

# Yüksek uzama kabiliyetine sahip elastomer esaslı kompozit malzemelerin yanma özelliklerine karbon siyahı ve alev geciktirici ajanların etkisinin incelenmesi

## Investigation of the effect of carbon black and flame retardant agent on the fire properties of elastomer-based composite materials with high elongation capability

Hasan KASIM<sup>1\*</sup> 

<sup>1</sup>EMSA Nano Teknoloji Enerji Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi, Bursa, Türkiye.  
hasankasim@emsaglobal.com

Geliş Tarihi/Received: 02.08.2020  
Kabul Tarihi/Accepted: 01.03.2021

Düzeltilme Tarihi/Revision: 28.02.2021

doi: 10.5505/pajes.2021.47650  
Araştırma Makalesi/Research Article

### Öz

Doğal kauçuk esaslı kompozit karışımları (NRC), sahip oldukları üstün performans özellikleri sebebiyle araç lastiklerinde, amortisörlerde, süspansiyon sistem elemanları ve çeşitli mühendislik uygulamalarında bir tür ticari malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kauçuk esaslı malzemeler çalıştığı ortamlarda son derece ağır şartlara maruz kalmasının yanında ciddi bir yangın güvenliği sorununu da bünyesinde barındırmaktadır. Bu çalışmada, havalı süspansiyon sistemlerinde hammadde olarak kullanılacak farklı partikül boyutlarına sahip karbon siyahı (CB) ve alev ısı ile reaksiyona girerek kabaran alev geciktirici ajanların (SRA) ilavesi ile hazırlanan kauçuk kompozit karışımlarının termal, alev geciktirici ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Kullanılan dolgu malzemeleri ve alev geciktiricilerin NRC üzerindeki etkisi termal analizler (TGA), yanma testleri, mekanik testler, SEM ve mikroskopik analizler ile incelenmiştir. Kompozitlerin ısıl kararlılığı ve yanıcılığı ağ yapısına, elde edilen karışımdaki katkı maddesinin içeriğine ve tipine bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Parçacık boyutunun küçültülmesi, NRC'lerin yanıcılığını azaltırken aynı zamanda mekanik özelliklerini de arttırmada önemli bir role sahiptir.

**Anahtar kelimeler:** Elastomer, Alev geciktirici, Yanma davranışı, Nano kompozit, Termal kararlılık, Karbon siyahı.

### Abstract

Natural rubber-based composite mixtures (NRC) are widely used as commercial material in vehicle tires, shock absorbers, suspension system components, and various engineering applications due to their superior performance properties. In addition to the extremely severe conditions of the working environments of rubber-based materials, it also contains a serious fire safety problem. In this study, thermal, flame retardant and mechanical properties of rubber composite mixtures prepared with the addition of carbon black (CB) and intumescent flame retardant agents (IFR) with different particle sizes to be used as raw materials in air suspension systems were investigated. The effect of filler materials and flame retardants used on NRC was investigated using thermal analysis (TGA), combustion tests, mechanical tests, SEM, and microscopic studies. It was observed that the thermal stability and flammability of the composites depend on the network structure, the content, and the type of the additive in the mixture obtained. Particle size reduction has a significant role on reducing NRCs flammability while also increasing their mechanical properties.

**Keywords:** Elastomer, Flame retardant, Combustion behavior, Nanocomposite, Thermal stability, Carbon black.

## 1 Giriş

Polimer esaslı kompozitlerin kullanımındaki artış, birçok pazarda geleneksel malzemelerin, özellikle de çeliklerin ve alüminyum alaşımlarının kullanımına meydan okuyan bir düzeye ulaşmıştır. Polimer esaslı kompozit malzemeler, en çok kullanılan mühendislik malzemesi olan çeliğin yerini almayacak olsa da, birçok sektör için önemi her geçen gün artmaktadır.

Elastomerler ve nanokompozitleri son yıllarda geleneksel kompozitlere göre mükemmel özellikleri (fiziksel, mekanik, termal, alev geciktirici ve gaz bariyeri gibi) nedeniyle hem bilim insanlarının hem de mühendislerin dikkatini çekmektedir [1].

Bu elastomerik NRC'ler, mükemmel özelliklerinden dolayı çok çeşitli ticari ürünlerde (otomobil, uçak vb.) kullanılabilir.

Doğal kauçuk esaslı elastomerlerin yüksek yanıcılığa sahip olmaları, yangın geciktirici uygulamaları açısından önemli

karakteristik özelliklere sahip birçok akademik çalışmanın yapılmasına olanak tanımaktadır [2],[3].

Doğal kauçuk (NR) kauçuk ağaçlarından elde edilebilen bir tür doğal polimerdir [4]. Bileşiminin %91-94'ü hidrokarbon (cis-1,4-poliizopren), geri kalanı ise temel olarak protein, yağ asidi, kül, şeker vb. kauçuk olmayan maddelerden oluşmaktadır. Doğal kauçuk esaslı kompozit karışım reçetelerinin ana malzemesi kauçuk polimerleridir. Doğal ya da sentetik kauçuklardan oluşan reçete karışımlarından farklı özelliklerde malzemeler elde edilebilir. Elastomerler; genel itibarıyla düşük dinamik tepki, düşük histerezis, yüksek yalıtım, yüksek ömür dayanımı gibi birçok mükemmel özelliğe sahiptir. Bu nedenle; tıp, sağlık endüstrisi, otomotiv, ulaşım, tarım vb. gibi günlük yaşamı ilgilendiren birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal kauçuğun sahip olduğu birçok avantaja rağmen, yüksek yanıcılık özelliği sebebiyle, kömür madenleri için konveyör bantları, güç kabloları, uçak ve araç lastikleri vb. gibi bazı önemli alanlardaki kullanımını sınırlandırmaktadır [4]-[6]. Literatür çalışmaları incelendiğinde [7]-[9], saf doğal

\*Yazışılan yazar/Corresponding author

kaucuğun limit oksijen indeksi (LOI) yaklaşık %17'dir. Bu nedenle doğal kauçuk saf olarak yanıcıdır. Dahası, bir kez ateşlendiğinde yüksek miktarda yoğun duman ve toksik gazlar yayar. Bu durum yangından kaçış olasılığını ciddi şekilde azaltacağı için insanların hayatı ve mülkiyeti için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Geçmişten günümüze kadar doğal kauçuğun alev direncinin artırılması için birçok akademik ve ticari patent çalışması ile ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir.

Birçok polimer kompozit malzemenin en büyük dezavantajı yangın performansının düşük olmasıdır. Kauçuk esaslı kompozitler yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında (tipik olarak 300-400 °C'nin üstünde); matris kısmı, ısı, duman, kurum ve toksik uçucu maddelerin salınması ile ayrışır. Yanan bir kompozitin açığa çıkardığı ısı, duman ve gazlar ile bozulmuş yapısal bütünlük yangınla mücadeleyi son derece tehlikeli hale getirebilir. Bu durum ciddi yaralanma ve ölüm olasılığını artırabilir. Kompozitlerin yangına yatkınlığı, birçok altyapı ve toplu taşıma uygulamasında kullanılmalarının sınırlandırılmasına neden olmuştur. Birçok polimer kompoziti yanıcı olmasına rağmen, ısı bozunmaya karşı dirençleri artırılabilir. Mükemmel ısı yalıtım özelliklerine ve yavaş yanmaya sahip oldukları için ısı iletim hızı metallerden çok daha yavaştır ve bu önemli avantaj, yangının odadan odaya yayılmasını yavaşlatır. Bu sebep ile NRC kompozitlerinin yangın dayanımının artırılması için birçok çalışma yapılmaktadır [10].

Günümüzde, doğal kauçuk esaslı kompozit karışımlarının alev geciktirmesi için en yaygın yöntem, halojenli katkı maddeleri, metal hidroksit, fosfor içeren alev geciktiriciler, kabaran alev geciktiriciler, nano alev geciktiriciler gibi bol miktarda bulunabilen katkı maddelerinin karışım hazırlama prosesi sırasında matris içine dahil edilmesidir. Kullanım amacına göre alev geciktiricilerin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, magnezyum hidroksit ve alüminyum hidroksit gibi inorganik alev geciktiriciler "yeşil" çevre dostu alev geciktiricilerdir [11]. Bununla birlikte, alev geciktirici verimleri yüksek değildir. Bazı halojenli alev geciktiriciler oldukça verimli olmasına rağmen, ciddi bir ekolojik birikim özelliğine sahip olup, yanma sırasında çevre ve insan sağlığı üzerinde büyük bir etkiye sahip olan tehlikeli toksik maddeler üretir.

Polimer malzemelerin yanıcılığını geliştirmenin bir yolu fosfor içeren reaktifler veya monomerler kullanılarak kimyasal modifikasyondur. Bu yöntemin avantajı, aktif yapının polimer yapısına dahil edilmesidir. Böylece reaktif malzemeler polimerik malzeme yüzeyine doğru yayılmazlar ve daha uzun süre daha verimli kalırlar.

Diğer bir gelişme, alev geciktirici (FR) bir katkı maddesinin karışıma dahil edilmesidir. Kabaran alev geciktirici katkı maddelerinin kullanımı, malzemelerin hem yangın özelliklerini hem de mekanik davranışını optimize eder [12]-[16].

