



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALEV GECİKTİRİCİ NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Havva TUTAR KAHRAMAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ARALIK-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

sevgili eşim Ercan
ve
oğlum Yusuf Berat'a

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.

Havva TUTAR KAHRAMAN
15.12.2014

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ALEV GECİKTİRİCİ NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Havva TUTAR KAHRAMAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2014, 217 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ
Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ

Bu tez çalışmasında, çelik yapılara uygulanabilecek intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonları geliştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında, geliştirilen kaplamaların performansları incelenerek endüstriye uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

Epoksi bazlı intumesan alev geciktirici kaplamaların üretilmesi amacıyla temelde Amonyum polifosfat (APP), Dipentaeritritol (DPER), Melamin (MEL), Titanyum dioksit (TiO_2), Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ve Magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) gibi alev geciktirici katkı maddeleri kullanılmıştır. Bu katkı maddelerinin optimizasyonu ile birinci seri intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonları hazırlanmıştır. Son yıllarda yeni bir alev geciktirici katkı maddesi olarak tanınan Genleşebilir grafitin (GG) kullanılmasıyla ikinci seri intumesan alev geciktirici kaplamalar üretilmiştir.

Farklı dört nanokilin, epoksi reçine içindeki dispersiyon çalışmaları yapılmış, reolojik bulgular ışığında yüksek dağılabilme özelliğine sahip olan organo-modifiye nanokil tespit edilmiştir. Metil-tallow-bis-2-hidroksietil, kuaterner amonyum iyonları ile modifiye edilmiş C30B tipi nanokilin kullanılmasıyla üçüncü seri nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Kaplamaların mekanik dayanımlarını artırmak amacı ile mevcut kaplama formülasyonları plastikleştirici sınıfından Polietilen glikol (PEG) ile modifiye edilerek dördüncü seri kaplamalar üretilmiştir.

Epoksi-nanokil süspansiyonlarının ve kaplama formülasyonlarının viskoelastik özellikleri reoloji testleri ile belirlenmiştir. Bu testler kürleştirilmemiş örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Kaplamaların termal özellikleri Alev dayanım testi ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile belirlenmiş; mekanik özellikleri ise kürleştirilerek hazırlanan formülasyonlar üzerinde Çekme testi, Frekans tarama testi ve Endüstriyel mekanik testler uygulanarak belirlenmiştir. Kaplamaların çevresel koşullara dayanım özellikleri ise korozyon testleri ile incelenmiştir. Aleve dayanım mekanizmaları, yanma sonrası elde edilen çarların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi analizleri (FTIR) ile açığa çıkarılmıştır.

Tüm karakterizasyon işlemleri, intumesan alev geciktirici hazır bir boya üzerinde de uygulanmış ve bu çalışmada üretilen kaplamalar ile kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alev geciktirici, epoksi, intumesan, kaplama, nanokil, reoloji

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FIRE-RETARDANT NANOCOMPOSITE COATINGS

Havva TUTAR KAHRAMAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE
OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLIVAN

2014, 217 Pages

Jury
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ
Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ

In this thesis work, intumescent fire retardant coating formulations were developed to serve as coating for metallic substrates. The performance of the coatings developed within the scope of this thesis was examined and their industrial applicability was evaluated.

For the aim of production of intumescent fire retardant coating, Ammonium polyphosphate (APP), Dipentaerythritol (DPER), Melamine (MEL), Calcium carbonate ($CaCO_3$) and Magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) were used as fire retardant fillers. Based on the optimization of these components, first series intumescent fire retardant coating formulations were prepared. Second series intumescent fire retardant coating formulations were generated by using Expandable graphite (EG) recognized as a new fire retardant filler in recent years.

Studies on the dispersion of four different types of clays within the epoxy matrix were carried out and evaluated the organo-modified nanoclay type which has high dispersion ability by using rheological tools. Third series intumescent fire retardant nanocomposite coatings were produced by using this C30B type of organo-modified (methyl-tallow-bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium) nanoclay. In order to improve the mechanical resistance of coatings, formulations were modified with a plasticizer, Polyethylene glycol (PEG), then fourth series intumescent fire retardant coatings were developed by this way.

Viscoelastic material functions of Epoxy-nanoclay suspensions and coating formulations were determined with rheology tests. These tests were performed on uncured samples.

Thermal properties of coatings were investigated with Fire resistance test and Thermal gravimetric analysis (TGA); mechanical properties were evaluated by applying Tensile test, Frequency sweep test and Industrial mechanical tests on cured formulations. Resistance of coatings to the environmental conditions were examined with corrosion tests. Fire resistance mechanisms were disclosed by Scanning Electron Microscobe and Fourier Transform Infrared Spectroscopy analysis of char residues of coatings after fire resisrance test.

All characterizations were performed on a commercial intumescent fire retardant paint and compared with developed coatings in this work.

Keywords: Coating, epoxy, fire retardant, intumescent, nanoclay, rheology.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Erol PEHLİVAN ve "Highly Filled Materials" (HFMI) Enstitüsü yöneticisi, Stevens Institute of Technology Üniversitesi (STI) Kimya Mühendisliği ve Malzeme Bilimi Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Dilhan M. KALYON danışmanlıklarında hazırlanmış ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Doktora tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım süresince bilimsel katkıları ve yardımları ile beni her zaman destekleyen, güleryüzünü ve hayata dair tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Stevens Üniversitesi'ndeki bu araştırma çalışmalarının gerçekleşmesinde, deneylerimin yürütülmesinde ve geliştirilmesindeki cesaretlendirici desteği ve sunduğu tüm labaratuar imkanları için danışmanım Prof. Dr. Dilhan M. KALYON'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Aynı zamanda "Polymer Processing and Rheology" labaratuarlarındaki çalışmalarım boyunca, bilgilerinden yararlandığım ve bilimsel tartışma/veri analizi konusunda yorumlarını sunmaktan çekinmeyen Loreal Group araştırmacısı Dr. Gevgilili'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Labaratuar çalışmalarım süresince değerli arkadaşlıkları için Stevens-HFMI üyelerinden Dr. Gevgilili, Dr. Küçük, Dr. Butros, Dr. Özer, Dr. Fırlar, Dr. Aktaş ve D. Ward'a teşekkür ederim.

Son olarak aileme, her an varlığını hissettiğim H. Betül AKÇA'ya, sabır, sevgi ve desteğinden dolayı eşim Ercan KAHRAMAN'a ve iki yıllık ömrüyle ömrüme ömür katan küçük adamıma sonsuz teşekkürler...

Havva TUTAR KAHRAMAN
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
ÖNSÖZ ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xviii**
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
1.1. Polimer Nanokompozitler 1
1.1.1. Polimer nanokompozitlerin ana bileşenleri 2
1.1.1.1. Dolgu malzemeleri 2
1.1.1.2. Polimer matrisler 3
1.2. Epoksi Reçine 5
1.3. Kil ve Kil Minerali Kavramları 7
1.3.1. Montmorillonit 10
1.3.2. Organokil 11
1.4. Polimer-Kil Nanokompozitleri 13
1.4.1. Dispersiyon 13
1.4.2. Polimer-kil kompozitlerinin sınıflandırılması 14
1.4.3. Polimer-kil kompozitlerinin üretim yöntemleri 15
1.4.4. Polimer-kil nanokompozitlerinin karakterizasyon teknikleri 16
1.4.5. Reoloji 17
1.4.6. Reolojik özelliklerin ölçümü 22
1.5. Yanma 25
1.5.1. Alev geciktirici katkı maddeleri ve etki mekanizmaları 26
1.5.1.1. Fosfor esaslı alev geciktirici katkı maddeleri 27
1.5.1.2. Azot esaslı alev geciktirici katkı maddeleri 28
1.5.1.3. İnorganik alev geciktirici katkı maddeleri 28
1.5.1.4. Nanoboyutlu katkılar 29
1.5.2. Alev geciktirici katkı maddelerinin sinerjizmi 29
1.6. Alev Geciktirici Kaplamalar 30
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **33**
2.1. Literatür Özetleri 33
2.1.1. Killerin epoksi reçinelerinin yanmazlık özelliği üzerine etkileri 33

2.1.2. Killerin diğer polimerlerin yanmazlık özelliği üzerine etkileri 35
2.1.3. Alev geciktiricilerin polimerlerin yanmazlık özelliği üzerine etkileri ve killerle sinerjizmi 36
2.1.4. Alev geciktirici kaplama çalışmaları 39
2.1.5. İntumesan alev geciktirici kaplama çalışmaları 40
2.1.6. Epoksi esaslı intumesan alev geciktirici kaplama çalışmaları 42
2.2. Çalışmanın Amacı 45
3. MATERYAL ve YÖNTEM 47
3.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı 47
3.1.1. Kullanılan kimyasallar 47
3.1.1.1. Kaplama üretimi için bağlayıcı sistemi 47
3.1.1.2. Alev geciktirici katkı maddeleri 49
3.1.1.3. Nanokiller 52
3.1.1.4. Ticari Boya 53
3.1.2. Kullanılan Cihazlar 53
3.2. Karıştırma ve Kaplama Hazırlama Teknikleri 54
3.2.1. Karıştırma Teknikleri 54
3.2.1.1. Sonikasyon (Ultrasound) 54
3.2.1.2. Kesikli intensif karıştırma (intensive batch mixing) 56
3.2.2. Örneklerin hazırlanması 56
3.2.3. Kaplamaların uygulanması 64
3.3. Alev Dayanım Testi 64
3.4. Reoloji Testleri 66
3.4.1. Uzama tarama testi (strain sweep test) 66
3.4.2. Frekans tarama testi (frequency sweep test) 67
3.4.3. Zaman tarama testi (time sweep test) 67
3.5. Termogravimetrik analiz (TGA) 68
3.6. Mekanik Testler 68
3.6.1. Çekme deneyi 68
3.6.2. Frekans tarama testi 69
3.6.3. Endüstriyel mekanik testler 69
3.7. Çevresel Koşullara Dayanım Testleri 71
3.7.1. Doğal kuruma testi 71
3.7.2. Korozyon özellikleri testi 71
3.7.3. Statik immersiyon testi 71

3.8. Optik Mikroskop 71
3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 72
3.10. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) 72
3.11. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 72
3.12. X-ray Kırınım Difraktometresi (XRD) 72
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 74
4.1. Dispersiyon Çalışmaları 74
4.1.1. Epoksi-nanokil süspansiyonları 75
4.1.1.1. Epoksi-C30B süspansiyonları 77
4.1.1.2. Epoksi-C20A süspansiyonları 80
4.1.1.3. Epoksi-I42E süspansiyonları 82
4.1.1.4. Epoksi-I30E süspansiyonları 85
4.1.2. Sonikasyon süresinin Epoksi-C30B süspansiyonları üzerine etkisi 91
4.1.3. Sonikasyon gücünün Epoksi-C30B süspansiyonları üzerine etkisi 99
4.1.4. Nanokil konsantrasyonunun Epoksi-C30B süspansiyonları üzerine etkisi 106
4.2. Birinci Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama Üretimi 116
4.2.1. İntumesan alev geciktirici katkı maddeleri oranının alev dayanım özelliğine etkisi 116
4.2.2. İnorganik alev geciktirici katkı maddelerinin alev dayanım özelliğine etkisi 117
4.2.3. Birinci seri kaplama üretiminde toplam alev geciktirici katkı madde miktarının alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi 119
4.3. İkinci Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama Üretiminde Genleşebilir Grafitin Alev Dayanım ve Viskoelastik Özelliklere Etkisi 123
4.4. Üçüncü Seri İntumesan Alev Geciktirici Nanokompozit Kaplama Üretimi 125
4.4.1. Nanokil miktarının etkisi 125
4.4.2. Sonikasyon süresinin etkisi 129
4.5. Dördüncü Seri Alev Geciktirici İntumesan Nanokompozit Kaplama Üretimi 132
4.5.1. Dördüncü seri kaplama üretiminde toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi 132
4.5.2. PEG miktarının alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi 135
4.5.3. Genleşebilir grafitin alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi 137
4.5.4. Nanokilin alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi 139
4.6. Ticari Bir İntumesan Boyanın Alev Dayanım ve Viskoelastik Özellikleri 141
4.7. Üretilen Kaplamaların Karakterizasyonu 144
4.7.1. Termogravimetrik analiz (TGA) 144
4.7.2. Mekanik özellikler 148

4.7.2.1. Çekme testi 148
4.7.2.2. Frekans tarama testi 150
4.7.2.3. Endüstriyel mekanik testler 154
4.7.3. Çevresel koşullara dayanım testleri 156
4.7.4. Kaplamaların optik mikroskop görüntüleri 162
4.7.5. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) 162
4.7.5.1. Kaplamaların alev dayanım testi öncesi SEM görüntüleri 163
4.7.5.2. Kaplamaların alev dayanım testi sonrası SEM görüntüleri 167
4.7.6. FTIR Spektrumları 172
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 176
KAYNAKLAR 180
ÖZGEÇMİŞ 195

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. ISO/TS27687 (2008) standartlarına göre polimer nanokompozit uygulamalarında kullanılan nanomateryaller.....2

Şekil.1.2. Termoplastik polimer malzemeye ait zincir yapıları.....3

Şekil 1.3. Termoset polimer malzemeye ait zincir yapıları.....4

Şekil 1.4. Epoksi fonksiyonel grubu 5

Şekil 1.5. Bisfenol-A ve Bisfenol-F`den Epiklorhidrin ile kondenzasyon reaksiyonu.....5

Şekil 1.6. Sıkça tercih edilen epoksi reçinelerin soldan sağa doğru artan genel özellikleri. 6

Şekil 1.7. (a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabaka (c) Tek bir oktahedral yapı (d) Oktahedral tabaka 8

Şekil 1.8. Montmorillonit 11

Şekil 1.9. Nanokil partikülünde yüzey modifikasyonunun etkisi. 13

Şekil 1.10. Nanaparçacık dispersiyon şekilleri. 14

Şekil 1.11. Akış modeli 18

Şekil 1.12. Newtonian davranışa ait akış ve viskozite eğrisi 19

Şekil 1.13. Farklı akışkanlara ait (a) kesme gerilimi-kesme hızı ve (b) viskozite-kesme hızı grafiği. 21

Şekil 1.14. Basınç güdümlü akışlara örnek reometre tipleri 23

Şekil 1.15. Rotasyonel reometrelerin farklı tipleri.....23

Şekil 1.16. Paralel plaka reometresinin şematik görünümü 24

Şekil 1.17. Malzeme yanma döngüsü. 25

Şekil 1.18. Isıya maruz kalan intumesan kaplamaların şişme prosesi. 30

Şekil 1.19. Genel olarak şişme mekanizması 31

Şekil 1.20. Farklı bölgeleriyle intumesan kaplamanın şematik görünümü 31

Şekil 1.21. APP nın ısıl bozunma reaksiyonu 32

Şekil 1.22. Sıcaklık fonksiyonuna bağlı olarak intumesan alev geciktirici kaplamada oluşan değişim.....32

Şekil 2.1. Kil bariyerlerinin oluşum mekanizması.....34

Şekil 3.1. İntumesan nanokompozit kaplama üretim şeması.....61

Şekil 3.2. Alev dayanım test düzeneğinin detayları.....64

Şekil 3.3. Alev dayanım testi düzeneği 65

Şekil 3.4. Alev testi sonrasında 2,54cm (1 inç) şişme kapasitesi gösteren kaplama örneği 66

Şekil 3.5. Reoloji testlerinde kullanılan reometre (ARES) 67

Şekil 3.6. Mandrel eğilme testi düzeneği 69

Şekil 3.7. Darbe testi düzenekleri 70

Şekil 3.8. Adezyon testinde kullanılan set.....70
Şekil 4.1. Saf Epoksi reçinenin uzama tarama grafiği 76
Şekil 4.2. Saf Epoksi reçinenin frekans tarama grafiği 76
Şekil 4.3. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C30B süspansiyonunun uzama tarama grafiği 77
Şekil 4.4. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C30B süspansiyonunun frekans tarama grafiği 77
Şekil 4.5. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C30B süspansiyonunun uzama tarama grafiği.....78
Şekil 4.6. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C30B süspansiyonunun frekans tarama grafiği 79
Şekil 4.7. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C20A süspansiyonunun uzama tarama grafiği 80
Şekil 4.8. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C20A süspansiyonunun frekans tarama grafiği 81
Şekil 4.9. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C20A süspansiyonunun uzama tarama grafiği.....81
Şekil 4.10. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C20A süspansiyonunun frekans tarama grafiği 82
Şekil 4.11. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I42E süspansiyonunun uzama tarama grafiği 83
Şekil 4.12. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I42E süspansiyonunun frekans tarama grafiği 83
Şekil 4.13. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I42E süspansiyonunun uzama tarama grafiği.....84
Şekil 4.14. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I42E süspansiyonunun frekans tarama grafiği 84
Şekil 4.15. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I30E süspansiyonunun uzama tarama grafiği 85
Şekil 4.16. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I30E süspansiyonunun frekans tarama grafiği 86
Şekil 4.17. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I30E süspansiyonunun uzama tarama grafiği.....86
Şekil 4.18. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I30E süspansiyonunun frekans tarama grafiği 87
Şekil 4.19. Epoksi-nanokil süspansiyonlarının faklı iki yönteme göre uzama tarama değişimleri 88
Şekil 4.20. Epoksi-nanokil süspansiyonlarının faklı iki yönteme göre frekans tarama değişimleri 89

Şekil 4.21. (a) Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile (b) sonikasyon yöntemi ile oluşturulan epoksi- %10 nanokil süspansiyonlarının frekans tarama testi ile elde edilen dinamik viskozite değerleri.....89

Şekil 4.22. Ağırlıkça %10 C30B içeren epoksi-kil süspansiyonlarının farklı iki yöntemden elde edilen dinamik viskozite değerleri.....91

Şekil 4.23. Sonikasyon süresi t=0 dakika olan (1,5 saat manyetik karıştırıcıda hazırlanan) süspansiyonların uzama tarama grafiği.....92

Şekil 4.24. Sonikasyon süresi t=0 dakika olan (1,5 saat manyetik karıştırıcıda hazırlanan) süspansiyonların frekans tarama grafiği.....92

Şekil 4.25. Sonikasyon süresi t=10 dakika olan süspansiyonların uzama tarama grafiği 93

Şekil 4.26. Sonikasyon süresi t=10 dakika olan süspansiyonların frekans tarama grafiği 93

Şekil 4.27. Sonikasyon süresi t=20 dakika olan süspansiyonların uzama tarama grafiği 94

Şekil 4.28. Sonikasyon süresi t=20 dakika olan süspansiyonların frekans tarama grafiği 94

Şekil 4.29. Sonikasyon süresi t=30 dakika olan süspansiyonların uzama tarama grafiği 95

Şekil 4.30. Sonikasyon süresi t=30 dakika olan süspansiyonların frekans tarama grafiği 95

Şekil 4.31. Epoksi-C30B süspansiyonu için farklı sonikasyon sürelerinin süspansiyonların saklanan modül, dinamik viskozite ve faz farkı üzerindeki etkisi 96

Şekil 4.32. t=0 (a) ve t=30 dakika (b ve c) sonike edilen örneklerin TEM görüntüsü....98

Şekil 4.33. t=0 (c) ve t=30 (b) dakika sonike edilen örneklerin ve nanokilin (C30B) XRD Difraktogramı.....99

Şekil 4.34. 60 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların uzama tarama grafiği 100

Şekil 4.35. 60 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların frekans tarama grafiği 100

Şekil 4.36. 84 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların uzama tarama grafiği 101

Şekil 4.37. 84 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların frekans tarama grafiği 101

Şekil 4.38. 108 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların uzama tarama grafiği 102

Şekil 4.39. 108 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların frekans tarama grafiği 102

Şekil 4.40. 126 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların uzama tarama grafiği 103

Şekil 4.41. 126 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların frekans tarama grafiği 103

Şekil 4.42. Farklı sonikasyon gücünün Epoksi-C30B süspansiyonlarının saklanan modül ve dinamik viskozite değerleri üzerine etkisi 104

Şekil 4.43. Sonikasyon esnasında epoksi-nanokil yüzeyinde oluşan sıcaklık dağılımları 105

Şekil 4.44. %10 C30B-epoksi süspansiyonu için zaman tarama testi 106

Şekil 4.45. %2 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği 106

Şekil 4.46. %2 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği 107

Şekil 4.47. %4,4 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği 107

Şekil 4.48. %4,4 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği 108

Şekil 4.49. %6 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği 108

Şekil 4.50. %6 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği 109

Şekil 4.51. %8,4 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği 109

Şekil 4.52. %8,4 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği 110

Şekil 4.53. %10 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği 110

Şekil 4.54. %10 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği 111

Şekil 4.55. %12,4 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği 111

Şekil 4.56. %12,4 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği 112

Şekil 4.57. %14,4 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği 112

Şekil 4.58. %14,4 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği 113

Şekil 4.59. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan C30B-epoksi süspansiyonlarının frekans tarama grafiği 113

Şekil 4.60. İntumesan alev geciktirici katkı maddelerinin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi 116

Şekil 4.61. İnorganik alev geciktirici katkı maddelerinin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi 118

Şekil 4.62. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi 119

Şekil 4.63. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının kaplamaların şişme oranlarına etkisi 120

Şekil 4.64. %10 inceltici eklenen epoksi reçinenin frekans tarama testi 121

Şekil 4.65. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi 122

Şekil 4.66. Farklı miktarlarda temel formülasyona eklenen genleşebilir grafitin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi 123

Şekil 4.67. Farklı miktarlarda eklenen genleşebilir grafitin kaplamaların şişme oranlarına etkisi 124

Şekil 4.68. Farklı miktarlarda eklenen genleşebilir grafitin süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi 125

Şekil 4.69. Farklı miktarlarda eklenen nanokilin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi 126

Şekil 4.70. Farklı miktarlarda eklenen nanokilin kaplamaların şişme oranlarına etkisi 127

Şekil 4.71. Farklı miktarlarda eklenen nanokilin süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi 127

Şekil 4.72. Farklı sonikasyon süresinin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi 129

Şekil 4.73. Farklı sonikasyon süresinin kaplamaların şişme oranlarına etkisi 130

Şekil 4.74. Farklı sonikasyon süresinin süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi 131

Şekil 4.75. Kaplamaların zamana karşı alev dayanım dirençleri.....131

Şekil 4.76. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının PEG varlığında üretilen kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi 133

Şekil 4.77. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının PEG varlığında üretilen kaplamaların şişme oranlarına etkisi 134

Şekil 4.78. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının PEG varlığında üretilen süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi 134

Şekil 4.79. Farklı miktarlardaki PEG'in kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi 135

Şekil 4.80. Farklı miktarlardaki PEG'in kaplamaların şişme oranlarına etkisi 136

Şekil 4.81. Farklı miktarlardaki PEG'in süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi 136

Şekil 4.82. Genleşebilir grafitin PEG varlığında üretilen kaplamanın alev dayanım özelliği üzerine etkisi.....137

Şekil 4.83. Genleşebilir grafitin PEG varlığında üretilen kaplamanın şişme oranına etkisi 138

Şekil 4.84. Genleşebilir grafitin PEG varlığında üretilen süspansiyonun saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi 138

Şekil 4.85. Nanokilin, PEG varlığında üretilen kaplamanın alev dayanım özelliği üzerine etkisi 139

Şekil 4.86. Nanokilin, PEG varlığında üretilen kaplamanın şişme oranına etkisi.....140

Şekil 4.87. Nanokilin, PEG varlığında üretilen süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi 141

Şekil 4.88. Hazır intumesan boyanın zamana karşı sıcaklık profili.....141

Şekil 4.89. Hazır intumesan boyanın şişme oranı.....142

Şekil 4.90. Hazır intumesan boyanın viskoelastik özellikleri 143

Şekil 4.91. APP, DPER, MEL, GG ve nanokilin termal bozunma eğrileri.....145

Şekil 4.92. İnceltici ve PEG içeren epoksi karışımının termal bozunma eğrileri.....146

Şekil 4.93. Kaplamaların termal bozunma eğrileri 147

Şekil 4.94. Hazır intumesan boyanın termal bozunma eğrisi 148
Şekil 4.95. Epoksi reçinenin inceltici ve PEG ile hazırlanan karışımının elastik modül değerleri 151
Şekil 4.96. Kaplamaların saklanan modül değerleri 152
Şekil 4.97. Hazır intumesan boyanın saklanan modül değerleri 153
Şekil 4.98. Kaplamaların mandrel eğilme testi sonrasındaki görüntüleri 154
Şekil 4.99. Kaplamaların darbe testi sonrasındaki görüntüleri.....155
Şekil 4.100. Kaplamaların adezyon testi sonrasındaki görüntüleri 156
Şekil 4.101. Kaplamaların güne karşı doğal kuruma süreleri 157
Şekil 4.102. PEG varlığında üretilen kaplamaların güne karşı doğal kuruma süreleri.157
Şekil 4.103. Hazır intumesan boyanın güne karşı doğal kuruma süresi 158
Şekil 4.104. Alkali ortamda kaplamaların immersiyon zamanına göre ağırlık değişim oranları.....159
Şekil 4.105. Kaplamaların statik immersiyon profilleri.....161
Şekil 4.106. Hazır intumesan boyanın statik immersiyon profili 161
Şekil 4.107. Kaplamaların darbe testi sonrasındaki görüntüleri.....162
Şekil 4.108. TAG50 kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü....163
Şekil 4.109. GG10 kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü 164
Şekil 4.110. İNNK6 kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü....164
Şekil 4.111. TAG50-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü 165
Şekil 4.112. GG10-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü 166
Şekil.4.113. İNNK-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü 166
Şekil 4.114. Hazır intumesan boyanın alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü 167
Şekil 4.115. TAG50 kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü...168
Şekil 4.116. GG10 kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü ...168
Şekil 4.117. İNNK6 kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü...169
Şekil 4.118. TAG50-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü 170
Şekil 4.119. GG10-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü 171
Şekil 4.120. İNNK-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü 171
Şekil 4.121. Hazır intumesan boyanın alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü 172
Şekil 4.122. Kaplama çarlarının FTIR spektrumu 173
Şekil 4.123. PEG varlığında üretilen kaplama çarlarının FTIR spektrumu 174

Şekil 4.124. Hazır intumesan boyanın FTIR çar spektrumu 175

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1. Epoksi reçine-nanokil süspansiyonları 57

Çizelge 3.2. Temel intumesan alev geciktirici katkı maddelerinin epoksi reçine içindeki kompozisyonu 58

Çizelge 3.3. İnorganik alev geciktirici katkı maddelerinin epoksi reçine içindeki kompozisyonu 58

Çizelge 3.4. Toplam alev geciktirici katkı maddelerinin farklı miktarlarıyla üretilen kaplama formülasyonları 59

Çizelge 3.5. Farklı miktarlarda GG ile oluşturulan kaplama formülasyonları 59

Çizelge 3.6. Farklı nanokil miktarlarıyla oluşturulan kaplama formülasyonları 60

Çizelge 3.7. PEG varlığında toplam alev geciktirici katkı maddelerinin farklı miktarlarıyla üretilen kaplama formülasyonları 62

Çizelge 3.8. Farklı PEG miktarlarıyla oluşturulan kaplama formülasyonları 62

Çizelge 3.9. PEG varlığında GG ile oluşturulan kaplama formülasyonu 63

Çizelge 3.10. PEG varlığında nanokil ile oluşturulan nanokompozit kaplama formülasyonu 63

Çizelge 4.1. Farklı killerle hazırlanan örneklerin yüksek ($\eta\omega$=100) ve düşük frekans ($\eta\omega$=0,1) viskoziteleri 90

Çizelge 4.2. Epoksi-C30B süspansiyonunun farklı sonikasyon zamanlarına karşı viskozite değişimleri 97

Çizelge 4.3. Farklı konsantrasyonlardaki nanokil-epoksi süspansiyonlarının kesme incelmesi sabitleri 115

Çizelge 4.4. Üretilen kaplamaların ve hazır intumesan boyanın alev dayanım özellikleri 142

Çizelge 4.5. Kaplamaların çekme testi sonuçları 149

Çizelge 4.6. Kaplamaların endüstriyel mekanik test sonuçları 156

Çizelge 4.7. Kaplamaların asidik ortama dirençleri 160

SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	Angstrom
A	Alan
d_0	Çelik plakanın kalınlığı
d_1	Kaplanmış plakanın toplam kalınlığı
d_2	Alev dayanım testi sonrası toplam kalınlık
F	Kuvvet
G'	Saklanan modül (*storage modulus*)
G"	Kayıp modül (*loss modulus*)
G*	Kompleks modül
H	Örnek kalınlığı
M	Tork
η^*	Dinamik viskozite
η_0	Sıfır kesme hızı viskozitesi
η_r	İndirgenmiş/relatif viskozite
nm	Nanometre
η_∞	Sonsuz kesme viskozitesi
r	Plaka yarıçapı
t	Zaman
T	Sıcaklık
Tanδ	Faz farkı
ω	Frekans
ΔW	Ağırlık değişimi
W_1	İmmersiyon öncesi örnek ağırlığı
W_2	İmmersiyon sonrası örnek ağırlığı
W	Watt
V	Hız
y	Tabakalar arası uzaklık
Ω	Rotasyon
θ	Tarama açısı
γ(t)	Zamana bağlı uzama
γ	Uzama
τ(t)	Zamana bağlı gerilim
τ	Kesme gerilimi
$\dot{\gamma}$	Kesme hızı
ϕ	Hacim fraksiyonu

APP	Amonyum polifosfat
ATH	Alüminyum trihidroksit
AG	Alev geciktirici
C30B	Cloisite 30B
C20A	Cloisite 20A
DPER	Dipentaeritritol
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskobu
GG	Genleşebilir Grafit
KDK	Katyon değişim kapasitesi
KNT	Karbon nanotüp
LDH	Magnezyum aluminat hidroksitleri
LOI	Limit oksijen indeksi
MEL	Melamin
OMMT	Organomontmorillonit
PEG	Polietilen glikol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TPP	Trifenil fosfat
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TAG	Toplam alev geciktirici
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-ışınları Kırınımı

1. GİRİŞ

Kompozit malzeme kavramı, genel olarak iki veya daha fazla malzemenin istenen amaca yönelik olarak birarada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı ve üstün özelliklere sahip yeni tür malzemeleri tanımlamak için kullanılmaktadır (Şahin, 2006). Kompozit malzemeler, kendilerini oluşturan malzemelerin sahip oldugu özelliklerin yanısıra; yüksek mukavemet, yüksek ısıl dayanım, hafiflik, tasarım esnekliği, boyutsal stabilite, yüksek dielektrik direnci, korozyon dayanımı, kalıplama kolaylığı, yüzey uygulamaları, şeffaflık özelliği, yüksek kimyasal direnç, titreşim sönümlendirme, akustik iletkenlik, ses tutuculuğu veya ses yutuculuğu gibi birçok avantaj sağlamaktadırlar. Ancak bunların hepsini aynı anda tek bir kompozitte birleştirmek imkansızdır. Kullanım amacına bağlı olarak kompozitlerin gereksinim duyulan özellikleri arttırılır, yada kontrol edilir (Raether ve ark., 1988). Kompozit malzemeler, bir matris ana fazı ile bunun içinde dağılmış daha az oranda kullanılan takviye elemanından oluşmaktadırlar ve kullanılan matris malzemesinin türüne göre, üç ana sınıfa ayrılmaktadırlar. Bunlar; polimer matris, metal matris ve seramik matrisli kompozit malzemelerdir. Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artması dolayısıyla kullanımlarının gerektirdiği mekanik, ısıl ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlerin geliştirilmesi yada mevcut polimerlerin katkı maddeleri ile istenilen özelliklere getirilmesi ciddi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar hızlı bir artış göstermiştir. Bundan dolayı, günümüzde polimer matrisler nano boyutlara sahip tanecikler ile de takviye edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler *polimer nanokompozitler* olarak adlandırılmıştır (Zunjarrao ve ark., 2006).

1.1. Polimer Nanokompozitler

Polimer nanokompozitler, en az bir boyutu 1-100 nm aralığında olan dolgu maddelerinin organik polimer matris içerisinde dağıldığı malzemelerdir (Krishnamoorti ve ark., 2001).

1.1.1. Polimer nanokompozitlerin ana bileşenleri

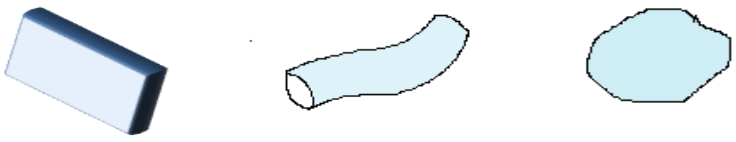
Polimer nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde doğrudan etkilidir.

1.1.1.1. Dolgu malzemeleri

Polimer nanokompozitlerin üretimi için farklı boyut ve geometrilere sahip nanodolgu maddeleri kullanılmaktadır. Bunlar, nanotabakalar, nanolifler ve nanotanecikler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılabilir (Şekil 1.1) (Thostenson ve ark., 2005; Hussain ve ark., 2007).

Nanotabakalar: Grafit, tabakalı silikatlar ve diğer tabakalı mineraller bu gruba girmektedir. En çok kullanılan iki boyutlu dolgu maddeleri, tabakalı silikatlardır. En iyi bilinen tabakalı silikat, mikadır. Mika, tabakalar arasında kısmen güçlü bağların bulunduğu geniş silikat tabakalarından oluşurken, smektit killer yada filosilikatlar tabakalar arasında kısmen zayıf bağlara sahiptir ve küçük ince tabakalar halindedir. Bu dolgu maddeleri için en/boy oranı çok önemlidir.

***Nanolifler*:** Genellikle, lif çapları 0,5 mikronun altındaki lifler nanolif olarak kabul edilmektedir. Boyları çok uzun olmayan nanoliflerin molekül yönlenmeleri ve mekanik özellikleri oldukça iyidir. Ayrıca, küçük olan çaplarından dolayı yüzey/hacim ve yüzey/kütle oranları yüksektir. Çapları nanometre seviyesinde olan çok ince tüp formundaki yapılara verilen genel isimdir. Nanotüp uygulamalarının ilk sırasında karbon nanotüpler yer almaktadır. Karbon nanotüp, yapı olarak tüp şeklinde katlanmış grafitten oluşmaktadır ve 1 nm-10 nm aralığında yarı çapa ve santimetrelere kadar giden uzunluğa sahiptir.



Nanotabaka	Nanolif	Nanotanecik
Kalınlık<100 nm	Çap<100 nm	Tüm Boyutlar<100 nm

Şekil 1.1. ISO/TS27687 (2008) standartlarına göre polimer nanokompozit uygulamalarında kullanılan nanomateryaller

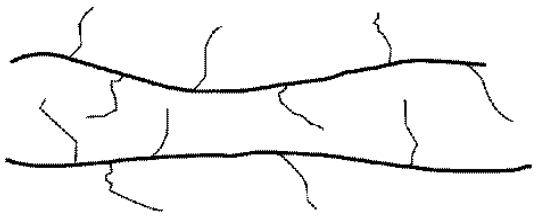
***Nanotanecikler*:** Nanotanecikler, boyutları 100 nm ve altındaki taneciklere verilen genel addır. Nanotanecikler boyutları sayesinde daha kolay emildiklerinden dolayı daha üstün difüzyon ve hapsolma özelliklerine sahip olmalarının yanında daha üstün yapısal, ısıl, elektromanyetik, optik ve mekanik özelliklere sahiptirler. Bu gruptaki dolgu malzemelerinin üç yöndeki boyutları arasında önemli ve belirgin bir fark yoktur. Bunlar arasında karbonatlar, kil, mika, silikatlar, mikroküreler, tarımsal atıklar, metal tozları veya parçaları, pudra, pul, pelet, granül, küre, disk vb geometrilerdeki veya şekilsiz küçük kırıntılar bu grupta yer alır (Saçak, 2002).

1.1.1.2. Polimer matrisler

Kompozit malzeme üretimi için kullanılan en temel polimer esaslı matrisler, termoplastik ve termoset olmak üzere iki sınıfta gösterilebilir.

Termoplastikler

Isı enerjisine maruz bırakıldıklarında yumuşayıp akan, soğumaya bırakılınca sertleşip katılaşan ve bu özelliğini tekrar tekrar gösterebilen polimer matrislere termoplastik denir. Kompozit malzeme geliştirilmesinde, termoplastiklerin matris olarak tercih edilmemelerinin en önemli nedeni, üretimindeki zorlukların yanında yüksek maliyete sahip olmalarıdır.



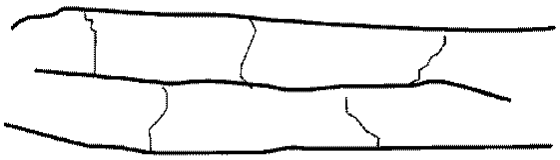
Şekil.1.2. Termoplastik polimer malzemeye ait zincir yapıları

- Düşük sıcaklıklarda, yüksek elastiklik modülü ve kayma modülü gösterirler.
- Gevrektirler, tekrar tekrar eritilebilir ve çözülebilirler.
- Düşük sıcaklıklarda sert halde bulunurlar, ısıtıldıklarında yumuşarlar.
- Yüksek sertlik ve çarpma dayanımı özelliğine de sahiptirler.

- Üstün kırılma tokluğuna sahiptir.
- Raf ömürleri uzundur.
- Geri dönüşüm kapasitesi ve sertleşme prosesi için organik çözücülere ihtiyaç duymazlar.
- Düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen, lineer düşük yoğunluklu polietilen, yüksek mol kütleli polietilen, polivinilklorür ve vinil kopolimerleri, polistiren, polipropilen ve termoplastik poliamid gibi polimerler bu gruba girmektedirler.

Termosetler

Polimerler zincirlerinden oluşan bir kütleye, ısı şeklinde enerji verildiğinde, polimer zincirlerinin hareketliliğinde artışlar meydana gelir fakat buna rağmen yumuşamayıp veya erimeyip katı halde kalan polimerlere, termoset polimerler denir.



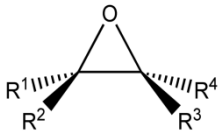
Şekil 1.3. Termoset polimer malzemeye ait zincir yapıları

Termosetler;

- ✓ Kompozit malzeme matrisleri olarak en çok kullanılanlardır.
- ✓ Isıtılarak ve kimyasal tepkimelerle sertleşir ve sağlamlaşırlar.
- ✓ Sıvı halde bulunurlar.
- ✓ Yüksek sıcaklıklarda bile yumuşamazlar.
- ✓ Kimyasal etkiler altında çözülmez ve olağandışı hava şartlarında dahi uzun ömürlü olmaktadırlar.
- ✓ İnşaat, uzay, denizcilik ve havacılık alanlarında kullanılmaktadırlar.
- ✓ Poliester, vinilester, epoksiler, fenolikler, polimidler, bismaleimid ve poliüretan gibi polimerler bu grup polimerler sınıfında yer almaktadırlar (Haris, 1986; Koo, 2006).

1.2. Epoksi Reçine

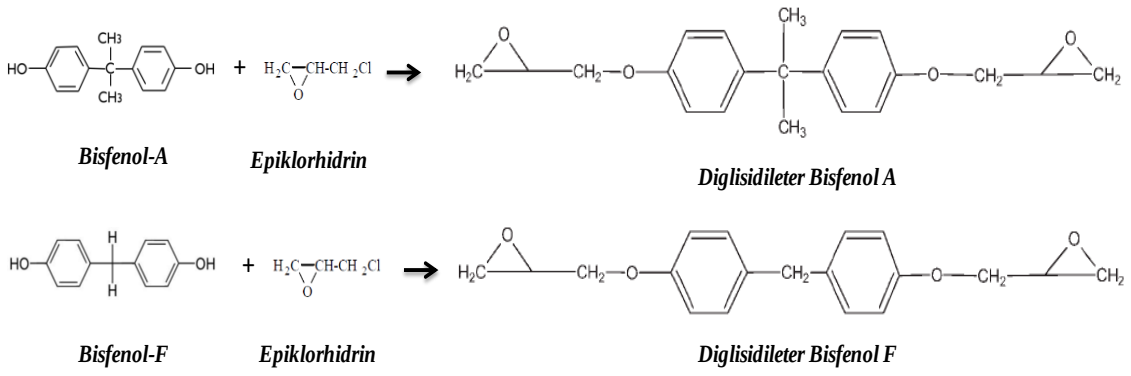
Epoksi reçineler, ilk olarak 1930 yıllarının sonuna doğru Pierre Castan tarafından sentezlenmiştir. Adını yapısında bulunan epoksi fonksiyonel gruplarından almıştır. Epoksi reçinelerinin her bir molekülünde bir veya daha fazla epoksi grubu vardır. Ticari epoksi reçineler, sikloalifatik, alifatik veya aromatik arka bağlar içerir.



Şekil 1.4. Epoksi fonksiyonel grubu

Epoksi reçineler, epoksi gruplarının kendi aralarında homopolimerizasyonu veya anhidrid, amin, novalak gibi maddelerle reaksiyona girmesiyle elde edilirler. Epoksi reçinelerde epoksit (oksiran) grubu, çapraz bağlanmayı ve diğer bağlayıcılarla uyumluluğu sağlamaktadır. Yapı içindeki eter bağları esnekliğini ve kimyasal dayanımını arttırmakla beraber, aromatik halkalar kimyasal ve ısıl dayanım sağlamaktadır. Epoksi bağlayıcıların içerdikleri hidroksil grupları ile polaritesi yüksek metal yüzeyleri arasında hidrojen bağı kurarak, yüzeye tutunabildiği savunulmaktadır.

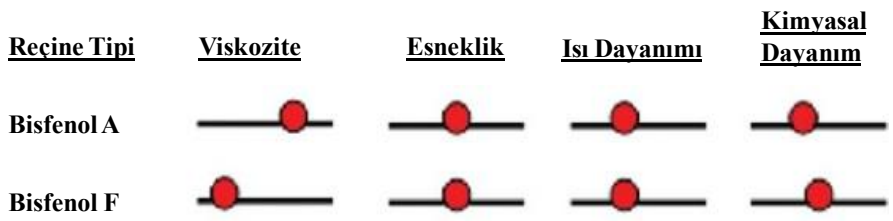
Genelde epiklorhidrinin ve bisphenol-A'nın katalizör varlığında muamele edilmesiyle oluşturulur. Ancak bunun yanında epiklorhidrin ile birlikte bisphenol-F'nin reaksiyonu ile elde edilen diglisidileter bisfenol-F de endüstriyel uygulamalardaki önemini sıklıkla ortaya koymaktadır (Kurbanov, 1971).



Şekil 1.5. Bisfenol-A ve bisfenol-F'nin epiklorhidrin ile kondenzasyon reaksiyonu

Bisfenol F epoksi reçineleri kullanımı, yüksek kimyasal ve sürekli ısıl dayanımın gerekli olduğu proseslerde öne çıkmaktadır. Kürleştirilmiş epoksi reçinenin birçok avantajı vardır;

- Yüksek sıcaklıkta, iyi mekanik ve fiziksel performans gösterirler.
- Darbe ve çekme dayanımları yüksektir.
- Aşınmaya karşı dayanıklılıkları çok yüksektir.
- Oda sıcaklığında katılaşabilirler.
- Düşük viskozite ve düşük akış hızına sahiptirler.
- Kürleşme prosesi sürecinde uçuculuğu düşüktür.
- Yüksek elektriksel direnç gösterirler.
- Termal ve kimyasal dirence sahiptirler.
- Atmosferik koşullara çok iyi dayanım gösterirler (Kaw, 1997).



Şekil 1.6. Sıkça tercih edilen epoksi reçinelerin soldan sağa doğru artan genel özellikleri (Kaw, 1997).

Epoksi reçineler, diğer polimer matrislere göre pahalı olmasına rağmen, kompozit geliştirme tekniklerinde ilk sırada kullanılan polimer matristir. Yapı malzemeleri, kaplamalar, kompozit malzemeler, havacılık, laminantlar, yapıştırıcıların yapımında çok sık tercih edilir (Salamone, 1996).

Epoksi Kaplamalar

Polimer matris olarak epoksi reçinesi temel alınan ve reçinenin yapısına uygun kürleştirici ajanın reçineye belirli stokiyometrik oranda karıştırılmasıyla üretilen kaplamalardır. Endüstriyel uygulamalardaki yerinin önemi, sahip olduğu karakteristik özelliklerden kaynaklanmaktadır. Kimyasallara, suya, alkali metallere karşı çok dirençli olması ilk tercih sebeplerindendir. Bu özellikler, kaplamanın daha uzun ömürlü olmasını sağlar. Ancak, en önemli özelliklerinden birisi kaplamanın yapıldığı metalik

yüzeylere olan yapışma kuvvetidir. Mekanik zararlara karşı yüksek direncinin yanısıra 120°C'ye kadar sıcaklıklara dayanım gösterir. Kaplandığı zeminin alt katmanlarına kadar difuze olabilir. Tüm bunların yanısıra uygulamada sınırlılıkları da mevcuttur. UV ışınlarına direnci düşük olup, asitlere karşı direnci yine düşük seviyede gözlenmektedir. Son yıllarda, birçok avantaja sahip epoksi kaplamaların az sayıdaki dezavantajını ortadan kaldırmak için araştırma faaliyetleri hız kazanmıştır (Sacks, 1982). Bu sebeple, epoksi reçine içine nanopartikül eklenmesinin ve bu doğrultuda özelliklerindeki değişimler üzerine yapılan çalışmalar oldukça umut vericidir. Genel olarak, uygulamalarda verimli sonuçlar alabilmek için iki bileşenli sistemler olması sebebiyle karıştırma prosesinin uygun cihazlarda ve optimum koşullarda yapılması gerekmektedir. Aksi takdirde araştırmacının yada üreticinin masrafını artırmaktadır (Bratihwaite, 1991).

1.3. Kil ve Kil Minerali Kavramları

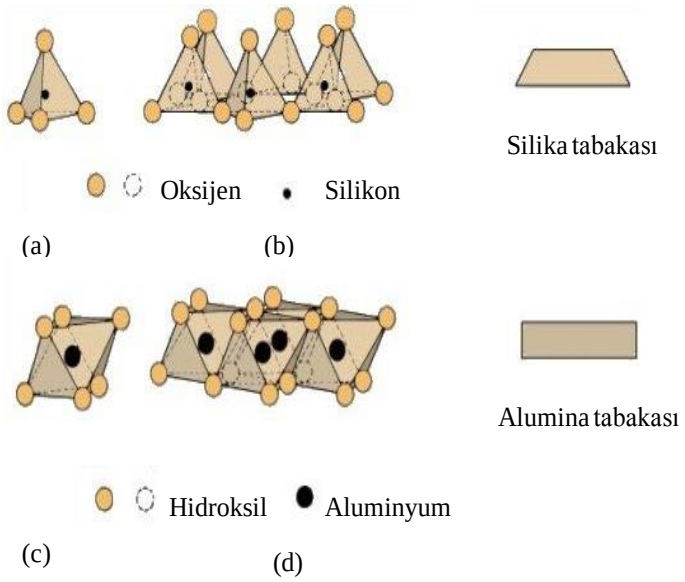
Genel olarak, doğal yollarla oluşmuş, toprağımsı ve ince taneli bir yapı gösteren killer, silisyum, aluminyum, demir, magnezyum ve çok az miktarlarda başka metalik elementleri içeren kristalize olmuş basit bir formülle gösterilemeyen hidroksi silikatlardır. Kısaca, partikül boyutu genellikle 4 μm'den daha düşük olan ve kolloidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden oluşan kristal yapılar kil olarak adlandırılır (Worrall, 1986). Kil mineralleri, tetrahedral ve oktahedral yapıların oluşturduğu düzlemlerin farklı şekillerde üst üste gelmesiyle oluşan yapılardır. Oluşum şekline göre ayrım yapacak olursak kil ve kil minerali kavramları birbirlerinden farklıdır (López-Galindo ve Viseras, 2004).

Belli miktarlarda K, Na, Mg, Ca ve Fe içeren hidratlaşmış aluminosilikatlar kil mineralleri olarak tanımlanmakla birlikte, bazılarında ise aluminyumun yerini kısmen veya tamamen demir yada magnezyum alır. Farklı kimyasal bileşimlerden oluşarak smektit, mika, kaolin, illit, sepiyolit, montmorillonit, klorit gibi temel gruplara ayrılmaktadır. Killer ise Al_2O_2, MnO, CaO, SiO_2, Fe_2O_3, FeO, Na_2O, K_2O ve MgO gibi kil minerallerinin yanında kil dışı amfibol, alunit, kalsit, korandum, opal, dolomit, kuvars, feldispat ve pirit gibi mineralleri ve amorf maddeleri de içerebilen doğal malzeme sınıfıdır. Yapılarında çözünebilir tuzlar, organik madde ve yer değiştiren iyonlar bulundururlar (Shen, 2001; Holzheu ve Hoffmann, 2002). Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, pembe, gri, yeşil,

sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir ve bu kil minerallerinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı bir kilin kalitesini belirler.

1930'lu yıllarda Pauling tarafından yapılan bir çalışmada X-ışınları difraksiyonu yardımıyla kil minerallerinin yapısının farklı iki yapıdan meydana geldiği ileri sürülmüştür (Grim, 1969).

Silika tetrahedral yapı ve bu tetrahedral yapılardan oluşmuş tetrahedral tabaka mevcuttur. Merkezinde silisyum iyonu, köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan yapı düzgün dörtyüzlü, tetrahedral şeklindedir. Silisyum atomu, köşelerdeki dört oksijenden eşit uzaklıkta ve tetrahedralin ortasında yer alır. Formülü SiO_4^{4-} şeklinde olan düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde kalmak üzere köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden tetrahedral tabakaları veya diğer adıyla silika tabakalarını oluşturmaktadırlar. Tetrahedral tabakalar, birim yapı içerisinde oktahedral yapıların oluşturduğu oktahedral tabakalara ve katyonlara bağlıdırlar.



Şekil 1.7. (a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabaka (c) Tek bir oktahedral yapı (d) Oktahedral tabaka (Grim, 1968)

Bu bağlamda, kil minerali, şekilde gösterilen tetrahedral ve oktahedral yapıların oluşturduğu düzlemlerin farklı şekillerde üst üste gelmesiyle oluşan yapılar olarak bilinirler ve bu oluşumlara göre sınıflandırılırlar. Bu tabakalar bir düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 1:1 tabakalı kaolinit grubu olarak (kaolinit, dikit, halloysit); iki düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1 tabakalı smektit grubu, vermikulit grubu, mika grubu (montmorillonit, bediellit, illit vermikulit); iki düzgün sekizyüzlü, bir

düzgün dörtyüzlü ve bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1+1 tabakalı ise klorit grubu (klorit) olarak sınıflandırılırlar (Grim, 1953; Searle ve Grimshaw, 1960).

Ucuz olmaları ve kolay temin edilebilmeleri, şişme ve kolloidal yapıda bulunmaları, yüksek yüzey alanları, bunlara bağlı olarak da kolay modifiye edilebilmeleri sebebiyle killer, son yıllarda geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Ancak, bu çalışmalarda amaca uygun kil çeşidinin bilinmesi için killerin sınıflandırılmasının iyi bilinmesi gerekmektedir (Grim, 1968; Malayoğlu ve Akar, 1995; Erdem, 2010).

Minerolojik özelliklerine göre killer

- Kaolin grubu
- Smektit (montmorillonit) grubu
- Mika grubu
- Klorit grubu
- İllit grubu
- Attapulgit grubu

Yapılarına göre killer

- Amorf olanlar (allofan grubu)
- Kristal yapıda olanlar (iki tabakalı, üç tabakalı, karışık tabakalı ve zincir yapılı olanlar)

Fiziksel özelliklerine göre killer

- Plastik özelliğine göre
- Tane boyutuna göre
- Refrakter özelliğine göre
- Renk özelliğine göre

Kimyasal içeriklerine göre killer

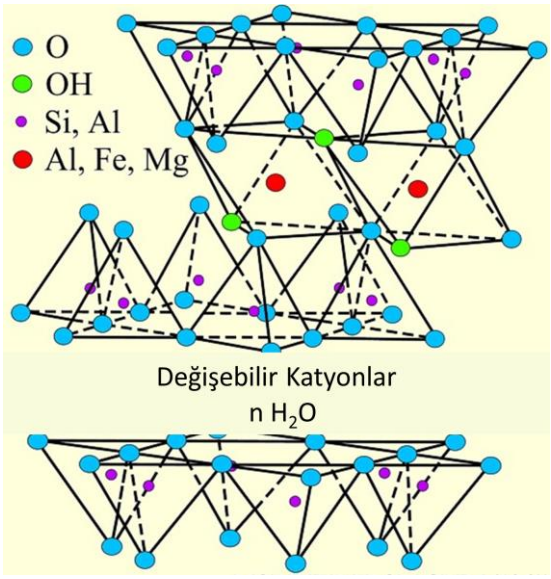
- Yüksek alüminyum içerikli
- Boksit içerikli
- Silikat içerikli
- Demir içerikli
- Kalsit içerikli
- Karbonat içerikli

1.3.1. Montmorillonit

Smektit grubuna ait montmorillonit tipi killer, $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ yapısındadır. İki silisyum tetrahedronunun arasına aluminyum oktahedrallerinin girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineraldir. Dış taraftaki tabakaların her ikisi de silika tabakaları olduğu için yüzeydeki hidroksil grupları açıkta değildir. Oktahedral ve tatrahedral tabakalarının oluşturduğu katmanlarda oksijenler değil hidroksil iyonları ortak kullanılır. Birim hücreler, birbirlerini van der Waals bağlarıyla tutarlar. Bu bağların çok zayıf olması sonucu kolay ayrılabilirler ve yine aynı nedenle su kolayca tabakalar arasına girebilir. Bu su miktarı, organik moleküllerle artırılıp azaltılabilir. Montmorillonit killer su ile şişme özelliği gösterirler ve çok küçük tane iriliğine sahiptirler (Yong, 1975). Yüzey alanı (600-800 m^2/g), yüzey reaktivitesi gibi birçok avantaj sebebiyle kimyasal uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Montmorillonit, bentonitlerin ana mineralleridir ve boya, mürekkep, cila, kozmetik ve kirliliklerin giderilmesindeki pratik kullanımı, bu kili daha cazip hale getirmektedir.

Montmorillonit mineralinin silika tabakalarındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine, Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi; alümina tabakalarındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{+3} yerine Mg^{+2}, Fe^{+2}, Zn^{+2}, ve Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük iyonların geçmesi nedeniyle, mineral içinde bir negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır ve yapıda pozitif yük eksikliği doğmaktadır. Negatif yükler etrafındaki katyonları adsorplamaya hazırdırlar ve bu katyonlar zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunarak ortama eklenen katyonlarla yer değiştirebilme kabiliyeti kazanırlar. Bu yük fazlalığı, katmanlar arasına giren Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonlar tarafından dengelenerek elektronötrallik sağlanmaktadır. Sonrasında tabakaların yüzey kısımları negatif olarak yüklenir. Böylelikle, organokil hazırlanmasında sıkça karşılaşacağımız değişebilir katyon terimini oluştururlar (Alemdar, 2001). Bir katyonun yerini diğer katyonun alması, *katyon değişimi* olarak tanımlanır ve değişecek katyonun miktarı *katyon değişim kapasitesi* (KDK) olarak adlandırılır (Adams, 1979). KDK, 100 g mineralin adsorpladığı katyonun miliekuivalent değeri (mekv/100 g) olarak ifade edilmektedir. Bazı kil minerallerinin KDK değerleri şöyledir; montmorillonit için 80-150 mekv/100 g kil, vermikulit için 100-150 mekv/100 g kil, sepiyolit için 20-30 mekv/100 g kil, kaolinit için 3-15 mekv/100 g kil (Grim, 1953; Canbaz, 2008).

KDK belirlenmesi için, farklı yöntemler öne sürülmüştür. Genel olarak, kil yapısındaki katyonların, amonyum, potasyum, sodyum, baryum, metilen mavisi, triklorohekzaminkobalt kompleksi, gümüş tiyoüre, bakır(II) etilendiamin gibi katyonik türlerle yer değiştirmesi temeline dayanmaktadır (Grim, 1968).



Şekil 1.8. Montmorillonit (Grim, 1968)

1.3.2. Organokil

Kil minerallerinin sahip olduğu katyonların, genellikle 6 ile 18 karbon atomu içeren alkilamonyum, dialkilamonyum yada kuaterner amonyum katyonları ile yer değiştirmesiyle organokiller oluşmaktadır. Ancak daha çok kuaterner amonyum katyonları kullanılmaktadır. Farklı katyonların farklı alkil yada aromatik hidrokarbon grupları içermesi, farklı reolojik ve yüzey özelliklerine sahip organokillerin oluşmasında en önemli etkendir (Barrer, 1989). Özellikle 2:1 grubundan olan montmorillonit kil minerali, birim hücre aralıklarında tuttuğu iyonların yapısına bağlı olarak şişme özelliğine sahiptir. Şişmeye neden olan durum, katman yüzeylerinin yük yoğunluğuna bağlı olarak organik molekül yada iyonların farklı doğrultularda yönelmeleridir. Bunların yönelme şekilleri, katyonun büyüklüğüne yani alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Kil mineralleri, bu tür katyonlar ile muamele edilmeden önce yüksek hidrofilik özellik göstermesine rağmen bu işlemden sonra organofilik özellik gösterirler. Bu işlemle birlikte daha küçük olan inorganik katyonlar daha büyük organik katyonlarla yer değiştirmiş olur.

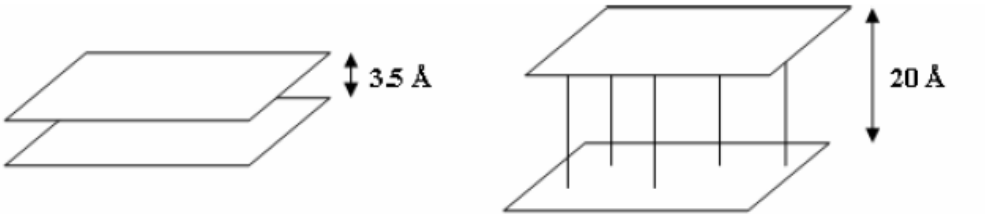
Sözkonusu organik katyonlar, kil yüzeyine yerleştiğinde, alkil hidrokarbon gruplarından türeyen farklı bir organik faz meydana gelmektedir. Oluşan bu organik faz sayesinde iyonik olmayan organik maddeler ve organik kirleticiler, dağılım için uygun bir ortam bulmuş olurlar (Jaynes, 1991).

Organik madde ve kil minerali arasındaki kimyasal etkileşim, organik molekülün yapısı (molar kütle ve zincir uzunluğu gibi) yanında organik moleküldeki hidrofobik gruplar (-C-C-), pozitif yüklü gruplar ($-NH_3^+$), negatif yüklü gruplar ($-COO^-$, $-SO_3^-$), elektronegatif gruplar (-C=O-C-O-C, OH) ve π bağları (-C=C-, aromatik halkalar) gibi fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir (Kowalska, 1994). Özetlemek gerekirse, buradaki etkileşimi doğrudan iyon değişimi, kil yüzeyinde organik moleküllerin protonlanması, yarı tuz oluşumu, hidrojen bağı oluşumu, π elektronlarının verilmesi, iyon-dipol oluşumu ve koordinasyon yanında zayıf fiziksel kuvvetlerin etkisi oluşturmaktadır.

Organik moleküller ve kil mineralleri arasındaki etkileşme ile birlikte hidrojen bağının oluşumu için, farklı iki muhtemel durum vardır; mineraldeki bir su molekülü üzerindeki değişebilen metal katyonuna polar bir organik molekülün tutunması yada kil mineralinin alumina ve silika tabakalarının dışındaki hidroksil veya oksijen gruplarına organik molekülün bağlanmasıdır (Kowalska, 1994).

1.3.2.1.Organo-Modifiye Nanokiller

Modifiye edilmeyen nanokillerin, polimerlerin genelde organofilik olması sebebiyle, polimerler içindeki dispersiyonu çok zordur. Nanokiller, yüzey modifikasyon işlemi ile organofilik duruma geçerler ve polimerlerle uyumluluk sağlarlar. Aşağıda Şekil 1.9'da görüldüğü gibi modifiye edilmemiş montmorillonit nanokilinin bazal boşluğu 3,5 Å piki verirken, modifikasyon işlemi ile bu değer 20 Å olmuştur. Bu geniş boşluk, karıştırma esnasında polimer zincirlerinin kolayca tabakalar arasına girmesine izin verir ve istenen dispersiyonun sağlanmasına katkıda bulunur (Bietto, 2002).



Şekil 1.9. Nanokil partikülünde yüzey modifikasyonunun etkisi (Bietto, 2002).

1.4. Polimer-Kil Nanokompozitleri

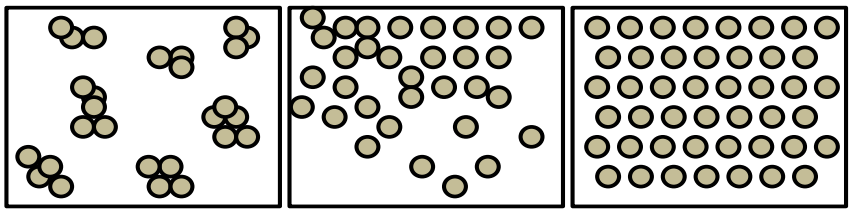
1.4.1. Dispersiyon

Kompozit malzeme kavramı, genel olarak iki veya daha fazla malzemenin istenen amaca yönelik olarak birarada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı ve üstün özelliklere sahip yeni tür malzemeleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Polimer matrisin özelliklerini iyileştirmek için matrise eklenen yapının matris içinde dağılabilir (dispersability) özellik taşıması önem arzetmektedir. Ticari kompozit malzemelerin çoğunda disperse fazın (dağılan fazın) yapısal birimi mikrometre (10^{-6} m) düzeyindedir ancak bu fazın yapısal boyutları (10^{-9} m) nanometre mertebesine indirilebilirse bu malzemeler *nanokompozit* olarak tanımlanır ve uygulamadaki yerini alır.

Dispersiyon, eşboyutlu nanokompozit malzeme üretiminde önemli bir bakış açısıdır. Bu bağlamda, iyi ve verimli bir dispersiyon; polimer matris içerisinde organokilleri eksfoliye (exfoliated) yada mikrodüzeydeki organokil küme veya yığınlarını (cluster) parçalara ayırarak nano düzeyde matris içinde dağıtabilme (Şekil 1.10) olarak tanımlanabilir (Matheson, 2009).

Bilimsel ve endüstriyel perspektiften bakıldığında, inorganik tabakalar ve organik maddeler arasındaki etkileşim üzerindeki araştırmalar, son yıllarda ilgi odağı olmaktadır (Hernandez ve ark., 2007). Çünkü, dispersiyon seviyesini polimer matris ve kil arasındaki etkileşim belirler ve oluşturulan nanokompozitlerin termal ve mekaniksel özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır (Pegoretti ve ark., 2008). Ancak bazı durumlarda bu etkileşim, malzemenin çapraz bağlanma derecesini (crosslinking)

engeller. Bu iki durum arasındaki denge, oluşan nanokompozitin mekanik özelliklerinde büyük ve önemli sonuçlar doğurabilir (Dorigato ve ark., 2011).



Şekil 1.10. Nanaparçacık dispersiyon şekilleri (a) Homojen olmayan ve topaklanmış (aggregated) dağılma, (b) homojen olmayan topaklanmamış (non-aggregated) dağılma, (c) homojen topaklanmamış (non-aggregated) ideal dağılma.

1.4.2. Polimer-kil kompozitlerinin sınıflandırılması

Polimer-kil nanokompozitleri, ya fiziksel adsorbsiyon yada fonksiyonel polimerlerin kil yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıyla elde edilirler (Liu, 2007). Polimer-kil kompozitleri, kilin polimer matris ile etkileşim ve buna bağlı olarak matris içindeki dağılım oranına göre üç farklı şekilde sınıflandırılabilir (Utracki, 2004).

a) Mikrokompozit yapı

Bu tip mikro yapı oluşumu, kil ve polimer arasındaki etkileşimlerin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer matris içinde dağılımının en düşük oranda gözlendiği kompozit tipi için kullanılır. Kil mineralleri, polimer matrisinde bulunurlar fakat polimer kil tabakaları arasına yerleşmez, sadece kil parçacıklarını çevreler. Verimli bir dağılım sağlanamadığından, elde edilen kompozitin fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlanamaz.

b) Tabakalaşmış nanokompozit yapı (Araya giren yapı, intercalated)

Polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasına girmesiyle oluşan yapıya, polimerin kil tabakalarının arasına girdiği veya "intercalated" yapı olarak adlandırılır. Bu yapıdaki nanokompozitlerde, polimerler belirli uzaklıktaki tabakalar arasında bulunurlar. Tabakaların kristal düzenleri tam olarak bozulmaz ve yapısal analizlerde

tabakalar arası genişleme görülür ancak birbirlerinden tam bağımsız değildirler. Tabakalaşmış yapı gösteren nanokompozitler, kilin kristal düzeni tam bozulmasa da başlangıç seviyede gözlenen yapıdan farklı olarak küçük yığınlar (tactoid) halinde parçalanmış yapılar içerirler.

c) Dağılmış nanokompozit yapı (Eksfoliye, exfoliated)

Polimer-kil etkileşimine bağlı olarak ortaya çıkan dispersiyon derecesinin en yüksek seviyede olduğu, kil mineralinin tabakalaşmış kristal düzeninin tamamen bozulduğu, polimer matris içinde güzel bir dağılım gösterdiği yapılardır. Kolloid teorilerinin önem kazandığı nanokompozit çalışmalarında hedeflenen en ideal yapı, dağılmış nanokompozit yapılardır. Bu tip yapılar, saf polimerlere göre çok daha üstün özellikler göstermektedirler. Polimerlerin gaz bariyer özelliği, kimyasal dayanımı, çözücü dayanımı ve yanma dayanımı arttırılır. Literatürde, 1987 yılında Toyota Araştırma Grubu tarafından ilk yapılan çalışma, bu alanda birçok yeniliğe öncülük etmiştir. Toyota, bu metodu kullanarak polimer matris içinde organo-killeri dağıtmış ve bu sonuçlardan sonra tüm dünyada bu alana hızlı bir yönelim olmuştur.

1.4.3. Polimer-kil kompozitlerinin üretim yöntemleri

Polimer-kil kompozitlerinin üretiminde genel olarak üç temel teknik kullanılır;

a) Yerinde polimerizasyon (In-situ Polymerization)

Bu teknikte, bir veya daha fazla sıvı monomerin kullanımı temel alınmıştır. Kil minerali, polimeri oluşturacak olan sıvı monomer yada monomer çözeltisi içinde şişirilmekte, böylece polimerizasyon olayı tabakalar arasında meydana gelmektedir. Elde edilen polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matris içinde dağıtılması mümkün olmaktadır (Ding ve ark., 2006; Harrane ve Belbachir, 2007).

b) Eritilmiş polimerle kil karışımı (Melt Intercalation)

Polimerin yumuşama sıcaklığı üzerinde kil ve polimer matrisi karıştırarak nanokompozit elde etme esasına dayanır. Son yıllarda, endüstriyel açıdan en çok tercih edilen tekniklerden biridir. Tercih sebepleri arasında organik çözücüler kullanılmadığından çevreye zarar vermemesi, üretilen kompozitlerin şekillendirilmelerinin kolay olması, diğer iki metodla kullanılamayan polimerlerin kullanılması sayılabilir.

c) Çözelti ortamında karıştırma (Solution intercalation, Solvent casting)

Kil minerallerinin şiştiği ve polimerin de çözünebildiği bir çözücü sistemine dayanır. İlk aşamada, kil uygun olan çözücüde dağıtılır, sonrasında bu çözelti ve polimer karıştırıldığında polimer zincirleri kil tabakaları arasına katılır ve orada bulunan çözücü moleküllerle yer değiştirir. Burada, araya katılma olayının meydana gelmesine sebep olan itici kuvvet, desorplanan çözücü moleküllerinin yarattığı entropi artışı ile gerçekleşir. Bu sebeple, bu metodun kullanılabilmesi için uygun belirli çözücü/polimer sistemleri seçilmelidir. Ancak organik çözücüler gerektirdiği icin bu yöntem çok tercih edilmez (Varghese ve Karger-Kocsis, 2003).

1.4.4. Polimer-kil nanokompozitlerinin karakterizasyon teknikleri

Dispersiyon derecesinin (dispersion degree) ve kil tabakalarının ayrılmasının değerlendirilmesi, genellikle optik mikroskop, Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) gibi optikal metodlarla yapılabilir. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) optik mikroskoba kıyasla çok daha küçük ayrıntıları görmeye olanak tanır fakat sıklıkla analize ihtiyaç duyulan çalışmalar için maliyeti ciddi oranda yükseltmektedir.

Direkt gözleme dayalı bu metodlar, dispersiyon derecesinin belirlenmesini ve birbirinden ayrılmış kil tabakalarını gözlemeyi mümkün kılar ancak bu metodlarla analizlerden elde edilen görüntüler, malzemenin sadece çok küçük bir kesitinde meydana gelen oluşumları aydınlatmaktadır. Bu sebeple, analiz için madde kesiti

dikkatle seçilmelidir. Bu yöntemle, kalitatif bilgi sağlanır (Kim ve ark., 2000). Bir diğer analiz metodu, X-ışını kırınımı yöntemi (XRD)'dir. Bu teknik, incelemelerde sıkça kullanılan bir yöntemdir ve kil tabaka bazal boşluğunun verdiği piklerin ölçümüne dayanarak yapılır. Bu sebeple, XRD yöntemi ile kantitatif veriler elde edilir. Ancak bu teknik, homojen olmayan yapıların analizi için uygun olmamakla birlikte bazı durumlarda başlangıçta tanımlanmış bazal yansımaları göstermezler ve sistematik olarak çalışmak zorlaşır.

Son yıllarda bahsedilen doğrudan yöntemlerin yanısıra, elde edilen nanokompozitlerin bazı fiziksel özelliklerindeki değişimlerin matematiksel modeller ve teorik yaklaşımlarla açıklanması çok tercih edilen yöntemlerdendir. Reolojik karakterizasyon yöntemleri bu amaç için sıkça tercih edilen, birçok proses için kullanılabilen, hedeflenen dispersiyon derecesini, malzemenin dinamik özelliklerinden yararlanarak çok hassas bir şekilde hızlı ve kesin sonuçlarla tayin etmeye yarayan bir yöntemdir.

1.4.5. Reoloji

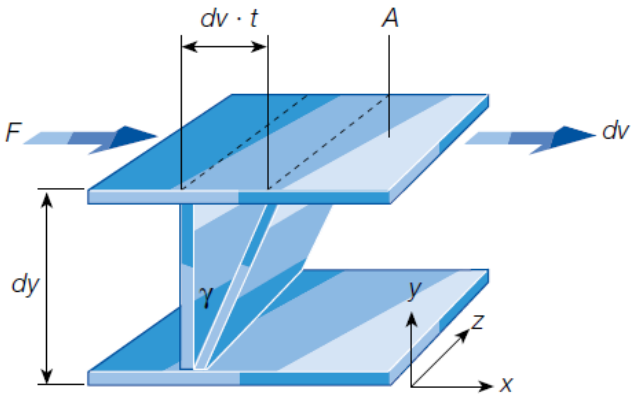
Reoloji; maddelerin mekanik kuvvetler etkisiyle şekil değiştirmelerini zamana bağlı olarak inceleyen özel bir bilim dalı olup, maddelerin kayma gerilimine karşı davranışının incelenmesini, ölçülmesini ve modellenmesini kapsamaktadır. Gazlardan katılara tüm malzemelere ve farklı formlardaki malzemelere uygulanabilirliği olduğu için günümüz bilimsel çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır. Gıda, boya, kaplama, kauçuk, yağ ve asfalt gibi çok çeşitli malzemelerde ve kozmetik sanayinde yararlanılan en önemli analizlerden biridir (Dae Han, 2007).

Herhangi bir mekanik kuvvet etkisi altında, maddenin nasıl davranacağı ve akış özelliği, tamamen maddenin moleküler yapısına bağlıdır. Akış yüzeyi ve akışkan molekülleri arasında meydana gelen sürtünme kuvvetlerinin, maddenin akış özelliğine yansımasını inceleyen reoloji bilimi temel kavramların başında gelen viskoziteyi (η), maddenin akmaya karşı direnci olarak tanımlar. Viskozite, her maddeye özgü bir değerdir ve SI birim sisteminde Ns/m^2 yada Pa.s olarak yer alır.

Viskoziteyi ve diğer temel reolojik terimleri açıklayabilmek için öncelikle akışkan bir malzemenin Şekil 1.11'de gösterildiği gibi paralel tabakalardan oluştuğunu ve akışkanın üst hareketli tabakasına bir kuvvetin uygulandığını varsayarak olayı

incelememiz gerekir. Burada, kuvvet uygulandıktan sonra dikdörtgen olarak düşündüğümüz malzeme bir paralel kenara dönüşür. Akışkan malzemenin en alt tabakası sabit kalıp hareket etmediği halde, diğer tabakalar bu kuvvetten etkilenip hareket ederek deforme olur (Dae Han, 2007).

Bir malzemenin iç direnci (deformasyonlara karşı koyması); katı cisimler için elastisite modülü, sıvılar için viskozite katsayısı ile karakterize edilir.



Şekil 1.11. Akış modeli

Kartezyen koordinat sisteminde x ekseni akış yönü ve y ekseni sabit akış hız vektörüne dik yüzeydir, z ekseni ise bu iki eksene diktir. Bu sistem, viskometrik akışın bir örneğidir ve birçok laminer akış, viskometrik akıştır. ***Kesme gerilimi***, A kesit alanlı plakaya uygulanan kuvvetin (F), A alanına oranı olarak tanımlanır. N/m^2 (Pa yada dyn/cm^2)

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{1.1}$$

τ : kesme gerilimi (Pa)

F: kuvvet (N)

A: alan (m^2)

Kesme hızı, $\dot{\gamma}$, hızın tabakalar arası uzaklığa oranıdır.

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dy} \tag{1.2}$$

$\dot{\gamma}$: kesme hızı (1/s)

V: hız (m/s)

y: tabakalar arası uzaklık (m)

Viskozite ise; kesme gerilimi (shear stress, τ) ve kesme hızı $\dot{\gamma}$ (shear rate) olmak üzere bahsedilen iki temel parametre sayesinde, kesme geriliminin kesme hızına oranı şeklinde tanımlanır (Rao, 1999).

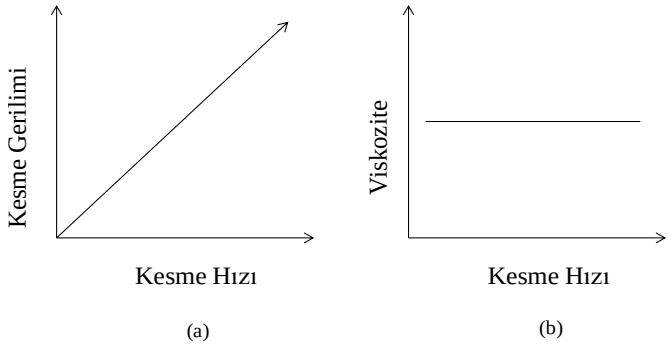
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{1.3}$$

Çok düşük kesme hızlarındaki viskozite ise sıfır kesme viskozitesi (zero shear viscosity) olarak tanımlanır (η_0). Yine çok yüksek kesme hızı değerlerinde viskozite sabit olur, buna da sonsuz kesme viskozitesi (η_∞) adı verilir. Bir süspansiyon yada çözelti viskozitesinin sadece süspansiyonu oluşturan ortam yada çözücünün viskozitesine oranı ise bağıl viskozite (relative viscosity) olarak tanımlanır (Beyli, 2011).

Viskozite açısından akışkanlar farklı şekilde sınıflandırılır;

a) *Newtonian akış:*

Viskozitenin, kesme hızına bağlı olmadığı akışkanlardır ve bu tip akışkanların viskozitesi (η) şeklindedir. İkisi arasındaki ilişki lineerdir ve akış grafiğinde (reogram) orijinden geçer. Viskozite, sıcaklık ve basınçla değişebilir olduğu halde sabit bir değer alıyorsa Newtonian akış özelliği gösterir. Gazlar, su, yağ ve toluen gibi polimer olmayan akışkanlarda bu hipotez geçerlidir (Barnes, 2000).



Şekil 1.12. Newtonian davranışa ait akış (a) ve viskozite eğrisi (b)

b) *Newtonian olmayan akış* (Non-Newtonian Akışkanlar)*:*

Viskozitenin, kesme hızına bağlılık gösterdiği akışkanlardır ve bu sınıftaki akışkanların viskozitesi (η_a) şeklindedir. İkisi arasındaki ilişki lineer değildir ve akış grafiği, doğrusal olmayan yada orijinden geçmeyen bir şekil verir. Viskozite, sabit değildir. Polimer çözeltileri, emülsiyonlar, süspansiyonlar bu tip akış gösterirler. Newtonian olmayan akışkanlar, reolojik davranışlarına göre üç ayrı sınıfta incelenebilir.

