



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: [10.17100/nevbiltek.726371](https://doi.org/10.17100/nevbiltek.726371)

Geliş Tarihi: 24-04-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



Halojen İçermeyen, Alev Geciktirici Polimer Matrisli Kompozit Üretiminde Ekstrüder Çalışmalarının Yanma Üzerine Etkisi⁶

Sümeyya YILDIRIM¹, Bilal DEMİREL²

¹Hasçelik Kablo San. Ve Tic. A.Ş. Kayseri, Türkiye, E-posta syildirim@hascelik.com.tr

ORCID ID:0000-0002-2639-7195

²Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kayseri

ORCID ID:0000-0002-5390-0630

Özet

Isı ve alevden korunma gerektiren her türlü alanda güç tutuşur dolgu maddeleri kullanmak veya çeşitli güç tutuşurluk işlemleri yapma gerekliliği son dönemlerde büyük önem kazanmaya başlamıştır. Kablo izolasyonunda gün geçtikçe önem kazanan alev geciktirici malzemeler Yapı Malzemeleri Yönetmeliği (CPR) tarafından zorunlu hale getirilmiştir. HFFR (Halogen free flame reterdant) malzemesi olarak en yaygın kullanılan ana bileşenlerden biri Alüminyum trihidroksit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (ATH))' tır. Bununla birlikte kullanılan malzemeler ise bağlayıcılar, antioksidantlar, yağlayıcı ve polimer dolgulardır. Bu çalışmada numuneleri kompozit malzeme haline getirmek için kullanılan çift vidalı ekstrüder de hazırlanan reçetelerin tek ve çift çekim yapılmasının yanmazlık üzerine etkisi incelenmiştir. Polimer matris olarak Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE), alev geciktirici malzeme olarak ATH kullanılmıştır.

Çalışma sonucunda tek ve çift çekimde XRF sonuçlarına malzemelerin göre homojen dağıldığı gözlemlenmiştir. Tek çekimde gelen 32 gelen Limit Oksijen İndeksi (LOI) sonucunun ikinci çekimde 30 olduğu sunucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alev geciktirici, kompozit, LOI, Ekstrüder

Effect Of Extruder Studies On Combustion In The Production Of Halogen-Free, Flame Retardant Polymer Matrix Composite Production

Abstract

The necessity of using flame retardant fillers or performing various flame retardation processes in all areas requiring heat and flame protection has recently gained importance. Aluminum trihydroxide ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (ATH)) is one of the most well-known components of HFFR (Halogen free flame reterdant), which is becoming more and more important in cable insulation. However, the materials are used binders, antioxidants, lubricants and polymer fillers. In this study, the effect of single and doubled rafting of the recipe sprepared on twin screw extruder used to convert the samples into composite materials was investigated. Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) was used as polymer matrix and ATH was used as flame retardant material. As a result of the study, it was observed that the materials were distributed homogeneously according to XRF results. It was reached that the LOI result from 32 in ones hot was 30 in these conditions.

Keywords: Flame retardant, composite, LOI, Extruder

⁶Bu çalışma Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi tarafından 18-20 Ekim 2019 tarihinde düzenlenen International Conference on Materials Science and Technology Sempozyumunda sunulmuştur.

Sorumlu yazar e-mail: bilaldemirel@erciyes.edu.tr

1. Giriş

Alev geciktiricilerin alev geciktirme özelliğine sahip olması ve katkı malzemelerin ana malzeme üzerinde işleme özelliklerine zarar vermemesi gerekmektedir. Belli oranlarda ilave edilen alev geciktirici malzemelerinin ana malzemenin seyreltilmesi ve yanmasına devam etmesi için gerekli olan oksijen miktarını azaltmaktadır. Etkin bir alev geciktiricinin tutuşma hızının yavaş olması gerekmektedir. Yanma hızını azaltabilmeli ve düşük miktarda duman yoğunluğuna sahip olması gerekmektedir. Ayrıca duman zehirli olmamalıdır. [1]

Diler Katırcıoğlu tarafından yapılan çalışmada mineral esaslı alev geciktiriciler ve etkileri üzerine vurgu yapılmıştır. [2] Alev geciktirmede inorganik mineraller önemli rol oynamaktadır [3]

Erkin Erdoğan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı alev geciktirici malzemeler kullanarak hazırladıkları kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Üretilen kompozitlere çekme, yırtılma, sertlik ve Izod darbe deneyleri uygulamışlardır. Deneylerin sonuçlarında ATH ilavesi ile çekme ve yırtılma dayanımında düşüş olurken MDH ilavesi ile sertlik ve Izod darbe testlerinde olumsuzluğun oluşmadığı gözlemlenmiştir [4].

