



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Çok Gözenekli (Mezopor) Yanma Geciktirici Malzeme İçeren Polimerik Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi

Emre AYTAN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2021



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**Çok Gözenekli (Mezopor) Yanma Geciktirici
Malzeme İçeren Polimerik Kompozitlerin
Geliştirilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi**

Emre AYTAN
720816001

DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2021

ÖNSÖZ

Marmara Üniversitesi BAPKO biriminin FEN-C-DRP-200318-0118 desteği ile yapılan bu doktora tez çalışması Bilimsel Araştırma Projelerini Destekleme birimi tarafında desteklenmiş olup Marmara Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi ve önerilerini esirgemeyerek bana gerek tez ile ilgili gerek tez dışı her konuda yardımcı olan ve benim bilimsel açıdan yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan tez danışmanım sayın Prof.Dr Memet Vezir KAHRAMAN'a; bu tezin tamamlanmasında yaptığı teorik katkılardan ve verdiği fikirlerden dolayı Doç.Dr Emrah ÇAKMAKÇI ve Doç. Dr. Burcu OKTAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Polimer araştırma laboratuvarındaki çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve her zaman fikir alışverişi sayesinde bana yeni bilgiler katan laboratuvar arkadaşlarım olan sayın Dr. Emre BAŞTÜRK'e, Merve Yaşar'a, Yaşar Can AYRA'ya teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışmasında beni destekleyen sayın Dr. Yener RAKICIOĞLU ve tüm KİMPUR ailesine, tüm eğitim hayatım boyunca bana verdikleri büyük destekten dolayı aileme ve her daim yanımda olan eşim Tuğçe AKBAL AYTAN'a;

İçtenlikle teşekkür eder saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
YENİLİK BEYANI	VII
SEMBOL LİSTESİ.....	IX
KISALTMALAR.....	X
ŞEKİL LİSTESİ	XII
TABLO LİSTESİ	XIV
BÖLÜM 1.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Amaç	6
BÖLÜM 2.....	7
GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Yanma Geciktiriciler	7
2.1.1. Polimerlerde Yanma Nedir?.....	7
2.1.2. Yanma Geciktirme Nedir?.....	8
2.1.3. Yangın Geciktiriciler	9
2.1.3.1. İnorganik Yangın Geciktiriciler	9
2.1.3.1.1. Alüminyum Hidroksit($\text{Al}(\text{OH})_3$)	9
2.1.3.1.2. Magnezyum Hidroksit($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	9
2.1.3.1.3. Huntit($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$).....	10
2.1.3.1.4. Hidromagnezit($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	10

2.1.3.1.5.	Kırmızı Fosfor.....	11
2.1.3.1.6.	Amonyum Dihidrojen Fosfat	11
2.1.3.1.7.	Amonyum Polifosfat	13
2.1.3.1.8.	Halojenler	13
2.1.3.1.9.	Antimon	14
2.1.3.1.10.	Bor ve Boraks	15
2.1.3.1.11.	Şişen Alev Geciktirici	17
2.1.3.1.12.	Mezopor(Mezogözenekli) Silika	19
2.1.3.2.	Organik Yangın Geciktiriciler	22
2.1.3.2.1.	Halojenli Organobileşikler	23
2.1.3.2.2.	Bromlu Bileşikler	24
2.1.3.2.3.	Klorlu Bileşikler	25
2.1.3.2.4.	Organofosfor Bileşikleri	26
2.1.3.2.5.	Organik-İnorganik Hibrit Bileşikler	28
2.2.	Mezopor(Mezogözenekli) Yapılar	30
2.2.1.	Sentez Yöntemi	32
2.2.1.1.	Sol-Jel Prosesi.....	33
2.2.1.2.	Mezopor Yapıların Oluşturulması	36
2.2.1.3.	Gözenekli Silika Partiküllere Fonksiyonel Grupların Modifikasyonu.....	40
BÖLÜM 3		42
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		42
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER		42
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ALETLER		44
3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR		45
3.3.1.1.	Mezopor Silica Sentezi.....	45
3.3.1.2.	Yanma Geciktirici Sentezi ve Mezopor Silikaya Yüklenmesi....	45
3.3.1.3.	UV Filmlerin Hazırlanması.....	47
3.4. KARAKTERİZASYON ve TARTIŞMA		48
3.4.1.	Karakterizasyon ve Sonuçlar	48

3.4.1.1.	Kimyasal Karakterizasyon.....	48
3.4.1.2.	Morfoloji	51
3.4.1.3.	Termal Stabilite	54
3.4.1.4.	Mekanik Özellikler	54
3.4.1.5.	Limiting Oxygen Index (LOI) Testi ile Yanma Geciktirme Performansının Tespiti	55
3.4.2.	Başarısız Yanma Geciktirici Sentez Denemeleri	57
3.4.2.1.	Vinilfosfonik asit / metilmetakrilat kopolimeri.....	57
3.4.2.2.	Vinilfosfonik asit / akrilik asit kopolimeri	57
3.4.2.3.	Melamin/ borik asit ester reaksiyonu.....	58
3.4.2.4.	Trietanolamin / borik asit ester reaksiyonu.....	58
3.4.2.5.	DOPO / hekzametilolmelamin reaksiyonu.....	59
3.4.3.	Tartışma	59
BÖLÜM 4: SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER.....		62
REFERANSLAR		64
ÖZGEÇMİŞ.....		79

ÖZET

ÇOK GÖZENEKLİ (MEZOPOR) YANMA GECİKTİRİCİ MALZEME İÇEREN POLİMERİK KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Günümüzde kullanılan birçok yanmazlık ajanı alev söndürürken ortama zehirli gaz salgılamaktadır (Klor ve brom gazı gibi). Bu sebeple malzemeler güç yansa dahi alev aldıkları zaman etrafında bulunan insanlara tehdit oluşturmaktadır. Örnek olarak bir yangın sonrasında can kaybının çokça olduğu sebeplerden birisi gazdan zehirlenmedir. Bu çalışmada doğa dostu ve zehirli gaz salınımı yapmayan bir yanma geciktirici ürün geliştirilmiştir. Bu özelliklerde bir materyal geliştirmek amacıyla ilk adım olarak mezo gözenekli silika ağ yapı oluşturulmuştur. Sol-jel teknolojisi ile elde edilen bu ağ yapı kendi içerisinde çok fazla çapraz bağ yapı kurarak gözenek büyüklüğünü ile gözenek yüzdesini (%) miktarını azaltmaktadır. Bu amaçla sol-jel reaksiyonuna başlamadan önce gözenek oluşturuca olarak tanımlanan; Pluronik asit, yüksek molekül ağırlıklı PEG veya CTAB gibi yapılar solüsyon içerisinde kullanılmıştır. Çapraz bağlı silika yapı içerisine yerleşen bu organik yapılar kalsinasyon işlemi ile ekstrakte edildi ve bu şekilde ağ yapısı içerisinde mezo gözenekler oluşturuldu. Mezo gözenekli silika materyali sentezlenirken TEOS materyaline öncelik verilmiştir. Bu çalışmada mezogözenekli silika küreler (MPS'ler) ve polifosforik asit bazlı organofosfat ester alev geciktirici malzeme sentezlenmiş ve akrilat esaslı poliüretanlar (PUR) ve polyester (PEs) reçinelerdeki alev geciktirici performansları incelenmiştir. Bunun için hem MPS'ler hem de FR materyali literatüre uygun olarak sentezlendi ve FR materyali, kaplamalarda taşıyıcı rolü üstlenen MPS'lere yüklendi. Yüklenen MPS'ler foto-kürlenebilen PUR ve PEs reçinelerine konuldu ve UV lambası altında polimerize edildi. Özellikleri FT-IR, TGA, LOI, SEM ve TEM ile araştırıldı. Sonuçlar, FR malzemenin hem PUR hem de PEs serileri için mükemmel alev geciktirici yeteneklere sahip olduğunu gösterdi. TGA eğrileri, sentezlenen FR malzemesinin düşük sıcaklıklarda orijinal malzemelere göre daha düşük termal kararlılık gösterdiğini, ancak daha yüksek sıcaklıklarda iyi bir kömür oluşturma yeteneği gösterdiğini ve bu nedenle numunelerin alev geciktirici özelliğini geliştirdiğini ileri sürdü. Ayrıca LOI analizi, alev geciktirici özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirildiğini gösterdi. Katkı maddesi, LOI değerini %20,5 ve %21'den %26,5 ve %27'ye yükseltmiştir.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF POLYMERIC COMPOSITES CONTAINING MULTI-POROUS (MESOPOROUS) MATERIAL FIRE RETARDANT AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Many flame retardant agents used today release toxic gas (such as chlorine and bromine gas) while delaying the flame and extinguishing the fire. For this reason, even if the materials have fire resistance, they pose a threat to the people around them when they catch fire. For example, one of the most important factors that cause loss of life in a fire is gas poisoning. The most important goal of this study was the development of an environmentally friendly and non-toxic flame retardant. This network, which will be made by the sol-gel method, reduces the pore size and % ratio by making too much cross-linking. For this reason, before this reaction starts, structures such as Pluronic acid, high molecular weight PEG or CTAB, which we call pore / pore generator, will be used. These structures trapped in the silica network structure will be extracted together with the calcination process and thus pores will form in the network structure. Priority will be given to using TEOS when creating a mesoporous silica structure. In this research, mesoporous silica spheres (MPSs) and an organophosphate-ester flame-retardant which based on polyphosphoric acid were prepared and flame retardancy properties in photo-cured polyurethanes (PUR) and polyester (PEs) coatings were studied. For this purpose, MPSs and FR were prepared consistent to literature and FR product was integrated into MPSs canals which takes the role of FR material carrier in coatings. FR loaded MPSs were added into photo-curable PUR and PEs coatings in various amounts and photo-polymerized under UV lamp. The properties of MPSs, FR and coatings were investigated by FT-IR, TGA, LOI, SEM and TEM. The results suggested that flame retardant material showed an excellent flame-retardancy property for both PUR and PEs coatings. The TGA thermograms showed that prepared FR material has a lower thermal stability at lower temperature than original coatings however it exhibited good capability of char formation at high temperature, consequently improving the flame-retardancy of coatings. Additionally the LOI tests proves that flame retardancy properties were enhanced significantly. The flame retardant addition into coatings increased the LOI value from 20,5 and 21 to 26,5 and 27.

YENİLİK BEYANI

ÇOK GÖZENEKLİ (MEZOPOR) YANMA GECİKTİRİCİ MALZEME İÇEREN POLİMERİK KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

PUR ve PEs malzemeler, maliyet/verimlilik ve geniş işlenebilirlik özellikleri nedeniyle inşaatta endüstriyel kullanım malzemelerinden, boya – kaplamaya, buzdolaplarına, dekorasyonlara kadar birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak diğer polimerik malzemeler gibi uzun karbon zincirleri onları yangına karşı savunmasız hale getirir ve herhangi bir alev geciktirici içermiyorlarsa kolayca yanıcıdır. Dolayısıyla iyileştirme ihtiyacı zorunluluktur. Literatürde alümina, bromlu veya klorlu bileşikler, antimon ve daha pek çok alev geciktirici malzeme bulunmaktadır ancak araştırmalar bu tür malzemelerin hem insan sağlığına hem de çevreye zararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, iyi alev geciktirici elde etmek için yüksek miktarda yükleme (ağırlıkça %30-60) gerekir, bu da ek maliyetlere, faz ayrımı gibi işleme zorluklarına ve polimerlerin fiziksel özelliklerinde azalmaya neden olur. Bu nedenlerle, son on yılda yeni, oldukça etkili alev geciktiricilerin geliştirilmesi dikkat çekmiştir. Yine de, çok katmanlı faz (fosfat, amonyum, molibdat içeren alüminyum bileşiği) ile aynı anda polimerik malzemeler için yüksek alev geciktirme ve damlama yapmama elde etmek zor bir iştir.

Organofosfor bileşikleri, polikarbonat, akrilonitril-bütadien-stiren, polyesterler ve poliüretanlar gibi birçok polimerik malzemede alev geciktirici olarak en yaygın olarak kullanılanlardan biridir . Bununla birlikte, düşük moleküler ağırlıklı bir malzeme, matrisin içinden malzemelerin üst katmanına doğru göç etme eğilimi gösterir. Bu nedenle, sağlık sorunlarının yanı sıra kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinde de bozulma olmaktadır. Fosfor içeren bileşiklerden 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO), yüksek termal kararlılığa, iyi oksidasyona ve su direncine sahip oldukça etkili alev geciktirici özelliğinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Ek olarak, DOPO ve türevlerinin polimer malzemelere mükemmel FR özelliği kazandırdığı gösterilmiştir. Literatürde, yüksek fosfat içeriğine ve daha zengin aril grubu yapılarına sahip DOPO içeren polimerik alev geciktiriciler ve alev geciktiriciler, mükemmel alev geciktiriciliğe sahip epoksi reçineleri (EP) verebilir. Epoksi reçineler üzerinde iyi alev geciktirici özelliklere sahip olan bir dizi DOPO bazlı reaktif alev

geciktirici sentezlendi. Bununla birlikte, DOPO içeren alev geciktiriciler, malzemelerin mekanik özelliklerini yine de azaltmıştır. Mezogözenekli silika (MPS) malzemeleri, geniş yüzey alanı, düşük toksisite, kontrol edilebilir gözenek boyutu ve yapısı gibi benzersiz özelliklerinden dolayı adsorpsiyon, kataliz, biyolojik sensörler ve alev geciktiriciler gibi çeşitli uygulama alanları için akademik ve endüstriyel olarak çok ilgi çekmektedir. Alev geciktirici malzeme olarak silika türevi ürünler, iyi termal stabiliteleri, toksik olmamaları ve yanma işlemi sırasında zehirli gaz salınımı olmaması nedeniyle ilgi çekicidir. Bu malzemeler, polimerik malzemelerin alev geciktiriciliğini ve termal kararlılık özelliklerini geliştirmede önemli bir etkiye sahiptir.

Ultraviyole (UV) kürleme teknolojisi, diğer geleneksel polimerizasyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında çeşitli avantajlar sunar; bu avantajlar arasında kısa polimerizasyon süresi, yüksek kimyasal kararlılık, enerji tüketiminde azalma ve nispeten ucuz üretim sayılabilir. UV ile kürleme teknolojisinin reçineleri için kullanılan en yaygın oligomer/polimer türleri, radikal olarak polimerize edilebilen doymamış polyesterler, akrilat/metakrilat sonlu zincirler, örneğin akrilatlı epoksi reçineler, alifatik ve aromatik ürethanlar, silikonlar, polieterler, melaminler ve yağdır.

Bu çalışmada ticari olarak kullanılan poliüretan ve polyester kaplamaların alev geciktirici özelliklerini halojen içermeyen ve toksik olmayan malzemeler kullanarak iyileştirmeyi amaçladık. Mezogözenekli silika ve fosfat ester bazlı alev geciktirici malzeme sentezlendi ve bu alev geciktirici malzeme, alev geciktirici özelliklerini birleştirmek için mezogözenekli silikaya entegre edildi.

SEMBOL LİSTESİ

Al_2O_3 : Alüminyum Oksit

Br: Brom

Cl: Klor

$\text{H}\bullet$: Hidrojen radikali

H_3BO_3 : BORİK ASİT

H_3PO_4 : Fosforik asit

HCl: Hidroklorik Asit

$\text{HO}\bullet$: Hidroksil Radikali

$\text{Mg}(\text{OH})_2$: magnezyum hidroksitle

$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$: Huntit

$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Hidromagnezit

N: Azot

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Sodyum Borat (BORAKS)

NaOH: Sodyum Hidroksit

NH_3 : Amonyak

NH_6PO_4 : Amonyum Dihidrojen Fosfat

P: Fosfor

Sb: Antimon

Sb_2O_3 : Antimon oksit

Si: Silika

$\text{X}\bullet$: Halojen Radikali

KISALTMALAR

AA: Akrilik Asit

ABS: Akrilonitril-Bütadien-Stiren

APF: Amonyum polifosfat

CMC: Kritik Misel Konsantrasyonu

CTAB: Setil Trimetil Amonyum Bromür

DAHF: Amonyum Dihidrojen Fosfat

DeBDE: Dekabromodifenil Eter

EP: Epoksi

EPDM: Etilen Propilen Dien Monomer

FR: Alev Geciktirici

FT-IR: Fourier Dönüştürücü Kızıl Ötesi

GO: Grafen Oksit

HBCDD: Heksabromosiklododekan

HMM: Hekzametilol Melamin

IFR: Şişen Alev Geciktirici

LCT: Sıvı Kristal Şablonlama

LOI: Limitleyici Oksijen İndeksi

MEL: Melamin

MMA: Metilmetakrilat

MPS: Mezopor Silika

OFES: Organo Fosfat Esterler

OPFR: Organofosfat Ester Alev Geciktirici

PBDE: Polibromlu Difenil Eterler

PC: Polikarbonat

PE: Polietilen

PEG: Polietilen glikol

PEGDA: Polietilen Glikol Diakrilat

PER: Pentaeritritol

PEs: Poliester

POSS: Çok Yüzlü Oligomerik Silseskioksan

PP: Polipropilen

PPA: Polifosforik Asit
PUR: Poliüretan
PVC: Polivinil Klorür
PVDF: Polivinil Diflorür
SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBBPA: Tetrabromobisfenol A
TEM: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TEOS: Tetraetil ortosilikat
TGA: Termogravimetrik Analiz
TPP: Trifenilfosfat
UV: Ultra Viole
VPA: Vinil fosfonik Asit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.: Bir polimer kaplamanın yanması.....	7
Şekil 2.2.: Fosfat radikallerinin hidrojen ve oksijen radikallerini engellemesi	12
Şekil 2.3.: Halojenlerin havada oluşan radikalleri engellemesi.....	13
Şekil 2.4.: Antimon bileşiklerinin oluşan yanıcı radikalleri engellemesi.....	15
Şekil 2.5.: IFR içeren PP'nin alev geciktirme mekanizması.....	18
Şekil 2.6.: Mezopor yapılar ve içerisindeki gözenek yapısı	20
Şekil 2.7.: Sol-jel tekniğinin çevreye zarar vermeyen yapısı ve hazırlama kolaylığı...	21
Şekil 2.8.: Tetrabromoftalik anhidrit ve dekabromodifenil eterdir.....	25
Şekil 2.9.: Bis-(heksaklorosiklopentadieno) siklo-oktan.....	26
Şekil 2.10.: Organofosfor bileşiklerinin sınıflandırılması	26
Şekil 2.11.: En çok kullanılan OFES'lerin bazı özellikleri	28
Şekil 2.12.: PEG üzerine TEOS eklenmesi	29
Şekil 2.13: Grafen Oksit'in fosfor ester ile modifiye edilmesi	30
Şekil 2.14.: Silika-yüzey aktif madde mezofazları için gözlenen üç yapı tipi: (a) altıgen; (b) kübik iki sürekli, Ia3d; (c) katmanlı	32
Şekil 2.15: Mezopor yapıda silika mikroküre	32
Şekil 2.16.: Sol-jel Reaksiyonu	34
Şekil 2.17.: Asidik ortamda Sol-jel Reaksiyonu	35
Şekil 2.18.: Bazik ortamda Sol-jel Reaksiyonu	35

Şekil 2.19.: Bir yüzey aktif madde / su sisteminin faz sırası. Şema, kritik misel konsantrasyonundan (CMC) sonra misellerin oluşumunu ve CMC'nin ötesinde yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça fazların sırasını gösterir.....	36
Şekil 2.20.: Bir yüzey aktif madde / su sistemi için sıcaklık, konsantrasyon ve sıvı kristal yapı arasındaki ilişkiyi gösteren bir faz diyagramı.....	37
Şekil 2.21.: Doğrudan sıvı kristal faz üretim yöntemi	38
Şekil 2.22.: Birlikte sıvı kristal faz yöntemi	39
Şekil 2.23.: Porların Modifikasyonu	41
Şekil 3.1: Mezopor Silika Sentezi	45
Şekil 3.2.: Alev Geciktirici Sentezi	46
Şekil 3.3.: Adım adım MPS sentezi – Mezopor silika (a), CTAB Şablonu içeren TEOS(b), CTAB (c)	48
Şekil 3.4.: Yanma Geciktirici Malzeme Sentezi – Polifosforik Asit(a), fosfat ester bazlı yanma geciktirici malzeme(b), HMM(c),	49
Şekil 3.5.: Fosfat ester bazlı alev geciktirici malzemenin MPS'lere yüklenmesi – Katkı yüklenmiş MPS (a), boş MPS (b)	50
Şekil 3.6.: Boş UV-kürlenmiş PUR, PEs ve yanma geciktirici MPS yüklü filmlerin FTIR Spekturumu	51
Şekil 3.7.: MPS'lerin SEM görüntüleri	52
Şekil 3.8.: MPS'lerin TEM görüntüleri	52
Şekil 3.9.: 300 RPM ve 500 RPM'de yapılan silika nanokürelerin ortalama boyutları.....	53
Şekil 3.10.: Termogramlar a-) PU serisi and b-) PEs serisi	54
Şekil 3.11.: LOI test cihazı ve LOI 24%'de PUR Filmlerinin Görüntüleri	56

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1.: UV Kurlenebilen Filmlerin Kompozisyonları	47
Tablo 3.2.: Örneklerin Mekanik Özellikleri	55
Table 3.3.: Örneklerin LOI ve UL94 test sonuçları	56
Tablo3.4.: Reaksiyon Kompozisyonu (Kullanılan aminosilan bileşiği: N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmetyldimethoxy silane).....	58



BÖLÜM 1

Giriş ve Amaç

1. Giriş

Polimerler sahip oldukları kimyasal kararlılık ve yüksek mekanik özellikleri nedeniyle günümüzde çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ancak polimerler genel olarak alev karşı dayanıksız yapıdadırlar. Bu sebeple alev geciktirici (FR) malzemeleri polimerlerin içerisine kimyasal bağlanma veya fiziksel etkileşimler yerleştirmek önem kazanmaktadır [1].

Yangın karşı güvenlik aktif ve pasif olmak üzere iki şekilde sağlanabilmektedir. Yangına karşı pasif güvenlik yöntemi; bir malzemenin alev ve tutuşmaya karşı direncini arttırarak, tutuşsa ve yansa bile oluşabilecek hasarı minimuma indirecek özelliklerde tasarlanmasıyla olur. Yanma geciktiriciler günümüzde yanmaya karşı pasif güvenlik malzemeleri olarak ortaya çıkmışlardır.[2]

Yanma riskinin olduğu ve polimer gibi uzun karbon zincirlerine sahip polimer gibi yanıcı bir ürün kullanıldığı zaman pasif yangın korumasına olan ihtiyaç öne çıkmaktadır. Pasif yangın güvenliği genel olarak dört yaklaşım ile sağlanır. Alev geciktiriciler ise bu dört yöntemin ikisinde bulunmaktadır. Bunlar;

- Ürüne halojen gibi yanma geciktiricileri fiziksel olarak ilave etmek,
- Ürün sentez sırasında alev geciktiricileri kovalent yollar bağlar ile ürüne entegre etmek,
- Ürünü yangına karşı direnci daha fazla olan ikinci bir ürün ile karıştırarak kullanmak,
- İzolasyon ile ürünü bir koruyucu içerisine kapatarak veya izole ederek ısıdan kaynaklanacak hasarı en aza indirmek (örneğin, araya bariyer koymak) [3].

Ev aletleri, bilgisayar, mobilyalar, ev tekstilleri, boya, izolasyon, mobil telefonlar, kablo ve elektrik panoları gibi günümüzde yangına karşı güvenliğin kritik uygulama

alanları mevcuttur. Yanma geciktirici ürünler, polimerler gibi yanıcı maddelere yanmaya karşı direnci iyileştirmek ve/veya yangın testlerinden geçebilmek için eklenirler. Birçok araştırma alev geciktiricilerin yangının yayılmasını yavaşlattığını ortaya koymuştur. Yangına karşı direnç arttıkça yangının başlaması ve yayılması yavaşlayacağı için ortaya çıkan can ve mal kaybı minuma inecektir. [4]

Alev geciktiriciler 18. Yüzyıldan bugüne çeşitli özel kimyasalları çeşitli materyallere ilave edilmesi ile kullanılmaktadırlar. Bu şekilde ürünlerin yangına karşı bir veya birkaç özelliklerini iyileştirmektedirler. 1735 Wyld patentinde belirtilen bulgu “en çok alüminyum metalinin sülfat tuzları olmak üzere, çeşitli metallerin sülfat tuzları veya sülfat asidi ve boraks kompleksleri” kullanılarak tekstil ve kâğıdın yanma özelliklerinin iyileştirmesidir. Montgolfier kardeşler Fransa’da aynı yüzyılda hafadan hafif balonlar için kaplama olarak alev geciktirici içeren kaplamalar kullanmışlardır. Antik Mısır ve Yunanistanda savaş zamanında ağaçların yanmasını engellemek için alum adında alüminyum metali tuzu solüsyonlarını ağaçlara sürerek onları korumaya çalışmışlardır. Yakın tarihte ve günümüzde kullanılan alev geciktiricilerin birkaçı aşağıdaki gibidir[5];

1. Günümüzde brom içeren alev geciktiriciler en etkili alev geciktiriciler olarak öne çıkmaktadır. Düşük miktarlarda kullanılan brom katkısı veya polimerlere reaktif olarak eklenmesiyle ürünlerin yangın performansında çok belirgin bir etkiler gözükmemektedir. Brom, gaz fazda çok reaktif oksijen ve hidrojen radikallerini tutarak yanan ürünlerin hava ile bağlantısını keser ve böylelikle alevi yayan aşırı kararsız maddelerin bozulmaları sağlanır. Basitçe bromun alev geciktirmeyi gerçekleştiren mekanizması oldukça reaktif hidrojen ve oksijen serbest radikallerin kararlı yapılara dönüşmelerine sebebiyet verir.[6]
2. Klor içeren üretilen yanma geciktiriciler günümüzde fazlaca yaygın olarak kullanılmaktadırlar ve bromlu alev geciktiricilerin mekanizmasına benzer şekildedir. Ancak, klor içeren alev geciktiriciler aynı zamanda farklı fiziksel hallerde de ürünün bozulma mekanizmasını ve yanma miktarını değiştirirler. Klor miktarının yangın performansı üzerindeki etkisi belirgin bir şekilde etkileyen faktörlerden biri de ana zincirleri üzerinde klor gruplarına sahip olan

polimerlerin benzer yapıda fakat klor grubu bulundurmeyen polimerlere göre daha yüksek performans sergilemeleri gerçeğidir. Bu özelliğin en yaygın örneği polivinil klorürdür (PVC), bu ürünü polietilen ile karşılaştırdığımız zaman ısı yayması daha azdır ve daha kolay tutuşabilmektedirler. PE ve PVC'nin zincir yapılarındaki tek fark PVC'nin yapısında klor bulunmasıdır[7].

3. Fosfor atom ve bileşikleri içeren alev geciktiriciler, kullanıldıkları polimerlere göre farklı özellikler gösterebilirler. Fosforlu alev geciktiriciler yanmanın olduğu yüzeyde, gaz fazında ya da her iki bölümde de etkili olabilirler. Yüzeyde yanma esnasında kül oluşumunu arttıırırlar. Bu maddeler genellikle halojenlerle birlikte kullanılırlar. Günümüzde element olarak kullanılabilen tek element saf fosfor veya diğer adıyla kırmızı fosfordur. Yanma geciktirici mekanizması esasen gaz fazında meydana gelmektedir. Ancak diğer yanma geciktiricilerle sinerjisi yüksektir.[8].
4. Azot içeren alev geciktiriciler tek başlarına çok sık kullanılmazlar fakat azot atomu içeren bazı aromatik ve yün ile ipek gibi doğal polimerler yapılarındaki azottan ötürü kendilerinden gelişmiş alev performansı sergilerler. Azot bileşikleri fosfor ve/veya sülfür içeren bileşiklerle birlikte kullanıldığı zaman yanma geciktiriciliği yüksek bir maddedir. Yanma esnasında etrafa azot gazı yayarlar ve buhar fazını seyreltirler ve soğuturlar. Bu şekilde yanma reaksiyonları. Azotlu yanma geciktirici sistemler aynı zamanda şişme yapan yangın geciktirici grubunun da bir üyeside de olabilmektedirler. [9]
5. Alüminyum oksit(alümina) günümüzde en fazla kullanılan alev geciktiriciler arasında bulunmaktadır. Sıcaklık artışı ile ortama su verecek şekilde bozulurlar ve bu da ortamı soğutur. Ayrıca dışarıya su buharı da verileceğinden ötürü buhar fazını seyrelir ve yanma zorlaşır. Bununla birlikte dolgu malzemesi görevinde de kullanılan alümina yapıdaki yanıcı ürünlerin konsantrasyonlarını aşağı çeker. Yangın geciktirme mekanizması tamamen fizikseldir ve etkin bir koruma sağlamak için kullanım miktarı fazla olmalıdır. Su içeren alümina ile benzer etkinlik magnezyum hidroksitle ($Mg(OH)_2$) sağlanır fakat bu üründe bozulma

(parçalanma) su içeren alüminyum oksitten daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir [10].

