

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**PRE-SERAMİK POLİMER POLİMETİLSİLSESKUOKSAN SENTEZİ VE
SİLİKON BAZLI PRE-SERAMİK POLİMETİLSİLSESKUOKSAN-
POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİNİN KİMYASAL VE MÜHENDİSLİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Zeynep TÜZENLİ

**AĞUSTOS 2009
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**PRE-SERAMİK POLİMER POLİMETİLSİLSESKUOKSAN SENTEZİ VE SİLİKON
BAZLI PRE-SERAMİK POLİMETİLSİLSESKUOKSAN- POLİPROPİLEN
KOMPOZİTLERİNİN KİMYASAL VE MÜHENDİSLİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kim. Müh Zeynep TÜZENLİ

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi: 11.08.2009

Tezin Savunma Tarihi : 27.08.2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sevil Savaşkan YILMAZ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hülya KALAYCIOĞLU

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih Terzioğlu

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, O.D.T.U Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Doç. Dr. Gökür Bayram'ın yönetici olarak ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Sevil Savaşkan Yılmaz'ın yer aldığı 107M031'nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmektedir. Sayın Hocalarıma ve TÜBİTAK' a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi ve O.D.T.Ü Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde gerçekleşmiştir. K.T.Ü Kimya Bölüm Başkanlığı ve O.D.T.Ü Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Yaptığım bu çalışmada, sürekli yanımda olan sonsuz desteğini ve yardımını aldığım, engin bilgisinde yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Sevil Savaşkan Yılmaz'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Beni bu projeye dahil eden, maddi destek almamı sağlayan ve O.D.T.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nün tüm imkanlarını kullanmamı sağlayan, engin bilgisinden yaralandığım ve 107M031' nolu TÜBİTAK projesinde 8 ay bursiyer olarak bana bu olanağı tanıyan Proje yöneticisi Doç. Dr. Gökür Bayram'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezi boyunca bana yardımcı olan ve polimer numunelerimin mühendislik özelliklerinin incelenmesi hakkında çok şey öğrenmemi sağlayan, Yüksek Mühendis Damla Eroğlu ve aynı projede beraber çalıştığım ve beraber yorulduğum Yüksek Lisans Öğrencisi Sibel Dönmez'e sonsuz teşekkürler ediyorum.

Tez çalışmasında bana laboratuvarını açan Prof. Dr. Halit Kantekin ve yardımlarını benden esirgemeyen Araş. Gör Zekeriya Bıyıklıoğlu' na teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Araş. Gör Murat Mısır, Yüksek Lisans Öğrencileri Cansu Tıgılı ve Emre Çelik' e destekleri ve yardımları için teşekkür ederim.

Son olarak doğduğum andan itibaren maddi ve manevi desteklerini üzerinden çekmeyen sevgili babama, anneme ve kardeşlerime teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Zeynep TÜZENLİ

Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Polimerler	1
1.1.1. Pre-seramik Polimerler.....	1
1.1.1.1. Polisilseskuoksan	2
1.1.1.2. Polimetilsilseskuoksan (PMSQ).....	3
1.1.1.2.1. Polimetilsilseskuoksan Sentezi	4
1.1.1.2.2. Polimetilsilseskuoksan'ın Karakterizasyonu için Deneysel Teknikler	4
1.1.1.2.2.1. Katı Nükleer Manyetik Rezonanse, Katı- NMR.....	5
1.1.1.2.2.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	5
1.1.1.2.2.3. X-RAY Difraktosu	5
1.1.2. Polipropilen (PP).....	6
1.1.3. Polimerlerin Yanması.....	8
1.1.4. Alev Geciktirici Mekanizmaları.....	11
1.1.4.1. Yoğunlaşmış Faz Mekanizması (Condensed Faz)	11
1.1.4.2. Buhar Faz Mekanizması (Vapor Faz)	12
1.1.5. Alev Geciktirici Tipleri	12
1.1.5.1. Doğal Alev Geciktirici Polimerler	12
1.1.5.2. Polimerik Alev Geciktiriciler	13
1.1.5.3. Alev Geciktirici Katkı Maddeleri.....	13
1.1.5.4. Silikon Bazlı Alev Geciktiriciler.....	15
1.1.5.4.1. Silikon Bazlı Alev Geciktiricilerin Mekanizması	16
1.1.5.4.2. Silikon Bazlı Pre-seramik Alev Geciktirici Polimerler.....	16
1.1.5.5. Polisilseskuoksanların Yanma Özellikleri	18

1.1.6.	Polipropilen (PP)'in Yanma Özellikleri.....	19
1.1.6.1.	Polipropilen için Kullanılacak Alev Geciktiriciler.....	20
1.1.6.2.	Polipropilen için Yapılan Çalışmalar	21
1.1.7.	Silikon Bazlı Katkı Maddelerinin PP'nin Mekanik Özelliklerine Etkileri	22
1.1.7.1.	Polimer Blendler ve Kompozitler	22
1.1.7.1.1.	Polimer Proses Teknikleri	23
1.1.7.1.1.1.	Ekstrüzyon.....	23
1.1.7.1.1.2.	Enjeksiyon Kalıplama	24
1.1.7.2.	Blend ve Kompozitlerinin Mekanik Termal ve Yanıcılık Özellikleri.....	24
1.1.7.2.1.	Mekanik Testler.....	24
1.1.7.2.1.1.	Çekme Testi.....	24
1.1.7.2.1.2.	Darbe Testi	25
1.1.7.2.2.	Termal Testler	25
1.1.7.2.2.1.	DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre).....	25
1.1.7.2.2.2.	TGA (Termogravimetrik Analiz).....	26
1.1.7.2.3.	Yanma Testleri	27
1.1.7.2.3.1.	LOI (Limit Oksijen İndeksi)	27
1.1.7.2.3.2.	UL-94 Yanmazlık Testi.....	28
1.1.7.2.4.	Morfoloji Testleri	28
1.1.7.2.4.1.	SEM (Taramalı Elektron Mikroskop)	28
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	29
2.1.	Poli(metilsilseksuoksan) Sentezi.....	29
2.1.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
2.1.2.	Kullanılan Aletler	30
2.1.2.1.	Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	30
2.1.2.2.	Vakumlu Etüv	30
2.1.2.3.	Yağ Banyosu	30
2.1.3.	Polimerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar.....	30
2.1.3.1.	FT-IR Spektrofotometre	30
2.1.3.2.	Katı NMR Spektrofotometre.....	31
2.1.3.3.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	31
2.1.3.4.	Termogravimetrik Analiz (TGA).....	31
2.1.3.5.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	31

2.1.3.6.	X-Ray Difraktosu (XRD).....	31
2.1.4.	Deneysel Yöntem ve Parametreler.....	31
2.1.5.	Emülsifer Miktarı ve Reaksiyon Zamanı Değişiminin Tanecik Boyutu ve Reaksiyon Verimi Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi.....	35
2.2.	Polipropilen ve Pre-seramik Polimer Blend ve Kompozitlerinin Hazırlanması.....	36
2.2.1.	Polipropilen/Preseramik Polimer Karışım/Kompozitlerinin Prosesi.....	36
2.2.2.	Blend ve Kompozitlerin Karakterizasyonu için Kullanılan Metotlar.....	37
2.2.2.1.	Mekanik Testler.....	39
2.2.2.1.1	Darbe Testi.....	39
2.2.2.1.2.	Çekme Testi.....	39
2.2.2.2.	Termal Testler.....	40
2.2.2.2.1.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	40
2.2.2.2.2.	Termogravimetrik Analiz (TGA).....	40
2.2.2.3.	Morfolojik Testler.....	40
2.2.2.3.1.	Taramalı Elektron Mikroskobu.....	40
3.	BULGULAR.....	41
3.1.	Polimetilsilseskuoksan (PMSQ)'ın Karakterizasyonu.....	41
3.1.1.	FT-IR ile Karakterizasyon.....	41
3.1.2.	¹³ C NMR ve ²⁹ Si NMR ile Karakterizasyon.....	42
3.1.3.	SEM ile Karakterizasyon.....	44
3.1.4.	TGA Analizi.....	45
3.1.5.	DSC Analizi.....	46
3.1.6.	X-Ray ile Karakterizasyon.....	47
3.2.	PMSQ Sentezindeki Emülsifer Miktarı Değişiminin Polimerin Tanecik Boyutuna Etkisi.....	47
3.3.	Polipropilen/Pre-seramik Polimer Kompozitlerinin Mekanik, Yanma, Termal ve Morfolojik Sonuçları.....	50
3.3.1.	Mekanik Özellikler.....	50
3.3.1.1.	Çekme Dayanımı.....	50
3.3.1.2.	Çekmede Elastikiyet Modülü.....	51
3.3.1.3.	Kopma Uzaması.....	51
3.3.1.4.	Darbe Dayanımı.....	52
3.3.2.	Yanma Özelliği.....	53

3.3.2.1.	LOI Sonuçları	53
3.3.3.	Termal Özellikler	54
3.3.3.1.	DSC Analizi	54
3.3.3.2.	TGA Analizi	55
3.3.4.	Morfolojik Özellikler	58
3.3.4.1.	SEM Görüntüleri	58
3.4.	PMSQ (1.5) ve PMSQ (3) ile Hazırlanan Kompozitlerin Mekanik, Termal, LOI ve Morfolojik Testlerinin Sonuçları	60
3.4.1.	Mekanik Testler.....	60
3.4.1.1.	Çekme Dayanımı.....	60
3.4.1.2.	Kopma Uzaması	61
3.4.1.3.	Çekmede Elastikiyet Modülü	61
3.4.1.4.	Darbe Dayanımı	62
3.4.2.	Yanma Özelliği	63
3.4.2.1.	LOI Sonuçları.....	63
3.4.3.	Termal Özellikler	63
3.4.3.1.	DSC Analizi	63
3.4.3.2.	TGA Analizi	65
3.4.4.	Morfoloji Testi	68
3.4.4.1.	SEM Görüntüleri	68
3.5.	PP/PMSQ (0.5), PMSQ (1.5) ve PMSQ (3) Blendlerinin Mekanik, Termal, Morfolojik ve LOI Testlerinin Karşılaştırılması	70
3.5.1.	Mekanik Testler.....	70
3.5.1.1.	Çekme Dayanımı.....	70
3.5.1.2.	Çekmede Elastikiyet Modülü	70
3.5.1.3.	Kopma Uzaması	71
3.5.1.4.	Darbe Dayanımı	72
3.5.2.	Yanma Özelliği	73
3.5.2.1.	LOI Testi	73
4.	TARTIŞMA	74
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	81
6.	KAYNAKLAR.....	87
7.	EKLER	91
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde silikon bazlı bir pre-seramik polimer olan poli (metilsilseskuoksan) (PMSQ) polimerinin polikondenzasyon metodu ile sentezlenmesi ve sentez parametrelerinin verim ve tanecik boyutu üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Yapılan sentez çalışmasında polimerin beyaz rengi ve katı ^{29}Si - NMR, ^{13}C – NMR (Nükleer Manyetik rezonans), FTIR (Fourier Transform Infrared), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), TGA (Termogravimetrik Analiz), X-Ray Difraktosu, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) gibi spektroskopik yöntemler ile sentezin başarısı araştırılmıştır.

İkinci kısımda ise polipropilen (PP) /silikon bazlı pre-seramik polimer karışımlarının hazırlanması ve bunun yanında trifenil fosfat, magnezyum hidroksit, çinko borat ve kırmızı fosfor gibi sinerjistler kullanılarak ticari bir polimer olan PP' in mekanik, termal ve yanıcılık özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Hazırlanan karışımlar için çift vidalı ekstuder ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemleri kullanılmıştır. Hazırlanan bu karışımların mekanik özelliklerinin belirlenmesinde, çekme testleri ve darbe testleri, termal özelliklerinin belirlenmesinde, DSC ve TGA analiz yöntemleri, yanmaya karşı dirençlerinin belirlenmesinde, LOI testi ve blend ve kompozitlerin morfolojisinin incelenmesi için SEM cihazı kullanılmıştır.

Hazırlanan PP/PMSQ karışımlarının elastik modülü ve darbe dayanım değerlerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca karışımların yanma direnci saf PP' in yanma direncine göre artmıştır. En yüksek LOI değerine 22 ile 10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH)₂ kompoziti ile ulaşılmıştır. Karışımların termal özelliklerinde de iyileşmeler görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Poli(metilsilseskuoksan), silikon bazlı pre-seramik polimer, Polipropilen (PP), Polikondenzasyon

SUMMARY

The Synthesis of Pre-Ceramic Polymer Polymethylsilsesquioxane and the Investigation of the Chemical and Engineering Properties of Silicon -Based Preceramic Polymethylsilsesquioxane- Polypropylene Composites

In the first part of this master thesis, The aim was to synthesize poly (methylsilsesquioxane) (PMSQ) as a silicon based pre-ceramic, polymer with poly condensation method and examine the effects of synthesis parameters on efficiency and on dimension of the particles of the synthesized polymer. It was proved that synthesis was successful by using spectroscopic methods like solid-state ^{29}Si -NMR, ^{13}C -NMR (Nuclear Magnetic Resonance), FTIR (Fourier Transform Infrared), DSC (Differential Scanning Calorimeter), TGA (Thermo gravimetric Analyze), X-Ray Diffraction, SEM (Scanning Electron Microscope). The polymer also was characterized from its white color.

In the second part of this dissertation, polypropylene (PP)/PMSQ blends were prepared. Some synergist material like tri-phenyl phosphate, magnesium hydroxide, zinc borate and red phosphorus were added to these composites to increase mechanical, thermal, flammability and morphological properties of polypropylene which is an extremely commercial polymer. Extruder and injection molding machine were used to prepare the blends. The prepared composites were characterized with mechanical tests like tensile and impact tests, thermal test which are DSC and TGA, flammability test that is LOI and morphological test like SEM.

It was observed increasing values of elastic modulus and impact strength of the PP/PMSQ prepared composites. Flame retardancy values of the PP/PMSQ blends are higher than pure PP. 10PMSQ(1,5)/5RP/5Mg(OH)₂ composite has the best value of LOI that is 22. It was seen improving on thermal properties of the prepared composites.

Key Word: Poly (methylsilsesquioxane) (PMSQ), Silicon based pre-ceramic polymer, Polypropylene (PP), Polycondensation

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Silseskuoksanların yapısı.....	3
Şekil 2. Polimetilsilseskuoksan'ın MM2 (moleküler mekanik) ile optimize edilmiş yapısı.....	3
Şekil 3. Polipropilenin kimyasal yapısı	6
Şekil 4. İzotaktik polipropilen	7
Şekil 5. Polimerin Yanma Döngüsü	10
Şekil 6. Radikal Reaksiyonlar	13
Şekil 7. Doğal Alev Geciktirici Polimerler' in Yapısı.....	13
Şekil 8. Pre-seramik Polimer Çeşitleri	16
Şekil 9. Polisilseskuoksan'ın a) DSC ve b)TGA grafiği	19
Şekil 10. Çift vidalı ekstruder.....	23
Şekil 11. DSC Grafiği.....	26
Şekil 12. LOI cihazı.....	27
Şekil 13. Sentez de kullanılan kimyasalların moleküler yapısı.....	30
Şekil 14. Polisilseskuoksan sentezinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 15. PMSQ sentezi için kurulan deney düzeneği.....	34
Şekil 16. Kullanılan Çift Vidalı Ekstruder	37
Şekil 17. Kullanılan Enjeksiyonlu Kalıplama	37
Şekil 18. Darbe Deneyinde Kullanılan Numune	39
Şekil 19. Çekme Deneyinde Kullanılan Numune.....	39
Şekil 20. a) Metiltriklorosilan (monomerin) FTIR spektrumu b)Poly(metilsilseskuoksan) (polimerin) FTIR spektrumu	42
Şekil 21. PMSQ sentezinin ²⁹ Si katı NMR sonucu	43
Şekil 22. PMSQ sentezinin ¹³ C katı NMR	43
Şekil 23. PMSQ'ın SEM görüntüleri	44
Şekil 24. PMSQ polimerinin TGA grafiği.....	45
Şekil 25. Polimerin DSC Grafiği.....	46
Şekil 26. PMSQ XRD Difraktosu	47
Şekil 27. PMSQ' nun SEM görüntüleri.....	49
Şekil 28. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin çekme dayanımı testi sonuçları.....	50

Şekil 29.	PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin elastik modülü sonuçları.....	51
Şekil 30.	PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin kopma uzaması sonuçları.....	52
Şekil 31.	PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin darbe dayanımı sonuçları.....	53
Şekil 32.	PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin DSC grafikleri.....	54
Şekil 33.	PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin TGA grafikleri	56
Şekil 34.	PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin SEM görüntüleri x 800 büyütme.....	59
Şekil 35.	PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin çekme dayanımı test sonuçları	60
Şekil 36.	PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin kopma uzaması test sonuçları ..	61
Şekil 37.	PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin elastik modülü test sonuçları ...	62
Şekil 38.	PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin darbe dayanımı test sonuçları..	63
Şekil 39.	PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ PP kompozitlerinin DSC grafiği	65
Şekil 40.	PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin TGA Grafikleri	66
Şekil 41.	PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin SEM görüntüleri x 800 büyütme	69
Şekil 42.	Preseramik polimer/polipropilen blendlerinin çekme dayanımı test karşılaştırılması.....	70
Şekil 43.	Preseramik polimer/polipropilen blendlerinin elastik modulus test karşılaştırılması.....	71
Şekil 44.	Preseramik polimer/polipropilen blendlerinin kopma uzaması test karşılaştırılması.....	72
Şekil 45.	Preseramik polimer/polipropilen blendlerinin kopma uzaması test karşılaştırılması.....	73

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. İzoataktik Polipropilenin Özellikleri.....	8
Tablo 2. PMSQ Sentezinde kullanılan maddeler.....	29
Tablo 3. Deneysel Parametreler ve Değerleri.....	32
Tablo 4. Deneysel Parametreler ve Değerleri.....	35
Tablo 5. Ekstruder Hazırlanan Kompozitlerin Blend ve Kompozisyonları	38
Tablo 6. Ekstruder Hazırlanan Kompozitlerin Kompozisyonları.....	39
Tablo 7. SDS Miktarındaki değişimle tanecik boyutu	50
Tablo 8. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerleri.....	54
Tablo 9. PMSQ(0.5)/ PP kompozitlerinin erime sıcaklıkları	55
Tablo 10. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin bozunma sıcaklıkları ve çar miktarı.....	55
Tablo 11. Tablo 6 ‘deki PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) kompozitlerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerleri	63
Tablo 12. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ PP kompozitlerinin erime sıcaklıkları.....	64
Tablo 13. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ PP kompozitlerin bozunma sıcaklıkları ve çar miktarı.....	65
Tablo 14. Pre-seramik polimer/PP kompozitlerinin LOI sonuçları.....	73

SEMBOLLER DİZİNİ

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
Katı- ²⁹ Si NMR	: Katı Si-29-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
Katı- ¹³ CNMR	: Katı C-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
KF	: Kırmızı Fosfor
LOI	: Sınırlı Oksijen İndeksi
Mg(OH) ₂	: Magnezyum Hidroksit
PMSQ	: Polymetilsilseskuoksan
PP	: Polipropilen
SDS	: Sodyum Dedozil Sülfat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TPP	: Trifenilfosfat
ZnBO ₃	: Çinkoborat
XRD	: X-Ray Difraktosu

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Polimerler

Çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olan polimerler, günlük yaşantımızın önemli bir parçası olmuştur. Naylon, plastik, poliester gibi isimlerle kullanılan polimerler, son yarım yüzyıldan beri günlük yaşantımızda önemli bir yer tutmuştur ve günlük yaşantımızda sıkça karşılaştığımız pencere, diş fırçası, yatak süngeri, teflon tencere, gömlek ve plastik torba gibi örneklerini çoğaltabileceğimiz bu sentetik polimerler; ülke ekonomisinde büyük değer kazanmıştır. Sentetik polimerlerden başka tabiatta oluşturulmakta olan doğal polimerler de mevcuttur. Selüloz, nişasta, protein, nükleik asitler, doğal kauçuk gibi doğal polimerle insanların giyim, barınma ve yiyecek gibi ihtiyaçlarını çok eskiden beri karşılamışlardır. İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen ‘polimer’ sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur. Polimerler (makromoleküller), küçük ve basit tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimerler çok sayıda molekülün kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerik maddeler; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılırlar [1].

Makromolekül içerisinde tekrarlayan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimerler, ana zincir üzerinde dallanma olmuşsa dallanmış polimer meydana gelir. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan basit kimyasal birime ‘tekrarlayan birim’, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de ‘monomer’ adı verilir. Monomer sayısının çok küçük olması halindeki polimere ‘oligomer’ adı verilir. Monomer sayısının çok büyük olması halindeki polimer sistemine ‘makromolekül’ denir. Bir tek monomerden oluşan polimere homopolimer denir. Bir polimerde, tekrarlayan birim sayısı grubun sağ alt tarafında “n” ile gösterilir [2].

1.1.1. Pre-seramik Polimerler

Pre-seramik polimerler piroliz sonucu seramiğe dönüşen polimerlerdir. Seramik malzemeler, sertlik, düşük yoğunluk, yüksek oksidatif ve termal kararlılık, yüksek korozyon, termal ve sünme dirençleri, düşük elektriksel iletkenlik ve düşük termal genleşme katsayısı gibi önemli özelliklere sahip olmaları sebebiyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle termal bakımdan kararlı bir yapı göstermesi seramik malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih sebebi olmasını sağlamıştır.

İlk olarak 1960'lı yılların başında Ainger ve Herbert, Chantrell ve Popper moleküler bir dönüştürücüden oksitlenmeyen bir seramik malzeme üretmişlerdir. Ayrıca pratik olarak polisilazen, polisiloxane ve polikarbosilan gibi poliorganosilanların seramik maddelere dönüşümü 1970'li yıllarında başında Verbeek, Winter ve Mansmann tarafından geliştirilmiştir. Böylece yüksek sıcaklıklarda kullanmak için küçük boyutlarda Si_3N_4/SiC seramik fiberler üretilmiştir. Geleneksel olarak kullanılan seramik maddelerle moleküler olarak türetilmiş seramikleri karşılaştırdığımızda, pre-seramik maddelerden türetilen malzemeler çok daha ucuzdur ve sentez esnasında istenilen ürünün seçiciliği daha kolay sağlanır [3].

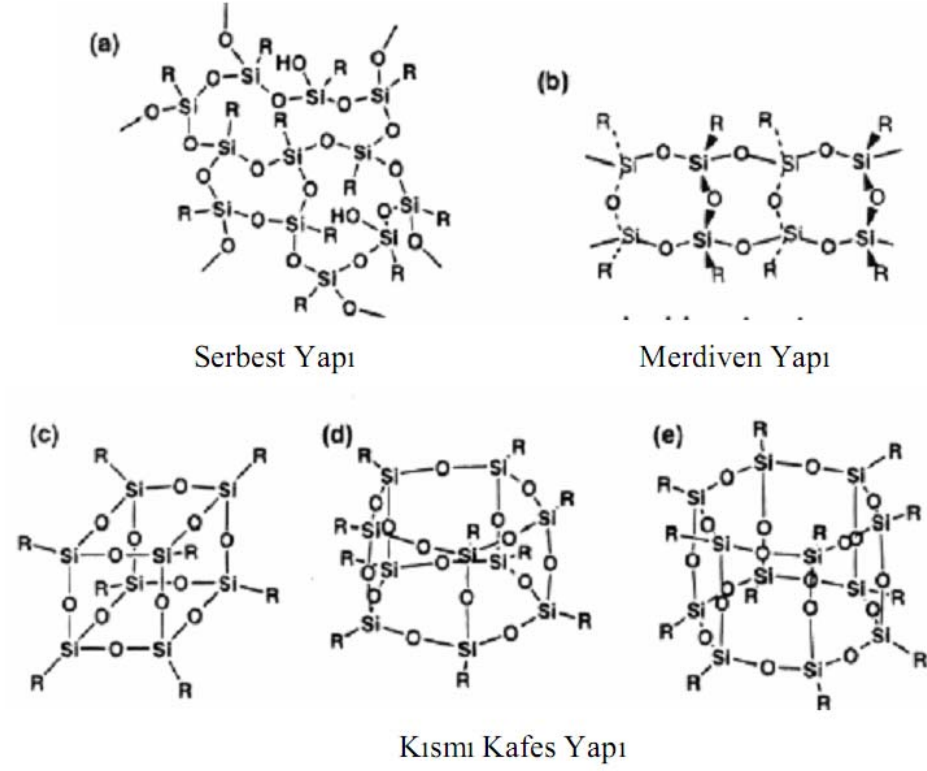
Toz üretim tekniği ve sinterleme, kimyasal buhar biriktirme (CVD), sol-jel teknolojisi ve polimer pirolizi gibi yöntemlerle seramik malzemelerin üretimi sağlanmaktadır. Piroliz yöntemiyle elde edilen seramik maddelerde diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklar kullanılarak daha saf malzeme elde edilebilir [4].

1.1.1.1. Polisilseskuoksan

Silikon ailesinden biri olan polisilseskuoksanların (PSQ) genel formülü $(RSiO_{1.5})_n$ dir. Termal kararlılık iyi elektrik yalıtımı ve iyi mekanik özelliğe gibi önemli özelliklere sahip olduğundan endüstriyel uygulamalarda kullanım alanı yaygındır [5].

Genelde PSQ' nün elde edilmesi hidrolitik polikondenzasyon ile gerçekleşir [5]. Bu çeşit sentez metodundan üç fonksiyonel gruplu monomerler kullanılır. $RSiX_3$ deki X yerine bir halojen, metil, fenil, alkosit gibi bir grup konulabilir [5]. Polisilseskuoksanlar üç boyutlu oligomer bir yapıya sahiptir. PSQ ' lar merdiven yapılı, kafes yapılı ve kısmi kafes yapılı olmak üzere 3 farklı yapıya sahiptir [6]. Koruyucu tabaka oluşturması özelliğinden dolayı alev geciktirici olarak [7] ,yalıtım özelliğinden dolayı yalıtım aracı olarak [8], seramik yapımında dönüştürücü olarak [9], ayrıca direnç değerlerinin yüksek olmasından dolayı uzay malzemelerinde [10] kullanılır.

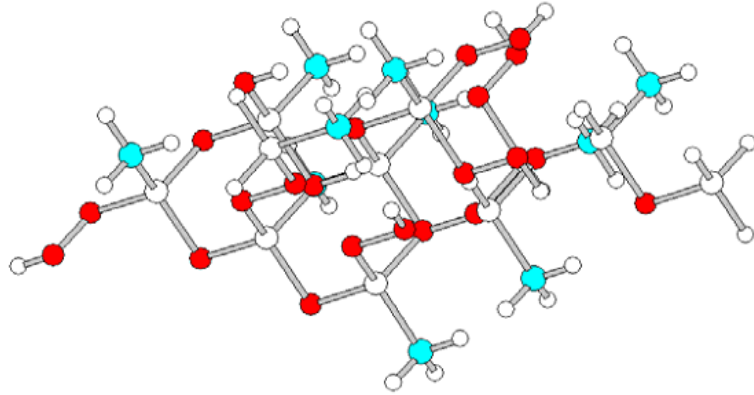
Brown ve arkadaşları 1960 yılında merdiven yapılı poli(fenilsilseskuoksan)'ın yapısı ve sentezi hakkında çalışmalar yapmıştır [11]. Bu polimerin eşsiz çift zincirli yapısı pek çok polimer kimyacısının da ilgisini çekmiştir [12, 13]. 1984 yılında ise Japon kimyacı, Hata merdiven yapılı poli (fenilsilseskuoksan) ve poli (metilsilseskuoksan) kopolimeri oluşturmuştur [14].



Şekil 1. Silseskuoksanların yapısı [14]

1.1.1.2. Polimetilsilseskuoksan (PMSQ)

Polisilseskuoksan'daki R radikal grubun değişimine göre polimerin de yapısında değişiklikler olur. Metil içerikli polisilseskuoksani (Şekil 2) sentezlemek için MeSiCl_3 ya da MeSiOR_3 monomerleri kullanılır. Metil içerikli polisilseskuoksanlar çok reaktif ve hidroliz boyunca da çözülmeyen ağ yapılı polimerler oluştur [15].



Şekil 2. Polimetilsilseskuoksan'ın MM2 (moleküler mekanik) ile optimize edilmiş yapısı (HYPERCHEM 8.0 Quantum Kimyasal Yöntem)

1.1.1.2.1. Polimetilsilseskuoksan Sentezi

Poli(metilsilseskuoksan), (PMSQ) daha önce yapılan çalışmalarda hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki aşamada sentezlenmiştir. 1960 yılında Brown ilk olarak yan grupları metil, hidroksi, vinil, epoksi, fenil ve amino gruplarından oluşan merdiven yapılı silseskuoksanlar'ı elde etmişlerdir [11]. Ma ve arkadaşları monomer olarak metiltriklorosilan kullanarak PMSQ sentezlemiştir. Elde edilen PMSQ 'nün genellikle çapraz bağlı olmasından dolayı, yapılan bazı araştırmalarda, çözünebilir ve kararlı bir yapıya sahip asit veya bir baz katalizörlüğünde hidrolitik polimerizasyonu ile gerçekleşen PMSQ polimeri için 1978 yılında bir patent yayınlanmıştır [16].

Japon Synthetic Rubber (JSR) grubu monomer olarak kullandıkları metiltriklorosilani belli bir miktar metil izobütil keton (MIBK) ile tetrahidrofuran (THF) içersinde çözdükten sonra 0°C de damlalar halinde belli bir miktar saf suya ekleyip polimerizasyonun ilk aşmasını gerçekleştirmiş, ardından da 100°C de 4 saat boyunca karıştırılması sağlanarak polimer elde etmiştir. Son zamanlarda Schmidt ve arkadaşları, monomer olarak metil trimetoksilan kullanarak bir yüzey aktif madde varlığında çapları 6-30nm olan polimetilsilseskuoksan sentezlemiştir. Başka bir çalışmada ise metil triasetoksilan monomeri kullanılarak yeni bir sentetik metot geliştirilmiştir. Bu metoda göre; MIBK içersine etanol ve monomer eklenir ve daha sonra bu karışım sodyum bikarbonat ve MIBK içeren süspansiyon karışımı içersine damlatılarak eklenir, ardından reaksiyon birkaç saat 100°C de devam ettirilir. Reaksiyonun ardından molekül ağırlığı $3,5 \cdot 10^3$ Da olan Pre-polimer elde edilir. MIBK içersinde elde ettiğimiz bu pre-polimer 60°C de yaklaşık olarak 1 saat kadar ağırlık olarak %1'lik KOH ile reaksiyona sokulur ve son olarak molekül ağırlığı $1,41 \cdot 10^5$ Da olan PMSQ sentezlenmiş olur [17].

1.1.1.2.2. Polimetilsilseskuoksan'ın Karakterizasyonu İçin Deneysel Teknikler

Önceki literatür çalışmalarında polimetilsilseskuoksan katı H-NMR, Si-NMR, C-NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), FT-IR (Fourier Transform Infrared), X-Ray Difraksiyon, DSC(Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) TGA(Termagravimetrik Analiz) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) gibi spektroskopi yöntemleri ile incelenmiş ve bunun yanı sıra beyaz renginden karakterize edilmiştir.

1.1.1.2.2.1. Katı Nükleer Manyetik Rezonanse, Katı- NMR

NMR spektroskopisi genellikle malzemelerin yapısını belirlemek için kullanılır. Bu yöntem ile madde içerisindeki belli atomlar veya grupların yerleri belirlenir. Ayrıca NMR spektroskopisi ile birbiriyle ilişkide olan atomların yerleri de belirlenebilir [18].

Bir çeşit NMR spektroskopisi yöntemi olan katı-NMR anizotropik yani yönelim olarak bağımsız etkileşimlerin varlığı ile karakterize edilir. NMR, katılar için çalışılmasına rağmen, geniş atomik düzeydeki biyomoleküler yapısal ayrıntılar özellikle katı durumda elde edilmesi gerekmektedir. NMR pikleri şöyle oluşur: Katı durumda termal hareketten dolayı çok düşük bir sinyal oluşur, burada birçok molekül sadece kısıtlanmış bir titreşim ve dönme hareketi yapabilir. Farklı elektronik çevrelerde bundan dolayı farklı NMR pikleri gösterirler [19].

Polimetilsilseksuoksan'ın katı-NMR spektrumları, ^{29}Si -NMR ve ^{13}C -NMR olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Literatürde, silseksuoksanlar için ^{29}Si NMR' da karakteristik pik -66 ppm de gözlenir [6].

1.1.1.2.2.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Infrared spektroskopisi polimerin yapısını ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için kullanılan bir cihazdır. Ayrıca FT-IR analizi bilinmeyen bir polimerin yapısını belirlemek için en yararlı metotlardan da biridir [18]. Infrared alanları, yakın infrared, orta infrared ve uzak infrared olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Orta infrared bölgesi ($4000-666\text{ cm}^{-1}$) iki kısma ayrılır. Bunlardan birisi $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ arasında olan grup frekansı diğeri ise $1300-650\text{ cm}^{-1}$ parmak izi bölgesi alanlarıdır [20].

Polimetilsilseksuoksan'ın FT-IR spektrum piklerinde $1020-1030\text{ cm}^{-1}$ 'de Si-O-Si asimetrik gerilme pikleri görülür. 760 ve 1260 cm^{-1} 'de Si-CH₃ pikleri gözlenir. Ayrıca 1410 ve 1275 cm^{-1} de Si-CH₃ pikleri görülmüştür [21,22].

1.1.1.2.2.3. X-RAY Difraktosu

X-ışını difraksiyon yöntemi elektromagnetik ışınla etkileşim yoluyla atomlar veya moleküllerin dizilişini gösterir. Etkileşim sonucunda maddenin yapısı ve ışının dalga boyu ile ilişkili girişimler gözlenir. Yapılar düzgün bir dokuda ise girişim keskindir ve ışın saçılır ve kırılır; bu durum sadece özel deney koşullarında gözlenebilir. Bu koşullar ise ışını yapan yapının geometrisi hakkında bilgiyi verir. X ışını dalga boyları, kristallerdeki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir seviyededir. Geniş açılardaki saçılmalar atomun

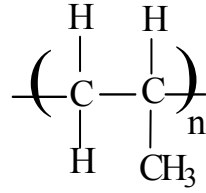
mekandaki dizilişlerinin gösterir. Dar açılı saçılmalarda ise, lamellar kristallikler veya boşlukların varlığı nedeniyle, daha geniş bir periyodiklik saptanır.

Fiberlerin çoğu da dâhil olmak üzere pek çok polimer kısmen kristalin bir yapıdadır. Bu durum X ışının çalışmaları ile görülebilir. Kristalin polimerin X ışının şekilleri 3 boyutlu bölgelerin varlığını tanımlayan kesinlikte ve aynı zaman da sıvılara benzer moleküller düzensizliği gösteren yaygınlıktadır. Bu iki özellik kristalin polimerlerin çoğunda hem yönlendirilmiş hem de yönlendirilmemiş bölgelerin bulunduğunu gösterir. [23].

Literatür araştırmalarında Polimetilsilseksuoksan için X ışını difraktoları $d(\text{Å})=8,448$ ve $8,665$ değerlerine sahip olduğu görülmüştür [22].

1.1.2. Polipropilen (PP)

Polipropilen, monomer olarak kullanılan propilenin polimerleştirilmesi ile üretilir. Monomer olan propilen petrolden sağlanır. Propilen gibi α -olefinler radikal polimerizasyonla polimerleştirilemezler [23].

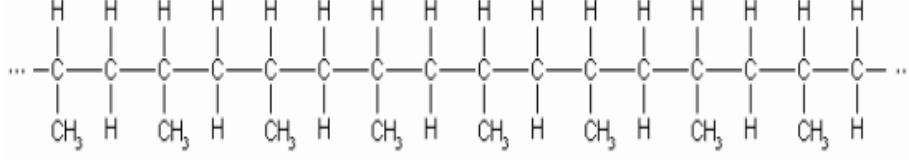


Şekil 3. Polipropilenin kimyasal yapısı

Polipropilen stereoreguler polimerler arasında ilk üretilen polimerlerdir. İlk olarak 1950'li yıllarının ortalarında kontrollü ısı ve basınç altında Natta tarafından Stereo Spesifik Ziegler tip katalizörler kullanılarak sentezlenmiştir [23]. Bu sentezlerde yüksek molekül ağırlığında farklı tip polipropilenler üretilmiştir. Kullanılan ham maddenin ucuz olması ve çok etkili katalizörlerin kullanılmasıyla polipropilen oldukça düşük maliyette elde edilmiştir.[24].

Buna bağlı olarak poliproilenin ticari kullanımı oldukça hızlı bir şekilde yaygınlaşmıştır [25]. Uygulanan polimerizasyon prosesine ve kullanılan katalizör sistemine bağlı olarak üretilen polimerin moleküler yapısı üç farklı tipte stereo kimyasal konfigürasyon gösterir. Bunlar; izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik konfigürasyonlardır. Kullanım alanı en yaygın olan ticari polimer izotaktik olan polipropilendir. İzoataktik

polipropilen de metilen gruplarının tümü, polimer iskeletinin aynı tarafında bulunur, dolayısıyla kristal oluşumuna olanak veren bir yapı meydana gelir [23].



Şekil 4. İzotaktik polipropilen [26]

Polipropilen; yarı sert, şeffaf, kolay şekillendiren, pahalı olmayan bir polimerdir. İzotaktik PP' in camsı geçiş sıcaklığı -10°C , erime sıcaklığı 160°C dolaylarındadır. Erime noktası düşük olduğu için $90-110^{\circ}\text{C}$ arasında kullanılabilir. Yükleme yapılmadığında kısa süreli 140°C dolayındaki sıcaklıklara dayanabilir. Kristal oranı % 60-70 arasında değişir ve $0,90-0,92\text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip en hafif polimerdir

PP'nin kimyasal direnci iyidir. Bazılar, asitler ve sulu tuz çözeltilerinden etkilenmezler. Ayrıca alkol ve deterjanlar çözeltilerine karşı da dirençlidir. Deniz suyundan da etkilenmediği için denizcilikte de kullanıma uygun bir polimerdir. Aromatik ve hidrokarbonlarda ve yüksek sıcaklıkta yağlarda şişerler. Görünür bölge ışınlarına karşı dayanıklı olmaları ile birlikte UV- ışınları PP den yapılan malzemelerin yüzeylerini bozar. Polimerin oksidasyonu sıcaklıkla yükselir, oksidasyonu önlemek amacıyla içlerine katılan karbon siyahı ile polimerin ısıl yaşlanması hızlanır [27]. Ayrıca polipropilen çok iyi mekanik özelliklere sahiptir. İzotaktik ve sindiyotaktik polipropilenler; polimerin sahip olduğu yapıdan dolayı en önemli özelliklerden biri olan fiber oluşturma özelliğine sahiptir. Bu nedenle polipropilen ticari olarak fiber ve termoplastik olarak kullanılır [24,26,27].

PP daha çok; valiz bavul, çanta, traş kremi, diş macunu ve benzeri tüpler, steril sağlık gereçleri, akü kutuları, plastik raf, hava filtresi, plastik kaplar, şişeler, gösterge tabloları, güneşlik, test tüpleri, taşıma kapları, depolama kapları, kasa, bant, şeffaf ambalaj, bahçe mobilyası, termos yapımında kullanılır [27]. Tablo 1 ' de izoataktik polipropilenin özellikleri yer almaktadır [28].

Tablo 1. İzoataktik Polipropilenin Özellikleri [28]

Özellikler	Değerler
Nem tutma(%)	< 0,1
Erime sıcaklığı(°C)	160-175
Yumuşama sıcaklığı(°C)	140-160
Camsı geçiş sıcaklığı(°C)	-19
Yoğunluk(g/cm ³)	0,90
Spesifik ısı (J g ⁻¹ °C ⁻¹)	1,6
Sayıya dayalı ortalama moleküler ağırlık, \overline{Mn}	>10 ⁶
Heterojenlik indisi ($\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$)	9-11
Bozunma ısısı (kJ g ⁻¹)	44
Erime ısısı (j g ⁻¹)	21
Limitli oksijen indeksi (%)	17,4
Bozunma aralığı(°C)	328-410

1.1.3. Polimerlerin Yanması

Polimerler pek çok üstün özelliğe sahip olmalarına rağmen oksijen veya hava ortamında kolaylıkla yanar. Günümüzde polimerlerin yanma direncinin düşük olması çok ciddi bir konu olmuştur ve polimerlerin kullanım alanlarını dikkate değer şekilde sınırlamıştır. Özellikle uçak kabinleri yüksek binalar, gemiler, elektronik kaplama ve denizaltı gibi alanlarda bu konuyla ilgili olarak günden güne daha kapsamlı ve katı kurallar koyulmuştur. Polimerik maddeler bu tür alanlarda, diğer geleneksel metal ve seramik maddelere göre hafif ve yüksek performans gibi pek çok avantaja sahiptir. Fakat polimerlerin yanma direncinin az olması ve yanma sırasında açığa pek çok zehirli ürün çıkmasından dolayı yangın riskini oldukça artırır. Yapılan araştırmalara göre, uçaklardaki koltuklarda, baş üstü bagajlarında, duvarlar ve camlarda tonlarca polimerin kullanılır ve kullanılan bu polimerlerin kaza esnasında ortaya çıkan alevlenmede hızlı bir şekilde yanmasından dolayı insanların kaçış zamanlarını sınırlandırıp ölümlere yol açmıştır. Bu sebeple pek çok bilim adamı uçakların güvenliğini sağlamak ve ayrıca pek çok ticari amaç için polimerlerle ilgili olarak yeni sentez yöntemleri, çeşitli kompozitler, prosesler ve karakterizasyon çalışmaları yapmaktadır [29].

Polimerlerin birçoğu hava veya oksijen içeren bir ortamda bir alev kaynağına maruz kalırsa yanmaya başlar [29]. Genellikle polimerik olmayan örneğin; kibrit, sigara, çakmak, elektrikli aletler gibi malzemeler tutuşmanın temel kaynağını oluşturur. Polimerler ise daha sıklıkla alevin yayılmasında rol oynar. Bir polimerin yanması oldukça karmaşık bir sistemdir. Birbiriyle ilişkili üç bölgeden oluşur. Bunlardan birincisi yoğunlaşmış faz, ikincisi yoğunlaşmış faz ile gaz fazı arasındaki ara yüzey ve üçüncü gaz fazı bölgesinde kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Polimerlerin yanması olayı bir döngü şeklinde gerçekleşir. Bunlar dört ana başlık altında toplanabilir [30].

