

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YENİ NESİL HİBRİT POSS NANO-KATKILARIN
POLİPROPİLEN HARMANLARIN YANMA DAVRANIŞINA
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

GİZEM TURGUT

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

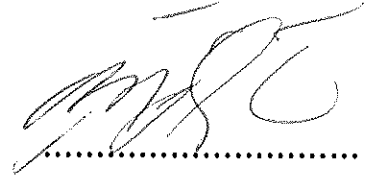
**YENİ NESİL HİBRİT POSS NANO-KATKILARIN
POLİPROPİLEN HARMANLARIN YANMA DAVRANIŞINA
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

GİZEM TURGUT

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniv.

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Yrd. Doç. Dr. İkrime UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 06.11.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Polimer teknolojilerinin sürekli gelişmesi sonucunda, günümüzde plastiklerin hayatımızdaki yeri ve önemi giderek artmaktadır. Polimerler sahip oldukları özelliklere göre otomotiv, yapı, kablo, ev eşyaları, elektrik ve elektronik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geniş kullanım alanına sahip olmalarına karşın, bazı polimer türlerinin sahip oldukları yüksek alevlenebilir karakterleri sebebiyle kullanımları kısıtlanmaktadır. Polimerlerin alevlenebilirlik özelliklerini geliştirmek için çoğunlukla polimer matrisine alev geciktirici malzemeler ilave edilerek geç tutuşabilirlik özelliği kazandırılır ve böylece güvenlik seviyeleri arttırılmış polimer harmanları elde edilir. Bu tez çalışmasında ise polimer matrisi içerisine alev geciktirici ilavesi ile birlikte farklı fonksiyonel gruplara sahip polihedral oligomerik silseskuiookzan nano katkı ilavesi yapılarak yanma, termal ve mekanik özelliklere olan etkisi incelenmiştir.

Alev geciktirici katkılı polimerlerin üretilmesi ve geliştirilmesi konusunda bana çalışma fırsatı veren ve yüksek lisans eğitimim boyunca sahip olduğu tüm bilgi ve tecrübesiyle bana danışmanlık ederek gösterdiği büyük emek, sabır ve destekten dolayı tez danışmanım değerli Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca bilgi birikimini ve üniversite imkânlarını bizimle paylaşarak taramalı elektron mikroskopu (SEM) testlerinin gerçekleştirilmesinde destek olan Erciyes Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Mehmet DOĞAN'a ve konik kalorimetre testlerinin gerçekleştirilmesinde destek olan Dr. Ümit TAYFUN'a teşekkür ederim.

Tüm araştırmalarım boyunca çalışma ortamımı birlikte paylaştığım Özge YOĞURTÇU, Ezgi BİÇER, Tuğçe EROL ve diğer polimer grup arkadaşlarıma destekleri ve anlayışları için teşekkür ederim.

İlköğretimden yüksek lisans eğitimime kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve beni seven annem Hülya TURGUT'a, babam Kamil TURGUT'a, kız kardeşim Merve MALÇOK'a, kız kardeşim Beyzanur TURGUT'a, eniştem Erhan MALÇOK'a ve çok kıymetli teyzem Selma ÇAPA'ya içten teşekkür ederim.

Mutlu günlerimin yaratıcısı, zor günlerimin destekçisi olan ve tanıdığım günden itibaren beni sürekli motive eden ve destekleyen nişanlım Hüseyin Çağatay ÖZEL'e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	4
1.1. Polimer Malzemelerde Alev Geciktirici Kavramı.....	4
1.1.1. Yanma mekanizması	4
1.1.2. Polimerlerin bozulma davranışı	5
1.1.3. Polimer malzemelerde yanmazlık yaklaşımları	6
1.1.3.1. Katkı maddesi yaklaşımı	6
1.1.4. Polipropilen yanma davranışı.....	7
1.2. Alev Geciktirici Katkılar	8
1.2.1. Genel alev geciktirici mekanizması	8
1.2.2. Alev geciktirici katkılarda sinerjizm ve antagonizm.....	10
1.2.3. Alev geciktirici türleri	10
1.2.3.1. Halojen içerikli alev geciktiriciler.....	10
1.2.3.2. Azot ve fosfor içerikli alev geciktiriciler	11
1.2.3.3. Nanoparçacıklar	14
1.3. Polimer Malzemelerde Yanmazlık Testleri.....	15
1.3.1. Underwriters laboratuvarları 94 (UL-94) tutuşabilirlik ve yanmazlık sınıflandırması	15
1.3.2. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI).....	17
1.3.3. Konik kalorimetre	18
1.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	21
1.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC)	22
1.4. Diğer Polimer Karakterizasyon Testleri.....	23
1.4.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	23
1.4.2. Optik mikroskop (OM) incelemesi	24
1.4.3. Çekme testi	24
1.4.4. Darbe testi	26
1.5. Polimer Kompozit Üretim Yöntemleri.....	27
1.5.1. Ekstrüzyon.....	27
1.5.2. Enjeksiyon kalıplama	29
1.5.3. Hidrolik pres	31
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	32
2.1. Polimer/POSS Nanokompozitleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	32
2.2. Polimer/Alev Geciktirici/Nanoparçacık Harmanları Üzerine Uyumlaştırıcı Etkisini İnceleyen Çalışmalar.....	34
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	36

3.1. Malzemeler	36
3.2. Yöntem	38
3.2.1. Deneysel tasarım	38
3.2.2. Numunelerin adlandırılması	39
3.2.3. Polimer harmanların hazırlanması ve şekillendirilmesi	41
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri	42
3.3.1. UL-94	42
3.3.2. Limit oksijen indeksi (LOI)	42
3.3.3. Konik kalorimetre	43
3.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC)	43
3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	43
3.3.6. Optik mikroskop (OM)	44
3.3.7. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)	44
3.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	44
3.3.9. Çekme testi	44
3.3.10. Darbe testi	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1. KAG ilaveli PP Harmanlarının Özellikleri Üzerine Farklı Fonksiyonel Gruplar İçeren POSS Nanoparçacıkların Etkisi	46
4.1.1. POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanların termal özelliklerine etkisi	46
4.1.1.1. Saf POSS nanoparçacıkların termal özellikleri	46
4.1.1.2. PP/KAG/POSS harmanlarının termal özellikleri	51
4.1.2. POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarının yanma özelliklerine etkisi	59
4.1.2.1. POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarının gerçek yanma davranışına olan etkisi	59
4.1.2.2. PP nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarının alevlenebilirlik davranışına olan etkisi	68
4.1.3. POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarının mekanik özelliklerine etkisi	70
4.2. PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS Harmanlarının Özellikleri Üzerine Uyumlaştırıcı İlavesinin Etkisi	77
4.2.1. PP-g-MAH uyumlaştırıcının PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının termal özelliklerine etkisi	78
4.2.2. PP-g-MAH uyumlaştırıcının PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının alevlenebilirlik özelliklerine etkisi	81
4.2.3. PP-g-MAH uyumlaştırıcının PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının mekanik özelliklerine etkisi	83
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	90
EKLER	99
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	101
ÖZGEÇMİŞ	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Polimer malzemelerde yangın üçgeni	5
Şekil 1.2. Genel alev geciktirici yaklaşımlarının gösterimi	6
Şekil 1.3. PP'nin kimyasal yapısı	7
Şekil 1.4. Alev geciktirici katkıların genel mekanizması	9
Şekil 1.5. Amonyum polifosfatın kimyasal yapısı	12
Şekil 1.6. Pentaeritritol kimyasal yapısı	12
Şekil 1.7. APP ve PER reaksiyonu	13
Şekil 1.8. Amonyum polifosfat ve pentaeritritol bozulma mekanizmasının gösterimi	14
Şekil 1.9. POSS kimyasal yapısı	15
Şekil 1.10. UL-94 test düzeneği	16
Şekil 1.11. LOI test düzeneği	18
Şekil 1.12. Konik kalorimetri test düzeneği	19
Şekil 1.13. Genel konik kalorimetri eğrisinde önemli parametrelerin gösterimi	20
Şekil 1.14. Farklı karakterdeki yanma davranışlarının HRR eğrileri.....	21
Şekil 1.15. TGA cihazı genel görünümü	22
Şekil 1.16. DSC cihazının genel görünümü	22
Şekil 1.17. SEM cihazının genel görünümü	23
Şekil 1.18. OM cihaz görüntüsü	24
Şekil 1.19. Çekme test cihazı genel görünümü	25
Şekil 1.20. Sünek polimer malzemelerin genel çekme eğrisi (a) ve çekme sırasında numune görünümü (b)	26
Şekil 1.21. Darbe testi genel görünümü	26
Şekil 1.22. Ekstrüder cihazının parçalarının genel görünümü	27
Şekil 1.23. Genel amaçlı kullanılan ekstrüder vidalarının bölümlerinin gösterimi	28
Şekil 1.24. Çift vidalı ekstrüder vida görüntüleri (a) birbiri ile aynı yönde dönen (b) zıt yönde dönen vidalar	29
Şekil 1.25. Enjeksiyon cihazı ve ünitelerine ait görünüm	29
Şekil 1.26. Enjeksiyonlu proses basamakları (a) eriyik malzemenin vidada ilerlemesi (b) eriyik malzemenin kalıba dolması (c) kalıbın soğutulması ve boşalan eriyik malzeme yerine yeni malzeme dolumu (d) nihai son ürün	30
Şekil 1.27. Hidrolik pres görüntüsü	31
Şekil 3.1. Farklı POSS türleri ile hazırlanan harmanların adlandırılmasına örnekler	40
Şekil 3.2. Farklı PP-g-MAH oranları ile hazırlanan PP/KAG/POSS harmanların adlandırılmasına örnekler	40
Şekil 3.3. Karışımların hazırlanması ve şekillendirilmesinin gösterimi	42
Şekil 4.1. Tüm POSS nanoparçacıkların (a) TGA ve (b) DTGA eğrileri.....	47
Şekil 4.2. POSS nanoparçacıkların DSC termogramı.....	48

Şekil 4.3. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait TGA ve DTGA eğrileri (a) PP/KAG/OP-POSS (b) PP/KAG/A-POSS (c) PP/KAG/OA-POSS (d) PP/KAG/TS-POSS (azot ortamında)	52
Şekil 4.4. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait TGA ve DTGA eğrileri (a) PP/KAG/OP-POSS (b) PP/KAG/A-POSS (c) PP/KAG/OA-POSS (d) PP/KAG/TS-POSS (hava ortamında)	53
Şekil 4.5. Saf PP, PP/KAG ve %1 POSS içeren PP harmanlarına ait DSC termogramı (a) soğutma (b) ikinci ısıtma basamağı	56
Şekil 4.6. Çalışma kapsamında hazırlanan tüm harmanların dikey kuvvet değerleri.....	58
Şekil 4.7. Saf PP, PP/KAG ve %1 POSS içeren PP/KAG harmanlarının HRR eğrileri	60
Şekil 4.8. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının konik kalorimetri testi sonrası küllerine ait EDX analiz sonuçları (Büyütme oranı 3000X)	65
Şekil 4.9. Saf POSS nanoparçacıkların (a), PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS içeren harmanların (b) ATR-FTIR desenleri.....	68
Şekil 4.10. Çalışma kapsamında yapılan LOI test değerleri	69
Şekil 4.11. PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının kırılma yüzey Morfolojileri (büyütme 3000X)	72
Şekil 4.12. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait çekme test verileri (a) elastik modül (b) akma dayanımı (c) kopmada uzaman	76
Şekil 4.13. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait darbe dayanımı verileri	77
Şekil 4.14. PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarının TGA ve DTGA eğrileri (a)PP/KAG/MAH (b) PP/KAG/1 OP-POSS/MAH (c) PP/KAG/1 A-POSS/MAH, (d) PP/KAG/1 OA-POSS/MAH (e) PP/KAG/1 TS-POSS/MAH	78
Şekil 4.15. PP/KAG/1-POSS harmanlarına MAH ilavesinin LOI değerlerine etkisi	81
Şekil 4.16. LOI test sonrası PP/KAG/1-POSS ve PP/KAG/11-POSS/1-MAH harmanların görüntüsü (a) PP/ KAG/1 OP-POSS (a.1) PP/KAG/1 OP-POSS/1 MAH (b) PP/KAG/1 A-POSS MAH (b.1)PP/KAG/1 A-POSS/1 MAH (c) PP/KAG/1 OA-POSS (c.1) PP/KAG/1 OA-POSS/1 MAH (d) PP/KAG/1 TS-POSS (d) PP/KAG/1 TS-POSS (d.1) PP/KAG/1 TS-POSS/1 MAH	82
Şekil 4.17. PP/KAG/MAH ve PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarına ait çekme test verileri (a) elastik modül (b) akma dayanımı (c) kopmada uzama	85
Şekil 4.18. PP/KAG/MAH ve PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarına ait darbe dayanımı verileri	86

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Polipropilenin termal özellikleri	7
Tablo 1.2.	Kabaran alev geciktirici sistemlerin bileşenlerine örnekler	11
Tablo 1.3.	Dikey UL-94 alevlenebilirlik test sınıflandırılması	17
Tablo 1.4.	Polimerlerin LOI testine göre sınıflandırılması	18
Tablo 3.1.	DeneySEL çalışmalarında kullanılan malzemeler	36
Tablo 3.2.	Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıklar ile hazırlanan PP/KAG harmanlarının formülasyonları	39
Tablo 4.1.	POSS nanoparçacıklarının POM görüntüleri (100X büyütme)	50
Tablo 4.2.	PP, PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının TGA verileri	54
Tablo 4.3.	Seçili harmanlara ait DSC verileri	57
Tablo 4.4.	Çalışma kapsamında hazırlanan numunelerin konik kalorimetri dataları	61
Tablo 4.5.	PP/KAG ve %1 POSS içeren PP/KAG harmanlarının konik kalorimetri testi sonrasında kalan küllerinin digital fotoğrafları	62
Tablo 4.6.	PP/KAG ve %1 POSS içeren PP/KAG harmanlarının konik kalorimetri test sonrasında kalan küllerinin SEM görüntüleri (büyütme oranı 3000X)	63
Tablo 4.7.	Çalışma kapsamında seçilen numunelerin EDX analizine ait veriler	64
Tablo 4.8.	PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının spektrumuna ait karakteristik pik değerleri ve bu piklerin oluşmasına neden olan yapılar	67
Tablo 4.9.	PP, PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının UL-94 verileri	70
Tablo 4.10.	PP/KAG/1-POSS ve PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarının TGA verileri	80
Tablo 4.11.	MAH ilavesinin UL-94 verilerine etkisi	83
Tablo 5.1.	Çalışma kapsamında üretilen PP/KAG/POSS harmanları ile endüstriyel alev geciktirici harmanların yanma özelliklerinin karşılaştırılması	89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C_p	: Molar Isı Kapasitesi, (kal/g.°C)
H•	: Aktif Hidrojen Radikali
IYH	: Isı Yayılım Hızı, (kW/m ²)
KKH	: Kütle Kaybı Hızı, (g/s)
OH•	: Aktif Hidroksil Radikali
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı, (°C)
T_m	: Erime Sıcaklığı, (°C)
$T_{%1}$: % 1 Bozulma Sıcaklığı, (°C)
T_{maks}	: Maksimum Bozulma Sıcaklığı, (°C)
TIY	: Toplam Isı Yayılımı, (MJ/m ²)
TTI	: Time to Ignition, (Tutuşma Zamanı, s)

Kısaltmalar

APP	: Amonyum Polifosfat
A-POSS	: Aminopropil İzobütil-POSS
ATH	: Alüminyum Trihidroksit
CNT	: Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTGA	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
i-PP	: İzotaktik Polipropilen
KAG	: Kabaran Alev Geciktirici
LOI	: Limit Oksijen İndeksi
MA	: Melamin
MAPP	: Mikrokapsüllenmiş Amonyum Polifosfat
MH	: Magnezyum Hidroksit
MS	: Mass Spectrometry (Kütle Spektroskopisi)
OA-POSS	: Oktaamonyum-POSS
OMMT	: Organik Kil
OM-POSS	: Okta metil-POSS
OP-POSS	: Oktafenil-POSS
PER	: Pentaeritritol
NFS	: Nanofibrillenmiş Selüloz Modifiyeli Glisidil Fenil-POSS
POM	: Polarize Optik Mikroskop
POSS	: Polihedral oligomerik silseskuiookzan
PP	: Polipropilen
PP-g-MAA	: Metakrilik Asit-aşılanmış-Polipropilen
PP-g-MAH	: Maleikanhidrit-aşılanmış-Polipropilen

SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TDI	: 2,4-Toluen Diizosiyanat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
T-POSS	: Trisilanol İzobütıl-POSS
TS-POSS	: Trissülfonikasit İzobütıl-POSS
UL-94	: Underwriters Laboratuvarları-94
UV	: Ultraviyole



YENİ NESİL HİBRİT POSS NANO-KATKILARIN POLİPROPİLEN HARMANLARIN YANMA DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Polipropilen (PP) sahip olduğu yüksek dayanım, kimyasal direnç, termal kararlılık, kolay işlenebilirlik ve nispeten düşük fiyatı sayesinde otomotiv, kablo, ev eşyaları, elektrik ve elektronik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geniş kullanım alanına sahip olmasına karşın PP'nin yüksek alevlenebilir davranışı sebebiyle bahsi geçen alanlarda kullanımı kısıtlanmaktadır. PP'nin alevlenebilirlik özelliklerini geliştirmek için genellikle alev geciktirici malzemeler kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise artan nanoteknolojinin gelişimiyle birlikte, alev geciktiriciler ile beraber nanoparçacıkların kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında yeni nesil bir nanotakviye malzemesi olan polihedral oligomerik silseskuioxzan POSS nanoparçacıkların dört farklı türü, kabaran alev geciktirici sistemiyle (KAG) birlikte farklı oranlarda kullanılarak PP/KAG/POSS harmanları hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Çalışmanın ilk kısmında, farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıkları, PP/KAG harmanına toplam katkı miktarı sabit tutularak farklı oranlarda ilave edilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, PP/KAG/POSS harmanlarının içerisine uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılı polipropilen ilave edilmiş ve karakterize edilmiştir. Tüm POSS türlerinin % 0,5 ilavesi ile alevlenebilirlik özelliklerinde iyileşme tespit edilmiştir. Kabaran kül tabakasının kalınlığındaki ve kararlılığındaki artışla karakterize edilen gerçek yanma özelliklerinde iyileşmeler gözlenmiştir. POSS ilavesi %-kristalinite değerini arttırırken, darbe dayanım değerlerinde OA-POSS ve TS-POSS haricinde düşüşe neden olmuştur. PP/KAG/POSS harmanlarının içerisine PP-g-MAH ilavesi genel olarak yanma özelliklerini değiştirmezken, harmanların damlama davranışlarını arttırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alev Geciktiricilik, Kabaran Sistemler, Polipropilen, POSS.

INVESTIGATION OF THE NEW GENERATION HYBRID POSS NANO-ADDITIVES ON THE FLAMING BEHAVIOUR OF PP COMPOUNDS

ABSTRACT

Thanks to relatively high strength, chemical resistance, thermal stability, processability and relatively low cost, PP has been extensively used in cable sheathing, commodity applications and electric and electronics. Despite these large application area, the high flammability limits its applicability in many others fields. In order to improve the flame retardancy of PP, flame retardant additives are used. Recently, due to the fast advancement in nanotechnology, the combined usage of nanofillers with flame-retardants has gained interest. In this thesis work, new generation hybrid nanoparticle, polyhedral oligomeric silsesquioxanes was used together with an intumescent flame retardant (IFR) system in PP. Four different POSS types at different ratios were added to PP/IFR system. In the first part of the study, the total IFR/POSS amount was kept constant and POSS amount was changed. In the second part, effect of a maleated polypropylene based compatibilizer was investigated. All POSS types improved the flame retardancy of PP/IFR system at 0.5%. The real flammability properties enhanced as revealed from the increasing char layer thickness and char-stability in intumescent layer. The addition of POSS types increased the crystallinity. OA-POSS and TS-POSS improved the impact strength. The addition of PP-g-MAH did not affect the flammability, but improved the dripping behavior of PP.

Keywords: Flame Retardancy, Intumescence Systems, Polypropylene, POSS.

GİRİŞ

Polimer teknolojilerinin artan bir ivmeyle gelişmesi sonucunda, günümüzde plastiklerin hayatımızdaki yeri ve önemi her geçen gün artmaktadır. Bu plastiklerden kullanımı en çok olanlardan birisi de polipropilendir. Polipropilen sahip olduğu yüksek dayanım, kimyasal direnç, düşük yoğunluk, termal kararlılık, kolay işlenebilirliği ve nispeten düşük fiyatı sayesinde otomotiv, yapı, kablo, ev eşyaları, elektrik ve elektronik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geniş kullanım alanına sahip olmasına karşın polipropilenin sahip olduğu yüksek alevlenebilir karakteri sebebiyle bahsi geçen alanlarda kullanımı kısıtlanmaktadır [1]. Polipropilenin alevlenebilirlik özelliklerini geliştirmek için çoğunlukla alev geciktirici malzemeler kullanılmakta ve buna bağlı olarak geç tutuşabilirlik özelliği kazandırılarak, harmanların güvenlik seviyeleri arttırılmaktadır.

Genel olarak alev geciktiriciler, içerisine eklendikleri matrisin yanma (güç tutuşabilirlik) özelliklerini geliştiren malzemelerdir. Yanmaya karşı güvenli kullanım sağlamalarının yanı sıra oksijen veya ultraviyole (UV) ışınlarına karşı dayanıklılık sağladıkları için kullanımları giderek yaygınlaşmaktadır.

Alev geciktiriciler genellikle halojen içerikli ve halojen içermeyen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Halojen içerikli alev geciktiricilerin etkili alev kesme özelliğine sahip olmasına karşı yanma sırasında açığa çıkardıkları toksik gazların (brom ve klor içerikli) ve aşırı dumanın insanlara ve çevreye zarar vermesinden dolayı kullanımları konusunda kısıtlamalar getirilmiştir [2]. Halojen içermeyen alev geciktiriciler; metal oksitler, azot içerikliler, fosfor içerikliler, bor içerikliler, silikon içerikliler ve bunların yanında son yıllarda nanomalzemeler olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Halojen içermeyen alev geciktiriciler içerisinde özel bir kullanım alanı olan azot ve fosfor içerikli kabaran alev geciktirici (KAG) sistemleri ise etkili alev geciktirici malzemelerdir. KAG'lar asit kaynağı, kül yapıcı ajan ve şişirici ajan olmak üzere üç temel komponenti içeren sistemlerdir. Bu komponentler yanma sırasında yoğun faz ve gaz faz arasındaki ısı ve kütle transferini engelleyecek fiziksel bir tabaka oluşmasını sağlamaktadır [3, 4].

Alevlenebilir özelliği düşük malzemeler hazırlamak için literatürde üç farklı yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımlar; katkı maddesi yaklaşımı, reaktif yaklaşım ve yüzey yaklaşımıdır.

Reaktif yaklaşımda polimerizasyon esnasında polimer zincirlerine alev geciktirici monomerler eklenerek ve alev geciktirici özelliğe sahip polimerler sentezlenir. Katkı maddesi yaklaşımında ise genellikle inorganik dolgu malzemeleri kullanılır ve reaktif yaklaşımının aksine dolgu malzemeler ile polimer bileşenleri reaksiyona girmezler. Yüzey yaklaşımı ise polimer malzemeye yanma dayanımı, yüzeyi güç tutuşur malzemeler ile kaplanarak sağlanması işlemidir [5].

Alev geciktirme mekanizması genellikle dört şekilde işlemektedir. Matris içerisine eklenen alev geciktirici malzemelerin bozulmaları endotermiktir bu sayede bozulma sırasında ortamda bulunan ısı enerjisini alarak ortamın soğumasını sağlamak, yanma sonucu oluşan açığa çıkan su buharı veya yanma özelliği olmayan (karbondioksit, amonyak) gazlar ile ortamdaki yanıcı gaz konsantrasyonunu seyreltmek, bozulma sonucu oluşan oksitler yardımıyla gaz ve yoğun faz arasındaki kütle ve ısı aktarımını ve polimerin daha fazla piroliz olmasına neden olan ısı akışının geri dönüşünü engellemektir [6].

Son zamanlarda ise nanoteknolojinin gelişimiyle birlikte, alev geciktiriciler ile beraber karbon nanotüp, nanokiller ve poli (hedral oligomerik silseskuiokzan) gibi farklı nanoparçacıkların kullanımı araştırılmaya başlanmıştır [7-9]. Nanoparçacıklar, konvansiyonel alev geciktiriciler ile kullanıldıklarında alev geciktiriciliği artırıcı (iyileştirici) etki göstermektedir. Diğer bir deyişle, daha az alev geciktirici kullanılarak aynı alev geciktirici özellikler elde edilebilir.

Poliedral oligomerik silseskuiokzan nanoparçacıkları silikon-oksijen yapıları olmaları nedeniyle kolayca çeşitli organik maddelerle bir araya gelebilmektedir. Bu nanoparçacıklar, sağladıkları esnek kimyasal ve fiziksel özellikler sayesinde diğer nanomalzemelerden ayrılmaktadır. Kopolimerizasyon, aşılama ve harmanlama teknikleri ile bir arada kullanılarak, matrisin yanma, mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır [10, 11].

Bu çalışma, endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek özelliklere sahip alevlenebilirlik dayanımı yüksek polimerik malzeme geliştirilmesi hedeflenmiş deneysel bir çalışmadır. Bu çalışma kapsamında farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıklar literatürde ilk defa sistematik bir biçimde kabaran alev geciktirici (KAG) sistemi ile karıştırılmış, ilave oranları değiştirilerek özellikleri incelenmiştir.

Bu tezin ilk bölümü olan “Genel Bilgiler” başlığı altında çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, üretim ve karakterizasyon yöntemleri ile ilgili teorik bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde “Literatür Taraması” başlığı altında, çalışmanın konusuna benzer geçmişte yapılmış bilimsel araştırmalar incelenmiş, bu çalışmanın literatürden farklı yanları vurgulanmıştır. Üçüncü bölümde “Bulgular ve Tartışma” başlığı altında, deneysel bulgular neden-sonuç ilişkileri ile tartışılmıştır. Son bölümde ise “Sonuçlar ve Öneriler” başlığı altında, çalışmanın sonuçları özetlenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde, çalışma kapsamında kullanılan malzemeler ve yanma özellikleri, numunelerin elde edilmesinde kullanılan üretim yöntemleri ve elde edilen numunelerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler ile ilgili genel bilgiler verilmiştir.

1.1. Polimer Malzemelerde Alev Geciktirici Kavramı

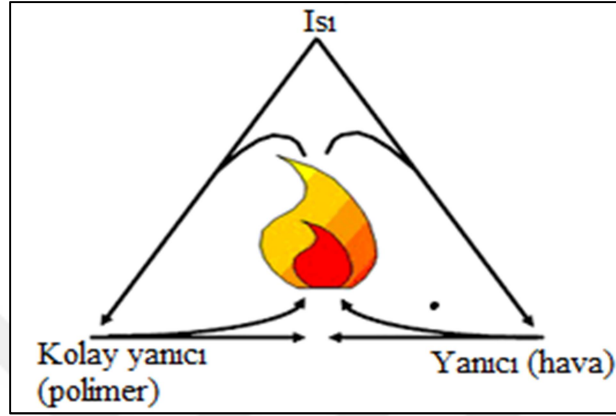
Alev geciktirici (ateşe veya yangına dirençli) bir polimerik malzeme, ateşleme kaynağı kaldırıldıktan sonra yanmaya veya parlamaya devam etmez, ancak bazı kimyasal özellikleri değişmektedir. İdeal bir alev geciktirici polimer malzeme ateşleme ve alev yayılımına karşı yüksek direnç, düşük yanma ve duman oluşumu, düşük yanıcılık ve yanma gazlarının toksit olmaması gibi bazı özelliklere sahip olmalıdır [12, 13].

Alev geciktirici polimer malzemelere olan ihtiyaç son yıllarda plastik malzemelerin günlük yaşamımızdaki kullanımındaki artışa bağlı olarak artmaktadır. Gelişmiş ülkeler, özellikle Avrupa ülkeleri tarafından yapılan düzenlemeler, yeni alanlarda alev geciktirici polimer malzemelere ihtiyacın arttığını göstermektedir [12].

1.1.1. Yanma mekanizması

Yanma, oksijen ve yakıtın ısı salınımıyla birlikte reaksiyonu olarak tanımlanır ve 3 temel unsurun bir arada bulunması sonucunda oluşur. Bunlar; oksijen, yanıcı malzeme ve ısıdır (Şekil 1.1). Polimerler genellikle karbon ve hidrojenden oluşan uzun zincirli makro-moleküllerdir. Yeterli bir sıcaklığa ısıtıldıklarında diğer bir deyişle polimerin termal parçalanması için gerekli olan enerji bariyeri aşıldığında kimyasal yapılarında değişim meydana gelmektedir. Ana zincir veya yan grupta parçalanma ile başlatılan termal ayrışma, parçalanan polimerin üstündeki gaz fazına dönüşen küçük uçucu parçacıkların oluşumuna neden olmaktadır. Bu uçucu parçacıklar çoğunlukla yanıcıdır ve oksijen gazı varlığında kendiliğinden tutuşabilirler.

Tutuşma, alev veya kıvılcım gibi yoğun bir dış kaynaktan daha düşük sıcaklıklarda da tetiklenebilir. Uçucu maddeler tutuştırulduktan sonra yanma, harici bir radyasyon kaynağının hareketi ile veya polimerin ayrışmasını kolaylaştıran, gaz fazında oluşan ekzotermik zincir reaksiyonlarına bağılı olarak önemli miktarda ısı salınımı ile kendi kendine tutuşırlar.



Şekil 1.1. Polimer malzemelerde yangın üçgeni

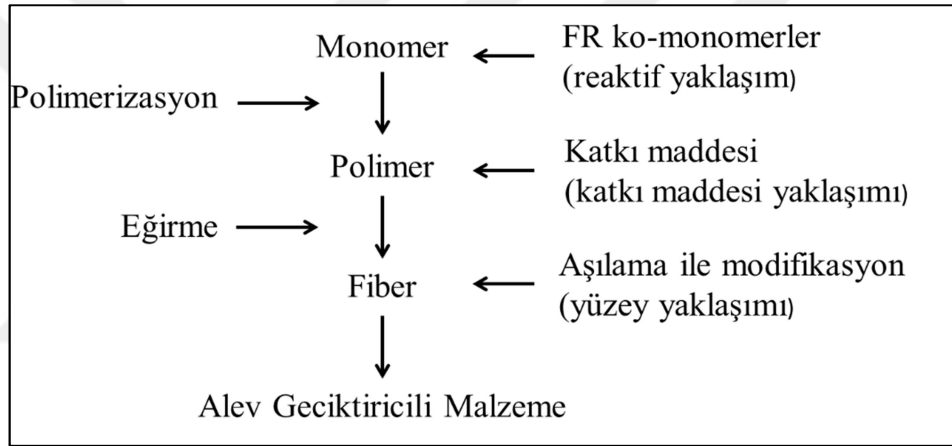
1.1.2. Polimerlerin bozulma davranışı

Polimer bozulmasını anlamak, yeni polimer işleme teknolojilerinin geliştirilmesi için büyük önem taşımaktadır. Yangının başlaması ve büyümesindeki ilk adım katı haldeki termal bozulma ve ayrışmanın olmasıdır.

Bir polimerin termal bozulması endotermik bir işlemdir. Termal ayrışmayı oksijen olmadan (piroliz) ve oksijen varlığında (termo-oksidatif ayrışma) olarak ikiye ayrılabilir. Termo-oksidatif bozulmada polimer molekülleri oksijen ile reaksiyona girer ve gaz fazında daha fazla yanma reaksiyonu geçiren son derece aktif hidrojen ($H\bullet$) ve hidroksil ($OH\bullet$) radikal türleri ile birlikte daha düşük moleküler ağırlıklı bozulma ürünleri oluşur. Bununla birlikte, $300^{\circ}C$ 'yi aşan yanma sıcaklıklarında, polimer bozulması oksitlenmeden yani piroliz ile gerçekleşir. Çünkü piroliz, yoğunlaştırılmış fazdaki oksijenin difüzyonundan daha hızlıdır. Buna göre, çoğu yanma ve yangın testinde, termo-oksidatif ayrışma reaksiyonları, piroliz gaz fazındaki yanma reaksiyonlarından önce gelmektedir [14].

1.1.3. Polimer malzemelerde yanmazlık yaklaşımları

Yanma dayanımı yüksek polimer malzeme elde etmek için üç genel yaklaşım bulunmaktadır. Alev geciktirici bir polimer malzeme, polimerizasyon süreci sırasında alev geciktirici ko-monomerler kullanılarak elde edilirse reaktif yaklaşım olarak adlandırılır. Alev geciktirici katkı maddeleri, polimer matrisi içerisine ilave edilerek alev dayanımı yüksek polimerler elde ediliyorsa katkı maddesi yaklaşımı olarak adlandırılır. Son yaklaşım ise, alev geciktirici özelliğe sahip polimer malzemenin, polimer yüzeyine alev geciktirici aşılama ile elde edilen yüzey yaklaşımıdır. Alev geciktiricilere ait yaklaşımların genel yapısı Şekil 1.2'de gösterilmektedir [5].



Şekil 1.2. Genel alev geciktirici yaklaşımlarının gösterimi [5]

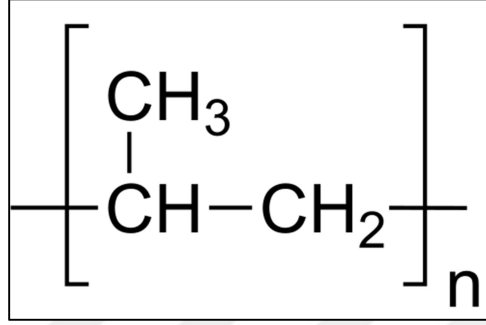
1.1.3.1. Katkı maddesi yaklaşımı

Bu yaklaşımda, alev geciktiriciler polimer matrisi içerisine ilave edilmektedir ve özellikle termoplastik polimerlerde kullanılmaktadır. Alev geciktirici malzeme ile polimer uyumlu ise, alev geciktirici katkı plastikleştirici olarak işlev görmektedir. Polimer ile alev geciktirici uyumlu değil ise, katkı dolgu maddesi olarak düşünülmektedir.

Bazı alev geciktirici katkıları uçucu özellik gösterir ve matris içerisindeki miktarı zamanla azalır, buna bağlı olarak alev geciktiricilik özelliği kaybolur. Yüksek molekül ağırlıklı alev geciktirici ürünlerin geliştirilmesi ile polimerlerde katkı maddesi yaklaşımı kullanılarak kalıcı yanmaz hale gelmesi sağlanabilir [15].

1.1.4. Polipropilen yanma davranışı

Polipropilen (PP), damlama davranışı gösteren ve yanma sırasında kül oluşturmayan kolay yanabilen bir polimerdir. PP'nin kolay yanıcı özelliği, mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasını sağlayan doymuş uzun zincirli hidrokarbon yapısı neden olmaktadır [12, 16]. PP'nin kimyasal yapısı Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. PP'nin kimyasal yapısı

Ticari polimerler genellikle % 90 -% 95 izotaktiktir. İzotaktik PP (i-PP) düşük yoğunluk ve yüksek yumuşama noktasına sahiptir. i-PP'nin genel termal özellikleri Tablo 1.1'de gösterilmektedir [17].

