

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YANMA GECİKTİRİCİ ÖZELLİĞİ ARTTIRILMIŞ POLİMER – KİL
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda EŞİYOK

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2014

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YANMA GECİKTİRİCİ ÖZELLİĞİ ARTTIRILMIŞ POLİMER – KİL
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Seda EŞİYOK
(125101009)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU

TEMMUZ 2014

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **125101009** numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **SEDA EŞİYOK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YANMA GECİKTİRİCİ ÖZELLİĞİ ARTTIRILMIŞ POLİMER – KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU**
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Sinan ŞEN
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Didem OMA Y
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : **20 Haziran 2014**
Savunma Tarihi : **10 Temmuz 2014**

Canim aileme,

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisansa kayıt olduğum günden, tezimi teslim ettiğim bugüne kadar bana karşı her zaman yüreklendirici, yönlendirici, sabırlı, anlayışlı ve sevgi dolu olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman her yerde gururla “İyi ki O’nun öğrencisiyim” dediğim, değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülay Bayramoğlu’na,

Tezimde bana yardımcı olan ve iyi niyetini her zaman yanımda hissettiğim arkadaşım Özlem Purut’ a,

Karamsarlığa kapılıp yorgun düştüğüm her anımda moral kaynağım olan sevgili Samet Kalyoncu’ya,

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek gösteren, ayakta durmamı sağlayan, bana karşı olan inancını hiç kaybetmeyen, ve ne olursa olsun arkamda olduğunu her zaman hissettiren biricik annem, babam ve ablama,

en içten dileklerle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Temmuz 2014

Seda EŞİYOK
Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	21
1.1.Çalışmanın Amacı	22
2. GENEL BİLGİLER.....	23
2.1.Polimer Nanokompozitler	23
2.1.2. Polimerik Nanokompozitlerin Ana Bileşenleri.....	24
2.1.2.1. Polimer Matris.....	24
2.1.2.2. Uyumlaştırıcılar.....	25
2.1.2.3.Nano Dolgular	26
2.2.Montmorillonit (MMT) Nanokilinin Yapısı ve Özellikleri.....	26
2.2.1. Organofilik MMT	28
2.2.2. MMT/ Polimer Nanokompozitlerin Morfolojileri.....	28
2.3. MMT/ Polimer Nanokompozitlerinin Hazırlanması	30
2.3.1. Çözelti Karıştırma	30
2.3.2. Eriyik Harmanlama	31
2.3.3. <i>İn-situ</i> (Eş Zamanlı) Polimerizasyon.....	31
2.4. Polimer / Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	31
2.5. Polimerlerin Yanması	33
2.5.1. Alev Geciktirici Etki	34
2.5.2. Fiziksel Etki.....	34
2.5.3. Kimyasal Etki.....	35
2.6. Alev Geciktirici Katkılar	35
2.6.1. Mineral Alev Geciktiriciler:.....	35
2.6.1.2. Metal Hidroksitler:.....	36
2.6.1.3. Hidroksi Karbonatlar:.....	36
2.6.1.4. Boratlar:.....	37
2.6.2. Halojen İçeren Alev Geciktiriciler	37
2.6.2.1. Halojen İçeren Alev Geciktirici Katkılar	37
2.6.2.2. Halojenlenmiş Monomer ve Kopolimerler	39
2.6.3. Kabaran Alev Geciktiriciler	39
2.6.4. Azot İçeren Alev Geciktiriciler	40
2.6.5. Silikon Esaslı Alev Geciktiriciler	40
2.6.6. Fosfor İçeren Alev Geciktiriciler	40
2.6.6.1. Kırmızı Fosfor	41
2.6.6.2 Anorganik Fosfatlar	42
2.6.6.3. Organik Fosfor İçeren Bileşikler.....	42

2.6.7. Nano Partiküller	42
2.6.7.1. Nano Killer	43
2.7. Yanmazlık Testleri	43
2.7.1 Kızaran Tel Testi	43
2.7.2. UL 94 Yanmazlık Testi	43
2.7.3. Kısıtlayıcı Oksijen İndeksi (LOI).....	44
3. DENEYSEL YÖNTEM	45
3.1 Kullanılan Kimyasallar	45
3.2 Kullanılan Cihazlar	45
3.3 Bis (3-Nitrofenil) Feni Fosfin Oksidin (BNPPO) Sentezi.....	47
3.4 Bis (3-Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BAPPO) Sentezi	48
3.5 MMT Kilinin modifikasyonu	48
3.6 Polistiren Nanokompozitlerin Hazırlanması	48
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
4.1 Bis (3- Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin FTIR-ATR Analizi.....	51
4.2 Bis (3- Aminofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BAPPO) FTIR-ATR Analizi.....	52
4.3 Organofilik MMT Kilinin Karakterizasyonu	52
4.3.1 XRD Analizleri.....	52
4.3.2 TGA Analizleri	53
4.3 PSPO Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	54
4.3.1 XRD Analizleri.....	54
4.3.2 TGA Analizleri	55
4.3.3 SEM Analizi.....	56
4.4 Yanmazlık Testleri	58
4.4.1 UL 94 Analizi.....	58
4.4.2 LOI Analizi	58
5. SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	69

KISALTMALAR

MMT	: Montmorillonit
NaMMT	: Sodyum Montmorillonit
OrgMMT	: Organofilik Montmorillonit
BAPPO	: Bis (3- Aminofenil) Fenil Fosfin Oksit
PO-MMT	: Kuaternize BAPPO modifiye Montmorillonit
PS	: Polistiren
PSPO	: Polistiren/PO-MMT Nanokompoziti
PSPO-1	: Ağırlıkça % 1 PO-MMT içeren PSPO nanokompoziti
PSPO-2	: Ağırlıkça % 2 PO-MMT içeren PSPO nanokompoziti
PSPO-3	: Ağırlıkça % 3 PO-MMT içeren PSPO nanokompoziti
XRD	: X-Işım Difraksiyonu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskop
TGA	: Isıl Gravimetrik Analiz
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
LOI	: Kısıtlayıcı Oksijen İndeksi
AIBN	: 2,2'-Azobisisobütironitril
TPPO	: Tri Fenil Fosfin Oksit
BNPPO	: Bis (3- Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin
TBBA	: Tetrabromobisfenol A
PBDE	: Polibromodifenileter

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: UL94 Değerlerine Göre Malzemelerin Sınıflandırılması.....	44
Çizelge 2.2: LOI Değerlerine Göre Malzemelerin Sınıflandırılması	44
Çizelge 4.1: MMT killerinin ve PSPO nanokompozitlerinin XRD analiz sonuçları	53
Çizelge 4.2: Saf haldeki PS ve PSPO nanokompozitlerinin TGA sonuçları	56
Çizelge 4.3: Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin UL 94 Değerleri....	58
Çizelge 4.4: Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin LOI Değerleri	59

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.2 : Montmorillonit kilinin yapısı	27
Şekil 2.3 : Polimer ve Tabakasal killerin oluşturdukları kompozit yapılar	29
Şekil 2.4: Alev Üçgeni.....	33
Şekil 2.5: Yaygın olarak kullanılan halojen içeren alev geciktiriciler.....	38
Şekil 3.1: BNPPPO' nin sentezi	47
Şekil 3.2: BAPPO' nin sentezi	48
Şekil 4.1: BNPPPO'a ait FTIR Spektrumu	51
Şekil 4.2: BAPPO'a ait FTIR Spektrumu	52
Şekil 4.3: NaMMT ve OrgMMT killerinin X-ışını difraktogramları	53
Şekil 4.4: NaMMT ve OrgMMT killerinin TGA termogramları.	54
Şekil 4.5: PO-MMT kili ve PSPO nanokompozitlerine ait X-ışını difraktogramları.55	55
Şekil 4.6: Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin TGA termogramları..56	56
Şekil 4.7: Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin DSC eğrileri.....	57
Şekil 4.8 : (a) saf PS, (b) PSPO-1, (c) PSPO-2, (d) PSPO nanokompozitlerinin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri.	58

YANMA GECİKTİRİCİ ÖZELLİĞİ ARTTIRILMIŞ POLİMER – KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

ÖZET

Nanoteknoloji ve nanobilim kimya ile fizik bilimlerini bir araya getiren multidisipliner bir bilim alanıdır. Günümüzde bu alanda gerçekleştirilen çalışmalardan çoğu nano boyutta tanecikler içeren malzemeler hakkındadır. En yaygın çalışma alanı bulan nanokompozitler, en az bir bileşenini nano boyutta olduğu çok fazlı malzemeler olarak tanımlanırlar. Başta tıp, elektronik, tekstil, kataliz, bilişim ve uzay sektörleri olmak üzere oldukça yaygın ticari kullanım alanlarına sahiptirler. Bu uygulama alanları nano boyuttaki malzemelerin makro boyuttaki hallerine göre farklı özellikler göstermesine bağlı olarak artmaktadır. Bu çalışmanın temel amacı yanma geciktirici özelliği artırılmış polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasıdır. Öncelikle montmorillonit kil (MMT) kuaternize Bis (3-aminofenil)-fenil fosfin oksit (BAPPO) kullanılarak sulu bir ortam içinde BAPPO katyonları ile kildeki Na^+ iyonları arasındaki iyon değişimi reaksiyonu sonucunda modifiye edilmiştir. Polistiren-kil nanokompozitler, dağılmış kil ihtiva eden stirenin serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitler, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Kompozit içerisindeki nano-dolgu miktarının artışına bağlı olarak termal özelliklerdeki değişim termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelenmiştir. Nanokompozitlerin alev geciktirici özellikleri ise kısıtlayıcı oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 testleri kullanılarak belirlenmiştir.

PREPARATION OF POLYMER-CLAY NANOCOMPOSITES WITH IMPROVED FLAME RETARDANCY

SUMMARY

Nanotechnology and nanoscience are multidisciplinary fields that combines chemistry and physics. Nowadays, most of the studies conducted in this area, are about materials containing nano- sized particles. Nanocomposites that have widespread utilization are defined as multiphase materials where at least one of the phases has a dimension in the nano-scale. They have variety of commercial application fields such as medical, electronic, textile, catalysis, informatics and space sectors. Due to the fact that matter at the nano-scale has different properties as compared with macro-scale, these application fields are increasing. The main aim of this study is to preparation of polymer/clay nanocomposites with improved flame retardancy. Montmorillonite clay (MMT) was pre-modified using quaternized derivative of Bis(3-aminophenyl) phenyl phosphine oxide (BAPPO) via ion exchange between Na^+ ions in the clay and BAPPO cations in aqueous medium. Polystyrene–clay nanocomposites were prepared by free radical polymerization of styrene containing dispersed clay. The resultant nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of increased nanofiller loading in thermal properties of the nanocomposites was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Flame retardancy properties were investigated by Limiting Oxygen Index and UL 94 flamability test.

1. GİRİŞ

Nanoyapılı malzemelerin kullanımı insanlık tarihinde çok eski dönemlere dayanmaktadır. Elbette bu kullanım alanları, herhangi bir bilgiye bağlı olarak değil, sadece bir işlevi karşılamak amaçlı olmuştur. M.S 400'lü yıllardaki Antik Roman Dönemi'ne ait *Lycurgus* kadehleri içeriğinde kullanılan kollodial sıvı ve altın nanoparçacıklar nedeniyle ışığa bağlı olarak alışagelmedik optik özellikler sergilemekteydi. Nanobilimin doğumu ise, Michael Faraday'ın 1857 yılında altın kolloidlerinin optik özelliklerini keşfetmesine bağlanır. 70'li ve 80'li yıllar ise, kütle spektroskopisi, vakum teknolojisi ve mikroskopi alanında gerçekleştirilen yeni teknikler ve gelişmelere bağlı olarak nanoteknoloji için yeni bir dönem başlatmıştır. Başta kimya ve fizik olmak üzere birçok farklı alanda gerçekleşen yeniliklere rağmen nanoparçacıklar hakkında yapılan çalışmalar bu malzemelerin nasıl kullanılacağı, üretim teknolojileri, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yeteri kadar bilinmemesi sebebiyle kısıtlı kalmıştır. 90'lı yıllardan itibaren ise; tıp, bilişim teknolojileri, otomotiv, tekstil, enerji, uzay, uçak endüstrisi, inşaat, elektronik, ilaç ve biyoloji alanlarında nanoteknolojinin kullanımı neredeyse vazgeçilmez hale gelmiştir. Nanokompozit malzemeler, bileşenlerinin farklı özelliklerini bir araya getiren, en az bir bileşenin 100 nm' den daha düşük boyutlara sahip ve ara yüzeyde ayırt edilebilir fiziksel yapıya sahip olan malzemelerdir. Yapısal uygulamalar için bu tanımlama, bağlayıcı ya da matris faz ile desteklenen fiber ya da taneciklerle kuvvetlendirilmiş malzemeler olarak kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitler, geleneksel dolgulu polimerlere alternatif bir malzeme sınıfını oluştururken bileşenlerden biri çoğunlukla taşıyıcı matris görevi gören polimerlerdir. Nanoboyuttaki dolgu ise (en az bir boyutta) polimer matris içerisine çeşitli yöntemlerle dispers edilir. Nanoparçacıklar, polimer hacmine oranla yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve buna bağlı olarak daha çok atomun farklı bağlarla etkileşebilmeleri nedeniyle daha büyük tane boyutuna sahip eşdeğerlerine göre muazzam değişiklikler gösterirler. Son yıllarda polimer nanokompozitler çok bileşenli polimer sistemleri arasında öncül sınıfı oluşturmuş olup, dünya genelinde araştırma

geliştirme ve ticari hale getirme konusunda en çok çalışılan malzemeler olmuştur. Gıda ambalajlanmasından, gaz ve oksijen bariyerlerine, yüksek çözünürlü ekranlar için elektrokromik araçlardan ilaç salınım sistemlerine, ince film kapasitörlerden spor malzemelerine kadar birçok uygulama alanı bulmuştur Dünyada polimerler polimer ve esaslı kompozitler gündelik yaşamın her alanında yer almaktadır. Bu nedenle güvenlik standartlarının yükseltilmesi gereklidir. Bilhassa karbon esaslı polimerik malzemelerin yanabilen karakteri gereği hedeflenen güvenlik standardına ulaşmak için çeşitli modifikasyon ya da katkılarla yanmaya karşı direnci arttırılmaktadır. Yanma geciktiriciler, yanabilen maddelerin yanan bir madde ile karşılaştıklarında alev almayı ve tutuşmayı engelleyen bileşikler olarak bilinirler. Polimerik sistemlere kimyasal olarak bağlanabildikleri gibi fiziksel olarak karıştırılarak da kullanılabilirler.