- 1 Polimerin ısınması,
- 2 Bozunma,
- 3 Tutuşma,
- 4 Yanma,

Polimerin yanması olayı polimerin bozunma sıcaklığındaki bir ısıya maruz kalması ile başlar. Polimerlerin bozunması olayında kimyasal ve fiziksel prosesler birbirini etkiler. Örneğin; yanabilir gazların çıkması gibi bir kimyasal proses, erime ve çar (kül) oluşturma gibi fiziksel bir prosesi etkiler. Bozunmaya başlayan polimer ürün olarak dışarıya çeşitli gazlar çıkarır. Bu çıkan gazların büyük bir bölümü yanma eğilimi gösteren gazlardır ve bu gazlar polimerin üzerindeki alev bölgelerine doğru ilerler. Ortamda hala bir alev kaynağı varsa bu yanabilir gaz ürünler gaz faz içersinde yanmaya devam eder ve ortamda daha fazla ısı oluşmasına sebep olur. Devam eden bu yanma şartları altında, açığa çıkan ısının bir miktarı polimerin üzerindeki yüzeye geçer ve daha fazla uçucu hale gelmiş olan polimer parçalarının açığa çıkmasını sağlayarak yanma döngüsünün devamlılığını sağlar. Yanma döngüsü aşağıda Şekil 5 'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Polimerin Yanma Döngüsü [31]

Bir polimer yandığı zaman iki yanma tipi olabilir. Bunlardan birincisi alevli yanma diğeri ise alevsiz yanmadır.

Alevli yanmada; Gaz faz içersinde var olan oksidan ve yakıtların ikisinin yanma reaksiyonu ile alevler kendini çoğaltır veya artırır. Çoğu polimer hidrokarbon bazlı olduğundan yanan polimer üzerindeki alevler genellikle bir hidrokarbon alevidir. Alevler içersindeki başlıca reaksiyonlar serbest radikal reaksiyonlardır. Hidrokarbon alevler içersindeki en önemli radikaller $H\cdot$, $O\cdot$, $OH\cdot$ ve çok az miktarlardaki $HO_2\cdot$, $HCO\cdot$ ve $CH_3\cdot$ radikalleridir. Yanma prosesleri içersindeki zincir dallanmaları daha fazla radikal üretilmesini sağlayarak polimerin yanmasını hızlandırır. Alevler içersindeki gaz oluşumu çok yüksek derecede açığa çıkan yakıtların yapılarına ve yakıt/ oksidant oranına bağlıdır. Normalde saf alifatik yapıya sahip birimlerden oluşan polimerler ana zincirinde aromatik bir yapıya sahip polimere nispeten çok daha az miktarda duman açığa çıkarır [31].

Alevsiz yanma ise için için yanma (smouldering) ile parlayarak yanma (glowing) olarak ikiye ayırarak ifade edilen yanma türüdür. Glowing yanmada soluk olarak yanan karbon alevleri giderek karbon monoksit'e dönüştüğü için alevsiz yanmadan oldukça farklıdır.

Yanma, alevsiz yanma ise yanmada, polimerik malzemenin yüksek olan yüzeyindeki alanlar karbona çar denilen bir çeşit kül malzemeye dönüşür.

Bu olay genellikle yüzeyin yakınlarında veya tam yüzeyde piroliz sonucunda meydana gelen gazlarla oluşur. Parlayarak yanmada, polimerik malzeme yanmaya başladıktan sonra çar oluşturur [31].

1.1.4. Alev Geciktirici Mekanizmalar

Bir polimer termal olarak bir bozunmaya uğradığı zaman aşağıdaki ürünler açığa çıkar. Bunlar [30];

1. Yanabilir gazlar; metan, etan, karbon monoksit gibi gazlar
2. Yanmayan gazlar; karbon dioksit, hidrojen klorür ve hidrojen bromür,
3. Sıvılar,
4. İnce katı maddeler veya gaz ürünler içersindeki duman,
5. Karbona çar veya heteroatomlardan gelen orjinal inorganik kalıntılardır.

Geniş hacimlerde yüksek yanabilirliğe sahip gazların açığa çıkması, açık bir şekilde polimerin yanabilirliğini artıracaktır. Sıvı ürünler gazlar kadar alevlenebilir olmamasına rağmen onlarda açığa çıkan ısıyı yakındaki polimer parçalarına iletebilirler. Bu sebeple yanabilir gazların üretim hızını ve miktarını azaltmak ve alev yayılmasını engellemek, alevlenmenin gecikmesini başarmak için en temel koruyucu metottür. Genellikle polimerin yanmasını engellemek için iki çeşit mekanizma vardır [32]. Bunlar; yoğunlaşmış faz ve buhar fazı mekanizmalarıdır.

1.1.4.1. Yoğunlaşmış Faz Mekanizması (Condensed Faz)

Yoğunlaştırma faz mekanizmasında, eklenen alev geciktirici maddeler ile buharlaşma başlamadan önce yanmada ve bozunma ürünlerinin yapısında değişiklikler olur. Faz yoğunlaştırma da kendi içersinde iki ana mekanizmaya sahiptir. Bunlardan birincisi çar (kül) oluşturma, diğeri ise dehidrasyondur.

Bunlardan birincisi olan kül(çar) oluşturma alev geciktirme açısından çok önemli bir yoldur ve polimerik malzemenin yapısındaki değişimleri içerir. Alevlenmeye ya da yanmama açısından bakıldığında, yüksek gözeneklilik, düşük yoğunluğa sahip çar en çok arzu edilen bozunma ürünüdür. Çar denen madde yanmanın ilerlemesini ve daha yanıcı yeni gazların oluşmasını engeller. Ayrıca alevlerden gelen ısının polimerin altındaki tabakaya inmesini ve polimerik yapının tam olarak bozunmamasına yardımcı olabilir. Fakat çar oluşumu bazen alevsiz yanma olarak devam edebilir ve bu geniş miktarlarda duman oluşumuna yol açabilir, ancak böyle bir durum genellikle çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelir.

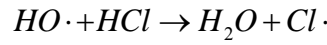
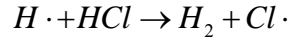
Yoğunlaşmış faz mekanizmasındaki diğeri mekanizma ise dehidrasyondur. Polimerin yanma döngüsünde çok önemli bir faktör olan, açığa çıkan gaz ürünlerinin toplam yanma ısısıdır ki bu yanma reaksiyonları birleşmesiyle meydana gelir ve polimerin

yanma döngüsündeki endotermik durumda gerekli olan ısı miktarını azaltarak yanma zamanını hızlandırır. Bu sebeple; eğer bir sistem su ve yanmayan ürünlerin miktarını yükseltebilirse veya termal bozunma ısı geniş bir endotermik ısı gereksinimine sahipse alevlenebilirlik azaltılabilir [33].

1.1.4.2. Buhar Faz Mekanizması (Vapor Faz)

Diğer bir alev geciktirici mekanizma ise faz buharlaştırma mekanizmasıdır ve alevin kimyasındaki değişimleri kapsar. Bu sistemde yanma boyunca, bromür, klorür gibi reaktif radikaller polimerin yapısına eklenir ve hidrojen klorür, hidrojen bromür gibi uçucu serbest radikalik inhibitörler içersine transfer edilir. Bu gibi malzemeler alev bölgesi içersine difüze olur ve yüksek reaktivlikteki $H\cdot$, $OH\cdot$ radikalleri daha az reaktivlikteki $Cl\cdot$, $Br\cdot$ gibi radikallere dönüştürerek radikalik reaksiyonlar durur. Bunun sonucu olarak, yanma döngüsü kesilir. Bu tip reaksiyonlar Şekil 6 'da gösterilmiştir [33].

Radikalik reaksiyonlara iki örnek;



Şekil 6. Radikal Reaksiyonlar

Bazı alev geciktiriciler hem condensed hem de vapor fazda etki gösterir. Bazı alev geciktiriciler ise yalnızca tek bir fazda etki gösterir.

1.1.5. Alev Geciktirici Tipleri

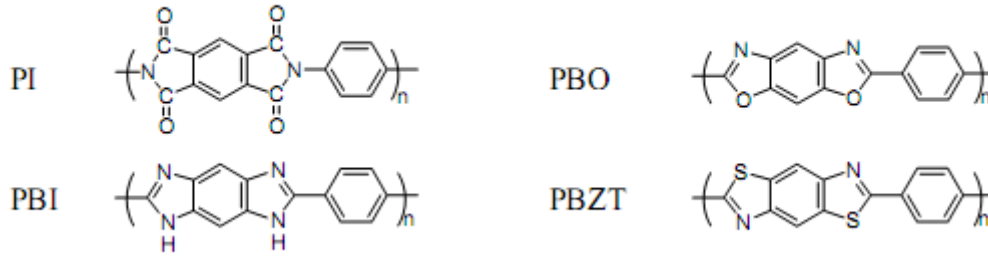
Alev geciktiriciler, kendi öz yapılarında alev geciktirme özelliği olan polimerler, yeni sentezlenen alev geciktirici polimerler ve alev geciktirici olarak kullanılan katkı maddeleri olarak üç kısımda incelenebilir.

1.1.5.1. Doğal Alev Geciktirici Polimerler

Çoğu polimer yüksek termal dirence sahip olduğu için doğal alev geciktiricidir. Bunun sebebi; sahip oldukları yüksek bozunma sıcaklıkları, bir yangın esnasında başlayacak olan bozunma olaylarını engellemesi ve ardındaki yanma proseslerinin meydana gelememesidir. Polimerlerin sahip oldukları bu termal kararlılık onların zincirleri arası etkileşimleri ile ilgilidir. Zincirler arasındaki etkileşim arttıkça termal kararlılıkta

artar. Temal kararlılık; zincir etkileşimleri, artan kristallik, polar grupların girişi ve hidrojen bağları gibi pek çok özellik ile önemli manada artış gösterebilir. Zincir dayanıklılığı, polimer bağları içerisine heterosiklik yapılar veya aromatik yapılar örneğin aromatik poliamid ve poliesterler kullanılarak oluşturulur. Ayrıca da yapılarında sahip oldukları aromatik yapıların sayısı, buhar fazında çar oluşturma eğilimine sahip olduğundan dolayı dikkate değer şekilde önemlidir. Onlar bu yüzden daha az yanabilir, gaz üretir

Genel olarak üç tip yapıya sahip doğal alev geciktirici polimerler vardır. Bunlar siklik aromatik veya heterosiklik yapılar, merdivensi polimerler ve inorganik veya yarı organik polimerleri sıralı bir şekilde içeren, lineer- ipliksi polimerleri kapsamaktadır. Poliamid, polibenzokzal, polibenzimidazole ve polibenzthiazoles bu tür polimerlere örnektir. Bu tür polimerlerin yapıları Şekil 7’de verilmiştir [34].



Şekil 7. Doğal Alev Geciktirici Polimerler’ in Yapısı [34]

1.1.5.2. Polimerik Alev Geciktiriciler

Polimerik alev geciktiriciler pek çok avantaja sahip olmalarına rağmen onların küçük molekül kopyalarından dolayı çok az çalışılmış alev geciktiricilerdendir. Bu alev geciktirici maddelerin bir polimerik madde ile birleştirilmesiyle polimerik maddenin fiziksel ve mekanik özellikleri çok az etkilenir. Bu özellik, bu polimerik alev geciktiricileri diğer katkı maddelerinden ayıran en önemli özelliktir. Polidibromostiren ve polifosfazen bu alev geciktiricilerin arasından bir kaçıdır [35].

1.1.5.3. Alev Geciktirici Katkı Maddeleri

Organik polimerler için yaygın olarak kullanılan 6 tip alev geciktirici katkı maddesi vardır. Bunlar [36] ;

1. Fosfor bazlı alev geciktiriciler
2. Halojen alev geciktiriciler
3. Nitrojen bazlı alev geciktiriciler
4. Bor bazlı alev geciktiriciler
5. İnorganik hidroksit alev geciktiriciler
6. Silikon bazlı alev geciktiricilerdir.

Fosfor bazlı alev geciktiriciler, fosfat esterleri, fosfonatlar, fosfin oksitler, klora fosfatlar, klora fosfanatlar, kırmızı fosfor ve inorganik fosfatlardan oluşur. Fosfor içeren alev geciktiricilerin fonksiyon mekanizması özel polimerin ve fosfor bileşiğinin tipine göre değişir. Bu alev geciktiriciler hem yoğun(condens) fazda çar üreterek veya çar yüzeyi viskoz fosforik asitle kaplayarak hem de buhar fazda serbest radikallerin tutulmasıyla veya fiziksel olarak yanan polimerin damlamasına yardımcı olarak görev yapar. Fosfor içerikli alev geciktiriciler, oksijen içeren polimerik malzemeler üzerinde oldukça etkilidir ve poliolefinler ve stirenler içerisinde çok az yararı vardır. Kırmızı fosfor ve oksijen içerikli bir polimer için alev geciktiricinin mekanizmasının fosfor-oksijen bağlarının oluşması sonucu olduğuna inanılır [37].

Halojen içerikli alev geciktiriciler, radikalleri tutarak yanma prosesini durdurduğu için çok etkili alev geciktiricilerdendir. Buna rağmen çok toksik ve korozyif ürünler ortaya çıkardığından kullanımı sınırlandırılmıştır [38,39,40]. Bu alev geciktiriciler buhar ve yoğun faz içerisinde etkili olabilirler [41,42]. Bunların etkileri polimer ve katkı maddelerinin yapısına bağlıdır. Genellikle, halojenli bir alev geciktirici, polimer hidrojen halojenür üretmek için termal bozunma ile polimer ile etkileşime girerek radikaller üretir. Hidrojen halojenürler radikal çoğalma reaksiyonlarını durdurur. Ayrıca aromatik bromine bileşiklerinde geniş miktarlarda çar ürettiği söylenir [42].

Doğal yapısı içerisinde azot bulunan yün, ipek, deri gibi polimerlerin belli bir dereceye kadar alevlenebilirliği düşürdüğü gözlenmiştir. Azot içeren sentetik polimerler ise yanmaya karşı o kadar dirençli değildir. Belli bir miktar azot içeren organik bileşikler bilinen belli polimerler içerisinde kullanılır. Bu bileşikler triazin, izosiyanat, üre, guanidindir. Alev geciktirici olarak kullanılan bu tür bileşikler sıklıkla fosforlu bileşikler ile birleştirilerek selüloz içeren tekstil ürünlerinin alevlenebilirliğinin azaltmak için kullanılır. Azot içerikli katkı maddelerinin tam olarak alev geciktirici mekanizması çözülememiştir. Sadece tahmin edilen bir yaklaşıma göre açığa çıkan azot ve amonyum polimerin bozunması sırasında açığa çıkan uçucu ürünlerin seyreltilmesini sağlar ve

böylece bunlar daha az alevlenir. Amonyum tuzları ve metal-amin kompleksleri oldukça yaygın olarak belli uygulamalarda kullanılır [43].

Borat ve borik asit gibi bor bazlı katkı maddelerinin çok iyi alev geciktiriciler olduğu bilinir. Ayrıca halojen içeren polimerler ve halojen katkı maddesi/ polimer sistemleri için de sinerjist özelliğe sahiptirler. Bor bileşikleri yoğunlaşmış (condens) faz içerisinde bozunma proseslerinde CO ve CO₂ yerine çar yani karbon oluşumunu destekler. Böylece yüzeyde oluşan koruyucu çar bir bariyer olarak oksijen girişine ve böylelikle oluşacak olan karbonun okside olmasını engeller [44].

Inorganik hidroksitler oldukça ucuz olduğundan, kolay elde edilebilirlik ve düşük toksik madde açığa çıkarmasından dolayı alev geciktirici sınıfının en önemli üyelerinden biridir. Alüminyum oksit trihidrat polimerler için çok geniş miktarlarda kullanılan inorganik alev geciktiricilerdendir. Alev geciktirici etkisine ulaşmak için polimer içerisinde çok miktarda eklenmesi önemlidir. Bu katkı maddesi bozunma için gereken yanabilir malzemelerin miktarını azaltır. Bozunma boyunca ısıyı hapsetmek ve böylece polimerin bozunma sıcaklığına ulaşmasını erteleyerek etki gösterir [45]. Isınma başladığında katkı maddesi susuz alüminalara dönüşür ve böylece su açığa çıkar. Bu ekzotermik bir reaksiyondur. Bu enerji tüketimi ısıyı polimerden uzaklaştırır ve ortamı tutuşma sıcaklığının altında tutar. Bir de buhar faz içerisinde açığa çıkan su, yanıcı gazların konsantrasyonunu seyreltir. Bozunma boyunca üretilen okside kalıntılar yüksek ısı kapasitesine sahiptir bundan dolayı maddeye ısı transferini azaltabilir. Kullanılan inorganik hidroksitlerin diğer bir avantajı ise yanma ile üretilen duman miktarının azaltılmasıdır [46].

1.1.5.4. Silikon Bazlı Alev Geciktiriciler

Yapılan pek çok araştırmaya göre çok az miktarlarda değişik polimerler içersine konulan silikon bazlı alev geciktiricilerin bu maddelerin alevlenebilirliği açısından azaltma yönünde etkilediği görülmüştür. Diğer katkı maddeleri ile karşılaştırıldığında silikon bazlı alev geciktiriciler çevre üzerinde zararlı bir etkisi olmadığından çevre dostu olarak bilinir [47,48]. Literatürde kullanılan silikon bazlı alev geciktiriciler; silikonlar, silikalar, organosilanlar, silseskuoksanlar ve silikatlardır [35,49]. Tüm bunlar arasında en çok üzerinde durulan silikon bazlı alev geciktirici silikon olarak bilinen polidimetilsiloksandır (PDMS) [35]. Silikon bazlı alev geciktiriciler genellikle blendler içinde, kaplamada ve kopolimerlerde kullanılır [49].

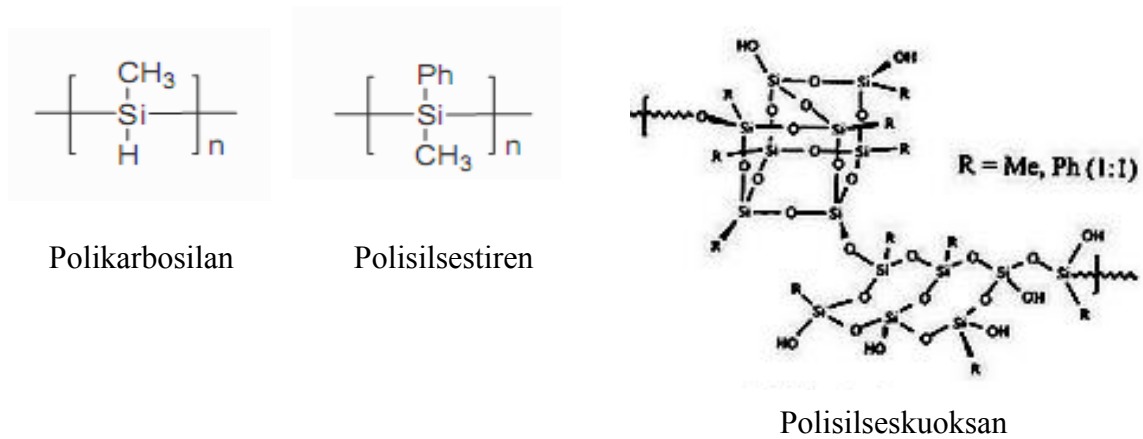
1.1.5.4.1. Silikon Bazlı Alev Geciktiricilerin Mekanizması

Silikon bazlı alev geciktiriciler; hem yoğunlaşmış fazda hem de buhar faz içerisinde etki eder. Ana mekanizma yoğunlaşmış faz içerisinde meydana gelir. Alev geciktirici koruyucu bir tabaka olarak silikon dioksit bir tabaka oluşturur. Oluşan bu termal bozunma ürünü silikon dioksit, polimerin oksijen ile ilişkisini keser. Bu durum ısının diğer bozunma ürünlerine ulaşmasını engellediği için alevlerin yayılması durdurulmuş olur [35,37]. Başka bir deyişle polimerin yüzeyinde biriken silika tabakası ısı ve difüzyona karşı kalkan görevi görür [50]. Bu koruyucu tabakanın düşük ısı iletkenliği sayesinde polimer ısıya karşı izole edilir. Ayrıca silikon bazlı alev geciktiriciler, yoğun faz içerisinde çar oluşturarak ve yanabilir gazları seyrelterek birde buhar faz içerisinde radikalleri tutarak alev geciktirme işlemini görürler [40].

1.1.5.4.2. Silikon Bazlı Pre-seramik Alev Geciktirici Polimerler

Bazı alev geciktiriciler sistemler üzerinde problemlere yol açar. Halojen içerikli alev geciktiriciler toksik ürünler açığa çıkarabilirler ve bu alev geciktiriciler koroziFT-IR. Fosfor içerikli alev geciktiriciler yanma boyunca duman ve CO₂ miktarını artırır. Endotermik olarak bozulan ve bozunma ürünü olarak su açığa çıkaran Hidrat içerikli alev geciktiriciler ise polimer içersine çok miktarda konulması gerekir. Bu dezavantajlardan dolayı yeni alev geciktirici arayışlarına girilmiştir ve böylece çevre dostu olan pre-seramikler kullanılmaya başlanmıştır.

Polikarbosilan(PCS), polisilastiren(PSS) ve silseskuoksan gibi silikon bazlı pre-seramik polimerler alev geciktirici olarak organik polimerler ile blendler içersinde yaygın olarak kullanılır [51]. Pre-seramik polimerlerin yapıları Şekil 8 de verilmiştir.



Şekil 8. Pre-seramik Polimer Çeşitleri [51]

Pre-seramik polimerler toksik madde üretmez ve korozif değildirler. Ayrıca yanma esnasında oluşacak olan duman ve karbon monoksit miktarında artırmaz. Pre-seramik maddeler genellikle termoplastik polimerler içersine blendlenerek konulur. Polimerlerin mekanik özellikleri üzerinde olumlu veya olumsuz şekilde etki eden pre-seramik polimerlerin miktarı ile oynanarak bu durum kontrol altına alınabilir. Ayrıca çar oluşumu da pre-seramik polimerin miktarı ile ayarlanır. Bu tip malzemelerin eklenmesi, yanma esnasında oluşan kütle kaybını da önemli derecede azaltır.

Pre-seramik polimerlerin alev geciktirici mekanizmasının temeli çar oluşumudur. Çar tabakası bozunmamış polimer yüzeyini ısıya karşı korur ve uçucu olan bozunma ürünlerini yanma bölgesinden uzak tutar.

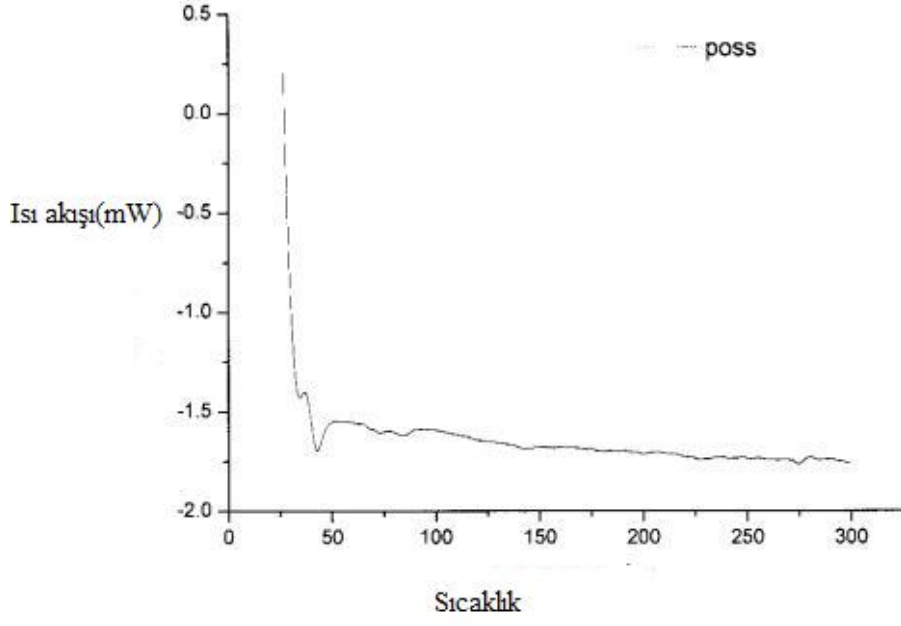
Yapılan çalışmalarda pre-seramik polimerlerin tümünün alev geciktirici olarak çok etkili olduğu görülmüştür. PCS, PSS ve silseskuoksan resinleri polipropilen, kraton (polistiren-polibutadien-polistiren, SBS) ve Pebax (polietil-blok-poliamid kopolimer) gibi yaygın kullanılan organik polimerlerle blendlenir. Pre-seramiklerin kullanımı çar veya seramik miktarının artırır ve polimerin yanma esnasında açığa çıkardığı ısı miktarını azaltır[52]. Bolf ve Lichtenhan PCS, PSS ve silsekuoksanlar THF içersinde çözüldükten blendleme yöntemi ile blendlenir [51].

Yukarıda bahsedilen şekilde hazırlanan blendlerin tutuşma zamanı ve ısı bırakma gibi özellikleri polimer içersine ilave edilen pre-seramik madde miktarına bağlıdır ve bu şekilde kontrol altına alınabilir. Böylelikle bir uygulama için gerekli alev geciktirici miktarı kolayca seçilebilir. Kullanılacak pre-seramik polimerin blend yapılıcak organik polimer ile uyumlu olması gerekir. PCS, Pebax gibi polar olmayan polimerlerin alevlenebilirliği için kullanılan en iyi alev geciktirici olup ve bu tip organik polimerlerin mekanik özelliklerine olumsuz yönde bir etki yapmaz. Daha polar bir pre-seramik polimer olan PSS' nin uygun seviyedeki silan gruplarıyla daha yüksek kalite ve kararlılıkta blendler oluşturulabilir. Organik polimerlerle blendlenen pre-seramik polimerlerin proseslerinde yanma boyunca oluşacak olan çar miktarı üzerinde bir kontrol sağlanabilir. Çarın oluşması alev geciktirmenin anahtarıdır ve bu oluşum gaz fazı içersinde bulunan uçucu bozunma ürünlerinin miktarını azaltır. Ayrıca yanma esnasında açığa çıkan ısının miktarında azalma sağlayarak polimerin yüzeyine geri dönmesini engeller [52].

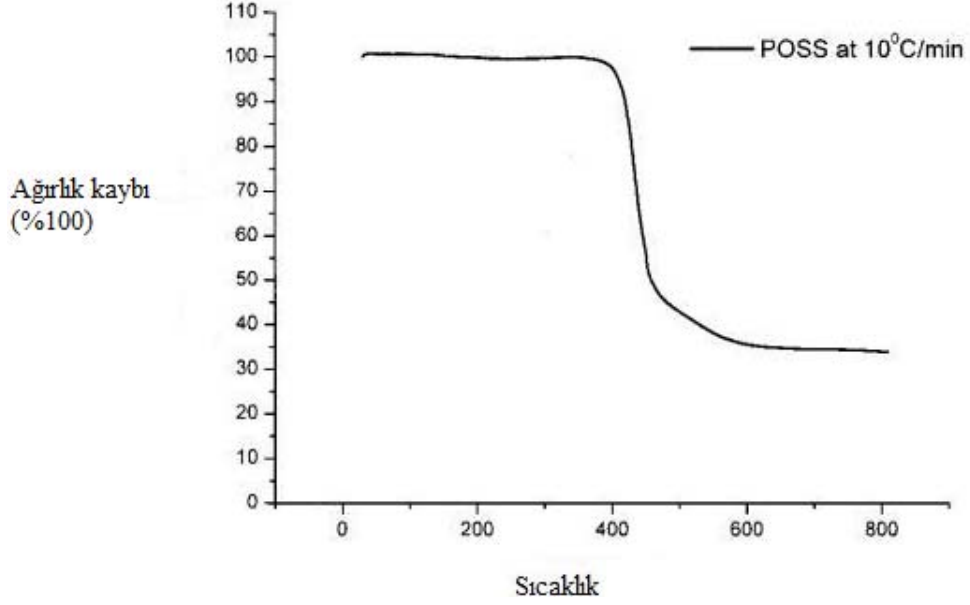
Pre-seramik alev geciktirici polimerler; halı, yapıştırıcı, tel ve kablo yalıtımında ayrıca inşaat alanında, mobilya sektöründe, plastiklerin yapısında ve kumaşlarda kullanılır [52].

1.1.5.5. Polisilseksuoksanların Yanma Özellikleri

Polisilseksuoksanlar, literatürde oldukça fazla çalışılan ve alev geciktirici olarak kullanılan pre-seramik polimerlerdendir. Yapılan bir çalışmada, merdiven yapılı ve fosfor içeren polisilseksuoksan üretilip termal özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmaya göre polisilseksuoksanlar çok iyi derecede termal kararlılığa sahiptir. Bu termal özellikler, Şekil 9 daki TGA grafiğinde gösterilmiştir. Bu grafiğe göre polisilseksuoksanlar'ın çar verimi, 800°C de % 34 dur. Pirolizden sonra arta kalan çar polimerin alev direncini yükseltir. Van Krewolen halojen içermeyen polimerlerin LOI' si için genel bir bulgu yayınlamıştır. Çar miktarının artması karbon içerikli gaz yanma ürünlerini sınırlandırır ayrıca ekzotermik piroliz reaksiyonlarının ve yanan polimerin yüzeyinin termal iletkenliğini azaltır. Oluşan bu yüksek çar miktarı alev direncini artırır. Şekil 9'da polisilseksuokan için DSC grafiği gösterilmiştir. Maddenin merdiven yapılı bir yapıya sahip olması ve buna bağlı olarak merdiven yapılı makromolekülün bağlarının çok sağlam olması yani eğilip bükülme direncinden dolayı zincirlerin hareketleri sınırlanmıştır. Bu nedenle fosfor içerikli merdiven yapılı silseksuoksan'ın camsı geçiş sıcaklığı çok net bir biçimde gözlenememiştir. [54].



a) DCS Grafiği



b) TGA grafiği

Şekil 9. Polisilseskuoksan'ın a) DSC ve b) TGA grafiği [54]

1.1.6. Polipropilen (PP)'in Yanma Özellikleri

Polipropilen alifatik hidrokarbon yapısı nedeniyle çok yüksek yanabilirlik özelliğine sahip polimerlerden biridir. Yanma esnasında çar oluşturmaması ve alev içerisinde üretilen duman polipropilenin yanmasını hızlandırır. Diğer selülozik ve odun esaslı materyallerle karşılaştırıldığında, sahip olduğu yüksek kendi kendine tutuşma

sıcaklığı ve hızlı bir şekilde bozunmaya uğramaması onun üzerinde yapılan araştırmaları fazlaştırmıştır. Literatürde, polipropilenin yanma ısı 40 kJ/g olarak belirtilmiştir. Yanmaya başlayan polipropilen yaklaşık 350 °C de tam olarak yanmaması ve CO oluşturması nedeniyle zehirli gazlar açığa çıkarır ve bu durum ölümlere yol açabilir. Polipropilen, endüstride çok kullanılan polimerik maddelerden olduğu için yaklaşık 40 yılı aşkın bir süredir. PP için alev geciktirici maddeler üretilmeye çalışılmaktadır [24].

Polipropilenin alev geciktirme mekanizması şöyle olabilir [24];

1. Karbon çar oluşturmak için piroliz reaksiyonları değiştirilir. Oluşan bu karbona çar ısı transferini engeller ve böylece uçucu gazların oluşumu azalır. Bu olayların olması ile polimer ileride oluşacak olan oksidasyonlarda korunur.
2. Buhar faz içerisinde oluşan radikallerin tutulmasıyla alev geciktiriciler. Bu tür mekanizma oluşması için genellikle antimon halojen bazlı alev geciktiriciler kullanılır.
3. Endotermik şekilde bozunmaya uğrayan bazı inorganik katkı maddeleri eklenir ve açığa su çıkması sağlanır. Bu su ile yanma esnasında ortaya çıkan ısı polimerin üzerinden çekilir ve uçucu gazlar seyreltilir.
4. Polimerin kimyasal yapısı değiştirilerek bozunma prosedürü değiştirilir.
5. Çar oluşumunu sağlayan katkı maddeleri eklenir

1.1.6.1. Polipropilen için Kullanılacak Alev Geciktiriciler

Polipropilen'in yanabilirliğini azaltmak için çok farklı tiplerdeki alev geciktiriciler kullanılabilir. Eklenen alev geciktiricilerin farklı mekanizmalardaki etkisiyle polipropilen'in alevlenebilirliği azaltılabilir. Kullanılacak olan bu katkı maddelerinde bazı hususlara dikkat edilmelidir [24];

1. Alev geciktiricinin termal kararlılığı polipropilen'in proses sıcaklığından daha yüksek olmalıdır. Polipropilen'in proses sıcaklığı 260°C den düşüktür.
2. Polipropilen ile uyum halinde olan bir alev geciktirici seçilmelidir.
3. Alev geciktirici polipropilen fiberleri içerisine konulduğunda özelliklerini kaybetmemelidir.
4. Alev geciktirici, duman ve CO miktarını olabildiğince azaltmalıdır.
5. Polipropilen fiberlerinin özelliklerinde etkilememek için kullanılacak alev geciktiriciler mümkün olduğunca az miktarlarda, genellikle %10'dan daha az kullanılmalıdır.

Çok az veya hiç çar oluşturmeyen ve çok yüksek derecede alevlenebilir olan PP için çar oluşumunu sağlayacak katkı maddeleri kullanmak gereklidir. Böylece yüksek konsantrasyonlarda ağırlık olarak yaklaşık % 20 'nin üzerinde alev geciktirici ilave edilebilir [24].

1.1.6.2. Polipropilen için Yapılan Çalışmalar

Literatür incelendiğinde fosfor içerikli alev geciktiricilerin polipropilen içerisinde alev geciktirici özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Fakat yaygın olarak halojen veya azot içerikli alev geciktiriciler ile kullanılır.

Alev geciktirici sistemlerde Polipropilen içerisinde birleştirilmiş halojen dışındaki alev geciktiriciler son yıllarda en çok çalışılan konulardır. Bunlar, PP bozunma modunu değiştirerek alev geciktirmeyi sağlarlar. Bu tip alev geciktiricilerin avantajları; düşük toksik madde, az miktarda duman, düşük koroziflik ve yanma esnasında damlamanın olmamasıdır. Literatürde, halojen dışındaki alev geciktiriciler ile silikon içerikli alev geciktiriciler beraber olarak kullanıldığında çok daha etkili olduğu görülmüştür. Li ve arkadaşları silikon balı alev geciktirici olan PSiNII sentezleyerek PP içersine eklemişler ve PP'nin termal, mekanik ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. PP'nin 400 °C de çar oluşturduğu TGA analizleri ile gözlenmiştir. PP'nin alev geciktirici özelliğinin bakıldığı Limit Oksijen İndeksi (LOI) 17,4 den 29,5' a yükselmiştir. Bu eklenen katkı maddesinin çok etkili olduğunu göstermektedir.

Silikon ve fosfor sinerjistikliği literatür de yaygın olarak kullanılır. Fosfor ve silikon içeren epoksi tutkalı üzerinde alev özelliklerinin incelenmesi yapılmıştır. Buna özelliklere göre epoksi maddesinin alev geciktirici özelliği artmıştır. Yanma sırasında fosfor çar oluşumunu sağlar, oluşan bu çarın termal kararlılığını silikon alev geciktirici sağlar. Silikon ve fosfor sinerjistikliğinin tek başına kullanılan bir alev geciktiriciden daha etkili olduğunu göstermek için ilk olarak epoksi içersine ağırlıkça %1 oranında silikon içeren alev geciktirici konulmuştur ve yapılan LOI testinde, LOI değeri 26'dan 31' e yükselmiştir. Daha sonra sadece ağırlıkça % 8 fosfor içeren alev geciktirici epoksi içersine katılmıştır. LOI değeri 26'dan 30,5'a yükselmiştir. İki maddenin beraber olarak kullanıldığı epoksi resinin de ise LOI değeri 26'dan 40'a yükselmiştir. Fosfor ve silikon içeren epoksi tutkalı analizlerinde TGA kütle kaybının 700°C in üzerinde başladığı gözlenmiştir. Yapılan tüm çalışmalara göre silikon çarın termal kararlılığının fosfor çardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir [52].

1.1.7. Silikon Bazlı Katkı Maddelerinin PP'nin Mekanik Özelliklerine Etkileri

Genellikle alev geciktirici olarak kullanılan silikon bazlı alev geciktiricilerin, alev direncini yükseltmesine rağmen, blendlendiği polimerin mekanik özellikleri üzerinde de olumlu veya olumsuz etkileri olmaktadır [55]. Li ve arkadaşları; silikon, azot ve fosfor içeren yeni bir alev geciktirici üretilip bu malzemeyi PP içerisine ekleyip PP/ PSiNII maddesini elde etmişlerdir. Çekme ve darbe testlerinde, PP içerisine konulan PSiNII miktarındaki artış ile kopma uzaması nispeten azalma göstermiştir. Fakat bu azalma çok açık olarak gözlenmemektedir. PSiNII miktarının %20'lere kadar çıkmasıyla kopma uzaması %656'ya ulaşmıştır. Maksimum kopma dayanımı ise ilk olarak %10'luk PSiNII'nin PP içerisine eklenmesiyle 31MPa kadar artar. Daha sonra PSiNII içeriğinin % 20'lere kadar çıkmasıyla 25,8 den 23,2 MPa azalma göstermiştir [39]. PSiNII miktarı %15-25 civarında tutulduğu zaman PP'nin mekanik özellikleri korunur. Kopma dayanımı 18 MPa'dan daha fazla ve kopma uzaması %600'den fazla olmuştur. Bu maddenin mekanik özellikleri üzerinde yapılan araştırmalarda toplamda PSiNII miktarı %30'u geçmediğinde mekanik özelliklerde dikkate değer azalmalar gözlenmemiştir [39].

1.1.7.1. Polimer Blendler ve Kompozitler

Polimer blendleri; iki veya daha fazla polimerin yüksek miktarlarda homojen olarak karıştırılmasıyla meydana gelir [55]. Polimer blendleri genellikle polimerlerin mekanik özelliklerin iyileştirmek ve polimerlerin maliyetini düşürmek için hazırlanır. Ancak hazırlanan polimer blendleri malzemenin kimyasal ve ısı direncini de artırabilir. Blend hazırlanmanın bir başka avantajı ise istenilen madde miktarlarında değişimler yapılarak malzemenin özellikleri kolaylıkla değiştirilebilir [56]. İki çeşit polimer blend hazırlama tekniği vardır. Bunların birincisi çözelti blend metodudur. Bu metot genellikle laboratuvarlarda kullanılan bir tekniktir ve kullanılacak olan çözücünün çok pahalı olması ve uzaklaştırılması esnasında çevreye zarar vermesinden dolayı endüstriyel uygulamalarda çok fazla tercih edilmez. Bu metoda göre; her iki polimerlerde çözünebildiği uygun bir çözücü içerisinde çözündürülerek homojen bir karışım oluşturulması sağlanır. Ardından ortamdaki çözücü uzaklaştırılarak elde edilen karışımın düzgün bir film halinde dökülmesi sağlanır. Elde edilen polimer filmleri soğutulur veya kurutulur [56].

Diğer bir metot olan erime- karıştırma metodunda ise; polimerlerin camsı geçiş sıcaklığına (T_g) göre eritilerek karıştırılması sağlanır. Bu işlemi gerçekleştirmek için

ekstruder denilen cihaz kullanılır. Eritilerek karıştırılması sağlanmış polimer soğutulur ve blend oluşturulmuş olur [56].

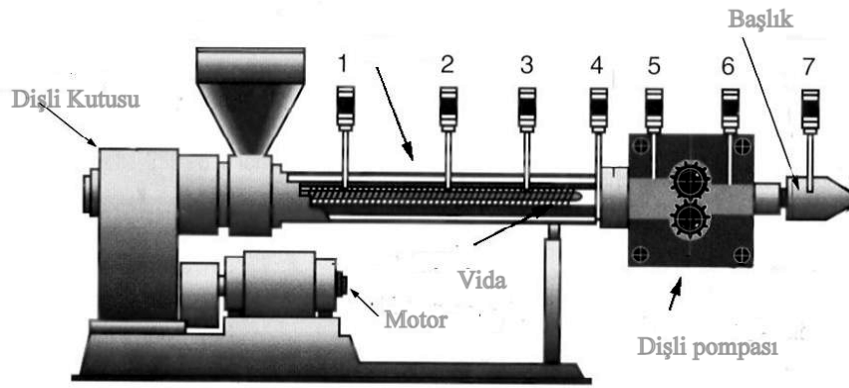
Polimer kompozitlerinde blendlerden farklı olarak organik veya inorganik maddelerin polimer içersine katılmasıyla oluşturulur. Hazırlanan polimer kompozitler ve polimerler blendlerinin temel amacı polimerlerin mekanik, fiziksel, termal ve alevlenebilirlik özelliklerini geliştirmek ve düzeltmektir [55].

1.1.7.1.1. Polimer Proses Teknikleri

Polimer prosesi, istenilen şekilde final ürünü almak için kullanılan bir dönüştürücü olarak tanımlanabilir [55]. Polimer blend ve kompozitlerini hazırlamak için kullanılan yöntemlerden biri olan erime karıştırma metodunda erimeyi ve karıştırmayı sağlamak için ekstruder kullanılır [55].

1.1.7.1.1.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon polimerleri bir şekilde birbirine bağlamak ve homojen bir karışım oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir. Ekstrüzyon boyunca katkı maddeleri eritilmiş polimer içersine karıştırılır ve eriyik halde bulunan bu karışım ani bir soğuma ile istenilen final ürününe dönüştürülür[55]. Tek vidalı ve iki vidalı olmak üzere iki çeşit ekstruder vardır. Tek vidalı ekstruder çok iyi karışma sağlamadığı için çok tercih edilemez. Şekil 10' da görülmektedir.



Şekil 10. Çift vidalı ekstruder

1.1.7.1.1.2. Enjeksiyon Kalıplama

Polimer ekstuder de karıştırılıp pelet haline getirildikten sonra istenilen en son şekli elde etmek için kalıplama yöntemine başvurulur. Enjeksiyonla kalıplama metodu polimer prosesi yöntemleri içerisinde en yaygın kullanılan kalıplama metotlarından biridir. Bu yöntemin çalışma mekanizması şöyledir; polimer peletleri eritilip soğuk bir mold içersine ittirilir. Ve burada kullanılan soğuk mold'un şekline göre son şeklini alır [55].

1.1.7.2. Blend ve Kompozitlerinin Mekanik, Termal ve Yanıcılık Özellikleri

Polimer blend ve kompozitlerinin; fiziksel, termal, yanıcılık özelliklerini belirlemek, morfolojik yapısını anlamak için uygulanacak bazı test metotları vardır. Mekanik özellikleri belirlemek için çekme ve darbe testleri, termal özellikleri için TGA (Termogravimetrik Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) analizleri yanıcılık özelliğinin incelenmesi için LOI(Sınırlayıcı Oksijen İndeksi) testi, Duman yoğunluğu testi, Yatay yanma ve Tutuşma testi, Morfolojik özelliklerin incelenmesi için SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) ölçümleri yapılmıştır.

1.1.7.2 1. Mekanik Testler

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan polimerik malzemelerin mekanik özellikleri çok fazla önem teşkil eder. Bu amaçla polimer malzemeler çeşitli testlere tabi tutulur. Bu testler çekme ve darbe testleridir.

1.1.7.2.1.1. Çekme Testi

Çekme testleri polimerlerin mekanik özelliklerini belirlemek açısından en temel mekanik test olarak bilinir. Çekme deneyi malzemelerin mukavemeti hakkında esas dizayn bilgilerini saptamak ve malzemelerin özelliklere göre sınıflandırılmasını sağlamak amacı ile kullanılır. Çekme deneyi standartlara göre hazırlanmış deney numunesinin tek ekseninde, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparılincaya kadar çekilmesidir. Deney sırasında, standart numuneye devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulandığında, aynı esnada da numunenin uzaması kaydedilir Yapılan bu testler ile malzemenin kopma uzaması, çekme dayanımı ve elastiklik modülü hakkında bilgi edinilebilir [57].

