
GÜÇ TUTUŞUR POLİPROPİLEN POLİMERİ VE LİF UYGULAMALARINDA SON GELİŞMELER VE GELECEK BEKLENTİLERİ

Hüseyin AVCI *
Mustafa Erdem ÜREYEN **
Ali KILIÇ ***
Adem Erdal SAĞLAM ****
Ali DEMİR ***

Alınma: 07.11.2018; düzeltme: 20.05.2019; kabul: 17.06.2019

Öz: Polimer esaslı (plastik) malzemeler 1950’li yıllardan bu yana hayatın her alanında gittikçe artan bir oranda kullanım alanı bulmaktadır. Polipropilen (PP), poliolenfin grubunda yer alan ve oldukça yaygın kullanılan termoplastik polimerlerden birisidir. PP’den elde edilen ürünler paketleme ve ambalaj sektöründe, otomotiv uygulamalarında, elektrik ve elektronik sektöründe ve inşaat sektöründe çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. PP’nin tekstil sektöründe kullanımı da büyük önem arz etmektedir. PP düşük maliyet, hafiflik, yüksek mekanik dayanım ve yüksek kimyasal direnç gibi önemli avantajları nedeniyle kullanım alanı sürekli artan bir malzemedir. Bunlarla birlikte, yanmaya karşı direnç PP’nin kullanıldığı pek çok alanda önemlidir. PP yüksek yanıcılığa sahip olduğundan çeşitli alev geciktirici katkı malzemeleri ile güç tutuşur hale getirilerek bu alanlarda kullanılır. Bu çalışmada PP’ye güç tutuşurluk özelliği (alev geciktiricilik) kazandırmak amacıyla kullanılan katkı malzemeleri incelenmiş, bu alandaki güncel gelişmelere ve gelecekteki beklentilere değinilmiştir. Güç tutuşurluk özelliği kazandıran malzemeler halojen içerenler, şişen sistemler, fosfor esaslılar, metal hidroksitler, nano malzemeler ve silikon içerenler olarak gruplandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Güç tutuşur (Alev geciktirici), Halojen, Şişen alev geciktirici, Fosfor ve Metal hidroksit, Nano malzeme, Silikon.

Recent Developments and Future Directions in Flame Retardant Polypropylene Polymer and Fiber Applications

Abstract: Polymeric based (plastic) materials have been increasingly used in almost all areas of daily life since 1950’s. Polypropylene (PP) is one of the widely used thermoplastic polymers in the polyolefin group. The products obtained from PP have a wide application area ranging from packaging industry, automotive applications, electricity and electronics industries and constructions. PP is also used widely in the textile industry. PP is an increasingly used plastic, because of its advantages such as low cost, light

* Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Meşelik Yerleşkesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir

** Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Moda ve Tekstil Tasarımı Bölümü, Yunus Emre Kampüsü, 26470, Eskişehir

*** İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri ve Tasarım Fakültesi, Gümüşsuyu Kampüsü, İnönü Caddesi, 34437, İstanbul

**** Kadifeteks Mensucat San. Tic. AŞ. İkitelli Organize Sanayi Bölgesi, Eski Turgut Özal Caddesi, No: 40, 34490, İstanbul

İletişim Yazarı: Hüseyin AVCI (havci@ogu.edu.tr)

weight, high mechanical strength and high chemical resistance. In addition, in many areas where polypropylene is used, flammability is an important factor. Since PP exhibits high flammability, it finds applications after modified with various flame retardants. In this study, the flame retardants of PP were examined and the state-of-art developments and future expectations were addressed. Flame retardant materials are grouped as halogens, intumescent systems, phosphorus compounds, metal hydroxides, nano materials and silicones.

Keywords: Flame retardant, Halogen, Intumescent flame retardant, Phosphor and Metal hydroxide, Nano material, Silicone.

1. GİRİŞ

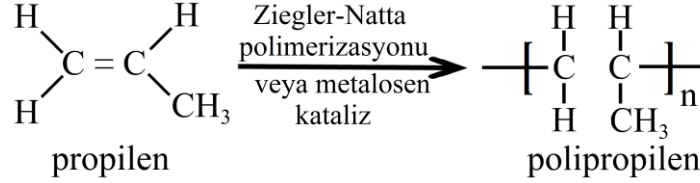
Toplumsal hayatın ve bilimsel bilginin gelişmesi ile beraber yeni malzemelerin geliştirilmesine yönelik talep de her geçen gün hızla artmaktadır. Havacılık, otomotiv, balistik, enerji, elektronik, medikal, mühendislik gibi daha pek çok teknolojik alanda geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan malzemeler sosyo-ekonomik anlamda önemli etkilere sahiptir (Avcı ve diğ., 2018; Calisir ve diğ., 2016; Avcı ve diğ., 2013; Costa-Almeida ve diğ., 2018; Dogan Guzel ve Avcı, 2018). Bu ileri teknoloji malzemeler içerisinde polimerik yapıya sahip (polimer esaslı) malzemeler çok önemli bir yer tutmaktadır. Polimer bilimi lif, kauçuk, yapıştırıcı, plastik, film ve kaplama gibi alanlarda hızla gelişerek günümüzün en önemli sektörlerinden biri haline gelmiştir (Douglass ve diğ., 2018). Polimer üretimi alanında en önemli adımlardan biri 1920’li yıllarda Hermann Staudinger tarafından polimerlerin bilinenin aksine düşük molekül ağırlıklı moleküllerin kolloidal bir şekilde bir araya gelmesinden değil de, yüksek molekül ağırlıklı moleküllerden oluştuğu ispatlanarak atılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda Staudinger 1953 yılında Nobel Ödülü’nü almaya hak kazanmıştır. 1930’lu yılların başında ise W. H. Carothers polimer sentezi üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirmiş ve ekleme (addition) polimerizasyonu ve yoğunlaştırma (condensation) polimerizasyonu tabirlerini literatüre kazandırmıştır.

Polimerik malzemeler içerisinde elyaf ve lifli yapılar çok önemli bir yere sahiptir. Dünyada lif kullanımına karşı hızla artan talep ve liflerin çok farklı alanlarda kullanılmaya başlanması bilim insanlarının farklı yollarla yeni lif türlerinin elde edilmesi amacıyla yeni araştırma alanlarına yönelmelerine neden olmuştur. Uzun süren kapsamlı araştırmalar sonucunda sentetik lif olarak adlandırılan küçük kimyasal birimlerin zincir şeklinde birbirine birleştirilmesiyle oluşan yeni özellikteki lifler geliştirilmiş ve bu lifler kısa sürede hızla yaygınlaşarak kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, ticari olarak ilk defa W. H. Carothers ve Hill tarafından yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezlenmesinden bu yana, lif üreticileri ve bilim insanları kimyasal, aşırı sıcaklık ve yüksek basınç gibi zorlu dış etkilere karşı yapısını ve özelliklerini kaybetmeyen lifler için boyutsal kararlılık ve termal bozulma direnci gibi alanlarda sayısız araştırma ve deneme gerçekleştirmişlerdir. Böylece geliştirilen ve elde edilen lif yapısı ve morfolojisi ile ıslak, kuru, çözelti ve eriyikten lif üretim işlemleri sırasındaki üretim koşulları arasındaki ilişkiyi ortaya koyma konusu araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmüş ve böylece lif oluşumunun temel basamakları ayrıntılı bir biçimde ele alınmıştır.

Sentetik lifler, tekstil teknolojisi ve diğer tüm alanlarda kullanılan lifler içerisindeki lif kullanımının yarısından fazlasını oluşturmaktadır ve kullanım oranları da sürekli olarak artış göstermektedir. Polimer esaslı birçok lif sınıfı potansiyel olarak ticari değeri olan ürünler olsalar da poliester, poliamid (naylon), akrilik ve poliolefinler pazara hâkim olan dört sentetik malzemedir. Bu dört polimerik malzeme tüm pazardaki sentetik elyaf üretim hacminin yaklaşık %98’ini karşılamakta olup, poliester bu oranın yaklaşık %83’ünü oluşturmaktadır (Baker, 2018). Bunun yanında günümüzde özellikle poliolefin grubu lif ve ürünlerin pazar payı hızla artmakta ve bazı alanlarda bu pazar payı poliester kullanımının önüne dahi geçmektedir.

Polipropilen (PP), dünyadaki polimerler içerisinde poliolefin grubunda yer alan ve oldukça yaygın kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. Dünya’da kullanılan PP’nin %50’den fazlası paketleme ve ambalaj sektöründe kullanılmaktadır. Yaygın kullandığı diğer alanlar ise

otomotiv uygulamaları (%11-12), elektrik ve elektronik (%10), tüketici ürünleri (%10) ve yapılar (5). Uygulama alanı çok geniş olan PP, Avustralya gibi ülkelerde kağıt para yapımında bile kullanım alanı bulmaktadır. PP aynı zamanda yaygın olarak kullanılan elyaf-oluşturucu malzemelerdendir. Genel olarak PP'den elde edilen lif ve malzemeler nispeten düşük maliyet, yüksek mekanik dayanıklılık, yüksek kimyasal direnç ve istenilen ısıl kararlılığa sahiptir. Bununla birlikte erime noktasının poliester ve poliamide göre düşük olması, üretildikten sonra zor boyanması, ultraviyole dayanımının düşük olması gibi özellikleri dezavantajları arasında sayılabilir. Ayrıca PP'nin fiziksel özellikleri değiştirilerek işlem prosesleri ve yapısı ile ilgili gereksinimler karşılanabilmektedir. Bu sayede PP polimeri pek çok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Tekstil sektöründe kullanımı yukarıda belirtilen dezavantajları nedeniyle sınırlı olmakla birlikte halı ve spunbond dokusuz kumaş başta olmak üzere halat, kordon, ağ, dokuma çanta, çadır, kompozit çeşitleri, farklı renklerde tıbbi bakım malzemesi ve bina güçlendirme malzemelerinde tercih edilmektedir. Son yıllarda ise aşınma dayanımının yüksek olması, hafifliği ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle halı ve döşemelik kumaşlardaki kullanımı daha da artmıştır. PP dünya çapında en geniş kullanıma sahip ikinci polimerdir ve 2019 yılında PP toplam pazarının yaklaşık 145 milyar ABD doları olacağı tahmin edilmektedir (Ceresana, 2017). Bir vinil polimeri olan polipropilen yapısal olarak polietilene benzemektedir ve ana zincirinde karbon atomuna bağlı metil grubu bulunmaktadır. PP, polietilene benzer şekilde propilen monomerinden Ziegler-Natta ve/veya metalosen kataliz polimerizasyonları sonucunda elde edilebilmektedir. Propilen monomerinden PP eldesine ait reaksiyon Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1:

Propilen monomerinden polipropilenin eldesi (Polymer Science Learning Center, 2016)

Doğrusal moleküler zincirlerin yüksek biçimde yönlendiği polimerlerin daha yüksek kristallik derecesine ve benzersiz bir mikro yapıya kavuşabilecekleri bilinmektedir. İzotaktik-PP'nin metil gruplarının aynı yöne doğru yerleşimlerinden dolayı çok iyi derecede zincir dizilimi sağlanabilmekte ve bunun sonucunda kristal bölgeler oluşmaktadır. Ataktik-PP'de ise polipropilen yan grupları düzgün dizilmediğinden amorf bir yapı elde edilmektedir. Amorf yapı yetersiz ve düşük mukavemet ile düşük elastik modül değerlerine yol açmaktadır. İzotaktik-PP başta α -kristal formu (monoklinik) olmak üzere altıgen β -yapı, ortorombik γ -polimorf ve "smektik" mezofaz şeklinde oluşabilmektedir. Polimorflar kristalleşme koşullarına karşı çok hassastırlar. Literatürde yayınlanmış pek çok çalışmada α -kristalin formunun (monoklinik) özellikle endüstriyel üretimde sıklıkla karşılaşılan bir form olduğu ve termodinamik olarak kararlı bir yapı sergilediği kanıtlanmıştır. Bu yapı, eriyikten lif üretimi yöntemi ile yavaş soğutma esnasında izotermal kristalizasyon şeklinde görülebilir (Avcı ve diğ., 2015).

