

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOPO İÇEREN MONOMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİSAZYONU VE POLİESTER, POLİÜRETAN
FORMÜLASYONUNDA KULLANILARAK ALEV GECİKTİRİCİ
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MELEK DEDE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. TARIK EREN**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOPO İÇEREN MONOMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİSAZYONU VE POLİESTER, POLİÜRETAN
FORMÜLASYONUNDA KULLANILARAK ALEV GECİKTİRİCİ
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Melek DEDE tarafından hazırlanan tez çalışması 25.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Tarık EREN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Tarık EREN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ersin SERHATLI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Demet Karaca BALTA
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2016-01-02-YL02 numaralı projesi tarafından desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca yardımlarını ve katkılarını eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Tarık Eren'e, yardımları ve katkılarıyla beni yönlendiren Prof. Dr. Atilla Güngör'e, Eren Araştırma Grubuna, iş arkadaşlarım Mehmet Ali ERDEN, Bahadır Uğur ALTUN, Alev TÜZÜN ve Özlem ÇELİK'e, Kayalar Kimya Ar-Ge Koordinatörümüz Sayın Ebru Ergüven Çakmak'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Eğitim hayatımın her döneminde, her zaman maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan annem Medine DEDE ve babam ALİ DEDE'ye, kardeşim Demet Dede'ye çalışma süresince desteklerini esirgemeyen sevgili Hakan DOLAY'a şükranlarımı sunar ve bu tez çalışmamı onlara armağan ederim.

Temmuz, 2016

Melek DEDE

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	7
ALEV GECİKTİRİCİLER	7
2.1 Günümüzde Kullanılan Alev Geciktiriciler	7
2.1.1. Hidroksit Bazlı İnorganik Alev Geciktiriciler.....	9
2.1.2. Antimon İçeren Alev Geciktiriciler.....	11
2.1.3. Halojen Bazlı Alev Geciktiriciler.....	11
2.1.4. Fosfor İçeren Alev Geciktiriciler	14
2.1.5. Silikon Bazlı Alev Geciktiriciler	17
2.1.6. Azot İçeren Alev Geciktiriciler	17
2.1.7. Bor İçeren Alev Geciktiriciler.....	19
2.2 Kendiliğinden Yanmazlık Özelliği Olan Polimerler.....	21
2.2.1 Bor ve Bor Türevleri İçeren Polimerler	21
2.2.2. Fosfonat Grupları İçeren Polimerler	26

BÖLÜM 3	29
YANMA TESTLERİ.....	29
3.1 UL 94 Yanma Testi.....	29
3.1.1 UL 94-V (Dikey) Yanma Testi	29
3.1.2 UL 94-HB (Melez) Yanma Testi	31
3.1.3 UL 94-5V Yanma Testi.....	32
3.2 Limit Oksijen İndeksi Testi (LOI)	33
3.3 Kütle Kaybı Kalorimetresi (MLC).....	35
3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	36
3.5 Koni Kalorimetresi (CC).....	37
BÖLÜM 4	39
DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR	39
4.1 Materyal ve Yöntem.....	39
4.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
4.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	39
4.2 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonu (Birleşik 1).....	39
4.3 Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi (Bileşik 2).....	40
4.4 Fosfor Esalı Oligomer Yapıda Diol Sentezi (Bileşik 3).....	40
4.5 Termo-Mekanik Özelliklerin İncelenmesi	41
4.5.1 Yapışma Testi.....	41
4.5.2 Parlaklık Testi (ASTM D 523, TS 4318, EN ISO 2813)	41
4.5.3 Sertlik Testi	42
4.5.4 TGA Analizi.....	42
4.5.5 LOI Analizi	42
BÖLÜM 5	44
DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	44
5.1 Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	44
5.1.1 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonu (Birleşik 1).....	44
5.1.2 Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi (Birleşik 2).....	46
5.1.3 Fosfor Esaslı Oligomer Yapıda Diol Sentezi (Birleşik 3).....	48
5.2 Fosfor Esaslı Filmlerin Oluşturulması ve Termo Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	50
5.2.1 Sertlik Testi	50
5.2.2 Parlaklık Testi	52
5.2.3 Yapışma Testi.....	53
5.2.4 TGA Analizi.....	53
5.2.5 LOI Analizi	54

BÖLÜM 6	56
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZGEÇMİŞ	62



SİMGE LİSTESİ

°C/dak	Santigrat derece/dakika
mL/dak	Mililitre/dakika
MHz	Megahertz
Mmol	Milimol
δ	Kimyasal kayma değeri
Ppm	Milyonda bir birim
kcal	Kilokalori
kJ	Kilojoule

KISALTMA LİSTESİ

[(O)P(O)(OH)]	Metafosforik asit
[(PO ₃ H) _n]	Metafosforik asit oligomeri
ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene
AIPPN	Alifatik polifosfonat
APP	Amonyum polifosfat
ArPPN	Aril polifosfonatların
ASTM	Amerikan Malzeme ve Test etme Derneği
ATH	Alüminyum trihidrat
CDCl ₃	Dötöro kloroform
Deca-BDE	Dekabromdifenil Eter
decaBDE	Deka brom difenil eter
DMSO	Dimetil sülfoksit
Dopo	9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantiren-10-oksit
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-phosphaphenthrene-10-oxide
DP	Polimerizasyon derecesini
G3	Grubbs 3. Jenerasyon katalist
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
LOI	Limit oksijen indeksi
MC	Melamin siyanurat
MLC	Kütle Kaybı Kalorimetresi
Mn	Sayıcı ortalama molekül ağırlığını
MPP	Melamin polifosfat
Mw	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
octaBDE	Okta brom difenil eter
PBDE	Polibrom difenil eter
PDI	Polidispersite indeksinin
PDMS	Polidimetilsiloksan
PDPPP	Poly (9-oxa-10-(2,5-dihydro-xyphenyl) phosphaphenanthrene-10-oxide phenylphosphonate
PDPTP	Poly(9-oxa-10-(2,5-dihydro-xyphenyl) phosphaphenanthrene-10-oxide) phenylthiophosphonate
pentaBDE	Penta brom difenil eter
PET	Polietilen teraftalat
PHRR	Isı yayılma hızı
PPC	Fenilfosfonik diklorid

PPS	Polietilen Sülfid
PSPPP	Poli (sülfonildifenilen fenilfosfonat)
PTFE	Politetrafloroetilen
PVC	Polivinil Klorid
PVDC	Polivinilden Klorid
PVDF	Polivinilden Florid
ROMP	Halka açılma metatez polimerizasyonu
TBBA	Tetrabrom Bisfenol A
TBT	Toplam yanma zamanı
TCCP	Trikloropropil fosfat
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TML	Toplam kütle kaybı
TMS	Tetrametilsilan
TTI	Kütle kaybı kalorimetresi ateşleme
TTP	Zaman içinde sıcaklık artış oranı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Alev Geciktiricilerin Dünya Pazarı [22]..... 8
Şekil 2.2	Dünya Çapında Alev Geciktirici Kimyasal Tüketimi ve Tahminleri 2002-2019 [23] 9
Şekil 2.3	Antimon Trioksit 11
Şekil 2.4	Borax, borik asit ve çinkoboratin yapısı 20
Şekil 2.5	Dicarbododekarboran [35] 21
Şekil 2.6	Karboran Yapıları (Şekilde gösterilen gri yuvarlak kısımlar karbon elementi göstermekte diğer köşeler bor elementini göstermektedir.)..... 21
Şekil 2.7	Karboran Esaslı Polieterketon 22
Şekil 2.8	Poli (Karboran Siloksan Asetilen) Hazırlanması 22
Şekil 2.9	Poly (carborane siloxane) Esaslı Polimer 23
Şekil 2.10	Aromatik Diisosiyanat Esaslı Karboran Yapıları 24
Şekil 2.11	Boron İçeren Bisphenol A-formaldehit Reçine Örnekleri..... 24
Şekil 2.12	Boron İçeren Stiren Esaslı Kopolimer 25
Şekil 2.13	Fenilfosfonik diklorid (PPC) 26
Şekil 2.14	Ana zincirli aromatik polifosfonat sentezi..... 27
Şekil 2.15	Poli (sülfonildifenilen fenilfosfonat) (PSPPP) 27
Şekil 2.16	DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-phosphaphenthrene-10-oxide) 27
Şekil 2.17	PDPPP poly (9-oxa-10- (2,5-dihyro-xyphenyl) phosphaphenanthrene-10-oxide phenylphosphonate) 28
Şekil 2.18	PDPTP poly (9-oxa-10- (2,5-dihyro-xyphenyl) phosphaphenanthrene-10-oxide) phenylthiophosphonate)..... 28
Şekil 2.19	Fosfonat Bazlı Termoplastik 28
Şekil 3.1	UL-94 V Düzeneği [26]..... 30
Şekil 3.2	UL 94-HB Düzeneği [30] 31
Şekil 3.3	UL 94-5V 1. Test [31] 32
Şekil 3.4	UL 94-5V 2. Test [31] 32
Şekil 3.5	LOI Test Düzeneği [35]..... 33
Şekil 3.6	Kütle Kaybı Kalorimetresi Düzeneği [37] 35
Şekil 3.7	TGA cihazının şematik gösterimi [21] 36
Şekil 3.8	Koni kalorimetresi test düzeneği 37
Şekil 5.1	1 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonu 44
Şekil 5.2	1 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonunun ¹ H NMR spektrumu 45
Şekil 5.3	1 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonunun ¹³ C NMR spektrumu..... 45

Şekil 5.4	1 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonunun ^{31}P NMR spektrumu	46
Şekil 5.5	Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi	46
Şekil 5.6	Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi ^1H NMR spektrumu	47
Şekil 5.7	Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi ^{13}C NMR spektrumu	47
Şekil 5.8	Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi ^{31}P NMR spektrumu	48
Şekil 5.9	Fosfor Esalı Oligomer Yapıda Diol Sentezi	48
Şekil 5.10	Fosfor Esalı Oligomer Yapıda Diol Sentezi ^1H NMR.....	49
Şekil 5.11	Fosfor Esalı Oligomer Yapıda Diol Sentezi ^{13}C NMR	49
Şekil 5.11	Fosfor Esalı Oligomer Yapıda Diol Sentezi ^{31}P NMR.....	50



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Amerika ve Batı Avrupa'da Alev Geciktirici Malzemelerin Tüketim Yüzdeleri [21].....	8
Çizelge 2.2	Hidroksit İçeren Alev Geciktirici Malzemeler [26]	10
Çizelge 2.3	Halojen Bazlı Alev Geciktiriciler [26]	13
Çizelge 2.4	Fosfor İçerikli Alev Geciktiriciler [26]	15
Çizelge 2.5	Azot İçerikli Alev Geciktiriciler [26]	18
Çizelge 3.1	UL 94 Dikey Yanma Derecelendirilmesi [28]	30
Çizelge 3.2	UL 94-HB Yanma Derecelendirilmesi [30]	31
Çizelge 3.3	UL 94-5V Testi Yanma Derecelendirilmesi [31]	32
Çizelge 3.4	Çeşitli Polimerler ve LOI % Değerleri [36]	34
Çizelge 5.1	MD1 Sertlik Testi Karşılaştırma Çizelgesi.....	51
Çizelge 5.2	ESTS1 Sertlik Testi Karşılaştırma Çizelgesi.....	51
Çizelge 5.3	ESTP1 Sertlik Testi Karşılaştırma Çizelgesi.....	51
Çizelge 5.4	MD1 Parlaklık Testi Karşılaştırma Çizelgesi.....	52
Çizelge 5.5	ESTS1 Parlaklık Testi Karşılaştırma Çizelgesi	52
Çizelge 5.6	ESTP1 Parlaklık Testi Karşılaştırma Çizelgesi	53
Çizelge 5.7	Yapışma Testi Çizelgesi	53

DOPO İÇEREN MONOMERLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE POLİESTER, POLİÜRETAN FORMÜLASYONUNDA KULLANILARAK ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Melek DEDE

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Tarık EREN

Günümüzde yanmazlık seviyesini artırmak için çoğunlukla halojen bazlı katkı maddeleri kullanılmaktadır. Halojenli alev geciktiricilerden olan polibrom difenil eter (PBDE) 'lerden pentaBDE ve octaBDE 2004 yılında kullanımı yasaklanmıştır. Üçüncü bileşik olan decaBDE Avrupa Yüksek Mahkemesinin kararı ile 1 Nisan 2008 de yasaklanmıştır. Bu bileşiklerin, Kuzey Amerika'da 2010 yılına kadar kullanılmasına rağmen yatak ve elektronik pazarında kullanılması yasaklanmıştır. Günümüzde inorganik esaslı katkı maddeleri de alev geciktirici özellik kazandırmak için polimerlerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin çinko borat polimerlerde ve boyalarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. İnorganik katkı maddelerinin polimer matriksi içerisinde agregatlar oluşturması, faz ayrımı oluşturarak iyi bir dağılım göstermemesi, ekstrüder makinasında aşınma gibi etkilerinden dolayı bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, yüzeyden salınım yapması çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu problem çinko boratlar haricinde, düşük molekül ağırlıklı, inorganik ve organik esaslı katkı maddeleri için de geçerlidir. Halojen esaslı katkıların insan ve çevre sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı, alternatif alev geciktiricilere ihtiyaç duyulmuştur. Katkı olarak kullanılan alev geciktiriciler zamanla çökme yaptığından ve etkisi azaldığından kendiliğinden yanmazlık özelliğine sahip polimerler tercih edilmektedir. Çalışmamız kapsamında kendiliğinden yanmazlık özelliğine sahip fosfor grupları içeren yeni polimerler sentezlenmiştir. Yeni polimerlerin alev geciktirici özelliğinin olması tezin ana çıktısını oluşturmaktadır. Bu kapsamda sentezlenen polimerler yanmazlık sağlayan polimerler sınıfında değerlendirilmiş ve bu

polimerlerin temel ısıl testleri yapılmıştır. Tez kapsamında DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) -Itakonik asit esaslı monomer ve iki komponentli vernik formülasyonunda kullanılmıştır. Ayrıca polimer yapısında fosfor miktarını artırmak için diklorofenil fosfin zincir uzatıcı ajan olarak kullanılmıştır. Termo mekanik analizler kapsamında, TGA analizlerinin yanı sıra, LOI (limiting oxygen index) değerleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yanmazlık, Poliester, Poliüretan





**SYNTHESIS OF DOPO BASED ON FLAME RETARDANTS AND
ITS APPLICATION TO POLYURETHANE AND POLYESTER
FORMULATION**

Melek DEDE

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Tarik EREN

Today, halojenated compounds are generally used in the industry to enhance flame retardancy properties. Flame retardancies as polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were on the main materials used to plastic components in short time ago. Europe forbade the use of two formulations, PBDe pentaBDE and octaBDE in 2004. A third compound, decaBDE, was forbide 1 April 2008 bythe European Court of Justice. decaBDE is only single PBDE still on the market in North America, in mattresses andresidential upholstered furniture produced and sold in that state, and banned to electronics in 2010. There are many inorganic filler for flame retardancy present in the industry. Zinc borate is one of the example for inorganic filler and applied in thepolymers and paint formulation to get flame retardancy. However, Zinc borate like other inorganic filler has some drawbackssuch as aggregation in the polymer matrix, non uniform distribution in the composite, corrosive properties to extruder etc. Inspite of this, these filler can migrate in the matrix and release to the environment and might cause environmental and healtheffect. Due to these effects, new additives and strategies are desired for retardancy properties of plastics. Continuing effort onthis field has been directed by Governments and respective Regulations to enhance new metaterials to eliminate the drawback of the flame retardant products. One of the main strategy is to synthesize a polymer that shows flame retardancy without addition a filler.

In this study, DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) -Itaconic acid based monomer in the poliurethane and two component varnish polyester formulation. Beside that, DCPP as polymer chain extender was used for increasing phosphorus ratio in polymer chain. Thermomechanical properties of the synthesized polymers tested by TGA and LOI.

Keywords: Inflammable, Phosphorous, Phosphonate Ester, Polyurethane



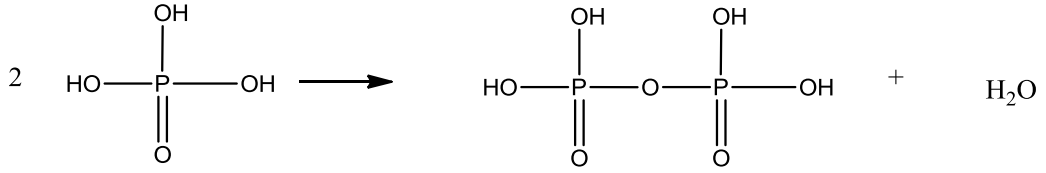
1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda, birçok alev geciktirici ürüne ilk sırada gereksinim duyulmaktadır. Bu nedenle klasik halojen içerikli alev geciktiricilerin yerine ihtiyacı karşılamak, çevre koruması ve kamu güvenliği için düşük toksiti de fosfor içerikli alev geciktiriciler geliştirilmiştir [1-3].

Genelde, reaktif tip alev geciktiriciler halojenlerden ve fosfordan oluşur [4-6]. Kullanılan fosfor bileşiklerine örnek olarak kırmızı fosfor, fosfin, fosfin oksit, fosfit, fosfonat ve fosfatlar alev geciktirici olarak verilebilir [7-12] Halojenlilere örnek olarak klorlu ve bromlu alev geciktiriciler verilebilir. Halojenli alev geciktiriciler (bromür ve klorür) etkili ve yaygın kullanılmalarına rağmen Avrupa Birliği (EC) yangın sırasında yüksek derecede toksik, kansojenerik furan ve dioksin oluşturmaları sebebiyle kullanımda sınırlandırmaya gidilmiştir [12]. Halojenli alev geciktiricilerden polibromür bifenil (PBBs) Avrupa, Japonya ve Amerika Birleşik Devletlerinde yasaklanmıştır [13].

Halojensiz alev geciktiricilere ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Fosfor içerikli alev geciktiriciler yanma sırasında daha az toksit gaz oluşturmaları sebebiyle halojenli alev geciktiricilerin yerine önem kazanmaktadır.

Malzemeye alev geciktirici özellik iki şekilde sağlanır; ilk olarak fosfor içerikli alev geciktiriciler polimere inorganik katkı olarak ya da kovalent olarak bağlanarak sağlanır. [14]. Katı fazla olan alev geciktiriciler, yanma yada ısınma esnasında oksijenle reaksiyona girer [15]. Fosfor içeren polimerler alev ile etkileşince fosforik asit oluşturur, daha sonra fosforik asit dimerleşerek su molekülleri açığa çıkar ve pirofosfat yapıları oluşur (Şekil 1.1) [16].



Şekil 1.1 Fosforik asidin kondensasyonu sonucu oluşan pirofosfat yapısı

Açığa çıkan su molekülü gaz fazını seyrelterek yanmaya sebep olan oksitleyicilerin konsantrasyonunu azaltır. Fosforik asit ve pirofosfonik asit ayrıca karbon-karbon çift bağı oluşum reaksiyonunu katalist ederek aromatik yapıların oluşmasına yardımcı olur.

1.2 Tezin Amacı

Yangınlar dünyanın her yerinde oluşabilmekte, insanların ölümüne, maddi kayıplara ve emsalsiz sanat/tarihi eserlerin kaybına yol açabilmektedir. Uzmanlara göre alev geciktirici kullanımı yangının yayılmasını büyük ölçüde önlemektedir. National Fire Protection Association 2009 daki verilerine göre Amerika Birleşik Devletlerinde 1.348,500 yangın olduğunu 3.010 vatandaşın öldüğünü, 17,050 vatandaşın yaralandığını ve 12.5 milyon dolarlık hasar meydana geldiği belirtilmiştir [18].

Ülkemizde hızlı nüfus artışı, çarpık kentleşme ve hızlı sanayileşme sonucunda her yıl gerçekleşen yangın sayısı ve yangından dolayı meydana gelen zarar miktarı artmaktadır. Her 30 saniyede bir yangın iki katına çıkarken, ilk 4 dakikada da yaklaşık %1100 yayılmaktadır. Ev yangınları tüm yangınların %80'ini oluşturmaktadır. Binalarımızda, ofislerimizde, fabrikalarımızda yanıcı maddeler bulunduğu sürece bu mekânlarda her an yangın çıkması mümkündür. Bina içinde yangın çıkma ihtimali (yangın riski) binanın yapısına ve bina içindeki yanıcı madde oranına bağlı olarak artar. Binalarımızın gittikçe büyüyerek kompleksler haline gelmesi, modernleşmesi, içinde karmaşık birçok elektromekanik sistemlerin kullanılması, enerji ve kumanda kablolarının yoğunluğunun çok artması sadece endüstriyel tesislerde değil (fabrikalar, otel, iş merkezi, alışveriş merkezi gibi) oturduğumuz binalarda dahi yangın yükü ve riskini arttırmıştır. Yangın başlangıç aşamasında durdurulamazsa, bina içindeki boşluklar, delikler, shaftlar, kapı aralıklarından faydalanarak çok hızlı bir şekilde genişler. Birçok ülke, yangından korunma amacıyla kabul edilebilir minimum seviyeyi oluşturmak için çeşitli yönergeler geliştirmiştir. Özellikle yapı malzemelerinin temel gerekliliklerinden biri yangın durumunda emniyet tedbirlerine yardımcı olacak şekilde alev geciktirici özelliğinin

olmasıdır. Bu husus Avrupa Birliği tarafından oldukça önemsenmekte olup çeşitli yönetmelikler (Yapı malzemeleri yönetmeliği 89/106/EEC gibi) geliştirilmiştir. Bu yönetmeliklere göre;

- a) İnşa edilen yapının yük taşıma kapasitesi yangın esnasında belli bir sürede azalmamalıdır.
- b) Yapı içinde yangın çıkması durumunda, yangının ve dumanın yayılması sınırlı olmalıdır.
- c) Yangının çevredeki yapılara yayılması sınırlı olmalıdır.
- d) Yapı sakinleri binayı terk edebilmeli veya başka yollarla kurtarılabilir.
- e) Kurtarma ekiplerinin emniyeti göz önüne alınmalıdır.

