



DOI: <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.7338809>

Derleme Makalesi / Review Article

Trifenil Fosfatın Polimer Malzemelerin Yanmazlık Özelliği Üzerine Sinerjik Etkisi

Nihayet KOÇYİĞİT^{1*} (Orcid ID: 0000-0002-3472-1127)

¹Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu-Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Batman

*Sorumlu yazar (Corresponding author): nihayet.kocyyigit@batman.edu.tr

Geliş Tarihi (Received): 18.09.2022

Kabul Tarihi (Accepted): 28.10.2022

Özet

Bu çalışmanın amacı önemli fosforlu alev geciktiricilerin biri olan trifenilfosfat (TPP)'in polimer malzemeler (polimer nanokompozitler ve polimer köpükler)'in yanmazlık özelliği üzerine sinerjik etkisi hakkında bilgi vermektir. Bunun için TPP, poliüretan (PU), polietilen (PE), polistiren (PS), polikarbonat (PC) ve akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) gibi polimer matrisine farklı %'de oranlarında ilave edilerek ekstruzyon, polimerizasyon ve enjeksiyon yöntemleri ile üretilen polimer malzemelerin yanmazlık özelliğini belirlemek için yapılan UL-94, sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) ve koni kalorimetri analiz sonuçları saf polimerle karşılaştırılmış ve TPP'nin polimer malzemelerin yanmazlık özelliği üzerine sinerjik etkisi tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Trifenil fosfat, alev geciktirici, sinerjik etki, polimer malzeme, yanmazlık

Synergistic Effect of Triphenyl Phosphate on Non-Flammability of Polymer Materials

Abstract

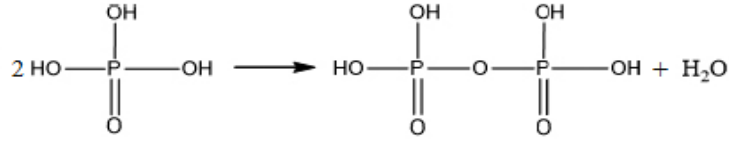
The aim of this study is to give information about the synergistic effect of triphenylphosphate (TPP), one of the important phosphorus flame retardants, on the non-flammability properties of polymer materials (polymer nanocomposites and polymer foams). For this, TPP is added to the polymer matrix such as polyurethane (PU), polyethylene (PE), polystyrene (PS), polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) in different percentages and produced by extrusion, polymerization and injection methods. The results of UL-94, limiting oxygen index (LOI) and cone calorimetry analysis performed to determine the flammability property of polymer materials were compared with pure polymer and the synergistic effect of TPP on the flammability properties of polymer materials was discussed.

Keywords: Triphenyl phosphate, flame retardant, synergistic effect, polymer material, non-flammability

GİRİŞ

İnsanlığın ateşi bulmasından bu yana var olan yangınlar insan hayatının bir parçası olmuştur. Her yıl dünya genelinde çarpık kentleşme, nüfus artışı ve sanayileşmenin hızla artması gibi çeşitli sebeplerle büyük ve küçük ölçekli çok sayıda yangın olmakta ve bu yangınlarda sayısız can ve mal kaybı yaşanmaktadır. Günümüzde kentsel dönüşümle beraber yüksek binaların sayısı gün geçtikçe artmakta ve bu binaların inşaatı sırasında gerekli yangın önlemleri yeterince alınmamaktadır. Bu nedenle bu binalarda çıkacak herhangi bir yangında yaşanabilecek can ve mal kaybı riski çok yüksektir. Bunu önlemek için gerek konutların gerekse kamu binalarının yalıtımında kullanılan yalıtım malzemelerine ve polimerden yapılmış masa, sandalye ve halı gibi eşyalara yanmazlık özelliği kazandırılmasına karar verilmiştir. Bunun için yalıtım amacı ile kullanılan PU, PS vb polimer köpüklere ve polimerden yapılmış ev eşyalarına çeşitli alev geciktiriciler eklenmiştir. Çünkü alev geciktiriciler (FRs) ilave edildiği malzemeyi seyrelterek ve malzemenin oksijen indeksini azaltarak olası bir yanma esnasında malzeme yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturarak malzemenin yanmasını geciktiren veya tamamen durduran malzemelerdir. RF'ler İnşaat sektörü, otomotiv sanayi, tekstil, kâğıt ve elektrik elektronik gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Bayel, 2018; Yıldırım ve Çelik, 2014). Alev geciktiriciler sadece malzemenin yanmazlık özelliğini geliştirmekle kalmaz aynı zamanda malzemeye esneklik, rijitlik ve mukavemet gibi özellikler de kazandırır (Bayel, 2018). Alev geciktiricilerin çoğunluğunun yapısında klor, brom, flor gibi halojenler

bulunmaktadır. Bu halojenli alev geciktiriciler etkili ve yaygın kullanılmalarına rağmen yangın sırasında yüksek derecede HBr, HCl gibi toksik gazlar oluşturarak yangın ortamında bulunan kişilerin zehirlenerek hayatını kaybetmesine ve ozon tabakasının zarar görmesine neden olmaları ve aynı zamanda kanserojen bileşik oluşturmaları nedeniyle kullanımları Avrupa Birliği tarafından sınırlandırılmıştır. Halojenli alev geciktiricilerden polibromür bifenil (PBBs) Avrupa, Japonya ve Amerika'da yasaklanmıştır. Bunların yerine son yıllarda zehirli gaz bırakmayan halojensiz alev geciktiricilere ilgi giderek artmaktadır. Bunlardan fosfor içeren alev geciktiriciler yanma sırasında daha az toksik gaz oluşturmaları sebebiyle halojenli alev geciktiricilerin yerine daha çok tercih edilmektedir. Fosfor içeren bileşikler uzun zamandır polimer malzemelerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2018). Bu FR sınıfının en yaygın örnekleri elementel kırmızı fosfor, fosfinler, fosfin oksitler, fosfonyum bileşikleri, fosfonatlar, fosfitler, fosfinatlar ve fosfatlardır (Green, 1992; Dasari ve ark., 2013). Fosfor içeren alev geciktiriciler polimer matrisine inorganik katkı maddesi olarak katılabilir ya da polimer ana zincirine kovalent olarak bağlanarak alev geciktirici özelliği kazandırır. Katı fazda fosfor içeren alev geciktiriciler ısıtma veya yanma sırasında polimer zincirinde ya da matrisinde bulunan oksijen ile reaksiyona girer. Polimerin alev ile etkileşmesi sonucu fosfor bileşikleri fosforik asit oluşturur ve bu moleküllerin dimerleşmesi sonucu su molekülleri açığa çıkar ve pirofosfat yapıları oluşur (Şekil 1) (Laoutid ve ark., 2009).



Şekil 1. Fosforik asidin kondenzasyonu sonucu oluşan pirofosfat yapısı (Laoutid ve ark., 2009).

