KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT)'İN ALEV DAYANIMININ FOSFOR BAZLI KATKI MADDELERİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

FATMA YEMİŞÇİ

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT)'İN ALEV DAYANIMININ FOSFOR BAZLI KATKI MADDELERİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

FATMA YEMİŞÇİ

Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 22.06.2016

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

"Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit)'in Alev Dayanımının Fosfor Bazlı Katkı Maddeleri İle Geliştirilmesi" isimli bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışma, Poli(laktik asit)'e (PLA) az miktarlarda fosfor bazlı alev geciktirici katkı maddeleri ve plastikleştirici eklenmesi ile malzeme üretimlerinin gerçekleştirilmesi, üretilen karışımların mekanik, termal ve alev dayanımı özelliklerinin incelenmesi ve yapısal analizlerinin değerlendirilmesi aşamalarını kapsamaktadır. Literatür incelendiğinde, bu konu ile ilgili yapılan çalışma sayısı hala sınırlı olmakla birlikte, PLA'ya katılan alev geciktirici katkılarla, yanma dayanımının arttırılması sağlanırken mekanik özelliklerinin azaldığı görülmüş ve plastikleştiricilerin kullanılması gerektiği önerilmiştir. Bu nedenle projede plastikleştirilmiş PLA matris olarak kullanılmıştır.

Yüksek lisans programım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen, bilgi, katkı ve eleştirileriyle bana yol gösteren, sabırla her zaman beni çalışmaya teşvik eden ve güven veren değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayşe Aytaç'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya 213M396 No'lu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında sağladığı destek için, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederim.

Çalışmamıza bulundukları destek ve yardımlarından dolayı değerli hocam Dr. Sertan Yeşil'e ve proje arkadaşım Arş. Gör. Merve Ercan Kalkan'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleriyle bana destek olan değerli hocam Doç. Dr. Güralp Özkoç'a ve yardımlarını benden esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Nevin Gamze Karslı Yılmaz'a, Mehmet Özdemir'e ve Hümeyra Şirin'e teşekkürü bir borç bilirim.

Aile olmanın sıcaklığını, bana gösterdikleri destek ve duydukları güvenle her zaman hissettiren annem Nuran Selim'e, babam Recep Selim'e, ablam Canan Kocabaş'a ve kardeşim Mehmet Selim'e teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimlerim boyunca yanımda olan, bana başarabileceklerim konusunda yol gösteren, ufkumu genişleten, beni bir nevi büyüten ve eğiten 11 yıllık hayat arkadaşım Samed Yemişçi'ye içtenlikle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına başladığım sıralarda bana uğuruyla gelen, moral ve motivasyon kaynağı olan, hayatıma şans getiren kızım Aden Lina Yemişçi'ye teşekkür ederim.

Mayıs – 2016 Fatma YEMİŞÇİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET xi
ABSTRACT xii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Literatür İncelemesi 6
1.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler 12
1.2.1. Poli (laktik asit) (PLA) 12
1.2.2. Poli (etilen glikol) (PEG) 16
1.2.3. Yanmayı önleyici/geciktirici malzemeler 17
1.2.3.1. Amonyum polifosfat (APP) 20
1.2.3.2. Trifenil fosfat (TPP) 20
1.3.3.3. Bor fosfat (BP) 21
1.3. Çalışmada Kullanılan Numune Üretim Yöntemleri 22
1.3.1. Ekstrüzyon 22
1.3.2. Enjeksiyonlu kalıplama 23
1.4. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri 24
1.4.1. X-Işını difraksiyonu (XRD) 24
1.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi 26
1.4.3. Çekme testi 27
1.4.4. Darbe testi 29
1.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 31
1.4.6. Termogravimetrik analiz (TGA) 32
1.4.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 33
1.4.8. Limit (sınırlayıcı) oksijen indeksi (LOI) 35
1.4.9. UL-94 Yatay yanma testi 37
2. MALZEME VE YÖNTEM 39
2.1. Malzemeler 39
2.2. Bor Fosfat Sentezi 39
2.3. Yöntem 40
2.3.1. Deneysel tasarım 40
2.3.2. Kompozitlerin hazırlanması 41
2.4. Karakterizasyon 42
2.4.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) 42
2.4.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi 42
2.4.3. Çekme Testi 43
2.4.4. Darbe Testi 43
2.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 44
2.4.6. Termogravimetrik analiz (TGA) 44

2.4.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) 45
2.4.8. Limit (sınırlayıcı) oksijen indeksi (LOI) 46
2.4.9 UL-94 Yatay yanma testi 46
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 48
3.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) 48
3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi 49
3.3. Çekme Testi 50
3.4. Darbe Testi 51
3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 52
3.6. Termogravimetrik Analiz (TGA) ve TGA-FTIR Analizi 53
3.6.1. TGA-FTIR analizi 57
3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 59
3.8. Limit (sınırlayıcı) oksijen indeksi (LOI) 62
3.9. UL-94 Yatay Yanma Testi 64
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 65
KAYNAKLAR 68
EKLER 76
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 96
ÖZGEÇMİŞ 97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Laktik asit monomerinin iki farklı enantiyomerik yapısı 12
Şekil 1.2. PLA'nın kimyasal yapısı 13
Şekil 1.3. Laktidin yapısı ve stereoizomerleri 14
Şekil 1.4. PLA'nın bazı sentez yöntemlerinin şematik gösterimi 14
Şekil 1.5. Doğrudan polimerizasyon 15
Şekil 1.6. Halka açılma polimerizasyonu 15
Şekil 1.7. Poli(etilen glikol)'ün kimyasal yapısı 16
Şekil 1.8. Polimer yüzeyinde oluşan kömürleşmiş tabaka 19
Şekil 1.9. Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin aleve maruz bırakıldıkları zamanki davranışları 19
Şekil 1.10. Amonyum polifosfat'ın kimyasal yapısı 20
Şekil 1.11. Trifenil fosfat'ın kimyasal yapısı 21
Şekil 1.12. Bor fosfat'ın kimyasal yapısı 21
Şekil 1.13. Ekstrüzyon makinesinin şeması 23
Şekil 1.14. Enjeksiyonlu kalıplama prosesini gösteren makine şeması 23
Şekil 1.15. (a) Bir Debye-Scherrer toz kamera (b) toz kamerasının şematik diyagramı 25
Şekil 1.16. Tabedildikten sonra film şeridinin görünümü 25
Şekil 1.17. X-ışını difraktometre optik düzeninin şematik görünümü 26
Şekil 1.18. Bir örneğin FTIR analiz süreci ve spektrumu 27
Şekil 1.19. Çekme cihazının temel bileşenleri 28
Şekil 1.20. Gerilim-gerinim eğrisi 29
Şekil 1.21. Izod darbe testi 30
Şekil 1.22. Charpy darbe testi 30
Şekil 1.23. DSC cihazının çalışma şeması 31
Şekil 1.24. DSC termogramından elde edilen ısıl geçişler 32
Şekil 1.25. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi 33
Şekil 1.26. SEM cihazının çalışma prensibi 35
Şekil 1.27. UL-94 testinin şematik gösterimi 38
Şekil 2.1. Mikro harmanlayıcı (Karıştırma ünitesi) 41
Şekil 2.2. Laboratuar ölçekli mikro enjeksiyonla kalıplama cihazı 41
Şekil 2.3. Çalışmada kullanılan XRD cihazı 42
Şekil 2.4. Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı 42
Şekil 2.5. Lloyd Instruments-LRX Plus marka çekme testi cihazı 43
Şekil 2.6. Instron Ceast 9050 cihazı 43
Şekil 2.7. Mettler Toledo DSC 1 cihazı 44
Şekil 2.8. Perkin Elmer marka TGA cihazı 45
Şekil 2.9. JSM-6510 Scanning Electron Microscope marka SEM cihazı 45
Şekil 2.10. Mares Teknik marka LOI cihazı 46
Şekil 2.11. Yatay yanma test düzeneği 47
Şekil 3.1. Mikrodalga enerjisi yöntemi ile sentezlenen bor fosfatın XRD difraktogramı 48
Şekil 3.2. Literatürden alınan bor fosfat XRD difraktogramı 48

Şekil 3.3. Cihaz kütüphanesinden alınan bor fosfat FTIR spektrumu (alttaki) ile sentezlenen bor fosfat FTIR spektrumu (üstteki) 49
Şekil 3.4. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin çekme dayanımı değerleri..... 50
Şekil 3.5. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin kopma uzaması değerleri..... 51
Şekil 3.6. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin darbe dayanım değerleri..... 51
Şekil 3.7. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin azot ortamında TGA analizi..... 54
Şekil 3.8. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin hava ortamında TGA analizi..... 56
Şekil 3.9. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri (a) PLA/PEG (X1000) (b) PLA/PEG-10 APP (x1000) (c) PLA/PEG-10 BP (x2500) (d) PLA/PEG-10 TPP (x1000) (e) PLA/PEG-5 APP-5 BP (x2500) (f) PLA/PEG-5 APP-5 TPP (x1000) (g) PLA/PEG-5 TPP 5 BP (x1000) (h) PLA/PEG-5 APP-2,5 TPP-2,5 BP (x1000) (i) PLA/PEG-5 TPP-2,5 APP-2,5 BP (x2500) (j) PLA/PEG-5 BP-2,5 APP-2,5 TPP (x1000) 60
Şekil 3.10. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri (a) PLA/PEG (X500) (b) PLA/PEG-10 APP (x1000) (c) PLA/PEG-10 BP (x500) (d) PLA/PEG-10 TPP (x1000) (e) PLA/PEG-5 APP 5 BP (x500) (f) PLA/PEG-5 APP-5 TPP (x500) (g) PLA/PEG-5 TPP-5 BP (x500) (h) PLA/PEG-5 APP-2,5 TPP-2,5 BP (x500) (i) PLA/PEG-5 TPP-2,5 APP-2,5 BP (x500) (j) PLA/PEG-5 BP-2,5 APP-2,5 TPP (x500) 61
Şekil A.1. Azot ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1600 sec) 77
Şekil A.2. Azot ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2000 sec) 77
Şekil A.3. Azot ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2410 sec) 77
Şekil A.4. Azot ortamında PLA-PEG-%10 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1980 sec) 78
Şekil A.5. Azot ortamında PLA-PEG-%10 APP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1980 sec) 78
Şekil A.6. Azot ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1655 sec) 79
Şekil A.7. Azot ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1980 sec) 79
Şekil A.8. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1630 sec) 80
Şekil A.9. Azot ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1785 sec)..... 80
Şekil A.10. Azot ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2000 sec) 81

Şekil A.11. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1589 sec) 81
Şekil A.12. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1950 sec) 82
Şekil A.13. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2414 sec) 82
Şekil A.14. Azot ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%2,5 APP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1981 sec) 83
Şekil A.15. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%2,5 TPP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1981 sec) 83
Şekil A.16. Azot ortamında PLA-PEG-%5 BP-%2,5 APP-%2,5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1694 sec) 84
Şekil A.17. Azot ortamında PLA-PEG-%5 BP-%2,5 APP-%2,5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1952 sec) 84
Şekil B.1. Hava ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1885 sec) 85
Şekil B.2. Hava ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2771 sec) 85
Şekil B.3. Hava ortamında PLA-PEG-%10 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1890 sec) 86
Şekil B.4. Hava ortamında PLA-PEG-%10 APP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1900 sec) 86
Şekil B.5. Hava ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1591sec) 87
Şekil B.6. Hava ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1916 sec) 87
Şekil B.7. Hava ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2935 sec) 88
Şekil B.8. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1600 sec) 88
Şekil B.9. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1891 sec) 89
Şekil B.10. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2494 sec) 89
Şekil B.11. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1602 sec) 90
Şekil B.12. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1941 sec) 90
Şekil B.13. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (3068 sec) 91
Şekil B.14. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1672 sec) 91
Şekil B.15. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1964 sec) 92
Şekil B.16. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2883 sec) 92
Şekil B.17. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%2,5 APP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1636 sec) 93

Şekil B.18. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%2,5 APP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1952 sec)..... 93
Şekil B.19. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%2,5 APP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2244 sec)..... 94
Şekil B.20. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%2,5 TPP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1669 sec)..... 94
Şekil B.21. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%2,5 TPP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1908 sec)..... 95
Şekil B.22. Hava ortamında PLA-PEG-%5 BP-%2,5 APP-%2,5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1935 sec)..... 95

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. UL-94 sınıflandırması için kriterler 38
Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri 39
Tablo 2.2. Hazırlanan kompozitlerin karışım oranları 40
Tablo 3.1. Üretilen kompozitlerin DSC sonuçları 52
Tablo 3.2. Azot ortamında TGA analiz sonuçları 55
Tablo 3.3. Hava ortamında TGA analiz sonuçları 56
Tablo 3.4. Üretilen kompozitlerin LOI değerleri 63
Tablo 3.5. Üretilen kompozitlerin UL-94 test sonuçları 64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Malzemenin kesit alanı, (mm^2)
F	: Kuvvet, (N)
L	: Çekme testinde örneğin uzama bölgesinde oluşan uzunluğu, (mm)
L_0	: Çekme testinde örneğin uzama bölgesindeki ilk boyu, (mm)
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
$[N_2]$	: Azot konsantrasyonu, (%)
$[O_{2,cr}]$	: Minimum oksijen derişimi, (%)
T_c	: Kristallenme sıcaklığı, (°C)
T_m	: Erime sıcaklığı, (°C)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
θ	: Bragg açısı
σ	: Gerilim, (MPa)
ε	: Kopmada uzama değeri
ΔH_c	: Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔH_f	: Saf polimer için erime entalpisi, (J/g)
ΔH_m	: Erime entalpisi, (J/g)
λ	: Dalga boyu, (nm)
% X_c	: Kristalinite değeri, (%)

Kısaltmalar

ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
APP	: Amonyum Polifosfat
ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu
ATBC	: Asetil-Tri-n-Bütil Sitrat
BP	: Bor Fosfat
CD	: β-Siklodekstrin
DAP	: Diamonyum Fosfat
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DOPO	: 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfofenantren-10-oksit
EG	: Genişleyebilir Grafit (Expandable Graphite)
FEG	: Alan Emisyonlu Gün
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HDI	: 1,6-Hegzametilen Diizosiyonat
HO-PLA-OH	: Dihidroksil Sonlanmalı Pre-Polimer
HRC	: Isı Salınım Kapasitesi (Heat Release Capacity)
IR	: Kızılötesi (Infrared)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Organizasyonu)

LOI	: Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (Limiting Oxygen Index)
MA	: Melamin
MC	: Melamin Siyanürat
MCC	: Mikro Ölçekli Yanma Kalorimetre (Microscale Combustion Calorimetry)
MP	: Melamin Fosfat
MWNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Multiwalled Carbon Nanotube)
OMMT	: Organik Olarak Modifiye Edilmiş Montmorillonite
PBAT	: Poli (Bütilenadipat Teraftalat)
PCFC	: Piroliz Yanma Akış Kalorimetresi
PCL	: Poli (ε-Kaprolaktom)
PEG	: Poli (Etilen Glikol)
PEPA	: Pentaeritrol Fosfat
PER	: Pentaeritritol
PET	: Poli (Etilen Teraftalat)
PHB	: Polihidroksibütirat
phr	: Per Hundred Rubber
pHRR	: Isı Salınım Oranı (Heat Release Rate Peak)
PLA	: Poli (Laktik Asit)
PLLA	: Düşük Molekül Ağırlıklı Poli (Laktik Asit)
POSS	: Poli (Hedral Oligomerik Silseskuokzan)
PP	: Polipropilen
PVA	: Poli (Vinil Alkol)
rpm	: Round Per Minute
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Sep	: Sepiolite Nanokil
SPDPM	: Spirocyclic Pentaerythritol Bisphosphorate Disphosphoryl Melamin
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THR	: Toplam Isı Salınımı (Total Heat Release)
TPP	: Trifenil Fosfat
T-POSS	: Trisilanolisbutyl-POSS
XRD	: X-ray Difraktometresi
WAXS	: X-ray Saçılması
WLA-3	: Polifenil Fosfonat
ZB	: Çinko Borat
Zn-Al-LDH	: Organik Olarak Modifiye Edilmiş Çinko Alüminyum Çift Katmanlı Hidroksit

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT)'İN ALEV DAYANIMININ FOSFOR BAZLI KATKI MADDELERİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Son yıllarda petrol temelli enerji kaynaklarının giderek azalması ve çevre kirliliği gibi nedenlerle biyobozunur polimerlere olan ilgi artmıştır. Biyobozunur polimerler arasında hem ekonomik olarak üretilebilmesi hem de performans özelliklerinin diğerlerine göre üstün olması nedeniyle poli(laktik asit) (PLA) öne çıkmaktadır. Ancak PLA, kimyasal bileşimi ve kendine özgü moleküler yapısı sebebiyle diğer sentetik polimerler gibi kolay alevlenebilir özelliktedir. Bu nedenle PLA'nın çeşitli alanlarda (otomotiv, elektronik gibi) kullanılabilmesi için alev dayanımının arttırılması gerekmektedir. Bu konu ile ilgili literatürde yapılan çalışma sayısı hala sınırlıdır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde; PLA'ya katılan alev geciktirici katkılarla, yanma dayanımının arttırılması sağlanırken mekanik özelliklerinin azaldığı görülmüş ve plastikleştiricilerin kullanılması gerektiği önerilmiştir.

Bu çalışmanın amacı; PLA'ya az miktarlarda fosfat bazlı alev geciktirici katkı maddeleri ve plastikleştirici ekleyerek, PLA'nın alev dayanımını ve tokluğunu aynı anda arttırmaktır. Çalışmada plastikleştirici olarak poli(etilen glikol) (PEG), alev geciktirici katkı maddeleri olarak ise amonyum polifosfat(APP), bor fosfat(BP) ve trifenil fosfat(TPP) kullanılmıştır. Bu katkı maddelerinden bor fosfat laboratuvarlarımızda bor ve fosfat içeren ham maddelerden mikrodalga enerjisi yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. PLA/PEG karışımına %10 yükleme oranında fosfat bazlı katkı maddeleri önce tek tek daha sonra ikili ve üçlü bileşimler halinde eklenerek alev geciktiricili kompozitler hazırlanmıştır. Kompozitlerin karakterizasyonu çekme testi, darbe testi, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA) ve TGA-FTIR, taramalı elektron mikroskobu (SEM), sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) ve UL-94 yatay yanma testi ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ışığında, kullanılan katkı maddeleri içinde en iyi uzama değeri %10 TPP içeren karışımda gözlenirken en iyi yanmazlık özelliği % 5 APP-%2,5 TPP-%2,5 BP içeren karışımda gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alev Geciktiricilik, Fosfor Bazlı Katkı Maddeleri, PLA-PEG Karışımları, Poli (Laktik Asit).

IMPROVEMENT OF THE FLAME RETARDANCY OF PLASTIZED POLY(LACTIC ACID) BY MEANS OF THE PHOSPHORUS BASED FLAME RETARDANT FILLERS

ABSTRACT

Poly (lactic acid) (PLA) is the subject of various studies due to its low cost, availability from renewable resources and superior performance characteristics. But, PLA has poor fire resistance property owing to its own intrinsic chemical structure. Therefore, the improvement of flame resistance of PLA is still an important task. Besides, only a few studies on the fire retardance of PLA have been performed until now. Although the combustion properties of PLA can be improved by adding flame retardants into matrix, the composites become more brittle. Therefore, it is necessary to improve the flame retardancy and toughness of PLA simultaneously.

The aim of this study is to improve the flame resistance and toughness of PLA with addition of low amount phosphorous based flame retardants and plasticizers simultaneously. Poly(ethylene glycol) (PEG) was used as plasticizer and ammonium polyphosphate (APP), boron phosphate (BP), tri-phenyl phosphate (TPP) were selected as flame retardant additives. The flame retardant fillers with 10wt. % loading were added separately, binary and ternary forms into the PLA/PEG matrix. Characterization of these composites were performed by conducting tensile and impact strength, differential scanning calorimeter (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and TGA-FTIR, scanning electron microscope (SEM), limiting oxygen index (LOI) and UL-94 vertical burning analyses. Characterization studies showed that, the best flame retardancy performance was obtained by using 5wt. % APP-2,5wt. %TPP-2,5wt. %BP. In addition to this, tensile tests showed that the highest elongation at break value was observed with the addition of 10wt. % TPP into PLA/PEG matrix.

Keywords: Flame Retardancy, Phosphorus Based Fillers, PLA-PEG Composites, Poly (Lactic Acid).

GİRİŞ

Tüm dünyada genel olarak yüksek miktarda plastik üretiminde çoğunlukla petrol türevli polimerler kullanılmaktadır. Bu plastikler biyolojik olarak parçalanamadıkları için toprağın zehirlenmesi, çöp sahalarının dolması ve yakma sırasında zehirli gazların oluşması gibi ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Atık yönetimiyle ilgili çevresel kaygılar ve rezervlerdeki azalmadan kaynaklanan, petrol üretim masrafları gibi ekonomik kaygılar, biyobozunur polimerleri ekonomik olarak çekici hale getirmektedir. Gerek ekonomik olarak üretilebilmesi gerekse de performans özelliklerinin ve işlenebilirliğinin benzer olması sebebiyle poli(laktik asit) (PLA) diğer biyobozunur polimerler arasında öne çıkmaktadır. Ayrıca PLA, yüksek dayanım ve sertlik gibi özellikleriyle geleneksel petrokimyasal polimerlerin yerini de almaktadır.

PLA, biyomedikal alanda geniş kullanıma sahip olmakla birlikte iyi mekanik özellikleri ve işlenebilirliği nedeniyle otomobil parçaları ve elektrik endüstrisi gibi birçok alanda da kullanımı yaygınlaşmaktadır. Ancak PLA kolay alevlenebilir özelliktedir ve sınırlayıcı oksijen indeksi (Limiting Oxygen Index-LOI) 19'dur, bazı türler için bu değer 19'un da altındadır. Bunun yanında PLA sahip olduğu yüksek çekme dayanımı ve modüle rağmen, düşük zincir tokluğu sebebiyle kırılgandır ve bu nedenle darbe dayanımı düşüktür. Yanma özellikleriyle birlikte kırılganlığı da, PLA'nın elektronik endüstrisi başta olmak üzere çoğu alanda kullanımını ve gelişimini kısıtlamaktadır. PLA'nın çeşitli alanlarda (örneğin otomotiv, elektronik gibi) kullanımının arttırılabilmesi için yanma dayanımı ile birlikte tokluğunun da arttırılması gerekmektedir. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar hala sınırlıdır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde ise PLA'ya yanma dayanımı kazandırılmasını konu alan çalışmalarda yanma dayanımının arttırılması sağlanırken mekanik özelliklerin azaldığı görülmüştür. Bu sorunun çözümü için plastikleştirici kullanılması önerilmiştir. Ancak PLA'nın plastikleştirilerek yanma dayanımının arttırılması konusunda literatür incelendiğinde sadece tek bir yayına rastlanmıştır. Bu yayında ise sadece amonyum polifosfat (APP) alev dayanımı arttırıcı katkı

malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada ise plastikleştirilmiş PLA'ya değişik özelliklere sahip, fosfat bazlı alev dayanımı arttırıcı katkı maddeleri olan APP, trifenil fosfat (TPP) ve BP eklenmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında bu katkı maddelerinin farklı oranlarda ikili bileşimlerinin etkileri APP-BP, APP-TPP ve TPP-BP ve yine farklı oranlarda üçlü bileşimlerinin etkileri de (APP-TPP-BP) bu tez çalışması kapsamında değerlendirilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, bir polimere alev dayanımı kazandırmak için katkı maddelerinin bu polimere genel olarak yüksek miktarlarda eklendiği görülmüştür. Yüksek miktarlarda eklenen katkı maddeleri malzemede maliyeti arttırmakta ve bazı özelliklerde problemlere sebep olmaktadır. Yüksek dolgu maddesi yüklemelerinde, katkı maddeleri polimer matris içerisinde kümeler oluşturarak, kompozitin işlenebilirliğini ve mekanik özelliklerini düşürmektedir. Bu çalışmada, katkı maddelerinin yükleme oranı %10 ile sınırlandırılmış ve az miktarda yüklemeler ile yüksek yanma dayanımı ve mekanik özellikler elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, çalışma kapsamında kullanılan bir diğer katkı maddesi olan bor fosfat ise literatürde örneğine çok fazla rastlanmayan bir şekilde, mikrodalga enerjisi yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.

Çalışmanın 1. bölümünde, biyobozunur polimerlerden biri olan PLA ile ilgili birtakım bilgiler verilmiş, alev geciktirici katkı maddeleri ve plastikleştiriciler konusuna genel olarak değinilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan malzemeler, numune üretiminin gerçekleştirildiği cihazlar ve numunelerin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler anlatılmıştır. Bunların yanı sıra yine 1. bölümde, yapılan literatür araştırması sonucunda elde edilen bilgiler paylaşılmıştır. Çalışmanın 2. bölümünde kullanılan malzemeler ve deneysel tasarım hakkında bilgi verilmiş aynı zamanda üretim ve karakterizasyon sırasında kullanılacak deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Bunlara ek olarak mikrodalga enerjisi yöntemi ile bor fosfat (BP) sentezinin nasıl yapılacağı konusunda bilgi verilmiştir. Çalışmanın 3. bölümünde deneysel bulgular verilmiş ve sebep sonuç ilişkileri tartışılmıştır. Çalışmanın 4. bölümünde ise elde edilen tüm sonuçlar derlenerek verilmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı, kolay alev alabilen bir biyobozunur polimer olan PLA'nın alev dayanımı ve tokluğunu aynı anda geliştirmektir. Bu amaçla poli(etilen glikol) (PEG) ile plastikleştirilmiş PLA'ya, fosfor bazlı alev geciktirici katkı

maddeleri eklenmiş ve farklı bileşimlerde kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Çalışma süresince hazırlanan malzemelerin alev dayanımlarının belirlenmesinde temel olarak sınırlayıcı oksijen indeks (limiting oxygen index) (LOI) testinden yararlanılmış ve PLA'ya ağırlıkça %10 katkı maddesi eklenmesi ile LOI değeri 28 ve üzerinde olan malzemelerin hazırlanması amaçlanmıştır. Tez çalışmalarında, katkı maddelerinin ikili ve üçlü bileşimleri de denenmiş ve böylece kullanılan alev geciktirici maddelerinin sinerjik etkilerinin de değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışma ile aynı zamanda biyobozunur PLA'ya yanmazlık özelliği kazandırılarak, farklı uygulama alanları yaratılması, kullanım alanlarının arttırılması ve bu sayede hem ekonomik hem de ekolojik faydalar sağlanması da hedeflenmiştir. Bunlara ek olarak; bor ve fosfat içeren hammaddelerden sentezlenen bor fosfat, alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılmış ve Türkiye'de çıkarılan bor madeninin yanmazlık sağlayıcı katkı maddesi üretiminde kullanımı ile ilgili bir araştırma gerçekleştirilmesi de amaçlanmıştır.

1. GENEL BİLGİLER

Son yıllarda çevre dostu ambalaj malzemelerine olan ilgi nedeniyle biyobozunur polimerler alanında yapılan araştırmalar hızlanmış ve artmıştır. Bu doğrultuda, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen ve biyolojik olarak parçalanabilen yeni malzemelerin geliştirilmesi için çalışılmaktadır. En çok bilinen biyobozunur polimerler "alifatik poliesterler"dir. Bu gruptaki önemli biyobozunur polimerler arasında PLA, poli(ε-kaprolakton) (PCL), poli(bütilenadipat teraftalat) (PBAT) ve polihidroksibütürat (PHB) bulunmaktadır. Bunların arasında ise PLA, gerek fiziksel özellikleri gerekse yenilenebilir kaynaklardan ekonomik olarak üretilmesi ve bu sayede petrol temelli polimerlerin yerini alabilmesi gibi nedenlerden dolayı öne çıkmaktadır [1-3]. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve biyobozunur bir polimer olan PLA, iyi mekanik özellikleri, biyouyumluluğu, iyi gaz geçirgenliği ve yüksek derecede saydamlık gibi özellikleri nedeniyle biyomedikal ürünler, otomobil parçaları ve elektrik endüstrisinde geniş kullanım alanına sahip olan bir termoplastik poliesterdir [4-8]. Ancak PLA kimyasal bileşimi ve kendine özgü moleküler yapısı nedeniyle diğer sentetik termoplastikler gibi kolay alevlenebilir özelliktedir (sınırlayıcı oksijen indeksi 19'dur) ve bu nedenle birçok uygulamada yangın güvenliğini karşılayamamaktadır [9-11]. PLA'nın kolay alevlenebilirliği, onun çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, PLA'ya alev geciktiricilik özelliğinin kazandırılması önemli bir konudur [12].

Genel olarak polimerlere alev geciktiricilik özelliği, kendiliğinden aleve dayanıklı polimer malzeme kullanımı, polimerizasyon esnasında polimer zincirlerine alev geciktirici monomerlerin eklenmesi ve katkı maddeleri ile sağlanmaktadır [13]. Bu yöntemler arasında en etkili olanı, polimerizasyon esnasında polimer zincirlerine alev geciktirici monomerlerin eklenmesidir. Fakat sanayide birçok plastik ürün üreticisi hammaddeyi doğrudan alıp, işleyerek onu son ürün haline getirdiği için bu yöntemin endüstriyel uygulaması kolay değildir. Bu durumda katkı maddeleri kullanarak alev geciktiriciliğin sağlanması daha işlevseldir. Günümüzde alev direncinin arttırılması için katkı maddesi olarak halojen, fosfor, bor,

azot, alüminyum, magnezyum, kükürt, silikon ve antimon bazlı kimyasallar kullanılmaktadır. Özellikle halojen bazlı kimyasallar polimerik malzemelerin alev dayanımını etkili bir biçimde arttırabilmektedir. Fakat sağlık ve çevre örgütlerinin çalışmaları sonucunda halojen bazlı kimyasalların yanma sırasında zararlı diyoksinler ve korozif dumanlar üretebildiği görülmüş ve bu kimyasalların çeşitli ülkeler tarafından kullanımı yasaklanmıştır. Bu yüzden polimerlerde alev geciktiriciliğin geliştirilmesi üzerinde yürütülen çalışmaların çoğunda halojenli kimyasallara alternatif olabilecek katkı maddeleri ve yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır [5,13,14].

Halojen bazlı katkı maddelerine alternatif olarak fosfor bazlı katkı maddeleri endüstriyel uygulamalarda da kullanılmaktadır. Hem organik hem de inorganik fosforlu bileşikler alev geciktirici katkı maddesi olarak tercih edilmektedir. Bu katkı maddeleri arasında; kırmızı fosfor, suda çözünebilen inorganik fosfatlar, amonyum polifosfat, organofosfatlar, fosfanatlar ve fosfin oksitler sayılabilir [15]. Fosforlu bileşiklerin yanmayı geciktirme mekanizmaları, yanma yüzeyinde camsı bir tabaka oluşturarak yüzeyin oksijenle temasını kesme, külleşme miktarını arttırma ve serbest radikal oluşumunu engelleme şeklinde açıklanabilir. Fosforlu katkı maddelerinin, melamin, melamin siyanürat (MC) gibi nitrojen içeren maddeler ile kullanımı da oluşan fosfor-nitrojen sinerjisi sayesinde ekstra bir yanmayı geciktirici etki yaratabilmektedir [16,17].

Alev dayanımını arttırmak için kullanılan alev geciktirici katkılar, PLA'nın alev dayanımı geliştirmekte ancak matris daha kırılgan bir yapıya dönüşmekte ve tokluğu azalmaktadır. Bu nedenle PLA'nın alev dayanımı ile tokluğunun aynı anda geliştirilmesi önem kazanmaktadır. PLA'nın tokluğunu geliştirmek amacıyla plastikleştirici olarak poli(etilen oksit), PEG, poli(propilen glikol), asetil-tri-n-bütil sitrat (ATBC) ve sitrat esterleri kullanılmaktadır. PEG diğerleriyle kıyaslandığında, iyi biyouyumluluğa ve biyobozunurluğa sahip olmakla birlikte ucuz bir polimerdir [5]. Ayrıca PEG moleküler yapısında hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle, köpük alev geciktirme sisteminde kömürleştirme ajanı olarak ta rol alabilmektedir [5,18].

1.1. Literatür İncelemesi

Bu bölümde öncelikli olarak PLA'nın yapısal özellikleri tanımlanmıştır. Sonrasında ise yapılan çalışmalarda PLA'nın alev dayanımının arttırılması amacı ile kullanılan çeşitli yöntemler incelenmiştir.

Son yıllarda, biyobozunur ve biyolojik olarak emilebilen polimerler çok çeşitli uygulama alanlarında yerlerini almıştır. Özellikle son zamanlarda, endüstriyel boyutta üretiminin yaygınlaşması sonucu düşen maliyeti ile PLA dikkatleri üzerine çekmiştir[19]. PLA yüksek erime noktasına ve yüksek derecede saydamlığa sahip olan bir lineer alifatik termoplastik polyesterdir. Diğer biyopolimerlerle kıyaslandığında ise; kristalinite ve sertlik özellikleri ile öne çıkmaktadır. Bu özelliklerine ek olarak, iyi biyouyumluluğa ve gaz geçirgenliğine sahip olup, ekonomik olarak üretilebilmektedir[4].

PLA buğday, mısır, patates, şeker pancarı gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir. PLA sahip olduğu yüksek mekanik dayanıma rağmen, düşük zincir tokluğu sebebiyle sergilediği kırılgan yapı, düşük darbe dayanımı ve ayrıca zayıf termal kararlılığı uygulama alanını kısıtlar[19]. Özellikle elektrik endüstrisi gibi alanlarda kullanımını kısıtlayan bir diğer özelliği de düşük alev dayanımıdır ve yangın güvenliğini karşılayamamaktadır[10]. Literatürde PLA'nın alev dayanımını arttırmak amacıyla yapılan çalışmalar incelenmiş ve sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

Zhan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, öncelikle köpük alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılacak spirocyclic pentaerythritol bisphosphorate disphosphoryl melamin (SPDPM) sentezlemiş ve daha sonra SPDPM içeren PLA kompozitleri eriyikten harmanlama yöntemiyle hazırlamıştır. PLA/SPDPM kompozitlerinin yanma özellikleri UL-94 yatay yanma testi, LOI testi ve mikro ölçekli yanma kalorimetre (microscale combustion calorimetry-MCC) testi ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın sonucunda, SPDPM'nin asit, kömür ve gaz kaynaklarını integre ederek PLA'nın alev dayanım özelliğini ve damlama performansını önemli derecede geliştirdiği görülmüştür. PLA'ya ağırlıkça %25 SPDPM eklendiğinde, kompozitler UL-94 testini başarıyla geçmiş ve LOI değeri ise 28'e yükselmiştir. PLA'nın kütle kaybının SPDPM eklenmesiyle düştüğü termogravimetrik analiz (TGA) ile desteklenmiştir[4].

Reti vd. tarafından yapılan bir çalışmada, PLA'ya alev geciktiricilik özelliğinin kazandırılması için farklı bileşimlerin etkisi incelenmiştir. PLA polietilenik matriste iyi davranış gösterdiği için, yapılan çalışmada ilk olarak APP/ pentaeritrol (PER) sistemi seçilmiştir. Daha sonra nişasta ve lignin gibi biyo-malzemeler ile PER yer değiştirilerek kompozitler hazırlanmıştır. Çeşitli formülasyonların alev dayanım özellikleri LOI, UL-94 ve konik kalorimetri testi ile karakterize edilmiştir. Lignin ve nişasta içeren kompozitler PLA/APP/PER kompozitleri ile kıyaslandığında; daha düşük LOI değeri ve UL-94 testinde V0 değeri vermiştir(PLA/APP/PER V2 değerinde). Çalışmanın sonucunda ise biyo-malzemelerin miktarını optimize etmek için tüm bileşimlere deneysel tasarım yöntemi uygulanmış ve %60 PLA, %12 APP, %28 nişasta bileşimi kullanıldığı durumda LOI değerinin %32 olduğu belirlenmiştir[6].

Diğer bir çalışmada ise, çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) ve sepiolite nanokil (Sep)'in PLA'nın alev dayanım özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Mikrokalorimetre olarak adlandırılan piroliz yanma akış kalorimetresi (PCFC), PLA nanokompozitlerinin potansiyel alev dayanım performanslarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Sep ve MWT bazlı üçlü PLA sistemi için ısı salınım kapasitesi (heat release capacity-HRC) %58 olarak elde edilmiştir. TGA sonuçlarında ise, termal geçmişten sonra kömür kalıntılarında önemli gelişmeler gözlenmiştir. PLA üçlü kompozitlerinin konik kalorimetre testine göre, ısı salınım oranında (heat release rate peak-pHRR) % 45 azalma meydana gelmiştir. Çalışmanın bir diğer sonucu ise PLA nanokompozit sistemine hint keneviri eklendiğinde pHRR'de %25 azalma olmasıdır. Hint keneviri elyafının PLA reçinesine katılmasından sonra konik kalorimetredeki pHRR pikini düşürüp, kendi başına alev geciktirici gibi davranacağı tahmin edilmemiştir [7].