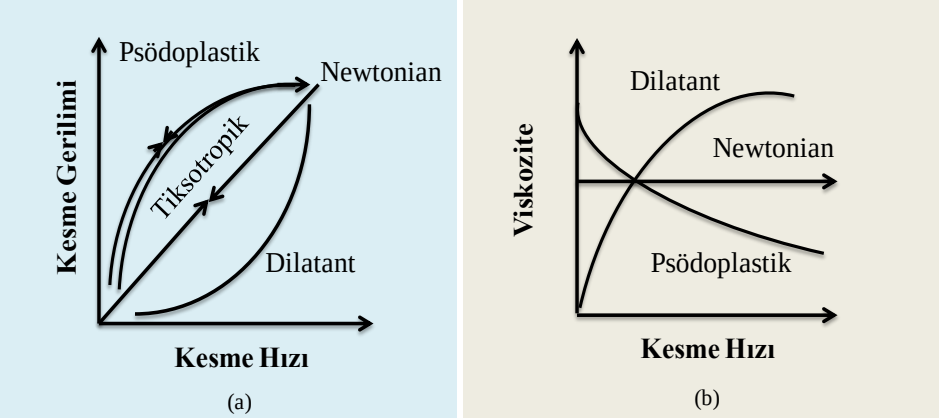
1. Zamana bağlı olmayan akışkanlar;

a. Plastik akış: Bu akış tipi, modern reolojinin araştırıcılarından olan Bingham'ın adına izafeten *Bingham akış* olarak da adlandırılmaktadır. Akış eğrisi, orijinden geçmez ve başlangıçta eğri, sonrasında doğru şeklindedir (Tadros, 2010). Bu tip akışkanlar, hemen akmazlar, durgun halden akıcı hale geçirmek için gerekli minimum kuvvete eşik değere (eşik kesme gerilmesi) ihtiyaç duyarlar. Kesme gerilimi, belli bir eşik değerine ulaşınca akış görülür. Eşik değerinin altındaki gerilimlerde, elastik bir madde gibi davranır. Eşik değerinden sonra Newtonian akış modeli gösterir. Daha çok süspansiyonlarda ve floküle sistemlerde görülür. Çimento hamuru, taze beton, mayonez ve ketçap en belirgin örneklerindendir. Ketçap, şişeyi sallamadan akışa geçmez ama akışa geçtikten sonra sallamaya devam etmeye gerek yoktur (Goodwin ve Hughes, 2000).

b. Psödoplastik (yalancı plastik) davranış: Malzemeye etkiyen kesme gerilmesi arttıkça, viskozitesi düşmektedir. Yani düşük gerilmeler altında plastik, yüksek gerilme kuvvetleri altında viskoz davranış gösterir. Akış eğrisi orijinden geçer ve eşik kesme gerilimine ihtiyaç duymaz. Polimer çözeltileri ve polimerleri içeren yarı katı sistemler, doğal ve sentetik zamklar, sodyum aljinat, pseudoplastik akış davranışına sahiptirler. Psödoplastik akış, kesme incelmesi veya incelen akış (shear thinning) olarak da bilinmektedir. En çok rastlanan Newtonyen olmayan akış çeşididir (Chhabra ve Richardson, 2008).

c. Dilatant akış: Psödoplastik akışın tersi davranış gösterir. Askıda tutulan taneciklerin sıkı dolgulaşmasıyla meydana gelmektedir. Kesme gerilimi arttıkça, viskozite de artar. Kesme hızının yada kesme zamanının artması ile viskozite lineer olmayan bir şekilde artar. Bu tip akışa örnek olarak kil dispersiyonları, şeker çözeltileri, mısır nişastası-su ve

kum-su karışımları dilatant özellik gösterir. Psödoplastik davranışa göre daha nadir görülür. Dilatant akış, kesme kalınlaşması veya kalınlaşan akış (shear thickening) olarak da bilinmektedir (Chhabra ve Richardson, 2008).



Şekil 1.13. Farklı akışkanlara ait (a) kesme gerilimi-kesme hızı ve (b) viskozite-kesme hızı grafiği.

2. Zamana bağlı newtonian olmayan akışkanlar;

Zamana bağlılık gösteren akışlarda, kesme hızı sabit olmasına rağmen viskozite zamanla değişir.

a) Tiksotropik akışkanlar: Zamana bağlı olarak akış özelliğinin değişmesidir. Bu tip sıvılarda viskozite, uygulanan belirli bir kuvvet ile (karıştırma, çalkalama veya kesme gerilimi) zamanla düşmektedir. Gerilim kalkınca bir süre sonra eski haline dönerler (Barnes, 2000). Gerilim durunca, yapı fiziksel olarak katıdır, tekrar uygulandığında ise akış tekrar başlar ve yapı bozulur. Tiksotropi ayrı bir akış tipi değil, mevcut akış tiplerinin zamana bağlı yapısal değişimi olarak varsayılmaktadır. Taze beton, gres yağı, ağır mürekkepler tiksotropik özellik gösterir.

b) Reopektik akışkanlar: Tiksotropiklerin aksine, hareketle koyulaşan sertleşme zamanları kısalan sıvılar ve süspansiyonlardır. Bu tip bir sıvı için uygulanan kesme hızı sabit tutulduğunda, kesme gerilmesi ve buna bağlı olarak da viskozite zamanla artar. Bu olay, tiksotropideki olayın tamamen tersidir, oradaki yumuşamaya nazaran bir sertleşme eğilimi mevcuttur. Çimento hamuru ve harcı reopektik davranış göstermektedir. Bazı plastik akış davranımı gösteren sıvılar, üç parametreli olan Hersche1-Bulkley

(Newtonian, Bingham Plastik ve Power Law akışkanlarını tanımlayan) modeline uygun akış davranışı da gösterebilmektedir. Bu model, genelleştirilmiş Bingham akışkan veya yield-psödoplastik akışkan olarak da adlandırılabilir (Çelebi, 2009).

3. Viskoelastik akışkanlar: Viskoz özelliklerinin yanında elastik özelliğe de sahiptirler. Hareket etmelerini sağlayan kesme gerilmesi ortadan kaldırıldığında kısmen orijinal hallerine dönebildikleri için, kesme gerilmesi kesme hızının fonksiyonu şeklinde basit bir reolojik denklemle gösterilemezler. Viskoelastik terimi, hem katıların elastik hem de sıvıların akış davranışını tanımlamaktadır. Bazı kremler, losyonlar, jeller ve pastalar viskoelastik özellik göstermektedirler (Barnes, 2000; Chhabra ve Richardson, 2008). Açıklanan farklı reolojik davranışların birkaçı birden tek bir malzemede farklı gerilme mertebelerinde ve farklı karıştırma sürelerinde görülebilir.

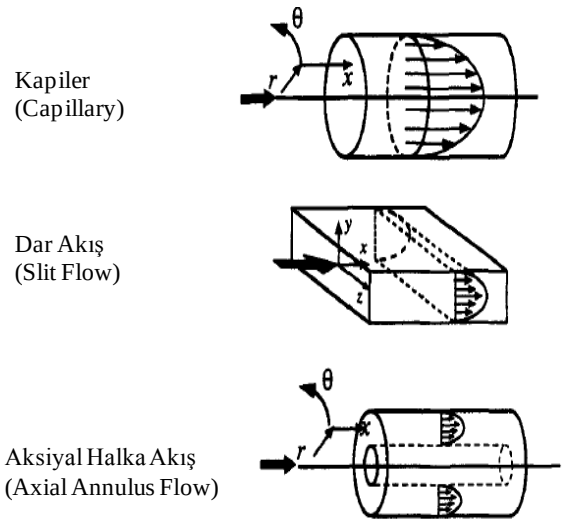
1.4.6. Reolojik özelliklerin ölçümü

Malzemelerin reolojik özelliklerinin doğru bir şekilde ölçülmesi ve değerlendirilmesi, uygun yöntemin ve doğru bir viskometrenin kullanılmasına bağlıdır. Reolojide belirli bir kesme gerilimine karşı gelen kesme hızı arasındaki fonksiyonel ilişkiyi belirlemek, hedeflenen ilk analizlerdendir. Newtonian akışkanlarda, kesme gerilimi ile hız gradyanı arasında doğrusal bir ilişki mevcut olduğu için, bu tip sistemlerin akış davranışını ve viskozitesini belirlemek için tek noktalı viskometreler (tek kayma hızı ile çalışan) kullanılabilir. Ancak non-Newtonian akışlarda bu tür viskometreler kullanılamaz, farklı hız gradyanları ile çizilen reogramların değerlendirilmesi ve farklı reolojik özelliklerin analiz ve modellemelerinin yapılması gerekmektedir. Bu işlem için reometreler kullanılır.

Reometre

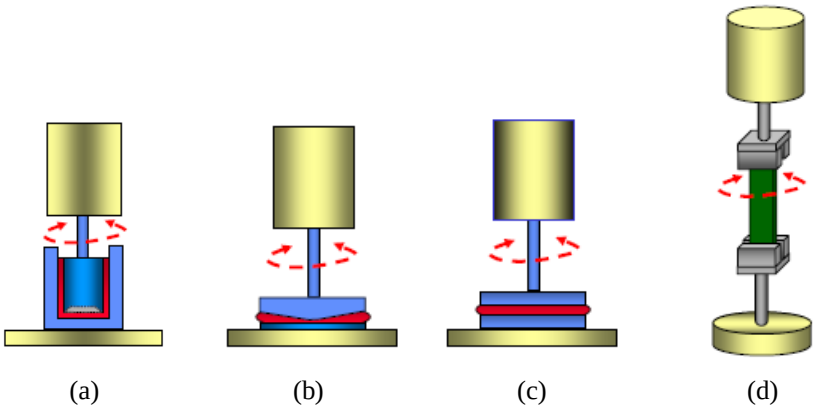
Reometre ile yapılan pek çok ölçüm mürekkep, vernik, derin kaplamalar, boyalar, dispersiyonlar, kağıt kaplamaları, baskı mürekkepleri, güvenlik baskı pastaları, ve toz kaplamaların reolojik özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Uygulanan kesme gerilimiyle, malzemenin elastik ve viskoz özellikleri belirlenir. Basınç güdümlü akışları (Pressure driven flow) temel alan reometreler, kapiler (capillary), dar akış (slit flow) ve aksiyal halka akışa (Axial annulus flow) (Şekil 1.14)

göre sınıflandırılırken; sürüklenen akışa (drag flow) dayalı reometreler Konsentrik Silindir (Concentric Cylinder), Koni-plaka (Cone and Plate), Paralel Plaka (Parallel Plate), Dikdörtgensel Torsiyon (Rectangular Torsion) şeklinde karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 1.14. Basınç güdümlü akışlara örnek reometre tipleri

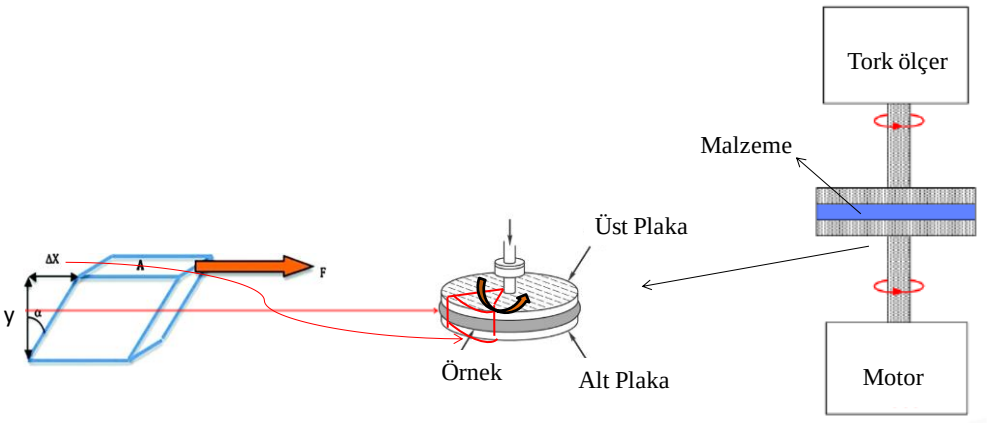
Doğru ve hassas analizler için örnek malzemenin formuna göre reometre seçimi yapılması gerekmektedir. Viskozitesi düşük olan akışkanlar için konsentrik silindir reometreler kullanılırken viskozite arttıkça sıralama sağa doğru kaymakta (Şekil 1.15) yani katı bir örneğin ölçümleri için dikdörtgensel torsiyon reometreler kullanılmaktadır (Dae Han, 2007).



Şekil 1.15. Rotasyonel reometrelerin farklı tipleri; (a) Konsentrik Silindir (b) Koni-plaka (c) Paralel Plaka (d) Dikdörtgensel Torsiyon

Paralel Plaka Reometresi

Bu sınıf reometreler, 8, 25 ve 50 mm çapında plakalar içermektedir. Bu çalışmada kullanılan paralel plaka reometresi, uzama kontrollüdür ve çalışma prensibi, iki plaka arasına sandiviçlenen malzemeye, alttaki motor yoluyla belli frekansta (ω/2π) salınımlı bir uzama (strain) (γ) uygulandığında malzemenin cevabının belirli bir faz farkı içeren gerilim (stress) fonksiyonu ile ifade edilmesine dayanır. Bu işlem, sistemin tork ölçer biriminin uygulanan uzamaya karşı meydana gelen torku (M) ölçmesi ve uygun olan geometri için gerilimi hesaplamasıyla gerçekleşir.



Şekil 1.16. Paralel plaka reometresinin şematik görünümü

Dikdörtgen geometride	**Dairesel geometride**		
Uzama (strain);	Uzama (strain);	Kesme hızı (shear rate);	Kesme gerilimi(stress);
$\gamma(\%) = \frac{\Delta x}{H}$	$\gamma = \frac{\theta . r}{H}$ $\gamma = \gamma_0 \, sin\omega t$	$\dot{\gamma} = \frac{r . \Omega}{H}$	$\tau = \frac{2\,M}{\pi . r^3}$ $\tau = \tau_0 \, \sin(\omega t + \delta)$
H : örnek kalınlığı Δx : yer değiştirme γ : uzama	γ : uzama r : plaka yarıçapı H: örnek kalınlığı θ = rotasyon	$\dot{\gamma}$: kesme hızı r : plaka yarıçapı H: örnek kalınlığı Ω : rotasyon hızı	τ : kesme gerilimi M: cihazın ölçtüğü tork r: plaka yarıçapı

Paralel Plaka reometrisi, malzemenin dinamik ve sabit koşullarda gösterdiği davranımlara göre farklı test tipleri ile analiz yapmaya imkan vermektedir. Malzemelerin viskoelastik özelliklerinin incelenebilmesi için yapılan dinamik testlerle, belli kesme hızlarıyla değişen her malzemeye özgü saklanan modül, G'(elastik modül,

storage modulus); kayıp modül, $G^{''}$(viskoz modül, loss modulus); dinamik viskozite, η^{*}(complex viscosity); elastik ve viskoz modüller arasındaki faz farkı (Tan δ) değerleri hesaplanabilir.

Cihazdan alınan tork ve gerilim fonksiyonu ile elde edilen bazı eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$\tau(t) = \gamma_0 \left(G^{'} sin\omega t + G^{''} cos\omega t\right) \quad (1.4)$$

$$G^{'} = \omega \int_0^{\infty} G(t) sin\, \omega t dt = \frac{\tau_0^{'}}{\gamma_0} \quad (1.5)$$

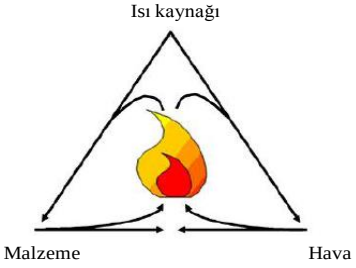
$$G^{''} = \omega \int_0^{\infty} G(t) cos\, \omega t dt = \frac{\tau_0^{''}}{\gamma_0} \quad (1.6)$$

$$Tan\delta = \frac{G^{''}}{G^{'}} \quad (1.7)$$

$$|\eta^{*}| = \left(\eta^{'2} + \eta^{''2}\right)^{1/2} \quad (1.8)$$

1.5. Yanma

Yanma, kimyasal bir olay olup yüksek sıcaklık derecelerinde oluşur ve yanma sonucunda ısı enerjisi açığa çıkar. Bir malzemenin yanması, oksijenle vermiş olduğu ekzotermik reaksiyon olup ısı ve ışık üreten hızlı bir oksidasyon olayı olarak tanımlanabilir. Bu olayın meydana gelmesi, maddenin yanıcı ve tutuşabilir özelliğinin eşik seviyede olması ve ortamda mutlaka oksijenin varlığını gerektirmektedir. Buna göre, malzemelerin alevlenebilir özelliğinin azaltılması hedeflenmeli ve yanma prosesinin aşamalarını yanma hızını azaltarak veya mekanizmanın dengesini bozarak süreci yarıda kesme çalışmaları ön planda tutulmalıdır (Troitzsch, 1998; Wang, 2000). Ancak, hayat kurtarıcı nitelikteki bu çalışmalar; kimya, ısı transferi, akışkanlar mekaniği, aerodinamik, fizik gibi birçok bilim dalını kapsayan çok yönlü bir bakışı ve çabayı gerektirir (Juneja, 1975).



Şekil 1.17. Malzeme yanma döngüsü.

Yanma sürecinde ısı üretim hızı, yüzeye ısı aktarım hızı, yüzey alanı ve bozunma hızları etkili olur. Bu yüzden, malzemelerin alev geciktiriciliği, bu parametrelerden herhangi birinin etkisini ortadan kaldırmakla değiştirilebilir.

Uygun alev geciktirici özellik taşıyan maddelerin, polimer içine karıştırılarak polimerin özelliklerinin tekrar incelenmesi, bu alanda sıkça karşılaştığımız araştırma konularındandır. Polimerik malzemelerin uygulanabilirliğinin genişletilmesi, bu tür Ar-Ge çalışmaları sayesinde gün geçtikçe hız kazanmaktadır.

Günlük hayatta, birçok alanda karşımıza çıkan çelik ve benzeri yapı malzemelerinin korunması, polimer bazlı kaplamalar geliştirilmesi ve bunların uygun şartlarda kürleştirilerek istenen malzeme üzerine kaplanmasına dayanır. Bu işlem, yapı malzemelerinin uygulandığı alanın yangına yada alev almaya karşı direncini artırıp, müdahale ve kaçış süresi kazandırır.

1.5.1. Alev geciktirici katkı maddeleri ve etki mekanizmaları

Alev geciktirici katkı maddeleri, ısınma, bozunma, tutuşma veya alev yayılması gibi belli aşamalarda yanma sürecini engellemek icin tasarlanırlar.

Malzemelere yanmazlık özelliğini, iki türde katkı maddesi kullanarak kazandırmak mümkündür (Lomakin, 2003). Bunlar, reaktif ve katkılı alev geciktiricilerdir. Reaktif alev geciktiricilerin yapısında, belli bir dereceye kadar aleve dayanıklı heteroatomlar bulunduğu bilinmektedir ve bunlar kimyasal olarak polimerin yapısına katılmış halde bulunmaktadırlar. Alev geciktirici katkı maddeleri ise; fiziksel olarak polimerlere karıştırılmaktadır. Bu durumda, katılan bileşikler polimerle kimyasal olarak reaksiyona girmemektedir (Ebdon ve Jones, 1995).

Malzemelere üretim esnasında yada sonrasında eklenen kimyasallardır. Bu katkı maddeleri, yapılarına ve bileşimlerine bağlı olarak, katı, sıvı yada buhar fazında kimyasal veya fiziksel olarak veya her iki şekilde etki mekanizmalarına sahiptirler. Bunlar, genelde uygulama formülasyonlarında değişik oranlarda bulunurlar. Kullanılan katkı maddelerinin endotermik reaksiyonları, malzemenin sıcaklığını ve kendiliğinden yanma olayının gerçekleşmesi için gereken sıcaklığın altına düşürerek soğutucu bir etki sağlar. Kondense olmuş yanıcı bölgenin buhar fazıyla teması, gaz veya katı formdaki koruyucu tabaka sayesinde engellenir ve kondense fazın sıcaklığı düşerek açığa çıkan gaz miktarı azalır ve ısı transferi engellenir (Rakotomalala ve ark., 2010). Bu tip fiziksel etkilerin yanında kimyasal etkiler de mevcuttur. Buhar fazı tepkimesi olarak bilinen

kimyasal etki, alev geciktiricinin yanma sürecinin buhar fazındaki serbest radikal mekanizmasını kesintiye uğratması esasına dayanır. Bu şekilde ekzotermik tepkime durur, sistem soğumaya ve yanıcı gaz akışı azalmaya başlar ve bir süre sonra yangın tamamen sona erer. Katı faz tepkimesinde ise iki muhtemel durum sözkonusudur. Birincisinde; eklenen katkı maddesi polimerin bozulmasını hızlandırıp eriyik polimerin alevin etkin olduğu bölgeden uzaklaştırılması, ikincisinde ise; katkı maddesinin dehidrasyon etkisiyle polimer yüzeyinde çifte bağlar oluşturmasıyla karbon tabaka oluşumu sözkonusudur (Bourbigot ve Duquesne, 2007). Kömürleşen karbon tabaka, düşük yoğunluklu ve yoğun gözenekli olması sebebiyle ihtiyaç duyulan iyi bir izolasyon tabakası görevini yerine getirir. Farklı yanıcı ürünlerin oluşumunun engellenmesi, bu yolla sağlanır. Bu kimyasallarla yapılan çalışmalarda toksisite gözönünde bulundurulmalıdır (Levchik ve Weil, 2005a).

Bahsedilen tüm bu etkiler üzerinden yanmayı engelleyen alev geciktirici katkı maddeleri, içerdikleri kimyasallara göre ve hedefledikleri polimer tiplerine göre, halojen esaslı, fosfor esaslı, azot esaslı, silikon esaslı, bor esaslı ve inorganik alev geciktiriciler olmak üzere farklı sınıflara ayrılmaktadır (Horrocks ve Price, 2001). Bunlara ek olarak, günümüzde kullanımı ve araştırmaları artan nano boyuttaki katkı maddelerinin eklenmesi ve bunların başarılı dispersiyonları sayesinde malzemelerin alev geciktiricilik özelliği ciddi ölçüde değiştirilmektedir. Bu çalışmada, fosfor ve azot esaslı alev geciktiricilerle birlikte inorganik alev geciktiriciler ve nano katkı maddeleri kullanıldığından, bu bölümde bu sınıftaki malzemelerden bahsedilecektir.

1.5.1.1. Fosfor esaslı alev geciktirici katkı maddeleri:

Fosfor esaslı alev geciktiriciler, yüzey üzerinde yanmayan bir katman oluşturarak etki gösterirler. Bu katman, polimer yüzeyi üzerindeki yanma bölgesine oksijen transferini engeller ve açığa çıkan ısıyı absorplayarak yanmanın durmasına katkıda bulunurlar. Bu tip katkı maddeleri, çoğunlukla yoğunlaşma fazında yer alan tepkimeleri etkiler. Fosfor esaslı bileşikler, iyi bir alev geciktiricidirler ve düşük toksik gaz emisyonu verirler (Zhang ve Horrocks, 2003). Organik ve anorganik yapıda olan fosfor içerikli bileşiklere; kırmızı fosfor, suda çözünen inorganik fosfatlar, çözünmeyen amonyum polifosfat, organo-fosfatlar, fosfin oksitler, bromoaromatik fosfatlar örnek verilebilir. Fosfor içerikli alev geciktirici katkı maddeleri, eğer halojen veya azot da

içeriyorsa polimerin bozunması esnasında fosfor halojenür, oksihalojenür ve P–N bağı oluşturduğundan sinerjik etki göstermektedirler. Malzemenin yanması sırasında kömürleşen tabakanın intumesan (şişme ve kabarma) özelliği göstermesiyle, bu tür alev geciktirici katkı sistemlerine ilgi artmıştır. Amonyum polifosfat, dipentaeritritol ve melamin kombinasyonu en çok kullanılan intumesan özelliğine sahip alev geciktiricilerdendir.

1.5.1.2. Azot esaslı alev geciktirici katkı maddeleri:

Doğal polimerlerin yapısında bulunan azotun, yanmaya karşı belli bir direnç sağladığını ifade eden bazı araştırmacılar, polimerlere bu amaçla katılan azotun etkisinin çok büyük olmadığını vurgulamışlardır. Yanma mekanizmasındaki etkisi, tam olarak açığa kavuşturulamayan azot esaslı bileşiklerin, fosfor içerikli bileşiklerle biraraya gelerek sinerjik etkisinin çok yüksek olduğu vurgulanmıştır. Bu özelliğinin yanısıra, yanma esnasında uçucu polimer bileşiklerini seyrelterek yanmayı zorlaştırması ve daha az toksik olmasından dolayı çok tercih edilirler. Özellikle melamin ve türevlerine dayanan geliştirilmiş sistemler, intumesan sistemlerde kullanılır (Liang ve ark., 2013).

1.5.1.3. İnorganik alev geciktirici katkı maddeleri:

Bu tür alev geciktirici katkı maddeleri, yapılarında su bulunduran inorganik bileşikler olup, çoğunlukla 150-400°C aralığında etkilidirler. Kolay işlenebilir olmaları, az zehirli olmaları ve düşük maliyetle üretilebilir olmalarından dolayı alev geciktirici katkı maddeleri içerisinde büyük bir öneme sahiptir. Isıya maruz kalınca, bu bileşiklerden ayrılan su molekülleri, soğutma etkisi ile yanmayı durdurur. Endotermik bir reaksiyonla açığa çıkan su, polimerin maruz kalacağı ısıyı emerek malzemenin bozunma hızını düşürmekte ve tutuşma sıcaklığının altında kalmasını sağlamaktadır. Bunun yanında açığa çıkan su, buhar fazındaki yanabilen gaz ürünlerin konsantrasyonunu seyreltmektedir. Soğutma etkisi yapabilecek yeterli suyun sağlanması için fazla miktarda kullanılmaları gereklidir. Bu da malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde etkilidir. Yanma esnasında oluşan dumanın miktarını azaltan bu gruptaki bileşiklerin en çok tercih edilenleri, alüminyum hidroksit, magnezyum hidroksittir (Hollingbery ve Hull, 2010).

1.5.1.4. Nanoboyutlu katkılar

Nanoboyutlu katkı maddeleri, polimerler içinde iyi disperse edilebildikleri zaman, polimerlerin alev dayanım özelliklerini artırmaktadır (Stöter, 2012). Sahip oldukları geniş yüzey alanı sebebiyle, polimere eklenecek diğer dolgu maddelerinin miktarını da çok büyük ölçüde azaltırlar. Bir diğer avantajları da düşük erime noktası ve düşük yoğunluğa sahip olmalarıdır. Bu malzemelerin polimerlerin alev dayanım özelliklerine katkısı, tamamen kimyasal yapılarına ve geometrilerine bağlıdır. Daha önce bahsedildiği gibi, nanotabakalara nanokil, nanoliflere karbon nanotüp ve sepiyolit, nanotaneciklere titanyum dioksit ve küresel silika parçacıkları örnek verilebilir.

1.5.2. Alev geciktirici katkı maddelerinin sinerjizmi

Sinerjizm kavramı, farklı özellikler gösteren iki veya daha fazla alev geciktirici katkı maddesinin biraraya gelerek etki güçlerini birleştirmesi ve daha üstün özellikler göstermesi olarak tanımlanabilir. Bazı durumlarda ise sinerjizm etkisi oluşmaz ve biraraya gelen maddeler zıt özellikler göstererek birbirlerinin olumlu etkilerini bastırabilir. Bu durum ise literatürde antagonistik etki olarak tanımlanır.

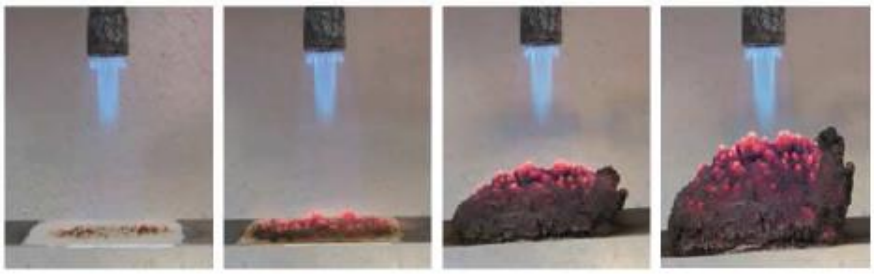
Son yıllarda katkı maddeleri arasındaki sinerjizmi inceleyen çalışmalar artmaktadır. Çünkü, maddelerin biraraya gelerek oluşturduğu kompozisyon, üretim maliyetini düşürmektedir (Morgan ve Wilkie, 2007). İntumesan sistemlerde, en iyi bilinen fosfor-azot sinerjizmine amonyum polifosfat ve melamin örneği verilebilir. Örneğin, Laachachi ve ark., (2005a) bir çalışma yapmışlar ve nanoboyutlu metalik oksitleri (TiO_2, Al_2O_3), amonyum polifosfat ve fosfinat ile birlikte polimetilmetakrilat içinde kullanmışlardır. Sonucta çar oluşumu ve alev dayanım direncinde sinerjik etkiyi gözlemlemişlerdir. Tabakalı silikatların alev geciktiriciler ile birlikte kullanımından doğan sinerjizm, son yıllarda en çok araştırma konuları içine girmektedir (Tang ve ark., 2004; Tang ve ark., 2005; Le Bras ve ark., 2005; Morgan ve ark., 2007; Samyn ve ark., 2008).

1.6. Alev Geciktirici Kaplamalar

Alev geciktirici kaplamalar genel olarak iki sınıfta incelenir (Wang ve ark., 2006a);

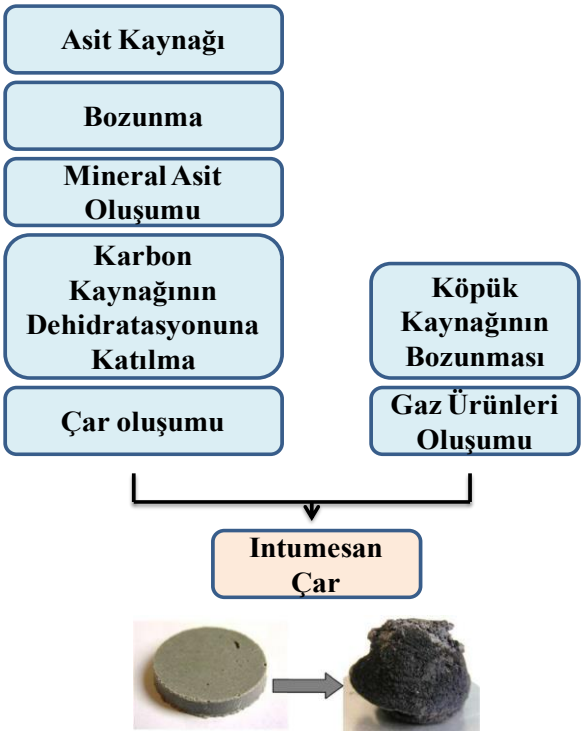
a) Kendiliğinden Şişmeyen (Non-intumescent)

b) Kendiliğinden Şişen (İntumesan, intumescent) kaplamalar.



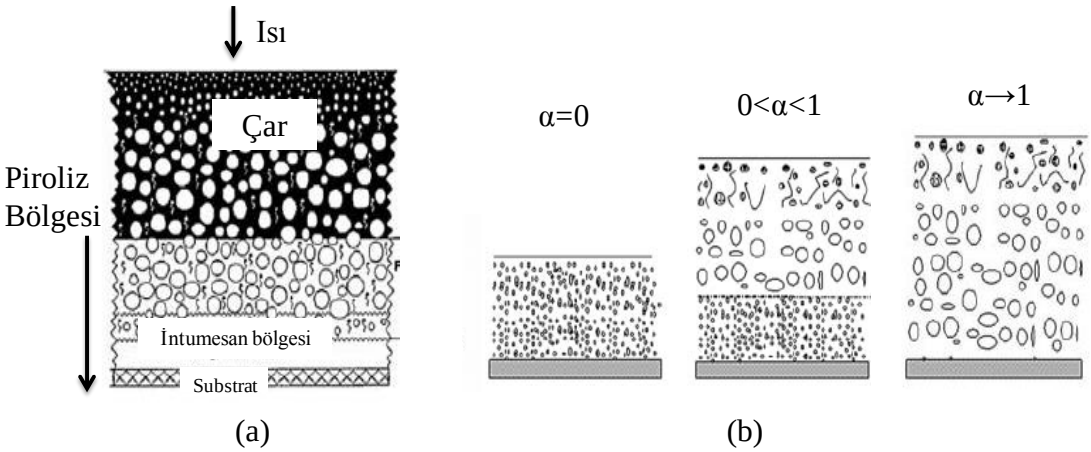
Şekil 1.18. Isıya maruz kalan intumesan kaplamaların şişme prosesi.

İntumesan kaplamalar, malzemeler üzerinde köpüksü bir yapı oluşturarak ısı iletim özellikleri yeterince düşük bir tabaka oluştururlar ve kaplandığı malzemeyi yüksek ısılara karşı korurlar (Duquesne ve ark., 2004). Üretimleri için, genel olarak üç ana alev geciktirici katkı maddesi kullanılır. Birincisi; asit kaynağı olup amonyum polifosfat bu sınıfa girerken, melamin köpük yapıcı ajan olarak kullanılır. Üçüncü bir sınıf karbon kaynağıdır ve dipentaeritritol bu sınıfa girmektedir. Isıya maruz kaldıklarında, bahsedilen bu üç maddenin sinerjik etkisi ile şişme olayı gerçekleşir. Bu olay, bir dizi bozunma reaksiyonu ve bileşenlerin fiziksel prosesine dayanarak bir intumesan çar (kömürleşmiş tabaka) oluşumu üzerine dayanır.



Şekil 1.19. Genel olarak şişme mekanizması (Çar resminin kaynağı, Jimenez, 2006b)

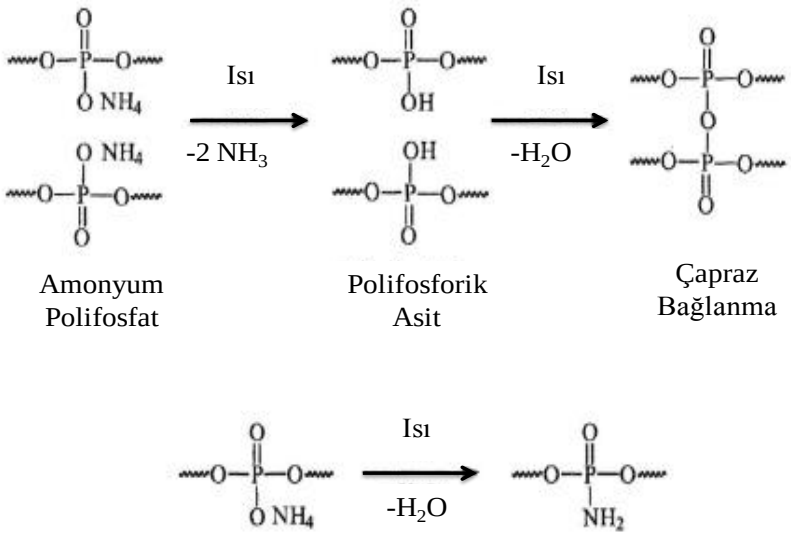
Şişme prosesi, Şekil 1.19'da görüldüğü gibi substrat yüzeyinde çarlaşma ve köpürmenin birleşmesiyle meydana gelen bir olaydır. Çar tabakası, gaz ve kondense faz arasındaki ısı ve madde transferini yavaşlatan fiziksel bir bariyer görevi görmektedir.



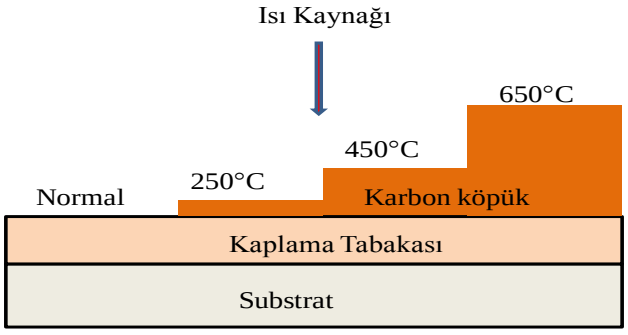
Şekil 1.20. Farklı bölgeleriyle intumesan kaplamanın şematik görünümü (a) α dönüşüm fonksiyonuna göre şişme aşamaları (b) (Bourbigot ve ark., 2014)

Isıya maruz kalan malzemenin şişme prosesi, asit kaynağının mineral asit oluşturmak için bozunmasıyla başlar. Asit kaynağı olarak kullanılan amonyum

polifosfat, yanma esnasında aynı zamanda köpürme ajanı olarak da davranır. Amonyum polifosfatın termal bozunması sonucu polifosforik asit, ortofosfatlar, fosforik asit, amonyum ve su oluşur (Camino ve ark. 1984; Le Bras ve ark. 1996; Bourbigot ve ark. 2004; Li ve ark. 2005; Xie ve ark. 2006; Bourbigot ve ark. 2007; Dogan, 2011). Amonyum ve su köpürmeye yardımcı olurken, polifosforik asit, ortofosfatlar, fosforik asit karbon kaynağının (en çok kullanılan pentaeritritol yada dipentaeritritol) esterifikasyon reaksiyonuna katılır ve çar oluşumu gerçekleşir. Çarın bariyer özelliğini kuvvetlendirmek için azot esaslı farklı köpük kaynakları (melamin ve türevleri) kullanılarak yanmayan gaz ürünleri elde edilir ve çar oluşumu sağlanır.



Şekil 1.21. APP'ın ısıl bozunma reaksiyonu (Grand ve Wilkie, 2000)



Şekil 1.22. Sıcaklık fonksiyonuna bağlı olarak intumesan alev geciktirici kaplamada oluşan değişim

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son yıllarda, polimerlerin yanmazlık özelliğinin iyileştirilmesi amacının ön plana çıktığı çalışmaların birçoğunu polimer-kil nanokompozitleri oluşturmaktadır. Çalışmanın kaynak araştırması kısmında polimer-kil nanokompozitleri ve nanokaplama üretimi alanında yapılan çalışmalar incelenmiştir.

2.1. Literatür Özetleri

2.1.1. Killerin epoksi reçinelerinin yanmazlık özelliği üzerine etkileri

Park ve ark., 2002, yaptıkları bir çalışma ile kil yüzeyi ve polimer matrisi arasındaki etkileşimi artırmak için kili dodesil amonyum klorür ile modifiye etmişler ve bu işlemle kil tabakaları arasındaki uzaklığın arttığını belirtmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda saf epoksi reçine ile kıyaslandığında kil eklenmesinin kompozitin termal özelliklerini artırdığını görmüşlerdir.

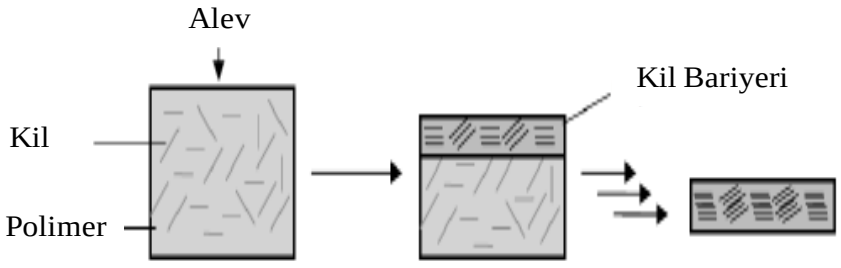
Guo ve ark., 2004, organomodifiye killerin epoksi nanokompozitlerinin termal özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Elde edilen nanokompozitlerin termal özelliklerinin tamamiyle organokilin epoksi matrisi içindeki dispersiyonuna bağlı olduğunu ve düzgün dağılım gösteren organokil tabakalarının ısı ve oksijen transferi için bariyer özelliklerini artırdığını ifade etmişlerdir.

Camino ve ark., 2005, yerinde polimerizasyon (in-situ polymerization) yöntemine dayanarak diglisidileter bisfenol-A temelli epoksi reçinesi ve montmorillonitin (Nanofil 757) yanısıra alkilamonyum iyonları ile modifiye edilmiş montmorillonitler (Cloisite 30B, Cloisite 25A, Nanofil 15, Nanofil 32, Nanofil 848) kullanarak kompozitler elde etmişlerdir. Kompozitlerin morfolojisi XRD ve TEM analizleri ile aydınlatılmış, TGA testleri ve koni kalorimetresi ile kompozitlerin yanma özelliklerine killerin etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda koni kalorimetre testinde açığa çıkan serbest ısıda %68'lik bir düşüş göstererek en iyi sonucu Cloisite 30B nanokili sahip olmuştur. Nanofil 848 ile hazırlanan kompozitler ise en iyi dispersiyon durumuna sahip olarak yanmazlığı Cloisite 30B sonuçlarına yakındır. Tabakalaşmış (intercalated) yapıya örnek kompozit, Epoksi-Nanofil 25A kompozitleri olmuş ve en düşük alev geciktirici özelliğe sahip olmuştur.

Zammarona ve ark., 2005, diglisidileter bisfenol A bazlı epoksi reçinesine organomodifiye tabakalı hidroksitleri ekleyerek epoksi reçinesinin yanmazlığını araştırmışlardır. Bu çalışmada, XRD ve TEM analizleri ışığında tabakaların matris içinde dispersiyonunun başarılı olduğu kanıtlanmış, koni kalorimetre ve UL-94 yanma testlerine göre elde edilen sonuçlarda kullanılan amonyum polifosfatın da etkisiyle elde edilen kompozitlerin aleve direnci yükselmiştir.

Rahatekar ve ark., 2010, yaptıkları bir çalışmada epoksi reçinesi içine karbon nanotüp ve montmorillonit ekleyerek kompozitler elde etmişlerdir. Optik mikroskop ve reoloji testleri ile matris içindeki nanoparçacıkların dispersiyonunu analiz etmişler ve her iki nanomalzemenin de viskoelastik özelliklerinin sadece belli kütle fraksiyonlarında artış gösterdiğini, buna bağlı olarak dispersiyonun da değişkenlik gösterdiğini ifade etmişlerdir. Termal gravimetrik analiz ve yanma testleri ile de her iki kompozitin yanma sonucunda açığa çıkan serbest ısı oranının (peak heat release rate) belirgin ölçüde düştüğü sonucuna varmışlardır.

Lee ve ark., 2010, montmorillonit ve çok duvarlı karbon nanotüpleri öncelikle etanol içinde disperse ederek, diglisidil eter bisfenol-A bazlı epoksi reçinesiyle birleştirmişler ve 9 saat süren uzun bir kürleştirme işleminden sonra kompozitler elde etmişlerdir. Altın-palladyum ile kapladıkları örneklerin dispersiyon durumlarını SEM analizi ile incelemişler ve termal stabilitesi için TGA, yanma testi için oksijen indeksi testini uygulamışlardır. Her ikisinin de birarada kullanıldığı kompozitlerin kil bariyerleri (Şekil 2.1) oluşturarak, oksijen indeksi testine göre yanmazlık testleri daha iyi sonuçlar vermiştir.



Şekil 2.1. Kil bariyerlerinin oluşum mekanizması (Wilkie ve Morgan, 2010)

2.1.2. Killerin diğer polimerlerin yanmazlık özelliği üzerine etkileri

Polimer nanokompozitler, özellikle de organomodifiye montmorillonit kil mineralleri ile oluşturulmuş nanokompozitler, fiziksel bariyer oluşum mekanizması üzerinden polimeri dış ısı kaynaklarına karşı koruyup, piroliz ve yanma esnasında uçucu maddelerin difuzyonunu engelleme mekanizması esasına dayanarak alev geciktirici özelliğinin artırılması amacıyla tasarlanırlar. Nanokillerin karıştırılması ile poliamid 6 **(Kashiwagi ve ark., 2004; Jang ve ark., 2005b**), polistiren **(Wang ve ark., 2002; Jang ve ark., 2005a; Costache ve ark., 2007)** polimetimetakrilat **(Costache ve ark., 2006; Kim ve ark., 2008)**, polilaktid **(Bourbigot ve ark., 2008, 2010)** gibi farklı polimerlerin yanma sonucunda açığa çıkan serbest ısı oranının (peak heat release rate) büyük ölçüde düştüğü gözlenmiştir.

Yapılan diğer çalışmalarda ısıl deformasyon sıcaklığının, %4,7 organo-kil içeren Naylon6/kil nanokompozitlerinde 85°C, %6 organo-kil içeren polipropilen/kil nanokompozitlerinde 50-55°C arttığı tespit edilmiştir **(Kojima ve ark., 1993, Manias ve ark., 2001).**

Tang ve ark., 2002, etilen vinil asetatın yanmazlık özelliği üzerine montmorillonitin etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, iki farklı partikül büyüklüğüne sahip montmorilloniti %5 ve %7 oranında uyumlaştırıcı eşliğinde polimere ekleyerek nanokompozitler elde etmişlerdir. En küçük partikül miktarına sahip %5 kil içeriğiyle hazırlanan nanokompozitlerin serbest ısı oranının, %40 düşmesi sonucuyla daha etken olduğunu açıklamışlardır.

Zhang ve ark., 2003, yaptıkları bir çalışmada düşük yoğunluklu polietilenin tek başına olduğu yada maleik anhidritin olduğu ortama farklı fonksiyonel gruplar içeren farklı organomodifiye nanokiller eklemişlerdir. Örnekleri, ağırlıkça %3 oranında kil içerecek şekilde hazırlayarak yanma testleri gerçekleştirmişler ve tüm nanokompozitlerin yanma sonucunda açığa çıkan serbest ısı oranının % 30-40 oranında düştüğü sonucuna varmışlardır.

Marosfoi ve ark., 2006, modifiye olmayan, organofilik ve organik-inorganik gruplarla modifiye edilmiş montmorillonitlerin etilen vinil asetat polimerinin yanmazlık özelliği üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. UL-94 standardındaki yanma testine göre modifiye edilmemiş montmorillonitlerin en yüksek direnci gösterdiğini belirtmişlerdir.

2.1.3. Alev geciktiricilerin polimerlerin yanmazlık özelliği üzerine etkileri ve killerle sinerjizmi

Jang ve ark., 2000, çalışmada kağıt-hamuru/fenolik kompozitlere alev geciktiricilerin alevlenebilirlik ve mekanik performans üzerine etkileri incelenmiştir. Kompozit için alev geciktirici olarak halojen fosfat alev geciktiricileri (tris 2-kloroetil fosfat (TCEP), tris 2-kloropropil fosfat (TCPP), SFR), halojen alev geciktirici etilenbispentabromodifenil (EBPED)) ve inorganik alev geciktiriciler (alüminyum hidroksit (ATH), magnezyum hidroksit (MH)) kullanılmıştır. Tekil alev geciktirici sistemlerde fosfat alev geciktirici (TCEP, TCPP, SFR) ve halojen alev geciktirici (EBPED) kağıt hamuru/fenolik kompozitin yanabilirliğini azaltmıştır. Ancak inorganik alev geciktiriciler (ATH, MH) kompozit üzerine az bir alev dayanımı kazandırmıştır. Birlikte kullanılan alev geciktiriciler, kompozitin alevlenebilirliğini UL-94 testinde V-0 sınıfına düşürmüştür. %20 oranında Al+P içerikli kompozit malzemeler en yüksek alev dayanımı vererek 15 saniye yanma süresi vermiştir. Bütün alev geciktiricilerin eklenmesiyle kompozitin bükülme kuvveti azalmıştır. Sonuç olarak ATH'ın diğer alev geciktiricilerle birlikte kullanılması alev geciktiriciliği artırmış ve mekanik özeliklerde çok küçük bir azalma gözlenmiştir.

Jang ve ark., 2001, çalışmada kağıt hamuru ve polipropilen kompozitin alev geciktiriciliğini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Alev geciktirici olarak halojen içeren Saytex8010 (etilenbispentabromadifeniletan), $Mg(OH)_2$, trifenilfosfat (TPP) ve antimon trioksit kullanılmıştır. Kompozitlerin alev geciktiriciligi UL-94 testi ile ölçülmüştür. %30 oranında Saytex8010 ve %10 oranında antimon trioksit karışımı ile yaklaşık on saniye yanma süresi ile en çok alev dayanımına sahip kompozit malzemeyi oluşturmuştur. $Mg(OH)_2$, kağıt hamuru/polipropilen kompozite alev geciktirici özellik kazandırmamıştır. TPP'ın, kompozitin mekanik özelliğini oldukça fazla düşürdüğü görülmüştür.

Kandola ve ark., 2003, yaptığı bir çalışmada fosfat içerikli intumesan, doğal bir alev geciktirici (selülozik) ve fenol-formaldehit elyaf içeren cam elyaf takviyeli epoksi kompozitler hazırlamıştır. İntumesan alev geciktirici maddelerin elyaf sisteminin matris fazla birleşimiyle oluşan kompozitin en yüksek ısı sınır değerini önemli ölçüde düşürmüş ve duman yoğunluğu geliştirilmiştir.

Zheng ve ark., 2003, polistiren içine nanokil ekleyerek oluşturdukları bir nanokompozit çalışmasında fosfatın etkisini iki farklı miktar ekleyerek incelemişler (%5

ve %10) ve her ikisinin sinerjik etkisi ile polimerin açığa çıkan serbest ısısı sırasıyla %70 ve %80 düşüş göstermiştir. Benzer olarak yine **Li ve ark., 2007**'de polipropilen matrisi üzerinde, epoksi içinde tabakalaşmış nanokillerin trifenilfosfat ile sinerjik etkisini, yanmazlık testlerinin yanısıra termal gravimetrik analiz testleri ile incelemişlerdir. Nanokillerin nanohapsetme (nanoconfinement) etkisiyle trifenilfosfatın evaporasyonunu inhibe ederek sonuç kompozitlerin yanmazlık özelliğini çok ciddi oranda yükseltmişlerdir. Aynı şekilde farklı bir çalışma poli (metil metakrilat) ile yapılmış %2 nanokil ve %22 trifenilfosfat ile elde edilmiş olan nanokompozitlerin yanmazlık özelliği geliştirilmiştir **(Kim ve ark., 2008).**

Shih ve ark., 2004, fosfor içeren doymamış poliesterler için genleşebilir grafit (GG) sistemler (expandable graphite) ve bunların alev geciktirici etkilerini incelemişlerdir. Alev geciktirici olarak genleşebilir grafit ve fosfor içerikli malzemeleri (amonyum polifosfat (APP) ve trifenil fosfat (TPP)) kullanılmıştır. Doymamış poliestere farklı alev geciktiricilerin etkisi UL-94, DSC, TGA, LOI, MTGA, Py/GC/MS ve adyabatik bomba kalorimetresi yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar tek başına kullanıldıkları zaman APP tipi alev geciktiricilerin TPP tipi alev geciktiricilere göre daha iyi alev geciktirici etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Fosfor içeren alev geciktiricilerin, özellikle APP'ın ve genleşebilir grafit sistemin, poliestere birlikte eklenmesi ise alev geciktirici etkiyi oldukça artırmıştır. EG/APP içeren poliester en iyi alev geciktirici etkiyi göstermiştir. %25 APP ve %10 GG kullanımı ile 25,5 OI değeri elde edilmiştir. Aynı numunenin UL-94 degeri V-0 olarak bulunmuştur.

Sain ve ark., 2004, yaptıkları çalışmada polipropilen reçine, talaş/pirinç kabuğu takviyeli kompozitlere, magnezyum hidroksitin ($Mg(OH)_2$) alev geciktirici etkisini oksijen indeksi testi ve yatay yanma testi yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. %25 magnezyum hidroksit kullanımı ile alev geciktirici kullanılmayan kompozit malzemeye göre yanabilirlik %50 oranında azaltılmıştır. Yine LOİ testi sonuçlarına göre polipropilenin %24 OI, PP-talaş kompozitin %26 OI değerine karşılık %25 $Mg(OH)_2$ kullanımı ile %34 OI değeri elde edilmiştir.

Song ve ark., 2004, halojen olmayan alev geciktirilmiş poliamit 6/organokil nanokompozitin hazırlanması ve özeliklerini incelemişlerdir. Halojen olmayan alev geciktirilmiş poliamit6/organokil (PA6/OMT) nanokompoziti, organokil (OMT) eriterek karıştırma tekniği ile magnezyum hidroksit (MH) ve kırmızı fosforun alev geciktiriciliğinin birlikte etkilerini görmek için hazırlanmıştır. OMT'nin eklenmesi, nanokompozitin mekanik özeliklerini geliştirmiştir. Koni kalorimetre, LOİ ve UL-94

testleri, PA6 içine MH ve kırmızı fosforun ve OMT eklenerek bir etki meydana geldiğini göstermiştir. MH, kırmızı fosforun ve OMT içeren PA6'nın alev geciktirici özelliği, sadece MH-kırmızı fosfor veya OMT içeren PA6'dan daha yüksek çıkmıştır.

Laachachi ve ark., 2005b, polimetilmetakrilat matrisi icine TiO_2, Fe_2O_3 ekleyerek nanokompozitler hazırlamışlar ve buna ek olarak bu bileşime organomodifiye montmorillonit ekleyerek tüm maddelerin sinerjizmini incelemek amacıyla koni kalorimetre testlerini gerçekleştirmişlerdir. Sadece titanyum dioksit ve demiroksitle hazırlanan kompozisyonların alev dayanım testlerinin daha düşük, nanokilin eklendiği kompozisyonun daha yüksek alev dayanım özelliğine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Levchik ve ark., 2005b, yaptıkları bir çalışmada Bisfenol-A temelli epoksi reçinesinin yanmazlığını artırmak için organofosfor içerikli polimerik bir malzeme (Fyrol PMP) kullanmışlardır. Kompozitlerin termal stabilite ölçümleri için UL-94 testi esas alınmıştır. Bunun için örnekler bakır kaplı yüzeyler üzerinde 1,6 mm kalınlığında hazırlanmıştır. Ağırlıkça %30 miktarında eklenen alev geciktirici epoksi reçinesini yanma testinde V-0 sınıfına düşürmüştür.

Toldy ve ark., 2007, yeni bir alev geciktirici fosfor içerikli reaktif amin (TEDAP) sentezlemişler epoksi reçinesi içine modifiye edilmemiş montmorillonit, organomodifiye montmorillonit ve sepiyolit eşliğinde ekleyerek yanmazlık özelliğini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda sentezlenen TEDAP`in geleneksel kürleştirme ajanlarına alternatif olabileceği ve saf epoksi reçinesinin yanmazlığını 10 kat artırdığını birdirmişlerdir.

Zhang ve ark., 2009, etilen vinilasetat ve düşük yoğunluklu polietilen polimer karışımının matrisi oluşturduğu çalışmada alev geciktirici grubundan aluminyum hidroksit ve magnezyum hidroksitin organomodifiye nanokil ile sinerjik etkisini araştırmışlardır. Çalışmada, koni kalorimetresi ve termal analiz testlerinin herikisinin de sonuçlarına göre sadece nanokil eklendiğinde termal özelliklerin daha düşük, diğer inorganik maddelerle biraraya geldiğinde sinerjik etkiyle daha yüksek ısıl direnç elde etmişlerdir.

Wu ve ark., 2011, tarafından yapılan çalışmada mikrokapsüle amonyum polifosfat (APP) ile birlikte mikrokristal seluloz liflerini içeren epoksi reçinesinin yanmazlık özelliği incelenmiştir. UL-94 ve oksijen indeksi testine göre her ikisinin birarada kullanılmasıyla elde edilen kompozitlerin yanabilirliği, tek başına APP eklenerek elde edilen kompozitlere göre %6 oranında düşmüştür.

Doğan ve ark., 2013, polietilen teraftalat lifleri (PET) içinde organomodifiye killerin ve çinko fosfinatin sinerjizmini incelemişlerdir. Çalışmada sadece çinko fosfinat eklendiğinde polimerin alev dayanım özelliklerinin değişmediği, mekanik özelliklerinin düştüğü belirtilirken organokilin çinko fosfinat ile birlikte kullanıldığı durumda alev dayanım direncinin arttığı, ancak mekanik özelliklerinin düştüğü açıklanmıştır.

Başka bir çalışmada, nanodolgu mazlemesi olarak çift tabakalı magnezyum aluminat hidroksitleri (LDH), amonyum polifosfat (APP) ile birlikte polistirene eklenerek kompozitler elde edilmiştir. Bu çalışmada, yalnız %5 MgAl LDH ve yalnız amonyum polifosfat eklendiğinde kompozitlerin yanma sonucunda açığa çıkan serbest ısı oranında, sırasıyla %17 ve %11 düşüş olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak ağırlıkça %5/5 oranında her ikisinin de eklenmesiyle oluşturulan kompozitlerin açığa çıkan serbest ısısı %42 oranında düşüş göstermiştir. Bu sonucun yanısıra çar oluşumunun artışı, amonyum polifosfat ve tabakalı hidroksitlerin sinerjik etkisiyle açıklanmaktadır **(Nyambo ve ark., 2008).**

Rothon ve ark., 1996, magnezyum hidroksitin alev geciktirici etkisi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Belirli oranlarda eklendiğinde polimerlere alev dayanım özelliği verdiğini tespit etmişlerdir. Fakat, uygun kristaller elde etmekteki zorluklarından dolayı, polimer maliyetinin yüksek olduğunu ve pazara girme sıkıntısı olduğunu belirtmişlerdir.

2.1.4. Alev geciktirici kaplama çalışmaları

Zejiang ve ark., 2004, tarafından yapılan bir çalışmada magnezyum-aluminyum tabakalı hidroksitlerin 10-40 nm boyutlarında üretilmesi ve üç farklı polimer matrisi (polistiren, polietilen, polivinilklorür) kullanılmasıyla alev geciktirici nanokompozit kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamalar 0,5 mm'yi aşmayacak şekilde substratlar üzerine uygulanıp 20 gün kurumaya bırakılmıştır. Büyük ölçekli yanma testinde ısıya maruz kalan kaplamaların içinde optimum oranda disperse olan hidroksitlerin kaplama içinde parçalanarak MgO ve Al_2O_3 oluşturduğu ve çar formasyonunda karbon tabakayı oluşturarak oksijen ve ısı transferini etkin bir şekilde engellediği açıklanmıştır.

Gabr ve ark., 2010, yaptıkları çalışmalarında alev geciktirici solvent ve emülsiyon bazlı boyaların hazırlanması ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Alev geciktirici katkı olarak 3 farklı tipte hekzaklorodifosazan(V) kullanmışlardır. Alev geciktirici katkı maddeleri solvent bazlı ve su bazlı boya formülasyonlarına fiziksel

olarak katılmıştır. Bu bileşikler, elementel analiz yöntemi ile karakterize edilmiştir. Deneyde kullanılan kaplama (boya) laboratuvar ölçeklerinde üretilmiş, fırça ile odun ve çelik panellere uygulanmıştır. Bu boyaların LOI tayinleri yapılmış; fiziksel, mekaniksel ve korozyon dirençleri ölçülmüştür. Oksijen indeks değeri sonuçları; klor, azot, fosfor içeren bu bileşiklerin solvent bazlı alkit ve emülsiyon boya ile karıştırıldığında çok iyi alev geciktirici etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu katkılar, boyanın esnekliğini etkilememiştir. Parlaklık ve darbeye dayanım gücü bu katkılarla düşmüş, sertlik ve yapışma direnci artmıştır. Korozyon direnci ise ciddi oranda değişmemiştir.

2.1.5. İntumesan alev geciktirici kaplama çalışmaları

Ticari intumesan alev geciktirici kaplamalar son yıllarda gittikçe hız kazanan AR-GE çalışmaları sayesinde pazarda büyük bir yere sahip olmaktadır. Yüksek verim alabilmek için bunların uygulama alanı ve uygulama şekilleri üzerinde yapılan çalışmalardan birinde hazır bir intumesan alev geciktirici boya seçilmiş 1, 2, 3 ve 4 mm kalınlıklarında farklı alanlara sahip çelik plakalar yüzeyine kaplanarak alev dayanım özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar, boyanın uygulama kalınlığının önemi üzerinde durarak bu özellikteki boyanın en iyi 2 mm kalınlığında uygulandığı zaman yüksek performansa sahip olduğunu göstermiştir **(Chen ve ark., 2013)**.

Wang ve ark., 2007, amonyum polifosfat, melamin, pentaeritritolün içinde bulunduğu akrilik reçine esaslı bir alev geciktirici kaplama formülasyonu oluşturmuşlar ve intumesan katkıların son jenerasyonlarından olan genleşebilir grafitin (expandable graphite) etkileri araştırılmıştır. 177 ve 44 μm partikül büyüklüğüne sahip grafitlerin alev dayanım özelliğinde çok değişiklik yaratmadığı ancak %8,5 miktarı ile 74 μm partikül büyüklüğüne sahip grafitlerin alev direncini artırdığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda grafitlerin çar oluşum miktarını ve çarın dayanıklılığını yükselttiğini açıklamışlardır.

Yew ve ark., 2012, polimer matris olarak kullanılan silika dumanına (silica fume) kalsiyum karbonat kaynağı olan tavuk yumurtası kabuğunu eklemiş ve çelik üzerine kaplama amaçlı alternatif bir su bazlı bir intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonu geliştirmişlerdir. Kaplamaların yanmaya karşı gösterdiği direncine, matris ve kalsiyum kaynağı olan kabuk arasındaki uyumun etkisi incelenmiştir. Bu formülasyonda amonyum polifosfat, melamin, pentaeritritolün kendi aralarındaki oranları değiştirilerek farklı formülasyonlar üretilmiş ve yapılan deneyler sonucunda

biyo-dolgu malzemesi olarak kullanılabilecek yumurta kabuğunun kaplamanın alev geciktiriciliğini artırdığı tespit edilmiştir.

Awad ve ark., 2011, ilgi çekici bir çalışma yaparak poliüretan içine amonyum polifosfat, grafit, nanokil (Cloisite 30B) ve karbon nanotüp (KNT) eklemişlerdir. Verimli bir dispersiyon için önce mekanik, onu takiben sonikasyon yöntemini kullanarak karışım prosesini tamamlayıp kürleştirme işlemini yapmışlardır. Sonrasında elde edilen bu malzemeyi seçilen ticari bir intumesan boya ile kaplayarak alev dayanım özelliğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, saf poliüretan ile boya ile kaplanmış poliüretanin alev dayanım özelliği karşılaştırıldığında intumesan boyanın çok etkili olduğu, ancak buna ek olarak poliüretanın içine eklenen alev geciktirici katkı maddelerinin etkisinin çok yüksek olmadığı, kaplanan boyanın bu ve benzeri maddeleri içerdiğinden dolayı tek başına etkili olduğu görülmüştür.

Shen ve ark., 2013, etilen-propilen-dien terpolimerinin matris olarak görev aldığı ve alev geciktirici bileşimini amonyum polifosfat ve karbon kaynağı olan poli(1,3,5-triazin-2-aminoetanol dietilenetriamin)in oluşturduğu ve buna ek olarak metal tuzlarının da yer aldığı bir intumesan kompozit formülasyonu geliştirmişlerdir. Burada amaç, elde edilen malzemeye farklı oranlarda organomodifiye montmorillonit ve organomodifiye tabakalı hidroksitler ekleyerek alev dayanım testlerini gerçekleştirmek ve hangisinden daha etkin sonuçlar alınabileceği hususunda bir öneriye sahip olmaktır. Sonuç olarak, mekanik özellikler yanında montmorillonitin alev dayanım testlerinde daha etkin olduğu ve oluşturduğu çar miktarının daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

Gardelle ve ark., 2013-a, yaptıkları bir çalışmada silikon temelli intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonuna %5-25 arasında değişen miktarlarda ısıyla genleşebilir grafit ekleyerek sıcaklık-zaman profillerini elde etmişlerdir. Buna göre kaplamasız çelik substrat 220 saniyede 400°C'ye ulaşırken %5, %10, %15, %20, %25 grafit içeren kaplamalar, sırasıyla 345, 380, 492, 520, 560 saniyede 400°C'ye ulaşmışlardır. En yüksek grafit içeren kaplama formülasyonu en yüksek dayanımı göstermesinden dolayı temel alınarak farklı bir çalışma yapmışlardır.

Gardelle ve ark., 2013-b, tarafından yapılan bir diğer çalışmada ısıyla genleşebilir grafit içeren silikon bazlı intumesan alev geciktirici kaplamaya %5 organokil (Cloisite 30B) eklenerek alev dayanım ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Substrat olarak çelik kullanılmış ve alev testleri UL1709 standartlarında gerçekleştirilmiştir. Organokil içermeyen referans kaplamanın 400°C'ye ulaşma zamanı 715±70 saniye iken, %5 organokil içeren kaplamanın 900±90 saniyede 400°C'ye

ulaştığı gözlenmiştir. Aynı grubun yaptıkları diğer bir çalışmada silikon bazlı organokil (Cloisite 30B) ve ısıyla genleşebilir grafit içeren silikon bazlı intumesan alev geciktirici kaplamaya 4,5 μm partikül boyutuna sahip kalsiyum karbonat eklenerek hazırlanan yeni kaplamalar 10X10X0,3 cm^3 boyutlarındaki çelik plakalara uygulanmış ve test edilmiştir. Eklenen kalsiyum karbonat, yüksek sıcaklıklarda kalsiyum silikat oluşturarak, silikon matrisin termal kararlılığını yükseltmiştir.

Duquesne ve ark., 2013, çelik yapılar için uygun olan amonyum polifosfat, melamin, dipentaeritritol içerikli polivinil asetat bazlı intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonlarına iki farklı inorganik dolgu maddesi eklemişlerdir. Bunlardan birincisi titanyum dioksit, ikincisi ise mineral liflerdir. Her iki durumda da kaplamanın alev dayanım özellikleri iyileşmiştir. İntumesan kaplamalara, birçok amaçla eklenen titanyum dioksitin, amonyum polifosfatla birlikte sinerjik etki yaratarak titanyum pirofosfat oluşumuna yol açtığı öne sürülmüştür.

2.1.6. Epoksi esaslı intumesan alev geciktirici kaplama çalışmaları

Jimenez ve ark., 2006a, çalışmalarında aleve dayanıklı kaplamaların performansının karakterizasyonunu incelemişlerdir. Kaplamada bağlayıcı olarak; epoksi-amin reçine ve alev geciktirici katkı olarak; amonyum polifosfat (APP) ve borik asit kullanılmıştır. Katkısız, APP katkılı, borik asit katkılı ve her iki katkı malzemesini de içeren kaplamalar hazırlanmıştır. Yanma testleri için kaplama, üzerine kum püskürtülmüş çelik panellere uygulanmıştır. Deneyin ilk aşamasında, endüstriyel ölçekte büyük fırınlar kullanılarak yanma özellikleri incelenmiştir. İkinci aşamada; alev dayanımı testi, termogravimetrik analiz, mekanik direnç testi ve viskozite ölçümü yapılmıştır. Büyük ölçekli fırınlarda yapılan yanma testi ile formülasyonlara ait zaman-sıcaklık profili elde edilmiştir. En iyi sonuç, APP ve borik asit beraber kullanıldığında gözlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları da termal kararlılığın en iyi bu formülasyonda olduğunu göstermiştir. Bu durum yanma sırasında APP ve borik asit arasında bir reaksiyon olduğunu düşündürmektedir. Mekanik dayanım, yine bu iki bileşiğin olduğu kaplamada artmıştır. Viskozitede, borik asitten kaynaklanan çok az bir düşme gözlenmiştir.

Wang ve ark., 2010a, epoksi emülsiyonunun bağlayıcı olarak kullanıldığı bu çalışmada temel alev geciktirici katkı malzemesi olan amonyum polifosfat, melamin, pentaeritrol kullanılmış, bu maddelerin miktarları sabit tutularak değişen oranlarda

silikon akrilat eklenmiştir. Oluşturulan farklı intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonlarının alev dayanım testleri, termal analiz testleri ve reolojik analizleri sonuçlarına göre; silikon akrilatın, epoksinin çapraz bağlanma özelliklerini ve buna dayanarak kaplamanın yoğunluğunu değiştirerek alev dayanımı özelliklerinde de olumlu sonuçlar meydana getirdiği rapor edilmiştir. Bu kaplamayı çelik substratlar üzerinde test etmişlerdir.

Ullah ve ark., 2011, polimer matris olarak epoksi bisfenol-A kullanarak, ısıyla genleşebilir grafit, amonyum polifosfat, melamin, borik asit içeren temel bir formülasyon oluşturarak nano boyutlardaki kaolinin farklı miktarlarının etkisini incelemişlerdir. Metal substrat üzerine kaplama yaptıktan sonra alev dayanım testleri, termal analiz testleri gerçekleştirilmiş ve %5 oranında kullanılan kaolinin kaplama performansını ciddi oranda artırdığı gözlenmiştir.

Zhang ve ark., 2012'de yaptıkları bir çalışmada boya sektöründe Char 17 adıyla bilinen intumesan boyaya nano boyutta kil (sepiolit) eklemişler, koni kalorimetre testi ve yanma testi ile özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. İntumesan arayüzeyindeki farklı ısı akışlarında, farklı ısı profilleri veren kaplamaların %2 nanokil ile alev direncinin yükseldiği gözlenmiştir.

Bir diğer araştırmada **Jimenez ve ark., 2013,** amonyum polifosfat, melamin, titanyum dioksit içeren çelik yüzeyler üzerinde uygulama amaçlı epoksi reçine bazlı intumesan alev geciktirici kaplamalar oluşturulmuştur. Burada farklı üç çevresel sistemi modelleyen yaşlandırma deneyleri yapılmıştır. Nem özelliği ve kimyasallara karşı dayanıklılığını ölçmek için kaplamalar, ilk aşamada 2 ay süre ile %80 nem içeren koşullarda tutulmuş, sonrasında alev dayanım testleri, yine 1 ay süre ile sadece su yada NaCl çözeltisinde tutulmuş, sonrasında alev dayanım testleri gerçekleştirilmiştir. Tuz banyosunda tutulan kaplamaların, alev dirençlerinin çok çok düştüğü gözlenmiş ancak %80 nem içeren ortamda kalan kaplamaların referans kaplamaya en yakın sıcaklık-zaman profiline sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

Mohamad ve ark., 2013, tarafından yapılan bir çalışmada epoksi reçinesi matris olarak seçilmiş ve amonyum polifosfat, melamin, borik asit, ısıyla genişleyen grafit kullanılarak bir intumesan alev geciktirici kaplama geliştirilmiştir. İnorganik dolgu maddesi olarak alumina, aluminyum trihidrat ve silika dumanı (fumed silica) formülasyona eklenerek çar morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır. 5X5 cm^2 alanlı çelik substratlar üzerine uygulanan kaplamaların fırın testi sonrasında çarların miktarı, oluşan gözeneklerin yapısı ve boyutunun incelenmesi sonrasında en iyi sonuçların, çok

daha büyük hücre gözenekleri oluşturabilen, içeriğinde alumina bulunduran kaplamalarla elde edildiği gözlenmiştir. Aynı zamanda termal gravimetrik analizinde de en yüksek çar miktarına alumina içeren kaplama örnekleri sahip olmuştur.

Wang ve ark., 2014, suya ve korozyona dayanıklı geliştirdikleri su bazlı intumesan alev geciktirici kaplamaya %0,5-5 arasındaki miktarlarda nano boyutta organomodifiye montmorillonit kil eklemişler ve alev dayanım özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Polimer matrisi, epoksi emülsiyon olan bu kaplamalar alev geciktirici intumesan katkı maddeleri olan amonyum polifosfat, melamin, pentaeritrolun kendi aralarında değişen oranları farklı kaplama formülasyonlarında sabit tutulmuştur ve tüm kaplamalarda ağırlıkça %6,5 oranında titanyum dioksit yeralmaktadır. Kil dispersiyonunu incelemek amaçlı XRD çalışmaları yapılmış ve termal analiz testleriyle alevden sonra ne kadar çar meydana geldiği tespit edilmiştir. Alev dayanım testlerinde, üzerine kaplama yapılmamış çelik substratın ilk 100 saniyede 500°C'ye ulaştığı görülürken, nanokil içermeyen temel formülasyonla kaplanmış substratın sıcaklığı 2 saatte 305°C olarak ölçülmüştür. Bu sonuç ile çeliğin, bu kaplama ile alevden ne ölçüde korunduğu görülmektedir. %0,5 %1 %1,5 %3 %5 nanokil miktarı içeren kaplamaların sıcaklığı ise ilk 2 saatte sırasıyla 305°C, 295°C, 284°C, 285°C, 291°C, 297°C ve 307°C olarak ölçülmüştür. Ancak kil miktarı arttıkça dispersiyona bağlı olarak kaplamanın performansının artan kil miktarı ile düştüğü gözlenmektedir. Burada önemli olan, optimum nanokilin, emülsiyon içinde düzgün bir şekilde dağılarak "balpeteği" çar formunu oluşturmaya katkıda bulunmasını sağlamaktır.

Yapılan bir diğer çalışmada bisfenol A bazlı epoksi reçinesinin, matrisi oluşturduğu kaplama, amonyum polifosfat, melamin, borik asit, ısıyla genleşebilir grafit içermektedir. Bu çalışmada yine başta matris olmak üzere diğer katkı maddeleri tüm formülasyonlarda sabit tutularak %1-5 arasında değişen miktarlarda zirkonyum silikat eklenmiş ve kontrol numunesiyle birlikte ortalama 1,5 mm kalınlığındaki 6 kaplamanın alev dayanım testleri yapılmıştır. Alev dayanım testinde kaplama yapılmamış substratın sıcaklığı, ilk 60 saniyede 350°C'ye ulaşırken, %5 zirkonyum silikat içeren kaplama en iyi performansla 60 saniyede 213°C'yi göstermektedir **(Ullah ve ark., 2014)**.

Dong ve ark., 2014, yaptıkları bir araştırmada farklı molekül ağırlıklarına sahip beş farklı tipteki amonyum polifosfatı (APP), bisphenol A bazlı epoksi emulsiyonuna ekleyerek intumesan kaplamalar elde etmişlerdir. Bu kaplamaların, yaşlandırma testleri öncesi ve sonrası alev dayanım testleri yapılmıştır. Yaşlandırma testleri sırasında amonyum polifosfatın migrasyon hızı, XPS analizine göre incelenmiş, bunun yanısıra

termal ve alev dayanım test sonuçları da en yüksek molekül ağırlığına sahip amonyum polifosfat içeren kaplamanın daha yüksek alev direncine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

2.2. Çalışmanın Amacı

Çeliğin yapı malzemesi olarak kullanımı 1700'lü yıllarda başlar ve gün geçtikçe inşaat endüstrisinde, özellikle fabrika, yüksek binalar, uçak hangarları, kat otoparkları, depolar, alışveriş merkezleri, spor salonları gibi iddialı binaların yapımında ve savunma alanında vazgeçilmez bir malzeme olarak uygulanma imkanı bulmuştur (Jimenez ve ark., 2006a; Li ve ark., 2006; Bodzay ve ark., 2011; Gardelle ve ark., 2013a). Çelik, yüksek mukavemete sahip bir malzemedir, öz ağırlığının taşıdığı yüke oranı çok küçüktür; diğer bir ifadeyle hafiftir. Bileşiminde kullanılan alaşım elementleri ile dayanımını arttırma olanağı vardır. Elastikiyet modülü, diğer yapı malzemelerine kıyasla çok yüksektir (betonarmeye göre 11 kat). Bu da denge sorunlarına, dinamik yüklere, titreşimlere uygun davranış anlamı taşır. Sünek bir malzemedir. Büyük bir şekil değiştirebilme kabiliyeti vardır (betonarmeye göre 18 kat daha fazla). Bu, deprem gibi beklenmeyen olağan dışı yük durumlarında çok etkili bir niteliktir. Dünyanın en çok ve tam olarak geri dönüştürülen malzemesidir. Tüm bu avantajları yanında dezavantajları da mevcuttur. Çelik yanmaz ancak yangından etkilenir. Çeliğin 400°C'nin üzerinde E-Modülü ve akma sınırı çok düşer. Bu yüzden çelik yapılar yangına karşı izole edilmelidir (Karaduman, 2005).