Açığa çıkan su molekülü gaz fazını seyrelterek yanmaya sebep olan oksitleyicilerin konsantrasyonunu azaltır. Fosforik asit ve pirofosforik asit ayrıca karbon-karbon çift bağı oluşum reaksiyonunu kataliz ederek aromatik yapıların oluşmasına yardımcı olur. Yüksek sıcaklıkta orto- ve pirofosforik asit metafosforik aside ve bunların oligomerlerine $(\text{PO}_3\text{H})_n$ dönüşür. Fosforik asit ortamda bulunan karbon bileşiği ile reaksiyona girerek, polimer yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturur. Ayrıca metal fosfinatlar gibi spesifik fosfor bazlı bazı alev geciktiriciler, yanmanın gaz katmanında fosfor ve fosfat radikalleri oluşturarak, yanmaya negatif etkide bulunabilir (Dasari ve ark., 2013;Laoutid ve ark., 2009). Bugün, fosforlu alev geciktiricilerden amonyum polifosfat (APP), alüminyum hipofosfit (AHP) ve trifenil fosfat (TPP) düşük maliyetli olması, çevre dostu ve yüksek alev geciktirici özelliklerinden dolayı polimer köpük üretiminde çok tercih edilen fosforlu alev geciktiricilerdir. Bunlardan TPP, PU, PS, PVC, ABS gibi bazı polimerlerle, selülozik malzemeler, resorsinol bis(difenil fosfat) (RDP) ve bisfenol A bis(difenil fosfat) (BDP) gibi oligomerik aril fosfatlar, poli(fenilen oksit) gibi yüksek performanslı polimerlerle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanısıra TPP, cilalarda, verniklerde, tırnak cilası ve hidrolik sıvılarda plastikleştirici olarak kullanılmaktadır (Pawlowski ve Scharte, 2007). Polimer malzemelerin yapısına eklenen TPP, termal bozunma sırasında fosforik asit üretmekte ve oluşan fosforik asitler kendi arasında reaksiyona girerek, yoğun fazda ısı transfer bariyeri görevi

gören piro fosforik asidi dönüşmektedir. Genel olarak, katkı maddelerinin polimer matris içindeki dağılımı, polimer kompozitin alev geciktirici, yanmazlık, termal kararlılık ve diğer özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda TPP, polimer köpüklerin yapısına eriyik harmanlama, enjeksiyon ve süspansiyon polimerizasyonu yöntemleri ile ilave edilmiştir.

Süspansiyon polimerizasyonu, katkı maddelerinin önce monomerler içinde dağıldığı ve daha sonra polimer kompozitler elde edilene kadar karışımın uygun koşullar altında polimerize edildiği, homojen dağılıma sahip polimer kompozitlerin hazırlaması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Elde edilen köpüklerin termal kararlılık, yanmazlık özelliği ve diğer özellikler üzerindeki sinerjik etkisi ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen köpüklere göre daha fazla olmuş o yüzden malzemenin özelliklerinin gelişmesini daha fazla sağlamıştır. Bu yüzden endüstriyel üretimde süspansiyon polimerizasyonu daha çok tercih edilmektedir. Diğer yöntemlerde ise homojen dağılım yeterince sağlanamamaktadır. Bu nedenle polimer matris ile TPP arasında zayıf sinerjik etkileşim olmakta bu yüzden hem yanmazlık özelliği hem de diğer özellikler yeterince gelişmemektedir (Pawlowski ve Scharte, 2007). Bugüne kadar yapılan çalışmalarda; Wang ve arkadaşları (2019), ekstrüzyonla üretilen süperkritik karbondioksitle (Sc-CO_2) köpürtülen PS köpüklerin köpürebilirliği ve yangın performansı üzerine alev geciktirici olarak kullanılan %25MP/EG+%3TPP'nin sinerjik

etkileri araştırılmıştır. Ağırlıkça %25 MP/EG'ye ağırlıkça %3 TPP eklenmesi PS köpüğün alev geciktirici performansını daha da artırarak, LOI değeri %30,1'e yükselmiş ve yanmazlık sınıfı V0 olmuştur. Alev geciktiricilerin inert gazlar üretebildiği, PS'den kömür oluşumunu katalize edebildiği ve belirgin bir bariyer özelliğine sahip kalın kömür tabakasının PS köpüklerinin ısı salınımını büyük ölçüde azalttığı görülmüştür. Ayrıca alev geciktirici ve plastikleştirici olarak işlev gören TPP'nin köpüklerin köpürebilirliğini ve yangın performansını belirgin bir şekilde iyileştirdiği tespit edilmiştir (Wang ve ark., 2019). Hoang ve arkadaşları (2019), atık poli(etilen tereftalat) (PET) şişelerinin dietilen glikol (DEG) ile $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 'in glikolizinden elde edilen oligo-ester-eter-diolden katı poliüretan köpük (PUF) hazırlanmıştır. TPP içeren ve içermeyen katı PUF'lerin alev geciktirici, morfolojik, sıkıştırma ve termal özellikleri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Saf numunenin LOI değeri %17 olup düşük bir değerdir ve numune tutucu kelepçeye kadar tamamen yanmıştır. Oldukça düşük oranda TPP eklenmiş PUF'un mükemmel bir alev geciktirici ve yüksek termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %10 TPP yüklemesi ile V-0 yanmazlık sınıfına yükselmiş, aynı zamanda LOI değeri %21'e yükselmiştir. Koni kalorimetre ile ölçülen yangın özellikleri TPP ilavesiyle PUF'nin alev geciktiriciliğinin önemli ölçüde iyileştiğini göstermiştir (Hoang ve ark.,2019). Li ve arkadaşları (2013), pentaeritritol fosfatın (MPPL) melamin tuzu, trifenil fosfat (TPP) içinde çözünerek şişebilen bir alev geciktirici elde edilmiştir. MPPL ile TPP arasında sinerjinin artması ile etkili bir alev geciktirici olan MPPL-T elde edilmiştir. MPPL-T alev geciktirici sentezlenirken TPP %15.3 oranında

eklenmiştir. HDPE'ye ağırlıkça %25 MPPL-T oranında eklenerek nanokompozitin LOI'si %27,5'ye yükselmiş ve yanmazlık sınıfı V-0 olmuştur (Li ve ark.,2013). Zheng ve arkadaşları (2014), sert poliüretan köpüğün (RPUF) alev geciktiriciliğini fosforlu alev geciktiricilerle geliştirmek için iki yöntem belirlenmiştir. İlk olarak, yanması sırasında RPUF'un kömür oluşturma özelliğini desteklemek için amonyum polifosfat (APP) ve TPP oluşan fosfor alev geciktirici grubu kullanılmıştır. APP-TPP karışımının eklenmesiyle RPUF'un termal kararlılığının ve kömür veriminin son derece iyileştiği görülmüştür. İkinci olarak, özel nano tabaka yapısına sahip organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit (OMMT), RPUF'nin alev geciktiriciliğini daha da iyileştirmek için APP-TPP/RPUF sistemine eklenmiştir. Koni kalorimetri testi, %5OMMT/%8APP/4%TPP/RPUF (ATO-845) ile saf RPUF(ATO-005) arasında en uzun yanma süresi, en yavaş ısı yayma hızı ve en düşük toplam duman üretimini sergilediğini göstermiştir. ATO-845'in üstün alev geciktirici performansının, OMMT ve APP-TPP sistemi arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığına karar verilmiştir (Zheng ve ark.,2013). Thirumal ve arkadaşları (2010), sert poliüretan köpük (PUF), alev geciktirici olarak alümina trihidrat (ATH) ve trifenil fosfat (TPP) karışımı (1:5) ile şişirici madde olarak su kullanarak hazırlanmıştır. ATH takviye edilmiş PUF'un termal kararlılığında önemli bir değişiklik olmamıştır. TPP ile ATH'nin PUF'ye birlikte eklenmesi alev yayılma hızını önemli ölçüde azaltmış ve LOI'yi artırmıştır. TPP'nin eklenmesi, köpüğün kolay işlenmesi ve ayrıca alev geciktirici özelliklerinin gelişmesi ile sonuçlanmıştır (Thirumal ve ark., 2010).

