

Polimer Kompozitlerindeki Alev Geciktirici Özelliğinin Silikon Bazlı Polimerler Kullanılarak Geliştirilmesi

Proje No: 107M031

Doç. Dr. Göknur Bayram
Prof. Dr. Sevil Savaşkan Yılmaz
Sibel Dönmez
Zeynep Tüzenli
Damla Eroğlu

OCAK 2010
ANKARA

ÖNSÖZ

Preseramik polimerlerin sentezi ve termoplastik polimerlerle oluşturulan kompozitlerde alev geciktiriciliğin araştırılmasını kapsayan bu projede, polimetilsilin, polimetilsilseskuoksan ve polidimetilsilan preseramik polimerleri başarıyla sentezlenmiş ve alev geciktirici özellikleri incelenmiştir.

Projenin ilk yılında poli(metilsilin) sentezi önce küçük ölçekte daha sonra büyük ölçekte başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen poli(dimetilsilin)'in polipropilene eklenmesiyle elde edilen kompozitlerin yanmayı geciktiricilik, termal ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Üçüncü altı aylık rapor döneminde ise, aynı monomer kullanarak farklı bir yöntemle poli(metilsilseskuoksan) ve lineer yapıda poli(dimetilsilan) üretimi yapılmıştır. Polimerler elde edildikten sonra çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir ve polipropilene belirli ağırlık yüzdelerinde eklenerek ve/veya sinerjistik malzemeler kullanarak kompozitlerin alev geciktiricilik özellikleri araştırılmıştır.

Son altı aylık dönemde ise poli(dimetilsilan) polimeri bir önceki yöntemden farklı bir yöntem ile Schlenk sistemi ile sentezlenmiştir ve poli(metilsilseskuoksan) için partikül boyutunun küçültmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. En son dört aylık ek uzatma döneminde, sentezlerin tamamlanması, elde edilen polimerlerin kompozitlerinin oluşturulması, yeni sinerjistiklerin denenmesi, farklı ağırlık yüzdelerinde kompozisyonların hazırlanması, proses işlemleri ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 107M031 No'lu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	2
2.1. Preseramik Polimerler	2
2.1.1. Polisilinler ve Poli(metilsilin)	2
2.1.2. Polisilseskuoksanlar ve Poli(metilsilseskuoksan)	4
2.1.3. Polisilanlar ve Poli(dimetilsilan)	5
2.2. Silikon-Bazlı Alev Geciktiriciler	6
2.3. Silikon-Bazlı Preseramik Polimer Alev Geciktiriciler	7
2.4. Polipropilende Kullanılan Alev Geciktiricilerde Silikon-Fosfor Sinerjisi	7
2.5. Polipropilen/Silikon Bazlı Polimer Kompozitleri	8
2.6. Silikon-Bazlı Bileşiklerin Polipropilenin Mekanik Özelliklerine Etkileri	9
2.7. Polimer Prosesi	10
2.7.1. Ekstrüzyon	10
2.7.2. Enjeksiyonlu Kalıplama	11
2.8. Mekanik Testler	11
2.8.1.Çekme Testi	11
2.8.2 Darbe Testi	11
2.9.Yanıcılık Testi	12
2.9.1.Sınırlıyıcı Oksijen İndeksi (LOI, Limiting Oxygen Index)	12
2.10. Projenin Dünyadaki Durumu	13
	iii

2.11. Projenin Ülkemizdeki Durumu	13
3. GEREÇ ve YÖNTEM	15
3.1. Deney Çalışmalarında Kullanılan Malzemeler	15
3.2. Deney Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	16
3.3. Deneysel Yöntem	17
3.4. Sentez Deneyleri	17
3.4.1. Poli(dimetilsilin) sentezi	17
3.4.2. Poli(metilsilseksuoksan) sentezi	21
3.4.3. Poli(dimetilsilan) sentezi	22
3.5. Proses Deneyleri	24
3.6. Kompozitlerin Karakterizasyonu	28
4. BULGULAR ve TARTIŞMA/SONUÇ	30
4.1. Preseramik Polimerlerin Karakterizasyonları	30
4.1.1. Poli(metilsilin)'in Karakterizasyonu	30
4.1.1.1. Küçük ölçekte elde edilen poli(metilsilin) için karakterizasyon sonuçları	30
4.1.1.2. Büyük ölçekte elde edilen poli(metilsilin) için karakterizasyon sonuçları	33
4.1.2. Poli(metilsilseksuoksan)'nın Karakterizasyonu	35
4.1.3. Poli(dimetilsilan)'ın Karakterizasyonu	40
4.1.3.1. Destek elektrolit ve çözücü ile sentezlenen poli(dimetilsilan)'ın karakterizasyonu	40
4.1.3.2. Destek elektrolit ve çözücü kullanmadan sentezlenen poli(dimetilsilan)'ın karakterizasyonu	45
4.2. Polipropilen/Preseramik Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu	47
4.2.1. Polipropilen/Poli(metilsilin) kompozitlerinin karakterizasyonu	47
4.2.1.1. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi ve termal testler	47
4.2.1.2. Mekanik testler	51
4.2.1.3. Morfolojik karakterizasyon	54
4.2.1.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	54
4.2.2. Polipropilen/Poli(metilsilseksuoksan) kompozitlerinin karakterizasyonu	55

4.2.2.1. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi ve termal testler	55
4.2.2.2. Mekanik testler	59
4.2.2.3. Morfolojik karakterizasyon	63
4.2.2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	63
4.2.2.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi	65
4.2.3. Polipropilen/Poli(dimetilsilan) kompozitlerinin karakterizasyonu	65
4.2.3.1. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi ve termal testler	65
4.2.3.2. Mekanik testler	68
4.2.3.3. Morfolojik karakterizasyon	72
4.2.3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	72
4.2.3.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi	73
5. ÖNERİLER	75
REFERANSLAR	76

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. PMSy sentezi için paslanmaz çelik kullanılan elektroliz denemelerindeki parametreler

Tablo 2. PMSy sentezi için bakır elektrot kullanılan elektroliz denemelerindeki parametreler

Tablo 3. PMSy sentezi için sıcaklığın kontrol edildiği elektroliz denemelerindeki parametreler

Tablo 4. Poli(metilsilan) (PMSy) ile hazırlanan kompozitler

Tablo 5. Katı poli(dimetilsilan) ve poli(metilsilseskuoksan) ile (PDMS-s: Katı halde, PMSQ(0.5): 0.5 g emülsiyonlaştırıcı SDS, ile üretilen PMSQ)

Tablo 6. Çözücü kullanmadan sentezlenen poli(dimetilsilan) ve daha küçük tanecik boyutlarında elde edilen poli(metilsilseskuoksan) ile hazırlanan kompozitler (PDMS-g: Jel halde, PMSQ(1.5), PMSQ(3): 1.5 ve 3 g emülsiyonlaştırıcı, SDS, ile üretilen PMSQ)

Tablo 7. PMSQ sentezinde emülsiyonlaştırıcı (SDS) miktarındaki değişimle elde edilen tanecik boyutu değerleri

Tablo 8. PP/PMSy kompozitlerinin LOI değerleri

Tablo 9. PP/PMSy kompozitlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları ve 800⁰C'de kül verimleri

Tablo 10. PP/PMSy kompozitlerinin erime sıcaklıkları

Tablo 11. PP/PMSQ kompozitlerinin LOI değerleri

Tablo 12. PP/PMSQ kompozitlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları ve 800⁰C'de kül verimleri

Tablo 13. PP/PMSQ kompozitlerinin erime sıcaklıkları

Tablo 14. PP/PDMS kompozitlerinin LOI değerleri

Tablo 15. PP/PDMS kompozitlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları ve 800⁰C'de kül verimleri

Tablo 16. PP/PDMS kompozitlerinin erime sıcaklıkları

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Poli(metilsilin)'in kimyasal yapısı

Şekil 2. Metiltriklorosilanın elektrokimyasal indirgenmesi sonucu poli(metilsilin) oluşumu

Şekil 3. Poli(metilsilseskuoksan)'ın kimyasal yapısı

Şekil 4. Poli(metilsilseskuoksan) sentezi

Şekil 5. Poli(dimetilsilan)'ın kimyasal yapısı

Şekil 6. Diklorodimetilsilan monomerinin indirgenmesi ile PDMS oluşumu

Şekil 7. Ekstrüderin şematik gösterimi

Şekil 8. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) test cihazı

Şekil 9. Schlenk sisteminin fotoğrafı

Şekil 10. Kompozitlerde kullanılan sinerjistlerin kimyasal yapıları

Şekil 11. Ekstrüderin fotoğrafı

Şekil 12. Enjeksiyonlu kalıplama makinasının fotoğrafı

Şekil 13. Darbe dayanımı testi numunesi

Şekil 14. Çekme testi numunesi

Şekil 15. Küçük ölçekte elde edilen poli(metilsilin)'in FTIR (KBr filmi, cm^{-1}) sonucu

Şekil 16. Küçük ölçekte elde edilen poli(metilsilin)'in $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) sonucu

Şekil 17. Küçük ölçekte elde edilen poli(metilsilin)'in UV-VIS sonucu

Şekil 18. Büyük ölçekte üretilen poli(metilsilin)'in FTIR sonucu

Şekil 19. Büyük ölçekte üretilen poli(metilsilin)'in $^1\text{H-NMR}$ sonuçları (CDCl_3 , δ ppm): 0-0.3 ppm (Si- CH_3); 0.6-1.6 ppm (TBAP)

Şekil 20. Büyük ölçekte üretilen poli(metilsilin)'in UV-VIS spektrumu

Şekil 21. PMSy polimerinin x5000 büyütmede SEM mikroskopik görüntüleri

Şekil 22. PMSQ polimerinin FTIR spektrumu

Şekil 23. PMSQ ^{29}Si katı NMR spektrumu

Şekil 24. PMSQ ^{13}C katı NMR spektrumu

Şekil 25. PMSQ'nun SEM görüntüleri a) x5000 b) x10000 c) x20000 d) x30000 e) x40000 büyütmede

Şekil 26. PMSQ için SEM görüntüleri (tanecik boyutu küçültme çalışmalarında sentezlenen)

Şekil 27. PDMS'in FT-IR spektrumu

Şekil 28. PDMS $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3 , δ ppm) 0-0.04 ppm (Si- CH_3); 1.09 ppm metil proton; 1.4 ppm: Si-Si; 3.5 ppm: Si-CH,); 3. 4.8 ppm (Si-H).

Şekil 29. PDMS polimerinin UV-VIS spektrumu

Şekil 30. Sentezlenen PDMS'in SEM görüntüleri a)x1000 b)x5000 c)x10000 d)x20000 e)x40000 büyütmede

Şekil 31. PDMS (jel) polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 32. PDMS (jel) polimerinin UV-VIS spektrumu

Şekil 33. PDMS (jel) polimerinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃, δ ppm) 0-0.09 ppm (Si-CH₃); 0.9 ppm metil proton; 1.35 ppm. Si-Si); 3.2 ppm (Si-H, Si-H₂); 4.25 ppm (Si-H); 7.3 ppm (Kloroform).

Şekil 34. PP/PMSy kompozitlerinin TGA grafikleri

Şekil 35. PP/PMSy kompozitlerinin kopma noktasındaki çekme dayanımı değerleri

Şekil 36. PP/PMSy kompozitlerinin elastik modülüs değerleri

Şekil 37. PP/PMSy kompozitlerinin kopma uzaması değerleri

Şekil 38. PP/PMSy kompozitlerinin darbe dayanımları

Şekil 39. (a) PP (b) PP/1PMS (c) PP/10PMS/10TPP (d) PP/10PMS/5TPP/5M (e) PP/5PMS/7.5TPP/7.5M and (f) PP/5PMS/5SMP/5TPP/5M kompozitlerinin x500 büyütmede SEM mikrografları

Şekil 40. PP/PMSQ kompozitlerinin TGA grafikleri

Şekil 41. PP/PMSQ kompozitlerinin kopma noktasındaki çekme dayanımı değerleri

Şekil 42. PP/PMSQ kompozitlerinin elastik modülüs değerleri

Şekil 43. PP/PMSQ kompozitlerinin kopma uzaması değerleri

Şekil 44. PP/PMSQ kompozitlerinin darbe dayanımları

Şekil 45. (a) PP/1PMSQ(0.5) (b)PP/5PMSQ(0.5) (c) PP/5PMSQ(0.5)/5TPP (d) PP/10PMSQ(1.5)/5RP/5MH (e) PP/10PMSQ(3)/5FB/5MH kompozitlerinin x1500 büyütmede SEM mikrografları

Şekil 46. Poli(metilsilseksuoksan) polimerinin TEM mikrograflığı

Şekil 47. PP/PDMS kompozitlerinin TGA grafikleri

Şekil 48. PP/PDMS kompozitlerinin kopma noktasındaki çekme dayanımı değerleri

Şekil 49. PP/PDMS kompozitlerinin elastik modülüs değerleri

Şekil 50. PP/PDMS kompozitlerinin kopma uzaması değerleri.

Şekil 51. PP/PDMS kompozitlerinin darbe dayanımı değerleri

Şekil 52. (a)PP/1PDMS-s (b)PP/5PDMS-s (c)PP/10PDMS-g (d)PP/5PDMS-s/5TPP ve (e) PP/10PDMS-g/5BP/5MH kompozitlerinin x1500 büyütmede SEM mikrografları

Şekil 53. Poli(dimetilsilan) polimerinin TEM görüntüleri

ÖZET

Bu proje, preseramik polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve polipropilen ile hazırlanan kompozitlerinin alev geciktirici özelliğinin araştırılması üzerine yapılan çalışmaları içermektedir. Öncelikle, poli(metilsilin), poli(metilsilseskuoksan) ve poli(dimetilsilan) polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen preseramik polimerler FTIR, ¹H-NMR, UV-VIS, DSC, TGA ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları bu üç polimerin de başarıyla elde edildiğini göstermektedir. Daha sonra, polipropilen ve bu polimerler ağırlıkça belirli yüzdelerde sinerjist katkılarla birlikte veya haricinde, çift vidalı bir ekstrüderde proses edilmiştir ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile kalıplanmıştır. Kompozitler yanma ve mekanik testlerine tabi tutulmuş ve ayrıca TGA, DSC ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) verilerine dayanarak en iyi sonuçlar poli(metilsilseskuoksan) ve poli(dimetilsilan) polimerleri ile oluşturulan kompozitlerde elde edilmiştir. Saf polipropilenin 17.5 olan LOI değeri, herhangi bir mekanik özellik kaybına yol açmadan preseramik polimer ve sinerjistlerin eklenmesiyle 22 değerine ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: Preseramik polimerler, poli(metilsilin), poli(metilsilseskuoksan), poli(dimetilsilan), alev geciktiricilik, polipropilen kompozitleri, sınırlayıcı oksijen indeksi.

ABSTRACT

This project involves the studies on synthesis of preceramic polymers, their characterization and investigation of flame retardant property of their composites prepared with polypropylene. First, poly(methylsilyne), poly(dimethylsilane), poly(methylsilsesquoxane) polymers were synthesized. The synthesized preceramic polymers were characterized by using FTIR, ¹H-NMR, UV-VIS, DSC, TGA, and SEM analyses. The characterization results proved that these three polymers were successfully obtained. Then, polypropylene and these polymers in particular weight percentages together with/without synergistic additives were processed in a twin screw extruder and were molded in an injection molding machine. The composites were tested in terms of flammability and mechanical properties and also characterized by TGA, DSC and SEM analyses.

Based on limiting oxygen index (LOI) data, the best results were obtained for the composites with poly(methylsilsesquoxane) and poly(dimethylsilane) polymers. LOI value of neat polypropylene which is 17.5, reached the value of 22 with the addition of preceramic polymer and synergistic additives, without any loss in its mechanical properties.

Keywords: Preceramic polymers, poly(methylsilyne), poly(methylsilsesquoxane), poly(dimethylsilane), flame retardancy, polypropylene composites, limiting oxygen index.

1. GİRİŞ

Polimer malzemelerden özellikle polipropilen günlük yaşantımızda sık kullanılır ve bu nedenle yanmayı geciktirici özelliğe sahip olması önemlidir. Son zamanlarda ortaya çıkan yangın felaketlerinin büyük bir çoğunluğu, ortamda bulunan polimerik malzemelerin yanması ve açığa çıkan zehirli gazların solunması sonucu oluşan zehirlenmeler ile sonuçlanmaktadır. Günümüzde, alev geciktirici katkı malzemeleri ile bu tip felaketleri önlemek mümkündür. Yaygın olarak bu amaca yönelik halojenli katkı malzemeleri kullanılmaktadır ancak bu malzemeler yanma sırasında çevreye zararlı yanıcı gazlar açığa çıkmasına neden olurlar. Oysa halojen içermeyen silikon bazlı preseramik polimerler alev geciktiricilik için polipropilene uygun ve halojenli katkılara alternatif malzemelerdir. İçeriğinde halojen bulundurmadığından dolayı yanma esnasında çevreye zararlı gazlar açığa çıkarmadığından çevre dostu ve yüksek sıcaklıklara kadar termal dayanıklılığa sahip olmalarından dolayı bu silikon bazlı polimerik katkı malzemelerin üretilmesi son derece yüksek önem taşır.

Bu projenin amacı, silikon içeren bir polimeri yanmayı geciktirici olarak geliştirmek ve karakterize etmek, bu malzemeyi organik polimer/silikon içeren polimer kompozitlerini elde etmek için bir termoplastik polimer ile karıştırmak ve elde edilen kompozitleri yanma özelliklerine, mekanik özelliklerine ve morfolojilerine göre karakterize etmektir. Bu amaca yönelik olarak projede öncelikle poli(metilsilin) ve daha sonra poli(dimetilsilan) ile poli(metilsilseskuoksan) polimerlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sentezlerin büyük ölçekte (ekstrüzyona yetecek kadar) ve yüksek verimle yapılmasına önem verilmiştir. Daha sonra sentezlenen bu polimerlerin, günlük hayatta da yaygın kullanım alanı olan polipropilen polimeri ile karıştırılarak kompozitleri elde edilmesi amaçlanmıştır. Kompozitlerde bir diğer hedef ise, daha iyi yanmayı geciktiriciliğe erişebilmek için, silikon bazlı polimerik malzemelere uygun sinerjist malzemeler bulmaktır. Bunun için özellikle fosfor bazlı bazı sinerjistlerin ve metal hidroksitlerin denenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

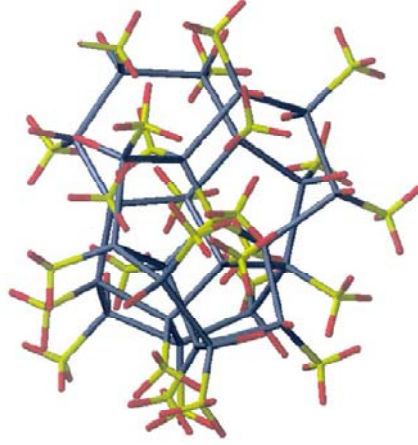
2.1. Preseramik Polimerler

Silikon karbid, silikon nitrit, boron karbid ve boron nitrit gibi seramik malzemeler üstün özellikleri sayesinde endüstride birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bu seramikler, sertlik, düşük yoğunluk, yüksek oksidatif ve termal kararlılık, yüksek korozyon, termal ve sünme dirençleri, düşük elektriksel iletkenlik ve düşük termal genleşme katsayısı gibi özelliklere sahiptirler (Jaschke ve ark., 2000). Preseramik polimerler, ısıtıldıklarında piroliz sonucu seramik malzemelere dönüşen polimerlerdir (Jaschke ve ark., 2000). Bu malzemeler çok bileşenli seramik toz ve kütle madde üretimi yanı sıra boşluklu gözenekli seramik köpük üretiminde de kullanılmaktadırlar (Jaschke ve ark., 2000). Ayrıca preseramik polimerler, karbon lifleri için koruyucu kaplama olarak, seramik tozlar için bağlayıcı madde olarak ve çeşitli termoplastik polimerlere alev geciktirici özellik katmak için katkı maddesi olarak da kullanılmaktadırlar (Jaschke ve ark., 2000).

Polisilanlar, polikarbosilanlar, polisilazanlar, polisiloksanlar ve polisilinler piroliz sonucu silikon bazlı seramiklere dönüşen preseramik polimerlerdendir (Jaschke ve ark., 2000). Bu çalışmada polisilinlerden poli(metilsilin), polisiloksanlardan poli(metilsiloksan) ve polisilanlardan poli(dimetilsilan) sentezi yapılmıştır.

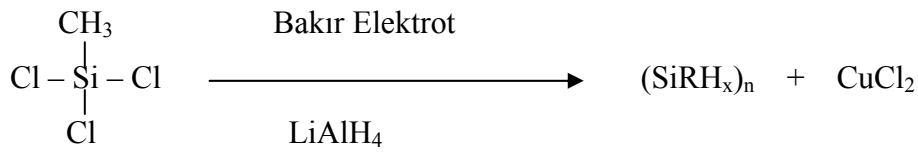
2.1.1. Polisilinler ve Poli(metilsilin)

Silikon kaside dönüşen preseramik polimerlere örnek olarak polialkilsilinler $[\text{SiR}]_n$, diğer adıyla ağ yapı polisilanlar gösterilebilir (Bianconi ve ark., 1988, 1989). Polialkilsilin ailesinin en yeni üyesi olan polimetilsilin $[\text{SiCH}_3]_n$, 1:1'lik silikona karbon oranına sahip olması ve birçok çözücüde çözünür olması sebebiyle silikon karbid için çok uygun bir preseramik polimerdir (Pitcher ve ark., 2004, Vermeulen ve ark., 1999, 2000). Poli(metilsilin)'in kimyasal yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Poli(metilsilin)'in kimyasal yapısı (Pitcher, 2001)

Önceki yıllarda yapılan araştırmalarda polimetilsilin'in elektrokimyasal yöntemle üretildiği çalışmalar bulunmaktadır (Vermeulen ve ark., 1999, 2000). Bir çalışmada, Vermeulen ve çalışma arkadaşları, polimetilsilini tetraheksilamonyum perklorat destek elektroliti kullanarak, metiltriklorosilanın -6V sabit potansiyelde, argon atmosferinde sekiz saat süren elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu elde etmişlerdir (Vermeulen ve ark., 1999). Metiltriklorosilanın elektrokimyasal indirgenmesi sonucu polimetilsilin oluşumu reaksiyonu Şekil 2'de gösterilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda polimetilsilin, polialkilsilinlere has sarı rengi dışında, ^1H NMR, FTIR, UV-Visible Spektrofotometre ve GPC testleri ile karakterize edilmiştir (Pitcher, 2004, Vermeulen ve ark., 1999, 2000).

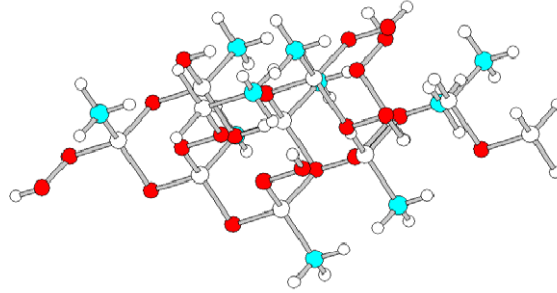


Şekil 2. Metiltriklorosilanın elektrokimyasal indirgenmesi sonucu poli(metilsilin) oluşumu (Vermeulen ve ark., 1999).

2.1.2. Polisilseskuoksanlar ve Poli(metilsilseskuoksan)

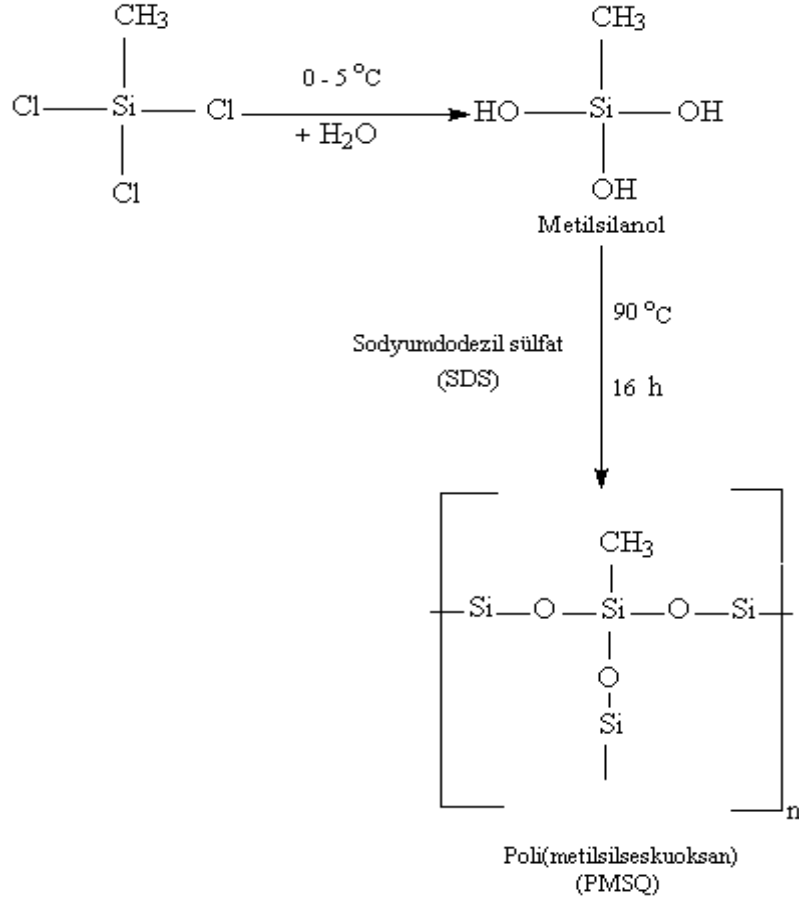
Polisilseskuoksanların genel yapısı $(RSiO_{1.5})_n$ olarak bilinir ve buradaki R radikal grup tipik olarak metil, alkil, fenil veya halojen bir gruptur. Polisilseskuoksanlar üç boyutlu oligomer bir yapıdadırlar. Merdiven yapılı, kafes yapılı ve kısmi kafes yapılı olmak üzere polisilseskuoksanlar farklı yapılara sahiptir (Chiang ve ark., 2003). Polisilseskuoksanlar yüksek termal karalılık, çok iyi mekanik ve elektrik yalıtım özelliklerine sahiptir (Tanimura, 1993) ve bu özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Koruyucu tabaka oluşturması özelliğinden dolayı alev geciktirici olarak (Brown ve ark., 1972), yalıtım özelliğinden dolayı yalıtım malzemelerinde (Lichtenhan, 1995), seramik yapımında dönüştürücü olarak (Chi, 1983) ayrıca uzay malzemelerinde (Gozdz, 1994) kullanılır.

Polisilseskuoksandaki R radikal grubun değişimine göre bu polimerin de yapısında değişiklikler olur. Metil içerikli polisilseskuoksanı (Şekil 3) sentezlemek için $MeSiCl_3$ ya da $MeSiOR_3$ monomerleri kullanılır (Chiang ve ark., 2003). Poli(metilsilseskuoksan), (PMSQ), metiltriklorosilan monomerinden, daha önce yapılan çalışmalarda hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki aşamada sentezlenmiştir (Brown ve ark., 1960, Ma ve ark., 2003). Metil içerikli polisilseskuoksanlar çok reaktif ve hidroliz boyunca da çözülmeyen ağ yapılı polimerler oluştururlar (Chiang ve ark., 2003).



Şekil 3. Poli(metilsilseskuoksan)'ın kimyasal yapısı

Poli(metilsilseskuoksan)'ın sentezi şematik olarak Şekil 4'te verilmiştir.

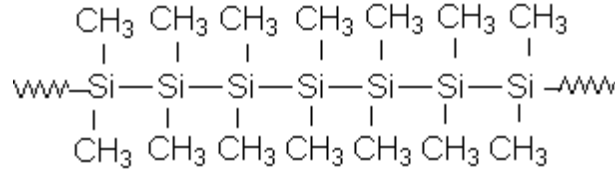


Şekil 4. Poli(metilsilseskuoksan) sentezi

2.1.3. Polisilanlar ve Poli(dimetilsilan)

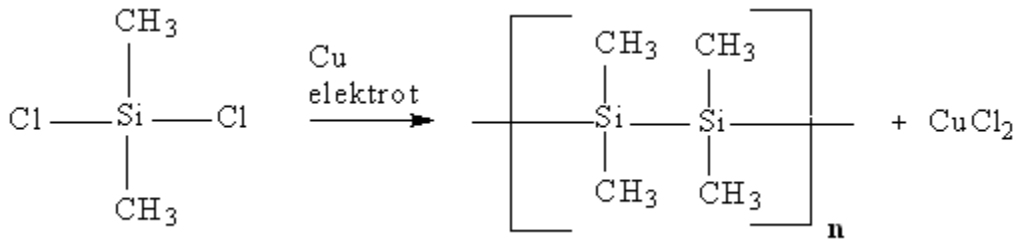
Polisilanlar, ana zincirinde sadece silikon (Si) atomu bulunan polimer sınıfıdır (Kepler ve ark., 1987). Genel formülü $(\text{RSi})_n$ olarak gösterilebilir, R burada alkil, aril, alkaril ya da aralkil grubu olabilir ve n değeri en az sekizdir (Bortolin, 1989). Üstün spektroskopik, yarı iletken özellikleri yanı sıra fotoluminesans, piezokromik, termokromik vb. özellikleri ile dikkat çeken polimerlerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, ana zincir üzerinde bulunan elektronların σ -delokalizasyonunu sonucu oluşan optik ve elektronik özellikleri üzerinde durulmaktadır (Miller ve ark., 1989, McCrary ve ark., 1988).

Polisilan sınıfı polimerlerin temel özelliklerini anlamak için polidimetilsilan $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]_n$ bu sınıfın en genel örneğidir (Tandon ve ark., 2006). Polidimetilsilan (PDMS) ya da dimetilpolisilan olarak bilinir. Lineer yapıdadır (Şekil 5). Oda sıcaklığında beyaza yakın renkli toz şeklindedir. Suda çözünmez, havaya ve neme karşı kararlıdır.



Şekil 5. Poli(dimetilsilan)'ın kimyasal yapısı

Polidimetilsilan literatürde diklorodimetilsilan monomerinin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu sentezlenmiştir (Elangovan ve ark., 2006, Bordeaux ve ark., 1991) (Şekil 6).



Şekil 6. Diklorodimetilsilan monomerinin indirgenmesi ile PDMS oluşumu

2.2. Silikon-Bazlı Alev Geciktiriciler

Silikon-bazlı alev geciktiriciler doğaya zarar vermeden etkili alev geciktirme sağladıkları için literatürde yaygın olarak çalışılmaktadır (Mazali ve ark., 2006, Lu ve ark., 2002, Li ve ark., 2005, Zhang ve ark., 2003, Hshieh, 1998, Zaikov ve ark., 2002). Silikon-bazlı bileşiklerin alev geciktirmedeki en önemli mekanizması yoğunlaşmış-fazda bir koruyucu tabaka oluşturan silikon dioksit oluşumu sayesinde. Bu silika tabakası polimeri dışarıdaki ısı ve oksijenden korur, aynı zamanda da oluşan yanıcı gazların dışarıya transferini yavaşlatır (Li ve ark., 2005, Hshieh, 1998, Zaikov ve ark., 1998).

Silikon-bazlı bileşikler alev geciktirmenin yanı sıra polimerlerin termal özelliklerini geliştirmek için de kullanılmaktadır. Silikon içeren bu bileşiklerin eklenmesi polimerlerin termal bozunma sıcaklığını önemli ölçüde arttırmaktadır. Bunun sebebi, silikon içeren malzemelerin yüksek termal kararlılığıdır (Li ve ark., 2005). Buna ek olarak görülmüştür ki, silikon bazlı bileşiklerin bazı polimerlere az miktarda eklenmesinin mekanik özelliklere pozitif bir etkisi olmuştur (Li ve ark., 2005).

2.3. Silikon-Bazlı Preseramik Polimer Alev Geciktiriciler

Polikarbosilan (PCS), polisilastiren (PSS) ve silseskuoksan preseramik polimerleri literatürdeki çalışmalarda termoplastiklere alev geciktirici olarak eklenmektedir (Lichtenhan, 2002, Bolf ve ark., 1994). Bu silikon-bazlı preseramik polimerler halojenlerin aksine toksik ve korozyif ürünlere sebep olmamaktadır. Ayrıca, bu malzemeler karbon monoksit miktarında ve duman yoğunluğunda bir artışa sebep olmamaktadır. Bu polimerler, toplam kütle kaybında dolayısıyla kül oluşumunda önemli artışlar sağlamaktadır. Preseramik polimerlerin alev geciktiriciliği kül oluşumundaki bu artışın yanı sıra termal özelliklerinin iyileşmesinden kaynaklanmaktadır (Lichtenhan, 2002).