PP liflerinin büyük bir çoğunluğu eriyikten üretim yöntemiyle elde edilmektedir. Kullanılan granüllere ve elde edilecek ürün özelliklerine göre süreç parametreleri ayarlanarak PP lif üretimi gerçekleştirilmektedir. Çeşitli araştırmalar sonucunda PP liflerinin özelliklerinin polimerin kendi özelliklerinden ve süreç koşullarından etkilendiği gözlemlenmiştir. Moleküler ağırlık ve dağılım, içyapı polimerin kendi özelliklerine örnek olarak verilebilirken; ekstrüzyon sıcaklığı, düzeden çıkış biçimi, soğutma havasının akış hızı ve sıcaklığı, çekme hızı gibi parametreler ise süreç koşullarına örnek olarak gösterilebilir. PP lifleri kristalin ve kristalin olmayan bölgelerden oluşmaktadır. Sferulit yapılar kristal bölgelerin yapı taşı oluşturmakta olup mikrometre çapındaki çekirdeklerden meydana gelmektedir. Lif üretiminde özellikle sıcak çekim sırasında

öncelikle amorf yapı oluşmakta ve sonrasında oryantasyonun artışı ile liflerin kristalinitesinde bir artış meydana gelmektedir. Yapılan deneysel ve teorik çalışmalar sonucunda PP liflerinin optimum çekim sıcaklığının yaklaşık 120°C olduğu belirlenmiş, yumuşama ve erime sıcaklıklarının da sırasıyla yaklaşık 150 ve 170°C olduğu gözlemlenmiştir. Çok yüksek sıcaklıklarda ise yarı-kristalin bölge parçacıkları kuvvet doğrultusunda yönelmekte ve mikro-lif oluşumu gerçekleşmektedir (Mandal, 2013). Tekstil alanında kullanılan PP liflerinin genel bazı fiziksel özellikleri Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Polipropilen liflerinin genel fiziksel özellikleri (Mandal, 2013)

Fiziksel özellik	Değeri
Çekme dayanımı (gf/den)	3,5-5,5
Uzama (%)	40-100
Aşınma dayanımı	İyi
Nem emme (%)	0-0,05
Yumuşama noktası (°C)	140
Erime noktası (°C)	165
Kimyasal direnç	Genellikle mükemmel
Bağlı yoğunluk	0,91
Isıl iletkenlik (W/m·K)	0,12-0,22
Elektrik yalıtım (Ohm.cm)	>10 ¹⁶
Küf ve güve direnci	Mükemmel

2. POLİPROPİLENİN YANMA VE ISIL DAVRANIŞI

Son yıllarda polimerik malzemelerin hayatımızda kullanımının hızla artmasına paralel olarak polimerlerin güç tutuşurluk (alev geciktiricilik, flame retardancy, FR) ve yanmazlık özellikleri ile ilgili konulardaki araştırmalarda da hızlı bir artış görülmüştür. Bununla birlikte özellikle ABD ve Avrupa ülkeleri başta olmak üzere pek çok ülkede yapılan bazı yasal düzenlemeler huzurevi, hastane, çocuk oyun alanları gibi yerlerde tutuşması güç olan polimerik malzemelerin kullanımı zorunlu kılmaktadır. Bu da güç tutuşan polimerik malzemelerin önemini göstermektedir.

Alev veya yanmaya karşı dirençli güç tutuşur polimerik malzemelerin alev alma ve yanma davranışlarının ısı veya ateşleme kaynağının uzaklaştırılması ile durması beklenir. Ancak güç tutuşur polimerlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık gösterebilmektedir. İdeal bir güç tutuşur polimerik malzemenin alevlenme ve alev yayılımına karşı yüksek direnç gösterme, yanma sonucu duman oluşumu ile yanıcı ve zehirli gaz oluşumlarını düşük oranda tutma gibi bazı ayırt edici özelliklere sahip olması gerekmektedir. Ayrıca bu malzemelerin kullanım ve estetik görünümleri kabul edilebilir sınırlar içerisinde olmalıdır (Doğan ve Bayramlı, 2013).

PP %90-95 oranında izotaktik yapıda olup %45 civarında kristal alan barındırmaktadır. Kristalin bölge erime sıcaklığı 165°C’dir. Camsı geçiş sıcaklığı ise ölçüm yöntemine ve ısı tavlama metoduna bağlı olarak -30 ile 25°C arasında değişmektedir (Allen, 1983). PP’nin limit oksijen indeksi (LOI) değeri yaklaşık olarak %18’dir (Chen ve diğ., 2006). Bu değer PP’nin çok yüksek yanıcılığa sahip olduğunu göstermektedir. PP’nin ateşleme süresi diğer bazı termoplastik polimerlere göre daha düşük olmakla birlikte düşük duman emisyonu oluşturan polimer sınıfında sayılabilmektedir. Ancak ısı yayılma oranının yüksek pik göstermesi ve hızlı duman oluşumu gerçek yangın durumlarında tehlike arz etmektedir. Başka bir deyişle PP tamamen alifatik hidrokarbon yapısından dolayı herhangi bir kalıntı bırakmaksızın, kendiliğinden, nispeten dumansız alev karakteri ile çok çabuk ve kolay bir yanma davranışı göstermektedir. Kendiliğinden tutuşabilen PP yaklaşık 345°C’de alev alabilmekte ve 360°C’de yanma sırasında damlacık oluşumu ile yangının yayılmasına sebep olabilmektedir (Rault ve diğ. 2015).

PP'nin piroliz sıcaklığı ile oksijen derişimi arasında güçlü bir ilişki bulunmaktadır. Ahşap ve diğer selülozik malzemeler ile karşılaştırıldığında hızlı bir bozunma oranına sahiptir. Bundan dolayı PP yüksek yanma olasılığı göstermektedir. Ayrıca düşük molekül ağırlıklı uçucu yanıcı parçacıkların oluşumu, ilk yanma anında ve alevlenme esnasında serbest radikal oluşumu ile birlikte oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine neden olmaktadır. Literatürde yapılan bir çalışmada PP'nin yanma ısısı 40 kJ g^{-1} olarak belirlenmiş ve bu değer lif üretiminde kullanılan diğer pek çok polimerden daha büyük olduğu görülmüştür (Zhang ve Horrocks, 2003).

3. GÜÇ TUTUŞUR POLİPROPİLEN BAZLI LİF VE MALZEME ÜRETİMİNDEKİ YAKLAŞIMLAR

Güç tutuşur (alev geciktirici) lif üretiminin yollarından biri kimyasal yapısı gereği aleve dayanıklı lif geliştirilmesidir. DuPont şirketinin geliştirmiş olduğu aramid lifleri (Kevlar® ve Nomex®) kendiliğinden aleve dayanıklı lif grubunda en çok bilinen örneklerdendir. Nomex gibi poliaramidler yapı itibarı ile yanıcı değildir ve aşınma veya yıkanma sonucunda bu özelliklerini kesinlikle kaybetmemektedir. Aleve maruz bırakıldığında lifler şişmekte ve daha kalın bir hale gelerek ısı kaynağı ile lif yüzeyi arasında koruyucu bir bariyer oluşturmaktadır. Bu koruyucu bariyer, malzeme soğuyuncaya kadar kalmakta ve böylece bu malzemeden yapılan termal koruyucu giysi kişiye ekstra hayati bir süre kazandırarak tehlikeli bölgeden uzaklaşmasına olanak sağlanmaktadır (DuPont, 2012). PP'nin ise bu şekilde alev geciktirici hale getirilmesi günümüz teknolojisinde mümkün değildir. Tekstil kumaşları, bitim işlemleri veya kaplama yöntemlerinden biri ile alev geciktirici kimyasallar uygulanarak alev geciktirici (güç tutuşur) hale getirilebilir. Güç tutuşur PP kumaş uygulamalarında en çok kullanılan yöntem kumaşın bir yüzeyinin (sırtının) kaplanması yöntemidir. Sırt kaplaması ve apre tekstil sektöründeki en yaygın kullanılan yöntemler olmakla birlikte çalışmanın konusu olmadığından detaylı biçimde incelenmemiştir. Bir başka yöntem de termoplastik polimerlere ekstrüzyon (eriyikten üretim) sırasında alev geciktirici katkıların ilave edilmesidir. Bu şekilde özellikle çok yüksek seviyede kalıcılık elde edilebilmektedir. Her iki yöntem ile de kumaş yüzeyine veya lif içerisine ilave edilen kimyasallar ile belirli bir seviyede alev geciktiricilik sağlanmaktadır. Herhangi bir yangın esnasında kimyasal eklenmiş kumaşlar alevden dolayı oluşacak zararı azaltmak için çeşitli kimyasal tepkimeler meydana getirmektedir. Bu kimyasal tepkimeler kumaşın alev ve yangına maruz kaldığı süreler içerisinde açığa çıkan ısı ile tetiklenmektedir (DuPont, 2012).

Liflerin piroliz mekanizması ilk olarak polimeri oluşturan zincirlerin parçalanması ile başlar. Eğer sıcaklık polimerin bozunması ve uçucu bileşiklerin oluşmasına neden olacak kadar yüksekse yanma esnasında yanıcı radikaller oluşur. Bu yanıcı radikaller ile kabarcıklar ve gaz karışımı numunenin yüzeyine hareket eder. Makromoleküllerin termal olarak ayrışmasıyla üretilen yakıtın gaz fazı konsantrasyonu düşük yanma sınırına ulaştığında polimer ateşlenir. Bu şartlarda, gaz fazı kendiliğinden tutuşma sıcaklığının üstünde olması durumunda, bir dış tutuşma veya kendi kendine tutuşma nedeniyle alev oluşumuna neden olabilir. Alevlenmeden önce, oksijen numunenin üst katmanında termal ayrışmayı kontrol ederken, alt katmanda oluşan sıvı faz tamamen termal bozunmayı meydana getirebilir. Termo-oksidatif bozunmanın alevlenmeden önce yanıcı radikallerin üretimine önemli katkısı bulunmaktadır. Bununla birlikte, alev oluşumundan sonra, oksijen yüzeydeki alev tarafından tüketildiği için sınırlı olacaktır veya kullanılamayacaktır, dolayısıyla aynı yanıcı radikalleri üretmek için daha yüksek bir sıcaklık gerekir. Bu şekilde liflerin piroliz mekanizması devam ederek yanma gerçekleşir (Lopez-Cuesta ve diğ., 2014)

Polimerik malzemelerde alev geciktirici ajanların etki ve çalışma mekanizmaları genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir (RTP Company, 2018):

- Buhar faz inhibisyonu: Yanma işlemi süresince alev almayı geciktirici katkı maddeleri, yanan polimerin buhar fazıyla tepkimeye girerek, moleküler seviyede, serbest radikallerin oluşumunu engellemekte ve yanma işlemini durdurmaktadır. Bu mekanizma genellikle halojen içerikli alev geciktirici sistemlerde görülmektedir.

- Katı fazda karbonlu tabaka oluşumu: Kömür (karbon) oluşturan alev geciktirici katkı maddeleri malzeme yüzeyi üzerinde karbonlu bir tabaka oluşturmak üzere tepkimeye girmektedir. Bu katman sayesinde polimer izole edilmekte, piroliz reaksiyonları yavaşlatılmakta ve yanmaya sebep olacak ek gazların salınımı baskı altına alınmaktadır. Bu mekanizma genellikle fosfor ve azot bileşiklerinin kullanıldığı halojen içermeyen sistemlerde görülmektedir.
- Söndürme ve soğutma: Hidratlanmış mineraller genellikle enjeksiyon kalıplama ve kablo gibi ekstrüder kullanılan uygulamalarda sıklıkla kullanılan ve halojen içermeyen alev geciktirici sistemlerdir. Bu sistemlerde polimerin soğutulması ve yanma sürecinin yavaşlatılması amacıyla yanma esnasında gerçekleşen endotermik tepkimeler ile su molekülleri serbest kalmakta ve alev geciktiricilik özelliği sağlanmaktadır.

Alev geciktirici polimerik malzemelerin eldesindeki bazı genel yaklaşımlar polimerizasyon sırasında komonomer eklenmesi, alev geciktirici katkı maddelerinin ilave edilmesi ve yüzey modifikasyonu ile bu katkı maddelerinin yüzeye aşılabilmesi olarak sıralanabilir (Doğan ve Bayramlı, 2013). İdeal bir alev geciktirici ve yüksek performansa sahip bir lif eldesi genellikle lifin doğasına bu özelliklerin kazandırılması ile gerçekleşmektedir. Alev geciktirici lifler özellikle tekstil ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Buna ilişkin ilk örnekler 1735 yılına dayanmaktadır. İlk olarak boraks, vitreol (metal sülfat) ve diğer bazı mineral maddeler alev geciktirici olarak bitim işlemler ile kanvas ve keten kumaşlarda kullanılmış ve İngiltere’de bu ürünler için patent alınmıştır. Boraks günümüzde de çoğunlukla çadır kumaşlarında zamanla etkisini yitiren alev geciktirici bir malzeme olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte şap ve amonyum gibi bazı sülfatlar da yıkama dayanımı olmayan uygulamalarda hala alev geciktirici olarak az da olsa kullanılmaktadır (Weil ve Levchik, 2008).

PP için geliştirilen alev geciktiricilerin tarihi yaklaşık 50 yıl öncesine dayanmakta olup ilk patent tescili Blatz tarafından 1964 yılında yapılmıştır (Lyons, 1970). Yapılan bu çalışmada alev geciktirici PP, halojen bileşiği (1,2-dibromo-4-(a,b-di-bromo etil siklo hekzan), bir serbest radikal başlatıcı metal oksit (Sb_4O_6) ve bir dağıtıcının termoplastik eriyik içine eklenmesi sonucu elde edilmiştir. Bununla birlikte alev geciktirici PP diğer yollardan da elde edilebilmektedir (Zhang ve Horrocks, 2003):

- Piroliz tepkimelerinin değiştirilmesiyle karbonlaşmış formlar elde edilerek ısı ile meydana gelen dönüşümler bloke edilir ve gaz oluşumu azaltılarak sonraki aşamalarda polimerde oluşacak yükseltgenmeler engellenir. PP herhangi bir reaktif yan gruba sahip olmadığından dolayı karbonlaşmış formların oluşumunu engellemekte ve bazı sorunlar ortaya çıkarmaktadır.

