

ALEV GECİKTİRİCİ MİNERAL DOLGU MADDELERİ

Diler KATIRCIOĞLU-BAYEL (ORCID ID: 0000-0002-0336-8770)*

Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

Geliş / Received: 19.11.2018

Kabul / Accepted: 20.12.2018

ÖZ

Isı ve alevden korunma gerektiren her türlü alanda güç tutuşur dolgu maddeleri kullanmak veya çeşitli güç tutuşurluk işlemleri yapma gerekliliği son dönemlerde yeniden önem kazanmaya başlamıştır. Birçok insan için dolgu kelimesi sadece maliyet azaltmak olarak bilinir. Oysaki dolgu maddeleri karıştırıldığı malzemenin bütün özelliklerini değiştirir. Yaygın olarak dolgu maddeleri polimerin mekanik özelliklerini arttırmaya yardımcı olmaktadır. Bu çalışmada, mineral esaslı alev geciktiriciler ve etkileri vurgulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Alev geciktirici, yangın, alev, yanma mekanizması, mineral dolgu

FİRE RETARDANT MINERAL FILLERS

ABSTRACT

The necessity of using flame retardant fillers or making several flame retardancy process in every area that needs heat and flame protection has become important again nowadays. For many people, the word filler is associated with cost reduction, but in recent years it has become more widely recognized that fillers modify all properties of the material in which they are mixed. Most commonly, fillers are used to assist processing and to upgrade the mechanical properties of the host polymer. In this research, it is emphasized the mineral based flame retardants and their effects.

Keywords: Flame retardancy, fire, flame, combustion mechanism, mineral filler

1. GİRİŞ

Alev geciktirici katkı malzemelerinin günlük yaşamda kullanılmalarının önemi gün geçtikçe daha da artmaktadır. Plastik malzemelerin neredeyse tamamı hidrokarbon esaslı olup yanma özelliğine sahiptirler. Çoğu organik esaslı tekstil ürünlerinin iyi derecede yanma özelliğinin olması, bu ürünlerin yaşamımızın her alanında yaygın olarak kullanılması, tekstil ürünlerinin olası yangınlarda büyük risk faktörü olmasına sebep olmuştur. Günümüzde modern toplumlarda sanayileşmenin artmasıyla birlikte nüfusun fazlalaşması ve hızla değişen ve gelişen bilim ve teknolojinin etkisiyle yangın riskleri artmış, dolayısıyla da alev geciktirici ürünlerin kullanımı kaçınılmaz olmuştur [1-4].

Gelişen teknoloji ile plastiklerin bileşiminde polimer dışındaki alev geciktirici katkı maddeleri miktarı sürekli artmaktadır. Bu kullanılan katkı malzemeleri, plastikleştirme ve aynı zamanda nihai ürüne mukavemet, rijitlik, esneklik ve direnç vermektedir. Alev geciktirmede inorganik mineraller önemli rol oynamaktadır [5].

Alev geciktirici katkı maddelerinden beklenen ilk olarak alev geciktirme etkisine sahip olmak ve daha sonra içine katıldığı ana malzemenin işlenme özelliklerine uygun olmaktır. Belli oranlarda ilave edilen alev geciktirici katkı maddeleri hem kolay yanıcı ana malzemeyi seyreltmekte hem de ana maddenin oksijen indeksini azaltmaktadır. Güç tutuşurluk, LOI (Limited Oxygen Index) (Sınır Oksijen İndeks) ile kontrol edilir. LOI testleri

* Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 388 225 40 15; e-mail/e-posta: dkatircioglu@ohu.edu.tr