Bir patentte (Lichtenhan, 2002) polipropilen (PP), Pebax ve Kraton'un, PCS, PSS ve silseskuoksan ile termoplastik/preseramik polimer karışımları hazırlanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda görülmüştür ki, silikon bazlı preseramik polimerlerin eklenmesiyle kül oluşumunda önemli ölçüde artış gözlenirken, ısı yayma hızında önemli düşüşler belirlenmiştir.

Literatürdeki bir başka çalışmada, Bolf ve ark. ve Lichtenhan (Bolf ve ark., 1994) PCS, PSS ve silseskuoksan preseramik polimerlerini termoplastiklere eklemiş ve kül oluşumunda belirgin artışlar gözlemlemişlerdir. Buna ek olarak, ısı yayma hızında önemli düşüşler elde edilmiştir. Alev geciktirici özellikteki bu gelişme, oluşan seramik külün hem ısı hem de kütle bariyeri olarak davranması sayesinde olmuştur. Buna ek olarak, silikon-bazlı preseramik polimerlerin sadece yoğunlaşmış-fazda etkili oldukları belirlenmiştir.

2.4. Polipropilende Kullanılan Alev Geciktiricilerde Silikon-Fosfor Sinerjisi

Polipropilen alifatik hidrokarbon yapısı yüzünden çok yanıcı bir polimerdir. Dumansız bir alevle hiç kül bırakmadan tamamen yanmaktadır. Bu sebeple, polipropilene eklenecek olan alev geciktiricinin yüksek kül oluşumu sağlaması beklenmektedir. Polipropilende etkili alev geciktirme için genellikle %20 veya daha fazla alev geciktirici eklenmesi gerekmektedir (Zhang ve ark., 2003).

Literatürdeki çalışmalarda, amonyum polifosfat (APP) ve silikon-bazlı preseramik polimerler sıkça birlikte kullanılmaktadır (Marosi ve ark., 2002, 1996). Literatürdeki bir çalışmada, Marosi ve çalışma arkadaşları (Marosi ve ark., 2002) APP (%21), pentaeritritol (PER) (%7)

ve borosiloksan malzemelerini (%1-5) polipropilende kullanmış ve polimerin ısı yayma hızında önemli düşüşler sağlamışlardır. Alev geciktiricilikteki bu gelişme, seramik kül oluşumu ve APP ve PER parçacıklarının silikon içeren malzeme ile bağlanmasıyla açıklanmıştır (Marosi ve ark., 2002). Bir başka çalışmada ise APP, PER ve borosiloksan malzemeleri polipropilene toplam olarak %34 oranında eklenmiş ve polimer kompozitinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) %33.5'a kadar arttırılmıştır (Marosi ve ark., 1996). Bu çalışmalarda alev geciktirmede önemli gelişmeler sağlanmasına rağmen, alev geciktirici miktarları çok olduğundan mekanik özellikler önemli ölçüde etkilenmiştir.

Literatürdeki bir çalışmada, Li ve diğerleri (Li ve ark., 2005) polipropilene silikon ve fosfor içeren bir alev geciktirici ekleyerek LOI değerlerinde önemli artışlar sağlamışlardır. Örnek olarak, polimere %20 alev geciktirici eklenmesi LOI değerini %17.4'den %29.5'e çıkarmıştır. Buna ek olarak görülmüştür ki, alev geciktiricinin eklenmesi polipropilenin ortalama bozunma sıcaklığını ve kül oluşumunu dolayısıyla termal kararlılığını arttırmıştır. Yanıcılık ve termal özelliklerdeki bu gelişmeler silikon içeren bileşiklerin oluşturduğu silikon dioksit tabakasının fosforlu bileşiklerle reaksiyonu sonucu oluşan silikofosfatın yüksek termal kararlılığına bağlanabilir.

2.5. Polipropilen/Silikon Bazlı Polimer Kompozitleri

Halojenli bileşikler alev geciktirici olarak çok etkili olmalarına rağmen ürünleri toksik olduğu için sınırlı olarak kullanılmaya başlanmışlardır (Li ve ark., 2005, Mazali ve ark., 2006, Zaikov ve ark., 2002). Silikon bazlı katkı maddeleri ise, çevreye zarar vermeden etkili alev geciktirme sağladıkları için literatürde yaygın olarak çalışılmaktadırlar. Silikonlu bileşiklerin termal bozunması sonucu oluşan silikon dioksit, oksijenle daha fazla reaksiyona girmediği için polimerin üzerinde koruyucu bir silika tabakası oluşturur, bu da polimerin ısıyla temasını engelleyerek daha fazla bozunmamasını sağlar (Li ve ark., 2005, Hshieh, 1998). Bu silika tabakası, aynı zamanda oluşan yanıcı ürünlerin de oksijenle temasını engeller. Böylelikle silikonlu bileşikler, yoğunlaşmış fazda, polimer yanma döngüsünü keserek etkili olurlar (Li ve ark., 2005, Hshieh, 1998). Silikon bazlı alev geciktiriciler aynı zamanda, buhar fazında da etkilidirler (Mazali ve ark., 2006, Zaikov ve ark., 2002).

Literatürdeki bir çalışmada, Li ve çalışma arkadaşları, silikon içeren bir alev geciktirici sentezleyerek bunu polipropilen ile karıştırmış ve oluşan polimer kompozitinin yanıcılık,

termal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır (Li ve ark., 2005). Literatürdeki bu çalışmadan görülmüştür ki, silikon içeren alev geciktiricinin karışımdaki kompozisyonu arttıkça, yanıcılık özelliği azalmış, termal özellikleri ise gelişmiştir. Buna ek olarak görülmüştür ki, alev geciktiricinin kompozisyonu %30'u geçmediği sürece mekanik özelliklerinde çok önemli bir düşüş yaşanmamıştır. Literatürdeki bir başka çalışmada ise, naylon 6,6 ve polipropilene alev geciktirici olarak bir silikon-inorganik katkı maddesi eklenmiş, ve polimerlerin yanıcılık özelliklerindeki etkiler araştırılmıştır (Zaikov ve ark., 2002). Bu çalışmada görülmüştür ki, polimerlere silikon içeren bir katkı maddesinin eklenmesi polimerlerin yanıcılık özelliklerini düşürmüştür (Zaikov ve ark., 2002). Bir başka çalışmada ise, Hshieh, polipropilene %5 silikon içeren bileşikler katarak alev geciktirici özelliğinin önemli ölçüde arttırılabileceğini göstermiştir (Hshieh, 1998). Literatürdeki bir patentte, silikon bazlı değişik preseramik polimerler ve bu polimerlerin kopolimerleri termoplastik polimerlerle karıştırılmış ve yanıcılık özelliklerinde azalma gözlemlenmiştir (Lichtenhan, 2002).

2.6. Silikon-Bazlı Bileşiklerin Polipropilenin Mekanik Özelliklerine Etkileri

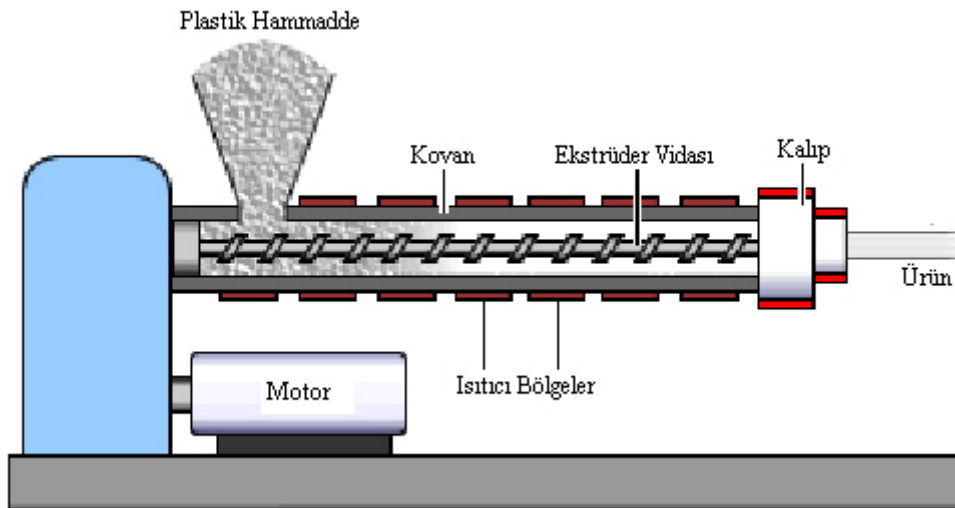
Silikon-bazlı malzemeler polipropilene alev geciktirici ve termal özelliklerini geliştirmek için eklenmektedir fakat buna ek olarak mekanik özelliklerin korunması da amaçlanmıştır (Mazali ve ark., 2006). Literatürdeki bir çalışmada, Ryan ve diğerleri (Ryan ve ark., 2000) polipropilene siloksan tozu eklemiş ve polimerin hem işlenebilirliğinde hem de mekanik özelliklerinde gelişme gözlemlenmiştir. Bu çalışmada görülmüştür ki, %1 siloksan tozu polipropilen bazlı kompozitin darbe dayanımını önemli ölçüde arttırmıştır. Literatürdeki bir başka çalışmada ise (Li ve ark., 2005) silikon ve fosfor içeren alev geciktiricinin eklenmesiyle çekme dayanımında bir artış gözlemlenmiştir. Çekme dayanımı %10 alev geciktirici konsantrasyonunda maksimuma ulaşmış, bundan sonra artan alev geciktirici miktarıyla düşmeye başlamıştır. Alev geciktiricinin %25 veya daha fazla olduğu kompozitlerde çekme dayanımında belirgin bir düşüş görülmüştür. Çekme dayanımında %10'a kadar olan artış, katkı malzemesinin polipropilendeki iyi dağılımına bağlanmıştır.

2.7. Polimer Prosesi

2.7.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon en sık kullanılan plastik işleme yöntemlerinden birisidir. Termoplastik malzemelerin ekstrüzyonu için ilk makine (ekstrüder) 1935 yıllarında Paul Troseter tarafından Almanya’da yapılmıştır (Rauwendaal, 2001).

Genellikle granül ya da toz halinde bulunan plastik hammaddesi bir besleme tankından ekstrüder vidasına beslenir (Şekil 7). Plastik, vida kovanı boyunca, kovan etrafındaki ısıtıcılar ve vidanın dönmesi ile içeride oluşan “kesme (shear)” ile eriyerek hareket eder. Plastik sıkışması için vida dişlerinin derinliği vida boyunca azalır. Ekstrüder çıkışında plastik eriyiği istenilen şekilde bir ürün oluşturulmak üzere bir kalıptan geçer (Vegt, 2002, Crawford, 2002).



Şekil 7. Ekstrüderin şematik gösterimi

Ekstrüder vidası makinenin en önemli bölümüdür, tüm olaylar vida etrafında gelişir. Malzemenin ileriye doğru hareketi vidanın dönmesi ile olur ve aynı zamanda ısınan malzemenin homojen bir şekilde karışmasını da sağlar. En basit terimlerle, vida değişik çapta bir rotun etrafını sarmış helisel kanatlardan oluşmuştur. Vida bir kanadından diğer kanadına olan dış çap genelde rot boyunca sabittir. Vida ile kovan arasındaki açıklık ise genelde çok azdır (Rosato, 1997).

2.7.2. Enjeksiyonlu Kalıplama

Polimer ekstrüderde karıştırılıp granül haline getirildikten sonra istenilen en son şekli elde etmek için kalıplama yöntemine başvurulur. Enjeksiyonlu kalıplama metodu polimer prosesi yöntemleri içerisinde en yaygın kullanılan kalıplama metotlarından biridir. Plastik enjeksiyon, sıcaklık yardımı ile eritilmiş plastik hammaddenin bir kalıp içine enjekte edilerek şekillendirilmesi ve soğutularak kalıptan çıkarılmasını içeren bir proses yöntemidir. Bu yöntemin çalışma mekanizması şöyledir; polimer peletleri eritilip soğuk bir kalıp içerisine belirli bir basınç altında aktarılır ve burada kullanılan soğuk kalıbın şekline göre polimer son şeklini alır (Eroğlu, 2008).

2.8. Mekanik Testler

2.8.1. Çekme Testi

Çekme testleri polimerlerin mekanik özelliklerini belirlemek açısından en temel mekanik test olarak bilinir. Çekme deneyi malzemelerin mukavemeti hakkında esas tasarım bilgilerini saptamak ve malzemelerin özelliklere göre sınıflandırılmasını sağlamak amacı ile kullanılır. Çekme deneyi standartlara göre hazırlanmış deney numunesinin tek ekseninde, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta kopma gerçekleşene kadar çekilmesidir. Deney sırasında, standart numuneye devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulandığında, aynı esnada da numunenin uzaması kaydedilir Yapılan bu test ile malzemenin kopma uzaması, çekme dayanımı ve elastik modülüsü hakkında bilgi edinilebilir (Meyers ve ark., 1998). Çekme testleri ASTM D638 standartına göre yapılabilmektedir.

2.8.2. Darbe Testi

Darbe testinde malzemenin kırılma veya çatlama anında absorbladığı enerji belirlenir. Bu absorblanan enerji malzemeni tokluk ve onun şekil alması için bilinmesi gereken yumuşaklık/ sertlik sıcaklıkları hakkında bilgi verir. Bu test hızlı ve ucuz olarak yapıldığı için endüstride yaygın olarak kullanılır (Tüzenli, 2009). Charpy darbe testi ASTM D256 standartlarına göre çentiksiz yada çentiksiz numuneler ile yapılabilmektedir.

2.9. Yanıcılık Testi

2.9.1. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI, Limiting Oxygen Index)

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testinin yapılmasıyla bir polimerin tutuşma olayından sonra yanması için gerekli oksijen veya oksijen/nitrojen miktarı belirlenir. LOI testi (Şekil 8) malzemenin yanma özelliklerinin incelenmesi için kullanılan en yaygın testlerden biridir. Sınırlayıcı oksijen indeks değeri (LOI) 21'den yüksek çıkan malzemelerin alev direncinin olduğu ve alev geciktirici özellik taşıdığı söylenebilir. Özellikle LOI'si 26'dan daha büyük olan maddeler kendi kendine sönen malzemeler olarak nitelendirilebilir (Gajiwala ve ark., 2000). LOI testi ASTM D2863 standartlarına göre yapılır.



Şekil 8. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) test cihazı

2.10. Projenin Dünyadaki Durumu

Plastik malzemeler son yıllarda metal, cam, seramik gibi yaygın kullanım alanına sahip malzemelerin yerini almaya başlamıştır. Buna bağlı olarak plastik ürünler günlük yaşantıda hemen hemen her yerde görülmektedir. Bu malzemelerin yangına karşı dayanıklı olması gereklilik ve dünyadaki bazı protokoller ile zorunluluk haline gelmiştir. Alev geciktirici katkı maddeleri polimerik malzemelerin yangına karşı dayanımını artırdığından, bunların üretimleri kimyasal madde pazarında büyük pay sahibidir. Alev geciktirici malzemelerin dünya pazarı 2 Milyar US\$ civarındadır. Bu pazarda ABD'nin payı 758 milyon US\$, Avrupa'nın payı ise 800 milyon US\$'dir (Eti Maden, 2003). Dünyada üretilen alev geciktiricilerin %85'i plastik ürünlerde tüketilmektedir. Plastik malzemelerde kullanılan alev geciktiricilerin en önemlisi $Al(OH)_3$ olup, bu alandaki pazar payı %50 civarındadır.

Plastiklerde, önceki yıllarda sıklıkla halojen içeren alev geciktirici katkı maddeleri kullanılıyordu. Ancak çevre yasaları gereği, bu tip maddelerin yanma esnasında açığa çıkardıkları zararlı gazlardan ötürü (örneğin HCl gazı) halojen bazlı katkı maddelerinin kullanımında kısıtlamalar getirilmiştir. Bu projede üretilen silikon bazlı polimer yapıdaki katkı maddelerinin bu şekilde bir çevresel zararı bulunmamaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bahsi geçen halojenli katkı maddelerinden vazgeçilmiş ve yerine silikon, fosfor, nitrojen, bor vb. bileşenlerden oluşan malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Araştırmalar, silikon bazlı polimerlerin termoplastik polimerlere ilave edilmesi ile alev geciktiricilikte başarılı sonuçlara ulaşıldığını göstermektedir. Projede, bu doğrultuda silikon içeren polimerler sentezlenmiş ve polipropilene eklenerek bu polimerde alev geciktiricilik elde edilmesine çalışılmıştır.

2.11. Projenin Ülkemizdeki Durumu

Yangın insanların ölümüne, maddi kayıplara ve emsalsiz sanal/tarihi eserlerin kaybına yol açabilen bir felaket olarak tanımlanır. Ülkemizde hızlı nüfus artışı, çarpık kentleşme ve hızlı sanayileşme sonucunda her yıl olan yangın sayısı ve yangından dolayı meydana gelen zarar miktarı artmaktadır. Her 30 saniyede bir yangın iki katına çıkarken, ilk 4 dakikada da %1100 yayılır. Isı saniyede yaklaşık 27 m yükselebilirken, yangınlardan ölümlerin %90'ı evde ve yangın ölümlerinde %90 uyku esnasında olmaktadır. Ev yangınları tüm yangınların %80'i kadarıdır.

Yangınlardan dolayı ortaya çıkan can ve mal kaybını en aza indirmek için alınacak tedbirlerden biri de yanmayan veya yanmayı geciktirici malzemeler kullanımudur (Tüyak, 1996). Bu projede üretilen preseramik polimerler, polipropilen gibi kullanımı çok yaygın olan plastiklere eklenerek etkin bir alev geciktiricilik sağlarlar. Polipropilen günümüzde pek çok yerde karşımıza çıkan bir plastik hammaddedir. Polipropilenden elde edilen ürünler evlerde kullanılan plastik mutfak gereçleri, atık ve temiz su borularından başlar, sanayide kullanılan kimyasal madde konteynerlere kadar uzanır. Ayrıca alev geciktiriciliğin bir ölçüsü olan sınırlayıcı oksijen indeksi polipropilen için 17.5'tir ki bu havada bulunan oksijen oranına göre (yaklaşık %21) düşük bir değerdir. Dolayısıyla polipropilen bir alev kaynağı ile karşılaştığında hava ortamında hızlı bir şekilde tutuşur ve yanmaya başlar. Yukarıda bahsi geçen istatistikler, yangının ne kadar tehlikeli bir afet olduğunu göz önüne sermektedir. Bu nedenle toplumda kullanımı yaygın olan polipropilen, polietilen gibi termoplastiklerin yangına karşı dayanıklı olmaları gerekmektedir. Bu gerçekler dikkate alındığında, bu projede elde edilecek silikon bazlı malzemelerin ve başka sinerjist malzemelerin polipropilene eklenmesiyle hazırlanacak kompozitlerinin plastik yangınlarının önlenmesinde potansiyel birer malzeme yaklaşımı getirebileceği düşünülmektedir.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Deney Çalışmalarında Kullanılan Malzemeler

Poli(metilsilin) sentezi deneylerinde monomer olarak kullanılan metiltriklorosilan (%97) ve destek elektrolit olarak kullanılan sodyum dodesil sülfat (%99) Aldrich firmasından satın alınıp oldukları gibi kullanılmışlardır. Küçük ölçekte polimetilsilin sentezi sırasında çözücü olarak kullanılan asetonitril (%99.5) de Sigma-Aldrich firmasından satın alınmış ve kullanılmadan önce distile edilmiştir. Lityum alüminyum hidrür ve tetrahidrofuran (ekstra saf) Merck firmasından satın alınmışlardır. Sentezin ölçekçe büyütülmesi ve parametre çalışması sırasında destek elektrolit olarak kullanılan diğer kimyasallar, tetrabütülamonyum tetrafloroborat (%99) ve tetrabütülamonyum perklorat (%99), sırasıyla, Aldrich ve Fluka firmalarından satın alınmıştır. Büyük ölçekteki çalışmalarda çözücü olarak Merck firmasından satın alınmış kuru asetonitril kullanılmıştır.

Poli(metilsilseskuoksan) sentezinde monomer olarak kullanılan metiltriklorosilan (%97) Aldrich firmasından satın alınmıştır. Çözücü olarak ise yine Aldrich firmasından alınan toluen (kuru) kullanılmıştır. Bu sentezde kullanılan emülsiyonlaştırıcı Aldrich firmasından temin edilen sodyum dodesil sülfattır (%99).

Poli(dimetilsilan) (PDMS) lineer yapıda ve diğer iki polimerden farklı olarak Aldrich firmasından alınan diklorodimetilsilan (> %99) monomerinden elde edilen bir malzemedir. Çözücü olarak 1,2-dimetoksietan Aldrich firmasından ve destek elektrolit olarak tetrabütülamonyum perklorat (> %98) Fluka firmasından temin edilmiştir (kuru, %99.5).

Polimer kompozit hazırlanmasında kullanılan polipropilen (PETOPLN MH 418) PETKİM'den satın alınmıştır. Malzeme, 4.0-6.0 g/10 dak. erime akış hızına (ASTM D-1238) ve akma noktasında 350 kg/cm², kopma noktasında ise 430 kg/cm² çekme dayanımına (ASTM-638) sahiptir (PETKİM).

Kompozitler için bazı sinerjist malzemeler kullanılmıştır. Bunlardan SMP-10 poli(dimetilsilin) yapısına çok benzeyen, kimyasal olarak alilhidridopolikarbosilan olarak

adlandırılan ticari bir malzemedir ve Starfire Systems firmasından satın alınmıştır. SMP-10, 0.998 g/ml yoğunluğa sahip, 25⁰C de 40-100 cP viskoziteye sahip, tetrahidrofuran, hekzan, tolüen gibi çözücülerde çözünen, yüzey gerilimi 30 dyne/cm² olan sarı bir sıvıdır ve PMSy'in etkinliğini karşılaştırabilmek amacıyla denenmiştir. Trifenilfosfat (TPP), ACROS Organics firmasından satın alınmıştır (%98, M_w=326.28). Metal kompleksi (M) (Smokebloc AZ-12/BFR-4) Great Lakes Chemical Corporation firmasından satın alınmıştır. Magnezyum hidroksit (MH) (pudra halinde, >%95) Fluka firmasından, molekül ağırlığı 58.32 olan kırmızı fosfor (RP) Riedel-de Haen firmasından ve çinko borat (FireBrake) (FB) US Borax firmasından satın alınmıştır. Borfosfat (BP) ise ODTÜ Kimya Bölümü'nde sentezlenmiştir.

3.2. Deney Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Proje kapsamında polipropilen ile kompozit hazırlanmak üzere üç farklı preseramik polimer sentezi yapılmıştır: Poli(metilsilin) (PMSy), poli(metilsilseskuoksan) (PMSQ) ve poli(dimetilsilan) (PDMS). Burada sentezlenen polimerlerden PMSy ile PDMS elektrokimyasal polimerizasyon ve PMSQ ise emülsiyon polimerizasyonu yöntemleriyle üretilmiştir. Elde edilen polimerlerin FTIR analizleri Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) bünyesinde bulunan Perkin Elmer 1600 series marka bir cihazla ve Ortadoğu Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan SHIMADZU FTIR spectrometer marka bir cihazla yapılmıştır. Katı NMR analizi ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda yer alan C ve Si NMR, Bucker Superconducting FT:NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB marka cihazla, sıvı NMR analizi ise yine aynı yerde yer alan H-NMR, Varian /Mercury -200 marka cihazla yapılmıştır. Polimerlerin termal davranışlarını incelemek için yapılan diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi ODTÜ'de SHIMADZU DSC-60 marka cihazla ve KTÜ'de ise DSC-141 SETERAM marka cihazla yapılmıştır. Bir diğer termal analiz olan termogravimetrik analiz (TGA) ise ODTÜ'de SHIMADZU 60H-DTG ve KTÜ'de Seiko TG/ DTG marka cihazlarla yapılmıştır. Malzemelerin UV-VIS absorpsiyonları ATI-Unicam UV2 marka cihazla analiz edilmiştir. Morfoloji inceleme ve malzeme boyutlarını araştırma amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ODTÜ Merkezi Lab.'da bulunan Jeol JXA-840 A marka cihazla yapılmıştır. TEM görüntüleri ise bir 80 kV ile bir TEM JEOL JEM-1010 marka cihazdan alınmıştır. Polimer EPON içerisine konarak karbon ile kaplı bir bakır gride dökülmüştür ve daha sonra hava ile kurutulmuştur. Örnek 48 saat süresince uranil asetat buharında renklendirilmiştir.

Kompozit hazırlama işlemlerinin tümü ODTÜ’de bulunan makinalar ile gerçekleştirilmiştir. Polipropilen ile kompozit hazırlama evresinde, polipropilen işlemler öncesinde Wiley mill intermediate marka öğütücü kullanılarak öğütülmüştür. Kullanılan ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama cihazlarının markaları sırasıyla Thermoprism TSE 16 TC ve DSM Xplore Micro 10 cc’dir. Mekanik testler için kullanılan darbe testi ve çekme testi cihaz markaları yine sırasıyla Pendulum Ceast Resil Impactor ve Shimadzu Autograph AG-100 KNIS MS mekanik test cihazlarıdır. Malzemelerin alev geciktiricilik özellikleri de Dynisco Polymer Test LOI sınırlayıcı oksijen indeksi deney düzeneği kullanılarak belirlenmiştir.

3.3. Deneysel Yöntem

Yapılan bu çalışma sentez ve polimer prosesi olmak üzere iki genel bölümden oluşmuştur. Başlangıçta silikon bazlı preseramik polimerler sentezlenmiş ve karakterize edilmiş sonrasında bu malzemeler polipropilen polimeri ile karıştırılarak kompozitleri oluşturulmuş ve son ürün özellikleri incelenmiştir.

3.4. Sentez Deneyleri

Proje kapsamında poli(metilsilin) (PMSy), poli(metilsilseskuoksan) (PMSQ) ve poli(dimetilsilan) (PDMS) polimerleri sentezlenmiştir. PMSy ve PDMS polimerleri elektrokimyasal polimerizasyon, PMSQ polimeri ise polikondenzasyon metodu ile elde edilmiştir.

3.4.1. Poli(dimetilsilin) sentezi

Poli(dimetilsilin) (PMSy) sentezi öncelikle küçük ölçekte sentezlenmiş daha sonra karakterizasyon sonuçlarına dayanarak ölçek büyütme çalışmaları yapılmıştır.

Küçük ölçekli sentez için hem anot hem de katot için 413. No paslanmaz çelik elektrotlar (paslanmaz çelik levha 1.5 cm x 2 cm) kullanılmıştır. Elektroliz ünitesine, destek elektrolit olarak, 0.025 g sodyum dodesil sülfat (SDS) konulmuş, argon atmosferindeki sisteme çözücü olarak ise 5 ml yeni distile edilmiş asetonitril eklenmiştir. Son olarak sisteme 1 ml metiltriklorosilan eklenmiş, elektrotlar güç kaynağına bağlanarak elektroliz başlatılmıştır.

Elektroliz -6V luk sabit potansiyelde, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. -6V luk sabit potansiyel, dört seri 1.5V'luk pille sağlanmıştır. Elektroliz 30 dakika sonunda sonlandırılmıştır. Elektroliz sonlandırıldığında elde edilen çözelti, kalan klor silikon bağlarından kurtarılmak için 27.5 mg lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) ile 50°C 'de 40 dakika karıştırılmıştır. Bu işlem tamamlandığı zaman kalan çözelti filtre edilmiş ve buharlaştırılmıştır. Kalan sarı katı ürün saflaştırma işlemi için tetrahidrofuranda (THF) çözülmüş, karışıma pentan eklenmiştir. Pentan, THF ve polimer karışımına distile su eklenmiş, üstte kalan organik katman ayrıştırılmıştır. Organik katmandaki THF ve pentan uçurulmuş, geriye kalan sarı katı ürün ise karakterizasyon için ^1H NMR, FTIR, UV-Visible Spektrofotometre ve GPC testlerine tabi tutulmuştur. Küçük ölçekte PMSy sentezinden elde edilen verim yaklaşık %20'dir.

Polimetilsilin sentezinin ölçekçe 5 katına büyütülmesi için öncelikle sentezdeki parametreler belirlenmiş ve bu parametrelerin sistem üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Bunun için elektroliz ünitesinin boyutları, elektrot çeşidi ve boyutları, destek elektrolit çeşidi ve miktarı, monomerin çözücüye oranı ve elektroliz zamanı gibi parametrelerin elektrokimyasal polimerizasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elektrot tipi olarak 413 No. paslanmaz çelik ve bakır elektrot, destek elektrolit olarak ise sodyum dodesil sülfat, tetrabütülamonyumtetrafloroborat ve tetrabütülamonyum perklorat kullanılmıştır. Monomerin çözücüye oranı olarak 1:10, 1:6, 1:5 ve 1:4 denenmiştir. Son olarak elektroliz zamanı 30 dakika, 1 saat ve 4 saat olarak değiştirilmiştir. Bu parametrelerin etkileri çalışılırken, tüm denemelerde çözücü olarak kuru asetonitril, monomer olarak metiltriklorosilan ve güç kaynağı olarak DC Power Supply kullanılmış, elektroliz sonunda çözelti her seferinde 100 mg lityum alüminyum hidrür ile 3 saat karıştırılmıştır. Elektroliz normalde oda sıcaklığında sürdürülmesine rağmen, sıcaklık değişiminden gelecek etkileri minimuma indirmek için son beş denemede elektroliz 25°C 'lik sabit sıcaklık banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bütün elektroliz denemelerindeki parametreler Tablo 1,2 ve 3'te özetlenmiştir.

Tablo 1. PMSy sentezi için paslanmaz çelik kullanılan elektroliz denemelerindeki parametreler

	PMS 2211	PMS 2311	PMS 2411	PMS 2611	PMS 2711
Elektroliz Ünite Boyutları	80 ml	80 ml	80 ml	80 ml	80 ml
Elektrot Tipi	Paslanmaz Çelik	Paslanmaz Çelik	Paslanmaz Çelik	Paslanmaz Çelik	Paslanmaz Çelik
Elektrot Boyutları	1.5cm x 10cm	1.5cm x 10cm	1.5cm x 10cm	1.5cm x 10cm	1.5cm x 10cm
Destek Elektrolit Tipi	SDS	SDS	SDS	SDS	SDS
Destek Elektrolit Miktarı	0.200 g	0.200 g	0.200 g	0.200 g	0.200 g
Monomer Miktarı	5 ml	7 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Çözücü Miktarı	25 ml	28 ml	30 ml	25 ml	25 ml
Monomerin Çözücüye Oranı	1 ml / 5 ml	1 ml / 4 ml	1 ml / 6 ml	1 ml / 5 ml	1 ml / 5 ml
Elektroliz Zamanı	30 dakika	30 dakika	30 dakika	1 saat	4 saat
Sıcaklık	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı

Tablo 2. PMSy sentezi için bakır elektrot kullanılan elektroliz denemelerindeki parametreler

	PMS 0512	PMS 0712	PMS 1112	PMS 1312	PMS 1712	PMS 0301
Elektroliz Ünite Boyutları	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml
Elektrot Tipi	Bakır	Bakır	Bakır	Bakır	Bakır	Bakır
Elektrot Boyutları	2.5cm x 7.5cm	2.5cm x 7.5cm	2.5cm x 7.5cm	2.5cm x 7.5cm	2.5cm x 7.5cm	2.5cm x 7.5cm
Destek Elektrolit Tipi	SDS	SDS	SDS	SDS	SDS	SDS
Destek Elektrolit Miktarı	0.400 g	0.400 g	0.400 g	0.400 g	0.400 g	0.400 g
Monomer Miktarı	10 ml	5 ml	10 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Çözücü Miktarı	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml
Monomerin Çözücüye Oranı	1 ml / 5 ml	1 ml / 10 ml	1 ml / 5 ml	1 ml / 10 ml	1 ml / 10 ml	1 ml / 10 ml
Elektroliz Zamanı	30 dakika	30 dakika	4 saat	1 saat	30 dakika	30 dakika
Sıcaklık	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı

Tablo 3. PMSy sentezi için sıcaklığın kontrol edildiği elektroliz denemelerindeki parametreler

	PMS 1601	PMS 1701	PMS 2101	PMS 2401	PMS 2501
Elektroliz Ünite Boyutları	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml
Elektrot Tipi	Bakır	Bakır	Bakır	Bakır	Bakır
Elektrot Boyutları	2.5cm x 7.5cm	2.5cm x 7.5cm	2.5cm x 7.5cm	2.5cm x 7.5cm	2.5cm x 7.5cm
Destek Elektrolit Tipi	SDS	SDS	SDS	TBAP	TBAP
Destek Elektrolit Miktarı	0.400 g	0.400 g	0.400 g	1.375 g	1.375 g
Monomer Miktarı	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Çözücü Miktarı	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml	50 ml
Monomerin Çözücüye Oranı	1 ml / 10 ml	1 ml / 10 ml	1 ml / 10 ml	1 ml / 10 ml	1 ml / 10 ml
Elektroliz Zamanı	30 dakika	4 saat	1 saat	2 saat	30 dakika
Sıcaklık	25 C	25 C	25 C	25 C	25 C

Poli(metilsilin) sentezi ölçekçe büyütülürken, elektroliz hücre boyutları, elektrot tipi ve boyutları, destek elektrolit tipi ve miktarı, çözücü tipi, monomer/çözücü oranı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin sentez üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Büyük ölçekteki denemelerin tümünde monomer olarak metiltriklorosilan ve güç kaynağı olarak bir DC güç kaynağı kullanılmıştır.