Isıtma işlemi sırasında, kabaran alev geciktirici (SRA) maddesi, malzemenin yüzeyinde, alttaki malzemeyi ısı akışının etkisinden koruyan hücresel kömürleşmiş bir tabaka oluşturur. Yanıcı uçucu ürünlerin alev ve oksijenin polimere difüzyonunu sınırlar. Burada önerilen mekanizma, gaz ve yoğunlaşmış fazlar arasındaki ısı ve kütle transferini yavaşlatan fiziksel bir bariyer görevi gören kömürleşmiş tabaka yapısıdır [17],[18].

SRA sistemi genellikle asit, karbon ve gaz kaynaklı üç ana madde içerir. Genellikle kombinasyon olarak kullanılırlar ve tipik bir örnek amonyum polifosfat (APP), pentaeritrol (PER) ve melamin (MEL)'nin bileşimidir [13],[19].

Nano alev geciktiriciler elastomer kompozitin mekanik özelliklerini korumada benzersiz bir avantaja sahiptir, ancak alev geciktirici verimliliği ideal değildir. Özetle, doğal kauçuk esaslı elastomer kompozitlerin aynı anda alev geciktirici ve birbirinden farklı mükemmel özellikler kazandırabilen etkili alev geciktirici stratejiler veya halojeniz yüksek verimli alev geciktiriciler geliştirmek önemli bir konudur.

Doğal kauçuk esaslı kompozit karışımları (NRC) içindeki elastomer matris malzemesinin (kauçuk, NR) termal ayrışma davranışı ilk kez 1860 yılında keşfedilmiştir [20]. Yapılan araştırmalarda NRC'nin termal bozunması üzerinde çeşitli faktörlerin etkili olduğu, bunlardan en önemlilerinin başında sıcaklık olduğu görülmüştür. Isıtma sırasında, polimer zincirinin içerisindeki rastgele kırılan bağlar daha baskındır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte polimer zincir yapısındaki bağlar kırılacaktır. Genel olarak, ilk kırılma, bazı kusurların varlığı nedeniyle "zayıf halka" da meydana gelir.

Midgely ve diğ. [21], doğal kauçuğun termal ayrışmasını incelemiş ve üretilen baskın maddenin ısıtma sırasında izopren monomerinin ortaya çıkmasıyla birlikte dipenten olduğunu değerlendirmişlerdir.

Dipenten oluşumu için iki olası neden şunlardır: iki izopren molekülü arasındaki Diels-Alder katılma reaksiyonundan yada poliizopren piroliz ürününün oluşma reaksiyonundan kaynaklanmaktadır [22]. Ayrıca, izopren veya dipenten verimi, ısıtma sıcaklığının ve diğer koşulların değiştirilmesi ile farklılık gösterir. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, izopren verimi o kadar yüksek olur [23].

Colin ve diğ. [24], çalışmalarında, 40-140 °C sıcaklık aralığındaki kararsız ve vulkanize olmamış poliizopren kauçuğun uzun süreli termal oksidasyon bozunmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada başlangıçta üretilen serbest radikallerin hidrojen atomları ile değiştirilmesiyle birlikte makromoleküler zincirlerin hızlı kırıldığı, daha sonra büyük miktardaki oksijen moleküllerinin polimerin ana zincirlerine saldırarak NR'nin termal ayrışmasını hızlandırdığı görülmüştür.

Chen ve diğ. [25], sıcaklığın ana ayrışma ürünlerinin verimi üzerindeki etkisini araştırmış ve doğal kauçuğun termal olarak ayrıştırma mekanizmasını analiz etmişlerdir. Onlar bölünme ile oluşan allilik radikallerinin düşük bağ ayrıştırma enerjisi nedeniyle gerçekleştiğini düşünmüşlerdir. Oluşturulan allilik radikaller daha yüksek dipenten verimine yol açan altı üyeli halkalar oluşturmaya eğilimlidirler.

Reshetnikov ve diğ. [26], ayrıca sentetik izopren kauçuğun (SIR) termal ayrışma ürünlerini de incelemişlerdir ve sonuç Chen ve arkadaşlarının rapor ettiği sonuçlar ile benzer eğilim göstermiştir [25].

İlave olarak Cataldo ve diğ. [27], elektronik spektroskopisi ve FTIR ile yaptıkları derinlemesine araştırmalarda, karbon-karbon tek bağında zincir yayılımının oluştuğunu ve oluşan allilik radikallerin iki farklı reaksiyon yoluna neden olabileceğini görmüşlerdir. NRC'nin moleküler zinciri, polietilen (PE) veya polipropilende (PP) olduğu gibi karbon ve hidrojen oluşur. Geçmişteki araştırmalar, bu tür bir yapıya sahip olan malzemenin oldukça yanıcı olduğunu, ateşlendiğinde hızlı bir şekilde yandığını ve alevin insanlara büyük zarar verebilecek çok miktarda toksik duman ve gazın salınmasıyla birlikte hızla yayıldığını göstermektedir. Doğal kauçuk esaslı kompozit malzemelerin yanma davranışı çok

karmaşıktır. Kimyasal reaksiyon açısından, yanma işlemi üç aşamalı serbest radikal zincir reaksiyonundan oluşmaktadır.

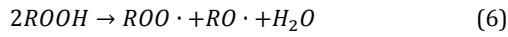
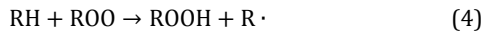
- i. Zincir başlangıcı,
- ii. Zincir büyümesi,
- iii. Zincir sonlanması.

NRC den oluşan kompozitler, harici bir ısı kaynağı tarafından ısıtıldığında, malzeme yüzeyindeki ısı belirli bir sıcaklığa ulaştığında bazı kimyasal bağlar kırılmaya başlar. Moleküler zincirlerin oksidasyon reaksiyonu oksijen içeren atmosfer altında oluşan otomatik bir katalitik süreçtir. Bu nedenle, makromoleküler zincirlerin kırılması için gerekli reaksiyon, yanma tetiklendikten sonra gerçekleşmeye eğilimlidir. Serbest radikal zincir reaksiyonu aşağıdaki denklemler ile gösterilmiştir [28].

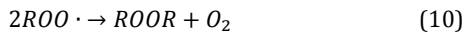
(i) Zincir Başlangıcı



(ii) Zincir Büyümesi



(iii) Zincir Sonlanması



Ayrıntılı olarak, poliizopren çoğunlukla ısıtma sırasında rasgele zincir yayılması yoluyla ayrılarak düşük moleküler ağırlıklı yanıcı ve uçucu gaz oluşumuna yol açar ve bu havada yayılabilir, böylece yanıcı bir karışımın oluşmasına neden olabilir. Kendiliğinden tutuşma sıcaklığına ulaşıldığında, gaz halindeki karışım tutuşması ile yanma da tetiklenecektir. Ayrıca, salınan ısı yeni bir ısı kaynağı olarak işlev görebilir ve üretilen ısı, ısı kaynağını serbest bırakmaya devam eden temas yüzeyinden malzemeye sürekli olarak aktarılır. Ardından termal ayrışma ve ateşleme işlemleri tekrarlanır. Böylece yanma işlemi sırasında çıkan yanıcı gaz vasıtasıyla yakıt gereksinimi sağlanarak yanma işlemi devam edebilir. Bu durumda oluşan yanma çevrimi ile yanma kontrol edilemez hale gelebilir.

Bu çalışmada, otomotiv sektöründen esinlenerek yüksek sıcaklığa maruz ve motora yakın bölgelerde kullanılan kauçuk esaslı malzemenin yanma dayanımının artırılabilmesi için sektörel anlamda stratejik öneme sahip iki dolgu malzemesinden oluşan formülasyon kullanılmıştır. Nano boyutlardaki karbon siyahı dolgusu ile birlikte kabaran alev geciktirici (SRA) bileşiği sentezlenerek, NRC karışımına eklendi. Daha sonra, NRC kompozitinin alev dayanım performansı, termal kararlılığı, kür karakteristiği ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

## 2 Malzeme ve metot

Deneylerde matris bileşenleri olarak kullanılan kauçuk grupları (SMR20, CBR 1203) Metekim Kauçuk AŞ., Türkiye'den temin edilmiştir. İki farklı NRC kompozit karışımı için ana dolgu maddesi olarak kullanılan karbon siyahı (FEF N550, ortalama parçacık boyutu 42-50 nm, harici yüzey alanı 39 m<sup>2</sup>/g, sıkıştırılmış numune yağ emme miktarı yaklaşık 85 cm<sup>3</sup>/100 g) ve karbon siyahı (HAF N330, ortalama parçacık boyutu 28-36 nm, harici yüzey alanı 75 m<sup>2</sup>/g, sıkıştırılmış numune yağ emme miktarı yaklaşık 88 cm<sup>3</sup>/100g), Macrochem SA, Polonya'dan satın alındı.

Kabaran alev geciktiriciyi (SRA) hazırlamak için gerekli kimyasallar (Amonyum polifosfat (APP), pentaeritritol (PER) ve melamin (MEL)) Sigma Aldrich, Türkiye'den temin edilmiştir. SRA alev geciktirici ajan kimyasalları yüzde ağırlık oranlarına (%w) göre belirli prosedür dahilinde karıştırılarak yaklaşık 12 g/lık (APP:PER:MEL=3:1:1,%w) bir karışım elde edilmiştir.

