

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**FARKLI DOLGU MADDELERİNİN POLİPROPİLEN  
ESASLI KOMPOZİT MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA  
VE YANMA DAVRANIŞLARINA ETKİLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**YASİN DEMİRHAN**

**DENİZLİ, OCAK - 2023**

**T.C.**  
**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**FARKLI DOLGU MADDELERİNİN POLİPROPİLEN ESASLI  
KOMPOZİT MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA  
DAVRANIŞLARINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**YASİN DEMİRHAN**

**DENİZLİ, OCAK - 2023**

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi tarafından BAP – 2014FBE026 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**YASİN DEMİRHAN**



## ÖZET

FARKLI DOLGU MADDELERİNİN POLİPROPİLEN ESASLI KOMPOZİT  
MALZEMELERİN ISIL BOZUNMA VE YANMA DAVRANIŞLARINA  
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

YASİN DEMİRHAN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NAZİM USTA)

DENİZLİ, OCAK - 2023

### ÖZET

Bu tez çalışmasında, farklı dolgular ve alev geciktiricilerin özellikle araçlarda kullanılan polipropilen esaslı kompozit malzemelerin ısıl bozunma ve yanma davranışlarına etkileri incelenmiştir.

Polipropilenin ısıl kararlılık ve yanma direncini iyileştirmek için amonyum polifosfat ve pentaeritritoldan oluşan kabaran alev geciktirici (KAG) sistem ilave edilmiştir. Ayrıca, kompozitlerin özelliklerini iyileştirmek için KAG ve KAG'siz montmorillonit kili (MMT), borik asit (BA), ceviz kabuğu tozu (CKT), fındık kabuğu tozu (FKT), zeytin atığı tozu (ZAT) ve farklı uçucu küller (UK) de kullanılmıştır. Dolgu maddeleri ve alev geciktiricinin polipropilene ilavesi için çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. Test numuneleri özel bir kalıp ve enjeksiyon makinesi kullanılarak üretilmiştir. Kompozitlerin tutuşma ve yanma özellikleri UL 94, LOI ve konik kalorimetre testleri ile belirlenmiştir. Isıl özellikler ise TGA, DSC ve ısı iletkenlik katsayısı ölçümleri ile incelenmiştir. Kompozitlerin yapılarının incelenmesi SEM ve FTIR ile gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak kompozitlerin çekme, eğilme ve darbe dayanımları da belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar dışında, FDS (yangın dinamikleri simülatörü) programı kullanılarak ısıl bozunma ve yanma modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneysel sonuçlar, polipropilene % 25 KAG ilavesinin ısıl bozunma ve yanma dirençlerini belirli seviyede artırdığını göstermektedir. Ayrıca, MMT, BA, CKT, FKT, ZAT ve uçucu küllerin KAG ile birlikte kullanılması mekanik özelliklerde dikkate değer olumsuzluklar oluşturmadan ısıl bozunma ve yanma dirençlerinde daha ileri seviyede iyileştirmeler yaptığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda, KAG ilavesi olmadan CKT, FKT, ZAT ve uçucu kül ilaveleri ısıl bozunma ve yanma dirençlerinde sınırlı da olsa iyileştirmelere sebep olmuştur. Bunlara ek olarak, FDS kullanılarak elde edilen modelleme sonuçlarının belirli seviyede deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Polipropilen, alev geciktirici, borik asit, kil, uçucu kül, organik madde, termal özellikler, yanma

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATIONS THE EFFECTS OF DIFFERENT FILLERS ON THERMAL DECOMPOSITION AND FIRE BEHAVIORS OF POLYPROPYLENE BASED COMPOSITE MATERIALS**

**PH.D THESIS**

**YASİN DEMİRHAN**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
MECHANICAL ENGINEERING**

**(SUPERVISOR:PROF. DR. NAZIM USTA)**

**DENİZLİ, JANUARY 2023**

In this thesis, the effects of different fillers and flame retardants on the thermal decomposition and the fire behaviors of polypropylene based composite materials especially used in vehicles were investigated.

An intumescent flame retardant (IFR) system composed of ammonium polyphosphate and pentaerythritol was added into the polypropylene to enhance the thermal stability and the fire resistance. In addition, montmorillonite clay (MMT), boric acid (BA), walnut shell powder (CKT), hazelnut shell powder (FKT), olive husk powder (ZAT) and different fly ashes (UKs) were used with and without IFR to improve the properties of the composites. A twin screw extruder was used to incorporate the fillers and the flame retardants into the polypropylene. The test samples were produced by using a special mold and an injection machine. The flammability and combustion properties of composites were examined by UL 94, LOI and cone calorimeter tests. The thermal properties of composites were examined by TGA, DSC and thermal conductivity measurements. The examination of the morphological structure of composites was carried out by SEM and FTIR. In addition, tensile, flexural and impact strengths of the polypropylene composites were determined. Apart from the experimental studies, thermal degradation and combustion modelling studies were carried out using FDS (Fire Dynamics Simulator) program.

The experimental results showed that % 25 IFR addition can improve the thermal and fire resistances of the polypropylene up to a certain level. Also, it was determined that the uses of MMT, BA, CKT, FKT, ZAT and UKs with IFR can generate further improvements in the thermal and fire resistances without significant adverse effects in the mechanical properties. Meanwhile, CKT, FKT, ZAT and UKs additions without IFR resulted in limited improvements in the thermal and the fire resistances. In addition, it was determined that the modelling results obtained using FDS were partially compatible with the experimental results.

**KEYWORDS:** Polypropylene, flame retardant, boric acid, clay, fly ash, organic materials, thermal properties, combustion

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	x
SEMBOL LİSTESİ.....	xii
KISALTMA LİSTESİ .....	xiii
ÖNSÖZ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. ISIL BOZUNMA, YANMA, ALEV GECİKTİRCİLER VE DOLGU MADDELERİ .....	4
2.1 Polimerlerde Isıl Bozunma ve Yanma .....	4
2.2 Alev Geciktiriciler ve Etki Mekanizmaları .....	7
2.3 Polipropilen ve Özellikleri .....	9
2.4 Alev Geciktiricilerin ve İnorganik Dolgu Maddelerinin Polimer Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma Direncini Artırmada Kullanımı .....	13
2.5 Organik Maddelerin Polimer Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma Direncini Artırmada Kullanımı .....	19
2.6 Uçucu Küllerin Polimer Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma Direncini Artırmada Kullanımı .....	28
2.7 Isıl Bozunma ve Yanma Modellemeleri .....	31
3. MATERYAL VE METOD .....	39
3.1 Hammaddelerin Bilgileri.....	39
3.1.1 Polipropilen (PP).....	39
3.1.2 Amonyum Polifosfat (APP).....	39
3.1.3 Pentaeritritol (PER) .....	40
3.1.4 Montmorillonit Kili (MMT) .....	40
3.1.5 Borik Asit (BA).....	42
3.1.6 Ceviz Kabuğu Tozu (CKT).....	42
3.1.7 Fındık Kabuğu Tozu (FKT).....	43
3.1.8 Zeytin Atığı Tozu (ZAT) .....	44
3.1.9 Uçucu Kül (UK) .....	44
3.2 Numune Üretim Yöntemleri.....	48
3.2.1 Tane Boyutu Küçültme İşlemi .....	48
3.2.2 Ekstrüder ve Enjeksiyon Üretimi .....	49
3.3 Üretilen Numunelerin İçerikleri .....	53
3.4 Test Yöntemleri .....	54
3.4.1 UL 94 Dikey Yanma Testi.....	55
3.4.2 Limit Oksijen İndeksi (LOI) Testi .....	57
3.4.3 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	58
3.4.4 Konik Kalorimetre.....	58
3.4.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	60
3.4.6 Malzeme Morfolojisi (SEM).....	61
3.4.7 Isı İletim Katsayısı Ölçümü .....	61
3.4.8 Yoğunluk .....	62

3.4.9	Izod Çentik Darbe Deneyi .....	62
3.4.10	Çekme Deneyi.....	63
3.4.11	Eğilme Deneyi.....	65
3.4.12	Sertlik Deneyi .....	65
3.4.13	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) .....	66
<b>4.</b>	<b>DENEYSEL VE MODELLEME SONUÇLARI.....</b>	<b>67</b>
4.1	KAG ve MMT İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları.....	67
4.2	BA İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları.....	88
4.3	Organik Madde İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları..	106
4.3.1	CKT İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları.....	106
4.3.1	FKT İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları .....	123
4.3.2	ZAT İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları .....	139
4.4	Uçucu Kül İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları .....	155
4.4.1	Farklı Uçucu Kül İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları .....	155
4.4.2	CUK İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları .....	172
4.5	FDS Modelleme Sonuçları .....	187
4.5.1	Modelleme Girdi Parametreleri.....	187
4.5.2	Isıl Bozunmanın Modelleme Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	195
4.5.3	Yanma Modelleme Sonuçlarının Karşılaştırılması .....	196
4.5.4	Modelleme Sonuçlarının Görselleştirilmesi .....	198
<b>5.</b>	<b>GENEL DEĞERLENDİRMELER.....</b>	<b>202</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>209</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>231</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 2.1: Polimerin yanma prosesi (Zhang 2003) .....	5
Şekil 2.2: Konik kalorimetre testinde tutuşma öncesi pirolizle açığa çıkan gazlar .....	7
Şekil 2.3: Polimer malzemenin yüzeyinde oluşan kabaran karbon tabakası (Feng ve diğ. 2016).....	8
Şekil 2.4: Polipropilenin polimerleşme tepkimesi .....	9
Şekil 2.5: PP molekülünün a) izotaktik, b) sindiotaktik ve c) ataktik formları (Tripathi 2002) .....	10
Şekil 2.6: Amerika Birleşik Devletleri'nde otomotiv sektöründe kullanılan plastik malzemeler ve kütle oranları (Khemka 2020) .....	12
Şekil 2.7: Modelleme numunesi ve hesaplama hacim bölgesi .....	34
Şekil 2.8: Ağ geometrisi .....	36
Şekil 2.9: TGA testinde aktivasyon enerjisinin (E) ve üstel faktörünün (A) değerlerinin bulunması.....	38
Şekil 3.1: Montmorillonit kilinin tane boyut dağılımı .....	41
Şekil 3.2: Borik asitin tane boyut dağılımı .....	42
Şekil 3.3: Ceviz kabuğu tozunun tane boyut dağılımı.....	43
Şekil 3.4: Fındık kabuğu tozunun tane boyut dağılımı.....	44
Şekil 3.5: Zeytin atı tozunun tane boyut dağılımı .....	45
Şekil 3.6: Çatalağzı uçucu külün tane boyutu dağılımı .....	46
Şekil 3.7: Kemerköy uçucu külün tane boyut dağılımı .....	47
Şekil 3.8: Afşin–Elbistan uçucu külün tane boyut dağılımı .....	47
Şekil 3.9: Ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve zeytin atığı ham hali .....	48
Şekil 3.10: Planet sistemli bilyalı öğütücü.....	48
Şekil 3.11: Planet sistemli öğütücü sonrası ceviz kabuğu tozu .....	49
Şekil 3.12: Planet sistemli öğütücü sonrası 45 µm elekten elenmiş ceviz kabuğu tozu .....	49
Şekil 3.13: Ekstrüzyon öncesi granül ve toz maddelerin karışımı .....	49
Şekil 3.14: Ekstrüder makinesi .....	50
Şekil 3.15: Ekstrüderden kompozit malzeme çıkışı .....	50
Şekil 3.16: Ekstrüzyon sonrası granül formdaki a) Kemerköy uçucu kül ilaveli kompozit malzeme b) Borik asit ilaveli kompozit malzeme.....	50
Şekil 3.17: Plastik enjeksiyon kalıbı .....	51
Şekil 3.18: Plastik enjeksiyon makinesi .....	51
Şekil 3.19: Plastik enjeksiyon kalıbından çıkartılmış deney numunesi .....	52
Şekil 3.20: Şartlandırıcı ünitesi .....	52
Şekil 3.21: UL 94 yanma test cihazı.....	55
Şekil 3.22: (a) UL 94V dikey yanma test detayları ve (b) örnek test uygulaması (UL 94).....	56
Şekil 3.23: (a) Limit oksijen indeksi cihazı ve (b) Örnek uygulama .....	57
Şekil 3.24: Termogravimetrik analiz test cihazı .....	58
Şekil 3.25: Konik kalorimetre test cihazı .....	59
Şekil 3.26: PP25KAG2CUK kompozitinin konik kalorimetre testi öncesi ve sonrası görüntüleri.....	59
Şekil 3.27: Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) testi cihazı .....	60

<b>Şekil 3.28:</b> SEM cihazı .....	61
<b>Şekil 3.29:</b> SEM öncesi numunelerin hazırlanması .....	61
<b>Şekil 3.30:</b> Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı .....	62
<b>Şekil 3.31:</b> CEAST marka Izod darbe cihazı .....	63
<b>Şekil 3.32:</b> Izod darbe deneyi numuneleri (a) çentikli, (b) çentiksiz (ASTM D256) .....	63
<b>Şekil 3.33:</b> Çekme deney numunesi ölçüleri (ASTM D638–14) .....	64
<b>Şekil 3.34:</b> Instron Tester 8801 üniversal çekme test cihazı.....	64
<b>Şekil 3.35:</b> Instron Tester 8801 üniversal eğilme test cihazı .....	65
<b>Şekil 3.36:</b> Shore D sertlik deneyi cihazı.....	65
<b>Şekil 4.1:</b> PP, APP, PER ve MMT maddelerinin TG eğrileri.....	68
<b>Şekil 4.2:</b> PP, APP, PER ve MMT maddelerinin DTG eğrileri.....	68
<b>Şekil 4.3:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri.....	69
<b>Şekil 4.4:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri.....	70
<b>Şekil 4.5:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri .....	71
<b>Şekil 4.6:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları .....	73
<b>Şekil 4.7:</b> KAG (% 25) / MMT (% 2) ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri .....	74
<b>Şekil 4.8:</b> KAG (% 25) / MMT (% 2) ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri .....	74
<b>Şekil 4.9:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri.....	75
<b>Şekil 4.10:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri.....	75
<b>Şekil 4.11:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri .....	78
<b>Şekil 4.12:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri .....	78
<b>Şekil 4.13:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin CO <sub>2</sub> değişimleri.....	79
<b>Şekil 4.14:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri .....	79
<b>Şekil 4.15:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri .....	80
<b>Şekil 4.16:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri.....	84
<b>Şekil 4.17:</b> SEM EDX analizleri (a) PP, (b) PP_MMT ve (c) PP25KAG_MMT .....	85
<b>Şekil 4.18:</b> PP, APP, PER ve MMT ham maddelerinin FTIR spektrumları.....	87
<b>Şekil 4.19:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları .....	88
<b>Şekil 4.20:</b> BA'nın TG ve DTG eğrileri .....	89
<b>Şekil 4.21:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri .....	90
<b>Şekil 4.22:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri.....	90
<b>Şekil 4.23:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri .....	92
<b>Şekil 4.24:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları	93
<b>Şekil 4.25:</b> BA ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri.....	94
<b>Şekil 4.26:</b> BA ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri .....	94
<b>Şekil 4.27:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri ....	96
<b>Şekil 4.28:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri.....	96
<b>Şekil 4.29:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri.....	98
<b>Şekil 4.30:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri .....	98
<b>Şekil 4.31:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin CO <sub>2</sub> değişimleri.....	99
<b>Şekil 4.32:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri.....	99
<b>Şekil 4.33:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri.....	100
<b>Şekil 4.34:</b> BA ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması.....	102
<b>Şekil 4.35:</b> PP25KAG1,25BA_MMT kompozitinin SEM EDX analizi .....	103

Şekil 4.36: BA'nın FTIR spektrumu .....	104
Şekil 4.37: BA ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları.....	105
Şekil 4.38: CKT'nin TG ve DTG eğrileri.....	106
Şekil 4.39: CKT ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri .....	107
Şekil 4.40: CKT ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri .....	108
Şekil 4.41: CKT ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri.....	109
Şekil 4.42: CKT ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları.....	110
Şekil 4.43: CKT ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri ....	111
Şekil 4.44: CKT ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri .....	112
Şekil 4.45: CKT ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri .....	113
Şekil 4.46: CKT ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri .....	113
Şekil 4.47: CKT ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri .....	115
Şekil 4.48: CKT ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri.....	115
Şekil 4.49: CKT ilaveli PP kompozitlerin CO <sub>2</sub> değişimleri .....	116
Şekil 4.50: CKT ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri .....	116
Şekil 4.51: CKT ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri.....	117
Şekil 4.52: CKT ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri .....	120
Şekil 4.53: PP25KAG1/3CKT_MMT kompozitinin SEM EDX analizi.....	120
Şekil 4.54: CKT'nun FTIR spektrumu .....	121
Şekil 4.55: CKT ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları .....	122
Şekil 4.56: FKT'nin TG ve DTG eğrileri .....	123
Şekil 4.57: FKT ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri .....	124
Şekil 4.58: FKT ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri.....	124
Şekil 4.59: FKT ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri .....	126
Şekil 4.60: FKT ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları .....	127
Şekil 4.61: FKT ilaveli PP kompozitlerin UL94 testi sonrası görüntüleri ....	128
Şekil 4.62: FKT ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri .....	129
Şekil 4.63: FKT ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri .....	130
Şekil 4.64: FKT ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri.....	130
Şekil 4.65: FKT ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri .....	131
Şekil 4.66: FKT ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri .....	132
Şekil 4.67: FKT ilaveli PP kompozitlerin CO <sub>2</sub> değişimleri.....	132
Şekil 4.68: FKT ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri.....	133
Şekil 4.69: FKT ilaveli kompozitin konik kalorimetre testi sonrası görüntüsünün karşılaştırılması .....	133
Şekil 4.70: FKT ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri.....	136
Şekil 4.71: PP25KAG1/3FKT_MMT kompozitinin SEM EDX analizleri ....	137
Şekil 4.72: FKT'nin FTIR spektrumu .....	137
Şekil 4.73: FKT ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları.....	138
Şekil 4.74: ZAT'nin TG ve DTG eğrileri .....	139
Şekil 4.75: ZAT ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri .....	140
Şekil 4.76: ZAT ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri .....	140
Şekil 4.77: ZAT ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri.....	142
Şekil 4.78: ZAT ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları.....	143
Şekil 4.79: ZAT ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri ....	144
Şekil 4.80: ZAT ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri.....	144
Şekil 4.81: ZAT ilaveli PP kompozitlerin ısı yayılım hızları .....	145
Şekil 4.82: ZAT ilaveli PP kompozitlerin toplam ısı yayılım miktarları .....	146
Şekil 4.83: ZAT ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri.....	147
Şekil 4.84: ZAT ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri.....	147

<b>Şekil 4.85:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin CO <sub>2</sub> değişimleri .....	148
<b>Şekil 4.86:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri.....	148
<b>Şekil 4.87:</b> ZAT ilaveli PP kompozitin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri .....	149
<b>Şekil 4.88:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri .....	151
<b>Şekil 4.89:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin SEM EDX analizleri .....	152
<b>Şekil 4.90:</b> ZAT'nin FTIR spektrumu .....	153
<b>Şekil 4.91:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları.....	154
<b>Şekil 4.92:</b> CUK'nin TG ve DTG eğrileri .....	156
<b>Şekil 4.93:</b> KUK'nin TG ve DTG eğrileri .....	156
<b>Şekil 4.94:</b> AUK'nin TG ve DTG eğrileri .....	157
<b>Şekil 4.95:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri .....	157
<b>Şekil 4.96:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri.....	158
<b>Şekil 4.97:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri .....	159
<b>Şekil 4.98:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları ...	160
<b>Şekil 4.99:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri .....	161
<b>Şekil 4.100:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri .....	161
<b>Şekil 4.101:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri.....	163
<b>Şekil 4.102:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri.....	163
<b>Şekil 4.103:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri .....	164
<b>Şekil 4.104:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri .....	165
<b>Şekil 4.105:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin CO <sub>2</sub> değişimleri.....	165
<b>Şekil 4.106:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri .....	166
<b>Şekil 4.107:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri.....	167
<b>Şekil 4.108:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri.....	169
<b>Şekil 4.109:</b> PP25KAG2AUK kompozitinin SEM EDX analizi .....	170
<b>Şekil 4.110:</b> Uçucu küllerin FTIR spektrumları.....	171
<b>Şekil 4.111:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları ...	172
<b>Şekil 4.112:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri.....	173
<b>Şekil 4.113:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri.....	174
<b>Şekil 4.114:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri .....	175
<b>Şekil 4.115:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları .....	176
<b>Şekil 4.116:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri..	177
<b>Şekil 4.117:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri .....	177
<b>Şekil 4.118:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri.....	178
<b>Şekil 4.119:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri.....	179
<b>Şekil 4.120:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri .....	180
<b>Şekil 4.121:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri .....	180
<b>Şekil 4.122:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin CO <sub>2</sub> değişimleri.....	181
<b>Şekil 4.123:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri .....	181
<b>Şekil 4.124:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri .....	182
<b>Şekil 4.125:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri.....	184
<b>Şekil 4.126:</b> PP20KAG5CUK kompozitinin SEM EDX analizleri .....	185
<b>Şekil 4.127:</b> CUK'nin FTIR spektrumu .....	186
<b>Şekil 4.128:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları .....	187
<b>Şekil 4.129:</b> Polipropilenin deneysel ve FDS modelleme TG sonuçlarının karşılaştırılması.....	196



<b>Şekil 4.130:</b> Deneysel ve modelleme ile bulunan HRR değişimlerin karşılaştırılması.....	197
<b>Şekil 4.131:</b> Farklı ısı akılarında polipropilenin deneysel ve FDS sonuçlarının karşılaştırılması.....	198
<b>Şekil 4.132:</b> PP ve PP25KAG kompozitin deneysel ve FDS HRR sonuçlarının karşılaştırılması.....	199
<b>Şekil 4.133:</b> Ağ yapısının görünümü.....	199
<b>Şekil 4.134:</b> FDS Smokeview çıktıları (a) İs (b) HRR.....	200
<b>Şekil 4.135:</b> FDS modellemede zamana bağlı sıcaklık değişimi görüntüleri .	201

# TABLO LİSTESİ

## Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> Ağ duyarlılığı analizinde ağ sisteminin ayrıntıları.....	36
<b>Tablo 3.1:</b> PP malzemenin teknik özellikleri (Ur1-1).....	39
<b>Tablo 3.2:</b> Montmorilonit kilinin kimyasal analizi .....	40
<b>Tablo 3.3:</b> Çatalağzı, Kemerköy ve Afşin-Elbistan uçucu küllerin XRF analiz sonuçları.....	46
<b>Tablo 3.4:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları .....	53
<b>Tablo 3.5:</b> BA ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları .....	53
<b>Tablo 3.6:</b> CKT ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları.....	53
<b>Tablo 3.7:</b> FKT ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları .....	54
<b>Tablo 3.8:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları .....	54
<b>Tablo 3.9:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları .....	54
<b>Tablo 3.10:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları .....	54
<b>Tablo 3.11:</b> UL 94V dikey yanma durumunun sınıflandırılması (UL 94) .....	56
<b>Tablo 4.1:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları .....	70
<b>Tablo 4.2:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları.....	71
<b>Tablo 4.3:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları.....	74
<b>Tablo 4.4:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları.....	76
<b>Tablo 4.5:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri .....	81
<b>Tablo 4.6:</b> MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları.....	82
<b>Tablo 4.7:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları .....	91
<b>Tablo 4.8:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları .....	92
<b>Tablo 4.9:</b> BA ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları.....	93
<b>Tablo 4.10:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları.....	97
<b>Tablo 4.11:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri .....	101
<b>Tablo 4.12:</b> BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları.....	101
<b>Tablo 4.13:</b> CKT ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları.....	108
<b>Tablo 4.14:</b> CKT ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları .....	109
<b>Tablo 4.15:</b> CKT ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları .....	111
<b>Tablo 4.16:</b> CKT ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları .....	114
<b>Tablo 4.17:</b> CKT ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri ...	118
<b>Tablo 4.18:</b> CKT ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları .....	119
<b>Tablo 4.19:</b> FKT ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları .....	125
<b>Tablo 4.20:</b> FKT ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları.....	126
<b>Tablo 4.21:</b> FKT ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları.....	128
<b>Tablo 4.22:</b> FKT ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları.....	131
<b>Tablo 4.23:</b> FKT ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri ...	134
<b>Tablo 4.24:</b> FKT ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları.....	135

<b>Tablo 4.25:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları .....	141
<b>Tablo 4.26:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları .....	142
<b>Tablo 4.27:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları.....	143
<b>Tablo 4.28:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları .....	146
<b>Tablo 4.29:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri ...	149
<b>Tablo 4.30:</b> ZAT ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları .....	150
<b>Tablo 4.31:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları .....	158
<b>Tablo 4.32:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları.....	159
<b>Tablo 4.33:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları .....	161
<b>Tablo 4.34:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları .....	162
<b>Tablo 4.35:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri .....	168
<b>Tablo 4.36:</b> Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları .....	168
<b>Tablo 4.37:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin TG ve DTG sonuçları.....	174
<b>Tablo 4.38:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları.....	175
<b>Tablo 4.39:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları .....	176
<b>Tablo 4.40:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları.....	179
<b>Tablo 4.41:</b> CUK ilaveli polipropilen kompozit malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri .....	183
<b>Tablo 4.42:</b> CUK ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları.....	184
<b>Tablo 4.43:</b> Modellemede kullanılan polipropilen özellikleri girdi değerleri	188
<b>Tablo 4.44:</b> Isıl bozunma modellemesi için girdi değerleri .....	190
<b>Tablo 4.45:</b> Konik kalorimetre yanma modellemesi girdi değerleri.....	193
<b>Tablo 4.46:</b> APP, PER ve karbon tabakası malzeme özelliklerinin girdi değerleri .....	195

## SEMBOL LİSTESİ

<b>A</b>	:	Üstel Faktörü ( $s^{-1}$ )
<b>C<sub>p</sub></b>	:	Özgül Isı (J/g K)
<b>E</b>	:	Aktivasyon Enerjisi (kJ/kmol)
<b>H<sub>c</sub></b>	:	Kristallenme Entalpisi (J/g)
<b>H<sub>m</sub></b>	:	Erime Entalpisi (J/g)
<b>R<sub>max</sub></b>	:	Maksimum Bozunma Hızı (%/min)
<b>R</b>	:	İdeal Gaz Sabiti (J/(mol.K))
<b>T</b>	:	Sıcaklık (°C)
<b>T<sub>g</sub></b>	:	Camsı Geçiş sıcaklığı (°C)
<b>T<sub>m</sub></b>	:	Erime sıcaklığı (°C)
<b>T<sub>%5</sub></b>	:	% 5 Kütle Kaybının Gerçekleştiği Sıcaklık (°C)
<b>T<sub>%50</sub></b>	:	% 50 Kütle Kaybının Gerçekleştiği Sıcaklık (°C)
<b>T<sub>max</sub></b>	:	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)
<b>V0</b>	:	UL 94 Deneyinde En Üst Yanmazlık Sınıfı
<b>V1</b>	:	UL 94 Deneyinde Orta Yanmazlık Sınıfı
<b>V2</b>	:	UL 94 Deneyinde En Alt Yanmazlık Sınıfı
<b>W<sub>p</sub></b>	:	Polimer Matrisin Kütlece Oranı (g/g)
<b>X<sub>c</sub></b>	:	Kristallik Derecesi (%)
<b>ρ</b>	:	Yoğunluk ( $kg/m^3$ )
<b>u</b>	:	Akışkan Hızı (m/s)
<b>P</b>	:	Akışkan Basıncı (Pa)
<b>τ</b>	:	Viskoz Gerilim Sensörü (MPa)
<b>h</b>	:	Entalpi (J/g)
<b>k</b>	:	İletim Katsayısı (W/mK)
<b>t</b>	:	Zaman (s)
<b>g</b>	:	Yer Çekim İvmesi ( $m/s^2$ )
<b><math>\dot{q}''</math></b>	:	Hacimsel Isıl Güç (W)
<b>s</b>	:	Saniye
<b>min</b>	:	Dakika

## KISALTMA LİSTESİ

<b>APP</b>	: Amonyum Polifosfat
<b>AG</b>	: Alev Geciktirici
<b>ASTM</b>	: Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu
<b>AUK</b>	: Afşin–Elbistan Uçucu Kül
<b>BA</b>	: Borik Asit
<b>BX</b>	: Boraks
<b>CKT</b>	: Ceviz Kabuğu Tozu
<b>CUK</b>	: Çatalağzı Uçucu Kül
<b>DMA</b>	: Dinamik Mekanik Analiz
<b>DNS</b>	: Doğrudan Sayısal Simülasyonu
<b>DTG</b>	: Kütle Kayıp Hızı (%/min)
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>FDS</b>	: Fire Dynamic Simulator
<b>FKT</b>	: Fındık kabuğu Tozu
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
<b>HRR</b>	: Isı Yayılım Hızı (kW/m <sup>2</sup> )
<b>HAD</b>	: Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği
<b>i-PP</b>	: İzotaktik Polipropilen
<b>KAG</b>	: Kabaran Alev Geciktirici
<b>KUK</b>	: Kemerköy Uçucu Kül
<b>LES</b>	: Büyük Girdap Simülasyonu
<b>LOI</b>	: Limit Oksijen İndeksi
<b>Ma-g-PP</b>	: Maleik Anhidrit Polipropilen
<b>MMT</b>	: Montmorillonit kili
<b>NIST</b>	: Amerikan Ulusal Standartları ve Teknoloji Kurumu
<b>NR</b>	: Sınıflandırmaya Girmeme (Not Rated)
<b>PER</b>	: Pentaeritrol
<b>PHRR</b>	: Maksimum Isı Yayılım Hızı (kW/m <sup>2</sup> )
<b>PP</b>	: Polipropilen
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>SEM EDX</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Yayılımlı X–Işını Analizi
<b>TG</b>	: Termogravimetrik – Kütle Kaybı Oranı (%)
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>THR</b>	: Toplam Isı Yayılım Miktarı (MJ/m <sup>2</sup> )
<b>TTI</b>	: Tutuşma Zamanı (s)
<b>UK</b>	: Uçucu Kül
<b>UL 94</b>	: Yanma Testi
<b>ZAT</b>	: Zeytin Atığı Tozu

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, her türlü tecrübe ve bilgisinden faydalandığım, benden hiçbir desteğini esirgemeyen, beni en doğru şekilde yönlendiren, azim ve gayret noktasında kendisini örnek aldığım tez danışmanım hocam sayın Prof. Dr. Nazım USTA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında görüş ve önerilerinden dolayı tez izleme komitesi üyesi hocalarım, sayın Prof. Dr. Mehmet Fevzi KÖSEOĞLU ve Doç. Dr. Metin SAYER'e ve mekanik ve termal analizlerin değerlendirilmesinde, numune üretimi ve deneyler esnasında yardımlarını esirgemeyen hocalarım ve arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Recep YURTSEVEN, Araş. Gör. Dr. Erkin AKDOĞAN ve Araş. Gör. Fatih DEMİRYUĞURAN'a teşekkür ederim. Bunların yanında Pamukkale Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde çalışmakta olan tüm akademik ve idari personeline de teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına BAP – 2014FBE026 nolu proje kapsamında desteğinden dolayı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmam süresince, maddi ve manevi destek olan eşim ve çocuklarıma da minnettarım.

## 1. GİRİŞ

Polimerler yaygın olarak kullanılan kolay işlenebilen ve şekillendirilebilen mühendislik malzemelerinden olup, üstün termal, fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı farklı alanlarda tercih edilmektedir. Özellikle ulaşım sektöründe otomobillerde, otobüslerde ve hava araçlarında dikkate değer oranlarda polimer malzemeler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, polimerlerin ısı bozunma sıcaklıkları düşük olduğu için belirli ısı akılarına maruz kaldıklarında kolayca bozunabilmekte ve devamında kolay bir şekilde tutuşarak yanabilmektedirler. Yanma sırasında, çevreye ve insan sağlığına zarar veren karbondioksit, karbon monoksit, is (kurum) ve azot oksit gibi zehirli maddeler açığa çıkmaktadır (Santillo ve Johnston 2003). Özellikle ulaşım sektöründe yanma öncesi ve yanma sırasında zararlı emisyonların azaltılması zehirlenmelerin önlenmesi için önemlidir. Ayrıca yanmanın yavaşlatılması ve/veya en kısa sürede durdurulması da ciddi yaralanma ve ölümlerin azalmasına katkı sağlayabilmektedir. Sonuç olarak, ısı bozunma ve yanma direnci yüksek polimer malzemelerin geliştirilmesinin ve uygulamaya alınmasının hem can hem de mal kayıplarının azaltılması için önemli çalışmalar olduğu değerlendirilmektedir.

Polipropilen, termal ve mekanik özelliklerinden dolayı ağırlıkça dünyada en çok kullanılan plastikler arasında olup diğer plastik malzemelere göre daha ucuzdur. Uygulama alanları çok geniş olup neredeyse her alanda kullanılabilen polipropilen, elektrik malzemeleri, mutfak aletleri, laboratuvar eşyaları, su boruları, taşıtların akü gövdesinde, farında, ön panel, tampon ve çamurlukların üretimlerinde kullanılmaktadır (Morgan 2016). Polipropilenin bu kadar yaygın kullanımı ve üstün özellikleri yanında, ısı bozunma ve yanma dirençlerinin zayıf olmasından dolayı katkı ve dolgu maddeleri ilave edilerek, ısı bozulma ve yanma direnci artırılabilir. Polipropilen esaslı kompozit malzemelerin üretiminde ilave edilebilecek katkı maddeleri ve oranları önemli araştırma konularıdır.

Alev geciktiricilerin ilave edilmesi, yanma direncini artırmanın en etkili yollarından birisi olduğu bilinmektedir. Halojenli bileşikler, özellikle antimon trioksit, polipropilen esaslı malzemelerde kullanılabilen alev geciktiriciler arasındadır. Ancak halojenli alev geciktiriciler, toksik gazlar açığa çıkardığından dolayı ciddi

dezavantajları vardır. Bu nedenle halojensiz alev geciktiriciler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır (Morgan 2016). Son yıllarda, etkili halojensiz alev geciktiricilerden kabaran alev geciktirici sistemler üzerine çalışılmaktadır (Visakh 2015). Genellikle bir kabaran alev geciktirici sisteminin (KAG) sentezi için asit kaynağı (örneğin amonyum polifosfat - APP), kabarma ajanı (örneğin melamin - MEL) ve karbonlaştırıcı ajan (örneğin pentaeritritol - PER) kullanılmaktadır (Zhang ve diğ. 2012). Bununla birlikte, APP gibi bazı maddeler hem asit kaynağı hem de kabarma ajanı olarak görev yapabilmektedir. Kabaran alev geciktirici sistemler ile birlikte inorganik (kil, talk, dolomit, bor içerikli maddeler, uçucu küller, barit, kalsit vb.) ve organik (lignin içeriği yüksek maddeler) katkı maddeleri de kullanılabilir (Diagne ve diğ. 2005, Dogan and Bayramlı 2011, Genovese ve Shanks 2007, Yin ve diğ. 2013, Song ve diğ. 2011, Yu ve diğ. 2012, Prieur ve diğ. 2016). Uçucu küller çevreye zarar veren atık maddeler olup çevreye olumsuz etkilerinin minimum seviyeye indirilmesi için farklı alanlarda kullanılmaları üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Dogan ve diğ. 2010, Xu ve diğ. 2018, Rosace ve diğ. 2015).

Bu tez çalışmasında, özellikle ulaşım sektöründeki araçlarda ağırlıkça en fazla kullanılan polipropilen malzemelerin ısıl bozunma ve yanma dirençlerini artırmak için yanmanın yavaşlatılması ve zararlı emisyonların azaltılması amacıyla, farklı dolgu ve katkı maddelerinin ilave edilmesi ile bu malzemelerin ısıl bozunma ve yanma davranışlarına etkileri üzerine araştırmalar yapılmıştır. Alev geciktirici olarak APP ve PER kullanılarak sentezlenen kabaran alev geciktirici (KAG) sistem kullanılmıştır. Ayrıca, inorganik maddelerden montmorillonit kili, borik asit ve toz kömür yakan termik santrallerin filtrelerinde toplanılan uçucu küller, organik madde olarak lignin içeriği zengin olan ceviz kabuğu tozu, fındık kabuğu tozu ve zeytin atığı (olive husk) tozu kullanılmıştır. Borik asit ilaveli PP/KAG kompozit malzemelerin üretiminde, KAG sentezinde asit kaynağı olarak kullanılan APP azaltılarak aynı miktarda BA eklenmiştir. Organik maddeler (Ceviz kabuğu tozu, fındık kabuğu tozu ve zeytin atığı) KAG sentezinde karbonlaştırıcı ajan olarak kullanılan PER yerine kullanılmakla birlikte KAG olmadan da polipropilene ilave edilmişlerdir. Montmorillonit kili ve uçucu küller PP ham maddeden azaltılarak eklenmiştir. Çalışmalarda kullanılan kil, borik asit, organik maddeler ve uçucu küller yerli kaynaklardan elde edilmiştir.

Tutuşma ve yanıcılık özellikleri LOI, UL 94 ve konik kalorimetre testleriyle belirlenmiştir. Termal özellikleri termogravimetrik analiz, diferansiyel taramalı



kalorimetri ve ısı iletim katsayısının ölçümleriyle belirlenmiştir. Kompozitlerin morfolojisini ve kimyasal yapısını araştırmak için taramalı elektron mikroskobu ve FTIR kullanılmıştır. Bunlara ek olarak, mekanik özelliklerini belirlemek için çekme, eğilme ve darbe testleri yapılmıştır.

Bu tezin birinci bölümünde genel bilgiler, ikinci bölümünde ısı bozunma, alev geciktiriciler, literatür çalışmaları ve modelleme çalışmaları, üçüncü bölümünde ham madde bilgileri, numune üretim yöntemleri ve test yöntemleri, dördüncü bölümünde deneysel ve modelleme sonuçları, beşinci bölümünde ise genel sonuçların değerlendirilmesi ile ilgili detaylı bilgiler verilmiştir.

## 2. ISIL BOZUNMA, YANMA, ALEV GECİKTİRCİLER VE DOLGU MADDELERİ

### 2.1 Polimerlerde Isıl Bozunma ve Yanma

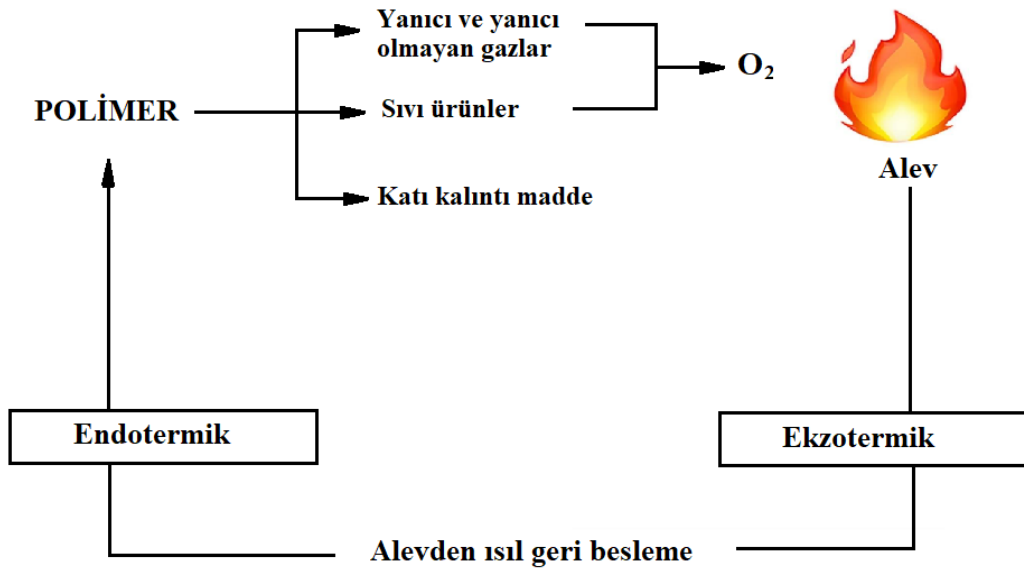
Polimerler, çok uzun zincirli moleküller oluşturan “monomer” adı verilen çok sayıda tekrar eden birimlerden oluşur. Monomerlerin polimerizasyon yöntemiyle kovalent bağ ile bağlanması sonucu büyük polimer molekülleri meydana gelir. Doğal ve sentetik olarak her iki şekilde de elde edilebilirler (Saçak 2018). Eğer polimer yalnızca bir tür tekrar eden yapısal birimlerden oluşuyorsa homopolimer, birden fazla tip tekrar eden birimlerden oluşuyorsa bu tür polimerler kopolimer olarak adlandırılır. Polimerler hem katı hem de sıvı formda olabilirlerken uzun zincir yapısından dolayı gaz fazında bulunmazlar (Morgan 2016).

Çevremizde kullanılan birçok malzeme yanıcılığı yüksek olan ve yangının büyümesini sağlayan organik içerikli polimer malzemelerden oluşmaktadır. Polimerler, ısıya maruz kaldıklarında kimyasal ve fiziksel özellikleri değişmektedir. Polimerler, amorf yapı ve/veya kristal yapılardan oluşmaktadır. Bu da polimerlerin ısı davranışlarını etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklara maruz kalan polimerlerin monomerleri arasındaki kovalent bağlar, en zayıf bağdan itibaren kopmaya başlar ve devamında polimer bozunma sürecine girer. Bağların kırılmaya başladığı bu sıcaklığa ısı bozunma sıcaklığı denir. Isıl ayrışma ise, polimerin ısı ve yüksek sıcaklık karşısında kimyasal olarak değişimini belirtmektedir. Isıl bozunma, kütlenin yaklaşık % 1'i kaybolmadan önce meydana gelen süreçleri tanımlarken, ısı ayrışma tüm kütle kaybı sürecini kapsar. Isıl bozunma, ısının/sıcaklığın etkisiyle polimerin fiziksel, mekanik veya elektriksel özelliklerde kayba neden olduğu bir süreçtir. Polimer moleküllerinin büyük boyutları nedeniyle, polimerleri buharlaştırmak için gereken enerji, polimer yapısındaki kimyasal bağların kopma enerjisinden her zaman daha yüksektir. Bu nedenle, polimerler buharlaşmadan bozunmaya başlarlar. Bir polimerin pirolizi, 10 000–100 000 karbon atomluk polimer zincirinin kırılmasıyla, moleküler zincirleri uçucu hale gelebilecek kadar küçük türlere dönüşür (Morgan 2016)..

Polimer zincirlerinin biçimleri, polimerlerin özelliklerini etkiler ve polimer zincirleri doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak bir kaç kısımda değerlendirilir

(Saçak 2018). Bazı durumlarda piroliz esnasında zincir yapısı uçlarından kolay bir şekilde ayrılabilir. Bu durum son zincir kesilmesi veya fermuarın açılması olarak da bilinir. Bununla birlikte, zincir rastgele zincir bölünmesi olarak bilinen, uzunluğu boyunca rastgele noktalardan da kırılabilir. Polietilen, polipropilen ve polimetil akrilat gibi polimerler rastgele zincir bölünmesi ile bozunmaya uğrar. Yan zincirler olarak omurgaya bağlı polimer zincirinin (veya omurgasının) parçası olmayan atomların veya grupların parçalandığı başka bir işlem, zincir sıyırma olarak bilinir (Morgan 2016). Polimerlerde veya zincir sıyırılmasından kaynaklanan zincirlerde, uçucu maddeler oluşturmak için zincir kesilmesi olmaz ise karbon oluşumu gerçekleşir.

Belirli bir polimerin bozunması, polimerin tekrar eden birimlerini veya yan zincirlerini bir arada tutan bağlardan birini koparmak için yeterli kinetik enerjinin olduğu kritik bir sıcaklığa ulaşılmasıyla gerçekleşir. Elde edilen moleküller uçucu olabilecek kadar küçükse, polimer yüzeyinden uzaklaşırlar veya termoplastik olması durumunda, içinde kabarcıklar oluştururlar. Hava ile karışan yanabilen uçucu gazların konsantrasyonu belirli bir seviyeye gelince oksijenle reaksiyona girerek tutuşma ve yanma gerçekleşir ve ısı açığa çıkar. Bir pilot alevi veya kıvılcım varlığında bu süreç hızlanır. Moleküller, özellikle zincir sıyırma yoluyla ayrılan polimerden salındığında, daha fazla reaksiyon için aktif yanma bölgeleri oluşturur. Polimerlerin genel yanma prosesi Şekil 2.1’de verilmiştir (Zhang 2003).



Şekil 2.1: Polimerin yanma prosesi (Zhang 2003)

Polimerlerde yanma prosesi moleküler ölçekte veya makro ölçekte görülebilir. Moleküler ölçekte yanma prosesi ısınma, ısıl ayrışma ve oksidasyon olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır (Morgan 2016). Bunlar;

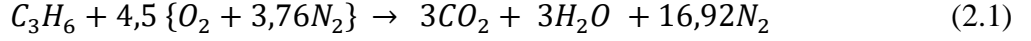
- Isınma: Harici kaynaktan ısı verilmesi ile sıcaklığın yükselmeğe başladığı, fiziksel, mekanik ve ısıl özelliklerin değişmeye başladığı aşamadır. Yumuşama, erime ve gaz fazına geçişi içine alır.
- Isıl ayrışma: Yüksek sıcaklıklarda, farklı gaz moleküllerinin çıkmasına neden olan polimer zincirlerinde birçok bağların kopmasının meydana geldiği aşamadır. CO<sub>2</sub> ve CO oluşumuna sebep olan polimer yüzeyindeki oksijenin hücumu ile bu aşama hızlanabilir.
- Oksidasyon: Yüksek sıcaklıklarda oksijen varlığında, gaz halindeki parçaların oksijenle reaksiyonu hızla ilerleyerek ısı ve yanma ürünleri (çoğunlukla karbondioksit ve su) açığa çıkar.

Yanma prosesi makro ölçekte ise ısınma, piroliz (ısıl bozunma), tutuşma, alev yayılması ve yangın gelişmesi olmak üzere beş aşamadan oluşmaktadır;

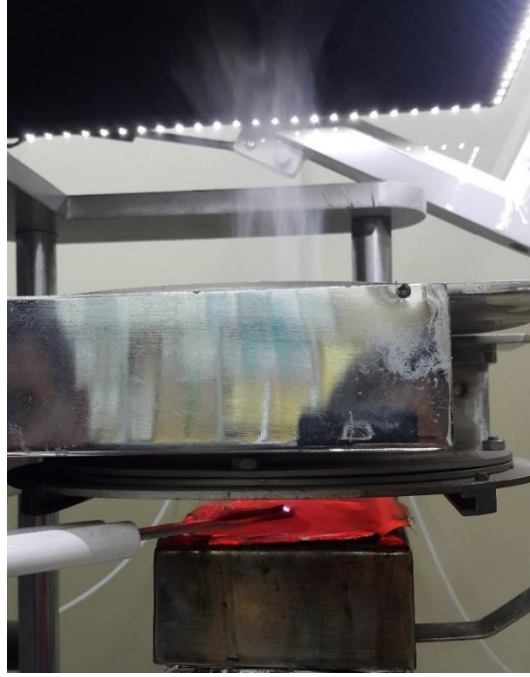
1. Isınma: Maruz kalınan ısı nedeniyle polimerin ısıl ataletine bağlı olarak malzemenin sıcaklığının yükselme aşamasıdır.
2. Piroliz: Isının etkisiyle polimerin ayrışmasına neden olup uçucu gazların açığa çıkmasıdır.
3. Tutuşma: Yüzeyde açığa çıkan gazların belirli bir konsantrasyona ulaşması ve oksijen ile reaksiyonu sonucu ilk yanmanın başlamasıdır. Yanma ile CO<sub>2</sub> ve su buharının açığa çıktığı aşamadır.
4. Alev yayılması: Radyant ısı akısının da artmasıyla malzemenin pirolizinin artması ve alevin bütün yüzeye yayıldığı aşamadır.
5. Alevin büyümesi: Alev yayılması ile büyümesine bağlı olarak oksijenin yetersiz kaldığı, eksik yanma ile CO ve is gibi maddelerin açığa çıktığı ve aynı zamanda radyasyonla ısı transferinin arttığı aşamadır (Morgan 2016).

Polipropilen gibi termoplastiklerde bozunma genelde erimeden sonra başlar. Bozunmaya uğrayan polipropilenin kimyasal yapısı değişir ve bozunma sonucunda uçucu gazlar açığa çıkar. Ayrıca bozunma sonunda mekanik dayanım, elastiklik modülü, rengi ve dış görünüşü gibi mekanik, fiziksel ve elektriksel özellikler değişir.

Polipropilenin tam yanma sonucu açığa çıkan yanma ürünleri Denklem (2.1)'de verilmiştir (McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>).



Polipropilen malzemenin konik kalorimetre testi başlangıcında pirolizi esnasında uçucu gazların çıkışı açıkça Şekil 2.2'de görülmektedir. Yanmanın ilerlemesi, polimerin reaksiyonuna ve yanmanın şiddetine bağlı olarak değişmektedir. Polimerlerin alev direncinin yüksek olması için, 400 °C'nin üstünde termal kararlılığının olması, 400 °C'nin altında açığa çıkan uçucu maddelerin yanmayan maddelerden (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCl, vs.) oluşması ve düşük sıcaklıklarda karbonlaşmanın fazla olması gerekmektedir (Yıldırım ve Çekil 2014).



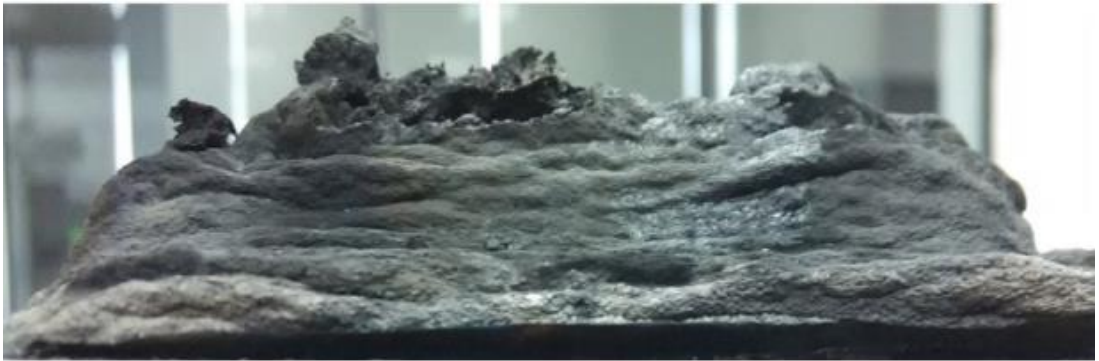
**Şekil 2.2:** Konik kalorimetre testinde tutuşma öncesi pirolizle açığa çıkan gazlar

## 2.2 Alev Geciktiriciler ve Etki Mekanizmaları

Genelde alev geciktiriciler, malzemenin bir aleve veya yüksek sıcaklığa maruz kaldığında tutuşmasını geciktirir, malzemenin tutuştuktan sonra alevin büyümesini ve yayılmasını yavaşlatırlar. Polimere alev geciktirici ilave edilmesi ile malzemenin hiç yanmayacağı anlamına gelmez, daha zor tutuşacağı ve yanacağı anlamına gelir. Alev geciktiricili malzemenin, harici alev kaldırıldığında veya uzaklaştırıldığında, kendi

kendine söndüğü durumlar olduğu gibi daha düşük hızlarda yanmanın devam ettiği durumlar da olabilmektedir. Aynı zamanda alev geciktirici ilavesinin malzemenin diğer özelliklerine dikkate değer olumsuz etki etmemesi gerekmektedir (Morgan ve Wilkie 2010, Yıldırım ve Çekil 2014).

Alev geciktiricilerin çok farklı sınıflandırılması mevcuttur. Bununla birlikte alev geciktiriciler yaygın olarak halojen bazlı maddeler, fosfor bazlı bileşikler, metal hidroksitler, kabaran alev geciktiriciler, bor ve azot bazlı alev geciktiriciler olarak sınıflandırılabilir (Visakh 2015). Aynı zamanda, yangın olayları sırasında meydana gelen insan ölümlerinin çoğu, özellikle karbon monoksit, duman ve zehirli gazların solunması sebebiyle olduğu için duman bastırıcılar geliştirilmektedir (Visakh 2015). Son yıllarda halojen içeren alev geciktirici malzemelerin, sağlık ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri sebebiyle, yangınlarda veya atık polimerin geri kazanımı sırasında zehirli maddeler oluşturdukları tespit edilmiştir (Santillo ve Johnston 2003). Bu malzemeler yerine kabaran alev geciktiriciler üzerine çalışmalar yapılmıştır (Jimenez ve diğ. 2006<sup>b</sup>). Kabaran alev geciktirici içeren malzeme kritik sıcaklığın üzerine ısıtıldığında malzeme şişmeye/kabarmaya başlar ve bu kabarma malzemenin yüzeyinde katı karbonlaşmış bir tabaka oluşturur. Bu tabakanın sağlamlığına bağlı olarak polimer malzeme ile hava arasındaki temas kesilerek veya azaltılarak yanma için gerekli olan oksijenin malzeme içine nüfuz etmesine tam veya kısmi olarak engel olunur. Karbonlaşmış tabaka aynı zamanda alttaki malzemeyi ısı akısından veya alevin etkisinden kısmi olarak korumaktadır. Bunun sonucunda yanmanın durmasına veya yanmanın yavaşlamasına neden olmaktadır. Kabaran alev geciktirici içeren bir polimerin konik kalorimetre testi sırasında oluşan karbon tabakasının dijital fotoğrafı Şekil 2.3'te görülmektedir (Feng ve diğ. 2016).

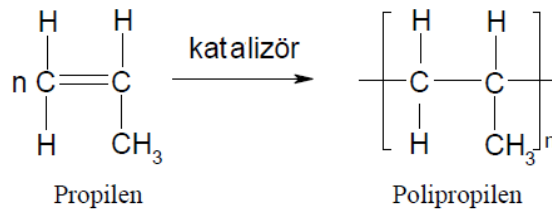


**Şekil 2.3:** Polimer malzemenin yüzeyinde oluşan kabaran karbon tabakası (Feng ve diğ. 2016)

Genel olarak kabaran alev geciktirici sistem bir asit kaynağı, bir karbon kaynağı ve bir kabartma ajanı olmak üzere üç maddenin sentezinden oluşur (Estevao ve diğ. 2005). Bununla birlikte, bazı maddeler hem asit kaynağı hem de kabartma ajanı olarak görev yapabilmektedir (Cai–min ve diğ. 2013, Du ve diğ. 2009<sup>a</sup>). Amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritol (PER) kabaran alev geciktirici sisteminin (KAG) sentezinde kullanılan en yaygın maddelerdendir. APP, malzemelerin ısıl bozunması ve yanması sırasında hem asit kaynağı hem de yanıcı olmayan gazları açığa çıkararak kabarmaya sebep olur. Bu arada asit tarafından kolayca dehidre edilen PER karbon kaynağı bir madde olarak işlev görür (Dogan ve Bayramlı 2011). Kabaran alev geciktirici etkisiyle oluşan kabaran karbonlaşmış tabaka bariyer etkisi oluşturur (Dang ve diğ. 2018). Karbon tabakası, ısı kaynağı ile malzeme yüzeyi arasındaki ısı transferini azaltarak malzemedan aleve doğru yanıcı gaz transferini ve ayrıca oksijenin malzemeye difüzyonunu sınırlar. Ayrıca karbon tabakası malzemedan damlamayı da önleyebilmektedir (Olivares ve diğ. 2013, Nie ve diğ. 2013). Farklı polimerler için kabaran alev geciktirici sentezinde optimum APP/PER oranını bulmak için çalışmalar yapılmaktadır. Genel olarak APP/PER oranı 1/1, 2/1, 3/1 ve 4/1 olarak incelemeye alınmıştır (Usta 2012, Lan ve diğ. 2013). Demir ve diğ. (2005) polipropilen için optimum APP/PER oranını 3/1 olarak rapor etmişlerdir. Kabaran alev geciktiriciler farklı oranlarda (kütlece % 5 - % 30) kompozit malzemelere ilave edilmektedir.

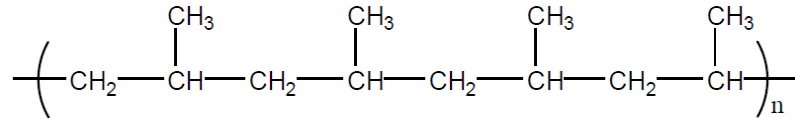
### 2.3 Polipropilen ve Özellikleri

Yarı kristal bir termoplastik olan polipropilen, katalizörler kullanılarak propilen monomerinin polimerize edilmesiyle homopolimer formunda oluşmaktadır. Polipropilenin polimerleşme tepkimesi Şekil 2.4’de gösterilmiştir (Kissel ve diğ. 2015 ve Saçak 2018).

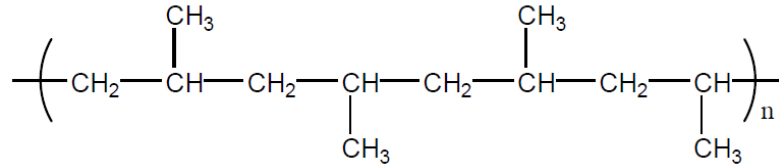


**Şekil 2.4:** Polipropilenin polimerleşme tepkimesi

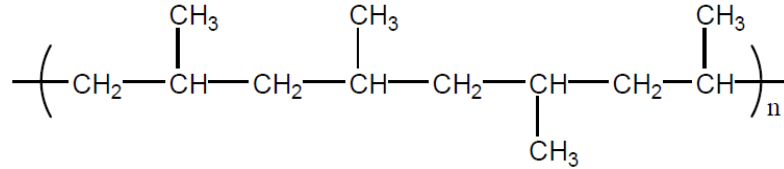
Propilen monomerindeki n-bağının polimerizasyon reaksiyonu ile açılmasıyla propilen molekülüne bir monomer bağlanmakta ve büyüyen molekülün ucuna hidrojen eklenmesiyle polimerizasyon reaksiyonu tamamlanmaktadır. Polipropilenin makro molekülü 10.000 ile 20.000 monomer birimi içerir. Metil gruplarının farklı dizilişleri ile üç farklı polipropilen grubu oluşturulabilmektedir (Kissel ve diğ. 2015, Suhrn ve diğ. 1999, Saçak 2018 ve Tripathi 2002) (Şekil 2.5). Tüm metil grupları sarmal zincir molekülünün aynı tarafındaysa malzeme *izotaktik polipropilen*, metil grupları omurga zincirine dönüşümlü bir şekilde bağlanırsa malzeme *sindiotaktik polipropilen* ve metil grupları polimer omurgası üzerinde rastgele yerleştirildiği malzeme *ataktik polipropilen* olarak adlandırılır (Tripathi 2002).



a) İzotaktik polipropilen



b) Sindiotaktik polipropilen



c) Ataktik polipropilen

**Şekil 2.5:** PP molekülünün a) izotaktik, b) sindiotaktik ve c) ataktik formları (Tripathi 2002)

Ayrıca polimerleşme molekülünde sadece propilen monomerinin bulunması durumunda polimer *homopolimer polipropilen*, polipropilen zincirinde % 4–14 oranlarında etilen molekülünün ilave edildiği polimer *kopolimer polipropilen* ve polipropilen zincirinde % 4'ten daha az etilen bulunan polimer *rastgele kopolimer polipropilen* olarak adlandırılmaktadır (Suhrn ve diğ. 1999).

Yarı kristal yapıya sahip polipropilen, hem kristal hem de amorf fazlar içeren termoplastik bir malzemedir. Polipropilen, oda sıcaklığı uygulamalarında



kullanıldığında oldukça iyi kabul edilebilir fiziksel, mekanik ve termal özelliklere sahiptir. Belirli bir sertliğe, yüksek erime noktasına, düşük yoğunluğa ve darbeye karşı iyi bir dirence sahiptir. Bu özellikler, zincir düzenlilik içeriğine ve dağılımına, ortalama zincir uzunluklarına, etilen gibi bir kopolimerin polimer zincirlerine dâhil edilmesine bağlı olarak belirli seviyelerde değiştirilebilir (Kissel ve diğ. 2015).

#### *Mekanik Özellikler;*

Polipropilenin mekanik özellikleri arasında öncelikle sertliği, dayanıklılığı ve darbe direnci incelemeye alınmaktadır. Eğilme dayanımı, bir eğilme testinde belirlenen eğilme modülü ile belirlenir. Darbe direnci ise, farklı darbe testleri kullanılarak hem oda sıcaklığında ve hem de düşük sıcaklıklarda tespit edilir. Bu mekanik özellikler çoğunlukla kalıplanmış ürünlerin özelliklerini belirlemek için kullanılır. Mukavemet, genellikle kopma mukavemetinden ziyade akma noktasındaki gerilim ile tanımlanır. Ancak kopma mukavemeti, genellikle çekme gerilimi altındaki elyaf veya film malzemeler için belirlenmektedir. Polipropilenin kristallik derecesi arttıkça eğilme modülü ve sertlik artar. Bu özellikler aynı zamanda kristal morfolojisinin tipine de bağlıdır. Bu nedenle sertlik, genellikle kristalleşebilirlik azaldıkça veya rastgele kopolimerlerde etilen içeriği arttıkça azalır (Kissel ve diğ. 2015).

#### *Termal Özellikler;*

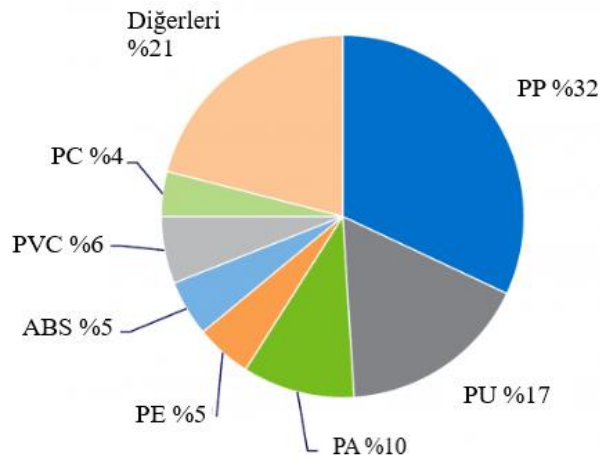
Polimerler, sıcaklık değişikliklerinden kolayca etkilenebilen malzemelerdir. Bir polimerin termal özellikleri, düşük ve yüksek sıcaklık uygulamalarını, darbe özelliklerini ve işleme özelliklerini belirler. Polipropilen için düşük sıcaklık uygulamalarına buzdolabı parçaları ve soğutulmuş raflar için gıda ambalajları örnek olarak verilebilir. Yüksek sıcaklık uygulamalarına sterilizasyon, sıcak suya maruz kalan bulaşık makinesi ve çamaşır makinesi parçaları örnek olarak verilebilir. Termal analiz kapsamında farklı teknikler kullanılmaktadır.

Polipropilenin karakterizasyonu için en önemli analizlerden biri diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) ile yapılabilmektedir. DSC'de, ısıl geçişler, belirli bir ısıtma veya soğutma oranında artan veya azalan bir sıcaklık fonksiyonu olarak kaydedilir. Erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı, erime ve kristallenme entalpisi, camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik oranı gibi bazı termal özellikler DSC ile tespit edilmektedir

(Kissel ve diğ. 2015, Saçak 2018). Polipropilendeki metil grupları, polietilene göre daha yüksek ısıl dayanımı sağlar. Bundan dolayı camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı polietilene göre yüksektir. Camsı geçiş sıcaklığı -10 ve -20 °C arasında, erime sıcaklığı 160-180 °C arasında olmaktadır. Polipropilen 120 °C altında rijitliğini koruyarak kullanılabilir. Soğutma esnasındaki kristallenme sıcaklığı ise yaklaşık 115-120 °C olarak rapor edilmiştir. Polipropilen ısıya maruz kalınca ısıl bozunması termogravimetrik analizle (TGA) tespit edilebilmektedir. Genel olarak TGA testinde 250 °C'ye kadar bir bozunma gözükmemektedir. Polipropilenin en çok bozunduğu ve kütle kaybına sebep olduğu sıcaklık aralığı 400–500 °C arası rapor edilmiştir. 600 °C'den sonra kütle kaybı % 100 olmaktadır. Yanma esnasında bir kalıntı madde bırakmadan tamamen yanıp tükenmektedir.

#### *Kullanım Yerleri;*

Polipropilen, termal ve mekanik özelliklerinden dolayı ağırlıkça dünyada en çok kullanılan plastiklerdendir. Aynı zamanda birçok plastikle göre daha ucuzdur. Uygulama alanları çok geniş olup neredeyse her alanda kullanılabilen polipropilen, elektrik malzemeleri, mutfak aletleri, laboratuvar eşyaları, çeşitli şişeler, su boruları, paketlenme malzemesi, taşıtlarda akü kabında, farında, ön panel, tampon ve çamurluk eteklerinde kullanılmaktadır. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi, otomotiv sektöründe 2017 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde ağırlıkça en çok kullanılan plastik malzeme polipropilen olarak rapor edilmiştir (Khemka 2020).



**Şekil 2.6:** Amerika Birleşik Devletleri'nde otomotiv sektöründe kullanılan plastik malzemeler ve kütle oranları (Khemka 2020)

## 2.4 Alev Geciktiricilerin ve İnorganik Dolgu Maddelerinin Polimer Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma Direncini Artırmada Kullanımı

Ayrılmış ve diğ. (2012), polipropilen, odun tozu ve farklı bor bileşikleri kullanarak kompozit malzemeler üretmişler ve ürettikleri malzemelerin mekanik, fiziksel ve yanma direnci üzerine araştırmalar yapmışlardır. Yapılan çalışmada bor türevlerinden borik asit, boraks pentahidrat ve çinko boratın mono ve diamonyum fosfat ile sinerjik etkileri incelenmiştir. Bor bileşiklerini ana ham maddede % 4–12 ve odun tozunu ise % 31–40 arasında farklı oranlarda kullanmışlardır. Borik asit ve boraks birlikte kullanılırken oran 1/1 olarak ayarlanmıştır. Katkılı kompozit malzemelerin yanmaya karşı gösterdikleri direnç, konik kalorimetre testiyle araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonunda bor bileşenlerinin ısı yayılım hızlarında (Heat Release Rate, HRR) düşüş meydana getirerek yanma direncine olumlu katkı yaptıkları gözlenmiştir. Ayrıca bor bileşiklerinin, çekme ve darbe dayanımında azalmaya ve elastiklik modülünde artmaya sebep olduğu rapor edilmiştir.

Yin ve diğ. (2013), bor çamuru ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kili ihtiva eden polipropilen kompozit malzemelerin yanma direncini araştırmışlardır. Yanma direncini ve termal özelliklerini belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) ve limit oksijen indeksi (LOI) testlerini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada ana ham maddede montmorillonit kili ağırlıkça % 3 ve bor çamuru ise % 30–70 oranlarında kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonunda bor çamuru, LOI değerlerinde artış meydana getirdiği ve yanma direncine olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. Bor çamuru TGA testinde de olumlu sonuç vermiştir. Fakat oran olarak yüksek değerlerde olması dezavantaj olarak gözükmektedir. Ayrıca montmorillonit kili LOI değerini yükselterek olumlu sonuç vermiştir.

Jeencham ve diğ. (2014), polipropilen kompozit malzemelerin yanma direncini artırmak için, amonyum polifosfat (APP), magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ), sisal fiber ve çinko borat (Zb) maddelerini kullanmışlardır. UL 94 dikey yanma, limit oksijen indeksi (LOI) ve termogravimetrik analiz (TGA) testleri ile PP kompozitlerinin termal özelliklerini ve yanmaya karşı direncini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, çinko borat 10–40 phr, amonyum polifosfat (APP) 30–40 phr, magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ) 10–40 phr, çinko borat (Zb) 10–40 phr arasında, maleik anhidrit polipropilen (Ma-g-PP) 3 phr ve sisal fiber ise 30 phr miktarında

kullanılmıştır. Polipropilene sadece sisal fiber eklenmesi, LOI değerinde olumsuz sonuç vermiştir. Çinko borat, LOI değerinde artış meydana getirerek olumlu sonuç vermiştir. PP/30sisal kompozitine Zb eklenince PP/30sisal/40Zb kompozitinin LOI değeri 19'dan 22'ye çıkmıştır. Ayrıca çinko boratın APP ile kullanımını TGA ve LOI testinde olumlu sonuç vermiştir. Çinko borat dikey yanma testinde 40 phr ve 10 phr'de UL 94 dikey yanma testinde V0 değerini vermiştir. Ayrıca magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ) LOI değerinde olumlu sonuç vermiştir. APP,  $Mg(OH)_2$ , Zb, APP/ $Mg(OH)_2$  kompozite ilave edilmesiyle mekanik özelliklerde bozulma olmaksızın alev direncinde olumlu etkilerini gözlemlemişlerdir.

Genovese ve Shanks (2007), magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ), çinko borat (Zb) ve talk dolgu maddeleri kullanarak etilen-propilen-dien kopolimer (EPDM) kompozitinin alev direnci ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Etilen-propilen-dien kopolimer (EPDM) ağırlıkça % 27–28, magnezyum hidroksit ( $Mg(OH)_2$ ) % 16-27, talk % 44-73 ve çinko borat (Zb) ise % 12 oranlarında kullanılmıştır. Termal özellikleri belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) ve konik kalorimetre testleri kullanılmıştır. Genel olarak kimyasal analiz yapılmakla birlikte, magnezyum hidroksit ve çinko boratın yanma direncine olumlu katkıları olduğu gösterilmiştir.

Dogan ve diğ. (2010), amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritol (PER)'den oluşan polipropilen kompozitlerin yanma direncini artırmak için 4 farklı borun sinerjik etkisini araştırmışlardır. Bu bor bileşikleri, sırasıyla çinko borat (Zb), bor fosfat ( $BPO_4$ ), bor içeren silikon preseramik oligomer (BSI) ve laktanyum borat (Lab)'tır. Polipropilen kompozitlerin termal özelliklerini ve yanma direncini termogravimetrik analiz (TGA), konik kalorimetre, limit oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 dikey yanma testleri ile belirlemişlerdir. Bor bileşikleri kullanım oranları ağırlıkça % 1–3 arasında ve kabaran alev geciktirici olarak APP ve PER (APP/PER oranı ise 3/1) toplam oranı ise ağırlıkça % 17-20'dir. Bor bileşiklerinin oran olarak yanma direncine olumlu etkisi % 1 olarak, % 3 oranının üstündeki değerlerde ise olumsuz sonuç verdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, bor bileşikleri % 1 oranında konik kalorimetre, TGA ve UL 94 dikey yanma testlerinde olumlu sonuç vermiştir.

Cheewawuttipong ve diğ. (2013), polipropilenin ısı iletim katsayısını artırmak için bor nitrit kullanmışlardır. Polipropilen/bor nitrit kompozit malzemenin ısı iletim katsayısını artırmak ve termal özelliklerini belirlemek için DSC, SEM ve X-ışını

kırınımı (XRD) kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, polipropilen kompozit malzemenin ısı iletim katsayısını artırmak için bor nitrit hacimce % 15–29 arasında farklı oranlarda ilave edilmiştir. Büyük partiküle sahip bor nitritin, bor nitrit esaslı polipropilen kompozit malzemenin termal özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Zhao ve diğ. (2012), termoplastik poliüretan (TPU), mikrokapsüllenmiş amonyum polifosfat (MAPP) ve bor fosfat ilaveli kompozit malzemenin yanma direncini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada yanma direncinin değişimini ve termal özelliklerini belirlemek için UL 94 dikey yanma testi, termogravimetrik analiz (TGA), limit oksijen indeksi (LOI), konik kalorimetre ve mikro–skala yanma kalorimetre (MCC) testlerini kullanmışlardır. Termoplastik poliüretan (TPU) esaslı kompozit malzemenin yanma direncini geliştirmek için mikro kapsüllenmiş amonyum polifosfat (MAPP) ağırlıkça % 14,5–25 ve bor fosfat ( $BPO_4$ ) ağırlıkça % 1–3 arasında farklı oranlarda kullanmışlardır. MAPP ile bor fosfat arasında sinerjik etkiyi tespit etmişlerdir. Bor fosfat ilave edilmesiyle kompozit malzeme, TGA ve LOI testlerinde olumlu sonuç vermiş ve ayrıca konik kalorimetre testinde HRR'nin düşmesine sebep olmuştur.

Isbasar ve diğ. (2013), poliamid 6 (PA6), melamin ve bor bileşiklerinden oluşan kompozit malzemenin doğrudan piroliz kütle spektrometrisi analizini yapmışlardır. Yapılan çalışmada bor türevlerinden bor fosfat, çinko borat ve silikon içeren oligomer (BSI)'in sinerjik etkileri incelenmiştir. Bor türevleri kompozit malzemede ağırlıkça % 3 ve melamin ağırlıkça % 17 oranında kullanılmıştır. Yapılan çalışmada bor türevlerinin, poliamid 6 (PA6)/Melamin kompozit malzemesine etkilerinin kimyasal analizi yapılmıştır.

Yang ve diğ. (2013), çinko borat ve polisiloksan (PSI) ilave ederek, polikarbonat (PC) esaslı kompozit malzemenin yanma direncine sinerjik etkilerini incelemişlerdir. Polikarbonat kompozit malzemenin yanma direncinin geliştirilmesi için çinko borat ağırlıkça % 10–14 ve polisiloksan (PSI) ağırlıkça % 4–14 arasında farklı oranlarda kullanılmıştır. PC kompozit malzemenin yanma direncini belirlemek için UL 94 dikey yanma ve mikro–skala yanma kalorimetre (MCC) testleri ile araştırma yapılmıştır. Çinko borat, UL 94 testinde olumsuz sonuç vermiş fakat yanma kalorimetresinde HRR'yi düşürerek olumlu sonuç vermiştir. Çinko borat, polisiloksan (PSI) ile ilave edilmesi UL 94 testinde olumlu sonuç vermiştir.

Liu ve diğ. (2010), organik olarak modifiyeli montmorillonit kili (OMMT), karbonlaştırma maddesi (CA) ve amonyum polifosfat (APP)'dan oluşan, cam fiber ile güçlendirilmiş polipropilen kompozitinin yanma direncinin değişimini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada polipropilen kompozit malzemenin termal ve mekanik özelliklerini ve yanma direncini termogravimetrik analiz (TGA), konik kalorimetre, limit oksijen indeksi (LOI), UL 94 dikey yanma ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) testleri ile belirlemişlerdir. Kompozit malzemeye, cam fiber ile güçlendirilmiş polipropilen oranı % 20, kabaran alev geciktirici (KAG) % 18–22, montmorillonit kili (MMT) % 0,005–3 arasında farklı oranlarda ilave edilmiştir. KAG ise montmorillonit kili (MMT), karbonlaştırma maddesi (CA) ve amonyum polifosfat (APP)'ten oluşmaktadır. APP/CA oranı ise 11/4'tür. Kompozit malzemeye KAG ilave edilmesiyle birlikte yanma direncinde olumlu sonuçları olmuştur. MMT ilave edilmesiyle, APP/CA ile katalize olarak karbon tabakasının kararlı olmasını sağlamıştır. Bu tabakanın oluşumu ile ısı transferi engellenerek yanma direncinin etkili bir şekilde iyileşmesine sebep olmuştur.

Du ve diğ. (2009<sup>a</sup>), kabaran alev geciktirici (KAG), organik kil, tabakalı çift hidroksit eklenen sodyum dodesil (SDS–LDH) ve maleik anhidrit polipropilen (Ma–g–PP)'den oluşan polipropilen kompozitlerin termal özelliklerini ve yanıcılık performansını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada kabaran alev geciktirici (KAG) % 28, organik kil % 1,5, tabakalı çift hidroksit eklenen sodyum dodesil (SDS–LDH) % 1,5 ve maleik anhidrit polipropilen (Ma–g–PP) % 5 oranında ilave edilmiştir. Kabaran alev geciktirici (KAG) % 22 azot ve % 18 fosfat içermektedir. Yanma direncini ve termal özellikleri belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) ve konik kalorimetre testlerini kullanmışlardır. Organik kil ve tabakalı çift hidroksit eklenen sodyum dodesil (SDS–LDH) ilavesiyle kompozitin yanma direncinde iyileşme meydana geldiği gözlenmiştir.

Fina ve diğ. (2012), organik montmorillonit kili ihtiva eden polipropilen kompozit malzemenin yanma direncini farklı ısı akılarında araştırmışlardır. Yapılan çalışmada polipropilen kompozitlerin yanma direnci, termogravimetrik analiz (TGA) ve konik kalorimetre testleri ile belirlenmiştir. Kompozit malzemeye, maleik anhidrit polipropilen (Ma–g–PP) % 5 ve organik montmorillonit kili % 5 oranında ilave edilmiştir. Yapılan çalışmada, organik montmorillonit kili konik kalorimetrede

PHRR'in düşmesine sebep olmuş ve aynı zamanda TGA testinde de olumlu sonuç vermiştir.

Chen ve diğ. (2009), deca brom difenil etan (DBDPE), antimon trioksit ( $Sb_2O_3$ ), silan bağlama maddesi ve organik montmorillonit (OMMT) kilinden oluşan polipropilen kompozit malzemelerin yanma direncini, termal stabilitesini ve kalıntı karbon tabakasının karakterini incelemişlerdir. Yanma direncini ve termal özelliklerini belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA), limit oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 dikey yanma testlerini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada kompozit malzemelerin yanma direncini artırmak için, DBDPE/ $Sb_2O_3$  % 28–30 arasında ve organik montmorillonit kili % 5–% 100 ve silan bağlama maddeleri % 2 oranında katılmıştır. DBDPE/ $Sb_2O_3$  katılması MMT'nin PP'nin içinde dağılımını geliştirmiş ve bu dağılım PP kompozit malzemenin termal stabilitesine olumlu bir etki olarak yansımıştır. OMMT, LOI'da artış meydana getirmiş ve fakat UL 94 testinde olumlu sonuç vermemiştir. Ayrıca OMMT ve DBDPE/ $Sb_2O_3$ , TGA testinde olumlu sinerjik etki oluşturmuştur.

Marosi ve diğ. (2003), amonyum polifosfat (APP), pentaeritritol (PER), poliborosiloksan (Bsil), polyol ve montmorillonit kilinden oluşan polipropilen esaslı kompozit malzemelerin yanma direncini araştırmışlardır. Katkı maddelerinin kompozit malzemeye etkisini incelemek için termogravimetrik analiz (TGA), limit oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 dikey yanma testlerini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada kompozit malzemelerin yanma direncini artırmak için KAG % 31–34 arasında, MMT % 1, Bsil % 2 oranında ilave edilmiştir. Kabaran alev geciktirici (KAG) % 75 APP ve % 25 polyoldan oluşmaktadır. MMT sadece PP'ye ilave edilmesi UL 94 ve LOI'da olumlu sonuç vermemiştir. Fakat KAG ile birlikte katılması UL 94 ve LOI testlerinde olumlu sonuç vermiştir. Ayrıca MMT, konik kalorimetre testinde olumlu sonuç vermiştir.

Qin ve diğ. (2004), montmorillonit kilinden oluşan polipropilen kompozit malzemenin termal stabilitesini ve güç tutuşurluluğunu araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, organik ve sodyum montmorillonit olmak üzere iki farklı montmorillonit kili kullanmışlardır. Yanma direncini ve termal özelliklerini belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) ve limit oksijen indeksi (LOI) testlerini kullanmışlardır. Kompozit malzemenin termal stabilitesini ve güç tutuşurluluğunu

tespit etmek için organik montmorillonit % 2–10 arasında ve sodyum montmorillonit ise % 5 oranında ilave edilmiştir. Montmorillonit kilinin, polipropilen esaslı kompozit malzemeye katılması saf PP'ye göre TGA ve konik kalorimetre testlerinde olumlu sonuç vermiştir.

Liu ve diğ. (2010), organik montmorillonit kili (OMMT), karbonlaştırma maddesi (CA) ve amonyum polifosfat (APP)'dan oluşan polipropilen esaslı kompozit malzemelerin yanma direncini incelemişlerdir. Yanma direncini ve termal özelliklerini belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA), limit oksijen indeksi (LOI), konik kalorimetre ve UL 94 dikey yanma testlerini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada, polipropilen esaslı kompozit malzemenin yanma direncini artırmak için kabaran alev geciktirici (KAG) % 17–20 ve OMMT % 1,5–3 arasında farklı oranlarda ilave edilmiştir. Yanma direncini artırmak için, en olumlu OMMT oranı % 1 olarak tespit edilmiştir. OMMT, KAG ile birlikte TGA, konik kalorimetre ve LOI'de olumlu sonuç vermiştir.

Zengin (2010), maleik anhidrit polipropilen (Ma–g–PP) ve montmorillonit kilinden oluşan polipropilen esaslı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmada, maleik anhidrit polipropilen (Ma–g–PP) % 20 ve montmorillonit kili % 1–5 arasında farklı oranlarda kullanılmıştır. Montmorillonit kili, saf polipropilene göre kompozit malzemenin dayanımını artırdığı tespit edilmiştir.

Du ve diğ. (2009<sup>b</sup>), maleik anhidrit polipropilen (Ma–g–PP), organik bentonit ve fosfat/azot içeren kabaran alev geciktirici (KAG) ilave ederek PP esaslı kompozitlerin yanma direncini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, maleik anhidrit polipropilen (Ma–g–PP) % 4, kabaran alev geciktirici (KAG) % 28 ve organik bentonit % 1,8–2,6 arasında farklı oranlarda ilave edilmiştir. Yanma direnci ve termal özelliklerini, limit oksijen indeksi (LOI), konik kalorimetre ve termogravimetrik analiz (TGA) testleriyle belirlemişlerdir. Kompozit malzemeye bentonitin katılmasıyla kompozitin LOI değeri artmıştır. Aynı zamanda ısıl bozunma sonunda karbonlaşmış tabaka oluşturmasıyla oksijenle teması keserek yanma direncine olumlu etki etmiştir.

Filho ve diğ. (2005), bentonit ilaveli polipropilen esaslı kompozit malzemelerin termal özelliklerini ve yanma direncini araştırmışlardır. Ayrıca doğal bentonit ve işlenmiş bentonitin etkileri karşılaştırılmıştır. Termal özellikleri ve morfolojik yapısını



incelemek için TGA ve SEM testleri kullanılmıştır. Kompozit malzemenin termal stabilitesini artırmak için bentonit ağırlıkça % 1–5 arasında farklı oranlarda kullanılmıştır. Bentonitin, polipropilen kompozit malzemenin yanma direncine olumlu sonuç verdiği tespit edilmiştir.

Othman ve diğ. (2006), bentonit ilaveli PP kompozitlerin yanma direncini ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit polipropilen (Ma-g-PP) ve hurma yağı asidi (POFA) ilave edilmiştir. Kompozit malzemelerin ısıl özellikleri ve morfolojik yapılarını incelemek için, SEM, DSC ve TGA test yöntemlerini kullanmışlardır. Yapılan çalışmada, polipropilen miktarını değiştirmeden bentonit % 10–50 arasında farklı miktarlarda kullanılmıştır. Ayrıca % 2 oranında uyumlaştırıcı kullanıldığı bildirilmiştir. Yapılan çalışma sonunda, bentonitin ısıl bozunma direncine olumlu katkısı olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca bentonit ilavesinin kompozit malzemenin mekanik özelliklerinde de iyileşmeye sebep olduğu beyan edilmiştir.

## **2.5 Organik Maddelerin Polimer Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma Direncini Artırmada Kullanımı**

Organik maddeler; selüloz, yarı selüloz ve lignin bileşenlerinden oluşmaktadır. Organik maddelerin yanması esnasında, asıl yanmanın olduğu kısım selüloz ve yarı selülozun olduğu kısımlardır. Lignin kısmı ise bozunma esnasında karbon tabakası oluşturabilmektedir. Organik maddelerin yapısında bu bileşenler farklı oranlarda bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda ligninin, kompozitlerin alev direncini artırmak için karbon kaynağı olarak alev geciktirici sistemlerde kullanıldığı görülmektedir (Guan ve diğ. 2015). Bu sebeple, bu çalışmada lignin içeriği zengin olan ceviz kabuğu tozu, fındık kabuğu tozu ve zeytin atığı tozu kullanılmıştır.

### ***Lignin***

Lignin, bitkiler üzerinde selülozdan sonra doğal olarak bulunan ikinci amorf polimerdir. Bitkiler, odunsu ve kabuk kısımlarında bulunan ve termal olarak bozduklarında karbonlaşmış tabaka yapabilen lignin adlı bir bileşene sahiptir. Lignin, amorf bir polifenolik bitki bileşenidir ve bitkilerde ağırlıkça % 20–50'sini

temsil eder. Lignin, termal bozunma sırasında karbon tabakası oluşturabilir. Karbon tabaka oluşumu alev geciktirici katkı maddelerinin temel bir yönüdür çünkü karbon tabaka, matrisi ısıdan ve daha fazla bozunmadan koruyabilir (Guan ve diğ. 2015, Blanco López ve diğ. 2002).

Biyokütlenin ısıl bozunması farklı aşamalardan oluşmaktadır. Bunlar; 120–150 °C aralığında suyun biyokütlenin yapısından uzaklaştırılması, 200–270 °C aralığında tüm yarı selülozun bozunması, 240–350 °C aralığında selülozun bozunması ve 280–500 °C aralığında ligninin yapısında değişikliklerin başlamasıdır (Blanco López ve diğ. 2002).

Chirico ve diğ. (2003), polipropilene lignin, poli (vinil alkol) (PVA), melamin fosfat (MeP), alüminyum hidroksit ( $Al(OH)_3$ ), monoamonyum fosfat (MAP) ve amonyum polifosfat (APP) ilave ederek, kompozit malzeme üretmişlerdir. Ayrıca lignin maddesinin diğer maddelerle etkileşimini de incelemişlerdir. Lignin kompozit malzemeye % 5–20 arasında, diğer maddeler ise % 6 ve % 10 oranlarında ilave edilmiştir. Kompozit malzemelerin alev direnci ve termal özellikleri, konik kalorimetre ve termogravimetrik analiz (TGA) testleriyle araştırılmıştır. Lignin içeren bu alev geciktiricilerin, kompozitlerde yanma süresini ve kalan kütle miktarını arttırdığı ve ısı yayılım hızını düşürdüğünü göstermişlerdir. PP bozunmaya başladığında açığa çıkan hidrokarbon radikalleri, ligninden bozunma sonucu ortaya çıkan karbonlaşmış tabaka ile etkileşime girerek, PP'nin yanma hızını azaltan karbon tabakası oluşumuna katkı yaptığını göstermişlerdir.

Canetti ve diğ. (2006), polipropilene lignin ilave ederek kompozit malzeme üretmişlerdir. Lignin oranı % 5 ve % 15 olup, ligninin tane boyutu ise 0,2–1,1 µm aralığında bulunmaktadır. Kompozit malzemenin termal özelliklerini TGA testi ile incelemişlerdir. Polipropilen ve lignin arasındaki etkileşimlerin, polimer kütesine doğru oksijen difüzyonunu azaltabilen koruyucu bir yüzeyin oluşmasına neden olduğu gerçekleştirilen deneylerde belirgin bir şekilde ortaya koymuşlardır.

Song ve diğ. (2011), akrilonitril bütadien stiren (ABS)'ye lignin ilave ederek kompozit malzemeler üretmiş, termogravimetrik analiz (TGA) ve konik kalorimetre testleri ile termal özelliklerini ve alev direncini incelemişlerdir. Lignin ile ABS arasında uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit stiren etilen–ko–bütadien stiren (SEBS–

g-MA) ilave etmişlerdir. Kompozitte lignin ağırlıkça oranı % 5, % 10 ve % 20 ve SEBS-g-MA ağırlıkça oranı ise % 5, % 10 ve % 15 ilave edilmiştir. Termal analizler, lignin oranı arttıkça kompozitlerin kalan kütle miktarlarında artış olduğunu göstermiştir. Karbon kaynağı olarak eşit miktarda nişasta veya lignin içeren kompozitlerin, ABS/APP/PER kompoziti ile karşılaştırıldığında, daha düşük LOI değerleri gösterdiği, fakat UL 94 dikey yanma testinde, aynı oranlardaki PER'in gösterdiği V2'den daha iyi bir sonuç olan V0 derecesinin elde edilebileceğini göstermişlerdir. Ligninin % 20 ilave edilmesiyle, PHRR'de % 32'lik bir azalma meydana getirerek, ABS'nin ısı yayılım hızını (HRR), toplam ısı yayılım miktarını (THR) ve kütle kayıp hızını azalttığını göstermişlerdir.

Yu ve diğ. (2012), polimerlerin termal stabilitesini ve alev geciktiriciliğini artırmak için, lignin, fosfor ve azot ile modifiye edilmiş alkali lignin (PN-lignin) ve maleik anhidrit polipropilen (Ma-g-PP) ile PP esaslı kompozit malzemeler üretmişlerdir. Lignin % 30, PN-lignin % 20-30, Ma-g-PP ise % 5 oranlarında polipropilen kütlelerinden azaltılarak ilave edilmiştir. Ligninin polimerler için alev geciktirici kullanılmasına rağmen, alev geciktirici etkisinin sınırlı olduğunu belirterek, üç aşamalı reaksiyon yoluyla, iki alev geciktirici element olan fosfor ve azot ile kimyasal olarak lignine aşıl原因arak, modifiyeli alkali lignin elde etmişlerdir. Modifiyeli ligninin (PN-lignin), saf lignin ile karşılaştırıldığında, azot ortamında 600 °C'de kalan kütle miktarının lignine göre daha fazla olduğunu göstermişlerdir. PN-ligninin, lignine göre polipropilende yüksek termal kararlılık ile birlikte, karbon tabaka miktarını artırdığını, ayrıca kompozitin ısı yayılım hızını düşürdüğünü göstermişlerdir.

Prieur ve diğ. (2016), akrilonitril bütadien stiren (ABS)'nin alev geciktiriciliğini artırmak için lignin ilave etmişlerdir. Lignin ve fosfor aşıl原因mış lignin ABS'ye ağırlıkça % 30 ilave edilmiş olup, ligninin ortalama tane boyutu 76 µm ve fosfor aşıl原因mış ligninin tane boyutu ise 367 µm'dur. Kompozit malzemenin termal özelliklerini ve alev geciktiriciliğini konik kalorimetre ve termogravimetrik analiz (TGA) testleri ile incelemişlerdir. Lignin, aromatik yapısı nedeniyle yangın esnasında karbonlaşmış tabaka oluşturmaktadır. Ligninin alev geciktiriciliğini artırmak için lignini fosfor ile modifiye etmişlerdir. Fosforun lignine aşıl原因masının karbonlaşmış tabakayı daha da artırdığını gözlemlemişlerdir. ABS'ye lignin ilave edilmesi termogravimetrik analiz testinde erken bozunduğunu, kalan miktarının daha fazla

olduğunu ve konik kalorimetre testinde ısı yayılım hızında azalma meydana getirdiğini göstermişlerdir.

Costes ve diğ. (2016), polilaktid (PLA)'e lignin ilave ederek kompozit malzeme üretmişlerdir. Çalışmalarında kraft lignin ve organosolv lignin olmak üzere iki tür lignin kullanmışlardır. Kompozit malzemelerin termal özelliklerini ve alev geciktiriciliğini incelemek için, termogravimetrik analiz (TGA), UL 94 dikey yanma ve konik kalorimetre testlerini kullanmışlardır. Bu iki tür ligninin, PLA için alev geciktirici olarak kullanılması, yanma numunesinin yüzeyinde karbonlaşmış tabakanın oluşumu nedeniyle yanma boyunca açığa çıkan HRR'yi düşürdüğünü göstermişlerdir.

### ***Ceviz Kabuğu***

Bahreyni ve diğ. (2017), yüksek yoğunluklu polietilenin yanma direncini artırmak için, amonyum polifosfat (APP), maleik anhidrit polietilen (MAPE), organik montmorillonit kili (O-MMT) ve ceviz kabuğu tozu ilave ederek kompozit malzeme üretmişlerdir. Limit oksijen indeksi (LOI), termogravimetrik analiz (TGA) ve konik kalorimetre testleri kullanılarak, ilave edilen maddelerin PE esaslı kompozit malzemelerin termal davranışlarını ve alev direncini incelemişlerdir. APP % 5–15–35, maleik anhidrit polietilen (Ma-PE) % 5, organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kili (O-MMT) % 3–6–9 ve ceviz kabuğu tozu % 35 oranlarında ilave etmişlerdir. Polietilen malzemesine ilave edilen ceviz kabuğu tozu oranı sabit olup (% 35), APP miktarı arttıkça LOI değerinde artış meydana gelmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ve konik kalorimetre testlerinde de APP ilavesi arttıkça olumlu sonuç verdiğini göstermişlerdir. PE, ceviz kabuğu tozu ve APP üzerine modifiye edilmiş kilin miktarı arttıkça, kilin yanma direncine olumlu etki ettiğini göstermişlerdir.

Mohammed (2014), ceviz kabuğu tozu kullanarak polietilen esaslı kompozit malzeme üretmiş ve bu kompozit malzemenin mekanik özelliklerini ve yanma direncini araştırmıştır. Ceviz kabuğu tozunun kompozit malzemeye ilave oranları ağırlıkça % 2,5–5–10–15–20 ve 25'tir. Mekanik özellikleri belirlemek için çekme testi, yanma direncini belirlemek için ise ortalama yanma süresi testini kullanmıştır. Ceviz kabuğu tozunun ilavesi kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirmiş ve en iyi sonucu % 10 oranında vermiştir. Ortalama yanma süresi testine bakıldığında, ceviz

kabuğu tozunun polietilene % 5 oranında ilavesi en iyi sonucu vermiştir. Ceviz kabuğu tozunun % 5'in üstünde arttırılmasının alev direncine katkı yapmadığını göstermiştir.

Obidiegwu ve diğ. (2014), ceviz kabuğu tozu ilave ederek polipropilen esaslı kompozit malzemenin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Ceviz kabuğu tozu % 5, % 10, % 15 ve % 20 oranlarında ilave edilmiş olup tane boyutu ise 0,1 mm, 0,2 mm ve 0,3 mm'dir. Çekme dayanımı, kopma uzaması, eğilme mukavemeti, sertlik, özgül ağırlık ve su emme gibi mekanik özellikleri belirlemişlerdir. Ayrıca alev yayılma hızı testi ile de yanma direncini araştırmışlardır. Ceviz kabuğunun toz haline getirilmiş tüm parçacık boyutlarına göre, ceviz kabuğunun oranının artırılması ile kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemetinde azalma olduğunu göstermişlerdir. Polipropilene ceviz kabuğu tozu ilave edildiğinde, kompozitlerin alev yayılma hızının azaltılmasında etkisiz olduğunu belirtmişlerdir.

Pirayesh ve diğ. (2013), yenilenebilir az kullanılan tarımsal atıklar olarak ceviz/badem kabuklarının ahşap esaslı panel üretimine uygunluğunu araştırmışlardır. Farklı ceviz/badem kabuğu tozu oranları (%0, %10, %20, %30 ve %100) içeren yonga levhalar, üre-formaldehit (UF) reçinesi kullanılarak yapılmıştır. Bazı mekanik (elastiklik modülü, kopma katsayısı ve iç bağ mukavemeti), fiziksel (kalınlık şişme ve su emme) özellikleri ve yonga levhaların formaldehit emisyonları değerlendirilmiştir. Ceviz/badem partiküllerinin eklenmesi, panellerin su direncini önemli ölçüde iyileştirmiş ve formaldehit emisyonlarını büyük ölçüde azaltmıştır. Ancak panellerdeki ceviz/badem kabuklarının artmasıyla eğilme özellikleri ve iç bağ mukavemeti azalmıştır. Ceviz/badem kabukları, düşük kalınlıktaki şişme, su emilimi ve formaldehit emisyonu nedeniyle iç ortamda kullanılan odun bazlı yonga levhaların üretiminde alternatif bir hammadde veya dolgu malzemesi olarak düşünölebileceğini göstermişlerdir.

Zahedi ve diğ. (2013), odun tozu, ceviz kabuğu tozu, organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kili ve maleik anhidrit polipropilen (Ma-g-PP) ilave ederek polipropilen esaslı kompozit malzemeler üretmişler ve fiziksel ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Odun tozu ile ceviz kabuğu esaslı kompozit malzemenin karşılaştırılması yapılmıştır. Odun tozu % 50, organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kili % 3 ve % 5, ceviz kabuğu tozu % 50 ve maleik anhidrit polipropilen % 4 ve % 6 oranlarında ilave edilmiş olup, ceviz kabuğu tozu tane boyutu

ise 250 ile 420 mikron arasındadır. Kompozitlerin en iyi mekanik özellikleri için kil ve Ma-g-PP oranları sırasıyla % 3 ve % 6 olduğunu belirtmişlerdir. SEM çalışması ile ceviz kabuğu tozu ile polimerin iyi etkileşimini göstermekle beraber kilin etkileşiminin de iyi olduğunu belirtmişlerdir. Ceviz kabuğu tozunun, PP kompozitlerinde fiziksel ve mekanik özellikler için başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermişlerdir. PP kompozitlerinin eğilme ve çekme dayanımları, ağırlıkça % 3 oranında kil ilavesiyle daha da düzeldiğini göstermişlerdir.

### ***Fındık kabuğu***

Yaman (2007), fındık kabuğunu farklı ısıtma hızlarında ısıtarak termal davranışını incelemiştir. Termogravimetrik analiz testinde 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C/min ısıtma hızlarında yaparak termal özelliklerini incelemiştir. Fındık kabuğu tozunun tane boyutu 0–250 mikron aralığındadır. Fındık kabuğunun bozunmaya başladığı sıcaklık 400 °C ve maksimum bozunma sıcaklığı ise 500 °C olduğunu belirtmiştir.

Borazan (2015), polyester reçinesi içerisine farklı oranlarda fındık kabuğu / ceviz kabuğu tozları ve kauçuk tozu ilave ederek kalıplama yöntemi ile polyester esaslı kompozit malzemeler üretmiştir. 100 gr polyestere, 25 ve 50 gr fındık kabuğu tozu, 15 ve 30 gr ceviz kabuğu tozu, 5 ve 10 gr kauçuk tozu ilave edilmiş olup, fındık kabuğu ve ceviz kabuğu tozu tane boyutu ise 177 mikron altındadır. Üretilen kompozit malzemenin mekanik özellikleri (çekme, eğilme ve darbe direnci) araştırılmıştır. Mekanik özellikler incelendiğinde polyester içerisine katılan fındık kabuğu tozlarının malzemenin çekme ve eğilme direnci özelliklerini genel olarak azalttığını belirlemiştir. Kompozit malzemedeki ceviz kabuğu tozu ve kauçuk tozu oranına bağlı olarak malzemenin mekanik özelliklerinin genel olarak azalış gösterdiği fakat kısmen kopmada uzama miktarını arttırdığını tespit etmiştir.

Cağlar ve Aydınli (2009), fındık kabuğu tozu ilave edip polietilen esaslı kompozit malzeme üreterek, kompozit malzemenin pirolizini incelemiştir. Fındık kabuğu ve polietilen oranları sırasıyla gram olarak 2,0/ 0,0, 1,75/ 0,0, 1,5/ 0,5, 1,0/ 1,0, 0,5/1,5 ve 0,0/ 2,0'dır ve fındık kabuğu tane boyutu 420 mikronun altındadır. Kompozit malzemenin bileşenleri arasında sinerjik bir etkinin olduğunu belirtmişlerdir.

