10).

Ağırlıkça %1, %3 ve %5 EP takviyeli EPS/EP nanokompozit köpüklere uygulanan UL94 yatay yanmazlık testinde, EP’in alev geciktirici özelliği nedeni ile EP köpüğün yanmazlık özelliğini geliştirdiği için ilk alev uygulamasından sonra tutuşma olmamış, ikinci alev

uygulamasından sonra tutuşma olmuştur. Numunelerin tutuşma süreleri ilave edilen EP miktarı arttıkça yanmazlık özelliği geliştiği için uzamıştır. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklere uygulanan UL94 dikey yanmazlık testinde ise numuneler tutuştuktan sonra ilk 30 s'den daha kısa sürede damlayarak yanmaya devam etmiş, düşen eriyik damlalar 2-3 s içinde sönmüş ve bu sırada düzenek altına yerleştirilen pamuğu tutuşturmamıştır. Bu yüzden V1 yanmazlık sınıfına dahil edilmişlerdir.

TPP ve ağırlıkça %1, %3 ve %5 EP'nin birlikte takviye edildiği EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklere ise dikey yanma testi uygulanarak yapılarak yanmazlık sınıfları belirlenmiştir. EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklerin hem EP'in hem de TPP'nin alev geciktirici özelliğinden dolayı yanmazlık özelliği daha da artarak yanıcılığı çok düşük olmuştur. O yüzden bir süre sonra yanma durmuş fakat duman çıkışı devam etmiştir. TPP/EP'in birlikte eklenmesi eriyik damlalarını engellemese de eriyik damlalar 4-6 s içinde kendi kendini söndürmüş, tabana yerleştirilen pamuk tutuşmamıştır. Bu yüzden EPS/TPP/EP nanokompozit köpükleri V0 yanmazlık sınıfına dahil edilmiştir. TPP ile birlikte ilave edilen EP'in ağırlıkça %'de oranı arttıkça yanmazlık özelliği artmıştır. Bu durum EPS köpüklerin yanmazlık özelliğinin gelişmesi için EP ve TPP'nin birlikte kullanılmasının daha uygun olduğunu göstermiştir [162].

SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin UL94 yanmazlık testi analiz sonuçları

Saf EPS köpük, TPP eklenmiş EPS/TPP nanokompozit köpük, SA-CaCO₃ eklenmiş EPS/SA-CaCO₃ nanokompozit köpükler ve TPP ile SA-CaCO₃'nın birlikte eklendiği EPS/TPP/ SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin alev alma davranışlarını ve yanmazlık sınıfını belirlemek için UL94 yatay yanma testi ve UL94 dikey yanma testi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'de listelenmiştir.

Çizelge 4.11. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin UL94 test sonuçları

Numuneler	İlk alev çarpmasından sonraki alev sonrası süre, t_1 (s)	İkinci alev çarpmasından sonraki alev sonrası süre, t_2 (s)	Damlama	Tutuşma	Yanmazlık sınıfı
Saf EPS	12	--	evet	evet	NR
EPS/TPP	3	1	evet	evet	V2
EPS/%1SA-CaCO ₃	1,1	1,4	evet	hayır	V1
EPS/%3SA-CaCO ₃	1,3	1,6	evet	hayır	V1
EPS/%5SA-CaCO ₃	1,5	1,8	evet	hayır	V1
EPS/TPP/%1SA-CaCO ₃	0,4	0,8	evet	hayır	V0
EPS/TPP/%3SA-CaCO ₃	0,6	1,0	evet	hayır	V0
EPS/TPP/%5SA-CaCO ₃	0,8	1,2	evet	hayır	V0

UL94 yatay yanmazlık testine göre ağırlıkça %1, %3 ve %5 SA-CaCO₃ eklenmiş EPS kompozit köpük numunelerin birinci ve ikinci alevlenme süreleri arasındaki fark ilave edilen SA-CaCO₃ oranı arttıkça köpük numunelerin yanmazlık özelliğinin gelişmesi nedeni ile artmıştır. SA-CaCO₃, EPS köpüğün termal kararlılığını ve yanmazlık özelliğini geliştirdiği için ilk alev uygulamasından sonra değil ikinci alev uygulamasından sonra yanmaya başlamıştır. Nanokompozit köpük numunelerin yanmazlık özelliğinin artması nedeni ile alevlerin boyutu saf EPS köpüklerin alev boyutuna göre daha küçük olmuştur. UL94 dikey yanma testine göre ilk 10 s'den sonra köpük numuneler damlayarak yanmaya devam etmiş, düşen damlalarsa düzenek altına yerleştirilen pamukları tutuşturmamıştır. Bu nedenle SA-CaCO₃ takviyesi ile elde edilen EPS/SA-CaCO₃ nanokompozit köpükler V0 yanmazlık sınıfına dahil edilmiştir [163].

TPP ile %(1-5)SA-CaCO₃'nin birlikte ilave edilmesiyle elde edilen EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpük numunelerin yanmazlık özellikleri hem TPP'nin hem de SA-CaCO₃'in alev geciktirici özelliğinden dolayı diğer köpük numunelere göre daha fazla artmıştır. Bu nedenle bu numunelerin alev boyutu diğer köpük numunelere göre çok daha küçük olmuştur. Bu numuneler ilk 10 s içinde yanmış, fakat damlama olmamıştır. Dolayısıyla

tabana yerleştirilen pamuk tutuşmamıştır. Bu nedenle nanokompozitlerin yanmazlık sınıfı V0 olarak belirlenmiştir. Bu durum, TPP ve SA-CaCO₃'nın birlikte eklenmesi ile EPS'nin alev geciktiriciliğinin büyük ölçüde iyileştiğini göstermektedir [164,165].

Çizelge 4.11'de verilen değerlere dayanarak TPP ve SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpükler içinde yanmazlık özelliği en iyi gelişen numunenin EPS/TPP/%5SA-CaCO₃ nanokompozit köpük olduğuna karar verilmiştir.

SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin UL94 yanmazlık testi analiz sonuçları

Saf EPS köpük, TPP eklenmiş EPS/TPP nanokompozit köpük, SMA-HNT eklenmiş EPS/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin ve TPP ile SMA-HNT'nin birlikte eklendiği EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin alev alma davranışlarını ve yanmazlık sınıfını belirlemek için UL94 yatay yanma testi ve UL94 dikey yanma testi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12'de listelenmiştir.

Çizelge 4.12. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin UL94 yanmazlık testi sonuçları

Numuneler	İlk alev çarpmasından sonraki alev sonrası süre, t_1 (s)	İkinci alev çarpmasından sonraki alev sonrası süre, t_2 (s)	Damlama	Tutuşma	Yanmazlık Sınıfı
Saf EPS	12	--	evet	evet	NR
EPS/TPP	3	1	evet	evet	V2
EPS/%1HNT	0,8	1,2	evet	hayır	V1
EPS/%3HNT	1,0	1,4	evet	hayır	V1
EPS/%5HNT	1,2	1,6	evet	hayır	V1
EPS/TPP/%1SMA-HNT	0,3	0,7	evet	hayır	V0
EPS/TPP/%3SMA-HNT	0,5	0,9	evet	hayır	V0
EPS/TPP/%5SMA-HNT	0,6	1,1	evet	hayır	V0

Saf EPS, Çizelge 4.12'de verilen EPS kompozit köpük numuneler içinde yanıcılığı en fazla olan köpüktür. Bu nedenle UL94 sınıflandırmasına dahil edilememiştir. Ağırlıkça %1, %3

ve %5 SMA-HNT takviyeli EPS/SMA-HNT nanokompozit köpükler SMA-HNT'nin alev geciktirici özelliğinden dolayı saf EPS köpüğe göre daha düşük yanıcılık göstermiş ve alev boyutu saf EPS köpük numuneye göre daha küçük olmuştur. Bu köpük numunelerin birinci ve ikinci alev uygulamaları arasında geçen süre EPS'nin yanmazlık özelliğini artırdığı için artan SMA-HNT oranı arttıkça daha da artmıştır. UL94 dikey yanmazlık testine göre numuneler 30 s'den daha kısa sürede damlayarak yanmaya devam etmiş ve düşen eriyik damlalar alttaki pamuğu tutuşturmuştur. Bu nedenle bu EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpük numuneler V1 yanmazlık sınıfına dahil edilmiştir.

TPP ve SMA-HNT'nin birlikte ilave edildiği EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerinin UL94 dikey yanmazlık testinde köpük numuneler 4-5 s içinde tutuşmuş, damlayarak yanmaya devam etmiş, yere düşen bu eriyik damlalar tabandaki pamuğu tutuşturmamıştır. Bu yüzden EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpükler V0 sınıfına dahil edilmiştir. Bu durum, TPP ve SMA-HNT'nin birlikte eklenmesi ile EPS'nin alev geciktiriciliğinin büyük ölçüde iyileştiğini göstermektedir [166-168]. Çizelge 4.12'de verilen değerlere dayanarak TPP ile SA-CaCO₃'nin birlikte eklendiği EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpükler içinde yanmazlık özelliği en ideal olanın EPS/TPP/%5SMA-HNT olduğuna karar verilmiştir.

4.4.6. Sınırlı oksijen indeksi analiz sonuçları

Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin sınırlı oksijen indeksi analiz sonuçları

Saf EPS köpük, TPP eklenmiş EPS/TPP nanokompozit köpük, nanografit eklenmiş EPS/G nanokompozit köpükler ve TPP ve nanografitin birlikte eklendiği EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin yanma dayanımlarını belirlemek için her bir numuneden 30'ar adet alınarak LOI değeri ölçülmüş ve ölçümlerin ortalaması sonuç olarak Çizelge 4.13'te listelenmiştir.

Çizelge 4.13. Grafit takviyeli EPS anokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları

Numune	LOI değeri, (%)
Saf EPS	18,2
EPS/TPP	25,4
EPS/%1G	22,8
EPS/%3G	23,5
EPS/%5G	24,4
EPS//TPP/%1G	28,8
EPS/TPP/%3G	29,7
EPS/TPP/%5G	30,9

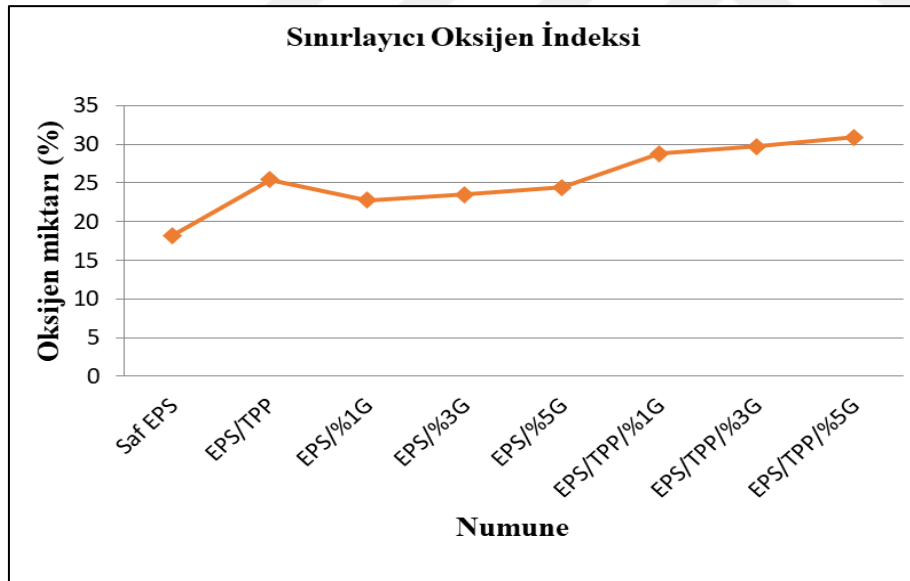
Sınırlayıcı oksijen indeksi değeri %24'ün altında ise malzeme, yanabilir ya da alev alabilir malzeme, %24 ile %28 arasında olduğu zaman sınırlı alev geciktirici özelliğine sahip malzeme, %26'dan büyük olduğu zaman alev kaynağı uzaklaştırıldıktan bir süre sonra kendi kendine sönebilen malzeme, %29 ile %34 arasında olduğu zaman alev geciktirici özelliği gösteren malzeme, %34'ün üzerinde olduğu zaman tek başına alev geciktirici olarak kullanılabilir demektir. Köpük numunelerin LOI değerinin yüksek olması ideal bir malzeme olduğunu gösterir. Bu bilgiler ışığında köpük numunelerin yanıcılığı yüksek olup alev kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra saf EPS'nin yanmaya devam edebilmesi için gereken oksijen miktarı düşük olup %18,2 dir [169,170]. TPP'nin EPS'ye eklenmesi ile elde edilen EPS/TPP nanokompozit köpüğünün yanmazlık özelliğinin ve termal kararlılığının bariz bir şekilde artırması nedeni ile LOI değerinde belirgin bir artışa neden olarak %18,2'den %25,4'e yükselmesini sağlamıştır.

EPS'ye ağırlıkça %1, %3 ve %5G'nin eklenmesi, elde edilen EPS/G nanokompozit köpüklerin alev geciktiriciliğinin artmasına dolayısıyla yanmazlık özelliğinin artmasına neden olmuştur. Bu durum nanokompozit köpük numunelerin LOI değerinin yükselmesini sağlamış fakat nanografitlerin alev geciktiriciliğinin düşük olması nedeni ile belli bir değerin üzerine çıkamamış ve sınırlı kalmıştır.

Bir köpük numunenin LOI değeri aynı zamanda numunenin yanmazlık sınıfının belirlenmesine de yardımcı olur. LOI değerine dayanarak numunelerin yanmazlık sınıfı hakkında yorum yapılabilir. Örneğin, TPP ve G'nin birlikte eklenmesi ile oluşan

EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğün LOI değeri hem TPP'nin hem de G'nin alev geciktirici özelliği ve yanmazlık özelliğini geliştirmesi nedeni ile daha yüksek bir değere ulaşarak %30,9 olmuştur. Bu durumda EPS/TPP/G kompozit köpük numunelerin alev geciktirici özelliğinin gelişmesi nedeni ile yanan numunenin 10 s'den daha kısa sürede damlamasına, düşen damlaların pamuğu tutuşturmadan kısa sürede kendi kendine sönmesi neden olmuştur. Bu durum TPP ve G'nin birlikte eklendiği kompozit köpüklerin V0 yanmazlık sınıfına girmesine neden olmuştur [169,171].

TPP ile G'nin birlikte eklendiği EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin LOI değeri nanogرافitin ağırlıkça %'de oranı artıkça daha da artmıştır. Bu yüzden nanokompozit köpük numuneler içinde en uygun olanın EPS/TPP/%5G nanokompozit köpük numune olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.42). LOI değerinin yüksek çıkması nedeni ile TPP ve G kombinasyonu EPS için etkili bir alev geciktirici olarak kullanılabileceği görülmüştür [172].



Şekil 4.42. EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerine ait LOI grafiği

Genleşmiş perlit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları

Saf EPS köpük, TPP eklenmiş EPS/TPP nanokompozit köpük, EP eklenmiş EPS/EP nanokompozit köpükler ve TPP ve EP'in birlikte eklendiği EPS/TPP/EP nanokompozit

köpüklerin yanma dayanımlarını belirlemek için her bir numuneden 30'ar adet alınarak LOI değeri ölçülmüş ve ölçümlerin ortalaması sonuç olarak Çizelge 4.14'te listelenmiştir.