Trifenil Fosfatın Polimer Malzemelerin Yanmazlığına Etkisi Poliüretan malzemeler

Saf poliüretan (PU) malzemeler yanıcılığı çok yüksek olan plastiklerdir. PU köpüklerin oksijen indeksi (OI) %16-18 aralığında olup çok düşüktür. Poliüretanların, özellikle PU köpüklerin yanıcılığı, büyük ölçüde poliölün yapısına ve izosiyanürat indeksine ve polimerin yoğunluğuna bağlıdır. PU köpükler oldukça gözenekli yapıda olup hızlı alev yayılımına ve yüksek termal emisyonu sahip olma eğilimindedir (Levchik ve Weil, 2004). Poliüretan köpüklerin termal iletkenliği $0,019-0,026 \text{ Wm}^{-1}\text{C}^{-1}$ aralığındadır. Bu nedenle sert poliüretan köpükler en iyi ısı yalıtım malzemeleri olup yapı endüstrisinde en çok tüketilen polimerik malzemelerden biridir. Yüksek kapalı hücre içeriği, düşük ısı iletkenliği, düşük ağırlıkla yüksek mukavemet, iyi şok emilimi vb. özelliklere sahip olması nedeniyle yalıtımın yanı sıra nakliye, bina inşaatı, ev aletleri, otomobil endüstrisi ve diğer birçok alanda geniş uygulama alanına sahiptir (Akdoğan ve ark., 2020). Esnek poliüretan (FPU) ise yüksek darbe dayanımı, uzun çevrim ömrü ve olağanüstü yüzey kalitesi gibi özelliklere sahip olan bir termoset elastomerdir. Bu nedenle, bu malzeme, yüzey kaplama uygulamaları veya özellikle aleve dayanıklı tekstiller için kaplama için iyi bir adaydır. Bunlar mobilya ve şiltelerin ana ve en yanıcı bileşenidir (Nguyen ve ark., 2020). Gerek rijit PU ve gerekse esnek PU köpüklerin kullanım alanının yaygın olması nedeni ile yanmazlık özelliğinin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiş, bu nedenle birçok çalışma yapılmıştır. Bunun için PU matrisine çeşitli alev geciktiriciler ekleyerek ürünün yanıcılığı azaltılmaya çalışılmıştır. Kullanılan alev geciktiricilerden fosfor içeren bileşikler

en çok tercih edilen alev geciktiricilerdir. Bu alev geciktiricilerden biri de TPP'dir (Levchik ve Weil, 2004). Rijit PU köpüğün gerek yanmazlık özelliğini gerekse diğer özelliklerini geliştirmek için yapılan bir çok çalışmada TPP'nin alev geciktirici özelliğini artırmak için diğer malzemelerle çeşitli oranlarda kombinasyon oluşturarak kullanılmıştır. Böylece PU matris ile sinerjik etki artırılarak özelliklerin daha fazla gelişmesi sağlanmıştır. Örneğin rijit PU köpüklerin termal kararlılık, alev geciktirici ve yanmazlık özelliklerini geliştirmek için yaptıkları bir çalışmada TPP ile alüminyum trihidrat (ATH) ve çinko borat (ZnB) arasında ikili kombinasyon oluşturarak TPP/ATH, TPP/ZnB ve ATH/ZnB alev geciktiricisini oluşturmuş ve bu yeni alev geciktiriciler ağırlıkça %40 oranında rijit PU'nun yapısına ekleyerek eriyik harmanlama metodu ile nanokompozitler elde edilmiştir. Nanokompozite uygulanan UL-94, LOI ve koni kalorimetri testi sonunda bu alev geciktiricilerin kompozitlerin yanmazlık özelliği üzerine etkisi belirlenmiştir. Hemen hemen tüm FR karışımlar, kompozitlerin FR özelliklerini iyileştirmiş ve kompozitler için alev yayılma oranları, RPUF'a kıyasla önemli bir azalma göstermiştir. LOI değerleri, köpüğe FR'lerin eklenmesiyle doğrusal bir artış göstermiştir. En verimli alev geciktirici, TPP içeren alev geciktiriciler olup bunların eklendiği kompozitlerin LOI'si RPUF'a göre %15 oranında artmıştır. Koni kalorimetre sonuçlarında, TTI, HRR ve PHRR değerleri, FR'lerin eklenmesiyle artış göstermiştir. Kompozitler için TTI değerleri, RPUF'un TTI değerinden daha yüksek çıkmıştır. Kısaca test sonuçları, TPP katkılı FR alev geciktiricilerin RPUF'nin yanmazlık özelliğini daha çok geliştirdiğini göstermiştir (Akdoğan ve ark., 2020). Tekstil için kullanılacak

alev geciktirici eklenmiş esnek poliüretan hazırlamak için için yapılan çalışmada yenilenebilir kaynaklı poliöle dayalı bir tür esnek poliüretan (FPU) hazırlanmıştır. Alev dayanıklılık özelliklerini daha da artırmak için alümina trihidrat (ATH) ve TPP arasında (50:20) ATH/TPP halojen içermeyen bir alev geciktirici oluşturulmuş ve daha sonra FPU'nun yapısına eklenmiştir. Saf FPU düşük sıcaklıklarda bozunurken 50AHT/ 20TPP alev geciktirici eklenmiş FPU ise daha daha yüksek sıcaklıkta ve daha geç tutuşmuştur. Saf FPU 13 s'de tutuşurken alev geciktirici eklenmiş FPU 28 s'de tutuşmuştur. Yanma sırasında saf FPU damlayarak yanarken alev geciktirici eklenmiş FPU tutuştuktan 5 s sonra kendi kendine sönmüş ve damlama olmamıştır. Bu sonuçlar ilk olarak TPP ile AHT arasında ve daha sonra AHT/TPP alev geciktirici ile FPU matrisi arasında sinerjik etkinin arttığını göstermektedir (Nguyen ve ark., 2020).