Demirbas (2009), biyokütle malzemelerin pirolizlerini incelemiştir. İlk olarak, yarı selüloz 470 ile 530 K sıcaklık aralığında bozunduğunu, selülozun 510 ile 620 K sıcaklık aralığında bozunduğunu ve ligninin ise 550 ile 770 K sıcaklık aralığında bozunarak pirolize olan son bileşen olduğunu belirtmiştir. Biyokütle pirolizinden sıvı ürünlerin verimini en üst düzeye çıkarmak için düşük sıcaklık, yüksek ısıtma oranı, kısa gaz kalma süresi; gaz ürünlerin verimini en üst düzeye çıkarmak için yüksek sıcaklık, düşük ısıtma oranı, uzun gaz kalma süresi; yüksek karbon tabakası üretimi için, düşük sıcaklık, düşük ısıtma oranı seçilmesi gerektiğini göstermiştir. Selüloz ve yarı selüloz, esas olarak şeker ünitelerinin ısıl bozunmasından dolayı ısınan uçucu ürünler oluşturduğunu ve ligninin, esas olarak, daha düşük moleküler ağırlıkta parçalara ayrılmayacağından dolayı, karbon tabakası oluşturduğunu belirtmiştir.

Salasinska ve Ryszkowska (2012), polietilen ve fındık kabuğu ilavesiyle doğal elyaf kompozitler elde ederek, üretilen kompozitlerin boyutsal kararlılık, fiziksel, mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Fındık kabuğu hacimce % 20, % 40 ve % 60 (ağırlıkça sırasıyla % 11, 26 ve 42) oranlarında ilave edilerek kompozitler üretilmiştir. Fındık kabuğu tozu tane boyutu 2 ile 0,032 mm aralığında kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin işlenmeleri (kütle akış oranı), fiziksel özellikleri (yoğunluk ve nem içeriği), mekanik özellikleri (çekme mukavemeti), çevresel faktörlere dirençleri (şişme ve su emme) ve termal özelliklerini (termogravimetrik analiz ve yanma ısısı) analiz etmişlerdir. Fındık kabuğu tozu ağırlıkça % 26 oranında ilave edilmesi ile kompozitin sertliğini ve çekme mukavemetini artırdığını belirlemişlerdir. Termogravimetrik analiz testinde fındık kabuğu tozunun 600 °C sıcaklıkta yaklaşık olarak % 15–20 oranında kaldığını göstermişlerdir.

Aydinli ve Caglar (2012), fındık kabuğu, ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), polietilen oksit (PEO) ve üç katalizör kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), perlit ve potasyum dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) ile kompozit malzeme üreterek, kompozitlerin pirolizini incelemişlerdir. Fındık kabuğu tozu/polimer oranı, 1/1 ve 1,5/0,5 oranlarında ilave edilmiştir. Fındık kabuğu tozu tane boyutu 420 ( $\mu\text{m}$ ) mikrondur. Fındık kabuğu tozu oranı, ticari malzeme üretimi ve geri dönüşüm süreçleri için 0,5 gr'ın üstünde olmaması gerektiğini belirtmişlerdir.

Akbaş ve diğ. (2013), fındık kabuklarından farklı oranlarda ilave ederek PP kompozitler üretmişlerdir. Fındık kabukları oranı ağırlıkça % 30–50 arasında olup,

tane boyutu ise 420 mikrondur. Kompozitlerin mekanik, şişme ve su alma özelliklerini araştırmışlardır. Kompozitlerde, fındık kabuğunun ağırlıkça % 30 oranında ilave edilmesinin uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Haykiri-Acma ve diğ. (2017), kavurma için üst sıcaklık limiti olarak kabul edilen 300 °C'de yüksek lignin içerikli bir fındık kabuğunun kavrulmasının etkilerinin belirlenmesine odaklanmışlardır. Yakıt özelliklerini, kimyasal bileşimini ve kurutmadan elde edilen fonksiyonel gruplarını, işlenmemiş fındık kabukları ile karşılaştırmışlardır. Fındık kabuğu 250 µm'luk açıklıklara sahip bir elek ile öğütülmüş ve elenmiştir. Yüksek ısıtma değeri, IKA C2000 kalorimetresi ile belirlenmiş olup termal davranışı ise termogravimetrik testi ile analiz edilmiştir.

### ***Zeytin Atığı***

Zeytin atığı (olive husk), zeytinin yağı alınmak için preslendikten sonra kalan kısmıdır. Siracusa ve diğ. (2001), zeytin atığının kimyasal özelliklerine dair bir tarama yapmışlar ve ayrıca polipropilene zeytin atığı ilave ederek mekanik özelliklerini araştırmak için kompozit malzeme üretmişlerdir. Zeytin atığı polipropilene % 30, % 40 ve % 50 oranlarında ilave edilmiştir. Mekanik özellikleri belirlemek için ASTM D790 ve ISO 178 standartlarında plastiklerin eğilme dayanımı testlerini ve termal davranışı belirlemek için termogravimetrik analiz testini yapmışlardır. Zeytin atığının termal davranışı incelendiğinde, 100 °C'de dehidrasyon meydana gelerek kütle kaybının olduğu, 220–350 °C sıcaklık aralığında yapısındaki ligninin bozunduğu ve 380–500 °C aralığında ise tamamen bozunduğunu göstermişlerdir. Zeytin atığı oranı kompozit malzemede arttıkça eğilme dayanımında düşüş meydana geldiğini göstermişlerdir.

Demirbas (2002), zeytin atığı, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, ay çiçeği kabuğu ve badem kabuklarının yakıt özelliklerini incelemiştir. Seçilen biyokütle türlerinin karbon içeriği, lignin içeriğine bağlı olarak yaklaşık % 47,4 ile % 53,5 arasında değişmektedir. Türlerin hidrojen içeriği % 5,8'den % 6,7'ye kadar değişir. Oksijen içeriği % 35,5 ile % 41,6, S < % 0,1 ve N aralığı % 0,5–1,6 arasındadır. Lignin içeriği % 17,0 ile % 52,3 arasında değişmektedir. Lignin içeriği ceviz kabuğunda % 52,3, fındık kabuğunda % 42,9, zeytin atığında % 48,4 olduğunu belirtmiştir. Ayrıca numunelerin ortalama kül bileşimlerini göstermiştir.



Demirbas (2004), ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve zeytin atığının yanma karakteristiklerini incelemiştir. Zeytin atığı % 23,6 yarı selüloz, % 24 selüloz ve % 48,4 lignin bileşenlerinden oluştuğunu belirlemiştir. Zeytin atığı analizleri yapıldığında % 49,9 C, % 6,2 H, % 1,6 N, % 0,05 S, % 0,2 Cl, % 42 O içerdikleri tespit edilmiştir. Zeytin atığı yanma sonucunda oluşan kül içeriği % 32,7 Si<sub>2</sub>O, % 8,4 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, % 0,3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 14,5 CaO, % 26,2 Na<sub>2</sub>O, % 0,6 SO<sub>3</sub> ve % 0,2 Cl gibi inorganik maddelerden oluşmaktadır. Ayrıca zeytin atığının yanması sonucunda % 4,1 kül, % 77,5 uçucu gazlar ve % 18,4 is oluştuğunu belirtmiştir.

Öztürk ve diğ. (2015), zeytin pirinası ilave ederek HDPE kompozit numuneler üretmiş ve incelemiştir. Zeytin pirinasını, 50 mikron altına bilyalı öğütücü ile indirgeyerek polietilene ilave etmişlerdir. Zeytin pirinası % 0-50 oranlarında mikser ile karıştırılarak polietilene ilave edilmiştir. Zeytin pirinası ilaveli kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini araştırmışlardır. Zeytin pirinasının ilavesi ile kompozitlerin, eğilme dayanımının arttığını göstermişlerdir.

Banat ve Fares (2015), zeytin atığı tozu ile yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kompozitler üretmişler ve termal davranışlarını TGA ve DSC testleri kullanarak incelemiştir. Zeytin atığı tozu ağırlıkça % 5, % 25 ve % 50 oranlarında ilave edilmiştir. Zeytin atığı tozunun HDPE matrisine ilave edilmesi ile kompozitin erime sıcaklığını, erime entalpisini ve kristallliğini azalttığını göstermişlerdir. İlave edilen zeytin atığı tozu etkisinin erime sıcaklığı için önemli derecede olmadığını ve polimer kompozitin erime entalpisini azalttığını belirlemişlerdir. Bununla birlikte, zeytin atığı tozunun % 25 ve % 50 oranında ilavesiyle polimer kompozitinin kristallliğini sırasıyla % 14 ve % 36 azaltmıştır. Zeytin atığı tozunun HDPE matrisine eklenmesi, HDPE'ye kıyasla düşük termal stabilitesi nedeniyle bozunma sıcaklığı daha erken olmuştur.

Kaya ve diğ. (2018<sup>a</sup>), tarımsal atık olan zeytin pirinası (atığı) tozunu polipropilene ilave ederek kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini araştırmışlardır. Zeytin pirinası ağırlıkça % 10 ile % 40 arasında olup, ortalama tane boyutu 21,36 µm'dir. PP kompozitlerinin mekanik, termal, kimyasal ve morfolojik özelliklerini çekme, eğilme, TGA, DSC, FTIR ve SEM testleriyle incelemiştir. PP'ye % 40 zeytin pirinası ilave edildiğinde, çekme ve eğilme modülü sırasıyla % 62,5

ve % 19 artmıştır. Kompozitte zeytin pirinasının oranının artmasıyla, kompozitin termal stabilitesinin arttığını belirtmişlerdir.

## **2.6 Uçucu Küllerin Polimer Malzemelerin Isıl Bozunma ve Yanma Direncini Artırmada Kullanımı**

Uçucu kül, toz kömürün termik santrallerde yakılması sonucunda ortaya çıkan ve sonrasında yanma odasından egzoz gazları ile taşınması ile elde edilen kül türüdür. Uçucu kül tanecikleri elektro filtrelerle tutulur. Kömürdeki yanmaz maddelerden, eksik yanmadan geriye kalan az miktarda karbondan ve kömürdeki mineral maddelerden oluşan ince tozdur. Uçucu küller genellikle açık gri renktedirler. Çoğunlukla silt veya kil boyutunda camsı kürelerden oluşmaktadır. Uçucu küllerin özellikleri, kömürlerin bileşimine ve santralin çalışma koşullarına göre önemli ölçüde değişir. Çevreye zararlı olduklarından dolayı filtrelerle toplanarak depolanır ve farklı yerlerde kullanılabilir (Türker ve diğ. 2009).

Uçucu küller F ve C sınıfı olmak üzere ASTM C 618 standardına göre sınıflandırılır. F sınıfı uçucu küllerin içeriğinde toplam  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  oranı % 70'in üzerinde ve CaO oranı ise % 10'un altındadır. Bundan dolayı küller düşük kireçli uçucu kül olarak ifade edilmektedir. C sınıfı uçucu küllerin içeriğinde toplam  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  oranı % 50'in üzerinde ve CaO oranı ise % 10'dan fazladır. Bundan dolayı bu uçucu küllere yüksek kireçli uçucu kül denilmektedir. F sınıfı uçucu küllerin bağlayıcılık özellikleri zayıftır; fakat C sınıfı küllerin bağlayıcılık özellikleri daha iyidir. F sınıfı küller bitümlü kömürlerden elde edilirken, C sınıfı küller linyit veya yarı bitümlü kömürlerden elde edilmektedir (Blissett ve Rowson 2012).

Mishra ve diğ. (2005), polibütadien kauçuk (PBR)'a uçucu kül (UK), ticari kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ve nano-kalsiyum karbonat (nano- $\text{CaCO}_3$ ) ilave ederek kompozit malzeme üretmişlerdir. UK,  $\text{CaCO}_3$  ve nano- $\text{CaCO}_3$ , % 0, % 4, % 8 ve % 12 şeklinde aynı oranlarda ilave edilmiştir. Kompozit malzemelerin mekanik özellikleri çekme ve sertlik testleriyle, yanma direnci ise ASTM D 4804 standardında yanma hızı testi ile belirlenmiştir. Dolgu maddesi olarak nano- $\text{CaCO}_3$ , uçucu külden % 50 daha fazla olarak çekme mukavemetini artırmış ve sertlikte de önemli ölçüde artış meydana getirmiştir. Nano- $\text{CaCO}_3$  ile yanıcılıkta % 75'e varan azalma ve kopma

mukavemetinde % 100'lük bir gelişme gözlenmiştir. Uçucu kül ve nano-CaCO<sub>3</sub> partiküllerinin kompozit malzemenin alev geciktiriciliğine katkı yaptığını ve ayrıca nano-CaCO<sub>3</sub>'ın uçucu küle nispeten (nano partiküllerin iyi dağılımı ile) alev direncine daha fazla katkı yaptığını gözlemlenmiştir.

Soyama ve diğ. (2007), mekanik ve yanma özelliklerini incelemek için polikarbonat (PC)'a uçucu kül ilave ederek kompozit malzeme üretmişlerdir. Uçucu külün ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 5 ve 20 µm olan küresel parçacıklardan oluşmaktadır. Uçucu kül, silika (SiO<sub>2</sub>) % 67,89, alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) % 21,92 ve kalsiyum oksit (CaO) % 0,57 gibi inorganik maddelerden oluşmaktadır. Uçucu kül kompozite ağırlıkça % 10-50 arasında farklı oranlarda ilave edilmiştir. Mekanik özelliklerini eğilme testi ile termal özelliklerini ve yanma direncini ise termogravimetrik analiz (TGA), UL 94 dikey yanma ve limit oksijen indeksi (LOI) testleri ile incelemişlerdir. Küçük tanecik boyutlarına (<10 µm) sahip uçucu kül, polikarbonat ile uçucu kül yüzeyindeki hidroksi grubu arasında oluşan hidrojen bağı nedeniyle polikarbonatın alev geciktiriciliğini artırdığını tespit etmişlerdir. Bu bağ polikarbonatın alev direncini geliştirir ve ayrıca karbonizasyonu desteklemek için polikarbonatı izomerize eder. Ağırlıkça % 25 oranında uçucu kül içeren polikarbonatın daha iyi mekanik özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir.

Gürü ve diğ. (2009), fıstık kabuğu, uçucu kül ve üre-formaldehit kullanarak çevre dostu yapı malzemeleri üretmek ve alev direncini artırmak için kompozit malzeme üretmişlerdir. Mekanik özelliklerini eğilme ve sertlik testleri ile yanma direncini ise yanma testi ile incelemişlerdir. Üre-formaldehit / fıstık kabuğu 0,66 ile 1,22 arasında değişen oranlarda karıştırılmıştır. Uçucu kül ağırlıkça % 0-20 arasındaki oranlarda kompozite ilave edilmiştir. Yangın direnci için, optimum üre-formaldehit / fıstık kabuğu oranı 1,0 ve uçucu kül oranı ise %20 olması gerektiğini belirtmişlerdir. Uçucu kül, Muğla – Yatağan Termik Santrali külü olup, kül içeriği silika (SiO<sub>2</sub>) % 47,08, alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) % 21,96, demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) % 6,48 ve kalsiyum oksit (CaO) % 16,03 gibi inorganik materyallerden oluşmaktadır. Uçucu külün yangındaki inert özelliğinden dolayı, uçucu kül içermeyen kompozit levhanın maksimum alev sıcaklığının 795 K olmasına rağmen ağırlıkça % 20 uçucu kül ilavesiyle bu değer 568 K'e düştüğünü göstermişlerdir. Uçucu külün kompozit levhada alev geciktirici olarak kimyasallar veya mineral dolgu maddeleri yerine kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Usta (2012), APP, PER ve UK'yi rijit poliüretana (PUR) ilave ederek kompozit malzeme üretmiş ve konik kalorimetre testi ve termogravimetrik analiz testi ile yanma ve termal özelliklerini incelemiştir. Uçucu kül, Kemerköy Termik Santrali baca külü olup, içeriği silika ( $\text{SiO}_2$ ) % 26,25, alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) % 12,72, demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) % 7,04, kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) % 35,26, kükürt trioksit ( $\text{SO}_3$ ) % 14,8 ve magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ) % 2,11 gibi inorganik materyallerden oluşmaktadır. Rijit poliüretana uçucu kül ve kabaran alev geciktirici (APP/PER) ilavesi ile konik kalorimetrede ısı yayılım hızını (HRR) düşürdüğünü ve termogravimetrik analiz testinde termal kararlılık gösterdiğini belirtmiştir.

Yurtseven ve diğ. (2013), sert poliüretan köpük malzemede farklı kimyasal bileşime sahip farklı uçucu küller kullanmışlardır. Poliüretan kompozit malzemeye % 5, % 10, % 15 ve % 20 oranlarında uçucu küller ilave edilmiştir. Uçucu küllerden birisi, Kemerköy Termik Santrali baca külü olup, içeriği silika ( $\text{SiO}_2$ ) % 8,0, alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) % 4,5, demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) % 3,6 ve kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) % 50,2; diğeri de Çayırhan Termik Santrali baca külü olup, içeriği silika ( $\text{SiO}_2$ ) % 49,0, alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) % 14,9, demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) % 7,6 ve kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) % 14,6 gibi inorganik maddelerden oluşmaktadır. Uçucu küllerin tane boyutu ortalama 25  $\mu\text{m}$ 'dir. Sert poliüretan kompozitin hücre yapısını, basma dayanımını, ısıl iletkenliğini, ısıl kararlılığını ve yangın direncini araştırmışlardır. Uçucu küllerin ilavesiyle kompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli bir değişiklik olmadığını, alev direncinin ise arttığını belirtmişlerdir.

Ramesan (2014), klorlu stiren bütadien kauçuk (CSBR)'ye çinko oksit, stearik asit, dikumil peroksit (DCP) ve uçucu kül (UK) ilave ederek kompozit malzeme üretmiştir. Çinko oksit 5 phr, stearik asit 2 phr, dikumil peroksit (DCP) 4 phr ve uçucu kül (UK) 10, 20, 30, 40 ve 50 phr olarak ilave edilmiştir. Uçucu kül ilavesi ile kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini, ısıl kararlılığını, alev ve yağ direncini araştırmıştır. Mekanik özellikler için çekme, darbe dayanımı ve sertlik testlerini ve ısıl kararlılığı ve yanma direncini belirlemek için ise TGA ve LOI testlerini yapmıştır. UK içerik olarak silika ( $\text{SiO}_2$ ) % 63, alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) % 30, magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ) % 3,5 gibi inorganik materyallerden oluşmuş olup, ortalama tane boyutu 0,5 ile 5  $\mu\text{m}$  aralığındadır. Uçucu kül oranının artmasıyla kompozitin çekme dayanımı ve sertliği artmış fakat darbe dayanımında düşme meydana gelmiştir. Isıl kararlılığında ise uçucu kül oranının artmasıyla kompozitin bozunma sıcaklığı düşmüş ve kalan kütle

miktarında artış meydana gelmiştir. Uçucu kül oranı artmasıyla LOI'de de artış meydana gelmiştir.

Porabka ve diğ. (2015), düşük yoğunluklu polietilen (DY-PE)'ye uçucu kül ilave ederek mekanik özelliklerini ve ısıl davranışını incelemek için kompozit malzeme üretmişlerdir. Enjeksiyon kalıplama ile % 1, % 5, % 20 ve % 50 oranında uçucu kül (UK) ilave edilmiş dört seri DY-PE kompoziti hazırlamışlardır. Numune serilerinin her birindeki örnekler için kullanılan dolgu maddesinin tane büyüklüğü 0–15 µm, 15–30 µm, 30–60 µm şeklinde olmuştur. Dolgu maddesinin miktarı ve partikül boyutunun kompozitlerin morfolojisi, mekanik özellikleri, termal stabilitesi ve yanıcılığı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Ağırlıkça % 20 UK ilaveli kompozitlerin iyi mekanik özellikler ve işlenebilirlik gösterdiğini ve ayrıca saf DY-PE'ye göre daha iyi alev direnci gösterdiğini belirtmişlerdir.

## **2.7 Isıl Bozunma ve Yanma Modellemeleri**

Malzemelerin belirli ısı akılarına maruz kalmaları durumunda ısıl bozunma ve yanma davranışlarını öngörebilmek için ısıl bozunma ve yanma modellemeleri kullanılabilir. Önceden yapılan modelleme çalışmaları ile riskler ve yaygın davranışları belirlenebilmektedir (Linteris ve diğ. 2004, Jiang 2006, Madrzykowski ve Walton 2004). Yangın modellemeleri için ANSYS/FLUENT ve Yangın Dinamikleri Simülatörü (Fire Dynamics Simulator, FDS) gibi hesaplamalı akışkanlar dinamiği programları kullanılabilir. Bu tez çalışması kapsamında ücretsiz olarak temin edilebilen FDS (Sürüm 6.7.7) programının kullanımı tercih edilmiş olup bu kısımda FDS hakkında bilgi verilecektir.

### ***Yangın dinamikleri simülatörü (FDS)***

Yangın dinamikleri simülatörü (FDS), Amerikan Ulusal Standartları ve Teknoloji Kurumu (NIST) tarafından geliştirilmiş olup yangın simülasyonu ve diğer termal akış uygulamaları için kullanılabilir (McGrattan 2013). FDS, düşük hız ( $Ma < 0.3$ ) uygulamaları için uygun Navier-Stokes denklemlerini sayısal olarak çözmektedir (McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>, McGrattan ve diğ. 2021<sup>b</sup>, McGrattan ve diğ. 2021<sup>d</sup>). Bu yazılım ile yanma sırasında oluşan ısı yayılım hızları, kütle kayıp hızları,

duman ve sıcaklık dağılımları çözülebilmektedir (McGrattan 2013). Programın ilk sürümü 2000 yılında araştırmacıların kullanımına açılmış olup, o zamandan beri programda birçok önemli iyileştirmeler yapılmış ve yeni özellikler ilave edilmiştir (Ferng ve Liu 2011, McGrattan 2013, McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>).

FDS, analiz sonuçlarının görüntülenebilmesi için “Smokeview” ve “PyroSim” adlarında programlar kullanılmaktadır. “Smokeview” programı FDS ile elde edilen sonuçların görselleştirilebilmesi için kullanılabilen ücretsiz bir yardımcı yazılımdır. Bu çalışmada, Smokeview 6.7.18 ile görsel sonuçlar elde edilmiştir. PyroSim ise, lisanslı bir program olup ücretsiz deneme lisansında çalışmalar yapılmıştır. Yangın dinamikleri simülatörü farklı zaman adımları için her hücredeki kimyasal bileşenleri, hız, basınç, sıcaklık ve öz kütle gibi parametreleri hesaplamaktadır. Bunlara ilaveten, ısı yayılım hızı, ısı akısı ve kütle kayıp hızı da belirlenebilmektedir (McGrattan, 2013). Yangın dinamikleri simülatöründe kullanılan temel denklemler aşağıda verilmiştir (McGrattan 2013, McGrattan ve diğ. 2021<sup>d</sup>);

$$\text{Sürekli denklemler} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\rho u) = 0 \quad (2.2)$$

$$\text{Momentum denklemleri} \quad \frac{\partial (\rho u)}{\partial t} + \nabla (\rho u u) + \nabla p = \rho g + \nabla \tau \quad (2.3)$$

$$\text{Enerji denklemleri} \quad \frac{\partial (\rho h)}{\partial t} + \nabla (\rho u h) = \frac{dp_o}{dt} + \nabla (k \nabla T) + \dot{q}'' \quad (2.4)$$

Bu denklemlerde,  $\rho$  gazın öz kütlesini,  $u$  hızını,  $p$  basıncı,  $\tau$  viskoz gerilim tensörünü,  $h$  entalpiyi,  $k$  ısı iletim katsayısını,  $T$  sıcaklığını,  $t$  zamanı,  $g$  yer çekim ivmesini ve  $\dot{q}''$  hacimsel ısı gücünü ifade eder. Fakat yangın kaynaklı akışlar tarafından kullanılan kütle, momentum ve enerji korunumu denklemleri, yangın senaryoları için verimli bir şekilde çözülebilmeleri için basitleştirilmesi gerekmektedir. Basitleştirilmiş bu denklemler, “düşük mach sayısı” yanma denklemleri olarak adlandırılmaktadır (McGrattan ve diğ. 2021<sup>d</sup>).

Türbülanslı akışın hesaplamalı akışkanlar dinamiği çözümlenmesi, laminar akış çözümlerinden çok daha karmaşıktır. Bunun sebebi türbülanslı akışın süresizliği ve karmaşıklığıdır. Türbülanslı akışta farklı yönlerde rastgele akışlar meydana gelmektedir. Türbülanslı akışları çözmek için doğrudan sayısal simülasyon

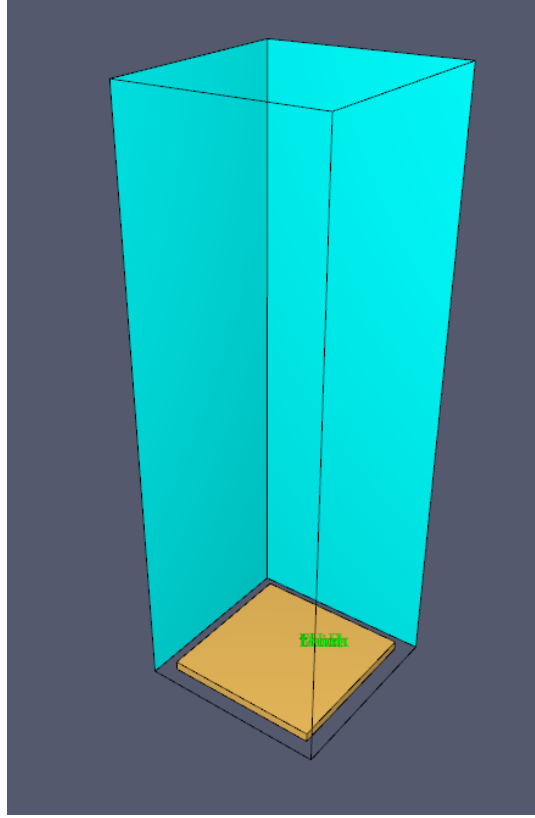
(Direct Numerical Simulation, DNS) tekniği kullanılabilir. Bununla birlikte, Reynolds sayısı arttıkça türbülanslı akışların doğrudan sayısal simülasyon metodu ile analiz edilmesi zorlaşmaktadır. Doğrudan sayısal simülasyon (DNS) yöntemine alternatif basitleştirilmiş bir metot olan büyük girdap simülasyonu (Large Eddy Simulation, LES) metodu da kullanılabilir. Türbülans alanındaki küçük girdap modellenerek büyük girdapların çözümlenmesi yapılmaktadır (Çengel ve Cimbala 2014). FDS programında hem DNS hem de LES yöntemleri ile çözüm yapılabilir (Zadeh ve diğ. 2016<sup>a</sup>, McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>). FDS, temel sayısal ağ yapısı yeterince iyiyse, DNS yöntemi ile çözüm önerilebilir (McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>, McGrattan ve diğ. 2021<sup>d</sup>).

DNS simülasyonu, yalnızca küçük ölçekli modeller için uygun olan 1 mm'den daha küçük kenar uzunluğuna sahip ağ çözünürlüğü gerektirir. Büyük girdap simülasyonunda ise daha büyük ağ yapısında çalışılabilir (Grewolls 2013, Çengel ve Cimbala 2014, McGrattan ve diğ. 2021<sup>b</sup>, McGrattan ve diğ. 2021<sup>d</sup>). Konik kalorimetrede polipropilen esaslı plakaların yanmasının modellenmesi için oluşturulan örnek kontrol hacim ve plaka Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

Yanma sırasında, yakıt ve oksijen arasında kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. FDS programında varsayılan yanma modeli olarak karışım oranı modeli kullanılmaktadır. Akış alanında belirli bir noktada yakıt olarak ortaya çıkan gazın oranı olarak tanımlanır.

$$v_F F(\text{yakıt}) + v_{O_2} O_2 (\text{Oksijen}) > \sum_i v_{p,i} \text{Yanma ürünleri} \quad (2.5)$$

Burada,  $v$  terimi yanma reaksiyonuna giren ve çıkan türlerin yanmadaki mol sayılarını ifade eder. Model, yanmanın karışım kontrollü olduğunu ve yakıt ile oksijenin reaksiyonunun sonsuz hızlı olduğunu kabul eder.



**Şekil 2.7:** Modelleme numunesi ve hesaplama hacim bölgesi

### ***Ağ (mesh) Çözünürlüğü***

FDS çözümünde akış değişkenlerinin hesaplanması için diğer hesaplamalı akışkanlar dinamiği programlarında da kullanılabilen dikdörtgensel prizma şeklinde hücrelerin tanımlandığı bir ağ yapısı meydana getirilerek bir hesaplama bölgesi oluşturulmaktadır. Hesaplama bölgesi küçük hacimlere bölünmektedir (McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>). Bir hesaplamalı akışkanlar dinamiği çözümünün doğruluğu ve başarısı ağın yapısına bağlı olarak değişmektedir (Çengel ve Cimbala 2014). Genel olarak analizlerde, öncelikle kaba bir ağ yapısı kullanılarak bir FDS giriş dosyası oluşturulması ve ardından sonuçlarda kayda değer farklılıklar görülmeyene kadar ağ yapısı kademeli olarak küçültülerek sonuçların takip edilmesi tavsiye edilmektedir. Kısaca bu işlem ağ yapısı duyarlılığı çalışması olarak adlandırılmaktadır (McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>, Zhang ve diğ. 2014). Sonuçlar, kararlı duruma gelince belirlenen ağ yapısı girdi dosyalarında kullanılması gerekmektedir. Ağ yapısının boyutlarının yarıya inmesi simülasyon zamanının  $2^4$  kadar artmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı modellemenin duyarlılığı ve simülasyon süresi, bilgisayar kapasitesi ile



etkilenmektedir (McGrattan ve diğ. 2021<sup>b</sup>). Ağ hücresinin nominal boyutu  $\delta x$  ve ısı gücü  $\dot{Q}$ , hava yoğunluğu  $\rho_\infty$ , havanın sıcaklığı  $T_\infty$ , havanın özgül ısısı  $C_p$  ve yerçekimi ivmesi  $g$  ile bulunan karakteristik yanma çapının ( $D^*$ ), ağ yapısının belirlenmesinde önemli olduğu rapor edilmiştir (McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>, Cai ve Chow 2012).

$$D^* = \left[ \frac{\dot{Q}}{\rho_\infty C_p T_\infty \sqrt{g}} \right]^{2/5} \quad (2.6)$$

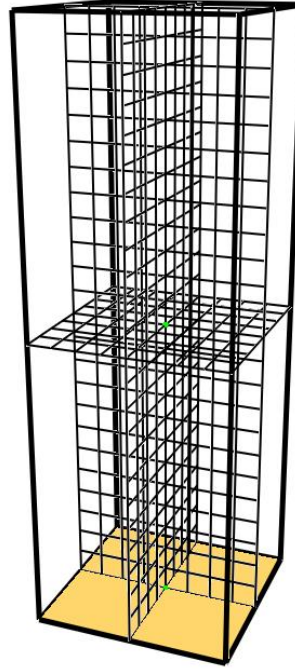
$D^*/\delta x$  oranı, yangının karakteristik çapını kapsayan hesaplama hücrelerinin sayısı olarak alınabilir. İyileştirilmiş bir ağ yapısı, LES sonuçlarının doğruluğunu artırmaktadır. FDS'nin güvenilir bir şekilde çalışmasını sağlamak için  $D^*/\delta x$  değerinin 10'dan büyük olması gerektiği rapor edilmiştir (Cai ve Chow 2012, McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>). Ierardi ve Barnett (2003), farklı ısı yayılım hızını hesaplamak için FDS (versiyon 3) metan difüzyon alev brülörünü kullanmıştır. Isı yayılım hızını hesaplamak için fiziksel alanını 0,6 m x 0,6 m boyutlarında planlamış, 15, 10, 7,5, 5, 3 ve 1,5 cm'lik ağ aralıklarında modelleme işlemini gerçekleştirmişlerdir. En iyi sonucun 1,5 cm ağ aralığında elde edildiği rapor edilmiştir.

Modelleme çalışmalarında, en iyi sonucu almak için farklı çalışmalarda farklı ağ aralıklarında değerlendirmeler de bulunmaktadır (Pettersson 2002, McGrattan ve diğ. 2021<sup>b</sup>, Bounagui ve diğ. 2003). Ağ aralığının HRR'ye etkisini görmek için FDS'de modellemeler yapılmış ve kaba ağ aralığına göre ince ağ aralığının daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir (Chen ve diğ. 2022, Zhang ve diğ. 2014). FDS çözümünün değerleri büyük oranda ağın niteliğine bağlı olarak değişmektedir (Çengel ve Cımbala 2014, McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>). Modellemenin hassasiyet analizleri, genellikle farklı ağ boyutlarına dayalı olup, çıktı parametrelerini kontrol edilmesi gerekmektedir. Sonuçların stabil bir duruma geldiği bir ağ yapısı belirlenerek, bundan sonraki hesaplamalar bu ağ yapısında değerlendirilmektedir (Brohus ve diğ. 2007). Çıktı parametreleri çok sayıda girdi parametresine, özellikle ağ aralığına, bağlı değişmektedir. Genellikle konik kalorimetre modellemelerinde 1-2 cm aralığındaki ağ aralığı önerilmektedir (Chen ve diğ. 2022, Zhang ve diğ. 2014). Tablo 2.1'de ağ sisteminin ayrıntıları verilmiştir. Ağ aralığı azaldıkça daha uyumlu sonuçlar elde edilmektedir (Zhang ve diğ. 2014).

**Tablo 2.1:** Ağ duyarlılığı analizinde ağ sisteminin ayrıntıları

Ağ	Ağ aralığı (cm)	Toplam Prizma Sayısı
Ağ (3, 3, 9)	4	81
Ağ (4, 4, 12)	3	192
Ağ (6, 6, 18)	2	648
Ağ (8, 8, 24)	1,5	1536

DNS simülasyonu, yalnızca küçük ölçekli modeller için uygun olan 1 mm'den küçük kenar uzunluğına sahip çok net bir ağ çözünürlüğü gerektirmektedir. Büyük girdap simülasyonunda ise daha büyük ağ yapısında çalışılabilmektedir (Grewolls 2013). Konik kalorimetre testi modellemesinde kullanılan ağ yapısının görünümü Şekil 2.8'de verilmiştir.



**Şekil 2.8:** Ağ geometrisi

### ***Isı yayılım Hızı (HRR) ve Piroliz Modelleme***

FDS'de hesaplanan en önemli niceliklerden biri, ısı yayılım hızıdır (HRR) (McGrattan ve diğ. 2021<sup>b</sup>). Konik kalorimetre testi, oksijen tüketimini tanımlayan bir yöntemi kullanarak ısı yayılım hızını ölçmektedir. Genel olarak bir yakıt kaynağından yayılan ısı miktarı tüketilen oksijen miktarı ile doğru orantılı olmaktadır. Denklem (2.7)'de HRR hesaplama formülü verilmiştir.

$$\dot{q} = (13.1 \times 10^3) 1.10 C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \frac{(0.2095 - X_{O_2})}{(1.105 - 1.5 X_{O_2})} \quad (2.7)$$

Burada  $\dot{q}$ , ısı yayılım hızı (kW), C, orifis plaka katsayısı ( $\text{kg}^{1/2}\text{m}^{1/2}\text{K}^{1/2}$ ),  $X_{O_2}$ , egzoz havasındaki  $O_2$ 'nin mol miktarını,  $\Delta P$ , orifis plakasındaki basınç düşüşünü (Pa),  $T_e$ , orifis plakasındaki gaz sıcaklığını ifade etmektedir (ASTM E-1354-09).

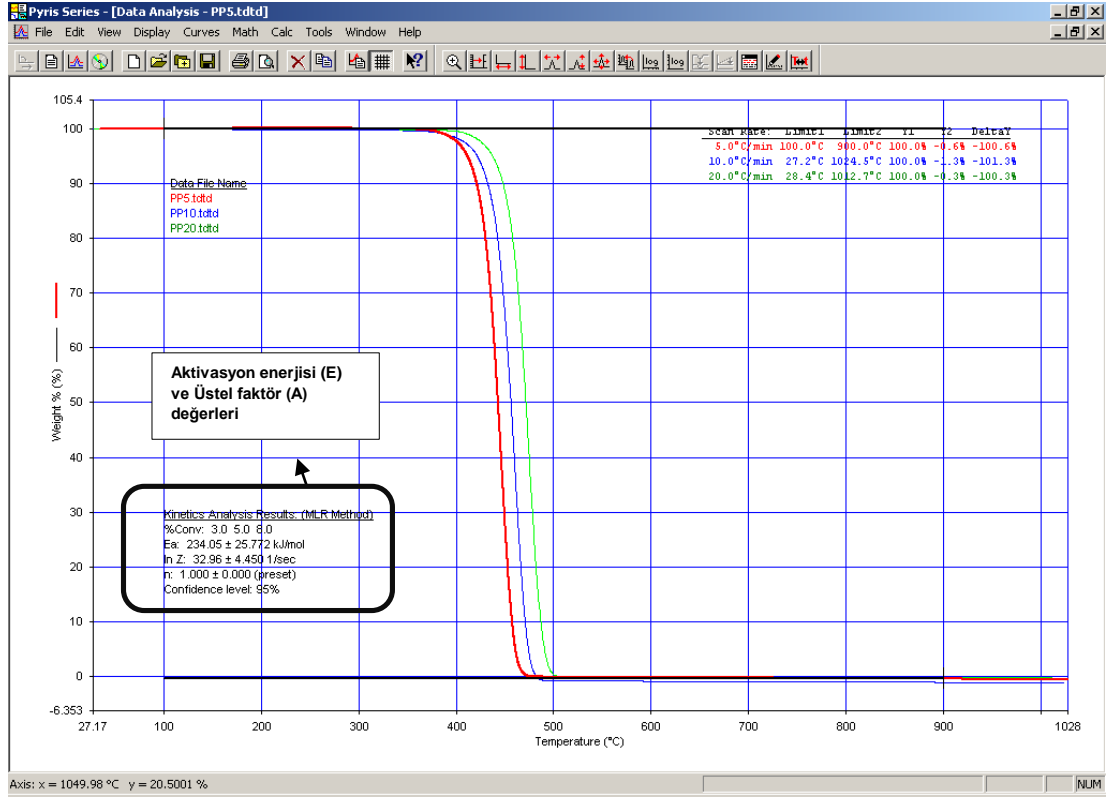
Yangın senaryolarını simüle etmek için uygun geometrilerin ayarlanması ve kullanılan malzemelerin termal özelliklerinin parametrelendirilmesi gerekir. Katıların ve sıvıların gaz üretim hızı, Arrhenius yaklaşımına dayanmaktadır. FDS modellemesinde, katı maddelerin pirolizi hesaplanırken Arrhenius eşitliği kullanılmaktadır (McGrattan ve diğ. 2021<sup>a</sup>). Arrhenius eşitliği Denklem (2.8)'de verilmektedir.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.8)$$

burada,  $E_a$ , aktivasyon enerjisi (kJ/kmol), k, reaksiyon hız sabiti, T, mutlak sıcaklık (K), A, üstel faktör ( $\text{s}^{-1}$ ), R, evrensel gaz sabitidir (J / molK). Bu özellikler genellikle bir malzemenin termal bozunma hızını belirleyen piroliz modellerine girdi olarak kullanılır. Kinetik parametrelerin aktivasyon enerjisi (E) (kJ/kmol) ve üstel faktörü (A)( $\text{s}^{-1}$ ) belirlenmesi için farklı ısıtma hızlarında termogravimetrik analizlerin yapılması gerekmektedir. Şekil 2.9'da örnek bir TGA analizi sonuçları, aktivasyon enerjisi (E) (kJ/kmol) ve üstel faktörün (A)( $\text{s}^{-1}$ ) hesaplaması görülmektedir. E ve A hesaplamalarında cihazın paket programında bulunan farklı metotlar kullanılabilir.

### ***Yanma Modeli için gereken girdi (input) değerleri***

FDS kullanarak bir simülasyon çalışması için sayısal ağ yapısını, havalandırma ortamı, modellenen problemin geometrisi, malzeme özellikleri ve sınır koşullarını içeren bir girdi dosyası oluşturulması gerekmektedir. Girdi dosyasında ayrıca istenen çıktı parametreleri hakkında bilgiler de bulunabilmektedir. Simülasyon sonuçları, hesaplama alanı, ağ boyutu, malzeme geometrisi, sınır koşulları, simülasyon zamanı, ısı akısı, yakıt geometrisi, termal özellikler, katı, sıvı ve gaz fazlarındaki malzeme özellikleri ve yanma özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Girdi dosyası ile ilgili detaylı bilgiler McGrattan ve diğ. (2021<sup>c</sup>)'de bulunmaktadır.



**Şekil 2.9:** TGA testinde aktivasyon enerjisinin (E) ve üstel faktörünün (A) değerlerinin bulunması

### ***Polimerlerin Yanması***

Katı polimerik malzemeler ısı akısına maruz kaldıklarında hem fiziksel hem de kimyasal değişikliklere uğrarlar. Katı malzemelerin termal ayrışması ile yanabilen gaz halinde uçucu maddeler ortaya çıkmaktadır. Gazların, uçucu maddelerin üretimini sürdürmek için yanan gazların malzemeye yeterli ısıyı geri beslemesi gerekir. Polimere aktarılan ısı, polimerin üzerindeki havadaki oksijenle reaksiyona girerek ısı, karbondioksit, su, toksik kimyasal gazlar ve kurum gibi yanıcı ve uçucu maddelerin oluşmasına neden olur ve bu ısının bir kısmı polimere geri aktarılarak süreç devam etmektedir. Bazı polimerler (HDPE, PP ve PMMA) yanma esnasında kalıntı madde bırakmadan tamamen gaz ürünlerine dönüşerek yanmaktadır. Bu polimerler tipik olarak katı maddeyi gaza dönüştüren yalnızca tek, birinci dereceden bir reaksiyon içerir. Kalıntı oluşmaz ve plastik tamamen piroliz edilir. Yanma sonucunda kalıntı bir madde bırakmayan polimer malzemelerin (PP, PET gibi) FDS yanma modellenmesi önce katı sonra eriyik malzemelerin özellikleri girilerek de yapılabilmektedir (McGrattan ve diğ. 2021<sup>o</sup>).

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Hammaddelerin Bilgileri

##### 3.1.1 Polipropilen (PP)

Polipropilen (Petoplen MH418) hammaddesi Petkim Petrokimya Holding A.Ş (İzmir) firmasından temin edilmiş olup firma tarafından verilen teknik özellikler Tablo 3.1’de sunulmuştur.

**Tablo 3.1:** PP malzemenin teknik özellikleri (Url-1)

Özellikler	Petoplen MH418	Birim	Metot
Erime akış hızı (230°C/2,16 kg)	4,7	g/10 min	ASTM D1238
Yoğunluk (23°C)	0,905	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D1505
Ergime noktası (DSC, 2.ısıtma)	163	°C	ASTM D3418
Akmada gerilme dayanımı	34	MPa	ASTM D638
Bükülme modülü (23°C)	1450	MPa	TS EN ISO 178
İzod darbe dayanımı (23°C çentikli)	22	J/m	ASTM D256
Rockwell sertliği	94	R-scale	ASTM D785
Deformasyon sıcaklığı (0,45 MPa)	83	°C	ISO 75

##### 3.1.2 Amonyum Polifosfat (APP)

Amonyum polifosfat, polifosforik asit ve amonyağın inorganik bir tuzu olarak bilinmektedir. Termal bozunması durumunda, oksijen veya azot içeren polimerlerle reaksiyona girerek dehidrasyon reaksiyonlarını ve karbon oluşumunu sağlayan polifosforik asit oluşturur.

Kabaran alev geciktirici sistemlerde kullanılan amonyum polifosfat (APP) (NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>), Exolit AP 423 ticari isimle Clariant (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Exolit AP 423 (faz II, n>1000) beyaz renkli, ortalama partikül büyüklüğü 8 µm, halojen içermeyen, suda büyük oranda çözünmeyen ve organik çözücülerde hiç çözünmeyen bir maddedir.

### 3.1.3 Pentaeritritol (PER)

Kabaran alev geciktirici sistemde karbon kaynağı olarak kullanılan pentaeritritol (PER) ( $C_5H_{12}O_4$ ), MKS Marmara Kimya Sanayi A.Ş. (İstanbul) firmasından temin edilmiştir.

### 3.1.4 Montmorillonit Kili (MMT)

Montmorillonit nanokili (MMT) (esanNANO 1–140) Eczacıbaşı Esan (İstanbul) firmasından temin edilmiştir. Nanokilin kimyasal yapısında başlıca bulunan inorganik maddeler Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Montmorillonit kilinin içerik analizi, Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (İLTAM) laboratuvarlarında X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) metodu kullanılarak belirlenmiştir.

**Tablo 3.2:** Montmorillonit kilinin kimyasal analizi

Montmorillonit Kil İçeriği	Miktar (%) (kütle)
SiO <sub>2</sub>	51,0 ± 1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8 ± 0,5
MgO	2,2 ± 0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 ± 0,2
CaO	0,4 ± 0,1
K <sub>2</sub> O	0,3 ± 0,1
Na <sub>2</sub> O	0,3 ± 0,2
Kızdırma Kaybı (Loss of ignition)	36,4 ± 1,0

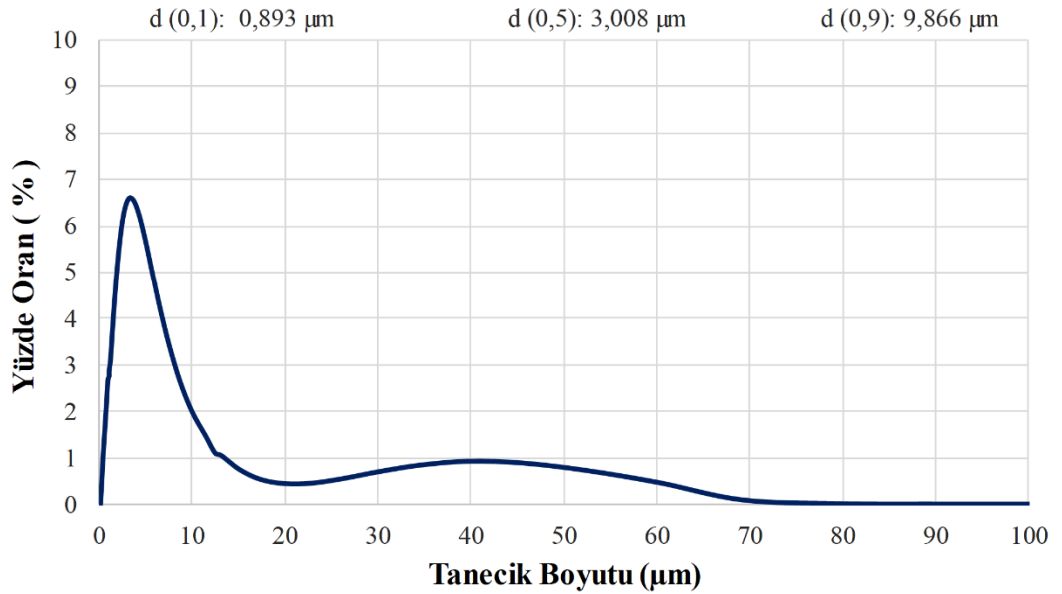
Polimer malzemelerde, kilin alev geciktiriciler ile birlikte kullanımının yanma direncinin artmasında sinerjik etkiye sebep olduğu literatürde rapor edilmiştir (Hull ve diğ. 2011, Filho ve diğ. 2005). Ayrıca farklı killer arasında, özellikle düşük miktarlarda montmorillonit (MMT) kilinin alev geciktiriciler ile kullanımının polipropilenin tutuşma ve yanma direncini artırdığı farklı çalışmalarda da tespit edilmiştir (Zhu ve diğ. 2014<sup>a</sup>, Zhu ve diğ. 2014<sup>b</sup>, Rohlmann ve diğ. 2008, Qin ve diğ. 2004, Liu ve diğ. 2014, Chen ve diğ. 2009, Fina ve diğ. 2012, Lai ve diğ. 2012, Liu ve diğ. 2011). Kil partikülleri, çok sayıda yükselen kabarcıklar tarafından itilerek yanma sırasında numunelerin içinden numunelerin yüzeyine taşınabilmekte ve yanma sırasında oluşan

karbon tabakasında yer alabilmektedir. Kil partikülleri daha güçlü karbon tabakasının oluşmasına katkı sağlayabilmektedir.

Polimerlere ilave edilen maddelerin parçacık boyutu önemli parametrelerden birisidir. Parçacık boyutu, katkı ve dolgu maddelerinin polimer içinde dağılımını etkilemektedir. Tez kapsamında kullanılan kil ve diğer maddelerin parçacık boyut analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarından hizmet alımı ile Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kuru metot yöntemi kullanılarak, ASTM E11 standardına uygun olarak yaklaşık 10 g örnek ile kil ve diğer maddelerin tane boyutları analiz edilmiştir.

Parçacık boyut dağılımı, bir numunenin yüzde kaçının belirli bir çapa veya bir çap aralığına karşılık geldiğini göstermektedir. Parçacıkların boyutları ile ilgili farklı gösterimler bulunmaktadır. En yaygın gösterimler % 10, % 50 ve % 90 kümülatif yüzdeye karşılık gelen “D10 – d(0,1)”, “D50 – d(0,5)” ve “D90 – d(0,9)” olarak verilmektedir.

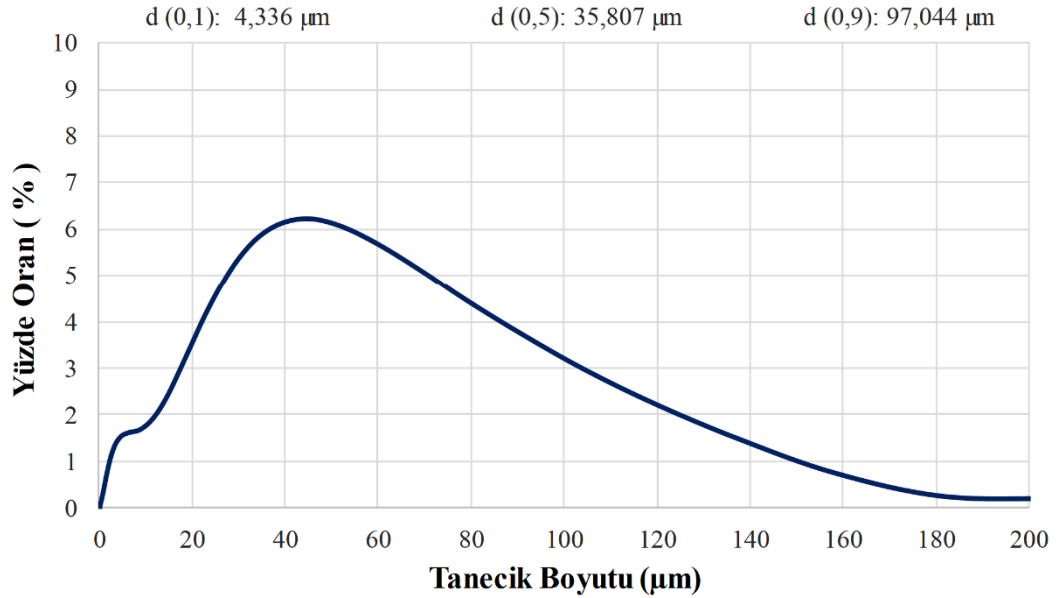
Montmorillonit kilinin kümülatif parçacık boyut dağılımı Şekil 3.1’de verilmiştir. Düzgün bir kümülatif parçacık boyutu analizinde, ortalama partikül boyutu % 50 değerine karşılık gelmektedir. Montmorillonit kilinin % 50’ye karşılık gelen tane boyutu “d(0,5)” 3,008 µm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.1: Montmorillonit kilinin tane boyut dağılımı

### 3.1.5 Borik Asit (BA)

Bor ürünlerinden borik asit (BA) ( $H_3BO_3$ ) Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletmesinden temin edilmiştir. Toz şeklinde olan borik asit, başlıca boraks ve kolemanitten üretilen önemli bir bor kimyasalıdır. Borik asit, kolemanitin sulu sülfürik asit içinde çözülmesiyle üretilen ve yan ürün olarak jips oluşumuna neden olan ve ana üründen ayrılması sonucu elde edilen bor bileşiklerinden biridir. Cam, tarım, seramik, nükleer enerji, deterjan, yağlama, tıp ve alev geciktirici gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Borik asitin kümülatif parçacık boyut dağılımı Şekil 3.2’de verilmiştir. Borik asitin % 50’e karşılık gelen ortalama tane boyutu “d(0,5)” 35,807  $\mu m$  olarak belirlenmiştir.



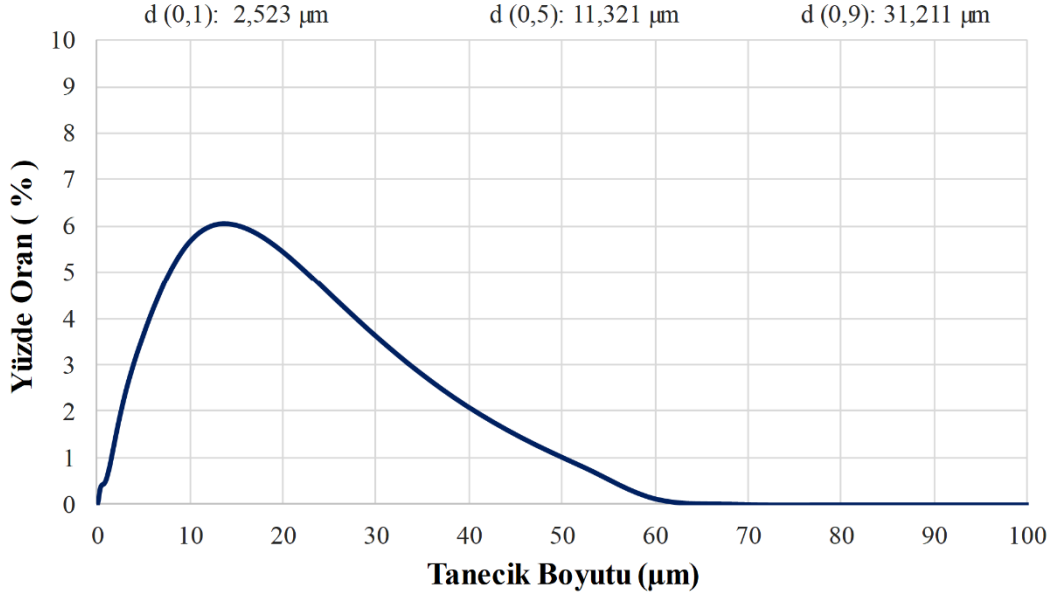
Şekil 3.2: Borik asitin tane boyut dağılımı

### 3.1.6 Ceviz Kabuğu Tozu (CKT)

Tez çalışmasında, dünyanın birçok yerinde ve ülkemizin farklı bölgelerinde yetiştirilebilen Amerikan menşeli “chandler” cevizinin Ege Bölgesinde yetişen çeşidinin kabuğu kullanılmıştır. Ceviz kabuğu tozu, bu ceviz türünün kabuklarının bilyalı planet öğütücüde küçük boyutlara indirgenmesi ile üretilmiştir. Öğütme yöntemi ile ilgili detaylı bilgi bir sonraki bölümde verilmiştir.



Ceviz kabuğu tozu içeriği ceviz türlerine göre farklı olabilmektedir. Genel olarak ceviz kabuğu içeriği % 25–26 selüloz, % 21–22 yarı selüloz ve % 49–52 ligninden oluştuğu rapor edilmiştir (Demirbas 2002, Ayrılmış ve diğ. 2012, Uzun ve Yaman 2017, Zahedi ve diğ. 2013). Ceviz kabuğu tozunun kümülatif parçacık boyut dağılımı Şekil 3.3’te verilmiştir. Ceviz kabuğu tozunun % 50’e karşılık gelen tane boyutu “d(0,5)” 11,321  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.

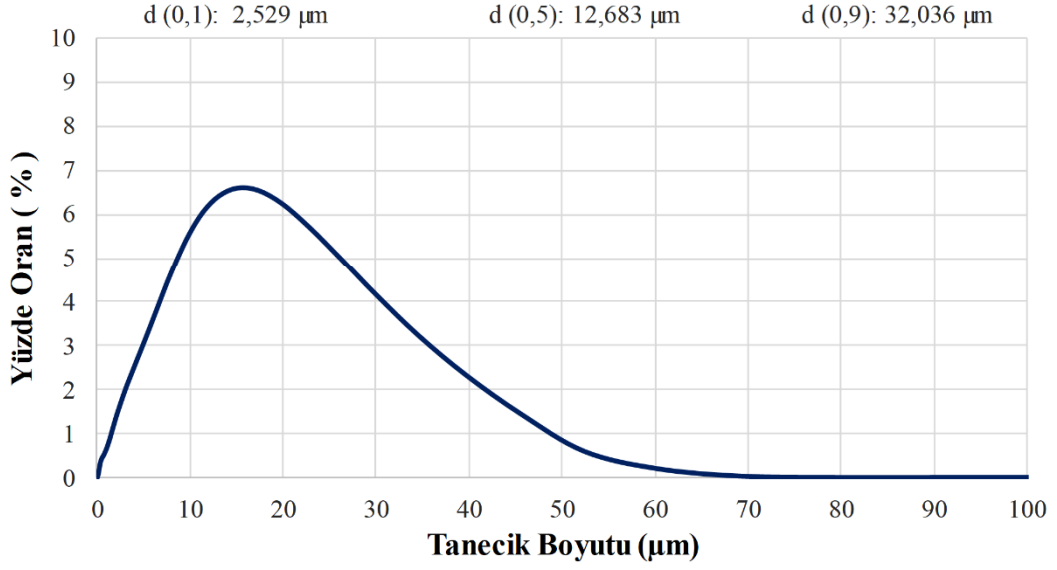


**Şekil 3.3:** Ceviz kabuğu tozunun tane boyut dağılımı

### 3.1.7 Fındık Kabuğu Tozu (FKT)

Fındık kabuğu tozu, Doğu Karadeniz bölgesinde yetişen fındıkların kabuklarının bilyalı planet öğütücüde küçük boyutlara indirgenmesi ile üretilmiştir. Fındık kabuğu içeriği fındık türlerine göre farklı olabilmektedir. Genel olarak fındık kabuğunun % 22–34 selüloz, % 15–30 yarı selüloz ve % 40–51 ligninden oluştuğu rapor edilmiştir (Demirbas 2002, Haykiri-Acma ve diğ. 2017, Yaman 2007, Salasinska ve Ryszkowska 2012).

Fındık kabuğunun kümülatif parçacık boyut dağılımı Şekil 3.4’te verilmiştir. Fındık kabuğu tozunun % 50’e karşılık gelen tane boyutu [d(0,5)] 12,683  $\mu\text{m}$  olarak tespit edilmiştir.



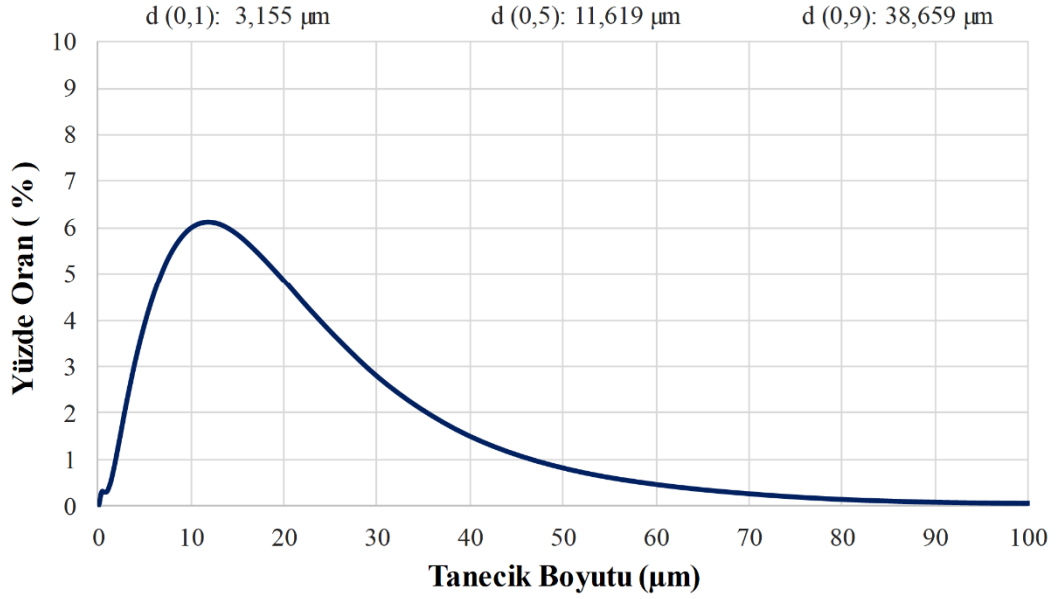
**Şekil 3.4:** Fındık kabuğu tozunun tane boyut dağılımı

### 3.1.8 Zeytin Atığı Tozu (ZAT)

Zeytin atığı (olive husk), zeytinin yağı alınmak için baskılandıktan sonra arda kalan kısmı ifade etmektedir (Siracusa ve diğ. 2001). Tez çalışmasında Fethiye/Muğla bölgesinde yetişen zeytinlerin, zeytinyağı yapımı esnasında preslenip atık olarak geriye kalan kısımları zeytin atığı olarak temin edilerek kullanılmıştır. Zeytin atığı tozu, bu atıkların bilyalı planet öğütücüde küçük boyutlara indirgenmesi ile üretilmiştir. Genel olarak zeytin atığı içeriği yaklaşık % 24 selüloz, % 23,6 yarı selüloz ve % 48,4 ligninden oluştuğu rapor edilmiştir (Demirbas 2002). Zeytin atığı tozunun kümülatif parçacık boyut dağılımı Şekil 3.5'te verilmiştir. Zeytin atığı tozunun % 50'ye karşılık gelen tane boyutu “d(0,5)” 11,619 µm'dur.

### 3.1.9 Uçucu Kül (UK)

Toz kömürün termik santrallerde yakılması sonucu oluşan ve yanma odasından egzoz gazları ile taşınarak elektro filtrelerde toplanan kül, uçucu kül olarak adlandırılır. Uçucu kül yanma esnasında kömürdeki yanmayan mineral maddelerden veya eksik yanmadan geriye kalan az miktardaki karbondan oluşan küçük boyutlu partiküllerdir.



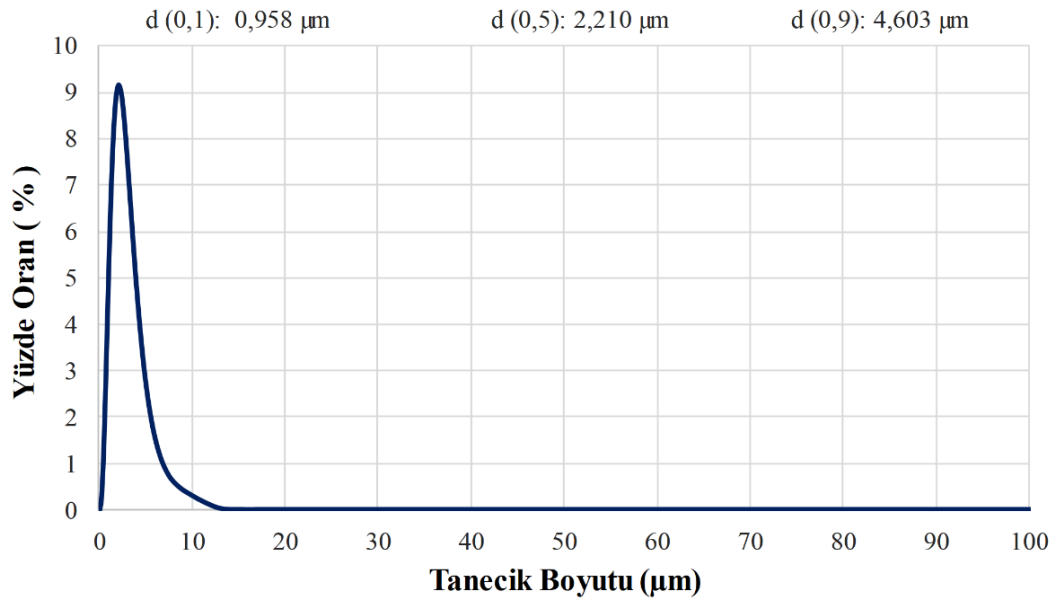
**Şekil 3.5:** Zeytin atı tozunun tane boyut dağılımı

Uçucu külün özellikleri, kömürün bileşimine ve yanma işlemine göre değişmektedir. Genel olarak çevreye zararlı olduklarından dolayı filtrelerde toplanan uçucu küller depolanır ve farklı yerlerde kullanılabilir (Türker ve diğ. 2009, Nath ve diğ. 2009). Uçucu küller ASTM C 618 standardına göre F ve C sınıfı olmak üzere ikiye ayrılırlar. F sınıfı uçucu küllerin içeriğinde toplam  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  yüzdesi % 70'in üzerinde ve CaO yüzdesi ise % 10'un altındadır. Bundan dolayı, bunlar düşük kireçli uçucu kül olarak bilinmektedir. C sınıfı uçucu küllerin içeriğinde toplam  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  yüzdesi % 50'in üzerinde ve CaO yüzdesi ise % 10'un üzerindedir. Bu uçucu küller de yüksek kireçli uçucu küller olarak adlandırılabilir. F sınıfı uçucu küller bağlayıcılık özellikleri zayıftır, fakat C sınıfı küllerin bağlayıcılık özellikleri daha iyidir. F sınıfı küller bitümlü kömürlerden elde edilirken, C sınıfı küller linyit veya yarı bitümlü kömürlerden elde edilmektedir (Türker ve diğ. 2009, Blissett ve Rowson 2012). Uçucu küllerin içerik analizi, Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (İLTAM) X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Çatalağzı (CUK), Kemerköy (KUK) ve Afşin-Elbistan (AUK) uçucu küllerin ana oksit ve kızdırma kaybı miktarları Tablo 3.3'te verilmiştir. Tablo 3.3'deki  $\text{LOI}_{105}$ ,  $105^\circ\text{C}$ 'de kurutma işlemi sonucunda numuneden ayrılan nem miktarını,  $\text{LOI}_{550}$ ,  $550^\circ\text{C}$ 'de numuneden ayrılan madde miktarını ve  $\text{LOI}_{1050}$ ,  $1050^\circ\text{C}$ 'de numuneden ayrılan madde miktarını göstermektedir.

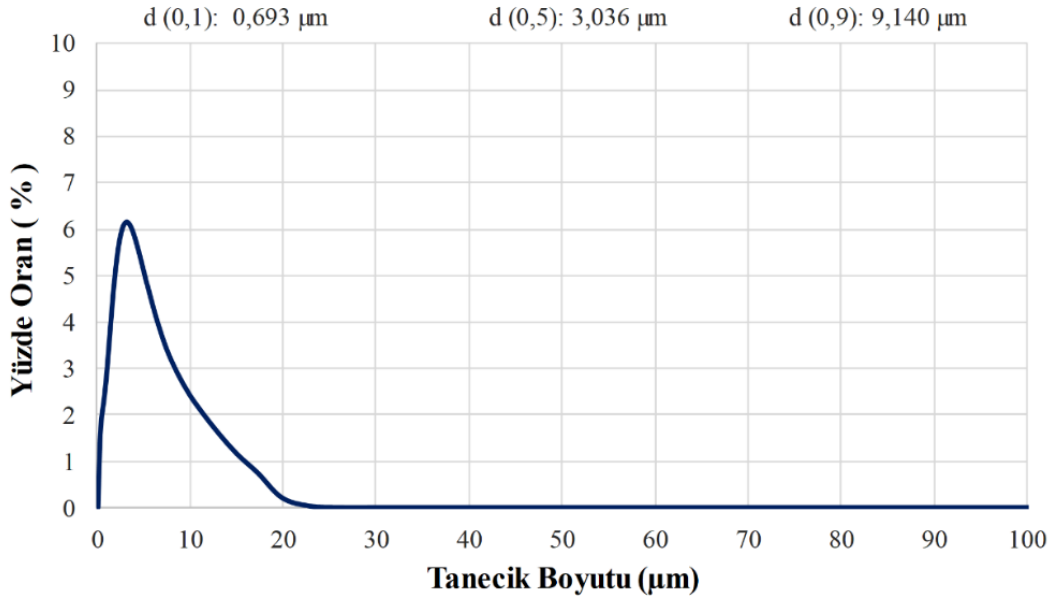
**Tablo 3.3:** Çatalağzı, Kemerköy ve Afşin-Elbistan uçucu küllerin XRF analiz sonuçları

Ana Oksit Element	Birim Ağırlıkça	Afşin Elbistan Uçucu Kül (AUK)	Kemerköy Uçucu Kül (KUK)	Çatalağzı Uçucu Kül (CUK)
SiO <sub>2</sub>	%	19,960	6,222	47,720
TiO <sub>2</sub>	%	0,579	0,185	1,486
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	7,358	2,693	24,350
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	7,268	3,384	6,603
MgO	%	1,841	0,476	2,187
CaO	%	38,570	49,940	1,811
Na <sub>2</sub> O	%	< 0,014	< 0,014	0,867
K <sub>2</sub> O	%	0,534	0,846	4,281
MnO	%	0,058	0,048	0,089
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,035	0,011	0,025
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,387	0,288	0,238
SO <sub>3</sub>	%	18,250	22,730	0,780
Nem Miktarı (LOI <sub>105</sub> )	%	1,092	1,394	0,796
Kızdırma kaybı (LOI <sub>550</sub> )	%	1,092	4,183	2,388
Kızdırma kaybı (LOI <sub>1050</sub> )	%	10,625	5,079	2,288

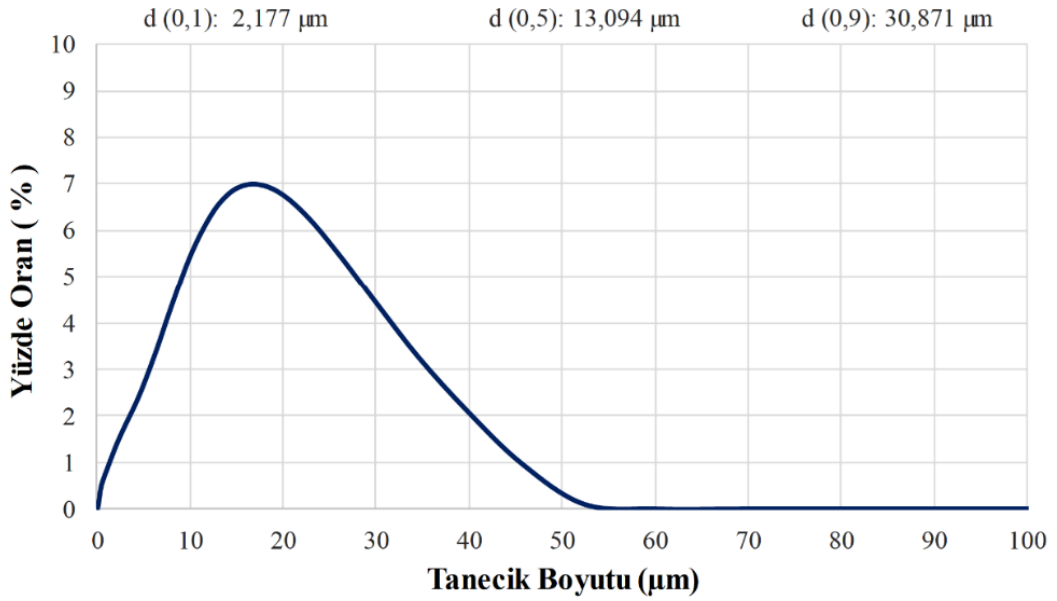
Çatalağzı, Kemerköy ve Afşin-Elbistan termik santrallerinden temin edilen uçucu küllerin bilyalı planet öğütücüde boyutlarının küçültülmesi sonrası parçacık boyut dağılımları sırasıyla Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de verilmiştir.



**Şekil 3.6:** Çatalağzı uçucu külün tane boyutu dağılımı



Şekil 3.7: Kemerköy uçucu külün tane boyut dağılımı



Şekil 3.8: Afşin-Elbistan uçucu külün tane boyut dağılımı

Çatalağzı, Kemerköy ve Afşin-Elbistan uçucu küllerin % 50'e karşılık gelen tane boyutları "d(0,5)" sırasıyla 2,210 µm, 3,036 µm ve 13,094 µm olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, bu uçucu küllerin % 90'e karşılık gelen tane boyutları "d(0,9)" ise sırasıyla 4,603 µm, 9,140 µm ve 30,871 µm olarak belirlenmiştir.

## 3.2 Numune Üretim Yöntemleri

### 3.2.1 Tane Boyutu Küçültme İşlemi

Polimer esaslı kompozit malzemelerde kullanılan toz maddelerin partikül boyutlarının malzemenin ısıl, yanma ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerinden dolayı, boyutları küçültülerek kullanılmıştır.

Öncelikle ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve zeytin atığı temin edilmiş, temin edilen maddeler kırılarak küçük parçalara ayrılmıştır (Şekil 3.9).



**Şekil 3.9:** Ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve zeytin atığı ham hali

Partikül küçültme işlemi, MTI Corporation SFM-1 (QM-3SP2) model bilyalı planet öğütücüde, 500 ml iç hacmine sahip iki çelik kap ve 5 ve 10 mm çaplarında çelik bilyeler kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.10). Öğütme işlemi için planet öğütücü yaklaşık  $300 \text{ min}^{-1}$  hız ve 60 dakika çalıştırılmıştır. Planet sistemli öğütücü sonrası tozlar 45  $\mu\text{m}$  elekten geçirilmiştir. Örnek olarak ceviz kabuğu tozunun elenmemiş hali Şekil 3.11’de ve 45  $\mu\text{m}$  elekten geçirilmiş hali Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Öğütme işleminden sonra eleklerden eleme yöntemiyle elde edilen tozlar kompozit malzeme üretimlerinde kullanılmıştır.



**Şekil 3.10:** Planet sistemli bilyalı öğütücü



**Şekil 3.11:** Planet sistemli öğütücü sonrası ceviz kabuğu tozu



**Şekil 3.12:** Planet sistemli öğütücü sonrası 45 µm elekten elenmiş ceviz kabuğu tozu

### 3.2.2 Ekstrüder ve Enjeksiyon Üretimi

Kompozit malzemeye ilave edilen APP, PER, MMT, BA, organik maddeler ve uçucu küller ekstrüzyon üretimi öncesi 24 saat boyunca  $100 \pm 2$  °C sıcaklıktaki etüv kurutma fırınında bekletilmiştir. Hammadde olarak kullanılan polipropilen ve Ma-g-PP granül formunda, diğer maddeler ise toz formunda bulunmaktadır. Ekstrüzyon öncesi granül ve toz maddelerinin karışımı Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



**Şekil 3.13:** Ekstrüzyon öncesi granül ve toz maddelerin karışımı

Polipropilenin diğer dolgu ve alev geciktirici maddeler ile karıştırılma işlemi çift vidalı ekstrüder kullanılarak yapılmıştır. Numune üretiminde kullanılan ekstrüder makinesi ve ekstrüderden malzeme çıkışı Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'te, ekstrüzyon sonrası elde edilen granül formundaki kompozit malzeme Şekil 3.16'da görülmektedir. Bu işlemler için Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi ve Erciyes Üniversitesi Nano-Araştırma Merkezi (ERNAM)'dan hizmet alımı yapılmıştır. Çift vidalı ekstrüder üretim değerleri, vida hızı  $200 \text{ min}^{-1}$ , besleme hızı  $20 \text{ min}^{-1}$ , kırıcı hızı  $17 \text{ min}^{-1}$ , vida uzunluğu/çapı L/d 1000/20 mm ve üretim sıcaklığı 175–180–185–190–



195–200 °C'dir (Kurt ve Mengenoğlu 2011, Genovese ve Shanks 2007, Dong ve diğ. 2013).



**Şekil 3.14:** Ekstrüder makinesi



**Şekil 3.15:** Ekstrüderden kompozit malzeme çıkışı



(a)

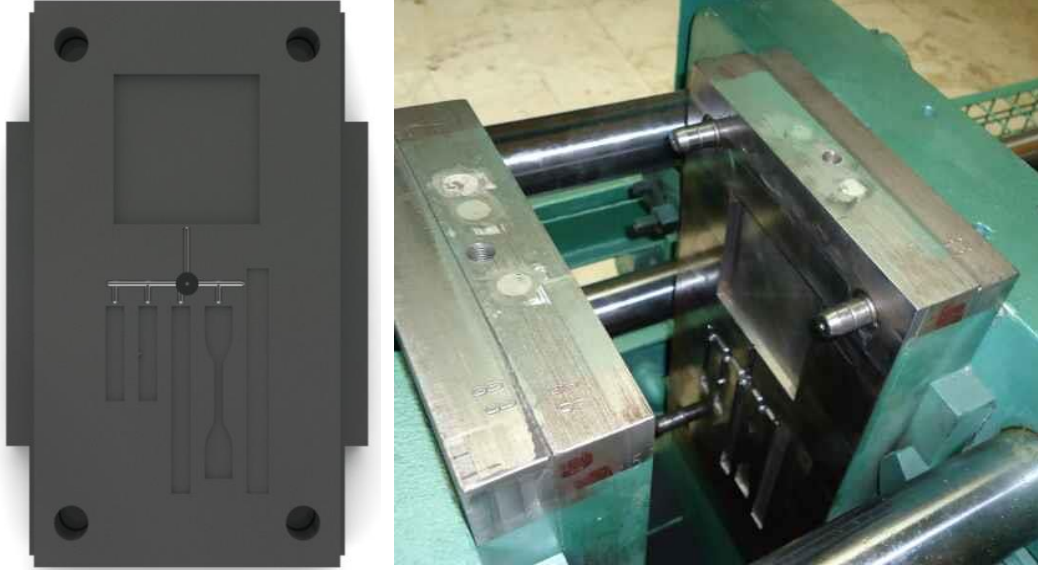


(b)

**Şekil 3.16:** Ekstrüzyon sonrası granül formdaki a) Kemerköy uçucu kül ilaveli kompozit malzeme b) Borik asit ilaveli kompozit malzeme



Ekstrüderden elde edilen granül formundaki polipropilen esaslı kompozit malzemeler, enjeksiyon üretimi öncesi 6 saat boyunca  $100 \pm 2$  °C sıcaklıktaki etüv fırınında kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işleminden sonra katkı granüllerin ısıl bozunma, yanma ve mekanik testleri için gerekli boyutlardaki numune üretimleri için hazırlanmış olan ve Şekil 3.17'de görülen özel bir kalıp kullanılmıştır. Enjeksiyon makinesi üretim sıcaklıkları 170–175–180–185 °C olup, Şekil 3.18'de numune üretiminde kullanılan plastik enjeksiyon makinesi görülmektedir.

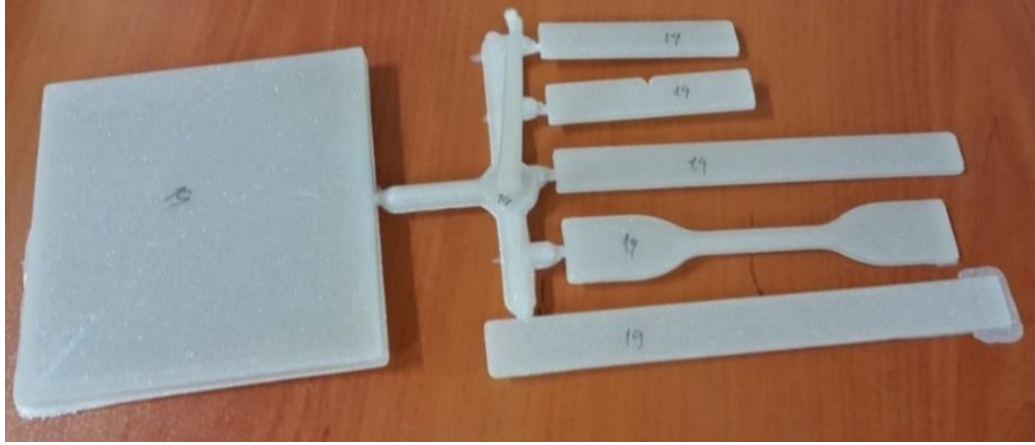


**Şekil 3.17:** Plastik enjeksiyon kalıbı



**Şekil 3.18:** Plastik enjeksiyon makinesi

Plastik enjeksiyon kalıbından çıkartılmış polipropilen esaslı örnek bir kompozit malzemenin üretim sonrası genel görünümü Şekil 3.19’da verilmiştir. Farklı testler için aynı kalıpta üretilen numune parçaları kalıptan ayrılarak temizlenip testler için hazır hale getirildikten sonra  $23 \pm 1$  °C sıcaklık ve  $\% 50 \pm 3$  bağıl nem ortamında NÜVE TK 252 model şartlandırıcıda 24 saat bekletilmiştir. Standart koşullarda deney yapmak için kullanılan şartlandırıcının genel görünümü Şekil 3.20’de gösterilmiştir.



**Şekil 3.19:** Plastik enjeksiyon kalıbından çıkartılmış deney numunesi



**Şekil 3.20:** Şartlandırıcı ünitesi

### 3.3 Üretilen Numunelerin İçerikleri

Üretilen polipropilen esaslı kompozit malzemelerin kompozisyonları Tablo 3.4 – 3.10’da verilmiştir. Kabaran alev geciktirici (KAG) oluşumunda kullanılan APP/PER ve APP/organik madde oranı 3/1 olarak uygulamaya alınmıştır (Huang ve diğ. 2010, Chen ve diğ. 2013, Zhu ve diğ. 2014<sup>a</sup>). KAG, CKT, FKT, ZAT, MMT ve uçucu kül maddeleri ilave edilerek elde edilen kompozit malzeme üretimlerinde, polipropilen hammaddesinden aynı oranda eksiltile yapılmıştır. Borik asit (BA) ilaveli PP kompozitlerinde, KAG sentezinde APP’nin yerine kısmi olarak BA eklenmiştir.

**Tablo 3.4:** MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları

Numune Adı	PP	KAG		MMT
		APP	PER	
PP	100	–	–	–
PP_MMT	98			2
PP20KAG	80	15,00	5,00	–
PP20KAG_MMT	78	15,00	5,00	2
PP25KAG	75	18,75	6,25	–
PP25KAG_MMT	73	18,75	6,25	2

**Tablo 3.5:** BA ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları

Numune Adı	PP	KAG			MMT
		APP	PER	BA	
PP	100	–	–	–	–
PP25KAG_MMT	73	18,75	6,25	–	2
PP25KAG1,25BA_MMT	73	17,50	6,25	1,25	2
PP25KAG2,5BA_MMT	73	16,25	6,25	2,50	2
PP25KAG3,75BA_MMT	73	15,00	6,25	3,75	2
PP25KAG5BA_MMT	73	13,75	6,25	5,00	2

**Tablo 3.6:** CKT ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları

Numune Adı	PP	KAG			MMT
		APP	PER	CKT	
PP	100	–	–	–	–
PP25KAG_MMT	73	18,75	6,25	–	2
PP25KAG1/3CKT_MMT	73	18,75	–	6,25	2
PP5CKT_MMT	93	–	–	5,00	2
PP15CKT_MMT	83	–	–	15,00	2
PP25CKT_MMT	73	–	–	25,00	2

**Tablo 3.7:** FKT ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları

Numune Adı	PP	KAG			MMT
		APP	PER	FKT	
PP	100	–	–	–	–
PP25KAG_MMT	73	18,75	6,25	–	2
PP25KAG1/3FKT_MMT	73	18,75	–	6,25	2
PP5FKT_MMT	93	–	–	5,00	2
PP15FKT_MMT	83	–	–	15,00	2
PP25FKT_MMT	73	–	–	25,00	2

**Tablo 3.8:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları

Numune Adı	PP	KAG			MMT
		APP	PER	ZAT	
PP	100	–	–	–	–
PP25KAG_MMT	73	18,75	6,25	–	2
PP25KAG1/3ZAT_MMT	73	18,75	–	6,25	2
PP5ZAT_MMT	93	–	–	5,00	2
PP15ZAT_MMT	83	–	–	15,00	2
PP25ZAT_MMT	73	–	–	25,00	2

**Tablo 3.9:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları

Numune Adı	PP	KAG			UK	Ma-g-PP
		APP	PER			
PP	100	–	–	–	–	
PP25KAG	75	18,75	6,25	–	–	
PP25KAG2CUK	73	18,75	6,25	2	5	
PP25KAG2AUK	73	18,75	6,25	2	5	
PP25KAG2KUK	73	18,75	6,25	2	5	

**Tablo 3.10:** CUK ilaveli PP kompozitlerin kompozisyonları

Numune Adı	PP	KAG			UK	Ma-g-PP
		APP	PER			
PP	100	–	–	–	–	
PP25KAG	75	18,75	6,25	–	–	
PP20KAG5CUK	75	15,00	5,00	5	5	
PP10KAG15CUK	75	7,50	2,50	15	5	
PP25CUK	75	–	–	25	5	

Uçucu küller ile polipropilen arasında etkileşimi artırmak için kullanılan maleik anhidrit polipropilen (Ma-g-PP) hammaddeden eksiltme yapılmadan ilave edilmiştir.

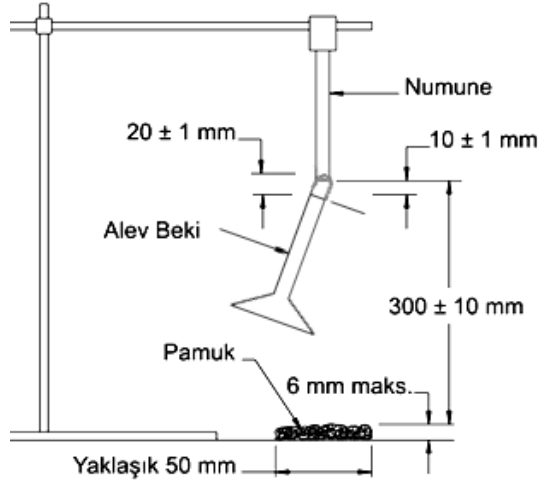
### 3.4 Test Yöntemleri

#### 3.4.1 UL 94 Dikey Yanma Testi

UL 94 dikey yanma testi polimer malzemelerin tutuşması, yanması, damlaması ve alevin gelişmesi hakkında bilgi veren bir yanma testidir. ASTM D 3801 standardına eşdeğer olan UL 94 standardına uygun dikey yanma testleri, Pamukkale Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Yanma Laboratuvarında bulunan UL 94 Yanma Test cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.21). Testlerde standartlara uygun olarak  $13,0\pm 0,5$  mm,  $125\pm 5$  mm ve  $3,2\pm 0,5$  mm boyutlarında numuneler kullanılmıştır (UL 94, ASTM D 3801). UL 94 dikey yanma testi detayları ve örnek test uygulaması Şekil 3.22'de gösterilmektedir.



Şekil 3.21: UL 94 yanma test cihazı



(a)



(b)

**Şekil 3.22:** (a) UL 94V dikey yanma test detayları ve (b) örnek test uygulaması (UL 94)

Testlerde numune, ilk olarak standart aleve (20 mm uzunluğunda) 10 saniye süresince maruz bırakılır. Daha sonra alev beki numuneden 15 cm uzaklaştırılır. Alev beki uzaklaştırıldıktan sonra numunenin yanma süresi ( $t_1$ ) tespit edilir. Numune sönerse tekrar alev beki 10 saniye daha aleve maruz bırakılır. Alev beki uzaklaştırıldıktan sonra ikinci yanma süresi ( $t_2$ ) belirlenir. Daha sonra korlanma durumu varsa korlanma süresi ( $t_3$ ) belirlenir. Aynı zamanda numunenin yanma esnasında damlama olup olmadığı ve alt tarafta bulunan pamuğun tutuşup tutuşmadığı kontrol edilir. Her bir numune için en az 5 test yapılması gerekmektedir. Bu işlemler sırasında süreler ( $t_1$ ,  $t_2$  ve  $t_3$ ) kayıt altına alınır. Bu süreler, damlama durumu ve pamuğun tutuşma durumu dikkate alınarak numunelerin Tablo 3.11'deki kriterlere göre sınıflandırması yapılır.

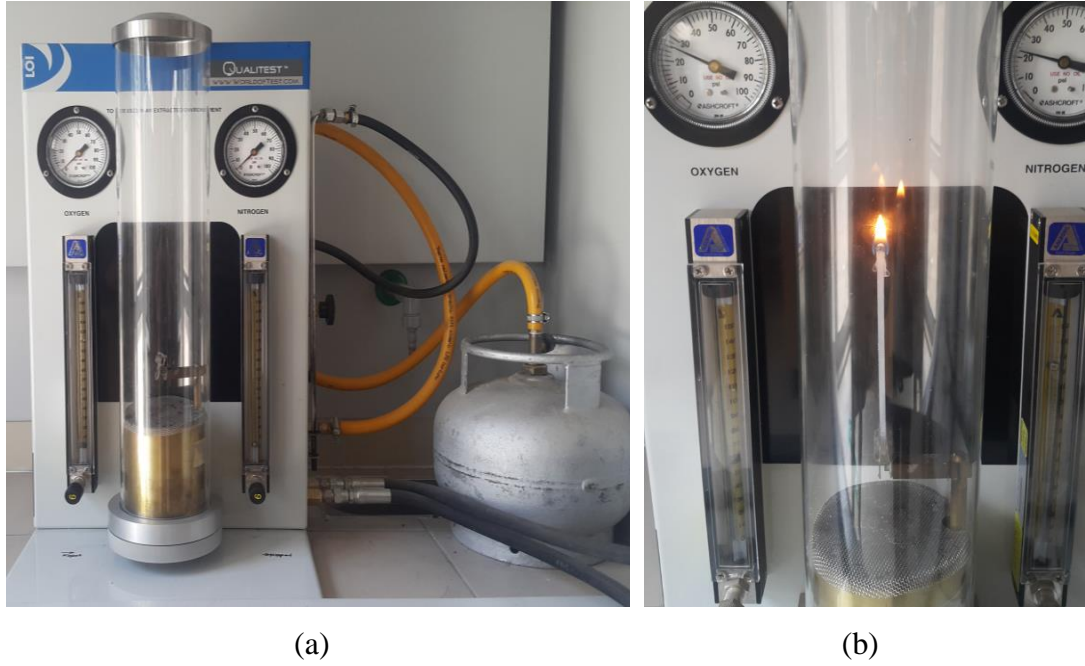
**Tablo 3.11:** UL 94V dikey yanma durumunun sınıflandırılması (UL 94)

Kriterler	V0	V1	V2
Her bir numune için alev sonrası zamanı $t_1$ veya $t_2$	$\leq 10s$	$\leq 30s$	$\leq 30s$
5 numune için toplam alev sonrası zamanı ( $t_1 + t_2$ )	$\leq 50s$	$\leq 250s$	$\leq 250s$
Her bir numune için ikinci tutuşturmadan sonraki alev sonrası zamanı + korlanma zamanı ( $t_2 + t_3$ )	$\leq 30s$	$\leq 60s$	$\leq 60s$
Her bir numune için alevlenme veya korlanma zamanında numune tutucuya ulaşip ulaşmadığı	Hayır	Hayır	Hayır
Pamuk üzerine düşen parçacıkların pamuğu yakma durumu	Hayır	Hayır	Evet



### 3.4.2 Limit Oksijen İndeksi (LOI) Testi

Limit oksijen indeksi (LOI) testi (ASTM D2863-17), bir malzemenin alevli tutuşması ve yanmaya başlaması için gerekli olan oksijen ve azot karışımındaki bulunması gereken minimum oksijen konsantrasyonunun tespitinde kullanılmaktadır. Bu değer, bir polimer malzeme üzerinin tutuşması ve yanmanın devam etmesi için ortamdaki minimum oksijen konsantrasyonunu temsil etmektedir. Qualitest LOI analiz cihazı (Pamukkale Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı) kullanılarak limit oksijen indeksi (LOI) testi yapılmıştır. ASTM D2863-17 standardına uygun olarak boyutları  $100 \text{ mm} \pm 0,5 \times 6,5 \text{ mm} \pm 0,5 \times 3,2 \pm 0,25 \text{ mm}$  olan numunelerin testleri yapılmıştır. Limit oksijen indeksi cihazı ve örnek uygulama Şekil 3.23'te gösterilmiştir. Numune, cihazdaki oksijen ve azot gazlarının farklı oranlarda karışım yapıldığı silindirik şeffaf oda içerisine yerleştirildikten sonra  $16 \pm 4 \text{ mm}$  uzunluğunda aleve 30 s süre ile maruz bırakılır. Numunenin tutuştuğu ve kendiliğinden söndüğü oksijen oranı numunenin LOI değeri kabul edilir. LOI değeri yükseldikçe malzemenin tutuşmasının daha zor olacağını değerlendirilmektedir. Farklı yaklaşımlar olmakla birlikte LOI değerinin kritik değeri 25 olarak rapor edilmiştir. Bu değer altında olan polimerlerin kolay tutuşup yanabileceği değerlendirilmektedir (Krevelen ve Nijenhuis 2009).



Şekil 3.23: (a) Limit oksijen indeksi cihazı ve (b) Örnek uygulama

### 3.4.3 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polipropilen esaslı kompozit malzemelerin ısıl bozunma davranışları Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak yapılan termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir. Testler, 200 ml/min debide sağlanan azot gazı ortamında, 5, 10 ve 20 °C/min sıcaklık artırımını ile 30 – 1000 °C sıcaklık aralığında seramik numune kapları kullanılarak yaklaşık 10 mg kütlede numunelerle gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz test cihazı Şekil 3.24'te gösterilmiştir.



Şekil 3.24: Termogravimetrik analiz test cihazı

### 3.4.4 Konik Kalorimetre

Konik kalorimetre testleri, malzemelerin yangın dayanımını ve özelliklerini belirlemek için kullanılır. Konik kalorimetre testi ile zamana göre ısı yayılım hızı (HRR), toplam ısı yayılım miktarı (THR), tutuşma zamanı (TTI) ve kütle kayıp hızı gibi

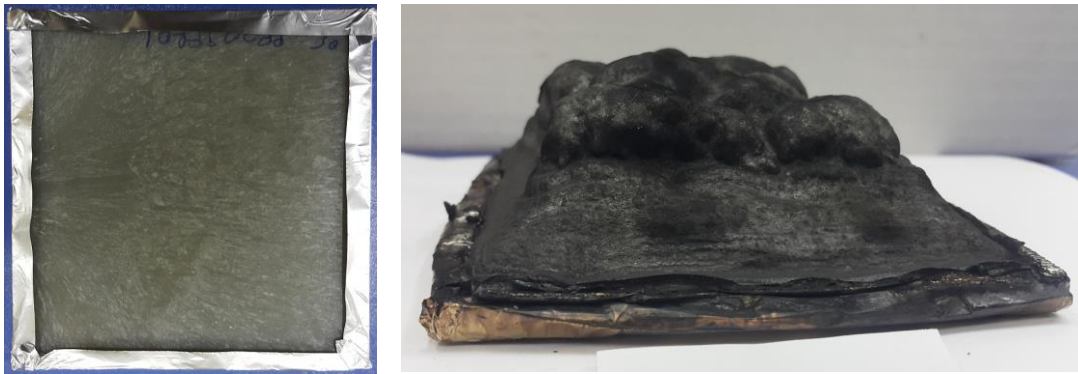


yanma ile ilgili birçok parametre ve is, CO, CO<sub>2</sub>, NO gibi zehirli emisyonlar elde edilebilmektedir. Konik kalorimetre testi cihazı Şekil 3.25'te gösterilmiştir.

Konik kalorimetre testleri ASTM E-1354-09 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin ölçüleri 100 mm x 100 mm x 6 mm olup, sadece üst kısmı açık kalacak şekilde alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Numuneler, dikey olarak 20-35-50 kW / m<sup>2</sup>'lik dış ısı akılarına maruz bırakılmış ve her test en az üç defa tekrarlanarak ortalama değer alınmıştır. Kabaran alev geciktirici içeren örnek bir malzemenin konik kalorimetre testi öncesi ve sonrası görüntüleri Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.25: Konik kalorimetre test cihazı



Şekil 3.26: PP25KAG2CUK kompozitinin konik kalorimetre testi öncesi ve sonrası görüntüleri

### 3.4.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), bir malzemenin ısıtılma ve soğutulması ile farklı ısıl özelliklerinin (erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, faz değişiklikleri, kristallenme sıcaklığı, özgül ısı) tespiti için kullanılmaktadır.

Perkin Elmer Diamond DSC cihazı kullanılarak, yaklaşık 10 mg numune, azot gazı ortamında 20 ml/min akış hızında ve  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sıcaklık artışı şartlarında alüminyum kap kullanarak testler yapılmıştır (Ristić ve diğ. 2018). Numune cihaz içinde izole edilmiş küçük odacık şeklindeki bir bölüme yerleştirilir. DSC cihazından sıcaklığa bağlı olarak ısı akış grafiği elde edilir (Beşergil, 2015). Polipropilenin kristallik derecesi, yaklaşık % 50 – % 70 aralığındadır. Kristallik derecesi ( $X_c$ ), aşağıdaki denklem kullanılarak erime entalpi değerlerinden belirlenmiştir.

$$X_c = H_m / (H_m^{\circ} * W_p) \cdot 100 \quad (3.1)$$

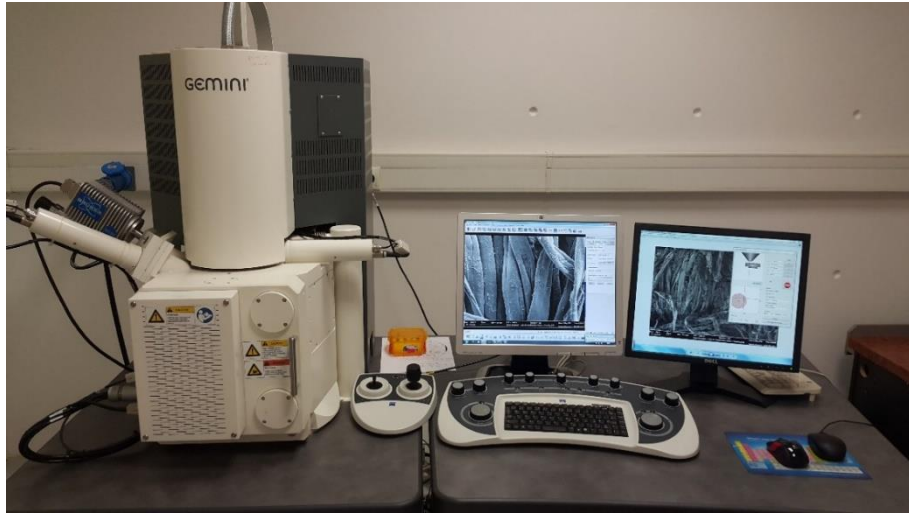
$H_m$ , DSC testinden ölçülen erime entalpisidir.  $H_m^{\circ}$ , % 100 kristalin PP'nin teorik erime entalpisidir ve değeri  $209\text{ J/g}$ 'dür ve  $W_p$  kompozit malzemede PP'nin ağırlık yüzdesidir (Selvakumar ve Manoharan 2014). Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı Şekil 3.27'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.27:** Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) testi cihazı

### 3.4.6 Malzeme Morfolojisi (SEM)

Polipropilen esaslı kompozit malzemelerin morfolojik yapıları, taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazı ile görüntülenmiştir. SEM incelemeleri Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (İLTAM)'nde, Zeiss Gemini marka Supra 40VP model cihaz kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.28). Numunelere incelemeden önce altın kaplama yapılmış (Şekil 3.29) ve 10kV hızlandırma gerilimi kullanılarak incelenmiştir. SEM görüntüleri Izod darbe deneyinde kırılan yüzeylerden yapılmıştır.



