



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Derleme Makale

Epoksi Reçinelerde Kullanılan Alev Geciktirici Bileşikler

Kaan AKSOY

Betek Boya ve Kimya Sanayi A.Ş., Gebze Organize Sanayi Bölgesi, Tembelova Alanı, 3200.Sokak, No: 3206,
41400, Kocaeli, Türkiye

Kaan AKSOY, [ORCID No: 0000-0001-6830-5538](https://orcid.org/0000-0001-6830-5538)

Sorumlu yazar e-posta: kaan.aksoy@betek.com.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 03.08.2022
Kabul: 31.03.2023
Online Ağustos 2023

DOI:[10.53433/yyufbed.1153811](https://doi.org/10.53433/yyufbed.1153811)

Anahtar Kelimeler

Alev geciktirici,
Epoksi,
Kaplama,
Reçine

Öz: Epoksi reçineler, ısıya, neme ve kimyasallara karşı mükemmel dirençleri, yüksek gerilme mukavemeti, kürlenme işlemi sırasında düşük büzülme ve mükemmel boyutsal stabiliteyi nedeniyle, elektrik ve elektronik endüstrileri, nakliye, kaplamalar, yapıştırıcılar ve kompozitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksi reçineler oldukça yanıcıdır ve yanıcılık özellikleri, yüksek alev dayanımı gerektiren alanlarda kullanımlarını ciddi şekilde sınırlar. Bu zorlu problemin üstesinden gelmek için halojen bazlı alev geciktiriciler, organik fosfor bileşikler, mineral bileşikler, azot, silikon katkısı gibi çeşitli çözümler, şişen alev geciktirici ve nanopartiküller önerilmiştir. Çoğu fosforlu bileşik, alev geciktirici epoksi reçinelerinde halojen bileşikler yerine kullanılır. Alev geciktirici katkılarla karşılaştırıldığında, epoksi reçinelerdeki reaktif organik fosfor bileşikler mükemmel alev geciktirici verim gösterir. Bu bildiride, alev geciktiricilerin sınıflandırılması (halojen, organik fosfor bileşikler, mineraller, nitrojen ve silikon esaslı malzemeler, şişen alev geciktirici ve nanokompozitler) polimerlerin yanma döngüsü ve epoksi reçineler için özellikle fosfor bazlı malzemeler olmak üzere alev geciktiricilerin uygulanması incelenmiştir. UL-94, sınırlayıcı oksijen indeksi ve koni kalorimetri gibi çeşitli alev geciktirici değerlendirme testleri de kısaca açıklanmıştır.

Flame Retardant Compounds Used in Epoxy Resins

Article Info

Received: 03.08.2022
Accepted: 31.03.2023
Online August 2023

DOI:[10.53433/yyufbed.1153811](https://doi.org/10.53433/yyufbed.1153811)

Keywords

Coating,
Epoxy,
Flame retardant,
Resins

Abstract: Epoxy resins are widely used in the electrical and electronic industries, shipping, coatings, adhesives and composites due to their excellent resistance to heat, moisture and chemicals, high tensile strength, low shrinkage during the curing process and excellent dimensional stability. Epoxy resins are highly flammable, and their flammability properties severely limit their use in areas requiring high flame resistance. Various solutions include halogen-based flame retardants, organic phosphorus compounds, mineral compounds, nitrogen, silicon additives, intumescent flame retardants, and nanoparticles have been proposed to overcome this challenging problem. Many phosphorous compounds are used in place of halogen compounds in flame retardant epoxy resins. Compared with flame retardant additives, reactive organic phosphorus compounds in epoxy resins show excellent flame retardant efficiency. In this paper, the classification of flame retardants (halogen, organic phosphorus compounds, minerals, nitrogen and silicon-based materials, intumescent flame retardant and nanocomposites), the combustion cycle of polymers and the application of flame retardants for epoxy resins, especially phosphorus-based materials, are investigated. Various flame retardant evaluation tests such as UL-94, limiting oxygen index and cone calorimetry are also briefly described.

1. Giriş

Halojenli alev geciktiriciler, özellikle brom bazlı inhibitörler, alev geciktiricide çok önemli bir rol oynamaktadır. Ancak çevresel kaygılar nedeniyle halojensiz alev geciktirici bileşiklere artan bir ilgi vardır. Çok sayıda patent ve makale, halojen içermeyen alev geciktiricilere odaklanmıştır. Bu derleme makalesinde, polimerik malzemeler, özellikle epoksi reçineler için halojensiz alev geciktiricilerle ilgili son gelişmeler gözden geçirilmiştir.

Polimer katkı maddeleri arasında alev geciktiriciler önemli bir yer bulmuştur. Bu malzemeler, mobilya, tekstil, elektronik ekipman ve yalıtımda yanıcılık standartlarına ulaşmak için plastik ve tüketici ürünlerinde belirli özellikleri indüklemek için kullanılır. Alev geciktiriciler genellikle termoset, tekstil, alevlenmenin önlenmesi veya yayılmasını engelleyen kaplamalarda kullanılan kimyasallardır. 1970'lerin sonlarında bazı halojenli bileşikler (tri dibromopropil fosfat gibi) yasaklanmıştır. Son zamanlarda pentabromodifenil eter ve tetrabromo bisfenol A, Amerika Birleşik Devletleri'nde yasaklanmıştır. Alev geciktiricilerin tüketicileri tarafından pazarda halojen ürünlere alternatifler aranmaktadır. Bu nedenle, fosfor ve nitrojen bileşikleri gibi halojenli alev geciktiricilere alternatifler üzerine araştırmalar büyük ilgi görmüştür (Weil & Levchik, 2004).

2. Alev Geciktirici Türleri

2.1. Halojen bazlı alev geciktiriciler

Bu grup, klorheksidin türevleri ve klorlu parafin gibi klor bileşiklerini, dekabromodifenil eter, deka bromo difenil etan gibi organik brom bileşikleridir. Halojenli organik bileşiklerin (brom içeren tüm alev geciktirici bileşikler dahil) kullanımı dünya çapında yasaklanmıştır. Halojen alev geciktiricilere alternatif bulmanın zorlukları aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

1. *Halojen inhibitörlerinden daha az alev geciktiricidirler:* Brom içeren alev geciktirici bileşiklerin ağırlıkça %10'u, mineral alev geciktiricilerin ağırlıkça yaklaşık %30'una eşdeğerdir.
2. *Maliyetleri yüksektir:* Mineral alev geciktiriciler daha ucuzdur. Ancak, çok fazla yüklemeye ihtiyaçları vardır. Öte yandan, çoğu yeni halojensiz alev geciktiriciler daha maliyetlidir. Bromlu alev geciktiricilerin fosfor bazlı, halojensiz alev geciktirici bileşiklere oranı ve halojensiz, fosforsuz alev geciktirici bileşiklere oranı sırasıyla yaklaşık 6:1 ve 2:1'dir.
3. *Termal kararlılıkları yüksektir:* Birçok halojen alev geciktirici, yüksek sıcaklıklarda bozulur.
4. *Damlayan eriyik oluşturlar:* Polietilen, polipropilen, polietilen tereftalat ve akrilonitril bütadien stiren gibi birçok polimer için eriyik damlaması meydana gelir. Yanıcı damlalar ikinci bir tutuşma kaynağı görevi görür. Alev geciktiriciler yanıcı olmayan damlacıklar üretmelidir.
5. *Mekanik özelliklerin azalmasına sebep olur:* Artan alev geciktirici miktarı ile mekanik özelliklerdeki azalma artar. Bu nedenle, daha az verimli alev geciktiricilerle mekanik özellikleri kaybetme olasılığı daha yüksektir (Betts, 2008; Van der Veen & Boer, 2012).

2.2. Organik fosfor bileşikleri

Bu grup, trifenil fosfat gibi organik fosfat bileşiklerini (TPP), resorsinol bis(difenil fosfat) (RDP), bisfenol difenil fosfat (BADP), trikresil fosfat (TCP), dimetil metil fosfonat gibi fosfonatlar (DMMP) ve alüminyum dietil fosfinata gibi fosfinatlar içerir (Schartel, 2010).

Fosforlu alev geciktiriciler, bir dizi inorganik/organik bileşik ve polimerlerin yapısına kimyasal bağlarla bağlanan reaktif bileşiklerin yanı sıra sadece polimerlerle fiziksel karıştırma yoluyla birleşen katkı maddelerini içerir. En önemli fosforlu alev geciktiriciler fosfat esterleri, fosfonatlar ve fosfinatlardır. Fosforlu alev geciktiriciler, mühendislik plastiklerinde, poliüretan süngerlerde, termosetlerde, kaplamalarda ve tekstillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fosfat esterleri alev geciktirici olarak esas polivinil klorürde, alkil veya aril fosfatlar ve mühendislik plastikleri, özellikle poli (fenilen oksit), darbeye dayanıklı polistiren (HIPS / PPO), polikarbonat - akrilonitril bütadien stiren (ABS / PC), trifenil fosfat, risokinol ve bisfenol A-bis (fenil) fosfat gibi polikarbonat (PC)

kullanılır. İkinci bileşik, yüksek düzeyde alev geciktirici gerektiren bilgi teknolojisi ekipmanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer uygulamalar fenolik reçineleri ve kaplamaları içerir.

Fosfatlar, fosfonatlar ve fosfitler, otomobil ve binalarda kullanılmak üzere esnek poliüretan süngerlerde reaktif fosfor alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Katkılı organik fosfonatlar, özellikle poliamidlerde kullanım için yeni bir alev geciktirici sınıfıdır. Polyester elyaflarda özel fosforlu alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Ayrıca, baskılı devre kartlarında epoksi reçinelerinde reaktif organik fosfor bileşikleri kullanılabilir. Kırmızı fosfor bazlı alev geciktiriciler esas olarak cam elyaflar ile güçlendirilmiş poliamid 6 ve poliamid 66'da kullanılır. Bu bileşiklerin çoğu uygulama alanları polietilen, etilen vinil asetat (EVA), poliüretan köpük ve termoset reçinelerdir (doymamış polyesterler ve epoksiler gibi). Alüminyum polifosfatlar şişebilen kaplamalarda, sert ve esnek poliüretan süngerlerde, poliolefinlerde, doymamış polyester formülasyonlarında, fenollerde, epoksilerde ve tekstil kaplamalarında kullanılır (Kozłowski & Władyska-Przybylak, 2008). Bu grubun inhibitörleri, tutuşma bölgesinde bir kül tabakası veya konsantre pirofosforik asit oluşturarak yanan polimerin kaynamasını ve oksijenin alt tabakaya geçmesini engeller (Levchik & Weil, 2004).

2.3. Mineral alev geciktiriciler

Alüminyum ve magnezyum hidroksitler, beyaz çamur (huntit) ve hidromanyezit mineral alev geciktiricilerdir. Alüminyum trihidroksit (ATH) ve magnezyum hidroksit (MDH) en yaygın kullanılan alev geciktiricilerdir (Qian ve ark., 2014). Çalışma prensipleri, su salınımı ile polimerin soğutulmasına dayanır. MDH, 310°C civarındaki sıcaklıklarda kararlı olduğu için, daha yüksek işlem sıcaklığına sahip polimerlerde kullanılırken, ATH 210°C'de ayrışır.

Alüminyum hidroksit alev geciktiriciler (beyaz toz), teller ve kablolar, elektrikli ve elektronik ekipmanlar, yapı malzemeleri, nakliye, boyalar, gofretler ve kağıtlar için yaklaşık 210°C'ye kadar olan proses sıcaklıklarında kullanılmaktadır. Magnezyum hidroksit alev geciktiriciler (beyaz toz) yaklaşık 310°C'ye kadar olan proses sıcaklıklarında teller, kablolar, poliamid bazlı elektrik-elektronik ekipmanlar ve yapı malzemeleri için kullanılmaktadır (Rothon & Hornsby, 1996).

Alev geciktirici etkiler gösteren ve ticari uygulamalarda kullanılan başka malzemeler de vardır. Bunlar alev geciktiricilerin etkinliğini arttırmak veya duman oluşumunun bastırılması, kül oluşumunun artırılması gibi özel etkiler için kullanılırlar. Örneğin boratlar, selüloz için alev geciktirici olarak borik asit ve boraks karışımı halinde, poli (vinil klorür), poliolefinler, elastomerler, poliamidler ve epoksi reçineler gibi diğer plastikler için borat kullanılır. Halojenli sistemlerde antimon oksit ile borat, halojensiz sistemlerde ise alüminyum trihidroksit ile magnezyum hidroksit veya kırmızı fosfor kullanılır. Bazı özel uygulamalarda son ilave olarak borat kullanılabilir. Bor içeren bileşikler, suyu serbest bırakarak ve yüzeyi koruyan bir cam kaplama tabakası oluşturarak çalışır. Çinko bileşikleri ise (hidroksi stanit çinko) ilk olarak poli (vinil klorür) için duman bastırıcı olarak geliştirilmiştir. Daha sonra kül oluşumunu hızlandırarak bazı plastiklerde alev geciktirici olarak hareket edebilecekleri keşfedilmiştir. Talk ve alçıtaşı (kalsiyum karbonat) gibi diğer mineral dolgu maddeleri bazen alev geciktiriciler olarak kullanılır. Karışımdaki polimer miktarını ve dolayısıyla yanıcı madde miktarını azaltarak çalışırlar (Hollingbery & Hull, 2010; Hull ve ark., 2011; Luhar ve ark., 2021).

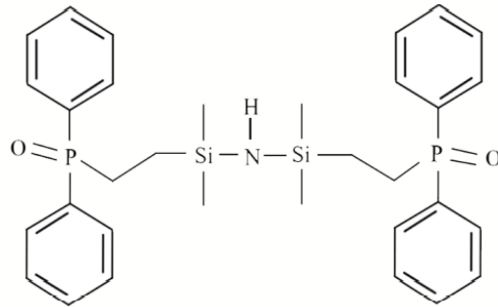
2.4. Azot bazlı alev geciktiriciler

Azot bileşiklerinin, çevre dostu alev geciktiriciler olarak kullanımı hızla büyümektedir. Günümüzde ana uygulamaları esnek poliüretan süngerlerde melamin; naylonlarda, melamin siyanürat; poliolefinlerde melamin fosfatlar, melamin; şişen boyalarda disiyandiamid, guanidin fosfatlar tekstilde; guanidin sülfamid ise duvar kağıtlarında bulunur. Azot bazlı alev geciktiricilerin ana avantajları, düşük toksisiteleri ve katı hallerinin yanı sıra dioksin, halojenli asitlerin olmaması ve yangın sırasında duman yayılmamasıdır. Bu inhibitörlerin etkinliği halojenli bileşikler, alüminyum trihidrat ve magnezyum hidroksit arasındadır. Metal hidroksitler suyu serbest bırakır ve çevre dostudur, ancak düşük aktiviteleri, polimer matrisinin mekanik özelliklerini değiştiren yüksek yük konsantrasyonları ile telafi edilmelidir. Birçok halojenli bileşik ile karşılaştırıldığında, azot bazlı alev geciktiriciler, polimerik malzemeye eklenen stabilizatörlere müdahale etmez.