LOI değeri, bir materyalin havada yanmaya devam etmesi için gereksinim duyduğu % oksijen miktarı anlamına gelmektedir [1]. Yapılan bir çalışmada malzemenin alev geciktirici olarak sınıflandırılması için LOI değerinin %28 olarak sınırlandırıldığı belirlenmiştir [5].

Nihat A Isitman ve Cevdet Kaynak tarafından yapılan çalışmada düşük yoğunluklu polietilen ve dolgu maddesi olarak ATH ve doğal hidrat kalsiyum borat ilavesinin alev geciktirici mekanizma üzerine etkileri incelenmiştir. Yaptıkları çalışmalarda LOI ve UL94 yanma testleri uygulamışlardır. ATH ilavesi ile LOI değerinin %1-4 oranında geliştiği sonucuna varılmıştır [6].

Melih Can Yılmaz ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada %40 polimer bileşen (PE/EVA) ve alev geciktirici olarak %60 ATH kullanmışlardır. EVA ve PE oranlarına göre kompozit malzemenin viskozitelerini incelemişlerdir. Ayrıca EVA katkı oranına göre LOI değerinin değişimi çalışılmıştır. Kompozit içeriğinin %26 EVA olması ile LOI değeri 30, EVA'nın %65'e çıkartılması ile LOI değerinin 32-34 olarak elde edilmiştir. Polimer oranının değiştirilmesi ile mekanik ve yanma özelliklerinin değiştiği görülmüştür [7].

Vidya Gupta ve Devendra Jain çalışmalarda HFFR bileşenlerine genel bir bakış yapmışlardır. Deneysel tasarım metodu olan Design of Experiments (DOE)'yi kullanarak kablo sektöründe kullanılan HFFR bileşenlerini optimize etmişlerdir. Çalışmalarında yaptıkları katkılar ile mekanik özellikleri incelemişlerdir. Bağlayıcı ve diğer katkı maddelerinin kopma mukavemeti ve uzamaları üzerine etkilerine bakmışlardır. Ayrıca çift vidalı ekstrüderin homojen karışım için yeterli olmadığını belirlemişlerdir. [8]

Bu çalışmada üretilen alev geciktirici polimer matrisli kompozit malzemenin ekstrüderde harman aşamasında tek ve çift çekimin yanma özelliği üzerine laboratuvar çalışması

2. Malzemeler ve Yöntem

HFFR kılıf malzemelerinin ekstrüder çekimlerinin LOI sonuçları üzerinde etkisinin görülmesi amacı ile yapılan çalışmalarda alev geciktirici malzeme olarak ATH, polimer matris olarak EVA, üretim sürecinde ve nihai üründe koruma sağlaması amaçlı antioksidant ve fenolik antioksidant, üretim sırasında kaydırıcı etki vermesi için Silicon Masterbatch ve bağlayıcı ajan olarak ise Silane kullanılmıştır.

Belirli oranlarda hazırlanan malzemeler ekstrüder öncesi EVA 50°C'de diğer malzemeler ise 80°C'de nem giderme işlemine tabi tutulmuştur. El ile karıştırılan tüm malzemeler ekstrüderin 1. Besleme noktasından toz miktarının fazla

olmasından dolayı yine el ile beslenmiştir. Çift vidalı ekstrüderle harmanlanan malzemeler ekstrüder sonrası mekanik öğütücü ile granül haline getirilmiştir.

Çalışmalarda ekstrüder çekimlerinin etkisinin görülmesi için aynı reçete öncelikle birinci çalışma olan karıştırma işleminde tek çekim işlemine tabi tutulmuştur. İkinci çalışma olarak adlandırılan çalışmada ise granül halde elde edilen kompozit malzeme ekstrüdere tekrardan beslenerek iki defa çekilmiştir.

Birinci ve ikinci çalışmalarda geçişler için kompozit malzeme de kullanılan polimer matris olan EVA ile temizlik işlemleri yapılarak ekstrüder içerisinde iki çalışmanın birbirine karışmasının önüne geçilmiştir.

Birinci çalışmada bir defa çekim işlemine tabi tutulan malzemeler, ikinci çalışmada granül halde elde edildikten sonra ikinci besleme noktasından beslenmiştir. Birinci ve ikinci çalışmada hazırlanan reçetelerde kullanılan malzemeler ve oranları sabit tutulmuştur. Her iki çalışma için reçete oranları 500'er gr üzerinden hesaplanıp hazırlanmıştır. Malzemelerin ekstrüder çekimleri sırasında kayıplar olması sebebiyle 400-450 gr arası granül elde edilmiştir.