Tablo 1.1. Polipropilenin termal özellikleri [17]

Polimer	T _g (°C)	T _m (°C)	LOI (%)	C _p (kal/g°C)
i-PP	-20	165	17-18	0,46

PP'nin elektrik ve elektronik malzemelerde kullanımı sahip olduğu kolay alevlenebilirlik ve düşük sınırlayıcı oksijen indeksi değeri (% 17-18) nedeniyle kısıtlanmaktadır. Alev geciktiricilik özelliğini geliştirmek için genellikle alev geciktirici katkıları ile birlikte kullanılmaktadır. Alev geciktirici termoplastiklerde, malzemelerin tutuşmaya karşı direncini arttırmak ve ateşlenme direncini arttırmak için alev yayılım hızını düşürmek önemlidir. Alev geciktiricinin türü ve miktarı kullanılacak polimere özel olarak değişmektedir. PP matrisinde halojen ve fosfor içerikli [18] alev geciktiriciler, metal hidroksitler ve oksitler [19], nanokompozitler [20] ve kabaran alev geciktirici [21] sistemleri alev geciktirici özelliğini arttırmak için kullanılmaktadır.

1.2. Alev Geciktirici Katkılar

Alev geciktiriciler katkı veya reaktif bileşikler olarak sınıflandırılabilirler. Katkı maddeleri, polimer harmanlama işlemi esnasında polimer içerisine karıştırılır, ancak polimerle kimyasal reaksiyon söz konusu değildir. Reaktif bileşikler, işlem sırasında moleküler ağ yapısına bütünleşmiş hale getirilmek üzere bir reçine ile polimerize edilir. Bu çalışmada kullanılan alev geciktiriciler katkı maddesi alev geciktiricidir. Alev geciktirici katkılar halojen, fosfor, azot, silikon ve bor içerikli olmak üzere sınıflandırılabilir [22, 23]. Bu çalışma kapsamında azot ve fosfor içerikli olan kabaran alev geciktirici sistemleri (KAG) kullanılmıştır. Ayrıntılı bilgi 1.2.3. Alev geciktirici türleri başlığı altında verilmiştir.

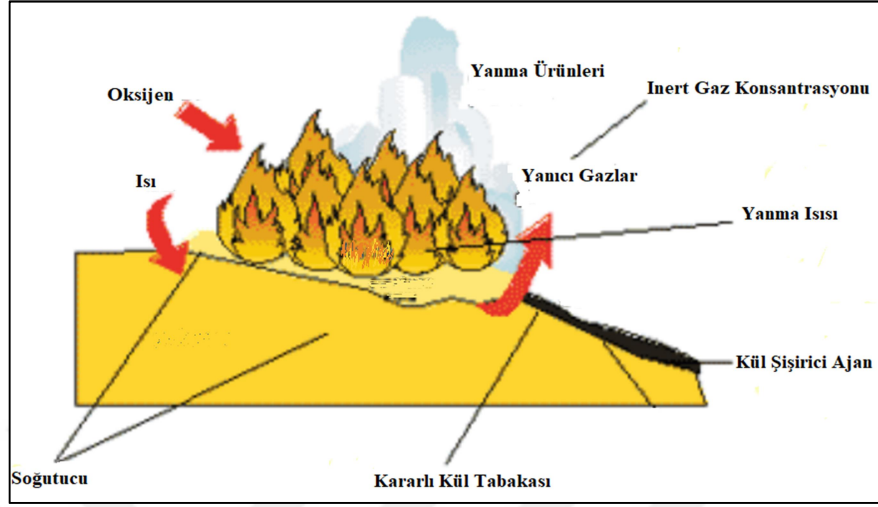
1.2.1. Genel alev geciktirici mekanizması

Alev geciktirici katkı maddeleri, kimyasal yapı ve bazı genel etki mekanizmaları açısından birbirlerinden farklıdır. Tüm alev geciktiriciler kimyasal olarak ve/veya fiziksel olarak yoğunlaşmış fazda ve/veya gaz fazda yanma sürecinin bireysel aşamalardan en az birine müdahale eder [24, 25]. Normalde etkili bir alev geciktirici katkı maddesi, bu aşamalardan birden fazlasına etkilemelidir.

Gaz faz aktif alev geciktiriciler, alevi içindeki radikal zincir reaksiyonlarının dallandırılmasından sorumlu serbest radikalleri seyreltmek ve ortamdan uzaklaştırmaktan sorumludurlar. Bu, gaz fazındaki kimyasal eylem mekanizmasıdır. Alev geciktiricilerin bir kısmı yanıcı gazları seyreltirken, endotermik olarak ayrılan ve ısı emerek sıcaklığı düşüren büyük miktarda yanıcı olmayan gaz üretmektedir. Bu da gaz fazındaki fiziksel eylem mekanizmasıdır [25, 26].

Yoğun faz aktif alev geciktiricileri iki farklı etki modunda hareket etmektedir. İlk olarak alev geciktiriciler polimer bozulmasını hızlandırır ve polimerin damlamasını artırır. Polimerin damlama davranışını artırarak yakıt kaynağı yanma bölgesinden uzaklaştırılmış olur. İkinci olarak, alev geciktiriciler polimer yüzeyinde bir karbon tabakası oluşturabilir [25]. Oluşan kabaran kül tabakası, gaz ve yoğunlaşmış fazları arasındaki ısı ve kütle transferini azaltmak için bir fiziksel bariyer görevi görür ve böylece altta kalan yanabilen tabakayı alev etkisinden korur. Kül tabakasının miktarı ve özellikleri (bütünlüğü, kararlılığı ve köpük yapısı) sistemin alev geciktirici etkisini belirler. Bu sistemin en büyük avantajı, CO ve CO₂ oluşumundan ziyade karbon

oluşumu nedeniyle yanma sırasında oluşan ısının azaltılmasıdır [27-29]. Alev geciktirici katkı mekanizmasının genel gösterimi Şekil 1.4'te gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Alev geciktirici katkıların genel mekanizması

Yanma prosesi aşamaları bireysel olarak düşünüldüğünde, ilk ısıtma aşamasında etkili bir alev geciktiricinin varlığı camsı bir tabakanın oluşmasını sağlayacaktır. Bu tabaka, dışarıdan gelen ışıma sıcaklığını uzaklaştırmayı sağlayan düşük termal iletkenlik ve/veya yüksek yansıtma özelliğine sahiptir. Kabaran alev geciktirici katkılı malzemelerde ise ısı ile şişen tabakanın kalınlığındaki artışa bağlı olarak daha düşük termal iletkenlik değerine sahip olacaktır [16, 25].

Alev geciktirici katkıları, yanma prosesi boyunca bozulma ve ayrışma aşamalarında alevlenebilir alt yüzeyin termo-oksidatif bozulmasının kimyasal yapısını değiştirebilir. İstenilen sonuç yanıcı gazların konsantrasyonunu düşürmektir. Yanıcı gazların konsantrasyonunu değiştirmek, hidrojenasyon veya hidratasyon ile kül oluşumunu teşvik ederek gerçekleşebilir, böylece yanıcı hidrokarbon gazlarının üretimi sınırlandırılmış olur [16].

Yanma prosesinin, tutuşma aşamasında, alev geciktirici katkı çeşitli şekillerde etkili olabilir. Temel olarak, yanıcı olmayan ayrışma gazlarının konsantrasyonunu artırma eğilimi göstermek veya yanıcı gaz üretimini azaltmak tutuşma aşamasında yanma prosesini engellenmesine neden olacaktır. Bunların yanı sıra, alev geciktirici ajan kendiliğinden bozulma veya yanıcı polimer ile etkileşim yoluyla yanma sonucu oluşan serbest radikalleri sonlandırabilir. Bu gaz inhibitörler, OH• radikalleri gibi

yüksek reaksiyona girme eğilimli radikalleri bağlayarak alev ilerleme hızını azaltır. Ayrıca alev geciktirici katkıları, gaz ve yoğun faz arasındaki kütle ve ısı aktarımını engelleyen yoğun bir kül tabakası oluşturabilir [16].

1.2.2. Alev geciktirici katkılarda sinerjizm ve antagonizm

Alev geciktirici katkılarda sinerjizm terimi, tek başına matris içerisine eklenmesinden daha büyük bir etki yaratan alev geciktirici malzemelerin bir arada kullanımını ifade etmektedir. Antagonizm terimi ise, ayrı ayrı kullanıldıklarında her biri pozitif sonuç veren iki alev geciktirici malzemenin, toplamda aynı miktarda birlikte kullanımında tek kullanımlarından daha düşük alev geciktirici özellik elde edilmesidir [12].

Eğer farklı alev geciktiriciler arasında bir sinerji bulunursa, aynı alev geciktirici etkiyi elde etmek için daha az alev geciktirici katkı kullanılabilir. Bu nedenle, alev geciktirici katkı maddeleri arasında sinerji bulmak, katkı maddesi yaklaşımı ile alev geciktirici polimer üretimi için de önemlidir [12, 17]. Antimon-halojen, nitrojen-halojen, fosfor-fosfor, nitrojen-fosfor, silikon-fosfor içerikli alev geciktirici ikilileri arasında sinerjizm görülmektedir [12]. Bir alev geciktirici katkı başka bir katkı maddesi ile sinerjik etki gösterirken, aynı madde farklı alev geciktirici katkılarla antagonistik etki gösterebilir. Işıtman ve arkadaşları yaptıkları çalışmada poliamit matrisinde fosfor içerikli alev geciktirici malzeme varlığında nanokil kullanımının bariyer etkisini artırarak sinerjik etki gösterdiğini anlatırken [20], Kiliaris ve arkadaşları yine aynı polimer matrisinde azot içerikli alev geciktirici malzeme ile nanokil kullanmış ve antagonistik etki gözlemiştir [30].

1.2.3. Alev geciktirici türleri

1.2.3.1. Halojen içerikli alev geciktiriciler

Halojen içerikli alev geciktiriciler, özellikle antimon trioksit ile sinerjik bir kombinasyon halinde kullanıldıklarında, en etkili alev geciktiriciler olarak düşünülmüşlerdir. Bununla birlikte, yaygın olarak kullanılan bromlu ve klorlu bileşiklerin çevresel yan etkilere sahip olduğu kanıtlanmış ve bazılarının toksik madde salımından dolayı insan sağlığına zarar verdiği görülmüştür [31].

Bu nedenle, yasal yetkililerin bir dizi bromlu aromatik alev geciktiricisinin kullanımına getirdiği mevcut kısıtlamaların halojen içermeyen alev geciktiricilere olan talebi arttırmıştır. Buna göre yeni araştırmalar halojen içermeyen alev geciktiricilere doğru kaymıştır.

1.2.3.2. Azot ve fosfor içerikli alev geciktiriciler

Yoğunlaştırılmış faza etki eden alev geciktirici sistemlerin en yaygın türü azot içeren maddelerle birlikte kullanılan fosfor içerikli bileşiklerdir. Genellikle, ısı ve kütlenin taşınmasına karşı fiziksel bir bariyer görevi yapan yanma sırasında geniş yüzeysel bir tabaka oluşumunu temel alır [32]. Kabaran alev geciktirici sistemi olarak geçen bu sistem katalitik aktivite için bir asit kaynağı, karbon kaynağı ve şişirici ajan maddelerini içermelidir. Tablo 1.2’de kabaran alev geciktirici sistemlerinde kullanılan asit, karbon kaynağı ve şişirici ajanlara örnekler verilmiştir. Kabaran sistemlerin alev geciktirici verimi, özellikle miktarı, yapısal bütünlüğü genleşme derecesi ve termal kararlılığı alev geciktirme etkisini belirlemede önemlidir [20, 28, 29].

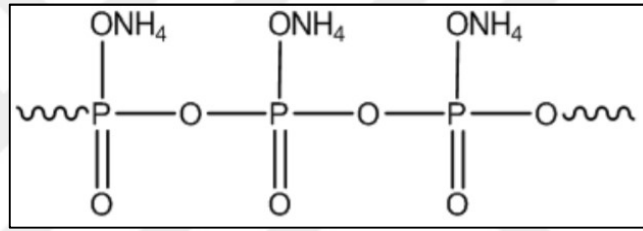
Tablo 1.2. Kabaran alev geciktirici sistemlerin bileşenlerine örnekler [33]

KAG Sistem Bileşenleri	Malzeme
Asit Kaynağı	İnorganik asit kaynağı (fosforik, borik, sülfirik)
	Amonyak tuzları (fosfat, borat, sülfat)
	Amin fosfatlar (melamin fosfat)
	Organofosfor bileşikleri (alkil fosfat)
Karbon Kaynağı	Nişasta, sorbitol, pentaeritritol
Şişirici Ajan	Üre, melamin

Fosfor esaslı alev geciktiriciler ana zincire bağlı yan gruplarda oksijen bulunduğunda etkin şekilde işlev görürler. Genel olarak, fosfor içerikli bileşiklerin bozulması sırasında polimer ile reaksiyona girdiği veya yoğunlaştırılmış fazda karbonlaşmaya teşvik etmek için fosforik aside oksitlenmesi önerilmektedir. Fosfor bileşikleri aynı

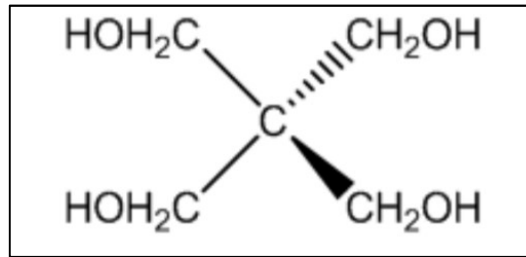
zamanda gaz fazına uçabilir ve HPO_2 , PO , PO_2 ve HPO radikalleri, yanma zinciri reaksiyonlarını bastırmak için $\text{H}\cdot$ ve $\text{OH}\cdot$ süpürücü olarak işlev görür. Fosfor alev geciktiricilerin yaygın türleri, amonyum polifosfat (APP), kırmızı fosfor, inorganik fosfatlar ve organik fosfor bileşikleridir.

APP, uçucu olmayan kararlı bir bileşiktir. Su ile temas ettiğinde, yavaşça mono amonyum fosfata hidrolize olur. Hidroliz işlemi daha yüksek sıcaklıkta ve uzun süre devam ettiğinde hızlanabilmektedir. Uzun zincirli APP, 300°C üzerindeki sıcaklıklarda, poli(fosforik asit) ve amonyağa ayrılır. Kısa zincirli APP, 150°C 'nin üzerindeki sıcaklıkta bozulmaya başlar. APP halojen içermeyen ve kabaran alev geciktirici mekanizmasına sahiptir. Kimyasal yapısı Şekil 1.5'te gösterilmektedir [34].



Şekil 1.5. Amonyum polifosfatın kimyasal yapısı

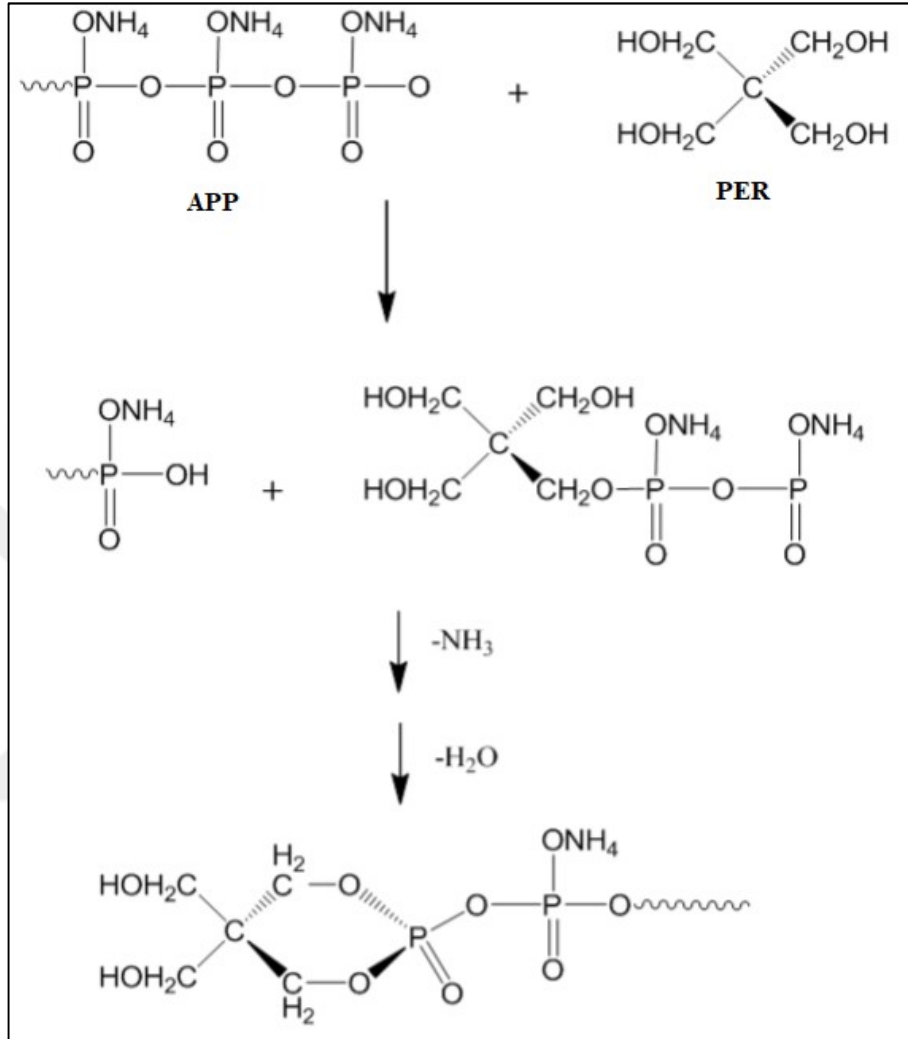
APP, kabaran alev geciktirici sistemi kapsamında pentaeritritol (PER) (3:1) ile birlikte kullanılmaktadır. PER, beyaz bir kristal tozdur ve suda çözünmektedir. Havada uçucu değildir ve kararlıdır. Yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında ise köpürüp şişerek yanıcı olmayan bir kül tabakası üretir ve malzemeyi ateşten korur. PER malzemesinin kimyasal formülü Şekil 1.6'da gösterilmiştir [34].



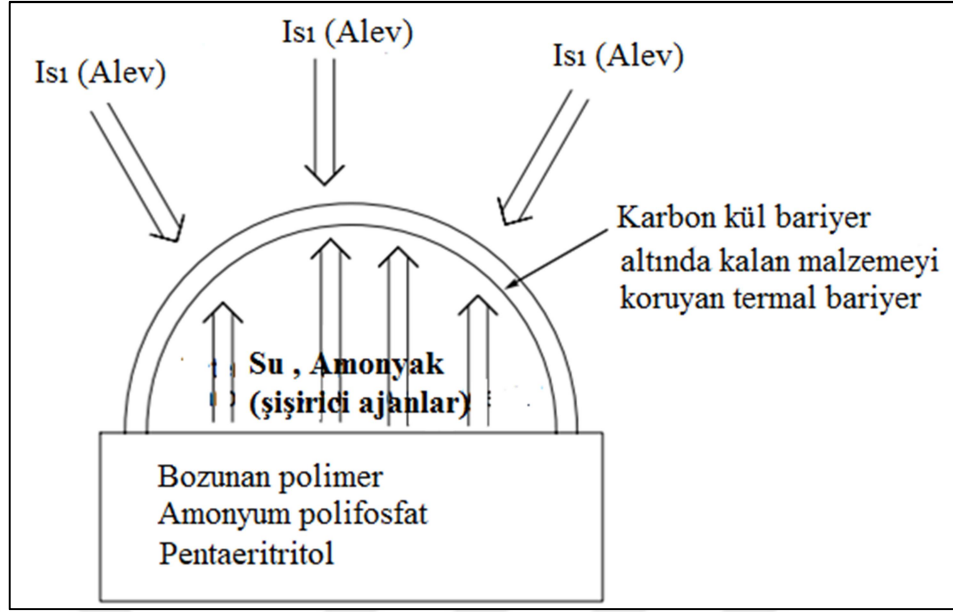
Şekil 1.6. Pentaeritritol kimyasal yapısı

APP/PER karışımı bozulduğunda reaksiyon sonucunda yapıdan yanıcı olmayan amonyak (NH_3) ve su buharı çıkışı olmaktadır (Şekil 1.7). Yanıcı olmayan amonyak

ve su buharı gazları ortamdaki yanıcı gazı seyreltirken diğer yandan da şişirici ajan özelliği göstererek yapının kabarmasına katkıda bulunurlar [34] (Şekil 1.8).



Şekil 1.7. APP ve PER reaksiyonu [34]



Şekil 1.8. Amonyum polifosfat ve pentaeritritol bozulma mekanizmasının gösterimi

Literatürde, polimer/APP/PER kabaran alev geciktirici sistemlerinin içerisine farklı nanoparçacık türleri ilaveleri yapılarak yanma, mekanik ve termal özellikleri inceleyen çalışmalar bulunmaktadır.

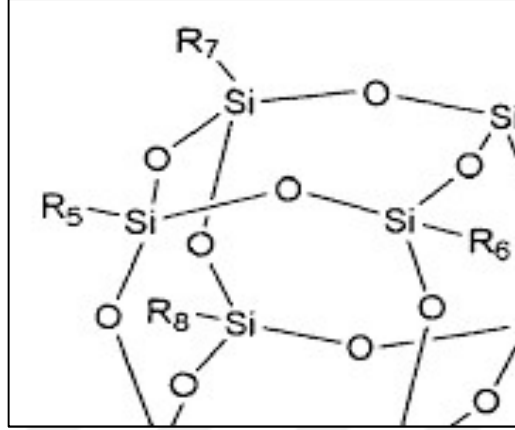
1.2.3.3. Nanoparçacıklar

Nano boyutlu inorganik parçacıklar (1-100 nm) [35-37] yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler ve polimer malzemeler içerisinde iyi dağılarak modül, ısı direnci, gözeneklilik, alevlenebilirlik ve termal özellikleri iyileştirilmiş karışımlar üretilebilmektedir [35, 37-39].

Son 30 yıl içerisinde, nanoteknolojideki gelişime bağlı olarak akademik ve endüstriyel araştırmalarda nanoboyutlu malzemelerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Polimer malzemelerin alev geciktirme, termal kararlılık, damlama ve oksidasyon direnci özelliklerini iyileştirmek için de karbon nanotüpler (CNT), nanokiller, grafen, bentonit ve polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) nanoparçacıkların kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır [3, 7, 8, 40].

Yeni nesil bir nanotakviye malzemesi ve genel formülü $(RSiO_{1.5})_n$ (R; hidrojen, alkil, akrilat, hidroksil veya aril gibi fonksiyonel gruplar) olan POSS, silikon ve oksijen gibi organik ve inorganik yapılar içeren hibrit bir malzemedir (Şekil 1.9).

POSS nanoparçacığı, tek fonksiyonlu ve çok fonksiyonelli olmak üzere ikiye ayrılır. Organik gruplarından biri reaktif ise, bu POSS nanoparçacığı tek fonksiyonlu; organik gruplarından birden fazlası reaktif ise çok fonksiyonel POSS nanoparçacığı olarak adlandırılırlar [41].



Şekil 1.9. POSS kimyasal yapısı

POSS nanoparçacıkları, bir veya daha fazla kovalent bağ oluşturma işlevselliğine sahiptir ve bu özellik polimerizasyon, aşılama, yüzey birleştirme ve diğer yöntemlerde kolayca kullanılma avantajı sağlamaktadır [42, 43]. POSS nanoparçacıkları, polimer matrisine dahil edildiğinde termal ve oksidasyon direncindeki artışa bağlı olarak alevlenebilirlik özelliğinde azalma olmaktadır [44-49].

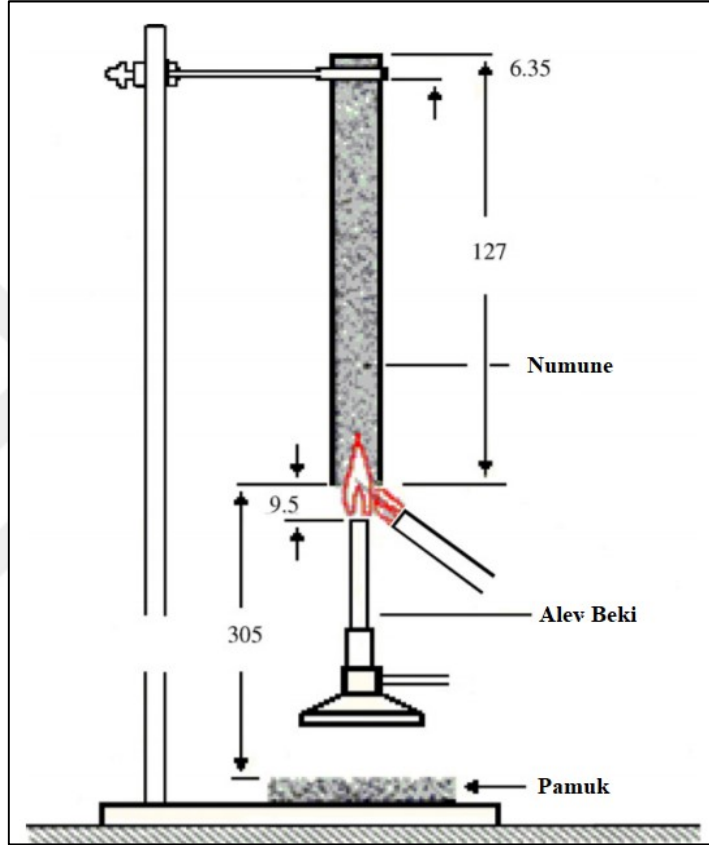
1.3. Polimer Malzemelerde Yanmazlık Testleri

Polimer malzemelerin alev geciktirici ve termal özelliklerini belirlemek için çeşitli test metotları kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise polimer harmanlarının yanma ve termal özellikleri Underwriters Laboratuvarları-94 (UL-94) testi, sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve konik kalorimetri test yöntemleri ile incelenmiştir.

1.3.1. Underwriters laboratuvarları 94 (UL-94) tutuşabilirlik ve yanmazlık sınıflandırması

UL-94 testi Underwriters Laboratuvarları tarafından geliştirilmiş, polimerlerin tutuşabilirlik ve alev yayılma hızlarını ölçmede kullanılan, pratik ve kolay uygulanabilir test yöntemidir.

Test için, dikey (UL-94 V) ve yatay (UL-94 HB) olmak üzere alternatif prosedürler bulunmaktadır. Şekil 1.10’da UL-94 yatay test düzeneği gösterilmektedir [50]. Tablo 1.3’te polimer harmanlarının dikey UL-94 testini geçerek V-2, V-1 veya V-0 yanma sınıflarından olduğunu belirlemede kullanılan kriterler özetlenmiştir. Tablo 1.3’teki kriterleri karşılayamayan örnekler yanma oranı yok (NR) veya tutma sapına kadar yanma olarak adlandırılır.



Şekil 1.10. UL-94 test düzeneği

Tablo 1.3. Dikey UL-94 alevlenebilirlik test sınıflandırılması

Kriter	Sınıflandırma		
	V-0	V-1	V-2
İlk alevlenme sonrası her bir örneğin bireysel yanma süresi (t_1) saniye	< 10	< 30	< 30
İkinci alevlenme sonrası her bir örneğin bireysel yanma süresi (t_2) saniye	< 10	< 30	< 30
İlk ve ikinci alevlenme sonrası toplam 5 örnek için yanma süresi ($t_1 + t_2$) saniye	< 50	< 250	< 250
Her bir örnek için alevlenme ve korlanma süresinin toplamı ($t_2 + t_3$) saniye	< 30	< 60	< 60
Pamuğu tutuşturan alevli damlama	Hayır	Hayır	Evet
Tutma klipsine kadar yanma	Hayır	Hayır	Hayır

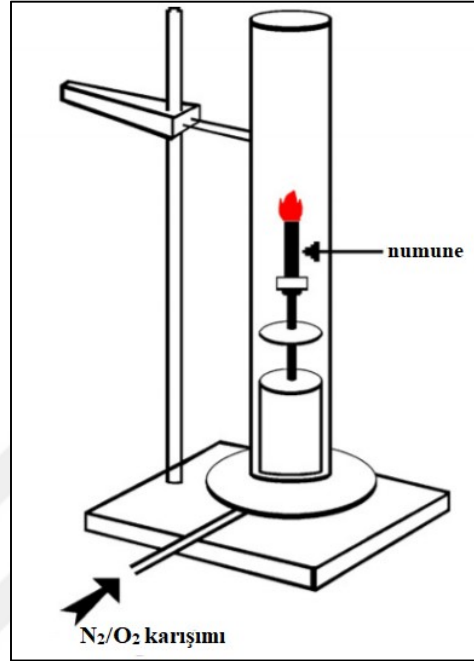
1.3.2. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI)

LOI testi polimerlerin alevlenebilirlik özelliğini ölçmede kullanılan en yaygın yöntemdir. İlk kez 1966 yılında kullanılmaya başlanmış ve NF T 51-071 (Fransa), ASTM D 2863 (Amerika) ve ISO 4586 (uluslararası standart) [14, 50, 51] standartları ile standardize edilmiştir. LOI test düzeneği Şekil 1.11’de gösterilmiştir.

LOI düzeneğinin alt kısmından nitrojen (N_2)/oksijen (O_2) gaz karışımı yavaşça akmaktadır. Oksijen ve nitrojen oranı değiştirilerek numunenin en az 3 dakika veya 50 mm yandığı oksijen konsantrasyonuna karar verilir. LOI değerinin hesaplanması Denklem (1.1)’de gösterilmiştir.

$$[O_2]/[(O_2) + (N_2)] \quad (1.1)$$

Bilindiği gibi hava % 21 oksijen içermektedir, eğer polimer harmanının LOI değeri 21'den daha düşük ise yanabilir olarak sınıflandırılır. Tablo 1.4'te LOI sınıfları verilmiştir.



Şekil 1.11. LOI test düzeneği

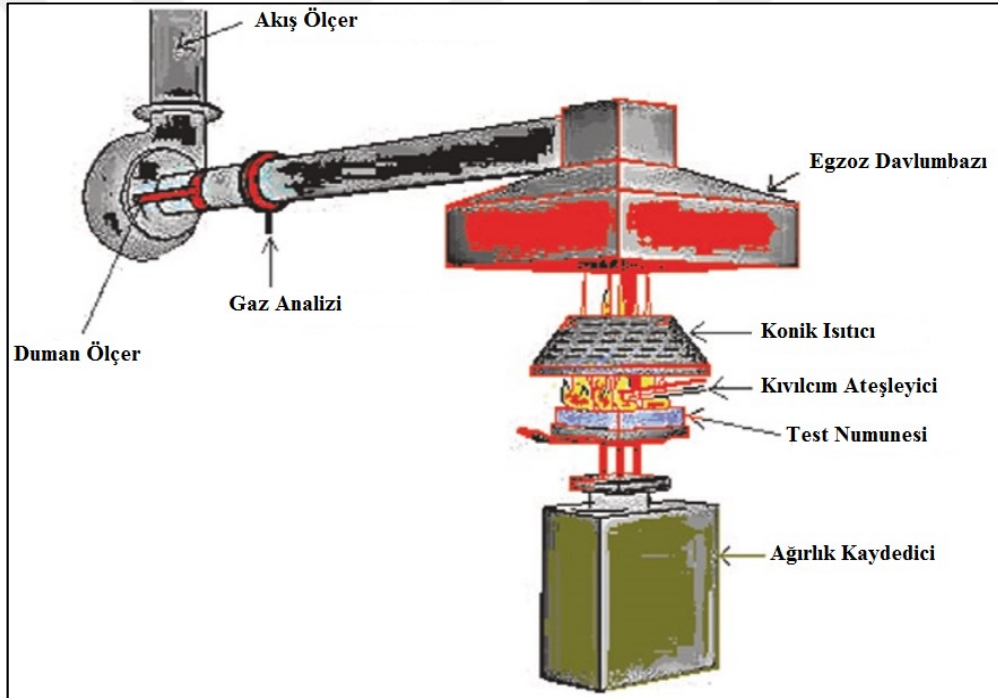
Tablo 1.4. Polimerlerin LOI testine göre sınıflandırılması

LOI (%)	Değerlendirme
< 24	Yanabilir, alev alabilir
24 – 28	Sınırlı alev geciktirici
29 – 34	Alev geciktirici
> 34	Ekstra alev geciktirici

1.3.3. Konik kalorimetre

Konik kalorimetri testinin adı test süresinde numunenin bulunduğu ısıtıcının konik şeklinden gelmektedir. Konik kalorimetri testi yardımıyla küçük bir numune ile yanma reaksiyonlarına karar verilebilmektedir. Bu nedenle, konik kalorimetri testi bilim adamları tarafından popülerlik kazanmış ve ASTM E 1354 (Amerika) ve ISO 5660 (uluslararası standart) ile standardize edilmiştir [23].

Konik kalorimetri test prensibi, bir ısıtma elemanı tarafından meydana gelen bir ısı akışına maruz bırakılması üzerine kurulmuştur. Konik kalorimetri test düzeneğinin genel görünümü Şekil 1.12’de görülmektedir [14]. Isıtma ile malzeme ayrışmaya başlar ve numuneden yanıcı gazlar çıkmaktadır. Bu gazlar elektrikli bir kıvılcım (ısıtma elemanı) ile tutuşur. Yanma gazları ısıtma konisini geçer ve santrifüj fan ve davlumbaz ile bir egzoz kanalı sistemi tarafından yakalanır. Gaz akışının ve oksijen konsantrasyonunun ölçümü, numunelerin yangın özelliklerini nicelleştirmek için kullanılır. Isı yayılım hızı (IYH), maksimum ısı yayılım hızı (pIYH), toplam ısı oranı (TIY), kütle kaybı ısı (KKH), tutuşma süresi (TTI), karbon monoksit ve karbon dioksit (CO₂) değerleri konik kalorimetri testi ile elde edilebilir [52, 53]. Bu değerlerin grafik üzerindeki görüntüsü Şekil 1.13’te gösterilmiştir.



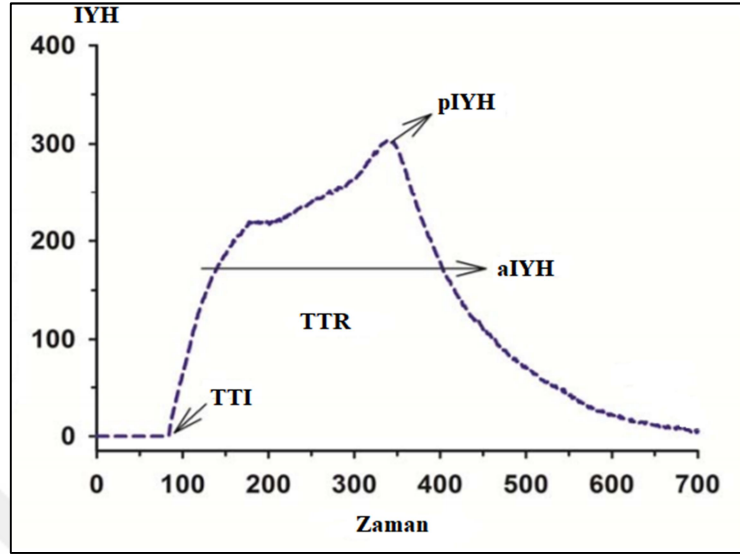
Şekil 1.12. Konik kalorimetri test düzeneği

pIYH: Yanma işlemi gerçekleştirilen malzemenin performansını belirlemede kullanılan en önemli parametredir ve malzemenin yangın şiddetine olan katkısını belirlemek için kullanılır. pIYH'nin standart birimi kWm^{-2} 'dir.

aIYH: Yanma süresince oluşan ısı yayılım hızı verilerinden elde edilir. Standart birimi kWm^{-2} 'dir.

TTI: Malzemenin ateşlenmesinden önce geçen süredir. Standart birimi saniyedir.