Şekil 3.28: SEM cihazı



Şekil 3.29: SEM öncesi numunelerin hazırlanması

### 3.4.7 Isı İletim Katsayısı Ölçümü

Bu çalışmada, ısı iletim katsayısı ölçümleri ASTM C1113 standardına uygun olarak Kyoto QTM-500 cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.30). Numunelerin boyutu 100 mm x 100 mm x 20 mm'dir. Sonuçlar, en az üç ölçümün ortalama değerleridir.



**Şekil 3.30:** Isı iletim katsayısı ölçüm cihazı

### 3.4.8 Yoğunluk

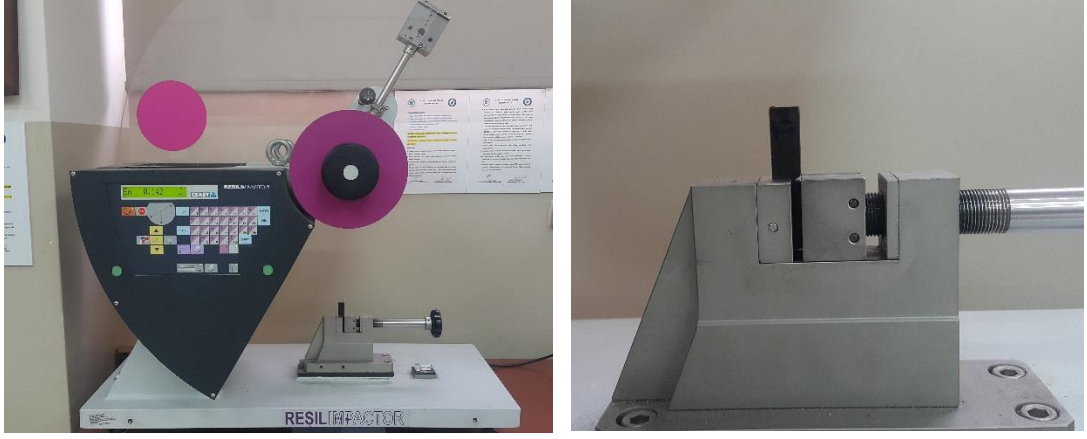
Polipropilen kompozit numunelerin boyutları ölçülüp ve aynı zamanda hassas terazi ile 0,1 g hassasiyeti ile kütleleri ölçülerek her bir numunenin yoğunlukları belirlenmiştir (ASTM D1622–08).

### 3.4.9 Izod Çentik Darbe Deneyi

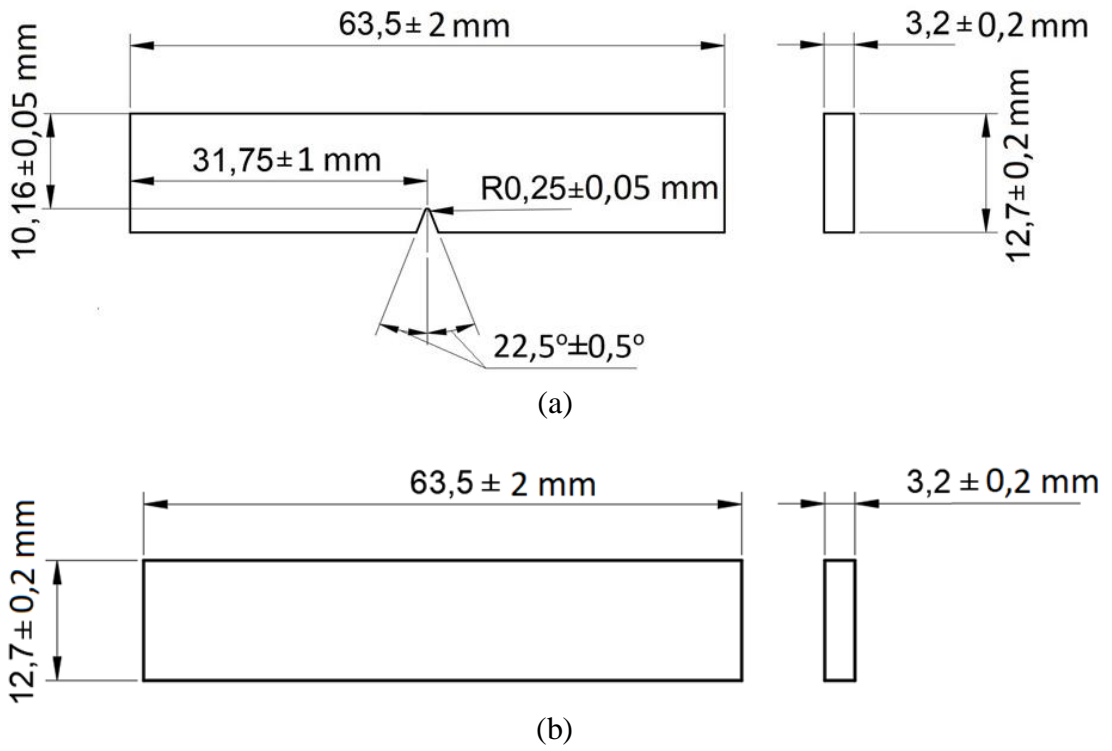
Izod çentik darbe testi, malzemenin plastik deformasyon sırasında enerjii emme yeteneği olan malzemenin tokluğunu belirtir. Çeşitli mühendislik malzemeleri, uygulama sırasında darbeye veya ani uygulanan yüke dayanmak zorundadır. Bu nedenle, darbe testi, bir darbe yükü uygulayarak standart çentikli veya çentiksiz çubuğu kırmak için gereken enerjii ölçer.

Farklı sıcaklıklar altında polipropilen esaslı kompozit numunelere çentikli ve çentiksiz olarak Izod darbe testleri Şekil 3.31’de gösterilen CEAST marka cihaz ile ASTM D256 standardına uygun olarak yapılmıştır.

Şekil 3.32’de gösterilen ölçülerde, çentikli ve çentiksiz olarak hazırlanan numuneler  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve oda sıcaklığında ( $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gerekli şartlandırıcı koşullarında bekletilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir üretimden en az 5 adet deney yapılmış olup, ortalamaları hesaplanmıştır.



Şekil 3.31: CEAST marka Izod darbe cihazı

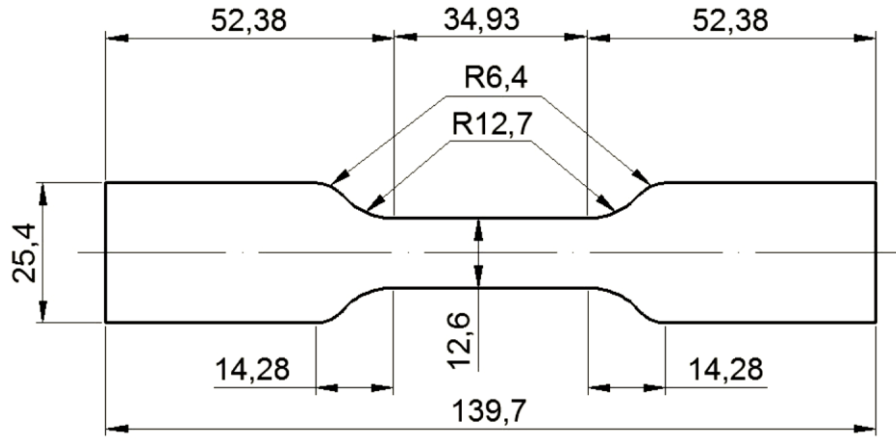


Şekil 3.32: Izod darbe deneyi numuneleri (a) çentikli, (b) çentiksiz (ASTM D256)

### 3.4.10 Çekme Deneyi

Polipropilen kompozit malzemelerin çekme deneyleri, Instron Tester 8801 üniversal çekme test cihazında, ASTM D638-14 standardına göre oda sıcaklığında yapılmıştır. Çekme deneyi numunesinin ölçüleri Şekil 3.33'te verilmiştir.





**Şekil 3.33:** Çekme deney numunesi ölçüleri (ASTM D638–14)

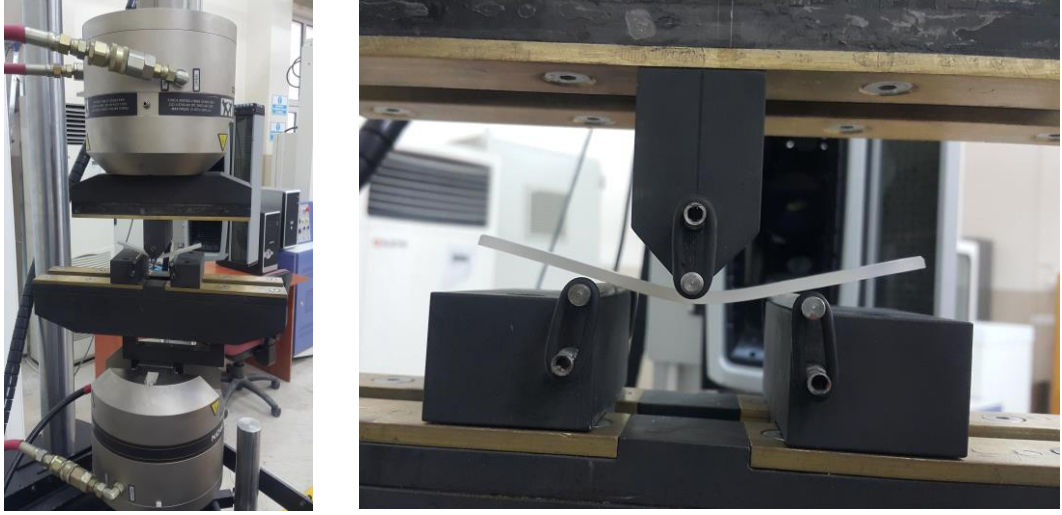
Test cihazı çenelerinin çekme hızı, 50 mm/min olarak ayarlanmıştır. Deney esnasında çekme mukavemeti ve kopma uzaması olarak bilinen gerilme özellikleri hesaplanmıştır. Her bir üretimden en az 5 adet deney yapılmış olup, Şekil 3.34’te Instron Tester 8801 üniversal çekme test cihazı gösterilmiştir.



**Şekil 3.34:** Instron Tester 8801 üniversal çekme test cihazı

### 3.4.11 Eğilme Deneyi

Polipropilen kompozitlerin eğilme deneyleri, Instron Tester 8801 üniversal eğilme test cihazında, ASTM D790 standardına göre oda sıcaklığında yapılmıştır. ASTM D790 standardına göre malzemenin boyutları 127x12,7x3,2 mm şeklindedir. Instron Tester 8801 üniversal eğilme test cihazı Şekil 3.35'te gösterilmiştir.



Şekil 3.35: Instron Tester 8801 üniversal eğilme test cihazı

### 3.4.12 Sertlik Deneyi

Endüstride kullanılan standart bir test olan Shore D tekniği ile polipropilen kompozitlerin sertlikleri Şekil 3.36'daki X.F marka test cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Shore D değeri 0 ile 100 arasında olup, sertlik ölçüleri boyutsuzdur.



Şekil 3.36: Shore D sertlik deneyi cihazı

### 3.4.13 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR, katı, sıvı ve gazın kızılötesi absorpsiyon, emisyon ve fotoiletkenlik spektrumunun belirlenmesi için kullanılmaktadır. Fourier dönüşümü (FT), spektrumu elde etmek için interferogramlara uygulanan matematiksel bir metottür. FTIR kimya, seramik, polimer ve ilaç sanayi gibi birçok alanda kullanılırken, aynı zamanda inorganik ve organik maddelerin özelliklerinin belirlenmesinde ve malzemelerin kimyasal analizinde kullanılmaktadır. Malzemelerdeki farklı fonksiyonel grupları tespit etmek için kullanılmaktadır. Malzemelerin spektrumları tespit edilerek numunenin önceden belirlenen spektrumlar ile karşılaştırılması yapılır. Malzemenin türü, bağ yapısı ve bağlanma durumları ve yapının aromatik ya da alifatik durumu belirlenmektedir (Morgan 2016, Jeyageetha ve Kumar 2013). Deneyler Perkin Elmer marka Spectrum Two Model cihazında  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gerçekleştirilmiştir.

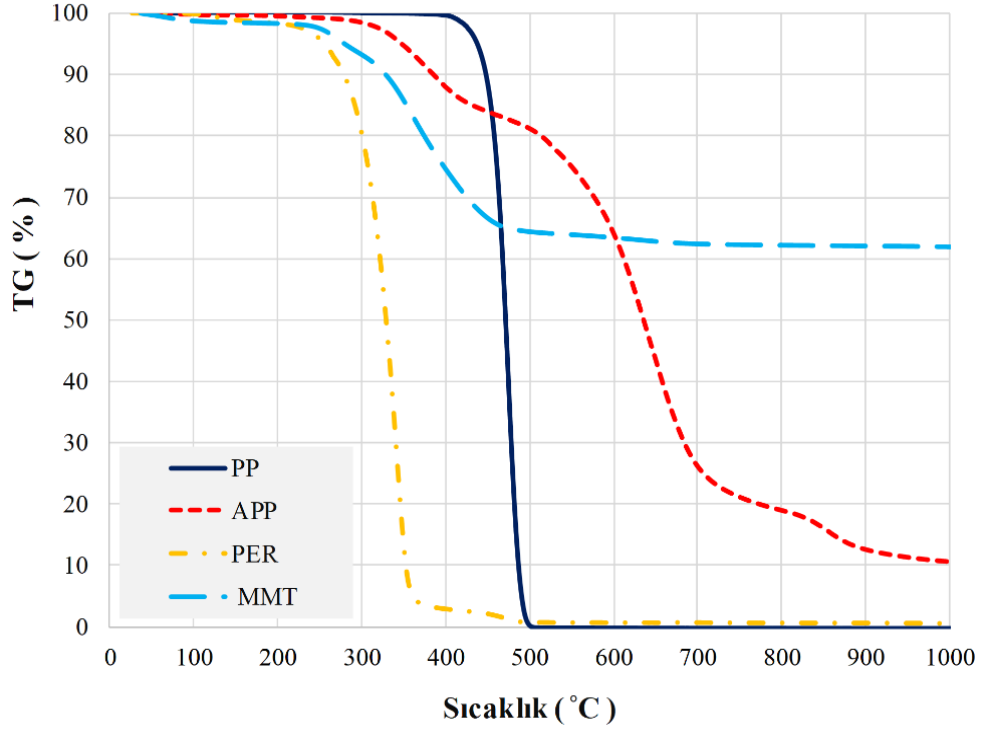


## 4. DENEYSEL VE MODELLEME SONUÇLARI

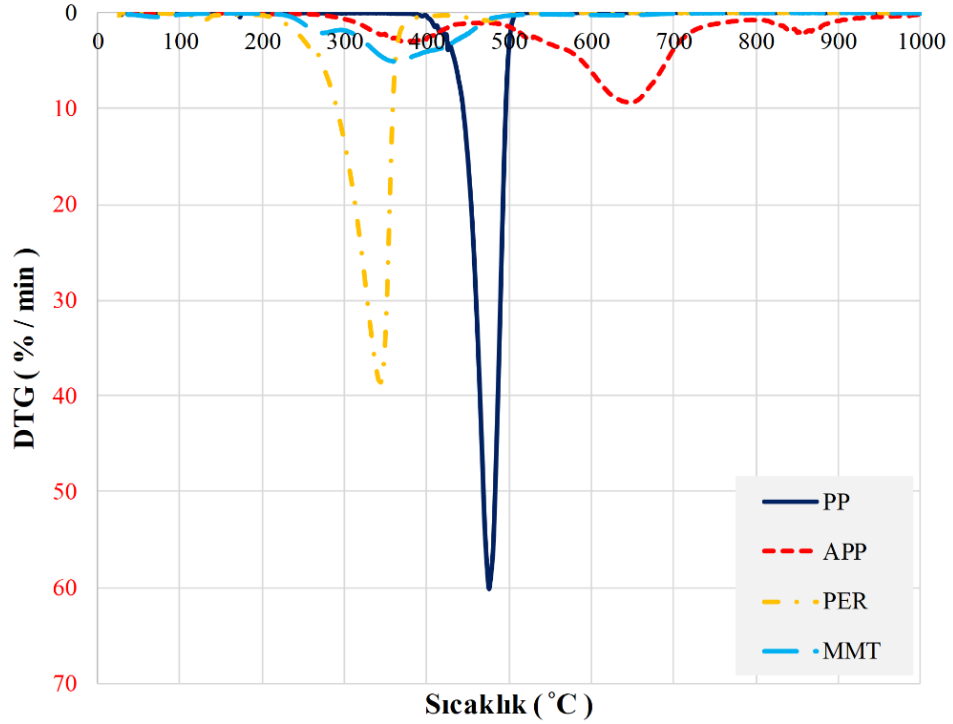
Saf polipropilen (PP) kolay tutuşabilen ve yanabilen bir polimer malzemedir (Cheng ve diğ. 2020, Liu ve diğ. 2014, Chen ve diğ. 2009). PP'nin limit oksijen indeksi (LOI) değeri yaklaşık 18 olup UL 94 testinde ise sınıflandırmaya (NR) girmemektedir (Zhang ve diğ. 2021). Genel olarak, endüstriyel uygulamalarda kullanılacak kompozit malzemeler için UL 94 V0 derecesi talep edilmektedir (Xu 2015). Ayrıca, LOI değeri 25'in altında olan malzemeler kolay tutuşabilen malzemeler olarak adlandırılmaktadır (Krevelen ve Nijenhuis 2009). Polipropilen malzemenin ısı bozunma ve yanma direncini artırmak için bir önceki bölümde detayları verilen kabaran alev geciktirici (KAG - 3APP/1PER), montmorillonit nanokili (MMT), borik asit (BA), farklı organik madde tozları (ceviz kabuğu tozu - CKT, fındık kabuğu tozu - FKZ, zeytin atığı tozu - ZAT) ve toz kömür yakan farklı termik santrallerin uçucu küllerinin (Çatalağzı uçucu külü-CUK, Afşin-Elbistan uçucu külü - AUK, Kemerköy uçucu külü-KUK) polipropilen malzemeye ilavesi ile elde edilen kompozit malzemelerin detaylı ısı, yanma ve mekanik özellikleri belirlenmiş olup test sonuçları bu bölümde verilmiştir. Ayrıca ham polipropilen ve kabaran alev geciktirici ilaveli polipropilen kompozit malzemelerin ısı bozunma ve yanma modelleme sonuçları da bu bölümde sunulmuştur.

### 4.1 KAG ve MMT İvelili PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları

Ham polipropilenin, KAG sentezinde kullanılan maddelerin (APP ve PER) ve MMT'nin termogravimetrik analizleri (TGA) ile elde edilen ve ısı bozunma davranışlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir. PP, düşük erime sıcaklığına (164 °C) sahip bir polimerdir. PP'nin, ısı bozunma davranışı yaklaşık olarak 400 °C'de başlamış ve 500 °C civarında, % 100 kütle kaybı ile tek bir aşamada bozunma meydana gelmiştir (Mohamed ve Hassabo 2015). APP'nin başlıca iki aşamada ısı bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir. İlk aşamada (300 °C – 450 °C) amonyak ve su ayrışarak çapraz bağlı polifosforik asit oluşmaktadır (Cai-min ve diğ. 2013). İkinci aşamada (450 °C – 800 °C) ise polifosforik asitlerin buharlaşması ve/veya fosfor pentoksit (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) dehidrasyonu gerçekleşmektedir (Cai-min ve diğ. 2013, Zhang ve diğ. 2012).



Şekil 4.1: PP, APP, PER ve MMT maddelerinin TG eğrileri

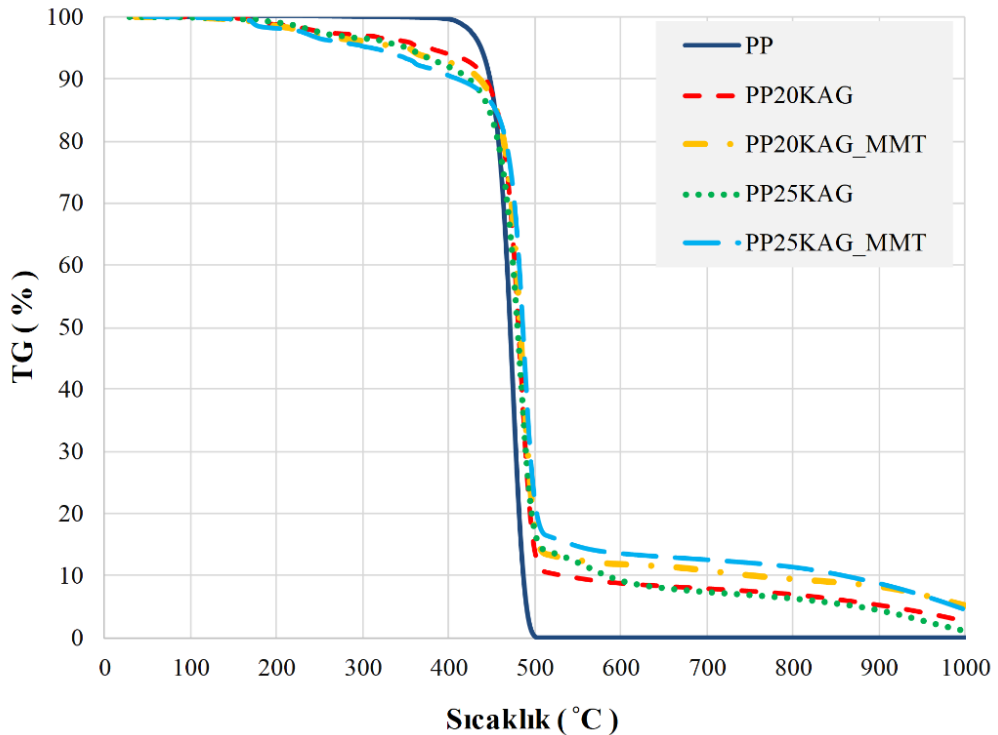


Şekil 4.2: PP, APP, PER ve MMT maddelerinin DTG eğrileri

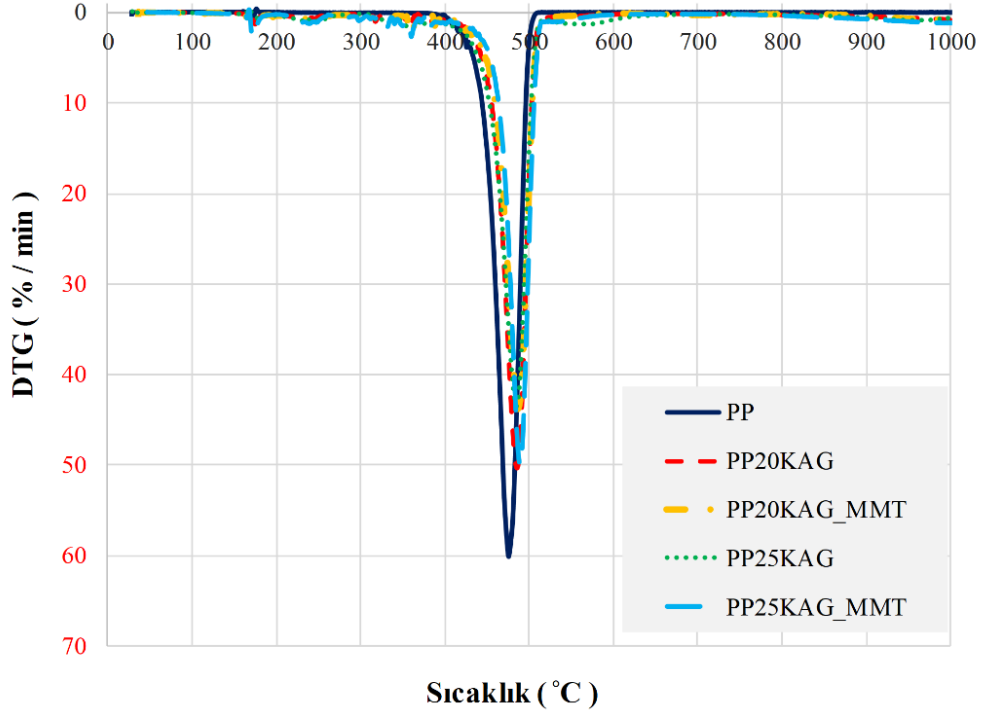
PER, yaklaşık 150 °C'de başlayan ve 500 °C'de tamamlanan bir aşamada tamamen ısıl bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 345 °C olarak

belirlenmiştir (Cai–min ve diğ. 2013). Montmorillonit (MMT), 255 °C ile 450 °C arasında yaklaşık 364 °C'lik bir maksimum bozunma sıcaklığında ısıl bozunmaya uğramış olup 1000 °C'de MMT'nin kalan kütle oranı yaklaşık % 62'dir.

PP ve KAG (% 20 ve 25)/MMT (% 2) ilaveli kompozitlerin ısıl bozunma davranışları (TG / DTG) Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te karşılaştırılmaktadır. Ayrıca Tablo 4.1'de % 5 ve % 50 kütle kaybı sıcaklıkları ( $T_{%5}$  ve  $T_{%50}$ ), 1000 °C'de kalan kütle miktarı, maksimum bozunma sıcaklıkları ( $T_{max}$ ) ve maksimum bozunma hızları ( $R_{max}$ ) verilmiştir. PP'ye % 2 oranında MMT ilave edilmesi, bozunma eğiliminde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Bununla birlikte, KAG'nin PP'ye eklenmesi ile kompozit malzemelerin erken bozunmaya uğradığı görülmektedir. Bu durum KAG'yi oluşturan APP ve PER'in erken bozunması ile açıklanabilmektedir (Zhu ve diğ. 2014<sup>b</sup>). KAG ve MMT ilavesi ile kompozitlerin maksimum bozunma sıcaklıkları artmıştır. Saf polipropilenin maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_{max}$ ) 475,7 °C iken, kompozitlerin maksimum bozunma sıcaklıkları ise 484,6 °C – 488,4 °C arasında değişmiştir.



Şekil 4.3: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri



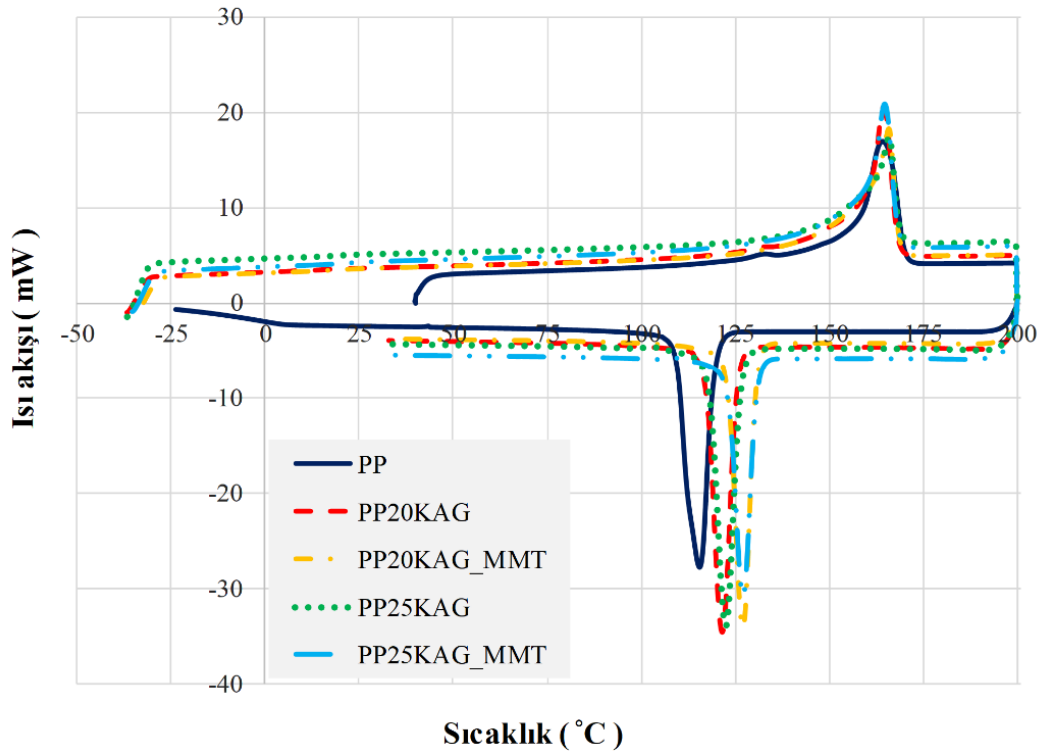
Şekil 4.4: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri

Tablo 4.1: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları

Numune Adı	T <sub>%5</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> (%/min)	1000 °C'de kalan kütle (%)
PP	437,1±1	471,2±1	475,7±1	-60,1±0,2	0
PP20KAG	378,4±1	481,0±1	485,9±1	-50,3±0,2	2,6±0,3
PP20KAG_MMT	348,1±1	482,9±1	486,8±1	-43,8±0,2	5,2±0,3
PP25KAG	351,9±1	480,0±1	484,6±1	-43,6±0,2	1,1±0,3
PP25KAG_MMT	327,4±1	485,1±1	488,4±1	-49,9±0,2	4,5±0,3

500 °C civarı PP malzeme tamamen bozunmasına rağmen % 20 ve % 25 KAG ilaveli kompozit malzemelerin 1000 °C'de kalan kütle miktarları sırasıyla % 2,6 ve % 1,1 olarak tespit edilmiştir. MMT'nin % 2 oranında PP20KAG ve PP25KAG'e ilave edilmesi bozunma eğilimini önemli ölçüde değiştirmemiş, ancak kalan kütle miktarları sırasıyla % 5,2 ve % 4,5 değerlerine çıkmıştır. Termal stabilitenin artması, kompozitler içindeki uçucu bozunma ürünlerinin engellenmiş difüzyonuna bağlanmaktadır (Zhu ve diğ. 2014<sup>b</sup>, Rohlmann ve diğ. 2008, Qin ve diğ. 2004).

Numunelerin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) testleri  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. PP ve KAG/MMT ilaveli polipropilen kompozitlerin DSC test sonuçları Şekil 4.5'te gösterilmiştir. PP ve kompozitlerin erime sıcaklığı ( $T_m$ ), erime ısısı (entalpi) ( $H_m$ ), kristallenme sıcaklığı ( $T_c$ ), kristallenme ısısı (entalpi) ( $H_c$ ), camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve kristal oranı ( $X_c$ ) değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Polipropilenin erime sıcaklığı ( $T_m$ ) yaklaşık olarak  $164,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. KAG ve MMT ilavelerinin erime sıcaklığını önemli ölçüde değiştirmedeği görülmektedir. Bununla birlikte, kompozitlerin ham polipropilene göre daha yüksek kristallenme sıcaklıklarına sahip olduğu tespit edilmiştir.



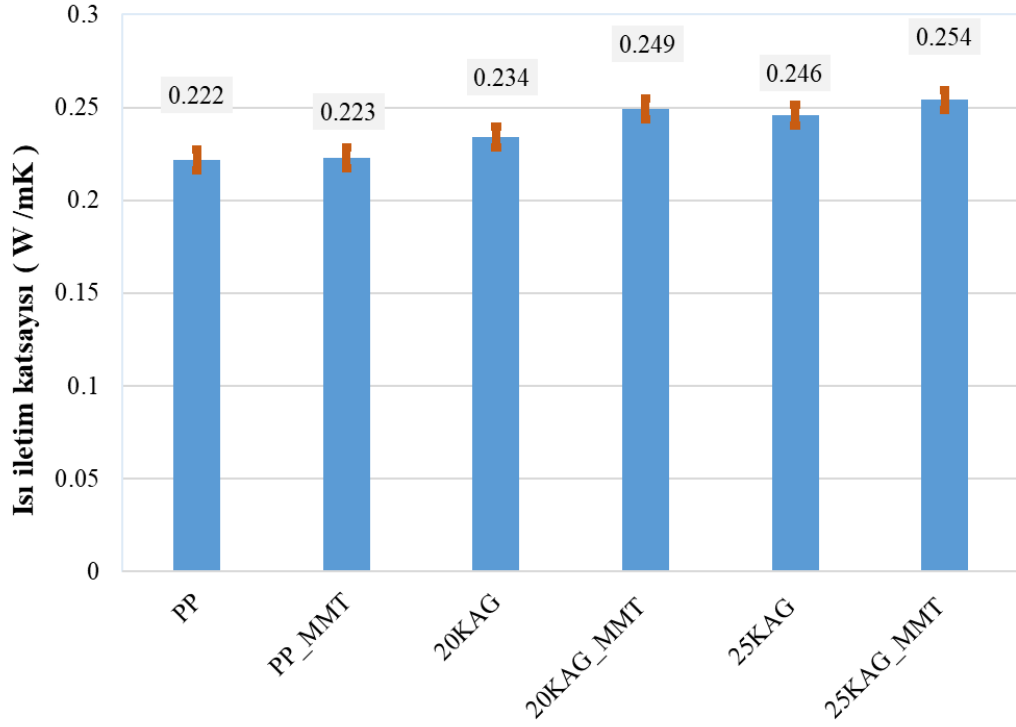
Şekil 4.5: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri

Tablo 4.2: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları

Numune Adı	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$H_c$ (J/g)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$H_m$ (J/g)	$X_c$
PP	$-2,6\pm 0,5$	$115,5\pm 2$	$112,2\pm 1$	$164,4\pm 2$	$105,8\pm 1$	$0,50\pm 0,02$
PP20KAG	$-5,2\pm 0,5$	$121,6\pm 2$	$96,3\pm 1$	$164,6\pm 2$	$96,2\pm 1$	$0,45\pm 0,02$
PP20KAG_MMT	$-4,9\pm 0,5$	$127,1\pm 2$	$91,6\pm 1$	$166,0\pm 2$	$92,0\pm 1$	$0,56\pm 0,02$
PP25KAG	$-7,2\pm 0,5$	$122,3\pm 2$	$89,9\pm 1$	$164,8\pm 2$	$84,9\pm 1$	$0,54\pm 0,02$
PP25KAG_MMT	$-6,1\pm 0,5$	$127,1\pm 2$	$79,7\pm 1$	$166,8\pm 2$	$74,9\pm 1$	$0,49\pm 0,02$

Polipropilenin kristallenme sıcaklığı 115,5 °C iken, PP20KAG ve PP25KAG kompozitlerinin kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 121,6 °C ve 122,3 °C olarak belirlenmiştir. % 2 MMT ilavesi ile her iki kompozitin kristallenme sıcaklığı 127,1 °C'ye çıktığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar KAG ve MMT'nin polipropilenin kristalizasyon sıcaklığını artıran çekirdeklenme maddeleri olarak görev yaptığını göstermektedir (Ou 2002). Polipropilenin  $H_m$  ve  $H_c$  değerleri sırasıyla 105,8 J/g ve 112,2 J/g'dir. KAG ve MMT ilaveleri ile  $H_m$  ve  $H_c$  değerleri azalmaktadır (Filho ve diğ. 2005). KAG miktarı arttıkça değerlerde düşme miktarları artmış olup MMT ilavesi ile de bu değerlerin daha da düştüğü tespit edilmiştir. En düşük değerler PP25KAG\_MMT kompozitinde sırasıyla 74,9 J/g ve 79,7 J/g olarak belirlenmiştir. Polipropilenin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) -2,6 °C olarak tespit edilmiştir.  $T_g$ , amorf materyallerin veya yarı kristal materyallerin amorf kısmının bir özelliğidir. Sıcaklık, camsı geçiş sıcaklığı altına düştüğü zaman malzemenin viskoz özelliği azalarak gevreklenmektedir (Woishnis ve Ebnesajjad 2012). KAG ilave miktarı arttıkça  $T_g$  değerleri düşmüştür. Bununla birlikte % 2 MMT ilavesi  $T_g$  değerlerini az bir miktar artırmıştır. PP25KAG ve PP25KAG\_MMT kompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı sırasıyla -7,2 °C ve -6,1 °C olarak belirlenmiştir. Kristallik, polimerlerin daha rijit hale gelmesini ve sıcaklıktan daha az etkilenmesini sağlar. Bundan dolayı polimerde kristal oranının yüksek olması istenilen bir durumdur. Kristallik, polimere olumlu özellikler kazandırırken polimerin gevreklenmesine sebep olmaktadır (Saçak 2018). PP kompozitlerinin kristallenme derecesi, Denklem (3.1) kullanılarak DSC verilerinden hesaplanmıştır. Polipropilenin kristal oranı 0,50 iken, PP20KAG, PP20KAG\_MMT, PP25KAG ve PP25KAG\_MMT kompozitlerinin kristal oranları sırasıyla 0,45, 0,56, 0,54 ve 0,49 olarak belirlenmiştir.

PP ve kompozitlerinin ortalama ısı iletkenlik katsayıları Şekil 4.6'da verilmiştir. Sıcaklık, üretim koşulları, polimerin kristalliği ve polimer zincir yapısı gibi termal iletkenliği etkileyen birçok faktör vardır (Cheewawuttipong ve diğ. 2013). PP, düşük ısı iletkenliğine sahip bir polimerdir. Saf polipropilenin termal iletkenliği yaklaşık 0,222 W/mK olarak belirlenmiştir (Kalaitzidou ve diğ. 2007, Liang ve Li 2007). KAG ve MMT'nin ilavesi ile genel olarak ısı iletkenlik katsayıları artmıştır (Nurul ve Mariatti 2011). PP20KAG, PP20KAG\_MMT, PP25KAG ve PP25KAG\_MMT kompozitlerinin ısı iletim katsayıları sırasıyla 0,234 W/mK, 0,249 W/mK, 0,246 W/mK ve 0,254 W/mK olarak tespit edilmiştir.



**Şekil 4.6:** MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları

PP ve KAG (% 20 ve 25)/MMT (% 2) ilaveli kompozitlerin limit oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 dikey yanma testlerinin sonuçları Tablo 4.3'te listelenmiştir. Genel olarak, endüstriyel uygulamalarda kullanılacak kompozit malzemeler için UL 94 V0 sınıfı talep edilmektedir (Xu 2015). LOI'nin kritik değeri 25 olarak bildirilmiş olup bu değerin üstünde olan polimerlerin normal hava şartlarında kendiliğinden söndüğü, bu değerin altında olan polimerlerin kolay tutuşup yanabildiği rapor edilmiştir (Krevelen ve Nijenhuis 2009). Saf polipropilen kolay yanabilen maddelerdendir (Cheng ve diğ. 2020, Liu ve diğ. 2014, Chen ve diğ. 2009). Saf PP'nin LOI değeri 18 olarak belirlenmiş ve UL 94 testinde ise sınıflandırmaya (NR) girmemektedir (Zhang ve diğ. 2021). Numuneler arasında sadece % 25 KAG ve % 25 KAG / % 2 MMT içeren polipropilen esaslı kompozit malzemeler UL 94 testinde V0 sınıfını karşılamıştır. PP, PP\_MMT, PP20KAG ve PP20KAG\_MMT malzemelerin UL 94 testlerinde hem damlama hem de numune altındaki pamuk tutuşması gerçekleşmiş olup numuneler tamamen yanmış ve sınıflandırmaya girememişlerdir. Bu durumda, % 20 KAG ilavesinin polipropilen için etkili bir karbon tabakası oluşturarak dikkate değer bir yanma direnci (V0) sağlamak için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca PP'nin LOI değeri 18 iken % 25 KAG ve % 25 KAG / % 2 MMT ilaveleri ile tutuşma dirençlerinin de dikkate değer oranda arttığı ve LOI değerlerinin sırasıyla 29 ve 30'a ulaştığı tespit edilmiştir. Bu numunelerin LOI ve UL

94 dikey yanma testlerinden sonraki görüntüleri sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Numunelerin yanan uç bölgelerindeki KAG’nin etkisi ile oluşan karbon tabakası açıkça görülmektedir.

**Tablo 4.3:** MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları

Numune Adı	LOI*	UL 94		
		Değer	Damlama	Pamuk Tutuşma
PP	18±0,3	NR	Evet	Evet
PP_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP20KAG	–	NR	Evet	Evet
PP20KAG_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP25KAG	29±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG_MMT	30±0,3	V0	Hayır	Hayır

\*LOI testleri, sadece UL 94 V0 olanlar için yapılmıştır. NR; sınıflandırmaya girmediğini belirtmektedir.



PP25KAG PP25KAG\_MMT

**Şekil 4.7:** KAG (% 25) / MMT (% 2) ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri



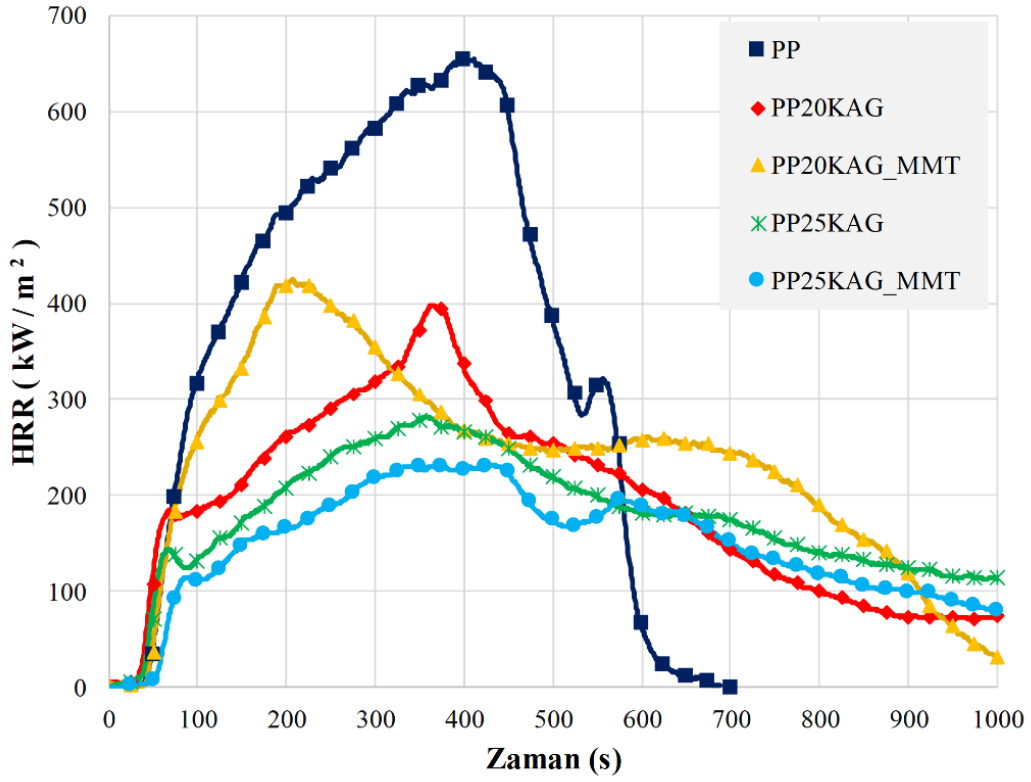
PP25KAG PP25KAG\_MMT

**Şekil 4.8:** KAG (% 25) / MMT (% 2) ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri

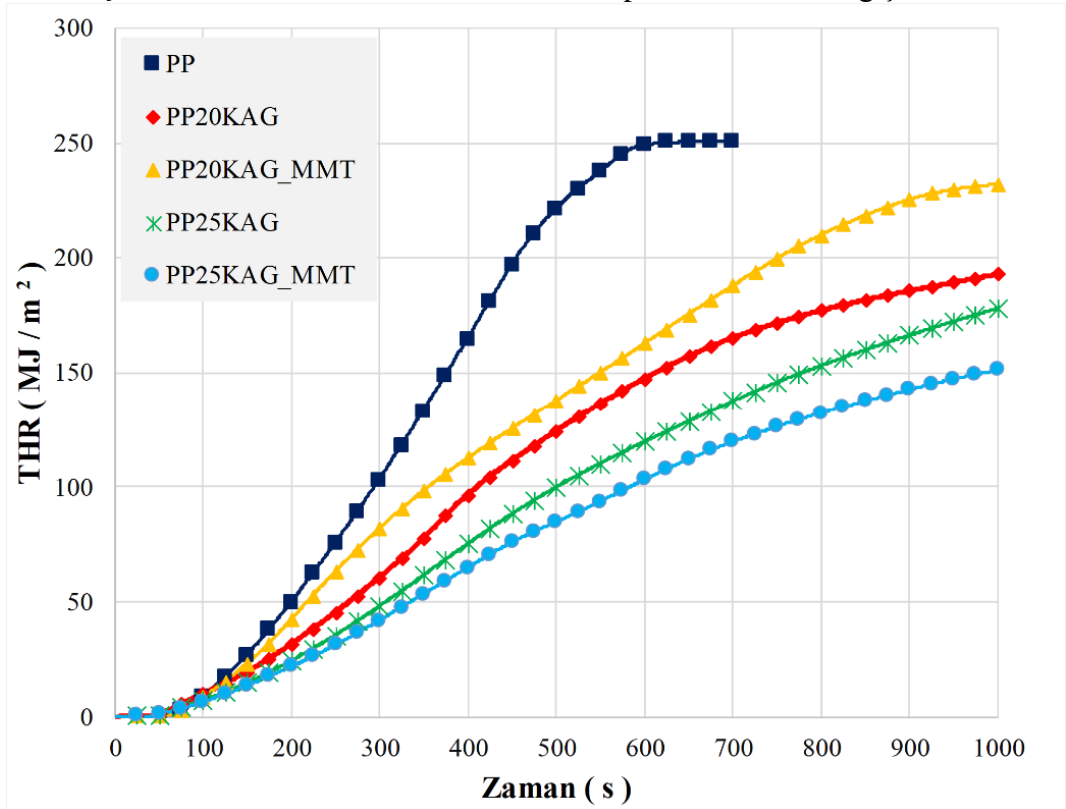
PP ve KAG (% 20 ve 25)/MMT (% 2) ilaveli kompozit malzemelerin konik kalorimetre testleri 35 kW/m<sup>2</sup> ısı akısı altında gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin yanması sırasında zamana bağlı ısı yayılım hızlarının (HRR) ve toplam ısı yayılım miktarlarının (THR) değişimleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir. Ayrıca numunelerin tutuşma zamanları (TTI), maksimum ısı yayılım hızları (PHRR), 1000 s



için toplam ısı yayılım miktarları (THR) ve yanma sonrasında kalan kütle miktarları Tablo 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.9: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri



Şekil 4.10: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri

**Tablo 4.4:** MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları

Numune Adı	Tutuşma Zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> ) (1000 s için)	Kalan Kütle (%)
PP	50±1	668,6±5	247,9±0,2	0
PP20KAG	32±1	398,8±5	193,0±0,2	12,2±0,5
PP20KAG_MMT	38±1	425,7±5	232,0±0,2	13,5 ±0,5
PP25KAG	45±1	287,8±5	175,8±0,2	22,5±0,5
PP25KAG_MMT	39±1	237,1±5	149,7±0,2	24,8±0,5

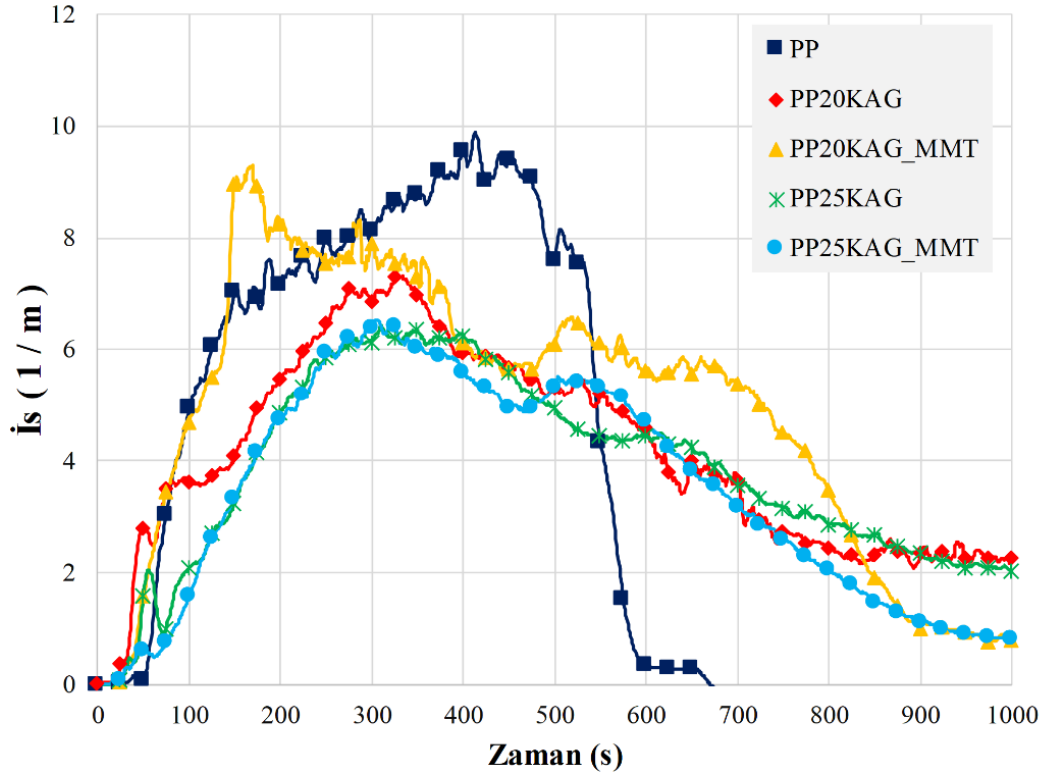
Saf polipropilen ısı akısına maruz kalması sonrasında 50. s'de tutuşmuş, tutuşma sonrası hızla yanarak PHRR ve THR değerleri sırasıyla 668,6 kW/m<sup>2</sup> ve 247,9 MJ/m<sup>2</sup>'ye ulaşmış olup yanma sonunda hiçbir kütle kalmamıştır (Cheng ve diğ. 2020, Zhang ve diğ. 2021, Liu ve diğ. 2014). KAG/MMT ilaveli kompozit malzemelerin tutuşma sürelerinin azalmasına rağmen PHRR ve THR değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. KAG'yi oluşturan APP ve PER'in erken bozunması ile tutuşma sürelerinin azaldığı, bu erken bozunmanın etkisi ile oluşan karbon tabakası sebebiyle de PHRR ve THR değerlerinin azaldığı değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, UL 94 test sonuçlarında ortaya konulduğu üzere % 20 KAG/ % 2 MMT ilavelerinin % 25 KAG / %2 MMT ilaveleri kadar etkili bir yanma direnci oluşturamadığı tespit edilmiştir. % 25 KAG ilavesiyle kompozitin HRR ve PHRR değerlerinde önemli miktarlarda düşüşler belirlenmiştir. KAG'nin erken bozunması nedeniyle tutuşma zamanı (TTI) da azalarak yaklaşık 5 s erken tutuşma gerçekleşmiştir (Li ve diğ. 2019, Olivares ve diğ. 2013). KAG'nin bozunması ile malzemenin yüzeyinde bir karbon tabakası oluşmuştur. Bu tabaka hem malzemedeki ısı bozunma ile ortaya çıkan yanıcı uçucu gazları azaltmış hem de dış ortamdan malzeme yüzeyine oksijen ulaşımını engelleyerek malzemenin ısı bozunma ve yanma hızlarını düşürmüştür ve malzemenin daha erken sönmesine sebep olmuştur (Lai ve diğ. 2012, Liu ve diğ. 2011, Zhu ve diğ. 2014<sup>a</sup>, Diagne ve diğ. 2005).

PP25KAG kompozitinin PHRR ve THR değerlerinin sırasıyla 287,8 kW/m<sup>2</sup> ve 175,8 MJ/m<sup>2</sup>'ye düştüğü belirlenmiştir. MMT'nin PP25KAG kompozit malzemeye ilave edilmesi ile PHRR (237,1 kW/m<sup>2</sup>) ve THR (149,7 MJ/m<sup>2</sup>) değerlerinin bir miktar daha düştüğü görülmektedir (Lai ve diğ. 2012, Ma ve diğ. 2008). MMT'nin polimer matrisindeki makro moleküler zincirlerinin hareketini kısıtlamakla birlikte KAG'nin oluşturduğu karbon tabakasını daha da kuvvetlendirdiğinden dolayı ısı bozunma ve yanma dirençlerinde artışlar olduğu değerlendirilmektedir (Rohlmann ve diğ. 2008,

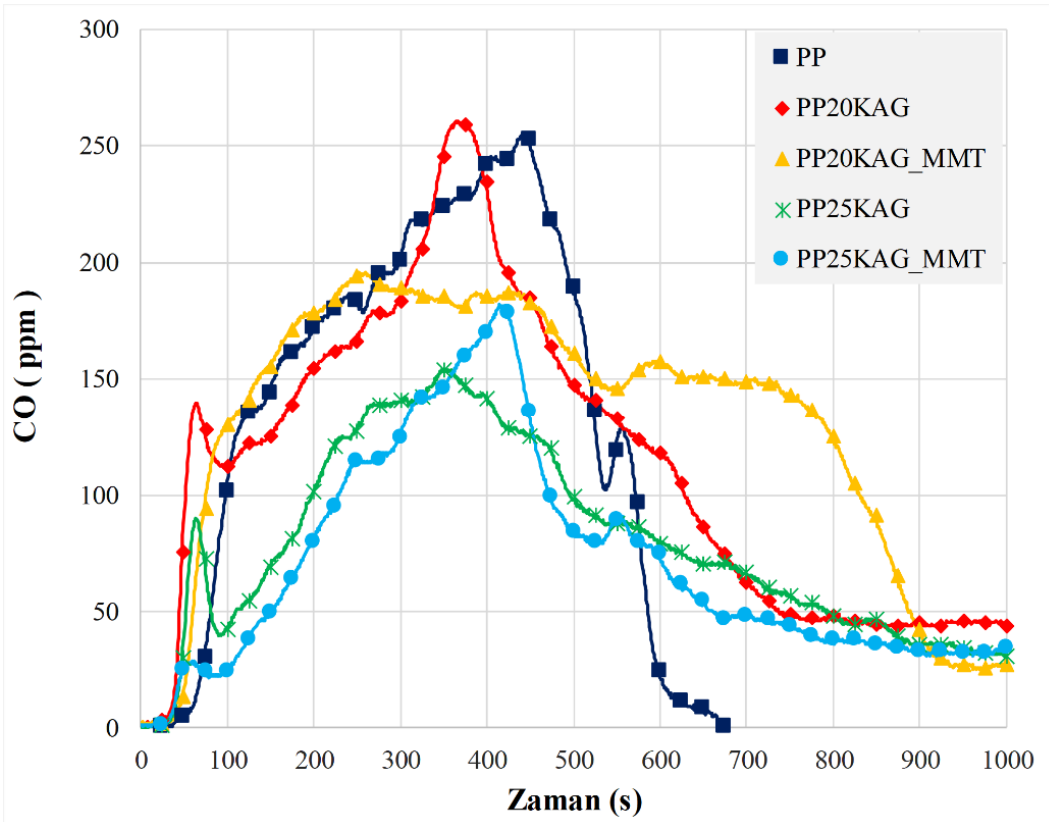
Zhou ve diğ. 2014, Visakh ve diğ. 2016, Liu ve diğ. 2014). Polimer malzemelerde, kilin alev geciktiriciler ile birlikte kullanımının yanma direncinin artmasında sinerjik etkiye sebep olduğu literatürde rapor edilmiştir (Hull ve diğ. 2011, Filho ve diğ. 2005). Ayrıca farklı killer arasında, özellikle düşük miktarlarda montmorillonit (MMT) kilinin alev geciktiriciler ile kullanımının polipropilenin tutuşma ve yanma direncini artırdığı farklı çalışmalarda da tespit edilmiştir (Zhu ve diğ. 2014<sup>b</sup>, Rohlmann ve diğ. 2008, Qin ve diğ. 2004, Liu ve diğ. 2014, Chen ve diğ. 2009, Fina ve diğ. 2012, Lai ve diğ. 2012, Liu ve diğ. 2011). % 20 KAG ile birlikte % 2 MMT kullanımında, MMT kullanımının yanma direncine olumlu etkisi görülememiştir. Bu durum % 20 KAG ile yeterli seviyede karbon tabakası oluşturulamaması ile açıklanabilmektedir. Konik kalorimetre testleri sonrası en fazla kalan kütle oranı (% 24,8) % 25 KAG/%2 MMT ilaveli kompozit malzemedeki (PP25KAG\_MMT) olmuştur.

Kompozit malzemelerin yanması sırasında zamana bağlı olarak oluşan is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonları Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'te verilmiştir. Eksik yanma ürünü olan is ve CO emisyonları insan sağlığı için ciddi zararları olan ve azaltılması gereken emisyonlardır (Usta 2012, Nie ve diğ. 2013). Yapısında karbon olan malzemelerin yanması sırasında sera gazı olan CO<sub>2</sub> oluşmasından kaçınılması mümkün değildir. Bununla birlikte, kompozit malzemenin içeriğindeki karbon miktarının azaltılarak ve malzemenin yanma direnci artırılarak yanan miktarın azaltılması CO<sub>2</sub> emisyonunun azalmasını sağlayabilecektir. Ham polipropilene KAG ve MMT ilavesi ile kabaran alev geciktirici özelliğe bağlı olarak yüzeyde oluşan karbon tabakasının daha kuvvetli olması ile yanmanın yavaşlaması ve yanan miktarın azalması ile is, CO ve CO<sub>2</sub> emisyonlarında önemli azalmalar tespit edilmiştir (Liu ve diğ. 2014). Bununla birlikte, KAG ve MMT ilaveli kompozitlerin yanması ile daha fazla NO oluşumu belirlenmiştir. HRR ve PHRR değerlerinin azalması ile NO oluşumunun azalacağı değerlendirilse de KAG içerisinde bulunan azottan kaynaklanan NO oluşumu sebebi ile NO emisyonlarının arttığı görülmektedir. PP'nin yanması sırasında maksimum NO yaklaşık 6 ppm iken % 25 KAG içeren kompozitler için bu değer 20 ppm'e ulaşmıştır.

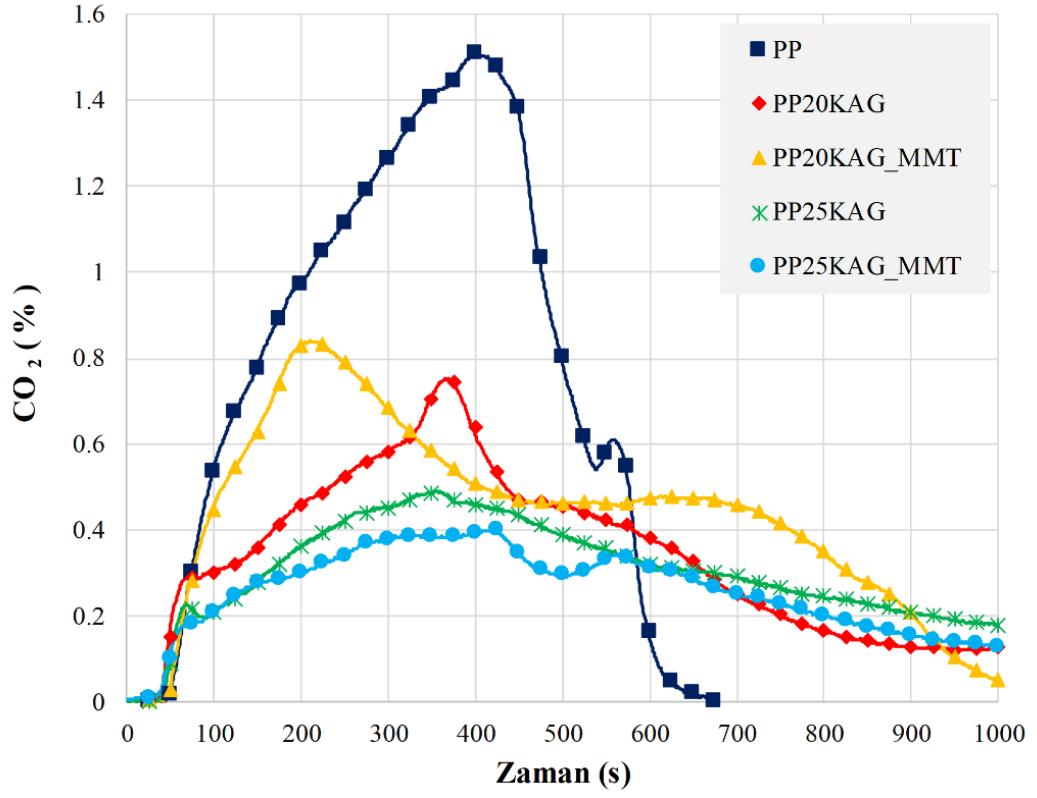
Konik kalorimetre testlerinden sonra kompozitlerin görünüşleri Şekil 4.15'te verilmiştir. KAG ve MMT içeren kompozit malzemelerin yanması sırasında yüzeylerinde oluşan karbon tabakası açık şekilde görülmektedir.



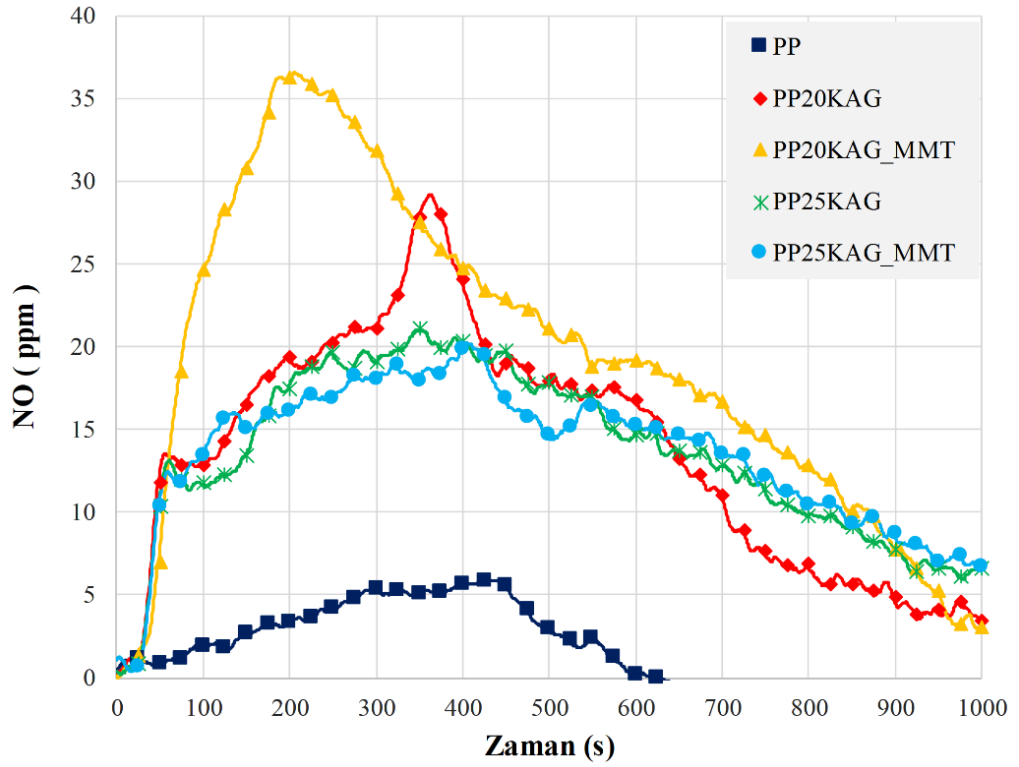
Şekil 4.11: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin is değışimleri



Şekil 4.12: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin CO değışimleri



Şekil 4.13: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin CO<sub>2</sub> değişimleri



Şekil 4.14: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri



PP



PP20KAG



PP20KAG\_MMT



PP25KAG



PP25KAG\_MMT

**Şekil 4.15:** MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri

Malzemelerin ısı ve yanma dirençlerinin yanı sıra, mekanik özellikler de endüstriyel uygulamalarda polipropilen kompozitlerin kullanımının değerlendirilmesi

için çok önemli özelliklerdir (Zhou ve diğ. 2014, Li ve diğ. 2019). PP ve kompozitlerinin yoğunluk, sertlik, çekme ve eğilme dayanımları Tablo 4.5'te verilmiştir. Saf polipropilenin yoğunluğu ve sertliği sırasıyla 864 kg/m<sup>3</sup> ve 71,6 (Shore D) olarak tespit edilmiştir (Dike ve Mindivan 2013). Shore D, polimer gibi malzemelerin özellikle rijit plastiklerin sertliğini ölçmede kullanılmaktadır (Dike ve Mindivan 2013, Gülsoy ve Taşdemir 2006). KAG ve MMT ilaveleri ile yoğunlukta artış olup PP25KAG ve PP25KAG\_MMT kompozitlerin yoğunlukları 955 kg/m<sup>3</sup> ve 989 kg/m<sup>3</sup> olarak tespit edilmiştir. KAG ve MMT ilaveleri malzemenin sertliğinde dikkate değer değişim yapmamıştır. PP'nin çekme ve eğilme dayanımları sırasıyla 41 MPa ve 44 MPa olarak tespit edilmiştir. Sadece % 2 MMT ilavesi ile bu dayanımlar 44 MPa ve 52 MPa değerlerine yükselmiştir. Manoharan ve Selvakumar (2014), MMT katmanlarının kısa fasikül görevi gördüğünü ve kompozitlerin çekme/eğilme mukavemetlerinde artışa neden olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte % 20 ve % 25 KAG ilaveleri çekme ve eğilme dayanımlarının azalmasına sebep olmuştur (Li ve diğ. 2019, Liang 2017, Chen ve diğ. 2018, Chen ve diğ. 2019). Bu durum KAG'nin polipropilen matriste tam uyum sağlayamaması ile açıklanabilmektedir. KAG ve MMT'nin birlikte kullanımı ile dayanımlarda bir miktar yükselme olduğu görülmektedir. En iyi yanma direncine sahip PP25KAG\_MMT malzemenin çekme dayanımının saf PP ile aynı ve eğilme dayanımının 55 MPa'a çıktığı tespit edilmiştir. MMT'nin PP matrisinde KAG'nin daha homojen dağılımına yardımcı olduğu ve bir bağlayıcı ajan gibi görev yaptığı değerlendirilmektedir. Ayrıca, MMT nano boyutlu olduğundan, mikron boyutlu APP ve PER'in aralarındaki boşlukları doldurarak dayanımları iyileştirdiği rapor edilmektedir (Qin ve diğ. 2016). Ayrıca MMT'nin, PP matrisinde plastikleştirici olarak görev yapabildiği ve kompozitlerin üretimini kolaylaştırdığı da tespit edilmiştir (Li ve diğ. 2019).

**Tablo 4.5:** MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Numune Adı	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Sertlik (Shore D)
PP	864±44	41±1	44±1	71,6±1
PP_MMT	846±44	44±1	52±1	71,4±1
PP20KAG	915±44	39±1	43±1	70,4±1
PP20KAG_MMT	942±44	39±1	54±1	71,6±1
PP25KAG	955±44	36±1	42±1	69,6±1
PP25KAG_MMT	989±44	41 ±1	55±1	71,2±1

Mekanik testler arasında önemli bir yere sahip Izod darbe testleri 23 °C (oda şartlarında) ve –20 °C sıcaklıklardaki çentikli ve çentiksiz numuneler ile gerçekleştirilmiştir. Izod darbe test sonuçları Tablo 4.6’da verilmiştir. Izod darbe deneylerinde çentikli ve çentiksiz saf polipropilen ve kompozit numunelerin hepsinde kırılma gözlenmiştir. Izod darbe deneyinde, çentiksiz numuneler, çentikli numunelere göre daha fazla enerji sönümlenmiştir. Çentikli numunelerde, katkı maddelerinin çentik yarıçapı etrafını takviye etmesiyle, kompozit malzemelerin çentik hassasiyetini bir miktar azalttığı tespit edilmiştir (Manoharan ve Selvakumar 2014, Wen ve diğ. 2020). Numuneler plastik şekil değişimi olmadan kırılmakta olup gevrek malzeme özelliğini göstermiştir (Othman ve diğ. 2006). Oda sıcaklığındaki (23°C) numunelerin darbe dayanımı çentikli veya çentiksiz fark etmeksizin –20 °C’de yapılan deneylerden daha yüksek olmaktadır. Bu sonuç, düşük sıcaklıklarda polipropilenin gevrekleştiğini göstermektedir.

**Tablo 4.6:** MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları

Numune Adı	Izod Darbe Direnci (kJ/m <sup>2</sup> )			
	Çentiksiz T= 23 °C	Çentiksiz T= –20 °C	Çentikli T= 23 °C	Çentikli T= –20 °C
PP	56,0±2	29,4±2	3,5±0,3	2,8±0,3
PP_MMT	57,8±2	33,8±2	4,1±0,3	3,0±0,3
PP20KAG	36,2±2	16,1±2	5,0±0,3	4,3±0,3
PP20KAG_MMT	44,4±2	16,2±2	6,1±0,3	4,5±0,3
PP25KAG	40,3±2	17,2±2	5,4±0,3	4,4±0,3
PP25KAG_MMT	46,2±2	17,7±2	7,2±0,3	5,6±0,3

DSC sonuçlarına göre polipropilenin camsı geçiş sıcaklığı –2,6 °C’dir. Bu sıcaklık altında polipropilen ve polipropilen esaslı kompozitlerin süneklik özelliğini kaybettiği, camsı özellik kazanarak darbe dayanımının düşmesine neden olduğu değerlendirilmiştir. Saf polipropilenin 23 °C ve –20 °C’de çentiksiz numunelerde darbe dayanımı sırasıyla 56,0 kJ/m<sup>2</sup> ve 29,4 kJ/m<sup>2</sup> olurken çentikli numunelerde bu değerler sırasıyla 3,5 kJ/m<sup>2</sup> ve 2,8 kJ/m<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. Sadece % 2 MMT ilaveli kompozitin darbe dayanımında az bir miktar artış meydana gelmiştir. % 20 ve % 25 KAG ilaveli numunelerde darbe direnci çentiksiz numunelerde düşerken çentikli numunelerde artış göstermiştir. Bununla birlikte, KAG’nin MMT ile birlikte kullanılması ile darbe dirençlerinde bir miktar artış olmuştur. Yanma direncinin en iyi olduğu PP25KAG\_MMT kompozitinin 23 °C ve –20 °C’de çentiksiz numunelerde

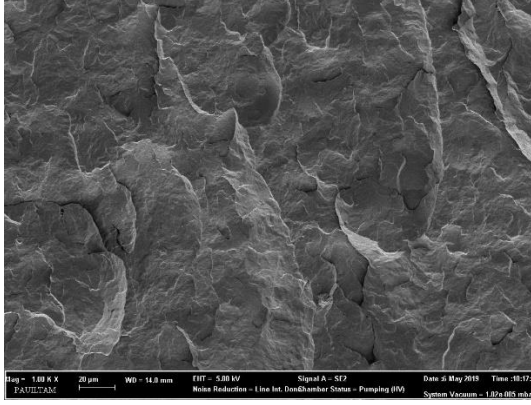


darbe dayanımı sırasıyla 46,2 kJ/m<sup>2</sup> ve 17,7 kJ/m<sup>2</sup> değerlerine düşerken çentikli numunelerde darbe direnci sırasıyla 7,2 kJ/m<sup>2</sup> ve 5,6 kJ/m<sup>2</sup> değerlerine yükselmiştir.

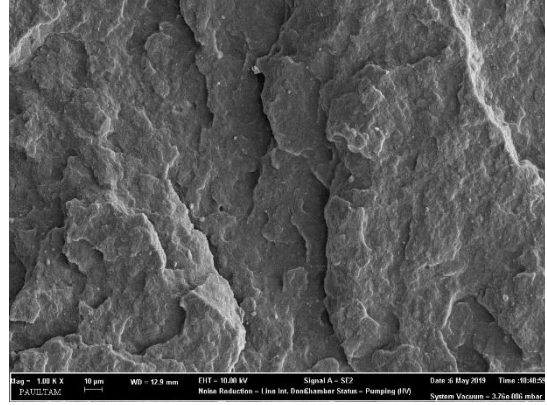
PP ve kompozitlerinin Izod darbe deneyinde kırık yüzeylerden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.16'da gösterilmektedir. SEM incelemeleri ile malzemenin yapısı ve kompozit malzemenin içerisine ilave edilen katkı ve dolgu maddelerinin homojen dağılım durumu belirlenmiştir. Homojen dağılım malzemelerin termal, yanma ve mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir fonksiyondur. Saf PP'nin yüzeylerinin pürüzsüz ve düz olduğu görülmektedir (Manoharan ve Selvakumar 2014). Bununla birlikte, MMT ve KAG ilaveleri ile elde edilen PP kompozitlerin yüzeyleri, polipropilenin yüzeyinden önemli ölçüde farklıdır. PP\_MMT kompozitinde MMT parçacıkları görülmektedir. Herhangi bir topaklanma belirlenmemiştir. PP20KAG ve PP25KAG'in yüzeylerinde küçük kabaran alev geciktirici (KAG) kümelenmeleri görülmektedir. MMT partiküllerinin eklenmesinin kabaran alev geciktirici (KAG) dağılımını iyileştirdiği görülmektedir. PP20KAG\_MMT ve PP25KAG\_MMT yüzeylerinde önemli bir kümelenme yoktur. Parçacıklar, PP20KAG\_MMT ve PP25KAG\_MMT matrisinde homojen olarak dağıldığı açıkça görülmektedir. Yani MMT'nin KAG'nin kümelenmesini önleyerek daha homojen bir yapı oluşturulmasına katkı sağladığı tespit edilmiştir. Homojen dağılımın, mekanik özelliklerin bozulmasını engelleyen ve alev direncini artıran önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Konik kalorimetre, LOI ve UL 94 dikey yanma testlerinde MMT'nin yanma direncine olumlu etki ettiği açıkça görülmektedir.

PP, PP\_MMT ve PP25KAG\_MMT malzemelerin SEM EDX sonuçları Şekil 4.17'de gösterilmiştir. SEM EDX, yüzeylerin bir bölgesindeki veya bir noktasındaki elementlerin varlığını ve bulunma yüzdelerini verebilmektedir. SEM EDX görüntülerinde kompozitin farklı bölgelerinden farklı görünüm elde edilmiştir. PP'nin kimyasal yapısı (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, amonyum polifosfatın (APP) kimyasal yapısı NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> ve pentaeritrolün (PER) kimyasal yapısı C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub> şeklindedir. Nanokilin kimyasal yapısında başlıca % 51 SiO<sub>2</sub>, % 8,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0,6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 2,2 MgO, % 0,4 CaO, % 0,3 K<sub>2</sub>O ve % 0,3 Na<sub>2</sub>O bulunmaktadır. Şekil 4.17a'daki saf polipropilenin SEM EDX görüntüleri incelendiğinde yapısında bulunan karbon (C) atomu açıkça görülmektedir. PP\_MMT kompozitinin SEM EDX görüntüleri (Şekil 4.17b) incelendiğinde kompozitin yapısında C atomu PP'nin yapısından, Si atomu ise MMT'nin yapısından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Şekil 4.17c'de ise PP25KAG\_MMT kompozitinin

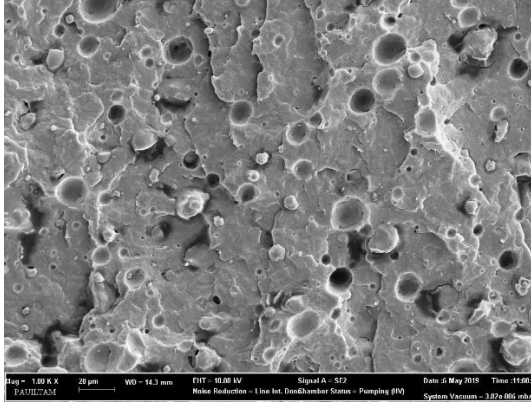
SEM EDX analizinde C atomunun PP ve PER'den, oksijen (O) ve fosfor (P) atomlarının APP ve MMT yapısından, Si atomunun ise MMT yapısından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.



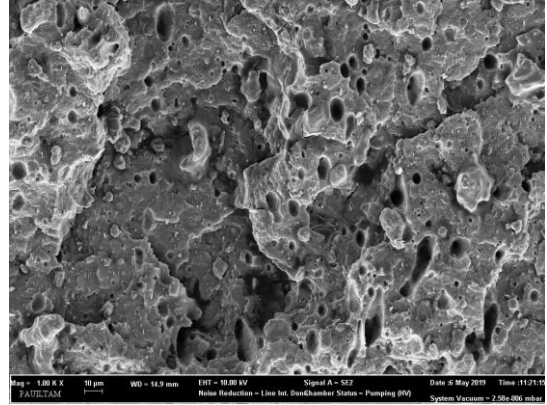
PP



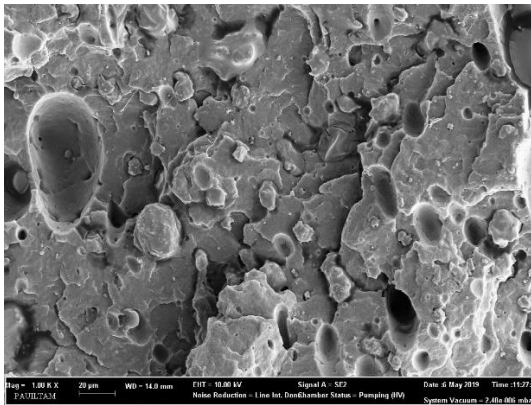
PP\_MMT



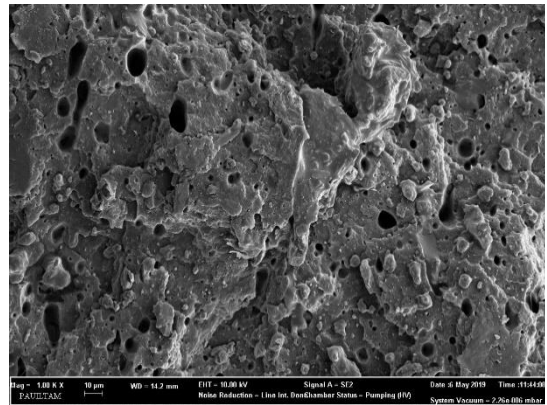
PP20KAG



PP20KAG\_MMT

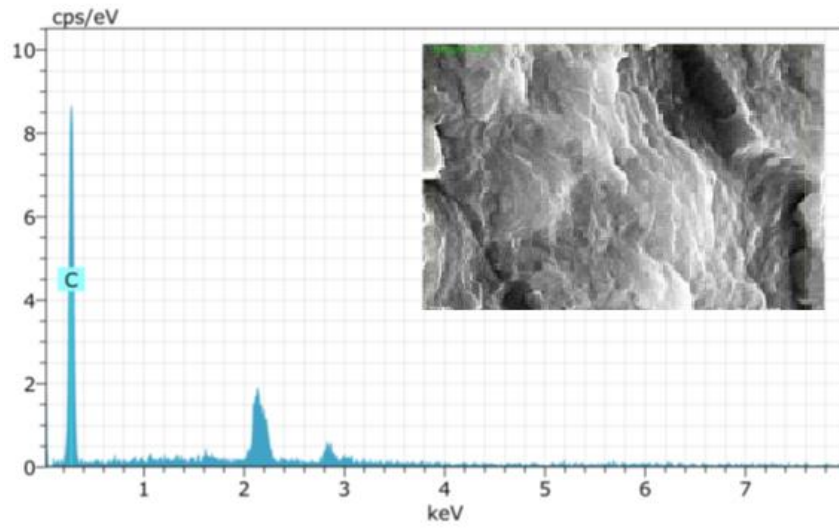


PP25KAG

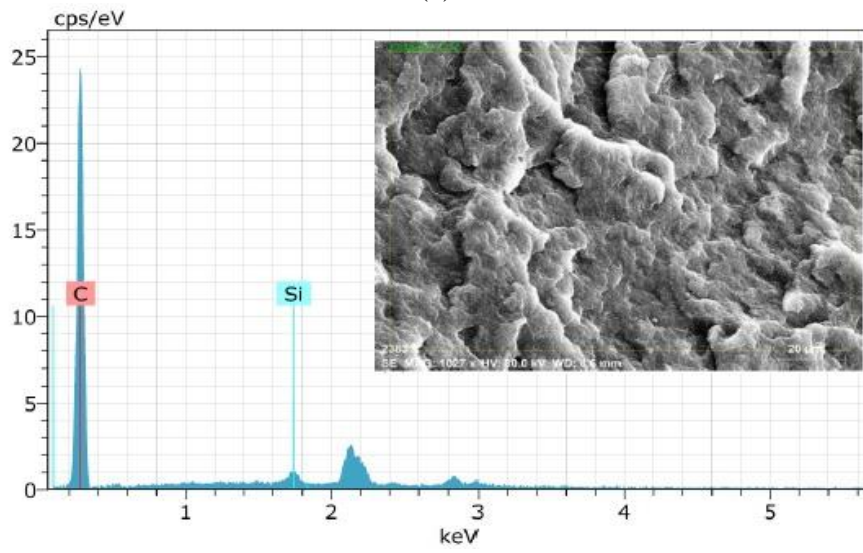


PP25KAG\_MMT

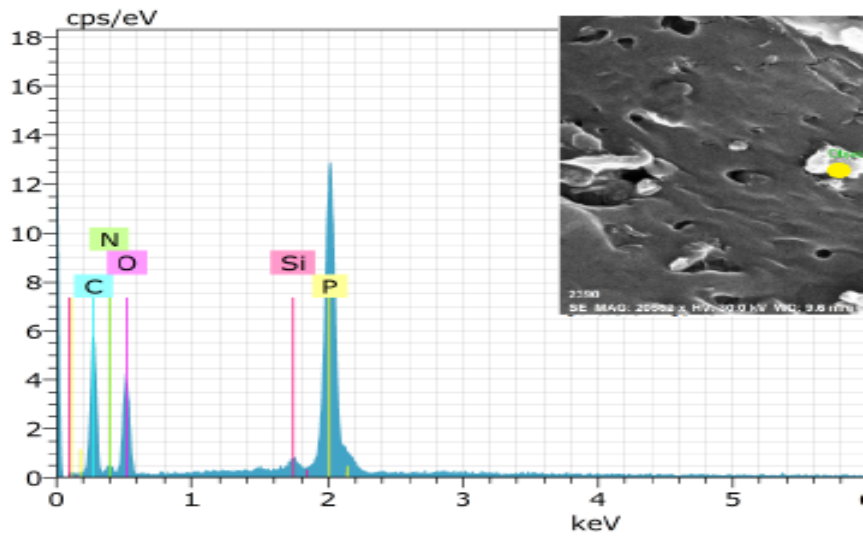
Şekil 4.16: MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri



(a)



(b)



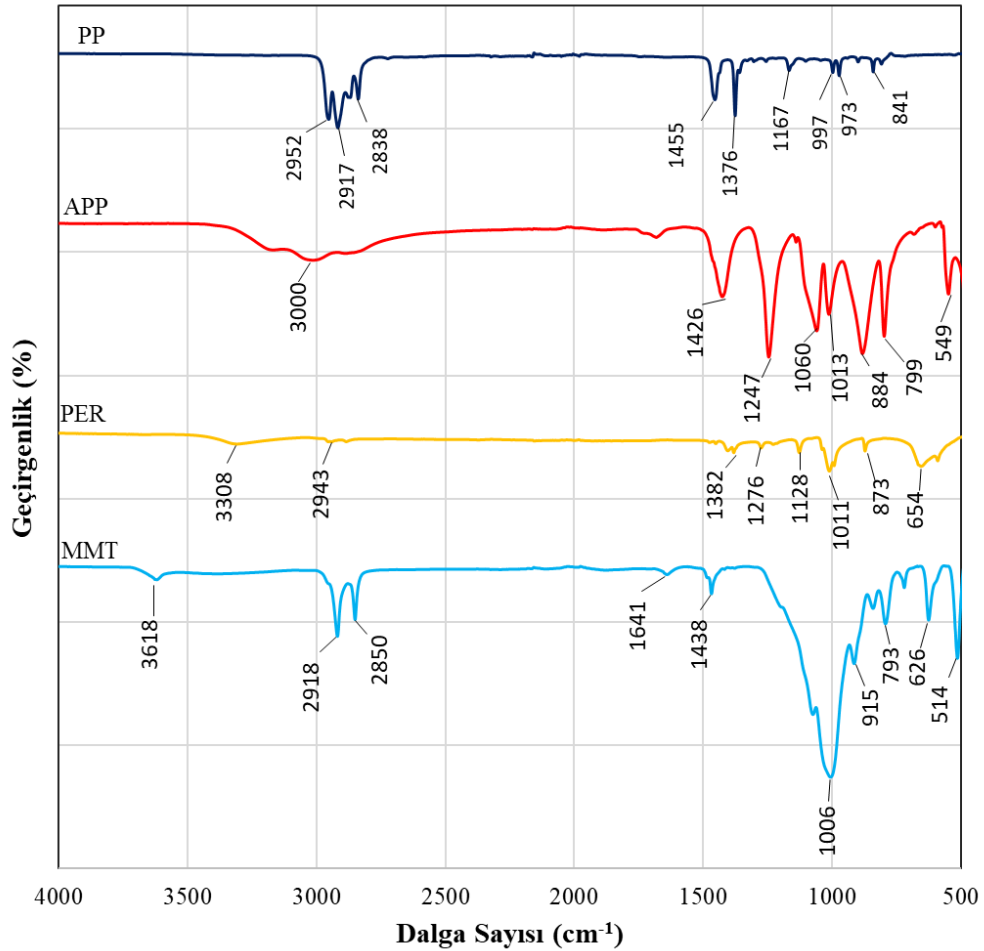
(c)

Şekil 4.17: SEM EDX analizleri (a) PP, (b) PP\_MMT ve (c) PP25KAG\_MMT

Ham maddelerin (PP, APP, PER, MMT) FTIR spektrumları Şekil 4.18'de verilmiştir. Polipropilen polimeri poly( $\alpha$ -olefin) sınıfından  $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}-$  gruplarının n molekül sayısında bağlanmasıyla oluşmaktadır. FTIR spektrumlarında, y eksenini ışının geçirgenliğini (% T) ve x eksenini ise ışının dalga sayısını ( $\text{cm}^{-1}$ ) ifade etmektedir. PP FTIR spektrumunda, 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında dört büyük tepe noktası görülmekte olup bunlar  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$ 'nin asimetrik/simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir (Jung ve diğ. 2018, Gopanna ve diğ. 2019). PP FTIR spektrumunda ayrıca 1455 ve 1376  $\text{cm}^{-1}$ 'de iki yoğun tepe noktası bulunmaktadır. 1455  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası  $\text{CH}_2$  eğilme titreşimlerinden ve 1376  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası  $\text{CH}_3$  simetrik deformasyon titreşiminden kaynaklanmaktadır. PP FTIR spektrumunda ayrıca 1200–750  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayı aralığında çok sayıda küçük tepe noktaları görülmektedir (Fang ve diğ. 2012, Morent ve diğ. 2008, Dittrich ve diğ. 2014). Kimyasal formülü  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  şeklinde olan amonyum polifosfatın (APP) FTIR analizinde farklı tepe noktaları görülmektedir. 3000  $\text{cm}^{-1}$  ve 1426  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen tepe noktaları  $\text{NH}_3$ 'den kaynaklanan N–H asimetrik gerilme titreşimini, 1247  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen tepe noktası P = O asimetrik gerilme titreşimini, 1060  $\text{cm}^{-1}$ 'de P–O simetrik gerilme titreşimini, 1013  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{PO}_2$  ve  $\text{PO}_3$  simetrik titreşimini, 884  $\text{cm}^{-1}$ 'de P–O simetrik titreşimini ve 799  $\text{cm}^{-1}$ 'de P–O–P asimetrik gerilme titreşimini karakterize ettikleri değerlendirilmiştir (Yuan ve diğ. 2017, Yang ve Chen 2018, Dittrich ve diğ. 2014, Zheng ve diğ. 2016). Pentaeritrolün (PER) kimyasal formülü  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$  şeklinde olup 3308  $\text{cm}^{-1}$  tepe noktasında O–H gerilme titreşimi ve 2943  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepede ise C–H gerilmesi karakterize edilmektedir. 1382  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası  $\text{CH}_3$  simetrik deformasyon titreşimini, 1128 ve 1276  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe noktaları C–O gerilme titreşimini ve 1011  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası C–H düzlem bozulmasını ve 873  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası C–H eğilme titreşimini göstermektedir (Lai ve diğ. 2015).

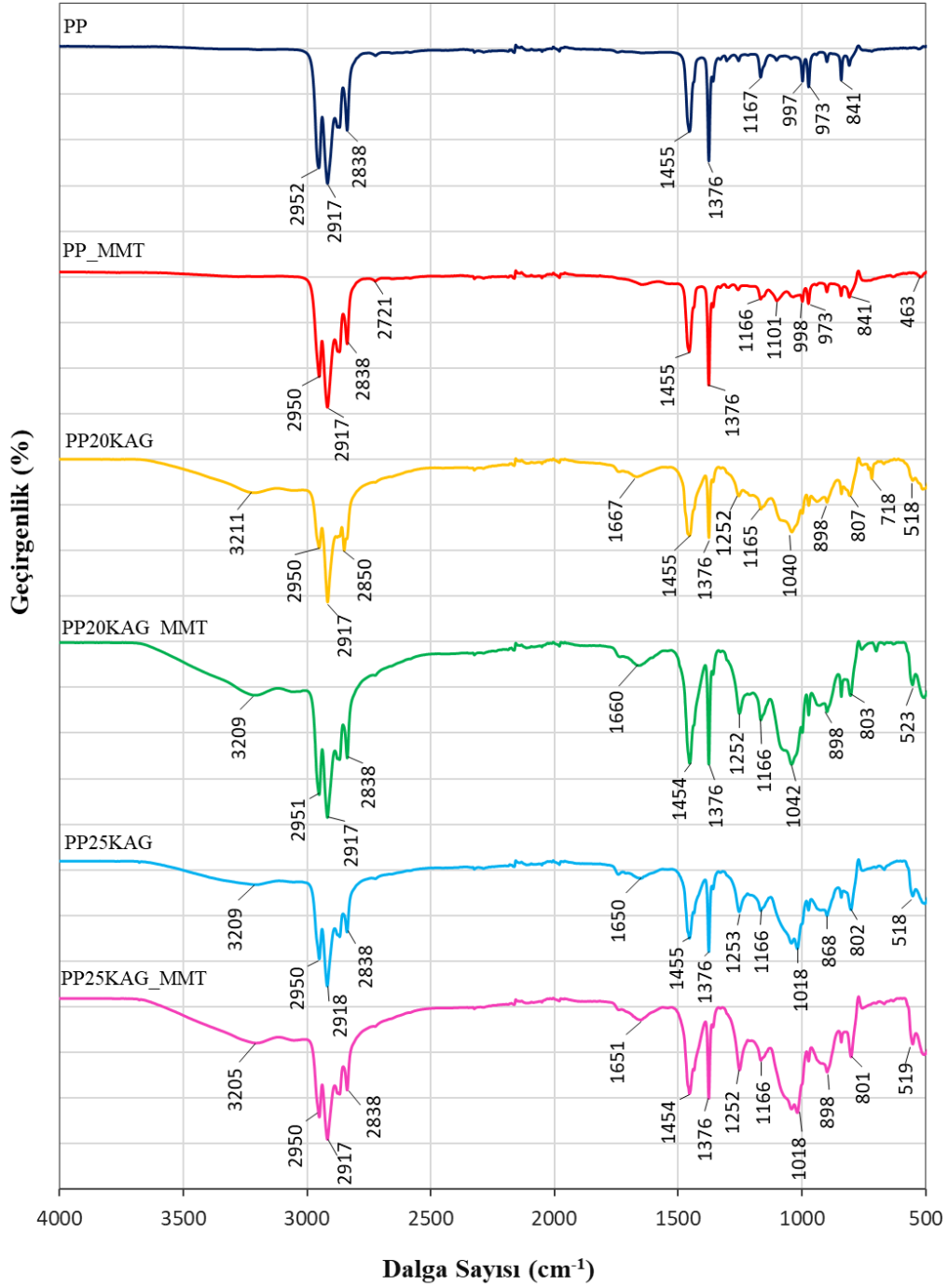
MMT'nin kimyasal yapısında başlıca % 51  $\text{SiO}_2$ , % 8,8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , % 0,6  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , % 2,2  $\text{MgO}$ , % 0,4  $\text{CaO}$ , % 0,3  $\text{K}_2\text{O}$  ve % 0,3  $\text{Na}_2\text{O}$  bulunduğu için FTIR sonuçları incelendiğinde MMT'nin spektrumunda gerilme ve eğilme frekansları görülmektedir. 3618  $\text{cm}^{-1}$ 'de Al/Mg–O–H inter oktahedral gerilme titreşimi ve silikat/su etkileşimlerinden O–H gerilme titreşimi, 2850 ve 2918  $\text{cm}^{-1}$  tepe noktaları su/silika etkileşiminden O–H gerilme titreşimi ile ilgili görülmektedir. 1641  $\text{cm}^{-1}$  tepe noktasında absorbe edilmiş suyun ayrışmasından kaynaklı O–H eğilme ve hidrasyon titreşimi mevcuttur. 1438  $\text{cm}^{-1}$  tepe noktasında kalsitin  $\text{CO}_3$  gerilme titreşimi

görülmüştür.  $1006\text{ cm}^{-1}$  ve  $514\text{ cm}^{-1}$  tepe noktalarında silika ve alüminyum oksitten kaynaklı Si–O gerilme titreşimi ve Al–O–Si eğilme titreşimi görülmektedir.  $793\text{ cm}^{-1}$  ve  $915\text{ cm}^{-1}$  bandlarında sırasıyla Al–Al–OH eğilme titreşimi ve Al–Mg–OH eğilme titreşimi görülmektedir.  $626\text{ cm}^{-1}$  tepe noktasında O–H gerilme titreşimi görülmektedir. Aynı zamanda  $793\text{ cm}^{-1}$ 'de Mg–Fe–OH gerilme titreşimi de bulunmaktadır (Maina ve diğ. 2015, Elkhalfah ve diğ. 2011, Hayati–Ashtiani 2012, Bilgiç ve Bilgiç 2019).



**Şekil 4.18:** PP, APP, PER ve MMT ham maddelerinin FTIR spektrumları

KAG ve MMT ilaveli PP kompozitlerinin FTIR spektrum grafikleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Kompozitlerin spektrumlarında genel olarak PP'nin tepe noktalarının korunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, spektrumları Şekil 4.18'de verilen KAG (APP/PER) ve/veya MMT'ye bağlı olarak bu maddelerin içerikleri ile uyumlu yeni tepe noktaları oluştuğu görülmektedir.

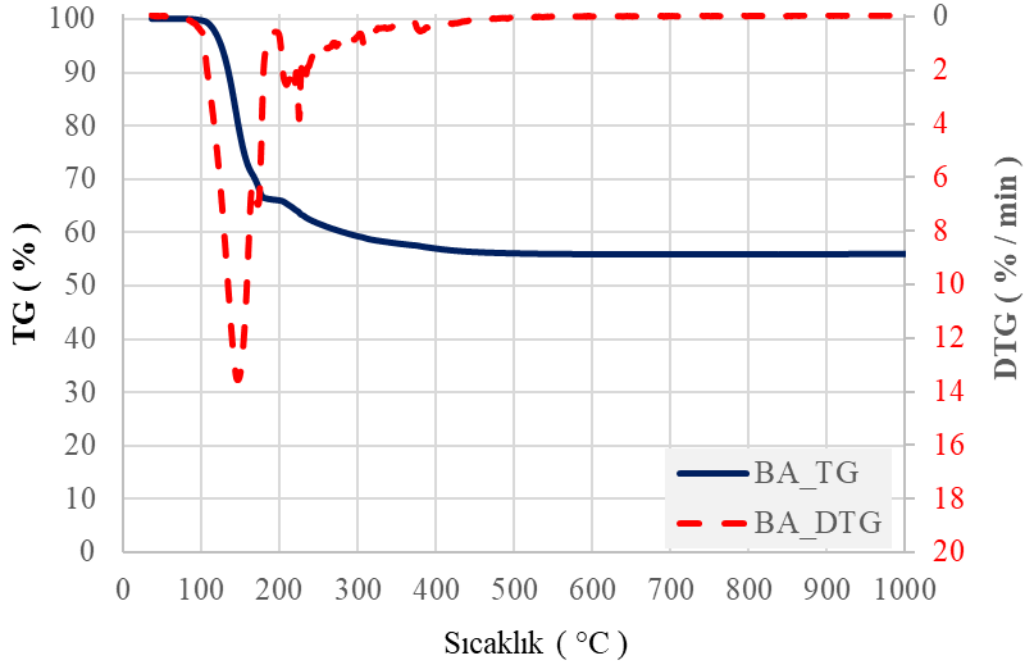


**Şekil 4.19:** MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları

## 4.2 BA İvelili PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları

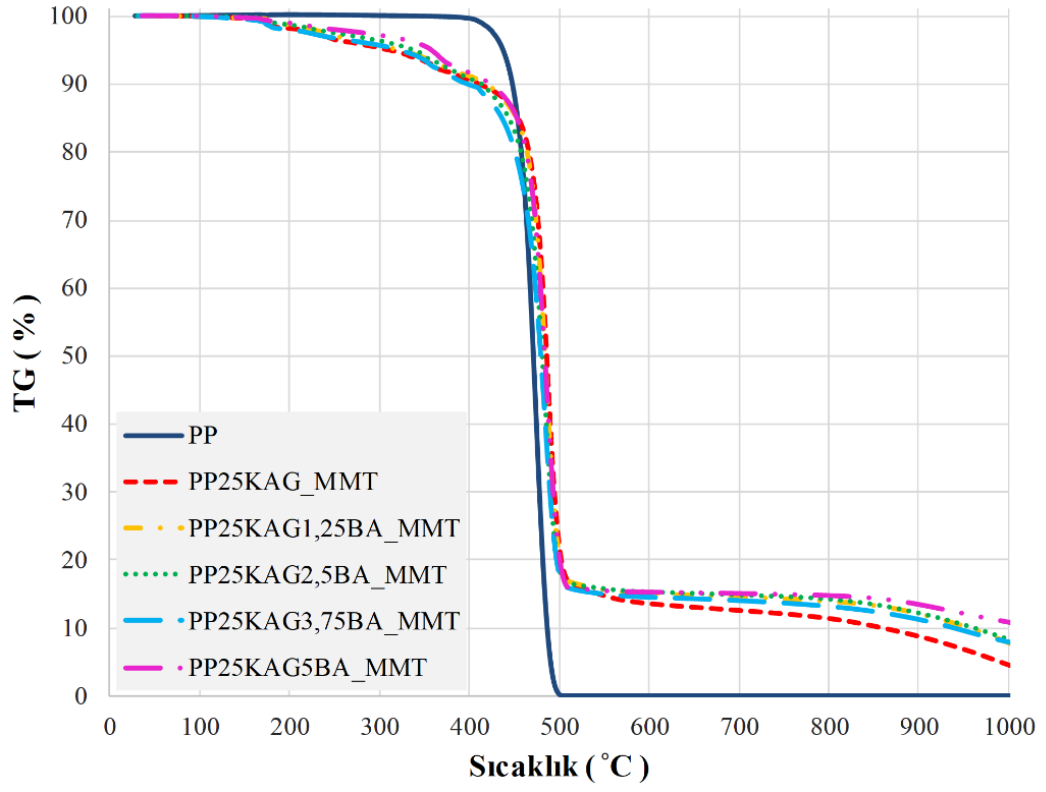
Bir önceki alt bölümde % 25 KAG ( %18,75 APP ve % 6,25 PER) ve % 2 MMT içeren polipropilen esaslı kompozit malzemenin (PP25KAG\_MMT) ısıl

bozunma ve yanma dirençlerinin, saf polipropilene göre dikkate değer oranda arttığı tespit edilmiştir (Dahiya ve diğ. 2014, Li ve diğ. 2019). Bununla birlikte, KAG sentezinde asit kaynağı olarak kullanılan APP'nin %1,25, %2,5, % 3,75 ve % 5 kütle oranlarında azaltılarak yerine borik asit (BA -  $H_3BO_3$ ) ilave edilmesi ile yeni polipropilen esaslı kompozit malzemeler üretilmiştir (Tablo 3.5). Borik asitin ısı bozunma davranışı termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenerek Şekil 4.20'de verilmiştir. BA ısıya maruz kaldığında yapısal suyun bir kısmı buharlaşarak öncelikle metaborik asit ( $HBO_2$ ) ve ardından tüm suyun buharlaşması ile bor oksit ( $B_2O_3$ ) oluşmaktadır (Sevim ve diğ. 2006, Nazarenko ve diğ. 2016). BA'nın maksimum bozunma sıcaklığı ve hızı sırasıyla  $146,7\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $-13,6\text{ } \%/ \text{min}$  olarak tespit edilmiştir.  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de BA'nın kalan kütlesi yaklaşık % 56 olarak belirlenmiştir.