Wang ve diğ. yaptığı çalışmada; alev geciktiricili PLA (PPLA), dihidroksil sonlanmalı pre-PLA'nın zincir uzatma reaksiyonlarıyla sentezlenmiştir. Pre-PLA; başlatıcı olarak 1,4-bütandiol, katalizör olarak stannous klorid ($SnCl_2$) ve zincir uzatıcı olarak etil fosforodikloridat kullanılarak L-laktik asidin direk polikondenzasyonuyla sentezlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 160 °C'den 180 °C'ye çıkarıldığında PPLA'nın molekül ağırlığında (Mn) azalma gözlenmiştir. PPLA'nın Mn'i fosfat içeriğinin artışıyla önemli artış göstermiştir. Fosfat içeriği malzemenin

alev dayanımını hesaplamada önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle PLA zincir uzatma reaksiyonundaki -OH/-P(=O)-Cl) mol oranının 1:1,75 olduğu PPLA seçilmiştir. PPLA'nın yanma özellikleri MCC testi, LOI, UL-94 ve konik kalorimetre testi ile incelenmiştir. PLA'ya sadece %5 PPLA eklendiğinde, iyi alev dayanımı özellikleri elde edilmiştir. PPLA içeriği %10'a çıkarıldığında ise, saf PLA'ya göre daha iyi yanma dayanımına(LOI 35, UL-94 V-0), daha düşük ısı salınım oranına (pHRR) pikine ve daha uzun tutuşma süresine sahip olduğu görülmüştür [9].

Yuan vd. yaptığı çalışmada, ilk olarak dihidroksil sonlanmalı pre-polimer (HO-PLA-OH) sentezlenmiş, daha sonra zincir uzatıcı olarak HO-PLA-OH'a 1,6-hegzametilen diizosiyonat (HDI) eklenmiştir. Hazırlanan karışıma alev geciktirici olarak hidrokinon türevlerinden 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfofenantren-10-oksit (DOPO) (HQ-DOPO) eklenerek, doğal alev geciktiricili PLA kompozitleri (IFR-PLA) üretilmiştir. Ayrıca saf PLA'ya üretilen bu kompozitlerden belirli oranlarda katılarak PLA-FR karışımları elde edilmiştir. Kompozit ve karışımlara uygulanan ısıl testler sonucunda, IFR-PLA kompozitleri ve PLA-FR karışımlarının kömür katmanı 400 °C'nin üstünde oluşmuş ve saf PLA ile kıyaslandığında önemli derecede gelişmiştir. Ağırlıkça %1 fosfor yüklemesi yapıldığında LOI değeri 19'dan(saf PLA) 29'a yükselmiş ve tüm IFR-PLA kompozitleri UL-94 testini V0'da geçmiştir. En iyi sonuç, 36 LOI değeri ve V0 UL-94 derecesi ile %2 fosfor içeren IFR-PLA kompozitinde elde edilmiştir [10].

Ke ve diğ. tarafından yapılan bir çalışmada ise öncelikle hiperdallanmış poliamin karbonlaştırma ajanı (HPCA) sentezlenmiştir. Daha sonra PLA'ya alev dayanımı ve damlama performansını geliştirmesi amacıyla HPCA ile birlikte APP katılmış ve hazırlanan karışımların yanma, ısıl ve yapısal özellikleri incelenmiştir. %18 APP ve %12 HPCA yükleme oranlarında kullanıldığı durumda kompozitin LOI değerinin 36,5 olduğu ve UL-94 testini V0 derecesinde geçtiği görülmüştür [12].

Yapılan bir diğer çalışmada ise; PLA'ya alev geciktirici olarak kütle oranı 2:2:1 olacak şekilde APP, PER, MC ve ağırlıkça %2 olacak şekilde organik olarak modifiye edilmiş çinko alüminyum çift katmanlı hidroksit (Zn-Al-LDH) eklenerek eriyikten harmanlama yöntemiyle PLA nanokompozitleri hazırlanmıştır. X-Ray saçılması (WAXS) ve geçirimli elektron mikroskobunda (TEM) yapılan ölçüm

sonucu Zn-Al-LDH için PLA matriksinde LDH'ın iyi dağılım gösterdiği gözlenmiştir. MCC ve konik kalorimetre testleri sonucunda ise; PLA'ya alev geciktirici katkı olarak FR(APP, PER, MC) ve Zn-Al-LDH eklenmesiyle alev geciktiriciliğin çok etkili bir şekilde geliştiği görülmüştür [18].

Wei ve diğ. yaptığı çalışmada, eriyikten karıştırma yöntemi ile PLA'ya polifenil fosfonat (WLA-3) katılmış ve hazırlanan PLA sistemlerinin ısıl, yanma ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Alev geciktirme mekanizması ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve fosfor (P) içeriği analizleriyle değerlendirilmiştir. 7 phr (per hundred rubber) ve 10 phr WLA-3 içeren PLA kompozitlerinin UL-94 testi V0 olarak elde edilmiş, ancak 7 phr olan kompozitin HRR ve pHRR değerlerinde hafif bir düşüş meydana gelmiştir. Düşük miktarlarda WLA-3 eklenen alev geciktiricili PLA karışımları saf PLA ile kıyaslandığında HRR, pHRR ve toplam ısı salınımı (total heat release-THR) değerlerinde hafif bir düşüş meydana gelirken; UL-94 testini V0 olarak geçtiği ve LOI değerlerinin ise 25'in üstünde çıktığı görülmüştür [20].

Diğer bir çalışmada, Sep ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonite (OMMT) katkılarının PLA'nın alev dayanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca kompozitlerin alev dayanımını arttırmak için poli(vinil alkol) (PVA) ve çinko borat (ZB) kullanılmıştır. Üçlü kompozitlerde OMMT ve Sep'in dağılımı PVA ve çinko borat ilavesiyle önemli derecede gelişmiştir. Ancak matris içindeki PVA parçacıklarının düzenli dağılımı elektro eğirme (elektrospinning) yaklaşımı kullanıldığında elde edilmiştir. Konik kalorimetrede malzemenin aleve tepkisi hesaplanırken, örnek kalınlığı kritik parametre olarak belirlenmiştir. Ayrıca hibrit malzemenin molekül ağırlığındaki şiddetli düşüş, yanma performansı ve ısıl kararlılıkta negatif etki yaparken, polimerik nanokompozitlerinin yanması sırasında hem inorganik bariyerin homojenliliği/düzenliliği hem de kömür katmanı artmıştır [21].

Song ve diğ. yaptığı çalışmada pentaeritrol fosfat (PEPA), melamin fosfat (MP) ve polyhedral oligomerik silseskuoksan (POSS) kullanılarak alev geciktiricili PLA (IFRPLA) kompozitleri hazırlanmıştır. IFRPLA kompozitlerinin ısıl bozunma davranışlarına trisilanolisbutyl-POSS(T-POSS)'un etkisi TGA, TG-IR ile

incelenmiştir. Saf PLA için 20 olan LOI değeri, ağırlıkça %25 IFR(PEPA: MP= 4:1) yüklemesi yapıldığında 32'ye yükselmiştir. T-POSS ilavesi yapıldığında ise; kompozitlerin LOI değeri daha fazla gelişmiş ve damlama özelliği de iyileşmiştir. %75 PLA, %20 IFR(PEPA:MP=4:1), %5 T-POSS kullanıldığı durumda kompozitin LOI değeri 36'ya yükselmiş, UL-94 testinde ise V-0 sonucu elde edilmiştir. TG-IR sonuçlarına göre MP veya PEPA'dan bozunan asidik parçalar PLA'nın ısıl bozunmasını katalizlerken yanabilen gazların salınımını da oldukça azaltmıştır [22].

Yapılan bir diğer çalışmada, doğal elyaf takviyeli termoplastik biyokompozitlerin alev dayanımı üzerine incelemeler yapılmıştır. PLA ve Polipropilen'den (PP) yapılan film reçineleri ile doğal elyaftan (hindistan cevizi süzüntüsü ve hint keneviri elyafı) oluşan kompozitler sıcak pres kullanılarak üretilmiştir. Biyokompozitlerin alev dayanımını geliştirmek amacıyla çeşitli miktarlarda diamonyum fosfat (DAP) içeren solüsyonlar içinden lifler geçirilmiştir. Yatay yanma testi, TGA ve mekanik test sonuçlarına göre liflere eklenen DAP yüzdesi arttıkça yanma dayanımı, kütle kaybı hızı ve esneklik modülü (elasticity) etkin olarak gelişmiştir. Ancak biyokompozitlerin çekme ve esneklik dayanımları azalmıştır. DAP'lı lif içeren biyokompozitler, işlenmemiş lif içeren biyokompozitlerden ve hatta saf polimerlerden de daha büyük esneklik modülü göstermiştir. Kompozitlerdeki liflerin DAP işleme yüzdesi arttıkça, %5 kütle kaybı için gereken sıcaklık ve bozunma hızı azalmış ancak 500 °C 'deki kömür kalıntısı artmıştır. En iyi doğrusal yanma hızı ve kütle kaybı hızı %5 DAP yüklemeli liflerde elde edilmiştir [23].

Feng ve diğ. yaptığı çalışmada, etkili bir "yeşil" karbon kaynağı olarak işlev görebilecek ve köpük alev geciktirici olarak PER'in yerini alabilecek β-siklodekstrin (CD) kullanılmıştır. Farklı kütle oranlarında asit kaynağı olarak APP ve şişirici ajan olarak melamin(MA) ile CD'nin kombinasyonu kullanılarak kompozitlerin kömür oluşum davranışları incelenmiştir. TGA analizine göre APP-CD ve MA-CD sistemlerinde güçlü etkileşimler meydana gelmiştir. APP ile CD arasındaki esterifikasyon mekanizması ve MA ile CD arasındaki dehidrasyon mekanizması incelenmiştir. APP/MA/CD komplekslerinin azot atmosferinde üçlü bileşimleri hesaplanmış ve çift kömür katmanı oluştuğu görülmüştür. CD-APP(kütle oranı=1:1) kompleksinin kömür kalıntısı 700 °C'de %38, azot ortamında ise sadece %19 olarak hesaplanmıştır. APP ve MA ile kömürleşme ajanı olarak karıştırılan siklodekstrin,

PLA için üstün kömür oluşum davranışı göstermiştir. Kompleks CD/APP/MA'yı 1/2/1 kütle oranlarında içerdiğinde ve PLA içeriğinde bu kompleksin yüklemesi %20 olduğunda, PLA kompozitlerinin LOI değeri 34,2 olmuş ve UL-94 testini V0 olarak geçmiştir. Ayrıca PLA kompozitinin kömür kalıntısı hesaplanan kompozisyon için sadece %7,4 elde edilirken, analiz sonucu 700 °C 'de %17,4 olarak elde edilmiştir [24].

Zhu vd. tarafından yapılan bir çalışmada ise APP ile birlikte sinerjik etki yaratması beklenen genişleyebilir grafit (expandable graphite) (EG) kullanılmıştır. Çalışmada APP'nin grafite oranı 1/3 olduğu ve yükleme oranının %15 olduğu durumda en iyi yanma özellikleri elde edilmiştir (LOI: 36,5, UL-94: V0). TGA ve konik kalorimetre sonuçlarına göre, APP/EG bileşiminin 520 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda sıkışmış kömür katmanı sayesinde polimerik malzemenin bozunmasını geciktirdiği görülmüştür. Bu kömür katmanı iç kısma nüfus eden ısıdan matrisi etkili bir şekilde korumuş ve daha fazla bozunmasını önlemiştir. Ancak alev geciktirici malzemelerle PLA'ya alev geciktirici özelliğinin kazandırılmasına rağmen, bu malzemelerin katılması ile elde edilen kompozitin kırılganlığının arttığı ve tokluğunun oldukça fazla azaldığı görülmüştür [25].

Bourbigot ve Solarski tarafından yapılan bir çalışmada, PLA'ya organik olarak modifiye edilmiş kil katılarak alev geciktiricilik özelliği incelenmiştir. %2 kil yüklemesiyle yapılan kalorimetrik testlerde maksimum ısı yayma oranında %38 azalma gözlenmiştir [26].

Solarski ve diğ. tarafından yapılan bir başka çalışmada ise yine PLA ya farklı oranlarda kil (Closite 30B) katılmış ve artan kil oranına bağlı olarak alev geciktiricilik özelliği gelişirken, kopmada uzama değerlerinin çok fazla düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuca bağlı olarak karışımların tokluğunu artırabilmek için plastikleştirici kullanılması gerekliliği vurgulanmıştır [27].

Literatürde plastikleştirilmiş PLA'ya alev geciktiricilik özelliğinin kazandırılmasıyla ilgili pek fazla bulunmamakla birlikte, araştırmalar sonucunda bu konuda sadece bir makaleye rastlanmıştır. Bu çalışmada PLA'ya plastikleştirici olarak PEG, alev geciktirici olarak ise APP katılmıştır. PEG6000 toklaştırma ve kömürleştirme ajanı olarak kullanılırken, APP ise asit kaynağı ve şişirici ajan olarak kullanılmıştır.

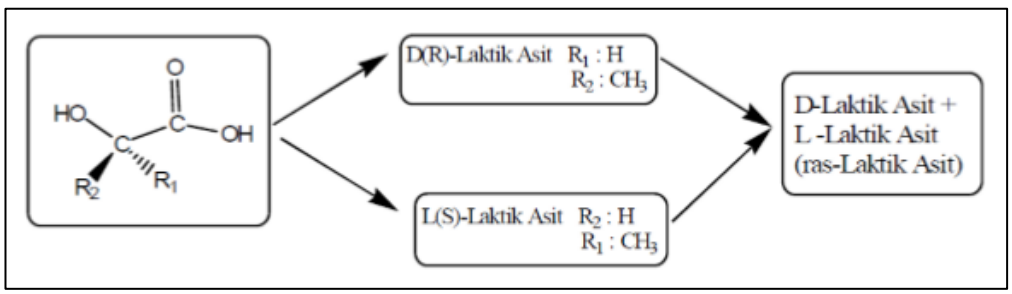
PLA/PEG/APP kompozitinin alev geciktiricilik özelliği ve ısıl davranışı LOI, UL-94, konik kalorimetre ve termal gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Plastikleştirilmiş PLA'da APP yükleme oranı % 5'ten fazla olduğu durumda bütün örnekler UL-94 testinde V0 sonucunu vermiştir. Çalışmanın sonucunda %7 APP yüklemesinde LOI değeri, 26, %10 yüklemede 29,5 olarak bulunmuştur. Ayrıca kopmada uzama değerlerinin saf PLA'ya göre PEG katılması ile iyileştiği ve APP eklenmesi ile de bir miktar azalma ile birlikte %10 yüklemelerin altında belirgin bir boyun oluşumu ile birlikte sünek yapının korunduğu gözlenmiştir [5].

1.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

1.2.1. Poli (laktik asit) (PLA)

Poli(laktik asit) laktik asit türevi olan biyobozunabilen bir polimerdir [28]. Laktik asit ilk olarak 1780 yılında, peynir altı suyundan süt asidini izole eden kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilmiştir. 1950 yılında, sentetik laktik asidin ilk ticari üretimine Japonya'da başlanmıştır [19].

Süt asidi olarak bilinen ve asıl adı α-hidroksipropanoik asit olan laktik asit (CH_3CHOH-COOH); bir asimetrik karbon atomuna ve bakteriyel sistemler tarafından üretilebilen iki optikçe aktif konfigürasyona (D ve L izomerleri) sahip basit bir hidroksi asittir. Laktik asit ve laktik asidin sodyum (Na) veya potasyum (K) tuzu olan laktat, insan vücudunda kas, kan ve değişik organlarda oluşan doğal organik bileşiklerdir. Glikojenin kaslarda enerji açığa çıkarmak için anaerobik yıkımı ile elde edilirler [29]. Şekil 1.1'de laktik asit ve stereoizomerlerinin enantiyomerik yapıları verilmiştir.

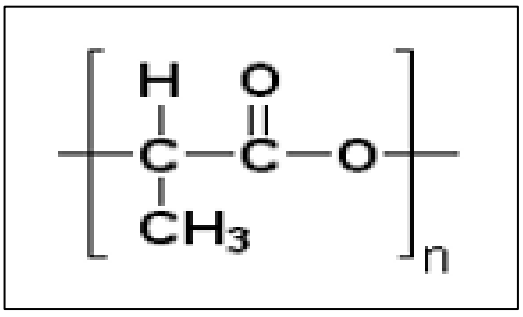


Şekil 1.1. Laktik asit monomerinin iki farklı enantiyomerik yapısı [30]

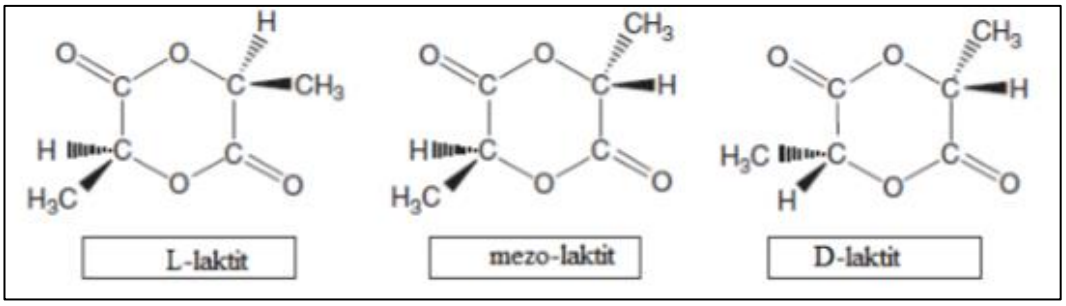
Laktik asit, kimyasal sentez ile üretildiği gibi çoğunlukla karbonhidratların bakteriyel fermantasyonu ile üretilmektedir. Fermantasyon süreci, bakteri türüne göre sınıflandırılabilir. Örneğin mısır nişastasının laktik aside dönüştürülmesinde kullanılan bakteri çoğunlukla Lactobacilli'dir. Bu işlem sonucunda elde edilen laktik asit büyük oranda L formundadır (%99,5 L- izomer ve %0,5 D- izomer) [1,31]. Kimyasal tepkime süreci farklı oranlarda L- ve D- laktik asit oluşumuna sebep olur. Söz konusu süreçte oluşan laktik asit yaygın olarak L-laktik asit formundadır ve polikondenzasyon tepkimesinde düşük molekül ağırlıklı poli(L-laktik asit) (PLLA) oluşumuna sebep olur. Zincir açılma tepkimesi yüksek molekül ağırlığına ulaşılabilmesi açısından ve L-, D- laktik asit birimlerinin dizilim ve oranlarının değişiminin kontrol edilebilmesine olanak sağlaması nedeniyle avantajlıdır [31].

İki laktik asit molekülünün birleşmesi ile laktit denilen laktik asidin halkalı dimerleri oluşur. Bunlar L-laktit veya LL-laktit, D-laktit veya DD-laktit ve mezo-laktit veya LD-laktit'tir. L- ve D-laktit karışımı rasemik laktit (ras-laktit) olarak adlandırılır. Laktit genellikle düşük basınç altında, düşük molekül ağırlıklı PLA'nın depolimerizasyonuyla elde edilir (L,D ve mezo-laktit karışımı). Laktik asit hammaddesinin izomer oranı, sıcaklık ve katalizör türüne göre laktit izomerleri farklı yüzdelerle elde edilebilir [32].

PLA, mısır, buğday ve şeker kamışı gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen biyobozunur, termoplastik ve alifatik bir poliesterdir [19]. Şekil 1.2'de PLA'nın tekrar eden laktik asit birimlerinden oluşan kimyasal yapısı [19], Şekil 1.3'de ise laktidin yapısı ve izomerlerinin kimyasal yapısı [32] verilmiştir.

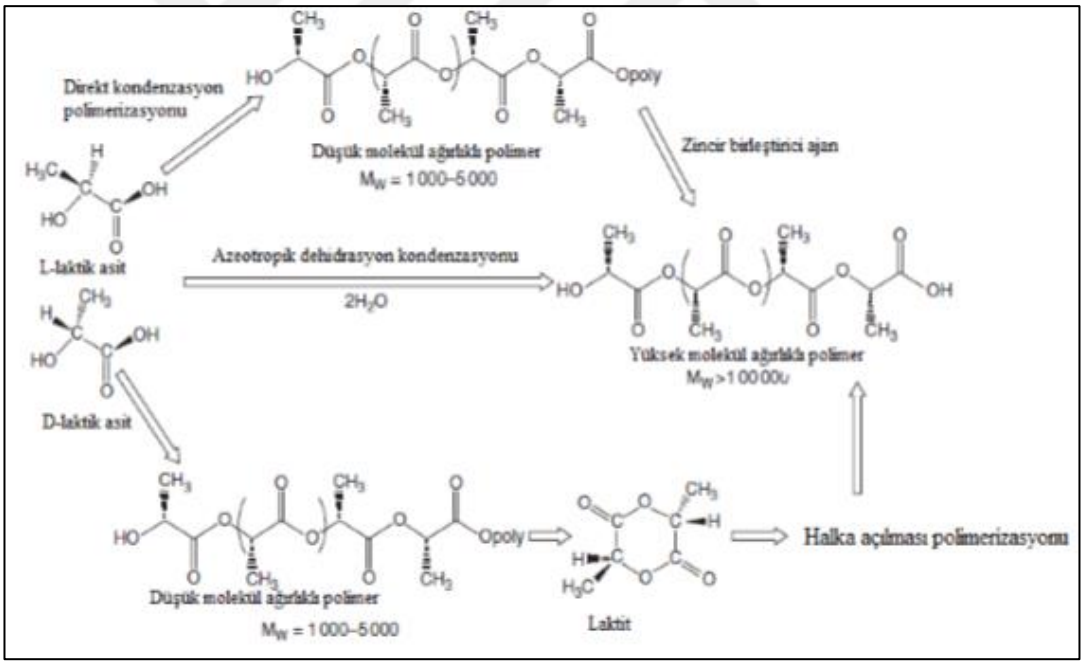


Şekil 1.2. PLA'nın kimyasal yapısı [19]



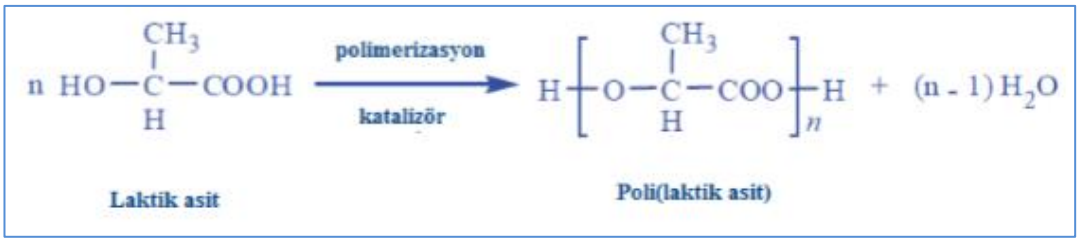
Şekil 1.3. Laktidin yapısı ve stereoizomerleri [32]

Laktik asit ve laktit genel anlamda Şekil 1.4'te belirtilen yöntemlerle polimerleştirilerek PLA veya polilaktit elde edilir. Laktik asitten kondenzasyon polimerizasyonuyla elde edilen polimerler PLA, laktitten halka açılma polimerizasyonuyla elde edilen polimerler polilaktit olarak adlandırılır. Fakat her ikisi de genel anlamda PLA olarak geçer. Laktik asit polimerlerinin özellikleri iki stereoizomerin oranına ve dağılımına bağlı olarak çeşitlilik gösterir [29,33].



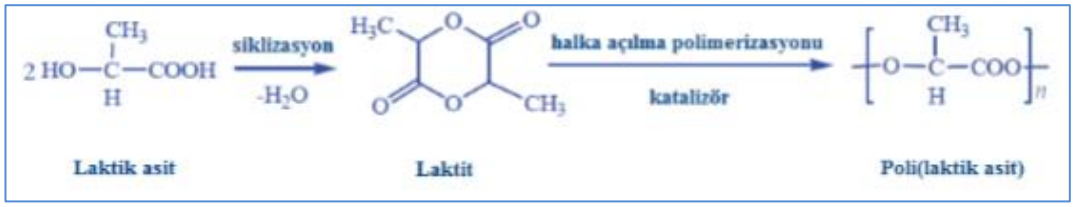
Şekil 1.4. PLA'nın bazı sentez yöntemlerinin şematik gösterimi [31]

Doğrudan polikondenzasyon sırasında, laktik asit monomer yapısındaki -OH ve -COOH grupları sayesinde, tepkime kendiliğinden kondenzasyon aracılığıyla gerçekleşir. Bu metot genel olarak düşük maliyetli olup, yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezi zordur [19]. Şekil 1.5'te PLA'nın doğrudan polikondenzasyon yöntemi ile üretim şeması verilmektedir.



Şekil 1.5. Doğrudan polimerizasyon [19]

İlk defa 1932'de Carothers tarafından gerçekleştirilen halka açılması polimerizasyonunda, ilk aşamada yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilememesine rağmen zamanla geliştirilen yöntemle artık çok yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilmektedir. Ayrıca stereodüzenliliği yüksek polimerler elde edilebilmektedir [28]. Bu polimerizasyon yönteminde öncelikle oligomerik PLA elde edilir, daha sonra depolimerizasyon ile laktit yapısı oluşur. Elde edilen laktit, yüksek ortalama mol kütlesine ulaşmak için halka açılma mekanizmasına göre tekrar polimerize edilir. Bu yöntem ile yüksek ortalama mol kütlesinde polimer üretilebilmektedir (~500,000 Da). Süreçte kalay, alüminyum, çinko ve kurşun gibi katalizörler ve n-,sec-, ters-bütil lityum gibi katalizörler kullanılmaktadır [34]. Şekil 1.6'da laktit birimlerinin halka açılma polimerizasyonu verilmiştir.



Şekil 1.6. Halka açılma polimerizasyonu [19]

PLA yarı kristalin ya da amorf yapıda olan, rijit termoplastik ve alifatik polimerlerdir. Bu polimer hem polietilenteraftalat (PET) karakteristiğine sahip olması hem de PP özelliğini sergilemesiyle benzersiz bir özellik içermektedir. Bunun yanı sıra PLA, çevre dostu olması ve biyouyumluluk gibi özelliklere sahip olmasıyla da; plastik uygulamalarında, paketleme alanında, ziraat ürünlerinde, tek kullanımlık ürünlerde ve medikal alanda potansiyel kullanım olanağı bulmaktadır [35].

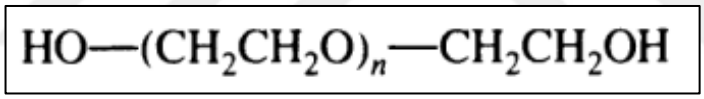
PLA'nın işlenebilirliği, kristalizasyon ve bozunma davranışları, yapısındaki L- ve D-izomerlerinin oranı ile ilgilidir. PLA'nın stereokimyasal yapısı; L-, D- ve mezo-yapıdaki laktidlerin harmanlanması ile ya da kopolimerizasyonları ile

ayarlanabilmektedir. Bu sayede yapının ne kadarının amorf, ne kadarının kristalin olacağı ayarlanabilmekte ve farklı camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_e) değerlerine sahip ürünler elde edilebilmektedir [19].

Günümüzde PLA'nın işlenmesinde kullanılan yöntemler, PLA'nın erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta eriyik hale getirilmesi esasına dayanmaktadır. Eriyik haldeki polimere basınç yardımı ile istenilen şekil verilebilir. Daha sonra polimere verilen geometri soğumayla beraber sabitlenir. PLA temelli ürünler ektrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama, termoformlama, basınçla kalıplama ve şişirerek kalıplama gibi birçok konvansiyonel teknikle işlenmeye uygundur [19,31].

1.2.2. Poli (etilen glikol) (PEG)

Lineer ve dallanmış olarak çeşitli molekül ağırlıklarında bulunabilen poli(etilen glikol) (PEG) doğal bir polieterdir. Suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünebilen PEG, birçok biyoteknik ve biyomedikal uygulama alanlarında kullanılmaktadır [36]. Şekil 1.7'de PEG'in kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.7. Poli(etilen glikol)'ün kimyasal yapısı [36]

PEG 1000'den düşük molekül ağırlıklarında viskoz ve renksiz sıvı yapısındayken, daha yüksek molekül ağırlıklarında ise mumsu ve beyaz katı yapısındadır. PEG genellikle birkaç zincir transfer ve sonlandırma basamaklarından oluşan aniyonik başlatıcılı süreç ile hazırlanır. PEG'in biyomedikal ve biyoteknik alanlarda kullanılmasına olanak sağlayan özellikleri şunlardır:

-Su, tolüen, metilen klorid ve birçok organik çözücüde çözünebilme
-Etil eter, hegzen ve etilen glikol'de çözünememe
-Metal katyonlarla kompleks oluşturabilme
-Diğer polimerlerin sulu çözeltilerinde iki fazlı sistem formunu oluşturabilme
-Toksik olmaması
-Biyolojik malzemelerle uyumlu olması [36-38].

Günümüzde PLA'nın plastikleştirilmesi için genellikle poli(etilen oksit), sitrat esterler, poli(propilen glikol), poli(etilen glikol) ve asetil-tir-n-bütil sitrat (ATBC)

kullanılmaktadır. PEG diğerleriyle kıyaslandığında, iyi biyouyumluluğa ve biyobozunurluğa sahip olmakla birlikte ucuz bir polimerdir. Ayrıca PEG moleküler yapısında hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle, köpük alev geciktirme sisteminde kömürleştirme ajanı olarak ta rol alabilir [5,39].

1.2.3. Yanmayı önleyici/geciktirici malzemeler

Yanma ısı, oksijen ve yakıt üçlüsü bir araya geldiğinde gerçeklesen kimyasal bir olaydır. Bu üç bileşenden ısı, alevlenmeyi başlatan etkendir ve ışık, ateş gibi çevresel kaynaklardan sağlanır. Yanma için gerekli oksijen atmosferde bulunmaktadır. Üçüncü bileşen olan yakıt ise malzemenin yapımında kullanılan maddenin kendisidir. Alev geciktirici ve duman bastırıcı malzemeler, katkı maddeleri ve reaktifler olarak iki ana gruba ayrılır. Katkı maddeleri genellikle dolgu maddeleri olarak kullanılıp, reaktif bileşenlerin aksine diğer bileşenlerle tepkimeye girmez. Plastiklerin bileşiminde polimer dışındaki alev geciktirici katkı mineral miktarı sürekli artmaktadır. Bu yardımcı malzemeler plastik yapma (karıştırma, çekme veya döküm esnasında viskozite değiştirici, plastikleştiriciler, döküm kalıbından gevşeticiler vs.) ve aynı zamanda nihai ürüne mukavemet, rijidlik, esneklik ve kullanım şartlarına direnç de sağlar [40].

Alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılan kimyasallar, yanmayı önleyen veya geciktiren maddelerdir. Yanma olayı esnasında gerçekleşen malzemenin ısınması, bozunması, tutuşması ve alevin büyümesi adımlarından birisine etki ederler. Alev geciktiriciler yanma için gerekli olan ısı, oksijen ve yakıt faktörlerinden birisini veya birkaçını sınırlayarak yanmayı durdurur veya yavaşlatırlar. Alev geciktiriciler üç ana gruba ayrılabilir:

-Halojenli alev geciktiriciler

-Fosforlu alev geciktiriciler

-Hidrat (sulu) alev geciktiriciler [41].

Halojenli alev geciktiriciler yapılarında brom (Br), klor (Cl) ve flor (F) gibi halojen içeren alev geciktiricilerdir. Örnek olarak; dekabrom difenil eter $C_{12}Br_{10}O$, oktabrom difenil eter $C_{12}H_2Br_8O$, pentabrom difenil eter $C_{12}H_5Br_5O$, poliklor bifenil C12H10-xClx verilebilir. Halojenli alev geciktiriciler; yanma için gerekli küçük moleküllerin oluşumunu engellerler, alev üzerinde yanmayan gazlardan bir örtü oluştururlar ve

bunların parçalanması endotermik olduğu için ısıyı azaltırlar ve soğutma etkisi yaparlar [41].

Fosforlu alev geciktiriciler yapılarında fosfor bulunduran alev geciktiricilerdir. Örnek olarak; amonyum polifosfat (APP), kırmızı fosfor, TPP, 2-etilhekzil difenil fosfat verilebilir. Fosforlu alev geciktiriciler; yüzey üzerinde yanmayan bir katman oluştururlar, bu katman malzeme yüzeyi üzerindeki yanma bölgesine oksijen girmesini engeller. Ayrıca yanma ile açığa çıkan ısıyı absorbe ederek, yanmanın durmasına yardımcı olurlar. Malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinde az bir değişime sebep olurken, yanma direncini arttırırlar [41].

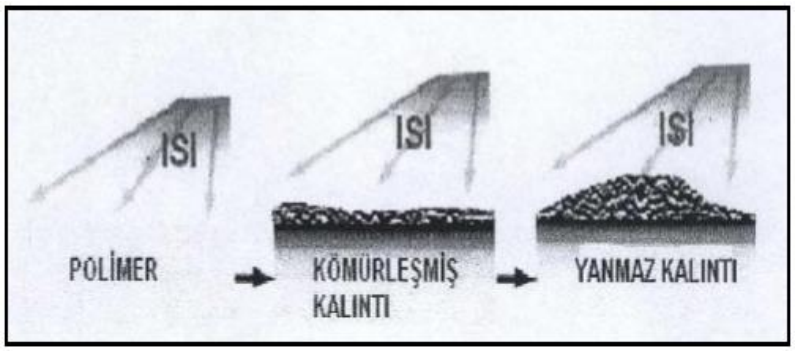
Hidrat (sulu) alev geciktiriciler yapılarında su bulunduran inorganik bileşiklerdir. Örnek olarak; alüminyum trihidroksit $Al(OH)_3$ ve magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$ verilebilir. Bu tür alev geciktiricilerde ısı altında, alev geciktirici bileşiklerinden ayrılan su molekülleri, soğutma etkisi ile yanmayı yavaşlatır. Alüminyum trihidroksit, 350°C'de kütlesinin %34,6'sını, magnezyum hidroksit ise 450°C'de kütlesinin %30,9'unu kaybeder ve su üretir. Hidrat (sulu) alev geciktiricilerin, fazla kullanılması nedeniyle, malzemenin mekanik özelliklerini kötü yönde etkilemesi en büyük dezavantajıdır. İyi bir yanma geciktirici, malzemenin yanma direncini artırırken fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde kötüleşmeye neden olmaması gerekir [41].

Genelde alev geciktiricilerin, öncelikle alev geciktirme etkisine sahip olması ve daha sonra içine katıldığı ana malzemenin işlenme özelliklerine zarar vermemesi beklenir. Belli oranlarda ilave edilen alev geciktirici katkı maddeleri, hem kolay yanıcı ana malzemeyi seyreltmekte hem de ana maddenin oksijen indeksini azaltmaktadır. Oksijen indeksi ana maddenin yanmasına devam edebilmesi için gerekli olan minimum oksijen miktarıdır. Etkin bir alev geciktirici katkı maddesinden şu özellikler istenir:

-Düşük tutuşma hızı
-Düşük hızda ve miktarda duman meydana gelmesi
-Yanabilen gazlarının düşük seviyede tutuşabilmeleri ve zehirli olmaması
-Kullanım sırasında yanıcılığın şiddetinin azaltılabilmesi
-Belirli kullanım alanı için özelliklerinin ve görünüşlerinin kabul edilebilir olabilmesi

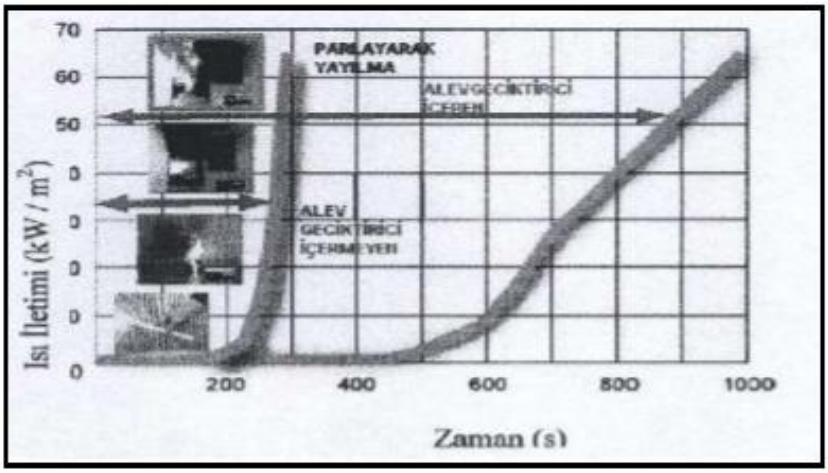
-Ürünün fiyatına etkisinin az olması [40].