6. Antimon element olarak kullanılması yerine antimon oksit formunda kullanılır. Sinerjik etkisi yüksek olması sebebiyle halojen malzemeler ile (klor veya brom) kullanıldığı zaman yüksek etkiye sahiptir. Yangını geciktirme etkisini buhar fazında gösterir. Brom ve klor gibi oksijen ve hidrojen gibi serbest radikallerin daha kararlı yapılara dönüştürülmesini sağlar. İkincil çalışma mekanizması polimerik malzeme üzerinde donuk kalıntılar oluşturarak yanma gerçekleşse bile kül oluşumunu arttırmaktadır ve ayrıca ortaya su buharı vermektedir [11].
7. Amonyumpolifosfat yüksek fosfor ve azot içeriğine sahiptir ve bu elementin sinerjisi sayesinde yüksek bir alev geciktirici özelliğine sahiptir. Buna bağlı olarak yüksek sıcaklıkta dekompoze olurlar ve kimyasal dayanımları yüksektir. Amonyum polifosfat ısı aldığı zaman ortama dehidrasyon sonucu su verir ve kendisi polifosforik asit olarak polimer katmanların üzerini kaplar böylece oksijen gibi yanıcı gazların açığa çıkmasına engel olur[12].
8. Silika nanoparçacıklar ortama fosfor gibi kirlilikler vermediği için çevre dostu alev geciktiriciler olarak da bilinirler. Bir çok polimerik malzeme ile uyumlu olduklarından dolayı da çok geniş bir kullanım alanı vardır. Silika parçacıkları düşük yüzey enerjileri sebebiyle yanma esnasında polimerik materyallerin yüzeyine göç ederler. En basit şekliyle anlatılmak istenirse yüksek sıcaklıklarda polimer yüzeyi silika ile kaplanır ve böylece alev alması gecikir[13].

Polimerik malzemelerin yangına karşı olan direncinin artırılması için, sınırlı miktarda, çeşitli maddeler ilave edilebilmektedir. Bazı örnekleri; magnezyum ve tuzları, sülfür-amonyum tuzları ve endüstriyel olarak teneke adı verilen hidroksi stanat veya çinko hidroksi stanat.

Alev geciktirici malzemelerin genel olarak birkaç problemi vardır;

- Suyu karşı dirençleri düşüktür.

- Polimerlerin matrisleri ile uyumsuzlardır. Zincir paketlenmesini engelleyerek kristaliniteyi düşürebilirler,
- Halojen olanlar gaz fazında yüksek miktarda toksiklik
- Degredasyon sıcaklıkları düşüktür ve polimer zincirlerinin de termal özelliklerini düşürebilirler,
- Polimerlerin aşınma özelliklerini iyileştirirken kendi aşınma özellikleri düşüktür.

Bu sebeplerden dolayı alev geciktirici malzemeler polimerler kompozitlerin yapısını bozmakta ve özelliklerini düşürmektedirler [14]. Yukarıdaki problemleri çözmek için; ultra ince işleme, coupling ajanları ile yüzey modifikasyonu sayesinde suda çözünmeyen polimerlerle mikrokapsülasyon gibi çeşitli yöntemler kullanılabilir. Günümüzde en çok kullanılan yöntem ise mikroenkapsülasyon yöntemidir. Mikroenkapsülasyon tekniği en basit şekilde katı, sıvı veya gazların doğal veya sentetik polimerin kaplama yöntemiyle 1 – 1000 nanometre çaplarındaki küreler oluşturmaktır. Kapsüller iki kısımdan oluşurlar; kabuk ve çekirdek. Kabuk olarak; doğal (jelatin, aljinat, dekstrin, kitin vb.) veya sentetik (poliüretan, polistiren, epoksi, polieter vb.) polimerler kullanılabileceği gibi inorganik olan silika, alüminyum, grafit gibi inorganik malzemeler de kullanılabilir [15].

Silika, aktif maddenin kontrollü salınımını elde etmek için bir kabuk malzemesi olarak uygulanır ve bu nedenle serbest bırakma hızı, örneğin gözenekli kabuğun gözenek boyutu ile kontrol edilebilir. Gözenekleri boş silika yapılar içlerine hapsedilen polimeri buharlaştırılması veya silikaya gözenekli polimerler kaplanması yöntemine uygun olan yağ içinde su emülsiyon metodu ile elde edilebilirler. [16, 17]. Silika kapsülleme hidrofilik aktif bileşiklerin taşıyıcıları, ilaç aktif madde taşınımı ve salınımı, katalizör taşınımı ve filtrasyon için kullanılmıştır [18, 19]. Kapsüller; çeşitli çekirdek malzemeleri, silika parçacıklarının boyutu ve yüzey kimyası, eklenen inorganik veya organik yapıştırıcı bileşenler veya hatta çok bileşenli nanokompozit malzemelerin üretilmesi ile çeşitlendirilebilir [20-22].

2. Amaç

Polimerik materyallerin gelişimi ile doğal ve sentetik polimerlerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Polimerler kolayca alev alabilmektedirler ve yüksek miktarda duman, ısı ve toksik gazlar açığa çıkartırlar. İstanbul itfaiyesinin Ocak – Ekim 2017 yılında gerçekleşen 30.917 ihbarın 22.064’ü yangın ihbarı olup % 44’ü otomotiv ve iç mekân yangınlarından meydana gelmektedir.

Bu tezin amacı ise çevreye duyarlı ve ortama zehirli gaz açığa çıkarmayan bir alev geciktirici sentezlemektir. Bunun için yukarıda bahsetmiş olduğumuz gibi sol – jel metodu ile bir mezo gözenekli silika yapısı oluşturulacak ve içerisine çeşitli alev geciktirici malzemeler yüklenecektir. Kullanım alanına göre bu yapılar polimerik sistemlere uygulanarak alev geciktirici özellikleri ve fiziksel özellikleri incelenecektir.

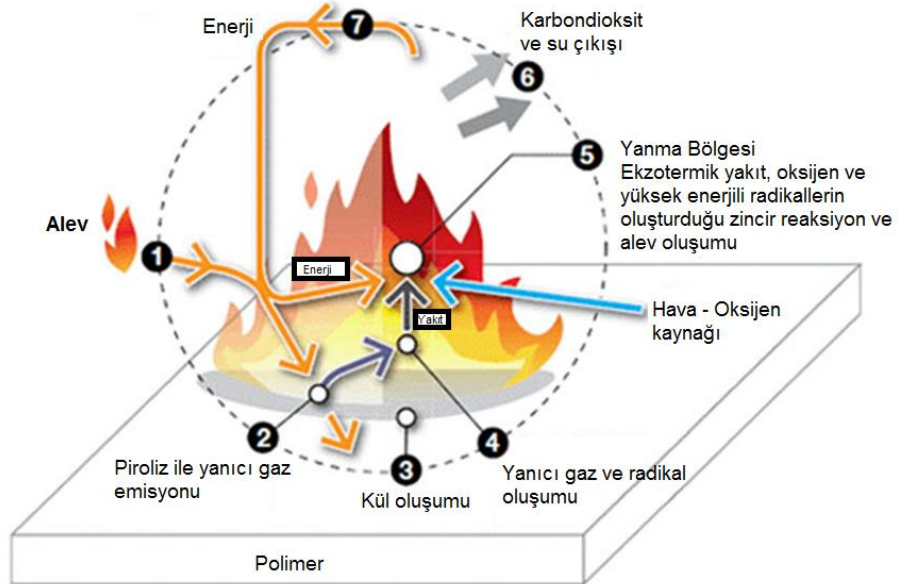
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Yanma Geciktiriciler

2.1.1. Polimerlerde Yanma Nedir?

Polimerler sahip oldukları kimyasal kararlılık ve yüksek mekanik özellikleri nedeniyle günümüzde boya, yapı kimyasalları, kaplamalar, doku mühendisliği ve yüksek fiziksel performans gerektiren alanlarda çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Polimerler genel olarak organik ve inorganik polimerler olarak iki grupta incelenir. İnorganik polimerlerin ana zinciri silika ve fosfor gibi yapılardan oluşur ve yanmaya karşı doğal dirençleri bulunur. Ancak uzun karbon gövdesine sahip organik polimerler genel olarak aleve karşı dayanıksız yapıdadırlar. Polimerlerde yanmanın başlaması için öncelikle dış ateş gibi bir enerjiye maruz bırakılmaları gerekir. Temas yüzeyindeki ısı enerjisi ve sıcaklık artışıyla öncelikle termal oksidasyon, termal degradasyon sayesinde yerel bozunmalar başlar ve polimer yapısının yan gruplarına göre zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkmaya başlar ve ortamdaki hava ile birlikte polimer zinciri kendini tüketene kadar kendi kendine yanmaya devam eder [23-26].



Şekil 2.1.: Bir polimer kaplamanın yanması

Alev geciktirici sistemlerin amacı, polimere sağlanan ısıyı alev kararlılığı oluşturmak için gereken kritik seviyenin altına düşürmektir. Bu sayede, yanma işleminin bir veya daha fazla adımında gerçekleşen kimyasal veya fiziksel işlemlerin oranını değiştirerek (genellikle azaltarak) başarılabılır.

2.1.2. Yanma Geciktirme Nedir?

Alev geciktiriciler 18. Yüzyıldan bugüne çeşitli özel kimyasalları çeşitli materyallere ilave edilmesi ile kullanılmaktadırlar. Bu şekilde ürünlerin yangına karşı bir veya birkaç özelliklerini iyileştirmektedirler. 1735 Wyld pantentinde belirtilen bulgu “en çok alüminyum metalinin sülfat tuzları olmak üzere, çeşitli metallerin sülfat tuzları veya sülfat asidi ve boraks kompleksleri” kullanılarak tekstil ve kâğıdın yanma özelliklerinin iyileştirmesidir. Montgolfier kardeşler Fransa’da aynı yüzyılda hafadan hafif balonlar için kaplama olarak alev geciktirici içeren kaplamalar kullanmışlardır. Antik Mısır ve Yunanistanda savaş zamanında ağaçların yanmasını engellemek için alum adında alüminyum metali tuzu solüsyonlarını ağaçlara sürerek onları korumaya çalışmışlardır. Yanma dayanımı birkaç yolla gerçekleştirilebilir;

- a) Alevde bir örtücü etki gerçekleştiren yanıcı olmayan uçucu ürünler veren yüksek endotermik bir işlemde ayrışan bir bileşik kullanarak bir ısı emicinin oluşturulması (örneğin, alüminyum veya magnezyum hidroksit).
- b) Eriyik damlama yoluyla yanan polimer yüzeyinden ısı ve malzeme kaybının artırılması (örneğin, halojenlenmiş bileşiklerin serbest radikal başlatıcılarla karışımları).
- c) Alevde termooksidasyonun yayılmasında en aktif olan havadan kaynaklı H ve OH radikallerini temizleyen kimyasal türlerin evrimiyle alev zehirlenmesi (örneğin, Hidrojen halojenürler, metal halojenürler, P içeren parçalar).
- d) Yanan polimerin yüzeyinde yalıtkan bir kül tabakanın oluşturulmasıyla faz sınırı boyunca ısı ve kütle transferinin sınırlandırılması.
- e) Uçucu ürünlerin alev alabilirliğini azaltmak için polimerin termal buharlaşma hızının veya mekanizmasının modifikasyonu.

Bu özelliklerin organik polimerlere kazandırılmasıyla yanmaya karşı olan dirençleri artmaktadır[28 – 31]. Ancak ne yazık ki, çoğu yangın geciktirici sisteminde zayıf su direnci, polimer matris ile zayıf uyumluluk, toksisite, kostiklik, zayıf termal stabilite gibi bazı problemler bulunmaktadır. Bu dezavantajlar, polimerlerin fiziksel özelliklerinde azalmaya yol açmaktadır, sadece alev geciktiriciliğe değil, aynı zamanda ayrıca diğer bazı özelliklerinde de azalmaya sebep olur. Bu sorunların üstesinden gelmek için, ultra ince işleme, bağlama(coupling) ajanlarla yüzey modifikasyonu ve suda çözünmeyen enkapsülasyon gibi birkaç yöntem kullanılabilir[32-34].

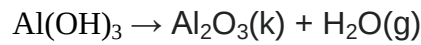
2.1.3. Yangın Geciktiriciler

Yangın geciktiriciler genel olarak organik, inorganik ve organik-inorganik hibrit olarak üç gruba ayrılırlar.

2.1.3.1. İnorganik Yangın Geciktiriciler

2.1.3.1.1. Alüminyum Hidroksit($\text{Al}(\text{OH})_3$)

Alüminyum hidroksit, polimerler için alev geciktirici dolgu maddesi olarak rol alabilmektedir. Çoğu polimer gibi renksiz/beyaz, ucuzdur ve iyi alev geciktirici özelliklere sahiptir. Huntit, Magnezyum hidroksit ve hidromagnezit karışımları ile birlikte kullanılabilir. Yaklaşık 180°C 'de dekompoze olmaya başlar ve bu sırada yüksek miktarda enerji emer ve su buharı ortaya çıkarır böylelikle stabil alev oluşmasını engeller.



Alev geciktirici olarak hareket etmenin yanı sıra, çok çeşitli polimerlerde, özellikle polyester, akrilik, etilen vinil asetat, epoksiler, PVC ve kauçukta bir duman bastırıcı olarak çok etkilidir [35-38].

2.1.3.1.2. Magnezyum Hidroksit($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

Günümüzde magnezyum hidroksit diğer adıyla brusit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, endüstriyel düzeyde alev geciktirici ürün olarak kullanılmaktadır. Endüstride kullanımda olan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ürünlerinin büyük kısmı sentezlenerek üretilmektedir. [44] Alüminaya benzer

olarak, katı $Mg(OH)_2$ de duman bastırma mekanizmasına sahiptir ve bu şekilde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. $Mg(OH)_2$, $332^\circ C$ 'de ortama su buharı vererek bozunmaya uğrar ve yanmayı geciktirir.



Reaksiyon tarafından emilen ısı enerjisi, maddelerin tutuşarak alev almasını geciktirir ve dolayısıyla yangını geciktirir. Ortama verilen su buharı, yanıcı gaz fazını seyreltmektedir. Günümüzde $Mg(OH)_2$; uçak, araba, denizaltı, oyun konsolları gibi kablo yatımınlarında katkı olarak, yalıtım ürünlerinde ve çatı kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzer şekilde yangın geciktirici uygulamalarda yaygın olarak kullanılan farklı mineral karışımları, huntit ve hidromagnezitin doğal karışımlarıdır[39,40].

2.1.3.1.3. Huntit($Mg_3Ca(CO_3)_4$)

Huntitin endüstride, polimerler için alev geciktirici veya alev geciktirici katkı maddesi olan hidromanyezit ile doğal bir karışım olarak kullanılmaktadır. Bir yangının ısısından ortaya çıkan enerji ile huntit bozunur ve alevlere karbondioksit salınımı yapar.

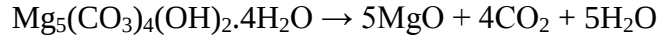


Bu, yangının hava ile temasını azaltarak yayılmasını yavaşlatmada yardımcı olur. Karbondioksit salınımı endotermiktir, yani ısıyı alır, bu hareket yanan malzemenin soğumasına yardımcı olur ve yine yangının yayılmasını yavaşlatır. Bu tür karışımlar, daha yaygın olarak kullanılan alüminyum hidroksite alternatif olarak kullanılır[41, 42].

2.1.3.1.4. Hidromagnezit($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$)

Hidromagnezit de huntit gibi endüstride yaygın olarak polimerler için alev geciktirici veya alev geciktirici katkı maddesi olarak huntit ile karışım olarak kullanılır. Hidromagnezit, endotermik olarak ayrışır, su ve karbondioksit vererek bir magnezyum oksit kalıntısı bırakır. İlk ayrışma yaklaşık $220^\circ C$ 'de başlar ve onu polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanım için ideal hale getirir ve en yaygın kullanılan alev geciktirici alüminyum hidroksite göre belirli avantajlar sağlar. Hidromagnezit, su ve karbondioksit

açığa çıkararak üç aşamada termal olarak ayrıştır.



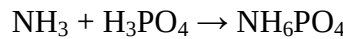
Yaklaşık 220°C'de başlayan ilk aşama, kristalizasyon suyunun dört molekülünün serbest bırakılmasıdır. Bunu yaklaşık 330°C'de hidroksit iyonunun başka bir su molekülüne ayrışması izler. Son olarak, yaklaşık 350°C'de karbondioksit salınmaya başlar. Karbondioksit salınımı, ısıtma hızına bağlı olarak iki aşamaya daha da bölünebilir[43, 44].

2.1.3.1.5. Kırmızı Fosfor

Kırmızı fosfor, yüksek verime sahip ve halojen olarak nitelendirilmeyen bir alev geciktiricidir. Ancak yüksek sıcaklıklarda havadaki veya yüzeydeki nem ile reaksiyona girerek yüksek derecede zehirli olan fosfin gazını ortaya çıkarmaktadır. Bu dezavantajının yanı sıra zayıf termostabiliteye sahiptir ve katı parçacıklar olamasından ötürü stabilizatör veya emülgatör içermeyen polimer reçinelerle uyumsuzluk göstermektedir. Kırmızı fosfor, özellikle termoplastiklerde (örn. Poliamid) ve termosetlerde (örn. Epoksi reçineler veya poliüretanlar) çok etkili bir alev geciktirici olarak kullanılabilir. Bu geciktiriciler, yanma sırasında fosfor okside oksitlenir ve su ile etkileşiminde bir fosforik aside dönüşür. Alev geciktirici etki, polifosforik asit oluşumuna dayanır. Organik polimer malzeme ile birlikte bu asit, alevlerin yayılmasını önleyen bir tabaka(kül) oluşturur. Kırmızı fosforun fosfin oluşumu ve sürtünme hassasiyeti ile ilişkili güvenlik riskleri, stabilizasyon ve mikro kapsülleme ile etkili bir şekilde azaltılabilir[45-47].

2.1.3.1.6. Amonyum Dihidrojen Fosfat

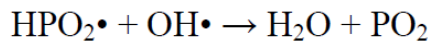
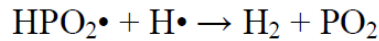
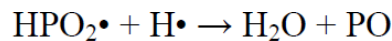
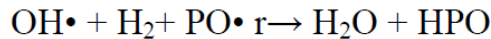
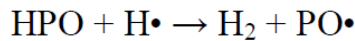
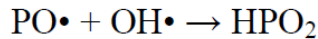
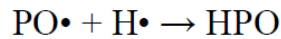
Amonyum dihidrojen fosfat (DAHF) düşük maliyetli olup mükemmel alev geciktiriciliğe sahiptir. Genellikle tek seferlik tekstil ve ahşap malzemelerde alev geciktirici olarak kullanılırlar. Monoamonyum fosfat endüstriyel olarak, fosforik asit ve amonyakın doğru oranlarda ekzotermik reaksiyonu ile hazırlanır.



Daha fazla amonyak, amonyum hidrojenfosfat ((NH₄)₂HPO₄) verir, ancak bu, ısıtarak amonyak kaybettiğinde ve dihidrojenfosfata geri döndüğünde ayrışır. Modifiye edilmiş ahşabın yanmaya karşı geciktirilmesi, ısı salım oranını düşürmesi ve kül oluşumunu arttırarak yanma sırasında duman oluşumunu etkili bir şekilde bastırır[48-50].

2.1.3.1.7. Amonyum Polifosfat

Amonyum polifosfat (APF) alev geciktirici olarak temel olarak bazı avantajlara sahiptir; yüksek P ve N içeriği, P-N sinerjik etkisi, yüksek alev geciktirici verimlilik, yüksek bozunma sıcaklığı, düşük çözünürlük, nemli ortamda higroskopiklik, iyi dağılılabilirlik ve kimyasal stabilite, olabilir Malzemelerin temel fiziksel özelliklerini etkilemeden boya, kauçuk, plastik ve kolay karışılabilirlik. Amonyum polifosfat, poliüretan ve polyester reçinelerin yüzeyinde kül oluşumunu arttıran polifosforik aside dönüşür. Bu şekilde yüzey kül ile kaplanmış olur ve yanıcı gazların yayılması engellenir. Amonyum polifosfatlar uzun zincirler ve spesifik bir forma sahip oldukları zaman polimerik yapılarda alev geciktirici özelliklerde iyileştirmeye sebebiyet vermektedirler. Amonyum polifosfatlar 240°C'ye geldiği zaman amonyak ve fosforik asit komponentlerine ayrılmaya başlarlar. Fosforik asit, dehidrasyon için asit görevindedir. Fosforik asit, ısıya maruz kaldığı zaman ortamdaki alkol gruplarıyla çeşitli kararsız fosfat esterleri oluşturan reaksiyonlara girerler. Bu esterler, karbon dioksiti serbest bırakarak ve fosforik asite yeniden dekompoze olurlar. Gaz fazına gelince, ortama verilen karbondioksit yanıcı bir gaz değildir, havadaki oksijenin ve alev almış malzemenin gaz fazında seyrelmesine yardımcı olur.

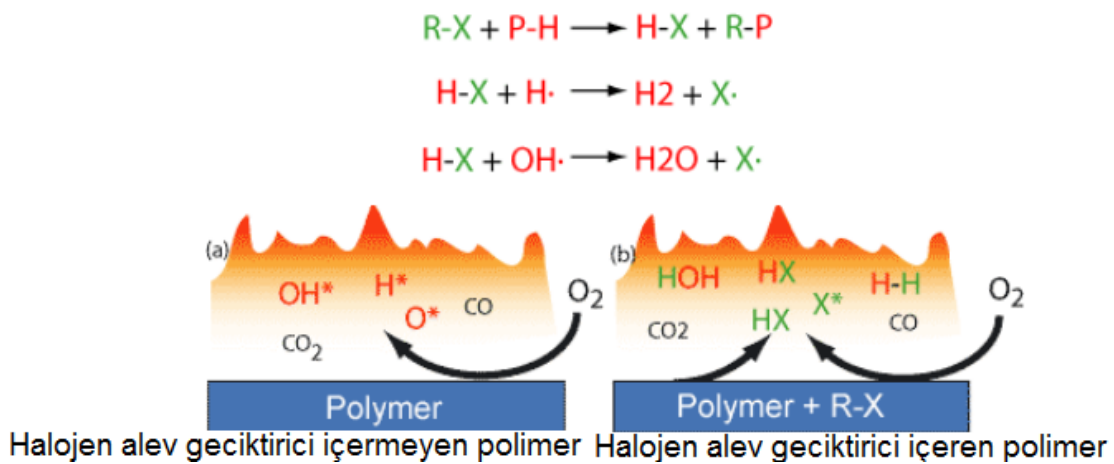


Şekil 2.2.: Fosfat radikallerinin hidrojen ve oksijen radikallerini engellemesi

Yanan yüzeyde oluşan kül, alttaki polimer ile havadaki oksijen temasını keser ve radyan ısı saldırısına karşı bir kaplama gibi davranarak korunmasına yardımcı olur [51-53].

2.1.3.1.8. Halojenler

Halojen içeren alev geciktiricilerin etkinliği $F < Cl < Br < I$ sırasında artar. Flor ve iyot bazlı alev geciktiriciler pratikte kullanılması güçtür, çünkü her iki tip de yanma sürecini doğru noktada etkilemez, florin-karbon bağı güçlü olması ve iyot-karbon bağlarının zayıf olması buna sebebiyet vermektedir. Halojenler, en etkili alev geciktirici sınıflarından biridir. Çoğunluğu, yaklaşık 75 farklı türde görülen brom içeren ürünlerdir. Etki prensibi, yanma sürecinin gaz fazında meydana gelen radikal zincir mekanizmasına müdahale etmektir. Bununla birlikte, bazı brom içeren bileşiklerin kullanımı, ekolojik zararları nedeniyle Avrupa Birliği'nde zaten yasaklanmıştır ve üyelerin çoğu klor ve bromu dayanmaktadır. Bu grup, dünya çapındaki üretimin yaklaşık % 25'ini temsil etmektedir. Alev geciktirici veya bozunma ürünleri, gaz fazında meydana gelen yanma işleminin radikal mekanizmasını durdurur. Alevde meydana gelen ekzotermik süreçler böylece durdurulur, sistem soğur, yanıcı gazların beslenmesi azaltılır ve sonunda tamamen bastırılır.



Şekil 2.3.: Halojenlerin havada oluşan radikalleri engellemesi

Yüksek tepkili $\text{HO}\cdot$ ve $\text{H}\cdot$ radikalleri, alev geciktirici bozunmasından kaynaklanan halojenlenmiş $\text{X}\cdot$ radikalleri gibi diğer radikallerle gaz fazında reaksiyona girebilir. Yanma kinetiğini düşüren daha az reaktif radikaller oluşur. Bromlu bileşikler ve klorlu organik bileşikler genel olarak kullanılır çünkü iyodürler işlem sıcaklığında termal olarak kararsızdır ve florürlerin etkinliği çok düşüktür. Seçim, polimer türüne bağlıdır. Halojenli alev geciktiricinin işleme koşullarındaki davranışı (stabilite, erime, dağılım, vb.) Ve / veya elde edilen malzemenin özellikleri ve uzun vadeli stabilitesi üzerindeki etkisi dikkate alınması gereken kriterler arasındadır.

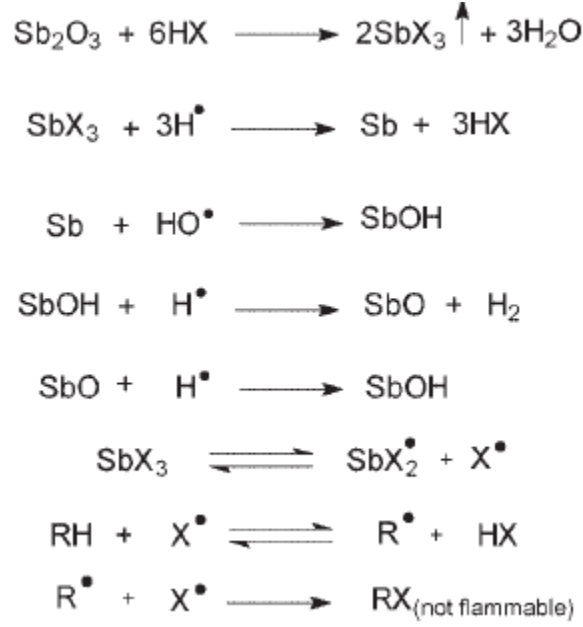
Ayrıca, yanıcı uçucu ürünlere polimer bozunması ile aynı sıcaklık aralığında aleve halojenür üreten bir katkı maddesinin kullanılması özellikle tavsiye edilir. Daha sonra yakıt ve inhibitör, "doğru zamanda doğru yer" prensibine göre gaz fazına ulaşır.

En etkili alev geciktirici (FR) polimerik malzemeler halojen bazlı polimer (PVC, PVDF ...) ve katkı maddeleridir. Bununla birlikte, yangın performansının iyileştirilmesi, yangın testlerinin türüne, yani uygulamaya bağlıdır.

Hapsedici serbest radikallerin verimli olabilmesi için gaz fazındaki aleve ulaşması gerekir. Antimon trioksit eklenmesi, aşağıda önerilen bir dizi reaksiyon yoluyla $\text{H}\cdot$ radikallerini inhibe ederek yanma sürecini kesintiye uğratabilen uçucu antimon türlerinin (antimon halojenürler veya antimonoksihalid) oluşumuna izin verir. Bu fenomen, halojenlenmiş bileşikler ile Sb_2O_3 arasındaki sinerjik etkiyi açıklar. Çoğu uygulama için, bu iki bileşen formülasyonlarda mevcuttur [55-58].

2.1.3.1.9. Antimon

Antimon trioksit tek başına bir alev geciktirici değildir, ancak sinerjist olarak kullanılır. Yalnızca plastik, kauçuk, tekstil, kağıt ve boyalarda değil, aynı zamanda çok çeşitli plastik ve tekstil ürünlerinin yanıcılığını azaltmak için kullanılan organoklor ve organobromin bileşikleriyle ağırlıkça% 2-10 oranında da kullanılır. Bu genellikle yanma esnasında halojen asitlerin serbest bırakılmasıyla gerçekleştirilir ve daha sonra antimon trihalid ve / veya antimon halid oksit oluşturmak için antimon içeren malzemelerle reaksiyona girer.



