



T.C.  
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

**FOSFOR ESASLI BİLEŞİKLER İLE  
KATKILANDIRILMIŞ POLİ(METİL  
METAKRİLAT)'IN GÜÇ TUTUŞURLUK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Şeyma ŞAHİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

KIRŞEHİR / 2019



T.C.  
KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

**FOSFOR ESASLI BİLEŞİKLER İLE  
KATKILANDIRILMIŞ POLİ(METİL  
METAKRİLAT)'IN GÜÇ TUTUŞURLUK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Şeyma ŞAHİN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**  
Prof. Dr. Yunus KARATAŞ  
**II. DANIŞMAN**  
Doç. Dr. Mehmet DOĞAN

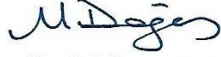
**KIRŞEHİR / 2019**

Bu çalışma 09.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliğı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### Tez Jürisi



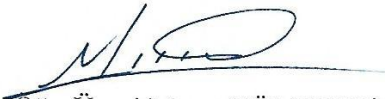
Prof. Dr. Yunus KARATAŞ  
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi



Doç. Dr. Mehmet DOĞAN  
Erciyes Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Asım DAVULCU  
Erciyes Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Dr. Öğr. Üyesi Mesut GÖMLEKSİZ  
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi



Dr. Öğr. Üyesi Şaziye Betül SOPACI  
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Şeyma ŞAHİN



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi manevi bana her katkıyı veren ve akademik tecrübeleriyle beni yönlendiren değerli danışmanım Prof. Dr. Yunus KARATAŞ'a, tez çalışmalarım esnasında öğrencisi olma şansını yakaladığım, yüksek lisansı tamamlamamda çok büyük katkısı olan değerli ikinci danışmanım Doç. Dr. Mehmet DOĞAN'a, tezimin gerek deneysel gerek teorik kısmında ailesinden ve kendinden zaman ayırarak her türlü desteğini gördüğüm Dr. Öğr. Üyesi Lemiye Atabek SAVAŞ'a, manevi olarak her zaman yanımda olan ve bana yol gösteren Doç. Dr. Betül KARATAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayatımın her anında maddi manevi her zaman yanımda olan ve oldukları için her daim şükrettiğim annem Şenay ÖZER, babam Mustafa Baki ÖZER, kardeşim Metin Şamil ÖZER, değerli eşim Ebuzer ŞAHİN ve canıma can katan biricik oğlum Alihan Eymen'e sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz, 2019

ŞEYMA ŞAHİN

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	x
ÖZET .....	xi
ABSTRACT .....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	3
2.1. Polimerlerin Yanması.....	3
2.2. Polimerlerin Güç Tutuşurluk Özelliklerinin Geliştirilmesi.....	4
2.2.1. Poli(metil metakrilat)'ın (PMMA) Isıl Özellikleri.....	4
2.2.2. Güç Tutuşur Polimer Elde Etmek için Kullanılan Yöntemler .....	5
2.2.2.1. Katkı Tipi Güç Tutuşurluk Maddeleri .....	5
2.2.3 Güç Tutuşurluk Katkı Maddelerinin Etki Mekanizmaları.....	6
2.2.3.1. Fiziksel Etki Mekanizmaları .....	6
2.2.3.2. Kimyasal Etki Mekanizmaları .....	6
2.2.4. Sinerjik ve Antagonistik Etki .....	7
2.2.5. Fosfor İçeren Güç Tutuşurluk Maddeleri .....	7
2.2.5.1. Fenoksi Fosfazen (PPZ).....	8
2.2.5.2. Üç Fenil Fosfat (TPP).....	8
2.2.5.3. 9,10-Dihidro-9-Oksa-10-Phosphaphenanthrene 10-Oksit (DOPO) .....	9
2.2.6. Halojen İçeren Güç Tutuşurluk Maddeleri.....	9
2.2.7. Azot İçeren Güç Tutuşurluk Maddeleri.....	10
2.2.8. Bor İçeren Güç Tutuşur Maddeleri .....	10
2.2.9. Silikon İçeren Güç Tutuşur Maddeleri .....	10
2.2.10. İnorganik Güç Tutuşur Maddeleri .....	10
2.2.11. Nano Boyutlu Güç Tutuşurluk Maddeleri.....	11
2.2.11.1. POSS (Poliherdal Oligomerik Silseskuioksan) .....	11
2.2.11.2. Nanokil .....	14
2.3.1. UL 94 V (Dikey) Testi .....	15

2.3.2. UL 94 HB (Yatay) Testi .....	16
2.3.3. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi Testi (LOI) .....	17
2.3.4. Kütle Kaybı Kalorimetre (MLC) Testi .....	18
2.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	19
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>20</b>
3.1. Malzemeler .....	20
3.2. Güç Tutuşur PMMA Üretimi .....	20
3.4. Karakterizasyon Yöntemleri .....	23
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>26</b>
4.1. DOPO, PPZ ve TPP İçeren Kompozitlerin Isıl ve Güç Tutuşurluk Özellikleri .....	26
4.1.1. TGA Testi Sonuçları .....	26
4.1.2. MLC Testi Sonuçları .....	31
4.1.3. LOI ve UL-94 Test Sonuçları .....	35
4.2. Organokil ve POSS'un DOPO İçeren Kompozitlerinin Güç Tutuşurluk Özelliklerine Etkisi .....	36
4.2.1. TGA Test Sonuçları .....	36
4.2.2. MLC Test Sonuçları .....	39
4.2.3. DOPO/OC ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin LOI ve UL-94 Test Sonuçları .....	42
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>43</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>50</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 2.1. Polimerin Yanma Basamakları .....	3
Şekil 2.2. Yangın Üçgeni .....	3
Şekil 2.3. PMMA'nın Kimyasal Yapısı .....	4
Şekil 2.4. PMMA'nın (Radikalik Depolimerizasyon) Başlangıç Isıl Bozunma Mekanizması .....	5
Şekil 2.5. PPZ'nin genel kimyasal yapısı .....	8
Şekil 2.6. TPP'nin Kimyasal Yapısı .....	9
Şekil 2.7. DOPO'nun Kimyasal Yapısı .....	9
Şekil 2.8. POSS Yapısı .....	11
Şekil 2.9. POSS'un a) Rastgele Yapısı b) Merdiven/Basamaklı Yapısı c),d),e) Genel Kafes Yapıları e) Kısmi Kafes Yapısı .....	12
Şekil 2.10. POSS Moleküllerine Bağlanabilen Çeşitli Fonksiyonel Gruplar .....	13
Şekil 2.11. Farklı Fonksiyonel Gruplara Sahip POSS Bileşiklerinin Polimerlerle Birleştirilmesi .....	13
Şekil 2.12. Organokil Sentezi .....	14
Şekil 2.13. UL-94 Dikey Yanma Test Düzenegi .....	15
Şekil 2.14. UL 94-HB Test Düzenegi .....	16
Şekil 2.15. LOI Test Düzenegi .....	17
Şekil 2.16. Konik Kalorimetre Test Cihazı Şematik Görüntüsü .....	19
Şekil 3.1. Öğütme Cihazının Görüntüsü. ....	21
Şekil 3.2. Çift Vidalı Ekstrüderin Görüntüsü. ....	21
Şekil 3.3. Enjeksiyon Kalıplama Makinesinin Görüntüsü.....	22
Şekil 3.4. Sıcak Pres Cihazının Görüntüsü .....	23
Şekil 3.5. LOI Test Cihazının Görüntüsü. ....	24
Şekil 3.6. TGA Cihazının Görüntüsü. ....	24
Şekil 3.7. MLC Test Cihazının Görüntüsü. ....	25
Şekil 4.1. DOPO, PPZ ve TPP'nin TGA Eğrileri. ....	26
Şekil 4.2. DOPO, PPZ ve TPP'nin dTGA Eğrileri. ....	27
Şekil 4.3. PMMA/DOPO Kompozitlerinin TGA Eğrileri. ....	28
Şekil 4.4. PMMA/DOPO Kompozitlerinin dTGA Eğrileri. ....	28
Şekil 4.5. PMMA/PPZ Kompozitlerinin TGA Eğrileri.....	29
Şekil 4.6. PMMA/PPZ Kompozitlerinin dTGA Eğrileri. ....	30

<b>Şekil 4.7.</b> PMMA/TPP Kompozitlerinin TGA Eğrileri.....	30
<b>Şekil 4.8.</b> PMMA/TPP Kompozitlerinin dTGA Eğrileri. ....	31
<b>Şekil 4.9.</b> DOPO, PPZ, TPP İçeren Kompozitlerin MLC Testi Sonrasındaki Kül Kalıntılarının Görüntüleri.....	32
<b>Şekil 4.10.</b> PMMA/DOPO Kompozitlerinin HRR Eğrileri. ....	33
<b>Şekil 4.11.</b> PMMA/PPZ Kompozitlerinin HRR Eğrileri. ....	34
<b>Şekil 4.12.</b> PMMA/TPP Kompozitlerinin HRR Eğrileri. ....	34
<b>Şekil 4.13.</b> Saf PMMA, DOPO ve DOPO/OC İçeren Kompozitlerin TGA Eğrileri. ....	36
<b>Şekil 4.14.</b> Saf PMMA, DOPO ve DOPO/OC İçeren Kompozitlerin dTGA Eğrileri. ....	37
<b>Şekil 4.15.</b> Saf PMMA, DOPO ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin TGA Eğrileri.....	38
<b>Şekil 4.16.</b> Saf PMMA, DOPO ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin dTGA Eğrileri.....	38
<b>Şekil 4.17.</b> Saf PMMA ve DOPO/OC İçeren Kompozitlerin HRR Eğrileri. ....	39
<b>Şekil 4.18.</b> Saf PMMA ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin HRR Eğrileri.....	40
<b>Şekil 4.19.</b> DOPO/OC ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin MLC Testi Sonrasındaki Kül Kalıntılarının Görüntüleri.....	41

## TABLO LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 2.1.</b> UL 94 V testinde kullanılan malzeme ölçüleri. ....	15
<b>Tablo 2.2.</b> UL-94V Test Sınıflandırılması.....	16
<b>Tablo 2.3.</b> UL 94 HB Test Sınıflandırılması.....	17
<b>Tablo 3.1.</b> Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların Özellikleri. ....	20
<b>Tablo 3.2.</b> Kompozitlerin Bileşimi .....	22
<b>Tablo 3.3.</b> Ekstrüzyon, Enjeksiyon ve Kalıplama İşlemleri Sırasındaki Sıcaklık Koşullar .....	23
<b>Tablo 4.1.</b> DOPO, PPZ VE TPP'nin TGA Verileri .....	27
<b>Tablo 4.2.</b> Saf PMMA DOPO, PPZ, TPP İçeren Kompozitlerin TGA Verileri .....	29
<b>Tablo 4.3.</b> Saf PMMA ve Kompozitlerinin MLC Test Sonuçları .....	31
<b>Tablo 4.4.</b> Saf PMMA'nın ve Kompozitlerinin LOI, UL-94 Yatay ve Düşey Yanma Test Sonuçları .....	35
<b>Tablo 4.5.</b> Saf PMMA, DOPO, DOPO/OC ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin TGA Verileri .....	39
<b>Tablo 4.6.</b> Saf PMMA ve Kompozitlerinin MLC Test Verileri .....	41
<b>Tablo 4.7.</b> DOPO/OC ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin LOI ve UL-94 Test Sonuçları .....	42

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

### Simgeler

°C	: Santigrat Derece
N	: Newton
g	: Gram

### Kisaltmalar

Kisaltmalar	Açıklamalar
avHRR	: Ortalama Isı Salınım Hızı
DOPO	: 9, 10-Dihidro-9-Oksa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oksit
dTGA	: Diferansitel Termogravimetrik Analiz
LOI	: Sınırlayıcı Oksijen İndeksi
MLC	: Kütle Kaybı Kalorimetresi
OC	: Nanokil
pHRR	: En Yüksek Isı Salınım Hızı
PMMA	: Poli(Metil Metakrilat)
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskioksan
PZZ	: Fenoksi Fosfazen
THE	: Toplam Isı Yayılımı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TML	: Toplam Kütle Kaybı
TPP	: Üç Fenil Fosfat
TTI	: Tutuşma Zamanı
UL-94 V	: Dikey Yanma Testi

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### FOSFOR ESASLI BİLEŞİKLER İLE KATKILANDIRILMIŞ POLİ(METİL METAKRİLAT)'IN GÜÇ TUTUŞURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Şeyma ŞAHİN

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yunus KARATAŞ

II. Danışman: Doç. Dr. Mehmet DOĞAN

Bu çalışma kapsamında güç tutuşur polimetil metakrilat (PMMA) üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 3 farklı fosfor esaslı güç tutuşurluk maddesi (9, 10-dihidro-9-oksa-10-phosphaphenanthrene-10-oksit (DOPO), fenoksi fosfazen (PPZ) ve üç fenil fosfat (TPP)) kullanılmıştır. Üretilen kompozit malzemelerin güç tutuşurluk özellikleri limit oksijen indeksi testi (LOI), dikey yanma testi (UL-94V), yatay yanma testi (UL-94HB), kütle kaybı kalorimetresi testi (MLC), termogravimetrik analiz testi (TGA) ile karakterize edilmiştir. Bu kullanılan güç tutuşurluk maddeleri ile UL-94V testinde PMMA'nın tutucuya kadar yanma davranışı (BC) V2'ye yükselmiştir. Bu durum fosfor esaslı güç tutuşurluk maddelerinin PMMA'nın damlama özelliğini artırmasından kaynaklanmıştır. LOI değeri ise ilave edilen fosfor esaslı güç tutuşurluk maddesinin miktarı arttıkça artmıştır. En yüksek LOI değeri 23 ile ağırlıkça %20 DOPO kullanımıyla elde edilmiştir. Kullanılan tüm güç tutuşurluk maddelerinin ana etki mekanizmasının gaz fazında seyreltik ve reaktif etki göstererek yaptığı anlaşılmıştır. Daha sonraki aşamada ise en yüksek performansa sahip güç tutuşurluk maddesi (DOPO) seçilerek katı faz etki mekanizmasının artırılması için nano parçacıklar (nanokil, POSS (polihedral oligomerik silseskuioksan)) ile sinerjik etkileşimi incelenmiştir. Nanoparçacıklardan kil tabakalı yapısından dolayı katı fazda özellikle ağırlıkça %10'luk konsantrasyonda devamlı kül

tabakası oluşturarak daha düşük pHRR değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. En yüksek LOI değeri 23,7 ile %10 kil içeren numunede elde edilmiştir. Ancak kil PMMA'nın damlama özelliğini azalttığı için %10 kil içeren numune tutucuya kadar yanmıştır. POSS içeren numunelerin LOI değerleri 23'den 19 seviyelerine düşmüştür. Katı fazda kül oluşumu artsa bile devamlı koruyucu bir kül tabakası oluşumu gözlemlenmemiştir. POSS kullanımı ile görülen antagonistik etkinin DOPO yapısında bulunan oldukça reaktif P-H grubu ile metrakrilat grubu arasındaki reaksiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu reaksiyon sonucu DOPO'nun gaz fazı etkinliği azalmıştır.

Temmuz 2019, 61 Sayfa.

**Anahtar Kelimeler:** PMMA, Güç Tutuşurluk, Fosfor İçeren Güç Tutuşurluk Maddeleri, Nanokil, Polihedral Oligomerik Silseskuioksan.

## **ABSTRACT**

### **M. SC. THESIS**

#### **INVESTIGATION OF FLAMMABILITY PROPERTIES OF POLY (METHYL METHACRYLATE) REINFORCED WITH PHOSPHORUS BASED COMPOUND**

**Şeyma ŞAHİN**

**Kirsehir Ahi Evran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Advanced Technologies Department**

**Supervisor: Prof. Dr. Yunus KARATAŞ  
Co-Supervisor: Doç. Dr. Mehmet DOĞAN**

In this study, flame retardant polymethyl methacrylate (PMMA) production was made by using three different phosphorus based flame retardant materials DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide), phenoxy phosphazene (PPZ), and three phenyl phosphate (TPP). The flame retardant properties of the produced materials were characterized by limit oxygen index test (LOI), vertical flame test (UL-94V), horizontal flame test (UL-94HB), mass loss calorimeter test (MLC), thermogravimetric analysis test (TGA). By using flame retardant materials, burning behavior to the handler (BC) of PMMA rised to V2 in UL-94V test because phosphorus based flame retardant materials make PMMA increase the dripping behaviour. LOI value also increased with the amount of added phosphorus based flame retardant materials. The highest LOI value of 23 was achieved by DOPO at 20 % by weight. It was understood that the main effect mechanism of all flame retardant materials were dilution and reactive effects in gaseous phase. A synergic interaction with nano particles (nanoclay, POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)) was also studied in order to increase the solid phase effect mechanism after determining the most effective flame retardant material (DOPO). The nanoparticles ensured having lower pHRR due to the clay stratum structure that cause for continous clay layer structure in particularly 10% of concentration by weight in solid phase. The highest

LOI value of 23 was achieved in the sample that has 10% of clay. Because the clay decreased the dripping behaviour, the sample containing 10% of clay burned till the handler. LOI values of the samples having POSS decreased from 23 to 19. Although the ash formation in the solid phase increased, the formation of a continuously protective clay layer was not observed. The antagonistic effect inherent to POSS usage is considered to have arisen from the reaction between highly reactive P-H group in the structure of DOPO and methacrylate group. Because of this reaction, the activity of the gaseous phase of DOPO decreased.

July 2019, 61 Pages.

**Keywords:** PMMA, Flame Retardant, Phosphorous Containing Flame Retardant, Nonoclay, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane.



# 1.GİRİŞ

Polimerler düşük üretim maliyeti, kolay uygulama ve işleme, hafif ve kararlı yapıda olma gibi sahip olduğu avantajlar nedeniyle oldukça yaygın kullanım alanına sahiptirler [1-2]. Polimerlerin başlıca uygulama alanları arasında inşaat, tekstil, taşıma, tıp, otomotiv, elektrik-elektronik, mobilya ve gıda sektörü yer alır. Bununla birlikte, polimerlerin yanıcı özelliğe sahip olmaları kullanım alanlarındaki en önemli sorunlardan biri olmuştur. Bu nedenle polimerlerin kullanıma bağlı olarak oluşabilecek yangınları önlemek tüketiciler ve üreticiler arasında büyük bir öneme sahiptir.

Güç tutuşur polimer üretiminde genellikle “katkı tipi” ve “reaktif tip” olarak bilinen iki yaklaşım bulunmaktadır. Yaygın olarak kullanılan katkı tipi yönteminde güç tutuşurluk maddeleri genellikle fiziksel yollarla polimer içerisine ilave edilirler. Bu yöntem ticari polimere güç tutuşur özellik kazandırmada en ekonomik ve hızlı olanıdır. Reaktif tip yöntem ise kopolimerizasyon yoluyla mevcut polimerlerin yapısal modifikasyonunu içerir [3]. Tez kapsamında katkı tipi yöntem kullanılarak güç tutuşur polimerler üretilmiştir.