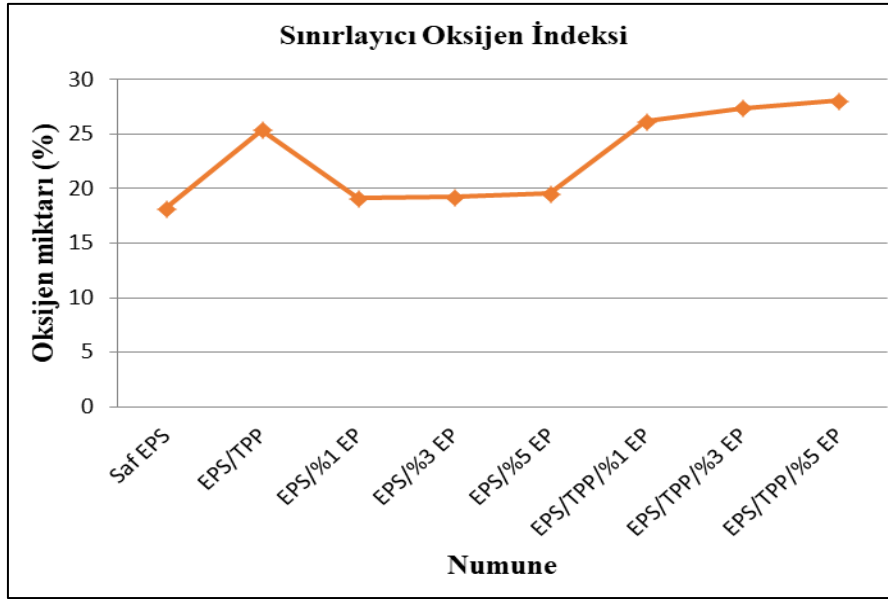
Çizelge 4.14. EP/TPP/EPS anokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları

Numune	LOI değeri, (%)
Saf EPS	18,2
EPS/TPP	25,4
EPS/%1EP	19,1
EPS/%3EP	19,3
EPS/%5EP	19,6
EPS/TPP/%1EP	26,2
EPS/TPP/%3EP	27,4
EPS/TPP/%5EP	28,1

Saf EPS'nin yanmaya devam edebilmesi için gereken en düşük oksijen miktarı %18,2 dir. Saf EPS'ye TPP'nin eklenmesi ise elde edilen EPS/TPP nanokompozit köpüğünün yanmazlık özelliğini artması nedeni ile LOI değeri daha da artmış ve %18,2'den %25,4'e yükselmiştir (Şekil 4.43).

EPS'ye ağırlıkça %1, %3 ve %5EP'nin eklenmesi elde edilen EPS/EP nanokompozit köpüklerin alev geciktiriciliğinin iyileşmesine dolayısıyla LOI değerinin yükselmesine neden olmuştur. Fakat, LOI değeri %28'den küçük olup alev geciktiriciliği sınırlı kalmıştır [173].

TPP ve G'nin birlikte eklenmesi ile oluşan EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğün LOI değeri TPP ve G'nin nanokompozit köpük numunenin alev geciktirici özelliğini arttırmış bu da yanmazlık özelliğinin daha da artırmasını sağlamıştır. Buna bağlı olarak LOI değeri daha da artarak %30,9 olmuştur. TPP ile G'nin birlikte eklenmesi LOI değerinin %18,2'den %30,9'a kadar yükselmesini sağladığı için bütün nanokompozit köpük numuneler içinde en ideal olanı EPS/TPP/%5G dir. TPP ve G kombinasyonunun LOI değerinin yükselmesini sağlaması nedeni ile EPS nanokompozit köpük numuneler için en ideal alev geciktiricinin TPP ve G kombinasyonun olduğuna karar verilmiştir [174].



Şekil 4.43. EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklerin LOI grafiği

SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları

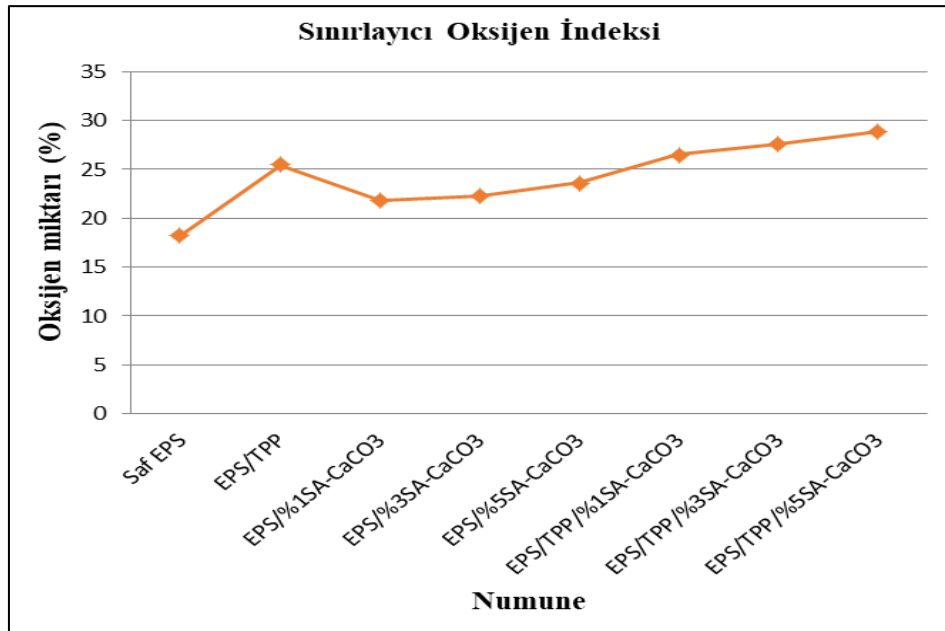
Saf EPS köpük, TPP eklenmiş EPS/TPP nanokompozit köpük, SA-CaCO₃ eklenmiş EPS/SA-CaCO₃ nanokompozit köpükler ve TPP ile SA-CaCO₃'in birlikte eklendiği EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin yanma dayanımlarının belirlemek için her bir numuneden 30'ar adet alınarak LOI ölçümü yapılmış ve ölçümlerin ortalaması sonuç olarak Çizelge 4.15'te listelenmiştir.

Çizelge 4.15. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları

Numune	LOI değeri, (%)
Saf EPS	18,2
EPS/TPP	25,4
EPS/%1SA-CaCO ₃	21,8
EPS/%3SA-CaCO ₃	22,3
EPS/%5SA-CaCO ₃	23,6
EPS/TPP/%1SA-CaCO ₃	26,5
EPS/TPP/%3SA-CaCO ₃	27,6
EPS/TPP/%5SA-CaCO ₃	28,8

Saf EPS'nin LOI değeri %18,2 olup yanıcılığı çok yüksektir. Fakat ağırlıkça %1, %3 ve %5 SA-CaCO₃ eklenmesi ile elde edilen EPS/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin alev geciktiriciliği dolayısıyla yanmazlık özelliği artmıştır. Bu nedenle artan SA-CaCO₃ oranıyla beraber LOI değeri de artarak sırasıyla %21,8, %22,3 ve %23,6 olmuştur. Fakat bu değerler %28'den küçük olup köpük numunelerin alev geciktirici özelliğinin dolayısıyla yanmazlık özelliğinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Bu da, SA-CaCO₃'i alev geciktirici özelliğinin yeterli olmadığını göstermiştir.

TPP ve artan SA-CaCO₃'ın birlikte ilave edildiği EPS/TPP/ SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin LOI değeri daha da artarak sırasıyla %26,5 %27,6 ve %28,8 olmuştur. Bu köpük numunelerin LOI değerinin %26'nın üzerinde olması nedeni ile bu nanokompozit köpükler alev kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra kendi kendine sönme davranışı gösterebilen ve sınırlı alev geciktirici özelliğe sahip olan malzemeler olarak kabul edilir [170]. Bu ise, SA-CaCO₃ ile TPP'nin kombinasyonunun EPS nanokompozit köpükler için etkin bir alev geciktirici olduğunu göstermiştir. Çizelge 4.15 ve Şekil 4.44'te verilen LOI değerlerine göre SA-CaCO₃ takviyeli kompozit köpüklerden en ideal olanı EPS/TPP/%5SA-CaCO₃ dır. Bu durum literatürle uyum halindedir [175,176].



Şekil 4.44. EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin LOI grafiği

SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları

Saf EPS köpük, TPP'nin eklendiği EPS/TPP nanokompozit köpük, SMA-HNT eklenmesiyle elde edilen EPS/SMA-HNT nanokompözit köpükler ve TPP ile SMA-HNT'nin birlikte ilave edilmesiyle elde edilen EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin yanma dayanımlarının belirlemek için her bir numuneden 30'ar adet alınarak LOI ölçümü yapılmış ve ölçümlerin ortalaması sonuç olarak Çizelge 4.16'da listelenmiştir.

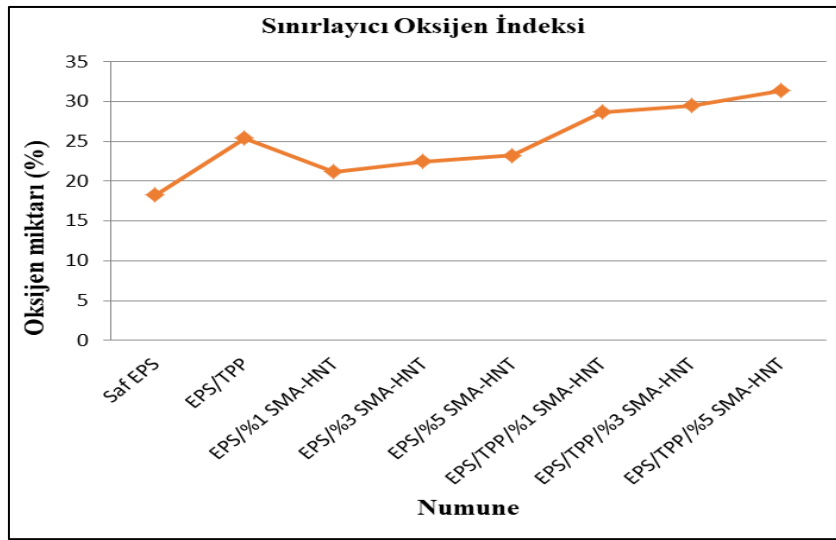
Çizelge 4.16. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin LOI analiz sonuçları

Numune	LOI değeri, (%)
Saf EPS	18,2
EPS/TPP	25,4
EPS/%1 SMA-HNT	21,2
EPS/%3 SMA-HNT	22,5
EPS/%5 SMA-HNT	23,3
EPS/TPP/%1 SMA-HNT	28,6
EPS/TPP/%3 SMA-HNT	29,5
EPS/TPP/%5 SMA-HNT	31,4

Ağırlıkça %1, %3 ve %5 SMA-HNT'nin eklenmesi saf EPS'nin termal kararlılığını ve yanmazlık özelliğini geliştirmiştir. Bu nedenle ilave edilen SMA-HNT oranının artması ile LOI değeri %18,2'den sırasıyla %23,3'e kadar yükselmiştir. Fakat bu değer %28'den küçük olup EPS/SMA-HNT kompozit köpüklerinin sınırlı alev geciktirici özellik gösterdiğini aynı zamanda SMA-HNT'nin yalnız başına alev geciktirici olarak kullanılmasının uygun olmadığını göstermiştir. Bu nedenle, SMA-HNT'nin alev geciktirici olarak kullanılabilmesi için diğer alev geciktiricilerle birlikte kombinasyon oluşturarak kullanılmasının daha uygun olacağına karar verilmiştir.

TPP ve ağırlıkça %1, %3 ve %5 SMA-HNT'nin birlikte ilave edildiği EPS nanokompozit köpüklerde ise LOI değerleri daha da artarak sırasıyla %28,6, %29,5 ve %31,4 olmuştur. Bu nedenle kompozit köpük malzemeler alev kaynağı uzaklaştıktan sonra kendi kendine sönme davranışı gösterebilen ve alev geciktirici özelliği gelişmiş malzemeler olarak kabul

edilir. Fakat LOI değeri %34'ten küçük olduğu için SMA-HNT yalnız başına alev geciktirici olarak kullanılmaya uygun değildir. SMA-HNT'nin TPP ile birlikte kullanılması ise LOI değerinde daha fazla artışa neden olmuştur. Bu durum, SMA-HNT ve TPP'nin EPS nanokompozit köpükler için etkin bir alev geciktirici olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.16 ve Şekil 4.45'te verilen LOI değerlerine dayanarak SMA-HNT takviyeli kompozit köpüklerden en ideal olanı EPS/TPP/%5SMA-HNT dir. Bu alanda daha önce yapılan çalışmalar da bu durumu desteklemektedir [177].



Şekil 4.45. EPS/TPP/SMA-HNT nanokompozit köpüklerin LOI grafiği

4.4.7. Koni kalorimetri analiz sonuçları

Grafit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları

Nanografit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin yangına karşı davranışını değerlendirmek için koni kalorimetri testi yapılmıştır. Koni kalorimetri testi ile ateşlemenin başlaması için geçen süre ($t_{ateşleme}$), malzemelerin yanma sırasında bıraktığı en yüksek ısı salım oranı (PHRR), toplam ısı salım (THR), ısı salım kapasitesi (HRC), toplam duman üretimi (TSP), en yüksek duman üretim oranı (TSPR) ve malzemenin yanma davranışına ait elde edilen diğer bilgiler Çizelge 4.17'de listelenmiştir.

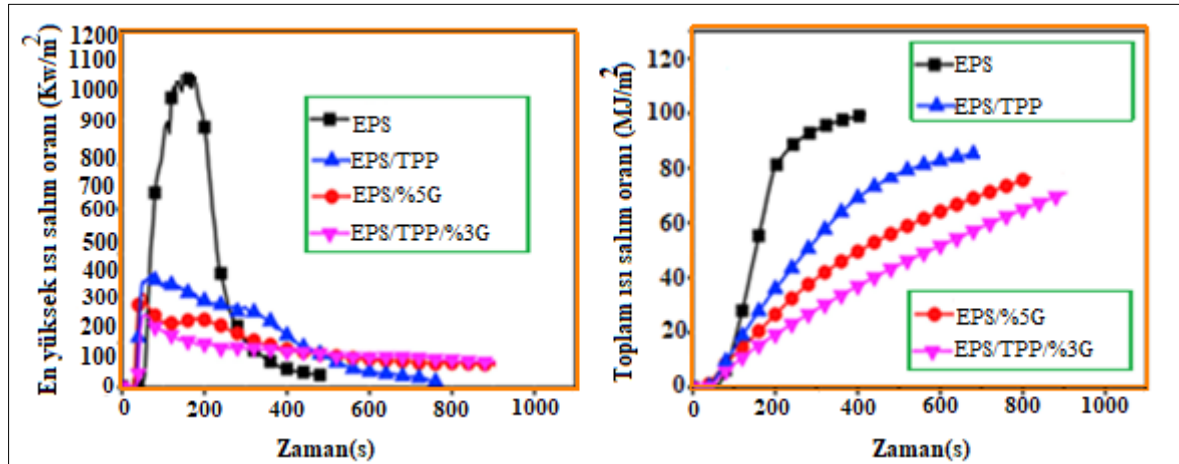
Çizelge 4.17. G takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları

Parametreler	Numuneler							
	Saf EPS	EPS/TPP	EPS/%1G	EPS/%3G	EPS/%5G	EPS/TPP/%1G	EPS/TPP/%3G	EPS/TPP/%5G
$t_{ateşleme}$ (s)	37	74	58	64	70	130	152	169
t_{PHRR} (s)	54	96	169	170	175	188	194	200
PHRR (kW/(m ²))	1015	750	520	512	500	486	478	468
Ortalama HRR (kW/m ²)	956	630	346	330	312	268	256	240
THR(MJ/m ²)	133	90,6	116,4	112,8	108,5	72,3	68,2	62,6
PMLR (g/s)	0,250	0,0420	0,0740	0,0732	0,0728	0,0290	0,0280	0,0268
Ortalama MLR(g/s)	0,0861	0,0218	0,0542	0,0530	0,0524	0,0172	0,0164	0,0153
PSPR (m ² /s)	0,25	0,34	0,28	0,30	0,32	0,36	0,38	0,40
TSP (m ² /kg)	43,7	50,6	45,8	47,5	49,4	53,8	55,2	57,1
T_{tepe} (°C)	415	420	426	432	438	444	452	459
HRC (J/gK)	980	624	500	492	484	475	466	460
Ortalama SEA (m ² /kg)	450	268	316	340	366	240	231	224
Kütle kaybı (%)	100	27,54	66,8	62,6	58,1	18,6	16,3	14,7

Koni kalorimetri (KK) testinde saf EPS 37 s’de tutuşurken TPP eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP kompozit köpüğünün tutuşması TPP’nin alev geciktirici özelliği nedeni ile yanmazlık özelliğinin artması sonucu 74 s daha geç başlamıştır. Ağırlıkça %1, %3 ve %5G eklenmiş EPS/G nanokompozit köpüklerin tutuşma sıcaklığı ilave edilen G oranı arttıkça daha da artmıştır. TPP ile ağırlıkça %5G’nin birlikte eklendiği EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin tutuşma süresi çok daha uzun sürede olup saf EPS’ye göre 132 s

geç tutuşmuştur. Bu durum, EPS/TPP/%5G'nin termal iletkenliğinin daha yüksek olmasından kaynaklanmış olup bu da, köpük numunenin yüzeyde piroliz süresini artırmıştır. Bu artış EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğün tutuşma hızında azalışa neden olmuştur. En yüksek PHRR saf EPS'ye ait olup 1015 kW/m^2 dir. Fakat TPP'nin eklenmesi kompozit köpük numunenin yanmazlık özelliğinin artırması nedeni ile PHRR değerini önemli ölçüde azaltmıştır. TPP ve G'nin birlikte eklendiği kompozit köpüklerde ise alev geciktirici özelliğinin daha fazla artması nedeni ile yanmazlık özelliğinin artması nedeni ile tutuşma sıcaklığının PHRR değeri çok daha düşüktür. PHRR'deki bu düşüş TPP ve G kombinasyonunun alev geciktirici özellik bakımından daha için çok verimli olduğunu göstermiştir [178].