Bu katkı malzemeleri, özellikle polimerlerde ateşe maruz kaldıkça yüzey ile alev arasında zamanla bir bariyer tabaka oluştururlar. Bu kalın, kömürleşmiş tabaka da ürün içerisine oksijen girişini engellediği için yanmayı geciktirir. Kömürleşmiş tabaka oluşumu Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Polimer yüzeyinde oluşan kömürleşmiş tabaka [40]

Bir alev geciktirici, alev ve malzeme arasında bariyer olarak davranan katı bir birikim oluşumunu sağlaması nedeniyle kullanım kolaylığı oluşturmaktadır. Alev ve duman yerine katı artığın oluşması hem yangına müdahaleyi kolaylaştırmakta hem de yangının büyümesini engellemektedir. Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin yangın anındaki davranışı Şekil 1.9'da gösterilmiştir. Buna göre alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemeler aynı ısı iletim katsayına sahip olmalarına rağmen, aleve maruz bırakıldıklarında alev geciktirici içeren malzemeler yaklaşık olarak 5 kat daha fazla sürede alevin parlayarak yayılmasına neden olmaktadır.

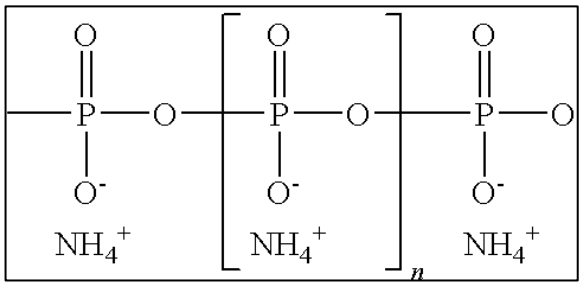


Şekil 1.9. Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin aleve maruz bırakıldıkları zamanki davranışları [40]

Alev geciktirici ve türevleri çalışma mekanizması, gaz fazında gerçekleşen yanma prosesinin radikal mekanizmasını durdurmalarına dayanır. Böylece alevde gerçekleşen ekzotermik olaylar durdurulur bu da sistemin soğumasını ve yanıcı gazların azalmasını sağlar. Son derece aktif olan HO ve H gaz fazında diğer radikallerle reaksiyona girebilirler. Yanmanın hızını düşüren daha az aktif radikaller oluşturulur [40].

1.2.3.1. Amonyum polifosfat (APP)

Genel anlamda gıda katkısı, gübre ve alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılan amonyum polifosfat (APP), amonyak ve fosforik asidin inorganik tuzudur. Şekil 1.10'da APP'nin kimyasal yapısı verilmiştir [42]. Tekstil ve boya gibi birçok uygulama alanına sahip olan APP çoğunlukla poliolefinler ve özellikle polipropilen (PP) ile birleştirilerek kabaran sistemlerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Daha geniş kullanım alanları ise termosetler, epoksiler, poliüretan kumaş ve poliüretan köpük sistemleridir [43,44]. Şişirici ajanlardan olan pentaeritritol ve melamin gibi nişasta bazlı malzemelerle birleştirildiğinde köpük sistemi elde edilir [45,46].

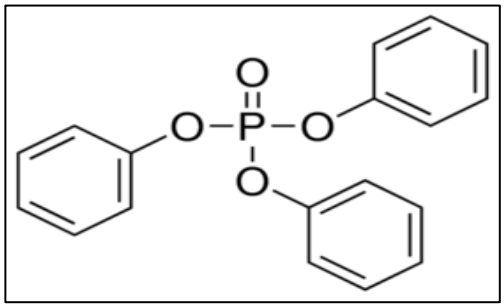


Şekil 1.10. Amonyum polifosfat'ın kimyasal yapısı [46]

1.2.3.2. Trifenil fosfat (TPP)

Fosforik asit ve fenol'ün esteri olan trifenil fosfat (TPP), genellikle alev geciktirici ve plastikleştirici olarak kullanılmaktadır [47-48]. Elektronik ekipmanlar, PVC, hidrolik akışkanları, yapıştırıcılar ve tekstil reçinelerinde alev geciktirici olarak kullanılan TPP'nin alev geciktirme mekanizması şu şekildedir: öncelikle termal bozunma sırasında fosforik asit açığa çıkar, daha sonra sıkıştırılmış fazda blok ısı transferi gerçekleşir. Geleneksel polimerler için etkili alev geciktiricilerden biri olan TPP,

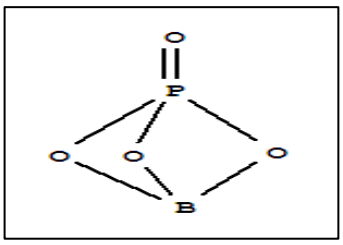
sadece gaz fazda etkili olan bir alev geciktiricidir [49]. TPP ayrıca vernikler, cilalar ve hidrolik akışkanları için plastikleştirici olarak kullanılmaktadır [50]. Şekil 1.11'da TPP'nin yapısı verilmiştir.



Şekil 1.11. Trifenil fosfat'ın kimyasal yapısı [50]

1.3.3.3. Bor fosfat (BP)

İnorganik bir bileşik olan bor fosfat (BP)'ın en kolay üretim yöntemi fosforik asit ve borik asitten sentez tepkimesidir [51,52]. BP'nin kimyasal yapısı Şekil 1.12'de verilmiştir. BP özellikle organik tepkimeler için önemli bir katalizördür [53,54]. Hidrotermal ve mikrodalga sentezi gibi yeni üretim yöntemleri de literatürde yer almaktadır [53,55]. Borlu bileşik sentezlerinde mikrodalga kullanımının potansiyel üstünlük sağladığı ve üretim maliyetlerinde önemli bir miktarda düşüş sağladığı yine literatürde belirtilmiştir. Mikrodalga yönteminin geleneksel yöntemlere göre birçok üstünlüğü olduğu bilinmektedir. Örneğin; diğer yöntemlere göre 2- 50 kat hızlı sonuç vermektedir, ürün kalitesini artırmaktadır ve kısa sürede yüksek enerjiyi sağlamaktadır [56]. Mikrodalga ile gerçekleştirilen borlu bileşik sentezlerinde, reaksiyonun sol jel kıvamında olması sentezin doğru ve çabuk sonuca ulaşmasını sağlamaktadır [55].



Şekil 1.12. Bor fosfat'ın kimyasal yapısı [52]

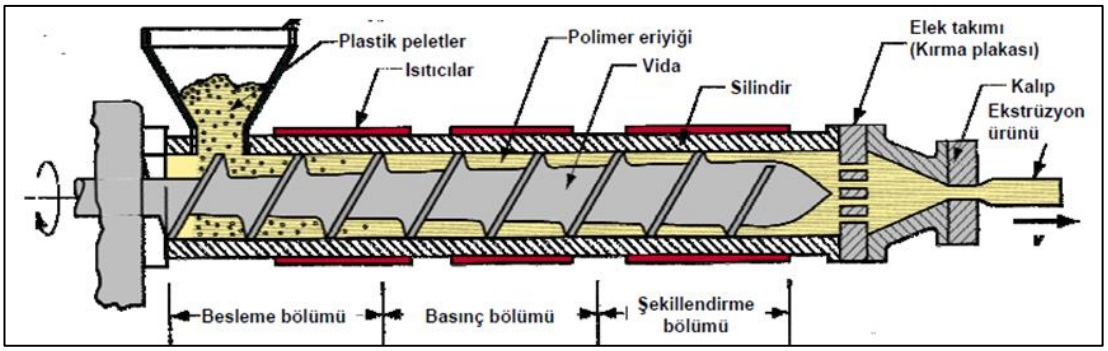
1.3. Çalışmada Kullanılan Numune Üretim Yöntemleri

1.3.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, plastik bir maddenin ısı ile akıcı hale getirilerek belirli bir şekilli kalıptan (kafa, başlık) basınç altında sürekli geçirilerek biçimlendirilmesi yöntemidir. Bu üretim sürecini diğer üretim yöntemlerinden ayıran yönü ise plastik ekstrüzyon üretim yönteminin sürekli bir proses olmasıdır. Ekstrüzyon biçimlendirme yönteminde başlıca film (kalınlığı yaklaşık 0,04-0,4 mm arasında değişen düz plastik tabaka), levha (kalınlığı 0,4 mm den büyük düz plastik tabaka), boru, çubuk, profil (farklı kesit geometrilerinde ürünler) ve malzeme üzerine kaplama şeklinde ürünler elde edilebilir [57,58].

Bir ekstrüderin temel bileşenleri kontrol paneli, besleyici, vida, kovan ve kalıptır. Kontrol paneli, ekstrüzyon işleminin idare edildiği bölümdür. Vida ekstrüderin en önemli parçasıdır. Çünkü taşıma, ısıtma, eritme ve karıştırma gibi işlemler vida tarafından gerçekleştirilir. Bu sebeple sürecin kararlılığı ve ürünün kalitesi vida tasarımına bağlıdır. Kovan, vidanın içinde yer aldığı silindir şeklindeki bölümdür. Genellikle çelikten yapılır ve yüksek aşınma direncine sahiptir. Kovanın aşınma direnci vidadan daha yüksektir. Çünkü vidayı tamir etmek ya da değiştirmek kovanı değiştirmekten daha kolaydır. Kalıp ekstrüderin ucunda, boşaltma bölgesinde yer alır. Görevi ürün olarak alınan plastiğe istenilen şekli vermektir [59].

Şekil 1.13'te gösterildiği gibi bir ekstrüzyon makinesinde toz veya granül halindeki polimer besleme hunisinden sürekli olarak ısıtma silindirine (kovan) gönderilir. Burada bulunan sonsuz vidanın yardımı ile ileri itilir. Silindire ilerledikçe gerek silindir cidarından aldığı ısı ile gerekse kaymanın meydana getirdiği iç sürtünmeden dolayı ısınır, yumuşar ve erir. Silindirin ucuna ulaşıldığında belirli miktar depolanır ve buradan makinenin ucuna bağlı olan ve ürünün kesit şeklini tayin eden bir kalıptan basılarak geçmeye zorlanır. Kalıptan çıktıktan sonra kalıp boşluğunun şeklini alan ürün, düzenli bir şekilde soğutulur ve istenilen uzunlukta kesilir [60,61].

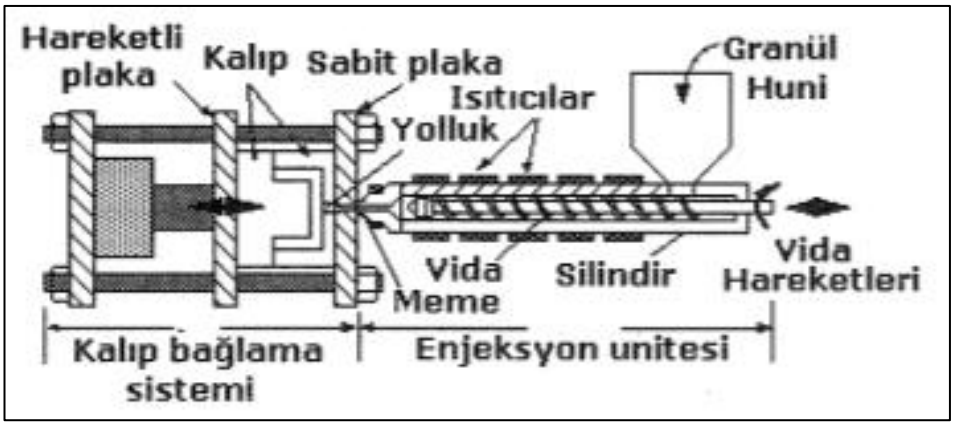


Şekil 1.13. Ekstrüzyon makinesinin şeması [60]

1.3.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama, termoplastik bir polimerin ısıtılmış bir cihaz silindirinin lülesinden kapalı bir kalıba basınç uygulanarak enjekte edilmesi ile yapılan bir kalıplama işlemdir [62].

Prensip olarak enjeksiyonlu kalıplama işlemi şu şekilde yapılır (Şekil 1.14): Toz veya granül şeklinde bulunan polimer besleme hunisinden silindire aktarılır. Burada malzeme ısıtılarak ergimiş hale getirilir. Aynı zamanda silindirin içinde bulunan sonsuz vida, dönerek malzemeyi silindirin ön kısmına taşır. Burada toplanan malzeme, vidanın eksenel bir hareketi ile yüksek basınçla meme kanalı ve yolluktan kalıbın boşluğuna sevk edilir. Parça halini alan polimer soğuyuncaya kadar baskı altında tutulur. Soğuduktan sonra hareketli plakanın ileri hareketi ile kalıp açılır ve parça iticilerin yardımı ile dışarıya çıkarılır. Kalıbın açılması sırasında vida geriye çekilir, parça çıktıktan sonra kalıp kapanır ve yeni bir kalıplama işlemi için huniden silindire polimer aktarılır [60].



Şekil 1.14. Enjeksiyonlu kalıplama prosesini gösteren makine şeması [60]

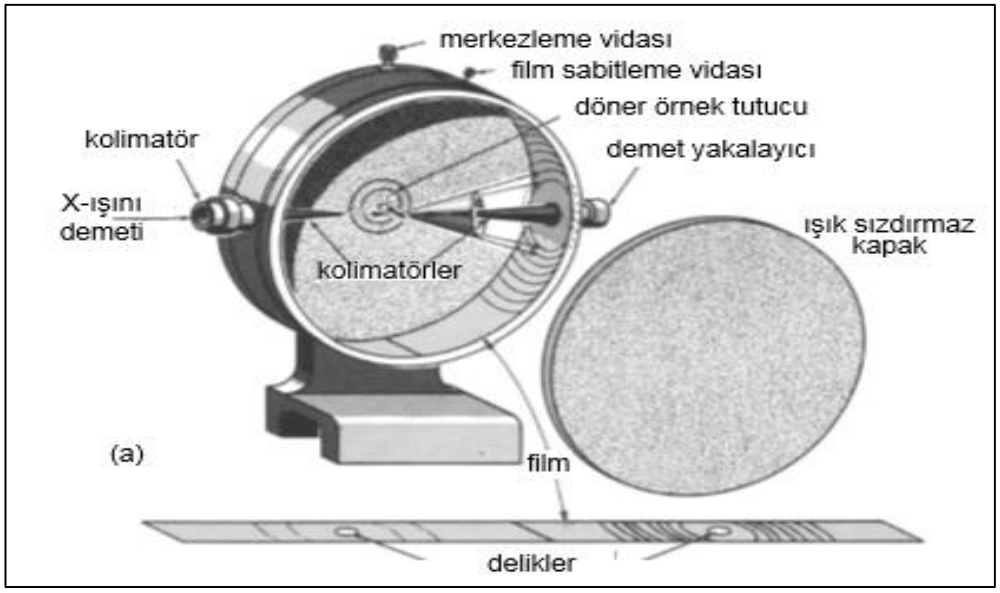
1.4. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

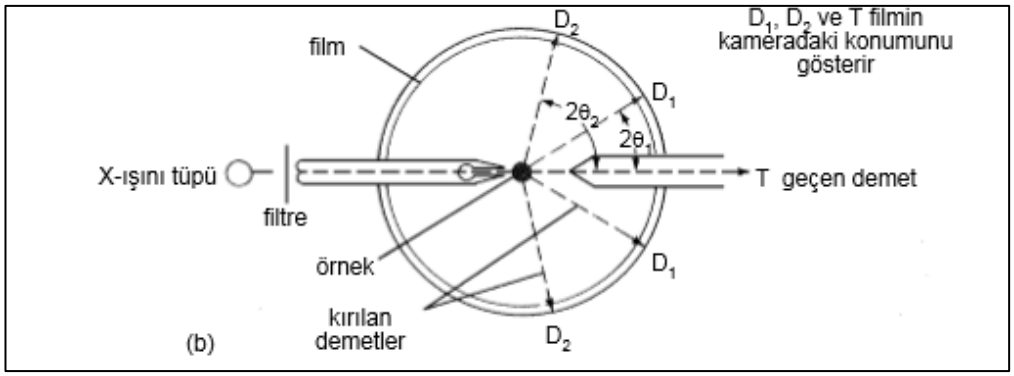
1.4.1. X-Işını difraksiyonu (XRD)

Kristal maddelerdeki düzenlemeler ve boşluklar X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılabilmektedir. Metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özellikleri kolaylıkla incelenir. X-ışını difraksiyonu ile kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanımlanması çok kolaydır. Bu uygulama her kristal maddenin kendine özgü bir X-ışını difraksiyon şekli vermesine dayanır. Bilinmeyen madde için elde edilen şekille aynı şekli veren referans belirlenerek (kıyaslanarak) maddenin ne olduğu saptanır. Difraksiyon verilerinden bazen bir karışımdaki kristalin bir maddeye ait kantitatif bilgiler de alınabilir [63].

Analitik difraksiyon çalışmalarında kristal örneği ezilerek ince ve homojen bir toz haline getirilir. Bu haldeyken pek çok sayıdaki küçük kristalle her yöne doğru yönelmiş durumdadırlar. Örnekten bir X-ışını demeti geçirildiğinde taneciklerin önemli bir bölümü Bragg koşuluna uygun olarak (yüzeyler arası mesafeleri uygun olan her yüzeyden yansıyarak) yönlenirler ve bir difraksiyon şekli oluştururlar [64].

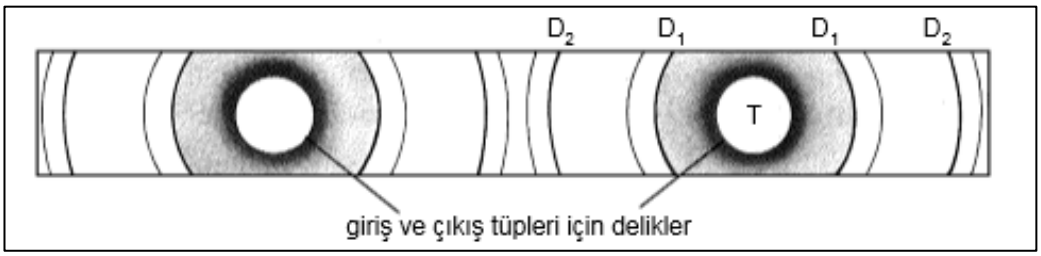
Fotoğrafik kayıt toz örneklerin difraksiyon şekillerini kaydetmede uygulanan klasik bir yöntemdir. Bu amaçla kullanılan ve en iyi bilinen cihaz Şekil 1.15a-b'de gösterilen "Debye-Scherrer" toz fotoğraf makinesidir [63].





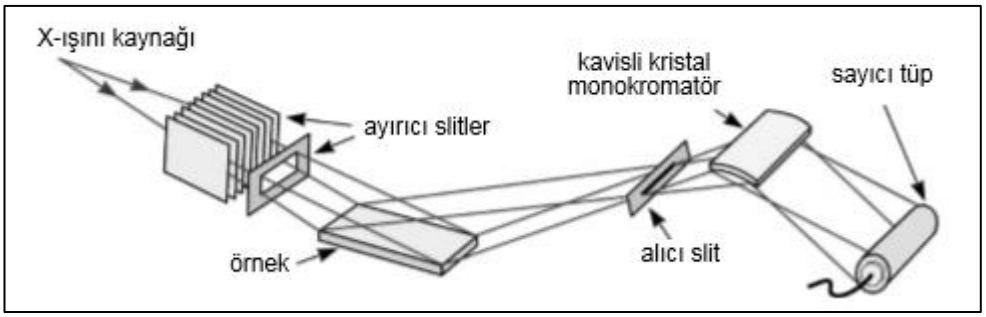
Şekil 1.15. (a) Bir Debye-Scherrer toz kamera (b) toz kamerasının şematik diyagramı [63]

Burada bir Coolidge tüpünden gelen demet monokromatik bir ışın (bakır veya molibden K hattı) elde edilmesi için bir filtreden geçirilir ve dar bir tüpe gönderilerek paralel hale getirilir. Fotoğraf makinesi silindir şeklindedir ve iç kısmına silindirik bir şerit veya bir film yerleştirilmiştir. Silindirin iç çapı 11.46 cm'dir, bu durumda filmin her bir milimetresi 0,5 dereceye (θ) eşit olur. Örnek ayarlanabilir bir uç ile ışın demetinin merkezinde tutulur. Şekil 1.16'da pozlandırılan ve tab edilen filmin görünüşü verilmiştir. Her hat takımı (D_1, D_2 ve diğerleri gibi), bir kristal düzlemleri takımının difraksiyonunu gösterir. Her hattın Bragg açısı (θ), fotoğraf makinesinin geometrisinden kolayca bulunur [63].



Şekil 1.16. Tabedildikten sonra film şeridinin görünümü [63]

Şekil 1.17'deki gibi bir cihazla difraksiyon şekilleri elde edilebilir. Burada, sabit kaynak süzülmüş bir Coolidge tüpü demetidir. Bir emisyon veya absorbsiyon spektrumundaki gibi, burada da otomatik tarama ile difraksiyon şekli elde edilir [63].



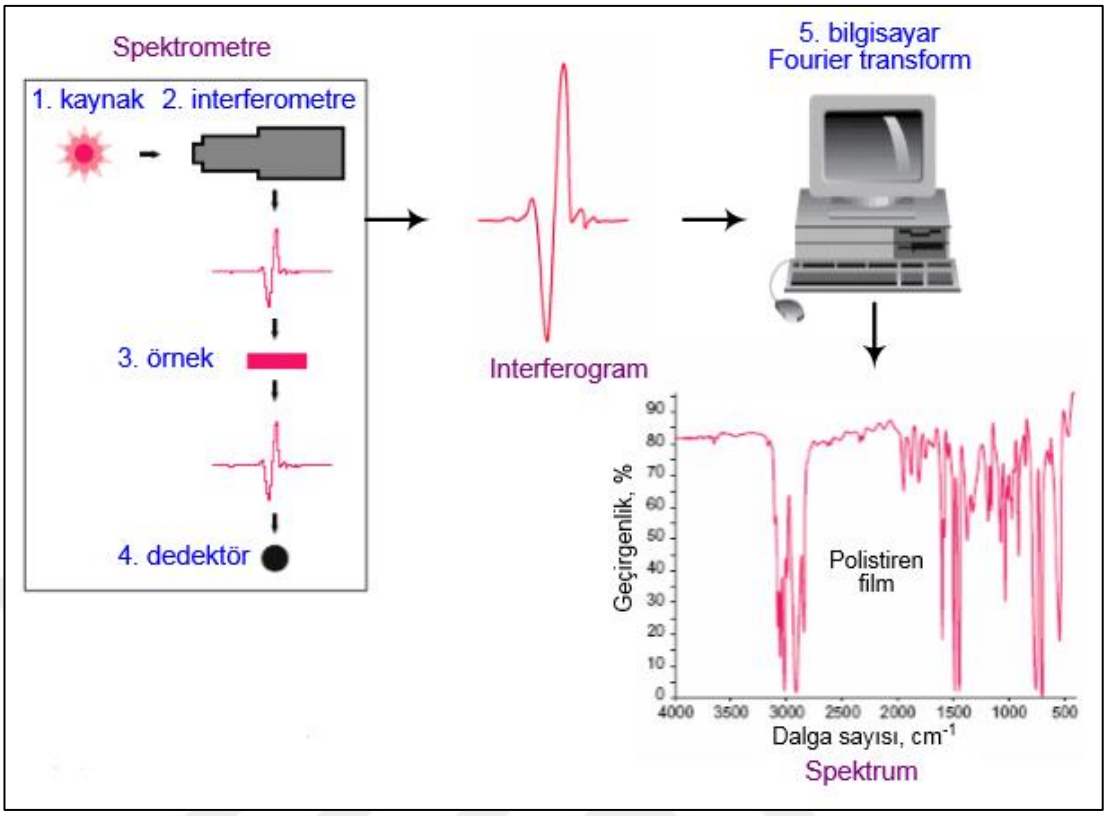
Şekil 1.17. X-ışını difraktometre optik düzeninin şematik görünümü [63]

Difraksiyon şekilleri yorumlanırken; bir taneciğin toz difraksiyonunun şekli, hatların konumlarından (θ ve 2θ olarak) ve şiddetlerinden yararlanılarak tanımlanır. Difraksiyon açısı 2θ, bir takım kristalin düzlemler arasındaki mesafelerden saptanır. Bragg eşitliğiyle, kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçülen açıdan d mesafesi kolaylıkla hesaplanır. Hat şiddetleri, her düzlem takımındaki atomik yansıtma merkezlerinin cinsine ve sayısına göre değişir [63].

Kristaller deneysel verilere göre tanımlanır. ASTM (American Society for Testing Materials)'da saf maddelerin d mesafeleri ile hat şiddetlerini gösteren, yaklaşık 10000 referans saf kristalin maddeye ait, kartlardan oluşan bir sıralama sistemi vardır. Sistem en şiddetli hattan başlayarak en düşük şiddetteki hatta kadar devam eder. Kartlarda bir analitin en şiddetli hattını veren d mesafesinin (A^0) yüzde birkaçına kadar inen değerlere kadar olan tüm değerler bulunur. Sistemin kullanımında, analitin en şiddetli hattının d mesafesini karşılayan kart bulunur, sonra ikinci derecede şiddetli banda ait olan kart saptanır; üçünü, dördüncü,…, vs., şiddetteki hatların d mesafesini gösteren kartların da belirlenmesiyle bilinmeyen analitin hatları ile aynı hatları veren referans saptanarak örnek tanımlanır [63].

1.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; 4000~14000 cm^{-1}), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; 400~4000 cm^{-1}) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; 4~400 cm^{-1}) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır [65]. Bir örneğin FTIR analiz süreci Şekil 1.18'de gösterilmiştir.



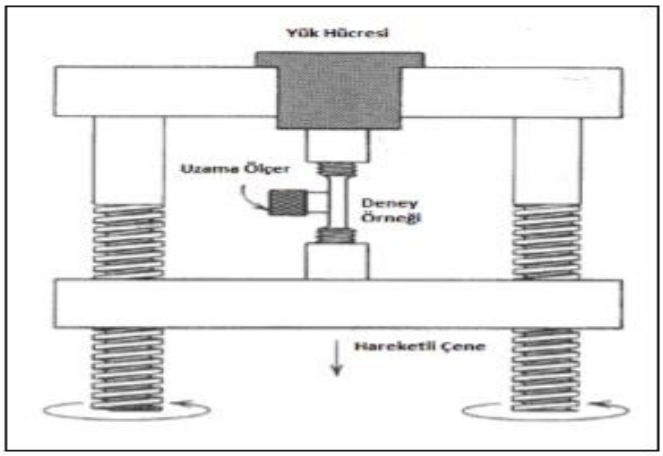
Şekil 1.18. Bir örneğin FTIR analiz süreci ve spektrumu [63]

Siyah-cisim kaynaktan (1) çıkan infrared ışın demeti, enerjiyi kontrol eden bir yarıktan geçerek spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (2) girer. Oluşan interferogram sinyali örnek (3) kompartımanına yönlendirilir. Burada örneğin özelliğine ve analizin tipine göre geçirilir veya yansıtılır. Enerjinin özel frekansları örnek tarafından absorblanır. Örnek kompartımanından çıkan demet son ölçme için dedektörden (4) geçer; dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek özellikte olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara (5) gönderilir. Burası Fourier transformasyonun gerçekleştirildiği kısımdır. Sonuç olarak IR spektrum kaydedilir ve sunucuya sunulur [63].

1.4.3. Çekme testi

Çekme testi, çok farklı sektörlerde yaygın olarak kullanılan malzemelerin statik ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi yöntemidir. Malzemelerin mekanik özellikleri olarak bilinen akma, çekme ve kopma mukavemeti; akma, çekme, kopma uzama değerleri, elastiklik modülü vb. birçok parametre çekme testi sonucunda elde edilir [66].

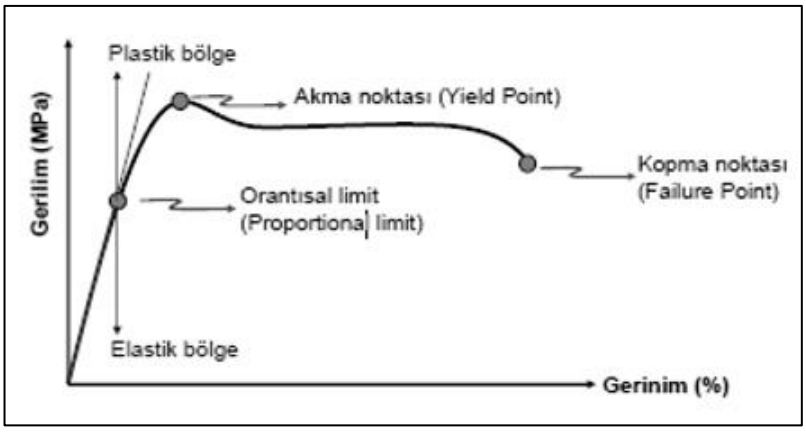
Çekme testi malzemelerin statik yük altındaki elastik ve plastik davranışlarının (mekanik özeliklerinin) belirlenmesi, mekanik davranışlarına göre sınıflandırılması ve malzeme seçimi amacıyla yapılır [67]. Çekme cihazı esas olarak; birbirine göre aşağı ve yukarı hareket edebilen, deney parçasının bağlandığı iki çene ve bunlara hareket veya kuvvet veren, bu iki büyüklüğü ölçen ünitelerden oluşur. Çenelerden birisi sabit hızda hareket ettirilerek deney parçasına değişken miktarlarda çekme kuvveti uygulanır ve bu kuvvete karşılık gelen uzama kaydedilir [59]. Bir çekme cihazının temel bileşenleri Şekil 1.19'te görülmektedir.



Şekil 1.19. Çekme cihazının temel bileşenleri [59]

Çekme testinde, standartlara uygun olarak hazırlanmış bir test numunesine tek eksenli ve sabit hızla artan bir çekme kuvveti uygulanır. Uygulanan eksenel kuvvet ile bu kuvvetin uygulanması sonucu numunenin boyunda meydana gelen uzama, çekme cihazı tarafından sürekli olarak kaydedilerek gerilim-gerinim eğrisi elde edilir [67].

Çekme testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrileri örnek boyutlarından bağımsızdır. Gerilim-gerinim eğrisi altında kalan alan, malzemeyi kırmak için gerekli olan enerjiyle orantılıdır ve malzemenin tokluğunun bir ölçüsüdür. Malzeme küçük gerilimlere maruz kaldığı sürece elastikiyet özelliğini korur ve bu süreçte meydana gelen şekil değişimleri kalıcı değildir. Malzemenin elastik özellik sergilediği en üst nokta orantısal limit noktasıdır. Bu noktadan sonra malzeme plastik deformasyon bölgesine geçiş yapmıştır ve artık oluşan şekil değişimleri kalıcı hale gelmiştir. Tipik bir gerilim-gerinim eğrisi Şekil 1.20'de görülmektedir [68].



Şekil 1.20. Gerilim-gerinim eğrisi [68]

Gerilim birim alana uygulanan kuvvettir. Malzemeye uygulanan çekme kuvvetinin malzemenin başlangıçtaki kesit alanına oranıyla hesaplanır. Denklik (1.1)'de bulunan "σ" gerilimi (MPa), "F" uygulanan kuvveti (N), "A" ise malzemenin başlangıçtaki kesit alanını (mm^2) ifade etmektedir [68];

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{1.1}$$

Gerinim malzemenin başlangıçtaki boyu ile anlık uzama boyundaki farkın başlangıçtaki boyuna oranıyla hesaplanır. Hesaplanan değer yüz ile çarpılarak yüzde uzama değeri bulunur. Denklik (1.2)'de bulunan "ε" uzamayı, "L_0" uzama bölgesindeki ilk boyu (mm), "L" ise uzama bölgesinde oluşan uzunluğu (mm) ifade etmektedir [68];

$$\in = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{1.2}$$

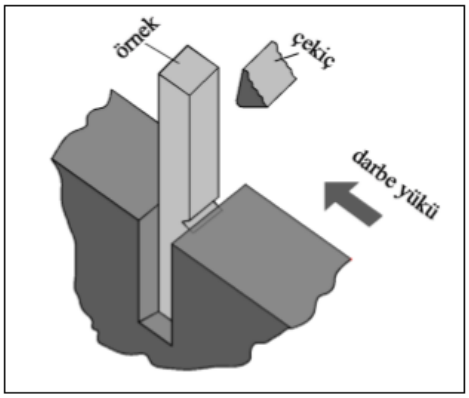
1.4.4. Darbe testi

Darbe testi malzemelerin ani darbelere karşı gösterdikleri dayanımın ölçülmesini ve dayanım değerlerinin elde edilmesi için kullanılan bir başka mekanik testtir. Darbe dayanımı ise birim boyuttaki malzemenin kırılması için gerekli olan enerjidir [69].

Polimer sektöründe yaygın olarak sarkaçlı darbe testi yöntemleri kullanılmaktadır. Sarkaçlı darbe testi yöntemleri de kendi aralarında Izod darbe testi ve Charpy darbe testi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu iki teknikte de test cihazının çalışma

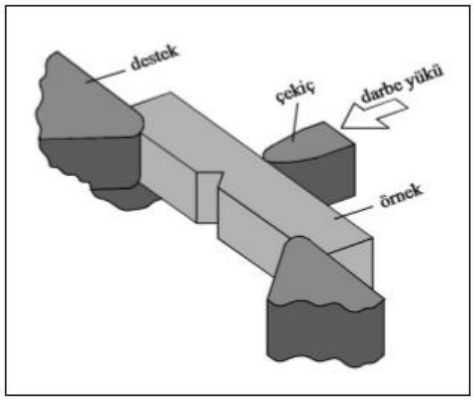
prensibi aynı olup, aralarındaki tek fark örneğin yerleştirilme şeklidir. Bununla birlikte her iki test de çentikli ve çentiksiz durumlarda yapılabilmektedir [69].

Izod darbe testinde, örnek cihaza dik bir şekilde yerleştirilir (Şekil 1.21). Yukarıdan serbest bırakılan çekiç örneğe çarpar ve kırılmasını sağlar. Kırılma sonucunda örneğin sönümleyebileceği maksimum enerji değeri cihaz tarafından belirlenir. Test edilecek örneğin eni, boyu, kalınlığı, çentikli veya çentiksiz oluşu ve uygulanacak yük miktarı gibi parametreler ise kullanılacak standarda uygun olarak seçilir [59].



Şekil 1.21. Izod darbe testi [59]

Charpy darbe testi ise izod darbe testi ile benzer şekilde uygulanır. Ancak aralarında örneğin cihaza yerleştirilmesi, uygulanan enerjinin farklı olması ve çekicin örneğe farklı açıdan vurması gibi farklılıklar söz konusudur. Bu yöntemde örnek cihaza yatay bir şekilde yerleştirilir (Şekil 1.22). Bunun yanı sıra test edilecek örneğin eni, boyu, kalınlığı, çentikli veya çentiksiz oluşu ve uygulanacak yük miktarı gibi parametreler ise izod darbe testinde olduğu gibi kullanılacak standarda uygun olarak seçilir [59].

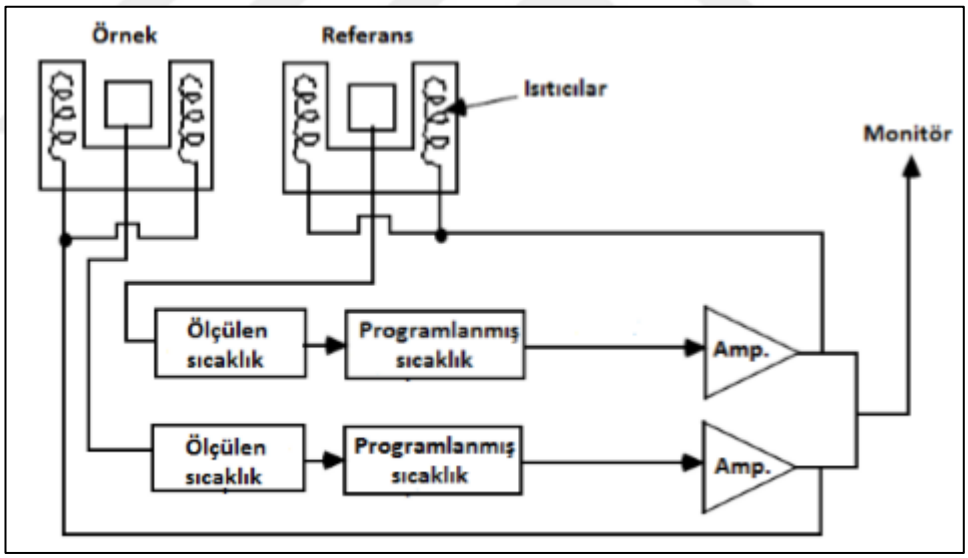


Şekil 1.22. Charpy darbe testi [59]

1.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

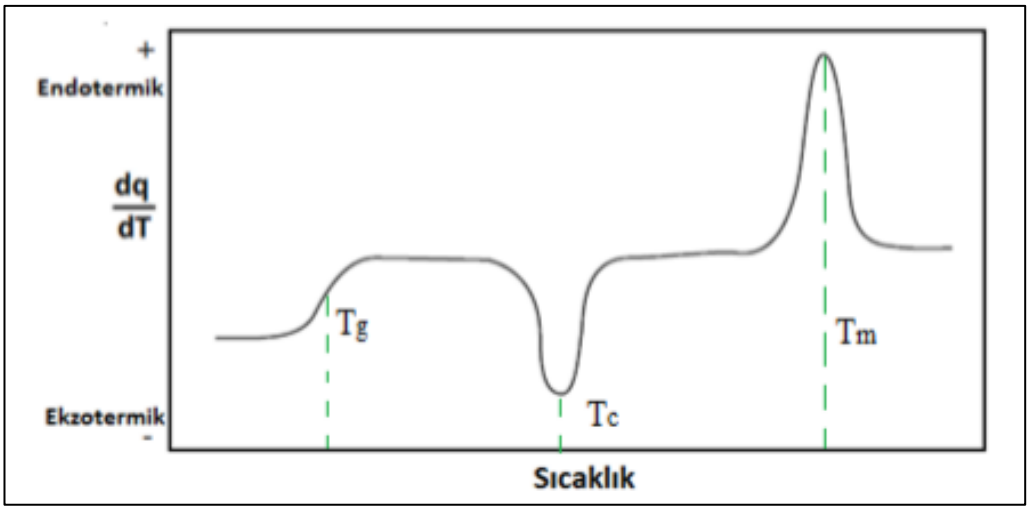
Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), numune ve referansa ısı akısı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen ısıl bir yöntemdir. Bu yöntem örnek ile referansın sıcaklıklarının aynı tutulması temeline dayanır. DSC ile malzemenin ısıl geçişlerdeki entalpi değişimi (ΔH), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c), ısıl bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilir [70,71].