Büyük ölçekte poli(metilsilin) sentezi de küçük ölçekteki benzer bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bakır elektrotlar %5 HCl çözeltisinde yıkandıktan sonra distile su ve asetonla temizlenmiş, destek elektrolitin (tetrabutil amonyum perklorat TBAP) bulunduğu elektroliz hücresine yerleştirilmiştir. Çözücü (1,2 dimetoksietan, DME) ve monomer (metil triklorosilan), argon atmosferindeki sisteme eklendikten sonra elektrotlar güç kaynağına bağlanmış, reaksiyon -6V sabit potansiyelde sürdürülmüştür. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözelti kalan Si-Cl bağlarından kurtarılmak için LiAlH_4 veya metanol ile karıştırılmıştır. Sentez yaklaşık %30 verimle gerçekleştirilmiştir.

3.4.2. Poli(metilsilseskuoksan) sentezi

Poli(metilsilseskuoksan) (PMSQ) sentezi ise iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda, monomer olarak kullanılan metil triklorosilanın toluen içerisinde çözünmesiyle ve ardından bu çözeltinin 50 ml suya 0°C altında damla damla eklenmesiyle 1 saatte hidroliz aşaması gerçekleştirilmiştir. Sodyumbikarbonat ile çözeltinin pH'ı 7.0 olarak ayarlanmıştır. İkinci aşamada karışım bir emülsiyonlaştırıcı, sodyum dodesilsülfat (SDS) yardımı ile Schlenk sisteminde (Şekil 9) 16 saatlik bir sürede polimerleştirilmiştir. Elde edilen sulu karışım süzgeç kağıdından süzülerek polimer sulu fazdan ayrılmıştır. Sentez sonucu üretilen beyaz ve çapraz bağlara sahip olan polimer sabit tartıma gelene kadar vakumlu etüvde 50 °C'de kurutulmuştur. Reaksiyon % 80 verimle sonuçlanmıştır.

Projenin son döneminde, PMSQ'ı daha küçük partikül boyutlarında elde etmek hedeflenmiştir. Bu sayede hazırlanacak kompozitlerde daha az PMSQ kullanılarak polipropilen matris içerisinde PMSQ'nun daha iyi dağılım gösterebileceği ve dolayısıyla alev geciktiricilik üzerine olan etkilerinin olumlu olabileceği düşüncesiyle, PMSQ polimerini için tanecik boyutu küçültme çalışmaları yapılmıştır. Bu yönde yapılan çalışmalarda etkin parametre, kullanılan emülsiyonlaştırıcı miktarıdır. Buna istinaden farklı miktarlarda

emülsiyonlaştırıcılar SDS denenmiş ve sonuçlar analiz edilmiştir. Polimetilsilseskuoksan sentezinde emülsiyonlaştırıcı miktarı artırılarak polimerin tanecik boyutunda değişim incelenmiştir. Aynı sentezlerde 0.5, 1, 1.5 ve 3 g SDS eklenmesiyle diğer parametreler sabit tutularak denemeler yapılmıştır.

3.4.3. Poli(dimetilsilan) sentezi

Poli(dimetilsilan) (PDMS) sentezinde önce çözücü ve destek elektrolit kullanarak (polimetilsilin ile benzer bir prosedür izlenerek), bir de direkt monomerin elektrolizi ile gerçekleştirilen iki farklı yöntem denenmiştir.

İlk yöntemde, sentez 200 ml hacminde cam malzemedan yapılmış elektroliz hücresi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrotlar bakır olup 2.5x7.5 cm boyutlarındadır. Bakır elektrotlar %5 HCl çözeltisinde yıkandıktan sonra distile su ve asetonla temizlenmiş ve destek elektrolitin bulunduğu elektroliz hücresine yerleştirilmiştir. 1.88 gram destek elektrolit tetrabutylamonyum perklorat (TBAP), argon atmosferinde çekilen 50 ml 1,2 DME (1,2 dimetoksietan) içerisinde çözülmüştür. 5 ml monomer yine argon atmosferinde çekilerek elektroliz hücresine eklenmiştir. Deney süresince ve DME, monomer eklenirken sürekli argon atmosferinde çalışılmıştır. Monomer çözücü oranı 1/10'dur. Elektrotlar güç kaynağına bağlanarak reaksiyon 30 dakika süresince -6V sabit potansiyelde sürdürülmüştür. Elektroliz sonrasında soğutucu altında, 0.1 gram LiAlH₄ eklenerek içerisinde kalan Si-Cl bağlarından kurtarılması için 3 saat süresince magnetik karıştırma işlemi uygulanmıştır. 3 saatin sonunda elde edilen çözelti, yatay yoğuşturuculu bir evaporatöre alınarak, çözücü vakum altında 40 °C sıcaklıkta uzaklaştırılmıştır. Geride kalan katı miktarı sabit tartıma gelene kadar bu işlem sürdürülmüştür ve sonuç olarak sarımsı beyaz renkli katı poli(dimetilsilan) elde edilmiştir. Ürün/monomer oranına dayanarak elde edilen verim %35'tir. Bu yöntemle katkı kimyasalların safsızlığa neden olduğu düşünülerek yeni metodlar araştırılmıştır.

Yapılan literatür çalışmalarına dayanarak (Bordeau ve ark., 1991) diklorodimetilsilan monomerinin direct olarak elektrokimyasal indirgenmesi denenmiştir. Bunun için KTÜ Kimya Bölümü'nde yer alan, gaz sızdırmazlığına sahip Schlenk adlı cam sistem kullanılmıştır (Şekil 9). Senteze başlamadan önce sistemden 30 dakika süresince azot gazı geçirilerek sistemde olası oksijen gazının uzaklaştırılması sağlanmıştır.



Şekil 9. Schlenk sisteminin fotoğrafı

Sentez 200 ml hacminde cam malzemeden yapılmış elektroliz hücresi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrotlar bakır olup 2.5 x 9 cm boyutlarındadır. Bakır elektrotlar %5 HCl çözeltisinde yıkandıktan sonra distile su ve asetonla temizlenmiş, elektroliz hücresine yerleştirilmiştir. Azot atmosferinde çekilen 30 ml monomer elektroliz hücresine eklenmiştir. Elektroliz hücresi Schlenk sistemine bağlıdır, deney süresince sürekli azot atmosferinde çalışılmıştır. Elektrotlar güç kaynağına bağlanmış, reaksiyon 7 gün süresince 100mA, 32V sabit potansiyelde sürdürülmüştür. Elektroliz sonrasında, reaksiyon karışımı klor gazını uzaklaştırmak için çeker ocak altında on beş dakika karıştırılarak bekletilmiş ve daha sonra viskoz jel reaksiyon içeriğindeki reaksiyona girmemiş monomeri

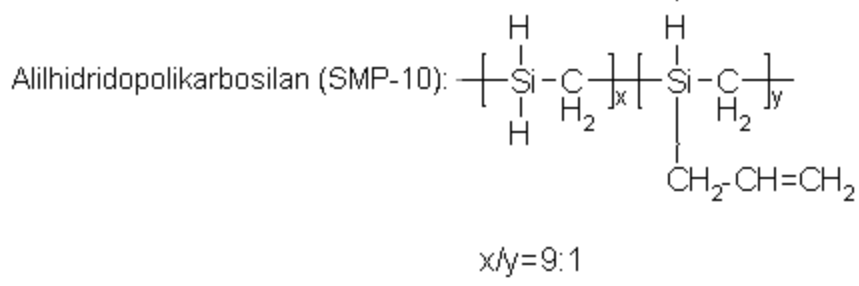
uzaklaştırmak için aşırı miktardaki metanol ile polimer çöktürülmüş, çöken PDMS polimer süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen çok viskoz beyaz renkli PDMS sabit tartıma gelene kadar vakumlu etüvde kurutulmuş ve sonuç olarak beyaz renkli jel poli(dimetilsilan) elde edilmiştir. Sentez sonucu elde edilen verim yaklaşık %50'dir.

3.5. Proses Deneyleri

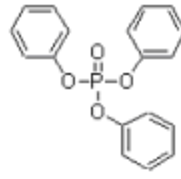
Sentez sonucu elde edilen preseramik polimerler polipropilen ile karıştırılarak kompozitler hazırlanmıştır. Yapılan literatür araştırmalarına göre, polipropilen için yanmayı geciktirici özelliğe erişmek için yaklaşık %20 alev geciktirici katkı malzemesi kullanmak uygundur (Zhang ve ark., 2003). Bu bilgi baz alınarak çeşitli ağırlıkça belirli yüzdelerde kompozisyonlar belirlenerek, preseramiklerin ve kullanılan sinerjistlerin alev geciktirme özellikleri incelenmiştir.

Proses öncesinde, genelde katı ve toz halde elde edilen preseramik polimerlerin (PDMS son rapor döneminde yapılan çözücüsüz, direkt monomerin elektrolizi sonucu jel olarak elde edilmişti) ticari olarak granül halde bulunan polipropilen ile daha iyi karışabilmesi için, polipropilen Wiley mill intermediate tipi bir öğütücüde öğütülmüştür. Daha sonra ekstrüzyon kısmına hazırlık amacıyla 100 °C'de 4 saat kurutulmuştur.

Çalışma süresince hazırlanan tüm kompozisyonlar Tablo 4, 5 ve 6'da görülmektedir. Alev geciktiricilik üzerine sinerjistik etki yaratabilmek için bazı katkı maddeleri de ek olarak kullanılmıştır. Bu malzemelerin kimyasal yapıları Şekil 10'da gösterilmiştir.



Trifenilfosfat (TPP):



Bor fosfat:

B_2O_3 34.0 - 39.0% P_2O_5 55.0 - 60.0%

Çinko borat (Fire Brake):

$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

Şekil 10. Kompozitlerde kullanılan sinerjistlerin kimyasal yapıları

Tablo 4. Poli(metilsilin) (PMSy) ile hazırlanan kompozitler

	PP%	SMP-10%	PMSy	TPP%	Metal Kompleksi %
PP/1SMP	99	1	-	-	-
PP/2SMP	98	2	-	-	-
PP/3SMP	97	3	-	-	-
PP/5SMP	95	5	-	-	-
PP/10SMP	90	10	-	-	-
PP/5SMP/5TPP	90	5	-	5	-
PP/10SMP/10TPP	80	10	-	10	-
PP/10SMP/5TPP/5M	80	10	-	5	5
PP/1PMSy	99	-	1	-	-
PP/10PMSy/10TPP	80	-	10	10	-
PP/10PMSy/5TPP/5M	80	-	10	5	5
PP/5PMSy/7.5TPP/7.5M	80	-	5	7.5	7.5
PP/5PMSy/5SMP/5TPP/5M	80	5	5	5	5
PP/10TPP/10M	80	-	-	10	10

Tablo 5. Katı poli(dimetilsilan) ve poli(metilsilseksuoksan) ile (PDMS-s: katı halde, PMSQ(0.5): 0.5 g emülsiyonlaştırıcı SDS ile üretilen PMSQ)

	% PP	% PDMS-s	% PMSQ	% TPP
PP/1PDMS-s	99	1	-	-
PP/5PDMS-s	95	5	-	-
PP/5PDMS-s/STPP	90	5		5
PP/1PMSQ(0.5)	99	-	1	-
PP/5PMSQ(0.5)	95	-	5	-
PP/5PMSQ(0.5)/5TPP	90	-	5	5
PP/5TPP	95	-	-	5

Tablo 6. Çözücü kullanmadan sentezlenen poli(dimetilsilan) ve daha küçük tanecik boyutlarında elde edilen poli(metilsilseskuoksan) ile hazırlanan kompozitler (PDMS-g: Jel halde, PMSQ(1.5), PMSQ(3): 1.5 ve 3 g emülsiyonlaştırıcı, SDS, ile üretilen PMSQ)

	%PP	%PDMS-g	%PMSQ (1.5)	%PMSQ (3)	%MH	%RP	%BP	%FB
PP/ 10PDMS-g	90	10	-	-	-	-	-	-
PP/ 10PDMS-g/ 5BP/5MH	80	10	-	-	5	-	5	-
PP/ 10PMSQ(1.5)	90	-	10	-	-	-	-	-
PP/ 10PMSQ(1.5)/ 5RP/5MH	80	-	10	-	5	5	-	-
PP/ 10PMSQ(3)	90	-	-	10	-	-	-	-
PP/ 10PMSQ(3)/ 5BP/5MH	80	-	-	10	5	-	-	5

Kompozisyonlar ağırlıkça olup, çift vidalı ekstrüderde polipropilen ile hazırlanmıştır (Şekil 11). Ekstrüzyonda polipropilen için bu çalışmada kullanılan sıcaklık profili 180 - 185 - 195 - 205 – 215 °C'dir (besleme bölgesinden çıkış bölgesine kadar) ve 100 rpm vida hızında çalışılmıştır. Ekstrüde olan polimerler granül halinde getirildikten sonra yine 100 °C'de 4 saat süresince vakumlu etüvde kurutularak enjeksiyonlu kalıplama için hazırlanmıştır.



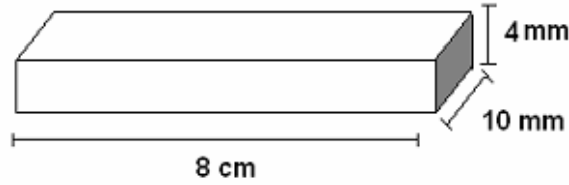
Şekil 11. Ekstrüderin fotoğrafı

Enjeksiyonlu kalıplama elde edilen darbe testi ve çekme testi numuneleri mekanik özelliklerin ve alev geciktiricilik özelliklerinin araştırılması için kullanılmıştır. Enjeksiyonlu kalıplamada (Şekil 12) proses koşulları, ön ısıtma 210 °C, bekleme süresi 3 dakika ve uygulanan basınç 8 bar şeklindedir.

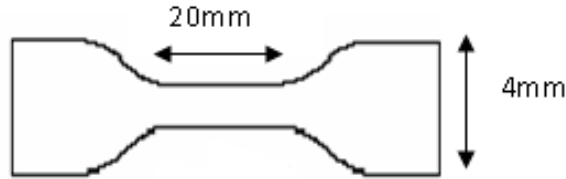


Şekil 12. Enjeksiyonlu kalıplama makinasının fotoğrafı

Enjeksiyonlu kalıplamadan elde edilen darbe dayanımı testi numunesi Şekil 13'te, çekme dayanımı testi numunesi ise Şekil 14'te görülebilir.



Şekil 13. Darbe dayanımı testi numunesi



Şekil 14. Çekme testi numunesi

3.6. Kompozitlerin Karakterizasyonu

Elde edilen kompozitler çekme testi ve darbe testine tabi tutularak mekanik özellikleri incelenmiştir. Charpy darbe testi ASTM D256 standartlarına göre çentiksiz numuneler ile yapılmıştır. Numune 7.5 J'lük darbe sağlayıcı (impactor) çekiç ile kırılarak darbe dayanımları ölçülmüştür.

Çekme testleri ASTM D638 standartına göre yapılmıştır. Test için çekme hızı 20 mm/dak'dır. Çekme testi sonuçlarından elastik modulus, çekme dayanımı (tensile stress at break) ve uzama (elongation at break) değerleri hesaplanmıştır.

Kompozitlerin alev geciktiricilik özelliklerinin tespiti için öncelikle Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI: Limiting Oxygen Index) testi, ASTM D2863 standartlarına göre yapılmıştır. Bu test için darbe testinde kullanılan numuneler kullanılmıştır. Numune Şekil 8'de görülen düzenekteki cam borunun içerisine dikey pozisyonda yerleştirilmiştir. Daha sonra uygun bir LOI değerine (oksijen/nitrojen) set edilerek cam haznenin o değere ulaşması için bir süre beklenilmiştir. Numune üstten yakılıp malzemenin LOI değeri, 5 cm boyunca veya 3 dakika süresince kendi kendine sönmeden yandığı değer olarak belirlenmiştir.

Oluşturulan kompozitlerin termal davranışlarını incelemek amacıyla DSC ve TGA testleri yapılmıştır. DSC'de kompozitin erime sıcaklığı, TGA'da ise bozunma sıcaklığı, kütle kaybı ve kül verimi bulunabilir. Numuneler 800 °C'ye 10 °C/dak hızla ısıtılarak test edilmiştir.

Seçilen kompozitlerin morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir. Darbe testi ile kırılan yüzeylerden alınan örnekler üzerinde morfolojik yapı incelenmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA/SONUÇ

Bu proje kapsamında poli(dimetilsilin), poli(metilsilseskuoksan) ve poli(dimetilsilan) preseramik polimerleri sentezlenmiş ve polimerler için alev geciktirici olarak kullanılması araştırılmıştır.

4.1. Preseramik Polimerlerin Karakterizasyonları

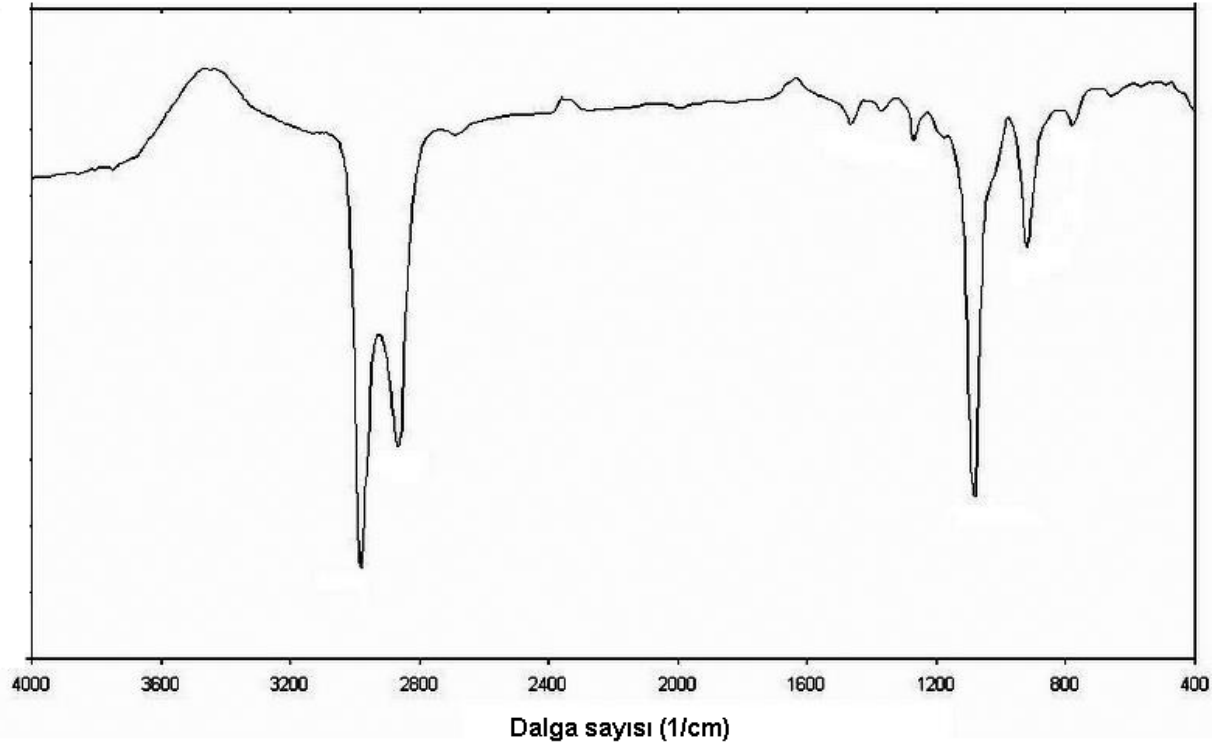
4.1.1. Poli(metilsilin)'in Karakterizasyonu

Poli(metilsilin) (PMSy) polimerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılan bu çalışmanın ilk adımıdır. Sentezin tekrarlanabilir olarak büyük ölçekte gerçekleştirilebilmesi için deney optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Poli(metilsilin) polimeri metiltriklorosilan monomerinin elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilmiştir. Projenin ilk iki dönemini kapsayan bu çalışmalarda, büyük ölçekte sentez önce asetonitril, SDS ve paslanmaz çelik / bakır elektrotlar kullanılarak denenmiştir. Burada monomer/çözücü oranının etkisi, reaksiyon süresinin etkisi, sistemin tekrarlanabilirliği, destek elektrolit tipinin etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Büyük ölçekteki poli(metilsilin) sentezinde asetonitril, SDS ve bakır elektrotlar kullanıldığında başarılı sonuçlar elde edilmesine rağmen sistemin tekrarlanabilirliği ancak DME ve TBAP kullanılan sistemde sağlanabilmiştir. Sarı renkli bu ürünün ¹H NMR, FTIR ve UV-Visible sonuçları ve SEM mikrografı poli(metilsilin)'in bu parametrelerle başarılı bir biçimde üretildiğini göstermektedir. Büyük ölçekte üretilen polimerin GPC sonucu başarılı bir biçimde alınamamıştır çünkü bu polimer THF'de tamamen çözünmemektedir. Sonuç itibarıyla, takip eden sayfalarda verilen karakterizasyon sonuçlarına da dayanarak, büyük ölçekte sentez denemelerinin arasında en iyi sonucu, destek elektrolit olarak TBAP kullanılan, bakır elektrotlarla 30 dakika süresince gerçekleştirilen sentez vermiştir.

4.1.1.1. Küçük ölçekte elde edilen poli(metilsilin) için karakterizasyon sonuçları

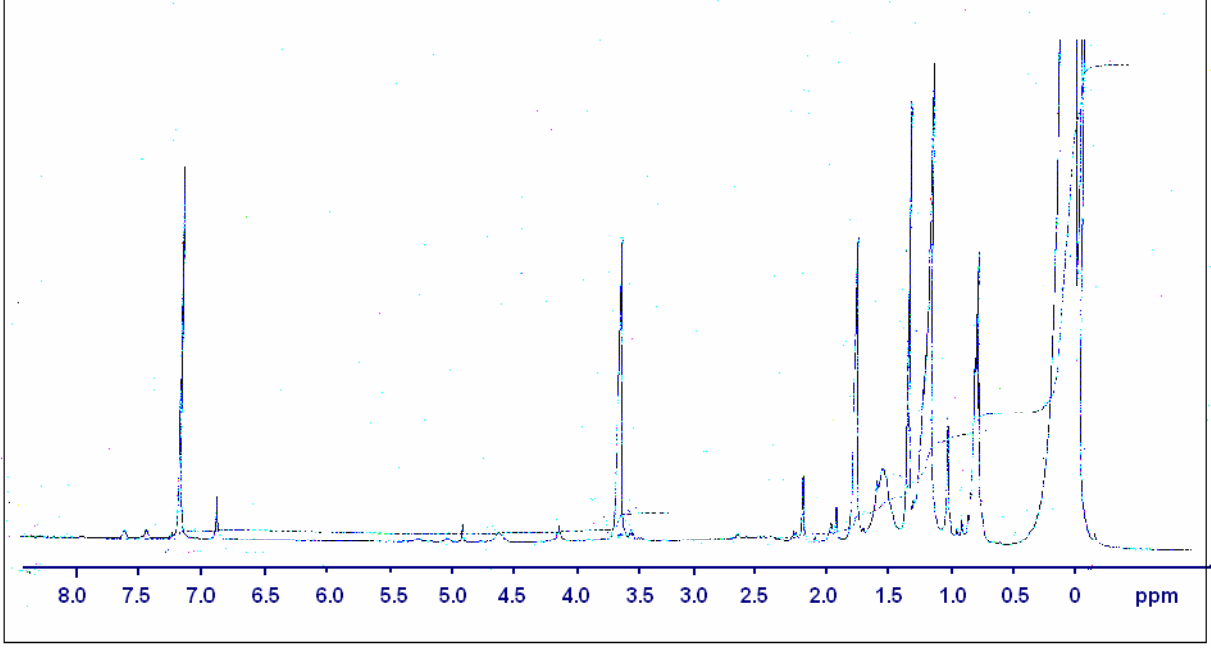
Küçük ölçekte üretilen PMSy polimeri ¹H NMR, FTIR, UV-Visible Spektrofotometre ve GPC testleriyle karakterize edilmiştir.

Elde edilen PMSy polimerinin FT-IR sonucu Şekil 15'te görülebilir. Polimerin FTIR sonuçları literatürdekilere benzerdir, klor silikon bağı gözlemlenmemiştir. Elektroliz argon atmosferinde gerçekleştirilmesine rağmen, polimer oksijene karşı hassas olduğundan oksitlenme meydana gelmiş ve FTIR sonuçlarında siloksan bağı görülmesine sebep olmuştur. FTIR (KBr filmi, cm^{-1}): 2980, 2867 (C-H); 1463, 1268 (C-H); 1084 (Si-O-Si); 919 (SiH_2); 778 (Si-C).



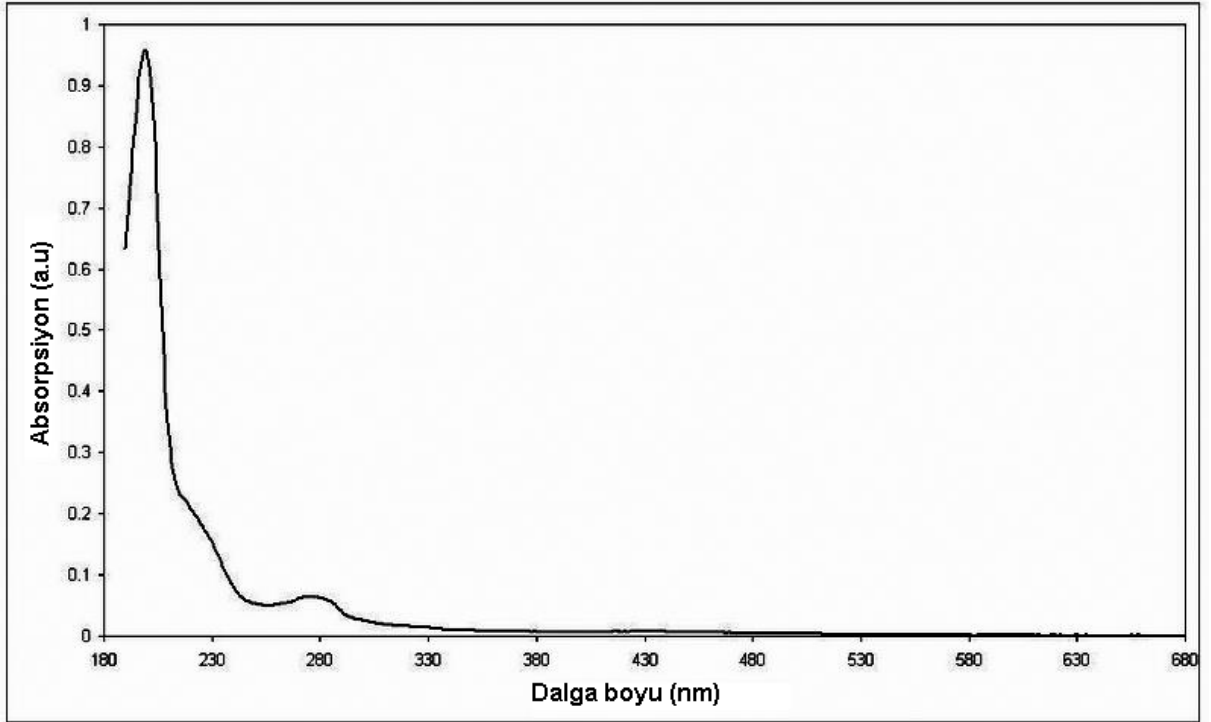
Şekil 15. Küçük ölçekte elde edilen poli(metilsilin)'in FTIR (KBr filmi, cm^{-1}) spektrumu

PMSy polimerinin ^1H NMR analiz sonucu Şekil 16'da verilmektedir. ^1H NMR sonuçları incelendiğinde görülmüştür ki polimetilsilin'in literatürdeki ^1H NMR sonuçlarında bulunan, silikon metil bağı gösteren 0.37 ppm'deki karakteristik pik gözlemlenebilmiştir. Bu karakteristik pikten başka saflaştırma sırasında ve ^1H NMR çekimi sırasında kullanılan çözücülere ait pikler de gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldığında görülmüştür ki 4.2 ppm'deki pik silikon hidrojen bağı göstermektedir. ^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm): 0-0.4 ppm (Si- CH_3); 4.2 ppm (Si-H).



Şekil 16. Küçük ölçekte elde edilen poli(metilsilin)'in ^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm) sonucu

Elde edilen PMSy polimerin UV-Visible Spektrofotometre sonucu literatürdekilerle karşılaştırıldığı zaman görülmüştür ki UV-Vis sonuçlarında beklenildiği gibi 450 nm'de görünür bölgeye uzanan geniş bir UV bandı elde edilmiştir. Polimere ait UV-Visible spektrumu Şekil 17'de sunulmaktadır.

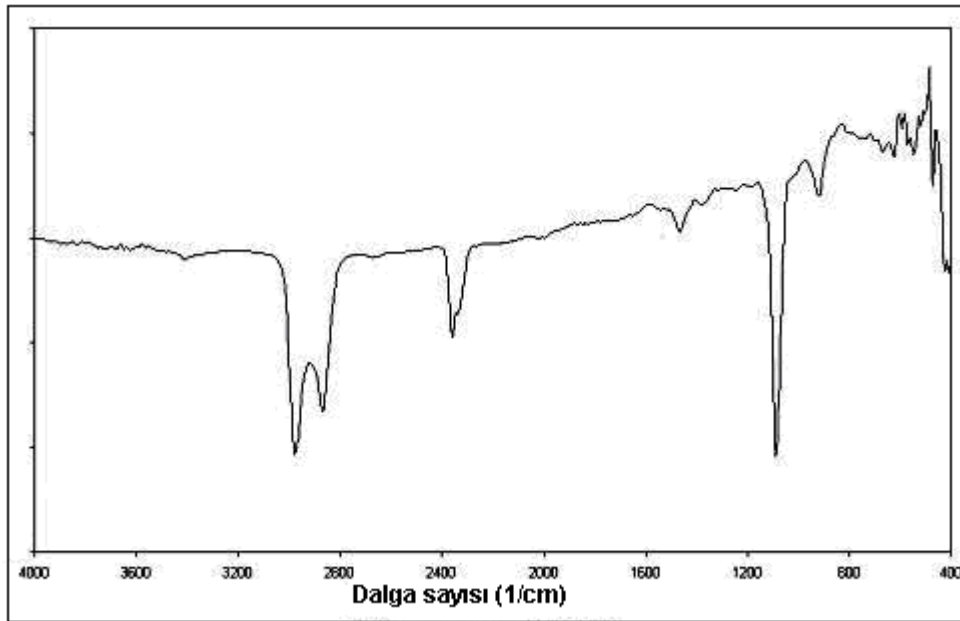


Şekil 17. Küçük ölçekte elde edilen poli(metilsilin)'in UV-VIS spektrumu

Son olarak elde edilen polimerin moleküler ağırlığının anlaşılması için GPC analizi uygulanmıştır. Polimetilsilin moleküler ağırlığı, M_w , 5900 olarak bulunmuştur. Bu sonuç literatürle karşılaştırıldığı zaman görülmüştür ki bulunan moleküler ağırlık polimetilsilin için beklenen bir değerdir.