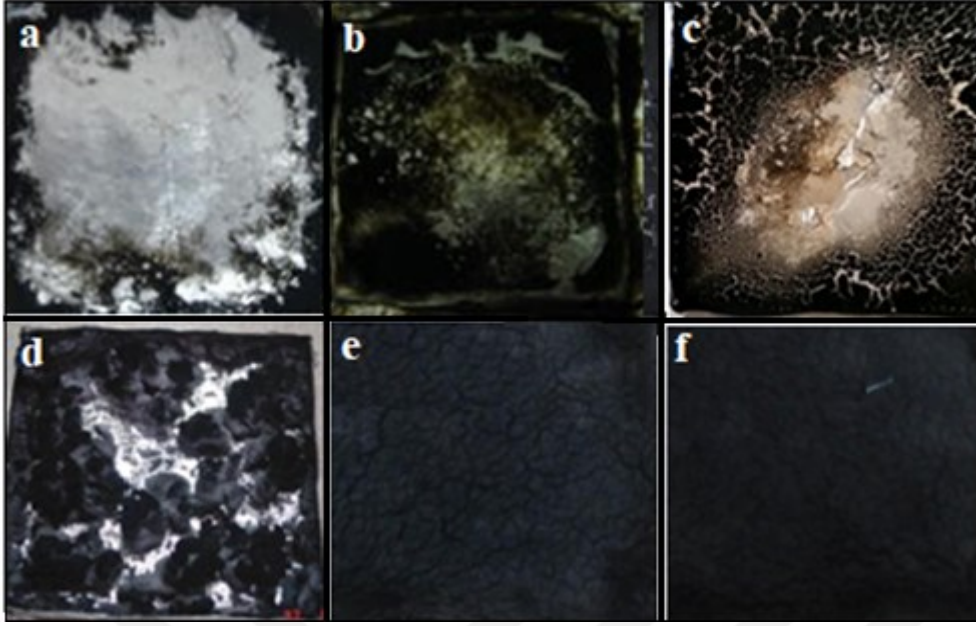
Toplam ısı salınımı (THR) ve ortalama ısı salınım oranı (ortalama HRR) en yüksek olan saf EPS köpüktür (Şekil 4.46). TPP'nin, G'nin ve TPP ile G'nin kombinasyon oluşturarak eklendiği köpüklerin termal kararlılığının artması nedeni ile hem HRR hem de THR azalmıştır. En düşük HRR'ye sahip olan köpük numune EPS/TPP/%5G'dir. EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğünün PHRR, ortalama-HRR ve THR değerleri saf EPS'ye göre sırasıyla %65, %60 ve %14 oranında azalmıştır. Böylece kömürleşmiş katman yanmaz hale gelerek THR'nin yavaşlamasına neden olmuştur. TPP ile G'nin EPS'ye birlikte eklenmesi, yanmazlık özelliğini geliştirdiği için damlamayı engellemiş ve duman salınımını azaltmıştır. Bu durum, EPS nanokompozit köpüklerinin alev geciktiriciliğinde belirgin bir iyileşme olduğunu göstermiştir [151].



Şekil 4.46. EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin ısı salım oranını ve toplam ısı salınımı grafiği

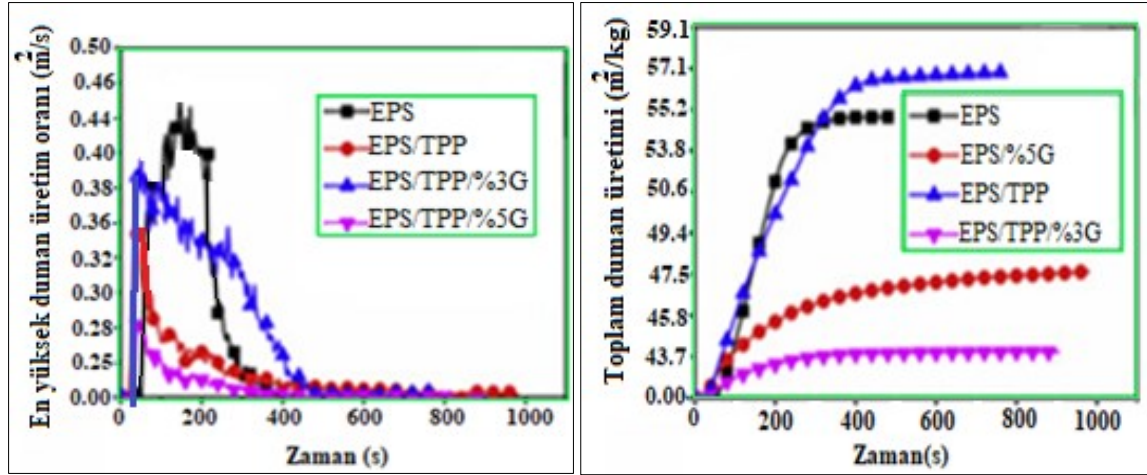
Isı salım kapasitesi (HRC), polimer malzemelerin yangın güvenliği için önemli bir değerlendirme parametresi olup HRC değeri en yüksek olan saf EPS, en düşük olan ise TPP ve %5G'nin birlikte eklendiği EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüktür. Bu durum, EPS'nin alev direncinin TPP ile G'nin birlikte eklenmesiyle geliştirilebileceğini göstermiştir. Çünkü, TPP ile G'nin kombinasyonu yanıcı gazların ve oksijenin konsantrasyonunu seyreltebilen SO_2 , CO_2 , H_2O ve NH_3 gibi inert gazların salınımını sağlayarak EPS nanokompozit köpüklerin daha iyi alev geciktirici özelliğe sahip olmasına neden olmuştur [179].

TPP'nin yanma işlemi sırasında ayrışması çok sayıda ara ürün oluşmasına ve kararlı bir kalıntı oluşmasına neden olur. Oluşan bu yüksek viskoziteli bileşikler, grafitin yüzeyini kaplar ve kalın bir kömür tabakası oluşur. Bu tabaka, ısı ve oksijen transferinin yalıtılmasına ve bozunma parçalarının salınımının artmasına neden olur. TPP'nin ayrışması sonucu açığa çıkan inert gazlar yakıtların ve oksijenin konsantrasyonunu seyreltir [179,180]. Bu durum ise yanıcılığı azaltır. Saf EPS yandıktan sonra geride kalıntı bırakmamıştır. Fakat, TPP ve G'nin birlikte eklendiği nanokompozit köpüklerden EPS/TPP/%5G'da TPP ve G'nin kömür oluşumunu katalizlemesi nedeni ile bariyer özelliği gösteren kalın bir kömür tabakası oluşmuştur. Bu kalın bariyer, ısı, hava ve piroliz ürünlerinin yalıtılmasında rol oynayarak malzemelerin alev geciktiriciliğini büyük ölçüde iyileştirmiştir [179,180]. Resim 4.1'de verilen matrisin bir kısmı, kömür tabakasının üstün koruyucu etkisinden dolayı yanmamıştır.



Resim 4.1. Koni kalorimetre testinden sonra kalan kömürleşmiş tabakanın dijital fotoğraf
a) Saf EPS, b) EPS/TPP, c) EPS/%1G, d) EPS/TPP/%1G, e) EPS/TPP/%3G,
f) EPS/TPP/%5G

Saf EPS nanokompozit köpüklerin en yüksek duman üretim oranı ve toplam duman üretimi yanıcılığının yüksek olması nedeni ile en düşük değere sahiptir. G ya da TPP ilavesiyle elde edilen EPS/TPP ve EPS/G nanokompozit köpüklerin yanıcılığının azalması nedeni ile en yüksek duman üretim oranı ve toplam duman üretimi artmıştır. İlave edilen G oranı arttıkça PSPR ve TSR değeri daha da artmış, G ve TPP'nin birlikte eklendiği EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin PSPR, TSR değerleri yanıcılığın daha da azalması nedeni ile daha fazla artmış ve ağırlıkça %5G ve TPP'nin birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/%5G nanokompozit köpükte PSPR %55, TSP %23 oranında artarak en yüksek değere ulaşmıştır (Şekil 4.47).



Şekil 4.47. Saf EPS, EPS/TPP, EPS/%3G ve EPS/%5G nanokompozit köpüklerin en yüksek duman üretim oranı ve toplam duman üretimi grafiği

Genleşmiş perlit takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları

EP takviyeli EPS/EP nanokompozit köpüklerin yangına karşı davranışını değerlendirmek için konikalorimetri testi yapılmıştır. Koni kalorimetri testi ile ateşlemenin başlaması için geçen süre ($t_{\text{ateşleme}}$), malzemelerin yanma sırasında bıraktığı en yüksek ısı salım oranı (PHRR), toplam ısı salım (THR), ısı salım kapasitesi, (HRC), toplam duman üretimi (TSP), en yüksek duman üretim oranı (TSPR) ve malzemenin yanma davranışına ait elde edilen diğer bilgiler Çizelge 4.18’de listelenmiştir.

Çizelge 4.18. EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları

Parametreler	Numuneler							
	EPS	EPS/TPP	EPS/%1 EP	EPS/%3 EP	EPS/%5 EP	EPS/TPP/%1EP	EPS/TPP/%3 EP	EPS/TPP/%5EP
$t_{\text{ateşleme}} (s)$	37	74	54	60	64	126	150	167
$t_{\text{PHRR}} (s)$	54	96	160	164	170	180	190	194
PHRR (kW/m ²)	1015	750	540	510	620	498	486	472
Ortalama HRR (kW/m ²)	956	630	360	338	322	280	264	248

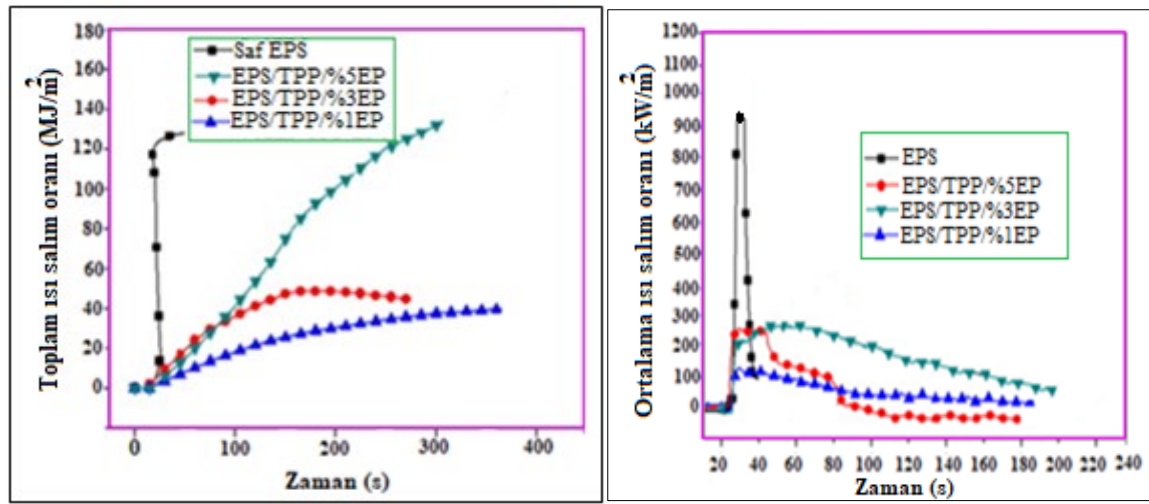
Çizelge 4.18. (devam) EP takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları

PMLR (g/s)	0,250	0,0420	0,0760	0,0745	0,0736	0,0305	0,0296	0,0288
Ortalama MLR (g/s)	0,0861	0,0218	0,0560	0,0552	0,0544	0,0178	0,0170	0,0159
PSPR (m ² /s)	0,25	0,34	0,27	0,29	0,31	0,35	0,37	0,39
TSP (m ² /kg)	43,7	50,6	44,1	46,2	48,2	52,4	54,3	56,2
T _{tepe} (°C)	415	420	430	438	445	454	462	470
HRC (J/gK)	980	624	510	499	487	480	472	465
Ortalama SEA (m ² /kg)	450	268	366	350	336	240	231	224
Kütle kaybı (%)	100	27,54	70,8	66,2	62,1	20,5	18,2	16,4

KK testinden elde edilen verilere göre en düşük tutuşma süresi saf EPS'ye ait olup 37 s'dir. TPP eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP kompozit köpüğünün tutuşması yanmazlık özelliğinin artması nedeni ile 74 s olmuş ve saf EPS'den 37 s daha geç başlamıştır. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 EP eklenmiş EPS/EP nanokompozit köpüklerin tutuşma sıcaklığı ilave edilen EP oranı arttıkça daha da artmış ve ağırlıkça %5EP eklenmesiyle %42,18 olmuştur. TPP ve G'nin birlikte eklendiği EPS/TPP/G nanokompozit köpüklerin tutuşma süresi çok daha yüksek olup TPP ve %5G'nin eklendiği EPS/TPP/%5G köpük numune saf EPS'ye göre 130 s geç tutuşmuştur. Bu durum, EPS/TPP/%5G'nin termal iletkenlik bakımından daha uygun olduğunu göstermektedir [181].

En yüksek PHRR saf EPS'ye ait olup 1015 kW/m² dir. Fakat alev geciktirici olan TPP'nin eklenmesi nanokompozit köpük numunenin yanmazlık özelliğini artırmış olup PHRR değerini 750 kW/m²'ye kadar azaltmıştır. TPP ve EP'in birlikte eklendiği EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklerde ise tutuşma sıcaklığı artan EP oranı ile daha da artmış ve EPS/TPP/%5EP köpük numunede en düşük değeri almıştır (472kW/m²). PHRR'deki bu düşüş TPP ve G'nin birlikte kullanmanın daha uygun olduğunu göstermiştir [179,182].

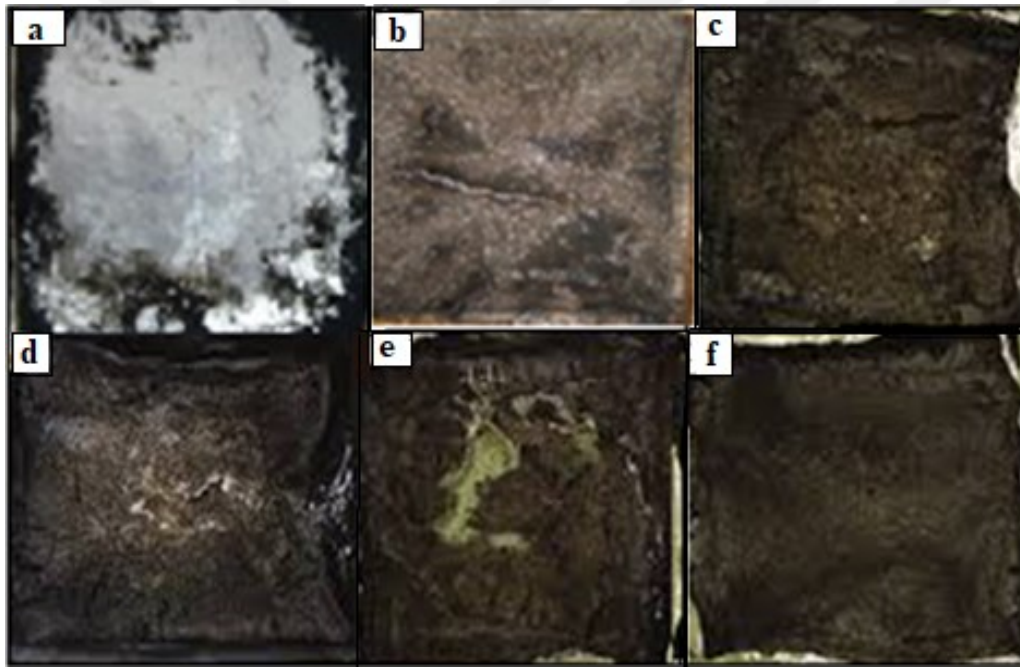
Toplam ısı salımı ve ortalama ısı salımı en yüksek saf EPS köpüğe aittir. TPP ile G'nin birlikte ilave edildiği nanokompozit köpüklerde ise yanmazlık özelliğinin artması ve λ değerini düşürmesi nedeni ile HRR ve THR değeri azalarak sırasıyla 322 kW/m^2 ve $110,8 \text{ MJ/m}^2$ olmuştur. TPP ve G'nin birlikte eklendiği EPS/TPP/EP kompozit köpüklerde yanmazlık özelliğinin artması ve λ değerinin daha da azalması nedeni ile HRR ve THR değerleri daha da azalarak sırasıyla 248 kW/m^2 ve $71,6 \text{ MJ/m}^2$ olmuştur. Bu verilere dayanarak toplam ısı salımı ve ortalama ısı salımı bakımından en ideal köpük numunenin EPS/TPP/%5EP olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.48).