Katkı tipi yönteminde güç tutuşurluk katkı maddesi polimerizasyon öncesinde veya sıklıkla polimerizasyondan sonra polimere ilave edilir. Günümüzde çok sayıda ticari güç tutuşurluk katkı maddeleri mevcuttur. Bunlar fosfor içerenler, halojen içerenler, bor içerenler, silikon içerenler, azot içerenler ve inorganik katkı maddeleri olarak sınıflandırılabilir. Halojen esaslı güç tutuşurluk maddeleri polimerler için en etkili güç tutuşurluk maddeleri olmasına rağmen yanma ürünlerinin aşındırıcı ve toksik olmasından dolayı kullanımları sınırlandırılmaktadır. Tez kapsamında ana güç tutuşurluk maddesi olarak fosfor içeren güç tutuşurluk maddeleri (9, 10-dihidro-9-oksa-10-phosphaphenanthrene-10-oksit (DOPO), fenoksi fosfazen (PPZ) ve üç fenil fosfat (TPP)) kullanılmıştır.

Ana güç tutuşurluk maddeleri ile birlikte kullanılan sinerjik etki ajanları ile sistemin etki mekanizması veya etkinliği değiştirilebilmektedir. Ayrıca olası sinerjik etki sayesinde polimere ilave edilen toplam güç tutuşurluk madde miktarı da azalmaktadır. Literatürde DOPO ile birlikte POSS ve türevleri, grafin oksit, montmorillonit, melaminin sinerjik etki ajanı olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [4-7].

Tez çalışmasının ilk aşamasında DOPO, PPZ ve TPP'nin poli (metil metakrilat) (PMMA)'nın güç tutuşur özelliğine etkisi incelenmiştir. İkinci aşamasında ise SE3000 nanokili (OC) ve metakrilik polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS)'un DOPO içeren

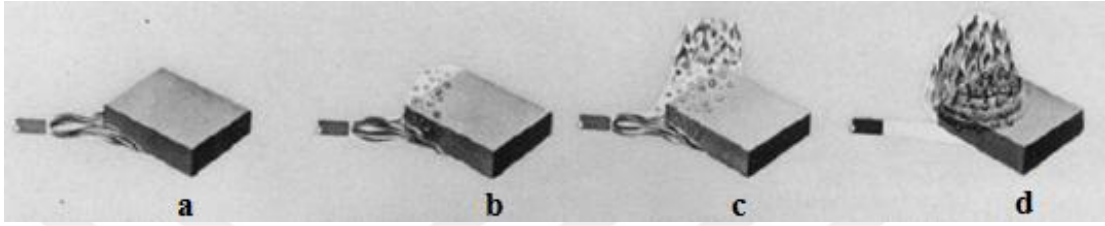
PMMA polimerlerinde sinerjik etkileşimleri araştırılmıştır. Numunelerin karakterizasyonu sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), UL-94 yatay ve dikey yakma testleri, konik kalorimetre ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. Polimerlerin Yanması

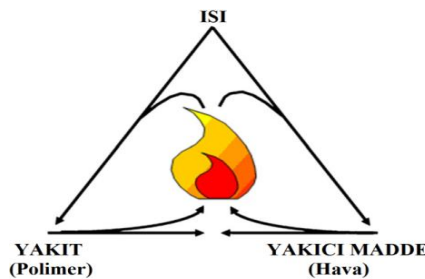
Polimerlerin yanması, polimerin başlangıçtaki yapısının dönüşümünü içeren fiziksel ve kimyasal reaksiyonların bütünüdür. Bu dönüşüm sürecinin tamamı fiziksel ve kimyasal reaksiyonların meydana geldiği dört farklı aşamadan ( a. ısınma, b. bozulma (piroliz), c. tutuşma ve d. yanma) meydana gelmektedir ve bu basamaklar Şekil 2.1’de verilmiştir [8].



Şekil 2.1. Polimerin Yanma Basamakları [6].

Yanma ısı kaynağının polimerin sıcaklığını arttırarak yapısındaki bağların kırılmasıyla başlar [1]. Polimerin sıcaklığındaki artış polimerin erime ısısına, ısı kapasitesine, buharlaşma ısısına ve ısıl iletkenliğine bağlıdır [8]. Bağların kırılması sonucu oluşan uçucu ürünler havaya yayılır ve yanıcı gaz karışımı oluştururlar. Bu yanıcı gaz karışımları kendiliğinden tutuşma sıcaklığına (yanma reaksiyonunda aktivasyon enerjisinin elde edildiği sıcaklık) ulaştığında ortama ısı yayarak tutuşur.

Yanma çevriminin ömrü yakıtın (polimer) yanması sırasında oluşan ısı miktarına bağlıdır. Oluşan ısı miktarı belirli bir seviyeye ulaştığında polimerde yeni bozunma reaksiyonları meydana gelir ve böylece daha fazla miktarda yanıcı ürünler oluşur. Bunun sonucu olarak yanma çevrimi sürdürülür. Yanmanın sürdürüldüğü bu durum yangın üçgeni olarak adlandırılır . Yangın üçgeni Şekil 2.2’de verilmiştir. [1].



Şekil 2.2. Yangın Üçgeni [1].

## 2.2. Polimerlerin Güç Tutuşurluk Özelliklerinin Geliştirilmesi

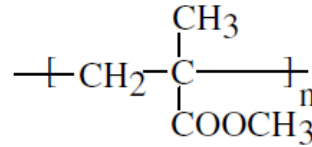
Polimerlerin güç tutuşurluk özellikleri bazı esaslara dayanarak geliştirilebilir. Bunlar;

- Polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri
- Polimerin bozunma sonucu oluşturduğu gazlar
- Polimerin yanması
- Güç tutuşurluk maddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri
- Güç tutuşurluk maddeleri ile polimer arasındaki etkileşimlerdir.

Ayrıca polimerin bozunma mekanizmasının bilinmesi güç tutuşur polimer elde etmek için kullanılacak yöntemin tipini belirleme hususunda önemlidir. Polimerlerin ısı bozunması zincir bölünmesi, zincir sonu bölünme, zincir sıyrılması ve çapraz bağlanma şeklindeki dört farklı yolla meydana gelmektedir [9]. Tez çalışmasında kullanılan PMMA'nın ısı özellikleri ve bozunma mekanizmaları aşağıda özetlenmiştir.

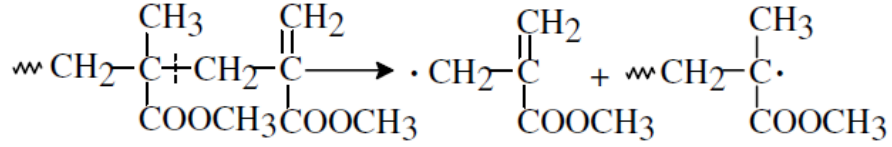
### 2.2.1. Poli(metil metakrilat)'ın (PMMA) Isıl Özellikleri

PMMA akrilik polimerlerin en önemli üyelerinden biri olup ticari olarak Plexiglas, Lucide, Oroglass ve Perspex isimleri ile de adlandırılabilir [10]. PMMA saydamlığı, darbeye karşı dayanıklılığı, çevresel faktörlere karşı direnci, nem emiliminin düşük olması ve biyoyuvarlılığı gibi birçok avantajları nedeniyle çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan termoplastik bir polimerdir [11]. Şekil 2.3'de PMMA'nın kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.3. PMMA'nın Kimyasal Yapısı [12].

PMMA ısı olarak kararlı değildir ve polimerizasyon türüne bağlı olarak farklı sıcaklıklarda monomerlerine ayrışarak bozunur. Serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş PMMA'nın bozunması 272 °C dolaylarında zincir sonu bölünmesi ile gerçekleşir. Şekil 2.4'de PMMA'nın (radikalik depolimerizasyon) başlangıç ısı bozunma mekanizması verilmektedir.



**Şekil 2.4.** PMMA'nın (Radikalik Depolimerizasyon) Başlangıç Isıl Bozunma Mekanizması [12].

PMMA'nın ısı bozunma sonucu oluşturduğu ana ürün metil metakrilat (MMA) monomeridir. MMA monomeri de ileriki aşamalarda yanıcı özellikte ürünler oluşturarak bozunur [12].

### 2.2.2. Güç Tutuşur Polimer Elde Etmek için Kullanılan Yöntemler

Polimerlerin güç tutuşurluk performansları tutuşmanın önlenmesi, yanma hızının azaltılması ve/veya yanma mekanizmasının değiştirilmesi ile geliştirilebilir. Burada esas amaç yanma için gerekli üç maddeden (yanıcı madde, ısı ve oksijen) birini ortamdan uzaklaştırmaktır. Bu bağlamda güç tutuşurluk maddeleri polimer içerisine mekanik yollarla karıştırılarak veya sentez sırasında (kopolimerizasyon ile) polimer zincirine kimyasal şekilde bağlanarak iki yöntemle ilave edilir. Mekanik yollarla karışımın gerçekleştirildiği ilk yöntem "katkı tipi" olarak adlandırılır ve bu yöntemde güç tutuşurluk maddesi polimer ile reaksiyona girmez. Katkı tipi yönteminde güç tutuşurluk maddesi ile polimer yüksek sıcaklıklarda harmanlanır. İkinci yöntemde ise güç tutuşurluk katkı maddesi kovalent bağlarla polimer zincirine katılması sağlanır ve bu yöntem "reaktif tip" olarak adlandırılır. Katkı tipi yöntemi güç tutuşur polimer elde etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

#### 2.2.2.1. Katkı Tipi Güç Tutuşurluk Maddeleri

Katkı tipi güç tutuşurluk maddeleri özellikle termoplastik polimerlerde kullanılırlar. Yapılarının polimer ile uyumlu olması durumunda plastikleştirici olarak görev görebilirler. Uyumlu olmaması durumunda ise dolgu maddesi olarak yapıda bulunurlar. Uçucu olduğu durumlarda yapıdan uzaklaşarak polimerin güç tutuşurluk özelliğinde azalmaya neden olabilirler. Bu durum yüksek molekül ağırlıklı katkı maddelerinin geliştirilmesi ile ortadan kaldırılabilir. Böylece polimere daha kalıcı güç tutuşurluk özellik sağlanmış olur. Katkı tipi güç tutuşurluk maddeleri halojen, fosfor, azot, silikon ve bor içerenler ile inorganik ve nano yapıda olanlar olmak üzere yedi gruba ayrılır [6]. Tez çalışmasında güç tutuşurluk katkı maddesi olarak fosfor içeren bileşikler ve nano boyuttaki katkı malzemeleri kullanılmıştır. Bu nedenle aşağıdaki bölümlerde sadece bu katkı maddeleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

### **2.2.3 Güç Tutuşurluk Katkı Maddelerinin Etki Mekanizmaları**

Güç tutuşurluk katkı maddeleri fiziksel ve/veya kimyasal yollarla yanma döngüsüne etki ederler.

#### **2.2.3.1. Fiziksel Etki Mekanizmaları**

Güç tutuşurluk katkı maddelerinin bazıları (alüminyum üç hidrat ve magnezyum hidroksit) endotermik şekilde bozunarak yanma sırasında oluşan ısıyı absorbe ederler. Böylece yanmanın devam etmesi için gerekli olan ısı miktarının azalmasına sebep olurlar. Bu tür maddeler “ısı emici” olarak etki etmektedir.

Güç tutuşurluk katkı maddeleri bozunma sonrası oluşturdukları yanıcı olmayan gazlar ( $H_2O$ ,  $CO_2$  ve  $NH_3$ , vb.) ile yanıcı gaz karışımını seyrelterek de fiziksel olarak etki gösterirler. Yanıcı gazların seyreltilmesiyle reaktif gazların konsantrasyonu ve tutuşma olasılığını sınırlandırılmış olur. Bazı güç tutuşurluk maddeleri de yanmanın gerçekleştiği gaz fazı ile ısılı bozunmanın gerçekleştiği katı faz arasında koruyucu katı veya gaz tabakası oluştururlar. Bu şekildeki koruyucu tabakalar yanıcı gazların ve oksijenin transferini sınırlandırır [1].

#### **2.2.3.2. Kimyasal Etki Mekanizmaları**

Güç tutuşurluk katkı maddeleri kimyasal olarak katı ve/veya gaz fazındaki reaksiyonlar ile etkilerini gösterirler. Çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile ısınma, piroliz, tutuşma ve ısılı bozunmanın ilerlediği aşamalarda yanma sürecine müdahale ederler.

Yanma sırasındaki serbest radikalik reaksiyonlar güç tutuşurluk maddesinin bozunmasıyla oluşan spesifik radikaller ( $Cl^{\cdot}$  ve  $Br^{\cdot}$ , vb.) ile durdurulabilir. Bu radikaller daha az reaktif ya da inert gazlar oluşturmak üzere reaktifliği yüksek türlerle ( $H^{\cdot}$  ve  $OH^{\cdot}$  gibi) reaksiyona girebilir. Bunun sonucu olarak ekzotermik yanma reaksiyonunu yavaşlatırlar veya tamamen durdururlar.

Katı fazda güç tutuşurluk maddeleri ile meydana gelen iki tip kimyasal reaksiyon mevcuttur. Bunlardan birincisi polimer zincirlerinin kopmasını hızlandırarak polimerin damlamasını ve böylece alev bölgesinden uzaklaşmasını sağlamaktır. İkincisi ise polimer zincirlerinin kimyasal dönüşümü ile yüzeyde karbonlaşmış veya camsı bir tabaka oluşturmaktır. Bu tabakalar gaz ve katı faz arasında fiziksel bir yalıtkan katman görevi görürler [1].

#### **2.2.4. Sinerjik ve Antagonistik Etki**

Sinerjik etki iki ya da daha çok sayıdaki güç tutuşurluk maddesinin bir araya gelip tek başlarına oluşturdukları etkiden daha yüksek etki göstermesi anlamına gelmektedir. Bunun tam tersi olan toplam olarak aynı konsantrasyon bazında güç tutuşur maddelerin bir arada kullanılıp gösterdikleri etkinin tek başlarına oluşturdukları etkiden daha düşük etki göstermesi durumuna antagonistik etki denir. Sinerjik etki oluşturmak için kullanılan güç tutuşurluk maddelerine nanokil, karbon nanotüp, POSS, bor bileşikleri, metal oksitler örnek verilebilir. Sinerjik etki sayesinde daha az oranda güç tutuşur madde kullanıldığı için mekanik özelliklerdeki düşme minimize edilmekte, üretim maliyetinde de azalma olmaktadır. Bu sebeple bu alandaki çalışmalar güncelliğini korumaktadır. Fosfor-fosfor, silikon-fosfor, bor-fosfor, azot-fosfor, nitrojen-halojen ve antimon-halojen güç tutuşurluk maddeleri arasında sinerjik etki görülebilmektedir [13, 14].

#### **2.2.5. Fosfor İçeren Güç Tutuşurluk Maddeleri**

Fosfor içeren güç tutuşurluk maddelerinin kullanımları 1940-1950 yıllarına dayanmaktadır. Halojen içeren güç tutuşurluk maddelerinin toksik etkilerinden dolayı onlara alternatif olarak geliştirilmişlerdir. Bu alev geciktiricilerin en bilinen örnekleri fosfatlar, fosfinler, fosfin oksitler, kırmızı fosfor fosfonat ve fosfitlerdir [12-18]. Diğer kimyasallarla işlenebilme kolaylığına sahip bu maddeler azotla veya diğer alev geciktiricilerle sinerjik etki oluşturma amacıyla beraber kullanılabilirler [13]. Ancak bazen de stiren reçineleri veya poliolefin polimerlerinde kendi başlarına kullanıldıklarında çok az veya hiç etkisi olmayabilir [16]. Kullanılan polimerin yapısı ve içerdiği fosfor bileşiğine bağlı olarak etki mekanizması farklı olan bu maddeler katı fazda daha etkindirler [19]. Katı fazda CO ve CO<sub>2</sub> oluşum yerine karbon oluşumunu artırarak kül miktarını artırırlar. Böylece ortamdaki ıyıyı azaltırlar. Sıcaklık etkisi ile oluşan fosforik asit yüzeyde su oluşumuna sebep olarak ortamın soğumasını sağlar ve ortamdaki karbonla etkileşerek camsı koruyucu bir tabaka oluşturur [17, 18].

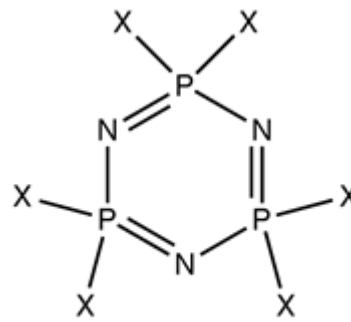
Hem katı hem gaz fazında etkin olan fosfor içeren güç tutuşurluk maddeleri gaz fazında oksijen konsantrasyonunu azaltarak ve P, PO, PO<sub>2</sub> HPO VE HPO<sub>2</sub> serbest radikallerini açığa çıkararak polimerin yanabilirliğini yavaşlatırlar veya durdururlar. Gaz fazında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Bu tez kapsamında ana güç tutuşurluk katkı maddesi olarak PPZ, TPP ve DOPO, sinerjik etki ajanı olarak POSS VE OC kullanılmıştır. Aşağıda bu güç tutuşurlar hakkında bilgiler verilmektedir.

### 2.2.5.1. Fenoksi Fosfazen (PPZ)

Fosfazenler bünyelerinde  $-\text{P}=\text{N}-$  birimleri bulunduran düşük veya yüksek mol kütesine sahip yaklaşık 700 çeşidi bulunan düz zincire veya halkalı yapıya sahip bileşiklerdir [20]. Literatürde, PPZ'lerin genellikle iyi fiziksel özelliklere, yüksek termo-oksidatif kararlılığa ve çok iyi güç tutuşur özelliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Bu maddelerin polimerlere düşük oranlarda ilavesiyle yanma dayanımları, iyonik iletkenlikleri, biyo-uyumlulukları veya diğer özellikleri önemli ölçüde iyileştirilebilir. Bu durum PPZ'leri elektrik ve elektronik uygulamalarında kullanılan yangına dayanıklı malzemeler için iyi aday yapmaktadır. Şekil 2.5'de PPZ'nin genel yapısı verilmiştir [21].



X=Fenoksi

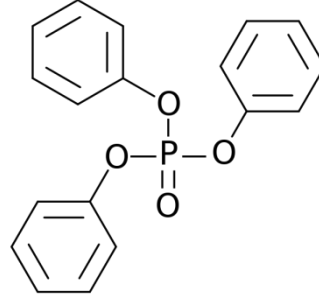
Şekil 2.5. PPZ'nin genel kimyasal yapısı [22].

### 2.2.5.2. Üç Fenil Fosfat (TPP)

Fosfor içeren güç tutuşurluk katkı malzemesi grubunda bulunan üç fenil fosfat  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  genel formülüne sahip olup fosforik asit ve fenolün esteridir. Isıl



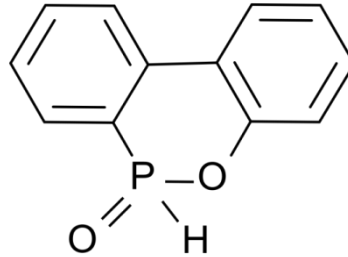
kararlılığından dolayı güç tutuşur katkısı olarak kullanım alanına sahiptir. TPP'nin kimyasal yapısı Şekil 2.6'da verilmektedir [22].