Son yıllarda ülkeler gelişmişlik düzeylerine göre gayri safi milli hasılasının bir kısmını tedbir alınmaması nedeniyle ortaya çıkan yangınlara karşı verilen kayıplara ayırmaktadır. Bu nedenle, gelişmiş ülkelerde bu alanda yapılan çalışmalar gün geçtikçe hız kazanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, çelik yapılara uygulanabilecek intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonları geliştirilmiş ve bu kapsamda kaplamaların performansları incelenerek endüstriye uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

Çalışma 6 ana kısımdan oluşmaktadır. **Birinci kısımda**; polimer matrisi olarak seçilen epoksi reçinesi içinde nanokil çalışmaları iki aşamalı olarak yer alırken, **ikinci** kısımda intumesan alev geciktirici katkı malzemelerinin yanısıra inorganik alev geciktiricilerinin farklı kompozisyonları kullanılarak epoksi bazlı 1.Seri intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonu 3 aşamada geliştirilmiştir. **Üçüncü kısımda**, son

yıllarda yeni bir alev geciktirici katkı maddesi olarak tanınan genleşebilir grafit ile kaplama üretim çalışmaları yer almaktadır. **Dördüncü kısımda** ise epoksi reçinesi ile uyumluluğu, dispersiyon ve reolojik özellikleri baz alınarak seçilen nanokilden biri kullanılarak 3.Seri intumesan alev geciktirici alev geciktirici nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Hazırlanan kaplamaların, başta alev dayanım testleri yapılmış, bunun yanında tüm karakterizasyon testleri değerlendirildikten sonra mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve uygulanabilirliğinin artırılması amacıyla gerekli görüldüğünden **beşinci kısımda** kaplama formülasyonları polietilen glikol ile modifiye edilmiş ve 4.Seri alev geciktirici nanokompozit kaplamalar elde edilmiştir. Sonuç kaplamaların, alev dayanım özellikleri korunurken mekanik özellikleri büyük ölçüde artırılmıştır. Çalışmanın **altıncı** kısmında ise ticari bir intumesan boya seçilerek tüm özellikleri karakterize edilmiş ve üretilen kaplamaların performansları ile kıyaslanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı

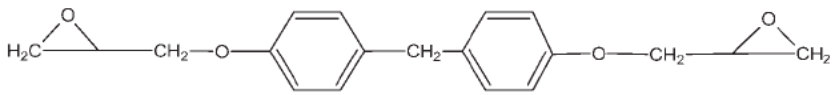
3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çalışma kapsamında üretilen alev geciktirici nanokompozit kaplamaların sentez aşamasında kullanılan tüm kimyasallar üç grupta listelenmiştir.

3.1.1.1. Kaplama üretimi için bağlayıcı sistemi

Polimer Matris (RAR-9283, Royce İnternational Corporation of East Rutherford, NJ, USA)

- Diglisidileter bisfenol F epoksi reçine (DGEBF)
- Yoğunluk = 1,20 g cm^{-3} 25°C'de
- Viskozite = 2500-5000 cP 25°C'de
- 165-175 EEW g/eq
- Bu reçine, diğer epoksi reçinelere kıyasla düşük viskoziteye, kimyasallara karşı yüksek dirence sahiptir.



Kürleştirme Ajanı (RA-9837, Royce International Corporation of East Rutherford, NJ, USA)

- 394-415 amin değeri mg KOH/g
- Viskozite = 2900-3600 cP 25°C'de
- Alifatik amin esaslı olup kaplamalara uygun yüksek kimyasal dirence sahiptir.

İnceltici (RAD-104, Royce International Corporation of East Rutherford, NJ, USA)

- %99 N, N-diglisidilanilin içeriklidir ($C_{12}H_{15}NO_2$)
- 105-122 EEW g/eq

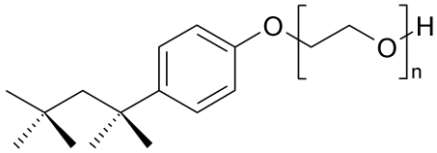
- Viskozite = 100-200 cP 25°C'de
- Düşük toksisiteye ve yüksek kimyasal dirence sahiptir.

Köpük Kesici (BYK-530, BYK Additives & Instruments Inc. of Wallingford, CT, USA)

- Epoksi bazlı koruyucu kaplamalara uygun silikon-polimer içerikli köpük kesici katkı maddesidir.

Yüzey Aktif Madde (Triton X-100, Sigma-Aldrich Inc. of St. Louis, MO, USA)

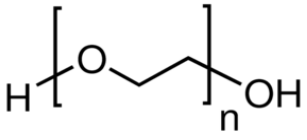
- Polioksietilen oktilfenileter



- Yoğunluk = 1,07 g/cm^3
- ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) formülüne sahiptir.
- 25°C'de suda çözünebilir özelliktedir.
- Viskozite = 240 cP 25°C'de
- Hidrofilik polietilen oksit zincirine sahip non-iyonik yüzey aktif maddesidir.
- Kaplamalarda üniform ve pürüzsüz bir yapı elde etmek için yüzey geriliminin düşürülmesi amacıyla kullanılır.

Plastikleştirici, Polietilen glikol, PEG 600 (Sigma-Aldrich Inc. of St. Louis, MO, USA)

- Oligomer yapısında, kısa zincir uzunluğuna sahip bir polimerdir.



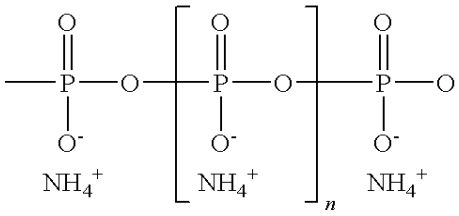
- Mw = 600 g/mol
- Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) kristal yüzdesine göre -65 ile -20°C arasındadır.
- Toksik olmayan PEG, temiz, renksiz, kokusuz ve viskoz bir polimerdir.
- Su, bazı alkol ve organik solventlerle belirli oranlarda karışabilir.
- Molekül ağırlığına göre kullanım alanları da değişiklik gösterir.

- Polimer, gıda ve ilaç endüstrisinde plastikleştirici ve yumuşatıcı olarak kullanılır.

3.1.1.2. Alev geciktirici katkı maddeleri

Amonyum Polifosfat, APP (Exolit AP 422, Clariant Corporation Charlotte, NC, USA)

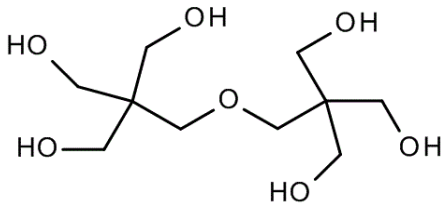
- Asit donörü olan amonyum polifosfat, %31-32 fosfor ve %14-15 azot içeriklidir ve $(NH_4PO_3)_n$, (n>1000) formülüyle tanınır.



- Bozunma sıcaklığı, 275°C'nin üstündedir.
- Yoğunluk=1,9 g/cm^3 25°C'de
- 50 µm'den küçük partikül büyüklüğü oranı %95`tir.

Di-pentaeritritol, DPER (Charmor DP-15, Perstorp Polyols, Inc. Ohio, USA)

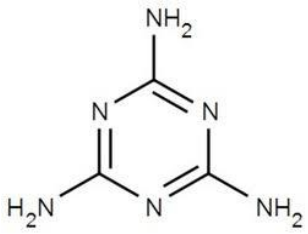
- Karbon donörü olan bu bileşik, %80-100 dipentaeritritol, %1-10 arasında pentaeritritol kompozisyonuna sahiptir.



- M_A= 254,28 g/mol
- 15 µm dan küçük partikül büyüklüğü oranı %98`tir.
- Bozunma sıcaklığı, 373°C'nin üstündedir.
- Yoğunluk=1,370 g/cm^3 25°C'de
- Kokusuz beyaz renkte olan di-pentaeritritol, 170°C civarında süblimleşir.

Melamin, MEL (Parchem-Fine&Specialty Chemicals, New Rochelle, NY, USA)

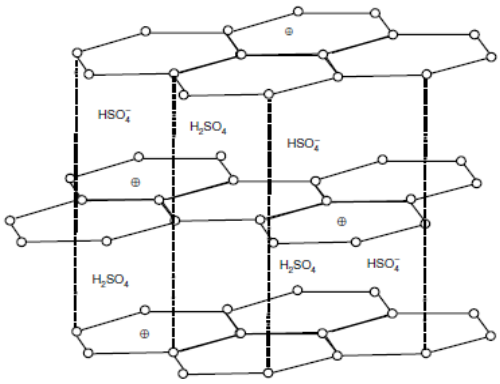
- Köpürme ajanı olarak kullanılan melamin, 2,4,6-Triamino-s-triazin yapısına sahiptir.



- Erime noktası 345°C ve süblimleşme noktası 350°C olan melamin ağırlıkça %67 azot atomu içerir.
- Toksik değildir ve yanma esnasında toksik gaz açığa çıkarmaz.

Genleşebilir Grafit, GG (Expandable Graphite, Grafguard 160-80N, Graftech International Holdings Inc, Lakewood, OH, USA)

- Ticari kodundaki N nötralliğini belirtirken, "160" şişmeye başladığı sıcaklığı, "80" ise partikül boyutunu belirtmektedir.
- Kaplamalar, boyalar ve polimerler için son yıllarda kullanılan, performansı çok yüksek alev geciktiricilerdendir.

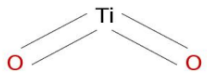


- Grafit tabakalarının H_2SO_4 ile işleme tabi tutulmasıyla elde edilir.
- Hacmi 100 ila 400 kat arası büyüyebilir.
- Toksik değildir.

Titanyum Dioksit, TiO_2 (Aeroxide TiO_2- P25, Degussa Corporation, NJ, USA)

- Partikül boyutu 21nm
- M_A= 79,866 g/mol

- Yüzey alanı 50±15 m^2/g



- Fosfor bileşikleri ile kullanıldığında sinerjik etkisi çok yüksek olmasından dolayı malzemelerin alev dayanımını artırmak amacıyla kullanılır. Ayrıca boya ve kaplama endüstrisinde, ürüne beyazlık vermek ve UV ışınlarına karşı korumak amacıyla kullanılır.
- Bulunduğu formülasyonun içeriğinde bulunan diğer toz maddelerin çökmesini engelleyerek daha üniform bir yapı kazandırır.

Kalsiyum Karbonat, $CaCO_3$ (J.T. Baker Inc. of Phillipsburg, NJ, USA)

- M_A= 100,0869 g/mol
- Bozunma sıcaklığı 550°C'nin üstündedir. Bozunma sonucunda açığa çıkan karbon dioksit alev geciktirme mekanizmasına katkıda bulunur.
- Boya ve kaplama endüstrisinde sıkça kullanılan katkı maddelerindendir. Formülasyonu oluşturan diğer toz formundaki maddeler için iyi bir dispersiyon ortamı sağlar. Pürüzsüz, parlak film yüzeyleri oluşturur. Malzemeye, darbe dayanım direnci kazandırır.

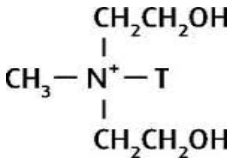
Magnezyum Hidroksit, $Mg(OH)_2$ (J.T. Baker Inc. of Phillipsburg, NJ, USA)

- Yapısında su bulunduran inorganik bileşik olup, çoğunlukla 332°C'de bozunur. Isıya maruz kalınca yapıdan ayrılan su molekülleri soğutma etkisi ile yanmayı durdurur. Endotermik bir reaksiyonla açığa çıkan su, polimerin maruz kalacağı ısıyı emerek, malzemenin bozunma hızını düşürmekte ve tutuşma sıcaklığının altında kalmasını sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı, inorganik alev geciktirici katkı maddeleri sınıfında yer alır.
- M_A= 58,3197 g/mol

3.1.1.3. Nanokiller

Cloisite 30B (Southern Clay Products, Gonzales, TX, USA)

- Metil, tallow, bis-2-hidroksietil kuaterner amonyum ve klorür grubu taşır.

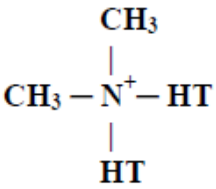


(Tallow %65 C18; %30 C16; %5 C14 yapısındadır)

- Yoğunluk= 1,98 g/cm^3 25°C'de
- d(001) (nm) = 18,5Å

Cloisite 20A (Southern Clay Products, Gonzales, TX, USA)

- Dimetil, dihidrojen tallow, kuaterner amonyum ve klorür grubu taşır.



- Yoğunluk= 1,77 g/cm^3 25°C'de
- d(001) (nm) = 24,2Å

I30E (Nanocor Inc., IL, USA)

- Oktadesil kuaterner amonyum grubu taşır.
- Yüzey alanı 750 m^2/g
- Yoğunluk= 1,71 g/cm^3 25°C'de
- d(001) (nm) = 2,34

I42E (Nanocor Inc., IL, USA)

- Dioktadesildimetil kuaterner amonyum grubu taşır.
- Yoğunluk= 2,6 g/cm^3 25°C'de
- Partikül boyutu 16-22 mikrometre

3.1.1.4. Ticari Boya

Bradford PTL 333C (Broadview Industries, Newark, New Jersey, USA)

- Epoksi reçine temelli bir intumesan alev geciktirici boya sınıfındandır.
- Kürleştirici ajanı, %25-50 dietilen triamin, %25-50 n-bütil glisidil eter içerikli PTL 333CH ürünüdür.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Reometre (ARES, TA Instruments of New Castle, DE, ABD)
- Reometre (Instron, Universal Test Makinesi)
- Mini Banbury Karıştırıcı (HAAKE, Haake Buchler Instruments, Inc., NJ, ABD)
- Sonikatör (Misonix XL-2020)
- Termal Kamera (Inframetrics PM290)
- Alev Dayanım Test Sistemi
- Boya Film Aplikatörü (Sheen Instruments, İngiltere)
- Mikrometre (Mitutoyo Micrometers)
- TGA (Q50, TA Instruments)
- XRD (Rigaku Ultima IV)
- FTIR (Tensor 27 Bruker Optic)
- Mandrel Eğilme Testi
- Darbe Dayanım Testi
- Adezyon Testi (Gardco)
- Optik Mikroskop (Nikon Optiphot2-POL Polarizing Microscope)
- SEM (Zeiss Auriga Small Dual-Beam FIB-SEM)
- TEM (FEI CM20 field-emission S/TEM)
- Vakumlu etüv (Thermo Scientific)
- Manyetik Karıştırıcı (Ikamag)
- Tartı (Unique Instruments)
- Fotoğraf Makinası

3.2. Karıştırma ve Kaplama Hazırlama Teknikleri

3.2.1. Karıştırma Teknikleri

Karıştırma teknikleri arasında yer alan sonikasyon yöntemi, sadece epoksi-nanokil süspansiyonlarını hazırlama amacı ile kullanılmıştır. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ise hem epoksi-nanokil süspansiyonlarının hazırlanmasında hem de kaplama üretim prosesinde tüm katkı maddelerinin karışımı için kullanılmıştır.

3.2.1.1. Sonikasyon (Ultrasound)

Sonikasyon, saniyede 20.000 veya daha fazla titreşim gerçekleştiren ses dalgaları ile enerji meydana getirilmesi olarak tanımlanmaktadır. 20 kHz'den 10 MHz'e kadar değişen frekanslar kullanmaktadır. Ultrasonik kavitasyon, yüksek kayma şiddeti yaratır ve bu kayma şiddeti partikül halindeki aglomeratların küçük dispers partiküllere ayrışmasına yol açar. Ses enerjisi, sürekli dalga-tipi bir hareket oluşturarak bu hareketin bir sonucu olarak boylamsal dalgalar oluşur ve bu durumda ortamdaki partiküller üzerinde bir sıkışma ve gevşeme etkisi yaratır (Mason ve Lorimer, 2002). Ultrasound uygulamalarının sınıflandırılmaları için üretilen ses alanının enerji miktarı en önemli ölçüttür. Ses dalgasının büyüklüğü ve kullanılan frekansa bağlı olarak çok farklı uygulamalara imkan sağlayan bir seri fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal etkiler gerçekleşebilmektedir. Yüksek şiddetli ultrasonikasyon uygulanan sıvıda yüksek basınç ve düşük basınçlı dalgalar meydana gelir. Düşük basınçlı dalga oluşumu sırasında, ultrasonik dalgalar küçük vakum baloncuklar meydana getirirler ve bu baloncuklar daha fazla enerji absorblayamayacak hacme ulaştıklarında, yüksek basınçlı dalga oluşumu ortaya çıkar ve bu sırada içe doğru patlarlar. Bu olaya kavitasyon adı verilir. Kavitasyon olayı sonucunda 1000 atm'nin üzerinde basınç ve büyük bir enerji açığa çıkar. Bu enerji, kabarcıkların bulunduğu bölgeyi ısıtır ve kimyasal reaksiyonlara neden olur. Kavitasyon baloncuklarında, patlama anında yapılarında çok yüksek derecede ısı (yaklaşık olarak 5000 K) ve yüksek basınç oluşur. Kavitasyonu etkileyen parametreler şu şekilde sıralanabilir (Mason ve Lorimer, 2002);

Sıcaklık:

Yüksek sıcaklıklarda, buhar basıncının artması ve gerilim kuvvetinin azalması sebebiyle daha fazla kabarcık meydana gelmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda, daha fazla kabarcık oluşmasına rağmen bu kabarcıkların sönümlendikleri andaki şiddeti, dolayısıyla da etkinlikleri azalmaktadır.

Frekans:

Sonikasyon uygulamalarında, frekans önemli bir parametredir ve maksimum kabarcık boyutlarını belirler. Düşük frekanslarda (örneğin 20 kHz), kabarcıklar daha büyük boyutlarda oluşur ve bunlar sönümlendiği an daha yüksek enerji meydana getirirler. Yüksek frekanslarda ise kabarcık meydana gelmesi zorlaşır ve örneğin 2,5 MHz üzerinde kavitasyon oluşmaz.

Dalga büyüklüğü:

Eğer yüksek şiddette kavitasyon oluşturmak isteniyorsa ultrasound dalgasının büyüklüğü de arttırılmalıdır.

Ortamın viskozitesi:

Viskozitesi yüksek sıvıların kullanıldığı ortamlarda, ultrasound difüzyonu kolaylıkla engellenebilir ve bu durumda da meydana gelen kavitasyonun etkinliği azalır. Düşük frekanslarda ve yüksek şiddette ultrasoundun, viskoz ürünlere nüfuz etmesi daha iyi olduğundan, viskozite etkenini ortadan kaldırmak için, düşük frekansta ve yüksek şiddette ultrasound kullanılmalıdır.

Ultrasonik kavitasyon, yüksek kayma şiddeti oluşturur ve bu kayma şiddeti, partikül halindeki aglomeratların küçük dispers partiküllere parçalanmasını sağlar. Bu sebeple bu tez çalışmasında intumesan alev geciktirici kaplama üretimi öncesinde, seçilen farklı nanokillerin, epoksi reçine içinde dispersiyonunu incelemek ve sonrasında kaplama formülasyonunda kullanmak için elde edilen reçine-kil süspansiyonları 20 kHz frekansa sahip Misonix XL2020 cihazı ile oluşturulmuştur.

3.2.1.2. Kesikli intensif karıştırma (intensive batch mixing)

Karıştırma, ekstensif ve intensif karıştırma olmak üzere iki sınıfta incelenebilir (Tadmor ve Gogos, 2006). Ekstensif karıştırmada iki yada daha fazla baslangıç bileşeni fiziksel özellikleri değişmeden aynı kalmak suretiyle birbiri içinde karışırken, intensif karıştırma bir yada daha fazla bileşenin fiziksel karakteristiğinde iç değişimlerin meydana geldiği çoklu bir proses olarak tanımlanır (Tadmor ve Gogos, 2006; Middleman, 1977; Kalyon, 1989). Bu çalışmada, epoksi-nanokil süspansiyonlarının hazırlanması esnasında uygulanan intensif karıştırma ile kil yığınlarının kırılması ve parçalanması; küçük geometrik aralıkların ve buna bağlı olarak yüksek duvar hızının oluşumu sayesinde gerçekleşir. Partiküller üzerine viskoz akış ile indüklenen gerilim büyüklüğü, belirli bir sınır değerini aştığında yığınların parçalanması gerçekleşir. Örneğin, plastik endüstrisinde Banbury tipi karıştırıcılar ve çift vidalı ekstruderlar yüksek gerilim uygulayarak kesikli ve sürekli tipte olmak üzere karbon ve silika yığınlarının disperse olması için sıkça tercih edilmektedir (Kalyon ve ark., 2006; Erol ve ark., 2005; Kalyon ve ark., 2002). Bu çalışmada sabit ve dönen yüzeyler arasında yüksek hız farkı yaratarak ilk aşamada epoksi-nanokil süspansiyonlarının hazırlanması, sonrasında toplam intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonlarının hazırlanmasında Mini-Banbury karıştırıcı kullanılmıştır (Tutar-Kahraman ve ark., 2013).

3.2.2. Örneklerin hazırlanması

Tezi oluşturan çalışmalar, genel hatlarıyla aşağıda verilmiştir.

Birinci kısımda; epoksi reçine içinde nanokil dispersiyon çalışmaları yer almaktadır. Epoksi reçine içinde, farklı nanokillerin iki farklı yöntemle süspansiyonları, Çizelge 3.1 doğrultusunda hazırlanarak reolojik analizlerinin yapılması ilk aşamayı oluştururken; ikinci aşamayı farklı sonikasyon parametreleriyle, bir nanokil çeşidi kullanılarak epoksi-nanokil süspansiyonlarının reolojik analizleri oluşturmaktadır.

Çizelge 3.1. Epoksi reçine-nanokil süspansiyonları

Örnek	Epoksi Reçine, %	C30B,%	C20A,%	I30E,%	I42E,%
Epoksi-C30B	90	10	0	0	0
Epoksi-C20A	90	0	10	0	0
Epoksi-I30E	90	0	0	10	0
Epoksi-I42E	90	0	0	0	10

Çalışmanın bu kısmında farklı nanokil çeşitlerinin epoksi reçine içindeki dispersiyonu için iki farklı yöntem uygulandı. Birincisinde, belli miktardaki epoksi reçine 60°C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve sonrasında ağırlıkça %10 miktarında faklı nanokil çeşitleri reçineye eklenerek ayrı süspansiyonlar oluşturuldu. Manyetik karıştırıcıda 1,5 saat 60°C karıştırıldıktan sonra Mini-Banbury karıştırıcıda 25 dakika karıştırıldı. İkinci yöntemde ise yine belli miktardaki epoksi reçine 60°C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve sonrasında %10 değerinde farklı nanokil çeşitleri epoksi reçineye eklenerek ayrı süspansiyonlar oluşturuldu. Manyetik karıştırıcıda 1,5 saat 60°C karıştırıldıktan sonra sonikasyon işlemi uygulandı. Birinci yöntem ve ikinci yöntemin verimi reolojik testlerle kıyaslandı.

İkinci aşamada, matris içinde dispersiyonu daha yüksek olan bir nanokil çeşidi ile verimi daha yüksek olan sonikasyon işleminin farklı parametre çalışmaları yapıldı. Bu amaçla, aynı şekilde epoksi reçine 60°C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve sonrasında belli miktardaki kil reçineye eklenerek ayrı süspansiyonlar oluşturuldu. Manyetik karıştırıcıda 1,5 saat 60°C'da karıştırıldıktan sonra sonikasyon zamanı, sonikasyon hızı ve nanokil konsantrasyonu gibi farklı parametreler çalışıldı.

İkinci kısım üç aşamadan oluşan 1.Seri intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonu geliştirme çalışmalarını içermektedir.

İlk aşama, APP, DPER ve MEL gibi alev geciktirici katkı maddelerinin etkinliğini ve aralarındaki sinerjizmi tespit etmek için yapılan çalışmaları kapsar. Çizelge 3.2'de görülen miktarlar epoksi reçineye eklendi. Mini-Banbury karıştırıcıda 25 dakika karıştırıldı. Elde edilen her bir formülasyona, üretici firma tarafından önerilen stokiyometrik oranda kürleştirme ajanı eklenerek çelik plakalar üzerine kaplandı. 4-5 gün kuruma süresinden sonra alev dayanım özellikleri incelenerek en iyi özellikleri

gösteren kompozisyonun intumesan alev geciktirici katkı maddeleri arasındaki oran daha sonraki aşamada kullanıldı.

Çizelge 3.2. Temel intumesan alev geciktirici katkı maddelerinin epoksi reçine içindeki kompozisyonu

Kaplama Kodu	Epoksi Reçine, %	APP,%	DPER,%	MEL,%
AG1	65	35	0	0
AG2	65	0	35	0
AG3	65	0	0	35
AG4 (1:1:1)	65	11,8	11,6	11,6
AG5 (2:1:1)	65	17,5	8,75	8,75
AG6 (3:1:1)	65	21	7	7

İkinci aşama, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, TiO_2 gibi inorganik alev geciktirici katkı maddelerinin optimizasyon çalışmalarını kapsar. Çizelge 3.3'de görülen miktarlar epoksi reçine içine eklenerek Mini-Banbury karıştırıcıda 25 dakika karıştırıldı. Sırasıyla kürleştirme, kaplama, kurutma ve alev dayanım testi gerçekleştirildi.

Çizelge 3.3. İnorganik alev geciktirici katkı maddelerinin epoksi reçine içindeki kompozisyonu

Kaplama Kodu	Epoksi Reçine, %	*AG,%	TiO_2,%	$CaCO_3$,%	$Mg(OH)_2$,%
İAG1	65	25	10	0	0
İAG2	65	25	0	10	0
İAG3	65	25	0	0	10
İAG4	65	25	5	5	0
İAG5	65	25	0	5	5
İAG6	65	25	5	0	5
İAG7	65	25	2	4	4

*AG: (3:1:1 oranındaki APP:DPER:MEL karışımı)

Üçüncü aşama, kullanılan tüm alev geciktirici katkı maddelerinin toplam miktarının, alev dayanım direnci üzerindeki etkilerini tespit etmek amacıyla yapılan deneyleri kapsar. Çizelge 3.4'de görülen miktarlar epoksi reçine içine eklenerek Mini-Banbury karıştırıcıda 25 dakika karıştırılarak epoksi bazlı birinci seri intumesan alev

geciktirici kaplama formülasyonu geliştirildi. Sırasıyla kürleştirme, kaplama, kurutma işlemleri uygulandı.

Çizelge 3.4. Toplam alev geciktirici katkı maddelerinin farklı miktarlarıyla üretilen kaplama formülasyonları

Bileşen, %	TAG35	TAG40	TAG45	TAG50	TAG55	TAG60
Epoksi Reçine	58,00	52,70	49,18	44,18	40,18	34,00
RAD-104	6,00	6,50	5,00	4,00	4,00	4,00
BYK-530	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Triton X-100	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
APP	15,00	18,00	21,00	24,00	27,00	30,00
DPER	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
MEL	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
TiO_2	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
$CaCO_3$	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
$Mg(OH)_2$	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Toplam AGK	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00	60,00

Çizelge 3.5. Farklı miktarlarda GG ile oluşturulan kaplama formülasyonları

Bileşen, %	GG5	GG10	GG15
Epoksi Reçine	43,68	43,30	43,00
RAD-104	4,00	4,08	3,70
BYK-530	0,80	0,80	0,80
Triton X-100	0,02	0,02	0,02
APP	21,50	19,00	16,50
DPER	7,50	6,60	5,50
MEL	7,50	6,20	5,50
TiO_2	2,00	2,00	2,00
$CaCO_3$	4,00	4,00	4,00
$Mg(OH)_2$	4,00	4,00	4,00
GG	**5**	**10**	**15**

Üçüncü kısım, son yıllarda yeni bir alev geciktirici katkı maddesi sınıfı oluşturan genleşebilir grafitin (GG) farklı miktarları ile 2.Seri intumesan alev geciktirici kaplama çalışmalarını kapsar. Çizelge 3.5'de görülen miktarlar, epoksi reçine içine eklenerek Mini-Banbury karıştırıcıda 25 dakika karıştırıldı. Sırasıyla kürleştirme, kaplama, kurutma işlemleri uygulandı.

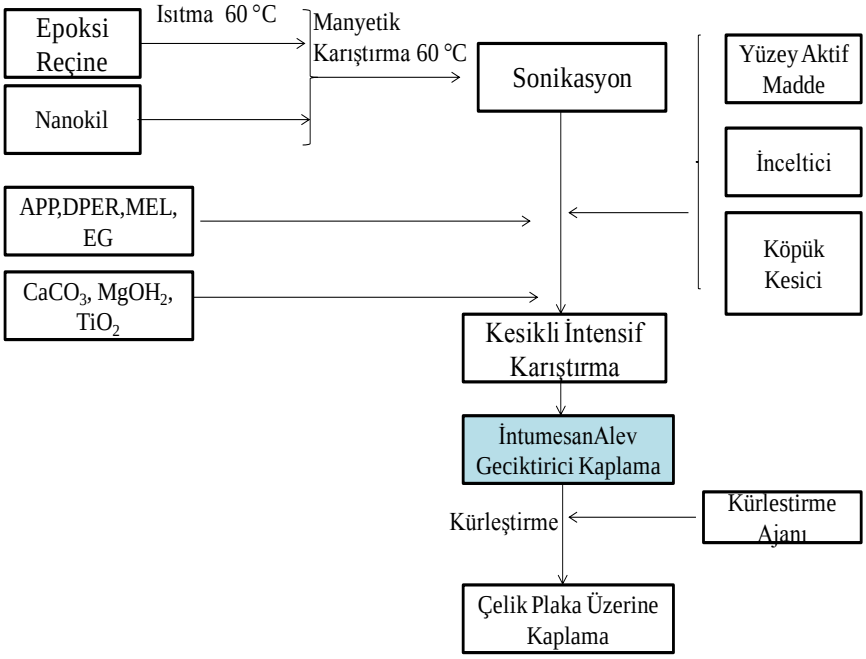
Dördüncü kısımda, epoksi reçinesi ile uyumluluğu ve dispersiyon verimi reolojik bulgular yardımıyla aydınlatılan metil-tallow-bis-2-hidroksietil, kuaterner amonyum iyonları ile modifiye edilmiş C30B tipi nanokilin kullanılmasıyla 3.Seri intumesan alev geciktirici nanokompozit kaplamalar üretilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında, öncelikle epoksi reçine içinde uygun koşullarda nanokil (Cloisite 30B) dispersiyonu sonikasyon yöntemi ile birinci kısımda açıklandığı gibi gerçekleştirilmiş ve bu karışım içine belirlenen toplam formülasyon kompozisyonu eklenerek Mini-Banbury karıştırıcıda 25 dakika karıştırılarak 3.Seri intumesan alev geciktirici nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Çizelge 3.6'da görülen miktarlarla nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Kürleştirme, kaplama, kurutma gibi işlemlerden geçirilerek karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

Çizelge 3.6. Farklı nanokil miktarlarıyla oluşturulan kaplama formülasyonları

Bileşen, %	**İNKK2**	**İNKK4**	**İNKK6**	**İNKK8**
Epoksi Reçine	43,00	43,50	43,00	43,20
RAD-104	3,80	3,28	3,66	3,38
BYK-530	0,80	0,80	0,80	0,80
Triton X-100	0,02	0,02	0,02	0,02
APP	18,38	18,00	16,45	15,00
DPER	6,00	5,00	5,00	5,00
MEL	6,00	5,4	5,00	4,60
TiO_2	2,00	2,00	2,00	2,00
$CaCO_3$	4,00	4,00	4,00	4,00
$Mg(OH)_2$	4,00	4,00	4,00	4,00
GG	10,00	10,00	10,00	10,00
Nanokil C30B	**2,00**	**4,00**	**6,00**	**8,00**

Şekil 3.1'de genel olarak kaplama üretim aşamaları gösterilmiştir. Bu şemada görülen sonikasyon basamağı, nanokompozit kaplamaların üretiminde yer almaktadır diğer basamaklar ise tüm formülasyonların üretiminde ortaktır.



Şekil 3.1. İntumesan nanokompozit kaplama üretim şeması

Beşinci kısımda, kaplama formülasyonları plastikleştirici özellik taşıyan polietilen glikol (PEG) ile modifiye edilerek 4.Seri intumesan alev geciktirici nanokompozit kaplamalar Çizelge 3.7-10 doğrultusunda üretilmiştir. Çalışmanın önceki kısımlarında karakterizasyonu gerçekleştirilen kaplamaların mekanik özellikleri de test edilmiş, ancak zayıf dayanım gözlendiğinden toplam formülasyonda bir plastikleştirici ile modifikasyon işlemine ihtiyaç duyulmuştur. Malzemenin esnekliğini artırmak amacıyla, daha önceki formülasyonlarda kullanılan inceltici yerine, PEG kullanılarak yeni kompozisyonlar ile yeni kaplamalar elde edilmiştir.

Çizelge 3.7. PEG varlığında toplam alev geciktirici katkı maddelerinin farklı miktarlarıyla üretilen kaplama formülasyonları

Bileşen, %	TAG35-PEG	TAG40-PEG	TAG45-PEG	TAG50-PEG	TAG55-PEG	TAG60-PEG
Epoksi Reçine	49,18	44,18	39,18	34,18	29,18	24,18
PEG	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
BYK-530	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Triton X-100	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
APP	15,00	18,00	21,00	24,00	27,00	30,00
DPER	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
MEL	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
TiO_2	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
$CaCO_3$	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
$Mg(OH)_2$	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Toplam AGK	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00	60,00

Çizelge 3.8. Farklı PEG miktarlarıyla oluşturulan kaplama formülasyonları

Bileşen, %	TAG50-%10PEG	TAG50-%15PEG	TAG50-%20PEG
Epoksi Reçine	39,18	34,18	29,18
PEG	10,00	15,00	20,00
BYK-530	0,80	0,80	0,80
Triton X-100	0,02	0,02	0,02
APP	24,00	24,00	24,00
DPER	8,00	8,00	8,00
MEL	8,00	8,00	8,00
TiO_2	2,00	2,00	2,00
$CaCO_3$	4,00	4,00	4,00
$Mg(OH)_2$	4,00	4,00	4,00

Çizelge 3.9. PEG varlığında GG ile oluşturulan kaplama formülasyonu

Bileşen, %	GG10-%15PEG
Epoksi Reçine	32,00
PEG	15,00
BYK-530	0,80
Triton X-100	0,02
APP	19,00
DPER	6,68
MEL	6,50
TiO_2	2,00
$CaCO_3$	4,00
$Mg(OH)_2$	4,00
GG	10,00

Çizelge 3.10. PEG varlığında nanokil ile oluşturulan nanokompozit kaplama formülasyonu

Bileşen, %	İNKK-%15PEG
Epoksi Reçine	31,50
PEG	15,00
BYK-530	0,80
Triton X-100	0,02
APP	17,5
DPER	5,50
MEL	5,23
TiO_2	2,00
$CaCO_3$	4,00
$Mg(OH)_2$	4,00
GG	10,00
Nanokil C30B	4,45

Altıncı kısımda, epoksi bazlı Bradford PTL 333C adlı hazır intumesan alev geciktirici boyanın alev dayanım direnci, reoloji testleri ve diğer karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu boyanın kürleştirme prosesi, kütlece %7 oranında kürleştirici ajanın boyaya eklenmesi ile yapılmıştır. Çelik plakalara, boya film

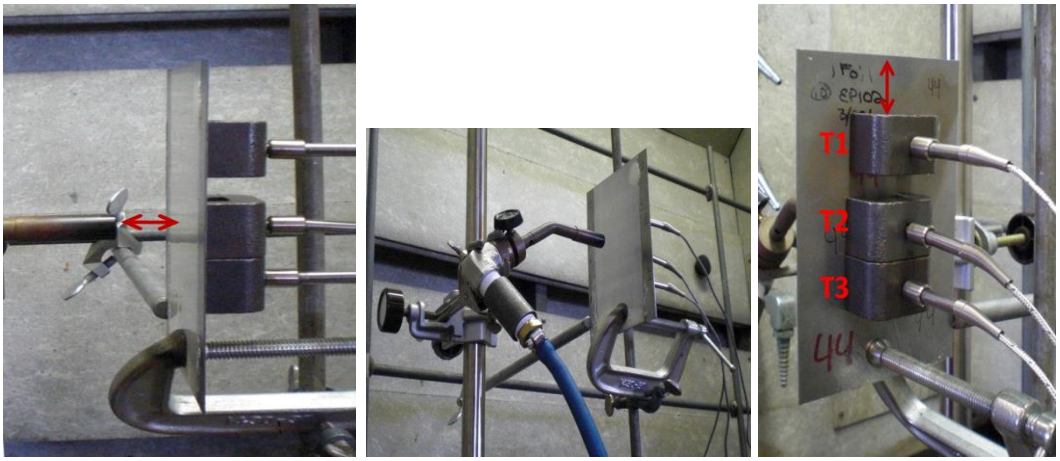
aplikatörü ile uygulanmış ve belli kuruma süresini takiben tüm karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Kaplamaların uygulanması

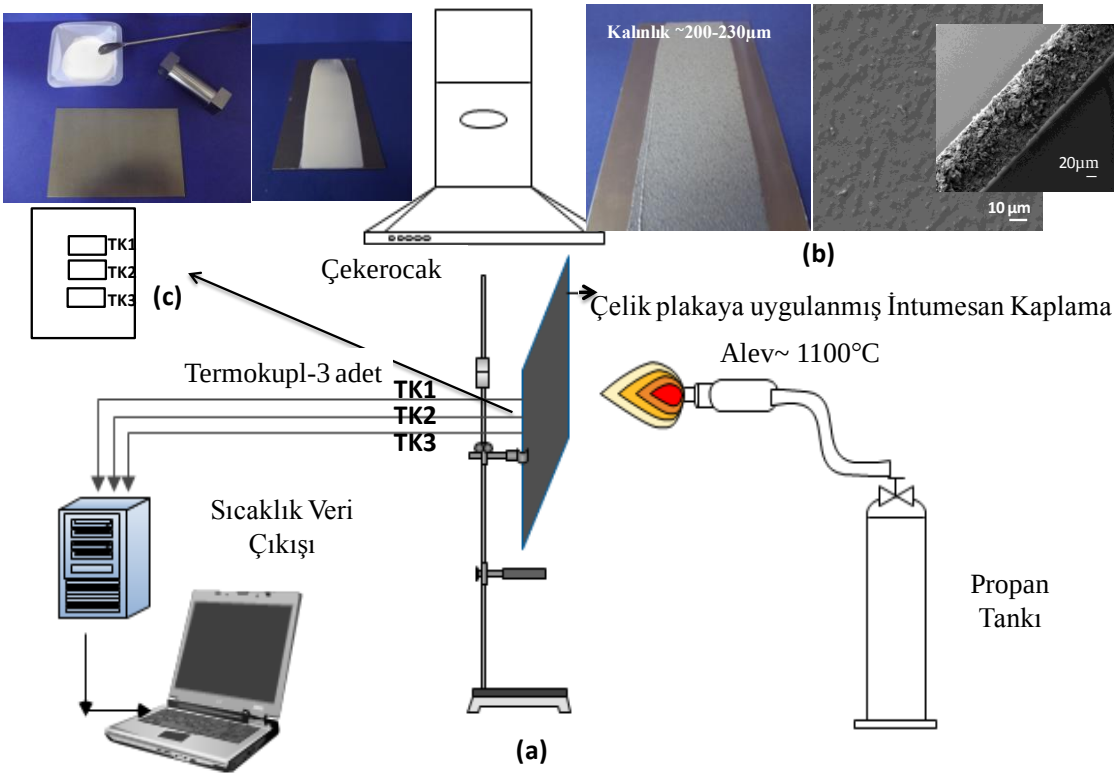
Çelik plakalar, yağ kalıntıları ve safsızlıkların giderilmesi için yıkandı ve etanol ile temizlendi. Her bir kaplama formülasyonuna stokiyometrik oranda kürleştirme ajanı eklendi ve tüm kaplamalar boya film aplikatorü ile çelik plakalar üzerine uygulandı. Kaplamalar oda koşullarında 4-5 gün kurumaya bırakıldı. Kaplamaların kalınlığı, ±0,0025 mm hassasiyete sahip Mitutoyo Mikrometre ile ölçüldü. Tüm kaplamaların eşit şartlar altında analizi için ortalama 200-300 μm kalınlıkta olması sağlandı.

3.3. Alev Dayanım Testi

Malzemelerin alev dayanım özelliklerini test etmek için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.2 ve 3.3'de gürülmektedir.



Şekil 3.2. Alev dayanım test düzeneğinin detayları



Şekil 3.3. Alev dayanım testi düzeneği

Çelik plakaların kaplanmamış yüzeylerine yerleştirilen üç adet yüzey termokuplu sayesinde elde edilen sıcaklık değerleri zamana bağlı grafiğe dökülerek kaplamaların alev geciktiricilik özellikleri incelendi. Kaplamalar, %100 saflıktaki propan gazının yanması ile elde edilen ısı kaynağına tabi tutuldu. Propan torçu tarafından sağlanan ısı kaynağı, gaz akışının sabit basınçta tutulması ve tüm testlerde plakaya aynı mesafede (2,54 cm) yaklaştırılması ile üniform bir sıcaklık aralığı kazandı. Alevin sıcaklığı, gaz akışının 30 psi basınç değerinde olduğu durumda 1100°C olarak ölçülmüştür. Metalik düz yüzeylere uygulamak üzere ürettiğimiz çok ince olan kaplamaların alev dayanım özelliklerinin test edilmesi için ASTM (ASTM E84, E119) standartları uygun değildir, bu standartlar daha kalın uygulamalar içindir. Bu sebeple Amerikan savunma sanayisinin sıklıkla kullandığı MLT-STD 2031 test metodu baz alınmıştır.

Kaplamaların alev dayanım testi sonrasında oluşturdukları çarların şişme oranları hesaplanarak aleve dayanım direnci değerlendirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Alev testi sonrasında 2,54cm (1 inç) şişme kapasitesi gösteren kaplama örneği

Her bir kaplama için "şişme oranı" şu şekilde hesaplanmıştır (Wang ve ark., 2012).

$ŞO= (d_2-d_0)/(d_1-d_0)$ (1.9)

d_0: çelik plakanın kalınlığı

d_1: kaplanmış plakanın toplam kalınlığı

d_2: alev dayanım testi sonrası toplam kalınlık

3.4. Reoloji Testleri

3.4.1. Uzama tarama testi *(strain sweep test)*

Malzemelerin Newtonian akış özelliklerini gösterdiği uzama aralığını tespit etmek için yapılması gereken ilk testtir. Çalışmada, bu test kürleştirilmemiş epoksi-nanokil süspansiyonları ve sonraki kısımlarda kaplama formülasyonlarının kürleştirilmeden önceki karışımlarına uygulanmıştır. Reometrenin uygun çaptaki plakaları arasındaki mesafe (gap aralığı) 1 mm olacak şekilde ayarlanıp, iki plaka arasına analizi yapılacak örnekler yerleştirilmiştir. Uygulanan bu testler, %0,01-%100 uzama değerleri arasında ve malzemeye göre farklı frekanslar uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin deformasyona karşı, saklanan modül (***storage modulus, G'***), kayıp modül (***loss modulus, G"***) ve dinamik viskozite (**complex viscosity, *η**)** değerlerinin değişimi kaydedilmiştir.



ARES Reometre



8 mm paralel-plaka



50 mm paralel-plaka

Şekil 3.5. Reoloji testlerinde kullanılan reometre (ARES)

Şekil 3.5'de reoloji analizlerinde kullanılan ARES reometre cihazı ve cihaza ait farklı plakalar yer almaktadır.

3.4.2. Frekans tarama testi *(frequency sweep test)*

Uzama tarama testi ile lineer uzama bölgesi tespit edilen malzemelerin bu aralıkta frekans tarama testi uygulanmıştır. Kürleştirilmemiş örneklerin analizi için yapılan bu test; 0,1 rad/sn-100 rad/sn frekans aralığında gerçekleştirilmiş, uzamaya karşı oluşan tork değeri hesaplanarak, bu değer ile hesaplanan stress fonksiyonu, ***G'***, ***G"***, dinamik viskozite (complex viscosity) **(*η**)** ve faz farkı **(*Tan δ*)** değerleri elde edilmiştir.

3.4.3. Zaman tarama testi *(time sweep test)*

Zaman tarama testi, sabit sıcaklık, sabit frekans ve sabit uzamada belirli aralıklarda güvenilir sonuçlar almaya yardımcı olan bir test tekniğidir. Malzemenin zamana karşı davranışını yorumlamaya yardımcı olur. Örnegin; belli sıcaklıkta malzemenin bozunması, termoset sistemlerin çapraz bağlanması, şebeke örgü oluşumu yada kırılması gibi olayları malzemenin saklanan modül *G'*, kayıp modül *G"*, dinamik viskozite (η^*) değerleri elde edilebilmektedir.

3.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Malzemelerin termal kararlılıklarının incelenmesinde genellikle termogravimetrik analiz yapılır. Programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda bir maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak belirlenir, sıcaklık ve kütle arasında termogram (termal bozunma eğrileri) eğrileri elde edilir.

Bu çalışmada TGA analizleri, azot atmosferinde 25°C'den 600°C'ye kadar 20°C/dak ısıtma hızında yapılmış, elde edilen grafiklere göre, örneklerin bozunma yüzdeleri ve sıcaklıkları belirlenmiştir.

3.6. Mekanik Testler

Mekanik testler, malzemelerin sabit oranda gerilme, çarpma, sıkışma veya kopmaya maruz kaldığında kuvvetin tepkisini ölçmek için kullanılır.

3.6.1. Çekme deneyi

Malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan test yöntemidir. Çekme testinin gerçekleştirildigi şartlar ve numunenin özellikleri ASTM D-638 (Plastiklerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metotları) standardına uygun olarak yapılır. Test, standartlara göre hazırlanmış örneğin tek eksende, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparılıncaya kadar çekilmesi esasına dayanır. Malzemeye devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulanır, aynı esnada da malzemenin uzaması kaydedilir. Bu testle, malzemelerin esneklik ve kırılganlık özellikleri belirlenir. Bu testlerde bazı kavramlar ön plana çıkmaktadır; Çekme Dayanımı; numunenin kopmadan önceki dayanabildiği maksimum gerilimdir. Gerilim, numunenin ilk kesitindeki birim alanına herhangi bir anda düşen yük miktarı olarak da tanımlanır. Çekme Modülü, (Young's modül) ise bir malzemenin orantısal limitinin altında kalan gerilim/dayanım oranıdır. Malzemenin deformasyona ne kadar iyi dayandığını gösterir. Çekme modülü, belli bir oranda çekme geriliminin uzama değerine bölünmesi ile elde edilir. Çekme modülü, çekme-uzama eğrisinden çizilen teğetin eğiminin belirlenmesi ile de hesaplanır.

3.6.2. Frekans tarama testi

Bu testte reometrenin rectangular torsion modunda, kürleştirilmiş ve kalıplanmış malzemelerin dinamik özellliklerini incelemek amacıyla frekans tarama testi uygulanmış ve herbir malzemenin saklanan modül değerleri incelenmiştir.

%0,0001-0,040 uzama değerleri arasında uzama tarama testleri; 0,1-100 rad/sn frekans aralığında frekans tarama testleri uygulanmıştır.

3.6.3. Endüstriyel mekanik testler

a) Mandrel eğilme testi

ASTM D522 standartlarına göre yapılan bu test, kaplamaların eğilme anındaki davranışını incelemeye yardımcı olur. 2,54; 1,90; 1,27; 0,95 ve 0,318 cm çapındaki farklı rotların herbiri ile kaplamalar test edildi ve sonuçlar değerlendirildi.

Şekil 3.6'da bu test için kullanılan düzenek yer almaktadır.



Şekil 3.6. Mandrel eğilme testi düzeneği

b) Darbe testi

ASTM D2794 testi, malzemenin dinamik yüklere karşı kırılma enerjisini belirlemek için yapılan bir deneydir. Deneyin temel prensibi; kaplamaların belirli ağırlıktaki yükün farklı mesafelerden kaplamaya düşürülmesine karşı, kaplamanın gösterdiği dayanımını ölçmeye dayanır.

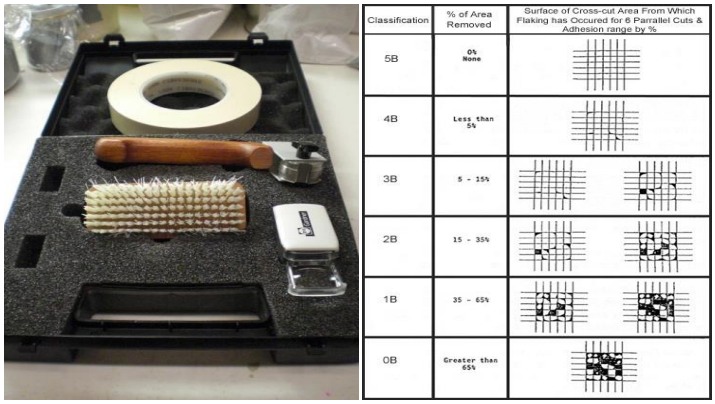
Şekil 3.7'de bu test için kullanılan düzenek yer almaktadır.



Şekil 3.7. Darbe testi düzenekleri

c) Adezyon testi

ASTM D3359 koduyla bilinen bu test, alt tabaka olan çelik plaka ve kaplama arasındaki yapışıklık dayanımını test etmeye yardımcı olur. Rutin testte, kaplamalar şekilde görüldüğü gibi enine ve boyuna kesilir, düzenek içindeki özel bant bu bölge üzerine yapıştırılır ve çekilir, sonrasında plaka üzerinde oluşan 25 hücreden yüzde kaçının kaldığı yada bozukluk gösterdiği sınıflandırma tablosuna göre değerlendirilir.



Şekil 3.8. Adezyon testinde kullanılan set

Yapışma dereceleri aşağıda verilmiştir.

0 = Köşelerde sökülme hiç yok.

1 = Köşelerde %5 oranında sökülme var.

2 = Köşelerde % 5-%15 oranında sökülme var.

3 = Köşelerde % 15-%35 oranında sökülme var.

4 = Sökülme % 35-%65 oranında sökülme var.

5 = Sökülme % 65'den çok sökülme var.

3.7. Çevresel Koşullara Dayanım Testleri

3.7.1. Doğal kuruma testi

Kaplamalar, temizlenmiş çelik plakalar yüzeyine aplikatör yardımı ile uygulandı. Doğal kuruma süresini ve zamanla nem alıp almadığını tayin etmek için labaratuar ortamına bırakıldı ve güne karşı kuruma profilleri belirlendi.

3.7.2. Korozyon özellikleri testi

Korozyon özelliklerinin incelenmesi amacıyla, çelik plakalara kaplamaların uygulanmasının ardından herbir örnek, %5 NaOH çözeltisi ve %5 HCl çözeltisi içinde bekletildi. Kaplamaların bu şartlardaki dayanımları, çıplak göz ile günlük kontrol edilerek incelendi (Wang ve ark., 2010a).

3.7.3. Statik immersiyon testi

Kaplamalar, çelik plakalar üzerine uygulanarak oda sıcaklığında distile su içerisinde bekletildi. Örnekler tartılmadan önce fırında 30°C'de 4 saat bekletildi ve ağırlık değişimleri kaydedildi (Wang ve ark., 2007). Her 24 saatte örneklerin tartımı gerçekleştirildi.

$$\Delta W = \frac{W2-W1}{W1} \times \%100 \qquad (1.10)$$

ΔW= Ağırlık değişimi
W_1 = İmmersiyon öncesi örnek ağırlığı (g)
W_2 = İmmersiyon sonrası örnek ağırlığı (g)

3.8. Optik Mikroskop

Optik mikroskop, incelenen numunenin, mikroyapısının ince detaylarını tanımak ve açığa çıkarmak için, çeşitli merceklerin kombinasyonundan oluşmuştur. Bu çalışmada süspansiyonlar üzerinden optik görüntüler alınmış homojen olup olmadıkları ve partikül boyutları kontrol edilmiştir.

3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, katı yüzeyler hakkında morfolojik ve yüzeysel bilgi sağlar. SEM analizinde, numune yüzeyi, elektron ışınına tabi tutularak taranır ve toplanan elektron ışını yansıtılır, daha sonra aynı tarama oranında katot ışın tüpünün üstünde görüntülenir. Ekrandaki görüntü, numunenin yüzey özelliklerini gösterir. Yüzey, elektriksel iletken olmalıdır. İletken olmayan malzemelerde ise numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaştırma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır.

Kaplamaların, alev dayanım testi öncesindeki yüzey özellikleri ve alev dayanım testi sonrasında oluşan çarlarının SEM analizleri, 5 kV voltaj hızıyla yapılmıştır.

3.10. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)

Transmisyon Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope) cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Optik mikroskoba kıyasla çok daha küçük ayrıntıları görmeye imkan tanır.

Çalışmada, epoksi reçine içindeki kil dispersiyonu, kürleştirilmiş örnekler üzerinden bu analiz ile incelenmiştir.

3.11. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, incelenmek istenen örnek makromoleküllerin fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Çalışmada, dalga boyu 4000-400 cm^{-1} aralığında analizler yapılmıştır.

3.12. X-ışını Kırınım Difraktometresi (XRD)

Epoksi-nanokil süspansiyon örneklerinde kil tabakalarının polimer içindeki dağılımının belirlenmesi için Rigaku Ultima IV cihazı kullanılmıştır. Bu ölçümler için süspansiyonlar, belli stokiyometrik orandaki kürleştirici ile karıştırılmış ve belli ölçülerde kalıplanmıştır. Cihazda 12kW Rigaku X-ray Generator (Cu) ışın kaynağı kullanılmıştır. 2θ 1^o ile 15^o ler arası $0{,}02^o$ lik adımlarla taranmıştır. $\lambda = 2d.Sin\theta$ Bragg

denkleminde λ; kullanılan x ışınının dalga boyunu (0,154 nm), θ; kristal faza ait XRD analizi ile elde edilen pik değerinin (2θ) yarısını göstermektedir.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının temel amacı, polimer matrisi epoksi reçine olan intumesan alev geciktirici nanokompozit kaplama geliştirilmesidir. Bu sebeple çalışma 6 ana kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda; polimer matris olarak seçilen epoksi reçine içinde nanokil dispersiyon çalışmaları yer alırken, ikinci kısımda intumesan alev geciktirici katkı malzemelerinin yanısıra inorganik alev geciktiricilerinin farklı kompozisyonları kullanılarak epoksi bazlı 1.Seri intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonu geliştirilmiştir. Üçüncü kısımda, genleşebilir grafitin farklı oranlarıyla 2.Seri intumesan kaplama çalışmaları yer almaktadır. Dördüncü kısımda, epoksi reçinesi ile uyumluluğu dispersiyon ve reolojik özellikleri baz alınarak seçilen C30B nanokil tipi kullanılarak, 3.Seri intumesan alev geciktirici nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Hazırlanan kaplamaların, başta alev dayanım testleri yapılmış, bunun yanında tüm karakterizasyon testleri değerlendirildikten sonra mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, uygulanabilirliğinin artırılması amacıyla dördüncü kısımda, kaplama formülasyonları polietilen glikol ile modifiye edilmiş ve hibrit 4.Seri intumesan alev geciktirici nanokompozit kaplamalar elde edilmiştir. Üretilen kaplamaların, alev dayanım özellikleri korunurken mekanik özellikleri büyük ölçüde artırılmıştır. Çalışmanın son kısmında ise ticari bir intumesan boyanın tüm özellikleri karakterize edilmiş ve çalışmada üretilen kaplamaların performansları ile kıyaslanmıştır.

4.1. Dispersiyon Çalışmaları

Nanokompozit yada nanokaplama terimlerinin geçtiği tüm çalışmalarda, ilk dikkat edilmesi gereken ve kontrolü gereken her zaman nanoboyuttaki içeriklerin malzeme içindeki dispersiyon (dağılım) derecesinin ne denli başarılı olduğu ve de malzeme özelliklerindeki değişimlerin tespitidir. Nanodolguların dağılımı homojen değil ve istenen boyutlarda değilse, nanokompozit kavramından bahsetmek mümkün değildir. Aksi takdirde oluşan yapı, mikrokompozit yada kompozit terimlerinden ibarettir. Bu nedenle, çalışmanın bu kısmında dört farklı nanokilin epoksi reçine ile süspansiyonları “yerinde polimerizasyon” yöntemi ile hazırlanmış ve dispersiyonları incelenmiştir. Bu amaca yönelik iki farklı yöntem kullanılmış ve oluşturulan süspansiyonların reoloji ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir. Bu bölümde, tüm reoloji testleri süspansiyonlar üzerinde yapılmıştır, ancak XRD ve TEM gibi analizler için kür

edilmiş örnekler kullanılmıştır. Reoloji testlerinde kararlı sonuçlar için, her bir test beş kez tekrar edilmiş ve ortalama değerler alınarak standart sapmalar tayin edilmiş ve hata çubuklarıyla grafikler oluşturulmuştur.

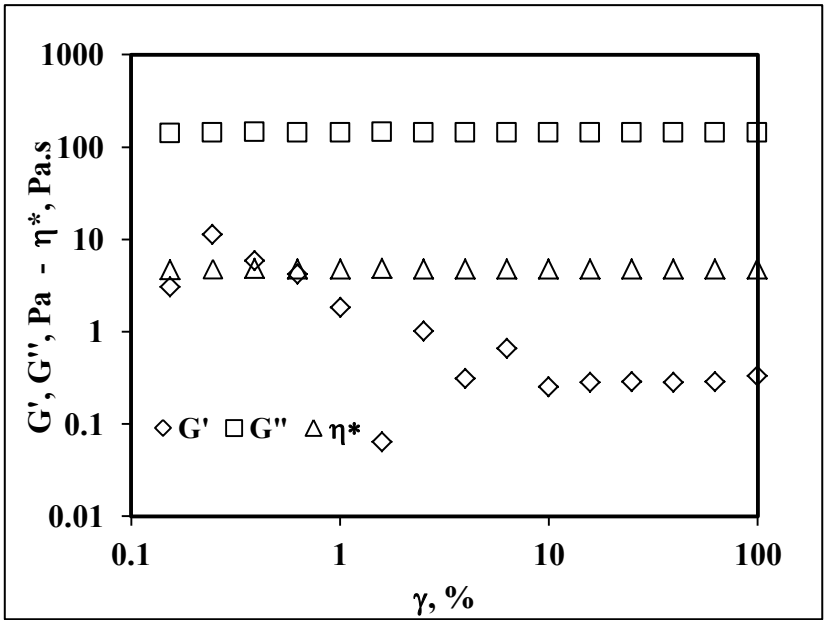
Polimer ve polimer karışımlarının özgün özelliklerinden en önemlisi viskoelastik mekanik davranış göstermeleridir. Viskoelastik özellik, polimer moleküllerinin mekanik davranışının, uygulanan kuvvetin yada deformasyonun uygulama hızına, sıcaklığına ve süresine bağlı olmasıdır. Genellikle nano içerikli dispersiyonlar, Non-Newtonian davranış sergilerler, bu nedenle akış özelliklerinin ve viskoelastik özelliklerin karakterize edilebilmesi için sabit kesme reolojisi (steady shear rheology) yöntemi yeterli değildir. Çünkü Non-Newtonian dispersiyonlar hem viskoz benzeri (viscous like) hem de katı benzeri (solid like) özellikleri birarada gösterebilirler. Dispersiyonların, viskoz ve elastik özellikleri dinamik kesme reolojisi (dynamic shear rheology) ile belirlenebilir (Duvarcı, 2009). Bu çalışmada, uzama kontrollü reometrede dinamik kesme reoloji testleri uygulanmıştır.

4.1.1. Epoksi-nanokil süspansiyonları

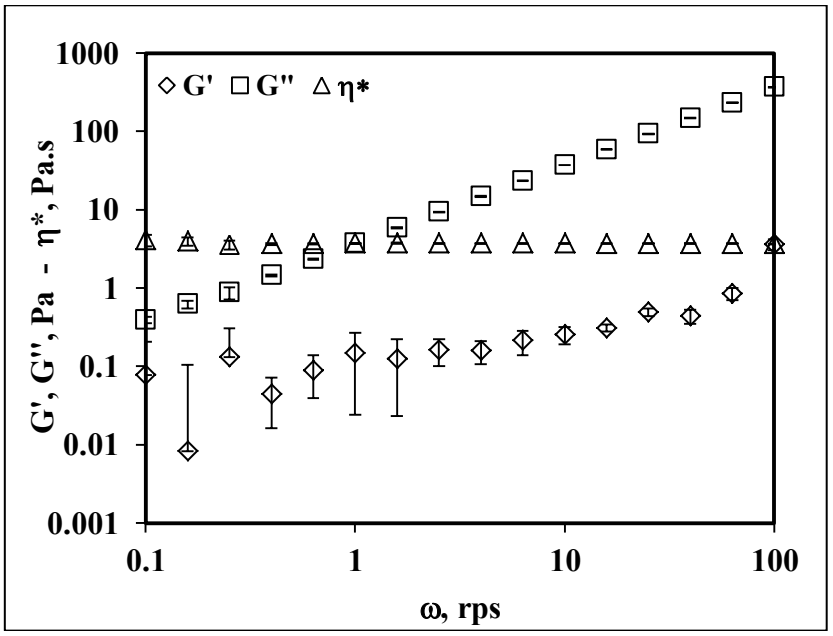
Hazırlanan süspansiyonların, polimer matrisi epoksi reçinedir. Bu nedenle, epoksi reçinenin saf halindeki reolojik davranışını bulmak için önce uzama tarama testi ve sonrasında frekans tarama testi yapılmış ve viskoelastik özellikleri Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.

%0,1-100 uzama değerleri arasında uzama tarama testi ile reçinenin lineer bölgesi tespit edilerek frekans tarama testi gerçekleştirilmiştir. Uzama tarama testi grafiklerinde, saklanan modül (G'), kayıp modül (G'') ve dinamik viskozitenin (η^*) uzama ile değişimi görülmektedir.

Şekil 4.1 incelendiğinde epoksi reçinenin saklanan modülünün ve dinamik viskozitesinin lineer olduğu ve bu şartlarda reçinenin yapısında değişimin olmadığı, herhangi bir platonun yer almadığı görülmektedir. Süspansiyon üzerinde yapılacak frekans tarama testi, %10-100 uzama aralığında olması gerekmektedir.



Şekil 4.1. Saf Epoksi reçinenin uzama tarama grafiği



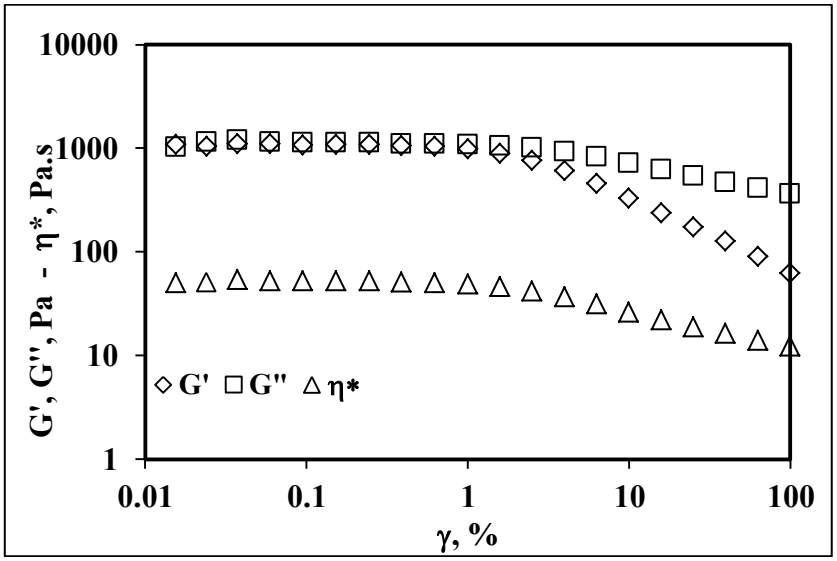
Şekil 4.2. Saf Epoksi reçinenin frekans tarama grafiği

Şekil 4.2'de reçinenin elastik özelliklerini belirten saklanan modülünün (*G*'), akıcı özelliklerini belirten kayıp modülünden (*G*") çok küçük olduğu, dinamik viskozite değerlerinin değişen frekanstan bağımsız olduğu görülmekte ve reçinenin Newtonian akış özelliğine sahip olduğu gözlenmektedir. ω=0,1 rad/s frekans değerinde saklanan modül, düzensiz bir dağılım göstererek 0,018 Pa değerini almış, kayıp modül 0,301 Pa ve dinamik viskozite değeri 4,11 Pa.s olarak ölçülmüştür.

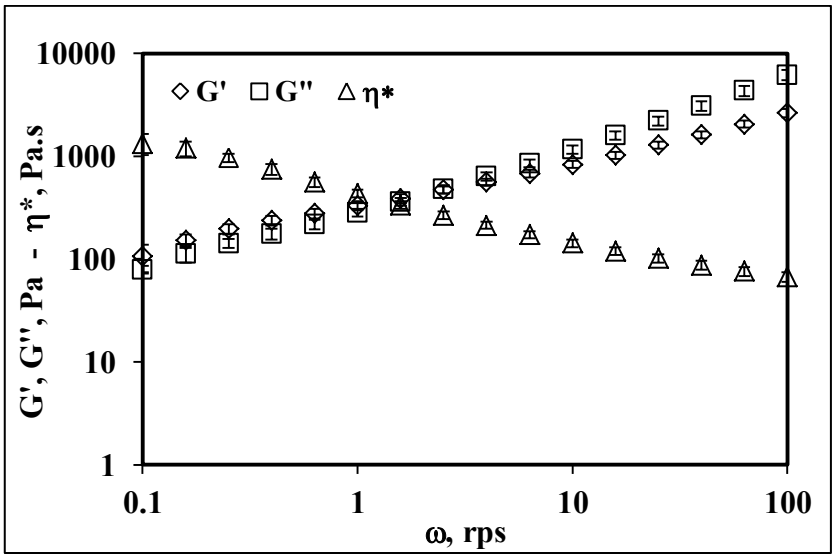
Farklı kil tiplerinin yer aldığı ağırlıkça %10-epoksi süspansiyonlarının sonuçlarına aşağıda yer verilmiştir. Bölüm 3.2.2'de örneklerin hazırlanması kısmında proses şartları detaylı olarak açıklanmıştır (Çizelge 3.1).

4.1.1.1. Epoksi-C30B süspansiyonları

Şekil 4.3 ve 4.4'de sonikasyon yöntemi ile, Şekil 4.5 ve 4.6'da kesikli intensif karıştırma yöntemi ile epoksi reçine içinde C30B tipi nanokil kullanılarak hazırlanan süspansiyonların uzama ve frekans tarama sonuçları verilmiştir.

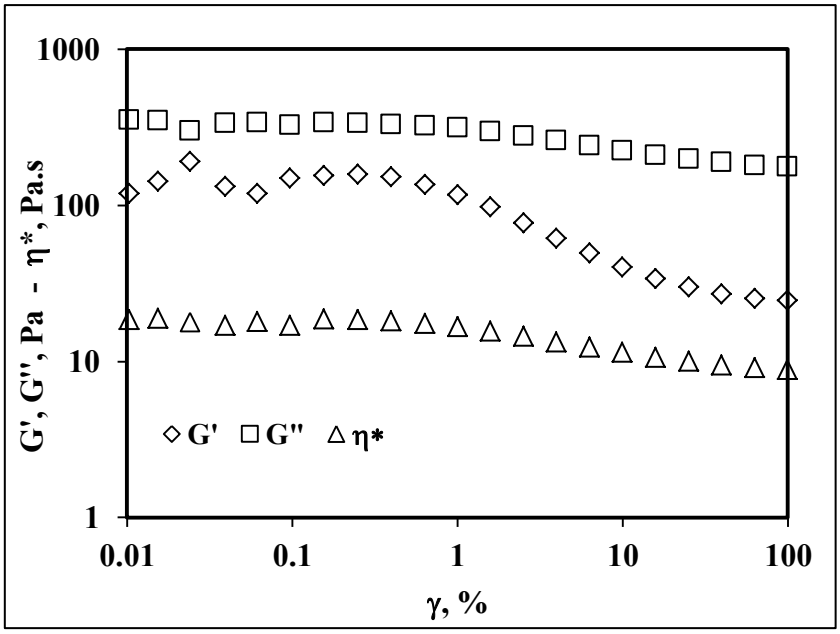


Şekil 4.3. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C30B süspansiyonunun uzama tarama grafiği



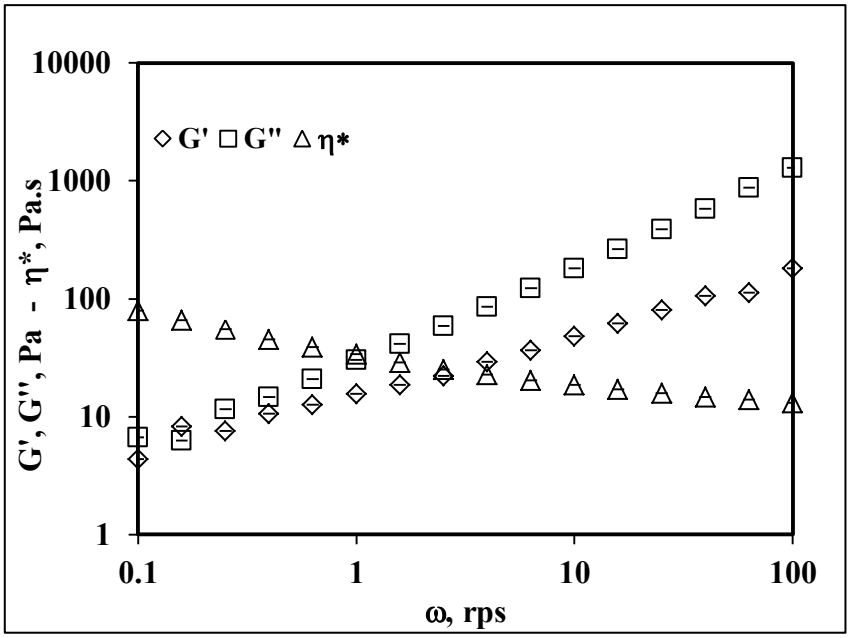
Şekil 4.4. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C30B süspansiyonunun frekans tarama grafiği

Saf epoksi reçineye uygulanan frekans boyunca, elastik özelliklerinde herhangi bir değişime rastlanmazken nanokilin etkinliği bu deneylerde ortaya çıkmaktadır. Düşük frekanslarda, süspansiyonun saklanan modülünde kil etkisi açıkça görülmektedir. Düşük frekanslar; katı benzeri davranış sergileyebilen malzemelerin saklanan modülünün plato modeli gösterdiği aralıklardır. Literatürde bu davranışın sebebi, organomodifiye edilmiş killer ile reçine monomerleri arasında kuvvetli bir etkileşim olduğu ve örnek içinde ağ oluşumuna (network) yol açtığı şeklinde açıklanmaktadır (Ceccia ve ark., 2008). C30B kilinin sahip olduğu iki hidroksietil grubundan dolayı hidrofilik olması güçlü etkileşimler oluşturmuş ve bundan dolayı bu ağ yapı elde edilmiştir (Lai ve ark., 2005).



Şekil 4.5. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C30B süspansiyonunun uzama tarama grafiği

Şekil 4.3 ve Şekil 4.5'de görüldüğü gibi her iki yöntemle hazırlanan süspansiyonun uzama tarama grafiğinde, örneğin saklanan modülünün (*G*'), kayıp modülünün (*G*") ve dinamik viskozitesinin (η^*) geniş bir uzama bölgesinde sabit olduğu görülmektedir. Bu bölge, viskoelastik malzemelerin reolojik karakterizasyonlarında, lineer viskoelastik yada Newtonian davranışın gözlendiği bölge olarak tanımlanır. Yüksek uzama değerlerinde, viskoelastik malzemeler, Newtonian davranıştan saparak non-Newtonian davranış gösterirler. Hazırlanan örneklerde, genel olarak düşük uzama bölgesinde saklanan modülün (*G*') değişmediği, örneklerin Newtonian davranış sergiledikleri, ancak belirli bir uzama noktasından sonra (Kritik uzama değeri) saklanan ve kayıp modül değerinde düşme olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C30B süspansiyonunun frekans tarama grafiği

Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan örneğin, uzama tarama grafiği (Şekil 4.3) incelendiğinde, saklanan modül değeri, saf epoksi reçinenin değerine göre oldukça yüksektir. Bu durum malzemenin elastik özelliğinin arttığına işaret etmektedir. Kritik uzama değeri, epoksi reçineye oranla ciddi ölçüde azalmıştır.

Newton tipi akışkanlarda, kesme gerilmesinin kesme şekil değiştirme hızına oranı sabittir. Polimer akışkanlarda ve dispersiyonlarda durum böyle değildir. Kesme şekil değiştirme hızı arttıkça, kesme viskozitesi azalır. Bu davranışı gösteren akışkanlara sanki-plastik akışkanlar denir ve kesme incelmesi davranışı göstermektedirler (Zhao ve ark., 2005; Huynh ve ark., 2012).

%0,01-%100 uzama değerleri arasında uzama tarama testi ile süspansiyonların lineer bölgesi tespit edilerek her iki örneğin de frekans tarama testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4 ve 4.6 incelendiğinde sonikasyon yöntemi ile nanokilin epoksi reçine içindeki dispersiyonu, kesikli intensif karıştırma yöntemine göre daha başarılı görünmektedir. Her iki örneğin viskozitesi de artan hızla azaldığı için kesme incelmesi (shear thinning) davranışı göstermektedir. Literatürde benzer sonuçlara rastlanmaktadır (Ceccia ve ark., 2008).

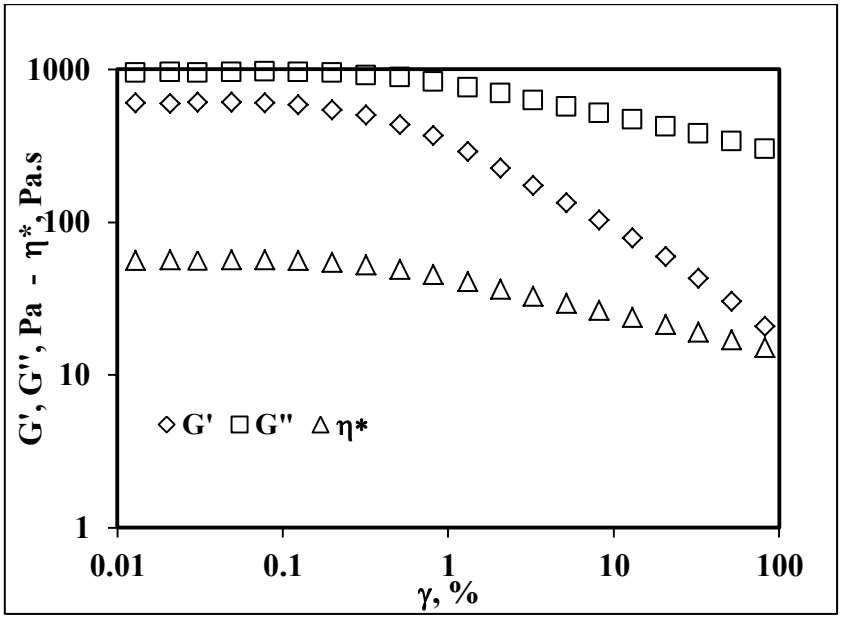
Şekil 4.4'de açısal hıza (frekansa) karşı elde edilen değerler arasında görünen saklanan modül değeri, düşük frekans bölgesinde kayıp modüle göre daha yüksektir ve bu bölgede elastik akış davranışı sergilemektedir. Ancak artan frekanstan sonra bir

kesişim noktası (cross-over) elde edilmiş, bundan sonraki bölgede, viskoz akış daha baskın olmuştur. Bu durum, epoksi içinde sağlanan nanokil ağı sebebiyledir.

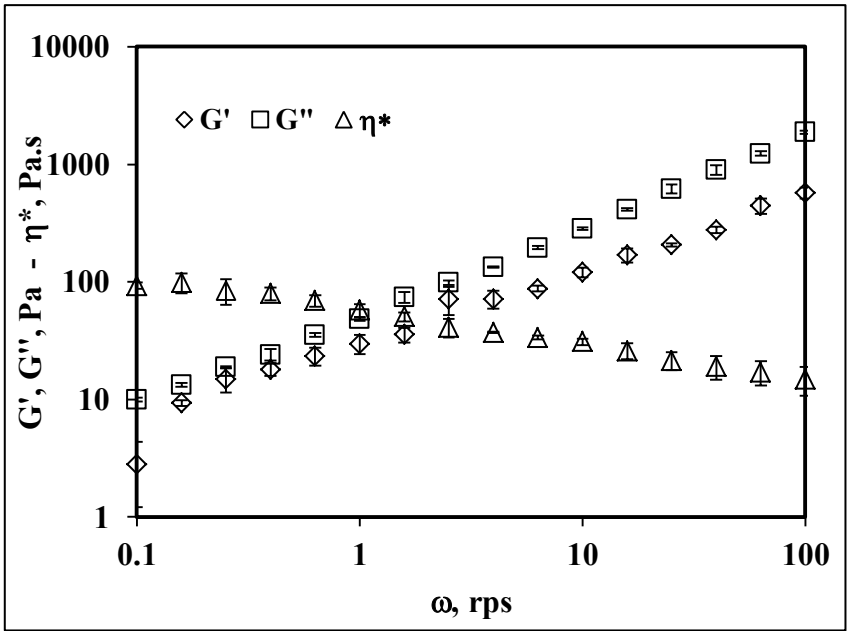
Grafik değerlerinden, sonikasyon yöntemi ile polimer içinde dağıtılan örneklerin saklanan modül değerlerinin ve dinamik viskozite değerlerinin kesikli intensif karıştırma yöntemi ile elde edilen örneklerin değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, sonikasyon yönteminin kil tabakaları ile polimer fazı arasındaki etkileşimleri önemli ölçüde arttırdığı ve kil tabakalarının polimer fazı içinde dağılmasına yol açarak, örneklerin elastik özelliklerinde artmaya sebep olduğunu göstermektedir.