Şekil 4.48. EP takviyeli TPP/EPS nanokompozit köpüklerin toplam ısı salım oranı ve Ortalama ısı salım oranı grafiği

HRC değeri en yüksek olan saf EPS köpük olup 980 J/gK dir. TPP'nin alev geciktirici özelliği nedeni ile EPS/TPP nanokompozit köpüğün yanmazlığını artırdığı için HRC değeri 624 J/gK 'e düşmüştür. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 EP eklenmesiyle elde edilen EPS/EP nanokompozit köpüklerin HRC değeri artan EP oranı ile azalmıştır. Bu köpük numunelerden EPS/%5EP'in HRC değeri en düşük olup 487 J/gK dür. TPP ve EP'in birlikte eklendiği EPS/TPP/EP nanokompozit köpüklerin HRC değeri alev geciktirici özelliği ve yanmazlık özelliğinin gelişmesi nedeni ile diğer köpük numunelere göre daha çok azalmış olup EPS/TPP/%5EP köpüğünde en düşük değerini almıştır. Bu da EPS kompozit köpüğün alev direncinin, TPP ve EP'nin birlikte eklenmesiyle daha fazla geliştirilebileceğini göstermiştir.

Saf EPS yandıktan sonra geride kalıntı bırakmamıştır fakat TPP eklenmiş köpük numune yanınca çok az kalıntı bırakmıştır. Sadece EP eklenmiş EPS/EP nanokompozit köpük numunelerin kalıntı miktarı yanmazlık özelliğinin artması nedeni ile kalıntı miktarı daha da artmıştır. TPP ve EP'in birlikte eklendiği EPS/TPP/EP köpük numunelerde ise alev geciktiriciliğinin artması ve buna bağlı olarak yanmazlık özelliğinin artması nedeni ile daha da artmıştır. Bu köpük numunelerden EPS/TPP/%5EP nanokompozit köpükte bariyer özelliği gösteren en kalın kömür tabakası oluşmuştur. Bu kalın tabaka, ısı, hava ve piroliz ürünlerinin yalıtılmasında rol oynamış, böylece malzemelerin alev geciktiriciliğinin büyük ölçüde iyileştirmesini sağlamıştır [183]. Resim 4.2'de verilen matrisin bir kısmı, kömür tabakasının üstün koruyucu etkisinden dolayı yanmamıştır.



Resim 4.2. Koni kalorimetre testinden sonra kalan kömürleşmiş tabakaların dijital fotoğrafları: a) Saf EPS, b) EPS/TPP, c) EPS/%5EP, d) EPS/TPP/%1EP, e) EPS/TPP/%3EP, f) EPS/TPP/%5EP

En düşük toplam duman üretimi ve en düşük duman üretim oranı yanma oranının en yüksek olması nedeni ile saf EPS'ye aittir. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 EP eklenmiş köpük numunnelerde ise ilave edilen EP oranı arttıkça yanmazlık özelliğinin artması nedeni ile köpük numunelerin yanıcılığı azalmış fakat PSPR ve TSR değeri artmıştır. PSPR ve TSR değeri EP takviyeli EPS köpük numunelerden EPS/%5EP'ye ait olup toplam duman üretimi $43,7 \text{ m}^2/\text{kg}$ 'den $48,2 \text{ m}^2/\text{kg}$ 'ye, en yüksek duman üretim oranı $0,25 \text{ m}^2/\text{s}$ 'den $0,31$

m^2/s 'ye yükselmiştir. EP eklenmiş bütün nanokompozit köpük numunelerden PSPR ve TSR değeri en yüksek olan EPS/TPP/%5EP'dir.

SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları

SA ile modifiye edilmiş CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin yangına karşı davranışını değerlendirmek için koni kalorimetri testi yapılmıştır. Koni kalorimetri testi ile ateşlemenin başlaması için geçen süre ($t_{\text{ateşleme}}$), malzemelerin yanma sırasında bıraktığı en yüksek ısı salım oranı (PHRR), toplam ısı salım (THR), ısı salım kapasitesi (HRC), toplam duman üretimi (TSP), en yüksek duman üretim oranı (TSPR) malzemenin yanma davranışına ait elde edilen diğer bilgiler Çizelge 4.19'da listelenmiştir.

Çizelge 4.19. SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları

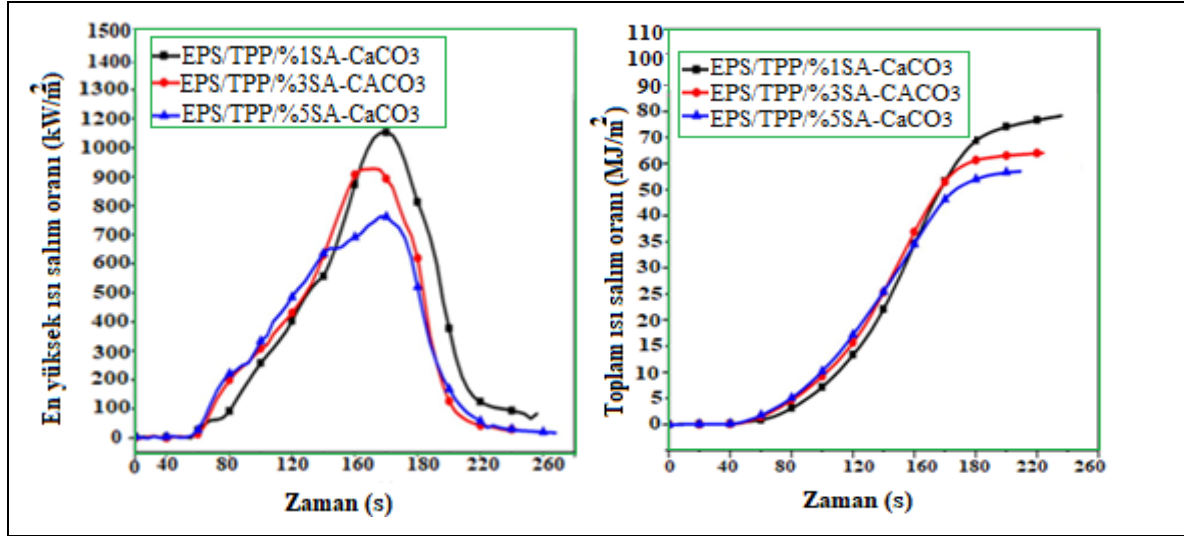
Parametreler	Numuneler							
	EPS	EPS/TPP	EPS/ %1 CaCO ₃	EPS/ %3 CaCO ₃	EPS/ %5 CaCO ₃	EPS/TPP/ %1 CaCO ₃	EPS/TPP/ %3 CaCO ₃	EPS/TPP/ %5 CaCO ₃
$t_{\text{ateşleme}}$ (s)	37	74	48	54	60	122	146	166
t_{PHRR} (s)	54	96	154	158	165	176	182	188
PHRR (kW/m ²)	1015	750	560	548	532	510	492	476
OrtalamaHRR (kW/m ²)	956	630	372	360	348	296	278	256
THR (MJ/m ²)	133	90,6	120,2	118,3	115,5	80,1	74,6	70,2
PMLR (g/s)	0,250	0,0420	0,0780	0,0772	0,0764	0,0316	0,0308	0,0300
Ortalama MLR (g/s)	0,0861	0,0218	0,0578	0,0570	0,0562	0,0182	0,0173	0,0166
PSPR (m ² /s)	0,25	0,34	0,26	0,28	0,30	0,34	0,36	0,38
TSP (m ² /kg)	43,7	50,6	43,2	45,1	47,4	51,2	53,2	55,3

Çizelge 4.19. (devam) SA-CaCO₃ takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları

T _{tepe} (°C)	415	420	436	443	452	460	466	473
HRC (J/gK)	980	624	520	510	496	490	482	472
Ortalama SEA (m ² /kg)	450	268	376	370	384	252	242	234
Kütle kaybı (%)	100	27,54	74,8	69,2	65,1	24,3	21,8	18,3

Saf EPS'nin ateşleme süresi, ağırlıkça %1, %3 ve %5 SA-CaCO₃ takviyeli EPS/SA-CaCO₃ nanokompozit köpük numunelere, TPP eklenmiş EPS/TPP nanokompozit köpük numuneye ve TPP ile SA-CaCO₃'nin birlikte eklendiği nanokompozit köpüklere göre daha düşüktür. Çünkü saf EPS'nin yanıcılık özelliği diğer köpük numunelere göre fazladır. EPS'ye TPP ve SA-CaCO₃ eklenmesi köpüğün alev geciktirici özelliğinin artması nedeni ile ateşlenme süresi uzamış ve 37 s iken EPS/SA-CaCO₃ nanokompozitlerinde 60 s, EPS/TPP/SA-CaCO₃ kompozit köpüklerde 88 s'ye kadar çıkmıştır.

Yangın esnasında en yüksek ısı salım oranı saf EPS'ye ait olup 1015 kW/m²'dir. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 SA-CaCO₃'nin takviye edildiği EPS/SA-CaCO₃ nanokompozitlerde ise ilave edilen SA-CaCO₃ miktarı arttıkça nanokompozit köpüklerin λ değerini düşürmesiyle 532 kW/m² kadar azalmış, EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozitlerde ise ısı iletkenliğinin daha da azalması ile en yüksek ısı salınım oranı 476 kW/m²'ye kadar azalmıştır (Şekil 4.49).



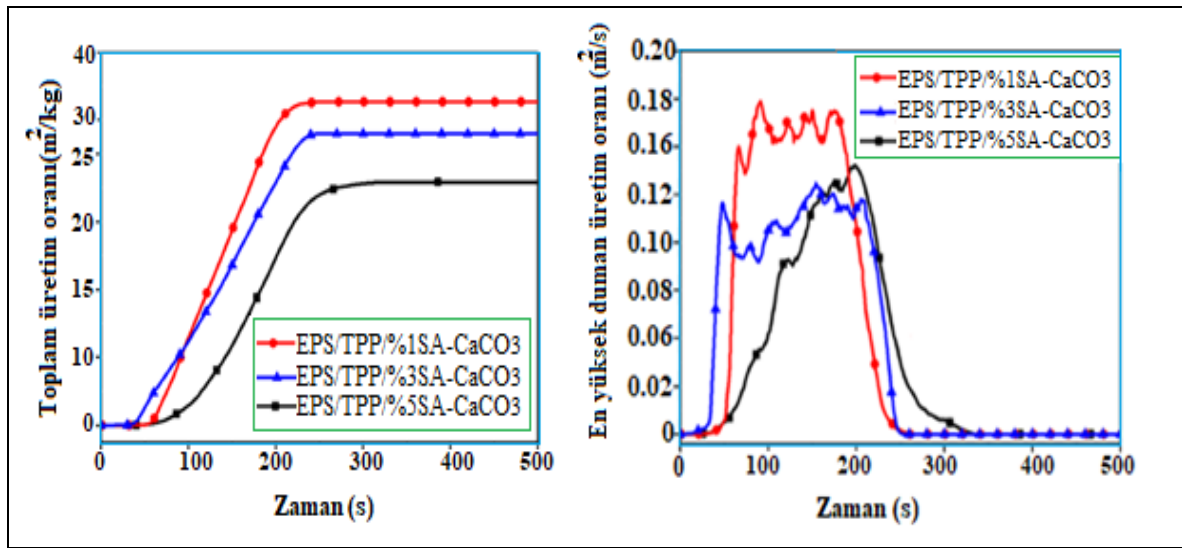
Şekil 4.49. EPS/TPP/SA-CaCO₃ nano kompozit köpüklerin en yüksek ısı salım oranı ve toplam ısı salım oranı grafiği

Saf EPS'nin yanıcılığının yüksek olması nedeni ile en büyük kütle kaybı oranı (PMHR) saf EPS'ye ait olup 0,250 g/s iken ağırlıkça %1, %3 ve %5SA-CaCO₃ takviyesi ile elde edilen EPS/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerde %75 azalmış olup 0,0764 g/s dir. TPP ile SA-CaCO₃'nin birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerde daha da azalarak 0,0720'ye kadar düşmüştür.

Toplam duman üretimi ve en yüksek duman üretim oranı en düşük olan köpük saf EPS'ye ait olup sırasıyla 43,7 m²/kg ve 0,25 m²/s dir. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 SA-CaCO₃ takviyesi ile elde edilen EPS/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerde ise ilave edilen SA-CaCO₃ oranı arttıkça köpüklerin yanıcılığı azalmıştır. Buna karşılık TSR ve PSPR değeri artarak sırasıyla 47,4 m²/kg ve 0,30 m²/s olmuştur. TPP ve SA-CaCO₃'nin birlikte eklenmesi ile elde edilen EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin yanıcılığının daha da azalması nedeni ile TSR, PSPR değeri daha da artarak EPS/TPP/%5SA-CaCO₃ köpükte en yüksek değerini almış olup sırasıyla 55,3 m²/kg ve 0,38 m²/s olmuştur [184].

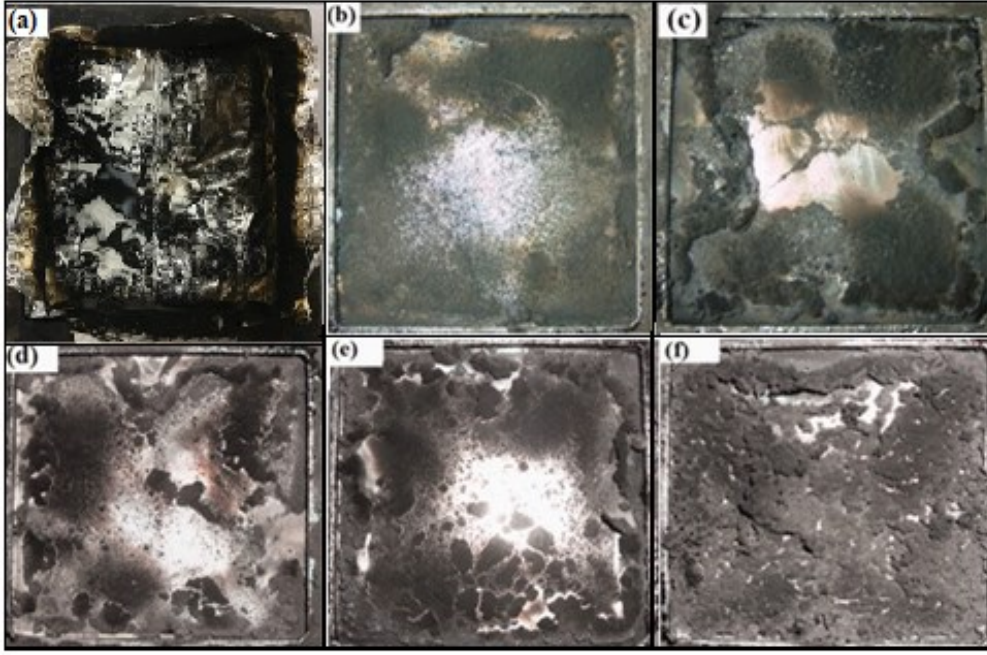
Isı salım kapasitesi en yüksek olan köpük saf EPS dir. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 SA-CaCO₃ takviye edilen kompozit köpüklerin ısı salım kapasitesi SA-CaCO₃ takviyesinin λ değerini azaltması nedeni ile EPS/%5 SA-CaCO₃ nanokompozit köpükte, TPP ile SA-CaCO₃'nin birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozit köpüklerin ısı salım kapasitesi daha da azaltmış ve 472 J/gK'e kadar düşmüştür [184].