Stearik asit, trimetil-kinolin (TMQ), çinko oksit (ZnO), kükürt (S80), n-izopropil-N'-fenil-p-fenilen diamin (IPPD), n-sikloheksil-2 benzotiazolesülfenamid (CBS) ve antiozonant gibi diğer tüm kimyasal bileşenler, hepsi piyasadan temin edilebilen ticari ürünlerdir. Hazırlanan karışımda kullanılan yağ, 0.854 kg/dm<sup>3</sup> yoğunlukta parafinik tipte olup, Metekim Kauçuk AŞ, Türkiye'den temin edilmiştir. Tüm malzemeler yüz birim kauçuk (phr) kısma denk gelecek şekilde reçeteye dahil edilmiştir. Hazırlanan NRC kompozitlerine ait formülasyonlar Tablo 1'de verilmiştir

Kauçuk esaslı kompozit malzemeye ait reçete, gerçek çalışma koşulları altında açık ve kapalı karıştırıcıda olmak üzere iki aşamada karıştırıldı. Billas AŞ'nin üretim hattında bulunan kapalı karıştırıcı ve iki silindirden oluşan açık karıştırıcı kullanılarak formülasyonlar hazırlandı. İlk aşamada, kauçuk grubu (SMR20, CBR 1203) kapalı karıştırıcısı kullanılarak plastikleştirildi. Karbon siyahı, alev geciktirici (SRA), dolgu maddeleri (FEF N550, HAF N330, 59 phr olarak) ve diğer kimyasallar (hızlandırıcılar, plastikleştiriciler, parafinik yağ, ozon vaks vb.) kauçuk matrisine ilave edilerek kapalı bir karıştırıcıda 110 °C'de 30 dk. boyunca karıştırıldı.

Tablo 1. NRC kompozitlerine ait formülasyonlar.

Table 1. Formulations of NRC composites.

	Kauçuk Grubu		Dolgu Grubu		Alev Geciktirici Grubu		Kimyasal Grubu			Yağlar		Pişirici Grubu	
	SMR 20	CBR 1203	FEF N550	HAF N330	SRA	ZNO	Stearik Asit	IPPD	Ozon Vaks	TMQ	Parafinik Yağ	S80	CBS
Karışım-1	40	60	59	0	20	2.2	2	1	1	1	20.34	2.03	1.19
Karışım-2	40	60	0	59	20	2.2	2	1	1	1	20.34	2.03	1.19

Bu aşamada hazırlanan karışıma, çapraz bağlayıcı (kükürt), aktivatör ve ilave dolgu malzemeleri eklenmediği için birinci kademe karışım olarak adlandırılır. İkinci aşamaya geçmeden evvel elde edilen bu birinci kademe karışımı 16 sa. dinlendirildi.

İkinci aşamada, birinci kademe karışım olarak hazırlanan kauçuk bileşiği içerisine, eklenen çapraz bağlayıcı (sülfür) ve aktivatör sonrasında, 70 °C sıcaklıkta ve 40 rpm silindir hızında 25 dk. boyunca açık karıştırıcı karıştırma işlemi gerçekleştirildi.

Karışım içindeki dolgu maddesini homojen bir şekilde dağıtabilmek için, karışım, açık karıştırıcı silindirleri arasında en az beş kez farklı yönlere olmak üzere geçirilmiştir. Hazırlanan karışımlar açık karıştırıcı silindirleri arasından 100 mm genişliğinde olacak şekilde sonsuz şerit şeklinde tabaka haline getirildikten sonra, oda sıcaklığında 21 °C'de 16 sa. boyunca soğumaya bırakıldı. Toplam dolgu maddesi miktarı, tüm karışımlarda 59 phr'de sabit tutuldu.

Karışımlara ait vulkanizasyon eğrileri, 10 dk. boyunca 160 °C'de Montech MDR 3000 marka bir reometre test cihazı vasıtasıyla tespit edildi. NRC karışımlarının her biri, 165 °C'de elektrikle ısıtılan bir pres vasıtasıyla pişirilerek teste hazır hale getirildi. Vulkanizasyon işleminden sonra, NRC esaslı kompozitler kalıptan çıkarılarak, 23±2 °C sıcaklığında, %50±%5 bağıl nem (ASTM D412) şartlarında 24 sa. süre boyunca iklimatik ortamda bekletildi.

### 3 Deneysel sonuçlar ve tartışma

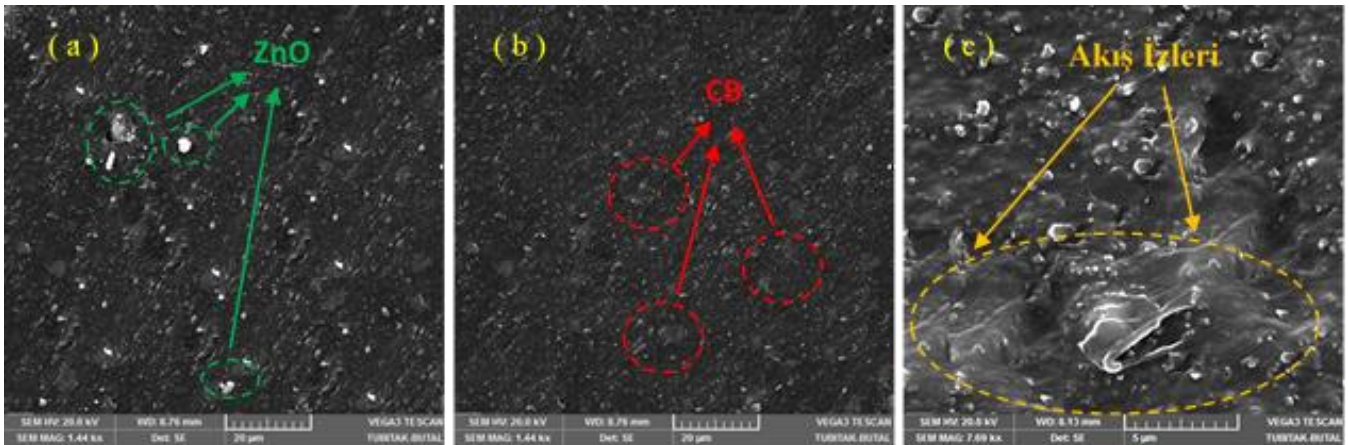
#### 3.1 SEM Analizleri

NRC kompozitlerinin yanma ve mekanik özelliklerini belirleyen dolgu maddelerinin kauçuk matris içerisindeki dağılımı Vega3 Tescan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 20 kV'da analiz edildi. Numuneler analizden önce 4 nm kalınlığında altın (Au) ile kaplanmıştır. Dolgu malzemesi olarak iki farklı karbon siyahı kullanılarak hazırlanan kauçuk nanokompozitlerin morfolojisi Şekil 1'de gösterilmektedir. Bu SEM görüntülerinde, farklı boyut ve şekillerde birçok ölçekte karbon siyahı partikülleri görülebilir. Nanokompozitlerin mikrograf görüntüleri, yüksek

konsantrasyonlarda homojen ve tekdüze bir dağılım göstermektedir. Dolgu partiküllerinin matris içinde homojen dağılımı hem kompozitin daha iyi bir mekanik özelliğe sahip olması hem de yanmaya karşı dayanımının artmasını sağlayacaktır. Şekil 1(a) ve (b) görüntüleri incelendiğinde koyu renkli kısım elastomer matrisini, parlak beyaz partiküller, karışım formülasyonunun kimyasal grubunda aktivatör olarak kullanılan reaksiyona girmemiş ZnO partiküllerini ve mat beyaz olarak gösterilen parçacıklar ise CB dolgu maddesini ifade etmektedir.

Parçacık boyutu küçüldükçe dağılımın homojen bir görüntü aldığı görülmektedir. Şekil 1(a) daha büyük parçacık boyutuna sahip FEF N550 karbon siyahı ile hazırlanmış karışım-1'e aittir. Şekil 1(b)'de daha ufak parçacık boyutuna sahip HAF N330 karbon siyahı ile hazırlanmış karışım-2 ye ait görüntü olup daha homojen bir dağılım görülmektedir.

Şekil 1(c)'de SRA ajanlarının karışımın içerisindeki durumu ve alev geciktirici ajanların elastomer matris içerisinde dolgu maddeleri ile etkileşimine bağlı olarak oluşan akış izleri gösterilmiştir. SRA ajanları karışıma eklendikten sonra bazı bölgelerde yığılmalar ve düzensizlikler oluşmuştur. Matris içerisindeki karbon siyahı ve elastomerik malzemelerin SRA ajanları tarafından kaplandığı görülmektedir. Bu durum matris içerisinde akışı zorlaştırmış ve yer yer kümelenmelere sebep olmuştur. Ayrıca alev geciktirici ajanların matris içerisinde dolgu malzemeleri ile oluşturduğu arayüz etkileşimi bazı boşluk ve kırık yüzeyler meydana getirmiştir. SEM incelemelerinde, elde edilen görüntüler üzerinden dolgu maddeleri ve çeşitli partiküllerin boyutları ölçülmüş ve değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Karışım-1 içerisindeki dolgu maddelerinin ortalama parçacık boyutu 35-75 nm, karışım-2 içerisindeki dolgu maddelerinin boyutu 22-52 nm olarak gözlenmiştir. SRA ajanları diğer dolgu maddelerine göre daha büyük parçacık boyutlarına sahip olup boyutları 80-100 nm olarak ölçülmüştür. Bazı parçacıkların boyutlarının istenenden çok daha büyük olması proses esnasında oluşan topaklaşmalardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 1. FEF N550 karbon siyahı dolgulı kauçuk kompozit (a): HAF N330 karbon siyahı dolgulı kauçuk kompozit (b): Alev geciktirici ajanların (SRA) matris içerisindeki görüntüsü (c).