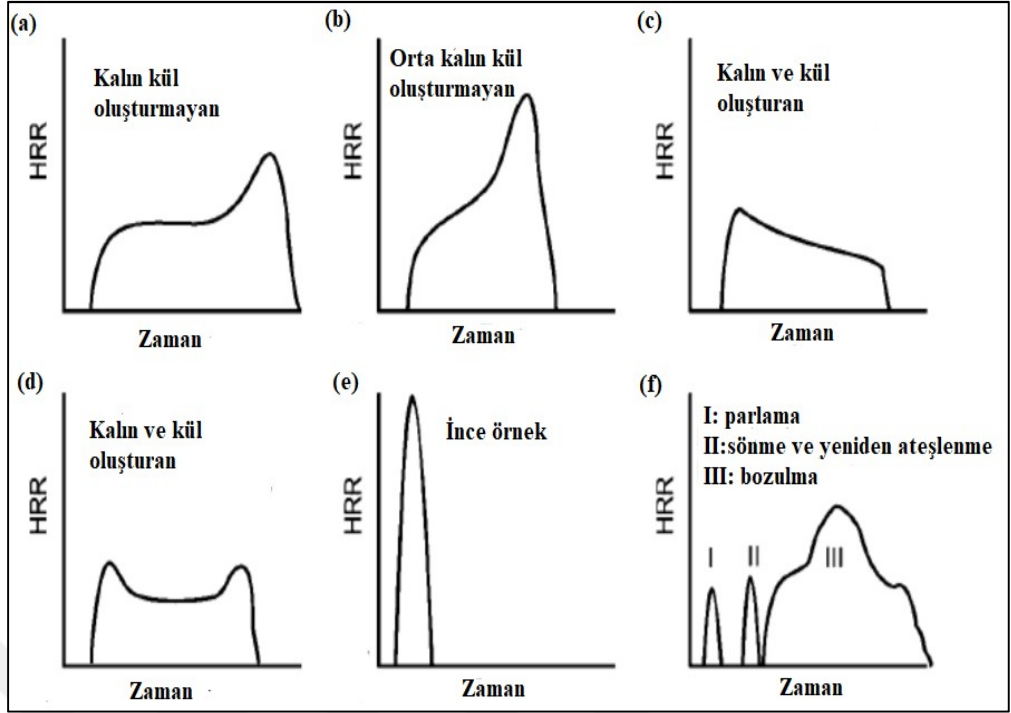
TIY: Bir malzemenin ısı yayılım eğrisi altında kalan alandır. Standart birimi MJm^{-2} 'dir.



Şekil 1.13. Genel konik kalorimetri eğrisinde önemli parametrelerin gösterimi

Konik kalorimetri testinde ısı akısı $10-100 \text{ kWm}^{-2}$ arasında değişebilmektedir. Genellikle gelişmekte olan yangınlarda bulunan ısı akılarına karşılık gelen 35 ve 50 kWm^{-2} akıları yaygın olarak kullanılmaktadır. Numunenin konumu yatay ve dikey yönde gerçekleşebilmesine rağmen genellikle yatay olarak testler gerçekleştirilir. Çünkü ısı transferinin konvektif bileşeni numune yatay pozisyondayken neredeyse önemsizdir. Test sırasında numune yatay yönde $2,5 \text{ cm}$ aşağıda konumlandırılır. $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 'lik 50 mm 'ye kadar varan kalınlıktaki numuneler test edilebilmektedir. Konik kalorimetri test sonuçları numune kalınlığına bağlı olarak farklılık göstermektedir. İnce numuneler daha düşük TTI ve yüksek PIYH değerlerine sahip olmaktadır [52, 53]. Bu nedenle aynı kalınlıklardaki numuneler arasında doğru kıyaslamalar yapılabilmektedir.

Farklı polimerler ve polimer harmanları farklı türde yanma davranışları gösterebilmektedir ve zamana karşı HRR grafikleri de farklı elde edilebilmektedir. Şekil 1.14'de farklı türdeki harmanlara ait bazı grafikler gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Farklı karakterdeki yanma davranışlarının HRR eğrileri [53]

1.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA, numunenin kademeli olarak ısıtılmasından sonra ağırlığındaki değişikliklerin izlendiği bir test yöntemidir. Polimerler ve katkı malzemeleri farklı sıcaklıklarda buharlaşır veya parçalanır. Bu, TGA eğrisinde bir dizi ağırlık kaybı basamaklarının görülmesine yol açar. TGA analizi, uçucu içerik, termal bozulmanın başlangıç sıcaklığı, inorganik malzeme miktarı ve alev geciktiricilerin etkinlikleri gibi bir polimer sistemi hakkında bilgiler vermektedir. TGA cihazı, polimerlerin bozulması sırasında çıkardıkları gaz vb. bileşenler hakkında ek bilgi edinmek için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) veya kütle spektroskopisi (MS) ile birleştirilebilmektedir [54, 55].



Şekil 1.15. TGA cihazı genel görünümü

1.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal geçişler, ısı kapasitesi ve kristalizasyon kinetiği gibi önemli özelliklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir tür kalorimetrik termal analiz tekniğidir [56]. DSC cihazı iki küçük metal kaba (pan) sahiptir. Bu panlardan birisinin içerisinde numune diğesinde referans bulunmaktadır. Sabit hızla ısıtma veya soğutma koşullarında numune ile referans malzemelerin sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan enerji akısının zaman veya sıcaklığa göre kaydederek termogram adı verilen eğriler elde edilmektedir [54, 55]. Şekil 1.16’da DSC cihazın genel görünümü gösterilmektedir.

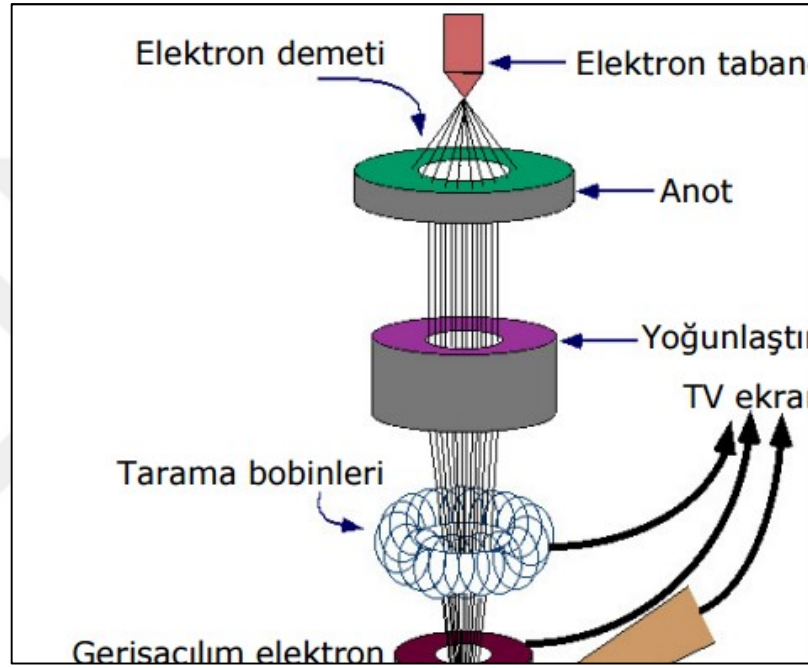


Şekil 1.16. DSC cihazının genel görünümü

1.4. Diğer Polimer Karakterizasyon Testleri

1.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, numune yüzeyinin elektron ışınları ile taranması yoluyla yüksek çözünürlükte yüzey görüntüleri alabilen bir tür elektron mikroskobudur. Şekil 1.17'de SEM cihazının genel görünümü gösterilmiştir.



Şekil 1.17. SEM cihazının genel görünümü

SEM analizlerinde elektron tabancası olarak tungsten ve lanthanum hekzaborit gibi elektron saçan malzemeler kullanılmaktadır. Elektron tabancasından çıkan hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır, bu elektron demetleri numune yüzeyinde çeşitli saçılmalar gerçekleştirir. Geri saçılan elektronlar dedektör tarafından toplanır ve sinyal yükselticiden geçirilerek ekrana aktarılması yoluyla görüntüler elde edilir.

SEM cihazında iletken olmayan numunelerin hatalı ölçümlerini önlemek amacıyla altın, paladyum vb. maddeler ile kaplama yapılarak iletken hale getirilirler [57].

1.4.2. Optik mikroskop (OM) incelemesi

OM, malzemelerin mikro-yapısını incelemek için kullanılan bir tekniktir. OM yardımıyla, polimerlerin faz değişimleri incelenebilmektedir [58]. Şekil 1.18’de OM cihazının genel görünümü gösterilmiştir.



Şekil 1.18. OM cihaz görüntüsü

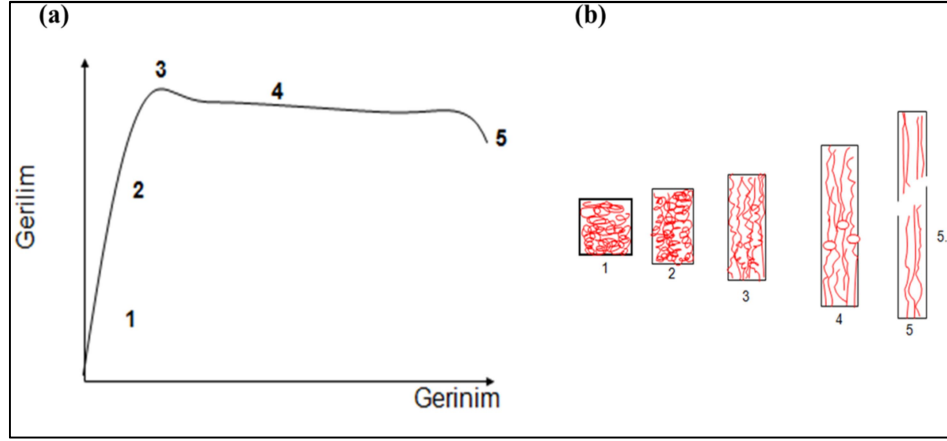
1.4.3. Çekme testi

Çekme testi, malzemelerin çekme dayanımı, kopmada uzama, elastik modülü, kopma dayanımı gibi mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan tekniktir. Çekme cihazları genel olarak sabit bir alt çene ve hareketli bir üst çeneden oluşmaktadır. Ayrıca polimer malzemenin % 1 uzamasının daha hassas ölçülebilmesi için ekstansometre bulunmaktadır. Şekil 1.19’da çekme cihazının genel görünümü gösterilmiştir. Çekme test numuneleri ve test metodu ASTM D 638 ve ISO 527’te göre gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1.19. Çekme test cihazı genel görünümü

Şekil 1.20’de polimerik malzemelere ait genel bir çekme test eğrisi gösterilmektedir. Bu eğrideki bölgeler, (1) elastik bölgede rastgele sarmallar halinde bulunan zincirler esnetildikten sonra eski haline geri dönebilirler; (2) elastik bölge aşıldığında sarmallar açılmaya başlar, zincirler farklı konformasyonlara döner; (3) akma noktasında zincirler birbiri üzerinde kaymaya başlar ve zincir kopmaları yaşanır; (4) zincirler birbiri üzerinde kayarlar, hareket tüm zincirlere yayılır, numune kesit alanı daralır, iç sürtünmeden dolayı ısı açığa çıkar ve viskozite düşer, mikro çatlaklar oluşur; (5) zincirler birbirinden tamamen ayrılmaya başlar, mikro çatlaklar birleşerek makro çatlaklara dönüşür ve malzeme kopar.

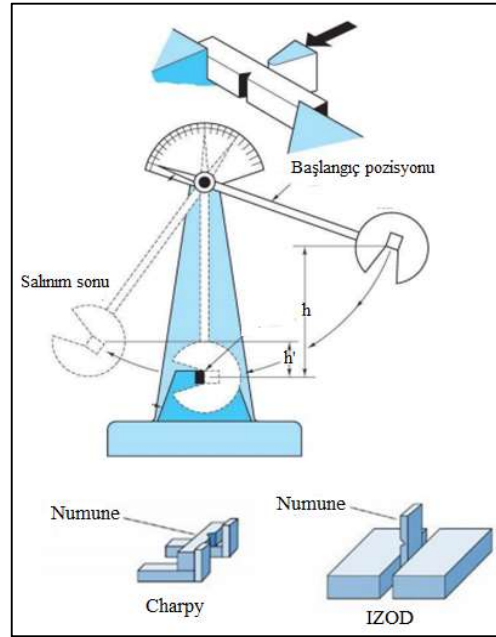


Şekil 1.20. Sünek polimer malzemelerin genel çekme eğrisi (a) ve çekme sırasında numune görünümü (b)

1.4.4. Darbe testi

Yüksek deformasyon hızındaki yüklemelerde, polimerik malzemenin kırılma esnasında birim alanda absorbladığı enerjinin ölçülmesi metoduna dayanan testtir.

Izod ve Charpy darbe dayanım testleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu iki test türünün çalışma prensibi aynı olmaktadır tek fark numunenin yerleştirilme şeklidir. Charpy testinde numune yatay, Izod testinde ise numune dikey olarak konumlandırılmaktadır. Şekil 1.21’de Charpy ve Izod testine ait genel gösterim belirtilmiştir.



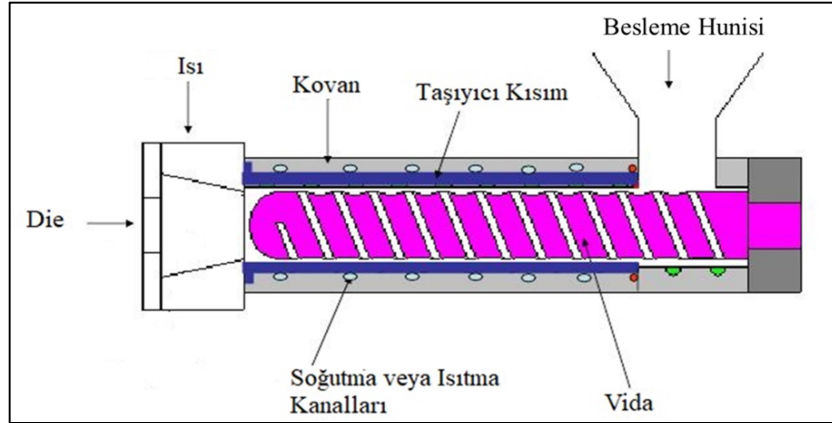
Şekil 1.21. Darbe testi genel görünümü

1.5. Polimer Kompozit Üretim Yöntemleri

1.5.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, yeterli basınç ve sıcaklık altında akışkan hale getirilmiş polimerik malzemenin, basıncın etkisi ile kalıptan (die) geçirilerek biçimlendirilmesi işlemidir. Bu işleme yöntemi genel olarak şekillendirme ve/veya eriyik harmanlama amacıyla kullanılmaktadır. Proses esnasında uygulanacak basınç ve sıcaklık değerleri, kullanılacak kalıbın geometrisine ve malzemenin akış özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [59-61].

Kontrol paneli, besleme hunisi, hareketli sonsuz vida(lar), kovan ve çıkış parçaları bir ekstrüderi oluşturan temel parçalardır. Kontrol paneli ile ekstrüzyon prosesi boyunca kovan sıcaklığı, vida hızı ve besleme hızı parametreleri ayarlanabilmektedir ve proses sırasındaki kovan basıncı, kovanın boyunca sıcaklık değerleri ve vidanın tork değeri kontrol edilebilmektedir. Kovan, içinde vidanın/vidaların bulunduğu silindirik şeklindeki bölümdür. Genellikle sertleştirilmiş çelikten yapılmaktadır ve aşınma direnci, vidanın aşınma direncinden daha yüksektir [59-61]. Ekstrüder cihazının parçalarının genel görünümü Şekil 1.22’de verilmiştir.

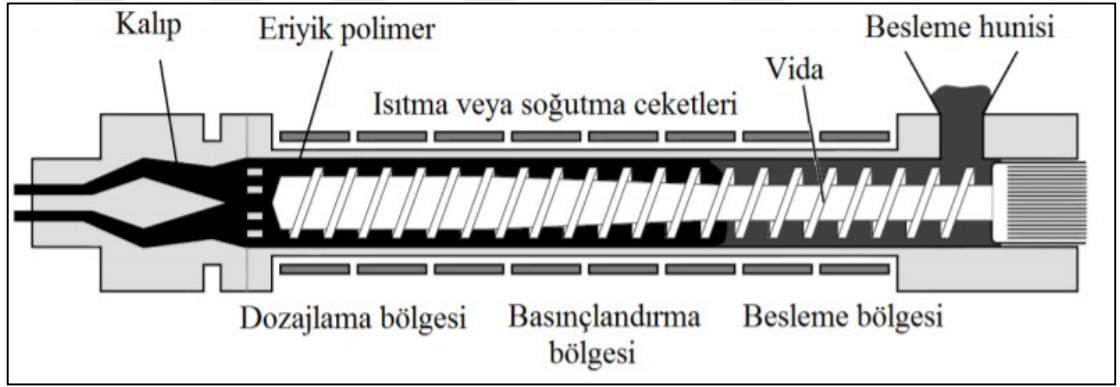


Şekil 1.22. Ekstrüder cihazının parçalarının genel görünümü

Ekstrüderin en önemli parçası vidadır. Taşıma, ısıtma, eritme ve karıştırma gibi işlemler vida tarafından gerçekleştirilmektedir. Vida tasarımı değiştirilerek ekstrüzyon özellikleri ve elde edilen ürün kalitesi değiştirilebilir [59-61]. Ekstrüderdeki sonsuz vidanın geometrisi, kullanılan polimerin türüne veya

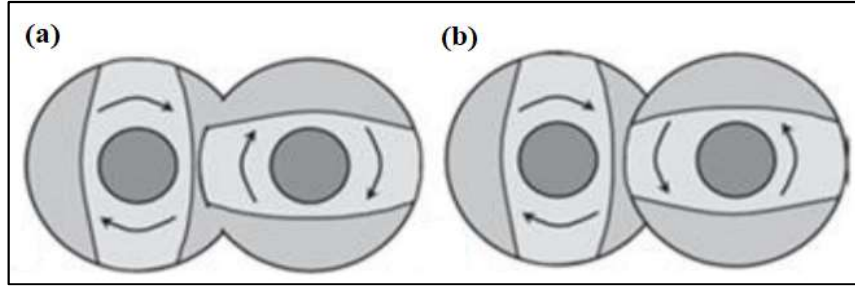
uygulamaya göre farklılık göstermektedir. Genel amaçlı kullanılan ekstrüder vidasının bölümleri Şekil 1.23’de gösterilmektedir.

Genel amaçlı ekstrüder vidalarında besleme bölgesi, basınçlandırma bölgesi ve dozaj bölgesi olmak üzere üç ana kısım bulunmaktadır. Besleme bölgesi, polimerlerin ön ısıtmaya maruz kaldıkları ve taşındıkları kısımdır. Polimerlerin erimesi basınçlandırma bölgesinde başlamaktadır. İyi karıştırma istenildiği durumlarda, bu bölgeye ilave olarak karıştırma bölgeleri de eklenebilmektedir. Dozaj bölgesine ulaşan polimer eriyiği, basınç altında kalıba yönlendirilmektedir. Ekstrüder vidası boyunca basınç değişimleri görülmektedir. Polimerin beslenmesinin ardından sürekli olarak artan basınç, kalıp bölgesinde hızla azalmakta ve ürünün ekstrüderden ayrıldığı noktada sıfıra düşmektedir [61].



Şekil 1.23. Genel amaçlı kullanılan ekstrüder vidalarının bölümlerinin gösterimi

Vida varlığına göre ekstrüderler tek vidalı veya çift vidalı ekstrüderler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çift vidalı ekstrüderler, daha iyi harmanlama sağlaması sebebiyle, tek vidalı ekstrüderlere kıyasla daha fazla tercih edilmektedirler. Çift vidalı ekstrüderlerin vida tasarımlarında vidaların dönme yönü (eş veya zıt yönlü), vidaların iç içe geçmiş veya geçmemiş olması gibi tasarım parametreleri bulunmaktadır [62]. Şekil 1.24’de çift vidalı ekstrüder vida tasarım parametreleri gösterilmektedir.

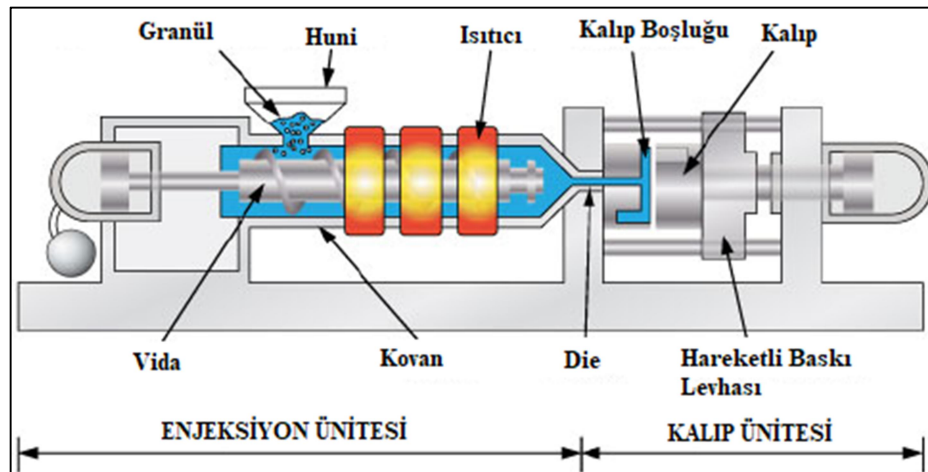


Şekil 1.24. Çift vidalı ekstrüder vida görüntüleri (a) birbiri ile aynı yönde dönen (b) zıt yönde dönen vidalar

Çift vidalı ekstrüderlerde vidaların dönme yönü, ilerleyen eriyiğe uygulanan basıncın konumunu, kayma gerilim miktarını, eriyiğin vida üzerindeki ilerleme şeklini ve süresini etkilemektedir [62]. Kayma gerilimlerini arttırarak daha homojen ve moleküler seviyede iyi dağılım gösteren karışımlar hazırlanabilmektedir. Kayma gerilimi değerleri, vida tasarımı değiştirilerek istenilen şekilde ayarlanabilmektedir.

1.5.2. Enjeksiyon kalıplama

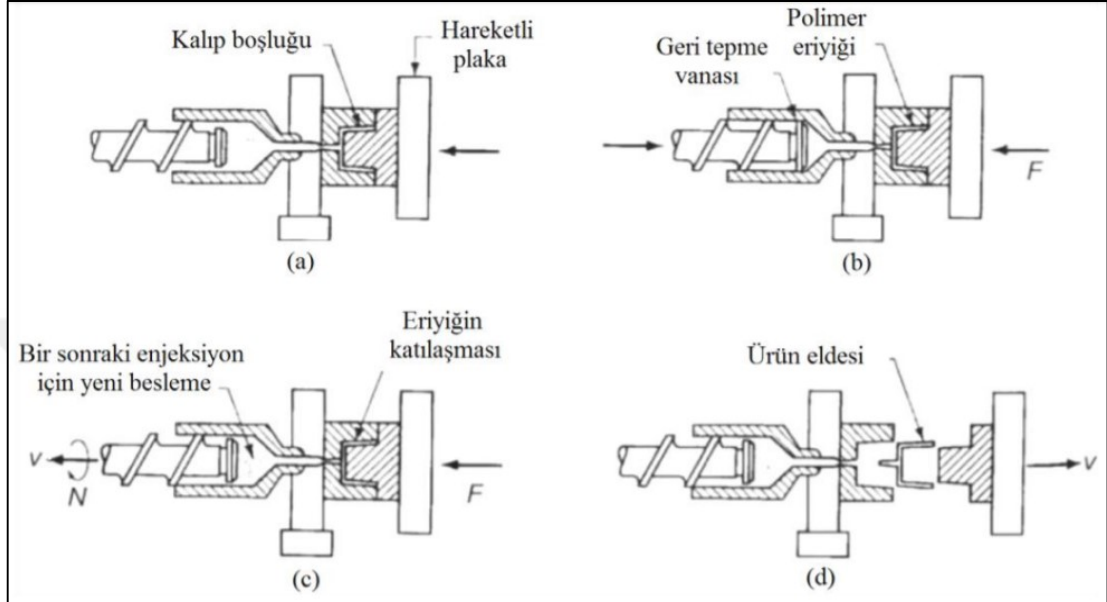
Enjeksiyonlu kalıplama, temel olarak eriyik halde bulunan termoplastik malzemeleri temel basınç altında çeşitli ürün formlarına dönüştürme işlemidir. Bu proses ile istenilen formlara sahip ürünler elde edilebilmektedir [63]. Şekil 1.25’de enjeksiyon cihazı ve kısımları gösterilmektedir.



Şekil 1.25. Enjeksiyon cihazı ve ünitelerine ait görünüm

Enjeksiyon cihazı; enjeksiyon ve kalıp ünitesi olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır (Şekil 1.25). Enjeksiyon ünitesi, malzemelerin eriyik hale getirildiği tek vidalı ve pistonlu ekstrüder ile eriyik hale getirilen malzemelerin kalıbın içerisine

enjekte edildiği kısımlardan oluşmaktadır [63]. Kalıp ünitesi ise proses esnasında kalıbın otomatik olarak açılıp kapanmasını sağlayan ve hidrolik bir güç ile kontrol edilen kısımdır. Kalıp ünitesi genel olarak; hareketli plaka, hareketsiz plaka, bu iki plaka arasında bulunan kalıp ve hidrolik sistemden oluşmaktadır [64].



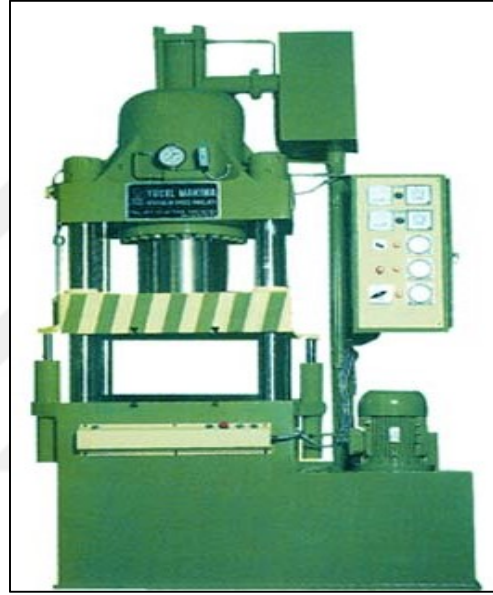
Şekil 1.26. Enjeksiyonlu proses basamakları (a) eriyik malzemenin vidada ilerlemesi (b) eriyik malzemenin kalıba dolması (c) kalıbın soğutulması ve boşalan eriyik malzeme yerine yeni malzeme dolumu (d) nihai son ürün eldesi

Enjeksiyonlu kalıplama prosesi ana hatlarıyla dört basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta, beslenen malzeme eriyik haline getirilerek vida yardımıyla kalıba doğru ilerlemektedir. İkinci basamakta, eriyik haline gelen malzeme vidanın uyguladığı basınç yardımıyla kalıbı doldurmaktadır. Kalıbın dolmasının ardından, proses ayarlarına göre kalıbın içindeki eriyiğe vida tarafından basınç uygulanmaya devam edilmektedir. Ütüleme basamağı olarak adlandırılan bu proses sayesinde elde edilecek ürün şeklinin düzgün (pürüzsüz) olması sağlanmaktadır. Üçüncü basamakta, vidanın geriye doğru gitmesi ile yeni besleme gerçekleşmektedir. Dördüncü basamakta ise, kalıp açılmakta ve ürün elde edilme işlemi gerçekleşmektedir. Sürekli enjeksiyonlu kalıplama proseslerinde, bu basamaklar birbirlerini takip eden ve aralıksız bir döngü halinde gerçekleşmektedir [64]. Enjeksiyonlama işlemi Şekil 1.26'da gösterilmiştir.

Enjeksiyonlu kalıplama prosesinde enjeksiyon sıcaklığı, enjeksiyonlama basıncı, ütüleme basıncı, kalıp sıcaklığı ve malzemenin kalıpta alıkonma süresi en önemli parametrelerdir.

1.5.3. Hidrolik pres

Hidrolik presler yağ basıncı ile çalışan, belli bir sıcaklık ve basınç altında malzemenin kalıplama işleminin gerçekleştirildiği makinalardır. Tek veya çift hareketli iki çeneden oluşabilirler. Şekil 1.27’de hidrolik pres görülmektedir.



Şekil 1.27. Hidrolik pres görüntüsü

Elektrik motoru yardımıyla çalışan pompalar aracılığıyla sisteme basılan yağ miktarına bağlı olarak basma basıncının kontrol edilme prensibine göre çalışmaktadır.

Hidrolik preslerde sıcaklık, kalıplanma süresi ve basınç değerleri değiştirilerek malzemelerin düzgün (pürüzsüz) yüzeyle ve kalıbın tam şeklini alarak şekillendirilmesi gerçekleştirilebilmektedir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu tez çalışmasının amacı; farklı fonksiyonel gruplara sahip poli(hedral oligomerik silseskuiookzan) (POSS) nanoparçacıklarının, kabaran alev geciktirici sisteminin içerisine farklı oranlarda ilave edilerek PP/KAG/POSS harmanlarının hazırlanması ve karakterizasyonunun incelenmesidir. Bu kapsamda literatür taraması aşamasında farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıkların farklı polimer harmanlarında, kabaran alev geciktirici sisteminde birlikte kullanımı ve bu harmanlarda uyumlaştırıcı kullanımının yanma, termal, morfolojik ve mekanik özelliklere olan etkisini araştıran çalışmalar incelenmiştir.

2.1. Polimer/POSS Nanokompozitleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Çalışmanın ilk bölümünde farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıkların farklı polimer matrislerinde yanma özellikleri üzerine olan etkilerini inceleyen çalışmalar özetlenmiştir.

Fina ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [65] metil-, vinil- ve fenil- gibi farklı organik gruplar içeren POSS nanoparçacıkları, PP matrisi ile harmanlanmıştır. Bu çalışmanın amacı, farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıklarının PP matrisi içerisindeki dağılımını, mekanik, termal ve yanma özellikleri üzerine olan etkisini incelemektir. Her bir POSS türünden, PP içerisine ağırlıkça % 1,5 ve % 5 oranlarında ilave edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda POSS nanoparçacığının fonksiyonel grubuna bağlı olarak mekanik özelliklerinde farklılıklar gözleendiği, tüm POSS türlerinin termal kararlılığı arttırırken yanma özelliklerinde de iyileşme (HRR değerinde düşüş, kül miktarında artış) gösterdiği elde edilmiştir.

Fox ve arkadaşları yaptıkları çalışmada poli(laktik asit) (PLA) matrisi içerisine % 5 ve % 15 oranlarında nanofibrile edilmiş selüloz ile modifiye edilmiş glisidil fenil-POSS nanoparçacıkları (NFS) ve APP ilave ederek eriyik harmanlama yöntemi ile karışımlar hazırlamışlardır. PLA'nın harmanlama sırasındaki viskozitesinin APP alev geciktirici ilavesi ile düştüğü görülürken, piroliz sırasında termal kararlılığının ve kül miktarında artışa neden olduğu görülmüştür. NFS ilave edilen harmanların her iki

ilave oranında da pIYH ve duman miktarlarında PLA/APP harmanlarına göre daha düşük değerler elde edilmiştir. Çalışma sonucunda NFS kullanımının kabaran alev geciktirici sistemlerinde karbon kaynağı olarak kullanımında termal oksidatif direnci arttırmasına bağlı olarak alevlenebilirlik düşürmede etkili olabileceği gösterilmiştir [66].

Fox ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmanın [66] devamı olarak PLA/APP/NFS harmanının alevlenebilirlik ve mekanik özelliklerini incelenmişlerdir. NFS'nin PLA ile eriyik harmanlama prosesi sırasında çapraz bağlı yapı oluşturduğu ve bu yapının harmanlama süresi boyunca asit hidrolizinden kompoziti koruduğu ve PLA ile NFS yapısının bozulmasını minize ettiğini görmüşlerdir. PLA/APP harmanı UL-94 testi sonucunda V-2 özellik gösterirken içerisine NFS ilavesi ile eriyik viskozitesinin ve karbon kaynağının artışına bağlı olarak yanma sınıfı V-0 olarak elde edilmiştir. Çekme testinde ise PLA içerisine APP ilavesi ile APP'nin plastikleştirici etkisi göstermesine bağlı olarak young modülünde düşüş gözlemlenmiştir. PLA/APP harmanına NFS ilave edildiğinde ise selüloz liflerin takviye edici etkisinden dolayı harmanların mekanik özelliklerinde iyileşme elde etmişlerdir [67].

Gerard ve arkadaşları yaptıkları çalışmada epoksi reçine matrisinde, fosfor bazlı alev geciktiriciler ile birlikte karbon nanotüp (CNT) ve okta metil-POSS (OM-POSS) nanoparçacıklarının kullanımının termal kararlılık ve yanma davranışlarına olan etkisini incelemişlerdir. APP (% 4,5) ile CNT (% 0,5) nanoparçacığı biraraya geldiklerinde antagonizm etkisi göstermiştir. Tutuşma süresi düşmüş, pIYH değeri yükselmiş ve termal bozulma sıcaklığı epoksi/APP harmanına kıyasla daha düşük elde edilmiştir. Bunun aksine, APP (% 4) ile OM-POSS (% 1) nanoparçacığı birlikte kullanıldığında, epoksi/APP harmanına kıyasla pIYH değerinde % 46 ve TIY değerinde % 20 düşüş görülmüştür. Yanma testi sonrasında daha dirençli kül yapısı elde edilmiştir [68]. OM-POSS ilavesi ayrıca silikanın koruyucu tabaka oluşturmasına bağlı olarak termal bozulmayı yavaşlattığı görülmüştür [69]. Bu sonuç, Wu ve arkadaşlarının [70] izobütil grubu içeren POSS nanoparçacık kullanarak yaptıkları çalışmada, POSS'un radikal tutucu gibi davranmasına benzetilmiştir. İzobütil radikali polimerin yanması sırasında hidrojen radikallerini

yakalamaktadır ve benzer olarak POSS'un silikon radikali de hidroksil radikaller gibi davranarak gelişmiş bir kül tabakası oluşmasına neden olmuştur.

Xuan ve arkadaşları, PLA/mikrokapsüllenmiş amonyum polifosfat (MAPP)/melamin (MA) matrisi içerisine trisilanol izobütil-POSS (T-POSS) ilave ederek sinerjik etkisini inceleyen bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışma kapsamında APP, PER ve 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) ile yerinde polimerizasyon yöntemiyle MAPP olarak hazırlanmıştır. PLA/KAG ile T-POSS birlikte kullanımı PLA'nın alev geciktirici ve damlama özelliklerinin geliştirmiştir. pIYH ve TIY değerlerinde düşüşe ve termo-oksidatif bozulma prosesinin gecikmesine katkı sağlamıştır. MAPP ve MA bozulduklarında açığa çıkan asidik özellikteki malzeme kül oluşumunu katalizlerken, diğer açığa çıkan yanıcı olmayan gazlar şişirici ajan özelliği göstermiştir. Diğer yandan, T-POSS nanoparçacığının ayrışması ile gaz fazındaki H ve OH serbest radikalleriyle etkileşime girebilen ve yanmayı geciktiren aktif radikaller oluşmuştur. Çalışma sonunda, T-POSS nanoparçacığının termal bozulmayı engelleyici ve koruyucu kül tabaka oluşumunu katalizlediği sonucu elde edilmiştir [71].

2.2. Polimer/Alev Geciktirici/Nanoparçacık Harmanları Üzerine Uyumlaştırıcı Etkisini İnceleyen Çalışmalar

Çalışmanın ikinci bölümünde farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıkların farklı polimer matrislerinde yanma özellikleri üzerine olan etkisinin uyumlaştırıcı türü ve miktarına bağlı olarak değişimi incelenmiştir.

PP/KAG harmanları hazırlanırken ana problem KAG dolgu sistemi ile PP matrisi arasındaki uyumsuzluktur. Genellikle bu durum, KAG'nin asit kaynağı, karbon kaynağı ve gaz kaynağı gibi üç temel komponentten oluşmasına bağlanmaktadır. Literatürde PP/KAG matrislerinde uyumluluk sağlamak amacıyla polipropilen-aşılınmış-maleik anhidrit (PP-g-MAH) [72, 73] ve α -metakrilik asit-aşılınmış-polipropilen (PP-g-MAA) uyumlaştırıcılarının kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır.