Çekme deneylerinde malzemenin, elastiklik modulu(E), kopma uzması ve çekme dayanımı değerleri elde edilir.

Gerilme direnci = F (polimere uygulanan kuvvet)/ A (Kesit Alan)

$$\delta = (L - L_0) / L_0$$

L_0 = Polimerin ilk uzunluğu

L = Polimerin son uzunluğu

Gerilim (σ)- gerinim (δ) grafikleri çizilerek elde edilen eğrinin grafiğinden de elastiklik modülü bulunur.

$$\sigma = E \cdot \delta$$

Elastiklik modülü (Young modülü) malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direnç gösterir. Malzemenin maksimum uzadığı nokta da malzemenin kopma uzaması değerini verir.

1.1.7.2.1.2. Darbe Testi

Darbe testinde malzemenin kırılma veya çatlama anında absorbladığı enerji belirlenir. Bu absorblanan enerji malzemenin tokluk ve onun şekil alması için bilinmesi gereken yumuşaklık/ sertlik sıcaklıkları hakkında bilgi verir. Bu test hızlı ve ucuz olarak yapıldığı için endüstride yaygın olarak kullanılır [58].

1.1.7.2.2. Termal Testler

Termal testlerde amaç polimerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği sıcaklık aralıklarını bulmak ve malzemenin T_g (Camsı geçiş sıcaklığı), T_m (erime sıcaklığı), T_c (kristalitesi), T_d (bozunma sıcaklığı) ve buna benzer özellikleri hakkında bilgi sahip olmaktır.

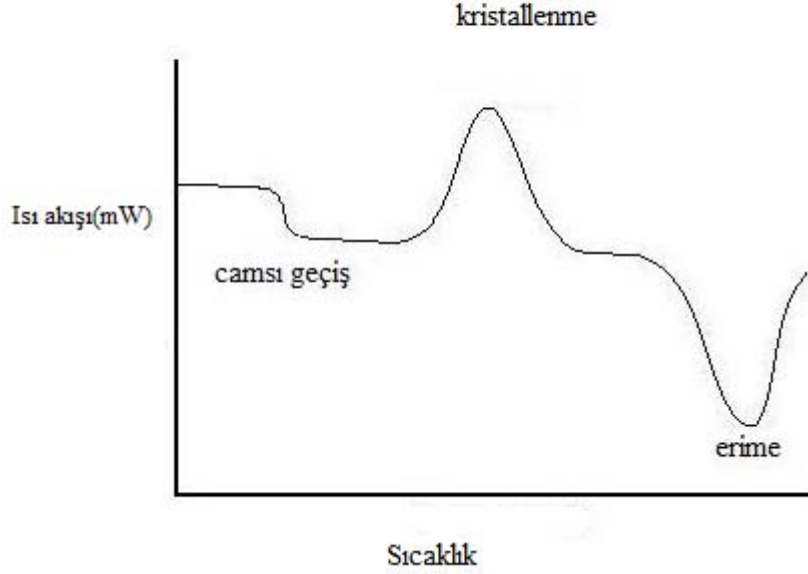
1.1.7.2.2.1. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

Diferansiyel taramalı kalorimetre bir malzemenin bazı karakteristik özelliklerin ölçmek için kullanılır. Kullanılan bu teknik maddenin; fiziksel özellikleri olan T_g (Camsı geçiş sıcaklığı), T_m (erime sıcaklığı), T_c (kristalitesi) hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlar. Ayrıca fiziksel özelliklerin yanı sıra kimyasal bir özellik olan T_d (bozunma sıcaklığı) da DSC ile gözlemlenebilir [59].

Diferansiyel taramalı kalorimetri veya DSC termal analizde kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Numune ve referansın sıcaklığını arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans deney süresince aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılır. DSC analizi için sıcaklık programı genellikle

numune tutucunun sıcaklığının zamana karşı lineer bir şekilde artacak şekilde dizayn edilmiştir. Referans malzemesinin ısı kapasitesinin taranan sıcaklık aralığı üzerinde iyi bir şekilde tanımlanmış olması gereklidir [59].

DSC' nin temel uygulama alanları egzotermik ayrışma, erime gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. Bu geçişler enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimleri içerir ve DSC tarafından büyük bir hassasiyetle ölçülebilir. DSC deneylerinden ısı akışının zamana veya sıcaklığa göre çizilen eğrisi elde edilir. İki farklı eğilim vardır: Numunedeki egzotermik reaksiyonlar deney yapmak için kullanılan ölçüm cihazlarında kullanılan farklı teknolojilere bağlı olarak negatif veya pozitif tepe noktası olarak gösterilir. Bu eğri hal değişimlerinin entalpilerini hesaplamak için kullanılabilir [59].



Şekil 11. DSC Grafiği[59]

1.1.7.2.2.2. TGA (Termogravimetrik Analiz).

Termogravimetrik analiz veya TGA, numunede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelecek ağırlık değişikliklerini tanımlamaya yarayan bir test yöntemidir. Bu analiz ağırlık, sıcaklık ve sıcaklık değişimi'nin yüksek kesinlikli ölçümlerine bağlıdır. Birçok ağırlık kayıp eğrisi birbirlerine benzediğinden ağırlık kayıp eğrisinin sonuçları yorumlanmadan önce bir dönüşüme ihtiyaç duyulabilir. Ağırlık kayıp eğrisinin türevi hangi noktalarda ağırlık kaybının daha belirgin olduğunu anlatmak için kullanılabilir. Yinede daha ileri

düzenlemeler ve çakışan tepe noktalarının ters evrimi yapılmadan yorumlanması sınırlandırılmalıdır [59].

TGA, polimer gibi materyallerin karakteristiklerinin belirlendiği araştırma ve testlerde bozulma sıcaklığı, materyal tarafından emilmiş nem, materyal içindeki inorganik ve organik komponent seviyesi, patlayıcıların ayrışma noktaları ve çözücü tortularının tanımlanması için kullanılır. Ayrıca yüksek sıcaklıklı oksidasyondaki aşınma kinetiğini tahmin için kullanılır [59].

1.1.7.2.3. Yanma Testleri

Polimer bir maddenin alev veya yanma özelliklerinin belirlenmesi için yapılan birkaç test vardır. LOI(Sınırlayıcı oksijen indeksi), alev yayılma testi, tutuşma testi, ve duman testi bu testlerdendir.

1.1.7.2.3.1. LOI (Limit Oksijen İndeksi)

LOI testinin yapılmasıyla bir polimerin tutuşma olayından sonra yanması için gerekli oksijen veya oksijen/nitrojen miktarı belirlenir. LOI testi malzemenin yanma özelliklerinin incelenmesi için kullanılan en yaygın testlerden biridir. LOI si yüksek çıkan malzemelerin alev direncinin yüksek olduğu ve alev geciktirici özellik taşıdığı söylenebilir. Özellikle LOI'si 26'dan daha büyük olan maddeler kendi kendine sönen malzemeler olarak nitelendirilebilir. [40].



Şekil 12. LOI cihazı

1.1.7.2.3.2. UL-94 Yanmazlık Testi

Bu testte 1.6 mm kalınlığındaki standart test çubuğu belirli sabit bir süre için alevi uygulamasına maruz bırakılır. Ardından alevin sönme süresi ölçülür. Süre ve damlama olup olmaması durumları göz önünde bulundurularak yanmazlığın ölçüsü UL-94 standartlarında (Vo, V1 ya da V2) tespit edilir [57].

Vo; Dikey test plakasının ateşi çekildikten sonra 10 sn içinde sönmesi ve damlama olmamasıdır.

V1; Dikey test plakasının ateşi çekildikten sonra 30 sn içinde sönmesi ve damlama olmamasıdır

V2; Dikey test plakasının ateşi çekildikten sonra 30 sn içinde sönmesi ve damlama olmasıdır.

Bu testlerin yanı sıra malzemenin alev özelliklerinin incelenmesi açısından maddenin yanma sırasında açığa çıkardığı ısı miktarı ve yanma boyunca oluşturduğu çar (kül)da önemlidir. Maddenin yanma sırasında oluşturduğu çar verimini görmek için TGA (Termogravimetrik analiz) metodu kullanılır. Bu testin sonucunda elde edilen çar kalınlığı malzemenin iyi bir ısı yalıtımcısı olup olmadığı hakkında bilgi verir. Açığa çıkan ısı miktarını görmek için ise Koni Kalorimetre cihazı kullanılır [40].

1.1.7.2.4. Morfoloji Testleri

1.1.7.2.4.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskop)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle ölçüm yapar. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur [60].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Tezin bu kısmında silikon bazlı bir pre-seramik polimer olan polimetilsilseskuoksan'ın (PMSQ) sentezi ve sentezdeki parametreler üzerindeki değişimler araştırılmıştır. Ayrıca sentez aşamasından sonra bu pre-seramik polimerin ticari bir polimer olan polipropilen(PP) içerisine değişik sinerjistik maddeler kullanılarak blend ve kompozit hazırlama aşamaları anlatıldı ve hazırlanan kompozitlerin oranları hakkında bilgi verildi.

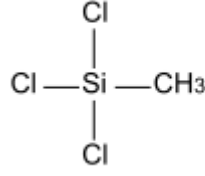
2.1. Poli(metilsilseskuoksan) Sentezi

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

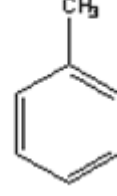
Büyük ölçekteki (ektruderde kullanmaya yetecek kadar) poli(metilsilseskuoksan) (PMSQ) sentezinde kullanılan malzemelerdir. Tablo 2 de sunulmuştur. Malzemeler kullanılmadan önce bir işlemde geçirilmemiş, alındıkları gibi kullanılmışlardır. Şekil 13' de kullanılan kimyasalların moleküler formülleri yer almaktadır.

Tablo 2. PMSQ Sentezinde kullanılan ham maddeler

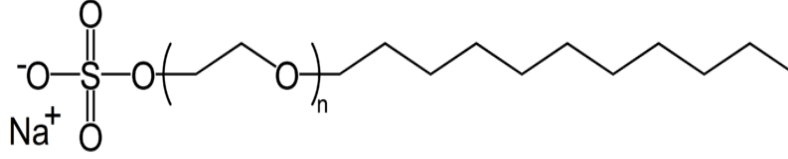
	Malzemeler	Satın Alınan Firma
Monomer	Metiltri-klorasilan(>97%)	Aldrich
Çözücü	Toluen(Kuru)	Aldrich
Hidroliz	Deiyonize Su	KTÜ Laboratuvarı
Emülsifer	Sodyum Dodesil Sülfat (ACS Reagent,>99.0 %)	Aldrich



Metil triklorasilan



Toluen



Sodyum Dodezil Sülfat

Şekil 13. Sentez de kullanılan kimyasalların moleküler yapısı

2.1.2. Kullanılan Aletler

2.1.2.1. Isıticılı Magnetik Karıştırıcı

Junke & Kunkel IKA- MAG model ısıticılı magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

2.1.2.2. Vakumlu Etüv

Nüve marka EV 018 model olup, etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre istenilen şartları sağlamak için uygundur. Elde edilen polimerleri kurutmak için kullanılmıştır. Etüvün basıncını 1 mm Hg' ya düşürmek için S&C ürünü BS-5000-11 model bir vakum pompası kullanılmıştır.

2.1.2.3. Yağ Banyosu

IKA (ETS-D4 fuzzy) marka model olup, polimer sentez reaksiyonlarında kullanılmıştır. Sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan mekanik karıştırıcı sistemine sahiptir.

2.1.3. Polimerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

2.1.3.1. FT-IR Spektrofotometre

Perkin- Elmer Spektrum One model olup sentezlenen polimerlerin karakterizasyonlarında kullanılmıştır.

2.1.3.2. Katı ^{13}C NMR ve ^{29}Si NMR Spektrofotometre

^{13}C NMR ve ^{29}Si NMR analizleri, Bucker Superconducting FT:NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB marka NMR spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

2.1.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC-141 SETERAM model DSC cihazı sentezlenen polimerin ve hazırlanan blend ve kompozitlerin termal değerlerinin ölçülmesi için kullanılmıştır.

2.1.3.4. Termogravimetrik Analiz(TGA)

Sentezlenen PMSQ polimerinin ve kompozitlerin termal analizleri Seiko marka, TG / DTG model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Polimer örnekleri azot atmosferinde 10°C / dakika hız ile 30°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa ısıtılıp hızlıca soğutulmuştur. Böylece polimerlerin termal bozunma eğrilerinden sıcaklık artışı ile ne kadar % kütle kaybolduğu gözlenmiştir. Kompozitler için ise oda sıcaklığından (25°C) 800°C ' ye kadar ısıtma yapılarak blend ve kompozitlerin çar miktarları hesaplanmıştır.

2.1.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikrografikleri (SEM) Jeol JXA-840 A marka taramalı elektron mikroskobu kullanarak elde edildi. Polimerler sıvı azot altında dondurularak, bir Edwarda S 150 B kaplayıcı ile altınla (300 \AA) kaplandı. SEM ölçümleri 10 kV 'da alındı.

2.1.3.6. X-Ray Difraktosu (XRD)

X-Ray analizi için Rigaku D max-III- C difraktometresi kullanıldı.

2.1.4. Deneysel Yöntem ve Parametreler

Polimetilsilseksuoksan sentezinin gerçekleştirilmesi için kullanılan parametreler ve değerleri Tablo 3 de verildi.

Table 3. Deneysel Parametreler ve Değerleri

Parametreler	Değerler
Monomer	2 ml
Çözücü	40 ml
Deiyonize Su	200 ml
Sodyum Dodezil Sülfat	0,5 g
Hidroliz Zamanı	1 saat
Reaksiyon Sıcaklığı	90°C
Reaksiyon Zamanı	16 saat

Sentez, iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda, monomer olarak kullanılan metil triklorosilanın toluen içerisinde çözündürülmüş ve ardından bu çözelti 50 ml suya 0°C altında damla damla eklenmiş, 1saatte hidroliz aşaması gerçekleştirildi. Çözeltinin pH'ı Sodyum bikarbonat ile 7.0 olarak ayarlandı. İkinci aşmada ise; pH'ı 7.0 olarak ayarlanan karışıma emülsifer olarak kullanılan sodyum dodesil sülfat ilave edildi. Elde edilen sulu karışım süzgeç kâğıdından süzülerek polimer sulu fazdan ayrıldı. Elde edilen beyaz ve çapraz bağlara sahip olan polimer sabit tartıma gelene kadar vakumlu etüvde 50 °C'de kurutuldu. Reaksiyon verimi % 60 olarak hesaplandı. PMSQ'nun sentez mekanizması Şekil 14'de yer almaktadır. Şekil 13 hidroliz ve polimerizasyon aşamasını içermektedir.



Şekil 15. PMSQ sentezi için kurulan deney düzeneği

2.1.5. Emülsifer Miktar ve Reaksiyon Zaman Değişiminin Tanecik Boyutu ve Verimi Üzerine Etkisinin Belirlenmesi

Polimetilsilsekskuoksan sentezinde emülsifer miktarı artırılarak polimerin tanecik boyutunda değişim incelenmiştir. Aynı zamanda reaksiyon zamanında değiştirilerek verimde bir artışın olup, olmadığı da incelendi. Tablo 4’de deneysel parametreler ve değerleri bulunmaktadır.

Tablo 4. Deneysel Parametreler ve Değerleri

Parametreler	Deney 1	Deney 2	Deney 3	Deney 4	Deney 5	Deney 6
Monomer miktarı(mL)	2	2	2	2	2	2
Çözücü miktarı(mL)	40	40	40	40	40	40
Deiyonize Su Miktarı (mL)	200	200	200	200	200	200
Sodyum Dodezil Sülfat Miktarı(mL)	0,5	0,5	0,5	1	1,5	3
Hidroлиз Zamanı (saat)	1	2	2	2	2	2
Reaksiyon Sıcaklığı (° C)	90	90	90	90	90	90
Reaksiyon Zamanı (saat)	16	16	20	20	20	20
Verim(%)	60	65	80	80	80	80

Yapılan 6 temel deneysel çalışmada; metil trikloro silan monomer miktarı, deiyonize su miktarı, çözücü olarak kullanılan toluen miktarı ve reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak hidroлиз süresi ve reaksiyon süresinin verim üzerine etkisin ayrıca emülsifer miktarındaki değişimin polimer tanecik boyutu üzerine etkisi gözlemlendi.

2.2. Polipropilen ve Pre-seramik Polimer Blend ve Kompozitlerinin Hazırlanması

Polimer kompozit hazırlanmasında kullanılan polipropilen (PETOPLN MH 418) PETKİM'den satın alındı. MH 418, 4.0-6.0 g/10 dak. erime akış hızına (ASTM D-1238) ve akma noktasında 350 kg/cm², kopma noktasında ise 430 kg/cm² çekme dayanımına (ASTM-638) sahiptir.

Ekstruderde kompozit hazırlanmasında silikon-bazlı pre-seramik polimer olarak sentezlenen PMSQ(0.5), PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) kullanıldı. Ayrıca sinerji etkisi yaratması amacıyla ACROS Organics firmasından satın alınan trifenilfosfat (TPP) da (98%, Mw=326.28) kullanılmıştır. Kırmızı fosfor (KF) Riedel-de Haen Sigma Aldrich firmasından, Magnezyum hidroksit (Mg(OH)₂) Fluka firmasından, Çinko borat U.S Borax firmasından satın alındı.

Polipropilen/ pre-seramik polimer blend ve kompozitleri hazırlamak için silikon bazlı bir pre-seramik polimer olan polimetilsilseskuoksan (PMSQ) sentezlenmiştir. Silikon bazlı pre-seramik polimer olarak kullanılan PMSQ(0.5)'nin sentezinde Tablo 3 'de gösterilen parametreler PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) sentezlerinde ise sırasıyla Deney5 ve Deney6' da gösterilen parametreler kullanıldı. Sentezlenen bu polimerlere, PP ve diğer ek ürünler ekstruder ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemiyle karıştırılıp blend ve kompozitlerin hazırlanmıştır.

2.2.1. Polipropilen/Pre-seramik Polimer Karışım/Kompozitlerinin Prosesi

Polipropilen, kompozit hazırlanmasından önce Wiley değirmeninde (Intermediate model) öğütülerek boyutu küçültülmüş ve silikon-bazlı pre-seramik polimerler ile önce kuru halde bir kapta sonra eriyik halde bir çift vidalı ekstruderde (Thermoprism TSE 16 TC) karıştırıldı. Kompozitler 100 rpm vida hızıyla ve 180-185-195-205-215 °C sıcaklık profiliyle hazırlandı. Ekstruderden sonra pelet haline getirilen kompozitler, 100 °C'de 4 saat kurutulduktan sonra enjeksiyonlu kalıplama (DSM Xplore Micro 10 cc Injection Molding Machine) ile kalıplandı. Enjeksiyonlu kalıplama sırasında kompozitler 210 °C'de 3 dakika beklenerek 13.0 barda basıldı. Bu çalışmalar için kullanılan ekstruder ve enjeksiyonlu kalıplama makineleri sırasıyla Şekil 16 ve Şekil 17' de gösterildi.

2.2.2. Blend ve Kompozitlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Metotlar

Enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile kalıplanan kompozitler üzerinde ASTM D638 standartlarına göre çekme testleri (Shimadzu Autograph AG-100 KNIS MS tensile testing machine) ve ASTM D256 standartlarına göre darbe testleri (Pendulum Ceast Resil Impactor) yapıldı.

Polimer kompozitleri ayrıca yanıcılık testlerine de tabi tutuldu. LOI (Sınırlayıcı Oksijen İndeksi) testi ASTM D2863 standartlarına göre Dynisco Polymer Test LOI test cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Polimer kompozitlerin son olarak termal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi için termal test olarak DSC (DSC-141 SETERAM cihazı) ve TGA(Seiko marka, TG/ DTG model cihazı) testleri uygulanmış, morfolojisi için ise SEM görüntülerine bakıldı.

Ticari bir polimer olan polipropilenin mekanik, termal ve yanıcılık özelliklerinin iyileştirilmesi için PMSQ(0.5), PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) polimeri ve bazı sinerjistlerin kullanıldığı blend ve kompozitler hazırlandı. Hazırlanan bu blend ve kompozitlerin etkisinin görülmesi için mekanik, termal ve yanıcılık testlerine tabi tutulmuş ve ayrıca bu blend ve kompozitlerin morfolojisi incelendi.



Şekil 16. Kullanılan Çift Vidalı Ekstruder



Şekil 17. Kullanılan Enjeksiyonlu Kalıplama

Tablo 4’de verilen Deney 1 deki parametreler göre sentezlenen PMSQ(0.5) (0.5 emülsifer kullanıldı) pre-seramik polimeri ile PP ve sinerjist olarak kullanılan TPP’in ekstruderde hazırlanan kompozitlerin kompozisyonları (ağırlıkça yüzde değerleri ile) Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Ekstruder Hazırlanan Kompozitlerin Blend ve Kompozisyonları

Maddeler	% PP	% PMSQ	% TPP
PP/1PMSQ(0.5)	99	1	-
PP/5PMSQ(0.5)	95	5	-
PP/5PMSQ(0.5)/5TPP	90	5	5
PP/5TPP	95	-	5

Tablo 4’ de verilen Deney 5 ve Deney 6’ deki parametrelere göre sentezlenen PMSQ(1.5) (1.5g emülsifer kullanıldı) ve PMSQ(3)(3 g emülsifer kullanılmıştır) polimeri ile PP ve sinerjist olarak kullanılan KF, Mg(OH)₂ ve ZnBO₃ ekstruderde hazırlanan kompozitlerin kompozisyonları (ağırlıkça yüzde değerleri ile) Tablo 6’da verilmektedir.

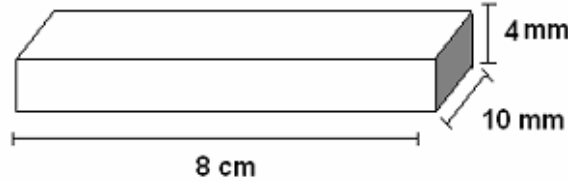
Tablo 6. Ekstruder Hazırlanan Kompozitlerin Kompozisyonları

Maddeler	% PP	% PMSQ (1.5g SDS)	% PMSQ (3g SDS)	% KF	% ZnBO ₃	% Mg(OH) ₂
PP/10 PMSQ(1.5)	90	10	-	-	-	-
PP/10PMSQ(1.5)/ 5KF/5 Mg(OH) ₂	80	10	-	5		5
PP/10 PMSQ(3)	90	-	10	-	-	-
PP/10PMSQ(3)/ 5ZnBO ₃ /5Mg(OH) ₂	80	-	10		5	5

2.2.2.1. Mekanik Testler

2.2.2.1.1. Darbe Testi

Kalıplama yapıldıktan sonra elde edilen numunelere ASTM D256 standartlarına göre Charpy darbe testi (Pendulum Ceast Resil Impactor) uygulanır. Bu test yapılırken kullanılan numunelere çentik atılmamıştır. Her numuneden 5 adet test edilir. Darbe deneyinde, numunenin dinamik bir zorlama altında kırılması için gereken enerji miktarı tayin edilmiştir. Numunelerin standart olarak genişlikleri 10mm, boyları 80mm, kalınlıkları ise 4 mm dir. Darbe direnci, darbe enerjisini darbeye maruz kalan $4 \cdot 10^{-5} \text{m}^2$ 'lik alana bölerek hesaplanır ve kJ/m^2 olarak ifade edilir. Kullanılan numunenin şekli Şekil 18'de gösterildi.

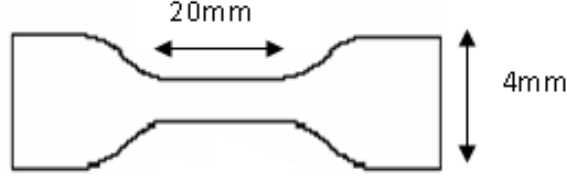


Şekil 18. Darbe Deneyinde Kullanılan Numune

2.2.2.1.2. Çekme Testi

Kalıplama yapılan numunelere ASTM D638 standartlarına göre çekme testleri (Shimadzu Autograph AG-100 KNIS MS tensile testing machine) uygulandı. Standart bir

ölçüye sahip olan numunenin uzunluğu (L_0) 20 mm, genişliği 4 mm ve kalınlığı 2 mm dir. Yapılan bu testlerle, akma sırasındaki uzama gerilimi, akma sırasındaki gerilme direnci, kopmadaki uzama ve kopmadaki çekme direnci belirlendi. Deney numunesi Şekil 19' da gösterildi.



Şekil 19. Çekme Deneyinde Kullanılan Numune

2.2.2.2. Termal Testler

2.2.2.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Blend ve kompozitlerin erime sıcaklıklarının tayini için oda sıcaklığından 260 °C' ye kadar 20 °C/dak ısıtma hızıyla DSC cihazı (SHIMADZU DSC- 60 Machine) kullanıldı.

2.2.2.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Blend ve kompozitlerin ortalama bozunma sıcaklıklarını, kütle kaybı ve 800 °C'deki çar verimini bulmak için oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ve azot atmosferi altında TGA (SHIMADZU 60H-DTG Machine) makinesi kullanılarak analizi yapıldı.

2.2.2.3. Morfolojik Testler

2.2.2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu

Blend ve kompozitlerin morfolojik yapısının incelenmesi için SEM) Jeol JXA-840 A marka taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Polimerler sıvı azot altında dondurularak, bir Edwarda S 150 B kaplayıcı ile altınla (300 Å) kaplanmıştır. SEM ölçümleri 10 kV'da alındı.

3. BULGULAR

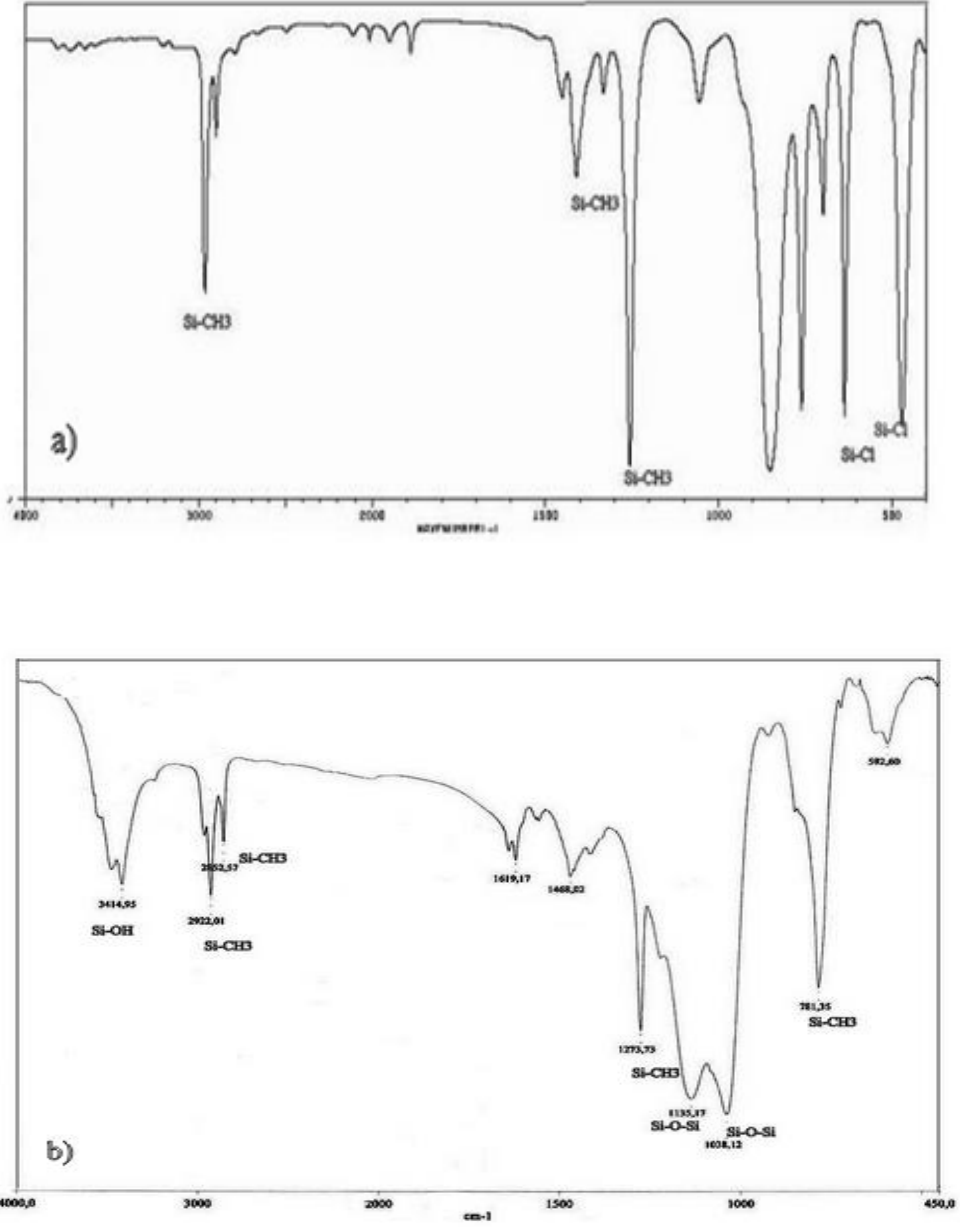
Tezin bu kısmında polimetilsilseskuoksan polimerinin karakterizasyon çalışması sonucunda elde edilen bulgular ve ardından da PP/PMSQ blend, PP/PMSQ/ Sinerjistik kompozitlerin karakterizasyonu ile ulaşılan verilere yer verildi.

3.1. Polimetilsilseskuoksan (PMSQ)'ın Karakterizasyonu

Polimetilsilseskuoksan'ın sentezinden sonra sentezin başarılı gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için bazı karakterizasyon metodları kullanıldı. PMSQ'nun sentezinin başarısının anlaşılması için fiziksel bir özellik olan rengine bakıldı. PMSQ için beklenen beyaz renginin elde edilmesi sentezin başarılı olduğu konusunda bilgi verildi. Bunun yanı sıra yapılan sentezin başarısını desteklemek için katı $^{29}\text{Si-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (Nükleer Manyetik Rezonans), FT-IR (Fourier Transform Infrared), DSC (Differansiyel Taramalı Kalorimetre), TGA (Termogravimetrik Analiz), X-Ray Diffraktosu, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), gibi spektroskopik yöntemler kullanıldı.

3.1.1. FT-IR ile Karakterizasyon

Şekil 20'de PMSQ polimerinin ve metiltriklorosilan monomerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. Monomerin FT-IR spektrumunda olan $600-700\text{ cm}^{-1}$ deki Si-Cl pikleri polimerin spektrumunda gözlenmemiştir. Polimerde olmayan bu pikler sentezinin başarılı olduğunun bir kanıtıdır. Ayrıca polimer için karakteristik pik olan Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleri 1038 ve 1135 cm^{-1} de görülmektedir [21,22]. $1273,2922$ ve 2852 cm^{-1} de Si-CH₃ simetrik deformasyon ve ayrıca 781 cm^{-1} civarında da Si-CH₃ pikleri gözlenmektedir [61].

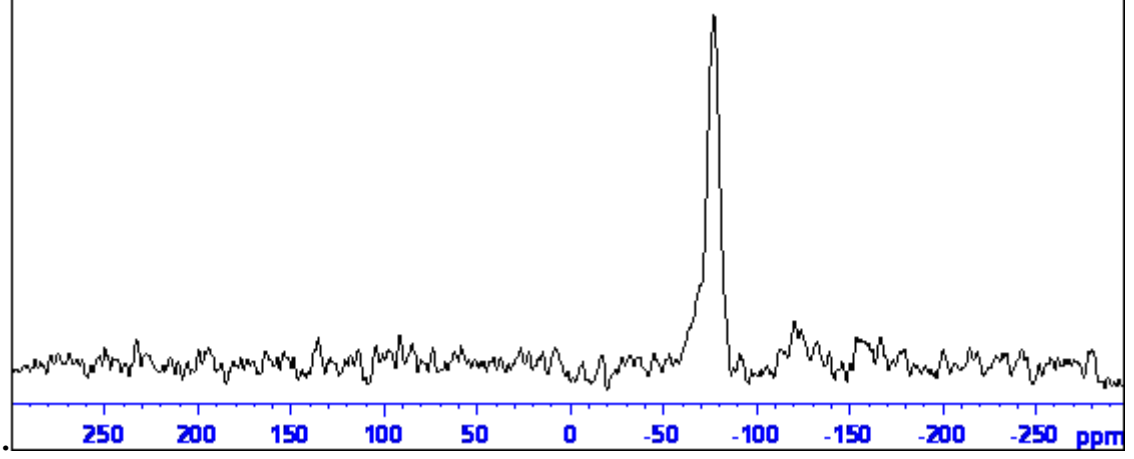


Şekil 20. a) Metiltriklorosilan (monomerin) FT-IR spektrumu, b) Poly(metilsilseskuoksan)(polimerin) FT-IR spektrumu

3.1.2 ¹³C NMR ve ²⁹Si NMR ile Karakterizasyon

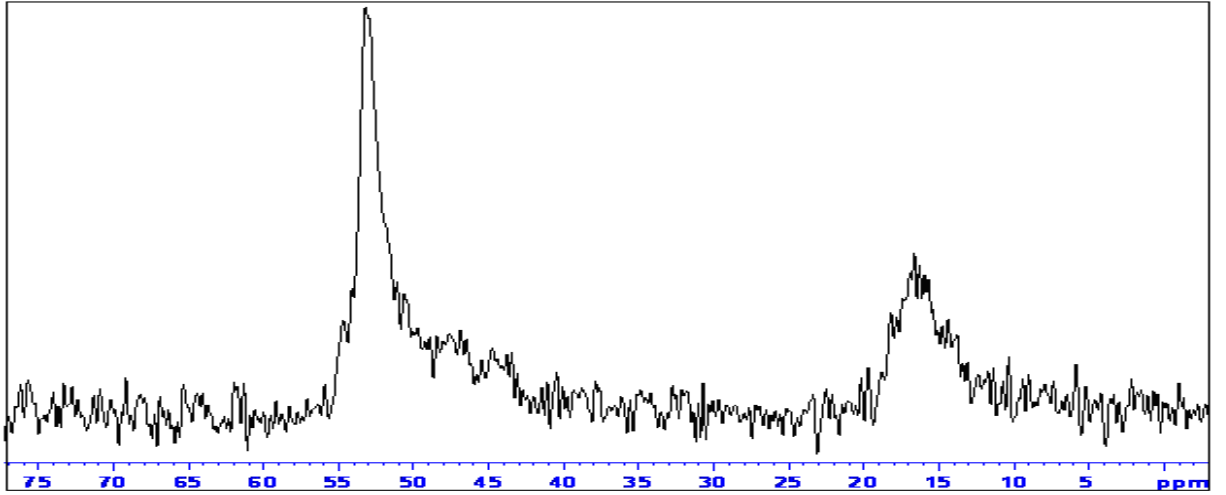
Sentezin başarısını desteklemek için başka bir karakterizasyon metodu olan ¹³C NMR ve ²⁹Si NMR yöntemine başvuruldu. PMSQ'nun ²⁹Si CP MASS NMR'ı Şekil 21'de yer almaktadır. PMSQ için karakteristik pik – 66 ppm'de gözlenmektedir. Literatürde vinil, fenil ve metil, etil -modifiye edilmiş silseskuoksanların ²⁹Si CP MASS NMR pikleri sırasıyla, -80.9 ppm, -78.2 ppm, -57.6 ve 66.5 ppm'dir [19, 20]. PMSQ için elde edilen ²⁹Si CP MASS NMR pikleri literatüre uygundur. – 66 ppm'deki şiddetli pik ağ yapılı Si

atomlarının rezonans absorpsiyonudur. Bu sonuç merdiven şeklinde elde edilen PMSQ sonucuna uygundur [15,21].



Şekil 21. PMSQ ²⁹Si katı NMR

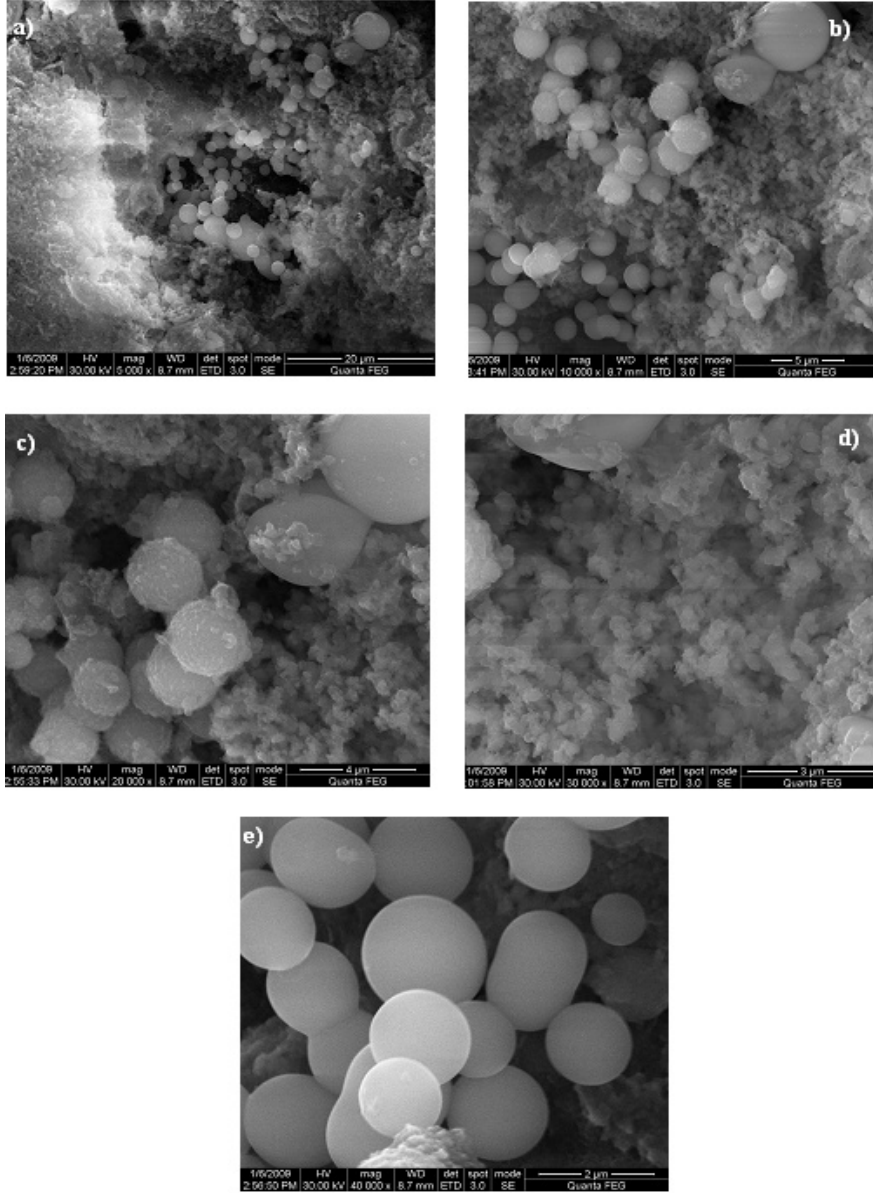
Şekil 22 'de PMSQ polimerinin katı ¹³C NMR'ı yer almaktadır. Literatürde ¹³C NMR göre di veya monokloro silan için 33.15 ve 32.15 ppm'de pikler görülmektedir [35, 36]. PMSQ polimerinin spektrumunda 33.15 ve 32.15 ppm deki pikler gözlenmemiştir. Metiltriklorosilandaki Cl⁻, hidroliz sonucu başarı ile -OH dönüştürülmüş ve polimerizasyon ile Si-O bağlarının oluşumu sağlanmıştır [62,63].



Şekil 22. PMSQ ¹³C katı NMR

3.1.3. SEM ile Karakterizasyon

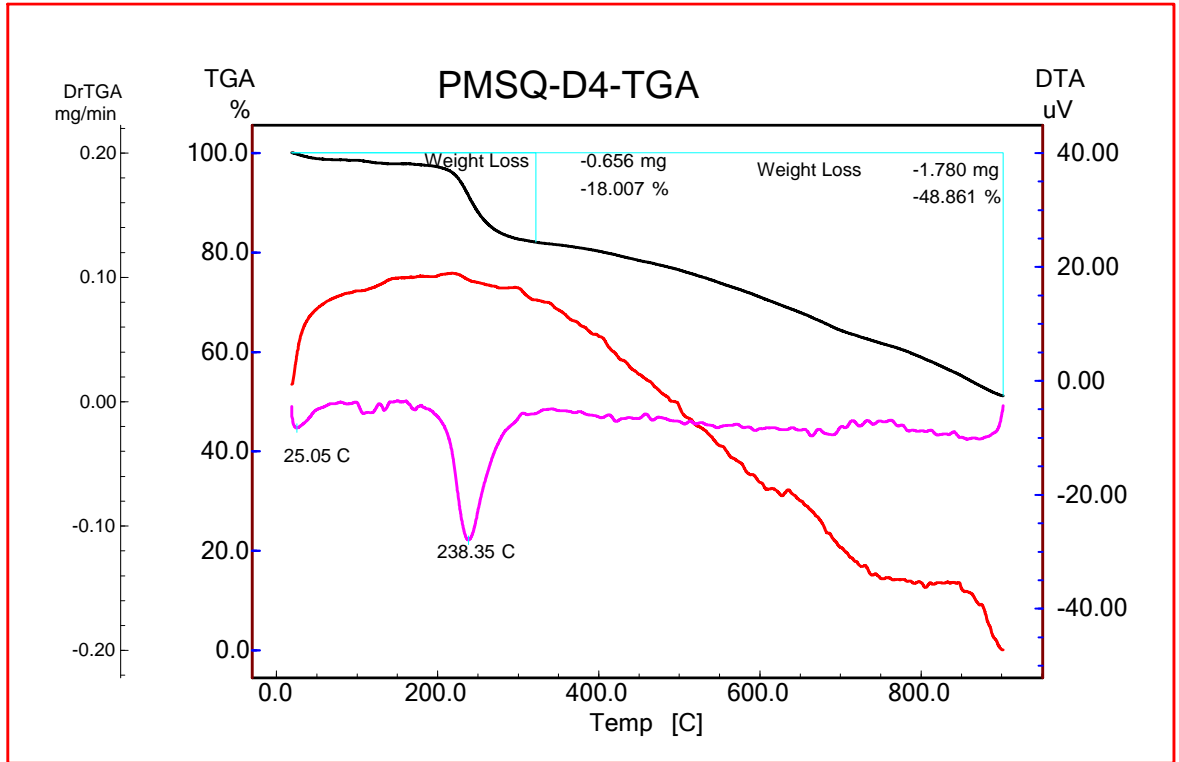
Polimerin morfolojisi hakkında bilgiye sahip olmak amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Şekil 23’de PMSQ’nın SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM mikrografiklerinden beyaz toz halinde elde edilen PMSQ polimerinin tanecikli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen polimer literatürdeki polisilsekuoksanların tanecikli yapısına uygundur [64].



