

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AĞAÇ BAZLI PANEL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN
POLİMERLERİN YANGIN DAYANIM ÖZELLİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

YUSUF ÇEKİÇ

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

OCAK 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AĞAÇ BAZLI PANEL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN
POLİMERLERİN YANGIN DAYANIM
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YUSUF ÇEKİÇ

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

OCAK 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**IMPROVEMENT OF FIRE RESISTANCE PROPERTIES
OF POLYMERS USED IN WOOD-BASED PANEL
INDUSTRY**

YUSUF ÇEKİÇ

**A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

ADVISOR: PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

JANUARY 2025

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 29/07/2024 tarih ve 2024/42 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/01/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yusuf ÇEKİÇ'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR

ÜYE : Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE : Prof. Dr. Tarık EREN

ÜYE : Doç. Dr. Ümüt KADİROĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



Aileme
ve
biricik eşime

ÖZET

Ağaç bazlı panel endüstrisinde, üre-formaldehit ve melamin formaldehit reçineleri çok kullanılmakla birlikte bu polimerlerin yangına dayanım özelliklerinin geliştirilmesi hem çevresel hem de teknolojik açıdan oldukça önemlidir. Bu nedenle üre-formaldehit reçinesi ile orta yoğunluklu lifli levhalar (MDF) üretilirken liflerin içerisine belli oranlarda yangına dayanıklı kimyasallar eklenmektedir. Gün geçtikçe ilerleyen teknoloji ve iyileşen standartlar yangın dayanımı için daha etkin kimyasalların geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu çalışmada üre formaldehit ve melamin formaldehit reçinelerinin yangın dayanımını iyileştirmek için yeni kimyasallar ve formülasyonların geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Melamin-formaldehit (MF) reçinelerin yanma davranışlarını geliştirmek için, benzoguanamin (BG) ile modifiye edilmiş ve MF-BG reçineler elde edilmiştir. Elde edilen MF-BG reçinelerin yapıları Fourier transform infrared (FTIR), ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. MF-BG reçinesi ile emprenye edilen kağıtların alev geciktirici özellikleri ve termal bozunma davranışları incelenmiş ve standart MF reçinesi ile emprenye edilenlerle karşılaştırılmıştır. Özellikle, optimize edilmiş MF-BG ile muamele edilmiş kâğıt, %30'u aşan bir limit oksijen indeksi (LOI) değeri sergilemiş ve konik kalorimetre kullanılarak yapılan analizler sonucunda standart MF ile emprenye edilmiş kağıtlara kıyasla ısı salınım oranı (P-HRR), toplam ısı salınımı (THR), duman üretim oranı (SPR) ve toplam duman üretimi (TSP) gibi parametrelerde kayda değer bir düşüş gözlenmiştir. Konik kalorimetre deneylerinin ardından kalan kömürün taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizinden elde edilen bulgular, optimize MF-BG ile muamele edilmiş kağıdın daha yoğun ve daha verimli bir kömür oluşumu sergilediği gözlenmiştir. Oluşan bu kömür tabakasının, yanma yan ürünleri emisyonunu sınırlayarak alevin yayılmasını engellediği değerlendirilmiştir. Bu çalışma, MF reçinesinde bir sınıra kadar BG katkısı kullanarak daha iyi alev geciktirme özelliğine sahip düşük basınçlı laminantlar için uygulanabilir bir yöntem sunmaktadır.

Üre formaldehit reçinelerin alev geciktirici özelliklerini geliştirmek için alev geciktirici özelliği ile bilinen fosfazen bileşiklerinin türevi olan hekza (4-formil fenoksi) siklotrifosfazen (HAPCP) ve hekza (4-amino fenoksi) siklotrifosfazen (HACP) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları Fourier transform infrared (FTIR), ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR ve MALDI teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin (HAPCP, HACP) termal davranışları TGA ve DSC teknikleriyle incelendikten sonra UF reçinesi ile tutkallanmış ağaç liflerinin içerisine ağırlıkça %3, 5 ve 7 oranlarında eklenerek MDF levhalar üretilmiştir. Elde edilen MDF'lerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiş, hem HAPCP hem de HACP ilave edilerek hazırlanan MDF levhalarda standart MDF'ye göre çekme direnci ve formaldehit emisyon değerlerinde iyileşme gözlemlenmiştir. Ayrıca levhaların yüzey özellikleri (SEM) ve termal davranışları (DSC, TGA) incelenmiştir. MDF'lerin yangına dayanım özellikleri konik kalorimetre kullanılarak incelenmiştir. Aldehit ve amin fonksiyonlu fosfazenlerin MDF yapısına eklenmesiyle ısı salınım oranı (HRR), toplam ısı salınımı (THR), duman üretim oranı (SPR) ve toplam duman üretimi (TSP) gibi özellikleri iyileştirdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Alev Geciktiricilik, Düşük Basınçlı Laminantlar, Melamin Formaldehit, Benzoguanamin, Fosfazen, MDF

ABSTRACT

In the wood-based panel industry, although urea-formaldehyde (UF) and melamine-formaldehyde (MF) resins are extensively used, enhancing the fire resistance properties of these polymers is of significant importance from both an environmental and technological perspective. Therefore, during the production of medium-density fiberboard (MDF) using urea-formaldehyde resin, fire-retardant chemicals are incorporated into the fibers at specific ratios. With advancing technology and improving standards, the development of more efficient chemicals for fire resistance is becoming increasingly necessary. This study aims to develop new chemicals and formulations to improve the fire resistance of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins.

To improve the combustion behavior of melamine-formaldehyde (MF) resins, MF-BG resins modified with benzoguanamine (BG) were synthesized. The structures of the obtained MF-BG resins were analyzed using Fourier transform infrared (FTIR), ^1H -NMR, and ^{13}C -NMR spectroscopy techniques. The flame-retardant properties and thermal degradation behavior of papers impregnated with MF-BG resin were investigated and compared to those impregnated with standard MF resin. Specifically, paper treated with optimized MF-BG exhibited a limit oxygen index (LOI) value exceeding 30%. Cone calorimeter analysis revealed a significant reduction in parameters such as peak heat release rate (P-HRR), total heat release (THR), smoke production rate (SPR), and total smoke production (TSP) compared to papers impregnated with standard MF resin. Scanning electron microscopy (SEM) analysis of the remaining char after the cone calorimeter tests revealed that the paper treated with optimized MF-BG exhibited a denser and more efficient char formation. It was concluded that this char layer helps limit the emission of combustion by-products, thus preventing the spread of flames. This study presents a viable method for improving flame retardancy in low-pressure laminates by incorporating BG additives into MF resin up to a certain limit.

To enhance the flame-retardant properties of urea-formaldehyde resins, derivatives of phosphazene compounds known for their flame-retardant properties, namely hexa (4-formylphenoxy) cyclotriphosphazene (HAPCP) and hexa (4-amino phenoxy) cyclotriphosphazene (HACP), were synthesized. The structures of the synthesized compounds were characterized using Fourier transform infrared (FTIR), ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, and MALDI techniques. After investigating the thermal behaviors of these synthesized compounds (HAPCP, HACP) using TGA and DSC techniques, they were added in weight percentages of 3%, 5%, and 7% to the wood fibers bonded with UF resin to produce MDF boards. The physical and mechanical properties of the resulting MDFs were examined, and improvements in tensile strength and formaldehyde emission values were observed in MDF boards prepared with both HAPCP and HACP compared to standard MDF. Additionally, the surface properties of the boards (SEM) and thermal behaviors (DSC, TGA) were studied. The fire resistance properties of the MDFs were investigated using a cone calorimeter. It was observed that adding aldehyde and amine-functional phosphazenes to the MDF structure improved properties such as heat release rate (HRR), total heat release (THR), smoke production rate (SPR), and total smoke production (TSP).

Keywords: Flame Retardancy, Low Pressure Laminates, Melamine Formaldehyde, Benzoguanamine, Phosphazene, MDF

TEŞEKKÜR

Doktora öğreniminin devam ettiği sırada bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve tez çalışmam sırasında yardımlarını eksik etmeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLUNA'na ve en büyük destekçim Arş. Gör. Halil DUYAR'a teşekkür ederim. Tez izleme jürimde bulunan, bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren Sayın Prof. Dr. Tarık EREN, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Çiğdem TAŞDELEN YÜCEDAĞ'a, tez savunmamda bulunan jüri üyeleri Sayın Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e, Sayın Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR'e ve Sayın Doç. Dr. Ümüt KADİROĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım sırasındaki yardımları için Tugay YARICI'ya, Burcu ALKAN'a, Ceylani AKYEL'e, Bahadır İMAL'e, Ramazan ÇARDAK'a ve Onur AYKANAT'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın hayata geçirilmesi için gerekli olan araştırmaları yapmama izin verdikleri için bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Kastamonu Entegre ailesine teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamın devam ettiği süre boyunca, çalışma hayatımın tezimin hazırlanmasına engel olmaması için sürekli destek veren ARGE ve İnovasyon Direktörümüz Dr. Hüseyin GÜLER'e, ARGE Grup Müdürümüz Dr. Başak BENGÜ'ye teşekkür ederim. Yaptığım tüm çalışmalarda desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan, hayatıma anlam katan değerli eşim Demet ÇEKİÇ'e, varlıklarıyla bana güç ve azim veren kızlarım Bengi Sena ÇEKİÇ ve Lina ÇEKİÇ'e, her zaman yanımda olduklarını hissettiren aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Alev Geciktirici Özellik	4
2.2. Alev Geciktiricilik Elde Etmek İçin Genel Yaklaşımlar	4
2.3. Alev Geciktirici Katkılar	5
2.4. Alev Geciktirici Türleri	7
2.4.1. İnorganik Alev Geciktiriciler	8
2.4.2. Şişen Alev Geciktiriciler	9
2.4.3. Halojenli Alev Geciktiriciler	10
2.4.4. Fosfor Bazlı Alev Geciktiriciler	10
2.4.5. Mineral Dolgu Alev Geciktiriciler	11
2.4.6. Polimer Nanokompozitler	12
2.5. Melamin-Formaldehit Reçineleri	14
2.5.1. Melamin-Formaldehit Reçinelerin Sentezi	16
2.5.2. Melamin-Formaldehit Reçinelerin Karakterizasyonu	18
2.6. Fosfazenler	21
2.6.1. Halkalı Fosfazenler	23
2.6.2. Alev Geciktirici Halkalı Polifosfazenler	24
2.6.3. Halkalı Polifosfazen Mikro-Nanoyapılar	25
2.6.4. Polifosfazenlerin Alev Geciktiricilik Mekanizması	26
2.7. Kâğıt Emprenyesi	27
2.8. Orta Yoğunluklu Lif Levha (MDF) ve Üretimi	30
2.8.1. Orta Yoğunluklu Lif Levha (MDF)	30
2.8.2. Orta Yoğunluklu Lif Levha (MDF) Üretimi	31
2.9. Tez ile İlgili Literatür Çalışmaları	37
3. TEZ ÇALIŞMASININ AMACI	45
4. MALZEME VE YÖNTEM	46
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	46
4.2. Kullanılan Cihazlar	47
4.3. MF-BG Reçinelerinin Sentezi	47
4.4. Emprenyeli Kâğıtların Üretimi	49
4.5. Düşük Basıncılı Laminantların (LPL) Üretimi	51
4.6. Hekza (4-formil fenoksi) siklotrifosfazen (HAPCP) Sentezi	52

4.7. Hekza (4-asetamidofenoksi)siklotrifosfazen (HAMCP) ve Hekza(4-aminofenoksi)siklotrifosfazen(HACP) Sentezi	53
4.8. HAPCP ve HACP Katkılı MDF'lerin Üretimi	54
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	58
5.1. Elde Edilen Reçinelerinin Fiziksel Özellikleri	58
5.2. Elde Edilen Reçinelerin Yapı Analizi	59
5.3. Emprenyeli Kağıtların Karakterizasyonu	63
5.3.1. Emprenyeli Kağıtların Fiziksel Testleri	63
5.3.2. Emprenyeli Kağıtların Termal Analizleri	64
5.3.3. Emprenyeli Kağıtların Alev Geciktiricilik ve SEM Analizleri	68
5.4. Düşük Basıncılı Laminantların (LPL) Karakterizasyonu	73
5.5. Hekza (4-formil fenoksi) siklotrifosfazen (HAPCP) Karakterizasyonu	77
5.6. Hekza (4-asetamidofenoksi)siklotrifosfazen (HAMCP) ve Hekza(4-aminofenoksi)siklotrifosfazen(HACP) Karakterizasyonu	82
5.7. HAPCP ve HACP Katkılı MDF'lerin Karakterizasyonu	89
5.7.1. Üretilen MDF Levhaların Mekanik ve Fiziksel Testleri	89
5.7.2. Üretilen MDF'lerin Termal Analizleri	95
5.7.3. Üretilen MDF'lerin Konik Kalorimetre ve SEM Analizleri	98
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	104
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	115
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR	116