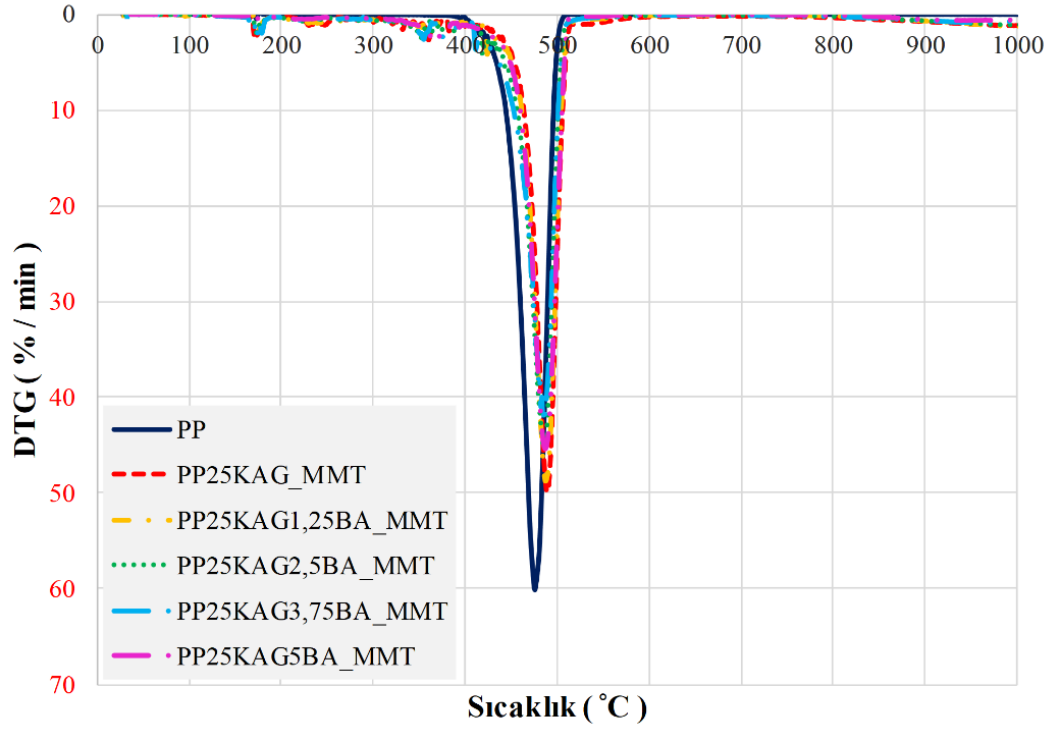


**Şekil 4.20:** BA'nın TG ve DTG eğrileri

PP ve BA/KAG/MMT içeren kompozitlerin ısı bozunma davranışlarını gösteren TG ve DTG grafikleri Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilmiştir. Ayrıca bozunma sıcaklıkları, hızları ve kalan kütle oranları Tablo 4.7'de sunulmuştur.



Şekil 4.21: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri



Şekil 4.22: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri

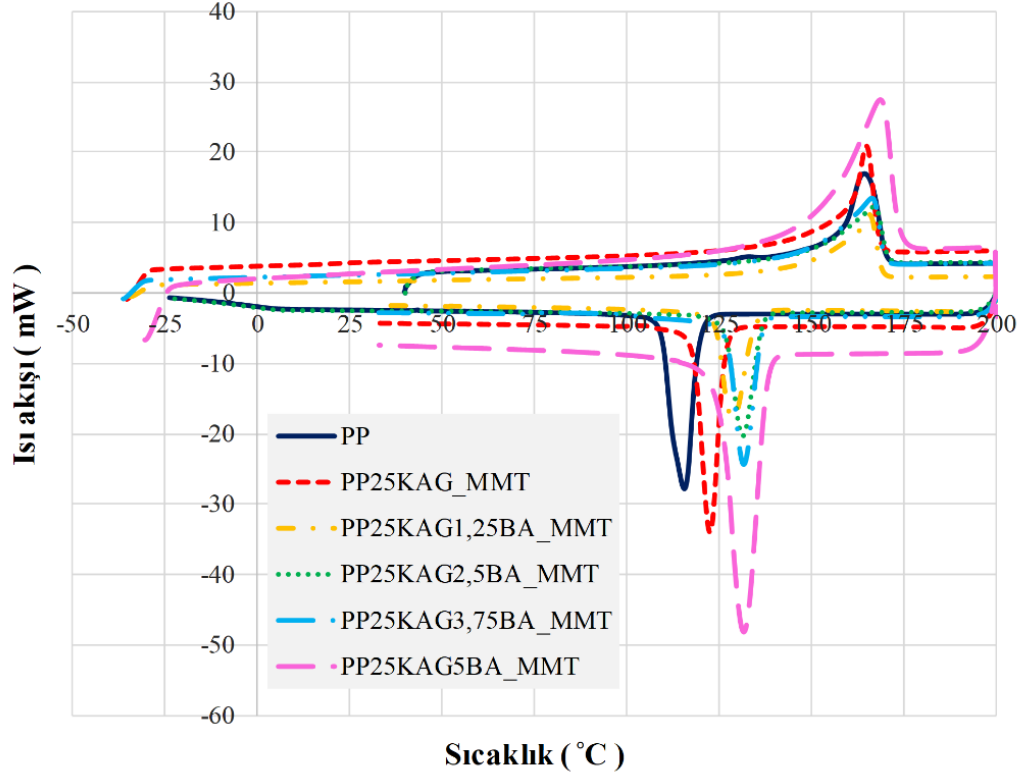


**Tablo 4.7:** BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları

Numune Adı	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> (%/min)	1000 °C'de kalan kütle (%)
PP	437,1±1	471,2±1	475,7±1	-60,1±0,2	0
PP25KAG_MMT	327,4±1	485,1±1	488,4±1	-49,9±0,2	4,5±0,3
PP25KAG1,25BA_MMT	321,5±1	484,3±1	487,6±1	-48,8±0,2	7,8±0,3
PP25KAG2,5BA_MMT	338,0±1	481,1±1	485,4±1	-45,4±0,2	8,3±0,3
PP25KAG3,75BA_MMT	322,3±1	479,4±1	485,4±1	-42,5±0,2	7,9±0,3
PP25KAG5BA_MMT	357,0±1	483,8±1	486,7±1	-45,3±0,2	10,8±0,3

PP esaslı kompozit malzemelerde kısmi olarak APP yerine BA ilavesinin maksimum bozunma sıcaklığında dikkate değer bir değişime sebep olmamakla birlikte maksimum bozunma hızlarında bir miktar düşme ve kalan kütle oranında da bir miktar artışa sebep olduğu belirlenmiştir. En düşük maksimum bozunma hızı PP25KAG3,75BA\_MMT kompozit malzemede 42,5 %/min olarak belirlenmiştir. Ayrıca 1000 °C'de en fazla kalan kütle PP25KAG5BA\_MMT kompozit malzemede % 10,8 olarak tespit edilmiştir. BA'in APP/PER/MMT ile birlikte kullanımının malzemelerin ısıl kararlılığını belirli bir seviyede artırdığı değerlendirilmektedir (Lai ve diğ. 2012 ve Ma ve diğ. 2008, Zhu ve diğ. 2014<sup>b</sup>, Rohlmann ve diğ. 2008, Qin ve diğ. 2004).

BA ilaveli polipropilen kompozitlerin -50 °C ile 200 °C sıcaklık aralığında 10 °C/min ısıtma hızında elde edilen diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri PP ve PP/KAG/MMT sonuçları ile Şekil 4.23'te karşılaştırılmıştır. PP ve kompozitlerin T<sub>m</sub>, H<sub>m</sub>, T<sub>c</sub>, H<sub>c</sub>, T<sub>g</sub> ve X<sub>c</sub> değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir. KAG sentezinde APP yerine kısmi olarak BA ilavesinin T<sub>m</sub> değerini önemli ölçüde değiştirmediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, BA ilave miktarına bağlı olarak kristalizasyon sıcaklığının 1,7 °C ile 4,5 °C aralığında arttığı belirlenmiştir (Ou 2002). % 1,25 BA ilavesi ile H<sub>m</sub> değerinde 7,6 J/g artış ve H<sub>c</sub> değerinde ise 4,7 J/g azalma olmasına rağmen artan BA ilavesi ile H<sub>m</sub> değerinde azalma ve H<sub>c</sub> değerinde artışlar tespit edilmiştir (Filho ve diğ. 2005). KAG/MMT ilaveleri ile -2,6 °C'den -6,1 °C'ye düşen T<sub>g</sub>, BA ilavesi ile daha da düşmüş olup en düşük T<sub>g</sub> değeri % 2,5 BA ilavesi ile elde edilen numunede -14,0 °C olarak belirlenmiştir. Kristallenme oranı % 1,25 BA ilavesi ile 0,54'e çıkmış olup artan BA ilavesi ile 0,47'ye düşmüştür.



Şekil 4.23: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri

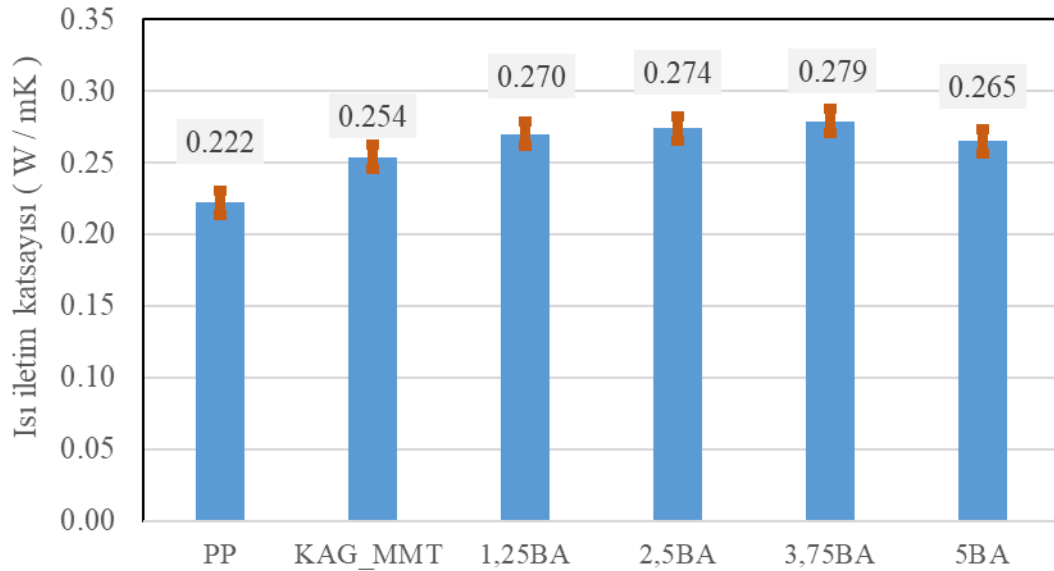
Tablo 4.8: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları

Numune Adı	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$H_m$ (J/g)	$X_c$
PP	$-2,6 \pm 0,5$	$115,5 \pm 2$	$112,2 \pm 1$	$164,4 \pm 2$	$105,8 \pm 1$	$0,50 \pm 0,02$
PP25KAG_MMT	$-6,1 \pm 0,5$	$127,1 \pm 2$	$79,7 \pm 1$	$166,8 \pm 2$	$74,9 \pm 1$	$0,49 \pm 0,02$
PP25KAG1,25BA_MMT	$-7,3 \pm 0,5$	$128,8 \pm 2$	$75,0 \pm 1$	$165,6 \pm 2$	$82,5 \pm 1$	$0,54 \pm 0,02$
PP25KAG2,5BA_MMT	$-14,0 \pm 0,5$	$131,4 \pm 2$	$85,4 \pm 1$	$167,0 \pm 2$	$75,4 \pm 1$	$0,49 \pm 0,02$
PP25KAG3,75BA_MMT	$-8,5 \pm 0,5$	$131,6 \pm 2$	$86,6 \pm 1$	$166,4 \pm 2$	$71,8 \pm 1$	$0,47 \pm 0,02$
PP25KAG5BA_MMT	$-9,4 \pm 0,5$	$131,6 \pm 2$	$97,4 \pm 1$	$168,7 \pm 2$	$71,8 \pm 1$	$0,47 \pm 0,02$

PP ve BA/KAG/MMT içerikli kompozitlerinin ısıl iletkenlik katsayıları Şekil 4.24'te verilmiştir. KAG ve MMT ilavesi artan ısıl iletkenlik katsayısı, BA ilavesi ile bir miktar daha artmıştır. En yüksek ısıl iletkenlik katsayısı ( $0,279 \text{ W/mK}$ ) % 3,75 BA ilaveli kompozit malzemede belirlenirken, en düşük ısıl iletkenlik katsayısı ( $0,265 \text{ W/mK}$ ) % 5 BA ilaveli kompozit malzemede tespit edilmiştir (Kalaitzidou ve diğ. 2007, Liang ve Li 2007, Chen ve diğ. 2017, Muratov ve diğ. 2014, Zhang ve diğ. 2021).

Kompozit malzemelerin LOI ve UL 94 dikey yanma testlerinin sonuçları Tablo 4.9'da PP ile karşılaştırılmıştır. % 1,25 ve % 2,5 BA ilavesi ile elde edilen kompozitler

(PP25KAG1,25BA\_MMT ve PP25KAG2,5BA\_MMT) de PP25KAG\_MMT gibi UL 94 testinde V0 sınıfına girmekle birlikte LOI değeri 30'dan 31'e yükselmiştir. Bununla birlikte, % 3,75 ve % 5 BA ilaveleri olumsuz etki yaparak malzemenin UL 94 testinde sınıflandırmaya girememesine sebep olmuştur. Belirli bir oranın üzerinde borik asitin (BA) kompozit materyalin bozunmasını hızlandırabileceği ve bunun kompozit materyalin yüzeyinde etkili bir karbon tabakası oluşumunu engellediği değerlendirilmektedir (Li ve diğ. 2019, Unlu ve diğ. 2017). PP25KAG\_MMT, PP25KAG1,25BA\_MMT ve PP25KAG2,5BA\_MMT numunelerin LOI ve UL 94 dikey yanma testlerinden sonra görüntüleri sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir. BA ilavesi ile yanma bölgesinde daha büyük karbon tabakası oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.24: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları

Tablo 4.9: BA ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları

Numune Adı	LOI*	UL 94		
		Değer	Damlama	Pamuk Tutuşma
PP	18±0,3	NR	Evet	Evet
PP25KAG_MMT	30±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG1,25BA_MMT	31±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG2,5BA_MMT	31±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG3,75BA_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP25KAG5BA_MMT	–	NR	Evet	Evet

\*LOI testleri, sadece UL 94 V0 olanlar için yapılmıştır. NR: Sınıflandırmaya girmemektedir.

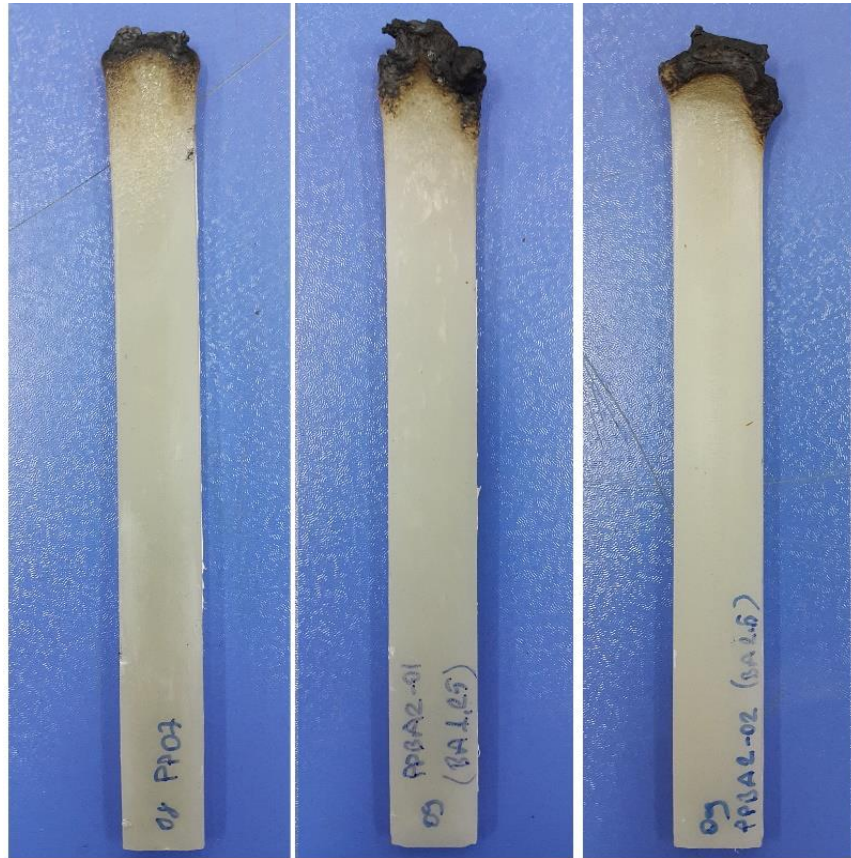


PP25KAG\_MMT

PP25KAG1,25BA\_MMT

PP25KAG2,5BA\_MMT

Şekil 4.25: BA ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri



PP25KAG\_MMT

PP25KAG1,25BA\_MMT

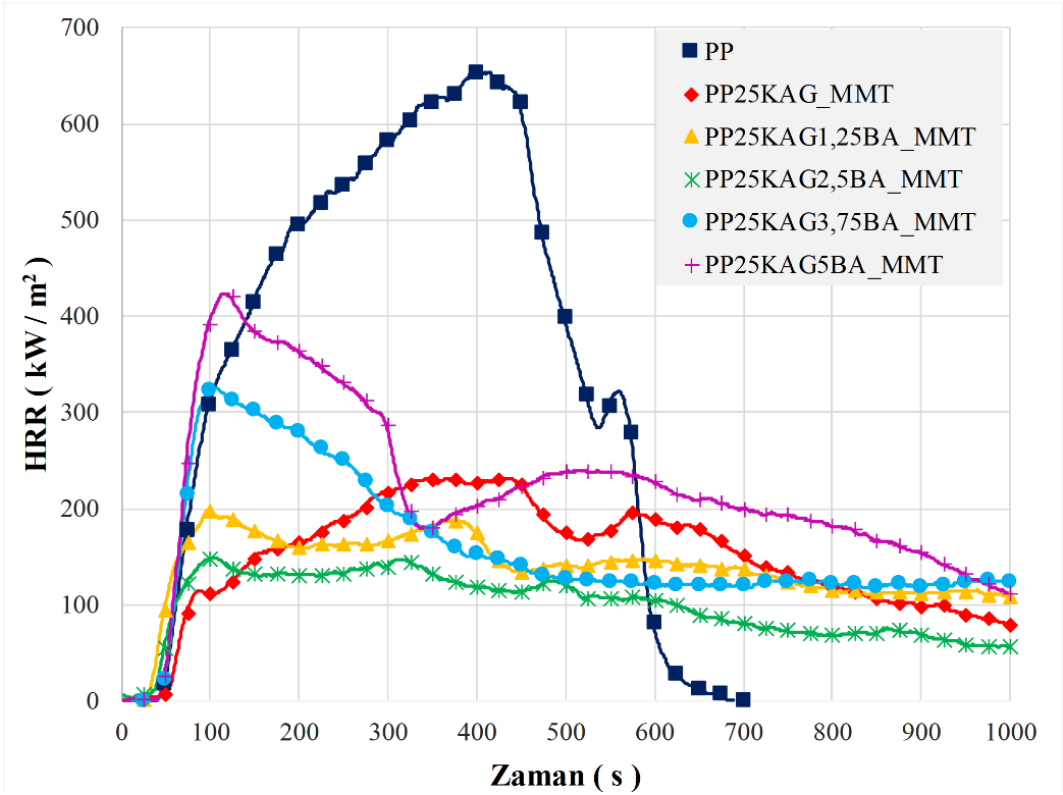
PP25KAG2,5BA\_MMT

Şekil 4.26: BA ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri

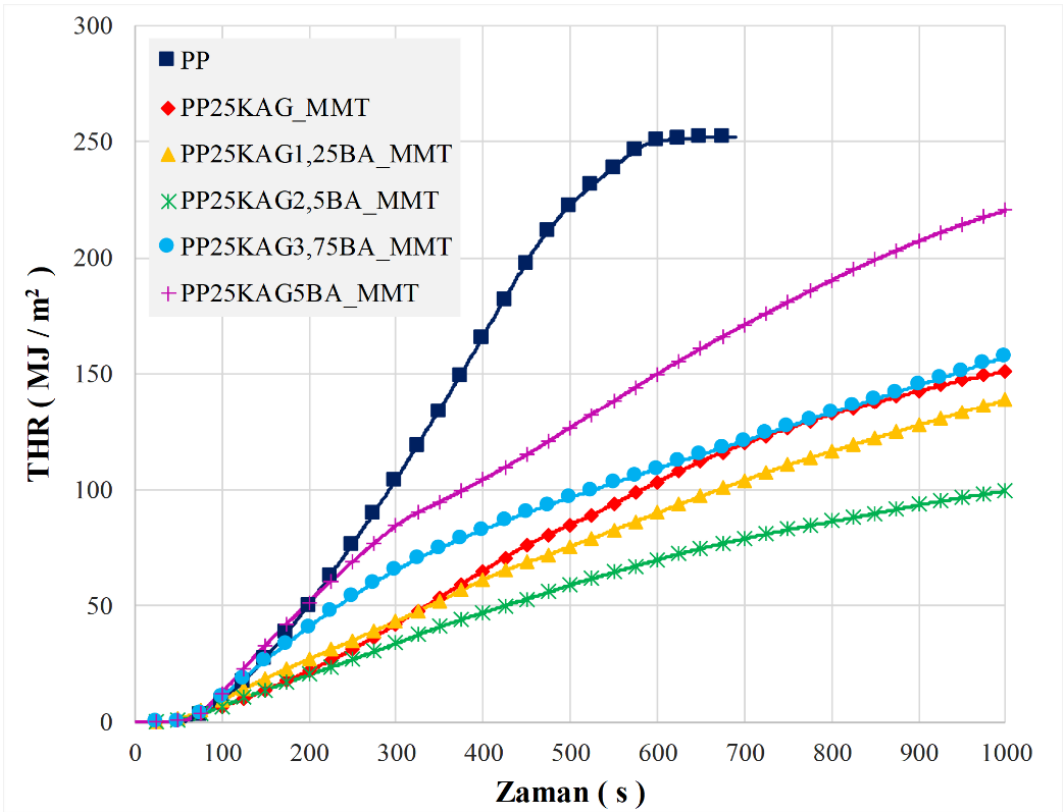
PP ve BA/APP/PER/MMT ilaveli kompozit malzemelerin konik kalorimetrede  $35 \text{ kW/m}^2$  ısı akısı altında test edilmesi sonucu elde edilen zamana bağlı ısı yayılım hızları (HRR), toplam ısı yayılım miktarları (THR) Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir. Ayrıca tutuşma zamanı (TTI), maksimum ısı yayılım hızı (PHRR), 1000 s için toplam ısı yayılım miktarı (THR) ve yanma sonunda kalan kütle (%) miktarları Tablo 4.10'da verilmiştir. Kabaran alev geciktirici sentezinde % 1,25 ve % 2,5 oranlarında APP'ın azaltılarak yerine aynı oranda BA ilave edilmesi ile elde edilen kompozit malzemelerin (PP25KAG1,25BA\_MMT, PP25KAG2,5BA\_MMT) PP25KAG\_MMT'e göre 5-6 s erken tutuşması gerçekleşmiş olmasına rağmen PHRR ve THR değerlerinde dikkate değer oranlarda düşme gerçekleştiği tespit edilmiştir. % 1,25 BA ilavesi ile PHRR ve THR değerleri sırasıyla  $197,0 \text{ kW/m}^2$  ve  $136,7 \text{ MJ/m}^2$  değerlerine düşerken BA oranı % 2,5'a yükseltildiğinde düşme daha büyük oranda gerçekleşmiş olup PHRR ve THR değerleri  $150,0 \text{ kW/m}^2$  ve  $98,4 \text{ MJ/m}^2$  olmuştur.

Borik asit  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ile  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklık aralığında endotermik reaksiyonlarda su buharı açığa çıkararak metaborik asit ( $\text{HBO}_2$ ) oluşturduğu ve daha sonra metaborik asitten salınan su buharı nedeniyle  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  ile  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında camsı bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ortaya çıktığı bilinmektedir (Sevim ve diğ. 2006, Jimenez ve diğ. 2006<sup>a</sup>, Nazarenko ve diğ. 2016, Visakh ve diğ. 2016). Bu durum ortamda bir soğutma etkisi yapmakla birlikte su buharının oluşumu yanıcı gaz konsantrasyonunun azalmasına da sebep olmaktadır. Ayrıca, camsı bor oksit, kabaran alev geciktirici sistemin oluşturduğu karbon tabakasını da güçlendirdiği rapor edilmiştir (Dogan ve Bayramli 2011, Dogan ve diğ. 2010, Xu ve diğ. 2018, Visakh ve diğ. 2016, Cheewawuttipong ve diğ. 2013, Rosace ve diğ. 2015). Güçlendirilmiş karbon tabakasının kompozitlerin yanma direncini etkin bir şekilde arttırdığı değerlendirilmektedir (Qi ve diğ. 2020, Dang ve diğ. 2018, Jimenez ve diğ. (2006<sup>a</sup>, 2006<sup>b</sup>)).

Bununla birlikte, BA oranı artırılarak (% 3,75 ve % 5) elde edilen kompozitlerin (PP25KAG3,75BA\_MMT, PP25KAG5BA\_MMT) PHRR ve THR değerlerinin PP25KAG\_MMT kompozit malzemenin değerlerinin üzerine çıktığı tespit edilmiştir. BA oranının belirli bir değer üzerine çıkması (% 3,75 ve % 5) durumunda oluşan daha yüksek orandaki bor oksitin malzeme yüzeyinde oluşan eriyiğin viskozitesinin artmasına sebep olarak karbon tabakası oluşumunu yavaşlattığı ve etkili tabaka oluşumuna engel olduğu değerlendirilmektedir (Ullah ve diğ. 2017).



Şekil 4.27: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri



Şekil 4.28: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri

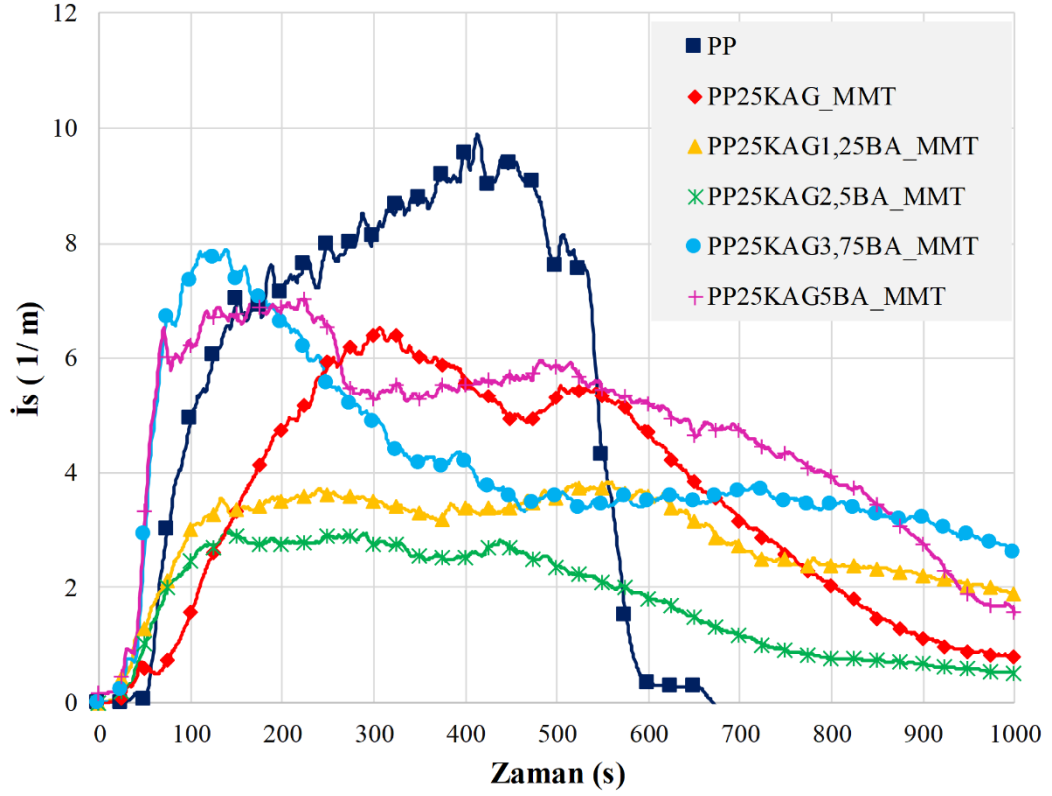
**Tablo 4.10:** BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları

Numune Adı	Tutuşma Zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> ) (1000 s için)	Kalan Kütle (%)
PP	50±1	668,6±5	247,9±0,2	0
PP25KAG_MMT	39±1	237,1±5	149,7±0,2	24,8±0,5
PP25KAG1,25BA_MMT	33±1	197,0±5	136,7±0,2	19,2±0,5
PP25KAG2,5BA_MMT	34±1	150,0±5	98,4±0,2	18,4±0,5
PP25KAG3,75BA_MMT	36±1	327,8 ±5	157,6±0,2	16,3±0,5
PP25KAG5BA_MMT	36±1	431,0±5	220,4±0,2	15,2±0,5

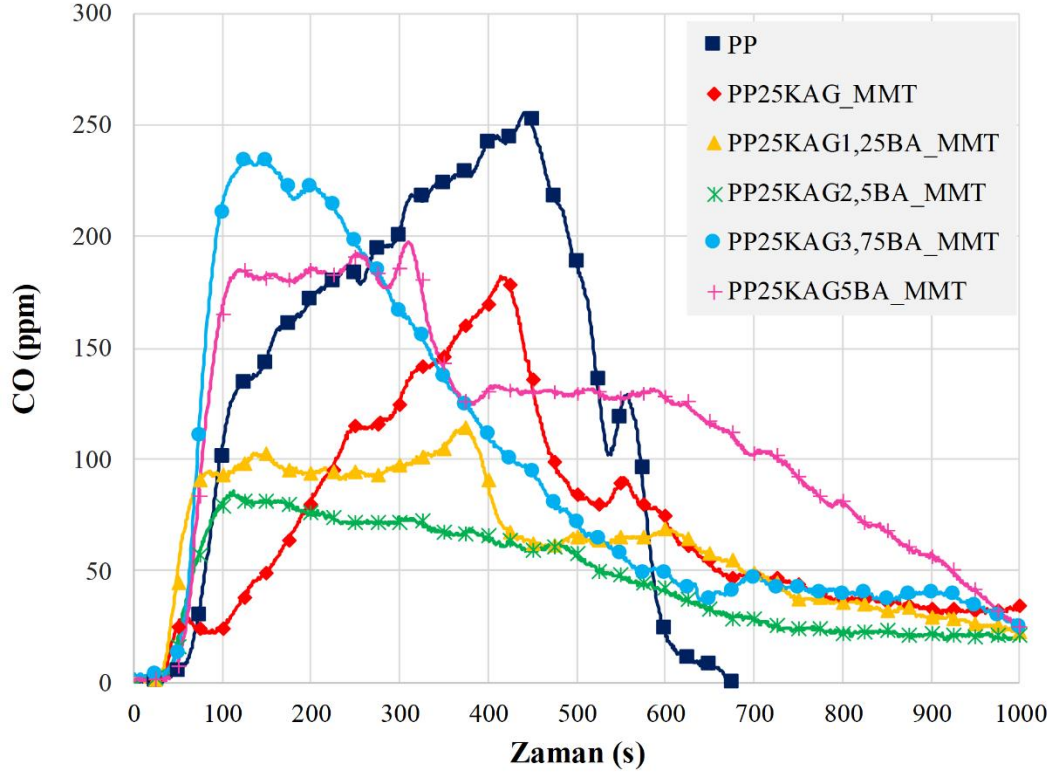
BA ilavesinin yanma sonucu oluşan is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonlarının oluşumuna etkileri sırasıyla Şekil 4.29, 4.30, 4.31 ve 4.32’de verilmiştir. % 1,25 ve % 2,5 oranlarında BA ilavesinin yanma direncini artırmasına paralel olarak is, CO ve CO<sub>2</sub> oluşumlarının da dikkate değer azaldığı tespit edilmiştir (Liu ve diğ., 2014). Ayrıca, BA ilave oranı kadar APP oranı azaltıldığı için APP kaynaklı NO oluşumunun da azaldığı tespit edilmiştir. Numunelerin konik kalorimetre testi sonrası resimleri Şekil 4.33’te verilmiştir. Saf polipropilen tamamen yanmasına rağmen kompozitlerin yanma direncini artıran yüzeyde oluşan karbon tabakaları açık bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte, % 3,75 ve % 5 BA ilaveli kompozitlerin yanma sırasında oluşan karbon tabakasının daha farklı olduğu görülmektedir.

PP ve kompozitlerinin yoğunluk, sertlik, çekme ve eğilme dayanımları Tablo 4.11’de verilmiştir. APP yerine kısmi olarak BA ilavesi yoğunlukta az bir miktar azalmaya sebep olurken BA oranının artışına paralel olarak malzemelerin sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. KAG ve MMT ilavelerinin malzemenin çekme dayanımına olumsuz bir etkisi olmaz iken BA ilavesi ile çekme dayanımında % 2,4 ile % 12,2 oranlarında düşmeler belirlenmiştir. Çekme dayanımında en fazla düşme % 5 BA ilavesi elde edilen kompozit malzeme (PP25KAG5BA\_MMT) tespit edilmiştir. Bununla birlikte, BA ilavelerinin genel olarak eğilme dayanımını artırdığı görülmüştür. En yüksek eğilme dayanımı (59,9 MPa) PP25KAG5BA\_MMT malzeme gerçeleşmiştir. Kompozit numuneye eğilme yükü uygulandığında, tarafsız eksenin üst kısmında basma gerilmesine, alt kısmında ise çekme gerilmine maruz kaldığı bilinmektedir. Bu çerçevede çekme dayanımı düşen BA ilaveli kompozitlerin eğilme dayanımlarının artması beklenen bir durumdur (Liang 2017).



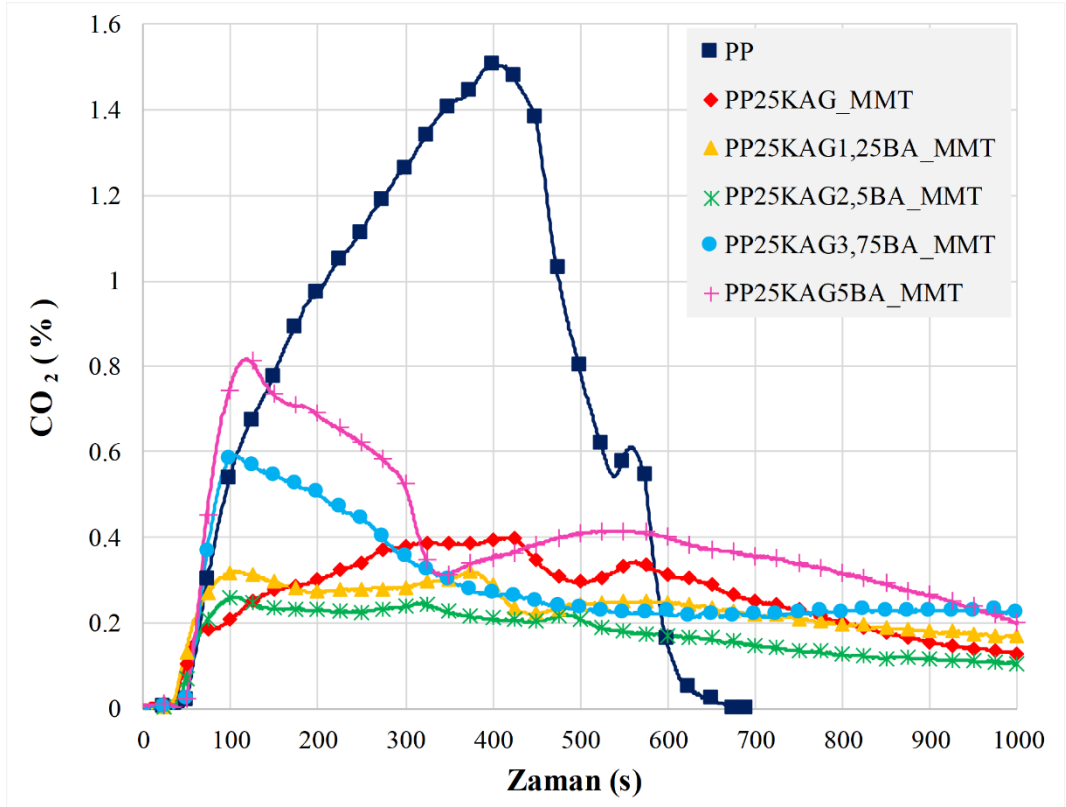


Şekil 4.29: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin ıs değişimleri

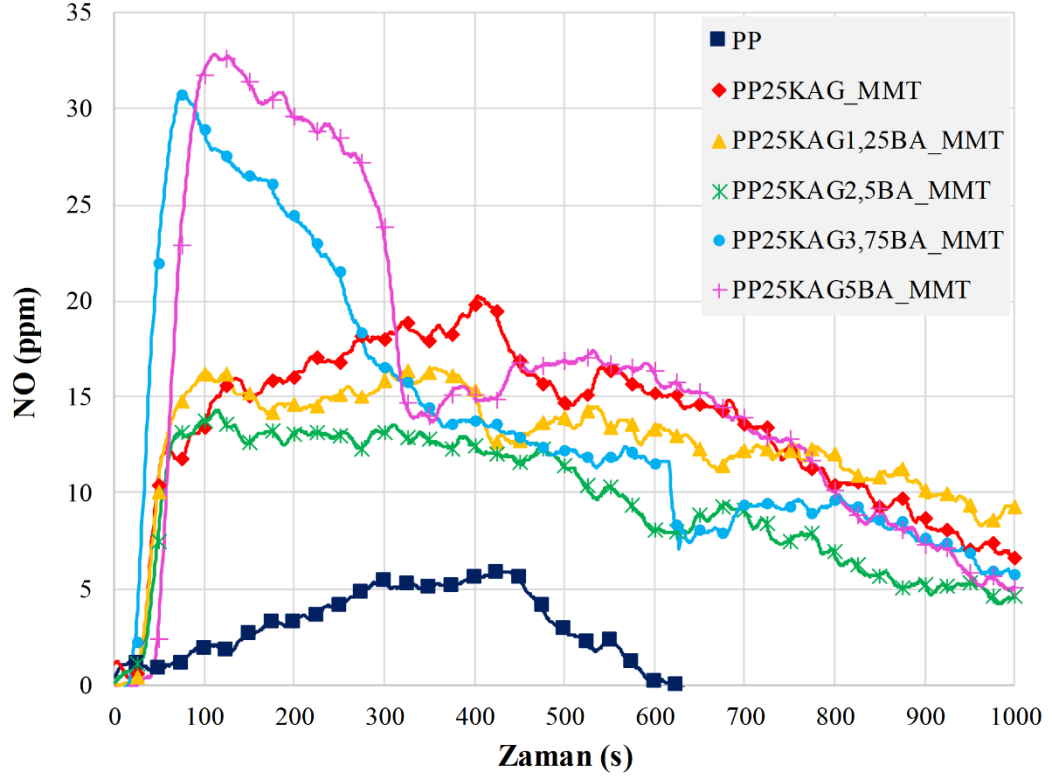


Şekil 4.30: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri





Şekil 4.31: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin CO<sub>2</sub> değişimleri



Şekil 4.32: BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri



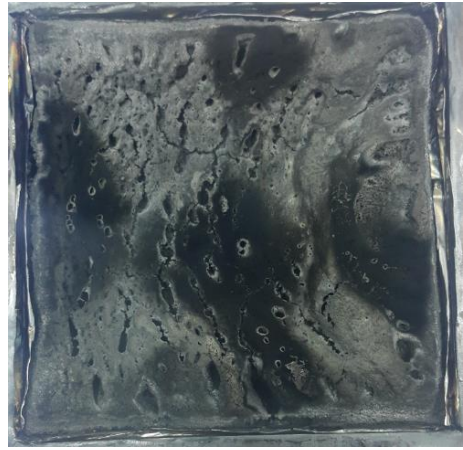
PP



PP25KAG\_MMT



PP25KAG1,25BA



PP25KAG2,5BA



PP25KAG3,75BA



PP25KAG5BA

**Şekil 4.33:** BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri

**Tablo 4.11:** BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Numune Adı	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Sertlik (Shore D)
PP	864±44	41±1	44,2±1	71,6±1
PP25KAG_MMT	989±44	41 ±1	54,7±1	71,2±1
PP25KAG1,25BA_MMT	980±44	40±1	59,4±1	71,8±1
PP25KAG2,5BA_MMT	980±44	38±1	58,2±1	73,2±1
PP25KAG3,75BA_MMT	980±44	38±1	57,7±1	73,6±1
PP25KAG5BA_MMT	988±44	36±1	59,9±1	74,4±1

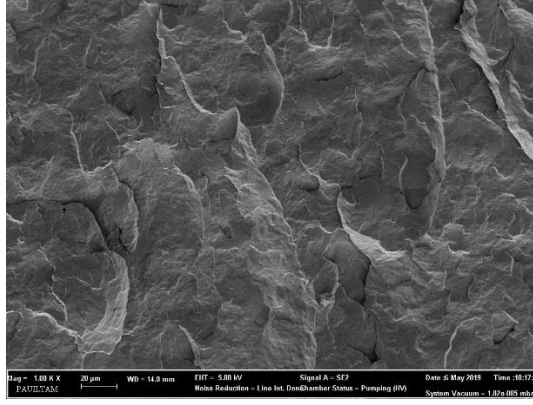
PP ve BA/APP/PER/MMT ilaveli kompozit malzemelerin 23 °C (oda şartlarında) ve -20 °C sıcaklıklarda çentikli ve çentiksiz numunelerinin Izod darbe sonuçları Tablo 4.12’de verilmiştir. Genel olarak BA ilavelerinin darbe dayanımını düşürdüğü tespit edilmiştir. En iyi yanma direncine sahip % 2,5 BA ilaveli kompozit malzemenin 23 °C ve - 20 °C sıcaklıklardaki darbe dayanımları çentikli numunelerde sırasıyla 5,5 kJ/m<sup>2</sup> ve 3,14 kJ/m<sup>2</sup> olurken çentiksiz numunelerde sırasıyla 40,8 kJ/m<sup>2</sup> ve 17,6 kJ/m<sup>2</sup> değerlerini almıştır.

**Tablo 4.12:** BA, MMT ve KAG ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları

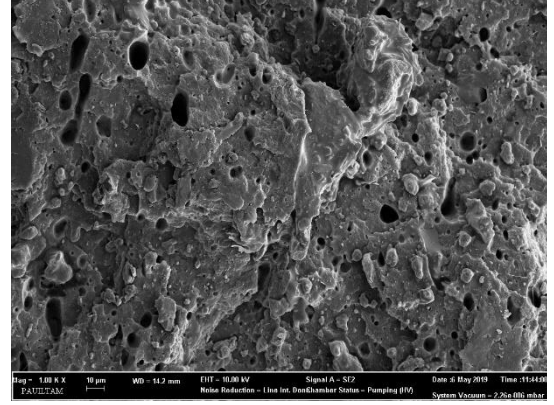
Numune Adı	Izod Darbe Direnci (kJ/m <sup>2</sup> )			
	Çentiksiz	Çentiksiz	Çentikli	Çentikli
	T= 23 °C	T= -20 °C	T= 23 °C	T= -20 °C
PP	56,0±2	29,4±2	3,5±0,3	2,8±0,3
PP25KAG_MMT	46,2±2	17,7±2	7,2±0,3	5,6±0,3
PP25KAG1,25BA_MMT	43,8±2	19,9±2	7,2±0,3	4,6±0,3
PP25KAG2,5BA_MMT	40,8±2	17,6±2	5,5±0,3	3,14±0,3
PP25KAG3,75BA_MMT	40,6±2	14,7±2	5,0±0,3	3,12±0,3
PP25KAG5BA_MMT	42,3±2	13,5±2	4,5±0,3	3,11±0,3

PP ve BA içeren kompozitlerinin Izod darbe testinde kırılan yüzeylerden alınan SEM görüntüleri (10 kV voltaj ve 1000x büyütme) Şekil 4.34'te gösterilmektedir. Saf PP'nin yüzeylerinin pürüzsüz ve düz olduğu görülmektedir (Manoharan ve Selvakumar 2014). KAG/MMT ilavesinde topaklanma olmadığı gibi BA ilavesinde de

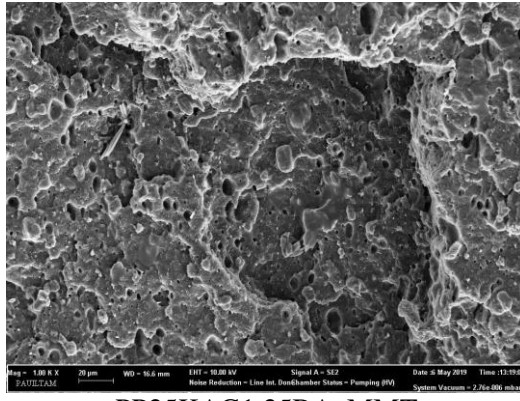
herhangi bir topaklanma görülmemiş olup BA parçacıklarının malzeme içinde homojen dağıldığı tespit edilmiştir. Homojen dağılımın, mekanik özelliklerin bozulmasını engelleyen/azaltan ve yangına dayanıklılığı artıran önemli bir faktör olduğu değerlendirilmektedir.



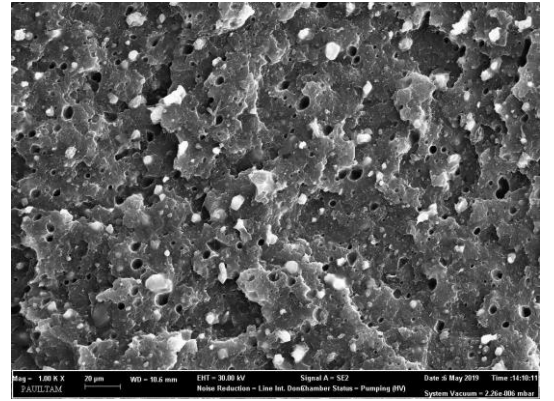
PP



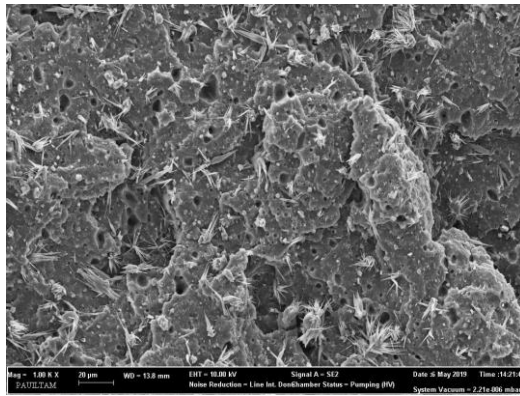
PP25KAG\_MMT



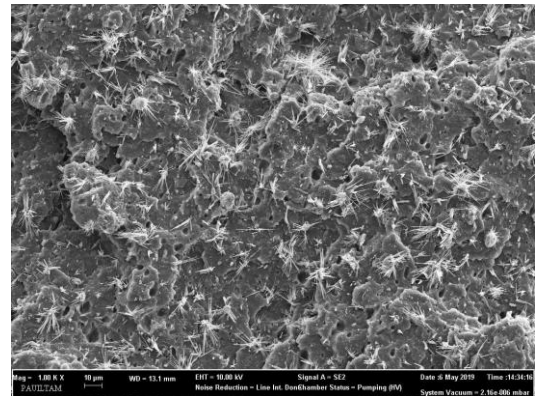
PP25KAG1,25BA\_MMT



PP25KAG2,5BA\_MMT



PP25KAG3,75BA\_MMT

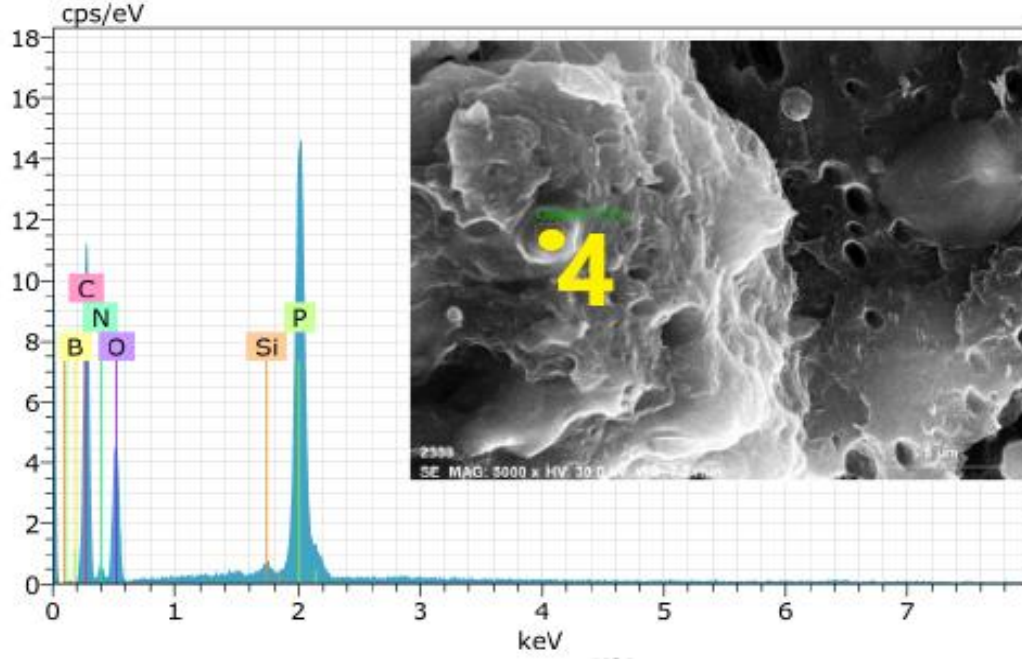


PP25KAG5BA\_MMT

**Şekil 4.34:** BA ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması

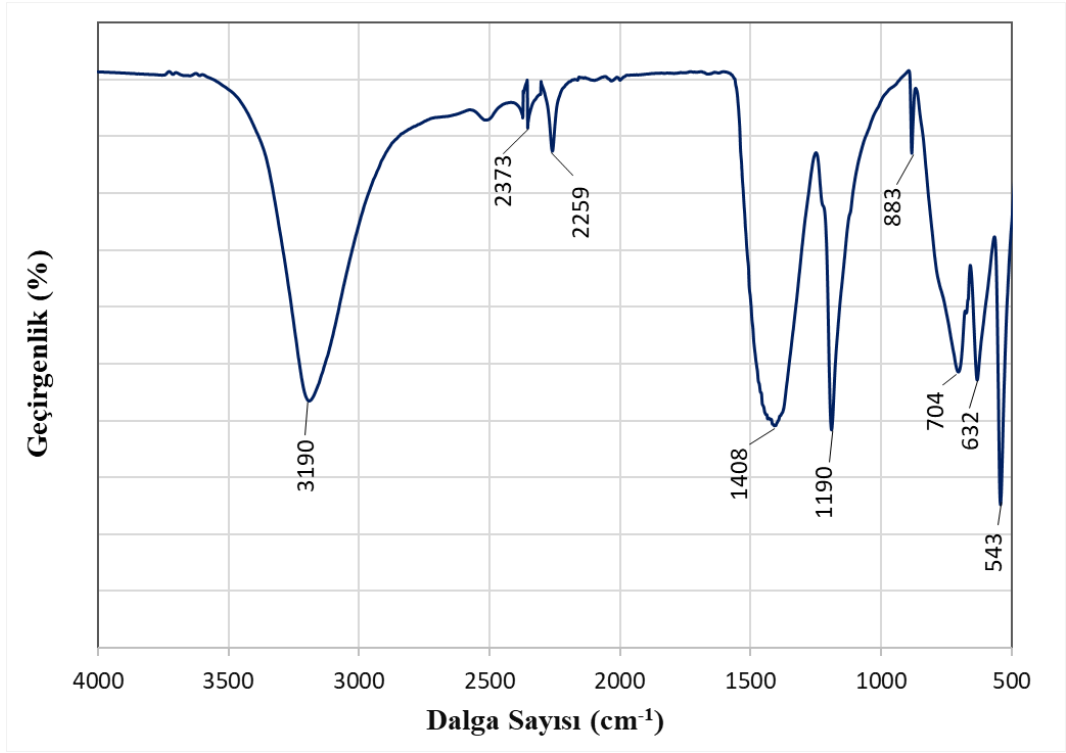


Borik asit (BA) ilaveli PP25KAG1,25BA\_MMT kompozitin SEM EDX analizlerinden bir görüntü Şekil 4.35'te verilmiştir. Polipropilen ve ilave edilen katkı maddelerini (APP, PER, MMT ve BA) temsil eden element izleri açıkça görülmektedir. Genel olarak inceleme yapıldığında C atomu PP ve PER'den, O atomu APP ve PER'den, P ve N atomları APP yapısından, Si atomu MMT yapısından ve B elementi BA yapısından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.



Şekil 4.35: PP25KAG1,25BA\_MMT kompozitinin SEM EDX analizi

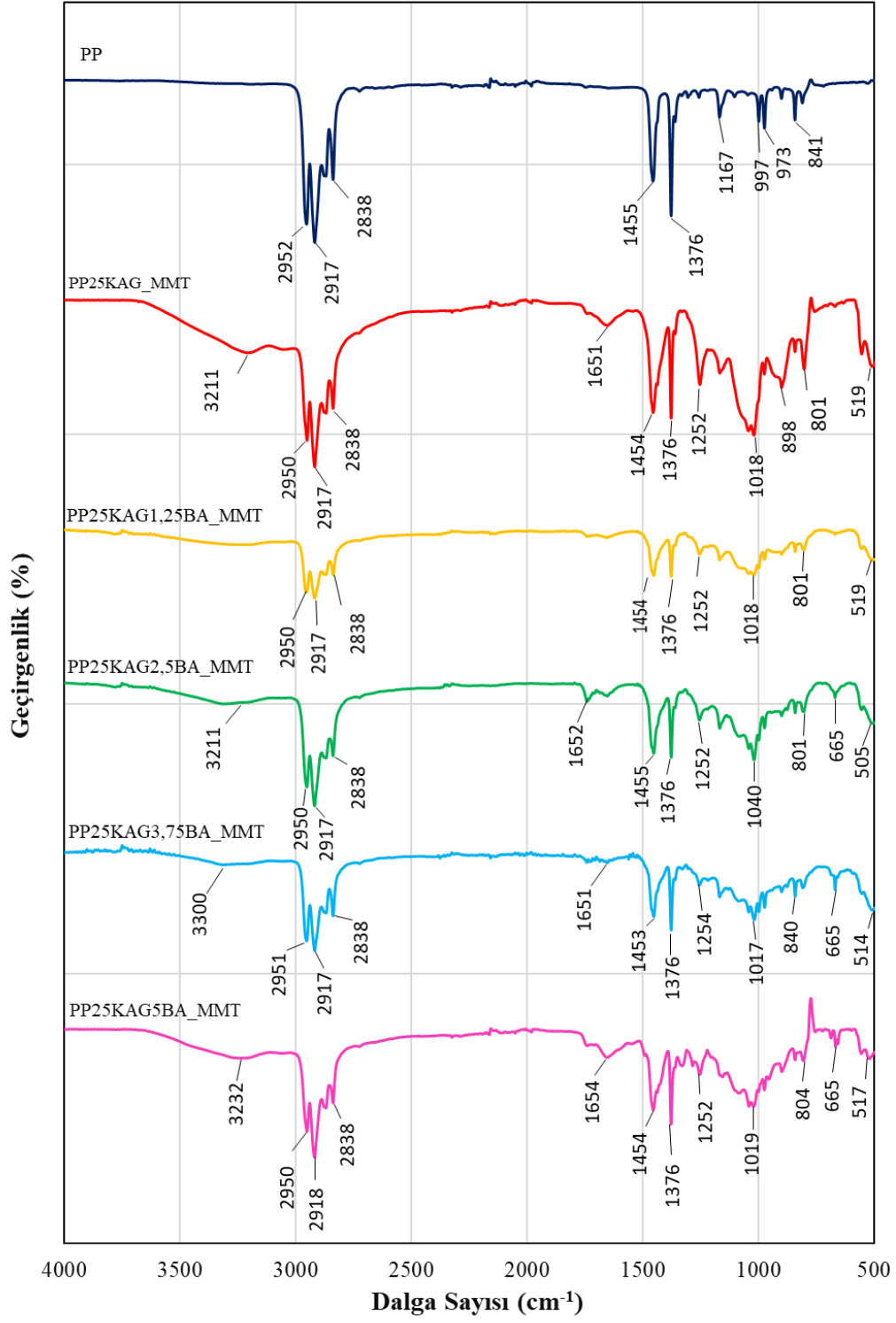
Borik asitin kimyasal formülü  $H_3BO_3$  olup FTIR spektrum grafiği Şekil 4.36'da verilmiştir. Genel değerlendirme yapıldığında;  $3109\text{ cm}^{-1}$  bandında O–H gerilme titreşimi,  $2373\text{ cm}^{-1}$ ,  $2354\text{ cm}^{-1}$  ve  $2259\text{ cm}^{-1}$  piklerinde  $BO_2$ 'den kaynaklanan B–O asimetrik gerilme titreşimi,  $1408\text{ cm}^{-1}$  tepe noktasında  $BO_3$ 'den kaynaklanan B–O asimetrik gerilme titreşimi,  $883\text{ cm}^{-1}$  ve  $704\text{ cm}^{-1}$  tepe noktalarında  $BO_4$ 'den kaynaklanan düzlem O–H'in düzlem dışı bükülme ve B–O'nun simetrik gerilme titreşimi,  $1190\text{ cm}^{-1}$  bandında O–H eğilme titreşimi,  $543\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki band  $H_3BO_3$  (BA) 'ya aittir.  $650\text{ cm}^{-1}$ 'de borik asitin iyi çözülmüş bandına yakın bir tepe noktası ile temsil edilen  $632\text{ cm}^{-1}$ 'deki orta yoğunluklu band, B–O bağındaki atomların deformasyon titreşimlerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Akgul ve diğ. 2014, Öge ve keskiner 2018, Medvedev ve Komarevskaya 2007).



**Şekil 4.36:** BA'nın FTIR spektrumu

Borik asit ilaveli PP kompozitlerinin FTIR spektrum grafikleri Şekil 4.37'de verilmiştir. Kompozitlerin spektrumlarındaki tepe noktalarının PP'nin tepe noktaları ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, kompozitlerde bazı dalga sayılarında yeni tepe noktalarının oluştuğu da görülmektedir. PP'ye KAG ve BA ilave edilmesiyle yaklaşık  $3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1660\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  ve  $660\text{ cm}^{-1}$  ve  $510\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında yeni tepe noktaları oluşmuştur.

$3211\text{ cm}^{-1}$  tepe noktasının BA'den  $3200\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  bandında O–H gerilme titreşiminden kaynaklandığı değerlendirilmektedir.  $800\text{ cm}^{-1}$  tepe noktasında  $\text{BO}_4$ 'den kaynaklanan B–O asimetrik gerilme titreşimi,  $655\text{ cm}^{-1}$  ve  $510\text{ cm}^{-1}$  tepe noktalarında B–O bağındaki atomların deformasyon titreşimlerinin olduğu değerlendirilmiştir (Akgul ve diğ. 2014, Öge ve Keskiner 2018, Medvedev ve Komarevskaya 2007).



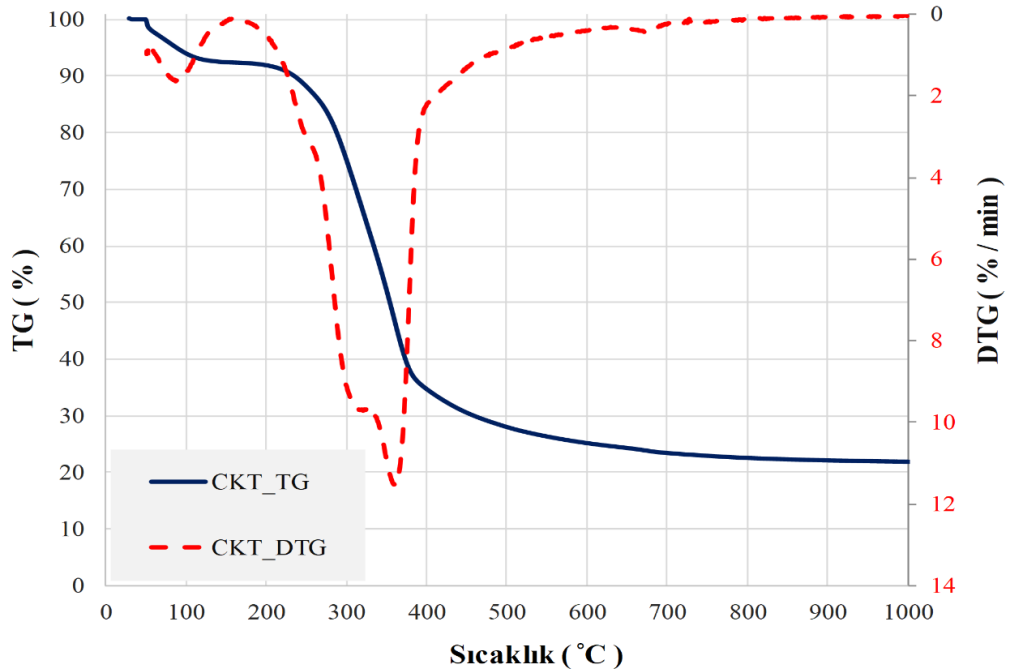
Şekil 4.37: BA ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları

### 4.3 Organik Madde İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları

Organik madde olarak ceviz kabuğu tozu (CKT), fındık kabuğu tozu (FKT) ve zeytin atığı tozu (ZAT) maddeleri incelemeye alınmış olup bu maddeler yüksek oranda lignin içerdiği için ısıl bozunma ve yanma sırasında karbonlaşmış tabaka oluşumuna yardımcı olabilecekleri değerlendirilmiştir (Guan ve diğ. 2015). Bu çerçevede bu organik maddeler öncelikle kabaran alev geciktirici sentezinde karbon ajanı olarak görev yapan PER yerine aynı miktarda kullanılarak yeni kompozit malzemeler üretilmiştir. Ayrıca bu organik maddeler % 5, % 15 ve % 25 oranlarda alev geciktirici olmadan dolgu maddesi gibi doğrudan polipropilene ilave edilerek polipropilen esaslı kompozit malzemeler üretilmiştir. Bütün üretimlerde hem yanma direncine olumlu katkı sağlaması hem de alev geciktirici ve/veya organik maddelerin malzeme içinde homojen dağılımlarının temini için % 2 oranında MMT ilave edilmiştir. Üretilen polipropilen esaslı kompozit malzemelerin içerikleri üçüncü bölümde verilmiştir (Tablo 3.6).

#### 4.3.1 CKT İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları

CKT'nin ısıl bozunma davranışı termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiş olup TG ve DTG eğrileri Şekil 4.38'de verilmiştir.

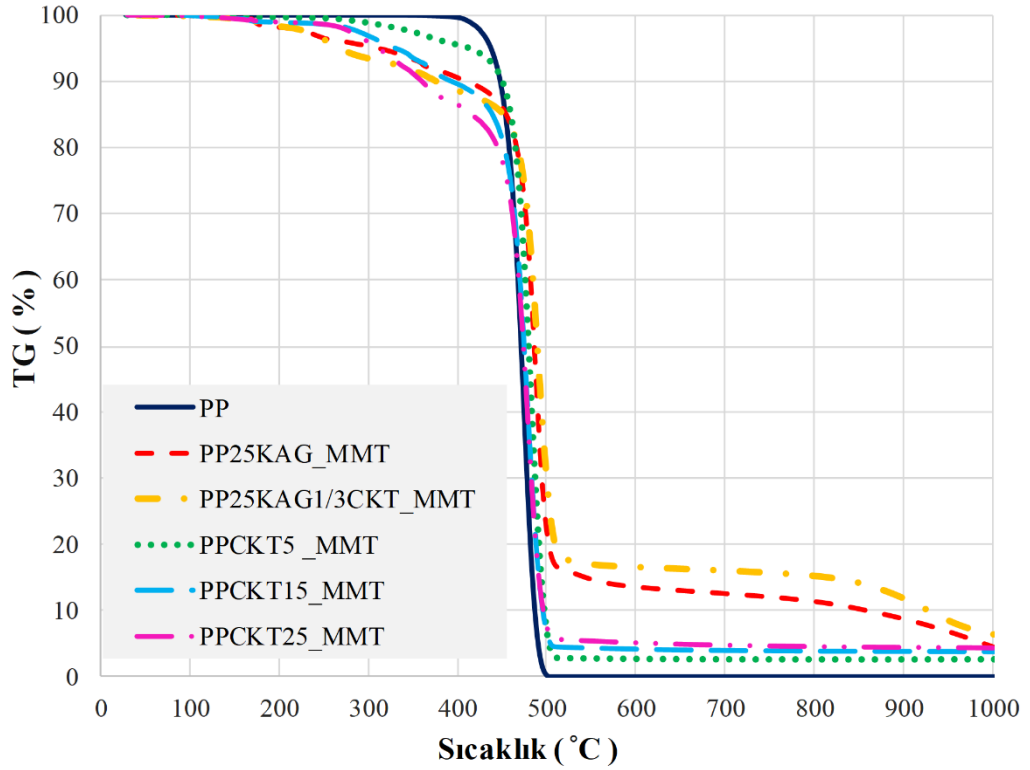


Şekil 4.38: CKT'nin TG ve DTG eğrileri

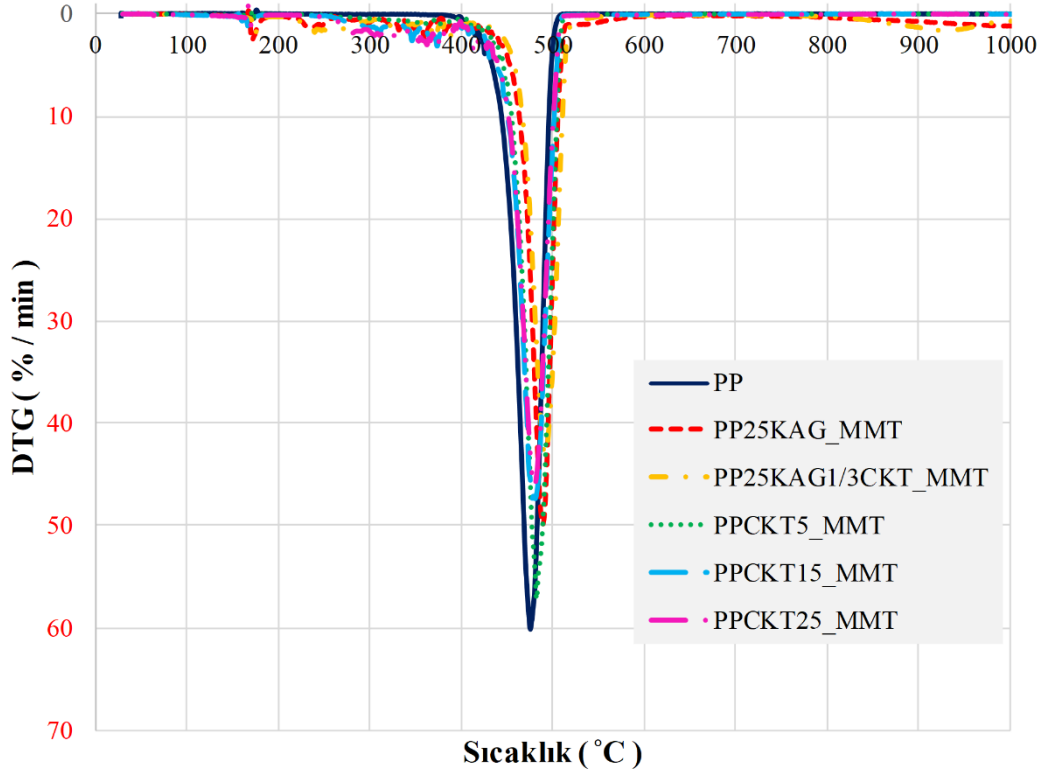


60 °C ile 140 °C aralığında kütleli olarak % 7,7 oranındaki nemin uzaklaştığı görülmektedir. Daha sonra 200 °C ile 800 °C aralığında CKT'nin yapısındaki uçucu gazların ayrıldığı görülmektedir. Maksimum bozunma sıcaklığı ve hızı 360,9 °C ve 11,6 %/min olarak tespit edilmiştir. 1000 °C'de kalan kütle oranı ise % 22,1 olarak belirlenmiştir.

PP ve CKT/KAG/MMT içeren kompozitlerin belirlenen ısıl bozunma davranışlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da verilmiştir. Ayrıca bozunma sıcaklıkları, hızları ve kalan kütle oranlarının sayısal değerleri Tablo 4.13'te sunulmuştur. PP esaslı kompozit malzemelerde KAG sentezinde PER yerine aynı oranda CKT kullanımı  $T_{max}$  sıcaklığının 3,2 °C artmasına ve  $R_{max}$  değerinin 49,9 %/min'den 43,0 %/min değerine düşmesine sebep olmuştur. Aynı zamanda kalan kütle oranının da % 4,5'den % 6,4 değerine arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca alev geciktirici ilave edilmeden polipropilene % 5, % 15 ve % 25 oranlarında CKT ilavesi durumunda polipropilene göre  $T_{max}$  değerlerinin arttığı (1,8 °C ile 6,8 °C arasında)  $R_{max}$  değerlerinin azaldığı (2,9 %/min ile 13,9 %/min arasında) tespit edilmiştir.



Şekil 4.39: CKT ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri



Şekil 4.40: CKT ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri

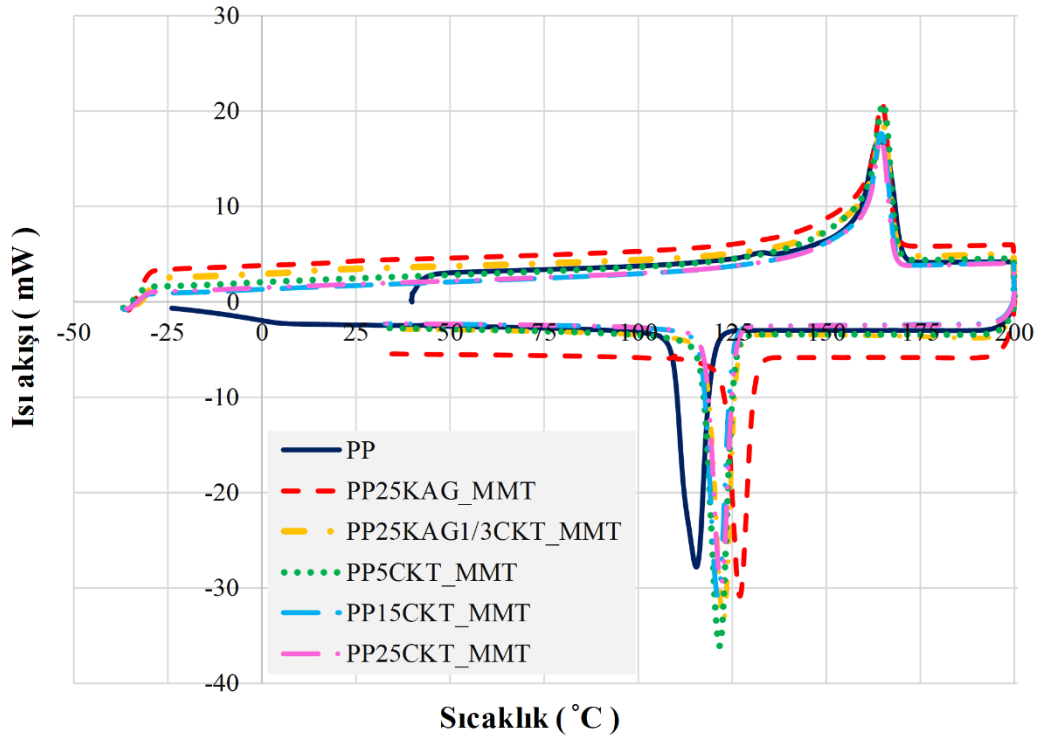
Tablo 4.13: CKT ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları

Numune Adı	T <sub>%5</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> (%/min)	1000 °C'de kalan kütle (%)
PP	437,1±1	471,2±1	475,7±1	-60,1±0,2	0
PP25KAG_MMT	327,4±1	485,1±1	488,4±1	-49,9±0,2	4,5±0,3
PP25KAG1/3CKT_MMT	267,6±1	489,6±1	491,6±1	-43,0±0,2	6,4±0,3
PP5CKT_MMT	413,4±1	479,6±1	482,5±1	-57,2±0,2	2,6±0,3
PP15CKT_MMT	330,4±1	474,6±1	477,5±1	-47,4±0,2	3,8±0,3
PP25CKT_MMT	310,7±1	474,0±1	479,8±1	-46,2±0,2	4,3±0,3

Bununla birlikte artan CKT oranına bağlı olarak kalan kütle oranlarının da arttığı belirlenmiştir. En yüksek kalan kütle % 25 CKT ilavesi ile % 4,3 değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar çerçevesinde KAG sentezinde PER yerine CKT kullanımının PP/KAG kompozitinin ve doğrudan CKT ilavesinin saf polipropilenin ısıl kararlılıklarını belirli seviyede artırdığı değerlendirilmektedir.

CKT ilaveli polipropilen kompozitlerin diferansiyel taramalı kalorimetre grafikleri Şekil 4.41'de gösterilmiştir. PP ve kompozitlerinin T<sub>m</sub>, H<sub>m</sub>, T<sub>c</sub>, H<sub>c</sub>, T<sub>g</sub> ve X<sub>c</sub>

değerleri Tablo 4.14'te verilmiştir. Kompozit numunelerin termogramları analiz edildiğinde, PER yerine CKT kullanımının  $T_m$  değerini yaklaşık  $1,9\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $T_c$  değerini yaklaşık  $5,4\text{ }^\circ\text{C}$  düşürdüğü belirlenmiştir. Ayrıca % 5, % 15 ve % 25 CKT ilavelerinde ise polipropilene göre  $T_m$  değerinde dikkate değer bir değişim olmaz iken  $T_c$  değerlerinin sırasıyla  $121,6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $121,2\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $118,3\text{ }^\circ\text{C}$  olduğu tespit edilmiştir. KAG sentezinde PER yerine CKT ilave edildiğinde  $H_m$  ve  $H_c$  değerlerinin artarak sırasıyla  $79,8\text{ J/g}$  ve  $83,4\text{ J/g}$  değerlerine yükseldiği görülmektedir.



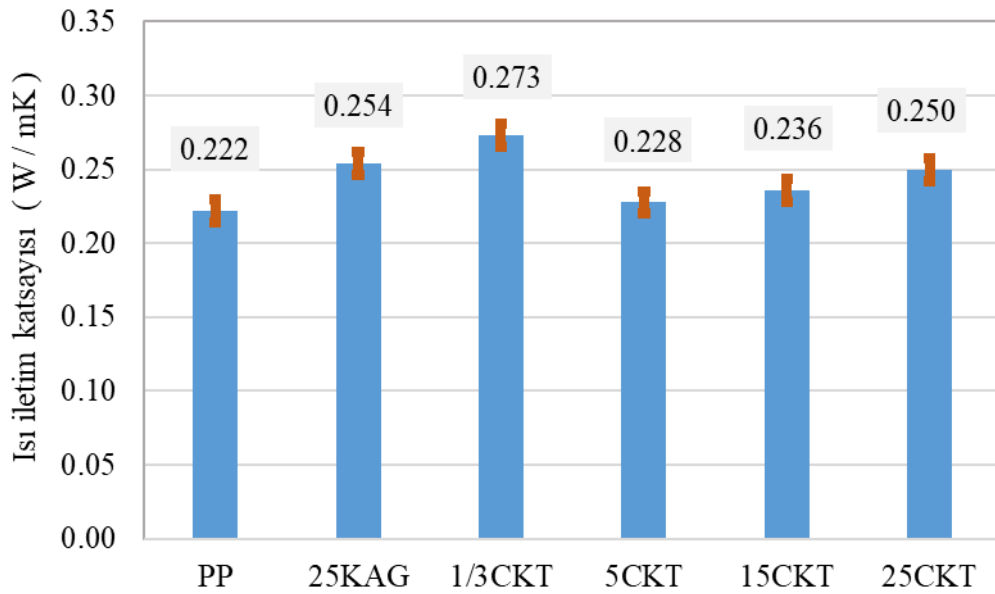
**Şekil 4.41:** CKT ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri

**Tablo 4.14:** CKT ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları

Numune Adı	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$H_c$ (J/g)	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$H_m$ (J/g)	$X_c$
PP	$-2,6\pm 0,5$	$115,5\pm 2$	$112,2\pm 1$	$164,4\pm 2$	$105,8\pm 1$	$0,50\pm 0,02$
PP25KAG_MMT	$-6,1\pm 0,5$	$127,1\pm 2$	$79,7\pm 1$	$166,8\pm 2$	$74,9\pm 1$	$0,49\pm 0,02$
PP25KAG1/3CKT_MMT	$-6,9\pm 0,5$	$121,7\pm 2$	$83,4\pm 1$	$164,9\pm 2$	$79,8\pm 1$	$0,52\pm 0,02$
PP5CKT_MMT	$-7,3\pm 0,5$	$121,6\pm 2$	$99,4\pm 1$	$165,1\pm 2$	$92,4\pm 1$	$0,47\pm 0,02$
PP15CKT_MMT	$-7,3\pm 0,5$	$121,2\pm 2$	$86,8\pm 1$	$164,6\pm 2$	$76,2\pm 1$	$0,44\pm 0,02$
PP25CKT_MMT	$-4,8\pm 0,5$	$118,3\pm 2$	$83,6\pm 1$	$164,6\pm 2$	$74,5\pm 1$	$0,48\pm 0,02$

CKT'nin doğrudan polipropilene ilave edilmesi durumlarında ise ilave oranı arttıkça saf polipropilene göre  $H_m$  ve  $H_c$  değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. En düşük değerler PP25CKT\_MMT malzemedede 74,5 J/g ve 83,6 J/g olarak tespit edilmiştir (Filho ve diğ. 2005). KAG sentezinde PER yerine CKT kullanımı  $T_g$  sıcaklığının yaklaşık 0,8 °C daha düşmesine sebep olmuştur. Bu durum APP ve CKT partiküllerinin varlığından kaynaklanan polimer zincirlerinin daha düşük hareketliliğiyle ilişkili olduğu ve kısalmış moleküler zincirlere veya lignine (CKT içeriğinde % 52 lignin bulunmaktadır) bağlı bir plastikleşme etkisine dayandığı değerlendirilmektedir (Kuźnia ve diğ. 2019, Prieur 2016). Sadece % 5, % 15 ve % 25 CKT ilavelerinde ise  $T_g$  değerlerinin sırasıyla -7,3 °C, -7,3 °C ve -4,8 °C olduğu tespit edilmiştir. PER yerine CKT ilavesi ile kristallik oranı 0,49 dan 0,52'ye çıktığı, sadece CKT ilaveli kompozitlerin kristal oranında ise azalma meydana gelerek 0,44 – 0,48 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Saf PP ve kompozitlerinin termal iletkenlik katsayıları Şekil 4.42'de karşılaştırılmıştır. PER yerine CKT kullanımı ile ısı iletkenlik katsayısı 0,273 W/mK'e çıkarken sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında CKT ilavesi ile ısı iletim katsayıları sırasıyla 0,228, 0,236 ve 0,250 W/mK olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.42: CKT ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları

CKT ilaveli kompozitlerin limit oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 dikey yanma testlerinin sonuçları Tablo 4.15'te karşılaştırılmıştır. Kabaran alev geciktirici sentezinde PER yerine lignin içeriği yüksek olan CKT kullanılması ile elde edilen

PP25KAG1/3CKT\_MMT kompoziti de PER ilaveli PP25KAG\_MMT malzeme gibi UL 94 dikey yanma testinde V0 sınıflandırmasını sağlamakla birlikte kompozit malzemenin LOI değeri de 30'dan 32'ye çıkmıştır (Chirico ve diğ., 2003). Bununla birlikte, sadece % 5, % 15 ve % 25 CKT ilavesi ile elde edilen kompozitler UL 94 dikey yanma testinde sınıflandırmaya girememişlerdir. Bu yüzden bu malzemelerin LOI testleri yapılmamıştır. LOI ve UL 94 testlerinden sonra numunelerin görüntüleri Şekil 4.43 ve 4.44'te verilmiştir. Numunelerin uçlarında kabaran alev geciktiricinin etkisi ile oluşan karbon tabakaları açık şekilde görülmektedir.

**Tablo 4.15:** CKT ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları

Numune Adı	LOI*	UL 94		
		Değer	Damlama	Pamuk Tutuşma
PP	18±0,3	NR	Evet	Evet
PP25KAG_MMT	30±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG1/3CKT_MMT	32±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP5CKT_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP15CKT_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP25CKT_MMT	–	NR	Evet	Evet

\*LOI testleri, sadece UL 94 V0 olanlar için yapılmıştır. NR; sınıflandırmaya girmediğini belirtmektedir.



PP25KAG\_MMT PP25KAG1/3CKT\_MMT

**Şekil 4.43:** CKT ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri

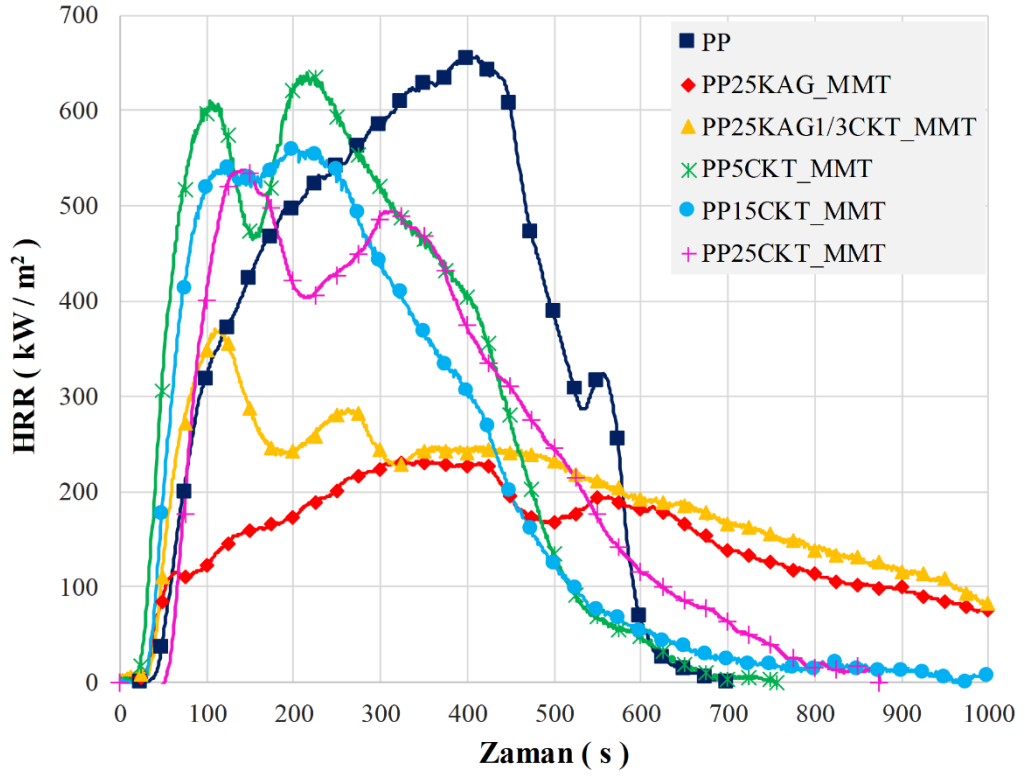


PP25KAG\_MMT

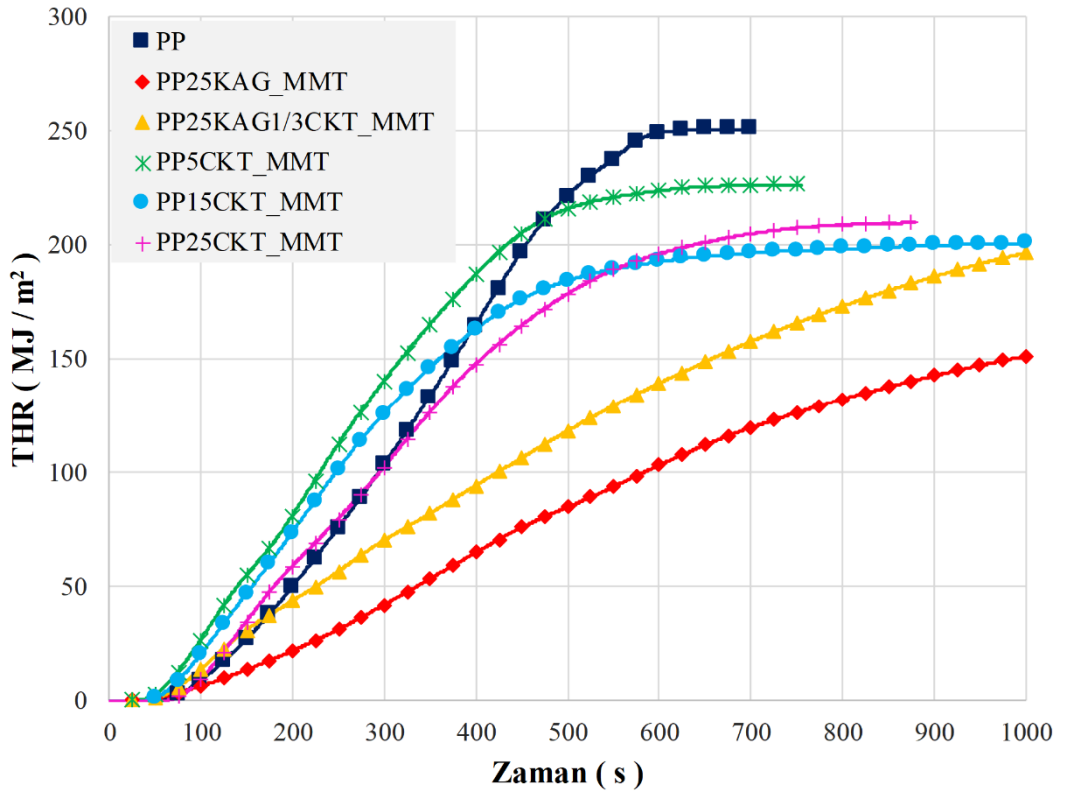
PP25KAG1/3CKT\_MMT

**Şekil 4.44:** CKT ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri

CKT ilaveli kompozit numunelerin  $35 \text{ kW/m}^2$  ısı akısı altında konik kalorimetrede test edilmiş ve zamana bağlı ısı yayılım hızları (HRR), toplam ısı yayılım miktarları (THR) Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da verilmiştir. Ayrıca, TTI, PHRR, THR (1000 s) ve kalan kütle miktarları Tablo 4.16'da verilmiştir. Kabaran alev geciktirici sentezinde PER yerine aynı miktarda CKT kullanımı (PP25KAG1/3CKT\_MMT), PER kullanımına (PP25KAG\_MMT) göre PHRR ve THR değerlerinin bir miktar artmasına sebep olmakla birlikte CKT ilaveli kompozitin PHRR ve THR değerlerinin ham polipropilenin değerlerine göre sırasıyla % 44,4 ve % 20,7 daha düşük olduğu tespit edilmiştir. PP25KAG1/3CKT\_MMT malzemenin, ilk 120 s saf polipropilene çok yakın HRR değişimi gösterdiği ve oluşan karbon tabakası ile daha sonra HRR değerinin düştüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte oluşan karbon tabakasındaki çatlakların etkisi ile tekrar HRR değerlerinde artma ve sonra tekrar azalma eğilimi görülmektedir. Bu durum CKT kullanımı ile gecikmeli karbon tabakası oluşumu ve PER'e göre daha zayıf karbon tabaka oluşumu ile açıklanabilmektedir (Blanco López ve diğ. 2002, Guan ve diğ. 2015). Sadece CKT'nin ilave edildiği kompozitlerin PP'ye göre yaklaşık 24 - 26 s daha erken tutuştukları, tutuşma sonrası hızla HRR değerlerinin arttığı ve daha erken PHRR değerlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte saf polipropilene göre bu kompozitlerin PHRR değerlerinin % 4,1 – % 9,5 ve THR değerlerinin % 8,6 - % 19,0 oranlarında daha düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.45: CKT ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri



Şekil 4.46: CKT ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri

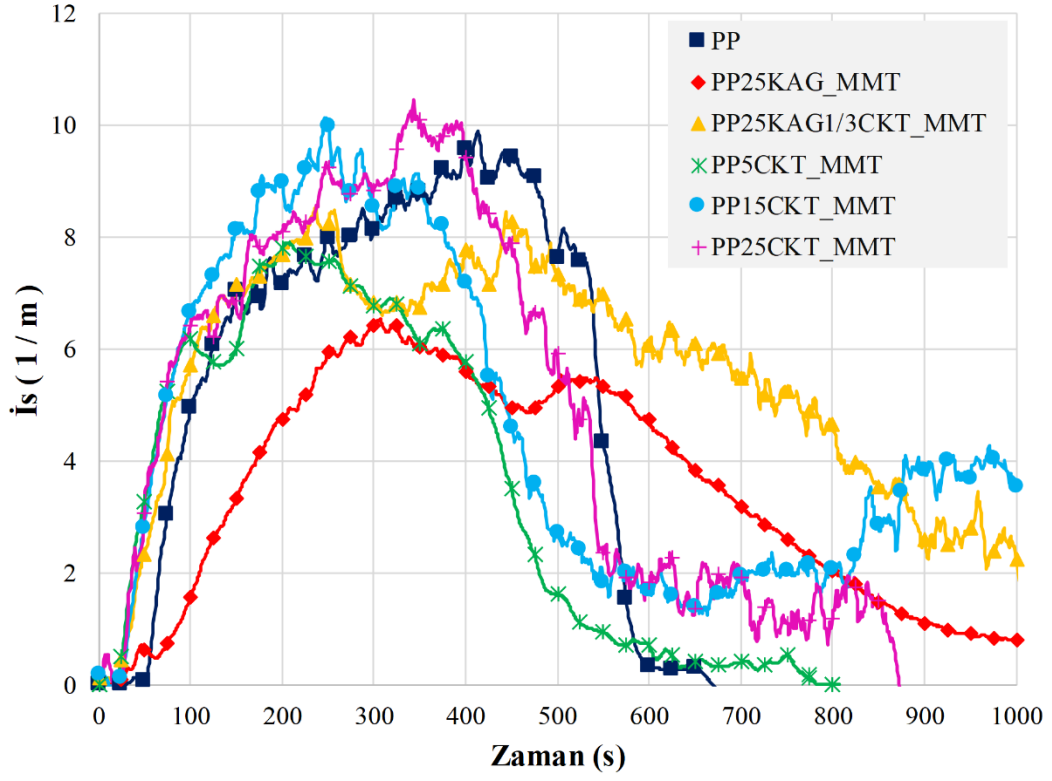
**Tablo 4.16:** CKT ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları

Numune Adı	Tutuşma Zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> ) (1000 s)	Kalan Kütle (%)
PP	50±1	668,6±5	247,9±0,2	0
PP25KAG_MMT	39±1	237,1±5	149,7±0,2	24,8±0,5
PP25KAG1/3CKT_MMT	35±1	371,7±5	196,6±0,2	18,7±0,5
PP5CKT_MMT	24±1	641,4±5	226,5±0,2	2,9±0,5
PP15CKT_MMT	26±1	560,7±5	200,7±0,2	3,1±0,5
PP25CKT_MMT	25±1	538,2±5	209,9±0,2	5,0±0,5

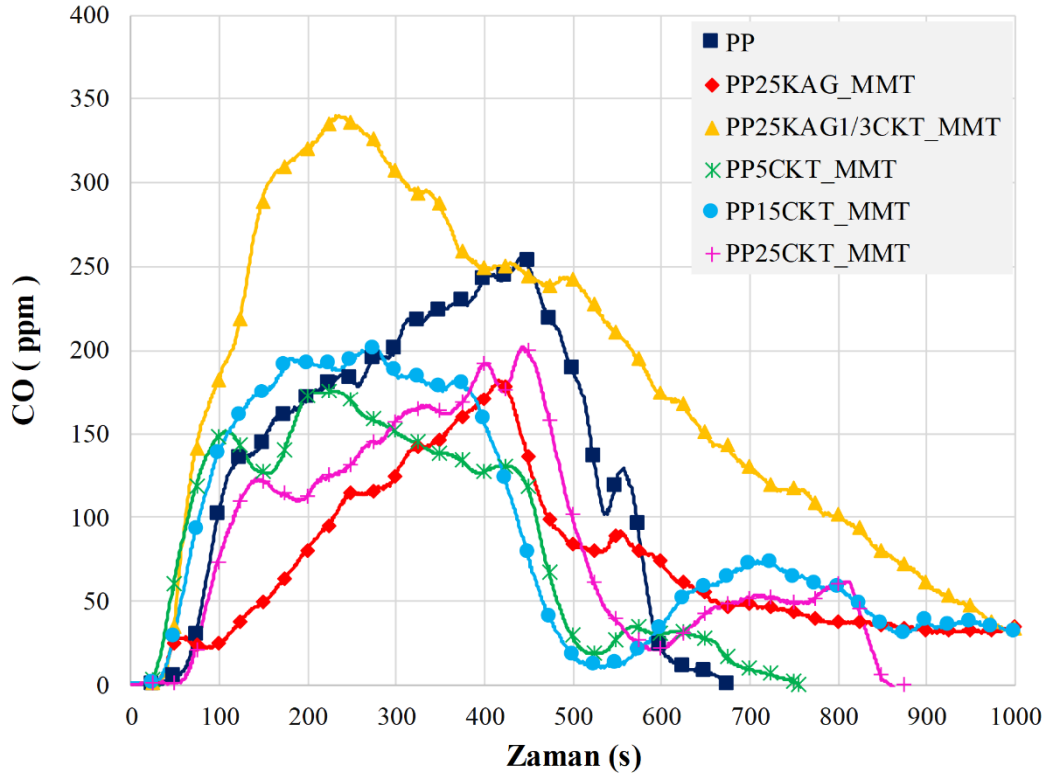
CKT ilaveli kompozitlerin konik kalorimetre testinde oluşan is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonları değişimleri sırasıyla Şekil 4.47, 4.48, 4.49 ve 4.50'de karşılaştırılmıştır. KAG sentezinde PER yerine aynı oranda CKT kullanımının is, CO ve CO<sub>2</sub> emisyonlarında artışa sebep olduğu tespit edilmiştir. İs ve CO emisyonlarının artış göstermesi, KAG sentezinde APP/CKT (3/1) bileşiminin oluşturduğu karbon tabakasının daha zayıf olması ve buna bağlı olarak çatlakların oluşması ile açıklanabilir. CO<sub>2</sub> emisyonu yanan madde miktarı ile doğrudan ilgili olduğu için beklenildiği gibi CO<sub>2</sub> ve HRR değişimlerinin genel eğilimleri çok benzerlik göstermektedir (Pretrel ve diğ. 2013). NO emisyonunda ise ilk 300 s içerisinde HRR değişimine benzer şekilde bir miktar artış olmasına rağmen yanmanın daha ileri aşamalarında PER içerikli kompozit ile çok benzer değişim gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Sadece % 5, % 15 ve % 25 CKT ilaveleri ile elde edilen kompozitlerin tutuşma sonrası polipropilene göre daha hızlı yanmaları sebebi ile emisyon değerlerinin tepe noktalarına ulaşmasının da daha erken zamanlarda gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.51'de CKT ilaveli kompozit malzemelerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri karşılaştırılmıştır. PER yerine CKT kullanılan kompozit malzemenin yüzeyinde oluşan karbon tabakasındaki çatlaklar açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca sadece CKT ilaveli kompozitlerin yüzeylerinde herhangi bir tabaka oluşmadığı görülmektedir.