Şekil 2.4.: Antimon bileşiklerinin oluşan yanıcı radikalleri engellemesi

Bu malzemeler, alevin yayılmasını önlemek için hem alt tabakada (yoğun faz) hem de alevde hareket ederler. Yoğun fazda, alev karşısı fiziksel bir bariyer görevi gören ve yanıcı malzemelerin buharlaşmasına direnen kömür konformasyonunu desteklerler. Alevde, yeterli kapasitede üretilen antimon halojenürler ve halojen oksitler, alt tabaka üzerinde bir inert gaz örtüsü sağlar, böylece oksijenden kaçınmaya ve alevi önlemeye yardımcı olur. Bu bileşikler, alevdeki ateş sıcaklıklarında meydana gelen kimyasal reaksiyonları değiştirerek oksijenin belirsiz ürünlerle birleşme kolaylığını azaltır. Ayrıca antimon oksiklorür veya triklorürün, halojenin alev bölgesinden ayrılma oranını düşürdüğü, böylece reaktif türlerle reaksiyon olasılığını artırdığı ileri sürülmektedir. Antimon triklorür muhtemelen yoğunlaşmış faz üzerinde bir katman oluşturan, oksijen saldırısını durduran ve böylece alevi bloke eden ağır buharlar geliştirir. Gaz fazında bulunan sıvı ve katı antimon triklorür partiküllerinin alevlerin enerji içeriğini duvar veya yüzey etkileriyle azalttığı da varsayılır [59-61].

2.1.3.1.10. Bor ve Boraks

Borat hidrojen, borik asit ve ayrıca o-borik asit olarak da isimlendirilen borik asit, borun zayıf, monobazik bir Lewis asidi türüdür. Fakat bazı durumlarda, Brønsted anlamında da tribazik asit reaksiyonları göstermektedir. Borik asit yaygın olarak

antiseptik, böcek ilacı, alev geciktirici, nötron emici veya diğer kimyasal bileşiklerin öncüsü olarak kullanılır. H_3BO_3 (bazen $B(OH)_3$ olarak yazılır.) kimyasal formülüne sahiptir ve renksiz kristaller veya suda çözünen beyaz bir toz şeklinde bulunur. Borik asit (H_3BO_3) ve sodyum borat (boraks) ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), pamuk ve kağıt gibi öncelikli olarak selülozik malzemeler için kullanılan iki alev geciktiricidir. Ancak selülozik malzemeler söz konusu olduğunda, her ikisi de suda çözünemediğinden, dayanıklı alev geciktiricilik gerektiğinde bu ürünler tercih edilmez. Bununla birlikte, çinko borat suda çözünmez ve yoğun bir şekilde plastik ve kauçuk ürünlerde kullanılır. PVC, naylon, poliolefin, epoksi ve EPDM tarzı ürünlerde antimon oksit yerine tam veya kısmi bir ikame olarak kullanılır.



Çinko borat, yoğun fazda alev geciktirici, duman bastırıcı ve antiarcing ajan olarak işlev görebilir. Son zamanlarda çinko borat, halojensiz, alev geciktirici polimerlerde de kullanılmaktadır. Çinko borat esas olarak plastik ve selüloz elyaf, kağıt, kauçuk ve tekstil ürünlerinde alev geciktirici olarak kullanılır. Ayrıca boyalarda, yapıştırıcılarda ve pigmentlerde kullanılır. Alev geciktirici olarak, hem halojen bazlı hem de halojensiz sistemlerde bir sinerjist olarak antimon (III) oksidin yerini alabilir. Damlama önleyici ve kömürleşmeyi teşvik eden bir ajandır ve son parlamayı bastırır. Elektrik yalıtkan plastiklerde ark ve izlemeyi bastırır.

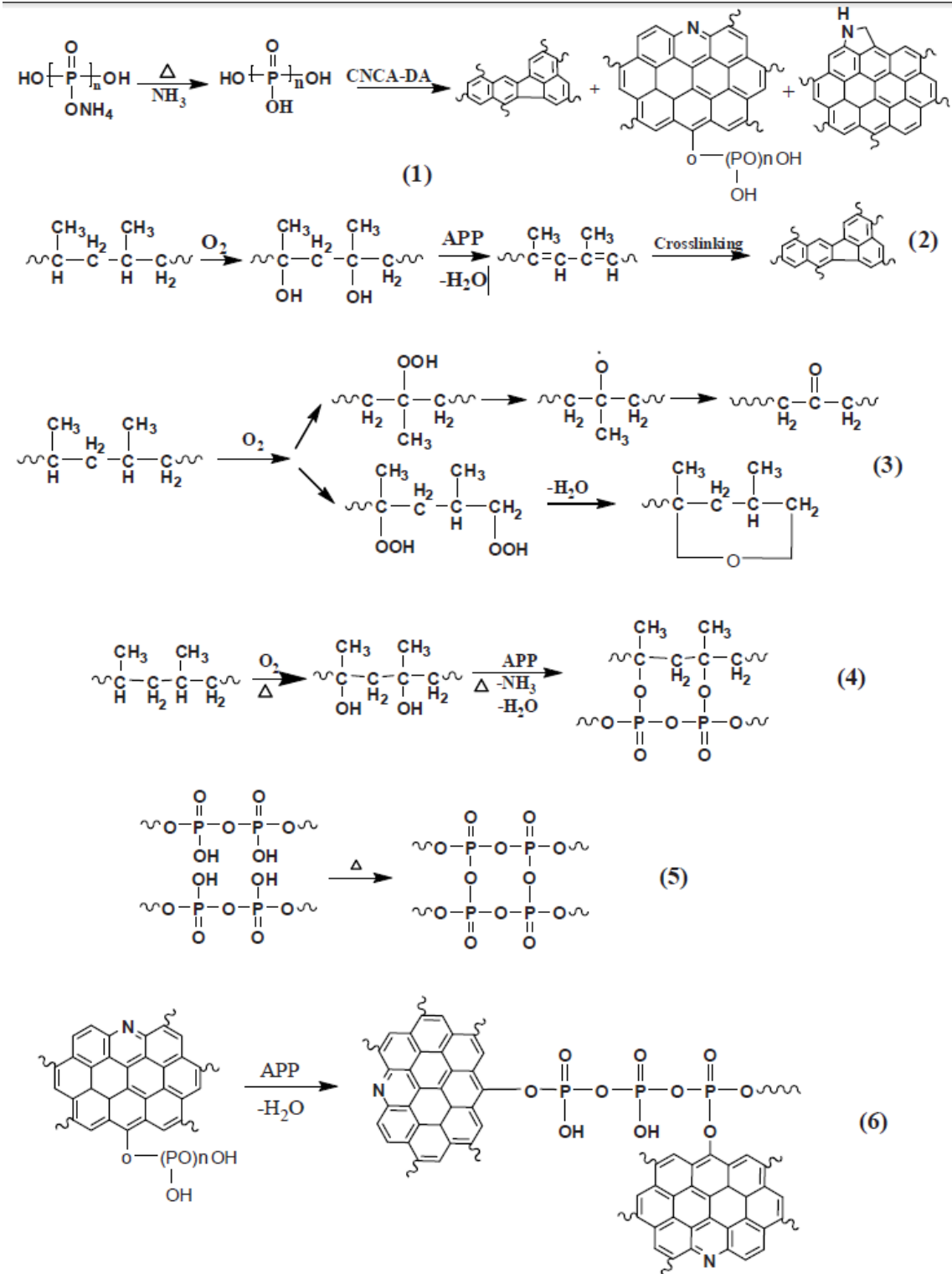
Halojen içeren sistemlerde çinko borat, antimon trioksit ve alümina trihidrat ile birlikte kullanılır. Kömür oluşumunu katalize eder ve koruyucu bir cam tabakası oluşturur. Çinko, çinko halojenürler ve çinko oksihalitler oluşturarak halojenlerin salınımını katalize eder.

Halojensiz sistemde çinko borat, alümina trihidrat, magnezyum hidroksit, kırmızı fosfor veya amonyum polifosfat ile birlikte kullanılabilir. Plastiklerin yakılması sırasında, alttaki katmanları koruyan gözenekli bir borat seramik oluşur. Silika varlığında, borosilikat cam, plastik yanma sıcaklıklarında oluşturulabilir[62-65].

2.1.3.1.11. Şişen Alev Geciktirici

Şişen alev geciktiriciler (IFR'ler), düşük toksisite, düşük duman, halojensiz ve aynı zamanda çok verimli oldukları için umut verici bir yöntem. Ne yazık ki, çoğu IFR sistemi, zayıf su direnci ve polimer matris ile zayıf uyumluluk gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Şişen alev geciktiriciler, halojen içermeyen ve nispeten yüksek alev geciktirme verimliliğine sahip halojen içeren alev geciktiricilerin yerini almak için en umut verici adaydır [65-67]. Genel olarak, IFR sistemleri üç bileşenden oluşur, yani bir asit kaynağı, bir karbonizasyon ajanı (veya kömür oluşturuca ajan) ve bir şişirme ajanı. Bu çalışmalar arasında amonyum polifosfat (APF) / pentaeritritol (PER) / melamin (MEL) sistemleri geniş çapta incelenmektedir. Bununla birlikte, geleneksel IFR katkı maddeleri, düşük moleküler ağırlıkları nedeniyle işleme sırasında polimer yüzeyine göç etmeye yatkındır ve bu nedenle alev geciktirme verimini düşürür. Eksiklikleri çözmek için, yukarıdaki problemleri çözmek için iyi bir strateji sağlayan yüksek moleküler ağırlık, yani oligomerik veya polimerik IFR'ler geliştirilmiştir. Yukarıdaki problemlerle başa çıkmanın ikinci yolu, IFR'nin suda çözünmeyen polimerlerle mikrokapsüllenmesi ve yüksek su direncine sahip yeni karbon kaynaklarının sentezi gibi birkaç yöntem kullanılabilir.

Örneğin, IFR içeren PP'nin alev geciktirme mekanizması araştırıldı. Yanma sırasında APP bileşeni ilk olarak su ve amonyanın salınmasıyla bozulmuş ve polifosforik asit oluşmuştur. Polifosforik asitin katalizlenmesi ile büyük miktarda çift bağ içeren N ve P içeren poliaromatik bileşikler oluşturulmuştur. Aynı zamanda omurgada hidroksil gruplarının oluşumu ve dehidrojenasyondan kaynaklanan çift bağlarla PP dehidrojene ve oksidize edildi ve çift bağların bağlanma reaksiyonları ile poliaromatik halkalar oluşturuldu. Ayrıca PP'nin oksidasyonu ile keton ve eter oluşmuştur. Modifiye edilmiş PP ve polifosforik asitten hidroksil grupları, daha fazla dehidrasyon ile fosforile edildi. Daha sonra hidroksil gruplu poliaromatik halkalar ve modifiye APP arasında çapraz bağlanma meydana geldi ve karışık bir ağ oluştu. Az sayıda bu tür köprülerin oluşumu APP'nin stabilizasyonuna ve fosforun uçuculuğunda bir azalmaya neden olacaktır. Sonuç, fosforilasyon ve kömür oluşumu için daha fazla P elementinin mevcut olacağıdır[66-70].



Şekil 2.5.: IFR içeren PP'nin alev geciktirme mekanizması[71]

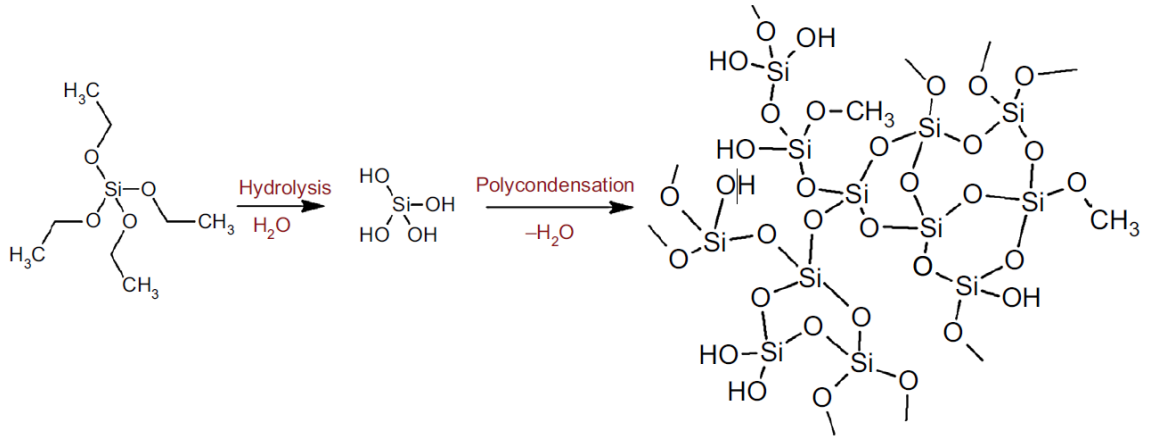
2.1.3.1.12. Mezopor(Mezogözenekli) Silika

Gözenekli malzemeler, çok sayıda gözenek ve alternatif düzenlemelere sahip duvarlar içerir ve bu da geniş bir özgül yüzey alanı sağlar. Gözenekli malzemeler arasında mezogözenekli malzemeler, Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği tarafından 2 ile 50 nm arasında gözenek boyutuna sahip olanlar olarak tanımlanır. Gözenek boyutu 2 nm'den küçük olan gözenekli malzemeler mikro gözenekli malzemeler olarak ve 50 nm'den büyük makro gözenekli malzemeler olarak tanımlanır. Geniş spesifik alan ve spesifik hacim, mezogözenekli malzemelere birçok özellik kazandırır. Gözenekli moleküler elekler, kataliz, adsorpsiyon, ilaç salımı, kromatografi, sensörler ve enerji depolama alanlarında kullanılır. Mezogözenekli silika ilk olarak Japon bilim adamları tarafından sentezlendi ve 1992'de Mobil bilim adamları M41S adı verilen oldukça düzenli bir silika hazırladılar. O zamandan beri, "mezogözenekli moleküler elekler" terimi malzeme topluluğunda büyük popülerlik kazanmıştır. M41S ve SBA serisi, mezogözenekli silikanın en önemli iki kategorisi olarak kabul edilir. Bunların karşılaştırılması, SBA-15'in daha kalın bir duvara ve daha mükemmel bir yapıya sahip olduğunu ve bunun da daha iyi termal ve hidrotermal stabilite ile sonuçlandığını göstermektedir [72-75].



Şekil 2.6.: Mezopor yapılar ve içerisindeki gözenek yapısı[73]

Mezogözenekli malzemeler, çevreye zarar vermeyen özleri ve hazırlanma basitlikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Çapraz bağlanan molekül yapıları ve spesifik mezoskopik morfoloji, hızlandırılmış karbonizasyon süreci ve yanma sırasındaki etkili labirent sayesinde polimerik malzemelerin yangın geciktirme özelliği üzerinde çok olumlu ve önemli etkilere sahiptir. Mezogözenekli silikon bazlı türevler arasında, mükemmel performansları, çevreye zarar vermeyen yapıları ve hazırlık basitlikleri nedeniyle yangın geciktirmede geniş uygulamaları vardır. Alev geciktiriciler olarak mezogözenekli silika, geleneksel şişen ve fosfinat sistemlerinde tek bileşenli katkı maddesi ve sinerjistik ajanlar olarak kullanılabilir. Silikon bazlı türevler, bu matrislerin kendi kendine yanma etkisini arttırmada esas olarak polikarbonat (PC), polibütilen tereftalat (PBT) ve polikarbonat / akrilonitril-bütadien-stiren (PC / ABS) 'de tek bileşenli yangın geciktirici olarak işlev görür. Genel olarak silikon, fosfor ve nitrojen elementleri, karşılıklı bir sinerjistik etki yaratmak için tek bir moleküle dahil edilir. Yanma sürecinde üç element Si-O-Si, Si-O-P (N) ve N-P yapıları oluşturur, bu da yeni oluşan karbon tabakasının termal stabilitesini ve mekanik sağlamlığını artırır[76-78].



Şekil 2.7.: Sol-jel tekniğinin çevreye zarar vermeyen yapısı ve hazırlama kolaylığı[74].

Mezogözenekli SBA-15, alev geciktirici veya alev geciktirmede sinerjist olarak çeşitli polimer kompozitlerde çalışılmıştır. 4A molekül çapı olan sivler, termal olarak daha kararlı ve mekanik olarak daha sağlam kül oluşturmada önemli bir etkiye sahiptir. Koni kalorimetre testi, 4A zeolitın şişen bariyer katmanlarının bozunma davranışını değiştirdiğini gösterdi. Bu arada, 4A zeolit yeni oluşan kül miktarını arttırdı. Mezogözenekli SBA-15 için bir sinerji etkisi yaratabileceğinin önü açılmış oldu. Polimer kompozitlerin yangına dayanıklılığında uygulanan yakın tarihli bir SBA-15 çalışmasında, bir PP/IFR, epoksi reçine/amonyum polifosfat (EP/APP), polikarbonat/akrilonitril-bütadien-stiren/trifenilfosfatta (PC/ABS/TPP) yoğun bir sinerjinin var olduğu ortaya konulmuştur[79-82].

PP/IFR sisteminde, çeşitli miktarlardada SBA-15'in eklenmesiyle alev geciktirme özelliği muazzam bir şekilde artırılmıştır. Kullanılan SBA-15, gözenek boyutu 5.1 nm olan uzun ip benzeri bir yapıya sahiptir. PP/ağırlıkça %25 IFR kompozitlerinin LOI değeri ve UL 94 dikey yanma testi, SBA-15 miktarının artmasıyla önce bir artış ve sonra azalma eğilimi göstermiştir. Eklenen SBA-15 ağırlıkça %1 olduğunda, LOI değeri PP/ağırlıkça %25 IFR kompozitler için %25.5'ten %33.2'ye yükseldi ve UL 94 dikey yanma derecesi PP / ağırlıkça% 25 IFR kompozitler için derecelendirmesi V-0'a derecesine yükselmiştir. Kül kalıntısının mikro yapısı Raman spektroskopisi analizi ile incelendiğinde, mikro yapının boyutunun küçüldüğünü gözlemlenmiştir. Genel olarak, daha inorganik malzeme bir IFR sistemine dahil

edildiğinde, küş morfolojisi kötüleşir. Karbonlu yapı, aşırı SBA-15 ilavesinden sonra düzensiz bir şekilde şişmiştir[83,84].

PP / IFR / SBA-15'in yanma sürecinde SBA-15, önemli bir katalitik kömür oluşturma etkisi gösterdi. Fiziksel açıdan, SBA-15 kül oluşumunu katalizlemiş ve küle yüksek bir mekanik mukavemet ve esneklik özelliği kazandırmıştır. SBA-15 partiküllerinin eklenmesinden sonra, bozulmuş ürünlerden oluşan gaz, kül içerisinde dağılarak külün mekanik özelliklerini ve esnekliğini arttırmıştır[85].

LDH53 ile birleştirilmiş MCM-41 mezogözenekli malzemenin epoksi reçinede çok iyi bir alev geciktirici olduğu bulunmuştur. LDH tabakaları ile kapsüllenmiş MCM-41 epoksi reçinesine eklenmiştir ve yanma özellikleri incelenmiştir. CCT sonuçları, epoksi reçinenin MCM-41 ile alev geciktiriciliğinin büyük ölçüde arttığı gösterilmiştir. Ek olarak, maksimum toplam iyon akımında bozulmuş fragman iyonları teyit edildi, bu da EP'nin ana bozulmuş ürünlerinin EP kompozitinden daha fazla karbon sayısı paylaştığını gösterdi. Bu nedenle, MCM-41'in EP'nin daha düşük karbon sayılarına sahip ürünlere ayrışmasını katalize ettiğini göstermektedir[86,87].

Özetle, SBA-15 ve diğer türdeki mezogözenekli malzemelerin, özellikle alev geciktirme verimliliğini artırmada ümit verici olduğu kanıtlandı. Fiziksel süreçte emilmiş ve gecikmiş salım meydana gelir. Benzer şekilde, kimyasal işlemde sıralı silika mezogözenekli malzemelerdeki asidik bölgeler, polimeri daha düşük karbon sayılarına sahip moleküller halinde katalize eder ve bu da daha fazla kül oluşumuna katkıda bulunur. Mezogözenekli materyaller, esterleştirme ve transesterifikasyon reaksiyonları yoluyla IFR sistemlerinde çapraz bağlanan karbonizasyonun katalize edilmesinde de rol oynamıştır.

2.1.3.2. Organik Yangın Geciktiriciler

1970'lerden beri kullanılan birincil FR bileşikler, polibromlu difenil eterler (PBDE'ler) ve heksabromosiklododekan (HBCDD) idi. Bununla birlikte, kalıcılıkları, toksisiteleri ve biyolojik birikim potansiyelleri ile ilgili endişeler nedeniyle, bu bileşikler, en son deka-BDE (BDE-209 olarak da adlandırılır, PBDE'ye) 2007 yılında kullanımı sınırlandırılmıştır. Bununla birlikte, bu bileşikler Stockholm Sözleşmesi

kapsamında ve diğer düzenleyici mekanizmalar yoluyla düzenlenmesine rağmen, FR'lere olan ihtiyaç azalmamış ve bu, geniş bir yelpazede çeşitli bileşikler ile FR bileşikleri için pazarın genişlemesine yol açmıştır. Bu ikame bileşikleri tipik olarak bromlu, klorlu ve organofosfat bileşikleridir. Ne yazık ki, PBDE içeren eski mobilyalar, elektronik eşyalar, araçlar ve diğer ürünler, yeni üretilen ürünlerde kullanımlarını engelleyen kullanımdan kaldırmalara ve yasaklara rağmen kullanılmaya ve yeniden kullanılmaya devam ediyor. Özellikle düşük gelirli topluluklarda PBDE'lere uzun süreli maruz kalma, benzer şekilde zararlı olabilecek alternatif alev geciktiricilerden kaçınmanın başka bir nedenidir [88,89].

PBDE'lerin kullanımı ve organohalojen alev geciktiriciler sınıfı (karbon ve halojen elementler içeren alev geciktiriciler, çoğunlukla brom veya klor) düzenleyici eylem ve üreticilerin gönüllü eylemleri nedeniyle azaldığından, organofosfat ester alev geciktiricilerin (OPFR'ler) kullanımı artan. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki DecaBDE üretimi 2012'de 50 milyon pound'dan (23000 ton) 2015'te <25000 pound'a (11 ton) düşmüştür. Aynı zaman dilimi içinde, çeşitli OPFR'lerin konut mobilyalarında kullanımı ve ABD'deki üretim hacmi sabit kalmış veya artmıştır[90,91]. OPFR'ler ayrıca, televizyonlarda gram başına miligram düzeyinde ölçülen resorsinol bis (difenilfosfat) (RDP veya PBDPP) ve trifenil fosfat (TPHP) ile elektronikte Octa- ve DecaBDE'nin ikame maddeleri olarak da kullanılmıştır[92].

2.1.3.2.1. Halojenli Organobileşikler

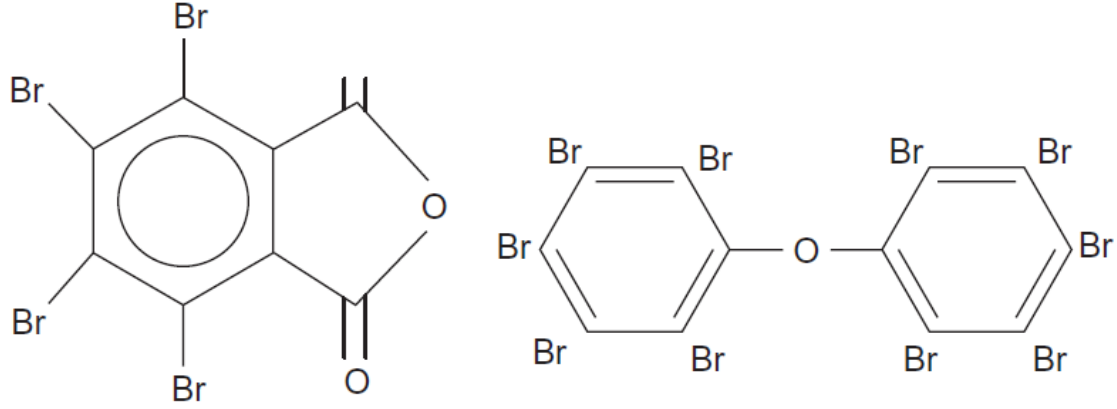
Halojenli alev geciktiriciler üç sınıfa ayrılabilir: aromatik, alifatik ve sikloalifatik. Halojen içeren alev geciktiricilerin etkinliği $F < Cl < Br < I$ sırasıyla artar. Alev geciktirici kimyasallar olarak ticari öneme sahip halojen bileşikler brom ve klor bileşikleridir. Flor bileşikler pratikte kullanılmaz çünkü sadece yanma geciktirici etkisi dışında pahalıdır ve özel durumlar dışında, C-F bağı çok güçlü olduğu için etkisizdir. İyot bileşikler etkili olmalarına rağmen pahalıdır ve karbona çok dengesiz bir şekilde bağlanmıştır. Bromlu alev geciktiriciler, klorlu tiplerden çok daha etkilidir çünkü daha geniş bir sıcaklık aralığında ortama HCl salınımı yapar. İşlenebilirlik açısından, halojenli alev geciktiriciler termal stabiliteleri açısından farklılık gösterir. Genel olarak, aromatik bromlu alev geciktiriciler, bromlu alifatikten termal olarak daha kararlı olan

klorlu alifatiklerden termal olarak daha karardır. Bromlu aromatik bileşikler termoplastiklerde stabilizatör kullanılmadan oldukça yüksek sıcaklıklarda ve stabilizatörlerle çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Klorlu ve bromlu alifatik bileşiklerin termal stabilitesi, kalay bileşik gibi termal stabilizatörlerle birlikte kullanılmalıdır. Halojenli alev geciktiriciler ya fiziksel olarak eklenir ya da baz polimere reaksiyona sokulur. Katkı maddesi alev geciktiriciler, belirtilen uygulamada reaksiyona girmeyenlerdir. Bir uygulamada katkı maddesi olarak ve diğesinde reaktif olarak kullanılabilen birkaç bileşik vardır; tetra-bromo bis-fenol A en dikkate değer örnektir. Reaktif alev geciktiriciler, ya omurganın bir parçası haline gelerek ya da omurgaya aşıl原因 olarak polimerin bir parçası haline gelirler. Reaktif alev geciktiricinin seçimi, katkı maddesi türünün seçiminden daha karmaşıktır. Reaktif alev geciktiricilere dayalı sistemlerin geliştirilmesi, gerçekte istenen kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerin yanı sıra uygun alev geciktirme derecesine sahip yeni ko-polimerler geliştirmek zorunda olan üretici için daha pahalıdır. Antimon oksitler gibi sinerjistler, halojenli alev geciktiricilerle sıklıkla kullanılır[93-97].

2.1.3.2.2. Bromlu Bileşikler

Bu alev geciktiriciler, performans / maliyet özelliklerinden dolayı en yüksek pazar payına sahiptir. Şekil 2.10.'daki kimyasal yapı türlerine göre birkaç sınıfa ayrılabilir. Brom bazlı alev geciktiriciler, 200'den büyük molekül polimerlere kadar değişen nispi bir moleküler kütleye sahip oldukça bromlu organik bileşiklerdir. Genellikle% 50 ila 85 (ağırlıkça) brom içerirler. Günümüzde kullanılan en yüksek hacimli bromlu alev geciktirici tetrabromobisfenol A (TBBPA) ve ardından dekabromodifenil eterdir (DeBDE). Bu alev geciktiricilerin her ikisi de aromatik bileşiklerdir. TBBPA'nın birincil kullanımı, baskılı devre kartlarında kullanılan alev geciktirici epoksi reçinelerin üretiminde reaktif bir ara ürün olarak kullanılmasıdır. TBBPA için ikincil bir kullanım, ABS sistemlerinde ilave bir alev geciktiricidir. DeBDE ikinci en büyük hacimli bromlu alev geciktiricidir ve yalnızca katkı maddesi olarak kullanılan en büyük hacimli bromlu alev geciktiricidir. DeBDE'nin en büyük kullanımı (hacimce) yüksek etkiye sahiptir.[98, 99]

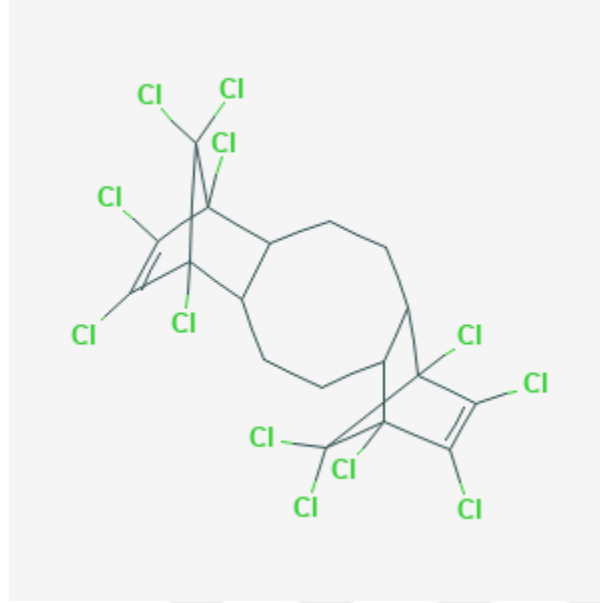
Bromlu bileşikler yanma esnasında oluşan radikalik gazları tutarak alev miktarının artmasını engeller ve kül oluşumunu hızlandırarak yanmayı azaltır[100].