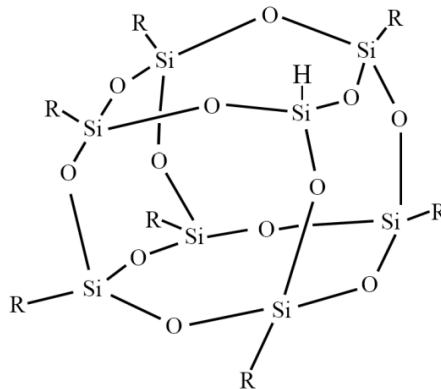
Geri dönüştürülebilirlik günümüzde çok önemli bir konu haline gelmiştir. Azotlu alev geciktiriciler yüksek bozunma sıcaklıklarına sahip olduğundan, bu alev geciktiriciler geri dönüşüm için uygundur. Kablo kılıfı alanında, bu tür inhibitörler yanma sırasında çok az aşındırıcı gazlar açığa çıkarır ve elektrik tesisatlarına zarar vermez. Azot bazlı alev geciktiriciler çevre dostudur çünkü poliüretan, naylon ve akrilonitril bütadien stiren gibi polimerlerin yapısına yeni elementler eklemesler. Atık bertarafı açısından bu tür inhibitörler azot ve fosfor gibi önemli elementlerin varlığından dolayı gübrelerle uyumludur. Azot bazlı alev geciktiriciler metal hidroksitlerden daha etkilidir (Horrocks & Price, 2008).

2.5. Silikon bazlı alev geciktiriciler

Silikon bazlı alev geciktiriciler, yanma sırasında koruyucu yüzey kaplamalarının üretilmesi nedeniyle açığa çıkan ısı miktarını azalttığı için potansiyel alev geciktirici özelliklere sahiptir. Fosfor, nitrojen ve silikon içeren düşük maliyetli alev geciktiriciler de sentezlenmiş, LOI değeri %18'den %27'ye yükselmiştir (Zhou ve ark., 2015). Alev geciktirici (1,1,3,3-tetrametil-1,3-disilazandiil)di-2,1-etan-diil]bis(difenilfosfin oksit) (PSiN) sentezlenmiş ve epoksi kompozite ağırlıkça %20 PSiN ekleyerek UL-94 testinde V-0 derecesi (Polimerin yanmazlık sınıfını ifade eder, Bölüm 6.1'de detaylı olarak incelenmiştir) elde edilmiştir. Polimerin düşük yüzey enerjisi nedeniyle silika, polimer yüzeyine göç etme eğilimindedir. Azot bileşenleri yanma işleminde gaza dönüştürülür. Fosfor bileşenleri hem yoğun hem de gaz fazlarında alev geciktirici görevi görür. Sonuçlara göre, bu üçlü alev geciktirici N-Si-P'nin epoksi kompozitte iyi performans göstermiştir (Li ve ark., 2014). Şekil 1, PSiN'nin kimyasal yapısını göstermektedir. Son zamanlarda, silikon içeren moleküller, özellikle çok yüzü oligomerik silseskioksan (POSS), mükemmel güçlendirici etkileri nedeniyle halojensiz alev geciktiriciler olarak başarıyla kullanılmıştır (Dasari ve ark., 2013). Şekil 2, silseskioksanın çok yönlü oligomer görüntüsünü göstermektedir (POSS).



Şekil 1. PSiN'nin kimyasal yapısı.

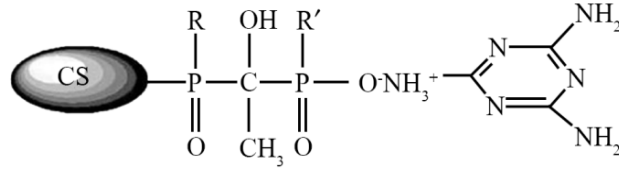


Şekil 2. Çok Yüzlü Oligomerik Silseskioksan (POSS).

2.6. Şişen alev geciktiriciler

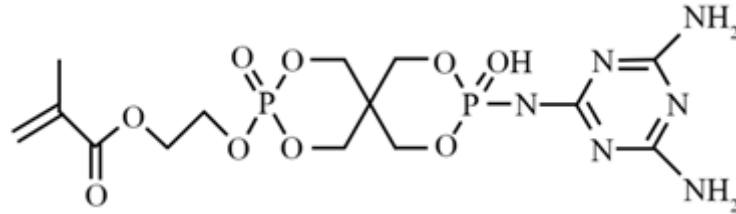
Şişme (intumescence), alttaki tabakaları ateşten veya ısıdan koruyan yanan bir polimerin yüzeyinde oluşan bir kül ve sünger kombinasyonunun sonucudur. Şişen alev geciktiriciler genellikle yüksek seviyede alev geciktirici gerektiren uygulamalarda kullanılır. Şişen alev geciktiriciler çok etkilidir ve düşük toksisiteye sahiptir. Bu malzemeler alev karşısında güvenliği ve güçlü alev geciktirici işlevi sağlar. Karbon ajanları, yumuşak veya sert olabilen çok katmanlı kül yüzeyleri oluşturur (Xiao ve ark., 2014). Şişen alev geciktiriciler, yanma işlemi sırasında halojen tipi olanlara göre daha az zehirli duman ve gaz üretir (Bahreyni ve ark., 2017).

Şişen yanıcı alev geciktiriciler, karbon kaynaklarından (pentaeritritol), asit kaynağı (amonyum polifosfat), gaz üfleme katkı maddeleri (melamin) gibi, sodyum silikatlar ve grafitten oluşan kömür yanıcı alev geciktiricilerden oluşur. Bu malzemeler yangına dayanıklı plastik boruların yanı sıra çelik dış yüzeyler için de uygundur. Pentaeritritol yüksek maliyetli bir maddedir ve ona uygun bir alternatif kitosandır. Kitosan/Üre bileşiği bazlı fosfonik asit melamin tuzu (HUMCS) kombinasyonu eklendiğinde iyi bir sinerjik etki görülür. Şekil 3, HUMCS'in yapısını göstermektedir (Dorieh ve ark., 2022).



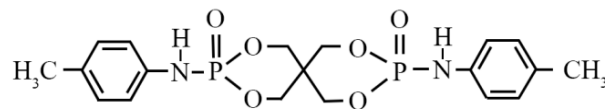
Şekil 3. HUMCS'in kimyasal yapısı.

Şişen ajan, 2-((9-[(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)amino]-3,9-dioksido-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-difosfaspiro[5,5]undekan-3-il oksi)etil metakrilat (EADP), fosfor oksiklorür, pentaeritritol, hidroksietil metakrilat ve melamin'den üç aşamalı reaksiyon yoluyla sentezlenmiştir. EADP, termal stabilite ve polipropilenin gerilme mukavemetini olumsuz etkilemeden mükemmel kül oluşturma kabiliyeti gösterir. Şekil 4, EADP'nin kimyasal yapısını göstermektedir (Li ve ark., 2014).



Şekil 4. EADP'nin kimyasal yapısı.

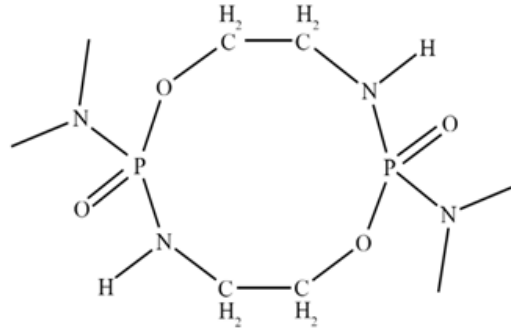
Sert poliüretan köpük (RAUF) oldukça yanıcıdır ve yandığında zehirli gazlar yayar. Geleneksel şişen alev geciktiriciler, poliüretan sert sünger matrisi ile pek uyumlu değildir. Toluidin spirociklik pentaeritritol bisfosfonat (TSPB) adı verilen fosfor ve azot içeren yanıcı alev geciktirici, daha iyi uyumluluk, daha az mekanik özellikler üzerinde olumsuz etki ve yumuşak kül oluşumu göstermiştir (Zhao ve ark., 2017). TSPB'nin kimyasal yapısı Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. TSPB'nin kimyasal yapısı.

Oktahidro-2,7-di(N,N-dimetilamino)-1,6,3,8,2,7-dioksadiazadifosfesin (ODDP) sentezlenerek, mükemmel alev geciktiricilik gösteren poliüretan yapıya dahil edilmiştir. Ağırlıkça %15 ODDP

ekleyerek UL-94 testinde LOI değeri %30.6 ve V-0 değerine sahip ODDP içeren poli üretan elde edilmiştir (Gu ve ark., 2015). ODDP'nin kimyasal yapısı Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6. ODDP'nin kimyasal yapısı.

2.7. Nano kompozitler

Nanokompozitler, nanoparçacık boyutlarından birinin 100 nm'den küçük olduğu çok fazlı katılardır. Silikatlı nanokompozitlerdeki silikat, mekanik özellikleri ve ısı transfer sıcaklığını (HDT) artırır, termal kararlılığı iyileştirir, gaz-buhar geçirgenliğini ve yanıcılığı azaltır (Gilman, 1999; Ray & Okamoto, 2003). Polipropilen, poliamid 6 ve poliamid 66 gibi polimerler için alev geciktirici olarak montmorillonit ile fosfor-azot alev geciktirici kullanımı sinerjik bir etkiye sahiptir (Akindoyo ve ark., 2016).

Polyester eter elastomerler kolayca tutuşur ve çabuk yanar. Polyester eter elastomer nanokompozitler, fosfor-azot alev geciktiriciler ve organik montmorillonit ile eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Sonuçlar, UL-94 testinde V-0 değeri elde eden bu kompozitte çok iyi bir alev geciktirici etki yaratıldığını göstermiştir (Zhong ve ark., 2014). Nanomalzemelerin polimerlerde kullanılması, temel malzemenin yanıcılığını büyük ölçüde azaltır. Son araştırmalar, nanoparçacıkların geleneksel alev geciktiricilerle (şişen alev geciktiriciler gibi) veya yüzey operasyonlarının (plazma gibi) birleştirilmesinin yanıcılığı etkili bir şekilde azalttığını göstermiştir. Polimerik nano kompozitler kullanıldığında, az miktarda katkı maddesi kullanılabilir, polimerin damlaması ve akması azalır.

3. Epoksi Reçinede Alev Geciktiricilerin Kullanılması

Epoksi reçineler, mekanik mukavemeti, yüksek modülü, mükemmel yapışması, kimyasal ve elektriksel direnci, korozyon direnci ve iyi işlenebilirlik özellikleriyle en yaygın kullanılan polimerlerden biridir. Bu malzemeler elektrik-elektronik ekipman ve endüstrilerinde elektrik yalıtımı, yarı iletken kapsüllerde, ön kaplamalar, yapıştırıcılar, baskılı devre kartları, yüzey kaplamaları, tarım, havacılık, gemi yapımı, ulaşım ve polimer kompozitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu & Liang, 2017; Mozaffari & Beheshty, 2018; Niazi & Beheshty, 2019). Hidrokarbonlar polimerlerin yapısının büyük kısmını oluşturduğundan, çoğu polimer ateşe maruz kaldığında hızla yanar. Zayıf alev direnci, özellikle yüksek alev dayanımı gerektiren alanlarda uygulamalarını geniş ölçüde sınırlayan geleneksel epoksi reçinelerinde temel bir sorundur. Bu nedenle epoksi reçinelerde alev geciktiriciliğin geliştirilmesi çok önemlidir.

Epoksiler, sertleşmek için kürlenme maddesi adı verilen ikinci bir bileşen gerektiren termoset sistemleridir. Epoksi reçinelerin kürlenme maddeleri veya sertleştiricileri, uygulama ve özelliklerinde önemli bir rol oynar; reçinelerin farklı özellikleri sertleştiricilerden etkilenir. Genel olarak, epoksi kürlenme ajanları ısıl kürlenme ve gecikmeli kürlenme olarak iki gruba ayrılabilir. Ortam sıcaklığında bile çapraz bağlama reaksiyonları gerçekleştirmek için reçineye geleneksel sertleştirme ajanlarının eklenmesi viskozitede kademeli bir artışa neden olur. Son olarak reçine jelleşir ve sertleşir. Ancak kullanılan sertleştirici geciktirici türde ise, ortam sıcaklığında reçine ilave edildikten sonra gecikmeli kürlenme maddeleri reaksiyona girmez ve karışımın viskozitesi değişmez (Zhang ve ark., 2022). Bu nedenle, tek bileşenli karışımlar hazırlamak için epoksi reçinelerde kullanılır. Bu sertleştirme maddeleri normal koşullar altında aktif değildir ve reçine ile reaksiyona girmez. Ancak, ışık veya ısı

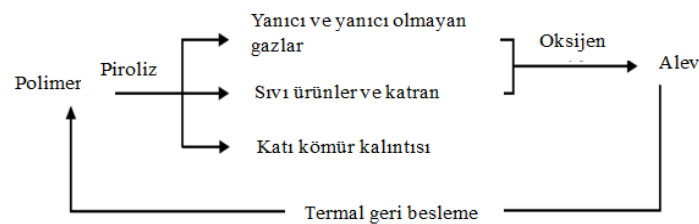
gibi dış uyarıların uygulanmasıyla aktive edilirler. Bu sertleştirme ajanları arasında gecikmeli aktif hidrojen ajanları, gecikmeli katalitik ajanlar, kimyasal korumalı ajanlar ve mikrokapsüllü ajanlar yer alır (Ullah ve ark., 2014; Mozaffari & Beheshty, 2018; Zhang ve ark., 2022).