Şekil 2.6. TPP'nin Kimyasal Yapısı [22].

### 2.2.5.3. 9,10-Dihidro-9-Oksa-10-Phosphaphenanthrene 10-Oksit (DOPO)

DOPO bir tür halkalı fosfattır. DOPO'nun P-H grubu çift bağlı gruplara karşı yüksek reaktivite özelliği gösterir ve bu reaktivite DOPO'nun türevlerinin hazırlanmasında kullanılır. DOPO yüksek termal stabiliteye, oksidasyon ve su direncine sahiptir. Bu özellikleri sebebiyle polimerlerde güç tutuşur katkısı olarak kullanılmaktadır ve DOPO'nun kimyasal yapısı Şekil 2.7'de görülmektedir [23-28].



Şekil 2.7. DOPO'nun Kimyasal Yapısı [21].

### 2.2.6. Halojen İçeren Güç Tutuşurluk Maddeleri

Halojen içeren güç tutuşurluk maddeleri bünyelerinde flor, klor ve brom gibi halojenleri barındıran kimyasallardır. Plastik üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Yapılarındaki halojenlere göre kararlılık durumları  $F > Cl > Br > I$  şeklinde sıralanabilir. C-F bağı çok kuvvetli, C-I bağı ise çok zayıf olması sebebiyle F ve I barındıran güç tutuşurlar sanayide tercih edilmemektedir. Bromlu maddeler klorlu maddelerden daha etkin olmasına rağmen fiyatları yüksektir [29, 30].

Halojen içeren güç tutuşurluk maddeleri gaz fazında etkilidirler. Yanma esnasında ortaya çıkan güçlü radikallerle reaksiyona girerek halojenür oluşturup polimerin yanmasını

yavaşlatabilirler. Halojen içeren güç tutuşurluk maddeleri yanma esnasında çevreye toksik gaz salınımına neden olduğu için birçok ülkede uygulamaları sınırlandırılıp halojen içermeyen güç tutuşurluk uygulamalarına ağırlık verilmektedir [2, 31].

### **2.2.7. Azot İçeren Güç Tutuşurluk Maddeleri**

Düşük yoğunluk, düşük korozyon, düşük toksik etki, kolay işlenebilme özelliklerine sahip olmasıyla bilinen azot içeren güç tutuşurluk maddeleri geri dönüştürülebilirler. Melamin ve türevleri bu güç tutuşurluk maddesi sınıfında en yaygın olarak kullanılan maddelerdir. Temel olarak katı fazda polimerin damlama özelliğini artırarak, gaz fazında ise yanıcı gaz konsantrasyonunu azaltarak güç tutuşurluk etki göstermektedirler [2, 14].

### **2.2.8. Bor İçeren Güç Tutuşur Maddeleri**

İlk uygulamaları pamuklu malzeme olan bor içerikli güç tutuşurluk maddeleri mühendislik polimerlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bor oksit, boron fosfat, boraks dekahidrat, çinko borat, borik asit, melamin diborat, kalsiyum borat önemli bor içeren güç tutuşurluk maddeleridir [2, 14, 31, 32].

### **2.2.9. Silikon İçeren Güç Tutuşur Maddeleri**

Diğer güç tutuşur maddelere oranla çevreye daha az zarar verdikleri bilinen bu güç tutuşurlar polimer malzemelere az bir oranda katılarak onların yanmazlıklarını kayda değer miktarda arttırmışlardır [1, 33, 34]. Bu maddeler polimerin güç tutuşurluğuna tabaka/kül oluşumu (katı fazda) ve aktif radikalleri yakalanması (gaz fazda) yoluyla etki etmektedir. Silikon içerikli güç tutuşurlardan elde edilen kompozit malzemeler bu alanın yeni araştırma noktası olsa da yangın anında çok özel bir etki göstermedikleri için yaygın değildirler [35].

### **2.2.10. İnorganik Güç Tutuşur Maddeleri**

İnorganik güç tutuşurlar içerisinde çok çeşitli kimyasal yapıları barındıran hem gaz fazı hem de katı fazda etkili olan güç tutuşurlardır. Bu güç tutuşurlar polimerlere ya tek başına katılarak ya da diğer güç tutuşurlarla katılarak etki etmektedirler [36]. Bu gruptaki en çok tercih edilen güç tutuşurlar alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksittir. Endotermik olarak bozunarak su molekülleri, hidrojen klorür, karbon dioksit, sülfür dioksit açığa çıkararak bozunurlar. Bu sayede ortamın ısısını ve yanıcı gaz konsantrasyonunu azaltırlar.

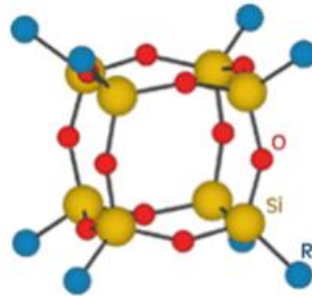
Ayrıca polimer yüzeyinde yanmaya dayanıklı camsı yapıda bir tabaka oluşturarak polimeri ısıya karşı korurlar [36-39].

### 2.2.11. Nano Boyutlu Güç Tutuşurluk Maddeleri

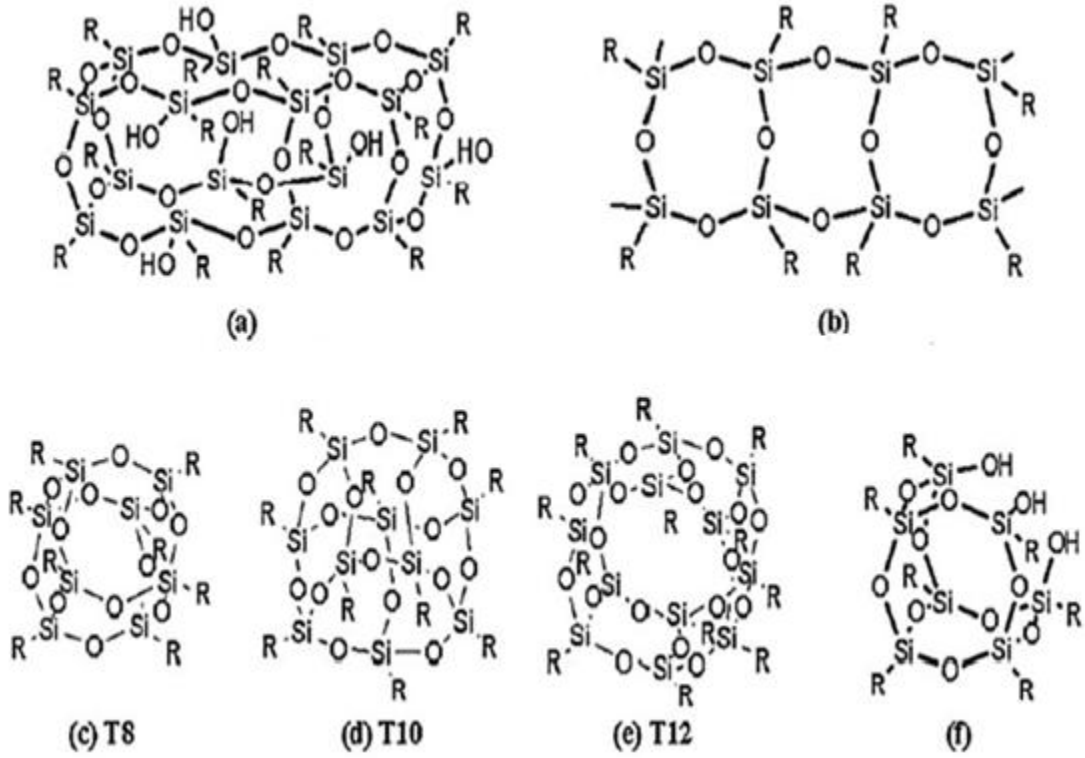
Nano boyutlu güç tutuşurluk maddeleri polimer içinde iyi bir şekilde dağıtıldığında polimerlerde güç tutuşurluğu sağlamada katkıda bulunurlar. Bu maddelerin polimer üzerindeki güç tutuşurluk etkisi maddelerin geometrisi ve kimyasal yapısına bağlı olmakla birlikte geniş yüzey alanına sahip oldukları için polimere katılan diğer dolgu madde oranını önemli ölçüde azaltılmasını sağlarlar. Erime noktaları düşük ve yoğunlukları yüksektir. Bu maddelere örnek olarak nanokil, POSS, küresel silika, sepiyolit ve karbon nanotüp verilebilir. Bu çalışmada POSS ve nanokil sinerjik etki ajanı olarak kullanılmıştır. Aşağıda bu maddelerle ilgili bilgiler verilecektir [40, 41].

#### 2.2.11.1. POSS (*Polihedral Oligomerik Silseskuioksan*)

POSS yüksek termal kararlılık ve üstün fiziksel özelliklere sahip çevre dostu hibrit bir bileşiktir. Genel formülü  $(RSiO_{1,5})_n$  olan bu bileşik hem silikon ( $R_2SiO$ ) hem de silika ( $SiO_2$ ) özelliklerini taşır, bu nedenle hibrit yapıdadır. POSS bileşiğinin yapısı Şekil 2.8'de görülmektedir [42]. Çok küçük boyuta (3-5nm) sahip oldukları için kolaylıkla polimer zincirleri arasına yerleşip onların termal ve mekanik özelliklerini geliştirebilirler [43]. POSS bileşiği farklı kafes yapılarında bulunabilir. Genellikle rastgele, kısmi yada merdiven kafes yapılarında olabilir [44]. POSS nanobileşiklerinde görülen kafes yapıları Şekil 2.9'da gösterilmektedir.

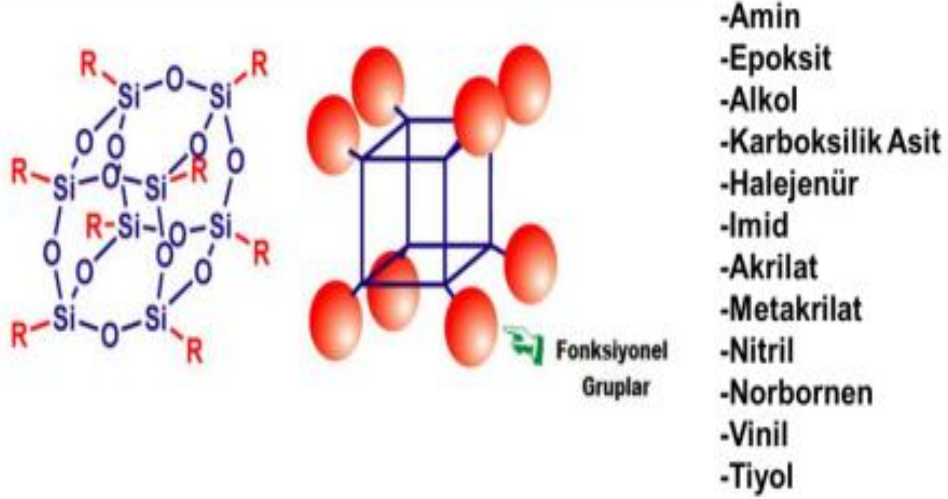


Şekil 2.8. POSS Yapısı [45].



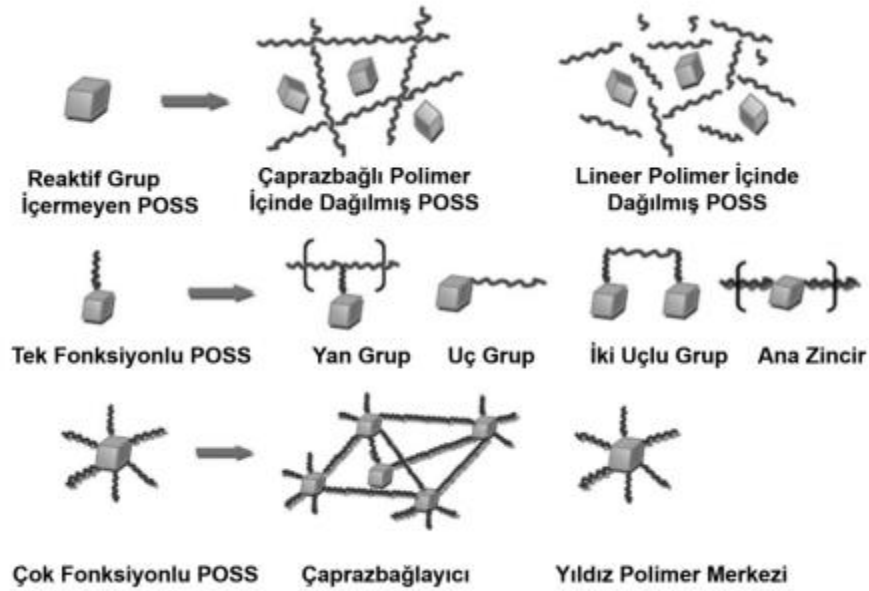
**Şekil 2.9.** POSS'un a) Rastgele Yapısı b) Merdiven/Basamaklı Yapısı c),d),e) Genel Kafes Yapıları e) Kısmi Kafes Yapısı [46].

POSS bileşiği bünyelerinde tek veya çok fonksiyonlu organik gruplar bulundurabilirler. Bu gruplar yaygın olarak amin, alkol, karboksilik asit, akrilat, metakrilat, nitril, vinil, tiyol gruplarıdır. Bu grupların çeşitliliği polimerlere farklı özellikler kazandırmada etkili olmaktadır. Örneğin amin grubu içeren bir POSS nanoparçacığı poliamid esaslı bir polimerde uyumlaştırıcı ajan görevi görmektedir. Metakrilat grubu içeren bir POSS nanoparçacığı polimerlerin radikalik olarak modifiye edilmesinde kullanılabilir. Özetle R grubunun türüne göre polimerlere çok farklı özellikler kazandırılabilir. Bu nedenle son yıllarda POSS nanoparçacık içeren polimer nanokompozit malzemelerin özelliklerini araştıran çok sayıda araştırmalar mevcuttur. POSS moleküllerine bağlanabilen çeşitli fonksiyonel gruplar Şekil 2.10'da görülmektedir [46].



**Şekil 2.10.** POSS Moleküllerine Bağlanabilen Çeşitli Fonksiyonel Gruplar [45].

POSS bileşikleri polimerlere fiziksel ya da kimyasal olarak (kopolimerizasyon ve/veya aşılama) yoluyla katılabilirler. POSS, katılan polimerin camsı geçiş sıcaklığını, bozunma sıcaklığını artırabilir, yanıcılığını ve oksidasyon direncini azaltabilir. Bu nedenle güç tutuşurluk uygulamaların da kullanılabilme potansiyeli mevcuttur. Şekil 2.11’de farklı tipteki POSS bileşiklerinin polimerlerle birleştirilme şekilleri verilmiştir [46].



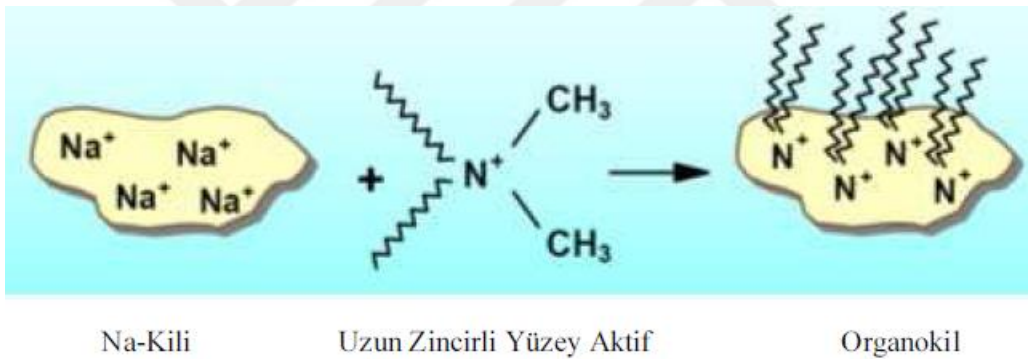
**Şekil 2.11.** Farklı Fonksiyonel Gruplara Sahip POSS Bileşiklerinin Polimerlerle Birleştirilmesi [45].

### 2.2.11.2. Nanokil

Kil, birden fazla mineralin (kristal yapıları farklı) bir araya gelerek oluşturduğu karışıma denir [47]. Saf yapıda bulunması zor olan bu killer bünyelerinde organik madde, çözülebilir tuz ve yer değiştirebilen iyonlar barındırırlar [48]. Tabakalı bir yapıları vardır ve su çekici özellik gösterirler yani hidrofiliktirler. Bu özellikleri sebebiyle direkt olarak polimer nanokompozit sentezinde kullanılamazlar. Organofilik yapılara dönüştürülmelidirler. Yapılarında yer değiştirebilen kalsiyum ve sodyum kationlarının yer değiştirme tepkimesi sayesinde organofilik yapıya dönüşen killer bu şekilde nanokompozit sentezinde kullanılabilirler. Organokil sentezi Şekil 2.12’de görülmektedir [36].

R : Alkil Grup

M<sup>+</sup> : Değişebilir İnorganik Katyonlar olmak üzere



Şekil 2.12. Organokil Sentezi [36].

Killer polimerlerde kullanıldıklarında polimerlerin mekanik, yanmazlık özelliklerini geliştirmektedirler. Fiyat açısından uygun olmaları, doğada bolca bulunmaları, kompozitlerde düşük oranda kullanılmaları, kolayca modifiye edilmeleri, yüzey alanlarının geniş olması, yanma esnasında bariyer etkisi göstermeleri sebepleriyle çalışmalarda son zamanlarda tercih edilmektedirler [42].

## 2.3. Güç Tutuşurluk Test Yöntemleri

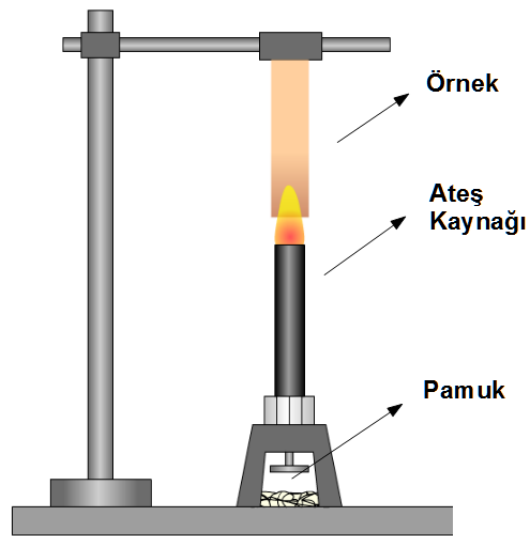
### 2.3.1. UL 94 V (Dikey) Testi

UL 94 V testi polimer malzemelerin tutuşma ve alev yayılma özelliklerini saptamada yaygın olarak kullanılan kolay ve pratik bir yöntemdir. Testte kullanılacak malzemeler bir takım özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler Tablo 2.1’de verilmiştir [49].