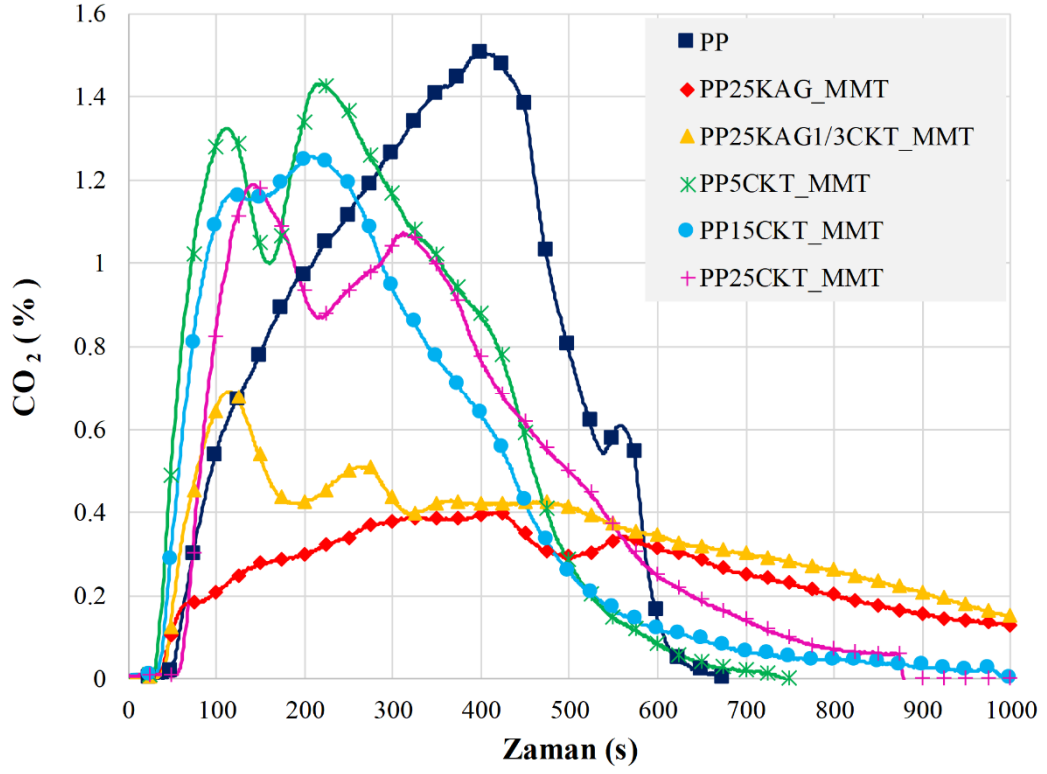




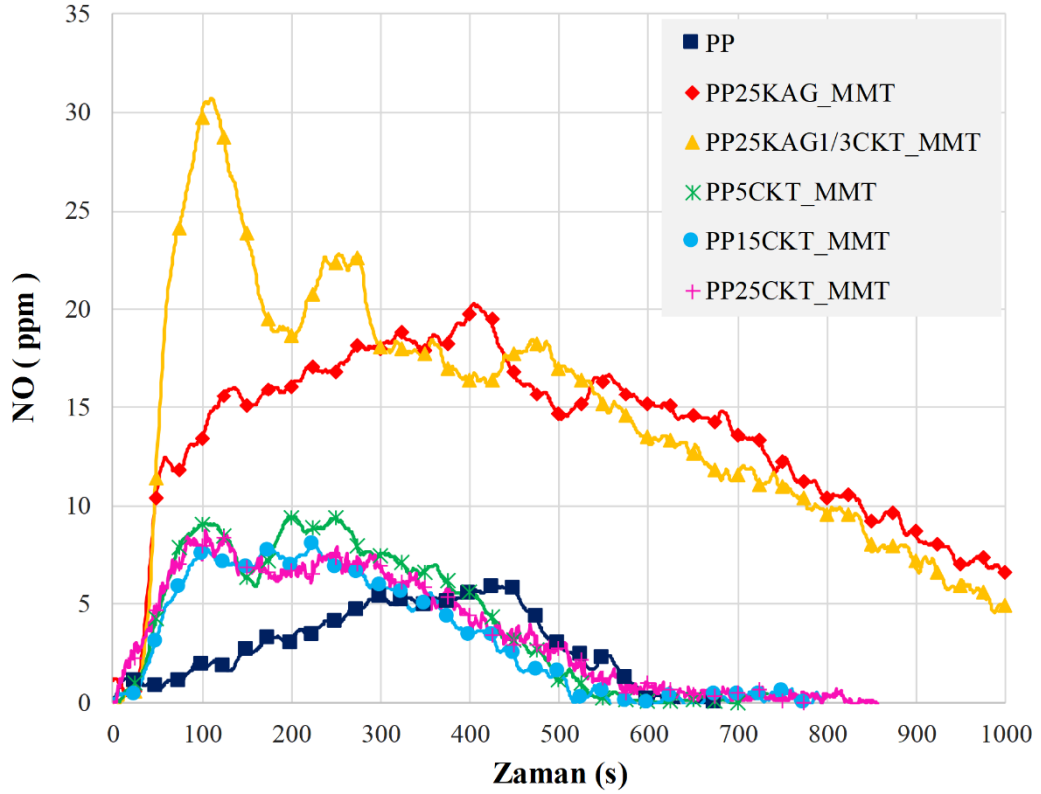
Şekil 4.47: CKT ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri



Şekil 4.48: CKT ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri



Şekil 4.49: CKT ilaveli PP kompozitlerin CO<sub>2</sub> değişimleri



Şekil 4.50: CKT ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri



PP



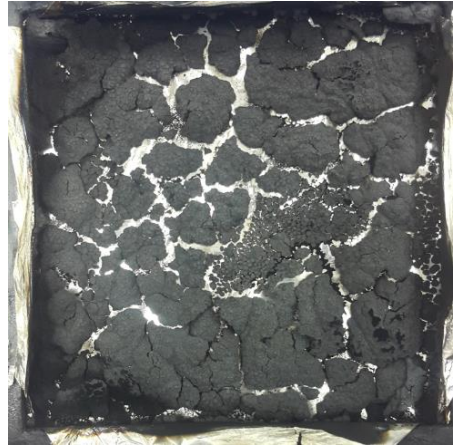
PP25KAG\_MMT



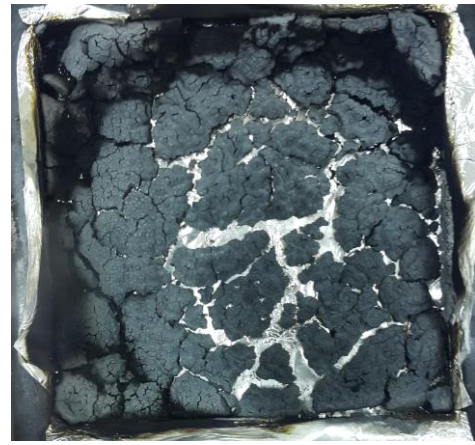
PP25KAG1/3CKT\_MMT



PP5CKT\_MMT



PP15CKT\_MMT



PP25CKT\_MMT

**Şekil 4.51:** CKT ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri

PP ve kompozitlerinin yoğunluk, sertlik, çekme ve eğilme dayanımları Tablo 4.17’de verilmiştir. KAG sentezinde PER yerine CKT kullanılması malzemenin yoğunluğunun yaklaşık % 1,1 oranında azalmasına ve sertliğinin de 71,2 den 71,6’ya yükselmesine sebep olmuştur. Bununla birlikte, sadece CKT kullanımında kompozit malzemelerin yoğunlukları düşmüş ve sertliklerinde de artışlar olduğu belirlenmiştir. Saf PP’nin yoğunluğu  $864 \text{ kg/m}^3$  iken % 5, 15 ve 25 oranlarında CKT ilave edilmesi durumlarında yoğunluklar sırasıyla 827, 813 ve  $812 \text{ kg/m}^3$  olarak tespit edilmiştir. Yine saf PP’nin sertlik değeri 71,6 iken CKT ilaveleri ile bu değer 77,6’lara kadar çıkmıştır. Yani sadece CKT ilavesi malzemenin sertliğini dikkate değer oranda artırabilmektedir. KAG sentezinde PER yerine CKT kullanılması durumunda kompozit malzemelerin çekme ve eğilme mukavemetleri sırasıyla % 19,5 ve % 27,8 oranlarında azalmıştır. Genel olarak sadece CKT ilave (% 5, % 15 ve % 25) edilerek elde edilen kompozit malzemelerin saf PP’ye göre çekme dayanımlarının azaldığı ve eğilme dayanımlarının arttığı tespit edilmiştir. % 5, % 15 ve % 25 oranlarında CKT ilaveleri ile çekme dayanımları sırasıyla 37 MPa, 32 MPa ve 30 MPa, ve eğilme mukavemetleri sırasıyla 46 MPa, 47,4 MPa ve 44,2 MPa olmuştur (Blanco ve diğ. 2017).

**Tablo 4.17:** CKT ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Numune Adı	Yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ )	Sertlik (Shore D)	Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)
PP	864±44	71,6±1	41±1	44,2±1
PP25KAG_MMT	989±44	71,2±1	41 ±1	54,7±1
PP25KAG1/3CKT_MMT	978±44	71,6±1	33±1	39,5±1
PP5CKT_MMT	827±44	75,2±1	37±1	46,0±1
PP15CKT_MMT	813±44	77,2±1	32±1	47,4±1
PP25CKT_MMT	812±44	77,6±1	30±1	44,2±1

CKT ve KAG ilaveli polipropilen kompozitlerin 23 °C ve -20 °C sıcaklıklarda, çentikli ve çentiksiz olarak Izod darbe deney sonuçları Tablo 4.18’de verilmiştir. Çentikli ve çentiksiz saf PP ve kompozit numunelerin hepsinde kırılma olduğu, çentiksiz numunelerin çentikli numunelere göre daha fazla enerji sönmlediği tespit edilmiştir. Numunelerin plastik şekil değişimi olmadan kırılmalarından dolayı gevrek malzeme özellikleri gösterdiği değerlendirilmiştir (Othman ve diğ. 2006). Ayrıca, oda

sıcaklığındaki (23°C) numunelerin darbe dayanımlarının, çentikli veya çentiksiz fark etmeksizin, -20 °C’de sıcaklığındaki numunelerin darbe dayanımlarından daha yüksek olması düşük sıcaklıklarda numunelerin gevrekleştiğini göstermektedir.

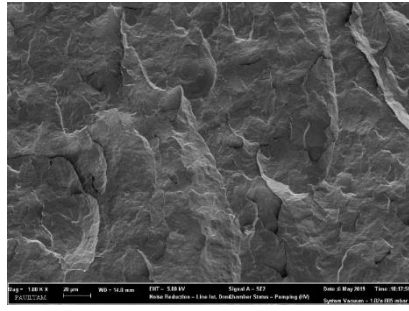
**Tablo 4.18:** CKT ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları

Numune Adı	Izod Darbe Direnci (kJ/m <sup>2</sup> )			
	Çentiksiz T= 23 °C	Çentiksiz T= -20 °C	Çentikli T= 23 °C	Çentikli T= -20 °C
PP	56,0±2	29,4±2	3,5±0,3	2,8±0,3
PP25KAG_MMT	46,2±2	17,7±2	7,2±0,3	5,6±0,3
PP25KAG1/3CKT_MMT	27,0±2	11,8±2	5,4±0,3	3,4±0,3
PP5CKT_MMT	21,2±2	11,4±2	4,1±0,3	3,2±0,5
PP15CKT_MMT	18,8±2	9,8±2	3,7±0,3	3,1±0,3
PP25CKT_MMT	18,2±2	9,4±2	3,6±0,3	2,8±0,3

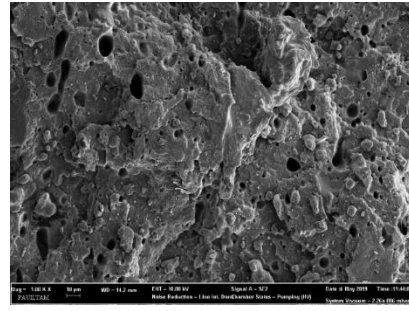
KAG sentezinde PER yerine CKT ilave edilmesinin kompozit malzemelerin darbe dayanımlarını dikkate değer oranlarda düşürdüğü tespit edilmiştir. Çentiksiz numunelerde 23 °C ve - 20 °C sıcaklıklarda CKT ilaveli kompozitlerinin darbe dayanımları, PER ilaveli kompozitlere göre sırasıyla % 41,5 ve % 30,5 oranlarda düşmüştür. Çentikli numunelerde bu düşme oranları % 24,2 ve % 40,4 olarak tespit edilmiştir. Sadece CKT ilave edilen numunelerin çentiksiz olanlarında izod darbe direnci saf PP’ye göre dikkate değer oranda düşmüş olmakla birlikte, çentikli numunelerde darbe dayanımlarında bir miktar artış olduğu tespit edilmiştir. Çentikli numunelerde, katkı maddelerinin çentik yarıçapı etrafını takviye etmesiyle, kompozit malzemenin çentik hassasiyetini bir miktar azalttığı değerlendirilmektedir (Manoharan ve Selvakumar 2014, Wen ve diğ. 2020).

Izod darbe deneyinde kırılan PP ve kompozitlerinin yüzeyinden 10 kV voltaj ve 1000x büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.52’de gösterilmektedir. Katkılı numunelerin görüntüleri saf PP’nin görüntüleri ile karşılaştırıldığında bu maddelerin genel olarak polipropilen matrisi içinde homojen bir şekilde dağıldığı ifade edilebilir. Şekil 4.53’te PP25KAG1/3CKT\_MMT kompozitinin SEM EDX analizlerinden elde edilen sonuçlardan bir örnek verilmiştir. EDX analizinde C atomunun PP ve CKT’den, O atomunun APP ve CKT’den, P ve N atomlarının APP’den ve Si atomunun ise kilin yapısından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

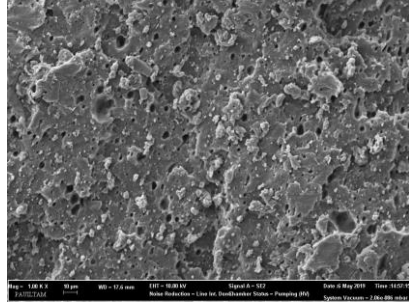




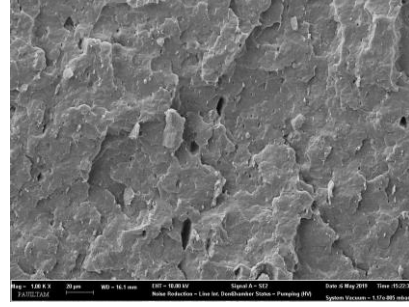
PP



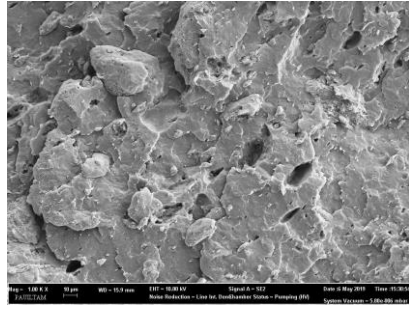
PP25KAG\_MMT



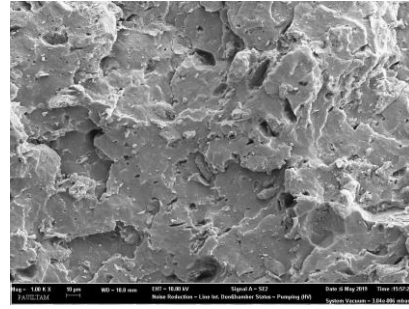
PP25KAG1/3CKT\_MMT



PP5CKT\_MMT

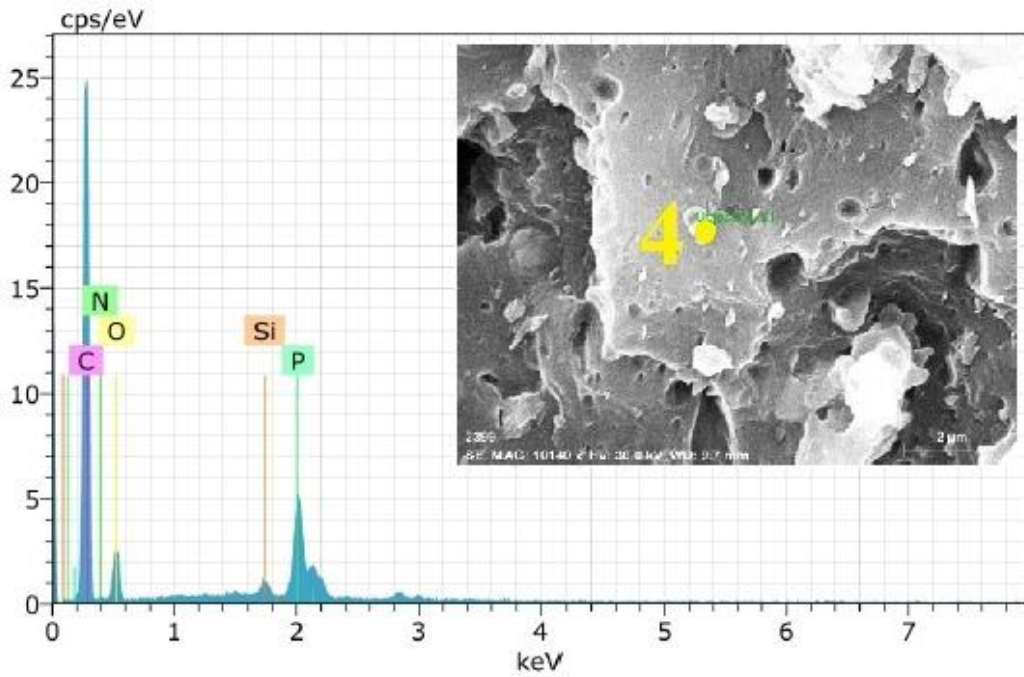


PP15CKT\_MMT



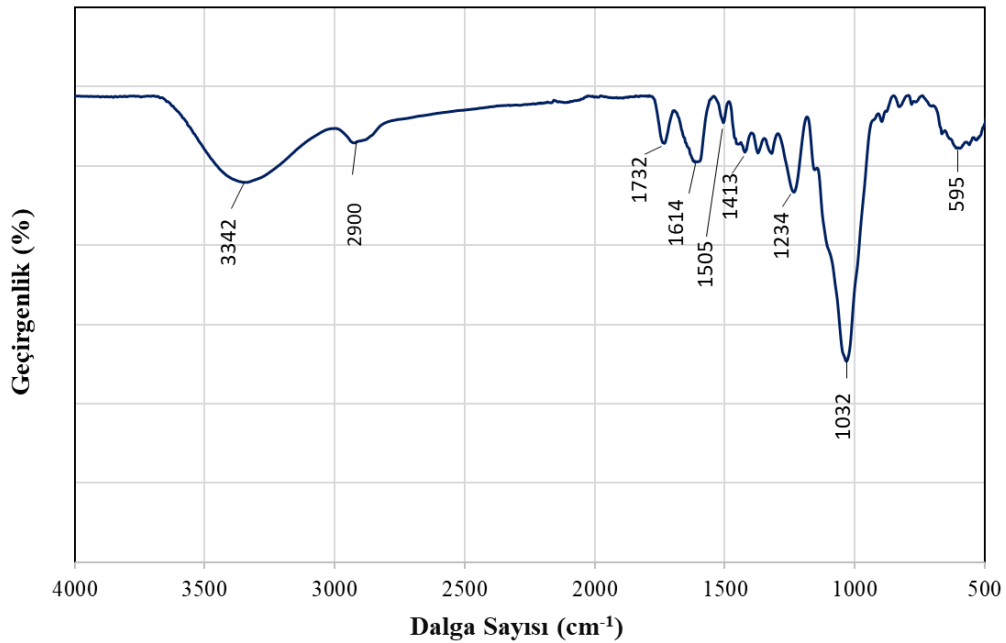
PP25CKT\_MMT

Şekil 4.52: CKT ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.53: PP25KAG1/3CKT\_MMT kompozitinin SEM EDX analizi

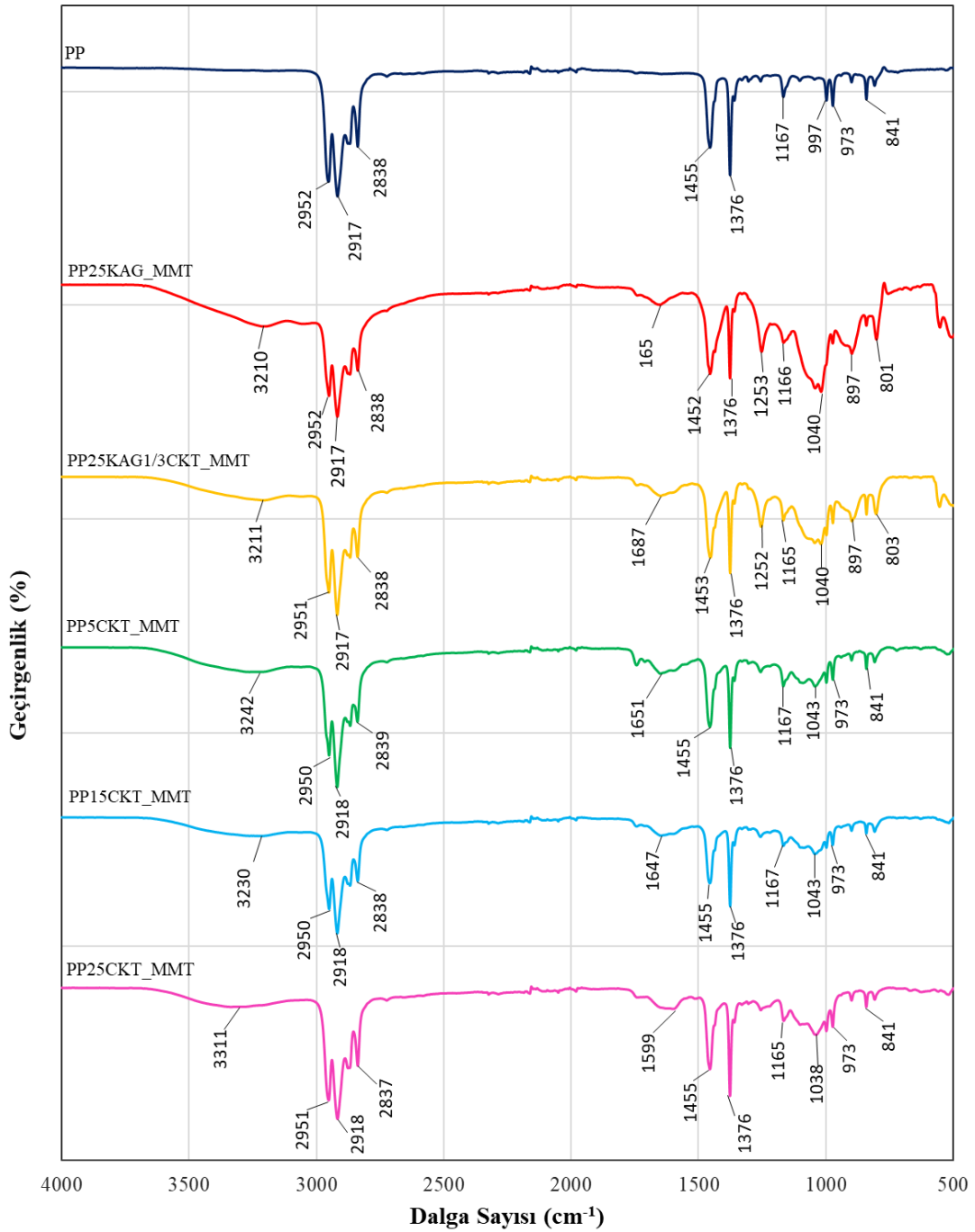
CKT organik bir bileşik olup yapısında karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) elementleri bulunduran selüloz, yarı selüloz ve lignin yapılarından oluşur. Selüloz ve ligninin kimyasal formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  olarak ifade edilebilmektedir. Ham CKT FTIR spektrumu Şekil 4.54'te verilmiştir.  $3342\text{ cm}^{-1}$  ve  $2900\text{ cm}^{-1}$  tepe noktaları O–H ve C–H (alifatik) gerilme titreşimini göstermektedir.  $1732\text{ cm}^{-1}$ 'deki band, C = O fonksiyonel grubunu ve yaklaşık  $1032\text{ cm}^{-1}$ 'deki band, C = C simetrik gerilmesi ve karboksilik grupların C = O gerilme titreşimini göstermektedir. Tepe yoğunluğu, düşük oksijen içeriğinden dolayı  $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  band aralığında nispeten zayıf görülmektedir. Olefinik (C = C) absorpsiyonlar  $1614\text{ cm}^{-1}$ 'de tepe noktasına neden olurken, aromatik halkalardaki iskeletsel C = C titreşimleri yaklaşık  $1505$  ve  $1413\text{ cm}^{-1}$ 'de iki banda neden olmaktadır.  $1300$  ile  $900\text{ cm}^{-1}$  bandları arasında C–O gerilme titreşimleri görülmektedir (Coşkun ve diğ. 2017, Ojo ve diğ. 2017, Xia ve diğ. 2016, Qiongfen ve diğ. 2015).



**Şekil 4.54:** CKT'nun FTIR spektrumu

CKT ilaveli PP kompozitlerinin FTIR spektrumu grafikleri Şekil 4.55'te karşılaştırılmıştır. Kompozitlerin spektrumlarında saf PP'nin tepe noktaları görülmekle birlikte ilave edilen maddelerden dolayı bazı dalga sayılarında yeni tepe noktaları bulunmaktadır. PP25KAG1/3CKT\_MMT kompozitinde  $3200\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  band aralığında APP'nin yapısında bulunan  $NH_4$ 'den kaynaklanan N–H gerilme titreşimi ve CKT'den kaynaklanan O–H gerilme titreşimi olduğu değerlendirilmiştir.

Ayrıca  $1256\text{ cm}^{-1}$  tepe noktasında P–O simetrik gerilme titreşimi ve  $897\text{ cm}^{-1}$  tepe noktasında P–O asimetrik gerilme titreşimi görülmüştür. Sadece CKT ilaveli kompozitler birbirine çok benzer grafikler vermiştir. % 5, % 15 ve % 25 CKT ilaveli kompozitlerin CKT'den kaynaklı  $1650\text{ cm}^{-1}$ 'deki band, C = O fonksiyonel grubunu ve yaklaşık  $1040\text{ cm}^{-1}$  ve  $481\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktaları C = C simetrik gerilmesi ve karboksilik grupların C = O gerilme titreşimini göstermektedir. Spektrumlarda bulunan  $867\text{--}590\text{ cm}^{-1}$  civarındaki orta tepe noktaları, C – H düzlem dışı bükülme varlığından kaynaklandığı değerlendirilmiştir (Ojo ve diğ. 2017).

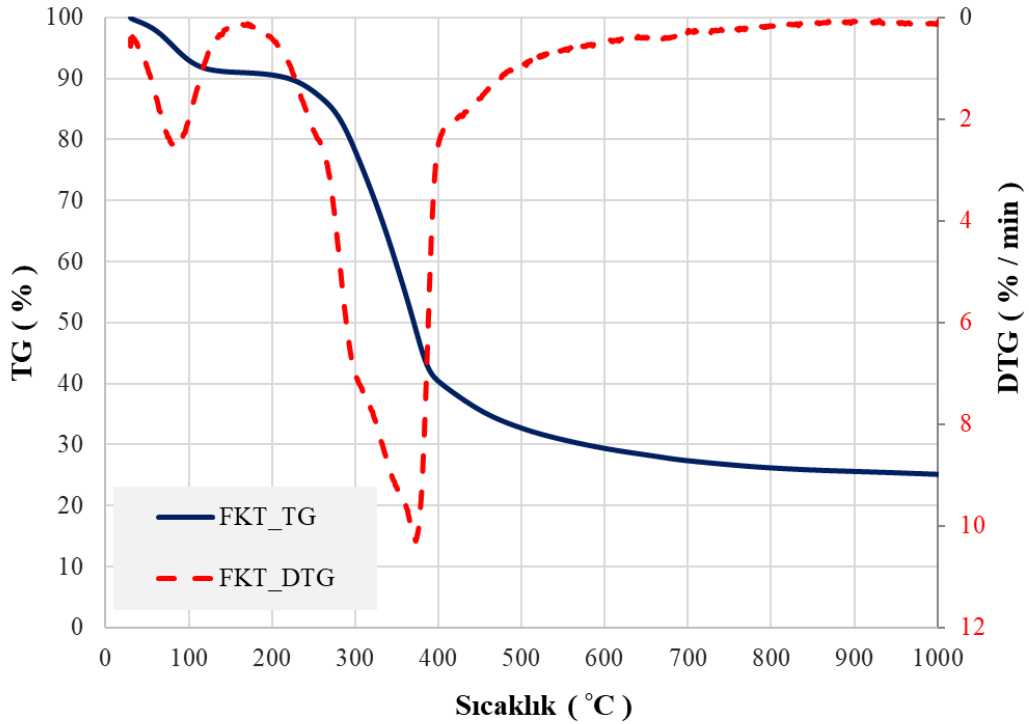


Şekil 4.55: CKT ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları



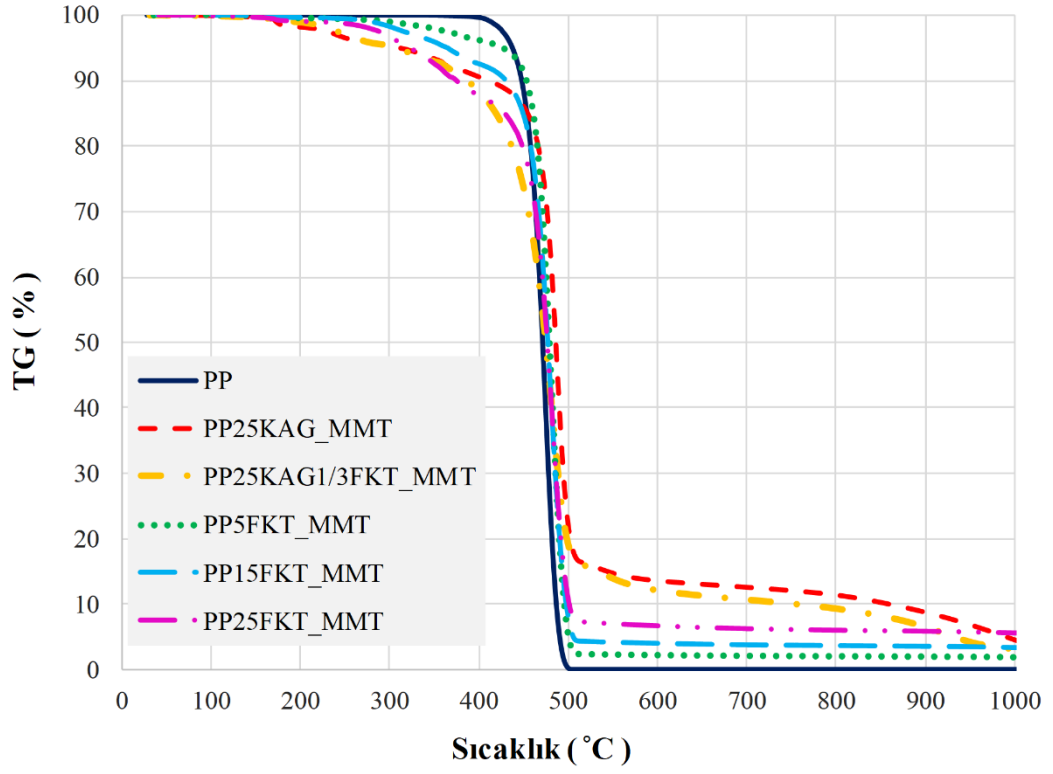
### 4.3.1 FKT İleveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları

Şekil 4.56'da FKT'nin termogravimetrik analiz ile elde edilen TG ve DTG eğrileri verilmiştir. FKT içinde bulunan yaklaşık % 9,1 oranındaki nemin yaklaşık 160 °C'ye kadar tamamen ayrıldığı görülmektedir. Daha sonra uçucu gazların büyük çoğunluğunun sıcaklığın 600 °C'ye ulaşması öncesi ayrıldığı tespit edilmiştir. FKT'nin maksimum bozunma sıcaklığı ve hızı 372,3°C ve 10,3 %/min olarak belirlenmiş olup 1000 °C'de kalan kütle oranı ise % 25,2 olarak tespit edilmiştir.

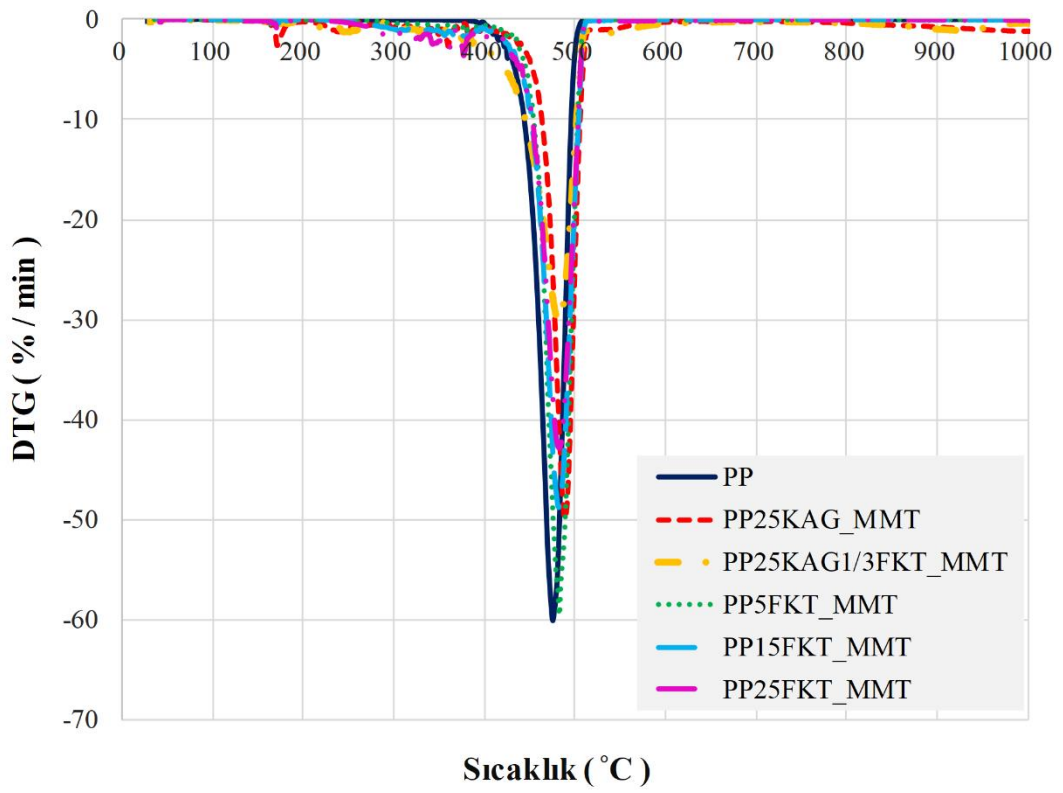


Şekil 4.56: FKT'nin TG ve DTG eğrileri

PP ve FKT/KAG/MMT içeren kompozitlerin TG ve DTG eğrileri Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de verilmiş olup bozunma sıcaklıkları, hızları ve kalan kütle oranları Tablo 4.19'da sunulmuştur. PP esaslı kompozit malzemelerde KAG sentezinde PER yerine aynı oranda FKT kullanımı  $T_{max}$  sıcaklığının 482,3 °C'ye ve  $R_{max}$  değerinin 30,7 %/min'e düşmesine sebep olmuştur. Aynı zamanda kalan kütle oranının da % 4,5'ten % 3,1 değerine düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca alev geciktirici ilave edilmeden polipropilene % 5, % 15 ve % 25 oranlarında FKT ilavesi durumunda polipropilene göre  $T_{max}$  değerlerinin artarak 482 °C sıcaklığına ulaştığı,  $R_{max}$  değerinin de FKT ilave miktarına bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir. En düşük  $R_{max}$  değeri % 25 FKT ilavesi ile 42,9 %/min olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.57: FKT ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri



Şekil 4.58: FKT ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri

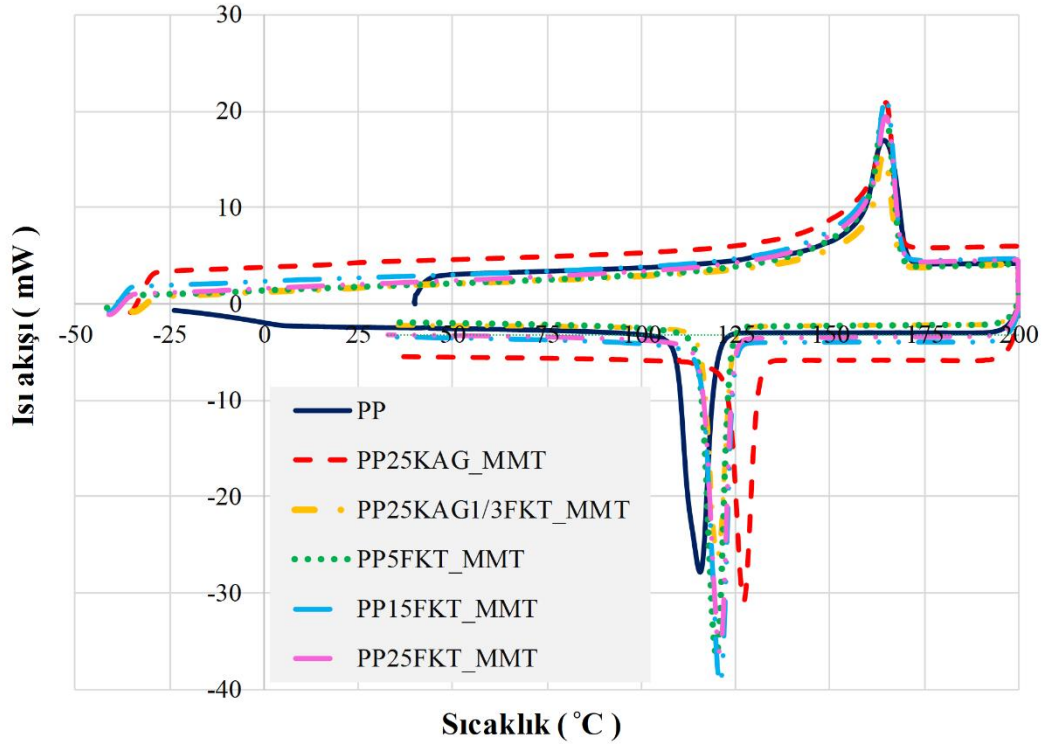
**Tablo 4.19:** FKT ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları

Numune Adı	T <sub>%5</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> (%/min)	Kalan Kütle (1000 °C) (%)
PP	437,1±1	471,2±1	475,7±1	-60,1±0,2	0
PP25KAG_MMT	327,4±1	485,1±1	488,4±1	-49,9±0,2	4,5±0,3
PP25KAG1/3FKT_MMT	305,2±1	474,6±1	482,3±1	-30,7±0,2	3,1±0,3
PP5FKT_MMT	426,3±1	479,1±1	482,7±1	-59,6±0,2	1,9±0,3
PP15FKT_MMT	364,7±1	477,2±1	482,1±1	-48,8±0,2	3,4±0,3
PP25FKT_MMT	323,2±1	476,6±1	482,5±1	-42,9±0,2	5,6±0,3

Ayrıca artan FKT oranına bağlı olarak 1000 °C’de kalan kütle oranlarının da arttığı belirlenmiştir. En yüksek kalan kütle % 25 FKT ilavesi ile % 5,6 değerine ulaşmıştır. Bu kapsamda KAG sentezinde PER yerine aynı miktarda FKT kullanımının PP/KAG kompozitinin ve doğrudan FKT ilavesinin saf polipropilenin ısıl kararlılıklarını belirli seviyede artırdığı değerlendirilmektedir.

Şekil 4.59’da FKT ilaveli polipropilen kompozitlerin diferansiyel taramalı kalorimetre analiz sonuçları verilmiştir. Numunelerin T<sub>m</sub>, H<sub>m</sub>, T<sub>c</sub>, H<sub>c</sub>, T<sub>g</sub> ve X<sub>c</sub> değerleri Tablo 4.20’de verilmiştir. KAG sentezinde PER yerine FKT kullanımının T<sub>m</sub> değerini yaklaşık 2,6 °C ve T<sub>c</sub> değerini yaklaşık 7,0 °C düşürdüğü belirlenmiştir. Ayrıca % 5, % 15 ve % 25 FKT ilavelerinde ise polipropilene göre T<sub>m</sub> değerinde dikkate değer bir değişim olmaz iken T<sub>c</sub> değerlerini 5 - 6 °C artırdığı tespit edilmiştir. PER yerine FKT ilave edildiğinde H<sub>m</sub> ve H<sub>c</sub> değerlerinin sırasıyla 62,6 J/g ve 73,7 J/g değerlerine düştüğü görülmektedir. FKT’nin doğrudan polipropilene ilave edilmesi durumlarında ise saf polipropilene göre H<sub>m</sub> ve H<sub>c</sub> değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. En düşük değerler % 25 FKT ilave edilmiş olan malzemede 74,4 J/g ve 84,4 J/g olarak tespit edilmiştir.

KAG sentezinde PER yerine FKT kullanımı T<sub>g</sub> sıcaklığının yaklaşık 1,3 °C daha düşmesine sebep olmuştur (Kuźnia ve diğ. 2019, Prieur 2016). Sadece % 5, % 15 ve % 25 FKT ilavelerinde ise T<sub>g</sub> değerlerinin sırasıyla -8,7 °C, -5,8 °C ve -9,8 °C olduğu tespit edilmiştir. PER yerine FKT ilavesi ile kristallik oranı 0,49’dan 0,41’e düştüğü, sadece % 5, % 15 ve % 25 FKT ilaveli kompozitlerin kristal oranlarının ise 0,43, 0,53 ve 0,48 olduğu belirlenmiştir.

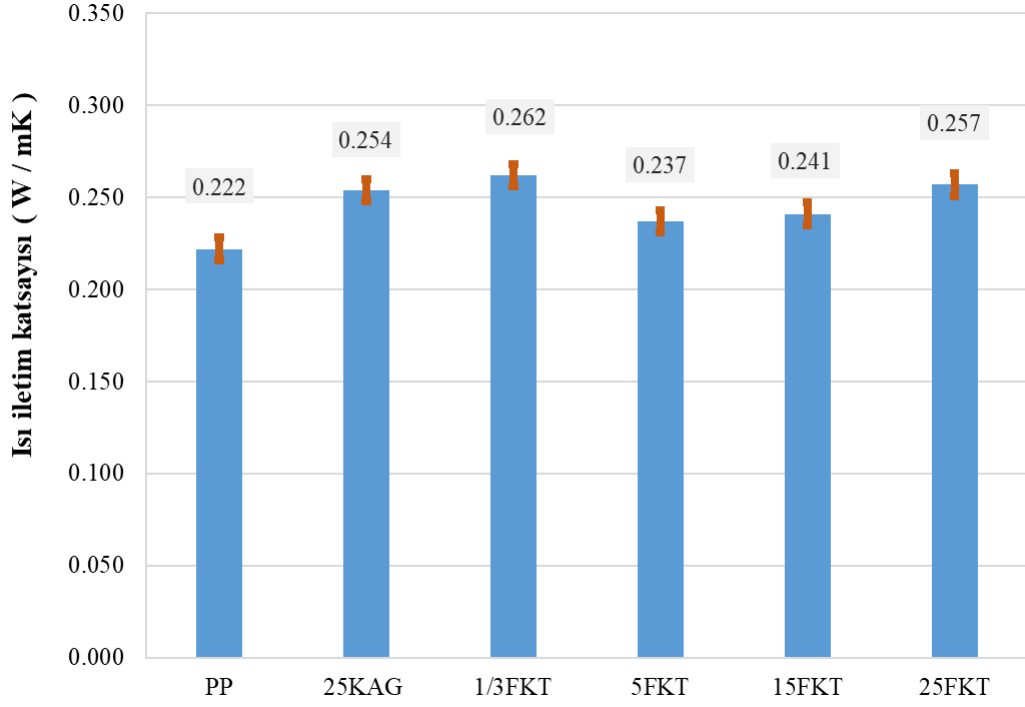


Şekil 4.59: FKT ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri

Tablo 4.20: FKT ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları

Numune Adı	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	H <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	H <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub>
PP	-2,6±0,5	115,5±2	112,2±1	164,4±2	105,8±1	0,50±0,02
PP25KAG_MMT	-6,1±0,5	127,1±2	79,7±1	166,8±2	74,9±1	0,49±0,02
PP25KAG1/3FKT_MMT	-7,4±0,5	120,1±2	73,7±1	164,2±2	62,6±1	0,41±0,02
PP5FKT_MMT	-8,7±0,5	119,8±2	96,0±1	164,4±2	85,1±1	0,43±0,02
PP15FKT_MMT	-5,8±0,5	120,8±2	100,7±1	164,7±2	93,6±1	0,53±0,02
PP25FKT_MMT	-9,8±0,5	120,8±2	84,4±1	164,8±2	74,4±1	0,48±0,02

Şekil 4.60'da saf PP ve kompozitlerinin termal iletkenlik katsayıları verilmiştir. KAG sentezinde PER yerine FKT kullanılması ısıl iletkenlik katsayısını yaklaşık % 3 artırarak 0,262 W/mK'e çıkarmıştır. PP malzemeye sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında FKT ilavesi ile elde edilen kompozitlerin PP25KAG\_MMT ve PP25KAG1/3FKT\_MMT kompozitlerden daha düşük ısı iletim katsayısına sahip oldukları tespit edilmiştir. PP5FKT\_MMT, PP15FKT\_MMT ve PP25FKT\_MMT kompozitlerin ısı iletim katsayıları sırasıyla 0,237, 0,241 ve 0,257 W/mK olarak ölçülmüş olup bu değerler saf polipropilenin ısı iletim katsayısından (0,222 W/mK) yaklaşık % 2,7, % 8,6 ve % 12,6 daha yüksektir.



**Şekil 4.60:** FKT ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları

FKT ilaveli kompozitlerin limit oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 dikey yanma testlerinin sonuçları Tablo 4.21'de listelenmiştir. KAG sentezinde karbon kaynağı olarak kullanılan PER yerine aynı oranda FKT kullanılması ile elde edilen kompozit malzeme (PP25KAG1/3FKT\_MMT), PER içeren kompozit malzeme (PP25KAG\_MMT) gibi UL 94 testinde V0 değerini verebilmektedir. FKT lignin açısından zengin bir organik madde olup % 40 – 51 arasında lignin içermektedir (Demirbas 2004, Haykiri-Acma ve diğ. 2017, Yaman 2007, Salasinska ve Ryszkowska 2012). Chirico ve diğ. (2003) polipropilenin bozunmaya başladığında açığa çıkan hidrokarbon radikallerin, ligninden bozunma sonucu ortaya çıkan karbonlaşmış tabaka ile etkileşime girerek, yanma hızını azaltan bir tabaka oluşumuna yol açtığını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, PER yerine FKT ilavesi LOI değerinin 30'dan 26'ya düşmesine sebep olmuştur.

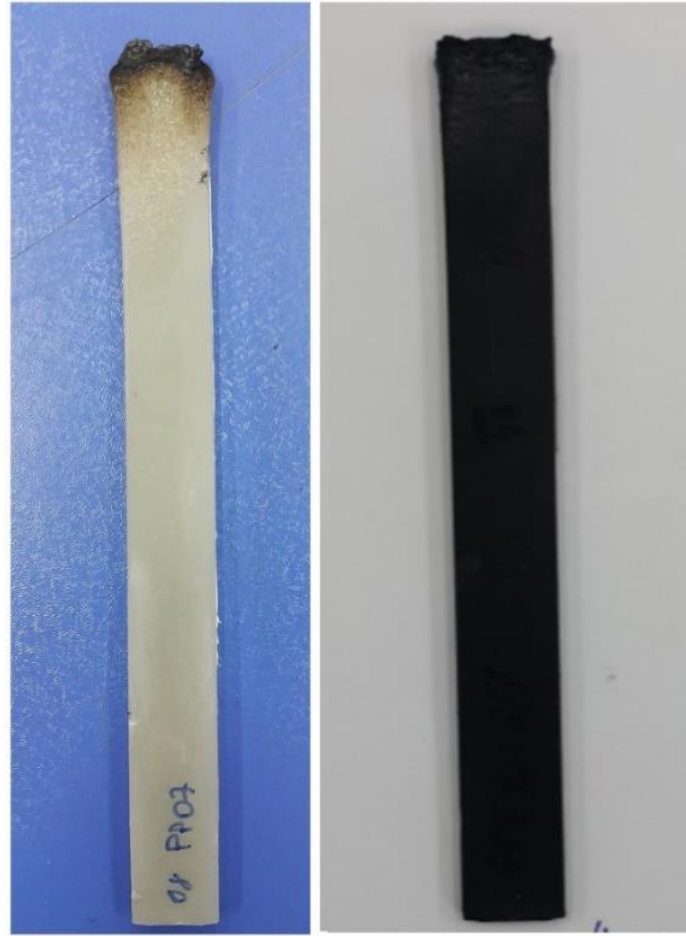
Polipropilene sadece % 5, % 10 ve % 15 oranlarında FKT ilave edildiği zaman elde edilen kompozitlerin tamamen yanarak UL 94 testinde sınıflandırmaya giremediği belirlenmiştir. Bu numunelerde damlama meydana gelmiş ve numunenin altında bulunan pamuğu tutuşturmuştur. UL 94 dikey yanma ve LOI testlerinden sonra numunelerin görüntüleri sırasıyla Şekil 4.61 ve 4.62'de verilmiştir. Sadece FKT ilavesi

ile polimer malzemenin yüzeyinde etkili bir karbon tabakası oluşumu sağlanamamaktadır.

**Tablo 4.21:** FKT ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları

Numune Adı	LOI*	UL 94		
		Değer	Damlama	Pamuk Tutuşma
PP	18±0,3	NR	Evet	Evet
PP25KAG_MMT	30±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG1/3FKT_MMT	26±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP5FKT_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP15FKT_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP25FKT_MMT	–	NR	Evet	Evet

\*LOI testleri, sadece UL 94 V0 olanlar için yapılmıştır. NR; sınıflandırmaya girmediğini belirtmektedir.



PP25KAG\_MMT      PP25KAG1/3FKT\_MMT

**Şekil 4.61:** FKT ilaveli PP kompozitlerin UL94 testi sonrası görüntüleri

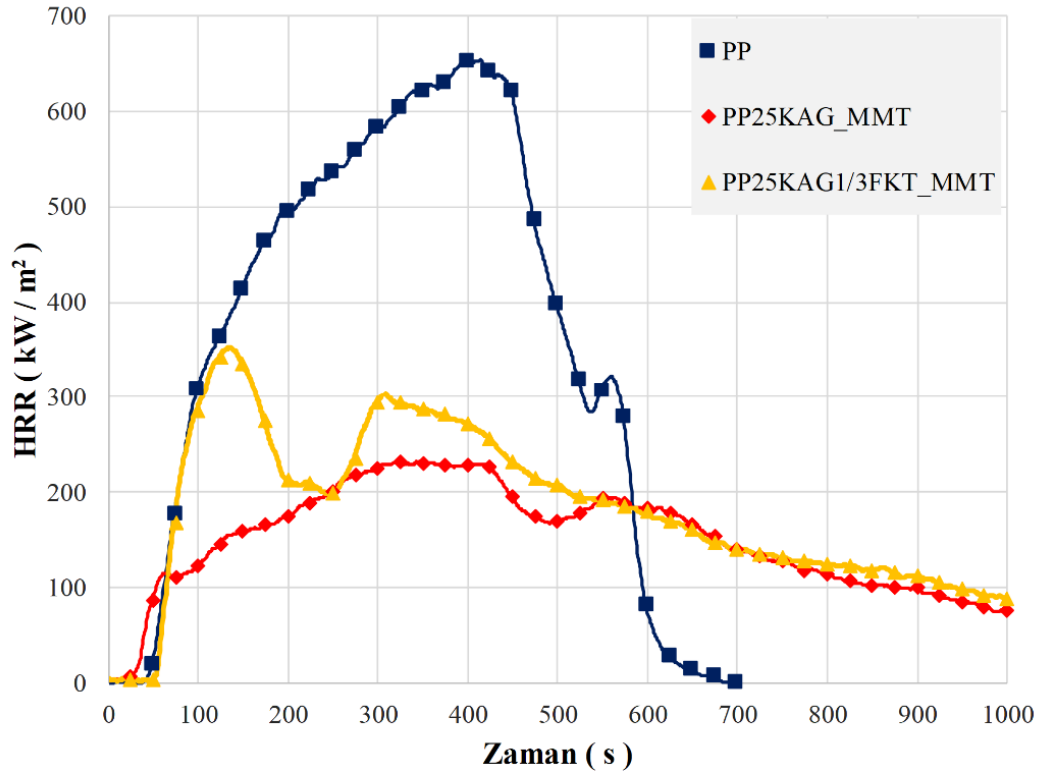


PP25KAG\_MMT

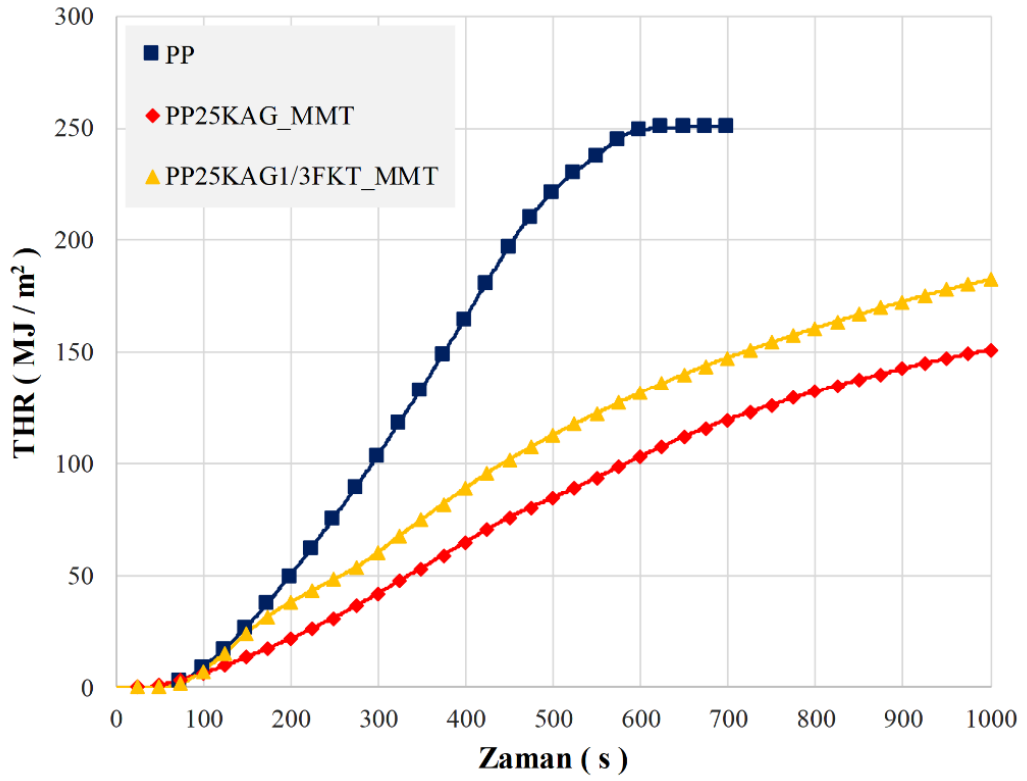
PP25KAG1/3FKT\_MMT

**Şekil 4.62:** FKT ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri

KAG sentezinde PER yerine aynı oranda FKT ilavesi ile elde edilen PP25KAG1/3FKT\_MMT kompozit malzemenin konik kalorimetre testleri  $35 \text{ kW/m}^2$  ısı akısı altında yapılmış ve zamana göre ısı yayılım hızı (HRR) ve toplam ısı yayılım miktarı (THR) Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'te PP ve PP25KAG\_MMT ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, TTI, PHRR, THR (1000 s) ve kalan kütle miktarları Tablo 4.22'de verilmiştir. PP25KAG1/3FKT\_MMT malzemenin PP25KAG\_MMT gibi erken tutuşmadığı ve tutuşma zamanının saf PP'ye çok yakın olduğu belirlenmiştir. PP25KAG1/3FKT\_MMT malzemenin, 140. s'ye kadar saf polipropilene çok yakın HRR değişimi gösterdiği ve bu sırada oluşan karbon tabakasının etkisi ile HRR değerinin düştüğü tespit edilmiştir. Fakat oluşan karbon tabakasındaki çatlakların etkisi ile tekrar HRR değerlerinde artma ve sonra tekrar azalma eğilimi görülmektedir. PER yerine FKT ilave edilmesi durumunda PHRR ve THR değerlerinde ( $353,3 \text{ kW/m}^2$  ve  $182,5 \text{ MJ/m}^2$ ) artış olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte bu değerler saf polipropilenin değerlerine göre yaklaşık % 47,1 ve % 26,3 oranında daha düşük değerlerdir. Ayrıca, FKT içeren kompozit malzemenin yanma sonrası kalan kütle oranı bir miktar düşerek % 19,2 olmuştur. Bu sonuçlar FKT kullanımı ile gecikmeli karbon tabakası oluşumu ve PER'e göre daha zayıf karbon tabaka oluşumu ile açıklanabilmektedir (Blanco López ve diğ. 2002, Guan ve diğ. 2015). Diğer bir deyişle, KAG sentezinde PER yerine FKT ilave edilmesi ile kabaran alev geciktiricinin etkisinin kısmi olarak azaldığı değerlendirilmektedir.



Şekil 4.63: FKT ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri



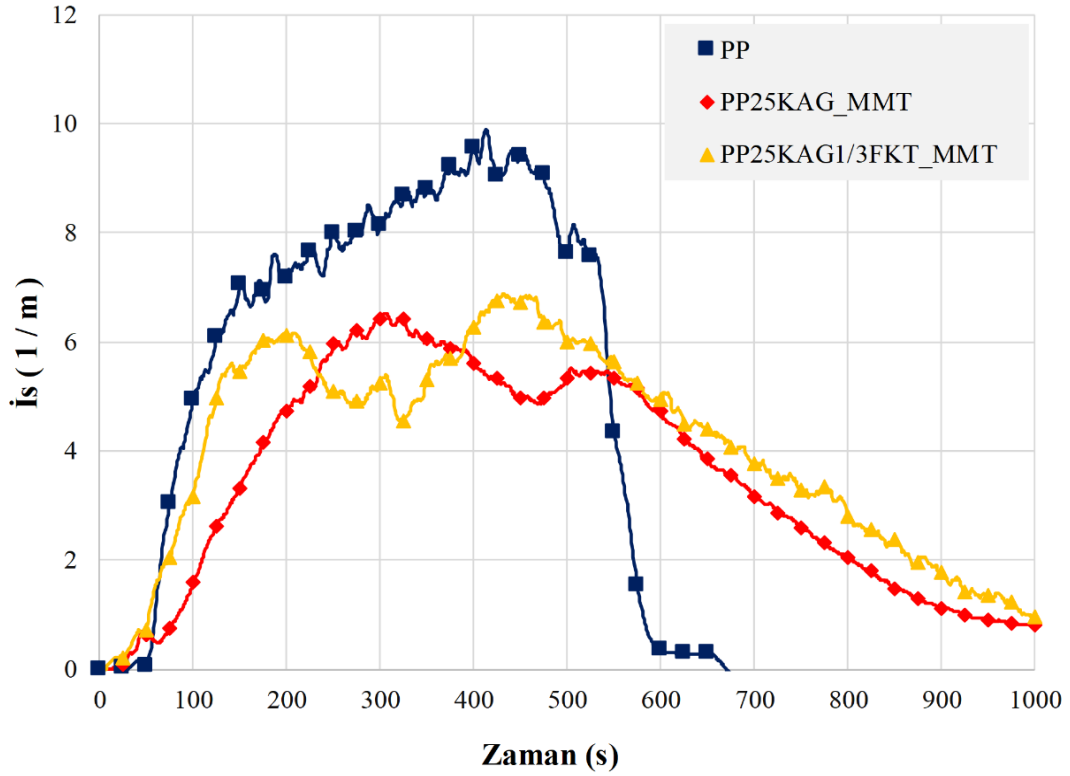
Şekil 4.64: FKT ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri

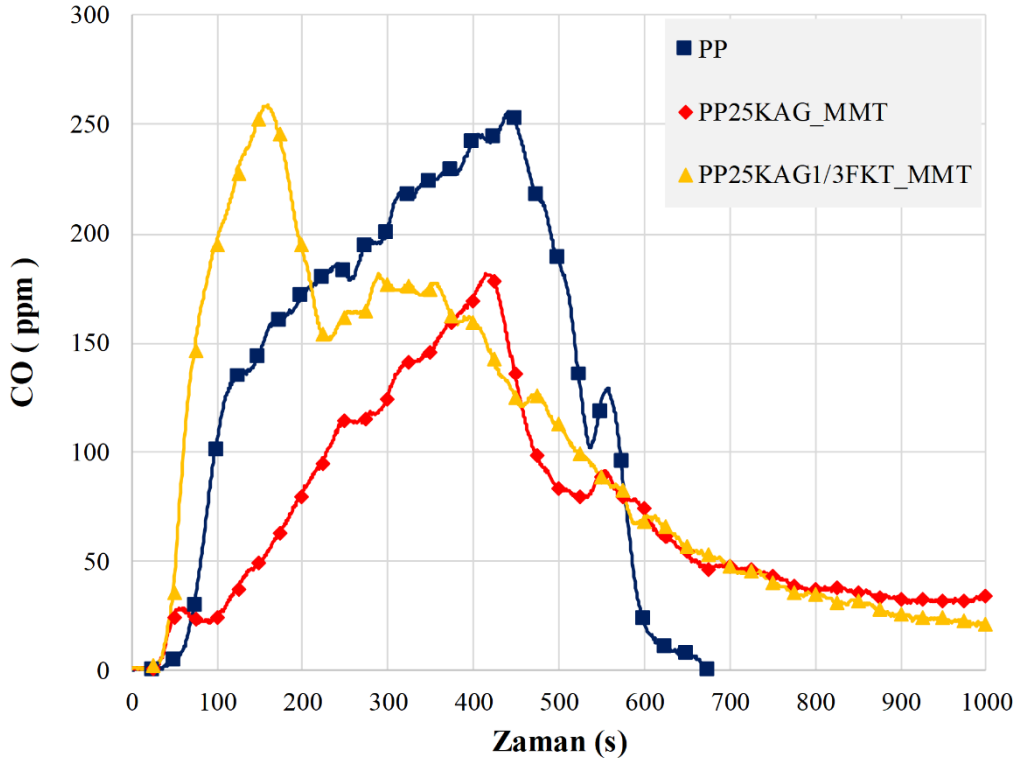


**Tablo 4.22:** FKT ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları

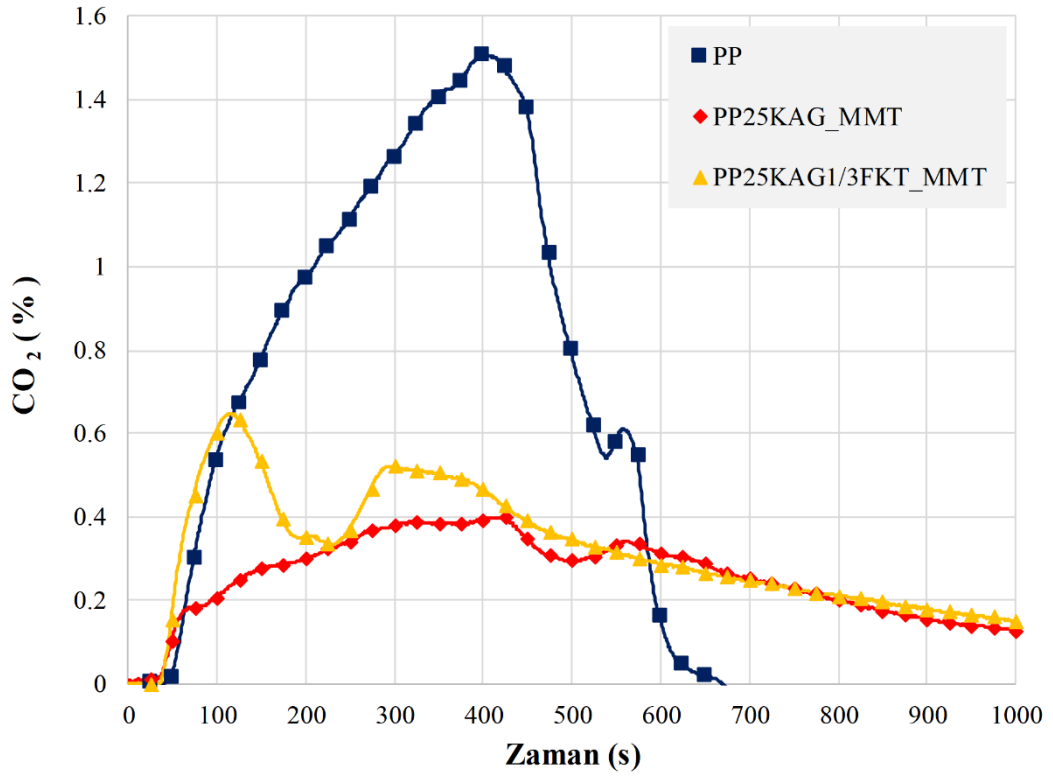
Numune Adı	Tutuşma Zamanı (TTI)(s)	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> ) (1000 s)	Kalan Kütle (%)
PP	50±1	668,6±5	247,9±0,2	0
PP25KAG_MMT	39±1	237,1±5	149,7±0,2	24,8±0,5
PP25KAG1/3FKT_MMT	48±1	353,3±5	182,5±0,2	19,2±0,5

Şekil 4.65, 4.66, 4.67 ve 4.68'de FKT ilaveli kompozitin yanması sırasında oluşan is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonları değişimleri karşılaştırılmıştır. KAG sentezinde PER yerine aynı oranda FKT kullanımının is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonlarında artışa sebep olduğu tespit edilmiştir. Bu emisyonlardaki artışlar, KAG sentezinde APP/FKT (3/1) bileşiminin oluşturduğu karbon tabakasının APP/PER (3/1) bileşiminin oluşturduğu tabakadan daha zayıf olması, buna bağlı olarak çatlakların oluşması ve daha fazla yanan madde oranı ile açıklanabilir. Ayrıca, CO<sub>2</sub> oluşumu yanan madde miktarı ile orantılı olması CO<sub>2</sub> ve HRR değişimlerinin genel eğilimlerinin çok benzerlik gösterdiği görülmektedir (Pretrel ve diğ. 2013).

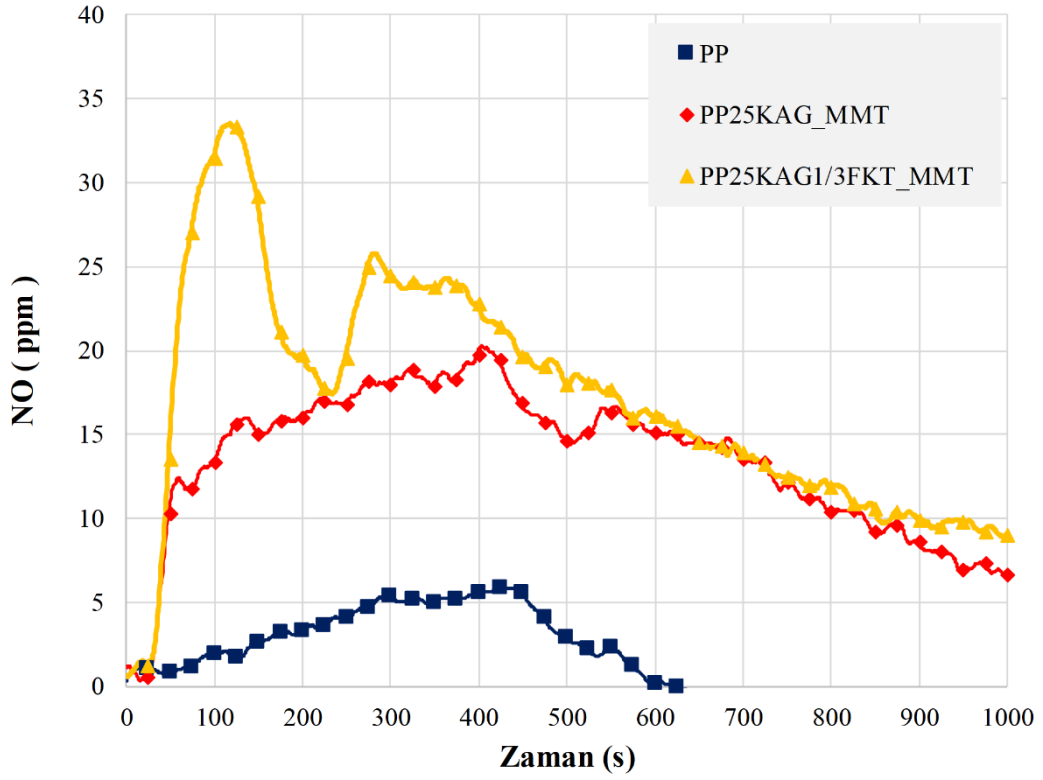
**Şekil 4.65:** FKT ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri



Şekil 4.66: FKT ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri

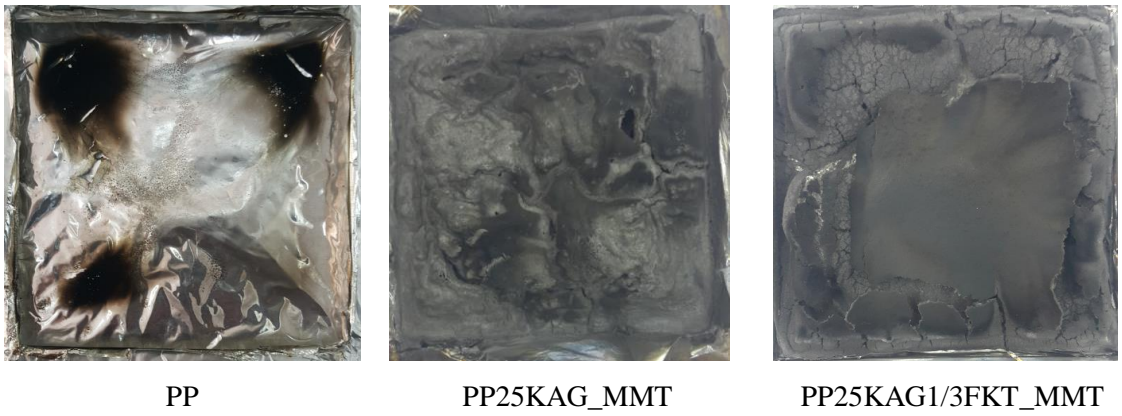


Şekil 4.67: FKT ilaveli PP kompozitlerin CO<sub>2</sub> değişimleri



**Şekil 4.68:** FKT ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri

Şekil 4.69’da FKT ilaveli kompozit malzemenin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri PP ve PP25KAG\_MMT ile karşılaştırılmıştır. PER yerine FKT kullanılan kompozit malzemenin yüzeyinde yanma sırasında karbon tabakası oluşmakla birlikte karbon tabakası üzerinde çatlaklar oluştuğu görülmektedir.



**Şekil 4.69:** FKT ilaveli kompozitin konik kalorimetre testi sonrası görüntüsünün karşılaştırılması

Tablo 4.23'te PP ve kompozitlerinin yoğunluk, sertlik, çekme ve eğilme dayanımları verilmiştir. KAG sentezinde PER yerine FKT kullanılması malzemenin yoğunluğunun az miktar düşmesine ( $978 \text{ kg/m}^3$ ) sebep olurken malzemenin sertliğinin değişimine etkisi olmamıştır. Sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında FKT ilave edilmesi ile elde edilen kompozitlerin yoğunlukları saf PP'ye daha yakın olup sırasıyla 843, 850 ve  $869 \text{ kg/m}^3$  değerleri almışlardır. Ayrıca FKT oranına bağlı olarak kompozitlerin sertliklerinin arttığı tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak KAG sentezinde PER yerine FKT kullanılarak üretilen kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemetleri sırasıyla % 21,2 ve % 19,9 oranlarında azalmıştır. Sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında FKT ilaveli kompozit malzemelerin saf PP'ye göre çekme dayanımlarının azaldığı ve eğilme dayanımlarının arttığı belirlenmiştir. % 5, % 15 ve % 25 oranlarında FKT ilaveleri ile çekme dayanımları sırasıyla 37 MPa, 34 MPa ve 33 MPa'a düştüğü ve eğilme mukavemetlerinin sırasıyla 48,3 MPa, 48,2 MPa ve 46,4 MPa'a çıktığı tespit edilmiştir.

**Tablo 4.23:** FKT ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Numune Adı	Yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ )	Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Sertlik (Shore D)
PP	864±44	41±1	44,2±1	71,6±1
PP25KAG_MMT	989±44	41 ±1	54,7±1	71,2±1
PP25KAG1/3FKT_MMT	978±44	32±1	43,8±1	71,2±1
PP5FKT_MMT	843±44	37±1	48,3±1	73,8±1
PP15FKT_MMT	850±44	34±1	48,2±1	74,2±1
PP25FKT_MMT	869±44	33±1	46,4±1	75,8±1

Tablo 4.24'te FKT ve KAG ilaveli polipropilen kompozitlerin  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda, çentikli ve çentiksiz olarak Izod darbe deney sonuçları karşılaştırılmıştır. Saf PP ve kompozit numunelerin çentikli ve çentiksiz testlerinde tamamının kırıldığı, çentiksiz numunelerin çentikli numunelere göre daha fazla enerji sönümlendiği belirlenmiştir. Ayrıca PP ve kompozitlerin plastik şekil değişimi olmadan kırılmalarından dolayı gevrek malzeme özellikleri gösterdiği değerlendirilmiştir (Othman ve diğ. 2006). Bunlara ek olarak  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki numunelerin darbe dayanımlarının, çentikli veya çentiksiz fark etmeksizin,  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki numunelerin darbe dayanımlarından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Kabaran alev geciktirici sentezinde PER yerine FKT ilave edilen kompozit malzemelerin çentiksiz numunelerinin 23 °C ve – 20 °C sıcaklıklarda darbe dirençlerinin sırasıyla % 21,0 ve % 20,3 oranlarda düştüğü belirlenmiştir. Çentikli numunelerde bu düşme oranları % 31,9 ve % 35,7 olmuştur. Sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında FKT ilave edilen çentiksiz numunelerinin Izod darbe direnci saf PP'ye göre düşmüş ve çentikli numunelerde artmıştır. Çentikli numunelerde, FKT'nin çentik yarıçapı etrafını takviye ederek kompozit malzemenin çentik hassasiyetini bir miktar azalttığı değerlendirilmektedir (Manoharan ve Selvakumar 2014, Wen ve diğ. 2020).

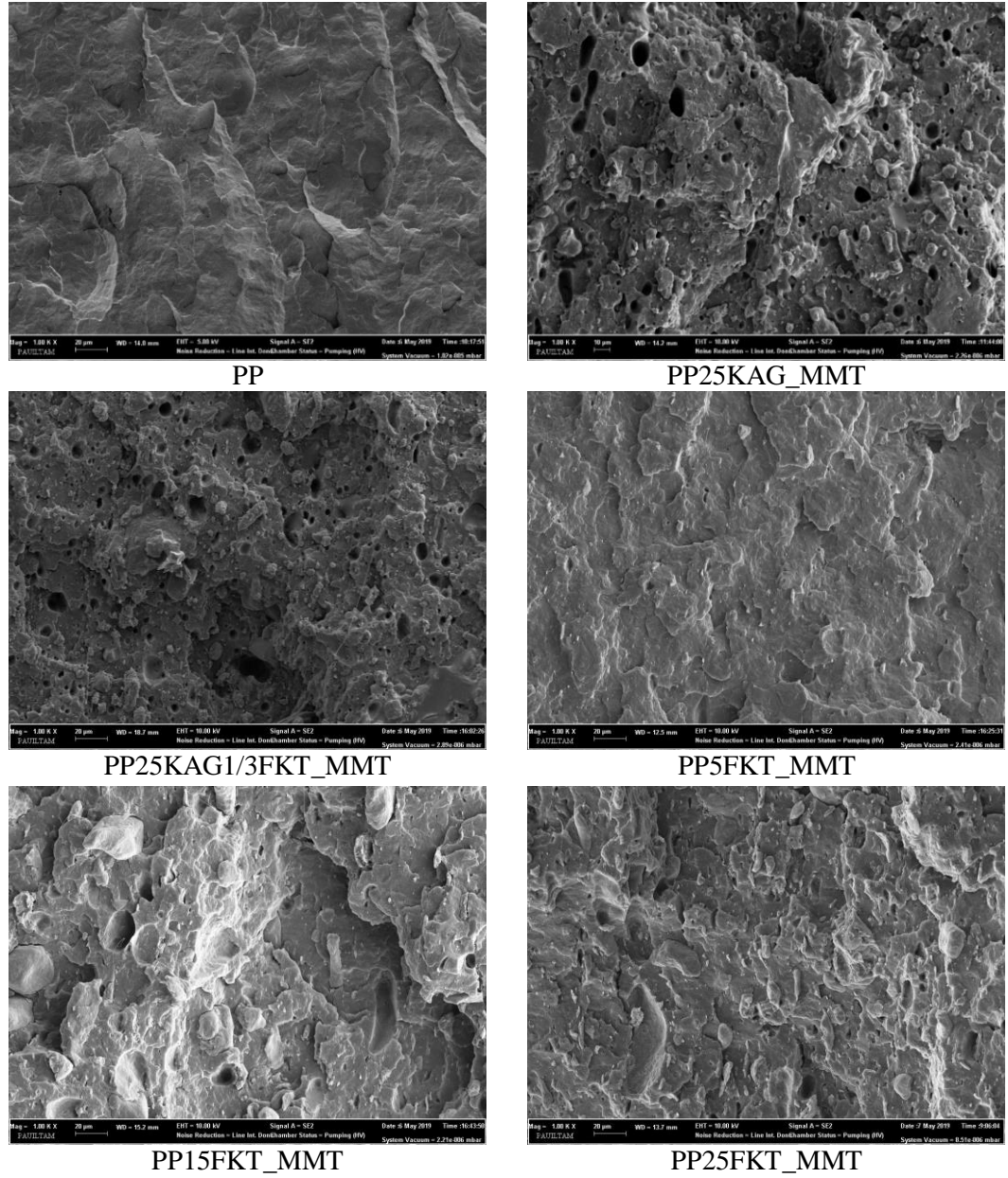
**Tablo 4.24:** FKT ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları

Numune Adı	Izod Darbe Direnci (kJ/m <sup>2</sup> )			
	Çentiksiz	Çentiksiz	Çentikli	Çentikli
	T= 23 °C	T= –20 °C	T= 23 °C	T= –20 °C
PP	56,0±2	29,4±2	3,5±0,3	2,8±0,3
PP25KAG_MMT	46,2±2	17,7±2	7,2±0,3	5,6±0,3
PP25KAG1/3FKT_MMT	36,5±2	14,1±2	4,9±0,3	3,6±0,3
PP5FKT_MMT	30,9±2	13,7±2	4,2±0,3	4,0±0,3
PP15FKT_MMT	20,6±2	12,4±2	4,2±0,3	3,7±0,3
PP25FKT_MMT	19,4±2	11,1±2	4,2±0,3	3,8±0,3

Şekil 4.70'te Izod darbe deneylerinde kırılan PP ve kompozitlerinin yüzeyinden 10 kV voltaj ve 1000x büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri verilmektedir. Genel olarak KAG/FKT ilavelerinin polipropilen içinde topaklanma yapmadan homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. PP25KAG1/3FKT\_MMT kompozitinin SEM EDX analizlerinden elde edilen sonuçlardan bir örnek Şekil 4.71'de verilmiştir. EDX analizinde C atomunun PP ve FKT'den, O atomunun APP ve FKT'den, P ve N atomlarının APP'den ve Si atomunun ise kilin yapısından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

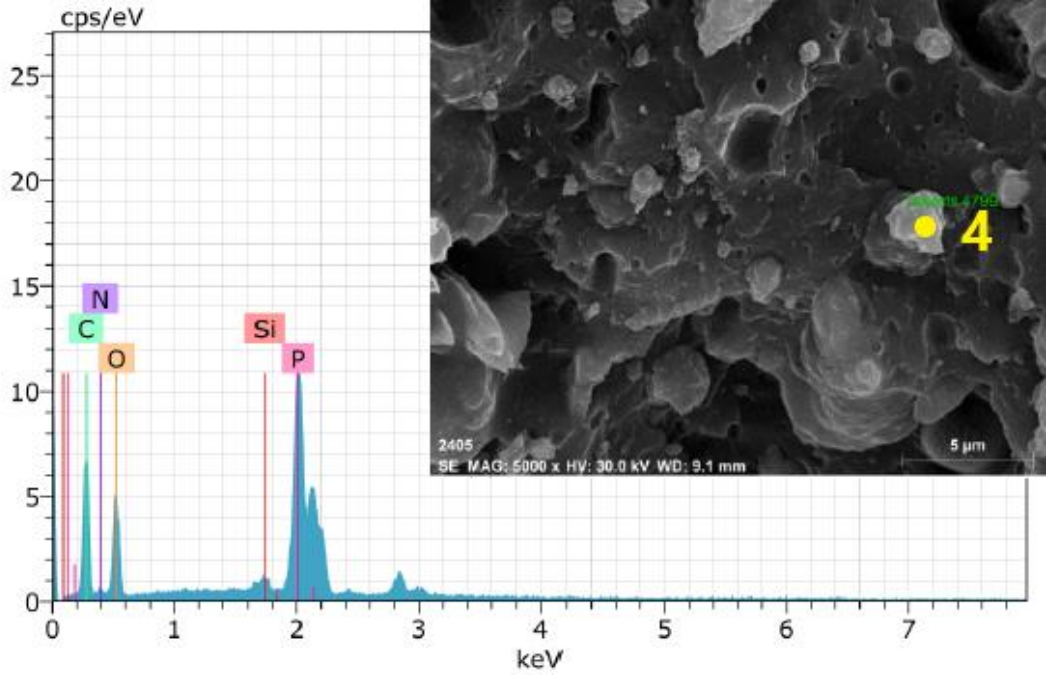
FKT'nin FTIR spektrumu Şekil 4.72'de verilmiştir. O–H ve C–H (alifatik) gerilme titreşimleri 3340 cm<sup>-1</sup> ve 2923 cm<sup>-1</sup> tepe noktalarında görülmektedir. 1731 cm<sup>-1</sup>'deki band, C = O fonksiyonel grubunu ve yaklaşık 1031 cm<sup>-1</sup>'deki band C = C simetrik gerilmesi ve karboksilik grupların C = O gerilme titreşimini göstermektedir. Olefinik (C = C) absorpsiyonlar 1614 cm<sup>-1</sup>'de pike neden olurken, aromatik halkalardaki iskeletsel C = C titreşimleri yaklaşık 1510 ve 1413 cm<sup>-1</sup>'de iki banda neden olmaktadır. 1300 ile 900 cm<sup>-1</sup> bandları arasında C–O gerilme titreşimleri

görülmektedir. Spektrumlarda bulunan  $867\text{--}590\text{ cm}^{-1}$  civarındaki orta tepe noktaları, C – H düzlem dışı bükülme varlığından kaynaklanmaktadır (Coşkun ve diğ. 2017, Ojo ve diğ. 2017, Xia ve diğ. 2016, Qiongfeng ve diğ. 2015, Kaya ve diğ. 2018<sup>b</sup>).

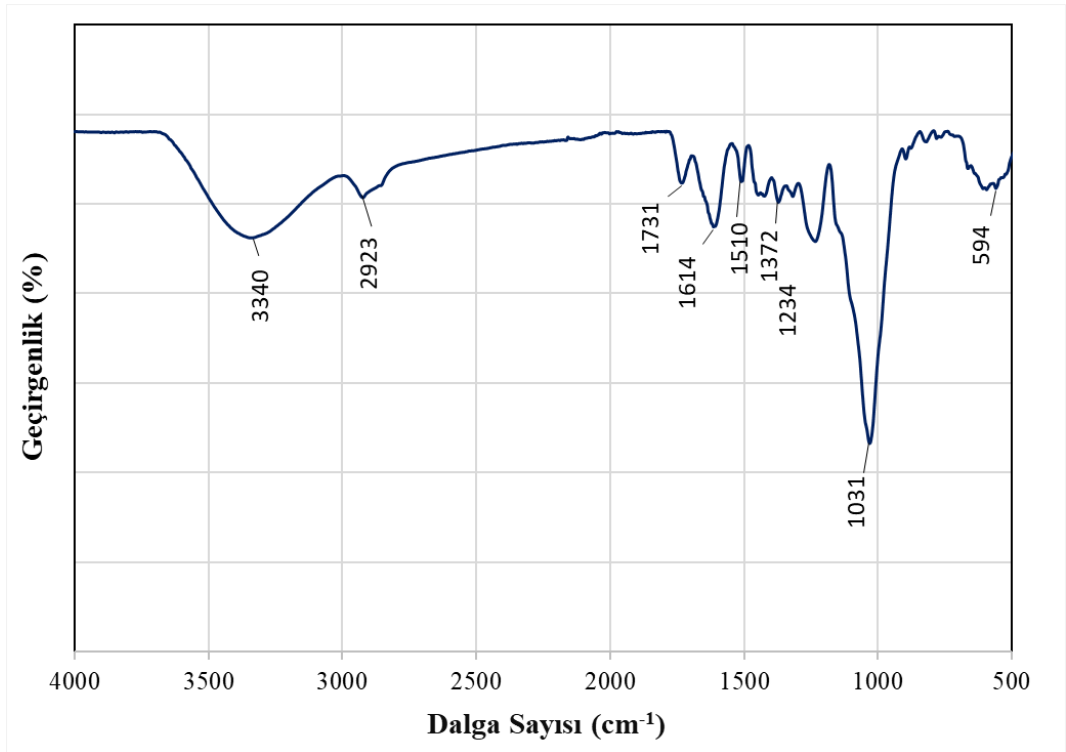


**Şekil 4.70:** FKT ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri

Şekil 4.73'te FKT ilaveli PP kompozitlerinin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. Kompozitlerin spektrumlarında saf PP'nin tepe noktaları görülmekle birlikte ilave edilen maddelerden dolayı bazı dalga sayılarında ( $3340\text{ cm}^{-1}$ ,  $3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1647\text{ cm}^{-1}$ ,  $1602\text{ cm}^{-1}$ ,  $1019\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ ,  $890\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ,  $481\text{ cm}^{-1}$  ve  $459\text{ cm}^{-1}$ ) yeni tepe noktaları oluşmuştur.



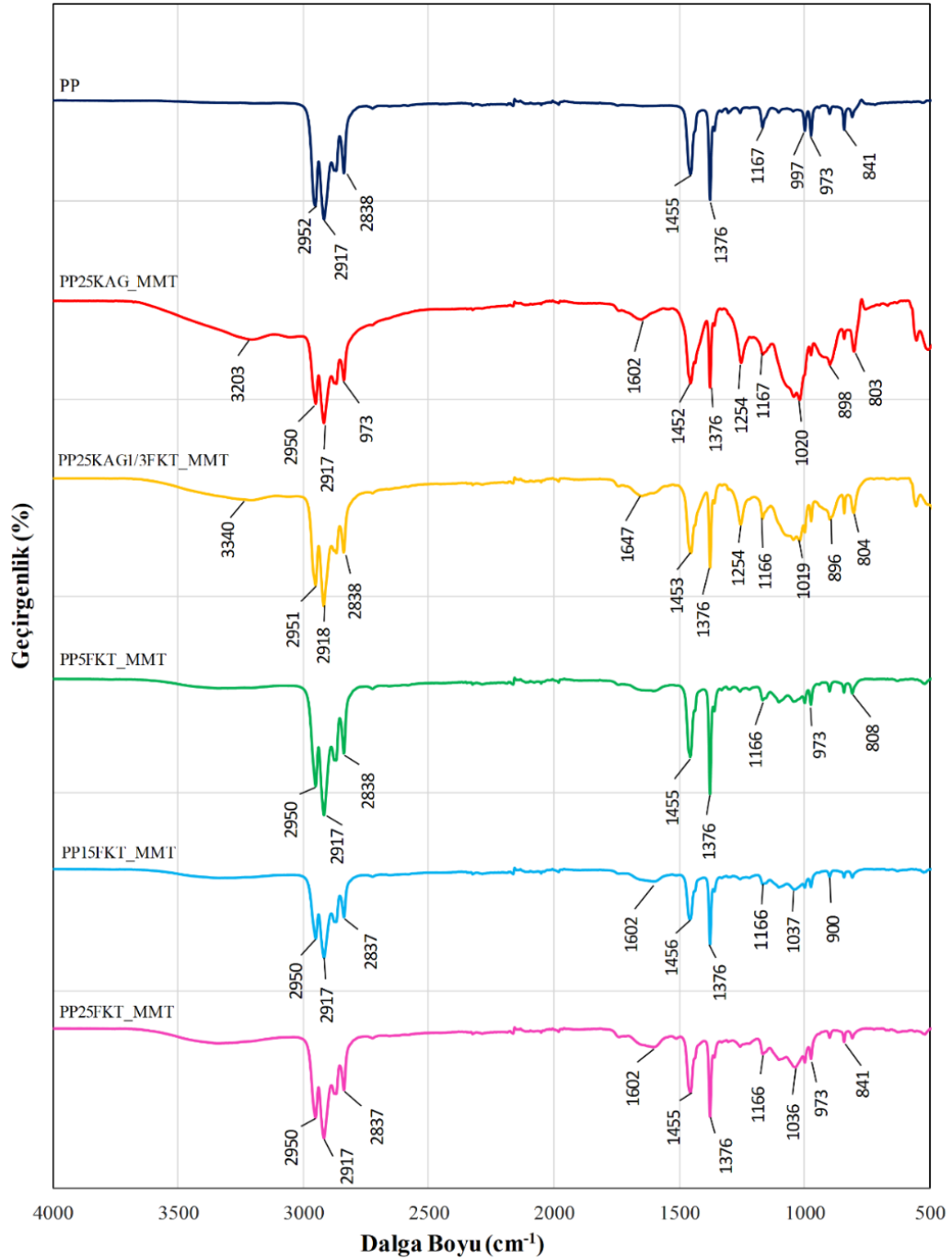
Şekil 4.71: PP25KAG1/3FKT\_MMT kompozitinin SEM EDX analizleri



Şekil 4.72: FKT'nin FTIR spektrumu

PP25KAG1/3FKT\_MMT kompozitinde  $1254 \text{ cm}^{-1}$  tepe noktasında P–O simetrik gerilme titreşimi ve  $896 \text{ cm}^{-1}$  tepe noktasında P–O asimetrik gerilme titreşimi görülmüştür. Yalnız FKT ilaveli kompozitlerin FKT'den kaynaklı  $1602 \text{ cm}^{-1}$ 'deki

band, C = O fonksiyonel grubunu ve yaklaşık  $1036-1040\text{ cm}^{-1}$  ve  $481\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktaları C = C simetrik gerilmesi ve karboksilik grupların C = O gerilme titreşimini göstermektedir.  $1300\text{ cm}^{-1}$  ile  $900\text{ cm}^{-1}$  bandları ( $896-900\text{ cm}^{-1}$ ) arasında C-O gerilme titreşimleri görülmektedir. Spektrumlarda bulunan  $841-590\text{ cm}^{-1}$  ( $800\text{ cm}^{-1}$ ) civarındaki orta tepe noktaları, C - H düzlem dışı bükülme varlığından kaynaklanmaktadır (Ojo ve diğ. 2017).

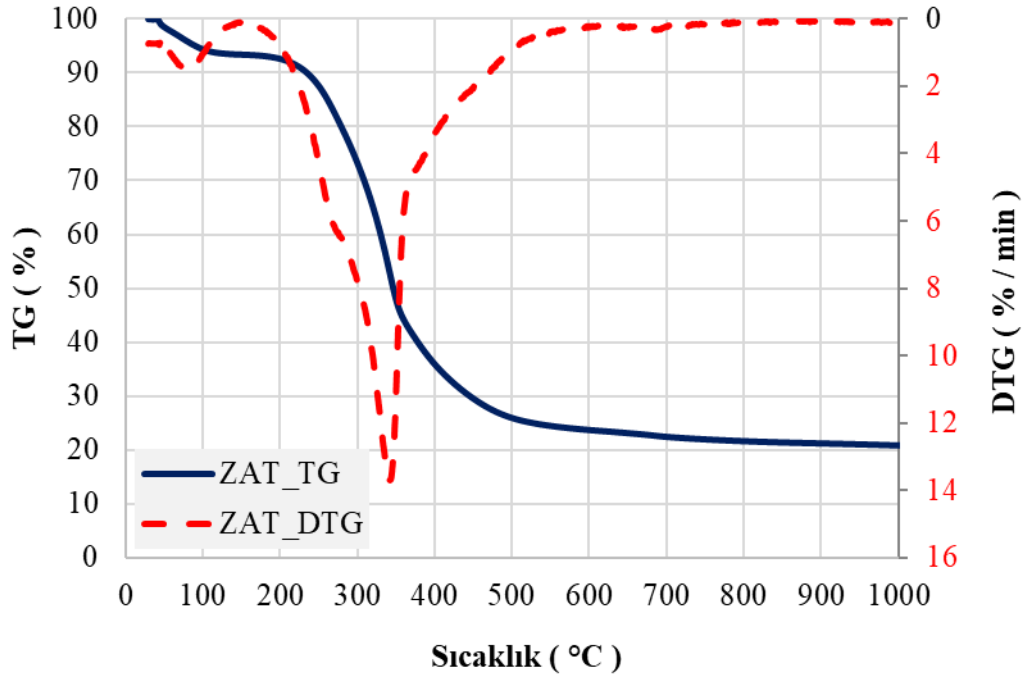


Şekil 4.73: FKT ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları



### 4.3.2 ZAT İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları

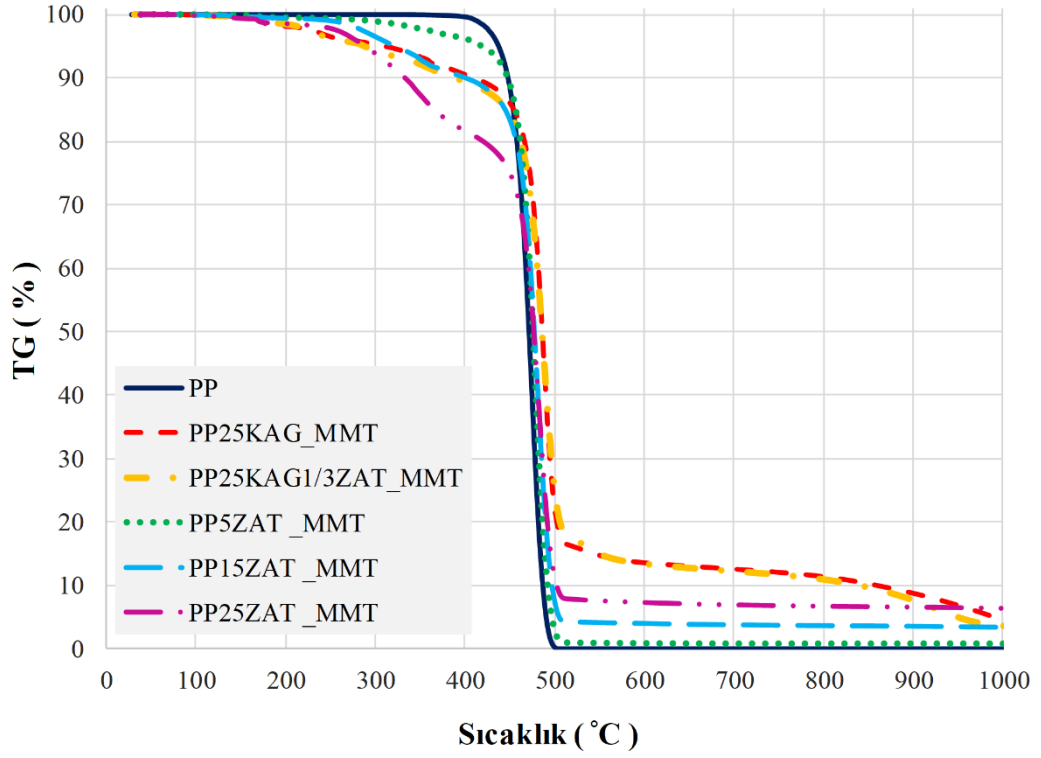
ZAT'nin ısıl bozunma davranışı termogravimetrik analiz ile incelenmiş olup TG ve DTG eğrileri Şekil 4.74'te verilmiştir. Kütleli olarak % 6,7 oranındaki nemin 160 °C'ye kadar numuneden uzaklaştığı görülmektedir. Daha sonra 600 °C'ye kadar ZAT'nin yapısındaki uçucu gazların büyük çoğunluğu ayrılmıştır. ZAT'nin maksimum bozunma sıcaklığı ve hızı 341,8 °C ve 13,7 %/min olarak tespit edilmiştir. 1000 °C'de kalan kütle oranı ise % 21,0 olarak belirlenmiştir.



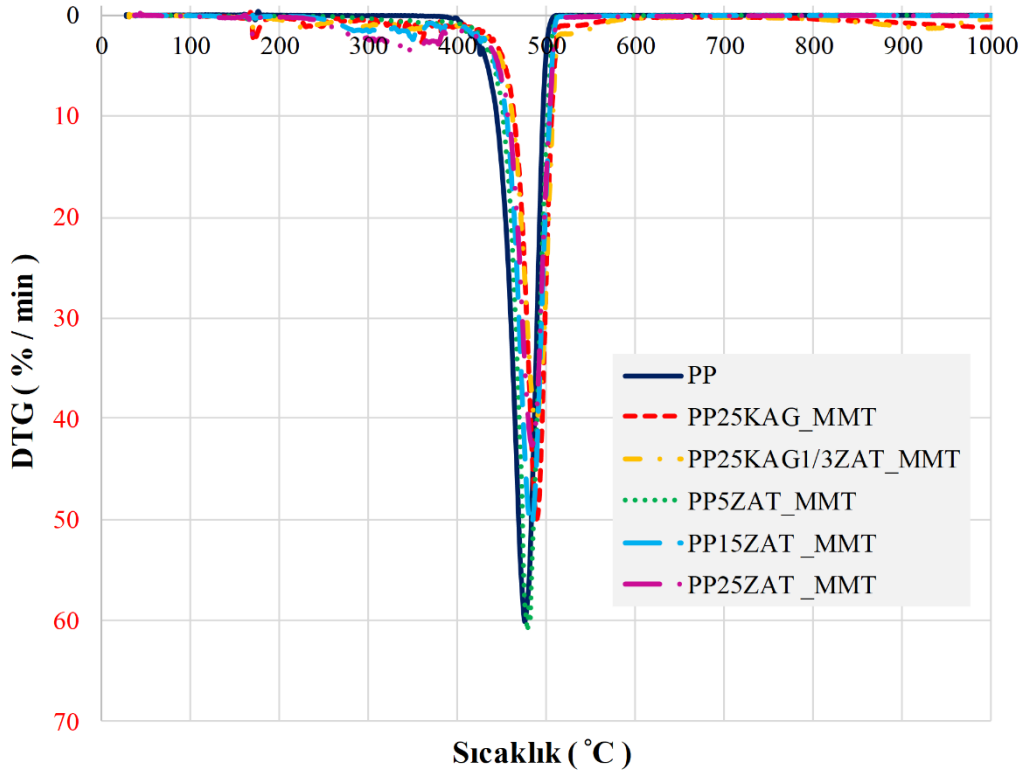
Şekil 4.74: ZAT'nin TG ve DTG eğrileri

PP ve ZAT/KAG/MMT içeren kompozitlerin belirlenen ısıl bozunma davranışlarını gösteren TG ve DTG eğrileri Şekil 4.75 ve Şekil 4.76'da verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.25'te bozunma sıcaklıkları, hızları ve kalan kütle oranlarının sayısal değerleri gösterilmektedir. PP esaslı kompozit malzemelerde KAG sentezinde PER yerine aynı oranda ZAT kullanımını  $T_{max}$  sıcaklığında dikkate değer bir değişime sebep olmaz iken  $R_{max}$  değerinin 49,9 %/min'den 40,3 %/min değerine düşmesine sebep olmuştur. Analiz sonunda (1000 °C) kalan kütle oranı % 4,5'den % 3,6 değerine düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca alev geciktirici ilave edilmeden polipropilene % 5, % 15 ve % 25 oranlarında ZAT ilavesi durumunda ilave miktarına bağlı olarak genel

olarak  $T_{max}$  değerlerinin saf PP'ye göre az miktarda arttığı,  $R_{max}$  değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.75: ZAT ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri



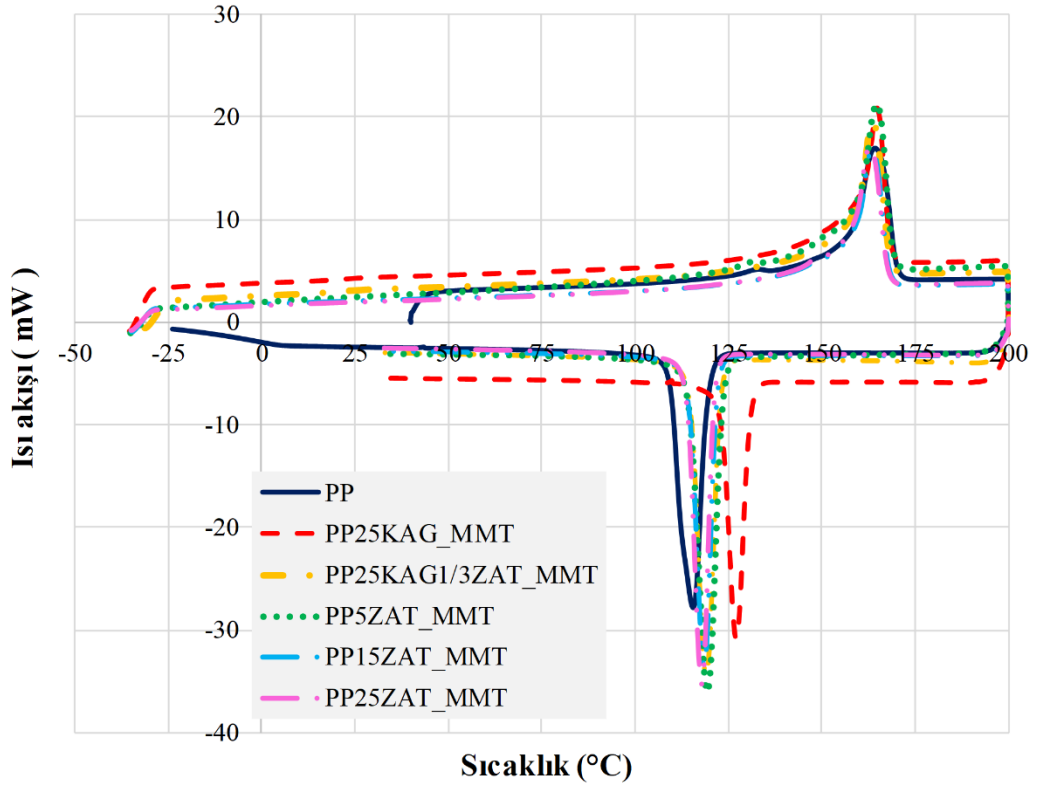
Şekil 4.76: ZAT ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri

**Tablo 4.25:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları

Numune Adı	T <sub>%5</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> (%/min)	1000 °C'de kalan kütle (%)
PP	437,1±1	471,2±1	475,7±1	-60,1±0,2	0
PP25KAG_MMT	327,4±1	485,1±1	488,4±1	-49,9±0,2	4,5±0,3
PP25KAG1/3ZAT_MMT	288,3±1	486,0±1	488,2±1	-40,3±0,2	3,6±0,3
PP5ZAT_MMT	419,7±1	475,7±1	478,5±1	-61,0±0,2	0,8±0,3
PP15ZAT_MMT	322,3±1	477,4±1	482,8±1	-50,6±0,2	3,4±0,3
PP25ZAT_MMT	289,2±1	476,6±1	484,0±1	-42,7±0,2	6,4±0,3

En fazla değişim % 25 ZAT ilavesi ile gerçekleşmiş olup T<sub>max</sub> 484,0 °C ve R<sub>max</sub> 42,7 %/min olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte artan ZAT oranına bağlı olarak kalan kütle oranlarının da arttığı belirlenmiştir. En yüksek kalan kütle yine % 25 ZAT ilavesi ile % 6,4 değerine ulaşmıştır. Bu çerçevede KAG sentezinde PER yerine ZAT kullanımının PP/KAG kompozitinin ve doğrudan ZAT ilavesinin saf polipropilenin ısıl kararlılıklarını belirli seviyede artırdığı değerlendirilmektedir.