Türkiye'de ise "Binaların yangından korunması hakkındaki yönetmelik" 19/12/2007 tarihli Resmi Gazetede yayımlanmıştır. Bu yönetmeliğe bağlı olarak, kanuni düzenlemeler yanında, yangına karşı güvenlik bakımından bu yönetmelikte öngörülen şartlara uygun değil ise projelere yapı ruhsatı verilmemektedir. Bu yönetmeliğin amacı kamu kurum ve kuruluşlarında çıkabilecek olan yanma olayında her türlü can ve mal kaybını en aza indirmektir.

Alev geciktiricilerin yıllık tüketimi dünya pazarında 1.5 milyon tondan fazladır, bunun maliyeti yaklaşık olarak 2.4 milyar dolar kadardır. Plastiklerin kullanımına bağlı olarak alev geciktirici pazarı yıllık %5 oranında artış sağlamaktadır[19]. 1977 yılında ilk kullanılan alev geciktirici toksik etkisinden dolayı kullanımı yasaklanmıştır. Günümüzde kullanılan en efektif alev geciktirici olan brom esaslı alev geciktiricilerin toksik etkisinden dolayı kullanımında kısıtlamalar getirilmiştir. Avrupa birliği 2008 yılı itibarı ile PDBE (polybrominated diphenyl ethers)'nin birçoğunun kullanımını yasaklamıştır. Dünya genelinde alev geciktiricilerle ilgili sorunlar, insan ve çevre kirliliğine ve zehirlenmeye yol açması, zehirli gazların oluşması organizmada birikmeye neden olmasıdır. Bu sebeplerden dolayı 2000 yılından itibaren kısıtlamalar getirilmiştir., Bu durum da kimya sanayini, dağılımı polimerde iyi, yanma sonucu toksik atık yaratma ihtimali düşük yeni nesil alev geciktirici malzemeler aramaya itmiştir.

Yangınlardan dolayı ortaya çıkan can ve mal kaybını en aza indirmek için alınacak tedbirlerden biri de yanmayan veya yanmayı geciktirici malzeme kullanımınıdır [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, sertlik, esneklik ve kullanım şartlarına direnç de verir. Alev geciktirme ve duman bastırmada inorganik mineraller/bileşikler önemli rol oynamaktadır.1992 yılında tüm dünyada 102.000 tonu (%17) organofosfat bazlı olmak üzere toplam 600.000 ton yangın geciktirici kullanıldığı bildirilmiştir,2001 yılında ise bu rakamlar organofosfat bazlılar için 186.000 ton olmak üzere 1.217.000 tona yükselmiştir. 2007 yılında, alev geciktirici ve duman bastırıcı tüketiminin 2 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu da yıllık 4 milyar dolarlık bir pazara tekabül etmektedir. Organofosfatlı yangın geciktiriciler polimerik materyallere katkı maddesi olarak kullanılmakta ve yüzde 15'ini oluşturmaktadır. Yanmayı önleme ile ilgili getirilen standartlar, yasal sınırlar olmakla birlikte artırılmaktadır ve PBDE'lere (polybrominated diphenyl ethers) rakip olarak organofosfatların kullanımının artması öngörülmektedir. Bu bileşikler arasında; Trifenil fosfat, Tris (2-etilheksil) fosfat, Tris (2-kloro-izopropil) fosfat, Tris (1,3-sikloroizopropil) fosfat, Trikresil fosfat, Tri (2-bütoksietil) fosfat bulunmaktadır [Aksakal vd., 2005]. Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin yangın durumundaki davranışı ve alev geciktiricilerin karışım halinde kullanıldığındaki performansı belirtilmiştir. Fakat katkı malzemeleri ile yapılan alev geciktirici ürünlerin zamanla yüzeylerden göçmesi ve özelliklerini yitirmesi dolayısıyla araştırmalar, kendiliğinden alev geciktirici özelliğe sahip polimerik yapılara yönelmektedir.

Bu kapsamda yapılan çalışmalarda en önemli çözüm olarak polimerlerin katkı maddesi konulmadan kendiliğinden alev geciktirici özellik göstermesi hedeflenmektedir. Katkı maddesinin kovalent olarak polimer matriksine bağlanması ya da monomerlerin alev geciktirici yapılar içermesi ve polimerizasyonda kullanılması “yanmaz polimerler” için yeni stratejilerin başında gelmektedir. Çalışmamızda fosfor grupları içeren polimerler sentezlenmiş ve alev geciktirici özellikleri incelenmiştir.

Sadece yalıtım malzemelerinde katkı maddesi olarak değil, yanmazlık artırıcı olarak çeşitli plastik türevlerinde katkı maddesi olarak fosfor içeren polimerik alev geciktirici malzemeler tez çalışması kapsamında geliştirilmiştir. Tekstil malzemeleri (yatak, giysi,

perde gibi), araba koltukları ve panelleri, lamba aksesuarları, elektrik kabloları gibi çok farklı alanda kullanılan plastik türevlerinde yanmazlığı artırıcı yeni katkı maddeleri tez kapsamında geliştirilmiştir. Bu katkı maddeleri oligomer /polimer esaslı fosfor içeren malzemeler olarak tasarlanmıştır.

1.3 Hipotez

Brom ve klor içerikli alev geciktiricilerin hala bazı ürünlerde kullanılmasına karşın uluslararası standartlar ve politikaların sürekli yenilenmesi ile bu malzemelerin tamamen yasaklanacağı öngörülmektedir. Avrupa 2004 yılında polibrominated difenilelerin kullanılmasını yasaklamıştır. Aynı yıl Kuzey Amerika'da yasağı hayata geçirmiştir. Kullanılan inorganik esaslı alev geciktiricilerinde matriks içine iyi dağıtılamaması ve zamanla yüzeyden salınım yapması problem teşkil etmektedir. Özellikle düşük molekül ağırlıklı inorganik/organik esaslı alev geciktiricilerin zamanla uygulanan yüzeyden salınım yapması hem çevre açısından hem de insan sağlığı açısından başka bir problem oluşturmaktadır. Yanmazlığı önlerken bunun yanında çevreye ve insan sağlığına zarar vermesinden dolayı yeni nesil yüzeyden uzaklaşmayacak alev geciktiricilere ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Günümüzde kullanılan ticari polimerlerin birçoğu (polietilen tereftalat, polipropilen, polietilen, poliüretan gibi) kendiliğinden yanmazlık özelliğine sahip değildir, bu özelliği kazanmak için bir katkı maddesi ihtiyacı duyulmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda özgün nokta alev geciktirici katkı maddesi olmadan polimerin kendiliğinden yanmazlık özelliğine sahip olmasına çalışılmaktadır. Sentezlenen bu polimerler ticari polimerlere katkı maddesi olarak kullanılabileceği de öngörülmektedir. Yüksek molekül ağırlığından dolayı salınım yapmayacak ve uygulanan matrikse daha iyi dağılacaktır. Ayrıca yapısında halojen içermediğinden dolayı da çevreye ve insan sağlığına etkisi azalacaktır.

Çalışmamız kapsamında; kendisi de alev geciktirici olan DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide), OH ve COOH fonksiyonel hale getirilerek, poliester ve poliüretan polimerler elde edilmiş ve bunların alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Ana zincirde fosfor miktarını artırmak için ayrıca dikloro fenil fosfin kullanılmıştır. Elde edilen polimerlerin ısıl özelliği LOI gibi testler ile incelenmiştir.

Çalışmamız neticesinde, kendiliğinden yanmazlık özelliğine sahip olan polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerin aynı zamanda ticari plastiklere katkı maddesi olarak da kullanılabilceğı düşünölmektedir.



ALEV GECİKTİRİCİLER

2.1 Günümüzde Kullanılan Alev Geciktiriciler

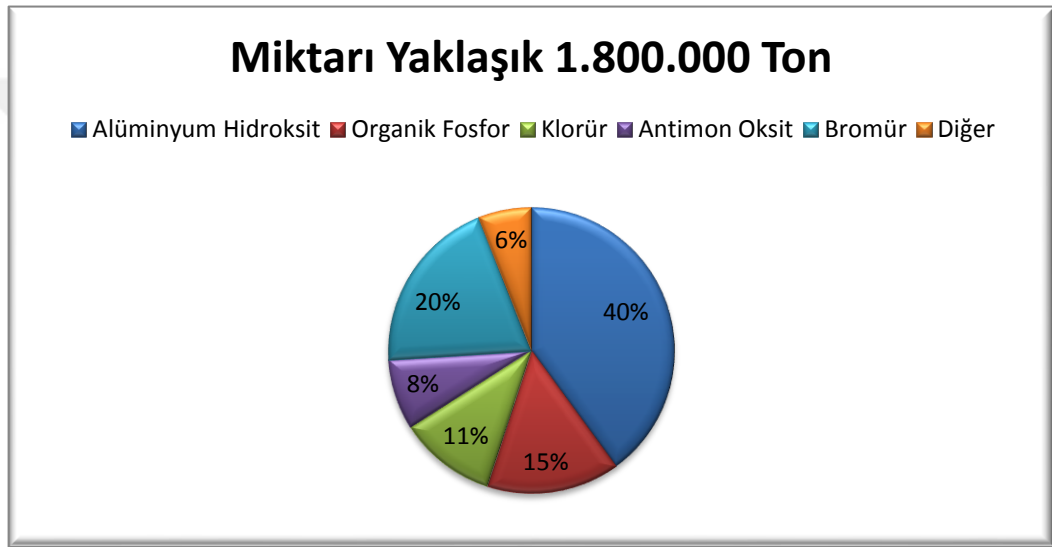
Üreticilere göre, alev geciktirici katkıları polimeri alev geciktirici olması için tercih edilen şüphesiz en kolay yoldur. Reaktif ve katkılı olmak üzere iki ana alev geciktirici çeşidi vardır. Reaktif alev geciktiriciler hetero atom içerir ve polimer molekülü ile kimyasal yapı oluşturur. Katkılı alev geciktiriciler ise fiziksel yolla karıştırılır ve polimerle kimyasal reaksiyon vermez. Genellikle kullanılan alev geciktiriciler; bor, alüminyum, fosfor, antimon, klorür ve bromürdür.

Plastikler hayatımızda önemli bir yer tutmaktadırlar. Plastiklerin özelliklerinin artırılmasında çeşitli katkı maddeleri katılmaktadır. Genelde plastik ve türevlerinin alev dayanımları iyi olmadığından dolayı alev geciktirici özelliği olan kimyasal maddeler ile karıştırılarak yanmazlık özelliği artırılmaktadır. Bu alev geciktiriciler, katkı maddesi olarak kullanılan alev geciktiriciler şeklinde bir yan grup olarak ayrılabilirler.

Ticari polimerlere katılan alev geciktiricilerin dünya pazarı Çizelge 2.1 ve Şekil 2.1'de gösterilmiştir. 2007 yılı verilerine göre yaklaşık 1.8 milyon ton alev geciktirici kullanılmakta ve bunun piyasa değeri yaklaşık 4.2 milyar doları bulmaktadır. Özellikle brom içeren alev geciktiricilerin insan ve çevre sağlığına etkilerinden dolayı alev geciktirici olarak kullanımının önümüzdeki yıllarda yasaklanacağı gözükmektedir. İnorganik katkıların polimer matrisi içerisinde iyi dağılamaması ve genelde heterojen bir matris oluşturmasından dolayı alternatif alev geciktiricilerin araştırılmasına ihtiyaç bulunmaktadır.

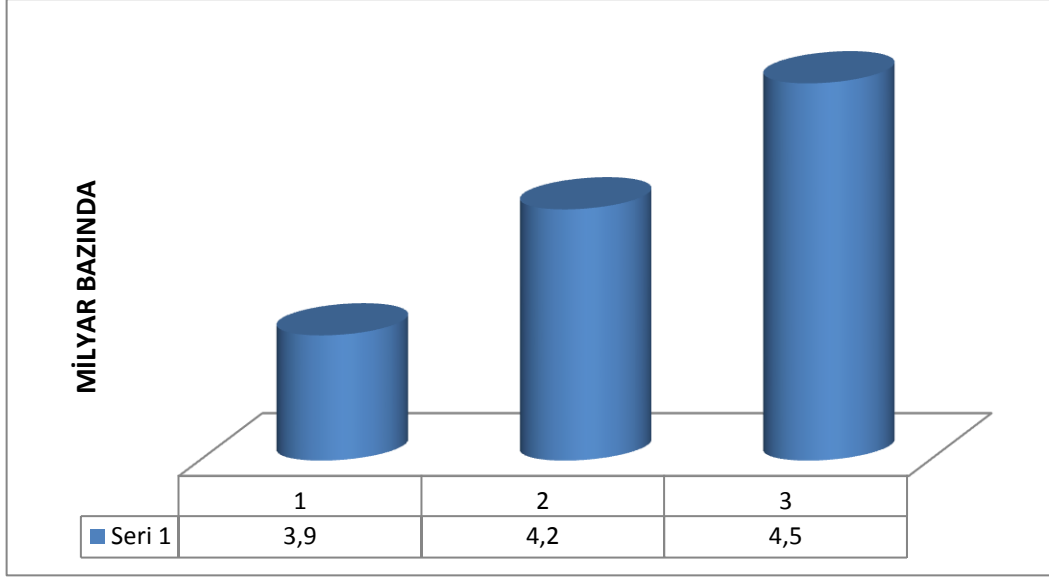
Çizelge 2.1 Amerika ve Batı Avrupa'da Alev Geciktirici Malzemelerin Tüketim Yüzdeleri [21]

<u>Alev Geciktirici Malzeme</u>	<u>Amerika</u>	<u>Batı Avrupa</u>
Alüminyum Hidroksit	39	47
Brom Bazlı	27	13
Fosfor Bazlı	12	23
Klor Bazlı	11	3
Antimon Oksit	8	7
Magnezyum Hidroksit	1	2
Çinko Borat	2	5



Şekil 2.1 Alev Geciktiricilerin Dünya Pazarı [22]

Şekil 2.2'yi göz önüne alırsak, alev geciktiricilerin kullanımı yıllık olarak yaklaşık %5 oranında artış gösterdiği görülmektedir. Yaşam standartlarının değişmesi ve yönetmeliklerde özellikle insan sağlığı ve çevresel faktörlerin göz önünde bulundurulması ve bu konulara vurgu yapılması ile yeni malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.2 Dünya Çapında Alev Geciktirici Kimyasal Tüketimi ve Tahminleri 2002-2019 [23]

2.1.1. Hidroksit Bazlı İnorganik Alev Geciktiriciler

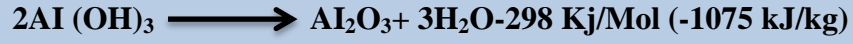
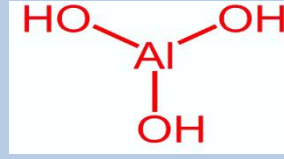
Hidroksit bazlı alev geciktirici katkı malzemeleri, hem düşük maliyetli hem de zehirliliği az olduğu için, alev geciktiriciler arasında önemli bir yere sahiptir [24].

$Al(OH)_3$, polimerlerde en çok kullanılan inorganik alev geciktiricidir. Alüminyum hidroksit, polimer malzemelerle ağırlıkça %50'den fazla oranda eklenerek, alev geciktirici özellik gösterir. Bu sayede, yanma sırasında, yanıcı malzemenin miktarı azalır ve alüminyum hidroksit, soğutucu özellik göstererek, yanma sıcaklığının azalmasına sebep olur [25].

Alüminyum hidroksit ısıtıldığı zaman, endotermik bir reaksiyona girerek su ve alümina oluşturmak için ayrılır. Açığa çıkan su, buhar fazına geçerek, yanıcı gazların konsantrasyonunun değişmesine sebep olur ve yanma sırasında oluşan ısı transferinin azalmasına sebep olur. Yani alüminyum hidroksit ve diğer hidroksit bazlı inorganik alev geciktiriciler, endotermik reaksiyon sonucu ortaya su buharı çıkardığı için, yanma sırasında hem sıcaklığın hızlı yükselmesini engeller hem de yanıcı gazların konsantrasyonunu düşürerek ısı transferine sekte vurur. Bütün bu yukarıda saydığımız sebeplerden dolayı, hidroksit bazlı alev geciktiriciler, alev geciktirici malzemeler arasında çok önemli bir role sahiptir diyebiliriz [25]. Bazı hidroksit içeren alev geciktiriciler, Çizelge 2.2'de verilmiştir.

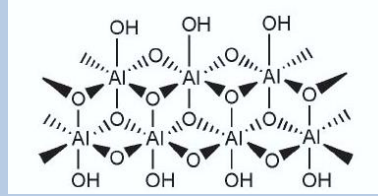
Çizelge 2.2 Hidroksit İçeren Alev Geciktirici Malzemeler [26]

Alüminyum Hidroksit



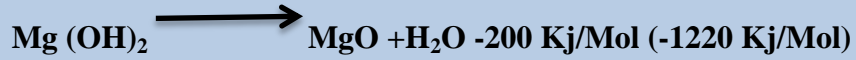
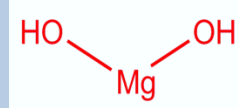
Alüminyum hidroksit veya alüminyum trihidrat (ATH) yaklaşık 200°C'de ayrışır. Bu yüzden, sadece polietilen, etilen / vinil asetat-kopolimerleri ve termosetler gibi düşük sıcaklıklarda işlenmiş plastik ile birlikte kullanılabilir.

Böhmit



Böhmit 320°C'de ayrışır. Bu nedenle, sanayi termoplastiklerinde metal fosfatlar ile beraber kullanılabilir.

Magnezyum Hidroksit

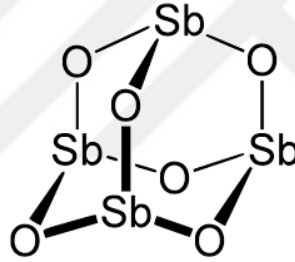


Magnezyum hidroksit (SB) yaklaşık 300°C'de ayrışır. Ana uygulamaları arasında polipropilen, poliamid ve kablolar vardır.

2.1.2. Antimon İçeren Alev Geciktiriciler

Antimon oksit, yalnız başına bir alev geciktirici sayılmaz lakin yanma sırasında diğer alev geciktirici malzemelerden yayılan halojen asitleriyle kimyasal tepkimeye girerek alev geciktirici işlevi görebilir. Plastik, tekstil, kağıt ve boyalarda, ağırlıkça %2 ile %10 oranları arasında bulunmaktadır [25].

Antimon oksit ve antimonların alev geciktirici özellik gösterebilmesi için uçucu türlerine dönüşmeleri gerekir. Bu olay, genellikle yüksek sıcaklıklarda salınan halojen asitleri sayesinde gerçekleşebilir. Halojen asitler, antimon tri halojenür yahut antimon halojenür oluşturmak için antimon içeren maddelerle reaksiyona girerler. Oluşan antimon halojenür ve antimon trihalojenür, hem yanıcı malzemeyi kaplayıp hem de ateşin oksijenle arasına girip alevin yayılmasını ve sıçramasını önleyen bir katman oluşturur ve alev geciktirici işlevi görür. Ayrıca, ortama yayılan zehirli gazları da azalttığı için, yanmanın açığa çıkardığı toksik etkiyi de azalttığını söyleyebiliriz [28]. Şekil 2.3'te antimon trioksitin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.3 Antimon Trioksit

Antimon trioksit, PVC'de bromlu yahut klorlu alev geciktiricilerle beraber kullanılır [26].

2.1.3. Halojen Bazlı Alev Geciktiriciler

Halojen içeren alev geciktirici katkı malzemeleri, plastik sanayinde kullanılan alev geciktiriciler arasında en büyük gruplardan birini oluşturmaktadır.

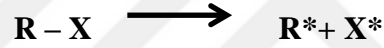
Halojen içeren alkenler, sikloalkanlar ve stiren, uygun monomerlerle doğrudan kopolimerize edilebilir. Bu sayede ortaya çıkan organik halojen içerikli bileşikler diğer alev geciktirici katkı malzemeleri gibi genellikle fosfor bileşikleri veya metal oksitlerle beraber alev geciktirici olarak kullanılabilirler.

Halojen içerikli bileşiklerin kararlılığı içindeki halojene göre $F > Cl > Br > I$ şeklindedir. Flor bileşikleri alev geciktirici görevi görmek için aşırı kararlı, iyot bileşikleri ise ticari kullanım için yeterince kararlı olmadığı için sanayide genellikle brom ve klor içerikli bileşikler kullanılır. Brom içerikli bileşikler, klor içerikli bileşiklerden daha etkili lakin daha masraflıdır.

Halojen içerikli alev geciktiriciler, buhar fazında yahut yoğunlaştırılmış fazda iş görebilir [29]. Yanma sırasında, açığa çıkan hidrojen içerikli güçlü radikallerle reaksiyona girerek, polimerin parçalanmasını önleyip yanmayı yavaşlatabilir.