**Tablo 2.1.** UL 94 V testinde kullanılan malzeme ölçüleri.

Numune uzunluğu	125 ± 5 mm
Numune genişliği	13 ± 0,5 mm
Numune kalınlığı	3-13 mm
Pamuk uzunluğu	50 mm
Pamuk genişliği	50 mm
Pamuk kalınlığı	6 mm (maksimum)
Pamuk kütlesi	0,08 g

Bu testte numune Şekil 2.13’ de verilen düzenekteki gibi 10 s alev maruz bırakılır ve alev kaynağı numuneden uzaklaştırılarak numunedeki alevin sönmeye kadar geçen zaman kaydedilir. Bu işlem periyodik olarak 3 kez tekrarlanır. Burada alev kaynağının üst ucu ile numunenin alt ucu arasındaki mesafe  $10 \pm 1$  mm olmalıdır. Eğer yanma esnasında damlama gözleniyorsa alev kaynağı ile numune arasındaki mesafe sabit kalmak koşuluyla alev kaynağı  $45^\circ$ ’lik konuma getirilebilir [50].



**Şekil 2.13.** UL-94 Dikey Yanma Test Düzeneği [51].

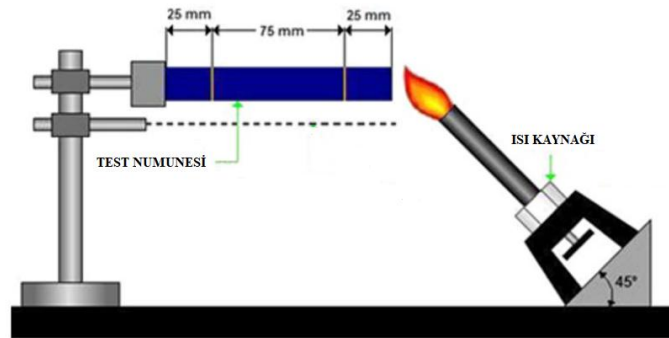
Testte elde edilen sonuçlara göre Tablo 2.2’de verilen kriterler dikkate alınarak numune sınıflandırılır. Bu test ASTM D3801–10 (Amerika Birleşik Devletleri) olarak standartlaştırılmıştır [37, 49, 51, 52].

**Tablo 2.2.** UL-94V Test Sınıflandırılması [49].

UL 94V Yanma Derecelendirilmesi	V-0	V-1	V-2
Alevin uygulanmasından sonra yanma süresi (s)	≤10	≤30	≤30
Toplam yanma süresi (s) (Alev 10 defa tatbik edilir)	≤50	≤250	≤250
Alevin 2. kez uygulanmasından sonra yanma süresi (s)	≤30	≤60	≤60
Örnekten damlama var mı?	Hayır	Hayır	Evet
Örneğin hepsi yandı mı?	Hayır	Hayır	Hayır

### 2.3.2. UL 94 HB (Yatay) Testi

Bu testte numune Şekil 2.14’deki gibi yere paralel, ısı kaynağı ise numuneye 45°’lik açıyla tutulur. Numunenin yatay olarak yanması gözlemlenir. Isı kaynağı 30 saniye numuneye tutularak ilk 25’mm’lik kısımdan sonraki kısmın yandığı süre tayin edilir.



**Şekil 2.14.** UL 94-HB Test Düzenegi [56].



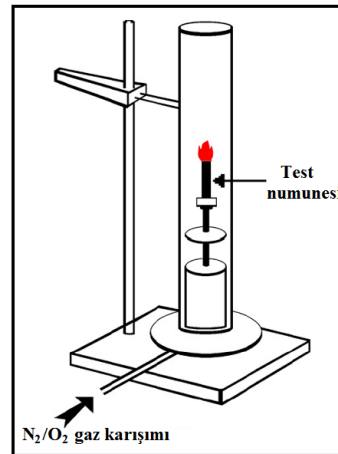
Testte elde edilen sonuçlar Tablo 2.3'deki kriterler dikkate alınarak malzeme sınıflandırılır. Eğer numune bu testteki kriterlerden birini sağlamıyor ise numune bu testten geçememiş olur. Bu test ASTM D3801–10 ile ASTM D635–10 standart test metotları arasında bulunur [50].

**Tablo 2.3.** UL 94 HB Test Sınıflandırılması [52].

Test Kriterleri	Yanma Derecelendirilmesi	Yanmazlık Sınıfı
Numune kalınlığı 3-13 mm	$\leq 40$ mm / dakika	HB
Numune kalınlığı <3 mm	$\leq 75$ mm / dakika	HB
Alev ilk 25 mm'ye gelmeden söndüyse	=0 mm/dakika	HB

### 2.3.3. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi Testi (LOI)

Genel olarak polimer malzemelerin yanma ve tutuşmaya olan eğilimlerini belirlemede kullanılan bir testtir. Test edilecek numunenin yanmasının devamı için gerekli en az miktardaki oksijen konsantrasyonunu saptama esasına dayanan bir yöntem olup fiyat açısından uygun olması ve küçük miktarda malzeme gerektirmesiyle sıkça tercih edilir. Bu yöntemde test sonuçları hacimce % oksijen olarak elde edilir. LOI test düzeneği Şekil 2.15'de verilmiştir.



**Şekil 2.15.** LOI Test Düzeneği [35].

Numune dikey olarak düzeneğe yerleştirilir. Farklı konsantrasyonlarda homojenize edilmiş oksijen-azot gazı karışımı borunun altından yukarı doğru verilir ve numune tutuşturularak numunenin 180 saniye boyunca yanmasının devamlılığı ya da numune boyunun 50 mm'lik bölümünün yandığı sırada tüketilen minimum oksijen miktarı ölçülür. Atmosfer %21

oranında oksijen içerdiği için LOI değeri bu orandan düşük malzemeler kolaylıkla tutuşabilmekte, yüksek olanlar ise kısmen güç tutuşur özellik gösterdiği anlaşılır. Genel olarak LOI değeri 28 ve üzeri olan malzemeler güç tutuşur malzeme sınıfında yer aldığı kabul edilmektedir. Bir malzemenin LOI değeri şu şekilde hesaplanır [1].

$$LOI = 100 \left( \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \right) \quad (2.7)$$

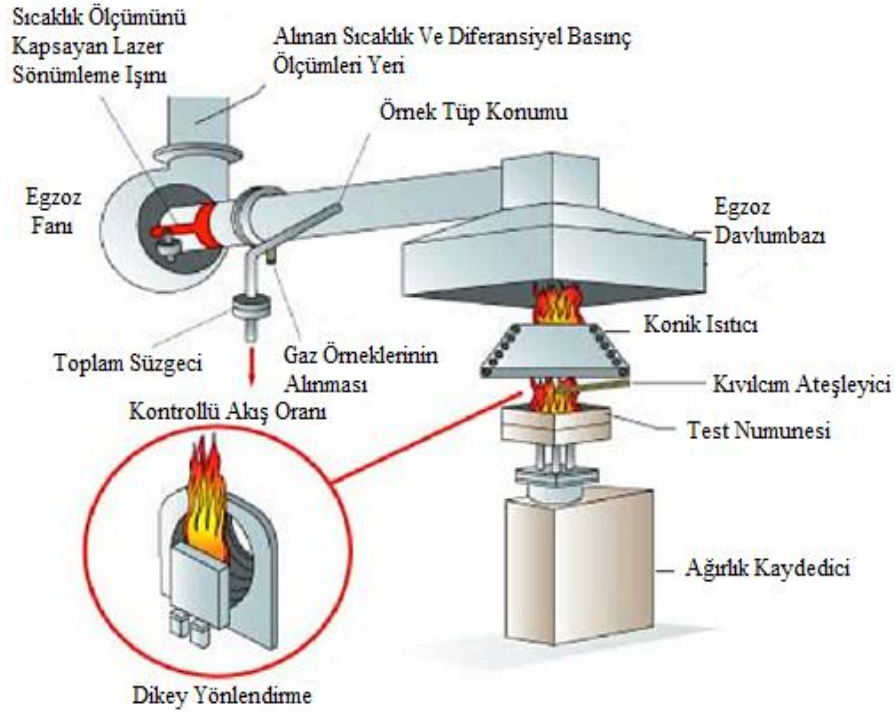
Bu test tam anlamıyla yangın şartlarını taşımadığı için kesin olarak doğru sonuçları vermemekle birlikte Uluslar Arası-ISO 4589, Amerika Birleşik Devletleri-ASTM D 2863, Fransa- NFT 51-071 olarak standartlaştırılmıştır [53].

#### 2.3.4. Kütle Kaybı Kalorimetre (MLC) Testi

Büyük ölçüde gerçek bir yangını yansıtan MLC testinde numune bir konik şeklindeki ısıtma birimi ile ısıtılır. Isınan numunedan çıkan yanıcı gazlar elektrikli ateşleyici vasıtasıyla tutuşturulur. Tutuşan bu gazların ve oksijenin konsantrasyonu ölçülerek numunenin yandığı andaki bir takım özellikleri elde edilir. MLC cihazını Şekil 2.15’de verilmiştir. Bu testte numune 100x100 mm<sup>2</sup> boyutlarında, 6-50 mm kalınlığında olmalıdır. MLC testi ile numuneye ait;

- ✓ Maksimum ısı yayılım hızı (pHRR),
- ✓ Ortalama ısı yayılım hızı (avHRR)
- ✓ Toplam ısı yayılım hızı (THE),
- ✓ Toplam yanma süresi (TTB),
- ✓ Tutuşma zamanı (TTI)
- ✓ Kütle kaybı oranı (MLR) verileri elde edilebilmektedir.

Oldukça yaygın kullanılan bu test Uluslar Arası/ISO 5660 ve Amerika Birleşik Devletleri/ASTM E 1354 olarak standardize edilmiştir [2, 34, 54, 55].



Şekil 2.16. Konik Kalorimetre Test Cihazı Şematik Görüntüsü [56].

### 2.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimerlerde yaygın olarak kullanılan bu yöntemde numune kademeli olarak ısıtılır ve ısıtma esnasında kütledeki meydana gelen değişim zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak verilir. Değişimin grafiğe aktarılmış haline termogram denir. Termogramlar polimerlerin yanma karakteristikleri ile ilgili önemli bilgiler vererek her polimerin kendine ait termal davranışı olduğu için polimerlerin tanınmasında da yardımcı olmaktadır. Ayrıca TGA sadece polimerlerin tanınmasında değil ilave edilen güç tutuşur katkıları, uçucu katkıları, inorganik dolgu malzemesi, termal bozunmanın başlangıç noktası ve uçucu kısım hakkında da bilgiler vermektedir [57].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan poli(metil metakrilat) (PMMA), DOPO, fenoksi fosfazen (PPZ), üç fenil fosfat (TPP), nanokil (OC) VE metakrilik POSS (POSS) kimyasallarına ait bilgiler Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların Özellikleri.

Malzeme	Detay İsmi	Firma	Özellik
PMMA	Sumipex LG2	Sumipex, Avrupa	Yoğunluk: 1,19 g/cm <sup>3</sup> EAI: 15 g/10 dak. (3,8 kg, 230 °C)
DOPO		Sigma Aldrich	
PPZ		Otsuka Chemical Co Ltd	Erime Noktası: 110 C Fosfor İçeriği : %13 Termal Kararlılık: 350 °C (ağ.%5 kayıp)
TPP		Acros Organics, Belçika	Safılık: + %99 Kaynama Noktası: 370 °C Erime Noktası: 47-53 °C
OC	SE3000	Sigma Aldrich	
POSS	MA0735-Methacryl POSS	Hybrid Placstics, ABD	Viskozite:18 poise (25 °C) Termal Kararlılık: 386 °C (ağ.%5 kayıp)

#### 3.2. Güç Tutuşur PMMA Üretimi

Deneysel çalışmada ilk olarak saf PMMA güç tutuşurluk katkılarıyla daha homojen karışabilmesi için Fritsch marka öğütme cihazında öğütülmüştür. Öğütülen PMMA ve katkı maddeleri 24 saat 70 °C’de bekletilip nemi uçurulmuştur. Şekil 3.1’de öğütme cihazının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.1. Öğütme Cihazının Görüntüsü.

PMMA ve katkı maddeleri Tablo 3.2'deki oranlarda Gülnar Makine markalı ve 16 mm vida çapı ile  $L/D=40$  boy/çap oranına sahip çift vidalı ekstrüderde (Şekil 3.2.) 120 dev/dak vida hızı ile karıştırılmıştır. Elde edilen kompozitler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan kompozitler Xplore IM 12 marka enjeksiyon cihazında (Şekil 3.3) UL 94 ( $130 \times 13 \times 3.2 \text{ mm}^3$ ) ve LOI ( $130 \times 6.5 \times 3.2 \text{ mm}^3$ ) testleri için uygun kalıplarda basılıp şekillendirilmiştir. Basım için cihazın basıncı 8 bara sabitlenmiştir.



Şekil 3.2. Çift Vidalı Ekstrüderin Görüntüsü.

**Tablo 3.2.** Kompozitlerin Bileşimi.

Numune Adı	Polimer (%ağ.)	Güç tutuşurluk maddesi (%ağ.)	POSS (%ağ.)	OC (%ağ.)
PMMA/5 PPZ	95	5	-	-
PMMA/10 PPZ	90	10	-	-
PMMA/20 PPZ	80	20	-	-
PMMA/5DOPO	95	5	-	-
PMMA/10 DOPO	90	10	-	-
PMMA/20DOPO	80	20	-	-
PMMA/5TPP	95	5	-	-
PMMA/10TPP	90	10	-	-
PMMA/20TPP	80	20	-	-
PMMA/17DOPO/3POSS	80	17	3	-
PMMA/15DOPO/5POSS	80	15	5	-
PMMA/10DOPO/10POSS	80	10	10	-
PMMA/17DOPO/3OC	80	17	-	3
PMMA/15DOPO/5OC	80	15	-	5
PMMA/10DOPO/10OC	80	10	-	10



**Şekil 3.3.** Enjeksiyon Kalıplama Makinesinin Görüntüsü.

MLC testi için kompozitler 100×100×3 mm<sup>3</sup> ölçülerinde Gülnar Makine markalı laboratuvar ölçekli sıcak preste (3 dakika süre ile ) şekillendirilmiştir. Sıcak pres cihazının görüntüsü Şekil 3.4’de ve yapılan tüm çalışmalardaki cihaz koşulları Tablo 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Sıcak Pres Cihazının Görüntüsü.

**Tablo 3.3.** Ekstrüzyon, Enjeksiyon ve Kalıplama İşlemleri Sırasındaki Sıcaklık Koşulları.

	Ekstrüzyon (°C)				Kalıp	Enjeksiyon Kalıplama (°C)		Basma Kalıplama (°C)
	1	2	3	4		Kalıp	Kovan	Tabla
Besleyici	180	210	220	230	240	25	220	185

### 3.4. Karakterizasyon Yöntemleri

Karakterizasyon belirleme aşamasında numuneler düşey yanma/ UL-94V testi için ASTM D3801 ve yatay yanma/UL-94 HB testi için ASTM D635 test standartlarına göre test edilmiştir. Fire Testing Technology markalı LOI test cihazında ASTM D2863 standartına göre LOI testi gerçekleştirilmiştir. Isıl analiz için numuneler Hitachi-High Tech STA-7300 markalı TGA cihazında azot atmosferinde, dakikada 10 °C’lik ısıtma oranı ile 50 °C’den

800 °C'ye ısıtılmıştır. LOI test cihazının görüntüsü Şekil 3.5'te ve TGA cihazının görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.5. LOI Test Cihazının Görüntüsü.



Şekil 3.6. TGA Cihazının Görüntüsü.



Gerçek yanma koşullarında polimerin davranışlarını incelemek için 35 kW/m<sup>2</sup>'lik bir ısı akışı altında Fire Testing Technology markalı MLC cihazında ISO 13927 standardına göre MLC testi gerçekleştirilmiştir. MLC test cihazının görüntüsü Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7. MLC Test Cihazının Görüntüsü.

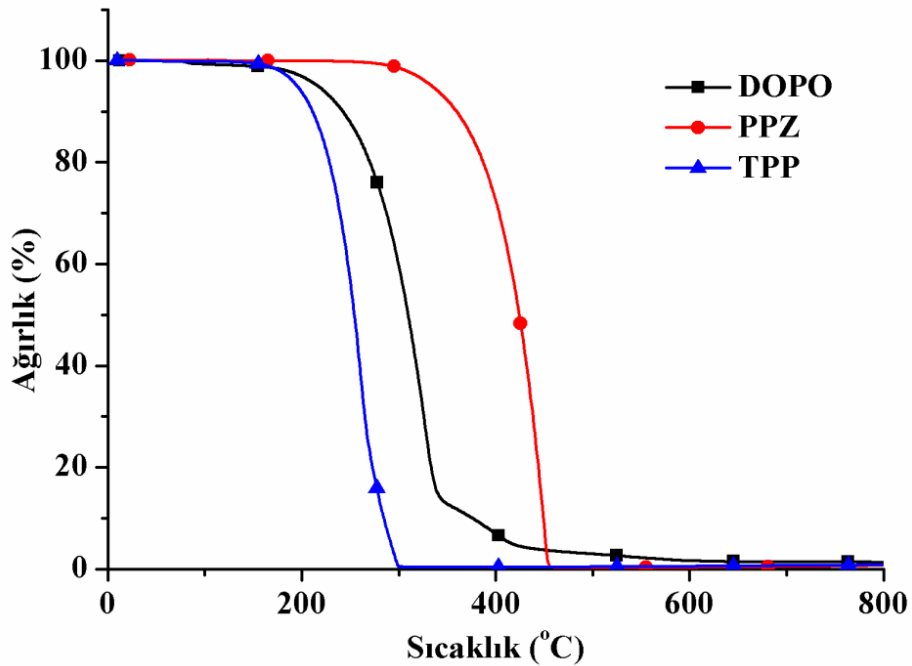
## 4. BULGULAR

Bu bölümde DOPO, PPZ ve TPP içeren kompozitlerin güç tutuşurluk özellikleri ayrı bölümde verilmektedir. Organokil ve POSS'un DOPO içeren kompozitlerin güç tutuşurluk özelliklerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ise ayrı bölümde verilmektedir.