1.1. Çalışmanın Amacı

Nanokompozitler yanma geciktiricilik, bariyer etkisi ve geliştirilmiş mekanik özellikler gibi birçok dikkat çekici özelliğe sahiptirler. Şüphesiz ki bu özelliklerinin nedeni kullanılan katkıların çok fonksiyonlu olarak davranmasıdır. Bu çalışmanın amacı kuarternize edilmiş fosfin oksit esaslı amin bileşiği kullanılarak sodyum montmorillonitin (nanokil) modifiye edilmesi ve ardından elde edilen organokili farklı miktarlarda stiren monomeri ile karıştırıp, in-situ serbest radikal polimerizasyon tekniği ile nanokompozitleri hazırlamak ve yanma davranışlarını incelemektir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Nanokompozitler

Gerek akademik gerek endüstriyel alanda nano taneciklerin polimerik malzemelere kazandırdığı özellikler nedeniyle özellikle son 20 yıl içerisinde polimer nanokompozitler hakkında oldukça yoğun çalışmalar yürütülmektedir[1-3]. Makro ve mikro kompozitlere göre daha üstün performans sergileyen ve nanoteknolojinin de gelişmesine bağlı olarak her geçen gün yeni bir uygulama alanı bulan polimer nanokompozitler tüm dünyada büyük şirketler tarafından ele alınmışlardır. Anorganik ya da organik nanotaneceklerin polimer matrisi içerisinde dağıtılmasıyla elde edilen polimer nanokompozitler, kullanılan saf polimerin başta kimyasal, termal ve mekanik özellikleri olmak üzere birçok özelliğini iyileştirmektedirler[4].

Toyota Araştırma grubu 1987 yılında ilk nano kil/polimer kompozitleri Nylon-6 kullanarak üretmiş, elde ettikleri malzemenin polimerin sadece bariyer özelliklerini değil mekanik özelliklerini de geliştirdiğini gözlemişlerdir[5]. Nylon-6 esaslı nanokil kompozitleri üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda ağırlıkça %5 in altında kil kullanıldığında gerilme modülünün iki kat arttığı gözlenmiştir[6]. Ancak özellikle poliolefin gibi polimerler ile yaygın polimer işleme yöntemleri kullanılarak hazırlanan nanokil/polimer kompozitlerinin başarısı nylon-6 kadar olmamıştır. Bununla birlikte literatürde var olan çalışmalar kil kullanımında daha üst miktarlara çıkıldığında eksfoliasyonun daha zor sağlanması nedeniyle ağırlıkça %5 in altında kil kullanılarak hazırlanmış kompozitler hakkındadır.

Polimer nanokompozitlerin özellikleri, polimer matrisin özelliklerinin yanı sıra kullanılan nano taneciği türü, boyutu, biçimi ve polimer matris içinde dağılımına bağlıdır[7]. Bunun dışında nano tanecik takviyeli kompozitlerin özellikleri yönlenme, dağılım ve morfoloji (eksfoliasyon derecesi vs.) gibi karıştırma yönteminin etkili olduğu durumlara da bağlıdır[8,9].

2.1.2. Polimerik Nanokompozitlerin Ana Bileşenleri

Anorganik ya da organik nanotaneçiklerin polimer matriksi içerisinde dağıtılmasıyla elde edilen polimer nanokompozitler temel olarak üç ana bileşenden oluşur;

1. Polimer matris,
2. Nano boyutlu dolgu maddesi,
3. Uyumlaştırıcılar.

Polimer nanokompozitleri oluşturan bu bileşenler arasındaki etkileşimler, nanokompozitin şekillendirilmesi ve malzemenin fiziksel özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir. Bu nedenle her bir bileşimin diğeri ile arasındaki etkileşimin bilinmesi malzemenin yapısal, termal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir[8].

2.1.2.1. Polimer Matris

En basit tanımla polimerler, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli veya dallanmış yapıda yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir[8].

Diğeri bir ifade ise “büyük moleküllerden oluşan hidrokarbonlardır” şeklindedir. Yani, yapı esasen C ve H atomlarından oluşur. Ancak birleşimlerine O, N, Cl, S gibi metaller veya yumuşak metaller de girebilir. Na, K gibi alkali metal içerenler de vardır. Dev molekül oluşumunun nedeni olan karbonun yine karbon ile birleşebilme özelliği silisyumda da vardır. Ve dev moleküllü Si bileşimleri de polimerler grubuna dahil edilebilirler[9]. Isıl davranışlarına göre polimerler termosetler, termoplastikler ve elastomerler olmak üzere üçe ayrılır.

Termoplastik Polimerler: Termoplastiklerin yapısı, uzun zincir formunda monomerlerin birbirlerine ilavesi şeklindedir. Zincir molekülleri, lineer veya dallanmış zincirlidir. Doğrusal yapıda olduklarından çoğu kez lineer polimerler olarak adlandırılırlar. Tek moleküller sadece iki adet reaksiyon kabiliyeti olan noktaya sahiptir. Enerji ilavesi zincirin ısıl hareketini artırır, sekonder bağlar zayıflar, böylece zincir molekülleri birbirleri arasında kaydırılabilirler. Dolayısıyla polimer plastik olarak şekil değiştirebilir[10-13]. Isı ve basınç altında yumuşarlar, akarlar, uygun çözücülerde çözünebilir ve çeşitli formlara dönüştürülebilirler. Soğumaya terk edildiklerinde tekrar ilk sertliklerine dönebilen maddelerdir[14].

Termoplastik polimerlerin çeşitlerinin çok fazla olmasına rağmen matriks olarak kullanılan polimerler sınırlıdır.

Termoset Polimerler: Termosetler, üç boyutlu kuvvetli ağlaşmış makro moleküllerdir. Çapraz (zincirli) bağlıdır. Tek moleküllüler reaksiyon kabiliyeti olan üç veya daha çok noktaya sahiptirler. Isı ilavesi ile ağ şeklinde ve iç içe örülmüş makro moleküller birbirleri arasında kaymazlar. Ergitilemez, hemen hemen hiç çözülmez, sert ve dayanıklı polimerlerdir. Ancak yüksek sıcaklıkta zarar görürler ve sıcaklık sonucu oluşan hasar varsa kalıcıdır. Ağ oluşumunun derecesi polimerin mekanik özelliklerini etkiler[10]. Yapıda çapraz bağların sayısı az ise elastik ve plastik deformasyon kabiliyeti yüksek katılar, bağların sayısı çok fazla ise plastik deformasyon göstermeyen gevrek katılar ortaya çıkar[15].

Elastomer Polimerler: Elastomerlerde zincir molekülleri düşük ağ teşekkülüdür. Zincir molekülleri primer bağlarla geniş aralıklı ağlar oluşturur. Böylece zincirlerin kayması mümkün olmaz fakat zincirlerin ağ düğüm noktaları arasında uzama imkânı doğar. Elastomerler, yapı oluşumundan sonra artık sıvılaşamazlar, ergime özellikleri yoktur, yumuşaktırlar, elastiktirler (lastik), eski halini alma kabiliyetleri yüksektir[10].

2.1.2.2. Uyumlaştırıcılar

Killer çoğunlukla polimer içinde dağılmayan bir yapıya sahiptir. Polimer matris içine karıştırıldıklarında birbirlerine karışmayan iki faz gibi davranırlar. Uyumlaştırıcılar polimer ve kil arasındaki etkileşimleri arttırarak kilin polimer içerisinde dağılmasını sağlayan bileşiklerdir. Hem hidrofilik (polar ortamı seven, su veya kil gibi) hem de organofilik (organik molekülleri seven, yağ veya polimer gibi) karakter sergilerler[16]. Amino asitler, alkil amonyum tuzları ve silanlar nanokillerin modifikasyonunda kullanılan yaygın uyumlaştırıcılardır.

Amino asitler: Amino asitler hem amin (-NH₂) hemde karboksil (-COOH) grubu içeren moleküllerdir. Fizyolojik pH'da (~7,3), amino asitlerin amino grubu proton taşır ve pozitif yüklüdür; karboksil grubundan ise proton ayrılmıştır ve negatif yüklüdür. Pozitif yüklü hale geçen -NH₃⁺ grubu ile kil tabakaları arasında bulunan Na⁺ ve K⁺ gibi katyonlar arasında katyon değişimi gerçekleşir ve böylece kil organofilik hale gelir. Bu tür uyumlaştırıcılar genellikle biyoyumluluğun gerekli olduğu sistemlerde kullanılırlar[amino asitli kil [17].

Silanlar: Silan uyumlaştırıcı ajanları, R-SiX₃ ile formülize edilen organosilan monomerlerdir. Buradaki R, kararlı organofonksiyonel grupları ve X, silanol gruplarına hidroliz olabilen grupları ifade etmektedir. Silan uyumlaştırıcı ajanları ile killer kovalent olarak modifiye edilirler. Kil tabakalarını oluşturan plakaların kenarlarında bağların kırılması hidroksil grupları oluşur. Oluşan hidroksil grupları ile silan bileşikleri arasında silan köprülerinin kurulmasıyla kil yüzeyi kimyasal olarak modifiye olur. Kilin organosilan bileşikleri ile fonksiyonlandırılması iç tabaka boşluğunda, dış yüzeyde ve kenarlarda olmak üzere üç farklı bölgede gerçekleşir[18 silanlı kil].

Alkil amonyum iyonları: Amino asitler gibi davranırlar. Asidik ortamda protonlanan amin grubu ile kil tabakaları arasında bulunan Na⁺ ve K⁺ gibi katyonlar arasında katyon değişimi gerçekleştirir. Alkil amonyum iyonlarının uzunlukları nanokompozitin yapısının önemli bir şekilde etkiler. Uzun alkil amonyum iyonları kullanıldığında kil tabakaları açılarak delamine ya da eksfoliye, kısa alkil amonyum iyonları kullanıldığında kil tabakaları aralanarak interkele nanokompozitler oluşur[19].

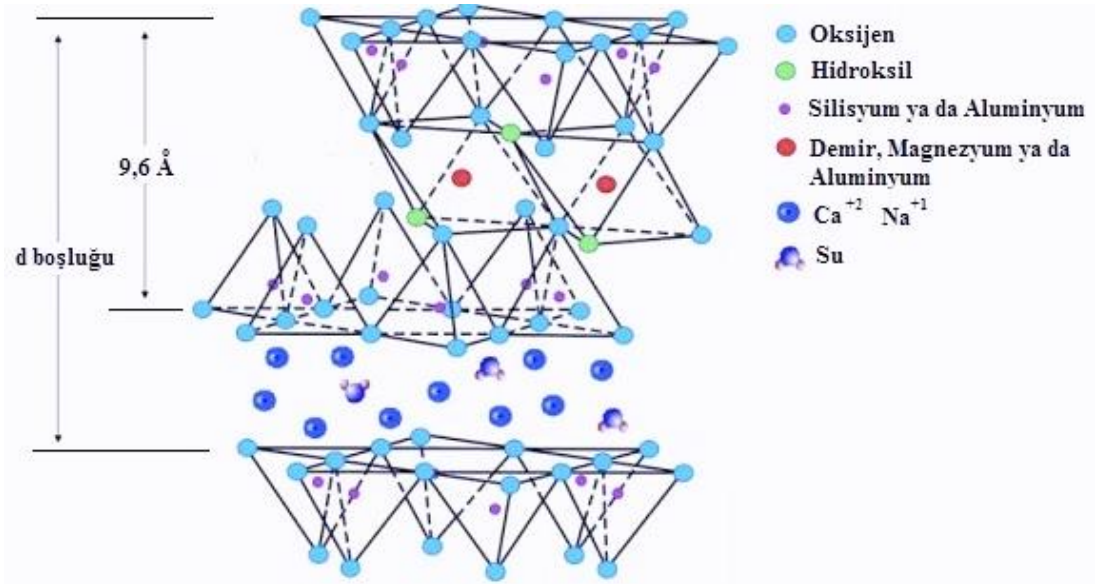
2.1.2.3.Nano Dolgular

Partikül dolgulu polimerlerin üretiminde materyallerin sertlik ve dayanıklılık özelliklerinin geliştirilmesi, bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi, termal kararlılıklarının artırılması ve maliyetin azaltılması amaçlanmaktadır. Nanokompozit üretiminde kullanılan dolgu maddeleri en az bir boyutta nanometre düzeyinde olan yapılardır. Son yıllarda, polimerik kompozit ve nanokompozit alanında küçük tane boyutuna ve geniş yüzey alanına sahip dolgu maddeleri önem kazanmıştır. Bunlardan bir tanesi de tabakalı yapıya sahip olan killerdir.

2.2. Montmorillonit (MMT) Nanokilinin Yapısı ve Özellikleri

Nanosilikatlar farklı katyonlar ve yüzey yüklerine sahip çeşitli türlerde bulunurlar. MMT nano kompozit üretiminde en yaygın olarak kullanılan nano kil olup (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂ nH₂O genel yapısına sahiptir. MMT filosilikatların smektit ailesinin (genişleyen kafes yapıları killer) bir üyesidir. Montmorillonitin kimyasal yapısını alüminyum hidrosilikatlar oluşturmaktadır. MMT kil mineralinde, bir yapısal ünite 3 tabakadan meydana gelir. Ortada alüminyum iyonlarının yer aldığı oktahedral tabaka olacak şekilde her iki uçta silisyum dioksidin oluşturduğu

tetrahedral tabakaların oluşturduğu sandviç şeklinde bulunurlar. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, kil minerallerinin üst üste gelmesiyle oluşan birim tabakalar arasındaki bağlar oldukça zayıftır[21]. Bu nedenle tabakalar arasında su ve diğer iyonlar girebilir ve bu özellikleri nedeniyle genişleyip daralabilirler. MMT, negatif yüklü silikat tabakaları arasında değiştirilebilir katyonik türleri içeren tabakalı bir yapıya sahiptir. Bu negatif yük tabakaların içinde yer alan atomların yer değiştirmesinden (Si ile Al ya da Al ile Mg) kaynaklanır ve galeri olarak da bilinen tabakalar arası bölgedeki katyonlarla (Na^+ ve Ca^{+2}) dengelenir[22]. Katyon değişim değerleri diğer grup kil minerallerine göre yüksek olup $80\text{-}120\text{ meq ile }100\text{g}^{-1}$ arasında değişir. Montmorillonitte kristal üniteleri arasındaki mesafe ise $9.6\text{-}21.4\text{Å}$ arasında değişmektedir. Fiziksel boyutları nedeniyle MMT dolgu malzemesi olarak eşsiz özelliklere sahiptir. Öncelikle, boy-en oranları (1000:1) yüksek olduğundan geniş yüzey alanına sahiptirler. Bu muazzam yüzey alanı polimer zincirlerinin dolgular arasında etkin bir şekilde geçmesine neden olan polimer-kil etkileşimleri için uygundur[22]. Taneciklerin yüksek en-boy oranı, malzemenin eğilip bükülme özelliğini arttırdığından polimer membranların bariyer özelliklerini geliştirmek için de kullanılabilir[23].



Şekil 2.2 : Montmorillonit kilinin yapısı

2.2.1. Organofilik MMT

Organik olarak modifiye edilmiş killer organokiller olarak adlandırılır. Saf haldeki tabakalı silikatlar yapılarında çoğunlukla hidrate Na^+ ve K^+ katyonları bulunduklarından sadece poli(etilenoksit) gibi hidrofilik polimerler ile karışmaktadır[24]. MMT kümeleri ya da nanotabakalı yapıların polimer içerisinde yüksek oranda dağılarak birbirlerinden ayrı tabakalar oluşturmaları nanokompozitlerin hazırlanmasında büyük önem taşır. Bu dağılımın sağlanabilmesi için MMT nin yüzey özelliklerinin değiştirilerek polimer matris ile uyumlu hale getirilmesi gereklidir. Kuaterner amonyum ya da alkilfosfonyum tuzları gibi sürfaktanlar kullanılarak gerçekleştirilen iyon değişim reaksiyonları sonucu apolar karakterdeki polimerler ile uyumlu organofilik yapılar elde edilir[25]. Bu katyonik sürfaktanlar MMT tabakaları arasındaki etkileşimleri anorganik bileşenin yüzey enerjisini düşürerek değiştirirler ve böylece polimerin yüzey ıslatma özelliği artar. Bunun dışında kullanılan modifiye edici bileşikler polimer matrisle reaksiyona girebilir ya da polimerizasyonu başlatıcı katalitik bir etki gösterebilirler.