Köpük numunelerin PSPR ve TSP değerleri yanıcılık arttıkça azalmıştır. En düşük PSPR ve TSP değerleri yanıcılığı en fazla olan saf EPS köpükge ait olup sırasıyla $0,25 \text{ m}^2/\text{s}$ ve $43,7 \text{ m}^2/\text{kg}$ dır. Fakat TPP ya da SA- CaCO_3 'nın eklendiği nanokompozit köpüklerin yanıcılığının azalması nedeni ile PSPR ve TSP değerleri sırasıyla %16 ve %7,8 oranında artmıştır. TPP ve SA- CaCO_3 'nın birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/SA- CaCO_3 nanokompozit köpüklerde ise yanıcılığın daha da azalması nedeni ile PSPR %34 ve TSP %20,9 oranında artarak EPS/TPP/%5SA- CaCO_3 nanokompozit köpüğünde en yüksek değerine ulaşmıştır (Şekil 4.50).



Şekil 4.50.EPS/TPP/SA- CaCO_3 nanokompozitlerin en yüksek duman üretim oranı ve toplam duman üretim grafiği

Saf EPS'nin yanıcılık özelliğinin yüksek olması nedeni ile yakma sonunda geride herhangi bir kalıntı bırakmamış fakat TPP ile SA- CaCO_3 eklenmiş EPS/TPP/SA- CaCO_3 nanokompozit köpük numunelerin kalıntı miktarı termal kararlılığının ve yanmazlık özelliğinin gelişmesi nedeni ile daha da artmıştır. Bu köpük numunelerden EPS/TPP/%5SA- CaCO_3 'in yanması sonucu bariyer özelliği gösteren en kalın kömür tabakası oluşmuştur. Bu kalın tabaka malzemelerin alev geciktiriciliğinin büyük ölçüde iyileştirmesini sağlamıştır [184,185]. Resim 4.3'te EPS/TPP/SA- CaCO_3 nanokompozitleri için yanma sonucu oluşan kömürleşmiş tabakaların dijital fotoğraflarında görülen yanmayan kısımlar, kömür tabakasının koruyucu etkisinden dolayıdır [184,185].



Resim 4.3. EPS/TPP/SA-CaCO₃ nanokompozitleri için yanma sonucu oluşan kömürleşmiş tabakaların dijital fotoğrafları: a) EPS/TPP, b) EPS/%1SA-CaCO₃, c) EPS/%3 SA-CaCO₃, d) EPS/TPP/%1SA-CaCO₃, e) EPS/TPP/%3SA-CaCO₃, f) EPS/TPP/%5SA-CaCO₃ nanokompozit köpüğü

SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin koni kalorimetri analiz sonuçları

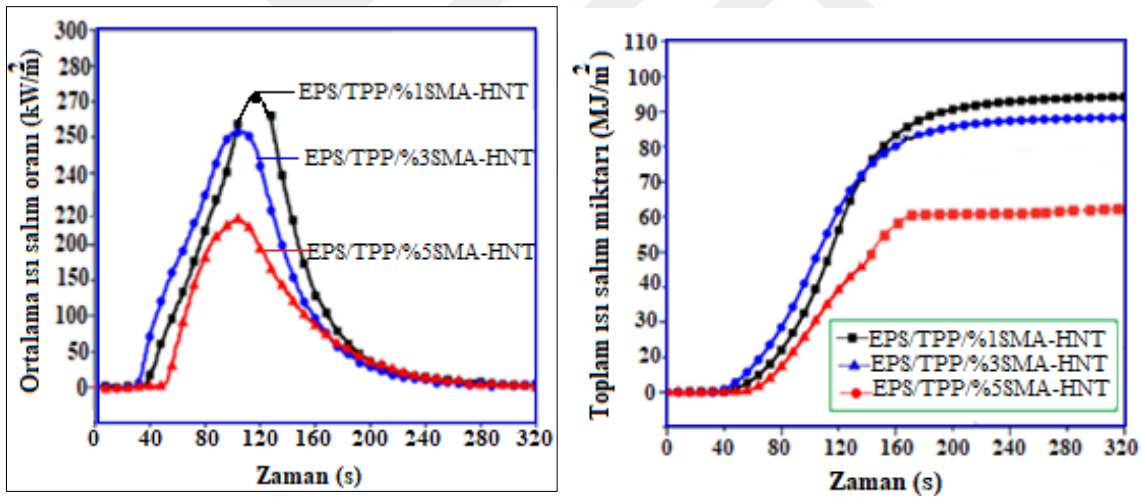
SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin yangına karşı davranışını değerlendirmek için konikalorimetri testi yapılmıştır. Bu test ile ateşlemenin başlaması için geçen süre ($t_{ateşleme}$), malzemelerin yanma sırasında bıraktığı en yüksek ısı salım oranı (PHRR), toplam ısı salım (THR), ısı salım kapasitesi (HRC), toplam duman üretimi (TSP), en yüksek duman üretim oranı (TSPR) ve malzemenin yanma davranışına ait elde edilen diğer bilgiler Çizelge 4.20’de listelenmiştir.

Çizelge 4.20. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklerin konik kalorimetri analiz sonuçları

Parametreler	Numuneler							
	EPS	EPS/TPP	EPS/% 1 SMA-HNT	EPS/%3 SMA-HNT	EPS/%5 SMA-HNT	EPS/TPP/%1 SMA-HNT	EPS/TPP/%3SMA-HNT	EPS/TPP/%5SMA-HNT
$t_{ateşleme}$ (s)	37	74	40	45	49	72	115	170
t_{PHRR} (s)	54	96	140	152	163	170	182	190
PHRR (kW/m ²)	1015	547	586	567	450	540	502	490
OrtalamaHRR (kW/m ²)	956	630	320	312	301	260	248	221
THR (MJ/m ²)	133	90,6	128,1	122,3	113,8	92,5	84,4	76,3
PMLR (g/s)	0,250	0,0420	0,0796	0,0782	0,0770	0,0320	0,0310	0,0310
Ortalama MLR (g/s)	0,0861	0,0218	0,0596	0,0582	0,0570	0,0192	0,0180	0,0164
PSPR (m ² /s)	0,25	0,34	0,27	0,28	0,29	0,33	0,34	0,36
TSP (m ² /kg)	43,7	50,6	42,1	44,2	46,5	50,2	52,4	54,2
T_{tepe} (°C)	415	420	450	458	466	478	485	493
HRC (J/gK)	980	624	530	521	509	401	392	381
Ortalama SEA (m ² /kg)	450	268	386	374	363	258	242	233
Kütle kaybı (%)	100	27,54	75,8	72,2	68,1	26,5	22,2	18,7

Saf EPS köpüğün yanıcılığının yüksek olması nedeni ile en yüksek alev pikinin oluşması için geçen t_{PHRR} değeri 54 s olup TPP ve SMA-HNT nanopartikülleri eklenmiş kompozit köpüklere göre daha düşüktür. SMA-HNT ve TPP'nin birlikte eklendiği nanokompozit köpükler içinde t_{PHRR} değeri en yüksek olan EPS/TPP/%5SMA-HNT nanokompozit köpük olup 190 s'dir. Çünkü, SMA-HNT'ler diğer nanopartiküller gibi polimer malzemenin

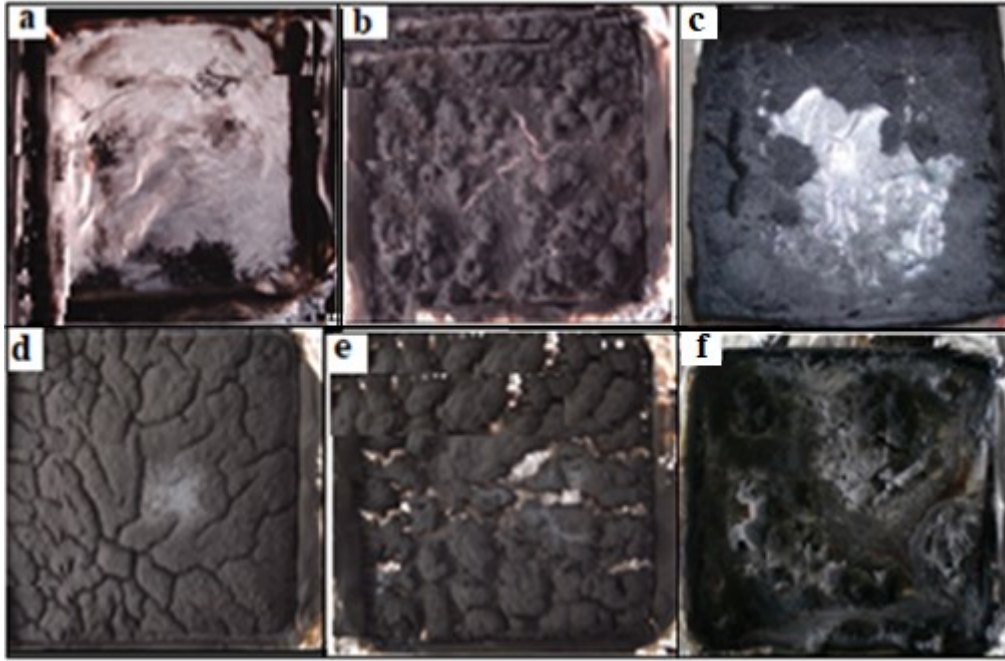
yüzeyinde termal olarak kararlı bir tabaka oluşturarak etkili bir alev geciktirici gibi davranır. Bu nedenle SMA-HNT'lerin eklendiği nanokompozit köpüklerin PHRR, ortalama HRR, THR, PMLR, HRC, TSP, kütle kaybı vb özelliklerini önemli derecede etkilemiştir. Diğer inorganik nanopartiküllere benzer şekilde, SMA-HNT'ler, ısı salım oranını (HRR) azaltarak, koruyucu tabaka benzeri bir polimer kömürünün oluşumunu katalize etmiştir [186]. Bu nedenle saf EPS'nin ortalama HRR değeri 956 kW/m^2 iken ağırlıkça %1, %3 ve %5 SMA-HNT'ler artan miktariyle orantılı olarak artarak 301 kW/m^2 'ye, TPP ile SMA-HNT'nin birlikte eklendiği nanokompozit köpüklerde ise 221 kW/m^2 'ye kadar düşmüştür [186]. Toplam ısı salım oranı ve ortalama ısı salım oranı yanıcılığının yüksek olması nedeni ile saf EPS'ye aittir. SMA-HNT'nin ve TPP ile SMA-HNT'nin birlikte eklendiği nanokompozit köpüklerde ise çok küçük değerlere sahiptir (Şekil 4.51). Köpük numuneler içinde toplam ısı salım oranı ve ortalama ısı salım oranı bakımından en ideal nanokompozit köpük EPS/TPP/%5SMA-HNT'dir.



Şekil 4.51. SMA-HNT/TPP/EPS nanokompozit köpüklerin ısı salım oranı ve toplam ısı salım miktarı grafiği

SMA-HNT, en yüksek duman üretim oranı ve toplam duman üretimi bakımından diğer inorganik nanopartiküllerle benzer davranış sergilemiştir. Saf EPS'nin yanıcılığının yüksek olması nedeni ile PSPR ve TSP değerleri düşük olup sırasıyla $0,25 \text{ m}^2/\text{s}$ ve $43,7 \text{ m}^2/\text{kg}$ dır. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 SMA-HNT eklenmiş nanokompozit köpüklerde ise eklenen organokil miktarı arttıkça yanıcılık özelliği azaldığı için PSPR $0,29 \text{ m}^2/\text{s}$ 'ye, TSP ise $46,5 \text{ m}^2/\text{kg}$ 'a kadar yükselmiştir. TPP ve SMA-HNT'nin birlikte eklendiği nanokompozit köpüklerde ise alev geciktirici özelliğinin artması ve dolayısıyla yanıcılığının azalması nedeni ile PSPR $0,36 \text{ m}^2/\text{s}$ 'ye, TSP ise $54,2 \text{ m}^2/\text{kg}$ 'a kadar yükselmiştir [187].

HNT'ler boru şeklindeki yapıları nedeniyle termal bozunma ürünlerinin alev ve oksijene doğru difüzyonunu engelleyerek, kütle aktarımını geciktiren ve alev direncini önemli ölçüde artıran bir ağ oluşturmaktadırlar [187,188]. Bu nedenle yanma sonucu geride kalan kalıntı miktarı ilave edilen SMA-HNT miktarı arttıkça daha da artmıştır. Saf EPS tamamen yanıp geride hiçbir kalıntı bırakmazken ağırlıkça %1, %3 ve %5 SMA-HNT eklenmiş köpüklerde ilave edilen organokil oranı arttıkça kalıntı miktarı artmış, TPP ve SMA-HNT birlikte eklendiği köpük numunelerde ise yanmazlık özelliği arttığı için kalıntı miktarı daha da artmıştır [189, 190]. SMA-HNT takviyeli EPS nanokompozit köpüklere ait koni kalorimetri analiz sonucu oluşan kalıntıların dijital fotoğrafları Resim 4.4'te gösterilmiştir.



Resim 4.4. HNT/EPS nanokompozitlerin koni kalorimetri testinden sonra geride kalan kömürleşmiş tabakaların dijital fotoğrafları; a) Saf EPS, b) EPS/TPP/%1SMA-HNT, c) EPS/%5SMA-HNT, d) EPS/TPP/%3SMA-HNT, e) EPS/TPP/%1SMA-HNT nanokompozit köpüğü



5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

1.Reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonunda polimerizasyon sıcaklığı 90 ± 5 °C olduğun da, stirenin PS'ye dönüşme oranı en yüksek %70'e ulaştığı için uygun reaksiyon sıcaklığı 90 ± 5 °C olarak kabul edilmiştir. Optimum reaksiyon süresi ise yapılan denemeler sonunda 7 saat olarak belirlenmiştir. Reaksiyon ortamının ekzotermik olması ve PS boncukları şişirme için kullanılan pentanın reaksiyon ortamına gönderilmesi nedeniyle ortam basıncı artmıştır. Bu nedenle hem reaksiyon ortamının basıncı hem de EPS taneciklerinin istenilen boyuta gelebilmesi için farklı sıcaklıklar denenmiştir. Bu sıcaklıklarda taneciklerin şişme oranları karşılaştırılmış ve en uygun şişirme sıcaklığı 80 °C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon başlatıcının miktarını belirlemek için yapılan denemeler sonunda BPO miktarı arttıkça partiküllerin MW'sinin azaldığı görülmüştür. BPO konsantrasyonu ağırlıkça %1'den fazla olduğunda, serbest radikaller arasındaki çarpışma artmış ve bu da serbest radikallerin sonlanmasına neden olmuştur. Bu yüzden en ideal BPO oranı %1 olarak belirlenmiştir. Alev geciktirici olarak kullanılan TPP partikülleri PS matrisinde homojen olarak dağılmaktadırlar. Bu nedenle TPP ağırlıkça %5, %10, %15, %20 olmak üzere farklı oranlarda ilave edilerek süspansiyon polimerizasyonu ile köpükler hazırlanmış ve elde edilen bu köpüklere termal karalılık, UL 94 yanmazlık testi, LOI ve koni kalorimetre testi uygulanmıştır. Bu test sonuçlarına dayanarak ağırlıkça en ideal TPP oranının ağırlıkça %20 olduğuna karar verilmiştir.

2.HNT kilinin SMA ile CaCO_3 inorganik nanopartikülünün SA ile yüzey modifikasyonu işlemi ve ham perlitin genleştirme işlemi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu sayede nanopartiküllerin yüzeyi hidrofilikten hidrofobik yapıya dönüştürülmüştür. Bu durum, nanopartiküllerle polimer matrisin ara yüzeyi arasındaki etkileşimi arttırmıştır, fakat aglomerasyon yüzde yüz engellenememiştir. Bir kısım nanopartikül, matrisin ara yüzeyiyle zayıf etkileşim sonucu aglomera olmuş, bu durum mekanik özelliklerin zayıflamasına neden olmuştur. Grafit takviyeli nanokompozit köpüklerin çekme mukavemetinde %7,47 azalma, eğilme mukavemetinde %20,70'lik bir azalma, EP takviyeli nanokompozitlerin çekme mukavemetinde %2,87, eğilme mukavemetinde %16,79'luk bir azalma, SA- CaCO_3 takviyeli nanokompozitlerin çekme mukavemetinde %16,09, eğilme mukavemetinde %20,31'lik bir azalma, SMA-HNT takviyeli nanokompozitlerin çekme mukavemetinde %27,01, eğilme mukavemetinde %5,78'lik bir azalma olmuştur.