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Av-CO	: Ortalama CO Verimi
Av-CO ₂	: Ortalama CO ₂ Verimi
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon monoksit
CDCl ₃	: Döterokloroform
DEG	: Dietilen glikol
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	: Diferansiyel Termal Termogravimetrik
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını analizi
FT-NIR	: Fourier Transform Yakın Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
HACP	: Hekza (4-aminofenoksi) siklotrifosfazen
HAMCP	: Hekza (asetamidofenoksi) siklotrifosfazen
HAPCP	: Hekza (4-formil fenoksi) siklotrifosfazen
HCCP	: Hekzaklorosiklotrifosfazen
HPL	: Yüksek basınçlı laminantlar
HRR	: Isı Salma Oranı
KEAS	: Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Tic. A.Ş.
L	: Litre
LOI	: Limit Oksijen İndeksi
LPL	: Düşük basınçlı laminantlar
MALDI	: Matris destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon
MARHE	: Maksimum Ortalama Isı Salınım Oranı
MCP	: Metilol siklo fosfazen
MDF	: Orta Yoğunluklu Lifli Levha
MF	: Melamin-formaldehit reçinesi
MF-BG	: Melamin-Benzoguanamin-Formaldehit reçinesi
MF-BG5	: Molar olarak %5 Benzoguanamin eklenmiş reçine
MF-BG10	: Molar olarak %10 Benzoguanamin eklenmiş reçine
MF-BG15	: Molar olarak %15 Benzoguanamin eklenmiş reçine
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
P-HRR	: Pik Isı Salınım Oranı
s	: Saniye
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SPR	: Duman Üretim Hızı
TGA	: Termogravimetrik analiz
THR	: Toplam Isı Salınım Oranı
TSP	: Toplam Duman Üretimi
TTI	: Tutuşmaya Kadar Geçen Süre
UF	: Üre-formaldehit reçinesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Alev geciktirici katkı maddelerinin genel mekanizmaları.	6
Şekil 2.2: Melamin kimyasal yapısı.	15
Şekil 2.3: Formaldehitin kimyasal yapısı.	15
Şekil 2.4: Melamin-Formaldehit reçinesinin metilolasyon reaksiyonları.	17
Şekil 2.5: Melamin-Formaldehit reçinesinin kondenzasyon reaksiyonları.	18
Şekil 2.6: Halkalı fosfazen bileşiği.	22
Şekil 2.7: Hekza-sübstitue siklo(organo)fosfazenlerin hazırlanması için genel reaksiyon şeması	24
Şekil 2.8: Polifosfazenlerin alev geciktirici mekanizmasının genel şematik diyagramı.	26
Şekil 2.9: Kağıt emprenye ünitesi.	28
Şekil 2.10: LPL'in şematik gösterimi.	29
Şekil 2.11: Lif levha üretiminin akış diyagramı.	31
Şekil 2.12: Pişirme kazanı.	33
Şekil 2.13: Liflendirme makinası sabit ve hareketli bıçak resimleri (a) Rotor - (b) Stator.	33
Şekil 2.14: Mekanik serme.	35
Şekil 2.15: Sıcak pres.	36
Şekil 2.16: Sürekli sıcak preslemeden sonra ana panelleri kesmek için diyagonal veya döner testere	37
Şekil 2.17: A1, A2 ve A3 Sentezi.	41
Şekil 2.18: Hekza (alliamino) siklotrifosfazen sentezi.	42
Şekil 2.19: Fosfazen türevli bileşiklerin reaksiyon şeması.	42
Şekil 2.20: HMMM sentezi.	43
Şekil 2.21: MCP sentezi.	43
Şekil 4.1: Benzoguanaminin yapısı.	48
Şekil 4.2: MF-BG reçinelerinin sentez yolu ve yapısı.	49
Şekil 4.3: Laboratuvar ölçekli kağıt emprenyesi prosesi.	50
Şekil 4.4: Düşük basınçlı laminantların (LPL) üretimi.	52
Şekil 4.5: HAPCP'nin sentez şeması.	53
Şekil 4.6: HAMCP ve HACP bileşiklerinin sentez şeması.	53
Şekil 4.7: Sentezlenen HAPCP ve HACP bileşikleri.	55
Şekil 4.8: Tutkallanmış liflerin HACP eklendikten sonra karıştırılması.	55
Şekil 4.9: MDF basımı için hazırlanan matların sıkıştırılarak son haline getirilmesi.	56
Şekil 4.10: MDF matlarının pres içine konulması.	56
Şekil 4.11: Presleme sonrası MDF levhalar.	57
Şekil 5.1: MF ve MF-BG reçine formülasyonlarının FTIR spektrumları.	60
Şekil 5.2: MF ve MF-BG reçine formülasyonlarının karşılaştırmalı ¹ H- NMR spektrumları.	61
Şekil 5.3: MF ve MF-BG reçine formülasyonlarının karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumları.	62
Şekil 5.4: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların (MF-BG5, MF-BG10 ve MF-BG15) TGA eğrileri.	65
Şekil 5.5: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların (MF-BG5, MF-BG10 ve MF-BG15) DTG eğrileri.	66
Şekil 5.6: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların (MF-BG5, MF-BG10 ve MF-BG15) DSC eğrileri.	68
Şekil 5.7: Konik kalorimetre cihazı.	69
Şekil 5.8: (a) Isı salınım oranı, (b) toplam ısı salınım eğrileri, (c) duman üretim oranı ve (d) 50 kW/m ² ısı akısında tipik MF, MF-BG5, MF-BG10 ve MF-BG15 ile emprenye edilmiş kağıtların	71

(100 mm x 100 mm x 1 mm) toplam duman üretim oranı.	
Şekil 5.9: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların dijital resimleri; (1a) MF, (1b) MF-BG5, (1c) MF-BG10 ve (1d) MF-BG15 konik kalorimetre öncesi ve konik kalorimetre testinden sonra kalan (2a) MF, (2b) MF-BG5, (2c) MF-BG10 ve (2d) MF-BG15 örnekleri.	72
Şekil 5.10: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların SEM görüntüleri; (1a) MF, (1b) MF-BG5, (1c) MF-BG10 ve (1d) MF-BG15 konik kalorimetre öncesi ve konik kalorimetre testinden sonra kalan (2a)MF, (2b) MF-BG5, (2c) MF-BG10 ve (2d) MF-BG15 örnekleri.	73
Şekil 5.11: Aşınma testi- Taber cihazı.	74
Şekil 5.12: Erichsen çizilme test cihazı.	74
Şekil 5.13: Renklenmeye karşı mukavemet testi.	75
Şekil 5.14: HAPCP bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	78
Şekil 5.15: HAPCP bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.	78
Şekil 5.16: HAPCP bileşiğine ait ³¹ P-NMR spektrumu.	79
Şekil 5.17: HAPCP bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.	80
Şekil 5.18: HAPCP bileşiğinin kütle spektrumu.	80
Şekil 5.19: HAPCP bileşiğinin TGA termogramı.	81
Şekil 5.20: HAPCP bileşiğinin DSC termogramı.	82
Şekil 5.21: HAMCP ve HACP bileşiklerinin FT-IR spektrumları.	83
Şekil 5.22: HAMCP bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.	84
Şekil 5.23: HAMCP bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.	85
Şekil 5.24: HAMCP bileşiğine ait ³¹ P-NMR spektrumu.	85
Şekil 5.25: HACP bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.	86
Şekil 5.26: HACP bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.	87
Şekil 5.27: HACP bileşiğine ait ³¹ P-NMR spektrumu.	87
Şekil 5.28: HACP bileşiğinin kütle spektrumu.	88
Şekil 5.29: HACP bileşiğinin TGA termogramı.	89
Şekil 5.30: Perforatör ölçüm sistemi.	93
Şekil 5.31: MDF ve HACP ile HAPCP eklenmiş MDF'lerin TGA eğrileri.	96
Şekil 5.32: MDF ve HACP ile HAPCP eklenmiş MDF'lerin DTG eğrileri.	97
Şekil 5.33: (a) Isı salınım oranı, (b) toplam ısı salınım eğrileri, (c) duman üretim oranı ve (d) toplam duman üretimi 50 kW/m ² ısı akısında MDF, MDF-HACP3, MDF-HACP5, MDF-HACP7.	100
Şekil 5.34: a) Isı salınım oranı, (b) toplam ısı salınım eğrileri, (c) duman üretim oranı ve (d) toplam duman üretimi 50 kW/m ² ısı akısında MDF, MDF-HACP3, MDF-HACP5, MDF-HACP7.	101
Şekil 5.35: MDF SEM görüntüleri; (a) MDF, (b) MDF-HACP3, (c) MDF-HACP5 ve (d) MDF-HACP7 konik kalorimetre öncesi ve konik kalorimetre testinden sonra kalan (a1) MDF, (b1) MDF-HACP3, (c1) MDF-HACP5 ve (d1) MDF-HACP7 örnekleri.	102
Şekil 5.36: MDF SEM görüntüleri; (a) MDF, (e) MDF-HACP3, (f) MDF-HACP5 ve (g) MDF-HACP7 konik kalorimetre öncesi ve konik kalorimetre testinden sonra kalan (a1) MDF, (e1) MDF-HACP3, (f1) MDF-HACP5 ve (g1) MDF-HACP7 örnekleri.	102
Şekil 5.37: Yanma sonrası kalan kalıntıların EDX analiz sonuçları.	103

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: Deneysel işlemlerde kullanılan kimyasal malzemeler.	46
Tablo 4.2: Laboratuvar ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar	47
Tablo 4.3: Emprenye reçine banyosu ve proses şartları.	51
Tablo 5.1: MF ve MF-BG reçinelerinin fiziksel özellikleri.	59
Tablo 5.2: MF ve MF-BG emprenyeli kâğıt testleri	64
Tablo 5.3: MF-BG ile emprenye edilmiş kâğıtların özet termal özellikleri	65
Tablo 5.4: Emprenyeli kâğıtların termal analiz verileri.	67
Tablo 5.5: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kâğıtların konik kalorimetre sonuçları.	70
Tablo 5.6: Lekelenmeye karşı mukavemet değerlendirme skalası.	75
Tablo 5.7: Düşük basınçlı laminantların yüzey testlerinin sonuçları.	77
Tablo 5.8: Üretilen MDF'lerin fiziksel ve mekanik test sonuçları.	95
Tablo 5.9: MDF ve HACP ile HAPCP eklenmiş MDF'lerin seçilmiş termal özelliklerinin özeti.	98
Tablo 5.10: MDF ve HACP ile HAPCP eklenmiş MDF'lerin konik kalorimetre sonuçları.	99

1. GİRİŞ

Amino reçineler, sentetik reçinelerin termoset sınıfının en önemli üyelerinden birisidir. Termoset reçineler, ısıl işlem uygulandığında akışkan fazdan katı faza geçer ve bu işlem tersinmezdir. Amino reçinelerin katı forma geçişi, kalıplama ve laminasyon gibi uygulamalarda genellikle ısıl işlem ile gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra, asit katalizörlerinin kullanımıyla oda sıcaklığında da katılaşma sağlanabilmektedir. Amino reçinelerin en önemlileri üre-formaldehit (UF) ve melamin-formaldehit (MF) reçineleridir. Bu reçineler, ağaç bazlı panel endüstrisinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin, üre-formaldehit reçinesinin yaklaşık %75'i levha yapımında kullanılmaktadır [1].

UF reçineleri, üre ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan termoset polimerlerdir. Formaldehit, ürede bulunan amin gruplarıyla reaksiyona girerek mono-, di- ve tri-metilol türevlerini oluşturur. Suda çözünabilir özellikteki bu metilol türevleri, asidik ortamda ve yüksek sıcaklıklarda (105-210 °C) metilen veya eter köprüleri aracılığıyla çapraz bağlanarak termoset yapıya sahip UF reçinesine dönüşür [1].

