

Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastına Katkı Maddeleri

M. Kaya, D. Oz

Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Bademük-ESKİŞEHİR

ÖZET: Yangınlarda can ve mal kaybını azaltmak için plastik, kağıt, tekstil, ağaç ürünleri, inşaat malzemeleri vs. içine yanmayı önleyici/geciktirici ve dumanı bastırıcı mineral katkı maddeleri ilavesi günümüzde sürekli artmaktadır. Bu makale alev geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddelerini tanıtır endüstriyel kullanım alanlarını, pazar, tüketim durumlarını ve gelecekteki eğilimleri özetlemek amacıyla hazırlanmıştır. Daha çok alev geciktirici pazarında payı büyük olan halojeniz alüminyum hidroksit (ATH) ve Türkiye'deki magnezit sektörü için yeni pazar olabilecek magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) detaylı incelenmiştir.

ABSTRACT: Addition of mineral flame retardants and smoke suppressants in plastics, paper, textile products, wood products and construction materials is growing continuously. This paper describes the use of flame retardants and smoke suppressants and reviews markets, consumption, major industrial applications and future trends in general for leading flame retardant materials. This article focuses on non-halogen alumina trihydrate (ATH), which has the biggest market share in flame retardants and magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$), which may be a new market for Turkish magnesite industry.

1. GİRİŞ

Yangın Dünyanın her yerinde oluşabilir. Yangın insanların ölümüne, maddi kayıplara ve emsalsiz sanal/tarihi eserlerin kaybına yol açabilir. 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 yükselirken, yangınlardan ölümlerin %90'ı evde ve yangın ölümlerinde %90 uyku esnasında olmaktadır Ev yangınları tüm yangınların %80'ini kadardır

Yangınlardan dolayı ortaya çıkan can ve mal kaybını en aza indirmek için alınacak tedbirlerden biride yanmayan veya yanmayı geciktirici malzemeler kullanımıdır (Tüyak, 1996). Alev geciktirici ve duman bastırıcı malzemeler, katkı maddeleri ve reaktifler olarak iki ana gruba ayrılırlar. Katkı maddeleri genellikle dolgu maddeleri olarak kullanılıp, reaktif bileşenlerin aksine, diğer bileşenlerle reaksiyona

girmez. Plastiklerin bileşiminde polimer dışındaki alev geciktirici katkı mineral miktarı sürekli artmaktadır. Bu yardımcı malzemeler plastik yapma (karıştırma, çekme veya döküm esnasında viskozite değiştirici, plastikleştiriciler, döküm kalıbından gevşeticiler vs) ve aynı zamanda nihai ürüne mukavemet, rijitlik, esneklik ve kullanım şartlarına direnç de verir. Alev geciktirme ve duman bastırmada inorganik mineraller/bileşikler önemli rol oynamaktadır (Mureinik, 1998),

Genelde alev geciktiricilerden iki görev istenir. Öncelikle alev geciktirme etkisine sahip olmak ve daha sonra içine katıldığı ana malzemenin işleme özelliklerine zarar vermemek/uygun olmak. Belli oranlarda ilave edilen alev geciktirici katkı maddelerin hem kolay yanıcı ana malzemeyi seyreltmekte hem de ana maddenin oksijen indeksini azaltmaktadır Oksijen indeksi ana maddenin yanmasına devam edebilmesi için gerekli olan minimum oksijen miktandır. Etkin bir alev geciktiriciden şu özellikler istenir:

- b) Bozuşma esnasında yüzey alanı fazla oksitler oluşturmak.
 c) ince parça boyutunda (-10 (im) olmak.
 d) Renksiz veya beyaz renkli olmak.
 e) Zehirsiz olmak.
 t) Çözünmeyen veya çok az çözünen safsızlıklar içermelidir (örneğin Na-tuzlan).
 g) Mohs sertliği 4'den az olmalıdır.

safsızlıkların düşük seviyede istenmesinin nedeni nemli ortamda katkı maddesinin şişme ve kabarmasını önlemek ve kablo imalatında elektriksel yalıtkanlığı sağlamak içindir. Düşük sertlik ise işlenme esnasında makınaların aşınmasını azaltmak içindir.

Endotermik bozuşma ısı alıcı rolü oynarken, çıkan gaz yakıtın pıroliz ürünlerini seyreltir Çözünebilir

Alev geciktiricilik kızdırma kaybı (LOI) ile kontrol edilir. LOI testleri numunenin yanması için gerekli oksijeni belirler. Oksijen ateşin yanması için gerekir. LOI göre alev geciktiriciler şöyle sınıflandırılırlar:

Çizelge 1. LOI'ye göre alev geciktirici sınıflandırması (Schmidt, 1999).

<%24	Yanabilir, alev alabilir	%29-34	Alev geciktirici
%24-28	Sınırlı alev geciktirici	>%34	Ekstra alev geciktirici

Ateş tehlikesi için ABD ve Avrupa'da uygulanan test metodları Çizelge 2'deki gibidir

Çizelge 2: ABD ve Avrupa'da ateş tehlike testleri (Schmidt, 1999).