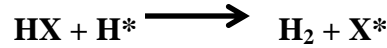
Brom ve klor içerikli bu malzemeler, aynı zamanda kanserojen etkiye neden olduğu ve zehirli gaz oluşumuna katkıda bulunduğu için kullanımı periyodik olarak yasaklanmaya başlamıştır. Yine de, bu malzemeler, alev geciktirici pazarında hala büyük bir paya sahiptirler [25] Halojen içerikli alev geciktiricilerin çalışma mekanizması, aşağıdaki gibidir [26]:

1-Alev geciktiriciden halojen radikallerinin salınımı



2-Hidrojen halojenürlerin oluşumu

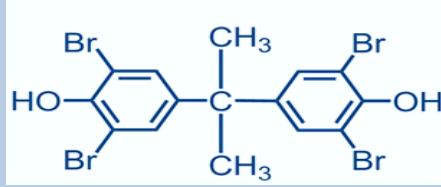
3-Yüksek enerjili radikallerin nötralizasyonu



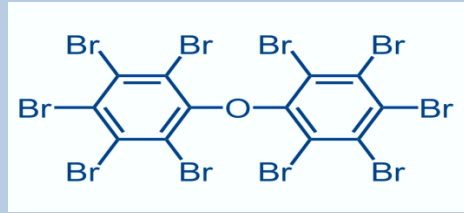
Bazı halojen bazlı alev geciktiriciler, Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Halojen Bazlı Alev Geciktiriciler [26]

Tetrabrom Bisfenol A (TBBA)

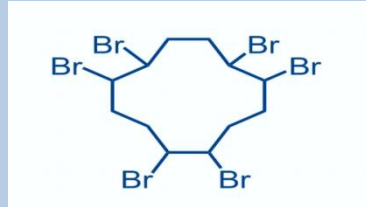


Dekabromdifenil Eter (Deca-BDE)



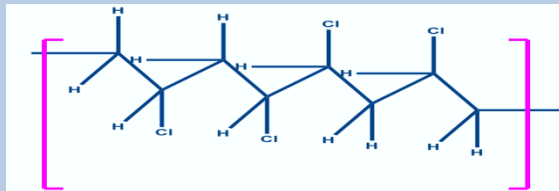
Plastik ve tekstil sanayinde evrensel olarak kullanılmaktadır. Avrupa'da elektrik/elektronik sektöründe yasaklanmıştır.

HBCDD



Polistiren köpüklerde kullanılır. Çevre ve sağlığa zararlarından dolayı 2015 itibariyle Avrupa'da kullanımı durdurulacaktır.

Kloroparafinler



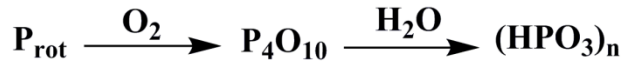
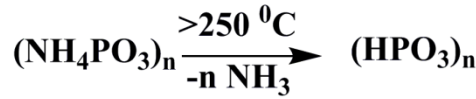
Termoplastik, termoset malzemelerin sıvılarında kullanılmaktadır.

2.1.4. Fosfor İçeren Alev Geciktiriciler

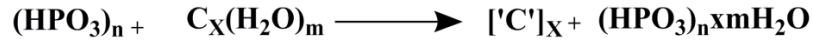
Hem organik hem de inorganik fosfor bileşikleri birçok polimer için alev geciktirici özellik gösterir. Bu bileşikler reaktan ve katkı maddesi olarak sanayide aktif olarak kullanılmaktadır.

Fosfor içerikli katkı maddeleri, en çok selüloz gibi yüksek miktarda hidroksile edilmiş polimerler için alev geciktirici işlevi görür [25]. Fosfor içerikli bileşiklerin alev geciktirici mekanizmaları [26]:

1-Alev geciktirici sıcaklık sebebiyle fosforik aside dönüşür ve bu sebeple polimer yüzeyinden su salınımı gerçekleşir.



2-Fosforik asit ortamda bulunan karbon bileşiği ile reaksiyona girerek, polimer yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturur.

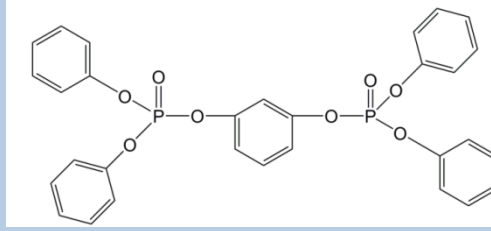


Ayrıca metal fosfinatlar gibi spesifik fosfor bazlı bazı alev geciktiriciler, yanmanın gaz katmanında fosfor ve fosfat radikalleri oluşturarak, yanmaya negatif etkide bulunabilir.

Sanayide kullanılan fosfor içerikli alev geciktiricilerden Çizelge 2.4' te verilmiştir [26].

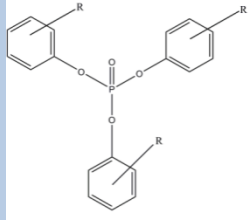
Çizelge 2.4 Fosfor İçerikli Alev Geciktiriciler [26]

TRP



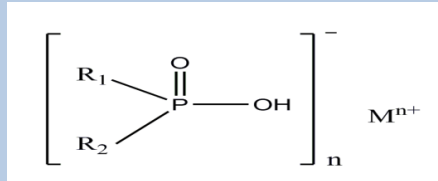
Özellikle PC /ABS parçalarında alev geciktirmek için kullanılır.

Triaril fosfat



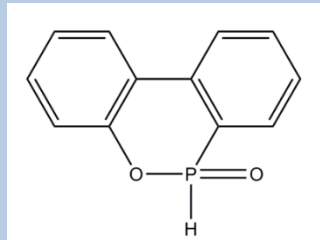
Termoplastik alanında bir çok uygulamada kullanılır.

Metal fosfinatlar



Cam elyaf takviyeli poliamidler ve polibutilen tereftalatta kullanılır.

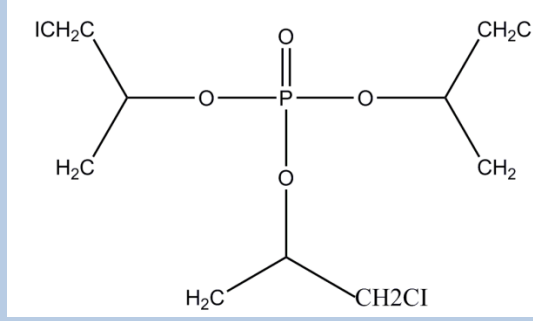
9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantiren-10-oksit (DOPO)



Baskılı devre kartlarında ve polyester fiberlerde kullanılmaktadır.

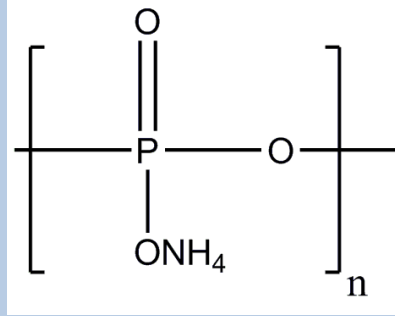
Çizelge 2.4 Fosfor İçerikli Alev Geciktiriciler [26] (devam)

Trikloropropil fosfat (TCCP)

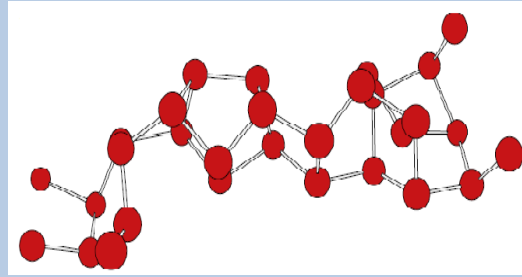
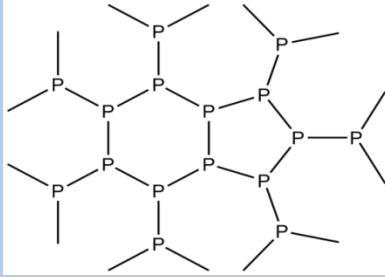


Ağırlıklı olarak esnek poliüretan köpüklerde kullanılır.

Amonyum polifosfat (APP)



Kırmızı Fosfor



Poliamidlerde kullanılır.

2.1.5. Silikon Bazlı Alev Geciktiriciler

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda silikon bazlı alev geciktirici malzemelerin halojen ve fosfor bazlı alev geciktirici malzemeler yerine kullanılabilirliği denenmektedir ve bu sebeple silikon, silika, organosilanlar, silikat gibi birçok silikon bazlı malzeme denemelere tabii tutulmaktadır [25]. Araştırmalar, polimer malzemelere az miktarda silikon bileşimleri eklenmesinin, hem yoğunlaşma evresinde tabaka oluşturma hem de buhar evresinde aktif radikallerin tutulması yoluyla, malzemelerin yanmazlığını önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir [30]. [31]

Silikon bazlı en yaygın kullanılan alev geciktirici polidimetilsiloksan (PDMS)'dir. Doğru koşullar altında, silikon, polimer zincirine katılarak maddenin yanmazlığı arttırabilmekte yahut silikon ve silika bazlı kaplamalar sayesinde malzemelere alev geciktiricilik özelliği kazandırılabilir [25].

Silikon bazlı alev geciktiriciler, çevre üzerinde zararlı etkileri göz önüne alındığında diğer alev geciktirici malzemelere nazaran çevre dostu sayılabilir [29]. Yine de, sıcaklığın artışı yavaşlatsa da, yanma olayına karşı spesifik bir etkisi bulunmadığı için kullanımı yaygın değildir.

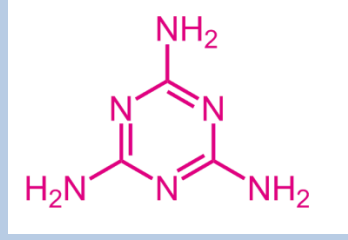
2.1.6. Azot İçeren Alev Geciktiriciler

Azot içeren alev geciktiriciler temel olarak yanma sırasında çevreye inert gaz salınımı yapılmasını sağlayarak, yanmanın gaz fazında oksijen konsantrasyonunu azaltıp yanma olayını yavaşlatma prensibiyle çalışır [26].

Yün, ipek, deri gibi doğal polimerlerin içinde bulunan azot, bu polimerlere yanmaya karşı bir direnç sağlar lakin sentetik polimerler için aynı şey geçerli değildir. Bu yüzden, bir kısım azot içerikli organik bileşikler polimerlere alev geciktiricilik özelliği katmak için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [25,32]. Bazı önemli azot içerikli alev geciktiriciler Çizelge 2.5'te verilmiştir.

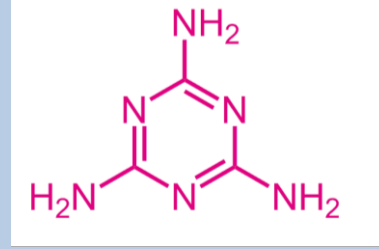
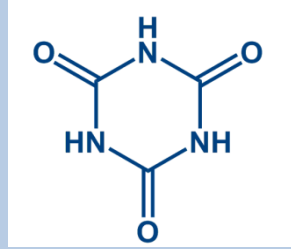
Çizelge 2.5 Azot İçerikli Alev Geciktiriciler [26]

Melamin



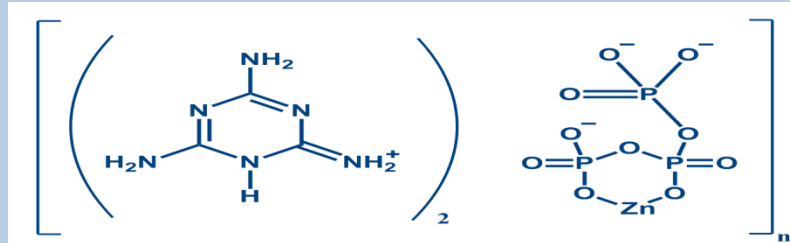
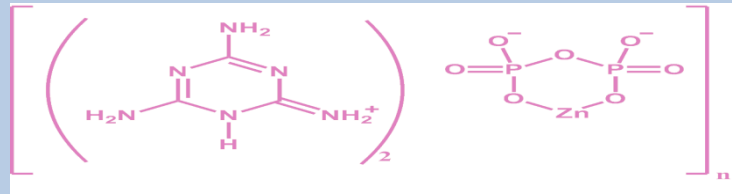
Mobilyalarda ve ulaşım araçlarındaki döşemelerde esnek poliüretan köpükler için kullanılmaktadır.

Melamin siyanurat (MC)



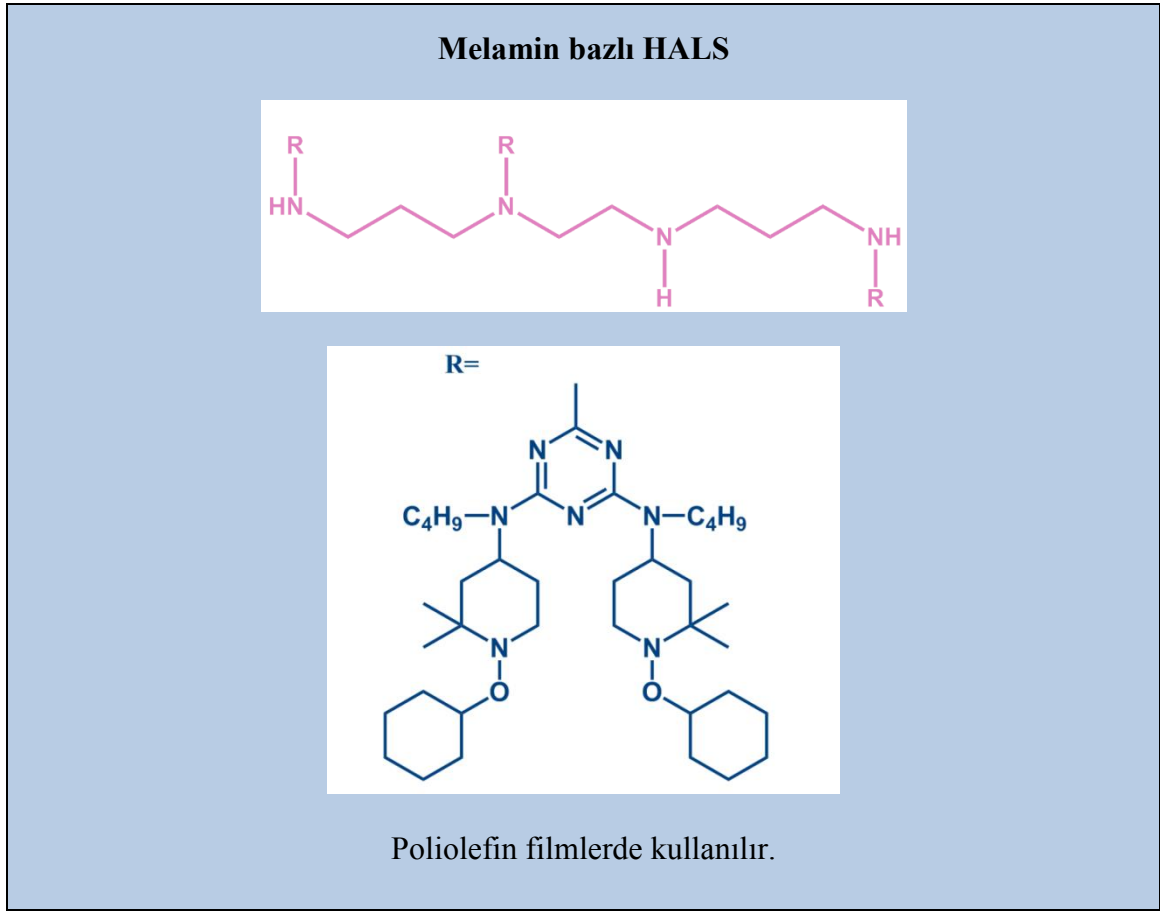
Poliamid 6 ve poliamid 66'da kullanılır.

Çinko veya alüminyum içeren melamin polifosfatlar



Metal fosfinatlar ile poliamid ve polibutilen tereftalatta, alüminyum ve magnezyum hidroksit ile kablolarda kullanılır.

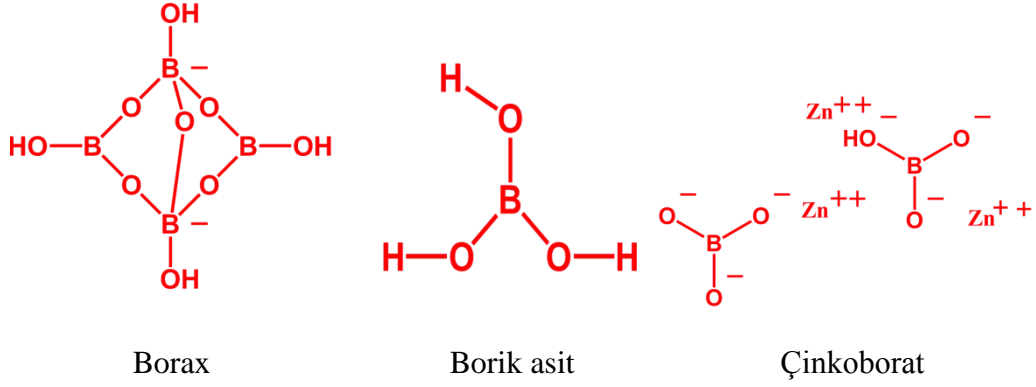
Çizelge 2.5 Azot İçerikli Alev Geciktiriciler [26] (devam)



2.1.7. Bor İçeren Alev Geciktiriciler

Borat ve borik asit özellikle halojen esaslı alev önleyici maddeler ile birlikte kullanılarak polimerlerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri yoğunlaşarak bozunma esnasında CO veya CO₂ oluşmasını önleyerek sadece karbon oluşmasına sebep olmaktadır. Aynı zamanda, bariyer oluşturarak oksijenin yükseltgenme etkisini önlemektedir.

Borat bazlı alev geciktiriciler en çok yünü ve pamuklu ürünlerde kullanılır. Borax ve borik asit genellikle beraber kullanılır [33]. Bor içeren katkı maddelerinin alev geciktirici olarak kullanılmasının sebeplerinden biri de, endotermik dehidrasyona uğramaları ve bu eylem sonrasında su açığa çıkarmalarıdır [25]. Bor içerikli bileşikler arasında, çinko boratlar en çok kullanılanlardır. Şekil 2.4' te borax, borik asit ve çinko boratın yapıları gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Borax, borik asit ve çinkoborataın yapısı

PET'in yanmazlığını artırmak için bor esaslı bileşikler kullanılmıştır. Bu kapsamda, yanmayı geciktirici bor esaslı katkı maddeleri, 3.5 mol kristal sulu çinkoborat ve bor fosfat sentezlenmiştir. Bor fosfat kuru, ıslak ve mikrodalga olmak üzere üç farklı yöntemle sentezlenmiştir. Sınırlayıcı oksijen indeksi test sonuçlarına göre, saf PET'in sınırlayıcı oksijen indeksi değeri % 21 olarak belirlenmiş, matriks malzemesine %5 bor fosfat ve %5 trifenil fosfat ilavesi ile bu değer % 36'ya yükselmiştir [25]. Duman yoğunluğu analizleri sonuçları, bor fosfatın PET matriks için başarılı bir duman bastırıcı olduğunu göstermiştir.

Çinko borat bor bazlı $xZnO.yB_2O_3.zH_2O$ kimyasal bileşimine sahip bir alev geciktiricidir. Bu nedenle geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır;

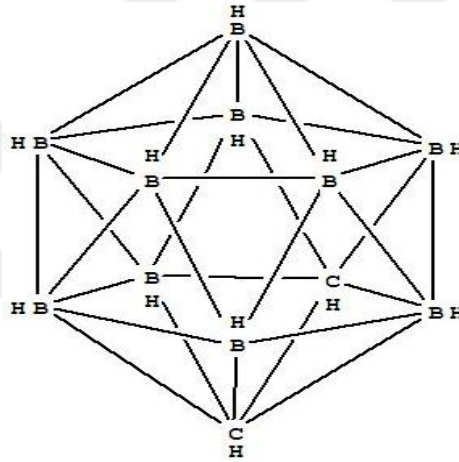
- a) Çinko boratlar, alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici, olarak polimerlerde ve kaplamalarda, özellikle PVC, halojenli polyester ve naylonlarda,
- b) Yüksek dehidratasyon sıcaklığına (290 – 300°C gibi) sahip olduğu için yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin üretiminde,
- c) Çinko boratlar, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik/elektronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil / uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde,
- d) Diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında daha etkili bir duman bastırıcı ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuzdur.
- e) Son yıllarda çinko boratın $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ ile birlikte alev geciktirici olarak kombine kullanımı gittikçe artmaktadır.

- f) Çinko borat alev geciktirici kullanılmasının dışında, mantar, böcek öldürücü olarak ahşap aksamın korunmasında, bor silikat ham maddesi ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü (flux) olarak kullanım alanları bulunmaktadır [26].

2.2 Kendiliğinden Yanmazlık Özelliği Olan Polimerler

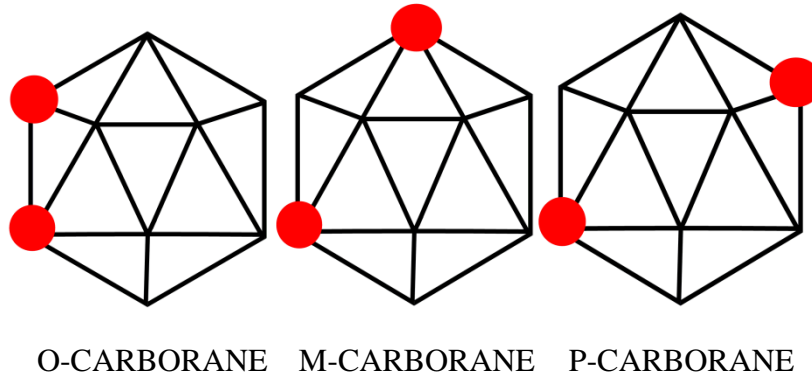
2.2.1 Bor ve Bor Türevleri İçeren Polimerler

Karboranlar, BH ve CH birimlerinden oluşan küçük trigonal yapıların oluşturduğu çok yüzlü, büyük polimerlerdir. Karboranlar arasında en çok bilineni Closo-orto-karboran olarak da bilinen dicarbadodekarborandır [34]. Şekil 2.5’de dicarbadodekarboranın yapısı verilmektedir.