2.2.2. MMT/ Polimer Nanokompozitlerin Morfolojileri

Polimer/nano kil kompozitlerinin özellikleri önemli ölçüde silikat tabakalarının polimer matris içindeki morfolojilerine bağlıdır. Elde edilen nanokompozitin özelliklerini anlamak için önce türünü bilmek gerekir. Polimer/nano kil kompozitler dört çeşit morfolojiye sahiptir:

1. İnterkele (Sıralı şekilde araya eklenmiş) morfoloji
2. Eksfoliye (pullar halinde dökülmüş) morfoloji
3. Floküle morfoloji
4. Tek yapı içinde Eksfoliye/İnterkele karışım morfolojisi

İnterkele Nanokompozitler

Polimer zincirlerinin tabakalar arasındaki galerilerin içerisine difüze olmasıyla oluşur. Tabakalar arasına giren polimer zincirleri kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar artırırlar ancak kil tabakaları kristal düzenlerini tam olarak kaybetmezler.

Eksfoliye Nanokompozitler

İnterkele morfolojiye göre nanokompozit özelliklerinde daha fazla iyileşmenin görüldüğü morfolojidir. Eksfoliye yapının en büyük faydası her bir silikat tabakasının sahip olduğu yüksek en-boy oranından yararlanılabilmesidir. Bu tür morfolojide polimer ve kilin ara yüzeylerindeki etkileşim yüksektir. Bu nedenle kil

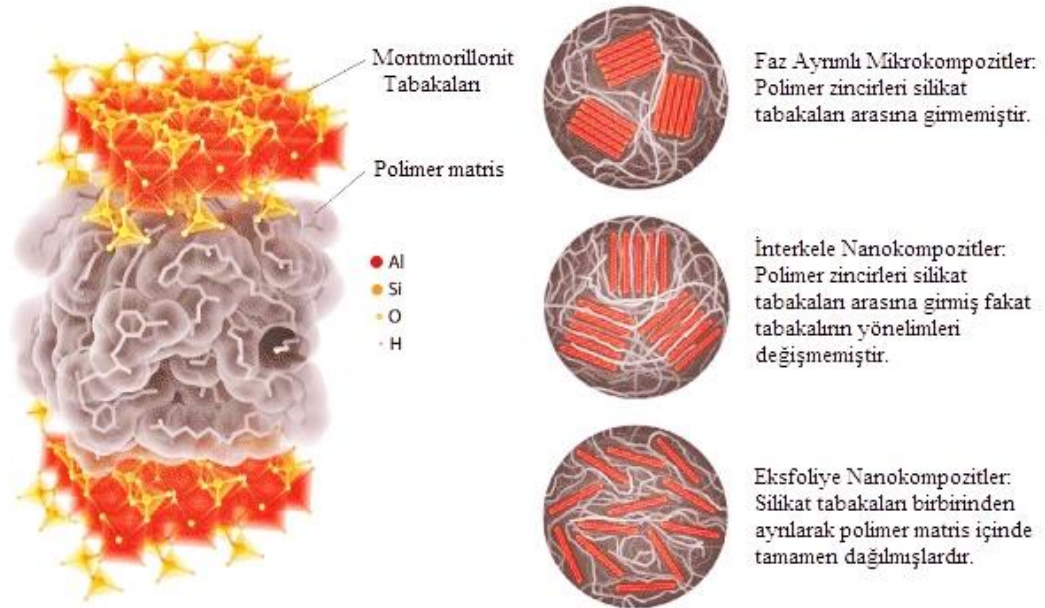
tabakaları polimer matris içerisinde düzenli yapılarının tamamen bozulması ile maksimum dağılım sergilerler.

Floküle Nanokompozitler

İnterkele ve eksfoliye morfolojiye göre daha az rastlanan morfolojidir. Kenar-kenar etkileşimlerine bağlı olarak silikat tabakalarının uçlarının birbirleri ardınca düzenlenmesiyle oluşur. Kavramsal olarak interkele nanokompozitler ile aynıdır. Floküle yapının nanokompozitin mekanik özellikleri üzerinde kuvvetli bir etkisi vardır[26]. Floküle morfolojide silikat tabakaları hidrojen bağları ile uç uca bağlandığından boy oranında büyük bir artış gözlenir.

Eksfoliye/İnterkele karışım Nanokompozitler

Tabakalı silikat/polimer nanokompozitlerinin olası morfolojilerini tek tek incelemek de çoğu durumda aynı nanokompozit içerisinde birden fazla morfoloji gözlenir. Eksfoliye/İnterkele karışım morfolosisi ise en sık rastlanılan durumdur. Genellikle nano kil morfolojisi interkelasyon ve eksfoliasyonun uçları arasında bir nokta olarak nitelendirilir. Kullanılan kil miktarı, polimer-kil etkileşiminin gücü ve karıştırma yöntemi her bir morfolojinin bulunma oranını etkiler.



Şekil 2.3 : Polimer ve Tabakasal killerin oluşturdukları kompozit yapılar[27].

2.3. MMT/ Polimer Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Güçlendirilmiş kompozitlerin özellikleri, matris içindeki nanopartiküllerin yönelim, dağılım ve morfolojisini etkileyen hazırlama yöntemlerine bağlıdır. Tercih edilen işleme yöntemi ise hem kullanılacak polimerin türü hem de hazırlanacak kompozitin hacmine bağlıdır. *Çözelti karıştırma*, *eriyik karıştırma* ve *in-situ (eş zamanlı) polimerizasyon* nano tanecik takviyeli kompozitlerin hazırlanmasında en çok tercih edilen üç yöntemdir. Bu yöntemler dışında süperkritik CO₂ içeren yeni yöntemler de çalışmaya başlanmıştır[28]. Her bir yöntemin kendi içinde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

2.3.1. Çözelti Karıştırma

Nanokil/polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Sürecin devamlılığı için çok küçük miktarlarda malzeme gerektirir ve kil ile polimer matrisin karışmasında etkilidir. Bu yöntem üç temel basamak üzerinden işler;

1. Nano taneciklerin uygun çözücü ya da polimer çözeltisi içerisinde dağıtılması,
2. Nano tanecik ve polimerin çözelti içerisinde karıştırılması,
3. Çöktürme ya da yayararak çözücünün uzaklaştırılması ve kompozitin elde edilmesi.

Bu yöntemin uygulanmasında en büyük kısıtlama uygun polimer/çözücü çiftinin bulunması ve nano taneciklerin çözelti içerisinde iyice dağıtılmasıdır. Kullanılan çözücü nano tanecikler arasındaki boşluğu arttırmalı ve polimer zincirlerini dağıtabilmelidir. Nano kilin yüzey modifikasyonu ya da organo kil kullanımı sayesinde nano kilin çözücü içerisinde dağıtılması sağlanmaktadır. Tseng ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada saf sindiyotaktik polistiren (s-PS) ve setilpridinyum klorür ile modifiye edilmiş nano kil kullanılarak s-PS/organo kil nanokompozit hazırlanmıştır[29]. Çözelti karıştırma yöntemi kullanılarak hazırlanan nano kil/polimer sistemleri hakkında yapılan en son çalışmalarda yüksek miktarda kil kullanımının topraklanmaya neden olduğu bu nedenle kullanılan nano kil miktarının ağırlıkça %5 ten düşük olduğu görülmektedir[30].

2.3.2. Eriyik Harmanlama

Eriyik harmanlama yönteminde dolgu maddesi doğrudan erimiş polimerle karıştırılır. Karışım, polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklıkta ısıtılıp soğutulularak sertleştirilir ve nanokompozit oluşturulur. Bu yöntem çözücü kullanımını ortadan kaldırmanın yanı sıra endüstriyel polimer ekstrüksiyon prosesi ile uyumludur. Matris olarak kullanılacak polimer ve kil tabakalarının yüzeyi arasında yeterli bir uyum olduğunda, polimer molekülleri kil tabakaları arasına girerek aralanmış tabaka yapılı (interkele) veya dağılmış tabaka yapılı (eksfoliye) nanokompozit yapıları oluşturur.

2.3.3. *İn-situ* (Eş Zamanlı) Polimerizasyon

Bu yöntemde ilk basamak sıvı monomer (veya monomer çözeltisi) veya termoset reçinesi içinde tabakalı silikatın dağıtılması sonucu kil galerilerinin genişletilmesi veya şişirilmesi işlemidir. Bu adımda monomer molekülleri silikat kili tabakaları arasına difüze olur. Monomer moleküllerinin kil tabakaları arasına difüzyon süresi monomer moleküllerinin polaritesine, kilin yüzey özelliklerine ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Daha sonra polimerleşme kullanılacak yöntemine göre ısı veya uygun bir başlatıcı ile başlatılır. Polimerizasyon, kil minerallerinin tabakaları arasında gerçekleşir ve bunun sonucunda tabakalar arası uzaklık artar ve nanokompozit oluşur.

2.4. Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

Polimer/kil nanokompozitlerinin karakterizasyonu için çeşitli cihazlar kullanılmaktadır. X-ışını difraktometresi (XRD), yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem her bir kristalin fazın üzerine gönderilen X ışınlarını kendine has atomik düzenlenmesine bağlı olarak karakteristik bir düzen içinde kırmasına dayanır[31]. Aynı dalga boyuna sahip X-ışınları bir kristal yüzeyine gönderildiğinde bir kısmı absorbe edilirken bir kısmı da kristalin düzlemleri arasındaki uzaklığa bağlı olarak saçılırlar. Saçılan bu ışınlardan elde edilen dalga boyu (θ) ve cihazdan gelen saçılma açıları (λ) “Bragg” denkleminde yerine konularak tabakalararası uzaklık (d) bulunur [32]:

$$2.d. \sin\theta = n \lambda \quad (2.1)$$

XRD desenleri kullanılarak kil tabakalarının polimer içinde nasıl dağıldığına ilişkin bilgi edinmenin yanı sıra gerek organofilik gerek hidrofilik yapıda olsun tabakasal silikatların tabakaları arasındaki mesafe de belirlenir. Tabakalı silikat içeren

nanokompozitlere ait XRD desenlerinde interkele nanokompozitin kile göre piki kayarken eksfoliye nanokompozitte pikin kaybolduğu gözlenmiştir. Ancak XRD tek başına nanokompozitin türünü belirlemede yetersiz kalmaktadır [33]. Bunun için XRD analizi yanında elektron mikroskopi incelemeleri yapılmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), kilin polimer matrisinde nasıl dağıldığı hakkında bilgi verebilir. TEM malzeme içerisinde geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanan bir teknik olup katı haldeki matrisin sadece küçük bir bölgesi üzerinden iç yapı hakkında bilgi verir ve bu nedenle tek başına nanokompozitin türünü açıklamakta yetersiz kalmaktadır[34].

Karakterizasyonda kullanılan bir diğer yöntem Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) dir. FTIR oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmasına karşın birçok deneyde güvenilir sonuçlar vermemektedir. Ancak özellikle kompozitteki polimerin yapısı, bilhassa in situ polimerizasyonun ilerleyişi ve ortamda polimer dışındaki bileşiklerin varlığı hakkında inceleme yapılabilmektedir[35].

Termogravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz (TGA/DTA) ve diferansiyel kalorimetrik analiz (DSC) yöntemleri polimer/kil nanokompozitinin termal davranışlarının incelenmesinde kullanılan tekniklerdir. Bu yöntemlerle, saf polimerin, kilin ve polimer/kil nanokompozitin sıcaklığa bağlı olarak sergiledikleri davranışlar karşılaştırılarak dolgulamanın polimere kazandırdığı termal özelliklerin sayısal değerleri elde edilir. Termogravimetrik analize alternatif olarak, TG eğrilerinin birinci türevi zamana ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere, $d[TG]$ eğrileri denir. TG ve $d[TG]$ eğrilerinden faydalanarak nanokompozitlerin polimerlere göre termal kararlılıkları incelenir[36]. Diferansiyel taramalı kalorimetrelerden camsı geçiş sıcaklığı, faz dönüşümü ve reaksiyonların entalpisi, erime ve kaynama noktaları, kristalizasyon ve kristalleşme yüzdesi, oksidasyon kararlılığı, safiyet, kürleşme reaksiyonları, kürleşme derecesi ve kürleşme oranı, reaksiyon kinetiği, termal kararlılık ve spesifik ısı gibi bilgiler elde edilebilir[36].

Dinamik mekaniksel analiz (DMA), polimer/kil nanokompozitlerin fiziksel özelliklerini incelemeye kullanılan bir diğer yöntemdir. Kompozitin gerilme ve çarpışma özelliklerine benzer olarak dinamik mekanik özellikler, hem katının hem de polimer matrisinin yapısına bağlıdır[37].

2.5. Polimerlerin Yanması

Polimer zincirleri büyük ölçüde karbon ve hidrojen atomlarından oluşurlar. Kimyasal yapıları nedeniyle polimerler yüksek oranda yanıcı malzemeler sınıfına dahildir. Yanma reaksiyonu temel olarak iki bileşen ile gerçekleşir[38]:

1. Bir ya da birden fazla yanıcı madde (indirgeme ajanları)
2. Yakıcı madde (yükseltgeme ajanı)

Yakıcı maddeler genellikle havadaki oksijen ve hidrojenidir. Yanma süreci polimerin ısı kaynağına bağlı olarak sıcaklığının artması ve polimer zincirini oluşturan bağların kopması ile başlar. Polimer zincirinin parçalanması ile oluşan uçucu kısım havaya difüze olarak yanıcı gaz karışımı meydana getirir. Gaz karışımı kendiliğinden tutuşma sıcaklığına ulaşıldığında tutuşarak ısı yayar. Bunun dışında gaz karışımı, dışardan gelen şiddetli bir enerji (alev, kıvılcım vs) kaynağının etkisiyle parlama sıcaklığı olarak adlandırılan daha düşük sıcaklıklarda da tutuşabilir. Malzemenin yanma ömrü gaz karışımının yanması sırasında açığa çıkan ısı miktarına bağlıdır. Açığa çıkan ısı belirli bir seviyeye ulaştığında katı fazda yeni parçalanma reaksiyonlarına sebep olarak daha fazla yanıcı madde oluştururlar. Bu şekilde sürdürülen yanma çevrimine “alev üçgeni” adı verilir[38].