Ateş Tehlike Kriteri	ABD	Avrupa
Yamalık (Ignition)	Oksijen İndeksi (ASTM D-2863)	EC 332-3 Ek-A
Yayıcılık (Propagation)	Dikey tepsi UL 1581	IEC 332-3
Duman	NBS Oda (ASTM E-662) „	3 metre küp IEC 220(CO) (78)
Zehirlilik (Toxicity)	New York State (Pittsburgh University)	ISO Rehberi (TR 9122)
Aşındırıcılık (Corosivity)	ASTM batarya testi	IEC 754-1

2. PAZAR ve TÜKETİM DURUMU

1995 yılında, alev geciktirici ve duman bastırıcı tüketimi 1 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Buda yıllık 2 milyar dolarlık bir pazara

tekabül etmektedir. Çizelge 3 alev geciktiricilerin tipine göre Dünya'daki ve Avrupa'daki tüketim ve toplam ekonomik değerim göstermektedir Çizelge 4'de ise farklı polimer sistemlerinde alev geciktiricilerin ana kullanım alanları özetlemektedir

Çizelge 3: Dünya'da ve Avrupa'da alev geciktirici tüketiminin türlere göre dağılımı (Mureinik, 1998).

Alev Geciktirici Mineral/Bileşik	Avrupa Tüketimi (10001)	Dünya Tüketimi (10001)	Toplam Değer (milyon \$)
ATH (AKOH,)	120	402	221
Bromlu (Br)	44	191	712
Organofosforlu (P)	59	133	426
Sb,0,	20	72	342
Klorlu (Cl)	29	52	103
Diğer (Mg(OH), vs)	16	50	110
TOPLAM	288	899	1914

Çizelge 4: Farklı polimer sistemlerinde alev geciktiricilerin ana kullanım alanları (Mureinik, 1998)

Polimer/A.G Reaktif	Br	P	Cl	Sb ₂ O ₃	ATH	Mg(OH) ₂
PVC		*		*		*
Poliüretan	*	*				
Doymamış polyester	*		γ	*	*	
Poliolefin	*		*	*	*	*
Stirenik	*		*	*		
Naylon (Poliamid)	*		*			*

*: kullanılır

Dünya'da en fazla alüminyum hidroksitli (ATH) alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Bunu bromlu ve organofosforlu alev geciktiriciler takip etmektedir. Çizelge 4'den görüleceği üzere, bir polimere farklı alev geciktiriciler katılabilir. Polimerler organik madde olduklarından ateşten/alevden kolay etkilenirler. Alev geciktirici ilaveleri, ateşe karşı oluşturulan direncin bir ölçüsüdür. Sonuçta, tüm polimerler yanar. Ancak alev geciktiricilerin önemi, katastrofik yanmayı geciktirmek veya yangın hasarını en aza indirmektir.

3. ALEV GECİKTİRİCİLERİN ÇALIŞMA MEKANİZMALARI

Yangın 5 ana aşamada yayılır: **Isıtma Aşaması:** Dış kaynak çevrede sıcaklığın artmasıyla ısınma. **Bozuşma Aşaması:** Yanıcı gazlar çıkar. Ateşleme. **Aşaması:** Yükselen sıcaklık malzemeyi ateşler. **Yanma Aşaması:** Isı ve duman çıkar ve **Yayılma Aşaması:** Çıkan zehirli gazlar itilerek ısı çıkışıyla alevli yanma olur ve yayılır. Alev geciktirmede bir çok mekanizma vardır. Bunların üçü çok önemlidir:

3.1 Buhar Fazında Serbest Radikal Bırakmamak

Polimer yanarken yanma prosesini geliştiren buhar fazı tarafından serbest radikaller (HC) yaratılır. Katkı maddeleri, tek başına veya bileşikteki diğer malzemelerle birlikte, alt tabakalardan zincirleme reaksiyonlarla serbest bırakılan radikallerin yaratılmasını engelleyerek alev geciktirmeyi sağlar. Bromlu ve klorlu alev geciktiriciler bu şekilde çalışır. Eğer, ortamda SO₂O₃ varsa etkileri birleşir. Halojenli malzemeler ve Sb₂O₃ arasındaki reaksiyon uçucu SbCl₃ oluşturur, bundan dolayı ısıl bozuşma sonucunda serbest radikaller oluşur. Buyüzden, bromlu ve klorlu alev geciktiriciler Sb₂O₃ ile bileşik yapılarak kullanılır. Sb₂O₃ tek başına çok az alev geciktirir. Sb₂O₃, PVC'de kullanılır, bu durumda polimerin kendisi halojen kaynağı görevi yapar.

3.2. Isıyla Büyüme/Şişme (Intumescent) Hareketi

Ön yanma aşamasında, yanıcı polimerin devam eden yanmadan izole olmasını sağlayan plastik yüzeyde dengeli hacimsel kor (char) oluşturmasına denir. Isıyla kabarma oluşumunun bileşenleri şunlardır: Isıtma ile malzemenin kuvvetli fosforik asit gibi oksiasit vermesi, korun polialkol tipi bileşik oluşturması ve oluşan korun köpürmesi için bir gaz kaynağı yaratmasıdır. Tipik sistemlerde organofosfatlar veya inorganik fosfatlar (amonyum fosfat) oksiasit kaynağı; pentaeritritol çok fonksiyonlu alkol molekülü ve melamin azot gaz oluşturuç olarak bulunur.