Şekil 2.5 Dicarbadodekarboran [35]

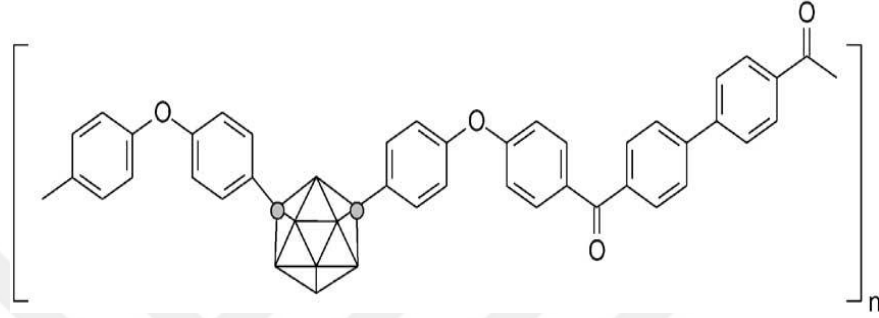
Orto, meta ve para karboran yapıları aromatik yapıya sahip bileşiklerdir [36]. [Şekil 2.6]



Şekil 2.6 Karboran Yapıları (Şekilde gösterilen gri yuvarlak kısımlar karbon elementi göstermekte diğer köşeler bor elementini göstermektedir.)

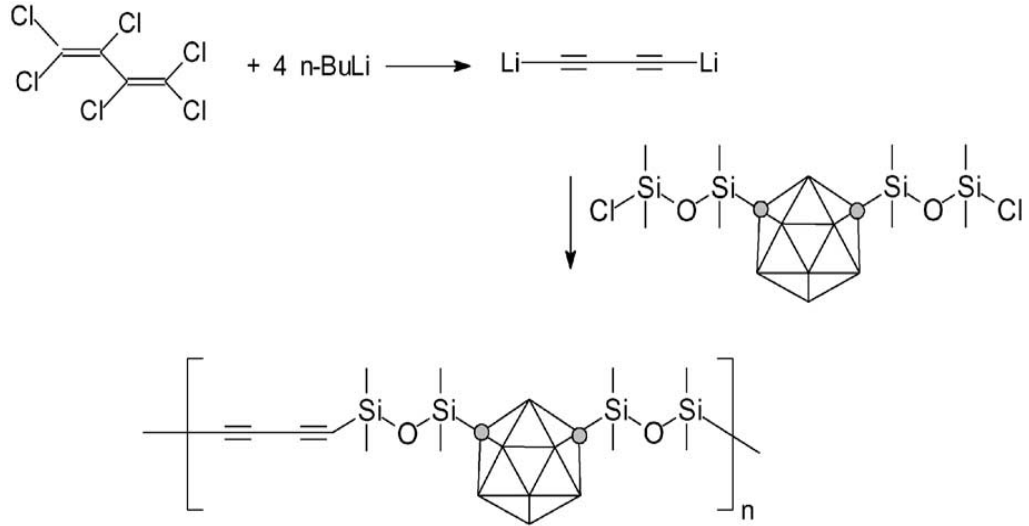
Karboranlara, elektronik substitusyon yöntemiyle kimyasal modifikasyon yapılabilmektedir. Örneğin n-butillityum ile C-H bağı koparılabilmekte ve bu sayede bağı koptuğu noktaya çeşitli fonksiyonel gruplar eklenebilmektedir.

Colquhoun ve Wade alev karşı direnç gösteren karboran esaslı polieter ketonlar sentezlemişlerdir [37,38]. (Şekil 2.7) Polimerlerin molekül ağırlığı 50,000 ve 170,000 g/mol aralığındadır. Termal bozunması N₂ ve O₂ ortamında takip edilmiş 850°C'de kütlece sadece %7 veya %3 oranında kütle kaybı olduğu görülmüştür.



Şekil 2.7 Karboran Esaslı Polieterketon

Keller ve çalışma arkadaşları yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik ve termoset esaslı inorganik-organik hibrit yapıdaki polimerleri (poly (carborane siloxane acetylene)) sentezlemişlerdir [39,40]. (Şekil 2.8)

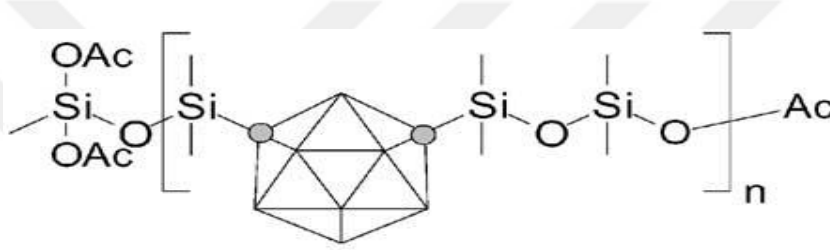


Şekil 2.8 Poli (Karboran Siloksan Asetilen) Hazırlanması

Sentezlenen bu malzemeler proses yapılabilmesi, mekanik özelliklerinin iyi olması, yüksek sıcaklığa dayanımının iyi olması ve kimyasal kararlılığı gibi önemli özellikler göstermektedir. Bu polimerin çeşitli polimerler ile karışımı piroliz edildiğinde karbon

miktarı fazla olmakta ve elde edilen karbon atığı 1500°C'ye kadar oksitleme kararlılığı göstermektedir. Bu çalışmada her monomer biriminde karboran olmasına gerek olmadığı az miktarda karboran katılmasının alev alma kararlılığını sağlayabildiği belirtilmiştir. Litt ve çalışma arkadaşları dünya yörüngesinde kullanılan uzay mekiklerinin kompozit malzemelerinde kullanılması için poly (carborane siloxane) esaslı polimerleri sentezlemişlerdir [41]. (Şekil 2.9)

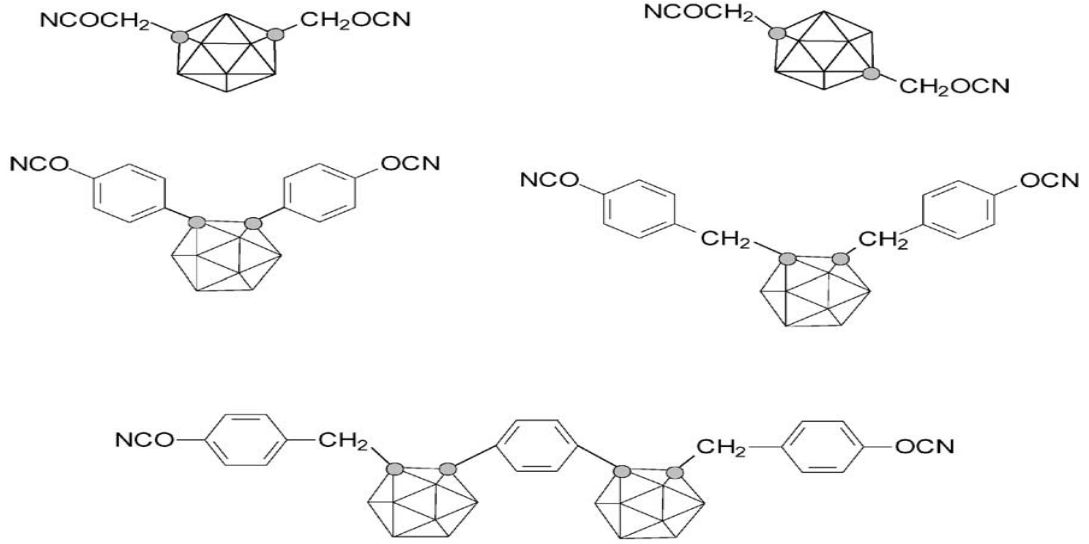
Bu polimerin uygulamada kaplama olarak kullanılmasındaki asıl amaç malzemenin özellikle atomik oksijene karşı direncinin artırılması hedeflenmiştir. Ayrıca decaborane ($B_{10}H_{14}$) esaslı polimerin poly (carborane siloxane) esaslı polimere alternatif olabileceği belirtilmiştir. Decaborane Lewis bazlar (amin, fosfin, nitril gibi) ile reaksiyona girerek $B_{10}H_{12}.2L$ oluşturur.



Şekil 2.9 Poly (carborane siloxane) Esaslı Polimer

Lewis bazlar aynı molekülde olduğu zaman lineer bir polimer elde edilebilir. Bu polimerler bor karbür ve bor nitrür oluşumunda başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir. Bunun yanında özellikle atomik oksijene karşı kararlılığı artırmak için kaplama teknolojilerinde kullanılabilir.

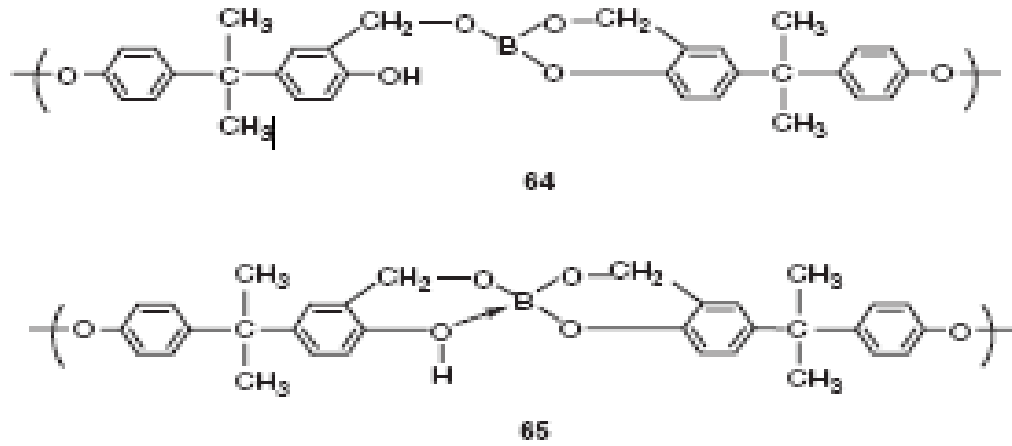
Özellikle Rusya kaynaklı yayınlarda yüksek sıcaklığa dayanıklı ve karboran içeren poly (amide) ve poly (ether ketone) esaslı polimerlerin sentezlendiği görülmektedir [42,43]. Şekil 2.10'da karboran içeren alifatik ve aromatik esaslı izosiyanat monomerleri sentezlenmiş ve bu polimerlerin ısıl kararlılık özelliğinin yüksek olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.10 Aromatik Diisosiyanat Esaslı Karboran Yapıları

Şekil 2.11'de gösterildiği gibi diarilkarboran dikarboksilik asit ve diaril karboran dieter monomer asitin trifloromethanesulfonyk asit ortamında polikondensasyon reaksiyonu sonucunda iki o-carborane birimi içeren polyetherketone asit elde edilmiştir [44]. Elde edilen polimer ticari aromatik ether keton ile karşılaştırılmış 1000°C'de piroliz edildiğinde daha dayanıklı olduğu görülmüştür.

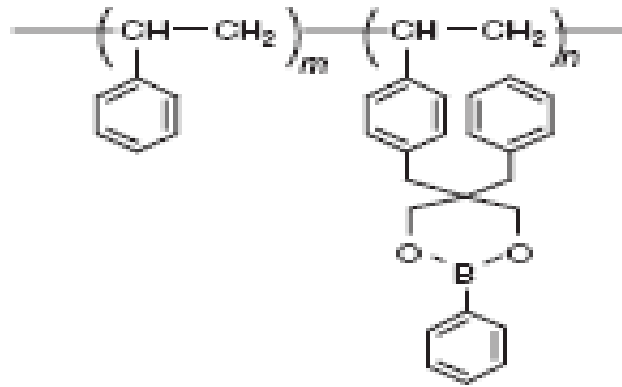
Bununla birlikte organobor esaslı polimerlerin alev geciktirici olarak kullanıldığı da karşımıza çıkmaktadır. Gao ve Li'nin yaptıkları çalışmalarda bisfenol-A, formaldehit ve borik asit in 1:2.4:0.5 mol oranında karıştırılması ile bisfenol A esaslı polimerleri sentezlemişlerdir [45-48]. (Şekil 2.11) Termal analiz yolu ile termal bozunma ve termal kararlılık testlerinin kinetiği yapılmıştır. Analiz sonucuna göre boron içeren resin ticari esaslı fenol-formaldehit karışımlarından daha yüksek ısı ve oksitleme kararlılığı göstermiştir.



Şekil 2.11 Boron İçeren Bisphenol A-formaldehit Reçine Örnekleri

Cadiz ve arkadaşları boron içeren Novolac resin sentezlemişlerdir [67,68]. Sentez aşaması ticari olarak satılan Novolac farklı miktarlarda bis (benzo-1,3,2-dioxaborolanyl) oxide ile reaksiyona girmesini kapsamaktadır. Daha sonra modifiye edilen bu resin epoksi esaslı bisphenol A (diglycidyl ether of Bisphenol A) ile reaksiyona girerek çapraz bağlı ürün elde edilmiştir. Boron içeren Novolac resinin daha sonra ısı bozunma özelliğine bakılmış elde edilen bozunma ürünü (char) FTIR spektroskopi ile incelenmiş ve borik asit olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta bozunma ürünü olarak borik asit oluşması malzemenin modifiye edilmemiş Novolac resinine göre daha yüksek ısı dayanıma sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 2.12'de boron içeren stiren esaslı kopolimer örneği görülmektedir [51]. Polimer stiren monomeri ile 5-benzyl-2-phenyl-5-(4-vinylbenzyl)-[1,3,3]-dioxaborinane monomerinin reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Karşılaştırmak için boron içermeyecek şekilde benzer monomerler kopolimerizasyon yapıldıktan sonra ısı kararlılık testleri yapılmıştır. Boron içeren polimerin daha yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.12 Boron İçeren Stiren Esaslı Kopolimer

Boronik asitlerin termal bozunma sırasında su çıkardığı bilinmektedir [52]. Özellikle, yanma sırasında boron halkası oluşturarak (boroxine) yüksek karbon atığı oluşturmakta ve bu sebepten dolayı ısı kararlılığı yükselmektedir. Tour ve arkadaşları çeşitli aromatik boronik asitler sentezlemiş ve bunları ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) ve polikarbonat ile karıştırmışlardır [53]. Bu malzemelerin yanma kararlılıkları UL-94 ile test edilmiş ABS örneklerinin 5 dakikadan daha sonra yanmaya başladığı görülmüştür.

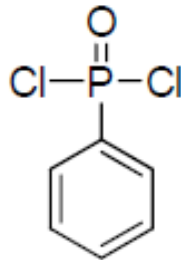
Boron içeren polimerlerin bor karbür fiber üretimi, nötron yakalama özelliğinden dolayı kaplama sanayinde ve seramik yapımında kullanılmak üzere çok farklı sahalarda kullanımı bulunmaktadır [54].

2.2.2. Fosfonat Grupları İçeren Polimerler

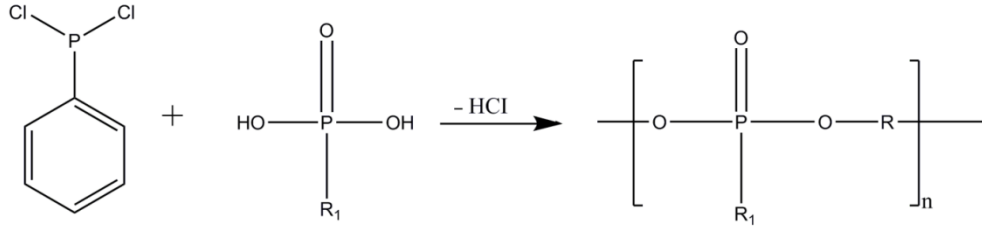
Polifosfonat yapıları; termosetler, polikarbonatlar, polyesterler ve poliamidler gibi polimerler için termal kararlılık sağlayan, tatmin edici bir alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [55]. Bölüm 1.1’de fosfor içerikli bileşiklerin alev geciktirici özellikleri tartışılmıştır.

Chen ve Wang yaptıkları çalışmada, aril polifosfonatların (ArPPN); özellikle alifatik alev geciktiricilere göre tatmin edici ısıl kararlılıkları ve polimerik malzemelerin işlenmesi sırasında istenilen akış davranışı göstermeleri nedeniyle; termosetler, polikarbonat, polyesterler ve poliamidleri içeren farklı polimer materyaller için alev geciktirici olarak geniş uygulamalarda fonksiyonları olduğunu göstermişlerdir. Alifatik polifosfonatlarla (AlPPN) aromatik polifosfonatlar (ArPPN) karşılaştırıldığında; ArPPN ler işlenme ve kalıplanma boyunca genellikle daha iyi termal kararlılık göstermekte ve hidrolize olabilen P-O-C bağı nedeniyle daha yüksek hidrolitik kararlılık göstermektedir. Bu nedenle alev geciktiricilerde ArPPN uygulamaları diğerlerine göre daha yaygındır [55].

Fenilfosfonik diklorid (PPC, Şekil 2.13), hidroksi ve amino grupları içeren bileşiklerle kolayca reaksiyona girebilen çok reaktif fosforiklorid leri nedeniyle, ana zincirde fosfor içeren materyaller hazırlamada tipik bir araçtır. Şekil 5.10 de ana zincirli aromatik polifosfonat sentezi gösterilmektedir [55].

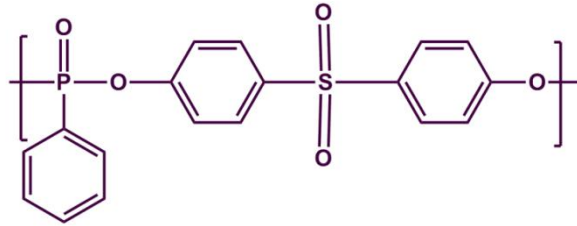


Şekil 2.13 Fenilfosfonik diklorid (PPC)



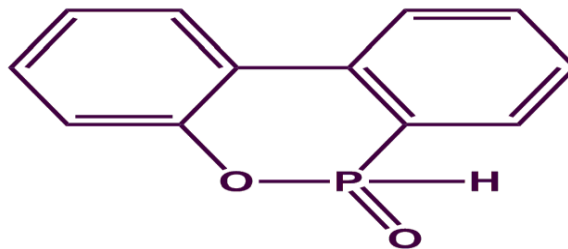
Şekil 2.14 Ana zincirli aromatik polifosfonat sentezi

Wang ve arkadaşları 1987'den beri sistematik olarak PSPPP poli (sülfonildifenilen fenilfosfonat) (Şekil 2.15) ve onun uygulamalarını, yeni sentez metodlarını, toksisite, çözünürlük parametrelerini, PET ile karıştırılabilirliğini, alev geciktirici hazırlanması, vb araştırmalarına başladılar. Sonuç olarak PSPPP nin PET için çok etkili bir alev geciktirici katkı olduğunu, %5 PSPPP katılmasıyla PET in LOI değerinin 21 den 30 a yükseldiğini ve UL-94 V-0 testinde de başarılı olduğunu görmüşlerdir [55].



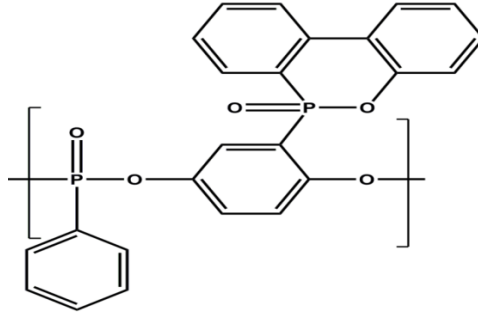
Şekil 2.15 Poli (sülfonildifenilen fenilfosfonat) (PSPPP)

DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-phosphaphenthrene-10-oxide) (Şekil 2.16) ve türevleri de ilk kez Saito tarafından 1972 de sentezlendi ve bugünlerde elektrik elektronik döküm reçinelerde ve polyester fiberlerde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bazı araştırmacılar DOPO ve türevlerinin alev geciktirme mekanizmasını, düşük molekül ağırlıklı fosfor içeren türlerin serbest bırakılması ve bunların alevde H ve OH radikallerini tutmasıyla açıklamışlardır [55].

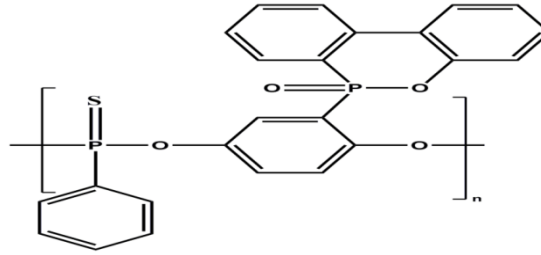


Şekil 2.16 DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-phosphaphenthrene-10-oxide)

Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen yüksek fosfor içerikli ve zengin aril grupları olan yapısıyla PDPPP poly (9-oxa-10- (2,5-dihydro-xyphenyl) phosphaphenanthrene-10-oxide phenylphosphonate) (Şekil 5.17) ve PDPTP poly (9-oxa-10- (2,5-dihydro-xyphenyl phosphaphenanthrene-10-oxide) phenylthiophosphonate) (Şekil 2.18), PET e mekanik özelliklerinde fazla azalma olmadan mükemmel bir yanmazlık özelliği katabilmektedir [55].