UF reçineleri, yüksek reaktivite ve düşük maliyet gibi avantajları nedeniyle ahşap esaslı panel üretiminde (MDF, yonga levha, kontrplak, melamin kaplı levha, OSB) ve mobilya endüstrisinde yaygın olarak tercih edilen reçineler arasında yer almaktadır. Ancak, suya dayanıklılıklarının melamin ve fenolik reçinelere kıyasla düşük olması nedeniyle, özellikle iç mekân uygulamalarında kullanılmaktadır [2]. MF reçinesi, melamin ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan bir amino reçinedir. Bu reaksiyonda formaldehit, melamindeki (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) amin grupları ile etkileşime girerek farklı sayıda metilol grupları içeren türevler oluşturur. Metilol grubu sayısı altıya kadar çıkabilmektedir. Suda çözünabilir özellikteki metilol türevleri yüksek sıcaklıklarda metilen veya eter köprüleri aracılığıyla çapraz bağlanarak termoset yapıya sahip MF reçinesine dönüşür.

MF reçineleri, dekor kağıdı emprenyesi, bariyer, balans ve astar emprenyesi, kraft ve overlay uygulamaları, tepsi üretimi için kraft emprenyesi ve yer kaplamaları için parke overlay üretiminde kullanılmaktadırlar [2].

Ağaç bazlı panel endüstrisinde, UF ve MF reçineleri yaygın olarak kullanılmakta olup, bu polimerlerin yangına dayanım özelliklerinin geliştirilmesi hem çevresel hem de teknolojik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle UF reçinesi ile üretilen yonga levha ve MDF'lerin içerisine, yangına dayanıklı kimyasallar (örneğin amonyum fosfat ve bor katkıları) belirli oranlarda eklenmektedir.

Yüzey kaplama teknolojileri, özellikle düşük basınçlı laminantları kullananlar, çok yönlü uygulamaları ve performans avantajları nedeniyle çeşitli endüstrilerin ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir [3]-[6]. Genellikle MF reçinesi içeren bu laminantlar, temel bileşenleri gelişmiş dayanıklılık, kimyasal direnç, estetik görünüm ve işlenebilirlik gibi olağanüstü özellikler sunduğu için en yaygın termoset reçinelerden birisidir. Otomotiv ve havacılıktan mobilya ve inşaata kadar çeşitli sektörlerde, koruyucu kaplamalar, dekoratif ve fonksiyonel yüzeyler sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [7]-[9].

Dekor kağıdı, yüzeyin rengini ve desenini sağlayan üst katmanda kullanılır. Yüzey dekorunun parlak bir görünüme ve makul fiyatlarla kullanımda iyi bir performansa izin veren sertlik, kimyasal kararlılık ve şeffaflık açısından benzersiz yüzey özellikleri nedeniyle en yaygın olarak MF reçinesi ile emprenye edilir [10]-[12]. MF reçinesinin sentezi metilolasyon ve kondenzasyon olmak üzere iki aşamadan oluşur. Metilolasyon aşamasında melamin, formaldehit ile reaksiyona girerek metilol melamin türevlerini oluşturur. Kondenzasyon aşamasında ise, metilol melaminler birbirleriyle veya serbest formaldehit molekülleriyle reaksiyona girerek metilen ve metilen eter köprüleri içeren farklı oligomer yapıların oluşumuna neden olur [13].

Amino termoset reçine ile emprenye edilmiş kâğıtlar, mobilya ve laminant parke endüstrisinde orta yoğunluklu lif levhaların (MDF) ve suntaların yüzey koruması ve dekorasyonu için sıklıkla kullanılmaktadır [14]. Emprenyeli kâğıtların üretim sürecinin iki aşamadan oluştuğu bilinmektedir: İlk aşamada, kâğıt UF reçinesi ile emprenye edilir. İkinci aşamada ise emprenyeli kâğıt, MF reçinesi ile kaplanır. Bu işlem sonrasında, emprenyeli kâğıt %6-9 arasında değişen bir uçucu madde içeriğine sahip olacak şekilde kurutulur [15], [16].

Benzoguanamin (BG), melamin ile ilişkili, fenil süstitüe bir triazin türevidir. BG, çeşitli derecelerde metoksi-metillenmiş ve/veya bütoksi-metillenmiş olabilir [17], [18]. Melaminin sağlıkla ilgili risklerle ilişkilendirilmesi nedeniyle aşamalı olarak

kullanımdan kaldırılması, çeşitli endüstrilerde laminasyon malzemelerinin yeniden değerlendirilmesini teşvik etmiştir [17]. BG, melamine kıyasla daha yüksek yapışkanlık sağladığı için yüzey kaplamalarında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzoguanamin-melamin-formaldehit reçinesi (MF-BG) kullanılarak üretilen laminantların leke direnci, standart MF reçinesi ile üretilen laminantlardan daha yüksektir [18]. MF-BG reçinesi, MF reçinesine kıyasla daha iyi esneklik ve tokluk sağlar. Çok yönlü bir bileşik olan BG, üstün performans özellikleri ve daha az çevresel etki sunması nedeniyle umut verici bir aday olarak ortaya çıkmaktadır. BG ve formaldehit reçinelerinin kombinasyonu ile karakterize edilen düşük basınçlı laminantlar (LPL), düşük basınç (28-34 kg/cm²) ve sıcaklık (190-225 °C) etkisi altında üretilen laminantlar kategorisini temsil etmektedir [19].

Çok yönlülüğü ve melamine kıyasla daha düşük çevresel ayak izi ile bilinen BG, ağaç bazlı panel endüstrisinde üstün özelliklere sahip yüzey kaplamaları geliştirmek için umut verici bir bileşen olarak görülmektedir. BG'nin MF reçinelerine entegre edilmesiyle, yalnızca standartlara uyum sağlamak değil, aynı zamanda düşük basınçlı laminantların alev geciktiricilik performansını artırmak hedeflenmiştir.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, termal ve oksidatif olarak yüksek kararlılığa sahip bir bileşik sınıfı olan fosfazen bileşikler, amin ve aldehit gruplarıyla fonksiyonel hale getirilmiştir. Bu bileşikler farklı oranlarda UF reçineli liflere eklenerek MDF levhalar basılmıştır. Bu levhaların mekanik özellikleri, termal davranışları ve yangına dayanım özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalarla, MDF levhaların hem mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hem de yangına dayanım özelliği kazandırılması hedeflenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Alev Geciktirici Özellik

Polimerler için çok sayıda alev geciktirici geliştirilmiştir ve halen 150'den fazla farklı alev geciktirici bileşik endüstriyel olarak kullanılmaktadır [20]. Alev geciktiriciler genel olarak katkı maddeleri ve reaktif bileşikler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Katkı maddeleri, polimerlerle kimyasal reaksiyon gerçekleştirmeksizin fiziksel olarak karıştırılarak hazırlanır. Buna karşılık, reaktif bileşikler, bir reçine aracılığıyla polimerizasyon sürecine dahil edilerek ağ yapısına eklenir. İki farklı türde alev geciktiricinin etkileri, polietilen ve polipropilen ile karıştırılarak incelenmiştir [20]. Bu çalışmada katkı yaklaşımı ele alındığından, bu yönüme ilişkin detaylar aşağıda daha ayrıntılı şekilde açıklanmıştır.

Alev geciktirici katkılar kimyasal bileşimlerine göre ayrılabilir: halojen, fosfor, azot, silisyum bor içeren katkılar ve çeşitli inorganik katkılar [20]-[23]. Fosfor ve azot bazlı alev geciktirici bileşikler, bu çalışmanın ana odak noktasıdır. Bu nedenle, aşağıdaki bölümlerde ağırlıklı olarak bu alev geciktiricilere ilişkin bilgiler sunulmaktadır.

2.2. Alev Geciktiricilik Elde Etmek İçin Genel Yaklaşımlar

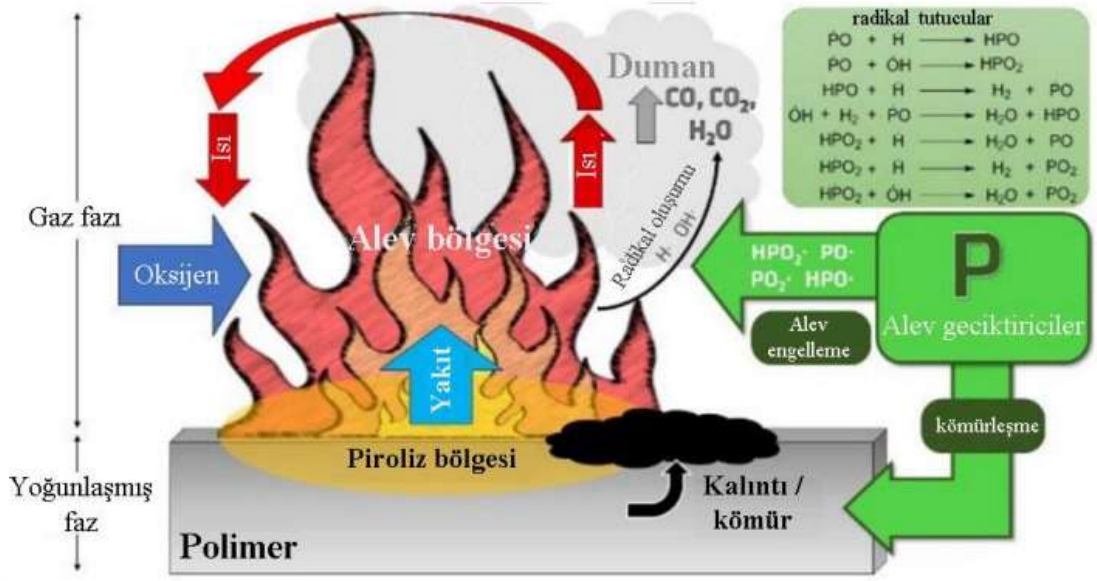
Polimerlerin yanması, katı maddenin (polimer) pirolizi ile daha küçük parçalara ayrılması, buharlaşması, oksijenle karışması ve yanması şeklinde gerçekleşen bir süreçtir. Bu süreçte polimerin yanması sırasında büyük miktarda ısı açığa çıkar. Açığa çıkan ısı, polimerin yüzeyindeki piroliz aşamasını devam ettirir ve oksijen, yakıt veya ısı seviyesi azalıncaya kadar yanma durmaz. Bu koşullar sağlandığında yangın söner. Bu açıklama, polimer yanma mekanizmasının temelini basit bir şekilde özetlemektedir. Termoplastik polimerler, yangın koşullarında damlama ve akma eğilimi gösterir. Bu durum, alevlerin yayılmasına katkıda bulunarak daha karmaşık mekanizmalara yol açabilir. Buna karşın, termoset polimerler damlama ve akma yapmazlar. Piroliz gazları, doğrudan bileşiğin yüzeyinden yoğunlaşmış faza salınır [24].

2.3. Alev Geciktirici Katkılar

Alev geciktirici katkı maddelerinin kimyasal yapıları ve genelleştirilmiş etki mekanizmaları, bu katkı maddelerinin türleri ele alınırken temel parametrelerdir. Tüm alev geciktiriciler, gaz fazında veya yoğunlaşmış fazda, tek başına ya da bir arada kimyasal ve fiziksel etkileşimler gösterir. Bu etkileşimler, yanma sürecinin en az bir aşamasına müdahale ederek etkinlik gösterir [23], [25]. Bir alev geciktirici katkı maddesinin, bu aşamalardan birden fazlasını fiziksel veya kimyasal olarak etkili bir şekilde hedeflemesi beklenir. Bu etkileşimler sonucunda yanma süreci geciktirilir ve nihayetinde yanma mekanizmasını ortadan kaldırır [26].

Gaz fazında aktif olan alev geciktiriciler, serbest radikalleri ortadan kaldırarak işlev görür. Bu malzemeler, yangın sırasında meydana gelen zincirleme reaksiyonların değişimini ve devamını sağlar. Gaz fazındaki mekanizma, bu şekilde kimyasal bir süreçle gerçekleşir. Bazı alev geciktirici bileşik türleri, büyük miktarlarda yanıcı olmayan gazlar açığa çıkarır. Bu gazlar, yanıcı gazların üzerinde seyreltme etkisi yapar, endotermik ayrışma yoluyla ısı emer ve sıcaklığın düşmesine neden olur. Bu etkiler, gaz fazındaki fiziksel etki mekanizması ile açıklanabilir [27], [28].