Polistiren malzemeler

Saf PS çok yanıcı bir polimer olup yanma sırasında alevli bir şekilde ve damlayarak yanmaktadır. Bu durum bazı alanlarda kullanımını büyük ölçüde sınırlandırmaktadır. Bu sorunu çözmek için PS'e yanmazlık özelliği kazandırmak zorunlu hale gelmiştir. PS'ye yanmazlık özelliği kazandırmak için ilk olarak halojenli alev geciktiriciler yaygın olarak kullanılmıştır. Fakat bunların kullanılması hem insan sağlığı hem de ozon tabakası açısından zararlı olduğu için kullanımları tercih edilmemektedir. Son zamanlarda TPP ve diğer fosforlu alev geciktiriciler daha çok tercih edilmektedir (Zhang ve ark., 2016; Niroumand ve ark., 2014). Genel olarak katkı maddelerinin dağılımı, polimer nanokompozitlerin ve polimer köpüklerin alev geciktirici, termal kararlılık ve diğer özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Yapılan çalışmalarda

TPP'nin PS'e eklenmesi daha çok süspansiyon polimerizasyonu ile olmuştur. Bu yüzden endüstriyel ölçekte süspansiyon polimerizasyonu ile PS üretimi daha çok tercih edilmektedir. PS'ye takviye edilen TPP nano boyutlu küresel tanecikler şeklinde olup stiren monomeri içinde homojen olarak düzgün bir şekilde dağılmıştır. Bu nedenle PS malzemelere eklenen TPP, termal kararlılık, alev geciktirici, yanmazlık ve diğer özelliklerinin daha çok gelişmesini sağlamıştır. Aynı zamanda TPP, polimerizasyon süresi, moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımı, PS nanokompozitlerinin parçacık boyutu dağılımı (PSD) özelliklerini de etkilemektedir (Nguyen ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2016; Beach ve ark., 2008) TPP'nin hem süspansiyon polimerizasyonu hem de ekstrüzyonla hazırlanan PS/TPP nanokompozitinin yanmazlık özelliği üzerine sinerjik etkisini araştırmak için yapılan bir çalışmada PS/TPP-S ve PS/TPP-M nanokompozitlerinin LOI ve dikey yanma test (UL-94V) sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Saf PS'nin, çok düşük LOI değeri çok düşük olup %18.3 dir ve UL-94 derecesi yoktur bu yüzden tabloda NR (Normal) ile gösterilmiştir. Bu da saf PS'in çok yanıcı bir termoplastik olduğunu göstermektedir. Saf PS'nin alevi sadece 15 saniyede kısıpaca ulaşmış ve yanma sırasında eriyerek damlamıştır. PS/TPP-S ve PS/TPP-M kompozitlerinin LOI'si ise TPP ilavesiyle belirgin bir şekilde artmış ve sırasıyla %22,6 ve %21,8 olmuştur. PS/TPP-S'nin LOI'si, PS/TPP-M'den daha çok yükselmiştir. Aynı miktarda TPP kullanılmasına rağmen hazırlama yöntemi farklı olduğu için LOI değerinin farklı olmuştur. Çünkü nano boyutta kullanılan TPP partikülleri, PS/TPP nanokompozitinde süspansiyon polimerizasyonu yoluyla ekstrüzyonla yöntemine göre daha homojen dağılmış,

bu nedenle LOI değeri daha çok yükselmiştir. UL-94 derecesi, TPP'nin eklenmesiyle bir miktar artmıştır. Tablo 1'de gösterildiği gibi, saf PS'nin yanma süresi sadece 15 s iken TPP'nin eklenmesiyle alevin tutma kısılcasına ulaşma süresi artmış ve PS/TPP-S'nin

UL-94 derecesi V-2 olmuştur. UL-94 testi sırasında, PS/TPP-S nanokompozitin ilk damlama süresinin kısa olduğu ve damlama hızının damlama yoluyla alevi uzaklaştırabilen saf PS'den daha hızlı olduğu gözlemlenmiştir (Zhang ve ark., 2016).

Tablo 1. LOI ve UL-94V analiz sonuçları

Numuneler	LOI (%)	UL-94	t ₁ (s)	t ₂ (s)	Tamamen yanma	Damlama
Saf PS	18.3	NR	15	--	evet	evet
PS/TPP-M	21.8	NR	32	13	evet	evet
PS/TPP-S	22.6	V-2	23	3	hayır	evet

t₁: ilk alev uygulamasından sonraki alev süresinden sonra; t₂: ikinci alev uygulamasından sonraki alev süresinden sonra

Malzemelerin yanıcı özelliklerini incelemek için koni kalorimetre testi yapılmıştır. Isı salınım hızı (HRR) ve özellikle en yüksek ısı salınım hızı (PHRR), malzemelerin yangın güvenliğini değerlendirmede en önemli parametre olarak bulunmuştur. PS,

PS/TPP-S ve PS/TPP-M nanokompozitleri için koni verileri Tablo 2'de gösterilmiştir. Nanokompozit hazırlama yönteminin farklı olması nedeni ile yanma davranışında önemli farklılıklar görülmüştür.

Tablo 2. PS/TPP-S ve PS/TPP-M kompozitlerin koni kalori metri sonuçları

Numuneler	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	ΔPHRR (%)	t-PHRR (s)	THR (MJ/m ²)	ΔTHR (%)	FGI (kW/m ² ·s)
Saf PS	37	1015	/	135	133.0	/	7.52
PS/TPP-M	57	846	0.17	220	115.7	□13	3.85
PS/TPP-S	64	774	0.24	225	103.0	□23	3.44

TTI: ateşleme zamanı; PHRR: en yüksek ısı yayma hızı; THR: toplam ısı salınımı; t-PHRR: PHRR'ye kadar geçen süre; FGI: yangın büyüme indeksi (bir malzemenin yangın yayılma hızına katkısı, burada FGI = PHRR/t-PHRR)

Saf PS ile TPP eklenmiş nanokompozitlerin ısı sanımları karşılaştırıldığında, TPP ilavesiyle toplam ısı salınımı (THR) önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Saf PS'nin ateşleme süresi (TTI) sadece 37 s olup ateşlemeden sonra çok hızlı yanmıştır. Bununla birlikte, PS/TPP-M ve PS/TPP-S kompozitlerinin TTI'si, artarak sırasıyla 57 s ve 64 s olmuştur. Bu da TPP'nin PHRR'ye kadar olan zamanı geciktirdiğini göstermektedir. Ayrıca TPP'nin PS/TPP-S matrisinde nano boyutta dağılması nedeniyle PS/TPP-S

kompozitinin TTI'sinin PS/TPP-M kompozitinden daha yüksek olmuştur. Bu arada TPP ilavesi ile PHRR değerlerinin düştüğü görülmüştür. PS/TPP-M'nin PHRR'si saf PS'ye göre %17 azalırken, PS/TPP-S için olan %24 azalmıştır (Zhang ve ark.,2016;Zhou ve ark., 2014). PHRR'deki azalma, polimerdeki TPP partikül dağılımı ve dağılımı ile ilişkilendirilebilir. Yangın büyüme indeksi (FGI), alev yayılması ve alev yayılma hızı hakkında bilgi sağlar. TPP'nin eklenmesiyle, yangın büyüme indeksi değerleri saf PS için 7,52'den

PS/TPP-M ve PS/TPP-S kompozitleri için sırasıyla 3,85 ve 3,44'e düşmüştür, bu da TPP'nin azalmada daha etkili olduğunu göstermektedir. Kısaca, koni kalorimetri sonuçlarına göre, PS/TPP-S nanokompozitindeki TPP nanopartikülleri, PS matrisinin yanmasını geciktirmiş, ısı salınımını ve yanma tehlikesini azaltmıştır. Bu nedenle süspanسیون polimerizasyonu ile TPP'nin nanokompozit içinde homojen olarak dağılması ile sinerjik etkinin daha fazla arttığı bu yüzden daha iyi yanmazlık özelliği gösteren PS/TPP nanokompozitinin hazırlandığı söylenebilir (Zhang ve ark., 2016).