- Tipik olarak antimon ve halojen esaslı katkı maddelerinin etkili olduğu başlatıcı-alev ve alev bölgelerinde oluşacak radikaller sınırlandırılabilir.

- Bazı hidratlı inorganik katkı maddelerinin eklenmesi ile bu katkı maddeleri parçalanmakta, endotermik tepkimeler sonucu su molekülleri açığa çıkmakta ve böylece malzeme üzerindeki ısı, su sayesinde uzaklaştırılmakta ve yanıcı uçucu maddeler seyreltilmektedir.

- Polimerin kimyasal yapısı geliştirilerek parçalanma aşamaları değiştirilmekte ve/veya diğer alev geciktiriciler ile uyumluluğu geliştirilebilmektedir.

- Tercihen şişme özelliğine sahip kömür oluşturuca katkı maddeleri polimere eklenebilmektedir.

PP ve lif katkı malzemesi olarak kullanılacak bir alev geciktiricinin birlikte istenen seviyede özelliklere sahip olabilmesi için aşağıdaki gereksinimleri karşılaması gerekir (Zhang ve Horrocks, 2003):

- Normal PP işleme sıcaklıklarında ısı kararlılığına sahip olmalıdır ($<260^\circ C$).
- PP ile uyumlu ve kararlı olmalı ve polimerden ayrılmamalıdır.
- Katkı maddesi lif içerisindeyken alev geciktirici özelliklerini muhafaza etmelidir.

• Yanma sırasında oluşan gaz ve duman toksisitesini kabul edilebilir bir seviyeye indirmelidir.

• Düşük miktarda (örneğin ağırlıkça %10'dan daha az) kullanım ile gerekli etkinliği sağlamalıdır. Bu durum maliyetin düşürülmesi ve lif/tekstil özellikleri üzerindeki etkinin en aza indirilmesi açısından oldukça önemlidir.

Endüstriyel olarak PP lif üretimine uygun alev geciktirici katkı malzemelerinin geliştirilmesi konusundaki çalışmalar günümüzde de devam etmekte olup katkı oranının %10 seviyesini aşmaması, filtrelerde tıkanma olmaması ve lif özelliklerinin (özellikle mekanik özelliklerin) kabul edilebilir seviyelerde tutulabilmesi için %5 seviyelerine kadar düşürülmesi beklenmektedir. Bu durum katkı olarak kullanılacak malzemeleri oldukça sınırlandırmaktadır. İntumesan (şişen) malzemeler, fosfor esaslı bileşikler, halojenler, silikon, metal hidroksit ve metal oksitler, nanokil gibi nano boyutlu parçacık içeren katkılar PP'nin tüm uygulama alanları için kullanılan alev geciktiricilerden bazılarıdır (Zhang ve Horrocks, 2003). Aşağıdaki bölümlerde bu katkı maddeleri ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.1. Halojen İçerikli Alev Geciktiriciler

Geçmişte halojen içeren pek çok bileşik geliştirilip alev geciktirici olarak kullanılmıştır. Halojen bileşikleri I, Br, Cl veya F elementini içermekte olup etkinlikleri kullanılan halojenin serbestliğine bağlıdır. Çeşitli çalışmalar sonucunda bu elementlerin etkinliği sırasıyla I>Br>Cl>F olarak belirlenmiştir. İyot içerikli bileşiklerin ısı kararlılıklarının çok düşük olması ve çoğu zaman polimer işlenmesi sırasında parçalanmaları gerçek uygulamalarda nadiren kullanılmalarına neden olmuştur. Buna karşılık flor türevlerinin çok geç parçalanmaları bu alanda brom ve klorlu formülasyonların daha fazla kullanılmasına yol açmıştır. Karbon ile daha zayıf bağ yaptığı için Br, Cl'ye göre yanmanın ilk aşamalarında daha etkili bir söndürücü etkiye sahiptir. Halojen bazlı bileşiklerin ısı kararlılığı bromlu aromatik>klorlanmış alifatik>bromlanmış alifatik şekilde sıralanabilmektedir (Pawelec, 2014). Bununla birlikte kullanılan katkı maddesi ve halojen içeriğini azaltmak için antimon, çinko, kalay, demir oksit, klorlu parafinler ve/veya azot ve fosfor bazlı şişen sistemlerin brom ile sinerjik formülasyonları geliştirilmiştir. Özellikle antimon trioksit gaz ve sıvı fazlarda işlevini sürdürdüğünden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır (Pawelec, 2014). Alev geciktirici etkinliği arttırmak için fosfor içeren ajanlardan ziyade bromlu bileşikler kullanılmaktadır (Lewin, 1999). Ancak son yıllarda halojen içeren güç tutuşur malzemelerin sağlık ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri sebebiyle (bazı bromlu güç tutuşur katkılar içeren polimerlerin kazara meydana gelen yangınlar veya atık polimerin geri kazanımı sırasında zehirli dioksinler ve furanlar oluşturdukları belirlenmiştir (Santillo and Johnston 2003), bu malzemeler yerine fosfor bileşiklerinin kullanımı üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Düşük maliyet, yüksek etkinlik ve kararlı fiziksel performanslarından dolayı geleneksel olarak halojen esaslı ve/veya antimon trioksit ile birlikte bulunan alev geciktiriciler oldukça yaygın olarak çeşitli alanlarda kullanılmasına rağmen, bazı durumlarda performans sınırlamaları ve müşteri tercihlerinden kaynaklanan durumlar nedeniyle kullanılamamaktadır. Son zamanlarda özellikle az miktarda ve düşük yoğunlukta dumanın açığa çıktığı, korozyon sorunlarının giderildiği, parçalanma ve tepkimeler esnasında canlılar ve çevre üzerinde zararlı etkileri olacak yan ürünlerin oluşumunun engellendiği, halojen bileşiklerinin geri dönüşümünün sağlandığı veya halojen içermeyen alev geciktiricilerin ortaya koyulduğu çalışmalar hızlı bir şekilde artış göstermiştir (Pawelec, 2014; Chen ve diğ. 2009; Acton, 2013; Wang ve diğ. 2009).

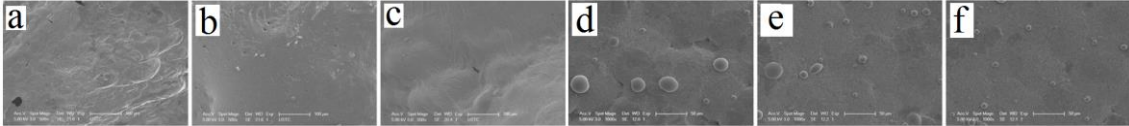
3.2. Şişen Alev Geciktiriciler

Son yıllarda şişen alev geciktiricilerin (IFR), PP ve diğer poliolefinlerde kullanımı hızlı bir şekilde artmıştır. IFR'ler gösterdikleri çevre dostu özellikler, çok düşük miktarda duman oluşumu, yanma sırasında zehirli gaz oluşumunun büyük oranda engellenmesi ve anti-damlama gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır (Deng ve diğ. 2014; Chen ve diğ. 2009; Feng ve diğ. 2013; Huang ve diğ. 2014). IFR'ler genel olarak üç bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler asit

kaynağı, karbonizasyon maddesi veya kömür oluşturuucu madde ve bir şişirme (gaz) maddesidir (Flameretardants-Online, 2015). Karbon kaynağı olarak pentaeritritol ya da türevleri gibi polihidrik bileşikleri kullanılmaktadır. Şişirme ajanı önemli bir bileşen olmakla beraber ısınma sonucunda üre, melamin ve poliamid gibi maddelerin oluşumuna neden olmaktadır. Asit kaynağı genel olarak dehidratasyon maddesi veya karbonizasyon hızlandırıcı özellikte olup fosforik asit, borik asit ve fosfat gibi asit bileşiklerini in situ ortamda üretmektedir (Deng ve diğ. 2014; Feng ve diğ. 2013). IFR'lerin çalışma mekanizması bağlayıcı madde veya polimerin (örneğin polipropilen) yumuşaması, inorganik asidin salınması (örneğin, amonyum polifosfat), karbonizasyon basamağının gerçekleşmesi (örneğin, polialkollerin karbonizasyonu), bir şişirme ajanı (spumific bileşiği) ile gaz oluşumu (örneğin melamin), karışımın köpük haline gelmesi ve çapraz bağlama tepkimeleri ile katılma basamaklarını içermektedir (Pinfa, 2018).

Bu alanda yapılan çalışmalar arasında, APP (amonyum polifosfat) /pentaeritritol (PER)/melamin (MEL) sistemleri oldukça geniş bir şekilde incelenmiştir (Feng ve diğ. 2013). APP'nin ucuz olması, düşük toksisite ve yüksek ısıl kararlılık göstermesi önemli özelliklerindedir. Fakat APP nemli bir ortamda düşük moleküler ağırlıklı geleneksel IFR ajanlarındaki gibi hidroliz olma eğiliminde olup kolaylıkla polimer matrisinin yüzeyine doğru göç etmekte ve alev geciktiricilik verimliliğini düşürmektedir (Deng ve diğ. 2014; Feng ve diğ. 2013). Bunun çözümü için yüksek molekül ağırlıklı oligomerik ya da polimerik IFR'ler geliştirilmiş ve kaplama tekniği ile çeşitli endüstriyel ve akademik alanlarda uygulanmıştır. Bazı kaplama yöntemlerinin uygulandığı mikro kapsülleme işlemi ile melamin-formaldehit reçine, üre-formaldehit reçine ve poliüretan özelliklerinin incelenmesi sonucu önemli gelişmeler elde edilmiştir. Ancak kapsüllenmiş alev geciktiricilerin üretim veya uygulaması sırasında ortaya çıkabilecek formaldehit ve 2,4-di-izo-siyanatotoluen bileşikleri sağlık açısından risk teşkil etmektedir (Deng ve diğ. 2014). Diğer taraftan yapılan bazı çalışmalarda çeşitli zeolitler, montmorillonit, organobor siloksan, bazı geçiş metal oksitleri ve metal bileşikleri IFR sistemlerinde sinerjik madde olarak kullanılmış ve bunun sonucunda yüksek alev geciktiricilik verimi ve iyi derecede su direnci elde edilebileceği gözlemlenmiştir. Kaynak ve diğ. (2017) yaptıkları bir çalışmada APP/PP kombinasyonu ve sepiyolit etkisini incelemişlerdir. Çalışmaya göre %20 APP katkısı ile LOI değeri 28 olurken, %0,5 sepiyolit, %19,5 APP kombinasyonu ile LOI değeri 32,2'ye artmıştır. Konik kalorimetre analizlerinden ise ısı salınım oranının 193,49 kW m⁻²'den 94,68 kW m⁻²'ye azaldığı görülmüştür. Ayrıca TGA analizi ile sepiyolit ilavesinin kalıntı miktarını arttırdığı görülmüştür. Benzer şekilde çeşitli çalışmalarda PP/APP sistemine montmorillonitin (Yi veYang, 2010), çinko boratın (Fontaine ve diğ. 2008) ve klinoptilolitin (Demir ve diğ. 2006) sinerjik etkisi de araştırılmıştır. Genel olarak bu malzemelerin belli oranlarda sinerjik etki göstererek alev geciktiriciliği olumlu yönde etkilediği gösterilmiştir. Bununla birlikte pek çok araştırmacı sinerjik maddelerin kömür tabakasının mukavemet ve kararlılığını etkili bir şekilde arttırdığını ve IFR-PP sistemlerinde IFR bileşenleri arasındaki reaksiyonları katalize etmeye yönelik tepkimeleri oluşturduğunu göstermişlerdir. Chen ve diğ. (2009) IFR-PP bileşiklerinde demir tozunun sinerjik etkisini araştırmak için amonyum polifosfat ve pentaeritritol'den oluşan IFR sisteminde demir tozu kullanmışlardır. Yapılan bu çalışmada 80~150 nm parçacık boyutunda demir tozu ve kütlece 3:1 oranında APP ve PER'den oluşan IFR sistemleri PP matrisine sıcak presleme (175°C'de 5 dakika boyunca 10 MPa basınçta) metodu kullanılarak farklı yüzdeler ile eklenmiş ve bunun sonucunda uygun kalınlık ve büyüklükte PP tabakaları elde edilmiştir. Hazırlanan PP numunelerinden en yüksek limit oksijen indeksi (LOI) değerine %29 IFR sistemi ile %1 demir tozunun kullanıldığı numune ile ulaşıldığı ve LOI değerinin %30 APP katkısı ile elde edilen 31 değerinden 32,5'e çıktığı görülmüştür. Demir tozu yüzdesinin artması LOI değerlerinde bir düşüşe neden olmuştur. Bu da ağırlıkça %1 demir tozu oranının IFR sistemi ile PP üretiminde sinerjik etki için en iyi oran olduğunu kanıtlamıştır. Bununla birlikte IFR sistemini içeren tüm numuneler UL 94 testini geçmiştir.