Şekil 2.8.: Tetrabromoftalik anhidrit ve dekabromodifenil eter

2.1.3.2.3. Klorlu Bileşikler

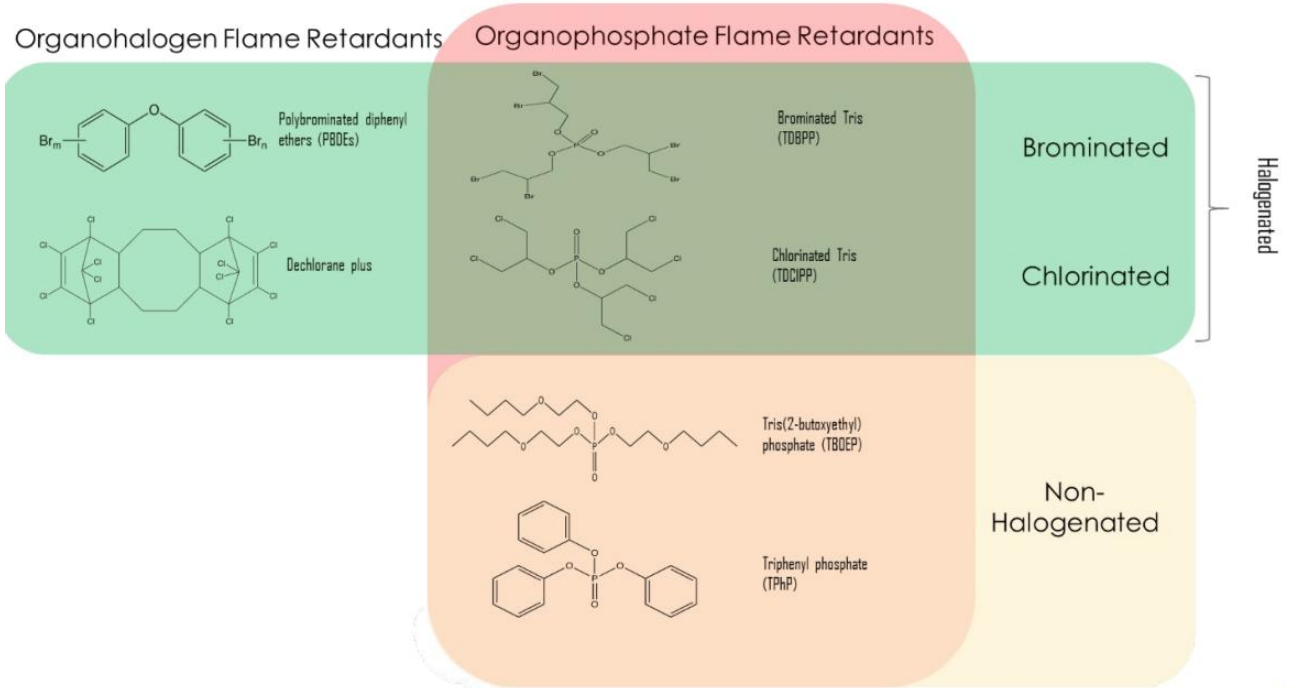
Klor içeren alev geciktiriciler üç kimyasal gruba ayrılabilir; alifatik, sikloalifatik ve aromatik bileşikler. Klorlu parafinler açık ara en yaygın olarak kullanılan alifatik klor içeren alev geciktiricilerdir. Plastiklerde, kumaşlarda, boyalarda ve kaplamalarda uygulamaları vardır. Bis-(heksaklorosiklopentadieno) siklo-oktan, klorlanmış bir sikloalifatik için alışılmadık derecede iyi termal stabiliteye sahip bir alev geciktiricidir. Aslında, bu bileşik bazı uygulamalarda bromlu aromatiklerin termal stabilite kararlılığı ile yarışmaktadır. Tel ve kablo uygulamaları için başta poliamidler ve poliolefinler olmak üzere birçok polimerde kullanılmaktadır. Başlıca dezavantajı, bromlu alev geciktiricilere kıyasla gerekli alev geciktirmeyi sağlamak için daha yüksek miktarlara ihtiyaç duyulmasıdır.



Şekil 2.9.: Bis-(heksaklorosiklopentadieno) siklo-oktan

2.1.3.2.4. Organofosfor Bileşikleri

Organo fosfat esterler (OFES), alkil zincirleri veya aril grupları içeren fosforik asitin organik esterleridir ve halojenlenmiş veya halojenlenmemiş olabilir. (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10.: Organofosfor bileşiklerinin sınıflandırılması

OFES'ler alev geciktirici olarak kullanılmalarının yanı sıra tüketici ürünlerinde ve inşaat malzemelerinde plastikleştirici olarak kullanılmaktadır. OFES'ler ayrıca plastik ürünlerde yaygın olarak kullanılan antioksidanlar olan fosfitlerin oksidasyon ürünleridir. Esas olarak OPFR içeren ticari alev geciktirici formülasyonlar, konut mobilyalarında PentaBDE'nin yerini almıştır. Ancak küçük molekülü oluşları ve polimer zincirlerine kovalent olarak bağlanmadıkları için polimer matrisinin içerisinden yüzeye doğru göç etmektedir ve zamanla yangın geciktiriciliği azalmaktadır. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan yangın geciktirici türüdür. Yangın geciktirme mekanizması yanma esnasında polifosforik aside dönüşerek asit katalizli kül oluşumunu arttırması, içerdiği karbon zinciri ile kül tabakasını oluşturmaları ve halojen içeriyorsa gaz fazında oluşan OH ve H radikallerini tutmasıdır. Günümüzde yangınların önüne geçilmesinde kullanılması şart olmasına rağmen, bu tarz küçük moleküllerin insan ile temasından vücuda göç etmesi de mümkündür. Bu sebeple sağlık konusunda bir takım kısıtlamalar ve çalışmalar bulunmaktadır[101-103]. Aşağıdaki listede en çok kullanılan OFES'lerin bazı detayları bulunmaktadır.

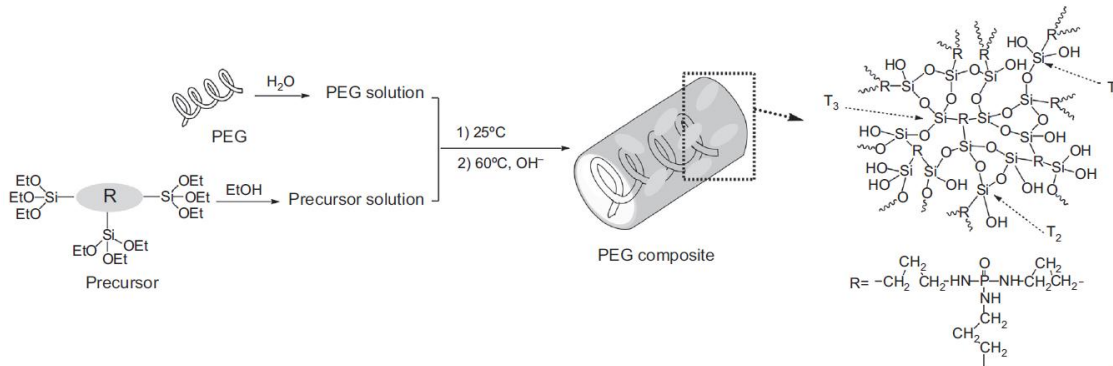
Kısa İsmi	Tam İsmi	CAS NO	Formül	Molekül Ağırlığı
TEP	triethyl phosphate	78-40-0	$C_6H_{15}O_4P$	182.16
TNBP	tri- <i>n</i> -butyl phosphate	126-73-8	$C_{12}H_{27}O_4P$	266.32
TCEP	tris(2-chloroethyl) phosphate	115-96-8	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	285.48
TCIPP+	tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate	13674-84-5	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$	
TPP	tripentyl phosphate	2528-38-3	$C_{15}H_{33}O_4P$	308.40
TDMPP	tris(3,5-dimethylphenyl) phosphate	9006-37-5	$C_{24}H_{27}O_4P$	410.44
TDCIPP	tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	13674-87-8	$C_9H_{15}Cl_2O_4P$	430.90
TPHP	triphenyl phosphate	115-86-6	$C_{18}H_{15}O_4P$	326.28
EHDPP	2-ethylhexyl diphenyl phosphate	1241-94-7	$C_{20}H_{27}O_4P$	362.40
TBOEP	tris(2-butoxyethyl) phosphate	78-51-3	$C_{18}H_{39}O_7P$	398.47
DOPP	dioctyl phenyl phosphonate	1754-47-8	$C_{22}H_{39}O_3P$	382.52
TmCP	tri- <i>m</i> -cresyl phosphate	563-04-2	$C_{21}H_{21}O_4P$	368.36
TpCP	tri- <i>p</i> -cresyl phosphate (tri- <i>p</i> -tolyl phosphate)	78-32-0	$C_{21}H_{21}O_4P$	368.37
ToCP	tri- <i>o</i> -cresyl phosphate (tri- <i>o</i> -tolyl phosphate)	78-30-8	$C_{21}H_{21}O_4P$	
TPPP	tris(2-isopropyl phenyl) phosphate	64532-95-2	$C_{27}H_{33}O_4P$	452.52
TDBPP	tris(2,3-dibromopropyl) phosphate	126-72-7	$C_9H_{15}Br_3O_4P$	697.61
TTBPP	tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl) phosphate	78-33-1	$C_{30}H_{39}O_4P$	494.62
IPP	isopropylated phenyl phosphate	68937-41-7 (mix of isomers)	$C_{21}H_{18}O_4P$ – $C_{27}H_{30}O_4P$	368.28–452.28
IDDP	isodecyl diphenyl phosphate	29761-21-5	$C_{22}H_{31}O_4P$	390.45

Şekil 2.11.: En çok kullanılan OFES’lerin bazı özellikleri [103]

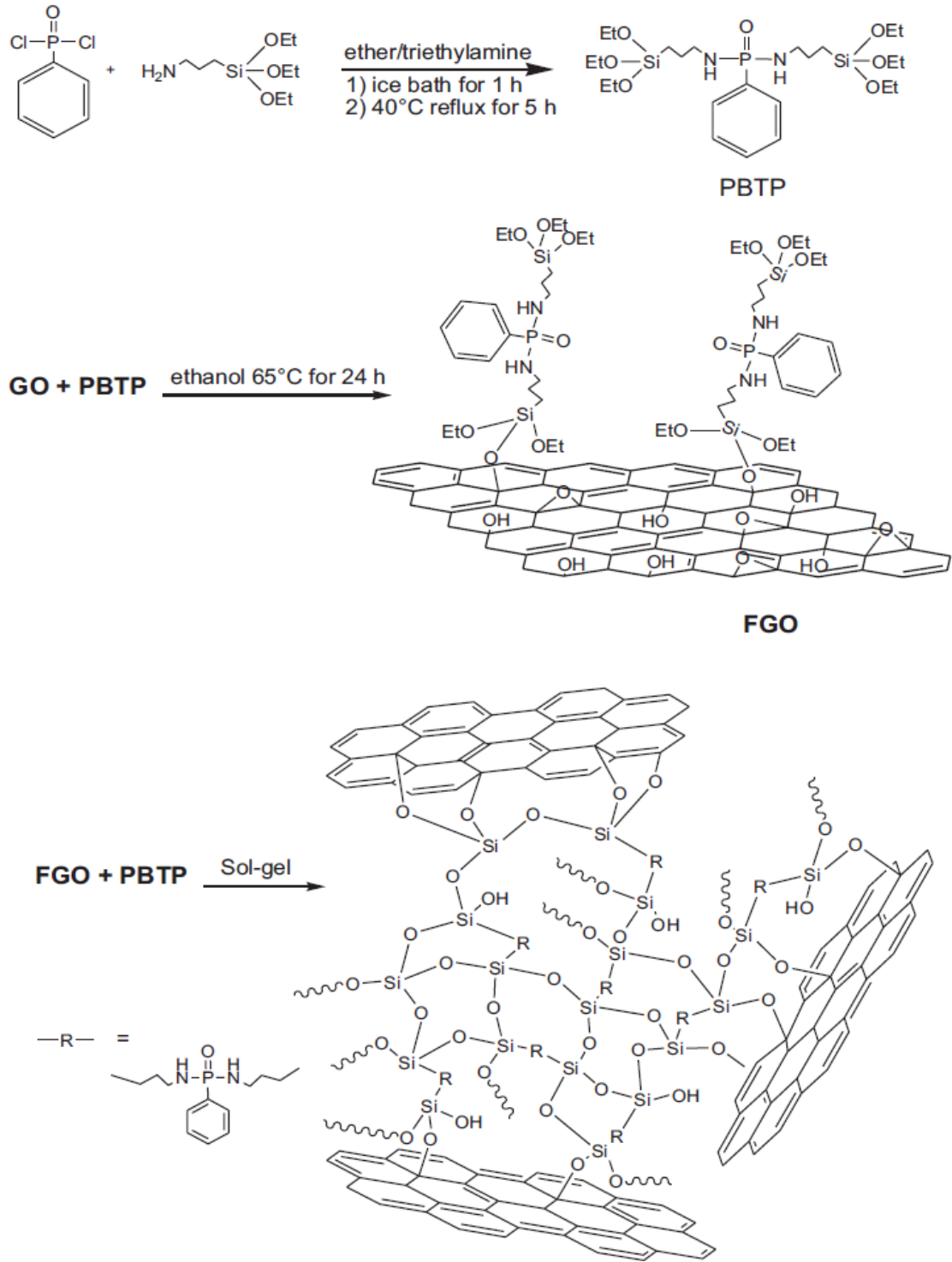
2.1.3.2.5. Organik-İnorganik Hibrit Bileşikler

Moleküllerde hem organik hem de inorganik bileşenler içeren malzemelere organik-inorganik hibritler denir. Genel olarak, inorganik bileşenler fosfor, silikon veya nitrojen gibi inorganik bir element içerir. Bu şekilde her atomun yangın geciktirici etkilerini alarak bağlandıkları polimere katarlar. Bunların arasında, çok yüzölçümlü oligomerik silseskioksan (POSS), üç boyutu nano ölçekte (1-3 nm) olan önemli bir hibrit malzemedir. Son zamanlarda, diğer sentezlenmiş organik-inorganik hibrit malzemeler alev geciktirici veya sinerjistik olarak kullanılmaya başlandı. Hibrit malzeme, hibrit polimer kompozitleri hazırlamak için eriyik harmanlama yoluyla bir polimer

matrisine eklenmiştir. Matrisin hibrit malzemelere yerinde dahil edilmesi, pratik uygulamada çok işlevli olan hibrit kompozitler hazırlamanın başka bir kolay yoludur. Organik-inorganik hibrit materyalin hazırlanması çevre dostu ve basittir. Hazırlama sürecinde genellikle çözücü olarak su kullanılır. TEOS, silikon içeren organik-inorganik hibrit materyalin sentezi için genellikle hammadde görevi görür. TEOS ilk olarak hidrolize edilir ve pH değeri ve TEOS çözeltisinin konsantrasyonu bu süreçte belirleyici iki faktördür. Maksimum hidroliz hızı 7 pH değerinde ortaya çıkar. TEOS'un hidrolize edilmesinden sonra, bir dehidrasyon reaksiyonunun eşlik ettiği bir yoğunlaşma reaksiyonu gerçekleşir. Maksimum yoğunlaşma reaksiyon hızı 2 pH'ta ortaya çıkar, bu nedenle hazırlama sürecinde uygun pH değerinin seçimi kritiktir. TEOS reaksiyonundaki ürünlerin morfolojisi, membranı, gözenekli kütleyi ve jeli kapsar. Dehidrasyon reaksiyonu tam olarak ilerlemediği için moleküllerde belirli bir hidrofilik özellik veren birçok hidroksil vardır. Bu durumda, jel morfolojisi genellikle bir ürünün başlangıç durumudur. Kurutulduktan ve daha fazla dehidrasyondan sonra, ürünler toz morfolojisi gösterir. Öncü maddeye fosfor ve nitrojen elementleri eklendiğinde, pH değeri seçimi daha önemli hale gelir. P-N genellikle pH değerine çok duyarlı olan -NH-P = O yapısında bulunur. Oldukça asidik bir ortamda yapı tahrip olacak ve reaksiyon baz ortamda ilerleyecektir. Bir polimer matrisin hibrit malzemelere in-situ ile dahil edilmesiyle ilgili olarak durum, polimer matrisine göre değişir. Polimer matris ve hibrit malzeme arasındaki etkileşim çok zayıf olduğunda, faz morfolojisi önemli ölçüde geniş bir dağılmış faz gösterir. Etkileşim yeterince güçlü olduğunda, dağınık fazın boyutu çok küçük hale gelir[104,105].



Şekil 2.12.: PEG üzerine TEOS eklenmesi[106]



Şekil 2.13: Grafen Oksit'in fosfor ester ile modifiye edilmesi[107]

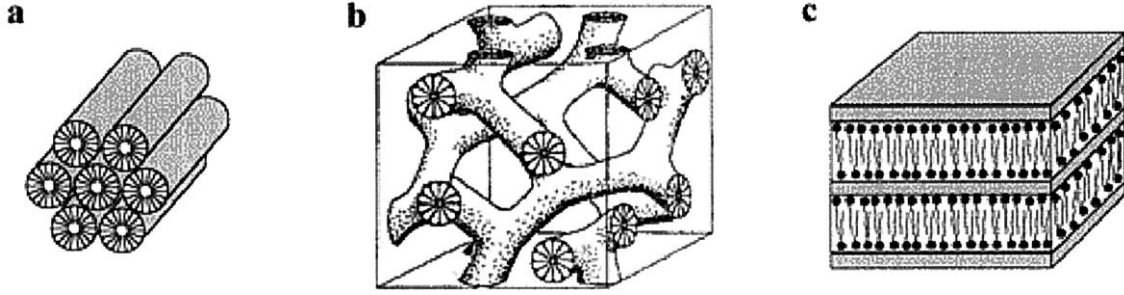
2.2. Mezopor(Mezogözenekli) Yapılar

Gözenek boyutlarını mezogözenekli aralığa yükseltmek için bilimsel bir atılım, 1990'ların başında Amerika Birleşik Devletleri'ndeki (Mobil Corporation)[108] ve

Japonya'daki araştırmacılar tarafından gerçekten mezogözenekli moleküler parçacıkların sentezlendiği başladı. Bu gelişmeden, boyutu mezogözenekli alanda olan tek tip gözenek kanallarına sahip mezoyapılı malzemelere olan ilgide küresel bir canlanma yaşandı. Bu tür mezoyapılı malzemeler, birçok nedenden dolayı büyük ilgi görmektedir. Boyutları geniş bir gözenek boyutu aralığında kolayca ayarlanabilen son derece büyük homojen gözeneklere sahip olmaları bakımından benzersizdirler. Mezogözenekli moleküler partiküllerin oluşumu, esasen, mikro gözenekli zeolitlerin sentezi için geleneksel olarak kullanılan tek solvatlı organik moleküller veya katyonlar yerine şablon olarak yüzey aktif moleküler dizilerin (supramoleküler agregalar olarak adlandırılır) kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Gerçek şablonlamanın meydana gelme derecesinin zeolitlerde ve mezogözenekli moleküler silikalarda farklılık gösterdiğini belirtmek gerekir. Zeolitlerde, organik molekül nadiren gerçek bir şablon görevi görür, ancak tipik olarak yapıyı yönlendirir veya gözenekli üründeki boşluğu doldurur. Tek organik kalıp moleküller, çözelti içinde hızla dönebilir ve bu nedenle yönleri sabit değildir. Ayrıca, organik molekülün, iskelet yapı birimlerinin boyutuyla karşılaştırılabilen atomik boyutları, organik molekülün şekli ve boyutunun, oluşturulan boşluğun yapısında ve hacminde yalnızca oldukça dolaylı bir korelasyonunun elde edildiği anlamına gelir. Aksine, mezoporöz mezofazlarda, organik supramoleküler dizi açık bir şekilde şablon olarak hareket eder ve yüzey aktif madde dizisi boyutu (ve şekli) ile mezofazdaki nihai gözenek boyutu ve geometri arasında doğrudan bir korelasyon vardır. Özel şablon-çerçeve ilişkisi, nispeten küçük oligomerlerden oluşan öncü inorganik ağların esnekliği ve uyumluluğu ve organik şablonun geniş eğrilik yarıçapı ile kolaylaştırılır[109,110].

Mezogözenekli moleküler eleklerin sentezine ilişkin ilk raporlar, M41S ailesi ve FSM-16 tipi malzemeler olmak üzere iki tür malzemeyi tanımladı. O zamandan beri çok sayıda bilimsel ilgi, M41S materyallerinin üç grubuna odaklandı - altıgen (MCM-41 olarak adlandırılır), kübik (MCM-48) ve katmanlı (MCM-50) fazlar - ki bunlar

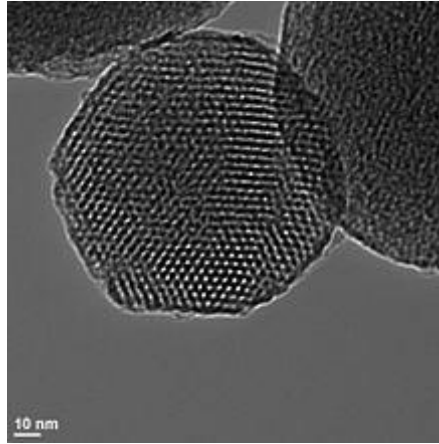
Şekil 2.14.'te gösterilmektedir. Farklı M41S fazları ve bilinen sıvı kristal fazlar arasındaki benzerlik, ikisi arasındaki bir bağlantıya işaret etmektedir. Bu nedenle, başlangıçta, M41S mezogözenekli moleküler parçacıkların oluşumundan sıvı kristal şablonlama (LCT) olarak adlandırılan mekanizmaların sorumlu olduğu öne sürüldü.



Şekil 2.14.: Silika-yüzey aktif madde mezofazları için gözlenen üç yapı tipi: (a) altıgen; (b) kübik iki sürekli, Ia3d; (c) katmanlı[111].

2.2.1. Sentez Yöntemi

Mezogözenekli silika nanopartiküller, tetraetil ortosilikatın misel çubuklardan yapılmış bir şablonla reaksiyona sokulmasıyla sentezlenir. Sonuç, düzenli bir gözenek düzenlemesiyle doldurulmuş nano boyutlu küreler veya çubuklardan oluşan bir koleksiyondur. Şablon daha sonra uygun pH değerine ayarlanmış bir çözücü ile yıkanarak çıkarılabilir [112].



Şekil 2.15: Mezopor yapıda silica mikroküre

Mezogözenekli parçacıklar, Stöber işlemi gibi basit bir sol-jel yöntemi veya bir sprej kurutma yöntemi kullanılarak da sentezlenebilir. Tetraetil ortosilikat ayrıca ek bir polimer monomer (şablon olarak) ile birlikte kullanılır[113].

Ancak, TEOS, bu tür partikülleri sentezlemek için en etkili öncü değildir; daha

iyi bir öncü (3-Merkaptopropil) trimetoksisilandır ve genellikle MPTMS olarak kısaltılır. Bu öncülün kullanılması, kümelenme şansını büyük ölçüde azaltır ve daha homojen küreler sağlar[114].

2.2.1.1. Sol-Jel Prosesi

Eriyikten üretilen oksit camların yapısı, birbirine bağlı çokyüzlü yoğun amorf ağlardan oluşur. Bu tür ağları elde etmenin alternatif bir yolu "aşağıdan yukarıya" bir yaklaşımdır, yani SiO_4 tetrahedra ve TiO_6 oktahedra gibi moleküler yapı bloklarını adım adım birbirine bağlamaktır. Yeterince hızlı soğutma ile termodinamik açıdan elverişli kristal yapının önlenmesi eriyiklerden cam oluşumunun aksine, hızlı ve (neredeyse) geri döndürülemez reaksiyonlar, sol-jel malzemelerdeki amorf ağ yapılarının sebebidir. Sol-jel malzemeler bu nedenle, daha sonraki malzemeler için yapı bloklarını oluşturan moleküler öncülerden kinetik olarak kontrol edilen reaksiyonlarda oluşan yarı kararlı katılardır. Hemen ortaya çıkan sonuç, öncü özellikleri dahil olmak üzere tüm reaksiyon parametrelerinin yapı ve dolayısıyla sol-jel malzemelerin özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olmasıdır.

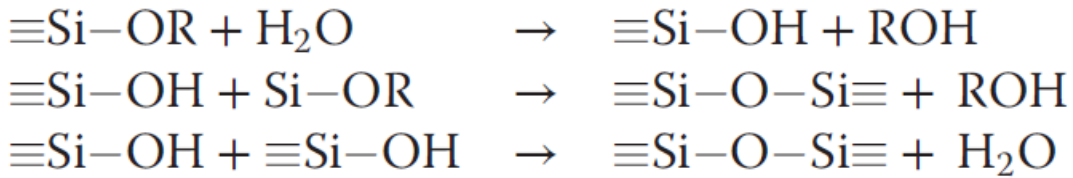
Sol, bir sıvı içindeki koloidal partiküllerin (nanopartiküller) stabil bir süspansiyonudur. Parçacıklar şekilsiz veya kristal olabilir ve yoğun, gözenekli veya polimerik alt yapıya sahip olabilir. İkincisi, subkoloidal kimyasal birimlerin toplanmasına bağlı olabilir.

Bir jel, sürekli bir sıvı bir fazı ağ yapı ile saran ve destekleyen gözeneklere sahip, üç boyutlu olarak sürekli bir ağdan oluşur. Oksit malzemelerin sentezine yönelik birçok sol-jel sisteminde, jel oluşumu, sol parçalarının birbiri arasında kovalent bağlanması ile oluşur. Van der Waals kuvveti ile hidrojen bağı gibi fiziksel etkileşim bağları sebebiyle jel oluşumu tersine çevrilebilir. Jel ağının yapısı büyük ölçüde sol partiküllerinin boyutuna ve şekline bağlıdır[115].

Mikro partiküllerin (sol partiküllerin) kolay topaklaşması veya agregasyonu, güçlü van der Waals kuvvetlerinden ve / veya sistemin toplam yüzeyinin veya arayüz enerjisinin en aza indirilmesinden kaynaklanır. Topaklaşmayı önlemek için (yani solları stabilize etmek için), jelleşme sırasında üstesinden gelinmesi gereken benzer boyutlarda

itme kuvvetleri gereklidir. Stabilizasyon, organik bir katmanın ("sterik bariyer") adsorbe edilmesiyle veya partiküller arasında elektrostatik itme oluşturularak sağlanabilir. Sollerin stabilitesi ve pıhtılaşması, sol-jel kimyası için son derece önemlidir. Jelleşme, özellikle filmlerin veya liflerin hazırlanmasında önemli olan çözücünün hızlı buharlaşmasıyla da indüklenebilir[116].

Silika bazlı malzemelerin sol-jel işleminin arkasındaki temel kimyasal prensip, yoğunlaşma reaksiyonları ile Si-OR- ve Si-OH içeren türlerin siloksan bileşiklerine dönüştürülmesidir. Yapısal bir bakış açısından, bu SiO₄ tetrahedranın (veya hibrit materyallerde RSiO₃ tetrahedranın) köşe paylaşımıyla bağlanmasına karşılık gelir. Kararlı bir jel elde etmek için, siloksan bağlarının (Si-O-Si) sayısı maksimuma çıkarılmalı ve sonuç olarak silanol (Si-OH) ve alkoks (Si-OR) gruplarının sayısı en aza indirilmelidir. Sol-jel işleme sırasındaki kimyasal reaksiyonlar, Şekil 2.16'da tanımlanabilir. Alkoksit bazlı sistemlerde, Si-OR gruplarının hidroliz reaksiyonları, yoğunlaşma için gerekli olan Si-OH gruplarını oluşturmak için yoğunlaşmadan önce gelmelidir. Reaktif grupların ilk etapta oluşturulması gerektiği gerçeği, tipik organik polimerizasyon reaksiyonlarından önemli bir farktır. Yoğuşma (yani Si-O-Si birimlerinin oluşumu) ya alkol ya da (daha sıklıkla) su eliminasyonu ile gerçekleşir[115].