ZAT ilaveli polipropilen kompozitlerin diferansiyel taramalı kalorimetre grafikleri Şekil 4.77'de gösterilmiştir. Tablo 4.26'da PP ve kompozitlerinin T<sub>m</sub>, H<sub>m</sub>, T<sub>c</sub>, H<sub>c</sub>, T<sub>g</sub> ve X<sub>c</sub> değerleri sunulmuştur. KAG sentezinde PER yerine ZAT kullanımının T<sub>m</sub> değerini yaklaşık 3,2 °C ve T<sub>c</sub> değerini yaklaşık 8,2 °C düşürdüğü belirlenmiştir. Ayrıca % 5, % 15 ve % 25 ZAT ilavelerinde ise polipropilene göre T<sub>m</sub> değerinde dikkate değer bir değişim (1,6 °C den az) olmaz iken T<sub>c</sub> değerlerinin sırasıyla 119,3 °C, 118,4 °C ve 117,9 °C olduğu tespit edilmiştir. KAG sentezinde PER yerine ZAT ilave edildiğinde H<sub>m</sub> ve H<sub>c</sub> değerlerinin azalarak sırasıyla 73,2 J/g ve 76,8 J/g değerlerine indiği görülmektedir. ZAT'nin doğrudan polipropilene ilave edilmesi durumlarında ise saf polipropilene göre H<sub>m</sub> ve H<sub>c</sub> değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. En düşük değerler PP25ZAT\_MMT malzemedeki 77,5 J/g ve 85,0 J/g olarak tespit edilmiştir (Filho ve diğ. 2005). KAG sentezinde PER yerine ZAT kullanımı T<sub>g</sub> sıcaklığının yaklaşık 1,4 °C daha düşmesine sebep olmuştur (Kuźnia ve diğ. 2019, Prieur 2016). Sadece % 5, % 15 ve % 25 ZAT ilavelerinde ise T<sub>g</sub> değerlerinin sırasıyla -8,3 °C, -9,5 °C ve -3,8 °C olduğu tespit edilmiştir. PER yerine ZAT ilavesi ile kristallik oranı 0,49'dan 0,48'e indiği, sadece % 5, % 15 ve % 25 ZAT ilaveleri kristal oranlarının sırasıyla 0,44, 0,53 ve 0,50 değerlerini aldığı tespit edilmiştir.

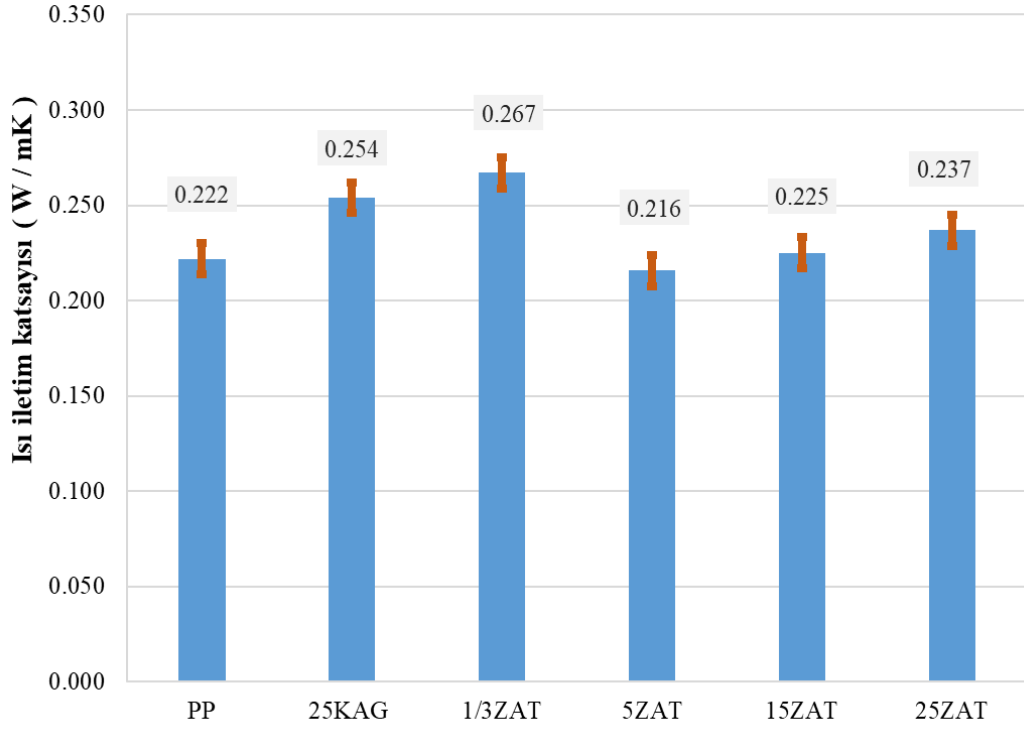


**Şekil 4.77:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri

**Tablo 4.26:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları

Numune Adı	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$H_m$ (J/g)	$X_c$
PP	$-2,6 \pm 0,5$	$115,5 \pm 2$	$112,2 \pm 1$	$164,4 \pm 2$	$105,8 \pm 1$	$0,50 \pm 0,02$
PP25KAG_MMT	$-6,1 \pm 0,5$	$127,1 \pm 2$	$79,7 \pm 1$	$166,8 \pm 2$	$74,9 \pm 1$	$0,49 \pm 0,02$
PP25KAG1/3ZAT_MMT	$-7,5 \pm 0,5$	$118,9 \pm 2$	$76,8 \pm 1$	$163,6 \pm 2$	$73,2 \pm 1$	$0,48 \pm 0,02$
PP5ZAT_MMT	$-8,3 \pm 0,5$	$119,3 \pm 2$	$99,5 \pm 1$	$164,7 \pm 2$	$86,2 \pm 1$	$0,44 \pm 0,02$
PP15ZAT_MMT	$-9,5 \pm 0,5$	$118,4 \pm 2$	$99,8 \pm 1$	$163,5 \pm 2$	$92,5 \pm 1$	$0,53 \pm 0,02$
PP25ZAT_MMT	$-3,8 \pm 0,5$	$117,9 \pm 2$	$85,0 \pm 1$	$162,8 \pm 2$	$77,5 \pm 1$	$0,50 \pm 0,02$

Saf PP ve kompozitlerinin termal iletkenlik katsayıları Şekil 4.78'de karşılaştırılmıştır. PER yerine ZAT kullanımı ile ısıl iletkenlik katsayısı 0,267 W/mK'e çıkarken sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında ZAT ilavesi ile ısı iletim katsayıları sırasıyla 0,216, 0,225 ve 0,237 W/mK olarak tespit edilmiştir.



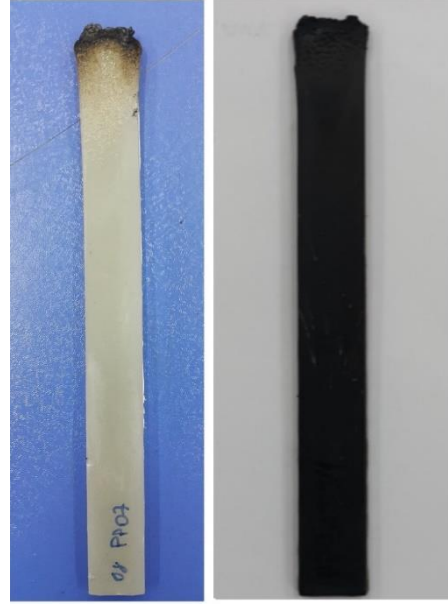
**Şekil 4.78:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları

Tablo 4.27'de ZAT ilaveli kompozitlerin limit oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 dikey yanma testlerinin sonuçları karşılaştırılmıştır. Ayrıca, Şekil 4.79 ve 4.80'de UL 94 dikey ve LOI yanma testlerinden sonra numunelerin görüntüleri verilmiştir. KAG sentezinde PER yerine aynı oranda ZAT kullanılması ile elde edilen kompozit malzeme (PP25KAG1/3ZAT\_MMT), PER içeren kompozit malzeme (PP25KAG\_MMT) gibi UL 94 testinde V0 değerini verebilmektedir. PER yerine ZAT ilavesi LOI değerinin 30'dan 28'e düşmesine sebep olmakla birlikte bu değer kritik LOI değeri olan 25'nin üzerinde bir değerdir.

**Tablo 4.27:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları

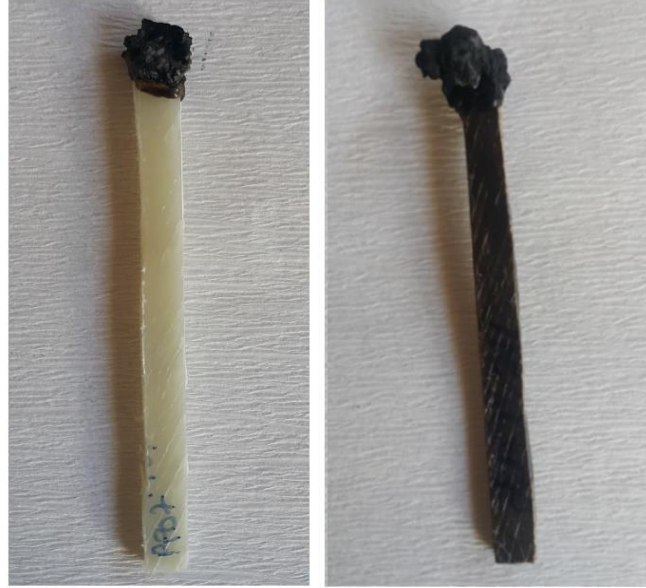
Numune Adı	LOI*	UL 94		
		Değer	Damlama	Pamuk Tutuşma
PP	18±0,3	NR	Evet	Evet
PP25KAG_MMT	30±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG1/3ZAT_MMT	28±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP5ZAT_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP15ZAT_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP25ZAT_MMT	–	NR	Evet	Evet

\*LOI testleri, sadece UL 94 V0 olanlar için yapılmıştır. NR; sınıflandırmaya girmediğini belirtmektedir.



PP25KAG\_MMT PP25KAG1/3ZAT\_MMT

**Şekil 4.79:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri



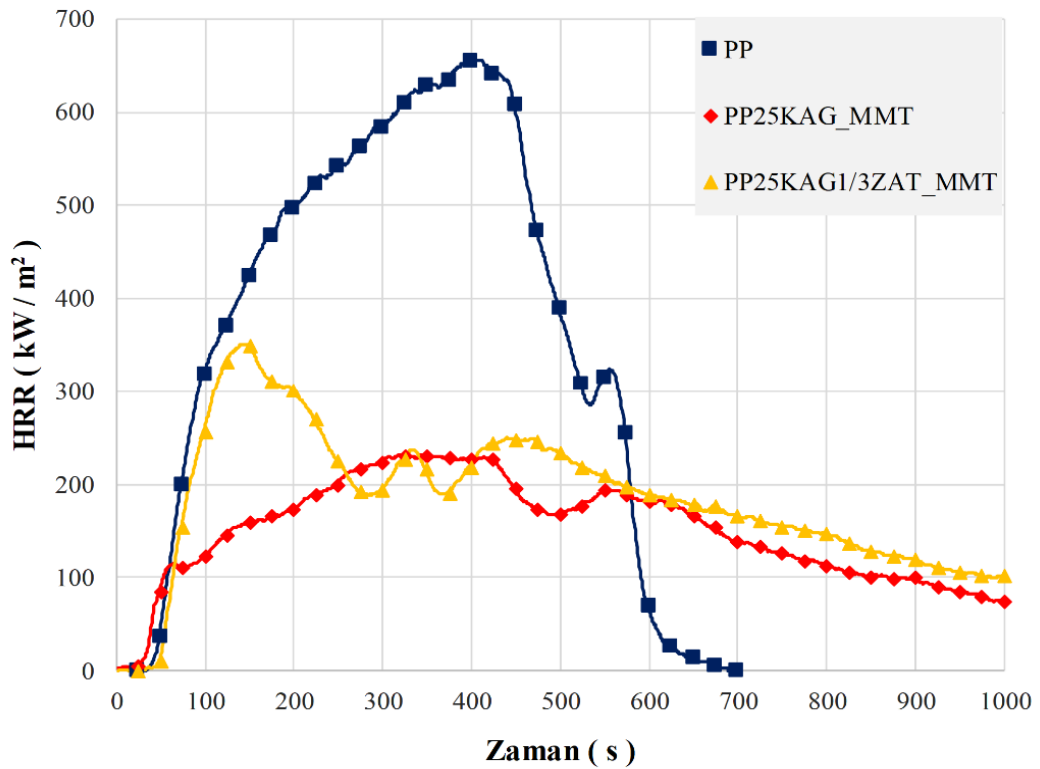
PP25KAG\_MMT PP25KAG1/3ZAT\_MMT

**Şekil 4.80:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri

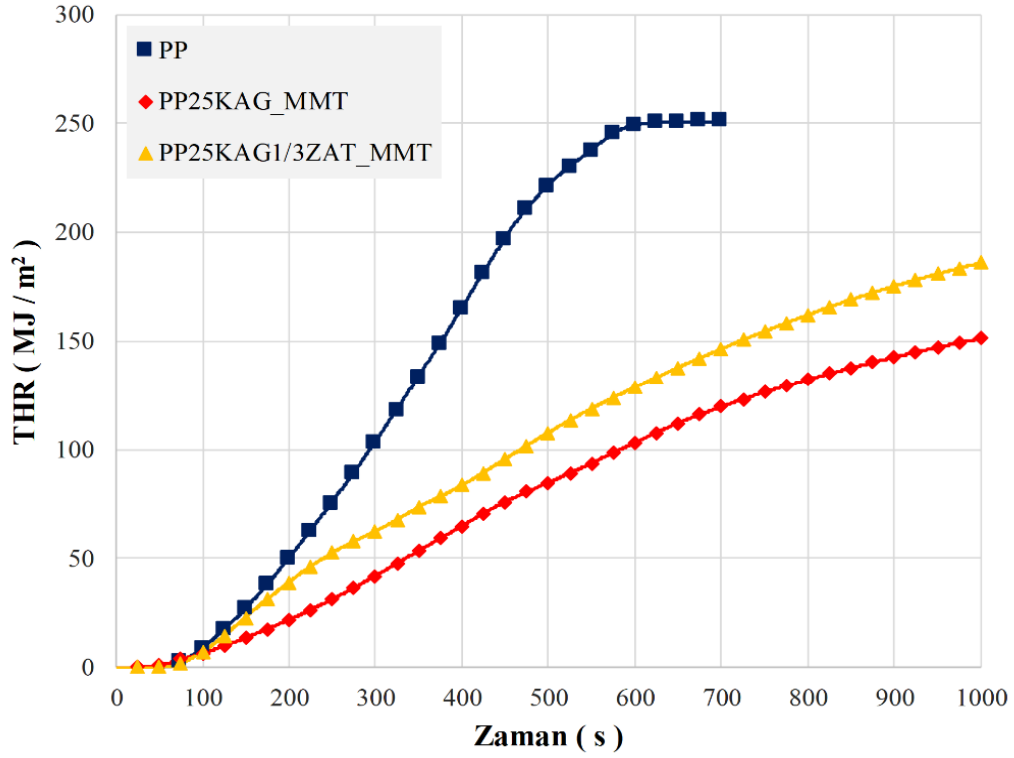
Sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında ZAT içeren polipropilen esaslı kompozit malzemeler saf polipropilen gibi UL 94 testinde sınıflandırmaya girememiştir. Bu malzemelerde de damlama meydana gelmiş ve numunenin altında bulunan pamuk tutuşmuş olup malzemelerin tamamı yanmıştır. Bu durumda sadece ZAT ilavesi ile polipropilen malzemenin yanma direncinin artırılmayacağı değerlendirilmiştir.

Şekil 4.81 ve Şekil 4.82’de KAG sentezinde PER yerine aynı oranda ZAT ilavesi ile elde edilen PP25KAG1/3ZAT\_MMT kompozit malzemenin konik

kalorimetre testleri  $35 \text{ kW/m}^2$  ısı akısı altında yapılmış ve zamana göre ısı yayılım hızı (HRR) ve toplam ısı yayılım miktarı (THR) PP ve PP25KAG\_MMT malzemelerin değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, TTI, PHRR, THR (1000 s) ve kalan kütle miktarları Tablo 4.28'de verilmiştir. PP25KAG1/3ZAT\_MMT malzemenin tutuşma zamanının saf PP'ye çok yakın olduğu belirlenmiştir. PP25KAG1/3ZAT\_MMT malzemenin, 140. s'ye kadar saf polipropilene çok yakın HRR değişimi gösterdiği ve bu sırada oluşan karbon tabakasının etkisi ile HRR değerinin düştüğü değerlendirilmektedir. Fakat oluşan karbon tabakasındaki çatlakların etkisi ile tekrar HRR değerlerinde artma ve sonra tekrar azalma eğilimi gerçekleşmiştir. PER yerine ZAT ilave edilmesi ile PHRR ve THR değerlerinde ( $351,7 \text{ kW/m}^2$  ve  $186,1 \text{ MJ/m}^2$ ) bir miktar artış olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte bu değerler saf polipropilenin değerlerine göre yaklaşık % 47,4 ve % 24,9 oranında daha düşük değerlerdir. Ayrıca, ZAT içeren kompozit malzemenin yanma sonrası kalan kütle oranı bir miktar düşerek % 23,9 olmuştur.



**Şekil 4.81:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin ısı yayılım hızları



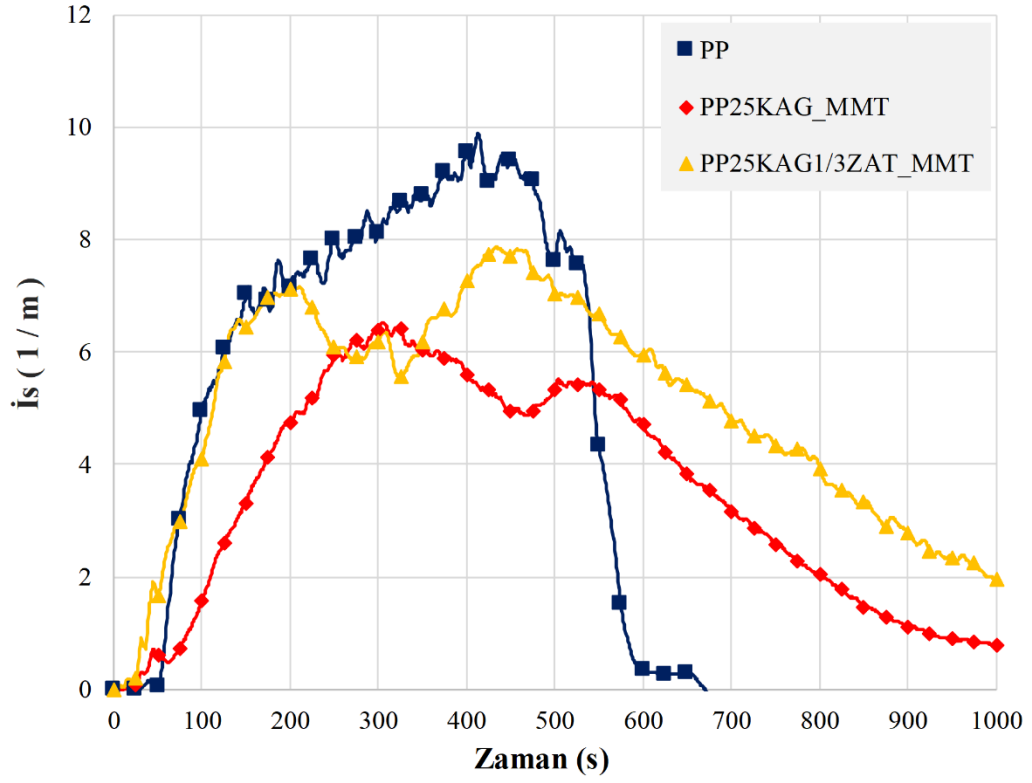
Şekil 4.82: ZAT ilaveli PP kompozitlerin toplam ısı yayılım miktarları

Tablo 4.28: ZAT ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları

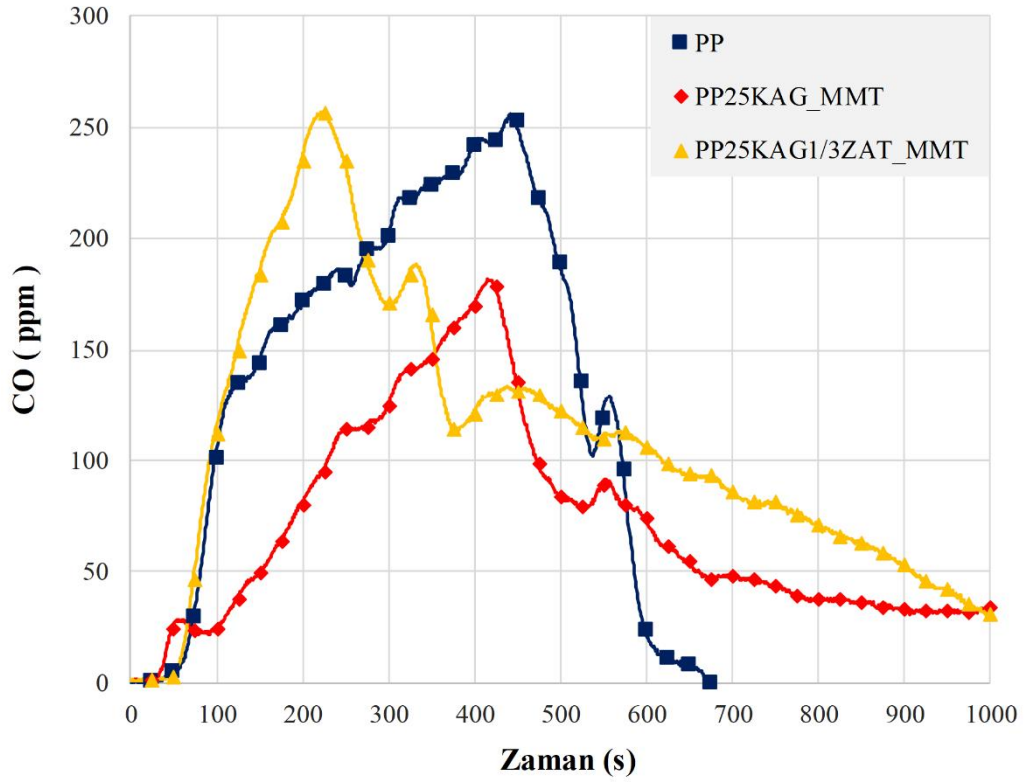
Numune Adı	Tutuşma Zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> ) (1000 s için)	Kalan Kütle (%)
PP	50±1	668,6±5	247,9±0,2	0
PP25KAG_MMT	39±1	237,1±5	149,7±0,2	24,8±0,5
PP25KAG1/3ZAT_MMT	48±1	351,7±5	186,1±0,2	23,9±0,5

PP25KAG1/3ZAT\_MMT kompozit malzemenin yanması sırasında oluşan is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonları Şekil 4.83, 4.84, 4.85 ve 4.86'da PP ve PP25KAG\_MMT emisyonları ile karşılaştırılmıştır. KAG sentezinde PER yerine aynı oranda ZAT kullanımı ile gecikmeli karbon tabakası oluşumu ve PER'e göre daha zayıf karbon tabaka oluşumu HRR ve THR değerlerinde artışa sebep olurken is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonlarında da artışa sebep olduğu tespit edilmiştir (Blanco López ve diğ. 2002, Guan ve diğ. 2015). Ayrıca, CO<sub>2</sub> oluşumu yanan madde miktarı ile orantılı olması CO<sub>2</sub> ve HRR değişimlerinin genel eğilimlerinin çok benzerlik gösterdiği görülmektedir (Pretrel ve diğ. 2013).

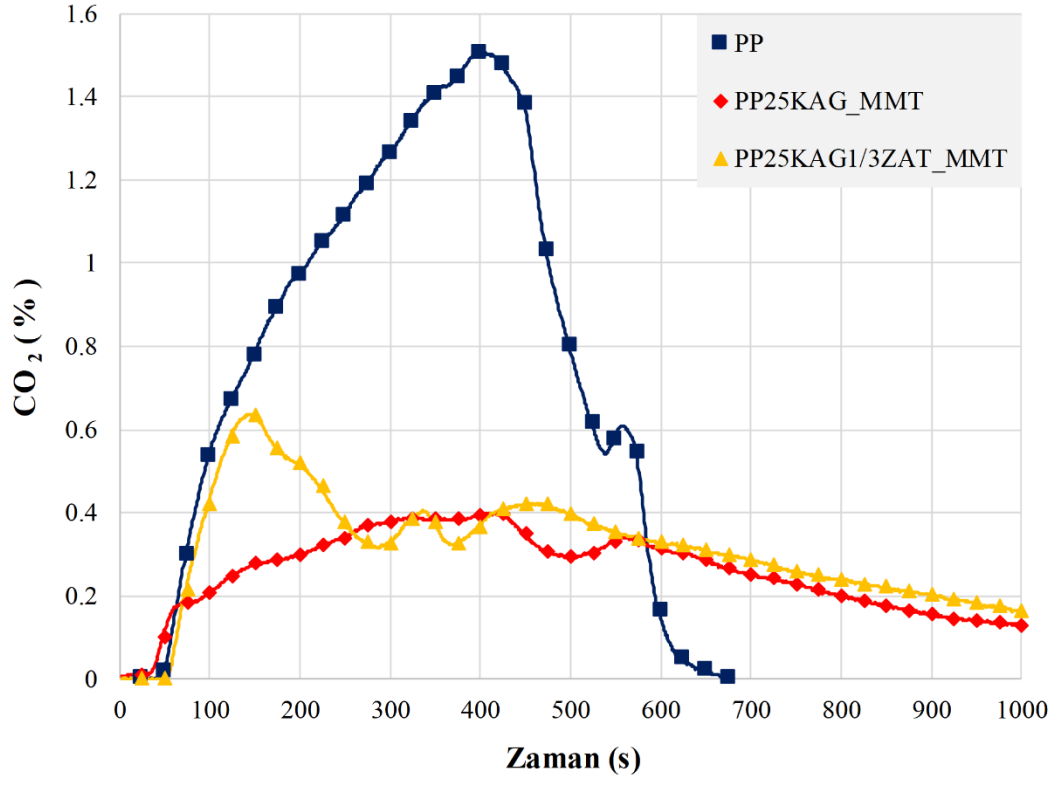




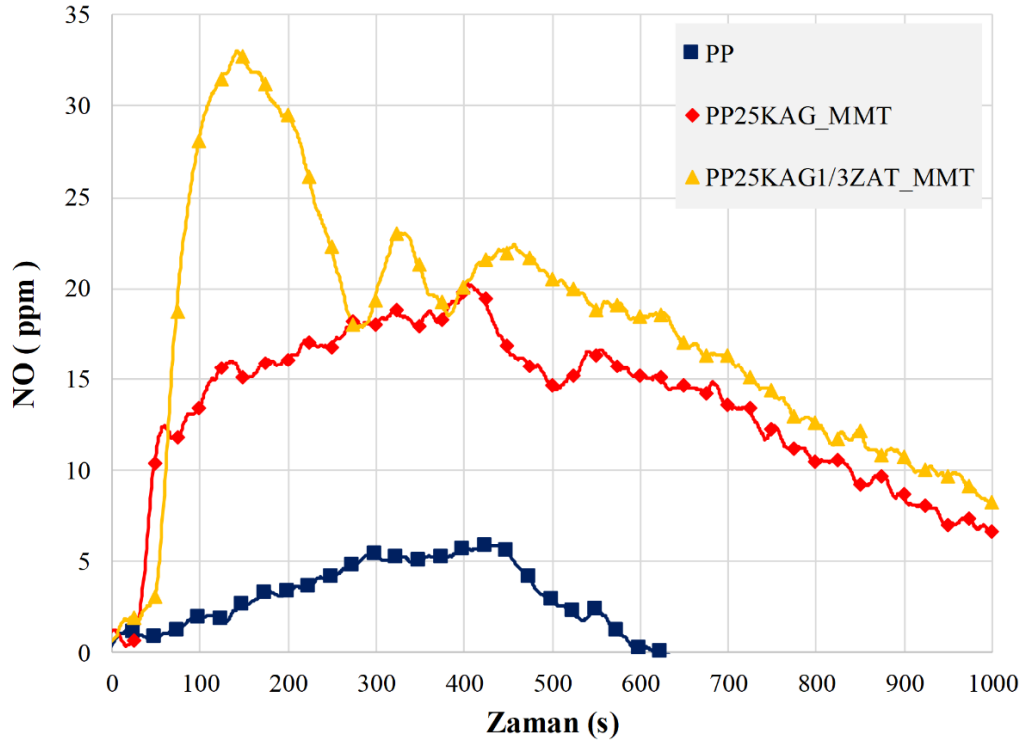
Şekil 4.83: ZAT ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri



Şekil 4.84: ZAT ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri

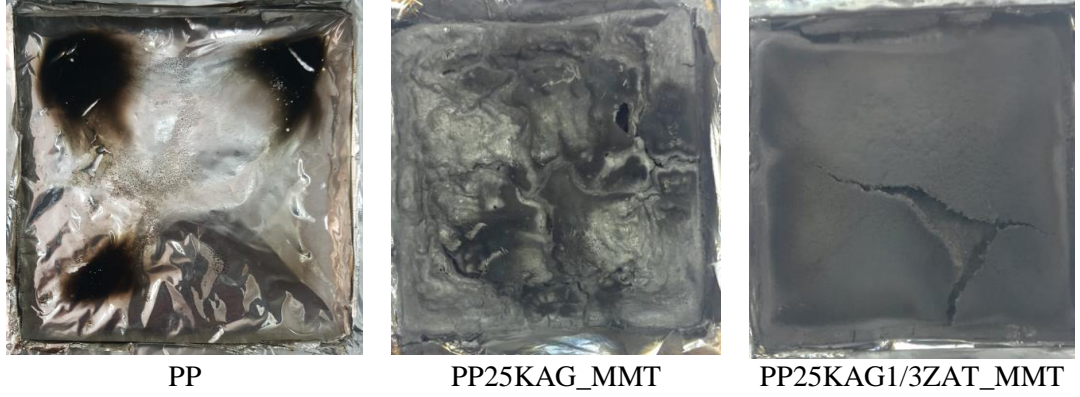


Şekil 4.85: ZAT ilaveli PP kompozitlerin CO<sub>2</sub> değişimleri



Şekil 4.86: ZAT ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri

ZAT ilaveli PP kompozit numunelerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri Şekil 4.87’de karşılaştırılmıştır. PP25KAG1/3ZAT\_MMT kompozitinin yanma sonunda yüzeyinde oluşan karbon tabakasının PP25KAG\_MMT kompozitinin karbon tabakasından farklı olduğu görülmekle birlikte yüzeyde büyük çatlaklar görülmektedir.



**Şekil 4.87:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri

Tablo 4.29’da PP ve kompozitlerinin yoğunluk, sertlik, çekme ve eğilme dayanımları verilmiştir. KAG sentezinde PER yerine ZAT kullanılması malzemenin yoğunluğunda ve sertliğinde dikkate değer değişime sebep olmadığı belirlenmiştir.

**Tablo 4.29:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Numune Adı	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Sertlik (Shore D)
PP	864±44	41±1	44,2±1	71,6±1
PP25KAG_MMT	989±44	41 ±1	54,7±1	71,2±1
PP25KAG1/3ZAT_MMT	988±44	34±1	45,0±1	71,0±1
PP5ZAT_MMT	827±44	37±1	48,0±1	72,2±1
PP15ZAT_MMT	864±44	36±1	50,1±1	73,4±1
PP25ZAT_MMT	872±44	31±1	50,6±1	72,8±1

Sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında ZAT ilave edilmesi ile elde edilen kompozitlerin yoğunlukları saf PP’ye daha yakın olup sırasıyla 827, 864 ve 872 kg/m<sup>3</sup> değerleri almışlardır. Ayrıca ZAT oranına bağlı olarak kompozitlerin sertliklerinin arttığı tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak KAG sentezinde PER yerine ZAT kullanılarak üretilen kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemetleri sırasıyla % 17,1 ve % 17,7 oranlarında azalmıştır. Sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında ZAT ilaveli kompozit malzemelerin saf PP’ye göre çekme dayanımlarının azaldığı ve eğilme

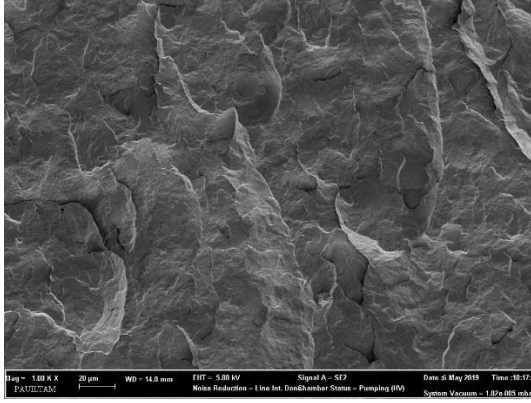
dayanımlarının arttığı belirlenmiştir. % 5, % 15 ve % 25 oranlarında ZAT ilaveleri ile çekme dayanımları sırasıyla 37 MPa, 36 MPa ve 31 MPa'a düştüğü ve eğilme mukavemetlerinin sırasıyla 48,0 MPa, 50,1 MPa ve 50,6 MPa'a çıktığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.30'da ZAT ve KAG ilaveli polipropilen kompozitlerin 23 °C ve -20 °C sıcaklıklarda, çentikli ve çentiksiz olarak Izod darbe deney sonuçları karşılaştırılmıştır. Saf PP ve kompozit numunelerin çentikli ve çentiksiz testlerinde tamamının kırıldığı, çentiksiz numunelerin çentikli numunelere göre daha fazla enerji sönümlendiği belirlenmiştir. Ayrıca PP ve kompozitlerin plastik şekil değişimi olmadan kırılmalarından dolayı gevrek malzeme özellikleri gösterdiği değerlendirilmiştir (Othman ve diğ. 2006). Bunlara ek olarak 23 °C'deki numunelerin darbe dayanımlarının, çentikli veya çentiksiz fark etmeksizin, -20 °C'deki numunelerin darbe dayanımlarından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kabaran alev geciktirici sentezinde PER yerine ZAT ilave edilen kompozit malzemelerin çentiksiz numunelerinin 23 °C ve -20 °C sıcaklıklarda darbe dirençlerinin sırasıyla % 1,1 ve % 14,1 oranlarda düştüğü belirlenmiştir. Çentikli numunelerde bu düşme oranları % 25,0 ve % 17,9 olmakla birlikte değerler hep PP'nin değerlerinin üzerindedir (Kurt ve Mengenoğlu 2011). Sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarında ZAT ilave edilen çentiksiz numunelerinin Izod darbe direnci saf PP'ye göre düşmüş ve çentikli numunelerde artmıştır. Çentikli numunelerde, ZAT'nin çentik yarıçapı etrafını takviye ederek kompozit malzemenin çentik hassasiyetini bir miktar azalttığı değerlendirilmektedir (Selvakumar ve Manoharan 2014, Wen ve diğ. 2020).

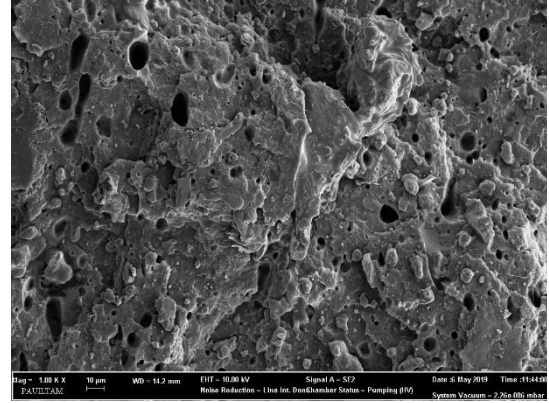
**Tablo 4.30:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları

Numune Adı	Izod Darbe Direnci (kJ/m <sup>2</sup> )			
	Çentiksiz	Çentiksiz	Çentikli	Çentikli
	T= 23 °C	T= -20 °C	T= 23 °C	T= -20 °C
PP	56,0±2	29,4±2	3,5±0,3	2,8±0,3
PP25KAG_MMT	46,2±2	17,7±2	7,2±0,3	5,6±0,3
PP25KAG1/3ZAT_MMT	45,7±2	15,2±2	5,4±0,3	4,6±0,3
PP5ZAT_MMT	21,6±2	13,9±2	4,8±0,3	4,0±0,3
PP15ZAT_MMT	20,4±2	10,4±2	4,7±0,3	3,9±0,3
PP25ZAT_MMT	17,6±2	10,3±2	4,6±0,3	3,8±0,3

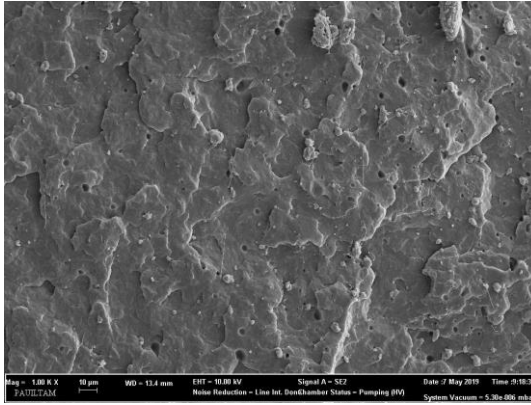
Izod darbe deneylerinde kırılan PP ve kompozitlerinin yüzeyinden 10 kV voltaj ve 1000x büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.88'de verilmektedir. Genel olarak KAG/ZAT ilavelerinin polipropilen içinde topaklanma yapmadan homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



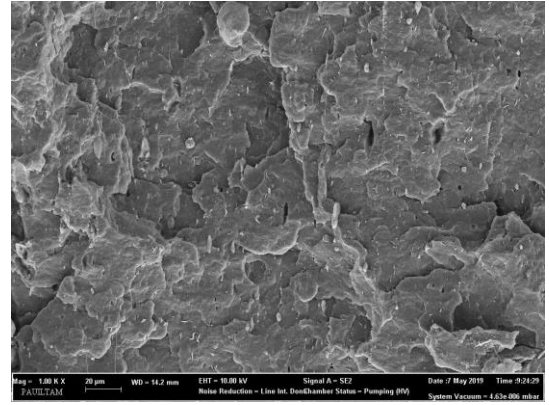
PP



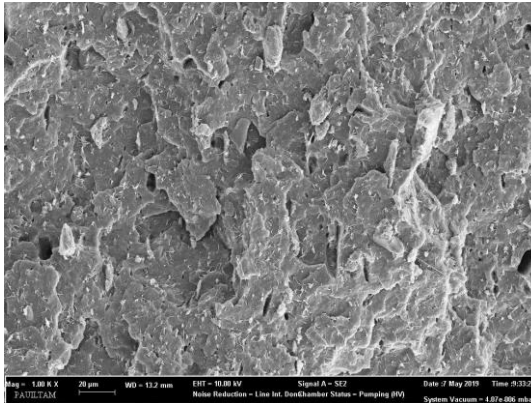
PP25KAG\_MMT



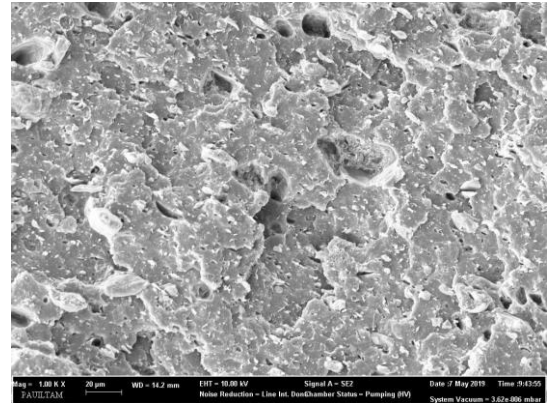
PP25KAG1/3ZAT\_MMT



PP5ZAT\_MMT



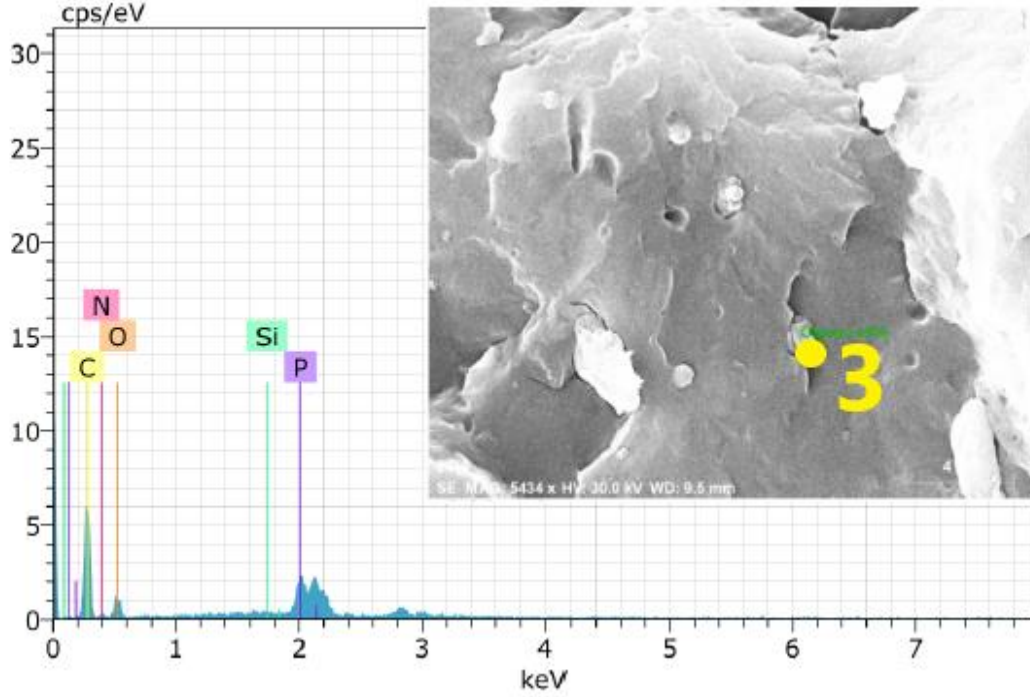
PP15ZAT\_MMT



PP25ZAT\_MMT

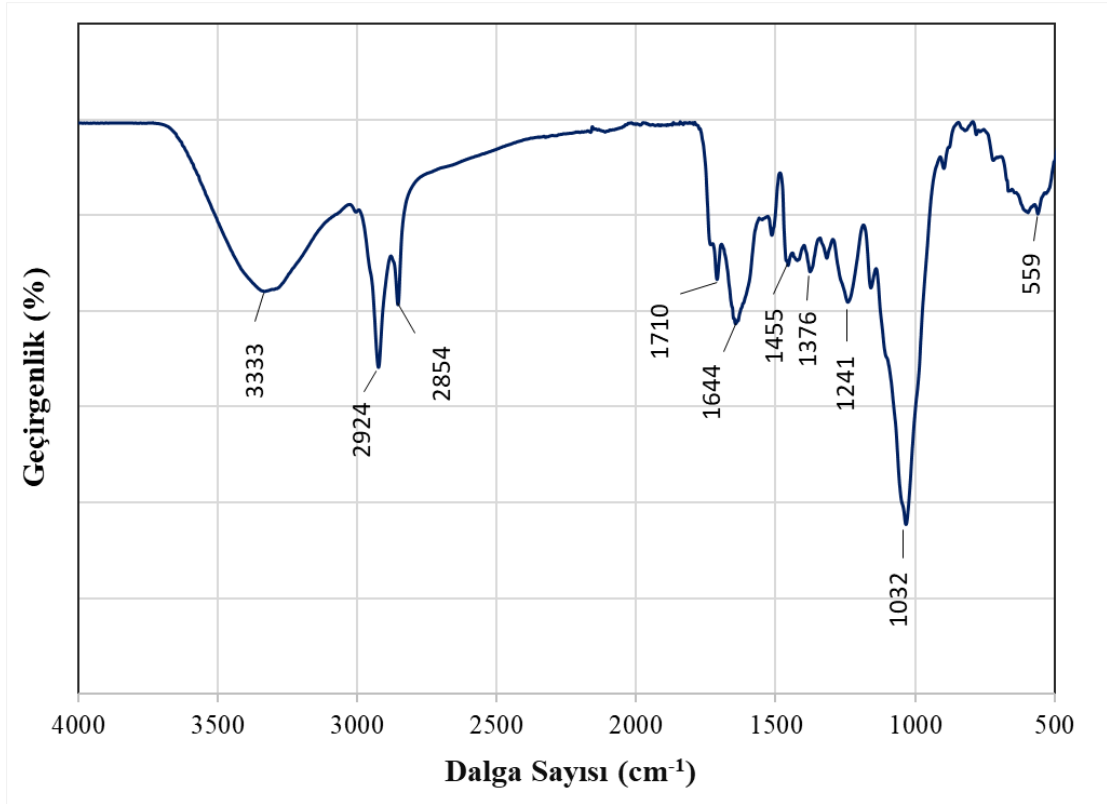
Şekil 4.88: ZAT ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri

PP25KAG1/3ZAT\_MMT kompozitinin SEM EDX analizlerinden elde edilen sonuçlardan bir örnek Şekil 4.89’da verilmiştir. EDX analizinde C atomunun PP ve ZAT’dan, O atomunun APP ve ZAT’dan, P ve N atomlarının APP’den ve Si atomunun ise kilin yapısından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.



Şekil 4.89: ZAT ilaveli PP kompozitlerin SEM EDX analizleri

ZAT, CKT ve FKT ile benzer FTIR spektrumunu vermektedir (Şekil 4.90). Fakat zeytin atığı tozu 3280–3400 band aralığında daha büyük tepe noktaları vermektedir. Geniş olan  $3333\text{ cm}^{-1}$  ve  $2924\text{ cm}^{-1}$  piklerinde O–H ve C–H (alifatik) gerilme titreşimi görülmektedir. Yaklaşık  $2854\text{ cm}^{-1}$ 'deki band, metil ve metilen gruplarının C–H simetrik ve asimetric titreşimden kaynaklanmaktadır.  $1710\text{ cm}^{-1}$ 'deki band, C = O fonksiyonel grubunu ve yaklaşık  $1032\text{ cm}^{-1}$ 'deki band, C = C simetrik gerilmesi ve karboksilik grupların C = O gerilme titreşimini göstermektedir. Olefinik (C = C) absorpsiyonlar  $1644\text{ cm}^{-1}$ 'de tepe noktasına neden olurken, aromatik halkalardaki iskeletsel C = C titreşimleri yaklaşık  $1505$  ve  $1455\text{ cm}^{-1}$ 'de iki banda neden olmaktadır.  $1300$  ile  $900\text{ cm}^{-1}$  bandları arasında C–O gerilme titreşimleri görülmektedir. Spektrumlarda bulunan  $867$ – $559\text{ cm}^{-1}$  civarındaki orta tepe noktaları, C–H düzlem dışı bükülme varlığından kaynaklanmaktadır (Coşkun ve diğ. 2017, Ojo ve diğ. 2017, Xia ve diğ. 2016, Qiongfeng ve diğ. 2015, Kaya ve diğ. 2018<sup>b</sup>).



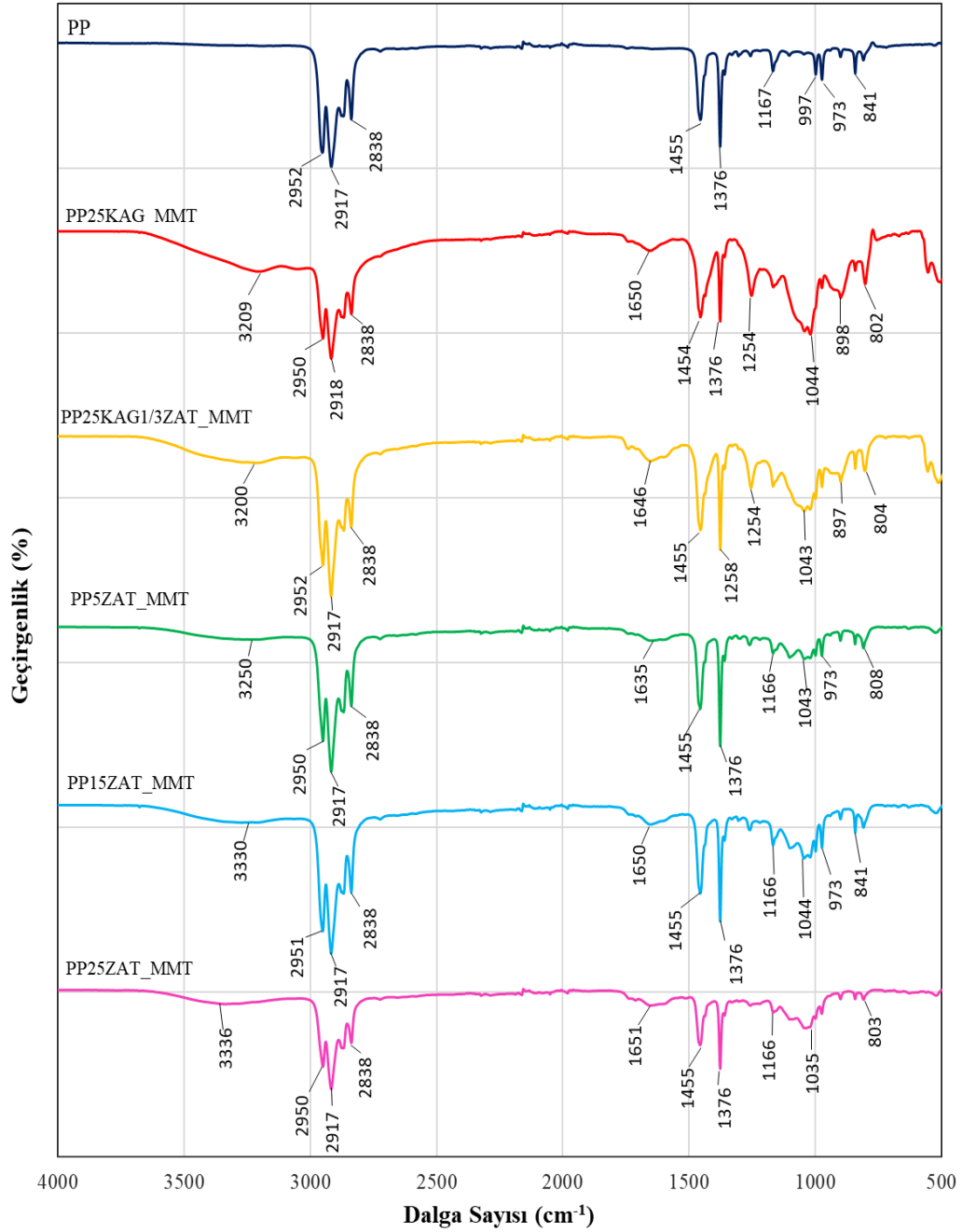
Şekil 4.90: ZAT'nin FTIR spektrumu

ZAT ilaveli PP kompozitlerinin FTIR spektrumu grafikleri Şekil 4.91'de karşılaştırılmıştır. İlave edilen katkı maddelerinin spektrumları, PP hammaddelerindeki tepe noktaları ile uyum içerisinde olduğu görülmüş ve kompozitlerde bazı dalga sayılarında yeni tepe noktalarının oluşmasına neden olmuştur. PP25KAG\_MMT ve PP25KAG1/2ZAT\_MMT spektrumları benzer FTIR spektrumu göstermişlerdir. PP'ye APP ve ZAT ilave edilmesiyle, kompozitlerde yaklaşık olarak  $3350\text{ cm}^{-1}$ ,  $3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1646\text{ cm}^{-1}$ ,  $1043\text{ cm}^{-1}$ ,  $890\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ,  $804\text{ cm}^{-1}$  ve  $510\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında yeni tepe noktaları oluşmuştur. Yaklaşık  $3200\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$  band aralığında APP'nin yapısında bulunan  $\text{NH}_4$ 'den kaynaklanan N-H gerilme titreşimi ve ZAT'den kaynaklanan O-H gerilme titreşimi görülmektedir. PP25KAG1/3ZAT\_MMT kompozitinde  $1646\text{ cm}^{-1}$  pikinde P-O simetrik gerilme titreşimi ve  $897\text{ cm}^{-1}$  pikinde P-O asimetric gerilme titreşimi görülmüştür.  $510\text{ cm}^{-1}$  pikinde APP'den kaynaklanan P-O simetrik deformasyon titreşimi görülmektedir.

Yalnız ZAT ilaveli kompozitlerde olefinik (C = C) absorpsiyonlar nedeniyle  $1635\text{--}1651\text{ cm}^{-1}$ 'de tepe noktaları vermiştir.  $1300$  ile  $900\text{ cm}^{-1}$  bandları arasında C-O gerilme titreşimleri görülmektedir. Spektrumlarda bulunan  $867\text{--}590\text{ cm}^{-1}$  ( $803\text{--}808$



$\text{cm}^{-1}$ ) civarındaki orta tepe noktaları, C-H düzlem dışı bükülme varlığından kaynaklanmaktadır. Sadece ZAT ilaveli kompozitler atomların titreşimlerinin gösterildiği parmak izi bölgesi denilen bölgede piklerin şiddetleri, APP/ZAT ilaveli kompozitine göre düşüş meydana gelmiştir.



**Şekil 4.91:** ZAT ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları



## 4.4 Uçucu Kül İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları

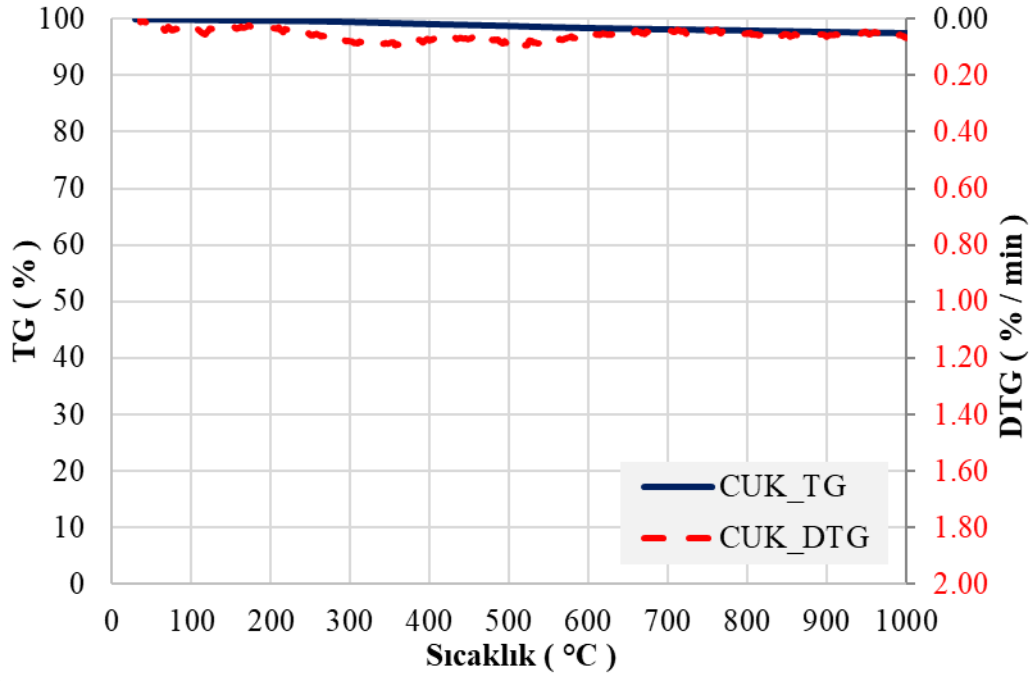
### 4.4.1 Farklı Uçucu Kül İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları

% 25 KAG (APP/PER: 3/1) içeren polipropilen malzemeye % 2 oranında toz kömür yakan farklı termik santrallerin uçucu küllerinin (Çatalağzı termik santral uçucu külü-CUK, Afşin-Elbistan termik santral uçucu külü - AUK, Kemerköy termik santral uçucu külü-KUK) ilavesinin kompozit malzemelerin özelliklerine etkileri bu kısımda sunulmuştur.

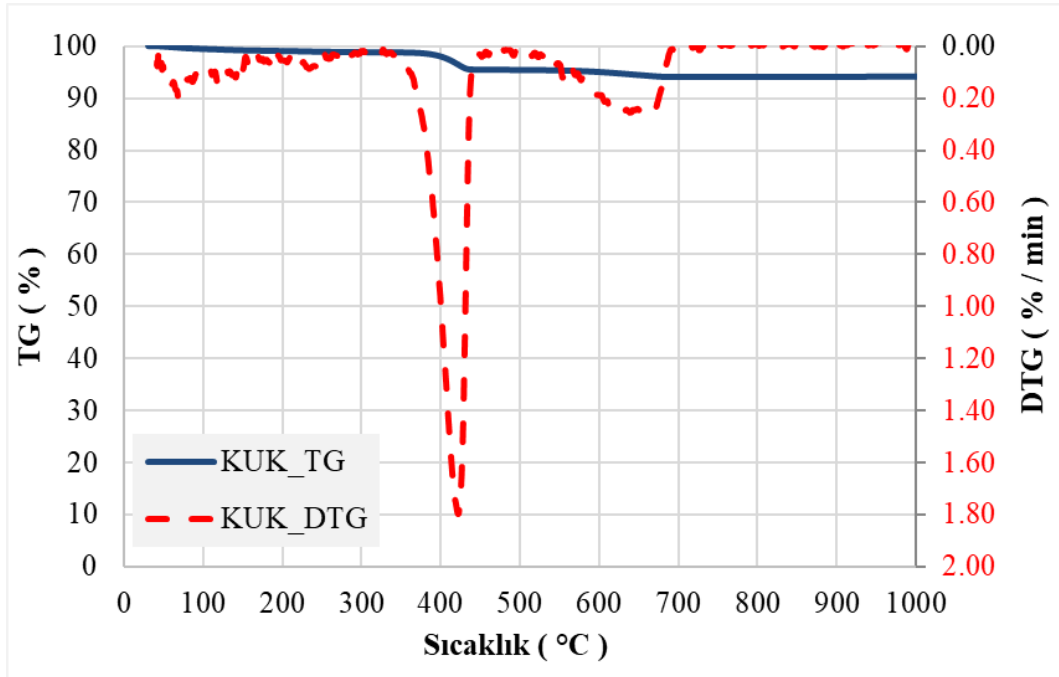
Uçucu küllerin termogravimetrik analizleri sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.92, 4.93 ve 4.94'te gösterilmiştir. Uçucu küller termik santrallerde yanma sonucu egzoz gazları ile birlikte kazanları terk eden ve özel elektrostatik filtrelerde toplanılan yan ürünler olduğu için 1000 °C'ye kadar yapılan analizde çok düşük miktarlarda kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Kütle kayıpları nem ve karbonatlardan ayrılan karbondioksit ile açıklanabilmektedir. 1000 °C'de CUK, AUK ve KUK ürünlerinden kalan kütle oranları sırasıyla % 97,4, % 96,5 ve % 94,2 olarak tespit edilmiştir.

PP, PP/KAG ve uçucu küller içeren polipropilen esaslı kompozitlerin TG ve DTG eğrileri Şekil 4.95 ve Şekil 4.96'da verilmiştir.  $T_{%5}$ ,  $T_{%50}$ , kalan kütle miktarları,  $T_{max}$  ve  $R_{max}$  değerleri Tablo 4.31'de sunulmuştur. PP/KAG malzemelere % 2 uçucu kül ilaveleri ile  $T_{max}$  ve  $R_{max}$  değerlerinin PP25KAG'a göre arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, uçucu kül ilaveli kompozit malzemelerin  $R_{max}$  değerleri PP'nin  $R_{max}$  değerinden daha düşüktür. Uçucu kül ilaveli kompozitler arasında en yüksek  $T_{max}$  (498,6 °C) ve  $R_{max}$  (51,6 %/min) değerine sahip uçucu kül PP25KAG2AUK olmuştur.

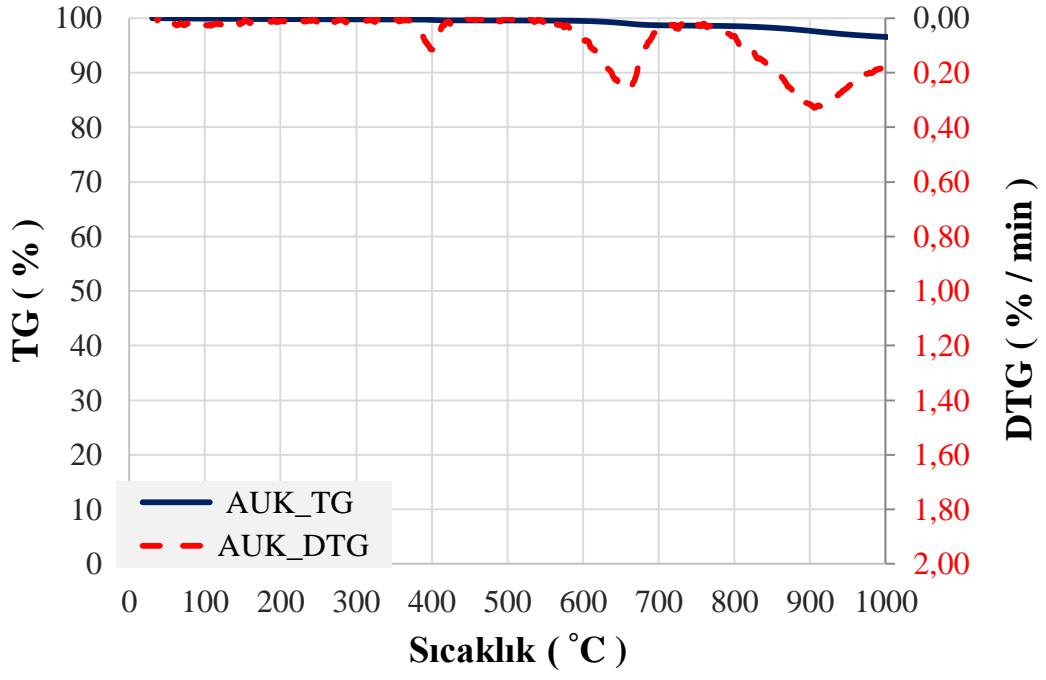
Ayrıca uçucu kül ilaveleri ile kalan kütle oranlarının da arttığı belirlenmiştir. CUK ve KUK içerikli kompozitlerin kalan kütle oranları sırasıyla % 4,8 ve % 4,9 iken AUK ilavesi ile elde edilen kompozitin ısıl bozunmasında kalan kütle oranı % 7,2 olarak hesaplanmıştır.



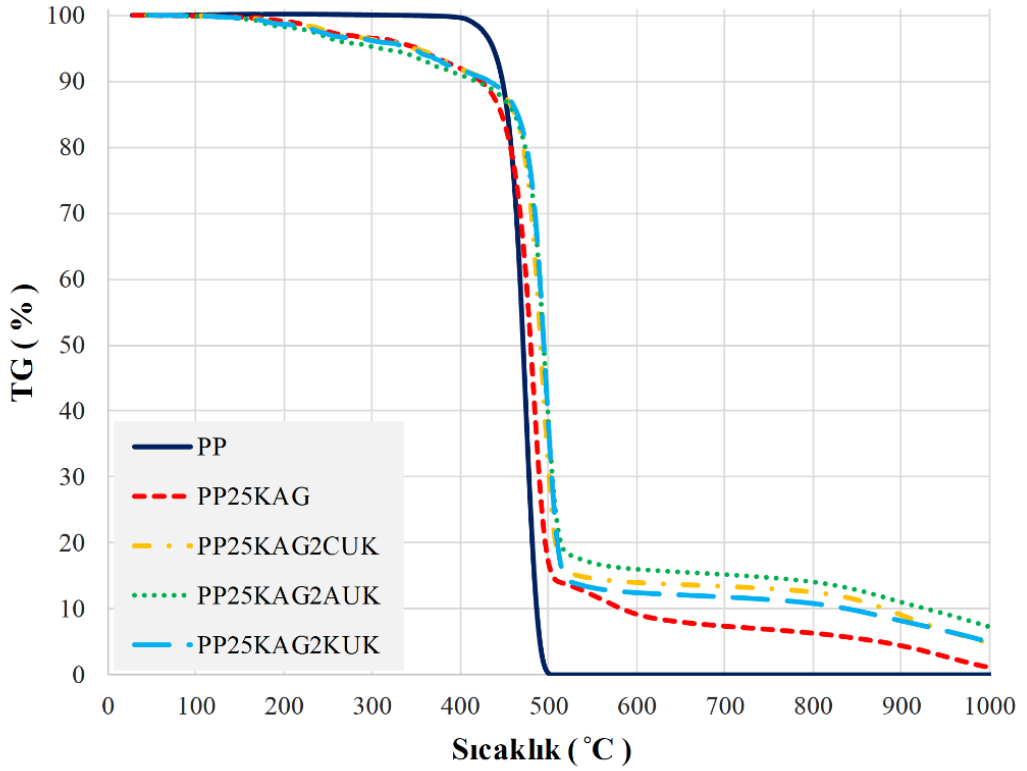
Şekil 4.92: CUK'nin TG ve DTG eğrileri



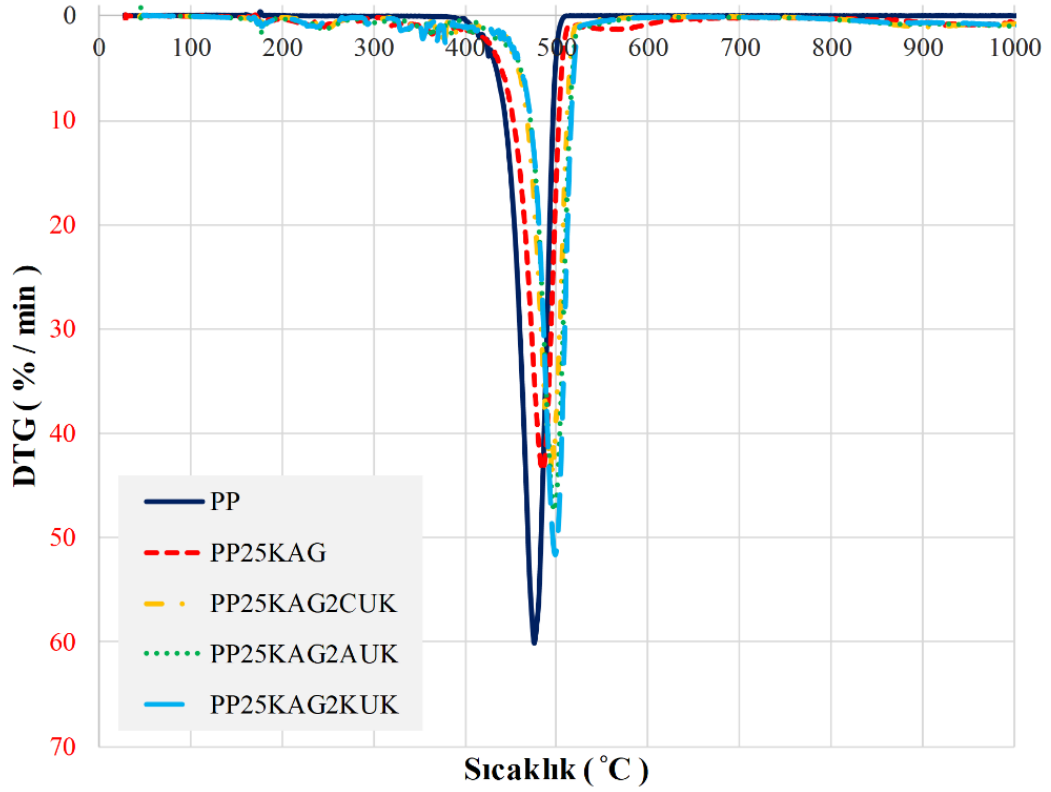
Şekil 4.93: KUK'nin TG ve DTG eğrileri



Şekil 4.94: AUK'nin TG ve DTG eğrileri



Şekil 4.95: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri



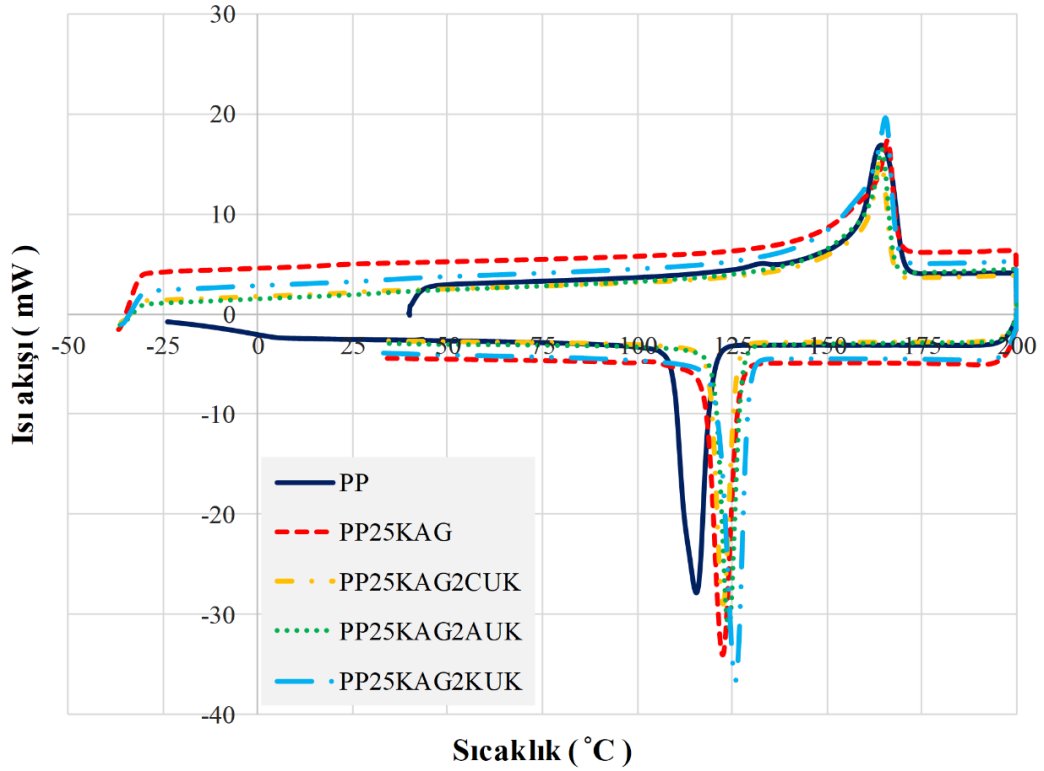
Şekil 4.96: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri

Tablo 4.31: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin TGA sonuçları

Numune Adı	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> (%/min)	1000 °C'de kalan kütle (%)
PP	437,1±1	471,2±1	475,7±1	-60,1±0,2	0
PP25KAG	351,9±1	480,0±1	484,6±1	-43,6±0,2	1,1±0,3
PP25KAG2CUK	346,3±1	491,0±1	494,5±1	-43,8±0,2	4,8±0,3
PP25KAG2AUK	308,9±1	494,6±1	497,7±1	-47,4±0,2	7,2±0,3
PP25KAG2KUK	338,2±1	494,7±1	498,6±1	-51,6±0,2	4,9±0,3

PP, PP/AG ve PP/KAG/UK ilaveli polipropilen kompozitlerin DSC grafikleri Şekil 4.97'de karşılaştırılmıştır. T<sub>m</sub>, H<sub>m</sub>, T<sub>c</sub>, H<sub>c</sub>, T<sub>g</sub> ve X<sub>c</sub> değerleri Tablo 4.32'de verilmiştir. PP/KAG kompozitine % 2 UK ilavelerinin T<sub>m</sub> değerini önemli ölçüde (1 °C'den az) değiştirmemesine rağmen T<sub>c</sub> değerlerini az bir miktar artırmıştır. En yüksek artış KUK ilavesi ile gerçekleşmiş olup T<sub>c</sub> değeri 125,8 °C'ye çıkmıştır (Ou 2002). KAG ilavesi ile düşen H<sub>m</sub> ve H<sub>c</sub> değerleri, CUK ve AUK ilaveleri ile daha da düşerken, KUK ilavesi ile bu değerlerde artış gerçekleşmiştir (Filho ve diğ. 2005). Bununla birlikte KUK ilaveli kompozitin H<sub>m</sub> ve H<sub>c</sub> değerleri (86,3 J/g ve 92,9 J/g) saf PP'nin değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. KAG ilavesi ile 0,50'den 0,54'e

yükselen  $X_c$  değeri, CUK ve AUK ilaveleri ile 0,48 ve 0,43 değerlerine düşerken KUK ilavesi ile 0,56 değerine çıktığı tespit edilmiştir.

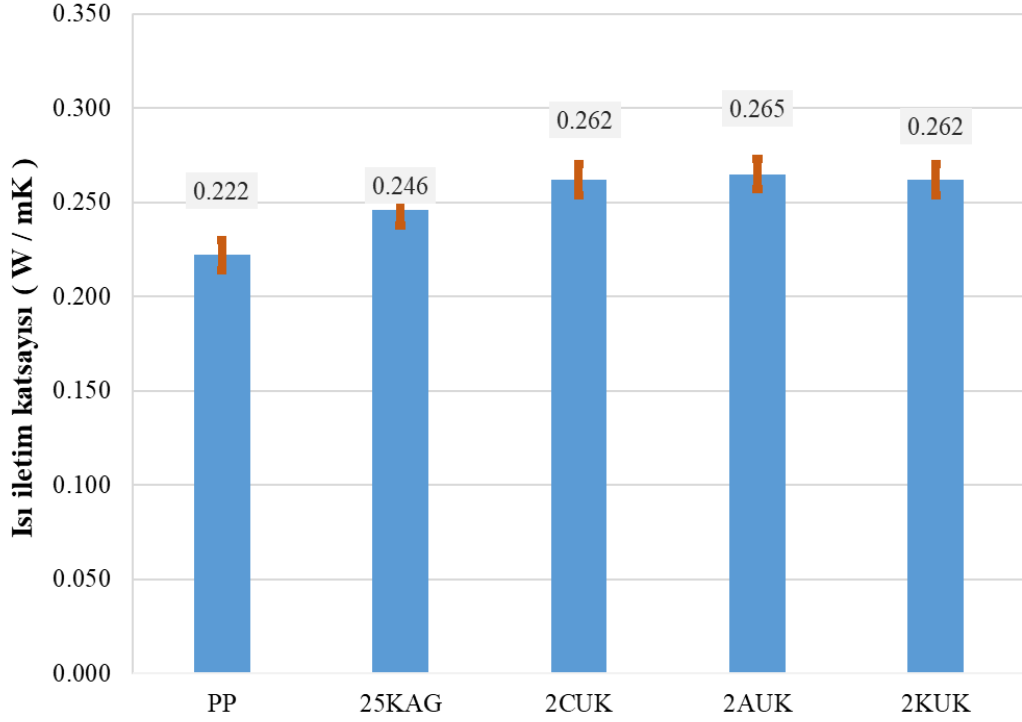


**Şekil 4.97:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri

**Tablo 4.32:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları

Numune Adı	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$H_m$ (J/g)	$X_c$
PP	-2,6±0,5	115,5±2	112,2±1	164,4±2	105,8±1	0,50±0,02
PP25KAG	-7,2±0,5	122,3±2	89,9±1	164,8±2	84,9±1	0,54±0,02
PP25KAG2CUC	-8,5±0,5	122,7±2	79,7±1	164,0±2	73,4±1	0,48±0,02
PP25KAG2AUK	-10,6±0,5	124,5±2	73,4±1	164,3±2	66,6±1	0,43±0,02
PP25KAG2KUK	-7,5±0,5	125,8±2	92,9±1	165,4±2	86,3±1	0,56±0,02

PP ve kompozitlerinin termal iletkenlik katsayıları Şekil 4.98’de gösterilmiştir. % 25 oranında KAG ilavesi ile 0,222 W/mK’den 0,246 W/mK’e çıkan ısıl iletkenlik katsayısı % 2 UK ilaveleri ile az bir miktar daha artmıştır. CUC, AUK ve KUK ilaveli kompozitlerin ısı iletkenlik katsayıları 0,262, 0,265 ve 0,262 W/mK olarak ölçülmüştür.



**Şekil 4.98:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları

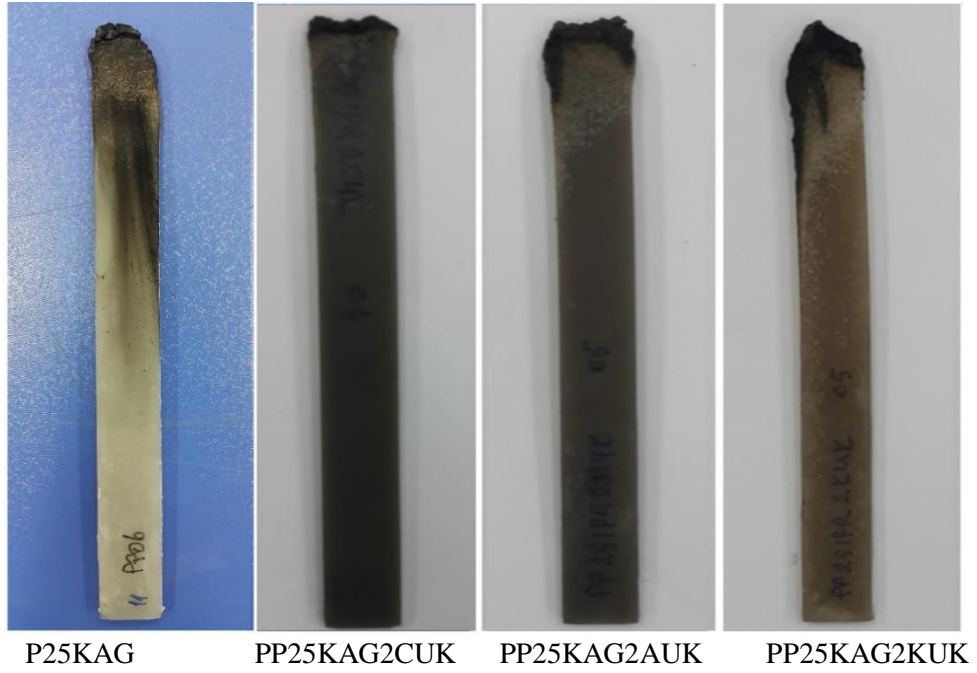
Numunelerin limit oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 dikey yanma testlerinin sonuçları Tablo 4.33'te listelenmiştir. Ayrıca UL 94 ve LOI dikey yanma testlerinden sonra kompozitlerin görüntüleri sırasıyla Şekil 4.99 ve Şekil 4.100'de verilmiştir. % 25 KAG ilaveli PP25KAG kompozitinin UL 94 sınıfı V0 ve LOI değeri 29 iken % 2 oranında CUK, AUK ve KUK ilaveleri ile LOI değerinin arttığı UL 94 sınıflandırmasının CUK ve AUK ilaveli kompozitler V0'i sağlamasına rağmen KUK ilaveli kompozit V1'e düşmüştür. PP25KAG2CUK, PP25KAG2AUK ve PP25KAG2KUK kompozitleri limit oksijen indeksi (LOI) testinde sırasıyla 32, 33 ve 34 değerlerini vermiştir. % 2 oranında uçucu kül ilavelerinin tutuşma direncini artırdığı görülmektedir (Nguyen ve diğ. 2019, Ramesan 2014).

CUK ve AUK taneciklerinin KAG ile oluşan karbon tabakasını güçlendirerek malzemelerin yanma direncinin artmasına yardımcı olduğu değerlendirilmektedir (Rohlmann ve diğ. 2008). Bununla birlikte KUK ilavesinin etkisinin, CUK ve AUK ilavelerinin etkilerinden daha düşük olduğu değerlendirilmiştir. PP25KAG2KUK kompozit malzemenin LOI değeri en yüksek (34) olmasına rağmen UL 94 testinde V1 sınıfına düşmesi, birinci ve ikinci yanma sürelerinin toplamının 10 s'yi az bir miktar geçmesinden dolayıdır.

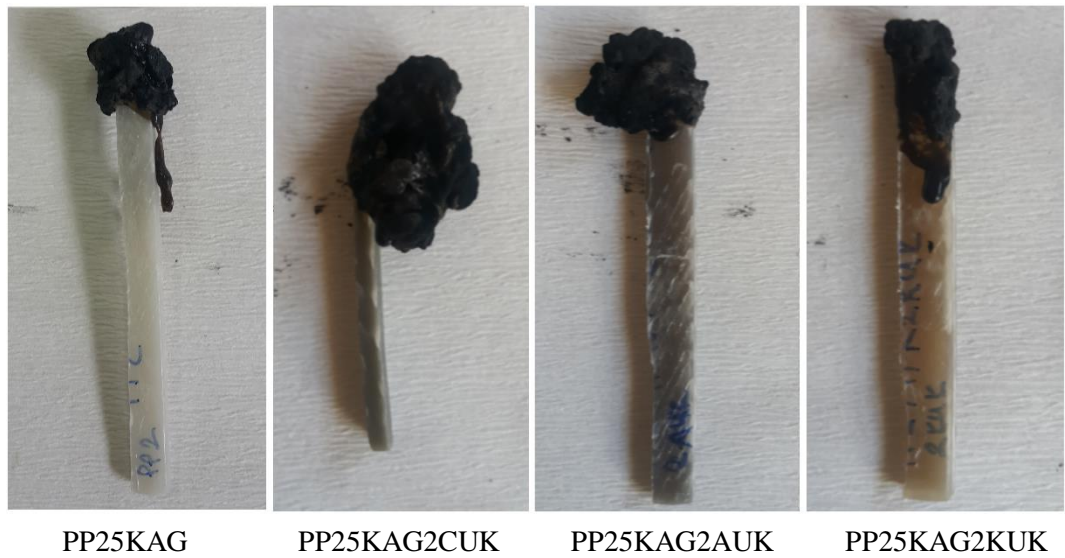
**Tablo 4.33:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları

Numune Adı	LOI*	UL 94		
		Değer	Damlama	Pamuk Tutuşma
PP	18±0,3	NR	Evet	Evet
PP25KAG	29±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG2CUK	32±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG2AUK	33±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP25KAG2KUK	34±0,3	V1	Hayır	Hayır

\*LOI testleri, sadece UL 94 V0 olanlar için yapılmıştır. NR; sınıflandırmaya girmediğini belirtmektedir.



**Şekil 4.99:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri



**Şekil 4.100:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri

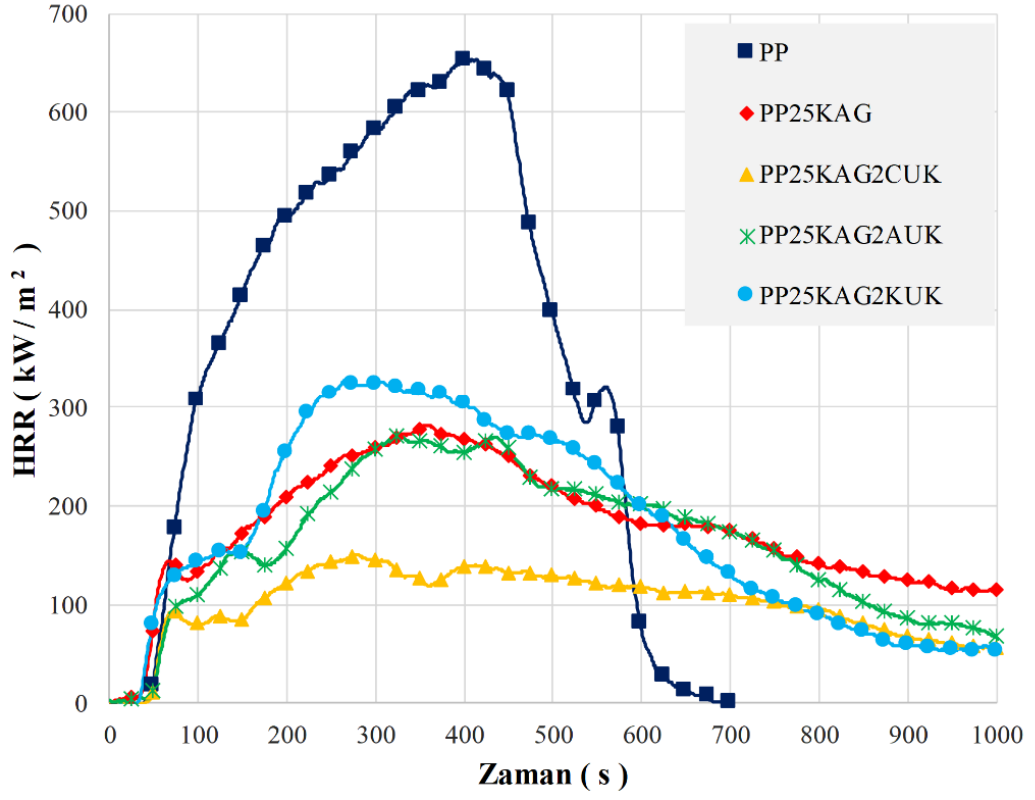
Farklı uçucu küller ve KAG içeren polipropilen esaslı kompozit malzemelerin konik kalorimetre testleri 35 kW/m<sup>2</sup> ısı akısı altında gerçekleştirilmiş olup tutuşma zamanı (TTI), maksimum ısı yayılım hızı (PHRR) ve 1000 saniye için toplam ısı yayılım miktarı (THR) ve test sonunda kalan kütle oranları Tablo 4.34'te verilmiştir. Ayrıca zamana göre ısı yayılım hızları (HRR) ve toplam ısı yayılım miktarları (THR) Şekil 4.101 ve Şekil 4.102'de karşılaştırılmıştır. % 25 KAG ilavesi ile 50 s'den 45 s'ye düşen TTI değeri, % 25 KAG ile birlikte % 2 oranında CUK ve AUK ile sırasıyla 46 s ve 48 s olmuştur. Bununla birlikte % 2 KUK ilavesi ile elde edilen kompozit malzemenin 29 s'de tutuştuğu belirlenmiştir.

**Tablo 4.34:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları

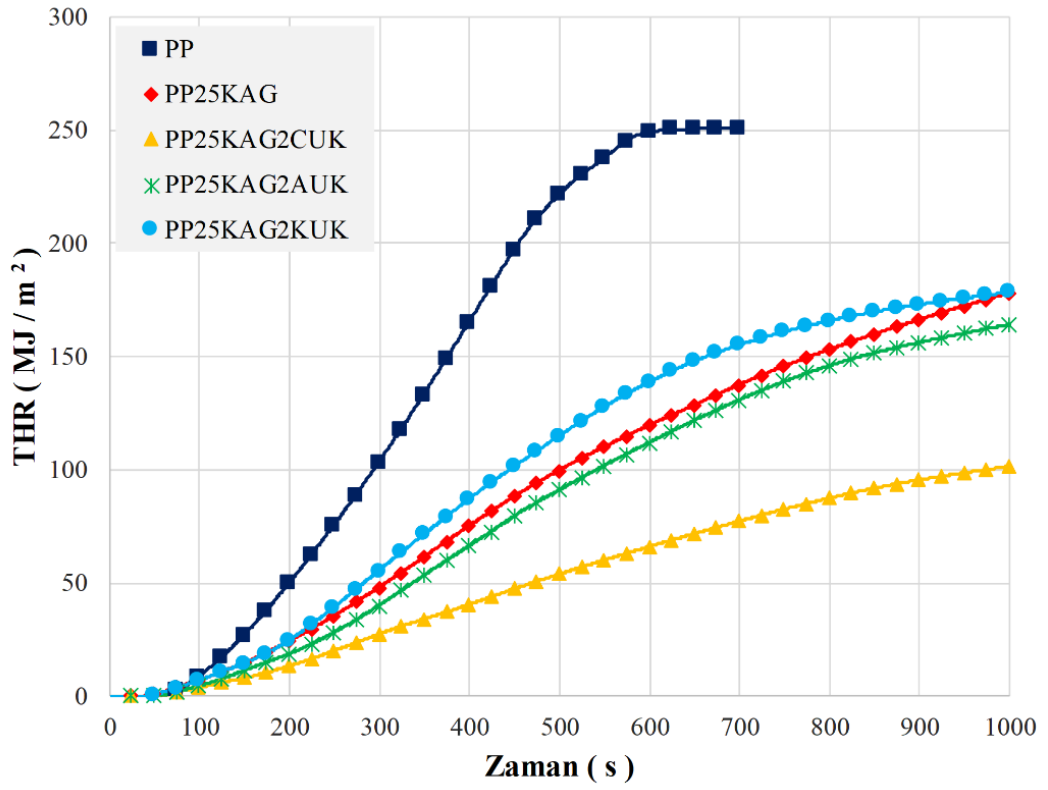
Numune Adı	Tutuşma Zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> ) (1000 s)	Kalan Kütle (%)
PP	50±1	668,6±5	247,9±0,2	0
PP25KAG	45±1	287,8±5	175,8±0,2	22,5±0,5
PP25KAG2CUK	46±1	150,6±5	101,5±0,2	44,7±0,5
PP25KAG2AUK	48±1	271,0±5	164,1±0,2	20,7±0,5
PP25KAG2KUK	29±1	328,1±5	178,6±0,2	18,3±0,5

% 2 oranında uçucu kül ilaveleri ile PHRR ve THR değerlerinde önemli derecede düşüşler meydana gelmiştir (Usta 2012, Porabka ve diğ., 2015, Nguyen ve diğ., 2019). PP25KAG2CUK kompozitinin PHRR ve THR değerleri sırasıyla 150,6 kW/m<sup>2</sup> ve 101,5 MJ/m<sup>2</sup>, PP25KAG2AUK kompozitinin PHRR ve THR değerleri sırasıyla 271 kW/m<sup>2</sup> ve 164,1 MJ/m<sup>2</sup> ve PP25KAG2KUK kompozitinin PHRR ve THR değerleri sırasıyla 328,1 kW/m<sup>2</sup> ve 178,6 MJ/m<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. En fazla azalmaların gerçekleştiği CUK ilavesi ile sadece % 25 KAG ilavesine göre PHRR'de % 47,7 ve THR'de % 42,3 azalma gerçekleşmiştir. Kabaran alev geciktirici nedeniyle, PP25KAG2CUK, PP25KAG2AUK ve PP25KAG2KUK kompozitlerinin kalan kütle oranları % 44,7, % 20,7 ve % 18,3 olarak tespit edilmiştir. Bu kapsamda KAG ilavesi ile oluşturulan karbon tabakasının en iyi % 2 CUK ilavesi ile kuvvetlendirildiği ve kompozit malzemenin yanma direncinin dikkate değer düştüğü ifade edilebilir (Yao ve diğ. 2019, Dong ve diğ. 2015).





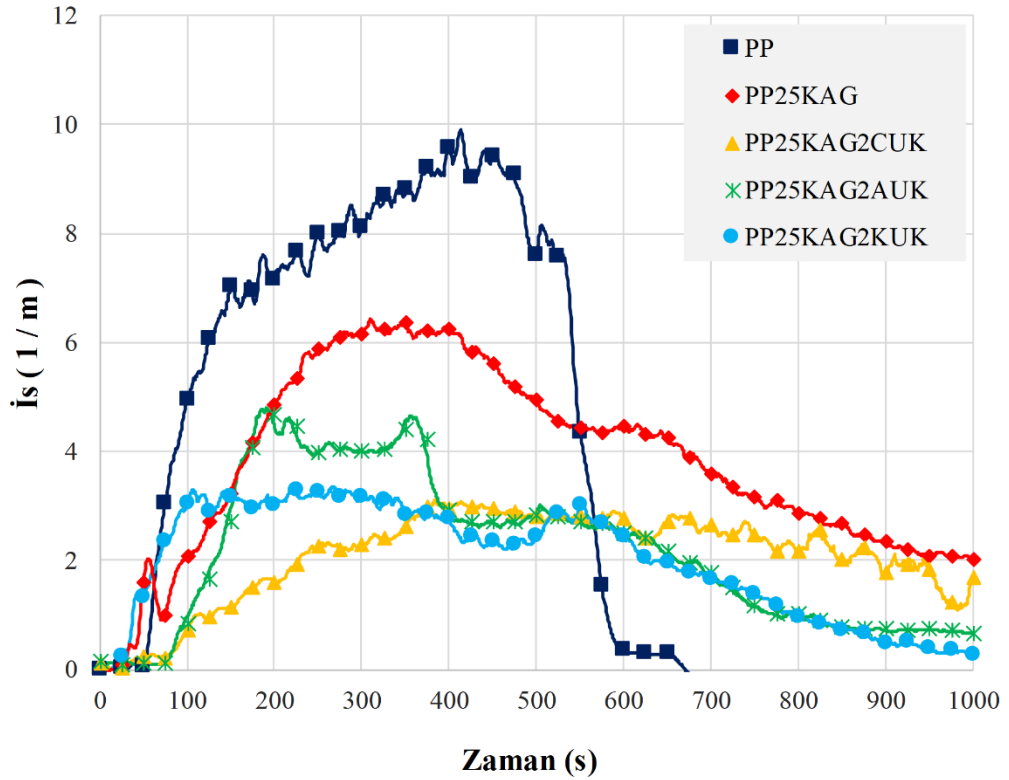
Şekil 4.101: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri



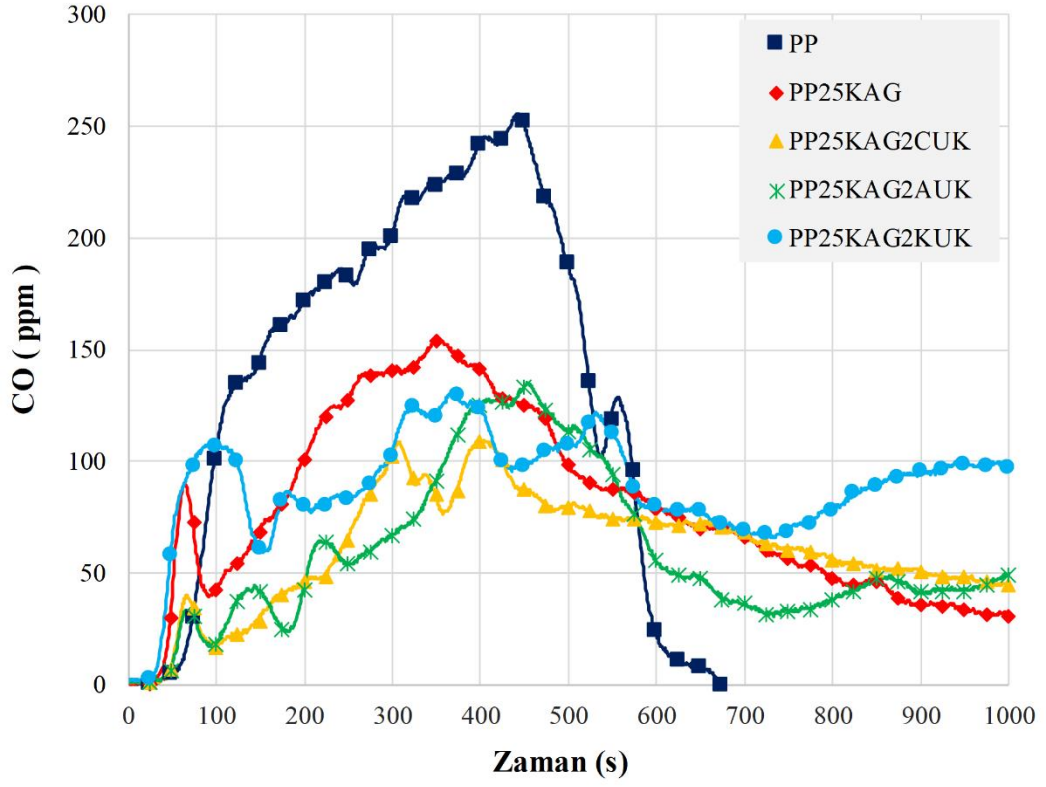
Şekil 4.102: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri

CUK, AUK ve KUK ilaveli kompozit malzemelerin yanması sırasında oluşan is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonları Şekil 4.103, 4.104, 4.105 ve 4.106'da PP ve PP25KAG emisyonları ile karşılaştırılmıştır. % 25 KAG içeren PP'ye % 2 oranında CUK, AUK ve KUK ilaveleri genel olarak is ve CO emisyonlarını düşürmüştür. Bununla birlikte CUK ve AUK ilaveleri CO<sub>2</sub> emisyonunu azaltırken KUK ilavesi CO<sub>2</sub>'i artırmıştır. Genel olarak CO<sub>2</sub> emisyon değişimleri HRR değişimlerine benzemektedir. Öncelikle KAG içeriğinde bulunan azot nedeniyle NO emisyonlarının arttığı bilinmektedir. CUK ilavesi bir miktar NO emisyonun azalmasına katkı sağladığı değerlendirilmiştir.