Katkı maddeleri ve reaktanların kullanımı dahil olmak üzere, epoksi reçinelerinde alev geciktiriciliği elde etmek için iki yaklaşım vardır. Alev geciktirici özelliklere sahip katkı maddeleri, polimer bileşenlerine kimyasal bağ olmadan fiziksel olarak eklenen malzemelerdir. Reaktif maddeler ise polimer matrislerle kimyasal bağ oluşturma yeteneğine sahiptir (Sonnier ve ark., 2016). Son zamanlarda, birçok avantajından dolayı reaktif alev geciktiriciler çok dikkat çekmektedir. Reaksiyon yöntemi daha kararlı bir etki sağlar çünkü reaktif alev geciktiriciler, polimer yapısı içinde kimyasal olarak birleştirilir. Böylece reaktif alev geciktiriciler proses sırasında veya yüksek sıcaklık uygulamalarında yüzeye göç etmezler. Ek olarak, aynı miktarda alev geciktirici etki oluşturmak için katkı maddelerine göre daha az reaktif alev geciktiriciye ihtiyaç vardır. Ayrıca, insan sağlığı ve çevre konularına artan ilgi, özellikle fosforla reaktif alev geciktiriciler olmak üzere halojen içermeyen katkı maddelerine dikkat çekmiştir (Lu & Hamerton, 2002). Epoksi reçinelerde, alev geciktirici etki sağlayan fosforlu kimyasal birim, epoksi reçinesi, normal veya gecikmeli çapraz bağlama maddesi bulunabilir. Aşağıda, polimerlerin yanma döngüsü ve fosforlu alev geciktiricilerin etki mekanizması kısaca incelenmiş, ardından epoksi alev geciktirici türleri tanıtılmıştır.

4. Polimerlerin Yanma Döngüsü ve Fosforlu Alev Geciktiricilerin Etki Mekanizması

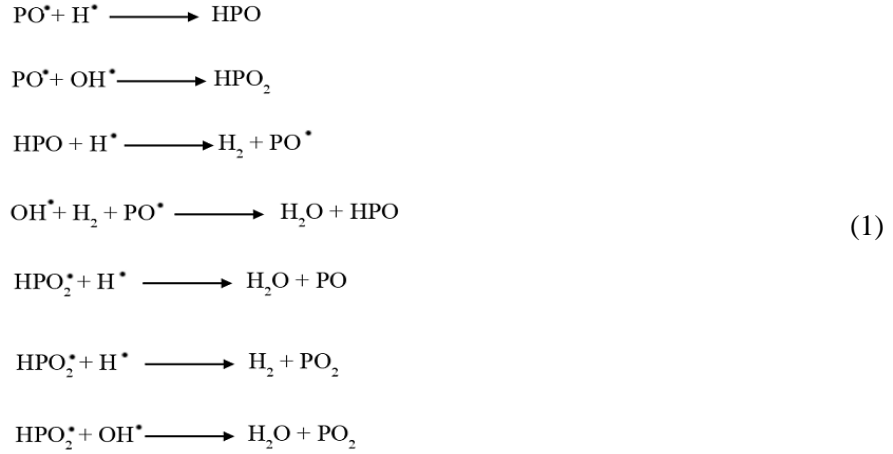
Polimer ısı kaynağına maruz kaldığında, yüzey sıcaklığı kademeli olarak piroliz sıcaklığına (T_p) ulaşana kadar yükselir. Bu sıcaklıkta polimer, sıvı ürünler ve bazı kömür katıları için yanıcı ve yanıcı olmayan gazlar oluşturmak üzere pirolize edilir. Yanıcı gazların oksijen veya ortam havası ile karıştırılmasıyla yanıcı bir gaz karışımı oluşur. Bu gaz halindeki karışım, sıcaklığın daha da artmasıyla yanma sıcaklığına (T_c) ulaşır. Böylece yanma reaksiyonunun aktifleşme enerjisini sağlayarak patlayabilir. Oluşabilecek bir diğer durum ise harici bir kaynağın (kıvılcım veya alev gibi) yakınında düşük bir sıcaklıkta (parlama noktası) tutuşmasıdır. Polimerin yanmasından açığa çıkan ısı, polimerin pirolizi sürekli devam edecek şekilde ise, gerekli yanıcı gaz konsantrasyonu sağlanır ve yanma devam eder.

Polimeri yakmak için üç faktör yakıt (pirolizden salınan yanıcı gazlar), ısı (harici bir kaynaktan gelen ısı veya yakıt oksidasyonundan salınan ısı) ve oksijen (havada) gereklidir. Alev geciktiricilik, döngünün tekrar etmesi veya kesintiye uğratılmasıyla sağlanabilir (Rahimi-Aghdam & Shariatnia, 2018). Şekil 7, polimerlerin yanma döngüsünü göstermektedir.



Şekil 7. Polimerlerin yanma döngüsü.

Alev geciktiriciler, fiziksel, kimyasal veya ikisinin birlikte kullanımıyla çalışır. Alev geciktirici fiziksel olarak çalıştığında, ısı tuzağı yoluyla, yakıtı seyrelterek veya dayanıklı bir tabaka oluşturarak etki eder. Isı tuzağı durumunda, alev geciktiriciler polimerin maruz kaldığı büyük miktarda ısıyı emer. Yakıt seyreltme durumunda, alev geciktiriciler, yanıcı olmayan gazlar üreterek yanıcı gazları seyreltirken dirençli bir tabaka oluşturma durumunda, bu malzemeler polimer yüzeyinde kül veya bir gaz tabakası oluşturarak hareket eder. Alev geciktirici, yoğun fazda (polimer yüzeyinde katı veya erimiş faz) veya gaz halinde (buhar) olabilir (Baby ve ark., 2020). Kimyasal olarak çalışan, fosforlu alev geciktiriciler, gaz fazında halojenli alev geciktiricilerle hemen hemen aynı şekilde çalışırlar. Bu durumda hidrojen (H) ve hidroksi (OH) radikalleri daha az verimli radikallerle değiştirilir veya gaz fazında yeniden birleştirilir (Chattopadhyay & Webster, 2009). Denklem 1 (Green, 1996), fosforlu alev geciktiricilerde meydana gelen bir dizi ana reaksiyonu göstermektedir.

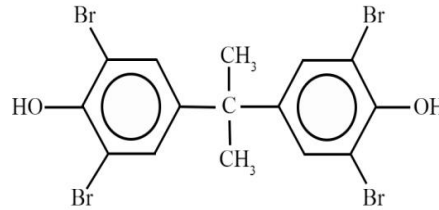


Gaz fazındaki zincirleme reaksiyonlar yavaşlar veya kesintiye uğramasıyla ısı üretimini azaltır. Bu duruma alev bastırma denir. Gaz fazındaki fosforun etkinliğinin HBR gibi hidrojen halojenürlerinkine benzer veya ondan daha fazla olduğu bildirilmiştir. PO radikalının önemli bir rol oynadığına dair bir görüş bulunmaktadır (Green, 1996; Chattopadhyay & Webster, 2009). Daha önce belirtildiği gibi, alev geciktirici gaz halinde, yoğun fazlar veya her ikisinin karışımı yoluyla çalışabilir. Alev geciktiricinin çalışma mekanizmasını anlamak için bir kez N₂-O₂ ve sonrasında N₂-N₂O ile deneme yapılır. Alev geciktiricide önemli bir değişiklik gözlenmezse, alev geciktiricinin yoğun faz boyunca gerçekleştirildiği sonucuna varılabilir (Rahimi-Aghdam & Shariatnia, 2018).

5. Epoksi Reçineler için Alev Geciktiriciler

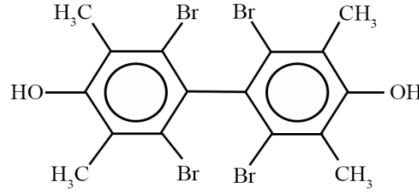
5.1. Halojen alev geciktiriciler

Epoksi reçineler için halojen alev geciktiriciler genellikle fenollerdir. Bromlu fenoller, epoksi reçinesi ile reaksiyona girer ve brom, polimer matrisinin bir parçası haline gelir. Bu konuda en çok diglisidil eter bisfenol A (DGEBA) ve tetrabromobisfenol A (TBBA)'dan elde edilen ürün kullanılmıştır. TBBA, epoksi reçinelerinde özellikle alev geciktiricinin zorunlu olduğu elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan benzersiz bir reaktif alev geciktiricidir. Tipik olarak, TBBA, geleneksel bir zincir genişleme reaksiyonunda epoksi ile reaksiyona sokulur. V-0 derecesine ulaşmak için ağırlıkça %20 ila %30 TBBA kullanılır (Wang ve ark., 1991). Şekil 8, TBBA'nın kimyasal yapısını göstermektedir.



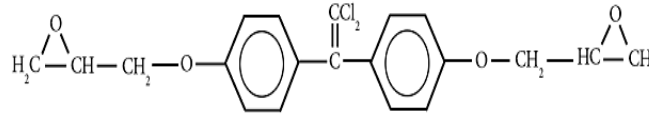
Şekil 8. Tetra bromobisfenol A'nın kimyasal yapısı.

2,2'6,6'-tetrabromo-3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-bisfenol, yüksek termal kararlılıkla sentezlenir ve epoksi reçine sistemleri içinde reaksiyona girer. Elektronik bileşenlerin kaplanması veya kapsüllemesi uygulamalarında, geleneksel epoksi reçinelerine kıyasla daha yüksek bir termal kararlılığa sahip olan bu tip bisfenol A kullanılır. Bu özellik, alev geciktirici baskılı devre kartları için şişme dirençli yüksek camısı geçiş sıcaklığına yol açar (Wang ve ark., 1991). 2,2'6,6'-tetrabromo-3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-bisfenol kimyasal yapısı Şekil 9'da gösterilmiştir.



Şekil 9. 2,2',6,6'-tetrabromo-3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-bisfenol.

Birkaç farklı kürlenme maddesiyle kürlenmiş diglisidil eter 1,1-dikloro-2,2-bis (4-hidroksifenil) etilenin (DGEBC) yanıcılık ve mekanik ısı özellikleri, diglisidil eter bisfenol A (DGEBA) ile kıyaslanmıştır. DGEBA ve DGEBC'nin mekanik özellikleri aynıdır. Ancak DGEBC, DGEBA'ya kıyasla daha fazla alev geciktirici özelliği, %50 daha az ısı yayılımı ve ısı kapasitesi gösterir. Metilen di anilin ile kürlenmiş DGEBC %30 LOI ve UL-94'de V-0 özelliğini göstermiştir. Bu bileşiğin mükemmel alev geciktirici etkinliği, benzersiz kömür oluşum mekanizmasına bağlanmıştır (Walters & Lyon, 2008). Şekil 10'da diglisidil eter 1,1-dikloro-2,2-bis (4-hidroksifenil) etilenin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Uygun bir alev geciktirici özelliğe sahip olmak için bromlu reçinelerin %16-22 brom içermesi gerekir. Bu maddeler, yanma nedeniyle sorunlara neden olabilen hidrojen bromür, bromlu polidibenzodiaksin veya dibenzofuran gibi toksik dumanlar ve aşındırıcılar üretebilir. Halojenli alev geciktiriciler, epoksi reçinelerin yanıcılığını azaltmada oldukça etkili iken, insan sağlığı ve çevre sorunları nedeniyle bu malzemelerin çeşitli endüstrilerde kullanımının azaltılması ve yerine fosforlu alev geciktiricilerin kullanılması imalat sanayi gündeminde yer almaktadır.



Şekil 10. Diglisidil eter 1,1-dikloro-2,2-bis (4-hidroksifenil) etilenin kimyasal yapısı.

5.2. Fosforlu alev geciktiriciler

5.2.1. Fosfor katkı maddesi

Fosfor bileşikleri, monomer ve katkı maddesi olarak kullanılan önemli bir alev geciktirici ailesidir. Fosforlu bileşiklerin en önemli özelliği, küçük miktarlarda kullanıldığında bile kabul edilebilir bir etkiye sahipken polimer matrisinin özellikleri üzerinde nispeten olumsuz bir etkiye sahip olmamasıdır. Öte yandan bu malzemeler halojen alev geciktiricilere göre insan ve çevre sağlığı açısından daha az zararlıdır. Fosforlu alev geciktiricilerin yelpazesi çok geniştir çünkü fosfor farklı oksidasyon durumlarında bulunabilir. Fosfinler, fosfin oksitler, fosfonyum bileşikleri, fosfonitler, kırmızı fosfor, fosfitler ve fosfatların tümü alev geciktirici olarak kullanılır. Bu bileşikler, genellikle, kalan karbon veya kül miktarını artırarak yoğun fazda alev geciktirici etki sergiler. Kül oluşumu için iki mekanizma vardır:

1. O₂ ve CO₂ yerine karbon üreten reaksiyonlar lehine ayrışma da dahil olmak üzere kimyasal reaksiyonların yeniden yönlendirilmesi,
2. Koruyucu kömürün yüzey tabakasının oluşumudur.

Halojensiz alev geciktiricilerin geliştirilmesinde bilimsel önemleri çok sayıda makalede ifade edilmiştir (Lu & Hamerton, 2002; Bourbigot & Duquesne, 2007). Kürlenmiş epoksi reçineleri yüksek konsantrasyonlarda OH gruplarına sahiptir (Levchik ve ark., 1995). Bu nedenle fosforlu alev geciktiriciler, OH gruplarıyla reaksiyona girme eğilimlerinin yüksek olması nedeniyle epoksi reçinelerinde çok etkilidir. V-0 derecesini elde etmek için gereken fosfor miktarı, kullanılan sertleştirme maddesinin tipine ve ayrıca sistemde dolgu maddelerinin bulunma durumuna büyük ölçüde bağlıdır. Epoksi reçinelerinin farklı uygulamaları için gereken fosfor miktarı değişir ve bir dizi test yapılarak her sistem için optimize edilmelidir (Chattopadhyay & Webster, 2009). Kırmızı fosfor,

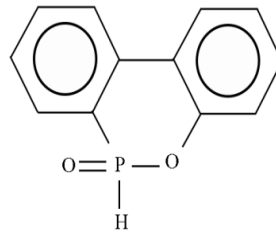
epoksi reçineler için çok etkili bir katkı maddesidir. Bu malzemenin uzun vadeli özelliklere sahip olması için stabilizasyona ihtiyacı vardır. Elektronik bileşenlerin paketlenmesine yönelik UL-94 testinde V-0 derecesini elde etmek için silika dolgululu kresol reçinesinde ağırlıkça sadece %5 kırmızı fosfor gereklidir (Pecht & Deng, 2006).