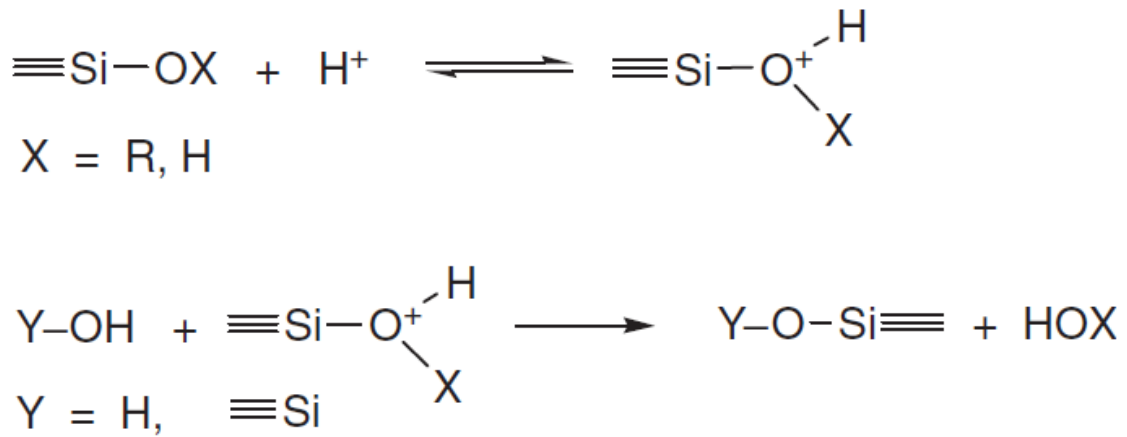
Şekil 2.16.: Sol-jel Reaksiyonu

Su ve alkol içindeki bir Si(OR)₄ karışımı çok yavaş reaksiyona girecektir. Bu nedenle, alkoksisilanların hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarını başlatmak için asit veya baz katalizi gereklidir.

Alkoksit bazlı sistemler daha karmaşıktır çünkü pH gibi daha fazla parametre sol-jel reaksiyonlarını etkiler. Bu, elde edilen malzemelerin dokusunu ve özelliklerini

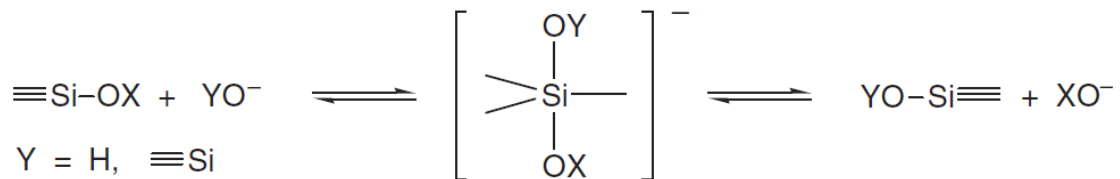
kontrol etmek için daha fazla olanak sağlar.

Asidik koşullar altında, yani düşük bir pH'ta, bir $^{\circ}\text{Si-O}$, $^{\circ}\text{Si-OH}$ veya $^{\circ}\text{Si-OR}$ grubunun oksijen atomu hızlı bir ilk adımda protonlanır (Şekil 2.17). Böylece iyi bir çıkış grubu (su veya alkol) oluşturulur. Ek olarak, elektron yoğunluğu merkezi silikon atomundan çekilir, bu da onu daha elektrofilik hale getirir ve böylece su (hidroliz reaksiyonlarında) veya silanol grupları (yoğunlaşma reaksiyonlarında) tarafından saldırıya daha elverişli hale gelir.



Şekil 2.17.: Asidik ortamda Sol-jel Reaksiyonu

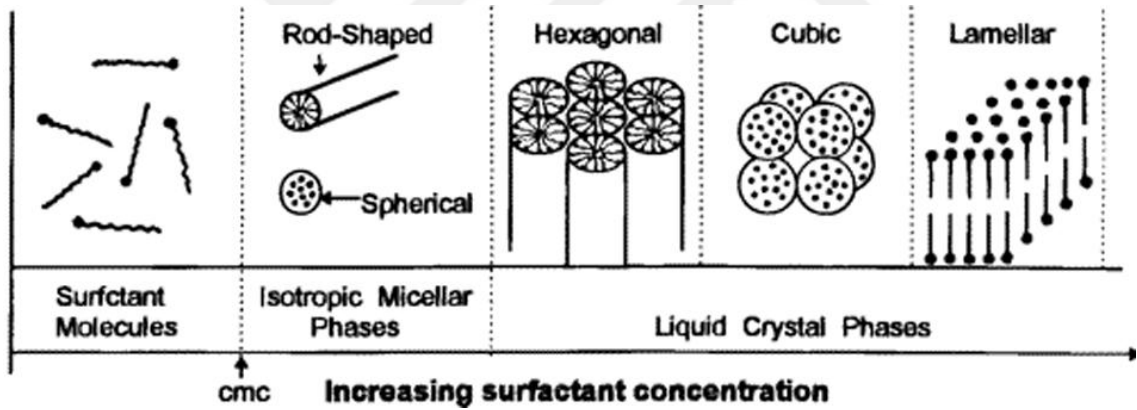
Bazik koşullar altında reaksiyon, bir OH (hidroliz reaksiyonlarında) veya bir $^{\circ}\text{Si-O}$ iyonunun (yoğunlaşma reaksiyonlarında) bir $\text{S}_{\text{N}}2$ tipi mekanizma ile silikon atomuna nükleofilik saldırısı ile ilerler (Şekil 2.18.). Giren OH veya $^{\circ}\text{SiO}$ grubu, suyun veya bir $^{\circ}\text{Si-OH}$ grubunun deprotonasyonu ile oluşturulur. Güçlü alkali koşullar altında, Si-O-Si bağları OH tarafından tekrar bölünebilir [116,117].



Şekil 2.18.: Bazik ortamda Sol-jel Reaksiyonu

2.2.1.2. Mezopor Yapıların Oluşturulması

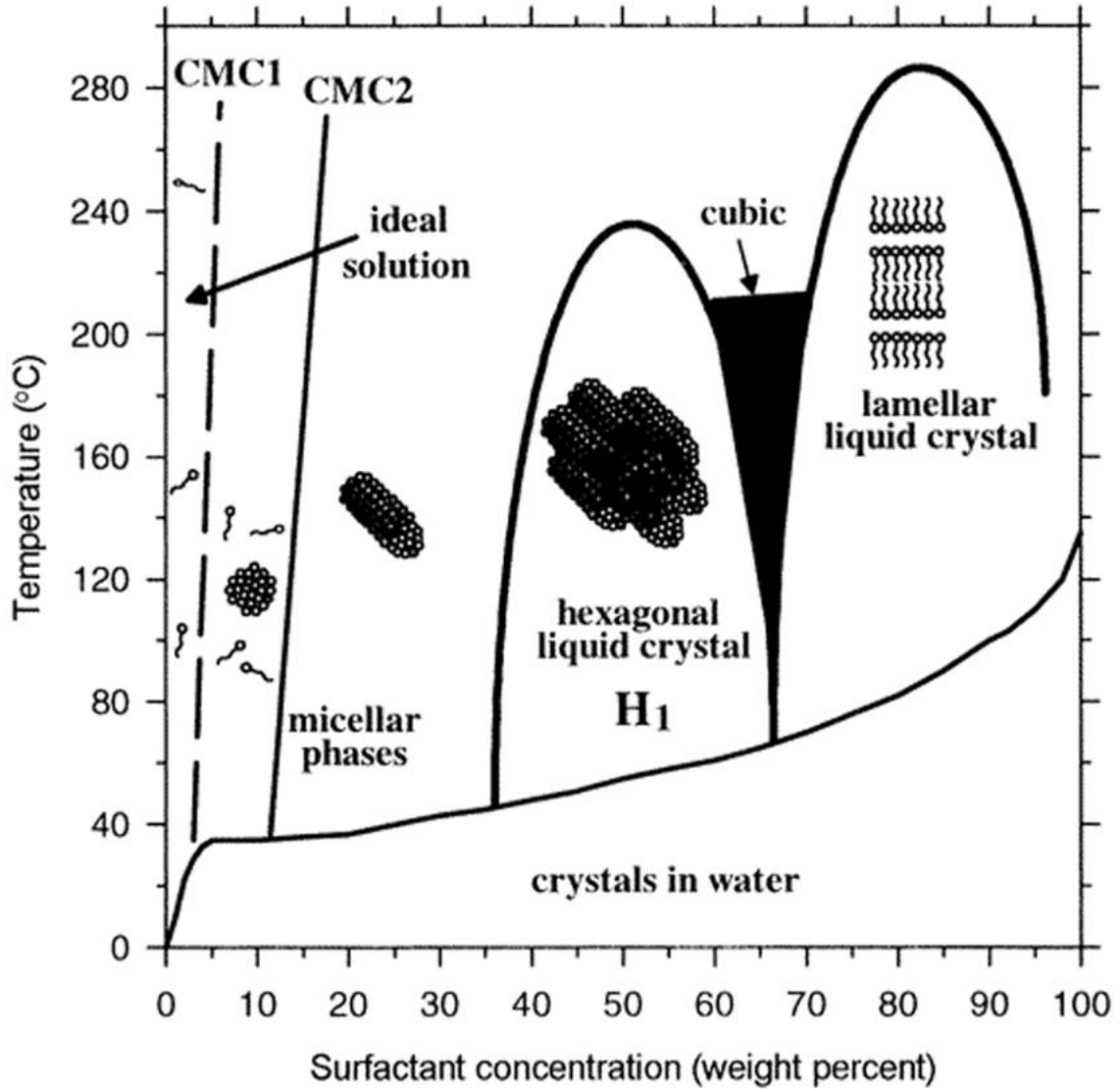
Yüzey aktif madde kimyası, mezogözenekli malzemelerin oluşumunun anahtarıdır. İnorganik türler de sürfaktan moleküllerinin organizasyonunda önemli bir rol oynar. Genel olarak, inorganik türler ve yüzey aktif madde molekülleri arasındaki etkileşim (elektrostatik, Van der Waals, hidrojen bağı) ortaya çıkan mezofazın morfolojisini ve gözenek geometrisini belirler. Belirli bir mezogözenekli yapı elde etmek için gerekli reaksiyon koşullarını anlamak için, sulu bir çözelti içindeki yüzey aktif madde moleküllerinin davranışına bakmak yararlıdır. Düşük konsantrasyonlarda, yüzey aktif molekülleri monomoleküller olarak bulunur, ancak artan konsantrasyonla yüzey aktif molekülleri, çözeltinin entropisini azaltan miseller oluşturmak üzere bir araya toplanır. Sürfaktan moleküllerinin miseller halinde toplanmasının ana nedeni, hidrofobik kuyrukları ve su arasındaki itici etkileşimleri en aza indirmektir. Elde edilen miseller küresel veya çubuk şeklindedir[118].



Şekil 2.19.: Bir yüzey aktif madde / su sisteminin faz sırası. Şema, kritik misel konsantrasyonundan (CMC) sonra misellerin oluşumunu ve CMC'nin ötesinde yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça fazların sırasını gösterir[118].

Yüzey aktif madde moleküllerinin miseller halinde toplanmaya başladığı ilk konsantrasyona kritik misel konsantrasyonu, CMC denir. Sürfaktan konsantrasyonu daha da arttıkça, altıgen yakın paketlenmiş misel çubuk dizileri ortaya çıkar ve altıgen fazlar üretir (örneğin (MCM-41) oluşumuna yol açanlar gibi). Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça bir sonraki adım, her zaman oluşmamakla birlikte kübik bir fazın oluşudur. Değişiklikler Şekil 2.20.'de gösterilmektedir. Sürfaktanın belirli fazı

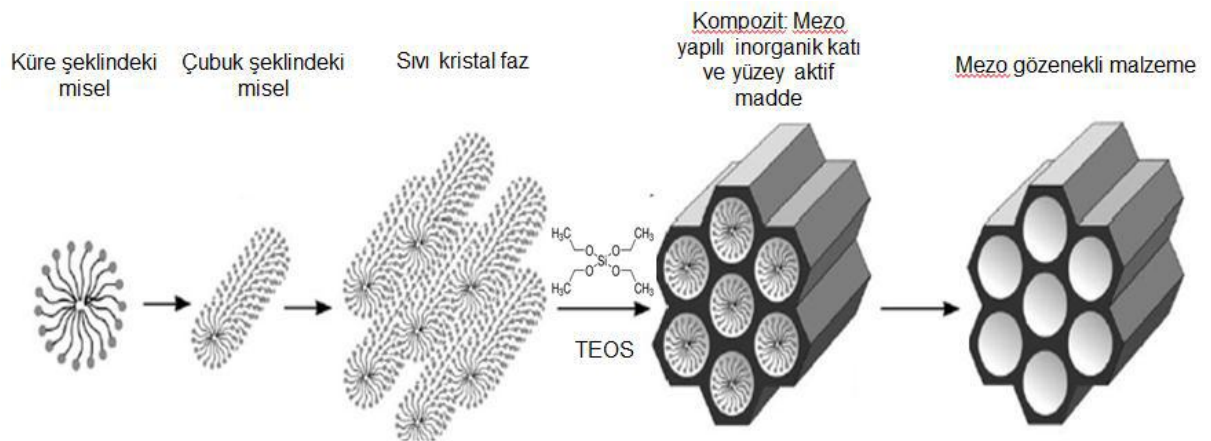
sadece konsantrasyonuna değil, aynı zamanda sürfaktan moleküllerinin doğasına ve çevrelerine de bağlıdır. Önemli çevresel faktörler arasında yüzey aktif madde hidrofobik (alkil) karbon zincirinin uzunluğu, yüzey aktif maddelerin hidrofilik baş grubunun doğası, karşı iyonun özellikleri, pH, sıcaklık, iyonik kuvvet ve diğer katkı maddelerinin / katkı maddelerinin varlığı gibi değişkenler yer alır[118].



Şekil 2.20.: Bir yüzey aktif madde / su sistemi için sıcaklık, konsantrasyon ve sıvı kristal yapı arasındaki ilişkiyi gösteren bir faz diyagramı [118].

Mezogözenekli malzemelerin oluşum mekanizmalarını aydınlatabilmek için 1992 yılından bu tarihe kadar araştırmalar devam etmektedir. Mezogözenekli malzemelerin üretimi iki Şekilde gerçekleşmektedir. Doğrudan sıvı-kristal faz (soft-template) oluşturma yöntemi ve birlikte sıvı-kristal faz (hard-template) oluşturma yöntemleridir.

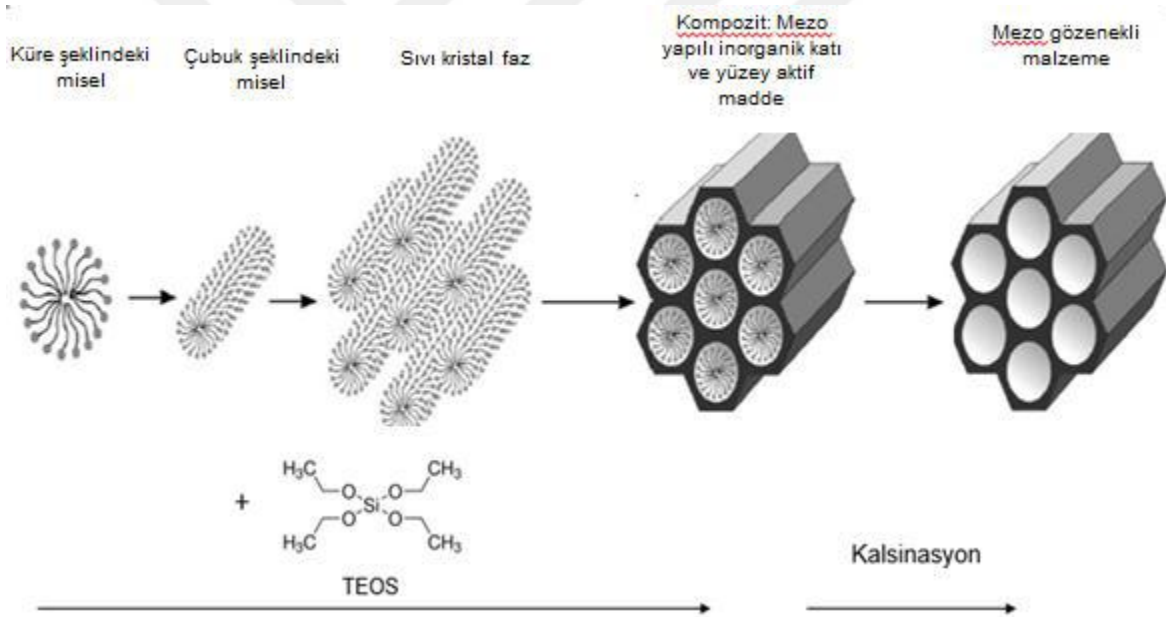
Doğrudan sıvı-kristal faz yönteminde, asidik ya da bazik koşullarda ortama bir yüzey aktif madde ilave edilmektedir. Yüzey aktif madde aynı zamanda yapı yönlendirici (structure directing agent) olarak da ifade edilmektedir. Eklenen yüzey aktif maddelerin özellikleri, istenilen boyutta gözenek oluşturulmasında önemlidir. Yüzey aktif madde önce küre Şeklinde, ardından çubuk Şeklinde misellere dönüşmektedir. Çubuk Şeklindeki miseller zamanla 2 boyutlu yine misellerden oluşan sıvı kristal fazı oluşturmaktadır. Sıvı-kristal faz oluşuktan sonra ortama bir inorganik silika kaynağı ilave edilerek, misel ile inorganik silika kaynağının belli bir sıcaklık ve pH'da etkileştirilmesi sağlanır. Bu etkileşimin ardından inorganik polimer esaslı kompozit bir ürün olan inorganik-organik hibrit ürünü oluşmaktadır. Bu oluşan inorganik-organik hibrit kompozit yapının içerisindeki organik yapıyı uzaklaştırmak ve gözenek oluşturmak amacıyla kalsinasyon ve/veya ekstraksiyon işlemi uygulanmaktadır. Uygulama sonucunda elde edilen silika partikül mezogözenekli silika partikül olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.21.: Doğrudan sıvı kristal faz üretim yöntemi

Doğrudan sıvı kristal faz üretim yönteminde, yüzey aktif madde derişimi kritik misel derişiminden fazla olmalıdır [119].

Birlikte sıvı kristal faz yöntemi gözenekli silika partiküllerin üretim yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde inorganik silika kaynağı, yüzey aktif madde ile aynı anda reaksiyona katılmaktadır. Bu katılma esnasında yapı yönlendirme molekülü olarak kullanılan yüzey aktif madde, sırasıyla önce küre şekline ardından kümeleşmiş çubuk misellere dönüşmektedir. Kümeleşmiş misel çubuklar, inorganik silikanın da etkisi ile sıvı kristal yapıya dönüşmektedir. Sıvı kristal yapı, mezo yapılı inorganik ve organik hibrit maddeye, (kompozit hibrit madde) dönüşmektedir. Ardından kalsinasyon ve/veya ekstraksiyon işlemi uygulanarak mezogözenekli silika partikülü elde edilmektedir [120].



Şekil 2.22.: Birlikte sıvı kristal faz yöntemi

Birlikte sıvı kristal faz yönteminde yüzey aktif madde miktarı kritik misel derişiminden daha düşüktür.

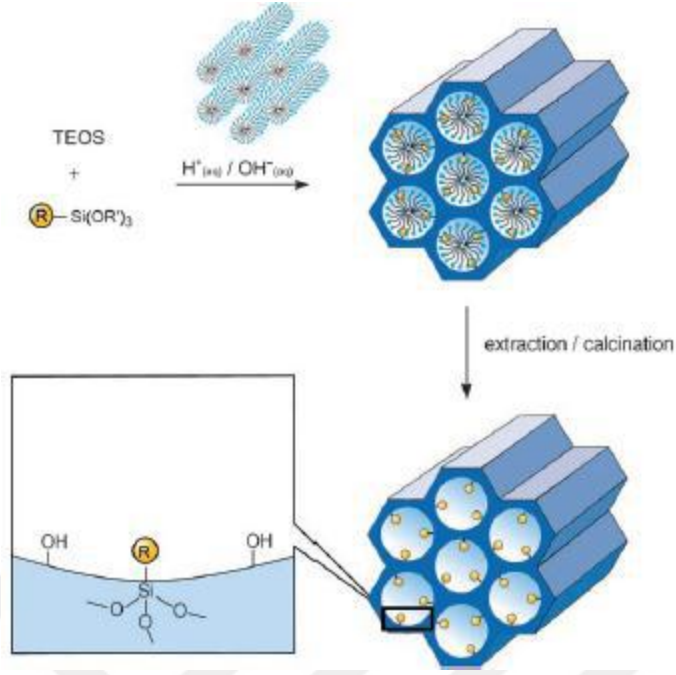
Doğrudan ve birlikte sıvı kristal faz (soft template ve hard template) oluşturarak gözenekli silika elde etme yöntemlerinde, yüzey aktif madde ve inorganik silikanın belli sıcaklık ve pH koşullarında etkileşimleri sonucunda sırasıyla sol ve jel adı verilen koloidal suspansiyonlar elde edilirken bu reaksiyonlar sol-jel reaksiyonu olarak adlandırılır. Sol-jel reaksiyonu alkol kondenzasyonu, su kondenzasyonu ve hidroliz reaksiyonlarını kapsamaktadır. Sol-jel reaksiyonu, inorganik silikaların polimerleşme reaksiyonu olarak tanımlanmıştır [121].

2.2.1.3. Gözenekli Silika Partiküllere Fonksiyonel Grupların Modifikasyonu

Mezogözenekli silika partiküllere organik maddelerin modifikasyonu üç şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar sonradan fonksiyonlama (graftlama), birlikte üretim (co-kondenzasyon, one-pot) ve periyodik modifikasyon yöntemleridir. Günümüzde en çok kullanılanı ise birlikte üretimdir.

Organik fonksiyonel grup içeren mezogözenekli silika elde etmek için kullanılan diğer yöntem, birlikte üretim (ko-kondenzasyon) yöntemidir. Bu yöntemde, yüzey aktif madde ile birlikte alkoksil silanlar (Si(OR)_4 (TEOS veya TMOS) ve alkoksil organosilanlar $(\text{RO})_3\text{SiR}$ aynı anda etkileştirilmektedir. Böylece tek basamakta gözeneklerin içi organik fonksiyonel gruplar ile modifiye edilir. ko-kondenzasyon yönteminde, graftlama yöntemine göre organik gruplar genel olarak daha homojen dağılıma sahip olmaktadır. Ancak bu yöntemin bir dezavantajı; reaksiyon ortamında $(\text{RO})_3\text{SiR}$ 'nin derişimi yüksek ise gözenek büyüklüğü mezo boyutdan daha küçük olmasıdır. Bu durumda da düzensiz bir yapının oluşması söz konusu olmaktadır.

Bu yöntemde gözenek yüzeyine bağlanmış organik grup oranı başlangıçta reaksiyon ortamına eklenen orandan genelde daha düşük olduğu gözlenmiştir. Fazla eklenmesi durumunda ise homojen dağılımın olması garanti edilemez ve gözenek boyutu, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı değerleri düşmektedir [122].



Şekil 2.23.: Porların Modifikasyonu

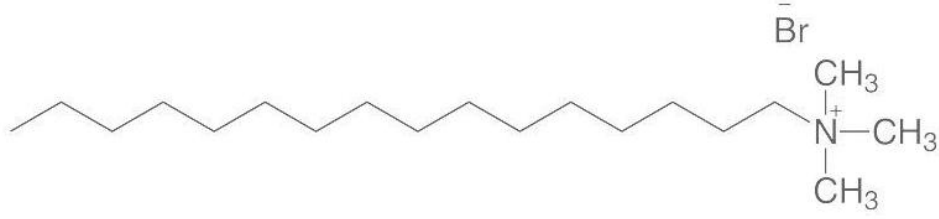
Yüzey aktif maddenin kalsinasyon işlemi ile uzaklaşması esnasında ise fonksiyonel yapı bozulmaktadır. Ayrıca bu yöntemde daha kalın gözenek duvarları elde edildiği görülmüştür.

BÖLÜM 3

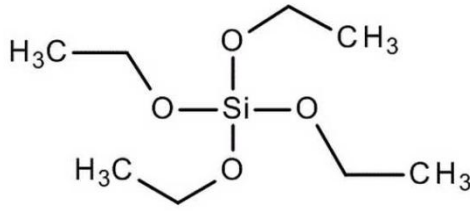
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

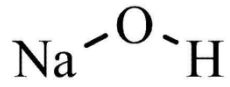
- Sartomer CN96E75
- Sartomer CN 1963
- Setil Trimetil Amonyum Bromür (CTAB),



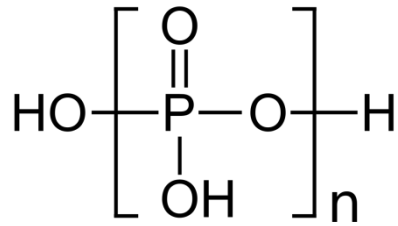
- Tetraetil ortosilikat (TEOS),



- NaOH,



- Polifosforik Asit (PPA),

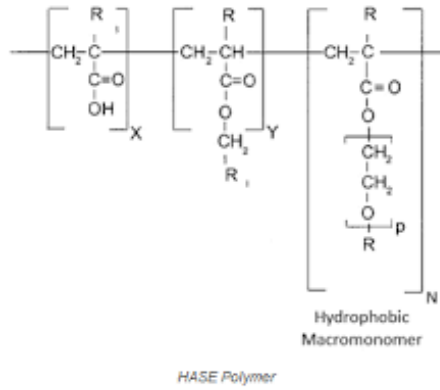


- 
- The chemical structure shows a central 1,3,5-triazine ring. At the 2, 4, and 6 positions of the triazine ring, there are substituents consisting of a methylene group (-CH₂-) attached to a hydroxyl group (-OH). The hydroxyl groups are shown in red, and the methylene groups are shown in black. The triazine ring is shown in blue.

- C=CC(=O)OCCOC(=O)C=C

- CC(C)(O)C(=O)c1ccccc1

- 43



3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ALETLER

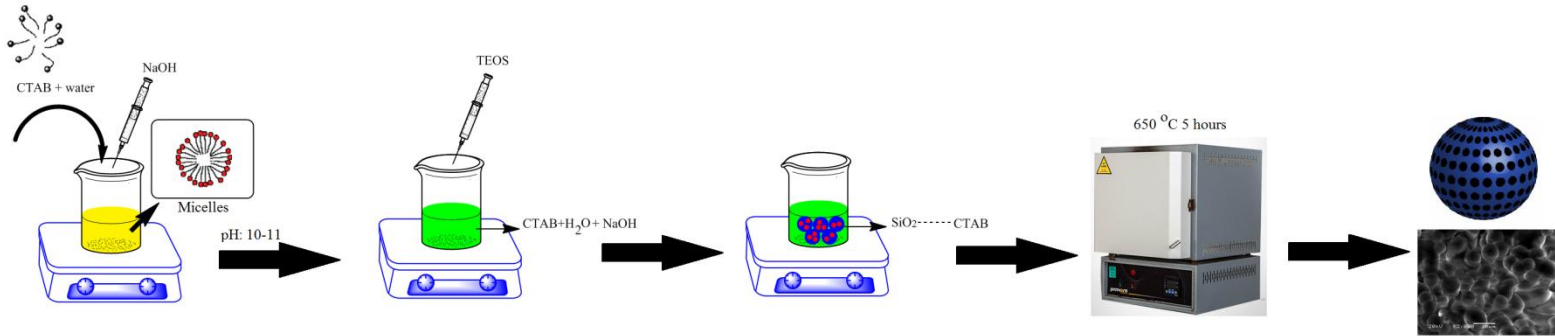
- MPS'lerin, alev geciktirici malzemelerin ve filmlerin kimyasal yapısı ATR-FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Prosedür ve spektrum kaydı, Perkin Elmer Spectrum 100 ATR-FTIR spektrofotometresi (PerkinElmer, Waltham, MA, ABD) kullanılarak yapıldı.
- Mezogözenekli silika örneğinin SEM görüntülemesi, Philips L30 ESEM-FEG/EDAX (Philips, Eindhoven, Hollanda) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler, altın kaplamanın ardından sıvı nitrojen içinde dondurularak parçalanarak SEM analizine hazır hale getirildi.
- JEOL-JEM – 1400 Plus'ta transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizi yapıldı. Örneklerin boyutu ve morfolojisi TEM analizi ile araştırıldı. Numuneler etanol içinde dağıtıldı, 400 meşlik CU ızgarasına damlatıldı ve TEM analizi için kurutuldu.
- Filmlerin termal stabilitesi termo gravimetrik analiz (TGA) kullanılarak araştırıldı. Analiz için PerkinElmer STA 6000(PerkinElmer, Waltham, MA, USA) cihazı kullanıldı. Analizler hava atmosferi altında 10 oC/dk ısıtma hızı ile 30 – 750°C arasında gerçekleştirilmiştir.
- UV ile kürlenmiş kaplamaların yanıcılık özellikleri LOI testi ile belirlendi. Kaplama malzemelerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) miktarı FTT (Yangın Test Teknolojisi) tipi bir cihaz kullanılarak belirlendi. 120 × 60 × 3 mm boyutlarında ASTM D2863-08'e göre test numuneleri hazırlanmıştır.