DSC'nin şematik gösterimi Şekil 1.23'de verilmiştir. DSC'de referans ve örnek olmak üzere iki hazne (chamber) vardır. Referans haznesine boş kap, örnek haznesine ise örneğin içine yerleştirildiği örnek kabı yerleştirilir. Ardından iki hazne de istenilen sıcaklığa ısıtılır veya soğutulur. Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilmeye çalışılır [72].



Şekil 1.23. DSC cihazının çalışma şeması [72]

Analiz sırasında örnek sıcaklığı referans sıcaklığından yüksek olduğunda (endotermik) pozitif bir sinyal elde edilir. Referans sıcaklığı örnek sıcaklığından yüksek olduğunda (ekzotermik) negatif bir sinyal elde edilir. Şekil 1.24'te bir DSC termogramından elde edilen ısıl geçişler gösterilmiştir [72].



Şekil 1.24. DSC termogramından elde edilen ısıl geçişler [72]

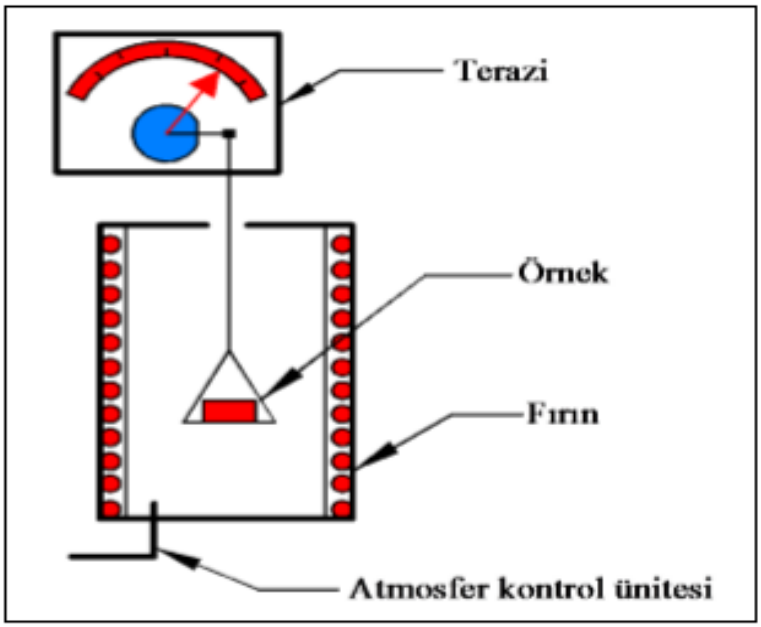
1.4.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Termogravimetrik yöntemler, sıcaklık değişiminin numune kütlesinde değişim oluşturması nedeni ile büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme (oksidasyon) tepkimeleri ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi işlemlerle sınırlıdır [73].

Termogravimetrik analiz genel olarak üç şekilde gerçekleştirilebilir: (1) izotermal termogravimetrik analiz, (2) yarı izotermal termogravimetrik analiz, (3) dinamik termogravimetrik analiz. İzotermal termogravimetrik analizde numunenin kütlesi, sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Yarı izotermal termogravimetrik analizde örnek artan bir seri sıcaklığın her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtılır. Dinamik termogravimetrik analizde ise örnek, sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde değiştirilen bir ortamda ısıtılır [74].

Termogravimetri kurutma işlemleri, bozunma tepkimeleri, inert atmosferlerde piroliz veya oksijen/hava içinde oksidatif enerji kaybıyla ilgili ve stokiyometrik olarak meydana gelen bozulmaların aydınlatılmasında kullanılabilir. Termogravimetrik yöntemler polimerlerle ilgili çalışmalarda çok fazla kullanılmaktadır. Bir

termogravimetrik analiz cihazı temel olarak mikro hassasiyette bir terazi, bir fırın, inert ya da bazen reaktif bir atmosfer oluşturmaya yarayan bir atmosfer kontrol ünitesi ve enstrümental kontrol sağlayan bir bilgisayar sisteminden oluşur (Şekil 1.25) [74].



Şekil 1.25. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi [59]

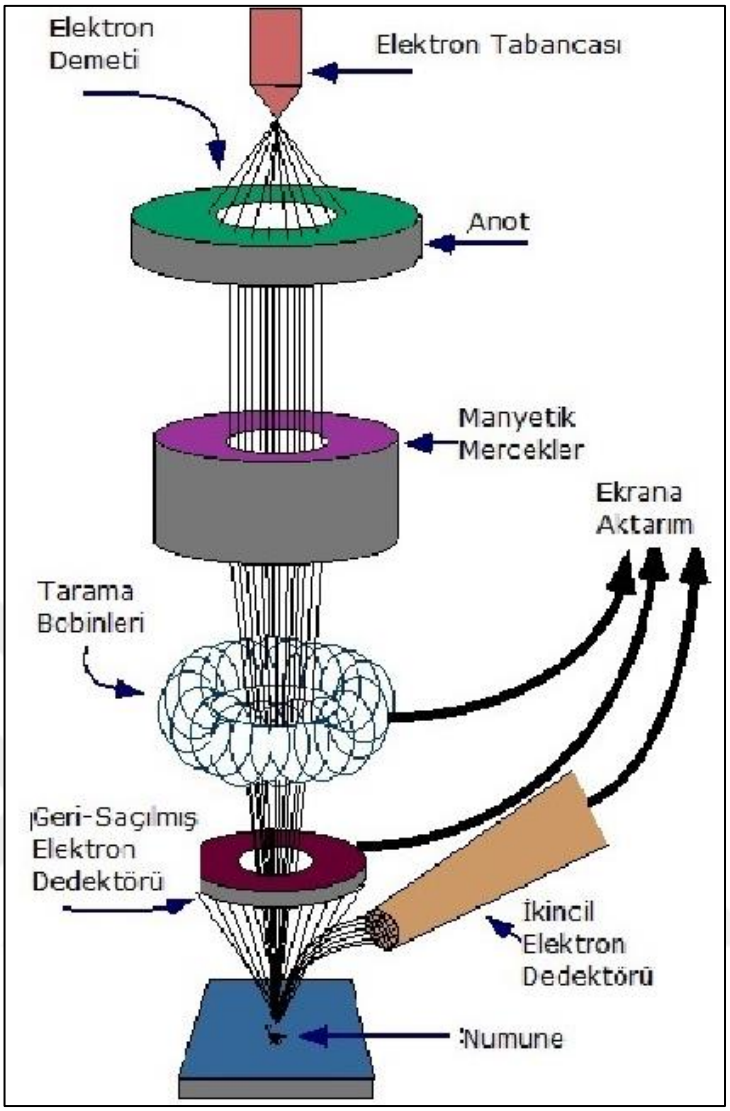
1.4.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu temel olarak Tungsten, Lantan Hekza Borit Katot'tan veya Alan Emisyonlu (FEG) Gün'den ortaya çıkan elektronların, incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. Genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 Ev'dan 100 keV'a kadar değişebilir. Yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu ortaya çıkan ikincil elektronlardır. Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar

ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir [75].

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşmede ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronlarıdır. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle katı hal foto dedektörleri yardımıyla tespit edilir. Bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımın şiddetine göre çıkış sinyali verirler. İncelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir. Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir [75].

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise, karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını 10 mm^2 çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanırsa, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM'de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur [75]. Şekil 1.26'da tipik bir SEM cihazının çalışma prensibi verilmiştir [76].



Şekil 1.26. SEM cihazının çalışma prensibi [76]

1.4.8. Limit (sınırlayıcı) oksijen indeksi (LOI)

Havadaki oksijen oranı yaklaşık % 21 civarındadır. Azot, CO_2, su, vs. kalan diğer ürünler yanma olayını desteklemezler. Havada kendiliğinden sönme özelliğine sahip bazı malzemelerin artan oksijen/azot oranına bağlı olarak artan bir yanma davranışı gösterdiği deneylerle kanıtlanmıştır. Diğer taraftan, havada hızlı bir şekilde yanan malzemeler yüksek oranda azot içeren atmosferde kendiliğinden sönme davranışı göstermektedir. Bu durum yanmayı sınıflandırmada genel ve faydalı bir teste öncülük eder. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi, bir malzemenin yanmasını sürdüreceği minimum oksijen miktarını tespit eder [77].

Limit oksijen indeksi, belirli deney şartlarında, dik konumdaki deney numunelerinin yanmalarının devamı için, azot ve oksijen gaz karışımlarında bulunması gerekli en düşük oksijen konsantrasyonu olarak açıklanmaktadır. Sonuçlar, hacimce % oksijen cinsinden verilmektedir. LOI yöntemi, ASTM D2863 [78] ya da ISO 4589-2 ve 4589-3 [79,80] standartlarına uygun olarak gerçekleştirilen deneysel işlemleri kapsamaktadır. Çeşitli malzeme türleri için önceden belirlenmiş boyutlara sahip deney numunesi, içerisinden yukarı doğru bir oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine düşey olarak yerleştirilmektedir [40].

Deney numunesinin üst ucu tutuşturulduktan sonra deney numunesinin yanma davranışı incelenerek yanmanın devam süresi veya yanan deney numunesi uzunluğu, bu tür bir yanma için önceden belirlenmiş sınır değerlerle karşılaştırılmaktadır. Farklı oksijen konsantrasyonlarında, bir seri deney numunesi kullanılarak yapılan deneylerle, yanmanın devam etmesi için gerekli en düşük oksijen konsantrasyonu değeri istatistiki bir yöntem olan Dixon'ın alt–üst yöntemi kullanılarak hesaplaması yapılmaktadır[40].

LOI sonuçları, bazı kontrollü laboratuvar şartları altında plastik malzemelerin yanma özelliklerinin hassas bir ölçümünü sağlamaktadır ve bu bakımdan kalite kontrol amacı için faydalı olabilmektedir. Elde edilen sonuçlar, deney numunelerinin şekline, yönlenmesine, yalıtımına ve tutuşturma şartlarına bağlıdır. Farklı kalınlıklarda deney numuneleri veya farklı tutuşturma işlemleri kullanılarak elde edilen sonuçlar, başka yangın şartları altındaki tutuşabilirlik özellikleriyle ilişkilendirilemeyebilir. Ayrıca, standartta verilen yöntemlere göre elde edilen sonuçlar, bir malzeme tipinin veya şeklinin, gerçek yangın şartları altında arz edeceği yangın tehlikelerini tarif etmek veya değerlendirmek için kullanılmamalıdır. Ancak, belli bir malzeme için özel bir uygulama alanı ile ilgili yangın tehlikesi değerlendirilirken, bu standarda göre elde edilen sonuçlar, yangınla ilgili bütün faktörleri hesaba katan genel bir yaklaşımda, anlamlı bir katkı sağlayabilmektedir [40].

Bu amaçla geniş kullanım alanı bulan polimerik malzemelerin aleve karşı dayanıksızlıkları, düşük termal ve mekanik özellikleri yanmayı geciktirici çeşitli katkı maddelerinin ilavesiyle iyileştirilir [40].

LOI değeri 25'ten büyük olan materyal havada genelde kendiliğinden sönmekte, 25'ten küçük olan ise çok kolay yanmaktadır [81]. Denklik 1.3'te sınırlayıcı oksijen indeksinin hesaplama formülü verilmiştir [77]:

$$\mathrm{LOI} = \frac{\mathrm{O_{2,cr}}}{\mathrm{O_{2,cr}+N_2}} \qquad (1.3)$$

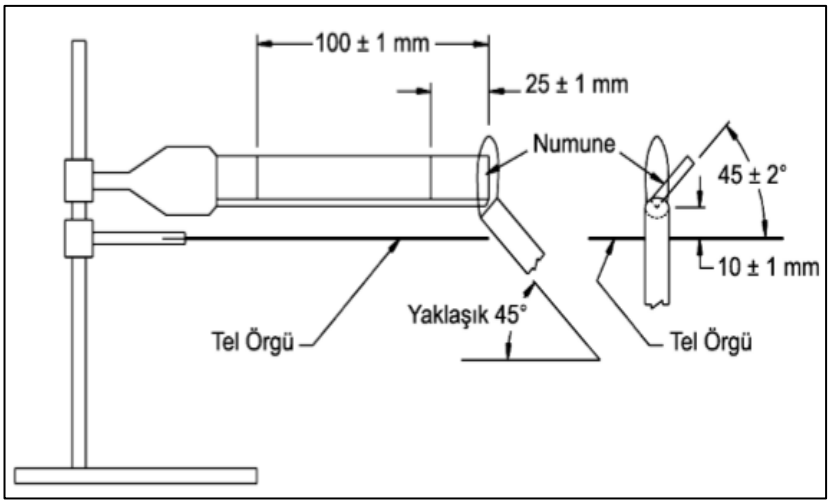
[$O_{2,cr}$] ve [N_2] sırasıyla, içeri akış gazlarındaki minimum yanma boyu kriterini geçmek için istenen minimum oksijen derişimi ve içeri akış gazlarındaki azot derişimleridir [77].

Nelson güç tutuşturucunun, bir malzemenin oksijen indeksini nasıl değiştirdiği konusundaki araştırmasında, ilk olarak malzemeleri oksijen indekslerine göre deneysel açıdan LOI<20,95 olanlar ve LOI>100 olanlar şeklinde anlamlı gruplara ayırmıştır ve bu gruplamaya göre malzemeleri yanıcı olanlar ve yanıcı olmayanlar olarak adlandırmıştır. Sonuçta, LOI<20.95 olanlar yanıcı olanlar, 20,95<LOI<28 olanlar yavaş yananlar, 28<LOI<100 olanlar da yanıcı olmayanlar olarak tanımlanmıştır [82].

1.4.9. UL-94 Yatay yanma testi

UL-94 yanma testi mühendislik uygulamalarında, küçük alevli bir tutuşturma kaynağı (alev beki) ile temasta olan düşey konumlu deney numunelerinin yanma özelliklerinin tayininin yapılmasında kullanılmaktadır [41].

UL-94 standardına göre yapılan yanmazlık testlerinde malzeme, belirli açılarda ve belirli boyutlardaki bir alev kaynağına yine standart tarafından belirlenmiş sürelerde temas ettirilir. Malzemede oluşan alevin sönme süreleri, alevin malzemeyi damlatarak başka bir yanıcı kaynağa alevi sıçratma veya sıçratmama kabiliyeti test edilerek ölçülür [83]. UL-94 testinin şematik gösterimi Şekil 1.27'de verilmiştir [41].



Şekil 1.27. UL-94 testinin şematik gösterimi [41]

UL-94 testinde alev, örneğe 10 saniye boyunca uygulanır ve uzaklaştırılır. Alev sönme süresi t_1 (alevin sönmesi için gerekli olan süre) kaydedilir. Sönme olayı gerçekleştikten sonra örnek tekrar 10 saniye boyunca aleve maruz bırakılır ve alev sönme süresi t_2 kaydedilir. Test boyunca örneğin alt kısmında konumlandırılmış halde bulunan pamuğu tutuşturmak için düşen damlalar not edilir. Bu veriler eşliğinde malzemenin tutuşabilirliği, her bir örneğin bireysel yanma süresi, tüm örneklerin toplam yanma süresi ve düşen damla sayısı ile ilgili olarak üç kategoride (V0, V1, V2) sınıflandırılır. UL-94 testi için sınıflandırma şartları Tablo 1.1'de gösterilmektedir [84].

Tablo 1.1. UL-94 sınıflandırması için kriterler [84]

Gözlem	**V0**	**V1**	**V2**
t_1	<10	<30	<30
t_2	<10	<30	<30
$t_1 + t_2$ (beş örnek için)	<50	<250	<250
Pamuğun damlayan parçalar ile alev alması	Hayır	Hayır	Evet
Parçanın tamamen yanması	Hayır	Hayır	Hayır

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri, numune üretim yöntemleri ve üretilen numunelerin karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar anlatılmıştır.

2.1. Malzemeler

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	**Ticari Adı ve Firma**	**Özellikleri**
PLA	PLA 2002D, Natureworks	Erime sıcaklığı: 60-65°C, M_n: ~ 200000, Yoğunluk: 1,24 g/cm^3 MFI: 5-7 g/10dk (190°C, 2,16 kg)
PEG8000	Aldrich	M_n: ~ 8000, T_m: 62°C
Amonyum polifosfat	Mileflame APP 201 MPI Chemie BV	Bozunma sıcaklığı: 283 °C Yoğunluk: 1,9 g/cm^3
Tri-fenil Fosfat	Across	Erime sıcaklığı: 53 °C Molekül ağırlığı: 326 g/mol

2.2. Bor Fosfat Sentezi

Çalışmada alev geciktirici olarak kullanılan katkılardan biri olan bor fosfat, mikrodalga fırın içerisinde bor ve fosfat bazlı hammaddeler kullanılarak sentezlenmiştir. Bor fosfat sentez tepkimesi aşağıdaki gibidir:

$$H_3BO_3(s)+(NH_4)H_2PO_4(s)+CH_4N_2O(s) \rightarrow BPO_4(s)+3NH_3(g)+2H_2O(g)+CO_2(g)$$

Bu tepkimede H_3BO_3 borik asit, $(NH_4)H_2PO_4$ amonyum dihidrojen fosfat, CH_4N_2O üre ve BPO_4 ise bor fosfattır. Reaksiyon karışımı hazırlanırken borik asit ve amonyum dihidrojen fosfat stokiyometrik oranda kullanılmıştır. Mikrodalga

aktivatörü olarak kullanılan üre ise amonyum dihidrojen fosfat kütlesinin %40'ı kadar alınıp, karışıma eklenmiştir. Bütün bu malzemeler homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra mikrodalga fırında, 8 dakika 720 watt güçte tepkime gerçekleştirilmiştir. Tepkime tamamlandıktan sonra, tepkime kabı, ortamda kalan üreyi uzaklaştırabilmek için kül fırınında 600 derece sıcaklıkta 4 saat bekletilmiştir. Kül fırınından çıkarılan tepkime kabındaki bor fosfat kaptan alınarak, agat havanda mümkün olduğunca fazla öğütülerek toz haline getirilmiştir. Sentezlenen bor fosfatın karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) ve X-Işını Difraktometresi (XRD) analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

2.3. Yöntem

2.3.1. Deneysel tasarım

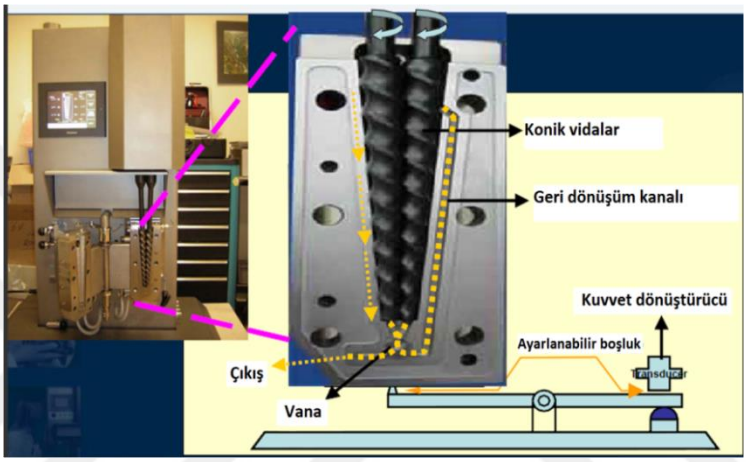
Çalışmada öncelikle ağırlıkça %10 PEG içeren PLA/PEG karışımı üretilmiş ve bu karışım kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. Daha sonra alev geciktirici katkı maddeleri ağırlıkça %10 olacak şekilde önce tek tek, ardından eşit miktarda ikili formda ve son olarak üçlü bileşimde PLA/PEG karışımına eklenerek kompozitler üretilmiştir. Hazırlanan karışımların bileşimleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Hazırlanan kompozitlerin karışım oranları

	Bileşen	**%Bileşim**
1	PLA	100
2	PLA/PEG	90/10
3	PLA/PEG/**APP**	(PLA/PEG) **90** / APP **10**
4	PLA/PEG/**TPP**	(PLA/PEG) **90** / TPP **10**
5	PLA/PEG/**BP**	(PLA/PEG) **90** / BP **10**
6	PLA/PEG/**APP-TPP**	(PLA/PEG) **90** / APP **5**-TPP **5**
7	PLA/PEG/**APP-BP**	(PLA/PEG) **90** / APP **5**-BP **5**
8	PLA/PEG/**TPP-BP**	(PLA/PEG) **90** / TPP **5**-BP **5**
9	PLA/PEG/**APP-TPP-BP**	(PLA/PEG) **90** / APP **5** - TPP **2.5**- BP **2.5**
10	PLA/PEG/**TPP-APP-BP**	(PLA/PEG) **90** / TPP **5** - APP **2.5**- BP **2.5**
11	PLA/PEG/**BP-APP-TPP**	(PLA/PEG) **90** / BP **5** - APP **2.5** - TPP **2.5**

2.3.2. Kompozitlerin hazırlanması

Karışımlar hazırlanmadan önce PLA 24 saat boyunda 80°C'de vakumlu bir etüvde kurutulmuştur. Karışımların hazırlanmasında laboratuvar tipi mikro harmanlayıcı (ekstrüder) (Şekil 2.1) kullanılmıştır. Polimer karışımı ve yanmazlık sağlayıcı katkılar, mikro harmanlayıcıya üstten, besleme hunisi aracılığı ile beslenmiştir. Beslemeden sonra karıştırma hızı, çalışma değeri olan 100 rpm'e çıkarılmıştır. Karıştırma sıcaklığı 200°C, karıştırma süresi ise 3 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.1. Mikro harmanlayıcı (Karıştırma ünitesi)

Elde edilen karışımların kalıplanmasında enjeksiyon ile kalıplama (Şekil 2.2) yöntemi kullanılmıştır. Ekstruderdeki karışım süresi sonunda elde edilen eriyik haldeki malzeme, enjeksiyon cihazının 200°C'ye ayarlanmış haznesine aktarılmıştır. Ardından eriyik haldeki malzeme 25 °C sıcaklıktaki kalıba 10 bar basınçta basılmış ve 2 farklı kalıpta üretilen çekme ve darbe testi numuneleri kalıptan çıkarılmıştır.



Şekil 2.2. Laboratuar ölçekli mikro enjeksiyonla kalıplama cihazı

2.4. Karakterizasyon

2.4.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

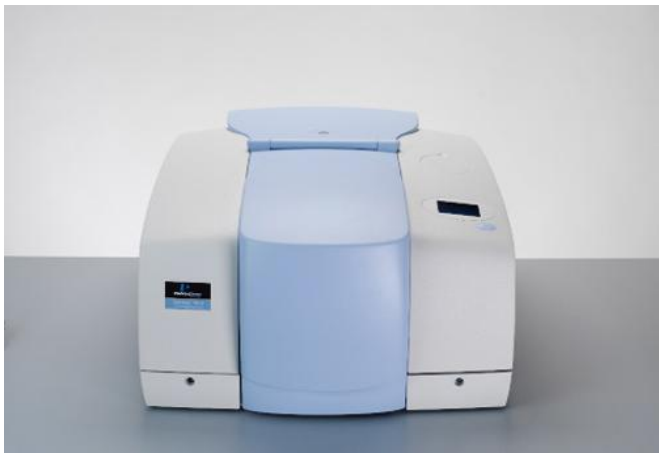
Mikrodalga fırın içerisinde sentezlenen bor fosfat, kristal yapıların belirlenmesi amacıyla "Rigaku, Miniflex II" markalı X-ışını difraktometresinde Cu Kα(λ= 0,15418 nm) ışımasıyla analiz edilmiştir (Şekil 2.3). Analizler 1-80° 2θ (2 Theta) aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3. Çalışmada kullanılan XRD cihazı

2.4.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Sentezlenen bor fosfattaki kimyasal grupların tayini FTIR analizi ile yapılmıştır. Analiz için "Perkin Elmer Spectrum 100" markalı cihaz kullanılmıştır (Şekil 2.4). Analizler 4000–650 cm^{-1} dalga boyları arasında elmas uç kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2.4. Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı

2.4.3. Çekme Testi

Üretilen kompozitler “Lloyd Instruments-LRX Plus” marka çekme cihazında, 5 kN yük altında ve oda sıcaklığında 5 mm/dk çekme hızı ile test edilmiştir. Çalışmada, malzemelerin mekanik davranışlarını karşılaştırmak amacıyla çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri incelenmiştir. Çekme testlerinde kullanılan cihaz Şekil 2.5’de görülmektedir.



Şekil 2.5. Lloyd Instruments-LRX Plus marka çekme testi cihazı

2.4.4. Darbe Testi

Örneklere Instron Ceast 9050 markalı darbe cihazıyla ASTM D 5942 standardına uygun olarak darbe testi yapılmıştır (Şekil 2.6). Test için 5,5 J’luk çekiç kullanılmıştır. Örneklere 3,46 m/sn hızla darbe uygulanarak, darbe dayanımı değerleri belirlenmiştir. Numunelere çentik açılmamıştır.



Şekil 2.6. Instron Ceast 9050 cihazı

2.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Üretilen örneklerin diferansiyel taramalı kalorimetri analizleri Mettler Toledo DSC 1 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7). Örnekler 25°C'den 200°C'ye 5°C/dak ısıtma hızı ile ısıtılarak, DSC termogramları elde edilmiştir. Ölçüm sırasında sisteme 80 ml/dak hacimsel akış hızında azot beslenmiştir. Sonuçlar "Star^e System" yazılımı kullanılarak değerlendirilmiş erime sıcaklıkları (T_m), erime entalpileri (ΔH_m) ve % kristalinite (% X_c) değerleri hesaplanmıştır. % kristalinite değerleri hesaplanırken aşağıdaki denklik kullanılmıştır:

$$X_c\,\% = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\varphi \Delta H_F}\right) \qquad (2.1)$$

Denklikte bulunan ΔH_m üretilen PLA kompozitlerinin erime entalpilerini, ΔH_c kristalizasyon entalpilerini, ΔH_f saf kristalin polimer matris için erime entalpisini ve φ ise kompoziti oluşturan matrisin % miktarını ifade etmektedir. PLA için ΔH_f değeri ise literatürden 93,1 J/g olarak bulunmuştur [85].



Şekil 2.7. Mettler Toledo DSC 1 cihazı

2.4.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Kompozitlerin termogravimetrik analizleri Perkin Elmer marka TGA cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.8). Ölçümler 25 °C ile 800 °C arasında 10 °C/dk. ısıtma hızında, azot ve hava ortamında ayrı ayrı olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 2.8. Perkin Elmer marka TGA cihazı

2.4.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Örneklerin çekme testi sonucunda oluşan kırılma yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. Daha sonra JSM-6510 Scanning Electron Microscope markalı taramalı elektron mikroskopu cihazı kullanılarak 3 farklı büyütme oranında SEM mikrografları elde edilmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. JSM-6510 Scanning Electron Microscope marka SEM cihazı

2.4.8. Limit (sınırlayıcı) oksijen indeksi (LOI)

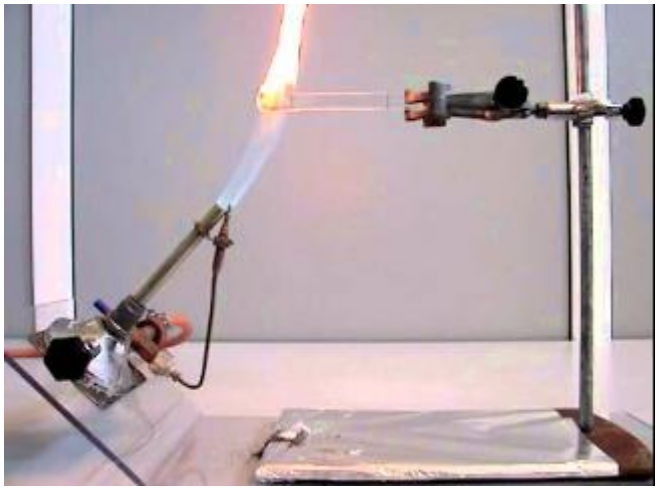
Fosfat bazlı alev geciktirici katkı maddeleri içeren PLA/PEG kompozitlerine aleve karşı dayanım testleri uygulanmış, bu amaçla LOI test cihazında ISO 4589-2 standardına uygun olarak ölçümler yapılmıştır (Şekil 2.10). Numuneler 80x10x4 mm ölçülerinde hazırlanarak, içerisinden yukarı doğru oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine dikey olarak yerleştirilmiştir. Deney numuneleri üst ucundan tutuşturulduktan sonra numunelerin yanma davranışı incelenerek yanmanın devam süresi ve yanan deney numunesinin uzunluğu, yanma için önceden belirlenmiş sınır değerlerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar hacimce % oksijen cinsinden rapor edilmiştir.



Şekil 2.10. Mares Teknik marka LOI cihazı

2.4.9 UL-94 Yatay yanma testi

Örneklerin yatay yanma yayılma hızı ASTM D-635 standardına göre hazırlanan test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.11). 80x10x4 mm boyutlarındaki örnekler numune tutucuya yatay olarak yerleştirilmiş, 45 derecelik açı ve 10 s süreyle aleve maruz tutulmuştur. Alev sönme süresi t_1 kaydedilmiş ve sönme olayından sonra numune tekrar 10 s süreyle aleve maruz bırakılmıştır. İkinci alev sönme süresi t_2 de kaydedilmiştir. Ayrıca test boyunca numunenin alt kısmında konumlandırılmış halde bulunan pamuğa numuneden damla düşmesi ve düşen damlacığın pamuğu tutuşturma durumu da gözlenmiştir. Daha sonra elde edilen alev yayılım sonuçları kaydedilmiştir.



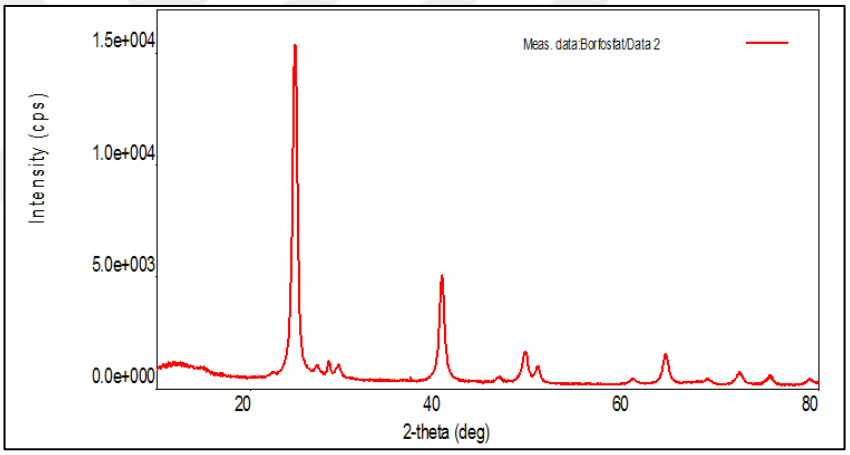
Şekil 2.11. Yatay yanma test düzeneği

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

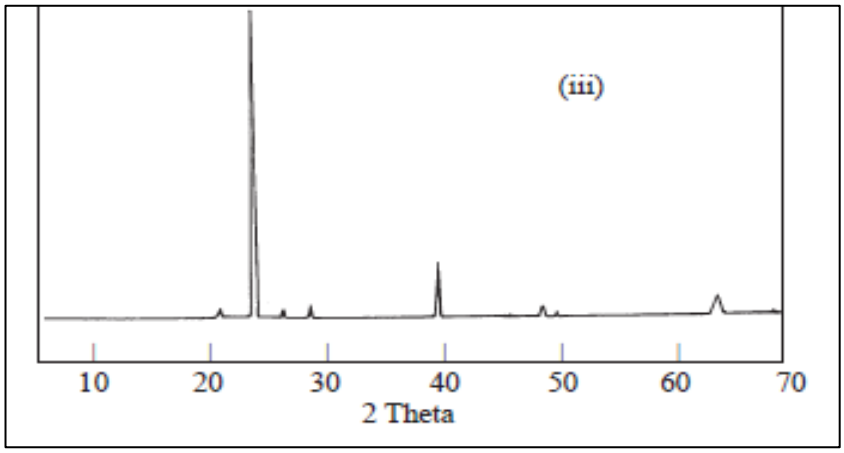
3.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

Mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenen bor fosfata XRD analizi yapılmış ve literatür bulguları ile kıyaslanmıştır. Şekil 3.1 ve 3.2'de sırasıyla sentezlenen ve literatürden alınan bor fosfat XRD difraktogramları yer almaktadır.

Şekil 3.1 ve 3.2 birbiriyle kıyaslandığında, üretilen bor fosfat ile literatürden alınan bor fosfat XRD piklerinin aynı 2 Theta değerlerinde bulunduğu görülmektedir. Bu durum sentezlenen ürünün bor fosfat olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Mikrodalga enerjisi yöntemi ile sentezlenen bor fosfatın XRD difraktogramı



Şekil 3.2. Literatürden alınan bor fosfat XRD difraktogramı [55]

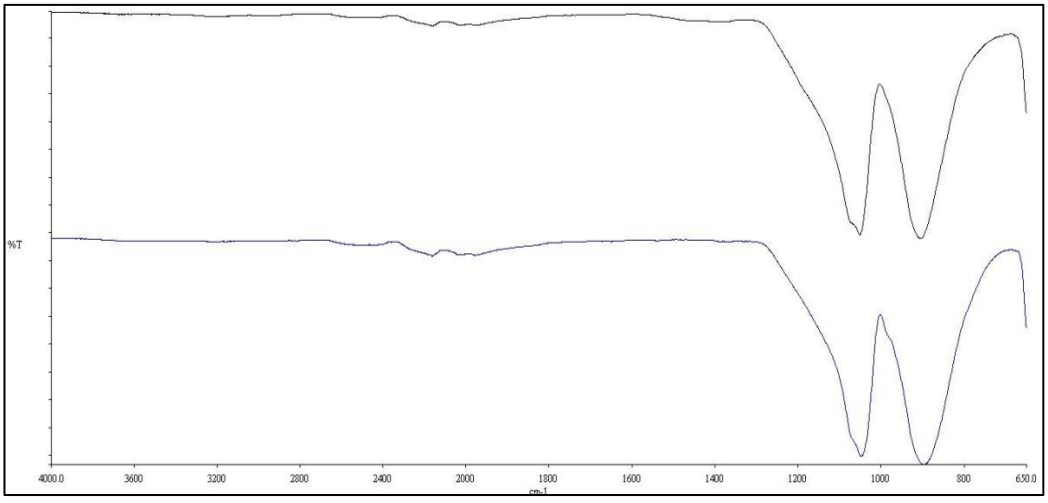
Yüksek sıcaklıkta bor içeren bileşiklerin sentezinde açığa çıkan gazların emilim oranları daha yüksek olmaktadır. Bu nedenle sıcaklığın yüksek tutulması açığa çıkan gazların daha çabuk ayrışmasını sağlamaktadır [86]. Kül fırınında yüksek sıcaklığa maruz bırakılan krozede gazlar tamamen ayrışmıştır.

Bu çalışmayla bor fosfat'ın borik asit, amonyum dihidrojen fosfat ve üre bileşikleri kullanılarak kül fırını ve mikrodalga yöntemleri ile sentezlenebileceği kanıtlanmıştır. Oluşan BPO_4 polimer yapısına katılabilir ve alev geciktirici olarak kullanılabilir.

