

# Yangına Direnen Polimerler

**Yangınlar günümüzde yalnızca Avrupa'da yılda 5000'den fazla insanın ölümüne neden oluyor, kişi başına düşen milli gelirden de ortalama % 1'lik kayba yol açıyor. Bu yangınlarda başrolü çoğu zaman yeterli alevlenme dayanımı olmayan polimerik malzemelerden üretilmiş elektrik kabloları, soketler ve anahtarlar, otomotiv yakıt tankları ve sistemleri, televizyon, bilgisayar ve diğer elektronik cihazlar oynuyor. İşte tam burada malzeme bilimi ve mühendisliği devreye giriyor ve çeşitli çözümler aranıyor.**

**P**olimerler, fosilleşmiş yakıtlardan elde edildikleri için kolay tutuşur ve tutuşma sonrası çevrelerine hızlı bir şekilde yüksek miktarda ısı vererek yanarlar. Yanma esnasında yumuşayarak veya eriyerek damlama özelliği gösterdikleri için de yangınların sıçrayarak yayılmasına neden olurlar. Oksijenle birleşerek yanmayı sürdürmeleri için gereken oksijenin havadaki oksijen seviyesinden hayli düşük olması polimerlerin en büyük dezavantajıdır. Polimerler işte bu nedenle tipik bir yangın sırasında oluşan, oksijenden yoksun kirliliğe havada bile tutuşup yanabiliyor.

Bilim insanları polimerik malzemelerin bu ve buna benzer dezavantajlarını ortadan kaldırmak için çözümler aramışlar ve hâlâ da arıyorlar. Günümüzde polimer endüstrisinde en yaygın uygulanan çözüm, polimerlerin içine fiziksel karıştırma yöntemleriyle "katkı malzemesi" olarak adlandırılan çeşitli kimyasal bileşiklerin eklenmesi. Alevlenmeyi geciktiren, damlamayı ve duman oluşumunu önleyen ve en önemlisi de yanma esnasında polimerin açığa çıkardığı ısıyı etkili biçimde azaltan katkı malzemeleri ise "alev geciktiriciler" olarak adlandırılır. Bu ileri katkı malzemesi sınıfı yüzlerce çeşit bileşik içerir ve her bileşik kendine özgü mekanizmalarla polimerlere alevlenme dayanımı özelliği kazandırır.



## Polimerler Nasıl Yangına Direnir Hale Getirilir?

Polimerlerin yangın sürecine direnebilmesi için en temel gereksinim, yüzeylerinin havadaki oksijenle ve yangının ısısı ile etkileşiminin olabildiğince kesilmesi. İşte alev geciktiricilerin görevi de bu temel gereksinimi çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal etki mekanizmalarıyla sağlamak.

Fiziksel etki mekanizmaları şöyle sıralanabilir: Isı alan bozunma tepkimeleri ile polimerin soğutulması, düşük yanma ısısına sahip moleküllerin oluşumu ile alevin zayıflatılması, yanma yüzeyinde koruyucu katman oluşması sayesinde polimerin dış ısıdan ve yanma için gerekli oksijenden yalıtılması. Alev geciktirici katkıların kimyasal etki mekanizmaları ise yanma esnasında polimerlerin katı, sıvı veya gaz fazında girdikleri bozunma ve yanma tepkimelerine dahil olarak gaz fazına geçen yanıcı organik moleküllerin miktarının azaltılması, gaz fazında gerçekleşen zincirleme yanma tepkimelerinin yavaşlatılması veya tamamen engellenmesi ve efektif yanma ısısının düşürülmesidir.

## Alev Geciktirici Katkı Malzemeleri

Alev geciktirici katkı malzemeleri endüstrisi yaklaşık 3,6 milyar dolarlık bir pazarı kapsıyor ve bu pazarın her yıl % 5 oranında büyüyeceği öngörülmüyor. Dünyada yıllık toplam üretimi 2 milyon ton civarında olan bu malzemelerin en büyük sağlayıcısı Kuzey Amerika ve ardından da Batı Avrupa ülkeleri.