Yoğun faz mekanizması dikkate alındığında, katkı maddeleri iki farklı etki tarzında performans gösterir. İlk olarak, alev geciktirici katkı maddeleri, polimerik maddenin bozunmasını hızlandırıcı ve polimerin damlama davranışını arttırıcı bir etkiye sahiptir. Polimerin nispeten yüksek oranda damlaması, yakıt kaynağının yanma alanından uzaklaşmasına yol açar. İkinci olarak, bu bileşikler polimer yüzeyinde bir karbon tabakası bırakılabilir [26]. Bu şişen kömür oluşumu, sırasıyla hem kütle hem de ısı transferlerini azaltan bir bariyer görevi görür. Bu mekanizma, gaz ve yoğunlaşmış madde fazları arasında meydana gelir. Böylece kömürleşen yüzeyin altındaki malzeme, alevin etkisinden korunmuş olur. Kömürün miktarı, köpüğün yapısı, bütünleyici doğası ve kararlılık özellikleri gibi faktörlerin yanı sıra, şişme ortamındaki alev geciktirme etkinliği için de kritik öneme sahiptir. Bu ağın en büyük avantajı, CO ve CO₂ gazlarının evriminin yanı sıra karbon oluşumu nedeniyle yanma meydana gelirken üretilen ısı miktarında azalma eğilimi olarak karşımıza çıkmaktadır [29]-[32]. Fosfor içeren katkı maddelerinin bir polimerin yanma sırasında oluşturacağı olası mekanizmalar Şekil 2.1'de gösterilmektedir [33].



Şekil 2.1: Alev geciktirici katkı maddelerinin genel mekanizmaları [33].

Yanma serisinin her bir adımı dikkate alındığında, başlangıçta ısıtma adımı, yangın ortamında etkili bir alev geciktirici mevcutken camsı bir tabaka oluşur. Bu kaplama tabakası, düşük ısı iletim performansının yanı sıra yüksek yansıtma özelliğine sahiptir ve alt tabaka kapsamlı bir şekilde ayrışmadan önce dış kaynaktan gelen ısı radyasyonunu geri püskürtmeye yardımcı olur. Katkı bileşiklerinin ısıtma sırasında şişmesiyle kabaran bir tabaka meydana gelir. Fosfor içeren bileşikler, termal olarak düşük bir iletim seviyesinde yüzeyde bir tabaka üreten alev geciktirici katkı maddelerine örnek olarak verilebilir. Fosfor, yanma sırasında polimerin matriks bölgesinde kömür kalıntı miktarını artırarak şişer veya inorganik cam tabaka oluşturarak yanma mekanizmasına etki eder, ayrıca gaz fazında alevi söndürülendirerek alev geciktirici özellik gösterir [34], [25].

Yanma sürecinin bozunma ve ayrışma adımlarının devam etmesi, alt tabakanın yanıcılık aralığında yer alma eğiliminde olduğu termal ve oksidatif bir süreçte numunenin tahrip edilmesi, katkı maddesi tarafından kimyasal olarak engellenir. Yanabilir gaz konsantrasyonunun daha düşük olması istenir. Bu hedefe ulaşmak için dehidrasyon ve hidrojenasyon reaksiyonları ile kömürleşme teşvik edilir. Böylece, yanıcı hidrokarbon gazlarının miktarının azaltılmasında etkili olur [34].

Daha sonra, yanma reaksiyonu sırasındaki ateşleme adımı takip eder. Potansiyel alev geciktirici katkı maddesinin etkisi, çeşitli yollardan kaynaklanabilir. Temel olarak, yanma reaksiyonu sırasında yanmayan ayrışma gazlarının miktarını artırmaya veya

yanıcı gazların sentezini azaltmaya yönelik mekanizmalarla tutuşma adımı önlenir. Tutuşmanın engellenmesi veya zorlaştırılması yanma reaksiyonunun engellenmesiyle sonuçlanır. Ayrıca, alev geciktirici maddeler, kendi bozunması veya numune ile etkileşime girerek serbest radikalleri temizleyen moleküller de üretebilir. Böylece alev akısında azalma sağlanır ve yanma reaksiyonunun kendi kendini devam ettirme kapasitesi azaltılmış olur. Yüksek yoğunluklu inert bir gazın bir diğer etkisi de yanabilir yüzey üzerinde battaniye etkisi yaratarak, tutuşma aşamasında gerekli olan oksijeni dışarıda bırakmasıdır [34].

Numunenin halihazırda tutuştuğu yanma ve yayılmanın sonraki adımları gerçekleşirken çevre ile yanan türlerin üst sınırı arasındaki ara yüzeyin ısı transfer hızı dikkate alınması gereken bir diğer kritik parametredir. Isı transfer hızı düşerken, yanma ve yayılma aşamaları engellenebilir. Örneğin, alev geciktirici bir katkı maddesi, alevlenme öncesi numunenin iç kısımlarında ısı iletkenliği düşük partiküller üretebilir. Bu partiküller, alevlenme alanından termal olarak yayılan enerjiyi tutan tampon bir tabaka oluşturabilir. Böylelikle daha yanmanın yavaşlaması ve yayılması sağlanabilir.

2.4. Alev Geciktirici Türleri

Ulaşılabilir ve mevcut alev geciktiricilerin kimyasal yapıları genellikle altı ana grupta sınıflandırılmaktadır: halojenli, fosfor bazlı, mineral dolgu, şişen, polimer nanokompozitler ve inorganik. Bir termoplastik bileşiğin polimerizasyonu veya eriyik karışımı sırasında, polimer ile kimyasal bağ kurmayan normal katkı maddeleri kullanılır. Bu katkı maddeleri, formüle edilmiş polimerlerin bir kısmını oluşturan yaygın alev geciktirici malzemeler arasında yer alır. Buna karşılık, reaktif katkı maddeleri polimerizasyon sırasında doğrudan polimer zincirine bağlanır. Bu katkı maddeleri, işleme aşaması sonrasında polimer omurgasında bağlar oluşturabilir. Ayrıca, polimerizasyon sonrası bir aşamada, bu katkılar bir monomerin kopolimerizasyonuna katılabilir veya polimer zinciri üzerine aşılabilirler. Sonuç olarak, reaktif katkı maddeleri diğerlerine kıyasla daha az yaygın olarak kullanılmaktadır [24].

Alev geciktirmede, gözlenen üç ana mekanizma vardır. Bu mekanizmalar, gaz fazı alev geciktirme etkisi, endotermik olarak etkili alev geciktirme ve kömür oluşumu ile alev geciktirmedir. Gaz fazı alev geciktiriciler, yanma sırasında üretilen reaktif serbest

radikallerin ortadan kaldırılması yoluyla ısı salınımını azaltır. Bu tür geciktiricilere halojenler ve fosfor bazlı malzemeler örnek verilebilir. Endotermik alev geciktiriciler hem gaz hem de yoğunlaştırılmış fazlarda etkili olarak yanıcı gaz içeriğini seyreltir ve polimerin soğutulmasına yardımcı olmak amacıyla ayrışma sırasında yanıcı olmayan gazlar açığa çıkarır. Kömür oluşumuna dayalı alev geciktiriciler, piroliz olmayan kömür tabakaları oluşturarak yakıt salınımını engeller; böylece altındaki polimeri termal olarak yalıtarak korur. Şişenler ve nanokompozitler, kömür oluşturan alev geciktiricilere örnek teşkil etmektedir [35].

2.4.1. İnorganik Alev Geciktiriciler

Bu sınıflandırma hem buhar hem de yoğunlaştırılmış fazlarda işlev görebilen geniş bir kimyasal yapı yelpazesini kapsar ve bu da onu çeşitli bir kategori haline getirir. Bu maddeler, ya diğer alev geciktiricilerin etkinliğini artırır, alev geciktiriciliğin belirli yönlerini hedef alır (örneğin duman üretimi) ya da belirli polimerler için özel alev geciktirici özellikler sunar. Yapılarında karbon bulunmaması nedeniyle bu şekilde adlandırılan bu alev geciktiriciler, periyodik tablodaki çok çeşitli elementleri kapsamaktadır. Belirli sistemlerde çeşitli metal oksitlerin veya metal komplekslerinin alev geciktirici özellikleri hakkında mevcut literatür olmasına rağmen [24], bu malzemeler şu anda ticari olarak kullanılmamaktadır. Boratlar, stannatlar ve silikatlar, inorganik alev geciktirici kategorisinin ticari olarak kullanılan üyelerini temsil etmektedir.

Bu alev geciktiricileri kullanmanın avantajı, diğer alev geciktiricilerin eksikliklerini azaltma özelliğinde olmalarıdır. İnorganik yapıları nedeniyle, genellikle minimum çevresel etkiye sahip oldukları düşünülmektedir.

Öte yandan, bu alev geciktiriciler yalnızca küçük miktarlarda kullanılır ve düşük kullanım seviyeleri nedeniyle oldukça pahalı olabilirler. Halojen ve fosfor bazlı alev geciktiricilere yönelik hassasiyet nedeniyle, bu alev geciktirici sınıfı üzerinde yoğun bir şekilde araştırmalar yapılmaktadır ve özellikle silikon bazlı grupların alev geciktirici olarak daha yaygın şekilde kullanılmaya başlanması beklenmektedir. Benzer şekilde, ek kömür tabakası oluşturma kapasitesine ve benzersiz alev geciktirici etki mekanizmalarına sahip metal oksitler ve diğer inorganikler, ölçeklendirilerek pazarda daha fazla yer buldukça daha geniş bir kullanım alanına sahip olabilir.

İnorganik ve organik bileşikler işleme veya polimerizasyon sırasında kararlı karbon-diğer element bağları oluşmadığından inorganik alev geciktirici katkı maddeleri sınıfında bilinen herhangi bir reaktif alev geciktirici bulunmamaktadır [24].

2.4.2. Şişen Alev Geciktiriciler

Şişen alev geciktiriciler, adlarını yangın koşullarında ısı akışı devam ederken şişerek alev geciktirme özelliği göstermelerinden alır. Özellikle karbonun kalkan etkisi ile köpürmesi, yangın ortamında şişen alev geciktiriciler tarafından oluşturulur. Yoğun fazda, kendi kömürleşme yüzeylerini sağlayarak ve karbon kömürü oluşturan polimerleri kullanarak her iki şekilde de tam olarak aktiftirler. Şişen alev geciktiriciler genellikle karbon kömürü oluşturma yeteneğine sahip üç unsurdan oluşur. İlk bileşen bir asit katalizörüdür, ikincisi ise karbon içeren malzemenin çapraz bağlanmasına neden olur. Birinci ve ikinci bileşenlerin etkileşimi, termal kararlılığa sahip bir karbon oluşumunu sağlar. Son olarak, gaz oluşturuç olarak da adlandırılan spumifik ajan, bir karbon substrattan köpüklü karbon oluşumundan sorumludur. Bu üç unsur şişen yapıyı oluşturmak için eşzamanlı olarak çalışır. Isı ve aleve maruz kaldıklarında, alev geciktirici etki gösterirler ve bu malzemelerin birleşimi polimerlerin yanma sırasında kalkanlanması ihtiyaçlarını karşılar.

Yaygın bir şişen alev geciktirici sisteme, örnek olarak amonyum polifosfat, pentaeritritol ve melamin grubu verilebilir. Bu sistemde, bu bileşenler sırasıyla asit kaynağı, karbon kaynağı ve köpük/gaz oluşturuç madde olarak dağıtılır. Bazı durumlarda, şişen alev geciktirici sistemin her bir bileşeni, bir şişen malzemeyi formüle etmek için birleşen kendine özgü bir türdür ve diğer örneklerde, bu üç unsurun tümü tek bir şişen malzeme oluşturmak için aynı yapıyı paylaşır. Sonuç olarak, şişen alev geciktiricilik hem yapıda hem de formülasyonda gözlenebilir [30], [36]. Genişleyen grafit, kendi karbon kaynağına sahip olan ve bu nedenle herhangi bir asit katalizörüne ihtiyaç duymayan şişen malzeme örneklerinden birisidir [37], [38]. Yangın koşullarında, grafit içerisinde tutulan gaz, grafitin katmanları boyunca salınırken genişler ve daha geniş yüzeylere sahip olmanın avantajıyla, grafit termal olarak kalkanlama etkisi gösterir. Reaktif şişen alev geciktiriciler şu anda ticari olarak mevcut olmasa da piyasada çeşitli karışımlar ve harmanlar halinde şişen alev geciktirici formülasyonları bulunmaktadır [39]. Şişen alev geciktiriciler genellikle

güvenlik duvarı delikleri, çelik, yangın bariyerleri ve titiz bir yangın güvenliği gerektiren alanlarda kullanılır. Bu uygulamalar, malzemelere yangına karşı yüksek koruma yetenekleri kazandırır ve güvenlik standartlarını artırır [24].