Amonyum polifosfat (APP), birçok epoksi reçine formülasyonunda kullanılabilir. Yanma sırasında düşük duman üretimi, amonyum polifosfat kullanmanın ana avantajlarından biridir. Amonyum polifosfat epoksi reçinelerde çok yüksek performans gösterir. Alifatik amin ile kürlenmiş epoksi reçinesinde %15 oranında bulunması LOI değerini %21 den %31'e yükseltmiştir. Amonyum polifosfat, endüstriyel ölçekli kablolama levhalarında alüminyum trihidrattan (ATH) daha yaygın olarak kullanılmıştır. Trifenil fosfat (TPP) ve alüminyum trihidratın, anhidritle kürlenmiş epoksi reçinesinin alev geciktiriciliği, termal stabilitesi üzerindeki etkisi, ısı kalorimetrisi ve LOI ile incelenmiştir. Beklentilerin aksine, alüminyum trihidrat, trifenil fosfat ve alüminyum trihidrat ve trifenil fosfat karışımının tümünün kürlenmiş reçine kül miktarını azalttığı bulunmuştur. Kül miktarının azalması, alev geciktirici etki için bu istenmeyen bir durumdur (Hergenrother ve ark., 2005).

Derouet ve ark. (1996), trimetil fosfat, trietil fosfat, triabutil fosfat ve trifenil fosfat gibi fosfor bileşiklerini katkı maddesi olarak içeren reçineler; bisfenol A diglisidil eter; önceden reaksiyona giren difenil gibi fosforun kimyasal bağ ile yapıya bağlandığı reçineleri ve dialkil ester fosfatı karşılaştırmıştır. Araştırmacılar, ana polimer zinciriyle kimyasal bağları olan numunelerin alev geciktirici davranışının katkılı numunelere göre daha yüksek olduğunu göstermiştir.

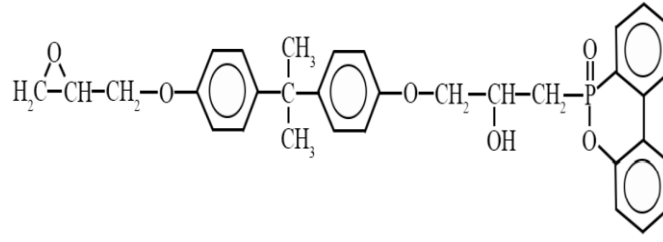
5.2.2. Epoksi sentezi için fosforlu monomerler

AG Siemens laboratuvarlarında diglisidil fosfatlar, diglisidil fosfonatlar ve diglisidil fosfinat kompleksleri hazırlanmıştır. Bu tür fosfonatlar ve fosfatlar, reçine ağına karıştırılmış ve ayrıca katkı maddeleri olarak aynı miktarda fosfor içeren fosfatlardan çok daha etkili olduğu bulunmuştur (La Rosa ve ark., 1999). 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfopenantrin-10-oksit (DOPO) kullanımı ile ilgili birçok makalede polietilen, poliamid, polivinil klorür, epoksi reçine ve akrilat epoksi reçine gibi çeşitli polimerlerde tartışılmıştır (Serbezeanu ve ark, 2021; Gao ve ark., 2015; Salmeia & Gaan, 2015; Gu ve ark., 2020; Levinta ve ark., 2020). Epoksi reçine ayrıca epoksi reçine ile önceden reaksiyona sokulabilir veya kürlenme işlemi sırasında reaktif katkı maddesi olarak kullanılabilir. P-H bağı epoksi grubuna eklenebildiğinden, bu reaksiyon hidrojen fosfonatları veya fosfinatları epoksi reçinesine bağlamak için kullanılabilir. Bu tür, DOPO reaktanlarının ticarileştirilmiş tek örneğidir. DOPO ile ilgili sorunlardan biri, tek faktörlü olmasıdır. DOPO ve kinon reaksiyonundan iki faktörlü bir fenolik ürün üretilir. Bu ürün, Tetra bermofenol A'ya benzer bir zincir reaksiyonu ile epoksi reçine yapısına dahil edilebilir. Bu malzeme iyi fiziksel özelliklere ve alev geciktirici seviyesine sahip olmasına rağmen, yüksek maliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılmamıştır (Salmeia & Gaan, 2015). DOPO'nun kimyasal yapısı Şekil 11'de gösterilmiştir.



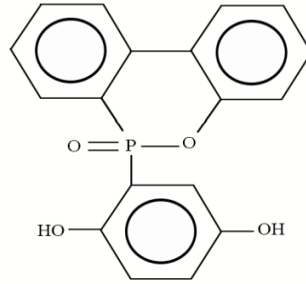
Şekil 11. 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfopenantrin-10-oksitin (DOPO) kimyasal yapısı.

DGEBA ile DOPO reaksiyonundan fosforlu epoksi reçineleri (% 1-3 fosfor) sentezlenmiştir. Fosfor miktarı arttıkça daha yüksek bir LOI değeri elde edilirken, 4,4-diamino difenil sülfon (DDS) ile kürlenmiş reçinelerin fosfor miktarı %0'dan %1.6'ya arttıkça, LOI değeri %22'den %28'e yükselmiştir (Wang & Lin, 1999a). Şekil 12, DOPO epoksi reçinesinin kimyasal yapısını göstermektedir. Reaktif fosfor difenol ve diglisidil eterden farklı epoksi eşdeğerlik ağırlıklarına sahip bir dizi gelişmiş epoksi reçinesi sentezlenmiş daha sonra DDS veya dissiamid ile kürlenmiştir.

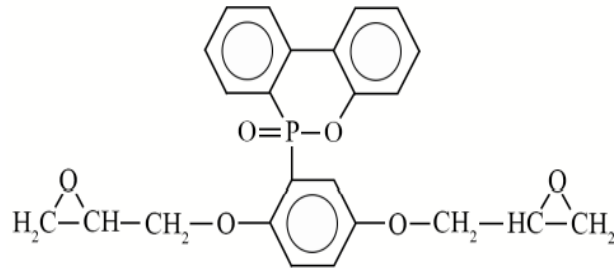


Şekil 12. DOPO içeren epoksi reçinenin kimyasal yapısı.

Sonuçlar, farklı miktarlarda fosfor içeren alev geciktiricili formülasyonların başlangıç sıcaklıklarının alev geciktirici içermeyen epoksilerle hemen hemen aynı olduğunu göstermiştir. 700 °C ve hava atmosferinde alev geciktirici içermeyen sistemde kül ürününün %1'den azı, fosforlu epoksilerde ise kül ürününün %10-18'i elde edilmiştir. Fosfor miktarı %0'dan %1.4'e yükseldikçe, LOI değeri %22'den %28'e yükselir. Fosfor miktarı %2.1'i aştığında LOI değeri sabit kalır. Elektronik ekipmanın kapsüllenmesi için epoksi formülasyonunda, %1 fosfor içeriği ile V-0 derecesine ulaşılabilirken brom kullanımında %2.7 brom ihtiyacı duyulur (Wang & Shieh, 1999; Wang & Lin, 2000). Şekil 13 ve 14, sırasıyla, reaktif fosfor içeren fenol ve diglisidil eterin kimyasal yapılarını göstermektedir. Diğer alev geciktirici epoksi monomerleri, difenolün (Şekil 13) DGEBA veya naftalin bazlı verimli epoksiler ile reaksiyonundan hazırlanmış ve tetra brom, bisfenol A ve (TBBA) gelişmiş epoksi reçineleri ile karşılaştırılmıştır. Alev geciktirici özelliklerin elde edilmesinde fosforun bromdan çok daha etkili olduğu bulunmuş, %2 oranında kullanılan fosforun veriminin %20 oranında kullanılan bromla eşdeğer olduğu görülmüştür.



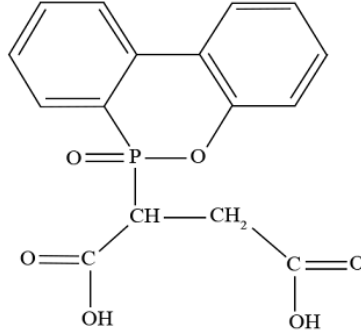
Şekil 13. Reaktif fosfor difenolün kimyasal yapısı.



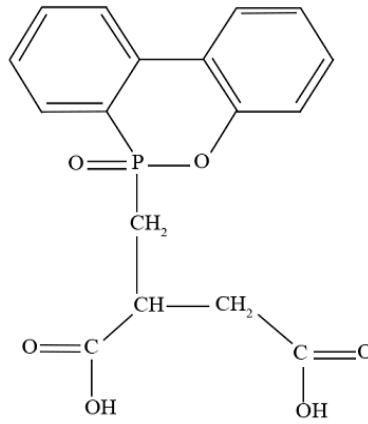
Şekil 14. Diglisidil eterin kimyasal yapısı.

Yüksek düzeyde çapraz bağlı reçineler için %1.4 fosfor veya %13.4 brom kullanımı ile V-0 derecesi elde edilebilir (Wang & Lee, 2000). DOPO reaksiyonundan maleik asit veya itakonik asit ile iki fosforlu diasit sentezlenmiş ve daha sonra iki gelişmiş epoksi reçinesini sentezlemek için diglisidil eter bisfenol A ile reaksiyona sokulmuştur. Sonuçlar, DDS ile kürlenennumunelerin bozunma sıcaklıklarının fosfor miktarı ile azaldığını, kül veriminin ise fosfor miktarı ile arttığını göstermiştir. Alev geciktirici özelliklere sahip her iki epoksi tipinde de %1.7 fosfor karıştırılması V-1

derecelendirmesi ile sonuçlanmıştır (Levchik ve ark., 2005). Şekil 15 ve 16, sırasıyla DOPO içeren maleik asit ve itakonik asidin kimyasal yapılarını göstermektedir.

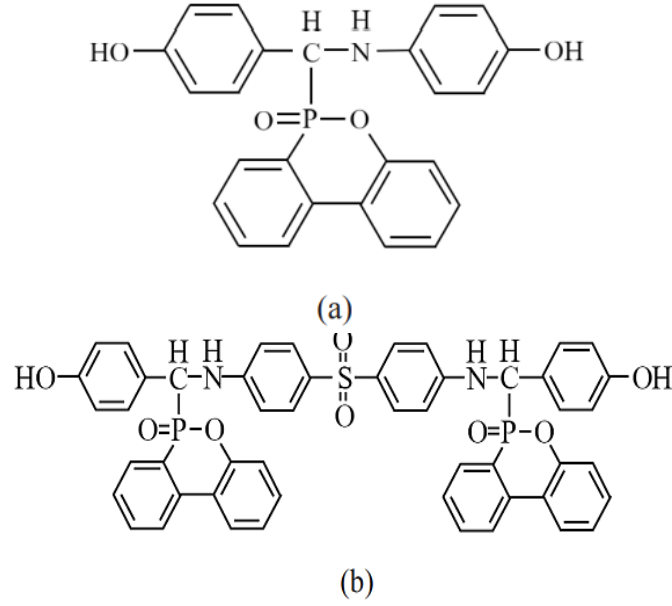


Şekil 15. DOPO içeren maleik asidin kimyasal yapısı.



Şekil 16. DOPO içeren itakonik asidin kimyasal yapısı.

Başka bir çalışmada, iki alev geciktirici, P-Ph ve P-DDS-Ph sentezlenmiştir (Şekil 17). P-DDS-Ph ile kürlenmiş reçineler P-Ph'a kıyasla daha iyi alev geciktirici özellikler göstermiştir. P-DDS-Ph ile kürlenmiş reçine için LOI değeri yaklaşık %33'e ulaşarak, daha iyi termal özellikler göstermiştir. T_g yaklaşık 224 °C olarak belirlenmiştir. P-DDS-Ph'nin, sentezlenen kürlenme ajanının, elektrik-elektronik ekipmanlarda kullanılmak üzere epoksi sistemlerde aktif alev geciktirici kürlenme ajanı olarak kullanıma uygun olduğu da tespit edilmiştir (Xiong ve ark., 2012).

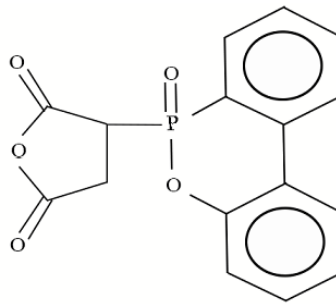


Şekil 17. Alev geciktirici olarak kullanılan (a) P-Ph ve (b) P-DDS-Ph'in kimyasal yapısı.

5.2.3. Fosforlu kürlenme maddeleri

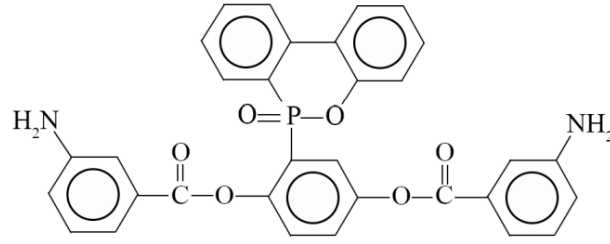
Epoksi polimerler gibi, fosfor grupları da sertleştirici madde yapısına dahil edilebilir. DOPO, Japonya ve Avrupa'da ticari olarak mevcuttur ve halojensiz alev geciktirici epoksiler için kürlenme sisteminin bir parçası olarak kullanılır. Fosfor içeriği %3'ten az olan DOPO içeren kompozit reçineler, V-0 UL-94 derecesine ulaşmıştır. Bu değer elektrik laminasyon gereksinimleri için yeterlidir. Bununla birlikte, konik kalorimetri kullanan bir çalışmada, havacılık uygulamalarında alev geciktirici gereksinimleri için bu miktarda fosforla tabakalaşma yeterli olmamıştır (Levchik & Weil, 2004).

Metil süksinik anhidrit, DOPO ile reaksiyona sokulmuş ve ürünü, DGEBA kürlenme işlemi için reaktif alev geciktirici olarak kullanılmıştır. Bu tip fosfinat anhidrit ile kürlenene epoksi reçineleri, ftalik anhidrit ve heksahidroftalik anhidrit gibi mevcut anhidritlerden daha yüksek LOI değerleri ve kül ürünleri göstermiştir (Cho ve ark., 1998). Bu reaksiyonun ürününün kimyasal yapısı Şekil 18'de gösterilmiştir.



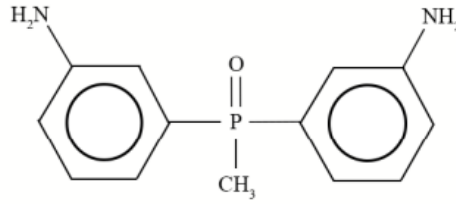
Şekil 18. Metil süksinik anhidrit ve DOPO'nun reaksiyon ürünü.