Şekil 2.4: Alev Üçgeni

Polimerik malzemelerin yanmasını başlatmak için gerekli enerji miktarı malzemenin fiziksel yapısına bağlıdır. Örneğin yarı kristalin bir polimer ısıtıldığında önce yumuşar, ardından erir ve en son olarak damlar. Bu süreçte polimer tarafından depolanan enerji polimerin ısı depolama kapasitesi, birleşme entalpisi ve kristallenme derecesine bağlıdır. Polimerin sıcaklığındaki artış ve bu artışın hızı

öncelikli olarak ısı akışına, ısı farkına, spesifik ısı ve yarı kristalin termoplastığın termal iletkenliğine bağlıdır. Eğer polimer amorf bir termoplastik ya da termoset bir malzeme ise erime noktası olmadığından dolayı ısınma doğrudan polimerin parçalanmasına neden olur. Polimerlerin termal olarak parçalanması endotermik olup belirli bir miktarda enerji girişine ihtiyaç duyar. Bu enerji kovalent bağlı atomların bağlanma enerjisinden yüksek olmalıdır. Parçalanma mekanizması çoğunlukla en zayıf bağa bağlı olmakla birlikte, katı ve gaz fazında oksijen varlığından da etkilenir. Genellikle, termal parçalanma ısı ve oksijenin etkisinin bir araya gelmesinin sonucudur. Yükseltgeyici ve yükseltgen olmayan termal parçalanma arasında bazı farklar mevcuttur[39].

Yükseltgen olmayan termal parçalanma piroliz gibi basit bir sıcaklık etkisi altında zincirlerin parçalanması ile başlar. Bu parçalanma polimerin çeşitli depolimerizasyon derecelerini kapsar. Polimer zincirinde oksijen atomunun varlığı, katalizör kalıntıları, daha önceki oksidasyon kalıntıları, polimer zincirindeki kimyasal kusurlar, ana zincir üzerinde zayıf bağların bulunması gibi bir çok etmen ilk parçalanmayı etkiler.

Yükseltgeyici termak koşullarda polimer havadaki oksijen ile reaksiyona girerek karboksilik asitler, alkoller, ketonlar ve aldehitler gibi düşük molekül ağırlığına sahip çeşitli ürünler oluşturur. Bu tür bir parçalanma özellikle poliolefinlerde O ve H radikallerinin oluşmasına neden olur. Yükseltgenme makromoleküler radikallerin yeniden birleşmesi sonucu çapraz bağlanmalara neden olabilir. Ancak bağ ayrışması genellikle baskın reaksiyonları durdurur. Parçalanma sürecinin çoğalma hızı hidrojen atomlarının bükülme reaksiyonları ile kontrol edilir ve polimerlerin yükseltgenme kararlılığı C-H bağ enerjisine bağlıdır.

2.5.1. Alev Geciktirici Etki

Alev geciktirici sistemler polimerik yapıların yanma sürecinin durduran ya da engelleyen sistemler olarak tanımlanmaktadır. Yapıları gereği yanma geciktirici sistemler fiziksel (soğutma, koruyucu tabaka oluşturma) ya da kimyasal (kondense ya da gaz fazında reaksiyon vererek) olarak çalışırlar ve polimerlerin yandığı çeşitli süreçlere (ısıtma, piroliz, ateşleme, ısıl bozunmanın çoğalması vs) dahil olurlar[40].

2.5.2. Fiziksel Etki

Bazı alev geciktirici katkıların endotermik bozunması ısı tüketimine bağlı olarak sıcaklığı düşürür. Bu durum reaksiyon ortamının polimerin alev sıcaklığının altında bir sıcaklığa düşmesine yol açar. Hidrate trialumina ya da magnezyum hidroksit bu

gruba dahil alev geciktiriciler olup sırasıyla 200 ve 300°C dolaylarında su buharı salmaya başlarlar. Bu türden endotermik reaksiyonların “ısı küveti” olarak hareket ettikleri bilinmektedir[38]. alev geciktiriciler bozduklarında açığa çıkardıkları H₂O, CO₂ ve NH₃ gibi inert gazlar yanıcı gaz karışımının seyrelmesine ve böylece reaktif derişiminin kısıtlanarak tutuşma olasılığının düşmesine neden olurlar. Öte yandan bazı alev geciktirici katkıları ise termal bozunmanın gerçekleştiği katı faz ile yanmanın gerçekleştiği gaz fazı arasında koruyucu bir katı ya da gaz tabakası oluştururlar. Bu tür koruyucu tabaka yanıcı gaz ve oksijen arasındaki geçişi engeller.

2.5.3. Kimyasal Etki

alev sürecinin kimyasal olarak modifikasyonu ile gerçekleşen alev geciktirici etki hem gaz hem de kondense fazlarda gözlenmektedir. Yanma sürecinin serbest radikal mekanizması alev geciktirici katkıları tarafından gaz fazında Br· ve Cl· radikalleri gibi belirli radikallerin salınmasıyla durdurulabilir. Bu tür radikaller, yüksek reaktiviteye sahip H· ve OH· radikalleri gibi radikaller ile reaksiyona girerek oldukça düşük reaktiviteye sahip ya da inert molekülleri oluştururlar. Yanma reaksiyonlarının bu şekilde modifikasyonu sıcaklıkta düşüşe neden olur. Bu tür kimyasal modifikasyonlar gaz ya da kondense fazda gerçekleşebilir.

Alev geciktiriciler iki ana başlık altında sınıflandırılır:

- △ *Alev Geciktirici Katkıları:* Bu tür katkıları genellikle dönüşüm sürecinde ortama dahil olurlar ve yanmanın başladığı yüksek sıcaklıklara ulaşmadan polimerle reaksiyona girmezler. Mineral dolgular, hibrit ya da bazı makromoleküllerin de dahil olduğu organik bileşikler bu tip katkıları sınıfında yer alırlar.
- △ *Reaktif Alev Geciktiriciler:* Alev geciktirici katkıları aksine monomer/oligomer şeklinde polimerlerin sentez aşamasında ya da kimyasal graflama gibi post-reaksiyon sürecinde ortama katılırlar. Dolayısıyla bu tür katkıları polimer zincirleri üzerinde yer alırlar.

2.6. Alev Geciktirici Katkıları

2.6.1. Mineral Alev Geciktiriciler:

İnert bile olsa herhangi bir anorganik dolgu polimerlerin reaksiyonlarını aşağıda sayılan nedenlerden dolayı etkilerler.

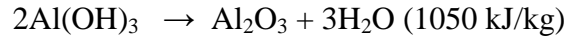
- yanabilen madde miktarını düşürürler;

- son ürünün termal iletkenlik ve termofiziksel özelliklerini değiştirirler;
- son ürünün akış özelliklerini değiştirirler.

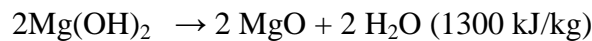
Tüm bu özellikler polimerlerin yanma performansı üzerinde dolaylı bir etkide bulunur. Bununla birlikte bazı mineraller yüksek sıcaklıklarda sergiledikleri davranışlar nedeniyle alev geciktirici olarak kullanılırlar. Özellikle alüminyum ve magnezyum olmak üzere metal hidroksitler, hidroksikarbonatlar ve çinko boratlar yaygın olarak kullanılan mineral alev geciktirici katkılarıdır.

Sayıdığımız genel etkiler dışında bu anorganik dolgular doğrudan fiziksel etkiye sahiptirler. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte bu dolgularendotermik olarak bozunurlar ve bu nedenden dolayı enerjiyi absorblarlar. H₂O ve CO₂ gibi yanmayan moleküller salarak yanıcı gazları seyreltmelerinin yanı sıra koruyucu seramik ya da cam tabaka oluşumunu desteklerler.

2.6.1.2. Metal Hidroksitler: polimerler için alev geciktirici katkı olarak kullanılabilmesi için endotermik olarak bozunmaları, polimerin işleme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ya da polimerin bozunma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda su açığa çıkarmaları gereklidir. Mineral alev geciktirici olarak kullanılan başlıca metal hidroksitler alüminyum tri-hidroksit ve magnezyum di-hidroksit dir. Alüminyum tri-hidroksitin (Al(OH)₃) endotermik bozunması 180 ila 200 °C arasında gerçekleşir ve bu süreçte su açığa çıkarak alumina oluşur[41]:



Magnezyum di-hidroksit te (Mg(OH)₂) alüminyum tri-hidroksit gibi davranır ancak endotermik bozunması daha yüksek sıcaklıklarda (>300°C) gerçekleşir. Bu özellik ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama prosesleri konusunda önemlidir.

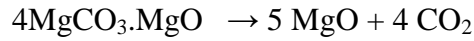
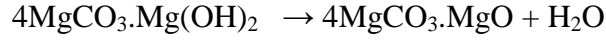
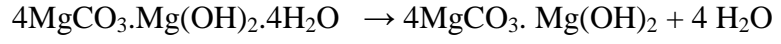


Magnezyum di-hidroksitin alev geciktirici etkisi 400°C ye kadar oldukça etkin biçimde devam eder. Bu sıcaklığın üzerinde bozunmanın ekzotermik karakteri baskındır.

Metal hidroksitlerin, oluşan karbonize kalıntıların yanması üzerinde katalitik etkide bulunmasından dolayı bazı yanma testlerinde gözlenen parlaklı olaylarını açıklayabileceği düşünülmektedir[42].

2.6.1.3. Hidroksi Karbonatlar: Tüm karbonatlar yüksek sıcaklıklarda CO₂ açığa çıkarılırlar. Magnezyum karbonat en düşük sıcaklıkta (550°C) CO₂ salan hidroksi karbonattır. Hidroksi karbonatlardaha yaygın olarak kullanılan ticari alev geciktiriciler arasında en az kullanılanlar olmalarına rağmen metal hidroksitlerin en

önemli alternatifi olarak görülmektedir. Su açığa çıkarmalarının yanı sıra doğal magnezyum karbonat (magnesit) ve sentetik magnezyum karbonat (hidromagnesit) yüksek sıcaklıklarda CO₂ salınımından dolayı endotermik olarak parçalanırlar. Hidromagnesitin (4MgCO₃. Mg(OH)₂.4H₂O ya da 5MgO.4CO₂.5H₂O) haca ortamında termal dekompozisyonu aşağıdaki reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmektedir[43]:

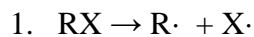


2.6.1.4. Boratlar: Boratlar alev geciktirici özelliğe sahip anorganik katkıları arasında yer alırlar. Boratlar arasında en yaygın olarak kullanılanları 2ZnO,3B₂O₃,3.5H₂O gibi inko boratlardır. Endotermik olarak bozunmaları 290 ila 450 °C arasında su, borik asit ve boron oksit (B₂O₃) açığa çıkması ile gerçekleşmektedir. Açığa çıkan boron oksit 350 °C de yumuşar ve 500 °C de akışkan hale gelerek koruyucu bir cam tabaka oluşturur. Oksijen atomu içeren polimerlerle kullanıldıklarında borik asit varlığı karbonize tabaka oluşumuna neden olan dehidrasyona yol açar. Böylece yanıcı gazların salınımı azaltılmış olur.

2.6.2. Halojen İçeren Alev Geciktiriciler

Halojen içeren alev geciktiricilerin etkinliği içerdikleri halojenin türüne bağlıdır. Polimerin yanma sürecine katılmadıkları için flor ve iyot içeren bileşikler tercih edilmemektedir. Florlanmış bileşikler termal olarak bir çok polimerden daha kararlı olduğundan polimerin termal bozunma sıcaklığında radikal oluşturmazlar[44]. İyotlanmış bileşikler ise termal olarak ticari bir çok polimerden daha kararsız olduklarından dolayı polimerin işlenmesi sırasında halojenli bileşikler salırlar. Brom ve klor atomlarının karbon atomu ile düşük bağlanma enerjisine sahip olmaları nedeniyle yanma sürecine katılırlar.

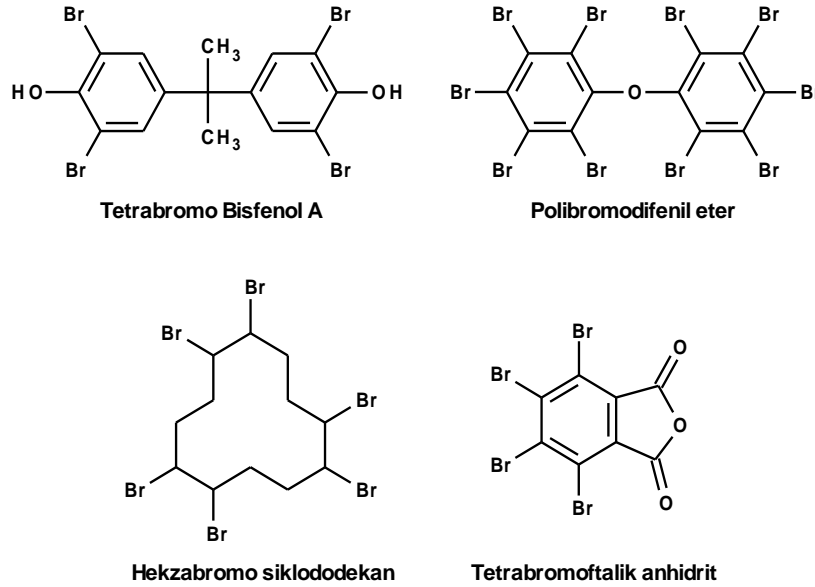
2.6.2.1. Halojen İçeren Alev Geciktirici Katkıları: Termal olarak başlatılmış polimer dekompozisyonu, yanmayı gaz fazında kademeli-zincir mekanizma üzerinden sürdüren H· ve OH· radikalleri gibi çok reaktif serbest radikallerin açığa çıkmasına neden olur. Halojen içeren alev geciktiriciler bu radikaller ile reaksiyona girerek zincir bozunmasını dolayısıyla yanmayı durdururlar:



2. $X\cdot + RH \rightarrow R\cdot + HX$
3. $HX + H\cdot \rightarrow H_2 + X\cdot$
4. $HX + OH\cdot \rightarrow H_2O + X\cdot$

(X : Br ya da Cl)

reaksiyonlardan da görüleceği üzere halojen radikalinin RH ile reaksiyonu sonucu etkin bir alev geciktirici olan ve yanmazlık özelliğinin yanı sıra yanma mekanizması üzerinde fiziksel bir etkiye de sahip HX molekülü oluşur. HX ayrıca katı fazın oksidasyonunu hızlandırır ve halkalı yapıya çevrilme eğiliminde olan oksidasyon ürünleri katı bir koruyucu tabaka oluşturur. Burada halojen radikalinin $H\cdot$ ve $OH\cdot$ radikallerine oranla daha düşük reaktiviteye sahip olduğu unutulmamalıdır. Yaygın olarak kullanılan halojen içeren alev geciktiriciler Şekil 2.4' de verilmiştir.



Şekil 2.5: Yaygın olarak kullanılan halojen içeren alev geciktiriciler[38].