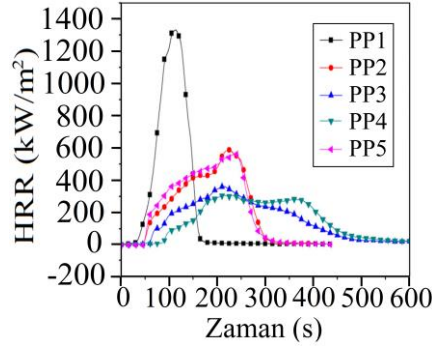
Silikotungstik asit gibi çeşitli katı asitler kömürleşme reaksiyonlarında sinerjik etki gösterebilmekte ve hidrojenleme, hidrojen giderme ve polimerlerin IFR formülasyonlarında aromatisasyon işlemlerinde katalizör görevi görerek polimer/IFR sistemlerinin alev geciktirici özelliklerini arttırmaktadır (Wu ve Qu, 2002). Bununla beraber bir Lewis asidi olan çinko klorür ($ZnCl_2$), çok sayıda alanda katalizör olarak kullanılmaktadır. Bir geçiş metali olan çinkonun, OH gruplarının fosforilasyonu, dehidrasyon ve NH_3 çıkarılması gibi IFR'lerin dehidrasyon ve oksidasyon reaksiyonlarını katalize ettiği düşünülmektedir. Ye ve diğ. (2014) $ZnCl_2$ 'yi IFR-PP sisteminde sinerjik etki yaratmak amacıyla kullanmışlardır. Bu çalışmada APP ve PER'den (pentaeritritol) oluşan IFR sisteminin kütlece APP/PER oranı 2:1 olacak şekilde belirlenmiştir. APP ve PER'in ortalama partikül boyutu $10 \mu m$ 'den küçük olup bütün malzemeler yüksek sıcaklıklarda bir mikser yardımıyla karıştırıldıktan sonra sıcak halde preslenip tabakalar halinde ve uygun kalınlıkta üretilmişlerdir. Hazırlanan IFR'li ve ZnO 'lu bileşiklerin LOI değerlerinin 30 ve üzerinde olduğu ve çoğunun UL-94 testinde başarısız sonuç verdiği görülmüştür. En iyi sonuç %23 IFR, %2 ZnO katkısı ile elde edilmiştir (LOI 33, UL-94 V-0). Diğer taraftan IFR ile yardımcı ajan olarak $ZnCl_2$ kullanıldığında sinerjik bir etkinin olduğu ve %1 $ZnCl_2$ ilavesi sonucunda LOI'nin 36'ya çıktığı ve UL-94 testinden V-0 değeri elde edildiği görülmüştür. En iyi sonuca kütlece %23 IFR ve %2 $ZnCl_2$ kullanılarak (LOI=38, UL-94 testinde V-0 değeri) ulaşılmış ve herhangi bir damlama gözlemlenmediği belirtilmiştir. $ZnCl_2$ oranı %2'nin üzerine çıktığında ise LOI değerinin azalmaya başladığı tespit edilmiştir. Elde edilen PP/IFR numuneleri Şekil 2'de görülmektedir. Yanma süreci boyunca ısı ve uçucular kolaylıkla kömür kalıntısına nüfuz edebilmektedirler. Bu durumun kömür kalıntısının çökmesine neden olduğu görülmüştür. Şekil 2b ve e'de PP/IFR/ ZnO numunelerinin dış ve kömürleşmiş tabakalarının yüzeyindeki çatlakların olumlu yönde gelişme gösterdiği görülmüştür. Ayrıca PP/IFR/ $ZnCl_2$ numunelerinin kömürleşmiş tabakalarının yüzeyinde görünür çatlak ve delikler oluşmamış, daha kompakt ve yumuşak bir yapı elde edilmiştir. Şekil 4c ve f'de ise formülasyonun polimer ve alev arasında ısı ve kütle transferini etkili bir şekilde sınırladığı görülmektedir. Burada $ZnCl_2$ Lewis asidi olarak hareket edip dehidrojenasyon tepkimelerini katalizleyerek APP ve PER'lerin çapraz bağlama etkisini artırmış ve kömür tabakasının daha kompakt olarak oluşmasını sağlamıştır. Bu gözlemler neticesinde PP sisteminin IFR ile $ZnCl_2$ sinerjik mekanizması sonucunda $ZnCl_2$ 'nin ısı bariyeri ve ısı yalıtım katmanı olarak hareket edip kompakt kömürleşmiş tabakaların oluşumuna önemli ölçüde katkı sağladığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 2:

Farklı miktarlarda PP/IFR karışımlarının şişen kömürleşmiş tabakalarına ait SEM görüntüleri; dış yüzey: (a) PP/IFR, (b) PP/IFR/ ZnO (%2), (c) PP/IFR/ $ZnCl_2$ (%2) ve iç yüzey: (d) PP/IFR, (e) PP/IFR/ ZnO (%2), (f) PP/IFR/ $ZnCl_2$ (%2) (Ye ve diğ. 2014)

Zhou ve diğ. (2014) hidrotermal yöntem ile sentezledikleri üç tipik geçiş metali fosfit nano kristalinlerini ($MxPy$, $M=Ni, Co, Cu$) sinerjik ajan olarak IFR'lerle birlikte PP'nin yangın güvenliğini artırmak için kullanılmışlardır. IFR'ler APP ve pentaeritritol (PER) bileşenlerinden oluşturulmuş olup %100 PP'nin LOI ve UL-94 testini geçemediği, %25 IFR'li kompozit malzemenin LOI değerinin 28'e ulaştığı, UL-94 testinde V-0 değerinin gözlemlendiği ve damlamanın olmadığı belirlenmiştir. En iyi sonuca %2 oranında $Ni_{12}P_5$ ve %23 oranında IFR eklenmesi ile ulaşılmış ve LOI değerinin 18'den 36'ya arttığı görülmüştür. LOI değerleri sıralandığında ikinci ve üçüncü sıraları sırasıyla %2'lik Co_2P ve %2'lik Cu_3P 'nin almış olduğu görülmüştür. LOI değeri için Cu_3P ile iyi bir değer elde edilmiş olsa da UL-94 testinde V-1 sonucu elde edilmiş ve Cu_3P 'nin IFR ile birlikte istenen etkiyi gösteremediği sonucuna ulaşılmıştır.

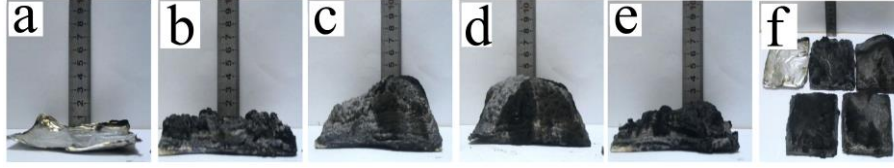


Şekil 3:

Alev geciktirici PP kompozitlerin ısı salım oranlarının zamanla değişimi (Zhou ve diğ. 2014)

Diğer taraftan, genellikle PP ve IFR arasındaki polaritenin zıtlığı, düşük uyumluluk ve IFR'nin polimer matrisi içerisinde düzensiz dağılımının giderilmesine yönelik çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda yapılan bir çalışmada PP/ IFR kompozitlerinin süperkritik CO₂ (scCO₂) ile plastikleştirilmesi ve scCO₂ köpürme tekniği ile uzanan iki eksenli kabarcığın avantajlarını birleştirerek yüksek derecede dispersiyonla kompozitler üretilmiştir (Huang ve diğ. 2019). Bununla beraber işlem sonunda köpürme ve köpük genleşme oranının artırılması, daha güçlü kabarcık gerdirme kuvveti nedeniyle nihai olarak köpürtülmüş katı PP/IFR kompozitlerinin daha iyi IFR dispersiyonuna yol açtığı belirlenmiştir. Bunun sonucunda IFR dispersiyonun geliştirilmesi ile düzensiz dağılmış olanlarla karşılaştırıldığında büyük ölçüde yüksek derecede alev geciktiriciliğe ve mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Elde edilen kompozit malzemenin alev alması, alevin gelişmesi ve yayılması aşamalarının incelenmesi için ısı salım hızı, toplam ısı salımı, alevlenme zamanı ve ısı salım oranının en yüksek değeri gibi birçok önemli parametre konik kalorimetre test sistemi kullanılarak incelenmiştir. Saf PP'nin aleve maruz bırakıldıktan 28 s sonra yanmaya başladığı ve 155 s içinde tamamen yanıp (kendi kendine) söndüğü belirlenmiştir. 50-170 s aralığında ısı salım hızının çok keskin olduğu ve pik değerinin 1336,6 kW m⁻² olduğu tespit edilmiştir. PP/IFR ve PP/IFR MxPy (M=Ni, Co, Cu) sinerjik sisteminde aleve maruz bırakıldıktan sonra sırasıyla (PP2-PP5) 41, 42, 79 ve 54 s sonra yanmaya başlamışlardır. MxPy (M=Ni, Co, Cu)'nin eklenmesi kompozit malzemenin yanmaya başlama süresini artırmış ve PP4'te bu süre yaklaşık iki katına çıkmıştır. Ayrıca sinerjik sistemin saf PP ve PP/IFR kompozitlerinden çok daha düşük ısı salım oranında en yüksek değere sahip olduğu polimerik malzemenin bozulmasına paralel olarak kömür oluşumunun kararlı bir şekilde meydana geldiğini ortaya koymuştur. Konik kalorimetre testinden sonra PP ve PP/IFR kompozit malzemelerinin makro-morfolojileri Şekil 4'de gösterilmiştir. IFR kompozitlerde yanma sonrasında açık bir şekilde kömür oluşumu gözlenirken, saf PP'de kömür oluşumu görülememektedir. Kömür oluşumu MxPy eklenmesi ile açık bir şekilde artış göstermiştir. PP2'nin kırılmalı ve çatlak kabuk yapısının test sonucunda düzeldiği Şekil 4b'de görülmektedir. Bariyer MxPy içeren alev geciktirici kompozitlerde (PP3, PP4 ve PP5) kütle ve ısı transferinin istenen seviyede önlenememiş olması birbirine bağlı ve düzgün şekillerde karbonlu kalıntıların oluşmasına neden olmuştur (Şekil 4c, 4d ve 4e).



Şekil 4:

Konik kalorimetre testleri sonucunda PP ve alev geciktiricili PP kompozitlerin dijital fotoğrafları: (a) PP1, (b) PP2, (c) PP3, (d) PP4 ve (e) PP5 (Zhou ve diğ. 2014)

3.3. Fosfor İçeren Alev Geciktiriciler

Fosfor içeren güç tutuşur bileşikler fosfinat, fosfonat ve fosfat esterleri olmak üzere başlıca üç grupta incelenmektedir. Triaril fosfatlar, kırmızı fosfor, tris(klorpropil)fosfat, amonyum polifosfat ve fosfinik asit türevleri polimerlerin yanma dayanımını artırmak üzere sık kullanılan fosfor bileşikleridir. Fosfor esaslı radikaller bromür içeren radikallerden yaklaşık beş, klorür içeren radikallerden on kat daha etkili olduklarından uçucu fosfor bileşikleri en etkili yanma engelleyiciler arasındadır. Bunun yanı sıra gaz fazında fosfor, alevde alkan yanmasının engellenmesine bağlı olarak halojenlerden daha etkin olabilmektedir (Babushok ve Tsang, 2010). Şişen alev geciktiriciler arasında yer alan APP dışında polipropilene alev geciktirici özellik kazandırmak için kullanılabilen çeşitli fosfor bileşikleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Fosfor içeren alev geciktiriciler (Zhang ve Horrocks, 2003)

Halojen fosfatlar
Fosfin oksitler ve amonyum polifosfatlar
Fosfit
Fosfonitrilik esterleri
Fosfonopropionik asit aminler
Alkil-aril fosfonatlar
Halkalı fosfonat esterleri
Fosfonatizosiyonurat
Fosforik asit
Orto-, meta- veya pirofosforik asit gibi inorganik fosforik asitler
Amonyum fosfat ve tetrakis(hidroksimetil) fosfonyum hidroksit
Fosfonat ester
Organik fosfinat

Fosfor içeren alev geciktirici maddeler alev söndürmek için çeşitli şekillerde hareket etmektedir. Örneğin, yanmayı sonlandırmak için alev geciktiricinin bazı kısımları aktif hidrojen ve hidroksil radikallerini buhar fazında oluştururken, alev mevcudiyetinde ise diğer kısımlar fosforik asit ihtiva etmektedir. Fosfor tabanlı güç tutuşurların pek çoğu termal bozunma sonucu fosforik asit oluşturur. Bu asitler, polimer ısıya maruz kaldığında ayrışma mekanizmasını değiştirerek kömür oluşumunu teşvik eder ve polimerin daha fazla bozunması engellenmiş olur. Fosforik asit, pirofosfat yapılar oluşturmak ve su vermek amacıyla yoğunlaşır. Salınan su yükseltgenen gaz fazını seyreltir. Buna ek olarak fosforik asit ve pirofosforik, asit karbon-karbon çift bağlarının oluşumuna sebep olan terminal alkollerin dehidrasyon reaksiyonunu katalizleyerek çok yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı karbonize yapıların oluşmasına sebep olmaktadır. Çok yüksek sıcaklıkta, orto- ve pirofosforik asitler metafosforik aside “(O)P(O)(OH)” ve bunun polimerlerine “(PO₃H)_n dönüşmektedir. Daha sonra karbonize kalıntılarla fosfat anyonları (piro- ve polifosfatlar) kömür oluşumunda rol almaktadır. Bu karbonize tabaka (kömür) polimeri alevlerden izole eder ve korur. Ayrıca, yakıtın uçuculuğunu sınırlandırarak yeni serbest-radikallerin oluşumunu engeller, oksijen difüzyonunu sınırlandırarak yanmayı azaltır ve polimerin iç kısmını ısıya karşı izole eder.