DGEBA, DOPO ve 3-nitrobenzoil klorürden sentezlenen fosforlu diamin ile kürlendi. Bu reçine, DDS ve DDM ile fırınlamış fosforsuz epoksilerle karşılaştırılmıştır. Epoksi fosforil kül ürünü 700 °C'de ve nitrojen varlığında %32 oranında iken DGEBA/DDM ve DGEBA/DDS için sırayla %13 ve %15 oranı elde edilmiştir. Bu sonuçlar LOI ölçümleriyle daha da doğrulanmıştır. DGEBA/DDM ve DGEBA/DDS'in LOI değeri sırayla %21-22 elde edilirken fosforlu epoksinin değeri %30 olmuştur. Yüksek kül ve LOI değerleri arasındaki ilişki, kürlenme maddesi olarak fosfor diamin kullanılmasıyla epoksi reçinelerin alev geciktiriciliğinin arttığı sonucu çıkarılır (Wang & Lin, 1999b). Şekil 19, bu fosforlu diaminin kimyasal yapısını göstermektedir.



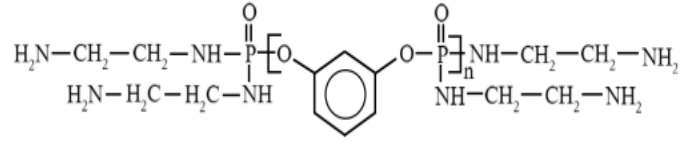
Şekil 19. Fosforlu diaminin kimyasal yapısı.

Chiu ve ark. (2002), iki grup DOPO içeren diaminleri sentezlemiştir. Fosfin oksit yapıları ısı olarak çok kararlı olduklarından, pişirme maddelerinde alev geciktirici özellikleri indüklemek için kullanılır. Naftalin ve Novalak epoksileri dahil olmak üzere çeşitli epoksi reçinelerinde siklik fosfin oksit kullanılmıştır. Birçoğu kompozit fosfor miktarı %1.5-2 olduğunda V-0 değerine ulaşılmıştır. Şekil 20’de kimyasal yapısı gösterilen ve bis amino fenil metil fosfin oksit (BAMPO) içeren birkaç bilimsel çalışma yapılmış, ısı ve yanma analizleri de gerçekleştirilmiştir (Levchik & Weil, 2004; Varma & Gupta, 1986; Kuo ve ark., 2001). Warma & Gupta (1986), DGEBA ve BAMPO bazlı cam elyaf takviyeli kompozitlerin DDS/DGEBA bazlı kompozitlere göre daha yüksek LOI değerleri gösterdiğini bildirmişlerdir. BAMPO ile kürlenene epoksi reçineler de DDS ile kürlenene sisteme kıyasla daha fazla kül ürünü göstermiştir. Fosforlu epoksi reçineleri, DDS ile kürlenene numunelere kıyasla söndürme özelliklerini sergilemesine rağmen DDS sistemde yanma kaynağı ortadan kalkana kadar devam etmiştir. Koni kalorimetri analizleri, fosfor konsantrasyonu arttığında ısı salma hızının düştüğünü göstermiştir.

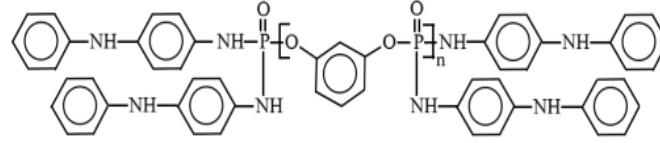


Şekil 20. Bis amino fenil metil fosfin oksitin kimyasal yapısı.

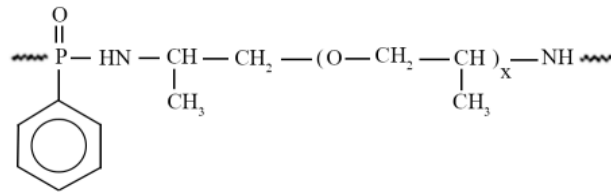
Aromatik grup içermeyen iki set fosforlu polialkilen amin, fosforil klorürün polieter aminler, etilen diamin ve N-fenil-1,4-fenil-N-diamin ile reaksiyona girmesiyle sentezlendi. Fosforsuz epoksi polimerlerin LOI değeri %18-21 iken fosfor numunelerindeki LOI değeri %22-31’dir. Daha aromatik ve fosfor gruplarına sahip bileşikler, daha yüksek LOI değerine yol açmıştır (Jeng ve ark., 2001). Şekil 21’de fosforlu polialkilen aminin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



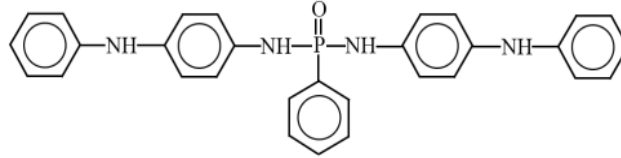
(a)



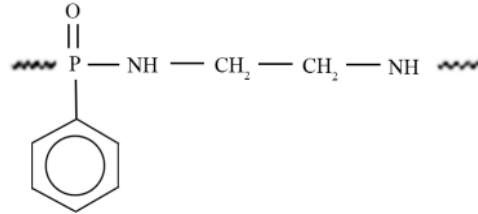
(b)



(c)



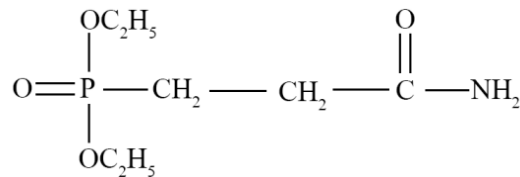
(d)



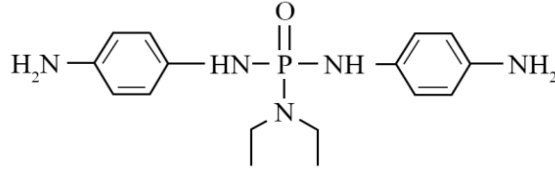
(e)

Şekil 21. Fosforlu polialkilen aminin kimyasal yapısı.

Kamalipour ve ark. (2021) tarafından, dietil fosfitin akrilamid ile reaksiyonundan hazırlanan tek ajanlı bir aminin kullanılması önerilmiştir (Şekil 22). Bu malzeme epoksi reçinelerde çok etkilidir ve elektronik ekipmanların paketlenmesinde kullanılır. Alev geciktiricili sertleştirici madde, p-fenilendiamin diamid dietilfosfonattan (DEPPPD) sentezlenmiştir (Şekil 23). Sonuçlara göre, bu ajan epoksi reçine ile iyi uyumluluk ve mükemmel alev geciktirici özellikler göstermiştir. Bu kürlenme ajanının 45 phr eklenmesiyle LOI değeri %31.10, darbe mukavemeti 6.50 m²/kJ, çekme mukavemeti 48.21 MPa ve yapışma mukavemeti 141.61 MPa ulaşmıştır. Alev geciktirici miktarı arttıkça kül miktarı artmış ve alev geciktirici özellikleri iyileşmiştir.



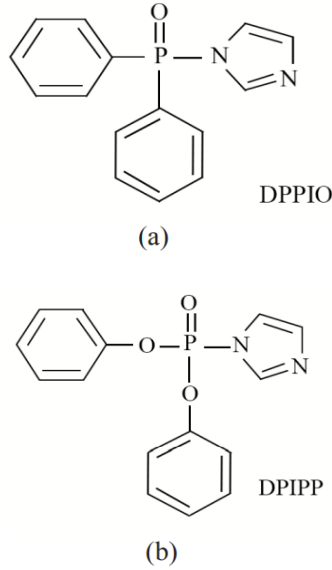
Şekil 22. Fosfor içeren tek ajanlı amidinin kimyasal yapısı (Kamalipour ve ark., 2021).



Şekil 23. DEPPPD alev geciktirici kürlenme maddesinin kimyasal yapısı (Liu & Liang, 2017).

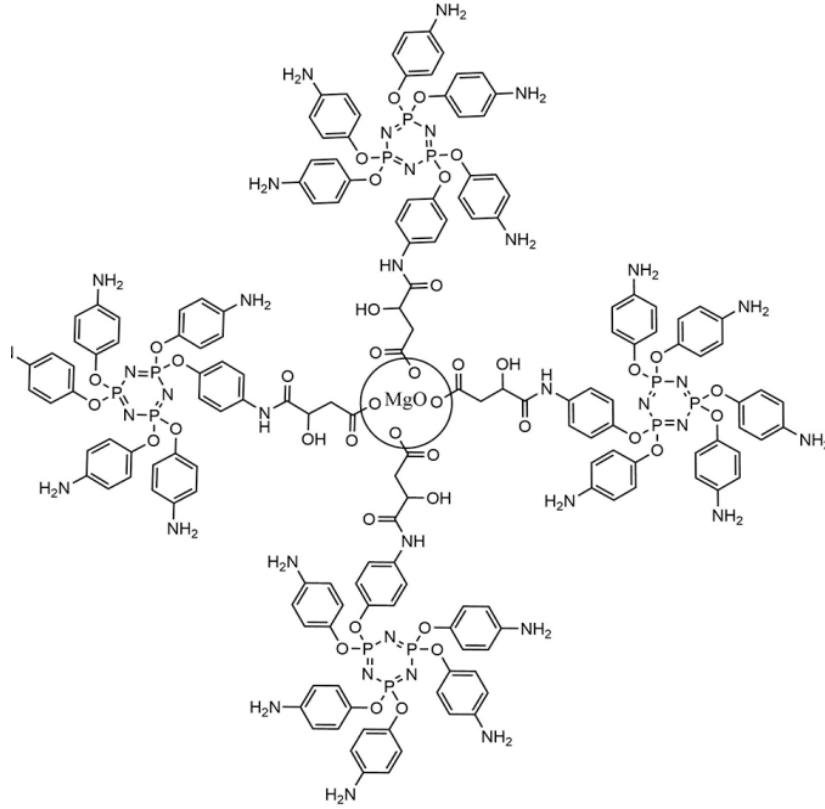
İmidazoller, tip III aminler gibi, epoksi reçinelerini anyonik polimerizasyon yoluyla iyileştiren sertleştirici maddelerdir. Bu kürlenme ajanları nispeten uzun bir hizmet ömrüne sahiptir ve epoksi reçineleri 80 °C ila 120 °C arasında hızla kürlür. Bu imidazollerin aktivitesini azaltmak ve tek bileşenli bir epoksi reçine sistemi oluşturmak için kürlenme maddeleri genellikle diğer malzemelerle kombinasyon halinde kullanılır (Xu ve ark., 2014).

Xu ve ark. (2018), 1-(difenilfosfinil)-1H-imidazol oksit (DPPIO) ve difenil 1H-imidazol-1-ilfosfonat (DPIPP) olarak adlandırılan iki tür imidazol türevini sentezleyerek gizli bir kürlenme maddesi olarak epoksi reçinesinde kullanmışlardır. Bu faktörlerin gecikme özellikleri dinamik bir reometre ile doğrulanmıştır. DPPIO ve DPIPP numuneleri ortam sıcaklığında stabil kalırken, 150 °C'ye kadar artan sıcaklıkla kürlenmişlerdir. DPPIO içeren numune 5-6 dakikada jelleşerek hızla tam kürlenmeye ulaşmıştır. TGA testinin sonuçları, her iki kürlenme maddesinin de referans numuneden (metil imidazol epoksi reçinesi) daha fazla kalıntı küle ve daha az bozunmaya sahip olduğunu göstermiştir. Ağırlıkça %15 DPPIO ve DPIPP eklenmesiyle, LOI değerleri referans numunedeki %21'den sırasıyla %38 ve %31.5'e yükselmiş ve UL-94'de V-0 derecesini almıştır. Şekil 24, gizli sertleştirme maddelerinin (DPPIO ve DPIPP) kimyasal yapısını göstermektedir.



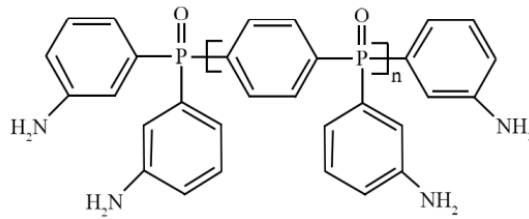
Şekil 24. Gizli sertleştirme maddelerinin (DPPIO ve DPIPP) kimyasal yapısı.

Guo ve ark. (2018) tarafından, alev geciktirici sertleştirme ajanını, magnezyum oksit nanoparçacıklarına bağlanmıştır. Bağlayıcı maddenin eklendiği yaklaşık 1,4 nm partikül boyutuna sahip bu nanopartiküllerin epoksi reçinesi için etkili bir kürlenme maddesi olduğu gösterilmiştir. Şekil 25, bu sertleştirme maddesinin yapısını göstermektedir.



Şekil 25. Magnezyum oksit nanopartiküller üzerine bağlı alev geciktiricinin sertleştirici maddesinin kimyasal yapısı (Guo ve ark., 2018).

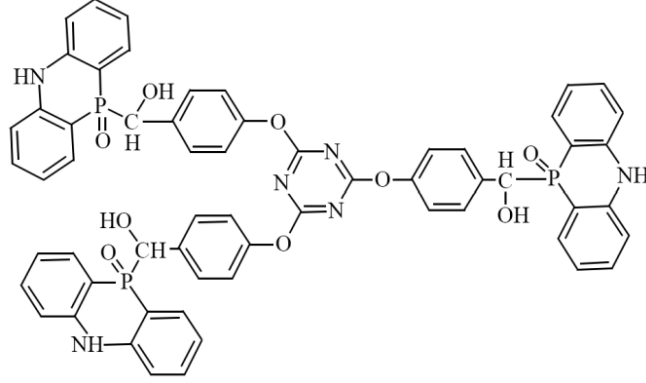
m-aminofenol fenil fosfin oligomerini (APPPOO) sentezleyerek, bu kürlenme maddesinin mekanik özellikler ve nem emilimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu kürlenme maddesi ile epoksi reçinenin LOI değeri %34.8'e ulaşırken, 1.6 ve 3 mm kalınlığında olan numuneler UL-94 testinde V-1 ve V-2 derecesini almıştır. TGA testi, artan fosfor miktarı ile bozunmanın başlangıç sıcaklığının düştüğünü ancak yüksek sıcaklıklarda kalan külün arttığını göstermiştir. Bu kürlenme maddesinin eklenmesiyle, polimer substrata ısı ve oksijen transferini engelleyebilen kompakt ve homojen bir kül tabakası oluşturulmuştur. *m*-aminofenilen fenilfosfin oksit oligomeri ile kürlenmiş epoksi reçineleri, mükemmel su emme direncine sahiptir, ancak bu maddenin epoksi reçinesine eklenmesi, mekanik özelliklerini azaltmıştır. Şekil 26, APPPOO alev geciktirici sertleştirme maddesinin kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 26. *m*-aminofenilen fenilfosfin oligomer oksitin kimyasal yapısı (Guo ve ark., 2018).