3.3. Endotermik/Isı Veren Etki

Isı ile bozuşan malzemeler aşağıdaki etkilerin kombinasyonu ile alev geciktirici olarak görev yaparlar.

- Bozuşma reaksiyonu kuvvetli endotermiktir. Böylece ısı yanma yüzeyinden uzaklaşır, yanan alt tabaka soğur ve sonuçta alevlerin daha fazla yayılması ve duman oluşumu sınırlanır.
- Eğer gaz yan-ürünler bozuşma reaksiyonu sonucunda serbest bırakılırsa, ateşin hemen civarında ısı yükünün daha fazla yayılmasına yol açar.
- Gaz yan-ürünler yanma alanında oksijen konsantrasyonunu da azaltır, böylece alevin yayılması azalır.

ATH ve Mg(OH)₂'in termal bozuşma ile oksit ve su oluşur. Bu endotermik proses polimer yüzeyini soğutur ve ateşin yayılmasını bir süre geciktirir. Alev geciktiricinin hacmindeki su miktarı artıkça, alev geciktirici malzemenin etkinliği artar. Diğer bazı mineral fonksiyonlu dolgu maddeleri hem su hemde CO₂ veya diğer gazları oluşturur. Ancak onların verimi sadece su çıkan tiplerden daha azdır. Gerçek sistemlerde alev geciktirmenin yukarıdaki mekanizmaların biri veya diğeri tarafından olduğunu saptamak zordur, çünkü, birçok plastik katkı maddeleri farklı fonksiyonlar gerçekleştirir.

4. HALOJEN İÇEREN ALEV GECİKTİRİCİ SİSTEMLER VE ÇEVRE

Halojenli alev geciktiriciler etkilerini yanma prosesini keserek sağlarlar ve böylece çıkan duman miktarı artar. Bu alev geciktiriciler plastiklerin yanmasını önleyemezler fakat katastrofik yanmayı engellerler, kontrol edilebilir yangınlarda hasan sınırlar veya kurtarma operasyonlarında zaman kazandırır Bromlu ve klorlu alev geciktirici sistemler atmosfere yamçı

yan-ürünler olan hidrobromik veya hidroklorik asit çıkarlar. Aynı zamanda organobromidler ve kloritler, PVC'nin yanmasıyla HCl çıkar. PVC ve/veya halojen içeren alev geciktiriciler yangınlarda alevlere dayanmış sistemlerde asit yan-ürünlerin korozif etkileri görülmektedir. Yangınlarda can kaybının çoğu alev geciktirici olmayan malzemeden çok zehirli yan ürünlerin etkisinden olmaktadır. Çizelge 5 israili Dead Sea Şirketinin bromlu alev geciktirici bileşik-lerini ve kullanım alanlarını göstermektedir.

Çizelge 5: Dead Sea Bromine Şirketinin alev geciktirici bromlu bileşikleri ve kullanım yerleri (Dead Sea, 1996).

ISIM	FORMÜL	KULLANIM YERİ
Amonyum Bromid	NH ₄ Br	Cipler, Tekstil, Lifler
Tribromoneopentil alkol	C ₅ H ₇ Br ₃ O	Doymamış Polyester, Poliüretan
Dibromoneopentil glikol	C ₅ H ₉ (Br) ₂ O ₂	Doymamış Polyester, Poliüretan, CFC'siz köpük üretiminde
Tribromofenol	QH ₂ Br ₃ O	Epoksi Reçine, Fenolik Reçine, Mantar Öldürücü ve Ağaç Koruyucu
Polipentabromobenzil akrilat	(C ₁₀ H ₅ Br ₅ O ₂) _n	PBT, PET, Polikarbonat, Alaşımlar
Pentabromobenzil akrilat	C ₁₀ H ₅ Br ₅ O ₂	HIPS, PS, ABS, PE, PP, PBT, PET, Naylon, Polikarbonat
Pentabromodifenol	C ₁₀ H ₇ Br ₅ O	Epoksi ve Fenolik Reçineler, Polyester ve Poliüretan
Hekzabromociclododekan	C ₁₂ H ₁₈ Br ₆	HIPS, PS, EPS, PP, Tekstil, latex
Oktabromodifenil oksit	CuH ₂ Br ₈ O	HIPS, PS, Lastik, Elastomer,
Dekabromodifenil oksit	C ₁₀ H ₁₀ Br ₁₀ O	HIPS, PS, ABS, PE, PP, PBT, PET, Naylon, Lastik, Doymamış Polyester, PU, Tekstil, Latex
Tetrabromobisfenol-A	C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂	ABS, Polikarbonat, Epoksi ve Fenolik Reçineler, Doymamış Polyester
Bronlutrimetilfenil indan		HIPS, PS, ABS, PE, PP, PBT, PET, Naylon, Lastik

Bromlu epoksilerin molekül ağırlığı 700-70000 arasında değişmektedir. Bunlar yüksek alev geciktirme verimi, UV ve termal denge ve iyi mekanik özelliklere sahiptir. Dead Sea Bromine Şirketi molekül ağırlığı 1000-62000 arasında JF-2000 serisini üretmektedir. Halojenik yanma yan ürünlerinin korozif yapısından dolayı 1980 ve 1990'ların başında kanuni tedbirler getirilmiştir, İtalya ve Japonya'da kablo üretiminde PVC'nin yerini halojen içermeyen alev geciktirici poliolefinik sistemler almıştır. Japonya'da, kablolarda halojen

Çizelge 6: Halojensiz alev geciktiriciler.