- Oluşan silika taneciklerinin boyutu Zeta Particle analizi ile gerçekleştirildi.
- Hibrit filmlerin mekanik özellikleri, Young modülünü (E), nihai gerilme mukavemetini (σ) ve kopma uzamasını (ϵ) ölçmek için standart çekme gerilimi-gerinim testleri ile belirlendi. Gerilme-gerinim testleri, oda sıcaklığında, çaprazkafa hızı 10 mm/dk olan Zwick Z010 Üniversal Çekme Test Cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.3.1. Mezopor Silica Sentezi

Mezogözenekli silika (MPS'ler), Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi yüzey aktif madde yöntemi [123] ile hazırlandı. Sentez iki aşamada gerçekleştirildi. İlk olarak 0,003 mol CTAB distile suda çözüldü ve 2 M NaOH baz çözeltisi eklenerek pH 10-11'e ayarlandı ve berrak/şeffaf bir çözelti elde edilinceye kadar 80 °C'de 30 dakika mekanik olarak karıştırıldı ve daha sonra 7 ml TEOS, CTAB şablonları (CTAB - - - SiO₂) ile toplandı, süzüldü ve su ile yıkandı ve sürekli karıştırma altında ilave 3 saat damla damla ilave edildi. Üç saat sonra karıştırma durduruldu ve çözelti 8 saat 80°C'de çökmeye bırakıldı. Daha sonra mezogözenekli silika mikro küreler etanol ve ayrıca CTAB modelini çıkarmak için 650 °C'de 4 saat boyunca 5°C/dk'lık bir ısıtma hızıyla kalsinasyon işlemine tabi tutulur.

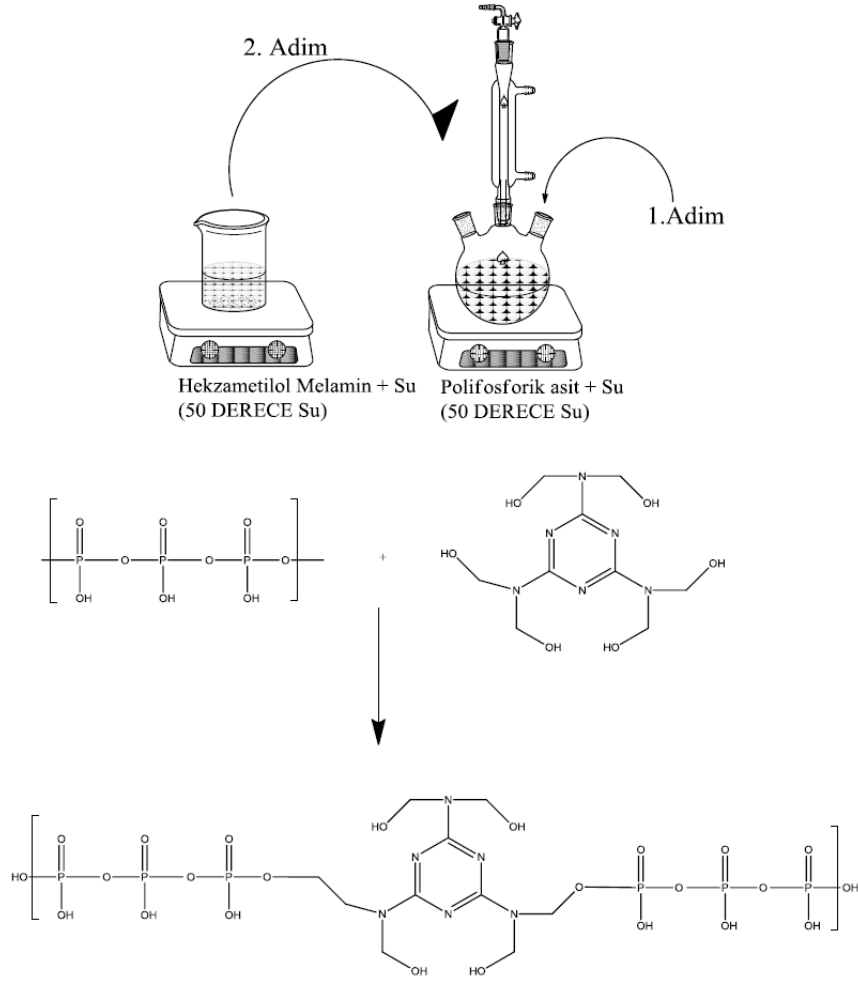


Şekil 3.1: Mezopor Silika Sentezi

3.3.2. Yanma Geciktirici Sentezi ve Mezopor Silikaya Yüklenmesi

Alev geciktirici malzeme, polifosforik asit ve heksametilol melamin arasındaki esterleşme reaksiyonu sentezlendi (Şekil 3.2.) [124]. FTIR'da ester tepelerinin görünüşünün değişmesiyle reaksiyon gözlemlendi. İlk olarak, 49 gram polifosforik asit,

üç boyunlu balonda 50 gram su içinde eritildi ve 50°C'ye ısıtıldı. Bu arada 51 gram heksametilolmelamin başka bir şişede aynı prosedürlerle hazırlandı. Her iki çözeltinin tamamen çözülmesinden sonra, PPA çözeltisine damla damla heksametilol melamin ilave edildi ve ısı 120°C'ye ayarlandı. Reaksiyon, ester zirvesi FTIR'da denge gösterdiğinde sona erdi.



Şekil 3.2.: Alev Geciktirici Sentezi

MPS materyali etanol içine konuldu ve mekanik karıştırma ile dağıtıldı. Ardından sentezlenen FR materyali karışıma damla damla ilave edildi. Son çözelti 2 saat daha karıştırıldı ve ardından etanolün buharlaştırılması için vakuma alındı. Böylece vakum altında etanol uzaklaştırılırken difüzyon yolu [125] ile alev geciktirici malzeme mezopor silikalar içerisine yüklenmiş oldu.

3.3.3. UV Filmlerin Hazırlanması

Alev geciktirici yüklü MPS malzemelerinin alev geciktirme potansiyelini belirlemek için ticari olarak kullanılan iki tip kaplama hazırlanmıştır. Bu bileşimler, Sartomer CN96E75 ve Sartomer CN 1963 oligomerleri, PEGDA, Daracure 1173 ve BYK köpük önleyici ajandan oluşmaktadır. Filmlerin bileşimi Tablo 3.1.'de sunulmuştur. Halojen ışıkla sertleşen filmler elde etmek için, polimerizasyon sürecini başlatmak ve sonlandırmak için 300 W UV lambasına (OSRAM, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) 3 dakika maruz bırakılmıştır.

Tablo 3.1.: UV Kurlenebilen Filmlerin Kompozisyonları

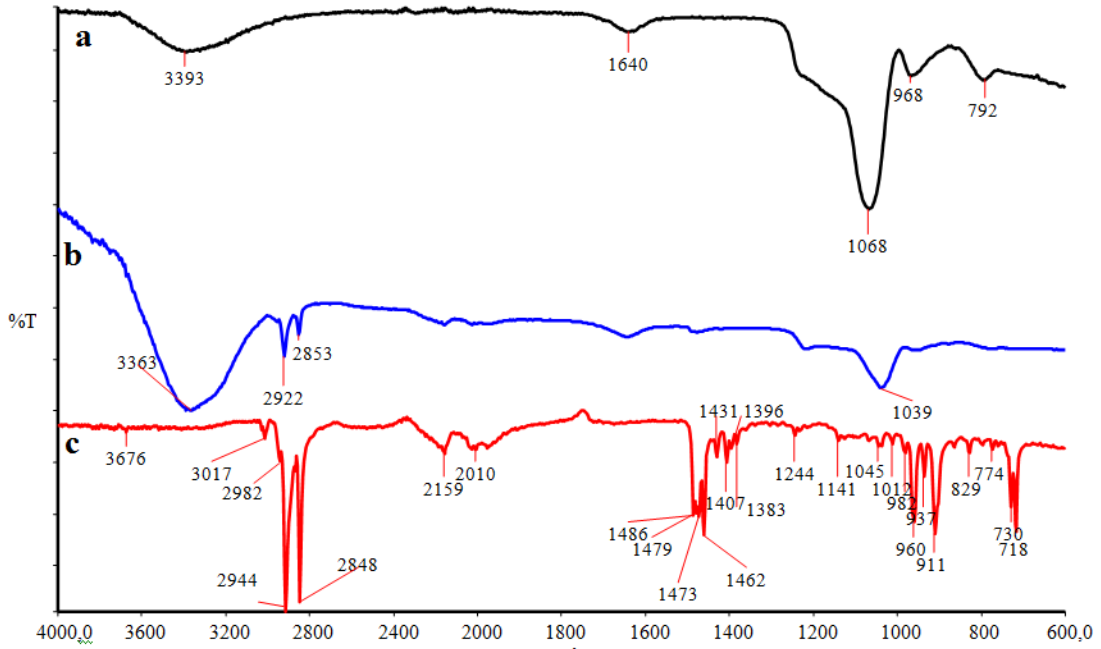
	Sartomer CN96E75 (PEs)					Sartomer CN 1963 (PUR)				
	Sartomer	PEGDA	Daracure 1173	BYK A-1	MPS	Sartomer	PEGDA	Daracure 1173	BYK A-1	MPS
Blank	10	1	1	1	-	10	1	1	1	-
5MPS	10	1	1	1	5	10	1	1	1	5
10 MPS	10	1	1	1	10	10	1	1	1	10
20 MPS	10	1	1	1	20	10	1	1	1	20

3.4. KARAKTERİZASYON ve TARTIŞMA

3.4.1. Karakterizasyon ve Sonuçlar

3.4.1.1. Kimyasal Karakterizasyon

Şekil 3.3., MPS'lerin adım adım sentezini göstermektedir. CTAB(c)'nin FTIR spektrumlarında, 3450 ile 3750 cm^{-1} arasında pik gözlemlenmesi örneğin kuru olduğunu göstermektedir. CTAB numune spektrumunda, 3017 cm^{-1} 'deki keskin pik sekonder azot ile H'in(-NH) gerilim pikidir. Bu pik CTAB ile TEOS'un kuaterner amin arasındaki güçlü etkileşiminden dolayı CTAB içeren TEOS(b) spektrumunda mevcut değildir veya çok zayıftır. CTAB(c) spektrumunda, 2982 cm^{-1} , 2944 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1} 'de sırasıyla R₂-NH'nin (ikincil amin grubu), karbon hidrojen (CH) moleküllerinin gerilmesi ve anti gerilmesi pikleri bulunmaktadır. Bu karakteristik pikler, CTAB şablonu TEOS (b) ile karşılaştırıldığında ya zayıftır ya da kaymıştır. CTAB(c) spektrumunda, 1383 cm^{-1} ile 1486 cm^{-1} arasında oluşan pikler H₃C-N molekülündeki simetrik ve asimetrik -CH makaslama titreşiminden dolayı ortaya çıkmaktadır. Ek olarak, C-N geriliminden kaynaklı 1462 cm^{-1} ve 960 cm^{-1} 'de iki güçlü tepe noktası gözlemlenmiştir. 1141 cm^{-1} 'de bir tepe noktası -NH bükülmesine atfedilebilir. Her iki mezogözenekli malzemenin 1640 cm^{-1} 'de, hidroksil gruplarının bükülme titreşimi gözlemlenmiştir [126-129].

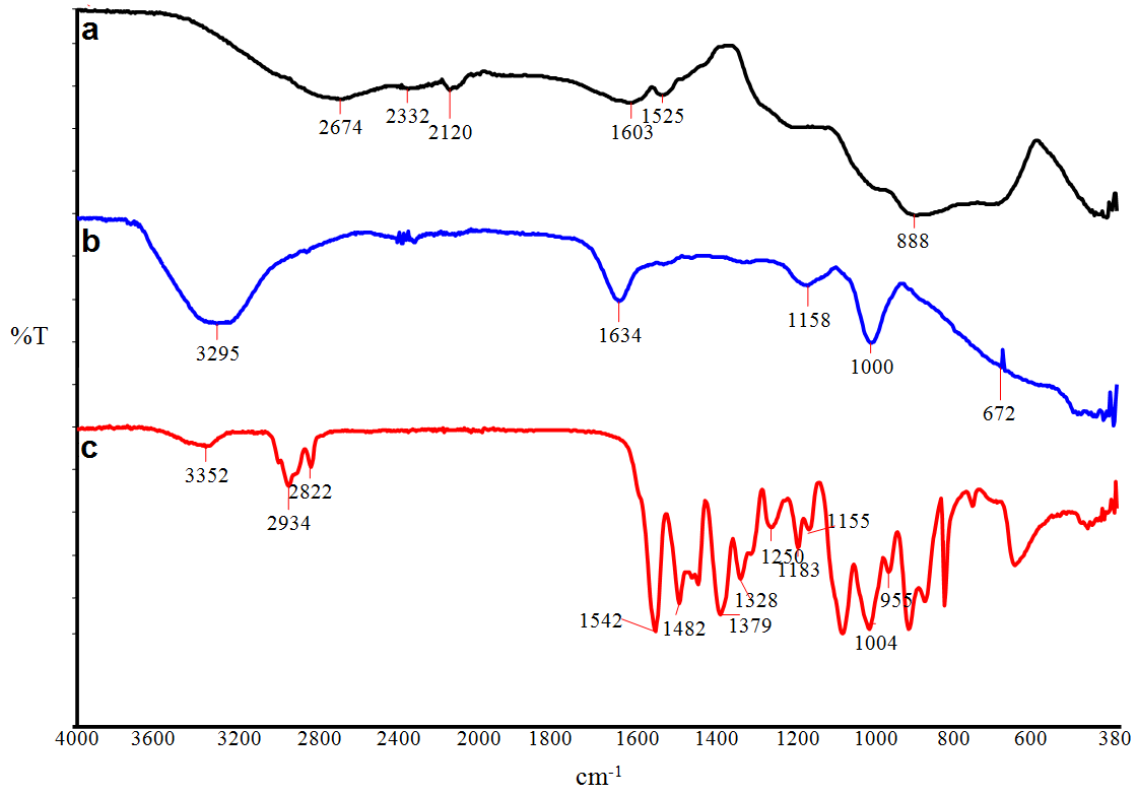


Şekil 3.3.: Adım adım MPS sentezi – Mezopor silika (a), CTAB Şablonu içeren TEOS(b), CTAB (c)

Kalsinasyon işleminden (a) sonra, tüm organik grupla ilgili pikler yok olmuştur. Silanların sadece -OH gerilim piki bazı karakteristik pikleri bulunmaktadır, silanol grubunun (Si-OH) yoğunlaşması geniş bant olarak 3393 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 792 cm^{-1} ile 1068 cm^{-1} arasındaki pikler, Si-O-Si gruplarının, asimetrik ve simetrik gerilmesine bağlanabilir. Sonuçlar, Si-OR gruplarının kondenzasyon reaksiyonunun ve organik şablon ekstraksiyonunun başarılı olduğunu göstermektedir[130].

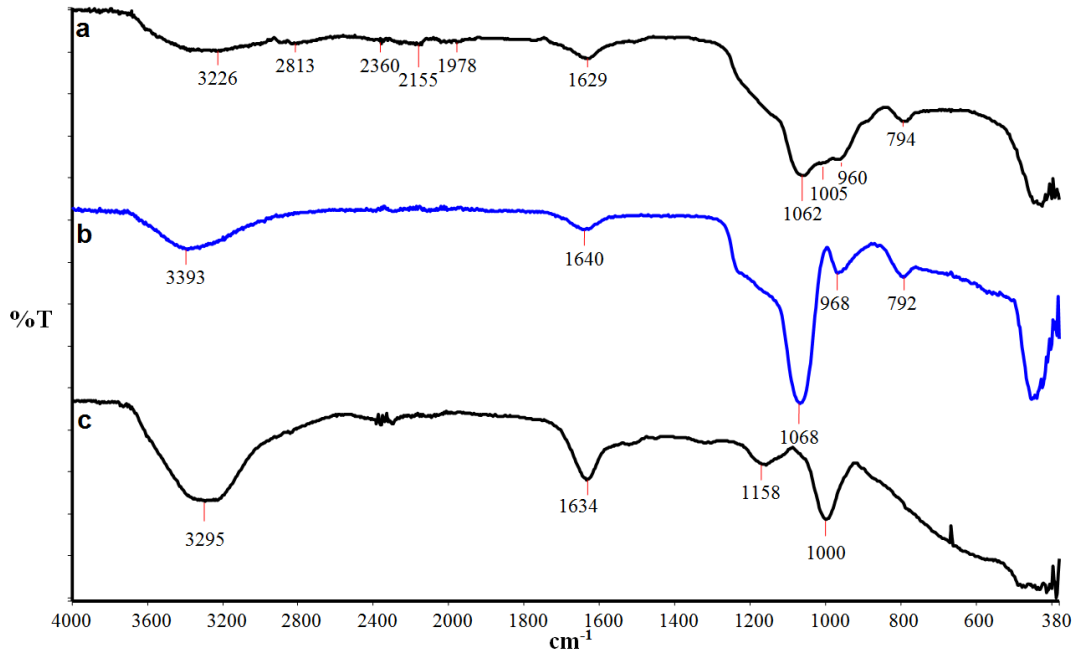
Şekil 3.4., alev geciktirici polifosforik asit esterinin sentezini göstermektedir. Polifosforik asit(a) 2674 cm^{-1} ve 2120 cm^{-1} 'de O=P-OH'nin karakteristik pikleri görülmektedir, P-O gerilim piki 1010 cm^{-1} ve 888 cm^{-1} 'de görülmektedir.[131] HMM (c) karakteristik -OH piki 3352 cm^{-1} 'de, aromatik amin grubu pikleri 1250-1380 cm^{-1} arasında, C-N amin grubu piklerini 1250 ile 1004 cm^{-1} arasında gözlemlenmiştir.[131]

Esterleştirmeden sonra (b), 1000 cm^{-1} 'deki keskin pik, faz dışı P-O-C gerilmesine atfedilebilir. 1158 cm^{-1} 'deki pik, PPA ve HMM arasındaki P-O-Et için sallanma titreşimlerine atfedilebilir.[110]



Şekil 3.4.: Yanma Geciktirici Malzeme Sentezi – Polifosforik Asit(a), fosfat ester bazlı yanma geciktirici malzeme(b), HMM(c),

Şekil 3.5., fosfat ester bazlı alev geciktirici malzemenin MPS'lere yüklenme sürecini göstermektedir. Alev geciktirici katkı MPS spektrumlarını incelediğimizde (a); 3226 cm^{-1} 'deki geniş pik, HMM'nin serbest -OH fonksiyonel gruplarına atfedilebilir. 2360 cm^{-1} , 2155 cm^{-1} ve 1978 cm^{-1} 'deki pikler, PPA ana omurgasındaki O=P-OH'ye atfedilebilir. 1629 cm^{-1} 'deki kısa-geniş pik, hem MPS'ler hem de -P-OH üzerindeki hidroksil gruplarının bükülme titreşimine atfedilebilir. 1062 cm^{-1} , 1005 cm^{-1} ve 794 cm^{-1} 'deki pikler, Si-O-Si'nin asimetric ve simetric gerilmesine ve faz dışı P-O-C gerilme piklerine bağlanabilir.[130,131,133] Sonuçlar MPS'lerin karakteristik pikleri ve alev geciktirici malzemelerin mevcut olması nedeniyle doping işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.



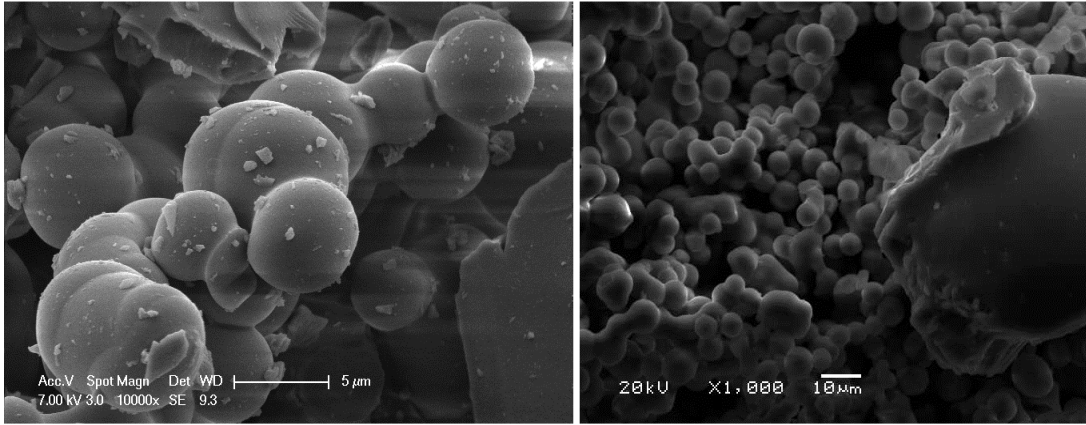
Şekil 3.5.: Fosfat ester bazlı alev geciktirici malzemenin MPS'lere yüklenmesi – Katkı yüklenmiş MPS (a), boş MPS (b), FR (c)

Şekil 3.6., UV ile Kürlenmiş Filmler içeren boş UV ile kürlenmiş PUR, PEs ve alev geciktirici katkı MPS'leri göstermektedir. A serisi PUR numunelerini temsil ederken, B serisi PEs numunelerini temsil etmektedir. PUR serisini incelediğimizde, 1726 cm^{-1} ve 1685 cm^{-1} civarındaki pikler, üretan bağının karakteristik C=O ve C-N gerilme piklerine atfedilebilir. Ayrıca kürleme yapılmış spektrumlarda 1530 cm^{-1} civarında C=C piklerinin olmaması UV kürleme işleminin tamamlandığını göstermektedir [134]. PEs serisini incelediğimizde, 1712 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1} civarındaki

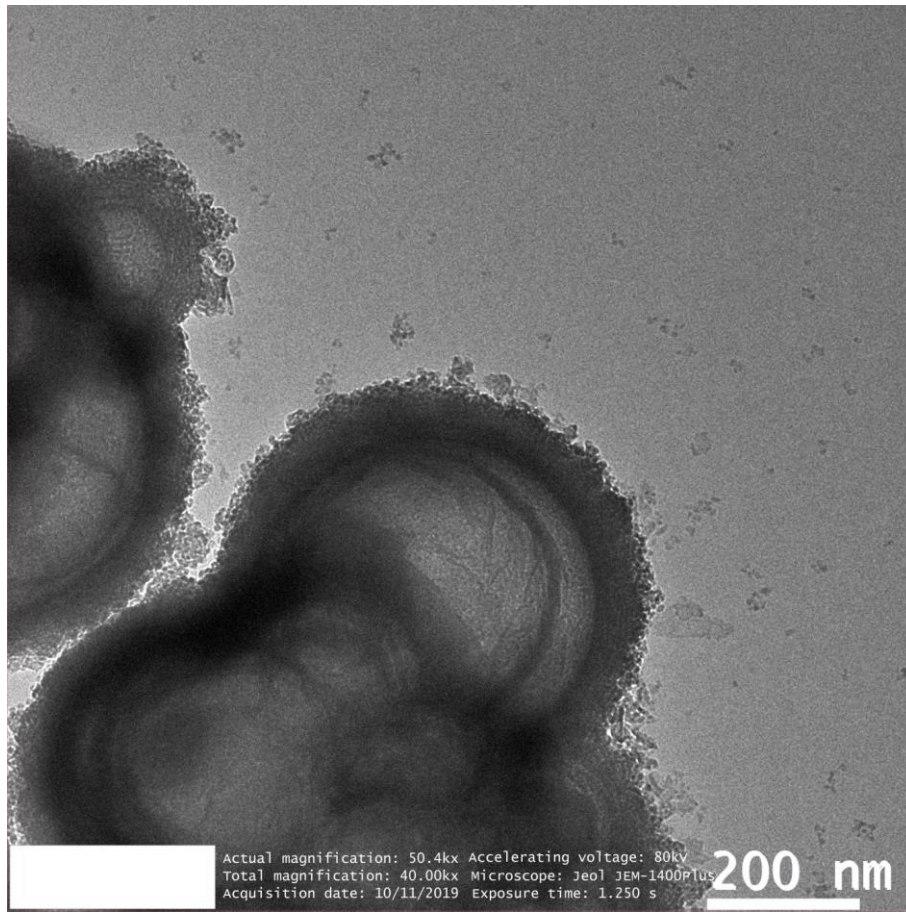
pikler, ester bağının karakteristik C=O ve C-O gerilme piklerine atfedilebilir. Ayrıca kürlenme gerçekleştirilen spektrumlarda 1650 cm⁻¹ civarında C=C piklerinin olmaması beklenmemektedir[135]. Ancak üretan ve ester pikleri arasında bu pikler gözlemlenmemektedir. Bununla birlikte, yukarıda açıklanan alev geciktirici katkı MPS'lerin karakteristik pikleri, güçlü poliüretan ve polyester pikleri nedeniyle ayrılamazken, 1000 cm⁻¹ civarında artan pik yoğunluğu, P-O-Et gerilmesine bağlanabilir.

Şekil 3.6.: Boş UV-kürlenmiş PUR, PEs ve yanma geciktirici MPS yüklü filmlerin FTIR Spekturumu

Elde edilen materyallerin morfolojisi SEM ve TEM ile analiz edilmiş ve görüntüler Şekil 3.7. ve Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. SEM görüntüsünde kalsinasyon ile şablonun uzaklaştırılmasından sonra mikrokürelerin oluştuğu görülmektedir. Ek olarak, bu küreleri TEM altında incelediğimizde solucan benzeri gözenek yapıları gözlemlenmiştir. [135]



Şekil 3.7.: MPS'lerin SEM görüntüleri

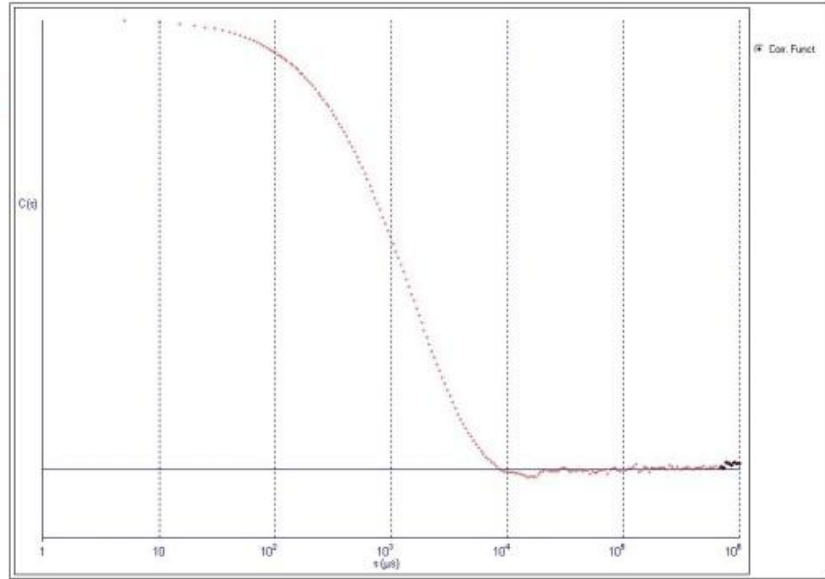


Şekil 3.8.: MPS'lerin TEM görüntüleri

CTAB ile yapılan denemeler sonucunda silika nano küreler elde edilmiş olup tanecik boyutları incelenmiştir. Beklenildiği gibi karıştırma hızı arttıkça parçacık boyutu düşmektedir.