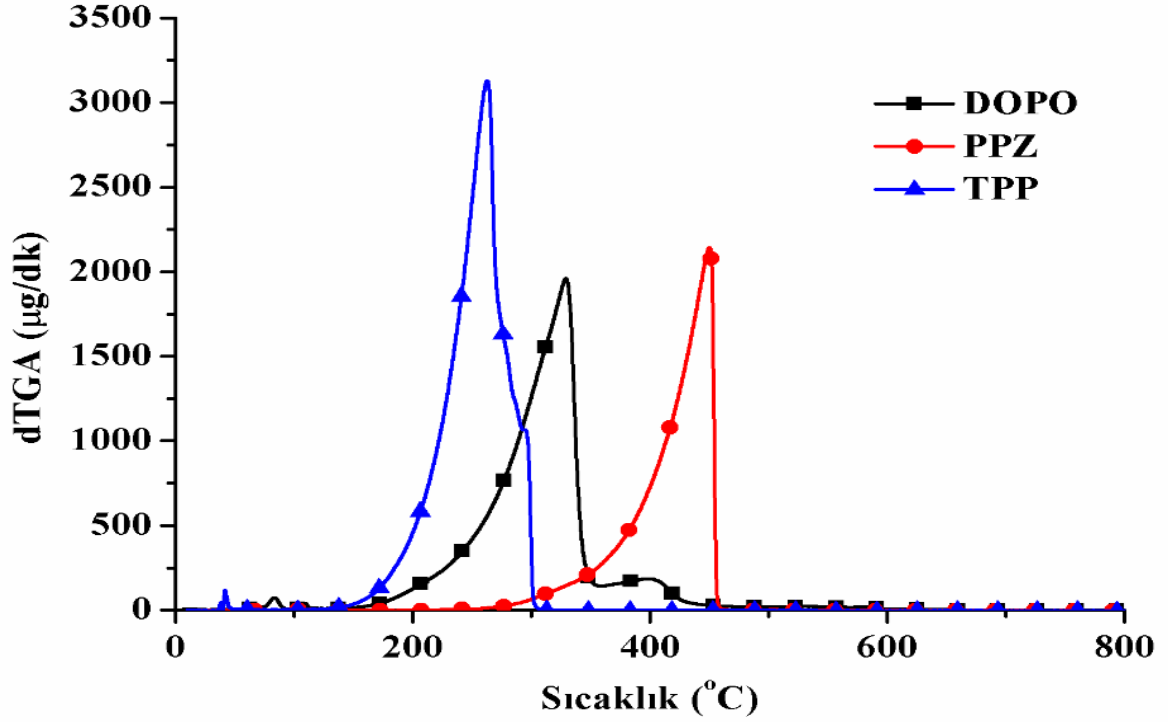
### 4.1. DOPO, PPZ ve TPP İçeren Kompozitlerin Isıl ve Güç Tutuşurluk Özellikleri

#### 4.1.1. TGA Testi Sonuçları

DOPO, PPZ ve TPP'nin TGA ve dTGA eğrileri Şekil 4.1. ve Şekil 4.2'de görülmektedir. Bozunma verileri ise Tablo 4.1'de verilmektedir. DOPO'nun  $T_{5\%}$  değeri  $216\text{ }^{\circ}\text{C}$  olup düşük sıcaklıktaki bozulması yapısında bulunan reaktivitesi yüksek P-H grubunun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Ana bozunması ise  $324\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tek adımda omuz pik vererek gerçekleşmektedir. Bozunma sonrası  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %1,3'lük oranda kül bırakmaktadır. PPZ ise termal kararlılığı en yüksek dolgu malzemesi olup  $446\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tek adımda bozunmuştur. Bozunma sonucunda %0,7 kalıntı bırakmıştır. TPP ise TGA analizi esnasında bozulmadan  $259\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de buharlaşması söz konusu olmaktadır ve  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %0,8'lik oranlarda kalıntı bırakmaktadırlar.



Şekil 4.1. DOPO, PPZ ve TPP'nin TGA Eğrileri.



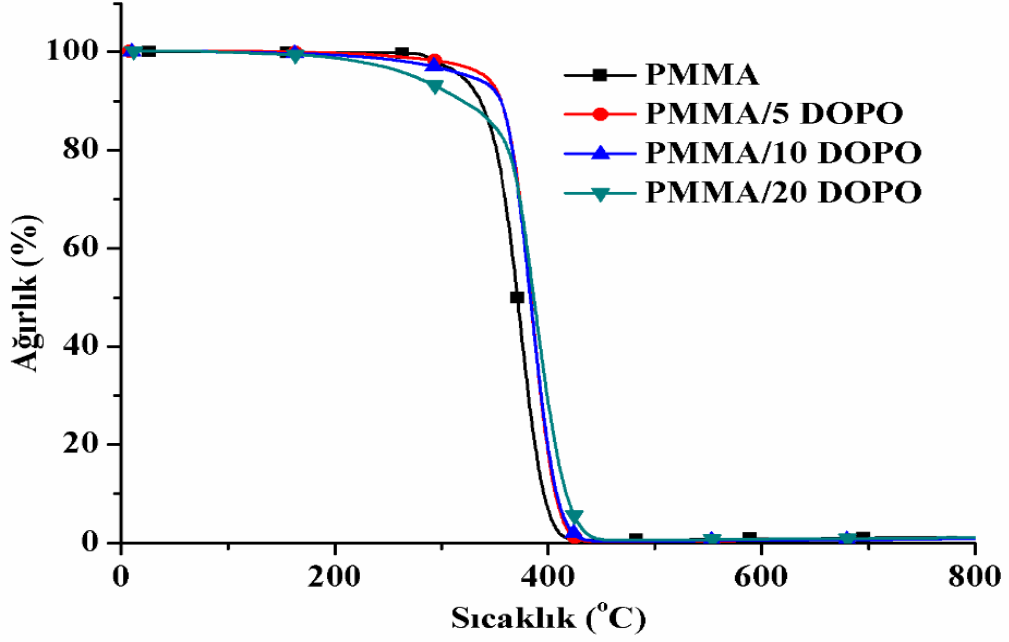
Şekil 4.2. DOPO, PPZ ve TPP'nin dTGA Eğrileri.

Tablo 4.1. DOPO, PPZ VE TPP'nin TGA Verileri.

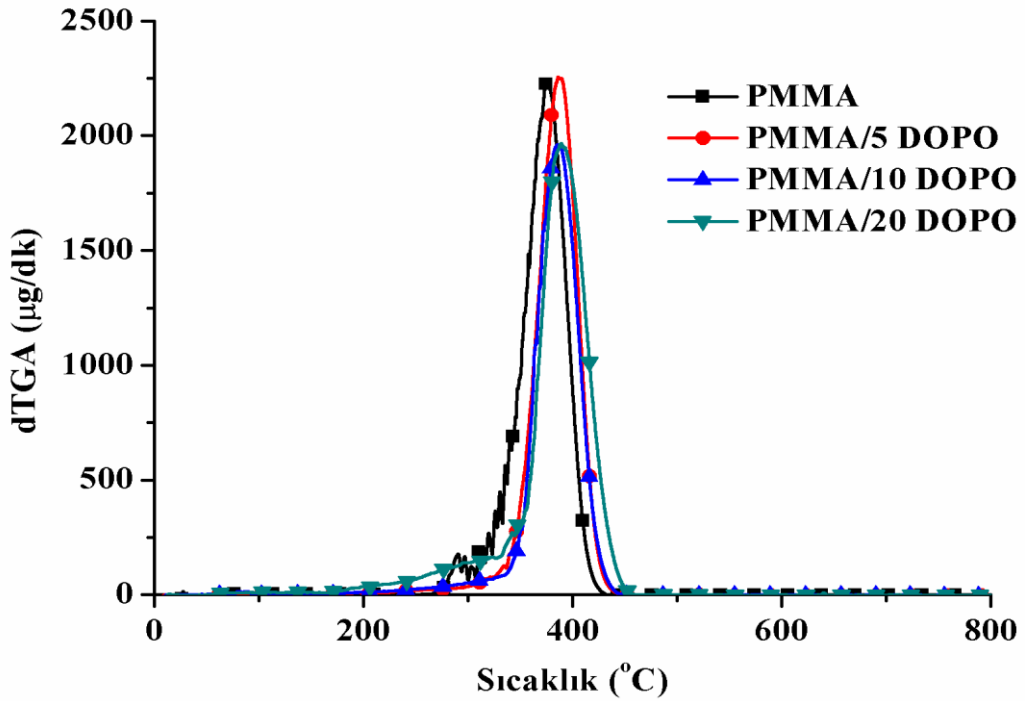
Numune	T <sub>%5</sub> (°C)	T <sub>maks</sub> (°C)	Kül Verimi (%)
DOPO	216	325	1,3
PPZ	334	446	0,7
TPP	195	259	0,8

Kompozitlerin TGA ve dTGA eğrileri ise Şekil 4.3. ve Şekil 4.4'te verilmektedir. İlgili veriler ise Tablo 4.2'de verilmiştir. PMMA 374 °C'de tek bir adımda bozunmuş ve 800 °C'de %1,2'lik oranda kül bırakmıştır. PMMA'nın bozunması depolimerizasyon sonucu monomerine dönüşerek gerçekleşmektedir. Ağırlıkça %5 DOPO ilavesiyle T<sub>%5</sub> değerinde 22 °C'lik bir artış gözlemlenmiştir. İlave edilen DOPO miktarı arttıkça T<sub>%5</sub> değerinde azalma gözlemlenmiştir. Ağırlıkça. %20 DOPO içeren kompozitin T<sub>%5</sub> değeri saf PMMA'ya 45 °C daha düşük çıkmıştır. Düşük miktarda ilave edilen DOPO PMMA zincir uçlarında bulunan çift bağlarla reaksiyona girerek termal kararlılığı artırdığı düşünülmektedir. Ancak ilave edilen DOPO miktarı arttıkça, DOPO'nun kendisinin düşük termal kararlılığı nedeni ile T<sub>%5</sub> değerinde tekrardan azalma gözlemlenmiştir. DOPO

içeren tüm kompozitlerin  $T_{maks}$  değerleri saf PMMA'ya göre artmaktadır. Bu artışın yine DOPO ile PMMA arasındaki reaksiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. DOPO ilavesinin kül oluşumuna herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.3. PMMA/DOPO Kompozitlerinin TGA Eğrileri.

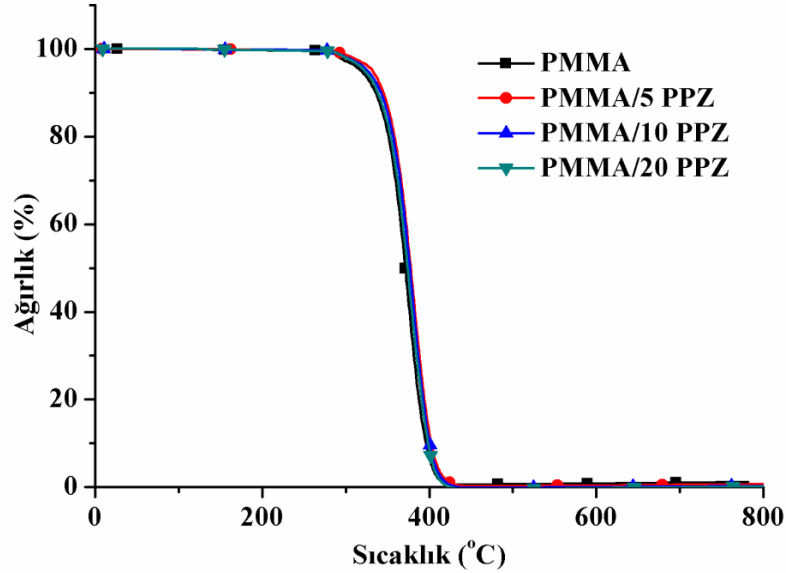


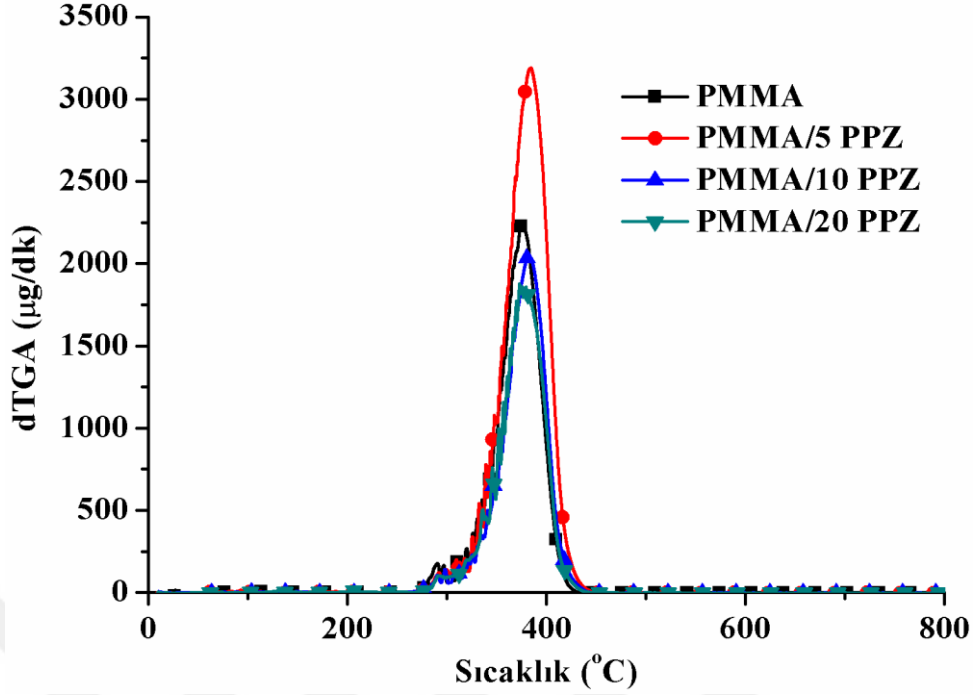
Şekil 4.4. PMMA/DOPO Kompozitlerinin dTGA Eğrileri.

**Tablo 4.2.** Saf PMMA DOPO, PPZ, TPP İçeren Kompozitlerin TGA Verileri.

Numune	T <sub>%5</sub> (°C)	T <sub>maks</sub> (°C)	Kül Verimi (%)
PMMA	318	374	1,2
PMMA/5 DOPO	340	382	1,0
PMMA/10 DOPO	325	379	0,9
PMMA/20 DOPO	273	382	1,1
PMMA/5 PPZ	332	379	0,7
PMMA/10 PPZ	326	380	0,2
PMMA/20 PPZ	322	381	0,1
PMMA/5 TPP	311	380	0,3
PMMA/10 TPP	297	380	0,9
PMMA/20 TPP	285	380	0,08

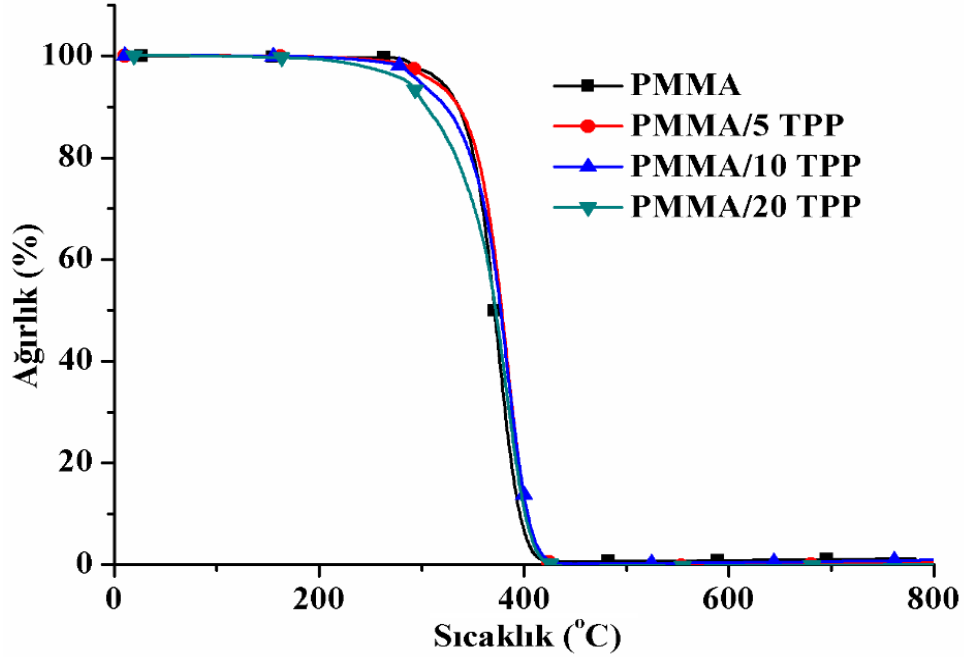
PPZ içeren tüm kompozitlerin T<sub>%5</sub> ve T<sub>maks</sub> değerleri saf PMMA'ya göre yüksek çıkmıştır. İlave edilen PPZ miktarı arttıkça T<sub>%5</sub> değerinde azalma gözlemlenmiştir. Termal kararlılıktaki artışın PPZ'nin PMMA'ya göre daha yüksek termal kararlılığa sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PPZ'nin PMMA'nın bozunması sırasında kül oluşumuna herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür.

**Şekil 4.5.** PMMA/PPZ Kompozitlerinin TGA Eğrileri.

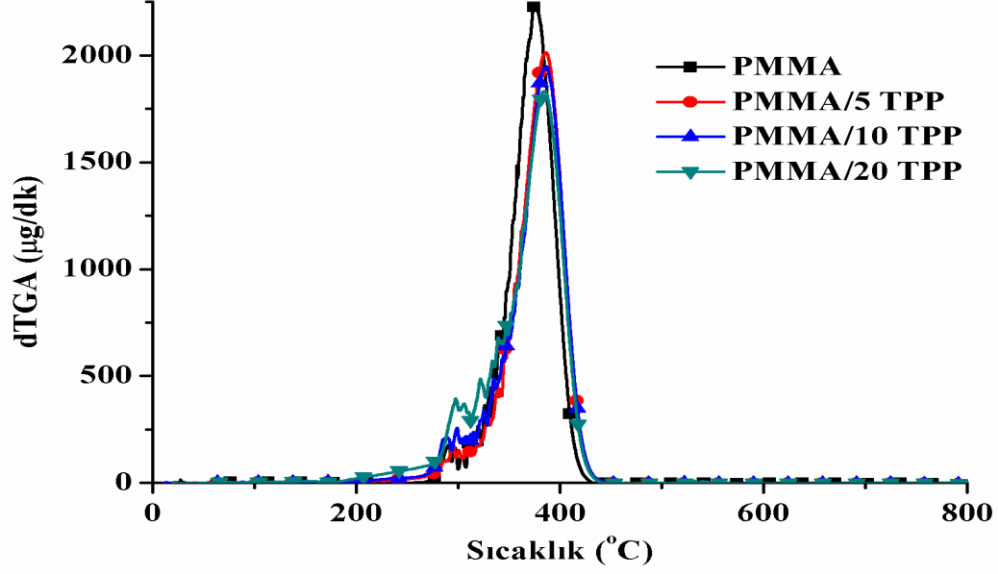


Şekil 4.6. PMMA/PPZ Kompozitlerinin dTGA Eğrileri.

TPP içeren kompozitlerde ilave edilen TPP miktarı arttıkça  $T_{\%5}$  değerleri azalmış,  $T_{maks}$  değerleri ise çalışılan tüm konsantrasyonlar için  $6^{\circ}\text{C}$  artmıştır. TPP'nin ilavesiyle başlangıç ısıl kararlılığındaki azalma TPP'nin  $T_{\%5}$  sıcaklığının PMMA'ya göre daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. TPP'nin de PMMA'nın kül oluşumuna herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.7. PMMA/TPP Kompozitlerinin TGA Eğrileri.



Şekil 4.8. PMMA/TPP Kompozitlerinin dTGA Eğrileri.