Alev geciktirici katkı malzemeleri çeşitli açılardan, örneğin temel etki mekanizmalarına, hedefledikleri polimer tiplerine ve içerdikleri element veya bileşik tiplerine göre sınıflandırılabilir. Yangın olarak kullanılan sınıflandırma biçimine göre, alev geciktiriciler metal hidroksit bileşikleri ve fosfor (P), azot (N) veya 7A grubu (halojen) elementlerinden birini veya birden çoğunu içeren bileşiklerdir. Bu bileşik sınıflarının pazar payları incelendiğinde en büyük orana -düşük maliyet ve çevresel etki avantajları sayesinde- metal hidroksitlerin sahip olduğu, onları da sırasıyla halojenli ve halojen içermeyen bileşiklerin takip ettiği görülüyor. >

## Yangın Direnci Olmayan Kablunun Getirdiği Facia

2009 yılı Mayıs'ında Bursa'da bir devlet hastanesinde 8 kişinin ölümüyle sonuçlanan yangın faciası yangına direnen polimerlerin önemini bir kere daha çarpıcı bir şekilde gözler önüne sermişti.

Yüksek voltajla çalışan tomografi cihazlarının kablolarının tutuşması ile başlayan yangın, kablolarda kullanılan polimerin yeterli derecede yangın direnci olmaması yüzünden yoğun bakım ünitesi de dahil olmak üzere tüm hastaneye yayılmıştı.

Üstelik, kullanılan polimerin halojen içermesi, yangın ile birlikte zehirli gazların da hastaneye yayılmasına ve bunun ardından ölümcül zehirlenmelere zemin hazırlamıştı.



Kablolarda, elektrik soketlerinde ve anahtarlarında yangına direnen polimerlerin kullanılmasıyla yangınlar önlenebilir veya zararları azaltılabilir.

## Nanoteknolojinin Yangına Direnen Polimerlerde Yeri

Polimerlerin mühendislik alanlarında kullanımı sırasında karşılaşılan sorunların çözümü için, nanoteknoloji ve polimer bilimi alanlarını bir araya getiren yeni bir araştırma dalı oluşuyor. Polimerlere geleneksel katkı malzemelerinden farklı olarak, en az bir boyutu nanometre seviyesinde olan nanoparçacıklar eklenmesiyle polimer nanokompozitler ortaya çıkıyor. Bu ileri malzemeler beklenmedik performanslarıyla malzeme biliminde ve mühendisliğinde son yıllarda en çok araştırılan konular arasına girdi. Bundan yaklaşık 20 yıl önce Japonya'da Toyota araştırma grubunun keşfettiği polimer nanokompozitler sonraki yıllarda geliştirilerek, çok düşük miktarda (genellikle < % 5) nanoparçacık ilavesiyle polimerlerin mekanik, ısıl, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli oranda iyileşme sağlandı.

Benzer bir yaklaşımla, nanoparçacıklar sayesinde polimerlerin alevlenme dayanımının da geliştirilmesi çalışmaları çok sayıda araştırmaya konu oluyor. Fakat yine de, polimer nanokompozitlerin halen yürürlükte olan bazı yangın yönetmeliklerince şart koşulan alevlenme testlerinde yetersiz olabildiği gözden kaçırılmamalı. Açıkçası, polimer nanokompozitler yüksek alevlenme dayanımı ve beraberindeki birçok iyileştirilmiş özelliğe rağmen, henüz yangına direnme bakımından geleneksel alev geciktirici katkı polimerlerin alternatifi olamıyor.