Şekil 23. PMSQ’nın SEM görüntüleri a) x5000 b) x10000 c) x20000 d) x30000 e) x40000 büyütme

3.1.4. TGA Analizi

PMSQ polimerinin termal davranışlarını gözlemlemek amacıyla yapılan termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları Şekil 24’de görülmektedir. PMSQ’nun yapısında 25.05°C - 238°C aralığında %18’lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu sıcaklık aralığında oluşan kütle kaybı su kaybindan kaynaklanmaktadır. Geri kalanın ağırlığı % 82 dir. PMSQ’ nun termogramından görüldüğü gibi asıl ağırlık kaybı 400°C’de ve 800°C aralığında kütle kaybı oluşmuştur. Bu sıcaklık aralığında kütle kaybı %48.861 dir. Literatürde de CH₃Si-O grubu içeren benzer yapıdaki polimerlerde 91°C ve 343°C de su kaybı gözlenmiştir [65].



Şekil 24. PMSQ polimerinin TGA Analiz grafiği

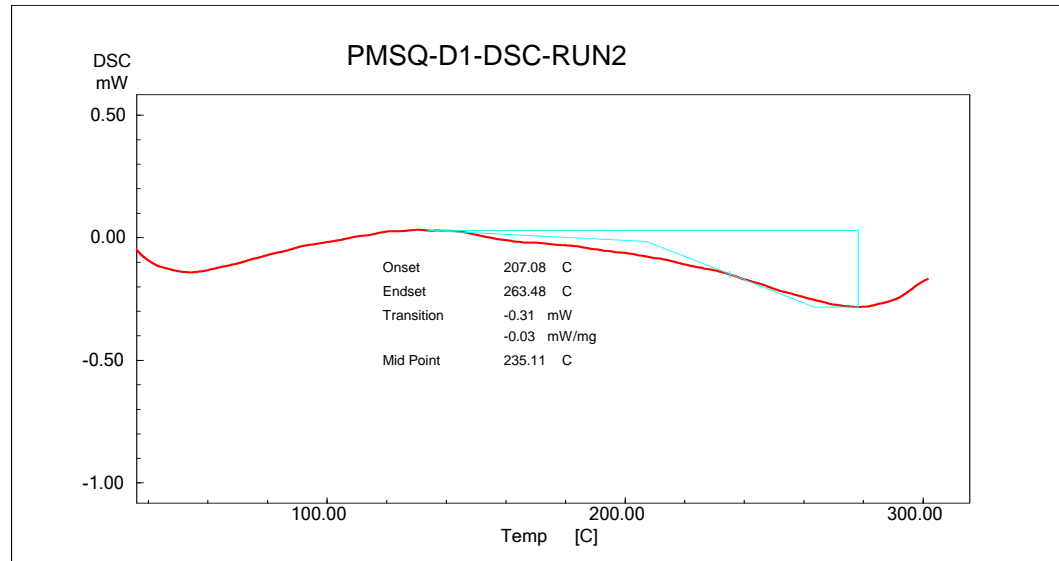
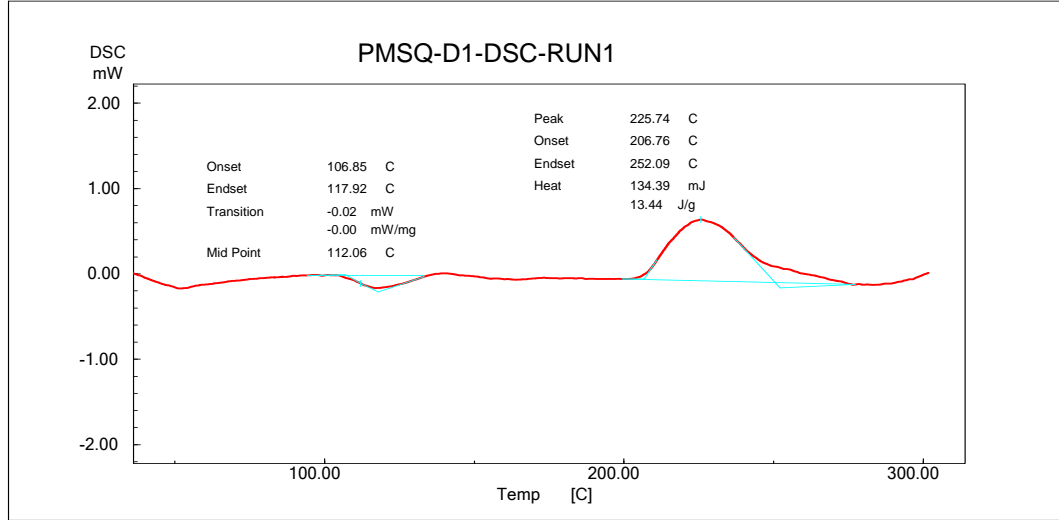
TGA analizinden malzemenin bozunma sıcaklığının 800°C’inin üzerinde ve termal kararlılığının oldukça iyi olduğu en son kütle kaybı yüzdesine (kül verimine) bakılarak değerlendirilir. Literatürde, Si-O yapısı taşıyan polisiloksanların üç adımda degradasyona uğradığı hakkında bilgi vardır.

Birinci adım 140-160°C den 300-315 ye, ikinci adım 300-355°C den 450-455°C ye doymuş veya doymamış alkil gruplarının degradasyonunu, üçüncü adım ise 535-560 ve 600°C yukarısında Si-O zincirinin depolimerizasyonuna bağlıdır. Çapraz bağlı PMSQ

polimerinde 400-600°C aralığındaki bozunma metil grubu (% 48), 600°C nin üzerinde ise Si-O bağı degradasyona uğramaktadır [64,66].

3.1.5. DSC Analizi

PMSQ polimerinin DSC grafikleri (Şekil 25) PMSQ polimerinin DSC termogramından görüldüğü gibi 112.06 °C de Tg yer almaktadır. İlave olarak 252.09°C de ekzotermik bir faz geçişi piki gözlenmektedir. Elde edilen PMSQ polimerinin 207.08°C - 263.48 °C de ekzotermik pik (Tp) görülmektedir. Polimerin ekzotermik pikini ilk sıcaklığı(Ti) 207.08°C ve son sıcaklığı (Tf) 263.48°C dir. Literatürde maleimid-siloksan esaslı polimerlerin ekzotermik curing pikleri 210-338°C de gözlenmiştir [67].

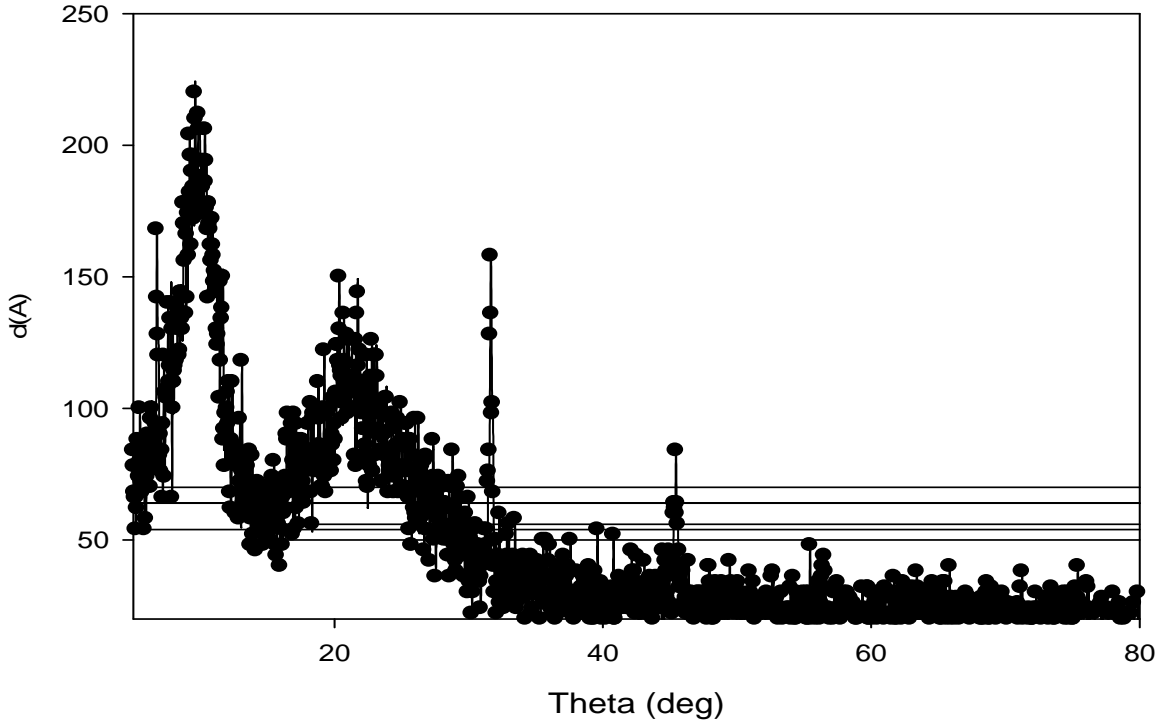


Şekil 25. Polimerin DSC Grafiği

3.1.6. X-Ray ile Karakterizasyon

PMSQ polimerinin X-RD toz difrakto profili Şekil 26’ da görülmektedir. PMSQ polimerinin X-RD profili, çapraz bağlı polisilan [67,68], polisilan(SiH)_m [69] ve polisilokzan [70] polimerlerinin X-RD profillerine benzemektedir. Çapraz bağlı polisilan için difraksiyon açıları 35.7, 60.2, 71.6 ° olmak üzere üç farklı pik gösterir. Bu pikler β-SiC düzlemlerine karşılık gelir [67]. X-ışını difraksiyon paternlerinden 1.156 nm ($2\theta = 7.64^\circ$, temel pik) ve 0.665 nm ($2\theta = 13.30^\circ$) bulunmaktadır. 18-23 ° Aralığında düzensiz zincirleri gösteren amorf yapı gözlenmiştir [68]. Polisilan(SiH)_m X-ışını difraksiyon paternlerinde 10-20 °, 28°, 32°, 48°, sırasıyla (001), (111), (001) ve (110) Si-C düzlemi yer almıştır [70].

PMSQ XRD



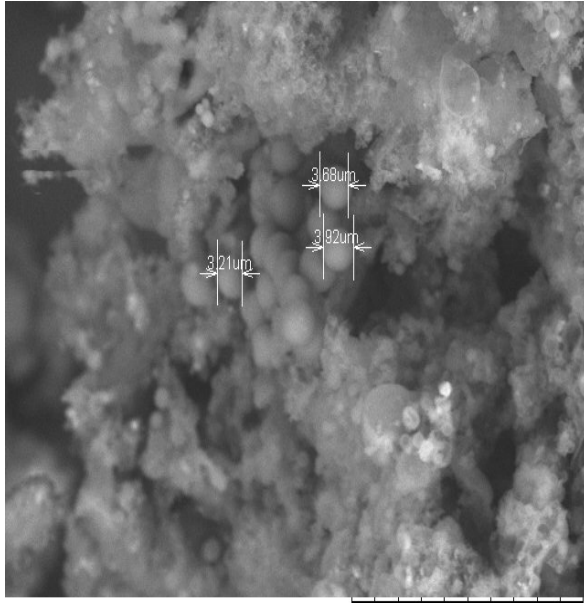
Şekil 26. PMSQ XRD Difraktosu

3.2. PMSQ Sentezindeki Emülsifer Miktarı Değişiminin Polimerin Tanecik Boyutuna Etkisi

Deney 1’deki parametreler kullanılarak yapılan sentez çalışmasının sonucunda % 60 verim elde edildi. Deney 2’de ise tüm değerler sabit tutularak hidroliz zamanı 2 katna çıkarıldı, bu değişim ile birlikte verim % 65’lere kadar çıktı. Deney 3’de ise hidroliz zamanı 2 saat yapılarak reaksiyon zamanında 20 saate çıkarıldı. Bu yapılan sentez

çalışmasının sonucunda verim % 80' e kadar çıktı. Deney 4, Deney 5 ve Deney 6' da emülsifer miktarı değiştirildi ve sonuçta tanecik boyutunda küçülmeler gözlemlendi

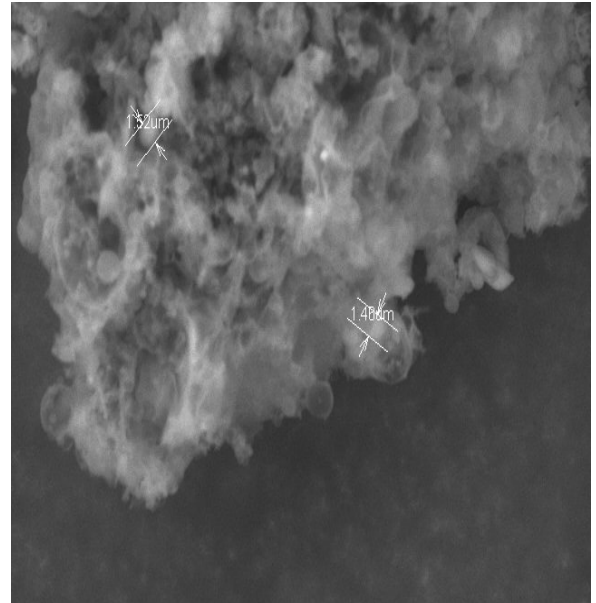
Tablo 4' de verilen Deney 2, Deney 3, Deney 4, Deney 5 deki parametreler kullanılarak malzemenin boyutsal analizi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM(Şekil 27) görüntülerine bakıldığında emülsiyonlaştırıcı miktarındaki artış ile kısmi bir boyut küçülmesi gözlemlenmiştir. Deney 2 de emülsiyonlaştırıcı olarak kullanılan sodyum dedozil sülfat (SDS) 0,5g kullanıldı ve bu deneyin sonucunda numunenin yaklaşık olarak 4µm boyutlarında olduğu görülmüştür. Deney 3 de 1g SDS kullanıldığında malzemenin yaklaşık 1,5µm boyutunda tanecikler görülmüştür. Deney 4 de SDS miktarı 1,5g'a artırıldı, burada 1,5µm den daha küçük tanecikli yapılara rastlanmıştır. Son olarak Deney 4 de 3g SDS kullanıldı ve elde edilen SEM görüntülerinde 0,693µm boyutunda tanecikli yapıya inilmiştir.



TM-1000_0082 2009.06.24 15:37 L D2.6 x2.5k 30 μm

0,5 g SDS

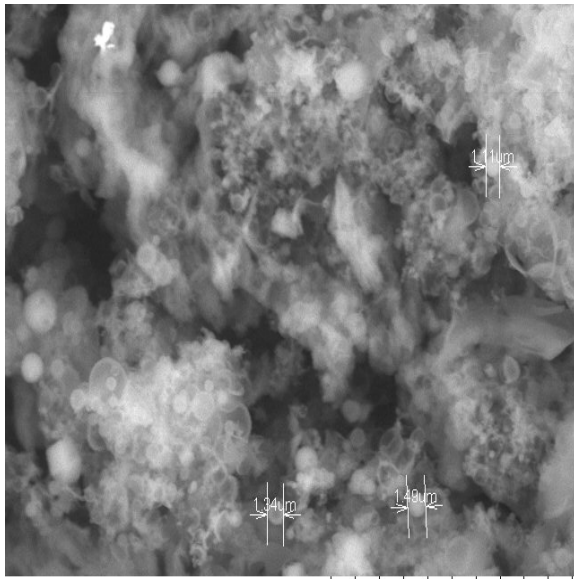
Boyut; 3.88-3.92 μm



TM-1000_0075 2009.06.24 14:59 L D2.8 x4.0k 20 μm

1 g SDS

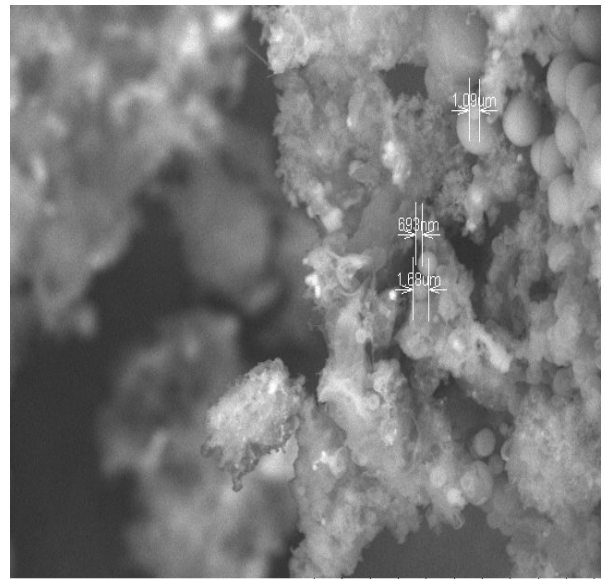
Boyut; 1.48-1.52



TM-1000_0078 2009.06.24 15:14 L D2.6 x4.0k 20 μm

1,5 g

Boyut; 1,11-1,5 μm



TM-1000_0084 2009.06.24 15:42 L D2.7 x3.0k 30 μm

3 g

Boyut; 0,693-1,6 μm

Şekil 27. PMSQ' nun SEM görüntüleri

Tablo 7. SDS Miktarındaki değişimle tanecik boyutu

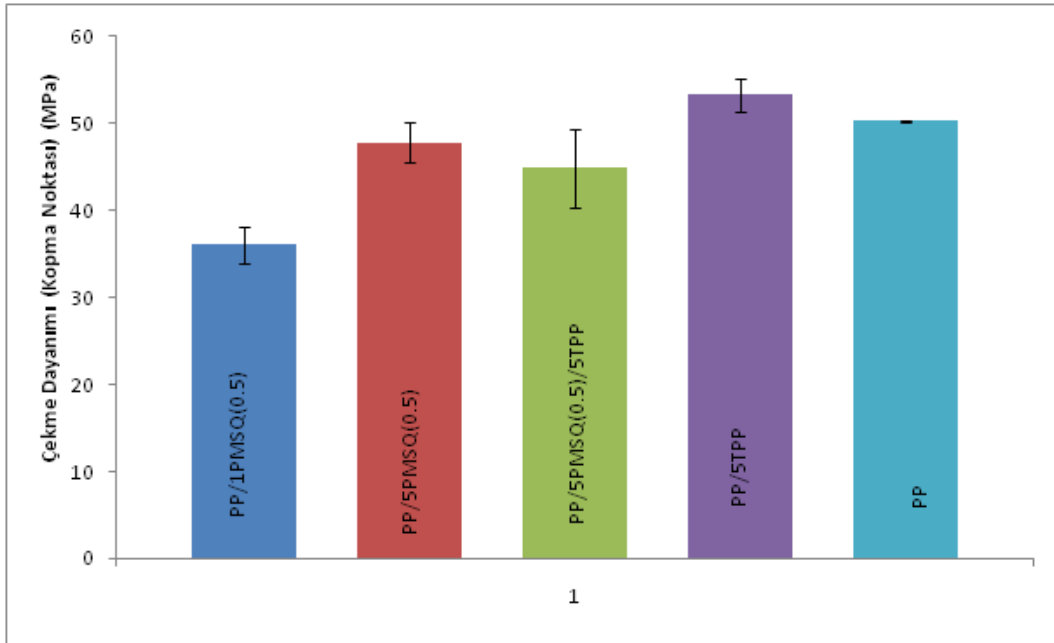
Emülsifer miktarı(g)	Tanecik Boyutu(μm)
0.5	3,88-3,92
1.0	1,48-1,52
1.5	1,11-1,5
3.0	693 nm-1.1

3.3. Polipropilen/Pre-seramik Polimer Kompozitlerinin Mekanik, Yanma, Termal ve Morfolojik Sonuçları

3.3.1. Mekanik Özellikler

3.3.1.1. Çekme Dayanımı

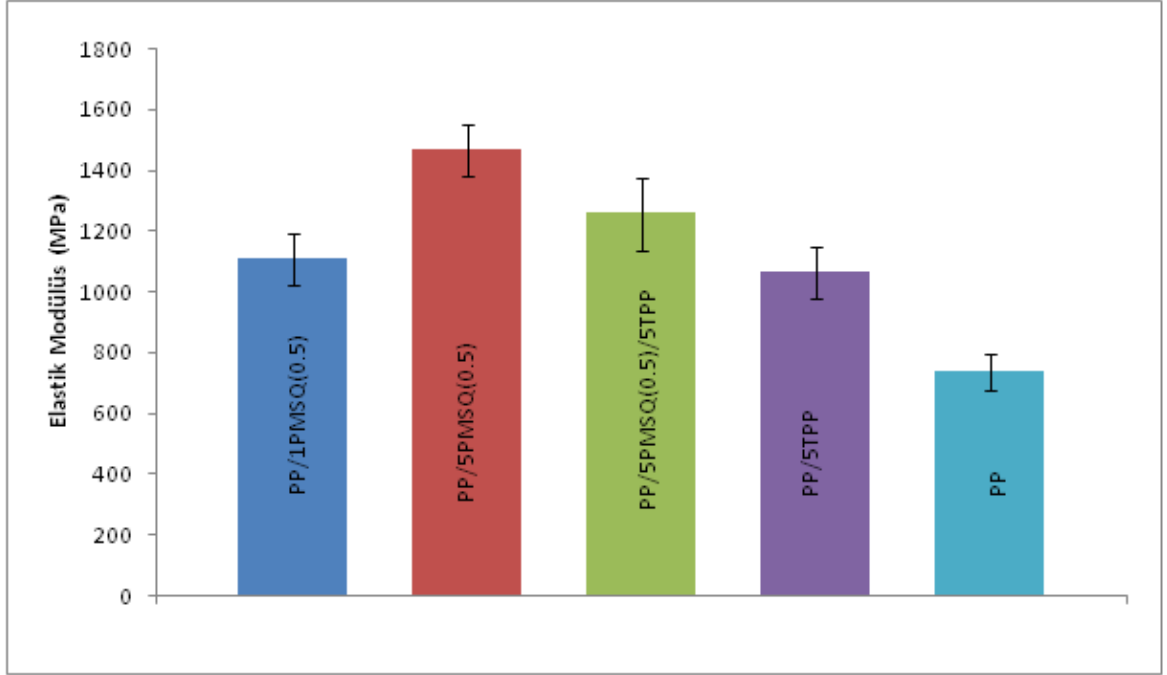
Tablo 4 de yer alan Deney 1'e göre sentezlenen PMSQ(0.5) ve PP ile hazırlanan kompozitlerin (Tablo5) PP'nin çekme dayanımı değerlerinin düştüğü, öte yandan %5'lik katkıda %1'e göre çekme dayanımının arttığı görülmektedir. Ayrıca PP'e %5'lik PMSQ(0.5) katkısının PP'nin çekme dayanımını fazla değiştirmediği gözlenmiştir. Bu durum malzeme miktarının kompozit içerisinde yeterli olmamasından kaynaklanabilir. TPP ilavesi ile oluşturulan PP/ PMSQ(0.5) kompozitlerinin çekme dayanımı az miktarda değişiklik gösterdiğinden TPP'nin PMSQ(0.5) için uygun bir sinerjist olma ihtimalinin bulunduğu söylenebilir.



Şekil 28. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin çekme dayanımı testi sonuçları

3.3.1.2. Çekmede Elastikiyet Modülü

PP/1PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP kompozitlerinin elastiklik modülü grafiği Şekil 29’da yer almaktadır. Grafikde (Şekil 29), her bir kompozitin elastiklik modülü değerine bakıldığında PP’nin değerinde düşüş gözlenmemiştir. Dolayısıyla PMSQ(0.5) pre-seramik polimeri PP’nin elastiklik modülü değerine olumsuz etki yapmadığı söylenebilir. Homopolimer PP’ in elastiklik modülü 734,5MPa iken PP/1 PMSQ(0.5), PP/5 PMSQ(0.5), PP/5 PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP kompozitleri için sırasıyla 1105MPa, 1468MPa, 1256MPa, 1061MPa olarak hesaplanmıştır. Ayrıca PP/1PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5), PP/5 PMSQ(0.5)/5TPP kompozitlerinin elastiklik modulu değerleri PP/5TPP kompozitinin değerlerinden daha büyüktür. Pre-seramik PMSQ(0.5) PP’in elastiklik modülünü artırıcı özellik göstermiştir.

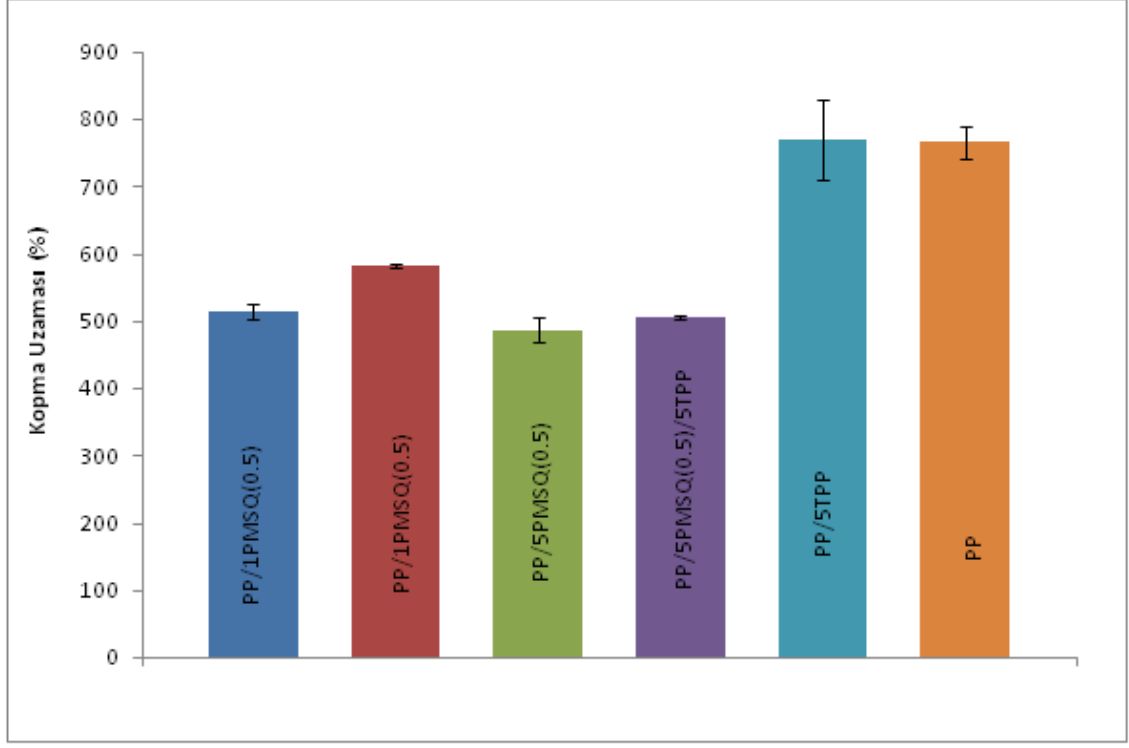


Şekil 29. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin elastiklik modülü sonuçları

3.3.1.3. Kopma Uzaması

Tablo 4 de yer alan Deney 1’e göre sentezlenen PMSQ(0.5) dan hazırlanan PP/1PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP kompozitlerinin kopma uzaması sonuçları Şekil 30’da verilmiştir. Kopma uzaması değerlerine bakıldığında (Şekil 30) pre-seramik polimer eklenmesi PP’nin kopmada uzama değerini düşürmüştür. Bu durum kompozit malzemelerde beklenildiği gibidir. PP/1PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP kompozitlerinin kopma uzaması değerleri sırasıyla %

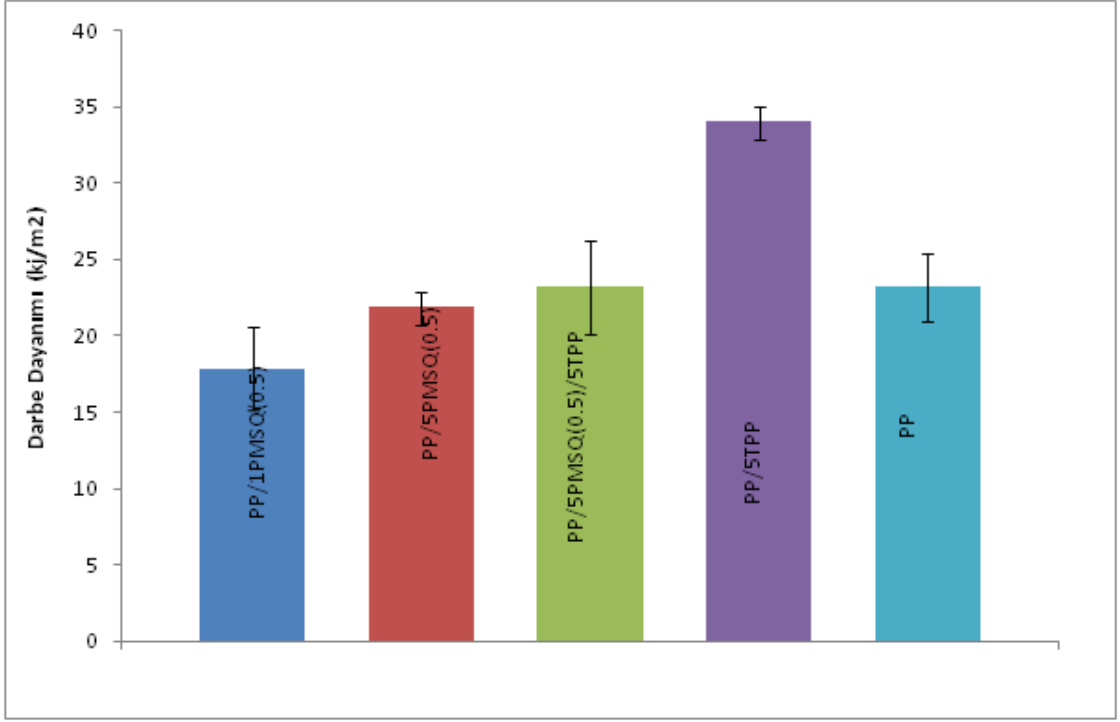
513, 486, 505, 765 olarak hesaplanmıştır. PP/5TPP kompozitinin kopma uzaması, homopolimer PP 'nin kopma uzamasına yakındır.



Şekil 30. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin kompozitlerinin kopma uzaması değerleri

3.3.1.4. Darbe Dayanımı

Darbe dayanımı test sonuçlarına bakıldığında (Şekil 31) TPP'nin PP üzerinde bu özelliği artırıcı yönde etkisi gözlenmiştir. PMSQ(0.5) polimerinin %1'lik ilavesine göre %5'lik ilavesinde PP'nin darbe dayanımının çok az arttığı görülmektedir. Ancak yine de TPP ile olan kompozitin darbe özellikleri PP'ye göre yüksek çıkmıştır. Çekme sonuçları ile kıyaslandığında PMSQ(0.5), polipropilen için mekanik özellikleri düşürmemiştir. Aksine bazı durumlarda arttırmıştır. PMSQ(0.5)'da yine %5 ilavenin %1'e göre daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. TPP ile olan uyumu yine %5 lik TPP katkısı ile elde edilen kompozitin darbe dayanımı değerinden görülmektedir. Bunun yanı sıra saf PP'ye sadece TPP ilavesinde darbe dayanımının oldukça artmış olduğu bulunmuştur.



Şekil 31. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin darbe dayanımı sonuçları

3.3.2. Yanma Özelliği

3.3.2.1. LOI Sonuçları

Tablo 8, PP/1PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP pre-seramik polimer/polipropilen kompozitlerinin (Tablo 4’de yer alan Deney 1’e göre sentezlenen PMSQ ile hazırlanan kompozitler) sınırlayıcı oksijen endeksi (LOI) değerlerini göstermektedir. %5’lik PMSQ(0.5) ile olan kompozitte, %1’lik olan kompozite göre daha iyi bir LOI değeri gözlenmiştir. Ancak bu fark çok önemli düzeyde değildir. % 5 TPP ilavesinde ise LOI değeri saf PP için 17.5’ten 19.75’e artış göstermiştir. Yalnız %1’lik PMSQ(0.5) katkısı ile PP’den daha iyi yanma geciktiriciliği sağlamıştır. Yine %5’lik PMSQ(0.5)/PP kompoziti %1’lik olana göre daha iyi yanma geciktiriciliği sağlamıştır, ancak çok önemli bir artıştan söz edilemez. TPP’nin mekanik özelliklerde PMSQ(0.5) için olumlu etkisi, yanma özelliklerinde de gözlenmektedir. En iyi alev geciktiricilik özelliği PP/5PMSQ(0.5)/5TPP kompozitinde gözlenmiştir. Bu değer başka sinerjistlerin ilavesiyle artırılabilir durumdadır. Sinerjistler genellikle PP’e % 10-20 arasında katıldığında etkin yanmayı geciktirici maddeler olarak davranmaktadır.

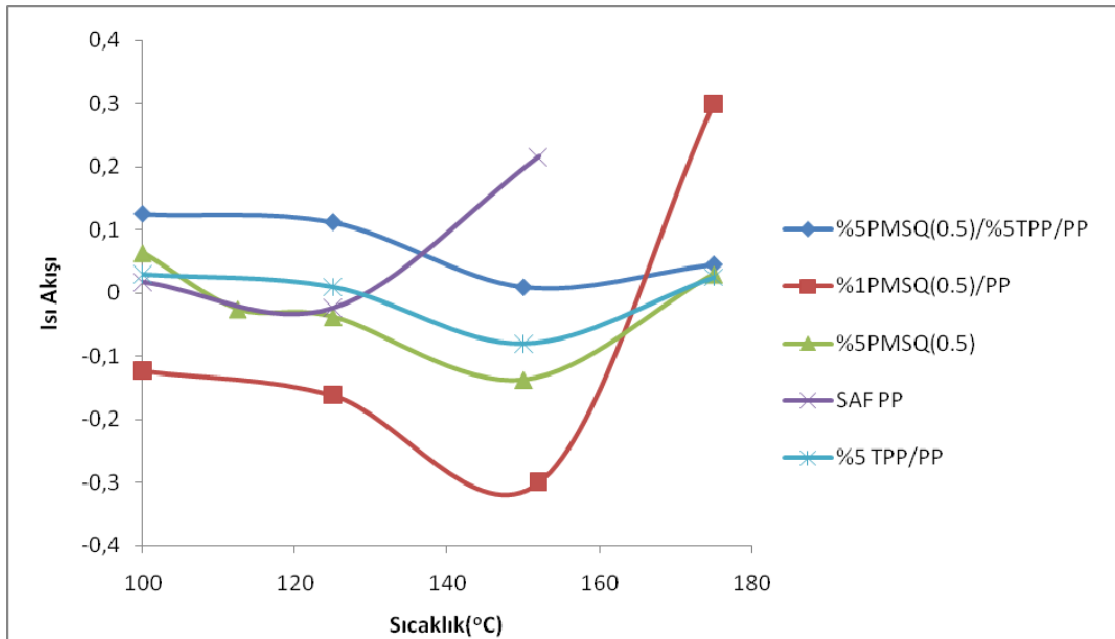
Tablo 8. PMSQ (0.5)/PP kompozitlerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerleri

Malzeme	LOI Değerleri(%)
PP	17.5
PP/1PMSQ(0.5)	19.25
PP/5PMSQ(0.5)	19.5
PP/5PMSQ(0.5)	20.25
PP/5TPP	19.75

3.3.3. Termal Özellikler

3.3.3.1. DSC Analizi

Kompozitler için yapılan DSC analizlerinde 102° C olarak ölçülen saf PP' nin erime sıcaklığı içersine pre-seramik polimerin ilavesiyle, PP/1 PMSQ(0.5), PP/5 PMSQ(0.5), PP/5 PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP sırasıyla erime sıcaklıkları 152° C, 154° C, 152° C, 152° C olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi saf PP içersine PMSQ(0.5) polimerinin ilave edilmesi PP' nin erime noktası sıcaklıklarında önemli yükselmeler gözlenmiştir.



Şekil 32.PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin DSC grafikleri

Tablo 9. PMSQ(0.5)/ PP kompozitlerinin erime sıcaklıkları

Kompozitler	Erime Sıcaklığı, T _m (°C)
Saf PP	120
1PMSQ(0.5)/PP	152
5 PMSQ(0.5)/PP	154
5TPP/PP	152
5PMSQ(0.5)/5TPP/PP	152

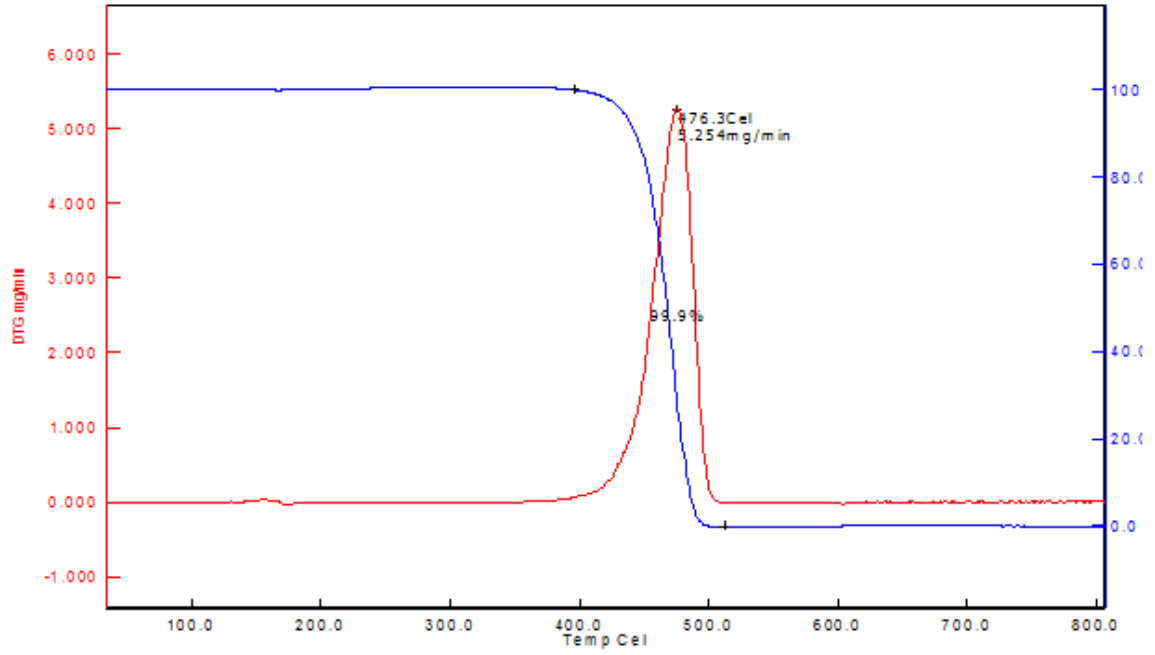
3.3.3.2. TGA Analizi

Kompozitlerin TGA analizlerine bakıldığında saf polipropilen ile kompozitlerin bozunma sıcaklıklarında çok büyük değişiklikler gözükmemektedir. Ayrıca kompozitlerin çar değerlerine bakıldığında %0.1 olan çar değeri içersine %1 kadar ilave edilen PMSQ(0.5) ile değer %0.7 olmuştur. PMSQ(0.5) miktarının %5'e çıkarılmasıyla çar değeri %6.3 olmuştur. Saf PP içersine %5 PMSQ(0.5) ve %5 TPP ilavesiyle çar değeri çok yükselerek %46.3 olmuştur. Şekil 33'de TGA analiz grafikleri verilmiştir.