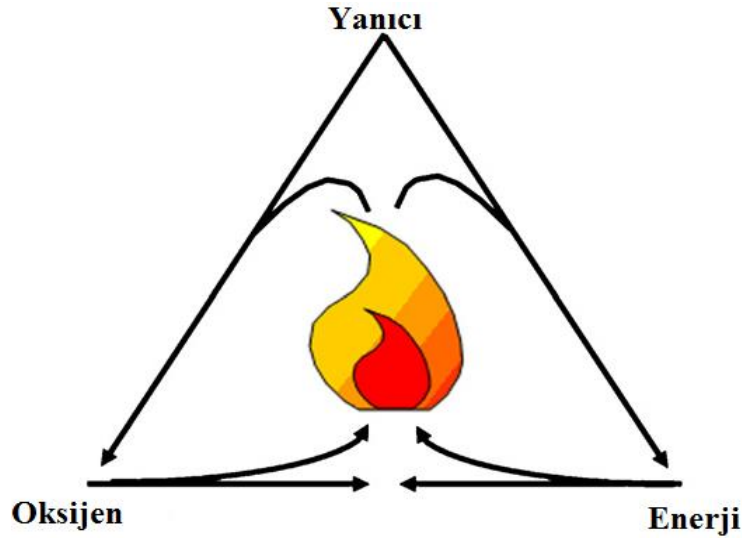
D. KATIRCIOĞLU-BAYEL

numunenin yanmasında gereken oksijeni belirler. Birçok insan için dolgu kelimesi sadece maliyet azaltmak olarak bilinir. Oysaki dolgu maddeleri karıştırıldığı malzemenin bütün özelliklerini değiştirir. Yaygın olarak dolgu maddeleri polimerin mekanik özelliklerini arttırmaya yardımcı olmaktadır [6].

Dolgu kelimesi genellikle katı katkı maddelerini özellikle de inorganik malzemeleri temsil eder. İnorganik malzemeler mekanik özelliklerindeki etkilerine göre inaktif dolgu maddeleri ve aktif dolgu maddeleri olarak sınıflandırılır. Bu dolgu maddeleri maliyeti düşürmekle birlikte, karışımda özgül ağırlık, E-modülü, baskıya dayanıklılık, direnç, sertlik, ısı dayanıklılığı gibi değerleri artırarak, klasik polimer kompozitlere göre daha üstün fiziksel özellik sağlamaktadır. İnaktif dolgu maddelerine örnek olarak kaolin, talk ve kalsiyum karbonat gibi inorganik malzemeler örnek verilirken, aktif dolgu maddelerine metal oksitler, grafit ve silika örnek verilebilir.

2. MALZEMELERİN YANMA MEKANİZMASI

Yanma; ısı, oksijen ve uygun yakıt bileşenlerine ihtiyaç duyan ekzotermik bir reaksiyondur ve oksijen, yakıt kaynağı veya ısı tüketilinceye kadar devam eder. Şekil 1'de yanma döngüsü verilmiştir. Yanma reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken 3 bileşen (yanıcı-oksijen-enerji) yanma döngüsü olarak adlandırılır.



Şekil 1. Yanma döngüsünün şematik olarak gösterimi [7]

Herhangi bir polimer malzemede yanma olayı 4 adımda meydana gelmektedir.

1. Sıcaklıkla birlikte ürünün ısınması,
2. Makro moleküllerin termik olarak parçalanması yani pirolizi,
3. Tutuşma
4. Yanma ve ilerlemesidir.

Belirli bir enerji verilmesi halinde malzemenin yüzey sıcaklığının artmasıyla termik özellikleri değişir. Polimer malzemeler çok yüksek oranda hidrojen, karbon ve oksijen içeren bileşikler olduğundan çok kolay ve hızlı bir şekilde yanarlar. Bu malzemelerde, yüzey sıcaklığı belli bir değere ulaştığında piroliz başlamaktadır. Pirolizin yavaş olduğu durumlarda yanıcı gazlar açığa çıkmazken, artan sıcaklıkla birlikte piroliz hızı da artmakta ve yanıcı gazlar oluşmaktadır. Polimerin oluşturduğu bu yanıcı gazlar havadaki oksijenle etkileştiği anda malzeme bir kıvılcımla kendiliğinde yanmaktadır [7].