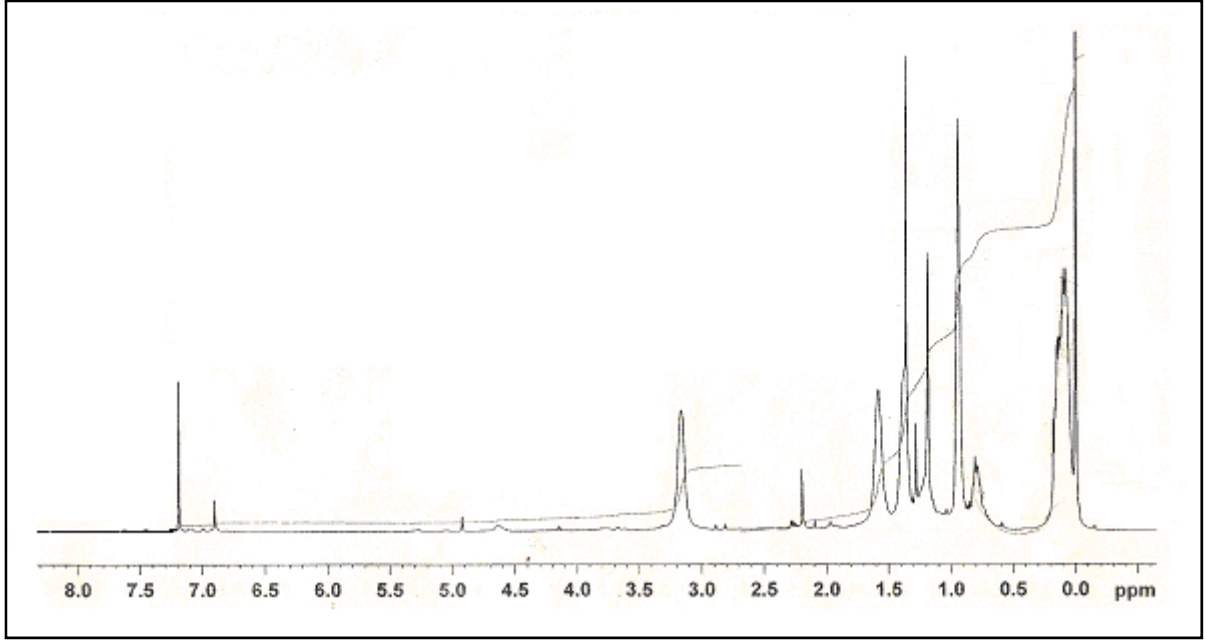
4.1.1.2. Büyük ölçekte elde edilen poli(metilsilin) için karakterizasyon sonuçları

Büyük ölçekte üretilen poli(metilsilin)'in FTIR analiz sonucu Şekil 18'de görülebilir. Bu sonuç poli(metilsilin) için beklenen bütün karakteristik pikleri göstermektedir. 1087'deki siloksan bağı polimerin oksijene karşı hassaslığından dolayı oluşmuştur. Buna ek olarak, küçük ölçekten farklı olarak FTIR spektrumunda Si-Cl bağı gözlemlenmektedir (Şekil 18).



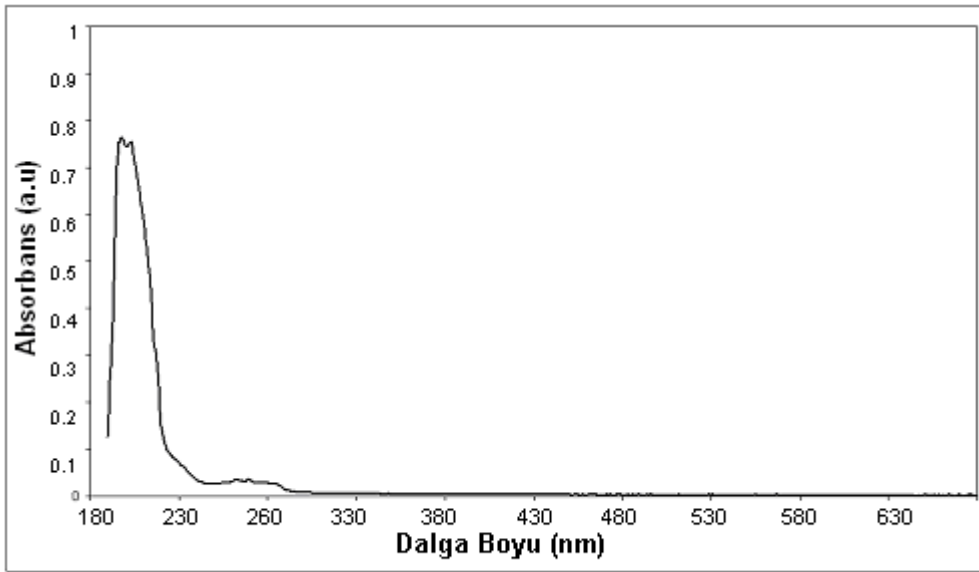
Şekil 18. Büyük ölçekte üretilen poli(metilsilin)'in FTIR spektrumu

Şekil 19'da sunulan ^1H NMR sonuçları PMSy sentezinin büyük ölçekte başarıyla sonuçlandığını göstermektedir. Tipik Si-CH₃, Si-H bağları ağ yapılı poli(dimetilsilin) için beklenen şeklindedir.



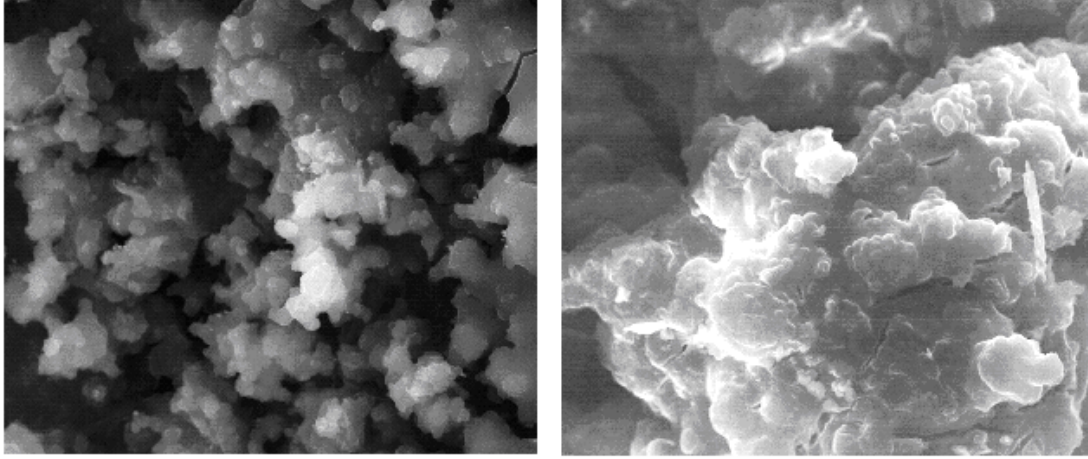
Şekil 19. Büyük ölçekte üretilen poli(metilsilin)'in ^1H NMR sonuçları (CDCl_3 , δ ppm): 0-0.3 ppm (Si-CH_3); 0.6-1.6 ppm (TBAP)

Büyük ölçekte üretilen poli(metilsilin)'in UV-Visible spektrumu Şekil 20'de görülebilir. Bu spektrum, 400 nm'de görünür bölgeye uzanan geniş bir UV bandı göstermektedir. Bu UV spektrumu polialkilsilinlere özeldir. Ayrıca polimerin UV-Visible sonucundan dallanmış yapısı da anlaşılmaktadır çünkü linear polisilanların UV-Visible sonucu belirgin bir biçimde farklılıklar göstermektedir.



Şekil 20. Büyük ölçekte üretilen poli(metilsilin)'in UV-VIS spektrumu

Elde edilen polimerin morfolojik yapısını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile analiz yapılmıştır. Polimerin yapısı topaklaşmış bir şekilde bu SEM mikrograflarında görülmektedir (Şekil 21).



Şekil 21. PMSy polimerinin x5000 büyütmede SEM mikrografikleri

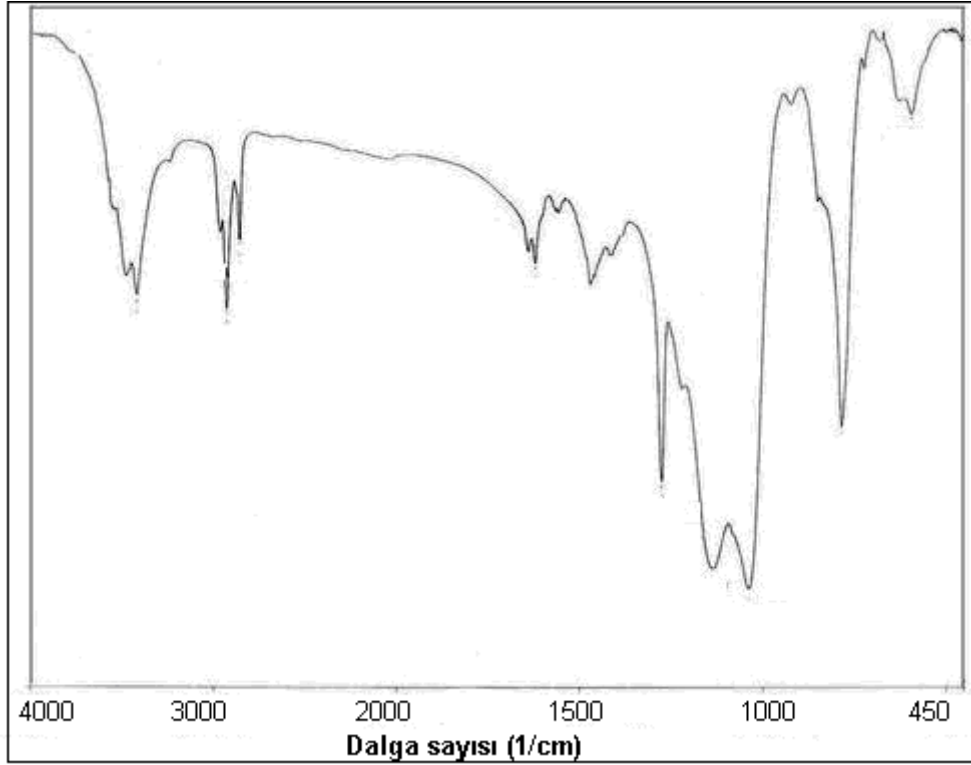
PMSy polimeri üretiminde kullanılan kimyasalların polimerden uzaklaştırılması için saflaştırma yöntemleri denenmiş ancak saflaştırma esnasında polimerinde kaybedildiği anlaşılmıştır. Bu nedenle proses deneylerinde PMSy saflaştırılmadan direkt olarak polipropilene eklenmiştir.

4.1.2. Poli(metilsilseskuoksan)'nın Karakterizasyonu

Poli(metilsilseskuoksan) (PMSQ) genel bilgiler bölümünde de bahsedildiği üzere, poli(metilsilin) (PMSy) ve poli(dimetilsilan) (PDMS) gibi elektrokimyasal yöntemle değil, polikondensasyon yöntemi ile sentezlenen ve PMSy gibi ağ yapılı bir polimerdir. Sentezlenen bu polimerin sentez parametreleri sıcaklık, hidroliz zamanı, reaksiyon zamanı ve emülsiyonlaştırıcı (sodyum dodesil sülfat (SDS)) miktarı değiştirilerek polimerin verimi ve boyutu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla SEM analizinden yararlanılmıştır.

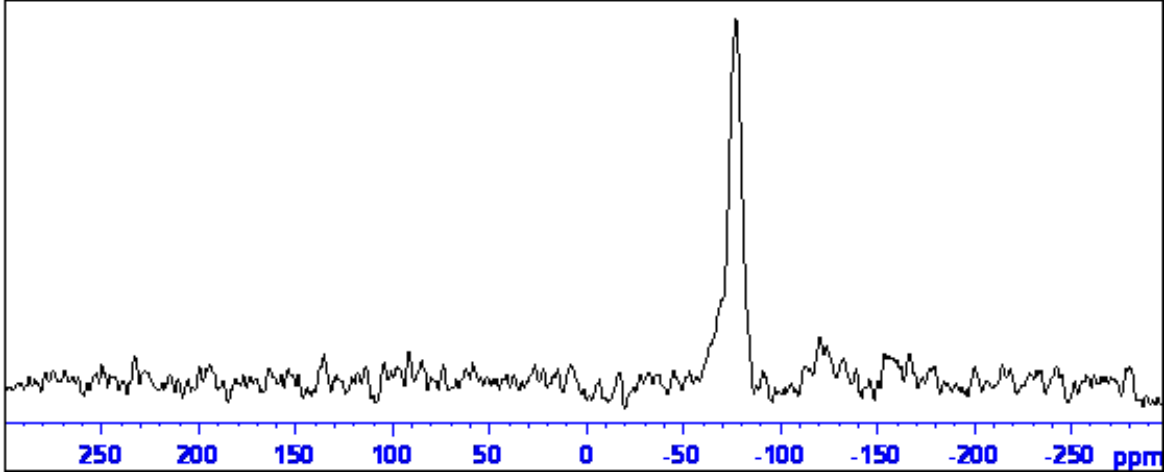
PMSQ toz ve beyaz halde elde edilmiştir. Yapılan FTIR analizi monomer olarak kullanılan metiltriklorasilan ile karşılaştırıldığında $600-700\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen Si-Cl piklerinin polimerin FTIR spektrumunda gözlenmemesi sentezin başarısını gösteren bir bulgu olmuştur. Bunun yanı sıra $1030-1100\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen ve polimer için en karakteristik

pik olan Si-O-Si asimetrik gerime titreşimleri 1038 ve 1135 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu pikler de PMSQ polimerinin sentezinin başarısını göstermektedir (Şekil 22).

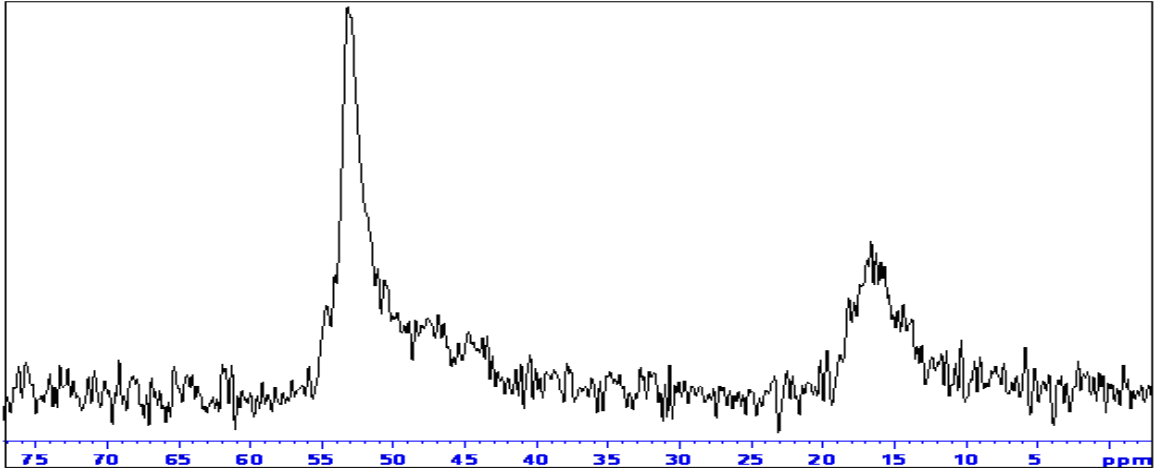


Şekil 22. PMSQ polimerinin FTIR spektrumu

PMSQ polimeri, katı Nükleer Manyetik Rezonans (^{29}Si NMR ve ^{13}C NMR ile analiz edilmiştir. Polimer çapraz bağlı bir madde olduğu hiçbir çözücüde çözünmediğinden dolayı katı-NMR kullanılmıştır. ^{29}Si -NMR sonuçlarına bakıldığında (Şekil 23) -66 ppm'deki şiddetli pik ağ yapılı Si atomlarının rezonans absorpsiyonudur. Ayrıca ^{13}C NMR' da 33.15 ve 32.15 ppm'de di ve mono klorosilan pikleri görülmektedir. Polimer için yapılan ^{13}C NMR'da (Şekil 24) bu piklerin gözlenmemesi de polimerin sentezininin bir kanıtıdır. Metiltriklorosilandaki Cl^- , hidroliz sonucu başarı ile $-\text{OH}$ dönüştürülmüş ve polimerizasyon ile Si-O bağlarının oluşumu sağlanmıştır.

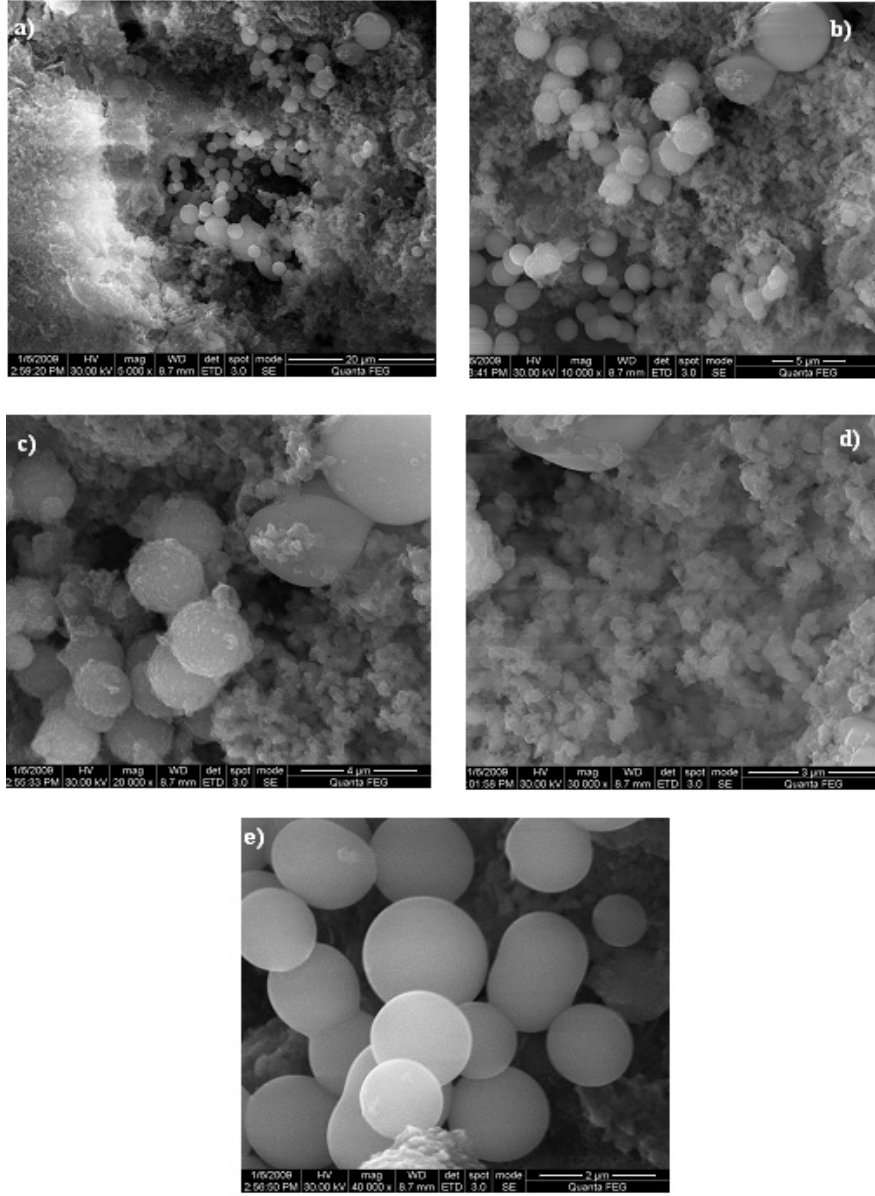


Şekil 23. PMSQ ^{29}Si katı NMR spektrumu



Şekil 24. PMSQ ^{13}C katı NMR spektrumu

Sentezin gerçekleştiğini görmek için malzemenin morfolojisi SEM ile de incelenmiştir. Şekil 25'te PMSQ'nun SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM mikrografiklerinden beyaz toz halinde elde edilen PMSQ polimerinin tanecikli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen polimer literatürdeki polisilseskuoksanların tanecikli yapısına uygundur. Küresel ve tanecikli halde gözlemlenen görüntüler polimerin sentezlendiğinin başka bir kanıtı olmuştur.

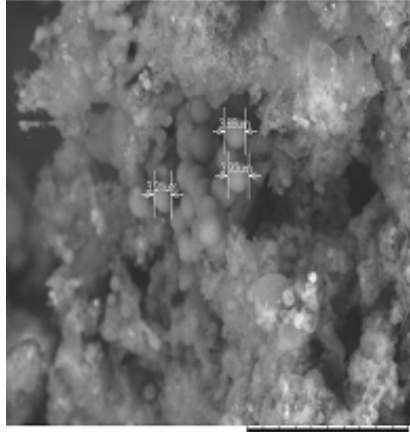


Şekil 25. PMSQ'nın SEM görüntüleri a) x5000 b) x10000 c) x20000 d) x30000 e) x40000 büyütmede

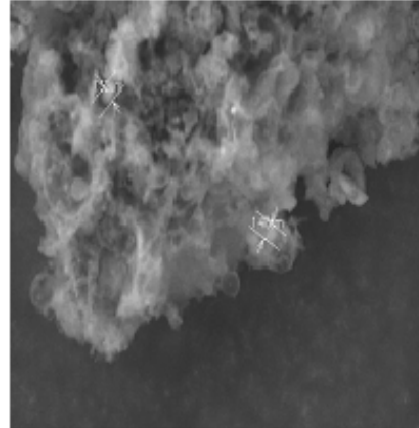
PMSQ polimerinin sentezinin başarıyla gerçekleştirilmesinden sonra, PMSQ polimeri için tanecik boyutu küçültme çalışmaları yapılmıştır. Burada amaç, daha küçük tanecik boyutuna sahip preseramik polimer elde ederek, polipropilenle elde edilecek kompozitlerde, PMSQ'nun polipropilen (PP) matrisi içinde daha iyi dağılmasını ve PP'nin alev geciktiricilik özelliğine daha etkin bir şekilde ulaşmasını sağlamaktır.

Tablo 7'de verilen parametreler kullanılarak elde edilen PMSQ polimerinin boyutsal analizi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 26). Emülsiyonlaştırıcı olarak

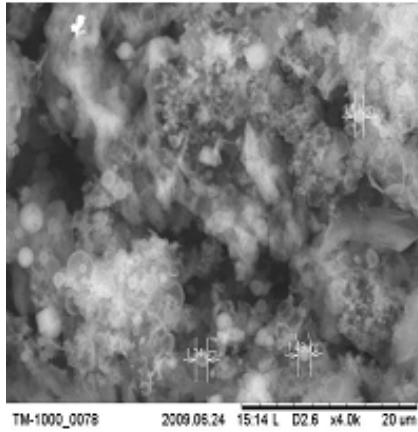
sodyum dodesil sülfat (SDS) 0.5g kullanılarak yapılan deneyin sonucunda numunenin yaklaşık olarak 4µm boyutlarında olduğu görülmüştür. 1g SDS kullanıldığında malzemenin yaklaşık 1.5µm boyutunda tanecikler görülmüştür. SDS miktarı 1.5g'a artırıldığında 1.5µm den daha küçük tanecikli yapılara rastlanmıştır. Son olarak 3g SDS kullanılmıştır ve elde edilen SEM görüntülerinde 0.693µm boyutunda tanecikli yapı elde edilmiştir.



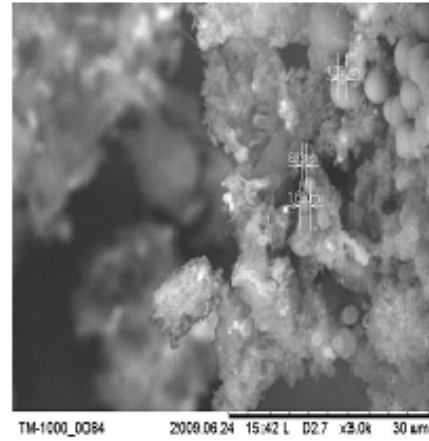
0.5 g SDS
Boyut: 3.88-3.92 µm



1 g SDS
Boyut: 1.48-1.52 µm



1.5 g SDS
Boyut: 1.11-1.50 µm



3 g SDS
Boyut: 693 nm-1.6 µm

Şekil 26. PMSQ için SEM görüntüleri (tanecik boyutu küçültme çalışmalarında sentezlenen)

Tablo 7. PMSQ sentezinde emülsiyonlaştırıcı (SDS) miktarındaki değişimle elde edilen tanecik boyutu değerleri

Emülsiyonlaştırıcı miktarı (g)	Tanecik Boyutu (μm)
0.5	3.88-3.92
1.0	1.48-1.52
1.5	1.11-1.5
3.0	693 nm-1.1

4.1.3. Poli(dimetilsilan)'ın Karakterizasyonu

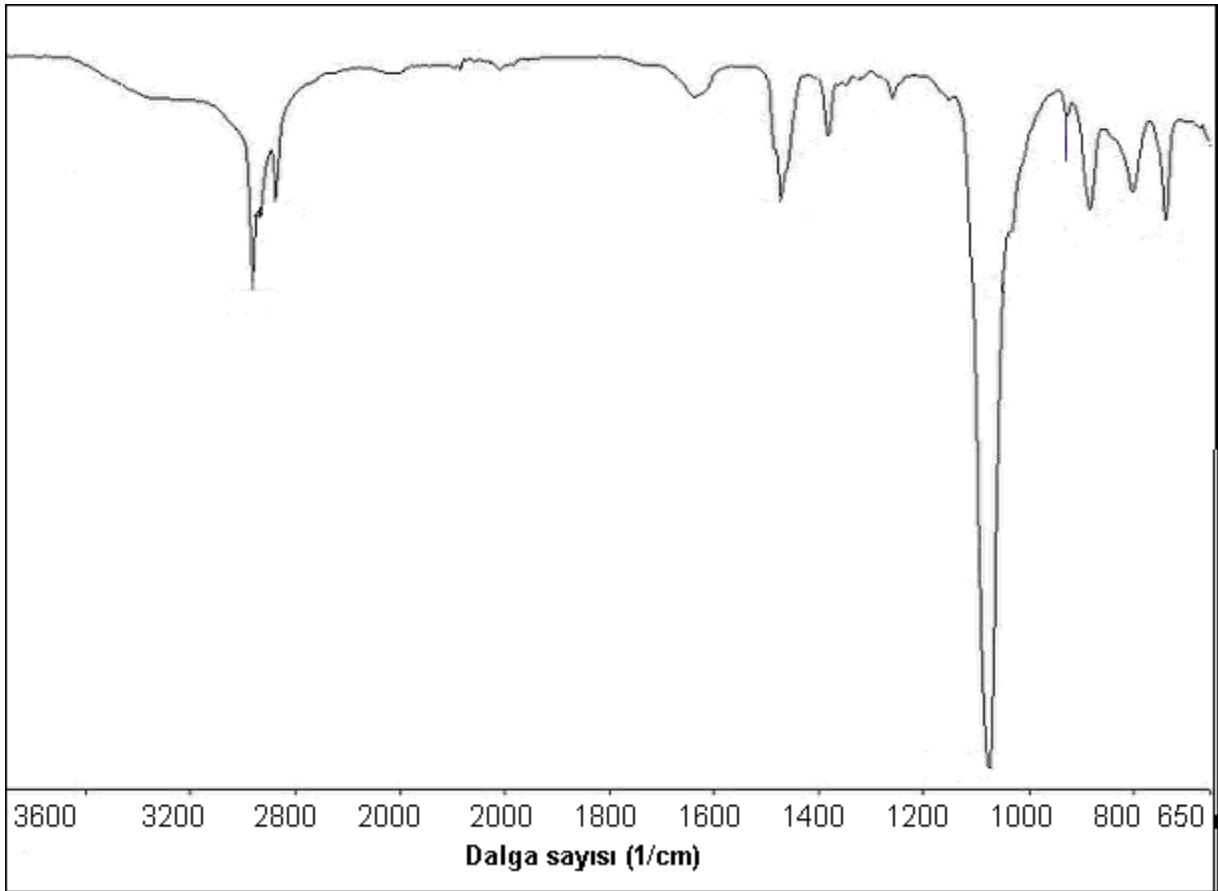
Son olarak üretilen polimer poli(dimetilsilan) (PDMS) lineer yapıdadır ve yine PMSy gibi elektrokimyasal indirgenme yöntemiyle elde edilmiştir. Ancak önceki iki polimerden farklı olarak PDMS diklorodimetilsilan monomerinden elde edilmektedir.

4.1.3.1. Destek elektrolit ve çözücü ile sentezlenen poli(dimetilsilan)'ın karakterizasyonu

Poli(dimetilsilan)'nın, diklorodimetilsilan monomerinden elektrokimyasal indirgenme ile elde edilmesinde, polimer, elektrot yüzeyinde değil, dimetoksietan ve tetrabutylamonyum perklorat içeren solüsyonun içerisinde çözülmüş halde bulunmaktadır. Daha sonra polimer, çözücünün buharlaştırılması sonucu kapta toplanarak sarımsı beyaz renkte elde edilmiştir. Elde edilen bu polimerin içerisinde bir miktar destek elektrolit ve dimetoksietan ile uzaklaşmayan monomer kalmış olduğu düşünülmüştür. Tipik polimer saflaştırma yöntemleri uygulandığında ise (toluende çözme, metanolla çöktürme) oldukça büyük miktarlarda kayıp olduğu gözlenmiş, bu nedenle saflaştırma işlemi uygulanmadan, sonradan polimer kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. İşlemden geçirilmemiş poli(dimetilsilan) için polimerizasyon verimini ürün/giren oranı yaklaşımıyla ele alarak, sisteme gönderilen monomerin ağırlıkça yüzde olarak ne kadarının dönüştüğü, dolayısıyla verimi hesaplandığında yapılan elektrokimyasal polimerizasyonun verimi yaklaşık olarak % 35 olarak bulunmuştur.