2.4.3. Halojenli Alev Geciktiriciler

Halojenli alev geciktiriciler, periyodik tablonun VII. grubuna ait elementlerden, yani iyot (I), brom (Br), klor (Cl) ve flor (F) elementlerinden türetilir. Alifatikten aromatik karbon substratlarına kadar değişen bu bileşikler, tüm hidrojen atomlarının halojenlerle veya inorganik bileşiklerle değiştirilmesi prensibine dayanır [40]. Bu kimyasal çeşitlilik, organohalojen malzemelerin polimerler için alev geciktirici katkı maddeleri olarak optimum etkinliğe ulaşmasını sağlar. Bunlar arasında organoklorinler ve organobrominler daha yaygın olarak kullanılmakta olup, yangın önleme amaçları için ideal olan karakteristik C-Br bağının varlığı nedeniyle organobromin malzemeler en yaygın olanıdır. Bunun temel nedeni, bu bileşiklerde bulunan karakteristik C-Br bağının kimyasal özellikleridir. C-Br bağı, bir yandan alev geciktirici karışımların hazırlanmasını ve kullanılmasını kolaylaştıracak kadar kararlı, diğer yandan yangın koşullarında yüksek ısı etkisi altında parçalanarak serbest radikal reaksiyonlarını engelleyebilecek kadar kararsızdır. Sonuç olarak, brom atomları serbest radikal reaksiyonlarını engellemek için yangın ortamına salınır. Bununla birlikte, halojen içeren alev geciktiriciler, çevresel ve insan sağlığı üzerindeki etkileri nedeniyle artan bir şekilde düzenleyici incelemelere tabi tutulmaktadır. Bu tür düzenleyici tedbirler, toksisite sergiledikleri bilinen bu malzemelerin zaman içinde aşamalı olarak kullanımdan kaldırılmasını amaçlamaktadır. Sonuç olarak, yeni ve sürdürülebilir yangın önleme yöntemlerinin geliştirilmesinde reaktif alev geciktiricilere ve kolayca geri dönüştürülebilir türevlere artan bir ilgi söz konusudur.

2.4.4. Fosfor Bazlı Alev Geciktiriciler

Fosfor bazlı alev geciktiriciler, adından da anlaşılacağı gibi, yapılarında fosfor atomu içerir ve farklı yükseltgenme basamakları (0, +3, +5) sayesinde inorganikten organik türlere kadar geniş bir varyasyon sergiler [41]. Fosfor-karbon bağlarının doğrudan sentezi genellikle ekonomik ve teknik açıdan zordur. Bu nedenle, fosfor bazlı alev geciktiricilerin çoğu, fosfor ve oksijen bağlarının organik gruplara eklenmesiyle

üretilir. Bununla birlikte, bazı fosfor bazlı alev geciktirici yapıların fosfor-karbon bağları içermesi de mümkündür. Fosforlu alev geciktiricilerin inorganik formları genellikle fosfat bileşikler şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Buna karşın, fosforun tetrahedral bir yapıya sahip başka bir formu olan beyaz fosfor, kendiliğinden tutuşma özelliği gösterdiği için alev geciktirici olarak kullanıma uygun değildir. İlginç bir şekilde, moleküler yapıda meydana gelen küçük bir değişiklik, fosfor bileşiklerinin yangın başlatıcı özellikten alev geciktirici özellik kazanmalarına neden olabilmektedir. Fosfor bileşikler, buhar fazında veya yoğunlaştırılmış fazda alev geciktirici etkiye sahip olabilen özel malzemelerdir. Kimyasal yapıları ve yangın koşullarında polimer ile etkileşime girme şekilleri, gaz veya yoğunlaştırılmış fazdaki alev geciktirici özelliklerini etkiler. Örneğin, bir fosfor bazlı alev geciktirici, belirli bir polimerde esas olarak buhar fazında etkili olurken, başka bir polimerde yoğunlaşmış fazda daha etkili olabilmektedir [42]. Fosfor bileşiklerinin diğer alev geciktiricilerle kombinasyonları sinerjik etkilere neden olur, ancak sadece halojen ile birleştirildiklerinde buhar fazı sinerjisi gösterirler. Diğer malzemelerle kombinasyonlar, genellikle fosforlu alev geciktirici tarafından oluşturulan kömür oluşumunu veya kömürlerin oksidatif dayanıklılığını iyileştirmesi amacıyla kullanılmaktadır [43].

Halojenli alev geciktiriciler daha önce açıklanan çevresel nedenlerden dolayı son 20 yıldır tercih edilmediğinden, teknolojisi 1940'lara kadar uzanan fosfor bazlı alev geciktiricilerin kullanımı son dönemde artış göstermiştir. Yukarıda açıklandığı gibi hem buhar hem de yoğunlaştırılmış fazlarda etkili olabilirler, bu da kendi başlarına doğal olarak kömürleşen polimerlerle birleştirildiklerinde düşük yükleme seviyelerinde yararlı olabilecekleri anlamına gelir. Ayrıca, fosforlu alev geciktiriciler yüksek ısı akıllı yangın koşullarında iyi performans gösterme eğilimindedir ve kömür oluşumu yoluyla diğer alev geciktiricilerle birlikte üstün yangın koruması sağlayabilirler [24].

2.4.5. Mineral Dolgu Alev Geciktiriciler

Mineral tip alev geciktirici malzemeler, alev geciktiriciliğe ilişkin endotermik olarak soğutma mekanizması sergiler ve buhar ile yoğunlaştırılmış fazda tek bir aktiviteye sahiptir. Özellikle yangın koşulları altında, mineral dolgu maddeleri ısıya maruz kaldıklarında bileşenlerine ayrışır. Bu, yoğunlaştırılmış fazı soğutarak polimerin

termal ayrışmasını yavaşlatır. Ayrıca, polimerin ayrışmasından sonra bazı dolgu ürünleri ortaya çıkar ve bunlar herhangi bir yanıcı özelliğe sahip değildir. Bu nedenle, polimerin termal olarak parçalanmasından sonra kalan malzeme, ki bu genellikle bir metal oksittir, mevcut tüm polimerik madde için, başka bir deyişle yoğunlaştırılmış fazda bulunan ulaşılabilir yakıt için seyreltme potansiyeline sahiptir. Mineral dolgu maddesinden salınan tutuşmayan gaz, mevcut gaz halindeki maddenin tutuşabilirliğini azaltmaya yardımcı olur. Alev geciktirme amacıyla yaygın olarak kullanılan dolgu maddeleri metal karbonatlar ve metal hidroksitlerdir. Bazı dolgu türleri sentezlenirken, bazıları madencilik faaliyetleri ile üretilmekte ve bir işlem rafinerisinden sonra söndürme amaçlı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Metal hidroksit ve metal karbonatların hiçbiri söndürme özelliğine sahip değildir. Karbonat ve hidroksitin kendi suyunu salma yeteneğine sahip olması gerekir. Alternatif olarak, polimer için uygun olan yüksek ve yeterli sıcaklıklarda karbondioksit, mineral dolgu maddesinin aktivasyonundan önce ayrışma reaksiyonuna girmez [24].

Mineral dolgu maddeleri çağdaş bir teknolojinin öncüleri değildir. Aksine, kökleri 1920'li yılların başına kadar uzanmaktadır. Dahası, dolgu maddelerinin 17. yüzyıldan beri uygulandığını gösteren bazı kaynaklar da mevcuttur. Her şeye rağmen, mineral dolgu maddeleri onaylanmış ve çevre dostu bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Ek olarak, bir yangın senaryosunda, büyük miktarlarda dumanı azaltma ve yayılan zararlı gaz halindeki maddelerin azaltılmasında etkili olma eğilimindedirler. Çünkü mineral dolgu maddesi, yanıcı polimerik maddeyi yanıcı olmayan inorganik içerikle ikame etme özelliğine sahiptir. Ayrıca bu maddeler, yüzey aktif maddelerle kolayca kaplanabilme özellikleri sayesinde pazar ihtiyaçlarına tasarruf seçenekleri sunmaktadır.

2.4.6. Polimer Nanokompozitler

Polimer nanokompozitler, polimer matrisi içinde homojen bir dağılıma sahip olan nano ölçekteki partiküller tarafından hazırlanan polimer grubunu oluşturur, öyle ki polimerlerin çoğu kesinlikle arayüzey polimeridir. Geleneksel polimer kompozitler ile arayüzey polimer arasında bazı farklar vardır; geleneksel kompozit içindeki dolgu maddeleri ve elyaflar daha büyük boyutlara sahipken, genellikle yalnızca daha küçük bir bileşendir, bu da polimerin hem mikro hem de makro ölçeklerde zaman zaman

hacimli olduğu anlamına gelir. Makro ölçek, mikro ölçek ve nano ölçek açısından bakıldığında, bir polimer nanokompozit tamamen arayüzey polimeri sergiler [44]. Alev geciktiricilik için, polimer nanokompozitler, nanopartikül bakımından zengin bir yangın koruma bariyeri oluşturarak yangın koşulları sırasında polimerin kütle kaybı oranını durdurmadan yavaşlatan yoğun faz alev geciktiricilik özelliklerine sahiptir [45]. Bu da daha düşük bir pik ısı salınım hızına yol açar. Ayrıca, yangın sırasında polimerin erimesi ve damlaması engellenir, ancak yakıtın toplam ısı salınımı düşürülmez. Isı salınımı daha uzun bir süreyi kapsar ve bu da daha az yoğun yanmasını sağlar. Diğer yandan genel olarak nanokompozitlerin tutuşma süresi diğer alev geciktiricilere göre daha kısadır [45].

Polimer nanokompozitlerin alev büyümesi için kendi geciktirici etkileri vardır. Ancak, yönetmeliklere uygun olarak tek başlarına testleri geçmek için yeterli bir seviyeye sahip değildir. Sürekli olarak, ısı yayma hızında ve alev büyümesinde azalma dikkat çekicidir ve ayrıca birçok polimer nanokompozit, gelişmiş termal, mekanik ve elektriksel özellikler gibi diğer özelliklerinin yardımıyla pazarda yer bulmaktadır. Ayrıca, polimerik nanokompozitlerin neredeyse tüm uygulama alanlarında polimer sisteminin alev büyümesinde azaltıcı bir etki göze çarpmaktadır. Polimer nanokompozitler polimerin temel alevlenebilirliğini düşürdüğünden, daha iyi bir alevlenebilirlik/mechanik özellik dengesi ile yeni alev geciktirici malzemeler sentezlemek için diğer geleneksel alev geciktiricilerle birleştirilebilirler [26]. Daha spesifik olarak, tek başına geleneksel alev geciktirici kullanılarak elde edilenden aynı seviyede (bazı durumlarda daha iyi) yangın güvenliği elde etmek için nanokompozit ile daha düşük miktarda geleneksel alev geciktirici kullanılabilir. Bu durum çeşitli polimer sistemlerinde gösterilmiş ve birkaç ticari sisteme de girmiştir [26], [46], [47]. Gerçekte, polimer nanokompozit teknolojisi, herhangi bir nano dolgu durumunda, neredeyse evrensel olarak sinerjik etkiye sahip bir alev geciktirici sınıfı olarak görünmektedir. Kendi başlarına alevlenebilirliği azaltırlar, ancak üstün bir alev geciktirici ve çok işlevli malzeme hazırlayabilmek için diğer alev geciktiricilerle birleştirilmeleri tercih edilmelidir.

Ticari nanokompozit oluşumu için en yaygın kullanılan nanopartiküller kil nanopartikülleri (organik olarak işlenmiş katmanlı silikatlar) ve karbon nanotüpler/nanofiberlerdir. Killerin maliyeti nispeten düşüktür, ancak kil yüzeyindeki organik işlemle ilişkili termal kararsızlık sorunları nedeniyle sınırlamaları vardır [48],

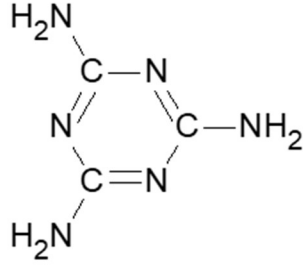
[49]. Karbon nanotüpler/nanolifler ise bu ısıl kararsızlık sorununa sahip olmamakla birlikte çok daha pahalı olma eğilimindedir veya birçok polimerle iyi bir arayüze sahip değildir, bu da istenen nanokompozit yapının oluşturulmasında zorluklara neden olur. Bu nedenle, polimer nanokompozitler alev geciktiriciliği büyük ölçüde artırabilirken aynı zamanda gelişmiş malzeme özellikleri getirirse de en büyük dezavantajları yeni olmaları ve teknoloji hakkındaki bilinmeyenlerdir. Teknoloji eski olmadığı için, bazı insanların zihninde güvenilir yangın güvenliği performansı için tam olarak onaylanmamıştır. Ayrıca, halojen ve fosfor bazlı geciktiricilerde olduğu gibi nanopartiküllerin güvenliği ve çevresel etkileri konusunda da endişeler bulunmaktadır.