3. MİNERAL ESASLI ALEV GECİKTİRİCİLER

MİNERAL ESASLI ALEV GECİKTİRİCİ DOLGU MADDELERİ

Alev geciktirici, aleve veya yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında tutuşmayan, tutuşsa bile kendi kendine sönebilen malzemelerdir. Mineral esaslı alev geciktiriciler yan etkileri olmayan, çevre dostu ve düşük maliyetli katkı maddeleridir. Yaygın olarak kullanılan mineral esaslı alev geciktiricilere kalsiyum karbonat, talk, bor, vollastonit ve mika örnek verilebilir. Polimer malzemelere belli oranlarda ilave edilen mineral esaslı alev geciktirici katkı maddeleri hem kolay yanıcı olan polimer malzemeyi seyreltmekte hem de polimerin oksijen indeksini azaltmaktadır.

İdeal bir yanmayı geciktirici polimer sentezi için:

- Alevin hızla yayılmasına karşı yüksek dirençlilik,
- Düşük tutuşma hızı,
- Düşük duman hızı ve miktarı,
- Piroлиз sonucu açığa çıkan yanıcı gazların zehirli olmaması,
- Eğer alev almış ise yanma hızının yavaşlatılması,
- Kullanım alanlarına göre özelliklerinin ve görünüşlerinin uygun olması,
- Maliyetlerinin düşük olması gereklidir [8].

3.1. Kalsiyum Karbonat

Kalsiyum karbonat (CaCO_3), doğada yaygın bulunan bir hammadde olup düşük fiyatı ve kararlı özelliklerinden dolayı dolgu maddesi olarak dikkate şayan bir mineraldir. Doğal kalsiyum karbonat ya da çöktürülmüş kalsiyum karbonat olarak farklı oranlarda dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [9].

Deodhar ve ark. [10] nano boyutlu kalsiyum karbonat mineralini alev geciktirici olarak polipropilene ilave olarak kullanmışlar ve ısı yayılım oranlarında kayda değer bir düşüş olduğunu tespit etmişlerdir. Silikon endüstrisinde de CaCO_3 temel bir dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır [11]. Kireçtaşı doğal bir kalsiyum karbonat olup bozunma ve termal özellikleri Hermansson ve ark. [12] tarafından çalışılmıştır. Yapılan çalışmada kireçtaşının, silikon elastomer içinde polimerizasyon işlemlerinden kalan elastomerler için zararlı olan asidik kalıntıları nötrleştirdiği ortaya konulmuştur.

3.2. Talk

Talk ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), doğal bir hidratlı magnezyum silikattır. Temel tabakaları magnezyum-oksijen/hidroksil oktahedral bir yapıdan oluşmuştur. Bu temel tabakaların ana yüzeyleri hidroksil grup ve aktif iyonlar içermez ve bu da hidrofobik yapı olarak adlandırılmaktadır. Doğada bulunan talk mineralinin yapısı genellikle tabakalıdır ayrıca tepkimeye girmez, organofilik ve su geçirmez özelliklere sahiptir. 900 C° 'nin üzerinde talk yavaş yavaş hidroksil gruplarını kaybeder ve 1050 C° 'nin üzerinde enstatif (susuz magnezyum silikat) formunda yeniden kristalleşir. Talk takviyesiz olarak, elektrik ekipmanlarının yalıtımında kapsülleştirici olarak ayrıca alev geciktirici dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır [13]. George ve ark. [14] yaptıkları çalışmada talk mineralinin tek başına ya da kaolin veya kalsiyum karbonat ile yarı güçlendirici dolgu olarak kullanılabileceğini ayrıca elektrik tel ve kablolarında ısıya karşı alev geciktirici özelliği olduğunu vurgulamışlardır.

3.3. Bor

Bor endüstriyel açıdan önemli bir element olup, bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerinin boratları halinde bulunur. Kendisinin oksit olması, ergime ısısının 2300 C° olması nedeniyle de yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici madde olarak kullanılır veya bu özellikteki maddelerin içerisine değişik oranlarda karıştırılır. Özellikle, çinko borat ($x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), amonyum florborat (NH_4BF_4) ürünleri olan yangın önleyiciler antimuan trioksit ile birlikte kullanılmaktadır. Ancak maliyetleri, alümina trihidrat, magnezyum hidroksit bileşimli olan yangın önleyicilere nazaran daha yüksektir [15]. Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum florborat gelmektedir [16].