Poli(dimetilsilan) ilk olarak poli(metilsilan) polimeri ile aynı deney şartları uygulanarak elde edilmiştir. Poli(dimetilsilan) (PDMS) polimeri FTIR, ^1H NMR, UV-Visible Spektrofotometre, SEM ve TGA analizleriyle karakterize edilmiştir. PDMS'nin FTIR (Şekil 27) spektrumunda dimetildiklorosilan için 662 cm^{-1} 'de gözlenen Si-Cl gerilme titreşimi PDMS polimerinde

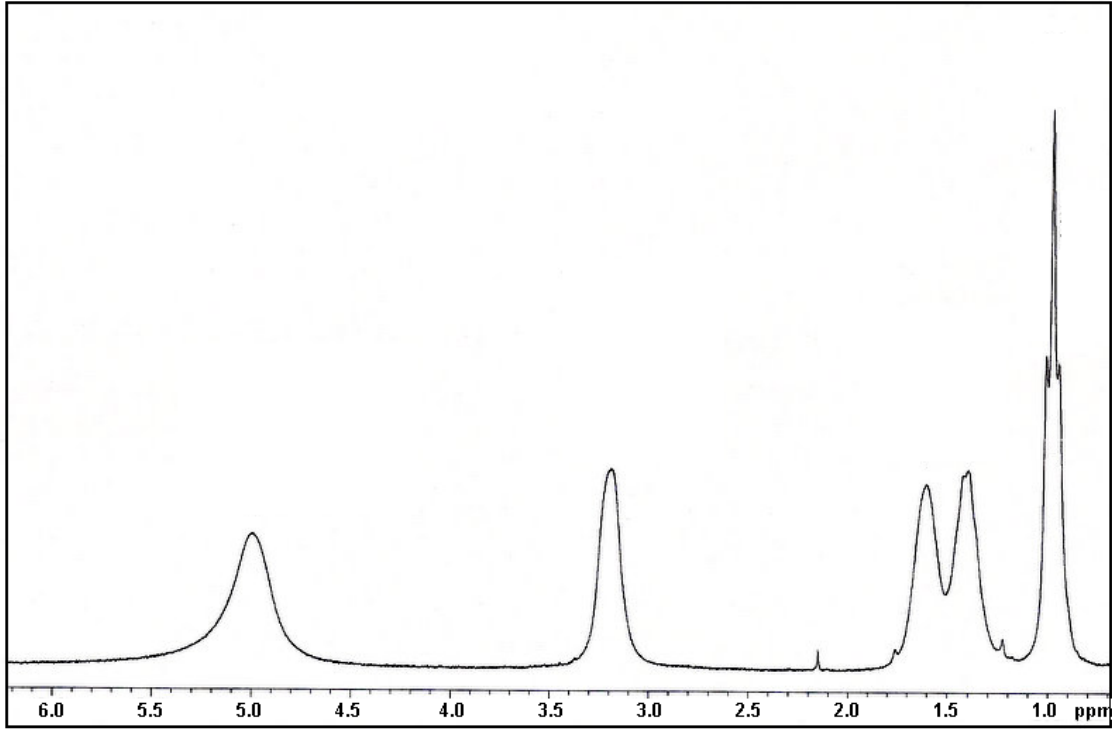
gözlenmemiştir. Bu durum, monomerden bütün klorların uzaklaşarak aktif merkezlerin oluştuğunu göstermektedir. 671 cm^{-1} 'deki Si-Cl bağı polimerde görülmemektedir. FTIR spektrumuna göre, 2924.69 cm^{-1} 'deki C-H gerilme titreşimi, 2962-2972 cm^{-1} 'de CH_3 titreşimleri, 1412 cm^{-1} 'de Si bağlı CH_3 grubunun asimetric bükülme titreşimleri, 1267 ve 804 cm^{-1} 'de Si- CH_3 simetrik deformasyon titreşimleri, 802.3 cm^{-1} 'de Si-C gerilme ve Si-Si 880 cm^{-1} 'de gerilme titreşimi ve 739.5 cm^{-1} 'de düzlemde titreşimi gözlenmiştir. PDMS polimeri için FTIR spektrumunda elde edilen pikler literatüre uygundur (Elangovan ve ark., 2006).



Şekil 27. PDMS'in FTIR spektrumu

Şekil 28'de PDMS polimerinin ^1H NMR spektrumu görünmektedir. PDMS polimerinin ^1H NMR spektrası karakteristik kimyasal kaymaları (CDCl_3) 0.04, 1.09, 1.4 ve 3.5 ppm'de göstermektedir. Bu kimyasal kaymalar polimer için (Si- CH_3 , metil protonu, Si-Si zinciri ve Si-CH) için tahmin edilmiştir (Elangovan ve ark., 2006). Metil substituentli silikon için ^1H NMR kaymaları 0-0.4 ppm'de gözlenebildiği için bu aralıkta gözlenen pik Si- CH_3 grubuna aittir. 1.09 ppm, 1.4 ppm ve 3.5 ppm'de gözlenen pik metil protonuna, Si-Si bağları ve Si-CH

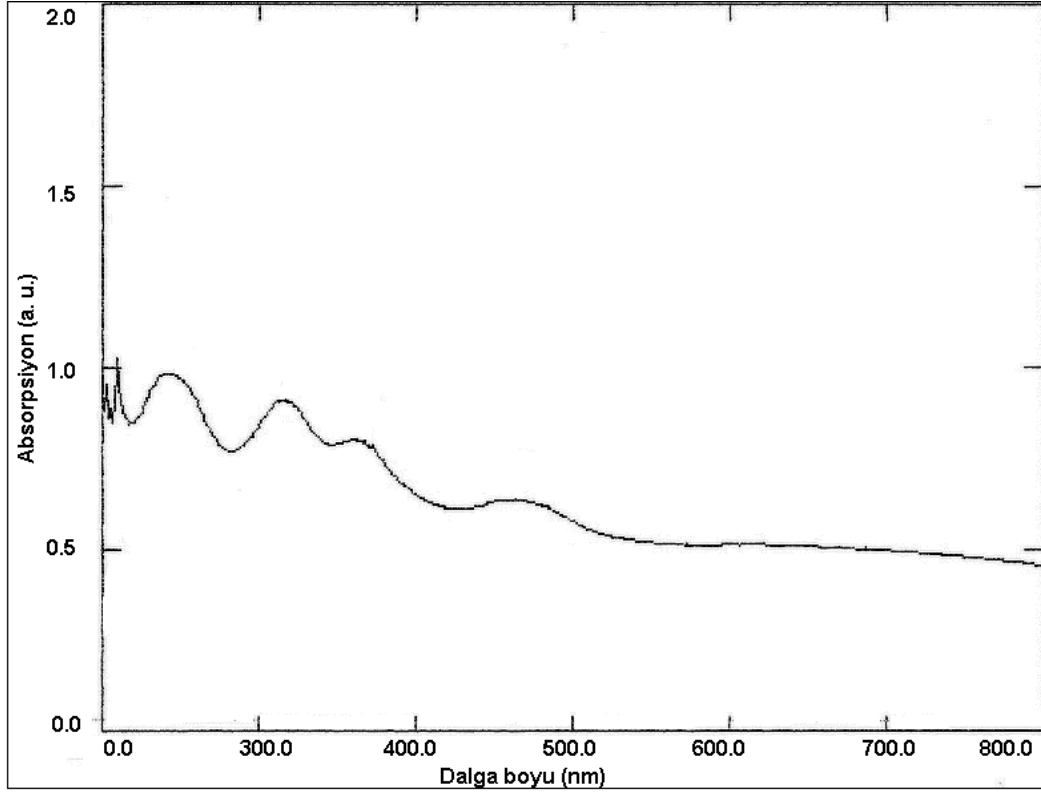
gruplarına atfedilebilir (Kashimura ve ark., 1999, Roux ve ark., 1995, Elangovan ve ark., 2006, Nagai ve ark., 1988). Literatüre (Corriu ve ark., 1991) göre sentezlenen PDMS polimeri için gözlemlenen Si-CH₃ grubuna ait pik elektrokimyasal sentez sonucu elde edilen PDMS polimerinde 0.91 ppm'de çıkmıştır. 1.1 ppm, 1.4 ppm ve 3.4 ppm'e yakın gözlenen pik metil protonuna, Si-Si birleşmesine ve Si-CH gruplarına atfedilebilir. 5.1 ppm'de Si-H piki yer almaktadır. 1.5 ve 3.0 ppm'lerde 1,2-dimetoksi etandan ileri gelen -CH₂ ve -OCH₃ pikleri bulunmaktadır.



Şekil 28. PDMS ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃, δ ppm) 0-0.04 ppm (Si-CH₃); 1.09 ppm metil proton; 1.4 ppm: Si-Si; 3.5 ppm:Si-CH,); 3. 4.8 ppm (Si-H).

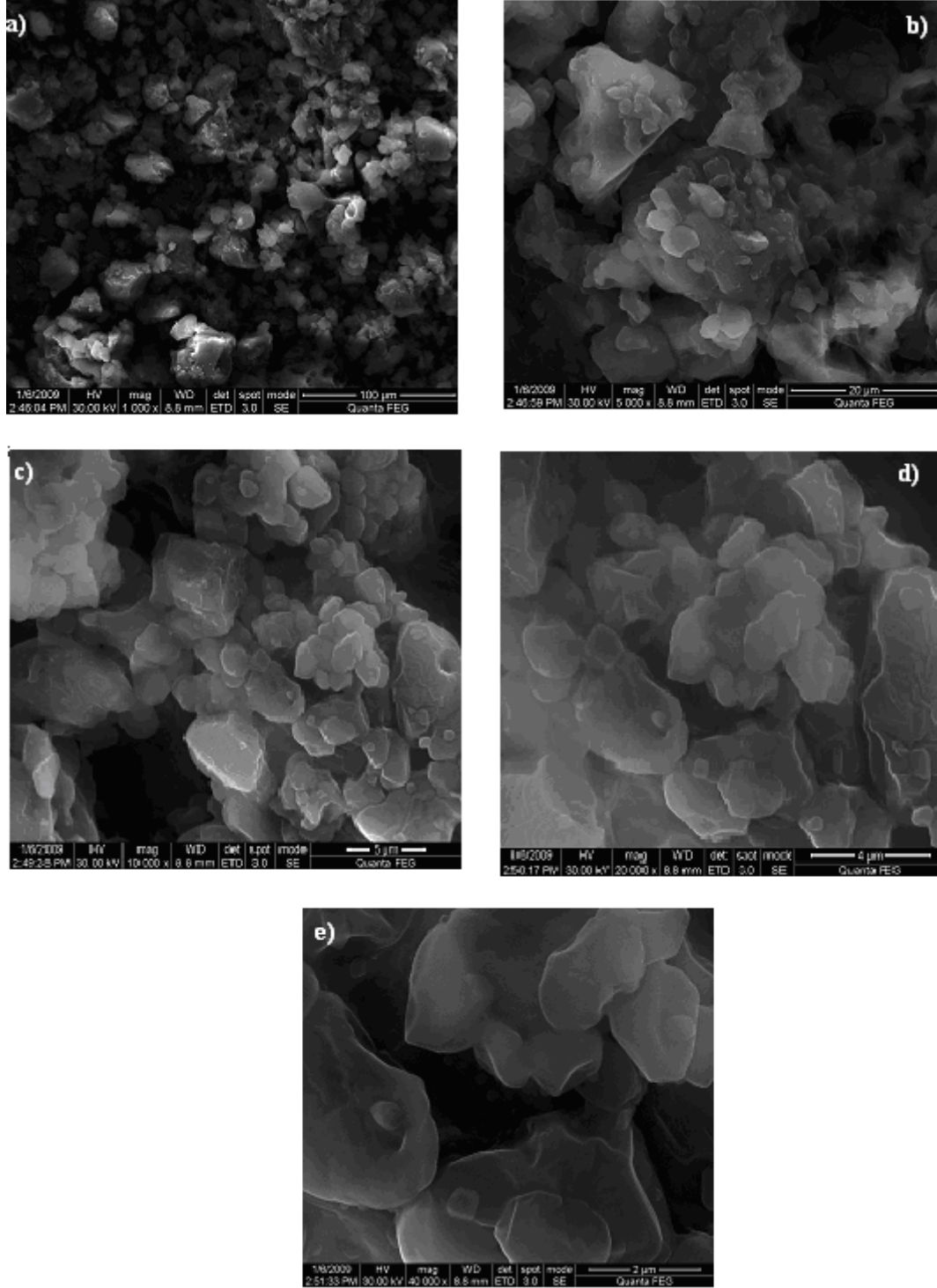
Şekil 29'da PDMS polimerinin UV-VIS spektrumu görülmektedir. PDMS polimeri için UV-VIS spektrumunda 280-464 nm'de σ-σ* iletkenlik bandı gözlenmiştir. Polimerin THF'deki elektronik spektrası 317-368 nm'de görülmüştür. 317-368 nm'lerde absorplanmış pikler sırasıyla Si-Si ana zincirinin trans ve gauche hallerine karşılık gelmektedir. Polisilan UV bölgedeki enerjiyi absorpladığı zaman elektronlar, σ değerlik bandından σ* iletkenlik bandına çıkar (Bock ve ark., 1971). Organo polisilanlar 280'den 350 nm'ye kadar maksimum bir absorpsiyon aralığı göstermelerinden dolayı (Satoshi ve ark., 2003, Trefonas ve ark., 1985,

Coles ve ark., 1999, Mao ve ark., 1998) 364 ve 315 nm'ye yakın absorplanmış pikler sırasıyla Si-Si ana zincirinin trans ve gauche hallerine atfedilebilir (Coles ve ark, 1999).



Şekil 29. PDMS polimerinin UV-VIS spektrumu

Sentezlenen poli(dimetilsilan)'ın SEM analiz sonuçları sırasıyla x1000, 5000, 10 000, 20 000 ve 40 000 büyütme için Şekil 30'da görülmektedir. Görüntülerden, oluşan taneciklerin net olarak birbirlerinden ayrılmadıkları ve kümelenme eğiliminde olduğu sonucuna varılabilir.



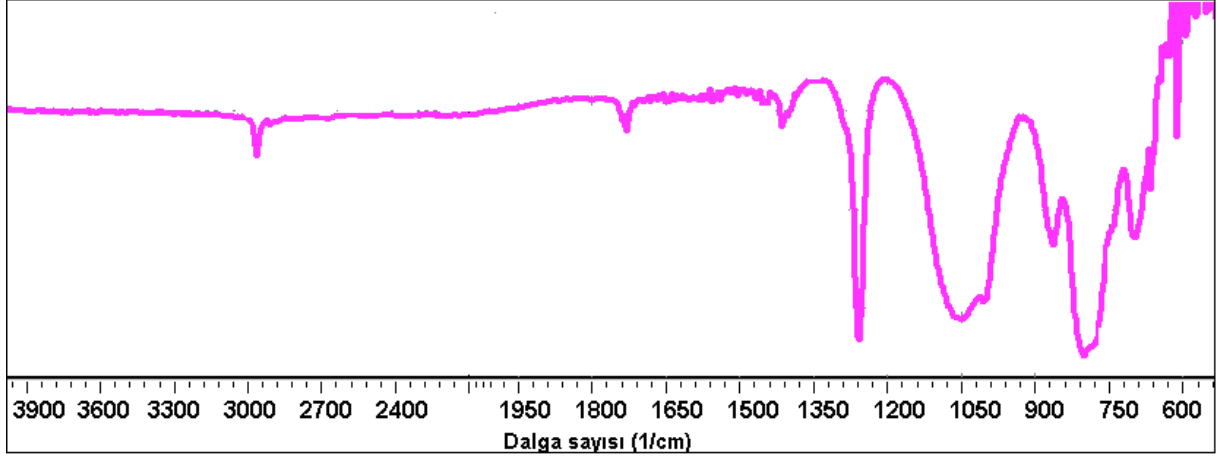
Şekil 30. Sentezlenen PDMS'in SEM görüntüleri a)x1000 b)x5000 c)x10000 d)x20000 e)x40000 büyütmede

İlk denemelerde tekrarlanabilir olarak yaklaşık %35 verimle elde edilen PDMS'in tıpkı PMSy'daki gibi destek elektrolit, indirgen (LiAlH_4) ve çözücüden kaynaklanan safsızlıkları giderilirken kaybedildiği görüldüğü için yeni sentez yöntemleri araştırılmıştır.

4.1.3.2. Destek elektrolit ve çözücü kullanmadan sentezlenen poli(dimetilsilan)'ın karakterizasyonu

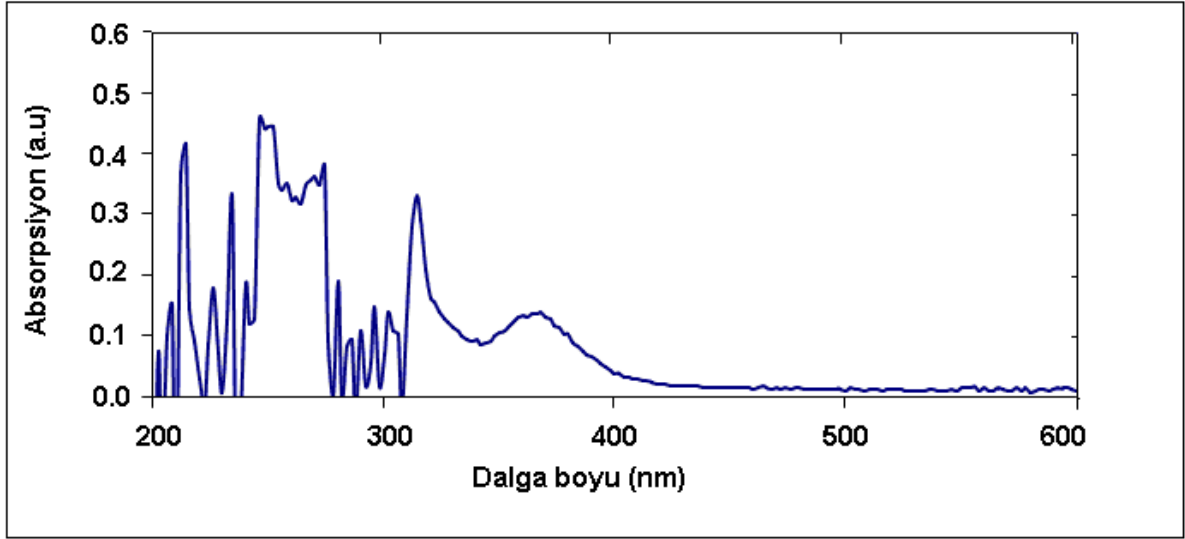
Yapılan literatür araştırmaları sonucunda, Bordeaux ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma referans alınarak PDMS'in çözücü ve destek elektrolit kullanmadan sentezlenmesi denenmiştir (Bordeaux ve ark., 1991). Ancak Bordeaux ve arkadaşları, diklorodimetil silan monomerinin elektrolizi için heksametilfosforik triamid (HMPA) ya da tris(3,8-dioksaheptil)amin gibi kompleks ajanlar (complexing agent) ve destek elektrolit olarak tetrabutil amonyumbromit kullanarak sentezi gerçekleştirmiştir (Bordeaux ve ark., 1991). Bu çalışmadaki yenilik ise bu sentezin hiç bir katkı kimyasalı kullanmadan doğrudan monomerin elektrolizi ile gerçekleştirilmesidir. Bu sayede elde edilecek polimer tamamen saf haldedir. Karşılaşılan en önemli problem, sistemin gaz geçirmezliğini sağlayabilmek ile ilgilidir. Çünkü, sistemde mevcut az miktar oksijen bile, oksidasyona neden olmakta ve monomerin henüz sentez halindeyken bozunmasına yol açmaktadır. Bu nedenle tamamen gaz sızdırmazlığına sahip bir sistem olan Schlenk sisteminde çalışılmıştır, bu sistem Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesinde olduğundan, yeni sentez burada gerçekleştirilmiştir.

Şekil 31'de PDMS polimerinin FTIR spektrumu görülmektedir. Buna göre sırasıyla 2987 (C-H) 1473, 1275 (C-H); 1050 (Si-O-Si); 802 (Si-C), 880 (Si-Si) bağlarını göstermektedir ve sonuçlar Şekil 27'de verilen PDMS in katı haldeki spektrumu ile benzerlik göstermektedir.



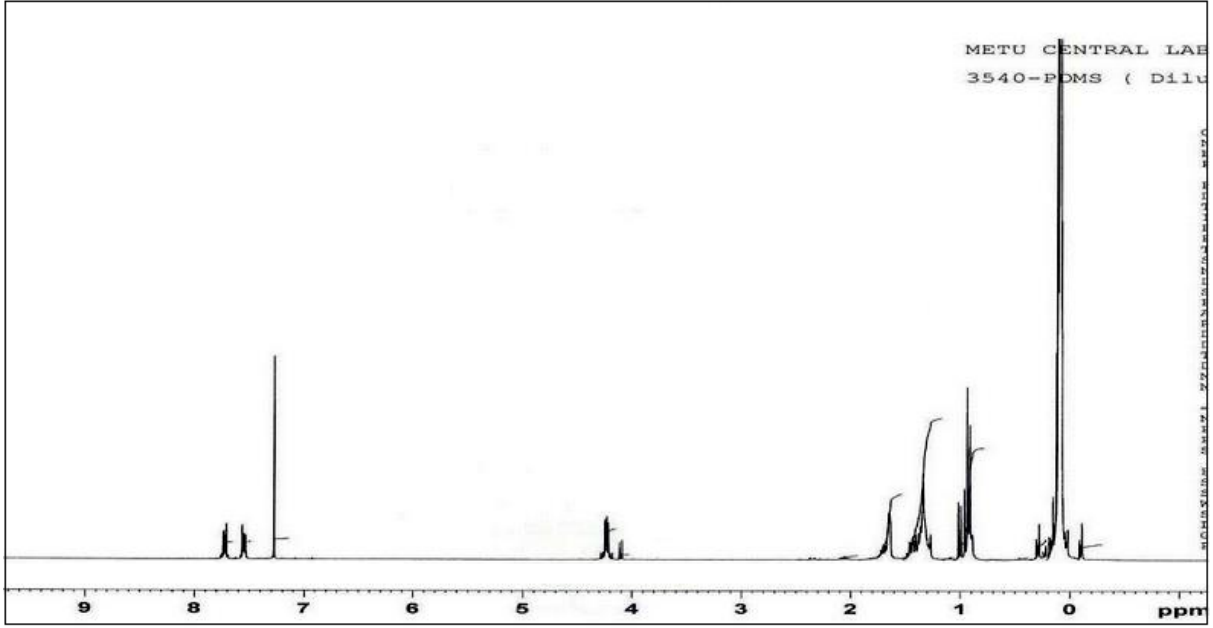
Şekil 31. PDMS (jel) polimerinin FTIR spektrumu

Şekil 32’de PDMS polimerinin UV-VIS spektrumu görülmektedir. PDMS polimeri için UV-VIS spektrumunda 222-321 nm’de σ - σ^* iletkenlik bandı gözlenmiştir. Böyle bir absorpsiyon bandı Si-Si zincirinin lineer olmasına atfedilebilir (Watanabe, 2003). Bütün polisilanlar 300-400 nm aralığında ultraviyole bölgede güçlü absorpsiyon pikleri gösterir. Maksimum absorpsiyon organik substitüentlere bağlıdır (Kroschwitz ve ark., 1990).



Şekil 32. PDMS (jel) polimerinin UV-VIS spektrumu

Şekil 33’de sunulan jel haldeki PDMS’in ^1H NMR spektrumu, Şekil 28’de görülen ile benzerlik göstermektedir. Bu da aynı malzemenin farklı bir formda ve farklı bir yöntemle sentezlenmiş olduğunu ispat eder niteliktedir.



Şekil 33. PDMS (jel) polimerinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , δ ppm) 0-0.09 ppm (Si- CH_3); 0.9 ppm metil proton; 1.35 ppm (Si-Si); 3.2 ppm (Si-H, Si- H_2); 4.25 ppm (Si-H); 7.3 ppm (Kloroform).

Çözücü kullanmadan yapılan elektroliz ile jel olarak sentezlenen PDMS polimerinin SEM görüntüleri, malzemenin elektron mikroskobu altında kararlı olmadığından elde edilememiştir.

Üretilen bu üç tip preseramik polimerlerin polipropilen ile olan kompozitleri ekstrüzyon prosesi ile elde edilmiştir ve çalışılan kompozisyonlar Tablo 4, 5 ve 6'da verilmiştir. Proses sonrası elde edilen kompozitlerin alev geciktiricilik, mekanik özellikleri ve seçilen numunelerde morfolojileri incelenmiştir.

4.2. Polipropilen/Preseramik Polimer Kompozitlerinin Karakterizasyonu

4.2.1. Polipropilen/Poli(metilsilin) kompozitlerinin karakterizasyonu

4.2.1.1. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi ve termal testler

Poli(dimetilsilin) (PMSy) ile hazırlanan polimer kompozitlerinin yanıcılığı sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerleri karşılaştırılarak incelenmiştir. Polimer kompozitlerinin ölçülen LOI değerleri Tablo 8'de görülebilir. Polipropilen (PP) daha önce de belirtildiği gibi hidrokarbon

yapısından ötürü çok yanıcı bir polimerdir. Polipropilenin bu yanıcılığı LOI değerinden de (%17.5) anlaşılabilir.

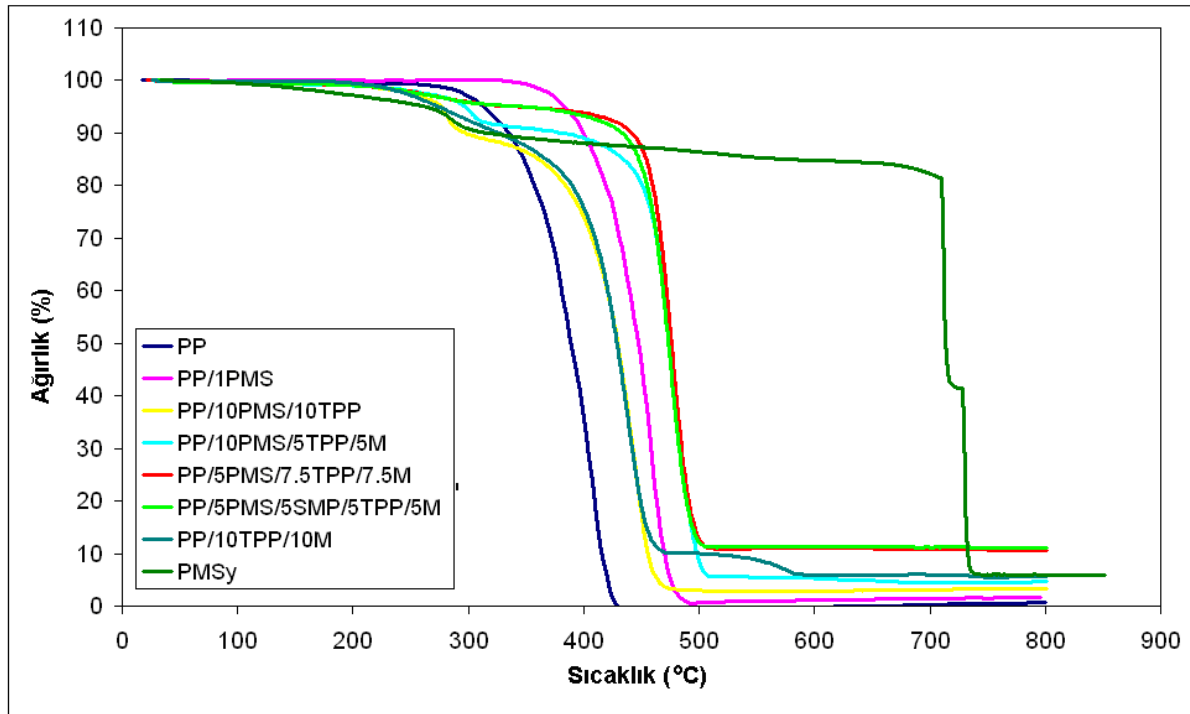
Tablo 8. PP/PMSy kompozitlerinin LOI değerleri

	LOI (%)
PP	17.5
PP/1SMP	17.5
PP/2SMP	18.0
PP/3SMP	18.5
PP/5SMP	18.5
PP/10SMP	19.0
PP/5SMP/5TPP	19.0
PP/10SMP/10TPP	20.5
PP/10SMP/5TPP/5M	23.5
PP/1PMSy	18.0
PP/10PMSy/10TPP	21.0
PP/10PMSy/5TPP/5M	21.0
PP/5PMSy/7.5TPP/7.5M	21.5
PP/5PMSy/5SMP/5TPP/5M	20.0
PP/10TPP/10M	19.5

PMSy polipropilene az miktarda eklendiğinde (PP/1PMSy), SMP-10 eklene denemenin aksine (PP/1SMP), LOI değerinde büyük bir artış gözlenmemiştir. Fakat hala bu artış yeterli değildir. Bu yüzden diğer denemelerde alev geciktiriciler toplam olarak %20 oranında eklenmiştir. PP/1PMSy ve PP/1SMP ve PP/10PMSy/10TPP ve PP/10SMP/10TPP örnekleri karşılaştırıldığında görülmüştür ki PMSy polipropilende yalnız veya TPP ile birlikte kullanıldığında SMP-10'den daha etkilidir. Fakat, SMP-10'in TPP ve metal kompleksiyle yakaladığı sinerji PMSy ile yakalanamamıştır. Bu sebeple PP/10SMP/5TPP/5M denemesinin LOI değeri %23.5 iken PP/10PMSy/5TPP/5M denemesininki %21.0'dir. PMSy, TPP ve metal kompleksi arasında bir sinerji elde edilememesine rağmen, bu alev geciktiricilerin üçünü de içeren kompozitlerin (PP/10PMSy/5TPP/5M – PP/5PMSy/5SMP/5TPP/5M) LOI değerleri sadece TPP ve metal kompleksi içeren kompozite göre yüksektir (PP/10TPP/10M). Bu sonuç, PMSy polimerinin LOI değerlerindeki artıştan sorumlu olan öge olduğunu göstermektedir.

Son olarak görülmüştür ki, PP/5PMSy/5SMP/5TPP/5M denemesinin LOI değeri PMSy, TPP ve metal kompleksi içeren ve SMP-10, TPP ve metal kompleksi içeren bütün denemelerden düşüktür. Bu sonuç SMP-10 ve PMSy polimerlerinin birlikte kullanıldıklarında negatif etki yarattıklarını göstermektedir. Bu negatif etki, LOI testi sırasında artan damlama özelliğinden de anlaşılabilir. PMSy ile hazırlanan kompozitlerde en yüksek LOI değerine 21.5 ile PP/5PMSy/7.5TPP/7.5M kompozitinde ulaşılmıştır.

Termal kararlılığın incelenmesi ile ilgili olarak polimer kompozitlerinin TGA sonuçları PMSy içeren kompozitler için Şekil 34'te sunulmuştur. Polimerler kompozitlerinin TGA sonuçlarından hesaplanan ortalama bozunma sıcaklıkları ve kül verimleri Tablo 9'da verilmiştir. Kül verimi, maddenin TGA analizinden oluşan kütle kaybı ile başlangıçtaki madde miktarı arasındaki farkın yüzdesinden hesaplanmıştır. Ortalama bozunma sıcaklığı ise, malzemenin TGA analizinde kütle kaybına başladığı sıcaklık ile kütle sabitlendiği sıcaklık değeri arasındaki sıcaklıktır. Değerler TGA eğrilerinin türevleri alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 34. PP/PMSy kompozitlerinin TGA grafikleri

PMSy polimerinin kullanıldığı polimer kompozitlerinde alev geciktiricilerin eklenmesi kül verimlerinde ve ortalama bozunma sıcaklıklarındaki artışları sağlamış, termal kararlılığı

önemli ölçüde arttırmıştır. PMSy içeren kompozitlerde ortalama bozunma sıcaklıklarının yüksek olması PMSy'nin kendi termal kararlılığından dolayıdır.

Tablo 9. PP/PMSy kompozitlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları ve 800⁰C'de kül verimleri

Malzemeler	Ortalama Bozunma Sıcaklığı, T _d (°C)	Kül Verimi (%)
PP	406.4	0.83
PP/1PMSy	457.2	1.62
PP/10PMSy/10TPP	446.0	3.40
PP/10PMSy/5TPP/5M	480.3	4.69
PP/5PMSy/7.5TPP/7.5M	480.2	10.64
PP/5PMSy/5SMP/5TPP/5M	477.8	11.16
PP/10TPP/10M	440.3	5.63
PMSy	730.1	5.86

PP/PMSy kompozitleri için ayrıca DSC analizleri yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen erime sıcaklıkları Tablo 10'da sunulmuştur. Sonuçlardan görülebileceği gibi, SMP-10 veya PMSy'in polipropilene eklenmesi erime sıcaklıklarında belirgin bir değişime sebep olmamıştır.