Mineral Tipi	Bozuşma Sıcaklığı (°C)	Açıklama
Nesquehonit (MgCO ₃ .3H ₂ O)	70-100	Etkin; fakat bozuşma sıcaklığı düşük
Gibsit (Al(OH) ₃)	180-200	Yaygın kullanılır
Hidromagnezit (3MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .3H ₂ O)	220-240	Kullanım yeri bulabiliyor
Na-Dawsonit (NaAl(OH) ₄ CO ₃)	240-260	Etkin; fakat yaygın değil
Brusit (Mg(OH) ₂)	300-320	Etkin ve kullanımı artıyor
Huntit (3MgCO ₃ .CaCO ₃)	>450 -	Hidromagnezit ile karıştırılarak kullanım yeri bulabiliyor.

istenmezken, ABD'de pahalı halojensiz poliolefinik solüsyonlar hakimdir. İsveç ve Almanya'da bromsuz alev geciktiriciler tercih edilmektedir.

5. HALOJENSİZ MİNERALLİ ALEV GECİKTİRİCİLER

Alev geciktirici olarak kullanılacak halojensiz mineraller Çizelge 6'da verilmiştir (Rothon, 1994).

5.1. Alüminyum Hidroksit/Gibsit (ATH: Alumina Trihidrate)

Alüminyum hidroksit, hidrate alumina veya İngilizce kısaltması ATH. Bayer prosesiyle boksitten alüminyum eldesi esnasında üretilen ve metalurji-dışı uygulamaya sahip bir ara-üründür. Çöktürme esnasında oluşan ATH ya sistemden uzaklaştırılıp saflaştırıldıktan sonra satılır veya alüminyum metal eldesi için prosese devam eder.

5.1.1. Pazar Durumu

ATH, alev geciktirici pazarında %90 civarında bir pazar payına sahiptir. Ticari kullanımı 1960'lann ortalarında başlamış ve 1970'lerin ortalarında artmıştır ATH'in yüzlerce kullanım alanı olmasına rağmen ana kullanım alanları iki gruba ayrılabilir: kimyasal ve özel kullanım Daha yaygın olan kimyasal kullanımda ATH esaslı kimyasallar üretilirken, özel tenor daha çok alev geciktirmede (%70), kağıt, tekstil, kozmetik, sentetik mermer, boya ve dışmacunu yapımında dolgu olarak kullanılır. Dunya'da 3 milyon ton/yıl üretilen ATH'in 2.6 milyonu tonundan "ATH kimyasalları ve 0.4 milyon tonundan alev geciktiriciler üretilir. ATH'in yüksek saflık ve zehirsizliğinden dolayı, hayvan yemlerinde kullanılmak için idealdir ATH kimyasalları kağıt endüstrisinde kağıdın suya karşı direncini artırır, su arıtmada atık sulan saflaştırır, deri tabaklamada bazikleştirici reaktif ve tekstil endüstrisinde yün işlemede, ağaç ürünleri sanayinde yanmaz sunta ve MDF yapımında kullanılır. Alüminyum sülfat, klorit, florit ve asetat ve sodyum alüminat önemli ATH kimyasallarıdır (Keegan, 1998).

ATH 1920'de patentlenmiş ve dolgu maddesi olarak kullanımı zamanla artmıştır. ATH için Avrupa pazarı 120 000 t/y (100 milyon dolar) ve Dünya pazarı 402 000 t/yıldır (221 milyon dolar). Alev geciktiriciler pazarında miktar olarak en büyük paya sahiptir. ATH alev geciktiriciler türleri içinde Avrupa pazarında %42 ve Dünya pazarında %45 paya

sahiptir. Dünya'da en fazla tüketim 232.000 t/y ile ABD'dedir. Asya'da en fazla tüketim Japonya'dadır Diğer ülkelerde tüketim kanunen plastik ve diğer ürünlere alev geciktirici konulması zorunluluğu olmadığından azdır.

5.1.2. Talebi Artıran/Doğuran Kanuni Zorunluklardır

ATH'in alev geciktirici olarak ilk yaygın kullanımı ABD'de halıların arkasına astar taban yapımında olmuştur. Çünkü yangınlardaki yayılma halıların kolay tutuşmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden ateş/ alev yayılmasını sınırlayıcı standart ve tedbirler getirilmiştir. ATH'in halı tabanında kullanımı alev geciktirici kullanımını artırmıştır. Gelişmiş ülkeler daha sonra plastik esaslı ürünlere alev geciktirici kullanımı için yönetmelikler/mevzuatlar çıkarmıştır.