PLA/PC Kompozit Malzemeler

Poli (laktik asit) (PLA) veya polilaktid, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebildiği için umut verici bir biyobozunur polimerdir. PLA, polietilen, polipropilen ve hatta poli (etilen tereftalat) gibi sentetik polimerlerin yerini alabilecek bir adaydır. Her yıl artan PLA tüketimi başta olmak üzere biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin ambalaj, elektrik ve elektronik gibi çeşitli kullanım alanlarında kullanılmasını beklemektedir. Bununla birlikte, PLA termal kararlılığa sahip olup bu durum PLA için bir dezavantajdır (Despinasse ve Schartel, 2013). PC yüksek termal kararlılığa ve darbe direncine sahip olup mühendislik plastiği olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Polikarbonatlar, sertlikleri ve berraklıkları ile bilinen

alışılmadık ve son derece kullanışlı bir yüksek ısı polimerleri sınıfıdır. Polikarbonatların büyük çoğunluğu bisfenol A (BPA) bazlıdır. BPA polikarbonatları, 140-155 °C aralığında cam geçiş sıcaklıklarına (T_g) sahiptir. Optik netlikleri, oda sıcaklığında veya altında olağanüstü darbe dirençleri ve süneklikleri ile yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Polikarbonatlar, yılda 2,5 milyon tonun biraz üzerinde üretilmektedir. Polikarbonatlar, yaygın kullanımı ve sıra dışı özellikleri nedeniyle hem endüstriyel hem de akademik araştırmaların konusudur (Brunelle, 2006). TPP'nin PLA/PC kompozitinin bozunma ve yanma davranışı üzerine sinerjik etkisini araştırmak için yapılan bir çalışmada %10 TPP, PLA/PC (50:50) ile karıştırılarak (PLA/PC) çift vidalı bir ekstrüderle nanokompozit hazırlanmıştır. Daha sonra koni kalorimetri, LOI ve UL-94 testleri ile nanokompozitin yangın davranışı ve yanıcılığı araştırılmıştır. PLA/PC kompozit ve PLA/PC/%10TPP nanokompozitin LOI değerleri Tablo 3'te verilmiştir. TPP, PLA/PC kompozitinin LOI değerlerini artırmış ve 23.5'ten 27.6'ya yükselerek bariz bir sinerji göstermiştir. Aynı zamanda PLA/PC kompozit 189 s'de kısa sürede yanarken, TPP eklenince yanmazlığı arttığı için yanma süresi 297 s'ye kadar uzamış ve daha uzun sürede gerçekleşmiştir (Hazer ve ark., 2019).

Tablo 3. 50PLA50PC ve kompozitleri için oksijen indeksi sonuçları

Malzeme	LOI(%)	Yanma süresi (s)	Yanma uzunluğu
PLA/PC	23.5	189	Kısa
PLA/PC/%10TPP	27.6	297	Uzun

Numunelerin yanma davranışını araştırmak için koni kalorimetre testi yapılmıştır. Analizden elde edilen yanma özellikleri Tablo 4'te özetlenmiştir. Kompozitlerin

toplam ısı salım (THR) ve ısı salım oranı (HRR) değerleri sırasıyla verilmiştir. En büyük azalma ağırlıkça %10 TPP içeren kompozitte gözlenmiştir (Hazer ve ark., 2019).

Tablo 4. PLA/PC karışımı ve kompozitleri için koni kalorimetre sonuçları

Malzeme	PHRR(kw/m ²)	THR(MJ/m ²)	TTI(s)	Kütle kaybı oranı(g/sm ²)
PLA/PC	773.95	120.0	70	33.63
PLA/PC/%10TPP	502,91	104.9	66	23.00

Kısaltmalar: APP, amonyum polifosfat; GF, cam elyafı; LOI, sınırlayıcı oksijen indeksi; PC, polikarbonat ;PHRR, en yüksek ısı salım hızı; PLA, poli (laktik asit); THR, toplam ısı salınımı; TPP, trifenil fosfat;TTI ;ateşleme zamanı

Saf PLA/PC kompozitinin ısı salınım hızı 773.95 kw/m² iken %10 TPP eklenmiş kompozitin değeri 502,91 kw/m²'ye, saf PLA/PC kompozitinin toplam ısı salınımı 120 MJ/m² iken TPP eklenmesi ile yanmazlığı ve alev geciktiriciliği arttığı için 104.9 MJ/m²'e düşmüştür. Saf PLA/PC kompozitinin yanma süresi 70 s iken TPP'nin plastikleştirici etkisi nedeni ile tutuşma daha kısa sürede (66 s) gerçekleşmiştir. PLA/PC kompozitinin yanma sonucu küle kaybı 33.63 g/sm² iken %10 TPP eklenince yanmazlığının artması ile kütle kaybı oranı düşük olmuştur. Koni kalorimetri test sonuçları TPP ile PLA/PC kompozit arasında sinerjinin arttığını göstermektedir (Hazer ve ark., 2019).

ABS Malzemeler

Akrilonitril-bütadien-stiren (ABS), önemli bir mühendislik terpolimeridir. Üstün mekanik özellikleri, kimyasal direnci, işleme kolaylığı ve geri dönüşüm özelliği nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özellikler, akrilonitril bileşeninin polar yapısıyla doğrudan ilişkilidir. ABS, dağılmış bir bütadien fazına kısmen aşılınmış bir stiren/akrilonitril sürekli fazdan (SAN matrisi) oluşur; bu da, darbe değiştirici olarak işlev görür ve mükemmel mekanik özellikler kazandırır. ABS, mimari ve inşaatta, kişisel bakım ürünlerinde, oyuncaklarda, bilgisayar ve iş ekipmanlarında, tıbbi cihazlarda ve otomotiv iç bileşenleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ancak ABS son derece yanıcıdır. LOI değeri (18.3) olup çok düşüktür. Açık atmosferde