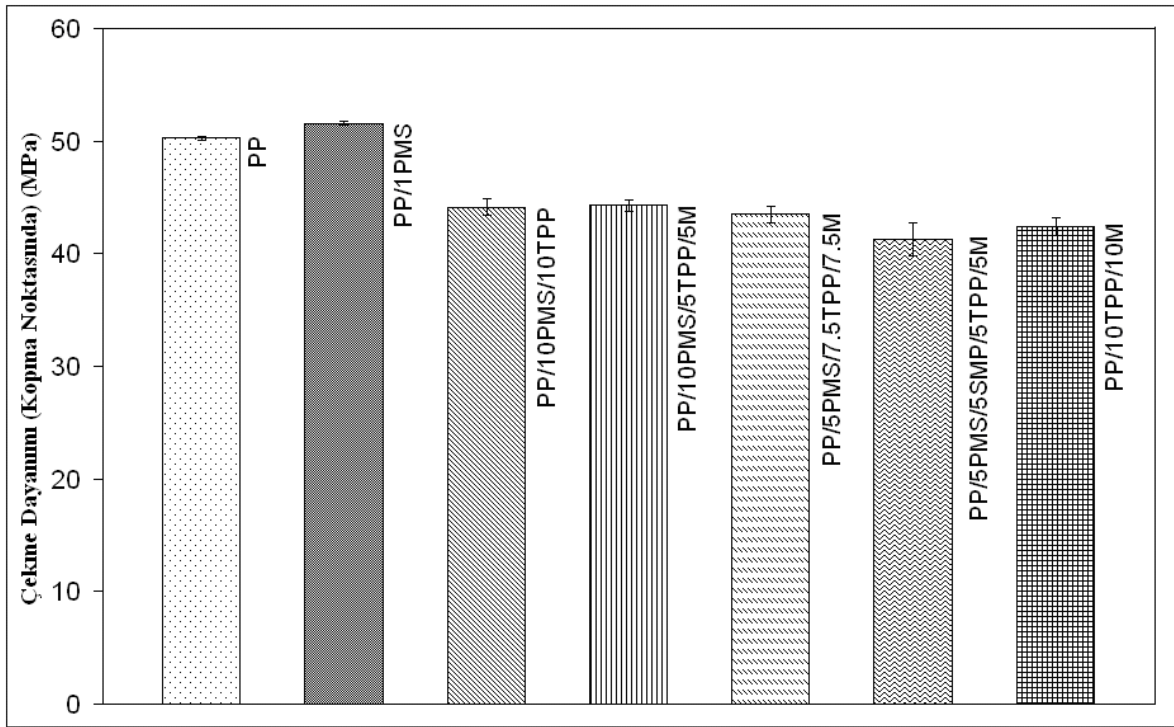
Tablo 10. PP/PMSy kompozitlerinin erime sıcaklıkları

Malzemeler	T _m (°C)
PP	168
PP/1PMSy	170
PP/10PMSy/10TPP	164
PP/10PMSy/5TPP/5M	164
PP/5PMSy/7.5TPP/7.5M	168
PP/5PMSy/5SMP/5TPP/5M	167
PP/10TPP/10M	166

4.2.1.2. Mekanik testler

Bu çalışmanın amacı, preseramik polimerler kullanarak termoplastik polimerlerde alev geciktiriciliği sağlamaktır. Ancak, bu amaca hizmet ederken bir yandan da malzemenin mekanik özelliklerinden kayıp verilmemelidir. Bu nedenle, oluşturulan kompozitlerin mekanik özellik testleri, darbe ve çekme testi cihazları ile yapılmıştır.

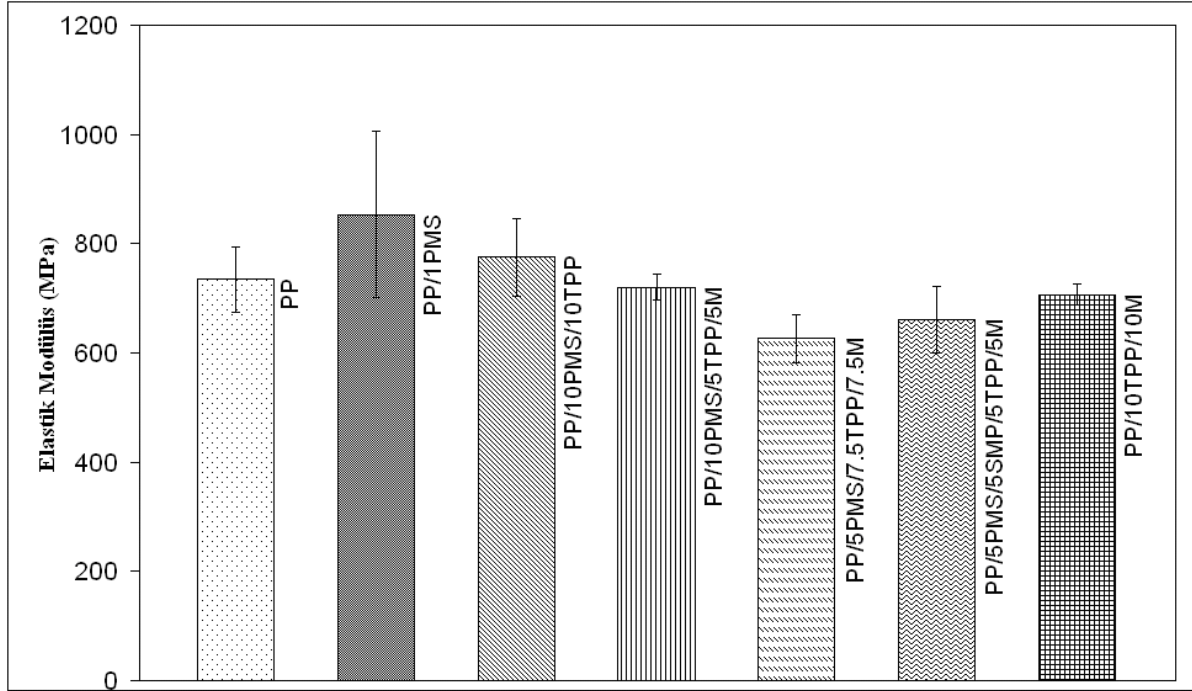
Şekil 35'te poli(dimetilsilin) polimeri ile elde edilen kompozitlerin çekme dayanımı sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi PMSy'nin, polipropilene %1 oranında eklenmesi çekme dayanımında artışa sebep olmuştur. Fakat %20 oranında katkı malzemesi içeren kompozitlerde çekme dayanımları belirgin bir biçimde azalmıştır. Bunun sebebi büyük ihtimalle eklenen alev geciktiricilerin iyi bir dağılım sağlayamamaları ve çekme ile oluşan stresi eşit olarak dağıtamamalarıdır.



Şekil 35. PP/PMSy kompozitlerinin kopma noktasındaki çekme dayanımı değerleri

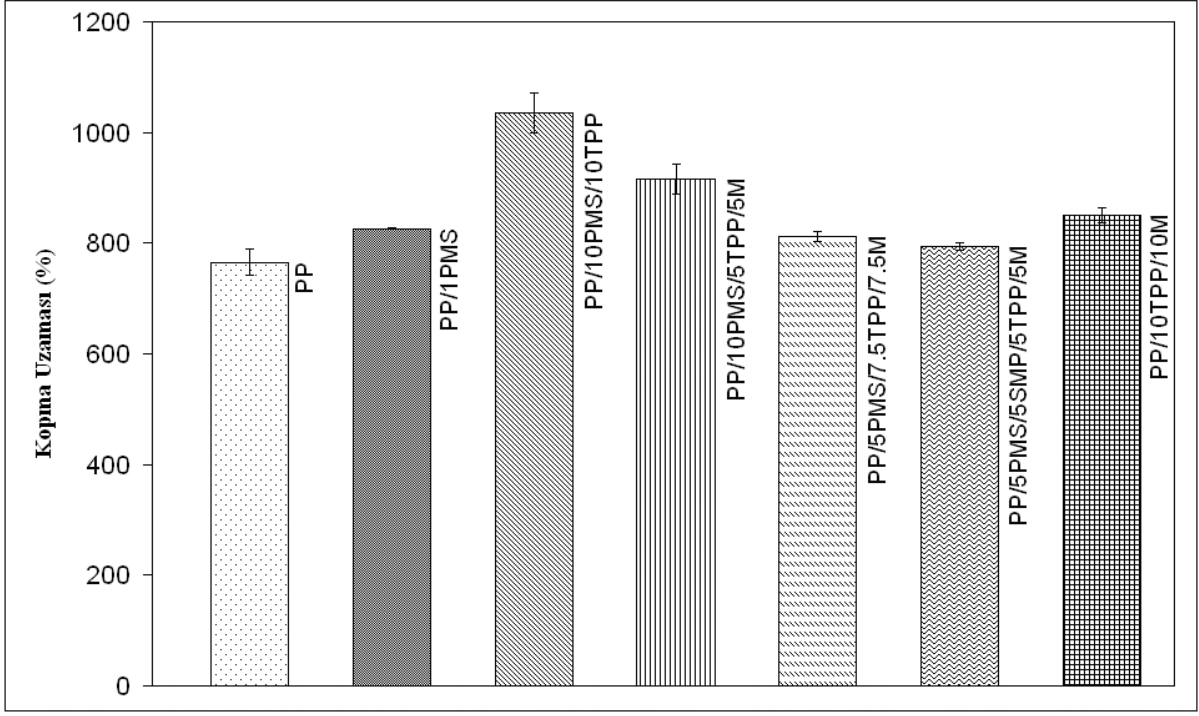
PMSy içeren polimer kompozitlerinin elastik modülüsleri Şekil 36'da görülebilir. %1 PMSy eklenmesiyle, polimer kompozitinin elastik modülüsü yaklaşık %25 artmıştır. Bu artış, PMSy ile polipropilen arasındaki yapışmanın iyi olmasından kaynaklanabilir. %20 alev geciktirici

içeren kompozitlerde ise çok miktarda malzeme olması ve iyi dağılım olmaması sebebiyle elastik modülüs değerlerinde bir düşüş elde edilmiştir.



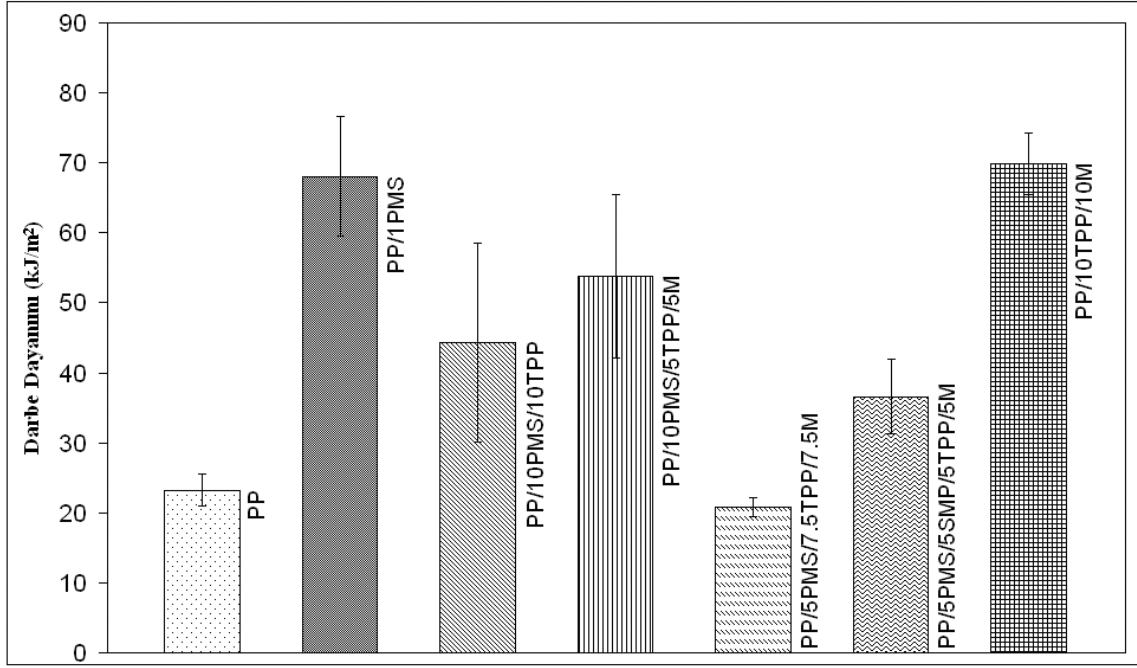
Şekil 36. PP/PMSy kompozitlerinin elastik modülüs değerleri

Şekil 37’de görüldüğü gibi PP/10PMS/10TPP ve PP/10PMS/5TPP/5M setleri hariç diğer setlerin kopma uzamaları polipropilene yakındır. Bu iki setteki belirgin artış büyük ihtimalle alev geciktiricilerin plastikleştirici katkı malzemesi gibi davramaları sayesinde olmuştur.



Şekil 37. PP/PMSy kompozitlerinin kopma uzaması değerleri

PMSy ile oluşturulan kompozitlerin çekme özellikleri tamamlandıktan sonra darbe dayanımları ölçülmüş ve Şekil 38’de sunulmuştur. Grafikten de görülebileceği gibi alev geciktiricilerin polipropilene eklenmesiyle kompozitlerin darbe dayanımlarında çok önemli ölçüde artışlar olmuştur (yaklaşık %80 ile %200). PMSy’in darbe dayanımını artırıcı etkisinin yanısıra TPP’nin de kompozitlerin darbe direncini arttırdığı sonucuna varılabilir. PMSy içeren kompozitlerde ise diğer mekanik özelliklerde olduğu gibi en iyi darbe dayanımı %1 PMSy içeren PP/1PMSy denemesinde sağlanmıştır.

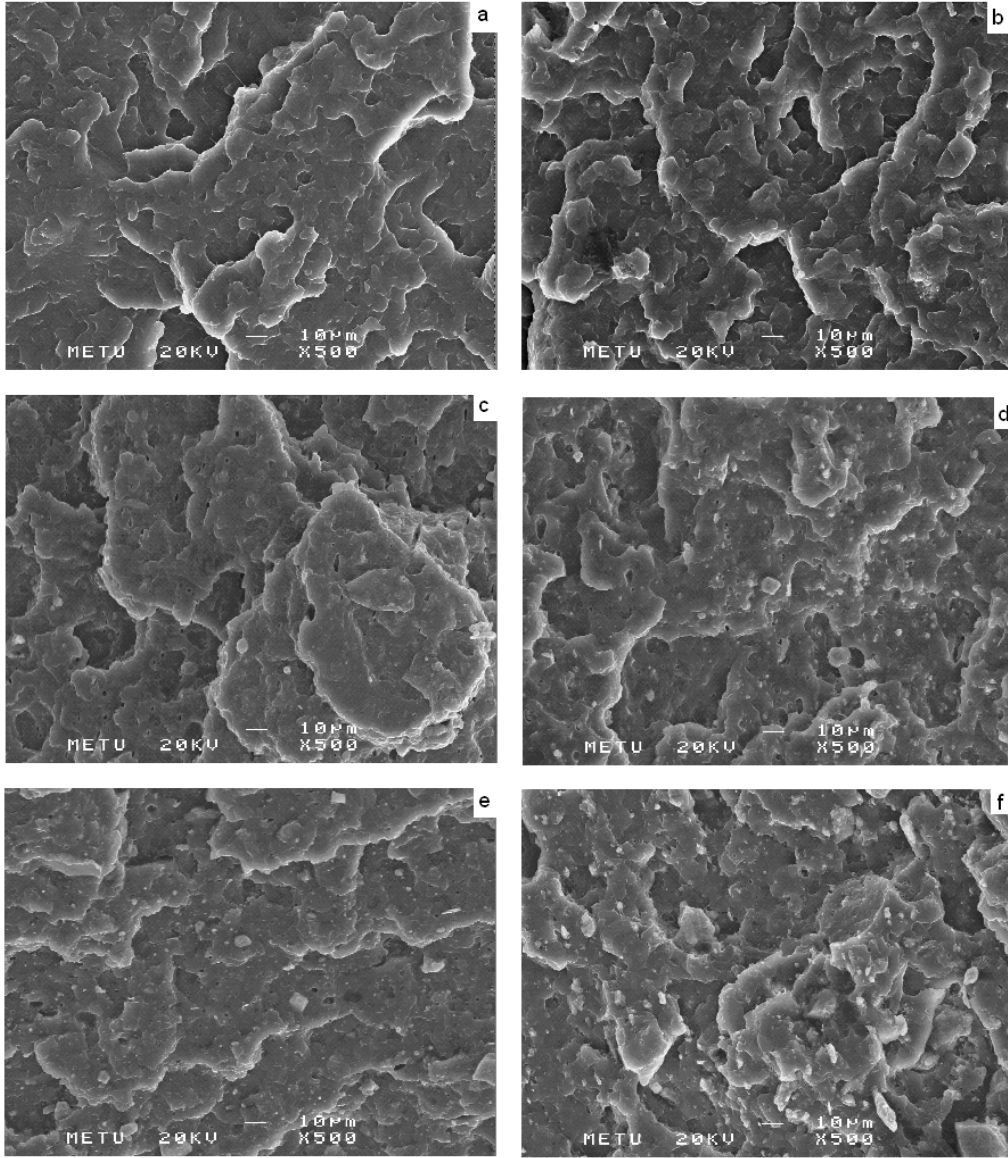


Şekil 38. PP/PMSy kompozitlerinin darbe dayanımları

4.2.1.3. Morfolojik karakterizasyon

4.2.1.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Poli(metilsilin) (PMSy) içeren polipropilen bazlı kompozitlerin SEM mikrografları Şekil 39'da sunulmaktadır. PMSy'nin %1 olduğu PP/1PMS karışımının morfolojisi polipropilene çok benzerdir. Bunun sebebi PP içindeki miktarının çok az olması veya malzemenin polipropilene uyumlu olması durumu olabilir. Buna ek olarak, SMP-10 ve TPP içeren kompozitlerde görünen inorganik kristallerin bu sonuçlarda görünmemesi PMSy, TPP ve metal kompleksi arasında bir etkileşim olmaması ihtimalini güçlendirmektedir. Son olarak, PP/5PMS/5SMP/5TPP/5M denemesinde morfolojide diğer kompozisyonlara göre farklılıklar görülmektedir. Ancak termal ve mekanik test sonuçlarından SMP-10 ve PMSy polimerlerinin birlikte kullanılmasının kompozit üzerinde olumlu bir etki oluşturmadığı düşünülmektedir.



Şekil 39. (a) PP (b) PP/1PMS (c) PP/10PMS/10TPP (d) PP/10PMS/5TPP/5M (e) PP/5PMS/7.5TPP/7.5M and (f) PP/5PMS/5SMP/5TPP/5M kompozitlerinin x500 büyütmede SEM mikrografları

4.2.2. Polipropilen/Poli(metilsilseksuoksan) kompozitlerinin karakterizasyonu

4.2.2.1. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi ve termal testler

Poli(metilsilseksuoksan) (PMSQ) polimeri ile elde edilen kompozitlerin Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) test sonuçları Tablo 11’de görülmektedir. Farklı miktarlarda emülsiyonlaştırıcı (SDS) eklenerek elde edilen farklı tanecik boyutlarında ve proses denemeleri için seçilen PMSQ ürünleri kıyaslanırsa; en büyük partikül boyutlarına sahip PMSQ’dan, en küçük olana

doğru PMSQ(0.5)>PMSQ(1.5)>PMSQ(3) şeklinde bir sıralama yapmak m¼mk¼nd¼r (şekil 26). Sentez deneyleri b¼l¼m¼nde de bahsedildiği gibi sentezde kullanılan em¼lsiyonlařtırıcı miktarı arttıka, elde edilen PMSQ'nun da tanecik boyutu d¼řmektedir.

Tablo 11'deki %5'lik PMSQ(0.5) ile olan polipropilen kompozitinde, %1'lik olan kompozite g¼re g¼zlenen k¼çük miktardaki artış, polipropilene eklenen preseramiğin ağırlıkça y¼zdesi arttıka yanıcılığının azaldığının bir g¼stergesi olarak d¼ř¼n¼lebilir. % 5 TPP ilavesinde ise LOI değeri saf PP için 17.5'ten 19.8'e artış g¼stermiřtir. Yalnız %1'lik PMSQ(0.5) katkısı ile PP'den daha iyi yanma geciktiriciliği sağlamıştır. Yine %5'lik PMSQ(0.5)/PP kompoziti %1'lik olana g¼re daha iyi yanma geciktiriciliği sağlamıştır, ancak çok ¼nemli bir artıştan s¼z edilemez. PP/5PMSQ(0.5)/5TPP kompozitinde elde edilen 20.3 değerinin başka sinerjistlerin ilavesiyle artırılabilir durumda olduğu s¼ylenbilir.

Daha k¼çük partik¼l boyutuna sahip PMSQ ile elde edilen kompozitler için, PP'nin LOI değerini 17.5 iken içerisine % 10 PMSQ(1.5) ilavesi ile LOI değerini 20.5 değerine çıkmaktadır. %10 PMSQ(3) ilavesi ile LOI değerini 21 olmaktadır. Tanecik boyutu daha k¼çük olan PMSQ(3) tanecik boyutu daha b¼y¼k olan PMSQ(1.5)'e g¼re yanmayı geciktirmede daha etkin olmuştur. PMSQ miktarı arttıka PMSQ'nun yanmayı geciktirici etkisi artmaktadır. %10 PMSQ(1.5), % 80 PP, %5 kırmızı fosfor (RP) ve %5 magnezyum hidroksit (MH) içeren kompozitte LOI değerini, 22 olarak elde edilmiştir. Bu değer PP/10PMSQ(1.5) değerinden 1.50 kadar daha fazladır. Kırmızı fosfor ve magnezyum hidroksit, PP/PMSQ(1.5) pre-seramik kompozitler için iyi bir sinerjisttir ve PMSQ(1.5) polimeri ile PP'nin yanma direncini ¼nemli derecede artırmıştır. PP/10PMSQ(3) preseramik polimerinin LOI değerini 21'dir. Bu kompozitin içine katılan %5 çinko borat (Fire Brake, FB) ve %5 magnezyum hidroksit, LOI değerini 21.5'e çıkarmıştır. PMSQ ile hazırlanan t¼m kompozitler içerisinde en y¼ksek LOI değerine kırmızı fosfor ve magnezyum hidroksit sinerjistlerinin bulunduğu kompozitte ulaşılmıştır.

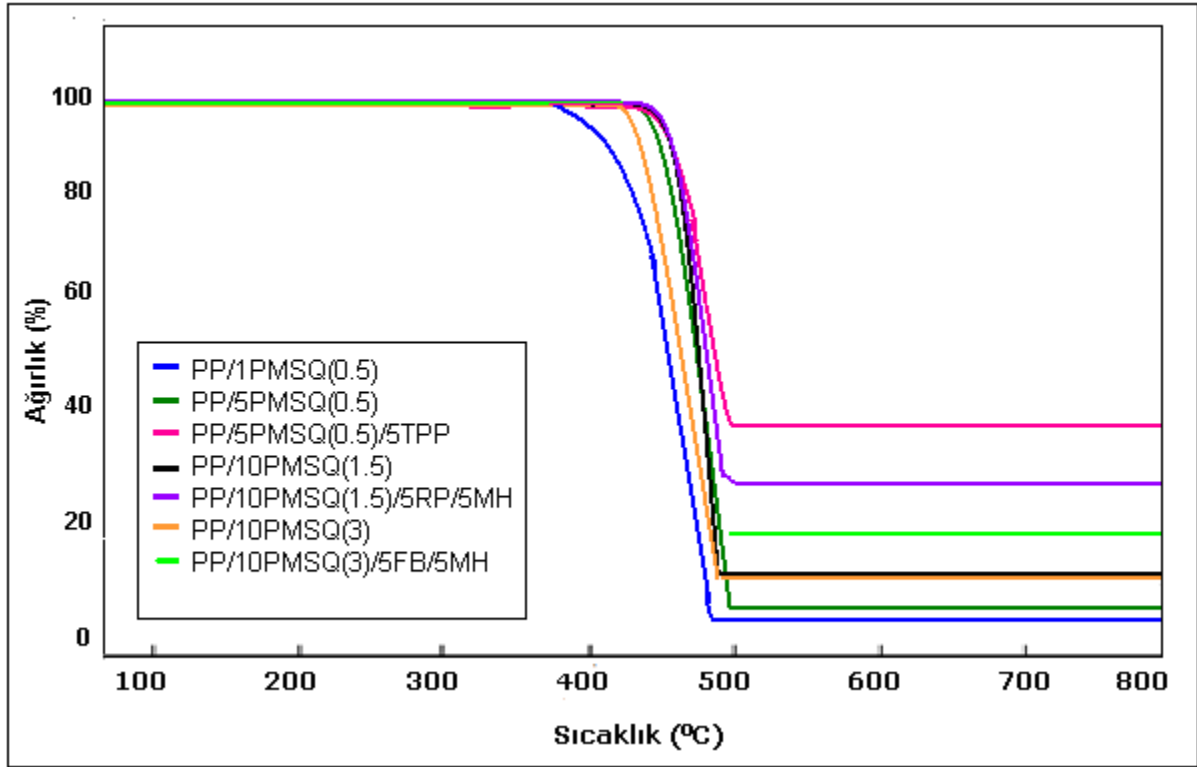
Tablo 11. PP/PMSQ kompozitlerinin LOI değerleri

Malzemeler	LOI (%)
PP	17.5
PP/1PMSQ(0.5)	19.3
PP/5PMSQ(0.5)	19.5
PP/5PMSQ(0.5)/5TPP	20.3
PP/5TPP	19.8
PP/10PMSQ(1.5)	20.5
PP/10PMSQ(1.5)/5RP/5MH	22.0
PP/10PMSQ(3)	21.0
PP/10PMSQ(3)/5FB/5MH	21.5

PMSQ kompozitlerinin TGA analizlerinde (Şekil 40) bozunma sıcaklıklarında çok büyük farklar gözükmemektedir. Ayrıca kompozitlerin kül verimi değerlerine bakıldığında (Tablo 12) %0.1 olan kül verimi değerine sahip PP içersine %1 kadar ilave edilen PMSQ(0.5) ile değer %0.7 olmuştur. PMSQ(0.5) miktarının %5'e çıkarılmasıyla kül değeri %6.3 olmuştur. Saf PP içersine %5 PMSQ(0.5) ve %5 TPP ilavesiyle kül verimi çok yükselerek %46.3 olmuştur. Bozunma sıcaklıklarında en iyi artış tanecik boyutu en küçük olan PMSQ(3) ve diğer sinerjistleri içeren kompozitte 481.3 °C olarak gözlenmiştir. Kompozitlerin, PP/10PMSQ(1.5), PP/10PMSQ(1.5)/5RP/5MH, PP/10PMSQ(3) ve PP/10PMSQ(3)/5FB/5MH örneklerinde kül verimi yüzdelere bakıldığında sırasıyla, % 9.2, 29.2, 9.9, ve 17.4 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi saf PP içersine eklenen PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) kül verimi yüzde miktarını artırmıştır. Eklenen sinerjistler PMSQ ile sinerjistik etki yaratarak polipropilenin termal kararlılığını artırıcı yönde rol oynamışlardır.

Tablo 12. PP/PMSQ kompozitlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları ve 800°C'de kül verimleri

Malzemeler	Ortalama Bozunma Sıcaklığı, T _d (°C)	Kül Verimi (%)
Saf PP	476.3	0.1
PP/1PMSQ(0.5)	461.6	0.7
PP/5PMSQ(0.5)	475.1	6.3
PP/5PMSQ(0.5)/TPP	473.1	46.3
PP/10PMSQ(1.5)	474.7	9.2
PP/10PMSQ(1.5)/5RP/MH	476.2	29.2
PP/10PMSQ(3)	474.2	9.9
PP/10PMSQ(3)/5FB/5MH	481.3	17.4



Şekil 40. PP/PMSQ kompozitlerinin TGA grafikleri

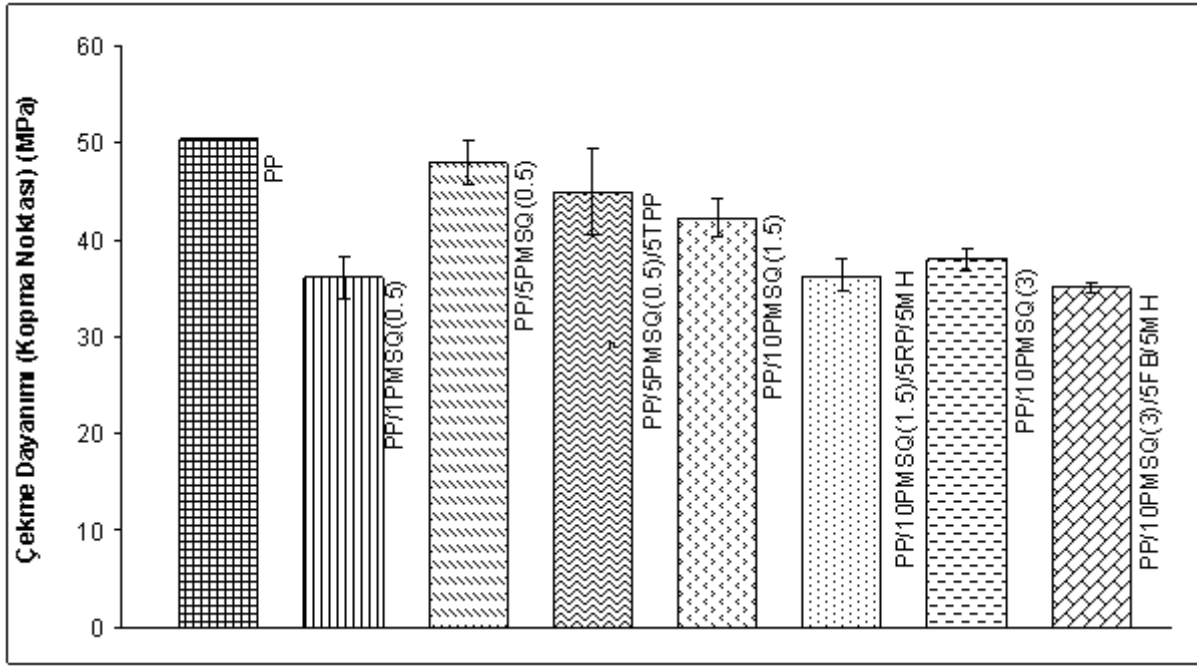
PMSQ kompozitleri için yapılan DSC analizlerinde 168 °C olarak ölçülen saf PP'nin erime sıcaklığı içersine preseramik polimerin ilavesiyle, PP/1PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5), PP/5PMSQ(0.5)/5TPP, PP/5TPP malzemelerinin erime sıcaklıkları sırasıyla 152°C, 154°C, 152°C, 152°C olarak ölçülmüştür (Tablo 13). Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi saf PP içersine PMSQ(0.5) polimerinin ilave edilmesi ile PP'nin erime noktası sıcaklığında bir miktar düşüş gözlenmiştir. Eklenen malzemelerin birer plastifiyan gibi davranmış olabileceği düşünülebilir. Ayrıca PMSQ polimerinin tanecik boyutu küçüldükçe kompozitin içersinde dağılımın daha homojen ve matriks ile uyumlu olabileceği düşünülerek PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) ile oluşturulan kompozitlerde, diğer kompozitlere kıyasla erime sıcaklığının 164°C'ye kadar yükseldiği gözlemlenmiştir.

Tablo 13. PP/PMSQ kompozitlerinin erime sıcaklıkları

Malzemeler	Erime Sıcaklığı, T_m (°C)
PP	168
PP/ 1PMSQ(0.5)	152
PP/5PMSQ(0.5)	154
PP/5TPP	152
PP/5PMSQ(0.5)/5TPP	152
PP/10PMSQ(1.5)	150
PP/10PMSQ(1.5)/5KF/5MH	151
PP/10PMSQ(3)	164
PP/10PMSQ/5FB/5MH	162

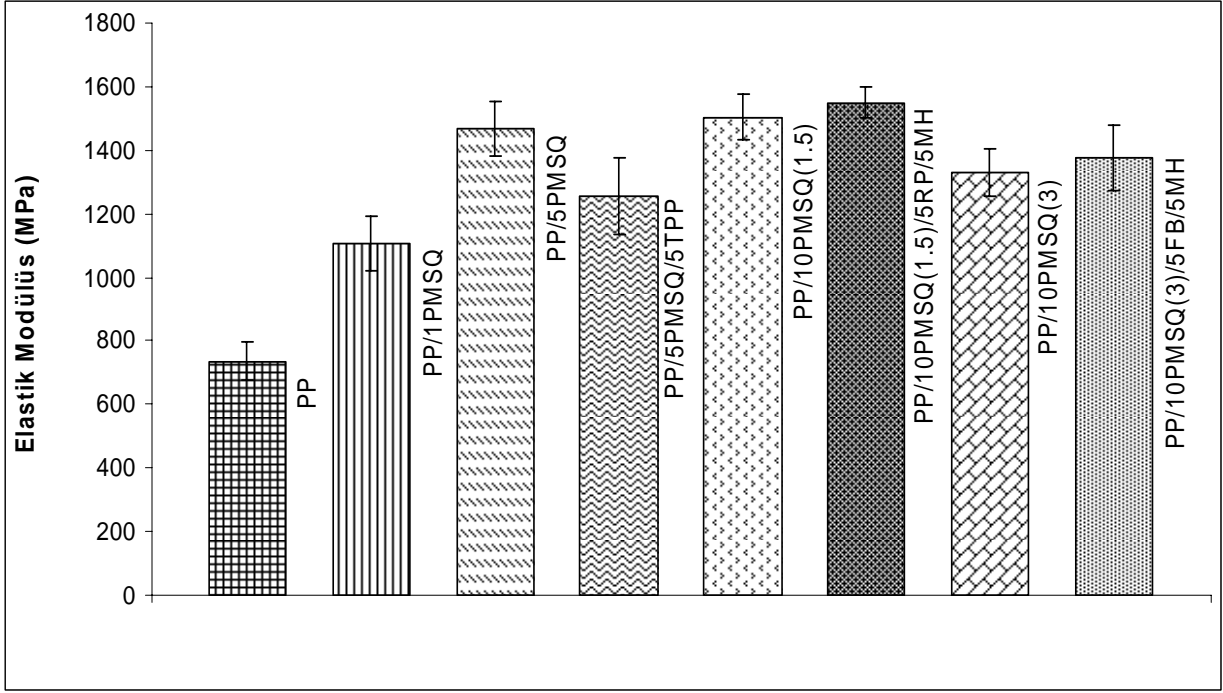
4.2.2.2. Mekanik testler

Poli(metilsilseskuoksan) (PMSQ) polimeri, önceden belirtildiği gibi 0.5, 1.5 ve 3 g SDS kullanılarak, polipropilen matrisinde daha iyi dağılım sağlayabilmek amacıyla, farklı tanecik boyutlarında elde edilmiştir. Hazırlanan PP/PMSQ(0.5), PP/PMSQ(1.5) ve PP/PMSQ(3) kompozitlerinin çekme dayanımları karşılaştırıldığında (Şekil 41) saf PP'nin 50.3MPa olan çekme dayanımı PP içerisine %1'lik PMSQ(0.5) eklendiğinde 36 MPa'ya kadar düşmüştür. Fakat daha sonra PMSQ(0.5) miktarının artırılmasıyla tekrar bir yükselme gösterip saf PP'nin çekme dayanımı seviyesine yaklaşmıştır. Hazırlanan kompozitlere %10PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) ilavesi çekme dayanımında az miktarda bir düşüş göstermiştir. Tüm değerler karşılaştırıldığında PMSQ miktarındaki artış saf PP'in çekme dayanımını, PMSQ(0.5) içeren kompozitlerde olumlu yönde diğer PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) preseramik malzemeleri içeren kompozitlerde ise olumsuz yönde etkilememiştir. Ayrıca PMSQ sentezi esnasında yapılan ve emülsiyonlaştırıcı miktarının değişimi ile sağlanan tanecik boyutunun küçülmesi de bu yönde herhangi bir etki sağlanamamıştır.