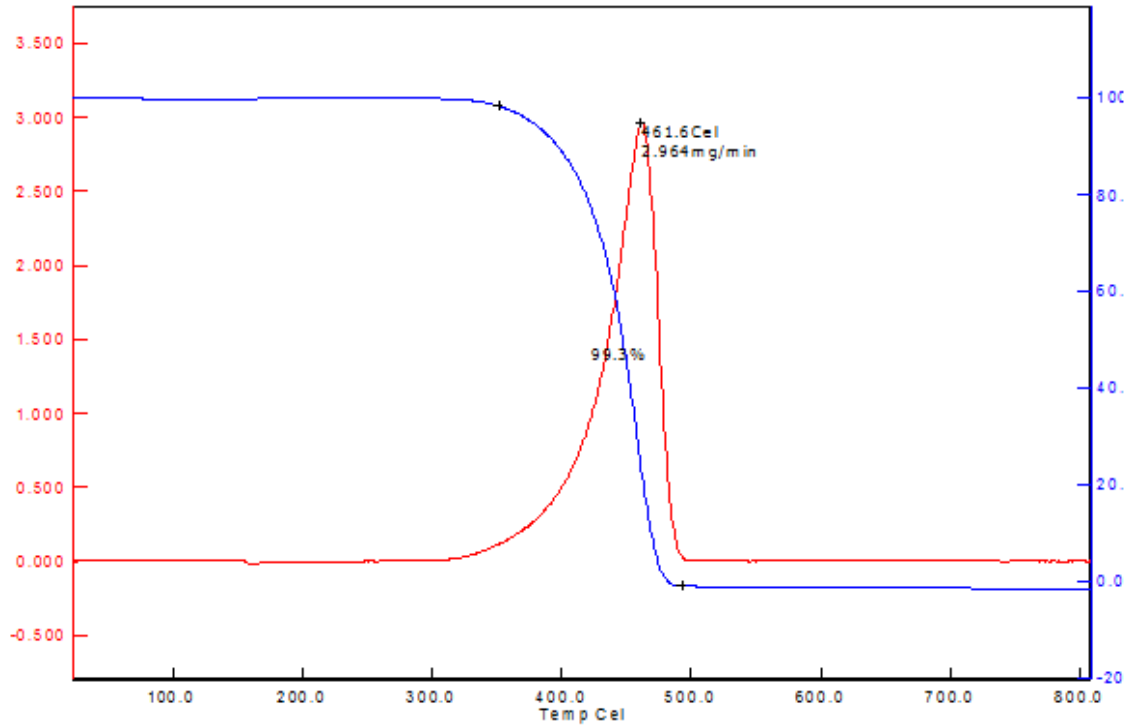
Tablo 10. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin bozunma sıcaklıkları ve çar oluşum miktarı

Kompozitler	Bozunma Sıcaklığı, T _d (°C)	Çar Miktarı(%)
Saf PP	476,3	0.1
1PMSQ(0.5)/PP	461,6	0.7
5PMSQ(0.5)/PP	475.1	6.3
5PMSQ(0.5)//TPP/PP	473,1	46.3

a) Saf PP



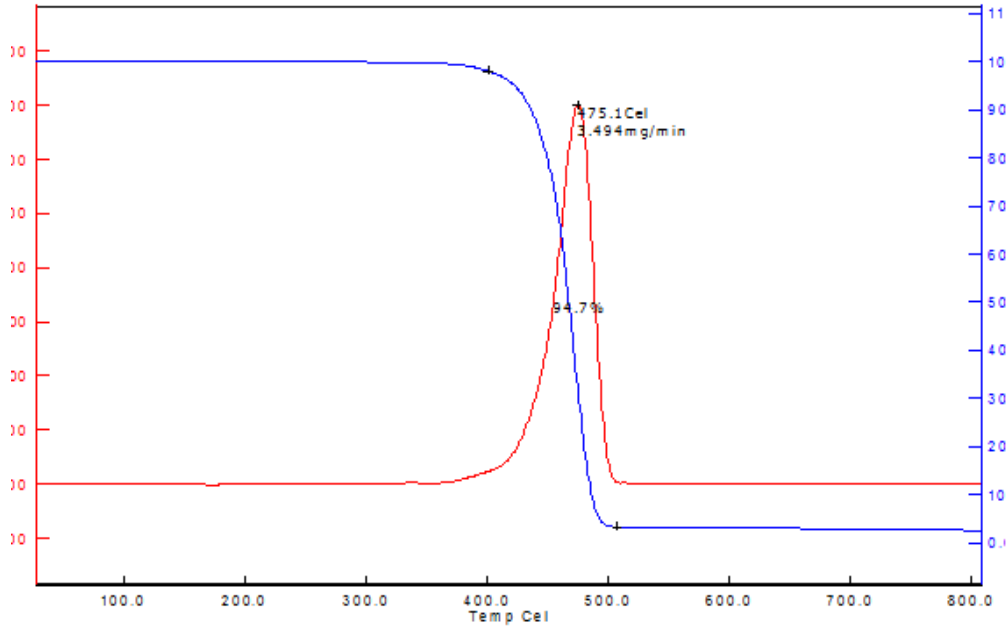
b) %1PMSQ(0.5)/PP



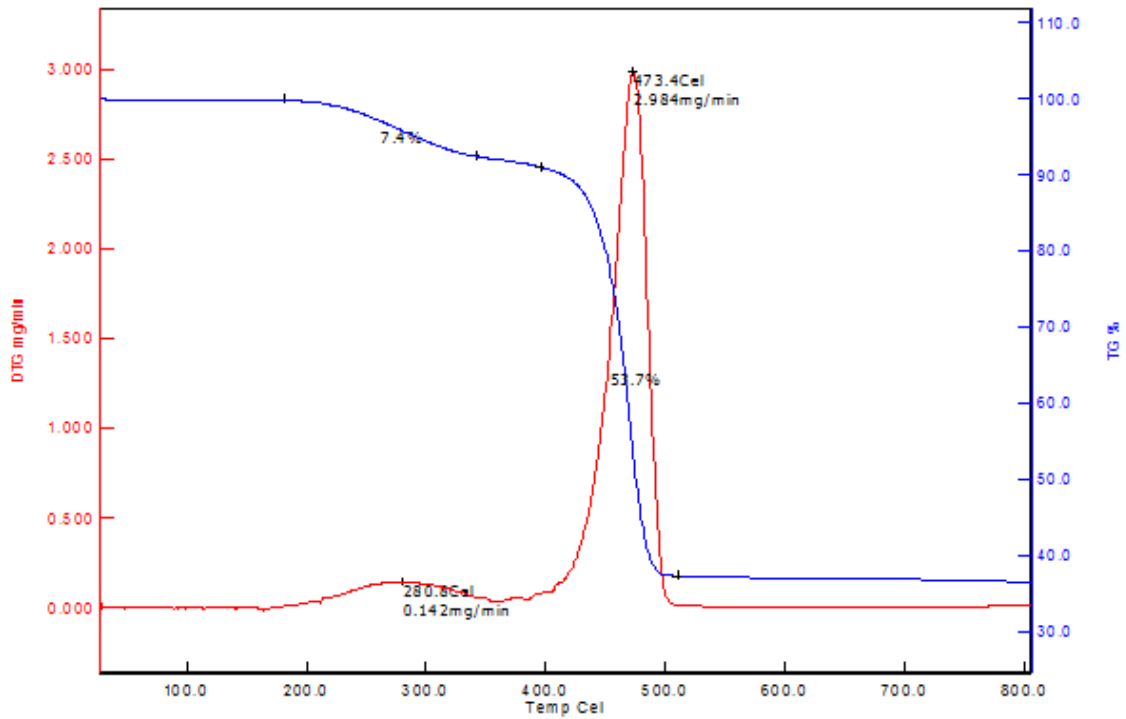
Şekil 33. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin TGA grafikleri

Şekil 33'ün Devamı

c) %5PMSQ(0.5)/PP



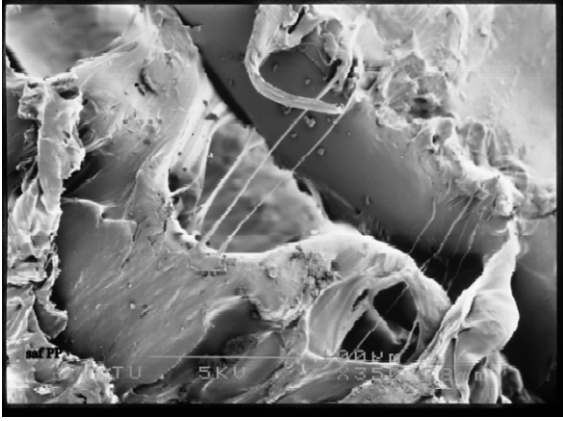
d) %5PMSQ(0.5)/PP/%5TPP



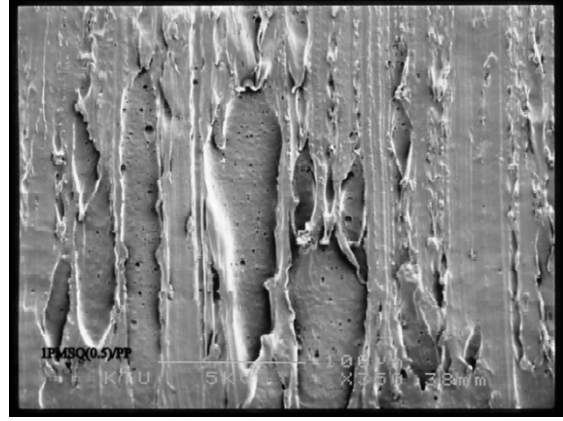
3.3.4. Morfolojik Özellikler

3.3.4.1. SEM Görüntüleri

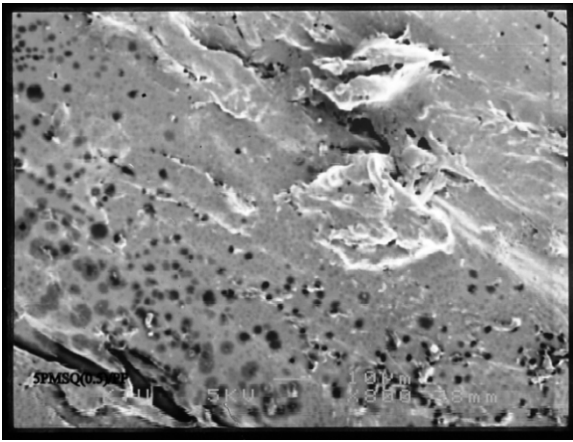
Saf PP' in SEM görüntülerine bakıldığında tabakalar arasında boşluklar, pürüzlü ve pürüzsüz yüzeyler gözlenmektedir. Aynı zamanda lifli alanlarda görülmüştür. PP içersine %1PMSQ(0.5) ilave edildiğinde blendin morfolojisinde değişiklik gözlenmemiştir. Aynı lifli yapılar bu kompozitte de mevcuttur. PMSQ(0.5) polimerinin kompozit içersindeki miktarı %5'e çıkarıldığında yine saf PP ile aynı yüzeyler gözlenmiştir. 5TPP/PP kompozitine bakıldığında yüzeylerin pürüzlülüğünün arttığı ve inorganik yapıya sahip trifenil fosfat yapılarının yüzey de olduğu görülmüştür. 5PMSQ(0.5)/5 TPP kompozitin de saf PP' nin yapısına benzer yapılar görülmüş ve TPP yüzeyde izlenmiştir.



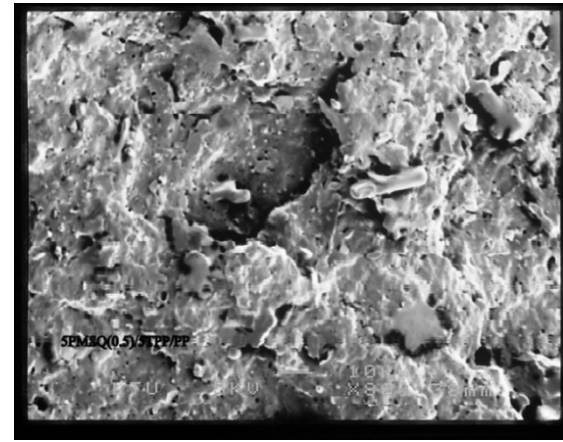
a)Saf PP



b)10PMSQ(0.5)/PP



c)5PMSQ(0.5)/PP



d) 5PMSQ/PP/5TPP



e)5TPP/PP

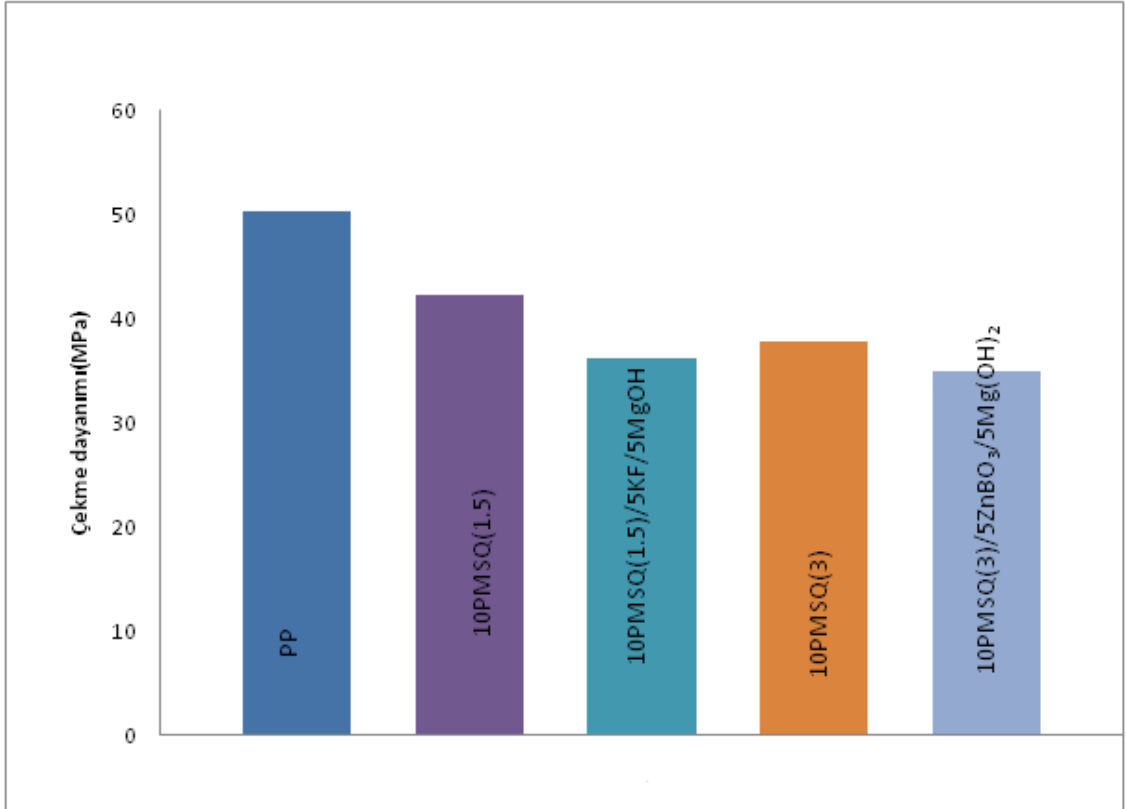
Şekil 34. PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin SEM görüntüleri x 800 büyütme

3.4. PMSQ (1.5) ve PMSQ (3) ile Hazırlanan Kompozitlerin Mekanik, Termal LOI ve Morfolojik Testlerinin Sonuçları

3.4.1. Mekanik Testler

3.4.1.1. Çekme Dayanımı

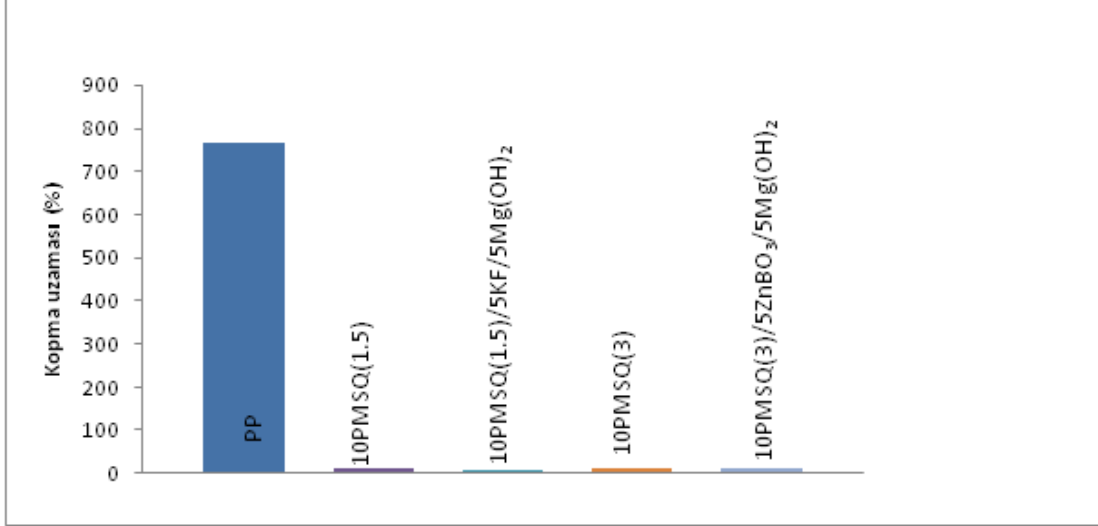
PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) ile hazırlanan kompozitlerin çekme dayanımı sonuçları grafik halinde çizilmiştir. Saf PP' in kopma noktasına kadar çekme dayanımı 50 MPa dır. %90 PP içine % 10 oranında katılan PMSQ(1.5) saf PP' in çekme dayanımını 42 MPa civarına düşürmüştür. PP/10PMSQ(1.5) içerisine %5 katılan kırmızı fosfor(KF) ve Mg(OH)₂, PP/10PMSQ(1.5) pre-seramik Polimerinin 42MPa olan değerini 36MPa düşürmüştür. 10PMSQ(3.0) polimerinin saf PP içerisine katılmasıyla çekme dayanımı 36MPa olmuştur. 10PMSQ(3.0)/5ZnBO₃/5Mg(OH)₂ kompozitinin çekme dayanımı ise 32MPa dır. Tüm sonuçlara bakıldığında 50,3 MPa olan saf PP' nin çekme dayanımı içerisine eklenen PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) ile bir miktar düşmüştür. Sinerjistik olarak kullanılan diğer maddeler çekme dayanımının bir miktar daha düşmesine neden olmuştur.



Şekil 35. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin çekme dayanımı test sonuçları

3.4.1.2. Kopma Uzaması

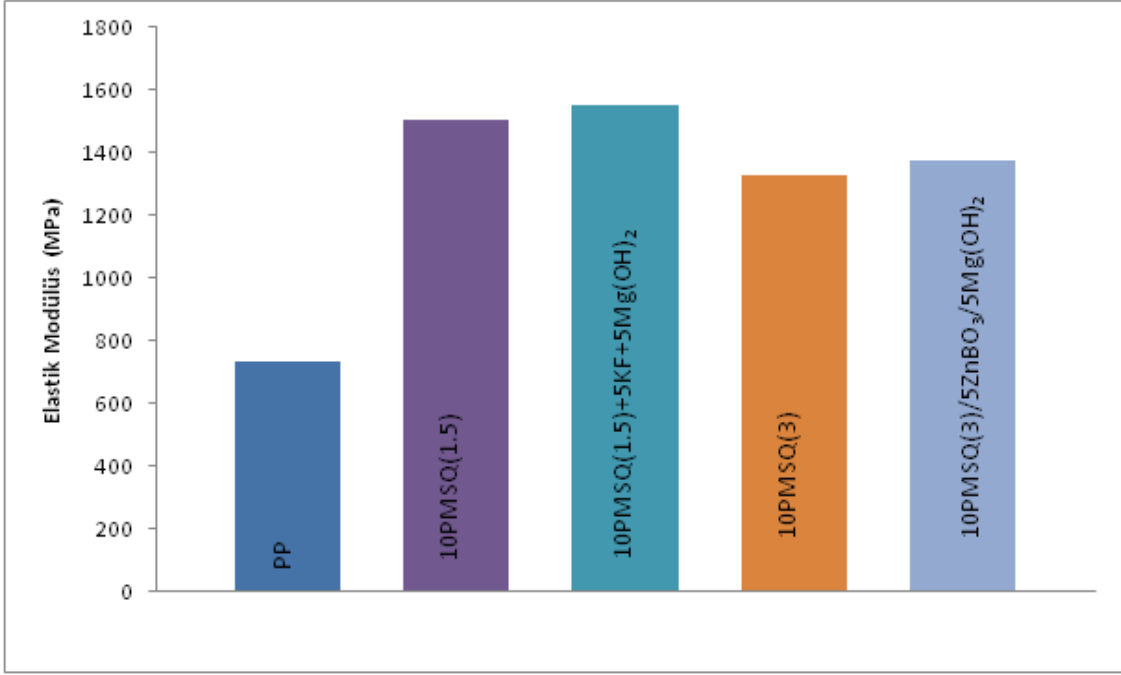
Şekil 36' da 10 PMSQ(1.5)/PP, 10PMSQ(3)/PP, 10 PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH)₂ ve 10PMSQ(3.0)/5ZnBO₃/5Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerin kopma uzaması sonuçları görülmektedir. Bütün kompozitlerin kopma uzaması değerleri saf PP' in kopma uzamasının çok altındadır.



Şekil 36.PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin kopma uzaması test sonuçları

3.4.1.3. Çekmede Elastikiyet Modülü

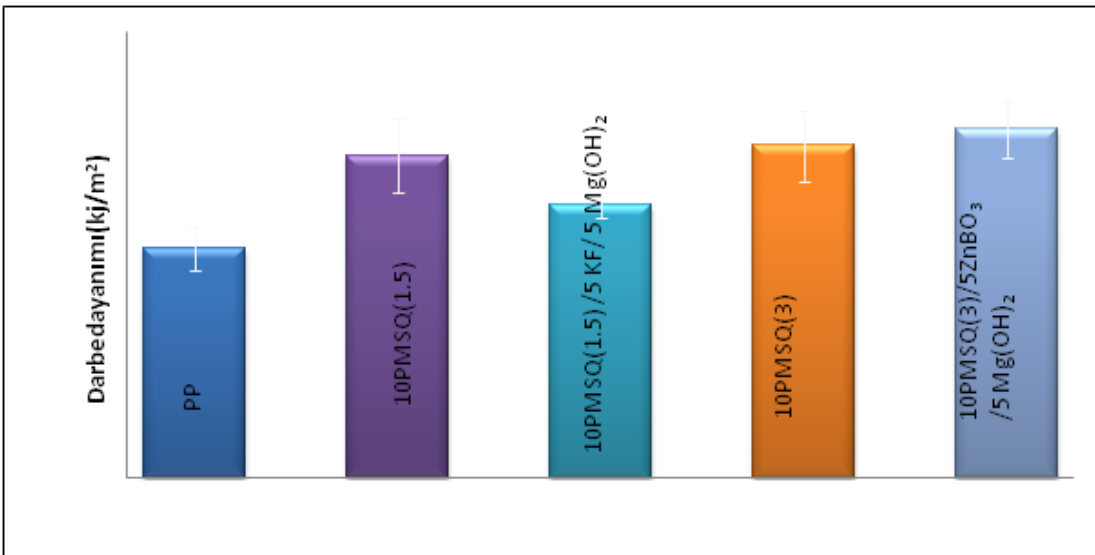
Şekil 37'de 10PMSQ(1.5)/PP, 10PMSQ(3)/PP, 10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH)₂ ve 10 PMSQ(3)/5ZnBO₃/5Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerin elastiklik modülü sonuçları görülmektedir. Saf Polipropilenin elastiklik modülü 734MPa iken PMSQ/PP pre-seramik kompozitlerin elastiklik modülü daha yüksektir. Bu sonuç katılan PMSQ ve sinerjistler PP' nin elastiklik modülünü önemli derecede artırdığı için malzeme olarak kullanımda önemlidir. 10PMSQ(1.5)/PP, 10PMSQ(3)/PP, 10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH)₂ ve 10 PMSQ(3)/5ZnBO₃/5Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerin elastiklik modülleri sırası ile 1504MPa, 1550MPa, 1330MPa ve 1377MPa olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden görüldüğü gibi, 10PMSQ(1.5)/PP katılan %5'lik KF ve % 5 Mg(OH)₂ bu kompozitin elastiklik modülünü artırmıştır. Aynı zamanda, 10PMSQ(3)/PP katılan %5 lik ZnBO₃ ve % 5 Mg(OH)₂ de, 10PMSQ(3)/PP kompozitinin elastiklik modülünü biraz artırmıştır.



Şekil 37. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin elastiklik modulu test sonuçları

3.4.1.4 Darbe Dayanımı

Şekil 38' de 10 PMSQ(1.5)/PP, 10 PMSQ(3)/PP, 10 PMSQ(1.5)/5 KF/5 Mg(OH)₂, ve 10 PMSQ(3) /5 ZnBO₃/5 Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerinin darbe dayanımı sonuçları yer almaktadır. Şekil 38'dan görüldüğü gibi hazırlanan bütün kompozitlerin darbe dayanımı saf PP' in darbe dayanımından yüksektir. Hem PMSQ ve hem de sinerjistik olarak kullanılan KF, ZnBO₃ve Mg(OH)₂ darbe direncini artırmada etkin olmuştur.



Şekil 38. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin darbe dayanımı test sonuçları

3.4.2. Yanma Özelliği

3.4.2.1. LOI Sonuçları

Tablo 11' den görüldüğü gibi, PP' in LOI indeksi 17.5 iken içerisinde % 10 PMSQ(1.5) ilavesi ile LOI değeri 20.5 değerine çıkmaktadır. %10 PMSQ(3) ilavesi ile LOI değeri 21 olmaktadır. Tanecik boyutu daha küçük olan PMSQ(3) tanecik boyutu daha büyük olan PMSQ(1.5) den daha iyi yanmayı geciktirmede etkin olmuştur. PMSQ miktarı arttıkça PMSQ' nun yanmayı geciktirici etkisi artmaktadır. %10 PMSQ ve % 80 PP içeren 10PMSQ(1.5)/PP kompozitinin içine %5 KF ve %5 Mg(OH)₂ ilave edildiğinde LOI indeksi PP/5PMSQ(1.5) pre-seramik kompozitinin 20.5 olan LOI değerini 22 değerine çıkarmaktadır. Bu değer 10PMSQ(1.5)/ PP değerinden 1.50 daha fazla bir değerdir. KF ve Mg(OH)₂, PP/PMSQ(1.5) pre-seramik kompozitler için iyi bir sinerjistir ve PMSQ(1.5) polimeri ile PP nin yanma direncini önemli derecede artırmıştır. 10 PMSQ(3)/ PP pre-seramik polimerinin LOI indeksi 21 dir. Bu kompozitin içine katılan %5 ZnBO₃ ve %5 Mg(OH)₂ LOI indeksini 22.5' e çıkarmıştır.

Tablo11. Tablo 6'daki PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) kompozitlerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerleri

<u>Malzemeler</u>	<u>LOI Değerleri(%)</u>
PP	17,5
10PMSQ(1,5)	20,5
10PMSQ(1,5)/5KF/5Mg(OH) ₂	22
10PMSQ(3)	21
10PMSQ(3)/5ZnBO ₃ /5Mg(OH) ₂	21,5

3.4.3. Termal Özellik

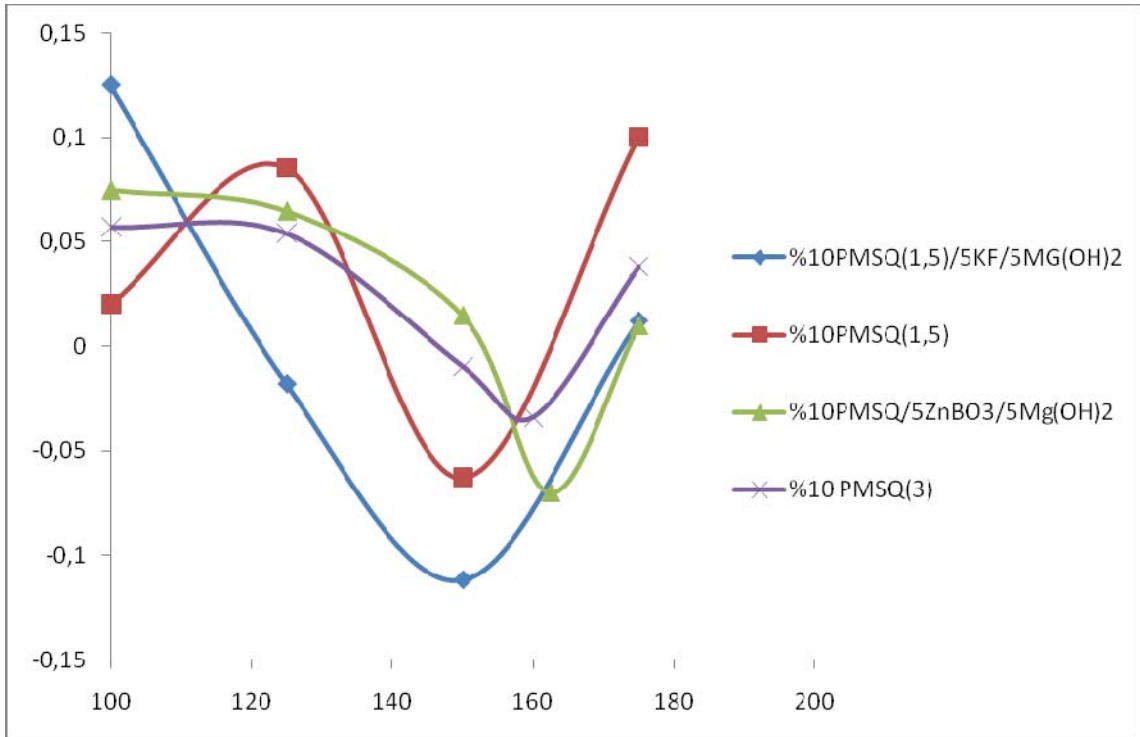
3.4.3.1. DSC Analizi

Tablo 12' de görüldüğü gibi saf PP' nin 120°C olan erime sıcaklığı içersine eklenen kompozitler ile oldukça yükselerek 150° C'ye çıkmıştır. Burada daha da dikkat edilmesi

gereken durum ise PMSQ polimerinin tanecik boyutu küçüldükçe kompozitin daha homojen elde edilerek saf PP ile daha iyi uyum sağlamasından dolayı erime sıcaklığının 164°C ' ye kadar çıkmış olmasıdır.

Tablo 12.PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ PP kompozitlerinin erime sıcaklıkları

Kompozitler	Erime Sıcaklığı $T_m(^{\circ}\text{C})$
Saf PP	120
10PMSQ(1.5)/PP	150
10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH) ₂ /PP	151
10PMSQ(3)/PP	164
10PMSQ/5ZnBO ₃ /5Mg(OH) ₂	162



Şekil 39. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ PP kompozitlerinin DSC Analizi

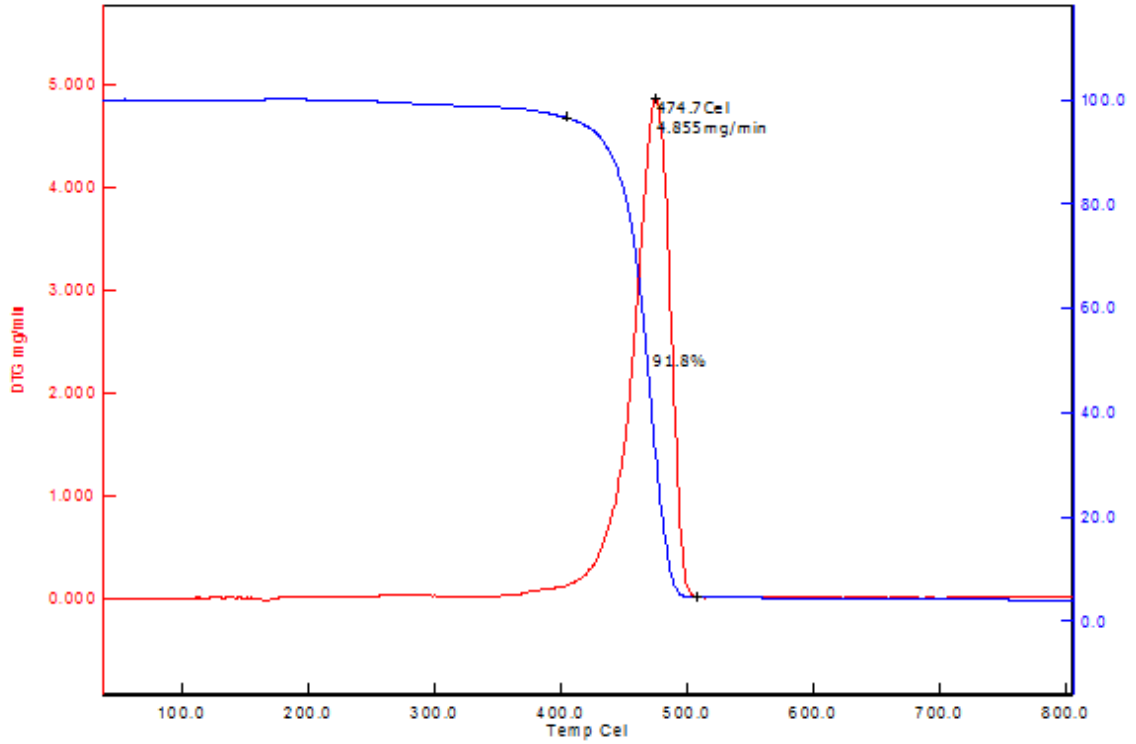
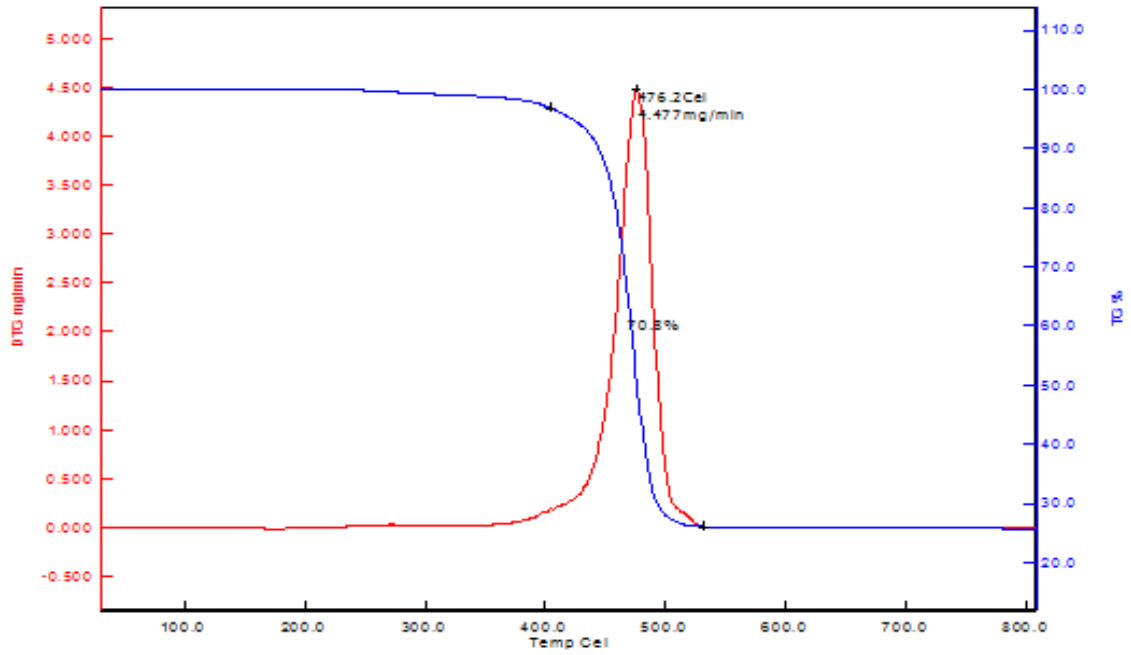
3.4.3.2. TGA Analizi

Kompozitlerin bozunma sıcaklıklarına bakılığında saf PP'nin bozunma sıcaklığını göre pek bir artış gözlenememiştir. Buna rağmen en iyi artış tanecik boyutu en küçük olan PMSQ(3) de 481,3° C olarak gözlenmiştir. Kompozitlerin, %10PMSQ(1.5)/PP, 10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH)₂/PP, 10PMSQ(3)/PP, 10PMSQ(3)/5ZnBO₃/5Mg(OH)₂ çar yüzdelere bakıldığında çar yüzdesi miktarları (Tablo 13) sırasıyla,% 9.2, 29.2, 9.9, 17.4 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi saf PP içersine eklenen PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) çar yüzde miktarını artırmıştır. Ayrıca eklenen sinerjistler bu değeri çok daha yukarı değerlere çıkarmıştır.

Tablo 13. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ PP kompozitlerin bozunma sıcaklıkları ve çar miktarları

Kompozitler	Bozunma Sıcaklığı, Td(°C)	Çar Miktarı(%)
10PMSQ(1.5)/PP	474,7	9.2
10PMSQ(1.5)/5KF/Mg(OH) ₂ /PP	476,2	29.2
10PMSQ(3)/PP	474,2	9.9
10PMSQ(3)/ZnBO ₃ /Mg(OH) ₂ /PP	481,3	17.4

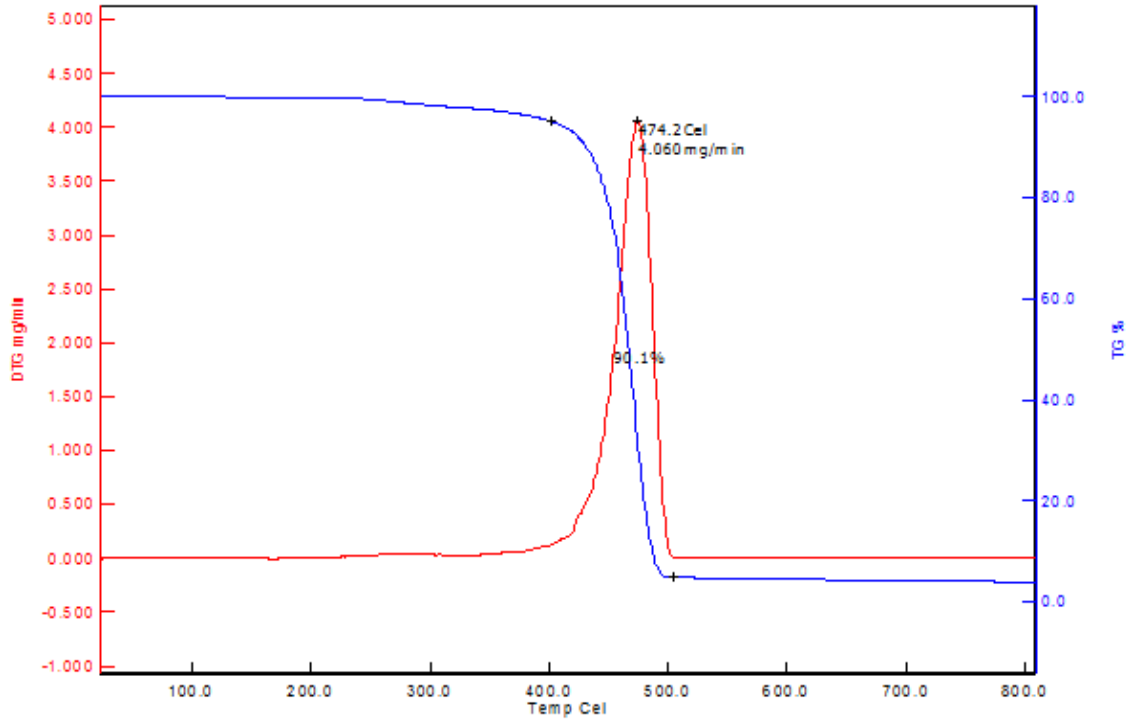
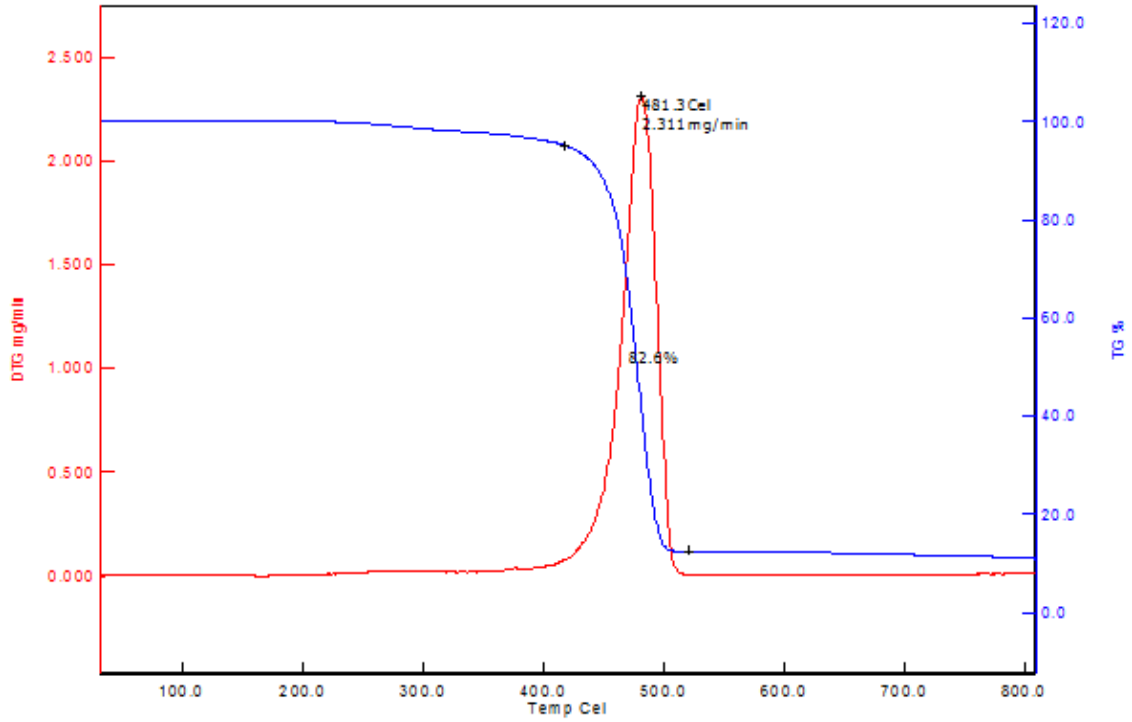
a)10 PMSQ(1.5)/PP

b)10PMSQ(1.5)/5KF/Mg(OH)₂

Şekil 40. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin TGA Grafikleri

Şekil 40'in Devamı

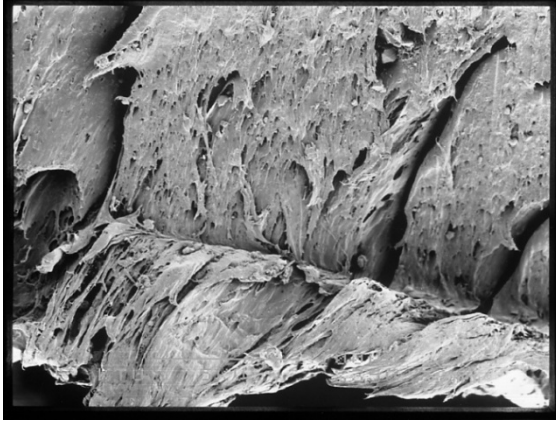
c) 10PMSQ(3)/PP

d) 10PMSQ(3)/5ZnBO₃/5Mg(OH)₂

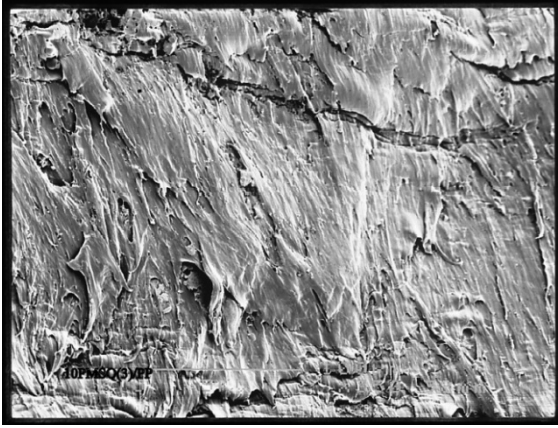
3.4.4. Morfoloji Test

3.4.4.1. Sem Görüntüleri

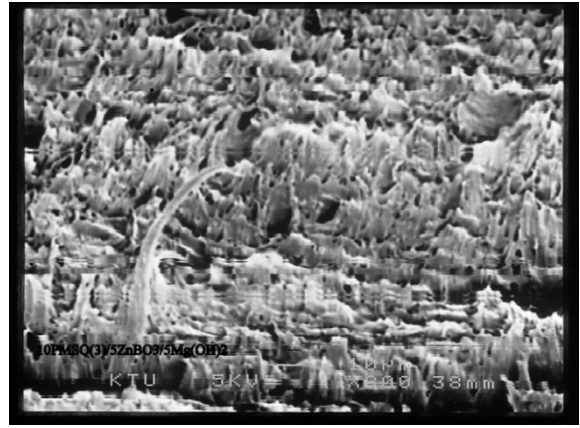
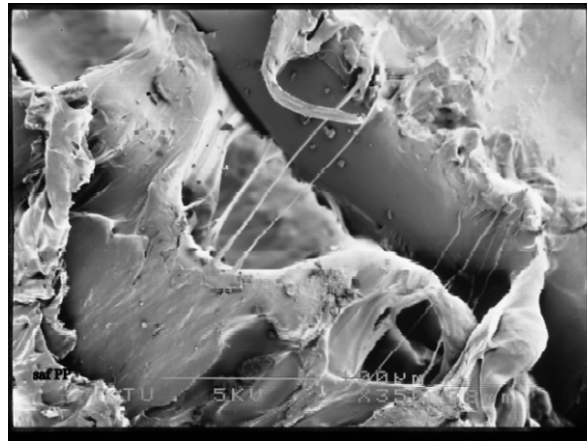
10PMSQ(0.5) saf PP içersine ilave edildiği zaman kompozitin yüzeyinin pürüzlü ve gözenekli olduğu görülmüştür.10PMSQ(3) PP içersine katıldığı zaman aynı lifli yapı gözlendi fazla miktarda inorganik malzemenin kompozitlere karıştırılması yüzey pürüzlülüğü ve gözenek çapını artırdığı gözlenmiştir. Kompozitlerin morfolojisine bakıldığında pre-seramik polimer ile inorganik miktarının artması ile saf PP' in sahip olduğu lifli yapının azalma gösterdiği belirlenmiştir. Bu azalmalar mekanik özelliklerden kopma uzaması değerine olumsuz etki yapıp kopma uzaması değerini düşürmüştür.



a) 10PMSQ(1.5)/PP

b) 10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH)₂

c) 10PMSQ(3)/PP

d) 10PMSQ(3)/5ZnBO₃/5Mg(OH)₂

e) Saf PP

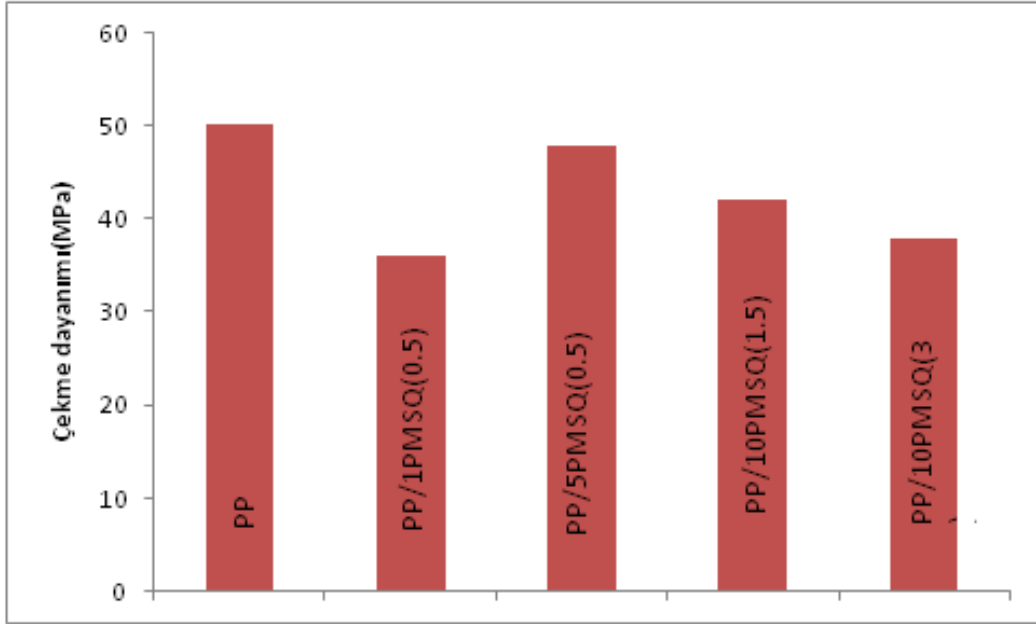
Şekil 41. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP kompozitlerinin SEM görüntüleri x800 büyütme

3.5. PP/PMSQ (0.5), PMSQ (1.5) ve PMSQ (3) Blendlerinin Mekanik, Termal, Morfolojik ve LOI Testlerinin Karşılaştırılması

3.5.1. Mekanik Testler

3.5.1.1. Çekme Dayanımı

Hazırlanan PMSQ(0.5), PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) / PP kompozitlerinin çekme dayanımları karşılaştırıldığında saf PP 'nin 50.3MPa olan çekme dayanımı PP içersine %1'lik PMSQ(0.5) eklendiğinde 36 MPa'a kadar düşmüştür. Fakat daha sonra PMSQ(0.5) miktarının artırılmasıyla tekrar bir yükselme gösterip saf PP'nin çekme dayanımı seviyesine yaklaşmıştır. Hazırlanan kompozitlere %10PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) ilavesi dikkate değer bir düşüş göstermemiştir. Tüm değerler karşılaştırıldığında PMSQ miktarındaki artış saf PP' in çekme dayanımını olumsuz veya olumsuz yönde etkilememiştir. Ayrıca PMSQ sentezi esnasında yapılan ve emülsifer miktarının değişimi ile sağlanan tanecik boyutunun küçülmesi de bu yönde olumlu bir etki sağlanamamıştır.