3. EP dışında G, SA-CaCO₃ ve SMA-HNT nanopartiküllerinin ilave edilmesi termal kararlılığı artırmış, bu nedenle termal bozunma daha üst sıcaklıklara kaymıştır. İnorganik nanopartiküllerin alev geciktirici ile beraber ilave edilmesi ile termal kararlılığı daha da artırmıştır. Saf EPS'nin maksimum termal bozunma sıcaklığı 398 °C iken, ağırlıkça %5G takviyesi ile 418 °C'ye, %5G ile TPP'nin birlikte eklenmesi ile 436 °C'ye kadar yükselmiştir. EP takviyesi ile termal kararlılıkta hemen hemen bir değişiklik olmamış, EP ile TPP'nin birlikte eklenmesiyle maksimum bozunma sıcaklığı 412 °C'ye kadar yükselmiştir. Bozunma sıcaklıkları ağırlıkça %5 SA-CaCO₃ eklenmesi ile 639 °C'ye, SA-CaCO₃/TPP eklenmesi ile 746 °C'ye kadar, ağırlıkça %5SMA-HNT eklenmesi ile 403 °C'ye, %5SMA-HNT/TPP eklenmesi ile 438 °C'ye kadar yükselmiştir.

4. HNT'ler, nanokompozit köpükler yakılırken ısı ve kütle taşınımına karşı bariyer özelliği gösterirler. Bu yüzden yanma sonunda geriye kalan kalıntı miktarının artmasını sağlarlar. Ayrıca, SA-HNT'lerin yapısında bulunan demirin varlığı, köpüğün yanıcılığını azaltmaktadır. O yüzden ilave edilen modifiye HNT miktarı arttıkça köpüklerin yanıcılığı da azalmıştır. SA-HNT'lerin bozunma sıcaklığı 400-600 °C dir. Bu da, SA-HNT'lerin nispeten yüksek sıcaklıklarda işlenen polimerler için uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle SA-HNT'ler, PP, LLDPE, PA6, polibütlen tereftalat PBT ve PET polimerleri için de alev geciktirici olarak kullanılabilir.

5. İnorganik nanopartiküller polimer matrisin Tg değerini genel olarak yükseltmiştir. İlave edilen inorganik nanopartiküller polimer zincirine tutunmakta ve zincirin hareketini yavaşlatmaktadır. Bu durum, Tg değerinin artmasına neden olmuştur. Tg değerini en fazla yükselten aglomera olmasına rağmen nanogرافit olmuştur. Ağırlıkça %5G ilavesi Tg değerini 98 °C'den 114 °C'ye, TPP ile %5G nin birlikte kullanılması Tg değerini 124 °C'ye kadar yükseltmiştir. Çünkü grafit nanopartikülleri ile beraber TPP nanopartikülleri de polimer zincirine tutunarak hareketlerini daha fazla yavaşlatmış, bu da Tg değerininin daha fazla yükselmesine neden olmuştur. Aynı durum SA-CaCO₃, SMA-HNT nanopartiküllerinde de görülmüştür. Fakat EP diğer nanopartiküllerden farklı hareket ederek Tg değerini azaltmış ve Tg değeri 98 °C'den 84 °C'e kadar azalmıştır. Çünkü EP partikülleri polimer zincirleri arasında adeta yağlayıcı görevi görerek zincirlerin daha kolay hareket etmelerini sağlayarak Tg değerlerinin azalmasına neden olmuştur.

6. İnorganik nanopartiküllerin ve alev geciktiricinin eklenmesiyle elde edilen nano kompozit köpüklerin yanma kabiliyeti ve yanmazlık sınıfını belirlemek için UL94 yanmazlık testi ve LOI testi yapılmıştır. Saf EPS'nin yanıcılığı yüksek olup sınıflandırmaya girememiş o yüzden NR olarak belirtilmiştir. Saf EPS'nin LOI değeri % 18,2 olup düşük bir değerdir. Oysaki LOI değerinin yüksek olması tercih edilir. Çünkü, LOI değerinin yüksek olması malzemenin yanmazlık özelliğinin iyi olduğunu, düşük olması ise o malzemenin yanıcı olduğunu, izolasyon için uygun olmadığını gösterir. EPS/%1G, EPS/%3G nanokompozit köpüklerin LOI değeri 24'ten küçüktür. Bu, nanokompozit köpükler tutuşabilir, yanabilir, alevlenebilir demektir. UL94 testinde < 30 s'den daha kısa bir sürede yanmış, damlama olmuş fakat tabana yerleştirilen pamuk tutuşmamıştır. Bu nedenle V1 yanmazlık sınıfına girmiştir. Aynı durum EPS/%(1-5)EP, EPS/%(1-5)SA-CaCO₃, EPS/%(1-5)SMA-HNT nanokompozit köpükleri için de geçerlidir. Fakat nanopartiküller alevgeciktirici ile birlikte ilave edildiğinde alev geciktirici özelliği daha fazla arttığı için LOI değerleri daha yüksek değerlere çıkmıştır. EPS/TPP/%(1-5)G nanokompozitlerin LOI değerleri %26'dan büyüktür. Bu nedenle alev kaynağı uzaklaştıktan sonra nanokompozit köpükler kendi kendine sönebilirler. Ayrıca <10 s'den daha kısa bir sürede damlama olmuş fakat tabandaki pamuk tutuşmamıştır. Bu yüzden yanmazlık sınıfları V0'dır. Aynı durum EPS/TPP/%5EP, EPS/TPP/%(1-5) SA-CaCO₃, EPS/TPP/% (1-5) SMA-HNT nanokompozit köpükleri için de geçerlidir. Nanokompozit köpükler içinde LOI değeri en yüksek olan EPS/TPP/%5G'dir. Bu durum, ısı ve yangın yalıtımı için en ideal köpüğün EPS/TPP/%5G olduğunu göstermektedir.

7. Nanokompozit köpüklerin yanmaya karşı direncini ölçmek için koni kalorimetri testi yapılmıştır. Bu teste göre, G takviyeli EPS/G nanokompozitlerin en yüksek ısı salım oranı (PHRR), G'nin λ değeri ve alev geciktirici özelliği nedeniyle saf EPS'ye göre yaklaşık olarak %50 oranında azalmıştır. Saf EPS'nin PHRR değeri 1015 kW/m² iken, %5G eklenmesiyle 500 kW/m²'ye, TPP ve %5G'nin birlikte eklenmesi ile elde edilen EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğün ise 468 kW/m²'ye kadar azalmıştır. EP eklenmesiyle elde edilen nanokompozit köpüklerden EPS/%5EP'in PHRR değeri 1015 kW/m²'ten 510 kW/m²'a, EP ve TPP'nin birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/%5EP nanokompozit köpüğün PHRR değeri 412 kW/m²'ye kadar azalmıştır. Aynı durum SA-CaCO₃ ve SMA-HNT nanopartikülleri için de geçerlidir. Koni kalorimetri test sonuçlarına göre, en düşük duman üretim oranı ve en düşük toplam duman üretimi en yüksek yanıcılığa sahip olan saf EPS'ye aittir. Saf EPS'nin PSPR değeri 0,25 m²/s iken G

eklenmesiyle yanıcılık azaldığı için bu değer $0,32 \text{ m}^2/\text{s}$ 'ye kadar artmış, TPP ve G'nin birlikte eklenmesi ile yanıcılık daha da azaldığı için EPS/TPP/%5G nanokompozit köpüğün değeri $0,40 \text{ m}^2/\text{s}$ 'a kadar artmıştır. Aynı durum EP, SA-CaCO₃, SMA-HNT nanopartikülleri için de geçerlidir. Bunlardaki azalma G'ye göre daha azdır. Çünkü bu nanopartiküllerin eklenmesiyle elde edilen nanokompozit köpüklerin yanıcılığı daha yüksektir. Bu yüzden, bunların duman salınım oranları ve toplam duman üretimleri daha yüksektir. Ayrıca, EPS nanokompozit köpüklerin ateşe tepkisi ile ilgili olarak, G, EP, SA-CaCO₃ ve SMA-HNT bir kömür destekleyicisi olarak hareket ederek bozunmayı yavaşlatmakta nanokompozit için geçici bir koruyucu bariyer sağlamaktadır. Bu ise gerek PHRR'yi gerekse ortalama HRR'yi azaltan diğer bir önemli faktördür.

8.FGI, yangın büyüme indeksi olup $\text{FGI}=\text{PHRR}/\text{TTI}$ 'dir. Koni kalorimetri testlerinde ideal FGI değerinin çok küçük olması istenir. Çünkü, FGI değeri sıfıra yaklaştıkça o malzemenin yangına karşı direnci artmış, dolayısıyla yangın izolasyonu için en ideal malzeme demektir. FGI değeri Saf EPS için 10,7 iken, grafit takviyeli köpüklerde azalmıştır. En düşük FGI değeri, ağırlıkça %5G eklenen nanokompozit köpüğe ait olup 7,1 dir. FGI, G ve TPP'nin birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/%5G nanokompozit köpükte 2,76; Ağırlıkça %5 EP eklenen EPS/%5EP nanokompozit köpükte 7,9; EP ve TPP'nin birlikte eklenmesi ile elde edilen EPS/TPP/%5EP nanokompozit köpükte 2,80; Ağırlıkça %5SA-CaCO₃ eklenen EPS/%5SA-CaCO₃ nanokompozit köpükte 8,83; SA-CaCO₃ ve TPP'nin birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/%5SA-CaCO₃ nanokompozit köpükte 2,85; Ağırlıkça %5SMA-HNT eklenen EPS/%5SMA-HNT nanokompozit köpükte 9,18; SMA-HNT ve TPP'nin birlikte eklenmesiyle elde edilen EPS/TPP/%5SMA-HNT nanokompozit köpükte 2,89 dur. Bu verilere dayanarak FGI değeri en düşük olan nanokompozit köpük EPS/TPP/ %5G dir. Bu nedenle üretilen bütün nanokompozit köpük numuneler içinde yangın izolasyonu için en ideal olanı EPS/TPP/%5G dir.

6. ÖNERİLER

1. Alev geciktiricilerin yangın geciktirme özelliğinin can ve mal kaybını azaltmanın yanısıra insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkileri de vardır. Özellikle yeni doğanlar ve emekleyen bebekler üzerinde yetişkinlere oranla çok daha fazla etkilidir. Bunların vücudunda daha fazla birikmekte bu da endokrin ve tiroid hormonlarının bozulmasına, bağışıklık sisteminin ve nörolojik fonksiyonların bozulmasına, kanser ve tıpta tanımlanamayan birçok hastalığa neden olmaktadır. Ekonomi devi durumundaki Çin, Amerika gibi devletler bunu bilmelerine rağmen alev geciktirici üretmeye ve kullanmaya devam etmektedirler. Bu da gelecekte daha fazla hastalık türünün ortaya çıkacağını ve canlıların sağlığının daha fazla bozulacağını göstermektedir. Bunun önüne geçmek için:

- Yangın esnasında bozulduğunda atmosfere zehirli gaz bırakmayan alev geciktiriciler geliştirilmeli,
- Alev geciktirici kullanmadan kendi kendine alev gecikmesini sağlayan ya da yanmayan malzemeler geliştirilmelidir.

2. Pentan veya diğer zehirli gaz bırakan şişici maddelerin yerine zararsız bir şişirme ajanı olan su kullanılmalıdır. Fakat suyun şişirme ajanı olarak kullanımı henüz yeterince geliştirilememiştir. Bu nedenle, öncelikle suyun şişirme ajanı olarak kullanımı geliştirilmelidir.

3. Grafit, EP, CaCO_3 , HNT inorganik nanopartikülleri ısı izolasyonu için alev geciktirici özellikleri nedeni ile uygun bir takviye malzemesidir. Fakat tek başına alev geciktirici olarak kullanmak için yetersizdirler. Bu nedenle, alev geciktiriciliğin önemli olduğu çalışmalarda TPP gibi alev geciktiricilerle kombinasyon oluşturarak kullanılmalıdırlar.

4. İnorganik partiküllerden CaCO_3 ile yapılan çalışmalarda, %0,01, %0,1 ve %0,02 gibi düşük miktarlar tercih edilmelidir. Çünkü, CaCO_3 'ler polimer matrise eklendiğinde yüzey modifikasyonu yapılmasına rağmen aglomera olmakta ve nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde, Tg değerlerinde belli bir değerden sonra azalmalara neden olmaktadır. Düşük oranlarda kullanıldığı zaman bu olumsuz yönde etkilemeler daha az olacaktır.

5.G, EP, SA-CaCO₃, SMA-HNT nanopartikülleri mekanik özellikleri geliştirmek için kullanılacağı zaman düşük oranlarda (SA-CaCO₃ < %5, SMA-HNT < %7) eklenmeli; yanmazlık özelliği araştırılacaksa çok daha yüksek oranlar kullanılmalıdır.



KAYNAKLAR

1. Hornbeck R., Keniston, D. (2005). Creative destruction: Barriers to urban growth and the great boston fire of 1872. *American Economic Review*, 10(6), 1365-987.
2. Ba, J.A.C. (2005). The economics of fire protection: from the great fire of London to rural/metro. *Economic Affairs*, 25(3), 39-44.
3. Scawthorn C., O'Rourke, T.D., and Blackburn, F.T. (2006). The 1906 San Francisco earthquake and fire enduring lessons for fire protection and water supply. *Earthquake Spectra*, 22(2), 135-158.
4. Pauly, J.J. (1984). The great Chicago fire as a national event. *American Quarterly*, 36(5), 668-683.
5. Griffiths, T. (2009). An unnatural disaster?. *History Australia*, 6(2), 35.1-35.7.
6. Anderson, C. (2016). The Chinchaga firestorm: When the moon and sun turned blue by tymstracordy. *Natural Areas Journal*, 36(3), 346-347.
7. Stephens, S.L., Skinner, C.N., and Gill, S.J. (2003). Dendrochronology-based fire history of Jeffrey pine-mixed conifer forests in the Sierra San Pedro Martir. *Canadian Journal of Forest Research*, 33(6), 1090-1101.
8. Shikhov, A.N., Perminova, E.S., and Perminov, S.I. (2009). Satellite-based analysis of the spatial patterns of fire- and storm-related forest disturbances in the Ural region, Russia. *Natural Hazards*, 97, 283-308.
9. Gallagher, R.V., Allen, S., Mackenzie, B.D.E., Yates, C.J., Gosper, C.R., Keith, D.A., Merow, C., White, M.D., Wenk, E., Maitner, B.S., He, K., Adams, V.M., and Auld, T.D. (2021). High fire frequency and the impact of the 2019-2020 megafires on Australian plant diversity. *Diversity and Distributions*, 27(7), 1166-1179.
10. Yılmaz, G., Taner, K. (2016). *İnorganik Esaslı Isı Yalıtım Paneli Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 11-27.
11. Kocabıçak, Z.K., Topçu, E.E., Yüksel, İ. (2011). *Bir plastik enjeksiyon makinasinin hidrolik sisteminde değişken hız denetimli motor kullanımının enerji verimi açısından kuramsal incelenmesi*. VI. Ulusal Hidrolik Pnömatik Kongresi, İzmir, 27.
12. Yıldırım, S., Çelik, E. (2014). Alev geciktirici huntit ve hidromanyezit nanopartikül takviyeli polimerik kompozit kaplamalar. *AKU Journal Science. Engineering*, 14, 387-393.
13. Saçaklı, M. (2014). *Polimer Teknolojisi*. (Üçüncü Baskı). Ankara: Gazi kitabevi, 350-366.
14. Şahin, T. (2012). *Şişebilen Polistiren Boncuklardan İzolasyon Malzemesi Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 4-6.