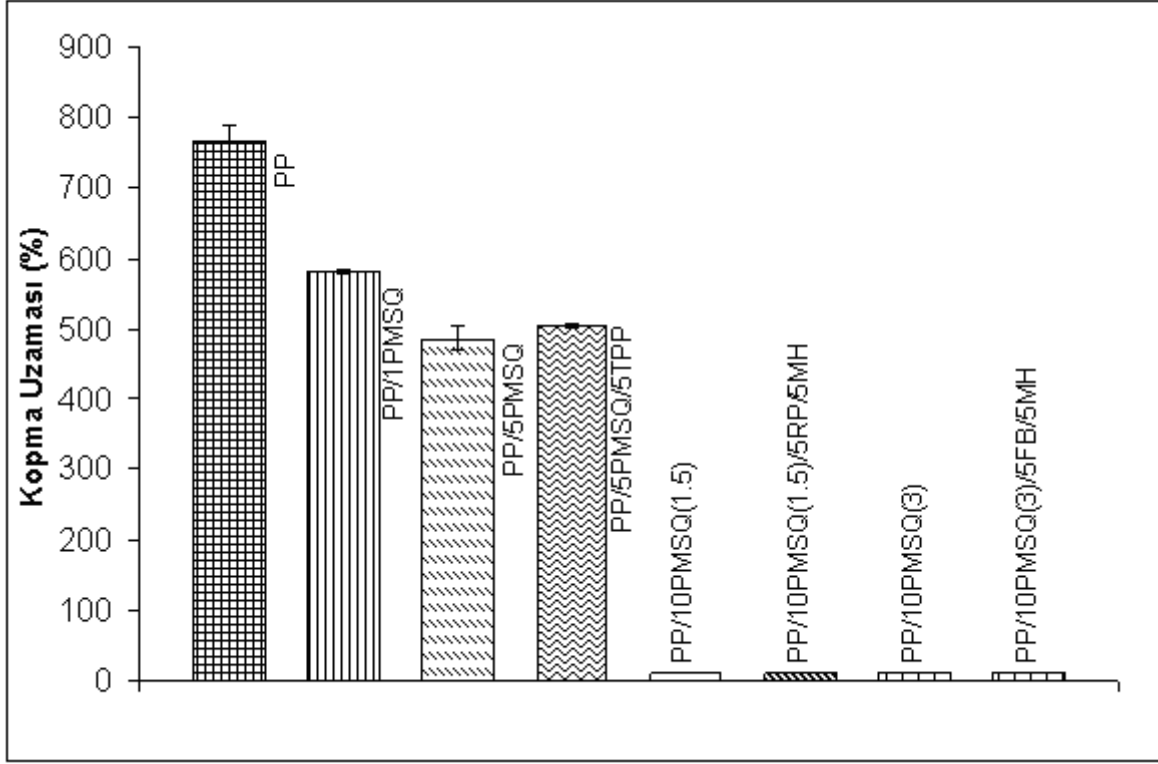
Şekil 41. PP/PMSQ kompozitlerinin kopma noktasındaki çekme dayanımı değerleri

Hazırlanan bu kompozitlerin elastiklik modülü değerleri karşılaştırıldığında saf PP'nin 734 MPa olan elastik modülü, içerisindeki PMSQ miktarının artırılmasıyla önemli bir artış göstermiştir. PMSQ polimeri ağ yapılı ve çapraz bağlı bir polimerdir. Polimerin viskoelastik yapıları göz önüne alındığında, çapraz bağlara sahip katkı maddeleri polimerlerin elastik davranışlarını destekleyici yönde etki eder. Aynı durum, PMSQ gibi çapraz bağlı yapıya sahip poli(metilsilin) (PMSy) polimerinin elastik modülü değerlerinde de gözlenmiştir. Ek olarak polimer tanecik boyutunun küçülmesinin elastik modülünde artışa sebep olduğu düşünülmüştür (Şekil 42).



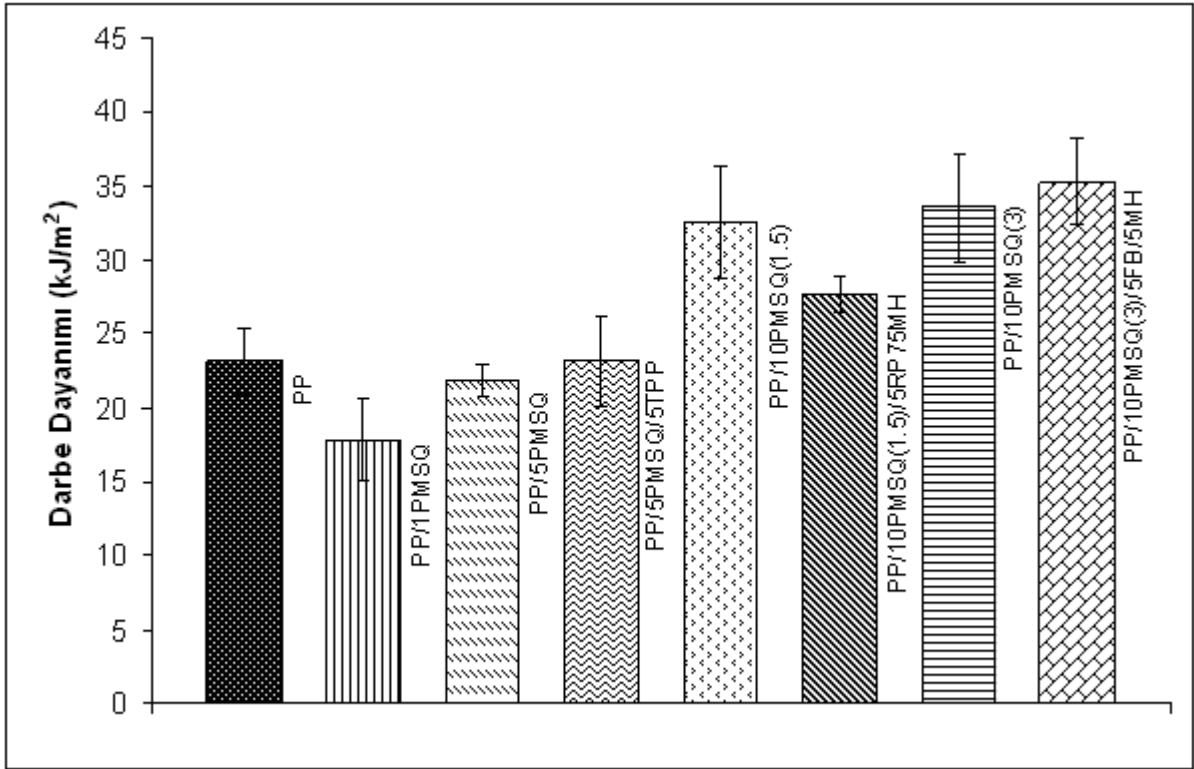
Şekil 42. PP/PMSQ kompozitlerinin elastik modülü değerleri

Yapılan mekanik testler kapsamında PMSQ polimerinin eklenmesiyle kopma uzaması değerinde düşüş görülmüştür (Şekil 43). Saf PP'nin %765 olan kopma uzaması %1 PMSQ(0.5) ilavesiyle %562 olmuş ve fakat %5PMSQ(0.5) ilavesiyle %486'ya düşmüştür. Çekme esnasında polimer zincirleri daha düzenli bir yapıya girerler. Polipropilen, lineer yapısı gereği çekme sırasında uzama eğilimindedir. Bu zincir düzleşmesi oluşurken içerdiği katkı maddeleri, eğer polipropilenle benzer yapıda değilse, polipropilen zincirlerinin düzleşmesini zorlaştırır. Dolayısıyla yüksek bir kuvvet uygulanır ve fazla uzamadan kopma görülür. Dolayısıyla polipropilen içeriğindeki katkı maddelerinin yüzdesi arttıkça uzamanın azalması beklenen bir durumdur. Giderek azalma gösteren değer, PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) içeren kompozitlerdeki polimer miktarının %10'lara çıkmasıyla iyice düşüp uzama değeri %11 olmuştur.



Şekil 43. PP/PMSQ kompozitlerinin kopma uzaması değerleri

Darbe dayanımı sonuçları (Şekil 44) karşılaştırıldığında ise saf PP'nin 23.2 kJ/m^2 olan darbe dayanımı PMSQ(0.5) polimerinin %1'lik ilavesiyle 17.8 kJ/m^2 civarlarına düşmüştür, kompozite eklenen PMSQ(0.5) miktarının %5'lere çıkmasıyla bu değer 21.8 kJ/m^2 olmuştur. PMSQ(1.5) miktarının %10'a çıkması kompozitin darbe dayanımını 29.9 kJ/m^2 yapmıştır. PMSQ(3)'ün %10 ilavesi ise darbe dayanımını 338 kJ/m^2 'ye çıkarmıştır. Grafikten de gördüğümüz gibi saf PP içerisine ilave edilen preseramik polimer miktarındaki artış darbe dayanımı üzerinde olumlu bir etki yapıp PP'nin darbe dayanımını artırmıştır. PMSQ(1.5) ve PMSQ(3) kompozitleri karşılaştırıldığında polimerin tanecik boyutundaki küçülmenin de darbe dayanımı üzerindeki olumlu etkisi gözlenmektedir. Daha küçük boyutlu partiküller polipropilen içerisinde daha iyi dağılım göstermiş ve darbe ile alınan enerjiyi matris içerisine dağıtarak kırılma için birim alana düşen enerji miktarı artmıştır.

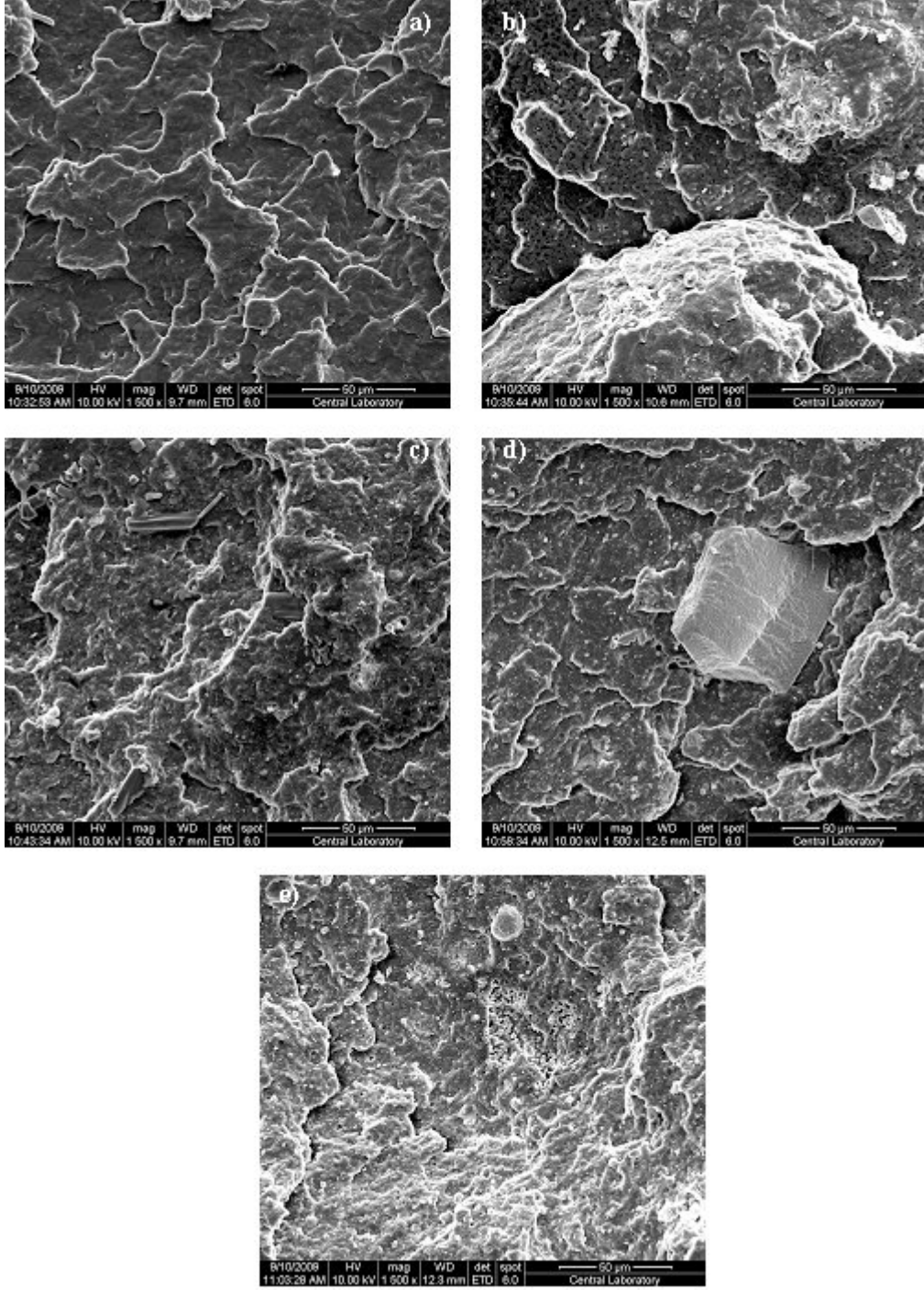


Şekil 44. PP/PMSQ kompozitlerinin darbe dayanımları

4.2.2.3. Morfolojik karakterizasyon

4.2.2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Poli(metilsilseksuoksan) (PMSQ) ile hazırlanan kompozitlerin morfolojileri SEM ile incelendiğinde (Şekil 45), PP/1PMSQ(0.5) ve PP/5PMSQ(0.5) kompozitlerinin SEM görüntüleri arasındaki benzerliklerin yanısıra %5 PMSQ içeren malzemenin mikrografinde yer yer PMSQ partiküllerinin kümeleşmesi görülmektedir. SEM görüntülerinde yer alan beyaz noktalar ile PMSQ'nun küresel yapısı açıkça izlenmiştir. PP/5PMSQ(0.5)/5TPP kompozitinde ise TPP'nin dikdörtgenler prizması şeklindeki yapısı net bir şekilde görülmektedir ve bu kompozitte TPP'nin kümeleşmesi gibi bir durum söz konusu değildir, dağılım homojendir. Kırmızı fosfor ile hazırlanan kompozitte, kırmızı fosforun polipropilen matrikse yerleşmiş durumda olduğu, mikrografigin ortasındaki yapıda görülmektedir ve EDX analizi ile de kanıtlanmıştır. PMSQ'nun %10'luk ilavesi de görüntüdeki beyaz noktadaki sıklıktan anlaşılabilir. Çinko borat ile hazırlanan kompozitte de benzer durum söz konusudur.



Şekil 45. (a) PP/1PMSQ(0.5) (b)PP/5PMSQ(0.5) (c) PP/5PMSQ(0.5)/5TPP (d) PP/10PMSQ(1.5)/5RP/5MH (e) PP/10PMSQ(3)/5FB/5MH kompozitlerinin x1500 büyütmede SEM mikrografikleri

4.2.2.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

Poli(metilsilseskuoksan)'ın morfolojisini incelemek için saf haldeki polimerin TEM analizi yapılmıştır. TEM'de gözlemlenen PMSQ polimeri genelde küresel yapılıdır (Şekil 46) fakat SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, düzensiz bir dağılım olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 46. Poli(metilsilseskuoksan) polimerinin TEM mikrografığı

4.2.3. Polipropilen/Poli(dimetilsilan) kompozitlerinin karakterizasyonu

4.2.3.1. Sınırlayıcı oksijen indeksi testi ve termal testler

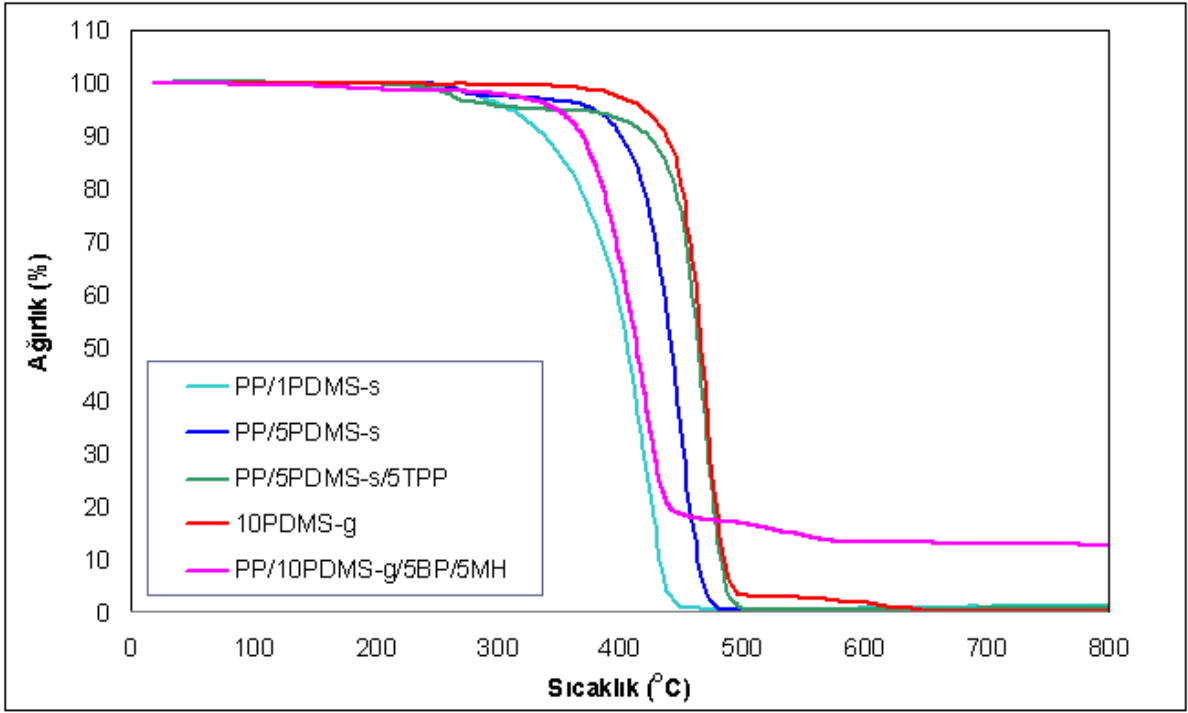
Lineer yapıdaki preseramik polimer olan poli(dimetilsilan) (PDMS) polimeri, daha önce de belirtildiği gibi katı ve jel olmak üzere iki formda elde edilmiştir. Jel halde elde edilen PDMS tamamen saf polimerdir, ancak aynı durum katı olanda geçerli değildir. Tablo 14'te verilen LOI sonuçlarında görüldüğü üzere en son geliştirilen yeni yöntem (çözücü ve destek elektrolit kullanmadan) ile sentezlenen jel formdaki PDMS, alev geciktiricilik özelliğinde de katı olana göre üstün durumdadır. Test sonuçları incelendiğinde %5'lik PDMS-s ile olan kompozitte, %1'lik olan kompozite göre daha yüksek bir LOI değeri gözlenmiştir ancak bu fark çok önemli düzeyde değildir. TPP ilavesinde ise LOI değeri saf PP için 17.5'ten 19.3'e artış göstermiştir. Ancak %5'lik TPP/PP kompozitinde bu değer 19.8'tir (Tablo 11). PDMS-g, yani jel haldeki PDMS'in bor fosfat ve magnezyum hidroksit kullanılan kompozitinde %21 LOI

değerine ulaşılmıştır. Bu sinerjistlerin olmadığı durumda dahi 10% lik PDMS-g ilavesi LOI değerini 17.5 ten 20.5'e ulaştırmıştır. Bu durum PDMS için daha etkin bir sinerjistle daha yüksek LOI değerlerine ulaşılabileceğinin açık bir göstergesidir.

Tablo 14. PP/PDMS kompozitleri için LOI sonuçları

Malzemeler	LOI (%)
PP	17.5
1PDMS-s/PP	18.5
5PDMS-s/PP	18.8
5PDMS-s/5TPP/PP	19.3
10PDMS-g/PP	20.5
10PDMS-g/5BP/5MH/PP	21.0

PDMS kompozitlerinin TGA grafikleri Şekil 47'de, bozunma sıcaklıkları ve kül verimleri de Tablo 15'te verilmiştir. Buna göre polipropilene PDMS eklendiği zaman, polipropilenin bozunma sıcaklığı artmıştır. Kompozitler kendi aralarında kıyaslandığında ise bozunma sıcaklıklarında çok büyük farklılık olmadığı izlenmektedir. Kül verimleri ve bozunma sıcaklıkları birlikte değerlendirildiğinde en iyi TGA sonuçları %5'lik katı formdaki PDMS ile elde edilen kompozitte gözlenmiştir. Bunu %10 luk PDMS jel ve borfosfat içeren numune takip etmektedir. LOI sonuçları da göz önünde bulundurulursa (Tablo 14) PP/10PDMS-g/5BP/5MH kompozitinin alev geciktiricilik açısından etkin bir kompozisyon olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 47. PP/PDMS kompozitlerinin TGA grafikleri

Tablo 15. PP/PDMS kompozitlerinin ortalama bozunma sıcaklıkları ve 800°C’de kül verimleri

Malzemeler	Ortalama Bozunma Sıcaklığı, T _d (°C)	Kül Verimi (%)
PP	406.4	0.8
PP/1PDMS-s	476.7	0.8
PP/5PDMS-s	476.8	20.6
PP/5PDMS-s/5TPP	476.5	7.6
PP/10PDMS-g	475.8	3.9
PP/10PDMS-g/5BP/5MH	476.6	15.5

DSC sonuçlarına bakıldığında ve değerler saf polipropilenin erime sıcaklığı ile karşılaştırıldığında, TPP içeren kompozit hariç büyük bir değişim yoktur ve bu değer 170 °C civarındadır (Tablo 16). Ancak TPP ile oluşturulan kompozitin erime sıcaklığı 195 °C olarak ölçülmüştür. Bu durum TPP’nin erime sıcaklığı üzerinde artırıcı bir etkisi olduğunu göstermektedir.

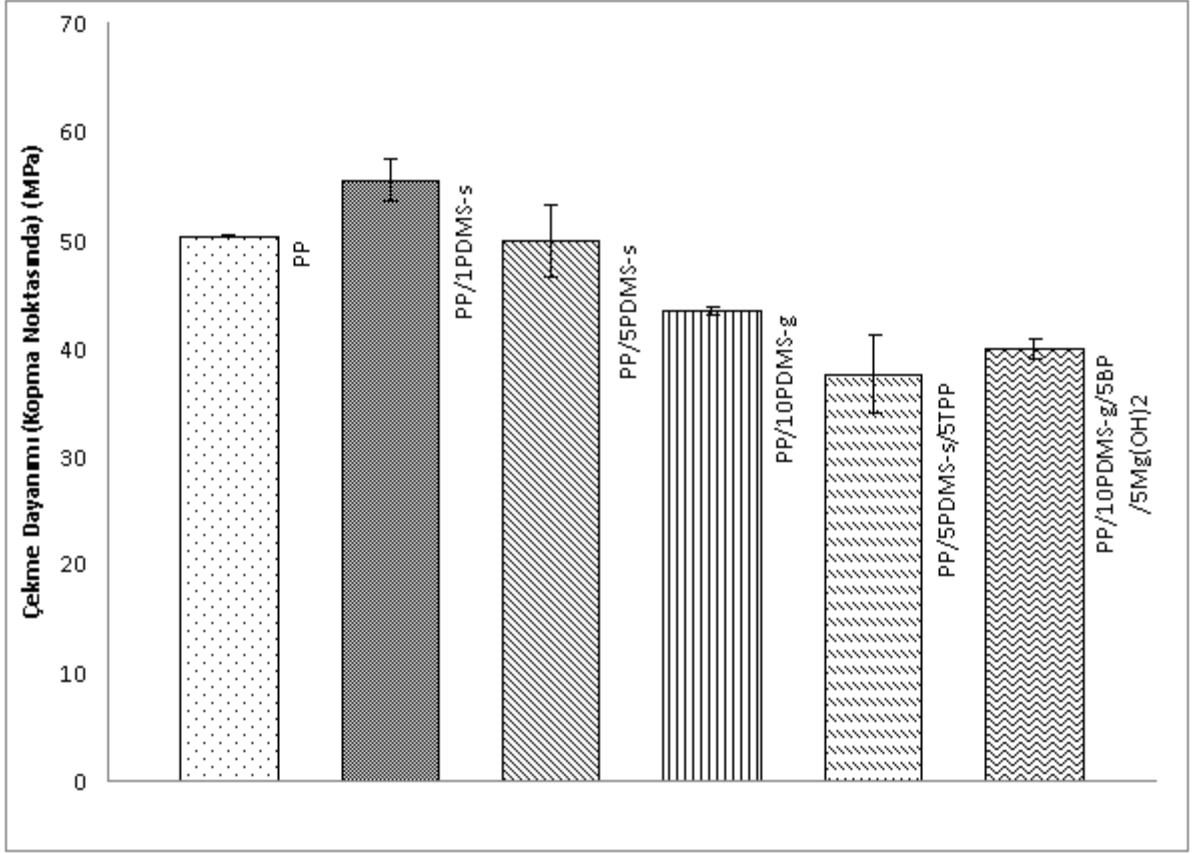
Tablo 16. PP/PDMS kompozitlerinin erime sıcaklıkları

Malzemeler	Erime Sıcaklığı, $T_m(^{\circ}C)$
PP	168
PP/1PDMS-s	171
PP/5PDMS-s	167
PP/5PDMS-s/5TPP	195
PP/10PDMS-g	166
PP/10PDMS-g/5BP/5MH	169

4.2.3.2. Mekanik testler

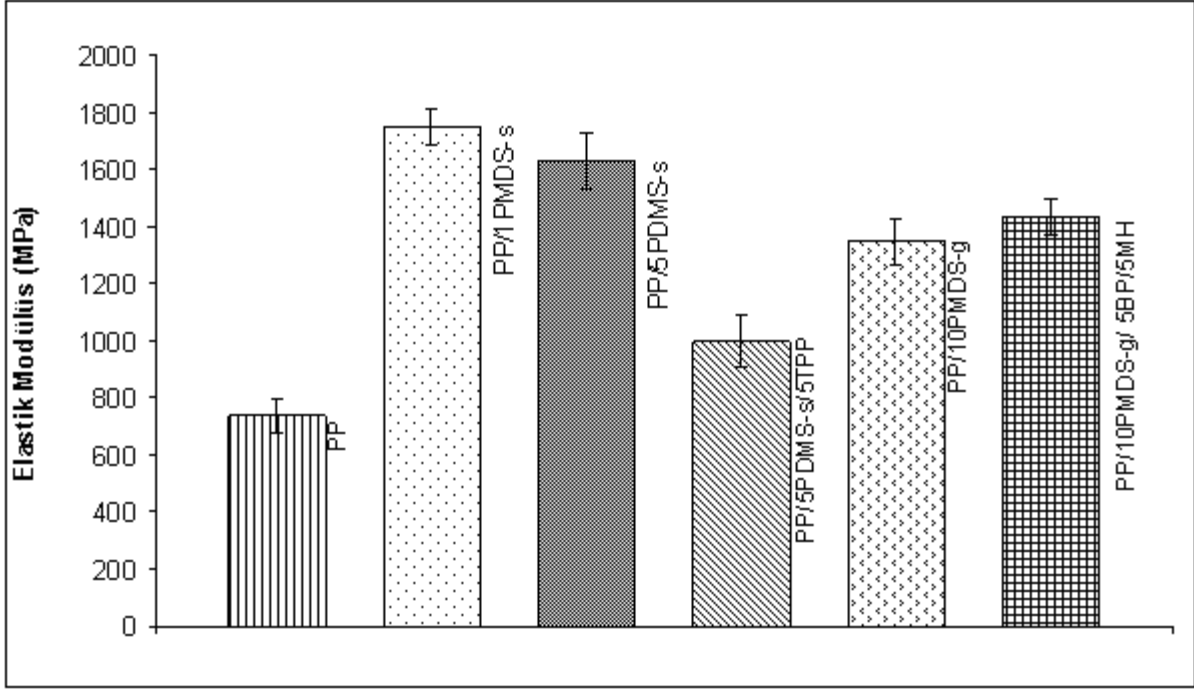
Poli(dimetilsilan) (PDMS) ile hazırlanan kompozitlerin çekme dayanımı sonuçlarına bakıldığında (Şekil 48), PP/1PDMS kompozitinde saf polipropilene göre çekme dayanımının arttığı, PP/5PDMS kompozitinde ise değişmediği gözlenmiştir. PDMS, lineer yapıda olduğundan dolayı, PP ile uyum sağlamış ve PP'nin çekme dayanımı özelliğini artırmış ya da olumsuz yönde etkilememiş olabilir. Ancak TPP ile olan PDMS kompozitinde, polipropilenin çekme dayanımı özelliğinde azalma meydana gelmiştir. TPP'nin PDMS ile beraber kullanımında sinerjistik etkisinin olmadığı düşünülebilir. %5'lik TPP ile PP kompozitlerinde saf malzemeye göre iyi çekme dayanımı sağlanırken, bu değer PDMS ile TPP'nin birlikte kullanıldığı kompozitlerde düşüktür.

Önceden de belirtildiği gibi çözücü veya destek elektrolit kullanılmadan, direkt monomerin elektrolizi ile elde edilen PDMS tamamen saf, fakat jel halinde elde edilmiştir. Yine PP'ye %10 oranında ve sinerjist olarak bor fosfat ve magnezyum hidroksit birlikte eklendiğinde saf PP'nin çekme dayanımı değerine göre düşme gözlemlenmiştir. PDMS ağırlıkça yüzde değerlerine göre karşılaştırıldığında, PP'ye eklenen miktarı arttıkça çekme dayanımı değerlerinin düştüğü açıkça görülmektedir (Şekil 48). PP/5PDMS-s/5TPP kompozitinde çekme dayanımı düşüşüne karşın, yeni yöntemle elde edilen PP/10PDMS-g/5BP/5MH kompozitinde büyük bir düşüş gözlenmemiştir. Bu da borfosfat ve magnezyum hidroksit beraber etkisinin, %10 PDMS ilavesinde oluşacak dayanım azalmasına engel olduğu ve TPP'den daha çok destek gösterdiği anlamına gelmektedir.