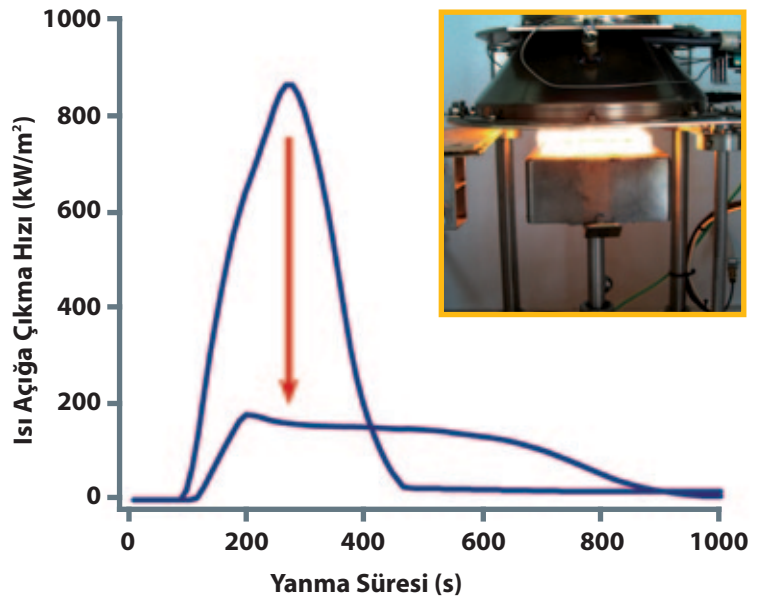
>

Günümüze dek halojenli bileşikler, özellikle antimon trioksit ile birlikte kullanıldıklarında, en etkili alev geciktiriciler olarak bilinmekteydi. Ancak, bu halojenli bileşiklerin birçoğunun alev geciktiricili polimerlerde kullanılması Avrupa Birliği yönetmelikleri olan REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) ve RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*) kapsamında artık engelleniyor. Bu uygulamanın temel dayanak noktası olarak, halojen içeren alev geciktiricilerin yangın esnasında ve üretim, kullanım, geri dönüşüm gibi süreçlerde oluşan yüksek sıcaklıkta önemli derecede toksik ve aşındırıcı etkiye sahip, bromlu dibenzofuran ve dibenzodioksin molekülleri-ne dönüşmesi gösteriliyor.

Yangına direnen polimerlerde teknolojik açıdan gelinen en son nokta, nanoparçacıkların geleneksel alev geciktirici katkılarla birlikte kullanıldığı bir malzeme sınıfı olan "alev geciktiricili polimer nanokompozitler"dir. Nanoparçacıklar halojen içermeyen bazı bileşiklerle, örneğin alüminyum hidroksit, magnezyum hidroksit, fosfor ve azot tabanlı katkılar ile birlikte kullanıldığında elde edilen *sinerjistik alevlenme dayanımı* sayesinde, halojenli alev geciktirici katkıların üstünde bir performans yakalanabiliyor. Yüksek alevlenme dayanımına sahip bu yeni malzeme sınıfı, geleneksel katkı polimerlere kıyasla belirgin seviyede iyileştirilmiş pek çok özelliği, örneğin mekanik, ısıl, bariyer ve hatta elektriksel iletkenlik özelliklerini de beraberinde getiriyor.

Yangına direnen polimerlerin, halojen içermeyen alev geciktiricili polimer nanokompozit yaklaşımıyla sentezlenmesinde tipik bazı nanoparçacıklar öne çıkıyor. Bunlar, son 15 yılın en çok araştırılan nanomalzemeleri arasında yerini koruyan tek veya çok duvarlı karbon nanotüpler, düşük maliyetleri ve kolay bulunabilirlikleriyle bilinen katmanlı silikatlar veya diğer adıyla nanokiller, nanoboyutlu polihedral oligomerik silseskuioksanlar (POSS) ve alüminyumoksit, titanyum dioksit veya silisyum dioksit gibi seramik nanoparçacıklar.

Son olarak, bu yazıda ele alınan çok-fonksiyonlu, alev geciktiricili polimer nanokompozit malzemelerin reçetelerinin yani bileşimlerinin belirlenmesinin çoğu zaman hiç de kolay olmadığını belirtmek



"Konik kalorimetre" yangın direnci ölçümleri sayesinde polimerik malzemelerin yangın davranışlarının belirlenmesi mümkün olmaktadır. Şekilde, alev geciktiricili polimer nanokompozit yaklaşımıyla bir polimerin yanma anında açığa çıkardığı ısının etkili bir biçimde azaltıldığını görmekteyiz.

Grafikte üstteki eğri saf poliamid-6, alttaki eğri ise fosfor tabanlı alev geciktiricili poliamid-6/katmanlı-silikat nanokompoziti içindir.

(ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Polimerler ve Nanokompozitler Laboratuvarı)