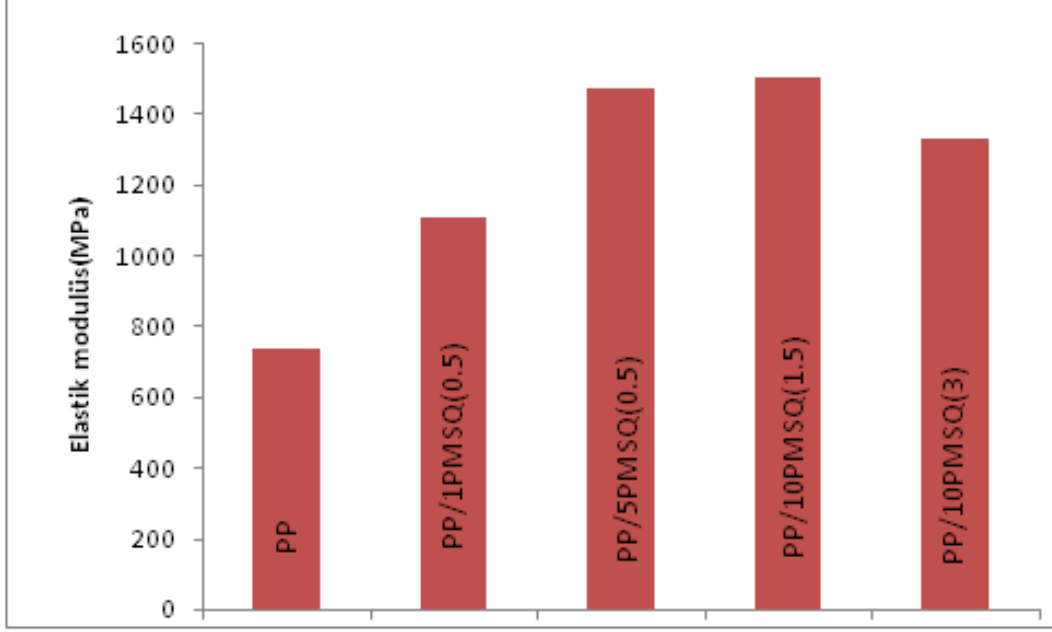


Şekil 42. Pre-seramik polimer/polipropilen blendlerinin çekme dayanımı test karşılaştırılması

3.5.1.2. Çekmede Elastikiyet Modülü

Hazırlanan bu kompozitlerin elastiklik modülü karşılaştırıldığında 734 MPa olan saf PP' nin elastiklik modülü içersine PMSQ miktarının artırılmasıyla ciddi bir artış

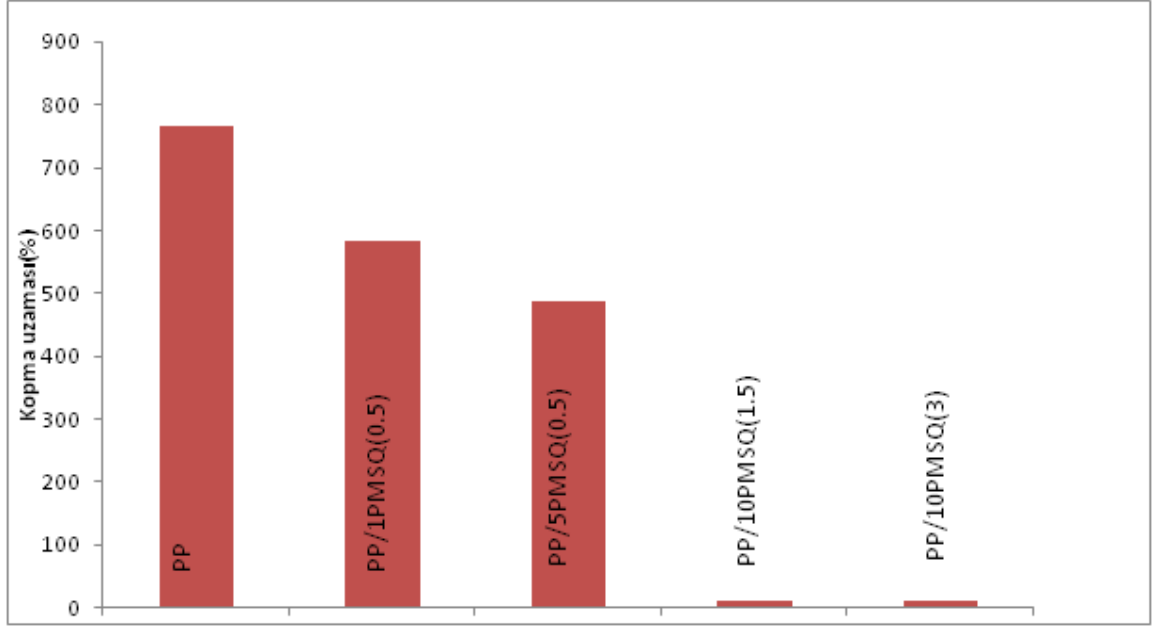
göstermiştir. Ek olarak polimer tanecik boyutunun küçülmesi de çok net izlenemese de elastiklik modülde bir artışa sebep olduğu düşünülür.



Şekil 43. Pre-seramik polimer/polipropilen blendlerinin elastiklik modulus test karşılaştırılması

3.5.1.3. Kopma Uzaması

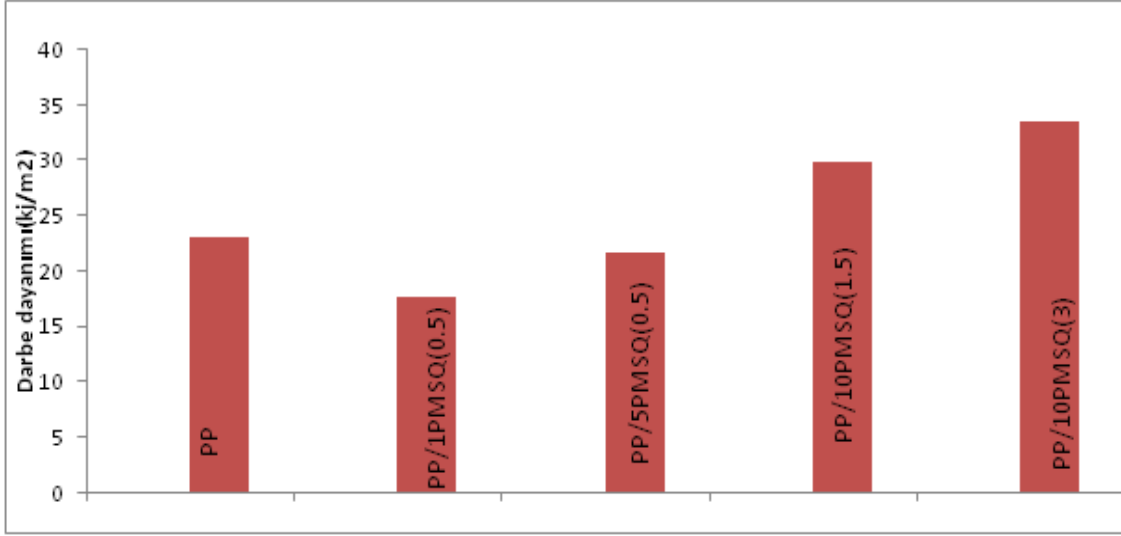
Yapılan mekanik testler arasında PMSQ polimerinin eklenmesiyle ciddi bir düşüş izlediğimiz tek test olan kopma uzaması, % 765,4 olan saf PP' nin kopma uzaması %1 PMSQ(0.5) ilavesiyle %562 olmuş, % 5 PMSQ(0.5) ilavesiyle % 486'ya düşmüştür. Giderek azalana gösteren değer polimer miktarının % 10'lara çıkmasıyla iyice düşüp %11 olmuştur. PMSQ(0.5), PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) olan polimerlerin tanecik boyutundaki değişiminin yani küçülen tanecik boyutunun saf PP içersine daha iyi karışması ile PP' in çok iyi olan kopma uzaması değerini düşürmüş olabileceği söylenebilir.



Şekil 44. Pre-seramik polimer/polipropilen blendlerinin kopma uzaması test karşılaştırılması

3.5.1.4. Darbe Dayanımı

Son mekanik test olan darbe dayanımı sonuçları karşılaştırıldığında $23,2 \text{ kJ/m}^2$ olan saf PP' nin darbe dayanımı PMSQ(0.5) polimerinin % 1'lik ilavesiyle çok değişmemiş $17,8 \text{ kJ/m}^2$ civarlarına düşmüştür, kompozite eklenen PMSQ(0.5) miktarının % 5'lere çıkmasıyla bu değer $21,8 \text{ kJ/m}^2$ olmuştur. PMSQ(1.5) miktarının % 10'a çıkması kompozitin darbe dayanımını $29,9 \text{ kJ/m}^2$ yapmıştır. PMSQ(3)' ün % 10 ilavesi ise darbe dayanımını 338 kJ/m^2 ye çıkarmıştır. Grafikten de gördüğümüz gibi saf PP içerisine ilave edilen pre-seramik polimer miktarındaki artış darbe dayanımı üzerinde olumlu bir etki yapıp PP'nin darbe dayanımını yukarılara çekmiştir. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) kompozitleri karşılaştırıldığında polimerin tanecik boyutundaki küçülmenin de darbe dayanımı üzerindeki olumlu etkisi gözlenmektedir.



Şekil 45. Pre-seramik polimer/polipropilen blendlerinin kopma uzaması test karşılaştırılması

3.5.2. Yanma Özelliği

3.5.2.1. LOI Testi

PP/1PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5), PP/10PMSQ(1.5), PP/10PMSQ(3) kompozitlerinin LOI sonuçları Tablo 14’da görüldüğü gibi sırasıyla 19,25, 19,5, 20,5 ve 21 dir. PP içersine eklenen PMSQ miktarı arttıkça LOI de artmıştır. Ayrıca polimerin tanecik boyutunda olan küçülmede kompozitin LOI değerini yükseltmiştir. Bu sonuçtan da anlaşıldığı gibi silikon bazlı pre-seramik polimer olan PMSQ yanma direnci oldukça düşük olan saf PP’ nin 17,5 olan LOI’ sini 21’ e kadar yükseltmiştir.

Tablo 14. Pre-seramik polimer/PP kompozitlerinin LOI sonuçları

<u>Malzemeler</u>	<u>LOI Değerleri(%)</u>
PP	17,5
PP/1PMSQ(0.5)	19.25
PP/5PMSQ(0.5)	19.5
PP/10PMSQ(1.5)	20.5
PP/10PMSQ(3)	21

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak silikon bazlı pre-seramik polimer olan poli metilsilseskuoksan(PMSQ) polikondenzasyon metodu ile sentezlenmiştir. PMSQ polimerin karakterizasyonu için önemli karakterizasyon metotları kullanılmıştır. PMSQ sentezinin başarısının anlaşılması için ilk olarak fiziksel bir özellik olan rengine bakıldı. Bunun yanı sıra yapılan sentezin başarısını belirlemek için katı ^{29}Si -NMR, ^{13}C -NMR (Nükleer Manyetik Rezonanse), FT-IR (Fourier Transform Infrared),DSC(Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), TGA(Termogravimetrik Analiz), X-Ray Diffraktosu, SEM(Taramalı Elektron Mikroskobu) spektroskop analizi yöntemleri kullanıldı.

Sentezlenen bu polimerin sentez parametreleri sıcaklık, hidroliz zamanı, reaksiyon zamanı ve emülsifer (sodyum dedozil sülfat(SDS)) miktarı değiştirilerek polimerin verimi ve boyutu üzerindeki etkileri incelendi. Bu amaçla SEM analizi kullanıldı.

Sentezlenen bu pre-seramik polimer (PMSQ) polipropilen (PP) ve bazı sinerjist maddeler ile blend ve kompozit haline getirildi. Hazırlanan bu blend ve kompozitler mekanik olarak çekme ve darbe testleri, termal test olarak DSC ve TGA, morfolojisinin incelenmesi için SEM ve yanıcılık testi olarak da LOI testlerine tabi tutuldu. Daha sonra ise SDS miktarındaki değişimle yapılan sentez sonucundaki pre-seramik polimerler olan PMSQ(0.5), PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)'ün mekanik, termal ve LOI sonuçları karşılaştırıldı.

Sentezin başarısı fiziksel bir özellik olan beyaz rengi renginden anlaşılmıştır. Polimer toz ve beyaz halde elde edildi. Daha sonra yapılan, polimerin FT-IR analizi monomer olarak kullanılan metiltriklorasilan ile karşılaştırıldığında $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen Si-Cl piklerinin polimerin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi sentezin başarısını gösteren bir bulgu olmuştur. Bunun yanı sıra $1030\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen ve polimer için en karakteristik pik olan Si-O-Si asimetrik gerime titreşimleri 1038 ve 1135 cm^{-1} de görülmektedir. Bu pikler de PMSQ polimerinin sentezinin başarısını göstermektedir.

PMSQ polimer karakterizasyonu için katı ^{29}Si NMR, olan ^{13}C NMR (Nükleer Manyetik Rezonanse,) kullanıldı. Polimer çapraz bağlı bir madde olduğu hiçbir çözücüde çözünmediğinden dolayı katı -NMR kullanılmıştır. ^{29}Si -NMR sonuçlarına bakıldığında -66 ppm' de şiddetli pik ağ yapılı Si atomlarının rezonans absorpsiyonudur. Ayrıca ^{13}C NMR' da 33.15 ve 32.15 ppm' de di ve mono klorosilane pikleri görülmektedir. Polimer için yapılan ^{13}C NMR'de bu piklerin gözlenmemesi de polimerin sentezinin bir kanıtıdır.

Metiltriklorosilandaki Cl⁻, hidroliz sonucu başarı ile -OH dönüştürülmüş ve polimerizasyon ile Si-O bağlarının oluşumu sağlanmıştır.

Sentezin gerçekleştiğini görmek için malzemenin morfolojisi incelenmiştir. Bunun için SEM görüntülerine bakılmıştır. Küresel ve tanecikli halde gözlemlenen görüntüler polimerin başarısının başka bir kanıtı olmuştur.

Polimerler için yapılan termal testlerden olan TGA'da yüksek sıcaklıklarda bozunma göstermesi gereken polimerin 800°C' nin üzerinde bir bozunma sıcaklığı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca DSC ile camsı geçiş sıcaklığına bakıldı. Silseskuosanların bağlarının çok sağlam olması özelliğinden dolayı bu bağların eğilip bükülme hareketleri sınırlıdır. Bundan dolayı böyle makro moleküllerin camsı geçiş sıcaklıkları çok net gözlenememektedir. Sentezlediğimiz polimer için yapılan DSC çalışmasında da beklendiği gibi camsı geçiş sıcaklığı çok net olarak gözlenememesine rağmen 112.06 °C de bir Tg gözlemlendi.

Yapılan başka bir karakterizasyon çeşidi olan X-Ray diffraktosunda PMSQ polimerinin X-RD profili, çapraz bağlı polisilan, polisilan(SiH)_m ve polisilokzan polimerlerinin X-RD profillerine benzemektedir. Çapraz bağlı polisilan için difraksiyon açıları 35.7, 60.2, 71.6 ° olmak üzere üç farklı pik gösterir.

Ayrıca sentezin bazı parametreleri değiştirilerek sentez verimi ve polimerin tanecik boyutu hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı. İlk olarak hidroliz zamanında yapılan değişikliği % 60 olan verimi % 65'e çıkardığı görülmüştür. Hidroliz zamanı ile beraber reaksiyon zamanında yapılan değişimin verimi % 60 dan % 80'e çıkardığı görüldü.

Diğer bir nokta olan polimerin tanecik boyutunu incelemek için emülsifer miktarını artırıp boyuttaki azalma gözlemlenmeye çalışıldı. İlk olarak 0.5 olarak kullanılan SDS ile polimerin (PMSQ(0.5)) tanecik boyutunun 3,88-3,92 µm olduğu görüldü. Daha sonra SDS miktarı 2 katına çıkarılarak 1 g olarak kullanıldı. PMSQ(1)' in tanecik boyutu 1,48-1,52 olarak gözlemlendi. Tanecik boyutundaki küçülmenin daha net gözlenmesi için emülsifer miktarı daha da artırılıp 1.5g yapıldı. PMSQ(1.5) polimerinin tanecik boyutu 1,11-1,5µm olarak ölçülmüş ve çok net bir düşüş gözlenmemesine rağmen kısmi bir azalış görüldü. Son olarak SDS miktarı 3g artırılıp PMSQ(3) polimerinin tanecik boyutuna bakıldı. Burada gözlemlenen tanecik boyutu 693nm-1.1µm olup başlangıçtaki tanecik boyutu ile karşılaştırılabilir. Yapılan bu çalışmada emülsifer miktarının değişmesiyle polimerin tanecik boyutundaki küçülme de tam bir homojen dağılım olmasa da kısmen sağlandı.

Tiçari bir polimer olan polipropilenin'in mekanik, termal ve yanıcılık özelliklerinin geliştirilmesi için silikon bazlı pre-seramik polimer olarak sentezlenen Poli(metilsilseskuoksan) polimerinin ile farklı sinerjist maddelerin PP içerisine eklenerek blend ve kompozit haline getirilmesiyle yukarıda belirttiğimiz özellikleri incelendi. Bu amaca uygun olarak hazırlanan kompozitlerde çekme dayanımı 50.3MPa olan PP'e % 1'lik PMSQ(0.5) eklendiğinde 36MPa'a kadar bir düşüş gözlemlendi. Fakat PP içerisine katılan PMSQ(0.5) miktarı %5'lere kadar artırıldığında çekme dayanımının 47MPa olduğu, neredeyse saf PP' nin çekme dayanımına yaklaştığı görüldü. PP' nin mekanik ve diğer özelliklerin artırılması için ilk sinerjist Trifenil fosfat(TPP) kullanıldı. PP içerisine %5 kadar eklenen TPP, yalnız başına kullanıldığında PP'nin çekme dayanımını 53.3MPa kadar çıkarmasına rağmen sentezlenen PMSQ(0.5) 'nin de %5'lik ilavesiyle yükselişe geçen bu mekanik dayanım 44.9MP'a inmiştir. Fakat 50MPa olan PP çekme dayanımının da çok ciddi bir düşüş görülmemiş olması TPP'in sentezlenen silikon bazlı pre-seramik polimer PMSQ(0.5) ile iyi bir sinerji oluşturduğunu gösterir.

Hazırlanan bu kompozitler için diğer mekanik özellikler olan elastiklik modulu, kopma uzaması ve darbe dayanımı özellikleri incelendi. PP içerisine %1 PMSQ(0.5) miktarında eklenen pre-seramik polimer, elastiklik modulu 734.5 MPa olan saf PP üzerinde herhangi bir olumsuz etki yapmamakla beraber elastiklik modulu 1090 MPa 'a kadar artırmıştır. Pre-seramik polimerin miktarında ki artış da %5 PMSQ(0.5) elastiklik modülü 1500MPa kadar çıkarmıştır. PP/ %5TPP olan kompozitin elastiklik modulu 1200MPa'a çıkmıştır. PMSQ(1.5)/ PP/ TPP olan kompozitin elastiklik modulu 1300MPa olarak ölçülmüştür. Bu testin sonucundan da anlaşılacağı gibi pre-seramik polimerin PP içerisine çekmede elastiklik modulu artırmıştır. Ayrıca bu testten de TPP ve PMSQ(0.5) polimerinin iyi bir sinerji oluşturduğunu gözlemlendi.

Diğer bir mekanik test olan kopma uzaması değerlerine bakıldığında PP/1PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP kompozitlerinin kopma uzaması sonuçları sırasıyla % 600, 500, 530,780 olarak ölçülmüştür. Saf PP' nin kopma uzaması %765 civarındadır ve bu değere en yakın sonucu %5TPP/PP kompoziti vermiştir. PMSQ(0.5) polimeri kopma uzaması değerinde dikkate değer düşüş göstermiştir.

Son olarak yapılan mekanik test darbe dayanımı testidir. Bu testte TPP'in PP içerisine ilavesiyle PP' nin 23.2(kj/m²) olan darbe dayanımı 33(kj/m²) 'lere kadar ciddi derecede artmıştır. Bunun yanında PMS(0.5) polimerini %1' lik ilavesi darbe dayanımını

bir miktar düşürürken %5' e kadar çıkıldığında saf PP'nin darbe dayanımına oldukça yakın bir değere ulaşıldı.

Mekanik testlerin ardından PMSQ(0.5) polimerinin PP'nin alev direnci üzerindeki etkisinin incelenmesi için kompozitlere LOI testi uygulandı. Normalde PP' nin 17.5 olan LOI' si içersine %1'lik PMSQ(0.5) polimerinin ilavesi ile 19.25'lere kadar arttığı gözlenmektedir. Bunun ardından %5'lik pre-seramik polimer ilavesinin LOI' ye etkisi bakıldığında LOI' nin en fazla 19.5'a çıkabildiği görüldü. Hazırlanan diğer kompozit olan %5'lik TPP' in saf PP ile olan kompozitinin LOI sonucunda LOI' nin 19.75 olduğu görülmüştür. Hazırlanan diğer kompozit olan %5 PMSQ(0.5)/%5 TPP/PP 20.25 LOI vererek yapılan çalışmada en iyi sonuca ulaşıldı. Bu bulunan değer sinerjist miktarının ve pre-seramik miktarının artırılması ile artacak durumdadır. Literatürde de verilen bilgiye göre %10-20 arasında yanmayı geciktirici madde koyulması iyi sonuç almak açısından önemlidir.

PMSQ(0.5) polimer/ PP kompozitlerinin DSC grafikerine bakıldığında erime sıcaklığı 120° C saf PP'in PMSQ(0.5) pre-polimerin ilavesiyle erime sıcaklıklarının 150°C üzerine çıktığı görülmüştür. Kompozitlerin TGA grafiklerine bakıldığında saf polipropilen ve kompozitlerin bozunma sıcaklıkları arasında bir fark gözlenmemiştir. Ayrıca incelenen çar miktarlarında, saf propilen' in %0.1 olan çar miktarı içersine % 1PMSQ(0.5) polimeri ilave edildiğinde artarak %0.7 olmuştur. PP içersine ilave edilen polimer miktarı arttıkça çar miktarı daha da artarak %6.3 olmuştur. Daha sonra PP içersine %5PMSQ(0.5) ve %5 TPP ilave edildiğinde çar miktarı oldukça yükselerek% 46.3 olmuştur.

Kompozitlerin SEM görüntülerine bakıldığında saf PP' in yüzey görüntülerinin oldukça lifli, pürüzlü ve pürüzsüz yüzeylerin olduğu gözlenmiştir. İlk olarak PP içersine % 1 PMSQ(0.5) ilave edildiğinde aynı saf PP morfolojisine benzer görüntüler izlendi, polimer yüzdesinin artması morfolojik yapıyı pek değiştirmemesine rağmen lifli görüntülerde azalmalar olmuştur. Kompozit içersine ilave edilen inorganik yapıllı TPP kompozitin yüzeyinde görünmektedir.

İkinci olarak hazırlanan kompozitlerde silikon bazlı pre-seramik polimer olarak PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) polimerleri kullanılmıştır. Bununla beraber kullanılan sinerjiste değiştirilip TPP yerine kırmızı fosfor, çinko borat ve magnezyum hidroksit kullanılmıştır. Ayrıca saf PP içersine katılan polimer ve sinerjist miktarı toplamda % 10 ve üzerine çıkılıp alev özelliklerinde iyileşme olup olmadığı belirlenmiştir.

İlk olarak yine hazırlanan kompozitlerin mekanik özelliklerindeki değişme incelenmiştir ve çekme dayanımı özelliklerine bakılmıştır. Hazırlanan kompozitler de kullanılan PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) tanecik boyutları daha küçüktür ve kullanılan sinerjistler kırmızı fosfor, çinko borat ve magnezyum hidroksit olarak belirlendi. Bu kompozitlerin ilk hazırlanan kompozitlerden farkı kullanılan pre-seramik polimer ve sinerjistlerin yüzde miktarı % 10' un üzerindedir. Daha önce de belirtildiği gibi 50MPa olan saf PP'nin çekme dayanımı % 10 kadar PMSQ(1.5) ilavesiyle 42 MPa' a kadar düşmüştür. Bunun yanı sıra PMSQ(1.5) polimeri ile sinerjist olarak kullanılan kırmızı fosfor ve magnezyum hidroksitin ilavesi de çekme dayanımını daha da düşürerek 36 MPa yapmıştır. 10PMSQ(3) / PP kompozitinin çekme dayanımında diğer kompozitler gibi homopolimer PP' nin çekme dayanımını 37 MPa' a düşürmüştür. Bu görülen sonuçlardan da anlaşıldığı gibi kullandığımız pre-seramik polimer ve diğer sinerjistler saf PP' nin çekme dayanımı üzerinde olumlu bir etki yapmamıştır.

Kompozitlerin başka bir mekanik özelliği olan elastiklik modulu değerlerine baktığımızda saf PP'nin elastiklik modulu 734.5 MPa dır. 10 PMSQ(1.5)/PP, 10 PMSQ(3)/PP, 10PMSQ(1.5)/5KF/ 5Mg(OH)₂, ve 10PMSQ(3) /5ZnBO₃/5Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerin elastiklik modülleri sırası ile 1504 MPa, 1550MPa, 1330 MPa ve 1377 MPa olarak hesaplandı. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi saf PP' e eklenen silikon bazlı pre-seramik polimer ve sinerjistler PP' in elastiklik modülü değerini çok önemli bir derecede artırmıştır. Diğer mekanik özelliklerden biri olan kopma uzaması değerlerine bakıldığında hazırlanan bütün kompozitlerin kopma uzaması değerleri saf PP' in kopma uzamasının çok altındadır. Kompozitlerin darbe dayanımı sonuçlarına bakılığında ise hazırlanan bütün kompozitlerin darbe dayanımı saf PP' in darbe dayanımından yüksektir. PP'nin darbe dayanımı 23.2 kJ/m² olarak ölçüldü. 10 PMSQ(1.5)/PP, 10 PMSQ(3)/PP, 10 PMSQ(1.5)+5 KF/ 5 Mg(OH)₂, ve 10 PMSQ(3) /5 ZnBO₃/5 Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerin darbe dayanımları sırası ile 32.5 kJ/m², 27.5 kJ/m², 33.5 kJ/m² ve 35.3 kJ/m² olarak hesaplanmıştır. Hem PMSQ ve hem de sinerjist olarak kullanılan KF, ZnBO₃ ve Mg(OH)₂ darbe direncini artırmada etkin olmuştur.

Kompozitlerin yanıcılık özelliklerine bakıldığında LOI' si 17.5 olan saf PP'nin LOI değerinde çok iyi artışlar gözlemlendi. 10 PMSQ(1.5)/PP, 10 PMSQ(3)/PP, 10 PMSQ(1.5)/5 KF/ 5 Mg(OH)₂, ve 10 PMSQ(3) /5 ZnBO₃/5 Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerin LOI değerleri sırası ile 20.5, 22, 21, 21.5 olarak ölçüldü. Değerlere bakıldığında PMSQ

polimerinin yanma direncini oldukça artırdığı ve ilave edilen sinerjistlerle de bu değerin daha yukarılara çıktığı görüldü.

PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) /PP kopozitlerinin DSC grafiklerine bakıldığında saf PP'nin 120°C olan erime sıcaklığı içersine eklenen kompozitler ile oldukça yükselerek 150°C' ye çıkmıştır. Ayrıca PMSQ polimerinin tanecik boyutu küçüldükçe kompozitin saf PP ile daha iyi uyum sağlamasından dolayı erime sıcaklığının 164°C' ye kadar çıkmış. Hazırlanan kompozitlerin TGA grafiklerinde saf PP'in bozunma sıcaklığıyla kompozitlerin bozunma sıcaklıkları arasında büyük bir değişim gözlenmedi. Ayrıca kompozitlerin çar oluşum yüzdelere bakıldığında %10PMSQ(1.5) ilave edilen kompozitin çar yüzdesi 9.2 olarak hesaplandı. Ayrıca bu kompozite %5KF ve %5Mg(OH)₂ ilave edildiğinde bu değer oldukça yükselerek 29.2 olmuştur. %10PMSQ(3) polimerinin saf PP içersine ilave edilmesiyle çar yüzde verimi 9.9 olmuştur. Bu kompozit içersine %5ZnBO₃ ve %5Mg(OH)₂ ilavesiyle bu çar miktar yüzdesi 17.4 olmuştur.

Kompozitlerin SEM görüntülerine bakıldığında saf PP' in yüzeyin de gözlenen lifli, gözenekli ve pürüzlü yapıda pek fazla bir değişim olmamış sadece lifli yapılarda azalma görüldü. Ayrıca kompozitlerin içersine inorganik maddelerin ilave edilmesiyle lifli yapılar daha da azalmış ve inorganik maddeler tabakalar arasına girmiştir ve gözeneklilik daha da artmıştır. Bu değişimlerin olması malzemenin mekanik özelliklerinden biri olan kopma uzaması değerinin düşmesine sebep oldu.

Son olarak PMSQ polimerinin boyutundaki azalmanın PP ile hazırlanan kompozitler üzerindeki etkisinin incelenmesi için bir karşılaştırma yapıldı. İlk olarak çekme dayanımları karşılaştırıldığında 1PMSQ(0.5), 5PMSQ(0.5),10 PMSQ(1.5) ve 10 PMSQ(3) blend çekme dayanımları sırasıyla 36 MPa, 47MPa, 42MPa ve 37MPa olarak ölçüldü. Pre-seramik polimerin blend içindeki miktarı arttıkça 50.3 MPa olan saf PP' nin çekme dayanımı düşmüştür. Polimerin boyutundaki küçülme bu düşüşü engellemiştir. Hazırlanan blendlerin elastiklik modulu değerleri karşılaştırıldığında saf PP'nin 734.5 MPa olan değeri 1PMSQ(0.5) ilavesiyle 1105 MPa çıkmıştır. PMSQ(0.5) miktarının % 5' e çıkmasıyla değer daha da artmış 1468 Mpa olmuştur. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) polimerin blend içindeki miktarının % 10' a çıkmasıyla değerler sırasıyla 1504 ve 1330 Mpa olmuştur. Değerlerden de anlaşıldığı gibi pre-seramik polimer saf PP' nin elastiklik modulunu oldukça artmıştır. Hazırlanan blendlerin kopma uzaması değerleri saf PP'nin değerine göre oldukça düşüktür. Blendlerin darbe dayanımları karşılaştırıldığında darbe dayanımı 23.2 kJ/m² olan saf PP' nin PMSQ polimerinin ilavesiyle bu değerinin arttığı

görülmüştür. 1PMSQ(0.5), 5PMSQ(0.5),10 PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) darbe dayanımı sonuçları sırasıyla 17.8 kJ/m², 21.8kJ/m², 29.9 kJ/m² ve 33.8 kJ/m² olarak hesaplanmıştır. Değerlere bakıldığında PMSQ polimerinin blend içersinde yüzdesi arttıkça darbe dayanımı da artmıştır. Ayrıca polimerin tanecik boyutundaki küçülmenin de bu artışa olumlu yönde bir etki sağladığı görüldü.

Silikon bazlı pre-seramik polimer olan PMSQ' nun PP' nin yanma direncini üzerindeki etkisinin incelenmesi için yapılan LOI testinde 17.5 LOI değerine sahip olan PP'nin değeri PMSQ polimerinin blend içindeki miktarı arttıkça yükselmiştir. 1PMSQ(0.5), 5PMSQ(0.5),10 PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) LOI değerleri sırasıyla 19.25, 19.5, 20.5 ve 21 dir. Ayrıca polimerin tanecik boyutundaki küçülme de LOI' nin artmasına yardımcı olmuştur. Bu sonuçlarda da anlaşıldığı gibi silikon bazlı pre-seramik polimer olan PMSQ saf PP içersine koyulduğu zaman yanma direnci oldukça küçük olan PP' nin bu değerini artırır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumuna bakıldığında, triklorometilsilanda gözlenen $600-700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki Si-Cl piklerinin PMSQ polimerinin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi sentezin başarısını gösteren bir bulgu olmuştur. Ayrıca, PMSQ polimeri için en karakteristik pikler olan Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleri 1038 ve 1135 cm^{-1} de görülmektedir ve bu pikler de PMSQ polimerinin sentezinin başarısını göstermektedir.

PMSQ polimer karakterizasyonu için ^{29}Si NMR, olan ^{13}C NMR (Nükleer Manyetik Rezonans,) kullanılmıştır. ^{29}Si -NMR sonuçlarına bakıldığında -66 ppm ' de şiddetli pik ağ yapılı Si atomlarının rezonans absorpsiyonudur. Ayrıca ^{13}C NMR' da 33.15 ve 32.15 ppm ' de di ve mono klorosilane pikleri gözükür. Polimer için yapılan ^{13}C NMR'de bu piklerin gözlenmemesi de polimerin sentezinin bir kanıtıdır. Metiltriklorosilandaki Cl⁻, hidroliz sonucu başarı ile -OH dönüştürülmüş ve polimerizasyon ile Si-O bağlarının oluşumu sağlanmıştır.

SEM analizi ile yapılan morfolojik incelemeler sonucu PMSQ polimerinin küresel ve tanecikli halde elde edildiğinin bir kanıtını göstermektedir.

TGA analizleri sonucu PMSQ polimerinin 800°C ' nin üzerinde bir bozunma sıcaklığı olduğu gözlenmiştir. DSC ile camsı geçiş sıcaklığı, Tg, Silseskuosanların bağlarının çok sağlam olması, bu bağların eğilip bükülme hareketleri sınırlı olmasından ve böyle makro moleküllerin camsı geçiş sıcaklıkları çok net gözlenmemesine rağmen yaklaşık 112.06°C olarak ölçülmüştür.

X-Ray diffraktosunda PMSQ polimerinin X-RD profili, çapraz bağlı polisilan, polisilan(SiH)_m ve polisilokzan polimerlerinin X-RD profillerine benzemektedir. Çapraz bağlı polisilan için difraksiyon açıları 35.7 , 60.2 , 71.6° olmak üzere üç farklı pik gösterir. Bu sonuç PMSQ polimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin göstergesidir.

Reaksiyon süresi ve emülsiyon miktarı değiştirilerek reaksiyon verimi ve tanecik boyutu incelenmiştir. İlk olarak hidroliz zamanını bir saatten iki saate çıkararak % 60 olan verim % 65'e çıkmıştır. Hidroliz zamanı 16 saatten 20 saate çıkarıldığında % 60 olan verim % 80'e çıkmıştır. Polimerin tanecik boyutu emülsifer olarak kullanılan SDS miktarı artırılarak değiştirilmiştir. 0.5g, 1g, 1.5g, 3g olarak kullanılan SDS ile PMSQ polimerinin tanecik boyutunun sırasıyla $3,88-3,92\mu\text{m}$, $1,48-1,52\mu\text{m}$, $1,11-1,5\mu\text{m}$ ve $693\text{nm}-1.1\mu\text{m}$ olduğu SEM analizi ile yapılan ölçümlerde elde edilmiştir. Emülsifer miktarının

değişmesiyle polimerin tanecik boyutundaki küçülme de tam bir homojenlik olmasa da dağılım kısmen sağlanmıştır. Yapılacak yeni çalışmalarda reaksiyon şartlarını değiştirerek homojen bir tanecik boyutu dağılımı sağlanabilir ve değişik çapta molekül elekleri kullanılarak tanecik boyutuna göre ayırma sağlanabilir. PMSQ için nano boyutta tanecik sentezi çalışmanın devamı için çok önemli bir adımdır. Nano boyuttaki PMSQ polimerleri ile kullanışlı kompozit ve blend hazırlanmasında kullanılabilir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında, PMSQ pre-seramik polimerin ticari bir polimer olan polipropilen(PP) içerisine değişik sinerjist maddeler kullanılarak blend ve kompozit hazırlama aşamaları ve hazırlanan kompozitlerin oranları hakkında bilgi verilmiştir. Ticari bir polimer olan polipropilenin' in mekanik, termal ve yanıcılık özelliklerinin geliştirilmesi için silikon bazlı pre-seramik polimer olarak sentezlenen Poli(metilsilseskuoksan) polimerinin ile farklı sinerjist maddelerin PP içerisine eklenerek blend ve kompozit haline getirilmesiyle mekanik özelliklerin incelenmesi yapılmıştır. Hazırlanan PMSQ/PP kompozitler için, çekme dayanımı 50.3MPa olan PP' e %1'lik PMSQ(0.5) eklendiğinde çekme dayanımında 36MPa'a kadar bir düşüş gözlenmiştir. Fakat PP içerisine katılan PMSQ(0.5) miktarı %5'lere kadar artırıldığında çekme dayanımının 47 MPa olduğu neredeyse saf PP'nin çekme dayanımına yaklaştığı görülmüştür. PP içerisine %5 kadar eklenen TPP, yalnız başına kullanıldığında PP'nin çekme dayanımını 53.3MPa kadar çıkarmasına rağmen sentezlenen PMSQ(0.5) 'nin de %5'lik ilavesiyle yükselişe geçen bu değer 44.9MPa inmiştir. Fakat 50 MPa olan PP çekme dayanımın da çok ciddi bir düşüş görülmemiş olması TPP'ın sentezlenen silikon bazlı pre-seramik polimer PMSQ(0.5) ile iyi bir sinerji oluşturduğunu göstermiştir. Kompozitteki PMSQ miktarı değiştirilerek ve farklı sinerjistler kullanılarak mekanik dayanım daha iyileştirilebilir.

PP içerisine %1 PMSQ(0.5) miktarında eklenen pre-seramik polimer, elastiklik modulu 734.5 MPa olan saf PP üzerinde herhangi bir olumsuz etki yapmamakla beraber elastiklik modülünü 1090 MPa'a kadar artırmıştır. Pre-seramik polimerin miktarında ki artış da %5 PMSQ(0.5) elastiklik modülü 1500 MPa kadar çıkarmıştır. PP/ %5TPP olan kompozitin elastik modulu 1200MPa'a çıkmıştır. PMSQ(1.5)/ PP/ TPP olan kompozitin elastiklik modulu 1300 MPa olarak ölçülmüştür. Bu testin sonucundan da anlaşılacağı gibi pre-seramik polimerin PP içerisine ilave edilmesi elastiklik modülü değerini artırmıştır. Ayrıca bu testten de TPP ve PMSQ(0.5) polimerininiyi bir sinerji oluşturduğu gözlenmiştir.

Kopma uzaması değerlerine bakıldığında PP/1PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP kompozitlerinin kopma uzaması sonuçları sırasıyla % 600, 500, 530,780 olarak ölçülmüştür. Saf PP' nin kopma uzaması % 765 civarındadır ve bu değere en yakın sonucu %5TPP/PP kompoziti vermiştir. PMSQ(0.5) polimeri kopma uzaması değerinde dikkate değer düşüş göstermiştir.

Son olarak darbe dayanımı testinde, TPP'ın PP içersine ilavesiyle PP' nin 23.2(kj/m²) olan darbe dayanımı 33(kj/m²) 'lere kadar ciddi derecede artmıştır. Bunun yanında PMS(0.5) polimerini %1' lik ilavesi darbe dayanımını bir miktar düşürürken %5' e kadar çıkıldığında saf PP'nin darbe dayanımına oldukça yakın bir değere ulaşılmıştır. PMSQ(0.5) polimerinin PP'nin alev direnci üzerindeki etkisinin incelenmesi için kompozitlere yapılan LOI testi sonuçlarına göre aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Saf PP' nin 17.5 olan LOI' si içersine % 1'lik PMSQ(0.5) polimerinin ilavesi ile 19.25'lere artmıştır. Bunun ardından
2. Kompozitteki PMSQ değeri % 1' den % 5' e çıkarılarak, % 5'lik pre-seramik polimer ilavesinin LOI' ye etkisine bakıldığında LOI' nin en fazla 19.5' a çıkabildiği görülmüştür.
3. Hazırlanan diğer kompozit olan %5'lik TPP' ın saf PP ile olan kompozitinin LOI sonucunda LOI' nin 19.75 olduğu görülmüştür.
4. Hazırlanan diğer kompozit olan % 5 PMSQ(0.5)/%5 TPP/PP 20.25 LOI vererek yapılan çalışmada en iyi sonuca ulaşılmıştır. Bu bulunan değer sinerjist miktarının ve pre-seramik miktarının artırılması ile artacak durumdadır. Literatürde de verilen bilgiye göre %10-20 arasında yanmayı geciktirici madde koyulması iyi sonuç almak açısından önemlidir. Yeni yapılacak çalışmalarda, PMSQ ve TPP miktarı artırılarak mekanik ve yanma özelliklerinin geliştirilmesi daha sonraki çalışmalarda incelenebilir.