Yapılan başka bir çalışmada PP liflerine alev geciktiricilik kazandırılması amacı ile fosfinat (MPh), klasik azot sinerjist ajanı, melamin siyanürat (MC) kombine edilerek masterbatch formu halinde hazırlanmıştır (Rault ve diğ. 2015). Bu çalışmada MPh/MC oranının 2/1 ve 3/1 şeklinde

optimize edilmesi ve toplam %6 katkı ile elde edilen dokunmamış kumaşın LOI ve konik kalorimetresi sonuçlarından yeterli performans elde edilebilmiştir.

Fosfor bileşikleri halojen veya azot ihtiva eden bileşikler ile çok yaygın bir şekilde kullanılmakla birlikte şişen kömür-oluşturucu mekanizma ile çalışan sistemlerin kullanımına doğru bir eğilim bulunmaktadır (Zhang ve Horrocks, 2003). Ancak lif uygulamaları için (yani herhangi bir kumaş formuna sokmadan) bu durum geçerli değildir. Bir önceki bölümden de anlaşılacağı üzere şişen sistemler tek başlarına etkili olmakla birlikte etkili bir alev geciktiricilik için yüksek oranlarda (%20 ve üzeri) kullanımları gereklidir. Fosfor içeren alev geciktiriciler genellikle azot varlığında etkilerini artırırken, kırmızı fosforun inorganik elementler içerisinde ve azot ile halojen bileşiklerinin yokluğunda daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Birçok polimerde nispeten düşük derişimlerde mükemmel alev geciktiricilik sağlaması, işlem sırasında kararlı olması, mekanik ve elektriksel özellikler üzerinde ihmal edilebilecek düzeyde bir etkiye sahip olması kırmızı fosforun ilgi çekici özelliklerinden bazılarıdır. Her ne kadar kırmızı fosfor geleneksel ve yüksek verimli halojen içermeyen bir alev geciktirici olsa da nem ile tepkimeye girerek yüksek toksik içeriğe sahip fosfin oluşumuna sebep olması, ısıl kararlılığının düşük olması, sentetik reçineler ile uyum göstermemesi ve kırmızı renkte olması dezavantajlarındandır (Wang ve diğ. 2015).

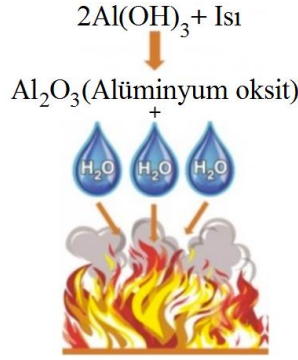
3.4. Metal Hidroksit ve Oksitleri (Metal Bileşikleri)

Metal hidratların alev geciktiriciliği fiziko-kimyasal mekanizmaya dayanmaktadır. PP'de kullanılan metal hidroksit içerikli alev geciktiricilerin öne çıkan özellikleri arasında yanma ve işlem sırasında meydana getirdikleri düşük toksisite, yüksek korozyon dayanımı ve düşük duman emisyonu yer almaktadır (Zhang ve Horrocks, 2003). Hidroksitler ve karbonatlar 180-400°C arasında parçalanmaktadır. Bu da alev geciktirici katkı maddeleri olarak kullanılmalarını sağlamaktadır (Morgan ve Gilman, 2013). PP'de kullanılan alev geciktirici metal bileşikleri Tablo 4'de verilmiştir. Bu metal hidroksitler yanma sırasında verdikleri endotermik parçalanma tepkimeleri sonucunda parçalanarak yüksek sıcaklıklarda su molekülleri açığa çıkarmakta, alt tabakada bulunan malzemenin sıcaklığını ve maruz kaldığı ısıyı azaltarak polimerin bozunmasını engellemekte ve geciktirmektedirler (HEM, 2015).

Tablo 4. PP'de kullanılan alev geciktirici metal bileşikler (Zhang ve Horrocks, 2003)

Kimyasal bileşik	Ticari adı
Alüminyum trihidroksit veya alüminyum trihidrat (ATH)	Al(OH) ₃
Magnezyum karbonat	MgCO ₃
Magnezyum hidroksit	Mg(OH) ₂
Çinko borat	Firebrake ZB, Firebrake RTM. ZB, 2ZnO·3B ₂ O ₃ ·3,5H ₂ O, Firebrake 415, 4ZnO·B ₂ O ₃ ·H ₂ O, Firebreak 500, 2ZnO·3B ₂ O ₃ , gibi
Kalsiyum borat	Ca ₃ (BO ₃) ₂

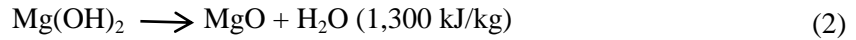
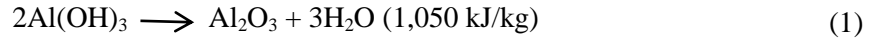
Mineral içerikli alev geciktiricilerin çalışma mekanizması Şekil 5'te gösterilmiştir. Burada açığa çıkan su polimer yüzeyini soğutmakta ve yanıcı gazları seyreltmektedir. Ayrıca parçalanma sonucunda oluşan tortu ve alümina, ısı altındaki polimeri koruyarak parçalanma esnasında oluşan parçacıkları absorbe etmektedir. Oluşan kurum parçacıkları ise duman yoğunluğunu azaltıcı bir etki göstermektedir (WCI, 2014).



Şekil 5:

Mineral içerikli alev geciktiricilerin çalışma mekanizması (RTP Company, 2018)

ATH, düşük maliyetli ve doğada bol miktarda bulunan bir metal alev geciktiricidir. ATH 180°C ile 200°C'deki endotermik tepkimeler ile alüminyum oksit (Al_2O_3) oluşturarak yangın esnasında açığa çıkan ısıyı absorbe etmektedir. Bu nedenle ATH genellikle polimer işleme sıcaklığının 220°C'nin altında olduğu süreçlerde kullanılmaktadır. Magnezyum hidroksit bileşiği de benzer şekilde davranış göstermekte olup 330°C'de bozunmaya başlamaktadır. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ doğada bulunabilmesinin yanında bazı standartların ağır koşullarını karşılayabilme özelliğine de sahiptir. ATH ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin bozunma reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir (Laoutid ve diğ., 2009):



Film ekstrüzyon veya lif üretim süreçlerinde istenen alev geciktiricilik özelliğini sağlamak için oldukça fazla miktarda metal hidroksit veya oksit kullanımı gerekmektedir. Bu miktar çoğu zaman polimerin mekanik özelliklerini ve işlenebilirliğini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Örneğin, kalay oksit ve antimon trioksit gibi diğer metal oksitler halojen-iltiva eden alev geciktiriciler ile sinerjik bir etki oluşturarak PP'de yangın performansını artırmak için kullanılmaktadır (Zhang ve Horrocks, 2003). Bununla birlikte istenen düzeyde alev geciktiricilik sağlamak için yüksek miktarda kullanılmaları, yüksek erime noktaları ve ham malzeme ile karıştırmada göstermiş oldukları zorluklar dezavantajları arasındadır. Chen ve diğ. (2006) PP'de alev geciktiricilik eldesinde süper ince toz halindeki magnezyum hidroksiti (MH), silan ve silikon yağı ile modifiye ederek kullanmışlardır. Elde edilen PP kompozit malzemelerin mekanik ve reolojik davranışları incelenerek muamele edilmemiş MH, işlem görmüş MH ile karşılaştırıldığında işlem görmüş MH'in PP kompozit ile daha uyumlu hale geldiği ve prosesin iyileştiği gözlemlenmiştir. Mekanik testler ise işlem görmemiş MH'in ciddi şekilde PP kompozitinin mekanik özelliklerini bozduğunu göstermiştir. Muamele edilen MH'in ise PP/MH kompozitinin mekanik özelliklerini geliştirdiği görülmüştür. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri sonucunda da PP/MH kompozitindeki ara yüzey uyumunun arttığı, böylece malzemenin termal kararlılığının da arttığı, daha iyi karışma ve birliktelik elde edildiği anlaşılmıştır. Ayrıca yüksek derecede tortu oluşumu alev geciktiriciliği iyileştirmiş ve LOI değerinin artmasını sağlamıştır. Bir başka çalışmada ise Ramazani ve diğ. (2008) çeşitli derişimlerde alev geciktirici olarak çinko borat (ZnB) ve ATH'ın PP'nin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelenmişlerdir. Ayrıca maleik anhidrat aşılansız PP (MAPP) ve kalsiyum stearat (Sta) matrisi içinde dolgu maddesi-matris etkileşimlerini geliştirmek amaçlanmıştır. PP matrisine dolgu malzemelerinin eklenmesi ile LOI değerinde artış görülürken, MAPP ilavesinin LOI değerinde azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir. PP-Sta-ATH-MAPP karışımlarında ATH'ın %10 ve %20'si yerine ZnB eklendiğinde LOI değerinde bir

miktar artış sağlandığı tespit edilmiştir. Bu artışların başlıca nedenleri aşağıdaki şekilde açıklanmıştır:

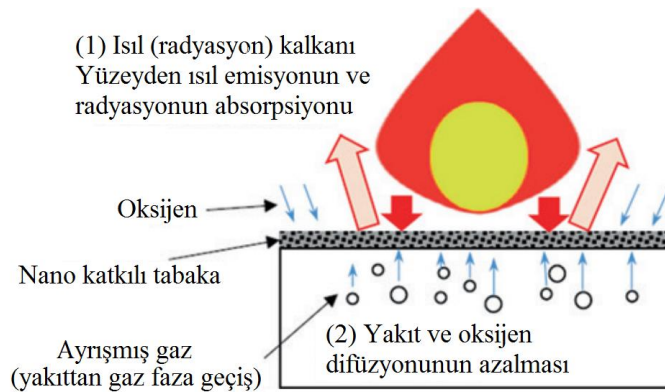
1. Her iki dolgu maddesi de, ATH ve ZnB, kimyasal yapısı içinde kristal suyu ihtiva etmektedir. ATH, endotermik reaksiyon sırasında, 220°C'den 450°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında ağırlıkça %34 buhar açığa çıkarırken, ZnB ise 290°C'den 450°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında ağırlıkça %15 buhar açığa çıkarmaktadır.

2. Buhar açığa çıkması ile yanma sırasında kompozit malzemenin sıcaklığının azalması sağlanmakta, yanıcı gazlar seyreltilmekte ve böylece LOI değeri artmaktadır.

3. ZnB ve ATH'ın dehidrasyonu sonucu serbest kalan B₂O₃ ve Al₂O₃ bileşikleri oksijen girişine karşı güçlü koruyucu bir tabaka oluşturarak kompozit malzemenin alev almasını azaltmakta ve LOI değerini artırmaktadır.