Şekil 1. Hazırlanan karışımın birinci besleme noktasından el ile beslenmesi

Resimde yapılan çalışmalarda birinci besleme noktasından el ile besleme görülmektedir.

Alev geciktirici olarak en çok bilinen malzemelerden ATH 200°C üzerinde bozulmaktadır [9]. Bundan dolayı çalışma sıcaklıkları 200°C' ye yaklaşmadan 170-180°C civarında tutulmuştur. Çalışma sıcaklıkları Tablo 1' deki gibidir.

Tablo 1. Laboratuvar tipi ekstrüderin bölgesel çalışma sıcaklıkları

Ekstrüzyon Sıcaklıkları (°C) (SET)					
Boğaz	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	4.Bölge	5.Bölge
40	170	175	175	175	170

Her iki çalışma sonucunda granül halinde elde edilen kompozit malzemeler laboratuvar tipi enjeksiyon makinesinde LOI ve kaşıkçık (Dog-Bone) basımları yapılmıştır.

Enjeksiyon makinesinde test numunelerinin basımı için sıcaklıklar 170-180°C arasında tutulmuştur. Çalışma sırasında birinci numune basım işlemi sonrasında ikinci çalışma numune basımına geçerken kompozit malzemede kullanılan polimer matris olan EVA ile temizleme işlemleri yapılmıştır. Böylelikle yapılan çalışmaların enjeksiyon içerisinde karışmasının önüne geçilmiştir.



Şekil 2. Laboratuvar tipi enjeksiyon makinesi

Şekil 2' de görülen laboratuvar tipi enjeksiyon makinesinde LOI ve Dog Bone numune basımları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Enjeksiyon makinesi LOI testi için numune basımı



Şekil 4. Mekanik testler için basılmış kaşıkçık (Dog-bone) numuneleri

Basımları yapılan numuneler çekme-kopma testleri ve LOI için fazla kısımları kesilerek hazırlandı.

3. Analizler ve Testler

a. XRF Analizi

Ekstrüder sonrası granül halde elde edilen numunelerin birinci ve ikinci çekim sonrasında homojen dağılıp dağılmadığının görülmesi amaçlı XRF analizi yapılmıştır. Her iki çalışmadan 3'er gr numune alınarak analizler yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre her iki çalışmada da malzemeler homojen bir şekilde karışmıştır.

Tablo 2. Birinci çalışma XRF analiz sonuçları

Birinci Çalışma		
Element	Ağırlık %	Standart Sapma
Al ₂ O ₃	37,1	0,2
SiO ₂	1,3	0,02
Na ₂ O	0,1	0,005

Tablo 3. İkinci çalışma XRF analiz sonuçları

İkinci Çalışma		
Element	Ağırlık %	Standart Sapma
Al ₂ O ₃	37,9	0,2
SiO ₂	1,5	0,02
Na ₂ O	0,1	0,005

b. Mekanik Testler

Birinci ve ikinci çalışmanın enjeksiyonda dog bone basımlarından sonra numunelere çekme kopma testleri uygulanmıştır. Her çalışma için toplamda 10 adet test yapılmıştır.

Tablo 4. Birinci çalışma mekanik test sonuçları

Birinci Çalışma			
Çekme Dayanımı (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
14,7	13,86	62,2	73,6
15,11	14,49	56,9	76,9
14,62	15	49,4	70,2
14,34	15,23	57,8	71,5
14,3	15,55	62,3	71
Ort.	14,720	Ort.	65,18

Tablo 5. Birinci çalışma mekanik test sonuçları

İkinci Çalışma			
Çekme Dayanımı (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
14,95	13,37	46,7	66,1
14,7	15,1	53,2	65,7
14,95	14,19	56	68,8
15,19	15,28	44,9	71,4
16,59	15,41	48,5	64
Ort.	14,973	Ort.	58,53

c. LOI Testi

Birinci ve ikinci çalışma sonucu enjeksiyon da basılan LOI test numuneleri ile yapılmıştır. Her çalışma için toplamda 4'er numuneye yanma işlemi uygulanmıştır. Birinci çalışma LOI sonucu 32 gelirken, ikinci çalışmanın LOI sonucu 30 gelmiştir.