tamamen yanar ve geride çok az kömürleşmiş kalıntı bırakır. Yanma sırasında büyük miktarlarda yoğun siyah duman üretir (Polli ve ark., 2009;Hoang ve Kim, 2013). TPP ve çeşitli fosfor bazlı bileşikleri akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) kopolimeri için en etkili alev geciktiricidir. Ancak TPP'nin buharlaşma sıcaklığı ABS'nin işlem sıcaklığından oldukça düşüktür. Bu nedenle, işleme sırasında önemli miktarda TPP'nin buharlaşmaktadır. Bu durum TPP için bir dezavantajdır. Bu problemin üstesinden gelmek için, TPP'nin çoğunlukla fenollerle karışımları kullanılmıştır. TPP ve fenol arasındaki sinerji nedeniyle TPP'nin buharlaşması etkili bir şekilde bastırılmış, böylece TPP'nin buharlaşma sıcaklığı yükseltilmiştir (Hoang, ve Kim, 2013;Kim ve ark., 2003; Lee ve ark., 2002). ABS'nin termal kararlılığını geliştirmek için yapılan bir çalışmada akrilonitril-bütadien-stiren kopolimerine (ABS) nano TPP eklenmesiyle termal kararlılığın bir miktar arttığı görülmüştür. Daha sonra, alev geciktirici olarak epoksi reçine ve silan birleştirme ajanı dahil edilmiş, epoksi ilavesi ile LOI değerinde çok büyük bir artış gözlemlenmiş ve az miktarda bağlama maddesi içeren ABS bileşiği için termal stabilitede daha fazla artış elde edilmiştir. Çeşitli epoksi reçineleri alev geciktirici olarak TPP'ye dahil edilmiş ve bunlardan bir dizi ABS/TPP/epoksi bileşikleri üretilmiştir. Bu bileşiklerin alev geciktiricilikleri LOI değerleri ölçülerek değerlendirilmiştir. TPP ve epoksinin alev geciktirici etkisini belirlemek için ağırlıkça %25 TPP tek

başına eklendiğinde LOI değeri %21.6, ağırlıkça %25 epoksi reçinesi tek başına ilave edildiğinde, LOI değerleri %21.0 olarak bulunmuştur. Epoksinin alev geciktirici özelliğini geliştirmek için epoksiye TPP eklenerek (4:6) TPP/epoksi karışımı alev geciktirici üretilmiştir. Elde edilen yeni alev geciktirici %25 oranında ABS ile birleştirilmiş ve ABS/TPP/epoksi nanokompoziti elde edilmiş ve bileşiğin LOI değeri ölçülmüştür. Ancak, TPP ve epoksi reçine karışımı ABS'ye dahil edildiğinde, LOI değerlerinde %38 gibi çarpıcı artışlar gözlenmiştir. Sonuçlar, eklenen epoksinin, bileşiklerden TPP'nin buharlaşmasını bastırmada çok etkili olduğunu ayrıca epoxy ile TPP arasında sinerjik etki oluştuğunu göstermiştir. Bu bulguların nedeninin, termal bozunma sırasında TPP'den üretilen fosforik asit ile epoksiden üretilen karboksilik asit arasındaki reaksiyondan kaynaklanan termal olarak kararlı kömür oluşumundan kaynaklandığı varsayılmıştır. Ayrıca, epoksi reçinelerinde epoksit halka içeriği ne kadar fazlaysa, bileşiklerin LOI değerinin de o kadar yüksek olduğu bulunmuştur. (Lee ve ark., 2002).

PC/ABS Kompozit Malzemeler

PC/ABS alaşımları, mühendislik termoplastikleri olarak yaygın olarak kullanılan ve iyi bilinen ticari polimerlerdir. PC/ABS polimer karışımı, sırasıyla ABS ve PC'den işlenebilirlik ve mekanik mukavemetin birleşmesi ile yüksek performansa sahip olup otomotiv endüstrisi, inşaat bileşenleri ve elektronik mühendisliği gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Hou ve ark., 2021). PC/ABS karışımları elektrik ve elektronik uygulamalarda kullanıldığında alev geciktiriciliği en

önemli özelliklerinden biridir. PC/ABS polimer karışımına eklenen FR tutuşma sıcaklığını artırır ve yanma hızını yavaşlatır ve böylece polimer malzemelerin termal kararlılığının gelişmesi sağlanır (Pogorelčnik ve ark., 2020). Organofosforlu bileşikler, PC/ABS polimer alaşımları için en çok tercih edilen alev geciktiricilerdir (Feyz ve Esfandeh, 2010). Bunlardan TPP, PC ve PC/ABS için en sık kullanılan fosfor içeren alev geciktiricilerden biridir (Feyz ve Esfandeh, 2010; Wei ve ark., 2013). PC/ABS karışımlarının bozunma ve yanma davranışı üzerinde, TPP, organokil ve ikisinin birlikte karışımının etkisini araştırmak için yapılan çalışmada TPP, nanokil ile karıştırılmış bunların karışımları ile PC/ABS karışımı çift vidalı bir ekstrüderde karıştırılarak nanokompozit hazırlanmıştır. Daha sonra nanokompozitlerin yangın davranışını ve yanıcılığını araştırmak için koni kalorimetri, LOI ve UL94 analizleri yapılmıştır. Karışımın azaltılmış kütle kaybı oranı (MLR), en yüksek ısı salma oranı (PHRR) ve artmış LOI değeri, TPP ve nanokil arasında sinerjik etki olduğunu göstermiştir. LOI ve UL 94 analiz sonuçları Tablo 5'te özetlenmiştir. LOI değerleri PC/ABS saf karışımı için %23 iken, ağırlıkça %10 TPP ilave edilmiş PC/ABS/%10TPP'nin %26.1, PC/ABS/%10TP/ %2nanokil nanokompozitinin %33'tür. PC/ABS ve PC/ABS/%10TPP UL-94 dikey yanmazlık testinde tamamen yanarak bitmiştir. O yüzden sınıflandırılmamıştır. Bu yüzden yatay yanmazlık testi yapılmıştır (Feyz ve Esfandeh, 2010).

Tablo 5. PC/ABS nanokompozitlerin LOI ve UL94 analiz sonuçları

Numuneler	LOI(%)	UL94
PC/ABS	23	HB
PC/ABS/%10TPP	26	HB
PC/ABS/%10TPP/%2	33	V0

PC/ABS/%10TPP/%2nanokil nanokompo zitinin LOI değeri PC/ABS ve PC/ABS/%10TPP'nin LOI değerinden daha yüksek çıkmış ve UL94 testinde V-0 yanmazlık sınıfına yükselmiştir. Bu durum ilk önce TPP ile nanokil arasındaki sinerjik etkinin daha sonra da TPP/nanokil grubu ile PC/ABS arasındaki sinerjik etkinin arttığını

göstermektedir (Feyz ve Esfandeh, 2010). Koni kalorimetri testi ile nanokompozitlerin yanma özellikleri karakterize edilmiştir. PC/ABS kompoziti, PC/ABS/%10TPP ve PC/ABS/%10TPP/%2nanokil nanokompozitleri için analiz sonuçları Tablo 6'da gösterilmektedir.