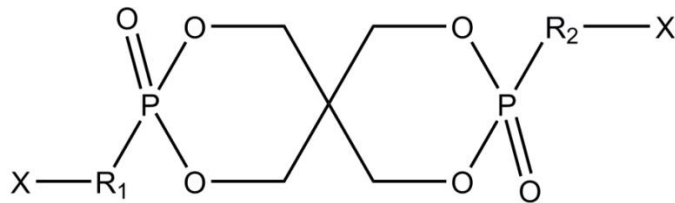


Şekil 2.17 PDPPP poly (9-oxa-10- (2,5-dihydro-xyphenyl) phosphaphenanthrene-10-oxide phenylphosphonate)



Şekil 2.18 PDPTP poly (9-oxa-10- (2,5-dihydro-xyphenyl) phosphaphenanthrene-10-oxide) phenylthiophosphonate)

Choi ve arkadaşları fosfonat bazlı aleve dayanıklı bir termoplastik malzeme geliştirmişlerdir [56]. Şekil 2.19'de kimyasal yapısını görebileceğiniz halojen içermeyen ve çevreye karşı zararlı olmayan bu malzeme, aynı zamanda basınca ve sıcaklığa dayanıklı, güçlü bir alev geciktiricidir. Bu yapıda, R1 ve R2 karbon bazlı alkiler, x ise bir siyano grubudur.



Şekil 2.19 Fosfonat Bazlı Termoplastik

3.1 UL 94 Yanma Testi

UL 94 yanma testi, cihaz ve malzemelerdeki plastik kısımların yanma özelliklerinin test edilmesi için, Amerika Birleşik Devletlerindeki Underwriters Laboratuvarları tarafından geliştirilmiştir.

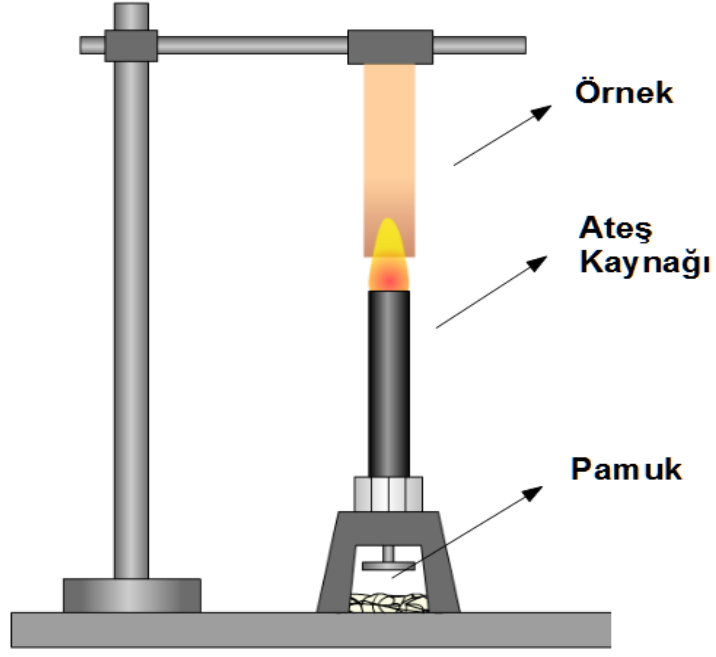
UL 94 küçük bir alev kaynağı tarafından aleve maruz kalan bir polimerdeki yanma ve alev yayılma özelliklerini inceleyen, oldukça kullanılan bir testtir [58].

3.1.1 UL 94-V (Dikey) Yanma Testi

UL 94 dikey yanma testi yatay yanma testine tabii tutulamayacak kadar ince, spesifik olarak $120 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ uzunluğunda ve $13 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ genişliğinde polimer örneklerin yanma davranışlarını incelemek için kullanılmaktadır. İnce numunelerin dikey yanmaya yatkınlığı mevzubahistir [59].

UL 94-V düzeneği, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi $20 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ alev yüksekliği ayarlanacak şekilde, maksimum $0,08 \text{ mg}$ $50 \times 50 \times 6 \text{ mm}$ pamuk kullanılarak kurulur. Malzeme 10 saniye aralıklarla aleve maruz bırakılır ve kaynak malzemeden periyodik olarak uzaklaştırılır. Bu uzaklaştırma sırasında malzemenin erimiş kısımlarının pamuğa damlaması ve pamuğu yakması gözlenir [59].

Bu testte, Çizelge 3.1' de görüldüğü gibi derecelendirilme V-0, V-1 ve V-2 sınıflarıyla yapılır. Bu yanma testi ASTM D3801–10 standart test metotları arasında bulunur [60].



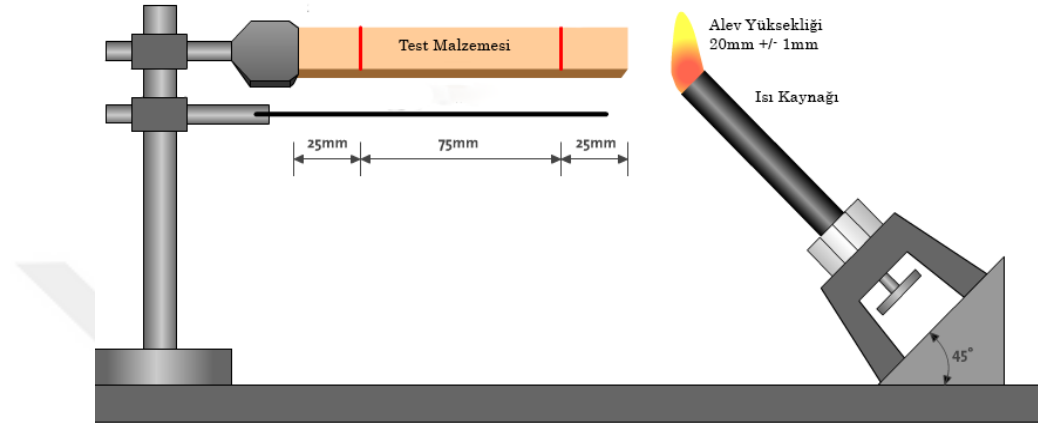
Şekil 3.1 UL-94 V Düzenegi [57]

Çizelge 3.1 UL 94 Dikey Yanma Derecelendirilmesi [59]

UL 94 V Yanma Derecelendirilmesi	V-0	V-1	V-2
Alevin uygulanmasından sonra yanma süresi (sn)	≤10	≤30	≤30
Toplam yanma süresi (sn) (Alev 10 defa tatbik edilir)	≤50	≤250	≤250
Alevin 2. kez uygulanmasından sonra yanma süresi (sn)	≤30	≤60	≤60
Örnekten dripping (damlama) gözleniyor mu?	Hayır	Hayır	Evet
Örnek tamamen yandı mı?	Hayır	Hayır	Hayır

3.1.2 UL 94-HB (Melez) Yanma Testi

UL94-HB yanma testi, 125 mm uzunluğundaki, yere paralel örneğe, örneğin ucundan 45 derece açıyla 20 mm ± 1 mm alev kaynağı 30 saniye boyunca uygulanılarak yapılır. Bu testte malzemenin yatay bir şekilde alevi ne miktarda yaydığı ölçülmektedir [61].



Şekil 3.2 UL 94-HB Düzenegi [61]

Malzemenin ilk 25 mm'lik kısmı yandıktan sonra, geri kalan kısımdaki 75 mm'lik kısmın ne kadar sürede yandığı raporlanır. Bu rapora göre yapılan derecelendirmeler, Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Malzemeler, kalınlıklarına göre, eğer Çizelgedaki değerlerin altında kalıyorsa, UL 94-HB testinden geçememiş olurlar [61].

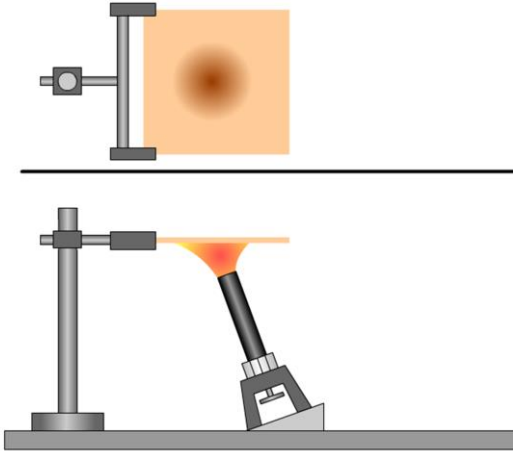
Çizelge 3.2 UL 94-HB Yanma Derecelendirilmesi [61]

Test Kriterleri	Yanma Derecelendirilmesi	Yanmazlık Sınıfı
Numune kalınlığı 3-13 mm	≤ 40 mm / dakika	HB
Numune kalınlığı <3 mm	≤ 75 mm / dakika	HB
Alev ilk 25 mm'ye gelmeden söndüyse	=0 mm/dakika	HB

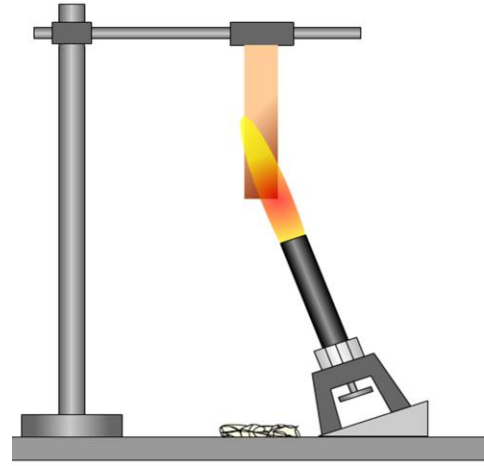
UL94-HB yanma testi, ASTM D3801-10 ve ASTM D635-10 standart test metotları arasında bulunur [60].

3.1.3 UL 94-5V Yanma Testi

UL 94-5V testi, malzemenin hem yanarken damlamasının hem de yapısındaki bozulmasının gözlemlendiği bir testtir. İki aşamadan oluşur. Birinci aşamada zeminle 20 derece açı yapan alev kaynağı, malzemeye Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’ te görüldüğü gibi malzemeye beş saniye aralıklarla periyodik olarak beşer saniye beş kere uygulanır [62].



Şekil 3.3 UL 94-5V 1. Test [62]



Şekil 3.4 UL 94-5V 2. Test [62]

İkinci aşamada ise Şekil 3.4'de görüldüğü gibi malzeme dikey bir şekilde asılır ve zeminle 20 derece açı yapan alev kaynağı malzemeye beş saniye aralıklarla periyodik olarak beşer saniye beş kere uygulanır [62]. Çizelge 3.3’de ilgili test kapsamındaki derecelendirmeler görülebilir.

Çizelge 3.3 UL 94–5V Testi Yanma Derecelendirilmesi [62]

Test Kriteri	5 VA	5VB
Beşinci uygulamadan sonra yanma ne kadar süre devam etti?	≤60 s	≤60 s
İlk test sırasında delik açıldı mı?	Hayır	Evet
Damlama var mı?	Yok	Yok

UL 94-5V testi ASTM D5048-09 standart test metotları arasında bulunur [60].

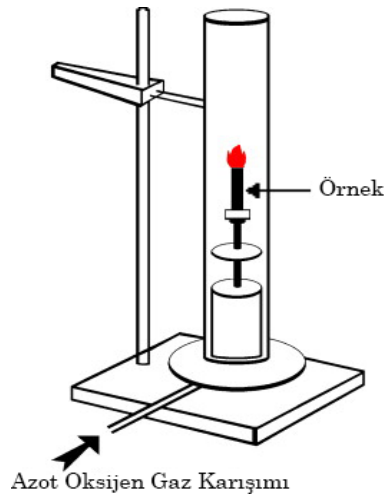
3.2 Limit Oksijen İndeksi Testi (LOI)

Bu yöntem, oksijen sınırlayıcı indeksi yardımıyla polimer malzemelerin yanmazlığını belirlemek için kullanılan, malzemenin yanması için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonunu belirleme prensibine dayanan bir testtir. Limit oksijen indeksi, kritik oksijen indeksi veya oksijen indeksi diye de adlandırılır. Polimer malzemelerin yanma eğilimlerini inceleyen yaygınca kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ucuz ve çok küçük miktarda malzeme gerektirdiği için rağbet görmektedir. Şekil 3.5' te LOI test düzeneği gösterilmektedir.

Temel olarak, bu test sırasında bir test numunesi farklı oksijen - azot konsantrasyonlarında, dikey olarak propan alevi ile ateşlenir. Numunenin yanma davranışı gözlenir ve yanma süresi hesaplanır [63]. Teste oksijenin düşük konsantrasyonlarında başlanır, numune, 30 saniye boyunca alev almadığı takdirde, oksijen konsantrasyonu belirli oranda yükseltilir ve yanma gerçekleşene kadar bu işlem kademeli olarak tekrarlanır. LOI aşağıdaki gibi oksijen ve azotun bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir:

$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100$$

Limit oksijen indeksi testinde yanma kriteri, numune üzerinde 50 mm yanma genişliği yahut alev aldıktan sonra 180 saniye boyunca yanmaya devam etmesidir. Limit oksijen testi, küçük boyutlu numune kullanımını mümkün kıldığından tekrarlanabilir ve elde edilen test sonuçları doğrusal olduğu için kullanışlıdır [65].



Şekil 3.5 LOI Test Düzeneği [66]

Limit oksijen indeksi değeri %20.95'in altında ise malzeme kolaylıkla tutuşabilir demektir. Malzemenin alev geciktirici özellik sağlaması için LOI değerinin %20.95'ten yüksek olması gerekir. Eğer LOI değeri 100'ün üstünde bir değer ise malzeme kendi kendine yanmanın devam etmesi mümkün olmayacaktır fakat bu da fiziksel olarak anlamlı değildir.

Çeşitli polimerlerin limit oksijen indeksi (LOI) testi değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir

Çizelge 3.4 Çeşitli Polimerler ve LOI % Değerleri [67]

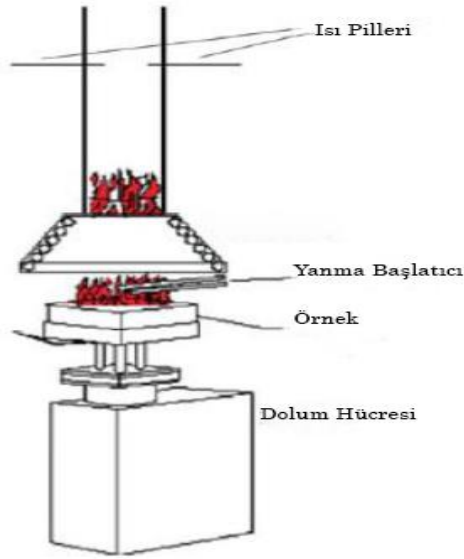
Akrilonitril Bütadien Stiren	18-39	Epoksi (Dolgusuz)	18,3-49
Naylon 6,12	25	Florinli Etilen-Propilen	>95
Alkid (Cam Elyaf Katkılı)	29-63,4	Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE-FR'siz)	16-18
Polimid	18,6	Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE-FR ile)	26-27
Selüloz	19	Melamin Formaldehit (Selüloz Katkılı)	30-60
Selüloz Asetat	18-27	Naylon 6	31,8
Selüloz Asetat Butirat	18-20	Naylon 6,6	31,2
Selüloz Bütirat	18,8-19,9	Naylon 6,10	32,6
İzosiyanürat Köpüğü	29	Naylon 11	32,8
Polietilen Oksit	15	PET	20
Üre Formaldehit (Selüloz Dolgulu)	30	SBR	16,9
SAN	19,1	Silikon Kauçuk	25
Sünger Kauçuk	20,3	Polietilen Sülfid (PPS)	52
Düşük Yoğunluklu Polietilen (FR'siz)	16-18	Noryl	29
Düşük Yoğunluklu Polietilen (FR ile)	26-27	RADEL	38
Fenol Formaldehit (dolgusuz)	35	Polipropilen	17,5-18
Polibenzimidazol	38-43	Polistiren	18,3-19
Polibütadien	18,3	FR	30-32
Polikarbonat	22,5-28	Politetrafloroetilen (PTFE)	>95
Poliester, BMC	19-20,6	Poliüretan	16,5
Polieter, Klorinli	23,2	Polivinil Klorid PVC (Sert)	21,6
Victrex (PES)	38	Polivinil Klorid PVC (Esnek)	35,5
Naylon 12	36,2	Polivinilden Klorid (PVDC)	60
PMMA	16,6-18,2	Polivinilden Florid (PVDF)	44

Sonuç olarak, limit oksijen indeksi testi alev alma ve tutuşabilirlik konusunda işe yarar sonuç veriyor olsa da, oda sıcaklığında ölçüldüğü için, gerçek bir yangında ortaya çıkacak basınç değerini yansıtamaz. Bu yüzden, malzemelerin gerçek yangın altındaki performanslarını öngörmemize yardımcı olamaz.

Limit oksijen indeksi testi ASTM D2863 – 12e1 standart test metotları arasında bulunmaktadır.

3.3 Kütle Kaybı Kalorimetresi (MLC)

Isı dağıtım hızı ölçümleri malzemelerin yanma özelliklerini incelemek için en güvenilir tekniklerden biri olarak kabul edilmektedir. Kütle kaybı kalorimetresi, bu ölçümlerde kullanılan bir araçtır. Genel olarak MLC ısıya maruz bırakılan bir örneğin yanarken tükettiği oksijen miktarının ölçülmesi prensibine göre kullanılır [64]. Şekil 3.6 kütle kaybı kalorimetresini göstermektedir.



Şekil 3.6 Kütle Kaybı Kalorimetresi Düzenegi [68]

MLC'de, 100x100x4 mm boyutlarında kare şeklindeki numuneler, hücreye yerleştirilir. Yanma, bir elektrik kıvılcımıyla başlatılır ve test örneğinin ısı dağıtım hızı gözlenir. PHRR olarak adlandırılan ısı yayılma hızı, polimerlerin yanma sırasındaki performanslarını belirlemek için önemli bir parametredir [64].

Bu parametreye ek olarak, kütle kaybı kalorimetresi ateşleme (TTI), toplam yanma zamanı (TBT), toplam kütle kaybı (TML) ve zaman içinde sıcaklık artış oranı (TTP) gibi parametreler de gözlenebilir [64].

MLC testi ASTM E906/E906M-10 standart test metotları arasında yer almaktadır.

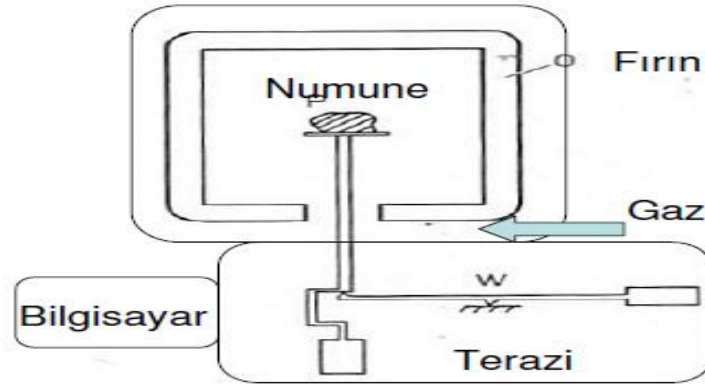
3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA genel olarak endotermik ve ekzotermik olayları, ısınma, soğutma ve bunlar gibi bir çok işlem sırasında sırasında kütle kaybını gözlemlemeye yarayan, polimerlerde, plastiklerde, kompozitlerde, laminantlarda, yapıştırıcılarda, gıdada, boyada, ilaçta, kauçukta, petrolde kullanılan bir analiz yöntemidir.

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya bozunma eğrisi olarak adlandırılır [71]

Termogravimetrik için kullanılan modern bir cihaz başlıca aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır: (Şekil 3.7.)

- I. Duyarlı bir analitik termo terazi
- II. Fırın
- III. İnert veya reaktif gaz atmosferi temin etme sistemi
- IV. Cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için mikro bilgisayar/mikro işlemci



Şekil 3.7 TGA cihazının şematik gösterimi [70]

Malzemelerin sıcaklığa karşı kararlılıkları ve karbon oluşturma derecelerinin belirlenmesi, termogravimetrik analizle mümkündür. Bu yöntemde numuneler, oda sıcaklığından 900°C'ye, bazı yeni TGA cihazlarında 1200°C'ye kadar 10°C/dak. hızla, 100 ml/dak. N₂ atmosferi akışında ısıtılır. Bu analiz sayesinde hem polimerlerin bozulma sıcaklıkları, hem de karbonlaşma verimleri tayin edilir. Karbonlaşma verimi,

malzemelerin yanmaya karşı dirençlerinin ölçümünde kullanılan bir analiz yöntemi olup TGA analizinde 800°C’de bozunma sonucunda kalan karbonlaşmış kalıntının tüm malzeme ağırlığına oranının yüzde şeklinde ifadesidir. Karbonlaşma verimi yüksek olan malzemelerin yanmaya karşı daha dirençli olduğu söylenebilir [69].

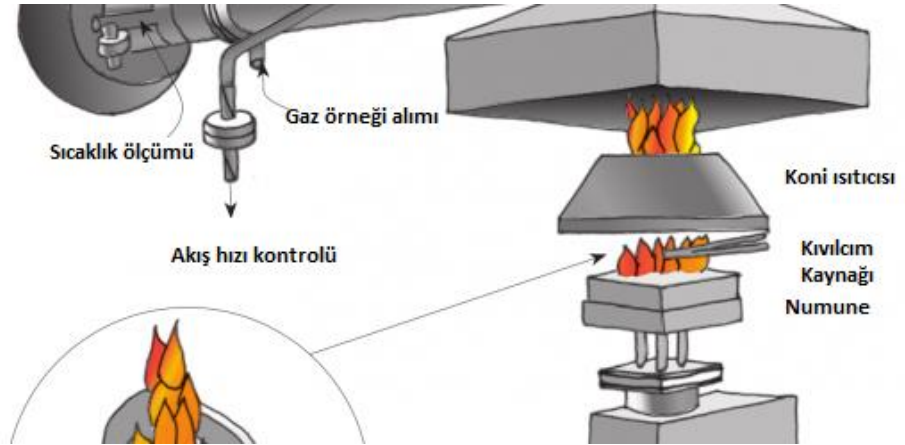
Termogravimetrik yöntemlerin yoğunlaştığı en önemli alan, polimerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, çeşitli polimer ürünler için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan bunların tanımlamalarında da kullanılabilir.