2.5. Melamin-Formaldehit Reçineleri

Dekoratif kağıtların emprenyesinde en yaygın kullanılan reçineler melamin-formaldehit (MF) reçineleridir. Melamin ilk olarak 1834 yılında Justus von Liebig adlı bir Alman kimyager tarafından amonyum tiyosiyanat ısıtılarak sentezlenmiştir. Henkel'in 1935'teki patentine kadar malzemenin belgelenmiş bir kullanımı yoktur. Melamin, üreden üretilmektedir. Bu işlem, bir molekül melamin oluşturmak için altı üre molekülü gerektirir.

Butlerov (1859), formaldehit bileşimini ve izolasyon işlemi sırasında polimerizasyon potansiyelini araştırmıştır [50]. Formaldehitin endüstriyel entegrasyonu için dönüm noktası Baekeland'ın fenolik reçinelerin patentini almasıyla gerçekleşmiştir. Melamin-formaldehit reçinelerinin kullanımı mobilya, inşaat, otomotiv, laminasyon, tekstil ve kâğıt gibi çeşitli sektörleri kapsamaktadır. Laminant endüstrisi birincil tüketici olarak ortaya çıkmaktadır.

Melamin (Şekil 2.2), kimyasal formülü $C_3N_6H_6$ olan, oda sıcaklığında beyaz, kararlı ve kokusuz kristal yapıdaki bir bileşiktir. Erime noktası 350 °C olup, bu sıcaklıkta süblimleşir. Soğuk su, alkol, dietil eter veya diğer çözücüler de hemen hemen hiç çözünmez.

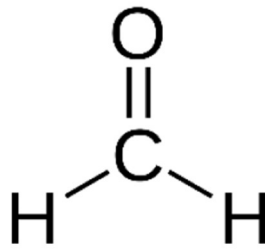


Şekil 2.2: Melamin kimyasal yapısı.

Melamin üretimi uygulama koşullarına göre iki kategoriye ayrılır.

- **Yüksek basınç prosesi:** Bu proseste basınç (P) ≥ 80 bar olup herhangi bir katalizör kullanımı yoktur. Ara ürün siyanürik asit aracılığıyla sıvı fazda ilerlerken, yüksek basınç altında amonyak ilavesi ile melamin elde edilir.
- **Düşük Basınç Prosesi:** Bu proseste ise $P \leq 10$ bar olup, katalizör kullanılır. Katalizör olarak alüminyum oksit ve alüminyum silikat kombinasyonları kullanılır. Burada reaksiyonun ilk adımı ürenin ayrışarak izosiyanik asit ve amonyağa dönüşmesidir. Daha sonra izosiyanik asit melamine dönüşür.

Formaldehit, CH_2O formülüne sahip organik bir bileşiktir (**Şekil 2.3**). Aldehitlerin en basitidir ve metanal olarak da bilinir.



Şekil 2.3: Formaldehitin kimyasal yapısı.

Formaldehit, oda sıcaklığında gaz halinde bulunur. Bir gaz olarak formaldehit renksiz, keskin kokulu ve oldukça reaktif bir bileşiktir. Suda çözüldüğünde, formaldehit ayrıca HOCH_2OH formülüne sahip metilen glikol ve $\text{H}(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ formülüne sahip polioksimetilen glikol oluşturur. Formaldehit, bu çözeltilerdeki çözücülere neredeyse tamamen kimyasal olarak bağlanır. Bu bileşikler konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı

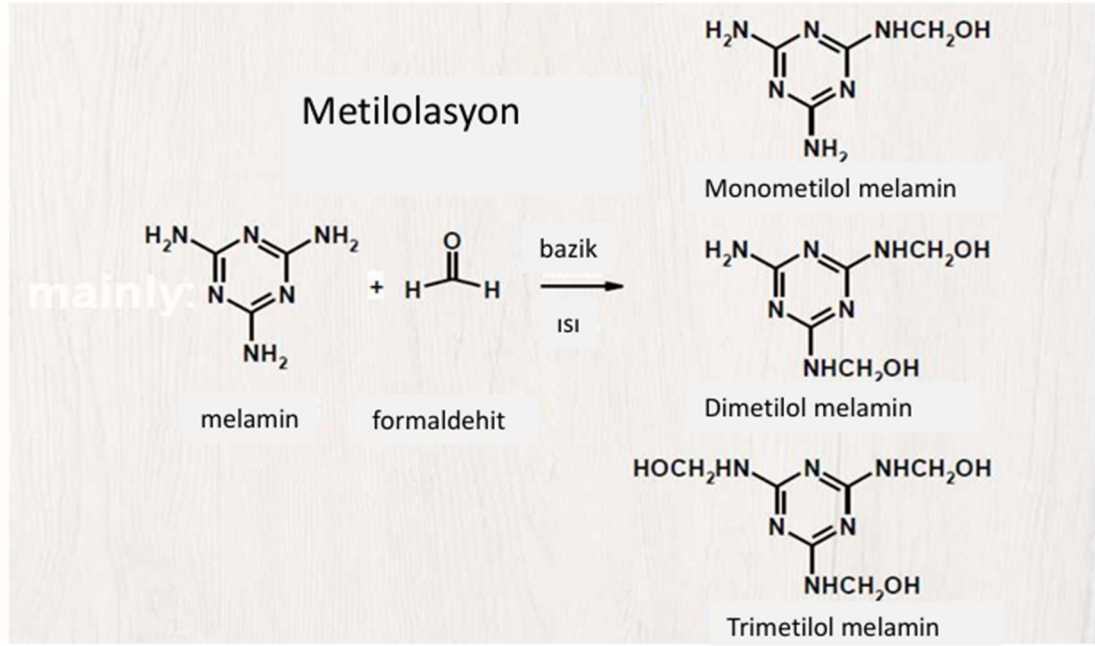
olarak dengede bulunurlar. Su ve formaldehit karışımı formalin olarak adlandırılır ve yaklaşık hacim olarak %40 veya kütle olarak %37 formaldehit içerir. Ayrıca, metanolün az miktarda eklenmesi, oksidasyonu ve polimerizasyonu engellemek amacıyla yapılır [50].

2.5.1. Melamin-Formaldehit Reçinelerin Sentezi

Melamin-formaldehit reçinelerinin sentezi, iki ardışık reaksiyon ve damıtma adımından oluşur. İlk reaksiyon, metilolasyon/hidroksimetilasyon reaksiyonu olarak bilinir, ikincisi ise eterifikasyon/kondenzasyon reaksiyonudur. Buna ek olarak, reaksiyon karışımında bazı yan reaksiyonlar meydana gelir ve bunlar kendiliğinden yoğunlaşma reaksiyonları olarak adlandırılır.

Melamin formaldehit reçinesi üretimi için ilk reaksiyon, melamin ve formaldehit arasında gerçekleşir ve metilol bileşikleri oluşur. Bu tersinir reaksiyonlar, nötr veya alkali ortamda gerçekleşir [51]. Metilolasyon reaksiyonları ardışık reaksiyonlardır. **Şekil 2.4**'te görülebileceği gibi, ilk olarak melamin ve formaldehit reaksiyona girerek monometilol melamin üretir. Bu monometilol melaminler, formaldehit ile yeniden reaksiyona girerek di-, tri-,..., hekzametilol melamin yapısını oluşturur.

Melamin ve formaldehit molekülleri arasındaki ilk reaksiyon, monometilol melamin oluşturur. Bu, farklı metilollenmiş melaminler elde etmek için birkaç molekül formaldehit ile daha reaksiyona girebilir, en yaygın olanları dimetilol melamin ve trimetilol melamindir. Tetra, penta ve hekzametilol melamin gibi daha yüksek metilollü türler yalnızca küçük miktarlarda bulunur, ancak melamin formalin içine çok yavaş eklenirse baskın bir rol oynayabilir. Yüksek miktarlardaki hekzametilol melamin bulanık reçineler için olası bir kaynaktır. Metilolasyon, normalde yüksek sıcaklıklar altında ilk yirmi dakika içinde gerçekleşir [17].



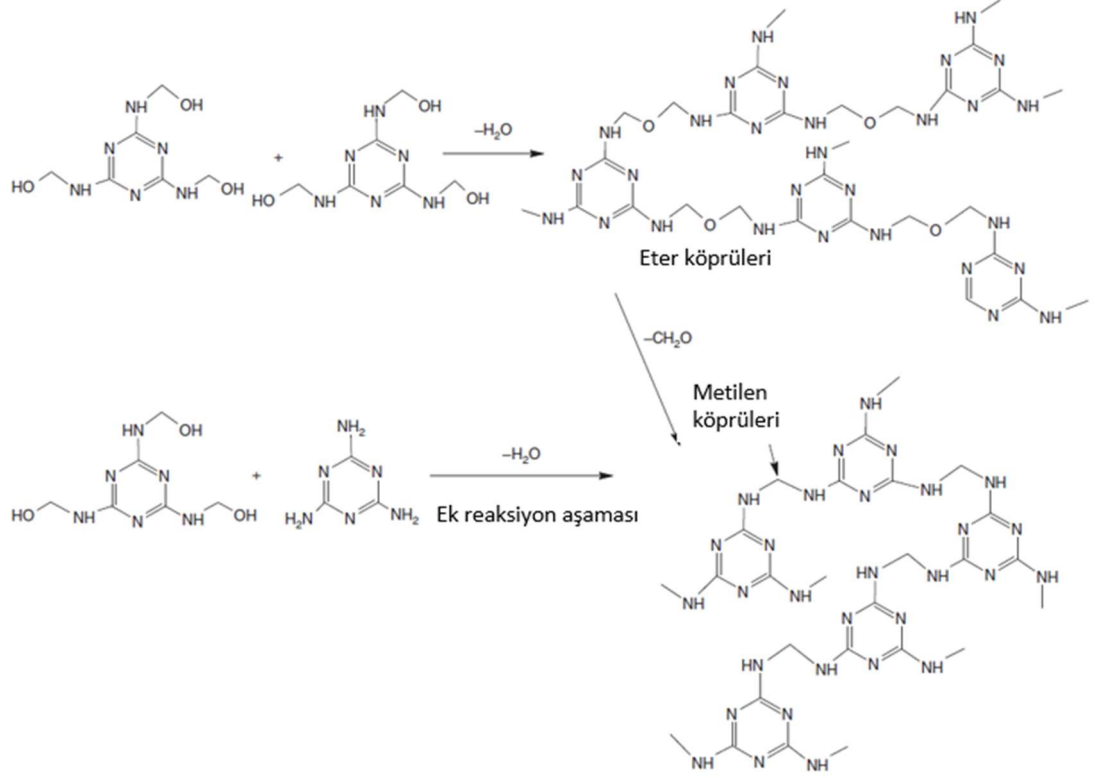
Şekil 2.4: Melamin-Formaldehit reçinesinin metilolasyon reaksiyonları.

Kondenzasyon adımı, oldukça karmaşık bir süreçtir ve ara ürün olarak eter bağları içeren bileşiklerin oluşmasına neden olan çok sayıda yan reaksiyonu içerir. Bu eter bağları, **Şekil 2.5**'te gösterildiği gibi, formaldehitin elimine edilmesiyle metilen bağlarına dönüşür. Bununla birlikte, metilolasyon reaksiyonunda oluşan metilolamin ile melamin arasındaki reaksiyon, nihai kürlenmiş üründe metilen köprülerinin oluşumuna yol açan başka bir reaksiyondur [52].

Triazin halkaları arasındaki reaksiyonlar, köprü oluşumuna neden olur ve bu reaksiyonlar kondenzasyon reaksiyonları olarak adlandırılır. Bu süreçte, dimerler, trimerler, daha yüksek oligomerler ve nihayetinde çapraz bağlı polimerler meydana gelir. Bağlanan iki tür köprü polimerizasyona neden olur: metilen köprüleri ($>\text{NCH}_2\text{N}<$) ve dimetilen eter köprüleri ($>\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{N}<$) [53].

Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, iki metilol grubu reaksiyona girdiğinde dimetilen eter köprüleri oluşur. Metilen köprüleri, bir metilol grubu ile aktif bir hidrojen atomu arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda meydana gelir. Kendiliğinden yoğunlaşma reaksiyonları, ısı ve asit varlığında hızlanır ve dimetilen eter köprüleri yeniden düzenlenerek bu koşullarda daha kararlı metilen köprüsü oluşturur [51]. Köprü tipinin oranı büyük ölçüde ortamın pH'ına bağlıdır. Eğer ortamın pH'ı 7-8'den düşükse,

metilen bağları baskındır. Eğer pH 9'dan yüksekse, dimetilen eter bağları baskındır [54].