Tablo 6. 50 kW/m²'de PC/ABS karışımlarının koni kalorimetri analiz sonuçları

Numuneler	TTI (s)	PHRR (kw/m ²)	MRL (g/m ² s)
PC/ABS	35	1032	4.87
PC/ABS/%10TPP	40	820	4.142
PC/ABS/510TPP/%2nanokil	44	320	3.62

PC/ABS/%10TPP nanokompozitinde TPP kullanılması, 820 kW/m² PHRR ile 212 kW/m²'lik bir iyileşmeye neden olmuştur. Aynı etki numunelerin MLR değeri için de gözlenmektedir. PC/ABS/%10TPP'nin MLR'si 4.14 g/m²s olup PC/ABS saf reçinenin MLR (4.87 g/m²s) değerinden 0.73 g/m²s daha düşüktür (Hou ve ark., 2021)]. PC/ABS kompozitin tutuşma süresi 35 s iken ağırlıkça %10 TPP eklenmesi ile elde edilen PC/ABS/%10TPP nanokompoziti 5 s daha geç (40 s), ağırlıkça %10 TPP ve ağırlıkça %2 nanokil eklenmesiyle elde edilen PC/ABS/10TPP/%2 nanokil nanokompozitin tutuşma süresi yanmazlık özelliğinin artması nedeni ile 9 s daha geç (44 s) olmuştur. Bu sonuçlar ilk olarak TPP ile nanokil arasında, daha sonra TPP ile PC/ABS arasında ve TPP+nanokil ile PC/ABS arasında sinerjik etkinin arttığını bu nedenle de yanmazlık özelliğinin geliştiğini göstermektedir (Feyz ve Esfandeh, 2010).

Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen Malzemeler

Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) kimyasal direnç, iyi tokluk, yüksek dayanıklılık, düşük sürtünme, mükemmel aşınma direnci, düşük nem emme ve toksik olmama gibi benzersiz fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olup modern dünyada en yaygın kullanılan polimer malzemelerden biridir. Bununla birlikte, düşük alev direncine ve nispeten düşük termal kararlılığa sahiptir (Khattar ve ark., 2022). Kullanım alanının çok geniş olması nedeni ile yanıcılığını azaltmak zorunlu hale gelmiştir. Bu nedenle son yıllarda büyük ilgi gören organofosfor bileşikleri (OPC) UHMWPE'nin alev geciktiriciliğini geliştirmek için en çok tercih edilen alev geciktiricilerdendir. Birçok polimer için çok etkili olan fosfor içeren bir alev geciktirici olan TPP bunlardan biridir. TPP hem yoğun fazda hem de gaz fazında etkilidir.

TPP'nin etki mekanizması karmaşıktır ve yeterince araştırılmamıştır (Korobeinichev ve ark., 2016; Gonchikzhapov ve ark., 2012; Korobeinichev ve ark., 2017). Bu konuda yapılan çalışmaların birinde atmosferik basınçta trifenil fosfat (TPP) katkılı ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilenin (UHMWPE) termal bozunması ve yanması üzerine etkisi incelenmiştir. Yüksek (≈ 150 K/s) ve düşük (0.17 K/s) ısıtma hızlarında TPP ile karıştırılan saf UHMWPE'nin termal bozunma kinetiği araştırılmıştır. UHMWPE'ye TPP ilavesinin polimerin yanıcılığını azalttığı bulundu. TPP'nin hem yoğunlaşmış hem de gaz fazlarında yangın geciktirici olarak hareket ettiği, UHMWPE'ye TPP eklenmesi termal bozunmayı engellediği görülmüştür. Ağırlıkça %10 TPP ilavesi bozulma oranını azaltmış, alev bölgesi boyunca sıcaklığı düşürmüştür. Bu nedenle TPP, hem yoğunlaştırılmış fazda hem de gaz fazında hareket eden UHMWPE için etkili bir alev geciktirici olduğu, bu yüzden UHMWPE malzemelerin yanıcılığını azaltmak için TPP'nin alev geciktirici olarak kullanılabilmesine karar verilmiştir (Gonchikzhapov ve ark., 2012).

SONUÇ ve ÖNERİLER

Günümüzde polimer malzemelerin yanmazlık özelliğini ve termal kararlılığını artırmak için en çok tercih edilen alev geciktiricilerden biri de fosforlu bileşiklerdir. Bu bileşiklerden biri olan TPP, polimer malzemelere nano boyutta eklenmiş olup polimer malzemelerle arasında sinerjik etkinin artması nedeni ile alev geciktirici, yanmazlık özelliği ve termal kararlılığı daha da artırmıştır. Bunu tespit etmek için saf polimer malzemelere ağırlıkça farklı %'de oranlarında TPP eklenmiştir. Elde edilen polimer malzemelerin LOI, UL94 ve koni kalorimetri analiz

sonuçları saf polimer malzemelerle karşılaştırılmış ve TPP eklenmiş polimer malzemelerin yanmazlık özelliğinin daha çok geliştiği görülmüştür. Bu gelişmelerin sebebi polimer matris ile TPP arasındaki sinerjik etkinin artmasına bağlanmıştır. Polimer malzemelere eklenen TPP alev geciktiricinin yanısıra polimer nanokompozit, polimer köpük gibi polimer malzemelerin üretim metodu da elde edilen ürünlerin yanmazlık ve termal kararlılık özelliklerini etkilemektedir. Polimer malzemeler üretilirken eriyik harmanlama, enjeksiyon, ekstrüzyon ve süspansiyon polimerizasyon gibi metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlardan süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen polimer malzemelerde TPP polimer matriste daha homojen bir şekilde dağıldığı için TPP ile polimer matris arasında sinerjik etki daha çok artmış olup alev geciktirici, termal kararlılık, yanmazlık ve diğer özelliklerin daha çok gelişmesine neden olmuştur. TPP'nin alev geciktirici ve plastikleştirici özelliklerinin yanı sıra uçuculuk özelliği vardır. Bu özellik TPP için bir dezavantajdır. Çünkü TPP'nin termal bozunma sıcaklığı polimer matristen düşük olduğu için yanma esnasında polimerden önce bozunmakta ve uçarak ortamdan uzaklaşmakta ve böylece polimer üzerindeki etkisi azalmaktadır. Bu nedenle, TPP'nin ortamdan uzaklaşmasını engellemek ve böylece alev geciktirici etkisini artırmak için epoxy gibi polimerlerle uygun oranlarda birleştirilerek kullanılmaktadır. Bu bileşikler genellikle polimer köpük malzemelerin pirolitik bozunma şeklini değiştirerek ve gaz halindeki yanıcı maddelerin miktarını azaltarak yoğun fazda kalmalarını sağlamaktadır. Bu durum ise dehidrasyon ve kömür oluşumunu desteklemekte ve böylece malzemenin yanıcılığı azalmaktadır.