3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenen bor fosfatın kimyasal yapısı FTIR analizi ile de incelenmiştir. Sentezlenen bor fosfat ile kullanılan cihazın kütüphanesinden alınan bor fosfat FTIR spektrumları kıyaslanmış ve Şekil 3.3'te FTIR spektrumlarının karşılaştırması verilmiştir. Spektrumlarda gözlenen benzerlik, sentezlenen ürünün bor fosfat olduğunu kanıtlamaktadır.

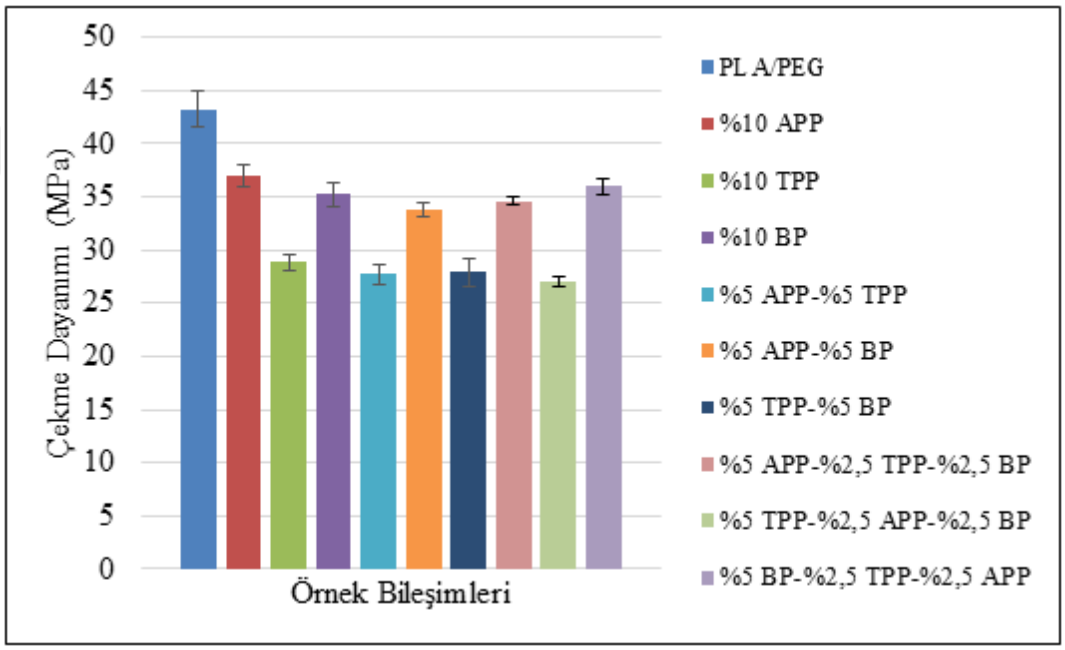
Literatürde bor fosfatın IR spektrumu incelendiğinde, 2150-2250 cm^{-1} dalga boyları aralığında zayıf piklerin olduğu, 1085 cm^{-1} ve 1190 cm^{-1} dalga boylarında güçlü ve geniş piklerin oluştuğu, 930 cm^{-1} dalga boyunda ise güçlü piklerin oluştuğu Kmecl ve Bukovec tarafından gösterilmiştir [52]. Sentezlenen bor fosfatın IR spektrumunun literatür ile uyumluluk içinde olması, ürünün bor fosfat olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.3. Cihaz kütüphanesinden alınan bor fosfat FTIR spektrumu (alttaki) ile sentezlenen bor fosfat FTIR spektrumu (üstteki)

3.3. Çekme Testi

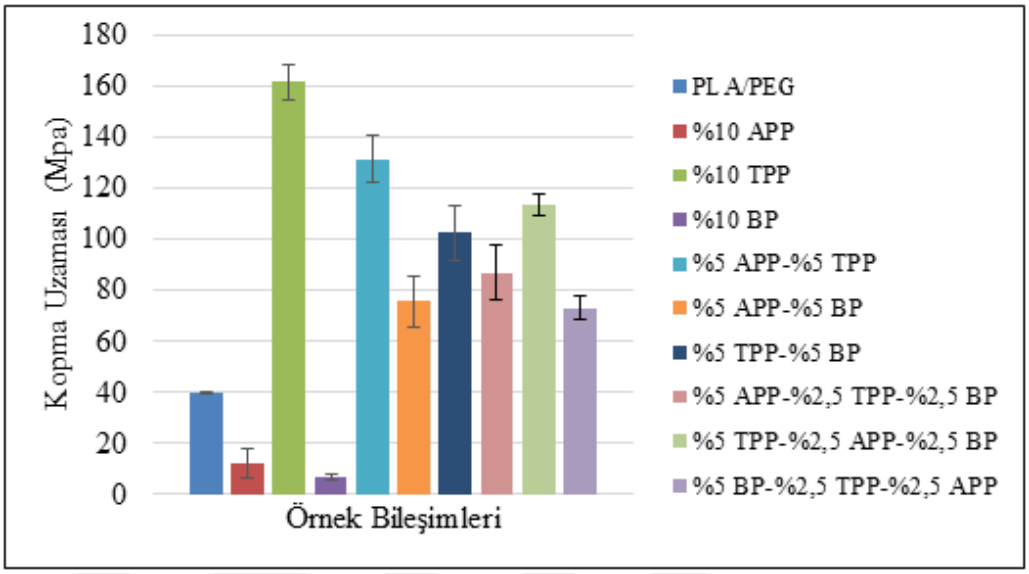
Kompozitlere uygulanan çekme testleri sonucunda elde edilen çekme dayanımı değerleri Şekil 3.4'te verilmiştir. Çekme dayanımı sonuçlarına göre; fosfat bazlı alev geciktirici katkı maddelerinin ilavesiyle kompozitlerin çekme dayanımında bir miktar azalma meydana gelmiştir. Katkı maddeleri arasında en az çekme dayanımı azalması %10 APP içeren kompozitte gözlenmiş ve plastikleştirilmiş PLA ile karşılaştırıldığında bu azalma yaklaşık %14 civarındadır.



Şekil 3.4. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin çekme dayanımı değerleri

Matrise alev geciktirici katkıların ilavesiyle, PLA'nın alev dayanımı geliştirilmekte ancak matris daha kırılgan bir yapıya dönüşmekte ve tokluğu azalmaktadır [5,18]. Kompozitlere uygulanan çekme testi sonucunda elde edilen kopma uzaması değerleri ise Şekil 3.5'de verilmiştir. Kullanılan alev geciktirici katkı malzemesi türünün, hazırlanan kompozitlerin kopma uzaması özellikleri üzerine etkisi incelenmiş ve TPP'nin diğer alev geciktirici katkılardan farklı olarak, PLA/PEG karışımına göre oldukça yüksek kopmada uzama değeri verdiği gözlenmiştir. Bu sonucun sebebinin TPP'nin poliester bazlı polimerler içinde gösterdiği plastikleştirme etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İkili katkı maddelerinin kullanıldığı durumda da %5 APP-%5 TPP içeren bileşimin kopmada uzama değeri kontrol numunesine göre

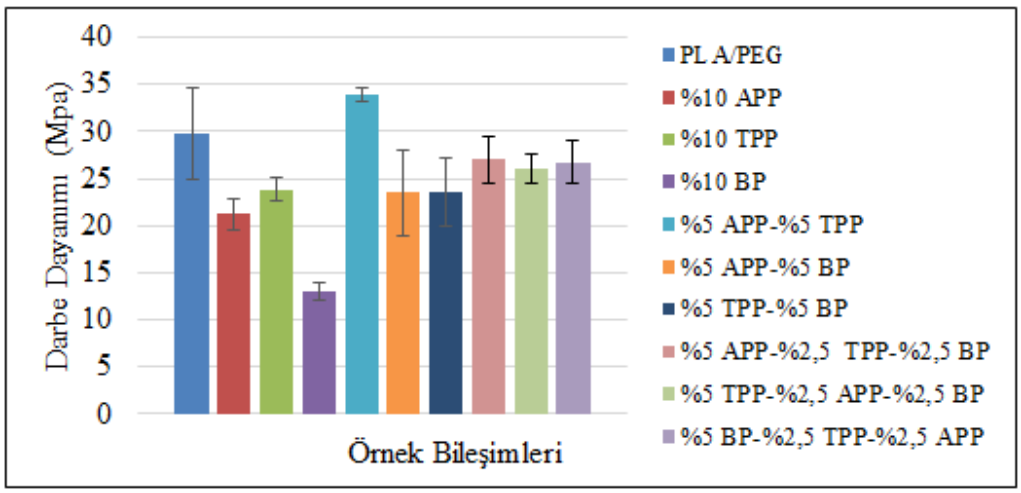
oldukça fazla olmakla birlikte, bu değer yaklaşık olarak % 70 civarındadır [5]. En düşük kopma uzaması değerleri BP içeren karışımlarda elde edilmiştir.



Şekil 3.5. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin kopma uzaması değerleri

3.4. Darbe Testi

PLA sahip olduğu yüksek çekme dayanımı ve modüle rağmen, düşük sarmal (entanglement) yoğunluğu ve zincir tokluğu sebebiyle kırılgandır ve bu sebeple darbe dayanımı düşüktür [19]. Üretilen kompozitlere uygulanan darbe testi sonuçları Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin darbe dayanım değerleri

Tüm darbe testi sonuçları bir arada değerlendirildiğinde çekme testi ile benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Alev geciktirici katkıların matrise ilavesiyle darbe dayanımında azalma meydana gelmiştir. Ancak bunların arasında %5 APP-%5 TPP içeren kompozit hem diğerlerine hem de PLA/PEG karışımına göre daha yüksek darbe dayanımı değerini vermiş ve bu sonucun kopma uzaması sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Fosfat bazlı alev geciktirici katkılı PLA/PEG kompozitlerinin termal özellikleri DSC analizi ile belirlenmiştir. Kompozitlerin erime noktaları (T_m, °C), kristalizasyon sıcaklıkları (T_c, °C) ve erime entalpileri (ΔH_m, J/g) ve kristalinite değerleri (χc %) saptanmıştır.

DSC analizlerinde ısıl geçmişi silebilmek amacıyla iki ısıtma yapılmıştır. Hazırlanan PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin ikinci ısıtma basamağından elde edilen ısıl geçişler Tablo 3.1'de görülmektedir. T_g değerleri incelendiğinde, %10 APP ve %10 BP ilavesi PLA/PEG karışımının T_g değerini yaklaşık 10 °C artırdığı görülmüştür. Buna karşın kompozitlerin Tm değerlerinde genel olarak belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Sadece %10 TPP kullanılan kompozitte yaklaşık 5 derecelik bir azalma görülmüştür. Ayrıca alev geciktirici katkılar PLA/PEG matrisine tekli olarak ilave edildiğinde % kristalinite değerlerinde bir miktar düşüş meydana gelmiş, ancak bu düşüşün APP hariç önemli bir miktarda olmadığı görülmüştür [16]. İkili ve üçlü kompozitlerin % kristalinite değerleri incelendiğinde ise, PLA/PEG matrisine göre yaklaşık %50-80 civarında artış meydana gelmiştir.

Tablo 3.1. Üretilen kompozitlerin DSC sonuçları

Örnek	**T_g(°C)**	**T_m (°C)**	**ΔH_c (J/g)**	**ΔH_m (J/g)**	**$X_{c,\ PLA}$ (%)**
PLA/PEG	47,15	150,87	19,09	27,58	11,26
PLA/PEG-10 APP	57,15	151,86	19,14	24,65	7,31
PLA/PEG-10 BP	55,35	152,55	19,01	26,96	10,54

Tablo 3.1. (Devam) Üretilen kompozitlerin DSC sonuçları

PLA/PEG-10 TPP	47,15	146,52	15,14	23,40	10,95
PLA/PEG-5 APP-5 BP	48,25	153,39	10,91	25,53	17,44
PLA/PEG-5 APP-5 TPP	46,50	151,27	14,18	26,30	14,46
PLA/PEG-5 TPP-5 BP	47,55	152,11	13,11	26,27	15,70
5 APP-2,5 TPP-2,5 BP	48,35	152,31	9,24	22,66	17,79
5 TPP-2,5 APP-2,5 BP	47,50	152,35	13,01	24,87	15,72
5 BP-2,5 TPP-2,5 APP	45,20	153,41	9,95	25,18	20,19

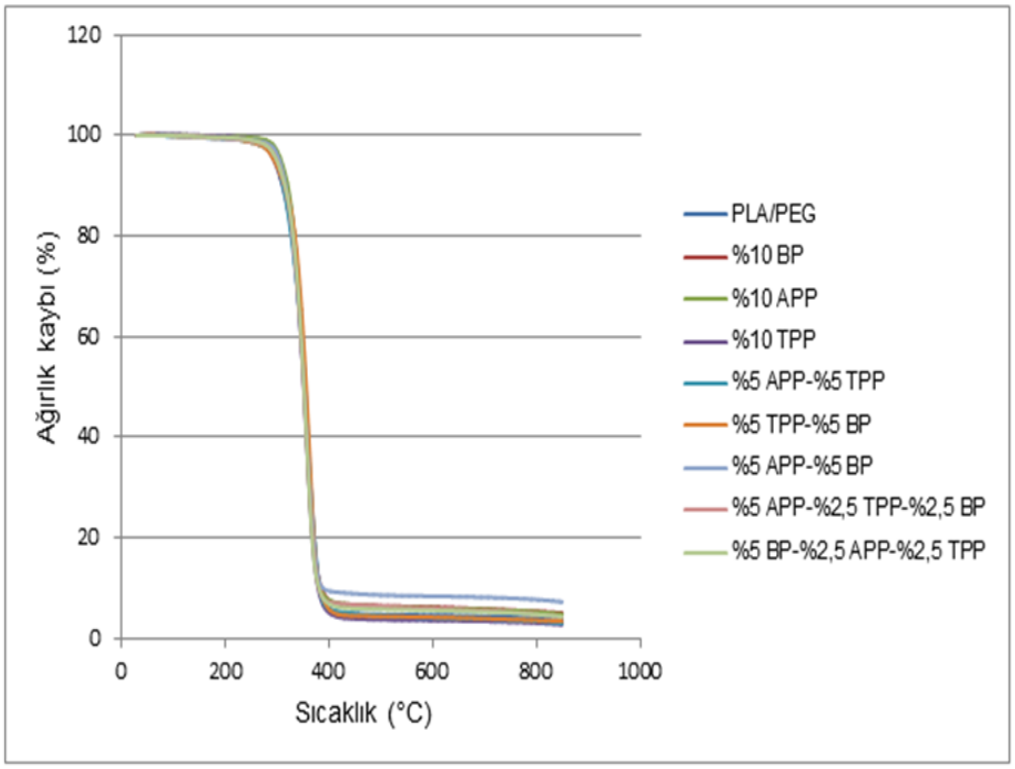
3.6. Termogravimetrik Analiz (TGA) ve TGA-FTIR Analizi

TGA yaygın olarak %5 kütle kaybının meydana geldiği bozunma sıcaklığının, maksimum bozunma hızının gerçekleştiği sıcaklığın ve kömür kalıntısının ölçümüne dayanan, çeşitli sıcaklıklarda örneklerin ısıl kararlılık ve ısıl bozunma davranışı hakkında bilgi edinilmesini sağlayan bir ısıl karakterizasyon testidir [5].

Fosfat bazlı alev geciktirici katkı türleri ile hazırlanan PLA/PEG kompozitlerinin TGA analizi ile termal kararlılıkları incelenmiştir. Şekil 3.7 ve 3.8'de sırasıyla kompozitlerin azot ve hava ortamında gerçekleştirilen TGA analizlerine göre sıcaklık ile ağırlık kayıplarının değişimi verilmiştir. Bu şekillerden elde edilen kalıntı yüzdeleri ve bozunma sıcaklıkları değerleri ise Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de sırasıyla azot ve hava ortamı için hazırlanmıştır.

Şekil 3.7 ve Tablo 3.2'den görülmektedir ki alev geciktiricili PLA/PEG kompozitlerinin ağırlıkça %5 bozunmadaki sıcaklık değerleri yaklaşık 295 °C'de başlamaktadır. Buradan alev geciktirici katkı malzemelerinin PLA/PEG matrisli kompozitlerin üretim sıcaklığı olan 200 °C'de ısıl olarak kararlı oldukları sonucuna varılabilir. Alev geciktiricili kompozitler ile PLA/PEG kompozitinin TGA sonuçları

ortalama değere göre kıyaslandığında, alev geciktirici katkıların bozunma sıcaklığını önemli derecede etkilemediği görülmektedir. Ancak APP ve BP içeren tekli kompozitlerin ve TPP-BP içeren ikili kompozitin ağırlıkça %95 bozunma sıcaklığı, PLA/PEG ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek sıcaklık değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Kompozitler arasında 800 °C'de en az kütle kaybı, TPP-BP içeren kompozitte görülürken, %97,2 değeriyle en fazla kütle kaybı TPP içeren kompozitte gözlenmiştir. Literatür incelendiğinde de bor fosfatın alev geciktiricilik etkinliğini geliştirdiği ve yanmadan sonra kalan kalıntının kararlılığını etkileyerek homojen olmayan kompleksler oluşturduğu belirtilmiştir [15]. Azot ortamında yapılan TGA analizinde kül yüzdesi değerleri incelendiğinde en fazla kalıntı yüzdesinin bor fosfat içeren örneklerde kaldığı görülmüştür.

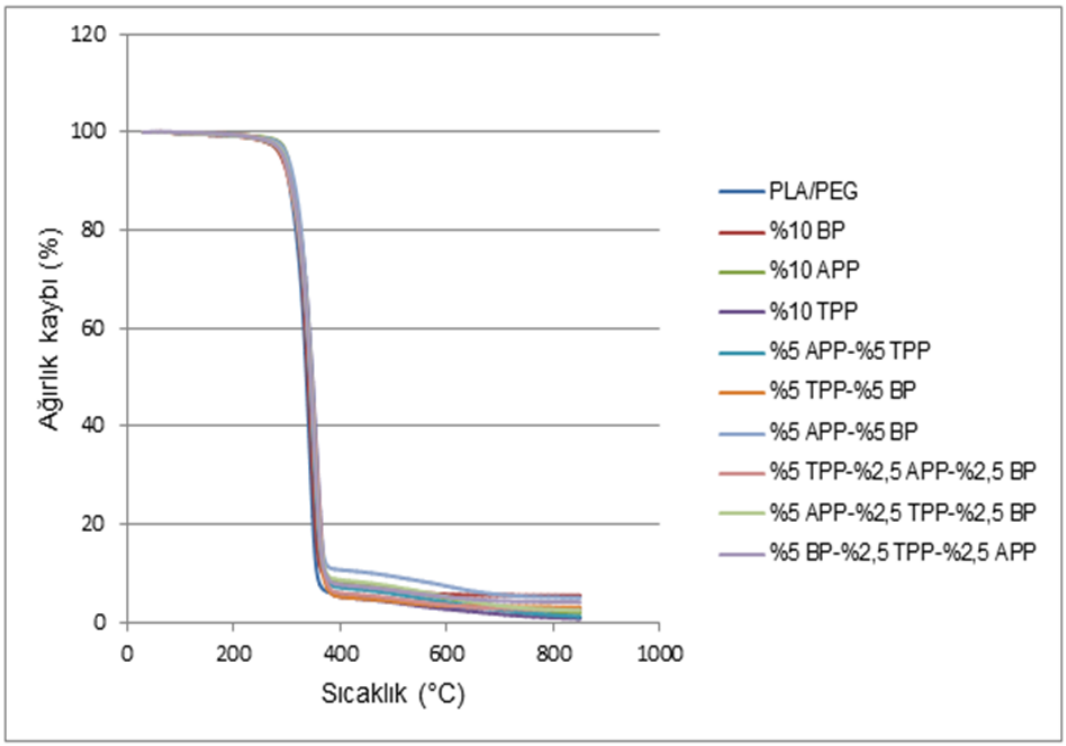


Şekil 3.7. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin azot ortamında TGA analizi

Tablo 3.2. Azot ortamında TGA analiz sonuçları

Örnek	Azot ortamında bozunma sıcaklıkları			Azot ortamında kül (kalıntı) yüzdesi (%)	Azot ortamında kütle kaybı (800 °C) (%)
	Ağırlıkça %5 bozunma (°C)	Ağırlıkça %95 bozunma (°C)	Ortalama (°C)		
PLA/PEG	306,6	432,1	355,3	3,9	96,1
PLA/PEG-10 APP	308,9	772,8	352,9	4,8	95,2
PLA/PEG-10 BP	301,0	784,8	354,0	5,1	94,9
PLA/PEG-10 TPP	295,0	402,0	352,0	2,8	**97,2**
PLA/PEG-5 APP-5 BP	298,5	447,5	353,9	3,1	96,9
PLA/PEG-5 APP-5 TPP	295,2	412,6	357,1	3,4	96,6
PLA/PEG-5 TPP-5 BP	305,6	-	353,3	7,3	92,7
PLA/PEG-5 TPP-2,5 APP-2,5 BP	-	-	-	2,7	97,3
PLA/PEG-5 APP-2,5 TPP-2,5 BP	300,7	779,3	352,2	4,2	95,8
PLA/PEG-5 BP-2,5 APP-2,5 TPP	300,5	765,8	352,7	4,4	95,6

Şekil 3.8 ve Tablo 3.3'de ise hava ortamında gerçekleştirilen TGA analizinin sonuçları yer almaktadır. Burada, ağırlıkça %5 bozunmadaki sıcaklık değerleri, azot ortamına göre biraz daha düşük sıcaklıklarda yaklaşık 290 °C'de başlamıştır. Bu durum PLA/PEG matrisli ve alev geciktirici katkılı kompozitlerin hava ortamında üretilse bile 200 ^{0}C'de bozunmaya uğramayacağını göstermektedir. Alev geciktiricili kompozitlerin hava ortamındaki TGA sonuçları, azot ortamına göre kıyaslandığında ortalama bozunma sıcaklığının yaklaşık 10 ^{0}C kadar azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, hava ortamında tekli alev geciktirici içeren kompozitlerin ağırlıkça %95 bozunma sıcaklıkları da PLA/PEG matrise göre oldukça fazla azalmıştır. İçinde BP bulunan ikili ve üçlü bileşimlerde ise kontrol numunesine göre bu değerin arttığı gözlenmiştir. En az kül yüzdesi % 0.8 değeriyle TPP içeren kompozitte görülmüştür.



Şekil 3.8. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin hava ortamında TGA analizi

Tablo 3.3. Hava ortamında TGA analiz sonuçları

Örnek	**Hava ortamında bozunma sıcaklıkları**			**Hava ortamında kül (kalıntı) yüzdesi (%)**	**Hava ortamında kütle kaybı (800 °C) (%)**
	Ağırlıkça %5 bozunma (°C)	**Ağırlıkça %95 bozunma (°C)**	**Ortalama (°C)**		
PLA/PEG	295,6	470,5	336,5	2,9	97,1
PLA/PEG-10 APP	300,7	372,8	345,0	1,9	98,1
PLA/PEG-10 BP	289,2	356,7	340,0	5,5	94,5
PLA/PEG-10 TPP	292,5	369,0	347,4	0,8	**99,2**
PLA/PEG-5 APP-5 BP	292,4	548,0	343,2	1,2	98,8

Tablo 3.3. (Devam) Hava ortamında TGA analiz sonuçları

PLA/PEG-5 APP-5 TPP	292,0	425,9	345,5	3,1	96,9
PLA/PEG-5 TPP-5 BP	301,5	-	346,7	5,1	94,9
PLA/PEG-5 TPP-2,5 APP-2,5 BP	292,8	494,6	345,0	2,6	97,4
PLA/PEG-5 APP-2,5 TPP-2,5 BP	296,1	612,4	344,3	2,5	97,5
PLA/PEG-5 BP-2,5 APP-2,5 TPP	294,2	619,9	343,9	4,2	95,9

3.6.1. TGA-FTIR analizi

PLA-PEG-FR kompozitlerinin termal bozunum mekanizmasını anlamak amacıyla TGA-FTIR analizleri yapılmış ve sonuçlar EK-A ve EK-B de verilmiştir. Çalışmada TGA-FTIR ölçümleri azot ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir. PLA'nın bazı gaz bozunma ürünleri arasında su (3575 cm^{-1}), metan (3015 cm^{-1}), hidrokarbonlar (2820-2980 cm^{-1}), (2360 cm^{-1}), (2190 cm^{-1}), karbonil ürünleri (1760 cm^{-1}) ve alifatik esterler (1100-1250 cm^{-1}) yer almaktadır. Saf PLA'nın bozunma süreci sırasında açığa çıkan ana piroliz ürünleri ise; laktit ya da halkalı oligomerler, hidrokarbonlar, CO_2, CO ve sudur [22].

Şekil A.1-A.3 arasında farklı zamanlarda azot ortamında alınan (26., 33., ve 40.dakikalarda) PLA-PEG, TGA-FTIR spektrumları verilmiştir. Bilindiği gibi, polimerlerin ısıl bozunumlarındaki ana süreç polimerik yapının bozunumu (depolymerization) olarak bilinir ve ana bozunum ürünleri su, karbondioksit, hidrokarbonlar ve diğer ürünlerdir [15,87]. PLA/PEG için maksimum bozunum oranları 33. dakikada alınan spektrumda gözlenmiştir. Bu spektrumda gözlenen ana bozunum ürünleri; 3400-3600 cm^{-1}'de –OH piki, 2800-2900 cm^{-1}'de hidrokarbon piki, 2360 cm^{-1}'de CO_2 piki, 1760 cm^{-1}'de karbonil grubu piki, 1373 cm^{-1}'de hidrokarbonların C-H gerilmesi ve 1100-1250 cm^{-1}'de alifatik eter pikidir.

Şekil A.4-A.7 arasında alev geciktirici katkı içeren tekli bileşimdeki örnekler incelendiğinde, TPP içeren örnek dışında, APP ve BP içeren örneklerin bozunum ürünlerini 33. dakikada vermeye başladığı gözlenmiştir. TPP'de ise bozunum, PLA/PEG gibi 27.dakikada başlamıştır. Ancak 27.dakikada alınan spektrum PLA/PEG spektrumundan oldukça farklıdır. Levchik ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada TPP'nin matristen polikarbonat ve ABS'den daha önce tamamen bozularak ayrıldığı gösterilmiştir [15,22,87,88]. %10 TPP içeren örneğin 27. dakikada alınan spektrumunda, TPP'nin yapısında yer alan 1510 cm^{-1} de aromatik halkalı yapılarda gözlenen pik ve 1260 cm^{-1}'de de keskin P=O piki gözlenmiştir. Tüm bu nedenlerle, TPP içeren örneklerde TPP'nin polimer matristen önce bozunuma uğrayarak yapıdan ayrıldığı sonucuna varılmıştır. TPP matristen erken ayrılmakla beraber, Şekil A.8'de görüldüğü gibi 63. dakikaya kadar bozunum ürünü olarak karbondioksit piki ve C-H-hidrokarbon gerilme piki vermeye devam etmiştir. Sonuç olarak TPP'nin yanma mekanizmasını değiştirerek yavaşlattığı söylenebilir.

İkili bileşimlerin spektrumları incelendiğinde APP-TPP içeren örnekte de erken bozunum yaklaşık 27. dakikada başlamış ve sadece TPP içeren örnekle aynı bozunum spektrumu gözlenmiştir (Şekil A.9). BP-TPP içeren örnekte ise bu spektrum yaklaşık 30. dakikada matris bozunumuna ait pikleri de içerecek şekilde gerçekleşmiştir (A.10). APP-BP içeren örnekte ise bozunum 26.dakikada başlayıp 40. dakikada tamamlanmıştır (A.12-14).

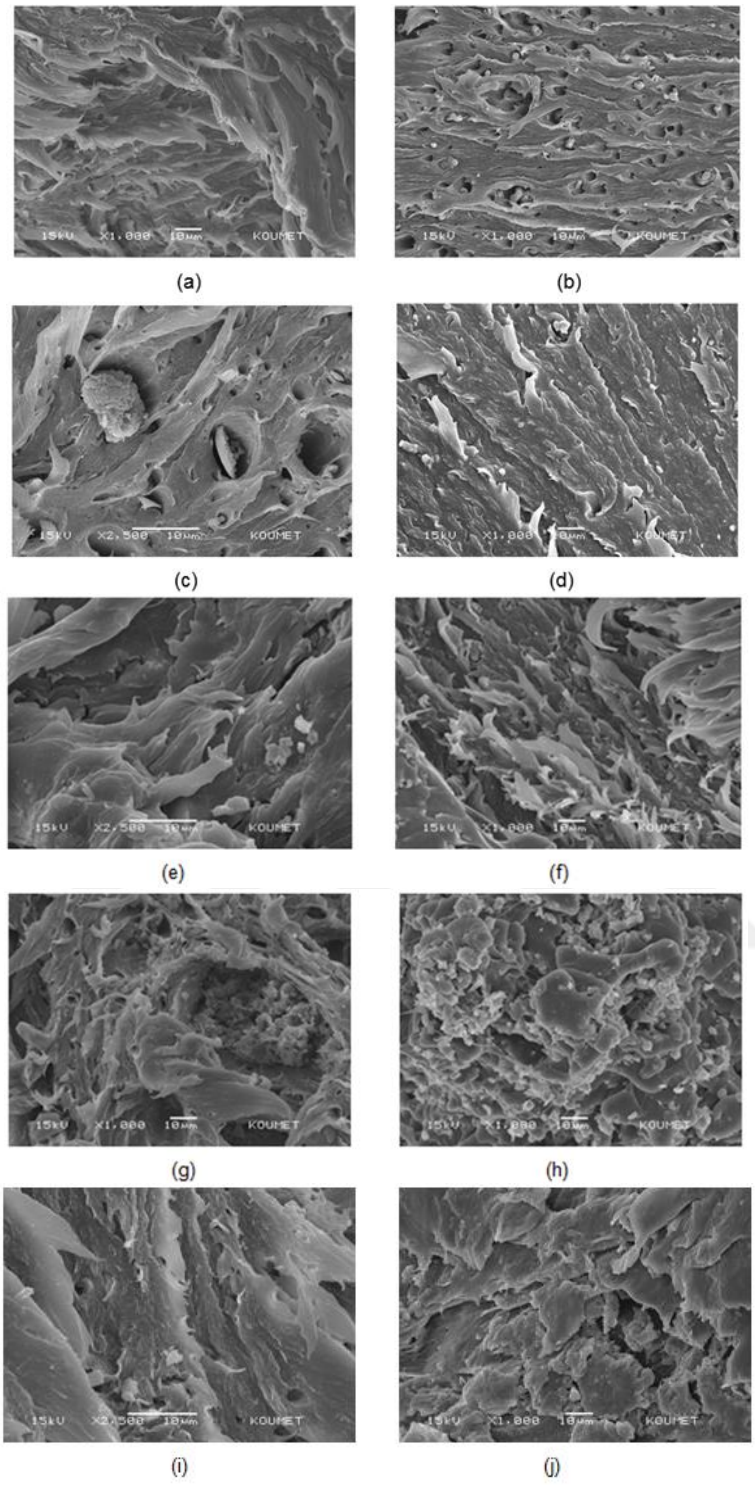
Tekli, ikili ve üçlü bileşimde alev geciktirici katkı içeren örneklerin 33. dakikada alınan spektrumları ise PLA/PEG ile benzerlik göstermektedir(A.11, A.13, A.15, A.16, A.18). Bu spektrumlarda fosfat bazlı alev geciktirici katkılardan dolayı olması gereken 1510 cm^{-1}'deki aromatik halka piki ve 1260 cm^{-1}'deki P=O piki gözlenmemiştir. Bunun olası nedeni PLA/PEG'in karakteristik pikleri ile çakışma olabilir. Wang ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada bu çakışmadan bahsedilmiştir [87]. Alev geciktirici katkı içeren tüm TGA-FTIR spektrumları, PLA/PEG spektrumu ile karşılaştırıldığında TPP'in PLA/PEG gibi 27. dakikada bozunuma başladığı buna karşın APP ve BP içeren örneklerin 33. dakikada bozunuma başladığı gözlenmiştir. Bu sonuçtan bu katkıların bozunum mekanizmasını yavaşlattığı sonucuna varılmıştır.

Alev geciktiricili örneklerin ve PLA/PEG'in hava ortamında yapılan TGA-FTIR analizleri EK-B'de Şekil B.1-B.22 arasında verilmiştir. Hava ortamında alınan 31. dakikadaki spektrumda ise; azot ortamında PLA/PEG için yapılan analiz ile benzer bir spektrum elde edilmiştir. Sadece farklı olarak 2360 cm^{-1}'de yer alan CO_2 pikinin şiddetinin arttığı ve 1373 cm^{-1}'de gelen hidrokarbonların C-H gerilme pikinin şiddetinin azaldığı ya da farklılaştığı görülmüştür (Şekil B.1). Hava ortamında yapılan analizde 46. dakikada alınan spektrumda PLA/PEG için sadece CO_2 piki gözlenmiştir (Şekil B.2). TPP, BP ve APP içeren tekli kompozitlerin 31. dakikada hava ortamında alınan spektrumları PLA/PEG'in hava ortamında alınan spektrumları ile benzerdir (Şekil B.3, B.4, B.6). Sadece azot ortamındaki ile aynı şekilde TPP içeren örnek daha önce, 25. dakikada bozunuma başlamış ve TPP yapıdan ayrılmıştır (Şekil B.5). Hava ortamında yapılan tekli, ikili ve üçlü bileşimlerin spektrumlarında bozunum, azot ortamına göre 2-3 dakika kadar önce başlamıştır. Genel olarak 31. dakikada maksimum bozunum oranları gözlenmiştir ve CO_2 piki şiddeti artmıştır.

3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

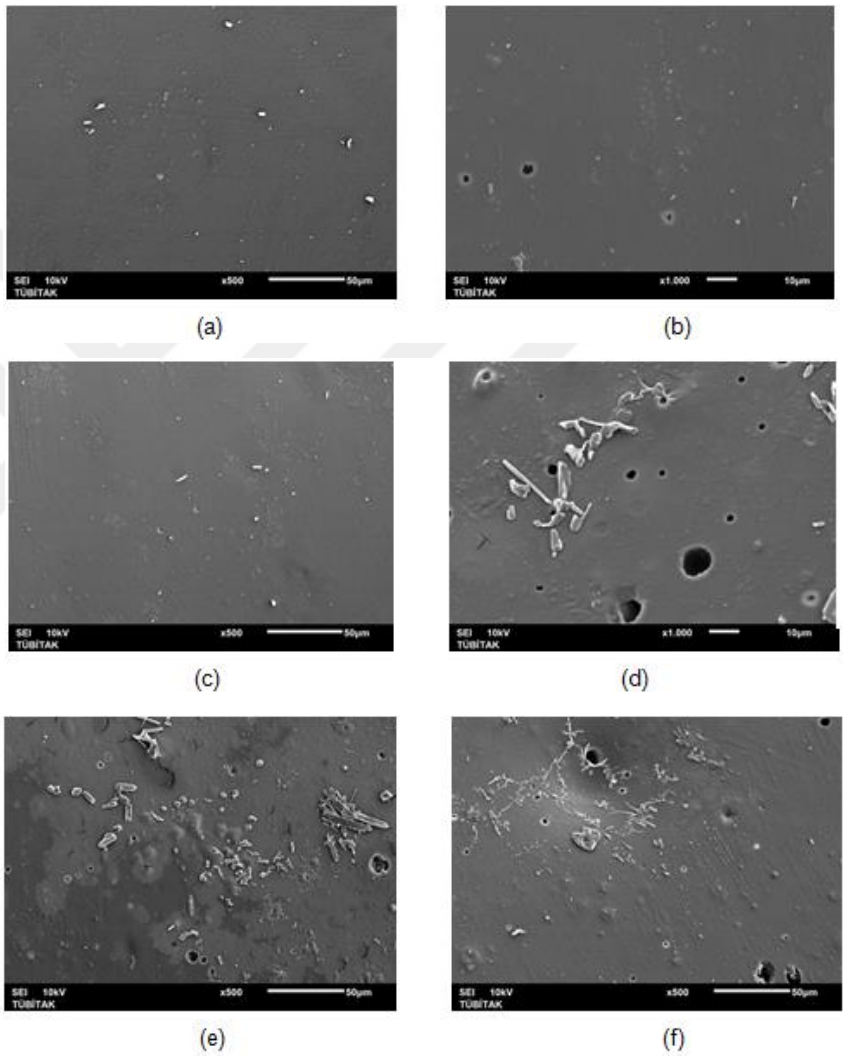
Hazırlanan PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin kriyojenik olarak elde edilmiş kırılma yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Kompozitlerin kırılma yüzeylerine ait çeşitli büyütme oranlarındaki SEM mikrografları Şekil 3.9'da verilmiştir.