Ma ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PP/KAG matrisini uyumlaştırmak amacıyla sentezledikleri PP-g-MAA uyumlaştırıcısını % 0 -% 5 - % 10 ve % 15 oranlarında ilave ederek mekanik, morfolojik ve yanma özelliklerini incelemiştirler. PP/KAG harmanında uyumluluğu arttırmış, buna bağlı olarak mekanik özelliklerinde (çekme

dayanımı) iyileşme gözlenmiştir. Uyumlaştırıcı ilave oranı değişmesi yanma özelliklerinde değişime neden olmamıştır [74].

Du ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, aynı oranda organik kil (OMMT), aminopropil izobütil-POSS ve CNT nanoparçacık ilavesinin PP/KAG matrisinin yanma özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Çalışmada ilk bölümde bahsedilen polimer/KAG/POSS harmanlarından farklı olarak PP/KAG/nanoparçacık matrisi içerisine uyumlaştırıcı PP-g-MAH ilavesi yapılmıştır. KAG olarak azot-fosfor içerikli ticari bir alev geciktirici kullanılmıştır. Çalışma sonucunda tüm nanoparçacıkların matris içerisinde homojen dağıldığı görülmüştür. PP/KAG/POSS harmanlarının pIYH değerlerinde diğer nanoparçacıklara göre daha düşük olduğu ve termal kararlılığı daha yüksek elde edilmiştir [75].

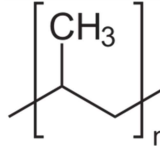
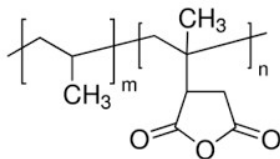
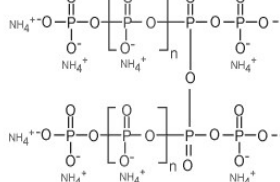
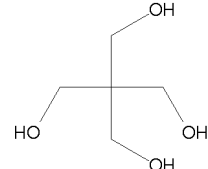
Literatürde yer alan çalışmalarda, polimer/KAG harmanlarının yanma özelliklerini arttırmak amacıyla metil, vinil, fenil, izobütil gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacık türleri kullanılarak yanma, termal ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. KAG sistemini oluşturan üç temel komponentten birisinin asit kaynağı olmasına rağmen asit içerikli fonksiyonel gruba sahip POSS nanoparçacıklı herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Literatürde, PP/KAG harmanlarının uyumunu arttırarak yanma, termal ve mekanik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu çalışmanın literatürden yer alan çalışmalardan bir farkı da, tek başına PP/KAG harmanlarından ziyade PP/KAG/POSS harmanları içerisinde uyumlaştırıcı oranını değiştirerek yanma, termal ve mekanik özelliklerinin nasıl değiştiğinin incelenmiş olmasıdır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

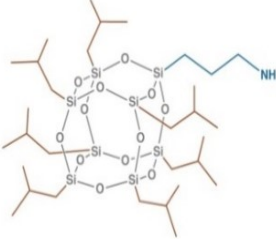

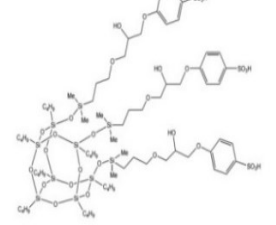
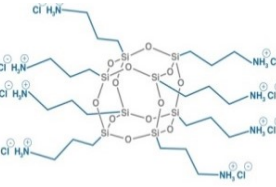
3.1. Malzemeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Polipropilen, Petkim firmasının homopolimer ve eriyik harmanlama için uygun olan EH-102 kodlu ürünüdür. Kabaran alev geciktirici sistemi için Clairant firmasının Exolit AP 422 kodlu amonyum polifosfat (APP, faz II tipi) ve MKS Marmara firmasının pentaeritritol (PER) ürünleri birlikte kullanılmıştır. Nanomalzeme olarak Hybrid Plastics tarafından üretimleri gerçekleştirilen MS0840 kodlu oktafenil-POSS (OP-POSS), AM0265 kodlu aminopropil izobütil-POSS (A-POSS), AM0285 kodlu oktaamonyum-POSS (OA-POSS) ve SA1533 kodlu trissülfonik asit izobütil-POSS (TS-POSS) ürünleri kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı - Firma	Kimyasal Özellikler	Fiziksel Özellikleri ve Açıklama
Polipropilen	EH-102 - Petkim		MFR: 9-13 g/10 dk (230°C/2,16 kg)
Polipropilen-aşılannış-maleik anhidrit	Scona TPPP 2003 GB - BYK Additives & Instruments		MFR: 12 g/10 dk (230°C, 2,16 kg) MAH içeriği: % 0,9-1,3
Amonyum polifosfat	Exolit AP 422 - Clairant		Yoğunluk@25°C: 1,9 g/cm ³ Bozulma sıcaklığı: > 275°C Azot, elemental analiz: %14-15 (a/a)
Pentaeritritol	Pentaeritritol MKS Marmara		Monopentaeritritol: % 97,47 Erime noktası: 257,1°C

Tablo 3.1. (Devam) Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

<p>Aminopropil izobütüil-POSS (A-POSS)</p>	<p>AM0265 – Hybrid Plastics</p>		<p>MA: 874,58 g/mol Termal kararlılığı (%5 a kaybı): 221°C Çözücü: THF, kloroform, hekzan</p>
<p>Oktafenil-POSS (OP-POSS)</p>	<p>MS0840 – Hybrid Plastics</p>		<p>MA: 1033,53 g/mol Çözücü: THF, kloroform</p>
<p>Trissülfonik izobütüil-POSS asit (TS-POSS)</p>	<p>SA1533 – Hybrid Plastics</p>		<p>MA: 1830,83 g/mol</p>
<p>Oktaamonyum-POSS (OA-POSS)</p>	<p>AM0285 – Hybrid Plastics</p>		<p>MA: 1173,18g/mol Çözücü: su</p>

Tez çalışması kapsamında kullanılan POSS'ların yanma matrisinde kullanımının tercih edilme sebepleri şu şekildedir:

A-POSS; yapısında bulunan azot gruplarının yanma sırasında şişirici gaz özelliği gösteren amonyağa dönüşmesi ve gaz faz ile yoğun faz arasında yalıtkan bir tabaka oluşturması,

OP-POSS; yapısında bulunmakta olan fenil gruplarının termal kararlılığının yüksek oluşuna bağlı olarak alev geciktirme özelliğini iyileştirmesi,

TS-POSS; yapısını oluşturan asit grubunun karbon kaynağının bozulmasını katalizleyerek gaz faz ile yoğun faz arasındaki oksijen temasını engelleyerek, kalitesi yüksek ve kararlı kül tabakası oluşturması,

OA-POSS; yapısında bulunan NH_4 grubunun yanma prosesi sırasında bozularak yanıcı özelliği olmayan amonyak gazına dönüşerek ortamdaki yanıcı gaz (oksijen) konsantrasyonunu düşürmesi ve açığa çıkan amonyak gazının şişirici ajan görevi görmesidir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneysel tasarım

İki ana başlık altında toplanan tez çalışmasının ilk kısmında % 80 polipropilen, % 15 amonyum polifosfat ve % 5 pentaeritritol içeren harmanlar esas alınmıştır. Referans alınan reçete içerisine inorganik madde miktarı % 20 sabit tutularak farklı yükleme oranlarında (% 0,5, 1 ve 3) 4 farklı POSS türü ilave edilmiştir. Alev geciktirici özelliği çalışmak üzere hazırlanan 14 harmanın bileşimleri Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında, farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS türlerinin ve oranlarının PP/KAG harmanlarının özelliklerine olan etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, ağırlıkça % 1 farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS içeren harman reçetelerine % 1, % 3, % 5 ve % 10 oranlarında maleik anhidrit aşılantı polipropilen (PP-g-MAH) ilavesi ile harman özelliklerine uyumlaştırıcı ilavesinin etkisi incelenmiştir.

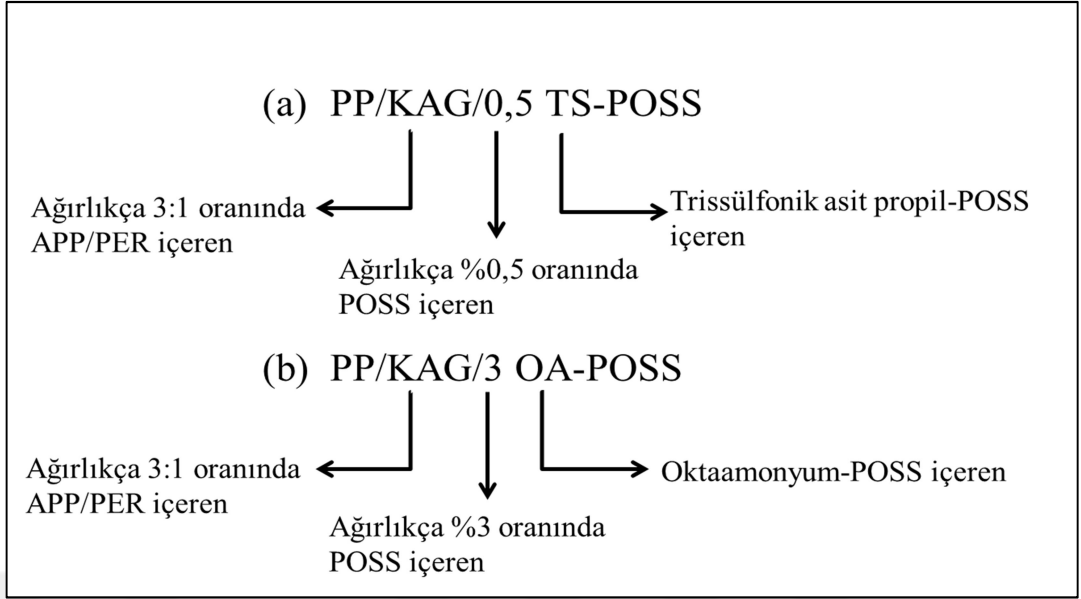
Tablo 3.2. Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıklar ile hazırlanan PP/KAG harmanlarının formülasyonları

Karışım Kodu	PP Miktarı (%)	APP Miktarı (%)	PER Miktarı (%)	POSS Miktarı (%)
PP	100	-	-	-
PP/KAG	80	15,000	5,000	-
PP/KAG/0,5 OP-POSS	80	14,625	4,875	0,5
PP/KAG/1 OP-POSS	80	14,250	4,750	1,0
PP/KAG/3 OP-POSS	80	12,750	4,250	3,0
PP/KAG/0,5 A-POSS	80	14,625	4,875	0,5
PP/KAG/1 A-POSS	80	14,250	4,750	1,0
PP/KAG/3 A-POSS	80	12,750	4,250	3,0
PP/KAG/0,5 OA-POSS	80	14,625	4,875	0,5
PP/KAG/1 OA-POSS	80	14,250	4,750	1,0
PP/KAG/3 OA-POSS	80	12,750	4,250	3,0
PP/KAG/0,5 TS-POSS	80	14,625	4,875	0,5
PP/KAG/1 TS-POSS	80	14,250	4,750	1,0
PP/KAG/3 TS-POSS	80	12,750	4,250	3,0

Çalışma kapsamında PP/KAG harmanlarına POSS türlerinin ve oranlarının etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, PP/KAG/POSS harmanları ile birlikte PP-g-MAH kullanımı incelenmiş ve harmanlarda uyumlaştırıcı kullanımının etkileri araştırılmıştır.

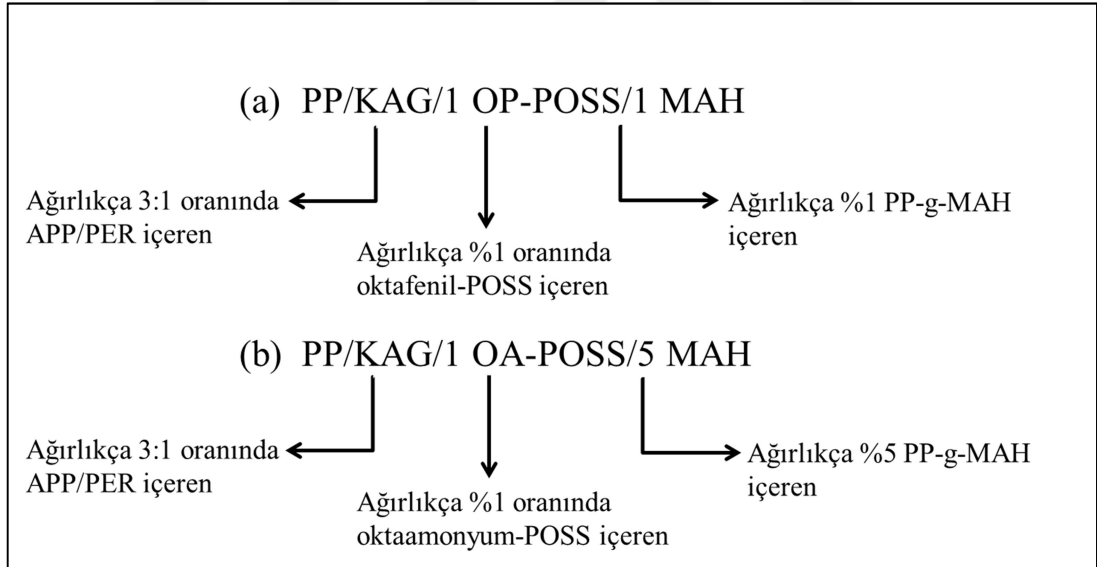
3.2.2. Numunelerin adlandırılması

Çalışma kapsamında elde edilen harmanlardaki bileşen oranlarının anlaşılabilmesi amacıyla harmanlar kodlandırılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında hazırlanan harman adlarının tanımlanması Şekil 3.1’de örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Farklı POSS türleri ile hazırlanan harmanların adlandırılmasına örnekler

Çalışmanın ikinci kısmında üretilen farklı oranlarda PP-g-MAH içeren harmanların adlandırılmasına yönelik örnekler Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Farklı PP-g-MAH oranları ile hazırlanan PP/KAG/POSS harmanların adlandırılmasına örnekler

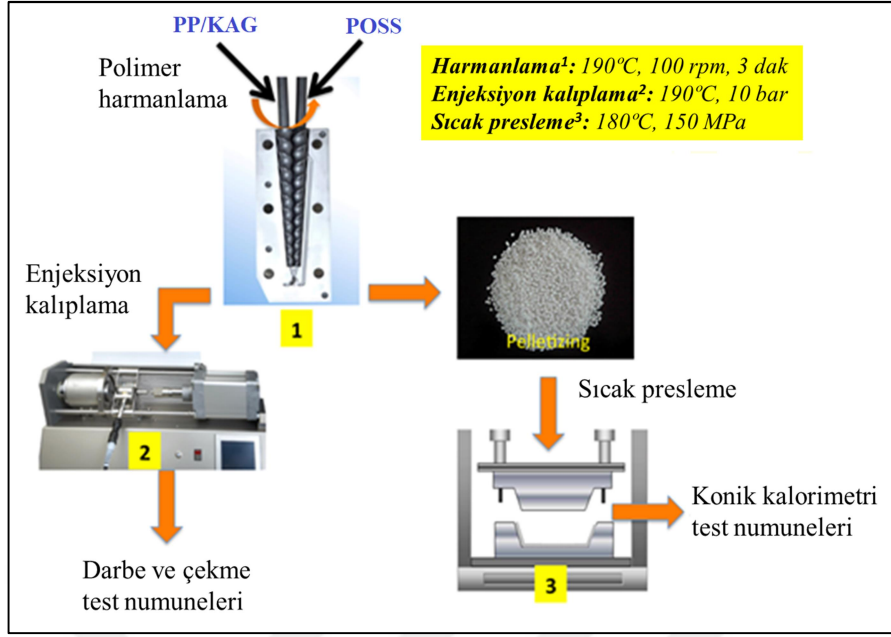
3.2.3. Polimer harmanların hazırlanması ve şekillendirilmesi

Bu çalışma kapsamında polimerlerin harmanlanması amacıyla Xplore 15 cc Micro-compounder (mikro-karıştırıcı) marka aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü laboratuvar ölçekli ekstrüder kullanılmıştır. Cihaz hakkında detaylı bilgi “Genel Bilgiler” başlığı altında Sayfa 28’de verilmiştir.

Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıkları içeren harmanları 100 rpm vida hızı, 190°C kovan sıcaklığı ve 3 dakika alıkonma süresi proses koşulları kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı oranlarda PP-g-MAH içeren harmanlarda benzer proses koşullarında hazırlanmıştır.

Bu çalışmada enjeksiyon kalıplama prosesi Xplore marka 12 cc Injection molding (enjeksiyonlu kalıplama) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz hakkında detaylı bilgi “Genel Bilgiler” başlığı altında Sayfa 31’de verilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan tüm karışımların kalıplama esnasındaki proses koşulları; 10 bar kalıplama basıncı ve 190°C eriyik sıcaklığıdır.

Bu çalışmada sıcak presleme cihazı olarak Yücel Makine firmasına ait hidrolik pres kullanılmıştır. Cihaz hakkında detaylı bilgi “Genel Bilgiler” başlığı altında Sayfa 33’de verilmiştir. Sıcak presleme ile hazırlanan konik kalorimetri test numuneleri sırasında proses koşulları 180°C presleme sıcaklığı ve 150 MPa yağ basıncıdır. Çalışma kapsamında kullanılan harmanlama ve tüm şekillendirme yöntemlerinin genel gösterimi Şekil 3.3’de özetlenmiştir.



Şekil 3.3. Karışımların hazırlanması ve şekillendirilmesinin gösterimi

3.3. Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1. UL-94

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen Underwriter Laboratuvarları-94 (UL-94) testleri ASTM D3801 test standardına uygun dikey olarak hazırlanan düzenekte gerçekleştirilmiştir. Numune boyutları $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ olarak kullanılmıştır.

UL-94 testi ile harmanların yanma süreleri, damlama davranışları ve yanma sınıfları değerlendirilmiştir. Her bir karışım türünden 5 paralel test yapılarak sonuçları raporlanmıştır.

3.3.2. Limit oksijen indeksi (LOI)

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen limit oksijen indeksi (LOI) testleri Microx marka test cihazında numune boyutları $130 \times 13 \times 2 \text{ mm}^3$ olarak ASTM D2863 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

LOI testinden numunelerin limit oksijen indeks değerleri (% oksijen), 50 mm yanma ve numunenin tamamının yanma süreleri elde edilmiştir. Tüm numunelerin LOI değerleri 5 paralel test yapılarak belirlenmiştir.

3.3.3. Konik kalorimetre

Konik kalorimetri testleri ISO 13927 test prosedürüne uygun, kütle kaybı kalorimetresi (Fire Testing Technologies, UK) ile ısı akısı 35 kW/m² olarak gerçekleştirilmiştir. Numune boyutları 100 x 100 x 3 mm³'dür.

3.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC)

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizlerinde Mettler Toledo DSC 1 Star System cihazı kullanılmıştır.

%1 oranında farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS'lar kullanılarak hazırlanan karışımların termal analizleri 5-10 mg numune kullanılarak çift ısıtma işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm karışımlar ilk olarak 25°C'den 180°C sıcaklığa 10°C/dak ısıtma hızı kullanılarak ısıtılmıştır, 5 dakika bu sıcaklıkta bekletilerek termal geçmişleri silinmiş, daha sonra 25°C'ye 10°C/dak soğutma hızı ile soğutulmuş ve son olarak 200°C'ye 10°C/dak ısıtma hızı ile ısıtılarak test edilmiştir. Analizler esnasında sisteme 30 ml/dak hacimsel akış hızında azot beslemesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerin ardından paket program yardımıyla karışımların soğuk kristallenme sıcaklığı (T_{cc}), erime sıcaklığı değerleri (T_m) ve termal geçişleri esnasındaki entalpi değerleri (ΔH_m) değerlendirilmiştir.

Paket programdan elde edilen ΔH_m değerleri ile % kristalinite (X_c) Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%X_c = [\Delta H_m / \Delta H_f] \times 100 \quad (3.1)$$

Denklemden bulunan ΔH_f standart füzyon ısısı olup, tüm kristalinite hesaplarında PP için 189 J/g [76] olarak kullanılmıştır.

3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen termogravimetrik analiz (TGA) analizlerinde Mettler Toledo TGA 1 Star System cihazı kullanılmıştır.

Tüm numunelerin TGA analizleri 25 - 800°C sıcaklıkları arasında 10°C/dak ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri hem 30 ml/dak hacimsel akış

hızındaki azot gazı altında hem de hava akışı ile yapılmıştır. Analizlerden bozulma sıcaklıkları (T_d), diferansiyel bozulma (DTGA) eğrileri ve kül miktarları elde edilmiştir.

3.3.6. Optik mikroskop (OM)

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen optik mikroskop (OM) analizleri Nikon Eclipse LV100 Pol marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Saf POSS nanoparçacıkların, mikroskobun ısıtma haznesi yardımıyla 25 - 250°C sıcaklıkları arasındaki eriyik formları incelenmiştir. Isıtma hızı 5°C/dak ve büyütme oranı 100X olarak kullanılmıştır.

3.3.7. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Karışım bileşenleri arasında meydana gelen etkileşimlerin belirlenmesi amacıyla numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında ATR ünitesine sahip olan Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır.

Ölçümler elmas kristal kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ATR aparatının sıkıştırma derecesindeki farklılıklardan kaynaklanan pik şiddetlerindeki değişimler, elde edilen spektrumların karşılaştırılması esnasında normalize edilmeleri ile ortadan kaldırılmıştır.

3.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çalışma kapsamında hazırlanan numunelere iki farklı şekilde SEM analizi yapılmıştır. İlk olarak PP/KAG ve PP/KAG/POSS numunelerinin SEM analizleri, darbe çubuklarının kırılma yüzeylerinin altın ile kaplanması yoluyla gerçekleştirilmiştir. Diğer SEM analizleri konik kalorimetre testi sonrasında kalan küllere yapılarak kül kalitesi ve yoğunluğu analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında tüm SEM analizleri ZEISS EVO LS10 marka SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.9. Çekme testi

Çalışma kapsamında hazırlanan tüm numunelerin çekme testi analizleri 25 mm/dak çekme hızında, 5 kN yük hücresi ile işleyen Instron marka çekme cihazında gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen testlerin ardından elde edilen

gerilim-uzama eğrilerinden numunelerin çekme dayanımı, akma dayanımı, kopmada uzama ve elastik modülü değerleri paket program yardımı ile elde edilmiştir. Her bir karışım türünden en az 5 paralel test yapılarak, ortalama değerleri raporlanmıştır.

3.3.10. Darbe testi

Numunelerin darbe dayanım değerleri, Ceast Resil Impactor marka darbe testi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. IZOD örnek yerleştirme bölgesine sahip olan cihazda 5,5 J'luk sarkaç bulunmaktadır. Çalışma kapsamında analiz edilen tüm numunelere 45 derecelik açı ile 2 mm'lik çentik açılmıştır. Her bir karışımdan en az 5 paralel test yapılarak, ortalama değerleri raporlanmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında elde edilen bulgular iki ana bölümde ele alınmıştır. İlk bölümde, farklı oranlarda (% 0,5, % 1 ve % 3) farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıkların, polipropilen/kabaran alev geciktirici sistemine olan etkisi tartışılmıştır. İkinci bölümde, birinci bölümde tartışılan farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacık türlerinden bir oran seçilerek içerisine farklı oranlarda uyumlaştırıcı ilavesinin alev geciktirici, termal ve mekanik özelliklere olan etkisi tartışılmıştır.

4.1. KAG ilaveli PP Harmanlarının Özellikleri Üzerine Farklı Fonksiyonel Gruplar İçeren POSS Nanoparçacıkların Etkisi

Farklı fonksiyonel gruplar içeren POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarına olan etkisi termal, yanma ve mekanik özellikler olmak üzere üç başlık altında incelenmiştir.

4.1.1. POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarının termal özelliklerine etkisi

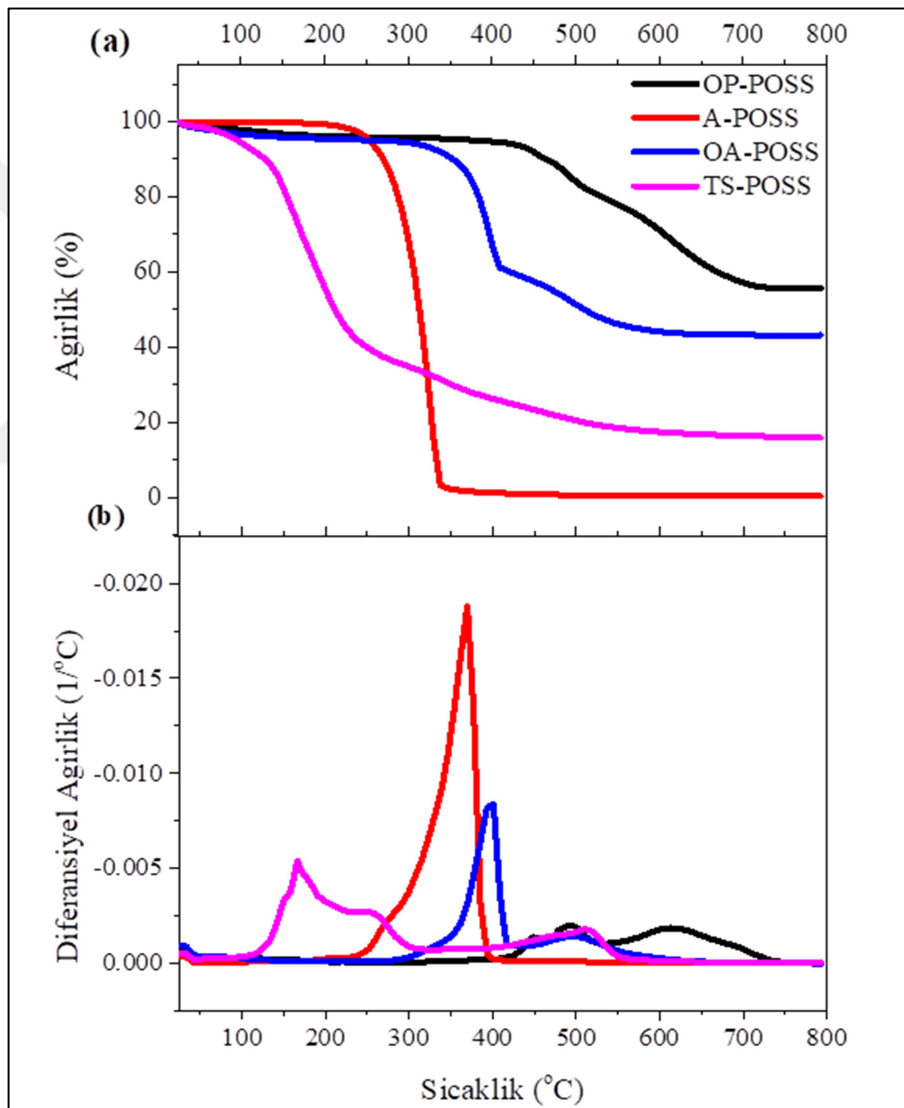
POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarına olan etkisini incelemeye önce çalışma kapsamında kullanılan A-POSS, OA-POSS, OP-POSS ve TS-POSS nanoparçacıkların termal davranışları analiz edilmiştir. Bu kapsamda her bir POSS türüne TGA, DSC ve OM testleri uygulanmıştır.

4.1.1.1. Saf POSS nanoparçacıkların termal özellikleri

Saf POSS nanoparçacıkların bozulma davranışları ve sıcaklıklarının belirlenmesi için TGA analizleri yapılmıştır.

Tüm POSS türlerine ait TGA ve DTGA eğrileri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

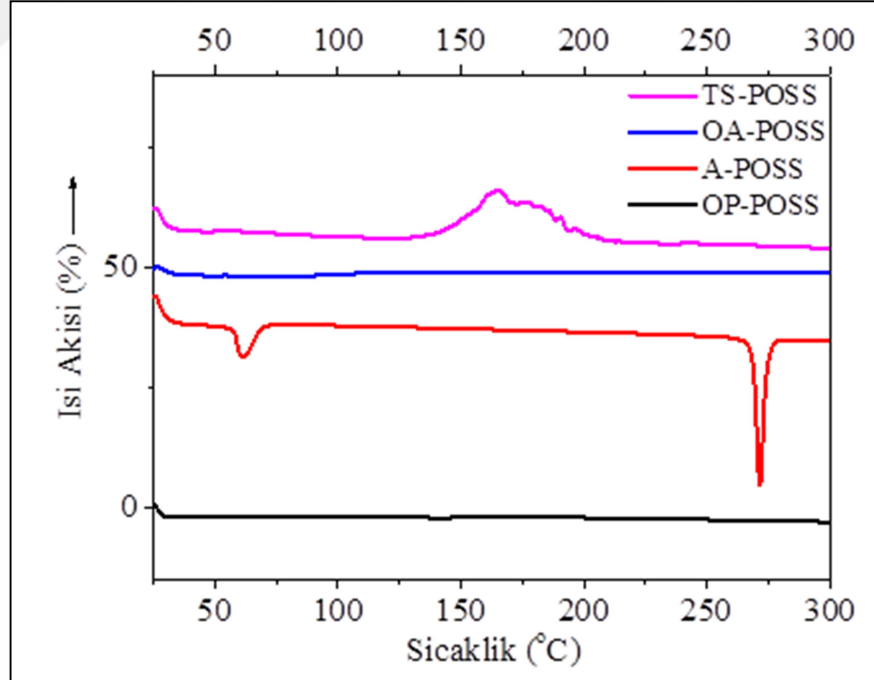
Şekil 4.1'e göre OP-POSS nanoparçacığın 450°C ve 613°C'de olmak üzere iki ana basamakta bozulduğu görülmektedir. 800°C'de kalan kül miktarı % 55 olarak elde edilmiştir. Bu birinci ve ikinci bozulma basamakları sırası ile OP-POSS'un yapısında bulunan hidrokarbon parçalarının ve kafes yapısının bozulması olarak atfedilmiştir [77]. A-POSS nanoparçacığında, 370°C'de tek bir bozulma basamağı gösteren eğri elde edilmiştir ve test analizi sonucunda % 0,4 kül kalmıştır. Bu durum literatürde, alkil grupları içeren POSS nanoparçacıklarının süblimasyona eğilim göstermesinden kaynaklı olduğu şeklinde açıklanmıştır [78,79].



Şekil 4.1. Tüm POSS nanoparçacıkların (a) TGA ve (b) DTGA eğrileri

OA-POSS nanoparçacığı ise 400°C ve 500°C’de iki basamaklı bozulma davranışı göstermiş ve % 43,2 kül elde edilmiştir. İlk bozulma basamağı alkil amonyum grubunun POSS yapısından kaybını ve ikinci bozulma basamağı ise kafes yapının bozulmasına bağlı ağırlık kaybını göstermektedir. TS-POSS nanoparçacığı da OA-POSS ve OP-POSS bozulma yapısına benzer olarak iki basamakta bozulma davranışı göstermiştir. Bozulma basamaklarından ilki 170°C’de, trissülfonik asit izobütil grubunun yapıdan ayrılması sonucu oluşmaktadır. İkinci bozulma basamağı 520°C’de POSS nanoparçacığın kafes yapısının bozulması sonucu oluşmaktadır. A-POSS nanoparçacığındaki duruma benzer, TS-POSS yapısındaki trissülfonik asit grubunun süblimasyonuna bağlı olarak beklenenden daha düşük (% 15,8) kül oranı elde edilmiştir.

POSS nanoparçacıkların DSC ısıtma termogramı Şekil 4.2’de gösterilmiştir. OA-POSS ve OP-POSS nanoparçacıklarında 25 - 300°C sıcaklıkları arasında herhangi bir faz değişimi gözlenmemiştir. Bu da 190°C olan proses sıcaklığında OA-POSS ve OP-POSS nanoparçacıklarının katı formda harmanlandığını göstermektedir.



Şekil 4.2. POSS nanoparçacıkların DSC termogramı

Şekil 4.2’de TS-POSS nanoparçacığı yaklaşık 130°C sıcaklıkta başlayan ve 225°C sıcaklıkta biten ekzotermik bir faz değişimi göstermektedir. Bu ekzoterm, TGA analiz sonucunda elde edilen trissülfonik asit izobütil grubunun kaybindan kaynaklı bozulma ile tutarlıdır. A-POSS nanoparçacığı ise 65°C ve 270°C yakınlarında olmak üzere iki endotermik pik göstermiştir. Bu pikler, iki farklı A-POSS kristal türünün erimesinin göstergesidir.

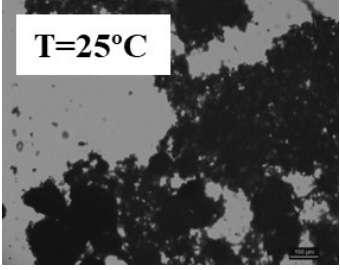
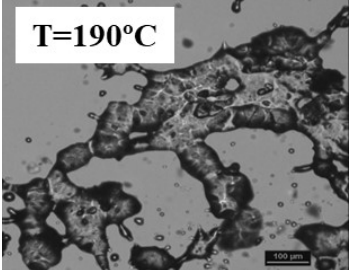
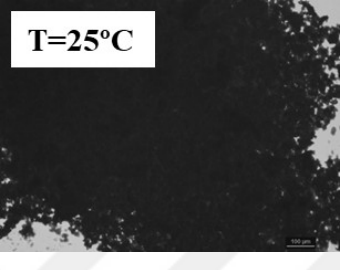
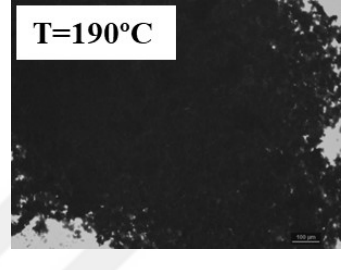
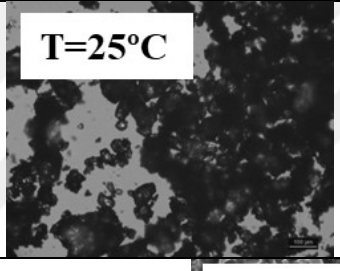
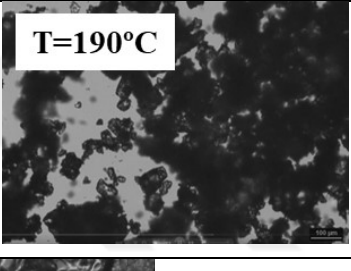
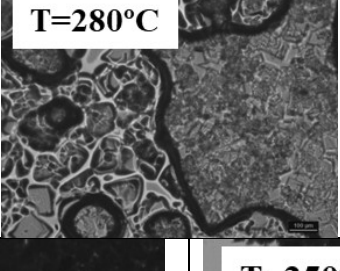
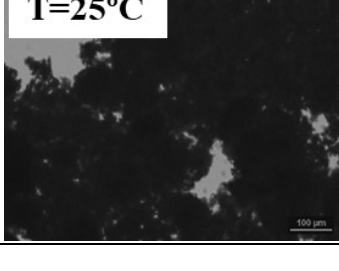
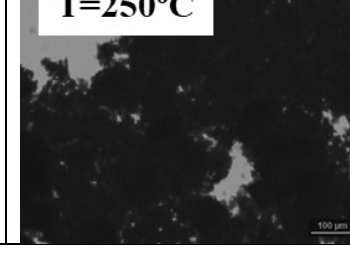
POSS nanoparçacıkların sıcaklık ile termal formlarının değişimi polarize optik mikroskop analizi ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda elde edilen görüntüler Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan tüm POSS nanoparçacık türleri katı formda bulunmaktadır. POM test analiz başlangıcında da tüm POSS türlerinin katı formda olduğu Tablo 4.1’de görülmektedir. OP-POSS ve OA-POSS nanoparçacıkları DSC sonuçlarına paralel olarak POM analizleri sırasında da faz değişimi gözlenmemiştir.