4.1.1.2. Epoksi-C20A süspansiyonları

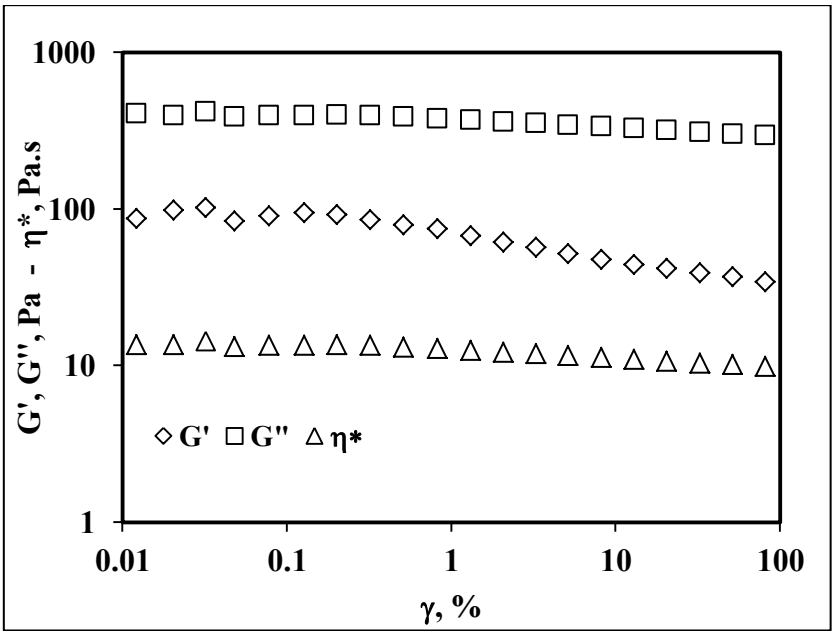
Şekil 4.7 ve 4.8'de sonikasyon yöntemi ile, Şekil 4.9 ve 4.10'da kesikli intensif karıştırma yöntemi ile epoksi reçine içinde C20A tipi nanokil kullanılarak hazırlanan süspansiyonların uzama ve frekans tarama sonuçları verilmiştir.



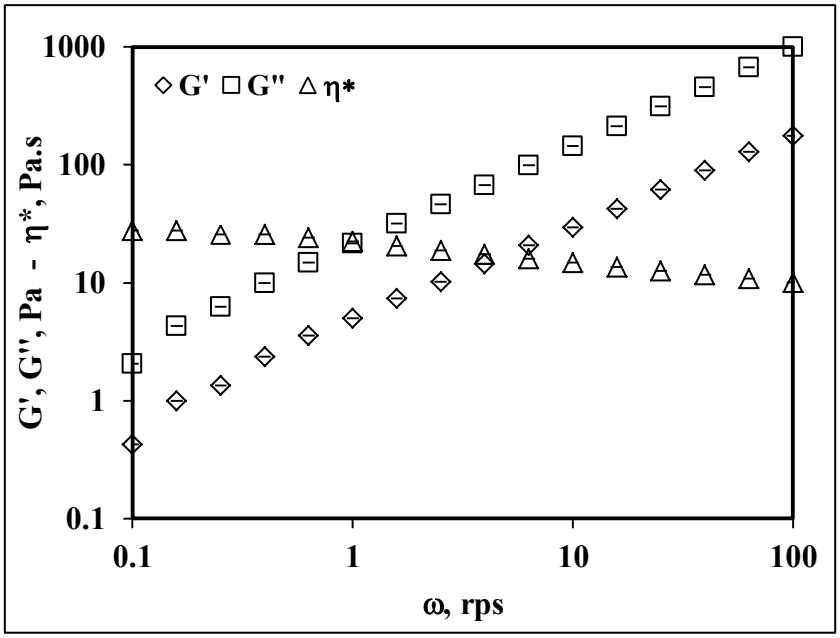
Şekil 4.7. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C20A süspansiyonunun uzama tarama grafiği



Şekil 4.8. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C20A süspansiyonunun frekans tarama grafiği



Şekil 4.9. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C20A süspansiyonunun uzama tarama grafiği

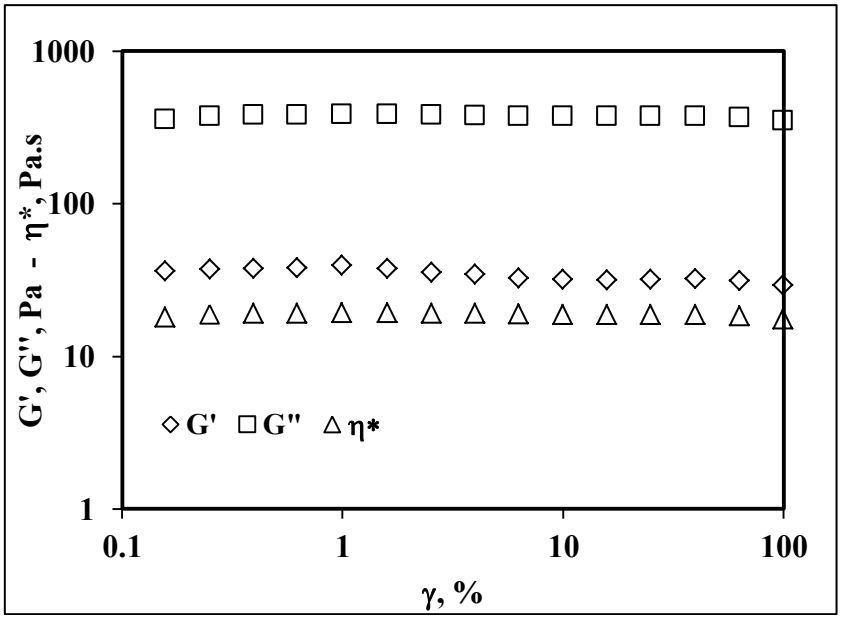


Şekil 4.10. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-C20A süspansiyonunun frekans tarama grafiği

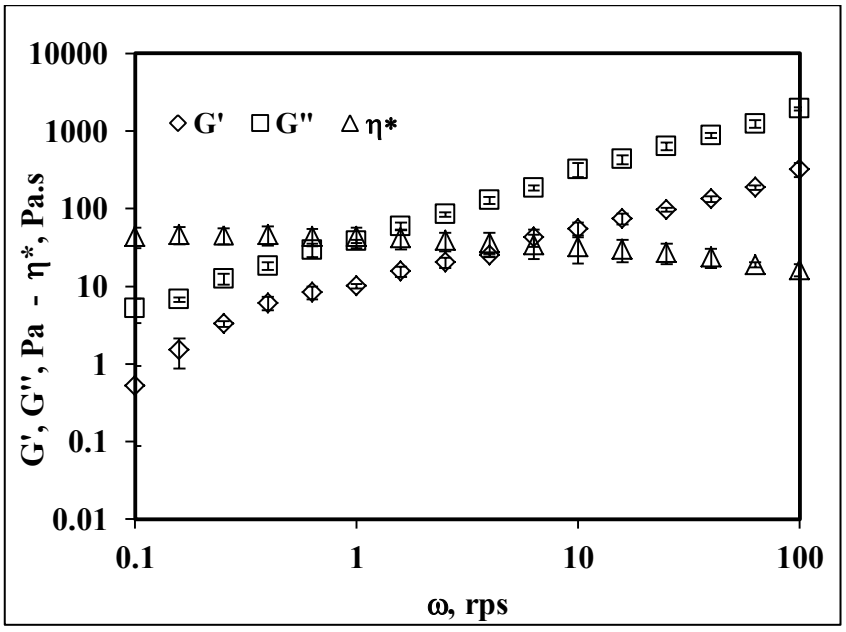
Şekil 4.7-8 sonikasyon yöntemi ile Şekil 4.9-10 kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan ikinci bir epoksi-kil süspansiyonunun reoloji sonuçlarını göstermektedir. Uzama tarama testi sonuçları kıyaslandığında, sonikasyon yöntemi ile hazırlanan örneğin saklanan modülü, kesikli intensif karıştırmaya göre oldukça yüksektir ve bir plato davranışına sahiptir. Plato modülünün şiddeti ve bileşime göre değişimi, nanokompozit örneklerinde kil dağılımının derecesini göstermektedir (Durmuş, 2010). Aynı zamanda sonikasyon yöntemi ile hazırlanan süspansiyonların dinamik viskozitesinin düşük ve yüksek frekanslarda ciddi bir farka sahip olduğu görülürken, kesikli intensif yöntemi ile hazırlanan süspansiyonlar için aynı durumdan bahsedilemez. Kesikli intensif karıştırma yöntemi, polimer içinde herhangi bir kil ağı oluşturamamış ve epoksi-kil örneği neredeyse Newtonian davranış sergilemiştir.

4.1.1.3. Epoksi-I42E süspansiyonları

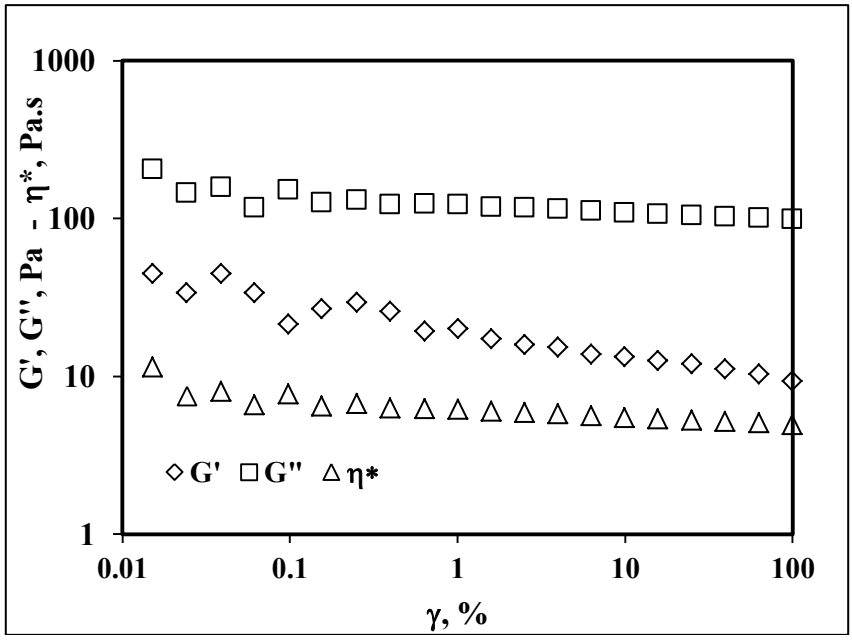
Şekil 4.11-12'de sonikasyon yöntemi ile Şekil 4.13-14'de kesikli intensif karıştırma yöntemi ile epoksi reçine içinde I42E tipi nanokil kullanılarak hazırlanan süspansiyonların uzama ve frekans tarama sonuçları verilmiştir.



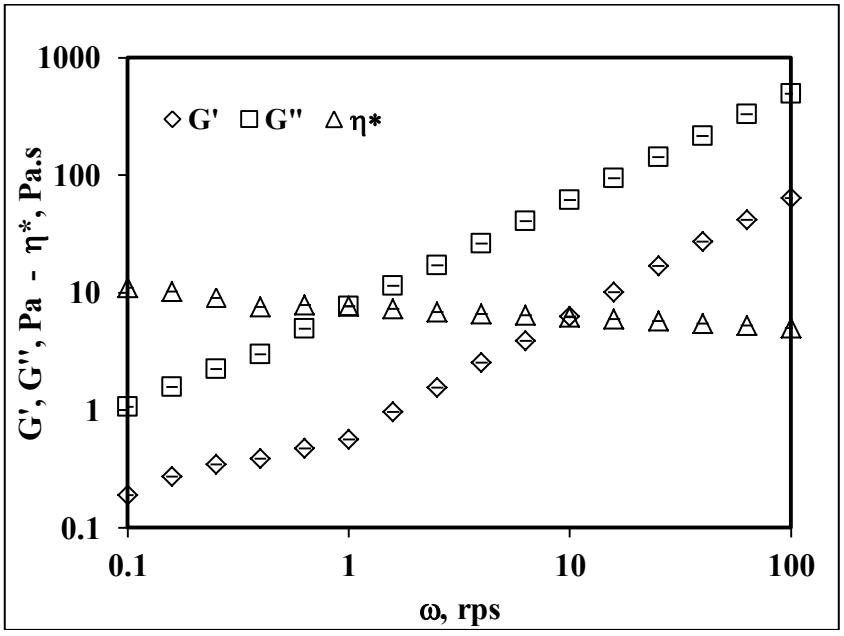
Şekil 4.11. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I42E süspansiyonunun uzama tarama grafiği



Şekil 4.12. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I42E süspansiyonunun frekans tarama grafiği



Şekil 4.13. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I42E süspansiyonunun uzama tarama grafiği



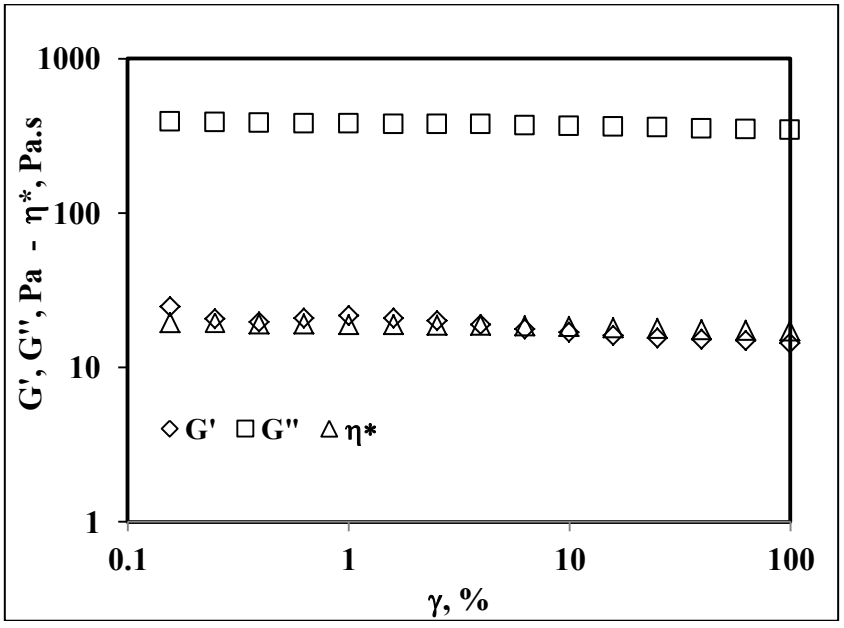
Şekil 4.14. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I42E süspansiyonunun frekans tarama grafiği

Şekil 4.11-12 sonikasyon yöntemi ile Şekil 4.13-14, kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan üçüncü bir epoksi-kil süspansiyonunun sonuçlarını göstermektedir. Burada, her iki yöntemin reolojik bulguları değerlendirildiğinde sonikasyon yönteminin yine etkin olduğu gözlenmektedir. Örneklerin saklanan modül değerleri, hem uzama tarama testlerinde hem de frekans tarama testlerinde birbirleriyle

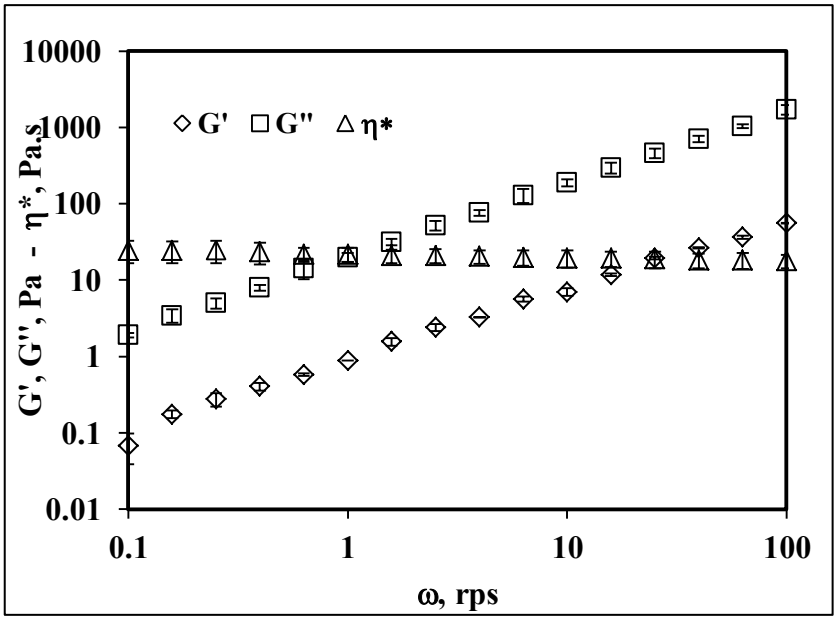
benzerlik göstermiş ve polimerin davranışında hiçbir etkileri olmamıştır. Kritik uzama noktalarının olmayışı ve plato davranışlarının görülmemesi malzemenin Newtonian davranış sergilediğine işaret etmektedir. ω=0,1 rad/s frekans değerinde sonike edilen örneğin dinamik viskozite değeri 44,11 Pa.s iken, kesikli karıştırılan örneğin dinamik viskozite değeri 10,98 Pa.s'tır. Dinamik viskozitede oluşan küçük fark, yine sonikasyon yönteminin kuvvetinden kaynaklanmaktadır.

4.1.1.4. Epoksi-I30E süspansiyonları

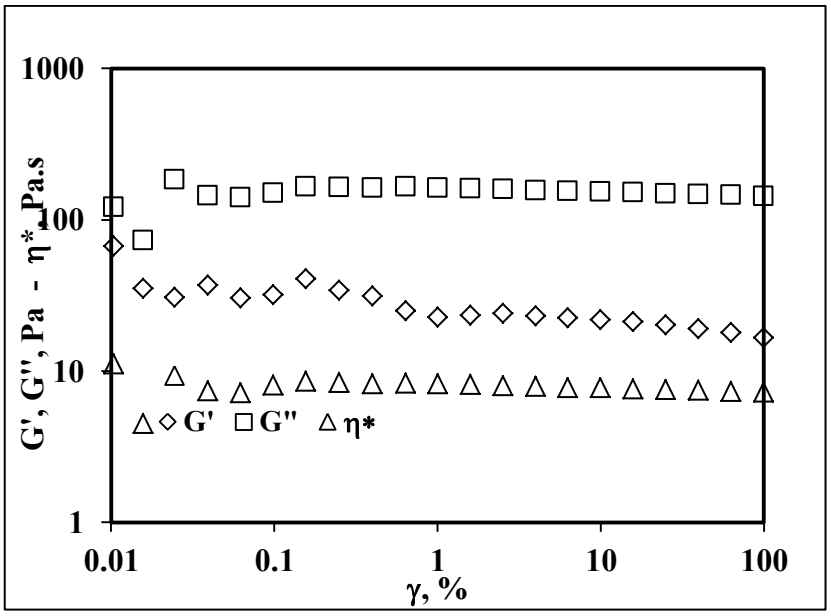
Şekil 4.15-16'da sonikasyon yöntemi ile Şekil 4.17-18'de kesikli intensif karıştırma yöntemi ile epoksi reçine içinde I30E tipi nanokil kullanılarak hazırlanan süspansiyonların uzama ve frekans tarama sonuçları verilmiştir.



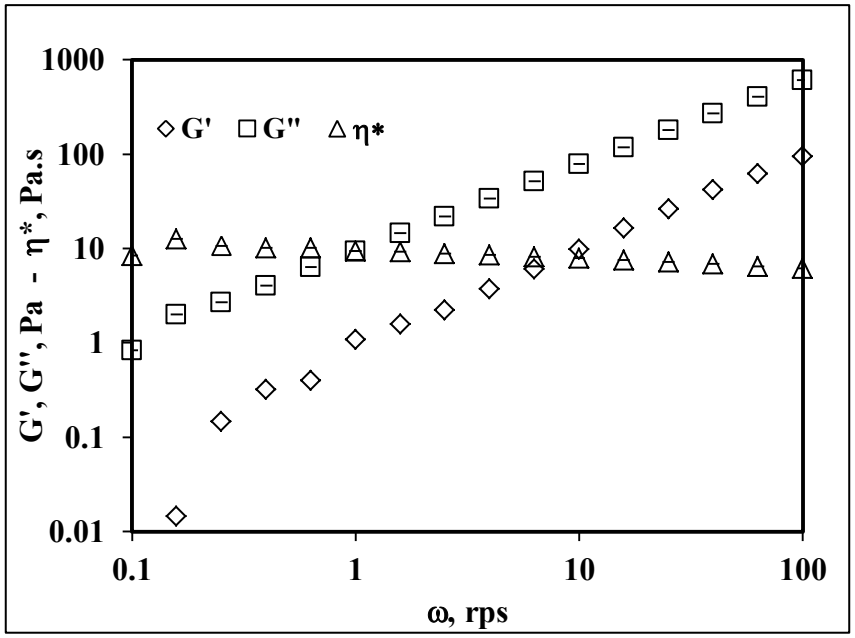
Şekil 4.15. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I30E süspansiyonunun uzama tarama grafiği



Şekil 4.16. Sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I30E süspansiyonunun frekans tarama grafiği

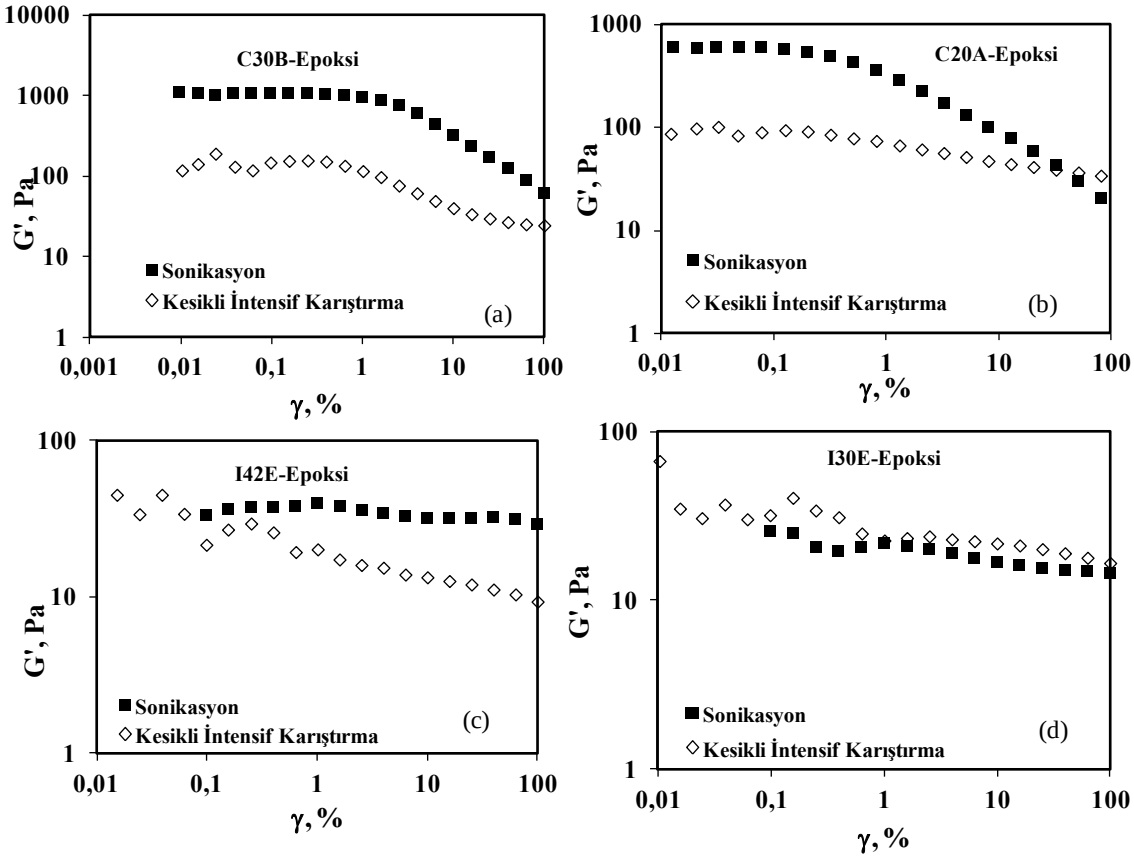


Şekil 4.17. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I30E süspansiyonunun uzama tarama grafiği



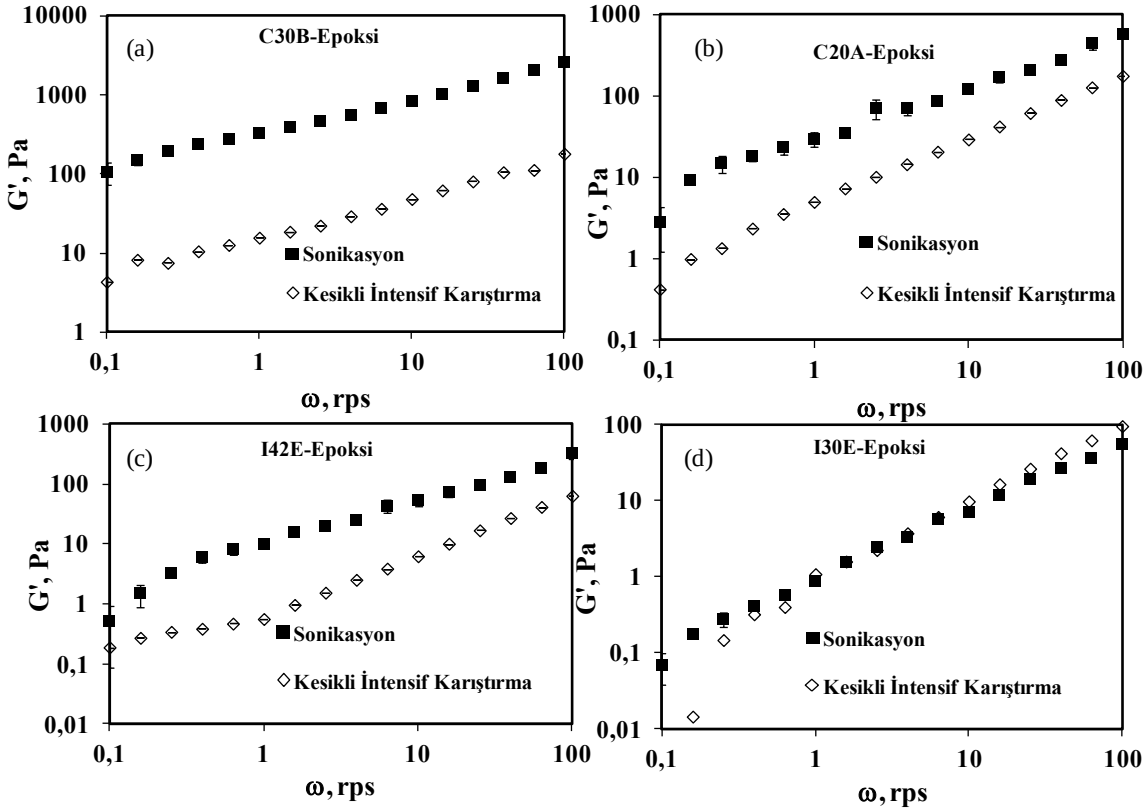
Şekil 4.18. Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan Epoksi-I30E süspansiyonunun frekans tarama grafiği

Şekil 4.15-16 sonikasyon yöntemi ile Şekil 4.17-18, kesikli intensif karıştırma yöntemi ile hazırlanan dördüncü bir epoksi-kil süspansiyonunun sonuçlarını göstermektedir. Kullanılan iki farklı yöntemin, reolojik bulgularına göre bir değerlendirme yapıldığında, etkin olan metod sonikasyon yöntemi olmakla birlikte düşük ve yüksek frekanslarda elde edilen dinamik viskozite değerleri arasında büyük bir fark görülmemektedir. Süspansiyonların saklanan modül değerleri incelendiğinde ise saf epoksi reçineye göre herhangi bir artış gözlenmemiş ve süspansiyonların viskoz özellikleri, elastik özelliklerine daha baskın bir seyir izlemiştir.

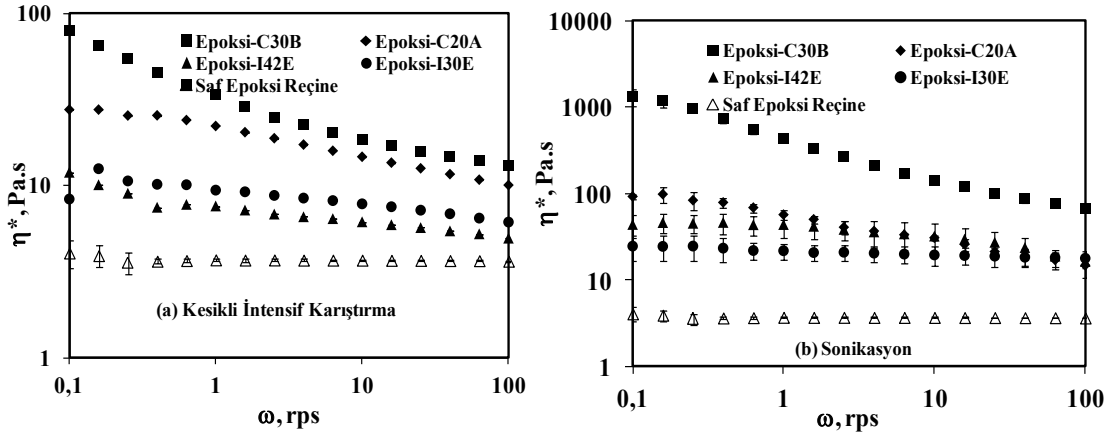


Şekil 4.19. Epoksi-nanokil süspansiyonlarının faklı iki yönteme göre uzama tarama değişimleri

Şekil 4.19'da epoksi-kil süspansiyonlarının iki farklı yöntem ile elde edilen uzama tarama testleri kıyaslanmıştır. Bu grafikte, epoksi-I42E ve I30E süspansiyonu için her iki yöntem ile de başarılı dispersiyon şartları sağlanamadığı açıkça görülmektedir. Ancak diğer nanokiller için durum farklıdır. C20A-epoksi örneği için sonikasyon işleminin uygulanması ile polimerde plato modülü oluşmuş ve Newtonian bölgeye geçişin, C30B-epoksi örneğine göre daha düşük uzama değerlerinde görüldüğü tespit edilmiştir. Ancak, frekans tarama testi ile elde edilen saklanan modül değerlerinin (Şekil 4.20), düşük frekansta C30B-epoksi örneğinin saklanan modülüne göre çok çok düşük olduğu için dispersiyonun daha düşük olduğu söylenebilir.



Şekil 4.20. Epoksi-nanokil süspansiyonlarının faklı iki yönteme göre frekans tarama değişimleri



Şekil 4.21. (a) Kesikli intensif karıştırma yöntemi ile (b) sonikasyon yöntemi ile oluşturulan epoksi- %10 nanokil süspansiyonlarının frekans tarama testi ile elde edilen dinamik viskozite değerleri

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de viskoelastik davranışların incelenmesinde daha belirgin sonuçlar verdiği bilindiğinden, ağırlıkça %10 farklı killer içeren süspansiyonların frekans tarama testi ile elde edilen saklanan modül ve dinamik viskozite değerleri karşılaştırılmaktadır. Bu karşılaştırma, kaplama üretimi sırasında

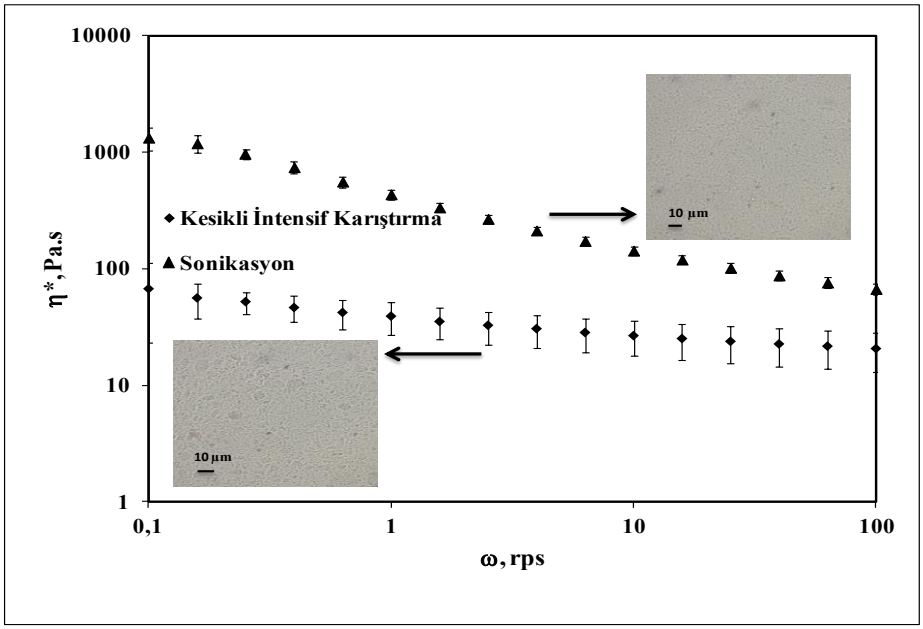
polimer matris içinde en yüksek oranda disperse olabilme özelliği taşıyan nanokilin tespiti açısından önem taşımaktadır.

Sonikasyon yönteminde, epoksi-I42E ve epoksi-I30E örneklerinin yüksek frekans viskozitelerinin saf epoksi reçine ile karşılaştırıldığında çok yüksek olmadığı, düşük frekanslarda killerin polimer fazı içerisinde kısmi olarak dağıtılmasıyla bu örneklerin viskozitelerinin, saf epoksi reçinenin düşük frekans viskozitesinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Düşük frekanslarda, örneklerin viskozitelerindeki artma, kesme incelmesi (shear thinning) davranışının göstergesidir. Ancak bu davranış, en belirgin şekilde epoksi-C30B süspansiyonunda görülmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı killerle hazırlanan örneklerin yüksek ($\eta\omega$=100) ve düşük frekans ($\eta\omega$=0,1) viskoziteleri

Örnek	**Sonikasyon**		**Kesikli İntensif Karıştırma**	
	$\eta\omega$=0,1 (Pa.s)	$\eta\omega$=100 (Pa.s)	$\eta\omega$=0,1 (Pa.s)	$\eta\omega$=100 (Pa.s)
Saf Epoksi Reçine	4,08	3,65	4,08	3,65
Epoksi-C30B	1333,76	67,02	79,75	13,08
Epoksi-C20A	93,00	17,68	27,70	12,15
Epoksi-I42E	44,11	16,43	12,00	4,97
Epoksi-I30E	24,75	17,92	8,38	6,16

Örnekler arasında görülen saklanan modül ve dinamik viskozite değerlerindeki bu fark, kil tabakaları ile epoksi reçine arasında kuvvetli arayüzey etkileşimlerinin tüm epoksi-kil süspansiyonlarında sağlanamadığını ifade etmektedir. C30B ticari koduyla bilinen nanokilin polimer matris ile arayüzey etkileşiminin, belirgin bir şekilde fark oluşturduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu sonuçlar, nanokompozit hazırlamada tercih edilen proses yönteminin etkisini belirgin bir şekilde ortaya koymaktadır. Literatürde de sonikasyon metodunun etkinliğini vurgulayan çalışmalar yer almaktadır (McIntyre ve ark., 2005; Ingram ve ark., 2006).



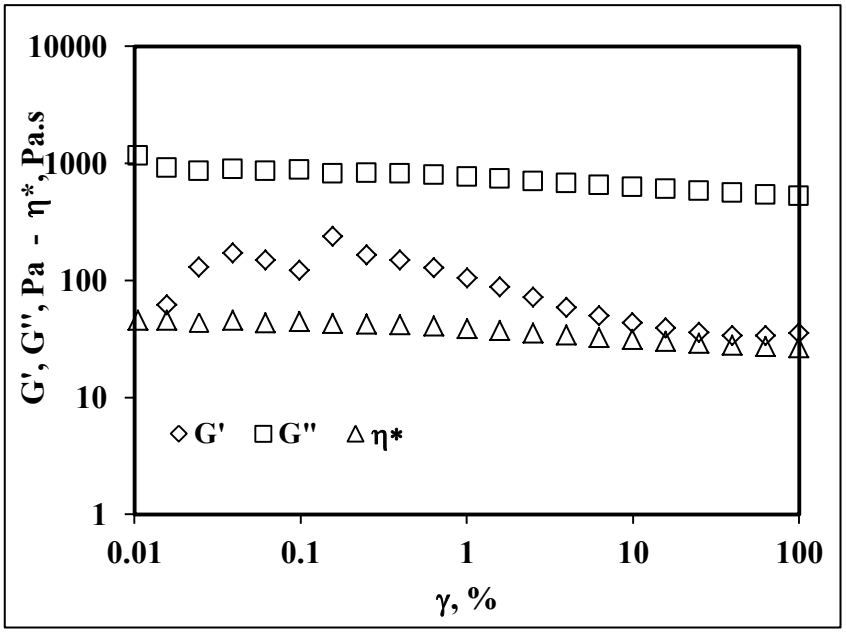
Şekil 4.22. Ağırlıkça %10 C30B içeren epoksi-kil süspansiyonlarının farklı iki yöntemden elde edilen dinamik viskozite değerleri

Şekil 4.20-22 değerlendirildiğinde etkin olan metodun sonikasyon, polimer matris ile uyumlu olan ve adezyon kuvvetlerinin en yüksek olduğu nanokilin, C30B olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde, aynı kilin verimli dispersiyonları ile karşılaşılmaktadır (Liu ve ark., 2005). Etkin bir dispersiyondan bahsedebilmek için sonikasyon şartlarının ve konsantrasyonun çalışılması önem arz etmektedir. Bundan sonraki alt başlıklarda bu çalışmaların sonuçlarına yer verilmiştir.

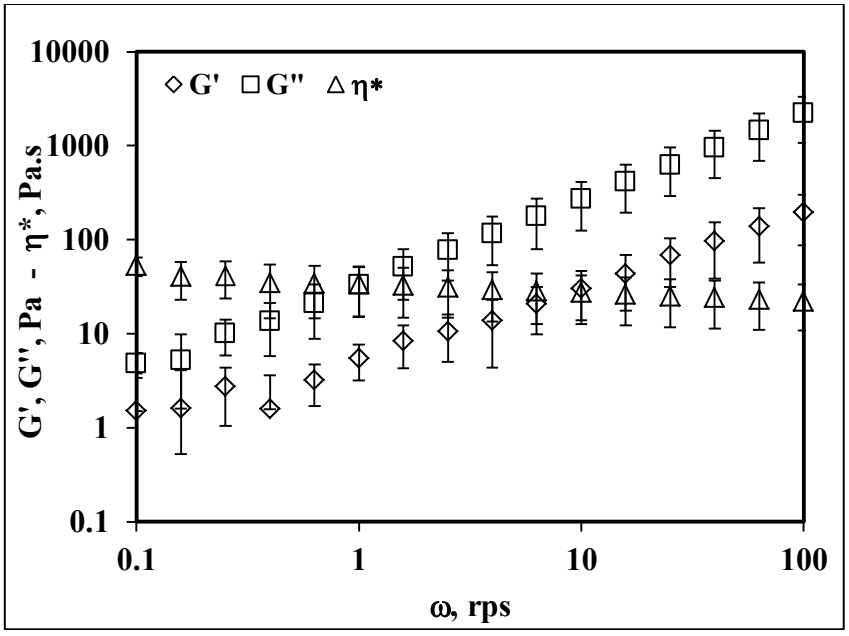
4.1.2. Sonikasyon süresinin Epoksi-C30B süspansiyonları üzerine etkisi

Epoksi-C30B süspansiyonlarında polimer faz içerisinde kilin, kabul edilen dispersiyon aralığında değerlere sahip olabilmesi için, irdelenmesi gereken en önemli etken proses tipi ve şartlarıdır. Burada incelenecek parametre, uygulanan sonikasyon süresidir. Bölüm 3.2.2 örneklerin hazırlanması kısmında anlatıldığı gibi belirli sıcaklığa getirilen polimer matris içerisinde belli miktarda nanokil 1,5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılıp, sonrasında farklı sonikasyon süreleri uygulanmıştır. Bu kısımda, killerin epoksi reçine içindeki miktarı ağırlıkça %10'dur.

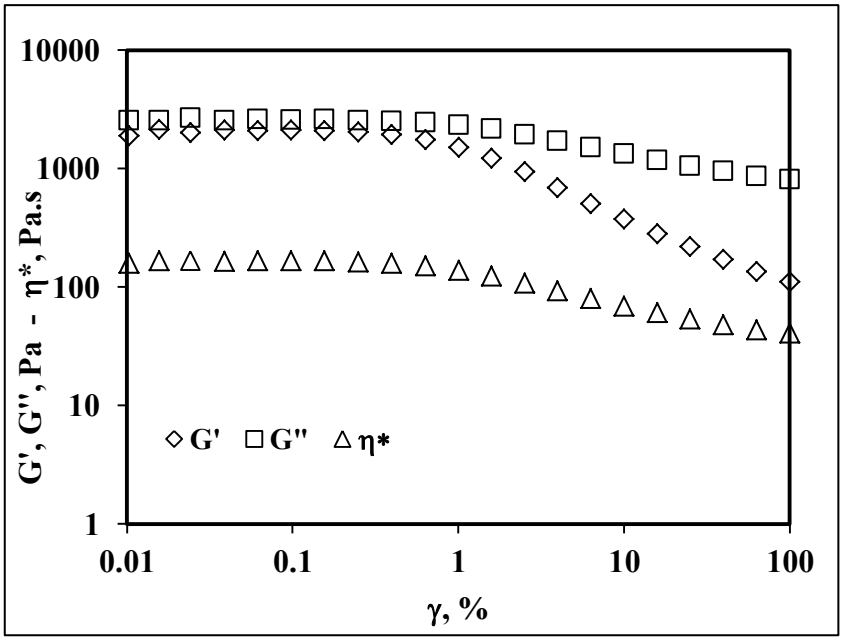
Aşağıda 4.23-30 grafiklerinde farklı sürelerde (t=0, 10, 20, 30 dk), sonikasyon uygulanarak hazırlanan süspansiyonların uzama tarama testleri ve frekans tarama testleri yer almaktadır.



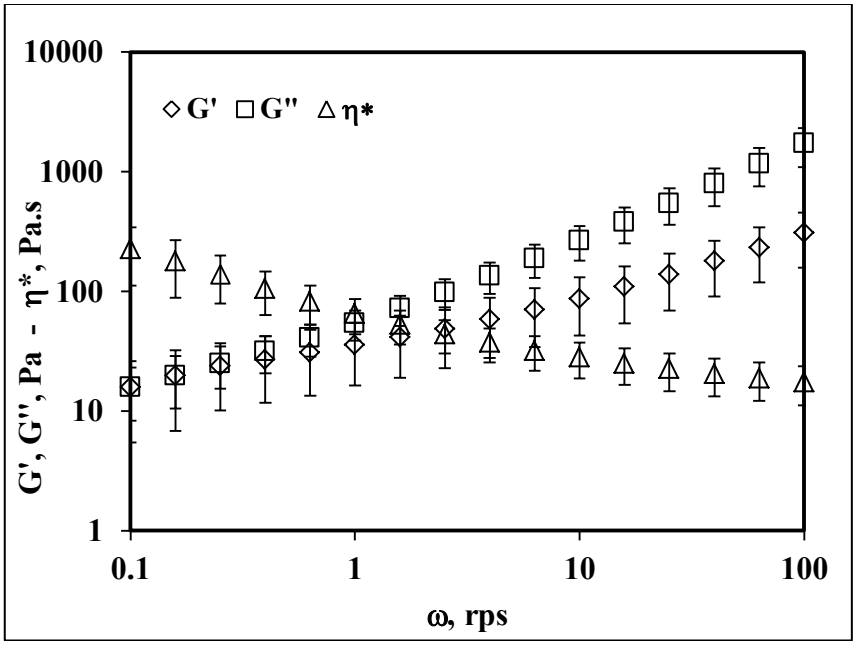
Şekil 4.23. Sonikasyon süresi t=0 dakika olan (1,5 saat manyetik karıştırıcıda hazırlanan) süspansiyonların uzama tarama grafiği



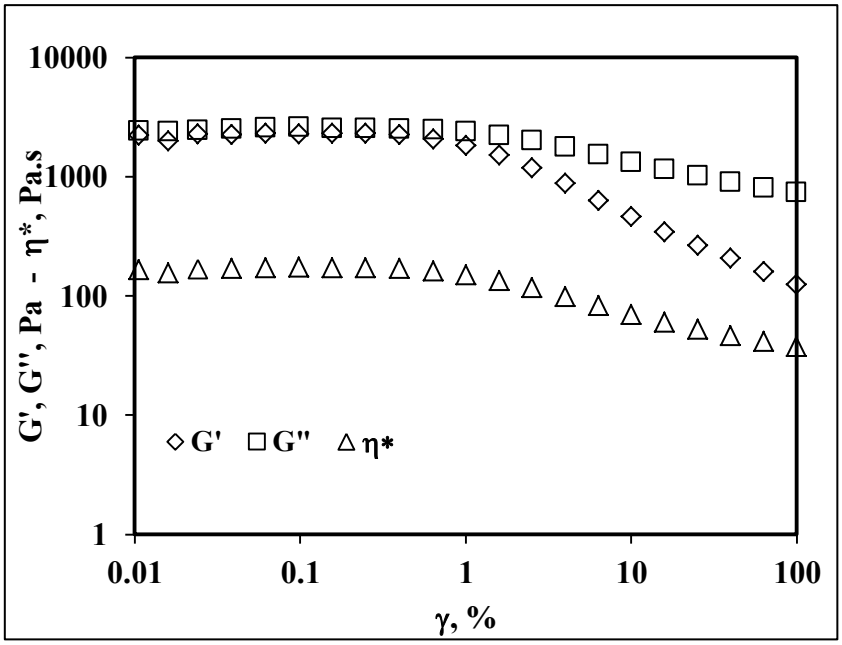
Şekil 4.24. Sonikasyon süresi t=0 dakika olan (1,5 saat manyetik karıştırıcıda hazırlanan) süspansiyonların frekans tarama grafiği



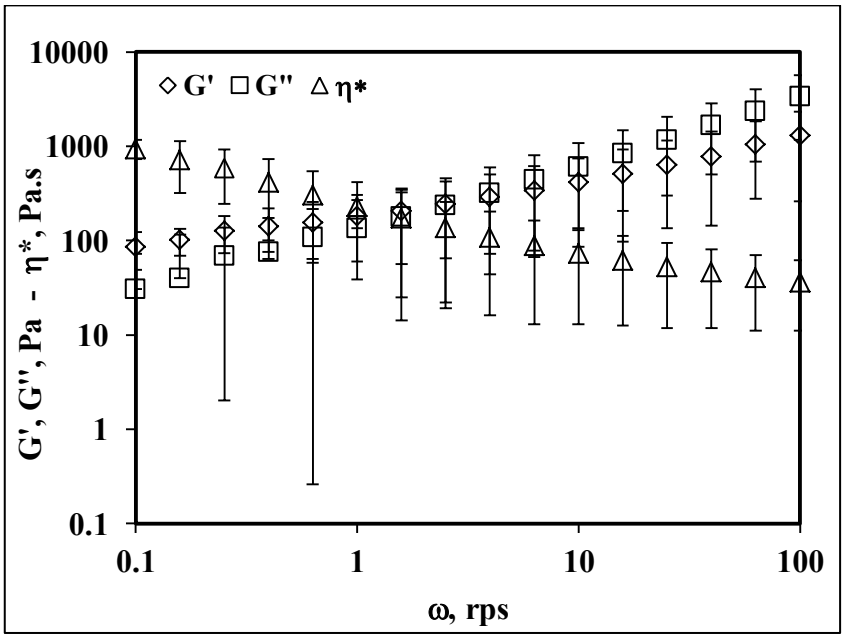
Şekil 4.25. Sonikasyon süresi t=10 dakika olan süspansiyonların uzama tarama grafiği



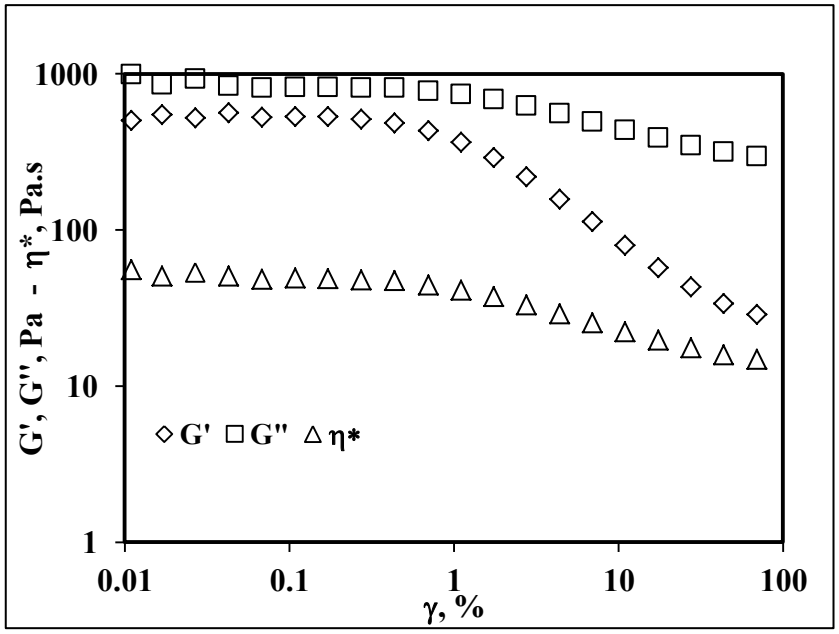
Şekil 4.26. Sonikasyon süresi t=10 dakika olan süspansiyonların frekans tarama grafiği



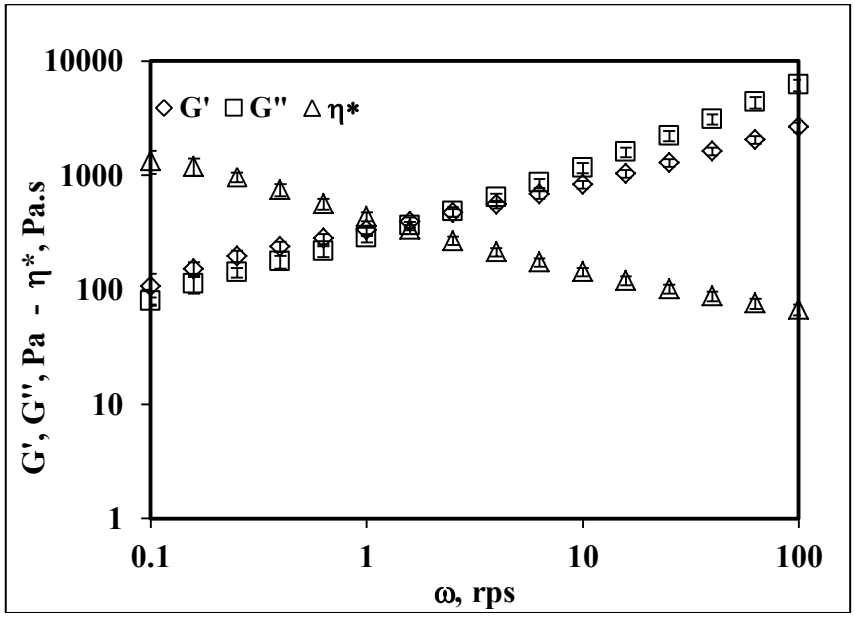
Şekil 4.27. Sonikasyon süresi t=20 dakika olan süspansiyonların uzama tarama grafiği



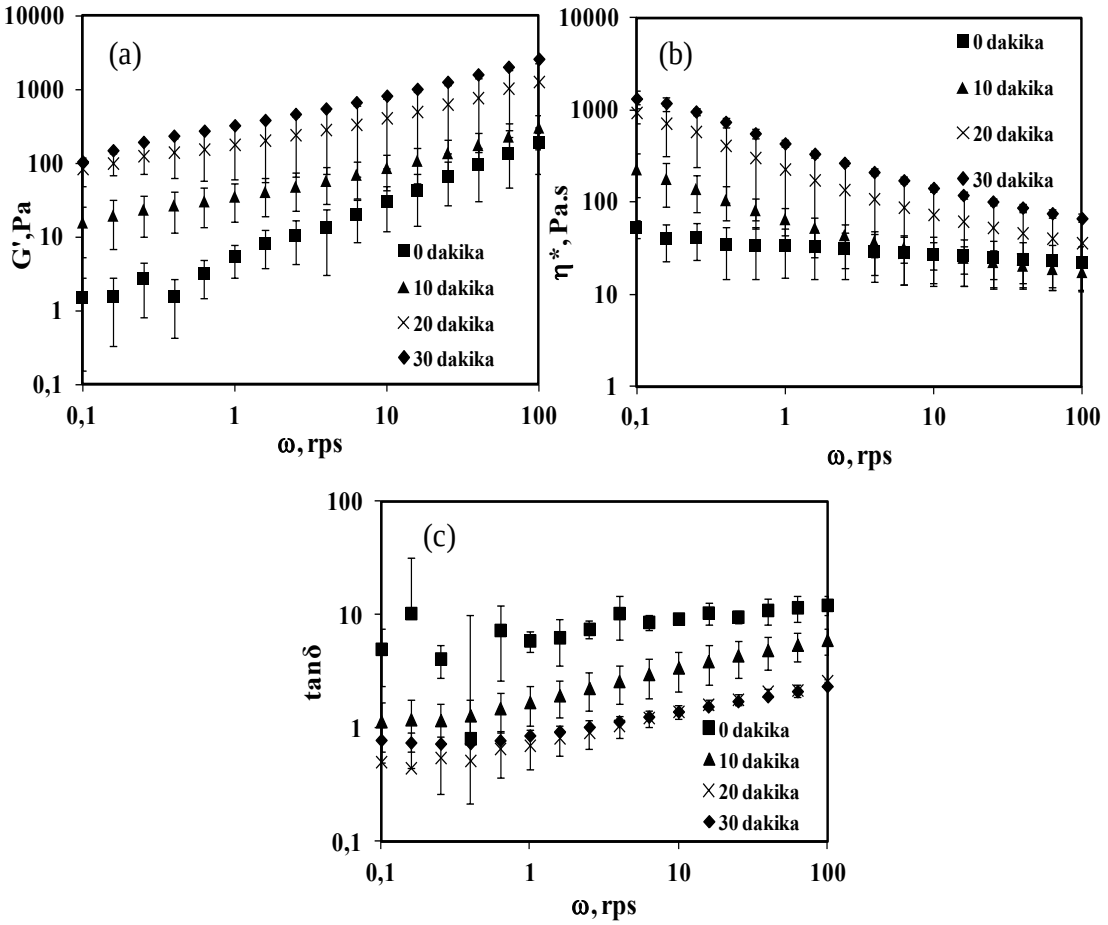
Şekil 4.28. Sonikasyon süresi t=20 dakika olan süspansiyonların frekans tarama grafiği



Şekil 4.29. Sonikasyon süresi t=30 dakika olan süspansiyonların uzama tarama grafiği



Şekil 4.30. Sonikasyon süresi t=30 dakika olan süspansiyonların frekans tarama grafiği



Şekil 4.31. Epoksi-C30B süspansiyonu için farklı sonikasyon sürelerinin süspansiyonların saklanan modül, dinamik viskozite ve faz farkı üzerindeki etkisi

Şekil 4.23-30'de sırasıyla 0, 10, 20 ve 30 dakika süreyle sonikasyon uygulanarak hazırlanan süspansiyonların reolojik incelemeleri yer almaktadır. Örneklerin uzama tarama testi sonuçları incelendiğinde 1,5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanan (t=0 dk) süspansiyonun saklanan modülü düzensiz bir dağılım göstermiş ve viskoz özellikleri baskın olmuştur. Ancak, uygulanan sonikasyon süresi artırıldıkça durum değişmiş; plato modülleri oluşmuş ve kritik uzama değerleri gittikçe azalmıştır ve sonuç olarak polimerin elastik özelliklerinin açığa çıktığı görülmüştür. Sonikasyonun 30 dk olduğu şartlarda malzemenin elastik modülü 100 Pa'ı geçmiştir. Sonikasyonun, belli bir zaman aralığından sonra uygulanmaya devam edildiği takdirde oluşan tabaka ağlarını kırarak, malzemenin modülünü tekrar değiştireceği bilinen bir gerçektir. Önemli olan, optimum süreyi tayin etmektir. Bu sonuçlarda, 20 dk ve 30 dk sonikasyon süreleri arasındaki fark, diğer sürelerle kıyaslandığında daha küçüktür ve bir süre sonra sonikasyon işleminin devam ettirilmesinin avantaj sağlamayacağını göstermektedir.

Örneklerin, tüm frekans aralığı boyunca düşük ve yüksek frekanslardaki viskoziteleri, Çizelge 4.2'de görülmektedir. Çizelge incelendiğinde, sonikasyon süresi arttıkça örneklerin düşük ve yüksek frekanstaki dinamik viskoziteleri hızlı bır artış göstermektedir. Ancak, yüksek frekanslarda 10 dakika sonike edilen örneğin dinamik viskozitesi, 0 dakika sonike edilen (1,5 saat manyetik karıştırıcıda hazırlanan) örneğin dinamik viskozitesi ile aynı mertebelerdedir. 10 dakikadan sonra, dinamik viskoziteler artış göstermektedir. Kil tabakalarının polimer fazı içinde dağılması, örnekler üzerine uygulanan sonikasyon işleminin ve süresinin etkisiyle yorumlanmaktadır. Viskozitedeki bu artış, düşük gerilmeler altında plastik, yüksek gerilme kuvvetleri altında viskoz davranış gösteren kesme incelmesi (shear thinning) davranışıyla açıklanmaktadır.

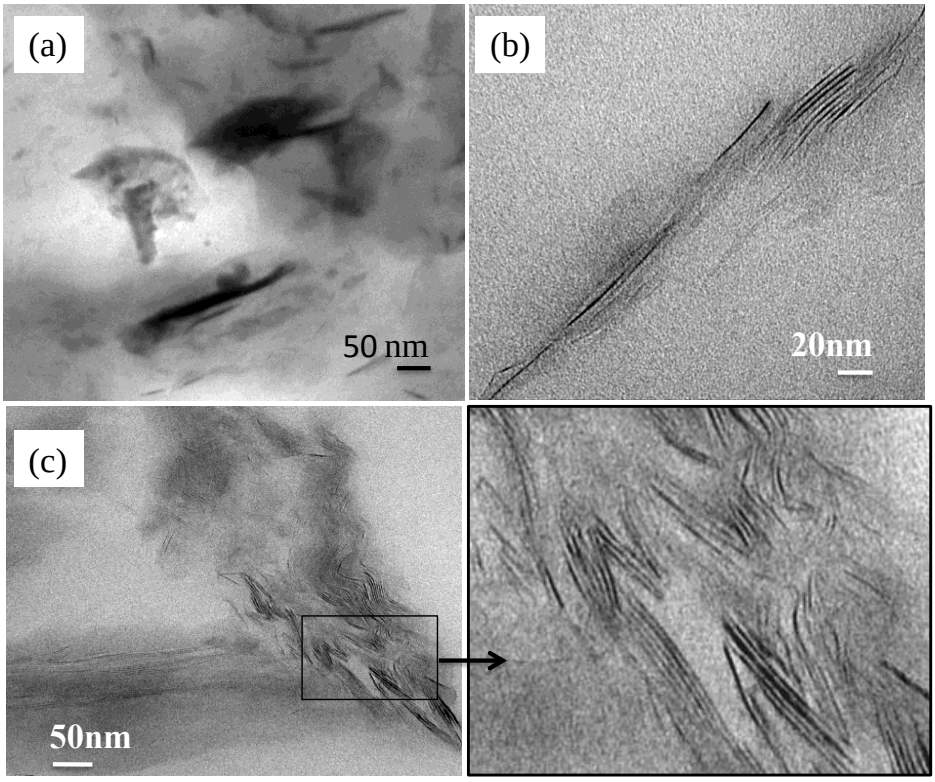
Viskoelastik özelliklerin incelendiği bu test, mikro boyuttaki partiküllerin polimer matris içinde dağıtılıp zaman çalışması yapılması durumunda tam tersi bir eğilim gösterir, uygulanan karıştırma süresi artırıldıkça dinamik viskozitede düşme gözlenir.

Çizelge 4.2. Epoksi-C30B süspansiyonunun farklı sonikasyon zamanlarına karşı viskozite değişimleri

Örnek	**Sonikasyon**	
	$\eta\omega$=0,1 (Pa.s)	$\eta\omega$=100 (Pa.s)
t =0 dakika sonikasyon	52,66	22,078
t =10 dakika sonikasyon	227,07	17,44
t =20 dakika sonikasyon	943,47	36,99
t =30 dakika sonikasyon	1333,76	67,02

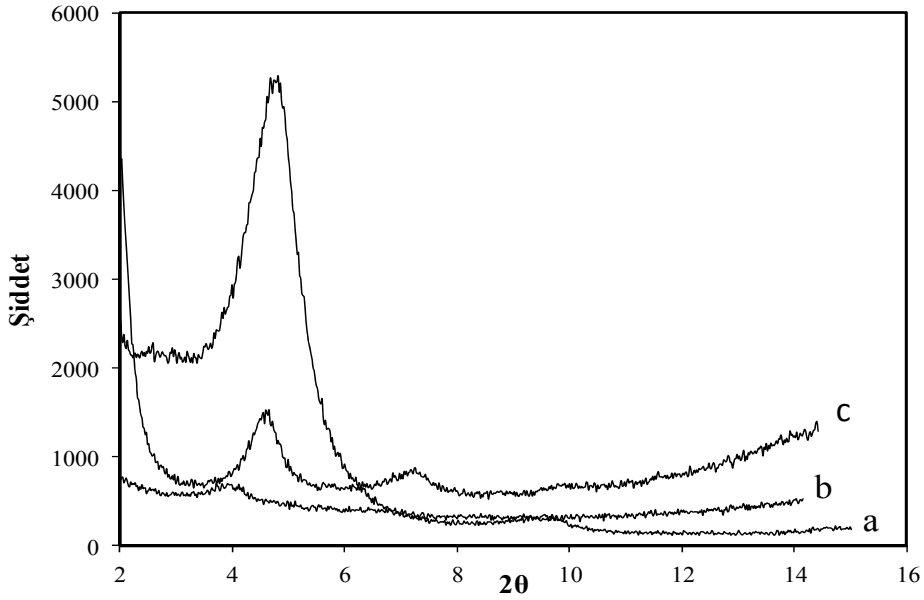
Uygulanan sonikasyon zamanının artmasıyla Tanδ değerleri, (Şekil 4.31-c) tüm frekans aralığında artmaktadır. Tanδ eğrilerinin negatif eğimli olması; malzemenin sıvı (yada viskoz) davranış gösterdiğini, pozitif eğimli olması ise katı (yada elastik) davranış sergilediği anlamına gelmektedir.

Manyetik karıştırıcıda 1,5 saat karıştırılan t=0 dk örneği için ve 30 dakika sonike edilen örneğin yapısal farkı, TEM ile de desteklenmiş, Şekil 4.32'de gösterilmiştir.



Şekil 4.32. t=0 (a) ve t=30 dakika (b ve c) sonike edilen örneklerin TEM görüntüsü

Şekil 4.32'de manyetik karıştırıcıya karşılık sonikasyonun oluşturduğu etki, TEM görüntüsü ile gösterilmektedir. Sonikasyon yapılmadan hazırlanan süspansiyonun (a) içindeki nanokiller yığınlar ve yığışmalar halindeyken, belli bir güç altında oluşturulan sonikasyon hem tabakalar arası açılmaya hem de tabakaların birbirinden ayrılmasına sebep olmaktadır. Bu tür çalışmalarda, ideal olan yapı, her zaman öncelikle dağılmış nanokompozit (eksfoliye) düzeydeki kil dağılımları ve aralanmış tabakaları içeren tabakalaşmış nanokompozit (araya giren) yapılardır.



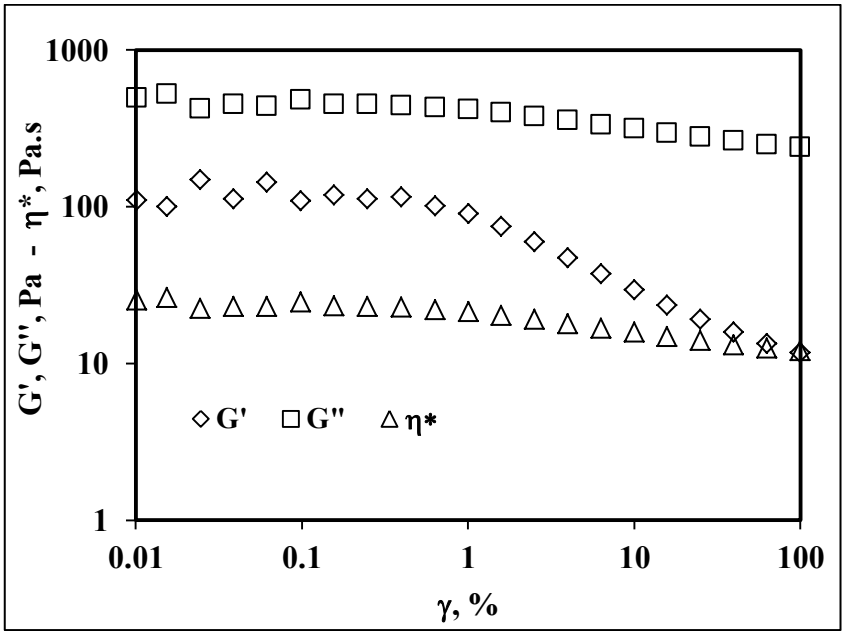
Şekil 4.33. t=0 (c) ve t=30 (b) dakika sonike edilen örneklerin ve nanokilin (C30B) (a) XRD Difraktogramı

Şekil 4.33 incelendiğinde, nanokilin ve epoksi-nanokil süspansiyonlarının XRD difraktogramları görülmektedir. Alkilamonyum iyonları ile modifiye edilmiş montmorillonit (C30B) 17,93 Å'da, hiç sonikasyon işlemine tabi tutulmadan (t=0 dk) hazırlanan epoksi-nanokil örneği ise 18,76 Å'da karakteristik tepe noktasını vermektedir. Tabakalararası aralanmanın neredeyse çok düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer yandan, 30 dakika sonikasyon işlemi ile elde edilen örneğin 2θ değerinin daha düşük açılara kayması ve 22,07 Å'da tepe noktası vermesi, kil tabakalarının bu işlemle birbirinden ayrıldığını göstermektedir.

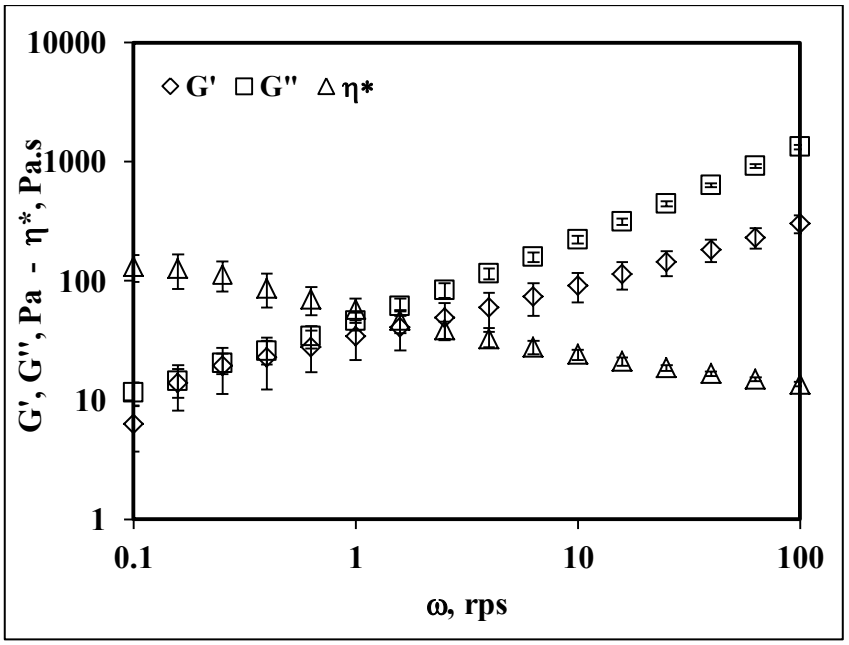
4.1.3. Sonikasyon gücünün Epoksi-C30B süspansiyonları üzerine etkisi

Epoksi reçine içinde ağırlıkça %10 C30B nanokili bulunduran süspansiyonların oluşum çalışmalarında kullanılan sonikatör, farklı hız seviyelerine karşılık gelen cihaz gücü ile çalışma imkanı sağlamaktadır. Nanokil tabakalarının matris içinde dağılımında etken olan bu parametre ile farklı kavitasyonlar oluşturulmuş ve etkileri incelenmiştir. 60, 84, 108 ve 126 W gibi farklı sonikasyon seviyelerinde çalışılmıştır. Ancak, hıza karşılık cihazdan alınan güçlerin hesabında kullanılan cihazın frekans değeri; çalışılan ortamın yoğunluğuna, malzeme türüne, kullanılan kabın boyutlarına, sonikatör ucunun kaptaki seviyesine göre değişkenlik gösterdiği için tüm deneylerde standart şartlar

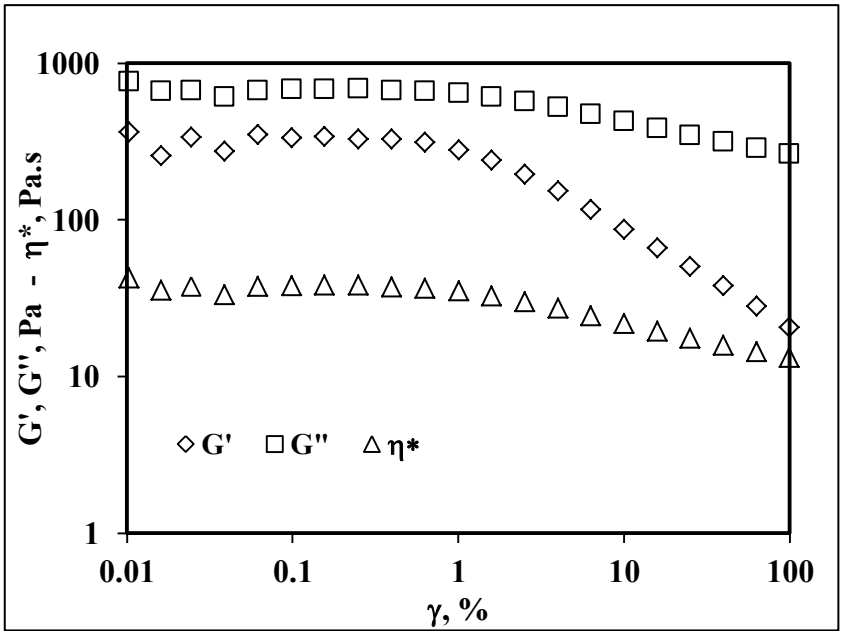
sağlanmıştır. Bu çalışmalarda uygulanan sonikasyon süresi, tüm örnekler için 30 dakika olmuştur.