Figure 1. FEF N550 carbon black filled rubber composite (a): HAF N330 carbon black filled rubber composite (b): Flame retardant agents (SRA) in the matrix (c).

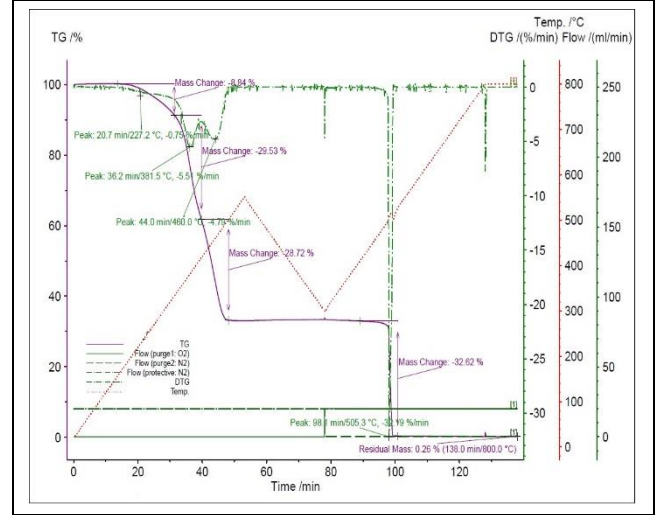
### 3.2 Mekanik özellikler

Vulkanize edilen NRC kompozitlerinin gerilme özellikleri ASTM D412'ye göre elde edilen kaşık numuneleri kullanılarak elde edilmiştir. Çekme dayanım testlerinde her karışım için beş farklı numune test edilmiş ve elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır. Bu testler, oda sıcaklığında ve 200 mm/dk.lık bir test hızı ile Zwick/Roell 10 kN universal çekme test cihazı ile gerçekleştirildi. Tablo 2, sırasıyla karışım-1 ve karışım-2'ye ait karbon siyahı dolgulu doğal kauçuk esaslı kompozitlerin mekanik özelliklerine ait değerleri göstermektedir. Karışım-1 içerisindeki dolgu malzemesinin tanecik boyutunun daha büyük olması, alev geciktirici ajanlarının karışım içerisinde toplanması, bölgesel yığılmalar ve boşluklara yol açmıştır. Matris içerisinde oluşan bu hareketlilik SRA ajanlarının, dolgu malzemeleri ve elastomer matris etkileşiminde zayıf yüzey etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bazı bölgelerde çok homojen bir dağılım, bazı bölgelerde de düzensiz bir dağılım ile karşılaşılması söz konusu karışımın mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Karışım-1'in  $\sigma_{300}$  modülüs değeri kopma anındaki gerilme mukavemetinin yaklaşık %50'sine ulaşmışken, karışım-2 de bu değer yaklaşık %75 olarak bulunmuş ve matris içerisindeki dolgu malzemelerinin oluşturduğu arayüz etkileşiminin karışım-1'de daha zayıf olduğu göstermiştir. Yapılan çekme testlerinde  $\sigma_{300}$  modülüs değerine kadar matris ve dolgu malzemesinin birlikte hareket ettiği, bir müddet sonra gerilme dağılımının matris malzeme üzerinde yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Kopma anındaki uzama değerleri karşılaştırıldığında karışım-1'in daha fazla uzadığı görülmektedir. Nano dolgu maddelerinin kompozitlerin mekanik özelliklerini değiştirmedeki etkisi CB'nin boyutu ve üretim yöntemine bağlı olarak takviye edilmesi ile oldukça önemlidir. Uygun proses şartları sağlanmadığı durumlarda karbon siyahı boyutlarının küçülmesi sorun teşkil edebilmektedir. Karışım-2 içerisinde kullanılan HAF N330 dolgu maddesinin harici yüzey alanının artması matris malzemesi ve SRA ajanları ile arasında kuvvetli arayüz etkileşimi oluşturmuştur. Karışım-2'ye ait  $\sigma_{300}$  modülüs değeri ve kopma anındaki gerilme mukavemeti değerlerini incelediğimizde matris ve dolgu malzemeleri arasındaki kuvvetli arayüz etkileşimi dikkat çekmektedir. Kopma anındaki uzama değeri karışım-1'den yaklaşık %5 daha az ve kopma anındaki gerilme mukavemeti yaklaşık %25 oranında bir artış sağlamıştır. Karışım-2 için taşıyıcı sistem olarak matris ve dolgu malzemesi birlikte hareket etmektedir.

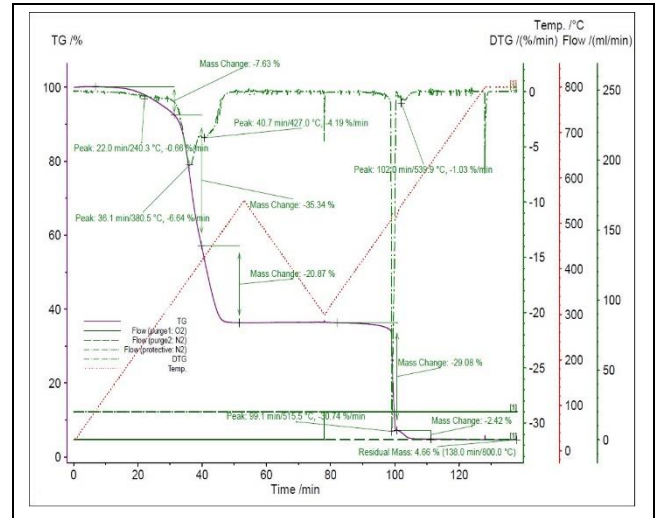
### 3.3 Termal analiz

Bir kauçuk karışımı ısıtıldığında öncelikli olarak yağlı plastikleştiriciler ve diğer kimyasallar yüzeye doğru hareket ederek karışımdan çıkar, daha sonra polimer zincirleri bozularak gaz formundaki ürünlere dönüşür. Daha fazla ısıtma, karışımdaki organik maddelerin uçmasını sağlayarak inorganik

kısmın ağırlığını ortaya çıkaracaktır. NRC numunelerin TGA testleri Netzsch TG 209 F3 cihazı ile 0,1  $\mu\text{g}$  çözünürlükte ve 800 °C'a kadar ve 1 °C hassasiyet ile gerçekleştirildi. Alev geciktirici (SRA), dolgu malzemesi (CB), polimerler (SMR 20 ve CBR 1203) ve hazırlanan NRC kompozitleri'nin TGA eğrileri Şekil 2'de gösterilmektedir.



(a)



Şekil 2. Farklı dolgu malzeme tiplerine göre hazırlanan NRC karışımlarının TGA analiz grafikleri, Karışım-1 (a); Karışım-2 (b).

Figure 2. TGA analysis graphs of NRC compounds prepared according to different filler material types, Mixture-1 (a); Mixture-2 (b).

Tablo 2. NRC kompozitlerinin mekanik özellikleri.

Table 2. Mechanical properties of the NRC composites.

	Gerilme Mukavemeti (Mpa)	Kopma Anındaki Uzama (%)	Modülüs		
			$\sigma_{100}$ (Mpa)	$\sigma_{200}$ (Mpa)	$\sigma_{300}$ (Mpa)
Karışım-1	15.5	513.6	2.1	4.6	7.7
Karışım-2	19.3	485.9	4.0	8.7	14.4

İşlem görmemiş doğal kauçuğun limit oksijen indeksi yaklaşık olarak 17 olup, yanma prosesi sonrasında çok az kömürleşme oluşturur. Isıl bozunma koşulları altında tipik kömürleşme verimi %4'ten daha azdır. Genel olarak, çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla kömürleşme verimi artarken termal kararlılık yüksek bağ yoğunluğu nedeniyle düşebilmektedir. Hazırlanan NRC karışımlarının ısıl bozunması sırasındaki kütle kaybı değişimlerinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimlerinde dört aşamalı bir kütle kaybı reaksiyonu görülmüştür. İlk aşamada görülen ısıl bozunma 120 ila 250 °C arasında gerçekleşir. Karışım-1 ve karışım-2 içerisindeki pişirici grubu ve kimyasal grubundaki malzemelerin yanmasına bağlı olarak %7.5-9 arasında bir kütle kaybı oluşur. Bu aşama için karışım-2 de yaşanan kütle kaybının karışım-1'den daha az olması içerisindeki karbon siyahı boyutuna bağlı etkileşimi ve çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkilidir. İkinci aşama 250-450 °C sıcaklıkları arasında kimyasallar, alev geciktirici, dolgu grubu ve kauçuk grubunda gözlemlenen ısıl bozunmalardan kaynaklı kütle kaybı %30-35 arasında değişmektedir. Üçüncü aşamada sıcaklık değerleri 280-300 °C'ye geri gelirken %20-30 arasında bir kütle kaybı yaşanır. Dördüncü aşamada ise karışımların geriye kalan kısımlarının 800 °C'ye kadar ısıtma işlemi sonrasında %30 civarında bir kütle kaybı yaşanır. TGA test sonuçlarını elde edilen grafiklerden incelediğimizde karışım-1 de %0.26, karışım-2 de ise %4.66 oranlarında artık kütlenin kaldığı görülmüştür. Karışım-2'de kalan kütlenin daha fazla olması karışımların içerisindeki dolgu maddelerinin homojen dağılması ve daha küçük parça boyutuna sahip olması ve buna bağlı olarak gazlara karşı geçirgenliğin azalması, ısıl kararlılık ve ısı bozulma sıcaklığı, alev geciktirici ve düşük duman emisyonu, kimyasal direnç, elektriksel ve termal iletkenlik gibi özelliklerinin gelişmesi olarak gösterilebilir. Kabaran alev geciktirici (SRA)'nin bozunma süresini incelediğimizde iki aşamada gerçekleştiği görülür. İlk aşama 350-600 °C arasında, ikinci aşama 700 °C'nin üstündedir. Alev geciktirici sistemi iki ağırlık kaybı bölgesi gösterirken, birincisi alev geciktiricilerin termal ayrışması, ikincisi ise esas olarak bozulmasıdır. Her iki karışım içinde alev geciktiricilerin termal ayrışması 400 °C civarında başlamıştır. Karışım-2 için TGA verileri daha yüksek ayrışma sıcaklıkları elde edilmiş olup termal stabilitenin arttığı görülmüştür. Daha küçük parçacık boyutuna sahip karbon siyahının eklenmesi genellikle kauçuk karışımlarının ayrışma sıcaklığının başlangıcını azaltır.