CTAB 300 (Combined)

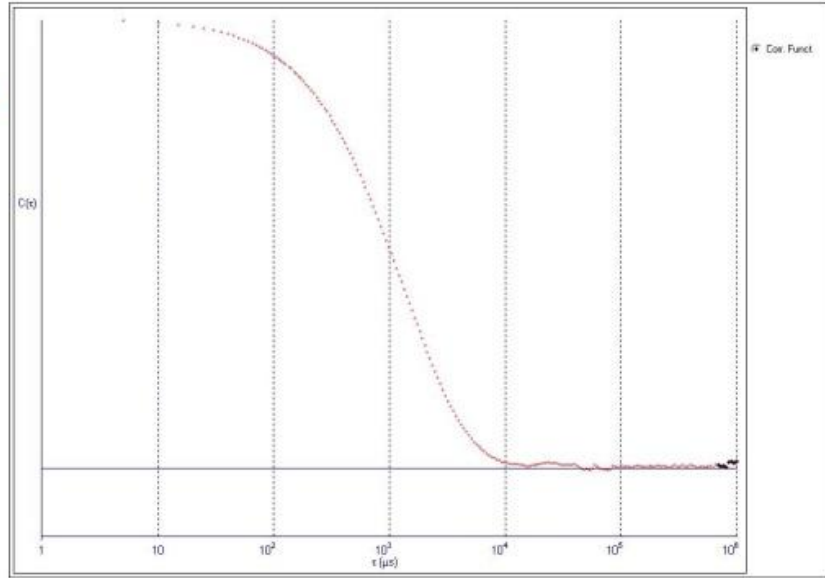
Effective Diameter: **448.0 nm**
Polydispersity: **0.279**
Avg. Count Rate: **426.9 kcps**
Baseline Index: **4.7/ 35.58%**
Elapsed Time: **00:08:00**



Run	Eff. Diam. (nm)	Half Width (nm)	Polydispersity	Baseline Index
1	452.4	175.7	0.151	2.8/ 56.19%
2	452.4	183.0	0.153	3.0/ 62.26%
3	453.8	246.8	0.298	6.7/ 27.88%
4	438.8	241.3	0.302	8.1/ 30.97%
5	445.9	242.6	0.298	7.0/ 35.40%
6	461.2	248.3	0.290	9.8/ 45.58%
7	397.7	209.4	0.277	0.0/ 34.07%
8	423.3	240.2	0.322	0.0/ 12.83%
9	498.0	277.0	0.309	5.9/ 41.78%
10	322.8	108.0	0.415	1.5/ 20.59%
Mean	448.4	235.2	0.280	5.0/ 35.59%
Std. Error	10.3	19.7	0.019	1.3/ 4.96%
Combined	448.0	236.8	0.279	4.7/ 35.58%

CTAB 500 (Combined)

Effective Diameter: **419.1 nm**
Polydispersity: **0.295**
Avg. Count Rate: **379.4 kcps**
Baseline Index: **8.4/ 87.69%**
Elapsed Time: **00:10:00**

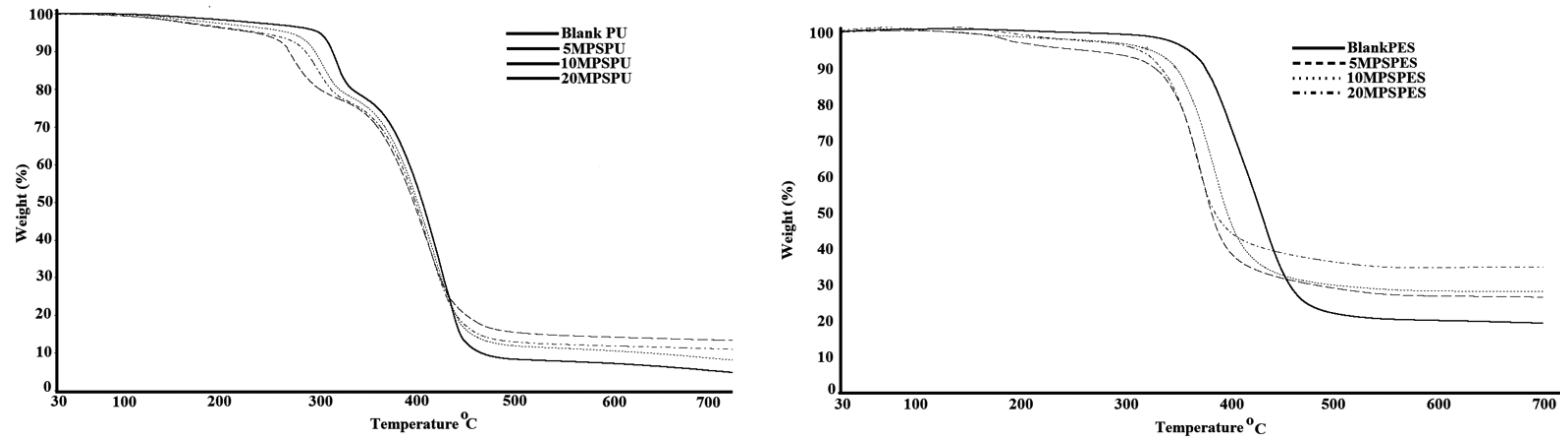


Run	Eff. Diam. (nm)	Half Width (nm)	Polydispersity	Baseline Index
1	404.3	208.1	0.265	9.9/ 87.11%
2	417.0	226.3	0.294	8.7/ 95.56%
3	427.1	224.3	0.276	9.7/ 86.22%
4	396.0	177.0	0.200	2.2/ 84.44%
5	432.4	237.0	0.300	7.2/ 86.67%
6	418.1	230.4	0.304	10.0/ 86.73%
7	419.2	226.7	0.287	9.1/ 91.56%
8	480.5	217.1	0.204	7.9/ 79.22%
9	428.0	231.8	0.293	9.9/ 91.11%
10	438.3	246.7	0.317	8.7/ 89.33%
Mean	426.1	222.4	0.274	8.3/ 87.69%
Std. Error	7.2	6.0	0.013	0.7/ 1.48%
Combined	419.1	227.5	0.295	8.4/ 87.69%

Şekil 3.9.: 300 RPM ve 500 RPM’de yapılan silika nanokürelerin ortalama boyutları

3.4.1.3. Termal Stabilite

TGA yöntemi genellikle polimer malzemelerin termal stabilitesini araştırmak için kullanılır. T_{onset} , ağırlık kaybının %5 olduğu sıcaklıktır ve T_{max} , maksimum bozulma hızının sıcaklığını ifade eder. Kalıntı miktarının artışı, TGA'dan sonra kalan kül ağırlığının farkıdır. Termogramlar Şekil 3.10.'da gösterilmektedir. Tüm numuneler iki aşamalı bozulma sergilemişlerdir. Polimer matrikse kovalent bağlar olmadan entegre edilen fosfor içeren FR malzemeleri, P-O-C'nin C-C bağından daha az kararlı bağları nedeniyle 250°C'nin üzerinde bozunma eğilimi gösterir ve bu nedenle polimer matrisinin bozunmasını hızlandırır. [136-138] Deneylerimizde de aynı fenomen gözlenmiştir. Alev geciktirici malzeme katkılı MPS'lerin miktarı artarken, hem T_5 wt hem de T_{max} wt % değerleri düşmüştür. Bu katkı maddeleri ayrıca, muhtemelen MPS'lere brønsted asit bölgeleri olarak eklenen silanol gruplarının başlattığı kataliz bozunması nedeniyle, hem polyester hem de poliüretan serilerinin daha erken aşamada pirolizini desteklemiştir. [139] Bu sonuçlara ek olarak kömür verimi de ölçülmüş ve beklenen kömür verimi PUR için %6,12'den %13,81'e ve PEs için %19,81'den %35,24'e yükselmiştir. İnorganik malzeme miktarının polimer matrislere entegrasyonu, numune üzerinde kömür yapısının oluşmasına yol açar ve numuneyi daha fazla bozulmadan korumuştur. [140]



Şekil3.10.: Termogramlar a-) PU serisi and b-) PEs serisi

3.4.1.4. Mekanik Özellikler

Tablo 3.2., stres-gerinim testlerinin sonuçlarını göstermektedir. MPS'nin organik matrikse dahil edilmesinin Young modülünü etkin bir şekilde arttırdığı gözlemlendi. Organik matriste düşük içerikli silika dispersiyonunun verimli bir stres transferine yol

açtığı bilinmektedir [140]. Bununla birlikte, düşük moleküler ağırlıklı malzeme, matrisin içinden malzemelerin üst katmanına doğru göç etme eğilimi gösterir [141]. Bu nedenle kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinde bozulma olur. Örnekler, bu bilinen gerçeklere benzer davranışlar gösterdi. UV ile kürlenebilen filmlere yüklenen ilk düşük MPS içeriğinde hem modül hem de nihai gerilme mukavemeti biraz arttı. Ancak MPS içeriği arttığında bu özellikler azalma eğilimindedir. Ayrıca MPS içeriği arttıkça uzama değeri de artmıştır. Bu, inorganik silika malzemesi nedeniyle çapraz bağ oluşumunun engellenmesine bağlanabilir.

Tablo 3.2.: Örneklerin Mekanik Özellikleri

Örnek	Sartomer CN96E75 (PEs)			Örnek	Sartomer CN 1963 (PUR)		
	Young's modulus (MPa)	Nihai Çekme Gücü (σ) (MPa)	Kırılmadaki Uzama (ϵ) (%)		Young's modulus (MPa)	Nihai Çekme Gücü (σ) (MPa)	Kırılmadaki Uzama (ϵ) (%)
Blank	3,6	142	5,1	Blank	3,8	153	5,2
5MPSsPET	4,3	169	5,7	5MPSsPUR	4,4	174	5,8
10MPSsPET	4,1	154	6,2	10MPSsPUR	4,3	154	6,4
20MPSsPET	3,9	138	6,9	20MPSsPUR	4,1	139	7,3

3.4.1.5. Limiting Oxygen Index (LOI) Testi ile Yanma Geciktirme Performansının Tespiti

Limiting Oxygen Index (LOI) değeri ve UL-94 alev ömrü davranışı, polimer matrislerin alev geciktiriciliğini değerlendirmek için bir gösterge olarak kullanılmaktadır. LOI, ilk ateşlemeden sonra numunenin yanmasını sürdürmek için minimum seviyede olan bir oksijen-azot karışımındaki minimum oksijen fraksiyonu olarak tanımlanır [142]. Alev geciktirici malzemenin PEs ve PUR serilerinin LOI değerine göre etkisi incelenmiş ve detaylar Tablo 3.3.'de özetlenmiştir. Alev geciktirici malzemenin artması polimer serilerinin termal stabilitesinin azalmasına neden olmuştur, ancak MPS'lere eklenen ilave alev geciktiricinin LOI değerlerini önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Bu katkı maddelerinin %5'ini eklemek bile LOI değerini %24'e yükseltmiştir. Yanma başladığında film yüzeyinde alevin ilerlemesini engelleyen

ve damlama davranışı olmayan kalın bir kül tabakası oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 3.11., kullanılan LOI test yöntemini ve %24 LOI değerinde blank PUR (tam yanma) ve 10MPSSsPET sonucunu göstermektedir. Yanma işlemi sırasında sıcaklık 400°C'nin üzerine çıktığında kimyasal dehidrasyon meydana gelir ve bu da MPS'lerde epoksi halkasının oluşmasına neden olur. Bu fenomen meydana gelirken, oldukça reaktif epoksi halkalar ile fosfat ester bazlı FR ile reaksiyona girer ve yanmayı önlemek için oldukça kararlı bir başka Si-O-P oluşumu yaratır. PUR ve PEs serilerinin TGA testlerinde meydana gelen farklılıklar da bu fenomene atfedilebilir [143, 144].



Şekil 3.11.: LOI Testi ve 24% oksijen değerinde boş ve %10MPSSsPUR

Tablo 3.3.: Örneklerin LOI ve UL 94 değerleri

	Sartomer CN96E75 (PEs)			Sartomer CN 1963 (PUR)	
	LOI (%)	UL 94		LOI (%)	UL 94
Blank	21	NR	Blank	20,5	NR
5MPSSsPET	24	NR	5MPSSsPUR	23	NR
10MPSSsPET	25,5	V1	10MPSSsPUR	24	NR
20MPSSsPET	27	V1	20MPSSsPUR	26,5	V1

3.4.2. Başarısız Yanma Geciktirici Sentez Denemeleri

3.4.2.1. Vinilfosfonik asit / metilmetakrilat kopolimeri

Bu kopolimer hazırlanırken vinilfosfonik asit (VPA) (%20) ve metil metakrilat (MMA) (%80) da bu mol oranlarında sentez yapılmıştır. Reaksiyonda 80.87 g MMA ve 21,68 g VPA eklenmiştir. 750 rpm de 10 dk boyunca karıştırılmıştır. Diğer tarafta PVA çözeltisi hazırlanmış ve monomerlerin bulunduğu balona eklenmiştir. Balona bununla beraber gerekli miktarda başlatıcı olarak benzoil peroksit eklenerek reaksiyona 83 °C civarında devam edilmiştir. Döndürme mekanik karıştırıcı ile 750 rpm de yapılmıştır. Reaksiyona 5 saat boyunca devam edilmiştir. Reaksiyon sonu ürün metanolde çöktürülmüştür ve lif formunda ürün elde edilmiştir. Ürün süzülüp 120°C'deki etüvde kurutulmuştur. Reaksiyon sonucu ürün NaOH çözeltisi ile muamele edildiğinde emülsiyon oluşmaktadır [145]. Ancak eklenildiği ortamın asitlik derecesini arttırdığı için mesopor silikaların sol-gel reaksiyon vermesini ve çok hızlı jelleşmesini sağlamaktadır. Bu sebeple farklı bir yanma geciktirici sentezine gidildi.

3.4.2.2. Vinilfosfonik asit / akrilik asit kopolimeri

Yukarıda yapılan sentez koşulları bu reaksiyon içinde geçerlidir. Burada da molce %80 oranında akrilik asit (AA) ve %20 oranında vinilfosfonik asit (VPA) monomeri kullanılmıştır[146]. Reaksiyon şartları 1. çalışmadaki ile aynıdır. Akrilik asit/ vinilfosfonik asit kopolimerinde farklı yüzde oranlarında yapılmıştır. Buna örnek olarak AA (%95) / VPA (%5) ve AA (%60) / VPA (%40) mol oranlarında kopolimerler yapılmıştır. Bunlara ek olarak akrilik asit kopolimeri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu kopolimerlerden formülasyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan formülasyonlar aşağıda gösterilmektedir.

Tablo 3.4.: Reaksiyon Kompozisyonu (Kullanılan aminosilan bileşiği: N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmetyldimethoxy silane)

Örnekler	AA %60 / VPA %40	Aminosilan bileşiği	Katı madde oranları
1	100 birim	5 birim	%33
2	100 birim	20 birim	%41
3	100 birim	0 birim	%46
4	100 birim	10 birim	%50

Hazırlanan bu formülasyonlar hemen tutuşma göstermiştir. Burada VPA'nın polimerleşmesinin zor olduğu düşünülmektedir[147].

3.4.2.3. Melamin/ borik asit ester reaksiyonu

Bu çalışmada; reaksiyon 2 basamakta gerçekleştirilecektir. İlk basamakta melamin ile etilen karbonat reaksiyonu yapılacak ve ikinci basamakta ise hidroksil grupları üzerinden borik asit ile esterleşme reaksiyonu yapılacaktır. Reaksiyonun birinci aşamasında 1 mol melamine karşılık 6 mol etilen karbonat ile reaksiyon yapılmıştır. Reaksiyona ilk 1 saatte 120 °C daha sonra 180 °C devam edilmiştir. Reaksiyon 6 saat boyunca sürdürülmüştür. Reaksiyon başlangıçta sarımsak halde iken reaksiyon bitimine yakın kahverengi hal almıştır. Ürün akışkan sıvı halde idi ancak bir gece sonrasında kahverengi çözücülerde çözünmeyen katılar hale gelmiştir[148]. Reaksiyonun 2. Aşamasına devam edilmedi.

3.4.2.4. Trietanolamin / borik asit ester reaksiyonu

Bu çalışmada trietanolamin ile borik asit reaksiyonundan trietanolamin borat esteri sentezi yapılmıştır. Reaksiyon esterleşme reaksiyonu olduğunda 170 °C de 5 saat boyunca reaksiyona devam edildi. OH piklerinin azalması ile reaksiyon takibi yapıldı. Elde edilen ürün suda dağılmaktadır [149]. Mezopor silika içerisine yükleme yapılmaya çalışıldığı zaman az miktarda difüzyona uğradı gözlemlenmiştir ve bu sebeple farklı bir materyel sentezine gidilmiştir.

3.4.2.5. DOPO / hekzametilmelamin reaksiyonu

Devam eden çalışmadır. Reaksiyon ortamına DOPO, trietilamin ve diklorometan eklenerek oda sıcaklığında DOPO nun çözünmesi sağlanmaktadır. Reaksiyon ortamına hekzametilmelamin eklenmiştir. Reaksiyon ortamı -5°C ye soğutulmuş ve 2 saat boyunca tetraklorometan (CCl_4) eklenmeye devam edilmiştir. Hızla ekleme yapılmamıştır. Hızlı eklemede köpürme sıcaklık yükselmesi meydana gelmektedir. Reaksiyon ortamı ilk başta berrak iken daha sonra sararmaya başlamıştır. Daha sonra reaksiyon 40°C ye ısıtılarak gece boyunca devam edilmiştir. Reaksiyon sonucunda çok fazla çapraz bağlanma meydana gelmiştir [150]. Oluşan katı ve sert yapı hiçbir çözücüde çözülmemiş ve kırılarak solventler içerisinde dağıltılmaya çalışılmıştır. Ancak kendi içlerinde aglomere olup prosesi imkansız hale getirmiştir.

3.4.3. Tartışma

İlk olarak mezopor silika sentezi şablonlama yönetimi ile sentezlenmiştir. Bunu elde etmek için CTAB sıcak su içerisinde çözülmüş ve pH değeri 9-10 arası olarak ayarlanmıştır. Daha sonra TEOS eklenerek bu yüzey aktif maddenin üzerinde bulunan elektronegatif atomlar ile TEOS üzerinde etkileşimler yapılarak yüzey aktif maddenin sarılması sağlanmış ve ağ yapı içerisinde kanallarda birikmesi sağlanmıştır. Genel bilgiler bölümünde literatür taraması ile tutarlı olarak çeşitli karıştırma hızlarında farklı boyutlarda nano silika kürecikler elde edilebilmiştir (Şekil 3.9). Son olarak 650°C 'de kalsinasyon işlemi uygulanarak organik materyaller silika ağ yapısı içerisinde çıkartılmış ve mezopor gözenekli silika nano kürecikler elde edilmiştir [123].

Toksik gaz içermeyen ve yandığı zaman kül oluşumunu hızlandıran fosfat ester bazlı yanma geciktirici polifosforik asit ve hekzametilol melaminin esterleşme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. İki ürün de öncelikle 80°C ye ısıtılarak viskoziteleri düşürülmüş ve daha sonra esterleşme için reaksiyon düzeneğine eklenmiştir. Sıcaklık 180°C 'ye çıkartılarak esterleşme reaksiyonu FTIR ile takip edilmiş ve pik şiddetinin değişimi bittiği noktada sonlandırılmıştır. Polifosforik asit(a) 2674 cm^{-1} ve 2120 cm^{-1} 'de $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$ 'nin karakteristik pikleri görülmektedir, $\text{P}-\text{O}$ gerilim piki 1010 cm^{-1} ve 887 cm^{-1}

¹'de görülmektedir. HMM karakteristik -OH piki 3352 cm⁻¹'de, aromatik amin grubu pikleri 1250-1380 cm⁻¹ arasında, C-N amin grubu piklerini 1250 ile 1004 cm⁻¹ arasında gözlemlenmiştir.[131] Esterleştirilmeden sonra (b), 1000 cm⁻¹'deki keskin pik, faz dışı P-O-C gerilmesine atfedilebilir. 1158 cm⁻¹'deki pik, PPA ve HMM arasındaki P-O-Et için sallanma titreşimlerine atfedilebilir.[110]

Fosfat ester bazlı yanma geciktirici vakum altında difüzyon ile silika nano taneciklere yüklenmiştir. MPS materyali etanol içine konuldu ve mekanik karıştırma ile dağıtıldı. Ardından sentezlenen FR materyali karışıma damla damla ilave edildi. Son çözelti 2 saat daha karıştırıldı ve ardından etanolün buharlaştırılması için vakuma alındı. Böylece vakum altında etanol uzaklaştırılırken difüzyon yolu [125] ile alev geciktirici malzeme mezopor silikalar içerisine yüklenmiş oldu. Kimyasal karakterizasyon bölümünde aktarıldığı gibi alev geciktirici katkılı MPS spektrumlarını incelendiği zaman 3226 cm⁻¹'deki geniş pik HMM'nin serbest -OH fonksiyonel gruplarına atfedilebilir. 2360 cm⁻¹, 2155 cm⁻¹ ve 1978 cm⁻¹'deki pikler, PPA ana omurgasındaki O=P-OH'ye atfedilebilir. 1629 cm⁻¹'deki kısa-geniş pik, hem MPS'ler hem de -P-OH üzerindeki hidroksil gruplarının bükülme titreşimine atfedilebilir. 1062 cm⁻¹, 1005 cm⁻¹ ve 794 cm⁻¹'deki pikler, Si-O-Si'nin asimetric ve simetric gerilmesine ve faz dışı P-O-C gerilme piklerine bağlanabilir.[130,131,133]

Son olarak geliştirilen alev geciktirici ürünün yanma geciktirici performansı ile mekanik özelliklerdeki değişiklikleri ticari kaplamalarda kullanılan akrilat bazlı poliüretan ve poliestere çeşitli miktarlarda eklenerek TGA, Çekme-Kopma ve LOI testlerine tabii tutuldu. Giriş bölümünde anlatıldığı gibi yanma geciktiriciler polimer matrisine eklendiği zaman bazı mekanik özellikler üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Bunlardan bir tanesi polimer matrisinin termal stabilitesini azaltmasıdır. Yaptığımız testlerde de bu fenomona uyumlu sonuçlar alınmıştır. Ancak yanma işlemi sırasında sıcaklık 400°C'nin üzerine çıktığında kimyasal dehidrasyon meydana gelir ve bu da MPS'lerde epoksi halkasının oluşmasına neden olur. Bu fenomen meydana gelirken, oldukça reaktif epoksi halkalar ile fosfat ester bazlı FR ile reaksiyona girer ve yanmayı önlemek için oldukça kararlı bir başka Si-O-P oluşumu yaratır. PUR ve PEs serilerinin TGA testlerinde meydana gelen farklılıklar da bu fenomene atfedilebilir [143, 144]. Kül miktarındaki gözle görülür artış ise yanma esnasında kül oluşumunun arttığını göstermektedir. Çekme – kopma özellikleri incelendiği zaman Young modülünü etkin

bir şekilde arttırdığı gözlemlendi. Organik matriste düşük içerikli silika dispersiyonunun verimli bir stres transferine yol açtığı bilinmektedir [140]. Bununla birlikte, düşük moleküler ağırlıklı malzeme, matrisin içinden malzemelerin üst katmanına doğru göç etme eğilimi gösterir [141]. Bu nedenle kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinde bozulma olur. Örnekler, bu bilinen gerçeklere benzer davranışlar gösterdi. UV ile kürlenebilen filmlere yüklenen ilk düşük MPS içeriğinde hem modül hem de nihai gerilme mukavemeti biraz arttı. Ancak MPS içeriği arttığında bu özellikler azalma eğilimindedir. Limiting Oxygen Index (LOI) değeri ve UL-94 alev ömrü davranışı, polimer matrislerin alev geciktiriciliğini değerlendirmek için bir gösterge olarak kullanılmaktadır. LOI, ilk ateşlemeden sonra numunenin yanmasını sürdürmek için minimum seviyede olan bir oksijen-azot karışımındaki minimum oksijen fraksiyonu olarak tanımlanır [142]. Alev geciktirici malzemenin PEs ve PUR serilerinin LOI değerine göre etkisi incelenmiş ve detaylar Tablo 3.2.'da özetlenmiştir. Alev geciktirici malzemenin artması polimer serilerinin termal stabilitesinin azalmasına neden olmuştur, ancak MPS'lere eklenen ilave alev geciktiricinin LOI değerlerini önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Bu katkı maddelerinin %5'ini eklemek bile LOI değerini %24'e yükseltmiştir. Yanma başladığında film yüzeyinde alevin ilerlemesini engelleyen ve damlama davranışı olmayan kalın bir kül tabakası oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 3.11., kullanılan LOI test yöntemini ve %24 LOI değerinde blank PUR (tam yanma) ve 10MPSSsPET sonucunu göstermektedir.

BÖLÜM 4

SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Polimerik malzemeler uzun karbon zincirlerine sahip olmalarından dolayı onları yangına karşı savunmasız hale getirir ve herhangi bir alev geciktirici içermedikleri takdirde çok alev almaları çok kolaydır. Bu nedenle bu dezavantajın önüne geçilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Literatürde alümina, bromlu veya klorlu bileşikler, antimon ve daha pek çok alev geciktirici malzeme bulunmaktadır ancak araştırmalar bu tür malzemelerin hem insan sağlığına hem de çevreye zararlı olduğunu göstermektedir. Hala bugün; N-hidroksimetil-3-dimetilfosfonopropionamid (Pyrovatex CP) ve Tetrakis(hidroksimetil)fosfonyum klorür ((HOCH₂)₄PCl; THPC), daha düşük çevre dostu olmalarına rağmen pamuk için fiyat/performansı uygun ve sürdürülebilir alev geciktirici malzemelerdir. Ancak THPC'nin başarılı bir şekilde uygulanması için amonyak gaz odası gereklidir. Ayrıca, iyi alev geçiktirme özelliği elde etmek için yüksek miktarda yükleme (ağırlıkça %30-60) gerekir, bu da ek maliyetlere, faz ayrımı gibi işleme zorluklarına ve polimerlerin fiziksel özelliklerinde azalmaya neden olur. Çok katmanlı faz (fosfat, amonyum, molibdat içeren alüminyum bileşiği) ile aynı anda polimerik malzemeler için yüksek alev geciktiriciliği ve damlatmama elde etmek zor bir iştir.

Organofosfor bileşikleri, polikarbonat, akrilonitril-bütadien-stiren, polyesterler ve poliüretanlar gibi birçok polimerik malzemede alev geciktiriciler olarak en yaygın olarak kullanılanlardan biridir. Bununla birlikte, düşük moleküler ağırlıklı bir malzeme, matrisin içinden malzemelerin üst katmanına doğru göç etme eğilimi gösterir. Bu nedenle, sağlık sorunlarının yanı sıra kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinde de bozulma olmaktadır. Bu çalışmada alev geciktirici malzeme içeren yeni bir mezo gözenekli yeşil ve toksik olmayan fosforlu ester hazırlandı. Ağırlıkça %0, ağırlıkça %5.0, ağırlıkça %10.0 ve ağırlıkça %20.0 FR malzemesi içeren, ticari olarak kullanılan iki seri PUR ve PET UV kürlenebilir film hazırlanmıştır. FTIR'dan toplanan veriler, hem FR sentezinin hem de UV Kütleme işleminin başarılı olduğunu gösterdi. Yüksek fosfor içeriği, her iki seriye de iyi alev geciktirici katkı sağlar. FR malzeme içeren serilerin termal stabilitesi düşük sıcaklıkta düştü, ancak FR malzemeyi arttırırken char oluşumundan dolayı termal stabilite performansları daha yüksekti. FR malzeme

performansı her iki seride de test edildi ve sonuçlar bu basit, halojensiz ve toksik olmayan işlemle tatmin edici bir sonuç gösterdi.

Mezo gözenekli silika tanecikler iyi bir taşıyıcı olduğunu ve içerisinde bulunan yanma geciktiriciyi salarak alev dayanımı sağladığını göstermiştir. Literatürde mezopor silikalar ilaç aktif madde taşıyıcı olarak kullanılabilirler. İleriki çalışmalarda bu mezo gözenekli yapılara farklı fonksiyonellitede ürünler yüklenmesi planlanmaktadır. Örnek olarak yapılan bir çalışmamızda faz değiştiren malzeme(PCM) eklenmiş ve termal enerji depolama özellikleri incelenmiştir.[145]



REFERANSLAR

1. Si L., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science* 2002;27(8):1661-712
2. Kaya M., Oz D. Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastına Katkı Maddeleri 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu /14-15 Eylül 1999, İzmir, Türkiye
3. Chen Wang L . . A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants. *Polymer Advanced Technologies* 2010;21(1):1-26.
4. How do flame retardants work?". European Chemical Industry Council (CEFIC) and European Flame Retardants Association (EFRA). Retrieved 12 Feb 2010
5. Schmidt R., "In the Line of Fire-Flame Retardants Overview", *Industrial Minerals*, pp: 37-41, Feb. 1999
6. Adrian C. , Stuart H., Mohamed A.E.A, Nadeem A., Robin J.L., Dorte H. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behavior. *Environmental International* 2011;37(2):532-546.
7. Shaw, S., Blum, A., Weber, R., Kannan, K., Rich, D., Lucas, D., Koshland, C., Dobraca, D., Hanson, S.; Birnbaum, L.. Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks?, *Reviews on Environmental Health*, 25 (4): (2010) 261–305.
8. Van der Veen I., de Boer J., "Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis". *Chemosphere*. 88 (10): (2012)1119–1153.
9. Yang H.Y., Song L., Tai QL, Wang X., Yu B., Yuan Y., Comparative study on the flame retarded efficiency of melamine phosphate, melamine phosphite and melamine hypophosphite on poly(butylene succinate) composites. *Polymer Degradation and Stability* 2014;105:248-256.
10. Zheng Z.H., Sun H.M., Li W.J., Zhong S.L., Yan J.T., Cui X.J., Co-microencapsulation of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide in halogenfree and intumescent flame retarding polypropylene. *Polymer Composites* 2014;35(4):715-739.