Bu test metodu, ASTM D3045 - 92 (2010) standartlarına uygundur.

3.5 Koni Kalorimetresi (CC)

Koni kalorimetresi yapılarında kullanılan kaplama malzemelerinin aleve karşı verdiği reaksiyonu saptamak amacıyla yararlanılan laboratuvar ölçekli bir test cihazıdır. Test cihazı genel olarak aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır; (Şekil 3.8.)

- I. Elektrikli ısıtıcı
- II. Tutuşturma kaynağı
- III. Gaz toplama sistemi



Şekil 3.8 Koni kalorimetresi test düzeneği [72]

Test numunesi ölçüm miktarı 100*100 mm, inceliği ise 6 mm ile 50 mm arasında olmalıdır. Ölçüm sırasında örnek seramik malzemenin üzerine yatay olarak monte edilmelidir.

Dikey olarak da ölçüm alınabilir fakat genel olarak daha ileri araştırmalar için kullanılır.

Örnek doğru pozisyona ayarlandıktan sonra elektrikli ısıtıcıdan ısı akışına maruz bırakılır. Ürün 0-100 kW/m² arasında geniş bir aralıkta ısıtılabilir fakat genellikle 25-75 kW/m² arasında ısıtılır.

Test süresi genel olarak 10 dakikadır fakat malzemedan malzemeye bu süre değişebilir.

Çok çeşitli ölçümler yapmak mümkün olsa da genel olarak aşağıdaki ölçümleri içerir,

- a) Tutuşma zamanı
- b) Kütle kaybı oranı
- c) Toplam ısı çıkışı

Gaz analiz ekipmanı test cihazına eklenirse malzemedan çıkan toksik gaz ve duman miktarı da ölçülebilir.

DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR

4.1 Materyal ve Yöntem

4.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) Struktol firmasından satın alındı. DCPD (Dikloro fenil fosfin) Aldrich Sigma firmasından satın alındı. Etilen glikol, TEA (Trietil amin), PTSA (Paratoluen sülfonik asit), sülfirik asit, tolüen, ksilen ve diğer çözücüler Aldrich'ten satın alındı.

4.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

TLC plaka analizinde “Camag 254 / 366 nm” UV lamba kullanıldı. Infrared spektrumları ATR cihazı ile “Perkin-Elmer, FT-IR” spektrofotometresinde, Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda alındı. Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H NMR (500 MHz), ¹³C NMR (75 MHz) spektrumları) ve ³¹P NMR (500 MHz) Yıldız Teknik Üniversitesi NMR Laboratuvarında Bruker-500 MHz NMR cihazı ile, çözücü olarak DMSO, CDCl₃ ve standart olarak TMS kullanılarak alındı. Fiziksel testleri (çizilme, parlaklık ve sertlik) özelliklerine Kayalar Kimya Analiz Laboratuvarı'nda ölçüldü.

4.2 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonu (Birleşik 1)

Reaksiyon azot altında üç boyunlu balon içinde yoğunlaştırıcı altında gerçekleştirildi. DOPO ve itakonik asitin katılma reaksiyonu literatüre göre yapıldı [73]. DOPO (21.6g 0.1 mol), itakonik asit (13g, 0.1 mol) ve ksilen (50ml) 150 °C derece kadar ısıtıldı. Reaksiyon üç saatten fazla sürdürüldü. Elde edilen ürün oda sıcaklığına soğutulduktan

sonra asetondan kristalize edilerek saflaştırıldı. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen ürün beyaz toz halindedir. Elde edilen ürüne MD1 adı verildi ve %80-85 verim elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, DMSO, δ): 12,40 2,63 , 3,31 , 2,36 , (7,24H-8,18H)-Difenil protonları

¹³C NMR (600 MHz, DMSO, δ): 172,174,148,120-135,39,35,28

FTIR (cm⁻¹): 3389, 2873, 2491, 1731, 1658, 1195, 916, 757

³¹P (600 MHz, DMSO, δ): 35,64

4.3 Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi (Bileşik 2)

Reaksiyon azot altında üç boyunlu balon içinde yoğunlaştırıcı altında gerçekleştirildi. Etilen glikol (5.75g 0.092 mol), MD1 (4g, 0.11 mol) ve toluen (100ml) 150-160 °C dereceye kadar ısıtılarak kondenzasyon reaksiyonu yapıldı. Elde edilen vizkoz ürün oda sıcaklığına kadar soğutulularak fazla olan etilen glikolu uzaklaştırmak amacıyla DEE:THF (2:1) solvent karışımıyla sonikatör yapılarak beş kez yıkandı. Solvent fazlası vakum etüvünde 2 saat uçuruldu daha sonra ürün kloroformda çözülerek NaHCO₃ (3*20ml) ve NaOH (3*10ml) ile yıkandı. Elde edilen ürüne ESTS1 adı verildi ve %60-65 verim elde edildi.

¹H NMR (500 MHz, DMSO, δ): 7.23-8.18, 5.72, 4.13, 3.31, 2.36

¹³C NMR (600 MHz, DMSO, δ): 170, 172, 148, 120-134, 79, 65, 63, 60, 39, 35, 20

FTIR (cm⁻¹): 3067, 2873, 1731, 1595, 1477, 1192, 1117, 1082, 1043, 915, 806, 716

³¹P (600 MHz, DMSO, δ): 34,34

4.4 Fosfor Esaslı Oligomer Yapıda Diol Sentezi (Bileşik 3)

Bir önceki reaksiyondan elde edilen ürün ESTS1 (9 g, 0.02 mol) saflaştırıldıktan sonra 150 ml DMF' te çözülerek buz banyosuna yerleştirildi, üzerine 10 ml DMF' te çözülen TEA (1,902 g, 0.01883) eklendi. Bir süre (yarım saat) buz banyosunda oda sıcaklığında karışması sağlandı. Reaksiyon balonuna soğutucu bağlandı ve reaksiyondan azot gazı geçirildi. Ayrı bir vialde 10 ml DMF' te çözülen DCP (3,668 g, 0.020 mol) reaksiyon ortamına azar azar eklendi, karışması için bir süre beklendi. Daha sonra reaksiyon balonu 100 °C dereceye ısıtılmış yağ banyosuna yerleştirildi ve 5 saat reaksiyon

sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oluşan tuz filtre edildi ve filtre 60 °C ısıtılmış döner yoğunlaştırıcıda solvent uçuruldu sarı vizkoz bir ürün %67 verimle elde edildi. Ürüne ESTP1 adı verildi.

¹H NMR (500 MHz, DMSO, δ): 7.94-7.35, 5.38, 4.07, 3.34, 2.30

¹³C NMR (600 MHz, DMSO, δ): 170, 172, 148, 129-115, 72, 68, 63, 60, 39, 35, 34, 29, 27

FTIR (cm-1): 3268, 2867, 2777, 2620, 2555, 1153, 1126, 1113, 1021, 891

³¹P (600 MHz, DMSO, δ): 35,60-17,96

4.5 Termo-Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

İki komponentli vernik formülasyonunda Birleşik 1, Birleşik2, Birleşik 3 belli oranlarda(%5, %10, %15) katıldıktan sonra film haline getirilmiş ve termo mekanik özellikleri incelenmiştir.

4.5.1 Yapışma Testi

Uygun kuru film kalınlığındaki test paneli uygun bıçak ile enine ve boyuna çizilir. Film kalınlığı 60 microndan düşük ise 1 numaralı bıçak Film kalınlığı 60 microndan yüksek ise 2 numaralı bıçak kullanılır.

Aynı işlemi plakanın başka yerlerinde iki kez daha tekrarlanır. Çıkan boya, vernik tozları fırça yardımı ile temizlenir. Çizilen kısımlar üzerine karelerin tamamını örtecek şekilde şeffaf yapışkan bant yapıştırılır. Tam yapışmayı sağlamak için bant üzerine elle iyice bastırılır.

Bandı bir ucundan tutarak ve panelin diğer ucuna bastırarak sert bir hareketle kaldırılması sağlanır. Görüntü DIN 53151'de gösterilen yüzde oranları belirlenmiş örneklerle karşılaştırılır. Ortalama tutunma değeri % olarak veya Gt cinsinden belirtilir. İşlem bittikten sonra bıçak yerine kaldırılır.

4.5.2 Parlaklık Testi (ASTM D 523, TS 4318, EN ISO 2813)

60⁰de parlaklık ölçüm metodu bütün boya ve verniklere uygulanabilir.

Glossmeter (Parlaklık Ölçer Cihazı) için 3 farklı ışık açısı verilmiştir.

20⁰ ----- yüksek parlaklığa sahip ürünler için

60⁰ ----- orta parlaklığa sahip ürünler için

85⁰ ----- mat parlaklığa sahip ürünler için

Parlaklık ölçer (MICRO-TRI - GLOSS (BYK-GARDNER) GLOSSMETRE) cihaz kullanma talimatına göre çalıştırılır. Parlaklık ölçer her işlemde önce ve işlem sırasında, alınan sonuçların değişmediğinden emin olmak için aralıklı olarak kalibre edilir. Ölçülen değer ile standart değer arasında 1 birimden fazla fark olursa temizliği kontrol edilir. Parlaklığı ölçülecek alanda en az 3 okuma alınır. Ölçüm değerleri arasındaki fark 5 parlaklık biriminden az ise değerlerin aritmetik ortalaması alınır. Eğer ölçüm değerleri arasındaki fark 5 parlaklık biriminden fazla ise 3 ölçüm daha yapılır ve uç değerler verilir. Camdan başka bir panel kullanılmışsa üçer üçer birbirine dik iki yönde olmak üzere 6 ölçüm yapılır, aritmetik ortalama ve uç değerler verilir. Bu metotla daha önceden boyanmış yüzeylerin parlaklığı da ölçülebilir. (Yüzeyde pürüz, bombe vs olmamalı ve yüzey düzgün olmalı)

4.5.3 Sertlik Testi

Periyodik deformasyon karşısında yorulma direnci esasına dayalı sertlik testleri arasında en bilineni “Sarkaç Sertliği Testi” veya “Sarkaç Sönümleme Testi” dir. Bu testlerde, vernik filmine küçük fakat periyodik bir kuvvet uygulanarak, filmin kaç döngü sonunda, ya da kaç saniyede yorulmuş kalıcı şekil bozukluğuna (deformasyona) uğradığı belirlenir.

(15*10) cm cam panellere uygulanan vernik formülasyonu pendulum sertlik ölçme cihazı ile sertlik direnci ölçüldü.

4.5.4 TGA Analizi

Sentezlenen polimerlerin termal özelliklerinin incelenmesi için termal taramalar, termal analiz cihazı (TA-SDTQ 600 markalı) ile azot atmosferinde, 1 ile 10 mg arasında örnekler hazırlanarak, 10 °C/dk ısınma hızlarında 25-800 °C tarama aralığında yapıldı.

4.5.5 LOI Analizi

Sentezlenen fosforlu asit ve dioller ticari olarak satılan yanmaz dolgu verniğine fiziksel testler sonucunda belirlenen optimum oranda katkı yapılarak filmleri oluşturuldu ve

LOI analizleri yapıldı. Test Astm 2863-00 ve d2863-08 standartlarına göre yapılmaktadır. FTT (Fire Testing Teknoloji) cihazı kullanılmıştır.

Dolgu verniği içerisine %10 oranında eklenen MD1 iyice dispersiyon edildi ve vernik sertleştiricisi eklenerek (2:1) oranında eklenerek teflon kalıba döküldü, 1 saat oda sıcaklığında ve 5 saat 50 °C olan etüvde bekletilerek film oluşturuldu.

Dolgu verniği içerisine %10 oranında eklenen ESTS1 iyice dispersiyon edildi ve vernik sertleştiricisi eklenerek (2:1) oranında eklenerek teflon kalıba döküldü, 1 saat oda sıcaklığında ve 5 saat 50 °C olan etüvde bekletilerek film oluşturuldu.

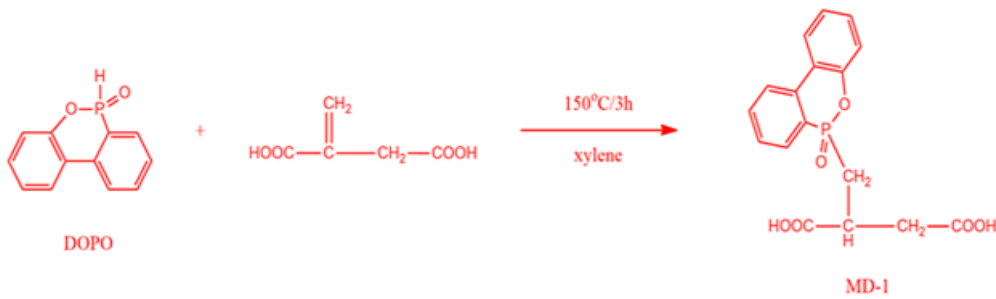
Dolgu verniği içerisine %10 oranında eklenen ESTP1 iyice dispersiyon edildi ve vernik sertleştiricisi eklenerek (2:1) oranında eklenerek teflon kalıba döküldü, 1 saat oda sıcaklığında ve 5 saat 50 °C olan etüvde bekletilerek film oluşturuldu.

DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

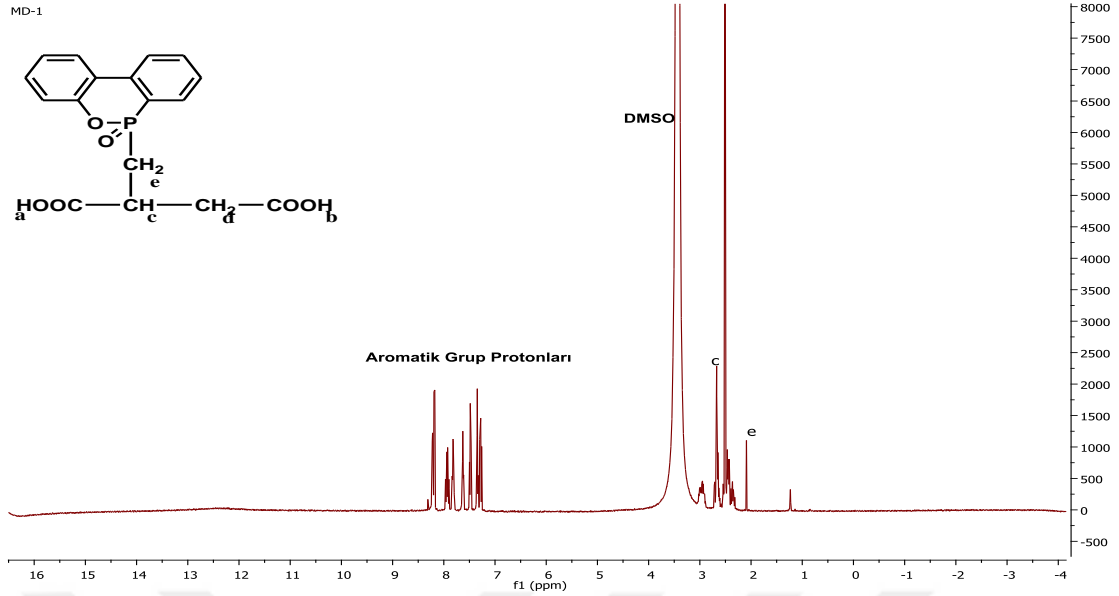
5.1 Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

5.1.1 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonu (Birleşik 1)

Sentez sırasında öncelikle DOPO ile itakonik asitin katılma reaksiyonu sonucu fosfor esaslı asit bir monomer (bileşik1) oluşturulmuştur. Katılma reaksiyonu 3 saatte 150 °C yapıldıktan sonra aseton ile tekrar kristallenme yapılmış ve beyaz kristaller(%80-85) verim ile elde edilmiştir. (Şekil 5.1) Karakterizasyon kapsamında ¹H NMR, ¹³C NMR ve ³¹P NMR analizi yapılmış ve NMR analizi sonucu elde edilen ürünün şekilde gösterildiği gibi olduğu anlaşılmıştır(Şekil 5.2). Örneğin, ¹H NMR spektrogramunda metilen karbon 2,60 ppm de, DOPO ya ait olan aromatik karbonlar 7,2-8,5 ppm aralığında görülmüştür.

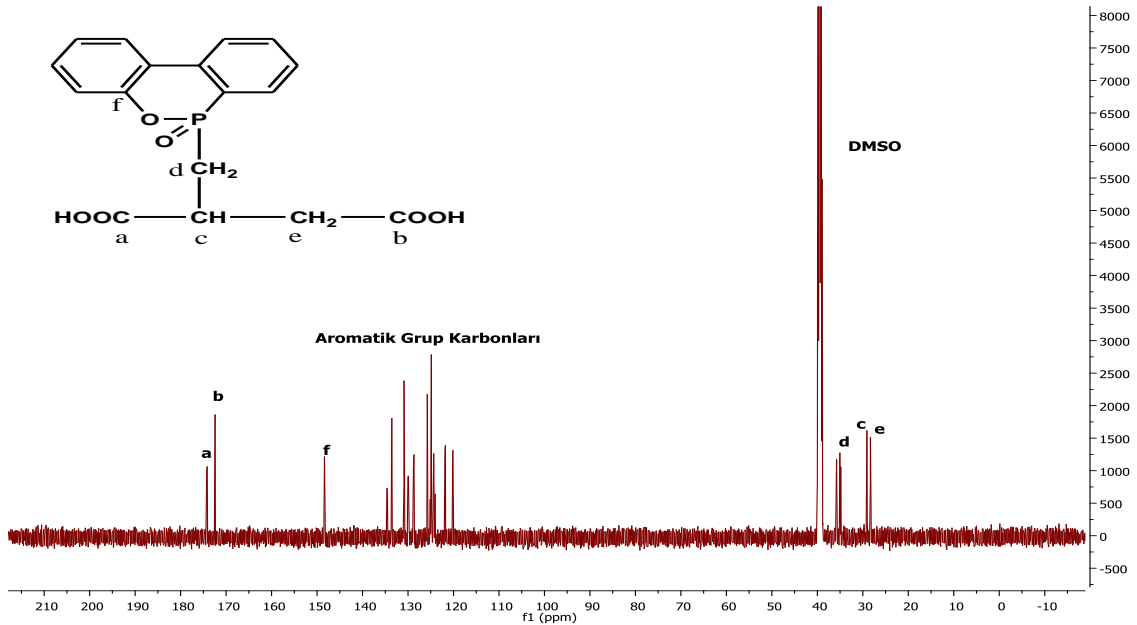


Şekil 5.1 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonu

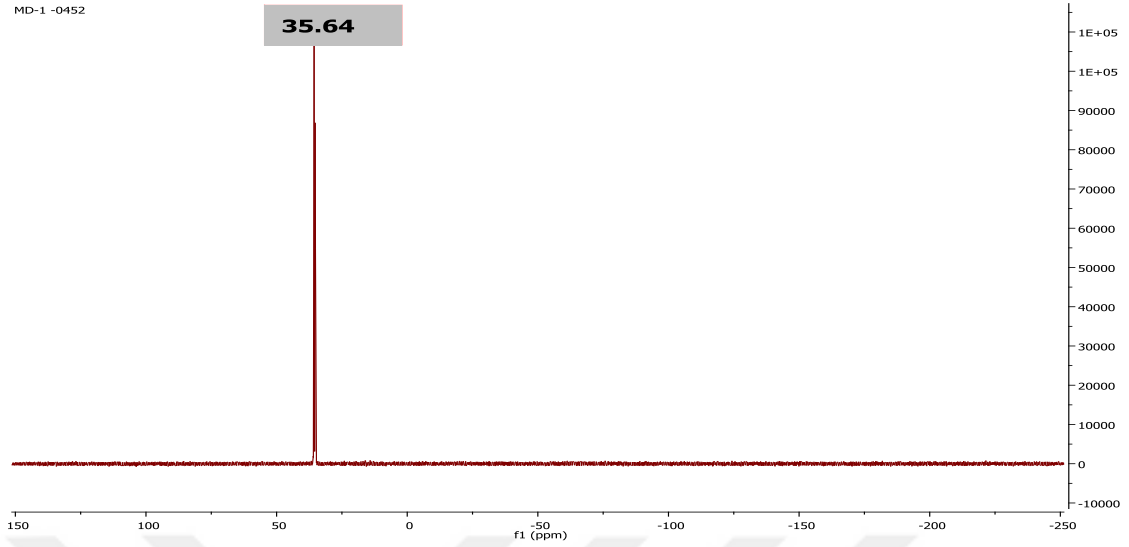


Şekil 5.21 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonunun ^1H NMR spektrumu

^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, itakonik asidin karboksilik grup karbonları 173 ve 175 ppm de, fosfora bağlı metilen 38 ppm de görülmüştür. ^{31}P NMR analizinde 35.64 ppm de tek pik halinde görülmüştür.