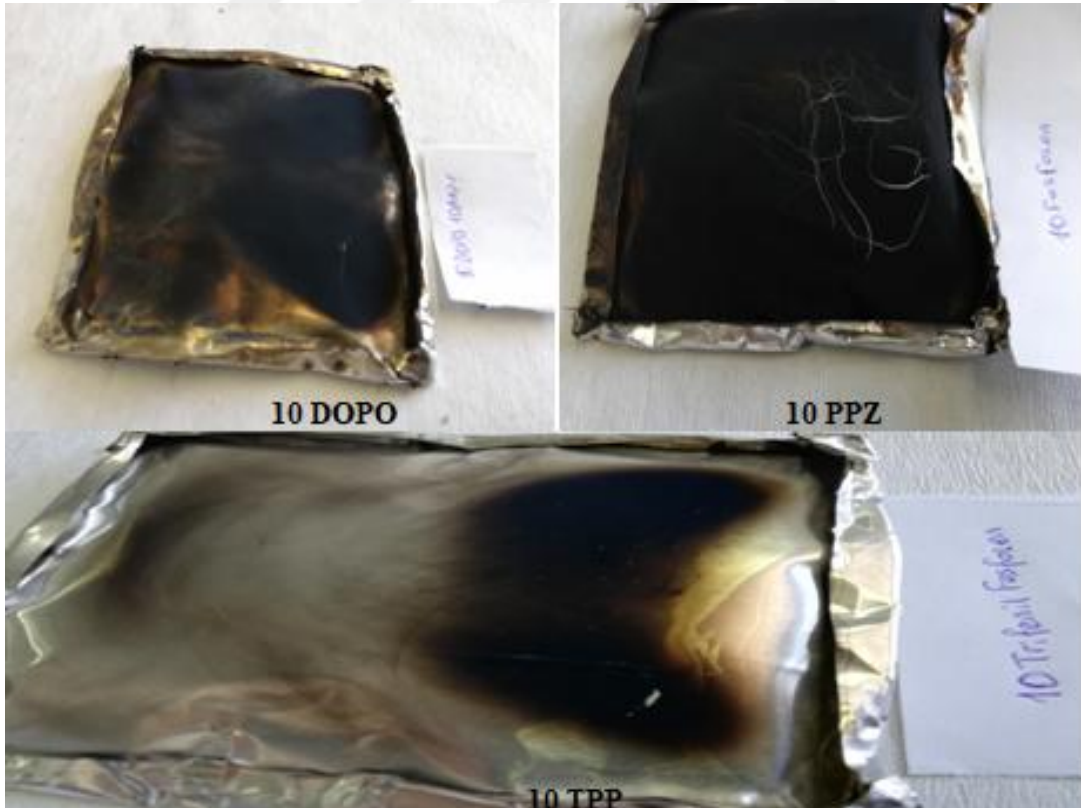
#### 4.1.2. MLC Testi Sonuçları

Saf PMMA'nın ve kompozitlerinin MLC test sonuçları Tablo 4.3'de, HRR eğrileri ise Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmektedir. DOPO ilavesiyle PMMA'nın TTI değerleri artarken, ağ. %20 TPP ilavesi dışında PPZ ve TPP ilavesiyle TTI değerleri azalmıştır.

Tablo 4.3. Saf PMMA ve Kompozitlerinin MLC Test Sonuçları.

Numune	TTI (sec.)	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THE (MJ/m <sup>2</sup> )	pMLR (g/s)	avHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THE/TML (MJ. m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup> )	Kalıntı (%)
PMMA	60	643	93,0	0,29	352	2,6	2,8
PMMA/5 DOPO	67	308	50,8	0,29	208	1,5	5,5
PMMA/10 DOPO	81	258	40,6	0,31	180	1,9	3,9
PMMA/20 DOPO	66	278	41,4	0,31	147	1,3	3,9
PMMA/5 PPZ	54	311	56,0	0,27	209	1,5	7,1
PMMA/10 PPZ	51	319	50,1	0,31	221	1,4	5,4
PMMA/20 PPZ	53	243	37,3	0,33	171	1,2	11,9
PMMA/5 TPP	51	231	36,6	0,24	168	1,4	2,8
PMMA/10 TPP	48	318	48,3	0,30	203	1,3	5,5
PMMA/20 TPP	66	278	41,3	0,31	187	1,3	3,9

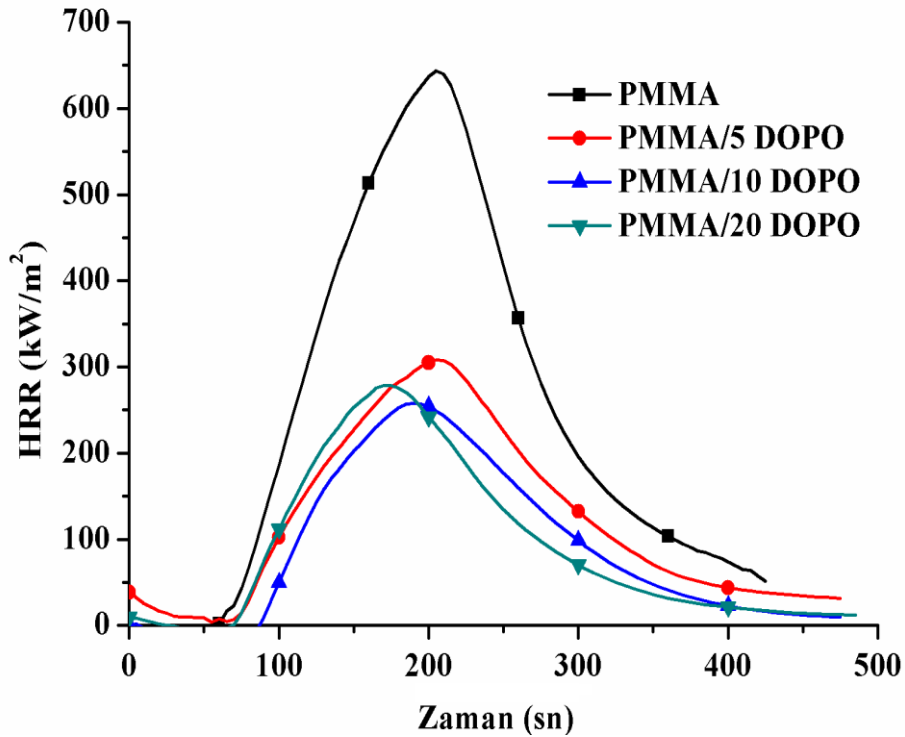
Saf PMMA tutuşma sonrası çok hızlı bir şekilde yanmış ve keskin bir HRR piki oluşturmuştur. Saf PMMA  $643 \text{ kW/m}^2$  pHRR ve  $352 \text{ kW/m}^2$  avHRR değeri vererek yanmıştır. Toplamda ise  $93 \text{ MJ/m}^2$ 'lik ısı açığa çıkmıştır. DOPO, PPZ ve TPP ilavesiyle HRR eğrilerinin genel karakteristik şekli değişmemiş sadece pHRR değerindeki azalmaya bağlı olarak daha yayvanlaşmıştır. Tablo 4.3 görüldüğü üzere fosfor esaslı güç tutuşurluk maddesi kullanımı ile kül oluşumlarında kısmen artış gözlemlenmiştir. Bu artış matris materyalinin bir kısmının karbon esaslı kül oluşturarak katı fazda kaldığını göstermektedir. Şekil 4.9'da konik kalorimetre testi sonrası malzemelerin görüntüleri mevcuttur. Bu görüntülerden oluşan külün devamlı ve kompakt koruyucu bir kül tabakası oluşumuna yetmediği anlaşılmaktadır. Bu durum kullanılan katkı malzemelerinin katı fazda etkinliğinin oldukça sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sebeple pHRR'deki azalmanın temel olarak ilave edilen fosfor esaslı güç tutuşurluk maddesinin miktarı artıka toplam polimer miktarındaki azalmadan ve ilave edilen güç tutuşurluk maddelerinin gaz fazındaki etki mekanizmasından kaynaklandığı sonucunu ortaya koymaktadır.



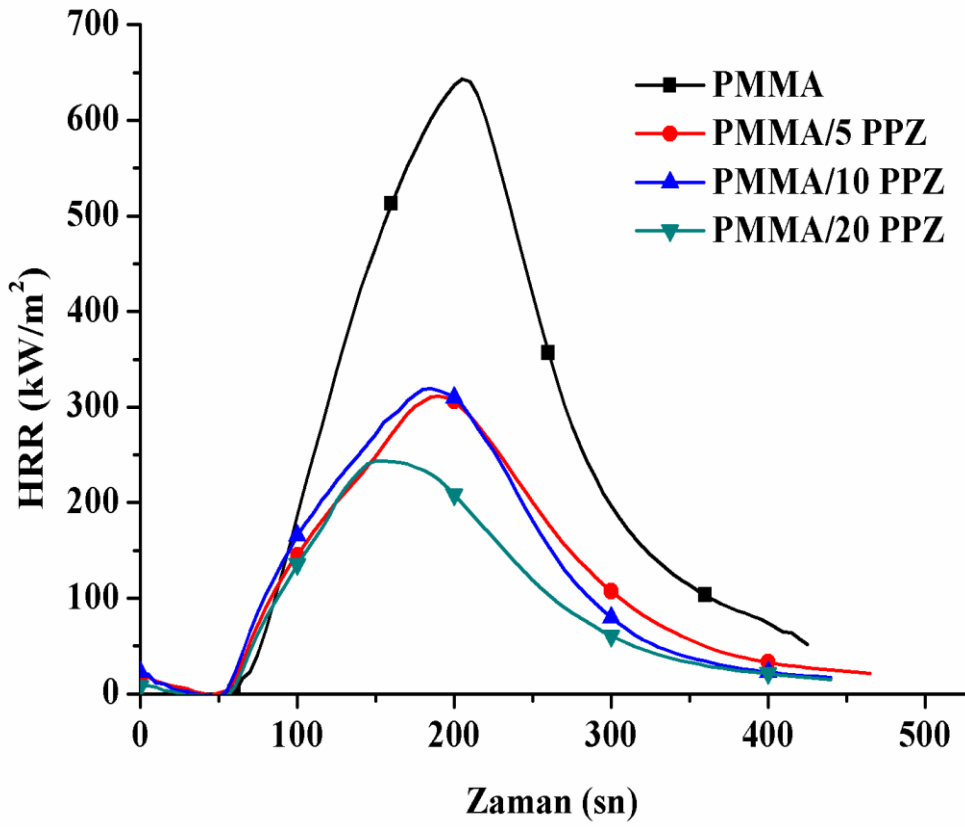
Şekil 4.9. DOPO, PPZ, TPP İçeren Kompozitlerin MLC Testi Sonrasındaki Kül Kalıntılarının Görüntüleri.



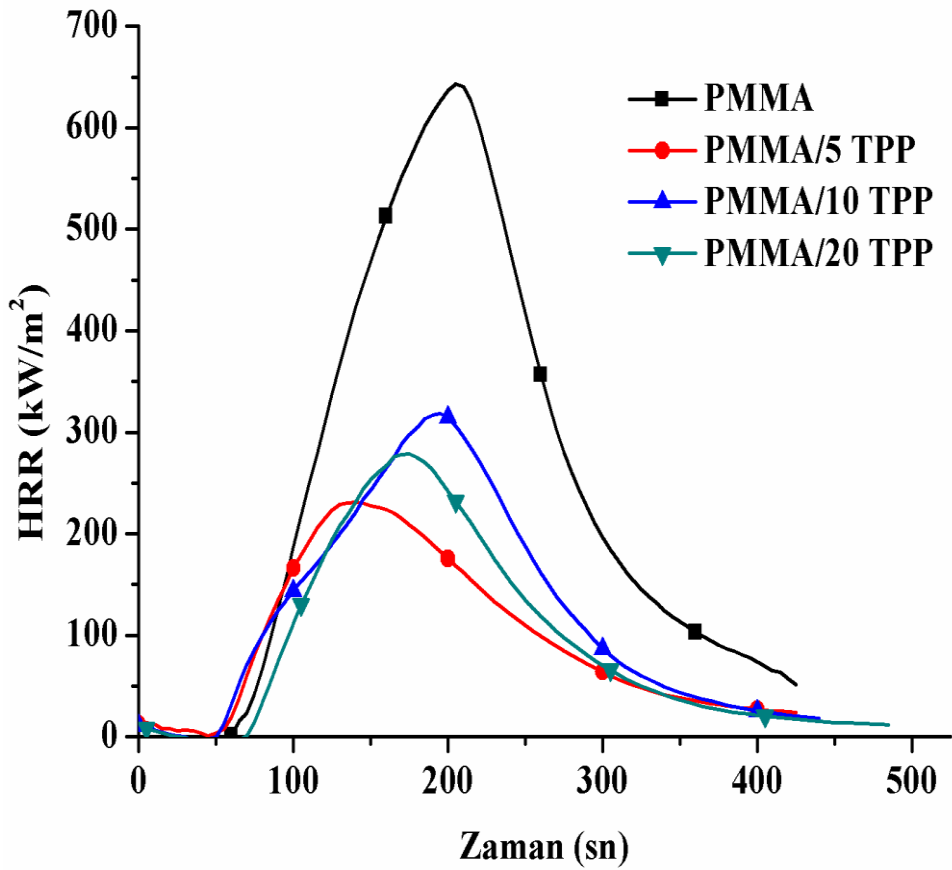
Bir güç tutuşurluk maddesinin konik kalorimetre testinde gaz fazında etki gösterip göstermediği THE/TML oranından anlaşılmaktadır. THE/TML oranındaki düşüş güç tutuşurluk maddesinin seyreltik ve/veya reaktif etki göstererek gaz fazında etkili olduğunu göstermektedir. Tüm fosfor esaslı güç tutuşurluk maddelerinin kullanımı ile THE/TML oranında düşüş gözlemlenmiştir. Kullanılan güç tutuşurluk maddeleri gaz fazında etkili olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Fosfor esaslı güç tutuşurluk maddeleri genel olarak gaz fazında yanıcı olmayan gaz oluşturarak seyreltik etki yapmaktadır ve fosfor esaslı oldukça reaktif radikaller oluşturarak ise reaktif etki yapmaktadır. Özet olarak kullanılan güç tutuşurluk maddeleri baskın olarak gaz fazında etki göstererek güç tutuşur etki göstermiştir. Ağırlıkça %10 DOPO, PPZ, TPP içeren kompozitlerde PHRR değerleri saf PMMA'ya göre sırası ile %59,8, %50,3, %50,5 oranlarında düşmüştür. THE değerleri sırası ile %56,3 %46,1 %48 oranlarında düşmüştür. THE/TML oranları %26,9, %46,1 %50 oranlarında düşmüştür. Bu sonuçlar kullanılan güç tutuşurluk maddelerinin gaz fazındaki performans farklılığından kaynaklanmaktadır. Güç tutuşurluk maddelerinin oluşturduğu yanıcı olmayan gaz miktarı, fosfor esaslı radikal miktarı, bu ürünlerin oluşum sıcaklığı ve süresi gibi faktörler direkt olarak performansı etkilemektedir. Bu oluşan maddelerin miktarının, cinsinin ve zamanlarının belirlenmesi için TGA/FTIR, piroliz kütle spektroskopisi gibi detaylı mekanistik çalışmalar yapmak gerekmektedir. Bu çalışmalar yapılmadan daha fazla detaylı yorum yapılmama şansı bulunmamaktadır.



Şekil 4.10. PMMA/DOPO Kompozitlerinin HRR Eğrileri.



Şekil 4.11. PMMA/PPZ Kompozitlerinin HRR Eğrileri.



Şekil 4.12. PMMA/TPP Kompozitlerinin HRR Eğrileri.

#### 4.1.3. LOI ve UL-94 Test Sonuçları

Saf PMMA'nın ve kompozitlerinin LOI, UL-94 yatay ve düşey yanma test sonuçlarına ait veriler Tablo 4.4'te verilmektedir. Saf PMMA'nın LOI değeri %17,3'tür ve UL-94 V testinde tutucuya kadar yanmıştır. Tüm malzemeler yatay yakma testinde HB sınıfında yer almaktadır. Fosfor esaslı güç tutuşurluk maddesi içeren tüm kompozitler V2 yanmazlık sınıfında yer almıştır. V2 yanmazlık sınıfına yükselmesinin sebebinin güç tutuşurluk maddelerinin PMMA'nın eriyik viskozitesini düşürerek damlama özelliğini artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Damlamamanın artmasına bağlı olarak yakıt kaynağı (polimer) alev bölgesinden uzaklaşmakta ve sönme olayı gerçekleşmektedir. Damlayan alevler ise pamuğu tutuşturduğu için V2 sınıfında yer almıştır. İlave edilen DOPO, PPZ ve TPP miktarı arttıkça LOI değerleri artmıştır. En yüksek LOI değeri ise 23 ile ağırlıkça %20 DOPO içeren numunede gözlemlenmiştir. LOI değerlerindeki artış MLC testi kısmında detaylı anlatıldığı üzere güç tutuşurluk maddelerini gaz fazındaki seyreltik ve reaktif etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

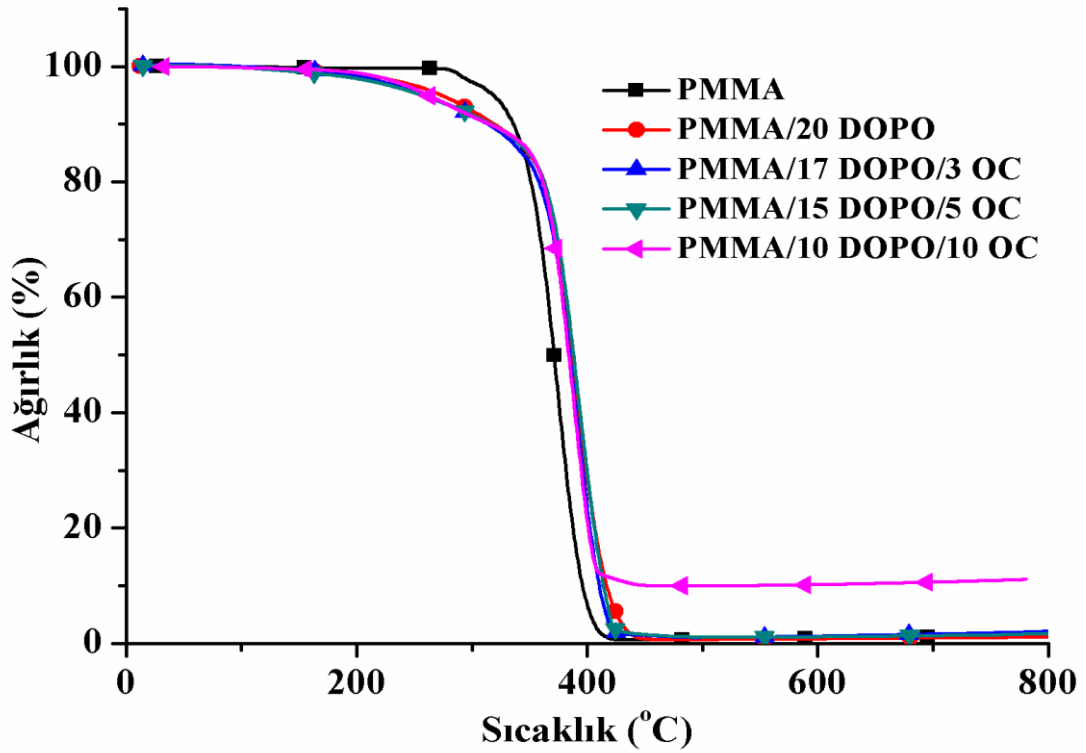
**Tablo 4.4.** Saf PMMA'nın ve Kompozitlerinin LOI, UL-94 Yatay ve Düşey Yanma Test Sonuçları.