Kompozitler için yapılan DSC analiz sonucunda kompozitlerin erime sıcaklıklarının saf PP' e göre arttığı gözlenmiştir. PP/1 PMSQ(0.5), PP/5 PMSQ(0.5), PP/5 PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP sırasıyla erime sıcaklıkları 152°C, 154°C, 152°C, 152°C olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi saf PP içersine PMSQ(0.5) polimerinin ilave edilmesi PP' nin erime noktasını yükseltmiştir.

TGA grafikleri incelenen kompozitlerin bozunma sıcaklıklarına önemli bir artış gözlenmemektedir. TGA grafiklerinden incelenebilen diğer bir özellik olan çar yüzde miktarı ise saf PP içersine ilave edilen PMSQ(0.5) miktarı yla doğru orantılı olarak artmıştır. İnorganik malzemelerin kompozit içersine ilave edilmesi oluşan çar miktarını

olabildiğince artırır. Bu özellik kompozitlerin yanma direncinin arttığına da bir göstergesidir. Kompozitlerin SEM görüntülerine bakıldığında ise saf PP' nin morfolojik yapısı ile kompozitlerin yapısında çok önemli değişimler gözlenmemiştir ve inorganik yapıların yüzeyde oldukları görülmüştür. Fakat saf PP'in lifli yapısında çok fazla olmasa da azalmalar görülmüştür.

İkinci olarak hazırlanan kompozitlerde silikon bazlı pre-seramik polimer olarak PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) polimerleri, kullanılan sinerjiste değiştirilip TPP yerine kırmızı fosfor, çinko borat ve magnezyum hidroksit kullanılmış ve ayrıca saf PP içersine katılan polimer ve sinerjist miktarı toplamda % 10 ve üzerine çıkılıp alev özelliklerinde iyileşme olup olmadığı sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

Hazırlanan kompozitler de kullanılan PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) tanecik boyutları daha küçüktür ve sinerjist olarak kırmızı fosfor, çinko borat ve magnezyum hidroksit kullanılmıştır. Bu kompozitlerin ilk hazırlanan kompozitlerden farkı kullanılan pre-seramik polimer ve sinerjistlerin yüzde miktarı % 10' un üzerindedir.

1. Daha önce de belirtildiği gibi 50MPa olan saf PP'nin çekme dayanımı % 10 kadar PMSQ(1.5) ilavesiyle 42 MPa' a kadar düşmüştür. Bunun yanı sıra PMSQ(1.5) polimeri ile sinerjist olarak kullanılan kırmızı fosfor ve magnezyum hidroksitin ilavesi de çekme dayanımını daha da düşürerek 36 MPa yapmıştır. 10PMSQ(3) / PP kompozitinin çekme dayanımında diğer kompozitler gibi homopolimer PP' nin çekme dayanımını 37 MPa' a düşürmüştür. Bu görülen sonuçlardan da anlaşıldığı gibi kullandığımız pre-seramik polimer ve diğer sinerjistler saf PP' nin çekme dayanımı üzerinde olumlu bir etki yapmamıştır.

2. Kompozitlerin başka bir mekanik özelliği olan elastiklik modulu değerlerine baktığımızda saf PP'nin elastiklik modulu 734.5 MPa dır. 10 PMSQ(1.5)/PP, 10 PMSQ(3)/PP, 10 PMSQ(1.5)/5 KF/ 5 Mg(OH)₂, ve 10 PMSQ(3) /5 ZnBO/5 Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerin elastiklik modülleri sırası ile 1504 MPa, 1550MPa, 1330 MPa ve 1377 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi saf PP' e eklenen silikon bazlı pre-seramik polimer ve sinerjstler PP' in elastiklik modülü değerini çok önemli bir derecede artırmıştır.

3. Diğer mekanik özelliklerden biri olan kopma uzaması değerlerine bakıldığında hazırlanan bütün kompozitlerin kopma uzaması değerleri saf PP' in kopma uzamasının çok altındadır. Kompozitlerin darbe dayanımı sonuçlarına bakıldığında ise hazırlanan bütün kompozitlerin darbe dayanımı saf PP' in darbe dayanımından yüksektir. PP'nin darbe dayanımı 23.2 kJ/m² olarak ölçülmüştür. 10 PMSQ(1.5)/PP, 10 PMSQ(3)/PP, 10

PMSQ(1.5)+5 KF/ 5 Mg(OH)₂, ve 10 PMSQ(3) /5 ZnB/5 Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerin darbe dayanımları sırası ile 32.5 kJ/m², 27.5 kJ/m², 33.5 kJ/m² ve 35.3 kJ/m² olarak hesaplanmıştır. Hem PMSQ ve hem de sinerjist olarak kullanılan KF, ZnBO₃ ve Mg(OH)₂ darbe direncini artırmada etkin olmuştur.

4. Kompozitlerin yanıcılık özelliklerine bakıldığında LOI' si 17.5 olan saf PP'nin LOI değerinde çok iyi artışlar gözlenmiştir. 10 PMSQ(1.5)/PP, 10 PMSQ(3)/PP, 10 PMSQ(1.5)/5 KF/ 5 Mg(OH)₂, ve 10 PMSQ(3) /5 ZnBO₃/5 Mg(OH)₂ pre-seramik kompozitlerin LOI değerleri sırası ile 20.5, 22, 21, 21.5 olarak ölçülmüştür. Değerlere bakıldığında PMSQ polimerinin yanma direncini oldukça artırdığı ve ilave edilen sinerjistlerle de bu değerin daha yukarılara çıktığı görülmüştür.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda PP içerisine katılacak PMSQ miktarını % 20 ye çıkarıp ve daha farklı sinerjistler kullanarak mekanik, yanmayı geciktirme özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları yapılacaktır.

PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ kompozitlerinin DSC grafiği sonuçlarına bakıldığında 120°C erime noktasına sahip saf polipropilenin pre-seramik polimer ve sinerjist ilavesiyle erime sıcaklığı 150° C ' ye çıkmıştır. En yüksek erime sıcaklığı PMSQ(3) polimerinin % 10'luk ilavesinde gerçekleşerek erime sıcaklığı 164°C olmuştur. Bu sonuçta anlaşılacağı gibi polimerin tanecik boyutunda olan küçülme polimer kompozitinin erime sıcaklığın artırmıştır. Hazırlanan kompozitlerin TGA grafikleri incelendiğinde saf PP ile kompozitlerin bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında pek bir farklılık gözlenmemiştir. TGA grafiklerinden incelenen çar miktarı yüzdesi karşılaştırıldığında saf PP içersine ilave edilen polimer ve sinerjist miktarı arttıkça çar yüzde miktarı da oldukça artmıştır. Bu özellik kompozitlerin yanma direncinin artığının bir göstergesidir. Kompozitlerinin morfolojik yapısı incelendiğinde saf PP ve kompozitlerin SEM görüntülerinde ile pek bir farklılık gözlenmemiştir. Fakat saf PP'nin sahip olduğu lifli yapılar da biraz azalma göstermiştir ve bu azalmalar kompozitlerin kopma uzaması değerinde azalmalara sebep olmuştur.

PMSQ polimerinin boyutundaki azalmanın PP ile hazırlanan kompozitler üzerindeki etkisinin incelenmesindeaşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

1. Çekme dayanımları karşılaştırıldığında 1PMSQ(0.5), 5PMSQ(0.5),10 PMSQ(1.5) ve 10 PMSQ(3) blend çekme dayanımları sırasıyla 36 MPa, 47MPa, 42MPa ve 37MPa olarak ölçülmüştür. Pre-seramik polimerin blend içindeki miktarı arttıkça 50.3 MPa olan saf PP' nin çekme dayanımı düşmüştür. Polimerin boyutundaki küçülme bu düşüşü engellemiştir.

2. Hazırlanan blendlerin elastiklik modulu değerleri karşılaştırıldığında saf PP'nin 734.5 MPa olan değeri 1PMSQ(0.5) ilavesiyle 1105 MPa çıkmıştır. PMSQ(0.5) miktarının % 5' e çıkmasıyla değer daha da artmış 1468 MPa olmuştur. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) polimerin blend içindeki miktarının % 10' a çıkmasıyla değerler sırasıyla 1504 ve 1330 MPa olmuştur. Sonuçlara göre, gibi pre-seramik polimer saf PP' nin elastiklik modulunu oldukça artırmıştır.

3. PMSQ/PP blendlerin kopma uzaması değerleri saf PP'nin değerine göre oldukça düşüktür. Blendlerin darbe dayanımları karşılaştırıldığında darbe dayanımı 23.2 kJ/m² olan saf PP' nin PMSQ polimerinin ilavesiyle bu değerinin arttığı görülmüştür.

4. 1PMSQ(0.5), 5PMSQ(0.5),10 PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) darbe dayanımı sonuçları sırasıyla 17.8 kJ/m², 21.8kJ/m², 29.9 kJ/m² ve 33.8 kJ/m² olarak hesaplanmıştır. Değerlere bakıldığında PMSQ polimerinin blend içersinde yüzdesi arttıkça darbe dayanımı da artmıştır. Ayrıca polimerin tanecik boyutundaki küçülmenin de bu artışa olumlu yönde bir etki sağladığı görülmüştür.

5. Silikon bazlı pre-seramik polimer olan PMSQ' nun PP' nin yanma direncini üzerindeki etkisinin incelenmesi için yapılan LOI testinde 17.5 LOI değerine sahip olan PP'nin değeri PMSQ polimerinin blend içindeki miktarı arttıkça yükselmiştir. 1PMSQ(0.5), 5PMSQ(0.5),10 PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) LOI değerleri sırasıyla 19,25, 19,5, 20,5 ve 21 dir. Ayrıca polimerin tanecik boyutundaki küçülme de LOI' nin artmasına yardımcı olmuştur. Bu sonuçlarda da anlaşıldığı gibi silikon bazlı pre-seramik polimer olan PMSQ saf PP içersine koyulduğu zaman yanma direnci oldukça küçük olan PP' nin bu değerini artırır.

Bu konu üzerinde yapılacak diğer çalışmalarda kompozit içersindeki pre-seramik miktarı% 20' nin üzerine çıkarıldığında daha güzel sonuçlar alınabilir. Ayrıca pre-seramik polimerin tanecik boyutunda tam bir homojenlik sağlanabilirse bu durum, PP ile hazırlanan kompozitlerin homojenliği açısından fayda sağlayarak mekanik, termal, yanıcılık ve morfolojik özellikler üzerinde olumlu etki yapar.

6. KAYNAKLAR

1. Saçak, M., Polimer Kimyası, Fersa Matbaacılık, 2. Baskı, Eylül 2004
2. Baysal, B., Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi, Ocak 1981
3. Riedel, R., Mera, G. ve Hauser, R., Silicon -Based Polymer- Derived Ceramics: synthesis Properties and Application- A Review, Journal of The Ceramics Society of Japan, 114, 6 (2006) 425- 444.
4. Jaschke B., Cyclosilazanes and Borazines: Polymer Precursors to Silicon- and Boron- Containing Ceramics, Appl. Organometal. Chem, 14 (2000) 671-685.
5. Ma , C., Taniguchi, I ve Miyamoto, M., Formation of Stable Nanoparticles of Poly(phenyl/methylsilsesquioxane) in Aqueous Solution , Polymer Journal, 35, 3 (2003) 270-275.
6. Chiang, C. L ve Ma, C. C. M., Journal of Polymer Science , 41 (2003) 1371–1379.
7. Brown, H. L., Meyers R. R. ed ve Long J. S. ed., Silicones in Protective Coatings, Marcel Dekker, 1 (1972) 539.
8. Lichtenhan, J. D., Comments Inorganic Chemistry , 17, 115 (1995).
9. Chi, F. K., Ceramic Engineering and Science Proceedings, 4, 704 (1983).
10. Gozdz , A. S., Polymers for Advanced Technologies , 5 (1994) 70-78.
11. Brown, J. F. Jr., Vogt, L. H. Jr., Katchman A., Eustance J. W., Kiser K. M. ve Krantz K. W., Journal of American Chemical Society, 82 (1960) 6174.
12. Zhang X. S., Chen S. M., ve Shi L. H., Chinese Journal of Polymer Science , 5 (1987) 162-353
13. Zhengping F., De L., Anwei Q . ve Tongyin Y., Chinese Journal of Polymer Science, 5 (1987) 340- 347.
14. Hata K., Japan Patent (A) (1984) 59-129230
15. Chiang C. L. ve Ma C. C. M ., Synthesis, Characterization, and Properties of Novel Ladderlike Phosphorus-Containing Polysilsesquioxanes, Journal of Polymer Science, 41 (2003) 1371–1379.
16. Lee, Kyu, J., Char, K., Rhee, Woo, H., Ro, W, H. ve Yoo, Y. D., Synthetic Control of Molecular Weight and Microstructure of Processible Poly(methylsilsesquioxane)s for Low Dielectric Thin Film Application, Elsevier, 42 (2001) 9085-9089
17. Baney,R.H., Itoh,M., Sakakibara, A ve Toshio, S., Silsesquioxanes, Chem Rev, 95 (1995) 1409-1430

18. Sandler, S.R., Karo W., Bonesteel, J., Pearce E.M., Polymer Synthesis and Characterization – A Laboratory Manual, Academic Press, San Diego(1998)
19. http://en.wikipedia.org/wiki/NMR_Solid-State_NMR Solid –State NMR 15 Haziran 2009
20. http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_spectroscopy Fourier Transform Spectroscopy 15 Haziran 2009
21. Chae,H.S., Song,S.J ve Park,Y.H., Preparation of Spherical Poly(methylsilsesquioxane) Beads and Their Properties, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 492, 28 (2008) 392-402.
22. Zusho, X., Zigen, H., Daorong, D. ve Rongben, Z., Study on the synthesis and characterization of the soluble high molecular weight and ladderlike polymethylsilsesquioxane, Chinese Journal of Polymer Science, 7, 2 (1989).
23. Beşergil, B., Polimer Kimyası, Kalkan Matbaacılık, Ocak, 2003.
24. Zhang, S. ve Horrocks, R. A., A review of Flame Retardant Polypropylene Fibres , Prog. Polym. Sci, 28 (2003) 1517-1538
25. Brydson, J.A., Plastics materials , 7th ed., Butterworth-Heinemann, Boston (1999)
26. <http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene> Polypropylene 20 Haziran 2009)
27. Saçak, M., Polimer Teknolojisi, Baran Ofset, Ağustos, 2005
28. Wishman, M. ve Hagler, G.E., Handbook of fire science and technology, Fibre Chemistry, Vol. 5, Marcel Dekker Inc., New York (1985).
29. Landrock, A.H., Handbook of Plastics Flammability and Combustion Toxicology, Noyes publication, Park Ridge, New Jersey (1983).
30. Cullis, C.F. ve Hirschler, M., The Combustion of Organic Polymers, Clarendon Press, Oxford (1981).
31. Lyon, R.E., In International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 42(II) (1997) 1325-1334.
32. Nelson, G.L., In Fire and Polymers II: Materials and Tests for Hazard Prevention, Nelson, G.L.,ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 599 (1995) 1-26.
33. Atkinson P.A., Haines P.J. ve Skinner G.A., “Inorganic tin compounds as flame retardants and smoke suppressants for polyester thermosets”, Thermochim. Acta, 360 (2000) 29-44.
34. Frazer, A.H., High Temperature Resistant Polymers, John Wiley & Sons, New York, (1968).
35. Zhang H., Fire safe polymers and polymer composites, Final Report, DOT-FAA-AR- 04-11 (2004),

36. Lyons, J.W., *The Chemistry and Uses of Flame Retardants*, John Wiley & Sons, New York (1970).
37. Green, J., Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review, Journal of Fire Sciences, 14, 426 (1996) DOI: 10.1177/073490419601400602
38. Mazali, C.A.I. ve Felisberti, M.I. Vinyl ester resin modified with silicone-based additives. 2. Flammability propertie, J. Appl. Polym. Sci., 99 (2006) 644-649.
39. Li Q., Jiang P. ve Wei P., Studies on the properties of polypropylene with a new ... silicon-containing intumescent flame retardant, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 43 (2005) 2548-2556.
40. Lu S., Hamerton I., "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers", Prog. Polym. Sci., 27(2002) 1661-1712.
41. Gajiwala, H.M. and Zand, R., *Polymer*, 41(2000) 2009-2015.
42. Hilado, C.J., *Flammability Handbook for Plastics*, 3rd ed., Technomic Publication, Westport, CT, 1982.
43. Horacek, H. and Grabner, W., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 74(1993) 271.
44. Lu, S.Y. ve Hamerton., Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 1661–1712.
45. Hornsby, P.R., Fire Mater, 18 (1994) 269.
46. Hornsby, P.R., *Macrol. Symp.*, 108 (1996) 203.
47. Hendersinn R. Fire retardancy. In: Bikales NM, editor. Encyclopedia of polymer science and technology, New York: Wiley; (1977) 270–339.
48. Lomakin SM. ve Artisis M.I., New types of ecologically safe flame retardant systems for polymethylmethacrylate. Int J Polym Mater 32(1996) 213–20.
49. Kashiwagi T. ve Gilman J.W., "Silicon-based flame retardants", *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Chapter 10, Marcel Dekker, Inc., New York, Edited by Grand, A.F. and Wilkie C.A., (2000) 353-389
50. Hshieh F., "Shielding effects of silica-ash layer on the combustion of silicones and their possible applications on the fire retardancy of organic polymers", *Fire Mater.*, 22 (1998) 69-76.
51. Bolf A.G. ve Lichtenhan J.D., Am Chem Soc Polym Prepr, 35 (1994) 527-528
52. Lichtenhan, J.D. ve Gilman J.W., Pre ceramic additives as fire retardants for plastics, US Patent ,2002, US 6,362,279 B2
53. Marosi, G., Marton , A., Anna, P., Bertalan, G., Marosfoi, B. ve Szep, A., "Ceramic precursor in flame retardant systems", Polym. Degrad. Stab., 77 (2002) 259-265.

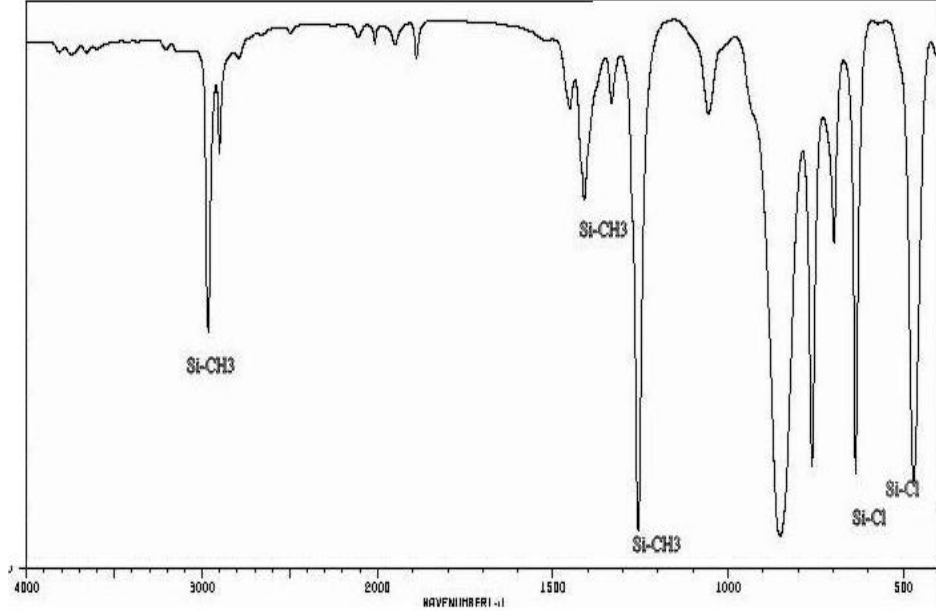
54. Chiang C. L. ve Ma C. C. M, Journal of Polymer Science, 41 (2003) 1371–1379.
55. Eroğlu, D., Electrochemical Synthesis of Poly(methylsilyne), and The Effects of Silicon-Based Pre-ceramic Polymers on The Properties of Polypropylene Based Composites, Yüksek Lisans Tezi, ODTU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008
56. Sevinç, V. ve Atabek, E., PVC /PMMA Blendlerinin Karışabilirliğinin Viskozimetrik ve Spektroskopik İncelenmesi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2005.
57. http://www.tisan.com.tr/html/ul_yanmazlik.html ULYanmazlık Testi 25 Haziran 2009
58. http://en.wikipedia.org/wiki/Charpy_impact_test İmpact Test 25 Haziran 2009
59. <http://www.turksan.com/termal-analiz.html> DSC ve TGA 30 Haziran 2009
60. <http://tr.wikipedia.org> Taramalı Elektron Mikroskobu 10 Temmuz 2009
61. Lei Zhao, Shengbiao Li, Yanqiu Lei, Shiqiang Huang, Materials Letters 60 (2006) 2175–2178.
62. Marsmann H., NMR Spectroscopy, Basic Principles and Progress, 17, 65 Springer Verlag, Berlin, 1981.
63. Abdellah L., Boutevin B., Caporicco G. ve Guida-Pietrasanta F., European Polymer Journal, 39 (2003) 49-56.
64. Arkhireeva A. ve Hay J. H., Journal of Materials Chemistry, 13 (2003) 3122-3127.
65. Günaydın Ö., Toppare L., Yağci Y., Harabagiu V., Pintela M. ve Bogdan C., Polymer Bulletin, 47 (2002) 501-508
66. Çarmen Racles a; Viorica Gaina a; Mihai Marcu a; Maria Cazacu a; Mihaela Simionescu a Journal of Macromolecular Science, Part A, 34:9,1605-1617
67. Chandrasekhar V., Krishnan V., Sasikumar P. ve Varanasi S. R. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Material 17, 2 (2007) 439-446.
68. Schilling F.C., Lovinger A.J., Zeigler J.M., Davis D.D. ve Bovey F.A., Macromolecules, 22 (1989) 3055
69. Nakano H., Ohtani O., Mitsuoka T., Akimato Y. ve Nakamura H., J Am. Ceram Soc. 88128 (2005) 3522-3524.
70. Zhu Z., Xie Z., Chen Q., Kong D., Li W., Yang W. ve Li C., Microporous and Mesoporous Materials, 101 (2007) 169-175.

7. EKLER

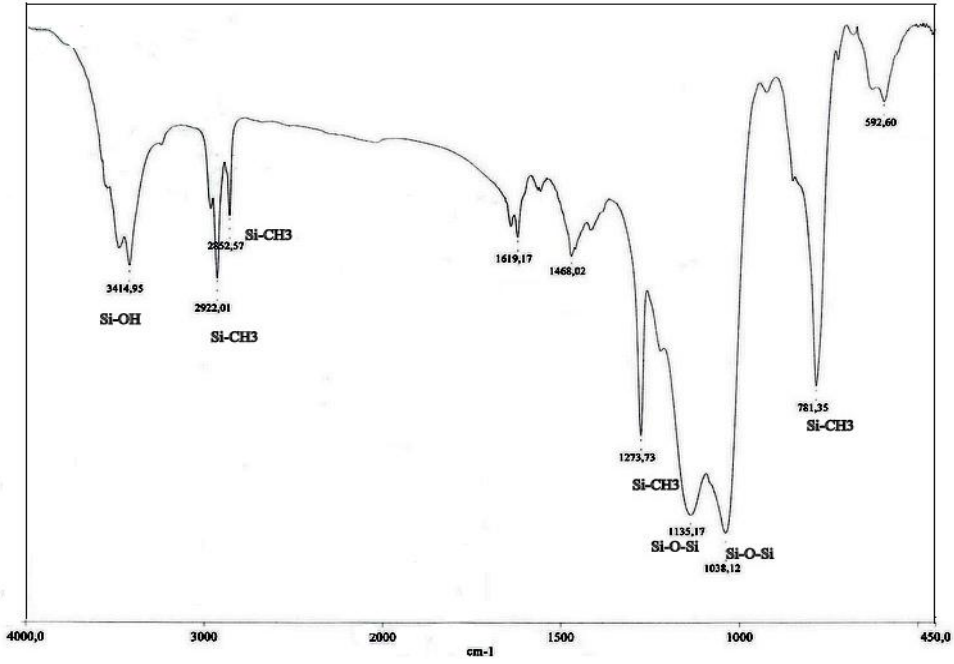
EKLER A

PMSQ Polimerinin Karakterizasyon Sonuçları

Ek 1. Polimer ve monomer FT-IR spektrumları

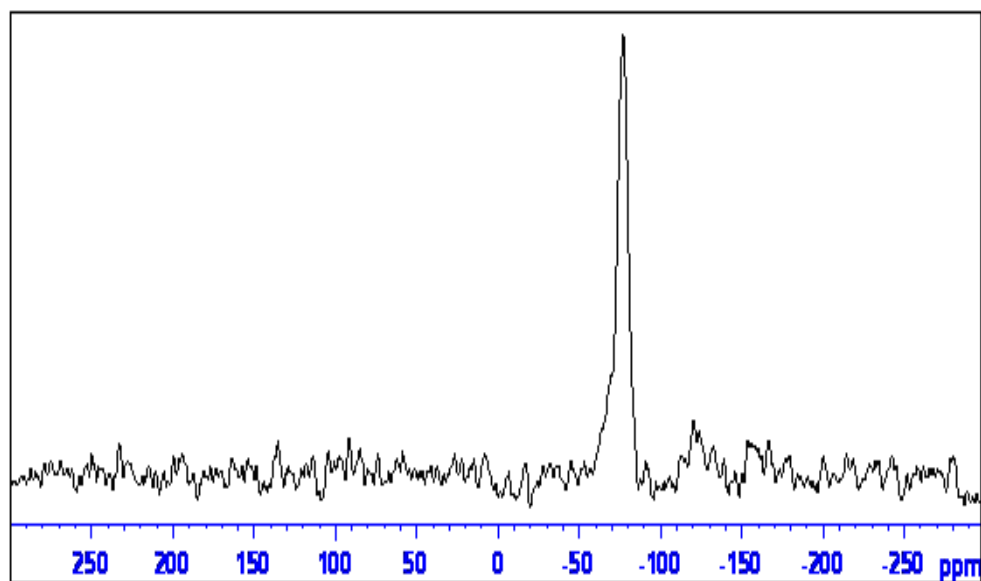


a) Metiltriklorosilan (monomerin) FT-IR spektrumu

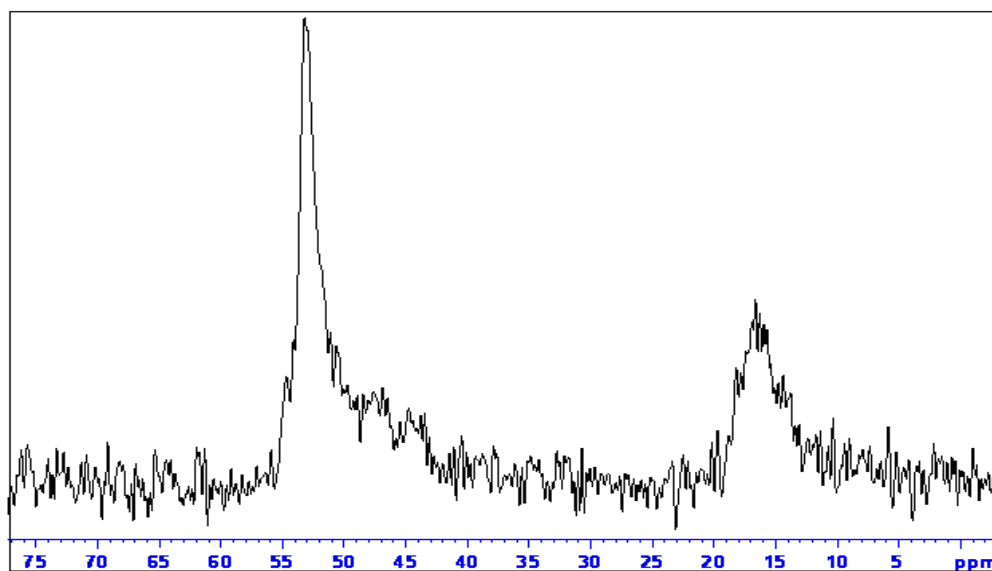


b) Poli(metilsilseskuoksan)(polimerin) FT-IR spektrumu

Ek 2. PMSQ polimerinin Katı ^{29}Si -NMR, Katı ^{13}C -NMR spektrumları

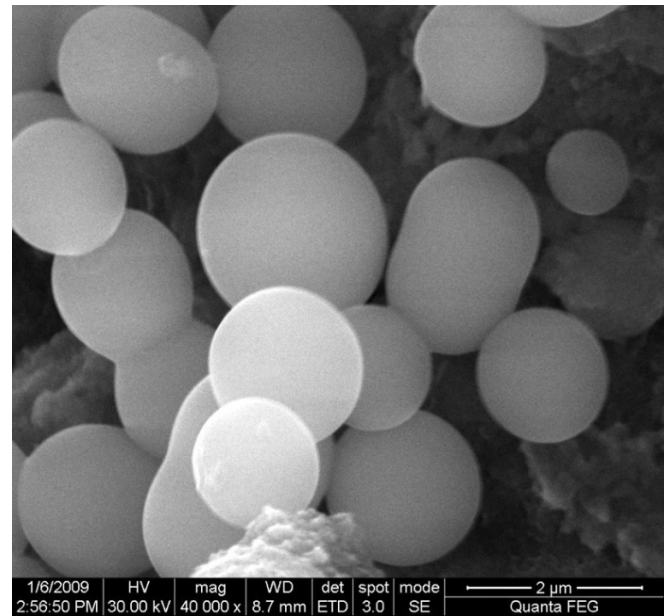
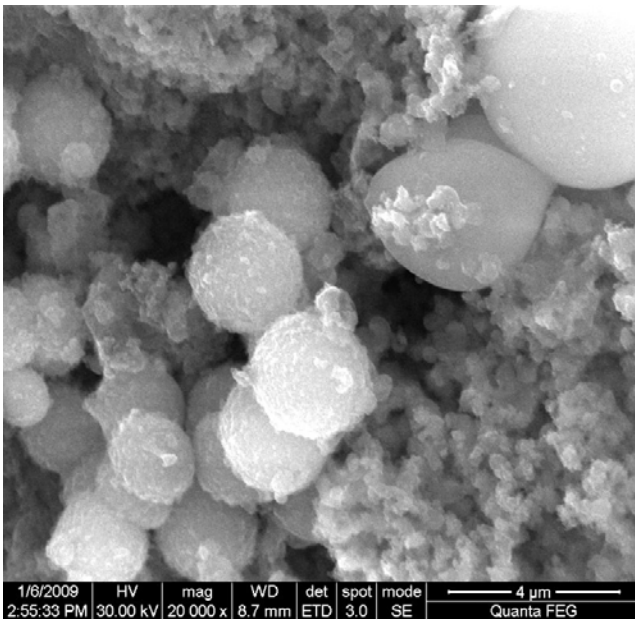
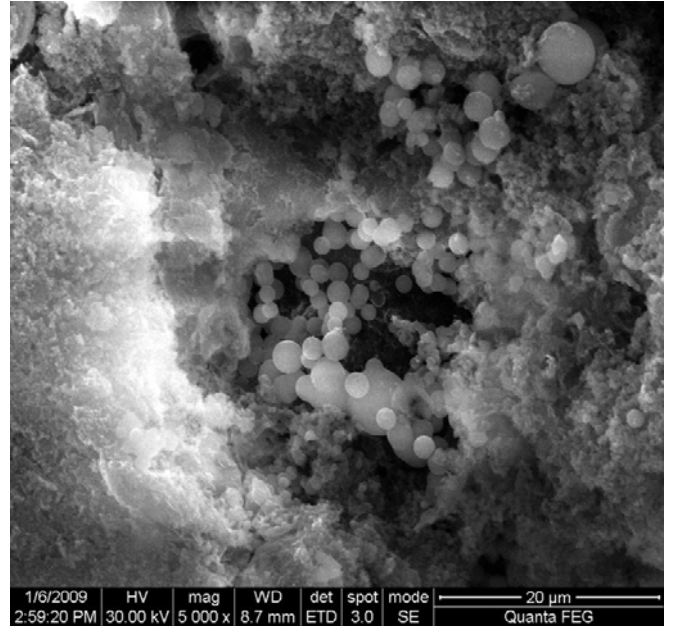
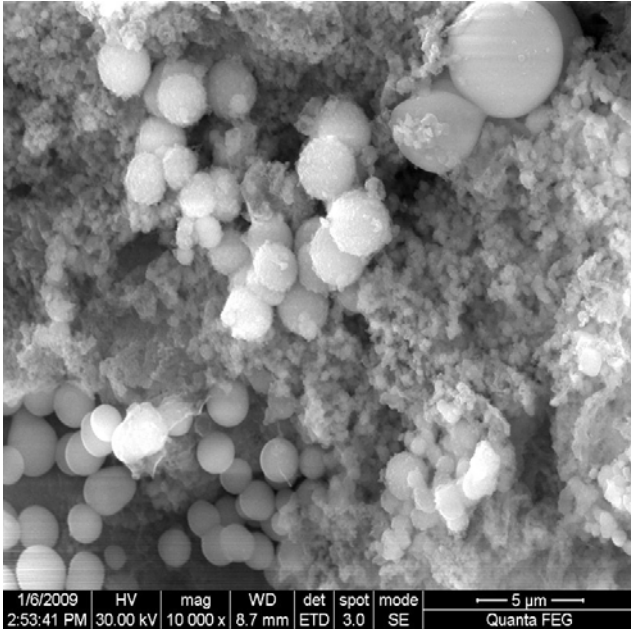


a) Poli(metilsilseskuoksan) Katı ^{29}Si -NMR

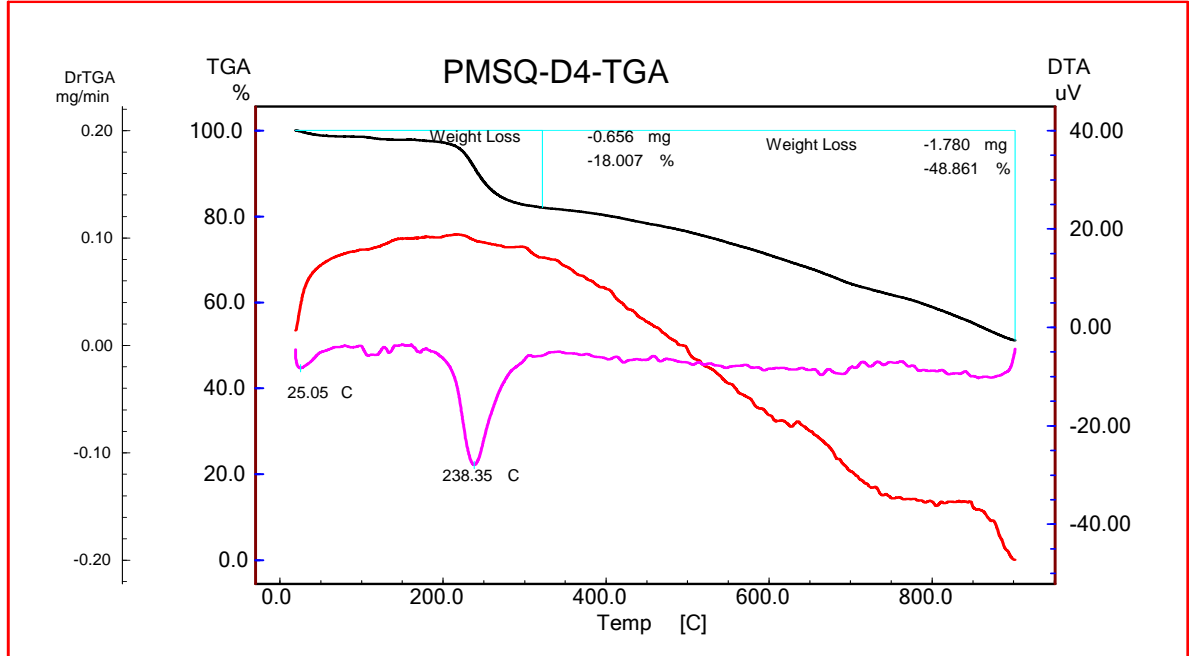


b) Poli(metilsilseskuoksan) Katı ^{13}C -NMR spektrumu

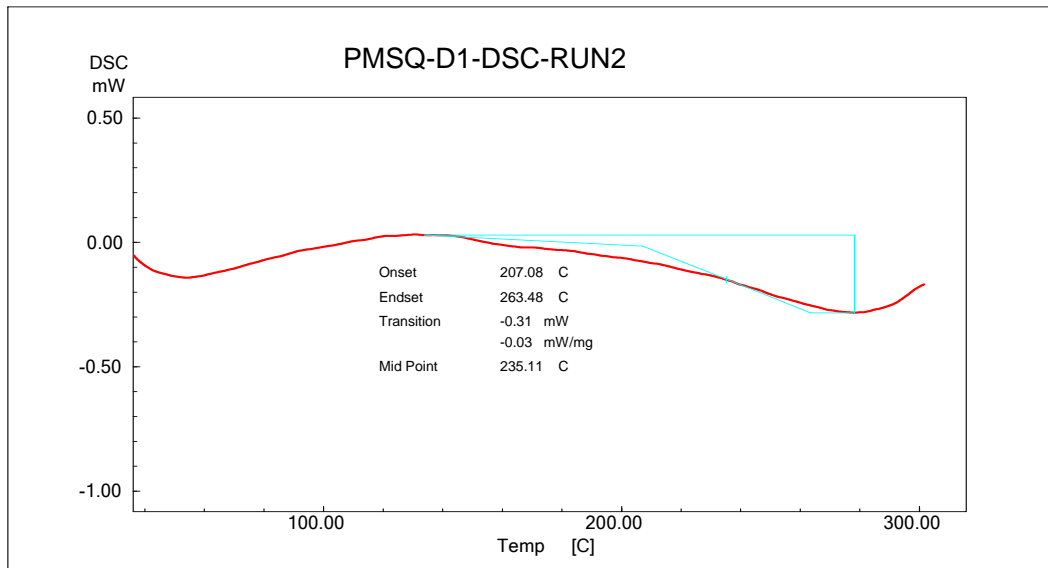
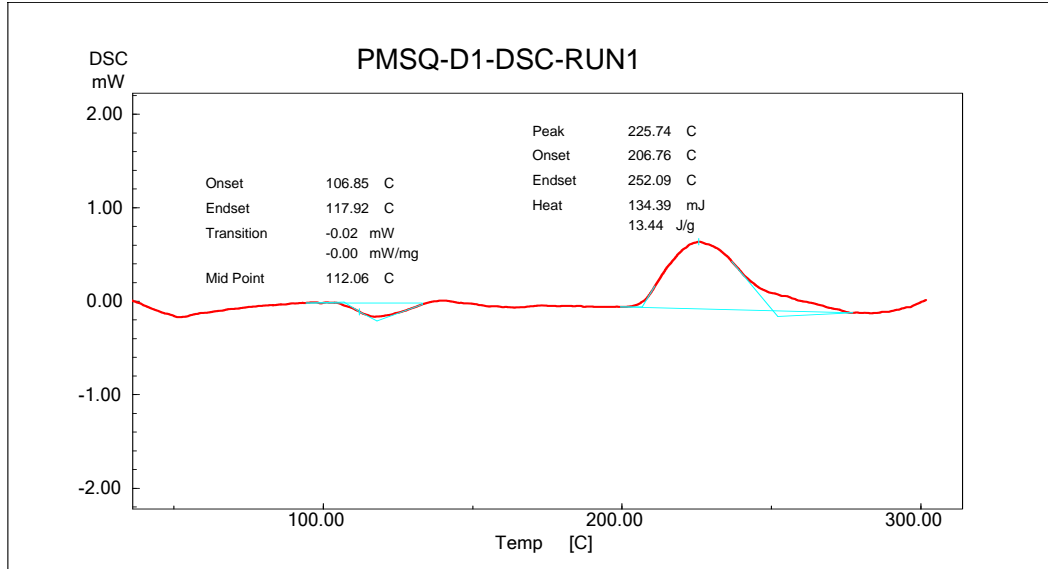
Ek 3. PMSQ polimerinin SEM görüntüleri