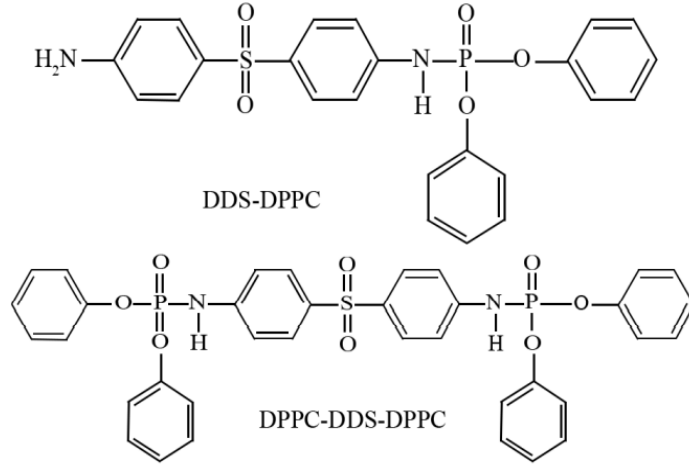
Wu ve ark. (2018), 5,10-dihidrogenofosfato-10-oksit (DPPA) yapısına triazin ekleyerek alev geciktirici bir sertleştirme maddesi, 5,10-dihidrogenofosfasin-10-oksit (TRIDPPA)-triazine, sentezlemişlerdir. Bu madde epoksi reçine için kürlenme maddesi 4,4-diaminodifenil metan (DDM) ile birlikte yardımcı bir sertleştirme maddesi olarak kullanılmıştır. Fosfor miktarı ağırlıkça sadece %0.086 olan, ağırlıkça %1 TRIDPPA içeren epoksi reçine UL-94 testinde V-0 derecesini almış ve LOI değeri %30.7 olmuştur. Saf epoksi reçinesi ile karşılaştırıldığında, epoksi reçinesinin camsı geçiş sıcaklığı TRIDPPA'nın ağırlığına göre %1 artarak 5 °C'ye yükselmiştir. TRIDPPA epoksi reçinesinin mekanik

özellikleri de araştırılmıştır. Sonuçlar, sinterlenmiş epoksi reçine ağında bir triazin halkasının varlığının, saf epoksi reçinesine kıyasla mekanik özellikleri arttırdığını göstermiştir (Şekil 27).



Şekil 27. 5,10-dihidro-nofezfazin-10-oksit ile işlevselleştirilmiş triazinin kimyasal yapısı (Wu ve ark., 2018).

Başka bir çalışmada, 4,4-diaminodinitrofenil sülfonun (DDS) bir ve iki yüzüne difenilfosforil klorür eklenerek iki alev geciktirici küreme ajanı (DDS-DPPC ve DPPC-DDS-DPCC) araştırılmış ve bunların alev geciktirici özellikleri ile latent özellikleri incelenmiştir. Sonuçlara göre, DPPC-DDS ve DPPC-DDS-DPPC içeren karışımlar, Disiyandiamid/Epoksi numunesine göre daha iyi termal stabilite ve daha fazla kül miktarı göstermiştir. Ayrıca, DPPC-DDS-DPPC'li numunede 120 gün sonra bile viskozitede bir artış gözlenmezken DPPC-DDS epoksi reçinesinin viskozitesi 90 gün sonra artmıştır. Alev geciktirici küreme maddesi DPPC-DDS-DPPC içeren epoksi reçine UL-94 testinde V-0, DPPC-DDS alaşımı V-1 değerini elde etmiştir. Şekil 28, DPPC-DDS ve DPPC-DDS-DPPC gizli sertleştirme maddelerinin kimyasal yapısını göstermektedir (Wu ve ark., 2018).



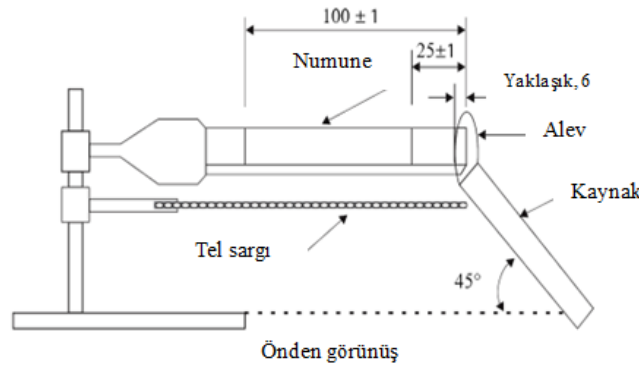
Şekil 28. DPPC-DDS ve DPPC-DDS-DPPC gizli sertleştirme maddelerinin kimyasal yapısı (Kamalipour ve ark, 2020).

6. Alev Geciktirici Özellikleri Ölçmek için Kullanılan Testler

Polimerik malzemelerin tutuşması, kütle aktarımı, enerji ve ısı aktarımı, akışkanlar dinamiği ve ayrışma sürecini içeren karmaşık bir süreçtir. Polimerik malzemelerin yanıcılığı, alevin yayılma hızı ve açığa çıkan ısı miktarı ile belirlenebilir. Alev geciktirici özellikler temel olarak UL-94, LOI ve koni kalorimetri ölçümleriyle test edilirler.

6.1. UL-94 testi

UL-94 test sonuçları, endüstride polimerlerin yanıcılığının bir ölçüsü olarak kabul görmüştür. Bu sonuçlar, farklı polimer ürünlerini karşılaştırmak ve nitelendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu testte, yanma hızını hesaplamak için numunenin yanma süresi belirli aralıklarla ölçülür. Numunenin yanma süresi ne kadar uzun olursa veya hesaplanan yanma hızı ne kadar kısa olursa, söz konusu numunenin yanıcılığı o kadar düşük olur (Marti ve ark., 2018). Bu test numunenin nasıl tutulduğuna bağlı olarak yatay ve dikey olmak üzere iki farklı tipte yapılır. Her test belirli bir standardı takip eder. Yatay yanma testinde (H 94-UL), 125 mm uzunluk ve 13 mm genişliğindeki bir numunede 100 mm mesafede ve numuneden 75 mm uzunluğunda 30 s alev uygulandıktan sonra yanma hızı değerlendirilir. 75 mm mesafede numune yanma süresi ve yanma hızının ölçülmesi dak/mm olarak bildirilir. Gözle görünür bir alev olmadığında, 25 ile 100 mm işaretli mesafeler arasında alevin sönmesi veya 40 dk/mm yanma hızı ile 100 mm işaretli mesafeye ulaşıncaya kadar numuneler yatay yanma (HB) kategorisinde yer alırlar. Şekil 29, UL-94 testinde yatay yanma testinin (ASTM (American Society for Testing and Materials: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu) D635) nasıl gerçekleştirildiğini gösterir (Kiliaris & Papaspyrides, 2010; Jawaid ve ark., 2018; Kim ve ark., 2021).



Şekil 29. ASTM D635'te yatay yanma testi.

Dikey yanma testi (UL-94 V), dikey olarak tutuşma eğilimini belirlemek için yapılan bir laboratuvar testidir. Test, alevin uygulanmasından sonra malzemenin reaksiyonunu doğrudan değerlendirebilir. ASTM D3801 standardına göre (UL-94 standardına eşdeğer), 125 x 13 x 125 mm³ boyutlarında beş numune gereklidir. Numune 10 saniye süreyle iki kez aleve maruz bırakılır, numunenin yanma ve damlama süresi kaydedilir (Şekil 30). Alev uygulandıktan sonra ilk 10 s (alev süresinden sonra, t_1) ve sonra parlama zamanı (t_2), ikinci 10 s uygulandıktan sonra ve alev uygulaması durdurulduktan sonra yanan parçanın kızarması (kızdırma zamanı, t_3) not alınır (Kamalipour ve ark., 2021). Standartta göre, test sonuçları Çizelge 1'de olduğu gibi V-0, V-1, V-2 veya NR olarak farklı derecelerde sınıflandırılabilir.

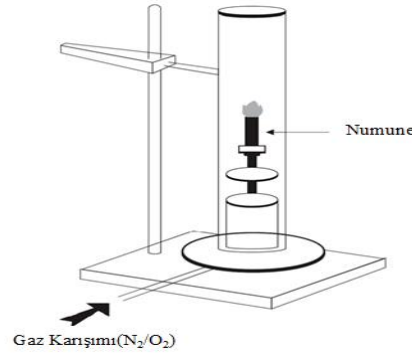
Çizelge 1. Yanma testinin malzeme sınıflandırması (Jawaid ve ark., 2018)

Test Kriterleri	V-0	V-1	V-2
Her numune için parlama süresi t_1 ve t_2	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Genel parlama süresi (beş numune için t_1 ve t_2)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
İkinci alev uygulamasından sonra her numune için parlama süresi ve yanma sonrası süre (t_2+t_3)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Tutma çubuğuna kadar her numunenin parlaması ve yanma sonrası süresi	Hayır	Hayır	Hayır
Alevli parçacıklar veya damlacıklar nedeniyle pamuklu işaretleyicilerin tutuşması	Hayır	Hayır	Evet

6.2. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI)

Bu test, malzemenin nispi yanıcılığını belirlemek için ASTM D2863, ISO (International Organization for Standardization: Uluslararası Standardizasyon Örgütü) 4589-2 ve NES714 standartlarıyla kullanılır. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), normal sıcaklıklarda ve özel koşullarda numunenin tutuşmasına neden olan ve tutuşmasının 3 dakika devam ettiği oksijen ve nitrojen kombinasyonundaki en düşük oksijen konsantrasyonudur. Oksijen indeksi yüksek olan numune, en düşük yanıcılık özelliğine sahiptir. Bu testte numune dikey olarak cihazın cam kolonunun ortasına yerleştirilir (Şekil 31). Oksijen konsantrasyonu numunenin uygulama koşullarına göre seçilir. Bu test, oksijen konsantrasyonu numunelerin tutuşması için gereken minimum seviyeye ve 3 dakika boyunca stabilitesine ulaşana kadar devam ettirilir. Kolayca yanıcı olan numunelerin LOI değeri %21'den azdır (havadaki oksijen yüzdesi). Aleve dayanıklı numunelerde ise bu değer %21'den fazladır (LOI değeri ne kadar yüksek olursa, alev geciktirici özelliği o kadar iyi olur) (Kamalipour ve ark., 2021; ISO, 1996). Sınırlayıcı oksijen indeksi ayrıca Krevelen Van denkleminde (Denklemler 1) teorik olarak hesaplanabilir (Anioł, B., & Jankowski, 2018; Trigo-López ve ark., 2020). Bu denkleminde CR, nötr gaz atmosferinde termoset bozunma testinin sonunda kalan kül miktarıdır.

$$LOI = 17,5 + 0,4CR \quad (1)$$



Şekil 31. LOI cihazının şematik gösterimi (Dewaghe ve ark., 2011).

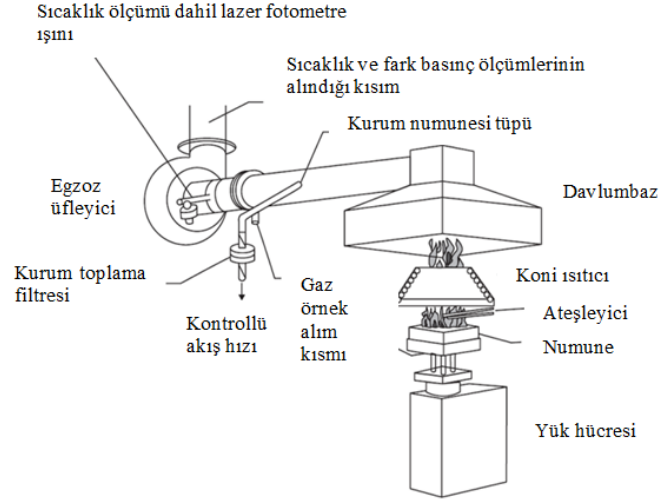
6.3 Koni kalorimetrisi

Koni kalorimetre, yangın güvenliği mühendisliğinde birçok araştırmada kullanılan en önemli cihazlardan biridir ve yanan malzemelerin performansının incelenmesinde birçok uygulaması vardır. Bu cihaz aşağıdaki parçalardan oluşur:

- Elektrikli koni şeklindeki ısıtıcı;
- Numune tutucu;
- Oksijene duyarlı gaz çıkış sistemi;
- Akış ölçüm cihazı;
- Ateşleme bölümü;
- Sonuçların gözden geçirilmesi ve kaydedilmesi için sistem ve
- Örnek kütle azaltma bölümü.

Koni kalorimetrenin şematik gösterimi Şekil 32'de yer almaktadır. Bu testte numune, alüminyum folyo ve yün ile kaplanır ve numuneyi tutuşturmak için konik bir ısıtıcı kullanılır. Cihazın bu parçasının olmaması durumunda numuneden çıkan dumanın sıcaklığını, basıncını ve miktarını ölçmek çok zorlaşır. Havalandırma, konik bir termometrenin önemli bir parçasıdır ve cihazın, sistem sıcaklığını soğutmak/ düzenlemek için küçük bir su kaynağına ihtiyacı vardır. Bu test kullanılarak, yanıcılık, zehirli gazların miktarı ve açığa çıkan duman ölçülür. Ayrıca konik kalorimetrelerin geliştirilmesiyle birlikte, bir dizi kimyasal ve fiziksel yanma parametresi değerlendirilebilir. Koni kalorimetresi şu anda alev geciktiricilik alanında laboratuvar ölçeğinde en önemli test cihazıdır. Konik kalorimetrenin parçaları Şekil 33'te gösterilmiştir.