Malas ve diğ. [29], hazırladıkları nanokompozit numuneleri içerisinde kullanılan dolgu malzemeleri genişletilmiş grafit ve karbon siyahının termo mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde önemli bir faktör olduğunu bildirmişlerdir.

Kauçuk karışımlarının termal stabilitesi için önemli bir faktör dolgu malzemesinin matris içerisinde dağılımıdır. Bu partiküllerin varlığı kauçuk karışımının termal stabilitesi ve yanma davranışını etkiler [30]-[33]. Li ve diğ. [34], silika ve nano kaolin dolgulu kauçuk karışımlarını vulkanize ederek, kauçuk zincirleri arasında oluşan kuvvetli arayüz etkileşiminin termal stabiliteyi artırdığını bildirmişlerdir. Şekil 3'te hazırlanan karışımların kütle kaybı tespit testlerine ait 100 °C ile 700 °C arasında yapılan testler ait yanma sonrası elde edilen kalıntılara ait görüntüleri verilmiştir.

Elastomer veya polimerin etrafındaki ısı kaynağının yoğunluğuna bağlı olarak malzemenin içsel özelliklerini değiştiren sıcaklık artışları meydana gelir. Kütle kayıplarını tespit etmek amacıyla yapılan yanma çalışmalarında hazırlanan NRC karışımları 0.0001 g hassasiyetli terazi (AND, Gr-200) ile

tartılarak desikatör içerisinde 1 sa. şartlandırdıktan sonra kül fırınında (Nüve, NF207) yakma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ayarlanan sıcaklık aralıklarında numuneler kül fırınında 3'er sa. bekletildikten sonra soğutulmuş ve tartım işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen kütle kayıpları Tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3. NRC kompozitlerinin farklı sıcaklıklardaki kalan kütle kaybı oranları.

Table 3. The residual mass loss rates of NRC composites at different temperatures.

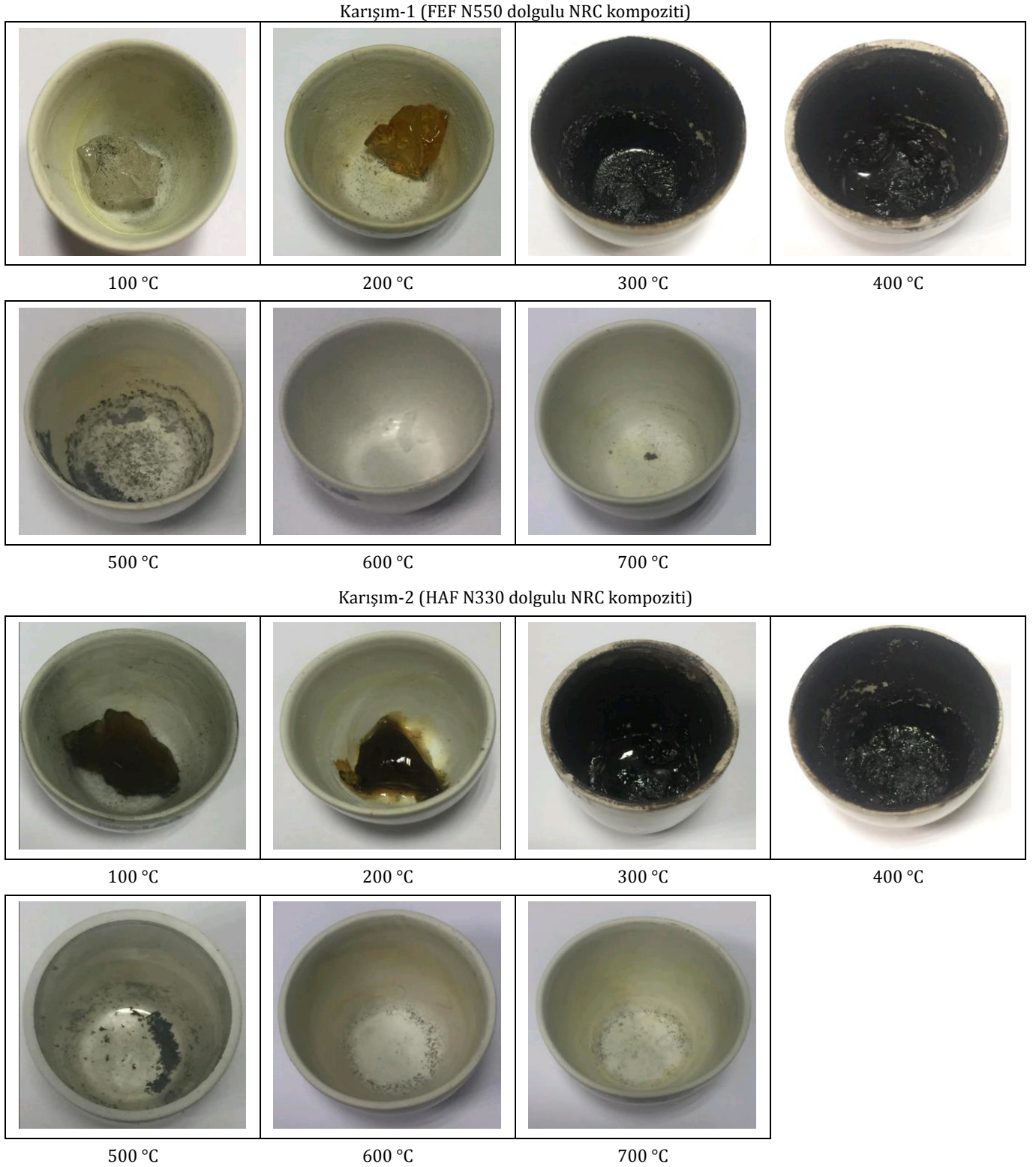
Sıcaklık (°C)	Kalan Kütle Oranları (%)	
	Karışım-1	Karışım-2
100	99.84	99.86
200	99.63	99.61
300	99.35	95.75
400	60.72	63.72
500	0.42	0.73
600	0.082	0.12
700	0.0002	0.001

Polimerlerin termal bozunmasında önemli olan çeşitli kimyasal mekanizmalar vardır. Bu mekanizmaları ana polimer zincirindeki atomları içerenler ve yan zincirleri veya grupları içerenler olarak düşünebiliriz. Yapılan kütle kaybı testlerinde Şekil 3'te karışım-1 ve karışım-2'ye ait a ve b görüntülerini incelediğimizde her iki numune için ana polimer zincirindeki bağlar 200-250 °C'den itibaren kopmaya başlamıştır. Zincir kopmaları zincirin sonunda veya rastgele yerlerinden meydana gelir. Bu zincir kırılmaları monomerler ve çeşitli kimyasal türleri oluşturur. Uçucu ürünlerin tipi ve dağılımı hazırlanan karışımlara ait moleküllerin yapısına bağlı olduğu için kütle kaybı iki karışım için farklı olur. 200 ila 300 °C arasında, düşük moleküler ağırlıklı malzemeler oluşur, artık malzeme giderek daha çözünmez ve inatçı hale gelir. Sıcaklık yükseldikçe 250 °C'den itibaren zincir kırılmaları artarak fermuar şeklinde açılmalar ve dağılmalar meydana gelir. 250-300 °C arasında bozunma, önce yapışkan bir sıvı haline sonrasında kuru bir katı hal alır. (Şekil 3, karışım-1, karışım-2 için b ve c). Genel olarak, hazırlanan karışımlar için 300-500 °C aralığında majör ağırlık kayıpları gözlenir ve kompozitlerin termal ayrışması, saf kauçuğa kıyasla daha yüksek sıcaklık aralığına doğru kaymaktadır. Sıcaklık 450 °C'nin üzerine çıktığında CB partikülleri arasındaki asitin açığa çıkması ile matrisin bozulması katalize edilerek kömürleşme süreci hızlanır (Şekil 3, karışım-1, karışım-2 için d). Sonrasında, oluşan ısıyla birlikte şişen kompozit malzeme 450-600 °C sıcaklık aralığında nispeten kararlı kömürsü bir malzeme ortaya çıkarır.