Şekil 2.5: Melamin-Formaldehit reçinesinin kondenzasyon reaksiyonları.

2.5.2. Melamin-Formaldehit Reçinelerin Karakterizasyonu

Reçinenin temel karakterizasyonu endüstriyel olarak ucuz yöntemler kullanılarak gerçekleştirilir. En yaygın olanları şunlardır:

Katı madde içeriği (%) - Reçinelerin katı madde içerikleri, her numuneden 3 g alüminyum bir tavada ısıtılarak belirlenir ve daha sonra sabit bir kütleye ulaşana kadar üç saat boyunca $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bir fırına yerleştirilir.

Yoğunluk (g/cm^3) - Genellikle ağırlık/hacim oranına göre belirlenir ve bir hidrometre kullanılarak ölçülür.

Kinematik viskozite (s) - Kinematik viskozite, bir akış kabı viskozimetresi kullanılarak [s] cinsinden reçine akış süresi olarak belirlenir. Kap, beklenen viskoziteye göre seçilmeli ve düzleştirilmiş standın halkasına yerleştirilmelidir. Kabin deliği parmakla

kapatılmalı ve şartlandırılmış numune ile taşana kadar doldurulmalı ve fazlası alınmalıdır. Numuneyi kaptan akarken yakalamak için doğrudan deliğin altına bir kap yerleştirilmelidir. Zaman ölçümü, parmak çıkarıldıktan hemen sonra başlar. Ölçülen süre, isteğe bağlı olarak, bir dönüştürme tablosu kullanılarak saniye cinsinden santipoise birimine çevrilebilir.

Su toleransı - Reçinelerin su toleransı, 5 mL reçine (25 °C'de) bir test tüpüne aktararak ve bulanıklaşması için eklenmesi gereken damıtılmış su miktarı belirlenerek değerlendirilir. Su toleransı aşağıdaki ifadeye göre verilir:

$$\text{Su Toleransı(\%)} = \frac{V}{V'} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada V eklenen damıtılmış su (mL) ve V' toplam numune hacmidir (mL).

MF reçinesinin karakterizasyonu için çeşitli spektroskopik teknikler kullanılmıştır. Bunlar aşağıda açıklanmaktadır:

Fourier Transform Yakın Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) tahribatsız, güvenilir, hızlı, çok yönlü ve numune hazırlama gerektirmeyen bir analiz tekniğidir. Bu yöntem, melamin-formaldehit reçinelerindeki polikondenzasyon sürecini izlemek için etkili bir şekilde kullanılmıştır. FT-IR spektroskopisi hem melamin hem de formaldehitin reaksiyon ilerlemesini kontrol etmede ve reaksiyon karışımının bitiş noktasını tahmin etmede önemli bir rol oynar [55]. FT-IR analizi, birinci ve ikinci aşama reaksiyonlarının tamamlanıp tamamlanmadığının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Metilolmelaminin spektrumunda, 3330 cm⁻¹ ve 3190 cm⁻¹'deki absorpsiyonlar, ikincil aminlerin gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. 2960 cm⁻¹'deki pik ise metilol grubunun C-H gerilme titreşimine atıfta bulunmaktadır. Ayrıca, 1530 cm⁻¹'de -C=N halkası titreşimi gözlemlenmektedir. 1456 ve 1388 cm⁻¹'deki pikin, metilen C-H bükülme titreşimlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. 1182 cm⁻¹'deki absorpsiyon, alifatik C-N titreşimine işaret ederken, 1110 cm⁻¹'deki absorpsiyon ise C-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1060 cm⁻¹'deki pik, eter grubunun gerilme titreşimini yansıtmaktadır. 994 ve 590 cm⁻¹'deki absorpsiyonlar, C-H düzlem dışı deformasyonlarına işaret ederken, 810 cm⁻¹'de triazin halkasının bükülme titreşimi, melaminin metilol grupları ile reaksiyona girdiğini ve dolayısıyla serbest melamin ile formaldehitin artık bulunmadığını ortaya koymaktadır.

Kürlenmiş MF spektrumları ise, ikincil aminin N–H gerilme frekansının 3416 cm^{-1} 'de gözlemlendiğini göstermektedir. Metilen C–H bükülme titreşimi ise 1456 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca, 2338 cm^{-1} 'de, metilen köprüsünün gerilme titreşimine karşılık gelen güçlü bir yeni pik oluşmuş olup, bu durum metilen köprüsünün oluşumuna dair kuvvetli bir kanıt sunmaktadır. Buna ek olarak, 1556 ve 1437 cm^{-1} 'deki metilen bükülme titreşimlerine karşılık gelen pikin yoğunluğunda bir azalma gözlenmiştir. Bu yoğunluk azalmasının, çapraz bağlanma derecesinin artışı ile ilişkili olabileceği öngörülmektedir. FTIR verilerinin bu yorumları, melaminin termal kürleme süreci sırasında reaksiyona girdiğini ve çapraz bağlandığını doğrulamaktadır [56].

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, organik bileşiklerin tanımlanması ve analizi için oldukça yararlı bir tekniktir. Melamin reçinelerinin yapısını araştırmak için özellikle ^{13}C NMR yöntemi kullanılmıştır. Örneğin, Subraya ve Jones [57] ^{13}C katı NMR kullanarak yüksek oranda metilolatlanmış melamin reçinelerinin yapısını incelemiştir.

Matris destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon (MALDI) kütle spektrometresi, molar kütle ve kimyasal bileşim dağılımları analiz etmek için hızlı ve etkili bir tekniktir. Bu yöntem, genellikle polidispersite dereceleri sürekli değişen karmaşık sentetik polimerlerin incelenmesinde kullanılır. Melamin-formaldehit reçinelerinde, bu teknik bireysel türlerin tanımlanmasını sağlamak için de uygulanabilir [58].

Melamin-formaldehit reçinesinin kürlenme davranışı ve çapraz bağlanma derecesi, reçinenin özelleştirilmiş ürün özelliklerini belirlemede kritik bir rol oynar. Reçine yeterince kürlenmediğinde, melamin-formaldehit ile yapılandırılmış yonga levhalar mekanik mukavemetten yoksun olacak ve MF emdirilmiş kağıtlara dayalı yüzey kaplamaları sertlik, dayanıklılık, parlaklık ve hidrolize ve kimyasal maddelere karşı dirençten yoksun olacaktır [59]. Bu parametreleri ölçmek için çeşitli analiz teknikleri kullanılabilir.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken bir numune ile referans numune arasındaki ısı akış hızındaki farkın değişimini ölçer [60]. Bu tekniğin kullanılması, melamin-formaldehit reçinelerinin termal kürlenme sürecini incelemek için kullanılmıştır ve bu süreçte iki reaksiyon basamağının varlığını daha iyi anlamaya yardımcı olmuştur. $140\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, tersinir demetilasyon reaksiyonu baskın olup, bu reaksiyon, reçine veya

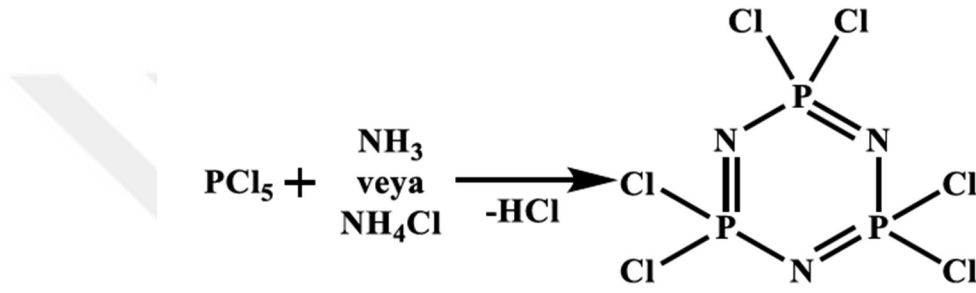
polimerdeki metilol gruplarından ($-\text{CH}_2\text{OH}$) metil grubunun uzaklaştırılmasını içerir. Bu aşama tersinir bir süreçtir ve kürlenme reaksiyonu ile yarışmaktadır. Demetilasyon, malzemeyi daha ileri kürlenmeye hazırlamak için metilol gruplarını, çapraz bağlanmaya daha uygun bir şekle dönüştürür. $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, çapraz bağlanma reaksiyonu baskın hale gelir. Bu aşamada, metilol gruplarından (ilk aşamada birincil aminlere dönüştürülmüş) reaksiyonel bölgeler, moleküller arasında metilen köprüleri ($-\text{CH}_2-$) oluşturarak çapraz bağlanma reaksiyonuna girer. Bu çapraz bağlanma, nihai, daha sert bir ağ yapısının oluşmasına yol açar [52].

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir atmosfer altında bir sıcaklık programının bir fonksiyonu olarak ağırlıktaki değişimi belirler. Numunenin ağırlık kaybı, ilgili uçucu madde içeriği ile ilişkili olan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [61]. Melamin-formaldehit reçinelerinin termal bozunması bu teknikle incelenebilir. MF reçinesinin TGA termogramı incelendiğinde, ağırlık kayıplarının dört farklı sıcaklık aralığında gözlemlendiği tespit edilmiştir: $100-180\text{ }^\circ\text{C}$, $180-350\text{ }^\circ\text{C}$, $350-390\text{ }^\circ\text{C}$ ve $390-600\text{ }^\circ\text{C}$. $100-180\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı, termal kürlenme süreciyle ilişkilidir. Gözlemlenen %12.36'lık toplam ağırlık kaybının, yoğunlaşma süreci sırasında suyun buharlaşmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu kaybın %7.1'i, metilol gruplarının kendi kendine yoğunlaşarak eter köprüleri oluşturması ile ilişkili olup, bu reaksiyon $140-160\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Kalan %5.26'lık ağırlık kaybı ise, melamin ile metilol grubu arasında gerçekleşen yoğunlaşma reaksiyonu sırasında suyun eliminasyonuna bağlıdır; bu reaksiyon, sıcaklık $>160\text{ }^\circ\text{C}$ olduğunda metilen köprüsünün oluşumuna yol açan kürlenme reaksiyonu ile uyumludur. $180-350\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gözlenen %12.8'lik ağırlık kaybı, metilen köprüsü oluşturan eter köprülerinden formaldehitin eliminasyonu ile ilişkilidir. $350-390\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gözlenen %22.8'lik ağırlık kaybı, metilen köprülerinin parçalanmasına bağlıdır. $390\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki ağırlık kaybı, triazin halkasının termal bozunmasına bağlanmaktadır. Bu süreçte, MF reçinesinin kademeli olarak deaminasyona uğrayarak hidrojen siyanür (HCN) oluşturduğu varsayılmaktadır [62].

2.6. Fosfazenler

Fosfazenlerin literatürde ilk kez ortaya çıkışı 1834 yılında Liebig ve Rose tarafından olmuştur. Her iki araştırmacı da fosfor pentaklorürün amonyak veya amonyum klorür

ile reaksiyona girerek beyaz, kristal bir bileşik verdiğini keşfetmiştir. Birkaç yıl sonra 1846'da Gerhardt, bu bileşiğin ampirik formülünü NPCl_2 olarak belirlemiştir. Reaksiyonundan elde edilen ürünlerin tam yapısı, Gladstone ve Holmes'un buhar yoğunluğu ölçümleriyle saflaştırılmış ürünün trimerik bir fosfazen türü olduğunu belirlediği 1864 yılına kadar anlaşılamamıştır. Stokes, 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (Şekil 2.6) halkalı yapılarını önermiş ve ayrıca $(\text{NPCl}_2)_n$ yapısındaki bu bileşiklerden $n=4, 5, 6$ ve 7 bileşiklerini ayırmıştır [63].



Şekil 2.6: Halkalı Fosfazen bileşiği.