5.1.3. Kullanan Alanları

ATH alev geciktiriciler ateşin yayılmasını mükemmel engeller ve duman oluşumunu bastırır, rakiplerinden ucuzdur, halojen içermez, bozuşma ile korozif ve toksik ürünler çıkarmaz, suda çözünmez, uçucu değildir, inerttir, yüksek beyazlık ve saflıkta üretilir ve pazarda önemli paya sahiptirler. Düşük bozuşma sıcaklıkları (180-200 °C) nedeni ile, naylon (poliamid) ve polipropilenler (PP) için dolgu olarak kullanılamazlar. ATH, Avrupa'da halojen esaslı alev geciktiricilerin yerini almaktadır. ATH alev geciktiriciler yangının ısıtma ve bozuşma aşamalarında işlev görürler ve malzemenin ateşlenmesini engelleyip yanma ve yayılmayı önlerler. ATH ısıtıldığı zaman, endotermik davranır Yanma prosesinin bozuşma aşamasını geciktirir ve sıcaklığın hız ve genişliğini azaltır. Bozuşma aşamasında ATH su çıkarır. Bu reaksiyon ısı absorbe eder, yanıcı gazları seyreltir ve ısıtılan ürün yüzeyinden serbest kalan oksijen engellenip, ateşleme bastırılır. Çizelge 7 Alcoa-Flamegard ATH alev geciktiricisinin özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 7 Alcoa Flamegard ATH'in fiziksel ve kimyasal özellikler (Keegan, 1998).

Kimyasal Analiz	(%)	Kimyasal Analiz	(*)
Al ₂ O ₃	65	Ateş Zaiyatı	35
SiO ₂	0.02	Nem	0.2
Fe ₂ O ₃	0.015	Gevşek Bulk Yoğunluğu	60-70
Toplam Na ₂ O	0.2	Spesifik-Gravite (gr/cm ³)	2.42
Çözünebilir Na ₂ O	0.03	Mohs Sertliği	2.5-3.5

I (im'den iri boyutta ATH ilavesi gerilme mukavemetini azaltır ve yüksek dozlarda ilave elangasyonu oluşturur. Fazla miktar ATH katkısı üründe vizkozite, tokluk ve spesifik yoğunluğu artırır. Üretim prosesinde sorun yaratabilir. Özel plastiklerde

Mg(OH)₂ ve Sb₂O₃ alternatifleri kullanılır. Düşük miktar ilaveler alev geciktirmeyi daha az sağlar. Bu sorun ATH'in çinkoborat ile kombinasyonu ile yenilebilir. ATH alev geciktiricilerin uygulama alanları Çizelge 8'deki gibidir.

Çizelge 8: ATH alev geciktiricilerin kullanma alanları (Keegan, 1998).

Polimer Sistemi	Plastik/Lastik	Uygulama
Termoset	Polyester reçine	araba tamponu, metro/tren koltukları küvet/duş tekneleri, sandal gövdesi
	Epeksi reçine	elektronik devreler, izalatörler
	Fenolik asit	duvar lambirileri
	Poliüretan	boya&kaplama, mobilya köpüğü
Termoplastik	PVC	band konveyör, kablo izalasyonu marley/muşamba
Elastomer	Lateks	halı tabanı/halı altlıkları, koltuk kılıfları

5.1.4. Üreticiler ve Fiatlar

Önemli ATH üreticileri; ABD'de, La Roche Chemicals, Alcoa, Reynold's Metals Inc., Alcan Inc. ve JM Huber Corp., US "Borax; Almanya'da, Martinswerk GmbH (200.000 t/y), Nabaltec GmbH, incemin GmbH; Fransa'da, Pechiney; Japonya'da Nippon Light Metals Co. ve Sumitomo Chemicals Ltd ve Hindistan'da İndal'dır. 1998 yılı Mayıs ayında kimyasal tenor FOB 120-150 \$/t ve özel tenor 300-1500 \$/ton'dur. ABD ve Avrupa'daki fiatlar birbirine yakın iken Asya pazarında fiatlar biraz daha düşüktür. ATH kullanımını yıllık %4 artmaktadır. En fazla büyüme %7-10 arasında alev geciktirici sektöründedir. Pazar büyümesinin en önemli nedenlerinden biri ülkelerdeki yangın emniyetiyle ilgili kanunların sıklaşmasıdır.

5.2. Magnezyum Hidroksit (Mg(OH)₂)

Magnezyum hidroksit korozif olmayan, hem etkin bir duman bastırıcı hemde özel yüzey işlemleri ile bir çok plastiklerde kullanılabilen alev geciktirici bir malzemedir (Dead Sea, 1996). Huntit ve hidromagnezit tek başlarına alev geciktirici olarak pek kullanılmazsa da karışımları son yıllarda bazı kullanım yerleri bulabilmektedir. Yunanistan'daki bazı yataklardan elde edilen çok beyaz, yüksek saflıktaki ince taneli cevherler ATH'a göre fiat avantajına sahiptir. Fakat bu cevherler için daha yaygın kullanım için çok araştırma ve geliştirmeye ihtiyaç vardır (Rothon, 1994).