Mikrograflar ayrıntılı incelendiğinde; %10 APP, %10 BP, %5 APP-%5 BP, %5 TPP-%5 BP ve üçlü bileşimdeki alev geciktirici katkıların PLA/PEG matris içindeki dağılımının iyi olmadığı, matris ile partiküller etrafında boşluklar olduğu, matris içinde topaklaşmaların olduğu ve bu topaklaşmaların BP alev geciktiricisi kullanıldığında daha büyük çaplarda oluştuğu gözlenmiştir(Şekil 3.9-c). Buradan bu katkı maddeleri ile matris arasındaki ara yüzey uyumunun zayıf olduğu sonucuna varılabilir. %10 APP içeren kompozitte nispeten topaklaşmaların daha düşük çaplarda olduğu ve BP'ye göre daha uyumlu olduğu söylenebilir. Bu sonuç mekanik testler ile de desteklenmiştir. PLA/PEG-%10 TPP ve PLA/PEG-%5APP-%5TPP kompozitinde ise genel olarak sistemin homojen olduğu ve katkı maddesi ile matris arasında iyi bir etkileşim olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.9-d,f).

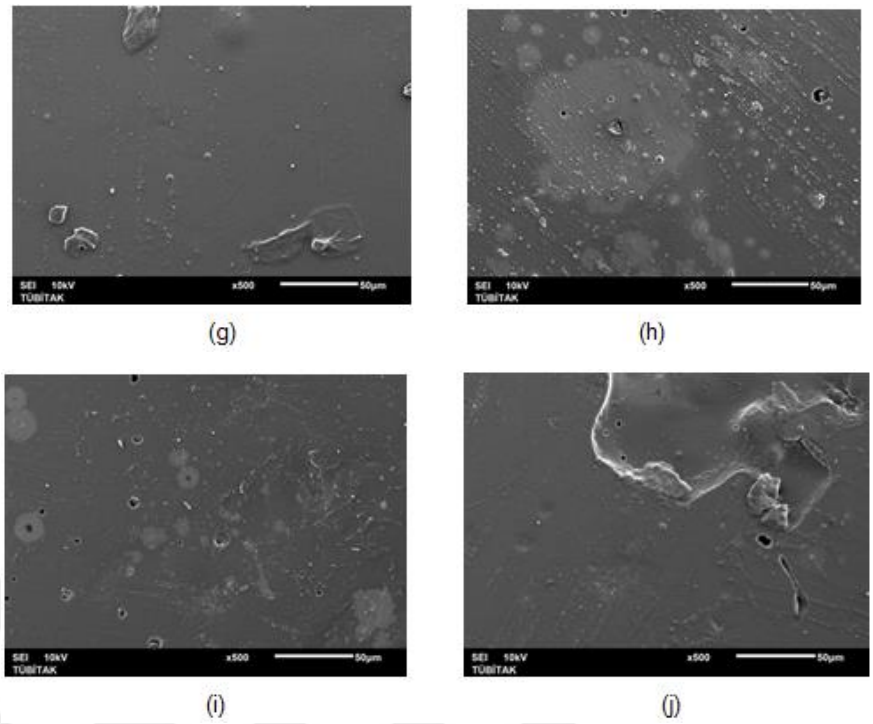


Şekil 3.9. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri (a) PLA/PEG (X1000) (b) PLA/PEG-10 APP (x1000) (c) PLA/PEG-10 BP (x2500) (d) PLA/PEG-10 TPP (x1000) (e) PLA/PEG-5 APP-5 BP (x2500) (f) PLA/PEG-5 APP-5 TPP (x1000) (g) PLA/PEG-5 TPP 5 BP (x1000) (h) PLA/PEG-5 APP-2,5 TPP-2,5 BP (x1000) (i) PLA/PEG-5 TPP-2,5 APP-2,5 BP (x2500) (j) PLA/PEG-5 BP-2,5 APP-2,5 TPP (x1000)

Şekil 3.10’da ise kompozitlerin yanma yüzeylerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır. %10 BP ve %5 TPP-%5 BP katkılı kompozitlerde pürüzsüz ve düz yapı gözlenirken, diğer alev geciktirici katkılı kompozitlerde gözenekli bir yapı ve dallanma şekilde oluşumlar söz konusudur. Bu oluşumların alev geciktirici katkı maddelerinin yanma yüzeyinde bir kömür tabakası meydana getirerek külleşmeyi arttırmasının bir sonucu olarak düşünülmektedir.



Şekil 3.10. PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri (a) PLA/PEG (X500) (b) PLA/PEG-10 APP (x1000) (c) PLA/PEG-10 BP (x500) (d) PLA/PEG-10 TPP (x1000) (e) PLA/PEG-5 APP 5 BP (x500) (f) PLA/PEG-5 APP-5 TPP (x500) (g) PLA/PEG-5 TPP-5 BP (x500) (h) PLA/PEG-5 APP-2,5 TPP-2,5 BP (x500) (i) PLA/PEG-5 TPP-2,5 APP-2,5 BP (x500) (j) PLA/PEG-5 BP-2,5 APP-2,5 TPP (x500)



Şekil 3.10. (Devam) PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin LOI testi sonrası yanma yüzey morfolojileri (a) PLA/PEG (X500) (b) PLA/PEG-10 APP (x1000) (c) PLA/PEG-10 BP (x500) (d) PLA/PEG-10 TPP (x1000) (e) PLA/PEG-5 APP-5 BP (x500) (f) PLA/PEG-5 APP-5 TPP (x500) (g) PLA/PEG-5 TPP-5 BP (x500) (h) PLA/PEG-5 APP-2,5 TPP-2,5 BP (x500) (i) PLA/PEG-5 TPP-2,5 APP-2,5 BP (x500) (j) PLA/PEG-5 BP-2,5 APP-2,5 TPP (x500)

3.8. Limit (sınırlayıcı) oksijen indeksi (LOI)

Saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitleri TS EN ISO 4589-2 standardına uygun olarak LOI testine testleri yapılmıştır. Buna göre kompozitlerin LOI değerleri Tablo 3.4'te % O_2 cinsinden verilmiştir.

LOI sonuçlarına göre; %5 APP-%2,5 TPP-%2,5 BP katkılı üçlü alev geciktirici içeren kompozitin, %36 LOI değeri ile en yüksek alev geciktirici etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla saf PLA'ya göre alev dayanımında %63'lük bir artış meydana gelmiştir. Yanma yüzeyinde camsı bir tabaka oluşturarak yüzeyin oksijenle temasını kesmesi ve külleşme miktarını artırması beklenen bor fosfat, PLA'nın alev dayanımını geliştirmede tek başına etkili olamamıştır. İkili hibrit kompozitlerde ise, en iyi yanmazlık özelliği 29,3 LOI değeri ile %5 APP-%5 BP içeren kompozitte gözlenmiş ve saf PLA'ya göre % 33'lük bir artış elde edilmiştir. Tek bir alev

geciktirici katkı içeren kompozitlerde ise %10 TPP içeren karışım 32,4 LOI değeri ile saf PLA göre %47'lik bir artış göstermiştir. Çalışmanın bir amacı da düşük miktarda alev geciktirici katkı maddesi kullanarak (%10), LOI değeri 28'in üzerinde malzeme elde etmektir. Burada hazırlanan 9 adet kompozitin 7'sinde bu değer elde edilmiştir. Ayrıca kompozitlerin her biri standartta belirtilen 180 s yanma süresi sınırını aşmamış ve APP ile TPP katkılı kompozitler 50 cm yanma sınırını geçmeyerek "X tepkisi" göstermiştir. Bunlara ek olarak, %10 TPP katkısı yanma süresini oldukça fazla azaltmıştır.

Tablo 3.4. Üretilen kompozitlerin LOI değerleri

Örnek	**LOI (% O_2)**	**Yanma Süresi (s)**	**Yanma Miktarı (Sınır: 50 cm)**
Saf PLA	22,0	111	Geçiyor
PLA/PEG	22,4	72	Geçiyor
PLA/PEG-10 APP	**31,4**	30	Geçmiyor
PLA/PEG-10 BP	23,0	63	Geçiyor
PLA/PEG-10 TPP	**32,4**	20	Geçmiyor
PLA/PEG-5 APP-5 BP	29,3	31	Geçmiyor
PLA/PEG-5 APP-5 TPP	29	82	Geçmiyor
PLA/PEG-5 TPP-5 BP	27	29	Geçmiyor
PLA/PEG-5 APP-2,5 TPP-2,5 BP	**36**	26	Geçmiyor
PLA/PEG-5 TPP-2,5 APP-2,5 BP	31	38	Geçmiyor
PLA/PEG-5 BP-2,5 APP-2,5 TPP	29,1	17	Geçmiyor

3.9. UL-94 Yatay Yanma Testi

Üretilen kompozitlerin yatay pozisyonda tutuşabilirliğini ve düşük miktarda aleve maruz kaldığında alevin yayılabilirliğini belirlemek amacıyla UL-94 testi yapılmıştır. Tablo 3.5'te kompozitlerin UL-94 yatay yanma test sonuçları verilmiştir. Saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-10 BP örneklerinin UL-94 testi sonuçları V2 derecesinde elde edilirken, diğer kompozitler V0 derecesi göstermişlerdir. APP ve TPP katkı maddelerinin aktif grupların oluşumunu engelleyici özellik göstererek alevin ilerlemesini yavaşlattıkları ve ayrıca malzemelerin yüzeyinin oksijen veya alev ile temasını engelleyerek, koruyucu bir kömürleşmiş tabaka oluşturabilecekleri düşünülmektedir [40]. Buna ek olarak saf PLA, PLA/PEG ve %10 APP içeren kompozit örneklerinde damlama ile pamuğun yanması gözlenirken, %10 TPP içeren kompozitte damlama gözlenmemiştir. %10 BP içeren kompozitlerde ise kontrol numunesiyle benzer bir davranış gözlenmiştir.

Tablo 3.5. Üretilen kompozitlerin UL-94 test sonuçları

Örnek	**UL-94**	**Damlama**	**Pamuğun damlayan parçalar ile alev alması**
Saf PLA	V2	Evet	Evet
PLA/PEG	V2	Evet	Evet
PLA/PEG-10 APP	V0	Hayır	Hayır
PLA/PEG-10 BP	V2	Evet	Evet
PLA/PEG-10 TPP	V0	Hayır	Hayır
PLA/PEG-5 APP-5 BP	V0	Hayır	Hayır
PLA/PEG-5 APP-5 TPP	V0	Hayır	Hayır
PLA/PEG-5 TPP-5 BP	V0	Hayır	Evet
PLA/PEG-5 APP-2,5 TPP-2,5 BP	V0	Evet	Hayır
PLA/PEG-5 TPP-2,5 APP-2,5 BP	V0	Evet	Hayır
PLA/PEG-5 BP-2,5 APP-2,5 TPP	V0	Hayır	Hayır

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, PLA'ya düşük miktarlarda alev geciktirici katkı maddeleri ve plastikleştirici eklenerek PLA'nın alev dayanımı ve tokluğunun aynı anda geliştirilmesi amaçlanmıştır. Plastikleştirici olarak poli(etilen glikol) (PEG) kullanılmıştır. Alev geciktirici katkı maddeleri olarak ise; amonyum polifosfat (APP), trifenil fosfat (TPP) ve bor fosfat (BP) kullanılmıştır. Bu katkı maddelerinden bor fosfat, bor ve fosfat içeren ham maddelerden mikrodalga enerjisi yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada; PLA/PEG/Alev geciktirici kompozitlerinin mekanik özellikleri çekme ve darbe testi, termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA), morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), alev dayanım özellikleri ise limit (sınırlayıcı) oksijen indeksi (LOI) ve UL-94 yatay yanma testi ile belirlenmiştir. Ayrıca fosfor bazlı katkı maddelerinin, kompozitlerin alev dayanımını arttırmasındaki etki mekanizmalarının belirlenebilmesi için TGA-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bor fosfat'ın yapısı ise X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile tayin edilmiştir.

Mekanik test sonuçları incelendiğinde; fosfat bazlı katkı maddelerinin ilavesiyle kompozitlerin çekme dayanımının azaldığı ve plastikleştirilmiş PLA ile kıyaslandığında en az düşüşün %10 APP içeren kompozitte % 14 civarında meydana geldiği, TPP'nin diğer alev geciktirici katkılardan farklı olarak oldukça yüksek kopmada uzama değeri verdiği, yine alev geciktirici katkıların ilavesiyle kompozitlerin darbe dayanımında azalma olduğu ancak %5 APP-%5 TPP içeren kompozitin hem PLA/PEG hem de diğer kompozitlere göre daha yüksek darbe dayanımı değerine sahip olduğu gözlenmiştir. DSC analizi sonuçlarına göre, %10 APP ve %10 BP ilavesiyle PLA/PEG karışımının T_g değerinin yaklaşık 10 °C arttığı ve kompozitlerin T_m değerlerinde belirgin bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Ayrıca tekli kompozitlerin % kristalinite değerlerinde düşüş meydana gelirken, hibrit kompozitlerde PLA/PEG kompozitine göre % kristalinite değerlerinde yaklaşık %50-70 artış meydana gelmiştir.

TGA analizi sonuçları incelendiğinde; azot ortamında APP ve BP içeren tekli kompozitlerin ve TPP-BP içeren ikili kompozitin ağırlıkça %95 bozunma sıcaklığı, PLA/PEG ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek sıcaklık değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Kompozitler arasında 800 °C'de en az bozunma değeri, TPP-BP içeren kompozitte görülmüştür. Alev geciktiricili kompozitlerin hava ortamındaki TGA sonuçları, azot ortamına göre kıyaslandığında ortalama bozunma sıcaklığının yaklaşık 10 ^{0}C kadar azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, hava ortamında kompozitlerin ağırlıkça %95 bozunma sıcaklıkları da PLA/PEG matrise göre oldukça fazla azalmıştır.

SEM analizi sonuçlarına göre; PLA/PEG-%10 TPP ve PLA/PEG-%5 APP-%5 TPP kompozitinde genel olarak sistemin homojen ve katkı maddesi ile matris arasında iyi bir etkileşim olduğu, diğer kompozitlerde ise, alev geciktirici katkıların PLA/PEG matris içindeki dağılımının iyi olmadığı, matris ile partiküller etrafında boşluklar olduğu, matris içinde topaklaşmaların olduğu ve bu topaklaşmaların BP alev geciktiricisi kullanıldığında daha büyük çaplarda oluştuğu gözlenmiştir. Yanma yüzeylerinin SEM mikrografları incelendiğinde ise; %10 BP ve %5 TPP-%5 BP katkılı kompozitlerde pürüzsüz ve düz yapı gözlenirken, diğer alev geciktirici katkılı kompozitlerde gözenekli bir yapı ve dallanma şeklinde oluşumlar söz konusudur.

LOI analizi sonuçları incelendiğinde; en iyi yanmazlık özelliği üçlü bileşimlerde %36 LOI değeri ile %5 APP-%2,5 TPP-%2,5 BP içeren kompozitte elde edilmiştir. Tekli karışımlarda en iyi yanmazlık özelliği %32,4 LOI değeri ile %10 TPP içeren kompozitte, hibrit karışımlarda ise %29,3 LOI değeri ile %5 APP-%5 BP içeren kompozitte elde edilmiştir. Bunlara ek olarak APP ve TPP katkılı kompozitlerin her birinin 180 s yanma süresini ve 50 cm yanma sınırını aşmayarak "X tepkisi" gösterdiği görülmüştür.

UL-94 testi sonuçları incelendiğinde; saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-10 BP örneklerinin UL-94 testini V2 derecesinde geçtiği, diğer kompozitlerin ise V0 derecesine sahip olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde; genel olarak APP ve TPP katkısını tek başına, ikili veya üçlü formda içeren kompozitlerin sinerjik etkiyle beraber iyi alev dayanım ve mekanik özellikler gösterdiği gözlenmiştir. Tüm bu veriler ışığında; ilerleyen dönemde yapılacak çalışmalarda

daha yüksek alev dayanımı elde edebilmek için APP ve TPP alev geciktirici katkılarına ek olarak nano katkıların kullanılarak sinerjik etkilerinin incelenmesi önerilebilir.

KAYNAKLAR

[1] Avérous L., Pollet E., Environmental Silicate Nano-biocomposites, Biodegradable Polymers, Editors: Avérous L., Pollet E., *Green Energy and Technology*, 1st ed., Springer, London, 13-39, 2012.

[2] Mitrus M., Wojtowicz A., Moscicki L., Biodegradable Polymers and Their Practical Utility, Editors: Janssen L., P., B., M., Moscicki A., *Thermoplastic Starch: Green Material for Various Industries*, 1st ed., Wiley, Germany, 1-33, 2010.

[3] Zhang R., Xiao X., Tai Q., Huang H., Hu Y., Modification of Lignin and Its Application as Char Agent in Intumescent Flame-retardant Poly(lactic acid), *Polymer Engineering and Science*, 2010, **10**, 2620-2626.

[4] Zhan J., Song L., Nie S., Hu Y., Combustion Properties and Thermal Degradation Behavior of Polylactide with an Effective Intumescent Flame Retardant, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 291-296.

[5] Song Y., Wang D., Wang X., Lin L., Wang Y., A Method for Simultaneously Improving the Flame Retardancy and Toughness of PLA, *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22**, 2295-2301.

[6] Reti C., Casetta M., Duquesne S., Bourbigot S., Delobel R., Flammability Properties of Intumescent PLA Including Starch and Lignin, *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, **19**, 628-635.

[7] Hapuarachchi T. D., Peijs T., Multiwalled Carbon Nanotubes and Sepiolite Nanoclays as Flame Retardants for Polylactide and Its Natural Fibre Reinforced Composites, *Composites Part:A*, 2010, **41**, 954-963.

[8] Avinc O., Day R., Carr C., Wilding M., Effect of Combined Flame Retardant, Liquid Repellent and Softener Finishes on Poly(lactic acid) (PLA) Fabric Performance, *Textile Research Journal*, DOI: 10.1177/0040517511418557.

[9] Wang D., Song Y., Lin L., Wang X., Wang Y., A Novel Phosphorus-Containing Poly(lactic acid) Toward Its Flame Retardation, *Polymer*, 2011, **52**, 233-238.

[10] Yuan X., Wang D., Chen L., Wang X., Wang Y., Inherent Flame Retardation of Bio-based Poly(lactic acid) by Incorporating Phosphorus Linked Pendent Group into the Backbone, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 1669-1675.

[11] Tang G., Zhang R., Wang X., Wang B., Song L., Hu Y., Gong X., Enhancement of Flame Retardant Performance of Bio-Based Polylactic Acid

Composites with the Incorporation of Aluminum Hypophosphite and Expanded Graphite, J*ournal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2013, **50**, 255-269.

[12] Ke C., Li J., Fang K., Zhu Q., Zhu J., Yan Q., Wang Y., Synergistic effect between a novel hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the flame retardant and anti-dripping properties of polylactide, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 763-770.

[13] Borubigot S., Fontaine G., Flame Retardancy of Polylactide: an overview, *Polymer Chemistry*, 2010, **1**, 1413-1422.

[14] Shumao L., Jie R., Hua Y., Tao Y., Weizhong Y., Influence of Ammonium Polyphosphate on the Flame Retardancy and Mechanical Properties of Ramie Fiber-reinforced Poly(lactic acid) Biocomposites, *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, **59**, 242-248.

[15] Schartel B., Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development, *Materials*, 2010, **3**, 4710-4745.

[16] Fox D., Lee J., Citro C., J., Novy M., Flame Retarded Poly(lactic acid) Using POSS-modified Cellulose. 1. Thermal and Combustion Properties of Intumescing Composites, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98**, 590-596.

[17] Reti C., Casetta M., Duquesne S., Delobel R., Soulestin J., Bourbigot S., Intumescent Biobased-Polylactide Films to Flame Retarded Nonwovens, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2009, **4**, 33-39.

[18] Wang D., Leuteritz A., Wang Y., Wagenknecht U., Heinrich G., Preparation and Burning Behaviors of Flame Retarding Biodegradable Poly (lactic acid) Nanocomposite Based on Zinc Aluminum Layered Double Hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 2474-2480.

[19] Doğan Ş., Biyo-Malzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(laktik asit), Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.

[20] Wei L., Wang D., Chen H., Chen L., Wang X., Wang Y., Effect of a Phosphorus-Containing Flame Retardant on the Thermal Properties and Ease of Ignition of Poly(lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 1557-1561.

[21] Gonzalez A., Dasari A., Herrero B., Plancher E., Santaren J., Esteban A., Lim S., Fire Retardancy Behavior of PLA Based Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 248-256.

[22] Son L., Xuan S., Wang X., Hu Y., Flame Retardancy and Thermal Degradation Behaviors of Phosphate in Combination with POSS in Polylactide Composites, *Thermochimica Acta*, DOI:10.1016/j.tca.2011.07.012.

[23] Suardana N. P. G., Ku M. S., Lim J. K., Effects of Diammonium Phosphate on the Flammability and Mechanical Properties of Bio-composites, *Materials and Design*, 2011, **32**, 1990-1999.

[24] Feng J., Su S., Zhu J., An Intumescent Flame Retardant System Using β-cyclodextrin as a Carbon Source in Polylactic Acid (PLA), *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22**, 1115-1122.

[25] Zhu H., Zhu Q., Li J., Tao K., Xue L., Yan Q., Synergistic Effect Between Expandable Graphite and Ammonium Polyphosphate on the Retarded Polylactide, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 183-189.

[26] Solarski S., Ferreria M., Devaux E., Fontaine G., Bachelet P., Bourbigot S., Delobel R., Coszach P., Murariu M., Ferreria A., D., Alexandre M., Degee P., Dubois P., Designing Polylactide/Clay Nanocomposites for Textile Applications: Effect of Processing Conditions, Spinning and Characterization, *Journal and Applied Polymer Science*, 2007, **109**, 841-851.

[27] Solarski S., Mahjoubi F., Ferreria M., Devaux E., Bachelet P., Bourbigot S., Delobel R., Coszach P., Murariu M., Ferreria A. D., Alexandre M., Degee P., Dubois P., (Plasticized) Polylactide/Clay Nanocomposite Textile: Thermal, Mechanical, Shrinkage and Fire Properties, *Journal of Materials Science*, 2007, **42**, 5105-5117.

[28] Omay D., Güvenilir Y., Enzimatik Polimerizasyon Yöntemi ile Polilaktik Asit Sentezi ve Biyobozundurulması, *İTÜ Dergisi/D Mühendislik*, 2011, **10**(2), 81-90.

[29] Karagöz F., Poli(D,L-Laktik Asit-ko-Serin-NH_2) Kopolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014, 355644.

[30] Södegard A., Stolt M., Properties of Lactic Acid Based Polymers and Their Correlation with Composition, *Progress in Polymer Science*, 2002, **27**, 1123-1163.

[31] Garlotta D., A literature Review of Poly(lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, **9**(2), 63–84.

[32] Averous L., Synthesis, Properties, Environmental and Biomedical Applications of Polylactic Acid, Editors: Ebnesajjad S., 1st ed., *Handbook of Biopolymers and Biodegredable Plastics*, Elsevier, USA, 171-188, 2013.

[33] Al-Mulla E. A. J., Ibrahim, N. A. B., Poly(Lactic Acid) as a Biopolymer-Based Nano-Composite, Editors: Verbeek J., *Products and Applications of Biopolymers*, ISBN: 978-953-51-0226-7, 27-40, 2012.

[34] Basko M., Kubisa, P., Mechanism of Propagation in the Cationic Polymerization of L, L-Lactide, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**,7919-7923.

[35] Üner İ, Koçak E. D., Poli(Laktik Asit)'in Kullanım Alanları ve Nano Lif Üretimindeki Uygulamaları, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2011, **22**, 79-88.

[36] Harris J. M., Introduction to Biotechnical and Biomedical Applications of Poly(Ethylene Glycol), Editors: Harris J. M., *Poly(Ethylene Glycol) Chemistry*, 2nd ed., Springer, Alabama, 110-116, 2013.

[37] Alcantar N., Aydil E. S., Israelachvili, Polyethylene Glycol–Coated Biocompatible Surfaces, *Journal of Biomedical Material Research*, 2000, **51**, 343-351.

[38] Datta A., Characterization of Polyethylene Glycol Hydrogels for Biomedical Applications, Master of Science, Louisana State University, India, 2007.

[39] Karsli N., Aytac A., Properties of Alkali Treated Short Flax Fiber Reinforced Poly(lactic acid)/Polycarbonate Composites, *Fibers and Polymers*, 2014, **15**(12), 2607-2612.

[40] Durğun Z. G., Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010, 284917.

[41] Tuzcu H., Isı Yalıtım ve Otomotiv Endüstrilerinde Kullanılan Yanmaya Dirençli Poliüretan Esaslı Malzemelerin Tutuşma ve Yanma Karakteristiklerinin Deneysel İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2010, 275314.

[42] Sinoharvest, Ammonium Polyphosphate, http://www.sinoharvest.com/products/Ammonium-Polyphosphate.shtml (Ziyaret tarihi: 16 Mayıs 2016).

[43] Weil E. D., Levchik S. V., *Flame retardants for plastics and textiles-Practical Applications*, Hanser Publishers, Germany, 2009.

[44] Schacker D., Compounding with Ammonium Polyphosphate-Based Flame Retardants, Clariant, http://www.mindfully.org/Plastic/Flame/Ammonium-Polyphosphate-FlameApr02.htm (Ziyaret tarihi: 16 Mayıs 2016).

[45] Camino G., Luda M. P., Mechanistic Study of Intumescence, Editors: Le Bras M., Camino G., Bourbigot S., Delobel R., *Fire Retardancy of Polymers; The Use of Intumescence*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 19, 1998.

[46] Bourbigot S, Le Bras M., Intumescence Flame Retardants and Char Formation, Editors: Troitzsch J, *Plastics Flammability Handbook*, 3rd ed., Hanser Publishers, Munich, 139, 2004.

[47] Svara J, Weferling N, Hofmann T., Phosphorus Compounds, Organic, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2006.

[48] Stapleton H. M., Klosterhaus S., Eagle S., Fuh J., Meeker J. D., Blum A., Webster T. F., Detection of Organophosphate Flame Retardants in Furniture Foam and U. S. House Dust, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(19), 7490–7495.

[49] Van Der Veen I., De Boer J., Phosphorus Flame Retardants: Properties, Production, Environmental Occurrence, Toxicity and Analysis, *Chemosphere*, 2012, **88**(10), 1119–1153.

[50] Mendelsohn E., Hagopian A., Hoffman K., Butt C. M., Lorenzo A., Congleton J., Webster T. F., Stapleton H. M., Nail Polish as a Source of Exposure to Triphenyl Phosphate, *Environment International*, 2016, **86**, 45–51.

[51] Corbridge D. E. C., *Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology*, 6th ed., CRC Press, Florida, 2013.

[52] Kmecl P., Bukovec P., Boron Phosphate: Its Synthesis, Gradual Crystallisation and Characterization of Bulk Properties, *Acta Chimica Slovenica*, 1999, **46**(2), 161-171.

[53] Kılınç M., Production and Characterization of Boron Based Additives and the Effect of Flame Retardant Additives on PET Based Composites, The Degree of Doctor of Philosophy, Natural and Applied Science, Middle East Technical University, 2009, Ankara.

[54] Moffat J. B., Goltz H. L., Surface Chemistry and Catalytic Properties of Boron Phosphate: 1. Surface Area and Acidity, *Canadian of Journal Chemistry*, 1965, **43**(6), 1680-1688.

[55] Baykal A., Kızılyallı M., Toprak M., Kniep R., Hydrothermal and Microwave Synthesis of Boron Phosphate, BPO_4, *Turkish Journal of Chemistry*, 2001, **25**, 425-432.

[56] Sutton W. H., Microwave Processing of Ceramics, *American Ceramic Society Bulletin*, 1989, **68**(2), 376-386.

[57] Rauwendaal C., *Polymer extrusion*, 4th ed., Hanser Gardner Publications Inc., Munich, 2001.

[58] Mark H. F., *Encyclopedia of polymer science and technology*, 4th ed., Wiley, California, 2004.

[59] Karslı Yılmaz N. G., Farklı Kapmala Malzemeleri ile Kaplanmış Karbon Elyaf Takviyeli Poliamit 6,6 ve Poli(bütilen teraftalat) Karmaların Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014, 360885.

[60] Akkurt S., *Plastik Malzeme Bilimi, Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2007.

[61] Bodur M. S., Geri Dönüşüm İşleminin Atık Kumaş Takviyeli Polimer Matrisli Karma Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010, 291888.

[62] Tadmor Z., Godos C. G., *Principles of Polymer Processing*, 2nd ed., Wiley Interscience, USA, 22006.

[63] Skoog D. A., West D. M., *Principles of Instrumental Analysis*, 2nd ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1981.

[64] X-ray Fluorescence, Wikipedia, the free encyclopedia, https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence (Ziyaret tarihi: 16 Mayıs 2016)

[65] Kılıç G. B., Karahan A., G., Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması, *Gıda Dergisi*, 2010, **35**(6), 445-452.

[66] Aydemir B., Metalik Malzemelerin Çekme Deney Standardı EN-ISO 6892-1'in Getirdiği Değişiklikler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2013, **10**(3), 61-70.

[67] Savaşkan T., *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*, Akademi Ltd. Şti. Yayınları, Trabzon, 2014.

[68] Şirin H., Poli(Hedral Oligomerik Silseskuokzan) (POSS) Esaslı Nanokompozit Endüstriyel Liflerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012, 301648.

[69] Özkan C., Ön Kaplanmış Karbon Elyaf Takviyeli Polikarbonat Karmaların Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013, 335445.

[70] Chartoff R. P., Sircar A. K., Thermal Analysis of Polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons Inc., 1-86, 2005.

[71] Kodre K. V., Attarde S. V., Yendhe P. R., Patil R. Y. Berge V. U., Differential Scanning Calorimetry: A Review, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2014, **3**(3), 11-22.

[72] Nairn J. A., Differential Scanning Calorimetry, *Polymer Characterization*, 127-139, 2003.

[73] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1998.

[74] Yorulmaz E., Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005, 170090.

[75] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Nasıl Çalışır? Ne İşe Yarar?, http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html (Ziyaret tarihi: 17 Mayıs 2016).

[76] Akay A., Daha Yakın Olmak İçin: Elektron Mikroskopları, Açık Bilim, http://www.acikbilim.com/2014/02/dosyalar/daha-yakin-olmak-icin-elektron-mikroskoplari-2.html (Ziyaret tarihi: 17 Mayıs 2016).

[77] Tatlı N. Ö., Üç İplik Kumaş Yapısının ve Geçirdiği Terbiye İşlemlerinin Yanma Davranışı Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007, 222487.

[78] ASTM D 2863, Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), *American Society for Testing and Materials*, USA, 2004.

[79] TS 11162 (EN ISO 4589-2), Plastikler – Oksijen İndisi ile Yanma Davranışının Tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, 2001.

[80] TS 11162 (EN ISO 4589-3), Plastikler – Oksijen İndisi ile Yanma Davranışının Tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, 2001.

[81] Kadem F. D., Gülşen G., A Research About Acquisition Flame Retardant Property on Polyester Based Fabrics with Boron Chemicals Added to Dyeing Bath, *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 2014, **29**(1), 165-171.

[82] Nelson M., Combustion of Polymers, Oxygen-Index Methods, University of Wollongong, http://www.uow.edu.au/~mnelson/review.dir/oxygen.html (Ziyaret tarihi: 17 Mayıs 2016).

[83] Bağcı M., Erişkin Y., *Ölçme Kontrol*, MEB Basımevi, Ankara, 1988.

[84] Hilado C. J., *Flammability Handbook of Plastics*, 5th ed., Technomic Publishing Co., Lancaster, 1988.

[85] Henton D. E., Gruber P., Lunt J., Randall J., Polylactic Acid Technology, *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, 2005, **16**, 527-578.

[86] Doğan M., Yılmaz A., Bayramlı E., Effect of Boron Containing Materials on Flammability and Thermal Degradation of Polyamide-6 Composites Containing Melamine Cyanurate, *Polymer for Advanced Technology*, 2011, **22**(5), 560-566.

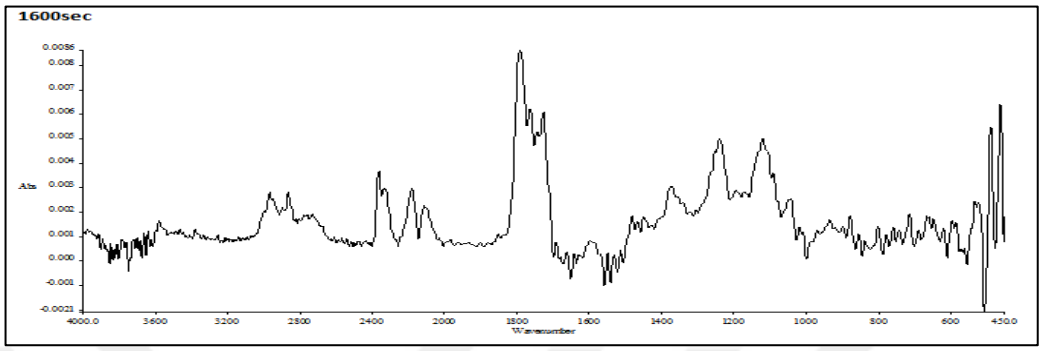
[87] Wang X., Hu Y., Song L., Xuan S., Xing W., Bai Z., Lu H., Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Poly(lactic acid)/Starch Biocomposites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**, 713-720.

[88] Levchik S. V., Bright D. A., Alessio G. R., Dashevsky S., New Halogen-free Fire Retardant for Engineering Plastic Applications, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2001, **7**, 98–103.