Ek 4. PMSQ polimerinin TGA grafiği

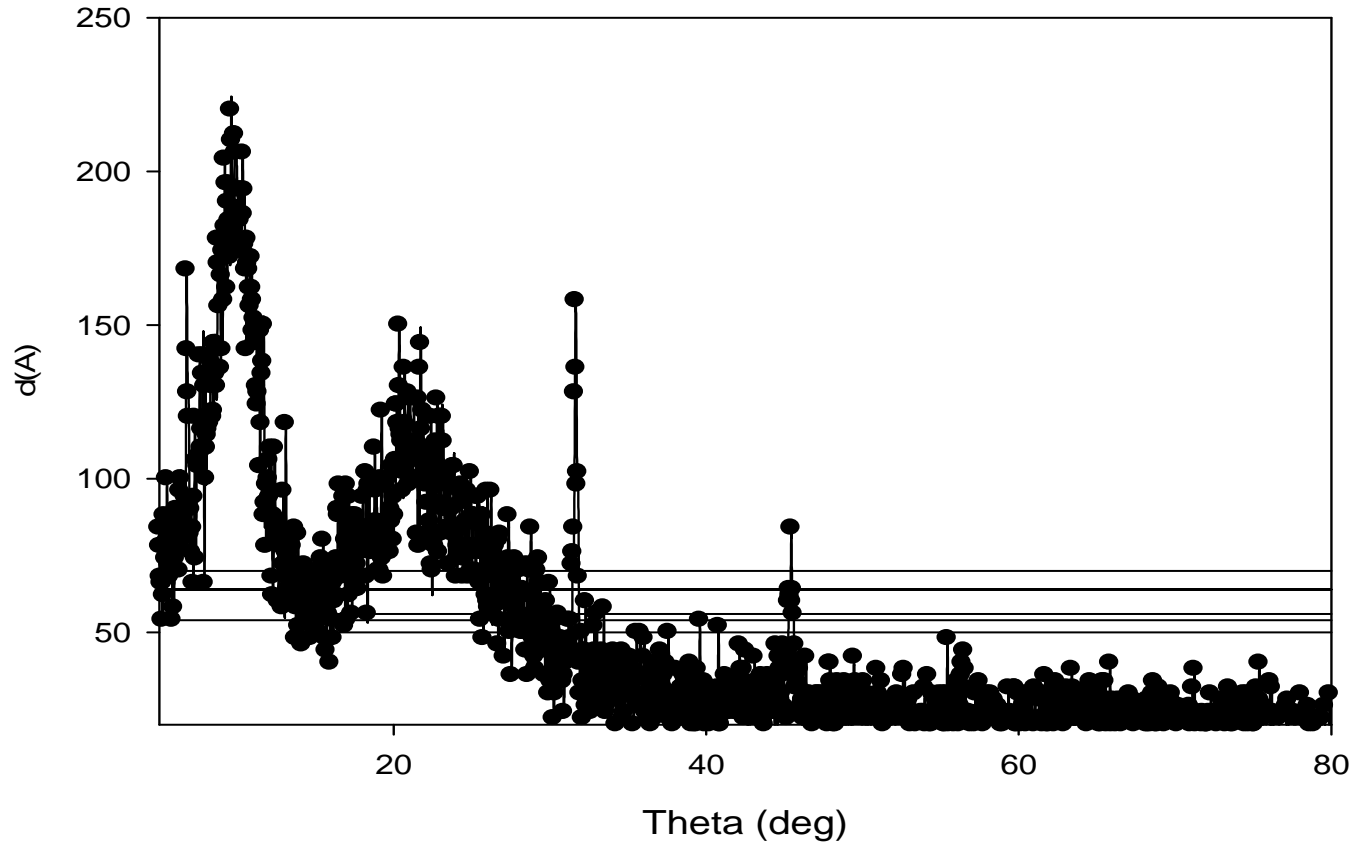


Ek 5.PMSQ polimerinin DSC grafiği

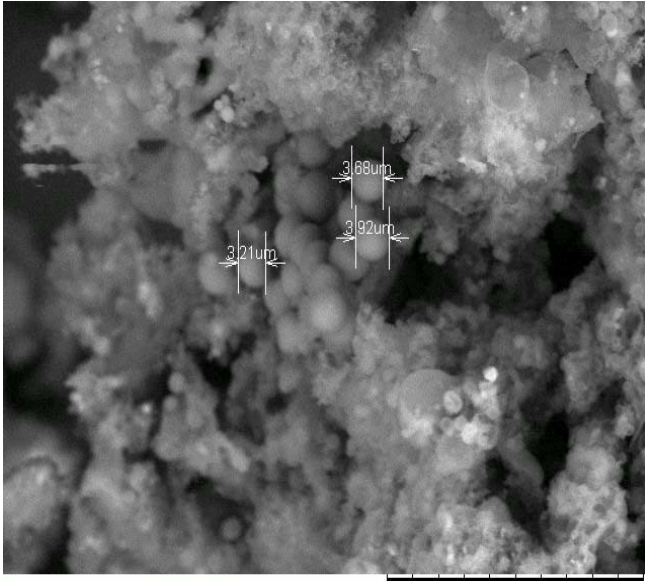


Ek 6. PMSQ polimerinin X-Ray Difraktosu

PMSQ XRD



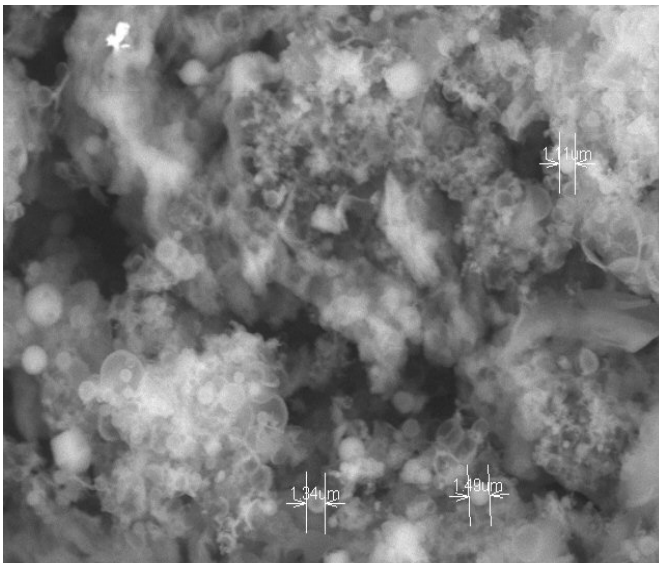
Ek 7. PMSQ polimerinin tanecik boyutu SEM görüntüleri



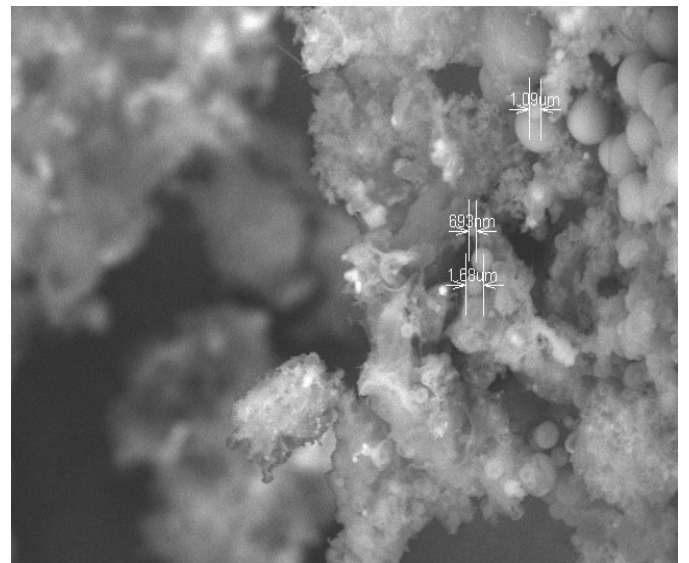
TM-1000_0082 2009.06.24 15:37 L D2.6 x2.5k 30 um



TM-1000_0075 2009.06.24 14:59 L D2.8 x4.0k 20 um



TM-1000_0078 2009.06.24 15:14 L D2.6 x4.0k 20 um

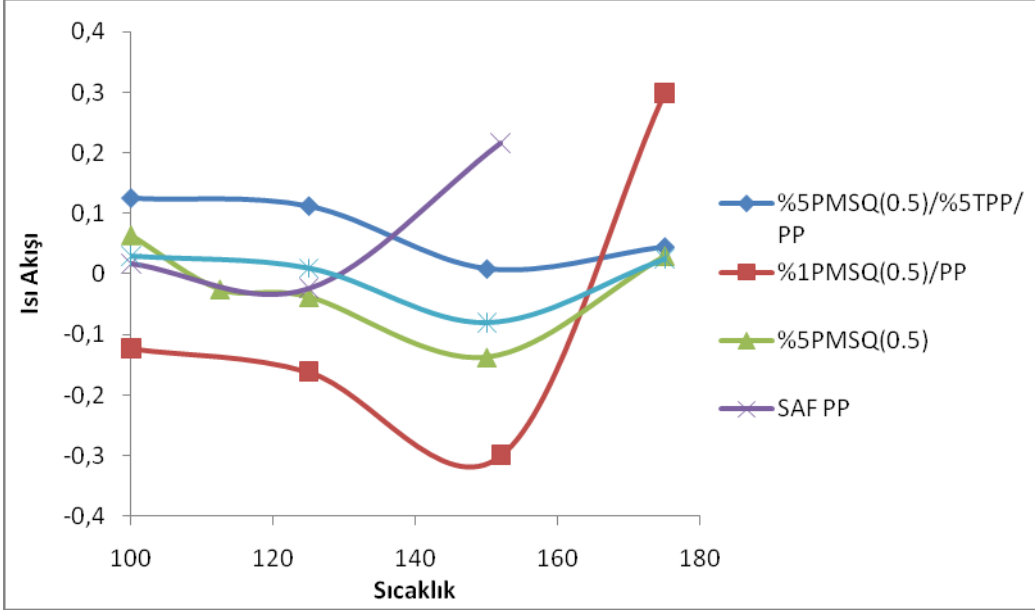


TM-1000_0084 2009.06.24 15:42 L D2.7 x3.0k 30 um

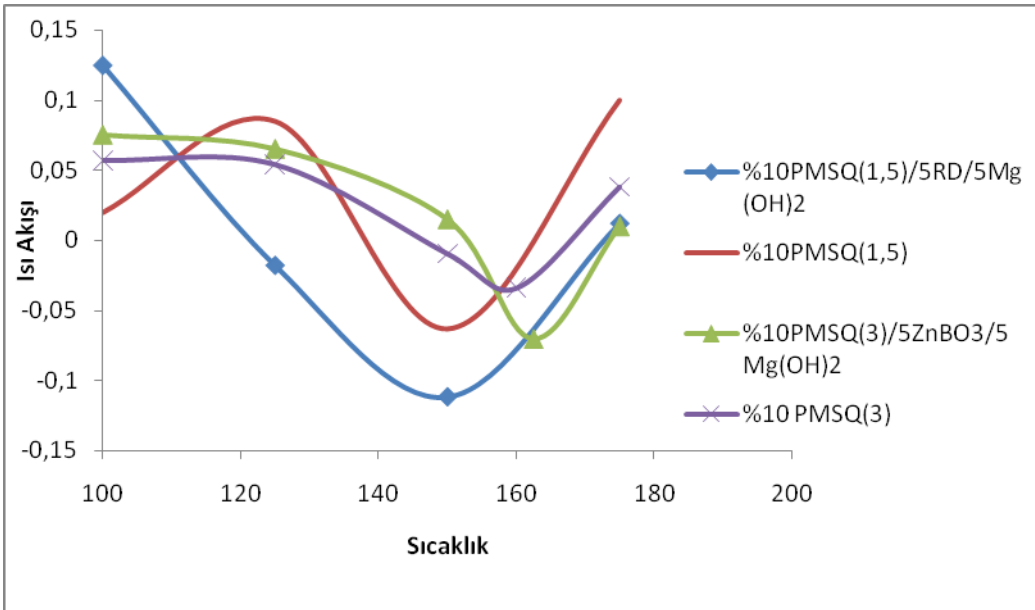
EKLER B

PMSQ(0.5) , PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ PP Kompozitlerinin Termal Sonuçları

Ek 1. Saf PP ve PMSQ(0.5), PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) kompozitlerinin DSC grafikleri

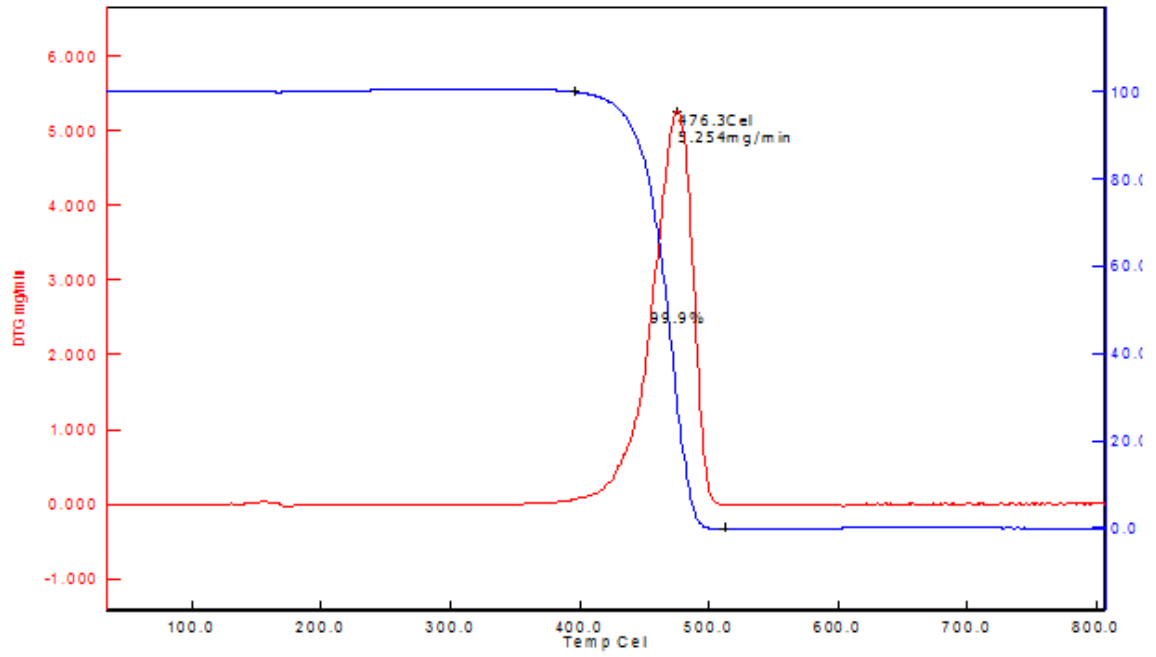


a) PMSQ(0.5)/PP kompozitlerinin DSC grafikleri

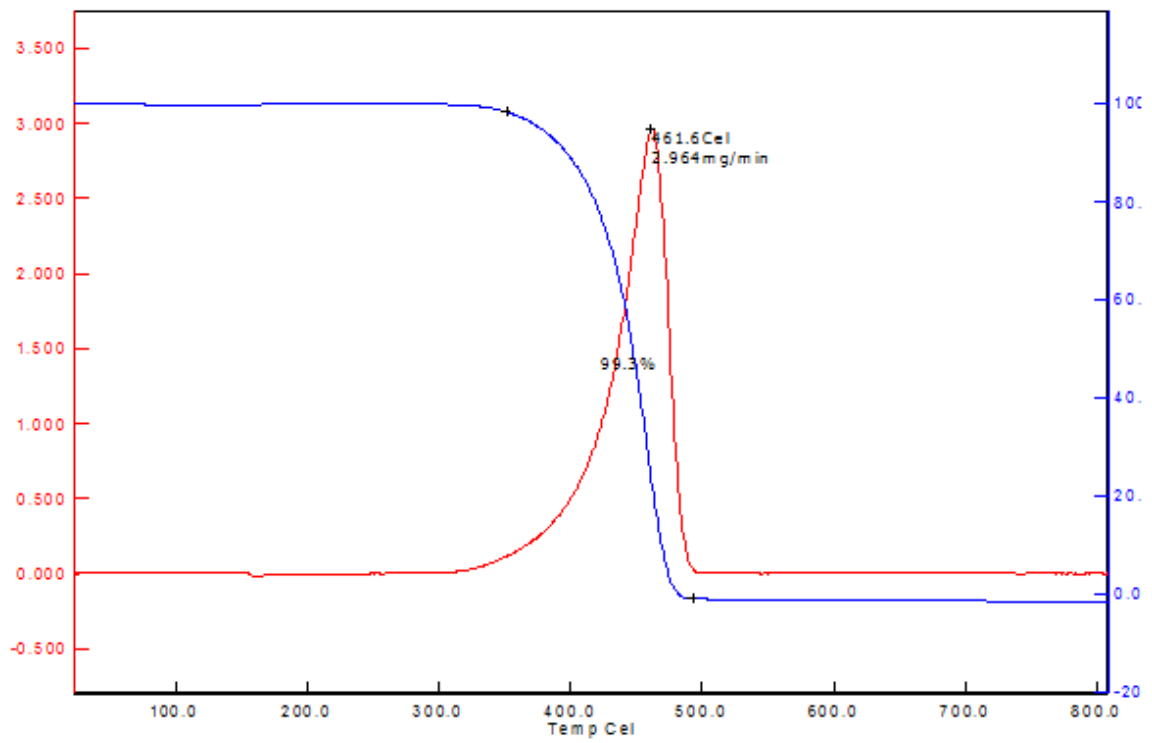


b) PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ PP kompozitlerinin DSC grafikleri

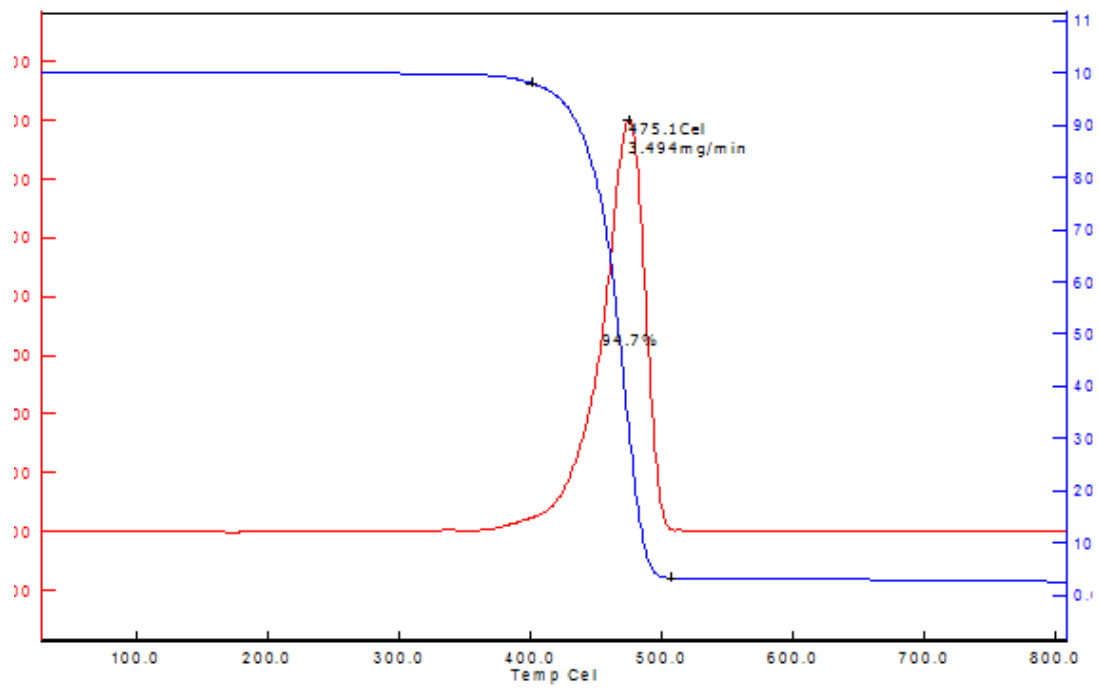
a) Saf PP



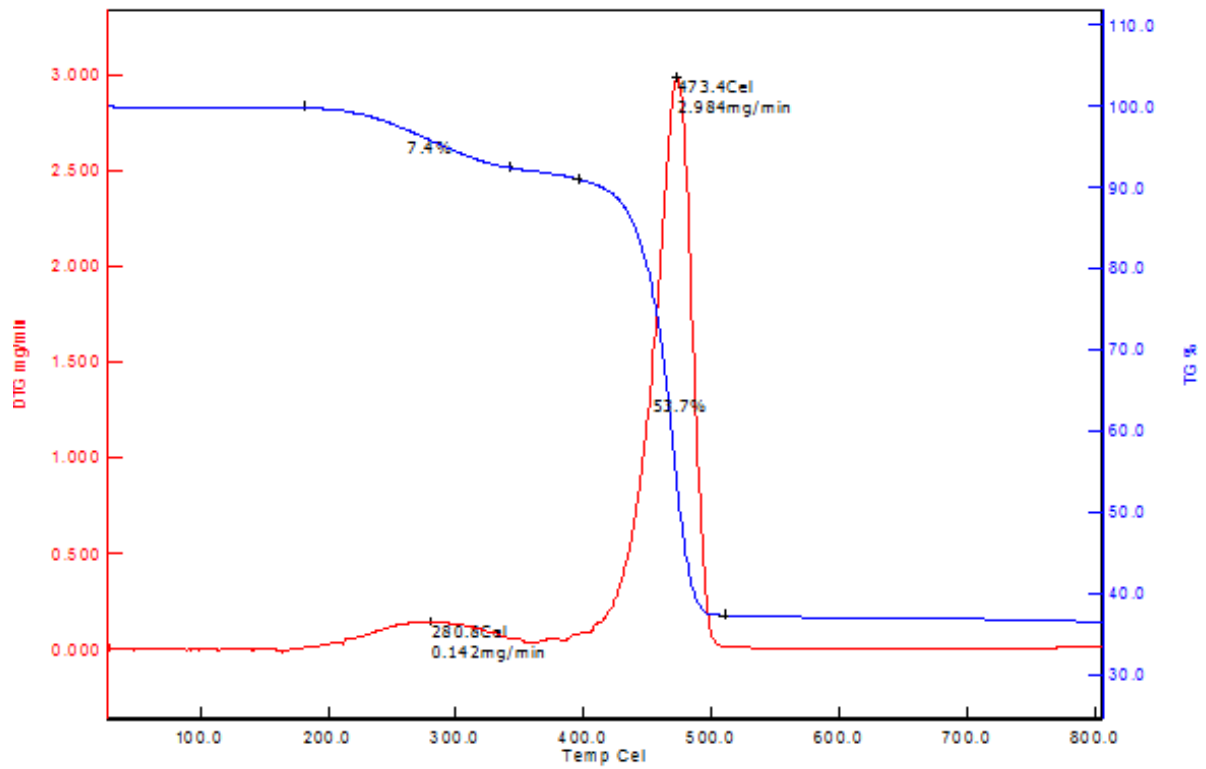
b) 1PMSQ(0.5)/PP



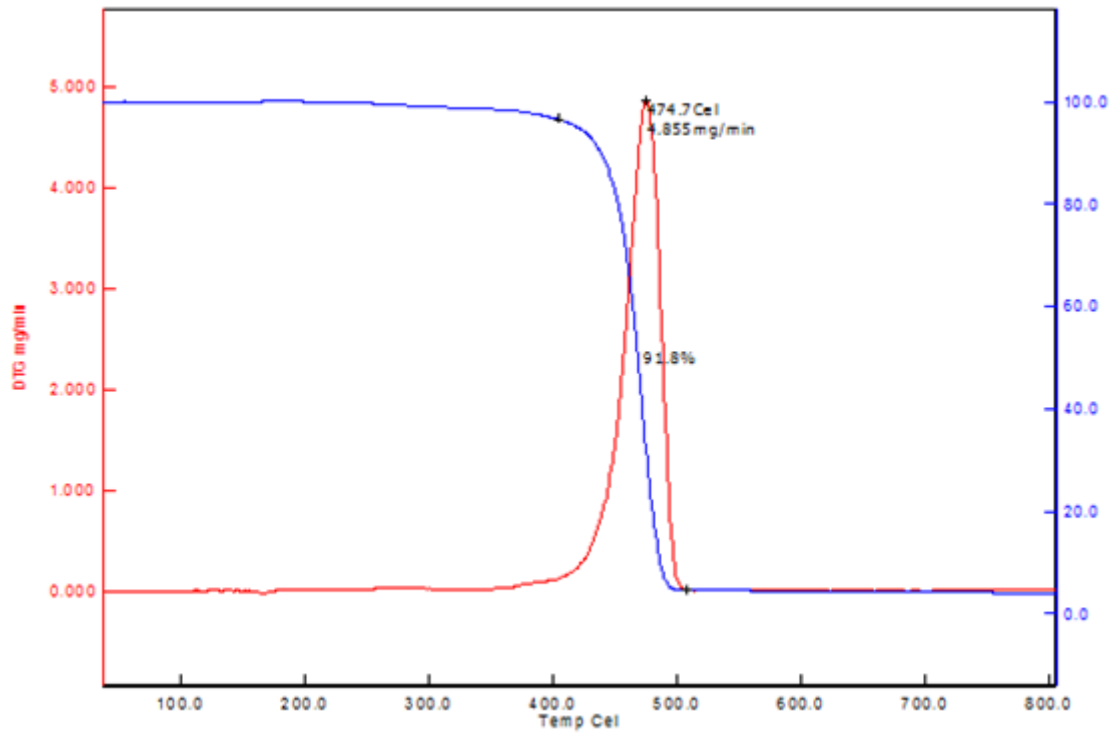
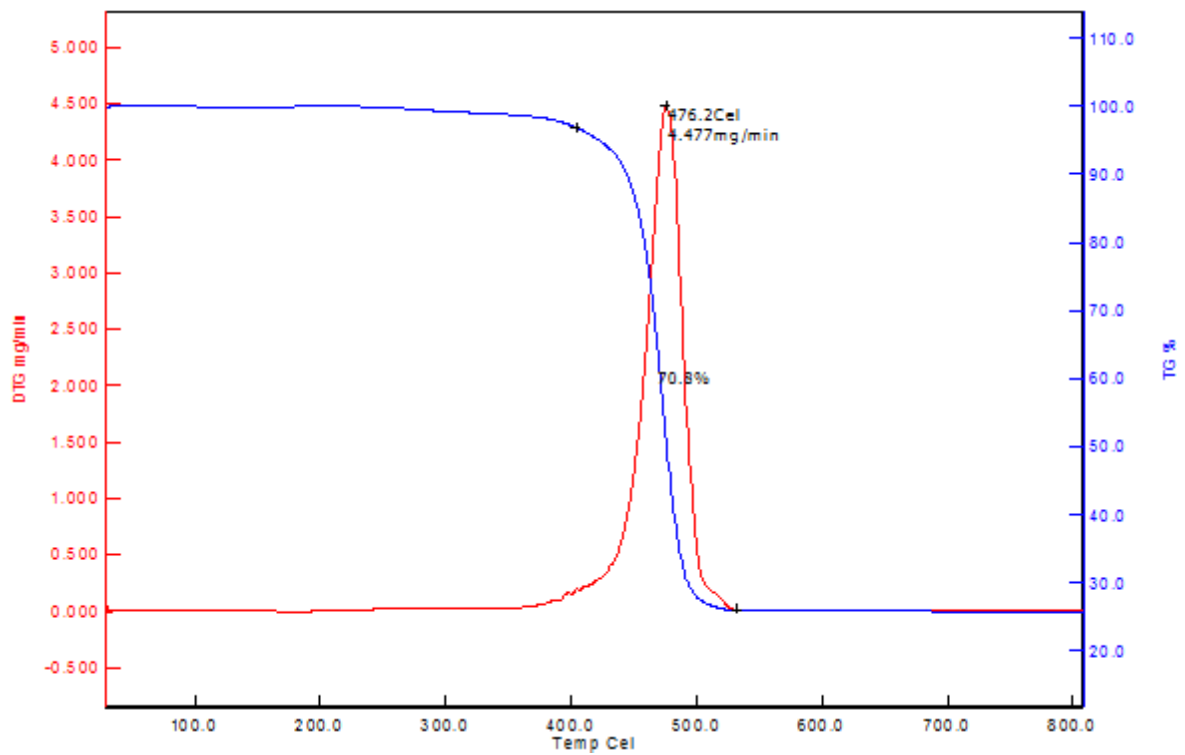
c) 5PMSQ(0.5)/PP



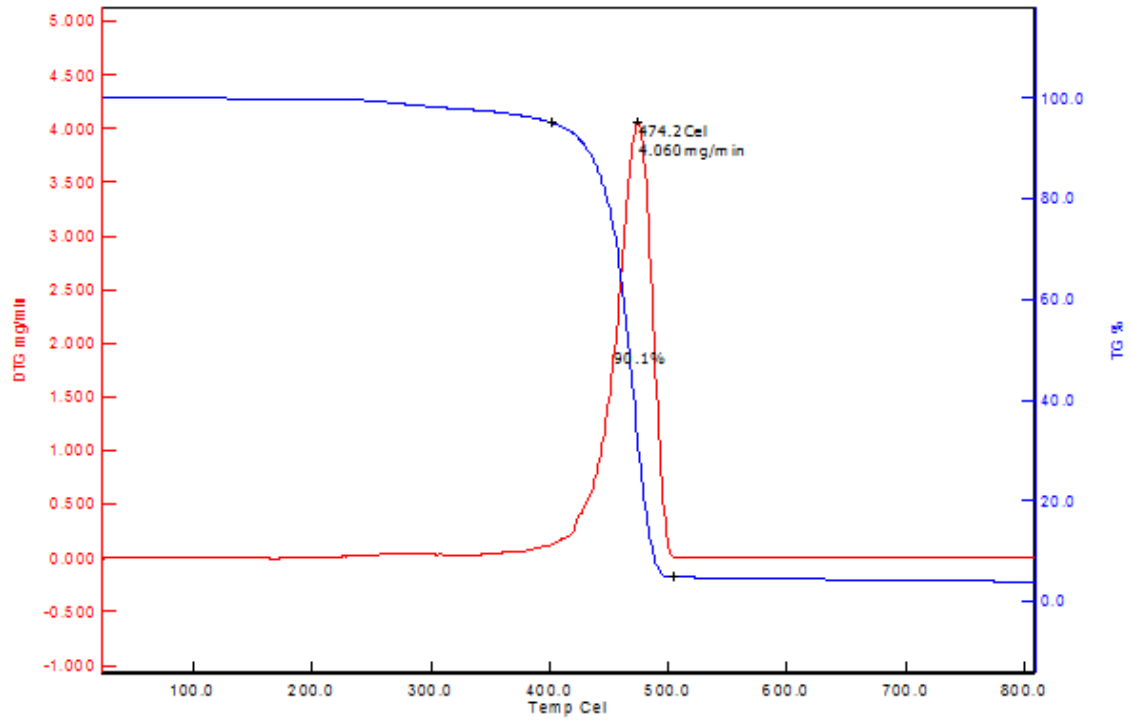
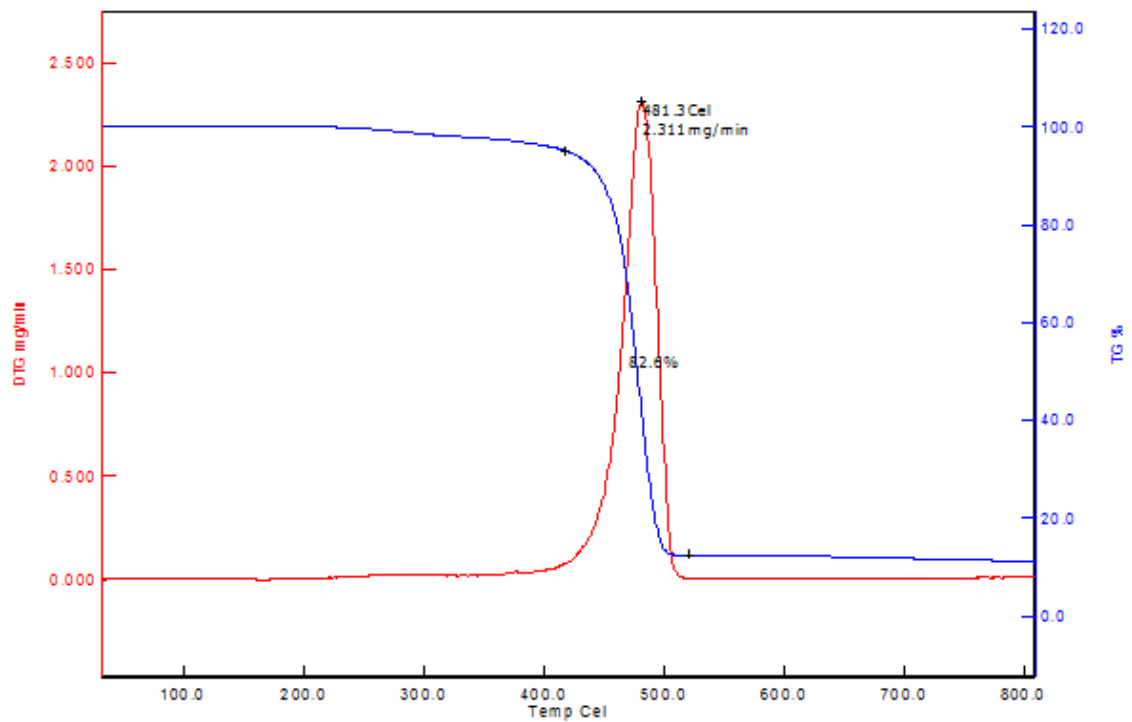
d) 5PMSQ(0.5)/5TPP/PP



e) 10PMSQ(1.5)/PP

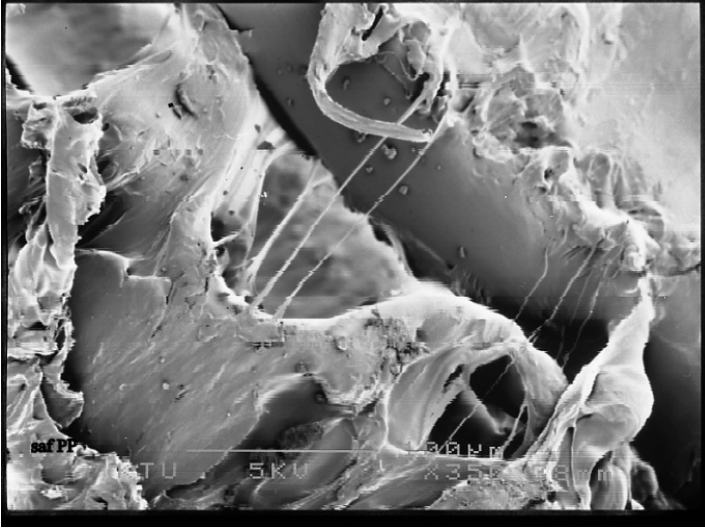
f) 10PMSQ(1.5)/5KF/5Zn(OH)₂

g) 10PMSQ(3)/PP

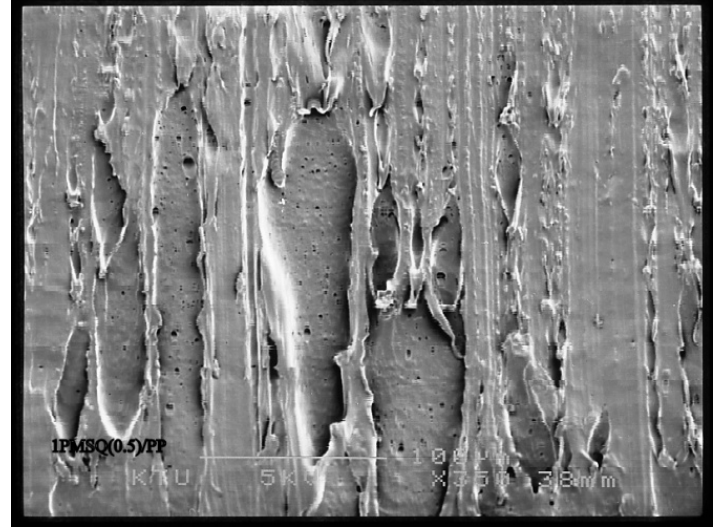
h) 10PMSQ/5ZnBO₃/5Mg(OH)₂

EKLER C

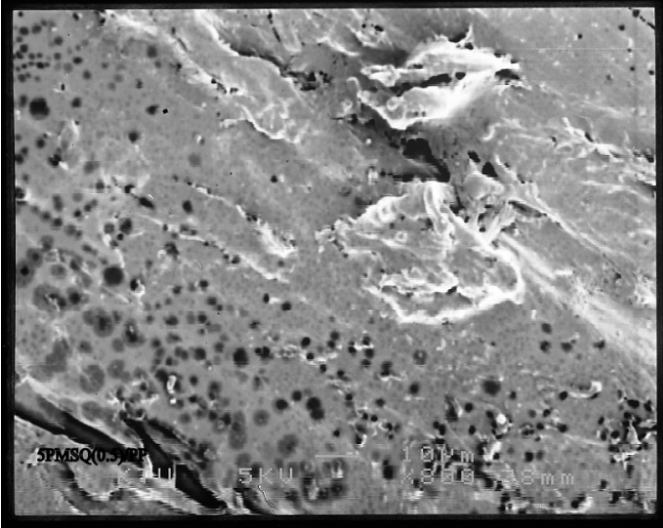
Saf PP ve PMSQ(0.5) , PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/ PP Kompozitlerinin SEM Sonuçları



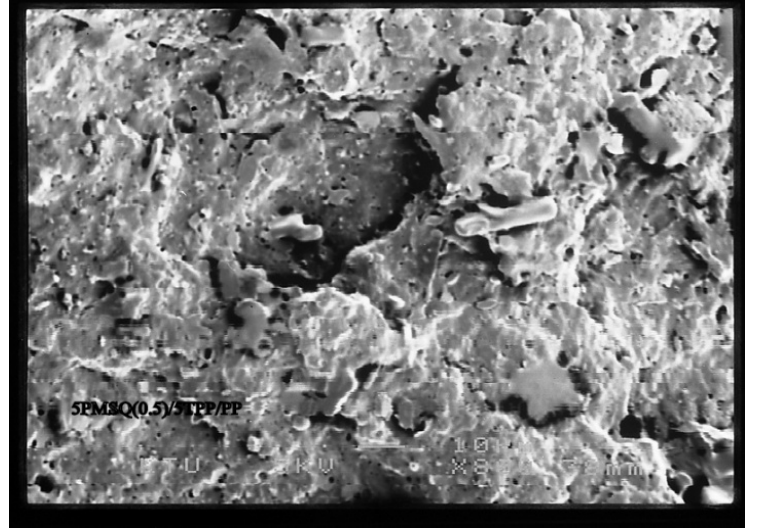
a) Saf PP



b) 1PMSQ(0.5)/PP



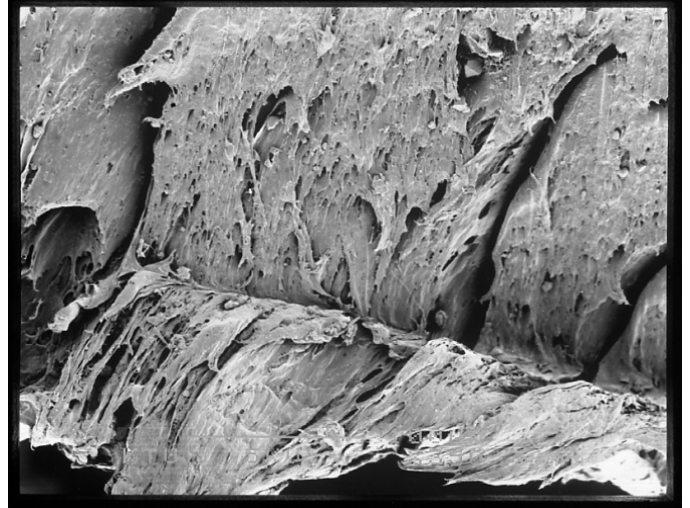
c) 5PMSQ(0.5)/PP



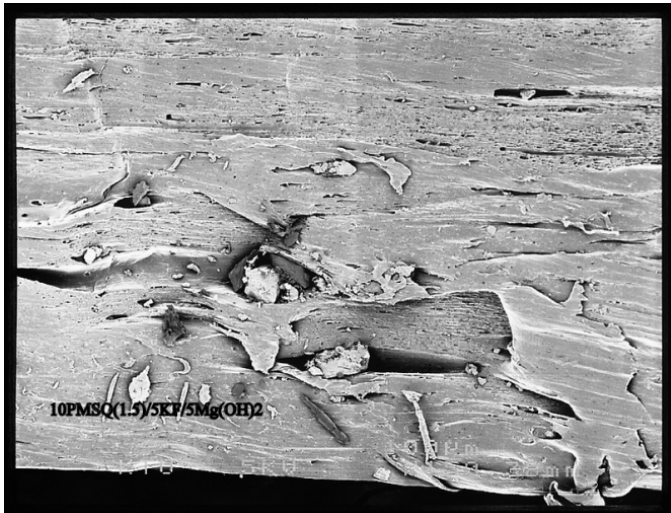
d) 5PMSQ(0.5)/5TPP/PP



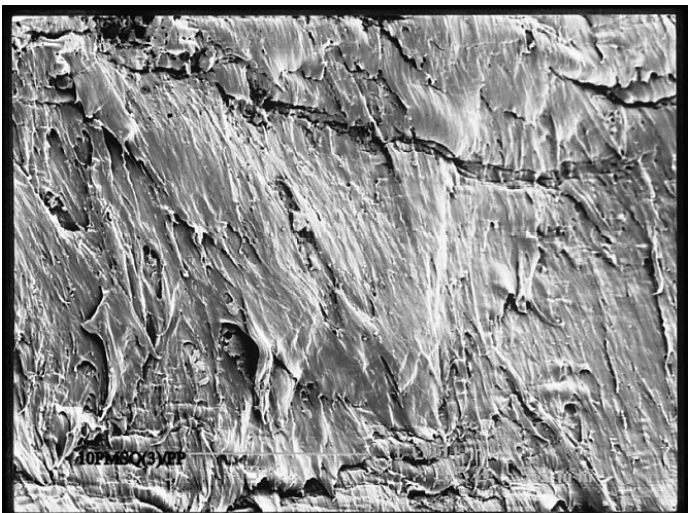
e)5TPP/PP



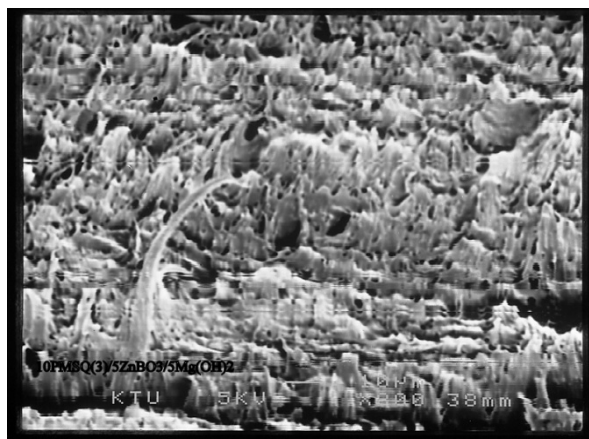
f)10PMSQ(1.5)/PP



g) 10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH)₂



h)10PMSQ(3)/PP



i) 10PMSQ(3)/ZnBO₃/Mg(OH)₂

EKLER D**Saf PP ve PMSQ(0.5), PMSQ(1.5) ve PMSQ(3)/PP Kompozitlerinin Mekanik Sonuçları**

Çekme Dayanım Sonuçları (MPa)

Kompozitler	Çekme Dayanımı(MPa)
PP	50.3 +/-0.1
PP/1PMSQ(0.5)	30.0 +/-1.9
PP/5PMSQ(0.5)	40.8 +/-2.4
PP/5PMSQ(0.5)/5TPP	44.9 +/-4.5
PP/10PMSQ(1.5)	42.2 +/-1.9
PP/10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH) ₂	30.3 +/- 1.7
PP/10PMSQ(3)	37.9 +/-1.1
PP/10PMSQ(3)/5ZnBO ₃ /5Mg(OH) ₂	34.9 +/-0.6

Elastiklik Modulu (MPa)

Kompozitler	Elastiklik Modulu(MPa)
PP	734.5 +/- 59.8
PP/1PMSQ(0.5)	1105.9 +/- 85.9
PP/5PMSQ(0.5)	1468.9 +/- 85.3
PP/5PMSQ(0.5)/5TPP	1256 +/-120.9
PP/10PMSQ(1.5)	1504.4 +/- 73.7
PP/10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH) ₂	1550.6 +/- 47.7
PP/10PMSQ(3)	1330 +/-73.7
PP/10PMSQ(3)/5ZnBO ₃ /5Mg(OH) ₂	1377 +/-102.7

Kopma uzaması (%)

Kompozitler	Kopma uzaması(%)
PP	765.4 +/- 24.3
PP/1PMSQ(0.5)	582.7+/-2.43
PP/5PMSQ(0.5)	505.7+/-3.11
PP/5PMSQ(0.5)/5TPP	486.2+/-18
PP/10PMSQ(1.5)	11.4+/-0.3
PP/10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH) ₂	10.41+/-0.28
PP/10PMSQ(3)	11.57+/-0.8
PP/10PMSQ(3)/5ZnBO ₃ /5Mg(OH) ₂	11.1+/-0.3

Darbe Dayanımı (kj/m²)

Kompozitler	Darbe Dayanımı(kj/m ²)
PP	23.2+/-1.06
PP/1PMSQ(0.5)	17.8+/-2.7
PP/5PMSQ(0.5)	21.8+/-1.13
PP/5PMSQ(0.5)/5TPP	23.4+/-3.03
PP/10PMSQ(1.5)	32.5+/-3.77
PP/10PMSQ(1.5)/5KF/5Mg(OH) ₂	27.6+/-1.25
PP/10PMSQ(3)	33.5+/-3.6
PP/10PMSQ(3)/5ZnBO ₃ /5Mg(OH) ₂	35.2+/-2.9

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Trabzon'da doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamladı. Liseyi bitirdikten sonra 2002 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. Üniversiteyi 4 yılda bitirdikten sonra 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisansa kabul edildi. Bir sene İngilizce hazırlık eğitimi gördü.