A-POSS nanoparçacık DSC testi sonucunda 65°C ve 270°C sıcaklıklarda iki erime pikine sahip olduğu görülmüştü. Tablo 4.1’deki POM analizi görüntülerinden de proses sıcaklığı olan 190°C’de yarı katı durumda olduğu ve nanoparçacığın tamamen sıvı forma geçmesi 270°C sıcaklık üzerinde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Şekil 4.2’de bulunan DSC termogramından TS-POSS nanoparçacığın faz değiştirme sıcaklığına, POSS’un düşük sıcaklıkta bozulma başlangıcı göstermesine bağlı olarak karar verilememiştir. POM analizi sonucunda elde edilen Tablo 4.1.’den ise TS-POSS nanoparçacığın proses sıcaklığında sıvı formda olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. POSS nanoparçacıklarının POM görüntüleri (100X büyütme)

POSS Türü	Farklı sıcaklıklarda alınan POM görüntüleri	
TS-POSS		
OA-POSS		
A-POSS		
		
OP-POSS		

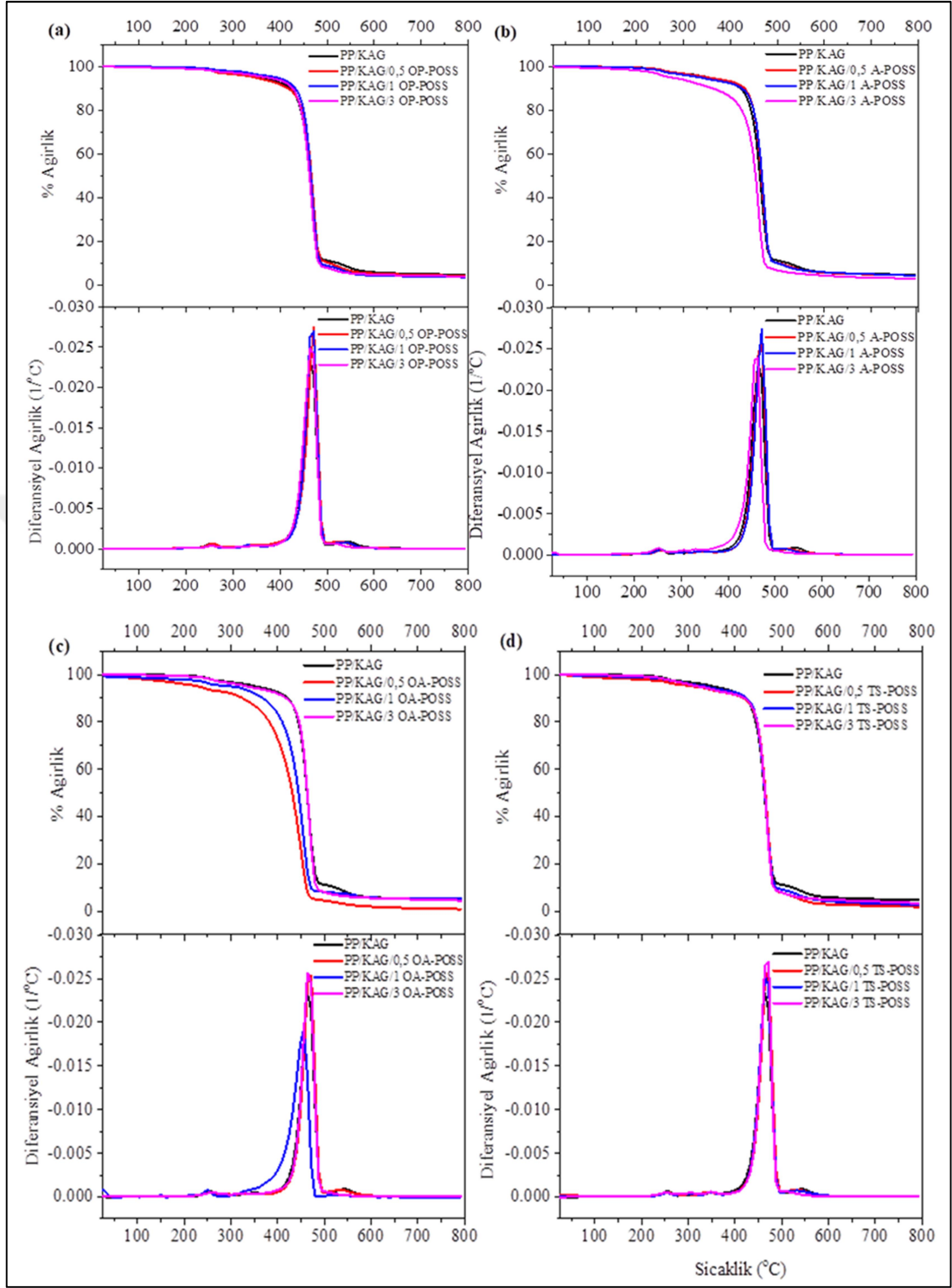
4.1.1.2. PP/KAG/POSS harmanlarının termal özellikleri

Çalışma kapsamında referans olarak hazırlanan PP/KAG harmanına ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait TGA analiz eğrileri Şekil 4.3'te azot gazında ve Şekil 4.4'de hava akışı altında gösterilmiştir. TGA analizlerinden elde edilen %1 ağırlık kaybının yaşandığı ve maksimum bozulma sıcaklıkları ile birlikte test bitiminde elde edilen kül miktar değerleri Tablo 4.2'de listelenmiştir.

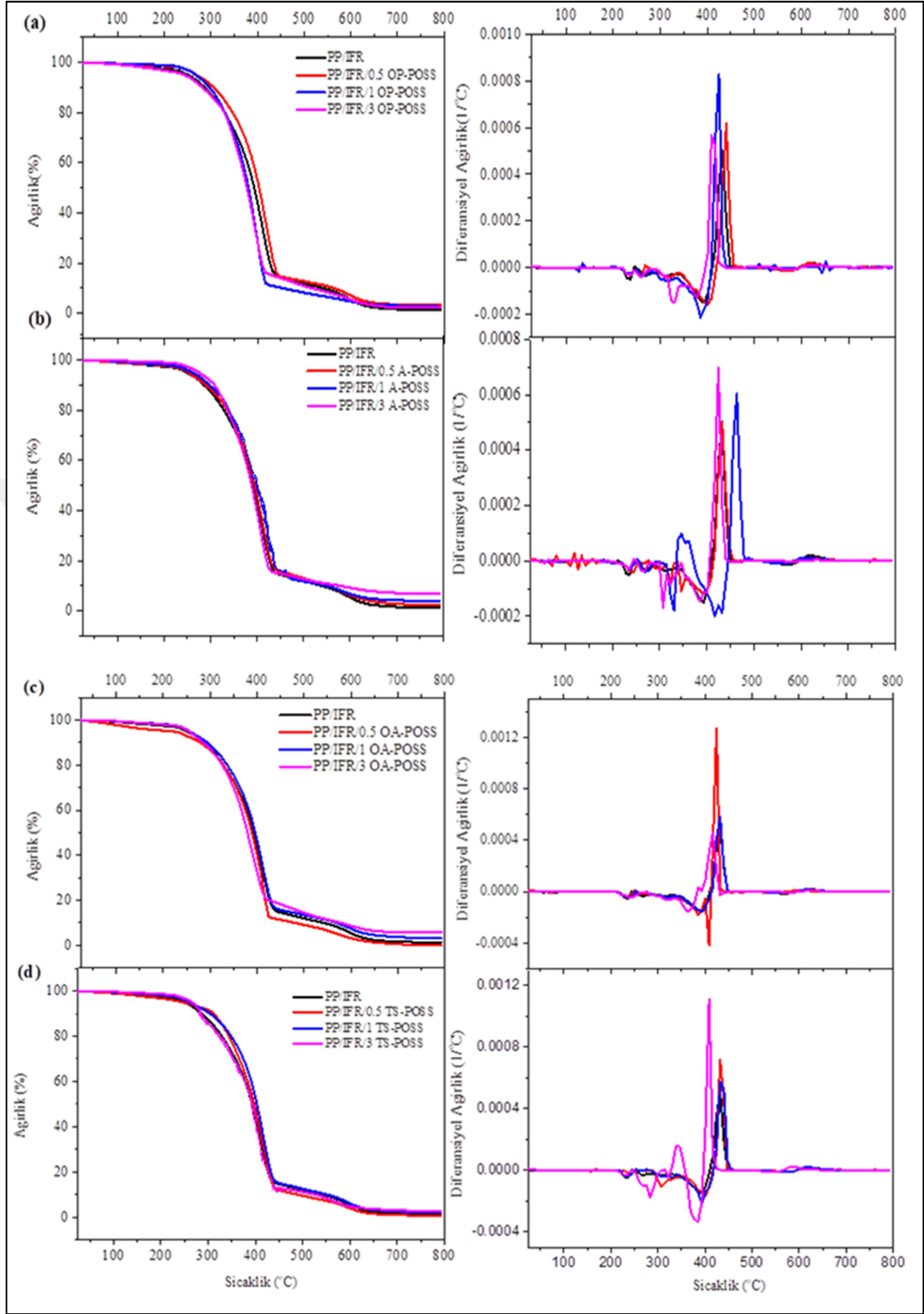
Saf PP, TGA analizi sonucunda tek basamaklı bir termal bozulma davranışı göstermektedir. 448°C'de maksimum bozulma hızı elde edilirken test sonucunda % 0 kül elde edilmiştir (EK A.1). Bu polipropilenin yapısının tamamen C ve H elementlerinden oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.2'den PP/KAG harmanı ve tüm POSS nanoparçacık içerikli harmanların, POSS miktarlarından bağımsız olarak tek bir bozulma eğrisi gösterdiği görülmüştür.

İlk olarak azot ortamında gerçekleştirilen saf PP harmanı ile PP/KAG harmanına ait TGA verileri karşılaştırıldığında, Tablo 4.2'deki verilerden de anlaşılacağı gibi, KAG ilavesinin $T_{%1}$ sıcaklığını yaklaşık 130°C düşürdüğü gözlenmiştir. Buna karşı KAG sistemini oluşturan APP ve PER kimyasallarının yapısında bulunan inorganik malzeme miktarına bağlı olarak kül miktarlarında artış gözlenmiş ve ağırlıkça % 4,7 kül elde edilmiştir. Benzer şekilde T_{maks} sıcaklık değerinde de 20°C artış elde edilmiştir. Esas alınan harmanın başlangıç termal kararlılığının POSS nanoparçacıkların fonksiyonel yapısını oluşturan grupların, PP/KAG yapısından önce bozulmasından dolayı düştüğü görülmektedir. Tablo 4.2'de verilmiş olan $T_{%1}$ verileri incelendiğinde en büyük düşüşün OA-POSS ilaveli harmanlarda elde edildiği görülmektedir. $T_{%1}$ sıcaklık değerindeki düşüşe rağmen T_{maks} sıcaklık değerlerinde dikkate değer ölçüde bir değişim gözlenmemiştir. POSS içeren PP/KAG harmanlarının kül verimleri incelendiğinde neredeyse PP/KAG harmanının kül miktarıyla aynı veya daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.3. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait TGA ve DTGA eğrileri (a) PP/KAG/OP-POSS (b) PP/KAG/A-POSS (c) PP/KAG/OA-POSS (d) PP/KAG/TS-POSS (azot ortamında)



Şekil 4.4. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait TGA ve DTGA eğrileri (a) PP/KAG/OP-POSS (b) PP/KAG/A-POSS (c) PP/KAG/OA-POSS (d) PP/KAG/TS-POSS (hava ortamında)

POSS nanoparçacıkların ilavesi, azot atmosferi altında POSS nanoparçacıkların erken bozulması nedeniyle PP/KAG sistemine göre başlangıç termal kararlılığı azalırken, hava ortamında gerçekleştirilen testlere göre ters davranış göstermektedir. POSS nanoparçacıkların ilavesi nitrojen ortamında T_{maks} değerinde belirgin bir değişiklik yaratmazken, hava ortamında POSS miktarına bağlı olarak T_{maks} değerinde azalma gözlenmektedir (Tablo 4.2). Hava ortamında gerçekleştirilen TGA analizlerinde $T_{%1}$ ve T_{maks} değerlerinde oksijenin yanma davranışını katalizlediği ve buna bağlı olarak harmanların düşük sıcaklıkta bozulma davranışı gösterdiği anlaşılırken, % kül miktarında oksitlenmeye diğer bir deyiş ile yanmayan oksitler oluşumuna bağlı olarak artış gözlenmiştir.

Tablo 4.2. PP, PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının TGA verileri

Karışım Türü	$T_{%1}$ (°C) ^a	$T_{%1}$ (°C) ^{a*}	T_{maks} (°C) ^b	T_{maks} (°C) ^{b*}	Kül Miktarı (%) ^c	Kül Miktarı (%) ^{c*}
PP	374	297	448	385	0	0
PP/KAG	236	114	466	433	4,7	1.4
PP/KAG/0.5 OP-POSS	225	161	471	442	4,3	3.1
PP/KAG/1 OP-POSS	218	151	468	423	3,5	2.9
PP/KAG/3 OP-POSS	190	119	468	409	3,8	2.2
PP/KAG/0.5 A-POSS	236	108	469	433	4,4	2.3
PP/KAG/1 A-POSS	221	198	472	425	4,3	4.1
PP/KAG/3 A-POSS	143	207	460	410	2,8	6.8
PP/KAG/0.5 OA-POSS	175	140	468	436	2,9	3.0
PP/KAG/1 OA-POSS	171	134	466	433	4,8	3.6
PP/KAG/3 OA-POSS	168	135	466	418	5,5	5.8
PP/KAG/ 0.5 TS-POSS	175	117	468	434	1,9	4.2
PP/KAG/1 TS-POSS	187	144	467	433	2,7	1.9
PP/KAG/3 TS-POSS	225	166	468	409	3,3	2.5

a: % 1 ağırlık kaybı sıcaklığı

b: Maksimum bozulma sıcaklığı

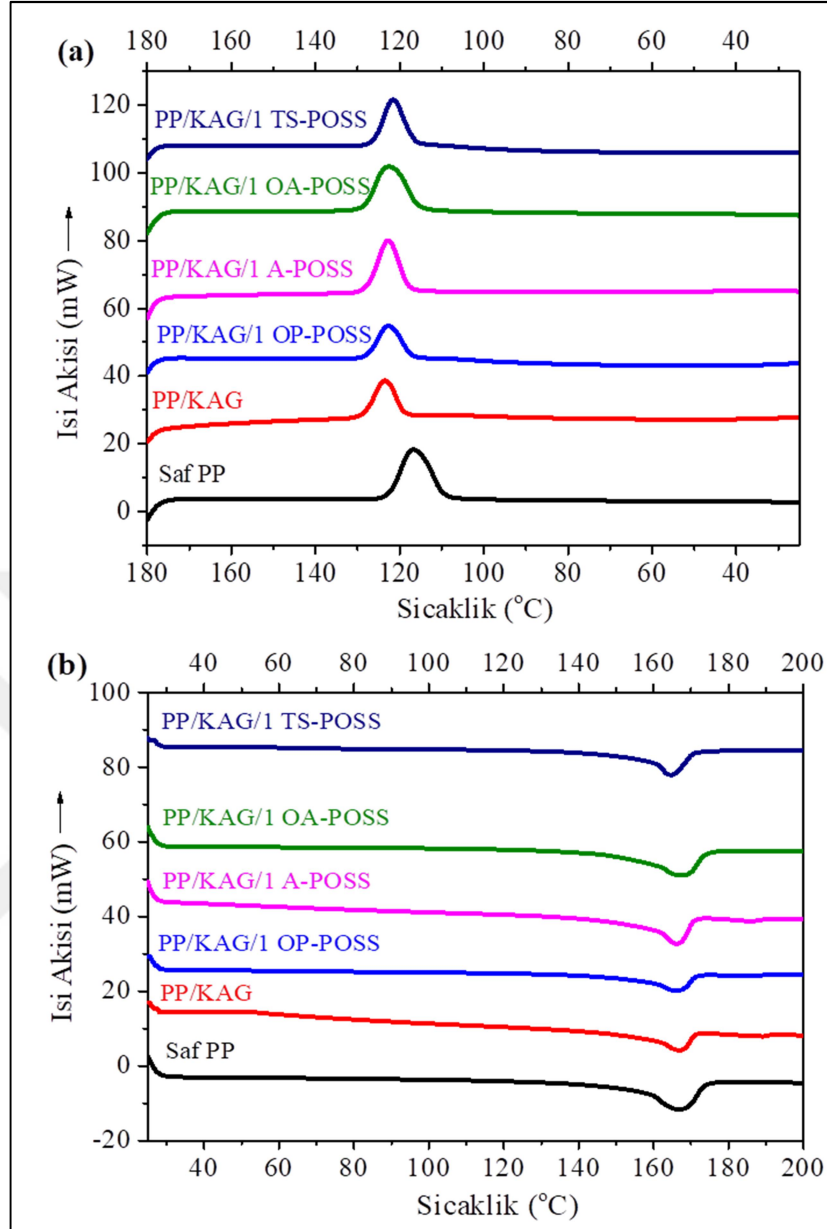
c: 800°C'deki kül miktarı

*Bu veriler hava atmosferi altında gerçekleştirilen analizlere aittir.

Azot gazı altında gerçekleştirilen TGA testlerinden elde edilen veriler doğrultusunda tüm POSS nanoparçacık türleri ile KAG sistemi arasında bozulma sıcaklığını veya kül verimini arttıracak bir etki olmadığı anlaşılırken; hava atmosferinde gerçekleştirilen TGA analizlerinde $T_{%1}$ ve T_{maks} değerlerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir.

Çalışma kapsamında hazırlanan saf PP, PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait soğutma ve ikinci ısıtma DSC termogramları Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Tüm harmanlara ait camsı geçiş sıcaklık ve yüzde kristalinite değerleri Tablo 4.3'te listelenmiştir.

Saf PP, PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının kristalinite değerleri ve erime davranışları DSC analizleri ile incelenmiştir. Yarı kristalin bir polimer olan PP, soğutma sırasında 117,4°C sıcaklıkta kristalizasyon davranışı sergilerken ısıtma sırasında 165,3°C sıcaklıkta endotermik bir erime davranışı elde edilmiştir. Bu iki sıcaklık geçişi saf PP'nin alfa-form kristallere sahip olduğunun göstergesidir [80]. PP zincirleri kendiliğinden homojen çekirdeklenme ile kristallenebilirken PP sistemi içerisinde heterojen çekirdeklenme etkisine neden olabilecek inorganik veya organik dolguların varlığında da çekirdeklenme ve kristallenme görülebilir. Bu inorganik veya organik dolgular PP matrisi içerisinde iyi dağıtıldığında, kristallenme prosesinde heterojen çekirdeklenme etkisi belirgin şekilde görülür. PP matrisi içerisine KAG eklendiğinde, soğutma prosesi sırasında $T_{c,başlangıç}$ ve $T_{c,tepe}$ sıcaklıklarında artış gözlenmiştir. $T_{c,tepe}$ sıcaklığı saf PP'de 115,4°C iken PP/KAG harmanında 124,0°C'ye kaymıştır. Bunun anlamı, KAG sisteminin çekirdeklendirici ajan gibi davranmış olduğu ve soğutma sırasında çekirdeklenme prosesini daha erken aşamaya çektiğidir. Buna ek olarak, soğutma ekzoterminde PP matrisi içerisine KAG ilavesine bağlı olarak daralma gözlenmektedir. Bu da çekirdeklendirici ajan varlığında kristal tabakalarının daha homojen oluşmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde bu sonuca benzer olarak, Fu ve arkadaşlarının [81] yaptıkları çalışmada i-PP matrisi içerisine oktametil-POSS (Me-POSS) nanoparçacığı ilave ederek kristalinizasyon kinetiğini incelediklerinde kristalizasyon hızında artış görmüşlerdir. Me-POSS nanoparçacığı i-PP içerisinde çekirdeklendirici ajan görevi görmüş ve bunun sonucunda kristalizasyon hızında artışa neden olmuştur. Saf PP ve PP/KAG harmanlarının erime noktaları (T_m) ve % kristalinite dereceleri (X_c) karşılaştırıldığında neredeyse aynı değerler elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.5. Saf PP, PP/KAG ve % 1 POSS içeren PP harmanlarına ait DSC termogramı (a) soğutma (b) ikinci ısıtma basamağı

Çalışma kapsamında hazırlanan PP/KAG/POSS harmanları incelendiğinde; OP-POSS nanoparçacığının % 0,5 ve % 1 yükleme oranlarında $T_{c,başlangıç}$ ve $T_{c,tepe}$ değerlerini etkilemediği görülürken, % 3 yükleme oranında her iki değerde de artış gözlenmiştir. Bu artış ısıtma prosesi sırasında PP'nin kristallenme başlangıç sıcaklığınının daha erken başlamasından kaynaklanmaktadır.

Çekirdeklenmenin yanında, PP'nin eriyik viskozitesi de ergimiş malzemenin kristallenmesinde çok kritik olmaktadır. Prensipite, eriyik viskozitesi hem çekirdeklenme hem de çekirdeklerin büyüme hızını etkileyen, dolayısıyla genel kristalleşme kinetiğini etkileyen, lamellerin büyüme zincirlerinin kabiliyetini artırır.

Tablo 4.3. Seçili harmanlara ait DSC verileri

Karışım Kodu	Soğutma		2. Isıtma	
	T _{c,baslangic} (°C)	T _{c,tepe} (°C)	T _{m,tepe} (°C)	X _c (%)
Saf PP	122,6	115,4	165,3	46,3
PP/KAG	128,6	124,0	166,3	44,7
PP/KAG/0,5 OP-POSS	128,7	124,7	165,5	50,8
PP/KAG/1 OP-POSS	127,8	124,3	165,6	51,8
PP/KAG/3 OP-POSS	132,6	128,8	164,4	56,2
PP/KAG/0,5 A-POSS	127,8	124,5	166,1	51,5
PP/KAG/1 A-POSS	128,0	123,4	165,5	51,5
PP/KAG/3 A-POSS	127,3	123,5	164,7	52,8
PP/KAG/0,5 OA-POSS	129,7	126,3	166,6	55,8
PP/KAG/1 OA-POSS	131,6	128,4	167,0	58,1
PP/KAG/3 OA-POSS	132,6	128,1	166,0	63,2
PP/KAG/0,5 TS-POSS	127,8	124,0	165,6	52,4
PP/KAG/1 TS-POSS	127,7	123,8	165,1	51,7
PP/KAG/3 TS-POSS	127,8	124,7	166,2	52,7

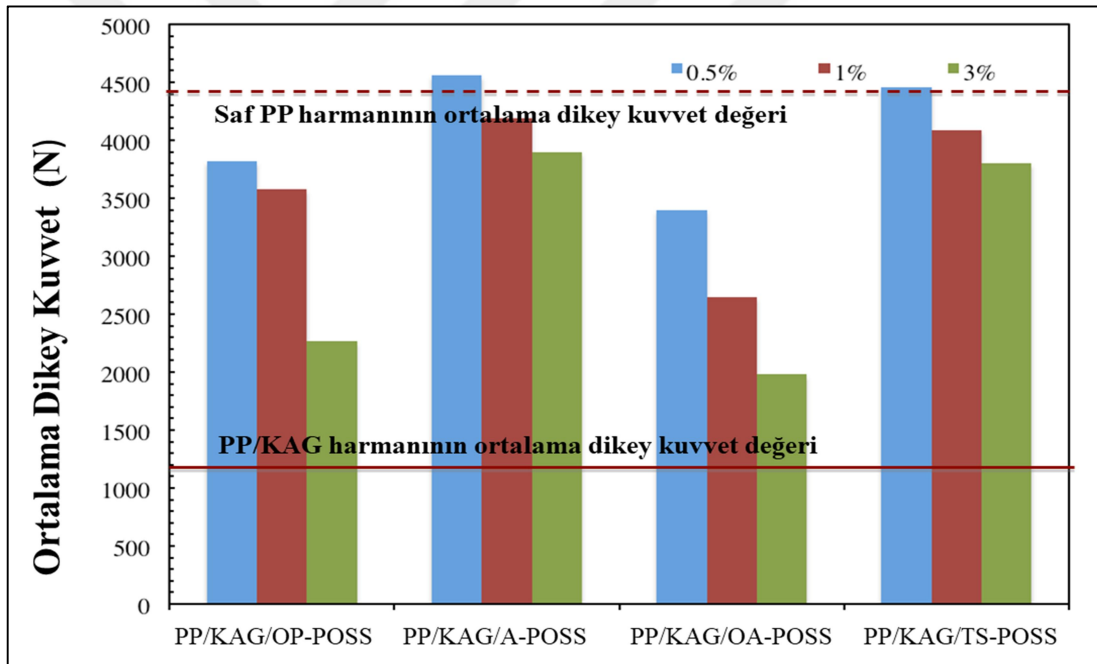
Eriyik viskozitesini açıklamada kullanılan dikey kuvvet değerleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Tüm POSS türleri ile hazırlanan harmanların eriyik viskozitelerinin PP/KAG harmanından daha düşük olduğu görülmüştür. Dikey kuvvet ölçümü ile yapılan in-line reolojik analiz yardımı ile POSS nanoparçacıklarının eriyik PP bazlı harmanlarda plastikleştirici ajan gibi hareket ettiğini göstermiştir. Bu durum üç şekilde açıklanabilmektedir. Bunlar; POSS nanoparçacıkların matris içerisindeki serbest hacmin artışına neden olması, buna bağlı olarak polimer zincirleri arasındaki sürtünmenin azalması ve POSS nanoparçacıkların matrise nüfuz etmesine bağlı olarak sarmallık (entanglement) yoğunluğunda azalma olmasıdır [82].

PP/KAG/O-POSS harmanı için, diğer bileşimlere kıyasla % 3 yükleme oranındaki eriyik viskozitesi düşüşü daha yüksektir. Bu düşük viskozite, soğuma prosesi sırasında zincir hareketliliğinin artmasına bağlı olarak, daha erken çekirdeklenme ve kristal büyümesinin sonucudur. Daha yüksek kristalinite derecesi, PP'nin daha düşük

eriyik viskozitesine bağı olarak % 3 OP-POSS varlığında daha yüksek kristal büyüme oranı ile de ilişkilendirilebilir.

OP-POSS nanoparçacıklarıyla hazırlanan harmanlara benzer olarak, OA-POSS nanoparçacığı içeren harmanlar diğerlerine kıyasla daha düşük erime viskozitesine sahiptir ve bu nedenle $T_{c,başlangıç}$ ve $T_{c,tepe}$ sıcaklıkları nispeten daha yüksektir ve erken kristallenme göstermektedir. Buna ek olarak, bu harmanların % kristalinite değerleri diğer harmanlara göre göreceli olarak daha yüksektir ve artan OA-POSS içeriğiyle dikey kuvvet değerlerine paralel olarak küçük bir artış görülmüştür.

TS-POSS ve A-POSS nanoparçacıkları içeren harmanların, $T_{c,başlangıç}$ ve $T_{c,tepe}$ sıcaklıkları POSS nanoparçacık türüne ve POSS yükleme oranına bağı olarak değişmemiştir.



Şekil 4.6. Çalışma kapsamında hazırlanan tüm harmanların dikey kuvvet değerleri (Düz çizgi: Saf PP'nin ortalama dikey kuvveti, Kesikli çizgi: PP/KAG harmanının ortalama dikey kuvveti)

4.1.2. POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarının yanma özelliklerine etkisi

Çalışma kapsamında hazırlanan harmanların yanma davranışları, gerçek yanma özellikleri konik kalorimetri testi ile ve alevlenebilirlik özellikleri LOI ve UL-94 testleri olmak üzere iki başlık altında incelenmiştir.

4.1.2.1. POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarının gerçek yanma davranışına olan etkisi

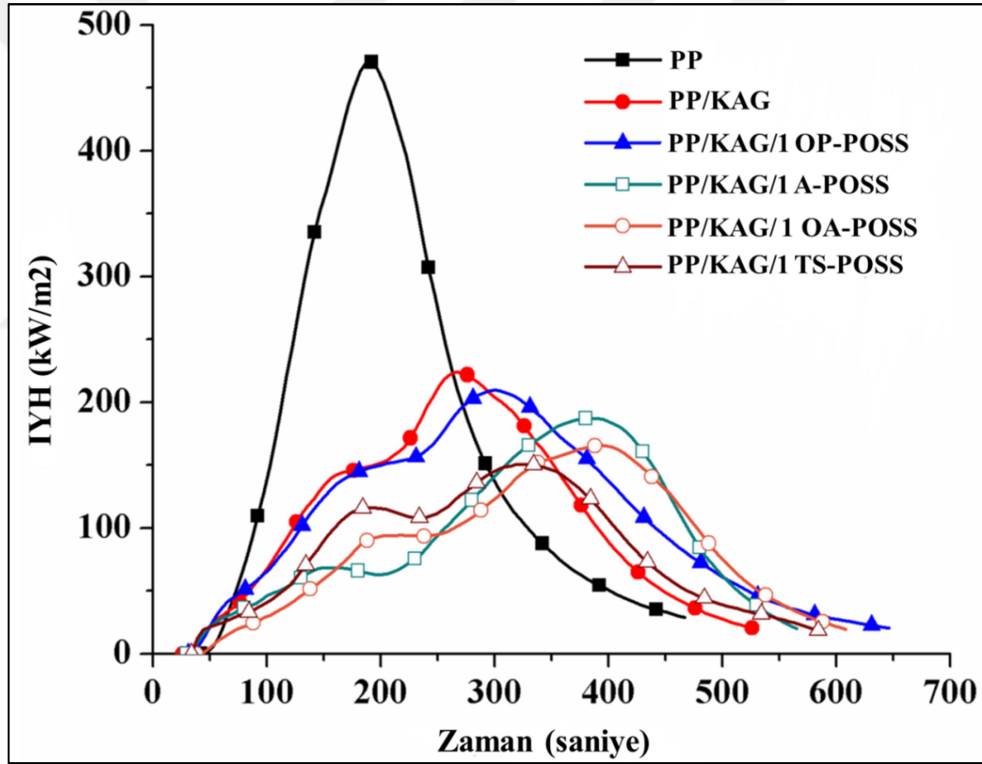
Bu başlık altında PP/KAG ve PP/KAG/1 POSS harmanlarının konik kalorimetri test analizi sonucunda elde edilen veriler kıyaslanmış, harmanların gerçek yanma koşullarında gösterebileceği davranışlar incelenmiştir. Ayrıca konik kalorimetri testi sonrası elde edilen küllerin morfolojileri SEM ve kimyasal yapıları ATR-FTIR cihazları ile analiz edilmiştir. Küllere ait digital fotoğraflar ve SEM analiz görüntüleri sırası ile Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’da gösterilmiştir. Yanma sonrası elde edilen küllerin ATR-FTIR test analiz desenleri ise Şekil 4.9’da verilmiştir.

Konik kalorimetri analizleri polimerik malzemelerin yanma performanslarını ölçme ve kıyaslamada kullanılan evrensel yaklaşımlardır. Harmanların yanma performansları ısı yayılım hızı (pIYH), ortalama ısı yayılımı (aIYH), toplam ısı yayılımı (TIY) ve maksimum kütle kaybı hızı (pKKH) verilerinin kıyaslanması ile ortaya konulur. Bu değerlerdeki düşüşler, harmanların yanma özelliklerinin iyileştiğini göstermektedir. Saf PP, PP/KAG ve PP/KAG/1 POSS harmanlarının HRR eğrileri ve konik kalorimetri analiz verileri sırası ile Şekil 4.7’de gösterilmiş ve Tablo 4.4’te listelenmiştir.

Şekil 4.7’ye göre PP’nin tutuşmaya başladıktan sonra çok hızlı bir şekilde yandığı ve 468 kWm^{-2} (Tablo 4.4) değerinde keskin bir ısı yayılım eğrisi gösterdiği görülmektedir. PP/KAG harmanının ısı yayılım eğrisi incelendiğinde ise matris içerisine ilave edilen KAG sistemine bağlı olarak iki tepe elde edildiği görülmektedir. Benzer şekilde tüm POSS nanoparçacık türlerini içeren harmanların iki tepe içeren eğri gösterdiği anlaşılmaktadır. İlk tepe kabaran kül oluşumuna karşılık gelirken, ilk tepeye nazaran daha büyük olan ikinci tepe ise koruyucu kabaran tabakanın bozulmasını ifade etmektedir.

Tüm POSS nanoparçacık türlerinde, özellikle A-POSS ve OA-POSS'da ikinci tepe daha yüksek zamanlara (şeklin sağ tarafına) kaymıştır. Tüm POSS nanoparçacıkların yanma yüzeyinde seramik bir tabaka oluşturmasına bağlı olarak yanma sırasında kül kararlılığını ve verimini arttırdığı söylenebilmektedir.

Tablo 4.4'teki değerler incelendiğinde PP matrisi içerisine % 20 KAG sistemi ilavesi ile pIYH, aIYH ve TIY verilerinde sırası ile yaklaşık olarak % 52, % 43 ve % 27'lik düşüslere sebep olmuştur. pKKH değerleri de benzer olarak 0,86'dan 0,08'e düşüş göstermiştir. Bu verilerdeki düşüşler, KAG sisteminin yanma sırasında oluşan koruyucu kül tabakasının daha kararlı bir yapıya ve oksijen geçirecek daha az gözenek sayısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7. Saf PP, PP/KAG ve %1 POSS içeren PP/KAG harmanlarının HRR eğrileri

Çalışma kapsamında yapılan konik kalorimetri testlerinde tüm POSS nanoparçacık türlerini içeren harmanların, PP/KAG harmanına göre daha iyi yanma performansına sahip olduğu görülmektedir. %1 OP-POSS ilavesi yapılan harmanda, PP/KAG harmanına göre pIYH, aIYH ve TIY değerlerinde sırası ile %7, %5 ve %14 daha fazla düşük veriler elde edilmiştir.

Tablo 4.4. Çalışma kapsamında hazırlanan numunelerin konik kalorimetri dataları

Karışım Kodu	pIYH (kW.m ⁻²)	aIYH (kW.m ⁻²)	TIY (MJ.m ⁻²)	pKKH (g/s)	Kül Miktarı (%)
Saf PP	468	192	60	0.86	0.7
PP/KAG	225	110	44	0.08	11.2
PP/KAG/1 OP-POSS	209	104	38	0.08	14.2
PP/KAG/1 A-POSS	187	94	29	0.07	14.8
PP/KAG/1 OA-POSS	165	86	26	0.07	17.4
PP/KAG/1 TS-POSS	150	82	30	0.06	21.4

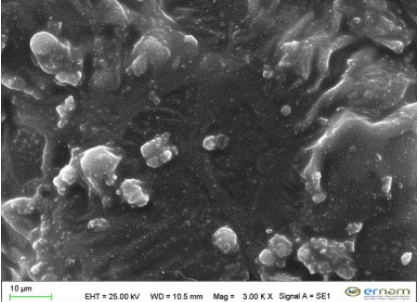
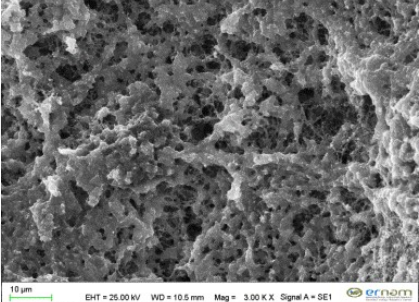
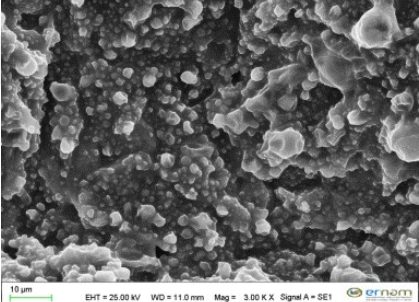
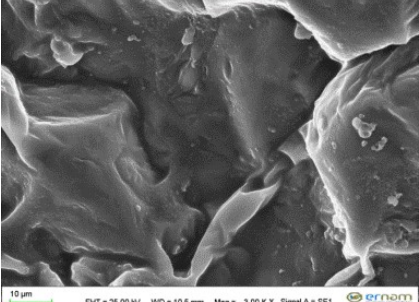
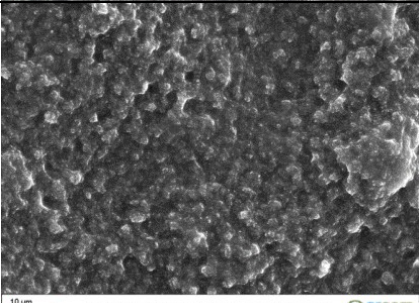
pIYH: ısı yayılım hızı, aIYH: ortalama ısı yayılım hızı, TIY: toplam ısı yayılımı, pKKH: maksimum kütle kaybı hızı

Çalışma kapsamında konik kalorimetri testi sonucunda elde edilen küllerde oluşan kabaran tabakayı analiz etmek için taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) testi yapılmıştır. Şekil 4.8 ve Tablo 4.7’de görüldüğü gibi, tüm POSS nanoparçacıklarının kullanıldığı harmanların yanma sonrası küllerinin yüzeyinde Si atomunun varlığına bağlı olarak seramik tabakanın oluşumu gözlenmiştir. Tablo 4.7’de en yüksek Si atomu varlığının OP-POSS nanoparçacığı içeren harmanda olduğu görülmektedir. Bu da, OP-POSS kullanımı ile kül yüzeyinde seramik tabaka oluşumuna bağlı olarak kül kalitesinin ve verimliliğinin arttığı, yanma performansında artış olduğunu göstermektedir. Benzer durum, tüm POSS nanoparçacık türleri için geçerli olmaktadır.