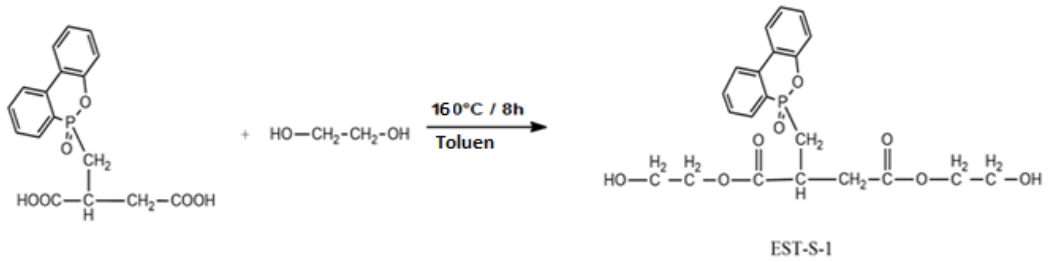
Şekil 5.3 1 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonunun ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.4 1 Itakonik asit, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) reaksiyonunun ^{31}P NMR spektrumu

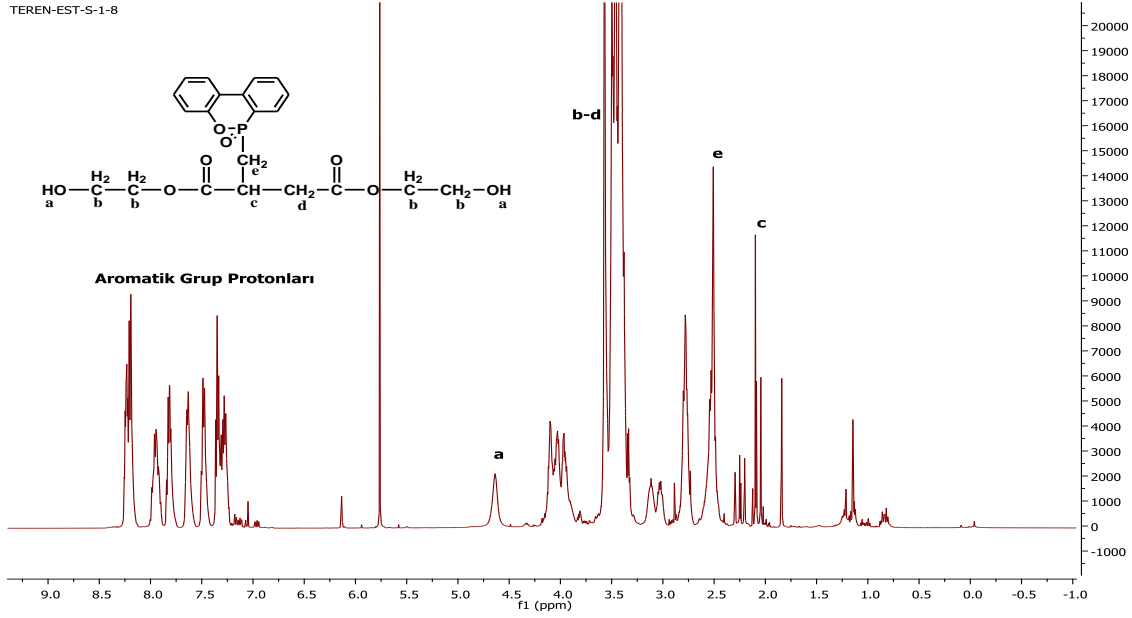
5.1.2 Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi (Birleşik 2)

Fosfor esaslı asit monomeri (MD1) ve etilen glikolün kondenzasyon reaksiyonu ile edilmiştir. Ayrılan küçük molekül su (H_2O)'dur. Reaksiyon FTIR ile takip edilmiştir. MD1' de 1710 cm^{-1} de gözlenen ester piki 8 saat sonunda kaybolmuştur ve sarı renkli viskoz bir sıvı elde edilmiştir. Ürün saflaştırma işlemi DEE:THF(2:1) oranında kullanılarak 5 kez yıkanmıştır.



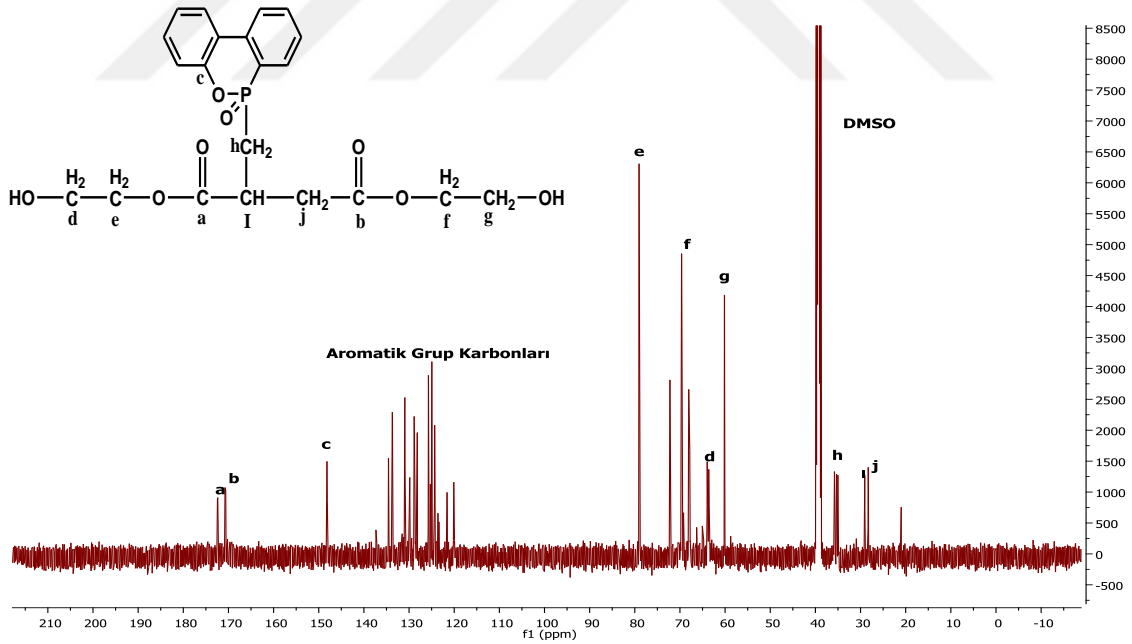
Şekil 5.5 Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi

^1H NMR spektrumunda etilen glikole ait pikler 3,5-4 ppm aralığında gözlenmiştir. DOPO'ya ait pikler MD1 spekturumu ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.



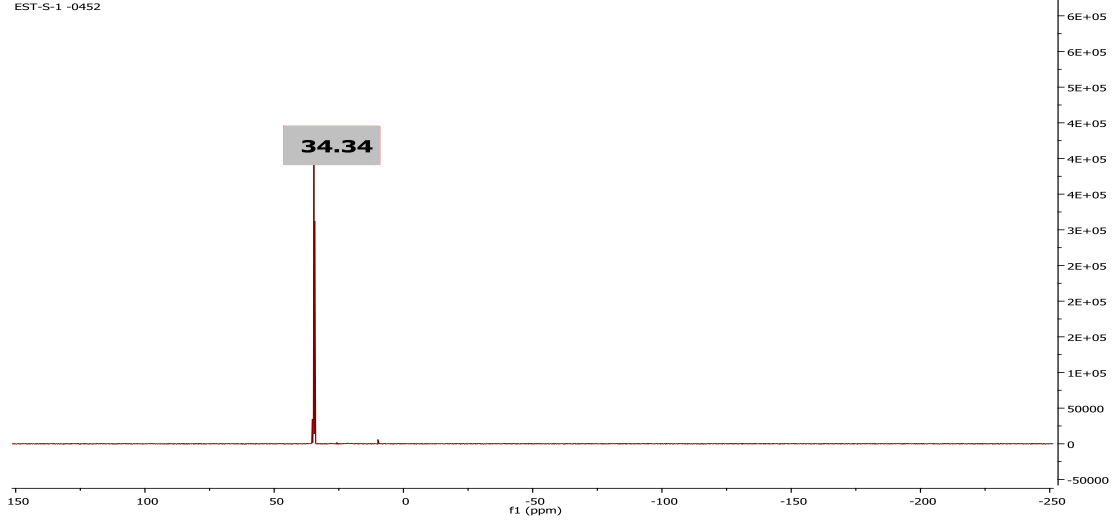
Şekil 5.6 Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi ^1H NMR spektrumu

^{13}C NMR spektrumu MD1'den (diasit fonksiyonlu) ester elde edilmesinde önemli bir tekniktir. İtakonik asitin pikleri 170 ve 172 ppm'de gelirken ESTS1 reaksiyonu sonucunda asit piklerinin kaybolduğuna ve 176 ve 177 ppm' de iki adet yeni pik olduğu görülmüştür.



Şekil 5.7 Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi ^{13}C NMR spektrumu

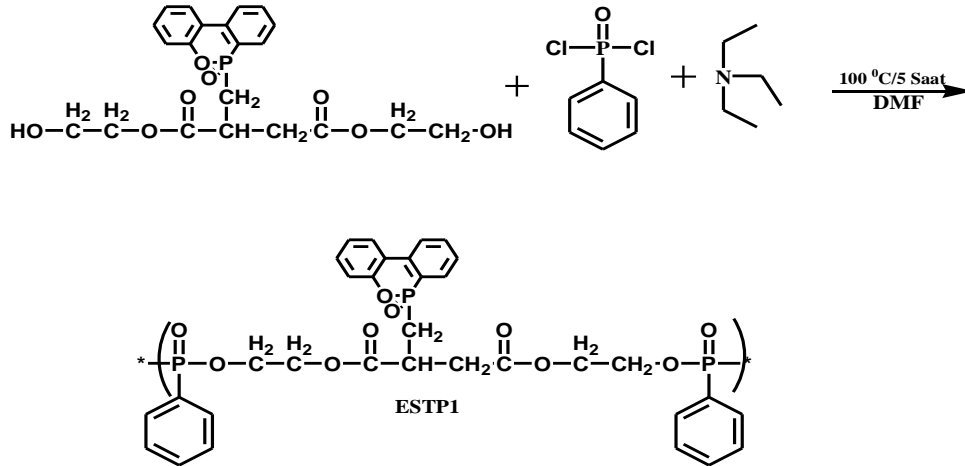
ESTS1'in ^{31}P NMR spektrumu MD1'in fosfor spektrumundan çok az farklı olup 34.34 ppm'de sinyal vermiştir. Etilen glikol ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu DOPO halkasının bozulmadığı ve kararlı kaldığı görülmüştür.



Şekil 5.8 Fosfor Esaslı Diol Monomerinin Sentezi ^{31}P NMR spektrumu

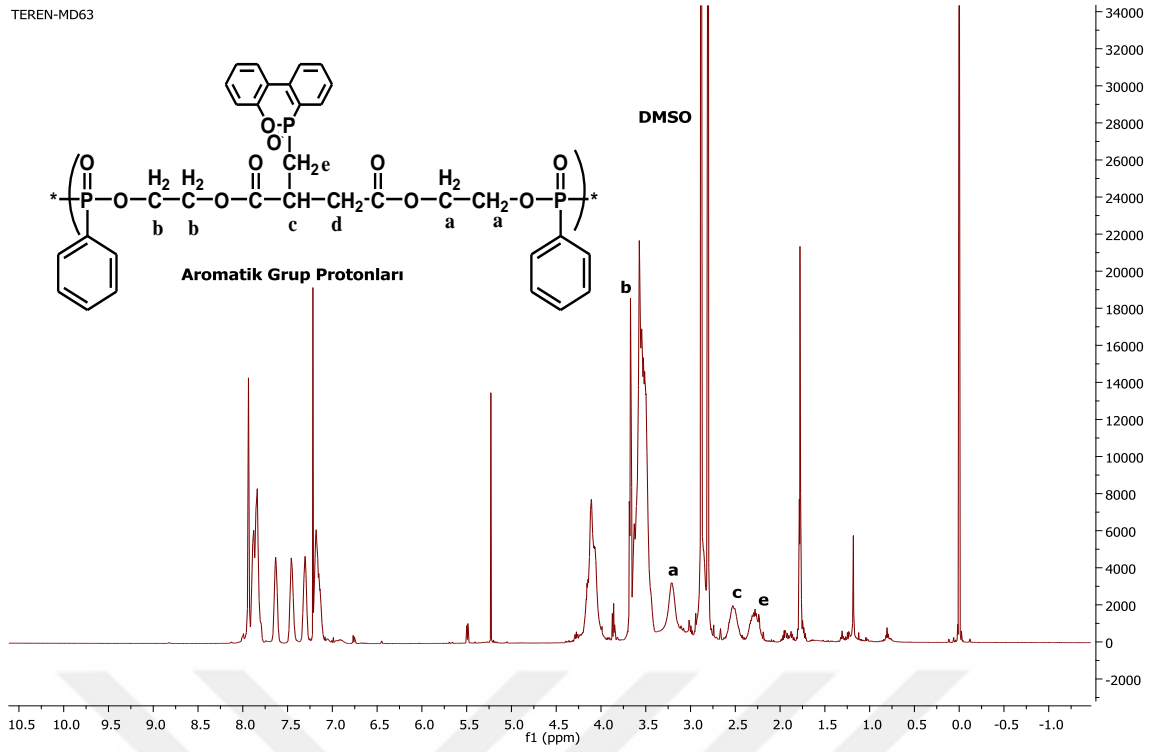
5.1.3 Fosfor Esaslı Oligomer Yapıda Diol Sentezi (Birleşik 3)

Sentez sırasında öncelikle ESTS1 ile DCPD katılma reaksiyonu sonucu fosfor esaslı oligomer yapıda diol (bileşik3) oluşturulmuştur. Reaksiyon öncelikle oda sıcaklığında çalışılmış ancak verimin düşük olmasından dolayı yüksek sıcaklıkta ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) karar verilmiştir. Saflaştırma işlemi yapılarak tuz ve DMF uzaklaştırılmış ve viskoz sarı bir ürün elde edilmiştir. (Şekil 5.9) Karakterizasyon kapsamında ^1H NMR, ^{13}C NMR ve ^{31}P NMR analizi yapılmış ve NMR analizi sonucu elde edilen ürünün şekilde gösterildiği gibi olduğu anlaşılmıştır.



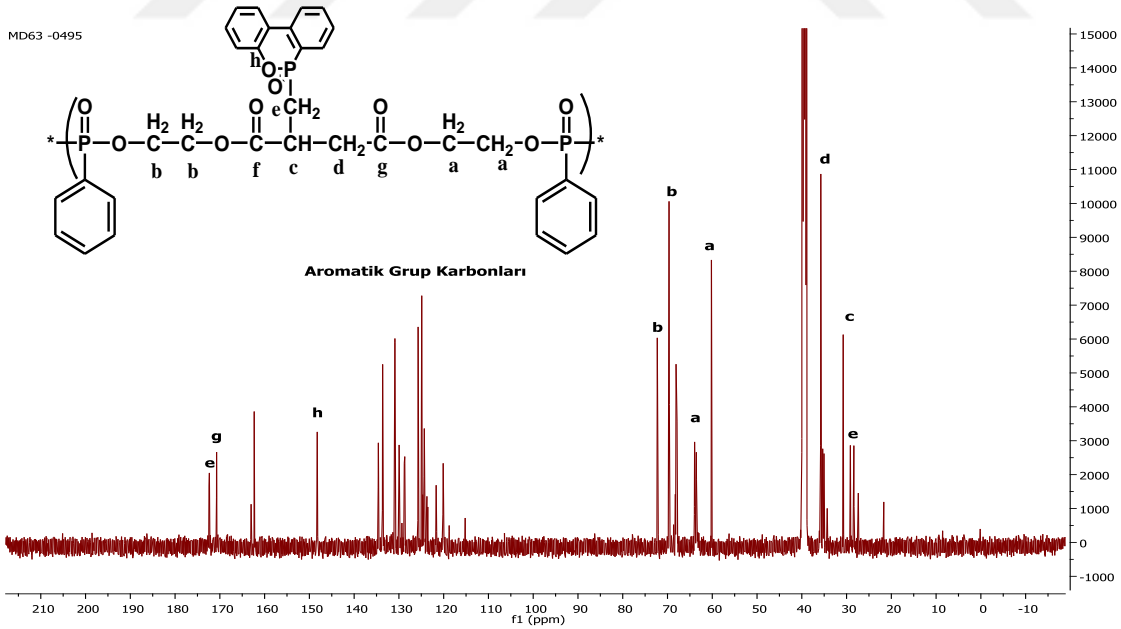
Şekil 5.9 Fosfor Esaslı Oligomer Yapıda Diol Sentezi

^1H NMR aromatik halka protonları 7,5-8 ppm arasında gelmektedir. Etilen gikolden gelen pikler 3,5-4 ppm' de geldiği belirlenmiştir.



Şekil 5.10 Fosfor Esalı Oligomer Yapıda Diol Sentezi ^1H NMR

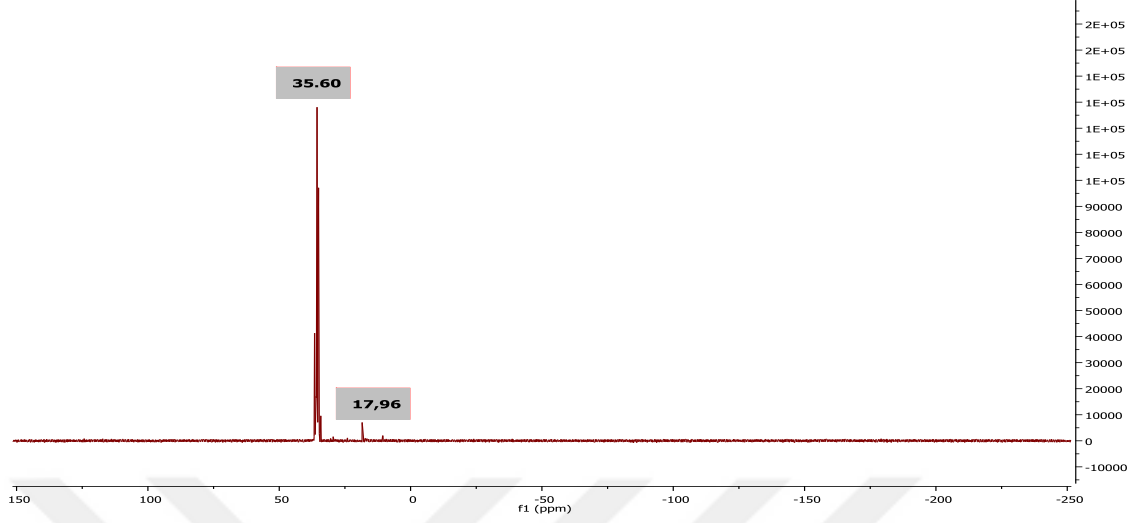
^{13}C NMR incelendiğinde DCPD'den gelen piklerin 120-135 arasında DOPO karbonlarının dışında yeni piklerin meydana geldiği gözlenmiştir. Diğer pikler ESTS1'in karbon NMR ile karşılaştırılıp değerlendirilmiştir.



Şekil 5.11 Fosfor Esalı Oligomer Yapıda Diol Sentezi ^{13}C NMR

Fosfor esaslı oligomer yapıda diol yapısında (ESTP1) iki fosfor bulunması sebebiyle iki fosfor piki görülmektedir. Bunların 35.60 ppm'de gelen DOPO ya ait fosfor piki 17.95

ppm'de gelen DCPD'den gelen fosfor pikidir. ESTP1'in ^{31}P NMR'ından DCPD' in yapıya katıldığını görülmektedir.



Şekil 5.12 Fosfor Esaslı Oligomer Yapıda Diol Sentezi ^{31}P NMR

5.2 Fosfor Esaslı Filmlerin Oluşturulması ve Termo Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Çalışma kapsamında iki komponentli vernik formülasyonu kullanılmıştır. Birinci komponent olan poliester diol esaslı formülasyona belli oranlarda bileşik 1, birleşik 2 ve bileşik 3 eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra 2. komponent olan izosiyanat esaslı formülasyon ile 2:1 oranda karışım sağlanmış ve cama film çekilmiştir.

5.2.1 Sertlik Testi

Sentezlenen fosfor esaslı asit monomeri toz halinde olduğundan ticari olarak satılan poliüretan mat dolgu verniğinin içinde pigment olarak davranmıştır. Standart ile karşılaştırılan örneklerden %5, %10, %15 oranında kullanılan filmlerden %5 oranında olan MD1'in direncinin en fazla olduğu gözlenmiştir. Test EN438-2.25'e göre değerlendirilmiştir ve Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Bileşik1 (MD1) Sertlik Testi Karşılaştırma Çizelgesi

MD1	SERTLİK DİRENCİ	ORTALAMA SERTLİK DİRENCİ
STANDART (POLİÜRETAN MAT DOLGU VERNİK)	99-97	98
%5	91-89	90
%10	92-85	88.5
%15	67-93	80

Fosfor esaslı asitten çıkılarak sentezlenen diolün (ESTS1) sertlik direnci değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Standarda %5 ESTS1 eklendiğinde direnç 99.5, %10 eklendiğinde direnç 158, %15 eklendiğinde direnç 181 gelmiştir. %15 oranında ki ESTS1’in direncinin en fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.2 Bileşik 2 (ESTS1) Sertlik Testi Karşılaştırma Çizelgesi

ESTS1	SERTLİK DİRENCİ	ORTALAMA SERTLİK DİRENCİ
STANDART (POLİÜRETAN MAT DOLGU VERNİK)	87-93	90
%5	99-100	99.5
%10	155-161	158
%15	181-183	182

Fosfor oranı arttırılmış oligomer poliüretan mat dolgu vernik içinde kullanılmış, en fazla sertlik direnci gösteren konsantrasyonu %15 olan üründe sağlanmıştır.