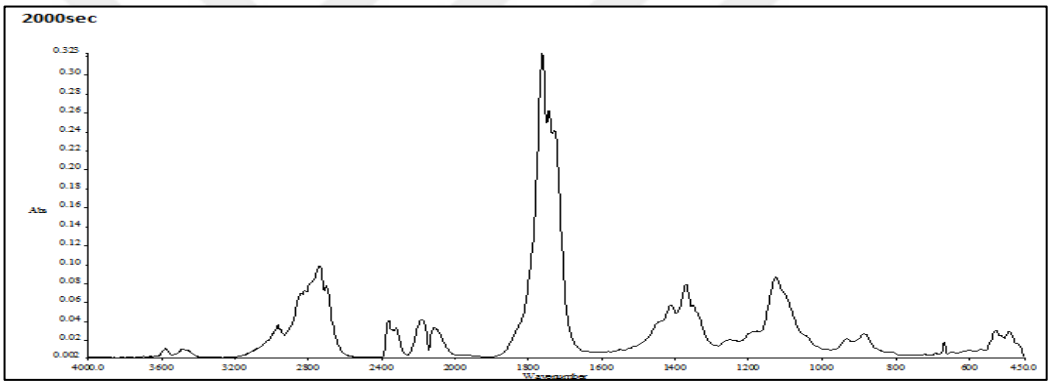
EKLER

EK-A

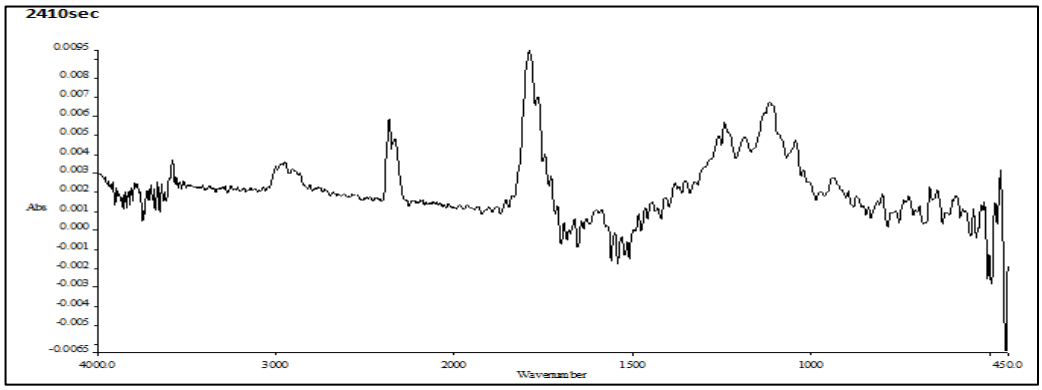
PLA-PEG-FR Alev Geciktirici Kompozitlerinin Azot Ortamında TGA-FTIR Analiz Sonuçları



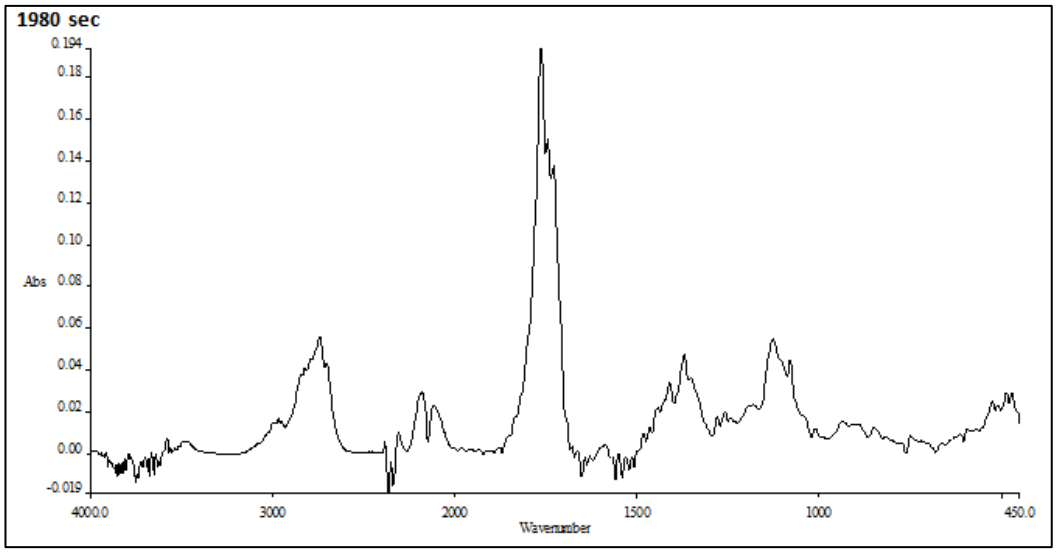
Şekil A.1. Azot ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1600 sec)



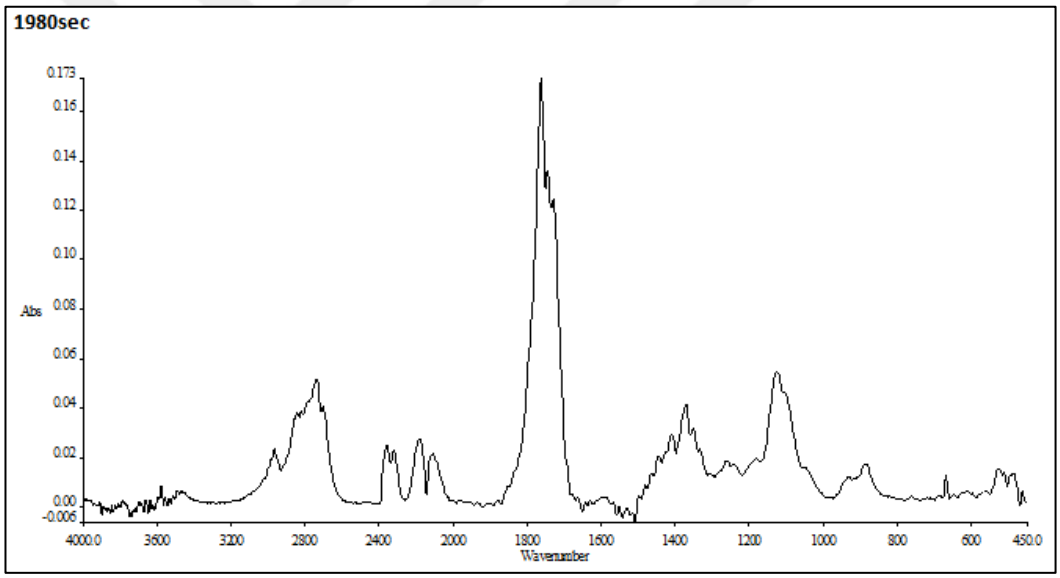
Şekil A.2. Azot ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2000 sec)



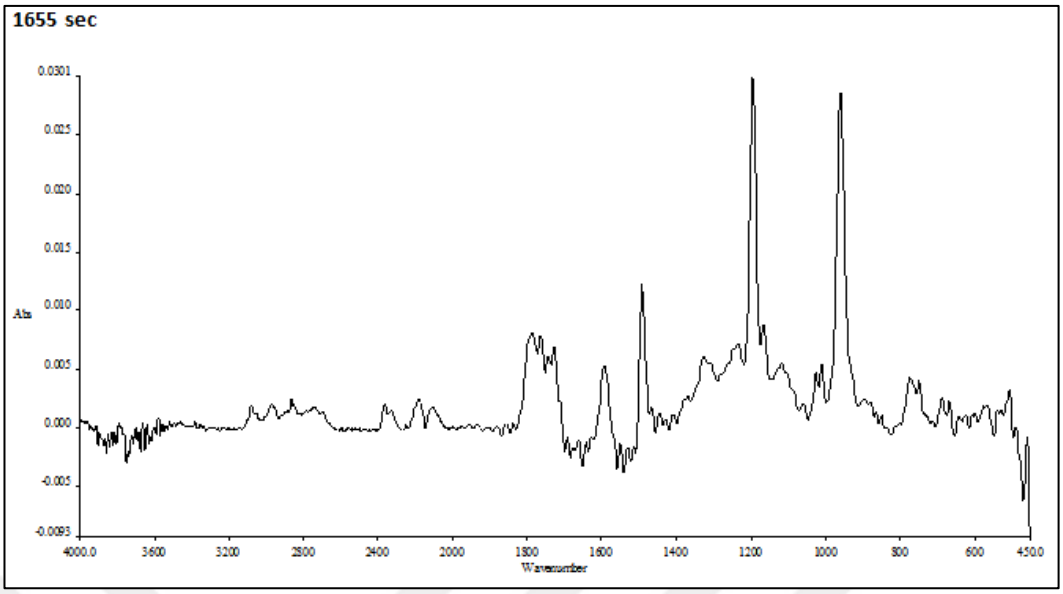
Şekil A.3. Azot ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2410 sec)



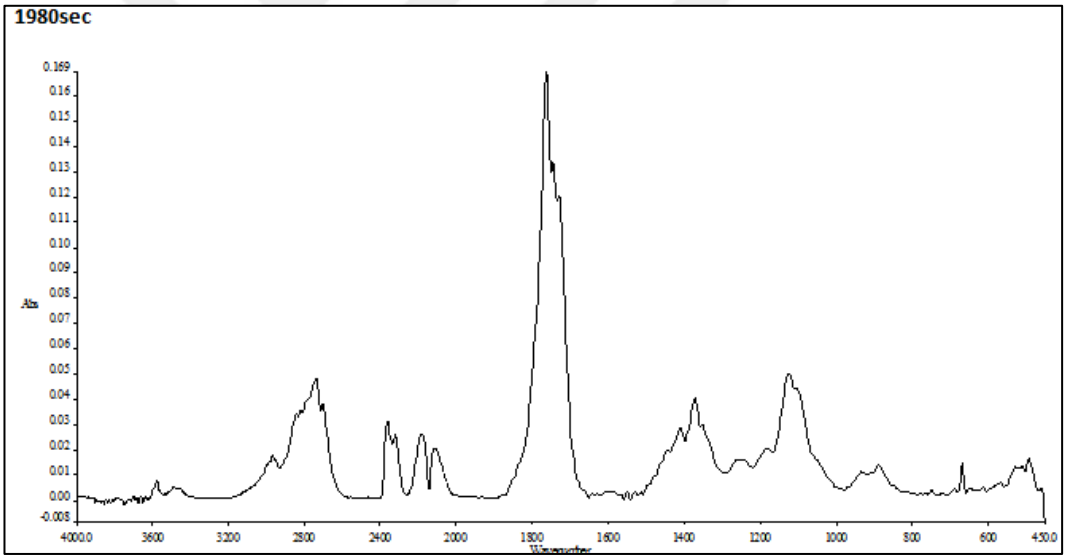
Şekil A.4. Azot ortamında PLA-PEG-%10 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1980 sec)



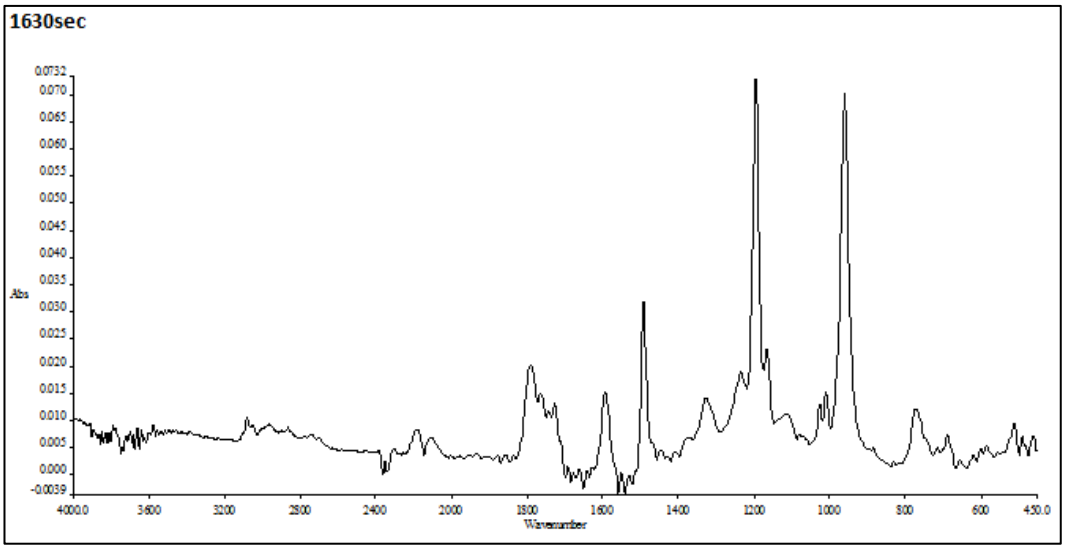
Şekil A.5. Azot ortamında PLA-PEG-%10 APP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1980 sec)



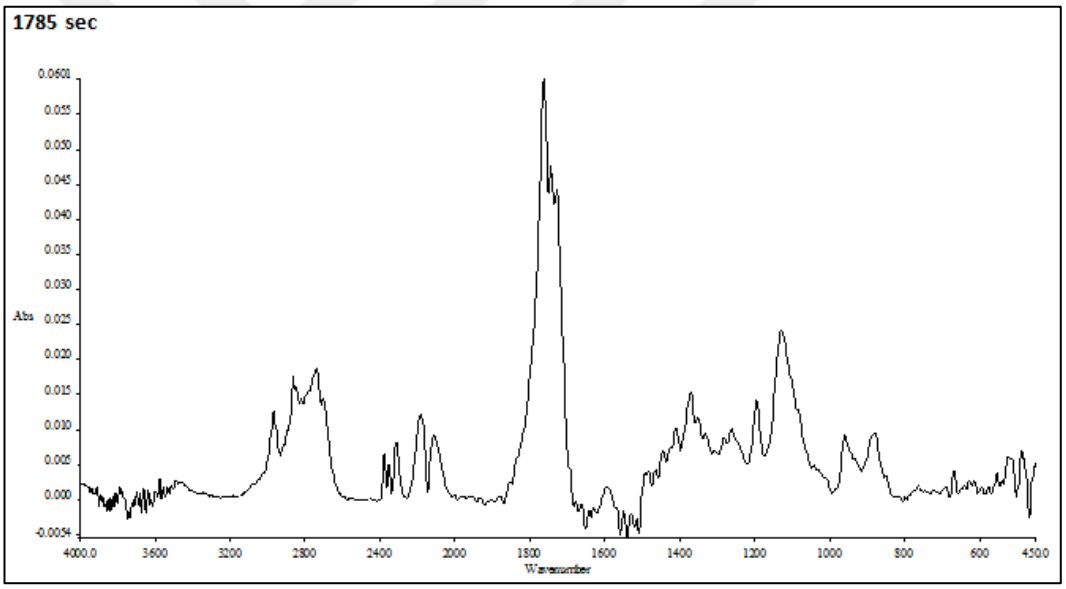
Şekil A.6. Azot ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1655 sec)



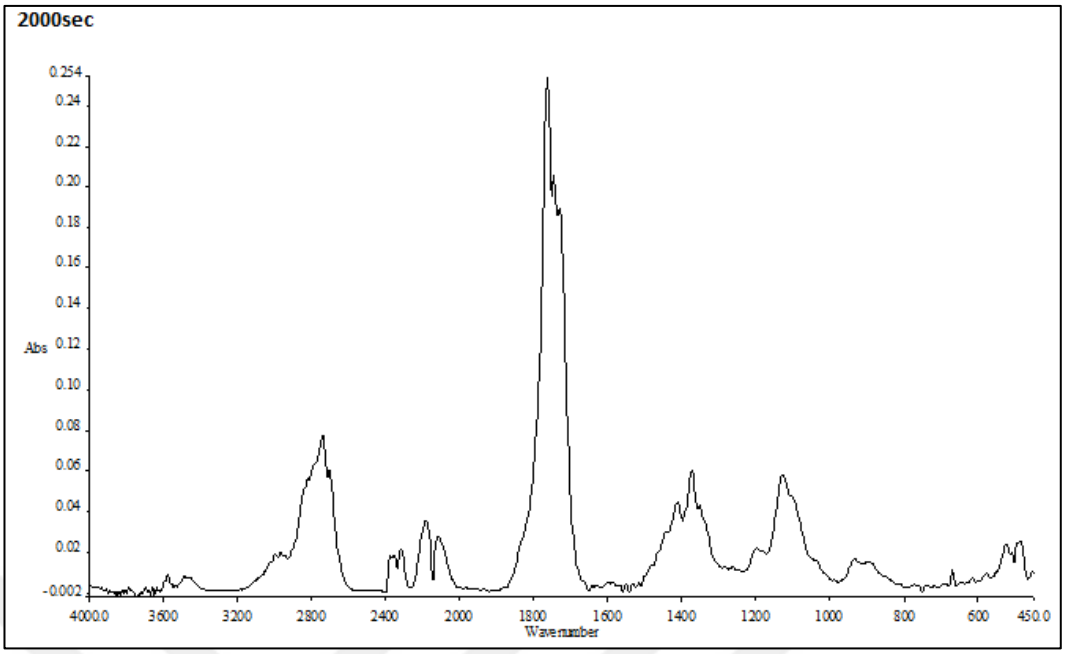
Şekil A.7. Azot ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1980 sec)



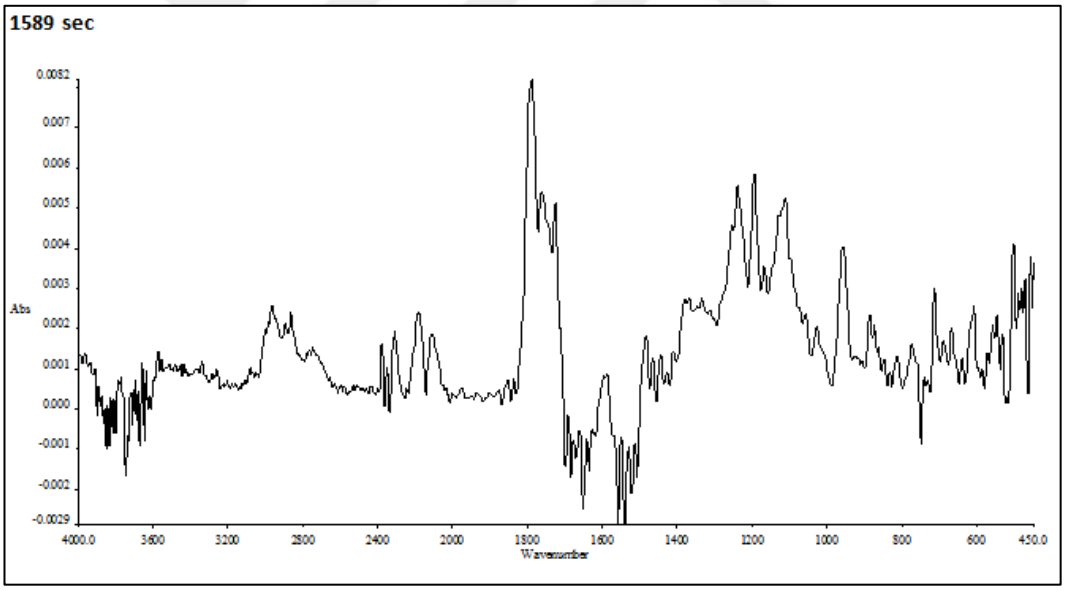
Şekil A.8. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1630 sec)



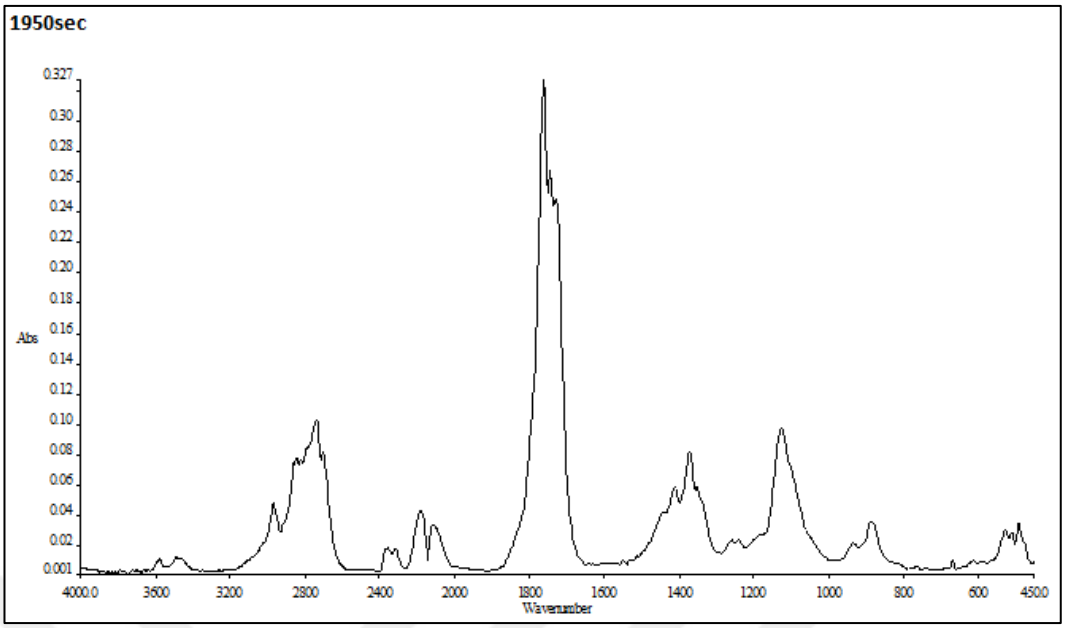
Şekil A.9. Azot ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1785 sec)



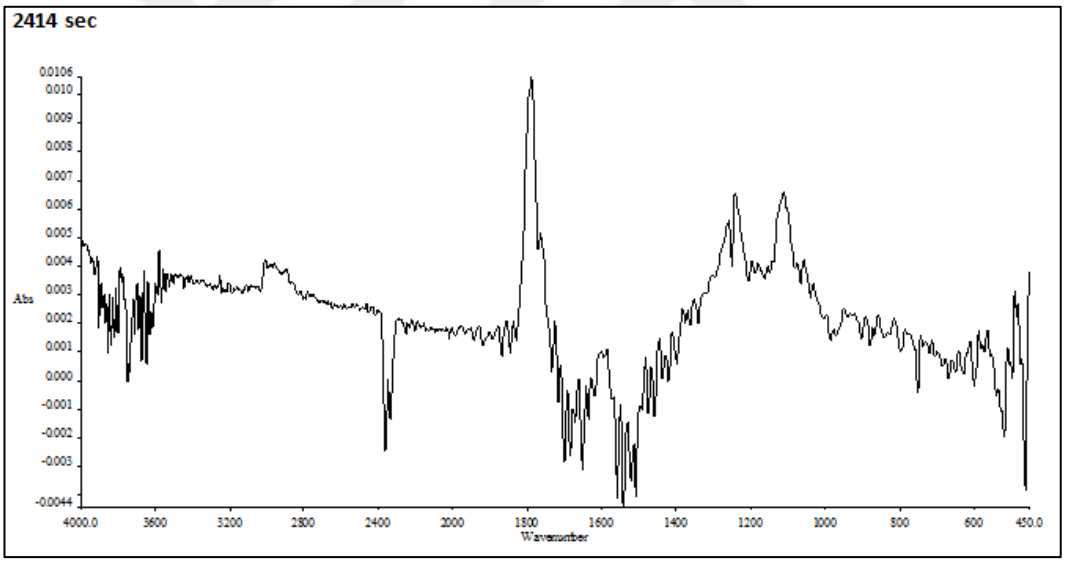
Şekil A.10. Azot ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2000 sec)



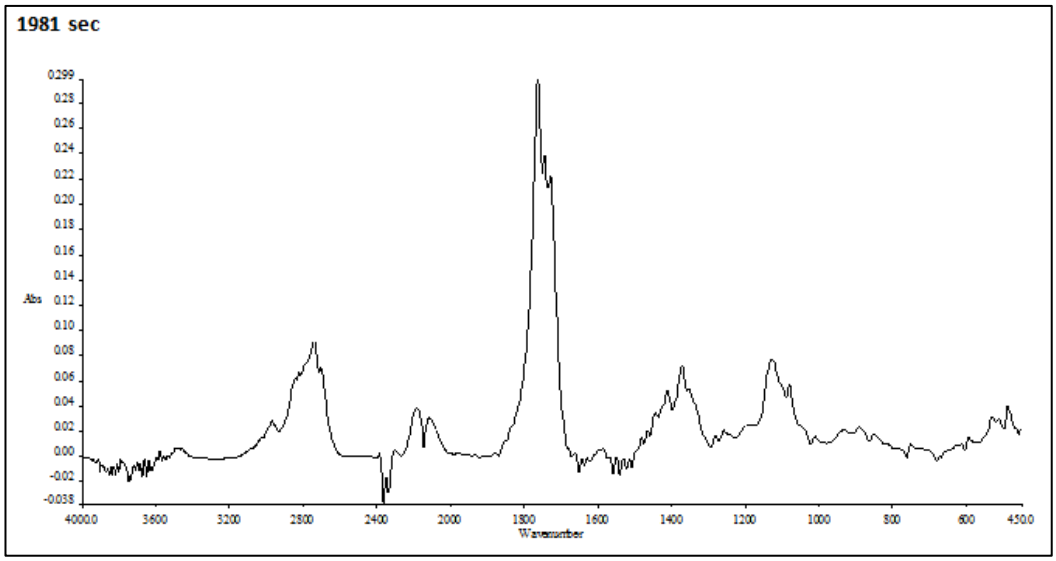
Şekil A.11. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1589 sec)



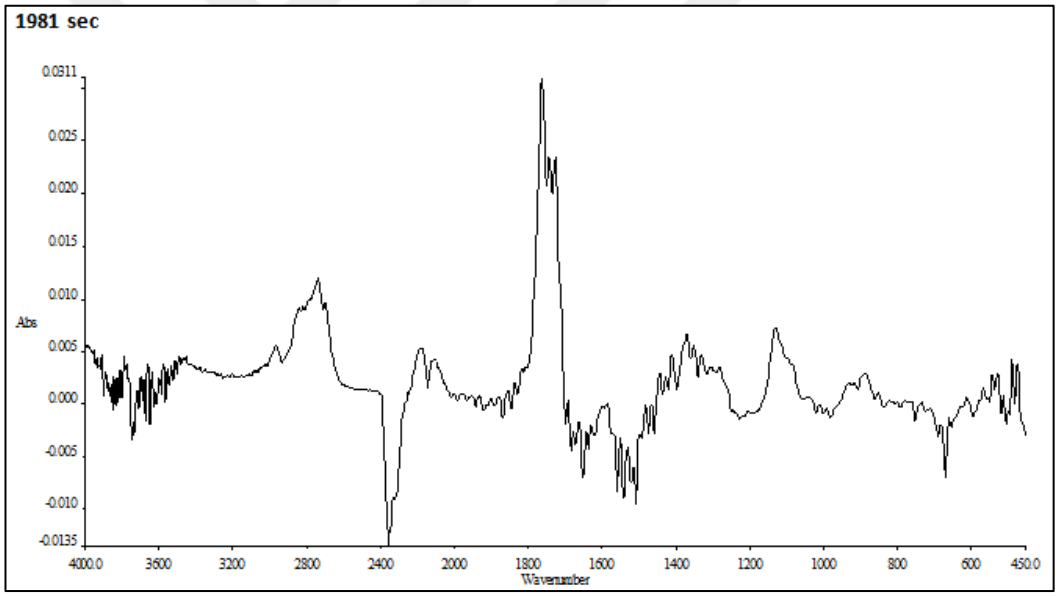
Şekil A.12. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1950 sec)



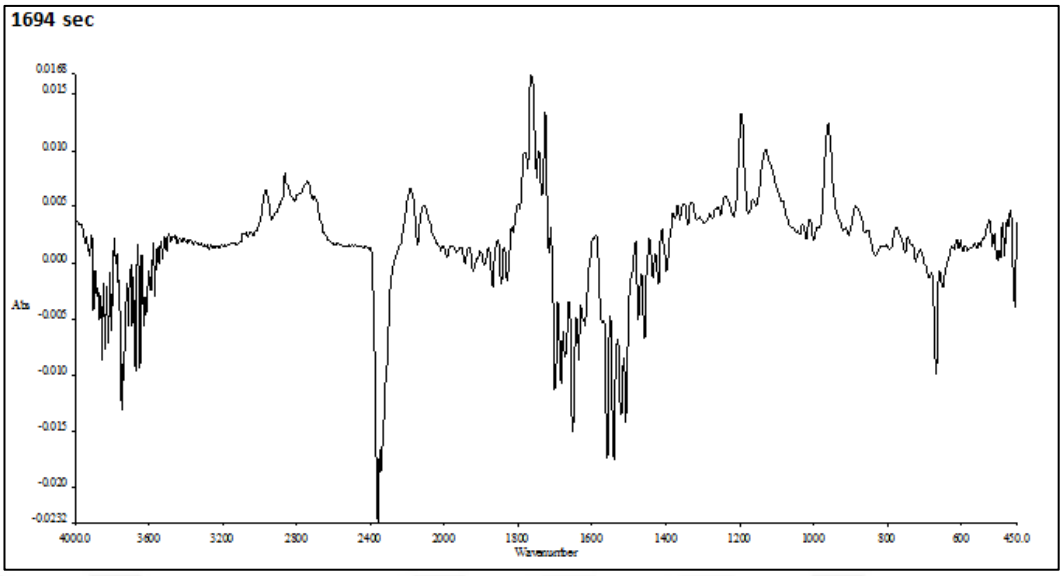
Şekil A.13. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2414 sec)



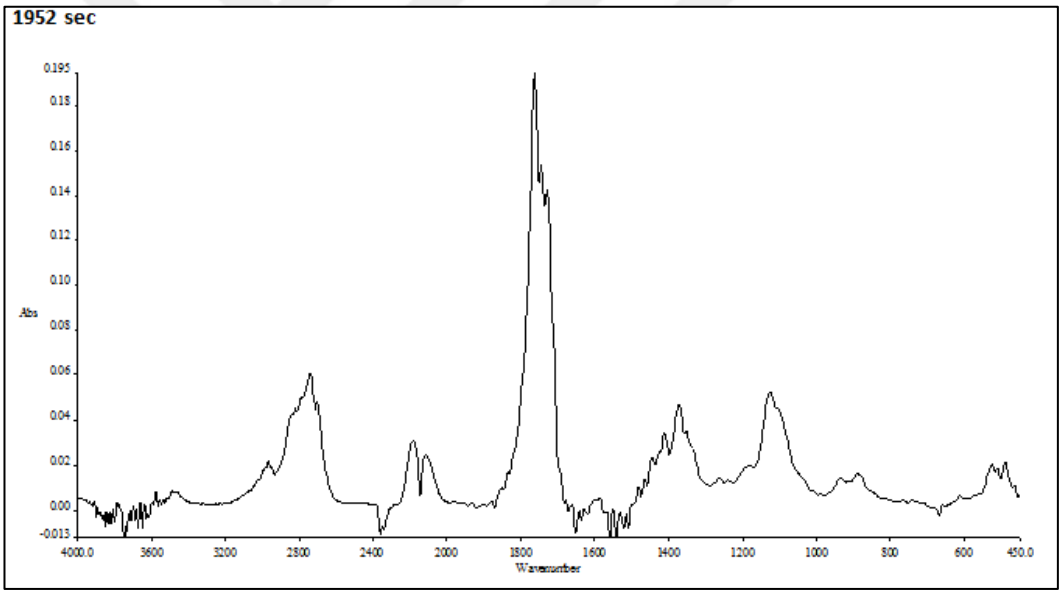
Şekil A.14. Azot ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%2,5 APP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1981 sec)



Şekil A.15. Azot ortamında PLA-PEG-%5 APP-%2,5 TPP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1981 sec)



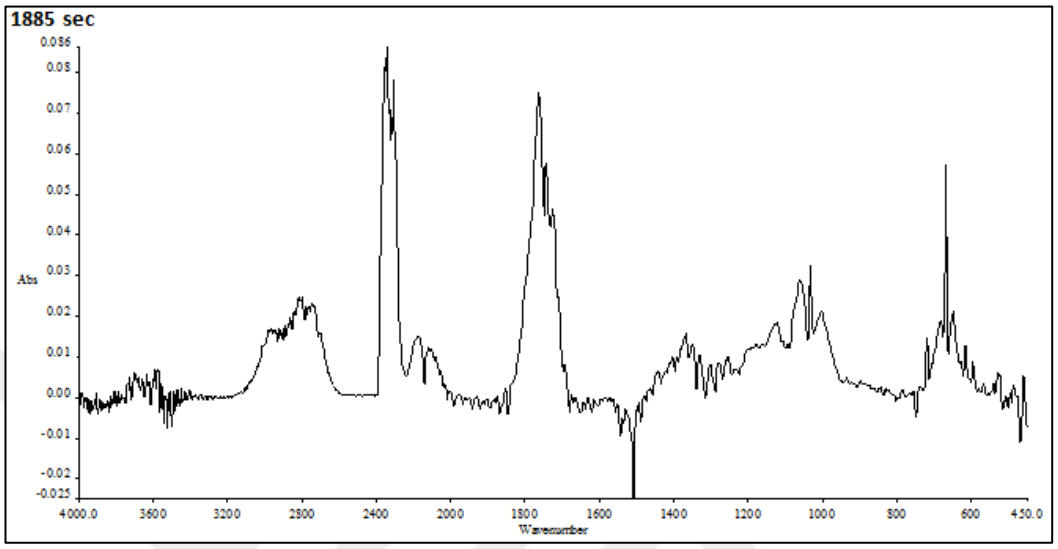
Şekil A.16. Azot ortamında PLA-PEG-%5 BP-%2,5 APP-%2,5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1694 sec)



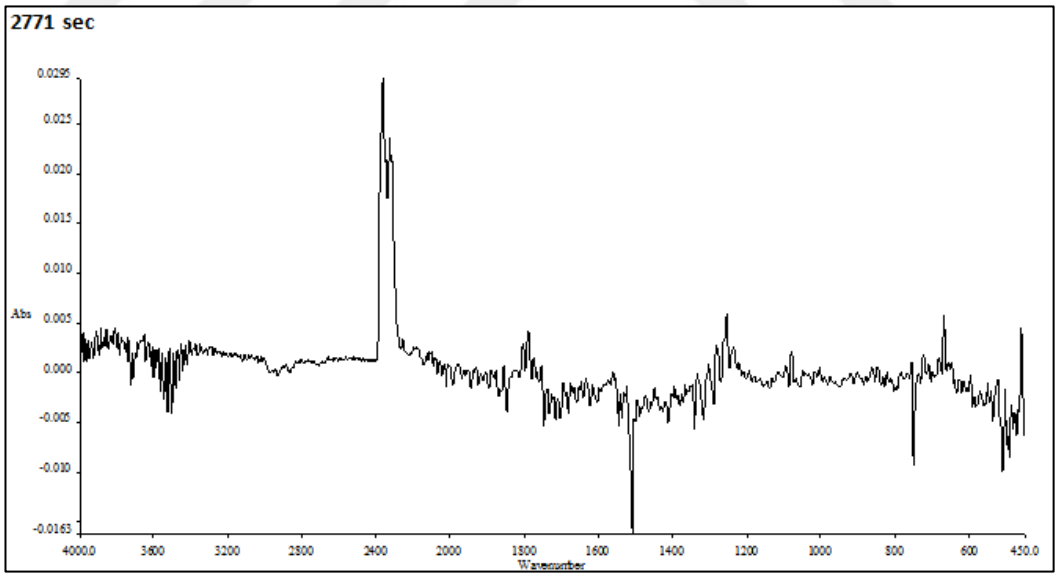
Şekil A.17. Azot ortamında PLA-PEG-%5 BP-%2,5 APP-%2,5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1952 sec)

EK-B

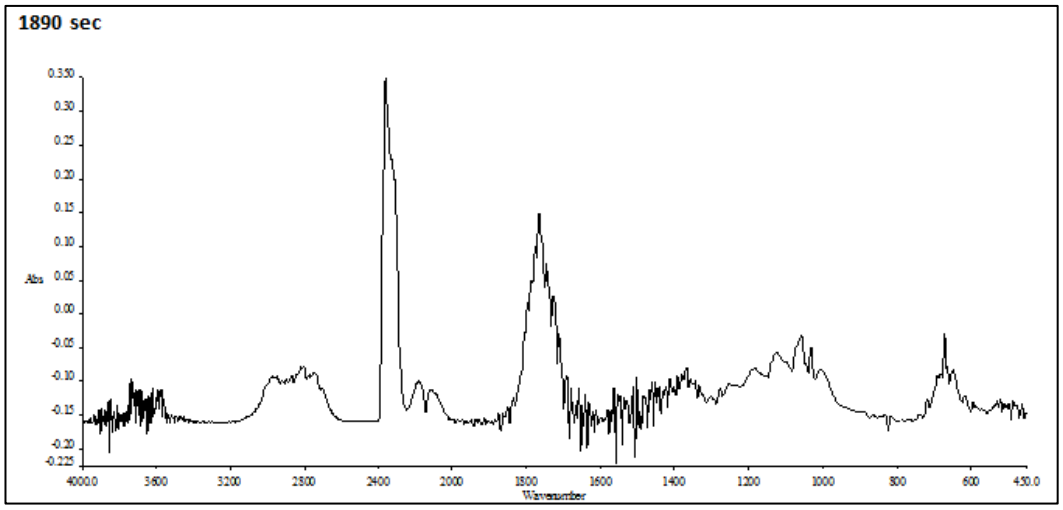
PLA-PEG-FR Alev Geciktirici Kompozitlerinin Hava Ortamında TGA-FTIR Analiz Sonuçları



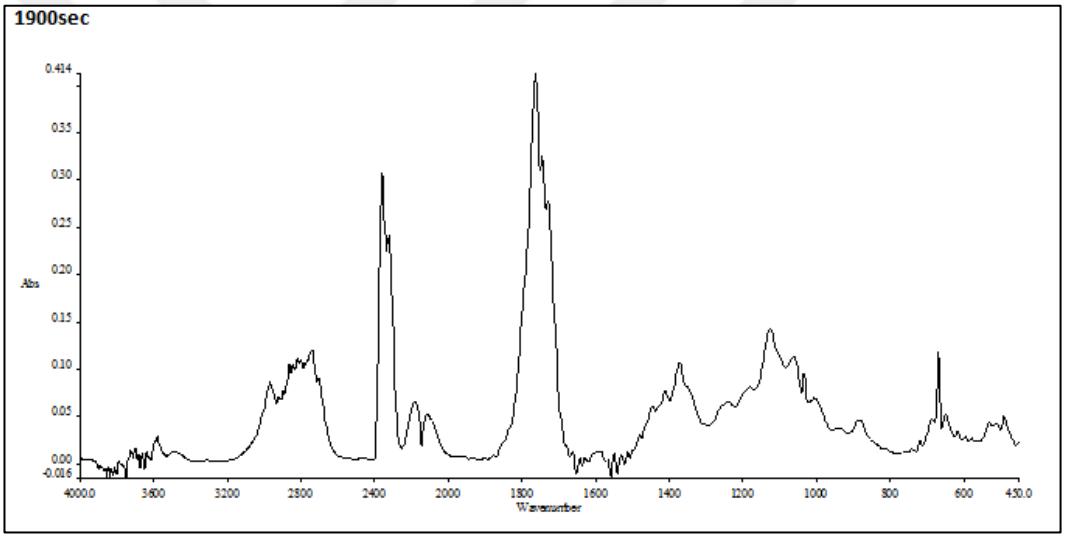
Şekil B.1. Hava ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1885 sec)