Koni kalorimetre, yoğun bir fazda küçük yanıcı malzeme örneklerinin davranışını inceleyen bir cihazdır. Bu test, yanıcı malzemeleri, bilgisayar modellemesini, tasarım hedeflerini, geliştirmeyi ve yangın tahminini değerlendirmek için kullanılır. Araştırmacılar, yangının yayılmasını tahmin etmek için konik kalorimetrik testin sonuçlarını doğrudan veya bu sonuçları matematiksel denklemlerde ve modellerde kullanabilir (Dewaghe ve ark., 2011).



Şekil 32. Koni kalorimetre cihazının şematik gösterimi (Dewaghe ve ark., 2011).

Bu testte, salınan maksimum ve ortalama ısı miktarı, salınan toplam ısı, etkin yanma ısı, spesifik söndürme bölgesi, çıkış debisi, kütle dağılıma hızı, numune nihai kütlesi, kararlı yanma süresi, oksijen konsantrasyonu, karbon monoksit, karbon gibi zamana karşı ölçülebilen parametreler kullanılır. Yayılan maksimum ısı miktarı ve buna ulaşma hızı yangının yayılma hızını ölçen parametrelerdir (Javid & Thariq, 2018).



Şekil 33. Koni kalorimetre cihazı (Jawaid ve ark., 2018).

Bu test ISO 5660, ASTM E1354, E1474, E1740, F1550, D6113, 135 ULC ve 476 BS standartlarına göre yapılmaktadır. Konik kalorimetre testinde genel kural, numunedeki yanıcı gazlardaki oksijen konsantrasyonundaki azalma miktarını ölçmektir. Genellikle numunenin yüzey boyutu $100 \times 100 \text{ mm}^2$ ve kalınlığı 50 mm ($\pm 3 \text{ mm}$ kalınlıklar da tercih edilir) olup $0-100 \text{ kW/m}^2$ ısı

radyasyonuna maruz kalır. Verilen ısı örneğinden çıkan uçucu gazlar, bir elektrik kıvılcımı altında ateşlenir ve daha fazla araştırma için incelenir. Sonuçlar analiz edilerek, açığa çıkan ısının oranı ve numunedeki zehirli gazların miktarı elde edilir. Ek olarak lazer ışını tarafından dumanın zayıflama miktarı ölçülerek üretilen duman miktarı tahmin edilebilir. Ayrıca numune ağırlık sensörüne yerleştirilerek yanma sırasında numunenin kütle kaybı miktarı da belirlenir. Detaylı inceleme için numune farklı ısı akışlarında değerlendirilmelidir (25, 35, 50 ve 75 kW/m²). Numunenin yüzeyi düz olmalı ve test numunesi ürünü nihai ürüne mümkün olduğunca yakın temsil etmelidir (Babrauskas, 1984; ASTM, 1999; Hirschler, 2001; Xu ve ark., 2015; Babrauskas, 2016; ISO, 2022).

7. Sonuç

Halojen alev geciktiriciler, alev geciktiricilikte çok önemli bir rol oynar. Ancak çevresel kaygılar ve yanma sırasında zehirli gazların salınması gibi nedenlerle, bu inhibitörleri halojen içermeyen alev geciktiricilerle değiştirmeye artan bir ilgi vardır. Bu bağlamda, halojensiz alev geciktiricilerin performansının düşük olması, daha yüksek maliyet, damlama ve azaltılmış mekanik özellikler gibi zorlukları vardır. Alev geciktiriciler alanındaki bilgi ve teknolojinin gelişmesi, çok sayıda halojenli alev geciktiricinin kullanımında kısıtlamaların olması bunlar için alternatif değerlendirmelere yol açmıştır. Araştırmalar, bu alev geciktiricilere iyi alternatifler olduğunu göstermiştir. Halojensiz alev geciktiriciler, halojenli alev geciktiricilerle aynı alev geciktirici verimliliğe ve teknik uygulamalara sahiptir.

Halojenli alev geciktiricilerin yerini alacak organik fosfor bileşikleri, mineral alev geciktiriciler, nitrojen ve silikon bazlı alev geciktiriciler, şişebilen alev geciktiriciler ve nanokompozitler gibi çeşitli alev geciktirici bileşikler bulunmaktadır. Ticari olarak fosforlu alev geciktiriciler, halojen alev geciktiricilere kıyasla iyi performansları, çevre sorunları ve insan sağlığı ile ilgili sorunlar nedeniyle geliştirilmektedir. Halojen alev geciktiricilerin kullanıldığı birçok uygulamada reaktif alev geciktiriciler ve fosfor katkı maddeleri ikame olarak kullanılmaktadır. Fosfor gibi diğer halojensiz alev geciktiriciler, yoğun fazda kül oluşumu gibi önemli ve verimli işlemlere sahip olabilir.

Araştırmalar alev geciktiricilerde gaz fazı performansının çok önemli olabileceğini göstermiştir. Fosforlu alev geciktiricilerde PO radikali gaz fazında çok önemli bir rol oynar. Reaktif epoksi içeren fosfor monomerlerinin sentezi için DOP ve türevlerinin kullanımı üzerine pek çok araştırma yapılmıştır. DOP'nin aromatik bileşiklerle (kinon gibi) entegrasyonu, düşük fosfor seviyelerinin V-0 ve yüksek LOI değerlerine ulaşması ihtiyacı nedeniyle epoksi reçine zincirlerini uzatmak için veya epoksi reçine kütleme sisteminin bir parçası olarak da kullanılabilir. Bisglisinat aril veya alkil fosfonatlar, epoksi reçineli monomerler olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Fenilfosfonatın yapısı, yüksek verimi ve termal kararlılığı nedeniyle epoksi reçinelerin yapısında yaygın olarak kullanılmaktadır. Amin ikameli trifenilfosfin oksitler veya difenil alkil fosfin oksitler, yüksek termal kararlılıkları nedeniyle epoksi reçineleri için potansiyel kütleme maddeleri olarak özel ilgi çekmiştir. Genel olarak, halojensiz sistemler daha az duman dolayısıyla daha az toksik bileşik üretir. Alev geciktirici üreticileri, yeni ve daha iyi ürünler üretmek için çalışmalarına devam etmektedirler.

8. Kısaltmalar

APP	Ammonium polyphosphate - <i>Amonyum polifosfat</i>
APPOO	<i>m</i> -Aminophenylene phenyl phosphine oxide oligomer - <i>m</i> - <i>Aminofilen fenil fosfin oksit oligomeri</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials - <i>Amerikan Test ve Malzeme Kurumu</i>
ATH	Aluminium trihydroxide - <i>Alüminyum trihidroksit</i>
BADP	Bisphenol A diphenyl phosphate - <i>Bisfenol A difenil fosfat</i>
BAMPO	Bis (3-aminophenyl) methyl phosphine oxide - <i>Bis(3-aminofenil) metilfosfin oksit</i>
DDM	4,4- Diaminodiphenyl methane - <i>4,4- Diaminodifenil metan</i>
DDS	4,4-Diaminodiphenyl sulfone - <i>4,4-Diaminodifenil sülfon</i>
DEPPPD	Diethyl phosphonic <i>p</i> -phenylenediamine diamide - <i>Dietyl fosfonik p-fenilendiamin diamid</i>

DGEBA	Diglycidyl ether of bisphenol A - <i>Bisfenol A'nın diglisidil eteri</i>
DGEBC	Diglycidylether of 1,1- dichloro-2,2-bis(4-hydroxyl phenyl) ethylene - <i>1,1-dikloro-2,2-bis(4-hidroksil fenil)etilenin diglisidileteri</i>
Dicy	Dicyandiamide - <i>Disiyandiamid</i>
DMMP	Dimethyl methyl phosphonate - <i>Dimetil metil fosfonat</i>
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphahenanthrene-10-oxide - <i>9,10-Dihidro-9-oksa-10-fosfahenantren-10-oksit</i>
DPIPP	Diphenyl 1H imidazole-1-ylphosphonate - <i>Difenil 1H imidazol-1-ilfosfonat</i>
DPPA	5,10-Dihydro-phenophosphazine-10-oxide - <i>5,10-Dihidro-fenofosfazın-10-oksit</i>
DPPC	Diphenyl phosphoryl chloride - <i>difenil fosforil klorür</i>
DPPIO	1-(Diphenylphosphinyl)-1H-imidazole oxide - <i>1-(Difenilfosfinil)-1H-imidazol oksit</i>
EADP	2-({9-[4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-yl] amino}-3,9-dioxide-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecan-3-yl)oxy ethyl methacrylate - <i>2-({9-[4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-il] amino}-3,9-dioksit-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-difosfaspiro[5,5]undekan-3-il)oksi)etil metakrilat</i>
EVA	Ethylene vinyl acetate - <i>Etilen vinil asetat</i>
HDT	Heat deflection temperature - <i>Isı sapma sıcaklığı</i>
HUMCS	Chitosan/Urea compound based phosphonic acid melamine salt - <i>Kitosan/Üre bileşiği bazlı fosfonik asit melamin tuzu</i>
ISO	International Organization for Standardization - <i>Uluslararası Standardizasyon Örgütü</i>
LOI	Limiting oxygen index - <i>Sınırlayıcı oksijen indeksi</i>
MDH	Magnesium hydroxide - <i>Magnezyum hidroksit</i>
ODDP	Octahydro-2,7-di(N,N-dimethylamino-1,6,3,8,2,7- dioxadiazadiphosphocine - <i>Oktahidro-2,7-di(N,N-dimetilamino-1,6,3,8,2,7-dioksadiazadifosfesin</i>
P/ABS	Polycarbonate/ acrylonitrile butadiene styrene - <i>Polikarbonat/akrilonitril bütadien stiren</i>
P-Ph	DOPO-containing 4-[(phenylamino)methyl] phenol - <i>DOPO içeren 4-[(fenilamino)metil] fenol</i>
P-DDS-Ph	DOPO-containing Mannich- type bases - <i>DOPO içeren Mannich tipi bazlar</i>
PER	Pentaerythritol - <i>Pentaeritritol</i>
POSS	Polyhedral oligomeric silsesquioxanes - <i>Çokyüzlü oligomerik silseskioksanlar</i>
PPO/ HIPS	Polyphenylene oxide/ high impact polystyrene - <i>Polifenilen oksit/yüksek darbeli polistiren</i>
PSiN	[(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilazanediy)di-1,2-ethanediyl] bis (diphenylphosphine oxide) - <i>[(1,1,3,3-tetrametil-1,3-disilazandiil)di-1,2-etandiil] bis (difenilfosfin oksit)</i>
RDP	Resorcinol bis (diphenyl phosphate) - <i>Resorsinol bis (difenil fosfat)</i>
RPUF	Rigid polyurethane foam - <i>Sert poliüretan köpük</i>
TBBA	Tetrabromobisphenol A - <i>Tetrabromobisfenol A</i>
TCP	Tricresyl phosphate - <i>Trikresil fosfat</i>
TGA	Thermogravimetric analysis - <i>Termogravimetrik analiz</i>
TPP	Triphenyl phosphate - <i>Trifenil fosfat</i>
TRIDPPA	5,10-Dihydro-phenophosphazine-10-oxide functioned triazine - <i>5,10-Dihidro-fenohfosfazın-10-oksit fonksiyonlu triazin</i>
TSPB	Toluidine spirocyclic pentaerythritol bisphosphonate - <i>Toluidin spirosiklik pentaeritritol bifosfonat</i>

Kaynakça

- Akindoyo, J. O., Beg, M., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications—a review. *Research Advances*, 6(115), 114453-114482. doi:10.1039/C6RA14525F
- Anioł, B., & Jankowski, D. (2018). Flame retardants of polymeric materials—calculation of the oxygen index. *Thechnical Transaction*, 9, 57-66. doi:10.4467/2353737XCT.18.131.8970
- ASTM. (1999). *Standard test method for heat and visible smoke release rates for materials and products using an oxygen consumption calorimeter* (E1354-99).

- ASTM. (2010) *Standard test method for measuring the comparative burning characteristics of solid plastics in a vertical position* (D3801).
- Babrauskas, V. (1984). Development of the cone calorimeter—a bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption. *Fire and Materials*, 8(2), 81-95. doi:10.1002/fam.810080206
- Babrauskas, V. (2016). The cone calorimeter. In *SFPE handbook of fire protection engineering* (pp. 952-980). New York, USA: Springer. doi:10.1007/978-1-4939-2565-0_26
- Baby, A., Tretsiakova-McNally, S., Arun, M., Joseph, P., & Zhang, J. (2020). Reactive and additive modifications of styrenic polymers with phosphorus-containing compounds and their effects on fire retardance. *Molecules*, 25(17), 3779. doi:10.3390/molecules25173779
- Bahreyni, E., Farid, M., Fakhari, M. A., & Farid, M. (2017). Synergistic Effect of Intumescent Flame Retardant and Organically Modified Montmorillonite on Flame-Retardant and Foaming Properties of High Density Polyethylene/Walnut Shell Powder Biocomposites. *Iranian Journal of Polymer Science & Technology (Persian)*, 30(4), 299-310. doi:10.22063/jipst.2017.1504
- Betts, K. S. (2008). New thinking on flame retardants. (2008). *Environews*, 116, 5. doi.org/10.1289/ehp.116-a210
- Bourbigot, S., & Duquesne, S. (2007). Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 17(22), 2283-2300. doi:10.1039/B702511D
- Chattopadhyay, D. K., & Webster, D. C. (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, 34(10), 1068-1133. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002
- Chiu, Y. S., Jiang, M. D., & Liu, Y. L. (2002). *U.S. Patent No. 6,441,067*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Cho, C. S., Fu, S. C., Chen, L. W., & Wu, T. R. (1998). Aryl phosphinate anhydride curing for flame retardant epoxy networks. *Polymer International*, 47(2), 203-209. doi:10.1002/(SICI)1097-0126(1998100)47:2%3C203::AID-PI55%3E3.0.CO;2-X
- 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(9), 1357-1387. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006
- Derouet, D., Morvan, F., & Brosse, J. C. (1996). Chemical modification of epoxy resins by dialkyl (or aryl) phosphates: evaluation of fire behaviour and thermal stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(11), 1855-1868. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19961212)62:11%3C1855::AID-APP10%3E3.0.CO;2-Y
- Dewaghe, C., Lew, C. Y., Claes, M., Belgium, S. A., & Dubois, P. (2011). Fire-retardant applications of polymer-carbon nanotubes composites: Improved barrier effect and synergism. In T. McNally & P. Pötschke (Eds.), *Polymer-Carbon Nanotube Composites* (pp. 718-745). Philadelphia, USA: Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857091390.3.718>
- Dorieh, A., Pour, M. F., Movahed, S. G., Pizzi, A., Selakjani, P. P., Kiamahalleh, M. V., ... & Aghaei, R. (2022). A review of recent progress in melamine-formaldehyde resin based nanocomposites as coating materials. *Progress in Organic Coatings*, 165, 106768. doi:10.1016/j.porgcoat.2022.106768
- Gao, T. T., Li, Z. W., Yu, L. G., & Zhang, Z. J. (2015). Preparation of zinc hydroxystannate nanocomposites coated by organophosphorus and investigation of their effect on mechanical properties and flame retardancy of poly (vinyl chloride). *Research Advances*, 5(120), 99291-99298. doi.org/10.1039/C5RA10086K
- Gilman, J. W. (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15(1-2), 31-49. doi:10.1016/S0169-1317(99)00019-8
- Green, J. (1996). Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression—a review. *Journal of Fire Sciences*, 14(6), 426-442. doi:10.1177/073490419601400602
- Gu, L., Ge, Z., Huang, M., & Luo, Y. (2015). Halogen-free flame-retardant waterborne polyurethane with a novel cyclic structure of phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(3), 41288. doi:10.1002/app.41288