Tetrabromobisfenol A en çok kullanılan halojenli alev geciktiricidir. Bilhassa boyalı devre elemanlarında kullanılan epoksi reçinelerde reaktif alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Polibromodifenileter (PBDE) bileşikleri ise TBBA dan sonra en sık kullanılan alev geciktiricidir. Difenil eter molekülüne farklı sayıda (en çok 10 adet) brom atomunun bağlanması sonucu elde edilirler. alev geciktirici olarak geliştirilmiş polibromodifenileterler penta-(5), okta-(8) ve deka-(10) bromodifenileterlerdir ve özellikle penta ve okta-bromodifenileterler çeşitli oranlarda

karışım olarak bulunurlar. Yüksek molekül ağırlığına sahip bu katkılar üstün termal kararlılıkları nedeniyle stirenik polimerler, poliolefinler, poliesterler ve poliamidlerde sıklıkla kullanılırlar. Buna karşın muhtemel dioksin kaynağı olduklarından Avrupa ülkelerinde yasaklanmışlardır. Hekzabromosiklododekan (HBBD) ise sikloalifatik bir alev geciktirici olup kompakt polistiren ve tekstillerde kullanılmaktadır. Tetrabromoftalik anhidrit (TBPA) ise doymamış poliesterlerde kullanılan bir alev geciktiricidir ve ayrıca alev geciktirici farklı malzemelerin sentezinde başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır[38].

2.6.2.2. Halojenlenmiş Monomer ve Kopolimerler

Reaktif alev geciktiriciler olarak bilinen halojenlenmiş monomer ve kopolimerlerin diğer alev geciktiricilere oranla üstün yanı düşük miktarlarda kullanılmalarıdır. Polimer yapısına doğrudan katıldıkları için;

-polimer ve alev geciktiricinin uyumluluğunu arttırmak,

-heterojen bir şekilde dağılmış katkıların polimerin mekanik özelliklerine olumsuz yönde etki etmesini engellemek,

-alev geciktiricinin malzemenin yüzeyine göçünü engellemek

gibi çeşitli üstünlükleri bulunmaktadır. Buna karşın ilave sentez basamakları gerektirdiklerinden endüstriyel açıdan dezavantajlıdır. Halojenlenmiş alev geciktirici monomer ve kopolimerler, kondenzasyon ya da serbest radikal polimerizasyonu gibi yöntemler kullanılarak saf monomerle kopolimerler oluşturabildikleri gibi polimer zincirleri üzerine de graflanabilirler. Diğer alev geciktirici katkıları ile benzer etki gösteren bu bileşikler, reaktivitesi yüksek H· ve OH· radikalleri ile reaksiyona girerek zincir parçalanmasını durdururlar.

Halojen içeren monomerin etkinliği monomer ve kopolimerin yapısına da bağlıdır. Monomer üzerindeki halojen atomlarının artması daha etkin bir alev geciktirici etki sağlamaktadır.

2.6.3. Kabaran Alev Geciktiriciler

Bu tür alev geciktiriciler dokuma, ahşap ve kaplamaları yangından korumak amacıyla geliştirilmiştir. Termal bozunma sırasında karbonize tabakanın polimer yüzeyi boyunca genişlemesi prensibi ile çalışırlar. Oluşan bu tabaka bir yalıtkan gibi davranarak ısı kaynağı ile polimer arasındaki ısı transferini azaltır. Polimer üzerine yanıcı madde transferini ve oksijen difüzyonunu engeller. Kabaran sistemler için üç bileşen kullanılır:

- Asit kaynağı: Anorganik bir asit, asit tuzu;
- Karbonlaştırma ajanı: Asit ile dehidrate olarak kül oluşturan karbohidrat;
- Şişirme ajanı: parçalanma sonucu gaz salınımı yaparak polimerin genişlemesini ve çok gözlü şişmiş tabaka oluşumunu sağlayan melamin, guanidin, üre, klorlanmış parafin gibi bileşikler.

2.6.4. Azot İçeren Alev Geciktiriciler

Azot içeren alev geciktiriciler kimyasal olarak üç grupta incelenebilirler:

- Melamin.
- Melamin türevleri: melaminin siyanurik asit, borik asit ya da fosforik asit ile oluşturdukları tuzlar.
- Melamin homologları: Melam, melem ve melonlar[45]

Azot içeren alev geciktiricilerin farklı mekanizmalar üzerinden işledikleri düşünülmektedir. Kondense fazda melamin çapraz bağlı bir yapıya dönüşerek kül oluşumunu hızlandırır. Bu tür reaksiyonlarda amonyak oluşur. Fosfor ile birlikte kullanıldıklarında fosforun polimere tutunmasını arttırlar. Gaz fazında ise salınana azot gazı polimerin uçucu parçalanma ürünlerini seyreltir ve yanmayı yavaşlatır. Poliüretan köpüklerde melamin, poliamidlerde melamin siyanürat ve polipropilende amonyum polifosfat ile kabaran yapılar oluşturmak üzere kullanılırlar. Düşük toksisiteye sahip olmaları, yanma sürecinde dioksin ve halojen asitler oluşturmamaları ve düşük duman salmaları başlıca avantajlarıdır. Metal hidroksitlerle karşılaştırıldıklarında daha etkilidirler ve polimerik malzemenin mekanik özelliklerini daha az etkilerler.

2.6.5. Silikon Esaslı Alev Geciktiriciler

Silikon, silika, organosilanlar, silseskioksanlar ve silikat gibi silikon esaslı bileşiklerin düşük oranlarda dahi polimerlere katılması polimerin alev geciktirici etkisini arttırmaktadır. Polimerlerde dolgu malzemesi olarak kullanılabilirler gibi kopolimer ya da ana polimer matrisi olarak kullanılabilirler. Yanma sürecinde polimer yüzeyine göç ederek yüzeyde koruyucu camsı bir tabaka oluştururlar.

2.6.6. Fosfor İçeren Alev Geciktiriciler

Fosfat içeren alev geciktiriciler, fosfor elementinin farklı oksidasyon basamaklarına sahip olmasından dolayı, fosfatlar, fosfonatlar, fosfinler, fosfinatlar, fosfin oksitler

ve kırmızı fosfor gibi oldukça yaygın ve çeşitli türlere sahiptir. Katkı olarak kullanılabilirdikleri gibi sentez sırasında polimer zincirine de katılabilmektedirler. Hem buhar fazı hem de kondense fazda reaktif olarak işlerler. Kondense fazda poliesterler, poliamidler ve selülozik polimerler gibi oksijen içeren polimerler ile daha etkin çalışırlar[46,47]. Bir çoğu, termal parçalanma sırasında yoğunlaşarak pirofosfat yapıları oluşturan su saçığa çıkaran fosforik asit üretir. Oluşan fosforik ve pirofosforik asit alkol uç gruplarının dehidrasyon reaksiyonunu hızlandırarak karbokasyon ve karbon-karbon çift bağının oluşmasına neden olurlar. Bu durum yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı ya da karbonize yapıların oluşmasına neden olur. Fosfat anyonları karbonize kalıntılar ile birlikte kül oluşumunda yer alır. Oluşan kül tabakası polimeri alevlerden izole ederek korurken;

- yeni radikallerin oluşumunu engeller,
- oksijen difüzyonunu engelleyerek yanmayı azaltır,
- polimeri ısıdan izole eder.

Fosfat içeren alev geciktiriciler buharlaşarak gaz fazında H \cdot ve OH \cdot radikallerini tutucu PO $_2\cdot$, PO \cdot ve HPO gibi aktif radikaller oluştururlar. Fosfor esaslı radikaller brom ve klor radikallerine göre yaklaşık 10 kat daha etkin olduklarından uçucu fosfor bileşikleri en etkin alev geciktirici olarak bilinirler[48].

Fosfor esaslı alev geciktiriciler en çok polimer zinciri üzerinde oksijen ve azot içeren polimerler ile kullanıldıklarında etkindirler. Eğer polimer uygun reaktif gruplara sahip olmadığından dolayı kül oluşumuna katkıda bulunmuyorsa fosfor içeren alev geciktiriciler ile birlikte mutlaka polioller gibi kül oluşturucu yardımcı katkıları kullanılmalıdır[49].

2.6.6.1. Kırmızı Fosfor: Alev geciktirici olarak en çok kullanılan fosfor türüdür. Poliesterler, poliamidler ve poliüretan gibi polimerlerde etkin olup %10 dan daha az miktarlarda kullanılmaktadır. Kırmızı fosfor oksijen ve azot içiren bu tür polimerlerle yanma sırasında fosforik asit ya da fosforik anhidrite dönüşür. Daha yüksek ısılara erişildiğinde ise polifosforik asit oluşumu gözlenir. Bu asit polimerin dehidrasyon reaksiyonunu hızlandırarak kül oluşumunu tetikler. Bununla birlikte yapılan son çalışmalarda kırmızı fosforun polietilen gibi oksijen içermeyen polimerlerde de etkin olduğu gözlenmiştir[50,51]. Bu durumda kırmızı fosforun dimerleşerek beyaz fosfora dönüştüğü düşünülmektedir. Beyaz fosfor yüksek sıcaklıklarda buharlaşarak gaz fazında etkinleşir ya da polimer içerisinden yanan yüzeye difüze olarak fosforik asit türevlerine yükseltgenir. Böylece alevle temas ederek fosforik asit oluşturur.

Yüksek etkinliğine karşın kırmızı fosfor erirken nem ortamdaki nem ile reaksiyona girerek oldukça zehirli bir bileşik olan fosfin (PH_3) salar. Böylece zayıf termal kararlılığa yol açar[52].

2.6.6.2 Anorganik Fosfatlar: Amonyak ve polifosforik asidin bir tuzu olan amonyumpolifosfat ortalama olarak 1000 tekrarlanan birimden oluşan bir alev geciktiricidir. Zincir uzunluğuna göre farklı davranışlar sergilerler. Kısa zincirli amonyom polifosfat ($n < 100$) uzun zincirli amonyum polifosfata ($n > 1000$) göre suya karşı hassas ve termal olarak daha kararsızdır. Uçucu olmayan ve kararlı bileşikler olarak bilinen amonyumpolifosfatlar 300°C üzerinde parçalanarak fosforik asit ve amonyağa dönüşür. Kısa zincirli amonyumpolifosfatlar için bu sıcaklık 150°C ler civarındadır. Oksijen ve azot içeren polimerlere katıldıklarında kül oluşumuna katkıda bulunurlar[53].

2.6.6.3. Organik Fosfor İçeren Bileşikler: Organik fosfor esaslı bileşiklerin çoğu alev geciktirici özelliklere sahip olsalarda kullanılacak polimerin yapısı işleme sıcaklıklarının yüksek oluşu nedeniyle ticari olarak kullanımları kısıtlıdır. Bu tür bileşikler hem katkı hemde reaktif monomer olarak kullanılmaktadırlar. Kullanılan başlıca organofosfor bileşikleri;

- fosfat esterleri
- fosfonatlar
- fosfinatlar

olarak sayılabilir[54]. Plastik mühendisliği uygulamalarında yüksek uçuculukları ve düşük termal kararlılıkları nedeniyle alkil substitüye triaril fosfatların kullanımı kısıtlıdır. Trifenil fosfat, kresil difenil fosfat, ter-bütülfenil fosfat gibi bileşikler bu gruba dahildir.

2.6.7. Nano Partiküller

Nano partiküllerin polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla polimerlerin termal, mekanik ve yanma direnci gibi özelliklerinde gözle görülür biçimde iyileşmelerin olduğu bilinmektedir. Yüzey alanları çok geniş olduğundan düşük miktarlarda kullanılabilirler. Her nano partikülün yanma geciktirici etkisi taneciği kimyasal yapısına ve geometrisine bağlıdır. Yanma geciktirici özellik sağlayan üç tür nano partikül hakkında çalışmalar yürütülmektedir[38]:

- Tabakalı yapılar: 2D nano partiküller olarak bilinen ve tek nanometrik boyutta karakterize edilen nano killer (montmorillonit gibi)

- Fibril yapılar: 1D nano partiküller olarak bilinen ve iki nanometrik boyutta karakterize edilen karbon nano tüpler ve sepiolitler
- 0D nano partiküller olarak bilinen ve üç nanometrik boyutta karakterize edilen oligosilseskioksanlar ve küresel silika nano partiküller.

2.6.7.1. Nano Killer: Nano kil tabakalarının polimer matris içerisinde dağılması için doğal killer organik katyonlar (alkil amonyum, alkil fosfonyum ve alkil amidazol(idin)yum katyonları) ile modifiye edilirler. Polimer matrisi içerisine düşük miktarlarda organo-modifiye nano kil katılması ile yanma sırasında koruyucu bir tabaka oluşur[55,56]. Isınmaya bağlı olarak, artan sıcaklıkla birlikte eriyik nano kompozitin viskozitesi düşer ve böylece nano kil tabakaları yüzeye göç eder. Isı transfer organik modifikasyon ajanının termal olarak bozunmasını ve kil yüzeyinde kararlı kül oluşumunu hızlandıran kuvvetli protonik katalitik kısımların oluşmasını destekler[57,58]. Malzeme yüzeyinde toplanan kil, malzemeye ısı geçişini kısıtlayan, yanıcı parçalanma ürünlerinin buharlaşmasını ve oksijenin malzeme üzerine difüzyonunu engelleyen bir tabaka olarak davranır. Kuaterner amonyum bileşikleri ve polimer zincirinin parçalanmasıyla oluşan gaz kabarcıkları nano kilin göçünü hızlandırır. Genel olarak nanokompozit oluşumunun (ekfoliye ya da interkele) yanma geciktirici özelliği arttırdığı kabul edilmektedir.

2.7. Yanmazlık Testleri

2.7.1 Kızaran Tel Testi

Düz bir yüzeydeki malzemenin yüksek sıcaklıklara gelecek şekilde bir elektrik akımı geçirilerek 30 sn. süreyle 1N kuvvetle kızgın bir tele temas ettirilmesidir. Bu temas esnasında ve sonrasında malzemenin alevlenmesi, oluşan alevin sönebilmesi veya başka yanıcı kaynaklara alevi yayması gibi etkenler raporlanarak malzemenin performansı belirlenir.

2.7.2. UL 94 Yanmazlık Testi

Plastik sanayinde geçerli olan bir test yöntemi olan UL94 standardına göre yapılan yanmazlık testlerinde malzeme, belirli açılarda ve belirli boyutlardaki bir alev kaynağına yine standartça belirlenmiş sürelerde temas ettirilir. Malzemede oluşan alevin sönme süreleri, alevin malzemeyi damlatarak başka bir yanıcı kaynağa alevi sıçratma veya sıçratmama kabiliyeti test edilerek ölçülür.

Çizelge 2.1: UL94 Değerlerine Göre Malzemelerin Sınıflandırılması

SINIFLANDIRMA	V0	V1	V2
Her yakmadan sonra kendini söndürme zamanı	≤10 sn	≤30 sn	≤30 sn
10 uygulama sonrası toplam zaman	≤50 sn	≤250 sn	≤250 sn
Parçanın tamamen yanması	HAYIR	HAYIR	HAYIR
Pamuğun damlayan parçalar ile alev alması	HAYIR	HAYIR	EVET

2.7.3. Kısıtlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Uygulanan testler arasında, tutuşabilirliğin belirlenmesinde en önemli testin LOI yani sınırlayıcı oksijen indis testi olduğu görülmektedir. LOI test yöntemi, oksijen ve azotun bulunduğu bir gaz karışımında, tutuşma sonrasında yanmanın devamını sağlayan minimum oksijen konsantrasyonunun ölçüldüğü, en sık kullanılan yanabilirlik testidir ve bir malzemenin yanması için ortamda bulunması gereken hava karışımındaki oksijen yüzdesi olarak ifade edilmektedir. Kısacası oksijen/(azot+oksijen) oranı olarak bildirilmektedir. Bu değer yükseldikçe malzemenin yanıcılığı da doğal olarak düşer.