### 3.4 Mikroskobik analiz

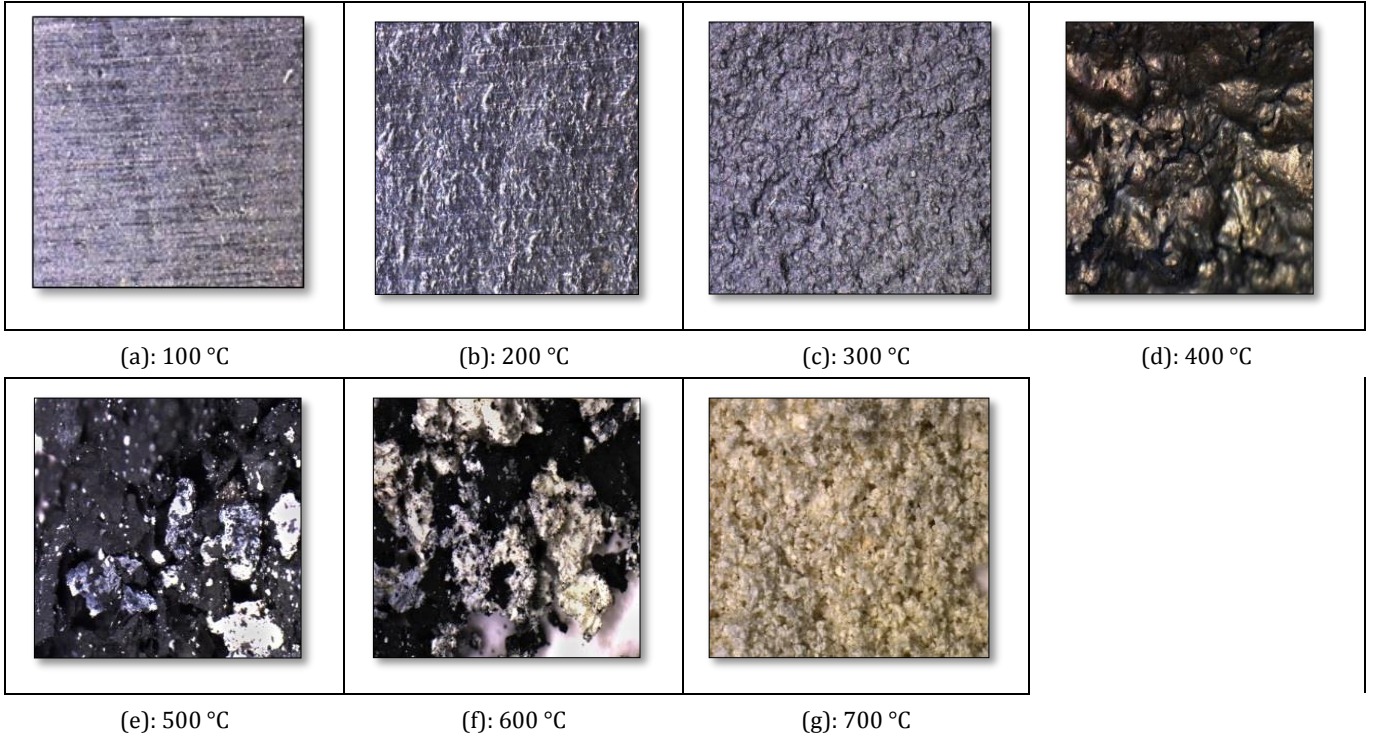
Hazırlanan karışımlardan belirli miktarlarda alınarak 100 °C dan 700 °C'ye kadar her bir sıcaklık aralığında yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından numuneler oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Mikroskobik incelemeye tutulacak numune kalıntılarını özel bir lam üzerinde, yabancı maddelerden arındırılmış şekilde hazırlanmıştır.

Zeiss Smart Zoom5 mikroskobunun hareketli kolu ile numune yüzeyindeki yapılar -45° ile +45° arasında farklı açı değerlerinde ve farklı büyütme oranlarında birçok görüntü elde edilmiştir. Şekil 4 ve Şekil 5'te verilen görüntüler 100 kat büyütme oranında yapılan inceleme sonuçlarına ait görüntülerdir.



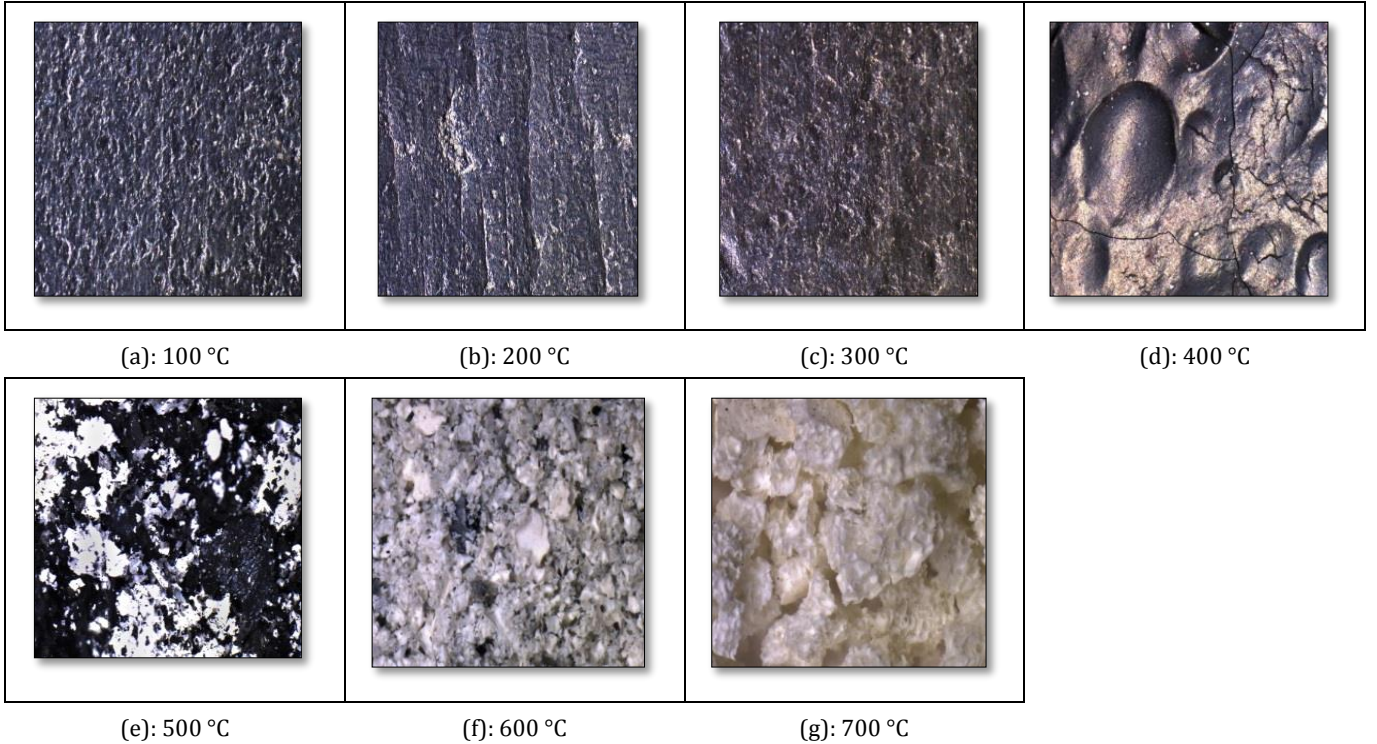
Şekil 3. Farklı dolgu grupları ile hazırlanmış, SRC ajanları ile yanma dayanımı arttırılmış NRC kompozit karışımlarının farklı sıcaklık aralıklarında yapılan kütle kaybı testlerinden elde edilen yanma görüntüleri.

Figure 3. Combustion images obtained from mass loss tests of different temperature ranges of NRC compounds prepared with different filler material groups and increased flame resistance with SRC agents.



Şekil 4. Karışım-1'e ait Zeiss Smart Zoom 5 (x100) ile elde edilmiş mikroskopik görüntüler.

Figure 4. Microscopic images obtained with Zeiss Smart Zoom 5 (x100) of Mixture-1.



Şekil 5. Karışım-2'e ait Zeiss Smart Zoom 5 (x100) ile elde edilmiş mikroskopik görüntüler.

Figure 5. Microscopic images obtained with Zeiss Smart Zoom 5 (x100) of Mixture-2.

Mikroskopik incelemelerde yüzey değerlendirmesinden elde edilen sonuçların doğru yorumlanabilmesi için numune yüzeyleri üzerinde belirlenen alanlarda farklı açı değerlerinde, farklı büyütme oranlarında, farklı ışık ve kontrast ayarlamaları

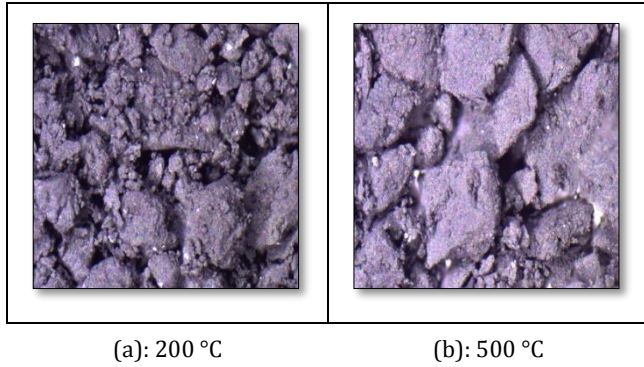
ile 5'er adet görüntü elde edilerek yorumlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'te elde edilen görüntüler Karışım-1 için farklı sıcaklıklarda yapılan yakma deneyleri sonucunda kalan kısımlardan elde edilmiştir.



Karışım-1'e ait görüntüleri bakıldığında özellikle 300 °C'den itibaren elastomer, alev geciktirici ajanlar ve dolgu maddeleri arasındaki kimyasalların karışımından uzaklaştığı Şekil4(a) dolgu malzemeleri ve matris arasında oluşan boşluklardan görülebilmektedir. Sıcaklığın artması durumuna bağlı olarak bu boşlukların ortadan kalktığı ve matris malzemesinde yanmanın devam ettiği görülmektedir. Daha da yüksek sıcaklıklarda özellikle 500 °C ve üstünde karbon siyahı ve alev geciktirici ajanlarında yanma reaksiyonuna girmeye başladığı görülmektedir.

Şekil 5'te elde edilen görüntüler Karışım-2 için farklı sıcaklıklarda yapılan yakma deneyleri sonucunda kalan kısımlardan elde edilmiştir.

Karışım-2 içerisinde kullanılan karbon siyahının daha küçük boyutlarda olmasından dolayı matris ve dolgu arasında çok fazla boşluk oluşmamıştır. Bu sebep ile alev geciktirici ajanlar karışım içerisinde özellikle matris malzemenin üzerine sıvanarak bir film tabakası oluşturmaktadır. Bu tabaka 400 °C'den itibaren malzeme içindeki alev ısı ile reaksiyona girerek kabaran alev geciktirici ajanların (SRA) etkisiyle yanmanın geciktiği ve numune üzerinde büyük hava boşlukları oluştuğu görülmüştür. Karışım-2 içerisinde kullanılan karbon siyahının daha küçük boyutlarda, proses edilirken alev geciktirici ile kolay teması sebebiyle bölgesel topaklanmalar ortaya çıkarmıştır. Bu durum mekanik olarak olumsuz etki yaratırken, yanma dayanımına kısmen olumlu etki yaptığı görülmüştür. Karbon siyahlarının karışım içindeki durumunu gözleyebilmek için 500 °C'ye kadar ayrıca yakılmış ve mikroskop görüntüleri 200 kat büyütme ile incelenmiştir. Her iki tip karbon siyahı da incelenmiş olup Şekil 6'da HAF N330'a ait 200 ve 500 °C'de ki mikroskopik görüntüler eklenmiştir.



Şekil 6. HAF N330 karbon siyahına ait 200 ve 500 °C de yapılan yanma testleri sonrasında Zeiss Smart Zoom 5 (x100) ile elde edilen mikroskopik görüntüler.

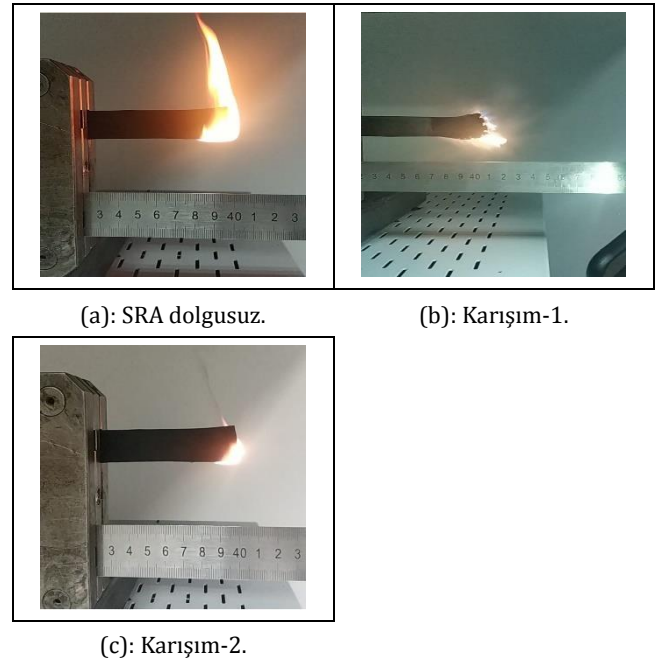
Figure 6. Microscopic images obtained with Zeiss Smart Zoom 5 (x100) after burning tests at 200 and 500 °C of HAF N330 carbon black.

### 3.5 Alev geciktirici performansı

Alev geciktirici performans değerlendirilmesinde, SRA ajanını içeren karışım-1 ve karışım-2 formülasyonlarının, bu katkı maddesi olmadan elde edilen formülasyonlardan daha iyi bir performans değerine sahip olduğunu göstermektedir. SRA ajanı eklenmeden üretilen NRC karışımlarının limit oksijen indeks değerleri (LOI) karbon siyahı dolgusundan olumlu etkilendiği ancak daha büyük tanecik yapısına sahip (FEF N550) karışımında %18.5 daha küçük tanecik yapısına sahip (HAF N330) karışımında %18.7 olduğu görülmüştür. SRA ajanlarının ilavesi

ile LOI değerleri karışım-1 ve karışım-2 için sırasıyla %20.8 ve %21.4 olarak değişmiştir.

NRC kompozitleri 156 mm x 102 mm x 2 mm ölçülerinde üretildi ve FMVSS 302 standardına uygun olarak yanma dayanımı testlerine tabi tutuldu. Hazırlanan numuneler 21 °C ve %50 bağıl neme sahip bir atmosferde en az 24 sa. bekletilerek yatay yanma testine tabi tutulmuştur. Her bir numuneden 5 adet teste tabi tutulmuş olup yanma hızlarının ortalamasına göre değerlendirme yapılmıştır. Yatay yanma testinde numuneleri tutuşturmak için 15 sn. boyunca alev uygulanarak tutuşma sağlanmıştır. Şekil 7'de SRA alev geciktirici ajan katılmadan hazırlanan numune ile karışım-1 ve karışım-2 numunelerine ait yanma testi görüntüleri verilmiştir. SRA ajanı katılmadan üretilen numunelerde yanma hızı ortalama 85.08 mm/dk. olarak elde edilmiştir. SRA ajanı katılarak elde edilen her iki numune için yapılan yatay yanma testinde alev ile tutuşma gerçekleşmiştir. Ancak, her iki numunedeki alev ilerlemesi gerçekleşmemiştir. Karışım-1 de 42 sn. sonra karışım-2 de 34. sn. sonunda sönmüştür. SRA dolgusu olmadan üretilen numunelerde sönmeme olmuştur.



Şekil 7. SRA dolgusuz, karışım-1 ve karışım-2'ye ait yanma testi görüntüleri.

Figure 7. Fire test images of SRA unfilled, mixture-1 and mixture-2.

## 4 Sonuçlar

Doğal kauçuk bazlı, SRA alev geciktirici ve farklı partikül boyutlarına sahip CB dolgulu NRC karışımları, gerçek çalışma koşullarına uyacak şekilde başarıyla hazırlandı. Hazırlanan kompozitlerin yapısı SEM ve Dijital Mikroskop cihazları kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada, karbon siyahı ve alev geciktirici (SRA) ajanların elastomer bazlı nanokompozitlerin yanma, ısıl kararlılık ve mekanik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır [35]. Karışıma kabaran alev geciktirici ajanın (SRA) eklenmesinin alev geciktirici özellikleri arttırdığı bulunmuştur; ancak CB'nin boyutsal özelliklerinden dolayı zayıf arayüz etkileşiminin mekanik özellikleri olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Karışımlara SRA ilave edilmesi

sonucunda dolgu malzemesinin tane boyutundan dolayı yapıda homojen olmayan dağılımlarla karşılaşmıştır. SRA alev geciktirici ajanın, karbon siyahının partikül boyutundan dolayı karışım-1 matrisinde daha serbest hareket ettiği ve karışım-2'ye göre mekanik ve yanma özelliklerinde azalmaya neden olduğu görülmüştür. Karbon siyahı dolgunun partikül boyutunun küçültülmesinin alev geciktirici özelliklerde iyi sonuçlar verdiği ancak yanma sonucu kalan miktarı da arttırdığı görülmüştür. Karbon siyahının 500 °C'den sonra pullaştığı ve partiküller arasındaki boşluğun arttığı görülmektedir. Bu durum daha büyük partikül tiplerindeki dolguların daha hızlı yanma reaksiyonuna sebep olacağını göstermektedir.

SRA ajanları, karbon siyahından daha büyük bir partikül boyutuna sahiptir. Kompozit karışımlarda dolgu malzemelerine yapışır ve etrafını sarar. Böylece yanma reaksiyonlarından önce aktif hale gelir. SRA ajanlarının karışımlara 20 phr oranında eklenmesiyle limit oksijen indeks değerlerinde karışım-1 için %12.43, karışım-2 için %14.44 oranında bir artış meydana gelmiştir.

Elastomer bazlı karışımların alev geciktirici özelliklerini iyileştirmede matris, dolgu malzemeleri ve alev geciktirici maddeler arasındaki arayüz etkileşimini iyileştirmeyi amaçlayan proses çalışmaları alev direncini artıracaktır. Karışıma SRA ajanlarının katılma oranları alev direncinin artmasında önemli rol oynar. Süspansiyon sistemlerinde kullanılacak karışımların mekanik özelliklerinin tolerans sınırlarına göre SRA ajanlarının miktarları değiştirilerek en optimum oran bulunabilir. Bu oran yükseldikçe proses şartları ve karıştırma yöntemlerinde zorluklar artabilmektedir.

## 5 Conclusions

Natural rubber-based, SRA flame retardant and CB-filled NRC compounds with different particle sizes were successfully prepared to suit the actual operating conditions. The structures of composites were examined using SEM and Digital Microscope devices. In this study, the effects of carbon black and flame retardant (SRA) agents on combustion, thermal stability, and mechanical properties of elastomer-based nanocomposites were investigated [35].

The addition of intumescent flame retardant agents (SRA) to the mixture has been found to increase the flame retardant properties; however, due to the CB's dimensional properties, it has been observed that the weak-interface interaction negatively affects the mechanical properties. As a result of adding SRA to the mixtures, due to the particle size of the filling material, non-homogeneous distributions were encountered in the structure. It has been observed that the SRA flame retardant agent moves more freely in the mixture-1 matrix due to the particle size of the carbon black and causes a decrease in the mechanical and combustion properties compared to the mixture-2.

It has been observed that the reduction of the particle size of the carbon black filler gives good results in flame retardant properties but also increases the residual amount as a result of combustion. It is seen that carbon black becomes exfoliated after 500 °C and the space between particles increases. This indicates that fillers with larger particle types will cause a faster combustion reaction.

SRA agents have a larger particle size than carbon black. It adheres to and surrounds filling materials in composite mixtures. Thus, it is activated before combustion reactions.

With the addition of SRA agents to the mixtures at a rate of 20 phr, an increase of 12.43% for compound-1 and 14.44% for compound-2 occurred in the limit oxygen index values.

Process studies aimed at improving the interface interaction between matrix, filler materials and flame retardant agents in improving the flame retardant properties of elastomer-based mixtures will increase the flame resistance. Addition ratios of SRA agents in the mixture play an important role in increasing the flame resistance. The optimum ratio can be found by changing the amounts of SRA agents according to the tolerance limits of the mixtures' mechanical properties to be used in suspension systems. As this ratio increases, difficulties may increase in process conditions and mixing methods.

## 6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Hasan KASIM, fikrin oluşması, tasarımın yapılması literatür taraması, elde edilen sonuçların değerlendirilmesi, kullanılan malzemelerin temin edilmesi ve sonuçların incelenmesi, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuştur.

## 7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## 8 Kaynaklar

- [1] Khobragade PS, Hansora DP, Naik JB, Chatterjee A. "Flame retarding performance of elastomeric nanocomposites: A review". *Polymer Degradation and Stability*, 130, 194-244, 2016.
- [2] Zhan, X, He Q, Gu H, Colorado H, Guo SWZ. "Flame-retardant electrical conductive nanopolymers based on bisphenol F epoxy resin reinforced with nano polyanilines". *ACS Applied Materils and Interfaces*, 5(3), 898-910, 2013.
- [3] Zhang K, Wu K, Zhang YK, Liu HF, Shen MM, Hu W. "Flammability characteristics and performance of flame-retarded epoxy composite based on melaminecyanurate and ammonium polyphosphate". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(5), 525-532, 2013.
- [4] Wang J, Dong X, Hao W, Yi Z, Xi G, Ding W. "Application properties of TCP/OMMT flame-retardant- system in NR composites". *Journal of Elastomers and Plastics*, 45(2), 107-119, 2013.
- [5] Derouet D, Radhakrishnan N, Brosse JC, Boccaccio G. "Phosphorus modification of epoxidized liquid natural-rubber to improve flame resistance of vulcanized rubbers". *Journal of Applied Polymer Science*, 52(9), 1309-1316, 1994.
- [6] Wang J, Chen Y. "Synthesis of an intumescent flame retardant (IFR) agent and application in a natural rubber (NR) system". *Journal of Elastomers and Plastics*, 39(1), 33-51, 2007.
- [7] Carli LN, Roncato CR, Zanchet A, Mauler RS, Giovanela M, Brandalise RN, Crespo JS. "Characterization of natural rubber nanocomposites filled with organoclay as a substitute for silica obtained by the conventional two-roll mill method". *Applied Clay Science*, 52(1-2), 56-61, 2011.

- [8] Huang GB, Li YJ, Han LA, Gao JR, Wang X. "A novel intumescent flame retardant-functionalized montmorillonite: Preparation, characterization, and flammability properties". *Applied Clay Science*, 51(3), 360-365, 2011.
- [9] Wang DL, Liu Y, Wang DY, Zhao CX, Mou YR, Wang YZ. "A novel intumescent flame-retardant system containing metal chelates for polyvinyl alcohol". *Polymer Degradation and Stability*, 92(8), 1555-1564, 2007.
- [10] Przemysław R, Grażyna J, Małgorzata J, Agnieszka P. "Thermal stability and flammability of butadiene-styrene rubber nanocomposites". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(2), 561-571, 2012.
- [11] Akdoğan E, Tarakçılar AR, Topcu M, Yurtseven R. "Alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit katkısının termoplastik poliüretan malzemelerin mekanik özelliklerine etkisi". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(8), 376-380, 2015.
- [12] Wang JC, Yang SL, Li G, Jiang JM. "Synthesis of a new-type carbonific and its application in intumescent flame-retardant (IFR)/Polyurethane coatings". *Journal of Fire Sciences*, 21(4), 245-266, 2003.
- [13] Akdoğan E. "The effects of intumescent flame retardant and nanoclay on mechanical and thermal expansion properties of high density polyethylene composites". *Acta Physica Polonica A*, 135(4), 717-721, 2019.
- [14] Wang JC, Li G, Yang SL, Jiang JM. "New intumescent flame-retardant agent: application to polyurethane coatings". *Journal of Applied Polymer Science*, 91(2), 1193-1206, 2004.
- [15] Bras ML, Bugajny M, Lefebvre J. "Use of polyurethanes as char-forming agents in polypropylene intumescent formulations". *Polymer International*, 49(10), 1115-1124, 2000.
- [16] Bourbigot S, Le Bras M, Bugajny M. "Intumescence and polymer blending: an approach for flame retardancy". *NIST Annual Conference*, Gaithersburg, USA, 2-5 November 1998.
- [17] Bourbigot S, Le Bras M, Delobel RJ. "Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the carbonaceous structures using solid state NMR". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(1), 149-158, 1996.
- [18] Le Bras M, Camino G, Bourbigot S, Delobel R. *Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence*. 1<sup>st</sup> ed. Cambridge, UK, Woodhead, 1998.
- [19] Camino G, Costa L, Trossarelli L. "Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part I-thermal degradation of ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures". *Polymer Degradation and Stability*, 6(1), 243-252, 1984.
- [20] Williams CGH. "IV. on isoprene and caoutchine". *Proceedings of the Royal Society of London*, 10, 516-519, 1860.
- [21] Midgley T, Henne AL. "Natural and synthetic rubber I Products of the destructive distillation of natural rubber". *Journal of the American Chemical Society*, 51(4), 1215-1226, 1929.
- [22] Bolland JL, Orr WJC. "Thermal breakdown of rubber". *Rubber Chemistry and Technology*, 19(2), 277-282, 1946.
- [23] Straus S, Madorsky SL. "Thermal degradation of unvulcanized and vulcanized rubber in a vacuum". *Industrial and Engineering Chemistry*, 48(7), 1212-1219, 1956.
- [24] Colin X, Audouin L, Verdu J. "Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1: Unvulcanized unstabilized polyisoprene". *Polymer Degradation and Stability*, 92(5), 886-897, 2007.
- [25] Chen FZ, Qian JL. "Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene". *Fuel*, 81(16), 2071-2077, 2002.
- [26] Reshetnikov SM, Reshetnikov IS. "Oxidation kinetic of volatile polymer degradation products". *Polymer Degradation and Stability*, 64(3), 379-385, 1999.
- [27] Cataldo F. "Thermal depolymerization and pyrolysis of cis-1,4-polyisoprene: Preparation of liquid polyisoprene and terpene resin". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44(2), 121-130, 1998.
- [28] Neiman MB. "Mechanism of the oxidative thermal degradation and of the stabilisation of polymers". *Russian Chemical Reviews*, 33(1), 13-27, 1964.
- [29] Malas A, Pal P, Das CK. "Effect of expanded graphite and modified graphite flakes on the physical and thermo-mechanical properties of styrene butadiene rubber/polybutadiene rubber (SBR/BR) blends". *Materials and Design*, 55, 664-673, 2014.
- [30] Cerin O, Fontainer G, Duquesne S, Bourbigot S. "Thermally stable and flame retardant elastomeric nanocomposites". *Recent Advances in Elastomeric Nanocomposites*, 9, 155-178, 2011.
- [31] Wen X, Szymanska K, Chen X, Mijowska E. "Nanosized carbon black as synergist in PP/POE-MA/IFR system for simultaneously improving thermal, electrical and mechanical properties". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139, 1091-1098, 2020.
- [32] Liu L, Zhao X, Ma C, Chen X, Li S, Jiao C. "Smoke suppression properties of carbon black on flame retardant thermoplastic polyurethane based on ammonium polyphosphate". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126, 1821-1830, 2016.
- [33] Yan L, Xu Z, Deng N, Chu Z. "Synergistic effects of mono-component intumescent flame retardant grafted with carbon black on flame retardancy and smoke suppression properties of epoxy resins". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 915-927, 2019.
- [34] Liu Q, Zhang Y, Xu H. "Properties of vulcanized rubber nanocomposite filled with nanokaolin and precipitated silica". *Applied Clay Science*, 42(1-2), 232-237, 2008.
- [35] Tarakçılar AR. "The effects of intumescent flame retardant including ammonium polyphosphate/ pentaerythritol and fly ash fillers on the physicomechanical properties of rigid polyurethane foams". *Journal of Applied Polymer Science*, 120(4), 2095-2102, 2011.