- Gu, L., Qiu, C., Qiu, J., Yao, Y., Sakai, E., & Yang, L. (2020). Preparation and characterization of DOPO-functionalized MWCNT and its high flame-retardant performance in epoxy nanocomposites. *Polymers*, 12(3), 613. doi:10.3390/polym12030613
- Guo, X., Wang, H., Ma, D., He, J., & Lei, Z. (2018). Synthesis of a novel, multifunctional inorganic curing agent and its effect on the flame-retardant and mechanical properties of intrinsically flame retardant epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(29), 46410. doi:10.1002/app.46410
- Hergenrother, P. M., Thompson, C. M., Smith Jr, J. G., Connell, J. W., Hinkley, J. A., Lyon, R. E., & Moulton, R. (2005). Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus. *Polymer*, 46(14), 5012-5024. doi:10.1016/j.polymer.2005.04.025
- Hirschler, M. M. (2001, June). *Fire safety in detention environments*. Fire Risk & Hazard Assessment Symposium, Fire Protection Research Foundation.
- Hollingbery, L. A., & Hull, T. R. (2010). The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite—A review. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), 2213-2225. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2010.08.019
- Horrocks, A. R., & Price, D. (Eds.). (2008). *Advances in Fire Retardant Materials*. Philadelphia, USA: Woodhead Publishing.
- Hull, T. R., Witkowski, A., & Hollingbery, L. (2011). Fire retardant action of mineral fillers. *Polymer Degradation and Stability*, 96(8), 1462-1469. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2011.05.006
- ISO. (1996). *Plastics—Determination of burning behaviour by oxygen index—Part 2: Ambient-temperature test (4589)*.
- ISO. (2002). *Reaction-to-fire tests—Heat release, smoke production and mass loss rate—Part 1: heat release rate (cone calorimeter method) (5660-1)*.
- Jawaid, M., Thariq, M., & Saba, N. (Eds.). (2018). *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Philadelphia, USA: Woodhead Publishing.
- Jeng, R. J., Wang, J. R., Lin, J. J., Liu, Y. L., Chiu, Y. S., & Su, W. C. (2001). Flame retardant epoxy polymers using phosphorus-containing polyalkylene amines as curing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(14), 3526-3538. doi:10.1002/app.2215
- Kamalipour, J., Beheshty, M. H., & Zohurianmehr, M. J. (2020, November). *Synthesis and preliminary of new phosphorous-containing flame-retardant hardeners for epoxy resin*. 14th International Seminar on Polymer Science and Technology, Tahrán, Iran.
- Kamalipour, J., Beheshty, M. H., & Zohuriaan-Mehr, M. J. (2021). Flame retardant compounds for epoxy resins: A review. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 34(1), 3-27. doi:10.22063/jipst.2021.1790
- Kiliaris, P., & Papispyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 35(7), 902-958. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001
- Kim, Y., Lee, S., & Yoon, H. (2021). Fire-safe polymer composites: Flame-retardant effect of nanofillers. *Polymers*, 13(4), 540. doi:10.3390/polym13040540
- Kozłowski, R., & Władyska-Przybylak, M. (2008). Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), 446-453. doi:10.1002/pat.1135
- Kuo, P. L., Wang, J. S., Chen, P. C., & Chen, L. W. (2001). Flame-retarding materials, 3. Tailor-made thermal stability epoxy curing agents containing difunctional phosphoric amide groups. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(11), 2175-2180. doi:10.1002/1521-3935(20010701)202:11%3C2175::AID-MACP2175%3E3.0.CO;2-U
- La Rosa, A. D., Recca, A., Carter, J. T., & McGrail, P. T. (1999). An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems. *Polymer*, 40(14), 4093-4098. doi:10.1016/S0032-3861(98)00646-6
- Levchik, S. V., Camino, G., Luda, M. P., Costa, L., Costes, B., Henry, Y., ... & Morel, E. (1995). Mechanistic study of thermal behaviour and combustion performance of epoxy resins. II. TGDDM/DDS system. *Polymer Degradation and Stability*, 48(3), 359-370. doi:10.1016/0141-3910(95)00084-Y

- 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. doi:10.1002/pi.1314
- Levchik, S., Piotrowski, A., Weil, E., & Yao, Q. (2005). New developments in flame retardancy of epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 88(1), 57-62. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2004.02.019
- Levinta, N., Corobea, M. C., Vuluga, Z., Nicolae, C. A., Gabor, A. R., Raditoiu, V., ... & Teodorescu, M. (2020). Bio-based polyamide 1010 with a halogen-free flame retardant based on melamine–gallic acid complex. *Polymers*, 12(7), 1482. doi:10.3390/polym12071482
- Li, G., Wang, W., Cao, S., Cao, Y., & Wang, J. (2014). Reactive, intumescent, halogen-free flame retardant for polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(7), 40054. doi:10.1002/app.40054
- Liu, X., & Liang, B. (2017). Impact of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant curing agent on the properties of epoxy resin. *Materials Research Express*, 4(12), 125103. doi:10.1088/2053-1591/aa9dba
- Lu, S. Y., & Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, 27(8), 1661-1712. doi:10.1016/S0079-6700(02)00018-7
- Luhar, S., Nicolaidis, D., & Luhar, I. (2021). Fire resistance behaviour of geopolymer concrete: An overview. *Buildings*, 11(3), 82. doi:10.3390/buildings11030082
- Marti, J., Idelsohn, S. R., & Oñate, E. (2018). A finite element model for the simulation of the UL-94 burning test. *Fire Technology*, 54(6), 1783-1805. doi:10.1007/s10694-018-0769-0
- Mozaffari, S. M., & Beheshty, M. H. (2018). Thermally-latent curing agents for epoxy resins: a review. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 31(5), 409-426. doi:10.22063/jipst.2019.1610
- Javid, M., & Thariq, M. (2018). Sustainable Composites for Aerospace Applications. *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, 1, 109-123.
- Niazi, M., & Beheshty, M. H. (2019). A new latent accelerator and study of its effect on physical, mechanical and shelf-life of carbon fiber epoxy prepreg. *Iranian Polymer Journal*, 28(4), 337-346. doi:10.1007/s13726-019-00704-8
- Pecht, M., & Deng, Y. (2006). Electronic device encapsulation using red phosphorus flame retardants. *Microelectronics Reliability*, 46(1), 53-62. doi:10.1016/j.microrel.2005.09.001
- Qian, X., Song, L., Bihe, Y., Yu, B., Shi, Y., Hu, Y., & Yuen, R. K. (2014). Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: Preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system. *Materials Chemistry and Physics*, 143(3), 1243-1252. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.11.029
- Rahimi-Aghdam, T., & Shariatinia, Z. (2018). Flame retardancy in polymeric materials: A short overview. *Basparesh*, 7(4), 38-47. doi:10.22063/BASPARESH.2017.1510
- Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539-1641. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002
- Rothon, R. N., & Hornsby, P. R. (1996). Flame retardant effects of magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 54(2-3), 383-385. doi:10.1016/S0141-3910(96)00067-5
- Salmeia, K. A., & Gaan, S. (2015). An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications. *Polymer Degradation and Stability*, 113, 119-134. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2014.12.014
- Serbezeanu, D., Vlad-Bubulac, T., Hamciuc, E., Hamciuc, C., Lisa, G., Anghel, I., ... & Preda, D-M. (2021). Study on thermal and flame retardant properties of phosphorus-containing polyimides. *Revista de Chimie*, 72(4), 13-21. doi:10.37358/RC.21.4.8452
- Schartel, B. (2010). Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development?. *Materials*, 3(10), 4710-4745. doi:10.3390/ma3104710
- Sonnier, R., Dumazert, L., Livi, S., Nguyen, T. K. L., Duchet-Rumeau, J., Vahabi, H., & Laheurte, P. (2016). Flame retardancy of phosphorus-containing ionic liquid based epoxy networks. *Polymer Degradation and Stability*, 134, 186-193. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2016.10.009

- Trigo-López, M., Sanjuán, A. M., Mendía, A., Muñoz, A., García, F. C., & García, J. M. (2020). Heteroaromatic polyamides with improved thermal and mechanical properties. *Polymers*, 12(8), 1793. doi:10.3390/polym12081793
- Ullah, S., Bustam, M. A., Nadeem, M., Naz, M. Y., Tan, W. L., & Shariff, A. M. (2014). Synthesis and thermal degradation studies of melamine formaldehyde resins. *The Scientific World Journal*, 2014, 940502. doi:10.1155/2014/940502
- Van der Veen, I., & de Boer, J. (2012). Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10), 1119-1153. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.03.067
- Varma, I. K., & Gupta, U. (1986). Curing of epoxy resin with phosphorylated diamine. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 23(1), 19-36. doi:10.1080/00222338608063373
- Walters, R. N., & Lyon, R. E. (2008). *Flammability of polymer composites*. Washington, DC, USA: Office of aviation research and development, federal aviation administration.
- Wang, C. S., Berman, J. R., Walker, L. L., & Mendoza, A. (1991). Meta-bromobiphenol epoxy resins: Applications in electronic packaging and printed circuit board. *Journal of Applied Polymer Science*, 43(7), 1315-1321. doi:10.1002/app.1991.070430713
- Wang, C. S., & Shieh, J. Y. (1999). Phosphorus-containing epoxy resin for an electronic application. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(3), 353-361. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990718)73:3%3C353::AID-APP6%3E3.0.CO;2-V
- Wang, C. S., & Lin, C. H. (1999a). Properties and curing kinetic of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(7), 1635-1645. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19991114)74:7%3C1635::AID-APP4%3E3.0.CO;2-P
- Wang, C. S., & Lin, C. H. (1999b). Synthesis and properties of phosphorus-containing epoxy resins by novel method. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(21), 3903-3909. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19991101)37:21%3C3903::AID-POLA4%3E3.0.CO;2-X
- Wang, C. S., & Lee, M. C. (2000). Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz (c, e)(1, 2) oxaphosphorin-6-yl) 1, 4-benzenediol (II). *Polymer*, 41(10), 3631-3638. doi:10.1016/S0032-3861(99)00541-8
- Wang, C. S., & Lin, C. H. (2000). Synthesis and properties of phosphorus containing advanced epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(3), 429-436. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(20000118)75:3%3C429::AID-APP13%3E3.0.CO;2-U
- Weil, E. D., & Levchik, S. (2004). A review of current flame retardant systems for epoxy resins. *Journal of Fire Sciences*, 22(1), 25-40. doi:10.1177/0734904104038107
- Wu, X., Dong, C., Wirasaputra, A., Huang, H., Liu, S., Zhao, J., & Fu, Y. (2018). Imparting high flame retardancy to epoxy resin with ultra-low loading of 5, 10-dihydro-phenophosphazine-10-oxide functioned triazine. *High Performance Polymers*, 30(6), 742-751. doi:10.1177/0954008317723083
- Xiong, Y. Q., Zhang, X. Y., Liu, J., Li, M. M., Guo, F., Xia, X. N., & Xu, W. J. (2012). Synthesis of novel phosphorus-containing epoxy hardeners and thermal stability and flame-retardant properties of cured products. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(2), 1219-1225. doi:10.1002/app.34894
- Xiao, Y., Zheng, Y., Wang, X., Chen, Z., & Xu, Z. (2014). Preparation of a chitosan-based flame-retardant synergist and its application in flame-retardant polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(19), 40845. doi:10.1002/app.40845
- Xu, M., Zhao, W., & Li, B. (2014). Synthesis of a novel curing agent containing organophosphorus and its application in flame-retarded epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(23), 41159. doi:10.1002/app.41159
- Xu, Q., Chen, L., Harries, K. A., Zhang, F., Liu, Q., & Feng, J. (2015). Combustion and charring properties of five common constructional wood species from cone calorimeter tests. *Construction and Building Materials*, 96, 416-427. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.08.062
- Xu, Y. J., Wang, J., Tan, Y., Qi, M., Chen, L., & Wang, Y. Z. (2018). A novel and feasible approach for one-pack flame-retardant epoxy resin with long pot life and fast curing. *Chemical Engineering Journal*, 337, 30-39. doi:10.1016/j.cej.2017.12.086

- Zhao, Q., Chen, C., Fan, R., Yuan, Y., Xing, Y., & Ma, X. (2017). Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foam with a nitrogen–phosphorus flame retardant. *Journal of Fire Sciences*, 35(2), 99-117. doi:10.1177/0734904116684363
- Zhou, T., He, X., Guo, C., Yu, J., Lu, D., & Yang, Q. (2015). Synthesis of a novel flame retardant phosphorus/nitrogen/siloxane and its application on cotton fabrics. *Textile Research Journal*, 85(7), 701-708. doi:10.1177/0040517514555801
- Zhang, Y. F., Liu, J. Z., Li, J., Wang, C. Y., & Ren, Q. (2022). Synthesis and storage stability investigation on curing agent microcapsules of imidazole derivatives with aqueous polyurethane as the shell. *Polymer Bulletin*, 79, 10295-10311. doi:10.1007/s00289-021-04063-4
- Zhong, Y., Wu, W., Lin, X., & Li, M. (2014). Flame-retarding mechanism of organically modified montmorillonite and phosphorous-Nitrogen flame retardants for the preparation of a halogen-free, flame-retarding thermoplastic poly (ester ether) elastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(22), 41094. doi:10.1002/app.41094