3.5. Nanomalzeme Esaslı Alev Geciktiriciler

Polimer-kil nanokompozitleri ilk olarak 1960'lı yıllarda Blumstein tarafından açıklandıktan sonra 1965 yılında polimer-tabakalı silikat nanokompozitinin poli-(metil metakrilat) (PMMA) ve montmorillonit kili ile oluşturduğu kombinasyonun ısıl kararlılığı geliştirdiği ifade edilmiştir (Zhang ve Horrocks, 2003). 1990'lı yılların sonlarına doğru ise polimerlerde alev geciktirici olarak nanokompozit malzemeler büyük bir ilgi görmeye başlamışlardır. Nanokompozit malzemeler ile polimerik malzeme içerisinde bulunan kilin yoğunlaşmış faz mekanizmasıyla kömür oluşumunu sağladığı, oluşturulan bu geçici ve koruyucu bariyer ile matris bozulmasının yavaşlatıldığı öne sürülmüştür. Ayrıca bu malzemelerin piroliz olmayan karbon ile yakıt kaynağı olabilecek maddelerin salınımını engellemeye çalışarak polimerin bozulma mekanizmasını değiştirdikleri belirlenmiştir (Wang, 2013). Buradan polimer nanokompozitlerin yanma davranışlarının nano-dolgu maddeleri tarafından sağlanan fiziksel bariyer etkisi ve yoğunlaşma fazında meydana gelen kimyasal kömürleşmedeki katalitik işlem sonucu oluşan iki katlı bir mekanizma ile sağlanmakta olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Wang, 2013). PP-kil nanokompozitleri üzerinde konik kalorimetre ile yapılan testler sonucunda gelişmiş alev özelliklerinin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir (Zhang ve diğ., 2006). Alev geciktiricilerde ve özellikle de PP'de kullanılan organik ve inorganik nano-dolgu maddelerine kil, metal oksit nanopartikülleri, karbon nanotüpleri, modifiye edilmiş montmorillonitler, TiO₂, Sb₂O₃ ve boroksosiloksan örnek olarak verilebilir (Zhang ve Horrocks, 2003; Wang, 2013). Nano-partiküllerin yangın geciktirme mekanizması Şekil 6'da gösterilmiştir.

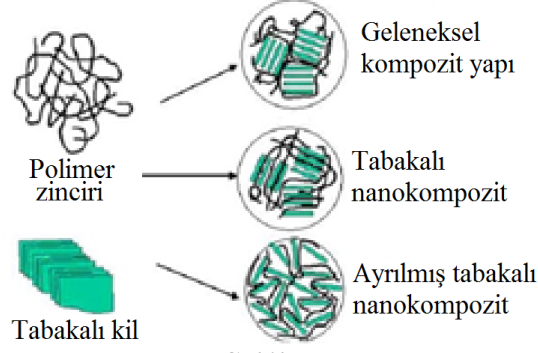


Şekil 6:

Nano-partiküllerin alev geciktirici olarak çalışma mekanizması (Arao, 2015)

Nanokompozitler genellikle karıştırma işlemiyle veya kütle polimerizasyonu ile hazırlanmaktadır. Polimer matrisinin düzgün ve homojen bir şekilde nano-boyuttaki çeşitli malzemelerle takviye edilmesi büyük bir öneme sahiptir. Kil tanecikleriyle takviye edilmiş polimerik kompozit yapılar Şekil 7'de gösterilmiş olup geleneksel polimerik kompozitlerde

kilin birim hücre aralığına girmesinin çok sınırlı olabileceği görülmektedir. Tabakalı nanokompozit formunda (intercalated form) ise organokillerin kristalografik olarak görüldüğü ve alüminasilikat tabakaları arasındaki etkileşimin muhafaza edildiği gözlemlenmiştir. Diğer taraftan ayrılmış tabakalı nanokompozit formunda (exfoliated form) tabakalar ayrılmış ve matris içerisinde dağılım tam olarak sağlanmıştır.



Şekil 7:

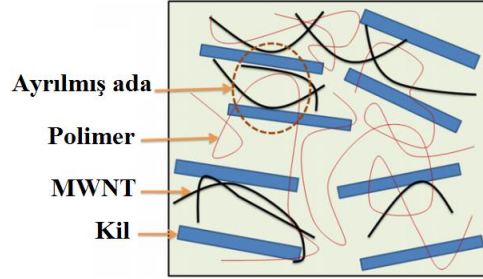
Polimerik nanokompozit ve katmanlı kil yapılarının görünümü (Şen ve diğ. 2010)

Bazı araştırmalarda alev geciktirici özelliklerin tabakalı yapıda olan nanokompozitlerde daha iyi olduğu belirlenirken, mekanik özelliklerin ayrılmış tabakalı nanokompozit formunda (exfoliated form) daha yüksek düzeyde olduğu görülmüştür. PP/montmorillonit, PP/sodyum bentonit, PP/silikat, PP/kalsiyum karbonat, PP/boroxosiloxan eriyikten üretim yöntemiyle elde edilen ayrılmış tabakalı PP nanokompozitlere örnek verilebilir (Zhang ve Horrocks, 2003).

Smart ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada farklı derecede fonksiyonlaştırılmış killer ile uyumlaştırıcı varlığında ve yokluğunda elde edilen PP lif kopolimer kompozitlerindeki alev geciktiricilik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca alev geciktirici amonyum polifosfat ile ilgili bilgilere ve bu konuda yapılan diğer çalışmalara yer verilmiştir. Bu çalışmada nanopartiküllerin (NPs) dispersiyonunun beklenen etkinin sağlanmasında oldukça önemli olduğu belirlenmiştir. Maleik anhidrit aşılı PP'de NPs dağılımı önemli ölçüde artırılırken derişimin eriyikten lif üretimi için gereken reolojik özellikleri korunması için büyük önem taşıdığı belirlenmiştir. Ağırlıkça %1-3 arasında ve yeterli uyumlaştırıcı ile elde edilen aşılı PP'de kil levhacıklarının PP matrisi içerisindeki dağılımının arttığı gözlemlenmiştir. Hazırlanan numunelerin birbirine yakın LOI değerlerine sahip olduğu belirlenmiş olup kilin, PP örneklerinin yanma özellikleri üzerinde çok az bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. PP numunelerinde iyi derecede LOI değerine ulaşmak için en az %15 APP gerekse de APP içeren numunelerin daha yüksek LOI değeri ve yanma direnci gösterdikleri ortaya konmuştur. Maleik anhidrit aşılı PP'deki kilin son derece apolar bir madde olan PP'de iyi bir şekilde dağılmasında, polimerden lif eldesinde, polimerin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde son derece önemli etkilere sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca kilin, LOI değeri üzerinde çok fazla bir etkisinin olmadığı, yanma davranışını değiştirdiği ve kumaşın kendini söndürmesini sağladığı belirlenmiştir. APP mevcudiyetinde ise bu ajanın matris içerisinde düzgün dağılamamasından dolayı yanmanın daha düzensiz bir hale geldiği ve önemli bir gelişmenin olmadığı gözlemlenmiştir.

PP nanokompozitleri organokile göre, otomobillerde kullanılan tüm plastik malzemelerin yarısından fazlasını oluşturmaktadır. Her ne kadar bu organik bileşiklerin Hoffman eliminasyonu ile ürettiği asit amin ve alfa-olefin polimer matrisinin bozulmasını hızlandırır da yanma esnasında kömürleşme süreci organik alkil amonyum katyonlarının Hoffman reaksiyonundan kaynaklanan tabakalı silikatların asidik katalitik merkezleri ile hızlanmaktadır. Bu karbonlu kömür tabakası yalıtkan ve kütle transfer bariyeri şeklinde davranarak yanma ve ayrışma esnasında açığa çıkan uçucu bileşenlerin uzaklaşmasını yavaşlatmaktadır. Pandey ve diğ. (2014) yaptıkları bir çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) ve organokilin birlikte alev geciktiriciliğini ve PP'nin ısıl kararlılığı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Üç

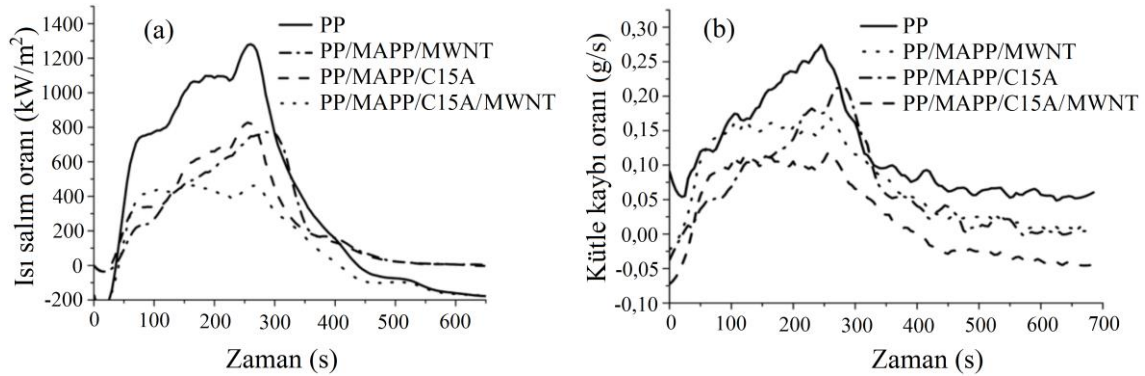
farklı numune hazırlanmış olup bu numunelerin ilki PP/MAPP/C15A'dır. Burada MAPP ağırlıkça %5 ve C15A ağırlıkça %3 olacak şekilde kullanılmıştır. İkinci numune ise PP/MAPP/MWNT olup burada MAPP ağırlıkça %5 ve MWNT ağırlıkça %0,3 olarak kullanılmıştır. Son olarak PP/MAPP/C15A/MWNT numunesinde ağırlıkça %3'lük MWNT malzemesi PP/MAPP/C15A'da hibrit şekilde kullanılmıştır. Burada MAPP: maleik anhidrit aşılantısı polipropilen; C15A: Cloisite 15A'dır. MWNT ve nanokil levhaları arasındaki etkileşim mekanizması Şekil 8'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 8:

MWNT ve nanokil levhaları arasındaki etkileşim mekanizması (Pandey ve diğ. 2014)

Numunelerin zamana bağlı ısı salım oranları belirlenerek saf PP eğrisinin kömür bırakmadan çok yüksek oranda ısı salım oranı gösterdiği, yüksek oranda kütle kaybına maruz kaldığı ve PP/MAPP/C15A'nın PP'ye göre daha düşük ısı salım oranına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 9). Daha önce de bahsedildiği gibi oluşan asidik yapılar polimer matrisin bozulmasını hızlandırırken parçalanmış polimerde ısı işlem boyunca uçucuların oluşmasını da yavaşlatmaktadır. Böylece artan ısı karşısında oluşan aromatize yapılar termal olarak kararlı kömürleşmiş yapılara dönüşerek ısı taşınımına karşı etkili bir bariyer oluşturmaktadır. Benzer yanma davranışı PP/MAPP/MWNT kompozitinde de görülmüştür. Yanma sırasında yüzeye doğru göç eden nanotüpler polimerin tüm yüzeyini kaplayan ince fakat sürekli bir ağ yapısı oluşturmaktadır. Bu koruyucu tabaka esas olarak MWNT'lerden oluşmakta ve bu tabakanın altında bulunan saf polimer için bir ısı kalkanı görevi görmektedir. Burada MWNT'lerin polimerin içerisinde düzgün ve homojen bir şekilde dağılımı oldukça önemlidir. Aksi halde polimerin her bir noktasında beklenen alev geciktiricilik gözlemlenmeyebilir. Saf PP ve ikili nanokompozitlere kıyasla PP/MAPP/C15A/MWNT nanokompozitinde yanma sürecinde yavaşlama, geciktirilmiş ayrışma sıcaklığı ve yanma esnasında ısı salım oranının en yüksek değerinin çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Burada alev sırasında yanabilir uçucu maddelerin azaltılması önemli noktalardan biriyken nanokil ve MWNT parçacıkları arasında oluşturulan yoğun ağ yapısının alev geciktirici etkisi ve bunların matris boyunca moleküler dağılımı da diğer bir önemli noktadır.



Şekil 9:

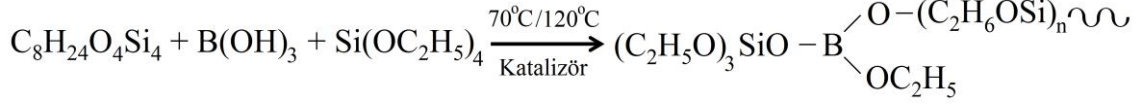
Isı salım ve kütle kaybı oranlarının zamanla değişimi (Pandey ve diğ. 2014)

Son zamanlarda yapılan başka bir çalışmada ise zirkonyum fenilfosfonat (ZrPP) nanoplateletleri, grafen oksit (RGO) yüzeyinde dekore edildikten sonra %40 nano katkı içeren PP masterbatch hazırlanmış, sonrasında %2 nanomalzeme yüklü PP tabakalar sıcak presle basılmıştır (Chen ve diğ., 2019). Elde edilen bu hibrit kompozit yapının özellikle en yüksek ısı salım hızı ve toplam ısı salımını kontrol numunesine göre düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca, nano hibrid katkılar içeren PP'nin depolama modülü büyük ölçüde bu sayede geliştirilmiştir.