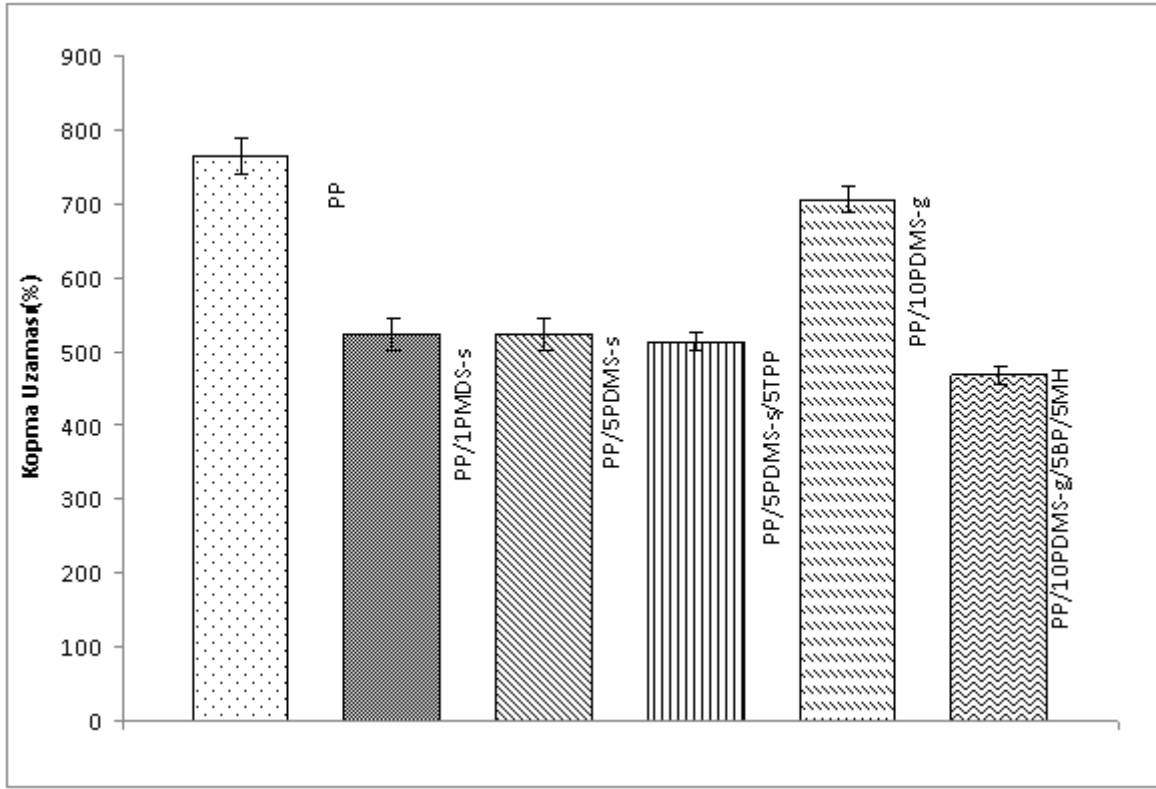
Şekil 48. PP/PDMS kompozitlerinin kopma noktasındaki çekme dayanımı değerleri

Şekil 49’da ise PDMS ile oluşturulan kompozitlerin elastik modülüs değerleri görülmektedir. Genel anlamda tüm kompozitler polipropilenin elastik modülüsünü yükseltmiştir. Katı halde elde edilen PDMS’in bu özellik üzerindeki etkisi, jel olana göre daha fazladır. Ancak bu durumun jel ve katı olması dışında, eklenen miktarında artmasından kaynaklanabileceği düşünülebilir, çünkü PDMS-s’nin PP’deki miktarı %1’den %5’e çıkarıldığında dahi bunu gözlemlenmek mümkündür. Trifenilfosfat ilavesi çekme dayanımında olduğu gibi, elastik modülüs değerinde de düşmeye sebep olmuştur. Ancak son çalışmalarda elde edilen PDMS-g için kullanılan borfosfat ve magnezyum hidroksit katkıları, PDMS-g’in tek başına gösterdiği etkiden daha fazladır. Buna dayanarak kullanılan sinerjistlerin, kompozitlerin elastik modülüs değerleri açısından saf PP’ye göre olumlu yönde sonuçlar verdiği söylenebilir.



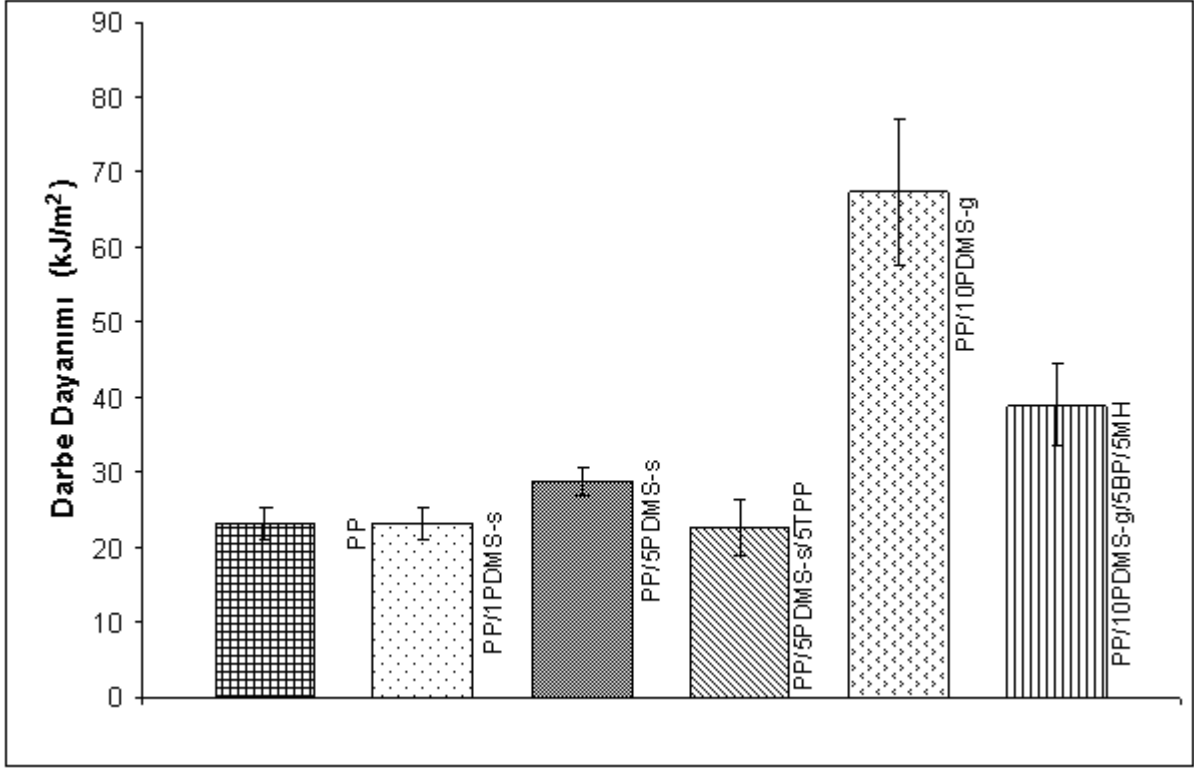
Şekil 49. PP/PDMS kompozitlerinin elastik modülüs değerleri

Çekme dayanımı testinde önemli bir özellik olan kopma uzaması değerleri incelendiğinde (Şekil 50), genel anlamda tüm kompozitlerde saf polipropilene göre düşüş elde edilmiştir. Ancak en az düşüş jel halindeki PDMS'in tek başına eklendiği kompozitte görülmektedir. %10'luk bir katkıya rağmen uzama neredeyse polipropilenin kendi uzama değerine eşit gibidir. Özellikle %10'luk bir katkıdan söz edildiğinde, bu değerlerin hemen hemen değişmemiş olması oldukça önemli bir sonuçtur. Eklenen diğer sinerjistlerle birlikte kompozitlerde uzama değerleri düşmüştür.



Şekil 50. PP/PDMS kompozitlerinin kopma uzaması değerleri.

Diğer önemli bir mekanik test olan darbe dayanımı test sonuçları incelendiğinde (Şekil 51) PP/1PDMS-s ve TPP içeren kompozitlerin darbe dayanımında PP'ye göre herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. %5 PDMS-s içeren kompozitte bir miktar artış elde edilmiştir. Yeni yöntemle elde edilen jel formdaki PDMS'in ise PP'nin darbe dayanımı üzerindeki olumlu etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Eklenen bor fosfat ve magnezyum hidroksit katkıları bu özelliği düşürücü yönde etki yapmalarına rağmen, PDMS bu anlamda matrikse destek olmuş ve yine polipropilene kıyasla darbe özelliklerinde iyileştirici yönde rol oynamıştır.

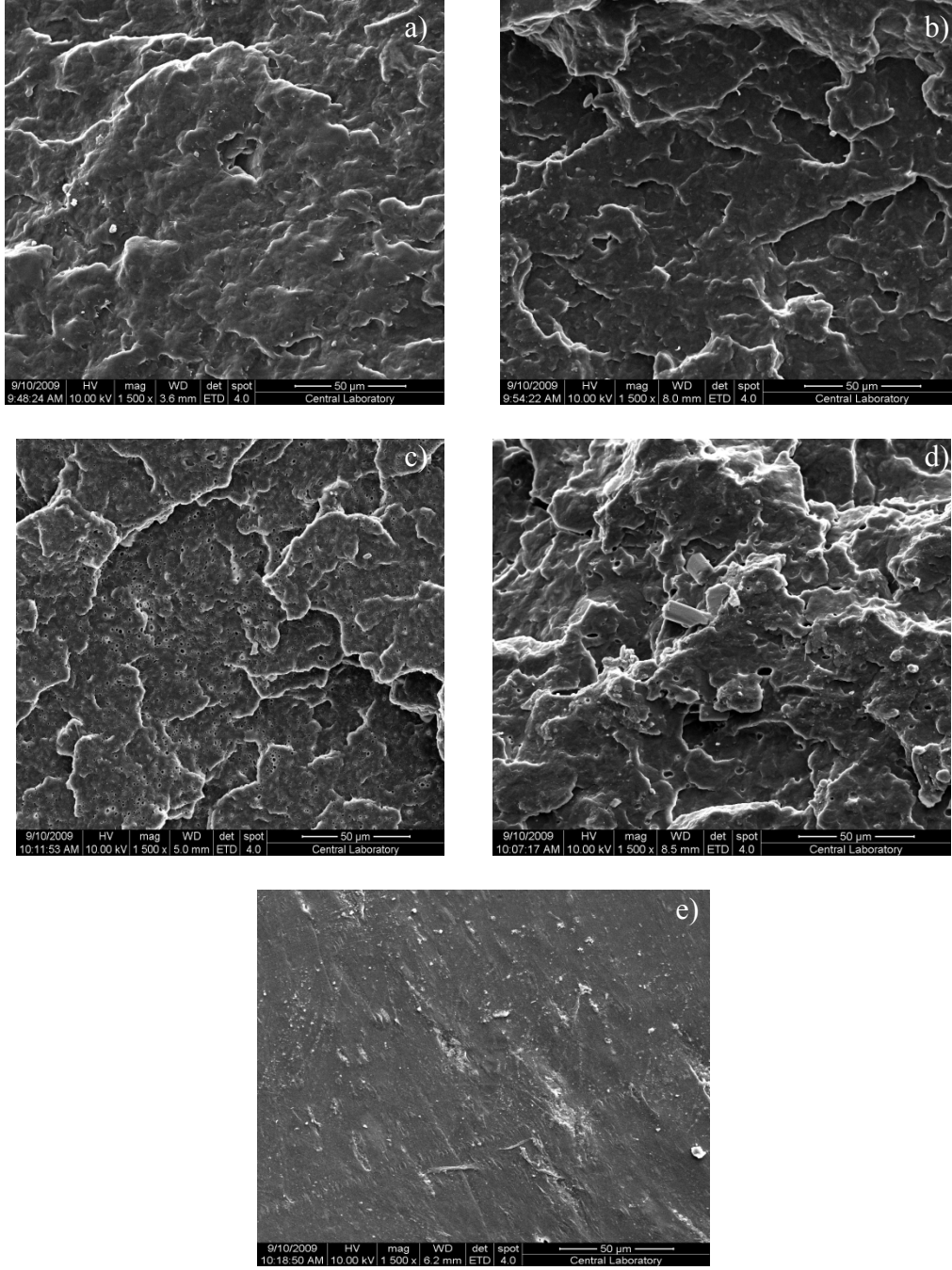


Şekil 51. PP/PDMS kompozitlerinin darbe dayanımı değerleri

4.2.3.3. Morfolojik karakterizasyon

4.2.3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Poli(dimetilsilan) (PDMS) ile hazırlanan kompozitler Şekil 52’de görülmektedir. Genel olarak tüm morfolojik görüntüler birbirine benzemektedir. Görüntülerden beyaz nokta halinde görülen PDMS polimerinin polipropilen matris içerisinde homojen dağıldığı sonucuna varılabilir. Sadece %10 PDMS’in bulunduğu kompozitin SEM görüntülerinde, PP içerisinde bazı gözeneklerin olduğu görülmüştür. Şekil 52(d)’de TPP kullanılarak elde edilen kompozitin morfolojisi görülmektedir. Burada dikdörtgenler prizması şeklindeki yapının TPP olduğu EDX analizi ile doğrulanmıştır. Şekil 52(e)’de gözlemlenen beyaz noktalar PDMS polimerine aittir, diğer yapıların ise magnezyum hidroksit ve bor fosfata ait olduğu EDX ile tespit edilmiştir. Bor elementine ait pikler mevcut cihazın EDX analizlerinde görülmemektedir.

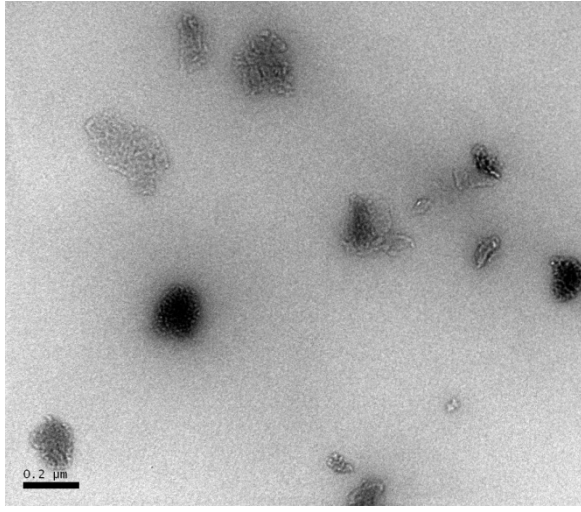


Şekil 52. (a)PP/1PDMS-s (b)PP/5PDMS-s (c)PP/10PDMS-g (d)PP/5PDMS-s/5TPP ve (e)PP/10PDMS-g/5BP/5MH kompozitlerinin x1500 büyütmede SEM mikrografikleri

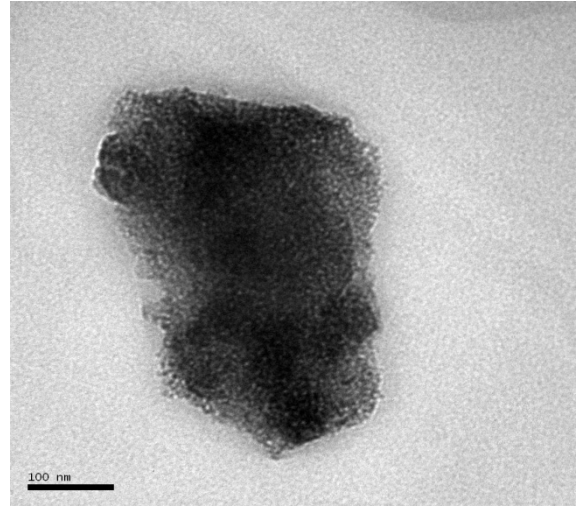
4.2.3.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

Poli(dimetilsilan) (PDMS) polimerinin TEM görüntüleri (Şekil 53) seyreltik metanol çözeltisinden gride dökülerek alınmıştır. PDMS zinciri polar olmadığı için polar metanol içinde miseller oluşturmuştur. Polimerin metanoldeki miselleri mikrografiklerde görüldüğü gibi küresele yakın bir geometri şeklindedir. PDMS miselleri, literatürdeki PDMS-*b*-PHEMA

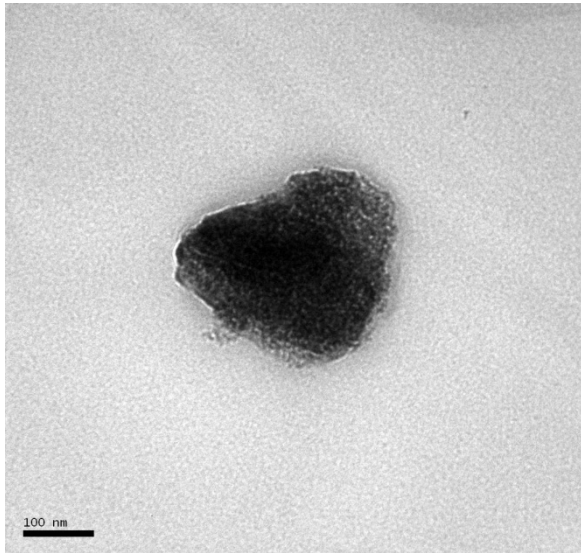
misellerine benzerdir (Lim ve ark., 2001). Misellerin TEM yarıçapları 0.2 μm ve 100 nm olarak belirlenmiştir.



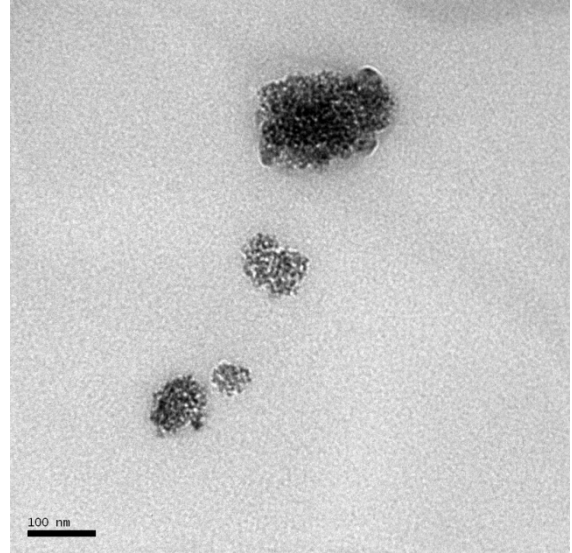
0.2 μm



100 nm



100 nm



100 nm

Şekil 53. Poli(dimetilsilan) polimerinin TEM görüntüleri

5. ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, poli(metilsilin), poli(metilsilseskuoksan) ve poli(dimetilsilan) polimerleri başarıyla sentezlenmiş ve polipropilen ile karıştırılarak polipropilenin alev geciktiriciliği sağlanmıştır. İleriki çalışmalarda, sentezlenen bu malzemeler için farklı sinerjistlerin etkilerinin araştırılması önerilebilir. Literatürde sıkça karşılaşılan fosfor, silisyum ve nitrojen elementlerinin hepsini birden içeren sinerjist malzemeler, bu çalışmada elde edilen alev geciktiricilik değerlerini yükseltebilir. Alev geciktiricilik dışında, poli(metilsilin) polimerinin darbe dayanımı üzerindeki olumlu etkisi, poli(metilsilseskuoksan)'ın termal kararlılığı, poli(dimetilsilan)'ın çekme özelliklerini artırması da, bu kompozitler için benzeri özelliklerin tercih edildiği alanlarda alternatif çalışma konuları oluşturabilir.

REFERANSLAR

Bianconi P.A., Weidman T.W., Poly(n-hexylsilylene): Synthesis and properties of the first alkyl silicon [RSi]_n network polymer, *Journal of American Chemical Society*, 110, 2342-2344, (1988).

Bianconi P.A., Schilling F.C., Weidman T.W., Ultrasound-mediated reductive condensation synthesis of silicon-silicon bonded network polymers, *Macromolecules*, 22, 1697-1704, (1989).

Bock H. ve Ensslin W., *Angewandte Chemie International Edition in English*, 10, 404, (1971).

Bolf A.G., Lichtenhan J.D., *American Chemical Society Polymer Preprints*, 35, 527-528, (1994).

Bordeau M. et al, Competitive Electrochemical Synthesis of Polydimethylsilane without Solvent, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 1476-1477, (1991).

Bortolin R., Polysilanes, US Patent, US 4,882,450, (1989)

Brown H. L., Meyers R. R. ed., *Silicones in Protective Coatings*, ed: Long J. S., Marcel Dekker 1, (1972),. Pp: 539.

Brown J. F. Jr., Vogt L. H. Jr., Katchman A., Eustance J. W., Kiser K. M., ve Krantz K. W., Double Chain Polymers of Phenylsilsesquioxane, *Journal of American Chemical Society*, 82, 6194-6195, (1960).

Chi F. K., Carbon-Containing Monolithic Glasses via the Sol-Gel Process, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, ed: Smothers W., Vol: 4, Wiley, NJ, (1983). Pp: 704.

Chiang C. L. , Ma C. C. M., Synthesis, characterization, and properties of novel ladderlike phosphorus-containing polysilsesquioxanes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41, 1371–1379, (2003).

Coles H. J., Meyer S., Lehmann P., Deschenaux R. ve Jauslin I., First ferrocene-containing low molar mass organosiloxane liquid-crystalline materials, *Journal of Materials Chemistry* 9, 1085, (1999).

Corriu R. J. P., Douglas W.E., Yang Z. X., Garnier F. ve Yassar A., Electrical conductivity of FeCl₃-doped poly(alkynylsilane), *Journal of Organometallic Chemistry* 417, C50, (1991).

Crawford, R.,J., Plastic Engineering, Butterworth-Heinemann, (2002), Oxford.

Elangovan M., Muthukumaran A. ve Kulandainathan M.A., Comparison of solid state studies and electrochemical behavior of poly (dimethylsilane) and poly (dimethylstannum) film electrodes, *Materials Letters*, 60, 1099–1105, (2006).

Eti Maden, Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü Raporu, (2003).

Eroğlu, D., *Electrochemical synthesis of poly(methylsilylene), and the effects of silicon-based preceramic polymers on the properties of polypropylene based composites* (Yüksek Lisans Tezi), ODTU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2008).

Gozdz A., Progress in the Chemistry of Organosilicon Resists, *Polymers for Advanced Technologies*, 5, 70-78, (1994).

Hshieh F., Shielding effects of silica-ash layer on the combustion of silicones and their possible applications on the fire retardancy of organic polymers, *Fire and Materials*, 22, 69-76, (1998)

Jaschke B. et.al., Cyclosilazanes and borazines: polymer precursors to silicon- and boron-containing ceramics, *Applied Organometallic Chemistry*, 14, 671-685, (2000).

Kashimura S., Ishifune M., Yamashita N., Bu H., Takebayashi M., Kitajima S., Yoshiwara D., Kataoka T., Nishida R., Kawasaki S., Murase H. ve Shono T., Electroreductive synthesis of polysilanes, polygermanes, and related polymers with magnesium electrodes, *The Journal of Organic Chemistry* 64, 6615, (1999).

Kaya, M. ve Oz. D., Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastına Katkı Maddeleri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu (1999), İzmir-Türkiye

Kepler R.G., Ziegler J.M., Harrah L.A. ve S.R. Kurtz, PhotocARRIER generation and transport in σ -bonded polysilanes, *Physical Review B*, 35, 2818, (1987).

Kroschwitz J. I., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,, John Wiley & Sons, New York, (1990) pp. 883.

Li Q., Jiang P., ve Wei P., Studies on the properties of polypropylene with a new silicon-containing intumescent flame retardant, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 43, 2548-2556, (2005).

Lichtenhan J.D., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: Building Blocks for Silsesquioxane-Based Polymers and Hybrid Materials, *Comments on Inorganic Chemistry*,17, 115-130, (1995).

Lichtenhan J.D. ve Gilman J.W., Pre-ceramic additives as fire retardants for plastics, US Patent US 6,362,279 B2, (2002)

Lim K. , Lee M. Y. , Hwang H. S., Heo H., Synthesis and properties of well-defined poly(dimethylsiloxane)-b-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) copolymers, *Polymer Bulletin* 47, 135–142, (2001).

Lu S., Hamerton I., Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Progress in Polymer Science*, 27, 1661-1712, (2002)

Ma C., Taniguchi I. ve Miyamoto M., Formation of Stable Nanoparticles of Poly(phenyl/methylsilsesquioxane) in Aqueous Solution, *Polymer Journal*, 35, 3, 270-275, (2003).

Mao S. S. H., Liu F. Q. ve Tilley T. D., New Route to Unsaturated Organosilicon Polymers and Macrocycles Based on Zirconocene Coupling of 1,4-MeC=C(Me₂Si)C₆H₄(SiMe₂)C=CMe, *Journal of American Chemical Society* 120, 1193, (1998).

Marosi G., Anna P., Marton A., Bertalan G., Bota A., Toth A., Mohai M., Racz I., Flame-retarded polyolefin systems of controlled interphase, *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 1103-1111, (2002).

Marosi G., Bertalan G., Balogh I., Toth A., *Silicone-containing intumescent flame retardant systems for polyolefins*, In: Flame retardants 96, London: Interscience Communications; 115-132, (1996).

Mazali C.A.I., ve Felisberti M.I., Vinyl ester resin modified with silicone-based additives. 2. Flammability properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 644-649, (2006)

Meyers M. A., Chawla K. K., *Mechanical Behaviors of Materials*. Prentice Hall (1998).

McCrary V.R., Sette F., Chen C.T, Lovinger A.J., Robin M.B., Stöhr J. ve Zeigler J.M, Polarization effects in the valence and inner-shell spectra of poly(di-n-hexylsilane), *Journal of Chemical Physics* 88, 5925-5933, (1988).

Miller R.D. ve Michl J., Polysilane high polymers, *Chemical Reviews* 89, 1359-1410, (1989).

Nagai H., Nakata Y., Suzuki M. ve Okutani T., Structure and morphology of phenylsilanes polymer films synthesized by the plasma polymerization method, *Journal of Materials Science*, 33, 1897, (1988).

Pitcher M.W., Joray S.J., Bianconi P.A., Smooth continuous films of stoichiometric silicon carbide from poly(methylsilyne), *Advanced Materials*, 16, No.8, 706-709, (2004).

Pitcher M.W., *Advanced materials: the fabrication, characterization and study of novel ceramics and composites* (Doktora Tezi), University of Massachusetts Amherst, (2001).

Reuwendaal, C., *Polymer Extrusion*, Hanser Grander, (2001), Munich,.

Rosato, D., V., *Polymer Processing Data Handbook*, Champman&Hall, (1997), London.

Roux P., Pillot J. P., Birot M., Dunogues J. ve Lapouyade P., Synthesis of new poly(2,4-disilapentane) oligomers via dehydrocondensation reaction using Group IV metallocene catalysts, *Journal of Organometallic Chemistry*, 499, 199, (1995).

Ryan K.J, Lupton K.E., Pape P.G., John V.B., Ultra-high-molecular-weight functional siloxane additives in polymers. Effects on processing and properties, *Journal of Vinyl and Additive Technology* , 6, 7-19, (2000).

Satoshi M, Hiroyoshi N., Yoshihiko K., Yukihito M. ve Kimihiro M., Photocarrier generation at nano-interfaces in organic polysilane–titania matrix hybrid thin films, *Thin Solid Films*, 438-439, 253-254, (2003).

Tandon P., Gupta V. D. ve Agarwal R., Phonon dispersion in poly(dimethylsilane), *Journal of Organometallic Chemistry* 691, 2902–2908, (2006).

Tanimura M., *Handbook of Silicon Materials*, Dow Corning Toray Silicon, (1993).Pp:299.

Trefonas P., Damewood R. J., West R. ve Miller R. D, Organosilane high polymers: thermochromic behavior in solution, *Organometallics* 4, 1318, (1985).

TÜYAK, Yangınlarda Korunma Yönetmeliği, *Türkiye Yangından Korunma ve İtfaiye Eğitim Vakfı*, İstanbul, Sayı 3, (1996).

Tüzenli, Z., *Preseramik polimer polimetilsilseskuoksan sentezi ve silikon bazlı preseramik polimetilsilseskuoksan-polipropilen kompozitlerinin kimyasal ve mühendislik özelliklerinin*

özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (2009).

Vegt, A. K., *From Polymers to Plastics*, Delf Uni Pres, (2002), The Netherlands

Vermeulen L.A., Smith K., Wang J., Electrochemical polymerization of alkyltrichlorosilane monomers to form branched Si backbone polymers , *Electrochimica Acta*, 45, 1007-1014, (1999).

Vermeulen L.A., Huang K., Electrosynthesis of new polysilynes: poly(methylsilyne) and poly(cyclohexylsilyne-co-methylsilyne), *Polymer*, 41, 441-444, (2000).

Watanabe A., Optical Properties of Polysilanes with Various Silicon Skeletons, *Journal of Organometallic Chemistry* 685, 122-133, (2003).

Zaikov G.E., Lomakin S.M., Polymer flame retardancy: a new approach, *Journal of Applied Polymer Science* , 68, 715-725, (1998).

Zaikov G.E., Lomakin S.M., Ecological issue of polymer flame retardancy, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2449-2462 (2002)

Zhang S., Horrocks R.A., A review of flame retardant polypropylene fibres, *Progress in Polymer Science*, 28, 1517-1538, (2003).

TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 107M031
Proje Başlığı: Polimer Kompozitlerindeki Alev Geciktirici Özelliğinin Silikon Bazlı Polimerler Kullanılarak Geliştirilmesi
Proje Yürütücüsü : Doç.Dr. Gökür Bayram Araştırmacılar: Prof.Dr. Sevil Savaşkan Yılmaz (Araştırmacı, KTÜ), Sibel Dönmez (Bursiyer, ODTÜ), Berk Baltacı (Bursiyer, ODTÜ), Zeynep Tüzenli (KTÜ), Damla Eroğlu (ODTÜ)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ), Kimya Mühendisliği Bölümü 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK, Mühendislik Araştırma Grubu (MAG) Ankara Atatürk Bulvarı No:221 Kavaklıdere 06100 Ankara
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/09/2007 - 01/01/2010
Öz Bu proje, preseramik polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve polipropilen ile hazırlanan kompozitlerinin alev geciktiricilik özelliğinin araştırılması üzerine yapılan çalışmaları içermektedir. İlk aşamada polimetilsilin, polimetilsilseksuoksan ve polidimetilsilan polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen preseramik polimerler spektroskopik yöntemler, termal analizler ile karakterize edilmiş ve morfolojileri incelenmiştir. İkinci aşamada ise bu malzemelerin, polipropilene ağırlıkça belirli yüzdelerde sinerjistlerle birlikte ekstrüzyon yöntemiyle eklenmesi ile kompozitleri oluşturulmuştur. Kompozitler enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile kalıplanarak termal, mekanik ve yanma testlerine tabi tutulmuş ve morfolojileri incelenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Preseramik polimerler, polimetilsilin, polidimetilsilan, polimetilsilseksuoksan, alev geciktiricilik, polipropilen kompozitleri, sınırlayıcı oksijen indeksi.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input type="checkbox"/> Hayır X Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

Tüzenli, Z., Preseramik polimer polimetilsilsekskuoksan sentezi ve silikon bazlı preseramik polimetilsilsekskuoksan-polipropilen kompozitlerinin kimyasal ve mühendislik özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (2009).

Eroğlu, D., Electrochemical synthesis of poly(methylsilyne), and the effects of silicon-based preceramic polymers on the properties of polypropylene based composites (Yüksek Lisans Tezi), ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2008).

Eroglu, D., Nur, Y., Sonmez, U., Bayram, G., Pitcher, M.W. and Toppare, L.K., Batteries and a Pinch of Salt: A Simple Toolkit for the Production of Poly(methylsilyne), Journal of Applied Polymer Science, 112 (6), 3519-3521 (2009).

Eroğlu, D. and Bayram, G., Flammability and Thermal Properties of Polypropylene/Silicon-based Preceramic Polymers, 17th International Conference on Composites or Nano Engineering, ICCE/17, USA, July 2009.

Eroğlu, D., Bayram, G. ve Pitcher, M.W., Elektrokimyasal Polimerizasyon ile Poli(metilsilin) Sentezi, Sekizinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Ağustos 2008.