## Yangına Direnen Polimerlerin Günümüzdeki Tipik Uygulamaları

Kullanım Alanı		Polimerler	Katkı Malzemeleri
Kablo Endüstrisi	Enerji iletim kabloları, gelişmiş yalıtımlı kablolar	Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) Etilen-Vinil-Asetat (EVA) Kauçuk	Alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit Organik fosfatlar İnorganik fosfatlar
Elektrik ve Elektronik Endüstrisi	Elektriksel ekipmanlar (adaptörler, anahtarlar, soketler, bağlantı kutuları, sigortalar) Baskı devre kartları Cihaz kasaları ve kabinleri (televizyonlar, dizüstü bilgisayarlar, monitörler, cep telefonları, elektrik süpürgeleri)	Poliamidler (PA) Polibütlen tereftalat (PBT) Polietilen tereftalat (PET) Poliolenfinler Epoksi, Novalak reçineler Darbe-dayanımlı polistiren (HIPS) Akrilonitril-Bütadien-Stiren (ABS) Polikarbonat/ABS (PC/ABS) Polifenilenoksit/HIPS (PPO/HIPS)	Metal fosfinat tuzları, organik fosfatlar, kırmızı fosfor, çinko borat Metal fosfinatlar, organik fosfonatlar ve metal hidroksitler Organik fosfatlar, halojenli bileşikler ve antimon trioksit
Otomotiv Endüstrisi	Otomotiv yakıt tankları ve sistemleri, ateşleme sistemleri	Poliamidler (PA) Polipropilen (PP)	Metal fosfinat tuzları, organik fosfatlar, kırmızı fosfor, çinko borat İnorganik fosfatlar

gerekir. Sinerjistik alevlenme dayanımı etkisinin ortaya çıkabilmesi için nanoparçacık ve alev geciktirici katkı arasında bir uyum şart. Eğer bu uyum elde edilebilirse, alev geciktiricinin katı fazdaki fiziksel etki mekanizması nanoparçacıklar tarafından desteklenebiliyor. Burada desteklenmekten kasıt, yanma esnasında nanoparçacıkların polimer yüzeyine taşınarak alev geciktirici katkı malzemesi sayesinde oluşan koruyucu kat-

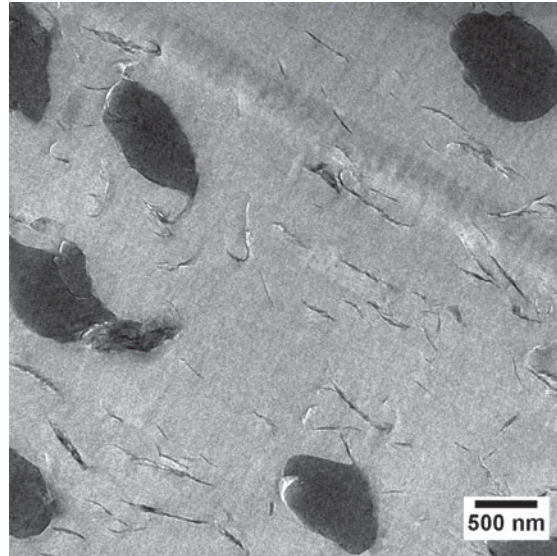
manı yapısal olarak güçlendirmesi. Böylece, yanmakta olan polimerik malzeme dış ısıdan ve havadaki oksijenin etkisinden daha etkili bir biçimde izole ediliyor. Bu da polimerin geç tutuşma, yumuşayarak ve ya eriyerek damlama davranışı göstermeme ve yanma esnasında etrafa çok daha az miktarda ısı verme gibi özellikler kazanmasıyla yangına daha iyi direnebilmesi anlamına geliyor.



Araş. Gör. Nihat Ali Işırtman, 1985 doğumlu ve 2006 yılında ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden birincilikle mezun oldu ve halen doktora programını sürdürüyor. Uluslararası dergi ve konferanslarda yayımlanmış 15'ten fazla makalesi var. Çalışmaları polimerler, kompozit malzemeler ve nanoteknoloji alanlarında.



Prof. Dr. Cevdet Kaynak, ODTÜ Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve Polimerler ve Nanokompozitler Laboratuvarı yöneticisidir. Aynı zamanda, ODTÜ Polimer Bilimi ve Teknolojisi disiplinlerarası bölümünün başkanlığını yapmaktadır. 30'un üzerinde uluslararası dergi makalesi ve 40'in üzerinde konferans bildirisi yayınlamıştır.



Alev geciktirici, katmanlı-silikat (nanokil)/polimer nanokompozitlerinin Geçirimsiz Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü

Şekildeki koyu renkli, küresel, mikron-altı parçalar alev geciktirici katkı malzemesidir. Yüksek boy/en oranına sahip ince çizgiler ise polimer içinde nano-seviyede dağılmış ve yönlendirilmiş alüminosilikat nano-katmanlardır.

(ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Polimerler ve Nanokompozitler Laboratuvarı)