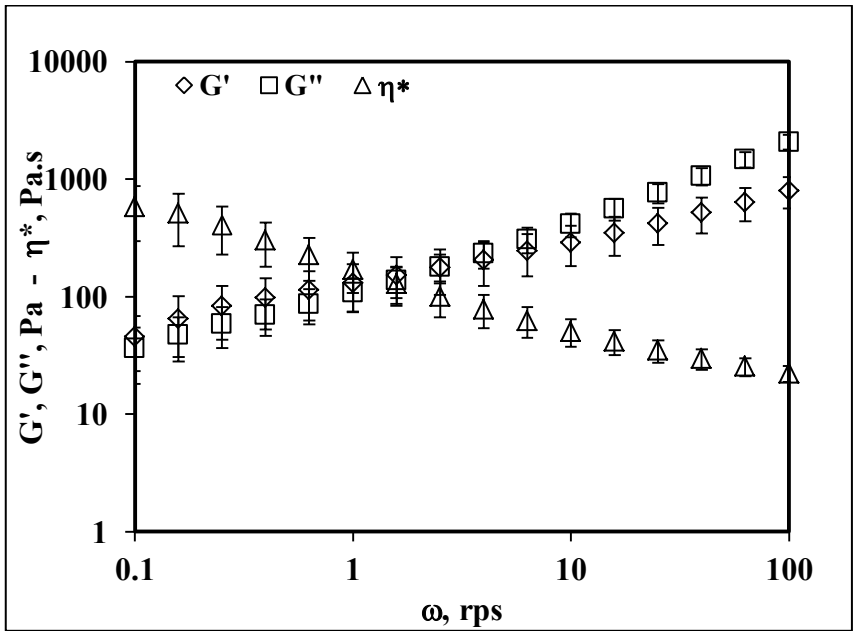
Şekil 4.34. 60 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların uzama tarama grafiği (t=30 dk)



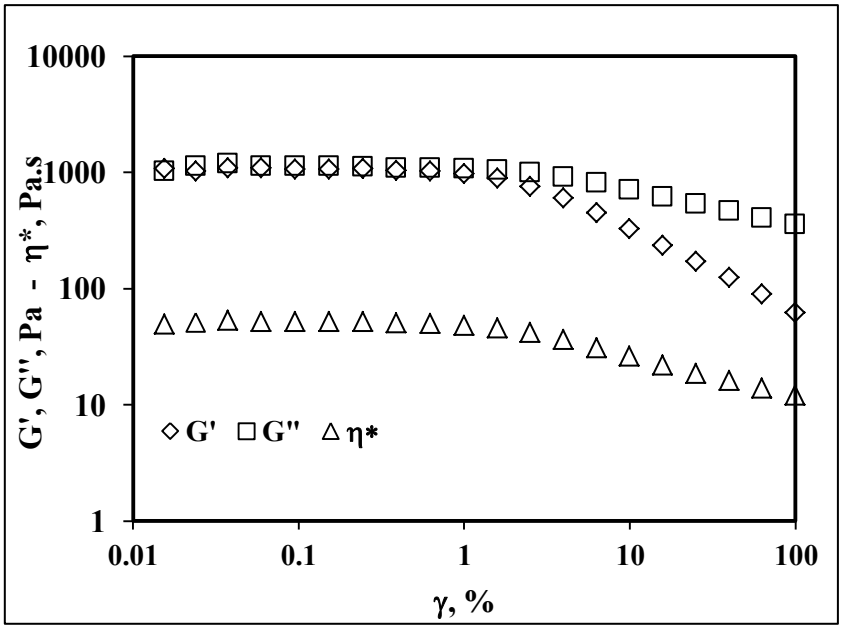
Şekil 4.35. 60 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların frekans tarama grafiği (t=30 dk)



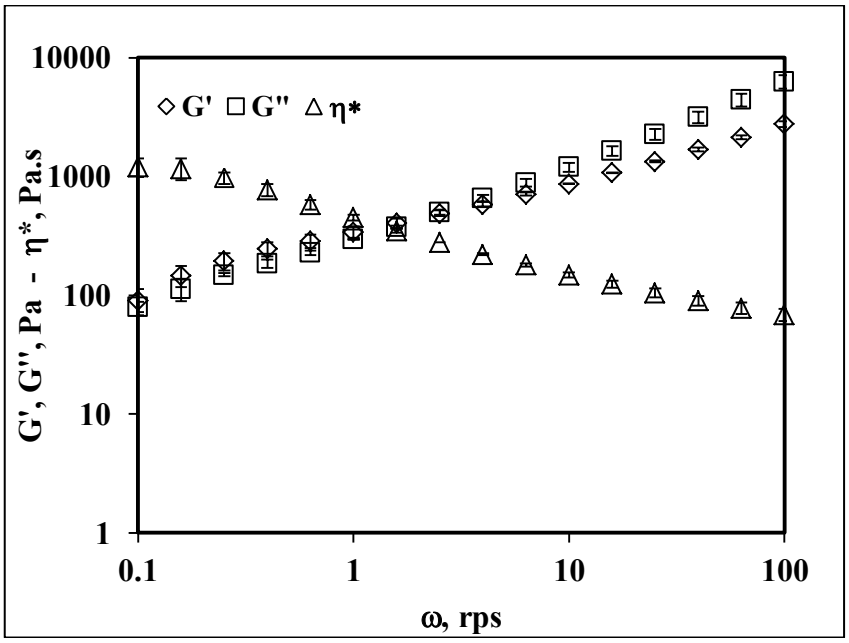
Şekil 4.36. 84 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların uzama tarama grafiği (t=30 dk)



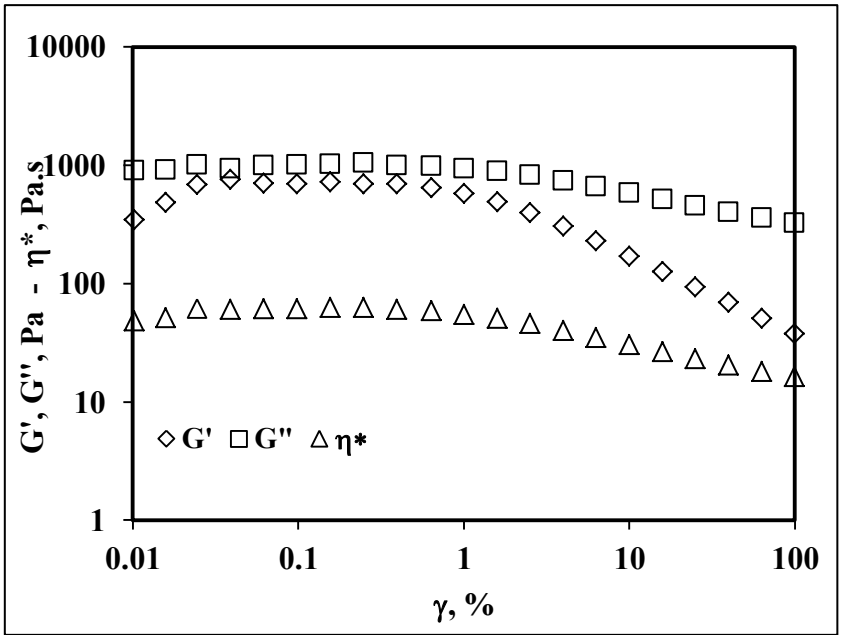
Şekil 4.37. 84 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların frekans tarama grafiği (t=30 dk)



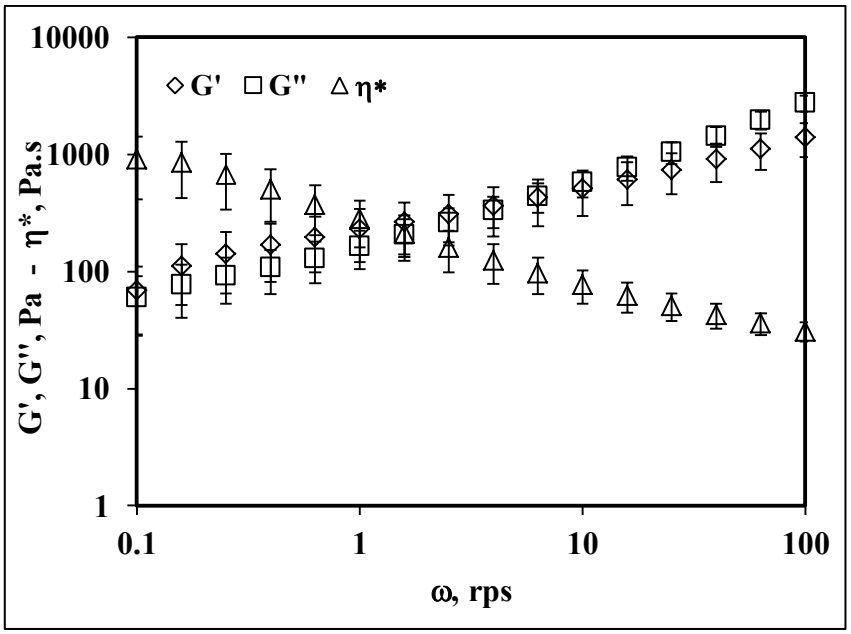
Şekil 4.38. 108 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların uzama tarama grafiği (t=30 dk)



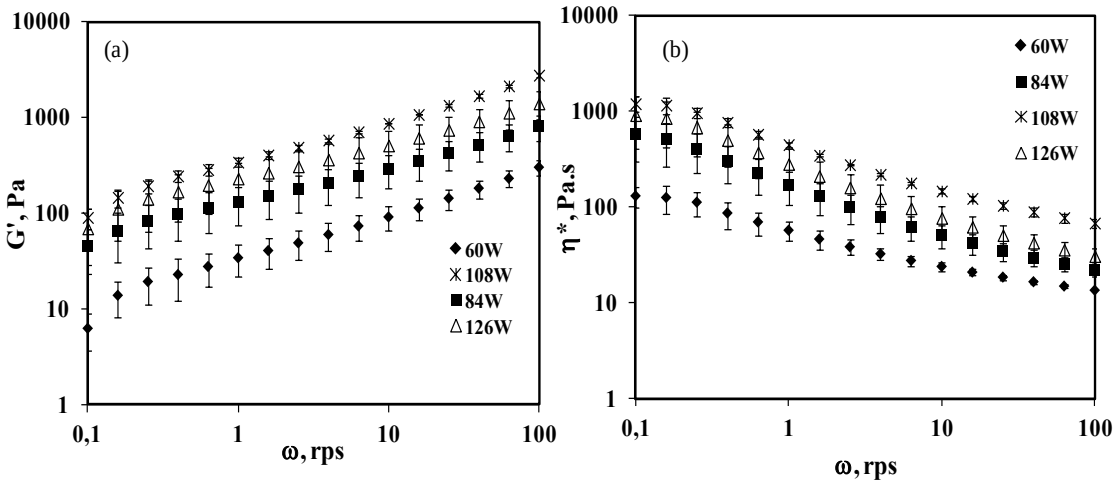
Şekil 4.39. 108 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların frekans tarama grafiği (t=30 dk)



Şekil 4.40. 126 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların uzama tarama grafiği (t=30 dk)



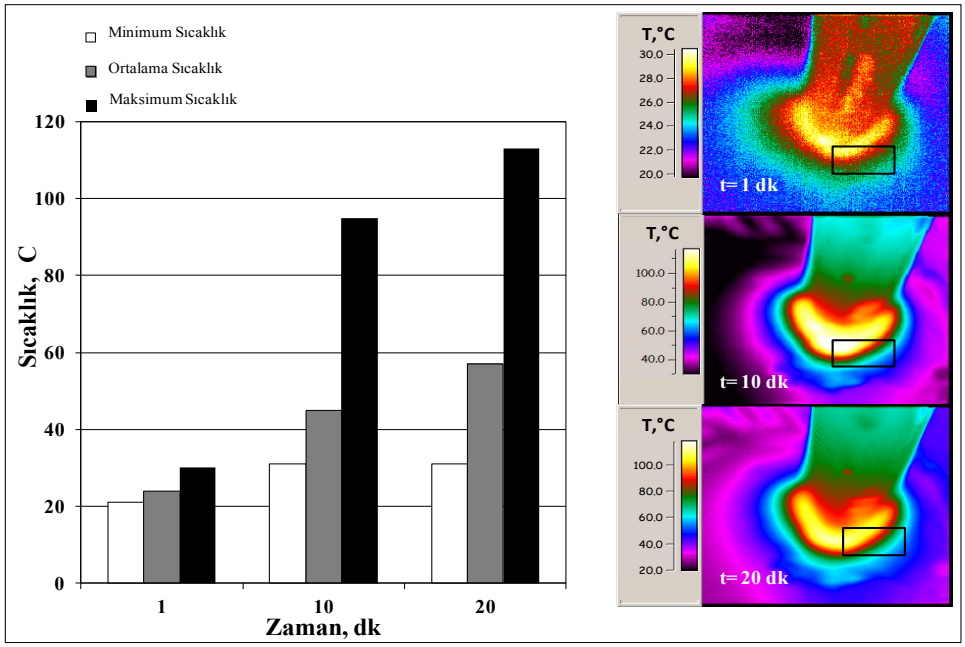
Şekil 4.41. 126 W sonikasyon gücü ile hazırlanan süspansiyonların frekans tarama grafiği (t=30 dk)



Şekil 4.42. Farklı sonikasyon gücünün Epoksi-C30B süspansiyonlarının saklanan modül ve dinamik viskozite değerleri üzerine etkisi

Şekil 4.34-41'de sırasıyla 60, 84, 108 ve 126 W güç sağlayan sonikasyon hızlarıyla hazırlanan epoksi-C30B nanokil süspansiyonlarının uzama tarama ve frekans tarama sonuçları yer almaktadır. Sonikasyon hızı arttıkça, örneklerin düşük ve yüksek frekanstaki saklanan modül değerleri ve dinamik viskozite değerleri hızlı bir artış göstermektedir. Bu grafik ile tüm şartlar, kil konsantrasyonu ve sonikasyon zamanı aynı olsa bile aynı dispersiyon şartlarının sağlanamadığı, bu sebeple uygulanan sonikasyon gücünün önemi vurgulanmaktadır. Yavaş hızlarda, kil tabakalarının polimer faz içindeki dağılımı çok yavaştır.

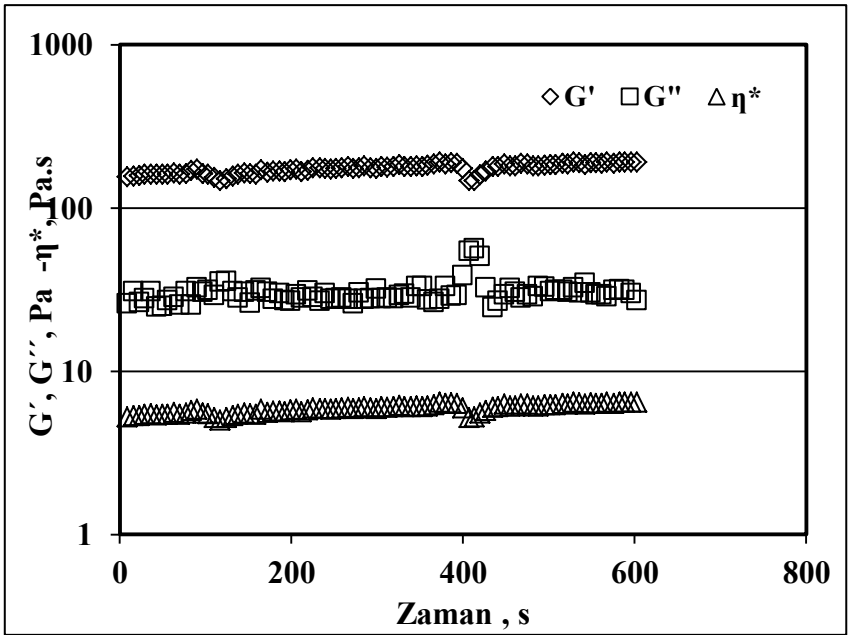
Ultrasonik kavitasyon, yüksek kayma şiddeti oluşturur ve bu kayma şiddeti partikül halindeki aglomeratların küçük dispers partiküllere parçalanmasını sağlar. Ancak bu olay esnasında zaman zaman ortamın sıcaklığında artış gözlenir. Burada yapılan çalışmanın amacı, akla gelebilecek saklanan modül ve dinamik viskozitede meydana gelen değişimlerin sebebinin sonikasyon esnasında polimerin, sıcaklıktan dolayı bozunmasından mı yoksa dispersiyon sağlandığından mı oluştuğu sorularına cevap bulmak için yapılmıştır. Bu sebeple epoksi-nanokil süspansiyonları üzerindeki sıcaklık dağılımını incelemek amacıyla, sonikasyon işlemi sırasında termal kamera ile kayıtlar yapılmıştır. Bu amaçla %10 C30B-epoksi süspansiyonu için 108 W ile 30 dakika boyunca sonikasyon işlemi yapılmış ve kayıt altına alınmıştır. Kayıtlar sonunda alınan resim ve videolar üzerinde, bölgesel analizler yapılarak sıcaklık profilleri çıkarılmıştır.



Şekil 4.43. Sonikasyon esnasında epoksi-nanokil yüzeyinde oluşan sıcaklık dağılımları

Şekil 4.43'de 1, 10 ve 20 dakika süre ile uygulanan sonikasyon esnasında epoksi-nanokil süspansiyonunun serbest yüzeyinde oluşan sıcaklık dağılımları gösterilmiştir (Tutar-Kahraman ve ark., 2013). 20 dakikadan sonra ise sıcaklık sabit kalmıştır. Ortalama sıcaklık incelendiğinde, 24°C'den 57°C'ye çıktığı gözlenmiştir. Diğer yandan maksimum sıcaklık ise 113°C olarak tespit edilmiştir. Burada ortamın sıcaklığının yükselmiş olması ile polimerin bu sıcaklıkta herhangi bir yapısal değişime uğrayıp uğramadığının kontrolü reoloji testi ile yapılmıştır. Genel olarak, zaman tarama testi ile belli sıcaklıkta malzemelerin bozunması, termoset sistemlerin çapraz bağlanması, şebeke örgü oluşumu yada kırılması gibi olaylar malzemenin saklanan modül, kayıp modül ve dinamik viskozite değerlerindeki değişim ile tespit edilebilmektedir.

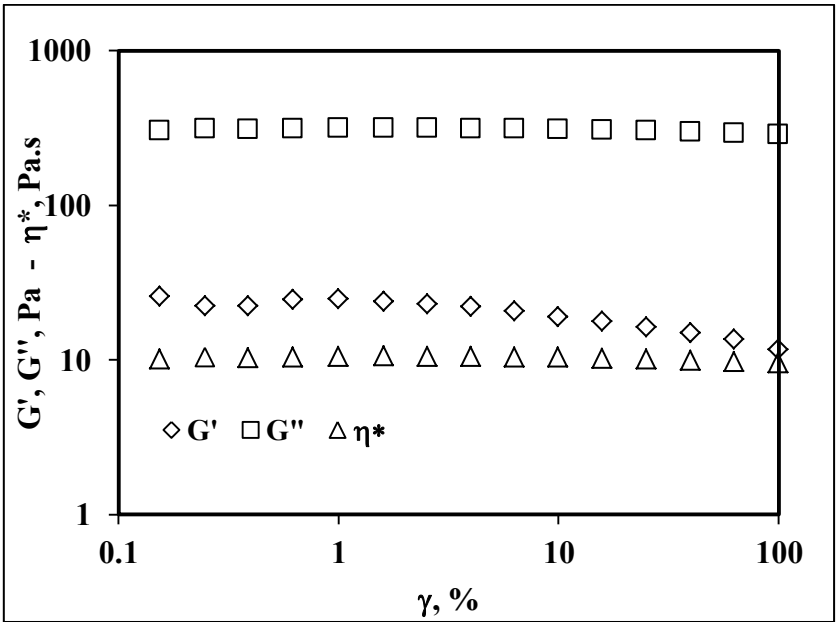
Şekil 4.44'de yer alan zaman tarama testi, reometrenin sıcaklığı 110°C olacak şekilde, dış etkenlerden yalıtılarak gerçekleştirilmiştir. Grafikte, malzemenin saklanan modülünde sabitlik görülmüş, bozunma yada çapraz bağlanma durumlarında görülen dalgalanmalara rastlanmamıştır. Yani polimerin yapısında herhangi bir değişim gerçekleşmemiştir.



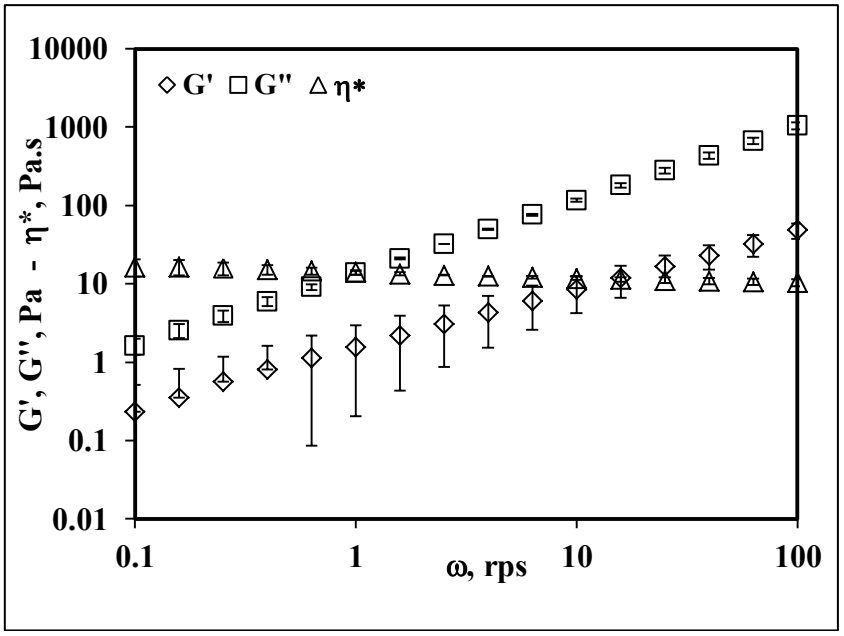
Şekil 4.44. %10 C30B-epoksi süspansiyonu için zaman tarama testi (Sıcaklık 110°C, 30 rps, %1 frekans)

4.1.4. Nanokil konsantrasyonunun Epoksi-C30B süspansiyonları üzerine etkisi

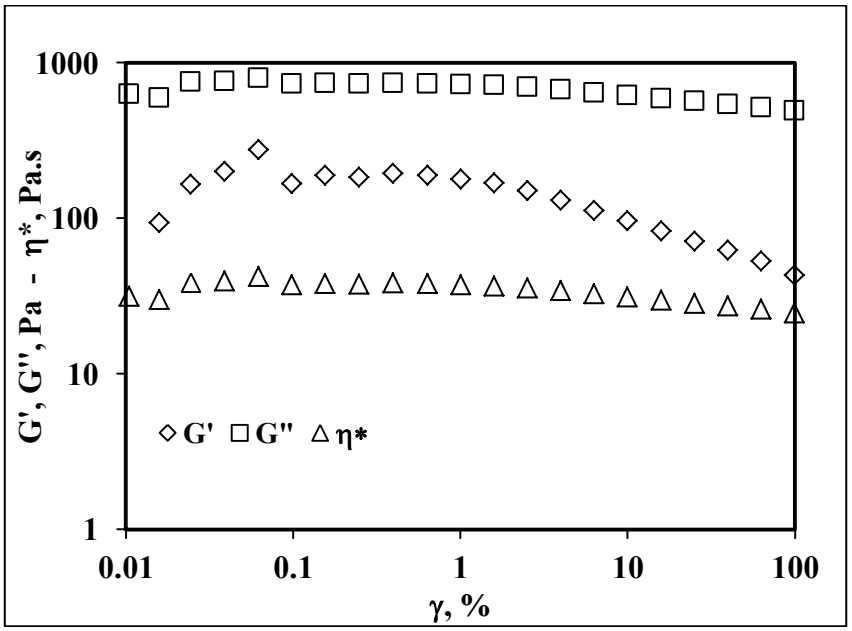
Şekil 4.45-58'de yer alan grafiklerde, 108 W sonikasyon gücü altında 30 dakika sonike edilerek hazırlanan epoksi-C30B süspansiyonlarının farklı konsantrasyon değerlerine ait uzama tarama ve frekans tarama testi sonuçları yer almaktadır.



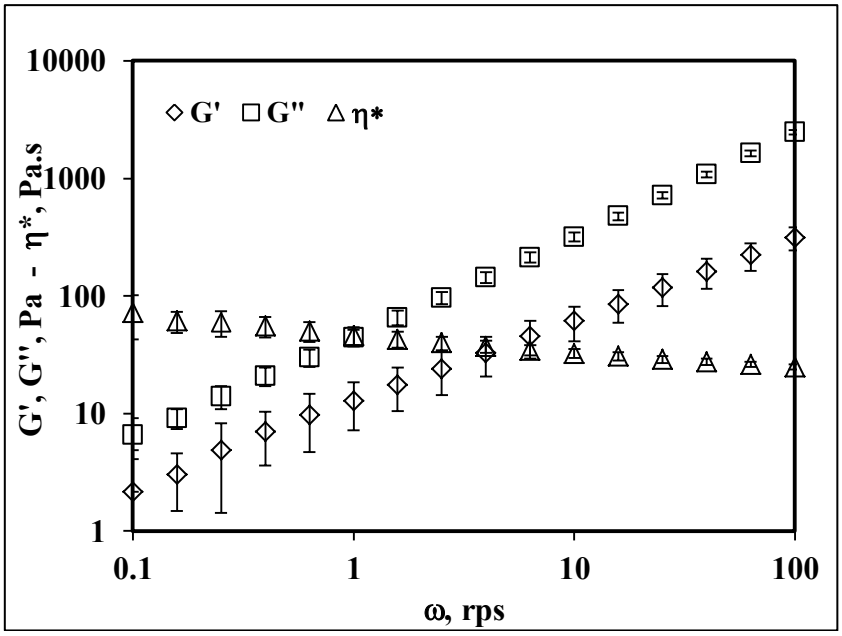
Şekil 4.45. %2 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği



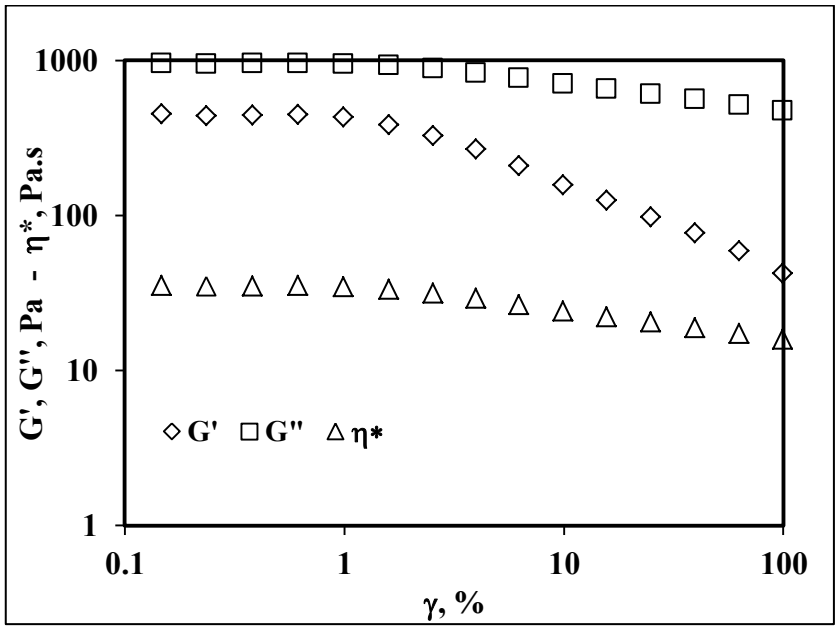
Şekil 4.46. %2 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği



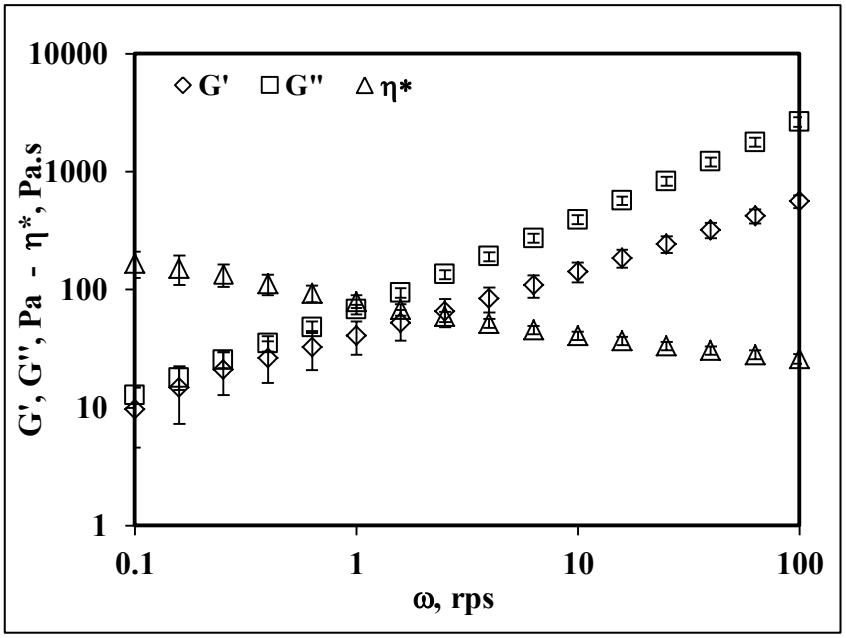
Şekil 4.47. %4,4 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği



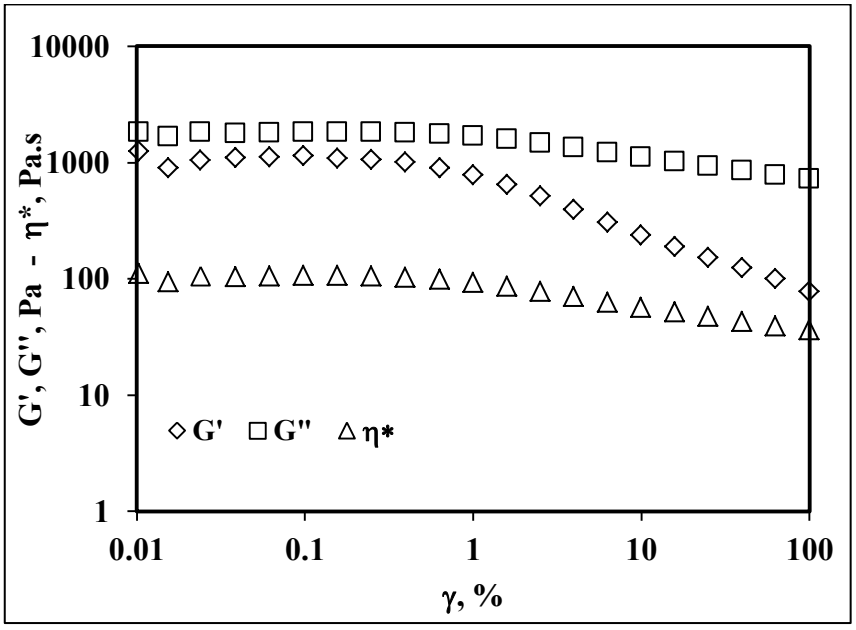
Şekil 4.48. %4,4 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği



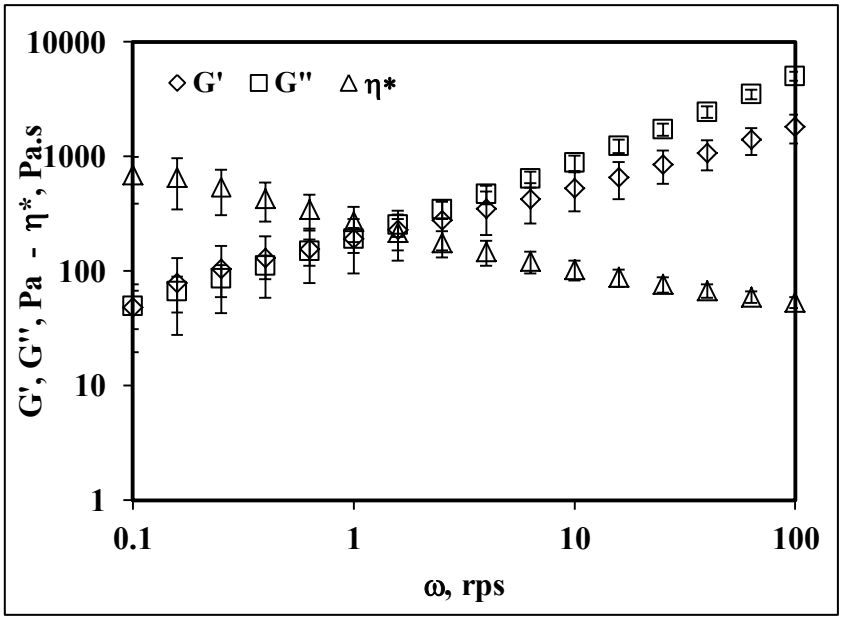
Şekil 4.49. %6 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği



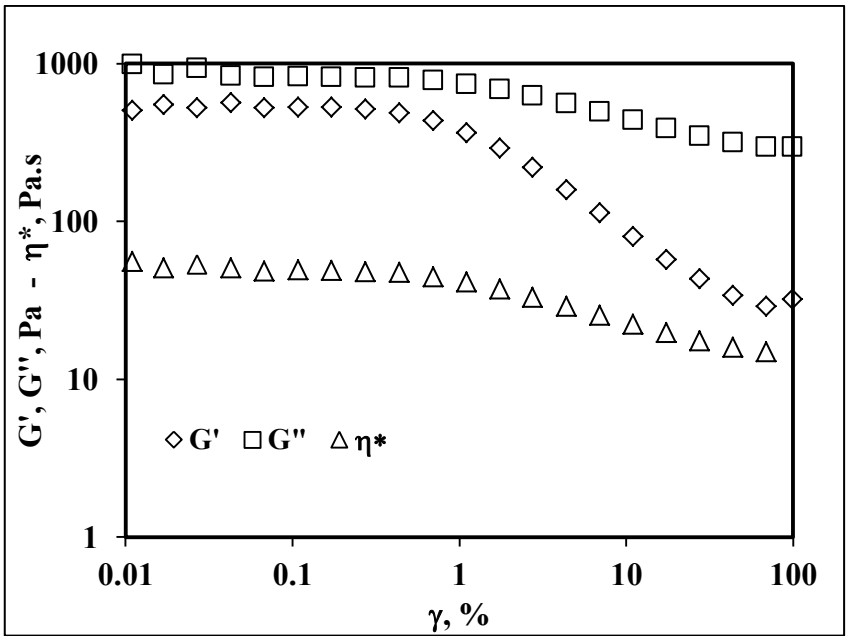
Şekil 4.50. %6 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği



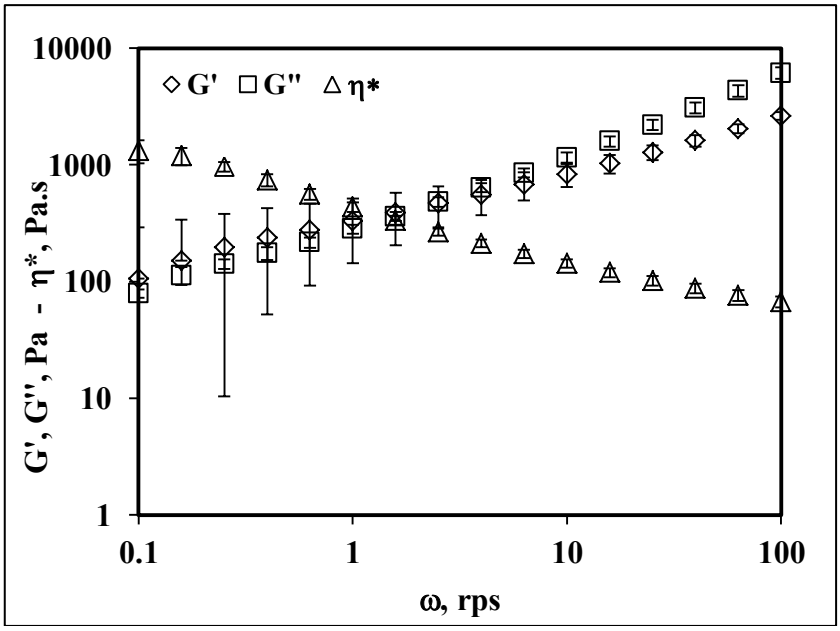
Şekil 4.51. %8,4 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği



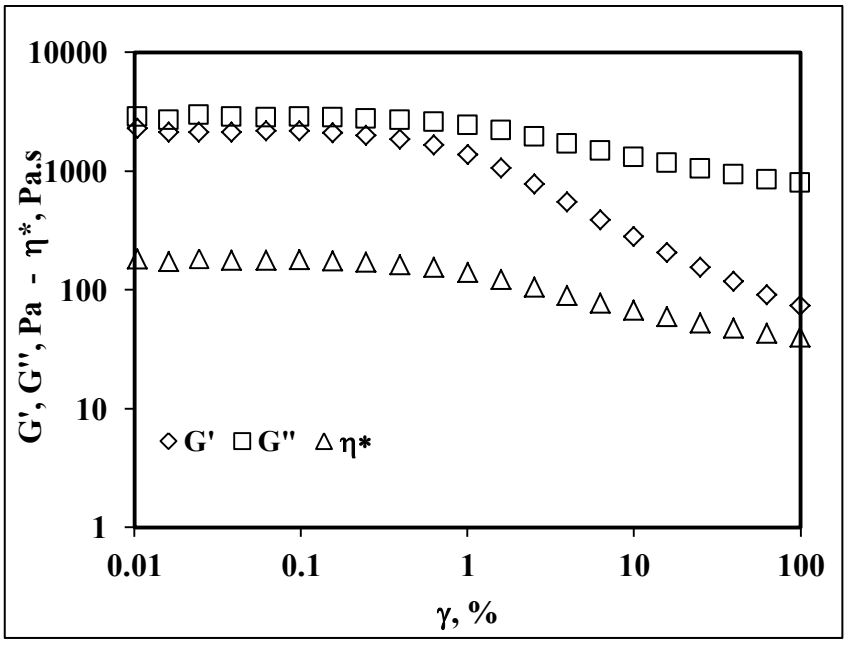
Şekil 4.52. %8,4 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği



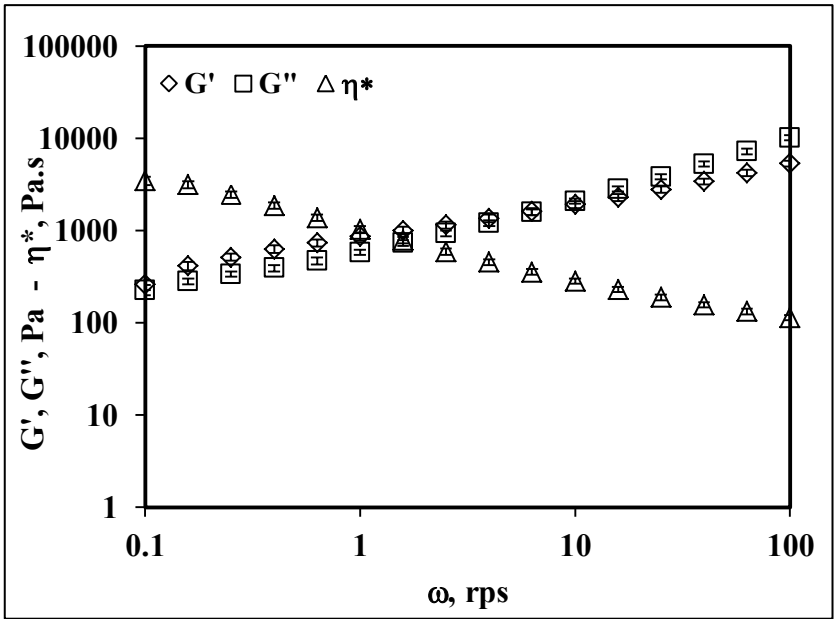
Şekil 4.53. %10 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği



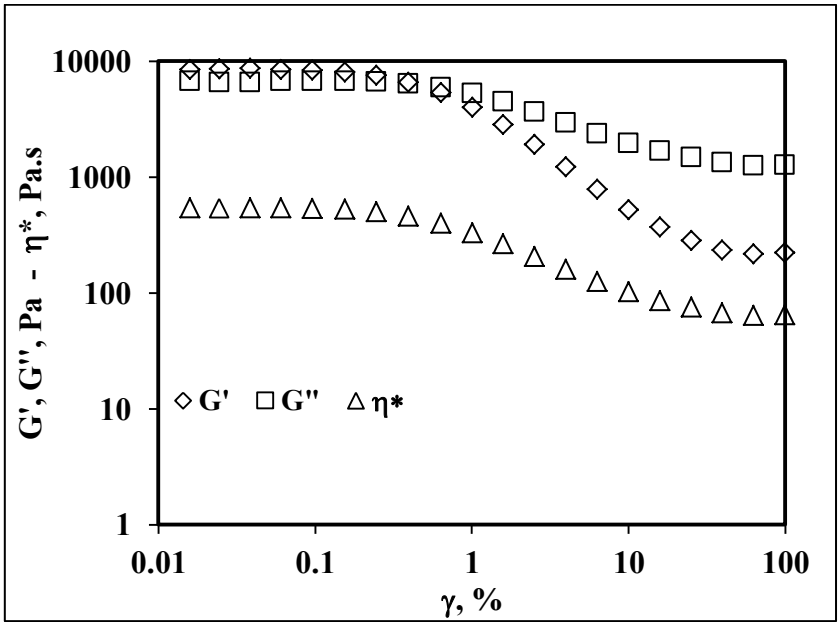
Şekil 4.54. %10 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği



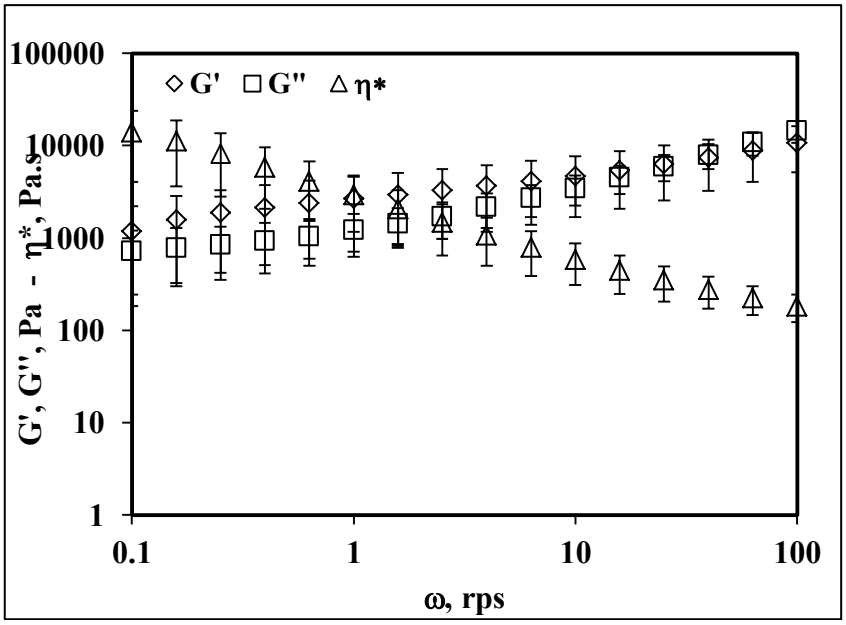
Şekil 4.55. %12,4 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği



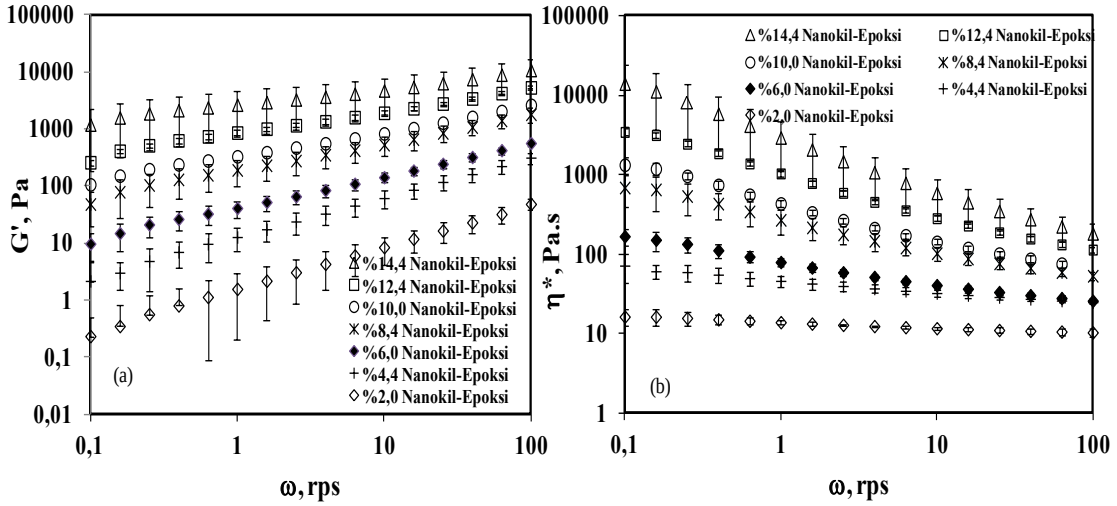
Şekil 4.56. %12,4 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği



Şekil 4.57. %14,4 C30B-epoksi süspansiyonunun uzama tarama grafiği



Şekil 4.58. %14,4 C30B-epoksi süspansiyonunun frekans tarama grafiği



Şekil 4.59. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan C30B-epoksi süspansiyonlarının frekans tarama grafiği

Şekil 4.45-58 arasında herbir konsantrasyona ait uzama tarama ve frekans tarama testi sonuçları yer almaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalar, termoset polimerler içinde nanokil konsantrasyonu arttıkça yeterli dispersiyon koşulları sağlandığı sürece reolojik özelliklerinin artarak değişeceğini göstermektedir (McIntyre ve ark., 2005; Liu ve ark., 2005). Ancak, bazı fiziksel özelliklerinin belirli bir konsantrasyon değerinden sonra düştüğü de bilinmektedir. Bu tez çalışmasında, konsantrasyon çalışmalarının yapılmasının amacı, kaplama üretiminde kullanılacak olan katkı maddelerini hariç

tutarak sadece epoksi reçine içindeki nanokil miktarını yalın olarak belirlemektir. Bu yol, kaplamanın substrata uygulanma kolaylığı baz alınarak formülasyonun alabileceği maksimum kil miktarının tespiti için önem arz etmektedir.

Şekil 4.59-a incelendiğinde polimere yüklenen kil miktarı arttıkça, saklanan modül değerlerinin artış gösterdiği görülmektedir. %2 C30B içeren epoksi-nanokil süspansiyonunun saklanan modülü 1 Pa'ın altındayken, nanokil içeriği %10 olduğunda 100 Pa'ın üzerine çıkmıştır.

Şekil 4.59-b incelendiğinde, düşük frekansta (ω=0,1 rps) %2 C30B içeren epoksi-nanokil süspansiyonunun dinamik viskozitesi 16,39 Pa.s iken, nanokil içeriğinin %4,4 olduğu örneğin viskozitesi ani bir yükselme ile 71,92 Pa.s değerine çıkmıştır. Konsantrasyon yaklaşık %1,5 artırıldığında, bu değer 168,25 Pa.s iken, %8,4 kile sahip örneğin viskozitesi 690,30 Pa.s değerindedir. %10 kil içerikli örnek 1333,76 Pa.s, %12,4 kil içerikli örnek 3455,52 Pa.s, son olarak %14,4 kil içerikli örnek 13990,62 Pa.s değerlerine sahiptir. Dinamik viskozitedeki geometrik artış, önce az miktardaki kilin polimer içinde sadece yer yer dağılması, kil miktarının artırılması ile ayrılan kil tabakaları arasında bir ağ oluşması ve polimere tutunması ile açıklanabilir.

Ayrıca literatürde yer alan Wagener ve Reisinger'in teorik yaklaşımını destekleyen çalışmalarda, nanokompozit örneklerinin dinamik viskozitelerinin sadece düşük frekans bölgesinde sergilediği power-law davranışı, farklı bileşimdeki malzemelerin kil dağılımlarının karşılaştırılması için yarı-kantitatif bir yöntem olarak kullanıldığı yer almaktadır (Wagener ve ark., 2003; Durmuş, 2006; Huynh ve ark., 2012). Frekans-viskozite grafikleri için power modeli;

$$\eta^* = k\omega^n \tag{4.1}$$

şeklinde ifade edilebilir. Denklemde k bir sabiti, n ise power law sabiti yada kesme incelmesi (shear thinning) sabiti olarak tanımlanır. Bu modelde, polimerlerin sabit kesme reoloji testinden (steady shear rate) elde edilen modül ve viskozite değerlerinin, frekans testinden elde edilen değerler ile aynı olduğunu kabul eden Cox-Merz kuralına göre frekans, kesme hızının karşılığı olarak düşünülür. Bazı araştırmacılar, bu sabitin nanokil tabakalarının eksfoliye derecesini gösterdiğini, 0'a yakınsa zayıf, 1'e yakınsa kuvvetli eksfoliye durumunu gösterdiğini belirtmişlerdir (Jeon ve ark., 2003; Zhao ve ark., 2005).

Farklı konsantrasyondaki epoksi-C30B nanokil süspansiyonlarının konsantrasyonu arttıkça, power law sabitinin yükseldiği belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bu durum, tanecik-tanecik etkileşiminin artmasından ortaya çıkmaktadır. Buna benzer sonuçlar, literatürde de yer almaktadır (Huynh ve ark., 2012).

Dinamik viskozitedeki artış, kil tabakalarının kenarları ve yan yüzlerinin etkileşimi ile ‘‘house-of-cards’’ yapısını oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Kuvvetin uygulanması ile kil tabakaları akış yönünde sıralanırlar (aligned) ve viskozitede düşüşler gözlenir. Bu tip yapılar, kil tabakası yüzeyindeki negatif yüklü bölgeler ile tabakaların yan yüzlerindeki pozitif yüklü bölgelerin etkileşimi ile ortaya çıkar (Ingram ve ark., 2006, Huynh ve ark., 2012). Ancak belirli konsantrasyonlar üzerinde artık bu yapı etkisini kaybeder.

Ağırlıkça %10 kil içeriğinden daha fazla miktarda kil içeren süspansiyonların frekans tarama testlerinde saklanan modül ve kayıp modül değerleri incelendiğinde düşük frekanslarda saklanan modül baskınken, artan frekanslarla kayıp modül baskın hale gelmiştir. Bu nokta sol-jel geçişi olarak adlandırılır (Huynh ve ark., 2012) ve perkolasyon eşiği için ipucu niteliğindedir. Bu bölgeden sonra fiziksel jel meydana gelebilir (Meng ve ark.,2004).

Çizelge 4.3. Farklı konsantrasyonlardaki nanokil-epoksi süspansiyonlarının kesme incelmesi sabitleri

Süspansiyon	Kesme İncelmesi Sabiti, n
%2 C30B-Epoksi	0,081
%4,4 C30B-Epoksi	0,186
%6 C30B-Epoksi	0,357
%8 C30B-Epoksi	0,460
%10 C30B-Epoksi	0,543
%12,4 C30B-Epoksi	0,586
%14,4 C30B-Epoksi	0,599

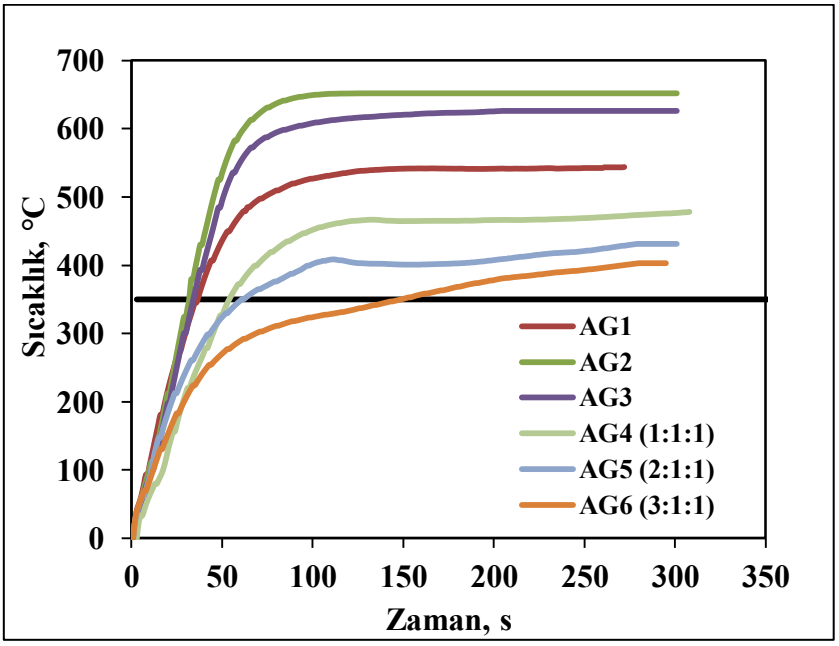
Çalışmanın birinci kısmını oluşturan bu analizler sonucunda, C30B ticari kodunu taşıyan montmorillonit tipli nanokilin daha iyi dispersiyon verimine sahip olduğu ve optimum sonikasyon süresinin 30 dakika ve sonikasyon gücünün 108 W olduğu sonuçları çıkarılmıştır.

4.2. Birinci Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama Üretimi

Çalışmanın bu kısmında, birinci seri intumesan alev geciktirici kaplama formülasyonu oluşturma çalışmaları ve sonuçları yer almaktadır.

4.2.1. İntumesan alev geciktirici katkı maddeleri oranının alev dayanım özelliğine etkisi

Bu kısımda APP, DPER ve MEL gibi temel intumesan alev geciktirici katkı maddelerinden hangisinin daha etkin olduğunu tespit etmek ve literatürde de karşımıza çıkan bu üç maddenin aralarındaki oranın, alev dayanım özelliği üzerindeki önemine cevap bulmak için formülasyon çalışmaları yapılmıştır (Çizelge 3.2).



Şekil 4.60. İntumesan alev geciktirici katkı maddelerinin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi

Çelik, 500°C sıcaklık civarında ana yapısını kaybetmektedir. Bu nedenle, bu tip alev dayanım testlerinde üretici firmalar tarafından eşik değeri olarak 400°C seçilmekte ve müdahale süresinin kazanılması için bu değer, çeliğin bozunma sıcaklığının altında tutulmaktadır (Jimenez ve ark., 2006a). Çalışmamızda, bu değer 350°C olarak seçilmiş ve tüm alev dayanım testlerinde aynı değer baz alınmıştır.

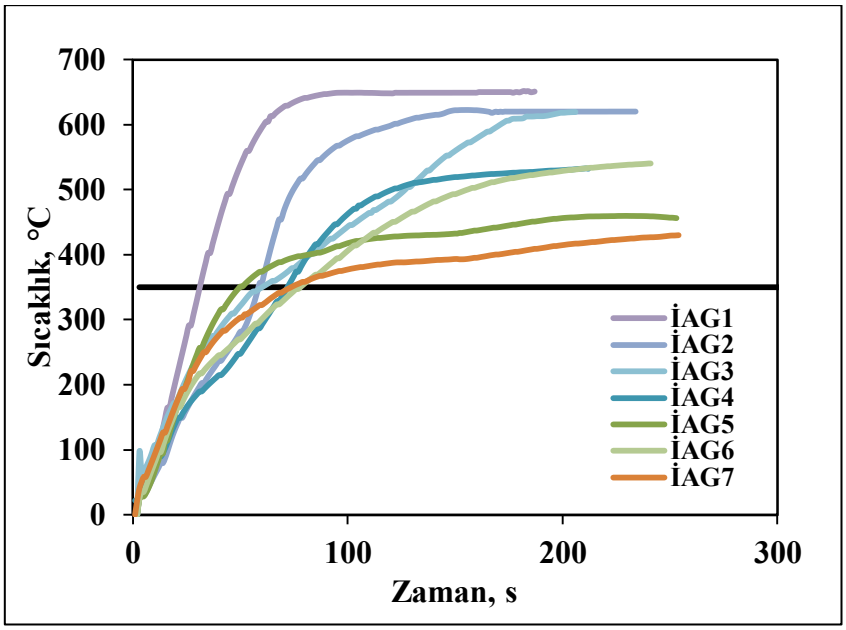
Şekil 4.60 incelendiğinde, %65 epoksi reçine ve %35 DPER içerikli (AG2) formülasyonunun 32 saniyede 350°C'ye ulaştığı, 100. saniyede ise sıcaklık değerinin 650°C olduğu görülmektedir. %65 epoksi reçine ve %35 MEL içerikli (AG3) formülasyonu (AG2) formülasyonuna benzerlik göstererek 100 saniyede 600°C sıcaklığa ulaşmıştır. Ancak, %65 epoksi reçine ve %35 APP içerikli (AG1) formülasyonuna bakıldığında ise asit kaynağı olan APP'nin daha etkin olduğu, 100. saniyede 520°C sıcaklığa eriştiği gözlenmektedir. Temel intumesan alev geciktirici katkı maddelerinin üçünün birarada kullanılmasıyla, yanmazlık özelliğinin çok yüksek değerlere çıktığı literatürde yapılan çalışmalarla da desteklenmektedir (Costache ve ark., 2006; Jimenez ve ark., 2006a; Ullah ve ark., 2014). Bu mekanizmada, melaminin bozunması esnasında açığa çıkan amonyak, ortamda inert bir seyreltici görevinde davranarak yanmayı azaltıcı etki sağlar ve APP-DPER varlığında sıcaklık üzerinde baskılayıcı bir özellik gösterir.

Grafikte görülen diğer üç sıcaklık profili, APP:DPER:MEL oranının sırasıyla (1:1:1) AG4, (2:1:1) AG5, (3:1:1) AG6 olduğu formülasyonlara aittir. AG4 ve AG5 ilk 50 saniyede 350°C'ye ulaşırken AG6 152.saniyede 350°C'ye ulaşmaktadır. En iyi sonuç, APP:DPER:MEL (3:1:1) oranıyla elde edilmiştir ve literatür bilgileriyle de uyum sağlamaktadır (Bourbigot ve ark., 2004; Xie ve ark., 2006; Bourbigot ve ark., 2007; Dogan, 2011,). Bu durumun, kimyasal maddelerin, kullanım oranlarına bağlı olarak yanmayı önleyici gazların oluşumunu hızlandırmalarından ve yanma oranını düşürerek zehirli gazların oluşumunu azaltmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü, yüksek alev dirençlerinin elde edilmesinde intumesan mekanizmasının gözönünde tutulması gerekmektedir. APP'nin yeteri kadar asit kaynağı oluşturamadığı, buna bağlı olarak DPER'in dehidratasyonunun tam sağlanmadan ısıyla bozunması, reaksiyona hiç katılmadan MEL'in bozunması istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple, APP, DPER ve MEL arasındaki sinerjizm oldukça önemlidir. Ayrıca, toplamda aynı miktarda olup aralarındaki oran değiştiğinde açığa çıkan entalpi değerinin farklı olduğu literatürde yer almaktadır (Jimenez ve ark., 2006b; Gu ve ark., 2007).

4.2.2. İnorganik alev geciktirici katkı maddelerinin alev dayanım özelliğine etkisi

Bu bölümde, inorganik alev geciktirici maddelerinin etkisi ve oranını belirlemek için Çizelge 3.2'de belirtildiği gibi APP, DPER ve MEL'in toplam miktarı %25'de sabit tutularak inorganik alev geciktirici olan TiO_2, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$'in farklı miktarları ile

kaplama formülasyonları oluşturulmuş ve alev dayanım özelliklerine bakılmıştır (Şekil 4.61). %10 TiO_2 içeren kaplama İAG1, %10 $CaCO_3$ içeren kaplama İAG2, %10 $Mg(OH)_2$ içeren kaplama İAG3 şeklinde kodlanmıştır. Bu üç sıcaklık profili kıyaslandığında en etkin olan inorganik katkı maddesinin $Mg(OH)_2$ olduğu görülmektedir. Ancak, bu sınıf katkı malzemelerinin en belirgin özelliğinin hem kendi aralarında hem de diğer alev geciktiricilerle kurdukları sinerjizmle çok daha yüksek performans gösterdikleri bilinmektedir. Bu sebeple, %5 TiO_2 ve %5 $CaCO_3$ içeren İAG4, %5 $CaCO_3$ ve %5 $Mg(OH)_2$ içeren İAG5, %5 TiO_2 ve %5 $Mg(OH)_2$ içeren İAG6, %2 TiO_2 %4 $CaCO_3$ %4 $Mg(OH)_2$ içeren kaplamalar İAG7 olarak adlandırılmıştır. Bu kaplamaların, alev dayanım özellikleri incelendiğinde $Mg(OH)_2$'in etkinliğinin yine gözardı edilemeyeceği görülmektedir. Ancak, $Mg(OH)_2$'in, kalsiyum kaynağı olan $CaCO_3$ ve kaplama ve boya üretiminde sıkça kullanılan TiO_2 ile birleştiğinde daha etkin olduğu gözlenmektedir. %2 TiO_2, %4 $CaCO_3$, %4 $Mg(OH)_2$ içerikli formülasyon, bundan sonraki çalışmalara temel olacaktır.



Şekil 4.61. İnorganik alev geciktirici katkı maddelerinin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi

Bu tür inorganik maddeler hem yoğunlaşmış fazda, hemde alevde yanmanın ilerlemesini baskılayacak şekilde davranırlar. Yoğunlaşmış fazda, alev için fiziksel bir bariyer olarak davranan çar oluşumunu arttırırlar.

$Mg(OH)_2$'in hem alev geciktirici hem de duman bastırıcı özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Ancak diğer katkı maddeleri ile sinerjistik etkisi kömür oluşumuna

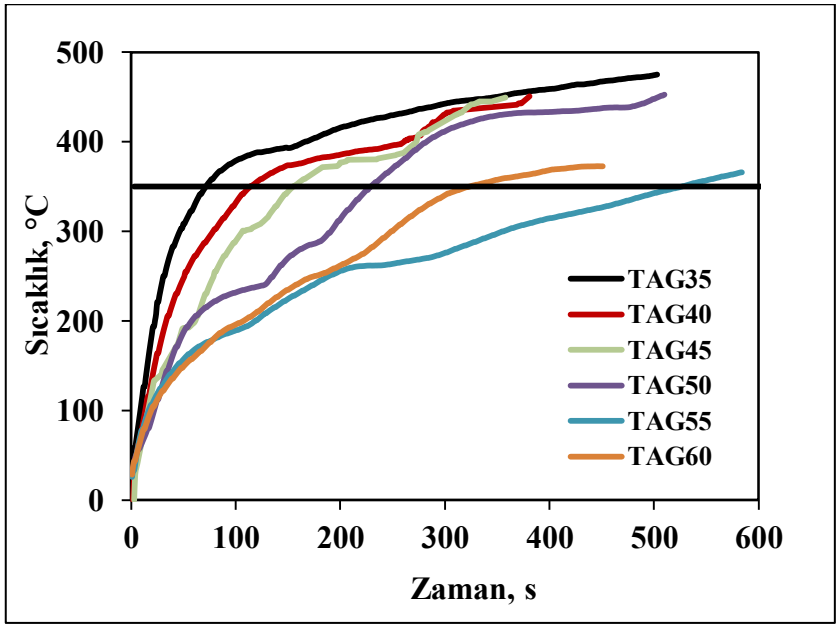
katkıda bulunur. Bu camsı kömür oluşumu, dumanlı aromatik bozunma ürünlerinin (benzen) tutulmasına yardımcı olur, bu da yanma sırasında meydana gelecek duman oluşumunu azaltır.

Kullanılan bir diğer katkı maddesi olan $CaCO_3$, ısıya maruz kaldığında CaO ve CO_2 açığa çıkarır. Açığa çıkan CO_2 ise bir köpürme ajanı gibi davranarak şişmeye katkıda bulunur. Çarın yüzeyinde kalan CaO ise yalıtım malzemesi görevi görür (Yew ve ark., 2012).

Nanoboyuttaki TiO_2 ise 600°C'nin üzerinde önemli bir koruma alanı oluşturur. Yapılan bazı çalışmalarda, yanma sonrasında anataz titanyumdioksit (TiO_2) ve titanyumpirofosfat (TiP_2O_7) oluştuğu görülmektedir (Wang ve ark., 2007). Bu sonuçlar, yüksek sıcaklıklarda TiO_2'nin amonyum polifosfat ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Oluşan bu ürünlerin etkinliği ise 600°C'den fazla olan sıcaklıklarda görülmektedir (Mathiazhagan ve ark., 2011; Duquesne ve ark., 2013).

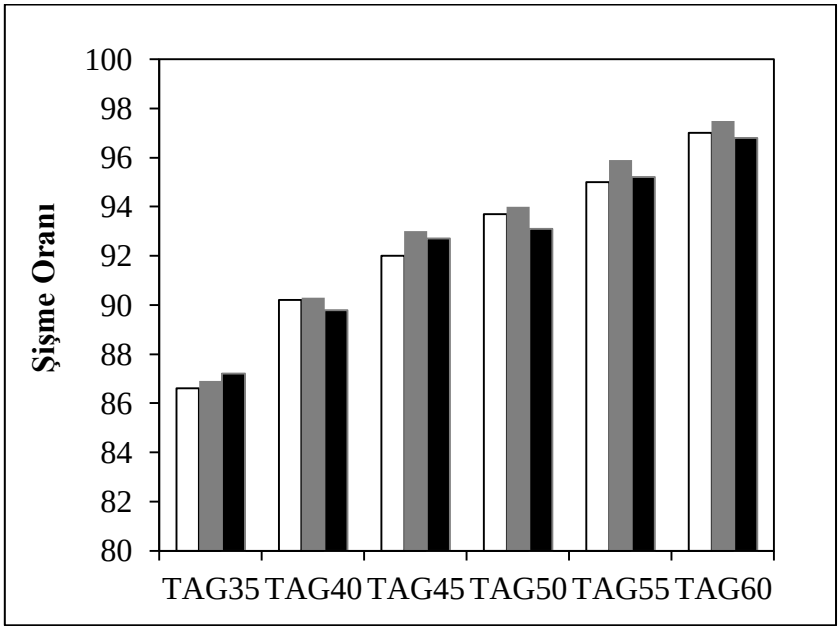
4.2.3. Birinci seri kaplama üretiminde toplam alev geciktirici katkı madde miktarının alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi

Çizelge 3.4 doğrultusunda hazırlanan kaplamaların alev dayanım test sonuçları ve reoloji özellikleri aşağıda yer almaktadır.



Şekil 4.62. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi

Şekil 4.62 incelendiğinde, toplam katkı maddesi arttıkça kaplamaların alev geciktiricilik özelliğinin arttığı görülmektedir. %35 toplam alev geciktirici katkı maddesi eklenerek hazırlanan kaplamanın (TAG35) eşik sıcaklığa erişme zamanı 66 saniye iken, %40 olması ile 45 saniyelik bir artış gözlenmektedir. Gittikçe artırılan toplam katkı maddesi miktarı, kaplamaların alev dayanım direncini büyük oranda artırmıştır. Miktar %50 iken bu değer 230 saniye, %55 iken 520 saniye, %60 iken 320 saniye olmuştur. %60'taki bu düşüş polimer matrisin %40'ların altındaki seviyelerde olmasına bağlıdır. Bu durum, katkı maddelerinin dağılımı için uygun bağlayıcı miktarının yetersiz olması ve aleve maruz kaldığında metalik yüzeyden daha kolay ayrılması ile açıklanmaktadır.



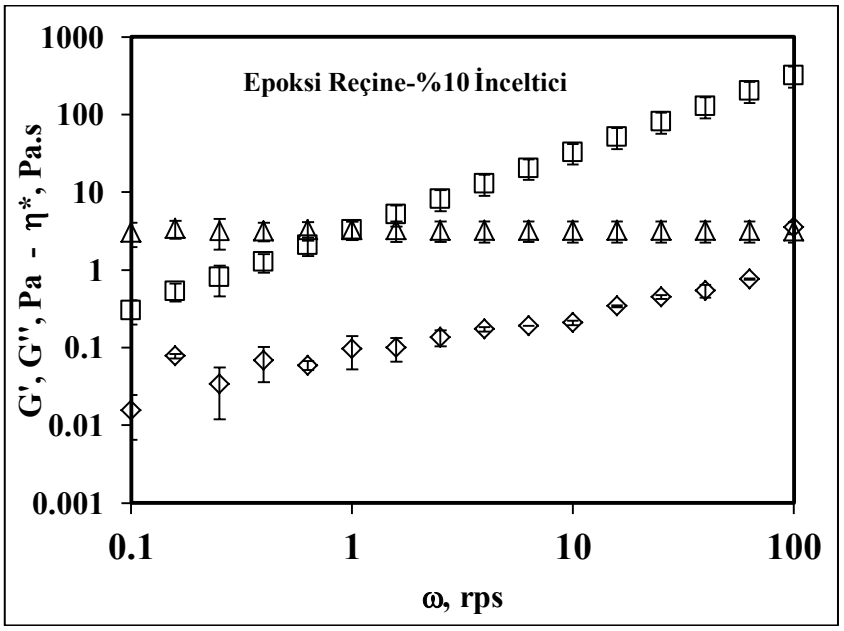
Şekil 4.63. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının kaplamaların şişme oranlarına etkisi

Her bir kaplama formülasyonu için 3 ayrı deney yapılarak ve şişme oranları hesaplanarak Şekil 4.63 oluşturulmuştur. Hesaplamalar ısı kaynağı kesilip, yanma işlemi durdurulduktan sonra kabarmanın en yüksek gözlendiği alanlar üzerinde yapılmıştır. Grafikte toplam katkı maddesinin artışı ile verimli bir izolasyon için aranan özelliklerden olan şişme kapasitesinde artış görülmektedir. Bu parametre gereklidir, ancak alevden korunma için yeterli bir parametre değildir. Çünkü zaman zaman yüksek şişme gösterebilen kaplamaların çarları çok hafif ve mekanik olarak dirençli olmamaktadır. Bu yapı, ısı transferinin engellenmesinde yetersiz kalmaktadır (Jimenez ve ark., 2006a).

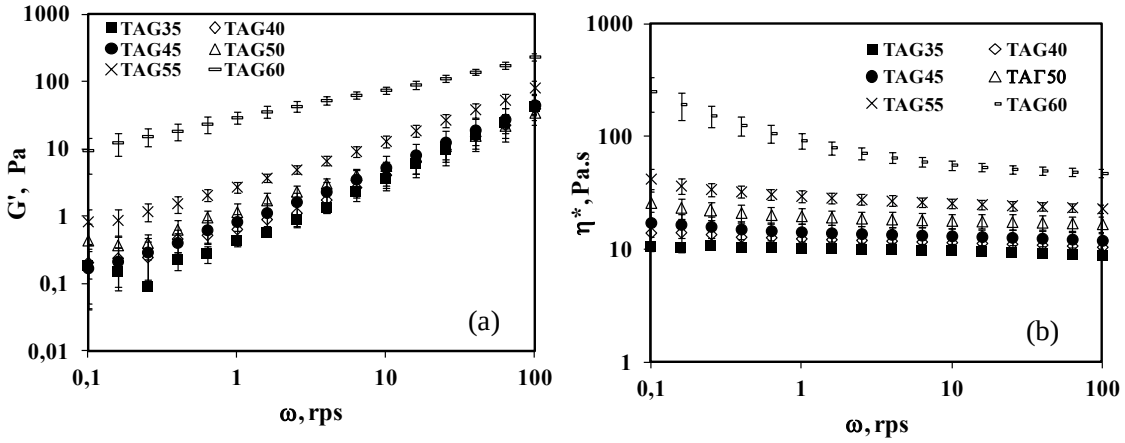
Kaplama formülasyonunun optimizasyonu için, alev dayanım özelliğinin yanında uygulanabilirlik özelliğinin reolojik analizler yardımıyla değerlendirilip, kullanılan katkı maddesi miktarında değişikliğe gidilebilmektedir. Farklı prosesler ve formülasyondaki değişimlerin, ürünün özellikleri üzerindeki etkileri, reolojik çalışmalar ile simule edilebilir. Ham maddenin kalite kontrolü ve bunların yanısıra kararlılık, depolanabilirlik, sedimentasyon gibi özelliklerin proses kontrolü ve malzemelerin yapısal analizini teşhis etmek için reolojinin kullanılması gerekmektedir. Çünkü her uygulama, kendine özgü karakterizasyon testlerine ihtiyaç duymaktadır. Proses sırasında bazen küçük değişimleri gözlemek ve optimize etmek zor olabilir. Ancak, reolojik ölçümler tüm bu küçük değişimleri gözlemeye dayanmaktadır (Duvarcı, 2009).

Bu nedenle, kaplama formülasyonlarının süspansiyonları üzerinde, kürleştirme işleminden önce uzama tarama testi, ardından frekans tarama testi gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar, önce de bahsedildiği gibi 5 ölçümün ortalaması, standart sapmalar ve hata çubukları ile oluşturulmuştur.

Şekil 4.64, epoksi reçinenin %10 inceltici ile karışım halindeki viskoelastik özelliklerini göstermektedir. Burada, karışımın saklanan modülünün (*G'*) kayıp modülünden (*G"*) çok küçük olduğu, dinamik viskozite (η^*) değerlerinin değişen frekanstan bağımsız olduğu görülmekte ve karışımın Newtonian akış özelliğine sahip olduğu gözlenmektedir. ω=0,1 rad/s frekans değerinde saklanan modül 0,015 Pa, kayıp modül 0,30 Pa ve dinamik viskozite değeri 3,02 Pa.s'tır.



Şekil 4.64. %10 inceltici eklenen epoksi reçinenin frekans tarama testi



Şekil 4.65. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi

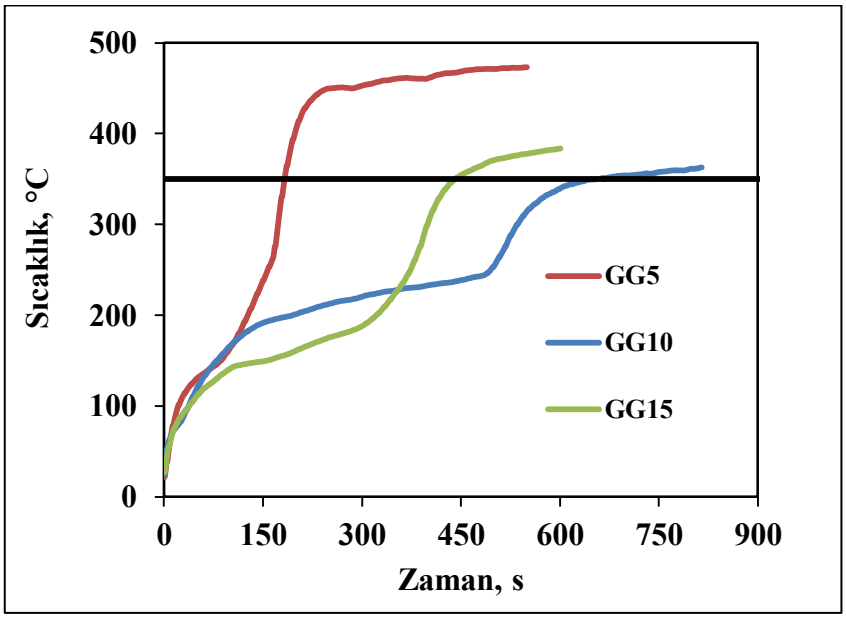
Şekil 4.65-a'da formülasyonların, frekans fonksiyonuna göre saklanan modül değerleri görülmektedir. TAG35, TAG40, TAG50 örneklerinin saklanan modülleri 0,2-0,4 Pa civarındayken TAG55 için bu değer artmış 0,83 Pa olmuştur. Konsantrasyonun yaklaşık %10 artırılması ile elde edilen saklanan modül hızla yükselmiş ve 9,67 Pa değerine sahip olmuştur. Bu sonuçlar, matrisin alabileceği toplam katkı maddesi miktarını belirlemektedir.

Şekil 4.65-b'ye bakıldığında ise %35 katkı maddesi (TAG35) eklenerek hazırlanan formülasyonun dinamik viskozitesi ω=0,1 rad/s frekans değerinde 10,68 Pa.s olarak ölçülmüştür. Toplam katkı maddesi miktarı arttığında dinamik viskozite değerleri de artış göstermektedir. ω=0,1 rad/s frekans değerinde %60 (TAG60) miktarıyla hazırlanan formülasyon için ölçülen viskozite 252,52 Pa.s olmuştur. ω=100 rad/s frekans değerinde ise TAG35 formülasyonunun dinamik viskozitesi 8,78 Pa.s iken, TAG60 formülasyonunun viskozitesi 47,46 Pa.s olarak ölçülmüştür.

Kaplamaların verimli bir şekilde uygulanabilmesi için, formülasyonların çok yüksek olmayan viskozite değerlerine sahip olması gerekmektedir. TAG60 ve TAG55 formülasyonlarının yüksek viskoziteye sahip olmasından dolayı 2.Seri kaplama üretiminde toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarı %50-51 (TAG50) değerinde olması gerekmektedir. Bu tip toz katkı maddelerinin polimerler içine karıştırılması proseslerinde, perkolasyon noktası kavramı gözönünde tutulmalıdır.

4.3. İkinci Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama Üretiminde Genleşebilir Grafitin Alev Dayanım ve Viskoelastik Özelliklere Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde, 2.Seri alev geciktirici kaplama üretimi için toplam katkı madde miktarı %50-51 oranında sabit tutulup, formülasyona farklı miktarlarda genleşebilir grafit (GG) eklenmiş ve etkileri araştırılmıştır (Bölüm 3.2.2 Çizelge 3.5).



Şekil 4.66. Farklı miktarlarda temel formülasyona eklenen genleşebilir grafitin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi

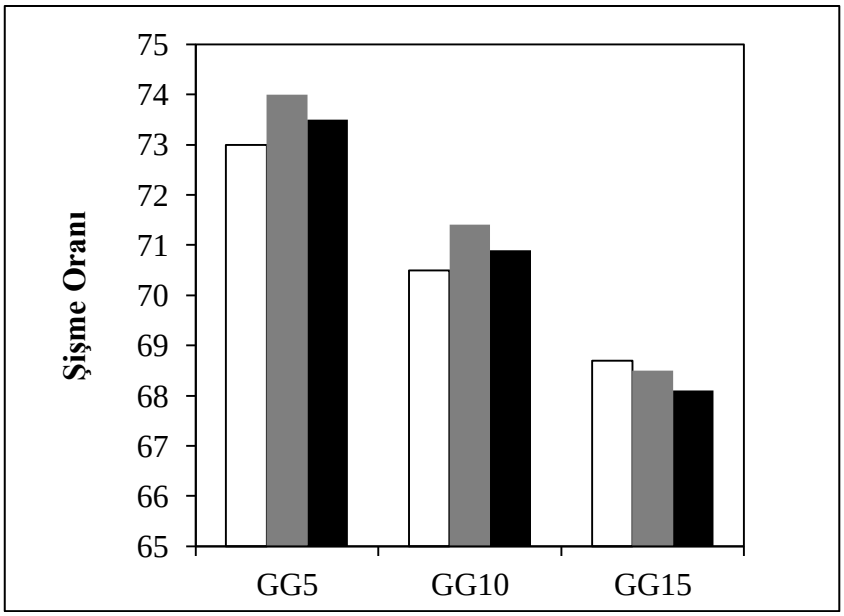
Şekil 4.66'daki her üç kaplama örneği hazırlanırken inorganik alev geciktirici, yüzey aktif madde, köpük kesici, epoksi-inceltici miktarı ve temel alev geciktirici katkı maddeleri arasındaki oran sabit tutulmuş ve her bir eklenen genleşebilir grafit miktarı için temel intumesan alev geciktirici katkı maddelerinin miktarında azaltmalara gidilmiştir. Çünkü, bu tür çok bileşenli sistemler için kullanılan bağlayıcı sistemi ve toplam katı (toz form) madde miktarlarının herbir örnek için sabit tutularak karşılaştırma yapılması en doğru yöntemdir. Aksi takdirde, değişen parametreler artacak ve elde edilen sonucun kaynağına gidilemeyecektir.

Örneklerin sıcaklık-zaman profili incelendiğinde, ağırlıkça %5 GG içeren kaplamanın eşik sıcaklık değerine ulaşması 170 saniye olmuş ve 500. saniyede sıcaklık 472°C olmuştur. GG değerinin %10'a çıkarılmasıyla, kaplama performansı büyük ölçüde değişmiş, 350°C'ye gelmesi için geçen süre 660 saniye olmuştur. Ancak GG miktarının %5 artırılmasıyla oluşturulan örneğin (GG15) performansı düşmüştür. Bu da

amonyum polifosfat miktarındaki düşüşün ilk sebep olmasının yanında, ikinci ve temel sebep olan GG miktarının fazla olması durumunda, belli bir sıcaklık değerinden sonra her bir grafit tabakasının şişerek aleve karşı boşlukların açılma alanının artışıyla zayıf bir çar tabakası oluşturması ile açıklanabilir.

GG gibi alev geciktirici katkı maddeleri, yanıcı malzemelerin uçuculuğunu inhibe eder. Alevde ise yeterli miktarda hacim oluşturarak malzeme üzerinde örtü oluşumu sağlarlar, oksijeni önleyerek alevin yayılmasına mani olurlar (Chou ve ark., 2010).

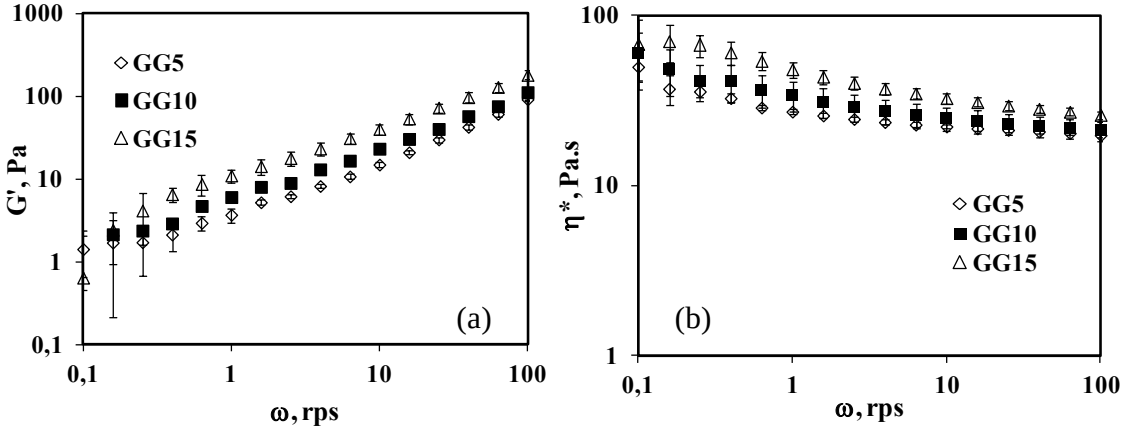
Şekil 4.67 hazırlanan üç formülasyonun herbiri için 3 kez tekrarlanan alev dayanım testinden elde edilen şişme oranlarını göstermektedir. Grafiğe bakıldığında, eklenen GG miktarıyla şişmenin azaldığı gözlenmektedir. Ancak GG, daha köpüksü uçucu bir yapı yerine, çarın yapısını değiştirip daha sağlam bir çar tabakası oluşturmuştur.