3.4. Vollastonit

Kalsiyum metasilikat olarak da bilinen vollastonitler (CaSiO_3), doğal olarak oluşan bir mineraldir. Saf beyaz, sulu olmayan kristallerden oluşur. Sonuç olarak, maliyeti rekabet halindeyken, vollastonit takviye özelliği, diğer

D. KATIRCIOĞLU-BAYEL

takviye dolgu maddeleri ve lifleri ile rekabet edebilir veya kısmen yerini alabilir [17]. Vollastonit, kompozitlerde gerilme, eğilme ve darbe mukavemetleri gibi mekanik özelliklerin artırılması ayrıca yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararlılığı artırmak ve bozulmayı en aza indirmek için kullanılır.

Park [18] kauçuğun mekanik özelliklerini artırmak için vollastonitin yüzey modifikasyonunda 3-aminopropiltrietoksisilon ve allytrimettoksisilon kullanarak bir çalışma gerçekleştirmiştir. Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında vollastonit ilavesi ile kauçuğun çekme mukavemeti ve yırtılma mukavemetinde artma tespit etmiştir. Nicholson ve ark. [19] sertleştirilmiş sikon kauçuk elde etmek için yaptıkları çalışmada, %1'in altında vollastonit içeren bileşimlerde karbonlaşma ve düşük ısı salınımı gözlemlenmezken, içeriğin %60'ın üzerinde olması halinde işlenmesinin zor olduğunu ileri sürmüşlerdir.

3.5. Mika

Mika; ince, esnek tabakalı ve parçalanabilen katmanlı bir yapı ile karakterize bir grup alüminasilikat minerallerden oluşur [20]. Ticari olarak mika, muskovit ve flogopit olarak iki şekilde bulunur. Muskovit mika 2:1 katmanlı alüminasilikattır ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$).

Flogopitler ise trioktahedral yapıya sahip alüminasilikatlardır ($(KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$). Mika kimyasal olarak inerttir ve dehidroksilasyon gerçekleştiğinde 600 C° 'ye kadar stabildir. Mikanın plastiklerde dolgu maddesi olarak kullanılmasındaki önemli özelliği, ince ve plaka şeklinde taneler vermek üzere işlenebilmesi ve en/boy oranının diğer minerallerden yüksek olmasıdır. Mika, rijitlik, boyutsal stabilite, eğilme, gerilme ve darbe mukavemetleri gibi bazı özellikleri etkiler. Osman ve ark. [21] yaptıkları çalışmada mikanın silikon ağı üzerindeki takviye etkisini incelemişlerdir. Mika eklenmesiyle polimerin elastik modülünde artış kaydedilmiştir. Modül zenginleştirme, tanelerin en/boy oranına, hacim oranına ve aynı zamanda da matristeki dağılımlarına bağlıdır.

4. SONUÇLAR

Tekstil, yapı, elektrik, elektronik cihazlar ve otomotiv gibi güvenliğin gerektiği birçok alanda kullanılan polimerlere eklenen alev geciktiriciler, bu alanlarda meydana gelebilecek herhangi bir yangında güvenliğin artmasına olanak sağlamaktadır. Bu tip malzemelerin yanmaya karşı dayanıklı olması ve yangın esnasında en az oranda zehirli gaz çıkarması bazı katkı maddeleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Gelişen teknoloji ile Dünya'da ve Türkiye'de alev geciktirici katkı malzemelerinin günlük yaşamda kullanılmaları gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır. Alev geciktirici mineral katkı maddeleri işlem mekanizması gereği, yanmayı tetikleyen veya arttıran ortam ve koşulları kontrol etme yönünde işlev görürler. Alev geciktirici mineral katkı maddeleri, ortamdaki oksijeni ortamdan uzaklaştırarak alevi söndürmekte veya karbondioksit ve su buharı açığa çıkararak sıcaklığı düşürmektedir. Günümüzde önemli ve stratejik nitelikte endüstriyel hammadde rezervlerine sahip olduğu bilinen Türkiye'nin, bu hammaddelerin değerlendirilmesinde de hak ettiği noktaya ulaşması önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] ÇOBAN, S., Güç Tutuşurluk Bitim İşlemleri, Genel Tekstil Terbiyesi ve Bitim İşlemleri, Ege Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi, İzmir, 1999.
- [2] HORROCKS, A.R., ANAND, S.C., Heat and Flame Production, Handbook of Technical Textiles, The Textile Institute, (pp. 223-263), Cambridge England, 2000.
- [3] HORROCKS, A.R., PRICE, D., "Textiles", Fire Retardant Materials", (pp. 128-181), Cambridge England, 2001.
- [4] KALIN, M.B., "Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Artırılması", Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 2008.
- [5] MUREIMK, R.J., "Flame Retardants", Industrial Minerals, 364, 45-49, 1998.
- [6] HANCOCK, M., Filled Thermoplastic. In: Rothon, R., (Eds.), Particulate-Filled Polymer Composites, (pp. 279-316), Longman Scientific And Technical, New York, USA, 2003.
- [7] LAOUTID F., BONNAUD L., ALEXANDRE M., LOPEZ-CUESTA, J.M., DUBOIS, P., "New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites", Mater. Sci. Eng. R, 2009, 63, 100-25.
- [8] ÇELEBİ, K., "Poliester Örme Kumaşların Güç Tutuşurluk Davranışının İncelenmesi", Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 2009.