Numune	LOI	UL-94 V	UL-94 HB (sn)
PMMA	17,3	BC	HB
PMMA/5 DOPO	19,8	V2	HB
PMMA/10 DOPO	21,2	V2	HB
PMMA/20 DOPO	23,0	V2	HB
PMMA/5 PPZ	19,2	V2	HB
PMMA/10 PPZ	20,5	V2	HB
PMMA/20 PPZ	22,0	V2	HB
PMMA/5 TPP	19,0	V2	HB
PMMA/10 TPP	20,0	V2	HB
PMMA/20 TPP	20,8	V2	HB

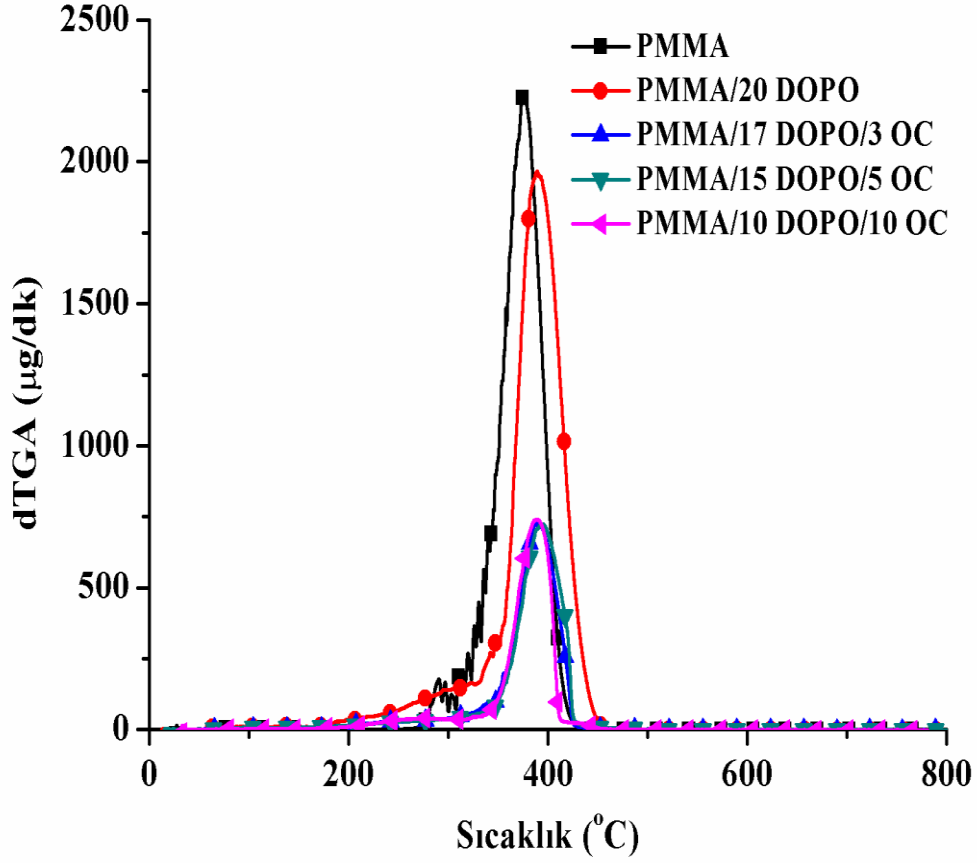
## 4.2. Organokil ve POSS'un DOPO İçeren Kompozitlerinin Güç Tutuşurluk Özelliklerine Etkisi

### 4.2.1. TGA Test Sonuçları

Saf PMMA, DOPO ve OC katkıli kompozitlerin TGA ve dTGA eğrileri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te, POSS katkıli kompozitlerin TGA ve dTGA eğrileri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir. İlgili veriler ise Tablo 4.5'te özetlenmiştir. PMMA 374 °C'de tek bir adımda bozunmuş ve 800 °C'de %1,2'lik oranda kül bırakmıştır. Benzer şekilde tüm güç tutuşurluk maddesi içeren kompozitler de tek adımda bozulmaktadır. Ağ. %20 DOPO ilavesi ile  $T_{5\%}$  değeri 45 °C azalırken,  $T_{maks}$  değeri 8 °C artmaktadır.  $T_{5\%}$  değerindeki azalma DOPO'nun başlangıç ısıl kararlılığının düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

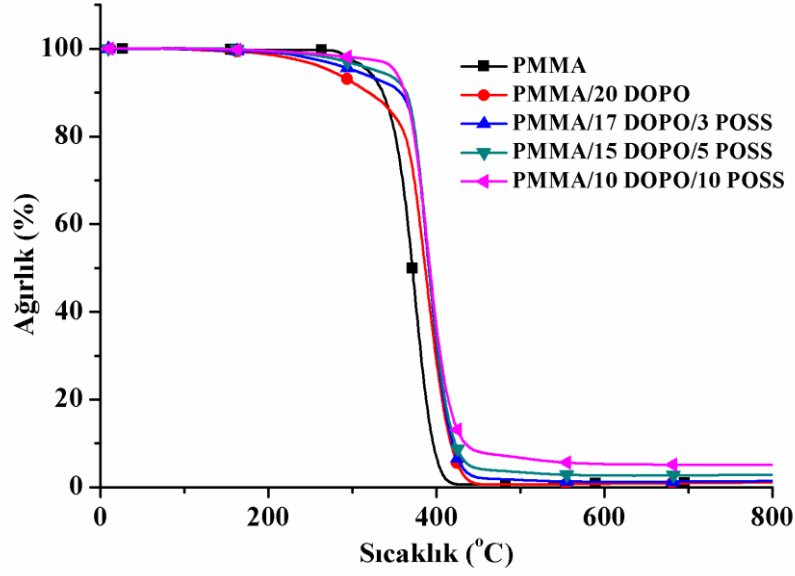


Şekil 4.13. Saf PMMA, DOPO ve DOPO/OC İçeren Kompozitlerin TGA Eğrileri.

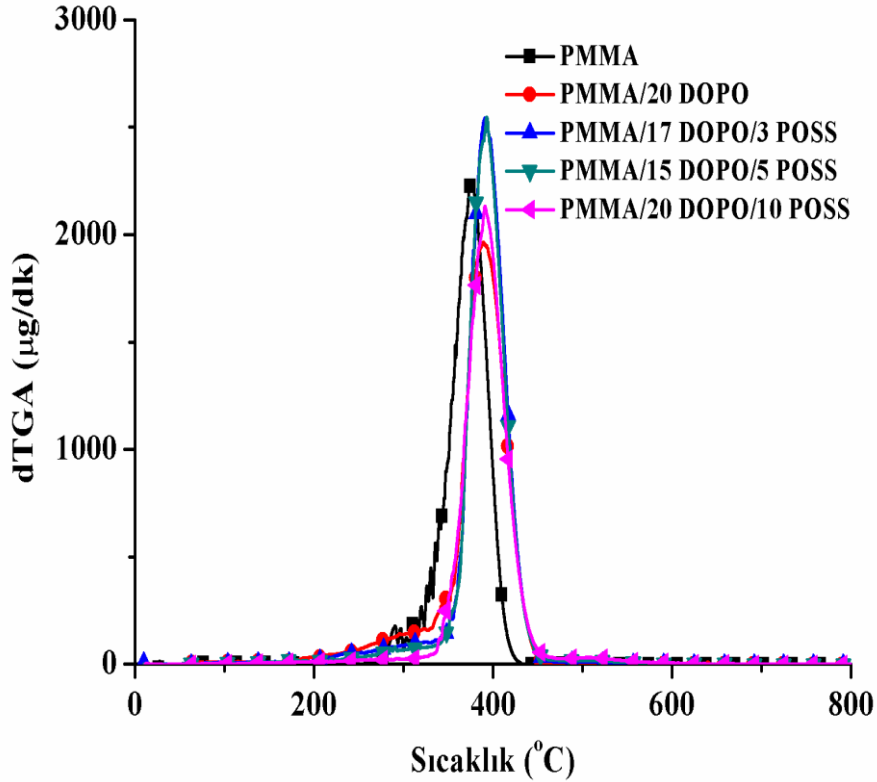


Şekil 4.14. Saf PMMA, DOPO ve DOPO/OC İçeren Kompozitlerin dTGA Eğrileri.

DOPO ve OC birlikte kullanıldığında kompozitlerin başlangıç ısıl kararlılığı ( $T_{\%5}$ ) yalnızca DOPO içeren kompozitlere kıyasla azalmakta,  $T_{maks}$  değerleri ise artmaktadır. Kil varlığında  $T_{\%5}$  değerindeki azalmanın, Bronsted ve Lewis asit karakterinden kaynaklandığı ve polimerin bozunmasında katalitik etki yaptığı düşünülmektedir. Kil varlığında ise  $T_{maks}$  değerinde 3-5 °C arasında artış görülmüştür. Bu artışın ise kilin tabakalı yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kilin tabakalı yapısı uçucu bozunma ürünleri uzaklaşırken bariyer etkisi göstermekte ve yapıdan daha geç uzaklaşmasına neden olmaktadır. Kilin organik modifikasyonu TGA testi sırasında bozunmakta ve belirli bir kısmı ise bozulmadan kalmaktadır. Oluşan kül miktarları göz önünde bulundurulduğunda kilin kül oluşumuna herhangi bir katkısı olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.15. Saf PMMA, DOPO ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin TGA Eğrileri.



Şekil 4.16. Saf PMMA, DOPO ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin dTGA Eğrileri.

DOPO ve POSS birlikte kullanıldığında, kompozitlerin başlangıç ısıl kararlılığı ( $T_{5\%}$ ) ve  $T_{maks}$  değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum POSS ilavesinin kompozitlerin ısıl kararlılığını artırdığını göstermektedir. Aynı şekilde ilave edilen POSS miktarı arttıkça kül oluşumunda da artış gözlemlenmiştir. Bu gözlemlenen trendin iki nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir. İlki POSS nano parçacıkları yanma yüzeyinde silisyum esaslı koruyucu

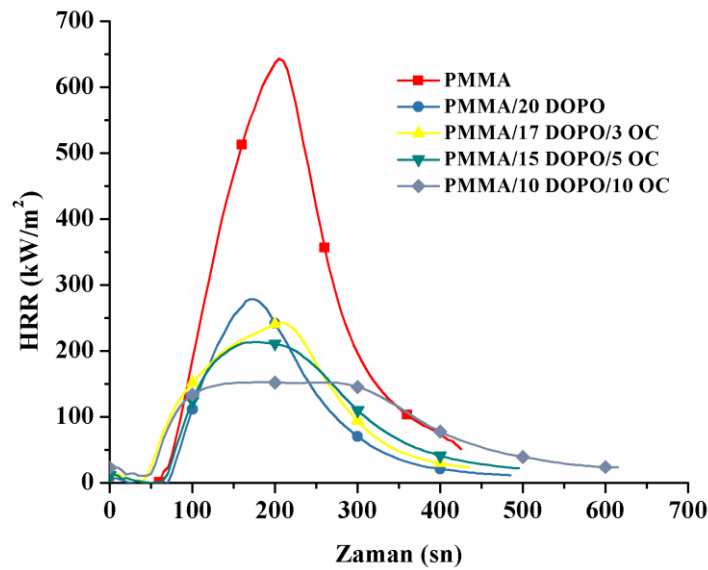
bir tabaka oluşturmakta bu tabaka malzemenin bozunmasını yavaşlatmaktadır. Diğer nedenin ise DOPO molekülünde bulunan yüksek reaktiviteye sahip P-H bağının POSS molekülünde metakrilik grubunda bulunan çift bağ ile reaksiyon verme isteği olduğu düşünülmektedir. Bu sayede DOPO molekülünün bir kısmı bozularak gaz fazına geçmek yerine POSS molekülü ile reaksiyona girerek katı fazda kalma eğilimi göstermektedir. Bu durum kompozitlerin ısıl kararlılıklarında ve kül oluşumunda artışa neden olmaktadır.

**Tablo 4.5.** Saf PMMA, DOPO, DOPO/OC ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin TGA Verileri.

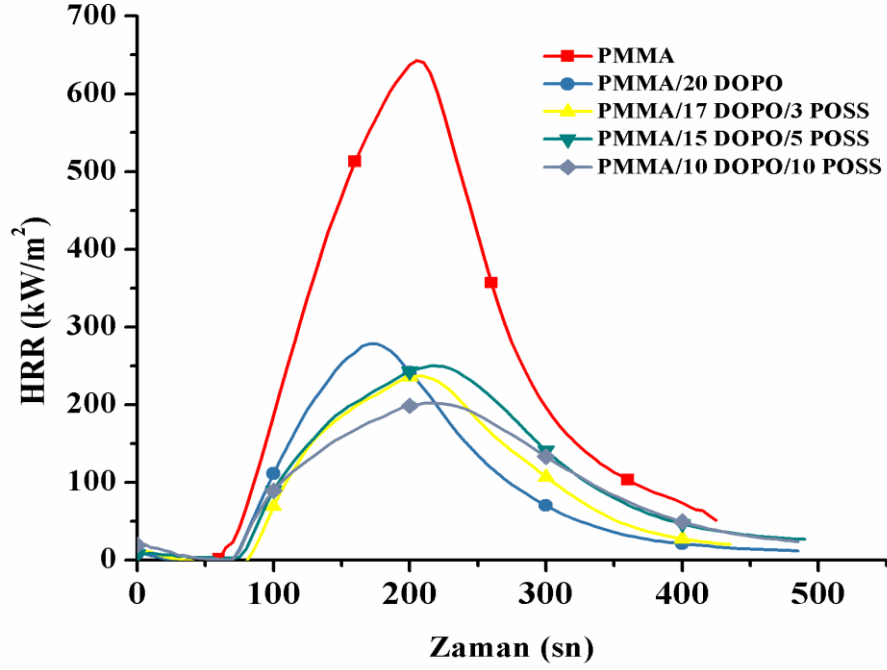
Numune	T <sub>%5</sub> (°C)	T <sub>maks</sub> (°C)	Kül Verimi (%)
PMMA	318	374	1,2
PMMA/20 DOPO	273	382	1,1
PMMA/17 DOPO/3 OC	258	385	2,0
PMMA/15 DOPO/5 OC	256	387	1,7
PMMA/10 DOPO/10 OC	262	383	11,0
PMMA/17 DOPO/3 POSS	303	387	1,4
PMMA/15 DOPO/5 POSS	329	389	2,8
PMMA/10 DOPO/10 POSS	349	388	5,11

#### 4.2.2. MLC Test Sonuçları

Saf PMMA'nın ve kompozitlerinin HRR eğrileri Şekil 4.17 ile Şekil 4.18'de verilmektedir. İlgili veriler Tablo 4.6'da özetlenmektedir.



**Şekil 4.17.** Saf PMMA ve DOPO/OC İçeren Kompozitlerin HRR Eğrileri.



Şekil 4.18. Saf PMMA ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin HRR Eğrileri.

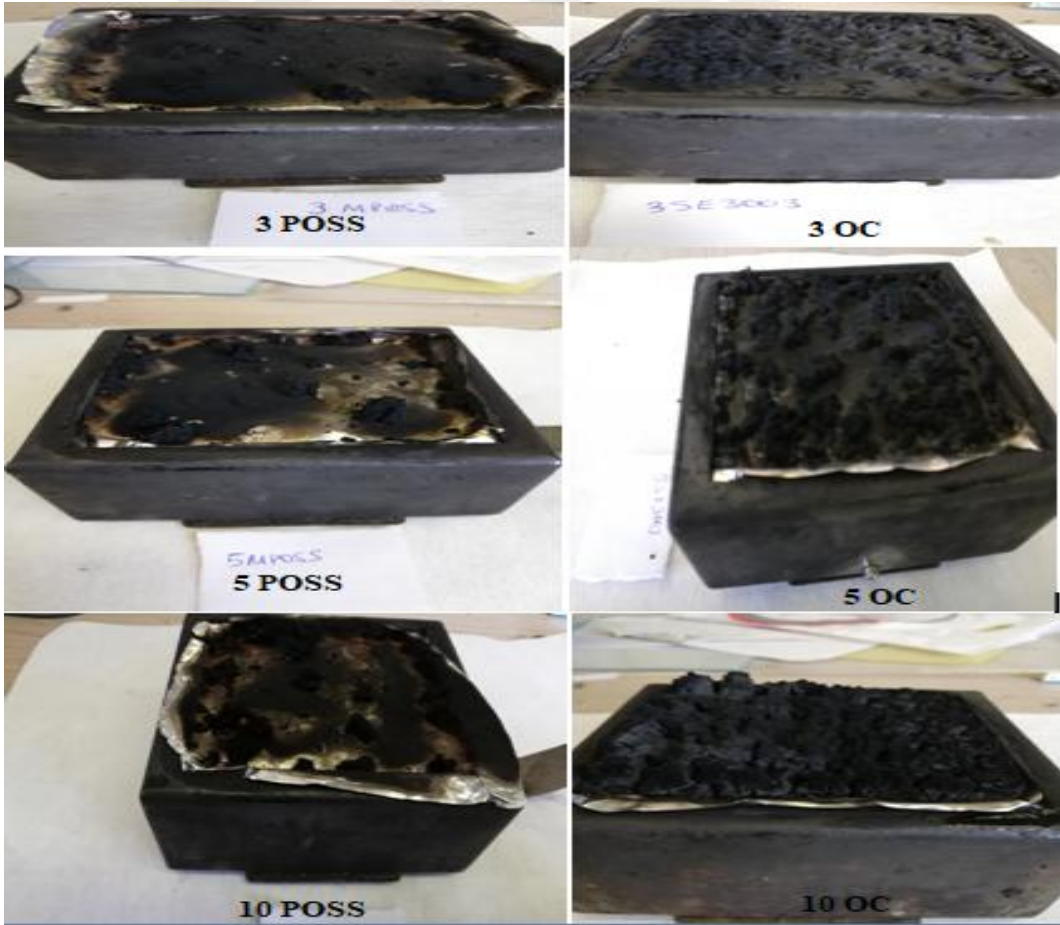
Saf PMMA tutuştuktan sonra çok hızlı yanmakta ve  $643 \text{ kW/m}^2$ 'lik pHRR değeri ile keskin bir HRR eğrisi vermektedir. Ağ. %20 DOPO ilavesiyle pHRR, avHRR ve THE değerleri sırasıyla %56,7, % 58,2 ve %55,5 oranlarında azalmaktadır. Daha öncede detaylı belirtildiği üzere bu azalma DOPO'nun gaz fazındaki etkinliği ve PMMA miktarındaki azalmadan kaynaklanmaktadır. OC'nin ilavesiyle birlikte pHRR değerleri daha da düşmüştür. %3, 5, 10 OC ilavesi ile pHRR değeri DOPO içeren numuneye göre %12,9, %23,3, %45,3 oranlarında düşmüştür. pHRR değerindeki düşmenin temel sebebi kilin tabakalı yapısından kaynaklanmaktadır. Yanma esnasında polimerin viskozitesi düşmekte ve kil bozunma ürünleri etkisi ile yüzeye migrasyona uğramaktadır. Bu sayede yüzeyde kilce zengin bir koruyucu tabaka oluşmaktadır. Kil ilavesi THE/TML oranında anlamlı bir değişime neden olmamış ve DOPO'nun gaz fazındaki etkinliği devam etmektedir. Şekil 4.19'da konik kalorimetre testi sonrası malzemelerin görüntüleri mevcuttur. Bu görüntülerden oluşan külün miktarının arttığı görülmektedir. Özellikle %10 kil içeren numunede devamlı koruyucu bir kül tabakası oluştuğu görülmektedir. Kısacası kil kullanımının katı fazdaki etkinliği artırdığı sonucu çıkmaktadır. DOPO ve POSS birlikte kullanıldığında ise kil kullanımına benzer şekilde etkiler gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %3, 5, 10 POSS pHRR değerleri sırası ile sadece DOPO içeren numuneye göre %14,7 %10 %27,3 oranında azalmıştır. Bu azalmanın POSS'un bozunması sonucu oluşan Si esaslı tabakanın bariyer etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak POSS'daki azalma kil



kadar fazla olmamıştır. Yanma sonucu kalan kül görüntülerinden de görüldüğü üzere POSS ilavesinin devamlı koruyucu bir kül tabakası oluşturmadığı görülmektedir.