11. Yurddaskal M., Nil M., Öztürk Y., Çelik E., Synergetic effect of antimony trioxide on the flame retardant and mechanical properties of polymer composites for consumer electronics applications *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2017) pp- 1- 7
12. Weil ED. Fire-protective and flame-retardant coatings- a state-of-the-art review. *J Fire Sci* 2011;29(3):259e96.
13. Ciriminna R, Sciortino M, Alonzo G, Schrijver A, Pagliaro M. From molecules to systems: sol-gel microencapsulation in silica-based materials. *Chemical Reviews* 2011;111(2):765-789.
14. Yu L., Chen L., Dong L.-P., Li L.-J., Wang Y.-Z., Organic–inorganic hybrid flame retardant: preparation, characterization and application in EVA. *RSC Adv.* 4(34), (2014), 17812–17821
15. Jyothi NVNP, Prasanna M, Sakarkar SNK, Prabha Ramaiah SPS, Srawan GY. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *Journal of Microencapsulation* 2010;27(3):187e97.
16. Ciriminna R, Sciortino M. Sol-gel microencapsulation of odorants and flavors: opening the route to sustainable fragrances and aromas. *Chem Soc Rev* 2013;42(24):9243e50.
17. Ni JX, Chen LJ, Zhao KM, Hu Y, Song L. Preparation of gel-silica/ammonium polyphosphate core-shell flame retardant and properties of polyurethane composites. *Polymers for Advanced Technologies* 2011;22(12):1824e31.
18. Estevez-Canales M., Pinto D., Coradin T., Laberty-Robert C., Esteve-Núñez A., Silica immobilization of *Geobacter sulfur reduzens* for constructing ready-to-use artificial bioelectrodes Volume 11, Thematic Issue: Microbial Electrochemical technologies come of age (2017) Pages 39–49
19. Shivaji L. Bhanawase and Ganapati D. Yadav Novel Silica-Encapsulated Cu–Al Hydrotalcite Catalyst: Oxidative Decarboxylation of Vanillyl Mandelic Acid to Vanillin in Water at Atmospheric Pressure *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56 (45), pp 12899–12908
20. Juan L. Paris , M. Victoria Cabañas, Miguel Manzano, and María Vallet-Regí Polymer-Grafted Mesoporous Silica Nanoparticles as Ultrasound-Responsive Drug Carriers *ACS Nano*, 2015, 9 (11), pp 11023–1103

21. Charlotte J. Mable, Rebecca R. Gibson, Sylvain Prevost, Beulah E. McKenzie, Oleksandr O. Mykhaylyk, Steven P. Armes Loading of Silica Nanoparticles in Block Copolymer Vesicles during Polymerization-Induced Self-Assembly: Encapsulation Efficiency and Thermally Triggered Release *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (51), pp 16098–16108
22. Dechao N., Yongsheng L., Jianlin S. Silica/organosilica cross-linked block copolymer micelles: a versatile theranostic platform *Chemical Society Reviews.*, 2017, 46, 569-585
23. Adrian C., Stuart H., Mohamed A.E.A., Nadeem A., Robin J..L, Dorte H., Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behavior. *Environment International* 2011;37(2):5 32-56.
24. Lu S.Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science* 2002;27(8):1 661-712.
25. Lewin, M., Atlas, S. M. & Pearce, E. M. (eds), *Flame-retardant Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, Vols. 1-3, 1975-1982.
26. Lyons, J. W., *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, Wiley, New York, 1970.
27. Vasanth K. Bhat Fire- and flame-retardant composition US4184969A 1978
28. Su Z.P., Jiang P.K., Wei P., Wang G.L., Zhang Y., Performance elevation of linear low-density polyethylene highly loaded with aluminum hydroxide by the grafting of methacrylic acid to the matrix. *Journal of Applied Polymer Science* 2005;96(1): 162-168.
29. Wang X.S., Pang H.C., Chen W.D., Lin Y., Ning G.L. Nanoengineering core/shell structured brucite-polyphosphate-amine hybrid system for enhanced flame retardant properties. *Polymer Degradation Stability* 2013;98(12):2 609-616
30. Hall, M. E., Zhang, J., & Richard Horrocks, A., The flammability of polyacrylonitrile and its copolymers III. Effect of flame retardants. *Fire and Materials*, 1994; 18(4), 231–241. doi:10.1002/fam.810180406
31. Bourbigot S., Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *Journal of Material Chemistry* 2007;17(22):2 283-300.

32. Zhang L, Li CZ, Zhou QL, Shao W. Aluminum hydroxide filled ethylene vinyl acetate (EVA) composites: effect of the interfacial compatibilizer and the particle size. *Journal of Material Science* 2007;42(12):4 227-232.
33. Chen DH, Zheng QK, Liu FY, Xu K, Chen MC. Flame-retardant polypropylene composites based on magnesium hydroxide modified by phosphorouscontaining polymers. *Journal of Thermoplastic Composites* 2010;23(2):1 75-92.
34. Liu M.F., Wang Q., Liu Y. Flame-retardant polypropylene composites with magnesium hydroxide encapsulated by polypropylene grafted with maleic anhydride. *Polymer-Plastic Technology* 2010;49(4):3 67-72.
35. Hudson, L. K., Chanakya M. Perrotta A.J., Wefers K., Williams F. S.,. "Aluminum Oxide". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (2000) Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a01_557
36. Atay, H. Y., Çelik, E. Mechanical Properties of Flame-Retardant Huntite and Hydromagnesite-Reinforced Polymer Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013; 52(2), 182–188. doi:10.1080/03602559.2012.735310.
37. Hollingbery, L.A.; Hull T.R. "The Fire Retardant Behaviour of Huntite and Hydromagnesite - A Review. *Polymer Degradation and Stability*. (2010) 95 (12): 2213–2225.
38. Huber Engineered Materials. "Huber Non-Halogen Fire Retardant Additives" . Retrieved 3 July 2017.
39. Rothon, R.N.. *Particulate Filled Polymer Composites*. Shrewsbury, UK: Rapra Technology (2003) pp. 53–100.
40. Hull, T.R., Witkowski A., Hollingbery L.A. "Fire Retardant Action of Mineral Fillers". *Polymer Degradation and Stability* (2011) 96(8): 1462–1469. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.006.
41. Kangal, O., Güney, A., , . A new industrial mineral: Huntite and its recovery, *Mineral Engineering* 2006, 19 376-378.
42. Brandao, P.R.G., and Poling, G.W., , “Flotation of magnesite with Na-oleate as collector; and infrared spectrophotometric study,” XVIth International Mineral Processing Congress, E. Forssberg, ed., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988 pp. 1463-1475.

43. Beck C.W. Differential thermal analysis curves of carbonate minerals, *Mineral*, 35 (1950) 985-1013
44. Lu, S., and Hamerton, I., , "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers," *Progress in Polymer Science*, 2002 No. 27, pp.1661-1712.
45. Du L.C., Qu B.J., Xu Z.J. Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite. *Polymer Degradation Stability* 2006;91(5):995-1001.
46. Cai Y.B., Wei Q.F., Shao D.F., Hu Y., Song L., Gao W.D. Magnesium hydroxide and microencapsulated red phosphorus synergistic flame retardant form stable phase change materials based on DPE/EVA/OMT nanocomposites/parafin compounds. *Journal of Energy Institute* 2009;82(1):28-36
47. Braun, U., Scharrel, B.. Flame Retardant Mechanisms of Red Phosphorus and Magnesium Hydroxide in High Impact Polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004; 205(16), 2185–2196. doi:10.1002/macp.200400255
48. Bäckman M., Gunnarsson M., Kollberg L., Müller M., Tallvod S. "Production of Monoammonium Phosphate at Yara AB Archived 18 November 2017 at the Wayback Machine". Technical Report, Lund University.
49. Kong, L., Guan, H., & Wang, X. (2018). In Situ Polymerization of Furfuryl Alcohol with Ammonium Dihydrogen Phosphate in Poplar Wood for Improved Dimensional Stability and Flame Retardancy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3), 3349–3357. doi:10.1021/acssuschemeng.7b03518
50. Dorez G, Taguet A, Ferry L, Cuesta JML. Phosphorous compounds as flame retardants for polybutylene succinate/flax biocomposite: additive versus reactive route. *Polymer Degradation Stability* 2014;102: 152-159.
51. Bugajny M., Bourbigot S., Delobel R. Thermal behaviour of ethylene-propylene rubber/polyurethane/ammonium polyphosphate intumescent formulations - A kinetic study. *Polymer Degradation Stability* 1999;64(1):157-163.
52. Gu JW, Zhang GC, Dong SL, Zhang QY, Kong J. Study on preparation and fire retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings. *Surface Coating Technology* 2007;21(18):7 835-841.

53. Maurer A. Staendeke H. US4515632A Activated ammonium polyphosphate, a process for making it, and its use
54. Schartel, B. . Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials*, 2010, 3(10), 4710–4745. doi:10.3390/ma3104710
55. Rösch H. ‘Modern Flame-retardant Systems and Selected Test Methods for Textiles’, *International Dyer*, 2006 191(9) 12–14.
56. Kurańska, M., Cabulis, U., Auguścik, M., Prociak, A., Ryszkowska, J., & Kirpluks, M. Bio-based polyurethane-polyisocyanurate composites with an intumescent flame retardant. *Polymer Degradation and Stability*, 2016; 127, 11–19. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.005
57. Niaounakis, M., Compounding and Additives. *Biopolymers: Processing and Products*, 2015 215–262. doi:10.1016/b978-0-323-26698-7.00005-2
58. Dagani, M. J., Barda, H. J., Benya, T. J., & Sanders, D. C. (2000). Bromine Compounds. *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a04_405
59. Avento J.M., Touval I. Antimony and other inorganic compounds. In: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 1980 3rd ed. New York, John Wiley and Sons, vol 10, pp 486-487
60. Qu, H., Wu, W., Zheng, Y., Xie, J., Xu, J.. Synergistic effects of inorganic tin compounds and Sb₂O₃ on thermal properties and flame retardancy of flexible poly(vinyl chloride). *Fire Safety Journal*, 2011; 46(7), 462–467. doi:10.1016/j.firesaf.2011.07.006
61. Schindler, W. D., Hauser, P. J. (2004). Flame-retardant finishes. *Chemical Finishing of Textiles*, 98–116. doi:10.1533/9781845690373.98
62. Feng, C., Zhang, Y., Liang, D., Liu, S., Chi, Z., Xu, J.. Influence of zinc borate on the flame retardancy and thermal stability of intumescent flame retardant polypropylene composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015; 115, 224–232. doi:10.1016/j.jaap.2015.07.019
63. Bourbigot, S., Bras, M. L., Leeuwendal, R., Shen, K. K., Schubert, D. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polymer*

- Degradation and Stability, 1999; 64(3), 419–425. doi:10.1016/s0141-3910(98)00130-x.
64. Zinc Borate (Boric Acid, Zinc Salt). Chemical Land21. Retrieved 6 February 2010
 65. Horrocks A.R., Heywood D. (ed.), Bradford, Society of Dyers and Colourists, 2003, 214–250.
 66. Lv, P., Wang, Z.Z., Hu, K.L., Fan, W.C., Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90, p. 523.
 67. Riva, A., Camino, G., Fomperie, L., Amigouet, P., Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions. *Polymer Degradation and Stability* 2003, 82, p. 341.
 68. Marosi, G., Marton, A., Anna, P., Bertalan, G., Marosfoi, B., Szep, A., Ceramic precursor in flame retardant systems. *Polymer Degradation and Stability* 2002, 77, p. 259.
 69. Gao, F., Tong, L.F., Fang, Z.P., Effect of a novel phosphorous nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly(butylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91, p. 1295.
 70. Feng, C.M., Zhang, Y., Liu, S.W., Chi, Z.G., Xu, J.R., Synthesis of novel triazine charring agent and its effect in intumescent flame retardant polypropylene. *Journal of Applied Polymer Scienc* 2012, 123, p. 3208
 71. Feng, C., Zhang, Y., Lang, D., Liu, S., Chi, Z., & Xu, J., Flame Retardant Mechanism of a Novel Intumescent Flame Retardant Polypropylene. *Procedia Engineering*, 2013, 52, 97–104. doi:10.1016/j.proeng.2013.02.112
 72. Chen S-Y, Jang L-Y, Cheng S. Synthesis of Zr-incorporated SBA-15 mesoporous materials in a self-generated acidic environment. *Chemical Materials* 2004;16:4174–80.
 73. Qian Y, Wei P, Jiang P, Li Z, Yan Y, Ji K. Aluminated mesoporous silica as novel high-effective flame retardant in polylactide. *Composite Science Technology* 2013;82:1–7.

74. Levchik S.V., Weil ED. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates. *Polymer International* 2005;54:981–98.
75. Zhong H., Wei P., Jiang P., Wang G. Thermal degradation behaviors and flame retardancy of PC/ABS with novel silicon-containing flame retardant. *Fire Material* 2007;31:411–23.
76. Li Q., Jiang P., Su Z., Wei P., Wang G., Tang X. Synergistic effect of phosphorus, nitrogen, and silicon on flame-retardant properties and char yield in polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* 2005;96:854–60.
77. Hsiue G.H., Liu Y.L., Tsiao J. Phosphorus-containing epoxy resins for flame retardancy V: synergistic effect of phosphorus–silicon on flame retardancy. *Journal of Applied Polymer Science* 2000;78:1–7.
78. Liu Y.L., Chou C.I. The effect of silicon sources on the mechanism of phosphorus–silicon synergism of flame retardation of epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability* 2005;90:515–22.
79. Pinnavaia T.J. Intercalated clay catalysts. *Science* 1983;220:365–71.
80. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 1998;279:548–52.
81. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Bréant P., Tremillon J.M. 4A zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethylenic polymers—study of the effect of the constituent monomers. *Polymer Degradation and Stability* 1996;54:275–87.
82. Song R., Jiang Z., Yu H., Liu J., Zhang Z., Wang Q., Strengthening carbon deposition of polyolefin using combined catalyst as a general method for improving fire retardancy. *Macromolecular Rapid Communications* 2008;29:789–93.
83. Wei P, Tian G, Yu H, Qian Y. Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS. *Polymer Degradation and Stability* 2013;98:1022–9.
84. Demir H., Arkış E., Balköse D., Ülkü S. Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives. *Polymer Degradation and Stability* 2005;89:478–83.

85. Jiang S.D., Bai Z.M., Tang G., Song L., Stec A.A., Hull T.R., Synthesis of mesoporous silica@ Co–Al layered double hydroxide spheres: layer-by-layer method and their effects on the flame retardancy of epoxy resins. *ACS Applied Material Interfaces* 2014;6:14076–86.
86. Wang N., Mi L., Wu Y., Zhang J., Fang Q. Double-layered co-microencapsulated ammonium polyphosphate and mesoporous MCM-41 in intumescent flame-retardant natural rubber composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2014;115:1173–81
87. Babrauskas, V. *Ignition handbook: principles and applications to fire safety engineering, fire investigation, risk management and forensic science*; Fire Science Publishers, 2003.
88. Babrauskas, V.; Blum, A.; Daley, R.; Birnbaum, L. Flame retardants in furniture foam: benefits and risks. *Fire Safety Science* 2011, 10, 265–278
89. Mendelsohn, E.; Hagopian, A.; Hoffman, K.; Butt, C. M.; Lorenzo, A.; Congleton, J.; Webster, T. F.; Stapleton, H. M. Nail polish as a source of exposure to triphenyl phosphate. *Environment International*. 2016, 86, 45–51.
90. Cooper, E. M.; Kroeger, G.; Davis, K.; Clark, C. R.; Ferguson, P. L.; Stapleton, H. M. Results from screening polyurethane foam based consumer products for flame retardant chemicals: assessing impacts on the change in the furniture flammability standards. *Environmental Science and Technology*. 2016, 50 (19), 10653–10660.
91. Phillips, A. L.; Hammel, S. C.; Konstantinov, A.; Stapleton, H. M. Characterization of individual isopropylated and tert-butylated triarylphosphate (ITP and TBPP) isomers in several commercial flame retardant mixtures and house dust standard reference material SRM 2585. *Environmental Science and Technology* 2017, 51 (22), 13443–13449.
92. Ballesteros G., A., Brandsma, S. H., de Boer, J.; Leonards, P. E. G. Analysis of two alternative organophosphorus flame retardants in electronic and plastic consumer products: resorcinol bis-(diphenylphosphate) (PBDPP) and bisphenol A bis (diphenylphosphate) (BPA-BDPP). *Chemosphere* 2014, 116, 10–14

93. Pettigrew A. Halogenated flame retardants. In: Kirk- Othmer encyclopedia of chemical technology, 4th ed. New York, John Wiley & Sons, 1993 vol 10, pp 954-976.
94. Weil ED Phosphorus flame retardants. In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4th ed. New York, John Wiley and Sons, 1993 vol 10, pp 976-998.
95. OECD Selected brominated flame retardants. Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development, 1994 Environment Directorate, 152 pp (Risk Reduction Monograph No. 3).
96. IARC Some flame retardants and textile chemicals, and exposures in the textile manufacturing industry. Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 1990 Volume 48).
97. Calamari TA & Harper RJ (1993) Flame retardants for textiles. In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4th ed. New York, John Wiley & Sons, vol 10, pp 998-1022.
98. Harrocks, A.R., 2003. Flame-retardant finishes and finishing. In: Heywood, D. (Ed.), Textile Finishing. SDC, Bradford.
99. IPCS (1994b) Environmental health criteria 162: Brominated diphenyl ethers. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 347 pp.
100. Dagani, M. J., Barda, H. J., Benya, T. J., & Sanders, D. C. (2000). Bromine Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a04_405
101. Mendelsohn, E.i Hagopian, A., Hoffman, K., Butt, C. M.; Lorenzo, A.; Congleton, J.; Webster, T. F.; Stapleton, H. M. Nail polish as a source of exposure to triphenyl phosphate. Environment International 2016, 86, 45–51.
102. Liu, R.; Mabury, S. A. Unexpectedly high concentrations of a newly identified organophosphate ester, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate, in indoor dust from Canada. Environment Science and Technology. 2018, 52 (17), 9677–9683.

103. Li, J., Zhao, L., Letcher, R. J., Zhang, Y., Jian, K., Zhang, J., & Su, G. (2019). A review on organophosphate Ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: Levels, distribution, human dietary exposure, and future directions. *Environment International*, 127, 35–51. doi:10.1016/j.envint.2019.03.009
104. Beck J. Vartuli J., Roth W., Leonowicz M., Kresge C., Schmitt K., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* 1992;114:10834–43.
105. Lin H.P., Mou C.Y. Structural and morphological control of cationic surfactant-templated mesoporous silica. *Accounts of Chemical Research* 2002;35:927–35.
106. Qian Y., Wei P., Jiang P., Li Z., Yan Y., Liu J. Preparation of a novel PEG composite with halogen-free flame retardant supporting matrix for thermal energy storage application. *Applied Energy* 2013;106:321–7.
107. Qian X., Song L., Bihe Y., Yu B., Shi Y., Hu Y., Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system. *Materials Chemistry and Physics* 2014;143:1243–52.
108. Dhaneswara, D., Fatriansyah, J. F., Putranto, D. A., Utami, S. A. A., & Delayori, F. The structure heterogeneity of silica mesopores of Sba-15 in respect to the pluronic 123 template concentration. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018; 285, 012032. doi:10.1088/1757-899x/285/1/012032
109. Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1), 62–69. doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5
110. Nandiyanto A., Bayu D. Kim S.G., Iskandar F., Okuyama K. "Synthesis of Silica Nanoparticles with Nanometer-Size Controllable Mesopores and Outer Diameters". *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009 120 (3): 447–453
111. Martínez-Carmona, M., Gun'ko, Y., Vallet-Regí, M. . Mesoporous Silica Materials as Drug Delivery: “The Nightmare” of Bacterial Infection. *Pharmaceutics*, 2018; 10(4), 279. doi:10.3390/pharmaceutics10040279

112. Trewyn G., Nieweg J. A., Zhao Y., Lin S.Y., "Biocompatible mesoporous silica nanoparticles with different morphologies for animal cell membrane penetration". *Chemical Engineering Journal*. 2007 137 (1): 23–29.
113. Chang H.K., Jang H.D. Method of preparing mesoporous silica particles using spray pyrolysis Patent No: US20140017154A1 2014-01-16
114. Sivanandini, M., Dhimi, S. S., Pabla, B. S., Gupta, M. K. . Effect of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane on Surface Finish and Material Removal Rate in Chemical Mechanical Polishing. *Procedia Materials Science*, 2014, 6, 528–537. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.067
115. Brinker, C.J. Scherer, G.W. (1990) *Sol– Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA; Pierre, A.C. (1998) *Introduction to Sol–Gel Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA; Wright, J.D. and Sommerdijk, N.A.J. (2001) *Sol–Gel Materials: Chemistry and Applications*, Gordon & Breach, Amsterdam.
116. Valenti, G., Rampazzo, E., Bonacchi, S., Petrizza, L., Marcaccio, M., Montalti, M., Paolucci, F. Variable Doping Induces Mechanism Swapping in Electrogenated Chemiluminescence of Ru(bpy)₃²⁺ Core–Shell Silica Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(49), 15935–15942. doi:10.1021/jacs.6b08239
117. Pielichowski, K., Njuguna, J., Janowski, B., Pielichowski, J. *Advances in Polymer Science*, 2006 201, 225.
118. Schubert, U. . *Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process*. The Sol-Gel Handbook, 2015 1–28. doi:10.1002/9783527670819.ch01
119. Webb, J. D., *Addressing Challenges In Catalysis And Energy: Selective Grafting Functionality Onto Mesoporous Silicas And Organic Hydrides For The Regeneration Of Ammonia Borane, a Hydrogen Storage Material*, Chemistry Department, Queen’s University, 2011
120. Brinker, C.F., Scherer G.W., *The physic and chemistry of sol-gel processing*, First Edition, Academic Press Corporation, 1990.
121. *The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications*, First Edition. Edited by David Levy and Marcos Zayat. 2015 Wiley-VCH

Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2015 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

122. Lung-Khung Y., Narducci D., Surface modification strategies on mesoporous silica nanoparticles for anti-biofouling zwitterionic film grafting *Advances in Colloid and Interface Science* Volume 226, Part B, December 2015, Pages 166-186
123. Liu, R., Liao, P., Liu, J., , Feng, P. Responsive Polymer-Coated Mesoporous Silica as a pH-Sensitive Nanocarrier for Controlled Release. *Langmuir*, 2011; 27(6), 3095–3099. doi:10.1021/la104973j
124. Clarke, F. B., Lyons, J. W. The Alcoholysis of Polyphosphoric Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 1966; 88(19), 4401–4405. doi:10.1021/ja00971a018
125. Qian, T., Li, J., Min, X., , Fan, B. . Integration of Pore Confinement and Hydrogen-Bond Influence on the Crystallization Behavior of C18 PCMs in Mesoporous Silica for Form-Stable Phase Change Materials. *ACS Sustainable Chemistry*, 2017; 897–908. doi:10.1021/acssuschemeng.7b03267
126. Yayapao, O., Thongtem, T., Phuruangrat, A., , Thongtem, S. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of tungsten oxide microflowers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011; 509(5), 2294–2299. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.204 .
127. Nithiyanantham, U., Ede, S. R., Ozaydin, M. F., Liang, H., Rathishkumar, A., , Kundu, S. . Low temperature, shape-selective formation of Sb₂Te₃ nanomaterials and their thermoelectric applications. *RSC Advances*, 2015; 5(109), 89621–89634. doi:10.1039/c5ra17284e
128. Criado, M., Sobrados, I., , Sanz, J. . Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques. *Progress in Organic Coatings*, 2014; 77(4), 880–891. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.01.019
129. De Barros, H.R.; Piovan, L.; Sassaki, G.L.; de Araujo Sabry, D.; Mattoso, N.; Nunes, Á.M.; Meneghetti, M.R.; Riegel-Vidotti, I.C. Surface Interactions of Gold Nanorods and Polysaccharides: From Clusters to Individual Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 2016; 152, 479–486.

130. Olabemiwo, O.M., Esan, A.O., Adediran, G.O., Bakare, H.O. The performance of Agbabu natural bitumen modified with polyphosphoric acid through fundamental and Fourier transform infrared spectroscopic investigations. *Case Stud. Constr. Mater.* 2016; 5, 39–45.
131. Konar, B. B. . A kinetic and rheometric investigation of hexamethylol melamine derivative on the cure of natural rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997; 63(2), 233–237. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19970110)63:2<233::aid-app10>3.0.co;2-3
132. Chen, S., Zhang, D., Cheng, X., Li, T., Zhang, A., , Li, J. . Preparation and characterization of a novel hyperbranched polyphosphate ester. *Materials Chemistry and Physics*, 2012; 137(1), 154–159. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.08.073 .
133. Gao, Q., Li, H., , Zeng, X., UV-curing of hyperbranched polyurethane acrylate-polyurethane diacrylate/SiO₂ dispersion and TGA/FTIR study of cured films. *Journal of Central South University*, 2012; 19(1), 63–70. doi:10.1007/s11771-012-0973-x .
134. He, J., Zhou, L., Soucek, M. D., Wollyung, K. M., , Wesdemiotis, C., UV-curable hybrid coatings based on vinylfunctionlized siloxane oligomer and acrylated polyester. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007; 105(4), 2376–2386. doi:10.1002/app.25709
135. Jiang, S.-D., Tang, G., Chen, J., Huang, Z.-Q., Hu, Y. . Biobased polyelectrolyte multilayer-coated hollow mesoporous silica as a green flame retardant for epoxy resin. *Journal of Hazardous Materials*, 2018; 342, 689–697. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.09.001.
136. Matar, M., Azambre, B., Cochez, M., Vahabi, H., Fradet, F. . Influence of modified mesoporous silica SBA-15 on the flammability of intumescent high-density polyethylene. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016; 27(10), 1363–1375. doi:10.1002/pat.3805 .
137. Chen, X., Song, L., Hu, Y. Flammability and thermal degradation of epoxy acrylate modified with phosphorus-containing compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010; 115(6), 3332–3338. doi:10.1002/app.30477

138. Chen, X., Zhuo, J., Jiao, C. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR. *Polymer Degradation and Stability*, 2012; 97(11), 2143–2147. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.016
139. Ohkita, H., Nishiyama, R., Tochihara, Y., Mizushima, T., Kakuta, N., Morioka, Y., Tanifuji, S. . Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993; 32(12), 3112–3116. doi:10.1021/ie00024a021
140. Shayapat, J., Chung, O. H., Park, J. S. . Electrospun polyimide-composite separator for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2015; 170, 110–121. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.142 .
141. Ge, S., Chen, J., Werner, S., Pham, H., & Savargaonkar, N., Migration of Additives in Polyolefin Films Characterized by AFM. *Microscopy and Microanalysis*, 2010; 16(S2), 478–479. doi:10.1017/s1431927610059568
142. Feldman, D. Principles of polymer engineering, by N. G. McCrum, C. P. Buckley and C. B. Bucknall, Oxford University Press, New York, 1988, 391 pp. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 1989; 27(8), 280–280. doi:10.1002/pol.1989.140270807
143. Ariel L. Cappelletti, Julieta I. Paez and Miriam C. Strumia Synthesis and characterization of thermo-sensitive magnetic maghemite nanoparticles *Organic Chemistry in Argentina* 2011; 426-438 doi: doi.org/10.3998/ark.5550190.0012.735
144. Weinberger, C.; Heckel, T.; Schnippering, P.; Schmitz, M.; Guo, A.; Keil, W.; Marsmann, H.C.; Schmidt, C.; Tiemann, M.; Wilhelm, R. Straightforward Immobilization of Phosphonic Acids and Phosphoric Acid Esters on Mesoporous Silica and Their Application in an Asymmetric Aldol Reaction. *Nanomaterials* 2019; ,9, 249
145. Ebdon, J. R., Price, D., Hunt, B. J., Joseph, P., Gao, F., Milnes, G. J., Cunliffe, L. K.. Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups: initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69(3), 267–277. doi:10.1016/s0141-3910(00)00066-5

146. Dey, R. E., Wimpenny, I., Gough, J. E., Watts, D. C., Budd, P. M.. Poly(vinylphosphonic acid-co -acrylic acid) hydrogels: The effect of copolymer composition on osteoblast adhesion and proliferation. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2017, 106(1), 255–264. doi:10.1002/jbm.a.36234
147. Macarie, L., Ilia, G. Poly(vinylphosphonic acid) and its derivatives. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(8), 1078–1092. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.0
148. Ullah, S., Ahmad, F., Yusoff, P. S. M. M.. Effect of boric acid and melamine on the intumescent fire-retardant coating composition for the fire protection of structural steel substrates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 128(5), 2983–2993. doi:10.1002/app.38318
149. Wang, C. X., Liang, T. T., & Wei, C. Q. . Synthesis and Characterization of Triethanolamine Borate. *Advanced Materials Research*, 2013, 709, 28–31. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.709.28
150. Shen, D., Xu, Y.-J., Long, J.-W., Shi, X.-H., Chen, L., & Wang, Y.-Z. . Epoxy resin flame-retarded via a novel melamine-organophosphinic acid salt: Thermal stability, flame retardance and pyrolysis behavior. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 128, 54–63. doi:10.1016/j.jaap.2017.10.025
151. Aytan, E., Aytekin, Y. S., Esenturk, O., Kahraman, M. V. Fabrication and characterization of photocrosslinked phase change materials by using conventional and terahertz spectroscopy techniques. *Journal of Energy Storage*, 2019; 26, 100989. doi:10.1016/j.est.2019.100989