15. Yetgin, S. H., Ünal, H. (2008). Polimer esaslı köpük malzemeler. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17.
16. Adam, N. (2006). *A Study of Direct Gas Injection Foam Extrusion of Polyolefins for a Wire Coating Application*, Degree of Master of Science, University of Massachusetts Lowell, USA, 42-47.
17. Ünal, H., Yetgin, S. H. (2011). *Polipropilen köpük malzemenin mekanik özelliklerine ve hücre morfolojisine proses şartlarının etkisinin incelenmesi*. IATS'11, 6th International Advanced Technologies Symposium, Elazığ, 17, 117-128.
18. Jiong, S. M. S. (2006). *Application of Nanoparticles in Polymeric Foams*, Degree of Doctor of Philosophy, Graduate School of the Ohio State University, USA, 17.
19. Lee, L.J., Zeng, C.C., Cao, X., Han, X., Sheng, J., and Xu, G. (2005). Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, 65(15-16), 2344-2363.
20. Yusa, A., Yamamoto, S., Goto, H., Uezono, H., Asaoka, F., Wang, L., Ando, M., Ishihara, S., and Ohshima, M. (2017). A new microcellular foam injection-molding technology using non-supercritical fluid physical blowing agents. *Polymer Engineering Science*, 57(1), 105-113.
21. Colton, J.S., Suh, N.P. (1987). The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives Part I. Theoretical considerations. *Polymer Engineering Science*, 27 (7), 485.
22. Colton, J.S., Suh, N.P. (1987). The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives Part II. Experimental results and discussion. *Polymer Engineering Science*, 27(7), 493.
23. Colton, J.S., Suh, N.P. (1987). Nucleation of microcellular foam: theory and practice. *Polymer Engineering Science*, 27(7), 500.
24. Aslan, E. (2008). *Süspansiyon Polimerizasyonu ile Polistiren Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-3.
25. Öney, F. (2011). *Polistiren Kil Kompozitin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20.
26. Sezer, E. (2011). *Sıcaklık Kontrolü ile Elde Edilen Polistiren Nanokompozitlerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50.
27. Ceylan, İ. (2011). *Açıl Gruplu Polistirenlerin Sentezi ve Ürünlerin Aldehitlerle Reaksiyonlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 3-5.
28. Arat, R. (2018). *Halloysit ve Sepiyolit Nanokatkılarının Polistirene Etkilerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 9-11.

29. Büyüktür, A.R. (1992). *Termodinamik*. (Birinci Cilt). Bursa: Uludağ Üniversitesi
30. Türk plastik sanayicileri araştırma geliştirme ve eğitim vakfı. (2017). Türkiye polistiren sektör izleme raporu; PAGEV, *İstanbul*, 4-12.
31. İnternet: EPS ve XPS köpük levhalar. (2022). URL:<https://www.google.com/research>, Accessed: 2022-04-20.
32. İnternet: HIPS'ten üretilen malzemeler. (2022). URL:<https://www.google.com/research>, Accessed: 2022-04-17.
33. İnternet: Kristal polistiren.(2022). URL:<https://www.google.com/research>, Accessed: 2022-04-16.
34. Uygunoğlu, T.,Güneş, İ., Çalış, M., ve Özgüven, S.(2015). EPS ve XPS malzemeleriyle yapılan mantolamaların yangın sırasındaki davranışlarının araştırılması. *Journal of Polytechnic*,18(1), 21-28.
35. İnternet: EPS boncuklar. (2022). URL:<https://www.google.com/research>, Accessed: 2022-04-16.
36. Kılıç, F. (2007). *Atık Şişirilmiş Polistirenin Kimyasal Geri Kazanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,14.
37. Dissanayake, D.M.K.W.,Jayasinghe C., and Jayasinghe, M.T.R. (2017). A comparative embodied energy analysis of a house with recycled expanded polystyrene (EPS) based foam concrete wall panels. *Energy and Buildings*,135(15), 85-94.
38. Tan, H.,Doğan, B. (2017). *Binalarda kullanılan EPS yalıtım malzemesinin farklı yoğunluklara göre ısı iletkenliğinin deneysel ve sayısal incelenmesi*. Teskon, Binalarda Enerji Performansı Sempozyumu, İzmir, 603-606.
39. İnternet: EPS sanayi derneği. (2022). URL:<https://www.epsder.org.tr>, Accessed: 2020-04-17.
40. Castellani, A.,Castellani, L.,Cuder, G., and Comba, S. (2017). Relevant materials parameters in cushioning for EPS foams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 534, 71-77.
41. İnternet: Styrosan-EPS'nin bazı özellikleriyle ilgili açıklamalar. (2022). URL:<https://www.styrosan.com.tr>, Accessed: 2022-04-20.
42. Samper, M.,-Sanoguera, D.G.,Parres, F., and López, J. (2010). Recycling of expanded polystyrene from packaging. *Progress in Rubber Plastics Recycling Technology*, 26(2), 83-92.
43. Castro, G.P.B.,Florez, J.J.O., and Carmona, L.M.O. (2017). Production and characterization of the mechanical and thermal properties of expanded polystyrene with recycled material. *Ingenieríay Universidad*, 21(2), 177-194.

44. Chiang, C.-L., Ma, C.-CM. (2006). Polymer Nanocomposites.(First Edition). Kong Kong: *Woodhead*, 485-509.
45. İnternet:Understanding-UL94-Flammability-Rating.pdf.(2022). URL:<https://amazonaws.com>. Accessed:2022-04-21.
46. ISO 11925-2:“Yangın testlerine tepki doğrudan aleve maruz kalan yapı ürünlerinin tutuşa bilirliliği-Bölüm 2:Tek alev kaynağı testi”,*Uluslararası Standardizasyon Örgütü*, Cenevre, İsviçre, (2002).
47. İnternet: Klemsan/UL94 standarti nedir?. (2022). URL:<http://blog.klemsan.com.tr>., Accessed: 2022-04-22.
48. Krevelen, D.V. and Nijenhuis, K.T. (2009). *Properties of polymers*. (4th edition). Hollanda: *Elsevier Science*, 847-873.
49. İnternet: Polymer properties/fire-resistance LOI. (2022). URL:<https://omnexus.specialchem.com>., Accessed: 2022-04-22.
50. Mıhlayanlar, E. (2005). *Genleştirilmiş Polistiren köpük (EPS) yalıtım levhalarının özelliklerini etkileyen üretim parametrelerinin irdelenmesi*, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 10-18.
51. Koçyiğit, N. (2019). *Süspansiyon polimerizasyonu ile polistirenden blok halinde genişleyebilen polistiren üretme aşamaları*. ISPEC, International Conferences on Engineering and Natural Sciences Symposium, Van, 28-32.
52. İnternet: Aso-Akkaya makine. (2022). URL:<https://www.aso.com.tr>, Accessed: 2022-04-23.
53. İnternet: MSB makine-EPS dinlendirme siloları. (2022). URL:<https://msbmakine.com>, Accessed: 2022-04-23.
54. Raps, D., Hossieny, N.,Park, C.B., and Altstädt, V. (2015). Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology. *Polymer*, 56, 5-19.
55. İnternet: EPS bloklar. (2022). URL:<https://www.google.com/search>, Accessed: 2022-04-23.
56. İnternet: Endüstride EPS üretim aşamaları. (2022). URL:<https://www.google.com/search>, Accessed: 2022-04-24.
57. Jeon, I.-Y.,Baek, J.-B. (2010). Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. *Materials*, 3(6), 3654-3674.
58. Tiwari, S.K.,Kumar, V.,Huczko, A.,Oraon, R.,Adhikari, A.D., and Nayak, G.C. (2016). Magical allotropes of carbon: Prospects and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 41(4), 257-317.

59. Kausar, A.,-Ullah, W.,Muhammad, B., and Siddiq, M. (2015). Influence of processing technique on the physical properties of modified polystyrene/exfoliated graphite nanocomposites. *Materials and Manufacturing Processes*, 30, 346-355.
60. Faruk, F.,Arslan, E., and Khushnood, R.A. (2019). *Effect of hybrid carbon nanotubes/graphite nanoPlatelets on mechanical properties of cementitious composite*. 1st Conference on Sustainability in Civil Engineering, Pakistan.
61. Kim, H.,Hahn, H.T.,Viculis, L.M.,Gilje, S., and Kaner, R.B. (2007). Electrical conductivity of graphite/polystyrene composites made from potassium intercalated graphite. *Carbon*, 45(7), 1578-1582.
62. Aized, T.,Imran, M.,Raza, H.,Raza, M.R.,Gohar, G.A., and Iqbal, A. (2018). Effect of nano-filler graphene on nano-composite system of polystyrene-graphene. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 95, 3707-3715.
63. Chen, T.Y.,Li, W.F.,Jun, J.D.,Pen, J.H., and Chao, J.X. (2010). Modification of nanometre calcium carbonate and its application on PVC composites *in situ* suspension polymerisation. *Materials Science and Technology*, 26(7), 871.
64. Gao, Y.,Liu, L., and Zhang, Z. (2009). Mechanical Performance of nano-CaCO₃ filled polystyrene composites. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 22(6), 555-562.
65. İnternet: Kalsit çeşitleri.(2022). URL:<https://www.google.com/search/>, Accessed: 2022-03-26.
66. Aydın, U.,Demirer, A. (2016). Cam elyaf takviyeli polyester malzeme üretiminde kalsit dolgusunun mekanik davranışlara etkisinin incelenmesi. *AKU Journal Science Engineering*, 16, 5-10.
67. Liu, P. (2008). Facile Preparation of polystyrene grafted calcium carbonate nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29(8), 1077-1080.
68. Toraman, Ö.Y. (2015). Kalsiyum karbonatın (CaCO₃) mikron altı/nano boyutta yaş öğütülmesi: öğütme parametreleri ve pülp stabilitesi aşınma indeksi arasındaki ilişkilerin incelenmesi. *Journal of Underground Resources*, 8, 15-22.
69. Uçar, M.Ö. (2019). *Polianilin/Perlit Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta,15-16.
70. İnternet: Perlit çeşitleri. (2022). URL:<https://www.google.com/search>, Accessed: 2022-03-23.
71. İnternet: Perlit. (2022). URL:<https://www.mta.gov.tr>, Accessed: 2022-03-15.
72. İnternet: Doğusan boru sanayi ve ticaret A.Ş./Perlit. (2022). URL:<http://www.dogusanas.com.tr>. Accessed:2022-03-215.

73. Atagu, M., Sarikanat, M., Uysalman, T., Polat, O., Elbeyli, I.Y., Seki, Y., ve Sever, K. (2018). Mechanical, thermal, and viscoelastic investigations on expanded perlite-filled high-density polyethylene composite. *Journal of Elastomers & Plastics*, 50(8), 747-761.
74. Uluer, O, Karaağaç, İ., Aktaş, M., Durmuş, G., Ağbulut, Ü., Khanlari, A., ve Çelik, D.N. (2018). Genleştirilmiş perlitin ısı yalıtım teknolojilerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimi Dergisi*, 24(1), 36-42.
75. Çelik, A.G., Kılıç, A.M., ve Akkurt, F. (2014). Yapı malzemesi üretiminde genleştirilmiş perlit agregası kullanılabilirliğinin araştırılması. *Journal of Faculty of Engineering Architecture of Gazi University*, 29(3), 451-458.
76. İnternet: Kil çeşitleri. (2022). URL: <https://www.google.com/search/>, Accessed: 2022-03-18.
77. Çetintaş, M. (2011). *In-situ Polymerisation of Polystyrene-Clay Nanocomposites*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5-9.
78. Özkan, TO. (1997). *Türkiyedeki Ticari Bentonit Killerinin Özellikleri ve Kullanım Alanlarının Tespiti*, TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü, İstanbul, 51.
79. Valapa, R.B., Loganathan, S., Pugazhenth, G., Thomas, S., ve Varghese, T.O. (2017). Chapter 2-An overview of polymer/clay nanocomposites. *Clay-Polymer Nanocomposites*, 29-81.
80. Koçyiğit, N. (2019). *Mineral esaslı alev geciktiriciler ve halojensiz alüminyum hidroksitin ve magnezyum hidroksitin alev geciktirici özelliğinin karşılaştırılması*. MAS International European Conference on Mathematics-Engineering-Natural and Medical Sciences, İzmir, 32-36.
81. Koçyiğit, N. (2019). *Coğrafyalara göre alev geciktirici kullanım oranı ve geleceğe yönelik pazar payı büyüme eğilimi*. 5th Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, İstanbul, 20.
82. İnternet: Specialchemicals. (2022). URL: <https://polymer-additives.specialchem.com>, Accessed: 2022-03-19.
83. Koçyiğit, N. (2019). *Genişleyebilen polistiren köpüğü şişirme ajanları*. UBAK 3. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, Diyarbakır, 76-78.
84. York, R.O. (1992). Foam blowing agent composition and process for producing foams. *Patent Number*, 5(147), 896.
85. Hopmann, C., Latz, S. (2015). Foaming technology using gas counter pressure to improve the flexibility of foams by using amounts of CO₂ as a blowing agent. *Polymer*, 56, 29-36.

86. Jacobs, L.J.M., Danen, K.C.H., Kemmere, M.F., and Keurentjes, J.T.F. (2007). Quantitative morphology analysis of polymers foamed with supercritical carbon dioxide using voronoi diagrams. *Computational Materials Science*, 38, 751-758.
87. Chul, B.P., Amir, H.B., and Ronald, D.V. (1998). Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂. *Polymer Engineering and Science*, 38(11), 1812-1823.
88. Reverchon, E., Cardea, S. (2007). Production of controlled polymeric foams by supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 40(1), 144-152.
89. Forest, C., Chaumont, P., Cassagnau, P., Swoboda, B., and Sonntag, P. (2015). Polymer nano-foams for insulating applications prepared from CO₂ foaming. *Progress in Polymer Science*, 41, 122-145.
90. Nistor, A., Topiar, M., Sovova, H., and Kosek, J. (2017). Effect of organic co-blowing agents on the morphology of CO₂ blown microcellular polystyrene foams. *The Journal of Supercritical Fluids*, 130, 30-39.
91. -Mei X.Z., -Lei J.X., Tao L., -Hua H.G., Ling Z., Zhong-Nan Z., and -Kang Y.W. (2007). Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 41, 299-310.
92. Hajova, H., Chmelař, J., Nistor, A., Groger, T., and Kosek, J. (2013). Experimental study of sorption and diffusion of n-pentane in polystyrene. *Journal Chemistry Engineering Data*, 58, 851-865.
93. Fossey, D.J., Smith, C.H. (1973). Determination of the diffusivity of n-Pentane in polystyrene bead foam. *Journal of applied polymer science*, 17, 1749-1770.
94. Choudhary, M., Delaviz, Y., Loh, R., and Polasky, M. (2005). Measurement of shear viscosity and solubility of polystyrene melts containing various blowing agents. *Journal of Cellular Plastics*, 41(6), 589-599.
95. Azimi, H., Jahani, D., and Nofar, M. (2020). Experimental and numerical analyses of n-pentane solubility and diffusivity in polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(9), 4596-4604.
96. Rossacci, J., Shivkumar, S. (2003). Bead fusion in polystyrene foams. *Journal of Materials Science*, 38, 201-206.
97. Jiong S. M. S. (2006). *Application of Nanoparticles in Polymeric Foams*, Doctor of Philosophy Thesis, Graduate School of the Ohio State University, USA, 63-69.
98. Pallay, J., Kelemen, P., Berghmans, H., and Dommelen, D.V. (2000). Expansion of polystyrene using water as the blowing agent. *Macromolecular Materials Engineering*, 275, 18-25.