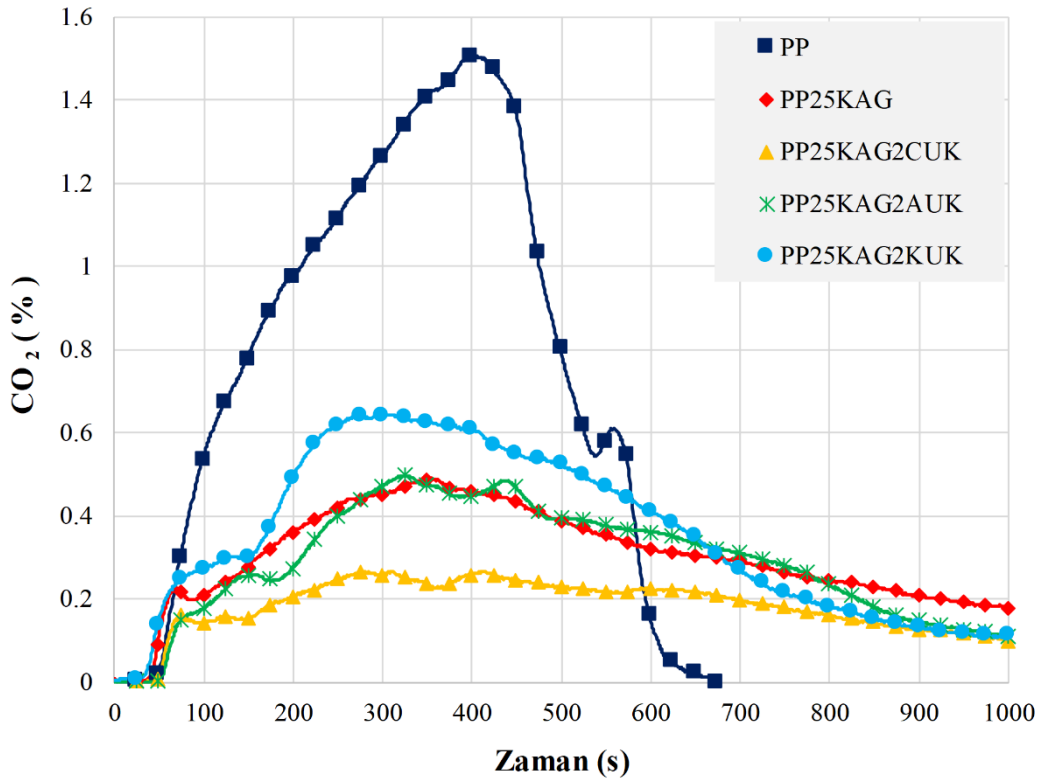
Uçucu kül ilaveli PP ve kompozit numunelerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri Şekil 4.107'de verilmiştir. Saf polipropilenin tamamen yanıp tükenmesine rağmen % 25 KAG ilavesi ile oluşan karbon tabakası açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, karbon tabakası üzerinde bazı çatlaklar görülmektedir. % 2 CUK ve AUK ilavelerinde oluşan karbon tabakalarının daha sağlam olduğu ve yüzeyde belirgin çatlaklar görülmemiştir (Yao ve diğ. 2019, Dong ve diğ. 2015). % 2 KUK ilaveli kompozitin yanma sonrası yüzeyinde az da olsa çatlaklar görülmektedir.



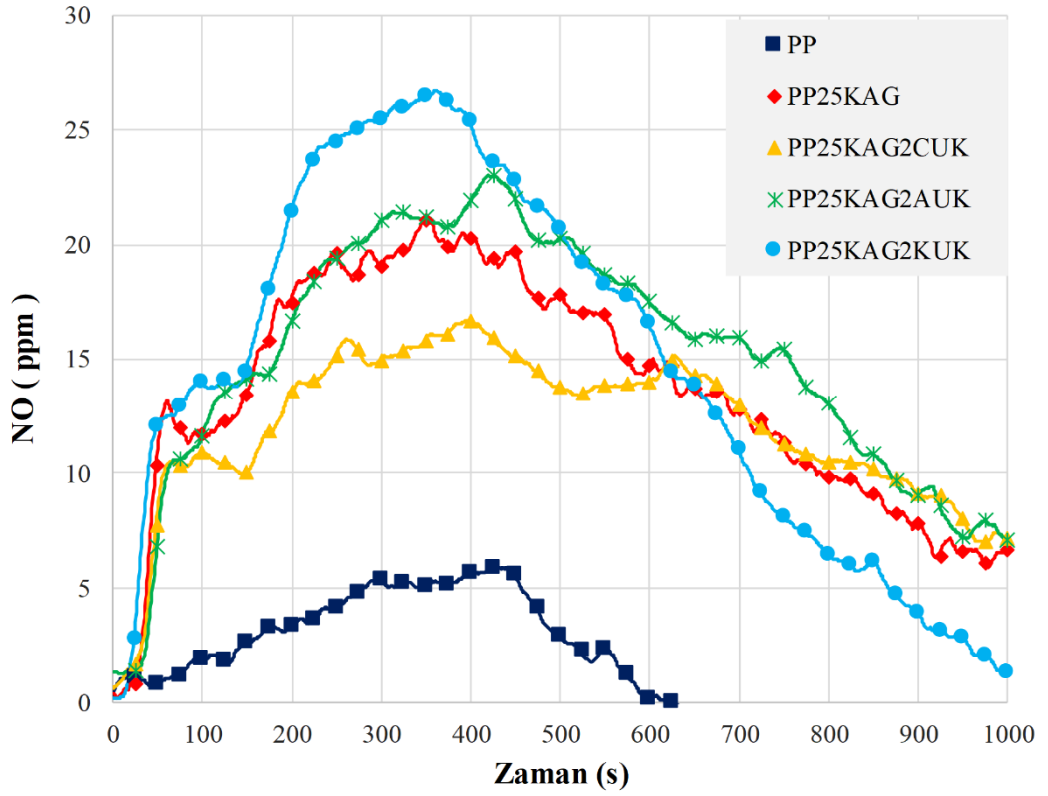
Şekil 4.103: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri



Şekil 4.104: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri



Şekil 4.105: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin CO<sub>2</sub> değişimleri



**Şekil 4.106:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri

Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin yoğunluk, sertlik, çekme ve eğilme dayanımları Tablo 4.35'te verilmiştir. Saf polipropilene % 25 KAG ilavesi yoğunluğu  $864 \text{ kg/m}^3$ 'den  $955 \text{ kg/m}^3$ 'e çıkarken malzeme sertliği (Shore D) 71,6'dan 69,9'a düşmüştür (Dike ve Mindivan 2013). Bununla birlikte % 25 KAG içeren PP kompozit malzemeye % 2 oranında CUK, AUK ve KUK ilaveleri yoğunluk ve sertlik değerlerinde dikkate değer bir değişime sebep olmamıştır.

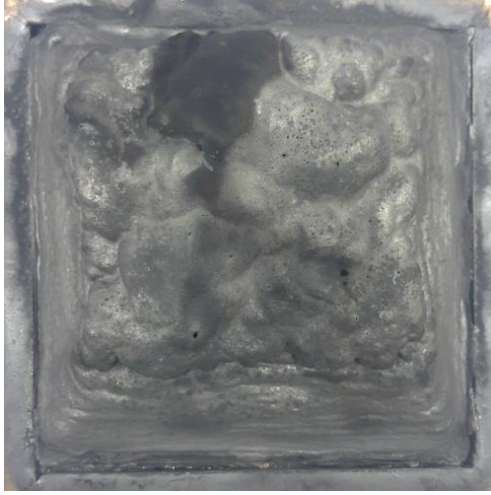
Ayrıca % 25 KAG ilavesi çekme ve eğilme mukavemetlerinde sırasıyla % 12,2 ve % 5,7 azalmaya sebep olurken, % 2 uçucu kül ilaveleri ile çekme mukavemeti yaklaşık % 8 - % 11 arasında azalırken, eğilme mukavemeti % 1,4 - % 7,4 arasında artış göstermiştir (Li ve diğ. 2019, Liang 2017, Chen ve diğ. 2018 ve Chen ve diğ. 2019, Kulkarni ve Mahanwar 2014).



PP



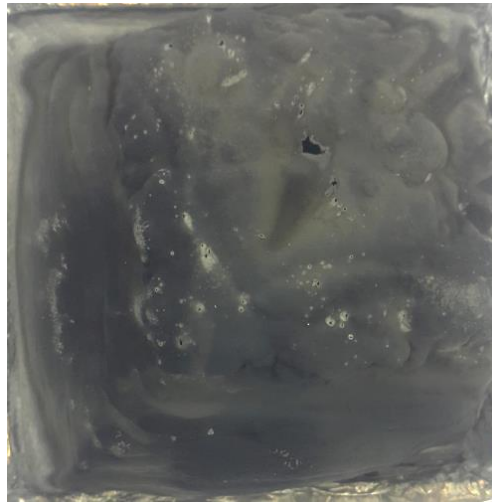
PP25KAG



PP25KAG2CUK



PP25KAG2AUK



PP25KAG2KUK

Şekil 4.107: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri

**Tablo 4.35:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Numune Adı	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Sertlik (Shore D)
PP	864±44	41±1	44,2±1	71,6±1
PP25KAG	955±44	36±1	41,7±1	69,6±1
PP25KAG2CUK	960±44	33±1	42,3±1	71,0±1
PP25KAG2AUK	962±44	33±1	42,7±1	69,8±1
PP25KAG2KUK	958±44	32±1	44,8±1	70,0±1

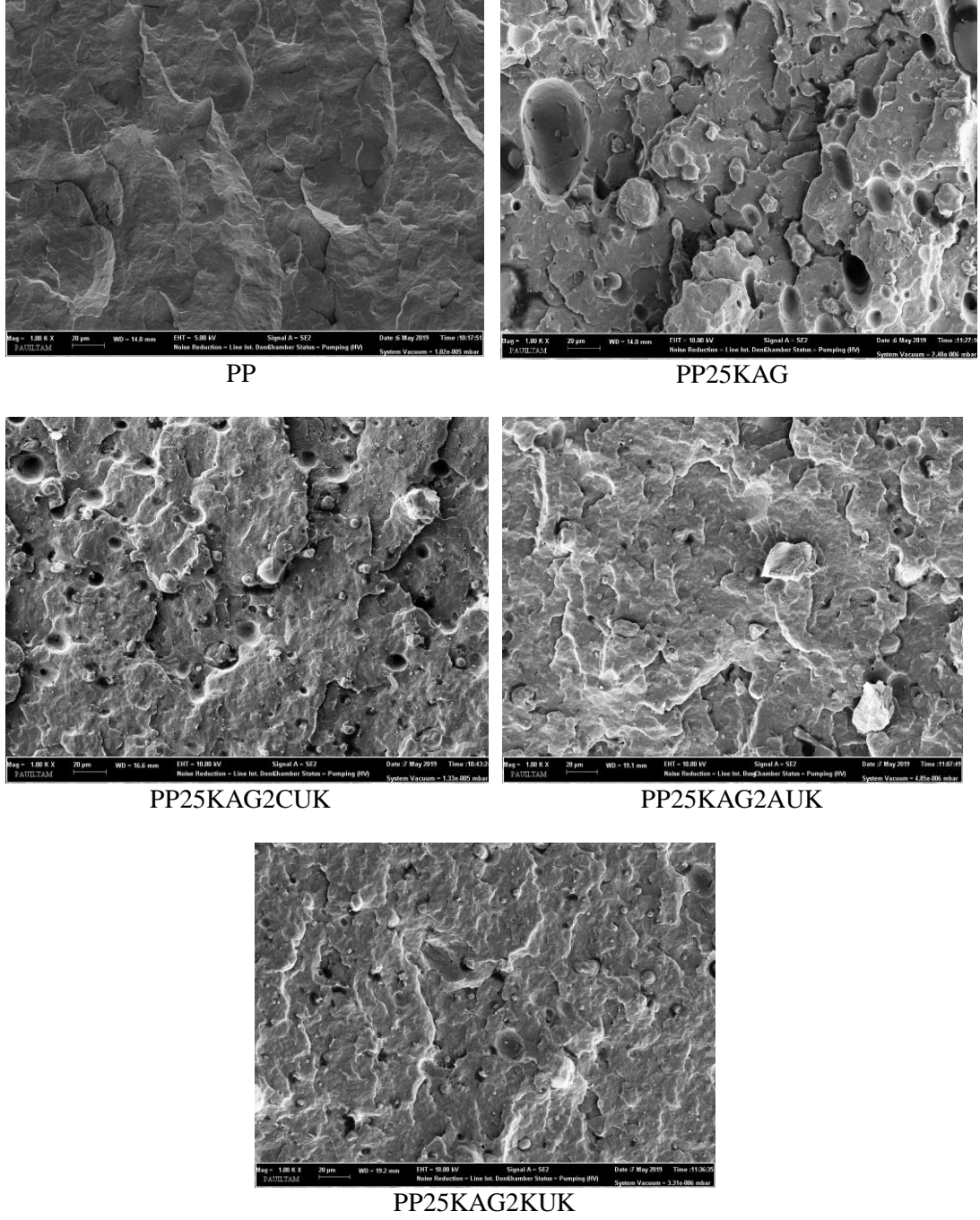
KAG ve farklı uçucu kül ilaveli polipropilen kompozitlerin 23 °C ve –20 °C sıcaklıklarda, çentikli ve çentiksiz olarak gerçekleştirilen Izod darbe testlerinin sonuçları Tablo 4.36’da verilmiştir. Çentikli ve çentiksiz bütün numuneler kırılmıştır. Ayrıca beklenildiği gibi Izod darbe testlerinde çentiksiz numuneler, çentikli numunelere göre daha fazla enerji sönmlediği tespit edilmiştir. Ayrıca oda sıcaklığındaki (23°C) numunelerin darbe dayanımı çentikli veya çentiksiz fark etmeksizin –20 °C’deki numunelerin değerlerinden daha yüksektir. % 25 KAG ilaveli çentiksiz numunelerde Izod darbe direnci azalırken çentiksiz numunelerde artış tespit edilmiştir. % 2 uçucu kül ilaveleri çentiksiz ve çentikli numunelerin darbe dirençlerinde dikkate değer düşmelere sebep olmuştur. Bununla birlikte, kül içeren çentikli numunelerin darbe dirençleri saf polipropilenden daha yüksek olmuştur.

**Tablo 4.36:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları

Numune Adı	Izod Darbe Direnci (kJ/m <sup>2</sup> )			
	Çentiksiz T= 23 °C	Çentiksiz T= –20 °C	Çentikli T= 23 °C	Çentikli T= –20 °C
PP	56,0±2	29,4±2	3,5±0,3	2,8±0,3
PP25KAG	40,3±2	17,2±2	5,4±0,3	4,4±0,3
PP25KAG2CUK	25,30±2	14,38±2	4,24±0,5	3,11±0,5
PP25KAG2AUK	25,07±2	12,13±2	4,04±0,5	2,97±0,5
PP25KAG2KUK	24,20±2	15,27±2	6,01±0,5	3,06±0,5

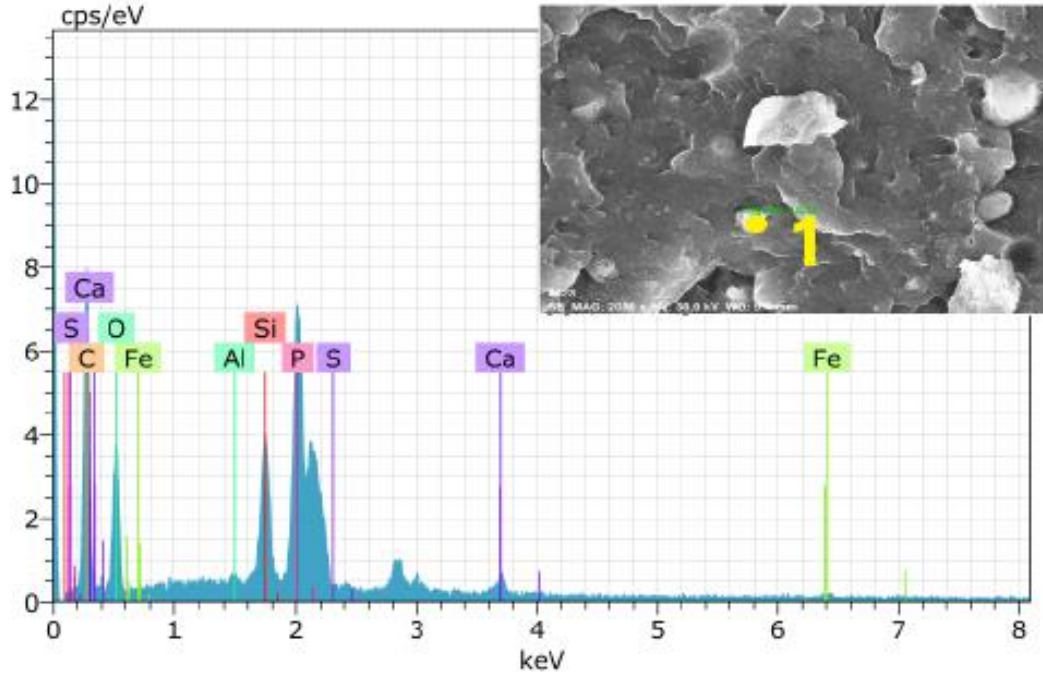


PP ve kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.108'de gösterilmektedir. SEM mikrografları 10 kV voltaj ve 1000x büyütme ile elde edilmiştir. Saf PP'nin yüzeylerinin pürüzsüz ve düz olduğu kolayca görülmekle birlikte KAG ilavesi ile APP ve PER partiküllerinin küçük de olsa kümelenmeleri görülmüştür (Manoharan ve Selvakumar 2014). Bununla birlikte PP/KAG kompozit malzemelere % 2 oranında uçucu küllerin ilavesi küçük kümelenmeleri azaltmıştır.



Şekil 4.108: Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri

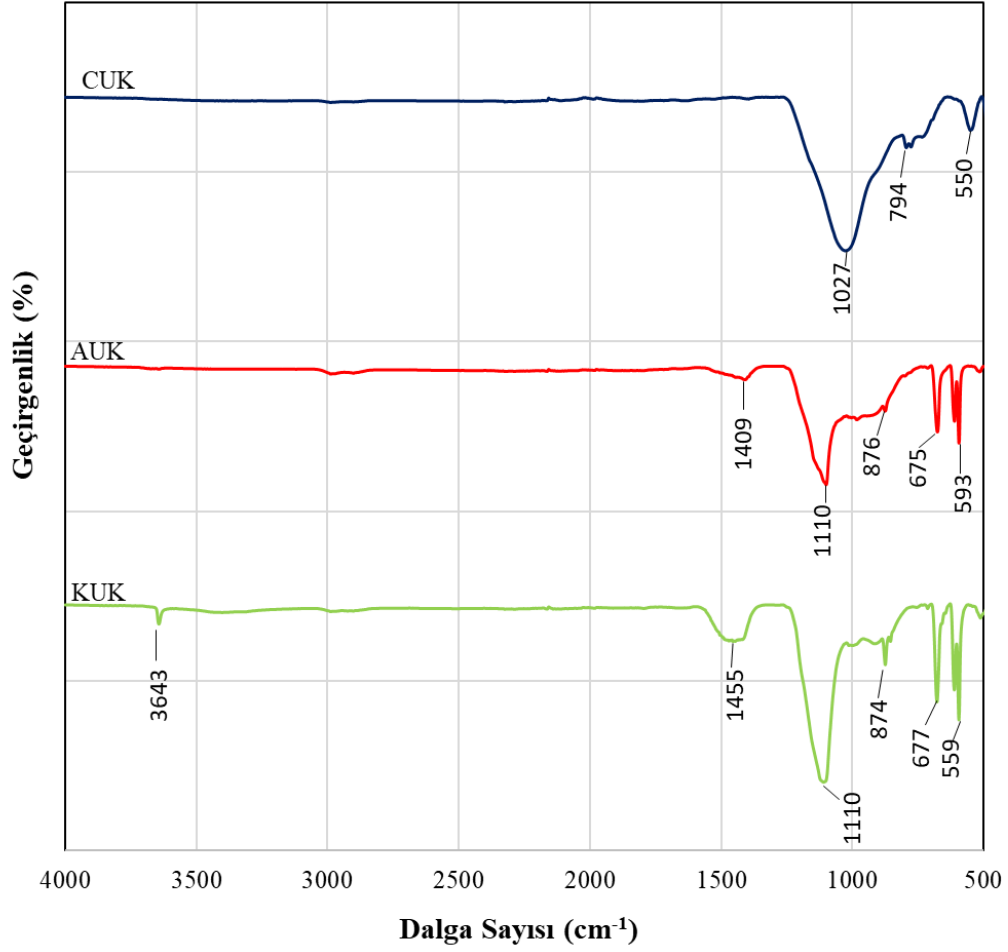
Uçucu kül ilaveli kompozitlerden PP25KAG2AUK kompozitinin SEM EDX analizi Şekil 4.109’da verilmiştir. AUK’nin kimyasal yapısında başlıca SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> ve CaO olduğu dikkate alındığında SEM EDX analizindeki C atomu PP ve PER’den, O ve P atomları APP ve AUK yapısından, Si, S, Ca, Zn, Al, Fe atomları ise AUK yapısından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.



Şekil 4.109: PP25KAG2AUK kompozitinin SEM EDX analizi

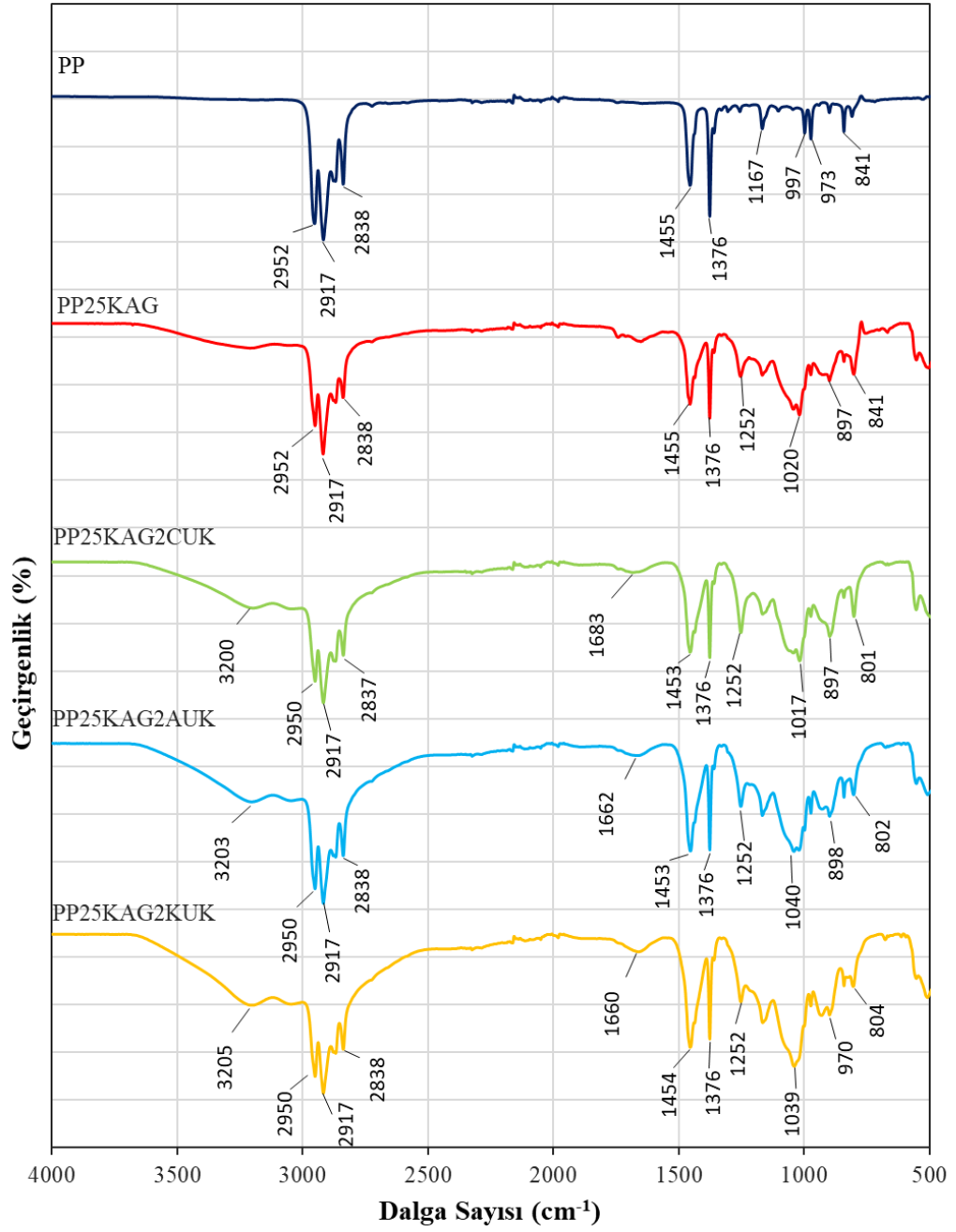
Uçucu küllerin FTIR spektrumları Şekil 4.110’da verilmiştir. Genel olarak uçucu küllerin tepe noktaları 500 cm<sup>-1</sup> - 1600 cm<sup>-1</sup> öncesinde görülmektedir. Sadece KUK’de diğerinden farklı olarak 3643 cm<sup>-1</sup> bandındaki tepe noktası su (H<sub>2</sub>O) moleküllerinden kaynaklanan O–H gerilme ve eğilme titreşimini göstermektedir (Liu ve diğ. 2019). 500–677 cm<sup>-1</sup> aralığındaki tepe noktaları silikat ve alümina silikatları göstermekte olup 550 cm<sup>-1</sup> tepe noktasında amorf silikadan kaynaklanan Si–O–Si titreşimi görülmektedir. Daha sonraki kısımlarda O–Al–O ve O–Si–O asimetrik titreşimler, Si–O–Si asimetrik gerilme titreşimi ve Si–O simetrik titreşimi görülmektedir. (Jeyageetha ve Kumar 2013, Mozgawa ve diğ. 2014, Khan ve diğ. 2014, Dorum ve diğ. 2010).





**Şekil 4.110:** Uçucu küllerin FTIR spektrumları

Farklı UK ilaveli PP/KAG kompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.111’de karşılaştırılmıştır. Genel olarak uçucu kül ilave edilen kompozit malzemelerin spektrumları PP25KAG spektrumu ile uyum içinde olmakla birlikte uçucu küllerin tepe noktalarının görüldüğü  $500\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında değişimler olduğu ve tepe noktalarının şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Bu bölgede özellikle Si–O–Si asimetrik gerilme titreşimi, Si–O simetrik titreşimi ve amorf silika’dan kaynaklanan Si–O–Si titreşiminin etkileri görülmektedir (Jeyageetha ve Kumar 2013, Mozgawa ve diğ. 2014, Khan ve diğ. 2014, Dorum ve diğ. 2010).



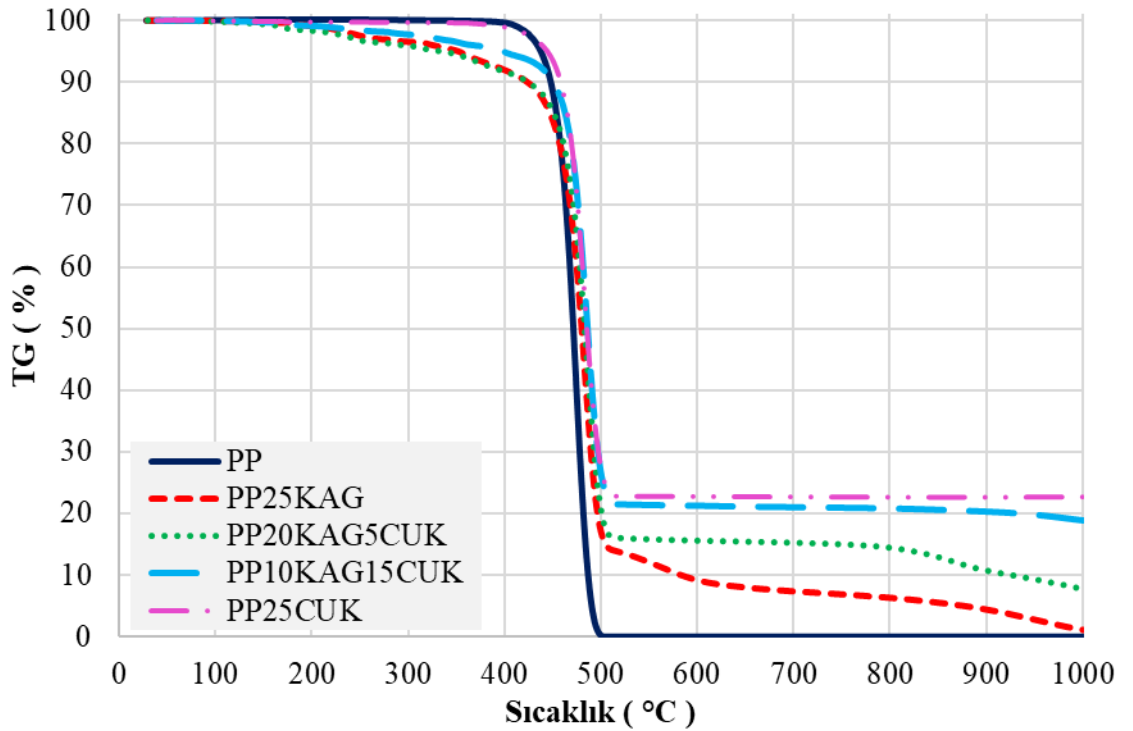
**Şekil 4.111:** Farklı uçucu kül ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları

#### 4.4.2 CUK İlaveli PP Esaslı Kompozitlerin Deney Sonuçları

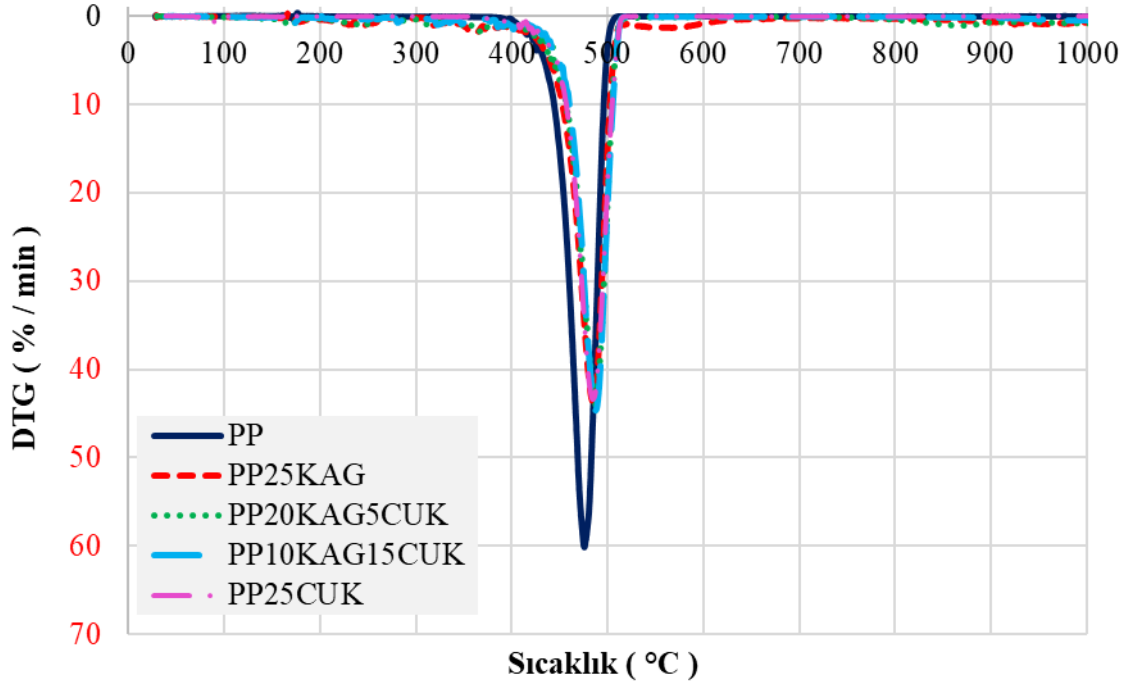
Bir önceki alt bölümde % 25 KAG (APP/PER:3/1) ilaveli polipropilene % 2 oranında CUK ilavesi ile elde edilen kompozit malzemenin karakteristiklikleri % 2 AUK ve KUK ilaveleri ile elde edilen kompozit malzemelerin karakteristiklikleri ile

karşılaştırılarak sunulmuştur. Bu alt bölümde % 20 KAG/% 5 CUK , % 10 CUK/%15 CUK ve % 25 CUK ilaveleri ile elde edilen polipropilen esaslı kompozit malzemelerin özellikleri tespit edilerek karşılaştırmalar yapılmıştır.

PP ve kompozitlerin TG ve DTG eğrileri Şekil 4.112 ve Şekil 4.113'te verilmiştir.  $T_{%5}$ ,  $T_{%50}$ , kalan kütle miktarları,  $T_{max}$  ve  $R_{max}$  değerleri Tablo 4.37'de görülmektedir. Kompozit malzemelerde KAG miktarının azaltılarak CUK miktarının artırılması ile  $T_{max}$  ve  $R_{max}$  değerlerinde PP25KAG kompozitine göre dikkate değer değişim olmadığı, bununla birlikte CUK miktarının artışına bağlı olarak 1000 °C'de kalan kütle oranının arttığı tespit edilmiştir. En fazla kalan kütle oranı % 25 CUK ilavesi ile elde edilen kompozitin ısıl bozunmasında % 22,7 olarak belirlenmiştir. CUK'nin kızdırma kaybı dikkate alındığında bu oranın beklenen oran ile uyumlu olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 4.112: CUK ilaveli PP kompozitlerin TG eğrileri



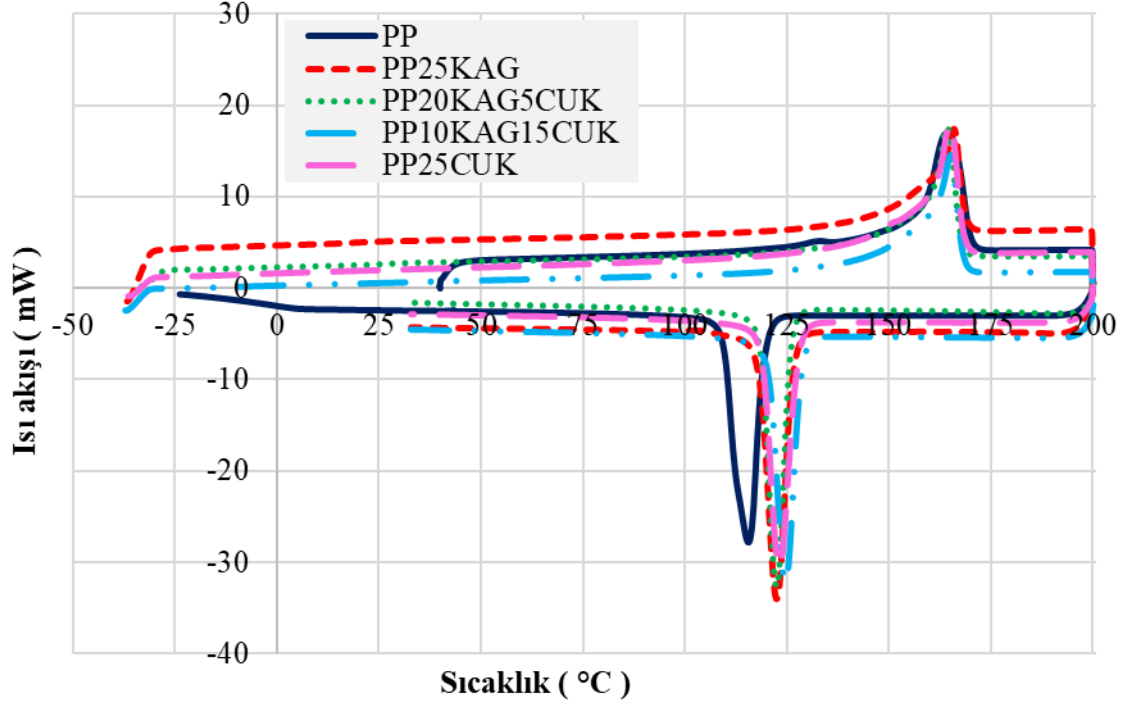
Şekil 4.113: CUK ilaveli PP kompozitlerin DTG eğrileri

Tablo 4.37: CUK ilaveli PP kompozitlerin TG ve DTG sonuçları

Numune Adı	T <sub>%5</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>max</sub> (%/min)	1000 °C'de kalan kütle (%)
PP	437,1±1	471,2±1	475,7±1	-60,1±0,2	0
PP25KAG	351,9±1	480,0±1	484,6±1	-43,6±0,2	1,1±0,3
PP20KAG5CUK	334,0±1	483,0±1	488,0±1	-43,9±0,2	7,7±0,3
PP10KAG15CUK	397,4±1	486,0±1	487,4±1	-44,9±0,2	18,9±0,3
PP25CUK	444,3±1	485,3±1	484,7±1	-43,4±0,2	22,7±0,3

Kompozit malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre analiz sonuçlarının grafikleri Şekil 4.114'te gösterilmiştir. Kompozit malzemelerin  $T_m$ ,  $H_m$ ,  $T_c$ ,  $H_c$ ,  $T_g$  ve  $X_c$  değerleri Tablo 4.38'de verilmiştir. % 5, % 15 ve % 25 CUK oranlarında ilave edilmesi ile  $T_c$  değerlerinin az bir artış ile sırasıyla 122,4 °C, 124,5 °C ve 123,0 °C'ye çıkmasına rağmen  $T_m$  değerini önemli ölçüde (1 °C den az) etkilemediği belirlenmiştir. % 5 ve % 15 oranlarında KAG azaltılarak CUK ilave edilmesi ile % 25 KAG ilavesine göre  $H_m$  değerlerinde artış ve  $H_c$  değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Sadece % 25 CUK ilavesinde ise  $H_m$  değeri 76,8 J/g'a ve  $H_c$  değerinin de 81,3 J/g'a düştüğü belirlenmiştir. CUK ilaveleri ile genel olarak  $T_g$  değerleri düşmüştür (Woishnis ve Ebnesajjad 2012). PP20KAG5CUK, PP10KAG15CUK ve PP25CUK kompozitlerinin

$T_g$  değerleri sırasıyla  $-6,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-8,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $-9,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak ölçülmüş olup,  $X_c$  değerleri de 0,54, 0,56 ve 0,49 olarak tespit edilmiştir.

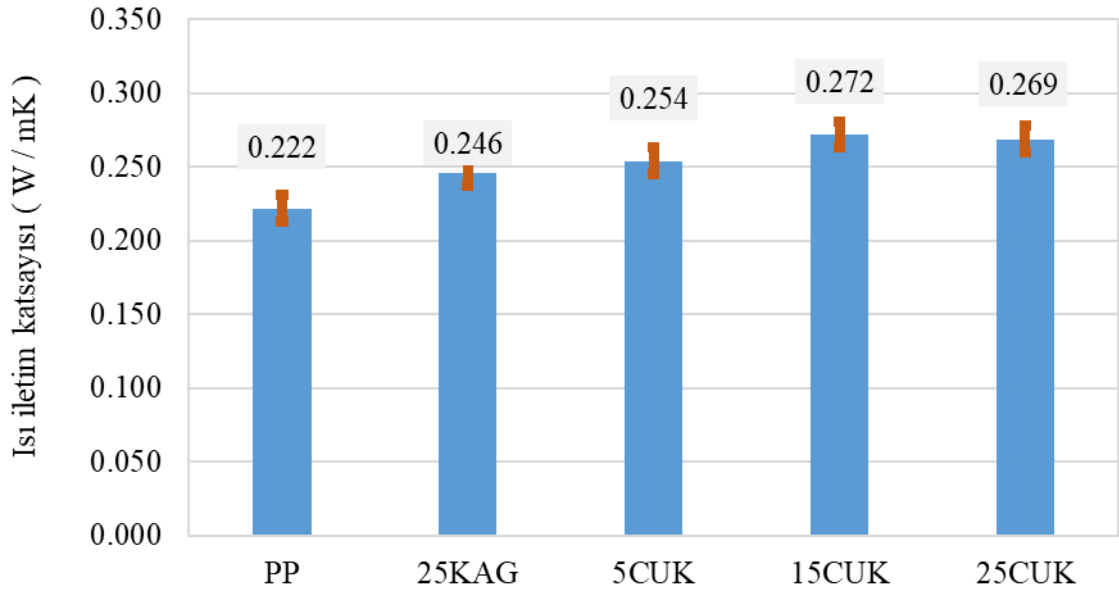


**Şekil 4.114:** CUK ilaveli PP kompozitlerin DSC eğrileri

**Tablo 4.38:** CUK ilaveli PP kompozitlerin DSC sonuçları

Numune Adı	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$H_c$ (J/g)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$H_m$ (J/g)	$X_c$
PP	$-2,6\pm 0,5$	$115,5\pm 2$	$112,2\pm 1$	$164,4\pm 2$	$105,8\pm 1$	$0,50\pm 0,02$
PP25KAG	$-7,2\pm 0,5$	$122,3\pm 2$	$89,9\pm 1$	$164,8\pm 2$	$84,9\pm 1$	$0,54\pm 0,02$
PP20KAG5CUK	$-6,8\pm 0,5$	$122,4\pm 2$	$79,7\pm 1$	$164,1\pm 2$	$85,9\pm 1$	$0,54\pm 0,02$
PP10KAG15CUK	$-8,3\pm 0,5$	$124,5\pm 2$	$89,0\pm 1$	$165,1\pm 2$	$88,0\pm 1$	$0,56\pm 0,02$
PP25CUK	$-9,5\pm 0,5$	$123,0\pm 2$	$81,3\pm 1$	$165,0\pm 2$	$76,8\pm 1$	$0,49\pm 0,02$

Şekil 4.115'te PP ve kompozitlerin termal iletkenlik katsayıları karşılaştırılmıştır. PP20KAG5CUK, PP10KAG15CUK ve PP25CUK kompozitlerinin ısıl iletkenlik katsayılarının PP'ye göre % 14,4, % 22,5 ve % 21,2 ve PP25KAG'ye göre % 3,3, % 10,6 ve % 9,3 oranlarında artarak 0,254 W/mK, 0,272 W/mK ve 0,269 W/mK değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir.



**Şekil 4.115:** CUK ilaveli PP kompozitlerin ısı iletim katsayıları

Numunelerin limit oksijen indeksi (LOI) ve UL 94 dikey yanma testlerinin sonuçları Tablo 4.39'da listelenmiştir. UL 94 dikey ve LOI yanma testlerinden sonra numunelerin görüntüleri Şekil 4.116 ve Şekil 4.117'de verilmiştir. CUK'nin % 5, % 15 ve % 25 oranlarında polipropilen esaslı kompozit malzemelerde kullanılması ile elde edilen içerisinde sadece % 5 CUK ve % 20 KAG içeren numune (PP20KAG5CUK) UL 94 testinde V0 sınıfına girebilmiş olup LOI değeri 28 olarak tespit edilmiştir. % 20 KAG ve % 20 KAG/% 2 MMT ilaveleri ile UL 94 testinde V0 sınıflandırılması elde edilememesine rağmen %20 KAG/ % 5 CUK ilavesi ile V0'ın sağlanmasının önemli olduğu düşünülmektedir. Ayrıca sadece % 25 CUK (PP25CUK) ilavesinin yanma direnci oluşturmada yeterli olmadığı değerlendirilmiştir.

**Tablo 4.39:** CUK ilaveli PP kompozitlerin LOI ve UL 94 test sonuçları

Numune Adı	LOI*	UL 94		
		Değer	Damlama	Pamuk Tutuşma
PP	18±0,3	NR	Evet	Evet
PP20KAG	–	NR	Evet	Evet
PP20KAG_MMT	–	NR	Evet	Evet
PP25KAG	29±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP20KAG5CUK	28±0,3	V0	Hayır	Hayır
PP10KAG15CUK	–	NR	Evet	Evet
PP25CUK	–	NR	Evet	Evet

\*LOI testleri, sadece UL 94 V0 olanlar için yapılmıştır. NR; sınıflandırmaya girmedikini belirtmektedir.



PP25KAG



PP20KAG5CUK

Şekil 4.116: CUK ilaveli PP kompozitlerin UL 94 testi sonrası görüntüleri



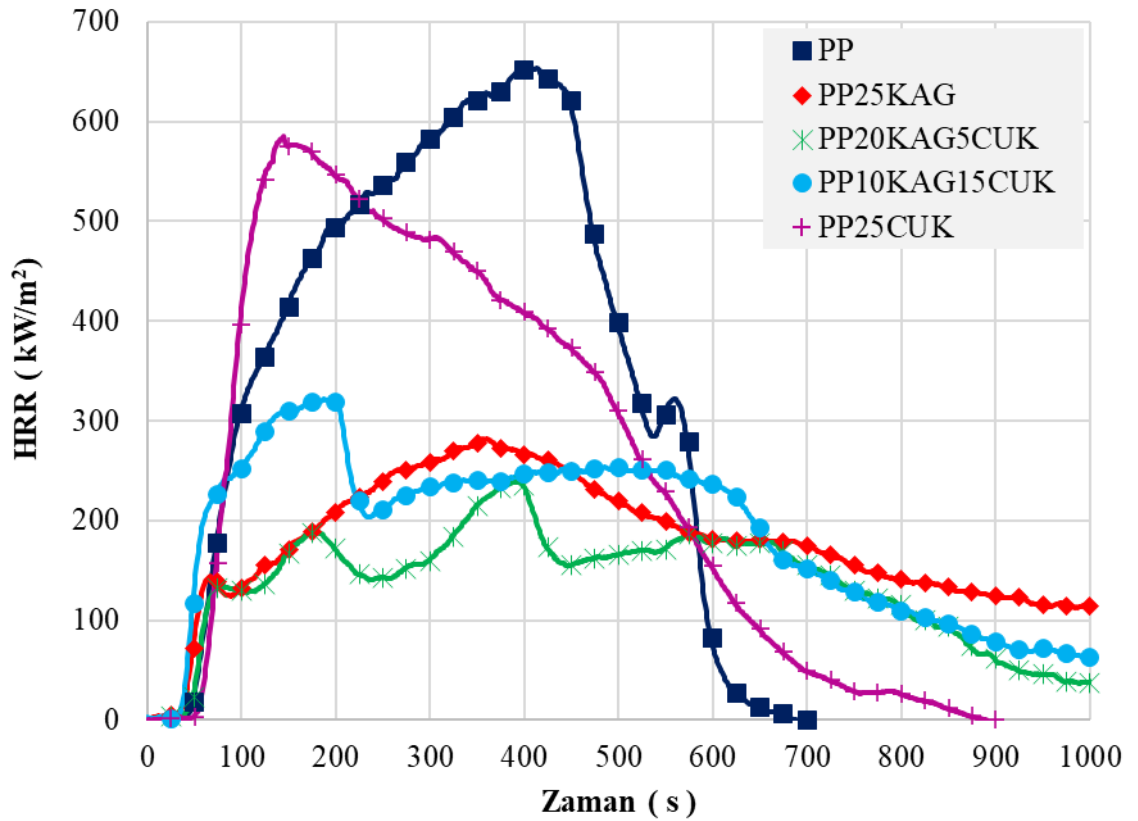
PP25KAG



PP20KAG5CUK

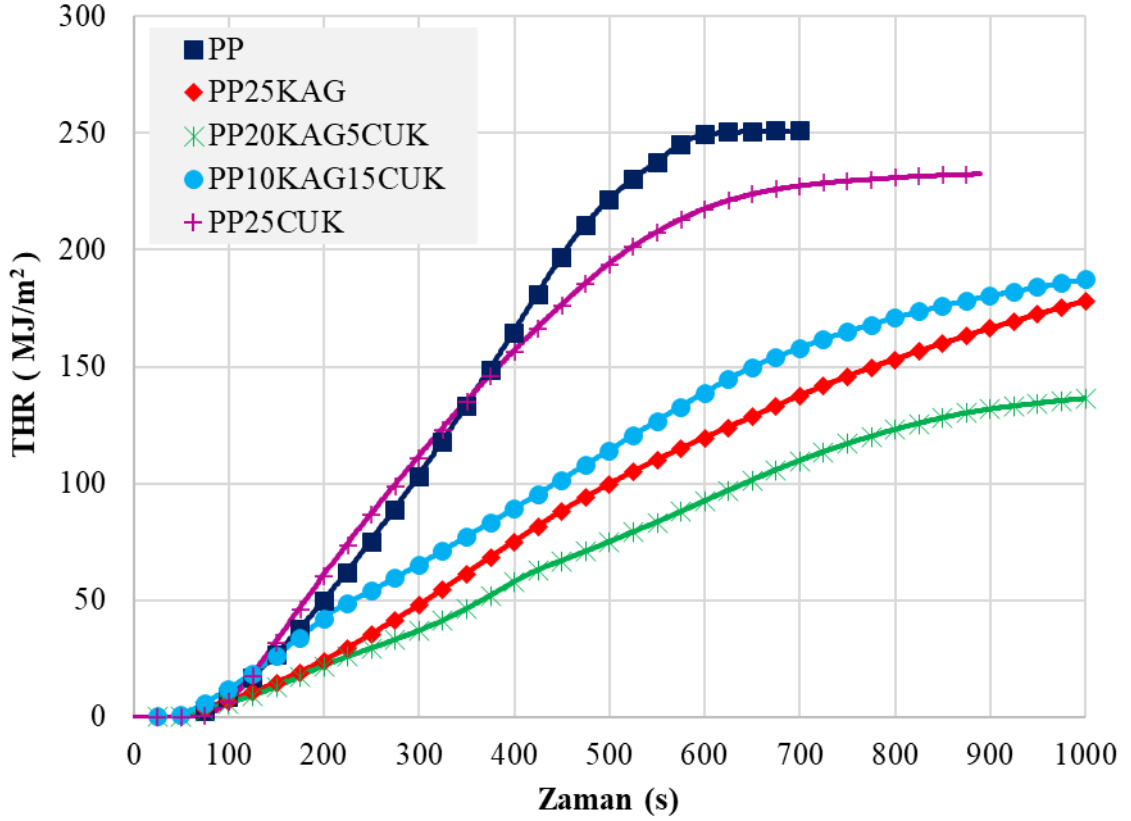
Şekil 4.117: CUK ilaveli PP kompozitlerin LOI testi sonrası görüntüleri

Numunelerin konik kalorimetrede  $35 \text{ kW/m}^2$  ısı akısı altında test edilmesi ile elde edilen ısı yayılım hızı (HRR) ve toplam ısı yayılım miktarı (THR) Şekil 4.118 ve Şekil 4.119’da verilmiştir. Tutuşma zamanı (TTI), maksimum ısı yayılım hızı (PHRR), 1000 s için toplam ısı yayılım miktarı (THR) ve test sonrası kalan kütle oranı Tablo 4.40’ta sunulmuştur. % 25 KAG ilavesi tutuşma zamanını 5 s erkene çekmekle birlikte PHRR ve THR değerlerinin sırasıyla  $287,8 \text{ kW/m}^2$  ve  $175,8 \text{ MJ/m}^2$ ’ye düşmesini sağlamıştır. Kompozit malzeme içeriğinde KAG’nin azaltılarak CUK miktarının artırıldığı ve sadece % 25 CUK ilave edilen kompozit malzemeler (PP20KAG5CUK, PP10KAG15CUK ve PP25CUK) arasında sadece PP20KAG5CUK 38. saniyede tutuşma yaparak daha düşük PHRR ve THR değerleri ( $238,9 \text{ kW/m}^2$  ve  $136,4 \text{ MJ/m}^2$ ) vermiştir. Ayrıca kalan kütle miktarı da % 22,5’den % 46,8’e yükselmiştir. % 20 KAG ve % 5 CUK ilavesinin % 25 KAG ilavesinden daha kararlı ve kuvvetli karbon tabakası oluşumu sağladığı değerlendirilmiştir. UL 94 testinde de sadece bu kompozit V0 sınıfına girebilmişti. PP10KAG15CUK ve PP25CUK kompozitleri PP’ye göre daha düşük, PP25KAG’a göre daha yüksek PHRR ve THR değerleri vermiştir. Bu kompozitlerin kalan kütle oranları % 20,8 ve % 24,3 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.118: CUK ilaveli PP kompozitlerin HRR değişimleri



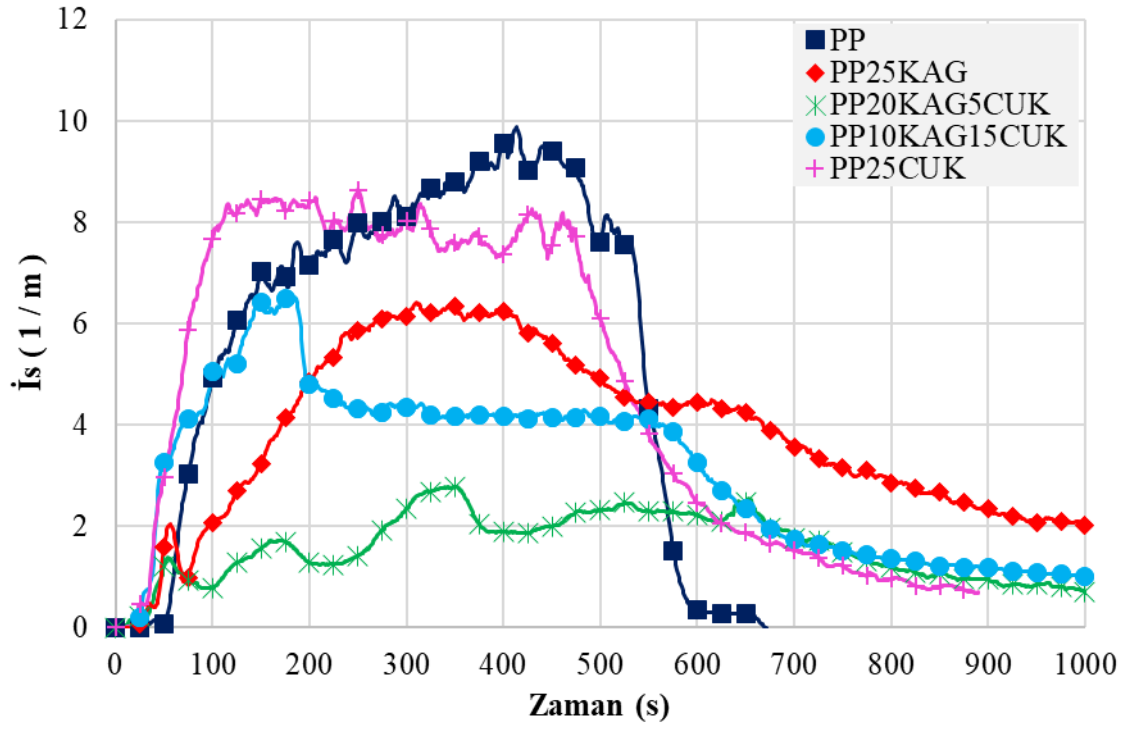


Şekil 4.119: CUK ilaveli PP kompozitlerin THR değişimleri

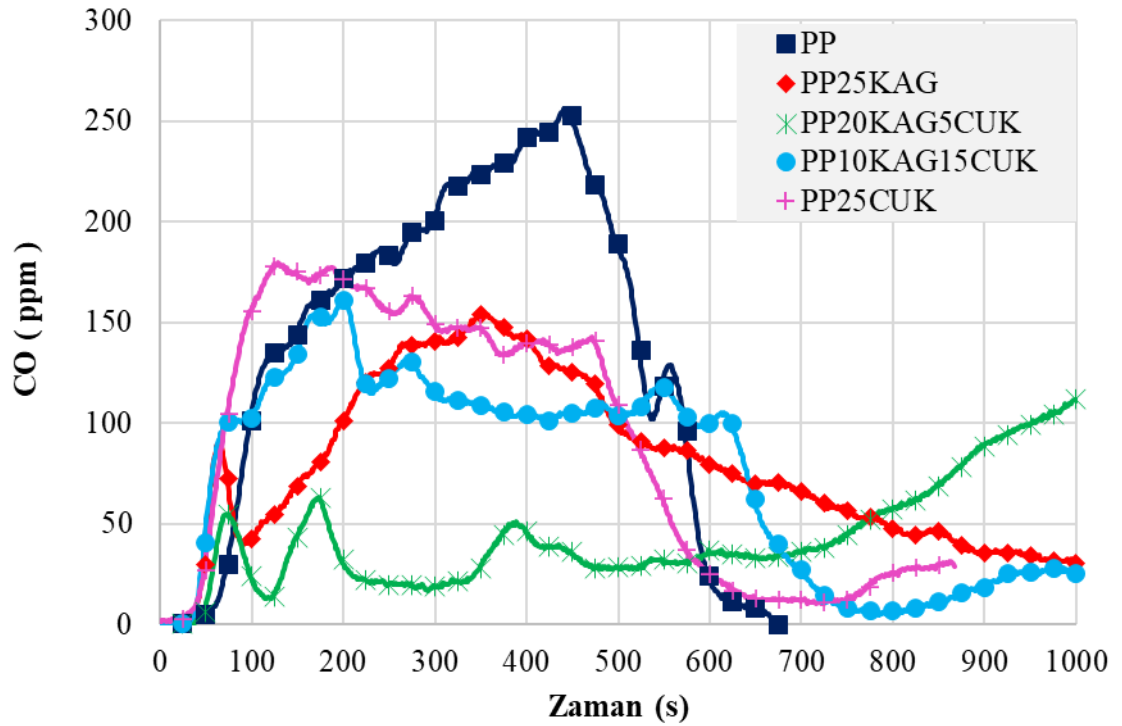
Tablo 4.40: CUK ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre sonuçları

Numune Adı	Tutuşma Zamanı (TTI) (s)	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> ) (1000 s için)	Kalan Kütle (%)
PP	50±1	668,6±5	247,9±0,2	0
PP25KAG	45±1	287,8±5	175,8±0,2	22,5±0,5
PP20KAG5CUK	38±1	238,9±5	136,4±0,2	46,8±0,5
PP10KAG15CUK	36±1	321,4±5	187,3±0,2	20,8±0,5
PP25CUK	30±1	589,2±5	232,4±0,2	24,3±0,5

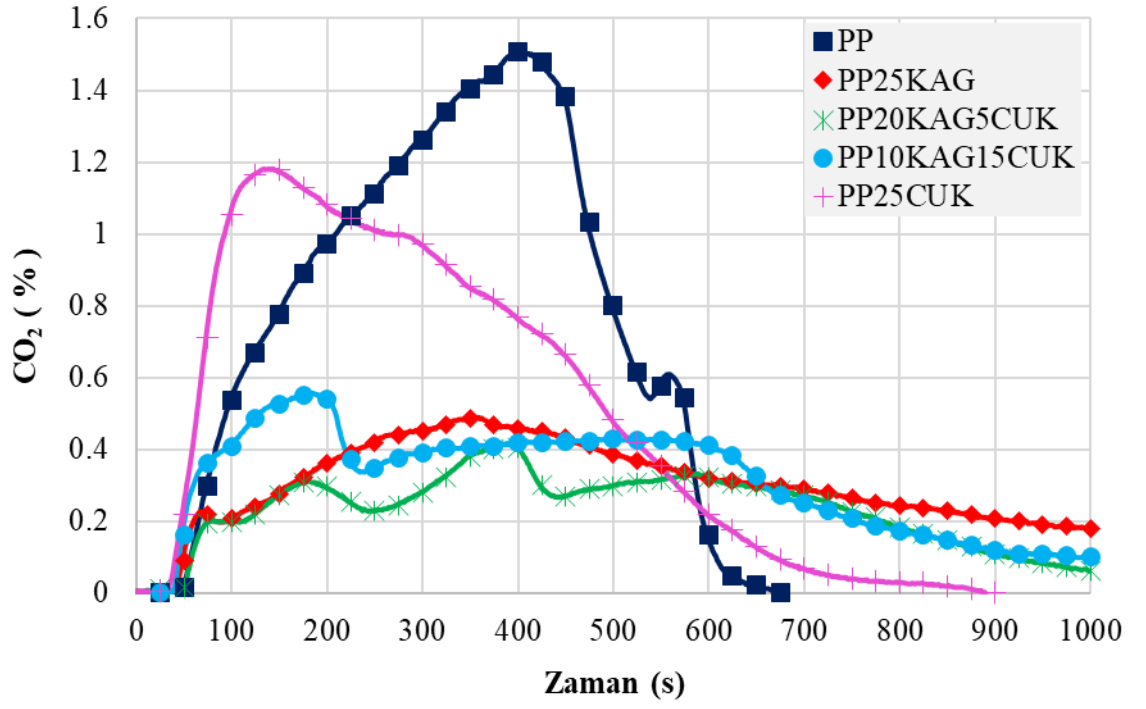
PP20KAG5CUK, PP10KAG15CUK ve PP25CUK kompozitlerin yanması sırasında oluşan is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonları Şekil 4.120, 4.121, 4.122 ve 4.123'te PP ve PP25KAG emisyonları ile karşılaştırılmıştır. PP10KAG15CUK kompozitinin daha düşük HRR ve THR değerlerine paralel olarak, is, CO<sub>2</sub> ve CO emisyonlarında dikkate değer oranda düşmeler görülmektedir. Bununla birlikte, büyük oranda KAG içeriğindeki azota bağlı olan NO emisyonlarında az miktarda da olsa bir azalma olmaktadır. En düşük NO seviyeleri azot içermeyen P25CUK ile sağlanmıştır.



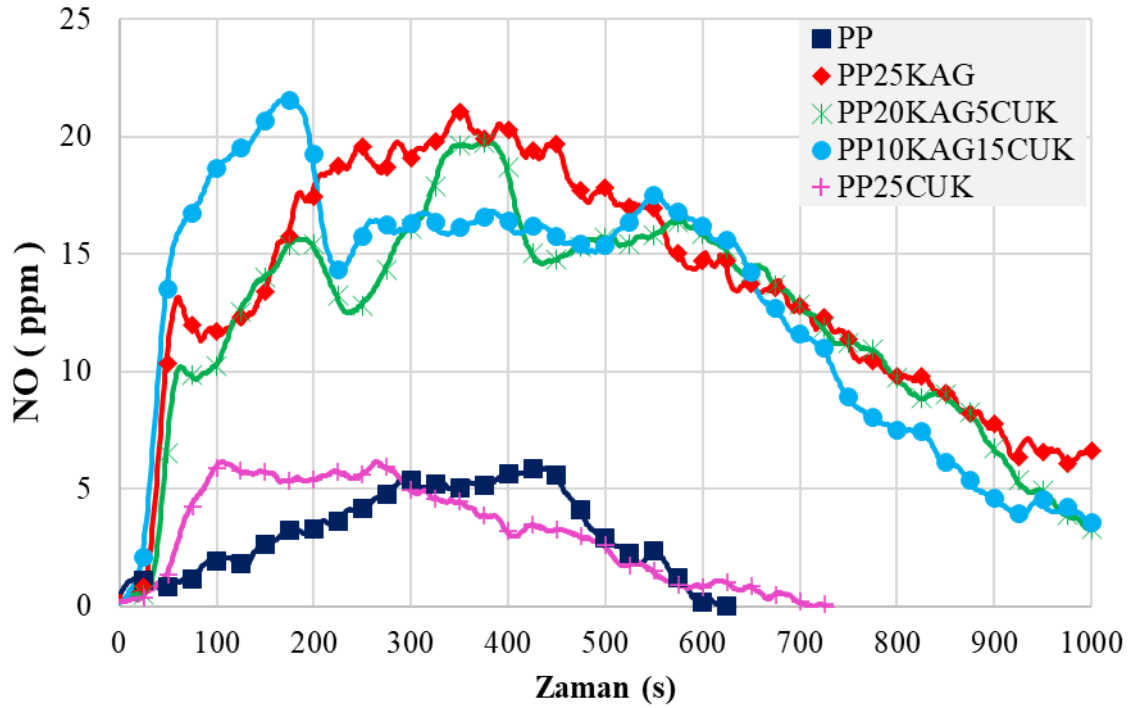
Şekil 4.120: CUK ilaveli PP kompozitlerin is değişimleri



Şekil 4.121: CUK ilaveli PP kompozitlerin CO değişimleri

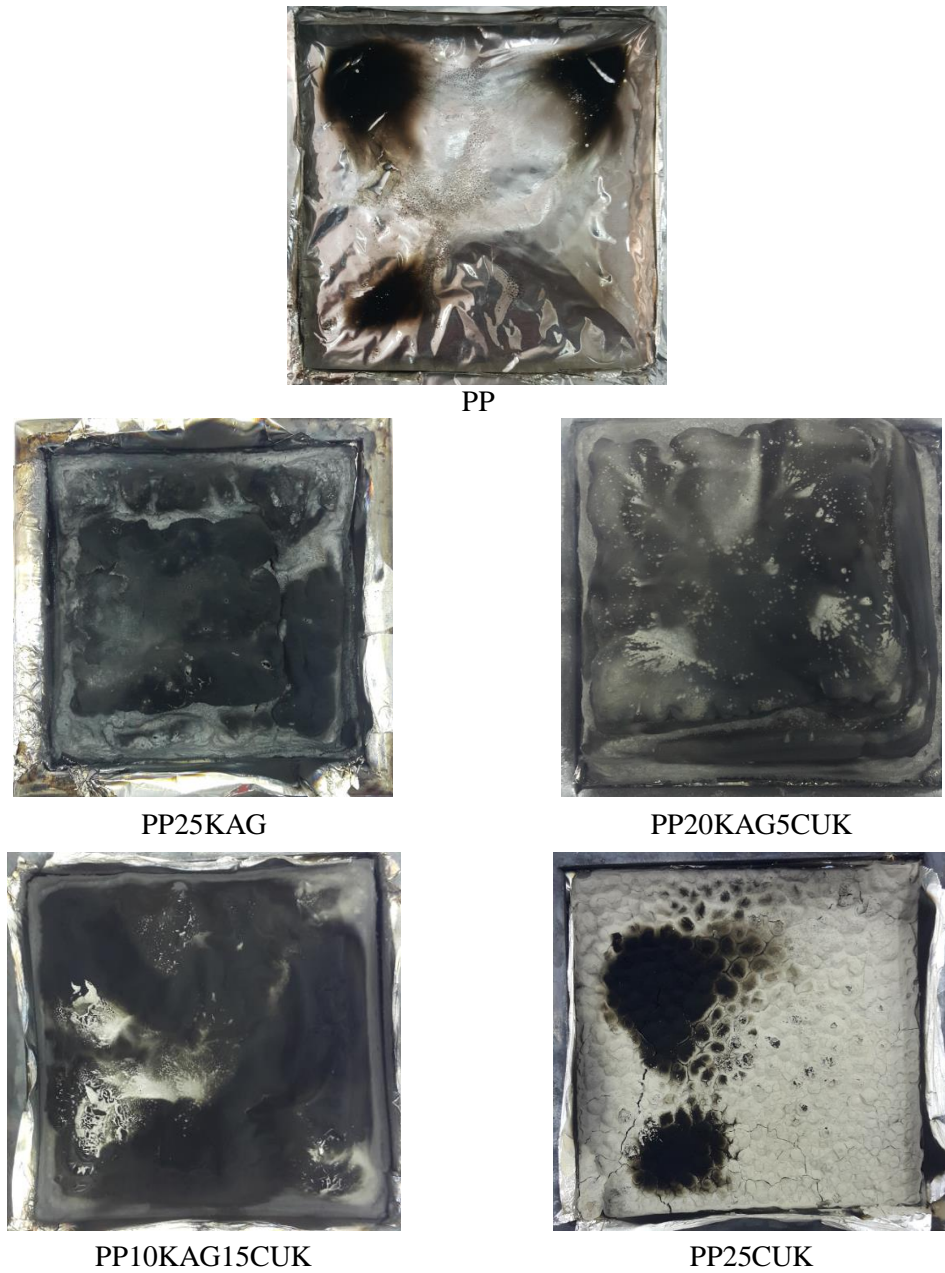


Şekil 4.122: CUK ilaveli PP kompozitlerin CO<sub>2</sub> değişimleri



Şekil 4.123: CUK ilaveli PP kompozitlerin NO değişimleri

PP20KAG5CUK, PP10KAG15CUK ve PP25CUK kompozitlerin numunelerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri Şekil 4.124'te PP ve PP25KAG emisyonları ile karşılaştırılmıştır. Saf polipropilenin tamamen yanıp tükenmesine rağmen KAG ve KAG/CUK içeren numunelerin yüzeyinde karbon tabakası oluşumu açıkça görülmektedir (Yao ve diğ. 2019, Dong ve diğ. 2015). Bununla birlikte, KAG içermeyen PP25CUK kompozitinin yüzeyinde beklenildiği gibi bir karbon tabakası görülmemektedir.



**Şekil 4.124:** CUK ilaveli PP kompozitlerin konik kalorimetre testi sonrası görüntüleri

Tablo 4.41’de PP20KAG5CUK, PP10KAG15CUK ve PP25CUK kompozitlerin yoğunluk, sertlik, çekme ve eğilme dayanımları PP ve PP25KAG değerleri ile karşılaştırılmıştır. Saf polipropilene % 25 KAG ilavesi yoğunlukta artışa ve malzeme sertliğinde (Shore D) azalmaya sebep olduğu belirlenmişti. KAG oranı azaltılarak CUK oranının artması ile yoğunlukta ve sertlikte artışlar olmuştur. Ayrıca sadece % 25 CUK ilavesi ile yoğunluk 980 kg/m<sup>3</sup> ve sertlik 77,4 değerlerine çıktığı tespit edilmiştir. % 5 ve % 15 CUK ilaveleri ile çekme dayanımları düşmüş, eğilme dayanımları artmıştır. En iyi yanma direnci sağlayan PP20KAG5CUK kompozitinin çekme dayanımı 33 MPa ve eğilme dayanımı 48,2 MPa olduğu belirlenmiştir. Sadece % 25 CUK ilavesi ile çekme dayanımı 39 MPa ve eğilme dayanımı 48,0 MPa değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir.

**Tablo 4.41:** CUK ilaveli polipropilen kompozit malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri

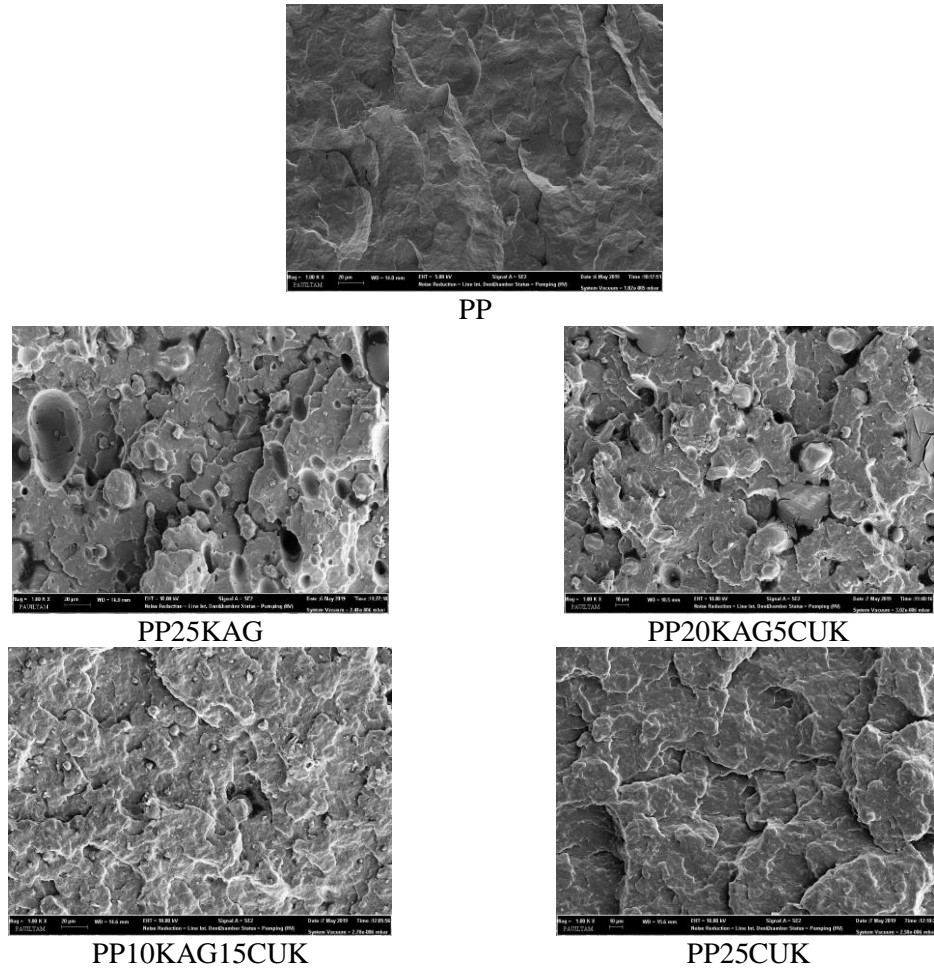
Numune Adı	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Çekme Dayanımı (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Sertlik (Shore D)
PP	864±44	41±1	44,2±1	71,6±1
PP25KAG	955±44	36±1	41,7±1	69,6±1
PP20KAG5CUK	957±44	33±1	48,2±1	71,0±1
PP10KAG15CUK	975±44	34±1	45,6±1	73,2±1
PP25CUK	980±44	39±1	48,0±1	77,4±1

PP20KAG5CUK, PP10KAG15CUK ve PP25CUK kompozitlerin 23 °C ve – 20 °C sıcaklıklarda, çentikli ve çentiksiz olarak gerçekleştirilen Izod darbe testlerinin sonuçları PP ve PP25KAG’nin sonuçları ile Tablo 4.42’de karşılaştırılmıştır. Bütün kompozitlerin çentikli ve çentiksiz numuneleri kırılmıştır. Ayrıca beklenildiği gibi Izod darbe testlerinde çentikli numuneler, çentiksiz numunelere göre daha az enerji sönmlediği belirlenmiştir. Ayrıca –20 °C’deki numunelerin darbe dayanımının oda sıcaklığındaki (23°C) numunelerin çentikli veya çentiksiz fark etmeksizin değerlerinden daha düşüktür. KAG oranının azaltılarak aynı oranda CUK ilave edilmesi ile elde edilen kompozitlerin Izod darbe dirençlerinin düştüğü tespit edilmiştir. En iyi yanma direnci veren PP20KAG5CUK kompozitinin çentiksiz numune testlerinde darbe dirençleri 26,5 kJ/m<sup>2</sup> (23 °C) ve 14,1 kJ/m<sup>2</sup> (-20°C) iken çentikli olanları dirençleri 4,1 kJ/m<sup>2</sup> (23 °C) ve 2,9 kJ/m<sup>2</sup> (-20°C) olarak belirlenmiştir.

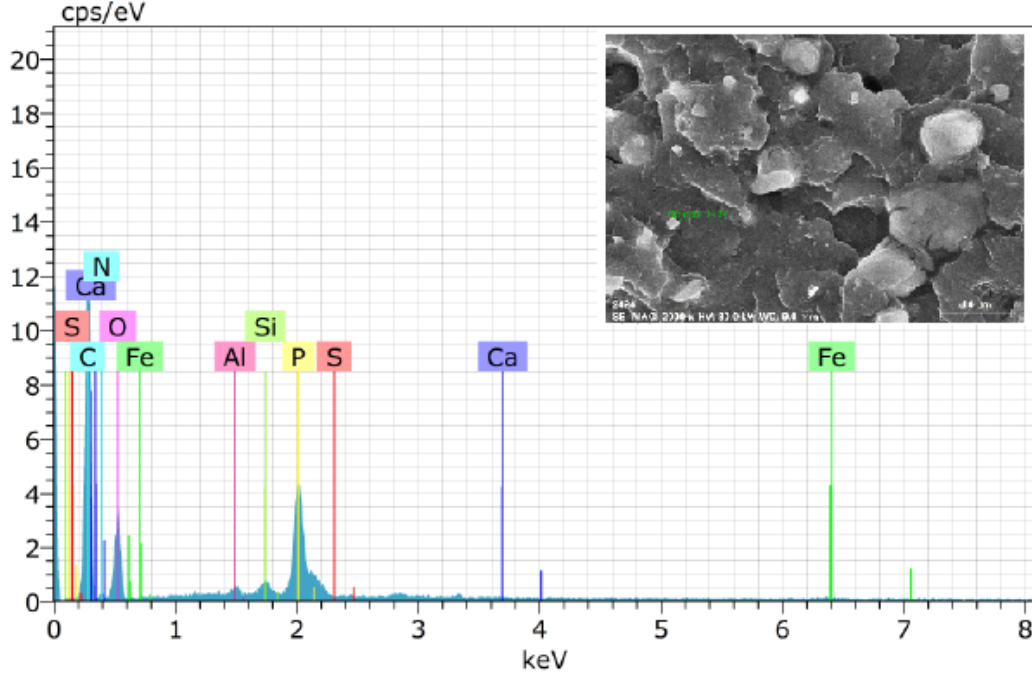
**Tablo 4.42:** CUK ilaveli PP kompozitlerin Izod darbe deneyi sonuçları

Numune Adı	Izod Darbe Direnci (kJ/m <sup>2</sup> )			
	Çentiksiz T= 23 °C	Çentiksiz T= -20 °C	Çentikli T= 23 °C	Çentikli T= -20 °C
PP	56,0±2	29,4±2	3,5±0,3	2,8±0,3
PP25KAG	40,3±2	17,2±2	5,4±0,3	4,4±0,3
PP20KAG5CUC	26,5±2	14,1±2	4,1±0,5	2,9±0,5
PP10KAG15CUC	24,3±2	13,5±2	4,1±0,5	2,9±0,5
PP25CUC	31,0±2	14,9±2	4,6±0,5	3,1±0,5

PP ve kompozitlerinin 10 kV voltaj ve 1000x büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.125'te gösterilmektedir. Saf PP'nin yüzeylerinin pürüzsüz ve düz olduğu kolayca görülmekle birlikte KAG ilavesi ile APP ve PER partiküllerinin küçük de olsa kümelenmeleri görülmüştür (Selvakumar ve Manoharan 2014). Bununla birlikte % 5 ve % 15 CUC ilavesi ile daha homojen yapı elde edildiği görülmektedir. Sadece % 25 CUC içeren PP25CUC kompozitinde dikkati çeken hiçbir kümelenme görülmemektedir.

**Şekil 4.125:** CUK ilaveli PP kompozitlerin SEM görüntüleri

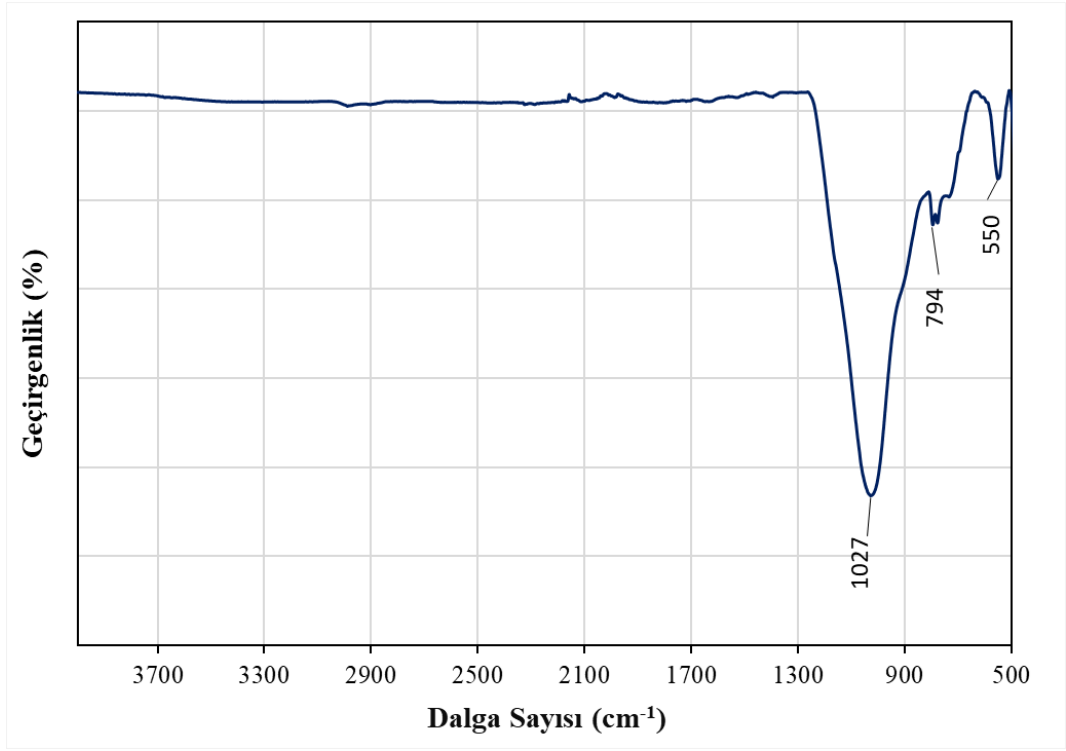
CUK içerikli kompozitler arasında en iyi yanma direncine sahip PP20KAG5CUK kompozitinin SEM EDX analizi Şekil 4.126’da verilmiştir. Analizde görülen P ve N atomları KAG’yi temsil ederken, Si, Fe, Al, Ca ve S atomları ise CUK’nin yapısında görülen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  ve  $\text{CaO}$ ’i temsil ettikleri değerlendirilmektedir.



**Şekil 4.126:** PP20KAG5CUK kompozitinin SEM EDX analizleri

Şekil 4.127’de CUK’nin FTIR spektrumu gösterilmiştir. CUK moleküler titreşim bölgesinde önemli bir pik vermemiştir. Bununla birlikte, 550, 794 ve 1027  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında titreşim tepe noktaları görülmektedir. 1027 ve 774  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki tepe noktalar kuvarsin varlığını göstermektedir. Ayrıca 1027 ve 774  $\text{cm}^{-1}$  tepe noktalarında sırasıyla Si–O–Si asimetrik gerilme titreşimi ve Si–O simetrik titreşimi görülmektedir. 500–650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki küçük pikler ise silikat ve alümina silikatları göstermektedir. 550  $\text{cm}^{-1}$  pikinde amorf silikadan kaynaklanan Si–O–Si titreşimi görülmektedir (Jeyageetha ve Kumar 2013, Mozgawa ve diğ. 2014, Khan ve diğ. 2014, Dorum ve diğ. 2010).



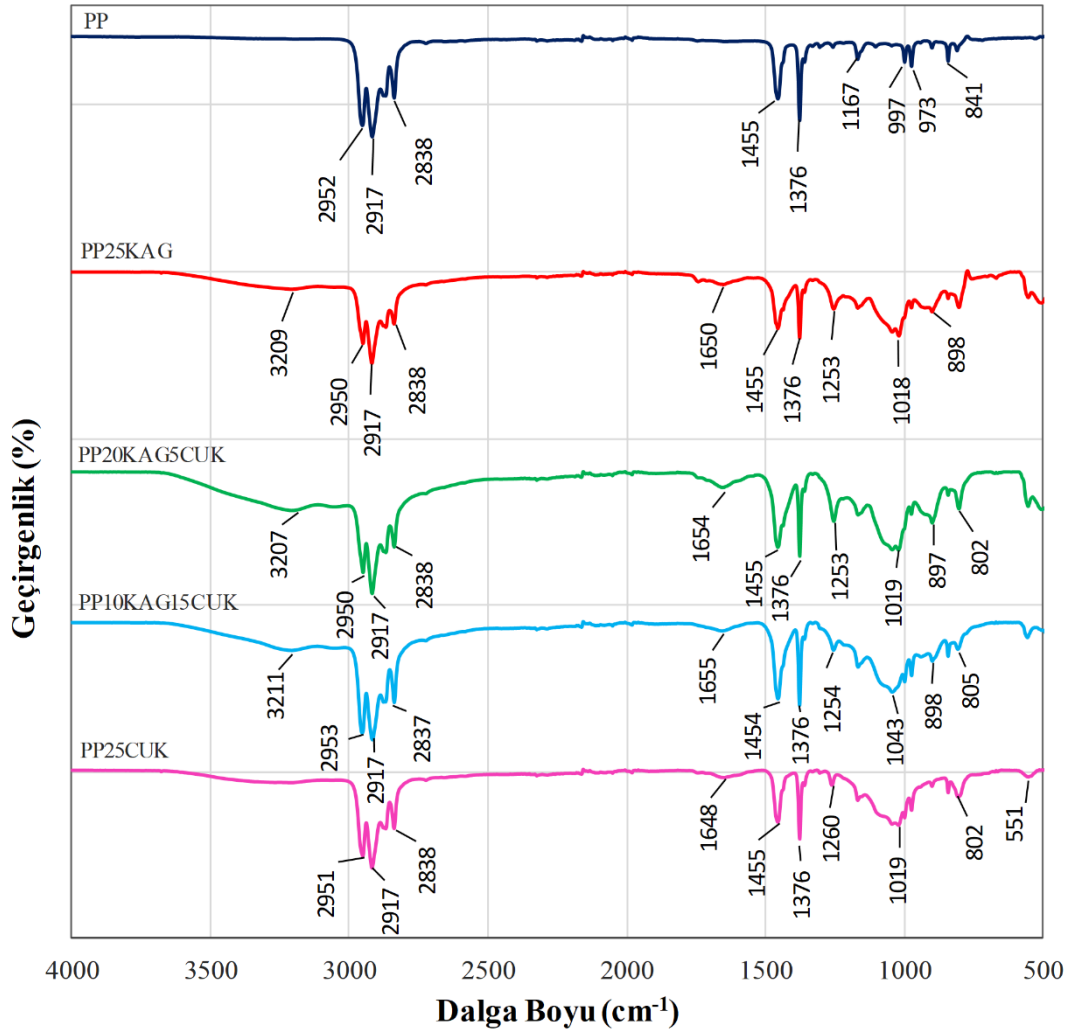


Şekil 4.127: CUK'nin FTIR spektrumu

PP20KAG5CUK, PP10KAG15CUK ve PP25CUK kompozitlerin FTIR spektrumları PP ve PP25KAG'nin spektrumları ile Şekil 4.128'de karşılaştırılmıştır. Genel olarak, CUK ilave edilen kompozit malzemelerin spektrumları PP ve PP25KAG spektrumları ile uyum içinde olmakla birlikte uçucu küllerin tepe noktalarının görüldüğü  $500\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında değişimler olduğu ve tepe noktalarının şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Bu bölgede özellikle Si–O–Si asimetrik gerilme titreşimi, Si–O simetrik titreşimi ve amorf silika'dan kaynaklanan Si–O–Si titreşiminin etkileri görülmektedir (Jeyageetha ve Kumar 2013, Mozgawa ve diğ. 2014, Khan ve diğ. 2014, Dorum ve diğ. 2010).

Bununla birlikte sadece % 25 CUK içeren PP25CUK kompozitin spektrumu beklenildiği gibi saf polipropilenin spektrumuna benzemektedir. Yine CUK'un varlığından dolayı  $500\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında değişimler olduğu ve tepe noktalarının şiddetlerinin arttığı görülmektedir.





Şekil 4.128: CUK ilaveli PP kompozitlerin FTIR spektrumları

## 4.5 FDS Modelleme Sonuçları

### 4.5.1 Modelleme Girdi Parametreleri

Saf polipropilenin (PP), termogravimetrik analizde ısıl bozunmasının ve konik kalorimetrede yanmasının modelleme çalışmaları için gerekli FDS girdi parametreleri ve kompozit numunelerden % 25 oranında KAG içeren kompozit (PP25KAG) numunenin konik kalorimetrede yanmasının FDS modelleme girdi parametreleri bu kısımda sunulmaktadır.

Polipropilenin malzeme özelliklerinin değerleri ve kaynakları Tablo 4.43'te verilmiştir. Daha sonraki kısımlarda KAG ilaveli kompozit malzemenin yanma modellemesi için KAG sentezinde kullanılan APP ve PER ile ilgili bilgiler de verilmiştir.

**Tablo 4.43:** Modellemede kullanılan polipropilen özellikleri girdi değerleri

Özellik	Birim	Değer	Değer Aralığı	Kaynak
Soğurma katsayısı	m <sup>-1</sup>	1310	760-1336	760, 966, 1336 (Linteris ve diğ. 2013) 966 (Mcgrattan ve diğ. 2021 <sup>c</sup> )
Üstel Faktör, A	s <sup>-1</sup>	2,06E14	2,43E12-1,77E16	2,06E16 (ölçülen değer) 100 000 (Lyon ve diğ. 2007) 1,6E23 (Linteris ve diğ. 2013) 1,6E23 (Mcgrattan ve diğ. 2021 <sup>c</sup> )
Aktivasyon enerjisi, E	J/mol	243000	208000-243800	243000±26000 (Ölçülen değer) 94 000 (Lyon ve diğ. 2007) 352 000 (Linteris ve diğ. 2013)
Yayma katsayısı	-	0,97	0,96-0,97	0,97 (Ali ve diğ. 2021) 0,96 (Mcgrattan ve diğ. 2021 <sup>c</sup> )
Yoğunluk	kg/m <sup>3</sup>	864	820-907	910 (Tedarikçi, Petkim) 900 (Ali ve diğ. 2021) 864±% 5 (Ölçülen Değer) 910 (Mcgrattan ve diğ. 2021 <sup>c</sup> )
Reaksiyon Isısı	kJ/kg	1906	1806-2006	1906±100 (Ölçülen Değer) 1987 (Ali ve diğ. 2021) 1987 (Mei-Fang ve Yang, 2006) 1310 (Mcgrattan ve diğ. 2021 <sup>c</sup> )
Yanma Isısı	kJ/kg	40451	39451-41451	40451±1000 (Ölçülen Değer) 49 000 (Kim ve diğ. 2019) 43 000 (Hietaniemi ve Mikkola 2010) 42600 (Costiuc ve diğ. 2015)
Isı İletim katsayısı	W/mK	Sıcaklığa bağlı değişim	0,11-0,22	0,22±0,01 (Ölçülen Değer) 0,18 (Ali ve diğ. 2021) 0,1-0,22 (Zadeh ve diğ. 2016 <sup>b</sup> ) 0,24-0,13 (Hietaniemi ve Mikkola 2010)
Özgül Isı	kJ/kg.K	Sıcaklığa bağlı değişim	2,0-10,0	2,0-10,0 (Ölçülen Değer) 1,651 (Ali ve diğ. 2021) 1,651 (Kim ve diğ. 2019) 2,68 (McGrattan ve diğ. 2021 <sup>c</sup> )
Referans Sıcaklık	C	475	470-480	482 (Ali ve diğ. 2021) 475±5 (Ölçülen Değer) 452 (Kim ve diğ. 2019)
İs miktarı	g/g	0,058	0,045-0,059	0,058 (Morgan 2016) 0,059 (Hou 2011) 0,045 (Cohen 2010)
CO miktarı	g/g	0,024	0,022-0,024	0,024 (Morgan 2016) 0,022 (Hou 2011) 0,023 (Cohen 2010)

### *Isıl Bozunma Modellemesi*

Aşağıda termogravimetrik analiz ile belirlenen ısı bozunmanın FDS ile modellemesi hakkında bilgiler verilmektedir. Tablo 4.44'te girdi dosyası ile ilgili bilgiler sunulmaktadır.

- I. FDS programında öncelikle ısı bozunmanın tanımlanacağı hacim ve bu hacimde kullanılacak bir ağ yapısı tanımlanması gerekmektedir. Ağ yapısı ile tanımlanan hacim küçük küp veya dikdörtgen prizmalara ayrılır. Örneğin,  $0,4 \times 0,1 \times 0,1$  m<sup>3</sup> hacmini tanımlamak için "MESH" satırında "XB = -2,2,-0.5,0.5,0,1" olarak başlangıç ve bitiş noktaları koordinat olarak belirtilir. Tanımlanan hacim yapısı küçük parçalara bölünmesi için i, j ve k şeklinde "MESH" satırında "IJK: 3, 1, 4" gibi sayılar yazılır. Bu sayılar tanımlanan hacmin i, j ve k yönlerinde kaç bölüneceğini gösterir.
- II. Modellemede katı fazın her adımının belirlenmesi için zaman adımlarını ve zaman güncelleme aralığı tanımlanması gerekir. "TIME" satırında, "WALL\_INCREMENT = 1" değeri, FDS'yi katı faz sıcaklıklarını her zaman adımında çözülmeye zorlar. Bu güncelleme zaman aralığı "DT" tanımlanarak yapılır.
- III. Modellemede kolay hesaplanabilirliği sağlamak için "SURF" satırında "HEAT\_TRANSFER\_COEFFICIENT=1000" (W/m<sup>2</sup>K) olarak ayarlanır. Buradaki 1000 değeri, numunenin sıcaklığını belirlenen lineer olarak artışını sağlamak içindir.
- IV. Modellemede "MATL" kısmında malzemenin termal ve fiziksel özellikleri tanımlanır. Ayrıca bu kısımda malzemenin reaksiyon sayısı "N\_REACTIONS" tanımlanır. "MATL" satırında malzemenin bir fazdan diğer faza geçerken oranını belirten "NU\_SPEC" tanımlanmalıdır. Örneğin polipropilen için "NU\_SPEC= 1" yazılarak katı fazdan tamamen gaz fazına geçeceği belirtilebilir.
- V. Malzeme yüzey özelliklerinin tanımlanması SURF satırında yapılır. Malzemenin rengi ve kalınlığı bu satırda belirtilir.
- VI. Isıl bozunma modellemesinde alınmak istenilen çıktı parametreler "DEVC ID" komut satırında belirtilir.

**Tablo 4.44:** Isıl bozunma modellemesi için girdi değerleri

Girdi	Değer / Açıklama
HEAD	CHID = 'PP', TITLE = 'TGA PP' /  <b>Simülasyon adı</b> Modelleme çoğu zaman bir proje çok sayıda simülasyon içerebilir. Bu durumda bireysel simülasyonların adları olmalı ve bu ad projenin düzenlenmesine yardımcı olmalıdır.
MESH	IJK = 4,2,2, XB = -2,2,-0.5,0.5,0,1 /  <b>Ağ yapısı</b> FDS modellemesinde programın hesap yapabilmesi için bir hacim tanımlanmalıdır. Bu hesaplama hacmi MESH satırında XB ile tanımlanır. Hesaplama hacmi boyutları, modellemede metre cinsinden girilmesi gerekmektedir.
TIME	&TIME T_END = 1000., WALL_INCREMENT = 1, DT=0.01 /  <b>Zaman</b> Simülasyon zamanı (1000 s) yapılan deneysel çalışma dikkate alınarak belirlenmelidir. Hesaplama adımı 0.01 alınabilir.
MISC	SOLID_PHASE_ONLY =.TRUE., ASSUMED_GAS_TEMPERATURE = 1000., ASSUMED_GAS_TEMPERATURE_RAMP = 'T_RAMP' / &RAMP ID = 'T_RAMP' T = 0., F = 0. / &RAMP ID = 'T_RAMP' T = 2400., F = 1.0 / &RADI RADIATION =.FALSE. / &SPEC ID = 'OFF-GAS' /  <b>Farklı parametreler</b> Başka kategorilere uymayan parametrelerin tanımlandığı komut satırıdır. “SOLID_PHASE_ONLY=.TRUE.” satırı malzemenin katı halde olduğunu belirtir. “ASSUMED_GAS_TEMPERATURE=1000.” TGA testinde sıcaklığın artırımını göstermektedir. ASSUMED_GAS_TEMPERATURE_RAMP='T_RAMP' sıcaklık artış durumunu göstermektedir. RADI RADIATION=.FALSE./ radyasyonla ısı transferinin olmayacağını gösterir. SPEC ID='OFF-GAS' / herhangi bir gaz yanmasının olmayacağını gösterir.
MATL ID	&MATL ID = 'PP' EMISSIVITY = 0.97/ DENSITY = 864./ N_REACTIONS = 1 REFERENCE_TEMPERATURE = 475./ REFERENCE_RATE = 0.007 HEATING_RATE = 20. /NU_SPEC = 1 / SPEC_ID = 'OFF-GAS' HEAT_OF_REACTION = 1906. CONDUCTIVITY_RAMP = 'k_ramp' SPECIFIC_HEAT_RAMP = 'c_ramp'/ &RAMP ID = 'k_ramp', T = 23., F = 0.22 / &RAMP ID = 'k_ramp', T = 71., F = 0.22 / .... &RAMP ID = 'c_ramp', T = 23., F = 2.0 / &RAMP ID = 'c_ramp', T = 50., F = 2.26 / ....  <b>Malzeme özellikleri</b> Polipropilenin termal ve fiziksel özellikleri girilmelidir. Bu özellikler deneysel çalışmalar ile bulunmalı yahut başka kaynaklardan temin edilerek girilmelidir. Bir özellik sıcaklığa bağlı değişiyor ise değişim “RAMP” olarak girilmelidir. Detaylı bilgiler için McGrattan ve diğ. (2021 <sup>a</sup> ) ve Purohit ve Orzel (1988)'e bakılabilir.

**Tablo 4.44:** Isıl bozunma modellemesi için girdi değerleri (devam)

SURF ID	MATL_ID = 'PP' COLOR = 'GRAY'/ BACKING = 'INSULATED' / THICKNESS = 0.00001 MINIMUM_LAYER_THICKNESS = 0.000001/ HEAT_TRANSFER_COEFFICIENT = 1000. /  <i>Yüzey özellikleri</i> Malzemenin rengi ve kalınlığı bu satırda belirtilir. Termogravimetrik analiz testinde malzemenin alt yüzeyi hava temasına açık olmadığı için BACKING = 'INSULATED' şeklinde tanımlanması gerekir.
VENT	XB = -1,1,-0.5,0.5,0.0,0.0, SURF_ID = 'SAMPLE' /  <i>Havalandırma</i> VENT satırında, vent (havalandırma) tanımlaması yapılması gerekir.
DEVC	&DEVC ID = 'mpua', XYZ = 0.0,0.0,0.0, IOR=3, QUANTITY = 'NORMALIZED MASS' / &DEVC ID = 'mlrpua', XYZ = 0.0,0.0,0.0, IOR=3, QUANTITY = 'NORMALIZED MASS LOSS RATE', SPEC_ID = 'OFF-GAS' / &DEVC ID = 'TGA temp', XYZ = 0.0,0.0,0.0, IOR = 3, QUANTITY = 'WALL TEMPERATURE' /  <i>Modellemenin çıktıları</i> Modellemenin çıktıların alınacağı bir bölümdür.
TAIL	Modellemenin sonlandırılması

### ***Konik Kalorimetrede Yanma Modellemesi***

FDS modellemesinde konik kalorimetre testinden elde edilen yanmaya karşı dayanımları ve yanma özellikleri ile ilgili tutuşma zamanı, kütle kayıp hızı, ısı yayılım hızı ve toplam ısı yayılım miktarı gibi pek çok parametre tespit edilebilmektedir. Konik kalorimetre yanma modellemesi için öncelikle malzeme boyutlarının tanımlanması gerekmektedir. Konik kalorimetre testi modellemesi girdi değerleri Tablo 4.45'te verilmiştir. Aşağıda konik kalorimetre yanma modellemesinin detayları verilmektedir.

- I. FDS programında öncelikle yanmanın tanımlanacağı hacim ve bu hacimde kullanılacak bir ağ yapısı tanımlanması gerekmektedir. Örneğin, 0.12 x 0.12 x 0.36 m<sup>3</sup> hacmini tanımlamak için MESH satırında XB= -0.06, 0.06, -0.06, 0.06, 0.0, 0.36 olarak başlangıç ve bitiş noktaları koordinat olarak belirtilir. Tanımlanan hacim yapısı küçük parçalara bölünmesi için i, j ve k şeklinde MESH satırında IJK: 8, 8, 24 yazılır ve tanımlanan hacmin i, j ve k yönlerinde kaç bölüneceği belirtilir.