MİNERAL ESASLI ALEV GECİKTİRİCİ DOLGU MADDELERİ

- [9] BRIGGS, C.C., Calcium Carbonate. *Plastics Additives: An A–Z Reference*. In: Pritchard, G., (Eds.), London, Chapman & Hall (pp. 148–52), 1998a.
- [10] DEODHAR, S., SHANMUGANATHAN, K., PATRA, P., FAN, Q., CALVERT, P., WARNER, S., “Polypropylene Based Novel Flame Retardant Nanocomposite Compositions”, In: *Technical Papers in Composites, Convention And Trade Show American Composite Manufacturers Association, St Louis, MO USA, October 18-20, 2006*.
- [11] XU, X., TAO, X., GAO, C., ZHENG, Q., “Studies on The Steady and Dynamic Rheological Properties of Poly (Dimethyl-Siloxane) Filled With Calcium Carbonate Based on Superposition of its Relative Functions”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 1590–7, 2008.
- [12] HERMANSSON, A., HJERTBERG, T., SULTAN, B.A., “The Flame Retardant Mechanism of Polyolefins Modified With Chalk and Silicone Elastomer”, *Fire Mater.*, 27, 51–70, 2003.
- [13] TOPORCER, L.H., DIBLING, M.R., “Flame Retardant Elastomeric Composition”, US Patent 5,260,372, 1993.
- [14] GEORGE, C., POUCHELON, A., THİRÍA, R., “Composition Polyorganosiloxanes Vulcanisables A` Chaud Utilisable Notamment Pour La Fabrication De Fils Ou Ca`blese` Lectriques”, French Patent 2,899,905, 2006.
- [15] <http://science.ankara.edu.tr/~kavusan/borpage> (erişim tarihi 13.07.2018)
- [16] <http://www.ido-forum.org/doga-ve-cevre/154676-bor-hakkinda-hersey.html> (erişim tarihi 30.08.2018)
- [17] PRITCHARD, G., FILLERS, “Plastics Additives: An A–Z Reference.” In: Pritchard, G., (Eds.), United Kingdom, Chaall (pp. 241–51), 1998.
- [18] PARK, E.S., “Mechanical Properties and Processibility of Glass-Fiber, Wollastonite and Fluoro Rubber Reinforced Silicone Rubber Composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 460–8, 2007.
- [19] NICHOLSON, W.R., Rapson, L., Shephard, K., “Flame Retardant Silicone Foams”, US Patent, 6,084,002, 2000.
- [20] BRIGGS, C.C., Mica: *Plastics Additives: An A–Z Reference*, In: Pritchard, G., (Eds.), London: Chapman & Hall, (pp. 459–63), 1998b.
- [21] OSMAN, M.A., ATALLAH, A., MULLER, M., SUTER, U.W., “Reinforcement of Poly (Dimethylsiloxane) Networks by Mica Flakes”, *Polymer*, 42, 6545–56, 2001.