Çizelge 5.3 Bileşik 3 (ESTP1) Sertlik Testi Karşılaştırma Çizelgesi

ESTP1	SERTLİK DİRENCİ	ORTALAMA SERTLİK DİRENCİ
STANDART (POLİÜRETAN MAT DOLGU VERNİK)	98-97	97.5
%5	101-103	102
%10	94-93	93.5
%15	148-140	144

5.2.2 Parlaklık Testi

Ticari olarak satılan mat dolgu verniğinin içine farklı oranlarda konulup dispersiyon yapılan MD1 pigment gibi davranıp parlaklık değerlerini 13.95'ten 7.85' e düşürmüştür. Parlaklık değeri Çizelge 5.4'de halinde verilmiştir. Parlaklık testi ASTM D 523'e göre değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.4 Bileşik 1 (MD1) Parlaklık Testi Karşılaştırma Çizelgesi

MD1	PARLAKLIK TESTİ	ORTALAMA PARLAKLIK DEĞERİ
STANDART (POLİÜRETAN MAT DOLGU VERNİK)	20.2-22.5	21.35
%5	14.2-13.7	13.95
%10	9.9-8.9	9.4
%15	8.8-6.9	7.85

Ticari olarak satılan mat dolgu verniğinin içine farklı oranlarda konulup dispersiyon yapılan ESTS1 reçine gibi davranıp parlaklık değerlerini 27.4'ten 33.05'e yükseltmiştir. Parlaklık değeri Çizelge 5.5'de halinde verilmiştir. Parlaklık testi ASTM D 523'e göre değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.5 Bileşik 2 (ESTS1) Parlaklık Testi Karşılaştırma Çizelgesi

ESTS1	PARLAKLIK TESTİ	ORTALAMA PARLAKLIK DEĞERİ
STANDART (POLİÜRETAN MAT DOLGU VERNİK)	20.8-23.9	22.35
%5	25.9-28.9	27.4
%10	26.2-30.5	28.35
%15	29.6-36.5	33.05

Ticari olarak satılan mat dolgu verniğinin içine farklı oranlarda konulup dispersiyon yapılan ESTP1 reçine gibi davranıp parlaklık değerini 27.6'dan 33.2'ye yükseltmiştir. Parlaklık değeri Çizelge 5.6'da halinde verilmiştir. Parlaklık testi ASTM D 523'e göre değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.6 Bileşik 3 (ESTP1) Parlaklık Testi Karşılaştırma Çizelgesi

ESTP1	PARLAKLIK TESTİ	ORTALAMA PARLAKLIK DEĞERİ
STANDART (POLİÜRETAN MAT DOLGU VERNİK)	24-20.8	22.40
%5	26.6-28.6	27.6
%10	34.8-28.8	31.8
%15	34.7-31.7	33.2

5.2.3 Yapışma Testi

Çizelge 5.7 Yapışma Testi Çizelgesi

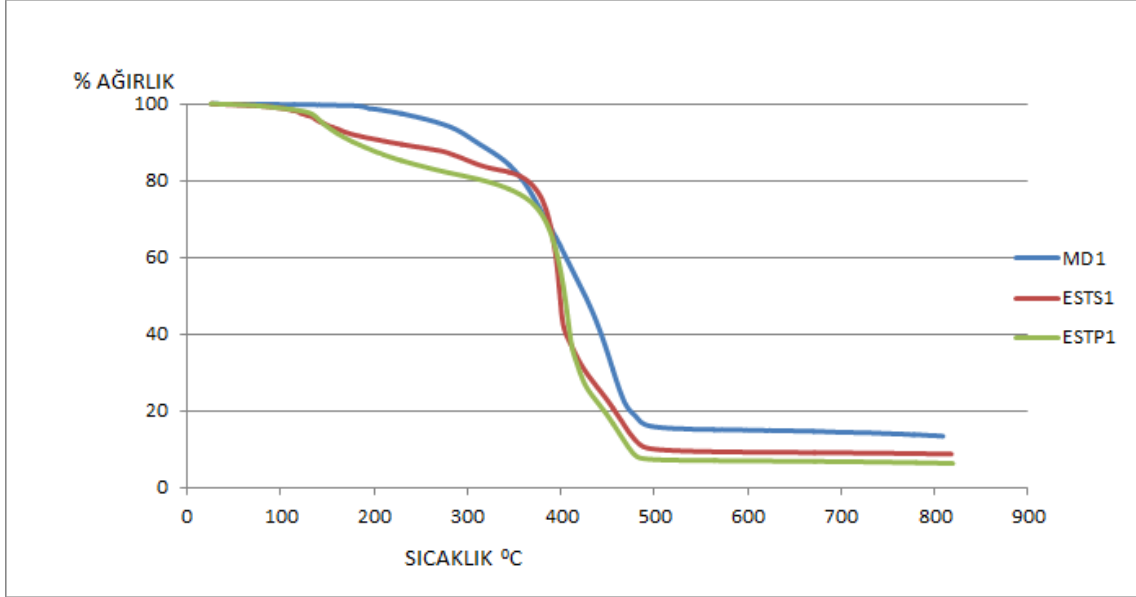
MD1	YAPIŞMA TESTİ	ESTS1	YAPIŞMA TESTİ	ESTP1	YAPIŞMA TESTİ
STANDART (POLİÜRETAN MAT DOLGU VERNİK)	SINIF 1	STANDART	SINIF 1	STANDART	SINIF 1
%5	SINIF 0	%5	SINIF 1	%5	CLASS 2
%10	SINIF 1	%10	SINIF 0	%10	CLASS 2-3
%15	SINIF 2	%15	SINIF 2	%15	CLASS 0

Yapışma testi ASTM D 1211'e göre değerlendirilmiştir. %5 oranındaki MD1, %10 oranında kullanılan ESTS1 ve %15 oranında ki ESTP1 sınıf 0 çıkarak standarda göre daha dayanıklı çıkmıştır. Yapışma değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

5.2.4 TGA Analizi

TGA analizleri azot atmosferi altında, 0-800 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Sonuç; Şekil 5.13'de görülmektedir. Oksijen atmosferi altında yapılan TGA çalışmalarında bozunma MD1 monomeri için yaklaşık olarak 250 °C de başlamaktadır ve %13 karbon atığı bırakmıştır. ESTP1 ve ESTS1 oligomeri için yaklaşık 145 °C'dir ve sırasıyla karbon atığı miktarları %6 ve %8'dir. Termal dayanımı en yüksek olan MD1, daha sonra ESTS1 ve ESTP1 oligomeri gelmektedir. Bunun sebebini şu şekilde açıklamak mümkündür; MD1'de bulunan fosfor karbon (-P-C-) bağlarının karbon karbon (-C-C-) bağı kadar kuvvetli olmasıdır ESTS1'de ise fosfor oksijen bağı bulunmasına rağmen yapıda bulunan ester bağları hızlı kırılmaya uğramıştır. ESTP1'de ise fosfor karbon bağlarına nazaran fosfor oksijen bağlarının fazla olması ve fosfor oksijen bağlarının termal dayanımının düşük olması ester bağlarından daha hızlı kırılmaya

uğramasına sebep olup ESTP1'in en düşük termal kararlılığa sahip olmasına neden olmuştur.



Şekil 5.13 Azot ortamında MD1(Asit monomeri), ESTS1(Fosfor Esaslı Diol), ESTP1(Fosfor esaslı Oligomer) TGA grafikleri karşılaştırması

5.2.5 LOI Analizi

LOI, bir malzemenin yanması için ortamda bulunması gereken hava karışımındaki oksijen yüzdesidir. Bu değer yükseldikçe malzemenin yanıcılığı düşer. LOI değeri 21'in altında ise risklidir, 27-28 ise iyi bir yanma özelliğine sahiptir. LOI ölçümleri ASTM D-2863-00 VE ASTM D2863-08' e göre yapılmıştır.

LOI ölçümlerinden önce oligomerler ticari olarak satılan poliüretan dolgu verniğine katkı olarak eklenerek LOI için hazırlanan kalıplara dökülmüş, formülün ihtiva ettiği çözücü vakum etüvü altında uçurulması sonucu ince film elde edilmiştir. LOI değerleri ortalama 25 olup 28'in altında çıktığı gözlenmiştir. Çözücü olarak DMF, Bütil Asetat, Toluen kullanılmış olup bu çözücülerin tam uzaklaştırılmamış olmasından ve vernik sisteminin çift(2K) komponentli olmasından dolayı sertleştirici oranının iyi ayarlanamamış olmasından kaynaklandığı öngörülmektedir.

Örnek hazırlarken daha yüksek konsantrasyonda polimer solüsyonu hazırlanması ve kalın film oluşturma çalışmaları devam etmektedir. LOI sonuçlarının tekrar değerlendirilmesi bu kapsamda yapılması planlanmaktadır.

Çizelge 5.8 Yapılan LOİ analizleri

Polimer matriksi	Film oluşturma koşulları	LOİ test sonucu
20 gram poliüretan(Geç marka hidroksi fonksiyonel alkid reçine) /10 gram sertleştirici(Alifatik/Aromatik diizosiyanat sertleştirici)/% 10 Fosfor esaslı asit monomeri	Teflon kalıba dökülerek 50 °C de bir gece bekletildi	24.8<28
20 gram poliüretan(Geç marka hidroksi fonksiyonel alkid reçine) /10 gram sertleştirici(Alifatik/Aromatik diizosiyanat sertleştirici)/% 10 Fosfor esaslı diol momomeri	Teflon kalıba dökülerek 50 °C de bir gece bekletildi	24.5<28
20 gram poliüretan(Geç marka hidroksi fonksiyonel alkid reçine) /10 gram sertleştirici(Alifatik/Aromatik diizosiyanat sertleştirici)/% 10 Fosfor esaslı oligomer	Teflon kalıba dökülerek 50 °C de bir gece bekletildi	23.9<28

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, başlangıç kimyasalı olan DOPO' dan yola çıkılarak ilk olarak fosfor esaslı monomer sentezlenmiştir, ikinci aşamada etilen glikol ile asit monomeri diol çevrilmiş ve son basamakta zincir uzatıcı ajan ve fosfor içeren DCPD kimyasalı kullanılmış ve oligomer sentezlenmiştir. Sentezlenen monomer, diol ve oligomerin alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. LOI sonuçları ortalama olarak 25 çıkmıştır, normal koşullarda iyi bir alev geciktirici özelliğe sahiptir.

TGA analizleri sonucuna göre bu polimerlerin 450 °C sıcaklıkta yaklaşık %35 inin bozunmadan kaldığı gözlemlenmiştir. Özellikle fosfor esaslı asit monomerinin, fosfor esaslı diol ve oligomere oranla ısıl kararlılığının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Günümüzde kullanılan halojen bazlı alev geciktiricilerin kullanımı kısıtlanmakta ve yasaklanmaktadır. Önümüzdeki yıllarda tamamen yasaklanacağı öngörülmektedir. Yasaklanan alev geciktiricilere en önemli alternatif olarak çevre dostu, kendiliğinden yanmazlık özelliğine sahip, zamanla çökme ve salınım yapmayan fosfor esaslı alev geciktiriciler görülmektedir. Bu kapsamda bu tez çalışmasında fosfor içerikli polimerler sentezlenmiş ve alev geciktirici başka bir katkı koymadan polimerlerin kendiliğinden yanmaz özellik kazandığı görülmüştür.

Bu polimerlerin; koltuk, perde, elektronik eşya, kablo yapımı gibi alanlarda kullanılan polimerlerde katkı olarak kullanılabileceği gibi uygulama alanına göre katma değeri yüksek kompozit malzemelerin geliştirilmesinde de kullanılabileceği öngörülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Soloway, A. H., Tjarks, W., Barnum, A., Rong, F. G., Barth, R. F., Codagni, I. M. ve Wilson, J. G. (1998). *Chem Revs* 98: 1515.
- [2] Lu, S.Y. ve Hamerton, I., (2002). *Prog. Polym. Sci.*, 27: 1661-1712.
- [3] Green, J., (1992). "A review of phosphorus-containing flame retardants", *Fire Sci.*, 10: 470-487.
- [4] Aaronson, A.M. ve Bright, D.A., (1996). "Oligomeric phosphate esters as flame retardants", *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 110: 83-86.
- [5] Weil, E.D., Levchik, S.V., Ravey, M. ve Zhu, W.M., (1999). "A survey of recent progress in phosphorus-based flame retardants and some mode of action studies", *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 146: 17-20.
- [6] Woodward, G., Harris, C. ve Manku, J., (1999). "Design of new organophosphorus flame retardants", *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 146: 25-28.
- [7] Mouritz, A.P. ve Gibson, A.G. (2006). "Fire Properties of Polymer Composite Materials", Springer: Dordrecht, the Netherlands, 266-269.
- [8] Laoutid, L., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M. ve Dubois, P., (2009). "New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites", *Mater. Sci. Eng. R*, 63: 100-125.
- [9] Chen, L. ve Wang, Y-Z., (2010). "Aryl Polyphosphonates: Useful Halogen-Free Flame Retardants for Polymers", *Materials*, 3: 4746-4760.
- [10] Maiti, S., Banerjee, S. ve Palit, S.K., (1993). "Phosphorus-containing polymers", *Prog. Polym. Sci.*, 18: 227-261.
- [11] Ryu, B-Y, Moon, S., Kosif, I., Ranganathan, T., Farris, R.J. ve Emrick, T., (2009). *Polymer*, 50: 767-774.
- [12] Moon, S., Ku, B., Emrick, T., Coughlin, E.B. ve Farris, R.J., (2009). *Journal of Applied Polymer Science*, 111: 301-307.
- [13] Ranganathan, T., Ku, B-C, Zilberman, J., Beaulieu, M., Farris, R.J., Coughlin, E.B. ve Emrick, T., (2007). *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 45: 4573-4380
- [14] Ranganathan, T., Zilberman, J., Farris, R.J., Coughlin, E.B. ve Emrick, T., (2006). *Macromolecules*, 39: 5974-5975.

- [15] Emrick, T., Ranganathan, T., Coughlin, E.B., Farris, R.J. ve Zilberman, J., (2011). “Deoxybenzoin based antflammable polyphosphonates and poly(arylate-phosphonate) copolymer compounds, compositions and related methods of use”, U.S. Patent 7,863,400 January 4.
- [16] Stackman, R.W., (1982).” Phosphorus-based additives for flame retardant polyester. 2. Polymeric phosphorus esters”, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21: 332-336.
- [17] Balabanovich, A.I., (2003). “Engelmann, J. Fire retardant and charring effect of poly(sulfonyldiphenylene phenylphosphonate) in poly(butylene terephthalate)”, Polym. Degrad. Stab., 79: 85-92.
- [18] Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., (2006). 21 (1).
- [19] Market study flame retardants, <http://www.ceresana.com/en/market-studies/additives/flame-retardants>, 26 Mayıs 2016.
- [20] Tüyak Yangın ve Güvenlik Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı (2011).
- [21] Tektaş, E. ve Mergen, A., (2003). Zinc Borate Production Feasibility Report, Etibank.
- [22] Alev Geciktiricilerin Dünya Pazarı, <https://www.ihs.com/products/chemical-flame-retardants-scup.html>, 11 Mart 2013.
- [23] Dünya Çapında Alev Geciktirici Kimyasal Tüketimi ve Tahminleri, www.bccresearch.com/, 11 Mart 2013.
- [24] Bolger, R., (1996). Ind. Minerals, 340.
- [25] Kılınç, M., (2009). Boron Bazlı Katkı Maddelerinin Üretimi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Pet Bazlı Kompozitlerdeki Etkileri, Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [26] Çinkoborat kullanım alanları, <http://www.etimaden.gov.tr/alev-geciktiriciler-82s.htm>, 11 Mart 2013.
- [27] Borofosfatlar, <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html#5.8.14>, 11 Mart 2013.
- [28] Troitzsch, J., (1990). International Plastics Flammability Handbook Second Edition, Hanser Publishing, New York.
- [29] Hilado, C. L., (1982). Flammability Handbook for Plastics, Third Edition, Technomic Publication, Westport, CT.
- [30] Lji, M. ve Serizawa, S., (1998). Polym. Adv. Technol., 9.
- [31] Günsal, Ç., (2007). Tekstil Malzemelerine Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [32] Horacek, H. ve Grabner, R., (1996).. Polym. Degrad. Stab., 54.
- [33] Allen, C. W., (1994). Trends in Polymer Science, 2.
- [34] Armstrong, A. F. ve Valliant, J.F., (2007). Dalton Transactions-The international journal for inorganic, organometallic and bioinorganic chemistry -Dalton Trans. (Perspectives), 4240-4251.
- [35] Carborane, <http://www.lookchem.com/o-Carborane>, 11 Mart 2013.

- [36] Lu, S.Y. ve Hamerton, L., (2002). Prog. Polym. Sci. 27: 1661.
- [37] Colquhoun, H.M., Herbertson, P.L. ve Wade, K., (1996). J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 34: 2521 (1996)
- [38] Colquhoun, H.M., Lewis, D.F., Herbertson P.L. ve Wade, K., (1997). Polymer, 38, 45399.
- [39] Son, D. ve Keller, T.M., (1995). J Polym Sci, Polym Chem, 33 (17): 2969.
- [40] Keller T.M. ve Son D.Y., (1998). Belnding studies of poly(siloxane acetylene) and poly(carborane siloxane acetylene). In: Serio MA, Gruen DM, Malhotra R, editors. Synthesis and characterisation of advanced materials. ACS symposium series 681. Washington: ACS, 248–58.
- [41] Packirisamy, S., Schwam, D. ve Litt, M.H., (1995). J Mater Sci, 30(2):308.
- [42] Gladkova, E.A. ve Petrus, V., (1995). J., Macromol Chem Phys, 196(2):593.
- [43] Sergeev, V.A., Salazkin, S.N., Bekasova, N.I. ve Surikova, M.A., (1993). Polym Sci USSR, Ser B, 35(5):717.
- [44] Fox, M.A. ve Wade, K., (2002). J. Mater. Chem., 12: 1301.
- [45] Gao, J., Liu, Y. ve Yang, L., (1999). Polym. Degrad. Stab., 63: 19.
- [46] Gao, J. ve Liu, Y., (2000). Appl. Polym. Sci., 76: 1054.
- [47] Gao, J., Liu, Y. ve Wang, F., (2001). Eur. Polym. J., 37: 207.
- [48] Gao, J., Liu, Y. ve Xia, L., (2004). Polym. Degrad. Stab., 83: 71.
- [49] Martin, C., Ronda J.C. ve Cadiz, V., (2006) Polym. Degrad. Stab. 91: 747.
- [50] Martin, C., Ronda J. C., ve Cadiz, V., (2006). J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 44: 1701.
- [51] Martin, C., Hunt, B. J., Ebdon, J. R., Ronda, J. C. ve Cadiz, V., (2005). J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 43: 6419.
- [52] Nielsen, D.R. ve McEwen, W. E., (1957). J. Am. Chem. Soc., 44: 3081.
- [53] Morgan, A.B., Jurs, J. L. ve Tour, M., (2000). J. Apply. Polym. Sci., 76: 1257.
- [54] Alaa S., Abdul, E.A., Charles, E., Carraher, Jr., Charles, U., Pittman, Jr. ve Zeldin, M., Boron Containing Polymers, Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Vol. 8, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey.
- [55] Chen, L. ve Wang, Y.Z., (2010). “Aryl Polyphosphonates: Useful Halogen-Free Flame Retardants for Polymers”, Materials, 3: 4746-4760.
- [56] Phosphonate based compound and flameproof thermoplastic resin composition including the same US 8329792 B2, www.google.com.ar/patents/US8329792, 11 Mart 2013.
- [57] Alev geciktiriciler, <http://www.flameretardants-online.com>, 11 Mart 2013.
- [58] Yanmazlık testi, http://www.ul.com/global/eng/pages/offerings/industries/chemicals/plastics/testin_g/flame, 11 Mart 2013.
- [59] Yanmazlık testi, <http://www.ulffc.com/en/solutions/test-methods/combustion-fire/flammability-ul-94-v.html>, 11 Mart 2013.

- [60] Yanmazlık testi, <http://www.astm.org/Standards> , 11 Mart 2013.
- [61] Yanmazlık testi, <http://www.ul TTC.com/en/solutions/test-methods/combustion-fire/flammability-ul-94-hb.html> , 11 Mart 2013.
- [62] Yanmazlık testi, <http://www.ul TTC.com/en/solutions/test-methods/combustion-fire/flammability-ul-94-5-v.html>, 11 Mart 2013.
- [63] Yanmazlık testi, <http://www.ul TTC.com/en/solutions/test-methods/combustion-fire/loi.html>, 11 Mart 2013.
- [64] Sipahiođlu, B.M., (2012). Nanokatki Malzemeleri ve Farklı Geleneksel Alev Geciktiricilerin Polistirenin Alevlenme Davranışına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliđi, Ankara.
- [65] Suzanne M., Delichatsios M.M. ve Zhang, J., (2011). Prediction of the Limiting Oxygen Index Using Simple Flame Extinction Theory and Material Properties Obtained from Bench Scale Measurements. Fire Safety Science 10: 375-387.
- [66] Materials Science and Engineering: R: Reports - University of Florida, Gainesville, FL, USA, pdfioo.org/k-18388778.html, 11 Mart 2013.
- [67] Lomakin, S.M. ve Zaikov, G.E., (2003). Modern Polymer Flame Retardancy.
- [68] Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M. ve Dubois P., (2009). "New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites", Materials Science and Engineering
- [69] TGAdüzeneđi, <http://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/572/572bk15/572BK15.html>, 11 Mart 2013.
- [70] Tektaş, E. ve Mergen, A., (2003). Zinc Borate Production Feasibility Report, Etibank.
- [71] Alev Geciktiricilerin Dünya Pazarı, <https://www.ihs.com/products/chemical-flame-retardants-scup.html>, 11 Mart 2013.
- [72] <http://www.buildmagazine.org.nz/articles/show/wall-and-ceiling-linings-reaction-to-fire/>
- [73] Chen Zhang^{a,b}, Jun Yi Huang^{a,c}, Shu Mei Liu^{a*} and Jian Qing Zhao^a, (2011). 'The synthesis and properties of a reactive flame-retardant unsaturated polyester resin from a phosphorus-containing diacid' Polym. Adv. Technol. , 22 1768–1777

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Melek DEDE
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.01.1988 ARDAHAN
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :mdede@kayalarkimya.com.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Marmara Üniversitesi	2013
Lise	Fen-Matematik	Ümraniye Lisesi (Y.D.A)	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016	Kayalar Kimya	Proje Koordinatörü

YAYINLARI

Bildiri

1.Synthesisof reactive phosphorus flame retardant and its application to polyurethane formulation-2nd European Conference on Smart İnorganic Polymers UPPSALA/SWEDEN