Şekil 5. LOI testi sırasında yanan bir numune

4. Sonuçlar ve Tartışma

Yapılan çalışmada halojen içermeyen, alev geciktiricili, polimer matrisli kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında harmanlama işlemleri için laboratuvar tipi ekstrüzyon ve test numunelerinin basımı için laboratuvar ölçekli enjeksiyon makinesi kullanılmıştır. Ekstrüderde harmanlama işlemlerinin tek ve çift çekim yapılarak yanma mekanizması üzerine etkisi incelenmiştir. Birinci çalışmada malzeme tek çekim işlemine tabi tutulurken, ikinci çalışma da granül halinde elde edilen kompozit malzeme tekrardan beslenerek ikinci defa çekilmiştir.

Yapılan çalışmalara dağılımın homojenliğinin analizi için XRF, mekanik özellikler için çekme-kopma testi ve yanma mekanizması için LOI deneyleri uygulanmıştır.

XRF sonuçlarına göre birinci ve ikinci çalışmalarda malzemeler homojen bir şekilde dağılım göstermiştir. Tek ve çift çekim işlemlerinin malzemenin homojenliği üzerinde bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Mekanik test olarak uygulanan çekme-kopma testleri sonuçları Tablo 4 ve Tablo5'te verilmiştir. Sonuçlara göre çekme dayanımında büyük bir değişim gözlemlenmezken, kopma uzamasında %1-2 arasında biraz azalma görülmüştür.

Yanma mekanizmasının incelenmesi için yapılan LOI sonuçlarına göre birinci çalışma sonucu gelen LOI değeri 32 iken ikici çalışma olan çift çekim sonrası gelen LOI değeri 30 olarak sonuçlanmıştır. İkinci kez çekime maruz kalan malzemeler alev geciktirici özelliğinde azalma görülmektedir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen HFFR malzemenin yanma ve mekanik özellikleri için daha fazla çalışmalar yapıp tüm sonuçların birbiri üzerine etkisi incelenebilir. Ayrıca kablo sektöründe kullanımı için elektriksel özellikleri üzerine de çalışmalar yapılabilir.

5. Teşekkürler

Çalışmamız projelendirilmiş olup, 5190071numarası ile TÜBİTAK tarafından1505 kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca çalışmamız Hasçelik Kablo San. Tic. A. Ş. Ar-Ge Merkezi bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Katkılarından dolayı firmaya teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

- [1]. Yılmaz Aydın D., Gürü M., Ayar B., Çakanyıldırım Ç, ‘‘Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici ve Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Pigment Olarak Uygulanabilirliği’’, *Journal Of Boron*, 1 (1), 33-39 (2016)
- [2]. Katircioğlu D., Alev Geciktirici Mineral Dolgu Maddeleri, *ÖHÜ Mühendisliği Bilimsel Dergisi* 7,3 (2018)1175-1179
- [3]. MUREIMK, R.J., ‘‘Flame Retardants’’, *Industrial Minerals*, 364, 45-49, 1998
- [4]. Akdoğan E., Tarakçılar R. A., Topçu M., Yurtseven R., ‘‘Alüminyum Hidroksit ve Magnezyum Hidroksit Katkısının Termoplastik Poliüretan Malzemelerin Mekanik Özelliklerine Etkisi’’, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(8), 376-380, 2015
- [5]. Giudice C. A. , Benitez J. C., ‘‘Zinc borates as flame-reterdant pigments ins chlorine-containings’’, *Progress in Organic Containings*, 42 (1-2), 82-88, 2001
- [6]. Isıtman N.A., Kaynak C., ‘‘Effect Of Partial Substitution Of Aluminum Hydroxide With Colemanite İn Fire Retarded nLow- Density Polyethylene’’, *Journal Of Fire Science*, 31(1) 73-84, 2012
- [7]. Yılmaz M.C., Ezdeşir A., Ulutan S., Tüzüm Demir A.P., Production Of A Polymeric Composite Material Filled With Halogen Free Flame Retardant, *Polymer And Polymer Composites*, Vol.21, No.3,2013
- [8]. Gupta V., Jain D., ‘‘Optimization Of Halogen Free Flame Retardant Wire And Cable Compounds’’, *Pluss Polymers Pvt.Ltd. Gurgaon*, Haryana, India, 122016
- [9]. Könnicke D, Kühn A, Mahrholz T, Sinapius M. ‘‘Polymer Nanocomposites Based On Epoxy Resin And ATH As A New Flame Retardant For CFRP: Preparation and Thermal Characterisation’’, *Journal Of Materials Science*, 46 (21), 7046-7055, 2011