Tablo 4.5. PP/KAG ve %1 POSS içeren PP/KAG harmanlarının konik kalorimetri test sonrasında kalan küllerinin digital fotoğrafları

Karışım Kodu	Digital Fotoğraflar
PP/KAG	
PP/KAG/OP-POSS	
PP/KAG/A-POSS	
PP/KAG/OA-POSS	
PP/KAG/TS-POSS	

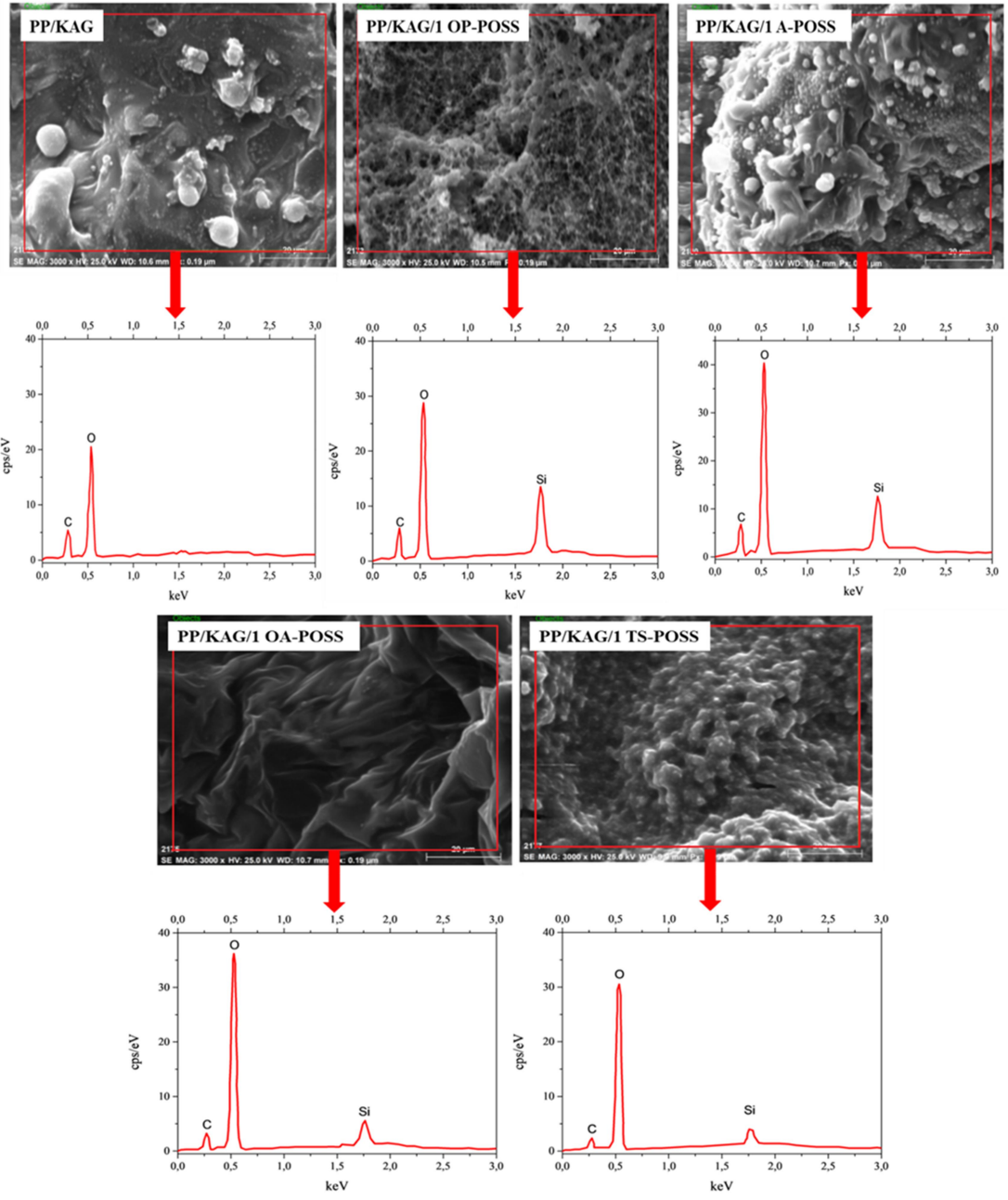
Tablo 4.6. PP/KAG ve %1 POSS içeren PP/KAG harmanlarının konik kalorimetri test sonrasında kalan küllerinin SEM görüntüleri (büyütme oranı 3000X)

Karışım Kodu	Büyütme Oranı (3000X)
PP/KAG	 <p>10 µm EHT = 25.00 kV WD = 10.5 mm Mag = 3.00 K.X Signal A = SE1 ernam</p>
PP/KAG/OP-POSS	 <p>10 µm EHT = 25.00 kV WD = 10.5 mm Mag = 3.00 K.X Signal A = SE1 ernam</p>
PP/KAG/A-POSS	 <p>10 µm EHT = 25.00 kV WD = 11.0 mm Mag = 3.00 K.X Signal A = SE1 ernam</p>
PP/KAG/OA-POSS	 <p>10 µm EHT = 25.00 kV WD = 10.5 mm Mag = 3.00 K.X Signal A = SE1 ernam</p>
PP/KAG/TS-POSS	 <p>10 µm EHT = 25.00 kV WD = 10.0 mm Mag = 3.00 K.X Signal A = SE1 ernam</p>

PP/KAG harmanının içerisinde % 1 A-POSS ilavesi ile pIYH, aIYH ve TIY değerlerinde sırası ile % 17, % 15 ve % 34 oranlarında azalma gözlenmiştir. pKHH değeri ise 0,07 g/s olarak elde edilmiştir (Tablo 4.4). Bu veriler incelendiğinde A-POSS nanoparçacığının, OP-POSS nanoparçacığından daha iyi yanma performansına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Si atomunun varlığına bağlı kül kalitesindeki ve verimliliğindeki artışın yanı sıra A-POSS nanoparçacık kullanımında OP-POSS'tan farklı olarak kabaran bir tabaka oluşumu söz konusudur (Tablo 4.5). Bunun sebebi olarak A-POSS nanoparçacığının sahip olduğu süblimleşme eğilimi düşünülmektedir. A-POSS nanoparçacığının süblimleşme eğiliminden dolayı SEM EDX analizlerinde düşük Si atom içeriği görülmesi beklenmiştir ama Tablo 4.7'de bulunan verilere göre Si atomunun içeriği (% 6,34) beklenenden daha yüksek elde edilmiştir. Bunun sebebi, süblimleşen A-POSS nanoparçacıkların kül tabaka yüzeyinde termo-oksidatif bozulmaya uğraması ve yüzeyde bir tabaka şeklinde kalmasıdır. Tablo 4.4'te verilmekte olan % kül miktarları incelendiğinde A-POSS nanoparçacığının (% 14,8), OP-POSS nanoparçacıktan (% 14,6) yüksek kül miktarına sahip olmasına bağlı olarak daha iyi yanma özelliği gösterdiği elde edilmektedir.

Tablo 4.7. Çalışma kapsamında seçilen numunelerin EDX analizlerine ait veriler

Karışım Kodu	C (%)	O (%)	Si (%)
PP/KAG	25.85	74.15	-
PP/KAG/1 OP-POSS	24.05	68.20	7.75
PP/KAG/1 A-POSS	21.65	72.01	6.34
PP/KAG/1 OA-POSS	16.68	78.83	4.49
PP/KAG/1 TS-POSS	14.49	83.16	2.35



Şekil 4.8. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının konik kalorimetri testi sonrası küllerine ait EDX analiz sonuçları (Büyütme oranı 3000X)

PP/KAG harmanının içerisinde % 1 OA-POSS ilavesi gerçekleştirildiğinde diğer POSS türlerine benzer olarak pIYH, aIYH ve TIY değerlerinde sırası ile yaklaşık olarak % 27, % 22 ve % 41'lik düşüş gözlenmiştir. Konik kalorimetri test sonucunda elde edilen bu % düşüş değerlerine göre OA-POSS nanoparçacığının A-POSS nanoparçacığından daha iyi yanma özelliği kazandırdığını göstermektedir. Şekil 4.7'de verilen yanma sonrası kül görüntüleri incelendiğinde % 1 OA-POSS nanoparçacığı içeren harmanın en fazla kül tabaka kalınlığına sahip olduğu görülmektedir (Tablo 4.5). Bunun sebebi, OA-POSS nanoparçacığının bozulma ürünü olan amonyum grubunun yanma prosesi sırasında şişirici ajan görevi göstermesidir. Aynı zamanda OA-POSS içeren harmanda yanma sonrası ikinci en yüksek kül miktarı (% 17,4) elde edilmiştir (Tablo 4.4). Kabaran alev geciktirici sistemlerinde yanma sonrası elde edilen kül miktarı ve kül tabakasının genleşme oranı yanma performansını etkiler [83,84]. OA-POSS nanoparçacığını içeren harmanın yanma performansının iyi yüksek olmasının temel sebepleri kül miktarının ve tabaka kalınlığının fazla olmasıdır.

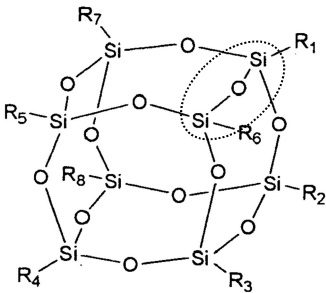
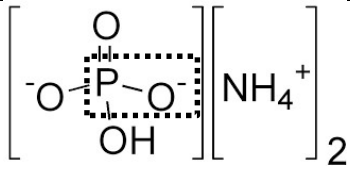
Çalışma kapsamında yapılan konik kalorimetri testlerinde en düşük pIYH, aIYH ve TIY değerleri TS-POSS nanoparçacığının kullanıldığı harmanda elde edilmiştir. PP/KAG harmanına kıyasla pIYH, aIYH ve THE değerlerinde sırası ile % 33, % 25 ve % 32'lik düşüş gözlenmiş ve en yüksek kül miktarı TS-POSS nanoparçacığı ilavesinde elde edilmiştir. Bunun sebebi, TS-POSS nanoparçacığın sahip olduğu asit gruplarının kül miktarındaki artışı katalizlemesidir. Literatüre göre asidik karakterdeki grupların varlığı yoğun fazda bulunan organik reaksiyonları (hidrojen çıkarma – çapraz bağlanma – kül oluşumu) hızlandırmaktadır [85-88].

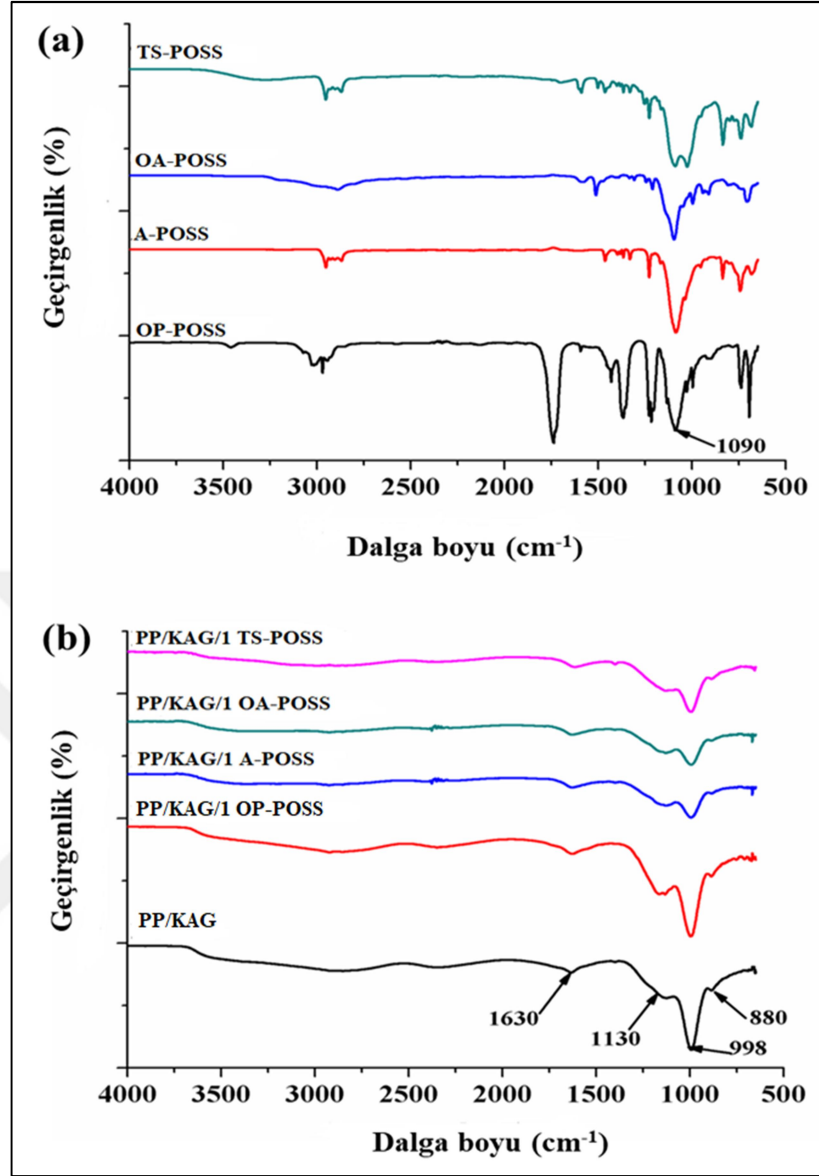
Tablo 4.5'e göre ikinci en yüksek kül tabakası TS-POSS nanoparçacığı varlığında elde edilmiştir. TS-POSS nanoparçacığı yanma prosesi süresince şişirici ajan görevi göstermiştir. Kabaran sistemler arasında en yüksek kül miktarı (% 21,4) TS-POSS ilaveli harmanda elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlara bağlı olarak % 1 TS-POSS ilaveli harmanın en iyi yanma performansı gösterdiği sonucu elde edilmektedir.

Konik kalorimetri testi sonunda elde edilen küllerin ve saf POSS türlerinin ATR-FTIR desenleri Şekil 4.9 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Spektrumlardan da görüldüğü gibi, kül kalıntıları arasında dikkat çekici fark gözlenmemektedir. Tüm PP/KAG/POSS harmanları, konik kalorimetri testi sırasında POSS nanoparçacıkların

içerdikleri organik grupların bozulması sonucunda Si-O-Si bazlı seramik tabakanın kalmasına bağlı olarak [71,75]. 1090 cm^{-1} dalga boyu civarında Si-O-Si yapısının karakteristik pikini ve organik gruplarının türüne bağlı olarak farklı pikler göstermektedir. PP/KAG harmanının FTIR spektrumuna bakıldığında P-O-C yapısındaki P-O bağının simetrik gerilmesinden kaynaklanan 1000 cm^{-1} dalga boyu civarında geniş karakteristik piklere sahip olduğu görülmektedir. PP/KAG/POSS harmanlarının FTIR spektrumları (Şekil 4.8 (b)) incelendiğinde Si-O-Si ve P-O grup yapılarına ait piklerin birbirlerini maskeleyiği görülmektedir. Buna bağlı olarak, ATR-FTIR analizlerinde küllere ait spektrumlar arasında fark gözlenmemiştir.

Tablo 4.8. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının spektrumuna ait karakteristik pik değerleri ve bu piklerin oluşmasına neden olan yapılar

Dalga Boyu (cm^{-1})	Pikin Oluşmasına Neden Olan Yapı	Pikin Türü
1090		Si-O-Si titreşim gerilmesi
1000		P-O titreşim gerilmesi

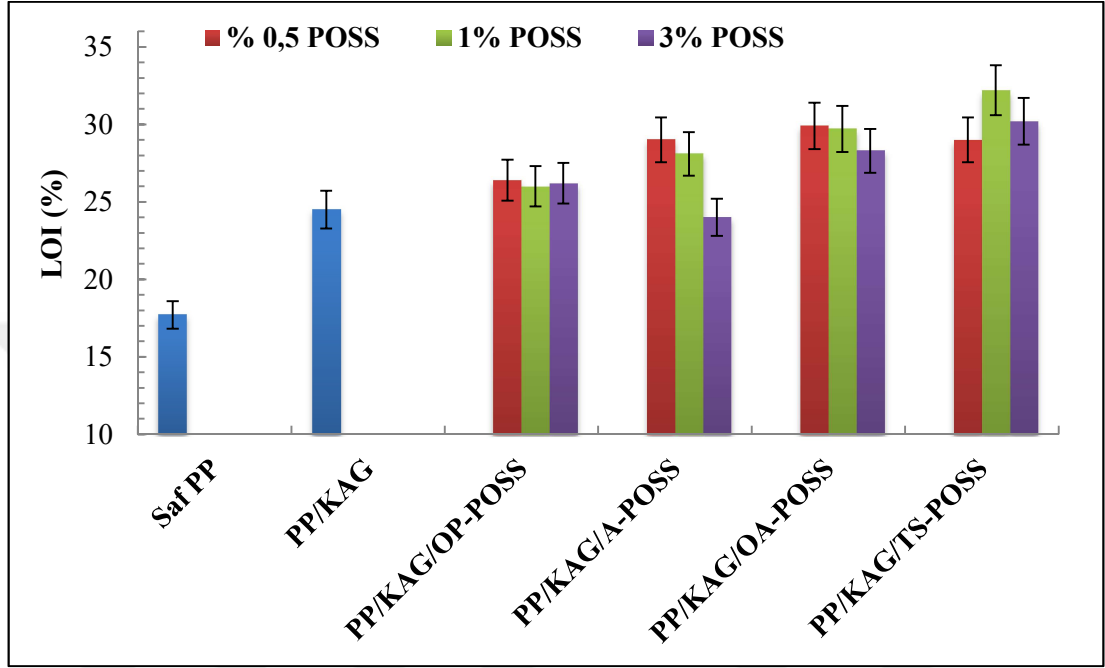


Şekil 4.9. Saf POSS nanoparçacıkların (a) PP/KAG ve PP/KAG /1-POSS içeren harmanların (b) ATR-FTIR desenleri

4.1.2.2. POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarının alevlenebilirlik davranışına olan etkisi

Bu çalışma kapsamında hazırlanan PP/KAG ve tüm POSS nanoparçacık türleri kullanarak hazırlanan harmanların alevlenebilirlik davranışları LOI ve UL-94 testleri ile analiz edilerek incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda saf PP'nin LOI değeri % 17,7 olarak elde edilirken, UL-94 testi sırasında tutma yerine kadar (numunenin tamamı) yanmıştır. PP matrisine % 20 KAG ilavesi sonucunda LOI değeri % 24,5'e (Şekil 4.10) artış gösterirken, UL-94 testinde saf PP'ye benzer sonuç elde edilmiştir.

Kabaran alev geciktirici (KAG) sisteminin alev geciktiriciler arasındaki temel etkisi, yoğun ve gaz fazı arasındaki kütle ve ısı transferini engelleyen bir tabaka oluşturmaktır. KAG ilavesi ile saf PP matrisine göre daha yoğun küller elde edilmiştir (Tablo 4.5) ama bu küller alev ilerleyişini durduramamıştır.



Şekil 4.10. Çalışma kapsamında yapılan LOI test değerleri

Çalışma kapsamında kullanılan 4 farklı fonksiyonel gruba sahip POSS türleri KAG sistemi ile etkileşim göstermiş ve alev geciktirici özelliklerini arttırıcı etki yaratmışlardır. Alev geciktiriciliğin iyileşmesi konik kalorimetri test sonuçlarında belirtilen nedenlerden kaynaklanmaktadır ve iyileşme derecesi POSS nanoparçacığın sahip olduğu fonksiyonel gruba göre değişmektedir. En yüksek artış ise tüm POSS nanoparçacık türleri için % 0,5 oranındaki ilavelerde elde edilmiştir (Tablo 4.9 ve Şekil 4.10). En yüksek UL-94 sınıfı olan V-0 ve en yüksek LOI değerleri % 0,5 OA-POSS (% 29,9) ve % 1 TS-POSS (% 32,4) nanoparçacık içeren harmanlarda elde edilmiştir.

Tablo 4.9. PP, PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının UL-94 verileri

Karışım Kodu	UL-94		
	Sınıflandırma	Yanma Süresi t_1/t_2 (s)	Damlama
Saf PP	NR	70/-	Var
PP/KAG	NR	53/-	Var
PP/KAG/0,5 OP-POSS	V-1	5/24	Yok
PP/KAG/1 OP-POSS	V-1	3/31	Yok
PP/KAG/3 OP-POSS	NR	71/-	Var
PP/KAG/0,5 A-POSS	V-1	2/11	Yok
PP/KAG/1 A-POSS	V-1	3/16	Yok
PP/KAG/3 A-POSS	V-2	7/19	Var
PP/KAG/0,5 OA-POSS	V-0	9/-	Yok
PP/KAG/1 OA-POSS	V-1	6/23	Yok
PP/KAG/3 OA-POSS	NR	7/-	Var
PP/KAG/0,5 TS-POSS	V-0	-/4	Yok
PP/KAG/1 TS-POSS	V-1	-/10	Yok
PP/KAG/3 TS-POSS	V-2	1/23	Var

NR: Sınıflandırılmamış; t_1 , t_2 : alevlenme sonrası zamanlar

Çalışma kapsamında hazırlanan tüm karışımlarda, POSS türlerinden bağımsız olarak, POSS nanoparçacık oranı arttıkça alevlenebilirlik özelliklerinde kötüleşme gözlenmiştir. Bunun nedeni, KAG yani aktif güç tutuşur sistemin ağırlıkça oranını azaltıp içerisine POSS nanoparçacık ilave edilmesidir. KAG oranı azaldıkça alevlenebilirlik özellikleri düşmüştür.

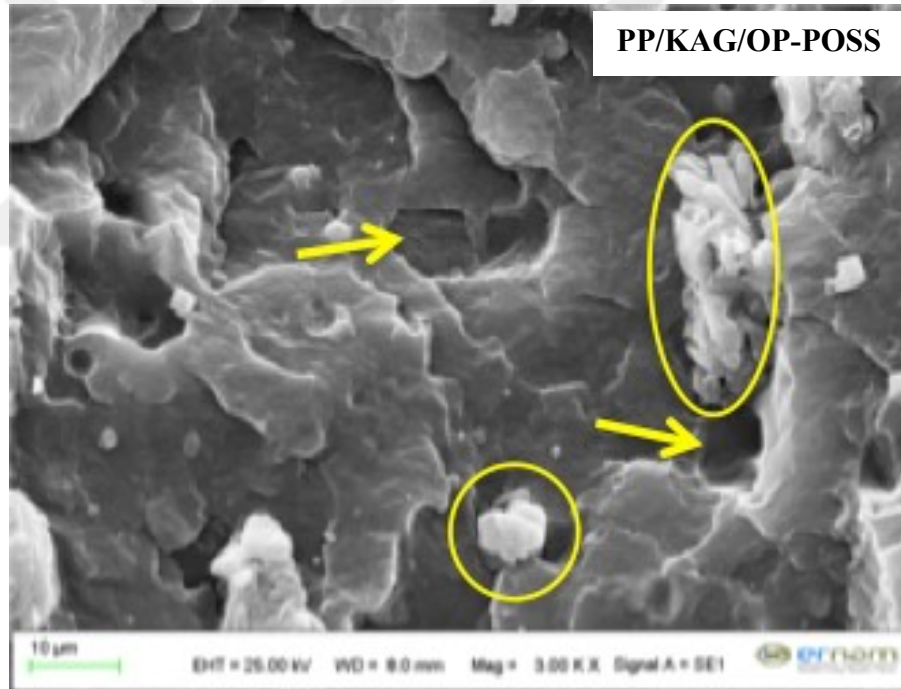
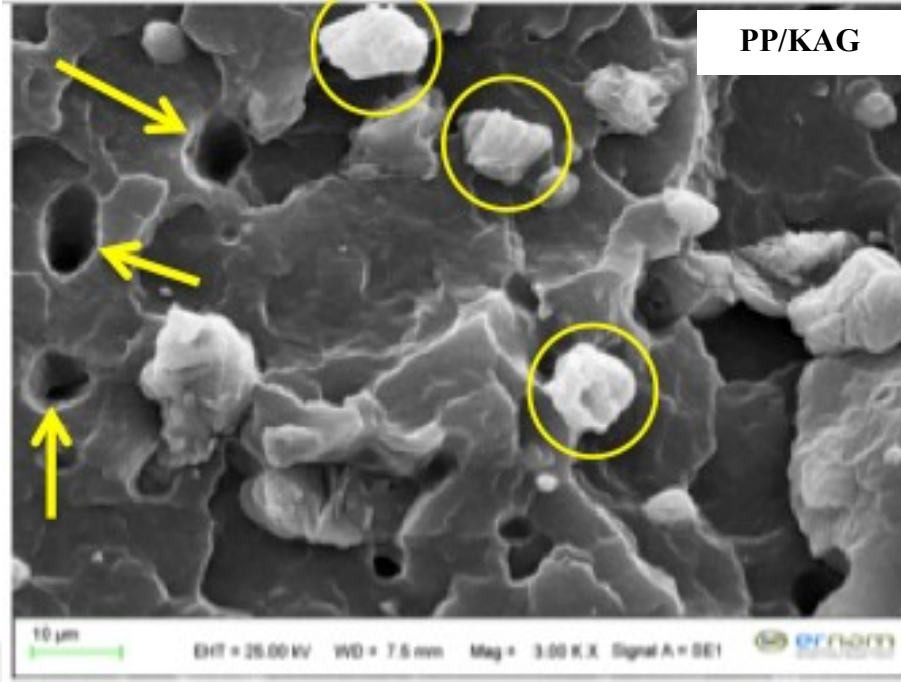
4.1.3. POSS nanoparçacıkların PP/KAG harmanlarının mekanik özelliklerine etkisi

Çalışma kapsamında hazırlanan PP, PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının mekanik özellikleri çentiksiz darbe ve çekme testleri ile incelenmiştir. Darbe testi sonrasında PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri (Şekil 4.11) incelenmiştir.

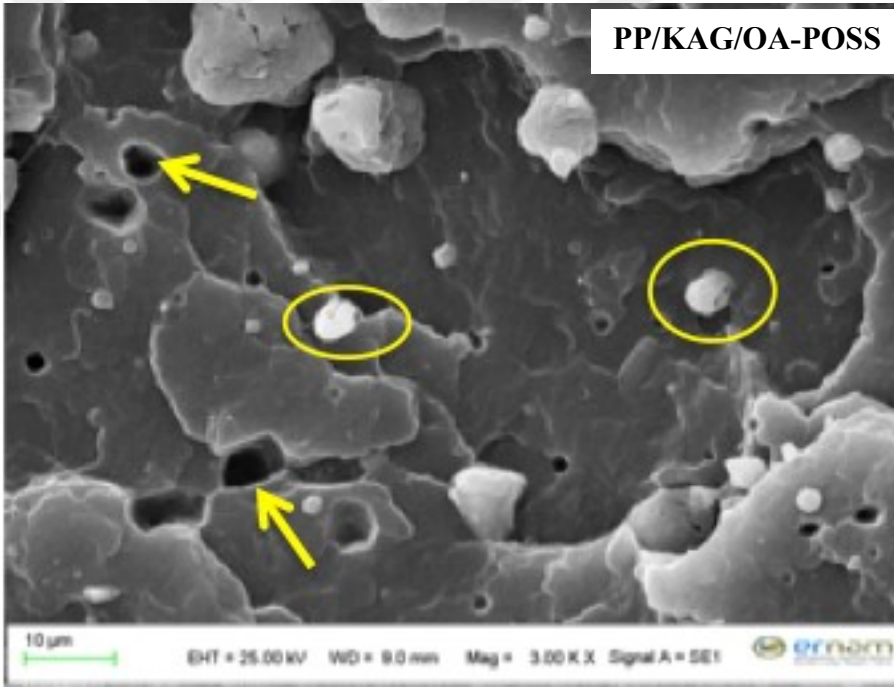
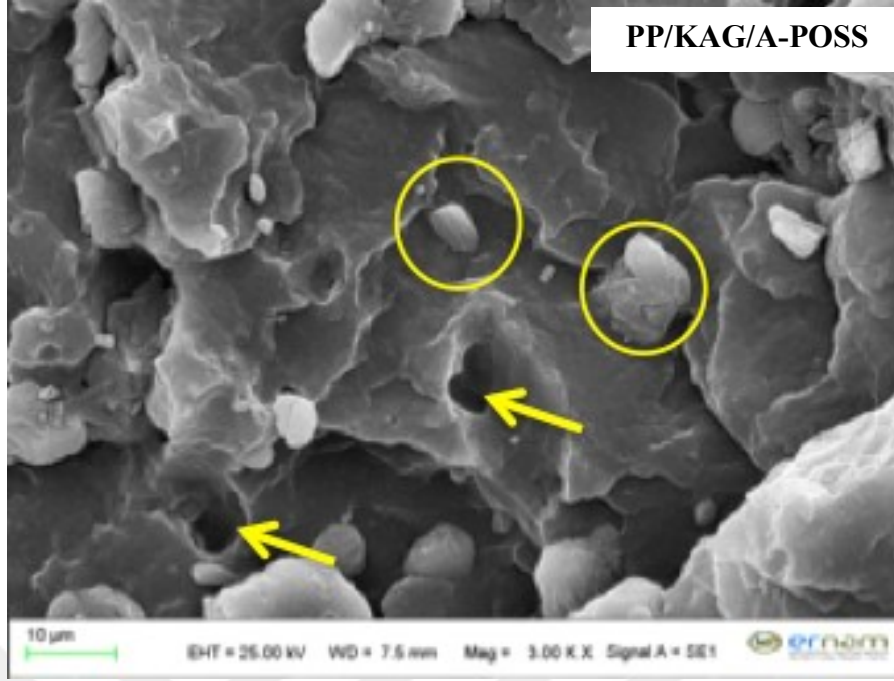
Kompozitlerde dispersiyon ve ara yüzeyler arası etkileşimler, mekanik performanslarının dağılım seviyesine ve ara yüzey yapışmasına bağlı olmasından dolayı önemlidir. PP matrisi içerisine dolgu ilave edildiğinde heterojen bir sistem oluşumuna neden olur. Bu heterojen sisteme harici bir yük uygulandığında, heterojenlik, parçacıkların geometrisine yani parçacıkların ortalama çap ve ortalama boyut dağılımına ve ara yüzeylere yapışmaya bağlı olarak gerilme yoğunluğunu etkiler [89]. Diğer bir ifade ile parçacık boyutu parçacık/matris ara yüzey yapışması

ve parçacık yüklemesi gibi faktörler kompozit dayanımını önemli ölçüde etkiler. Etkili yük transferi, iki fazlı kompozit malzemelerin dayanımına katkıda bulunan en önemli faktördür. Kompozitte gelişen heterojen gerilme dağılımı ve lokal stres maksimumları deformasyonu ve kırılma davranışını ve genel performansını etkiler. PP'nin sünek matrisi içerisine ilave edilen dolgular (rijit parçacıklar) çatlak yayılımı ve kırılma sürecini etkiler. Süreç ilerleyişi; ilk çatlak oluşmadan önce matrisin plastik deformasyonu başlar. Plastik deformasyon sırasında mikro mekanizmaları oluşturan parçacıklar matristen ayrılmaya başlar ve ayrıldığı yerlerde boşluklar arasında kalan matris bölgelerinin plastik akışı artar. Bu polimerin düşük polaritesi ve bunun sonucu olarak yüzey serbest enerjisi düşük olması nedeniyle, ara yüzeylere yapışmaları genellikle zayıf olur ve matris-dolgu ayrılması, diğer bir deyişle dolgu maddesinin kopması şeklinde adlandırılır [90-93].

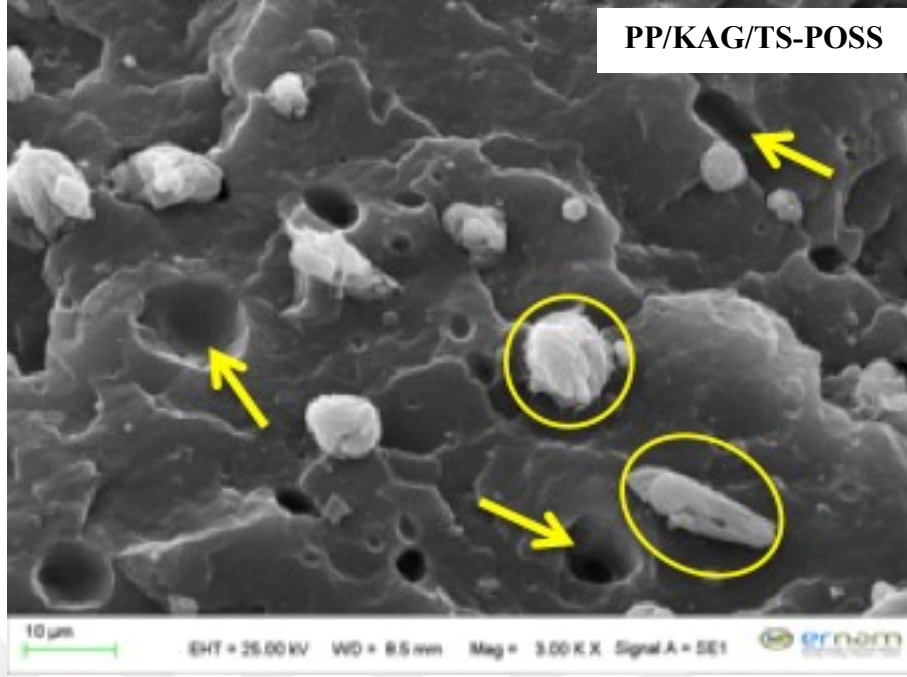
Şekil 4.11'de PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS sistemlerinin kırılma yüzey morfolojileri gösterilmektedir. PP/KAG harmanında, parçacık dolgulu termoplastik matrisinin genel kırılma yüzeyi görülmektedir. SEM görüntülerine bakıldığında yaklaşık 10 mikron büyüklüğündeki APP parçacıkları açık şekilde görülmektedir (matris içerisindeki APP parçacıkları yuvarlak şekillerle işaretlenmiştir). Oklarla gösterilen siyah delikler, kırılma gerçekleşmeden önce APP parçacıklarının buldukları yerleri göstermektedir. Kırılma sırasında yapıdan ayrılan parçacıklar, bu siyah deliklerin ara yüzey yapışmasının zayıflığını belirtir. Bu da PP/KAG matrisinin gevrek bir kırılma davranışına sahip olduğunu göstermektedir. PP/KAG/1-POSS harmanlarında da PP/KAG harmanında olduğu gibi APP parçacıklarının ayrışması belirgin olarak gözükmemektedir. PP/KAG harmanından farklı olarak, POSS nanoparçacıklarının 1 mikron büyüklüğündeki aglomeraları var olmaktadır (Şekil 4.10). Kırılma davranışı PP/KAG harmanında olduğu gibi gevrek kırılmadır.