Çizelge 2.2: LOI Değerlerine Göre Malzemelerin Sınıflandırılması

LOI (Oksijen İndeksi)	Malzemenin Tanımı
<24	Yanıcı
24-28	Sınırlayıcı alev geciktirici
29-34	Alev geciktirici
>34	Ekstra alev geciktirici

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

- **Stiren monomeri:** Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından temin edildi. İnhibitörleri uzaklaştırmak için bazik aluminadan geçirildi.
- **Sodyum montmorillonit (NaMMT) kili:** (Nanofil 1080;) Süd Chemie (Moosburg, Almanya) firmasından temin edildi. Katyonik (Na⁺) iyon değişim kapasitesi 100 meq/100 g dır.
- **2,2'-Azobisizobütironitril (AIBN):** (Merck, Darmstadt, Almanya) firmasından temin edildi ve yeniden kristallendirilerek kullanılmıştır.
- **Tri Fenil Fosfin Oksit (TPPO):** Daha önceden laboratuvarında sentezlenmiş ürün kullanıldı[59].
- **Sülfürik Asit:** Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Alındığı gibi kullanıldı.
- **Nitrik Asit (%65):** Carlo firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **İzopropil Alkol:** Telkim firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Dikloro Metan:** Zag firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Hidrazin Hidrat (%80):** Merck firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.
- **Pd/Char Coal (katalizör):** Alfa Aesar firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

3.2 Kullanılan Cihazlar

- **Perkin Elmer "SPECTRUM 100" FT-IR Spektrometre Cihazı**

Gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonların ilerleyişleri Perkin Elmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile 4000-650 cm⁻¹ dalga boyu aralığında incelenmiştir.

- ***Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı***

Farklı formülasyonlarda hazırlanmış kompozitlerin camsı geçiş sıcaklık değerlerini ölçmek amacıyla, SEIKO markalı DSC 7020 model DSC cihazı kullanılmıştır. Analizler azot atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

- ***Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Cihazı***

Farklı formülasyonlarda hazırlanmış kompozitlerin termal kararlılıklarını ölçmek amacıyla, SEIKO markalı EXSTAR SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanılmıştır. Azot gazı altında 10 °C/dak ısıtma hızıyla, 27°C 'den 750°C ' ye kadar ısıtılarak çekilmiştir.

- ***Taramalı Elektron Mikroskobu***

Taramalı elektron mikroskobu analizi için Philips marka Philips XL-30 model ESEM-FEG ve EDAX cihazı kullanılmıştır. Analiz öncesinde örneğin düşük iletkenliğinden dolayı örnekler platine kaplama yapılmıştır.

- ***X-Işını Difraktometre Cihazı***

XRD ölçümleri oda sıcaklığında Rigaku D/Max-Ultimate model (CuK α ışınması, $\lambda = 1.54\text{Å}$, Rigaku, Tokyo, Japan) X-ışını difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirildi

- ***UL 94 Yanmazlık Test Cihazı***

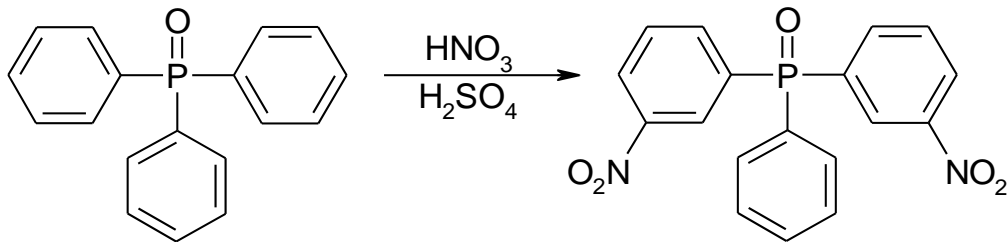
Yanmazlık testleri EMS marka F-2008 model yanmazlık test cihazı kullanılarak gerçekleştirildi

- ***Kısıtlayıcı Oksijen İndeksi Test Cihazı***

Kısıtlayıcı oksijen indeks testleri ASTM D 2863 08 standartlarına uygun olarak Fire Testing Technology marka LOI cihazı kullanılarak gerçekleştirildi

3.3 Bis (3- Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BNPPO) Sentezi

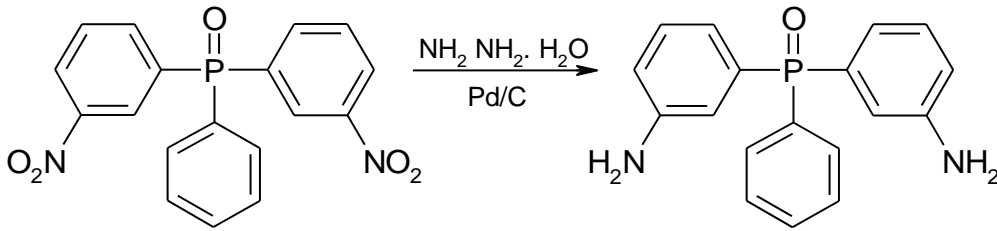
Reaksiyon sıcaklığı, izopropil alkol ve kuru buz karışımından elde edilen banyo ile maksimum -5°C olacak şekilde ayarlandı. Azot girişi, damlatma hunisi ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış üç boyunlu iki litrelik balon izopropil alkol ve kuru buz karışımının bulunduğu banyo içine yerleştirildi. Balon içerisine ilk önce 150 g (0.539 mol) TPPO konuldu, üzerine derişik sülfürik asit (350 ml) dikkatli bir şekilde ilave edildi. TPPO tamamen çözünene kadar karıştırıldı. Banyo içerisine yerleştirilmiş ayrı bir kaptta 97.03 g (1.078 mol) nitrik asit (%70) ve 195 ml sülfürik asit karıştırılarak soğutuldu. Bu karışım damlatma hunisi içerisine konuldu çok yavaş olarak damla damla balona ilave edildi. İlave işleminden sonra reaksiyon 3 saat daha -5°C nin altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan ürün buz-su karışımı üzerine dökülerek çöktürüldü. Buz eridiğinde dibe çöken sakızımsı kütle üzerindeki su dekante edilerek ayrıldı. Ayrılan katı madde dikloro metanda çözüldü (pH: 1-2). Dikloro metan çözeltisi sırasıyla 3 kez destile su, 3 kez %3 lük K_2CO_3 çözeltisi ile yıkandı (pH: 9-10) ve tekrar 3 kez destile su ile pH : 6,5 oluncaya kadar yıkandı. Açık sarı renkli CH_2Cl_2 fazı sodyum sülfat (Na_2SO_4) üzerinde kurutuldu. Evaporatörde CH_2Cl_2 düşük vakumda çekilerek uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Saflaştırmada maddenin etanoldeki çözünürlüğü mononitro > dinitro > trinitro şeklindedir. Saflaştırılacak ürüne etanol eklenerek kaynama sıcaklığında 3 saat kaynatıldı, yaklaşık 50°C ye soğutulduğunda çözünmeyen kısım (trinitro) süzülerek ayrıldı. Geride kalan etanol çözeltisi tekrar soğutulduğunda elde edilen kristaller 3 kez daha kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli kristaller (dinitro) vakum etüvünde 80°C de 12 saat kurutuldu (verim %78, En: 133°C). Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: BNPPPO' nin sentezi

3.4 Bis (3- Aminofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BAPPO) Sentezi

Damlatma hunisi ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış iki boyunlu 500 ml lik balon 80 °C lik yağ banyosu içine yerleştirildi. Balon içerisine 50 g BNPPPO ve 100 ml metanol konularak BNPPPO çözünene dek karıştırıldı. Daha sonra Hidrazin hidrat çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. 1 saat sonunda Pd/char coal katalizi eklenerek reaksiyona devam edildi. 24 saat sonra çözelti süzüldü, metanol döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen madde etanolde çözülerek kristallendirildi. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: BAPPO' nin sentezi

3.5 MMT Kilinin modifikasyonu

Montmorillonite organik özellik kazandırmak amacıyla kil yüzeyinde ve tabakalar arasında bulunan kationlar kuaternize BAPPO ile iyon değişirme reaksiyonuna tabi tutuldu. Bu amaçla 2 g NaMMT 50 °C sıcaklıktaki 200 ml deiyonize suda dispers edildi. Aynı bir beherde 3,78 g BAPPO 200 ml 50 °C sıcaklıktaki etanolde çözüldükten sonra 2 ml %37 lik HCl kullanılarak kuaternize edildi. Daha sonra hazırlanan kuaternize BAPPO çözeltisi MMT çözeltisine şiddetli karıştırma altında yavaş yavaş ilave edildi. İlave bittikten sonra çözeltinin toplam hacmi 600 ml ye tamamlanarak 50 °C sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. 6 saat sonunda organik olarak modifiye edilen PO-MMT vakum altında süzüldü ve fazla iyonlardan kurtulmak için deiyonize su ile birkaç kez yıkandı. Son ürün 50 °C sıcaklıktaki vakum etüvünde 48 saat kurutuldu.

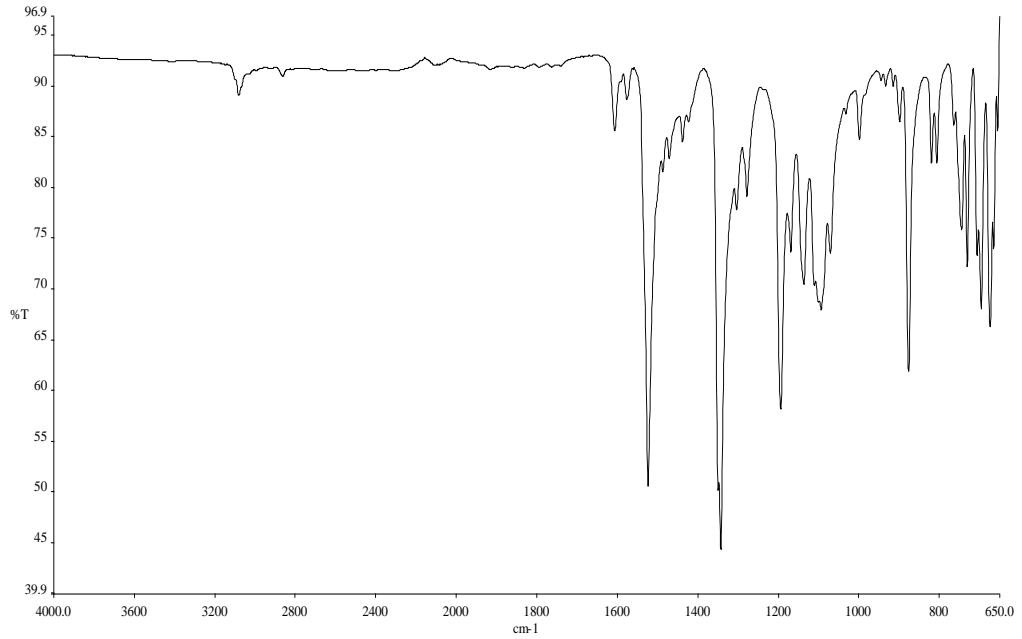
3.6 Polistiren Nanokompozitlerin Hazırlanması

Farklı miktarlarda PO-MMT kili (ağırlıkça % 1, 2 ve 3 oranlarında olacak şekilde) bazik alüminyum oksitten geçirilerek inhibitörden arındırılmış stiren monomeri ile 6

saat karıştırıldı. Ardından karışım içerisine başlatıcı olarak ağırlıkça % 1 oranında AIBN eklendi. Karışımların içinden azot gazı geçirilerek ağızları kapatıldı. Karışım 90°C de 2 saat karıştırıldıktan sonra akışkanlığını kaybetmeden silikon kalıplara döküldü ve 70°C lik etüve alınarak polimerizasyon reaksiyonu 24 saat devam ettirildi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

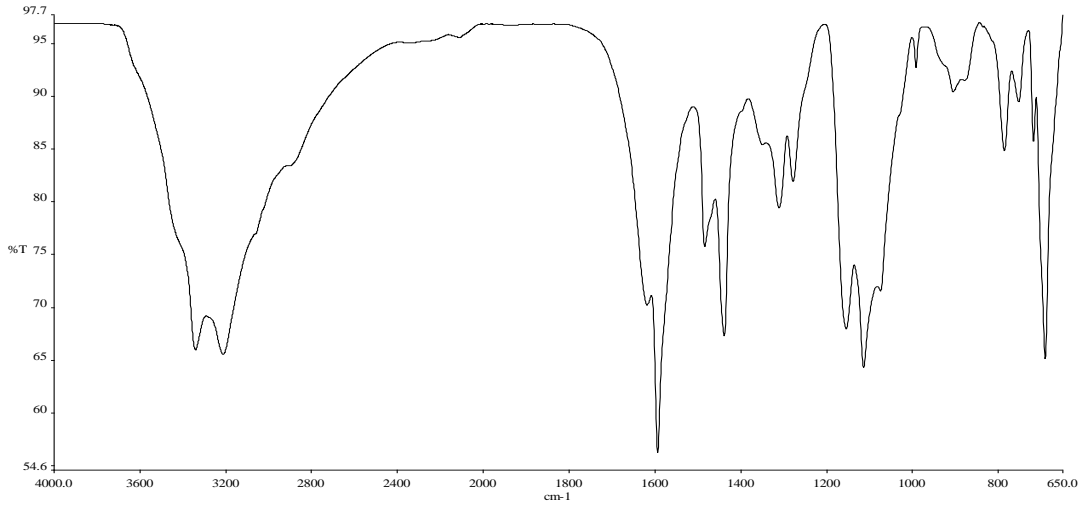
4.1 Bis (3- Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.1: BNPPPO' a ait FTIR Spektrumu

Şekil 4.1' de BNPPPO için verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme bandı; 1610 cm^{-1} ve 1575 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme bantları; 1525 cm^{-1} 'de asimetrik -N=O gerilme ve 1350 cm^{-1} simetrik -N=O gerilme bantları; 1440 cm^{-1} aromatik C-P bandı ve 1274 cm^{-1} ' de -P=O gerilme bandı gözlenmiştir.