Halojenli ürünlerin sınırlı veya yasaklandığı yerlerde halojeniz alev geciktirici olarak Mg(OH)₂ kullanılmaktadır. Mükemmel duman bastırma ve asit süpürme özelliği vardır (Dead Sea, 1996). ATH ve Mg(OH)₂'nin alev geciktirme özellikleri Çizelge 9'da karşılaştırılmıştır. ATH, polietilen (PE) ve EVA sistemlerinde düşük bozuşma sıcaklıklarından dolayı kullanılırken poli-propilen ve naylon için kullanılamaz. Bu polimerlerde Mg(OH)₂, alev geciktiricili plastik üretiminde halojeniz alternatifidir. 340°C'ye kadar ısıl dengesinden dolayı Mg(OH)₂, ATH'a tercih edilir. Yılda binlerce ton Mg(OH)₂ üretimine karşın alev geciktirici pazarı 15000 tonu geçmemektedir. Polar inorganik Mg(OH)₂ bileşiği kovalent yapılı PE ve PP'ye çok iyi fiziksel ve mekanik özellikler sağlar. Sentetik Mg(OH)₂ yüzey alanı oldukça fazla ve kristal boyutu küçüktür. Mg(OH)₂'in yüzey işlemi görmüş ürünleri ve uygulama alanları Çizelge 10'da verilmiştir.

5.2.1. Üretim Yöntemleri

Her ne kadar Çin ve AB D'de oldukça saf brusit yatakları var ise de, endüstriyel Mg(OH)₂ deniz suyu veya tuzlu kuyu sularının (brine) çöktürülmesi ile elde edilmektedir:



Çizelge 9: ATH ve Mg(OH)₂ alev geciktiricilerinin karşılaştırılması (Mureinik, 1998)

Mekanizma: Endotermik Bozuşma	
Mg(OH) ₂ ⇒ MgO + H ₂ O	Reaksiyon Isısı: 347 kcal/kg
2Al(OH) ₃ ⇒ Al ₂ O ₃ + 3H ₂ O	Reaksiyon Isısı: 284 kcal/kg
a. Alt tabakadan ısı uzaklaştırma b. Su buharıyla yanıcı gazların seyreltilmesi c. Koruyucu oksit tabakası oluşturma ile ısı izolasyonu d. Yüksek dolgu miktarıyla polimer katı fazı seyreltmek	
Çevresel Etkiler: a. zehirli değil b. aşındırıcı değil c. uçucu değil	
Bozuşma Isısı: Mg(OH) ₂ yaklaşık 350 ^o C Al(OH) ₃ yaklaşık 200 ^o C	
Polimerde Uygulama: Mg(OH) ₂ PE, EVA, PP, naylon Al(OH) ₃ PE, EVA	
Alev Geciktirme: Mg(OH) ₂ > Al(OH) ₃	
Duman Bastırma: Mg(OH) ₂ > Al(OH) ₃	
Asit Süpürme: Mg(OH) ₂ > Al(OH) ₃	

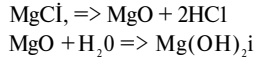
Çizelge 10: Yüzey işlemi görmüş Mg(OH)₂ kullanım yerleri (Dead Sea, 1996).

YÜZEY İŞLEMİ	UYGULAMALAR
Yağ asitleri	Kablo, tel Polipropilen (iyi akma) HDPE PVC ve Strenic (duman bastırıcı olarak)
Yağ asitleri	Kablo, tel Polipropilen (yüksek darbe mukavemeti)
Değiştirilmiş poliolefin birleştirme reaktif	Polipropilen (yüksek ısı kırmak) Çapraz bağlı poliolefinler. Naylon 6
Çeşitli	Naylon 66 Polipropilen (yüksek darbe mukavemeti)

Çizelge 11 : Dead Sea FR-20'nin özellikleri.

Görünüş	Beyaz-serbest akan toz
Kurutma kaybı (%)	0.1
CaO (%)	0.08
Fe (ppm)	50
Cl (%)	0.05
Yüzey alanı (mg/l)	6.5
Yoğunluk	2.36
Bulk yoğunluk (g/ml) Gevşek	0.40
Sıkışık	0.55
Parça boyutu (Coulter) d50 (µm)	2.0
d80	5.0
Zehirlilik LD50 (ağız, fare) (mg/kg)	>5000 Göze biraz ve deriye hiç rahatsızlık vermez. Yenmemeli ve teneffüs edilmemelidir.
Depolama	Kuru, serin, havadar yerlerde saklanmalıdır.

Elde edilen Mg(OH)₂ yüksek yüzey alanına sahip olduğundan sık sık polimer matrisin fiziksel ve kimyasal özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Çöktürülen ürün sünger görünüşlüdür. Dead Sea (Mishor-Rotem/İsrail) Aman prosesiyle alev geciktirici Mg(OH)₂ üretir (Kaya, 1995)"



İri yassı hegzagonal kristalli paralel dizilmiş aglomera ürün rafinasyon ile saflaştırılarak Sentetik Mg(OH)₂ çok saf olduğundan mükemmel elektriksel sağlığı garanti eder ve daha parlaktır. Sentetik ürünle tüketicinin isteğine uygun üretim yapılabilir. Dead Sea MER tarafından üretilen ER-20 (Mg(OH)₂)'nin özellikleri Çizelge 11'deki gibidir.

incemin (Wülfrath-Almanya) ATH ve brusitten Mg(OH)₂ ile birlikte huntit ve hidromagnezit karışımı özel ürünler üretir. Huntit-hidromagnezit karışımının kullanımı sınırlı olmasına karşın özel kablo ve PP bileşiklerinde kullanılır.