Şekil 4.11. PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri (büyütme 3000X)



Şekil 4.11. (Devam) PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri (büyütme 3000X)

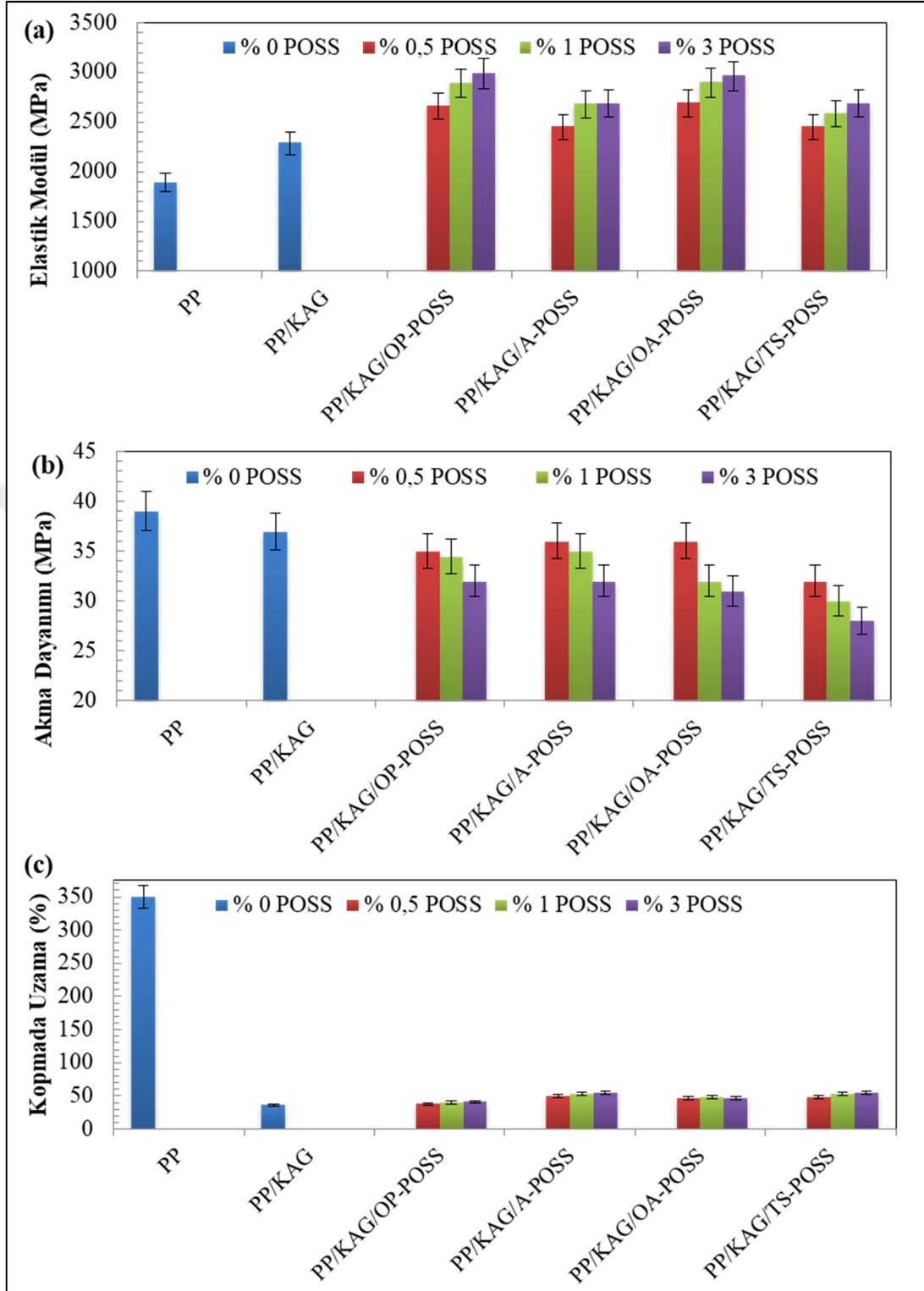


Şekil 4.11. (Devam) PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri (büyütme 3000X)

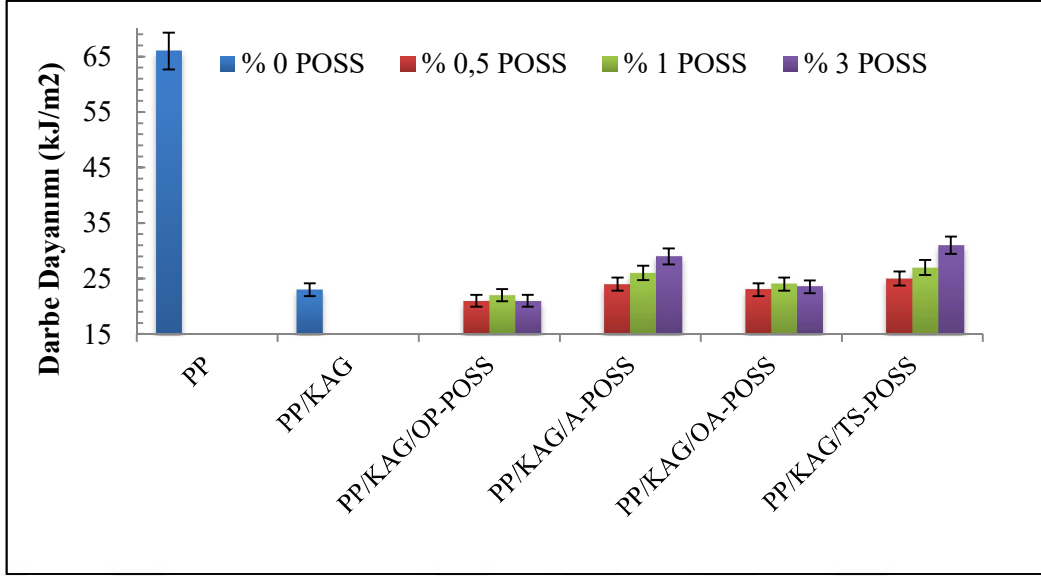
Saf PP, PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının çekme özellikleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Parçacık-polimer kompozit yapılarının elastik modülüne genellikle komponentlerin (parçacık ve matris), parçacık yükleme ve görünüş oranlarının elastik özelliklerine bakılarak karar verilir [93]. İnorganik parçacıkların modülü genellikle polimer matrislerin sahip olduğu modülden çok daha yüksek olduğu için, parçacıkların matrise eklenmesi ile elastik modül artış gösterir. Bu çalışmada kullanılan saf PP’nin elastik modülü 1890 MPa’dır. Bu değer PP matrisi içerisine KAG eklenmesi ile % 20 artış göstermiştir. PP/KAG harmanının elastik modülündeki bu artış, APP’nin yapısında bulunan fosfor tabakasının sahip olduğu yüksek sağlamlığından kaynaklanmaktadır ve bu da immobilize ya da kısmen hareketsiz hale getirilmiş polimer fazının oluşumuna neden olmaktadır. Literatürde bu sonuca benzer olarak, Abu Bakar ve arkadaşları [94] APP’yi selüloz dolgulu PP matrisi içerisine eklediğinde PP harmanlarının eğme modülünde artış olduğunu elde ettikleri bir çalışma var olmaktadır. PP/KAG matrisi içerisine POSS nanoparçacık ilavesi, POSS türüne ve POSS yükleme oranına bağlı olarak harmanların dayanımlarında % 7 ile % 30 arasında artış gözlenmiştir. Artan POSS nanoparçacık miktarı ile tüm POSS türlerinin modülü artmaktadır. En yüksek modül, % 3 OP-POSS içeren PP/KAG harmanında elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan saf

PP'nin akma dayanımı çekme testi sonucunda 39 MPa olarak ölçülmüştür. Saf PP içerisine KAG ilave edildiğinde ise akma dayanım değeri 37 MPa'a (Şekil 4.12 (b)) düşmektedir. Bunun nedeni, PP ve KAG sisteminin (APP ve PER) uyumlu olmaması diğer bir deyişle PP matrisi ile inorganik parçacıklar arasında stres transferinin gerçekleşmemesidir. Zayıf bağlanmış inorganik parçacıklar için, polimer matrisi ve parçacık ara yüzündeki stres aktarımı verimsizdir. İnorganik parçacıkların polimere yapışmaması (iyi tutunamaması) durumunda, parçacık herhangi bir yük taşıyamaz ve tutunma gücü inorganik malzeme yükleme oranı arttıkça azalır. Diğer yandan, iyi bağlanmış polimer matris ve parçacık sistemlerinde, matris içerisine parçacık özellikle yüksek yüzey alanına sahip nanoparçacık ilavesi akma dayanımı değerinin artışına neden olacaktır [95]. Çalışma kapsamında kullanılan tüm POSS nanoparçacık türleri ya matris ile uyumsuz olmalarından ya da plastikleştirici etki göstermelerinden dolayı harmanların akma dayanımını azaltmıştır. En çarpıcı düşüş ise TS-POSS nanoparçacığının kullanıldığı harmanda elde edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan saf PP'nin kopmada uzama değeri %350'dir. Şekil 4.12 (c)'de görüldüğü gibi PP/KAG'nin kopmada uzama değeri, matrise zayıf yapışan inorganik parçacıkların çekme sırasında matriste kolay çatlak oluşumuna neden olmasından dolayı saf PP'nin kopmada uzama değerinden düşük (% 23) olmaktadır. PP/KAG harmanlarının içerisine POSS nanoparçacık ilavesiyle, PP matrisi ile KAG parçacıkları arasındaki moleküler zincir plastikleşmiş, PP matrisinin esnekliği artmış ve harmanların kopmada uzama değerlerinde artış gözlenmiştir [96]. En yüksek iyileşme kopmada uzama değerlerinde neredeyse %50'lik artış gösteren % 3 A-POSS ve % 3 TS-POSS ilavesi ile sağlanmıştır.



Şekil 4.12. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait çekme test verileri (a) elastik modül (b) akma dayanımı (c) kopmada uzama



Şekil 4.13. PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarına ait darbe dayanımı verileri

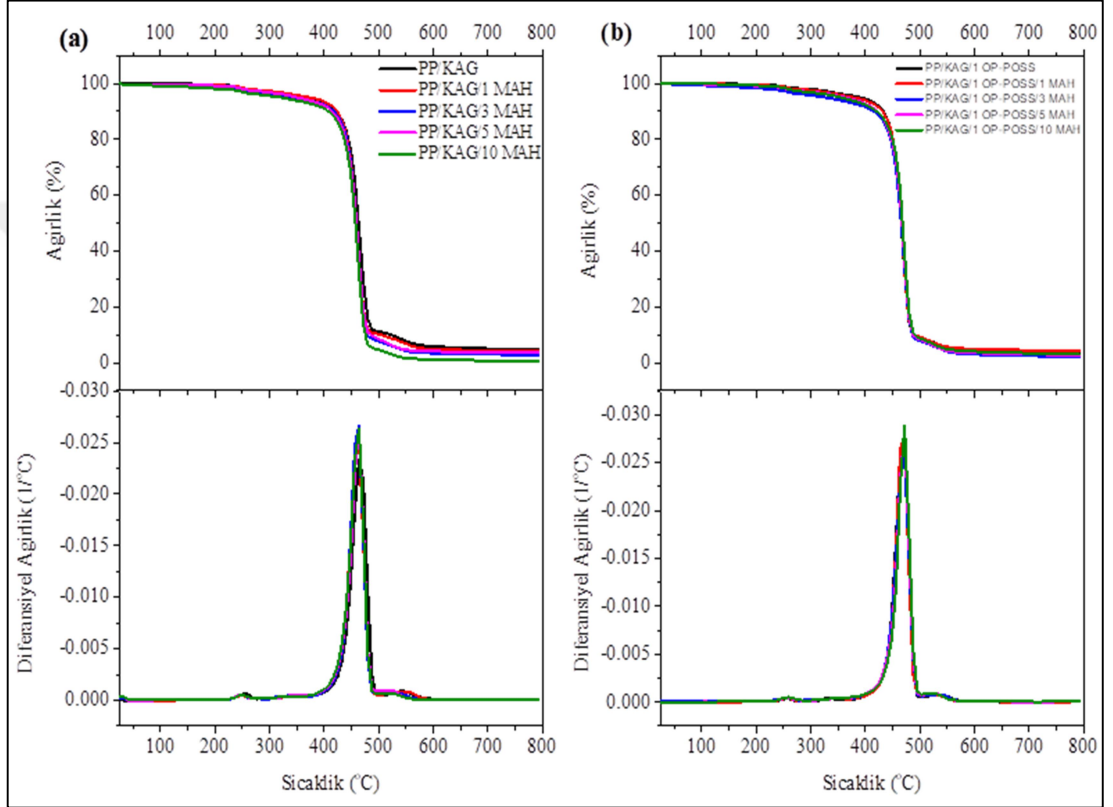
Bu çalışmada kullanılan saf PP'nin darbe dayanım değeri 66 kJm^{-2} 'dir. PP matrisi içerisine KAG ilave edildiğinde ise darbe dayanım değerinde düşüş gözlenmektedir (Şekil 4.13). Çekme test sonuçlarında da belirtildiği gibi sünek matrislerde parçacık halindeki dolgu malzemelerinin (KAG) ara yüzey yapışması olmazsa veya az yapışma olursa harmanların kırılma davranışlarında artış gözlenir. Çalışma kapsamında kullanılan KAG sistemi ile PP matrisi arasında uyum olmadığı için darbe dayanım değerindeki düşüş tahmin edilmektedir. Diğer yandan PP/KAG harmanının içerisine TS-POSS ve A-POSS nanoparçacıklarının ilavesi ile darbe dayanım değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu sonuç, her iki POSS nanoparçacığın varlığında çatlağın yayılması için gereken kırılma enerjisini arttıran plastikleştirici etkisine bağlı olarak PP matrisinin zincir hareketliliğinin artışına bağlanabilir.

4.2. PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS Harmanlarının Özellikleri Üzerine Uyumlaştırıcı İlavesinin Etkisi

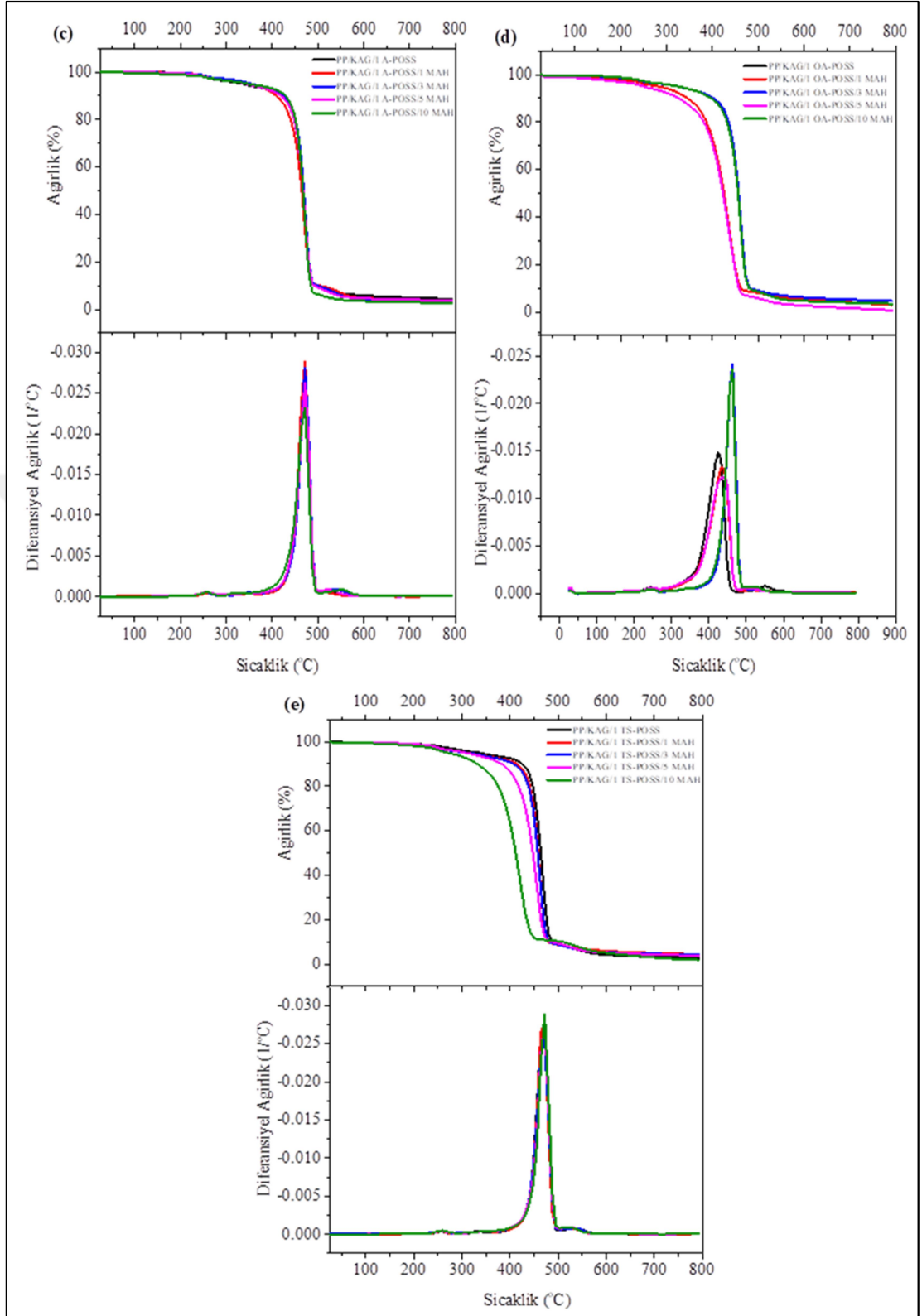
Farklı oranlardaki PP-g-MAH uyumlaştırıcı ilavesinin PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarına olan etkisi termal, alevlenebilirlik ve mekanik özellikler olmak üzere üç başlık altında incelenmiştir.

4.2.1. PP-g-MAH uyumlaştırıcının PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının termal özelliklerine etkisi

PP-g-MAH uyumlaştırıcının PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının termal özelliklerine olan etkisini analiz etmek için azot gazı altında TGA testi yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen TGA eğrileri test sonuçları Şekil 4.14'te gösterilmiş ve Tablo 4.10'da listelenmiştir.



Şekil 4.14. PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarının TGA ve DTGA eğrileri (a) PP/KAG/MAH (b) PP/KAG/1 OP-POSS/MAH (c) PP/KAG/1 A-POSS/MAH (d) PP/KAG/1 OA-POSS/MAH (e) PP/KAG/1 TS-POSS/MAH



Şekil 4.14. (Devam) PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarının TGA ve DTGA eğrileri (a) PP/KAG/MAH (b) PP/KAG/1 OP-POSS/MAH (c) PP/KAG/1 A-POSS/MAH (d) PP/KAG/1 OA-POSS/MAH (e) PP/KAG/1 TS-POSS/MAH

Tablo 4.10. PP/KAG/1-POSS ve PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarının TGA verileri

Karışım Türü	T _{%1} (°C) ^a	T _{maks} (°C) ^b	Kül Miktarı (%) ^c
PP/KAG	236,5	466,0	4,7
PP/KAG/1 MAH	235,3	463,4	4,5
PP/KAG/3 MAH	232,5	462,8	4,4
PP/KAG/5 MAH	229,4	461,4	4,6
PP/KAG/10 MAH	228,7	461,0	3,5
PP/KAG/1 OP-POSS	218,2	468,2	3,5
PP/KAG/1 OP-POSS/1 MAH	215,5	466,2	3,0
PP/KAG/1 OP-POSS/3 MAH	213,2	465,3	2,9
PP/KAG/1 OP-POSS/5 MAH	211,8	465,4	2,8
PP/KAG/1 OP-POSS/10 MAH	209,4	463,1	2,8
PP/KAG/1 A-POSS	221,3	472,0	4,3
PP/KAG/1 A-POSS/1 MAH	220,5	470,1	3,4
PP/KAG/1 A-POSS/3 MAH	218,2	469,8	3,4
PP/KAG/1 A-POSS/5 MAH	217,7	468,6	3,6
PP/KAG/1 A-POSS/10 MAH	213,5	466,7	3,5
PP/KAG/1 OA-POSS	171,1	466,1	4,8
PP/KAG/1 OA-POSS/1 MAH	169,0	459,2	4,3
PP/KAG/1 OA-POSS/3 MAH	168,2	461,9	4,6
PP/KAG/1 OA-POSS/5 MAH	166,3	462,5	4,4
PP/KAG/1 OA-POSS/10 MAH	161,1	461,0	4,1
PP/KAG/1 TS-POSS	187,6	467,1	2,7
PP/KAG/1 TS-POSS/1 MAH	186,5	461,9	3,3
PP/KAG/1 TS-POSS/3 MAH	183,7	461,4	3,1
PP/KAG/1 TS-POSS/5 MAH	179,1	459,2	2,7
PP/KAG/1 TS-POSS/10 MAH	174,8	455,7	1,9

a: % 1 ağırlık kaybı sıcaklığı

b: Maksimum bozulma sıcaklığı

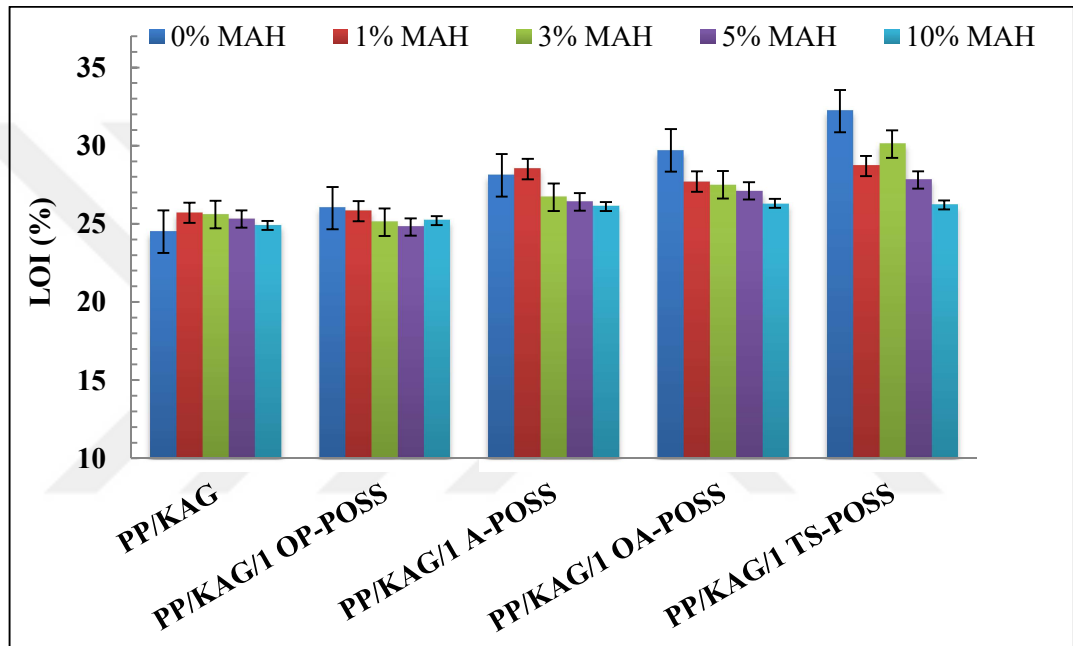
c: 800°C'deki kül miktarı

Şekil 4.14'ten PP/KAG harmanı ve tüm PP/KAG/1-POSS harmanların, PP-g-MAH miktarlarından bağımsız olarak tek bir bozulma eğrisi gösterdiği görülmüştür. İlk olarak PP/KAG harmanı ile PP/KAG/MAH harmanlarına ait TGA verileri karşılaştırıldığında, Tablo 4.10'daki verilerden de anlaşılacağı gibi, uyumlaştırıcı ilavesinin T_{%1} sıcaklığını düşürdüğü gözlenmiştir. Benzer olarak PP-g-MAH miktarındaki artışa bağlı olarak kül miktarında ufak bir azalma gözlenmektedir. PP/KAG/1-POSS harmanlarının başlangıç termal kararlılığının uyumlaştırıcı ilavesi ile düştüğü gözlenmiştir. Tablo 4.10'da verilmiş olan T_{%1} verileri incelendiğinde en büyük düşüşün % 10 MAH ilaveli harmanlarda elde edildiği görülmektedir. T_{%1}

sıcaklık değerindeki düşüğe rağmen T_{maks} sıcaklık değerlerinde dikkate değer ölçüde bir değişim gözlenmemiştir.

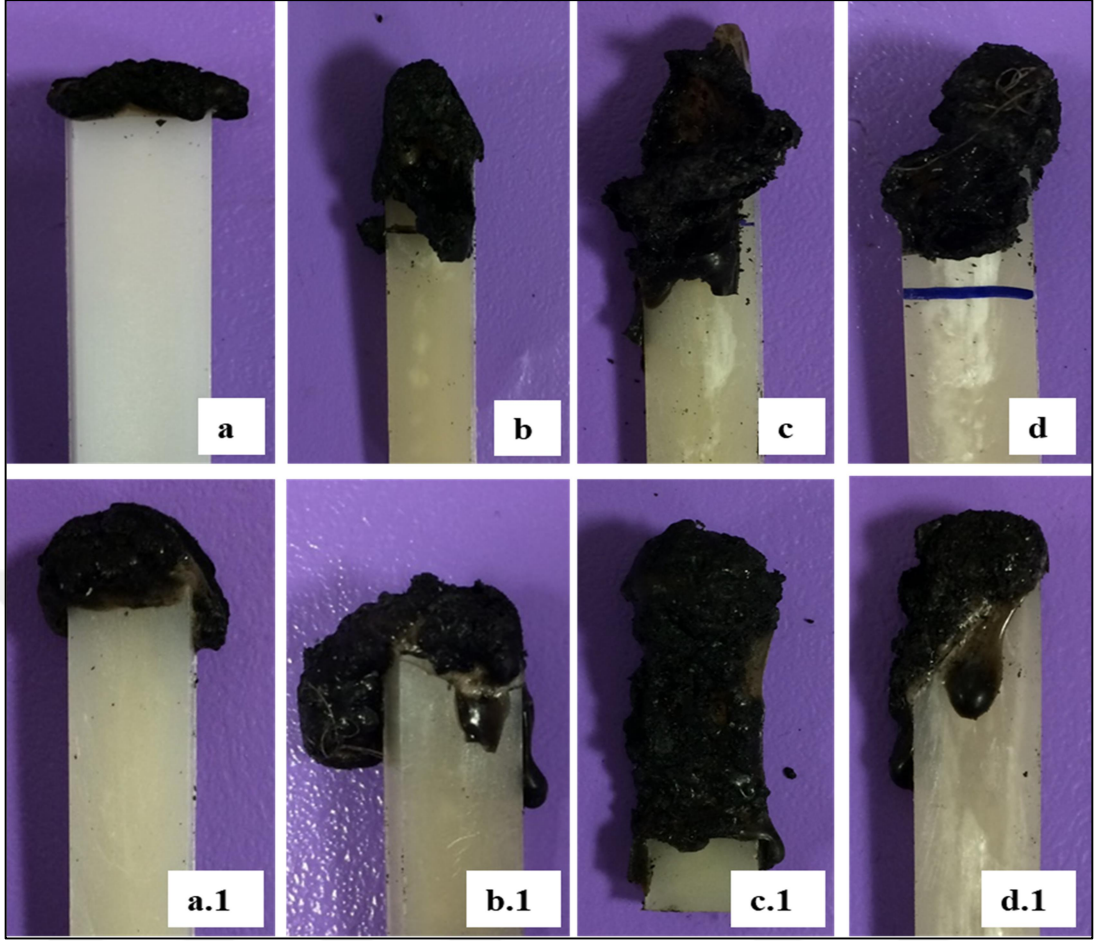
4.2.2. PP-g-MAH uyumlaştırıcının PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanlarının alevlenebilirlik özelliklerine etkisi

Bu çalışma kapsamında PP/KAG ve seçilen PP/KAG/1-POSS harmanlarının içerisine PP-g-MAH uyumlaştırıcı ilavesinin alevlenebilirlik davranışlarına olan etkisi LOI ve UL-94 testleri ile analiz edilerek incelenmiştir.



Şekil 4.15. PP/KAG/1-POSS harmanlarına MAH ilavesinin LOI değerlerine etkisi

Yapılan testler sonucunda PP/KAG harmanı içerisine uyumlaştırıcı ilavesi ile LOI değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4.15). Numunelerin LOI testi sonrası görüntüleri Şekil 4.16'da bulunmaktadır. Uyumlaştırıcı ilaveli karışımların kabaran tabakaları PP/KAG/1-POSS harmanlarına göre daha az olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde PP/KAG/1-POSS harmanlarının içerisine uyumlaştırıcı ilavesiyle LOI değerlerinde büyük değişimler gözlenmezken UL-94 test sonuçlarında damlama davranışının artmasına bağlı olarak kötüleşme gözlenmiştir. Genel olarak, PP-g-MAH ilavesi ile PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS matrislerine göre daha kısa süreli yanma özelliği gösteren harmanlar elde edilse de (Tablo 4.11) yanma süresince damlama davranışının artmasına bağlı olarak alevlenebilirlik özelliklerinde kötüleşme elde edilmiştir.



Şekil 4.16. LOI test sonrası PP/KAG/1-POSS ve PP/KAG/1-POSS/1-MAH harmanlarının görüntüsü (a) PP/KAG/1 OP-POSS (a.1) PP/KAG/1 OP-POSS/1 MAH (b) PP/KAG/1 A-POSS (b.1) PP/KAG/1 A-POSS/1 MAH (c) PP/KAG/1 OA-POSS (c.1) PP/KAG/1 OA-POSS/1 MAH (d) PP/KAG/1 TS-POSS (d.1) PP/KAG/1 TS-POSS/1 MAH

MAH ilavesi ile harmanların karışım prosesleri sırasında kaydedilen düşey kuvvet değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş uyumlaştırıcı ilavesinin eriyik viskozitelerinde düşüşüne neden olduğunu göstermiştir. Artan MAH miktarına (%1, %3, %5 ve %10) bağlı olarak eriyik viskozite değerlerindeki düşüşün arttığı görülmüştür. Viskozitedeki bu düşüş malzemelerde sıcaklığın (yanmanın) etkisi ile ortaya çıkan damlama davranışını arttırmıştır.

Tablo 4.11. MAH ilavesinin UL-94 verilerine etkisi

Karışım Kodu	UL-94		
	Sınıflandırma	Yanma Süresi t ₁ /t ₂ (s)	Damlama
PP/KAG	NR	53/-	Var
PP/KAG/1 MAH	NR	46/-	Var
PP/KAG/3 MAH	NR	35/-	Var
PP/KAG/5 MAH	NR	12/32	Var
PP/KAG/10 MAH	NR	13/10	Var
PP/KAG/1 OP-POSS	V-1	3/31	Yok
PP/KAG/1 OP-POSS/1 MAH	NR	25/-	Var
PP/KAG/1 OP-POSS/3 MAH	NR	16/12	Var
PP/KAG/1 OP-POSS/5 MAH	NR	12/19	Var
PP/KAG/1 OP-POSS/10 MAH	NR	7/33	Var
PP/KAG/1 A-POSS	V-1	3/16	Yok
PP/KAG/1 A-POSS/1 MAH	V-2	4/17	Var
PP/KAG/1 A-POSS/3 MAH	V-2	6/16	Var
PP/KAG/1 A-POSS/5 MAH	V-2	5/10	Var
PP/KAG/1 A-POSS/10 MAH	V-2	3/11	Var
PP/KAG/1 OA-POSS	V-1	6/23	Yok
PP/KAG/1 OA-POSS/1 MAH	V-2	5/24	Var
PP/KAG/1 OA-POSS/3 MAH	V-2	3/15	Var
PP/KAG/1 OA-POSS/5 MAH	V-2	8/21	Var
PP/KAG/1 OA-POSS/10 MAH	NR	80/-	Var
PP/KAG/1 TS-POSS	V-1	-/10	Yok
PP/KAG/1 TS-POSS/1 MAH	V-1	1/4	Yok
PP/KAG/1 TS-POSS/3 MAH	V-2	1/7	Var
PP/KAG/1 TS-POSS/5 MAH	V-2	2/9	Var
PP/KAG/1 TS-POSS/10 MAH	V-2	3/10	Var

4.2.3. PP-g-MAH uyumlaştırıcının PP/KAG/1-POSS harmanlarının mekanik özelliklerine etkisi

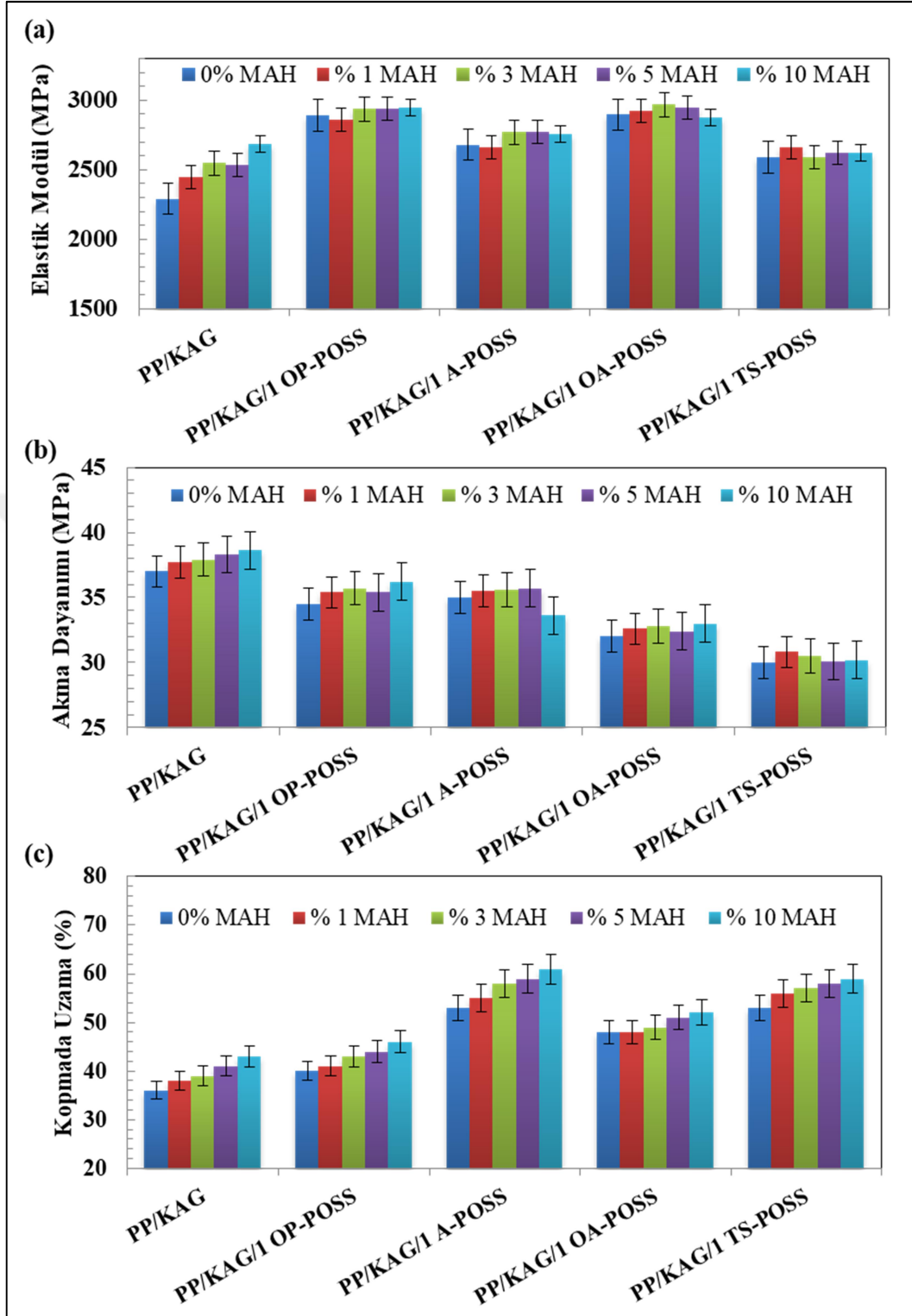
Bu çalışma kapsamında PP/KAG ve seçilen PP/KAG/1-POSS harmanlarının içerisine PP-g-MAH uyumlaştırıcı ilavesinin mekanik özelliklerine olan etkisi çekme ve çentiksiz darbe testleri ile analiz edilerek incelenmiştir.