4.2 Bis (3- Aminofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BAPPO) FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.2: BAPPO' a ait FTIR Spektrumu

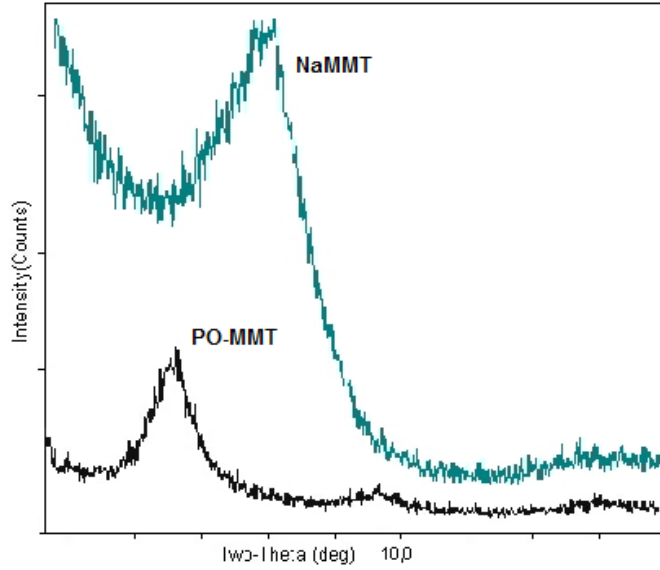
Şekil 4.2' de BAPPO için verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme bandı; 1610 cm^{-1} ve 1575 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme bantları; 3210 cm^{-1} 'de -NH gerilme ve 3350 cm^{-1} 'de -NH asimetrik bantları; 1630 cm^{-1} 'de -NH düzlem içi gerilme bandı, 1440 cm^{-1} aromatik C-P bandı ve 1274 cm^{-1} 'de -P=O gerilme bandı gözlenmiştir.

4.3 Organofilik MMT Kilinin Karakterizasyonu

4.3.1 XRD Analizleri

Kil tabakaları arasındaki temel açıklık değerleri ve polimer matris içerisinde kil dağılım derecesinin ölçülmesi ve dağılımının belirlenmesi XRD tekniği ile 0.2 °/dakika tarama hızında 40mA ve 40kV çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Literatürde genellikle $2\theta = 3-9^\circ$ aralığında polimer içindeki silikat tabakalarının genişlemesi izlenmektedir. Bu nedenle bu çalışmada NaMMT kilinin d001 kristal düzlemindeki pik pozisyonlarına karşılık gelen 7.28 Å' luk piki kullanılarak nanokompozitin XRD desenleri yorumlanmıştır. NaMMT için tabakalar arası uzaklık (d001) ve difraksiyon açısı (2θ) sırasıyla, 12.13 A° ve 7.28° olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi, NaMMT kili için bulunan 12.13 A° luk tabakalar arası uzaklık değeri, modifiye edilmiş kilde (PO-MMT) 17.52 A° değerine artmıştır ve difraksiyon açısı 5.3° gibi daha küçük bir değere düşmüştür.

Difraksiyon açısının azalması ve tabakalar arası mesafenin artması, MMT kilinin organofilik modifikasyonunun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermiştir.



Şekil 4.3: NaMMT ve OrgMMT killerinin X-ışını difraktogramları

Çizelge 4.1: MMT killerinin ve PSPO nanokompozitlerinin XRD analiz sonuçları.

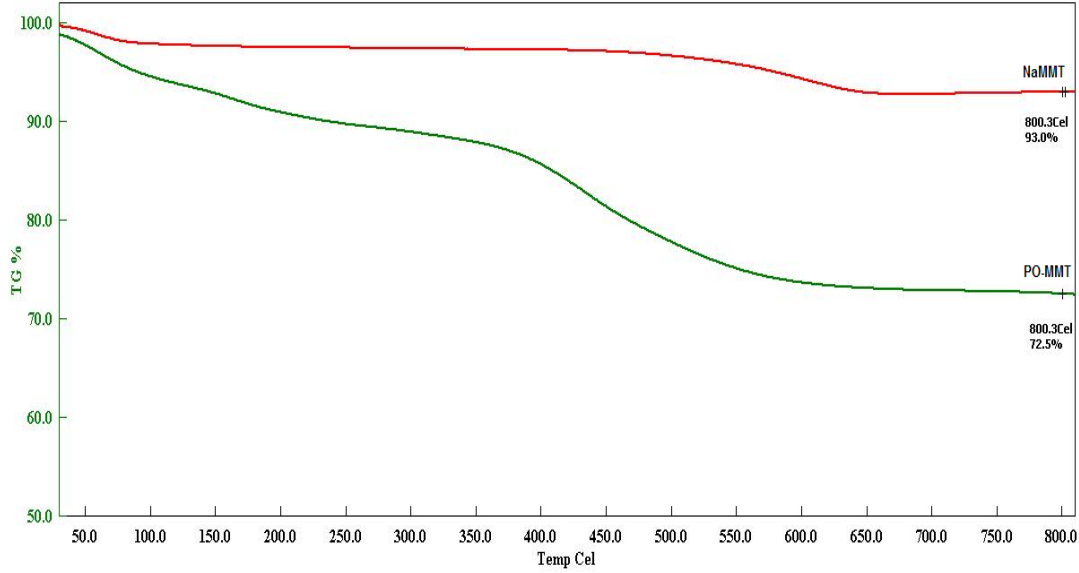
Malzeme	d_{001} (dolgu) Å *
NaMMT	12.13 (7.28°)
PO-MMT	17.52 (5.04°)
PSPO-1	18.78 (4.70°)
PSPO-2	18,61 (4.74°)
PSPO-3	18.47 (4.78°)
PSPO-5	18.86 (4.68°)

*Parentez içinde difraksiyon açıları (2 θ) verilmiştir.

4.3.2 TGA Analizleri

MMT kilinin organofilik modifikasyonunun karakterizasyonu TGA tekniği ile de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'de verilen NaMMT ve PO-MMT kilerine ait TGA termogramları PO-MMT kilinin daha düşük bir bozunma sıcaklığına sahip olduğunu göstermektedir. Saf haldeki NaMMT kili, su uzaklaşmasına bağlı olarak sadece %7'lik bir ağırlık kaybına uğrarken PO-MMT kili için ağırlık kaybı %27,5 olarak ölçülmüştür. Bu durum MMT kilinin tabakaları arasına yerleşmiş veya kil ve

yüzeylerine tutunmuş kuaternize BAPPO bileşiğinin bozunmasına bağlı olup MMT kilinin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini desteklemektedir.

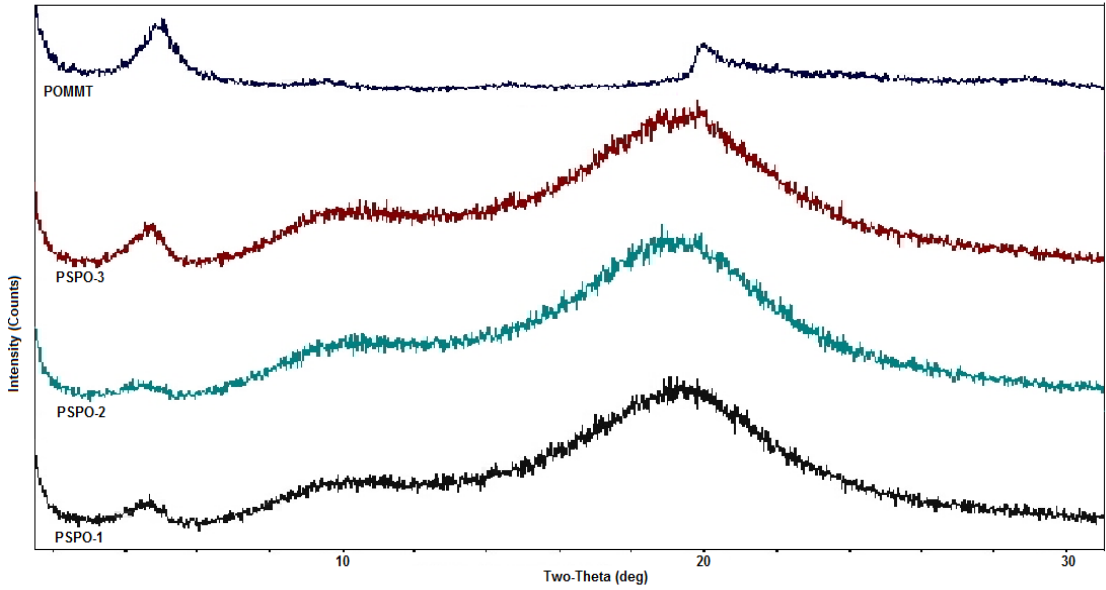


Şekil 4.4: NaMMT ve OrgMMT'lerin TGA termogramları.

4.3 PSPO Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

4.3.1 XRD Analizleri

Hazırlanan PSPO polimer nanokompozitlerin yapısal morfolojisini incelemek için XRD analizinden faydalanılmıştır. Ağırlıkça %1-3 oranlarında PO-MMT ve stiren monomeri kullanılarak elde edilen AESOPS nanokompozitlerine ait XRD eğrileri Şekil 4.5 de vermiştir. Polimer nanokompozitlerin XRD analizinden elde edilen sonuçlar ayrıca Çizelge 4.1 'de verilmiştir. Şekil 4.5 ve Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, PSPO-1, PSPO-2 ve PSPO-3 nanokompozitlerinin hepsi için 001 kristal düzlemine ait bir pik gözlenmiştir ve bu piklere karşılık gelen d-açıklığı değerleri PO-MMT' nin d-açıklığı değerlerinden yüksektir. Bu pikin varlığı ve artan d-açıklığı değeri PSPO-1, PSPO-2 ve PSPO-3 nanokompozitlerinin interkele veya aralanmış tabakalı nanokompozit yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Buna bağlı olarak elde ettiğimiz nanokompozitlerin kısmen daha küçük ve geniş piklere sahip olmalarının eksfoliye veya kısmen interkele nanokompozit yapısına neden olduğu bilinmektedir[7].



Şekil 4.5: PO-MMT kili ve PSPO nanokompozitlerine ait X-ışını difraktogramları

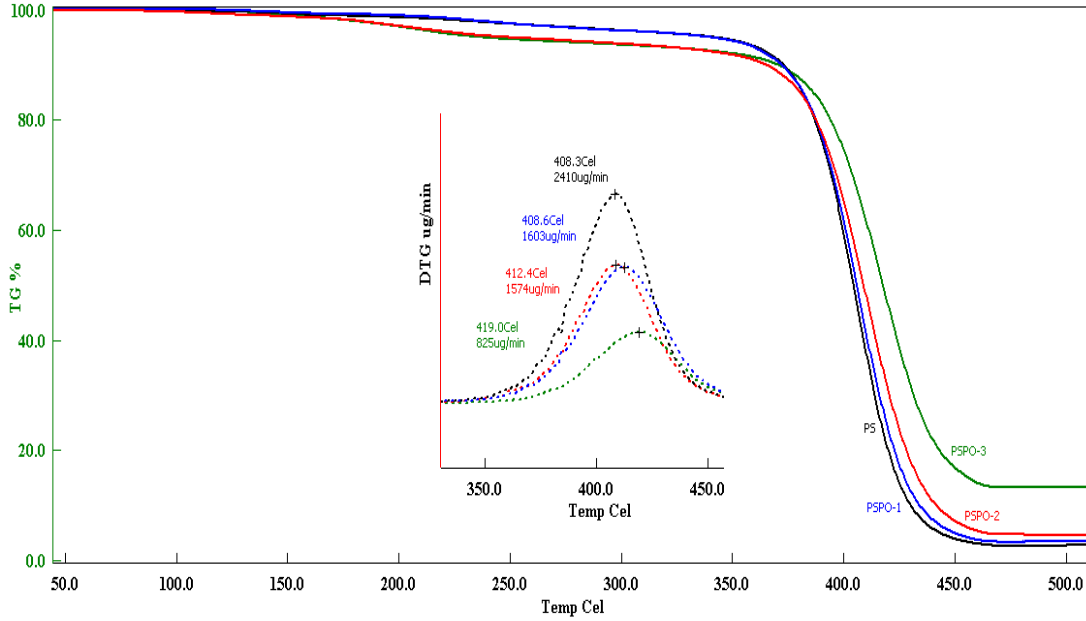
4.3.2 TGA Analizleri

Saf PS matrisinin ve PSPO nanokompozitlerinin ısı kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Elde edilen verilerden görüldüğü gibi tüm polimer nanokompozitler, saf polimer matris ile karşılaştırıldığında, 175-375 °C arasında çok az daha yüksek bir hızda bozunmaktadırlar. Buna karşın PSPO nanokompozitlerinin ısı bozunma hızı 400°C üzerinde azalmıştır. Ayrıca, tüm nanokompozitlerin 500 °C de ki kömür kalıntısı miktarında saf PS’ye göre belirgin bir artış olduğu ve bu artışın PO-MMT kilinin % miktarı ile paralel olduğu gözlenmiştir. Isıl bozunma ile % 50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değerleri (“mid-point” degradasyon sıcaklığı, T_{d50}) ise saf PS matrise göre artan PO-MMT dolgulama miktarı ile birlikte artış göstermiştir.

Ayrıca türevsel TGA termogramları, nanokompozitlerin saf polistrene göre maksimum degradasyon sıcaklığında daha hızlı bozunduğunu göstermiştir. TGA sonuçlarından %3 dolgulama ile maksimum ısı kararlılığın sağlandığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.2: Saf haldeki PS ve PSPO nanokompozitlerinin TGA sonuçları.

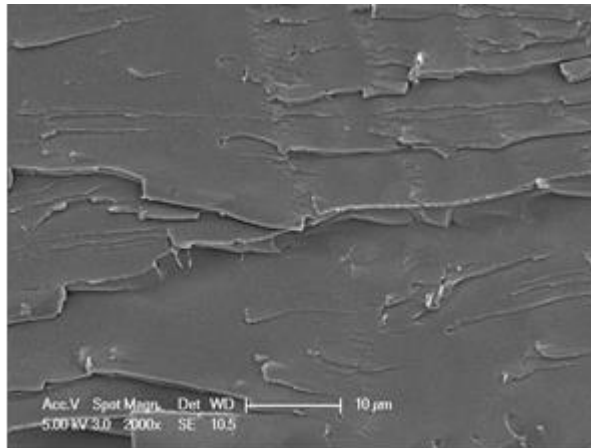
Malzeme	Td_{50} (°C)	Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı ($\mu\text{g} / \text{dk}, ^\circ\text{C}$)	500°C deki kalıntı miktarı (%)
PS	368	12410 (408.3 °C)	2
PSPO-1	375	1603 (408.6 °C)	4
PSPO-2	384	1574 (412.4 °C)	6
PSPO-3	393	825 (419.0 °C)	13



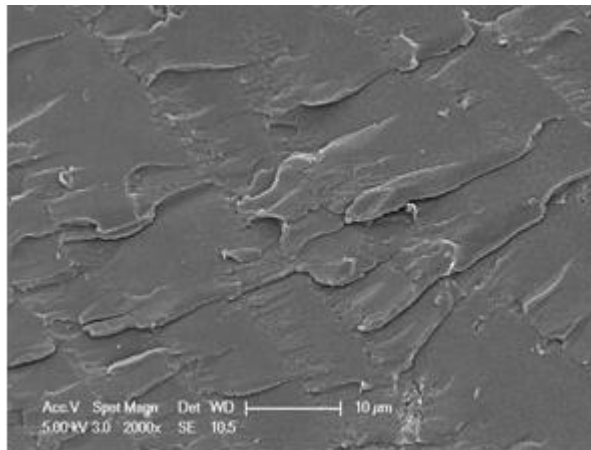
Şekil 4.6: Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin TGA termogramları.