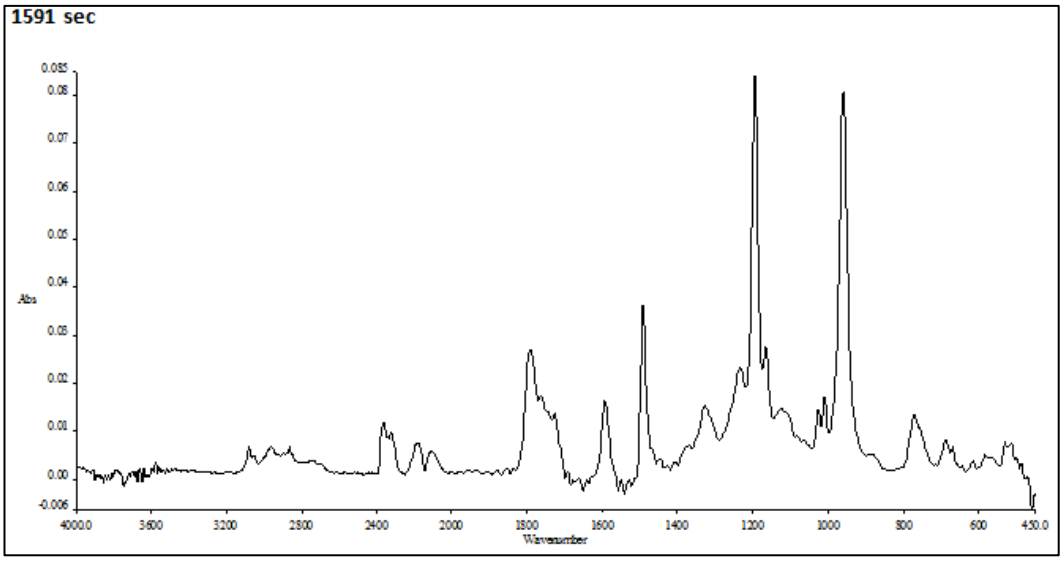
Şekil B.2. Hava ortamında PLA-PEG kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2771 sec)



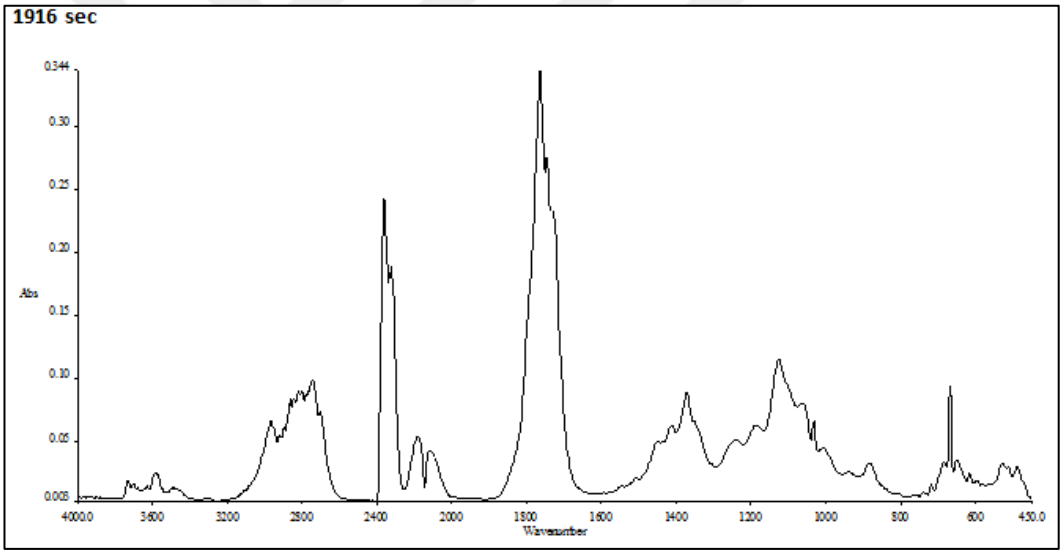
Şekil B.3. Hava ortamında PLA-PEG-%10 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1890 sec)



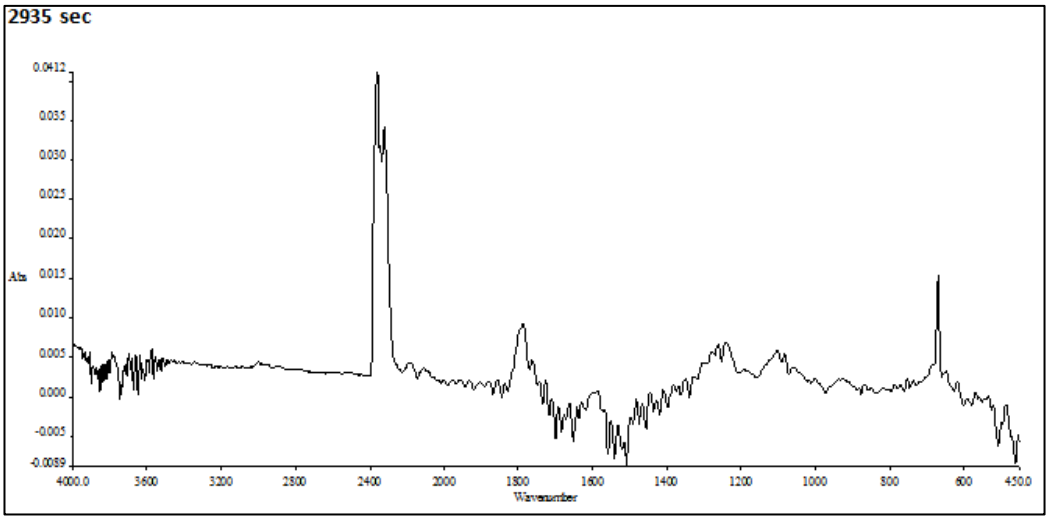
Şekil B.4. Hava ortamında PLA-PEG-%10 APP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1900 sec)



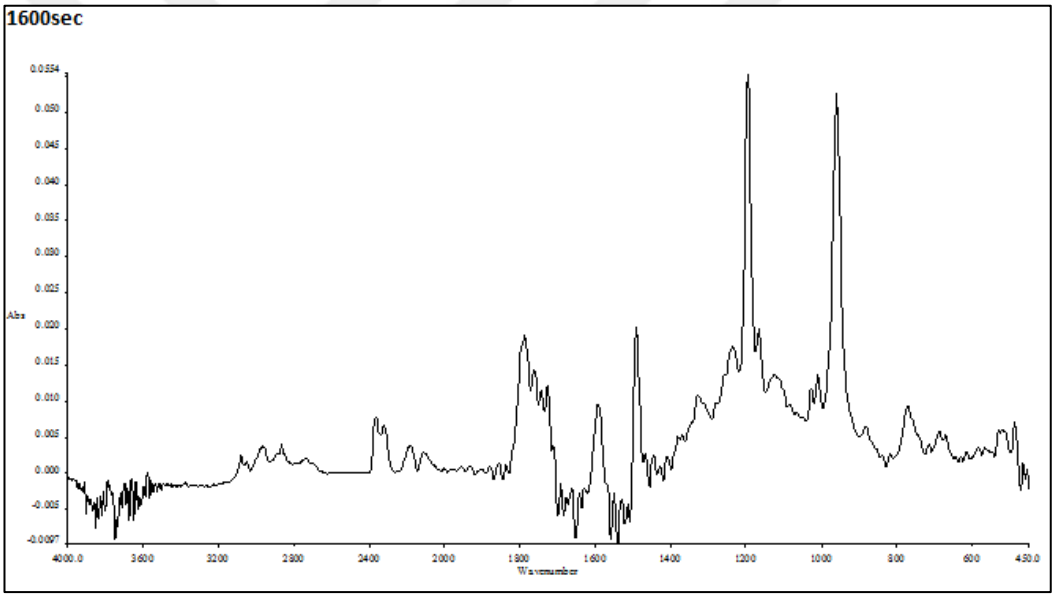
Şekil B.5. Hava ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1591sec)



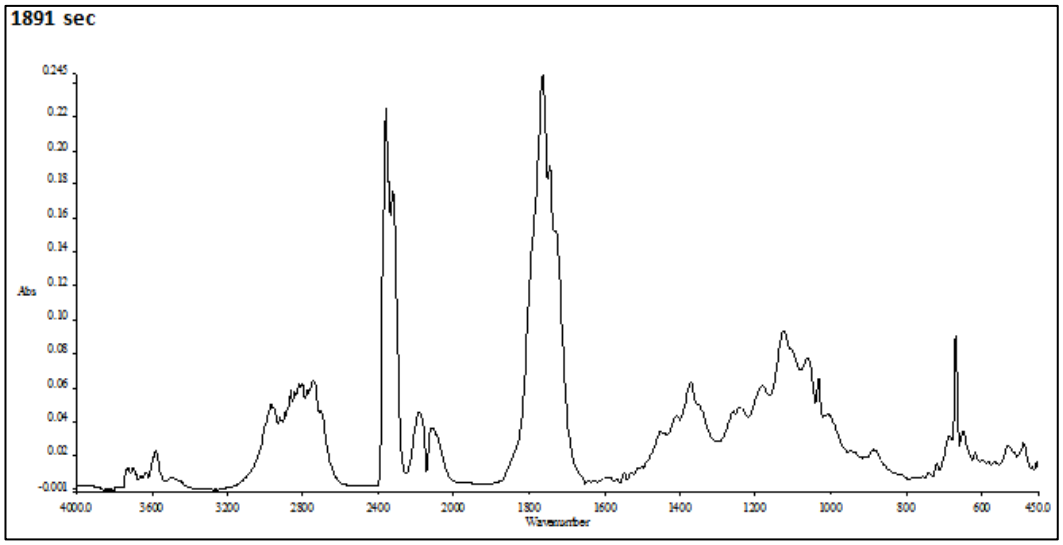
Şekil B.6. Hava ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1916 sec)



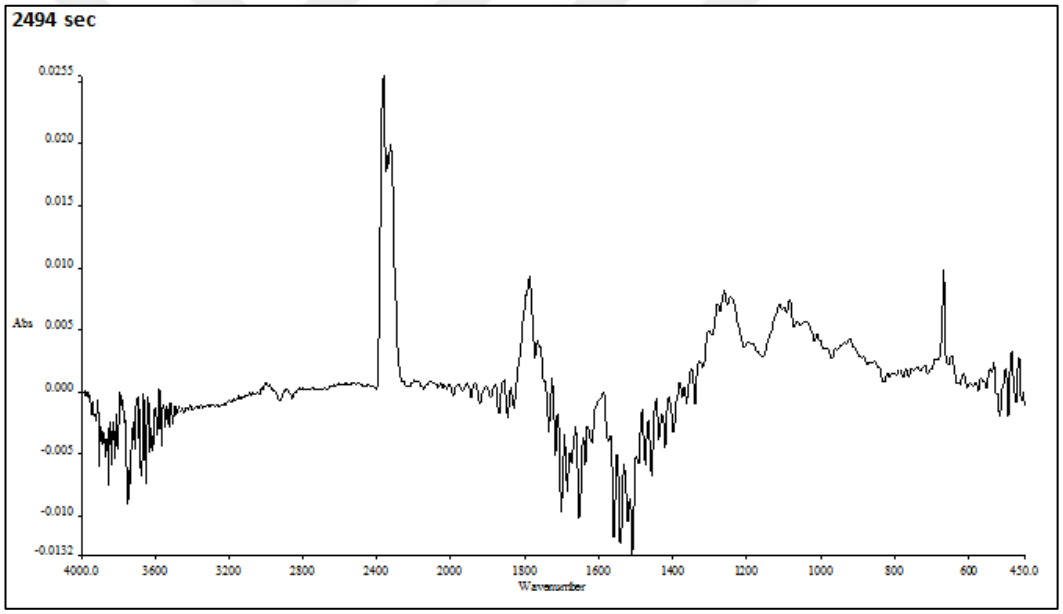
Şekil B.7. Hava ortamında PLA-PEG-%10 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2935 sec)



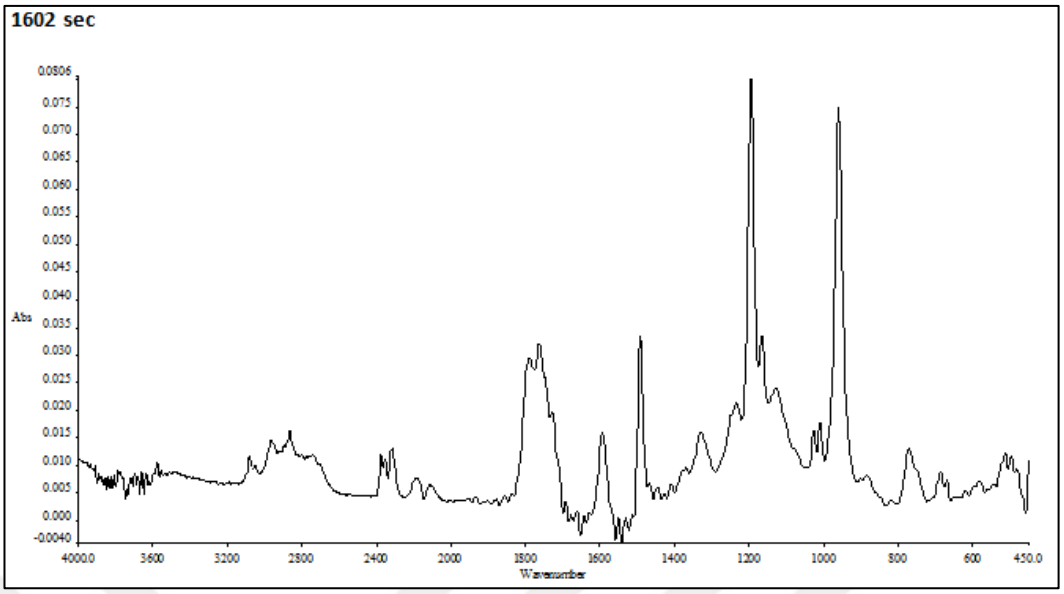
Şekil B.8. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1600 sec)



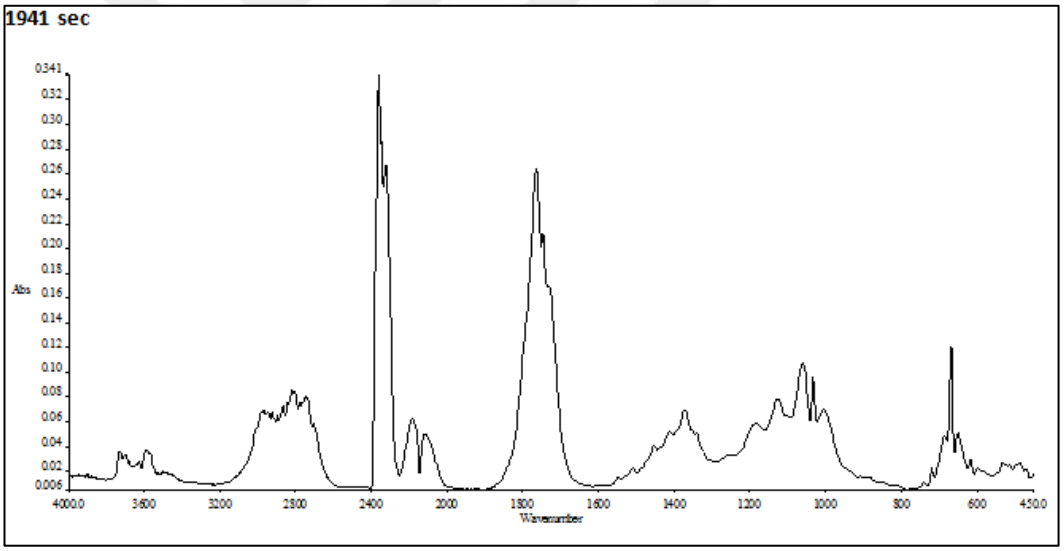
Şekil B.9. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1891 sec)



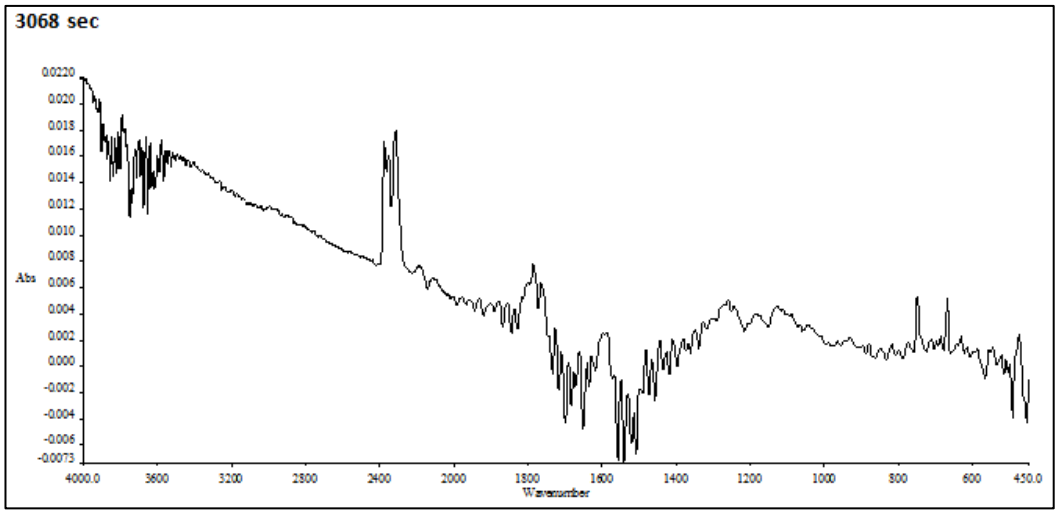
Şekil B.10. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2494 sec)



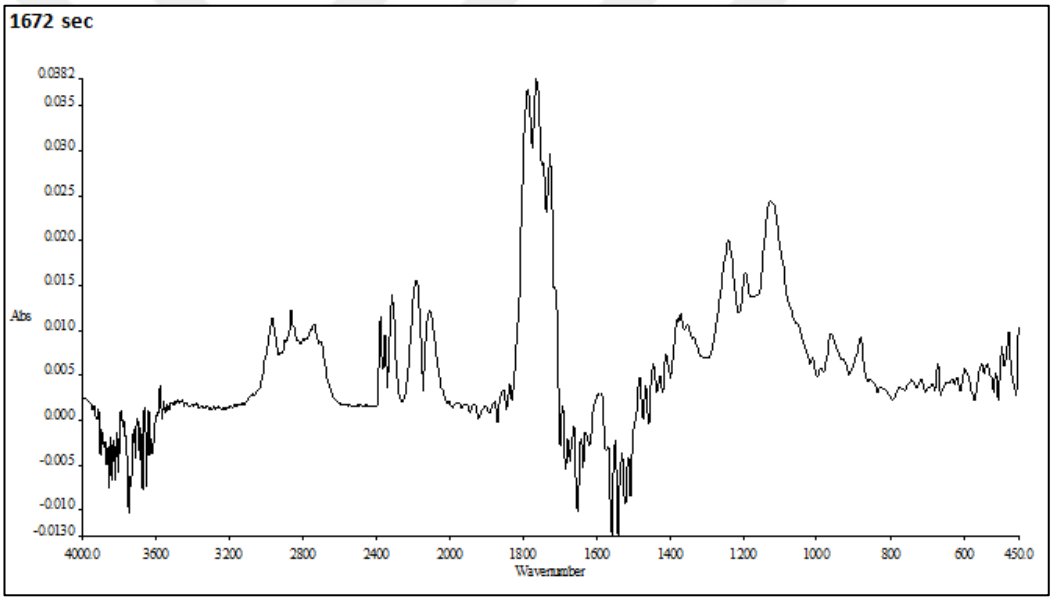
Şekil B.11. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1602 sec)



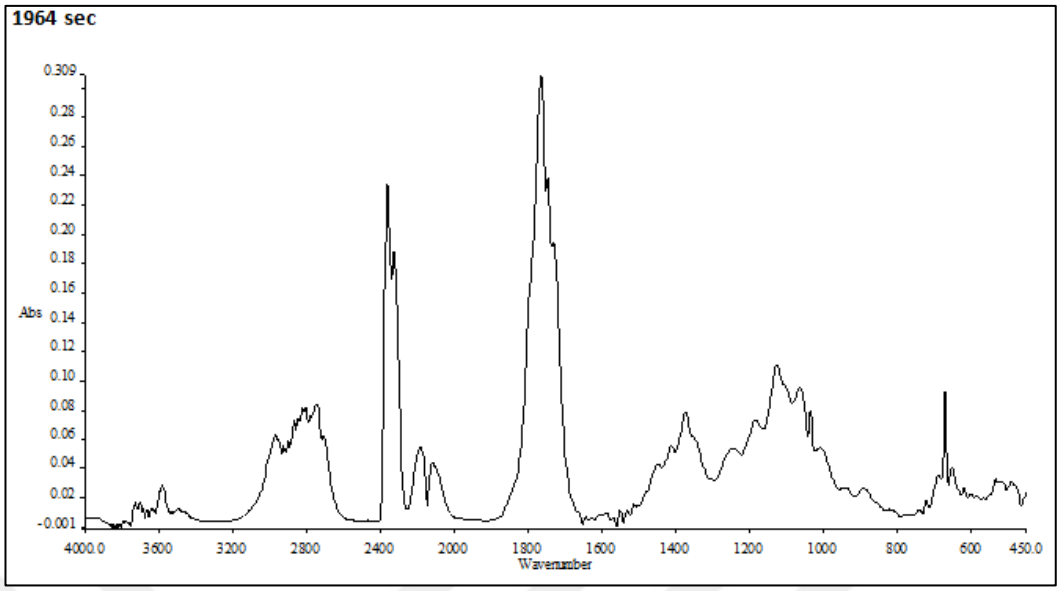
Şekil B.12. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1941 sec)



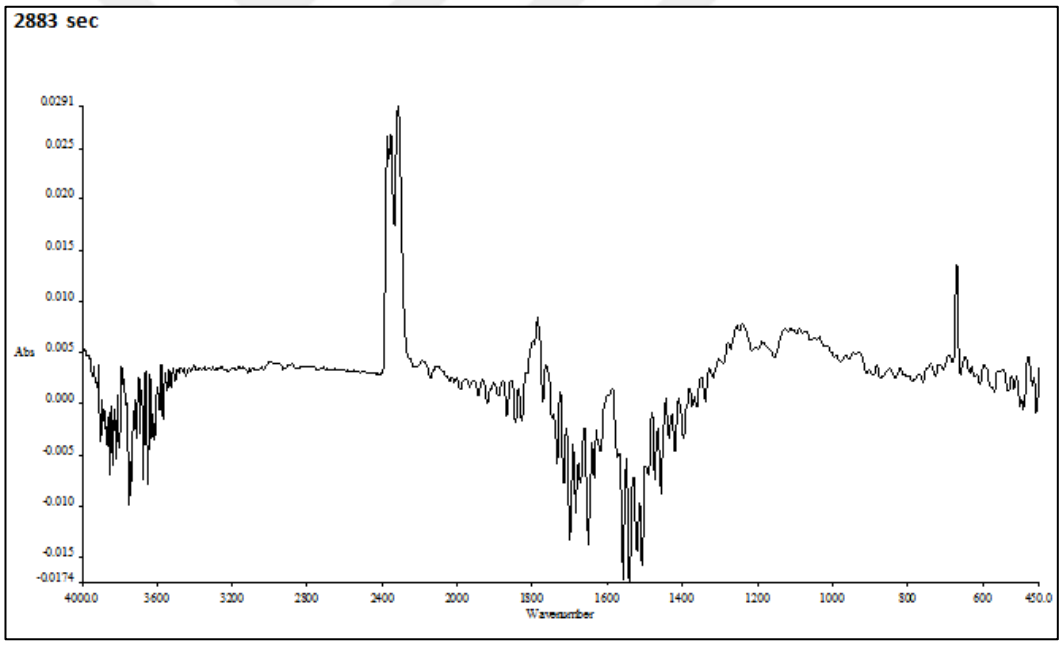
Şekil B.13. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (3068 sec)



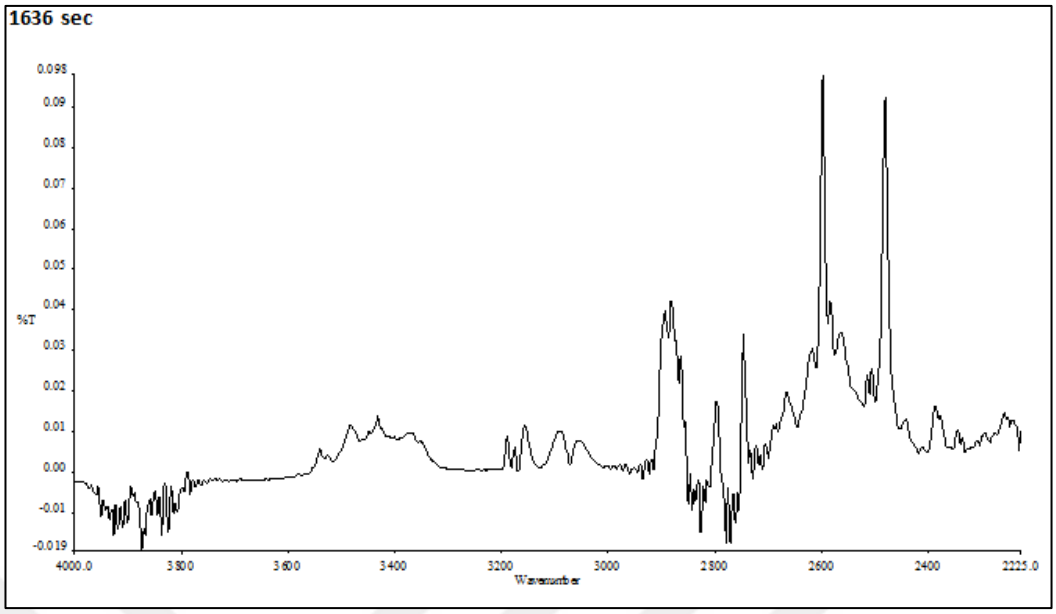
Şekil B.14. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1672 sec)



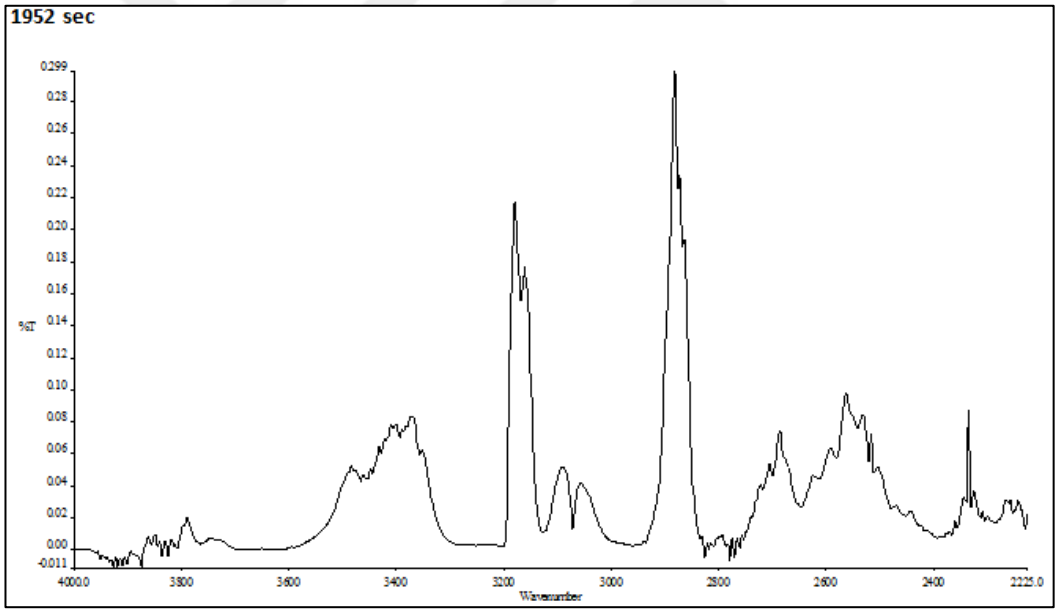
Şekil B.15. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1964 sec)



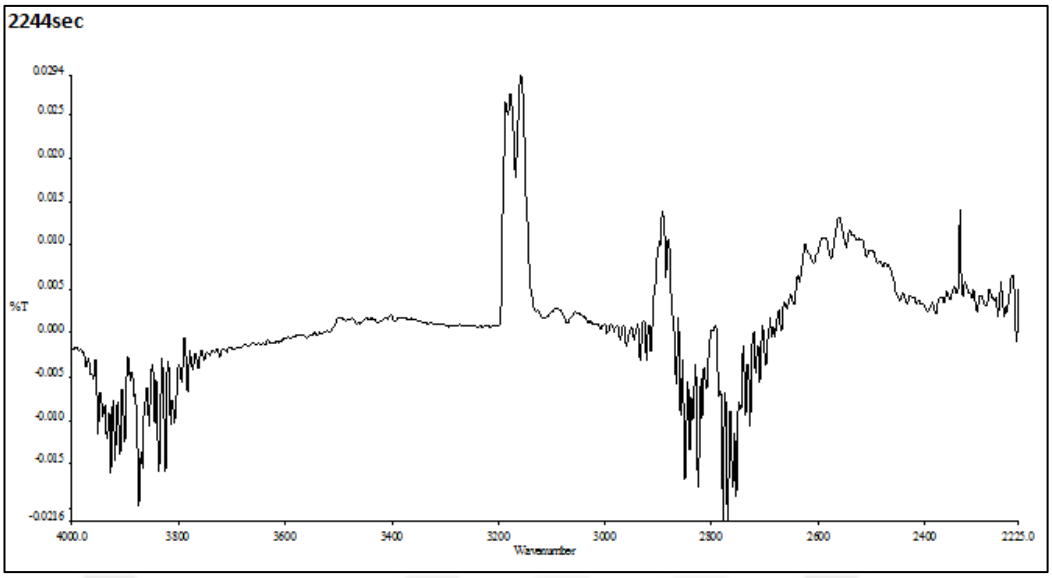
Şekil B.16. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2883 sec)



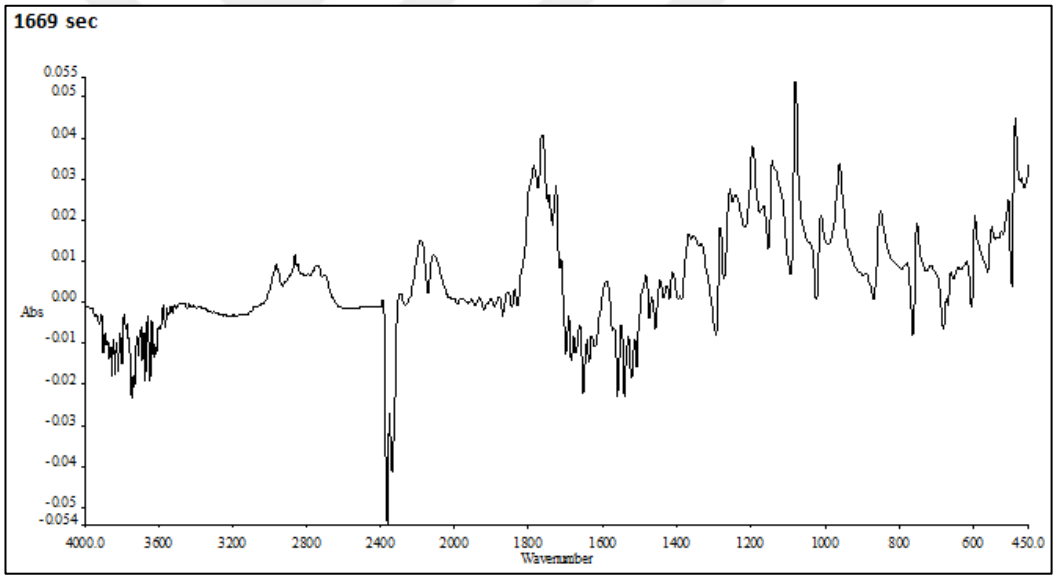
Şekil B.17. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%2,5 APP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1636 sec)



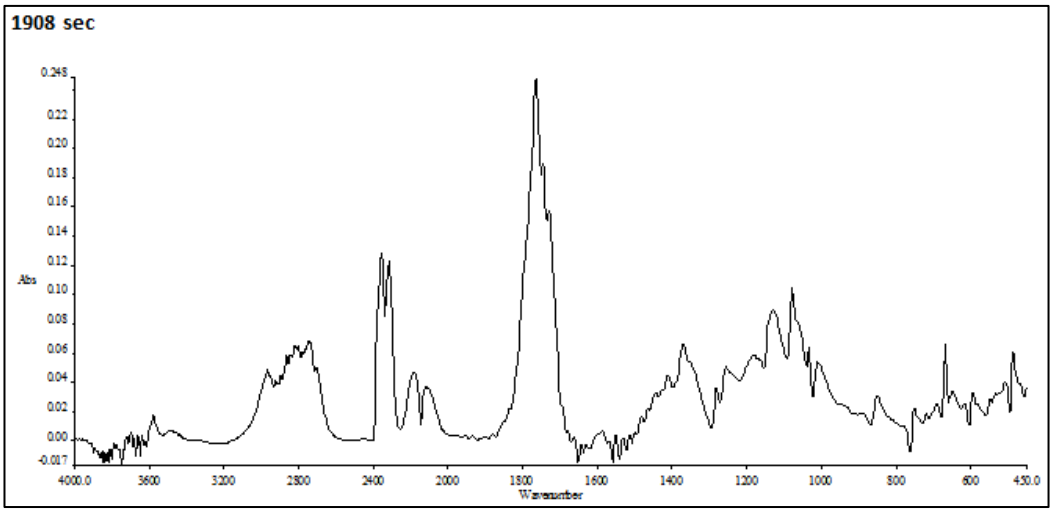
Şekil B.18. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%2,5 APP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1952 sec)



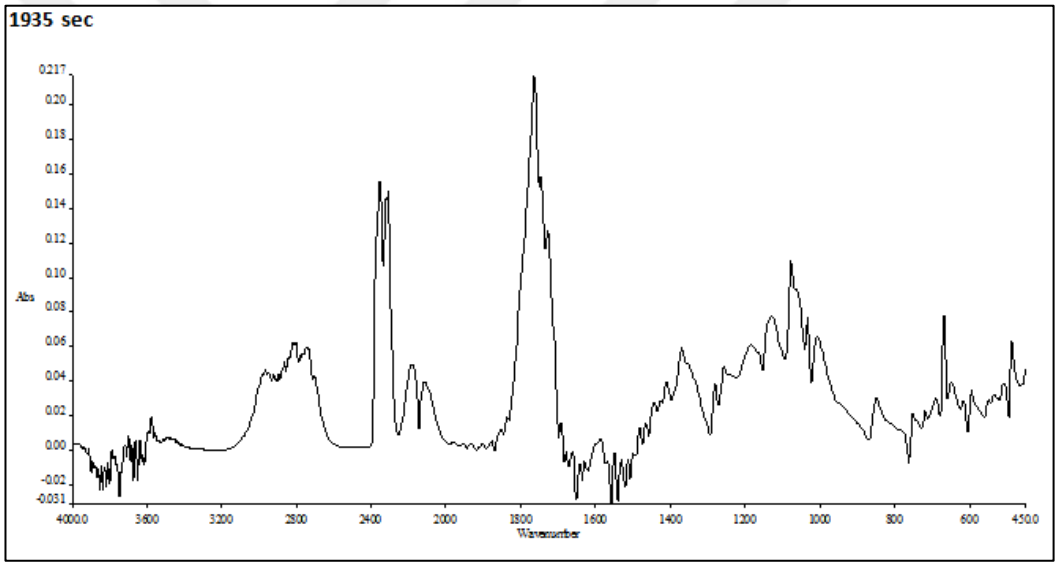
Şekil B.19. Hava ortamında PLA-PEG-%5 TPP-%2,5 APP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (2244 sec)



Şekil B.20. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%2,5 TPP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1669 sec)



Şekil B.21. Hava ortamında PLA-PEG-%5 APP-%2,5 TPP-%2,5 BP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1908 sec)



Şekil B.22. Hava ortamında PLA-PEG-%5 BP-%2,5 APP-%2,5 TPP kompozitinin TGA-FTIR spektrumu (1935 sec)

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Yemişçi F.,** Yeşil S., Aytaç A., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit)'in Alev Dayanımının Fosfat Bazlı Katkı Maddeleri ile İncelenmesi, *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi,* Tokat, 1-4 Eylül 2014.

[2] **Yemisci F.,** Yesil S., Aytac A., Improvement of the Flame Retardancy of Plastized Poly(Lactic Acid) by Means of Phosphorus Based Flame Retardant Fillers, *International Conference on Advances in Composite Materials and Structures,* İstanbul, 13-15 April 2015.

[3] **Yemisci F.,** Yesil S., Aytac A., Effects of the Phosphorus Based Flame Retardant Additives on the Flame Retardancy of Poly(Lactic Acid), *4th International Polymeric Composites Symposium, Exhibition and Brokerage Event,* Uctea Chamber of Chemical Engineers, İzmir, 7-9 May 2015.

[4] **Yemişçi F.,** Yeşil S., Aytaç A., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit)'in Alev Dayanımının, Fosfor Bazlı Katkı Malzemelerinin Sinerjik Etkisi ile İyileştirilmesi, *VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, 4-7 Eylül 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Fatma Yemişçi, 1988 yılında Bakırköy'de doğdu. Orta öğrenimini Donanma İlköğretim Okulu'nda, Lise öğrenimini ise Barbaros Hayrettin Paşa Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2011 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir.