



Derleme Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>

Alev geciktirici polimerlerin sentezine yönelik güncel yaklaşımlar

Neşe Çakır Yiğit^{1,*}

¹Department of Polymer Materials Engineering, Faculty of Engineering, Yalova University, Yalova, 77200, Turkey

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 29 Haziran 2022

Düzeltilme 18 Temmuz 2022

Kabul 27 Temmuz 2022

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Yanmazlık

Alev geciktirici katkı

Fosfor

Yanmaz polimer

ÖZET

Günümüzde polimerik malzemeler kolay işlenebilmeleri ve düşük ağırlıklı yapıları nedeniyle her alanda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, hidrokarbon esaslı olduklarından dolayı yanıcıdır, çoğu zaman zehirli gaz üretirler. Polimer sektöründe, alev geciktirici polimer malzemelerin gelişimi polimerlerin kullanılmalarının artırılması için büyük bir öneme sahiptir. Bu derleme, alev geciktirici polimer malzemelerin bilgi ve teknolojisindeki son gelişmeleri incelemeye, sınıflandırmaya ve alev geciktirici özellikleri üzerinde gerçekleştirilen kalitatif ve kantitatif analizleri göstermeye odaklanmaktadır. Ayrıca, alev geciktirici katkı maddesi olarak halojenlerin yerini tutan fosfor ve azot elementlerine ilave olarak hidroksit içerikli inorganik alev geciktiriciler açıklanmaktadır. Son olarak, alev geciktirici katkı maddelerinin zamanla ortamdan salınması nedeniyle polimer matrisi ile homojen olarak karışabilirliği sınırlı olduğundan ve mekanik özellikler üzerinde olumsuz etkisinden dolayı yeni bir strateji olan “yanmaz polimerler” konusuna değinmektedir.

2022 JIENS Tüm hakları saklıdır.

Current approaches to the synthesis of flame retardant polymers

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 June 2022

Received in revised form 18 July 2022

Accepted 27 July 2022

Available online

Keywords:

Non-flammability

Flame retardant additive

Phosphorus

Anti-flammable polymer

ABSTRACT

Polymeric materials are used in every field due to their easy processing and low-weight structure. However, because they are hydrocarbon-based, they are flammable, often producing toxic gases. Therefore, in the polymer industry, the development of flame retardant polymer materials is of great importance to increase the use of polymers. This review focuses on reviewing and classifying the latest developments in the knowledge and technology of flame retardant polymer materials and showing the qualitative and quantitative analyzes performed on their flame retardant properties. In addition, inorganic flame retardants containing hydroxide are disclosed, in addition to phosphorus and nitrogen elements, which replace halogens as flame retardant additives. Finally, it touches on the topic of “anti-flammable polymers,” a new strategy.

2022 JIENS All rights reserved.

I. GİRİŞ

Modern yaşamımızda, polimerler, farklı çevre koşulları altında geniş kullanım alanlarına sahiptir. Neredeyse tamamı hidrokarbon esaslı olan polimerler, yanma özelliğine sahiptirler. Polimerlerin yanıcılığını ve zehirli duman üretimini azaltmak için alev geciktiricilerin kullanımı, yeni malzemelerin geliştirilmesi ve uygulanmasında önemli bir parametredir. Ülkelerin özellikle çevre şartlarını ve insan sağlığını dikkate alarak yanmazlık seviyesindeki yeni

*Sorumlu yazar. Tel.: +90-000-000-0000; e-mail: author@university.edu.tr

standartların geliştirilmesi ve bu kapsamda yeni yönetmeliklerin çıkarılması alev geciktiriciler üzerine çalışmaların artarak devam etmesine sebep olmuştur [1, 2].

Bu kapsamda, yapılan çalışmalardan en bilineni alev geciktirici katkı maddelerinin kullanımınıdır. Fosfor içerikli alev geciktiriciler yanma sırasında koruyucu kömür tabakası oluşturması ve daha az toksik olması nedeniyle, uzun zamandır halojenli alev geciktiricilerin yerine kullanılmaktadır. Ayrıca, yapıya azot içerikli alev geciktirici katkıları da eklendiğinde, azot ve fosforun sinerjik etkisiyle alev geciktiricilik artmaktadır. Bunlara ek olarak, hidroksit içeren inorganik katkı maddeleri de sıklıkla kullanılmaktadır [3-5].

Alev geciktirici katkı maddelerinin sık kullanılmasına karşın, eklendiğinde polimerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etki yapması, homojen olarak karışmaması ve zamanla polimer yapısından salınması nedeniyle alev geciktiricilik üzerinde yeni sentetik yaklaşımlar gelişmiştir [6, 7].

Bu sorunlara en önemli çözüm olarak, polimerlerin katkı maddesi konulmadan kendiliğinden alev geciktirici özellik göstermesi hedeflenmektedir. Bu kapsamda, polimerin kendiliğinden yanmazlık göstermesi için alev geciktirici katkı maddelerinin kovalent olarak polimer matriksine bağlanması ya da monomerlerin alev geciktirici yapıları içermesi ve polimerizasyonda kullanılması bir tercihtir. Bu yöntem, özellikle son yıllarda popüler hale gelen “yanmaz polimer” eldesi için dikkat edilmesi gereken hususları içermektedir [8, 9].

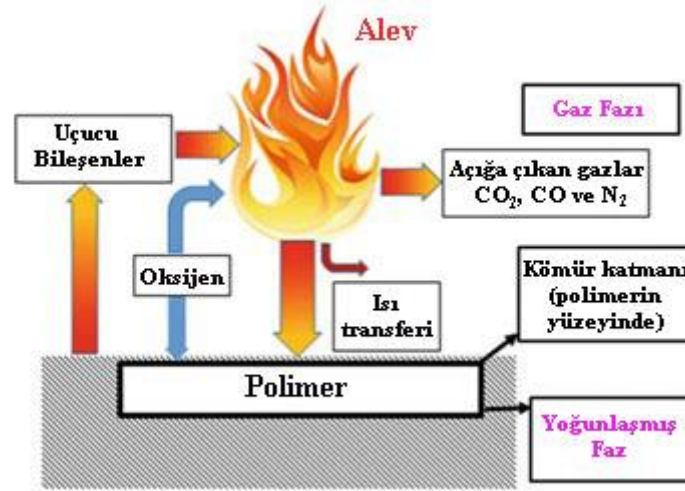
II. ALEV GECİKTİRİCİLERİN KULLANIMI

Modern yaşamımızda; polimerler, hafif olmaları, kimyasal kararlılık göstermeleri ve ucuz olmaları nedeniyle farklı çevre koşulları altında geniş bir kullanım alanı oluşturmaktadır. Bununla birlikte, polimerik malzemeler için önemli bir dezavantaj olan yüksek yanıcılık, polimerlerin gelişimini ve kullanımını kısıtlamaktadır. Polimerlerin yanıcılığını ve zehirli duman üretimini azaltmak için alev geciktiricilerin kullanımı, yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesi için önem arz etmektedir. Özellikle; inşaat sektörü, elektrik elektronik elemanları ve nakliye sektörlerinde alev geciktiricilerin kullanılması yönünde düzenlemeler son derece önemlidir [1, 10, 11].

Çoğu polimer, petrol hidrokarbon kaynaklarından elde edilir ve bu nedenle son derece yanıcıdır. Ancak herhangi bir malzemenin alev alması için oksijen, ısı ve dış enerji gereklidir. Yanma sırasında, polimer parçacıkları havaya karışır ve polimer yüksek ısı enerjisine maruz kaldığında yapısında bozunma meydana gelir. Bu işlem sırasında havadaki partiküller yanıcı uçucu maddelerle birlikte gelişir ve atmosferik oksijenle karışır. Ortam sıcaklığı, tutuşma sıcaklığına (parlama noktası sıcaklığı) yakın veya üzerindeyse, havadaki bu parçacıklar tutuşacaktır. Isının bir kısmı, Şekil 1'de gösterildiği gibi, daha fazla bozunma için polimere geri beslenir ve benzer bir şekilde uçucu substratlar ve alevler, polimer tamamen yanana kadar döngüsel bir süreç içinde yayılacaktır. Bir polimerik malzemedeki yangın sonrası çıkan ürünler, polimerik malzemenin kimyasal bileşimine ve yanma işleminin gerçekleştiği koşullara bağlıdır. Özellikle duman, tam ve eksik yanma türlerinin bir kombinasyonudur, katı kalıntı ise çoğunlukla karbon ve küldür [2, 12].

Polimerin yanıcılığını etkileyen çeşitli faktörler vardır, ancak en önemli faktör polimerin kimyasal yapısıdır. Yangının yayılmasını önlemek amacıyla alev üretimini engellemek, bastırmak veya geciktirmek için, işleme sırasında polimere yaygın olarak alev geciktirici olarak bilinen dolgu maddesi eklenir. Literatürden, polimer ana

zincirine dahil edildiğinde veya kopolimerize edildiğinde, N-, P-, S-, Si- ve B içeren türev bileşikler gibi aromatik, heteroaromatik ve yanmayan heteroatomların yanıcılığı etkili bir şekilde azalttığı görülmektedir [3, 13, 14].



Şekil 1. Polimerin yanma döngüsünün şematik gösterimi [2]

Tüm alev geciktiriciler, ısıtma, piroliz, ateşleme veya alev yayılması sırasında yanma sürecine müdahale etmek için kimyasal ve / veya fiziksel bir mekanizma yoluyla buhar fazında veya yoğunlaştırılmış fazda hareket ederler. Örneğin, dolgu maddelerinin kullanılması esas olarak polimeri seyreltme ve ayrışma gazlarının konsantrasyonunu azaltma işlevi görür. Hidratlı dolgular ayrıca yanıcı olmayan gazları serbest bırakır veya yanma yüzeyindeki piroliz bölgesini soğutmak için endotermik olarak ayrışır. Halojen ve fosfor, ekzotermik süreçleri kesmek ve yanmayı bastırmak için radikal bir mekanizma ile buhar fazında hareket eder. Fosfor ayrıca yoğun fazda, yüzeyde kömür oluşumunu teşvik ederek, gazlı ürünlerin alev yayılmasını engellemek ve polimer yüzeyini ısı ve havadan korumak için bir bariyer görevi görür. Alev geciktirme mekanizmasının diğer bir ana kategorisi de; "şişen" olarak bilinen, ateşe veya ısıya maruz kaldıklarında, genellikle karbonlu gözenekli köpüklü bir kütle oluşturmak üzere şişen ve ısıya, havaya ve piroliz ürününe bariyer oluşturan mekanizmadır [4, 15, 16].

III. YANMAZLIK TESTLERİ

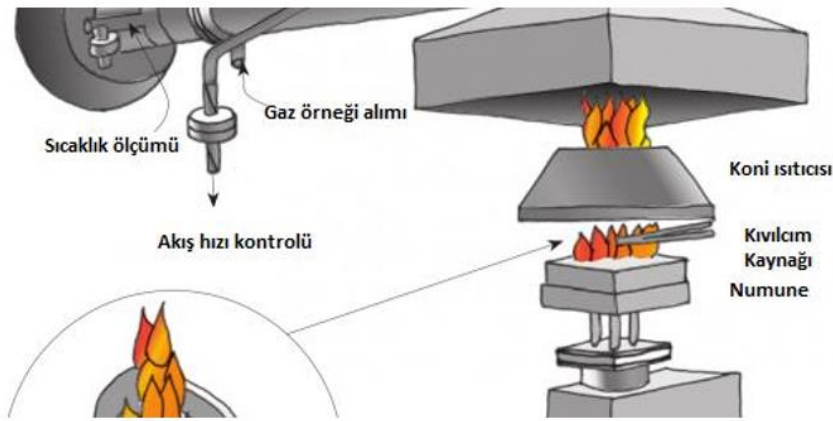
Polimerlerin alev geciktirici aktivitesini değerlendirmek için standart test yöntemleri ve prosedürleri geliştirilmiştir. Genel olarak, bir malzemenin alev geciktirici aktivitesi, tutuşma kolaylığı, alev yayılma hızı, ısı salınım hızı, duman üretim hızı ve yangın söndürme kolaylığı gibi bazı spesifik parametreler temelinde değerlendirilebilir [17].

Bütün bu özellikler, polimerin kimyasal yapısına, kullanılan alev geciktirici tipine ve bozunma bileşenlerinin doğasına bağlıdır. Isıtıldığında, bir polimer yanıcı ve yanıcı olmayan bileşenleri bozar. Örneğin metan ve etan gibi yanıcı hidrokarbon gazları açığa çıkabilir ve alev yayılma hızını izlemek için kullanılabilirler. Benzer şekilde su, karbondioksit, NH₃ ve CO gibi yanıcı olmayan bileşenler de açığa çıkabilir ve alev bölgesindeki ısıyı azaltarak malzemenin yanıcılığını azaltır. Bu nedenle, ısı salınım hızı polimer bozulmasını analiz etmek için önemli bir parametredir. Bu nedenle, polimerlerin yangına duyarlılığını değerlendirmek için ısı salınım hızı ve toplam ısı

açığa çıkarma oranını ölçmek önemlidir. Hedef uygulamaya göre polimerlerin yanıcılığı, çeşitli yerleşik yöntemler kullanılarak ölçülebilir. Yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler aşağıda verilmiştir.

3.1 Koni Kalorimetresi

Koni kalorimetri test yöntemi (ASTM E1354) Amerika Birleşik Devletleri'nde standardize edilmiştir. Koni kalorimetre testi sırasında açığa çıkan ısıyı belirlemek için yakma işleminde tüketilen oksijen miktarı kullanılır. Buna paralel olarak; ısı yayma hızı, duman üretim hızı, karbon monoksit üretimi ve ateşlemeye kadar geçen süre ölçülür. Koni kalorimetresi genellikle kaplama malzemelerinin alev karşısı”nda davranışını incelemek için yapılır ve oluşan yangının boyutunu ve özelliklerini tanımlar. Şekil 2’de görüldüğü gibi, test ekipmanları koni şeklinde bir radyant ısıtıcı, numune tutucular, ateşleme bujisi ve gaz toplama sisteminden oluşur. Test örneği, 100kW/m²’ye kadar bir akıma maruz bırakılarak tutuşma süresi, duman salınımı, kütle kaybı ve yanma için gereken oksijen miktarı ölçülür. Isı salınım hızı, tüketilen oksijen hacmi ölçülerek belirlenir. Ayrıca toplam ısı yayma oranı, etkin yanma ısı ve CO ve CO₂ salınımı da değerlendirilebilir [18].



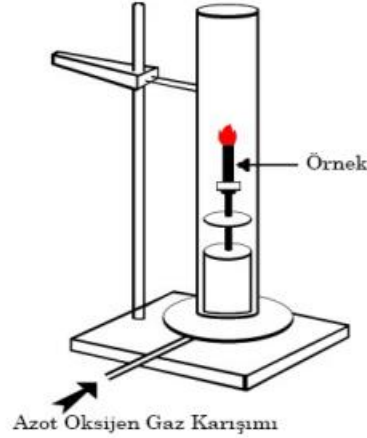
Şekil 2. Koni kalorimetresi test cihazı [18]

3.2 Limit Oksijen İndeksi Testi (LOI)

LOI testi, ilk olarak 1966'da Fenimore ve Martine tarafından tanıtılmıştır, daha sonrasında Amerika Birleşik Devletleri'nde (ASTM D2863) ve uluslararası alanda (ISO 4589) standardize edilmiştir. LOI testi, bir malzemenin yanmaya devam etmesi için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonunu (% hacim) hesaplar. Genel olarak, polimer malzemelerin yanma eğilimlerini inceler. Bir polimerin yanıcılığı, polimerin doğasına, kimyasal yapısına ve termal kararlılığına bağlıdır [19, 20].

Şekil 3'te LOI test düzeneğinin şekli verilmiştir. Test numunesi farklı konsantrasyonlardaki azot-oksijen karışımı varlığında dikey olarak ateşlenir. Test süresince, karışımdaki oksijen konsantrasyonu kademeli olarak artırılarak bu işleme yanma olayı gerçekleşene kadar devam edilir. Numunenin yanma davranışı izlenir ve yanma süresi hesaplanır. LOI değeri Eş.1'de belirtildiği gibi tüketilen oksijenin ortamdaki azot ve oksijen gazlarının toplam hacmine oranı olarak tanımlanır.

$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100 \quad (1)$$



Şekil 3. LOI test düzeneği [20]

Polimer molekülündeki H-C oranı ne kadar yüksekse, polimer, o kadar yanıcı olmaktadır. Bununla birlikte hava %21 oranında O₂ gazı içerdiği için, LOI değeri 21'in altında olan polimerler kolaylıkla alevlenebilir, LOI değeri 21'den daha büyük olan polimerler ise kendi kendini söndürebilir. Bir polimerin alev geciktirici özellik göstermesi için LOI değerinin 21'den büyük olması gerekir [21, 22]. Tablo 1'de çeşitli polimerlerin LOI değerleri verilmektedir [23].

Tablo 1. Farklı polimerler ve % LOI değerleri [23, 24]

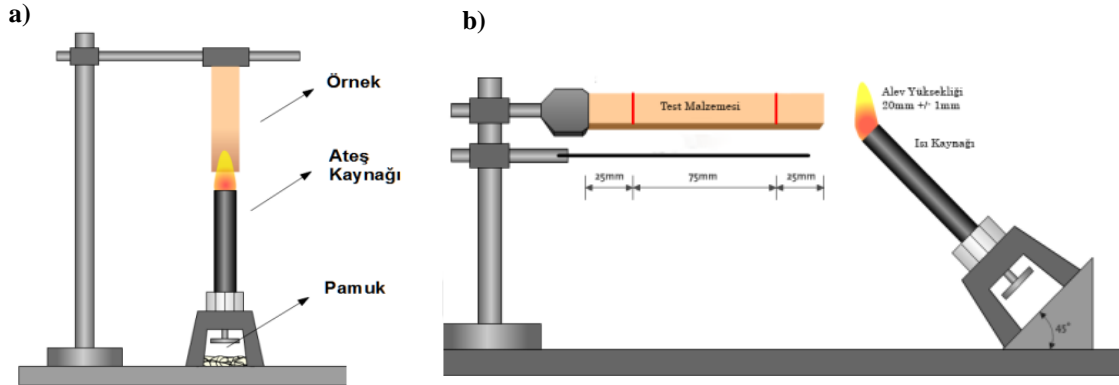
Polibütadien	18.3	Naylon	20
Selüloz	19	PET	20
PEO	15	PP	17.5
PS	18.3-19	PTFE	90-95
PMMA	16.6-18.2	PU	16.5
Karışık PE	19	Yumuşak PVC	14-35
SBR	16.9	Sert PVC	40-45

3.3 UL 94 Yanma Testi

UL 94 yanma testi Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Underwriters Laboratuvarları tarafından geliştirilmiştir. Prensip, ufak bir alev kaynağı tarafından alev maruz kalan bir polimerin yanma ve alev yayılma özelliklerini inceler. Genel olarak, cihaz ve malzemelerdeki plastik kısımların bir kaynak tarafından tutuşturulup sonrasında alev kaynağının uzaklaştırılmasının ardından yanma özelliklerinin incelenmesi için kullanılan faydalı bir testtir [25].

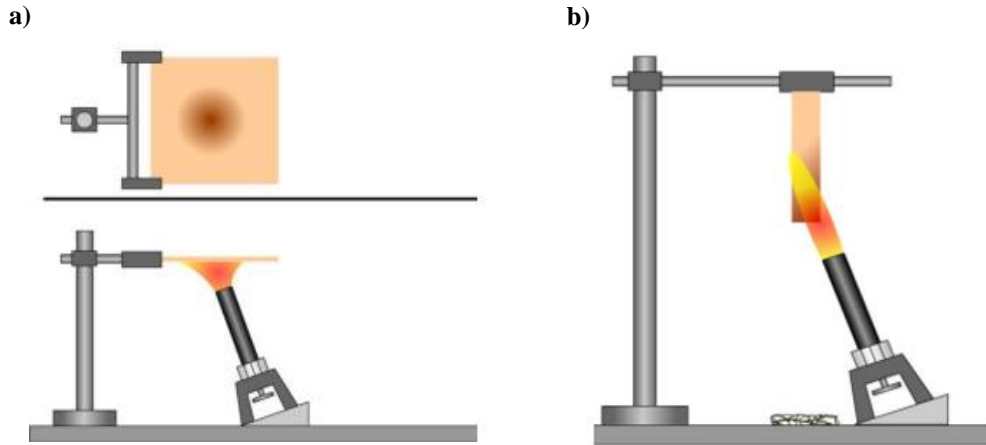
UL 94 testinin uygulanma yöntemine göre çeşitleri vardır. Bunlardan birisi, UL 94-V (dikey) (ASTM D3801–10) yanma testidir. İnce polimer örneklerinin yanma davranışını incelemek için kullanılır [26]. UL 94-V düzeneği, Şekil 4 a'da gösterildiği gibi, dikey test plakasının 10 saniye aralıklarla alev maruz bırakıldıktan sonra alevin uzaklaştırıldığı zaman pamuğa damlama yapıp yapmayacağı gözlenir. UL 94-HB (yatay) (ASTM D3801–10 ve ASTM D635–10) yanma testinde, yere paralel olan test plakasının ucunun 45 derecelik açı ile ısı kaynağının yaklaştırılıp 30 saniye ısı uygulanması esasına dayanır (Şekil 4 b). Bu testte malzemenin yatay bir şekilde alevi ne

miktarda yaydığı ölçülmektedir. Yatay numune, malzemenin ilk 5'te 1'lik kısmı yandıktan sonraki 5'te 3'lük kısmın ne kadar sürede yandığı raporlanır [27].



Şekil 4. UL-94 V (a) ve UL 94-HB (b) test düzenekleri [27]

Son olarak UL 94-5V testi de (ASTM D5048-09), malzemenin hem yanma hem de parlama sürelerini ve oluşan deliklerin yanı sıra yanan test numunesinin damlamasını değerlendiren iki aşamalı bir testtir. Şekil 5 a'da görüldüğü gibi birinci aşamada malzemeye zemine 20 derece açı ile alev kaynağı uygulanır. Bu işlem beş saniye aralıklarla beşer saniye süreyle beş kez uygulanır. Şekil 5 b'de görüldüğü gibi ikinci aşamada da aynı işlemler malzeme dikey olarak asıldığında tekrarlanır. Her aşama sonrası numune gözlenen değişiklikler rapor edilir [27].

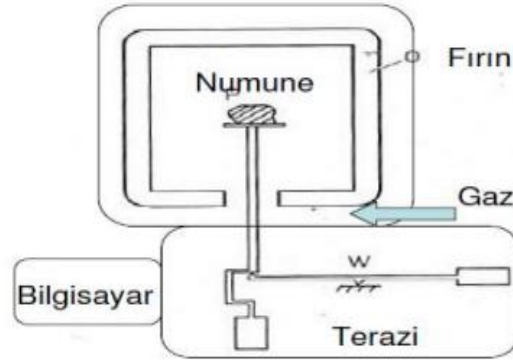


Şekil 5. UL-94 5V 1. test (a) ve UL 94-5V 2. test (b) test düzenekleri [27]

3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA (ASTM D3045 - 92 (2010)) genel olarak endotermik ve ekzotermik olayları, ısınma, soğutma ve bunlar gibi birçok işlem sırasında meydana gelen kütle kaybı ve/veya kütle kazanımlarını gözlemlemeye yarar. Polimerlerde, plastiklerde, laminantlarda, kompozitlerde yapıştırıcılarda, gıdada, boyada, ilaçta, kauçukta, petrolde kullanılan bir analiz yöntemidir. TGA analizinde, kontrollü bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlenir. Kütlelinin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya bozunma eğrisi olarak adlandırılır [28]. TGA cihazı Şekil

6'da gösterildiği gibi, bir fırın, duyarlı bir analitik termo terazi, inert veya reaktif gaz atmosferi temin etme sistemi ve cihazın kontrol edildiği, verilerin değerlendirildiği bir mikro işlemciye sahiptir [29].



Şekil 6. TGA cihazının şematik gösterimi [29]

Bu yöntemde numuneler, sabit N_2 atmosferi altında oda sıcaklığından $900^\circ C$ 'ye, bazı yeni TGA cihazlarında $1200^\circ C$ 'ye kadar $10^\circ C/dak.$ hızla ısıtılır. Bu analiz sayesinde hem polimerlerin bozulma sıcaklıkları hem de karbonlaşma verimleri tayin edilir. Karbonlaşma verimi, TGA analizinde $800^\circ C$ 'de bozunma sonucunda kalan karbonlaşmış kalıntının tüm malzeme ağırlığına oranının yüzdesi olarak ifade edilir. Genel olarak, malzemelerin yanmaya karşı dirençlerinin ölçümünde kullanılan bir analiz yöntemidir. Karbonlaşma verimi yüksek olan malzemeler yanmaya karşı daha dirençlidir [28].

IV. KULLANILAN ALEV GECİKTİRİCİLER

4.1 Halojen İçeren Alev Geciktiriciler

Halojen içeren alev geciktirici malzemeler, plastik sanayinde en çok kullanılan gruplardan biridir. Halojen içerikli bileşiklerin etkinliği içindeki I, Br, Cl ve F elementlerine bağlıdır. İyot içerikli bileşikler polimer işlenmesi sırasında kararlı olmadıkları için çabuk parçalandıklarından sanayide kullanımları kısıtlıdır. Buna karşın, flor içerikli bileşikler de çok kararlı ve parçalanması zordur. Alev geciktirici görevi görmek için brom ve klor içerikli bileşikler kullanılır. Brom içerikli bileşikler, klor içerikli bileşiklere göre daha etkili alev söndürücü etkiye sahiptir [30]. Tablo 2'de sık kullanılan bazı bromlu ve klorlu alev geciktirici örnekleri gösterilmiştir.

Halojenli alev geciktiriciler, katkı maddesi, reaktif ve polimerik olmak üzere üç genel sınıfa ayrılır. Katkı maddesi olarak, polimer işleme ekipmanlarında polimere karıştırılır, aynı zamanda stabilizatörler, pigmentler ve yardımcı kimyasallar gibi diğer bileşenler de eklenir. Bu tipik olarak polimerik alev geciktiriciler için de geçerlidir, ancak bu malzemeler polimerik yapıları nedeniyle düşük yüklenme ve daha az çevresel kaygı oluşturma avantajına sahiptir. Reaktif alev geciktiriciler, ya polimer omurgasına tepkimeye girerek ya da bunun üzerine aşlanarak polimerin bir parçası haline gelir [31].

Halojen içeren alev geciktiriciler, yanma sırasında, buhar fazında açığa çıkan radikal zincir mekanizmasına kimyasal olarak müdahale ederek iş görür. Bu alev geciktiriciler, tutuşmanın başlamasını önler veya geciktirir ve bir yangın başladığında yanma hızını yavaşlatır [32].

Tablo 2. Halojen içerikli alev geciktiriciler ve formülleri [32, 33]

Amonyum bromür NH ₄ Br	2,3–dibromo propil eter C ₆ H ₁₀ Br ₄ O	Dekabromodifenil oksit C ₁₂ Br ₁₀ O	Polipentabromobenzil akrilat (C ₁₀ H ₅ Br ₅ O ₂) _n
Tribromofenol C ₆ H ₃ Br ₃ O	Dekabromodifenil eter C ₁₂ Br ₁₀ O	Kloroparafınler C _X H _Y Cl _Z	Alisiklik klorlu bileşik C _n H _{2n-1} Cl
Tetrabromobisfenol-A C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂	Oktabromodifenil oksit C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	Pentabromodifenil eter C ₁₂ H ₃ Br ₅ O	Hekzabromosiklododekan C ₁₂ H ₁₈ Br ₆

Son yıllarda brom ve klor içeren bu malzemelerin canlılar ve çevre üzerinde zararlı etkileri olduğu için kullanımı periyodik olarak kısıtlanmıştır. Günümüzde bu malzemeler yerine halojen bileşiklerinin geri dönüşümünün sağlandığı veya halojen içermeyen alev geciktiricilerin ortaya koyulduğu çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır [34, 35].

4.2 Hidroksit İçeren İnorganik Alev Geciktiriciler

İnorganik katkı maddelerine örnek, alüminyum hidroksit (Al(OH)₃), magnezyum hidroksit (Mg(OH)₂), antimon trioksit, huntit ve hidromanyezit, nanokil, çinko borat ve zirkonyum fosfat verilebilir. Son yıllarda, alüminyum hidroksit (Al(OH)₃) ve magnezyum hidroksit (Mg(OH)₂), hidroksit içeren inorganik alev geciktiriciler arasında en yaygın olarak kullanılanlardır. Düşük maliyetle üretilebilir olmalarından ve kolay işlenebilir olmalarından dolayı kompozit malzemelerde alev geciktirici katkı maddeleri içerisinde büyük bir öneme sahiptir. Bu tür inorganik alev geciktiriciler, yapılarında bulundukları suyu yüksek ısıya (150-400°C) maruz kaldığında açığa çıkarırlar ve soğutma etkisi ile yanmayı durdururlar. Ayrıca açığa çıkan su, buhar fazındaki yanabilen gaz ürünlerin konsantrasyonunu seyreltmektedir ve dolayısıyla yanma esnasında dumanın miktarını azaltır [5, 36-38].

Hidroksit bazlı inorganik katkı maddelerinin en büyük dezavantajı, etkili bir alev geciktirici olması için %35-65 gibi çok yüksek bir oranda polimer içerisine yükleme yapılması gerektiğidir. Bu yüksek yüklemeler polimerin mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Buna karşılık, yüksek yükleme ile kullanımında mevcut yanıcı polimerik malzeme miktarı doğal olarak az kullanılır [39, 40]. Ayrıca, hidroksit bazlı alev geciktiriciler ile polimer ara yüzey uyumluluğunu arttırmak için yüzey modifikasyonları da yapılabilir. İyileştirilmiş ara yüzey uyumluluğu ile alev/duman özellikleri, mekanik özellikler ve elektriksel özellikler gibi polimerin bazı spesifik özellikleri iyileştirilebilir [41].

Zhang ve ark. [42], düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve etilen vinil asetat (EVA) kopolimer karışımlarında alev geciktirici katkı maddesi olarak alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit kullanımını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada nanokil (organokil) ve yangın geciktiricilerin etkisi ile polimer karışımın alev geciktirici özelliği iyileştirilmiştir. Chen ve ark. [43], magnezyum hidroksiti (MH) silan ve silikon yağı ile modifiye ederek PP kompozit eldesinde kullanmışlardır. Modifiye edilen MH ile hazırlanan PP/MH kompozitin ara yüzey uyumu ve mekanik özellikleri iyileştirilmiştir. Ayrıca, PP/MH kompozit malzemenin termal kararlılığının arttığı, alev geciktiriciliğinin iyileştirildiği ve LOI değerinin arttığı rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada Ai ve ark. [44], epoksi reçine içinde magnezyum hidroksitin yükleme dozajını ve maliyetini azaltmak için bor esaslı bir organik bileşik kullanmıştır. Kullandıkları bu organik/inorganik alev geciktiricinin iyi sinerjik etkiler oluşturduğu ve alev geciktirme performansının yükseldiği görülmüştür.

4.3 Azot İçeren Alev Geciktiriciler

Azot içeren alev geciktiriciler yanma sırasında çevreye inert gaz salınımı sağlayarak yangın ortamında gaz fazındaki oksijen konsantrasyonunu azaltırlar ve yanma sürecini yavaşlatırlar. Yün, ipek, deri vb. gibi azot içeren doğal polimerler yangına dayanıklılık gösterir. Bu nedenle, bazı azot içeren organik bileşikler, polimerlerde yangına dayanıklılık özellikleri göstermek için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [45, 46].

Alev geciktiriciler olarak başlıca ilgi konusu olan nitrojen bileşikleri melamin, guanidin ve bunların türevleridir. Heterosiklik azotlu bir bileşik olan melamin 345 °C'lik yüksek bir erime sıcaklığına sahiptir. Melamin yüksek sıcaklıklarda endotermal olarak ayrışır, yani yanma sırasında ısı alıcı gibi davranır ve yanıcı olmayan N_2 , NH_3 , CO_2 , H_2O gibi gazları salar. Ayrıca, melamin, melem ve melon gibi güçlü bir kömür yapısı üreterek termal olarak kararlı yoğunlaştırılmış bileşikler de oluşturur. Melamin, ulaşım araçlarında mobilya ve döşemelerde esnek poliüretan köpükler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca polyamid 6 ve polyamid 6,6'da melamin siyanürat (MC) kullanılmaktadır. Ayrıca kablolarda çinko veya alüminyum içeren melamin polifosfatlar kullanılmaktadır [47-49].

Son yıllarda, azot ile sinerjik etki oluşturan fosfor bileşiklerinin birlikte kullanımına ağırlık verilmiş ve şişen alev geciktiriciler (IFR) geliştirilmiştir [50, 51]. Örneğin, Hu ve ark. [52], kömürleştirici ajan olarak sentezledikleri yeni bir triazin türevinin karakterizasyonunu yapmışlar ve alev geciktirici özelliğini incelemişlerdir. Sentezlenen azot içerikli alev geciktirici, amonyum polifosfat ile birlikte kullanıldığında azot ve fosfor elementleri arasındaki sinerjiden dolayı, polietilenin (PE) alev geciktirici davranışını iyileştirdiği görülmüştür. Qian ve ark. [53], geliştirdikleri yeni bir fosfor, nitrojen ve silikon içerikli organik/inorganik şişen alev geciktirici sistemi epoksi reçinelerin alev geciktiriciliği üzerindeki performanslarını incelemişlerdir. Farklı bir çalışmada, Wang ve ark. [54], yeni bir fosfor-azot şişen alev geciktirici sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Sentezledikleri bu alev geciktirici katkı maddesini poliüretan köpüklerde (PÜK) kullanmışlardır. Sonuçta, şişen alev geciktirici malzemenin kömürleşmiş yüzey tabakası oluşturarak PÜK'ün ayrışmasını yavaşlattığı ve gaz ile yoğunlaşmış faz arasındaki ısı ve kütle transferini engelleyerek fiziksel bir bariyer görevi gördüğü rapor edilmiştir. Çok yakın zamanda, Zheng ve ark. [55], poliamid 6'nın (PA6) alev geciktiriciliğini geliştirmek için yeni bir fosfor-azot içerikli katkı maddesi kullanmışlardır. Çift vidalı ekstruderde hazırlanan PA6 kompozitlerinin yanmazlık testlerinde, fosfor-azot içerikli alev geciktiricilerin eklenmesi PA6'nın alev geciktiriciliğini arttırmıştır.

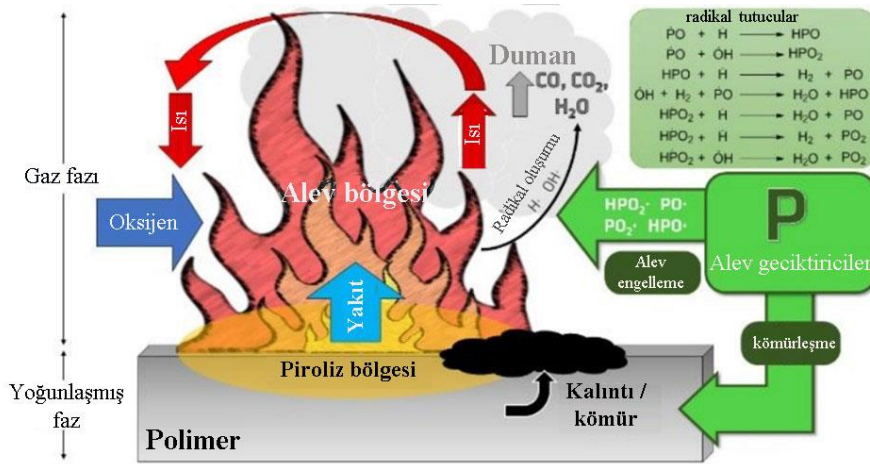
4.4 Fosfor İçeren Alev Geciktiriciler

Fosfor içeren alev geciktiriciler, yanma sırasında koruyucu kömür oluşturması nedeniyle, uzun zamandır halojenli alev geciktiricilerin yerine kullanılmaktadır [56, 57]. Yanma esnasında, fosfor içeren bileşikler alev ile etkileşerek fosforik asit oluşturur, daha sonra fosforik asit dimerleşerek su molekülleri açığa çıkar ve pirofosfat yapıları oluşur. Açığa çıkan su moleküllü gaz fazını seyrelterek yanmaya sebep olan oksitleyicilerin konsantrasyonunu azaltır (Şekil 7). Tablo 3'te sanayide sık kullanılan fosfor içerikli alev geciktiricilere örnek verilmiştir [58, 59].

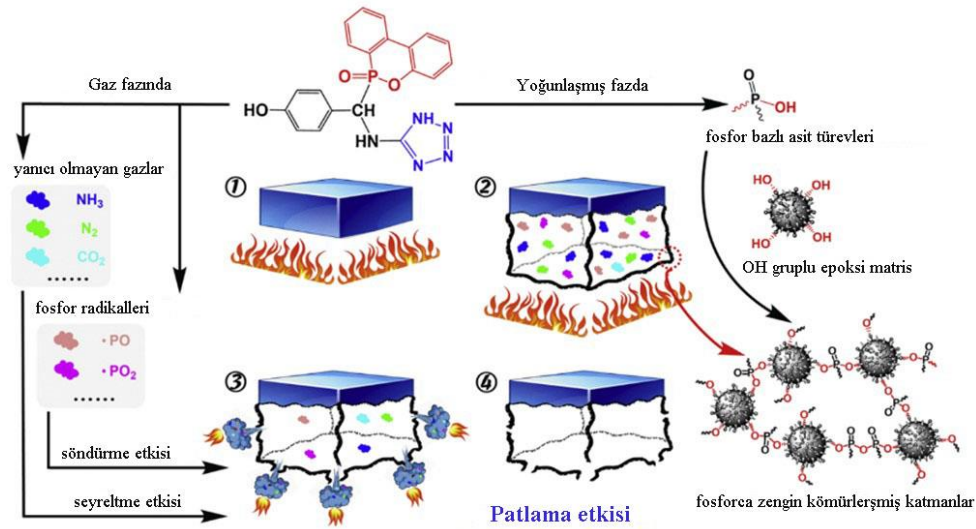
Tablo 3. Fosfor içeren alev geciktiriciler ve formülleri [59, 60]

Triaril fosfat $Ar_3OP(OR)_3$	Trikloropropil fosfat $C_9H_{18}O_4Cl_3P$	Trietil fosfat $C_6H_{15}O_4P$	Dimetil metilfosfonat $CH_3PO(OCH_3)_2$
Metal fosfinat $M(H_2PO_2)_x$	Amonyum polifosfat $[NH_4PO_3]_n(OH)_2$	Sikloalifatik fosfat $(C_nH_{2n-1})_3(PO_4)_2$	Alüminyum dietilfosfinat $((C_2H_5)_2PO_2)_3Al$
Fosforik asit H_3PO_4	Organik fosfinat O_2PR_3	Fosfin oksit OPR_3	Fosfonat ester $O=P(OR)_3$
DOPO $C_{12}H_9O_2P$	Kırmızı fosfor P	Trifenil fosfat $C_{18}H_{15}O_4P$	Tris(kloropropil)fosfat $C_9H_{18}Cl_3O_4P$

Fosfor içeren alev geciktiriciler inorganik veya organik olabilir [61]. En yaygın olarak kullanılan inorganik bileşikler kırmızı fosfor ve amonyum polifosfattır. İkincisi, esas olarak şişen formülasyonlarda kullanılır. Alev geciktirici özellikler sergileyen organik fosfor içeren bileşikler daha çoktur. Yaygın olarak kullanılan üç ana organik fosfor dolgu grubu vardır: fosfinatlar, fosfonatlar ve fosfat esterler. Trietil fosfat, pratikte polyester laminatların alev geciktiriciliğini arttırmak için ve selülozlerde kullanılan organik bir fosfattır. Pentaeritritol yapısının kömür oluşturma yeteneğinden yararlanan pentaeritritol fosfatlar gibi sikloalifatik fosfatlar da kullanılır. Aril fosfatlar, ek bir organik fosfat grubu içerir. Trifenil fosfat bu grubun bir temsilcisidir; polifenilen oksit-yüksek etkili polistiren ve akrilonitril bütadien stiren(ABS)-polikarbonat karışımları gibi mühendislik termoplastikleri için alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılır. ABS-polikarbonat karışımlarının (ayrıca termoplastik polyesterler, poliamidler ve polikarbonatların yanı sıra) alev geciktiriciliğinin iyileştirilmesi, "aromatik difosfatlar" ailesinin bir üyesi, tam olarak tetrafenil resorsinol difosfat ile de sağlanabilir. Fosfonatlara dönersek, dimetil metilfosfonat, alüminyum trihidroksit (ATH) dolgulu polyester reçinelerinde alev geciktirici olarak kullanılır. Öte yandan, fosfinatlar sınıfına ait alüminyum dietilfosfinat, poliamidlerin ve epoksilerin alev dayanımını iyileştirmek için bir melamin ile kombinasyon halinde kullanılır. Yukarıda bahsedilen bileşiklerin yanı sıra, halojenli fosforlu alev geciktiriciler, hem halojen hem de fosfor bileşenlerinin özelliklerini bir araya getirdikleri için yaygın olarak kullanılan bir grubu oluşturmaktadır. Bu kategorideki bileşiklere iki örnek, tris(kloropropil)fosfat ve tris(2-kloroetil)fosfattır [1, 58-60, 62].

**Şekil 7.** Polimerik bir malzemenin alev alması ve fosfor bazlı alev geciktirici kullanımının rolü [58]

Fosfor içeren alev geciktiriciler arasında; 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren 10-oksit (DOPO) grubu, yüksek termal stabilitesi, iyi oksidasyonu, hidroliz direnci ve yüksek verimli alev geciktirmesi nedeniyle oldukça popüler bir yapıdır. Aktif P-H bağına dayalı olarak, DOPO'nun çeşitli monomere kimyasal olarak dahil edilmesi, yeni fosfor içerikli alev geciktiricilerin hazırlanmasında önemli bir strateji haline gelmiştir. DOPO'nun türevlerinin hazırlanması, nükleofilik katılma ve moleküler yeniden düzenleme ile gerçekleşir [56, 63-67]. Bazı araştırmacılar DOPO ve türevlerinin alev geciktirme mekanizmasını, düşük molekül ağırlıklı fosfor içeren türlerin serbest bırakılması ve bunların alevde H ve OH radikallerini tutmasıyla açıklamışlardır [68]. Wang ve ark. [69] tarafından yüksek verimli alev geciktirici aktiviteye sahip yeni bir DOPO bazlı tetrazol türevi sentezlenmiş ve epoksi reçinesinin alev geciktiriciliğini iyileştirmek için birlikte sertleştirme ajanı olarak epoksi matrisine dahil edilmiştir. Sentezlenen epoksi termosetlerin alev geciktirici mekanizması, termo-oksidatif bozunması ve piroliz davranışlarının yanı sıra epoksi termosetlerin artık kömürünün morfolojisi ve yapısı analiz edilerek kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. DOPO fonksiyonlu epoksi termoset hem gaz hem de yoğunlaştırılmış fazda yüksek verimli alev geciktirici aktivite göstermiştir. Gaz fazında, fosfor radikallerinin söndürme etkisi ve yanıcı olmayan gazların seyreltici etkisi, yoğunlaştırılmış fazda ise; fosfor bazlı asit türevleri ile epoksi matris arasındaki yoğunlaştırılmış reaksiyondan kaynaklı şişen fosforca zengin kömür tabakalarının bariyer oluşturması etkili olmuştur. Ayrıca, UL-94 testi sırasında fosfor radikalleri ve yanıcı olmayan gazların kapalı kömür tabakalarının yüzeyinden yoğun şekilde salınmasından kaynaklı ilginç bir patlama etkisi görülmüştür (Şekil 8).



Şekil 8. DOPO fonksiyonlu epoksi termosetinin alev geciktirici mekanizması ve patlaması [69]

V. KENDİLİĞİNDEN YANMAZLIK ÖZELLİĞİ GÖSTEREN POLİMERLER

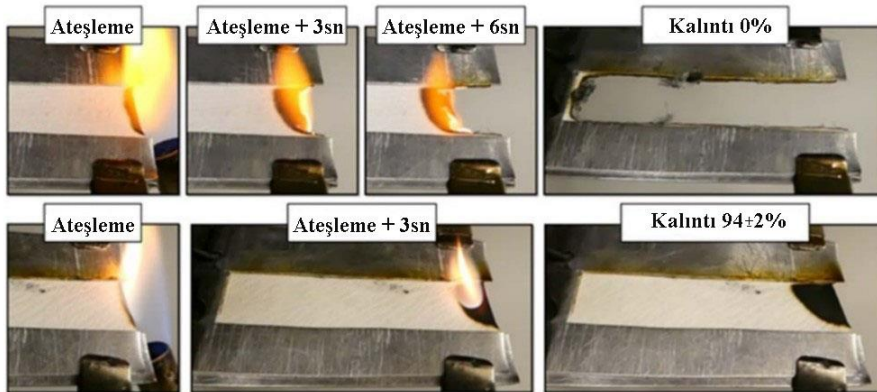
Alev geciktirici polimer malzemelerin geliştirilmesinde, mevcut polimerlere alev geciktirici katkı maddelerinin eklenerek kullanımı oldukça yaygındır. Bir diğer yöntem de, alev geciktiriciyi polimer zincirine kovalent olarak bağlamak için reaktif formunda kullanmaktan ibarettir. Bu yöntemde, alev geciktiriciler (çoğunlukla reaktif halojenli veya fosfor bazlı moleküller) monomere kovalent olarak bağlanarak direkt polimerizasyona tabii tutulabilir, başlatıcıya eklenerek zincir uzatıcılar gibi davranarak direkt polimerleştirilebilir ya da sentezlenmiş polimerlere post-modifikasyon (aşılama) yapılarak yapıya dahil edilir. Elde edilen malzemenin, moleküler

düzeyde alev geciktirici ajanı polimer içerisinde homojen olarak dağılır [8, 70-72]. Polimer içerisine alev geciktirici etki gösteren moleküllerin kimyasal modifikasyonu, yapıdan alev geciktirici katkı maddelerinin göçünü engellemesi ve opak olmayan alev geciktiricilerin gelişmesine olanak sağlayacağı için umut vericidir. Ayrıca; bu yöntem ile, polimer içerisinde heterojen alev geciktirici katkı maddelerinin varlığından kaynaklanan mekanik özelliklerdeki bozulma önenebilir ve polimerin işlenebilirliği ve şeffaflığı iyileştirilebilir [6, 7, 73].

Literatürde, Eren ve ark.'nın, halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) ile sentezlenmiş fosfor içerikli alev geciktirici polimer çalışmaları mevcuttur. Bir çalışmada, fosfonat esteri veya fosfonik asit esaslı homo ve blok kopolimerler sentezlemişler ve kendi içinde ısıl kararlılıklarını kıyaslamışlardır. Sonuçta, alev geciktirici başka bir katkı maddesi olmaksızın polimerlerin kendiliğinden yanmazlık özelliği gösterdiği açıklanmıştır [9]. Daha sonraki yıllarda çalışmalarını genişletmiş ve aromatik grupları da çalışmalarına ekleyerek, fosfor ve aromatik grup içerikli yeni ROMP kopolimerleri sentezlemişler ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda, polimerlerdeki fosfor içeriği, termal özellikler üzerinde belirgin bir etki göstermiş ve aromatik gruplar da hava oksidasyonu üzerinde sinerjik kömürleşme etkisi oluşturmuştur [74]. Aynı araştırma grubunun, fosfor ve fenil bazlı ROMP polimerlerini şişen alev geciktirici katkı maddesi olarak, oktafenil-çok yüzü oligomerik silseskioksanın (POSS) ve polipropilen (PP) karışımında eritilerek kompozit yapımında kullandığı da görülmektedir. Termal özelliklerin incelendiği bu çalışmada, fosfor ve fenil içeren polimerlerin PP kompozitlerinin yanıcılığını optimize etmede oldukça güçlü katkı maddeleri olduğu kanıtlanmıştır [75].

Çakmakçı ve ark. [76], organik-inorganik hibrit materyalleri hazırlamak için fonksiyonel silika nanopartiküllerini DOPO ile fonksiyonlandırmıştır. Sonrasında, Hazırlanan DOPO fonksiyonlu nanosilika parçacıkları ile organik matris arasında bağlama maddesi olarak kullanılan bir bismaleimid reçinesi yardımıyla kimyasal olarak eklenmiştir. Sonuçta, sentezlenen hibrit kaplamaların termal özellikleri ve alev geciktiriciliği iyileştirilmiştir. Kaplamanın alev geciktiriciliğinin artmasında, fosfor, azot ve silikonun sinerjik etkisinin etkili olduğu gözlenmiştir.

Grubb ve ark. [77], alev dayanıklı polimerik malzemelerin hazırlanması için sentezledikleri polimere fosfor gruplarını aşılamışlardır. Şekil 9'da görüldüğü gibi alev geciktirici polimer ile kaplanmayan kağıdın kolayca tutuştuğu ve güçlü alevlerle tamamen yandığı ve testin sonunda hiçbir kalıntı bırakmadığı görülmüştür. Alev geciktirici polimer ile kaplanan kağıdın ise, alev uygulamasından ortalama 3 saniye içinde kendi kendine sönmeye davranışı gösterdiği ve yaklaşık % 94 gibi bir kısmının yanmadan kaldığı rapor edilmiştir.



Şekil 9. İşlenmemiş laboratuvar filtre kağıdı (üstte) ile fosfor grupları içeren polimer ile kaplanmış filtre kağıdının (altta) tutuşabilirlik testlerini gösteren anlık görüntüler [77]

Fan ve ark. [78], sentezledikleri poliamide (PA6) silikon (polidifenilsiloksan) içerikli bir alev geciktiriciyi kovalent olarak bağlamışlardır. Ayrıca, sentez aşamasında hem PA6 ve silikon için “zincir bağlayıcı” görevi için, hem de yanmadan sonra kömürleşme kapasitesini arttırmak için etilen glikol (EG) eklenmiştir. Yapılan çalışmada yanma sonrası kömür kalıntıları ve piroliz uçucuları araştırıldıktan sonra, polimer içindeki silikonun zengin koruyucu tabaka oluşumunda, piroliz uçucularının difüzyonunu azaltarak ve ısı transferini kısıtlayarak alev geciktirmede temel faktör olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, silikonun kütle kaybının yanı sıra polimer eriyiklerinin damlamasını önlediği rapor edilmiştir.

Farklı bir çalışma olarak, Shan ve ark. [79], tiyazol fonksiyonlu benzoksazinlerin sentezini ve yanıcılığını araştırmıştır. Okzazin reaksiyonu yoluyla olağan polimerizasyona ek olarak tiyazol halkasının karbon-karbon çift bağının neden olduğu çapraz bağlanma ile sentezlenen reçine, heterosiklik halkaları ve çapraz bağları nedeniyle büyük alev geciktirici özellikler sergilemiştir. Ayrıca, halojenli ve/veya fosforlu gruplar kullanılmadan yanıcı olmayan bir polimer olarak iyi bir aday olabileceği değerlendirilmiştir. Wang ve ark. [80] da benzer şekilde benzoksazin sentezi ve yanıcılığı üzerine çalışma yapmıştır. Yapılan araştırmada furfurilamin ve desoksiyanisoinden türetilmiş yüksek performanslı benzoksazin monomeri (BHDB-Bz) ve kontrol numunesi olarak bisfenol A bazlı (BPA-Bz) sentezlenmiştir. Desoksiyanizoin yapısının mükemmel karbonizasyon kapasitesinden yararlanan poly(BHDB-Bz), %40.0'luk yüksek bir LOI değeri ile olağanüstü alev direnci sergilerken, poly(BPA-Bz) %28,0 LOI değeri vermiştir. Bu nedenle, furfurilamin ve desoksiyanisoin kombinasyonunun, yüksek performanslı, yüksek termal direnç ve yangın güvenliği uygulamaları için umut verici bir aday olduğu değerlendirilmiştir.

IV. SONUÇLAR

Polimer malzemelerin günlük hayatımızda yoğun olarak kullanımı, başlıca hafif olmaları ve kolay işlenebilir olmalarından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, polimerler, nispeten yüksek yanıcılıklarıyla da bilinirler; çoğu zaman yanma sırasında aşındırıcı veya zehirli gaz ve duman üretimi gerçekleşir. Polimerlerin alev geciktirici davranışlarını iyileştirmek, polimerlerin kullanım alanlarını genişletmek için önemli bir parametredir.

Halojenli katkı maddeleri gibi çeşitli alev geciktirici katkı maddeleri, çevre üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle aşamalı olarak kullanımdan kaldırılırken, polimerlerin yangına tepkisi ve yangına dayanıklılık performansları açısından güvenlik gereksinimleri giderek artmaktadır. Bu nedenle şimdiki çaba, polimer malzemeler için etkili ve çevre dostu alev geciktirici sistemler geliştirmekten ibarettir.

Halojenli olmayan yangın geciktirici katkı maddeleri arasında fosfor ve azot bazlı bileşiklerin birlikte kullanıldığında sinerjik etki göstererek alev yayılmasının kontrolünde önemli bir ilerleme sağlamaktadır. Öte yandan, alüminyum, magnezyum, silikon ve bunların hidroksitleri veya oksitleri dahil olmak üzere inorganik alev geciktiriciler, alev geciktirmede hala önemli rol oynarlar.

Fiziksel olarak eklenen bu alev geciktiricilerin yapıdan sızması çevre kontaminasyonu ve biyolojik birikimi için önemli bir problemdir. Ayrıca, eklenen inorganik tuzlar polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini tehlikeye atarlar. Alev geciktiricilik için popüler olan diğer yol, alev geciktirici elementleri molekül zincirlerine kimyasal olarak dahil etmektir.

Son incelemeler, kovalent olarak bağlanmış fosfor başta olmak üzere azot ve silikon içerikli polimerlerin hazırlanmasını ve özelliklerini tartışmaktadır. Bu bileşikler monomer olarak kullanılıp direkt polimerizasyonu gerçekleştirilir ya da yüzey aşılama ile polimer zincirlerine dahil edilir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda polimerlere katkı maddesi konulmadan polimerin kendiliğinden alev geciktirici özellik göstermesi gerçekleştirilir. “Yanmaz polimerler” diye adlandırılan bu yeni sentetik yöntemde katkı maddelerinin polimer zincirlerine dahil edilmesi ile, işleme sırasında veya zamanla matris sızıntısı olmadan homojenlik sağlanır.

KAYNAKLAR

- [1] 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. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00018-7)
- [2] Sinha Ray S, Kuruma M (2020) Polymer combustion and flame retardancy, In: *Halogen-Free Flame-Retardant polymers*. Springer International Publishing ss 5-9.
- [3] Gu L, Chen G, Yao Y (2014) Two novel phosphorus–nitrogen-containing halogen-free flame retardants of high performance for epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* 108:68-75. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.030>
- [4] Lewin M (1998) Physical and chemical mechanisms of flame retarding of polymers. *Fire Retardancy of Polymers*: Elsevier, ss 3-32.
- [5] Akdoğan E, Tarakçılar AR, Topcu M, Yurtseven R (2015) Alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit katkısının termoplastik poliüretan malzemelerin mekanik özelliklerine etkisi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 21 (8):376-380. <https://doi.org/10.5505/pajes.2015.24572>
- [6] Vahabi H, Sonnier R, Ferry L (2015) Effects of ageing on the fire behaviour of flame-retarded polymers: A review. *Polymer International* 64(3):313-328. <https://doi.org/10.1002/pi.4841>
- [7] Vahabi H, Laoutid F, Mehrpouya M, Saeb MR, Dubois P (2021) Flame retardant polymer materials: An update and the future for 3D printing developments. *Materials Science Engineering: R: Reports* 144:100604. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100604>
- [8] Mincheva R, Guemiza H, Hidan C, Moins S, Coulembier O, Dubois P, Laoutid F (2019) Development of inherently flame—retardant phosphorylated PLA by combination of ring-opening polymerization and reactive extrusion. *Materials* 13(1):13. <https://doi.org/10.3390/ma13010013>
- [9] Eren T, Aşçı A (2015) Synthesis and characterization of phosphonate based polynorbornene polymers derived from romp (ring opening metathesis polymerization) method and investigation their flame retardant properties. *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi* 33(4):615-625. <https://eds.yildiz.edu.tr/sigma/>
- [10] Yıldırım S, Çelik E (2014) Alev Geciktirici Huntit ve Hidromanyezit Nanopartikül Takviyeli Polimetrik Kompozit Kaplamalar. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 14 (3):387-393.

- [11] Velencoso MM, Battig A, Markwart JC, Scharrel B, Wurm FR (2018) Molecular firefighting—how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy. *Angewandte Chemie International Edition* 57 (33):10450-10467. <https://doi.org/10.1002/anie.201711735>
- [12] Katircioğlu-Bayel D (2018) Alev geciktirici mineral dolgu maddeleri. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 7 (3):1175-1179.
- [13] Çakmakçı E, Güngör A (2013) Preparation and characterization of flame retardant and proton conducting boron phosphate/polyimide composites. *Polymer Degradation and Stability* 98 (5):927-933. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2013.03.003>
- [14] Gao C, Wang L, Lei Z, Yang L, Xu X, Guo X (2017) Property of intrinsic flame retardant epoxy resin cured by functional magnesium organic composite salt and diethylenetriamine. *Fire Materials* 41 (2):180-192. <https://doi.org/10.1002/fam.2377>
- [15] Weil ED, Zhu W, Patel N, Mukhopadhyay SM (1996) A systems approach to flame retardancy and comments on modes of action. *Polymer Degradation and Stability* 54 (2-3):125-136. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00036-5)
- [16] Wang X, Kalali EN, Wan J-T, Wang D-Y (2017) Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials. *Progress in Polymer Science* 69:22-46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.001>
- [17] Nelson GL (1995) Fire and polymers: An overview. *Fire and Polymers II* ss 1-26.
- [18] Sinha Ray S, Kuruma M (2020) Flame-retardancy testing. In: *Halogen-Free Flame-Retardant Polymers*. Cham: Springer International Publishing ss 11-14.
- [19] Weil ED, Patel NG, Said MM, Hirschler MM, Shakir S (1992) Oxygen index: Correlations to other fire tests. *Fire and Materials* 16 (4):159-167. <https://doi.org/10.1002/fam.810160402>
- [20] Wan L, Deng C, Zhao Z-Y, Chen H, Wang Y-Z (2020) Flame retardation of natural rubber: strategy and recent progress. *Polymers* 12 (2):429. <https://doi.org/10.3390/polym12020429>
- [21] Akkurt S (2007) Plastik malzeme bilimi teknolojisi ve kalıp tasarımı. Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [22] Erdem S (2008) Çatıda kullanılan polimer kökenli levhaların karşılaştırmalı analizi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, İstanbul, Turkey.
- [23] Lomakin SM, Zaikov GE (2003) Modern polymer flame retardancy. *VSP Vol. 16*.
- [24] Öz MK (2006) Yanmaya karşı dirençli (FR) ve katyonik boyalarla boyanabilen (CD) polyester üretimi ve bu polyesterin elyaf prosesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, Turkey.
- [25] Marti J, Idelsohn SR, Oñate E (2018) A finite element model for the simulation of the UL-94 burning test. *Fire Technology* 54 (6):1783-1805. <https://doi.org/10.1007/s10694-018-0769-0>
- [26] Morgan AB, Bundy M (2007) Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. *Fire Materials: An International Journal* 31 (4):257-283. <https://doi.org/10.1002/fam.937>
- [27] Group P (2020) https://www.pegotester.com/horizontal_and_vertical_flame_test_UL94.html. Erişim 26 Haziran 2022.

- [28] Prime RB, Bair HE, Vyazovkin S, Gallagher PK, Riga A (2009) Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals Applications* ss 241-317.
- [29] Kobal A (2017) Karakterizasyon teknikleri. malzeme üretim laboratuvarı II <https://silo.tips/download/karakterizasyon-teknikleri-malzeme-retim-laboratuvar-ii>. Erişim 26 Haziran 2022.
- [30] Hüseyin A, Üreyen ME, Kılıç A, Sağlam AE, Demir A (2019) Güç tutuşur polipropilen polimeri ve lif uygulamalarında son gelişmeler ve gelecek beklentileri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi* 24 (2):609-632. <https://doi.org/10.17482/uumfd.479415>
- [31] Mack AG (2004) Flame retardants, halogenated. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (Ed.). <https://doi.org/10.1002/0471238961.0801121516052020.a01.pub2>
- [32] Morose G (2006) An overview of alternatives to tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD). Lowell Center for Sustainable Production, University of Massachusetts, Lowell. <http://sustainableproduction.org/downloads/AternativestoTBBPAandHBCD.pdf>
- [33] Kaya M, Oz D (1999) Mineral esaslı alev geciktirici ve duman bastına katkı maddeleri. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye*, 14-15.
- [34] Acton QA (2013) *Heavy metals. Advances in Research and Application: 2013 Edition*.
- [35] Chen X, Jiao C, Wang Y (2009) Synergistic effects of iron powder on intumescent flame retardant polypropylene system. *Express Polymer Letters* 3 (6):359-365. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.45>
- [36] Hollingbery L, Hull TR (2010) The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite–A review. *Polymer Degradation and Stability* 95 (12):2213-2225. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.019>
- [37] Aydın DY, Gürü M, Ayar B, Çakanyıldırım Ç (2016) Bor bileşiklerinin alev geciktirici ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği. *Journal of Boron* 1 (1):33-39.
- [38] Zhang G, Lin X, Zhang Q, Jiang K, Chen W, Han D (2020) Anti-flammability, mechanical and thermal properties of bio-based rigid polyurethane foams with the addition of flame retardants. *RSC Advances* 10 (53):32156-32161. <https://doi.org/10.1039/D0RA06561G>
- [39] Morgan AB, Wilkie CA (2014) *Non-halogenated flame retardant handbook*. 1st Edition, Wiley-Scrivener, New Jersey, ABD.
- [40] Le Bras M (2005) *Fire retardancy of polymers: new applications of mineral fillers*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- [41] Murphy J (2001) Chapter 10-modifying specific properties. Flammability -flame retardants. In: J. Murphy, editor. *Additives for Plastics Handbook (Second Edition)*. Amsterdam: Elsevier Science, ss 115-140.
- [42] Zhang J, Hereid J, Hagen M, Bakirtzis D, Delichatsios MA, Fina A, Castrovinci A, Camino G, Samyn F, Bourbigot S (2009) Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE. *Fire Safety Journal* 44 (4):504-513. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2008.10.005>
- [43] Chen X, Yu J, Guo S (2006) Structure and properties of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide. *Journal of Applied Polymer Science* 102 (5):4943-4951. <https://doi.org/10.1002/app.24938>

- [44] Ai L, Chen S, Zeng J, Yang L, Liu P (2019) Synergistic flame retardant effect of an intumescent flame retardant containing boron and magnesium hydroxide. ACS Omega 4 (2):3314-3321. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03333>
- [45] Dede M (2016) Dopa içeren monomerlerin sentezi, karakterizasyonu ve poliester, poliüretan formülasyonunda kullanılarak alev geciktirici özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] Horacek H, Grabner R (1996) Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds. Polymer Degradation and Stability 54 (2-3):205-215. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00045-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00045-6)
- [47] Levchik SV, Weil ED (2008) New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams. Polymer international 57 (3):431-448. <https://doi.org/10.1002/pi.2282>
- [48] Liang S, Neisius NM, Gaan S (2013) Recent developments in flame retardant polymeric coatings. Progress in Organic Coatings 76 (11):1642-1665. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.07.014>
- [49] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta J-M, Dubois P (2009) New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. Materials Science and Engineering: R: Reports 63 (3):100-125. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>
- [50] Deng C-L, Du S-L, Zhao J, Shen Z-Q, Deng C, Wang Y-Z (2014) An intumescent flame retardant polypropylene system with simultaneously improved flame retardancy and water resistance. Polymer Degradation and Stability 108:97-107. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.008>
- [51] Zhu ZM, Wang LX, Lin XB, Dong LP (2019) Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant and its application in epoxy resin. Polymer Degradation and Stability 169:108981. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108981>
- [52] Hu XP, Li WY, Wang YZ (2004) Synthesis and characterization of a novel nitrogen-containing flame retardant. J. Appl. Polym. Sci. 94 (4):1556-1561. <https://doi.org/10.1002/app.20792>
- [53] Qian X, Song L, Bihe Y, Yu B, Shi Y, Hu Y, Yuen RKK (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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.029>
- [54] Wang C, Wu Y, Li Y, Shao Q, Yan X, Han C, Wang Z, Liu Z, Guo Z (2018) Flame-retardant rigid polyurethane foam with a phosphorus-nitrogen single intumescent flame retardant. Polym Adv. Technol. 29 (1):668-676. <https://doi.org/10.1002/pat.4105>
- [55] Zheng T, Wang W, Liu Y (2021) A novel phosphorus-nitrogen flame retardant for improving the flame retardancy of polyamide 6: Preparation, properties, and flame retardancy mechanism. Polymers for Advanced Technologies 32 (6):2508-2516. <https://doi.org/10.1002/pat.5281>
- [56] Xie C, Zeng B, Gao H, Xu Y, Luo W, Liu X, Dai L (2014) Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a novel reactive phosphorous-containing curing agent. Polymer Engineering & Science 54 (5):1192-1200. <https://doi.org/10.1002/pen.23642>

- [57] Liu YL (2001) Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac. *Polymer* 42 (8):3445-3454. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00717-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00717-5)
- [58] Velencoso MM, Battig A, Markwart JC, Schartel B, Wurm FR (2018) Molecular firefighting-how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy. *Angew Chem Int Ed Engl* 57 (33):10450-10467. <https://doi.org/10.1002/anie.201711735>
- [59] Stackman RW (1982) Phosphorus based additives for flame retardant polyester. 2. Polymeric phosphorus esters. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 21 (2):332-336. <https://doi.org/10.1021/i300006a028>
- [60] Zhang S, Horrocks AR (2003) A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science* 28 (11):1517-1538. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.09.001>
- [61] Guo W, Cai W, Wang D, Wang J, Zhu X, Fei B (2022) Halogen-free flame retarded poly (lactic acid) with an isosorbide-derived polyphosphonate. *Journal of Renewable Materials* 10 (7):1875-1888. <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.018823>
- [62] Green J (1992) A review of phosphorus-containing flame retardants. *Journal of Fire Sciences* 10 (6):470-487. <https://doi.org/10.1177/073490419201000602>
- [63] Rulev AY (2014) Recent advances in Michael addition of H-phosphonates. *RSC Advances* 4(49):26002-26012. <https://doi.org/10.1039/C4RA04179H>
- [64] Salmeia KA, Gaan S (2015) An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications. *Polymer Degradation and Stability* 113:119-134. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.014>
- [65] Hamciuc C, Vlad-Bubulac T, Serbezeanu D, Carja ID, Hamciuc E, Lisa G, Pérez VF (2016) Environmentally friendly fire-resistant epoxy resins based on a new oligophosphonate with high flame retardant efficiency. *RSC Advances* 6 (27):22764-22776. <https://doi.org/10.1039/C5RA27451F>
- [66] Salmeia KA, Gooneie A, Simonetti P, Nazir R, Kaiser JP, Rippl A, Hirsch C, Lehner S, Rupper P, Hufenus R, Gaan S (2018) Comprehensive study on flame retardant polyesters from phosphorus additives. *Polymer Degradation and Stability* 155:22-34. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.006>
- [67] Chi Z, Guo Z, Xu Z, Zhang M, Li M, Shang L, Ao Y (2020) A DOPO-based phosphorus-nitrogen flame retardant bio-based epoxy resin from diphenolic acid: Synthesis, flame-retardant behavior and mechanism. *Polymer Degradation and Stability* 176:109151. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109151>
- [68] Chen L, Wang YZ (2010) Aryl polyphosphonates: useful halogen-free flame retardants for polymers. *Materials* 3(10):4746-4760. <https://doi.org/10.3390/ma3104746>
- [69] Wang P, Chen L, Xiao H (2019) Flame retardant effect and mechanism of a novel DOPO based tetrazole derivative on epoxy resin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 139:104-113. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.01.015>

- [70] Ranganathan T, Zilberman J, Farris RJ, Coughlin EB, Emrick T (2006) Synthesis and characterization of halogen-free antflammable polyphosphonates containing 4, 4 '-bishydroxydeoxybenzoin. *Macromolecules* 39(18):5974-5975. <https://doi.org/10.1021/ma0614693>
- [71] Fiss BG, Hatherly L, Stein RS, Frišćić T, Moores A (2019) Mechanochemical phosphorylation of polymers and synthesis of flame-retardant cellulose nanocrystals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7(8):7951-7959. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00764>
- [72] Ménard R, Negrell-Guirao C, Ferry L, Sonnier R, David G (2014) Synthesis of biobased phosphate flame retardants: Characterization of flame retardancy on epoxy thermosets. *Pure and Applied Chemistry* 86(11):1637-1650. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0703>
- [73] Vahabi H, Eterradosi O, Ferry L, Longuet C, Sonnier R, Lopez-Cuesta JM (2013) Polycarbonate nanocomposite with improved fire behavior, physical and psychophysical transparency. *European Polymer Journal* 49(2):319-327. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.031>
- [74] Işıksel E, Kahraman G, Ceren Süer N, Wang DY, Eren T (2019) Synthesis and characterization of phosphonate and aromatic-based polynorbornene polymers derived from the ring opening metathesis polymerization method and investigation of their thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science* 136(8):47085. <https://doi.org/10.1002/app.47085>
- [75] Turgut G, Işıksel E, Kahraman G, Eren T, Özkoç G (2018) Synthesis of phosphorus-and phenyl-based ROMP polymers and investigation of their effects on the thermomechanical and flammability properties of a polypropylene-IFR system. *Journal of Applied Polymer Science* 135(11):45998. <https://doi.org/10.1002/app.45998>
- [76] Oktay B, Çakmakçi E (2017) DOPO tethered Diels Alder clickable reactive silica nanoparticles for bismaleimide containing flame retardant thiol-ene nanocomposite coatings. *Polymer* 131:132-142. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.043>
- [77] Grubb J, Carosio F, Vasireddy M, Moncho S, Brothers EN, Hobbs CE (2018) Ring opening metathesis polymerization (ROMP) and thio-bromo "click" chemistry approach toward the preparation of flame-retardant polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 56(6):645-652. <https://doi.org/10.1002/pola.28939>
- [78] Fan S, Zhu C, Wu D, Wang X, Yu J, Li F (2020) Silicon-containing inherent flame-retardant polyamide 6 with anti-dripping via introducing ethylene glycol as the chain-linker and charring agent. *Polymer Degradation and Stability* 173:109080. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109080>
- [79] Shan F, Ohashi S, Erlichman A, Ishida H (2018) Non-flammable thiazole-functional monobenzoxazines: Synthesis, polymerization, thermal and thermomechanical properties, and flammability studies. *Polymer* 157:38-49. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.09.061>
- [80] Wang X, Niu H, Huang J, Song L, Hu Y (2021) A desoxyanisoin-and furfurylamine-derived high-performance benzoxazine thermoset with high glass transition temperature and excellent anti-flammability. *Polymer Degradation and Stability* 189:109604. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109604>