- II. Modellemede katı fazın her adımının belirlenmesi için zaman adımlarını ve zaman güncelleme aralığı tanımlanması gerekir. TIME satırında, WALL\_INCREMENT = 1 değeri, FDS'yi katı faz sıcaklıklarını her zaman adımında çözülmesini sağlar. Bu güncelleme zaman aralığı DT tanımlanarak yapılır.
- III. Modellemede kolay hesaplanabilirliği sağlamak için SURF satırında HEAT\_TRANSFER\_COEFFICIENT=0 olarak ayarlanabilir.
- IV. REAC satırında yakıt cinsi tanımlanmalıdır. Örneğin polipropilen için FUEL='PROPYLENE', C=3 H=6 yazılır.
- V. Modellemede MATL satırında malzemenin termal ve fiziksel özellikleri tanımlanır. Ayrıca bu satırda malzemenin reaksiyon sayısı N\_REACTIONS tanımlayarak yapılır. MATL satırında malzemenin bir fazdan diğer faza geçerken oranını NU\_SPEC ile tanımlanmalıdır.
- VI. Malzeme yüzey özelliklerinin tanımlanması SURF satırında yapılır. Malzemenin rengi ve kalınlığı bu satırda belirtilir. Konik kalorimetre testinde malzemenin alt yüzeyi hava temasına açık olmadığı için BACKING='INSULATED' şeklinde tanımlanması gerekir. Ayrıca bu SURF satırında malzemenin maruz kaldığı/kalacağı ısı akısı EXTERNAL\_FLUX ile belirtilir.
- VII. OBST satırında malzemenin koordinatları ve boyutları girilir. Örneğin 0,1x 0,1x 0,006 m<sup>3</sup> boyutlarındaki bir malzeme XB= -0,05, 0,05, -0,05, 0,05, 0, 0,006 şeklinde tanımlanır.
- VIII. Konik kalorimetre deneysel çalışmalarında malzemenin taban kısmı kapalı olduğundan dolayı SURF\_ID değeri taban kısmın hesaplanması için VENT olarak atanır. Geriye kalan tüm VENT değerleri OPEN olarak atanarak diğer yüzeylerin açık olduğu belirtilir.
- IX. Katı fazdan alınmak istenen “WALL TEMPERATURE (yüzey sıcaklığı)”, “BURNING RATE (yanma hızı)”, “WALL THICKNESS (duvar kalınlığı)” ve “HRR (ısı yayılım hızı)” gibi değerleri almak için tanımlamalar yapılır.
- X. Yukarıda belirtilen parametreleri çıktı olarak almak için DUMP, DEVC ve BNDF gibi program satırlarında tanımlama yapılması gerekmektedir. “DUMP DT\_DEVC” ile alınacak çıktı değerlerinin zaman aralığı belirlenir. DT\_DEVC=1 ise 1 saniyede bir değer olarak çıktı dosyasına yazılması sağlanabilir. BNDF (sınır dosyası) parametresi ise, tüm katı sınırlarında yüzeyden alınan miktarların kayda alınmasını sağlar.

**Tablo 4.45:** Konik kalorimetre yanma modellemesi girdi değerleri

Girdi	Değer /Açıklama
HEAD	CHID = 'PP_CONE', TITLE = 'PP at 35 kW/m <sup>2</sup> / <b>Simülasyon adı</b> Modelleme çoğu zaman bir proje çok sayıda simülasyon içerebilir. Bu durumda bireysel simülasyonların adları olmalı ve bu ad projenin düzenlenmesine yardımcı olmalıdır.
MESH	IJK = 8, 8, 24 / XB = -0.06, 0.06, -0.06, 0.06, 0.0, 0.36 / <b>Ağ yapısı</b> FDS modellemesinde programın hesap yapabilmesi için bir hacim tanımlanmalıdır. Bu hesaplama hacmi MESH satırında XB ile tanımlanır. Hesaplama hacmi boyutları, modellemede metre cinsinden girilmesi gerekmektedir.
TIME	T_END = 1000. / WALL_INCREMENT=1, DT = 0.01 / <b>Zaman</b> Simülasyon zamanı (1000 s) yapılan deneysel çalışma dikkate alınarak belirlenmelidir. Hesaplama adımı 0.01 alınabilir.
REAC	FUEL = 'PROPYLENE' / FYI = 'C_3 H_6, SFPE Handbook of Fire' (Morgan 2016) C = 3, H = 6, SOOT_YIELD = 0.058, CO_YIELD = 0.024, SOOT_H_FRACTION = 0.1 / <b>Yakıt</b> Yakıt ismi olarak "propylene" girilmiş ve kimyasal formül olarak da belirtilmiştir. Ayrıca yakıt yakılması durumunda bazı veriler de bu kısımda yazılmalıdır.
MATL ID	&MATL ID = 'PP' ABSORPTION_COEFFICIENT = 1336, A = 2.06E14, E = 234000, N_REACTIONS = 1 EMISSIVITY = 0.97, DENSITY =864, SPEC_ID = 'PROPYLENE', NU_SPEC = 1 HEAT_OF_REACTION = 1906, HEAT_OF_COMBUSTION = 41451 CONDUCTIVITY_RAMP = 'k_ramp' SPECIFIC_HEAT_RAMP = 'c_ramp'/ &RAMP ID = 'k_ramp', T = 23., F = 0.22 / &RAMP ID = 'k_ramp', T = 71., F = 0.22 / ..... &RAMP ID = 'c_ramp', T = 23., F = 2.0 / &RAMP ID = 'c_ramp', T = 50., F = 2.26 / ..... <b>Malzeme özellikleri</b> Polipropilenin termal ve fiziksel özellikleri girilmelidir. Bu özellikler deneysel çalışmalar ile bulunmalı yahut başka kaynaklardan temin edilerek girilmelidir. Bir özellik sıcaklığa bağlı değişiyor ise değişim "RAMP" olarak girilmelidir. Detaylı bilgiler için McGrattan ve diğ. (2021 <sup>a</sup> ) ve Purohit ve Orzel (1988)'e bakılabilir.
SURF ID	COLOR = 'GRAY' BACKING = 'INSULATED' MATL_ID = 'PP' THICKNESS = 0.006 HEAT_TRANSFER_COEFFICIENT = 0. EXTERNAL_FLUX = 35 / <b>Yüzey özellikleri</b> Malzemenin rengi ve kalınlığı bu satırda belirtilir. Konik kalorimetre testinde malzemenin alt yüzeyi hava temasına açık olmadığı için BACKING ='INSULATED' şeklinde tanımlanması gerekir. Malzeme kalınlığı ve maruz kalacağı ısı akısının değeri "EXTERNAL_FLUX" olarak girilir.

**Tablo 4.45:** Konik kalorimetre yanma modellemesi girdi değerleri (devam)

OBST	<p><math>XB = -0.05, 0.05, -0.05, 0.05, 0, 0, 0.006, /</math> <b>Malzemenin boyutları</b> Malzemenin boyutları koordinatları girişleri ile birlikte verilir.</p>
VENT	<p><math>XB = -0.05, 0.05, -0.05, 0.05, 0, 0, 0, 0,</math> SURF_ID = 'PP SLAB' / &amp;VENT MB = 'XMIN', SURF_ID = 'OPEN' / havalandırma &amp;VENT MB = 'XMAX', SURF_ID = 'OPEN' / havalandırma &amp;VENT MB = 'YMIN', SURF_ID = 'OPEN' / havalandırma &amp;VENT MB = 'YMAX', SURF_ID = 'OPEN' / havalandırma &amp;VENT MB = 'ZMAX', SURF_ID = 'OPEN' / havalandırma <b>Havalandırma</b> Konik kalorimetre deneysel çalışmalarında malzemenin taban kısmı kapalıdır. Bundan dolayı VENT satırında alt yüzey haricinde kalan yüzeyler, OPEN olarak atanarak yüzeylerin açık olduğu belirtilir.</p>
DUMP	<p>DT_DEVC = 2. / <b>Modelleme ıktıları</b> Modellemenin ıktılarının yazılacağı zaman aralığı verilir.</p>
SLCF	<p>&amp;SLCF PBY = 0., QUANTITY = 'TEMPERATURE' / &amp;SLCF PBY = 0., QUANTITY = 'HRRPUV' / <b>Modelleme ıktıları</b> Modellemenin ıktılarının (örneğin sıcaklık ve ısı yayılım hızı) alınabilmesi bu kısım kullanılır.</p>
DEVC	<p>&amp;DEVC XB = -0.06, 0.06, -0.06, 0.06, 0, 0, 0.36, QUANTITY = 'HRRPUV', ID = 'HRR', STATISTICS = 'VOLUME INTEGRAL', CONVERSION_FACTOR = 100. / &amp;DEVC XYZ = 0.0, 0.0, 0.0, IOR = 3, QUANTITY = 'WALL TEMPERATURE', ID = 'temp' / &amp;DEVC XYZ = 0.0, 0.0, 0.0, IOR=3, QUANTITY = 'BURNING RATE', ID='MLR' / &amp;DEVC XYZ = 0.0, 0.0, 0.0, IOR = 3, QUANTITY = 'WALL THICKNESS', ID = 'thick' / &amp;DEVC XYZ = 0.0, 0.0, 0.0, IOR = 3, QUANTITY = 'GAUGE HEAT FLUX', ID = 'flux' / <b>Modelleme ıktıları</b> Katı fazdan alınmak istenen özelliklerin (örneğin yüzey sıcaklığı, yanma hızı, kalınlık ve ısı yayılım hızı gibi) ıktı dosyasına yazılabilmesi için tanımlamalar yapılır.</p>
BPDF	<p>QUANTITY = 'WALL TEMPERATURE' / QUANTITY = 'GAUGE HEAT FLUX' / QUANTITY = 'BURNING RATE' / <b>Modelleme ıktıları</b> İstenilen modelleme ıktıları burada belirtilir.</p>
TAIL	Modellemenin sonlandırılması

### ***Kabaran Alev Geciktirici İlaveli Kompozitin Yanma Modellenmesi***

Kabaran alev geciktirici (KAG) ilaveli kompozit malzemelerin yanma modellemesinde alev geciktirici sentezinde kullanılan maddelerin (APP ve PER) ve yanma sonucu kalan kısmının da tanımlanması gerekmektedir. Tablo 4.46'da KAG



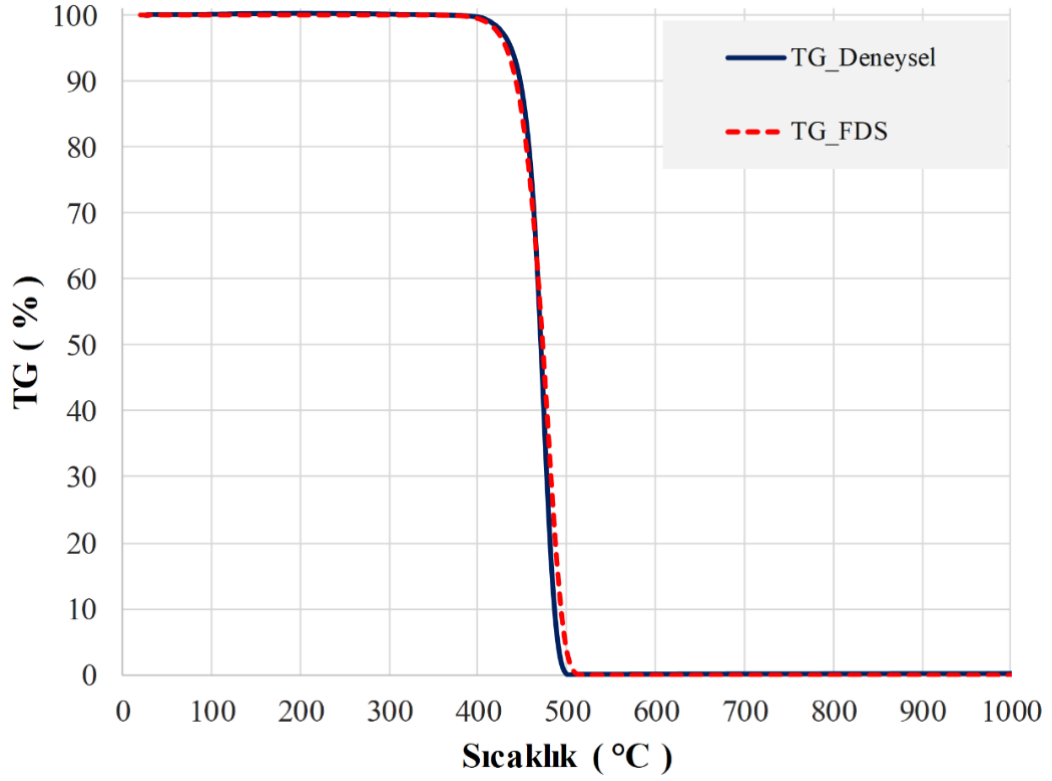
sentezinde kullanılan APP ve PER maddelerinin ve yanma sonucu oluşan kabaran karbon tabakasının özellikleri verilmiştir. Diğer veriler aynı kalarak bu değerlerin programa eklenmesi ile modelleme girdi dosyası tamamlanmaktadır.

**Tablo 4.46:** APP, PER ve karbon tabakası malzeme özelliklerinin girdi değerleri

Özellik	Birim	APP		PER		Karbon Tabakası	
		Değer	Kaynak	Değer	Kaynak	Değer	Kaynak
Yoğunluk	kg/m <sup>3</sup>	1900	1900 (Ali ve diğ. 2021) 1900 (Tedarikçi Clariant)	1400	1400 (Pubchem, 2022) 1396 (Tedarikçi MKS Marmara) 1390 (Merckmillipor, 2022)	550	550 (Ali ve diğ. 2021) 523 (Kim ve diğ. 2019)
Isı iletim katsayısı	W/m/K	0,4	0,4 (Ali ve diğ. 2021) 0,47 (Shengwei ve diğ. 2004)	0,5	0,1–0,5 (Liu ve diğ. 2021)	0,1	0,1 (Ali ve diğ. 2021) 0,1 (Kim ve diğ. 2019) 0,1 (Dutta ve diğ. 2019)
Özgül ısı	kJ/kg K	4	4 (Ali ve diğ. 2021)	1,5	1,1–1,5 (Liu ve diğ. 2021)	2	2 (Ali ve diğ. 2021) 2,3 (Kim ve diğ. 2019) 2,3 (Dutta ve diğ. 2019)
Yayma katsayısı	-	0,94	0,94 (Ali ve diğ. 2021)	0,90	0,90-0,97 (Carvill 1993)	0,95	0,93 (Ali ve diğ. 2021) 0,95 (Kim ve diğ. 2019) 0,95 (Dutta ve diğ. 2019)

#### 4.5.2 Isıl Bozunmanın Modelleme Sonuçlarının Karşılaştırılması

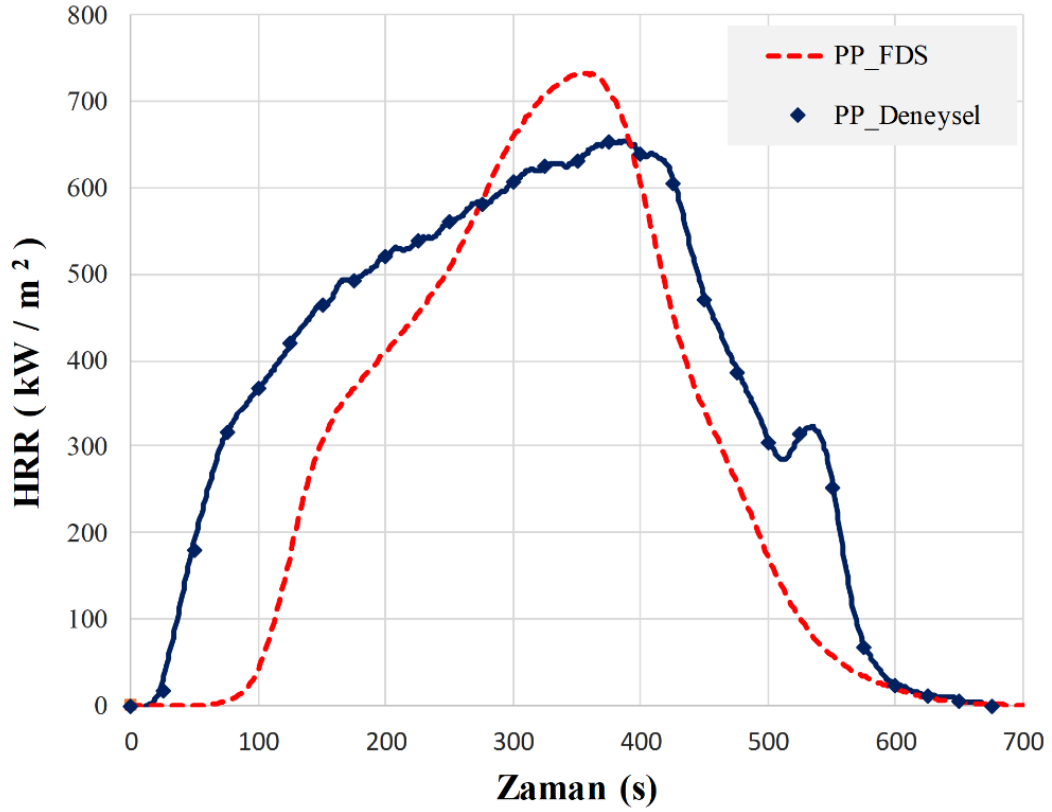
Deneysel olarak termogravimetrik analiz ile 20 °C/min sıcaklık artış hızında ısıl bozunma davranışı belirlenen polipropilenin FDS 6.7.7 ile ısıl bozunma modellemesi gerçekleştirilmiştir. FDS programı ile elde edilen modelleme sonuçları Şekil 4.129’da deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Polipropilen tek basamakta ısıl bozunmaya uğrayan bir polimerdir (Matala ve Hostikka 2011). Genel olarak tek basamakta bozunmayı gösteren modelleme sonuçları, deney sonuçları ile büyük oranda uyum içinde olduğu görülmektedir. Saf polipropilenin ısıl bozunma davranışı için yapılan deney sonucunda % 5 ve % 50 kütle kaybı sıcaklıkları sırasıyla 437 °C ve 472 °C iken modelleme ile % 5 ve % 50 ağırlık kaybı sıcaklıkları sırasıyla yaklaşık 430 °C ve 473 °C bulunmuştur.



**Şekil 4.129:** Polipropilenin deneysel ve FDS modelleme TG sonuçlarının karşılaştırılması

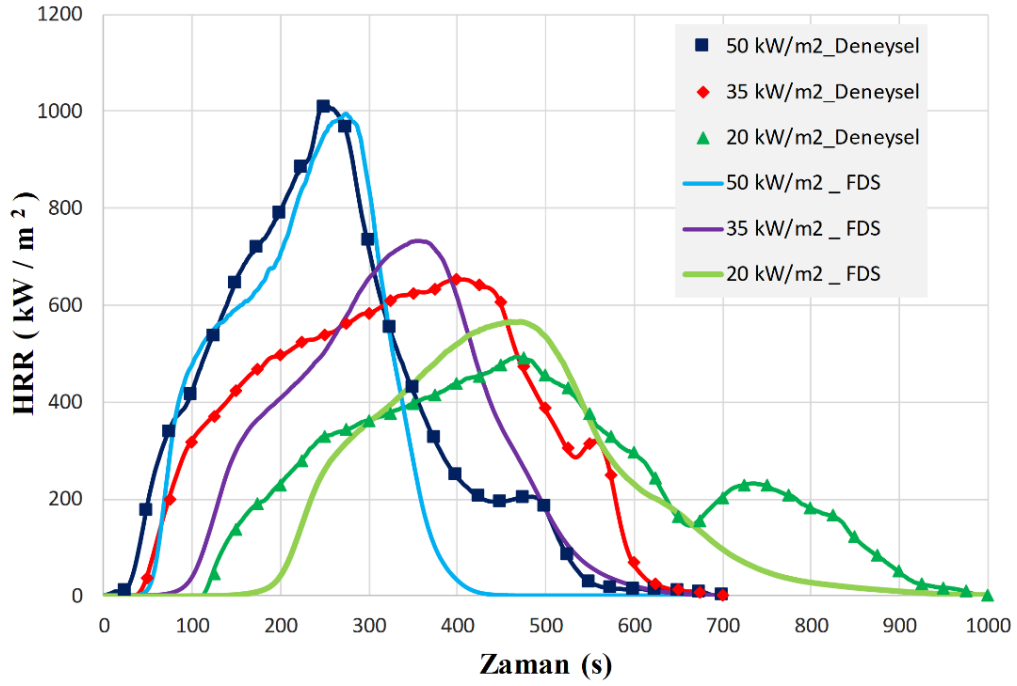
#### 4.5.3 Yanma Modelleme Sonuçlarının Karşılaştırılması

Konik kalorimetrede  $35 \text{ kW/m}^2$  ısı akısı altında  $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 6\text{mm}$  boyutlarında test edilen saf polipropilenin konik kalorimetre yanma modellemesi FDS 6.7.7 ile gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı ısı yayılım hızı (HRR) değişiminin deneysel ve modelleme sonuçları Şekil 4.130'da verilmiştir. FDS ile elde edilen model HRR değişiminde deneysel değişime göre tutuşma zamanının daha uzun ve maksimum ısı yayılım hızının bir miktar daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte yanmanın tamamlanma durumu deneysel sonuçlar ile çok iyi derecede uyumlu bulunmuştur. Modelleme ile deneysel sonuçlar arasındaki farklar değişken malzeme özellikleri ve uygulanan hesaplamalı akışkanlar dinamiği programının içeriğine ve kapasitesine bağlı olarak değiştiği rapor edilmektedir (Hietaniemi ve Mikkola 2010, Bal ve Rein, 2011, Kempel ve diğ. 2012, Linteris ve diğ. 2013, Liu ve diğ. 2014, Kim ve Bhattacharyya 2016, Kim ve diğ. 2019, Dutta ve diğ. 2019, Cheng ve diğ. 2020, Dutta ve diğ. 2021).



**Şekil 4.130:** Deneysel ve modelleme ile bulunan HRR değişimlerin karşılaştırılması

Konik kalorimetrede uygulanan ısı akısı malzemenin yangın davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bundan dolayı saf polipropilenin  $35 \text{ kW/m}^2$  dışında  $20 \text{ kW/m}^2$  ve  $50 \text{ kW/m}^2$  ısı akılarında da modelleme ve deneysel sonuçları elde edilerek Şekil 4.131’de karşılaştırmalar yapılmıştır. Farklı ısı akılarındaki modelleme çalışmasında girdi değerleri aynı olup sadece dış ısı akı değeri değiştirilerek sonuçlar elde edilmiştir. Genel olarak değişen ısı akısına bağlı olarak modelleme HRR değişimlerinin eğilimi deneysel değişimlerle uyum içindedir. Ayrıca ısı akısı arttıkça modelleme sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki farklar da azalmaktadır (Linteris 2011). Dış ısı akısı arttıkça hem deneysel hem de modellemede maksimum ısı yayılım hızı (PHRR) artmaktadır. Katı maddelerin tutuşması numunenin yüzey sıcaklığına bağlıdır. Dış ısı akısı azaldıkça, numunenin tutuşma zamanında (TTI) artışlar görülmektedir (Hietaniemi ve Mikkola 2010, Linteris ve diğ. 2013, Hohenwarter ve diğ. 2020). Modelleme ile elde edilen TTI değerleri deneysel verilerden biraz fazladır.

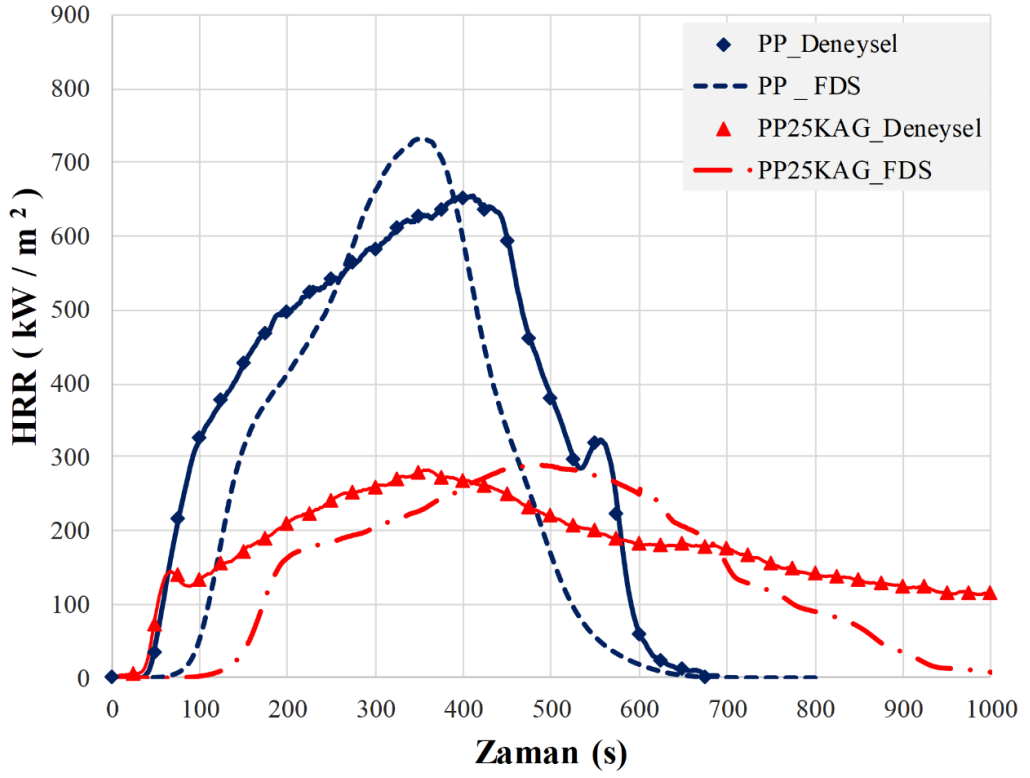


**Şekil 4.131:** Farklı ısı akılarında polipropilenin deneysel ve FDS sonuçlarının karşılaştırılması

% 25 KAG içeren polipropilen esaslı kompozit malzemenin 35 kW/m<sup>2</sup> ısı akısı altında testi sonucu elde edilen zamana bağlı HRR değişimi ile FDS modelleme ile elde edilen HRR değişimi Şekil 4.132’de karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmada, % 25 KAG ilavesi ile dikkate değer HRR değerlerinde düşme durumu modelleme sonucunda da görülmektedir. Bununla birlikte, saf polipropilende olduğu gibi modelleme sonuçlarında daha geç tutuşma görülmektedir. Ayrıca maksimum ısı yayılım hızında da benzer gecikme belirlenmiştir. KAG ilaveli polipropilen esaslı kompozit malzemenin özellikleri, karbon tabakası oluşumu ve karbon tabakasının özellikleri üzerine daha detay çalışmalar yapılması gerekmektedir (Seefeldt 2012, Ali ve diğ. 2021). Ayrıca, modelleme çalışmasında kullanılan hesaplamalı akışkanlar dinamiği programının özellikleri ve kapasitesinin de önemli olduğu değerlendirilmektedir.

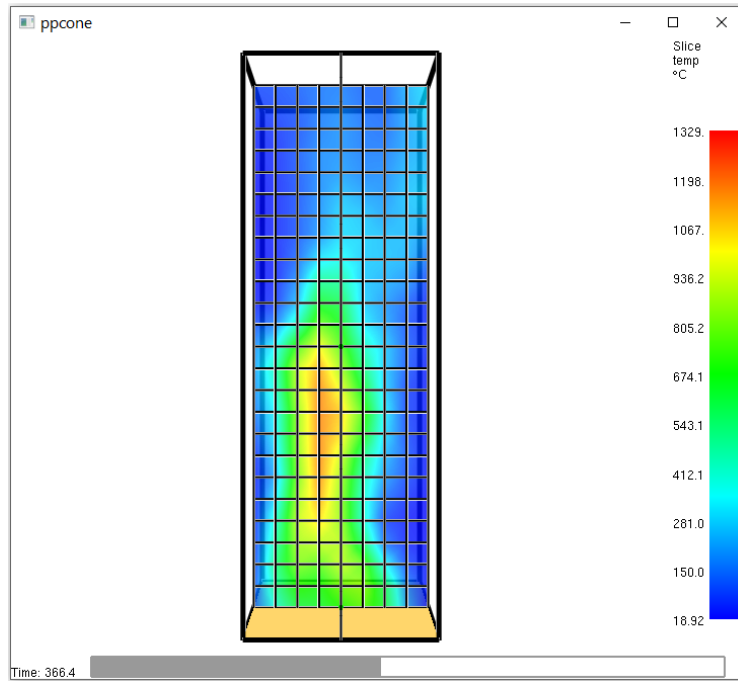
#### 4.5.4 Modelleme Sonuçlarının Görselleştirilmesi

“Smokeview” ve “PyroSim” programları, FDS modelleme görselleştirme için kullanılabilen programlardır. Bu programlar, FDS sonuçlarının üç boyutlu zamana bağlı görüntülenmesini sağlayabilmektedir. Düzlemsel dilimlerde is, sıcaklık ve hız gibi değerler görüntülenebilmektedir.



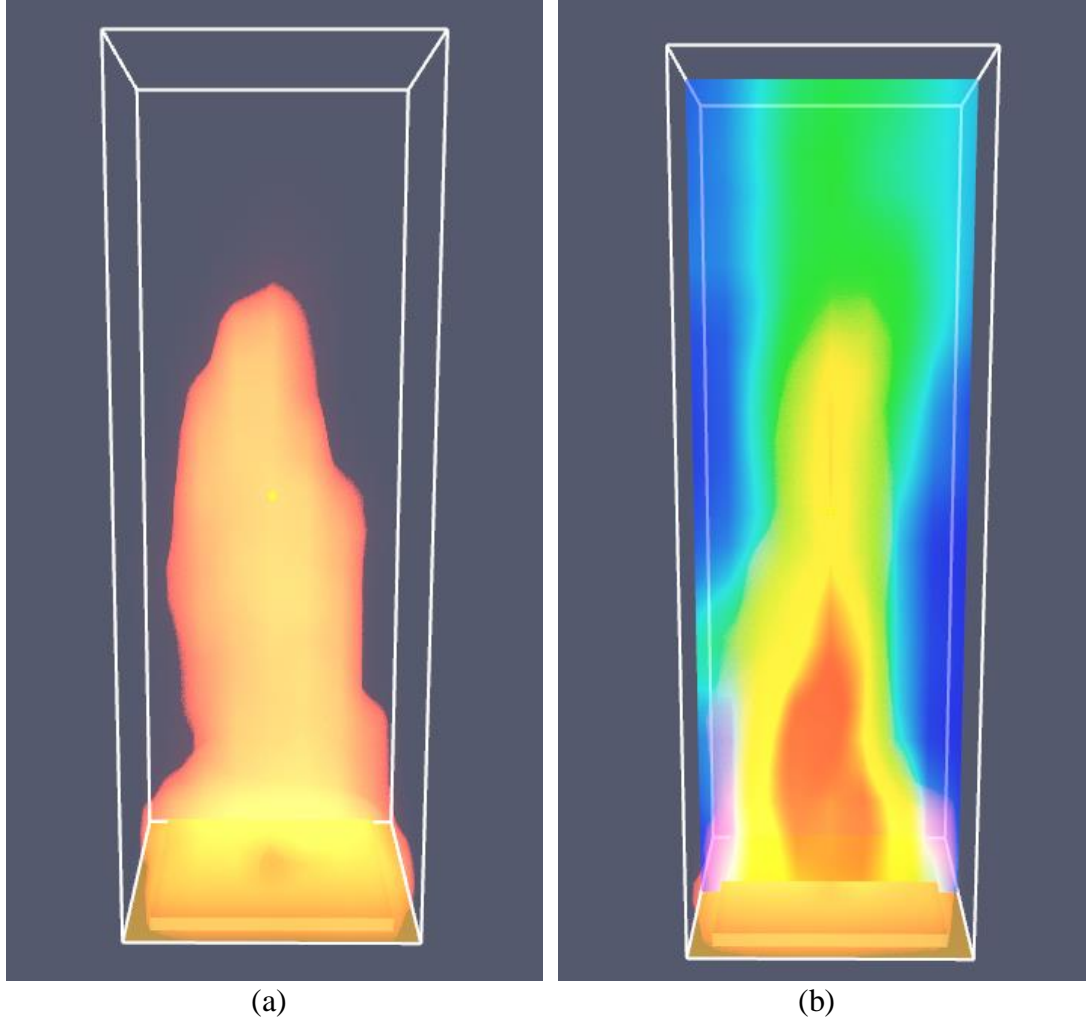
Şekil 4.132: PP ve PP25KAG kompozitin deneysel ve FDS HRR sonuçlarının karşılaştırılması

Sonuçların görselleştirilmesi için kullanılan Smokeview yardımcı programında ağ yapısının örnek bir görünümü Şekil 4.133'te gösterilmiştir.



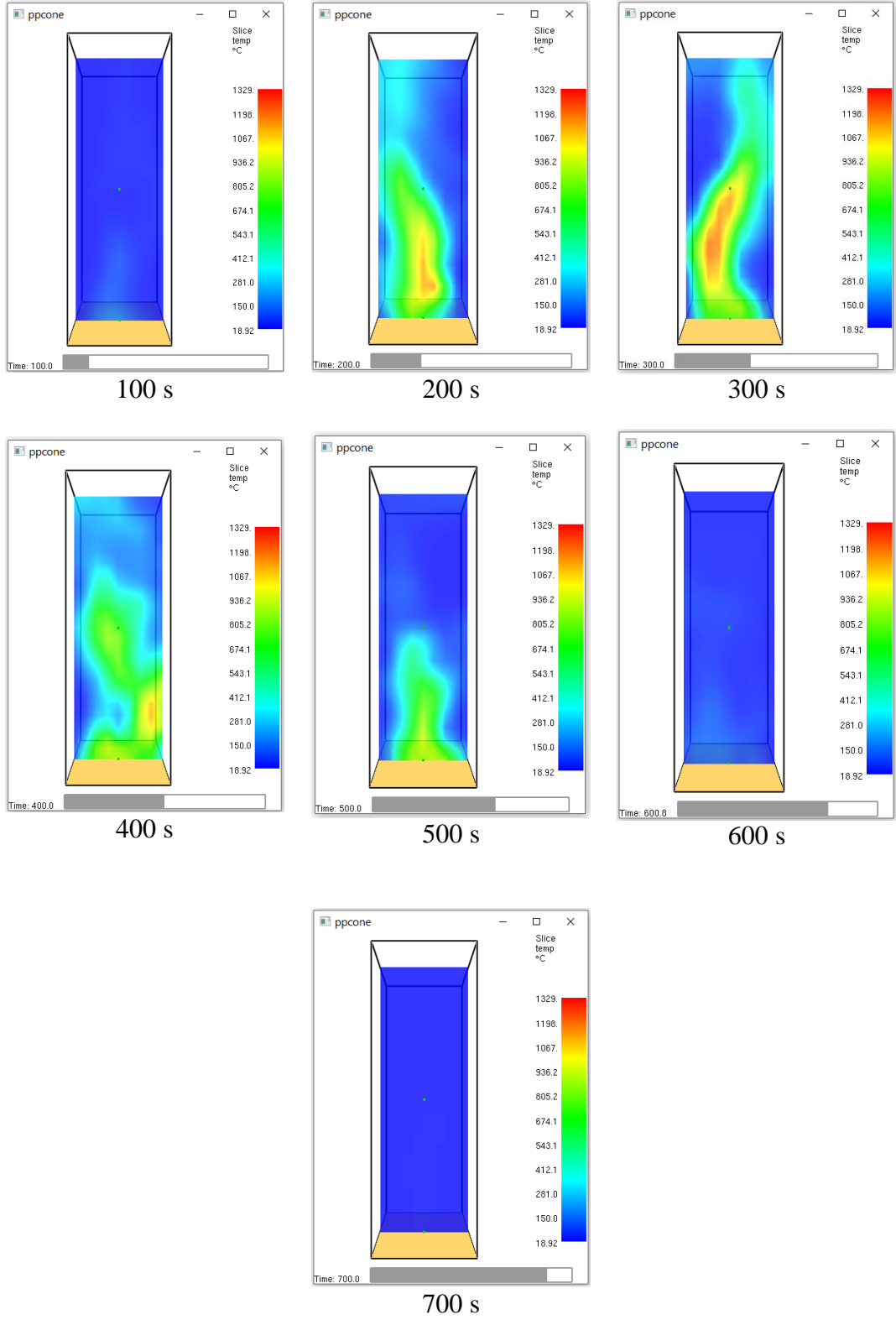
Şekil 4.133: Ağ yapısının görünümü

FDS modelleme ile elde edilen örnek ısı ve ısı yayılım hızı görünümüleri Şekil 4.134'te gösterilmiştir.



**Şekil 4.134:** FDS Smokeview çıktıları (a) İis (b) HRR

Ayrıca FDS modellemesinde alev görüntüleri ve zamana bağlı sıcaklık dağılımı görüntüleri de elde edilebilmektedir. Örnek olarak ham polipropilenin konik kalorimetrede  $35 \text{ kW/m}^2$  ısı akısı altında yanma sırasında zamana bağlı sıcaklık değişim görüntüleri Şekil 4.135'te verilmiştir. Genel olarak konik kalorimetre testinde elde edilen zamana bağlı HRR değişimi ile alev/sıcaklık görüntülerinin uyumlu olduğu değerlendirilmektedir. Saf polipropilenin maksimum ısı yayılım hızı 300. s ile 400. s arasında oluşmuştur. Alev/sıcaklık dağılımında da en büyük alevler 300. ve 400. saniyelerde görülmektedir. 700. saniye görüntüsünde de yanmanın tamamlanmış olduğu ve sıcaklıkların dikkate değer şekilde düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.135: FDS modellemede zamana bağlı sıcaklık değişimi görüntüleri

## 5. GENEL DEĞERLENDİRMELER

Bu tez kapsamında, farklı dolgu ve katkı maddelerinin polipropilen esaslı kompozit malzemelere ilave edilmesi ile bu malzemelerin ısıl bozunma ve yanma davranışlarına etkileri üzerine araştırmalar yapılmıştır. Polipropilen (PP) birçok alanda kullanılmasına rağmen kolayca tutuşarak yanabilen bir malzemedir. Bundan dolayı tutuşma ve yanma dirençlerini artırmak amacıyla polipropilenin içine farklı oranlarda tez kapsamında sentezlenen kabaran alev geciktirici sistem ilave edilmiştir. Ayrıca sinerjik etki oluşturmak için kabaran alev geciktirici (KAG) ile birlikte montmorillonit kili (MMT), borik asit (BA), lignin açısından zengin olan farklı organik maddelerin tozları (ceviz kabuğu tozu - CKT, fındık kabuğu tozu – FKT ve zeytin atığı tozu - ZAT) ve farklı uçucu küllerin (Çatalağzı – CUK, Kemerköy - KUK ve Afşin-Elbistan - AUK) kullanımı da incelenmiştir. Ayrıca, kabaran alev geciktirici olmadan sadece organik maddelerin ve uçucu külün (CUK) ilave edilme durumları da incelemeye alınmıştır. Deneysel çalışmalara ek olarak malzemelerin ısıl bozunma ve yanma modelleri üzerine de çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

### *Kabaran Alev Geciktirici (KAG) İlavesi*

KAG sentezinde amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritol (PER) kullanılmış olup (APP/PER) oranı (3/1) olarak ayarlanmıştır. KAG, polipropilene % 20 ve % 25 oranlarında ilave edilmiştir. % 20 KAG ilaveli PP esaslı kompozit malzemenin UL 94 testinde sınıflandırmaya girememiş olmasına rağmen % 25 KAG ilaveli kompozit malzeme UL 94 testinde V0 sınıfı şartlarını ve LOI testinde 29 değerini sağlamıştır. Bundan dolayı polipropilen esaslı kompozit malzemelerin karşılaştırılmasında baz olarak % 25 KAG içeren kompozit malzeme değerlendirmeye alınmıştır. KAG ilavesinin ısıl bozunma ve yanma dirençlerini artırdığı termogravimetrik analizler ve konik kalorimetre testleri ile tespit edilmiştir. KAG ilavesi, kompozit malzemenin erken bozunmaya başlamasına sebep olmakla birlikte oluşan karbon tabakası ile ısıl bozunma ve yanma dirençlerini artırdığı belirlenmiştir. KAG ilaveli kompozit malzemelerin konik kalorimetre testlerinde, PHRR, THR, is, CO ve CO<sub>2</sub> değerlerinde dikkate değer oranlarda düşüşler meydana geldiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, KAG yapısında bulunan azot içeriğine bağlı olarak NO emisyonunda artış tespit edilmiştir. KAG ilavesi, kompozitin erime sıcaklığında önemli bir değişim meydana getirmemesine karşın kristallenme sıcaklığının



yükselmesine ve camsı geçiş sıcaklığının düşmesine neden olmuştur. KAG ilavesi ile malzemelerin ısı iletim katsayısında bir miktar artış olduğu belirlenmiştir.

KAG ilaveli kompozitlerin saf polipropilene göre yoğunluğunda artış meydana gelmiş, fakat çekme dayanımı, eğilme dayanımı ve sertlikte düşüşler gerçekleşmiştir. Izod darbe deneyinde bütün numuneler kırılmış ve çentiksiz numunelerde darbe dayanımında azalma olurken, çentikli numunelerde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda beklenildiği gibi darbe dayanımında önemli düşüşler olmuştur. Polimer malzemelerde camsı geçiş sıcaklığının altında malzemeler gevreklenmektedir. Bundan dolayı düşük sıcaklıklarda darbe dayanımının daha düşük olması beklenen bir durumdur. SEM görüntülerinde KAG'nin polimer matrisinin içinde genel olarak homojen dağıldığı fakat bazı noktalarda KAG'nin az miktarlarda topaklandığı ve kümelenildiği görülmektedir. SEM EDX ve FTIR analizleri ile polipropilenin içine ilave edilen KAG maddelerinin varlığı gösterilmiştir.

#### *Montmorillonit Kil (MMT) İlavesi*

% 25 KAG içeren polipropilen esaslı kompozit malzemeye % 2 oranında MMT ilave edilmesinin PP içinde KAG'nin daha homojen dağılımına yardımcı olduğu SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Daha da önemli olarak MMT'nin KAG tarafından oluşturulan karbon tabakası içinde yer alarak karbon tabakasının daha sağlam olmasını ve buna bağlı olarak kompozit malzemelerin yanma direncinin dikkate değer oranda artmasına sebep olduğu UL 94, LOI ve konik kalorimetre testleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca, MMT ilavesi ile is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonlarında da belirli seviyelerde azalmalar olduğu belirlenmiştir. MMT ilavesinin KAG içeren polipropilen esaslı kompozit malzemelerin ısıl bozunma direncinin de artmasına katkı sağladığı termogravimetrik analizlerle ortaya konulmuştur. MMT ilavesinin kompozit malzemenin erime ve camsı geçiş sıcaklıklarında dikkate değer bir değişim meydana getirmemesine karşın kristallenme sıcaklığında bir miktar artışa sebep olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, MMT ilavesi ile kompozit malzemenin ısı iletim katsayısında az bir artış gözlemlenmiştir.

% 25 KAG ilavesi ile çekme, eğilme ve Izod darbe (çentiksiz, 23°C ve – 20 °C) dayanımları düşen polipropilen esaslı kompozit malzemeye % 2 MMT ilavesi ile bu dayanımların arttığı tespit edilmiştir. KAG/MMT içeren kompozitin çekme

dayanımı ham polipropilene eşit hale gelirken, eğilme dayanımı ham polipropilenin eğilme dayanımının da üzerine çıkmıştır. Ayrıca, % 25 KAG ilavesi ile Izod darbe (çentikli, 23°C ve – 20 °C) dayanımları artan kompozite % 2 MMT ilavesi ile dayanımlarda daha da yükselmeler olduğu belirlenmiştir. MMT ilavesi kompozit malzemenin sertliğinde dikkate değer değişime sebep olmamıştır. Bu kapsamda, % 25 KAG içeren polipropilen esaslı kompozit malzemeye % 2 MMT ilavesinin mekanik özellikleri de iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

% 25 KAG içeren polipropilen esaslı kompozit malzemeye % 2 MMT ilavesinin ısı, yanma ve mekanik özelliklerde olumlu etkileri dikkate alınarak BA, CKT, FKT ve ZAT içeren malzemelere de % 2 MMT ilaveleri yapılmıştır.

#### *Borik Asit (BA) İlavesi*

% 25 KAG ve % 2 MMT içeren polipropilen esaslı kompozit malzemeye alternatif olarak farklı oranlarda (% 1,25, % 2,5, % 3,75 ve % 5) BA ilave edilerek üretilen yeni kompozit malzemelerin özellikleri incelenmiştir. BA ilaveli kompozitlerde, BA ilave oranında KAG sentezinde asit kaynağı olarak kullanılan APP azaltılmıştır. Genel olarak, düşük oranlarda (% 1,25 ve % 2,5) BA ilave edildiğinde yanma direncine olumlu etki ettiği gözlemlenirken, oran artırılınca (% 3,75 ve % 5) olumlu etki azalmaktadır. % 1,25 ve % 2,5 borik asit ilaveli kompozitlerin UL 94 testinde V0 sınıfını sağlarken, LOI değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, BA (% 1,25 ve % 2,5) ilaveli kompozit malzemelerin konik kalorimetre testlerinde PHRR, THR, is, CO, CO<sub>2</sub> ve NO değerlerinin düştüğü ve kalan kütle miktarının arttığı belirlenmiştir. Kompozit malzemelerin yanma direncinin artmasında en iyi sinerjik etki % 2,5 BA ilavesi ile elde edilmiştir.

KAG sentezinde asit kaynağı olan APP yerine aynı oranda BA ilavesinin kompozit malzemenin maksimum bozunma sıcaklığı ve hızının az miktarda azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, BA ilavesi erime sıcaklığında önemli bir değişime sebep olmazken kristallenme sıcaklığının artmasına ve camı geçiş sıcaklığının düşmesine neden olmuştur. Bunlara ek olarak, BA ilavesinin malzemenin ısı iletim katsayısını artırdığı belirlenmiştir.

KAG sentezinde APP yerine BA ilavesi eğilme dayanımının ve sertliğin artmasına, çekme dayanımının azalmasına sebep olduğu tespit edilmiştir. Malzeme

yoğunluğunda dikkate değer değişim olmamıştır. Izod darbe deneyinde bütün numuneler kırılmış ve çentiksiz numunelerde darbe dayanımı azalırken çentikli numunelerde artış meydana gelmiştir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda beklenildiği gibi kompozit malzemelerin darbe dayanımlarında düşüşler olmuştur.

### *Organik Madde İlavesi*

Organik maddeler içerisinde lignin içeriği yüksek ceviz kabuğu tozu (CKT), fındık kabuğu tozu (FKT) ve zeytin atığı tozu (ZAT), KAG sistemi içerisinde karbon kaynağı olarak kullanılan PER yerine aynı oranda kullanılarak yeni üretilen kompozit malzemelerin özellikleri incelenmiştir. CKT, FKT ve ZAT içeren kompozit malzemeler UL 94 dikey yanma testinde V0 sınıflandırmasını sağlamakla birlikte LOI değerleri 26–32 arasında değişmiştir. KAG sisteminde karbon kaynağı olarak PER yerine CKT, FKT ve ZAT'nin kullanıldığı kompozitlerin konik kalorimetre yanma testlerinde tutuşma sonrası karbon tabakasının oluşmasında bir miktar gecikmeye bağlı olarak HRR, PHRR, THR, is, CO, CO<sub>2</sub> and NO değerlerinde az miktarlarda artışlar tespit edilmiştir. Bu artış miktarlarına rağmen bu kompozit malzemelerin yanma dirençlerinin ham polipropilene göre oldukça yüksek seviyede olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, sadece organik maddelerin % 5, % 15 ve % 25 oranlarda polipropilene ilavesi ile elde edilen kompozitlerin yanma dirençlerinin saf polipropilene göre sınırlı seviyede daha iyi olduğu görülmüştür.

KAG sentezinde PER yerine CKT, FKT ve ZAT kullanımı kompozit malzemelerin maksimum bozunma sıcaklığında dikkate değer değişmeye sebep olmaz iken maksimum bozunma hızını düşürmüştür. Ayrıca, kompozitlerin erime, kristallenme ve camsı geçiş sıcaklıklarında da düşmeler tespit edilmiştir. Bununla birlikte, kompozit malzemelerin ısı iletim katsayılarının arttığı görülmüştür.

CKT, FKT ve ZAT organik maddelerin PER yerine kullanılması ile elde edilen kompozitlerin sertlik ve yoğunluklarında dikkate değer değişimler görülmemekle birlikte çekme, eğilme ve darbe dayanımlarının belirli seviyelerde azaldığı tespit edilmiştir. Polipropilene sadece % 5, % 15 ve % 25 oranlarda CKT, FKT ve ZAT ilavelerinin genel olarak yoğunluğun, çekme ve darbe (çentiksiz) dayanımlarının azalmasına ve sertliğin, eğilme ve darbe (çentikli) dayanımlarının artmasına sebep oldukları tespit edilmiştir.

### *Uçucu Kül (UK) İlavesi*

% 25 KAG (APP/PER: 3/1) içeren polipropilen esaslı kompozit malzemeye % 2 oranında farklı uçucu küllerin (Çatalağzı – CUK, Kemerköy - KUK ve Afşin-Elbistan - AUK) ilaveleri ile elde edilen kompozit malzemelerin özellikleri incelenmiştir. Üç uçucu külün ilavesi de kompozit malzemenin LOI değerini 30'un üzerine çıkarmış olmakla birlikte, UL 94 testinde CUK ve AUK ilaveli kompozitlerin V0 sınıfına ve KUK ilaveli kompozit malzemenin de V1 sınıfına girdiği tespit edilmiştir. CUK, AUK ve KUK ilaveli kompozitlerin konik kalorimetre testleri sonucu elde edilen HRR dağılımı, PHRR, THR, kalan kütle, CO<sub>2</sub>, CO, is ve NO değerleri incelendiğinde CUK ilaveli kompozitin en düşük değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer bir deyişle % 25 KAG içeren polipropilen esaslı kompozit malzemenin polipropilen oranını % 2 oranında azaltıp yerine atık ve çevreye zararlı bir ürün olan CUK'nün % 2 oranında ilave edilmesi ile üretilen yeni kompozit malzemenin yanma direncinde dikkate değer artış olduğu tespit edilmiştir. AUK ilavesi ile malzemenin yanma direncinde dikkate değer olumsuzluklar görülmemekle birlikte KUK ilavesi PHRR, THR, CO<sub>2</sub> ve NO değerlerinde belirli seviyelerde artışlara sebep olmuştur.

% 2 CUK ilavesi maksimum bozunma sıcaklığında bir miktar artışa sebep olurken maksimum bozunma hızında dikkate değer bir değişim görülmemiştir. Ayrıca, erime ve kristallenme sıcaklıklarında dikkate değer değişim görülmemiş olmakla birlikte camsı geçiş sıcaklığında az bir düşüş ve ısı iletim katsayısında artış tespit edilmiştir. Mekanik özellikler incelendiğinde en iyi ısıl ve yanma dirençleri sağlayan % 2 CUK ilavesinin yoğunluk, eğilme dayanımı ve sertlikte artışlara sebep olurken çekme ve darbe dayanımlarında belirli seviyelerde düşmelere sebep olduğu tespit edilmiştir.

Polipropilen esaslı kompozit malzemede % 2 oranında CUK ilavesinin genel olarak malzeme özelliklerinde iyileştirme sağlaması dikkate alınarak CUK içeriği daha yüksek kompozit malzemeler üretilmiştir. Yeni kompozit malzemelerde KAG oranı % 20 ve % 10'a düşürülerek azaltılan miktarlar kadar CUK ilaveleri yapılmıştır. Ayrıca KAG kullanılmadan saf polipropilene % 25 oranında CUK ilavesi yapılarak da yeni bir kompozit malzeme üretilmiştir. Bu yeni kompozit malzemeler içerisinde sadece % 5 CUK / % 20 KAG içeren polipropilen esaslı kompozit malzeme UL 94 testinde V0

sınıfına girebilmiştir. Bu kompozitin LOI değeri de 28 olarak belirlenmiştir. Ayrıca konik kalorimetre testlerinde, % 5 CUK / % 20 KAG içeren kompozit malzemenin % 25 KAG içeren kompozit malzemedan daha iyi yanma direnci sağladığı tespit edilmiştir. Kompozit malzeme içerisinde KAG oranının % 20'ye düşürülerek, % 5 CUK ilavesinin genel olarak malzemenin ısı ve mekanik özelliklerinde dikkate değer olumsuz etkiler yapmadığı belirlenmiştir.

CUK'nün % 25 oranında dolgu maddesi olarak kullanıldığı polipropilen esaslı kompozit malzemenin tez kapsamında belirlenen özellikleri incelendiğinde belirli alanlarda bu kompozitin de kullanılabileceği değerlendirilmektedir.

### *Isıl Bozunma ve Yanma Modellemeleri*

FDS (yangın dinamikleri simülatörü) programı kullanılarak ham polipropilen malzemenin ısı bozunma ve yanma modellemeleri gerçekleştirilmiştir. FDS programı ile elde edilen ısı bozunma modelleme sonuçları deneysel olarak termogravimetrik analiz ile elde edilen ısı bozunma sonuçları ile iyi seviyede uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, yanma modellemesinde elde edilen sonuçların konik kalorimetre deney sonuçları ile karşılaştırılması yapıldığında genel olarak bir uyum görülmekle birlikte malzemenin tutuşma ve yanmanın başlangıç bölgelerinde bir miktar farklılıklar görülmüştür. Ayrıca kabaran alev geciktirici ilaveli polipropilen esaslı kompozit malzemenin deneysel ve modelleme sonuçları karşılaştırılmış olup yine genel olarak uyum görülmekle birlikte ham malzemede olduğu gibi modelleme sonuçlarının tutuşma ve yanmanın başlangıç bölgelerinde gecikmeler olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan literatüre kazandırılacak bilimsel sonuçlar elde edilmiş olmakla birlikte ısı bozunma ve yanmaya dirençli polipropilen esaslı kompozit malzeme geliştirilmesi kapsamında kullanılan kil, borik asit, organik maddeler ve uçucu küller ülkemizde bulunan ürünler olup bu ürünlerin ilgili endüstriyel alanlarda uygulama potansiyelleri bulunduğu değerlendirilmektedir.

Bu tez içeriği ile ilgili ileri tarihlerde yapılabilecek yeni çalışmalar için öneriler şu şekilde sıralanabilir. Öncelikle, bu tez kapsamında polipropilen esaslı kompozit malzeme üretiminde kullanılan malzemelerin diğer polimerler için de uygulamaya alınabileceği düşünülmektedir. Ayrıca ülkemizde bulunabilen farklı inorganik ve

organik maddelerin polimerlerin ısıl bozunma ve yanma direncini artırma amaçlı kullanımları için çalışmalar yapılabilir. Bu çerçevede partiküllerin polimere uyumunun daha iyi sağlanabilmesi için partikül boyutu küçültme, partiküllerin yüzey kaplamaları ve farklı uyumlaştırıcı maddeler üzerine çalışmalar gerçekleştirilebilir. Daha iyi yanma modellemeleri gerçekleştirilebilmesi için malzeme özelliklerin daha detaylı belirlenmesi gerektiği ve farklı hesaplamalı akışkanlar dinamiği programları ile çalışmalar yapılabileceği değerlendirilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

Akbaş, S., Güleç, T., Tufan, M., Taşcıoğlu, C. ve Peker, H., “Fındık kabuklarının polipropilen esaslı polimer kompozit üretiminde değerlendirilmesi”, *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 14 (1), 50–56, (2013).

Akgul, O., Acarali, N. B., Tugrul, N., Derun, E. M. and Piskin, S., “X-Ray, thermal, FT-IR and morphological studies of zinc borate in presence of boric acid synthesized by ulexite”, *Periodico di Mineralogia*, 83(1), 77–88, (2014).

Ali, I., Kim, N.K. and Bhattacharyya, D., “Effects of graphene nanoplatelets on mechanical and fire performance of flax polypropylene composites with intumescent flame retardant”, *Molecules*, 26, doi.org/10.3390/molecules26134094, (2021).

ASTM E-1354–09, Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter, U.S.A.: ASTM International, (2009).

ASTM D1622–08, Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, U.S.A.: ASTM International, (2008).

ASTM D2863, Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), U.S.A.: ASTM International, (2020).

ASTM D3801, Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances, ASTM International, West Conshohocken, PA, U.S.A., (2006).

ASTM C1113, Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire (Platinum Resistance Thermometer Technique), U.S.A.: ASTM International, (2013).

ASTM D256, Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics, U.S.A.: ASTM International, (2013).

ASTM D638, Standard test method for tensile properties of plastics, U.S.A.: ASTM International, (2014).

ASTM D790, Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, U.S.A.: ASTM International, (2017).

ASTM E11, Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves, U.S.A.: ASTM International, (2022).

Aydinli, B. and Caglar, A., “The investigation of the effects of two different polymers and three catalysts on pyrolysis of hazelnut Shell”, *Fuel Processing Technology*, 93, 1–7, (2012).

Ayrilmiş, N., Akbulut, T., Dundar, T., White, R.H., Mengelöglu, F., Buyuksari, U., Candan, Z. and Avci, E., “Effect of boron and phosphate compounds on physical, mechanical and fire properties of wood–polypropylene composites”, *Construction and Building Materials*, 33, 63–69, (2012).

Bahreyni, E., Farid M., Fakhari, M.A. and Farid, M., “Ammonium polyphosphate and organically–modified montmorillonite synergistic effect on flame–retardant and foaming properties of high density polyethylene/walnut shell powder biocomposite”, *Iranian Journal of Polymer Science Technology*, 30(4), 299–310, (2017).

Bal, N. and Rein, G., “Numerical investigation of the ignition delay time of a translucent solid at high radiant heat fluxes”, *Combustion and Flame*, 158, 1109–1116, (2011).

Banat, R. and Fares, M. M., “Thermo–gravimetric stability of high density polyethylene composite filled with olive shell flour”, *American Journal of Polymer Science*, 5(3), 65–74, (2015).

Beşergil, B., Enstrümantal analiz temel ilkeler, Ankara: Gazi Kitabevi, 657-662, (2015).

Bilgiç, C. ve Bilgiç, Ş., “Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to analysis of clays”, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8, 37–46, (2019).

Blanco López, M. C., Blanco, C. G., Martínez–Alonso, A. and Tascón, J. M. D., “Composition of gases released during olive stones pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65, 313–322, (2002).

Blanco I., Cicala, G., Latteri, A., et al., “Thermal characterization of a series of lignin-based polypropylene blends”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127, 147–153, (2017).

Blissett, R.S. and Rowson, N.A., “A review of the multi-component utilisation of coal fly ash”, *Fuel*, 97, 1–23, (2012).



Borazan, D., “Fındık kabuğu veya ceviz kabuğu takviyeli polyester esaslı kompozitlerin üretimi ve özelliklerin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, (2015).

Bounagui, A., Benichou, N., McCartney, C. and Kashef, A., “Optimizing the grid size used in CFD simulations to evaluate fire safety in houses”, In 3rd NRC Symposium on Computational Fluid Dynamics, High Performance Computing and Virtual Reality, National Research Council, Canada, 1–8, Ottawa, (2003).

Brohus, H., Nielsen, P.V., Petersen, A.J. and Sommerlund-Larsen, K., “Sensitivity analysis of fire dynamics simulation”, The International Conference on Air Distribution in Rooms, Roomvent - Helsinki, Finland, 3-13, FINVAC, (2007).

Caglar, A., and Aydinli, B., “Isothermal co-pyrolysis of hazelnut shell and ultra-high molecular weight polyethylene: The effect of temperature and composition on the amount of pyrolysis products”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 304–309, (2009).

Cai-min, F., Yi, Z., Dong, L., Si-wei, L., Zhen-guo, C. and Jia-ruì, X., “Flame retardant mechanism of a novel intumescent flame retardant polypropylene”, *Procedia Engineering*, 52, 97–104, (2013).

Cai, N., and Chow, W.K., “Numerical studies on heat release rate in roomfire on liquid fuel under different ventilation factors”, *Hindawi publishing corporation international journal of chemical engineering*, doi:10.1155/2012/910869, (2012).

Canetti, M., Bertini, F., Chirico, A. D. and Audisio, G., “Thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin”, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 494–498, (2006).

Carvill, J., *Mechanical Engineer’s Data Handbook*, London : Butterworth-Heinemann, 102–145, (1993).

Cheewawuttipong, W., Fuoka, D., Tanoue, S., Uematsu, H. and Iemoto, Y., “Thermal and mechanical properties of polypropylene/boron nitride composites”, *Energy Procedia*, 34, 808–817, (2013).

Chen, X., Yu, Z, Liu, W., and Zhang, S., “Synergistic effect of decabromodiphenyl ethane and montmorillonite on flame retardancy of polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1520–1525, (2009).

Chen, S., Wang, B., Kang J., Chen, J., Gai, J., Yang, L. and Cao, Y., “Synergistic effect of organic vermiculite on the flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites”, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 52, 1212–1225, (2013).

Chen, L., Xu H. F., He, S., Du, Y., Yu, N., Du, X., Lin, J. and Nazarenko, S., “Thermal conductivity performance of polypropylene composites filled with polydopamine–functionalized hexagonal boron nitride”, *PLoS ONE*, doi.org/10.1371/journal.pone.0170523, (2017).

Chen, H., Wang, J., Ni, A., Ding, A., Han, X. and Sun, Z., “The effects of a macromolecular charring agent with gas phase and condense phase synergistic flame retardant capability on the properties of PP/IFR composites”, *Materials*, 11, 111, doi:10.3390/ma11010111, (2018).

Chen, J., Wang, J., Ding, A., Ni, A. and Chen, H., “Flame retardancy and mechanical properties of glass fibre reinforced polyethylene composites filled with novel intumescent flame retardant”, *Composites Part B: Engineering*, doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107555, (2019).

Chen, T.B.Y., Cordeiro, I.M.C., Yuen, A.C.Y., Yang, W., Chan, Q.N., Zhang, J., Cheung, S.C.P. and Yeoh, G.H., “An investigation towards coupling molecular dynamics with computational fluid dynamics for modelling polymer pyrolysis”, *Molecules*, 27(1), 292, (2022).

Cheng, Z., Liao, D., Hu, X., Li, W., Xie, C., Zhang, H. and Yang, W., “Synergistic fire retardant effect between expandable graphite and ferrocene–based non–phosphorus polymer on polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 178, doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109201, (2020).

Chirico, A. D., Armanini, M., Chini, P., Cioccolo, G., Provasoli, F. and Audisio, G., “Flame retardants for polypropylene based on lignin”, *Polymer Degradation and Stability*, 79, 139–145, (2003).

Cohen B. D. “Verification and validation of the soot deposition model in fire dynamics simulator”, Master thesis, University of Maryland, College Park, (2010).

Costes, L., Laoutid, F., Aguedo, M., Richel, A., Brohez, S., Delvosalle, C. and Dubois, P., “Phosphorus and nitrogen derivatization as efficient route for improvement of lignin flame retardant action in PLA”, *European Polymer Journal*, 84, 652–667, (2016).

Costiuc, L., Tierean M., Baltes L. and Patachia S., “Experimental investigation on the heat of combustion for solid plastic waste mixtures”, *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(6), 1295-1302, (2015).

Çengel, Y.A. ve Cimbala, J.M., Akışkanlar mekaniği temelleri ve uygulamaları, (Çev: Engin T.), Palme yayıncılık, 41-84, (2014).

Coşkun, R., Yıldız, A. and Delibaş, A., “Removal of methylene blue using fast sucking adsorbent”, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(2), 398–409, (2017).

Dahiya, J. B., Kumar, N., Bockhorn, H., “Fire performance and thermal stability of polypropylene nanocomposites containing organic phosphonate and ammonium polyphosphate additives”, *Fire and Materials*, 38, 1–12, (2014).

Dang, L., Nai, X., Liu, X., Zhu, D., Dong, Y. and Li, W., “Mechanical and flame retardant properties of isotactic polypropylene/ magnesium oxysulfate whisker composite”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 31(4), 514–534, (2018).

Demir, H., Arkış, E., Balköse, D. and Ülkü, S., “Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives”, *Polymer Degradation and Stability*, 89, 478–483, (2005).

Demirbas, A., “Fuel characteristics of olive husk and walnut, hazelnut, sunflower and almond shells”, *Energy Sources*, 24(3), 215–221, (2002).

Demirbas, A., “Combustion characteristics of different biomass fuels”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 219–230, (2004).

Demirbas, A., “Pyrolysis mechanisms of biomass materials”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31 (13), 1186–1193, (2009).

Diagne, M., Guéye M., Vidal, L. and Tidjani, A., “Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay”, *Polymer Degradation and Stability*, 89, 418-426, (2005).

Dike, A. S. and Mindivan, H., “Mechanical properties of polypropylene based composites reinforced with B<sub>4</sub>C”, *Advanced Materials Research*, 685, 19–23, (2013).

Dittrich, B., Wartig, K., Mülhaupt, R. and Scharrel, B., “Flame-retardancy properties of intumescent ammonium poly(phosphate) and mineral filler magnesium hydroxide in combination with graphene”, *Polymers*, 6, 2875–2895, (2014).

Dogan, M., Yılmaz, A. and Bayramlı, E., “Synergistic effect of boron containing substances on flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites”, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2584–2588, (2010).

Dogan, M. and Bayramlı, E., “Synergistic effect of boron containing substances on flame retardancy and thermal stability of clay containing intumescent polypropylene nanoclay composites”, *Polymers for Advanced Technologies*, 22, 1628–1632, (2011).

Dong, Q., Liu, M., Ding, Y., Wang, F., Gao, C., Liu, P., Wen, B., Zhang, S. and Yang, M., “Synergistic effect of DOPO immobilized silica nanoparticles in the intumescent flame retarded polypropylene composites”, *Polymers for Advanced Technologies*, 24, 732–739, (2013).

Dong, Y., Jow, J. and Lai, S., “Fly ash based fillers and flame retardants”, (ed. Robert Carroll), *World of coal ash (WOCA) conference in Nashville*, American Coal Ash Association (ACAA) and the University of Kentucky Center for Applied Energy Research (CAER), (2015).

Dorum, A., Koçak, Y., Yılmaz, B. ve Uçar, A., “Uçucu kül katkılı çimento hidratasyonuna elektrokinetik özelliklerin etkisi”, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25(3), 449–457, (2010).

Du, B., Guo, Z. and Fang, Z., “Effects of organo-clay and sodium dodecyl sulfonate intercalated layered double hydroxide on thermal and flame behaviour of intumescent flame retarded polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1979–1985, (2009<sup>a</sup>).

Du, B., Guo, Z., Song, P., Liu, H., Fang, Z. and Wu, Y., “Flame retardant mechanism of organo-bentonite in polypropylene”, *Applied Clay Science*, 45, 178–184, (2009<sup>b</sup>).

Dutta, S., Kim, N.K., Das, R., and Bhattacharyya, D., “Effects of sample orientation on the fire reaction properties of natural fibre composites”, *Composites Part B: Engineering*, 157, 195–206, (2019).

Dutta, S., Kim, N.K., Das, R. and Bhattacharyya, D., “Evaluating orientation effects on the fire reaction properties of flax-polypropylene composites”, *Polymers*, 13, doi.org/10.3390/polym13162586, (2021).

Elkhalifah, A. E. I., Murugesan, T. and Bustam, M. A., “Characterization of different cationic forms of montmorillonite by FTIR, XRD and TGA techniques”, National Postgraduate Conference, doi:10.1109/NatPC.2011.6136275, (2011).

Estevao, L. D. R., Nascimento, R. S. V., Bras, M. L. and Delobel, R., “Spent oil refinery catalyst: a synergistic agent in intumescent formulations for polyethylenic materials”, (eds: M.L. Bras, S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama, C. Wilkie), *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*, London: Royal Society of Chemistry, 313-326, (2005).

Fang, J., Zhang, L., Sutton, D., Wang, X. and Lin, T., “Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres”, *Journal of Nanomaterials*, doi:10.115/2012/388639, (2012).

Feng, C., Liang, M., Jiang J., Huang, J. and Liu, H., “Synergistic effect of a novel triazine charring agent and ammonium polyphosphate on the flame retardant properties of halogen-free flame retardant polypropylene composites”, *Thermochimica Acta*, 627–629, 83–90, (2016).

Ferng, Y.M. and Liu, C.H. “Investigating the burning characteristics of electric cables used in the nuclear power plant by way of 3-D transient FDS code”, *Nuclear Engineering and Design*, 241, 88–94, (2011).

Filho, F. G. R., Melo, T. J. A., Rabello, M. S. and Silva, S. M. L., “Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite”, *Polymer Degradation and Stability*, 89, 383–392, (2005).

Fina, A., Cuttica, F. and Camino, G., “Ignition of polypropylene / montmorillonite nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2619–2626, (2012).

Genovese, A. and Shanks, R. A., “Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate”, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 2–13, (2007).

Gopanna, A., Mandapati, R. M., Thomas, S. P., Rajan, K. and Chavali, M., “Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis”, *Polymer Bulletin*, 76, 4259–4274, (2019).

- Grewolls, K., “Probabilistic Modelling of Sensitivity in Fire Simulations”, Doctoral thesis, University of Central Lancashire, Lancashire, (2013).
- Guan, Y., Liao, W., Xu, Z., Chen, M., Huang, J. and Wang, Y., “Improvement of the flame retardancy of woodfibre/ polypropylene composites with ideal mechanical properties by a novel intumescent flame retardant system”, *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 59865–59873, (2015).
- Gülsoy, H.Ö. and Taşdemir, M., “Physical and mechanical properties of polypropylene reinforced with Fe particles”, *International Journal of Polymeric Materials*, 55, 619–626, (2006).
- Gürü, M., Aruntaş, Y., Tüzün, F.N. and Bilici, İ., “Processing of urea–formaldehyde–based particleboard from hazelnut shell and improvement of its fire and water resistance”, *Fire and Materials*, 33, 413–419, (2009).
- Hayati–Ashtiani, M., “Use of FTIR Spectroscopy in the characterization of natural and treated nanostructured bentonites (Montmorillonites)”, *Particulate Science and Technology: An International Journal*, 30(6), 553–564, (2012).
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S. and Kucukbayrak, S., “Effects of torrefaction on lignin–rich biomass (hazelnut shell): Structural variations”, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 9, doi.org/10.1063/1.4997824, (2017).
- Hietaniemi, J. and Mikkola, E., “Design Fires for Fire Safety Engineering”, VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, 60-65, (2010).
- Hohenwarter, D., Mattausch, H., Fischer, C., Berger, M. and Haar, B., “Analysis of the fire behavior of polymers (PP, PA 6 and PE-LD) and their improvement using various flame retardants”, *Materials*, 13, 5756, doi:10.3390/ma13245756, (2020).
- Hou, J. “Distribution curves for interior furnishings on CO<sub>2</sub>, CO, HCN, soot and heat of combustion”, Master Thesis, University of Canterbury, Christchurch, (2011).
- Huang, N. H., Chen Z. J., Wang, J. Q. and Wei, P., “Synergistic effects of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene”, *eXPRESS Polymer Letters*, 4(12), 743–752, (2010).
- Hull, T. R., Witkowski, A. and Hollingbery, L., “Fire retardant action of mineral fillers”, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1462–1469, (2011).

Ierardi, J.A. and Barnett. J.R., “A Quantitative method for calibrating CFD model calculations”, Proceedings of the CIB-CTBUH International Conference on Tall Buildings, Malaysia, 507–514, (2003).

Isbasar, C., Bayramlı, E. and Hacaloglu, J., “Direct pyrolysis mass spectrometry analyses of polyamide–6 containing melamine and boron compounds”, *Polymer Composites*, 34(8), 1389-1395, (2013).

Jeencham, R., Suppakarn, N. and Jarukumjorn, K., “Effect of flame retardants on flame retardant, mechanical, and thermal properties of sisal fiber/polypropylene composites”, *Composites Part B: Engineering*, 56, 249–253, (2014).

Jeyageetha, C. J. and Kumar, S. P., “Study of SEM/EDXS and FTIR for fly ash to determine the chemical changes of ash in marine environment”, *International Journal of Science and Research*, 5(7), 1688-1693, (2013).

Jiang, Y., “Decomposition ignition and flame spread on furnishing materials” Ph.D Thesis, Victoria University, Australia, (2006).

Jimenez, M., Duquesne, S. and Bourbigot, S., “Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action”, *Thermochimica Acta*, 449, 16–26, (2006<sup>a</sup>).

Jimenez, M., Duquesne, S. and Bourbigot, S., “Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating”, *Surf & Coatings Technology*, 201, 979–987, (2006<sup>b</sup>).

Jung, M. R., Horgen, F. D., Orski, S. V., Rodriguez, C. V., Beers, K. L., et al., “Validation of ATR FT–IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms”, *Marine Pollution Bulletin*, 127, 704–716, (2018).

Kalaitzidou, K., Fukushima, H. and Drzal, L.T., “Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets”, *Carbon*, 45, 1446–1452, (2007).

Kaya, N., Atagur, M., Akyuz, O., Seki, Y., Sarikanat, M., Sutcu, M., Seydibeyoglu, M. O. and Sever, K., “Fabrication and characterization of olive pomace filled PP composites”, *Composites Part B: Engineering*, 150, 277-283, (2018<sup>a</sup>).

Kaya, N., Yıldız, Z. and Ceylan, S., “Preparation and characterisation of biochar from hazelnut shell and its adsorption properties for methylene blue dye”, *Politeknik Dergisi*, 21(4), 765–776, (2018<sup>b</sup>).

Kempel, F., Schartel, B., Linteris, G.T., Stoliarov, S.I., Lyon, R.E., Walters, R.N. and Hofmann, A., “Prediction of the mass loss rate of polymer materials: Impact of residue formation”, *Combustion and Flame*, 159, 2974–2984, (2012).

Khan, S.A., Uddin, I., Moez, S. and Ahmad, A., “Fungus–Mediated preferential bioleaching of waste material such as fly – ash as a means of producing extracellular, protein capped, fluorescent and water soluble silica nanoparticles”, *PLoS ONE*, 9(6), doi:10.1371/journal.pone.0107597, (2014).

Khemka, P., “Plastics in the automotive industry – which materials will be the winners and losers? [online]”, (15 Ekim 2020), <https://www.nexant.com/resources/plastics–automotive–industry–which–materials–will–be–winners–and–losers#:~:text=More%20than%2070%25%20of%20the,%2C%20polyurethan e%2C%20polyamides%20and%20PVC>, (2020).

Kim, N. K. and Bhattacharyya, D., “Development of fire resistant wool polymer composites: Mechanical performance and fire simulation with design perspectives”, *Materials & Design*, 106, 391–403, (2016).

Kim, N.K., Dutta, S. and Bhattacharyya, D., “Heat and smoke production of flax fibre reinforced composites under horizontal and vertical orientations”, *Composites Part B: Engineering*, 178, doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107467, (2019).

Kissel, W., J., Han J., H. and Meyer, J., A., “Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications”, (ed : H.G. Karian), Handbook polypropylene and polypropylene composites, New York: Dekker Publishing, 15–20, (2015).

Krevelen, D.W.V. and Nijenhuis, K.T., Properties of polymers; their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Oxford; Elsevier Publishing, 853-854, (2009).

Kulkarni, M.B. and Mahanwar, P.A., “Studies on the effect of maleic anhydride–grafted polypropylene with different MFI on mechanical, thermal and morphological properties of fly ash–filled PP composites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(12), 1679–1700, (2014).

Kurt, R. and Mengenöglü, F., “Utilization of boron compounds as synergists with ammonium polyphosphate for flame retardant wood–polymer



composites”, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 35, 155–163, (2011).

Kuźnia, M., Magiera, A. and Pielichowska, K., “Fluidized bed combustion fly ash as filler in composite polyurethane materials”, *Waste Management*, 92, 115–123, (2019).

Lai, X., Zeng, X., Li, H., Liao, F., Yin, C. and Zhang, H., “Synergistic effect of phosphorus-containing montmorillonite with intumescent flame retardant in polypropylene”, *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 51(6), 1186–1198, (2012).

Lai, X., Qiu, J, Li, H., Zeng X., Tang, S., Chen, Y., and Chen, Z., “Flame-retardant and thermal degradation mechanism of caged phosphate charring agent with melamine pyrophosphate for polypropylene”, *International Journal of Polymer Science*, doi.org/10.1155/2015/360274, (2015).

Lan, Y., Li, D., Yang, R., Liang, W., Zhou, L. and Chen, Z., “Computer simulation study on the compatibility of cyclotriphosphazene containing aminopropylsilicone functional group in flame retarded polypropylene/ammonium polyphosphate composites”, *Composites Science and Technology*, 88, 9–15, (2013).

Li, W., Liao, D., Hu, X., Cheng, Z. and Xie, C., “Synergistic improvement of fire retardancy and mechanical properties of ferrocene-based polymer in intumescent polypropylene composite”, *Polymers for Advanced Technologies*, 30(9), 2402–2413, (2019).

Liang, J. Z. and Li, F.H., “Simulation of heat transfer in hollow-glass-bead-filled polypropylene composites by finite element method”, *Polymer Testing*, 26, 419–424, (2007).

Liang, J. Z., “Tensile and flexural properties of polypropylene composites filled with highly effective flame retardant magnesium hydroxide”, *Polymer Testing*, 60, 110–116, (2017).

Linteris, G.T., Gewuerz L., McGrattan, K. and Forney, G., “Modeling solid sample burning with FDS”, Maryland: Fire Research Division Building and Fire Research Laboratory, 7178, (2004).

Linteris, G.T., “Numerical simulations of polymer pyrolysis rate: Effect of property variations”, *Fire and Materials*, 35, 463–480, (2011).

Linteris, G.T., Lyon, R.E. and Stoliarov, S.I., “Prediction of the gasification rate of thermoplastic polymers in fire-like environments”, *Fire Safety Journal*, 60, 14–24, (2013).

Liu, Y., Wang, J., Deng, C., Wang, D., Song, Y. and Wang, Y., “The synergistic flame-retardant effect of O-MMT on the intumescent flame-retardant PP/CA/APP systems”, *Polymers for Advanced Technologies*, 21, 789–796, (2010).

Liu, Y., Deng, C., Zhao, J., Wang, J., Chen, L. and Wang, Y., “An efficiently halogen-free flame-retardant long-glass-fiber-reinforced polypropylene system”, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 363–370, (2011).

Liu, H., Zhong, Q., Kong, Q., Zhang, X., Li, Y. and Zhang, J., “Synergistic effect of organophilic Fe-montmorillonite on flammability in polypropylene/intumescent flame retardant system”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 117, 693–699, (2014).

Liu, Y., Zeng, F., Sun, B., Jia, P. and Graham, I.T., “Structural characterizations of aluminosilicates in two types of fly ash samples from shanxi province, North China”, *Minerals*, 9 (6), doi.org/10.3390/min9060358, (2019).

Liu, T., Yang Q., Gong, X., Wang L., Yao, E. and Zou, H., “Investigation on thermal conductivities of pentaerythritol-graphene composites for thermal energy storage”, *Heat and Mass Transfer*, 57, 1909–1919, (2021).

Lyon, R.E., Filipczak, R., Walters, R.N., Crowley, S. and Stoliarov, S.I., “Thermal analysis of polymer flammability”, (Rapor No; DOT/FAA/AR-07/2) Virginia: National Technical Information Service (NTIS), (2007).

Ma, H., Tong, L., Xu, Z. and Fang, Z., “Intumescent flame retardant–montmorillonite synergism in ABS nanocomposites”, *Applied Clay Science*, 42, 238–245, (2008).

Madrzykowski, D. and Walton, W. D., Heat release rate experiments and FDS simulations, Washington: NIST Special Publication SP-1021, 78-93, (2004).

Maina, E.W., Wanyika, H.J. and Gacanja, A.N., “Instrumental characterization of montmorillonite clay by FT-IR and XRD from J.K.U.A.T farm, in the Republic of Kenya”, *Chemistry and Materials Research*, 7(10), 43-49, (2015).

Manoharan, N. and Selvakumar, V., "Cryogenic Mechanical Properties of PP/MMT Polymer Nanocomposites", *Indian Journal of Science and Technology*, 7(S7), 16-23, (2014).

Marosi, G., Marton, A., Szep, A., Csontos, I., Keszei, S., Zimonyi, E., Toth, A., Almeras, X. and Bras, M.L., "Fire retardancy effect of migration in polypropylene nanocomposites induced by modified interlayer", *Polymer Degradation and Stability*, 82, 379–385, (2003).

Matala, A. and Hostikka, S., "Probabilistic simulation of cable performance and water based protection in cable tunnel fires", *Nuclear Engineering and Design*, 241, 5263–5274, (2011).

McGrattan, K., "Fire Dynamics Simulator (FDS) technical reference guide volume 1: mathematical model", Maryland: NIST Special Publication 1018, 5–23, (2013).

McGrattan, K., Hostikka, S., McDermott, R, Floyd, J. and Vanella, M., "Fire dynamics simulator user's guide", Maryland: NIST Special Publication 1019, (2021<sup>a</sup>).

McGrattan, K., Hostikka, S., McDermott, R, Floyd, J. and Vanella, M., "Fire dynamics simulator technical reference guide volume 2: verification", Maryland: NIST Special Publication 1018-2, (2021<sup>b</sup>).

McGrattan, K., Hostikka, S., McDermott, R, Floyd, J. and Vanella, M., "Fire dynamics simulator technical reference guide volume 3: validation", Maryland: NIST Special Publication 1018-3, (2021<sup>c</sup>).

McGrattan, K., Hostikka, S., McDermott, R, Floyd, J. and Vanella, M., "Fire dynamics simulator technical reference guide volume 1: mathematical model", Maryland: NIST Special Publication 1018-1, (2021<sup>d</sup>).

McGrattan, K., Hostikka, S., McDermott, R, Floyd, J. and Vanella, M., "Fire dynamics simulator technical reference guide volume 4: software quality assurance", Maryland: NIST Special Publication 1018-4, (2021<sup>e</sup>).

Medvedev, E.F. and Komarevskaya, A. S., "IR spectroscopic study of the phase composition of boric acid as a component of glass batch", *Glass and Ceramics*, 64, 42–46, (2007).

Mei-Fang, Z. and Yang, H., "Polypropylene fibers", (ed : M. Lewin) *Handbook of Fiber Chemistry*, New York: CRC Press, (2006).

Merckmillipore, “Pentaerythritol [online]”, (20 Şubat 2022), [https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Pentaerythritol,MDA\\_CHE-M-807331](https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Pentaerythritol,MDA_CHE-M-807331), (2022).

Mishra, S., Sonawane, S. H., Badgujar, N., Gurav, K. and Patil, D., “Comparative study of the mechanical and flame-retarding properties of polybutadiene rubber filled with nanoparticles and fly ash”, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 6–9, (2005).

Mohammed, J. A., “Study the effect of adding powder walnut shells on the mechanical properties and the flame resistance for low density polyethylene (LDPE)”, *International Journal of Science Technology (IJST)*, 3(1), 18–22, (2014).

Mohamed, A. L. and Hassabo, A. G., “Flame retardant of cellulosic materials and their composites”, (eds: P.M. Visakh and Y. Arao) *Flame retardants polymer blends, composites and nanocomposites*, Switzerland: Springer International Publishing, 247–314, (2015).

Morent, R., Geyter, N. D., Leys, C., Gengembre, L. and Payen, E., “Comparison between XPS– and FTIR–analysis of plasma–treated polypropylene film surfaces”, *Surface and Interface Analysis*, 40, 597–600, (2008).

Morgan, A.B. and Wilkie, C.A., “An Introduction to polymeric flame retardancy, its role in materials science, and the current state of the field”, (eds : C.A. Wilkie and A.B. Morgan), *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Boca Raton London New York: CRC Press Taylor & Francis Group, (2010).

Morgan, J. H. (Ed.), *SFPE handbook of fire protection engineering*, New York: Springer, (2016).

Mozgawa, W., Król, M., Dyczek, J. and Deja, J., “Investigation of the coal fly ashes using IR spectroscopy”, *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 889–894, (2014).

Muratov, D. S., Kuznetsov, D. V., Il’inykh, I. A., Mazov, I. N., Stepashkin, A. A. and Tcherdyntsev, V. V., “Thermal conductivity of polypropylene filled with inorganic particles”, *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 451–454. (2014).

Nath, D. C. D., Bandyopadhyay, S. and Yu, A. et al. “Structure–property interface correlation of fly ash–isotactic polypropylene composites”, *Journal of Materials Science*, 44, 6078–6089, (2009).

- Nazarenko, O. B., Bukhareva, P. B., Melnikova, T. V. and Visakh, P.M. “Effect of boric acid on volatile products of thermooxidative degradation of epoxy polymers”, *Journal of Physics: Conference Series*, 671, doi: 10.1088/1742-6596/671/1/012041, (2016).
- Nguyen, T. A., Nguyen, Q. T., Nguyen, C. X. and Nguyen, V. H., “Study on fire resistance ability and mechanical properties of composites based on epikote 240 epoxy resin and thermoelectric fly ash: an ecofriendly additive”, *Journal of Chemistry Volume*, doi.org/10.1155/2019/2635231, (2019).
- Nie, S., Peng, C., Yuan, S. and Zhang, M., “Thermal and flame retardant properties of novel intumescent flame retardant polypropylene composites”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113, 865–871, (2013).
- Nurul, M.S. and Mariatti, M., “Effect of thermal conductive fillers on the properties of polypropylene composites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26(5), 627–639, (2011).
- Obidiegwu, M. U., Nwanonyi, S. C., Eze, I. O. and Egbuna, I. C., “The effect of walnut shell powder on the properties of polypropylene filled composite”, *The International Asian Research Journal*, 2(1), 22–29, (2014).
- Ojo, T.A., Ojedokun, A.T. and Bello, O.S., “Functionalization of powdered walnut shell with orthophosphoric acid for congo red dye removal”, *Particulate Science and Technology*, 37, 74-85, (2017).
- Olivares, G.S., Solis, AS., Calderas, F., Torres, M. L., Valencia, E.H., Gonzaga, A.R. and Manero, O., “Extrusion with ultrasound applied on intumescent flame-retardant polypropylene”, *Polymer Engineering and Science*, 53, 2018–2026, (2013).
- Othman, N., Ismail, H. and Mariatti, M., “Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites”, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1761–1774, (2006).
- Ou, C., “The crystallization characteristics of polypropylene and low ethylene content polypropylene copolymer with copolyesters”, *European Polymer Journal*, 38, 467–473, (2002).
- Öge, T.Ö. and Keskiner, A. Ü., “Experimental and DFT calculation studies on boric acid and salicylic acid–boric acid–ethanol solution”, *BORON*, 3 (2), 118–125, (2018).

Öztürk, N. K., Sever, K., Seydibeyoğlu, M. Ö., Sütçü, M., Sarıkanat, M. ve Seki, Y., “Pirina atığı katkılı termoplastik kompozitlerin termo–kinetik (gelimat) mikser ile üretimi”, (ed : A. Birinci) XIX. Ulusal Mekanik Kongresi, 2015, Karadeniz Teknik Üniversitesi, 787-794, (2015).

Petterson, N.M., “Assessing the feasibility of reducing the grid resolution in FDS field modeling”, New Zealand: Fire Engineering Research Report 2002/6, (2002).

Pirayesh, H., Khanjanzadeh, H. and Salari, A., “Effect of using walnut/almond shells on the physical, mechanical properties and formaldehyde emission of particleboard”, *Composites Part B: Engineering*, 45, 858–863, (2013).

Porabka, A., Jurkowski, K. and Laska, J., “Fly ash used as a reinforcing and flame–retardant filler in low–density polyethylene”, *Polimery*, 60(4), 251-257, (2015).

Pretrel, H., Saux, W. L. and Audouin, L., “Determination of the heat release rate of large scale hydrocarbon pool fires in ventilated compartments”, *Fire Safety Journal*, 62, 192-205, (2013).

Prieur, B., “Modified lignin as flame retardant for polymeric materials”, Ph.D Thesis, Université Lille1 Sciences Et Technologies, Lille, (2016).

Prieur, B., Meub, M., Wittemann, M., Klein, R., Bellayer, S., Fontaine, G. and Bourbigot, S., “Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS)”, *Polymer Degradation and Stability*, 127, 32–43, (2016).

Pubchem, “Pentaerythritol [online]”, (20 Şubat 2022), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pentaerythritol>, (2022).

Purohit, V. and Orzel, R. A., “Polypropylene: a literature review of the thermal decomposition products and toxicity”, *Journal of the American College of Toxicology*, 7(2), 221-242, (1988).

Qi, H., Liu, S., Chen, X., Shen, C. and Gao, S., “The flame retardant and thermal performances of polypropylene with a novel intumescent flame retardant”, *Journal of Applied Polymer Science.*, 137(36), doi.org/10.1002/app.49047, (2020).

Qin, H., Zhang, S., Zhao, C., Feng, M., Yang, M., Shu, Z. and Yang, S., “Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites”, *Polymer Degradation and Stability*, 85, 807–813, (2004).

Qin, Z., Li, D., Li, Q. and Yang, R., “Effect of nano–aluminum hydroxide on mechanical properties, flame retardancy and combustion behavior of intumescent flame retarded polypropylene”, *Materials and Design*, 89, 988–995, (2016).

Qiongfen, Y., Ming, L., Xu, J., Yu, Q., Yuntao, Z. and Congbin, L., “Characterization and methanol adsorption of walnutshell activated carbon prepared by KOH activation”, *Journal of Wuhan University of Technology–Material Science Edition*, 31(2), 260-268, (2015).

Ramesan, M. T., “Effect of fly ash on thermal stability, flammability, oil resistance and transport properties of chlorinated styrene butadiene rubber composites”, *Journal of Elastomers & Plastics*, 46(4), 303–324 (2014).

Ristić, I., Krakovsky, I., Janić, T., Cakić, S., Miletić, A., Jotanović, M. and Radusin, T., “The influence of the nanofiller on thermal properties of thermoplastic polyurethane elastomers”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134, 895–901, (2018).

Rohlmann, C.O., Horst, M.F., Quinzani, L.M. and Failla, M. D., “Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites”, *European Polymer Journal*, 44, 2749–2760, (2008).

Rosace, G., Migani, V., Guido, E. and Colleoni, C., “Flame retardant finishing for textiles”, (eds: P.M. Visakh and Y. Arao), *Flame retardants polymer blends, composites and nanocomposites*, Switzerland: Springer, 209–246, (2015).

Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Ankara: Gazi Kitabevi, 2-35, (2018).

Salasinska, K. and Ryszkowska, J., “Natural fibre composites from polyethylene waste and hazelnut shell: dimensional stability, physical, mechanical and thermal properties”, *Composite Interfaces*, 19(5), 321–332, (2012).

Santillo, D. and Johnston, J., “Playing with fire: the global threat presented by brominated flame retardants justifies urgent substitution”, *Environment International*, 29, 725–734, (2003).

Seefeldt, H., “Flame retardancy of wood-plastic composites”, Ph.D Thesis, Technischen Universität Berlin, Berlin, 64-65, (2012).

Selvakumar, V. and Manoharan, N. “Thermal properties of polypropylene/montmorillonite nanocomposites”, *Indian Journal of Science and Technology*, 7(7), 136–139, (2014).

Sevim, F., Demir, F., Bilen, M. and Okur, H., “Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(5), 736–740, (2006).

Shengwei, T., Hui, G., Jiankang, Y. and Bin, L. “Physicochemical properties of acidic ammonium phosphate slurries”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 3194-3199, (2004).

Siracusa, G., La Rosa, A. D., Siracusa, V. and Trovato, M., “Eco-compatible use of olive husk as filler in thermoplastic composites”, *Journal of Polymers and the Environment*, 9(4),157-161, (2001).

Song, P., Cao, Z., Fu, S., Fang, Z., Wu, Q., and Ye, J., “Thermal degradation and flame retardancy properties of ABS/lignin: Effects of lignin content and reactive compatibilization”, *Thermochimica Acta*, 518, 59–65, (2011).

Soyama, M., Inoue, K. and Iji, M., “Flame retardancy of polycarbonate enhanced by adding fly ash”, *Polymers for Advanced Technologies*, 18, 386–391, (2007).

Suhrn, J., Schneider, M.J. and Miilhaupt, R., “Copolymerization”, (ed : J. Karger-Kocsis), *Polypropylene an A–Z reference*, England: Kluwer Academic Publishers, 104–114, (1999).

Tripathi, D., *Practical guide to polypropylene*, Shropshire: Rapra Technology Ltd., (2002).

Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F. ve Yeğınobalı, A., *Türkiye’deki uçucu küllerin sınıflandırılması ve özellikleri*, Ankara: TÇMB, (2009).

UL 94, *Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances*, Underwrites Laboratories Inc., Northbrook IL, (2006).

Ullah, S., Ahmad, F., Shariff, A.M., Bustam, M.A., Gonfa, G. and Gillani, Q. F., “Effects of ammonium polyphosphate and boric acid on the thermal degradation of an intumescent fire retardant coating”, *Progress in Organic Coatings*, 109, 70–82, (2017).



Unlu, M.S., Tayfun, U., Yildirim, B. and Dogan, M., “Effect of boron compounds on fire protection properties of epoxy based intumescent coating”, *Fire and Materials*, 41, 17–28, (2017).

Url-1, “PETOPLN MH418 Polipropilen (PP) ürün teknik özellikleri, [online]”, (15.10.2021), <https://app.petkim.com.tr/QDMSFiles/File.ashx?fn=PPU-CST-TDS-0061&l=tr&fl=urunler>, (2021).

Usta, N., “Investigation of fire behavior of rigid polyurethane foams containing fly ash and intumescent flame retardant by using a cone calorimeter”, *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 3372–3382, (2012).

Uzun, B. B. and Yaman, E., “Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis”, *Journal of the Energy Institute*, 90, 825–837, (2017).

Visakh, P. M., “Advances in flame retardant of different types of nanocomposites”, (eds: P.M. Visakh and Y. Arao), *Flame retardants polymer blends, composites and nanocomposites*, Switzerland: Springer International Publishing, 1–13, (2015).

Visakh, P. M., Nazarenko, O. B., Amelkovich, Y. A. and Melnikova, T. V., “Effect of zeolite and boric acid on epoxy-based composites”, *Polymers for Advanced Technologies*, 27(8), 1098–1101, (2016).

Wen, X., Szymańska, K., Chen, X. and Mijowska, E., “Nanosized carbon black as synergist in PP/POE–MA/KAG system for simultaneously improving thermal, electrical and mechanical properties”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139(2), 1091–1098, (2020).

Woishnis, W. and Ebnesajjad, S. (Eds.), *Chemical resistance of thermoplastics*, Waltham: William Andrew Publishing, 22-33, (2012).

Xia, H., Cheng, S., Zhang, L. and Peng, J., “Utilization of walnut shell as a feedstock for preparing high surface area activated carbon by microwave induced activation: effect of activation agents”, *Green Processing and Synthesis*, 5, 7–14, (2016).

Xu, T., “Recent developments in different techniques used for the flame retardancy”, (eds : P.M. Visakh and Y. Arao), *Flame retardants polymer blends, composites and nanocomposites*, Switzerland: Springer International Publishing, 45–47, (2015).

Xu, Z., Chu, Z. and Yan, L., “Enhancing the flame-retardant and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings by introducing boric acid as synergistic agent”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 133, 1241–1252, (2018).

Yaman, S., “Influence of heating rate on the burning profiles of hazelnut shell”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29, 483 – 490, (2007).

Yang, S., Lv, G., Liu, Y. and Wang, Q., “Synergism of polysiloxane and zinc borate flame retardant polycarbonate”, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2795–2800, (2013).

Yang, S. and Chen, Z., “The Study on aging and degradation mechanism of ammonium polyphosphate in artificial accelerated aging”, *Procedia Engineering*, 211, 906–910, (2018).

Yao, W., Zhao, Y., Wu, K., Han, L., Cai, H. and Guo, W., “Effect of fly ash on the structure and properties of polyolefin elastomer/fly ash/polypropylene composites”, *Materials Research Express*, doi: 10.1088/2053-1591/aaed18, (2019).

Yıldırım, S., ve Çekil, E., “Alev geciktirici huntit ve hidromanyezit nanopartikül takviyeli polimerik kompozit kaplamalar”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 387–393, (2014).

Yin, Y., Zhang, Y., Zhen, Z., Chu, P. K., Lv, F. and Ji, J., “Thermal degradation and flame retarding characteristics of polypropylene composites incorporated with boron mud”, *Composites Science and Technology*, 85, 131–135, (2013).

Yu, Y., Fu, S., Song, P., Luo, X., Jin, Y., Lu F., Wu, Q. and Ye, J., “Functionalized lignin by grafting phosphorus–nitrogen improves the thermal stability and flame retardancy of polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 541–546, (2012).

Yuan, B., Fan, A., Yang, M., Chen, X., Hu, Y., Bao, C., Jiang, S., Niu, Y., Zhang, Y., He, S. and Dai, H., “The effects of graphene on the flammability and fire behavior of intumescent flame retardant polypropylene composites at different flame scenarios”, *Polymer Degradation and Stability*, 143, 42–56, (2017).

Yurtseven, R., Tarakçılar, A. R. ve Topçu, M., “Dolgu maddesi olarak kullanılan farklı uçucu küllerin sert poliüretan köpük malzemelerin mekanik

özellikleri ile ısı ve yanma davranışları üzerine etkileri”, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28(4), 841–853, (2013).

Zadeh, S. E., Maragkos, G., Beji, T. and Merci, B., “Large eddy simulations of the ceiling jet induced by the impingement of a turbulent air plume”, *Fire Technology*, 52, 2093–2115, (2016<sup>a</sup>).

Zadeh, S. E., Beji, T. and Merci, B., “Assesment of FDS 6 simulation results for a large-scale ethanol pool fire”, *Combustion Science and Technology*, 188:4-5, 571-580, (2016<sup>b</sup>).

Zahedi, M., Pirayesh, H., Khanjanzadeh, H. and Tabar, M. M., “Organo–modified montmorillonite reinforced walnut shell/polypropylene composites”, *Materials & Design*, 51, 803–809, (2013).

Zengin, F., “Polipropilen/Montmorillonite esaslı polimer/kil nano kompozitlerinde dolgu matris etkileşiminin iyileştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2010).

Zhang, H., “Fire safe polymers and polymer composites”, Ph.D Thesis, University of Massachusetts Amherst, Boston, 3-4, (2003).

Zhang, Z.X., Zhang, J., Lu, B.X., Xin, Z., Kang, C. and Kim J., “Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood-fiber composites”, *Composites Part B: Engineering*, 43(2), 150–158, (2012).

Zhang, S., Ni, X., Zhao, M., Feng, J. and Zhang, R., “Numerical simulation of wood crib fire behavior in a confined space using cone calorimeter data”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, doi:10.1007/s10973-014-4291-4, (2014).

Zhang, K., Wu, H., Wang, T., Yao, M., Xie, J. and Jiao, Y., “Flame–retardant effect of cross–linked phosphazene derivatives and pentaerythritol derivatives on polypropylene”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 145, 3067-3075, (2021).

Zhao, K., Xu, W., Song, L., Wang, B., Feng, H. and Hu, Y., “Synergistic effects between boron phosphate and microencapsulated ammonium polyphosphate in flame-retardant thermoplastic polyurethane composites”, *Polymers for Advanced Technologies*, 23, 894–900, (2012).

Zheng, Z., Liu, Y., Zhang, L., Dai, B., Yang, X. and Wang, H., “Fabrication of halogen–free ammonium phosphate with two components via a simple method

and its flame retardancy in polypropylene composites”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(3), 2013-2023, (2016).

Zhou, R., Lai, X., Li, H., Tang, S. and Zeng, X. “Enhancement of wollastonite on flame retardancy and mechanical properties of PP/KAG composite”, *Polymer Composites*, 35, 158–166, (2014).

Zhu, F., Liu, D, Cai, G., Tan, X., Wang, J., Lu, H. and Wilkie, C.A., “Thermal stability and flammability performance of polypropylene composites with silica pillared montmorillonites”, *Polymers for Advanced Technologies*, 25, 211–216, (2014<sup>a</sup>).

Zhu, H., Li, J., Zhu, Y. and Chen, S., “Roles of organic intercalation agent with flame retardant groups in montmorillonite (MMT) in properties of polypropylene composites”, *Polymers for Advanced Technologies*, 25, 872–880, (2014<sup>b</sup>).