3.6. Silikon İçerikli Alev Geciktiriciler

1960'lerden bu yana silikon bazlı malzemeler hızla büyüyerek milyar dolarlık bir endüstri haline gelmiş ve inşaat, yapı, elektrik, ulaşım, havacılık, savunma, tekstil ve kozmetik sanayii gibi pek çok mühendislik uygulamasında kullanım alanı bulmuştur (Lai ve diğ. 2015). Polidimetilsiloksan (PDMS) silikon endüstrisinde en yaygın kullanılan polimerlerdendir. Silikonlar nispeten düşük ısı salım oranları, dış kaynaklı ısı akışına minimum duyarlılık ve düşük karbon monoksit salımını gibi özelliklere sahiptir. Silikon malzemeler alevli damlama olmaksızın yavaş yanma hızlarına sahip olup saf halde zehirli duman emisyonu da göstermemektedir. Bu nedenle PDMS, yüksek elektrik akımlarının kullanıldığı yerlerde, çeşitli kablolama işlemlerinde ve yüksek sıcaklık uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Organik polimerlerin aksine, silikonlar yüksek sıcaklıklarda oksijene maruz kaldıklarında inorganik silika kalıntısını serbest bırakmaktadır. Silika bazlı tortu ayrışma ürünlerinin buharlaşmasını "yalıtım örtüsü" şeklindeki bir bariyer etkisiyle geciktirmektedirler. Böylece yanma için gaz fazındaki uçucu miktarını azaltarak polimer yüzeyinde tekrarlanabilecek ve geri beslemeye sebep olacak ısı miktarını da düşürmektedirler (Hamdani ve diğ. 2009). Silikon-içerikli alev geciktiricilerin kullanımı çevre üzerindeki zararlı etkilerin azalmasını sağladığından "çevre dostu" katkı maddeleri olarak kabul edilmektedirler (Zhang ve Horrocks, 2003). Yapılan araştırmalar neticesinde özellikle çeşitli polimerik malzemelerin IFR formülasyonlarına nispeten küçük miktarda silikon bileşiklerinin ilave edilmesinin önemli ölçüde alev dayanıklılığını arttırdığı gözlemlenmiştir (Zhang ve Horrocks, 2003; Zhong ve diğ. 2007). Bu sinerjik etki kömür oluşumunu katı fazda tetiklemekte ve gaz fazında oluşan aktif radikallerin tutulmasında önemli bir rol oynamaktadır. Lai ve diğ. (2015) polikondenzasyon yoluyla silikon ihtiva eden makromoleküler kömür oluşturucu (Si-MCA) yeni bir madde sentezleyip bu malzemeyi APP ile birleştirerek PP'nin alev geciktirici özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. PP ve diğer kimyasallar kullanımdan önce 6 saat süreyle 100°C'de vakumlu bir fırında kurutulmuş ve polimer eriyik haldeyken 170°C'de iki silindri bir değirmen ile 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Son olarak kompozit malzeme 180°C sıcaklık ve 15 MPa basınçta 6 dakika boyunca sıkıştırılarak kalıplanmış ve karakterizasyon işlemleri için oda sıcaklığına kadar soğutularak standart boyutlarda alev geciktirici PP tabakaları haline getirilmiştir. Katkısız PP'nin gerilme direnci 35 MPa ve darbe dayanımı yaklaşık 3 kJ m⁻² olarak belirlenmiştir. Hemen hemen diğer tüm numunelerde yardımcı maddelerin eklenmesi gerilme direnci ve darbe dayanımında bir düşüşe neden olmuş ve en düşük değere ağırlıkça %25 pentaeritritol (PER) veya ağırlıkça %25 APP eklenmiş numunelerde ulaşılmıştır. Bu sonuç PER ve APP'nin polimer matrisi ile uyum içerisinde olmadığını göstermiştir. Diğer taraftan Si-MCA makromoleküler bileşiminin PER'den daha düşük polariteye sahip olmasından dolayı Si-MCA'nın birleştirme maddesi olarak işlev görmüş olabileceği ve APP ile polimer matrisi arasındaki uyumluluğu arttırmış olabileceği düşünülmüştür. Hazırlanan örneklerin ıslatma öncesi ve sonrasında (70°C, 168 saat) LOI ve UL-94 testleri yapılmıştır. APP, PER ve Si-MCA tek başına kullanıldıklarında düşük alev geciktirici özellik göstermiştir. %6,3'lük PER aynı miktarda APP ile yer değiştirdiğinde LOI değerinin %26'dan %31'e yükseldiği ve UL-94 değerinin başarısızlıktan V-0'a değiştiği gözlemlenmiştir. Islatma işleminden sonra aynı numunenin LOI değeri %26,5'e düşmüş ve UL-94 testinde başarısız sonucu elde edilmiştir. Diğer taraftan formülasyona Si-MCA eklenmesi özelliklerin gelişmesini sağlamış ve APP ile daha iyi bir uyum göstererek alev geciktirici PP eldesi sağlanmıştır. Ayrıca Si-MCA bileşiminin düşük su çözünürlüğüne sahip olduğu ve polimer matrisi ile daha uyumlu bir davranış gösterdiği kanıtlanmıştır.

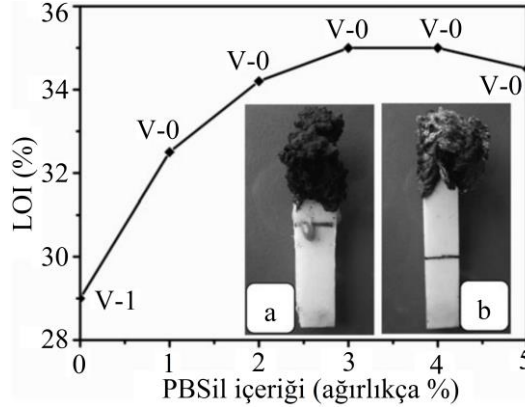
Lai ve diğ. (2014) borik asit (BA), tetraetoksilan (TEOS) ve oktametil siklotetrasilozan (OMCTS) kullanarak kondenzasyon reaksiyonu ile bor ve silikondan oluşan bir alev geciktirici olan poliborosiloxan (PBSil) (Şekil 10) elde etmişlerdir. Daha sonra elde edilen PBSil şişen alev geciktirici (IFR) ile birlikte PP'de kullanılmıştır. PBSil, pentaeritritol (PER) ve melamin pirofosfat (MPP) kullanılarak alev geciktirici PP bileşiği elde edilmiştir.



Şekil 10:

Sentetik olarak PBSil eldesinin mekanizması (Lai ve diğ. 2014)

Ağırlıkça %25'lik IFR, PP'ye PBSil olmaksızın eklendiğinde LOI değerinin yaklaşık %29 olduğu Şekil 11'de görülmektedir. Bu çalışmada sabit bir oranla IFR miktarı azaltıp yerine PBSil eklendiğinde alev geciktiricilik özelliğinin arttığı anlaşılmıştır. Ağırlıkça %1,0 PBSil eklendiğinde damlamanın etkin bir şekilde önlendiği, UL-94 derecesinin V-1'den V-0'a değiştiği, LOI değerinin %29'dan %32,5'e yükseldiği saptanmış ve en yüksek LOI değeri %35 olarak ölçülmüştür. PBSil'in etkin bir şekilde kömür kalıntı oluşumunu geliştirdiği Şekil 11'de grafik içerisindeki kömür kalıntısının morfolojisine ait görüntüden anlaşılmaktadır. Sadece şişen alev geciktirici ile elde edilen PP/IFR kompozitinin kömür kalıntısının oldukça kabarık ve süngerimsi bir yapıda olduğu anlaşılmış olup yanma sırasında bazı eriyik damlamalar gözlenmiştir. Bununla birlikte ağırlıkça %3,0'lük PBSil bileşiğinin ilave edilmesi ile damlamanın etkin bir şekilde önlendiği ve kömür tortu tabakasının daha kompakt hale geldiği anlaşılmıştır. Ayrıca, kömür tabakasının yüzeyinin koruyucu beyaz bir film ile kaplandığı görülmüştür. Bu beyaz film tabakasının, PBSil'in yanma sırasında kompozitin yüzeyine doğru göç ederek kömürleşip şişen yapının üzerini Si-O-B tabakası ile kaplaması sonucu meydana geldiği düşünülmüş, kömür tabakasının kompaktlığı ve ısı kararlılığı iyileştirilerek daha iyi bir alev geciktirici elde edilmesi yönündeki sonuçlara ulaşılmıştır.



Şekil 11:

Farklı PBSil içerikli kimyasalların PP/IFR kompozitinde LOI ve UL-94 testlerine etkisi (a) PBSil olmaksızın, (b) ağırlıkça %3,0 PBSil ile (Lai ve diğ. 2014)

4. SONUÇ VE GELECEKTEKİ EĞİLİMLER

Dünyaki poliolefin ve daha spesifik olarak PP tüketimi 2016 yılında 60 milyon tonun üzerine ulaşmıştır. 2010-2020 yılları arasında yıllık üretimin ortalama %4'lük bir büyümeye sahip olacağı ve 2022'ye kadar 99,2 milyar dolar ekonomik büyüklüğe ulaşacağı tahmin edilmektedir (Aizenshtein, 2008). PP tekstil alanında jeotekstil, koruyucu giysi, sağlık ve bakım malzemeleri, çocuk bezleri, tıp, ev tekstili (halı iplikleri, döşemelik kumaş, kilim ve diğerleri),

tarım tekstilleri, dokusuz kumaş malzemeler gibi geniş bir yelpazede artan bir kullanım alanı bulmaktadır. PP lif üretimi 2007 yılında üretilen tüm lif hacminin %10'unu temsil etmiştir. Her ne kadar Avrupa'da PP tekstil malzemelerinin tüketimi 2008-2009 yıllarında %4,8 azalsa da poliolefin lifleri 2010 yılında sentetik elyaf tüketiminin %44,3'ünü temsil etmiş ve bunlar içerisinde özellikle spunbond ve meltblown (%31,2), bantlar ve slit filmler (%21,8), multifilamentler (%19,1) ve şapnel lifleri (%20,7) önemli yer tutmuştur (Rault ve diğ. 2015).

Artan tüketiminin yanında getirilen yeni yasal düzenlemeler, çevresel kaygılar ve korunma ihtiyaçları ile birlikte yanma dayanımı çok düşük olan PP lifleri, daha fazla çevre dostu alev geciktirici yapıların geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bu bağlamda PP liflerinde alev geciktirici gelişmeler özellikle otomotiv, ev tekstili ve mobilya ürünlerinde güvenlik gereksinimlerini karşılamak adına son yıllarda giderek daha önemli bir hal almıştır. Tüm bu nedenlerden dolayı son 10-15 yıldan bu yana geleneksel halojen içerikli alev geciktiricili polimerlere alternatif olarak halojen içermeyen polimerlere bir eğilim söz konusu olmuştur. Halojen içermeyen alev geciktiriciler genel olarak inorganik alev geciktirici, şişen alev geciktirici, fosfor, azot ve silikon ihtiva eden alev geciktirici olmak üzere beş gruba ayrılabilir. Halojen içermeyen alev geciktiricilere olan talebin artması nedeniyle özellikle organofosfor esaslı kimyasalların PP'de kullanımına yönelik bir eğilim olduğu görülmektedir. Lif uygulamalarında kullanım miktarının %10 seviyesinin altında tutulması gerekliliği yeni nesil güç tutuşurların geliştirilmesi ihtiyacını da arttırmaktadır. Bundan dolayı PP'de kullanılabilir güç tutuşur malzemelerde birden fazla bileşenin sinerjist olarak kullanımına odaklanıldığı görülmektedir. Nanomalzemeler bu alanda umut vaadedici sonuçlar sağlamaktadır. Diğer taraftan yüzey işleme teknikleri (örneğin, azot plazma işlemi) yanıcılığı etkili bir şekilde azaltan çevreci sürdürülebilir alev geciktirici tekniği olaraktan ilgi görmektedir (Gotoh, 2017).