Nadir bir mineral olan hidromagnezit Burdur'da Salda gölünde bulunmakta olup 1997 yılından beri yılda 2500 ton MAS Madencilik tarafından üretilip Avmpa'ya satılmaktadır. Sentetik Mg(OH)₂ ile benzer özelliklere sahip olduğundan plastik endüstrisine uygundur (Kaya, 1999). Türkiye'de doğal %99.5 saflıktaki Mg(OH)₂ Mas Madencilik, Üretim ve Pazarlama Ltd. tarafından 0-12 mm, kuru 1 tonluk büyük torbalarda granüler ve %99, -40 u. ve %96 -20 u, 25 kg'lık torbalarda öğütülmüş halde pazarlanmaktadır (Houssa, 1999).

Mg(OH)₂'in alev geciktirme uygulamalarında kullanım alanları Çizelge 12 gibidir. Şekil 1 ise

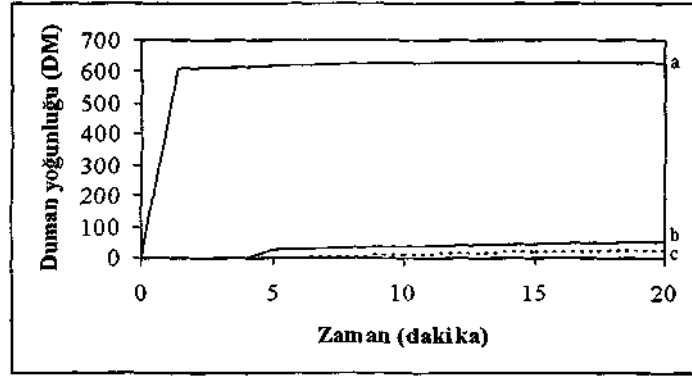
Çizelge 12: Mg(OH)₂ kullanım alanları

inşaat Endüstrisi Uygulamaları	Kablo Uygulamaları
-HDPE'den ara bölme panelleri yapımı	-Deniz araçları kablo devreleri
-PVC yerine EVA-polyesterii branda bezleri yapımı	-Modern binalardaki kablo yol muafazaları
-EPDM esaslı çatı kaplamaları yapımı	-Otomotiv endüstrisinde kaput altı kabloları
-PVC yerine PP esaslı profil yapımı	-iletişim sistemlerinin kontrol kabloları

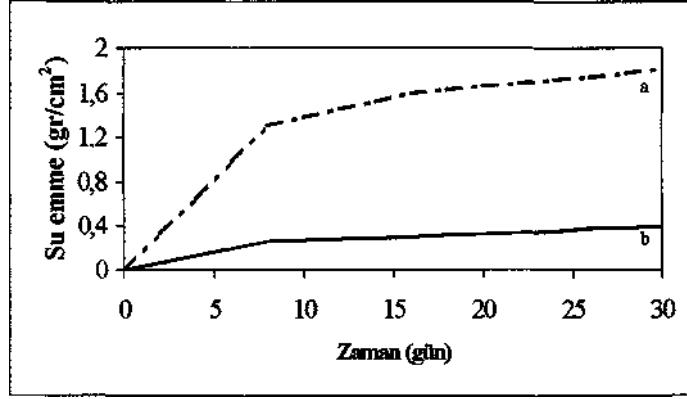
kullanım yerlerine örnekler göstermektedir. Kablolarda (LDPE, plastikleştirilmiş PVC, EVA, nitril lastik), poli-propilende, HDPE (enjeksiyon döküm ve ekstrüzyon) ve naylonlarda ve HIPS (inşaat endüstrisinde), ABS ve PVC'de duman bastırıcı olarak kullanılır. Yüzey işlemi görmüş alev geciktiricilerin PP, lastik, elasto-mer, naylon içindeki katkı miktarı %65'lere kadar çıkabilmektedir. Ekstrüzyon ve enjeksiyon döküm uygulamalarında iyi akış, yüksek ısı bozulma sıcaklığı ve tokluk sağlar. Şekil 2'de Mg(OH)₂'in PP ve bromlu PP içine ilave edildiğinde NBS duman odasında ölçülen duman yoğunluğunu göstermektedir. Spesifik optik yoğunluk ile ölçülen duman yoğunluğu Bromlu PP'de 627 DM'lere kadar çıkarken değiş-tirilmiş poliolefinli yüzey işlemi görmüş Mg(OH)₂'te 13 DM'lere kadar düşmektedir. Yağ asidiyle işlem görmüş Mg(OH)₂'in kablo üretiminde kullanılan lastik ve elastomerlerde %39 oranında katkı olarak kullanılması malzemenin yüzeysel su emmesini önemli ölçüde azaltmaktadır (Şekil 3). Aynı zamanda naylonun içine %60 civarında Mg(OH)₂'in ilavesi polimere yüksek seviyede termofiziksel özellikler sağlar. Alev geciktiricilik artar ve toplam alevli yanma süresi 5 kat azalır. Isı ve gerilme mukavemetleri artar ısıl bozulma sıcaklığı 2 kat yükselir. HIPS (polisteren) genellikle bromlu ve antimonoksitli alev geciktiriciler ile alev geciktirme standardı olan UL94 V-0'a ulaşır. Ancak bu bileşikler hala yanarken kesif duman çıkarırlar. %10 Mg(OH)₂'in ilavesi dumanı yarıya indirip, duman birikimini önemli ölçüde azaltırlar (Şekil 4). Alev geciktirici ilavesi polisteren özelliklerini hemen hemen hiç etkilemez ve inşaat endüstrisinde asma tavan malzemesi yapımında kullanılır (Dead Sea, 1996).