4.3.3 SEM Analizi

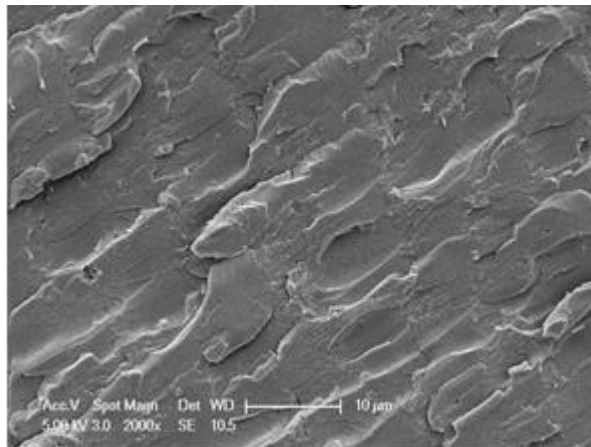
PS matris ve PSPO nanokompozitlerinin kırık yüzey morfolojisi SEM tekniği ile incelenmiş ve görüntüler Şekil 4.8’de verilmiştir. Saf PS’de camsı malzemelerdeki gibi kırılma bir kırılmayı gösteren uzun çatlaklar gözlenmiştir. Nanokompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde daha küçük kırıkların veya çatlakların olduğu, daha pürüzlü ve homojen bir çatlak yayılmasının olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonucun organofilik MMT kilinin polimer ile yüksek derecede etkileşmesinden ve homojen dağılarak çatlak veya kırıkların yayılmasına bariyer etkisi göstermesinden kaynaklandığı muhtemeldir.



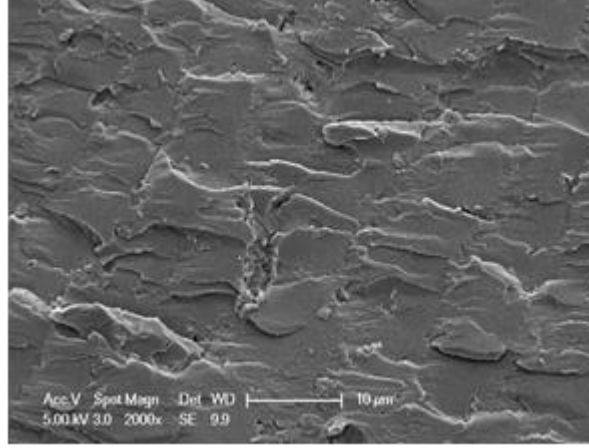
a-)



b-)



c-)



d-)

Şekil 4.8 : (a) saf PS, (b) PSPO-1, (c) PSPO-2, (d) PSPO nanokompozitlerinin kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

4.4 Yanmazlık Testleri

4.4.1 UL 94 Analizi

Yapılan UL 94 analizleri sonucunda Çizelge 4.3 'teki değerler elde edilmiştir. Malzemeler 30 sn alev tutulduktan sonra çekilmiş ve damlama ve sönme davranışı incelenmiştir. Nanokompozitler, alev çekildikten sonra sönmüş, damlama oluşturmamış ve pamuk yanmamıştır.

Çizelge 4.3: Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin UL 94 Değerleri

Malzeme	UL 94 değerleri
PS	V2
PSPO-1	V1
PSPO-2	V0
PSPO-3	V0

4.4.2 LOI Analizi

Yapılan LOI analizleri sonucunda Çizelge 4.4' deki değerler elde edilmiştir. Buna göre saf PS matrisi yanıcı malzemeler sınıfında yer almaktadır. Dolgulama yüzdesi arttıkça nanokompozitlerin yanma davranışları değişmektedir. %1 PO-MMT kili içeren nanokompozit sınırlayıcı alev geciktirici özellik sergilerken, %2 ve % 3 PO-MMT kili içeren nanokompozitler alev geciktirici özellik sergilemektedir.

Polimer nanokompozitlerle elde edilen artan yanmazlık özelliğinin MMT kilini modifiye etmede kullanılan ve fosfor içeren BAPPO bileşiginden kaynaklandığı düşünölmektedir.

Çizelge 4.4: Saf haldeki PS matrisinin ve nanokompozitlerinin LOI Değerleri

Malzeme	LOI (Oksijen İndeksi)
PS	18
PSPO-1	25
PSPO-2	30
PSPO-3	30

5. SONUÇLAR

- I. Sodyum Montmorillonit kili kuaternize BAPPO bileşiği ile modifiye edilmiş, ve modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiği TGA ve XRD analizleri ile belirlenmiştir.
- II. NaMMT kilinin XRD desenlerinden elde edilen tabaka açıklığı 12,13 Å iken modifikasyon sonucu 17,52 Å a çıkmıştır.
- III. PSPO nanokompozitleri farklı oranlarda PO-MMT kullanılarak stiren monomerinin in-situ polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir.
- IV. PSPO nanokompozitlerine ait XRD desenlerinden elde edilen tabaka açıklık değerlerinde organofilik PO-MMT kiline göre artış gözlenmiştir. Bu durum polimer matrisin tabakalar içerisine nüfuz ettiğini göstermektedir. PSPO-1 ve PSPO-3 nanokompozitleri interkele yapı sergilerken, PSPO-2 nanokompozitinin X-ışını difraktogram piki göreceli daha kısa ve daha geniş olup, kısmen interkele/eksfoliye yapıya sahip olduğu söylenebilir.
- V. Üretilen PSPO nanokompozitlerin ısıl bozunma ve yanma davranışları karşılaştırıldığında, özellikle %2 ve %3 PO-MMT dolgulu olanların ısıl bozunma direncinin ve yanma direncinin saf polimere göre çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- VI. Bu iyileşmiş ısıl özellikler, nanokompozitteki artan dolgu yüzdesi ile kil modifikasyon ajanındaki fosfin grubunun artması ile ilişkilendirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Zare Y.**, (2014). Determination of polymer–nanoparticles interfacial adhesion and its role in shape memory behavior of shape memory polymer nanocomposites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 54, 67-71.
- [2] **Galimberti M., Cipolletti V.R., Coombs M.**, (2013). Applications of Clay-Polymer Nanocomposites. *Developments in Clay Science*. 5, 539-586.
- [3] **Njuguna J., Pielichowski K., Fan J.**, (2012). Polymer nanocomposites for aerospace applications. *Advances in Polymer Nanocomposites*, 472-539.
- [4] **Gulotty R., Castellino M., Jagdale P., Tagliaferro A., Balandin A.A.**, (2013). Effects of Functionalization on Thermal Properties of Single-Wall and Multi-Wall Carbon Nanotube–Polymer Nanocomposites. *ACS Nano*, 7 (6), 5114–5121.
- [5] **Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T.**, (1995). Synthesis and properties of novel star-shaped Nylon-6. *Kobunshi Ronbunshu*, 52, 440- 444.
- [6] **Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.** (1993). Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for omega aminoacids by epsilon-caprolactam", *Journal of materials research*, 8(5), 1174-1178.
- [7] **In-Yup J., Jong-Beom B.**, (2010). Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles. *Materials*. 3, 3654-3674.
- [8] **Moll J.**, (2012). Polymer-Particle Nanocomposites: Size and Dispersion Effects. *PhD Thesis*, Columbia University.
- [9] **Baysal, B.** Polimer Kimyası Cilt 1, İTÜ yayınları, (1981).
- [10] **Gad S., Fain J.H.**, (2014). Silicones. *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, pp. 270-272.
- [11] **Amin S., Amin M.**, (2011). Thermoplastic elastomeric (tpe) i and their use in outdoor electrical insulation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 29, 15-30.
- [12] **Saçak, M.** (2002), Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, s.117-143.

- [13] **Young R.J., Lovell P.A.**, (2011). Introduction to Polymers, 3rd edition. CRC Press. Boca Raton.
- [14] **Shalaby W.S.**, (1981). Thermoplastic Polymers, Eds: Turi A., *Thermal characterization of Polymers*. Academic Press, New York.
- [15] **Kourtides DA.** (1978). Thermochemical and flammability properties of some thermoplastic and thermoset polymers – review. *Polym Plast. Technology and Engineering*. 11, 159-198
- [16] **Kornmann X.**, (1999). Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites. *Ph.D. Thesis*, Lulea Tekniska Uni site, Division of Polimer Engineering, Lulea
- [17] **Ambre A., Katti S.K., Katti R.D.**, (2011). *In situ* mineralized hydroxyapatite on amino acid modified nanoclays as novel bone biomaterials. *Materials Science and Engineering: C.31*, 1017-1029
- [18] **Piscitelli F., Posocco P., Toth R., Fermeglia M., Pricl S., Mensitieri G., Lavorgna M.** (2010). Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. *Journal of Colloid and Interface Science*. 351, 108–115
- [19] **Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaiva T. J.**, (1995). Mechanism Of Clay Tactoid Exfoliation In Epoxy-Clay Nanocomposites”, *Chem. Mater*, 7, 2144.
- [20] **Alexandre M., Dubois P.**, (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*. 28, 1-63.
- [21] **Şeren G.**, (2000). Bazı eser elementlerin bentonit üzerinde zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini, *Doktora Tezi*, Trakya Üniversitesi.
- [22] **Clark J. H., Rhodes C. N.**, (2000). Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents. Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- [23] **Lu C., Mai Y.W.**, (2005). Influence of high aspect ratio of on barrier properties of polymer-clay nanocomposites. *Phys Rev Lett*. 19;95(8):088303.

- [24] **Aranda P., Ruizhitzky E.**, (1992). Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. *Chemistry of Materials*. 4, 1395-1403.
- [25] **Krishnamoorti R., Vaia R.A., Giannelis E.P.**, (1996). Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 8, 1728-1734.
- [26] **Ray S.S., Okamoto K., Okamoto M.**, (2003). Structure-Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, 36, 2355-2367.
- [27] <http://en.rusnano.com/press-centre/news/88609>
- [28] **Ma J., Bilotti E., Peijs T., Darr J.A.**, (2007). Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO₂ assisted mixing. *European Polymer Journal*, 43, 4931-4939
- [29] **Tseng C.R., Wu J.Y., Lee H.Y., Chang F.C.**, (2001). Preparation and crystallization behavior of syndiotactic polystyrene–clay nanocomposites. *Polymer*. 42, 10063-10070.
- [30] **Liu X., Wu Q.**, (2001). PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, 42,10013-10019.
- [31] **Albayrak Ö.**, (2013). Yenilenebilir Kaynaklardan Elde Edilen Matris ve Reaktif İnterkelanta Sahip Polimerik Nanokompozitler, *Yüksek Lisans Tezi*, Yalova Üniversitesi
- [32] **Sarıkaya Y.**, (1997). *Fizikokimya*. Gazi Büro Kitabevi, s.1151, Ankara.
- [33] **Ray S.S., Okamoto M.**, (2003). Polymer–layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539–1641.
- [34] **Morgan A.B., Gilman J.W.**, (2003). Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study, *Journal of Applied Polymer Science*. 87, 1329–1338.
- [35] **YILDIRIM O.**, (2004). Preparation and Characterization of Chitosan /Calcium Phosphate Based Composite Biomaterials. *Master of Science Thesis*. Izmir Institute of Technology, Izmir.

- [36] **Turhan Y.**, (2010). Kil/Polivinil Türevleri Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi*. Balıkesir Üniversitesi.
- [37] **Eser N.**, (2010). Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi*. Ankara Üniversitesi.
- [38] **Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J-M., Dubois Ph.**, (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63, 100–125
- [39] **Pal G., Macskasy H.**, (1991). *Plastics: Their behavior in fires*, Elsevier, New York.
- [40] **Troitzsch J.**, (1990). *International plastics flammability handbook*, 2nd Edition, Hanser Publishers, Munich.
- [41] **Woycheshin E. A., Sobolev I.**, (1975). Effect of particle size on the performance of alumina hydrate in glass-reinforced polyesters. *J. Fire. Retardant. Chem.* 2, 224-241
- [42] **K.K. Shen.**, (1988). Zinc borate as a flame retardant in halogen-free wire and cable systems. *Plastics Compounding*. 11(7), 26-34.
- [43] **Y. Sawada, J. Yamaguchi, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani, M. Kato.**, (1979). Thermogravimetric study on the decomposition of hydromagnesite $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim. Acta.* 33, 127-140
- [44] **Levchik S.**, (2007). *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Eds. Morgan A.B., Wilkie C. A., Wiley, Hoboken.
- [45] **Costa L., Camino G., Luda D., Cortemiglia P.**, (1990). Mechanism of thermal degradation of fire retardant melamine salts. “Fire and polymers”. *ACS Symposium*. 425, 211-238.
- [46] **Weil E.D.**, (1986). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley Interscience, New York.
- [47] **Aronson A.M.**, (1992). Phosphorous Chemistry, *ACS Symposium*, 486, 218-227
- [48] **Babushok V., Tsang W.**, (2000). Inhibitor rankings for alkane combustion. *Combust. Flame*. 124, 488-506

- [49] Camino G., Costa L., Trossarelli L., Costanzi F., Pagliari A., (1984). *Polym. Degrad. Stab.* 12, 213
- [50] Peters E.N., (1979). Flame-retardant thermoplastics. I. Polyethylene–red phosphorus. *J. Appl. Polym. Sci.* 24, 1457-1464
- [51] Peters E.N., (1979). Flame retardancy of polymeric materials, Eds. W. C. Kuryla and A. J. Papa, Dekker, New York.
- [52] Qiang W., Jianping L., Baojun Q., (2003). Preparation and characterization of microcapsulated red phosphorus and its flame-retardant mechanism in halogen-free flame retardant polyolefins. *Polym. Int.* 52, 1326-1331
- [53] Duquesne S., Le Bras M., Bourbigot S., Delobel R., Camino G., Eling B., Lindsay C., Roels T., Vezin H., (2001). Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate. *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 3262-3274
- [54] Levchik S.V., Weil D., (2005). Flame retardancy of thermoplastic polyesters— a review of the recent literature. *Polym. Int.* 54, 11-35
- [55] Zanetti M., Kashiwagi T., Falqui L., Camino G., (2002). Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymers Layered Silicate Nanocomposites. *Chem. Mater.* 14, 881-887.
- [56] Lewin M., (2006). Reflections on migration of clay and structural changes in nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.* 17, 758-763
- [57] Song R., Wang Z., Meng X., Zhang B., Tang T., (2007). Influences of catalysis and dispersion of organically modified montmorillonite on flame retardancy of polypropylene nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 3488-3494
- [58] Jang B.N., Costache M., Wilkie C.A., (2005). The relationship between thermal degradation behavior of *polymer* and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites. *Polymer.* 46, 10678-10687
- [59] Özdener Ö., (2012). Sıvı Kristal Esaslı Termosetlerin Hazırlanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Yalova Üniversitesi

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Seda EŞİYOK

Doğum Yeri ve Tarihi: Kırklareli 20.01.1987

Adres: Bahçelievler Mah. Fatih Cad. Emek Apt. No: 113 YALOVA

E-Posta: sedaesiyok@hotmail.com

Lisans: Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Bayramoğlu G. Eşiyok S. Şen S.“ Polystrene-Clay Nanocomposites Effect of Phosphine Oxide Intercalant for Clay Modification”
Science and Engineering of Polymeric Material, SEPM 2014
17-19 March 2014 Yasmine Hammamet, TUNISIA