Günümüzde PP esaslı kumaşlarda, özellikle endüstriyel döşemelik ve halı uygulamalarında hala yaygın biçimde halojen esaslı alev geciktiricilerle sırt kaplamasının en yaygın tercih edilen yöntem olduğu görülmektedir. Ancak eriyikten lif üretimi sırasında katılabilen alev geciktiricilerin yakın bir gelecekte endüstriyel uygulamalarda artan oranlarda kullanım alanı bulacağı beklenmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 117Z673 numaralı projesi tarafından desteklenmiştir. Yazarlar olarak verdikleri desteklerden ötürü ayrıca Kadifeteks Mensucat San. Tic. AŞ.'ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Acton, Q.A. (2013) *Heavy Metals-Advances in Research and Application: 2013 Edition*, Scholarly Editions, Atlanta, Georgia.
2. Aizenshtein, E. M. (2008) Polypropylene fibres and yarns in the current state of development, *Fibre Chemistry*, 40(5), 399-405. doi: 10.1007/s10692-009-9087-0
3. Allen, N. S. (1983) *Degradation and stabilisation of polyolefins*, Applied Science, Canada.
4. Arao, Y. (2015), Flame retardancy of polymer nanocomposite, *Flame Retardants*, 15-44. doi: 10.1007/978-3-319-03467-6_2
5. Avci, H., Kotek, R. and Toliver, B. (2015) Controlling of threadline dynamics via a novel method to develop ultra-high performance polypropylene filaments, *Polymer Engineering & Science*, 55(2), 327-339. doi:10.1002/pen.23908
6. Avci, H., Güzel, F. D., Erol, S., and Akpek, A. (2018). Recent advances in organ-on-a-chip technologies and future challenges: a review. *Turkish Journal of Chemistry*, 42(3), 587-610.

doi:10.3906/kim-1611-35

7. Avci, H., Kotek, R., and Yoon, J. (2013). Developing an ecologically friendly isothermal bath to obtain a new class high-tenacity and high-modulus polypropylene fibers. *Journal of Materials Science*, 48(22), 7791-7804. doi: 10.1007/s10853-013-7427-1
8. Babushok, V. and Tsang, W. (2000) Inhibitor Rankings for Alkane Combustion, *Combustion and Flame*, 123, 488-506. doi:10.1016/S0010-2180(00)00168-1
9. Baker, I. (2018) Polyester. In *Fifty Materials That Make the World* (pp. 157-161). Cham: Springer International Publishing.
10. Calisir, M. D., Erol, M., Kilic, A., Avci, H. (2016). Photophysical properties of phosphorescent elastomeric composite nanofibers. *Dyes and Pigments*, 125, 95-99. doi: 10.1016/j.dyepig.2015.09.036
11. Ceresana, (2017). <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/>, 24.06.2018, Konu: Polypropylene.
12. Chen, X. L., Jiao, C. M. and Wang, Y. (2009) Synergistic effects of iron powder on intumescent flame retardant polypropylene system. *Express Polymer Letters*, 3(6), 359-365. doi: 10.3144/expresspolymlett.2009.45
13. Chen, X., Yu, J. and Guo, S. (2006) Structure and properties of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5), 4943-4951. doi: 10.1002/app.24938
14. Chen, X., Yun, Y., Fan, A., Yuan, B., Shang, S. and He, S. (2019). The assembly nanohybrid of graphene with lamellar zirconium phenylphosphonate for improving flame retardancy and mechanical properties of polypropylene. *Polymer Composites*, 40(S2), E1757-E1765. doi: 10.1002/pc.25149
15. Costa-Almeida, R., Domingues, R. M., Fallahi, A., Avci, H., Yazdi, I. K., Akbari, M., Rui L. Reis, Ali Tamayol, Manuela E. Gomes, and Ali Khademhosseini. (2018). Cell-laden composite suture threads for repairing damaged tendons. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 12(4), 1039-1048. doi: 10.1002/term.2605
16. Demir, H., Balköse, D. and Ülkü, S. (2006) Influence of surface modification of fillers and polymer on flammability and tensile behaviour of polypropylene-composites. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1079-1085. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.012
17. Deng, C. L., Du, S. L., Zhao, J., Shen, Z. Q., Deng, C. and Wang, Y. Z. (2014) An intumescent flame retardant polypropylene system with simultaneously improved flame retardancy and water resistance. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 97-107. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.008
18. Guzel, F. D. and Avci, H. (2018) Fabrication of nanopores in an ultra-thin polyimide membrane for biomolecule sensing. *IEEE Sensors Journal*, 18(7), 2641-2646. doi: 10.1109/JSEN.2018.2794781
19. Doğan, M. and Bayramlı, E. (2013) Effect of boron phosphate on the mechanical, thermal and fire retardant properties of polypropylene and polyamide-6 fibers, *Fibers and Polymers*, 14(10), 1595-1601. doi: 10.1007/s12221-013-1595-0
20. Douglass, E. F., Avci, H., Boy, R., Rojas, O. J., and Kotek, R. (2018). A review of cellulose and cellulose blends for preparation of bio-derived and conventional membranes, nanostructured thin films, and composites. *Polymer Reviews*, 58(1), 102-163. doi: 10.1080/15583724.2016.1269124

21. DuPont, (2012). <http://www.dupont.com/products-and-services/personal-protective-equipment/thermal-protective.html>, Erişim tarihi: 05.11.2018, Konu: Inherent versus treated flame resistant fabrics.
22. Feng, C. M., Zhang, Y., Lang, D., Liu, S. W., Chi, Z. G. and Xu, J. R. (2013) Flame retardant mechanism of a novel intumescent flame retardant polypropylene. *Procedia engineering*, 52, 97-104. doi: 10.1016/j.proeng.2013.02.112
23. Flameretardants-Online. <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/intumescence>, Erişim tarihi: 05.11.2018, Konu: Intumescent flame retardant systems.
24. Fontaine, G.; Bourbigot, S.; Duquesne, S. (2008) Neutralized flame retardant phosphorus agent: Facile synthesis, reaction to fire in pp and synergy with zinc borate. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 68-76. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.019
25. Gotoh, K. (2017). *Surface functionalization of synthetic textiles by atmospheric pressure plasma*. Textile Finishing: Recent Developments and Future Trends. Scrivener Publishing. Beverly, MA.
26. Hamdani, S., Longuet, C., Perrin, D., Lopez-cuesta, J. M. and Ganachaud, F. (2009) Flame retardancy of silicone-based materials. *Polymer Degradation and Stability*, 94(4), 465-495. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019
27. HEM. <https://www.hubermaterials.com>, Erişim tarihi: 05.11.2018, Konu: Aluminum hydroxide and magnesium hydroxides for the plastic industry.
28. Horrocks, A.R. and Price, D. (2001) *Fire Retardant Materials*. Woodhead Publishing. Boca Raton, USA.
29. Horrocks, A. R. (2011) Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions. *Polymer Degradation and Stability* 96(3): 377-392. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.036
30. Huang, G., Wang, S., Song, P. A., Wu, C., Chen, S. and Wang, X. (2014) Combination effect of carbon nanotubes with graphene on intumescent flame-retardant polypropylene nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 59, 18-25. doi: 10.1016/j.compositesa.2013.12.010
31. Huang, P., Wu, F., Pang, Y., Wu, M., Lan, X., Luo, H., Shen, B. and Zheng, W. (2019). Enhanced dispersion, flame retardancy and mechanical properties of polypropylene/intumescent flame-retardant composites via supercritical CO₂ foaming followed by defoaming. *Composites Science and Technology*, 171, 282-290. doi: 10.1016/j.compscitech.2018.12.029
32. Kaynak, E., Ureyen, M. and Koparal, A. (2017) Thermal characterization and flammability of polypropylene containing sepiolite-APP combinations. *e-Polymers*, 17(4), pp. 341-348. doi: 10.1515/epoly-2016-0275
33. Lai, X., Zeng, X., Li, H. and Zhang, H. (2014) Effect of polyborosiloxane on the flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 53(4), 721-734. doi: 10.1080/00222348.2013.839319
34. Lai, X., Yin, C., Li, H. and Zeng, X. (2015) Synergistic effect between silicone-containing macromolecular charring agent and ammonium polyphosphate in flame retardant polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(10). doi: 10.1002/app.41580
35. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M. and Dubois, P. (2009) New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites.

- Materials Science and Engineering: R: Reports 63(3): 100-125. doi: 10.1016/j.mser.2008.09.002
36. Lewin, M. (1999) Synergistic and catalytic effects in flame retardancy of polymeric materials-an overview. *Journal of Fire Sciences*, 17(1), 3-19. doi: 10.1177/073490419901700101
37. Lopez-Cuesta, J.M., Longuet, C. and Chivas-Joly, C. (2014) *Thermal degradation, flammability, and potential toxicity of polymer nanocomposites. In Health and Environmental Safety of Nanomaterials*. Woodhead Publishing. Boca Raton, USA.
38. Lyons, J. W., (1970) Chemistry and uses of fire retardants. Erişim adresi: <http://agris.fao.org/> (Erişim tarihi: 25.06.2018).
39. Mandal, Jasimuddin, (2013). Polypropylene fiber and its manufacturing process, properties, advantages, disadvantages and applications of polypropylene fiber. Erişim adresi: <http://textilelearner.blogspot.com/2013/01/polypropylene-fiber-and-its.html> (Erişim tarihi: 05.11.2018).
40. Morgan, A. B. ve Gilman, J. W. (2013) An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials*, 37(4), 259-279. doi: 10.1002/fam.2128
41. Pandey, P., Mohanty, S. ve Nayak, S. K. (2014) Improved flame retardancy and thermal stability of polymer/clay nanocomposites, with the incorporation of multiwalled carbon nanotube as secondary filler: evaluation of hybrid effect of nanofillers. *High Performance Polymers*, 26(7), 826-836. doi: 10.1177/0954008314531802
42. Pawelec, W. (2014) New families of highly efficient, halogen-free flame retardants for polypropylene (PP). *Doktora Tezi*, Åbo Akademi University, Turku.
43. Pinfa, (2018). <https://www.pinfa.eu>, Erişim tarihi: 25.06.2018, Konu: Inorganic and Nitrogen Flame Retardants.
44. Polymer Science Learning Center, (2016). <http://www.pslc.ws/macrog/pp.htm>, Erişim tarihi: 24.06.2018, Konu: Polypropylene.
45. Ramazani, S. A., Rahimi, A., Frounchi, M. and Radman, S. (2008) Investigation of flame retardancy and physical-mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites. *Materials & Design*, 29(5), 1051-1056. doi:10.1016/j.matdes.2007.04.003
46. Rault, F., Giraud, S., Salaün, F. and Almeras, X. (2015) Development of a halogen free flame retardant masterbatch for polypropylene fibers. *Polymers*, 7(2), 220-234. doi:10.3390/polym7020220
47. RTP Company, (2018). How flame retardant systems work in plastics. Erişim adresi: <https://www.rtpcompany.com/products/flame-retardant/> (Erişim tarihi: 25.06.2018).
48. Santillo, D., and Johnston, J. (2003) Playing with fire: the global threat presented by brominated flame retardants justifies urgent substitution. *Environment International*, 29(6), 725-734. doi: 10.1016/S0160-4120(03)00115-6
49. Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K. (2010) Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 111-118.
50. Smart, G., Kandola, B. K., Horrocks, A. R., Nazaré, S. and Marney, D. (2008) Polypropylene fibers containing dispersed clays having improved fire performance. Part II: characterization of fibers and fabrics from PP-nanoclay blends. *Polymers for Advanced*

Technologies, 19(6), 658-670. doi: 10.1002/pat.1137

51. Wang, B., Sheng, H., Shi, Y., Hu, W., Hong, N., Zeng, W., Ge, H., Yu, X., Song, L. and Hu, Y. (2015) Recent advances for microencapsulation of flame retardant. *Polymer Degradation and Stability*, 113, 96-109. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.008
52. Wang, J., Wang, L. and Xiao, A. (2009) Recent research progress on the flame-retardant mechanism of halogen-free flame retardant polypropylene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48(3), 297-302. doi: 10.1080/03602550802675645
53. Wang, Q. (2013) Polymer nanocomposite: a promising flame retardant. *J Mater Sci Nanotechnol*, 1(2), e202. doi: 10.15744/2348-9812.1.e202
54. WCI, (2014). <http://www.wirecable.in/2014/10/mineral-flame-retardants-for-wire-and-cable-application/>, Erişim tarihi: 25.06.2015, Konu: Mineral flame retardants for wire and cable application.
55. Weil, E. D. and Levchik, S. V. (2008) Flame retardants in commercial use or development for textiles. *Journal of Fire Sciences*, 26(3), 243-281. doi: 10.1177/0734904108089485
56. Wikipedia. Synthetic fiber. Erişim adresi: https://en.wikipedia.org/wiki/Synthetic_fiber (Erişim tarihi: 24.06.2018).
57. Wu, Q. and Qu, B. J. (2002) A new synergist for intumescent flame retardant polypropylene. *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, 20(4), 377-380.
58. Ye, L., Zhang, Y., Wang, S., Gao, G., Liu, J., Zhou, Y. and Liu, H. (2014) Synergistic effects and mechanism of ZnCl₂ on intumescent flame-retardant polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(2), 1065-1071. doi: 10.1007/s10973-013-3381-z
59. Yi, D. and Yang, R. (2010) Ammonium polyphosphate/montmorillonite nanocompounds in polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(2), 834-840. doi: 10.1002/app.32362
60. Zhang, S. and Horrocks, A. R. (2003) A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1517-1538. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.09.001
61. Zhang, S., Horrocks, A. R., Hull, R. and Kandola, B. K. (2006) Flammability, degradation and structural characterization of fibre-forming polypropylene containing nanoclay-flame retardant combinations. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 719-725. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.023
62. Zhong, H., Wei, P., Jiang, P., Wu, D. and Wang, G. (2007) Synthesis and characteristics of a novel silicon-containing flame retardant and its application in poly [2, 2-propane-(bisphenol) carbonate]/acrylonitrile butadiene styrene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(13), 1542-1551. doi: 10.1002/polb.21151
63. Zhou, K., Jiang, S., Wang, B., Shi, Y., Liu, J., Hong, N., Hu, Y. and Gui, Z. (2014) Combined effect of transition metal phosphide (MxPy, M= Ni, Co, and Cu) and intumescent flame retardant system on polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(7), 701-710. doi: 10.1002/pat.3273