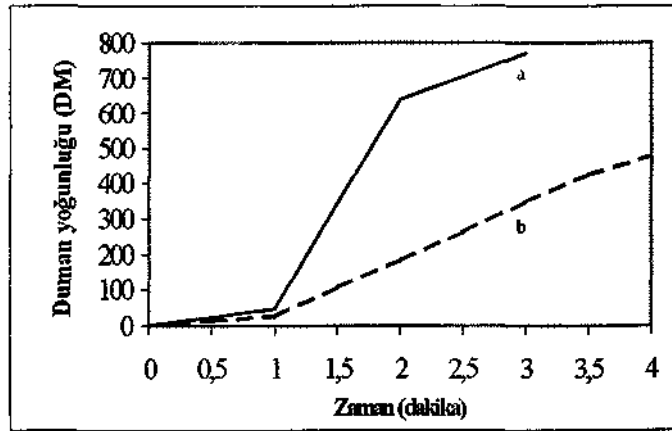
Şekil 1. Alev geciktiricilerin dekarasyon, kablo rızasyonu, araç tamponu ve aksesuarı ve toplu taşıt koltuklarında uygulama örnekleri.



Şekil 2: Polipropilen (PP) içine Mg(OH)₂ ve brom ilave edildiğinde duman odası içerisinde ölçülen duman yoğunluklarının karşılaştırılması
a) PP/brom; b) PP; c) PP/Mg(OH)₂ (Dead Sea, 1996).



Şekil 3: EVA içinde işlem görmüş ve görmemiş MgCOHh'in su adsorbsiyonunun karşılaştırılması;
a) işlem görmemiş Mg(OH)₂; b) İşlem görmüş Mg(OH)₂ (Dead Sea, 1996)



Şekil 4: ABS içine %10 Mg(OH)₂ ilavesinde duman bastırma;
a) Mg(OH)₂ ilavesi olmadan; b) %10 Mg(OH)₂'li (Dead Sea, 1996)

6. SONUÇ ve GELECEKTEKİ EĞİLİMLER

Minerale-dayalı alev geciktiricilerin geleceği parlak görülmektedir. Dünyada oldukça güncel olan alev geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddelerinin endüstriyel kullanımı Türkiye'de de gün geçtikçe artacaktır. Alev geciktirici pazarı 1980'lerden beri

sürekli büyümekte olup büyüme hızı %3'ler civarındadır. Gelecekte çevresel sınırlamalar ve yangın emniyetiyle ilgili kanunların sıkılaştırılması tahmin edilmektedir. Mg(OH)₂ kullanımı tüm endüstriden daha hızlı büyüyeceği talimin edilmektedir. Bunun için halojen içermeyen çözümlerle ilgili araştırma ve geliştirmeye hız verilmesinde yarar vardır.

KAYNAKLAR

Dead Sea Bromine Company, "Dead Sea MFR" *Catalogs*, 1996

Hornsby, P.R. and Watson, C.L. "Proceedings Flame Retardants", 87, (PR1/BFI), London, 1987.

Houssa, C.E. "Talking Turkey, An Update on the Turkish Minerals Industry", *Industrial Minerals*, pp: 42, April 1999

Kaya, M. "Magnezit ve Bazik Refrakterler Teknolojisi", Eskişehir, *Tekam Yayını*, 1995.

Kaya, M "Alev Geciktirici ve Duman Bastırıcı Katkı Maddeleri", Osmangazi Üniversitesi, Müh. Mim. Fak. Dergisi, Cilt XI, Sayı 2, ss 77-88,1998

Kaya, M "Alev Geciktirici ve Duman Bastırıcı Katkı Maddeleri", *Yangın ve Güvenlik*, Sayı 43, ss: 44-49, Mart-Nisan 1999.

Keegan, N. "Alumina Trihydrate", *Industrial Minerals*, No. 368, pp: 35-43, May 1998.

Mureimk, R J "Flame Retardants", *Industrial Minerals*, No- 364, pp: 45-49, Jan. 1998

Pearson, K "Eco-minerals", *Industrial Minerals*, pp: 25-35, July 1998.

Rothon, R "Mineral Requirements for Flame Retardants", *Industrial Minerals*, pp: 51-53, Dec. 1994.

Schmidt, R. "In the Line of Fire-Flame Retardants Overview", *Industrial Minerals*, pp: 37-41, Feb. 1999.

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

Kısaltmalar

ABS	Akrilonitril bütadin stiren
ASTM	Amerikan standartı
ATH	Alüminyum hidroksit
CFC	Karbon flora karbon
EVA	Ester vinil asetat
FR	Alev geciktirici
HC	Hidrokarbon
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HIPS	Yüksek darbeli polistiren
IEC	Avrupa Topluluğu standartı
ISO	Uluslararası standart
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
LOI	Kızdırma kaybı
PA	poliamid
PC	Polikarbonat
PET	Polietilen tereftalat
PE	Polietilen
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PU	Poliüretan
PVC	Polivinil klorür
UL94 V-0	Yanabilirlik testi
VCA	Vinilklorat asetat