Şekil 4.67. Farklı miktarlarda eklenen genleşebilir grafitin kaplamaların şişme oranlarına etkisi

Şekil 4.68-a'da artan GG konsantrasyonuyla hazırlanan formülasyonların frekansa karşı saklanan modül değerleri görülmektedir. Süspansiyonların modül değerleri, kendi arasında fark göstermemekle birlikte 1.Seri intumesan kaplama formülasyonu ile kıyaslandığında da çok fazla bir artış gözlenmemiştir. Şekil 4.68-b'de farklı GG miktarı ile hazırlanan kaplama süspansiyonlarının dinamik viskozite değerleri görülmektedir. Kaplamaların dinamik viskozitesi, birinci seri kaplamayla

karşılaştırıldığında, çok yüksek olmayan bir artış gözlenmiştir. ω=0,1 rad/s frekans değerinde %5 GG ile hazırlanan örneğin dinamik viskozitesi 49,87 Pa.s iken, GG miktarı %10'a ulaşınca 60,41 Pa.s ve GG15 örneği içinse 67,98 Pa.s olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.68. Farklı miktarlarda eklenen genleşebilir grafitin süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi

4.4. Üçüncü Seri İntumesan Alev Geciktirici Nanokompozit Kaplama Üretimi

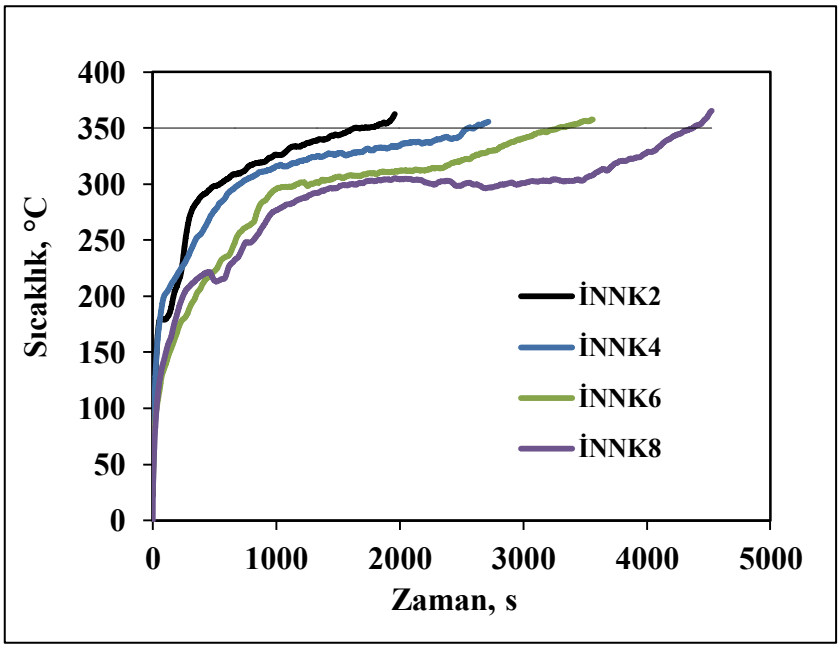
4.4.1. Nanokil miktarının etkisi

Çalışmanın bu kısmında, nanokompozit kaplama üretim çalışmaları ve sonuçları yer almaktadır. Tezin birinci kısmında epoksi reçine içinde dispersiyon verimi ve proses koşulları belirlenen C30B nanokili bu kısımda kullanılmıştır. Çizelge 3.6'da belirtildiği gibi %2, %4, %6 ve %8 miktarındaki nanokil, önce epoksi reçine içinde disperse edilmiş ve diğer katkı maddeleri belirli oranlarda eklenmiştir. Dört formülasyonda da %10 GG kullanılmış ve toplam katkı madde miktarı, nanokil miktarı dahil ağırlıkça %51 olarak çalışılmıştır.

Şekil 4.69, nanokilin alev dayanım özelliklerinde yarattığı etkiyi göstermektedir. Sadece %2 nanokil eklenerek hazırlanan kaplama (İNNK2) 1632 saniyede 350°C'ye ulaşmıştır. Bu değer, %4 (İNNK4) için 2.557 saniye, %6 (İNNK6) için 3282 saniye, %8 (İNNK8) için 4373 saniye olmuştur. Kaplamaların termal direncinin ciddi şekilde artması, geniş yüzey alanına sahip olan nanokil tabakalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, nanokilin fonksiyonel grubunda bulunan -OH grupları, APP ile reaksiyona girmekte ve fosfokarbon yapısı oluşturmaktadır. Burada, kaplamaların aleve dayanım performansını etkileyen kilin tipinden ve konsantrasyonundan ziyade diğer alev

geciktiricilerle sinerjik potansiyelini ortaya çıkaran tabakaları arasındaki bazal boşluktur (d-spacing) (Riberio ve ark., 2008).

Yüksek konsantrasyondaki nanokilin literatürde de "lampwick effect" olarak bilinen dezavantajı ortaya çıkmaktadır. Bu etki sebebiyle genleşme ve şişme olayı zorlaşmaktadır (Wang ve ark., 2006b).

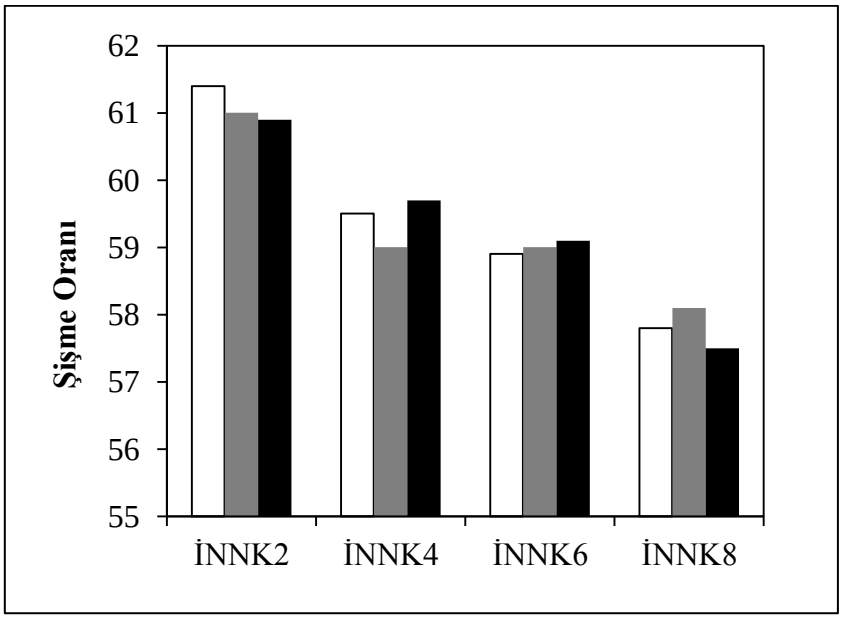


Şekil 4.69. Farklı miktarlarda eklenen nanokilin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi

Nanokilin eklenmesi ile daha kuvvetli, daha sert ve daha sıkı bir çar tabakasının oluşması, iyi dispers olmuş kil tabakalarının oluşturduğu etki sayesindedir. Bu tabaka, polimere ısı ve kütle transferini engeller. Aynı zamanda, alev esnasında eriyik haldeki tabakaya uçucu madde difüzyonunu engeller. Nanokilin bu iki etkisi "bariyer etkileri" olarak adlandırılır. Burada oluşan bariyer katmanları "katı faz" mekanizmasını oluşturarak, malzemenin termal özelliklerini önemli ölçüde geliştirmektedirler. Nanokillerin diğer sistemler ile birlikte kullanımında alevlenme dayanımının artması, nanokillerin "katı faz mekanizması" ile diğer alev geciktiricilerinin "gaz fazı mekanizması" nın birlikte oluşturduğu "sinerjik etki"den kaynaklanmaktadır (Du ve ark., 2009).

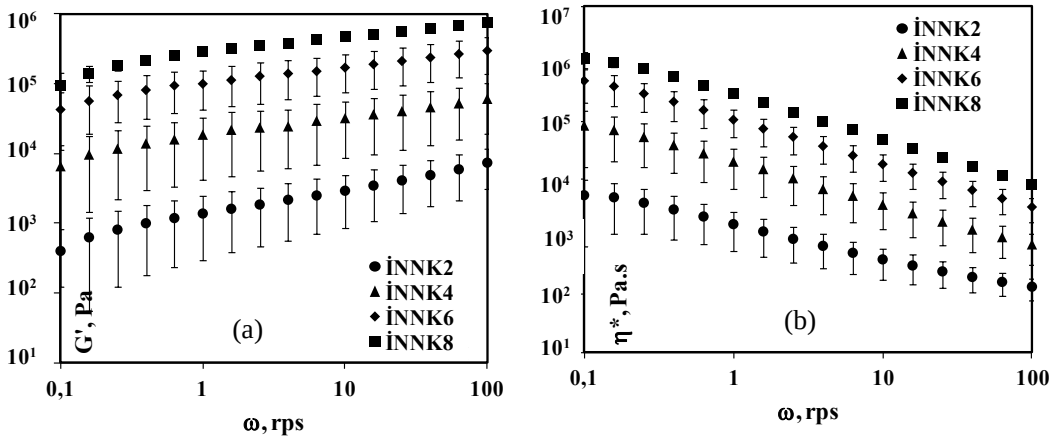
Nanokilin termal bozunması ile asit aktivitesinin artması ve yüzeyde hareketliliğin aktifleşmesinden dolayı APP ve DPER arasındaki esterifikasyon reaksiyonunu katalizlediği bilinmektedir. Bunlara ek olarak montmorillonit kökenli olan bu nanokilin yapısında bulunan Fe iyonları da alev geciktirici katkı mekanizmasında rol

almaktadır. Normal şartlarda, bağlayıcının bozunmasında az da olsa katalitik etki gösterdiği durumlar bilinse de bu çalışmada ve benzer çalışmalarda gaz bariyer etkisi göstererek pozitif yönde etki göstermektedir (Bodzay ve ark., 2011).



Şekil 4.70. Farklı miktarlarda eklenen nanokilin kaplamaların şişme oranlarına etkisi

Şekil 4.70'de nanokil içeren kaplamaların alev testi sonrasında hesaplanan şişme kapasiteleri gösterilmektedir. Nanokil miktarı arttıkça kaplamaların şişme oranları düşmektedir. Bu durum, azalan köpük yapıcı katkı maddelerinin etkisi ve nanokil tabakalarının çok daha sıkı ve kuvvetli bir çar tabakası oluşturması ile açıklanabilir.



Şekil 4.71. Farklı miktarlarda eklenen nanokilin süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi

Şekil 4.71-a'da farklı nanokil içerikli formülasyonların saklanan modül değerleri yer almaktadır. %2 nanokil içeren süspansiyonun saklanan modülü, ikinci seri kaplama formülasyonu ile kıyaslandığında ani bir artış görülmüş ve 398 Pa'a ulaşmıştır. Burada, süspansiyona yüksek elastiklik özelliği kazandıran sadece %2 nanokil miktarıdır. Konsantraston arttıkça, elastik modüldeki artış geometrik olarak devam etmektedir.

Şekil 4.71-b'de değişen nanokil miktarına karşılık süspansiyonların dinamik viskozite değerleri verilmiştir. %2 nanokil içeren süspansiyonun ω=0,1 rad/s frekans değerinde dinamik viskozitesi 5293 Pa.s, %4 nanokil içeren süspansiyonun dinamik viskozitesi 85557 Pa.s, %6 nanokil içeren süspansiyonun dinamik viskozitesi 511494 Pa.s, %8 nanokil içeren süspansiyonun dinamik viskozitesi $1{,}24 \times 10^6$ Pa.s olarak ölçülmüştür.

Yüksek frekanslarda ise %2 nanokil içeren süspansiyonun ω=100 rad/s frekans değerinde süspansiyonların dinamik viskoziteleri sırasıyla %2, %4, %6 ve %8 için 137, 741, 3303 ve 8092 Pa.s olarak ölçülmüştür.

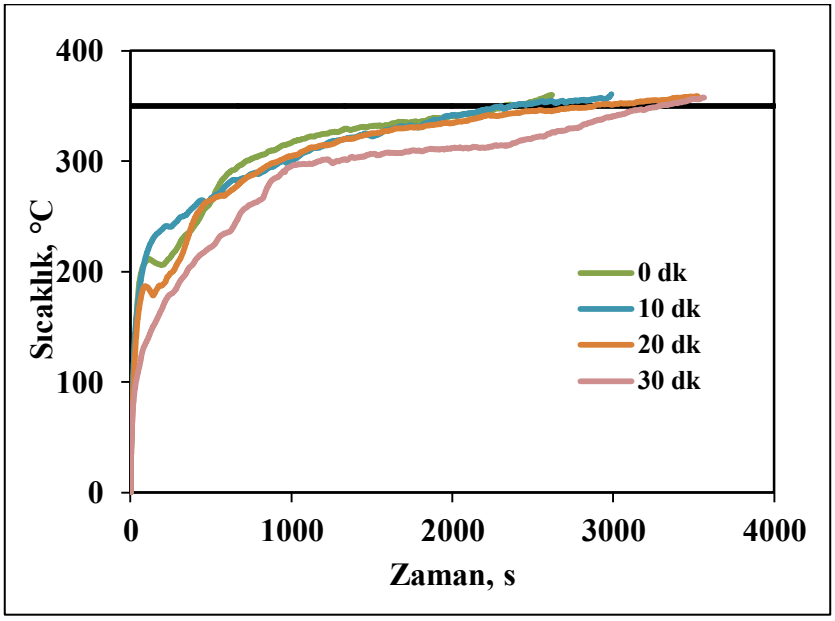
Kaplama formülasyonları, epoksi-nanokil süspansiyonları ile karşılaştırıldığında düşük frekanslarda saklanan modül ve dinamik viskozite değerleri büyük ölçüde artmıştır. %8 nanokil içeriği ile hazırlanan formülasyonun dinamik viskozite değeri diğer tüm formülasyonlardan daha yüksektir. Ancak %6 ve %8 nanokil içeren formülasyonların dinamik viskozite değerleri arasındaki fark %2 ve %4, %4 ve %6 arasındaki farktan daha düşüktür. Bu durum, artan nanokil miktarının formülasyonu oluşturan diğer katkı maddeleri arasında yeterli dispersiyona ulaşamamasından kaynaklanmaktadır (Tutar-Kahraman ve ark., 2014).

Kolloidal olmayan partiküllerin polimerler içindeki klasik karışımları için proses şartları ve reoloji davranışları değişiklik göstermektedir. Kalyon ve ark.'nın 2006'da yaptıkları bir çalışmada, kolloidal olmayan grafit partikülleri polimer içinde önce yığınlaşmışlar (aglomeration) daha sonra ise karıştırma süresi artırıldıkça spesifik enerjinin artmasıyla yığınlaşan partiküller (aglomeralar) parçalanmaya başlamışlar ve polimer içine hapsolmuşlardır. Bazı kolloidal olmayan partiküllerin dispersiyonları öncesinde partikül aglomeraları arasında oldukça büyük boşluklar (void space) vardır. Bu boşluklar, katı fazın hacimsel fraksiyonunu etkilerler. Dispersiyon prosesi sırasında aglomeralar kırıldığı için büyük boşluklar bağlayıcı tarafından işgal edilirler ve süspansiyonun elastikliği, kritik stresi ve viskozitesi düşer (Erol ve ark., 2005; Kalyon ve ark., 2006). Bu mekanizma, kolloidal olmayan partiküllerin süspansiyonları için geçerlidir. Ancak bu çalışmada, interkalasyon ve eksfoliye durumdaki nano tabakaların

yarattığı etki ile dinamik özelliklerde büyük ölçüde artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar, polimerler içine nano-içeriklerin eklendiği bazı araştırma sonuçları ile de örtüşmektedir (Mago ve ark., 2008-a; 2008-b; 2009).

4.4.2. Sonikasyon süresinin etkisi

Çalışmanın bu kısmında, farklı sonikasyon süreleriyle hazırlanmış olan kaplama formülasyonlarının alev dayanım özellikleri ve viskoelastik fonksiyonlarının incelenmesi yer almaktadır. Amaç, daha önce epoksi-kil çalışmalarında tespiti yapılan sonikasyon süresi etkisinin, kaplamaların özelliklerine yansıyan kısmını vurgulamaktır.

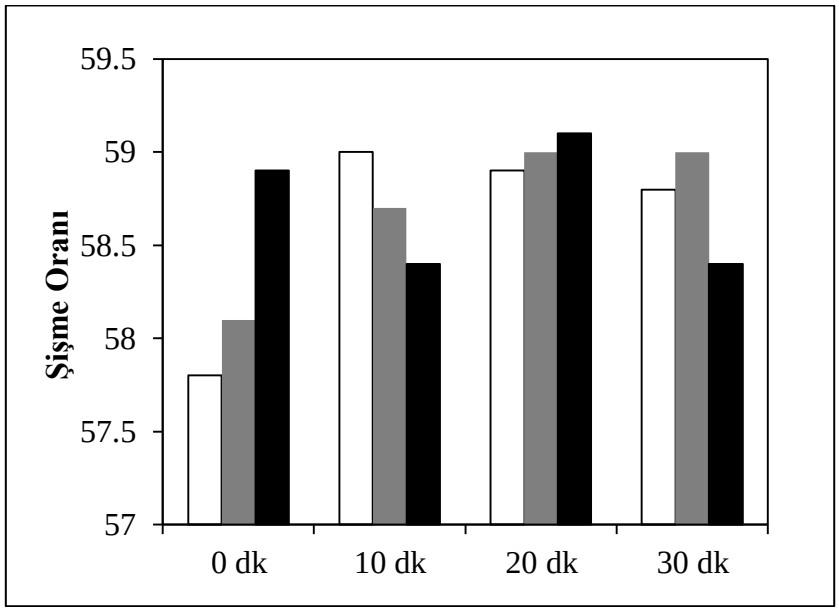


Şekil 4.72. Farklı sonikasyon süresinin kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi

Bu çalışma, %6 miktarında nanokil içeren ve çalışmanın dördüncü kısmında yer alan (İNNK6) kompozisyonuna göre yapılmıştır (Çizelge 3.6).

Şekil 4.72'de sonikasyon işlemine tabi tutulmayan, sadece manyetik karıştırıcıda 1,5 saat karıştırılarak hazırlanan örneğin (0 dakika) yanma testinde eşik değere ulaşması 2324 saniye olmuştur. Bu sıcaklık profili, sonikasyon işlemi olmadan nanokilin tek başına gösterdiği etkiyi açıkça göstermek açısından önemlidir. Manyetik karıştırıcıda 1,5 saatlik karıştırma işleminden sonra 10 dakika sonike edilen örneğin alev testindeki eşik değeri 2363 saniye olmuştur. Bu iki sıcaklık profili arasındaki farkın çok olmaması, dispersiyon çalışmalarında yer alan epoksi reçine içinde sadece nanokilin farklı

sonikasyon zamanı çalışmalarıyla da örtüşmektedir. Sonikasyonun ilk 10 dakikasında kil tabakalarının henüz ayrışmamış olması bu sonucu oluşturmaktadır. 20 dakika sonike edilerek hazırlanan örneğin eşik değeri 2881 saniye iken, 30 dakika sonike edilen örnek 3282 saniye eşik değeri ile en yüksek performansı göstermiştir. Grafiğe bakıldığında, 30 dk örneğinin sıcaklık eğrisinin, diğer örneklerle eş zamanlarda büyük bir farkla düşük sıcaklık değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

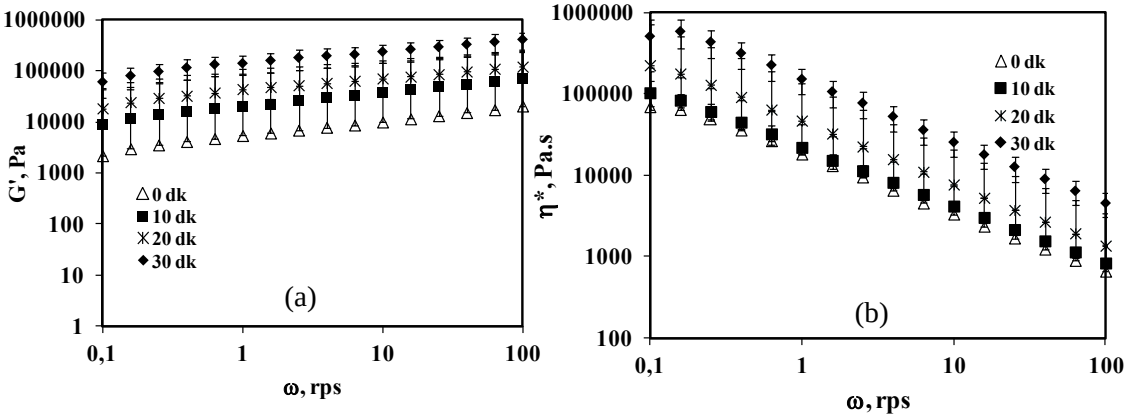


Şekil 4.73. Farklı sonikasyon süresinin kaplamaların şişme oranlarına etkisi

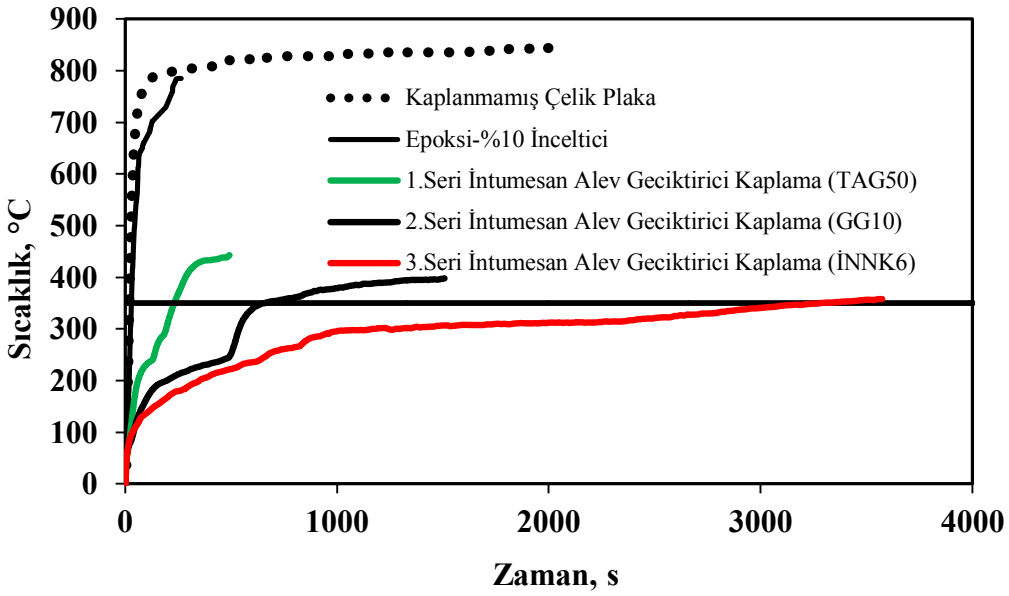
Aynı örneklerin Şekil 4.73'de şişme kapasiteleri yer almaktadır. 0 dakika ile hazırlanan örnek için, nanokilin yeterli homojen dağılıma sahip olmamasından dolayı şişme değerleri farklılık göstermektedir. Sonikasyon işlemi ile nanokil tabakalarının aralanmış yada dağılmış yapılar kazanmasından dolayı daha homojen bir yapı kazandırıldığından sonraki örnekler için bu durum sözkonusu değildir.

Şekil 4.74-a'da artan sonikasyon süresi ile formülasyonun saklanan modül değerlerindeki artışı gösterilmektedir. Şekil 4.74-b'de ise süspansiyonların dinamik viskozite değişimleri görülmektedir. Hiç sonike edilmeyen süspansiyonun dinamik viskozitesi ω=0,1 rad/s frekans değerinde 69724 Pa.s iken 30 dakika sonike edilerek hazırlanan süspansiyonun dinamik viskozitesi 511494 Pa.s olarak ölçülmüştür. Burada, süspansiyonların viskozitelerinin artan sonikasyon süresiyle arttığı görülmektedir. Hiç sonike edilmeden hazırlanan örnek ile 10 dakika sonike edilen örneğin reolojik değerleri arasındaki fark, alev dayanım testi sonuçlarında da görülen düşük fark kadardır.

Sonikasyon ile kaplamaların termal ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişki rakamsal olarak bu grafikte açıkça görülmektedir.



Şekil 4.74. Farklı sonikasyon süresinin süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi



Şekil 4.75. Kaplamaların zamana karşı alev dayanım dirençleri

Şekil 4.75'de aşamalı olarak üretilen kaplamalar, alev dayanım performansı bakımından kıyaslanmıştr. Hiç kaplama yapılmamış çelik plakanın arka yüzeyinden ölçülen sıcaklığın zamana göre değişimine bakıldığında, 100 saniyede 800°C'ye ulaştığı gözlenmektedir. TAG50 için eşik değeri 230 saniye, GG10 için 660 saniye ve İNNK6 için 3282 saniye olarak kaydedilmiştir. 3.Seri intumesan alev geciktirici kaplamanın termal direnci, toplam %50 katı partikül içinde %6 nanokil içermesine bağlı olarak

önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Bu sonuçlar, literatürde de yapılan bazı çalışmalar ile örtüşmektedir (Cai ve ark., 2007; Wang ve ark., 2014).

Üretilen her üç seri kaplamanın mekanik özellikleri ve tüm karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir ve bu aşamada mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla 4.Seri kaplama üretim çalışmaları yapılmıştır.

4.5. Dördüncü Seri İntumesan Alev Geciktirici Nanokompozit Kaplama Üretimi

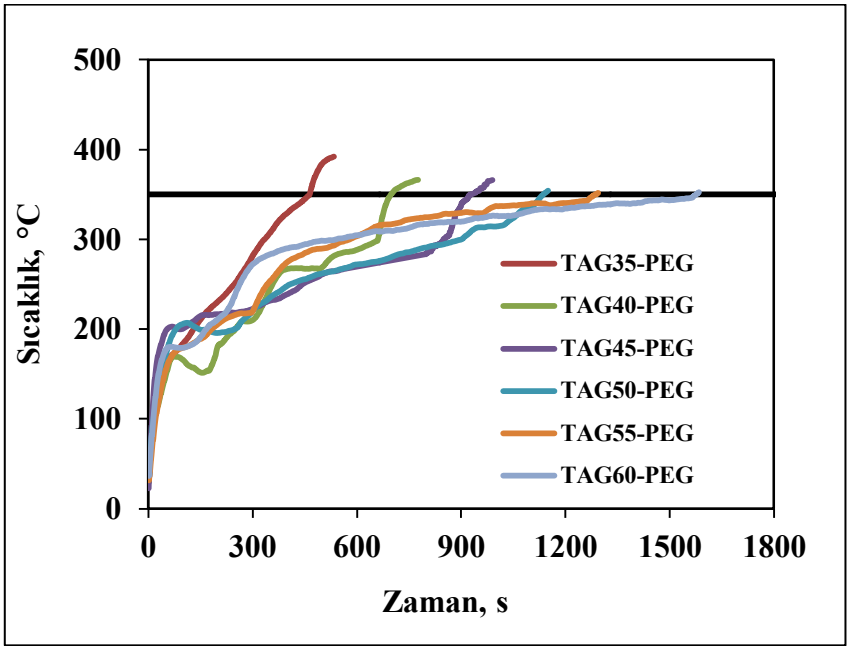
Nanokompozit ve nanokaplamalar üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde direnç ve termal özelliklerde gelişme gözlenirken mekanik özelliklerde, sertlik ve dayanıklılıkta bir iyileşme gözlenmemektedir. Bunun sebebi, polimer matris içinde kil dispersiyonunun iyi olmasına rağmen, ilgili çalışmalarda kil ve polimer arasında iyi bir adezyon kuvvetinin oluşmamasıdır (Canbaz, 2008). Bu nedenle, çalışmamızın bundan sonraki kısmında optimize edilen formülasyonların plastikleştirici kullanılarak mekanik özellikleri geliştirilen 4.Seri intumesan alev geciktirici nanokompozit kaplama üretimi sonuçları yer almaktadır. Sözkonusu hibrit kaplamaların aşamalı olarak oluşturulması, her adımda PEG etkisini açıkça ortaya koymuştur.

Fang ve ark., 2010'da diglisidil eter bisfenol A temelli epoksi reçinesi ile PEG kullanarak bir kompozit çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada; epoksi reçine, ısı, nem ve kimyasal direnç, sertlik, elektriksel ve mekanik direncinden dolayı polimer matris olarak; PEG ise termal enerji depolama malzemesi olarak kullanılmıştır. Kompozitin FTIR sonuçlarına göre, aralarında herhangi bir kimyasal reaksiyonun olmadığı ve sadece fiziksel çapraz bağlanmanın meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Epoksi reçine ağında PEG'in homojen bir şekilde dağılmasıyla verimli bir kompozit elde edilmiş termo-mekanik deneyler sonucunda, oluşturulan kompozitin mekanik deformasyonunun çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlarla elektronik cihaz ve benzeri alanlarda, bu kompozisyonun umut vaadedici nitelikte olduğunu belirtmişlerdir.

4.5.1. Dördüncü seri kaplama üretiminde toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi

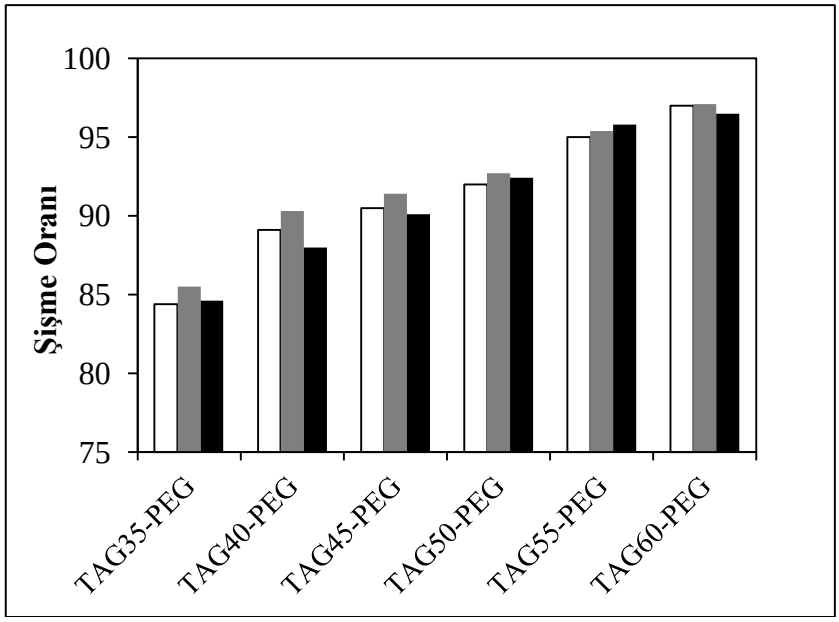
Önceki çalışmalarda, üretilen kaplama formülasyonlarını oluşturan bağlayıcı kompozisyonundaki epoksi-inceltici yerini epoksi-PEG karışımı almıştır (Çizelge 3.7). Çalışmada amaçlanan nokta, kaplamaların mevcut özelliğini korumakla birlikte

elastiklik kazandırmaktır. Azalan epoksi reçinenin ve eklenen polietilen glikolün (PEG), kaplamaların yanma ve reolojik özelliklerindeki etkileri incelenmiştir.

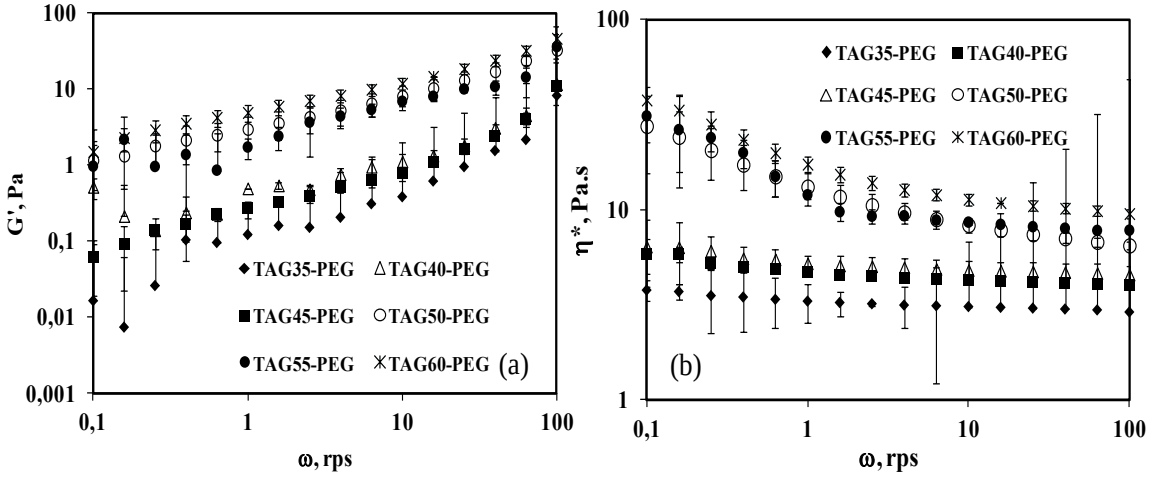


Şekil 4.76. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının PEG varlığında üretilen kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi

Şekil 4.76'da herbiri %15 polietilen glikol içeren kaplamaların içerdikleri toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarı, en az %35 en fazla %60 olmuştur. Bu kaplamaların kompozisyonu, 1.Seri alev geciktirici kaplama üretiminde oluşturulan TAG35-TAG60 serisinin aynısı olup, tek fark inceltici yerine PEG'in kullanılmasıdır. Alev dayanım dirençleri kıyaslandığında, PEG ile hazırlanan kaplamaların dirençlerinde çok ciddi artışlar görülmektedir. TAG35 örneğinin eşik değeri 66 saniye iken, TAG-35-PEG örneğinin eşik değeri 462 saniye olarak ölçülmüştür. Yine aynı şekilde, TAG60 örneği 320 saniyede 350°C'ye ulaşırken TAG-PEG-60 örneğinin eşik değeri 1570 saniye olarak kaydedilmiştir. Kaplamaların alev dayanım direncinin bu şekilde artması, kompozisyonu oluşturan bağlayıcının etkisi olarak yorumlanabilir. Şekil 4.77'te yer alan şişme kapasiteleri ise 1.Seri intumesan kaplamalara kıyasla çok farklılık göstermemektedir.



Şekil 4.77. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının PEG varlığında üretilen kaplamaların şişme oranlarına etkisi



Şekil 4.78. Toplam alev geciktirici katkı maddesi miktarının PEG varlığında üretilen süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi

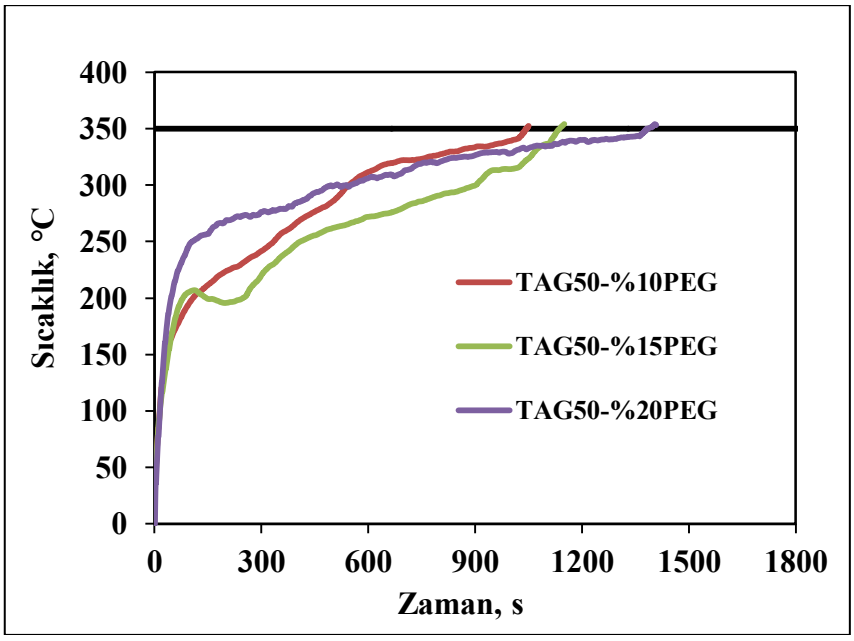
Şekil 4.78'te, Çizelge 3.7'ye göre hazırlanan süspansiyonların dinamik özelliklerine yer verilmiştir. Grafik incelendiğinde %35 katkı maddesi (TAG35-PEG) eklenerek hazırlanan formülasyonun dinamik viskozitesi ω=0,1 rad/s frekans değerinde 3,78 Pa.s olarak ölçülmüştür. Toplam katkı madde miktarı arttığında, dinamik viskozite değerleri de artış göstermektedir. ω=0,1 rad/s frekans değerinde %60 (TAG60-PEG) miktarıyla hazırlanan formülasyon için ölçülen viskozite 37,90 Pa.s olmuştur. ω=100 rad/s frekans değerinde ise TAG35-PEG formülasyonunun dinamik viskozitesi 2,90

Pa.s iken, TAG60-PEG formülasyonunun dinamik viskozitesi 9,57 Pa.s olarak ölçülmüştür. Birinci seri kaplama üretiminde yer alan TAG35-TAG60 örnekleri ile kıyaslandığında ise dinamik özelliklerde oldukça düşüş gözlenmiştir.

Reoloji sonuçları ve alev dayanım sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, çelik yüzeylere uygulanabilirliği en uygun olan TAG50-PEG örneğidir. Kaplamaların uygulanabilme metodu ve verimi için bağlayıcı türü değişse de bağlayıcı yüzdesinin belli bir orana sahip olması gerekmektedir.

4.5.2. PEG miktarının alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi

Plastikleştirici özellik taşıyan PEG'in etkisi tespit edilmiş, ancak epoksi reçine ile farklı bileşimlerde kompozisyonlar oluşturulduğunda kaplama özelliklerinde meydana gelen değişimin seyri için, Çizelge 3.8 doğrultusunda yeni formülasyonlar üretilmiş ve sonuçları değerlendirilmiştir.

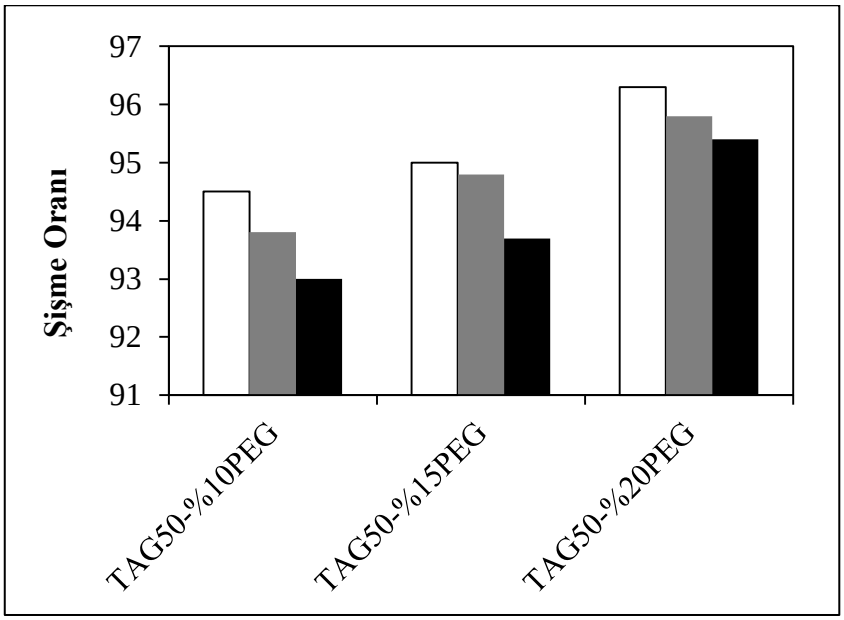


Şekil 4.79. Farklı miktarlardaki PEG'in kaplamaların alev dayanım özelliği üzerine etkisi

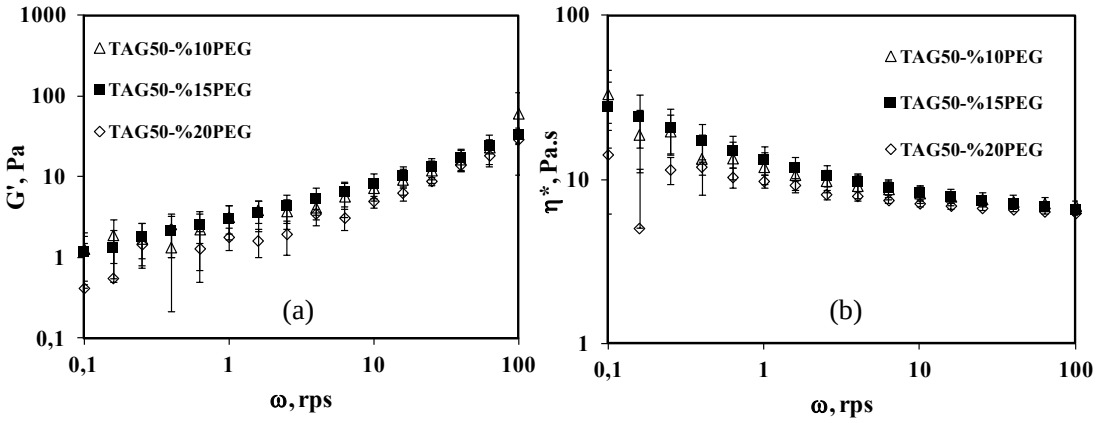
Şekil 4.79 incelendiğinde, eklenen plastikleştirici maddenin epoksi reçine ile oluşturduğu bağlayıcı kompozisyonunun kaplamaların alev dayanım direncine olan etkisi görülmektedir. %10 miktarında PEG eklenerek hazırlanan kaplamaların eşik sıcaklığa ulaşma değeri 1.043 saniye iken, %15 PEG eklenerek hazırlanan kaplama için

1136 saniye, %20 PEG eklenerek hazırlanan kaplama için 1382 saniye olarak kaydedilmiştir.

Şekil 4.80'e bakıldığında şişme kapasiteleri görülmekte ve sözkonusu bu kaplamalarda PEG miktarı arttıkça, şişme kapasitesinde artış gözlenmektedir.



Şekil 4.80. Farklı miktarlardaki PEG'in kaplamaların şişme oranlarına etkisi



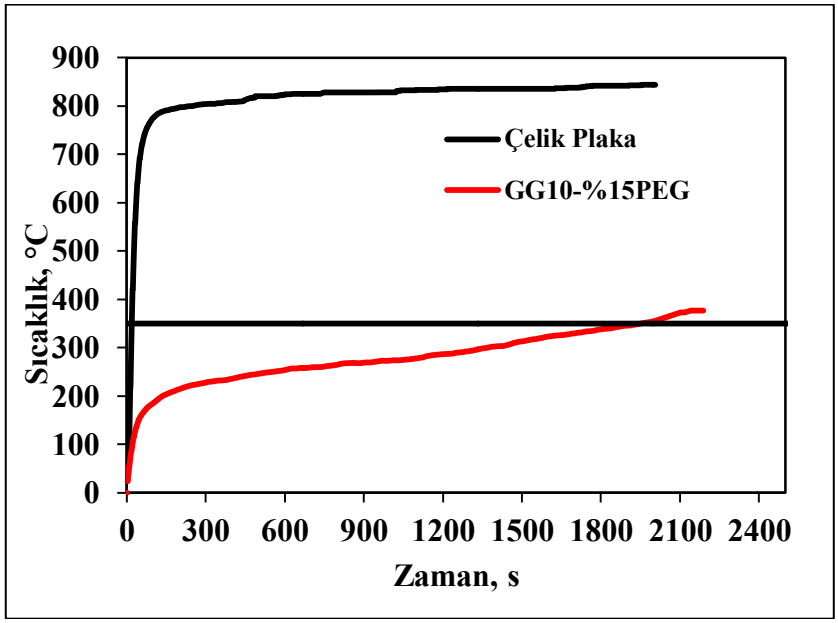
Şekil 4.81. Farklı miktarlardaki PEG'in süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi

Şekil 4.81'de, üç farklı PEG miktarı ile hazırlanan süspansiyonların frekans tarama testi sonunda elde edilen dinamik özellikleri yer almaktadır. Eklenen PEG, süspansiyonlar arasında reolojik bakımdan çok fark oluşturmamıştır.

Bu sonuçlardan yola çıkarak, epoksi reçine gibi bağlayıcı özelliği ve diğer fiziksel özellikleri yüksek olan bir matrisin miktarını düşürmeden ve avantajlarından çok uzaklaşmadan, mekanik özellikleri iyileştirecek, aynı zamanda alev dayanım performansında da mevcut özelliklerin korunduğu formülasyonun baz alınması önşarttır.

4.5.3. Genleşebilir grafitin alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi

Şekil 4.82'de, %15 PEG ile Çizelge 3.9'a göre hazırlanan yeni kaplama formülasyonunun yanma testi sonucu görülmektedir. Burada, kompozisyona %10 genleşebilir grafit (GG) eklenerek hazırlanan kaplamanın eşik değere ulaşma zamanı 1948 saniye olarak ölçülmüştür.

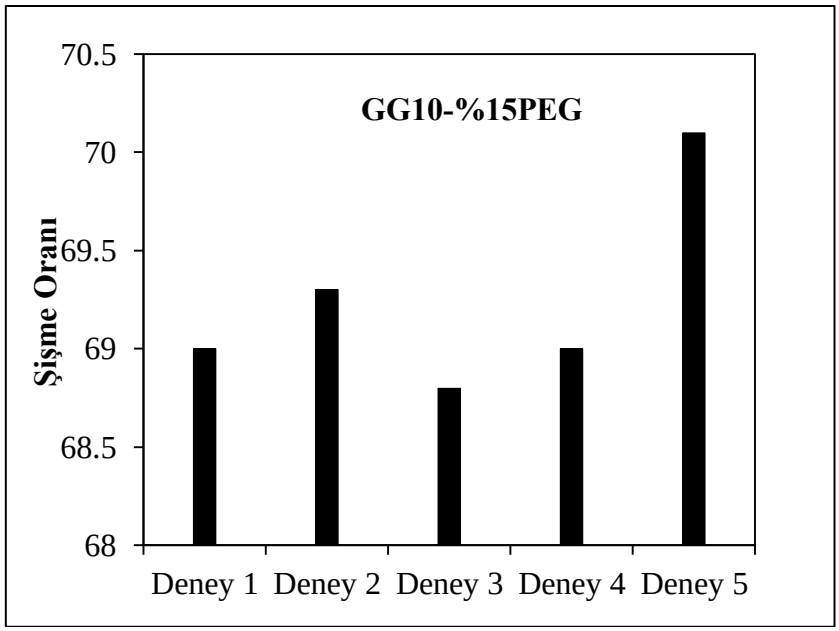


Şekil 4.82. Genleşebilir grafitin PEG varlığında üretilen kaplamanın alev dayanım özelliği üzerine etkisi

Şekil 4.83'de ise GG'in kaplamaların şişme kapasitesine olan etkisi görülmektedir. Önceki bölümlerde yer alan sonuçlarla örtüşür şekilde GG, kaplamaların daha az şişmesine ancak daha kuvvetli bir çar yapısı oluşturmasına sebep olmaktadır (Gardelle ve ark., 2013a).

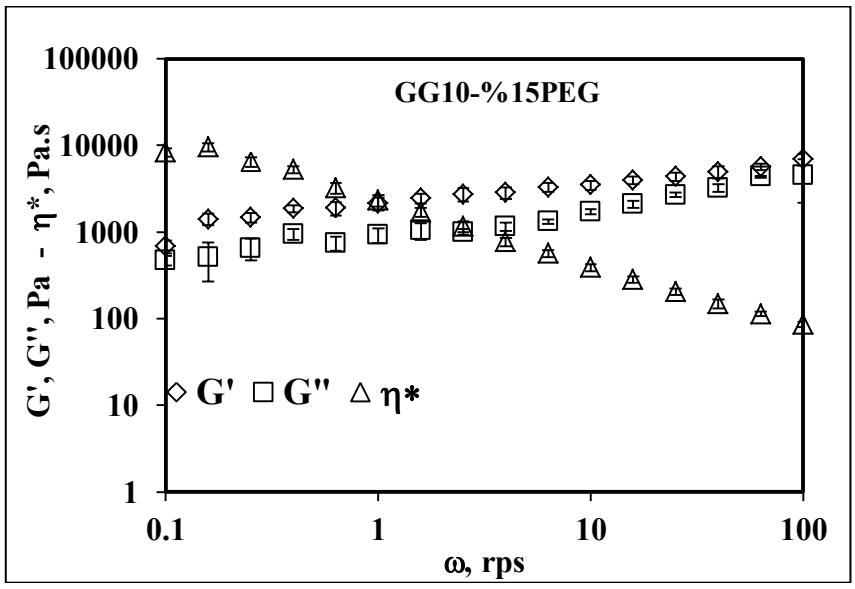
Wang ve ark., 2010c'da yaptıkları bir çalışmada PEG ve GG arasındaki etkileşimi vurgulamaktadır. Genleşebilir grafitlerin, kaplama formülasyonunda çabuk topaklandığını ve bu durumun çar tabakasında istenmeyen gözenek büyüklükleri

oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Aynı çalışmada, GG'leri PEG ile modifiye ederek kullanmışlar ve sonrasında daha yüksek alev dayanım özelliklerinin ortaya çıktığını tespit etmişlerdir.



Şekil 4.83. Genleşebilir grafitin PEG varlığında üretilen kaplamanın şişme oranına etkisi

Şekil 4.84'de ise GG'nin, süspansiyonların akış özelliğine olan etkileri yer almaktadır. Frekans tarama testi ile elde edilen süspansiyonun dinamik viskozitesinde ani bir artış görülmektedir.

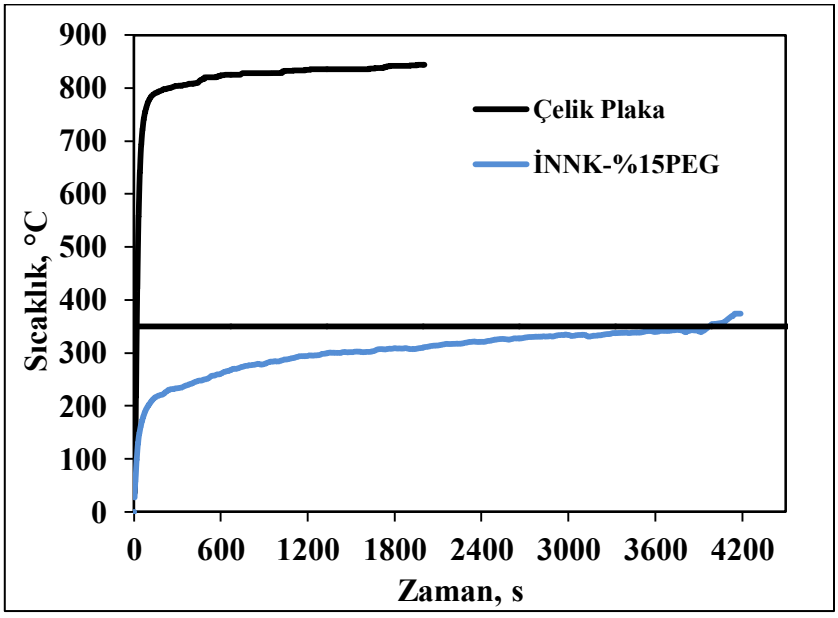


Şekil 4.84. Genleşebilir grafitin PEG varlığında üretilen süspansiyonun saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi

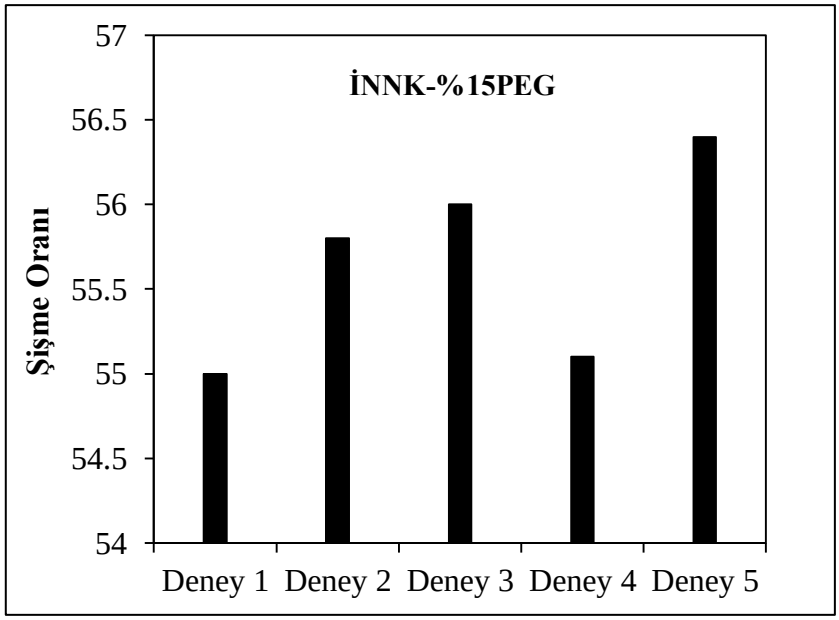
4.5.4. Nanokilin alev geciktiricilik ve viskoelastik özelliklere etkisi

Çalışmanın bu kısmında, kaplamaların alev dayanım direncini önemli ölçüde yükselten C30B nanokili kullanılarak, PEG varlığında 4.Seri intumesan alev geciktirici nanokompozit kaplamaların üretimi yer almıştır (Çizelge 3.10).

Şekil 4.85'te alev dayanım özelliği görülen kaplama, ağırlıkça %4,45 miktarında C30B içermektedir. Mekanik özellik açısından, üçüncü seri kaplama üretimi çalışmalarıyla elde edilen İNNK6 nanokaplaması ile doğru bir kıyasın yapılabilmesi amacıyla, sadece epoksi reçine içindeki nanokil miktarının bu formülasyonda da eşdeğer olabilmesi için %4,45 nanokil eklenerek kaplama elde edilmiştir. Çünkü, bu kompozisyonda epoksi reçine miktarının belli bir kısmı azaltılarak PEG eklenmiştir. Sıcaklık profili incelendiğinde, 3968 saniyede eşik sıcaklık değerine ulaştığı gözlenmektedir. Alev dayanım testlerinde, homojen bağlayıcı sisteminin oluşup oluşmadığının kontrolü için ve şişme kapasite özelliğinin örnekler arasındaki değişkenliğini gözlemlemek amacıyla tekrarlanan 5 kaplama örneğinin sonuçları Şekil 4.86'da görülmektedir.



Şekil 4.85. Nanokilin, PEG varlığında üretilen kaplamanın alev dayanım özelliği üzerine etkisi

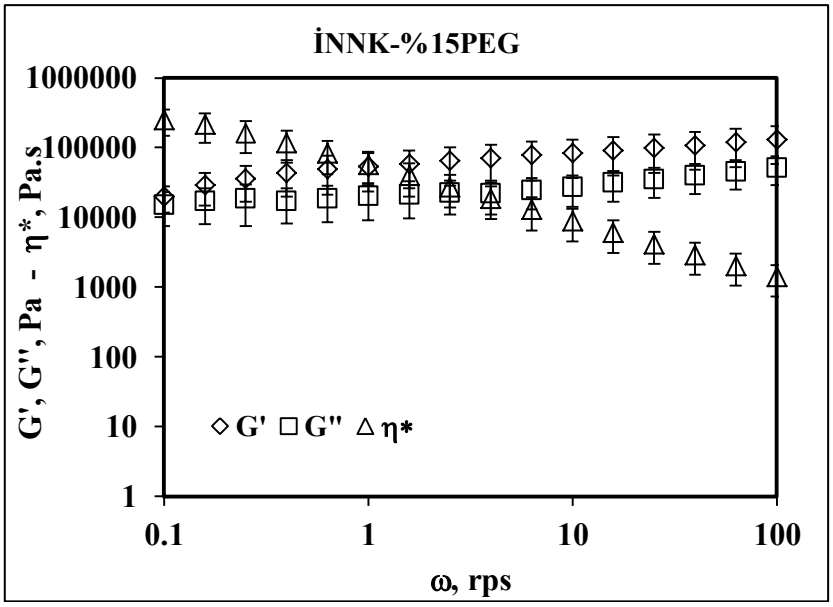


Şekil 4.86. Nanokilin, PEG varlığında üretilen kaplamanın şişme oranına etkisi

PEG varlığında üretilen kaplamaların test sonuçlarında anlamlı farklılıklar elde edilmiş olup, en iyi sonuç benzer şekilde nanokil içeren kaplamalar ile elde edilmiştir. Nanokil içeren kaplamalarda, aralanmış yapılardaki nanokiller, nanoskalada Si-O-Si ağları oluştururlar ve seramik benzeri davranış göstererek çarların termal stabilitesini artırırlar (Wang ve ark., 2010b; Gardelle ve ark., 2012). Ayrıca, bu çalışmada kullanılan yüzey aktif maddenin, polimer ve nanokil arasındaki kuvveti düşürerek daha iyi dispersiyon ortamı yaratması, pozitif özelliklerin ortaya çıkışındaki etkenlerden biridir. Çünkü, yüzey aktif maddede bulunan (-COOH) grupları ile nanokil üzerindeki (-OH) grupları bağlanabilirler ve yüzey aktif maddenin uzun zincirleri, nanopartikülleri boşluk sterik etkisinden uzak tutarlar (Wang ve ark., 2010b).

Şekil 4.87'de nanokil ile üretilen süspansiyonların dinamik özellikleri yer almaktadır. ω=0,1 rad/s frekans değerinde 249572 Pa.s olarak ölçülen dinamik viskozite ω=100 rad/s frekans değerinde 1402 Pa.s olarak kaydedilmiştir.

Kaplamaların tümünün genel olarak reolojik bulguları değerlendirildiğinde, sanki-plastik akışkan grubuna girip kesme incelmesi davranışına sahip oldukları görülmektedir. Açısal hız arttıkça tümünün dinamik viskozitesi azalmaktadır.

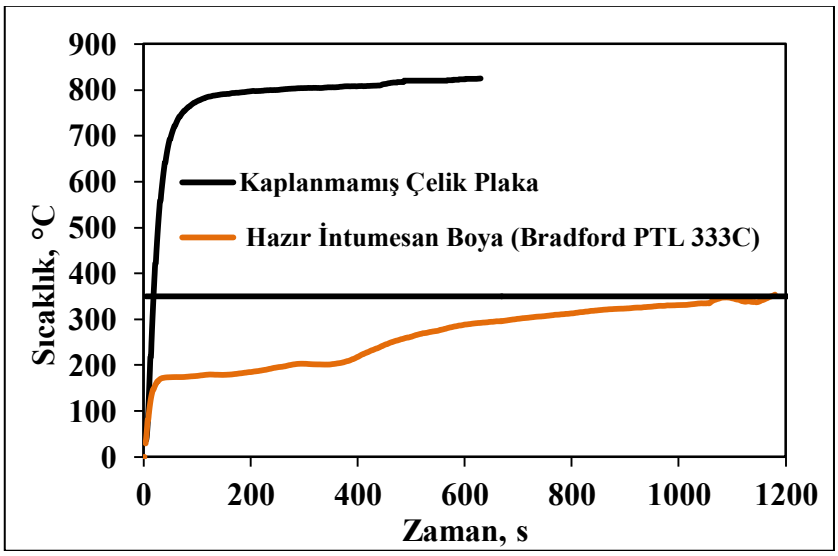


Şekil 4.87. Nanokilin, PEG varlığında üretilen süspansiyonların saklanan modül ve dinamik vizkozite değerlerine etkisi

4.6. Ticari Bir İntumesan Boyanın Alev Dayanım ve Viskoelastik Özellikleri

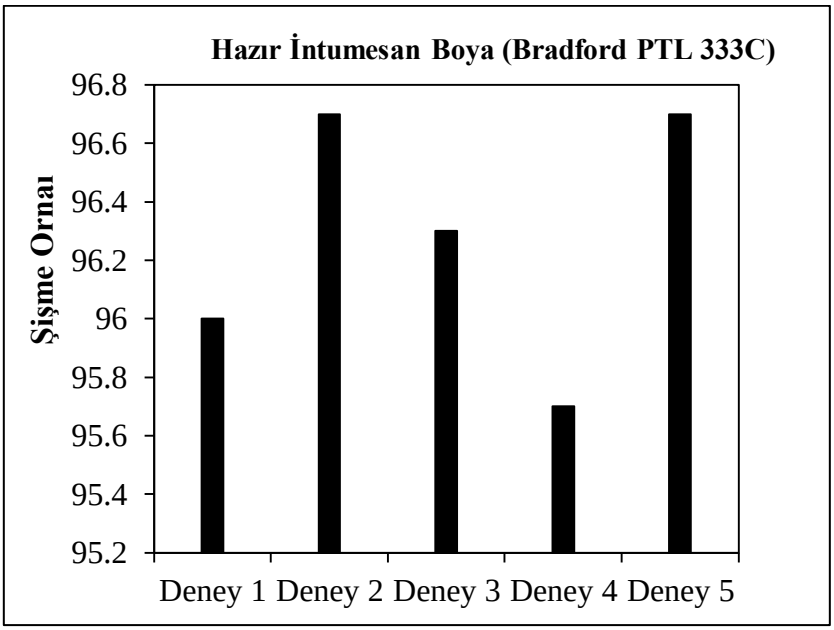
Bu kısımda, ticari bir intumesan boya olan Bradford PTL 333C'nin aleve dayanım direnci ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, üretilen kaplama özellikleri ile kıyaslanmıştır.

Şekil 4.88'de matrisi epoksi reçine olan bu boyanın eşik sıcaklık değerine ulaşma zamanı 1170 saniyedir. Ancak bu boyanın, ilk 400 saniyede 200°C sıcaklığa bile ulaşmadığı ve çok düşük sıcaklık profiline sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.88. Hazır intumesan boyanın zamana karşı sıcaklık profili

Şekil 4.89'a bakıldığında ise bu boyanın şişme kapasitesi değerleri görülmektedir. Son derece yumuşak ve uçucu köpüksü bir çar yapısı oluşturarak yüksek şişme oranına sahip olmuştur.



Şekil 4.89. Hazır intumesan boyanın şişme oranı

Aşağıdaki çizelgede üretilen kaplamaların ve hazır intumesan boyanın alev dayanım testi sonuçları karşılaştırılmıştır.

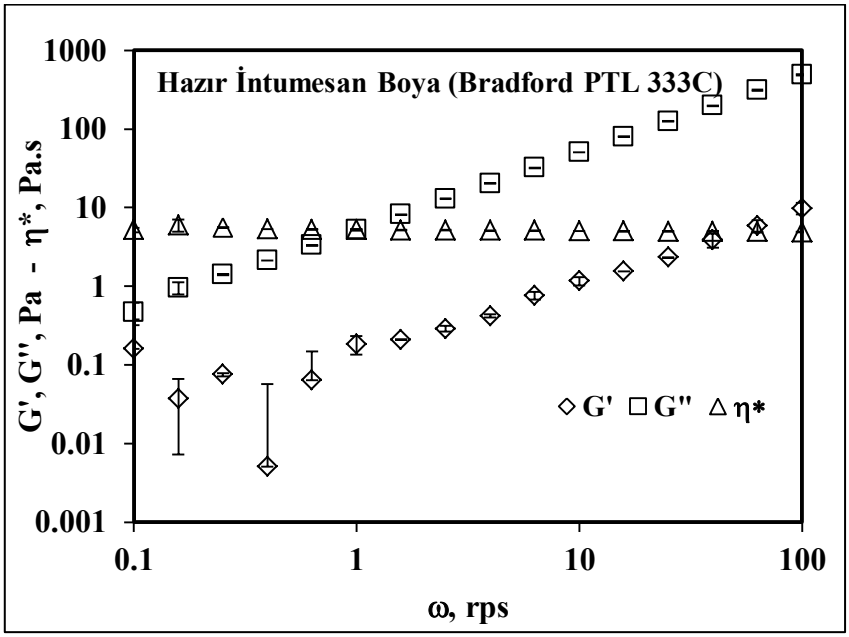
Çizelge 4.4. Üretilen kaplamaların ve hazır intumesan boyanın alev dayanım özellikleri

Kaplama	Eşik Sıcaklığa Ulaşma Zamanı
1.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (TAG50)	230 saniye
2.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (GG10)	660 saniye
3.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK6)	3282 saniye
4.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK-%15PEG)	3968 saniye
Hazır İntumesan Boya (Bradford PTL 333C)	1170 saniye

Şekil 4.90'da uzama tarama testi ile lineer viskoelastik özellik gösterdiği bölge tespit edildikten sonra, frekans tarama testi gerçekleştirilmiş ve saklanan modül, kayıp modül ve dinamik viskozite değerleri bu grafikte gösterilmektedir.

ω=0,1 rad/s frekans değerinde 5,12 Pa.s olarak ölçülen dinamik viskozite ω=100 rad/s frekans değerinde 4,89 Pa.s olarak kaydedilmiştir. Dinamik viskozitede, herhangi bir azalma gözlenmemiştir. Saklanan modülü, kayıp modül değerinden daha küçük

değerler almaktadır ve dinamik viskozite değerleri, değişen frekanstan bağımsız olduğu için bu boyanın Newtonian akış davranışı gösterdiği söylenebilir.



Şekil 4.90. Hazır intumesan boyanın viskoelastik özellikleri

Bu boyanın, çelik plakalar üzerine uygulanma şekli, boya film aplikatörü ile gerçekleştirilmiş ancak reolojik değerleri ve akış özellikleri de dikkate alındığında spreyleme yada püskürtme gibi alternatif uygulama yolları da kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

Kaplama ve boya üretiminde sedimentasyon durumu çok kritik bir parametre olması sebebiyle, kaplamaların üretiminin üzerinden belli bir süre geçtikten sonra reoloji testleri tekrarlanmış herhangi bir çökme olayı gözlenmemiştir.

4.7. Üretilen Kaplamaların Karakterizasyonu

Çalışmanın bu kısmında, üretilen kaplamaların bazı karakterizasyon analiz sonuçları yer almaktadır.

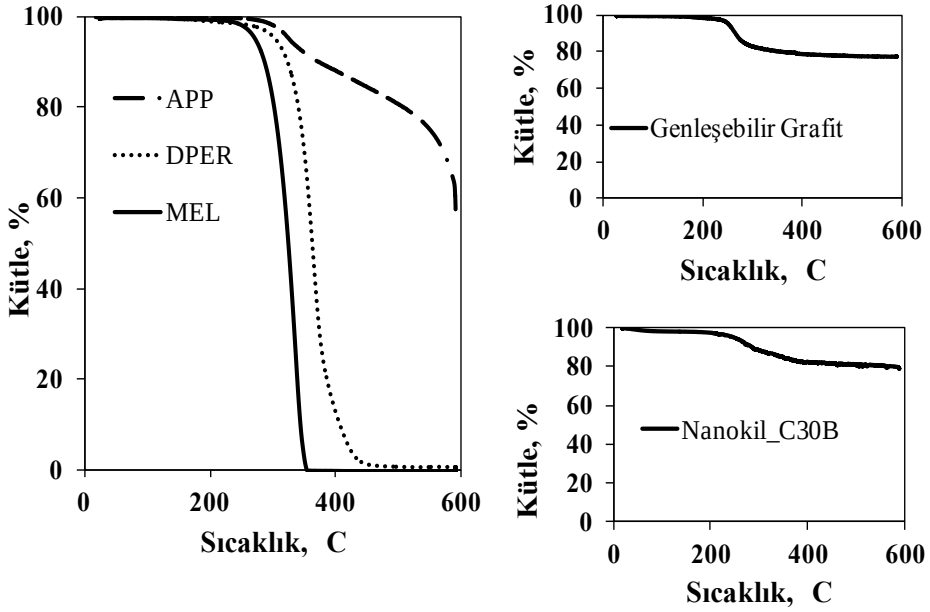
4.7.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Alev geciktirici katkı maddelerinin etkilerini ortaya koymak amacıyla alev dayanım testinin yanısıra, ürünlerin ısıl dayanımlarının incelenmesi için TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde, formülasyonda kullanılan intumesan alev geciktirici katkı maddelerinin, kaplamalara temel teşkil eden epoksi reçine-%10 inceltici ve epoksi-%15 PEG örneklerinin, hazırlanan intumesan alev geciktirici kaplamaların ısıl dayanımları ve bozunma davranışlarını belirten TGA analizi sonuçları verilmiştir.

Şekil 4.91 incelendiğinde amonyum polifosfat (APP) için 290°C'nin altında çok önemli kütle kaybı görülmemektedir. 290-500°C aralığında ise %20 kütle kaybına uğramıştır. Bu sıcaklıklarda, APP bozunarak ortama amonyak, su ve fosforik asit verir. Dipentaeritritolün (DPER) bozunması moleküllerarası yada molekül içi dehidrasyon, hidrojenasyon, çarlaşma ve kimyasal bağların kırılması ile ilişkilendirilebilir (Du ve ark., 2009). Melamindeki kütle kaybı, sıcaklık 290-300°C'ü aştığında hızla meydana gelir ve ortama serbest amonyak vermesiyle gerçekleşir. Eğer reaksiyon alev dayanım testleri koşullarında olduğu gibi hava veya oksijen ortamında gerçekleştirilirse, o bölgede NH_3 oksijen konsantrasyonunu seyreltir ve mikroporoz yapıda çar tabakasını oluşturarak şişme olayına katkıda bulunur (Gu ve ark., 2007).

Genleşebilir grafitin bozunması 180°C civarındadır. Bozunma hızı, 400°C üzeri sıcaklıklarda yavaşlar ve geriye kalan çar 600°C'ye kadar stabildir. Grafit yapısı, aralarında çeşitli gazların dağılımına izin veren hekzagonal karbon tabakalarından oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, bu tabakalanmış yapıdan gaz molekülleri kaçarlar ve geri dönüşümü olmayan bir genleşmeye uğrarlar (Li ve ark., 2007).

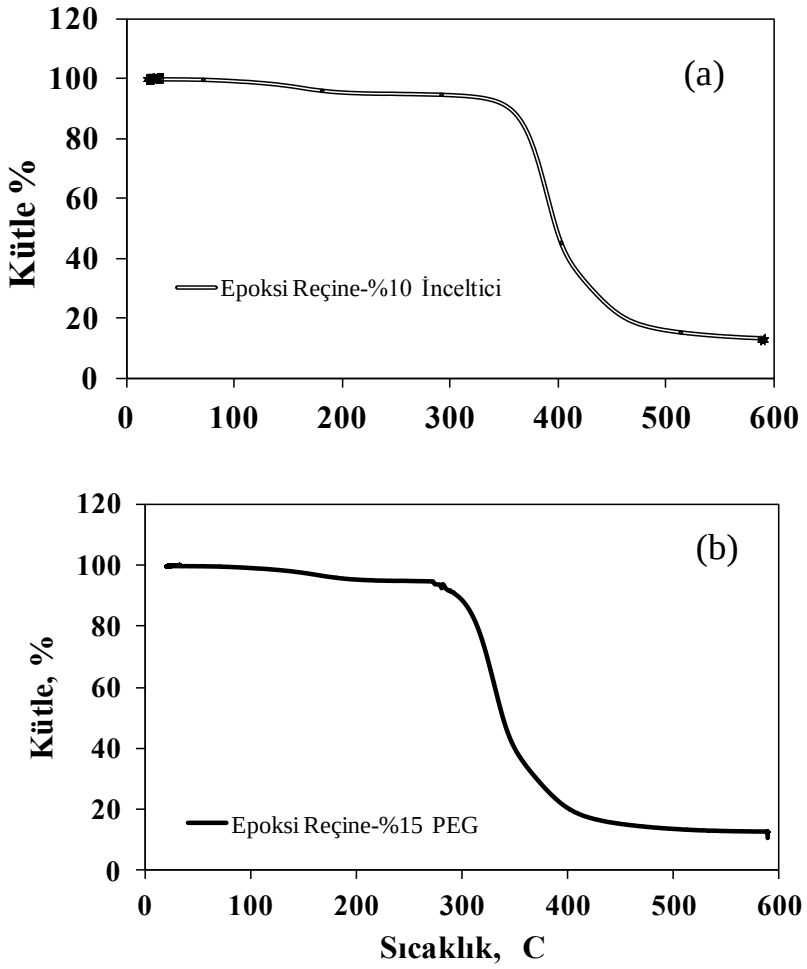


Şekil 4.91. APP, DPER, MEL, GG ve nanokilin termal bozunma eğrileri

Aynı grafikte, sıcaklık fonksiyonuna göre nanokilin bozunma davranışı görülmektedir. Nanokilin bozunması, 230-400°C aralığında meydana gelmektedir ve az miktardadır, çünkü 600°C'ye kadar kütlesinin sadece %20'sini kaybetmektedir. Kütle kaybı, organo-modifiye olan kil yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan metil, tallow, bis (2 hidroksietil) grubunun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu modifikasyon prosesi, nanokil tabakalarının araya katılma (interkalasyon) yada dağılma (eksfoliye) proseslerine yardımcı olur. Bu sonuç, karıştırma işlemlerinde, ortam sıcaklığının 230°C'yi aşmaması gerektiğine işaret etmektedir.

Killerin yapısında bulunan su, genel olarak adsorplanmış su ve kristal örgü suyu olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Adsorplanmış su, 100-150°C dolaylarında, kristal örgü suyu ise 400-450°C dolaylarında uzaklaştırılabilmektedir. Adsorplanmış su, yüzey suyu ve bağ suyu olmak üzere iki çeşittir. Bağ suyu, kil yapısındaki Si−O−Si veya Al−O−Al bağları tarafından adsorplanan sulardır. Yüzey suyu ise oksijen ve hidroksil düzlemlerine zayıf olarak adsorplanmış sudur (Gemeay, 2002; Erdem, 2010).

Şekil 4.92-a ve 4.92-b'de kürleştirilmiş epoksi reçine-%10 inceltici ve epoksi reçine-%15 PEG karışımlarının termal bozunma eğrileri verilmiştir. 600°C sıcaklık sonunda, epoksi reçinenin inceltici ile oluşturduğu karışım %12,61 çar bırakırken, PEG ile olan karışımı %9,9 çara sahip olmuştur.

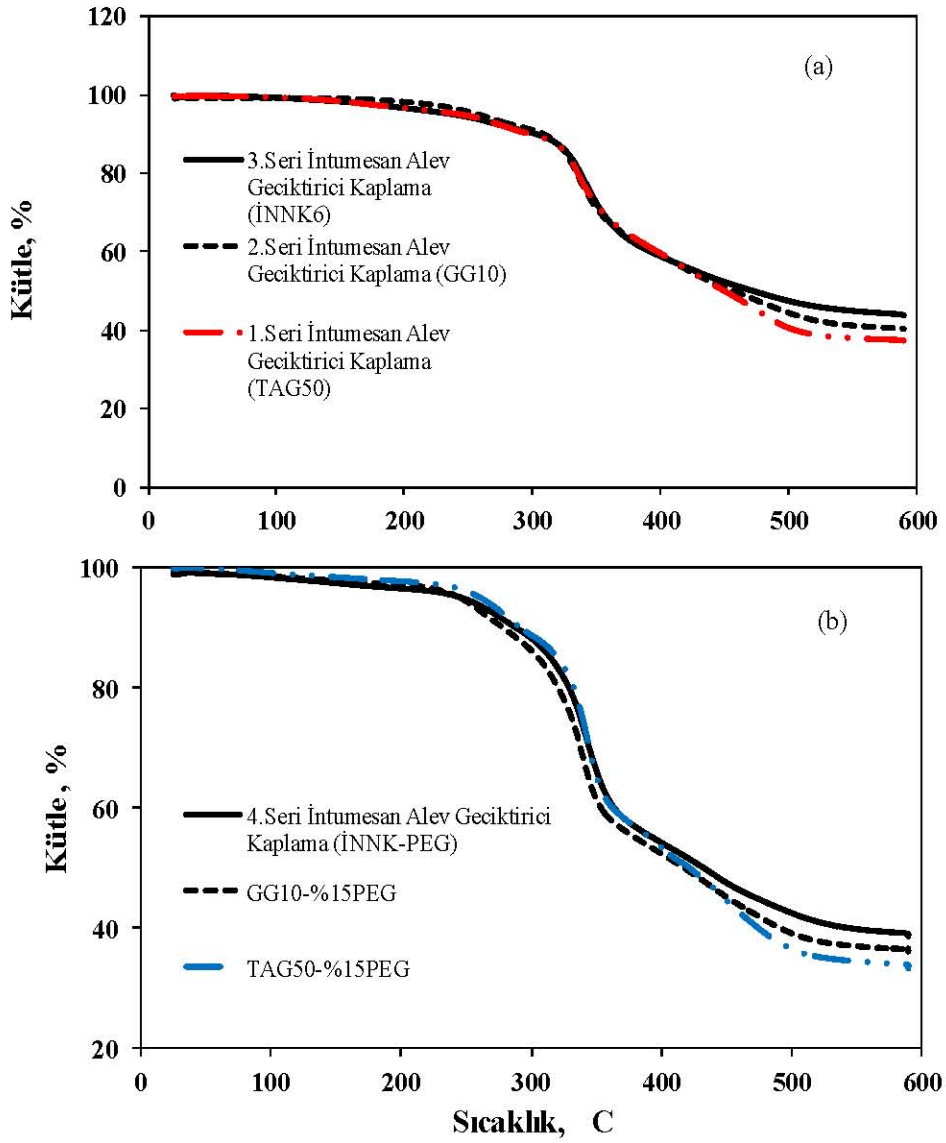


Şekil 4.92. İnceltici ve PEG içeren epoksi karışımının termal bozunma eğrileri

Şekil 4.93-a'da birinci (TAG50), ikinci (GG10) ve üçüncü seri intumesan kaplamaların (İNNK6) bozunma eğrileri görülmektedir. Bu kaplamaların bozunma davranışları, 100-420°C aralığında birbirine benzerdir. Saf epoksi reçine ile kıyaslandığında intumesan formülasyonların daha önceki sıcaklıklarda bozunmaya başlaması APP, DPER, MEL ve GG gibi alev geciktirici katkı maddelerinin etkisiyledir. 420°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bu üç kaplamanın davranışı değişim göstermektedir.