99. Moran, S.,Henkel, K.-D. (2016). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (31st edition). Almanya: *Wiley-VCH*, 293-327.
100. Koçyiğit, N.,Yalçın, N. (2018). *Kimyasal reaktör tasarımı*. International Engineering and Technology symposium, IETS'18 energy and Petroleum, Batman,13.
101. Koçyiğit, N.,Yalçın, N. (2019). Polistiren üretimi için kesikli reaktör tasarımı. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8, 137-144.
102. Kalfas, G.,Yuan, H., and Ray, W.H. (1993). Modelling and experimental studies of aqueous suspension polymerisation process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32, 1831-1838.
103. Özkan, G., (1997). *Polistiren Reaktörünün Optimum Sıcaklık Profiline Adaptif Genleştirilmiş Prediktif Kontrolün Uygulanması*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 135-136.
104. Kumaresan, T.,Joshi, J.B. (2006). Effect of impeller design on the flow pattern and mixing in stirred tanks. *Chemical Engineering Journal*, 115(3), 173-193.
105. Erüenal, E. (2018). Bead size distribution dependency on reactor geometry and agitation conditions of polystyrene production with suspension polymerization. *Cukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 33(2), 125-138.
106. Langner, F.,Moritz, H.-U., and Reichert, K.-H. (1980). Reactor scale-up for polymerization in suspension. *Chemical Engineering Science*, 35, 519-525.
107. Tanaka M.,Izumi, T. (1985). Application of stirred tank reactor equipped with draft tube to suspension polymerization of styrene. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 18(4), 354-359.
108. Yalçın, N. (2006). *Köpük Model Döküm Yönteminde Döküm ve Model Parametrelerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-32.
109. Dikmen, S.,Ergün, Ş.L. (2004). Karıştırılmalı bilyalı değirmenler. *Madencilik Dergisi*, 43(4), 3-15.
110. Uçurum, M.,Malgır, E. (2017). Stearik asit çeşidinin kalsit kaplama verimi üzerine etkisi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(2), 137-144.
111. Zhang, C.,Li, X.,Yang, R., and Lan, Y. (2016). Effects of triphenylphosphate on styrene suspension polymerization process and flame retardance properties of polystyrene/triphenylphosphate nanocomposite. *Colloid Polymer Science*, 294, 1153-1163.
112. D638-14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics

113. İnternet:ODTÜ merkezi laboratuvar URL: <https://merlab.metu.edu.tr> Accessed: 2022-03-05.
114. D3801-00 Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position.
115. D635-18 Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position1
116. D2863-00 Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), (2000).
117. ISO 5660-1 Section Edition 2002-12-15 Reaction-to- Fire Tests-heat Release Smoke Production and Mass Loss Rate Part1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)
118. Shamsi, M.H.,Luqman, M.,Basarir, F.,Kim J.-S.,Yoon, T.-H., and Geckeler, K.E. (2010). Plasma-modified halloysite nanocomposites: Effect of plasma modification on the structure and dynamic mechanical properties of halloysite-polystyrene nanocomposites. *Polymer International*, 59(11), 1492-1498.
119. Croitoru, C.,Pascu, A.,Roata, I.C., and Stanciu, E. M. (2017). *Obtaining and characterization of polyolefin-filled calcium carbonate composites modified with stearic acid*. International Conference on Innovative Research, 209.
120. Çayırılı, S.,Gökçen, H.S., ve Yılmaz, E.B.D. (2020). Kuru yöntem kullanılarak kalsitin stearik asit ile yüzey modifikasyonu. *NÖHÜ Mühendislik Bilimi Dergisi*, 9(2), 1054-1064.
121. Xiao, M., Sun, L., Liu, J., Li, Y., and Gong, K. (2002). Synthesis and properties of polystyrene/ graphite nanocomposites. *Polymer*, 43(8), 2245-2248.
122. Olivera, A.G.,Jr, J.C.J.,Rocha, E.B.D.,Sousa, A.M.F., ve Silva, A.L.N. (2019). Evaluation of expanded perlite behavior in PS/perlite composites. *Applied Clay Science*, 181, 105223.
123. Çayırılı, S.(2020). Kalsitin yüzey modifikasyonu: bölüm II. karakterizasyon yöntemleri ve kalite kontrol süreçleri. *Madencilik*, 59(1), 65-78.
124. Deepika, S. K. H.,Chen, Y. (2014). Optimization of milling parameters on the synthesis of stearic acid coated CaCO₃ nanoparticles. *Journal Coating Technolog Research*, 11(2), 273-282.
125. Subramani, M., Sepperumal, U. (2016). FTIR analysis of bacterial mediated chemical changes in polystyrene foam. *Annals of Biological Research*,7(5), 55-61.
126. Zhou, K.,Gao, R. (2017). The influence of a novel two dimensional graphene-like nanomaterial on thermal stability and flammability of polystyrene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 500, 164-171.

127. Li, S., Yang, J., Shao, Y., and Li, J. (2018). Preparation and characterization of nature flake graphite/polystyrene beads with waste expanded polystyrene. *Chemistry Letters*, 47(8), 1067-1070.
128. Goyal, R.K., Jagdale, P.A., and Mulik, U.P. (2009). Thermal, mechanical, and dielectric properties of polystyrene/expanded graphite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 2071-2077.
129. Tanaydın, Z.B., Tanaydın M.K., İnce, M., ve Demirkıran, N. (2020). Bakır ve kadmiyumun perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. *International Journal Pure Applied Science*, 6(2), 208-218.
130. Aziz, A., Benzaouak, A., Bellil, A., Alomayri, T., Hassani, I.-E.E.N., Achab, M., Azhari, H.E., -Tayea, Y.E., and Shaikh, F.U.A. (2021). Effect of acidic volcanic perlite rock on physio-mechanical properties and microstructure of natural pozzolan based geopolymers. *Case Studies in Construction Materials*, 15, e00712.
131. Jing, Q., Fang, L., Liu, H., and Liu, P. (2011). Preparation of surface-vitrified micron sphere using perlite from Xinyang, China. *Applied Clay Science*, 53, 745-748.
132. Sodeyama K., Sakka Y., Kamino Y., and Seki H. (1999). Preparation of fine expanded perlite. *Journal of Materials Science*, 34(10), 2461-2468.
133. Roulia, M., Chassapis, K., Kapoutsis, J.A., Kamitsos, E.I., and Savvidis, T. (2006). Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of perlite. *Journal of Materials Science*, 41, 5870-5881.
134. Doğan, Ö. (2018). Kalsiyum karbonat polimorflarının oluşumuna yaşlandırma süresinin etkisi. *Iğdır University Journal Institution Science and Technology*, 8(3), 227-236.
135. Mishra, S., Chatterjee, A., and Singh, R., P. (2011). Novel synthesis of nano-calcium carbonate /polystyrene core-shell nanoparticles by atomized micro emulsion technique and its effect on properties of polypropylene (PP) composites. *Polymers for advanced technologies*, 22(12), 2571-2582.
136. Liu, P. (2008). Facile preparation of polystyrene grafted calcium carbonate nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, 1077-1080.
137. Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., and Liu, J. (2010). Study on the adsorption of neutral red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 44, 1489-1497.
138. Barot, T., Rawtani, D., and Kulkarni, P. (2020). Physicochemical and biological assessment of silver nanoparticles immobilized halloysite nanotubes-based resin composite for dental applications. *Heliyon*, 6(3), e03601.
139. Høgsaa, B., Pedersen, T.H., Mousavi, M., Hung, A.M., Jensen, E.A., Yu, D., Christiansen, J.C., Sanporean, C.G., and Fini, E.H. (2019). Multiscale

- characterization of a wood-based biocrude as a green compatibilizing agent for high-impact polystyrene/halloysite nanotube nanocomposites. *ACS Omega*, 4, 19934-19943.
140. Lin, Y., Ng, K.M., Chan, C.-M., Sun, G., and Wu, J. (2011). High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358(2), 423-429.
 141. Wang, Z., Li, S., and Wu, Z. (2015). The fabrication and properties of a graphite nanosheet/polystyrene composite based on graphite nanosheets treated with supercritical water. *Composites Science and Technology*, 112, 50-57.
 142. Srivastava, N.K., Mehra, R.M. (2008). Study of structural, electrical, and dielectric properties of polystyrene/foliated graphite nanocomposite developed via in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 3991-3999.
 143. Alghadi, A.M., Tirkes, S., and Tayfun, U. (2020). Mechanical, thermo-mechanical and morphological characterization of ABS based composites loaded with perlite mineral. *Material Research Express*, 7, 015301.
 144. Pashmforoush, F., Ajori, S., and Azimi, H.R. (2020). Interfacial characteristics and thermo-mechanical properties of calcium carbonate/polystyrene nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, 247, 122871.
 145. Sadeghi, M., Esfandiari, A. (2012). The effects of micro and nano CaCO_3 on the rheological and physico/mechanical behavior of an SBS/ CaCO_3 composite. *Materials and Technology*, 46(6), 695-703.
 146. Hasegawa, N., Okamoto, H., Kawasumi, M., and Usuki, A. (1999). Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 3359-3364.
 147. Ballesteros, A., Gutierrez, E.L., Roman, P.C., Puertas, M.L., Cubillo, A.E., Santaren, J., and Perez, M.A.R. (2021). Influence of the dispersion of nanoclays on the cellular structure of foams based on polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 38(46), 51373.
 148. Tekay, E. (2020). Halloysit nanotüp takviyeli kopoliester termoplastik elastomer kompozitler: Isıl ve mekanik özelliklerin incelenmesi. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 7(3), 1343-1354.
 149. Massaro, M., Lazzara, G., Milioto, S., Notoa, R., and Riela, S. (2017). Covalently modified halloysite clay nanotubes: synthesis, properties, biological and medical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 5, 2867-2882.
 150. Tseng, C.H.E., Askeland, D.R. (1992). Thermal and chemical analysis of the foam, refractory coating and sand in the EPS process. *AFS Transactions*, 100, 509-518.

151. Uhl, F.M. (2002). Polystyrene/graphite nanocomposites effect on thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, 7(1), 111-122.
152. Mansour, S., Ibrahim, M.M. (2016). Thermal stability study of polystyrene/graphite microcomposites in comparison with polystyrene/carbon nanocomposites. *Arab journal of nuclear science and applications*, 49(4), 79-85.
153. Zha, L., Fang, Z. (2010). Polystyrene/CaCO₃ composites with different CaCO₃ radius and different nano-CaCO₃ content-structure and properties. *Polymer Composites*, 31(7), 1258-1264.
154. Kezia, B., Jagannathan, T.K. (2017). Effects of solvents on structure, morphology and thermal stability of polystyrene-HNTs nanocomposites by ultrasound assisted solution casting method. *Materials Today: Proceedings*, 4(9), 9434-9439.
155. Jang, B.N., Wilkie, C.A. (2005). The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. *Polymer*, 46, 2933-2942.
156. Yan, Y.-W., Chen, L., Jian, R.-K., Kong, S., and Wang, Y.-Z. (2012). Intumescence: An effective way to flame retardance and smoke suppression for polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*, 97(8), 1423-1431.
157. Levchik, S.V., Weil, E.D. (2008). New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams. *Polymer International*, 57, 431-448.
158. Lu, H., Wilkie, C.A. (2010). Study on intumescent flame retarded polystyrene composites with improved flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), 2388-2395.
159. Huang, J., Zhao, Z.Q., Chen, T., Zhu, Y., Lv, Z.H., Gong, X., Niu, Y.Y., and Ma, B.G. (2019). Preparation of highly dispersed expandable graphite/polystyrene composite foam via suspension polymerization with enhanced fire retardation. *Carbon*, 146, 503-512.
160. Han, Y., Wu, Y., Shen, M., Huang, X., Zhu, J.J., and Zhang, X. (2013). Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants. *Journal Material Science*, 48, 4214-4222.
161. Xia, Z., Wang, Z. (2019). Rigid polyurethane/expanded vermiculite/melamine phenylphosphate composite foams with good flame retardant and mechanical properties. *e-Polymers*, 19, 563-573.
162. Lin, Y., Li, X., and Huang, Q. (2021). Preparation and characterization of expanded perlite/wood-magnesium composites as building insulation materials. *Energy and Buildings*, 231, 110637.
163. Li, J., Li, Z., Zhao, X., Deng, Y., Xue, Y., and Li, Q. (2018). Flame retardancy and thermal degradation mechanism of calcium alginate/CaCO₃ composites prepared via in situ method. *Journal Thermal Analysis*, 131, 2167-2177.

164. Green, J. (1992). A review of phosphorus-containing flame retardants. *Journal of Fire Sciences*, 10(6), 470-487.
165. Green, J. (1996). Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression-A review. *Journal of Fire Sciences*, 14(6), 426-442.
166. Zhu, J., Morgan, A.B., Lamelas, F.L., and Wilkie, C.A. (2001). Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3774-3780.
167. Chigwada, G., Wilkie, C.A. (2003). Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 551-557.
168. Li, Z., Expósito, D.F., González, A.J., and Wang, D.-Y. (2017). Natural halloysite nanotube based functionalized nanohybrid assembled via phosphorus-containing slow release method: A highly efficient way to impart flame retardancy to polylactide. *European Polymer Journal*, 93, 458-470.
169. Ge, L.-L., Duan, H.-J., Zhang, X.-G., Chen, C., Tang, J.-H., and Li, Z.-M. (2012). Synergistic effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite on flame-retardant properties of acrylonitrile-butadiene-styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(4), 1337-1343.
170. Bayramoğlu, G., Eşiyok, S. (2017). Polistiren-fosfin oksit modifiye kil nanokompozitleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17, 440-448.
171. Hua, L., Wang, Z. (2015). *Flame retardant and mechanical properties of expanded polystyrene foams containing aluminum phosphinate and expandable graphite*. International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Engineering, Çin.
172. Zhanga, C., Yanga, R., Lia, X., and Yia, D. (2016). Preparation of polystyrene/triphenyl phosphate composites by suspension polymerization and melt extrusion method-A comparative study. *Chinese Journal of Polymer Science*, 34(6), 688-696.
173. Özdemir, F. (2020). Perlit içeriğinin odun plastik kompozitlerin yanma dayanımına etkisi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 22(3), 852-860.
174. Wu, D., Gu, W., and Li, S. (2046). *Research progress of building insulation materials at home and abroad*. International Conference on Innovative Material Science and Technology (IMST), Çin.
175. Cogen, J.M., Lin, T.S., and Lyon, R.E. (2009). Correlations between pyrolysis combustion flow calorimetry and conventional flammability tests with halogen-free flame retardant polyolefin compounds. *Fire Material*, 33, 33-50.
176. Savaş, L.A., Deniz, T.K., Tayfun, U., and Dogan, M. (2017). Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical

- properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral. *Polymer Degradation and Stability*,135, 121-129.
177. Pang, Q.,Kang, F., Deng, J.,Lei, L.,Luc, J., and Shaoc, S. (2021). Flame retardancy effects between expandable graphite and halloysite nanotubes in silicone rubber foam. *Royal Society of Chemistry*,11,13821-13831.
 178. Han,Y., Wu, Y.,Shen, M.,Huang, X.,Zhu, J.,and Zhang, X. (2013). Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants. *Journal Material Science*, 48, 4214-4222.
 179. Wang, G., Bai,S. (2017). Synergistic effect of expandable graphite and melamine phosphate on flame-retardant polystyrene. *Journal of Applied Polimer Science*,134, 45474.
 180. Zhao, Z.,Cai, W.,Xu, Z.,Mu, X., Ren, X.,Zou, B.,Gui, Z., and Hu, Y. (2020). Multi-role poststyrene sulfonate assisted electrochemical preparation of functionalized graphene nanosheets for improving fire safety and mechanical property of polystyrene composites. *Composites Part B: Engineering*,181, 107544.
 181. Huang, J.,Zhao, Z.Q.,Chen, T.,Zhu, Y.,Lv, Z.H.,Gong, X.,Niu, Y.Y., and Ma, B.G. (2019). Preparation of highly dispersed expandable graphite/polystyrene composite foam via suspension polymerization with enhanced fire retardation. *Carbon*, 146, 503-512.
 182. Rydzkowski, T.,Reszka, K.,Szczypiński, M.,Szczypiński, M.M.,Kopczyńska, K., and Thakur,V.K. (2020). Manufacturing and evaluation of mechanical, morphological and thermal properties of reduced graphene oxide-reinforced expanded polystyrene (EPS) nanocomposites. *Advances in Polymer Technology*, 1-9.
 183. Wang, Z.,Huang, Z., and Yang, T. (2020). Silica coated expanded polystyrene/cement composites with improved fire resistance, smoke suppression and mechanical strength. *Materials Chemistry and Physics*,240, 122190.
 184. Goodarzi, V.,Monemian, S.A., Angaji, M.T., and Motahari, S. (2008). Improvement of thermal and fire properties of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 2971-2979.
 185. Li, K.,Li, Y.,Zou, Y.,Yuan, B.,Walsh, A., and Carradine, D. (2022). Improving the fire performance of structural insulated panel core materials with intumescent flame-retardant epoxy resin adhesive. *Fire Technology*, 58(4).
 186. Goda, E.S.,Yoon, K.R.,El-sayed, S.H., and Hong, S.E. (2018). Halloysite nanotubes as smart flame-retardant and economic reinforcing materials: A review. *Thermochimica Acta*, 669, 173-184.
 187. Vahabi, H.,Sonnier, R.,Taguet, A.,Otazaghine, B.,Saeb, M.R., and Beyer, G. (2020). Halloysite nanotubes (HNTs)/polymer nanocomposites: Thermal degradation and flame retardancy. *Clay Nanoparticles: Properties and Applications*, 67-93.

188. Jin, X.,Xiang, E.,Zhang, R.,Qin, D.,Jiang, M., and Jiang, Z. (2021). Halloysite nanotubes immobilized by chitosan/tannic acid complex as a green flame retardant for bamboo fiber/poly(lactic acid) composites. *Journal Applied Polymer Science*,138, e49621.
189. Zanetti, M.,Kashiwagi, T.,Falqui, L., and Camino, G. (2002). Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. *Chemical Material*,14, 881-887.
190. Kaynak, C.,Sipahioğlu, B.M. (2013). Effect of nanoclay on the flammability of polystyrene with triphenyl phosphate based flame retardants. *Journal of Fire Sciences*, 31(4), 339-355.











GAZİ GELECEKTİR..