**Tablo 4.6.** Saf PMMA ve Kompozitlerinin MLC Test Verileri.

Numune	TTI (sec)	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THE (MJ/m <sup>2</sup> )	pMLR (g/s)	avHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THE/TML (MJ. m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup> )	Kalıntı (%)
PMMA	60	643	93,0	0,29	352	2,6	2,8
PMMA/20 DOPO	66	278	41,3	0,31	147	1,3	3,8
PMMA/17 DOPO/3 OC	40	242	44,3	0,28	162	1,1	1,9
PMMA/15 DOPO/5 OC	63	213	44,2	0,27	142	1,2	5,2
PMMA/10 DOPO/10 OC	50	152	51,1	0,21	114	1,4	10,0
PMMA/17 DOPO/3 POSS	76	237	38,0	0,26	157	1,0	0
PMMA/15 DOPO/5 POSS	73	250	47,5	0,27	159	1,2	5,2
PMMA/10 DOPO/10 POSS	72	202	41,3	0,27	141	1,2	5,9



**Şekil 4.19.** DOPO/OC ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin MLC Testi Sonrasındaki Kül Kalıntılarının Görüntüleri.

#### 4.2.3. DOPO/OC ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin LOI ve UL-94 Test Sonuçları

Saf PMMA'nın LOI değeri %17,3'tür ve UL-94 V testinde tutucuya kadar yanmıştır. DOPO ve OC birlikte kullanıldığında LOI değeri ilk başta düşmüş (%3 OC ilavesi ile) daha sonra artış göstermiştir. %3 ve 5 kil ilavesinde malzemenin düşey yakma standardı değişmemiş V2 kalmıştır. Ancak ilave edilen kil miktarı %10'a yükseldiğinde kil, polimerin eriyik viskozitesini artırarak damlamasını durdurduğu için tutucuya kadar yanmıştır. POSS içeren numunelerin LOI değeri sadece DOPO içeren numuneye göre daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebinin DOPO'nun yapısında bulunan P-H grubu ile POSS nanoparçacığında bulunan mek akrilat grubu arasındaki reaksiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu reaksiyon sonucunda DOPO'nun belirli bir kısmı katı fazda kalarak gaz fazındaki etkinliği düşmektedir. Kil numunesine benzer şekilde %10 POSS içeren numune tutucuya kadar yanmıştır. Bu durum POSS ilavesinin polimerin damlama özelliğini durdurmasından kaynaklanmaktadır. En yüksek LOI değerleri ağı. %10 oranında OC içeren kompozitte gözlenmiştir. UL-94 HB testinde ise kompozitlerin tümü ikinci referans çizgisine ulaşmadan önce sönmüş dolayısıyla HB test sınıfında yer almıştır.

**Tablo 4.7.** DOPO/OC ve DOPO/POSS İçeren Kompozitlerin LOI ve UL-94 Test Sonuçları.

Numune	LOI	UL-94 V	UL-94 HB (sn)
PMMA	17,3	BC	HB
PMMA/20 DOPO	23,0	V2	HB
PMMA/17 DOPO/3 OC	20,1	V2	HB
PMMA/15 DOPO/5 OC	23,4	V2	HB
PMMA/10 DOPO/10 OC	23,7	BC	HB
PMMA/17 DOPO/3 POSS	19	V2	HB
PMMA/15 DOPO/5 POSS	19,5	V2	HB
PMMA/10 DOPO/10 POSS	19,9	BC	HB

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmanın ilk adımında fosfor esaslı güç tutuşurluk maddelerinden DOPO, PPZ ve TPP'nin PMMA üzerindeki güç tutuşurluk özellikleri incelenmiştir. TGA testi verilerine göre düşük miktarlarda ilave edilen DOPO'nun  $T_{%5}$  değerini arttırdığı, DOPO miktarı arttıkça  $T_{%5}$  değerinin azaldığı tespit edilmiştir. PPZ ilavesi ile tüm kompozitlerin  $T_{%5}$  ve  $T_{maks}$  değerlerinin saf PMMA'ya göre yüksek olduğu dolayısıyla PMMA'nın termal kararlılığını arttırdığı sonucuna varılmıştır. TPP içeren kompozitlerde ilave edilen TPP miktarı arttıkça  $T_{%5}$  değerleri azaldığı,  $T_{maks}$  değerlerinin ise çalışılan tüm konsantrasyonlarda arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca her üç güç tutuşurluk maddesinin de azot atmosferi altında kül oluşumuna herhangi bir katkıda bulunmadığı görülmüştür. MLC test sonuçlarına göre DOPO, PPZ ve TPP miktarı arttıkça pHRR, THE, THE/TML değerlerinin azaldığı kül oluşumunun ise kısmen arttığı ve bu kül oluşumunun koruyucu bir tabaka oluşturmaya yetmediği tespit edilmiştir. Bu durum fosfor esaslı güç tutuşurluk maddelerinin katı fazda sınırlı gaz fazında baskın etki mekanizmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Güç tutuşurluk maddelerinin ilave edilmesiyle PMMA'nın LOI değerinin arttığı, UL-94 testinde ise V2 yanma derecesine yükseldiği tayin edilmiştir [21, 58, 59, 60].

Çalışmanın diğer kısmında en yüksek LOI değeri veren DOPO maddesi ana güç tutuşurluk maddesi olarak seçilmiş kil ve POSS'un PMMA/DOPO kompoziti üzerindeki güç tutuşurluk etkisi incelenmiştir. TGA testi verilerine göre DOPO ve kil birlikte kullanıldığında kompozitlerin başlangıç ısıl kararlılığı ( $T_{%5}$ ) yalnızca DOPO içeren kompozitlere kıyasla azalmakta,  $T_{maks}$  değerleri ise artmaktadır ve kilin kül oluşumuna herhangi bir katkısının olmadığı tespit edilmiştir. DOPO ve POSS birlikte kullanıldığında, kompozitlerin başlangıç ısıl kararlılığı ( $T_{%5}$ ) ve  $T_{maks}$  değerleri de artmıştır. Aynı şekilde ilave edilen POSS miktarı arttıkça kül oluşumunda da artış tespit edilmiştir. MLC test sonucuna göre kil ilavesiyle birlikte pHRR değerleri düşmüş THE/TML oranında anlamlı bir değişime neden olmamıştır. Çalışılan tüm kompozitlerde en düşük pHRR değeri ağırlıkça %10 kil içeren numunede gözlemlenmiştir. Bu durum kilin tabaklı yapısından ve devamlı koruyucu bir kül tabakası oluşturmasından kaynaklanmıştır. DOPO ve POSS birlikte kullanıldığında ise sadece DOPO içeren numuneye göre LOI değeri düşmüştür. Bu durum DOPO ile POSS arasındaki reaksiyon sonucunda DOPO'nun gaz fazındaki etkinliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır. UL-94 V testinde %10 OC ve POSS içeren

numuneler PMMA'nın damlama özelliği durduğu için tutucuya kadar yanmıştır. Özet olarak kil kullanımı ile DOPO'nun katı fazdaki etkinliği artırılmıştır. POSS kullanımı ile katı faz etkinliği artırılmasına rağmen gaz faz etkinliğinde düşme nedeniyle antogonistik etki gözlemlenmiştir [51, 61].



## KAYNAKLAR

- [1]. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M. and Dubois, P., 2009, New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites, *Materials science and engineering: R: Reports*, 63(3), 100-125.
- [2]. Killiaris, P. and Papaspyrides, C.D., 2014, *Polymers on Fire*, Polymer Green Flame Retardants In: Killiaris P., C.D. Papaspyrides C. D. (ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 1-43.
- [3]. El Gouri, M., El Bachiri, A., Hegazi, S. E., Rafik, M. and El Harfi, A., 2009, Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 94(11), 2101-2106.
- [4]. Yuan, G., Yang, B., Chen, Y., & Jia, Y., 2019, Synthesis of a novel multi-structure synergistic POSS-GO-DOPO ternary graft flame retardant and its application in polypropylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 117, 345-356.
- [5]. Lee, W. L., Liu, L. C., Chen, C. M., and Lin, J. S., 2014, Syntheses and flame retarding properties of DOPO polymers, melamine polymers, and DOPO-melamine copolymers. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(1), 36-40.
- [6]. Doğan, M., 2011. *Production and Characterization of Boron Containing Flame Retardant Polyamide-6 and Polypropylene Composites and Fibers*. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [7]. Zhou, L., Du, J and Yang, R., 2018, Preparation and Flame Retardance of P-Containing Nano-Flameretardant/ Polyurethane Elastomer Composite, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 34 (11), 114-119.
- [8]. Ebdon, J. R., Price, D., Hunt, B. J., Joseph, P., Gao, F., Milnes, G. J. and Cunliffe, L. K., 2000, Flame retardance in some polystyrenes and poly (methyl methacrylate) s with covalently bound phosphorus-containing groups: initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies, *Polymer Degradation and Stability*, 69(3), 267-277.
- [9]. Ünsal, Ç., 2007, *Tekstil Malzemelerine Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10]. Rakotomalala, M., Wagner, S. and Döring, M., 2010, Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications. *Materials*, 3(8), 4300-4327.
- [11]. Mohammadi, M., and Davoodi, J., 2017, The glass transition temperature of PMMA: a molecular dynamics study and comparison of various determination methods. *European Polymer Journal*, 91, 121-133.
- [12]. Zeng, W. R., Li, S. F. and Chow, W. K., 2002, Review on chemical reactions of burning poly (methyl methacrylate) PMMA. *Journal of Fire Sciences*, 20(5), 401-433.

- [13]. Morgan, A. B. and Wilkie, C. A., 2007, Flame retardant polymer nanocomposites, *Wiley-Interscience*, New Jersey.
- [14]. Lu, S. Y. and Hamerton, I., 2002, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Progress in polymer science*, 27(8), 1661-1712.
- [15]. Van der Veen, I. and De Boer, J., 2012, Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere*, 88(10), 1119-1153.
- [16]. Morgan, A. B. and Gilman, J. W., 2013, An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions, *Fire and Materials*, 37(4), 259-279.
- [17]. Levchik, S. V. and Weil, E. D., 2000, Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons, *Polymer International*, 49(10), 1033-107.
- [18]. Zhang, S. and Horrocks, A. R., 2003, A review of flame retardant polypropylene fibres, *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1517-1538.
- [29]. Laachachi, A., Ferriol, M., Cochez, M., Cuesta, J. M. L. and Ruch, D., 2009, A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the thermal stability and flammability of poly (methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, 94(9), 1373-1378.
- [20]. Allcock, H. R., 2004, The crucial role of inorganic ring chemistry in the development of new polymers, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 179(4-5), 661-671.
- [21]. Liu, J., Tang, J., Wang, X., & Wu, D., 2012, Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance. *RSC Advances*, 2(13), 5789-5799.
- [22]. <https://www.wikipedia.org> [Ziyaret Tarihi: 2 Mayıs 2019].
- [23]. Hussain, M., Varley, R. J., Zenka, M. and Simon, G. P., 2003, Synthesis, thermal behavior, and cone calorimetry of organophosphorus epoxy materials, *Journal of applied polymer science*, 90(13), 3696-3707.
- [24]. Liu, Y. L., Wu, C. S., Chiu, Y. S. and Ho, W. H., 2003, Preparation, thermal properties, and flame retardance of epoxy-silica hybrid resins, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(15), 2354-2367.
- [25]. Wu, C. S., Liu, Y. L. and Chiu, Y. S., 2002, Preparation of phosphorous-containing poly (epichlorohydrin) and polyurethane from a novel synthesis route, *Journal of applied polymer science*, 85(10), 2254-2259.
- [26]. Liu, Y. L., Hsu, C. Y. and Wu, C. S., 2003, Polyimides possessing bulky phosphorus groups: Synthesis and characterization, *Journal of applied polymer science*, 89(3), 791-796.
- [27]. Liu, Y. L., Wu, C. S., Hsu, K. Y. and Chang, T. C., 2002, Flame-retardant epoxy resins from o-cresol novolac epoxy cured with a phosphorus-containing aralkyl novolac, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(14), 2329-2339.

- [28]. Zhong, H., Wei, P., Jiang, P. and Wang, G., 2007, Thermal degradation behaviors and flame retardancy of PC/ABS with novel silicon-containing flame retardant, *Fire and Materials: An International Journal*, 31(6), 411-423.
- [29]. Weil, E. D., & Levchik, S. V. (2008). Flame retardants in commercial use or development for textiles. *Journal of Fire Sciences*, 26(3), 243-281.
- [30]. Hilado, C. L., 1982, *Flammability Handbook for Plastics*, Third Edition, Technomic Publication, Westport, CT.
- [31]. Kılınç, M., (2009). *Boron Bazlı Katkı Maddelerinin Üretimi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Pet Bazlı Kompozitlerdeki Etkileri*, Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [32]. Lomakin, S. M. and Zaikov, G. E., 1999, *New concepts in polymer science: ecological aspects of polymer flame retardancy*. VSP, Utrecht, The Netherlands.
- [33]. Shen, K. K., Kochesfahani, S. and Jouffret, F., 2008, Zinc borates as multifunctional polymer additives, *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), 469-474.
- [34]. Wilkie, C.A. and Morgan A.B., 2010. Polymers Degradation and the Matching of FR Chemistry and to Degradation, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, In: Price D., Horrocks A. R., (ed.), CRC Press, New York, 15-42.
- [35]. Chen, L. and Wang, Y. Z., 2010, A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardant, *Polymers for Advanced Technologies*, 21(1), 1-26.
- [36]. Morgan, A. B., 2009, A review of transition metal-based flame retardants: transition metal oxide/salts, and complexes. In *ACS symposium series*, Oxford University Press, 327-328.
- [37]. Troitzsch J., 1990, *International plastics flammability handbook*, Hanser, Munich, ISBN: 3-446-15156-7.
- [38]. Sauca, S., 2012, *Synthesis, characterization and application of polymeric flame retardant additives obtained by chemical modification*, Doktora Tezi, Rovira Virgili Üniversitesi Analitik Kimya ve Organik Kimya Enstitüsü.
- [39]. Hollingbery, L. A. and Hull T. R., 2010, The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (12), 2213-2225.
- [40]. Stöter, M., Kunz, D. A., Schmidt, M., Hirsemann, D., Kalo, H., Putz, B., Senker, J. and Breu, J., 2013, Nanoplatelets of sodium hectorite showing aspect ratios of  $\approx 20\ 000$  and superior purity. *Langmuir*, 29(4), 1280-1285.
- [41]. Tutar Kahraman, H., 2014, *Alev Geciktirici Nanokompozit Kaplamaların Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [42]. Joshi, M. and Butola, B. S., 2004, Polymeric nanocomposites—Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as hybrid nanofiller, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(4), 389-410.

- [43]. Ghanbari, H., Cousins, B. G. and Seifalian, A. M., 2011, A nanocage for nanomedicine: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), *Macromolecular rapid communications*, 32(14), 1032-1046.
- [44]. Kuo, S. W. And Chang, F. C., 2011, POSS related polymer nanocomposites. *Progress in polymer science*, 36(12), 1649-1696.
- [45]. Arslan, İ., 2016, *POSS Esaslı Nanokompozitlerin Foto-“Click” Tepkimesiyle Hazırlanması Ve Endüstriyel Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [46]. Koroğlu, F. N., 2004, *Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [47]. Holzheu, S., and Hoffmann, H., 2002, Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods, *Journal of colloid and interface science*, 245(1), 16-23.
- [48]. Ray, S. S. and Okamoto, M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
- [49]. Kanat, M., 2017, *Synthesis Of Phosphorus Containing Flame Retardants And Investigation Flame Retardant Behaviour On The Textile Applications*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [50]. Yerleşti, D., 2017, *Fosfor Grupları İçeren Epoksidede Soya Yağı Esaslı Poliollerin Sentezi Ve Alev Geciktirici Özelliklerinin İncelenmesi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [51]. Kiliaris, P. and Papaspyrides, C. D., 2010, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. *Progress in polymer science*, 35(7), 902-958.
- [52]. Usta N. and Tuzcu H., 2013, Termoplastik Poliüretan (TPU) Malzemelerin UL 94 ve Konik Kalorimetre ile Yanma Davranışlarının İncelenmesi, *Plastik ve Ambalaj Teknolojisi*, 185, 64-68.
- [53]. Mngomezulu, M. E., John, M. J., Jacobs, V. and Luyt, A. S., 2014, Review on flammability of biofibres and biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 111, 149-182.
- [54]. Schartel, B., Bartholmai, M. and Knoll, U., 2005, Some comments on the use of cone calorimeter data, *Polymer degradation and stability*, 88(3), 540-547.
- [55]. Schartel, B. and Hull, T. R., 2007, Development of fire-retarded materials— interpretation of cone calorimeter data, *Fire and Materials: An International Journal*, 31(5), 327-354.
- [56]. <https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/cone-calorimeter> [Ziyaret Tarihi: 23 Nisan 2019].
- [57]. Gündüz, T., 2002, *İnstrumental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara, (Altıncı Baskı).



- [58]. Krala, G., Ubowska, A. and Kowalczyk, K., 2014, Mechanical and thermal analysis of injection molded poly (methyl methacrylate) modified with 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) fire retarder. *Polymer Engineering & Science*, 54(5), 1030-1037.
- [59]. Rabe, S., Chuenban, Y. and Scharfel, B., 2017, Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems. *Materials*, 10(5), 455.
- [60]. Jash, P., and Wilkie, C. A., 2005, Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly (methyl methacrylate)/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 88(3), 401-406.
- [61]. Zeng, J., Kumar, S., Iyer, S., Schiraldi, D. A., and Gonzalez, R. I., 2005, Reinforcement of poly (ethylene terephthalate) fibers with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). *High Performance Polymers*, 17(3), 403-424.



## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Şeyma ŞAHİN
Doğum Yeri	Kırşehir
Doğum Tarihi	10.09.1991
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0506 527 21 87
E-Posta Adresi	sym_ozr@hotmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Selçuk Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2013