Sadece alev geciktirici katkı maddelerinin oluşturduğu birinci seri kaplama, %37,1 miktarında çara sahip olurken, tüm alev geciktirici maddelerin yanında genleşebilir grafit eklenmesiyle oluşturulan ikinci seri kaplama %40,2 çar bırakmıştır. Nanokilin yer aldığı yüksek ısıl dayanım özelliğine sahip üçüncü seri kaplama ise en yavaş bozunma hızıyla %44 miktarında çar bırakmıştır. Üçüncü seri kaplamanın (İNNK6) en yüksek miktarda çar bırakması ve en yavaş bozunma hızına sahip olması,

içeriğinde ısı etkenine karşı ısı ve kütle transferine olanak vermeyen nanokil bulundurması sebebiyledir. Bu sonuçlar, malzemelerin alev dayanım dirençleri ile örtüşmektedir.

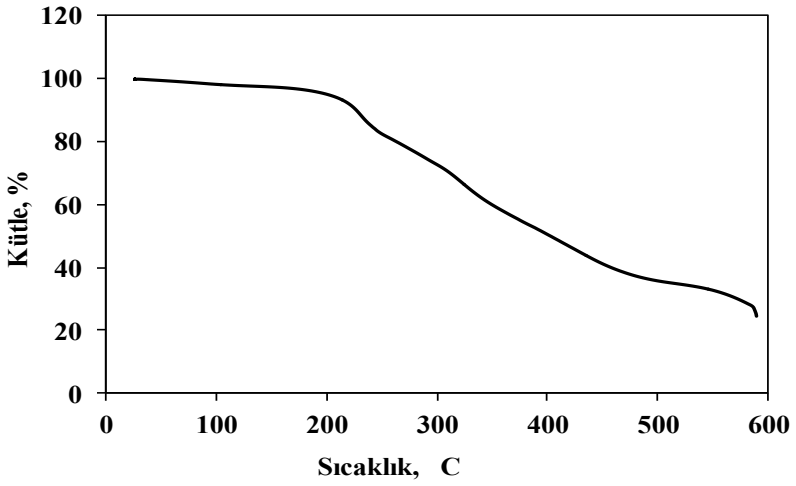


Şekil 4.93. Kaplamaların termal bozunma eğrileri

Özellikle, bu aşamada ağırlık kaybı az olan kaplamalarda kullanılan tüm kimyasal maddelerin, örneklerin kömürleşme oranını arttırarak yanma miktarını azalttığını söylemek mümkündür. Kaplamalarda kömürleşmiş kısım artıkça yanma olayı zorlaşmakta, bu kısım bariyer görevi yaparak yanmayı sınırlandırmaktadır.

Şekil 4.93-b'de TAG50-%15PEG, GG10-%15PEG ve İNNK-PEG (dördüncü seri kaplama) örneklerinin bozunma eğrileri yer almaktadır. Bu kaplama sonuçlarında yukarıdaki açıklanan duruma benzer şekilde bir seyir izlenmektedir.

Örneklerin, sırasıyla bıraktıkları çar miktarı %33,7; %36,4; %40'tır. Bu sonuçlar Şekil 4.93-a'da yer alan kaplamalardan çok farklılık göstermemektedir. Aradaki fark, epoksi reçine miktarının bir kısmının yerini alan PEG'ten kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar içinde nanokil ile hazırlanan dördüncü seri kaplamanın bozunma hızının en düşük olması ve bıraktığı yüksek çar miktarı, alev dayanım testleriyle de uyum göstermektedir.



Şekil 4.94. Hazır intumesan boyanın termal bozunma eğrisi

Şekil 4.94'de epoksi temelli hazır intumesan boyanın bozunma eğrisi görülmektedir. 600°C sıcaklık sonunda kütlesinin yaklaşık %76'sını kaybetmiştir. Kompozisyonu detaylı olarak verilmeyen, bu boyanın kütle kaybı eğrisi ürettiğimiz kaplamaların TGA eğrilerinden çok farklı değildir.

4.7.2. Mekanik özellikler

4.7.2.1. Çekme testi

ASTM 638 standartlarına göre hazırlanmış $16x10^{-6}$ m^2 alanına sahip kürleştirilmiş kaplama örneklerine uygulanan bu test, (0,04 mm/s) hızıyla

gerçekleştrilmiş ve bu kuvvete karşı malzemedeki değişimler kaydedilmiştir. Young's modülü, gerilim-uzama (stress-strain) eğrisinin eğiminden hesaplanmıştır. Çekme tokluğu (Tensile Toughness) ise gerilim-uzama eğrisinin altında kalan alandan hesap edilmiştir.

Çizelge 4.5. Kaplamaların çekme testi sonuçları

Örnek	Tokluk (MPa)	Young's Modülü (GPa)
Epoksi Reçine -%10 İnceltici	4,45 ±0,02	2,05 ±0,001
Epoksi Reçine-%15PEG	0,697 ±0,03	0,0443±0,001
1.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (TAG50)	1,42±0,060	2,00 ±0,034
2.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (GG10)	0,22 ±0,046	2,12 ±0,056
3.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK6)	0,054 ±0,050	2,16 ±0,078
TAG50-%15PEG	0,711±0,050	0,058±0,025
GG10-%15PEG	0,589±0,035	0,189±0,050
4.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK-%15PEG)	0,541±0,060	0,258±0,015
Hazır İntumesan Boya (Bradford PTL 333C)	0,0188±0,020	10±0,035

Çizelge 4.5'de kaplamaların Young's modülü ve tokluk değerleri yer almaktadır. Epoksi-%10 inceltici örneğinin modülü 2,05 GPa iken, içinde yüksek oranda alev geciktirici katkı maddesi bulunduran kaplamaların (TAG50, GG10 ve İNNK6) modülleri çok değişmemiş ve görülen yükselme az miktarda olmuştur. Aynı kaplamaların toklukları karşılaştırıldığında ise bir düşüş gözlenmektedir. Yüksek konsantrasyondaki partiküller, malzeme içinde bir stress oluşturarak bağlayıcı ile arayüzey etkileşimini etkileyip malzemenin kuvvete karşı absorblayacağı enerjiyi düşürmektedir. Akma verimi (yield point) bölgesinde bir pik oluşumu söz konusu değildir. Her üç kaplama için gerilim-gerinim eğrileri benzer şekildedir. Saf epoksi reçineye kıyasla, kaplamalara ait sonuçların bu şekilde olması, muhtemelen formülasyonda bulunan yüksek miktardaki katkılar sebebiyledir.

Epoksi-PEG karışımının Young's Modülü epoksi-inceltici karışımı ile kıyaslanırsa PEG'in etkisi hemen anlaşılmaktadır. İnceltici ile hazırlanan kaplamalara

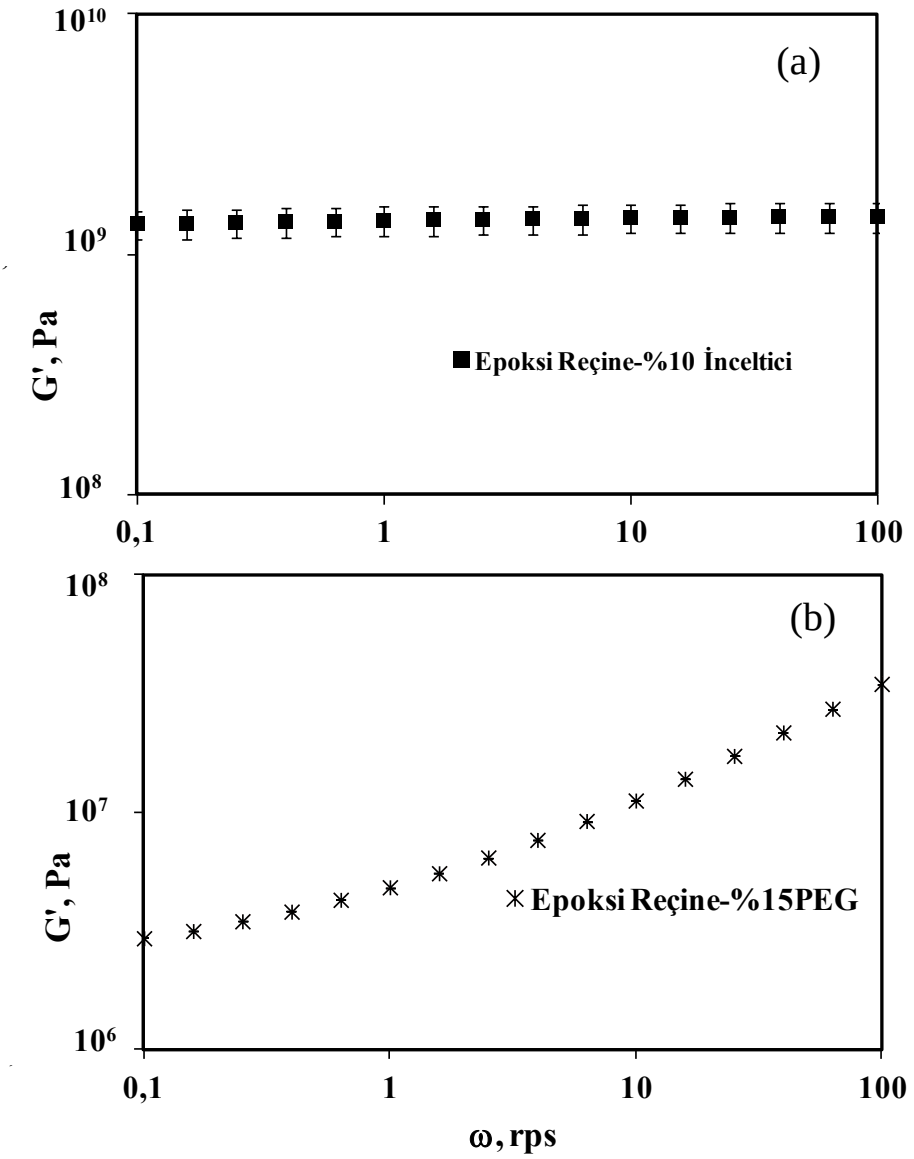
göre hem tokluk hem de Young's Modül değerleri daha düşüktür. Genel olarak da sert ve kırılgan malzemelerin Young's modülü yüksek, yumuşak malzemelerinki ise düşüktür.

PEG bulunduran kaplamaların Young's Modül değerleri artarken tokluk değerleri düşmektedir. PEG ile hazırlanan bu kaplamalar, kendi aralarında kıyaslandığında nanokilin iki kat artışa neden olduğu görülmektedir. Malzemelere kil eklendikçe ve özellikle konsantrasyonu artırıldıkça çekme direnci ve uzama değeri azalır, Young's Modül değeri artar (Oh ve ark., 2005). Elastik modüldeki bu artış, nanoboyuttaki killerin eksfoliye olup, polimer zincirlerinin kuvvet altında elastik-plastik deformasyonunu sınırladığına ve epoksi matrisi ve partiküller arası kuvvetli bir arayüzey adezyonu oluşturduğuna işaret etmektedir.

4.7.2.2. Frekans tarama testi

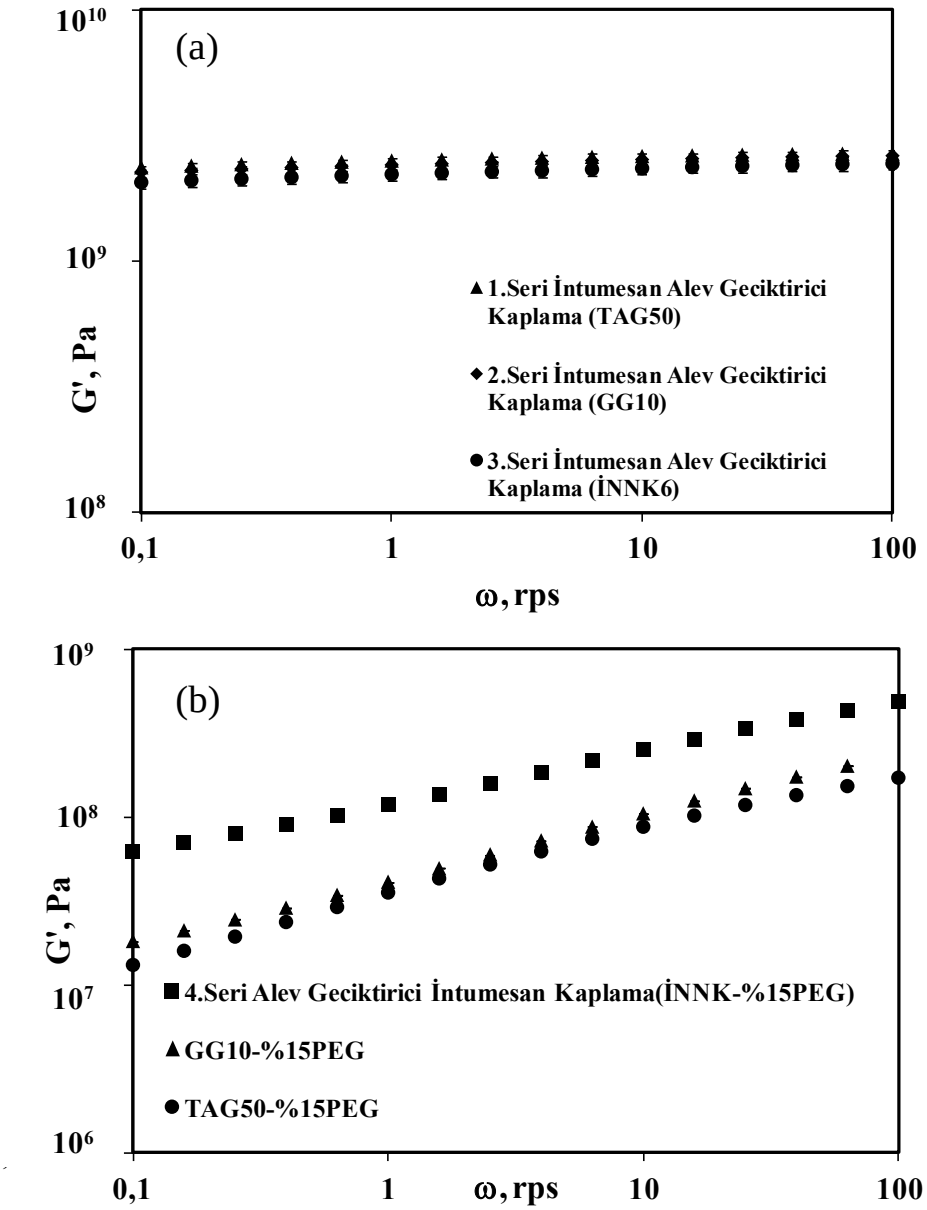
Malzemelerin viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan bu deneyler için örnekler 8x2x40 mm boyutlarındaki kalıplarda kürleştirilerek hazırlanmıştır. Malzemelerin %0,0001–0,2 aralığında uzama tarama testleri yapılmış, sonrasında frekans tarama test sonuçları gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.95'de epoksi reçinenin inceltici ve PEG ile olan karışımlarının oda sıcaklığında kürleştirilerek oluşturulan kompozitlerinin dinamik (lineer viskoelastik) özellikleri görülmektedir. 0,1–100 rps frekans aralığında epoksi reçine-%10 inceltici örneği frekansa duyarlı değilken, aynı aralıkta epoksi reçine-PEG örneği değişen frekansa hassastır. Bu farkın nedeni, plastikleştirici etkisi olan PEG'in malzemenin esnekliğini değiştirmesindendir. ω=0,1 rad/s frekans değerinde inceltici içeren epoksi örneğinin elastik modülü 1,61 x10^9 Pa iken, PEG içeren kompozitin elastik modülü çok düşmüş ve 2,95 x10^6 Pa değerini almıştır. Bu değer, ω=100 rad/s frekans değerinde 3,47 x10^7 Pa değerine kadar çıkmıştır. Bu değerler sonucunda, epoksi reçinenin kırılganlığının büyük ölçüde azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.95. Epoksi reçinenin inceltici ve PEG ile hazırlanan karışımının elastik modül değerleri

Şekil 4.96-a ve b'de ise hazırlanan kaplamaların viskoelastik özellikleri görülmektedir. Bu örnekler, oda sıcaklığında yapılan kürleştirme işleminden sonra frekans tarama testine tabi tutulmuştur. Grafik incelendiğinde 0,1–100 rps frekans aralığında; içeriğinde PEG olmayan kaplamaların değişen frekanstan bağımsız hareket ettiği, ancak PEG ile hazırlanan kaplamaların elastik modül değerlerinin bu aralıkta artış gösterdiği görülmektedir.

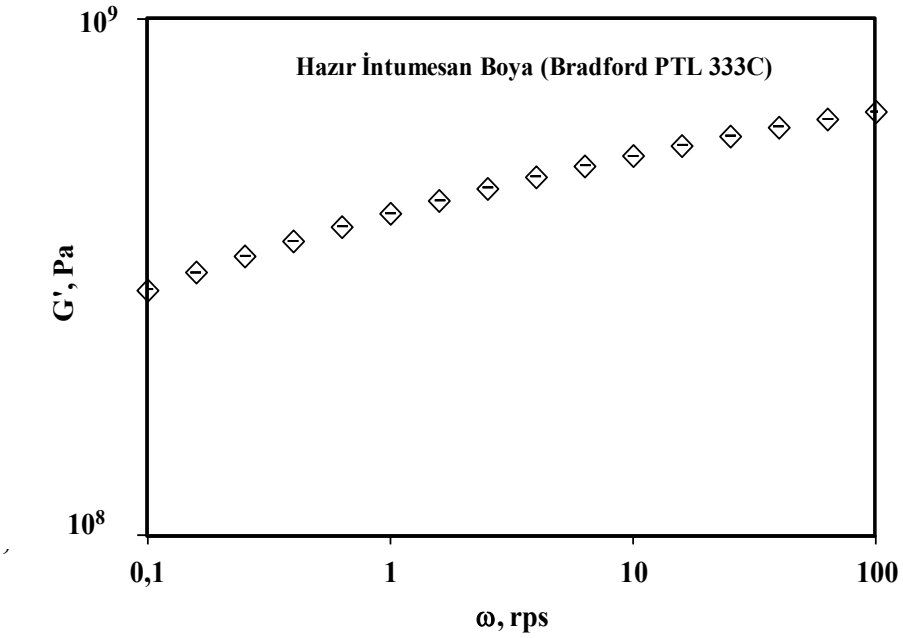


Şekil 4.96. Kaplamaların saklanan modül değerleri

İlk üç seri kaplamanın (TAG50, GG10, İNNK6) elastik modülleri, ω=0,1 rad/s frekans değerinde, sırasıyla 2,7; 2,6 ve 2,3 GPa değerindedir. $1{,}9\text{x}10^{-2}$; $3{,}0\text{x}10^{-2}$ ve $3{,}4\text{x}10^{-2}$ değerleri ise bu kaplamalar için hesaplanan faz farkı (Tan δ) değerleridir. Daha önce bahsedildiği gibi tüm üç formülasyon da partiküllerin hacim fraksiyonu ϕ=0,4 değerine eşit olacak şekilde hazırlanmıştır. Viskoelastik özelliklerin oluşumunda üç ihtimalden bahsedilebilir; birincisi çapraz bağlanma derecesi, ikincisi katı fazın geometrisi ve boyutları, üçüncüsü ise bağlayıcı ve partiküller arasındaki etkileşimdir (Tutar-Kahraman ve ark., 2013). Elastiklik, malzemenin çapraz bağlanma yoğunluğu ile direk orantılıdır. Bu grafikte de nanokil içeren kaplamanın saklanan modülünün, diğer

iki kaplamadan düşük olması, kilin yüksek yüzey/hacim oranına sahip olması ve çapraz bağlanma yoğunluğunu düşürmesi sebebiyledir (Vural ve ark., 2010).

Nanokompozitlerin ve nanokaplamaların mekanik özelliklerinin geliştirilmesi işlemlerinde polimer faz ve katı partiküller arasındaki arayüzey etkileşiminin doğası son derece önemlidir. Polimerin katı partikülleri ıslatabilirliğinin (wettability) düşük olması malzemenin mekanik özelliklerini zayıflatır. Bu nedenle PEG'in kullanımı ile bu formülasyonların elastikliği önemli ölçüde değiştirilmiştir. TAG50-%15PEG örneğinin ω=0,1 rad/s frekans değerinde $1,32x10^7$ Pa olan saklanan modülü ω=100 rad/s frekans değerinde $1,72x10^8$ Pa değerine kadar çıkmıştır. Bu değerler arasında nanokil içeren kaplamanın (İNNK-%15PEG) elastik modül değeri, diğer iki kaplamadan daha yüksek çıkmıştır. Burada, nanokilin verimli dağılımı ve kompozitlerde ortaya çıkardığı üstünlük sağlayıcı özelliği için, bağlayıcı ortamının etkisinin önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.97. Hazır intumesan boyanın saklanan modül değerleri

Şekil 4.97'de hazır intumesan boyanın elastik modül değeri gösterilmektedir. Elastik modülü, ω=0,1 rad/s frekans değerinde $3x10^8$ Pa iken, ω=100 rad/s değerinde ise $6,66x10^8$ Pa değerine yükselmiştir.

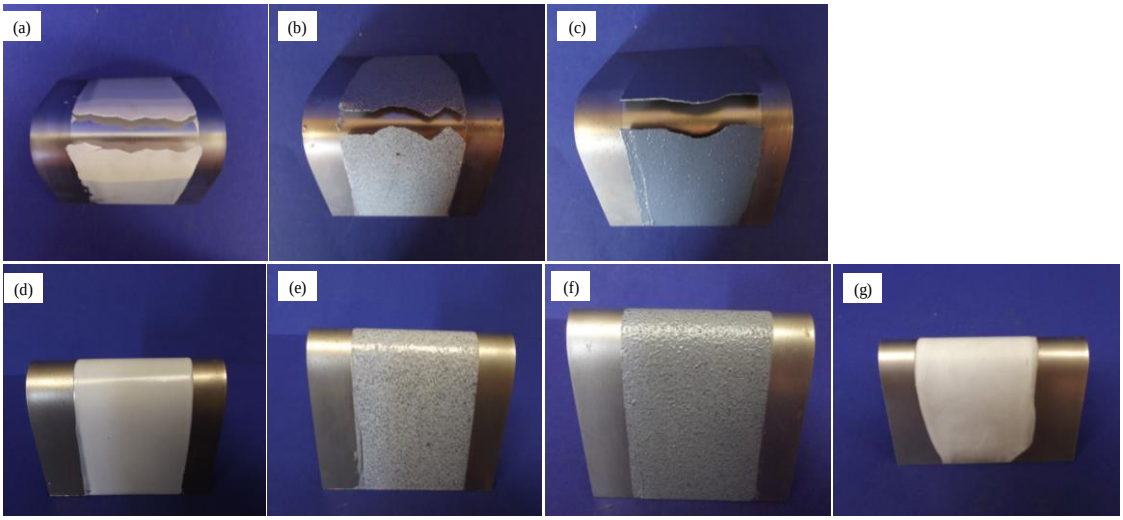
4.7.2.3. Endüstriyel mekanik testler

Endüstride, boya ve kaplama üretim aşamalarında tercih edilen test metodlarıdır. Çünkü çekme-koparma testlerinden ziyade boyaların inceliğine ve uygulanma şekline bu testler daha uygundur. Bu testlerde, sağlıklı sonuçlar için aynı testi sadece bir araştırmacının yapması gerekmektedir.

a) Mandrel eğilme testi

Bu test, kaplamaların eğilme ve bükülmeye karşı davranışlarını incelemek amacıyla yapılmaktadır. Her bir kaplama için farklı rotlarla yapılan bu test ile elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.6'da özetlenmiş ve kaplamaların eğilme sonucundaki durumları Şekil 4.98'de gösterilmektedir.

Şekil 4.98 incelendiğinde ilk üç seri kaplamanın en büyük çaplı rotta kırılma gösterdiği, ancak içeriğinde PEG bulunan kaplamaların en küçük çaplı rotta bile kırılmadığı, çatlamadığı ve herhangi bir deformasyonun oluşmadığı gözlenmektedir.

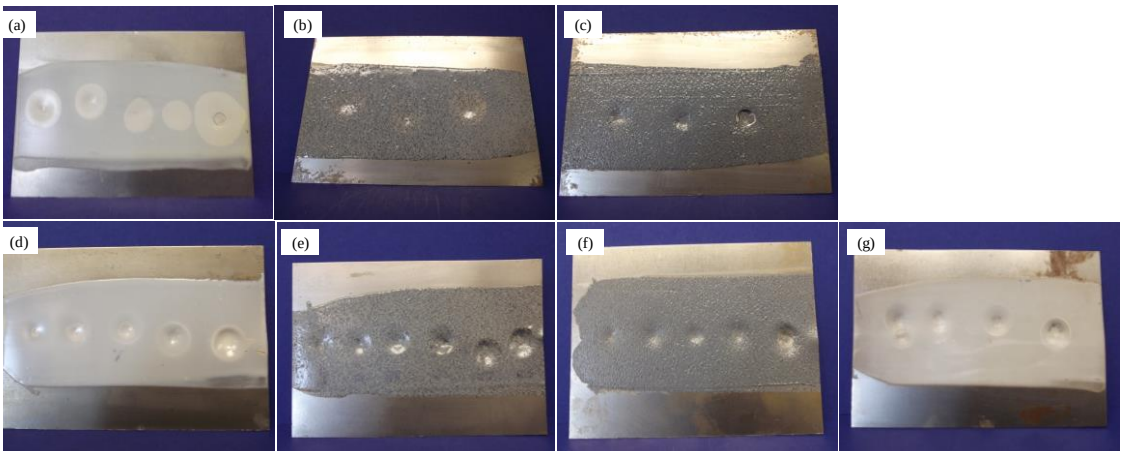


Şekil 4.98. Kaplamaların mandrel eğilme testi sonrasındaki görüntüleri (a) TAG50_Birinci seri kaplama (b) GG10_ İkinci seri kaplama (c) İNNK6_ Üçüncü seri kaplama (d) TAG50-%15PEG (e) GG10-%15PEG (f) İNNK-%15PEG_ Dördüncü seri kaplama (g) Hazır intumesan boya_PTL 333C

b) Darbe testi

Bu test, kaplamaların belirli bir ağırlıktaki (1 kg) darbeye karşı davranışlarını incelemek amacıyla yapılmaktadır. Her bir kaplama için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da özetlenmiş ve kaplamaların darbeden sonraki durumları Şekil 4.99'da gösterilmektedir.

Şekil 4.99 ve Çizelge 4.6 birlikte incelendiğinde ilk üç seri kaplamanın darbeye dayanımının çok düşük olduğu, ancak sonraki kaplamalarda PEG'in pozitif etkisinin darbeye dayanımında da ortaya çıktığı görülmüştür.

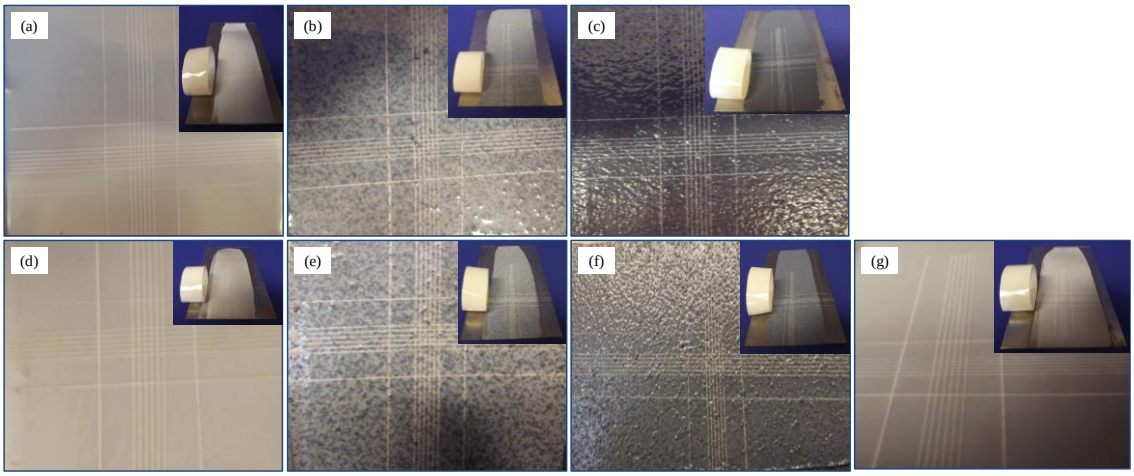


Şekil 4.99. Kaplamaların darbe testi sonrasındaki görüntüleri (a) TAG50_Birinci seri kaplama (b) GG10_ İkinci seri kaplama (c) İNNK6_ Üçüncü seri kaplama (d) TAG50-%15PEG (e) GG10-%15PEG (f) İNNK-%15PEG_Dördüncü seri kaplama (g) Hazır intumesan boya_PTL 333C

c) Adezyon testi

Adezyon testi, kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine cross-cut (çapraz kesme) aparatı aracılığıyla birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgilerin çizilip, ardından çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırılarak bandın çekilmesi ile yapılır ve test sonucu yüzeyden kopan film miktarı ile belirlenir.

Bu deneyin sonuçları, Şekil 4.100 ve Çizelge 4.6'da verilmektedir. Bu test sonucunda, tüm kaplamaların yapışma kuvvetinin çok yüksek olduğu, yapıştırılan bant sonrasında kaplamaların substrat yüzeyinden hiç ayrılmadığı ve herbirinin ASTM sınıflandırmasında en iyi gruba girdiği görülmektedir. Çapraz-kesme testleri, bütün kaplamalarda yapışmanın % 100 olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.100. Kaplamaların adezyon testi sonrasındaki görüntüleri (a) TAG50_Birinci seri kaplama (b) GG10_ İkinci seri kaplama (c) İNNK6_ Üçüncü seri kaplama (d) TAG50-%15PEG (e) GG10-%15PEG (f) İNNK-%15PEG_Dördüncü seri kaplama (g) Hazır intumesan boya_PTL 333C

Çizelge 4.6. Kaplamaların endüstriyel mekanik test sonuçları

Endüstriyel Mekanik Testler	**Mandrel Testi**	**Darbe Testi**	**Adezyon Testi**
Kaplama	**Kırılmaya Karşı Direnç**	**Yükseklik (cm)**	**ASTM Sınıfı**
1.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (TAG50)	2,54 cm	15,24	5B
2.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (GG10)	2,54 cm	17,78	4B
3.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK6)	2,54 cm	25,4	5B
TAG50-%15PEG	< 0,318cm	114,3	5B
GG10-%15PEG	< 0,318cm	127	4B
4.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK-%15PEG)	< 0,318cm	152,4	5B
Hazır İntumesan Boya (Bradford PTL 333C)	< 0,318cm	>152,4 (Kırılma yok)	5B

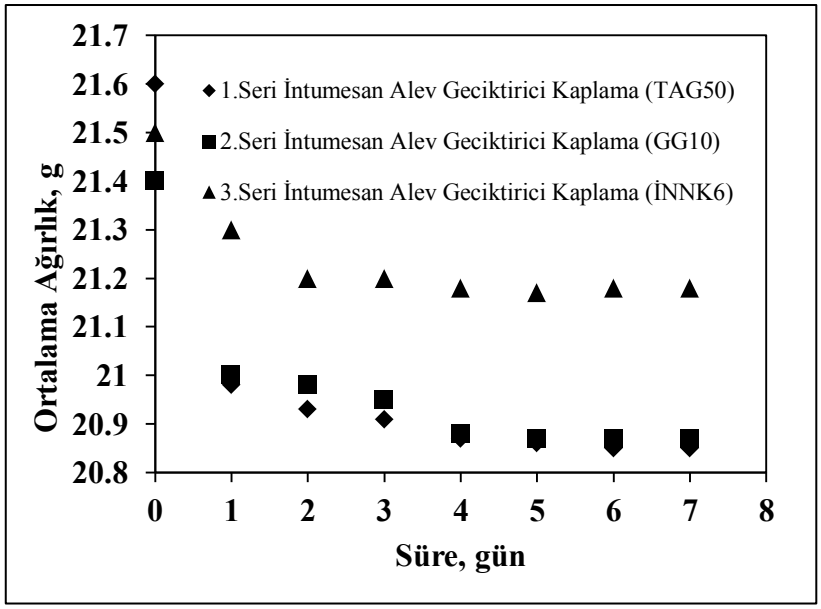
4.7.3. Çevresel koşullara dayanım testleri

4.7.3.1. Doğal kuruma testi

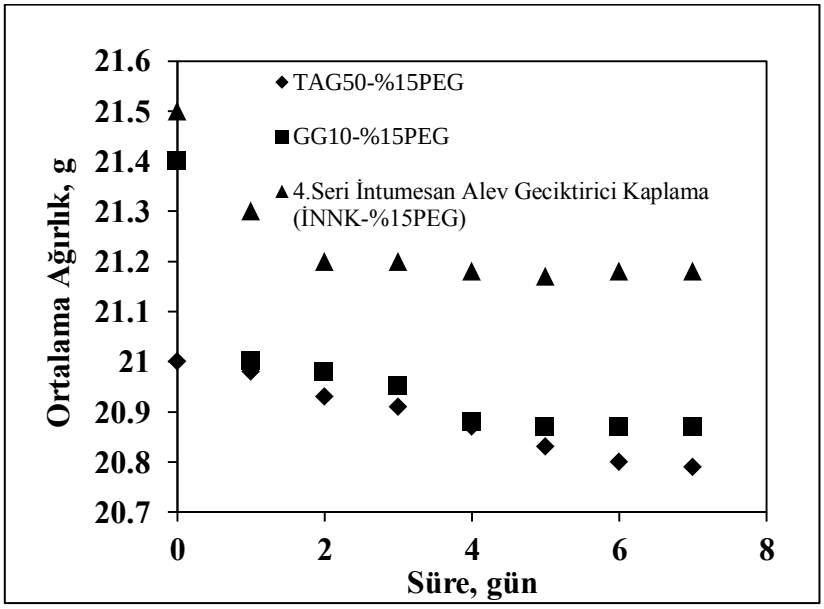
Doğal kuruma testi, kaplamaların oda şartlarında kürleştirilme prosesinden sonra ağırlıklarındaki değişimin ölçülmesi ile yapılmıştır. Güne karşı kuruma profilleri belirlenen kaplamaların nemden etkilenmediği tespit edilmiştir.

Şekil 4.101'de nanokil içermeyen birinci ve ikinci seri kaplamanın dengeye gelmesi, üçüncü günden sonra gerçekleşirken, nanokil içeren kaplamanın dengeye gelişi

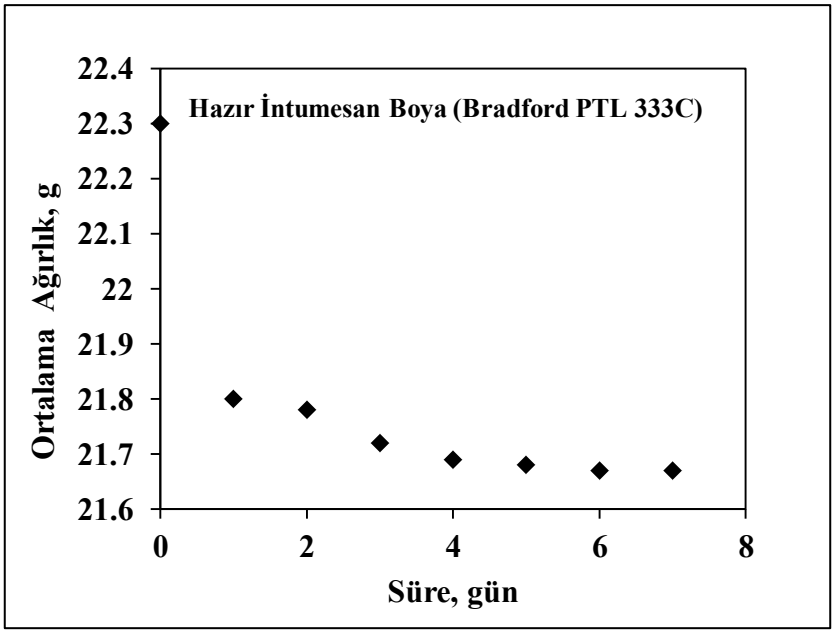
daha kısa sürede olmuştur. Bu durum, birinci ve ikinci seri kaplamada yer alan büyük moleküllerin, polimer matrisin hareketliliğini kısıtlamada nanokile göre daha ez etkin olduğunu göstermektedir. Buna benzer sonuçlar, literatürde de yer almaktadır (Ullah ve ark., 2011).



Şekil 4.101. Kaplamaların güne karşı doğal kuruma süreleri



Şekil 4.102. PEG varlığında üretilen kaplamaların güne karşı doğal kuruma süreleri



Şekil 4.103. Hazır intumesan boyanın güne karşı doğal kuruma süresi

Benzer durum Şekil 4.102'de de görülmektedir. 24-48 saat içinde dengeye gelen kaplama, yine nanokil içeren kaplama örneğidir. Bu durum, ekstra kurutma prosesine ihtiyaç duyulmayacağı için endüstriyel uygulamalarda tercih edilir bir özelliktir (Ullah ve ark. 2014).

Şekil 4.103'de hazır intumesan boyanın dengeye geliş süresi, üçüncü günden sonra gerçekleşmektedir. Ancak buradaki kütle değişimleri, çok az miktarlardadır.

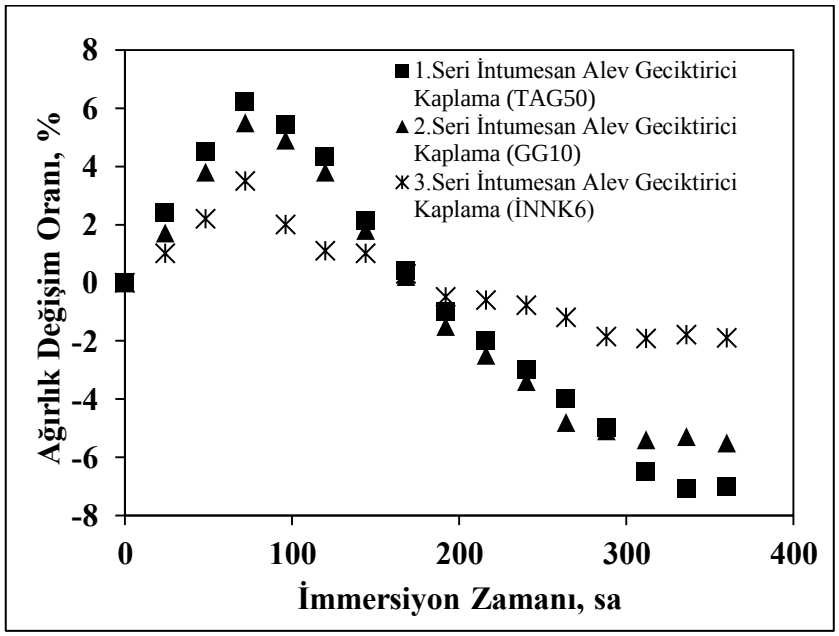
4.7.3.2. Korozyon özellikleri testi

Su, asit ve alkali gibi korozyon ortamları, bazı hidrofilik alev geciktirici katkı maddelerini etkiler ve zaman zaman da polimer matris bağlarını kırıp, intumesan kaplamaların korozyon dirençlerinin düşmesine yol açar (Wang ve ark., 2007).

Birinci, ikinci ve üçüncü seri kaplamaların alkali ortamında (%5 NaOH çözeltisi) immersiyon fonksiyonuna göre ağırlıklarındaki değişim oranı, Şekil 4.104'de verilmiştir. Bu şekilde değişim gösteren her üç kaplama için de iki temel proses (difüzyon ve migrasyon) aynı anda gerçekleşmiştir. Difüzyon durumunda, su ve korozif iyonlar, kaplamaların porları arasına girerek kaplamaların ağırlığında bir artışa sebep olmuştur. Aynı zamanda bazı hidrofilik alev geciktirici katkılar, migrasyon olayı sırasında kaplamalardan ayrılarak alkali ortama geçip çözünerek ağırlık kaybına sebep olmuşlardır. Bu durum, bazı literatür çalışmalarında kaplamaların ağırlık değişim

profilleriyle benzer özellik göstermektedir (Wang ve ark., 2010a). İlk 72 saatte kaplamaların su ve korozif iyonların difüzyonu, migrasyon olayından daha hızlı gerçekleşmiş ve kaplamaların ağırlıkları artmıştır. 72 saatten sonra migrasyon olayı hız kazanmış ve ağırlık kaybı oluşmuş, ancak her üç kaplama için de dengeye gelme 300 saatin üzerindeki zaman aralıklarında meydana gelmiştir.

Kompozisyonunda, PEG içeren (TAG50-%15PEG, GG10-%15PEG, İNNK-%15PEG) örneklerin ve hazır intumesan boyanın ilk 24 saatte çelik substrattan ayrılması ve alkali ortama dirençlerinin olmaması sebebiyle immersiyon profilleri oluşturulamamıştır. PEG, bağlayıcı sisteminin yapısını bozmuş ve katkı maddelerinin migrasyon hızını da artırarak kaplamaların yapışma kuvvetinin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 4.104. Alkali ortamda kaplamaların immersiyon zamanına göre ağırlık değişim oranları

Kaplamaların asidik ortama (%5 HCl çözeltisi) karşı gösterdikleri direnç ise Çizelge 4.7'de özetlenmiştir. H^+ ve Cl^- ana korozif maddelerdendir. Cl^- çok güçlü difüze olabilme özelliği yüzünden çelik substratı çok kısa sürede korozyona uğratır.

Asidik ortamda elde edilen sonuçlar da alkali ortamdaki sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Bağlayıcı sistemi, epoksi-incelticiden oluşan kaplamaların asidik direnci, epoksi-PEG bağlayıcı sistemiyle üretilmiş kaplamaların direncinden daha yüksek çıkmıştır.

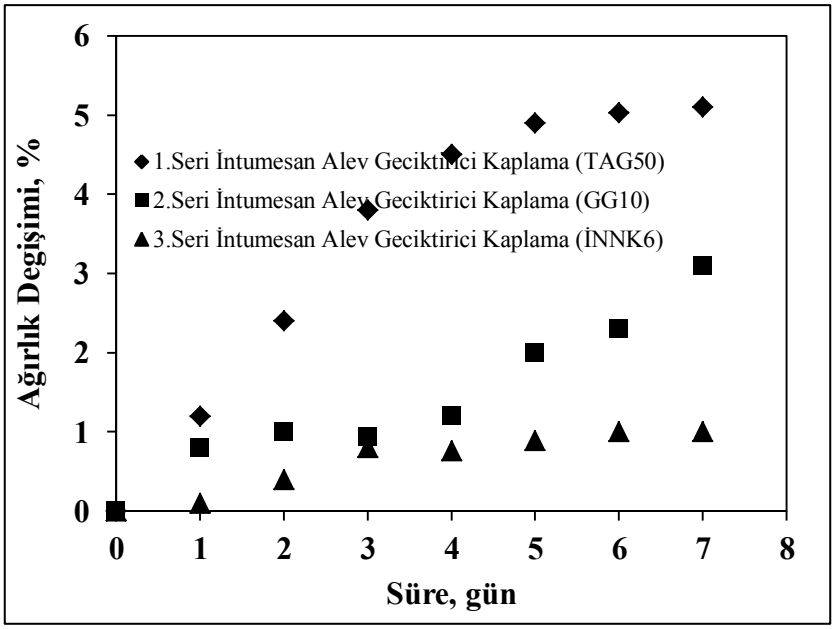
Çizelge 4.7. Kaplamaların asidik ortama dirençleri

Kaplama	Aside Karşı Dayanıklılık (saat)
1.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (TAG50)	144
2.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (GG10)	157
3.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK6)	177
TAG50-%15PEG	24
GG10-%15PEG	24
4.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK-%15PEG)	24
Hazır İntumesan Boya (Bradford PTL 333C)	96

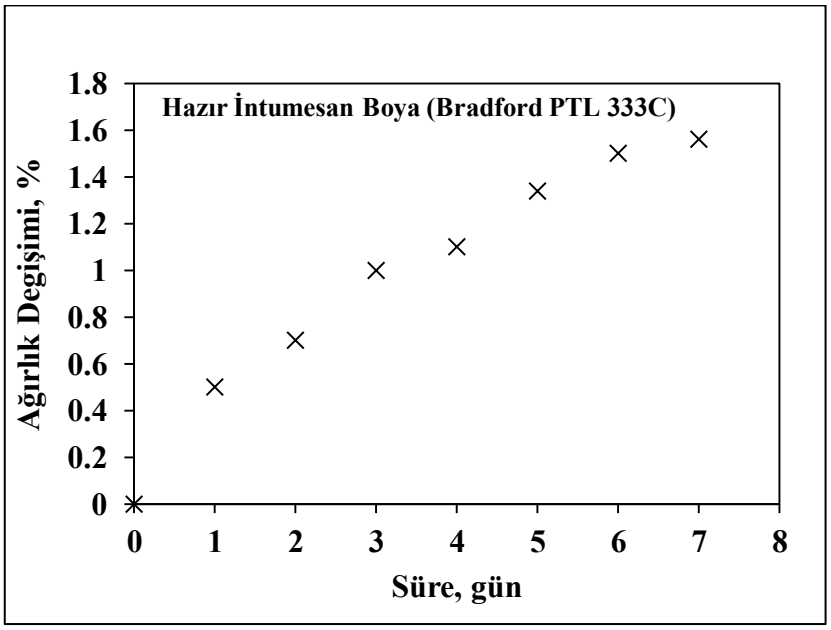
4.7.3.3. Statik immersiyon testi

Bu test, kaplamaların distile su içerisinde bekletilmesi ile ağırlıklarındaki değişimin hesaplanması esasına dayanır.

Şekil 4.105, ilk üç seri kaplama için elde edilen değerleri gösterirken, Şekil 4.106, hazır intumesan boyanın test sonuçlarını göstermektedir. Kaplamaların ağırlık değişim eğrileri incelendiğinde 2 gün sonunda birinci seri kaplamanın ağırlık değişimi %2,4 iken, GG içeren ikinci seri kaplamanın değişimi %1 olmuştur. Bu durum, kaplamaların yüzeyine paralel yerleşen genleşebilir grafit tabakalarının suyun ve diğer iyonların difüzyon yolunu uzattığı ve bariyer etkisi yarattığı ihtimali ile açıklanabilir (Wang ve ark., 2007). İçeriğinde nanokil bulunan kaplamanın 2 gün sonundaki ağırlık değişimi, %0,4 ve 7 gün sonunda %1 değeriyle en az olmuştur. Ağırlıktaki bu yavaş artış, grafit tabakalarının etkisi yanında nanokilin polimer zincirleri arasına dağılarak bariyer görevi görmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.105. Kaplamaların statik immersiyon profilleri



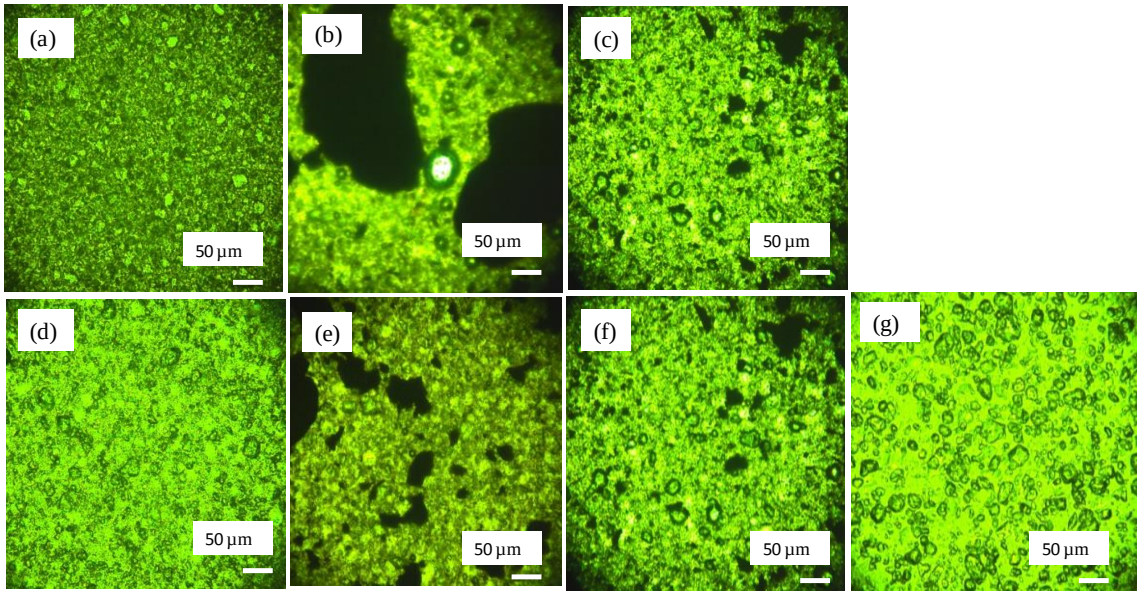
Şekil 4.106. Hazır intumesan boyanın statik immersiyon profili

Kompozisyonunda, PEG içeren (TAG50-%15PEG, GG10-%15PEG, İNNK-%15PEG) kaplamaların suya karşı dayanımları oldukça düşük direnç göstermiş, çelik plakalardan ilk 24 saatte ayrılmıştır.

Hazır intumesan boyanın ağırlık değişimi ise 48 saat sonunda %0,7 ve 7 gün sonunda ise %1,56 olmuştur.

4.7.4. Kaplamaların optik mikroskop görüntüleri

Kaplamaların optik mikroskop görüntüleri, Şekil 4.107'de verilmiştir. Kürleştirilmemiş kaplama formülasyonlarının görüntüleri incelendiğinde, genel olarak alev geciktirici katkı maddelerinin bağlayıcı sistemi içinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmektedir. GG10 ve GG10-%15PEG örneklerinde yer alan siyah büyük moleküller genleşebilir grafit tabakalarıdır. İNNK6 ve İNNK-%15PEG örneklerinde de görülen grafit tabakaları, yer yer kırılmalara uğradığı için daha küçük boyutlardadır. Hazır intumesan boyanın görüntüsü incelendiğinde ise yine homojen bir dağılım gözlenmekte ve üretilen kaplamaların içeriğinde gözlenen alev geciktirici katkı maddelerine benzer moleküller yer almaktadır. Ancak, içerdiği katkı maddesinin miktarı, üretilen kaplamaların içerdiği katı faz içeriğiyle kıyaslandığında daha düşük olduğu gözlenmekte ve reoloji sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 4.107. Kaplamaların darbe testi sonrasındaki görüntüleri (a) TAG50_Birinci seri kaplama (b) GG10_ İkinci seri kaplama (c) İNNK6_ Üçüncü seri kaplama (d) TAG50-%15PEG (e) GG10-%15PEG (f) İNNK-%15PEG_Dördüncü seri kaplama (g) Hazır intumesan boya_PTL 333C

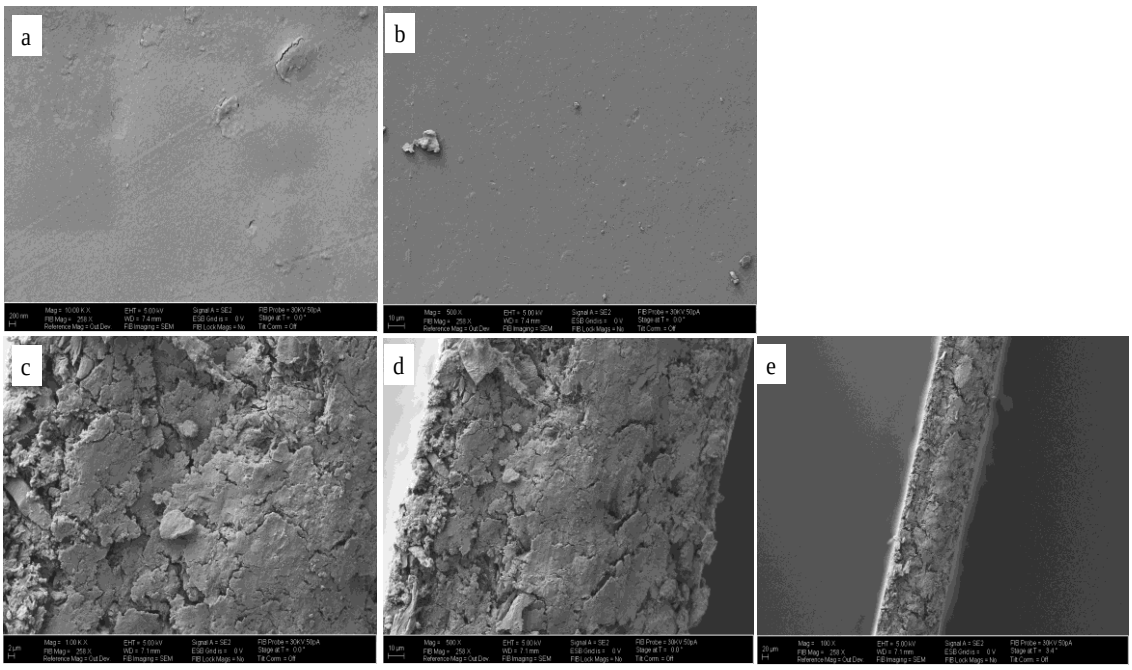
4.7.5. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM)

Bu kısımda, kaplama örneklerinin yüzey analizleri, iç yapılarının aydınlatılması ve kaplamaların kalınlığının SEM görüntüleri ve sonrasında alev dayanım testi ile elde edilen çarların morfolojik yapılarınınn incelenmesi yer almaktadır.

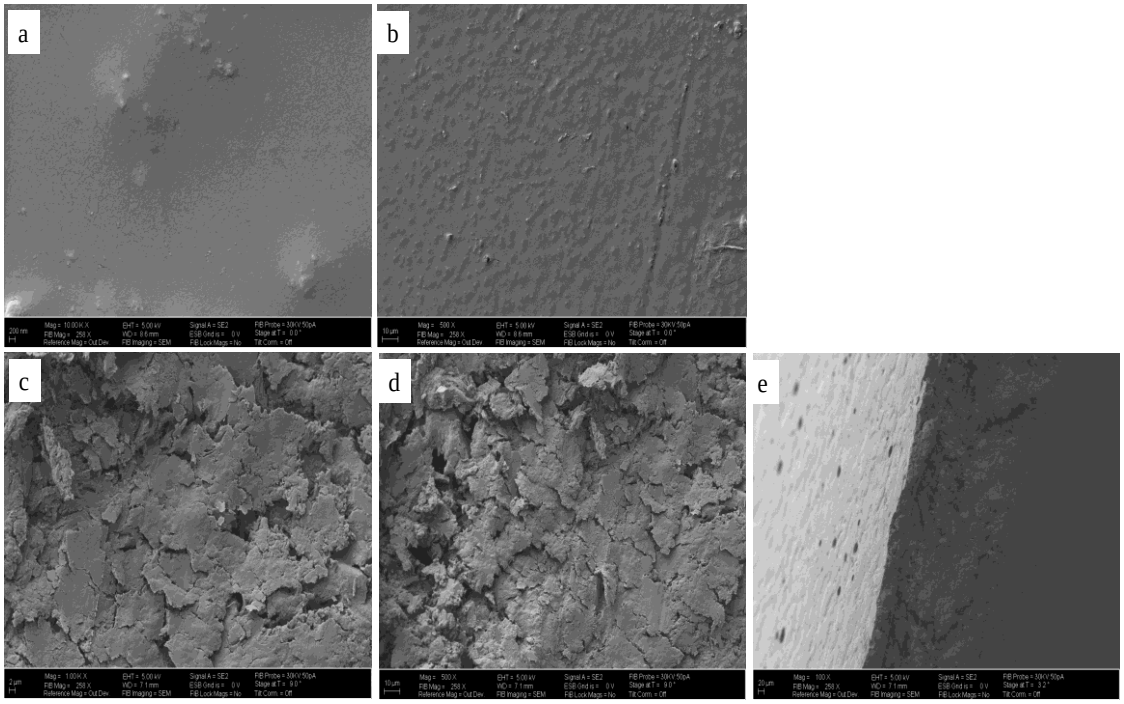
4.7.5.1. Kaplamaların alev dayanım testi öncesi SEM görüntüleri

Bu bölümde, kaplamaların kürleştirme işleminden sonra alınan SEM görüntüleri yer almaktadır. Kaplamaların farklı magnifikasyonlarda görüntüleri alınarak homojen olup olmadıkları kontrol edilmiştir. Kaplamalara uygulanan testler öncesinde kalınlıklar mikrometre ile tayin edilmiş ve SEM ile de bu kalınlıkların ortalama 200-300 µm olduğu doğrulanmıştır. SEM görüntülerinde yapılan şekil açıklamalarında resimler için büyütme oranları (M) ve ölçekler yer almaktadır.

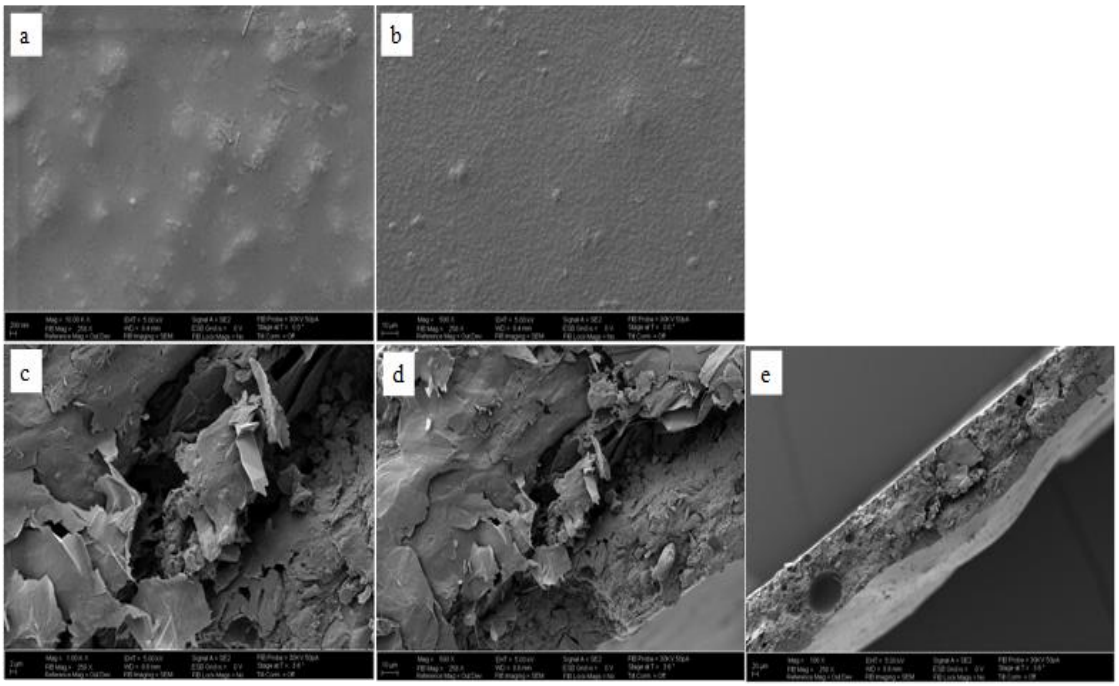
Şekil 4.108-111'de ilk üç seri kaplamanın görüntüleri yer almaktadır. TAG50 örneği için daha pürüzsüz bir yüzey sağlanmışken, kaplamaların formülasyonunda GG'nin yer almasıyla yüzey özellikleri değişmiş ve yer yer topaklanmalar gözlenmiştir. İNNK6 örneklerinin enine kesit alınan görüntülerinde tabakalar şeklinde nanokiller görülmektedir. Ancak burada kullanılan katkı maddesinin fazla olması ile yoğun ve sıkı bir yapı oluştuğundan tabakaların dağılımının net görüntüsü alınamamıştır.



Şekil 4.108. TAG50 kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü a; yüzey (200 nm, M:10.00KX), b; yüzey (10 µm, M:500X), c; enine kesit (2 µm, M:1.00KX), d; enine kesit (10 µm, M:500X), e; kaplama kalınlığı (20 µm, M:100X)

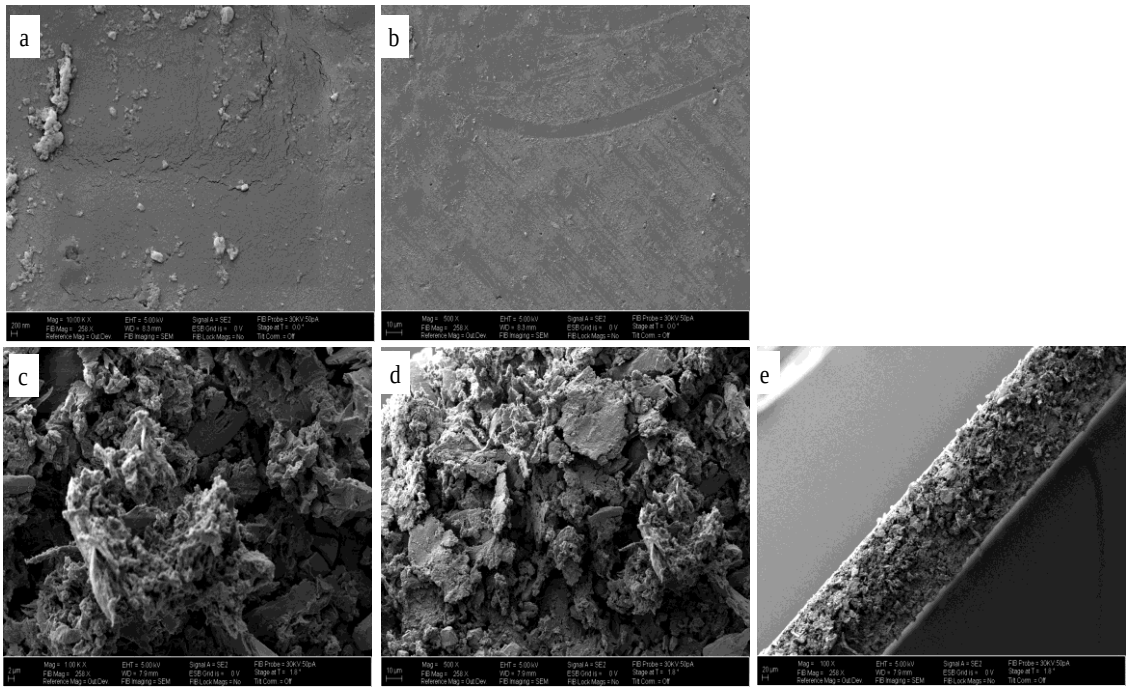


Şekil 4.109. GG10 kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü a; yüzey (200 nm, M:10.00KX), b; yüzey (10 µm, M:500X), c; enine kesit (2 µm, M:1.00KX), d; enine kesit (10 µm, M:500X), e; kaplama kalınlığı (20 µm, M:100X)

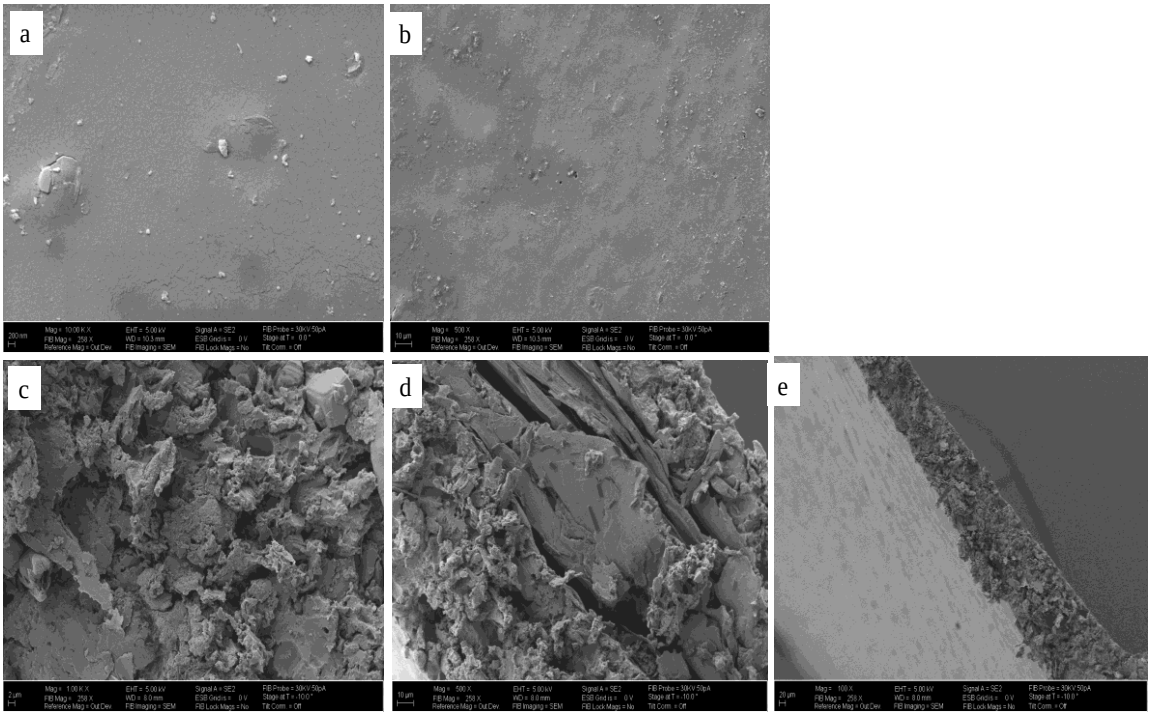


Şekil 4.110. İNNK6 kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü a; yüzey (200 nm, M:10.00KX), b; yüzey (10 µm, M:500X), c; enine kesit (2 µm, M:1.00KX), d; enine kesit (10 µm, M:500X), e; kaplama kalınlığı (20 µm, M:100X)

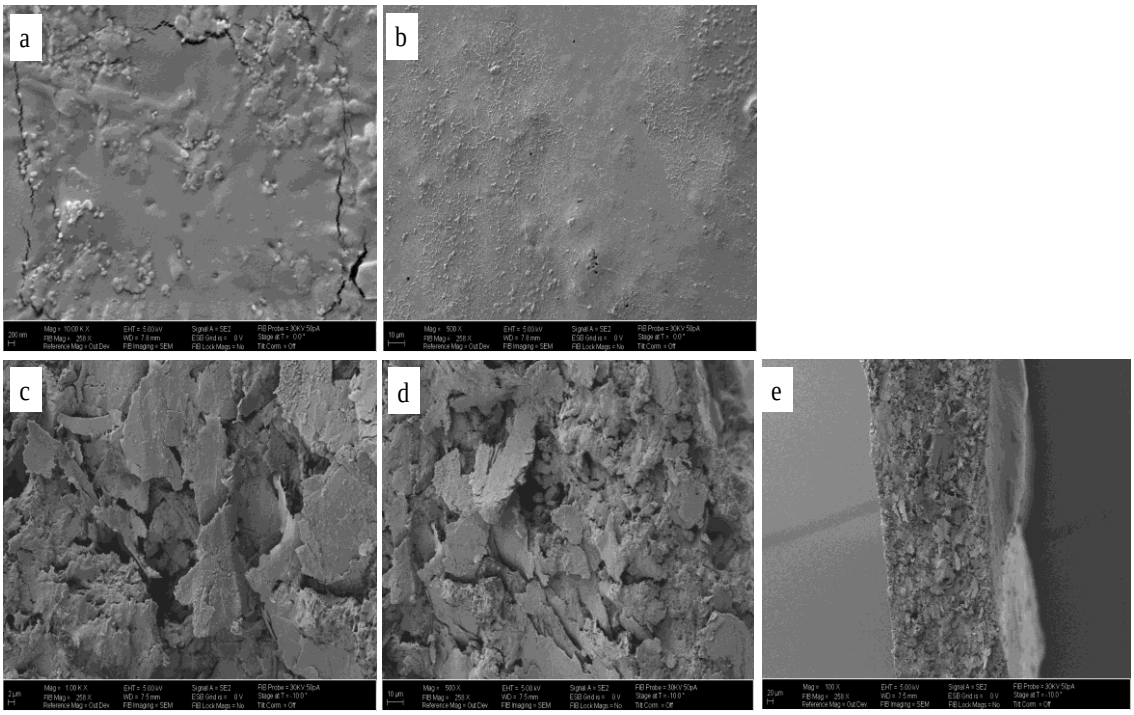
Şekil 4.111-113'de içeriğinde PEG bulunan kaplamaların, Şekil 4.114'de ise hazır intumesan boyanın SEM görüntüleri yer almaktadır. Hazır intumesan boyanın pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu ve yüzeyde görülen gözeneklerin, kaplamaların kürleştirme işleminden sonra kurumaya bırakıldığında meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonu sebebiyle oluştuğu düşünülmektedir.



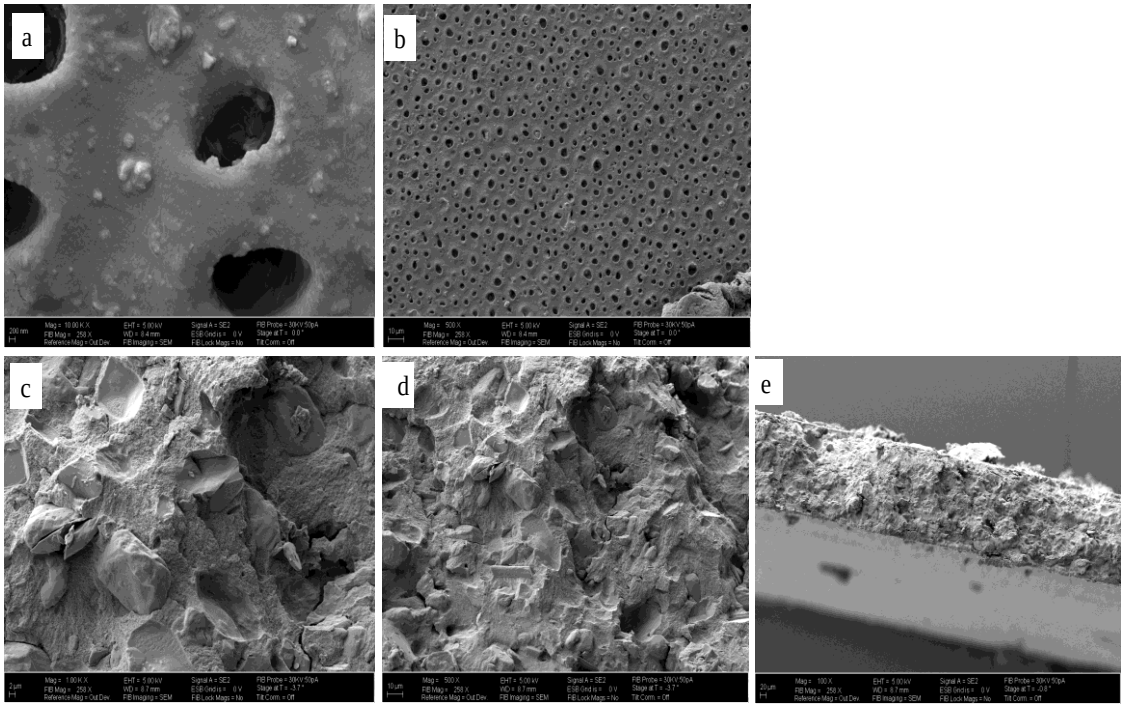
Şekil 4.111. TAG50-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü a; yüzey (200 nm, M:10.00KX), b; yüzey (10 µm, M:500X), c; enine kesit (2 µm, M:1.00KX), d; enine kesit (10 µm, M:500X), e; kaplama kalınlığı (20 µm, M:100X)



Şekil 4.112. GG10-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü a; yüzey (200 nm, M:10.00KX), b; yüzey (10 µm, M:500X), c; enine kesit (2 µm, M:1.00KX), d; enine kesit (10 µm, M:500X), e; kaplama kalınlığı (20 µm, M:100X)



Şekil.4.113. İNNK-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü a; yüzey (200 nm, M:10.00KX), b; yüzey (10 µm, M:500X), c; enine kesit (2 µm, M:1.00KX), d; enine kesit (10 µm, M:500X), e; kaplama kalınlığı (20 µm, M:100X)



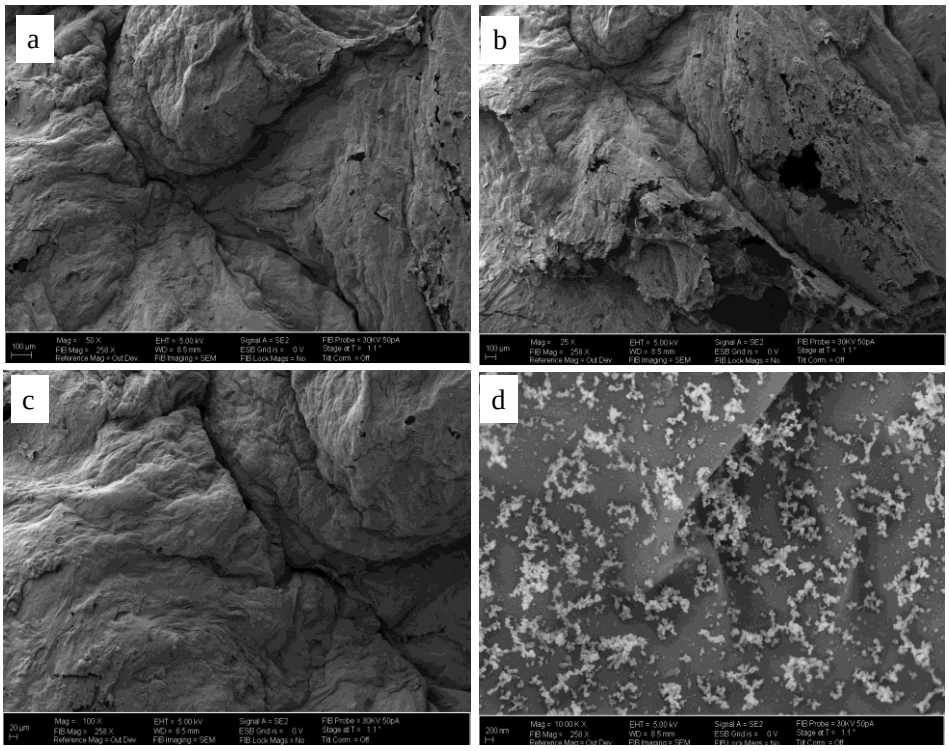
Şekil 4.114. Hazır intumesan boyanın alev dayanım testi öncesi SEM görüntüsü a; yüzey (200 nm, M:10.00KX), b; yüzey (10 µm, M:500X), c; enine kesit (2 µm, M:1.00KX), d; enine kesit (10 µm, M:500X), e; kaplama kalınlığı (20 µm, M:100X)

4.7.5.2. Kaplamaların alev dayanım testi sonrası SEM görüntüleri

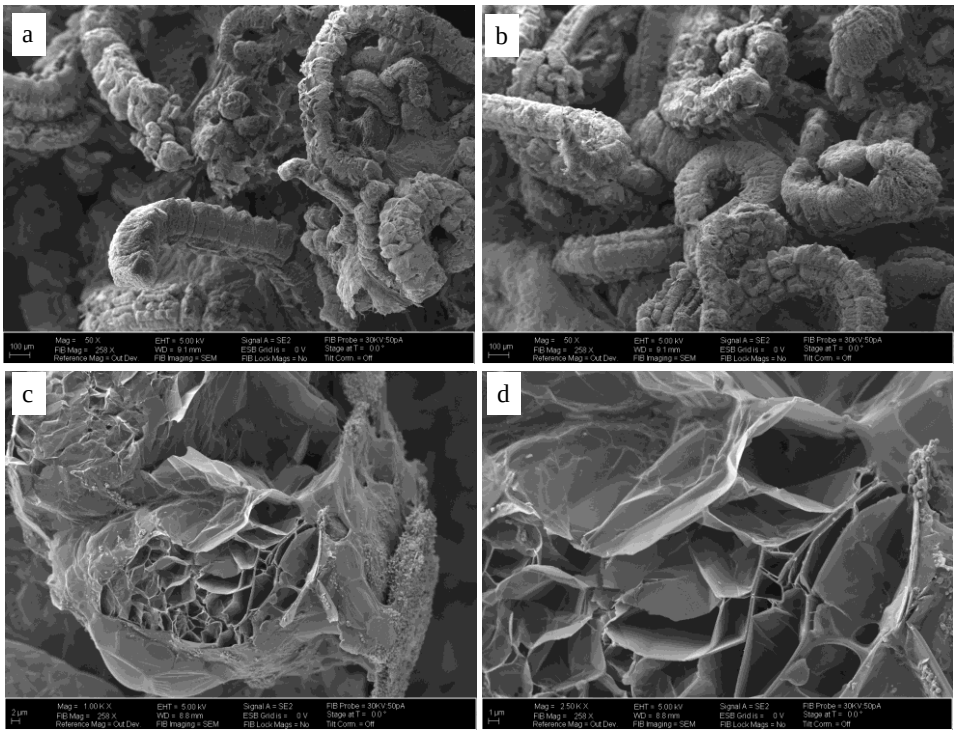
Bu bölümde, alev dayanım testi sonrasında oluşan çarların yapısının incelendiği SEM görüntüleri yer almaktadır. Kaplamalar için alev dayanım direncine katkıda bulunan parametrelerden biri de oluşan çarın yapısı, geometrisi, sertliği ve dayanıklılığıdır. Çelik plakaları, ısı kaynağına karşı koruyan bu yalıtkan tabakanın, şişme esnasında oluşan çarın içerdiği katkı maddelerinin geometrisi ve kimyasal yapısıyla yakından alakalıdır.