Fosfor içeren alev geciktiricilerin de diğer alev geciktiriciler gibi sağlık üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu yüzden alev geciktirici kullanmadan yanmazlık özelliğini geliştirecek çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Akdoğan, E., Erdem, M., Ureyen, M.E., Kaya, M. 2020. Rigid polyurethane foams with halogen-free flame retardants: Thermal insulation, mechanical, and flame retardant properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(1): 47611.
- Bayel, D.K. 2018. Alev geciktirici mineral dolgu maddeleri. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(3):1175-1179.
- Beach, M.W., Rondan, N.G., Froese, R.D., Gerhart, B.B., Green, J.G., Stobby, B.G., Shmakov, A.G., Shvartsberg, V.M., Korobeinichev, O.P. 2008. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives. *Polymer Degradation and Stability*, 93(9): 1664-1673.
- Brunelle, D.J. 2006. Polycarbonates. 4.baskı. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*.
- Dasari, A., Yu, Z.-Z., Cai, G.-P., Mai, Y.-W. 2013. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 38:1357-1387.
- Despinasse, M.-C., Schartel, B. 2013. Aryl phosphate–aryl phosphate synergy in flame-retarded bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene. *Thermochimica Acta*, 563:51-61.
- Feyz, E., Y., Esfandeh, M. 2010. Comparison of the effect of an organoclay, triphenyl phosphate, and a mixture of both on the degradation and combustion behaviour of PC/ABS blends. *Macromolecular Symposia*, 298(1):130-137.
- Gonchikzhapov, M.B., Paletskya, A.A., Kuibida, L.V., Shundrinac, I. K., Korobeinichev, O.P. 2012. Reducing the flammability of ultra-high-molecular-weight polyethylene by triphenyl phosphate additives combustion. *Explosion, and Shock Waves*, 48(5):579-589.
- Green, J. 1992. A review of phosphorus-containing flameretardants. *Fire Science*, 10:470-487.
- Hazer, S., Coban, M., Aytac, A. 2019. Effects of ammonium polyphosphate and triphenyl phosphate on the flame retardancy, thermal, and mechanical properties of glass fiber-reinforced PLA/PC composites. *Fire and Materials*, 43:277-282.
- Hoang, C.N., Pham, C.T., Dang, T.M., Hoang, D.Q., Lee, P.-C., Kang, S.-J., Kim, J. 2019. Novel oligo-ester-ether-diol prepared by waste poly (ethylene terephthalate) glycolysis and its use in preparing thermally stable and flame retardant polyurethane foam. *Polymer*, 11:236.
- Hoang, D.Q., Kim, J. 2013. Flame retardation performances of novel aryl cyclic phosphorus flame retardants when applied to highly flammable polymers. *Macromolecular Research*, 21(2): 184-193.

- Hou, S., Li, Z., Zhang, Y.J., Jiang, P. 2021. PC/ABS karışımları için alev geciktirici, mekanik güçlendirme ve hidrolitik direnç üzerinde fosfor-fosfor sinerjik etkisi. *Polimer Bozunması ve Kararlılığı*,183:109442.
- Khattar, N., Sharma, P., Berar, U., Diwan, P.K. 2022. Study of thermal decomposition parameters of UHMWPE sheet. *Materialstoday: Proceeding*, 62(10). 6091-6094.
- Kim, J., Lee, K., Lee, K., Bae, J., Yang, J., Hong, S. 2003. Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS; synergistic effect of triphenyl phosphate nanocomposite, epoxy resin, and silane coupling agent mixtures. *Polymer Degradation and Stability*,79(2): 201-207.
- Korobeinichev, O.P., Gonchikzhapov, M.B., Paletsky, A.A., Tereshchenko, A.G., Shundrina, I.K., Kuibida, L.V., Shmakov, A.G., Hu, Y. 2016. Counterflow flames of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate. *Combustion and Flame*, 169: 261-271.
- Korobeinichev, O.P, Gonchikzhapov, M.B., Paletsky, A.A., Tereshchenko, A.G., Shmakov, A.G., Gerasimov, I.E., Knyazkov, D.A. 2017. Structure of counterflow flame of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(2): 3279-3286.
- Laoutid, L., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.-M.,Dubois, P. 2009. New prospects in flame retardant polymers: from fundamentals to nanocomposites. *Material Science Engineering Research*, 63:100-125.
- Lee, K., Kim, J., Bae, J., Yang, J., Hong, S., Kim, H.-K. 2002. Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS; synergistic effect by triphenyl phosphate and epoxy resin mixtures. *Polymer*,43(8): 2249-2253.
- Levchik, S.V., Weil, E.D. 2004. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes-A review of the recent literature. *Polymer International*, 53(11):1585-1610.
- Li, J., Liu, Y., Wang, Q. 2013. Flame-retarded high density polyethylene with an intumescent flame retardant synthesized in a phosphorus-containing solvent. *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, 52(1):38-44.
- Pawłowski, K.H., Scharfe, B. 2007. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polym International*, 56:1404-1414.
- Niroumand, J.S., Peighambari, S. J., Shenavar, A. 2014. Preparation of phosphorous flame retardant polystyrene nanocomposites with flammability and thermal stability properties”,11th International Seminar on Polymer Science and Technology, Tehran, 6-9 October, Iran.
- Nguyen, T.N., Trinh, H.T., Sam, L.H., Nguyen, T.Q., Le, G.T. 2020. Halogen-free flame-retardant flexible polyurethane for textile coating: Preparation and characterisation. *Fire and Materials*, 44(2):269-282.

- Pogorelčnik, B., Pulko, I., Wilhelm, T., Žigon, M. 2020. Influence of phosphorous-based flame retardants on the mechanical and thermal, properties of recycled PC/ABS copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(7): 48377.
- Polli, H., Pontes, L.A.M., Araujo, A. S., Barros, J.M.F., Jr, V.J.F. 2009. Degradation behavior and kinetic study of ABS polymer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(1): 131-134.
- Thirumal, M., Singha, N.K., Khastgir, D., Manjunath, B.S., Naik, Y.P. 2010. Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: Effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(4):2260-2268.
- Yıldırım, S., Çelik, E. 2014. Alev geciktirici huntit ve hidromanyezit nanopartikül takviyeli polimerik kompozit kaplamalar. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, OZ5762: 387-393.
- Zhang, Y., Zheng, X., Wei, L., Sun, R., Guo, H., Liu, X., Liu, S., Li, Y., Mai, B. 2018. The distribution and accumulation of phosphate flame retardants (PFRs) in water environment. *Science of the Total Environment*, 630:164-170.
- Zhang, C., Yang, R., Li, X., Yi, D. 2016. Preparation of polystyrene /triphenyl phosphate composites by suspension polymerization and melt extrusion method:A comparative study chinese. *Journal of Polymer Science*, 34(6): 688-696.
- Zhang, C., Li, X., Yang, R., Lan, Y. 2016. Effects of triphenyl phosphate on styrene suspension polymerization process and flame retardance properties of polystyrene/triphenyl phosphate nanocomposite. *Colloid Polymer Science*, 294:1153-1163.
- Zheng, X., Wang, G., Xu, W. 2014. Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*, 101:32-39.
- Zhou, K.Q., Jiang, S.H., Shi, Y.Q., Liu, J.J., Wang, B., Hu, Y., Gui, Z. 2014. Multigram-scale fabrication of organic modified MoS₂ nanosheets dispersed in polystyrene with improved thermal stability, fire resistance, and smoke suppression properties. *RSC Advances*, 4:40170.
- Wang, G., Li, W., Bai, S., Wang, Q. 2019. Synergistic effects of flame retardants on the flammability and foamability of PS foams prepared by supercritical carbon dioxide foaming. *ACS Omega*, 4:9306-9315
- Wei, P., Tian, G., Yu, H., Qian, Y. 2013. Yeni bir organik-inorganik hibrit mezogözenekli silika sentezi ve PC/ABS'de alev geciktirici uygulaması. *Polimer Bozunması ve Kararlılığı*, 98(5):1022-1029.