PP/KAG/MAH ve PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarının çekme özellikleri Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Bu çalışmada referans olarak kullanılan PP/KAG harmanının elastik modülü 2290 MPa'dır. Bu değer PP/KAG matrisi içerisine uyumlaştırıcı eklenmesi ile yaklaşık % 20'ye varan artış göstermiştir (Şekil 4.17 (a)). PP/KAG harmanının elastik modülündeki bu artış, KAG sistemi ile PP matrisi arasındaki uyumsuzluğun PP-g-MAH ilavesi ile azalması ve matrisin KAG sistemin ile yeni

bağlar oluşturmaya bağlı olarak yapısındaki arayüzey etkileşiminin artmasıdır. Literatürde bu sonuca benzer olarak, Ma ve arkadaşları [74] PP/KAG sistemi içerisine uyumlaştırıcı eklediğinde harmanların alev geciktirici sistem (inorganik matris) ile uyumluluğunun artmasına bağlı olarak mekanik özelliklerinde artış olduğunu gözlemlemişlerdir. PP/KAG/1-POSS matrisi içerisine PP-g-MAH uyumlaştırıcı ilavesi, POSS türüne ve uyumlaştırıcı yükleme oranına bağlı olarak harmanların dayanımlarında farklı miktarda artışlar gözlenmiştir. Artan uyumlaştırıcı miktarı ile tüm PP/KAG/1-POSS türlerinin modülü artmaktadır. En yüksek modül, % 3 PP-g-MAH içeren PP/KAG/1 OA-POSS harmanında elde edilmiştir.

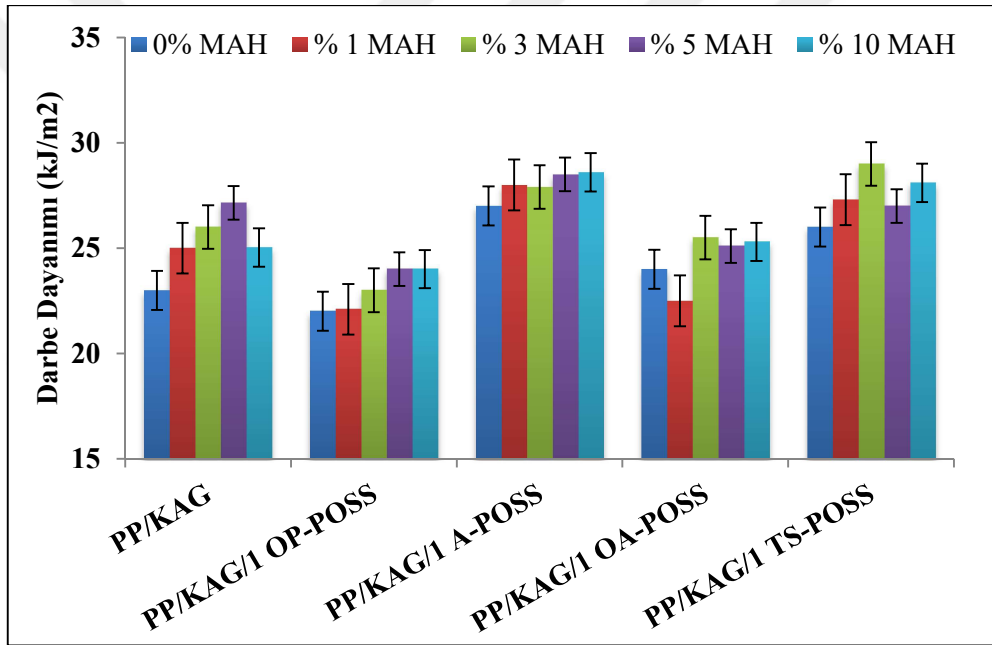
Bu çalışmada referans olarak kullanılan PP/KAG harmanının akma dayanımı çekme testi sonucunda 37 MPa olarak ölçülmüştür. PP/KAG içerisine PP-g-MAH ilave miktarına bağlı olarak sürekli olarak artış göstermiştir. Bunun nedeni, PP ve KAG sisteminin (APP ve PER) uyumlu olmayan yapısı uyumlaştırıcı (PP-g-MAH) ilavesi ile inorganik matris ile polimer matrisi arasında tutunma gerçekleşmiştir. İnorganik parçacıkların polimere yapışması (bağlanması) durumunda, parçacık kuvvet aktarımı yapacak bağlar oluşturacaktır. PP/KAG/1-POSS harmanlarının içerisine uyumlaştırıcı ilavesi ile artan PP-g-MAH miktarına bağlı olarak akma dayanım değerlerinde az miktarda artış olmuştur (Şekil 4.17 (b)).

Bu çalışmada kullanılan PP/KAG harmanının kopmada uzama değeri % 36'dır. Şekil 4.17 (c)'de görüldüğü gibi PP/KAG/MAH harmanlarının kopmada uzama değerleri, PP matrisine olan yapışma (tutunma) artışına bağlı olarak kopmada uzama değerlerinde artış gözlenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında inorganik malzemelerin matrise iyi tutunamamasına bağlı olarak matristen kolayca ayrılan yapısı uyumlaştırıcının KAG sisteminin son ve aktif grubu olan $-NH_2$ veya $-NH-$ ile reaksiyona girdiği düşünülerek, tutunmasını arttırmıştır [97]. PP/KAG/1-POSS harmanlarının içerisine uyumlaştırıcı ilavesiyle, kopmada uzama değerlerinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4.17. PP/KAG/MAH ve PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarına ait çekme test verileri (a) elastik modül (b) akma dayanımı (c) kopmada uzama

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen çentikli darbe test sonuçlarına göre PP/KAG harmanının içerisine uyumlaştırıcı ilave edildiğinde referans alınan verilere göre darbe dayanım değerinde artış gözlenmektedir (Şekil 4.18). Çekme test sonuçlarında da belirtildiği gibi polimer matrisi ile uyumlu olmayan KAG sistemi uyumlaştırıcı ilavesi ile ara yüzey yapışması arttırılmış ve bu şekilde harmanların kırılma davranışlarında azalma gözlenmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan uyumlaştırıcı ile PP/KAG matrisi arasında reaksiyon olduğu ve buna bağlı olarak darbe dayanım değerinde artış olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan PP/KAG/1 TS-POSS harmanlarının içerisine % 3 PP-g-MAH ilavesi ile maksimum darbe dayanım değeri elde edilmiştir.



Şekil 4.18. PP/KAG/MAH ve PP/KAG/1-POSS/MAH harmanlarına ait darbe dayanımı verileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ilk aşamada farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nanoparçacıkları, kabaran alev geciktirici sistemi (KAG) ilaveli PP matris içerisine farklı oranlarda ilave edilerek PP/KAG/POSS harmanlarının termal, gerçek yanma, alevlenebilirlik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu aşamada, PP/KAG harmanının zayıf yanma özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında seçilen harmanlarda, PP/KAG ve PP/KAG/POSS harmanlarının arasındaki uyumun artırılması amacıyla uyumlaştırıcı olarak farklı oranlarda PP-g-MAH ilave edilmiş ve harman özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar doğrultusunda getirilen öneriler şu şekildedir:

1. Polipropilen, kabaran alev geciktirici sistemi (KAG) ve POSS nanoparçacıkları ile çift vidalı ekstrüderde ısı ve kayma gerilimi yardımıyla başarılı şekilde harmanlanabilmiştir.
2. PP/KAG harmanlarına POSS nanoparçacık ilave edildiğinde PP/KAG harmanlarının termal kararlılığında fark edilebilir bir değişim gözlenmemiştir. $T_{%1}$ değeri düşerken, T_{maks} değeri neredeyse değişmemiştir. Termal analizinin soğutma basamağında POSS nanoparçacıkları, PP/KAG matrisi içerisinde çekirdeklendirici ajan görevi göstermiş ve $T_{c,başlangıç}$ değeri daha yüksek sıcaklıklara ulaşmıştır. Buna bağlı olarak % kristalinite değerlerinde artış gözlenmiştir.
3. PP/KAG harmanına POSS nanoparçacığı ilavesiyle gerçek yanma özelliklerinde önemli değişimler meydana gelmiştir. % 1 POSS nanoparçacığı ilavesi ile pIYH, aIYH ve TIY değerlerinde düşüş elde edilmiştir. Ayrıca POSS nanoparçacığı ilavesi yanma sonrası elde edilen kül miktarlarında artışa neden olmuş, gaz faz ile yoğun faz arasında kabaran koruyucu tabaka oluşumuna önemli katkılar sağlamıştır. POSS nanoparçacığı yapısındaki Si atomları koruyucu tabakanın kül kalitesini ve verimliliğini artırmıştır. POSS nanoparçacıklarının sahip olduğu farklı fonksiyonel gruplara bağlı olarak kül tabakasının kalınlıklarında artışlar gözlenmiştir.

4. PP/KAG harmanına POSS nanoparçacığı ilavesi ile alevlenebilirlik özellikleri geliştirilmiştir. % 0,5 POSS nanoparçacığı ilave edilerek en yüksek yanma sınıfı özelliklerine sahip harmanlar elde edilmiştir. Nanoparçacık kullanım miktarı % 1'in üzerinde eklendiğinde aktif güç tutuşur malzeme (KAG) azalmasına bağlı olarak alevlenebilirlik özelliklerinde düşüş görülmüştür.

5. PP matrisi içerisine KAG ilavesi polimer matrisi/inorganik parçacık arasında uyum olmamasına bağlı olarak mekanik özelliklerin kötüleşmesine neden olmuştur. POSS nanoparçacığı ilavesinin bazı POSS türlerinin plastikleştirici etkisi göstermesinden dolayı darbe ve çekme testlerinde iyileşme göstermiştir. POSS nanoparçacıkları, diğer uyumlaştırıcı türlerine nispeten çok daha pahalı olmalarından dolayı kullanımı yaygınlaşmasa bile PP/KAG harmanlarının uyumlaştırılmasında kullanılma potansiyeline sahiptir.

6. PP/KAG/1-POSS harmanlarına PP-g-MAH ilavesi ile termal kararlılık değerlerinde büyük bir değişim gözlenmezken, alevlenebilirlik test sonuçlarında damlama davranışında artış gözükmesine bağlı olarak kötüleşme gözlenmiştir.

7. PP/KAG ve PP/KAG/1-POSS harmanları içerisine uyumlaştırıcı ilave edildiğinde mekanik özelliklerinde KAG sistemi ile uyumlaştırıcı ara yüzey yapışmasının artmasına bağlı olarak iyileşme gözlenmiştir.

Dünyada nanomalzemelerin kullanımı düşük oranlarda yüksek performansa sahip ürünler elde edilmesine bağlı olarak neredeyse tüm sektörlerde yaygınlaşmaya başlamıştır. Nanomalzemeler az miktarlarda kullanılsalar da ekonomik olmayışlarından ve elde edilişlerinin diğer malzemelere oranla zor olmasından dolayı günümüzde özel uygulama gerektiren ilaç, gıda, tarım, uzay, kimya ve elektronik endüstrilerinde kullanılmaktadır.

Kullanım alanı olarak bu çalışmada üretilen düşük POSS nanoparçacık içeren PP/KAG/POSS harmanların, endüstride yüksek oranlarda (% 50, % 60, % 70) alev geciktirici içeren karışımlara alev geciktirici özellikleri bakımından alternatif olabileceği düşünülmektedir. Uzay teknolojileri, otomotiv ve elektronik gibi sektörlerde düşük kullanım oranına bağlı olarak hem malzeme yoğunluğunu az hem de yanma özellikleri iyi polimerik karışımlar elde edilebilecektir.

Çalışma kapsamında üretilen bazı PP/KAG/POSS harmanları ile endüstriyel uygulamalarda kullanılan PP/alev geciktirici harmanlarının yanma özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Çalışma kapsamında üretilen PP/KAG/POSS harmanları ile endüstriyel alev geciktirici harmanların yanma özelliklerinin karşılaştırılması

Karışım Kodu	Özellikler		Kaynak
	UL-94 Sınıfı	LOI (%)	
PP/60 MH	NR	30,0	[98]
PP/50 ATH	NR	23,0	[99]
PP/KAG/0,5 OA-POSS	V-0	29,9	Bu çalışma
PP/KAG/0,5 TS-POSS	V-0	29,0	Bu çalışma

MH: magnezyum hidroksit, ATH: Alüminyum trihidroksit

% kullanım oranı bakımından KAG/POSS sisteminden çok daha yüksek olan metal hidroksitlerin fiyatı 0,3 USD/kg ile 0,5 USD/kg arasında değişmektedir. Buna karşılık POSS nanoparçacıkların fiyatı 180 USD/kg ile 1560 USD/kg arasında olmaktadır. POSS nanoparçacık kullanımı fiyat olarak yüksek olsa da alev geciktirici özelliklerinde, iyi dağılım sağlandığında mekanik özelliklerde sağlayabileceği avantajlarla metal hidroksitlerin yerine kullanılabilmesi düşünülmektedir.

İleriye dönük olarak bu çalışmanın sonucunda PP/KAG/POSS harmanlarında farklı kaba alev geciktirici türlerinin yanma, termal ve mekanik özelliklerine etkisinin denemesi önerilmektedir. Ayrıca PP/KAG/POSS harmanlarına farklı uyumlaştırıcı türlerinin ve miktarlarının denemesinin yanı sıra reolojik testlerinin de yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] 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.
- [2] Chiu S., Wang W., Dynamic Flame Retardancy of Polypropylene Filled with Ammonium Polyphosphate, Pentaerythritol and Melamine Additives, *Polymer*, 1998, **39**, 1951-1955.
- [3] Du B., Guo Z., Song P., Liu H., Fang Z., Wu Y., Flame Retardant Mechanism of Organo-Bentonite in Polypropylene, *Applied Clay Science*, 2009, **45**, 174-184.
- [4] Camino G., Costa L., Trossarelli L., Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part III- Effect of Urea on the Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol System, *Polymer Degradation and Stability*, 1984, **7**, 221-229.
- [5] Tsafack M.J., Levalois-Grützmacher J., Plasma-Induced Graft-Polymerization of Flame Retardant Monomers onto PAN Fabrics, *Surface and Coating Technology*, 2006, **200**, 3503-3510.
- [6] Dasari A., Yu Z., Cai G., Mai Y., Recent Developments in Flame Retardancy of Polymeric Materials, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1357-1387.
- [7] Du B., Fang Z., Effects of Carbon Nanotubes on the Thermal Stability and Flame Retardancy of Intumescent Flame-Retarded Polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 1725-1731.
- [8] Qin H., Zhang S., Zhao C., Hu G., Yang M., Flame Retardant Mechanism of Polymer/Clay Nanocomposites Based on Polypropylene, *Polymer*, 2005, **46**, 8386-8395.
- [9] Fina A., Abbenhuis H.C.L., Tabuani D., Metal Functionalized POSS as Fire Retardants in Polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 2275-2281.
- [10] Gnanasekaran D., Madhavan K., Reddy B.S.R., Developments of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), POSS Nanocomposites and Their Applications: A review, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 2009, **68**, 437-464.

- [11] Li L., Li X., Yang R., Mechanical, Thermal Properties and Flame Retardancy of PC/Ultrafine Octaphenyl-POSS Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**, 3807-3814.
- [12] Grand A.F., Wilkie A.C., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
- [13] Lewin M., Atlas S.M., Pearce E.M., *Flame Retardant Polymeric Materials*, Plenum Press, New York and London, 1975.
- [14] Kiliaris P., Papaspyrider C.D., Polymer/Layered Silicate (clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 902-958.
- [15] Lomakin S.M., Zaikov G.E., *Modern Polymer Flame Retardancy*, VSP, Boston, 2003.
- [16] Kuryla W.C., Papa A.J., *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1973.
- [17] Zhang S., Horrocks A.R., A Review of Flame Retardant Polypropylene Fibres, *Progress in Polymer Science*, 2003, **28**, 1517-1538.
- [18] Liu Y., Deng C.L., Zhao J., Wang J.S., Chen L., Wang Y.Z., An Efficiently Halogen-Free Flame-Retardant Long-Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene System, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 363-370.
- [19] Sain M., Park S.H., Suhara F., Law S., Flame Retardant and Mechanical Properties of Natural Fibre-PP Composites Containing Magnesium Hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **83**, 363-367.
- [20] Isitman N.A., Gunduz H.O., Kaynak C., Nanoclay Synergy in Flame Retarded/Glass Fibre Reinforced Polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 2241-2250.
- [21] Zhang S., Horrocks A.R., A Review of Flame Retardant Polypropylene Fibres, *Progress in Polymer Science*, 2013, **28**, 1517-1538.
- [22] Lomakin S.M., Zaikov G.E., *Modern Polymer Flame Retardancy*, VSP, Boston, 2003.
- [23] Mouritz A.P., Gibson A. G., *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, Springer, Dordrecht, 2006.
- [24] Lu S., Hamerton I., Recent Developments in the Chemistry of Halogen-free Flame Retardant Polymers, *Progress in polymer Science*, 2002, **27**, 1661-1712.
- [25] Xanthos M., *Functional Fillers for Plastics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

- [26] Morgan A.B., Wilke C.A., *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [27] Li Q., Pingkai J., Wei P., Thermal Degradation Behavior of Poly(propylene) with a Novel Silicon-Containing Intumescent Flame Retardant, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, **290**, 912-919.
- [28] Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Rochery M., Recent Advances for Intumescent Polymers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, **289**, 499-511.
- [29] Xie F., Wang Y., Yang B., Liu Y., A Novel Intumescent Flame-Retardant Polyethylene System, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, **291**, 247-253.
- [30] Kiliaris P., Papaspyrides C. D., Pfaendner R., Polyamide 6 Filled with Melamine Cyanurate and Layered Silicates: Evaluation of Flame Retardancy and Physical Properties, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, **293**, 740-751.
- [31] Grand A.F., Wilkie C.A., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, USA, 2000.
- [32] Camino G., Costa L., Trossarelli L. Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part II-Mechanism of Action in Polypropylene-Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures, *Polymer Degradation and Stability*, 1984, **7**(1), 25-31.
- [33] Wilkie C.A., Morgan A.B., *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, CRC Press, USA, 2010.
- [34] Pani B., Sirohi S., Singh D., Studies on the Effects of Various Flame Retardants on Polypropylene, *Journal of Polymer Science*, 2013, **3**, 63-69.
- [35] Lagashetty A., Venkataraman A., Polymer nanocomposites, *Resonance*, 2005, **10**, 49-57.
- [36] Balazs A.C., Emrick T., Russell T.P., Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet, *Science*, 2006, **314**, 1107-1110.
- [37] Bockstaller M.R., Mickiewicz R.A., Thomas E.L., Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 1331-1349.
- [38] Iyer P., Iyer G., Coleman M., Gas Transport Properties of Polyimide-POSS Nanocomposites, *Journal of Membrane Science*, 2010, **358**, 26-32.

- [39] Iyer P., Mapkar J.A., Coleman M.R., A Hybrid Functional Nanomaterial: POSS Functionalized Carbon Nanofiber, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 325603–325603.
- [40] Dittrich B., Wartig K.A., Mülhaupt R., Scharrel B., Flame Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene, *Polymers*, 2014, **6**, 2875-2895.
- [41] Kuo S.W., Chang F.C., POSS Related Polymer Nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**, 1649–1696.
- [42] Lichtenhan J.D., Schwab J.J., Feher F.J., Soulivong D., Method of Functionalizing Polycyclic Silicones and the Resulting Compounds, 1999, Patent No. US5942638, U.S. Patent and Trademark Office.
- [43] Lichtenhan J.D., Schwab J.J., Reinerth W.A., Nanostructured Chemicals: A New Era in Chemical Technology, *Chemical Innovation*, 2001, **31**, 3-5.
- [44] Lichtenhan J.D., Otonari Y.A., Carr M.J., Linear Hybrid Polymer Building Blocks: Methacrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Monomers and Polymers, *Macromolecules*, 1995, **28**, 8435-8437.
- [45] Zheng L., Farris R.J., Coughlin E.B., Novel Polyolefin Nanocomposites: Synthesis and Characterizations of Metallocenecatalyzed Polyolefin Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers, *Macromolecules*, 2001, **34**, 8034-8039.
- [46] Hoflund G.B., Gonzalez R.I., Phillips S.H., In Situ Oxygen Atom Erosion Study of a Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Polyurethane Copolymer, *Journal of Adhesion Science Technology*, 2001, **15**, 1199-1211.
- [47] Lee A., Xiao J., Feher F.J., New Approach in the Synthesis of Hybrid Polymers Grafted with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Their Physical and Viscoelastic Properties, *Macromolecules*, 2005, **38**, 438-444.
- [48] Baldi F., Bignotti F., Fina A., Tabuani D., Ricco T., Mechanical Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Polypropylene Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **105**, 935-943.
- [49] Zhao Y., Schiraldi D.A., Thermal and Mechanical Properties of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/Polycarbonate Composites, *Polymer*, 2005, **46**, 11640-11647.
- [50] UL-94-Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Northbrook, IL: Underwriters Laboratories Inc., 1997.

- [51] Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M., Dubois Ph., New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2009, **63**, 100-125.
- [52] Schartel B., Bartholmai M., Knoll U., Some Comments on the Use of Cone Calorimeter Data, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, **88**, 540-547.
- [53] Schartel B., Hull T.R., Development of Fire-Retarded Materials – Interpretation of Cone Calorimeter Data, *Fire and Materials*, 2007, **31**, 327-354.
- [54] Shah V., *Handbook of Plastics Testing Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- [55] Scheirs J., *Compositional and Failure Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- [56] Nairn J.A., Polymer Characterization, *Materials Science and Engineering*, 2003, **5473**, 38-46.
- [57] Brundle R., Evans C., Wilson S., *Encyclopedia of Materials Characterization*, Reed Publishing, 70-83, 1992.
- [58] Carlton R.A., *Pharmaceutical Microscopy*, Springer Science, 2011.
- [59] Mark H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology-Vol.2*, John Wiley & Sons, Inc., 497-508, 2004.
- [60] Baird D.G., *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Third Edition, Academic Press, Cambridge, 2001.
- [61] Rauwendaal, C., *Polymer Extrusion*, Hanser Gardner Publications, Inc., 4th Edition, 11-33, 2001.
- [62] Giles H.F., Wagner, J.R., Mount, E.M., *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, First Edition, William Andrew, New York, 2005.
- [63] Osswald T.A., Hernandez-Ortiz J.P., *Polymer Processing-Modeling and Simulation*, Carl Hanser Verlag, Almany, 2006.
- [64] Harper C.A., *Handbook of Plastic Processes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006.
- [65] Fina A., Tabuani D., Camino G., Polypropylene-Polysilsesquioxane Blends, *European Polymer Journal*, 2010, **46**, 14-23.

- [66] Fox D.M., Lee J., Citro C.J., Novy M., Flame Retarded Poly(Lactic Acid) using POSS-Modified Cellulose. 1. Thermal and Combustion Properties of Intumescent Composites, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98**, 590-596.
- [67] Fox D.M., Novy M., Brown K., Zammarano M., Harris R.H., Murariu M., McCarthy E.D., Seppala J.E., Gilman J.W., Flame Retarded Poly(Lactic Acid) using POSS-Modified Cellulose. 2. Effects of Intumescent Flame Retardant Formulations on Polymer Degradation and Composite Physical Properties, *Polymer Degradation and Stability*, 2014, **106**, 54-62.
- [68] Gerard C., Fontaine G., Bourbigot S., Synergistic and Antagonistic Effects in Flame Retardancy of an Intumescent Epoxy Resin, *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22**, 1085-1090.
- [69] Gerard C., Fontaine G., Bellayer S., Bourbigot S., Reaction to Fire of an Intumescent Epoxy Resin: Protection Mechanisms and Synergy, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 1366-1386.
- [70] Wu K., Song L., Hu Y., Lu H., Kandola B.K., Kandare E., Synthesis and Characterization of a Functional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Its Flame Retardancy in Epoxy Resin, *Progress in Organic Coatings*, 2009, **65**, 490-497.
- [71] Xuan S., Hu Y., Song L., Wang X., Yang H., Lu H., Synergistic Effect of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane on the Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Polylactide, *Combustion Science and Technology*, 2012, **184**, 456-468.
- [72] Tang Y., Hu Y., Li B., Liu L., Wang Z., Chen Z., Fan W., Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites and Intumescent, Flame-Retardant Montmorillonite Synergism in Polypropylene Nanocomposites, *Journal of Applied Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, **42**, 6163-6173.
- [73] Song P., Shen Y., Du B., Peng M., Shen L., Fang Z., Effects of Reactive Compatibilization on the Morphological, Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Intumescent Flame-Retardant Polypropylene, *Applied Materials and Interfaces*, 2009, **1**, 452-459.
- [74] Ma Z., Zhao M., Hu H., Ding H., Zhang J., Compatibilization of Intumescent Flame Retardant/Polypropylene Composites Based on α -Methacrylic Acid Grafted Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **83**, 3128-3132.
- [75] Du B., Ma H., Fang Z., How Nano-Fillers Affect Thermal Stability and Flame Retardancy of Intumescent Flame Retarded Polypropylene, *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22**, 1139-1146.

- [76] Migliaresi C., Cohn D., De Lollis A., Fambri L., Dynamic Mechanical and Calorimetric Analysis of Compression-Molded PLLA of Different Molecular weights: Effect of Thermal Treatments, *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, **43**, 83-95.
- [77] Dasari A., Yu Z.Z., Mai Y.W., Cai G., Song H., Roles of Graphite Oxide, Clay and POSS During the Combustion of Polyamide 6, *Polymer*, 2009, **50**, 1577-1587.
- [78] Liu L., Tian M., Zhang W., Zhang L., Mark J.E., Crystallization and Morphology Study of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/Polysiloxane Elastomer Composites Prepared by Melt Blending, *Polymer*, 2007, **48**, 3201-3212.
- [79] Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Thermal Degradation, *Thermochimica Acta*, 2006, **440**, 36-42.
- [80] Jacoby P., Extruded Polypropylene Sheets Containing Beta Spherulites, 2008, U. S. Patent No. WO2004094259 A1, *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [81] Fu B.X., Yang L., Somani R.H., Zong S.X., Hsiao B.S., Phillips S., Blanski R., Ruth P., Crystallization Studies of Isotactic Polypropylene Containing Nanostructured Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Molecules under Quiescent and Shear Conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **39**, 2727–2739.
- [82] Dintcheva N.T., Morici E., Arrigo R., La Mantia F.P., Malatesta V., Schwab J.J., Structure-Properties Relationships of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Filled PS Nanocomposites, *eXPRESS Polymer Letters*, 2012, **6**(7), 561–571.
- [83] Bodzay B., Bocz K., Bárkai Z., Marosi G., Influence of Rheological Additives on Char Formation and Fire Resistance of Intumescent Coatings, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**(3), 355-362.
- [84] Lecouvet B., Sclavons M., Bailly C., Bourbigot S., A Comprehensive Study of the Synergistic Flame Retardant Mechanisms of Halloysite in Intumescent Polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98**(11), 2268-2281.
- [85] Cai Y., Hu Y., Song L., Lu H., Chen Z., Fan W., Preparation and Characterizations of HDPE-EVA Alloy/OMT Nanocomposites/Paraffin Compounds as a Shape Stabilized Phase Change Thermal Energy Storage Material, *Thermochimica Acta*, 2006, **451**, 44-51.
- [86] Zammarano M., Franceschi M., Bellayer S., Gilman J.W., Meriani S., Preparation and Flame Resistance Properties of Revolutionary Self-Extinguishing Epoxy Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides, *Polymer*, 2005, **46**, 9314-9328.

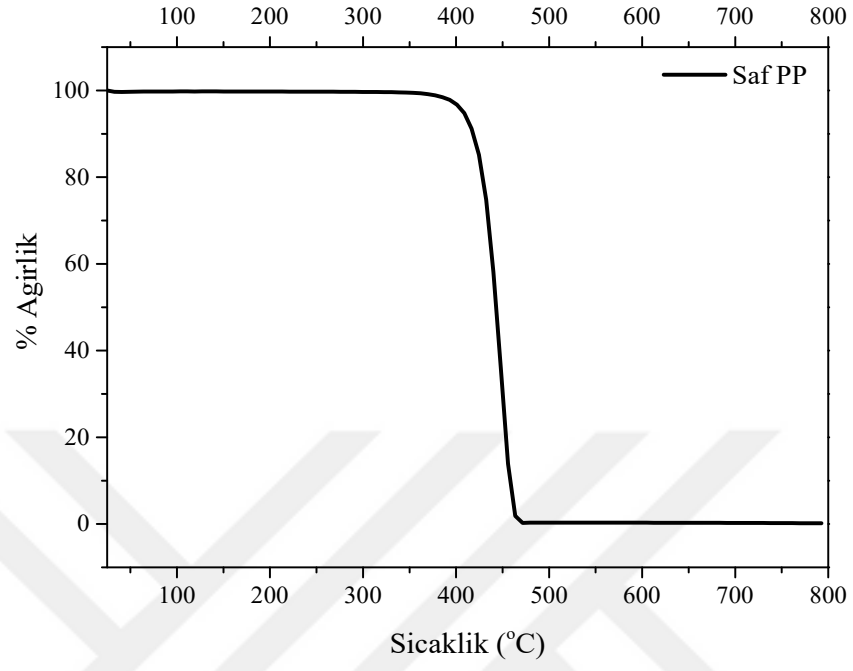
- [87] Liu Y., Wang Q., Catalytic Action of Phospho-Tungstic Acid in the Synthesis of Melamine Salts of Pentaerythritol Phosphate and Their Synergistic Effects in Flame Retarded Polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 2513-2519.
- [88] Chen X., Jiao C., Synergistic Effects of Hydroxy Silicone Oil on Intumescent Flame Retardant Polypropylene System, *Fire Safety Journal*, 2009, **44**, 1010-1014.
- [89] Kryszewski M., Galeski A., Martuscelli E., Morphology and Properties, The Structure and Tensile Properties of Cold Drawn Modified Chalk Filled Polypropylene, Editörler: Kryszewski M., Galeski A., Martuscelli E., *Polymer Blends Processing: Processing, Morphology, and Properties*, Plenum Press, New York, 223–241, 1984.
- [90] Pukánszky B., Vanes M., Maurer F.H.J., Vörös G., Micromechanical Deformations in Particulate-Filled Thermoplastics: Volume Strain Measurements, *Journal of Materials Science*, 1994, **29**, 2350–2358.
- [91] Zhuk A.V., Knunyants N.N., Oshmyan V.G., Topolkaev V.A., Berlin A.A., Debonding Microprocesses and Interfacial Strength in Particle-Filled Polymer Materials, *Journal of Materials Science*, 1993, **28**, 4995–5606.
- [92] Van Hartingsveldt E.A.A., van Aartsen J.J., Interfacial Debonding in Polyamide-6 Glass Bead Composites, *Polymer*, 1989, **30**, 1984–1991.
- [93] Fu S.Y., Lauke B., Analysis of Mechanical Properties of Injection Molded Short Glass Fibre (SGF)/Calcite/ABS Composites, *Journal of Materials Science and Technologies*, 1997, **13**, 389–396.
- [94] Abu Bakar M.B., Ishak Z.A., Taib R., Rozman H.D., Jani S.M., Flammability and Mechanical Properties of Wood Flour-Filled Polypropylene Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **116**(5), 2714-2722.
- [95] Fu S.Y., Feng X.Q., Lauke B., Mai Y.W., Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate Polymer Composites, *Composites: Part B Engineering*, 2008, **39**, 933–961.
- [96] Zhou Z., Zhang Y., Zhang Y., Yin N., Rheological Behavior of Polypropylene/Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Composites, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2008, **46**(5), 526-533.
- [97] Song P., Shen Y., Du B., Peng M., Shen L., Fang Z., Effects of Reactive Compatibilization on the Morphological, Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Intumescent Flame-Retardant Polypropylene, *Applied Materials and Interfaces*, 2009, **1**, 452-459.

- [98] Tai C.M., Robert K.Y.L., Mechanical Properties of Flame Retardant Filled Polypropylene Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **80**, 2718-2728.
- [99] Kong Q., Hu Y., Song L., Yi C., Synergistic Flammability and Thermal Stability of Polypropylene/Aluminum Trihydroxide/Fe-Montmorillonite Nanocomposites, *Polymers Advanced Technologies*, 2009, **20**, 404-409.





EK-A



Şekil A.1. Saf PP'nin TGA analizi sonrası elde edilen bozulma eğrisi

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Boyacioglu S., Kilic N., Ozkoc G., **Turgut G.**, Yildirim A., Yogurtcu O., Production of Nanocomposites PS/POSS Microbeads, *4th International Polymeric Composites Symposium Exhibition&Brokerage Event*, Izmir, Turkey, 7-9 May 2015.
- [2] Özkoç G., Kılıç N., **Turgut G.**, Yıldırım A., Yoğurtçu Ö., Boyacıoğlu S., Yüzeyine Fonksiyonel Özellik Kazandırılmış Polimerik Mikroküre Üretimi, 2015, Patent No. 2015/10276., *Türk Patent ve Marka Kurumu*.
- [3] Kilic N., **Turgut G.**, Boyacioglu S., Yildirim A., Yogurtcu O., Kodal M., Ozkoc G., Synthesis and Properties of POSS modified PS Microbeads, *32nd International Conference of the Polymer Processing Society*, Lyon, France, 25-29 July 2016.
- [4] **Turgut G.**, Doğan M., Özkoç G., Yeni Nesil Hibrit Nano-Katkıların PP Harmanların Yanma Davranışına Etkisinin İncelenmesi, *12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos 2016.
- [5] Akpınar S., Kaplan E., **Turgut G.**, Yener K., Kodal M., Özkoç G., Termoset Atıklardan Geri Kazanılan Cam Elyafların Polipropilen Kompozitlerde Kullanılabilme Potansiyelinin İncelenmesi, *6. Ulusal Polimer Kongresi*, Ankara, Türkiye, 4-7 Eylül 2016.
- [6] **Turgut G.**, Doğan M., Özkoç G., Yanma Geciktirici Katkılı PP/POSS Harmanların Özellikleri, *6. Fiziksel Kimya Kongresi*, Zonguldak, Türkiye, 15-18 Mayıs 2016.
- [7] **Turgut G.**, İşiksel E., Kahraman G., Eren T., Özkoç G., Synthesis of Phosphorus- and Phenyl- Based ROMP Polymers and Investigation of Their Effects on the Thermomechanical and Flammability Properties of a Polypropylene-IFR System, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.45998.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Kocaeli’nde doğdu. İlk ve orta öğretimini Çınarlı İlköğretim Okulu’nda, lise öğretimini Cahit Elginkan Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2010 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2015 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2015 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.