TAG50 kaplama örneğinin (birinci seri kaplama) alev dayanım testi sonrası oluşturduğu çar için farklı magnifikasyonlarda görüntüler alınmıştır (Şekil 4.115). Aleve karşı dayanıklılığı en düşük olan bu örneğin çarı da inorganik alev geciktiriciler içermesine rağmen hafif ve yumuşaktır. Sadece intumesan alev geciktirici katkı maddelerinin oluşturduğu çar ile kıyaslandığında daha sert ve dayanıklı olduğu gerçektir fakat yapıda da görüldüğü üzere kırılmalara ve çatlamalara oldukça meyillidir. Konuyla ilgili çalışmalarda da yer aldığı gibi kaplama yüzeyinde görülen beyaz malzemenin nanoboyuttaki TiO_2 ve bu maddenin amonyum polifosfat ile reaksiyonundan sonra oluşan TiP_2O_7 olduğu düşünülmektedir (Gu ve ark., 2007; Wang

ve ark., 2007). Bu maddeler de seramik benzeri davranış göstererek çarların mekanik dayanımını artırmaktadır (Wang ve ark., 2006a).



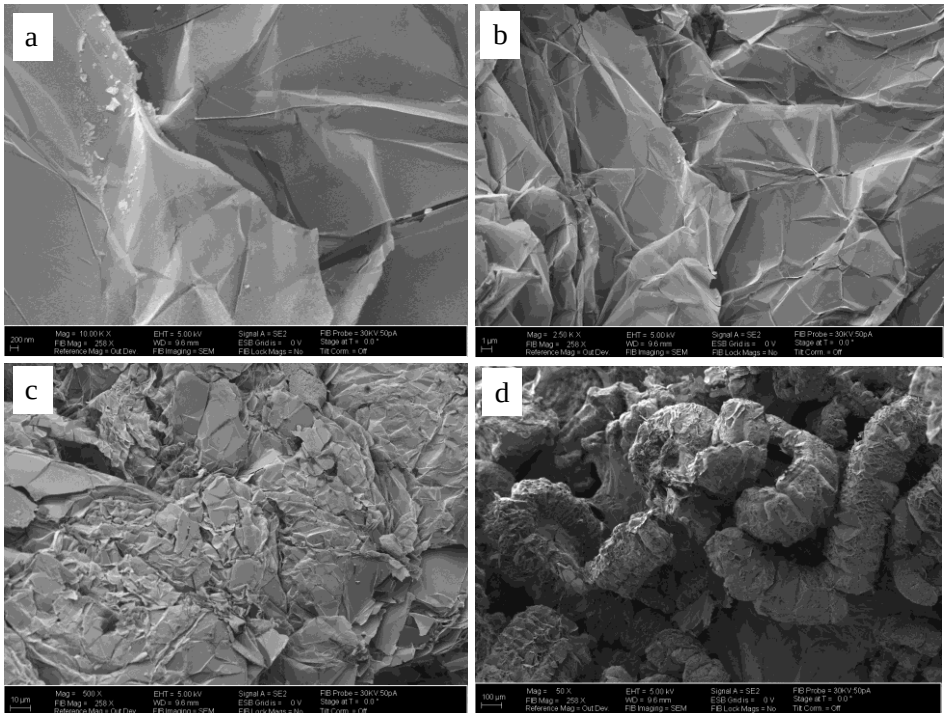
Şekil 4.115. TAG50 kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü a-b: (100 µm, M:50-25X), c: (20 µm, M:100X), d: (200 nm, M:10.00KX)



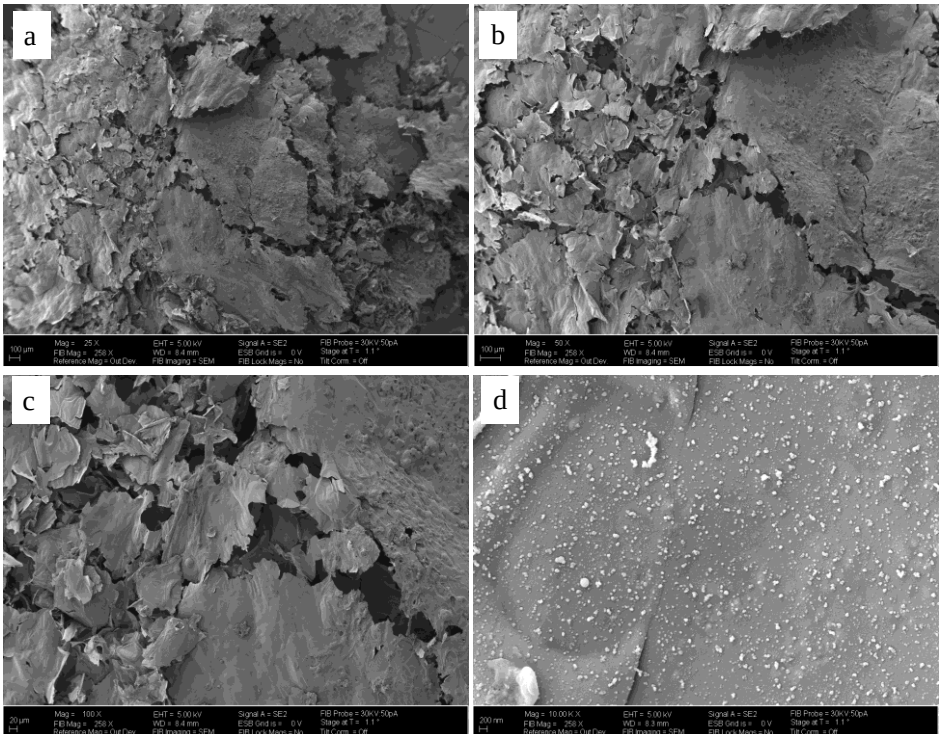
Şekil 4.116. GG10 kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü a-b: (100 µm, M:50-50X), c: (2 µm, M:1.00KX), d: (1 µm, M:2.50KX)

Şekil 4.116'da ise içeriğinde GG bulunan örneğin çar yapısı görülmektedir. Genleşebilir grafitin, ısıya maruz kaldığında şişme şeklini açıkça göstermektedir. Üst üste katmanlar şeklinde üretilen GG, H_2SO_4 tarafından oksidasyona uğrar, CO_2 ve SO_2 oluşturur. Sülfürik asidin bozunması ve karbon atomları ile bu asit arasında meydana gelen redoks reaksiyonu, şişme prosesinin büyük kısmından sorumludur. Şişme sonunda yüzeye dik, solucan şeklinde (worm-like) yapılar meydana gelir. Erimiş olan reçine ve çar bileşimi yüksek miktarda grafiti birarada tutabilmektedir (Wang ve ark., 2006-2007-2010a; Gu ve ark., 2007). Çar yapısı içine gömülen bu grafitler, lif tarzı yollar oluşturduğundan çarı kuvvetlendirmekte ve kaplamaların aleve dayanım gücünü artırmaktadır.

Bu örneklerde, ideal olan "balpeteği" şeklinde (Gu ve ark., 2007) polihedral çar yapısının kazanıldığı görülmektedir. Bu tür yapılar, ısı transferine karşı çelik substratı yüksek performansla korumaktadırlar. Şekil 4.117'de de görülen bu yapıların pozitif etkisinin yanına nanokil tabakaları da eklenmiş ve daha kuvvetli ve yoğun bir çar elde edilerek kaplamaların alev dayanım dirençleri büyük ölçüde artırılmıştır.

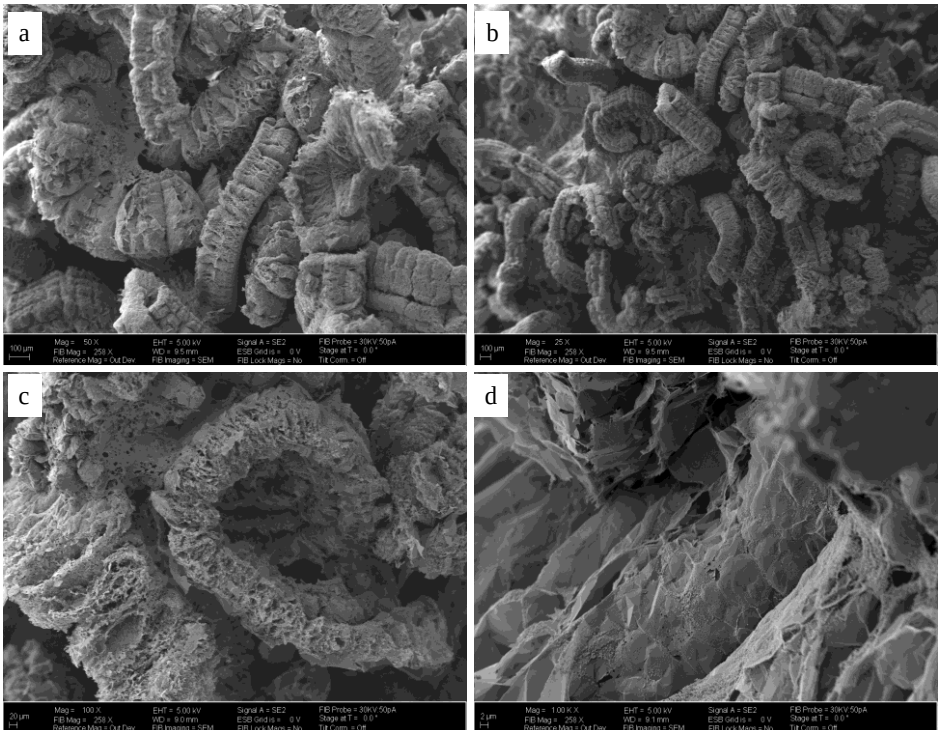


Şekil 4.117. İNNK6 kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü a-b: (200 nm, 1 µm M:10.00K-2.50KX), c: (10 µm, M:500X), d: (100 µm, M:50X)

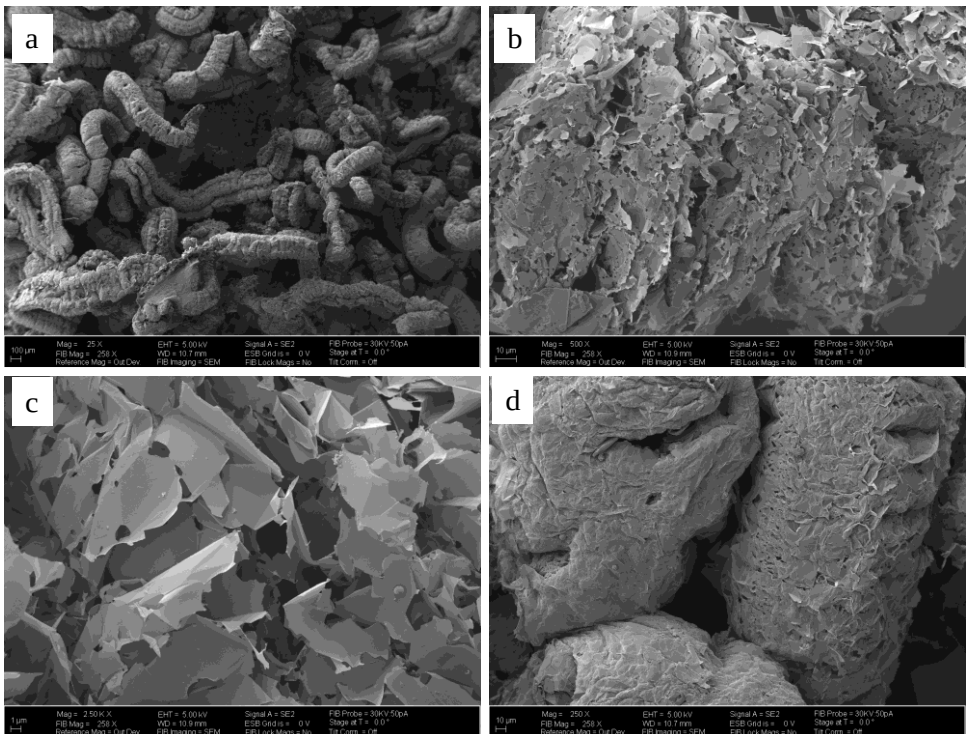


Şekil 4.118. TAG50-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü a-b: (100µm, M:25-50X), c: (20 µm, M:100X), d: (200nm, M:10.00KX)

Şekil 4.118-120'de benzer şekilde oluşan çar yapıları gözlenmiştir. Şekil 4.118'de TAG50-PEG örneğinin, TAG50'ye göre daha çok kırılmalar oluşturduğu görülmektedir. Ancak aleve maruz kalma anında, yüzeyinde geniş delik oluşturarak substrat yüzeyinden daha kısa sürede ayrılan TAG50'ye göre TAG50-PEG'in daha yüksek alev dayanımı vermesinin nedeni, daha fazla adezyon kuvveti ile substrat yüzeyinde daha uzun süre kalabilmesi sebebiyledir.



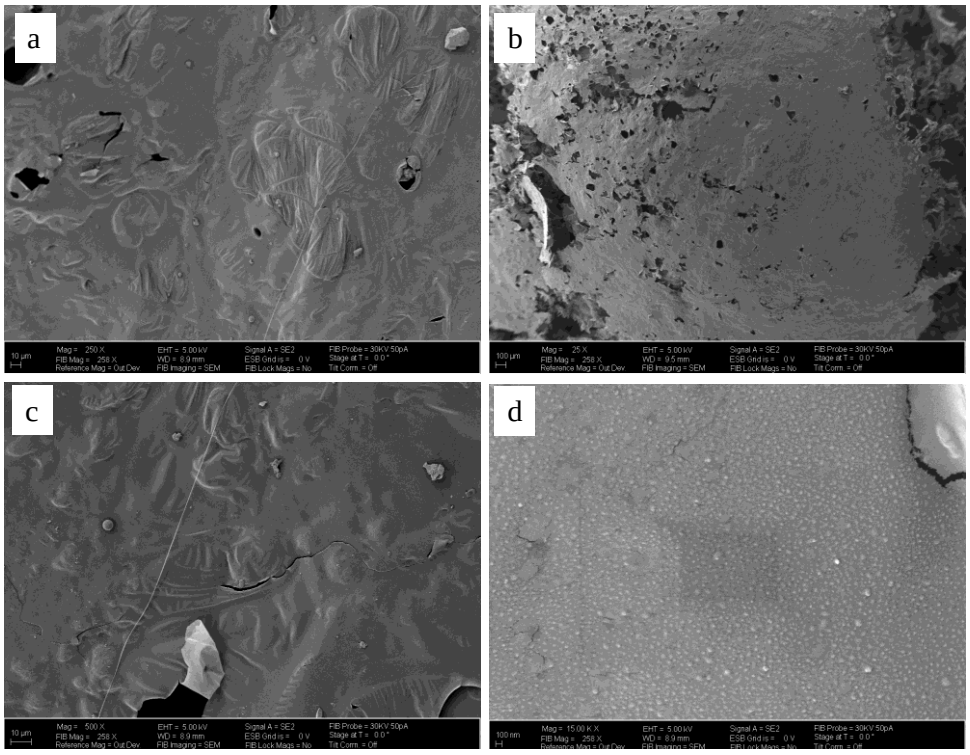
Şekil 4.119. GG10-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü a-b: (100µm, M:50-25X), c: (20 µm, M:100X), d: (2µm, M:1.00KX)



Şekil 4.120. İNNK-%15PEG kaplama örneğinin alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü a-b: (100 µm, 10 µm, M:25-500KX), c: (1 µm, M:2.50KX), d: (10 µm, M:250X)

Şekil 4.119 ve 4.120 incelendiğinde genleşen grafit tabakaları sayesinde çar hacminin kaç kat arttığı ve daha yoğun bir hale geçtiği ve ısı transfer hızının daha yavaş olduğu görülmektedir.

Şekil 4.121'de yer alan hazır intumesan boyanın çar yapısı ise TAG50 örneğine daha yakındır. Hafiflik ve yumuşaklık bakımından da çok benzeşen bu boyanın ne açık ne de kapalı gözenekler oluşturmadan bir çar oluşturması ve aynı zamanda da yüksek alev dayanım özelliği sağlayabilmiş olması ayrı bir inceleme alanı oluşturabilir.



Şekil 4.121. Hazır intumesan boyanın alev dayanım testi sonrası SEM görüntüsü a-b: (10 µm, 100 µm, M:250-25X), c: (1 µm, M:500X), d: (10 µm, M:15.00KX)

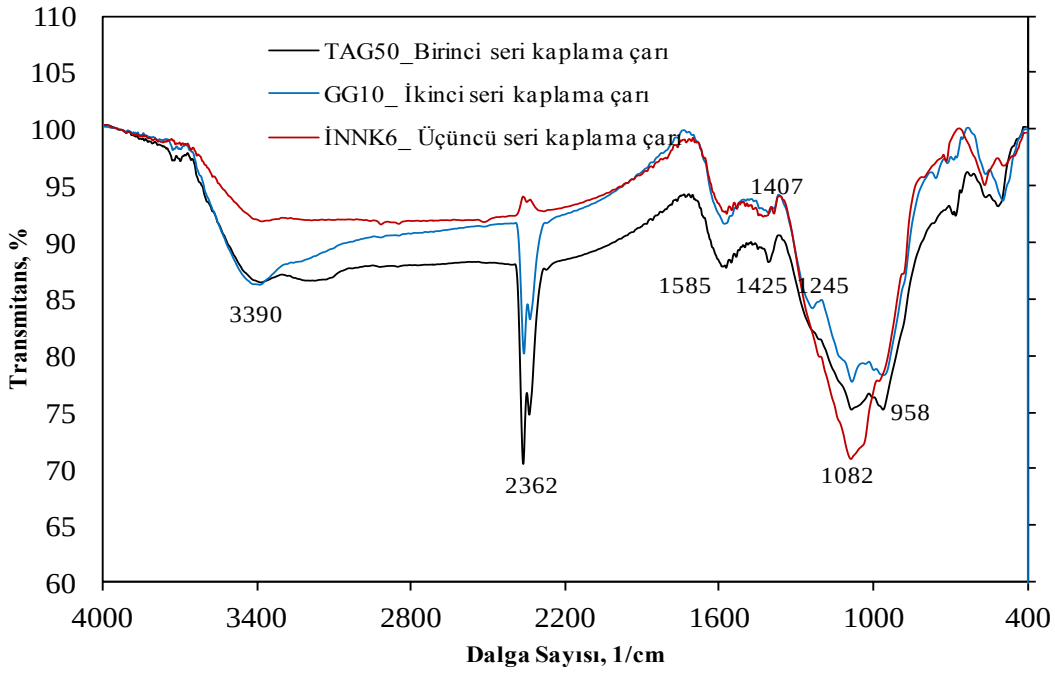
4.7.6. FTIR Spektrumları

Bu bölümde, kaplamaların alev dayanım testi ile oluşan çarlarının FTIR spektrumlarına yer verilmiştir. İlk üç seri kaplama için elde edilen spektrumun oluşturduğu Şekil 4.122 incelendiğinde, 3390-3400 cm^{-1} civarında görülen (-N-H-) titreşim piklerinin şiddetinin düşük olması, organik moleküllerin azaldığını ve geriye birçok inorganik çar tabakası ve fosfat tipi bileşikler olduğunu göstermektedir (Gu ve ark., 2007). Fosfatlar, organik molekülleri hızlıca parçalarlar, yanıcı gazları azaltırlar ve yüksek miktarda karbon bileşenlerinin hidratlarını oluştururlar ve katı fazda ısıl

bozunma anında kompakt çar tabakası yapısı oluşturmaya katkıda bulunurlar (Gu ve ark., 2007; Zhang ve ark., 2012).

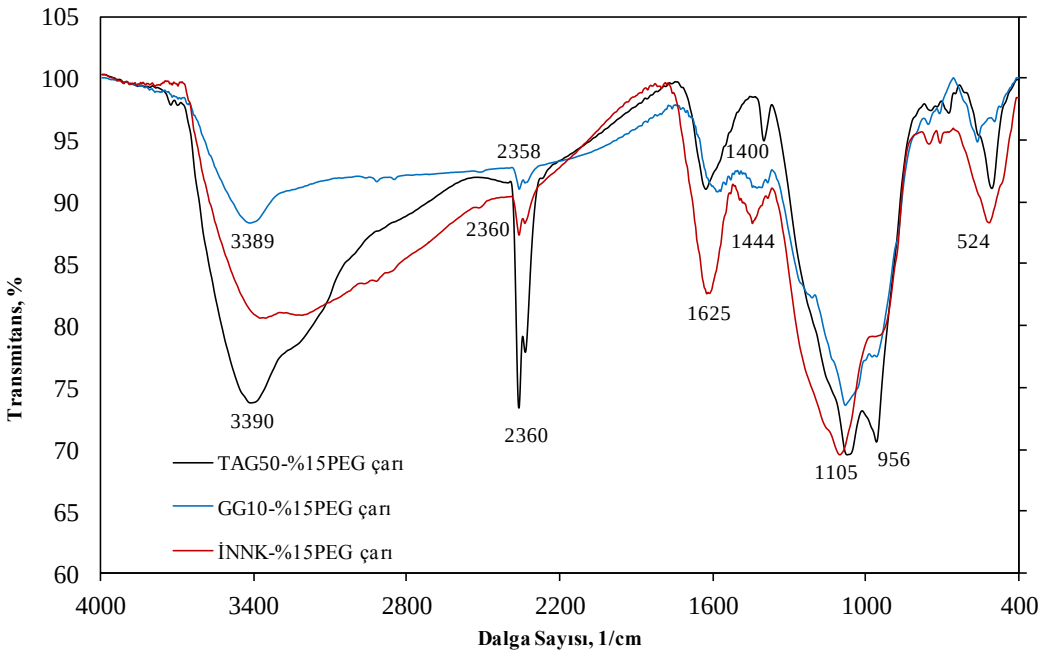
TAG50 ve GG10 örneği için 2100 cm^{-1} üzeri bölgede gözlenen 2362 cm^{-1} ve 2364 cm^{-1} epoksi reçinede bulunan (-CH_3-CH_2-) gruplarının eğilme titreşim pikleridir. Daha sonraki bölgede her üç örnek için de CH_2'nin gerilme titreşimi yada CH_3'ün deformasyon titreşimi ve poliaromatik bileşenlerden gelen 1585 cm^{-1} piki gözlenmektedir (Ullah ve ark., 2014). Bu bölgede kürleşen epoksi reçineden gelen C=C bağlarının varlığı da sözkonusudur. Diğer yandan sırasıyla TAG50, GG10 ve İNNK6 örnekleri için 1407 cm^{-1} 1409 cm^{-1} ve 1425 cm^{-1}'de görülen absorbsiyon piki ise melamin ve APP'den gelen amin guplarının varlığını göstermektedir (Ullah ve ark., 2014).

Titreşim enerji seviyeleri kuantlı olup birçok molekül için kuantum halleri arasındaki enerji farkları orta infrared bölgededir. Her bir titreşim hali birkaç dönme enerji seviyesine sahip olduğundan dolayı, gazların infrared spektrumu birbirine yakın çizgi serilerinden ibarettir. Öte yandan, katı ve sıvılarda dönme çok sınırlı olduğundan böyle numunelerde ayrı ayrı titreşim/dönme çizgileri görülmez; onun yerine sadece biraz geniş titreşim pikleri görülür.



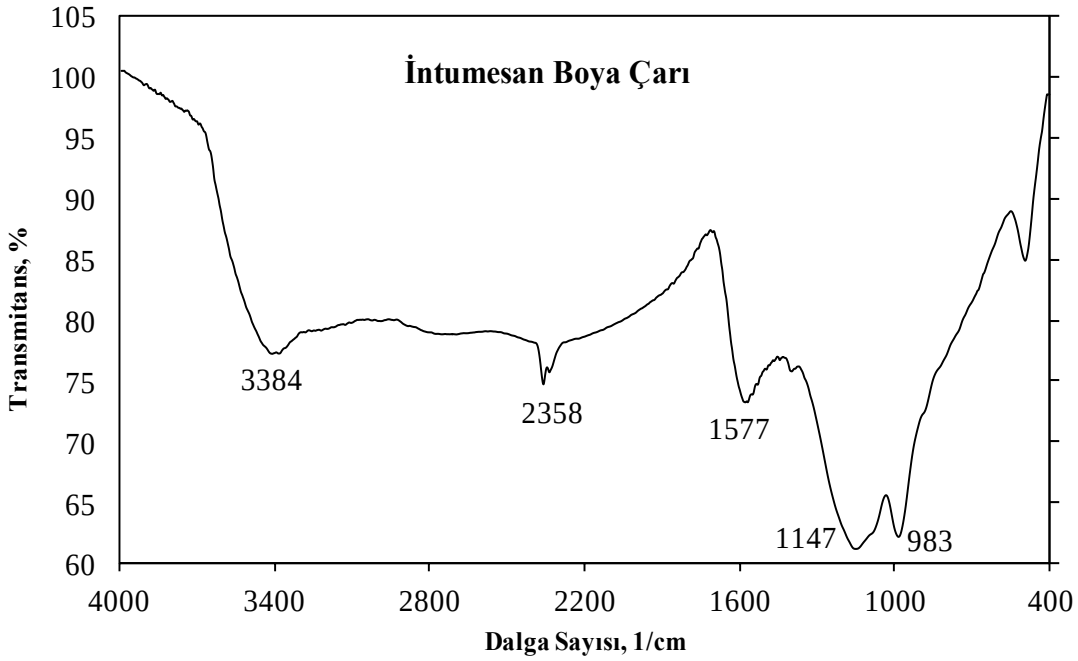
Şekil 4.122. Kaplama çarlarının FTIR spektrumu

GG örneğinde biraz daha belirgin olan 1245 cm^{-1} absorbsiyon piki P=O bağına işaret etmektedir. Yine sırasıyla 1082 cm^{-1}, 1083 cm^{-1} ve 1085 cm^{-1} olarak görülen absorbsiyon piki, P-O-P zincirindeki simetrik titreşim ve takibinde görülen 958 cm^{-1} P-O-P zincirindeki asimetrik titreşimden kaynaklanmaktadır. İNNK6 örneğinde görülen 1031 cm^{-1} absorbsiyon piki ise Si-O-Si birimlerinin gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Chuang ve ark., 2011).



Şekil 4.123. PEG varlığında üretilen kaplama çarlarının FTIR spektrumu

Şekil 4.123'de PEG ile hazırlanan kaplamaların alev dayanım testinden elde edilen çarlarının, FTIR spektrumları verilmektedir. Bu çar örnekleri incelendiğinde PEG'in karakteristik bandlarından olan CH (3000-2700 cm^{-1}) C-O ve C-C bandlarının (1000-1500 cm^{-1}) gerilim titreşimleri gözlenmektedir (Klonos ve ark., 2010).



Şekil 4.124. Hazır intumesan boyanın FTIR çar spektrumu

Hazır intumesan boyanın çarı için alınan FTIR spektrumu, Şekil 4.124'de gösterilmektedir. Sırasıyla 3384 cm^{-1} 2358 cm^{-1} 1577 cm^{-1} 1147 cm^{-1} ve 983 cm^{-1} absorbsiyon pikleri gözlenmiş ve genel eğilim üretilen kaplamalarla benzeşmektedir.

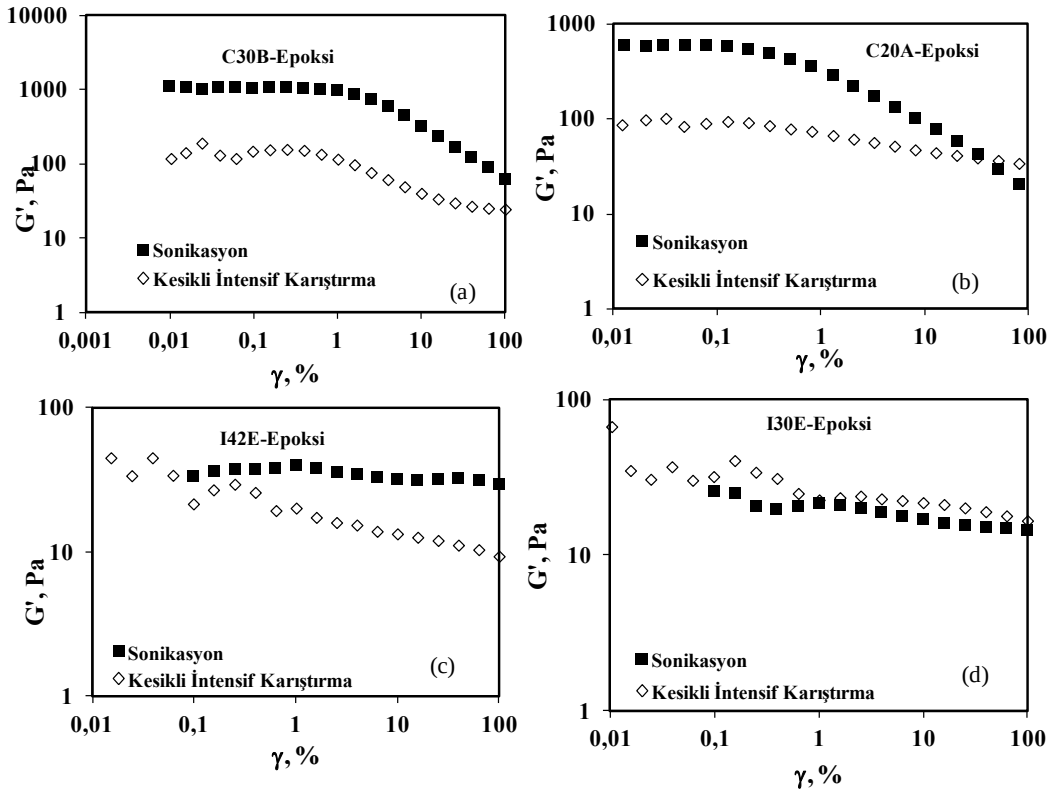
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Son yıllarda ülkeler gelişmişlik düzeylerine göre gayri safi milli hasılasının bir kısmını tedbir alınmaması nedeniyle ortaya çıkan yangınlara karşı verilen kayıplara ayırmaktadır. Bu nedenle, gelişmiş ülkelerde bu alanda yapılan çalışmalar gün geçtikçe hız kazanmaktadır.

Ülkemizde ise yanmazlık ve alev geciktirici malzemeler üzerine geniş bir literatür taraması yapıldığında polimerlere yanmazlık özelliği kazandırmak ve artırmak amacıyla yapılan sınırlı sayıda tez mevcuttur. Ancak, bu tez kapsamında yapılan çalışmalar, saf polimerden başlayarak endüstriyel boyutlarda uygulanabilme özelliği taşıyan bir intumesan alev geciktirici kaplamanın baştan sona optimizasyon ve karakterizasyon işlemlerini içermesi sebebiyle bir ilk olma niteliği taşımaktadır.

Bu çalışmada hedeflenen amaç, ısıya maruz kaldığında kendiliğinden şişip (intumesan) yalıtkan bir tabaka oluşturarak substratı alevden koruyacak yüksek performansa sahip nanokompozit kaplama geliştirilmesidir. Bu nedenle, son yıllarda nano boyutlarda kullanılan dolgu maddelerinin, malzemelere üstün özellikler sağladığı bilindiğinden organo-fonksiyonel gruplar içeren nanokillerin geniş yüzey alanından yararlanarak nanokaplama geliştirilmesi, bu çalışma için çıkış noktası olmuştur. Ancak nanokillerin polimerler içinde rastgele dağılımlar yerine verimli bir dispersiyon ile homojen dağılımlı yapıların elde edilmesi zorunluluğu vardır. Bu sebeple, kaplamalara temel teşkil eden epoksi reçine içinde nanokillerin dispersiyon çalışmaları tezin birinci kısmını oluşturmaktadır. Bu kısımda yapılan çalışmalar, reolojik verilerle değerlendirildiğinde şu sonuçlar elde edilmiştir;

- Farklı dört nanokilin iki farklı yöntem kullanılarak epoksi reçine içinde süspansiyonu hazırlanmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20'de verilmiştir. Nanokompozitlerin üretiminde, hem labaratuar hem de endüstriyel çalışmalarda sıkça kullanılan kesikli intensif karıştırmanın sonikasyon yöntemine göre daha az etkin olduğu görülmüştür. Aynı grafikte, dinamik özellikler incelendiğinde en iyi disperse olabilen nanokilin C30B isimli montmorillonit olduğu tespit edilmiştir.
- Sonikasyon yönteminin farklı parametreleri, C30B-epoksi süspansiyonları üzerinde çalışılmış ve optimum uygulama süresinin 30 dakika, sonikasyon gücünün 108W ve epoksi reçinenin alabileceği en yüksek nanokil miktarının ağırlıkça %12,4 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. Epoksi-nanokil süspansiyonlarının faklı iki yönteme göre frekans tarama değişimleri

Çalışmanın kaplama üretim aşamalarında ise sırasıyla şu sonuçlara ulaşılmıştır;

- En iyi APP:DPER:MEL oranının (3:1:1) olduğu alev dayanım testi ile belirlenmiştir.
- İnorganik alev geciktiricilerin kullanımında, sinerjizm etkisi bir kez daha görülmüş; kullanılan dolgu maddesinin miktarının değil, türünün önemli olduğu, diğer alev geciktiricilerle yarattığı etkiden dolayı alev dayanım direncinin oluştuğu ortaya çıkmıştır. Burada ayrı ayrı %10 $CaCO_3$, %10 TiO_2, %10 $Mg(OH)_2$ kullanıldığı örnekler değil, hepsinden daha az miktarların birarada kullanılmasıyla oluşturulan formülasyonların oluşturduğu etki dikkat çekmiştir.
- Kullanılan toplam alev geciktirici katkı maddelerinin miktarının artırılması, normal olarak kaplamaların aleve dayanımını artırmış ancak uygulanmalarını sınırlamıştır. Bu nedenle, çalışmada bundan sonraki basamaklara ve katkılara da izin verecek ölçüde dinamik viskozitelere sahip formülasyonların seçimi önemlidir. Newtonian akışa sahip epoksi reçinenin alabileceği toplam katkı maddesi miktarı ağırlıkça %50-51 olarak belirlenmiştir (TAG50-Birinci seri intumesan alev geciktirici kaplama).

- İlgi çekici yapısı ve performansı ile kaplamaları bir adım daha öne taşıyan GG'nin farklı miktarları arasında ağırlıkça %10 içeren kaplamaların özellikleri öne çıkmıştır (GG10-İkinci seri intumesan alev geciktirici kaplama).
- Termoplastik ve termoset reçinelere eklendiğinde yanmazlığı büyük oranda değiştiren C30B nanokili, bu çalışmada epoksi reçine ile uyumu ve proses şartları sebebiyle amaca yönelik kaplamaların elde edilmesine öncülük etmiştir. Alev dayanım testinde bir önceki basamakta oluşturulan kaplamanın (2.Seri intumesan alev geciktirici kaplama) 350°C'ye gelmesi 660 saniye iken, nanokaplamanın (İNNK6) eşik değere ulaşması 3282 saniye olarak ölçülmüştür.
- Her üç kaplama formülasyonunun PEG ile yapılan hibrit formülasyonları daha iyi alev dayanım direnci sergilerken, kaplamaların mekanik özelliklerini de gözle görünür ölçüde geliştirmiştir (4.Seri intumesan alev geciktirici kaplama). Alev dayanım testinde en yüksek eşik değerine sahip olan bu formülasyon ağırlıkça %31,50 epoksi reçine, %15 PEG, %17,5 APP, %5,50 DPER, %5,23 MEL, %2 TiO_2, %4 $CaCO_3$, %4 $Mg(OH)_2$, %10 GG ve %4,45 nanokil içermektedir.
- A.B.D boya sektöründe intumesan alev geciktirici bir boya olarak kullanılan Bradford PTL 333C'nin alev dayanım direnci testi yanında kaplamalara yapılan tüm karakterizasyon testleri de gerçekleştirilmiş ve üretilen formülasyonlar ile kıyaslandığında alev dayanım direnci açısından aşağıdaki tablo elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Üretilen kaplamaların ve hazır intumesan boyanın alev dayanım özellikleri

Kaplama	Eşik Sıcaklığa Ulaşma Zamanı
1.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (TAG50)	230 saniye
2.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (GG10)	660 saniye
3.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK6)	3282 saniye
4.Seri İntumesan Alev Geciktirici Kaplama (İNNK-%15PEG)	3968 saniye
Hazır İntumesan Boya (Bradford PTL 333C)	1170 saniye

Kompozit çalışmalarında, malzemelerin geliştirilmesi istenen özelliğini, her zaman hedef malzemenin kullanım alanı ve uygulama alanı belirlemektedir. Üretilen kompozitlerin tüm özellikleri her zaman birarada oluşturulamayabilir ancak tüm özelliklerinin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu sonuçlar ışığında, ürettiğimiz kaplamaların alev dayanım dirençleri hazır boya ile kıyaslandığında çok yüksektir ancak içerdiği yoğun katkılar sebebiyle hazır boyaya nazaran daha yüksek vizkoziteye sahiptir, bu da uygulama şeklini sınırlamaktadır. İlk üç seride kaplamaların mekanik

özellikleri istenen aralıklarda olmadığı için bir plastikleştirici olan PEG ile yeni hibrit kaplamalar elde edilmiş, esneklik sağlanmış ve alev dayanım özellikleri daha da iyi seviyelere ulaşmıştır. Ancak PEG'in suda çözünmesi sebebiyle kaplamaların korozif özellikleri düşmüştür. Bu durum, piyasada iddiali bir yere sahip olan hazır boya için de geçerlidir. Üstün yanmazlık ve kolay uygulanabilirlik özelliklerinin yanısıra düşük korozif dirence sahiptir. Bu nedenle, bu formülasyonların öne çıkan özelliklerini korumanın yanısıra diğer fiziksel ve kimyasal dirençlerini artıracak yeni çalışmalar, bundan sonraki gelişmelere yön verebilir.

KAYNAKLAR

Adams, J. M., 1979, Determination of the cation-exchange capacity (Layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry, *Clay and Clay minerals,* 27 (2), 137-139.

Alemdar, A., 2001, Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora Tezi, *İ.T.Ü Fen bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Awad, W. H, and Wilkie, C. A., 2011, Further study on the flammability of polyurea: the effect of intumescent coating and additive flame retardants, *Polymers For Advanced Technologies*, 22, 1297-1304.

Barnes, H. A., 2000, Handbook of Elementary Rheology, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, *University of Wales*, 5-130.

Barrer, R. M., 1989, Shape-selective sorbents based on clay minerals, *Clays and Clay minerals*, 37 (5), 385-395.

Beyli, P. T., 2011, Polidimetilsiloksanin Genleşmiş Perlit, Üleksit Ve Kolemanit İle Hazırlanan Pastalarının Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Bietto, S., 2002, Nano-filled Epoxy: Mechanical and Fire Behavior and Modeling of Nanocomposite Columns Under Fire, PhD Thesis, *Engineering and Applied Sciences*, Politecnico di Torino.

Bodzay, B., Bocz, K., Bárkai, Z., Marosi, G., 2011, Influence of rheological additives on charformation and fire resistance of intumescent coatings, Polymer Degradation Stability, 96, 355-362.

Bourbigot, S., Le Bras, M., Duquesne, S., Rochery, M., 2004, Recent Advances for Intumescent Polymers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 499-511.

Bourbigot, S., Duquesne, S., 2007, Fire Retardant Polymers: Recent Developments and Opportunities, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2283-2300.

Bourbigot, S., Duquesne, S., Fontaine, G., Bellayer, S., Turf, T., Samyn, F., 2008, Characterization and Reaction to Fire of Polymer Nanocomposites with and without Conventional Flame Retardants, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 486, 1367-1381.

Bourbigot, S., Fontaine, G., 2010, Flame retardancy of polylactide: an overview, *Polymer Chemistry*, 1 (9), 1413-1422.

Bourbigot, S., Bachelet, P., Samyn, F., Jimenez, M., and Duquesne, S., 2014, Intumescence as method for providing fire resistance to structural composites:

application to poly(ethylene terephtalate) foam sandwich–structured composite, *Composite Interfaces*, 20 (4), 269-277.

Bratihwaite, M., Davidson, R. S., Holman, R., Lowe, C., Oldring, P.K.T., Sailm M. S., Wall, C., 1991, Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paintings, *SITA Technology*, Vol IV, England.

Cai, Y., Hu, Y., Song, L., Kong, Q.,Yang, R., Zhang, Y., 2007, Preparation and flammabilityof high density polyethylene/paraffin/organophilic montmorillonite hybridsas a form stable phase change material, *Energy Conversion And Management*, 48, 462-469.

Camino, G., Costa, L., Trossarelli, L., 1984, Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part I- Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures, *Polymer Degradation and Stability*, 6, 243-252.

Camino, G., Costa, L. and Martinasso, G., 1989, Intumescent fire-retardant systems, *Polymer Degradation and Stability*, 23 (4) 359-376.

Camino, G., Tartaglione, G., Frache, A., Manferti, C., Costa, G., 2005, Thermal and combustion behaviour of layered silicate epoxy nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 90, 354-362.

Canbaz, E. G., 2008, Biyopolimer/Kil Nanokompozitlerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Ceccia, S., Turcato, E.A., Maffettone, P.L., Bongiovanni, R., 2008, Nanocomposite UV-cured coatings: Organoclay intercalation by an epoxy resin, *Progress in Organic Coatings*, 63,110-115.

Chen, C-K., Zeng, J-W., Shen, B-Y., 2013, Experimental investigation on fire response of steel plate with ultrathin imtumescent coating, *Procedia Engineering*, 52, 31-36.

Chhabra, R. P., and Richardson, J. F., 2008, Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications, *International of Chemical Engineering*, 3, 1–15.

Chou, C-S., Lin, S-H., Wang, C-I., Lin, K-H., 2010, A hybrid intumescent fire retardant coating from cake- and eggshell-type IFRC, *Powder Technology*, 198, 149–156.

Chuang, C-S., Tsai, K-C., Yang, T-H., Ko, C-H., Wang, M-K., 2011, Effects of adding organo-clays for acrylic-based intumescent coating on fire-retardancy of painted thin plywood, *Applied Clay Science*, 53, 709–715.

Costache, M. C., Wang, D., Heidecker, M. J., Manias, E., Wilkie, C. A., 2006, The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with

montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes, *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (4), 272-280.

Costache, M. C., Heidecker, M. J., Manias, E., Camino, G., Frache, A., Beyer, G., Gupta, R.K., Wilkie, C.A., 2007, The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and polystyrene, *Polymer*, 48 (22), 6532-6545.

Çelebi, N., 2009, Reoloji-Modern Farmasötik Teknoloji, *TEB Eczacılık Akademisi*.

Dae Han, C., 2007, Rheology And Processing Of Polymeric Materials, Volume 2, Polymer Processing, *Oxford University Press*, England.

Ding, Q., Liu, B., Zhang, Q., He, Q., Hu, B., and Shen, J., 2006, Synthesis and characterization of poly-urethane/montmorillonite nanocomposites by in situ polymerization, *Polymer International*, 55, 500-504.

Doğan, M., Bayramli, E., 2010, Synergistic Effect of Boron Containing Substances on Flame Retardancy and Thermal Stability of Clay Containing Intumescent Polypropylene Nanoclay Composites, *Polymers for Avanced Technologies*, 95 (12), 2584-2588.

Doğan, M., 2011, Production And Characterization Of Boron Containing Flame Retardant Polyamide-6 and Polypropylene Composites and Fibers, Doktora Tezi, Ortadoğu Ünversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Doğan, M., Erdoğan, S., and Bayramlı, E., 2013, Mechanical, thermal, and fire retardant properties of poly(ethylene terephthalate) fiber containing zinc phosphinate and organo-modified clay, *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 112 (2), 871-876.

Dong, Y., Wang, G., Su, Q., 2014, Influence of degree of polymerization of ammonium polyphosphate on anti-aging property of waterborne fire resistive coatings, *Surface & Coatings Technology* 246, 71-76.

Dorigato, A., Pegoretti, A., Marino Quaresimin, M., 2011, Thermo-mechanical characterization of epoxy/clay nanocomposites as matrices for carbon/nanoclay/epoxy laminates, *Materials Science and Engineering A*, 528,6324–6333.

Du, B., Guo, Z., Song, P., Liu, H., Fang, Z., Wu, Y., 2009, Flame retardant mechanism of organo-bentonite in polypropylene, *Applied Clay Science*, 45,178–184.

Durmuş, A., 2006, Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Duquesne, S., Magnet, S., Jama, C., Delobel, R., 2004, Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates, *Surface Coating Technology*, 180–181 (3), 302–307.

Duquesne, S., Bachelet, P., Bellayer, S.,Serge Bourbigot, S., and Mertens, W., 2013, Influence of inorganic fillers on the fire protection of intumescent coatings, *Journal of Fire Sciences*,31 (3) 258–275.

Duvarcı, Ö. Ç., 2009, Rheological Behavior Of Nanocrystalline/Submicron Ceramic Powder Dispersions, Doktora Tezi, *Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology*, İzmir.

Ebdon, J. R., Jones, M. S., 1995, Polymeric materials encylopedia, *CRC press*, Vol. 4, Boca Raton.

Erdem, B., 2010, Heterohalkalı Aromatik Bileşiklerin Doğal Killere Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.

Erol, M., Kalyon, D., 2005, Assessment of the Degree of Mixedness of Filled Polymers, *International Polymer Pro*cessing, 20, 228-237.

Fang, Y., Kang, H., Wang, W., Liu, H., Gao, X., 2010, Study on polyethylene glycol/epoxy resin composite as a form-stable phase change material, *Energy Conversion and Management*, 51,2757-2761.

Gabr, M. Y., Abd El-Wahab, H., Abd El-Fattah, M., 2010, Preparation and Characterization of Flame Retardant Solvent Base and Emulsion Paints, *Progress in Organic Coatings*, 272-277.

Gardelle, B., Duquesne, S., Rerate, V., Bourbigot, S., 2012, Thermal degradation and fireperformance of intumescent silicone-based coatings, *Polymer Advanced Technology*, 24 (1), 62-69.

Gardelle, B., Duquesne, S., Vandereecken, P., Bourbigot, S., 2013-a, Characterization of the carbonization process of expandable graphite/silicone formulations in a simulated fire, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1052-1063.

Gardelle, B., Duquesne, S., Vandereecken, P., Bellayer, S. Bourbigot, S., 2013-b, Resistance to fire of intumescent silicone based coating: The role of organoclay, *Progress in Organic Coatings*, 76, 1633-1641.

Gemeay, A. H., 2002, Adsorption characteristics and the kinetics of the cation exchange of Rhodamine-6G with Na^{+}-montmorillonite, *Journal of Colloid Interface Science*, 251, 235-241.

Goodwin, J. W., Hughes, R. W., 2000, Rheology for Chemists, *Cambridge*, 215.

Grand, A. F., Wilkie, A.C., 2000, Fire Retardancy of Polymeric Materials, *Marcel Dekker*, Inc., New York.

Grim, R. E., 1953, Clay Minerology, *McGraw-Hill Company*, New York.

Grim, R. E., 1968, Clay mineralogy, *Mc-Graw Hill Company*, New York, 596-604.

Grim, R.E., 1969, Clay minerology, *McGraw-Hill*, 2nd ed., New York.

Gu, J-W., Zhang, G-C., Dong, S-L., Zhang, Q-Y., Kong, J., 2007, Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201, 7835-7841.

Guo, B., Jia, D., Cai, C., 2004, Effects Of Organo-Montmorillonite Dispersion on the Thermal Stability of Epoxy Resin Nanocomposites, *European Polymer Journal*, 40, 1743-1748.

Haris, B., 1986, Engineering Composite Materials, *The Institute of Metals*, London, 1-15: 84-91.

Harrane, A., and Belbachir, M., 2007, Synthesis of biodegradable polycaprolactone/ montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay, *Macromol Symposium*, 247-379-384.

Hernandez, M., Sixou, B., Duchet, J., Sautereau, H., 2007, The effect of dispersion state on PMMA-epoxy-clay ternary blends: In situ study and final morphologies, *Polymer*, 48, 4075-4086.

Hollingbery, L. A. and Hull T. R., 2010, The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (12), 2213-2225.

Holzheu, S., Hoffmann, H., 2002, Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods, *Journal of Colloid Interface Scence*, 245, 16-23.

Horrocks, A. R., Price, D., 2001, Fire retardants materials, Woodhead, *Cambridge*, 1-85573-419.

Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, 2006, E. R., Polymer-matrix nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An overview, *Jornal of Composite Material*, 40, 1511-1518.

Hussain, F., Chen, J., Hojjati, M., 2007, Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization, *Materials Science and Engineering: A*, 445, 467-476.

Huynh, H-T., Benzarti, K., Duc, M., 2012, Role of interfacial chemistry on the rheology and thermo-mechanical properties of clay–polymer nanocomposites for building applications, *Chemical Papers*, 66 (5) 519–531.

Ingram, S., Rhoney, I., Liggat, J. J., Hudson, N. E., Pethrick, R. A., 2007, Some Factors Influencing Exfoliation and Physical Property Enhancement in Nanoclay Epoxy Resins Based on Diglycidyl Ethers of Bisphenol A and F, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 5-19.

İbibikcan, E., 2013, Use Of Boron Compounds As Synergistic Flame Retardant In Low Density Polyethylene-Ethylene Vinyl Acetate Blends And Nanocomposites, Master Thesis, *The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University*, Ankara.

Jang, J., Chung, H., Kim, M., Sung, H., 2000, The effect of flame retardants on the flammability and mechanical properties of paper-sludge/phenolic composite, *Polimer Testing*, 19, 269-279.

Jang, J., Lee, E., 2001, Improvement of the flame retardancy of papersludge/polypropylene composite, *Polimer Testing*, 20, 7-13.

Jang, B. N., Wilkie, C. A., 2005a, The thermal degradation of polystyrene nanocomposite, *Polymer*, 46 (9), 2933-2942.

Jang, B. N., Wilkie, C.A., 2005b, The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites, *Polymer*, 46 (10), 3264-3274.

Jaynes, W. F., 1991, Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays, *Soil Science Society of Agronomy*, 55, 43-48.

Jeon, H. S., Rameshwaram, J. K., Kim, G., and Weinkauf, D. H., 2003, Characterization of polyisoprene–clay nanocomposites prepared by solution blending, *Polymer*, 44, 5749–5758.

Jimenez, M., Duquesne, S., Bourbigot, S., 2006a, Characterization of the Performance of an Intumescent Fire Protective Coating, *Surface Coatings & Technology*, 979-987.

Jimenez, M., Duquesne, S., Bourbigot, S., 2006b, Intumescent fire protective coating:toward a better understanding of their mechanism of action, *Thermochimica Acta*, 449, 16-26.

Jimenez, M., Bellayer, S., Revel, B., Duquesne, S., and Bourbigot, S., 2013, Comprehensive Study of the Influence of Different Aging Scenarios on the Fire Protective Behavior of an Epoxy Based Intumescent Coating, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 729-743.

Juneja, C. S., 1975, Combustion of Cellulosic Materials and Its Retardance-Status and Trends, Part 1. Ignition, Combustion Processes, and Synergism, *Wood Science*, 7, 3, 201-209.

Kalyon, D. M., 1989, In Handbook of Polymer Science and Technology, *Cheremisinoff, N. P.*, Ed., Marcel Dekker, New York, 3, 373.

Kalyon, D., Birinci, E., Yazici, R., Karuv, B., Walsh, S., 2002, Electrical properties of composites as affected by the degree of mixedness of the conductive filler in the polymer matrix, *Polymer Engineering And Science*, 42, 1609-1617.

Kalyon, D., Dalwadi, D., Erol, M., Birinci, E., Tsenoglu, C., 2006, Rheological Behavior of concentrated suspensions as affected by the dynamics of the mixing process, *Rheologica Acta*, 45, 641-658.

Kandola, B. K., Horrocks, A. R., Myler, P., Blair, D., 2003, Mechanical epoxy composites, *Composites: Part A: Apllied Science and Manufacturing*, 34, 863-873.

Karaduman, M., 2005, Çelik Yapılar, *Seçkin Yayıncılık*, Ankara.

Kashiwagi, T., Harris Jr R. H., Zhang X., Briber R. M., Cipriano B. H., Raghavan S. R., Awad W. H., Shields J. R., 2004, Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites, *Polymer*, 45 (3), 881-891.

Kaw, A., 1997, Mechanics of Composite Materials, *CRC Pres Inc*., USA, 4-17.

Kim, S. H., Lee, W. I., Kim, B.S., Park, J. M., Park, J. K., 2000, Assessment Of State Of Dispersion For Epoxy/Cnt Nanocomposites, ICCM-17 Proceeding, *17th International Conference on Composite Materials*.

Kim, S., Wilkie, C. A., 2008, Transparent and flame retardant PMMA nanocomposites, *Polymers for Advanced Technologies*, 19 (6), 496-506.

Klonos, P., Pissis, P., Gun'ko, V. M., Kyritsis, A., Guzenko, N. V., Pakhlov, E. M., Zarko, V. I., Janusz, W., Skubiszewska-Zieba, J., Leboda, R., 2010, Interaction of poly(ethylene glycol) with fumed silica and alumina/silica/titania, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 360, 220-231.

Krishnamoorti, R., Vaia, R. A., 2001, Polymer nanocomposites: synthesis, characterization and modelling, *American Chemical. Society*, Washington, DC., 7-9.

Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993, Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ε-caprolactam, *Journal of Polymer Science*, 31 (4), 983-986.

Koo, J. H., 2006, Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications, *The McGraw-Hill Companies*, USA, 51-55.

Kowalska, M., Güler, H., and Cocke, D. L., 1994, Interactions of clay minerals with organic pollutants, *Science of The Total Environment*, 141, 223-240.

Kurbanov, S., Aromatik Hidrokarbonların Lewis asitleri ortamında epihalojenhidrinlerle alkilasyon reaksiyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Bakü*, 1971.

Laachachi, A., Leroy, E., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez Cuesta, J. M., 2005a, Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, 89, 344-352.

Laachachi, A., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez-Cuesta, J. M., Leroy, E., 2005b, Influence of TiO_2 and Fe_2O_3 fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA), *Materials Letters*, 59 (1), 36-39.

Lai, M., Kim, J-K., 2005, Effects of epoxy treatment of organoclay on structure, thermo-mechanical and transport properties of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)/organoclay nanocomposites, *Polymer*, 46, 4722-4734.

Le Bras, M., Bourbigo,t S., Delporte, C., Siat, C., Le Tallec, Y., 1996, New Intumescent Formulations of Fire Retardant Polypropylene-Dissussion of the Free Radical Mechanism of the Formation of Carbonaceous Protective Material during the Thermo Oxidaitive Treatment of the Additives, *Fire and Materials,* 20, 191-203.

Le Bras, M., Wilkie, C. A., Bourbigot, S., DuQuesne, S., Jama, J., 2005, Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers, *RSC, Cambridge*.

Levchik, S. V., Weil, E. D., 2005a, Overwiew of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC, *Polymers for advanced technologies*, 16, 707-716.

Levchik, S., Piotrowski, A., Weil, E., Yao, Q., 2005b, New developments in flame retardancy of epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability*, 88, 57-62.

Lee, S-K., Bai, B. C., Im, J. S., In, S.J., Lee, Y-S., 2010, Flame retardant epoxy complex produced by addition of montmorillonite and carbon nanotube, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 891-895.

Li, Q., Pingkai, J., Wei, P., 2005, Thermal Degradation Behavior of Poly(propylene) with a Novel Silicon- Containing Intumescent Flame Retardant, *Macromolecular Materials and Engineerin*g, 290, 912-919.

Li, T., Zeng, X., 2007, Synergistic Effect of Epoxy/Organophilic Montmorillonite Nanocomposites and Triphenyl Phosphate on Flame Retardance Enhancement of Polypropylene, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46 (10), 1011-1020.

Li, G., Liang, G., He, T., Yang, Q., Song, X., 2007, Effects of EG and $MoSi_2$ on thermal degradation of intumescent coating, *Polymer Degradation Stability*, 92, 569-579.

Liang, S., Neisius, N. M., Gaan, S., 2013, Recent developments in flame retardant polymeric coatings, *Progress in Organic Coatings*, 76, 1642-1665.

Liu, Z., Erhan, S.Z., Xu, J., 2005, Preparation, characterization and mechanical properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites, *Polymer*, 46, 10119-10127.

Liu, P., 2007, Polymer modified clay minerals: A review, *Applied Clay Science*, 38, 64-76.

Lomakin, S. M., Zaikov, G. E., 2003, Modern Polymer Flame Retardancy, *VSP*, Boston.

López-Galindo, A., and Viseras, C., 2004, Pharmaceutical and cosmetic applications of clays, Clay Surfaces: Fundamentals and Applications, (Ed: Wypych, F. ve Satyanarayana, G.), *Elsevier Academic Pres*, Oxford, İngiltere.

Mago, G., Fisher, F. T., D. Kalyon, 2008-a, Effects of multiwalled carbon nanotubes onthe shear-induced crystallization behavior of poly (butylene terephthalate), *Macromolecules,* 41 (21), 8103-8113.

Mago, G., Kalyon, D. M., Fisher, F. T., 2008-b, Membranes of polyvinylidene fluoride (PVDF)and PVDF nanocomposites with carbon nanotubes via immersion precipitation, *Journal of Nanomaterials*, 3, 759-825.

Mago, G., Fisher, F. T., D. Kalyon, D, 2009, Deformation-induced crystallization and asso-ciated morphology development of carbon nanotube-PVDF nanocomposites, *Journal of Nanoscience And Nanotechnology* ,9, 3330-3340.

Malayoğlu, U., ve Akar, A., 1995, Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye.

Manias, E., Touny, A., Strawhecker, K.E., Lu, B., Chung, T.C., 2001, Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties, *Chemistry of Materials*, 13, 3516-3523.

Marosfoi, B. B., Marosi, G. J., Szep, A., Anna, P., Keszei, S., Nagy, B. J., Martvonova, H., Sajo, I. E., 2006, Complex Activity of Clay and CNT Particles in Flame Retarded EVA Copolymer, *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 255-262.

Mason, T. J., Lorimer, J. P., 2002, Applied Sonochemistry, *Wiley-VCH*, 36.

Matheson, T., 2009, Impact of Dispersion of Interfaces on the Rheology of Polymeric Nanocomposites, PhD thesis, *University of Southampton*, U.S.A.

Mathiazhagan, A., and Rani Joseph, R., 2011, Nanotechnology-A New Prospective in Organic Coating - Review, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2, 4.

McIntyre, S., Kaltzakorta, I., Liggat, J. J., Pethrick, R. A., and Rhoney, I., 2005, Influence of the Epoxy Structure on the Physical Properties of Epoxy Resin Nanocomposites, *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 44, 8573-8579.

Meng, J., Hu, X., Freddy, Y. C. B., Li, L., 2005, Effect of layered nano-organosilicate on the gel point rheology of bismaleimide/diallylbisphenol A resin, *Polymer*, 46, 2766-2776.

Middleman, S., 1977, Fundamentals of Polymer Processing, *McGraw-Hill*, New York, 295.

Mohamad, W. F., Ahmad, F., Ullah, S., 2013, Effect of inorganic fillers on thermal performance and char morphology og intumescent fire retardant coating, *Asian Journal of Scientific Research*, DOI: 10.3923/ajsr.2013.

Morgan, A. B., Wilkie, C. A., 2007, Flame retardant polymer nanocomposites, *Wiley-Interscience*, New Jersey.

Nyambo, C., Kandare, E.,Wang, D., Wilkie, C. A., 2008, Flame-Retarded Polystyrene: Investigating Chemical Interactions in Between Ammonium Polyphosphate And MgAl Layered Double Hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (9), 1656-1663.

Oh, T-K., Hassan, M., Beatty, C., El-Shall, H., 2006, The Effect of Shear Forces on the Microstructure and Mechanical Properties of Epoxy-Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3465-3473.

Park, S.-J., Seo, D.-I., Lee, J.-R., 2002, Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/ Clay Nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 160-165.

Pegoretti, A., Dorigato, A., Brugnara, M., Penati, A., 2008, Contact angle measurements as a tool to investigate the filler–matrix interactions in polyurethane–clay nanocomposites from blocked prepolymer, *European Polymer Journal*, 44, 1662-1672.

Raether, L. O., Kidder, R. C., 1988, The Market For Flame Retardants in the U.S. a Current Analysis. Handbook of Flame Retardant Chemicals and Fire Testing Services, *Technomic Publishing Company*, Pennsylvania, USA, 1-5.

Rahatekar, S. S., Zammarano, M., Matko, S., Koziol, K. K., Windle, A. H., Nyden, M., Kashiwagi, T., Jeffrey W. Gilman, J.W., 2010, Effect of carbon nanotubes and montmorillonite on the flammability of epoxy nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 870-879.

Rakotomalala, M., Wagner, S., and Döring, M., 2010, Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications, *Materials*, 2010, *3*, 4300-4327.

Rao, M. A., 1999, Rheology of Fluid and Semisolid Foods, An Aspen Publication, *Aspen Publishers*, Inc. Gaithersburg, Maryland.

Ribeiro, S. P. S., Estevao, L. R. M., Nascimento, R. S. V., 2008. Effect of clay on the fireretardant properties of a polyethylenic copolymer containing intumescent formulation. *Science And Technology Of Advanced Materials*, 9, 1-7.

Rothon, R. N., 1996, Flame Retardant Effects of Magnesium hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, 54, 383–385.

Sacks, M., 1982, UV Curing Of Coatings, Printing Inks And Adhesives, *Process Economics Program*, Menlo Park, California, Report No.152.

Saçak, M., 2002, Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 85-89, 221-224, 275-297, 393-397.

Sain, M., Park, S. H., Suhara, F., Law, S., 2004, Flame retardant mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide, *Polimer Degradation and Stability*, 83, 363-367.

Sahin, Y., 2006, Kompozit Malzemelere Giriş, *Seçkin Yayıncılık San. ve Tic. A.Ş.*, Ankara, 424-430.

Salamone, J. C., 1996, Polymeric Materials Encylopedia, *CRC Press Inc*., USA, 3-7.

Samyn, F., Bourbigot, S., Jama, C., Bellayer, S., 2008, Fire Retardancy of Polymer Clay Nanocomposites. Is There An Influence of the nanomorphology?, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2019-2024.

Searle, A. B., Grimshaw, R. A., 1960, The chemistry and physics of clays and other ceramic materials, *Ernest Benn Limited*, London.

Shen, Y. H., 2001, Preparation of organobentonite using nonionic surfactants, *Chemosphere*, 44, 989-995.

Shen, Z-Q., Chen, L., Lin, L., Deng, C-L., Zhao, J., and Wang, Y-Z., 2013, Synergistic Effect of Layered Nanofillers in Intumescent Flame- Retardant EPDM: Montmorillonite versus Layered Double Hydroxides, *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 52, 8454-8463.

Shih, Y. F., Wang, Y. T., Jeng, R. J., Wei, K. M., 2004, Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy, *Polimer Degradation and Stability*, 86, 339-348.

Song, L., Hu, Y., Lin, Z., Xuan, S., Wang, S., Chen, Z., Fan, W., 2004, Preparation and properties of halogen-free flame-retadded polyamide 6/organoclay nanocomposite, *Polimer Degradation and Stability*, 86, 535-540.

Stöter, M., Kunz, D. A., Schmidt, M., Hirsemann, D., Kalo, Putz, H. B., Senker, J., and Josef Breu, J., 2013, Nanoplatelets of Sodium Hectorite Showing Aspect Ratios of ≈20 000 and Superior Purity, *Langmuir,* 29, 1280-1285.

Tadmor, Z., Gogos, C. G., 2006, Principles of Polymer Processing, *Wiley-Interscience,* Hoboken, New Jersey, 196.

Tadros, T. F., 2010, Rheology of Dispersions: Principles and Applications, *Wiley-VCH* Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 41-43.

Tang, Y., Hu, Y., Wang, S.F., Gui, Z., Chen, Z., Fan, W.C., 2002, Preparation and Flammability of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Montmorillonite Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 78, 555-559.

Tang, Y., Hu, Y., Li, B., Liu, L., Wang, Z., Chen, Z., Fan, W., 2004, Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites and Intumescent, Flame-Retardant Montmorillonite Synergism in Polypropylene Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemisty*, 42, 6163-6173.

Tang, Y., Hu, Y., Xiao, J., Wang, J., Song, L., Fan, W., 2005, PA-6 and EVA Alloy/clay Nanocomposites as Char Forming Agents in Poly(propylene) Intumescent Formulations, *Polymers for Advanced Technolog*ies, 16, 338-343.

Thostenson, E. T., Li, C., Chou, T., 2005, Nanocomposites in context, *Composite Scence. and Technology*, 65, 491-498.

Toldy, A., Anna, P., Csontos, I., Szabo´, A., Marosi, Gy., 2007, Intrinsically flame retardant epoxy resin e Fire performance and background-Part I, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 2223-2230.

Troitzsch, H. J., 1998, Overview of Flame retardants, *Chimica Oggi/chemistry Today*, V.16.

Tutar-Kahraman, H., Gevgilili, H., Kalyon, D. M., Pehlivan, E., 2013, Nanoclay Dispersion into a Thermosetting Binder Using Sonication and Intensive Mixing Methods, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (4), 1773-1783.

Tutar-Kahraman, H., Gevgilili, H., Pehlivan, E., Kalyon, D. M., 2014, Development of an epoxy based intumescent system comprising of nanoclays blended with appropriate formulating agents, *Progress in Organic Coatings*, http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.09.002.

Ullah, S., Ahmad, F., Megat-Yusoff, P. S. M., 2011, Effect of boric acid with kaolin clay on thermal degradation of intumescent fire retardant coating, *Journal of Applied Sciences*, DOI: 10.3923/jas 2011.

Ullah, S., Ahmad, F., 2014, Effects of zirconium silicate reinforcement on expandable graphite based intumescent fire retardant coating, *Polymer Degradation and Stability*, 103, 49-62.

Utracki, L.A., 2004, Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, *Rapra Technology Limited*, United Kingdom.

Varghese, S., Karger-Kocsis, J., 2003, Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates, *Polymer*, 44, 4921-4927.

Vural, S., Dikovics, K., Kalyon, D.M., 2010, Cross-link density, viscoelasticity andswelling of hydrogels as affected by dispersion of multi-walled carbon nano-tubes, *Soft Matter*, 6, 3870-3875.

Wagener, R., Reisinger, T. J. G., 2003, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer*, 44, 7513-7518.

Wang, S., 2000, Phosphorus-Containing Polymers, Their Blends and Hybrid Nanocomposites with Poly(hydroxy ether), Metal Chlorides and Silica Colloids, Phd Thesis, *Blacksburg*, Virginia.

Wang, J., Du, J., Zhu, J., Wilkie, C. A., 2002, An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 77 (2), 249-252.

Wang, Z., Han, E., Ke, W., 2006a, Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO_2 on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1937-1947.

Wang, Z., Han, E., Ke, W., 2006b, An investigation into fire protection and water resistance of intumescent nano-coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201, 1528-1535.

Wang, Z., Han, E., Ke, W., 2007, Influence of expandable graphite on fire resistance and water resistance of flame-retardant coatings, *Corrosion Science*, 49, 2237-2253.

Wang, G., Yang, J., 2010a, Influences of binder on fire protection and anticorrosion properties of intumescent fire resistive coating for steel structure, *Surface & Coatings Technology*, 204, 1186-1192.

Wang, Z., Han, E., Liu, F., and Ke, W., 2010b, Fire and Corrosion Resistances of Intumescent Nano-coating Containing Nano-SiO_2 in Salt Spray Condition, *Journal Of Materials Science & Technology,* 26 (1), 75-81.

Wang, J., Wang, G., 2010c, Influences of expandable graphite modified by polyethylene glycol on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating, *Surface & Coatings Technology*, 204, 3599-3605.

Wang, G., Yang, J., 2012, Influences of molecular weight of epoxy binder on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating, *Surface Coating Technology*, 206, 2146-2151.

Wang, J., Wang, G., 2014, Influences of montmorillonite on fire protection, water and corrosion resistance of waterborne intumescent fire retardant coating for steel structure, *Surface & Coatings Technology*, 239, 177-184.

Wilkie, C. A., Morgan, A. B., 2010, Fire Retardancy of Polymeric Materials, *CRC Press Taylor & Francis Group*, USA.

Worrall, W. E., 1986, Clays and ceramic raw materials, *Elsevier Applied Science Publishers*, 2nd Edition, Londra, İngiltere.

Wu, K., Shen, M. M., Hu, Y., Xing, W., Wang, X., 2011, Thermal degradation and intumescent flame retardation of cellulose whisker/epoxy resin composite, *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 104, 1083-1090.

Xie, F., Wang, Y., Yang, B., Liu, Y., 2006, A Novel Intumescent Flame-Retardant Polyethylene System, *Macromolecular Materials and Engineerin*g, 291, 247-253.

Yew, M. C., Ramli Sulong N. H., 2012, Fire-resistive performance of intumescent flame-retardant coatings for steel, Materials & Design, 34, 719-724.

Yong, B. N., Warkentin, B.P., 1975, Soil properties and behaviours, *Elsevier*, New York, 26-32.

Zammarano, M., Franceschi, M., Bellayer, S., Gilman, J. W., Meriani, S., 2005, Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides, *Polymer*, 46, 9314-9328.

Zejiang, Z., Chenghua, X., Fali, Q., Xiujuan, M., Bin, L., Shuosheng, Z., 2004, Study on fire-retardant nanocrystalline Mg-Al layered double hydroxides synthesized by microwavecrystallization method, *Science in China Ser. B Chemistr*y, 47 (6) 488-498.

Zhang, S., and Horrocks, A. R., 2003, A review of flame retardant polypropylene fibres, *Progress in Polymer Scien*ce, 28 (11), 1517-1538.

Zhang, J., Wilkie, C. A., 2003, Preparation and Flammability Properties of Polyethylene-Clay Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 163-169.

Zhang, J., Hereid, J., Hagen, M., Bakirtzis, D., Delichatsios, M. A., Fina, A., Castrovinci, A., Camino, G., Samyn, F., Bourbigot, S., 2009, Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE, *Fire Safety Journal*, 44, 504-513.

Zhang, J., Delichatsios, M. A., McKee, M., and Ukleja, S., 2012, Experimental and numerical study of burning behaviors of flaxboard with intumescent coating and nanoparticles in the cone calorimeter and single burning item tests, *Fire And Materials*, 36 (7), 554-564.

Zhao, J., Morgan, A. B., and Harris, J. D., 2005, Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion, *Polymer*, 46, 8641-8660.

Zheng, X., Wilkie, C. A., 2003, Flame Retardancy of Polystyrene Nanocomposites Based on an Oligomeric Organically Modified Clay Containing Phosphate, *Polymer Degradation and Stability*, 81 (3), 539-550.

Zunjarrao, S. C., Sriraman, R., Singh, R. P., 2006, Effect of processing parameters and clay volume fraction on the mechanical properties of epoxy-clay nanocomposites, *Journal of Material Science*, 41, 2219-2228.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Havva TUTAR KAHRAMAN
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : KONYA, 1982
Telefon : 0332- 2232242
Faks : 0332 -2410635
e-mail : havvakahraman@selcuk.edu.tr

İŞ DENEYİMLERİ:

Yıl	Kurum	Görevi
2008-devam	Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	Arş.Grv.

YAYINLAR

1. Tutar Kahraman, H. Gevgilili, H. Kalyon, D.M. Pehlivan, E. "Nanoclay Dispersion into a Thermosetting Binder Using Sonication and Intensive Mixing Methods", Journal of Applied Polymer Science, 129(4), 1773-1783, (2013), (Doktora tezinden yapılmıştır).

2. Tutar Kahraman, H. Gevgilili, H. Pehlivan, E.Kalyon, D.M. Development of an epoxy based intumescent system comprising of nanoclays blended with appropriate formulating agents, Progress in Organic Coatings (2014) http://dx.doi.org/10. 1016/j.porgcoat.2014.09.002, (Doktora tezinden yapılmıştır).

3. Tutar, **H**. Yılmaz, E. Pehlivan, E. Yılmaz M. "Immobilization of Candida rugosa lipase on sporopollenin from Lycopodium clavatum", International Journal of Biological Macromolecules, 45,315-320, (2009) (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

4. H. Tutar Kahraman, E. Pehlivan, E. Pehlivan, Removal of Cr^{6+} ions using Osage Orange (*Maclura Pomifera)* seed, Food Chemistry, hakem incelemesinde, Ekim 2014.

5. Pehlivan, E. **Tutar, H**. Pehlivan, E. "Sorption equilibrium of Cr (VI) ions on oak wood charcoal (Carbo Ligni) and charcoal ash as low-cost adsorbents", Fuel Processing Technology, 92, 65-70, (2011).

6. Pehlivan, E. Pehlivan, E. **Tutar Kahraman, H**. "Hexavalent chromium removal by Osage Orange", Food Chemistry 133, 1478-1484, (2012).

7. Tutar Kahraman, H. Pehlivan, E. Kalyon, D.M., "Influence of PEG on mechanical properties of intumescent fire retardant nano-coatings", hazırlık aşamasında.

BİLDİRİLER

1. Havva Tutar Kahraman, Dilhan M.Kalyon, "Generating fire retardant intumescent coating and evaluation of its flammability and applicability properties",15. International Materials Symposium, Denizli, Türkiye, Ekim 2014 (Doktora tezinden yapılmıştır).

2. Havva Tutar Kahraman, Erol Pehlivan, Dilhan M.Kalyon, Influence of processing method on dispersion of nanoclay into a thermosetting binder, 15. International Materials Symposium, Denizli, Türkiye, Ekim 2014 (Doktora tezinden yapılmıştır).

3. Havva Tutar Kahraman, Erol Pehlivan, Dilhan M.Kalyon, "The role of processing method on dispersion of organo-modified nanoclay into a thermosetting binder ", 4th International Conference of Ecosystems, Tiran, Arnavutluk, Mayıs 2014 (Doktora tezinden yapılmıştır).

4. Havva Tutar Kahraman, Serife Parlayıcı and Erol Pehlivan, "Evaluation of an organo-modified nanoclay as adsorbent for hexavalent chromium removal from wastewater", 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, Antalya, Türkiye, Mayıs 2014.

5. H. Tutar Kahraman, E. Pehlivan, " A novel nano-biocomposite based on organic-inorganic hybrid of chitosan/organoclay with high performance hexavalent chromium adsorption", 4th International Conference of Ecosystems, Tiran, Arnavutluk, Mayıs 2014.

6. H. Tutar Kahraman, E. Pehlivan, E. Pehlivan, "Preparation a new low-cost biosorbent from Osage Orange *Maclura Pomifera*", 4th International Conference of Ecosystems, Tiran, Arnavutluk, Mayıs 2014.

7. Havva Kahraman, Serife Parlayıcı, Erol Pehlivan, "Sorption Equilibrium of Cr(VI) Ions on Cedrus Deodora Pollen Cones as Low-Cost Adsorbents", International Sustainable Water and Wastewater Management, Konya, Türkiye, Ekim 2010.

8. S. Parlayıcı, **H. Kahraman** and E. Pehlivan, "Studies on the Adsorption of Chromium from Aqueous Solution onto Low-Cost Tartaric Acid Treated Acorn", 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, Antalya, Türkiye, Mayıs 2014.

9. Serife Parlayıcı, **Havva Kahraman**, Erol Pehlivan, "Adsorption of Hexavalent Chromium from aqueous Solution on Daucus Carota L. Residues", International Sustainable Water and Wastewater Management, Konya, Türkiye, Ekim 2010.