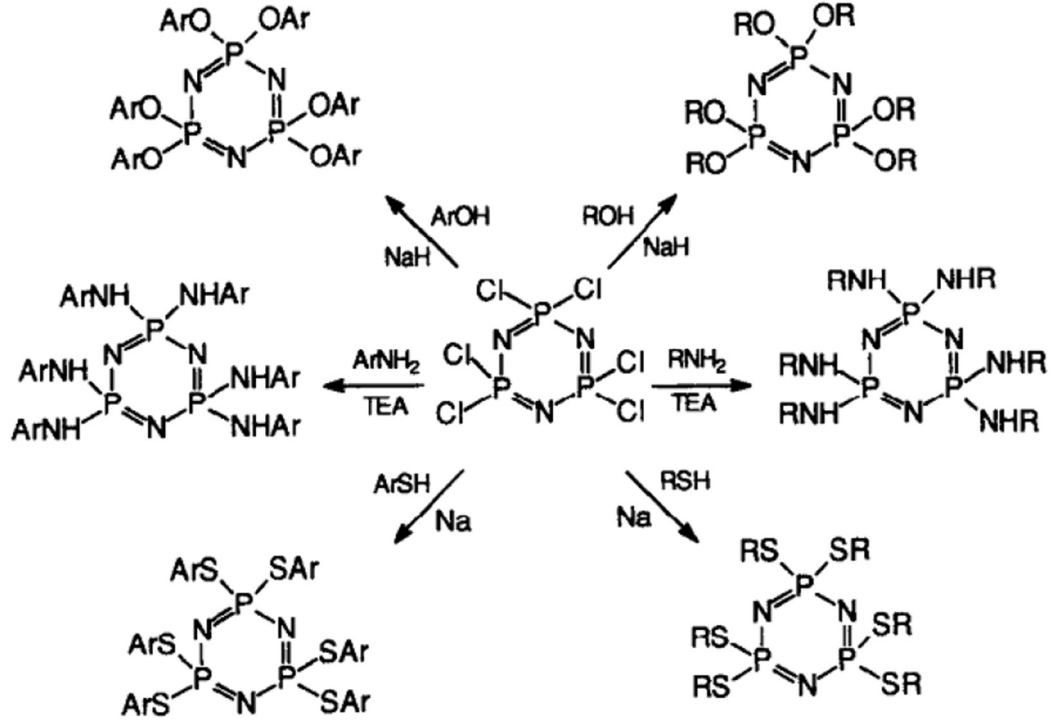
Stokes, heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğini ısıttığında, çözünmeyen ve hidrolitik olarak kararsız olan, ayrıca "inorganik kauçuk" olarak adlandırılan elastomerik polimerlere dönüştüğünü keşfetti [64]. Ayrıca, bu inorganik kauçuğun ısıtıldığında trimer veya tetramerlere dönüştüğünü (depolimerizasyon) gösterdi. Bu çapraz bağ içeren polimer daha sonraki reaksiyonlarda kullanılamadı. Solventlerde şişen ancak çözünmeyen bu çapraz bağlı materyallerin geliştirilmesi için, çözünebilir ve çapraz bağlı olmayan formlarının sentezine kadar beklemek gerekmektedir. Schenk ve Romer sonunda 1924 yılında heksaklorosiklotrifosfazenin çözücü bazlı yeni bir sentezini geliştirmiştir. 1936 yılında Meyer, Lotmar ve Pankow, X-ışınları difraksiyonu deneyleri ile bu materyalin, tekrar eden $-\text{P}=\text{N}-$ üniteleri içeren lineer polimerik zincirlerden oluştuğunu öne sürmüşlerdir. Ancak, bu polimerlerin bilinen solventlerde çözünmemesi ve atmosferdeki hidrolitik kararsızlığı, bu materyallere olan ilgiyi azaltmıştır [64], [65].

2.6.1. Halkalı Fosfazenler

Halkalı fosfazenler serisinde, heksaklorosiklotrifosfazen (HCCP) en eski ve en önemli olanıdır ve $(\text{NPCl}_2)_3$ olarak gösterilmektedir. Bu bileşik ilk olarak fosfor pentaklorürün gaz halindeki amonyak ile reaksiyonundan üretilen beyaz, kristal ($113-114^\circ\text{C}$) bir bileşiktir [66]. Yüzyıllık bir zaman diliminin ardından, HCCP'nin bileşimi ve moleküler ağırlığı tanımlanmış kimyasal reaktivitesi araştırılmış ve sentez yöntemi de daha ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir [67]. Fosfazen bileşiklerin kimyası göz önüne alındığında HCCP'nin oynadığı temel rol, organik ve/veya organometalik gruplar içeren tamamen ve kısmen süstitüe siklofosfazenlerin sentezi için bir başlangıç malzemesi olarak kullanılmasıdır. Allcock bu bileşiğin polidiklorofosfazene $(\text{NPCl}_2)_n$, termal polimerizasyonunu başarmıştır [68]. Böylece çok yeni bir organo-inorganik makromolekül grubu olan birçok yeni poli(organofosfazen)in sentezlenmesinin yolu açılmıştır. **Şekil 2.7'**de verilen, halkalı fosfazenler, aslında, HCCP'nin reaktif klorlarının genel olarak çeşitli alifatik, aromatik alkol türleri, alifatik, aromatik aminler ve tiyo organik reaktifler ile nükleofilik yer değiştirmesi ile hazırlanmış türevleridir [69].

Bu süreçlerin özellikleri, süstitüsyon sırasında stereo ve regio seçiciliğin izomer oluşumunun kinetiğinin, katalizin vb. analiz edilmesi için çok sayıda çalışmanın ana hedefi olmuştur [70]-[72]. Aynı fosfor üzerinde aynı tür süstitüent bulunduğunda "geminal", farklı fosforlar üzerinde ise "nongeminal" terimi kullanılır. Nükleofiller (örneğin NPCl_2) ile birden fazla fonksiyonel grup (diamin, diol, ditiyol) taşıyan bileşiklerin reaksiyonundan oluşan fosfazenlerde, süstitüentin her iki ucu da aynı fosfora bağlandığında "spiro", farklı fosforlara bağlandığında ise "ansa" terimleri kullanılır. Son dönemlerde, fosfazen bileşiklerinde fosforların bağ sayısını belirtmek için, süstitüentlerin konumları ve türleri belirtildikten sonra " $n\lambda^m$ " ifadesi kullanılarak fosfazen terimi eklenir. Burada " $n\lambda^m$ ", n bileşikteki fosforun numarasını ve λ^m fosforun yaptığı bağ sayısını gösterir [73]. İki'den fazla fonksiyonel grup içeren süstitüentlerin bir fosfazen bileşiği ile bağlanması durumu da mevcuttur. Bu tür bir süstitüentin fonksiyonel gruplarından ikisi aynı fosfora, diğeri ise farklı bir fosfora bağlandığında oluşan bileşik, "spiransa" olarak adlandırılır [74]. Spiransa bileşiklerin sentezi için yüksek sıcaklığa, yüksek reaktif konsantrasyonuna ve yüksek basınca ihtiyaç duyulur [75]. Fosfazen halkasından elektron çeken süstitüent gruplar fosfor atomları

üzerindeki pozitif yükü artırır, böylece nükleofilik reaktivite artar. Dolayısıyla bu tür siklofosfazenlerde yer alan klor atomlarının geminal yer değiştirmesi daha baskındır [75]. Taç eterler veya faz-transfer katalizörleri gibi katalizörlerin kullanımı, gelen grupların nükleofilikliğini artırır ve siklofosfazenlerde klor yer değiştirmesini destekler [76].



Şekil 2.7: Hekza-sübstitüe siklo(organofosfazen)lerin hazırlanması için genel reaksiyon şeması.

2.6.2. Alev Geciktirici Halkalı Polifosfazenler

Halkalı polifosfazenler de çekirdek olarak HCCP ve aktif klorun organik bileşiklerle nükleofilik nükleofilik yer değiştirmesiyle sentezlenen organik-inorganik hibrit polimerlerdir.

Doğrusal polifosfazenlerle karşılaştırıldığında, çapraz bağlı halkalı polifosfazenlerin sentezlenmesi daha kolaydır ve %90'a varan yüksek verime sahiptir, bu da araştırmacıların giderek daha fazla ilgisini çekmektedir.

Çapraz bağlı halkalı polifosfazenlerin yüksek termal stabilite gibi lineer polifosfazenlerle benzer özelliklere sahiptir. Öte yandan, çapraz bağlı halkalı

polifosfazenler de hekzatomik halka yapısı ve yüksek çapraz bağlanma derecesi sayesinde belirli bir sertliğe sahiptir.

Çapraz bağlı halkalı polifosfazenler doğrusal polifosfazenlerden farklı olarak nanotüpler, mikroküreler, nano tabakalar gibi çeşitli mikro-nano yapılar halinde tasarlanabilir. Mükemmel termal stabilite, ısı ve korozyon direnci, alev geciktirici, mikro-nano boyut etkisi nedeniyle çapraz bağlı halkalı polifosfazenler, alev geciktirici malzemeler olarak uygulanmaktadır [77]. Ayrıca, çapraz bağlı halkalı polifosfazenlerin, fosfazen halkaları da farklı türde fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilir ve böylece fizikokimyasal özellikler, fonksiyonel grupların doğası ve sayısı doğrudan ayarlanarak tasarlanabilir, bu da çapraz bağlı halkalı polifosfazenlerin güçlü bir moleküler tasarlanabilirliğini gösterir. Sonuç olarak, çapraz bağlı halkalı polifosfazenler, fosforlu alev geciktiricilerin önemli bir dalı ve halojen alev geciktiriciler için güçlü bir alternatif olduğuna inanılan, benzersiz yapısı ve özellikleri nedeniyle son yıllarda alev geciktirici katkı maddeleri olarak giderek daha fazla araştırılmaktadır.

2.6.3. Halkalı Polifosfazen Mikro-Nanoyapılar

Çapraz bağlı halkalı polifosfazenlerin hazırlanma yöntemi genel olarak reaktifin sodyum tuzlarının sentezi ve HCCP ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarını içeren iki aşamalı bir yöntemle dayanmaktadır.

Özellikle, çapraz bağlı halkalı polifosfazenlerin tek boyutlu nanoyapıları, genellikle kendi kendine montaj süreci ile oluşturulur ve bu süreçte şablon olarak asit bağlayıcı ajanlar veya diğer kendi kendine oluşturulan tuzlar kullanılır. Çapraz bağlı halkalı polifosfazenlerin mikroküre yapıları, yüksek polar çözücülerdeki yüzey gerilimi tarafından yönlendirilerek şablon ajanlara ihtiyaç duymadan elde edilebilir. İçi boş çapraz bağlı halkalı polifosfazen mikroküreleri, şablonun temizlenmesiyle kolayca oluşturulabilir. Bu arada, çapraz bağlı halkalı polifosfazenlerin molekül yapıları nükleofil türleri aracılığıyla ayarlanır. Çapraz bağlı halkalı polifosfazenlerin nükleofilik yer değiştirme reaktifleri üzerine yapılan araştırmaların çoğu fenollere, 4,4'-diaminodifenil sülfon, bisfenol A, melamin, trimetoksipirimidin, 4,4'-diaminodifenil eter gibi amino bileşiklerine odaklanmaktadır [78].

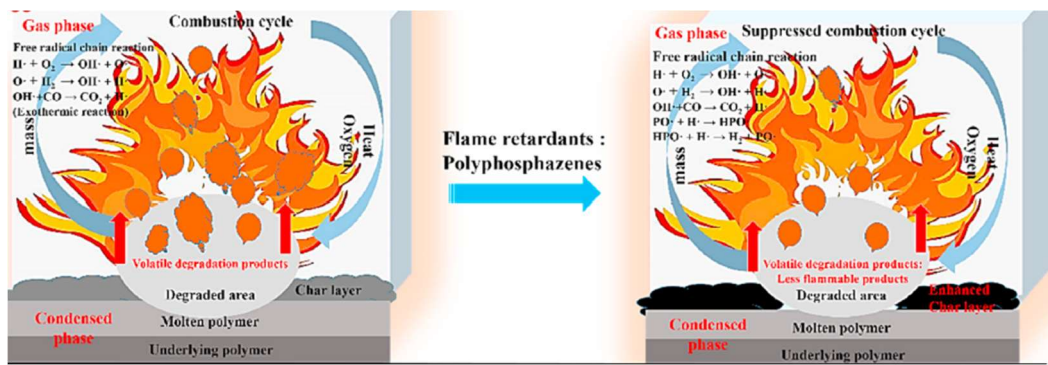
2.6.4. Polifosfazenlerin Alev Geciktiricilik Mekanizması

Alev geciktirici mekanizma fiziksel ve kimyasal alev geciktiriciler olarak sınıflandırılabilir veya gaz fazı ve yoğunlaştırılmış faz alev geciktirici mekanizma olarak da ayrılabilir [23].

Daha kesin olarak, yoğunlaştırılmış faz alev geciktirici mekanizma esas olarak kömür kalıntısı oluşumunu teşvik eder ve altta yatan reçineyi daha fazla yanmaya karşı korur. Gaz fazı alev geciktirici mekanizması ise esas olarak alevdeki zincirleme oksidasyon reaksiyonunu engeller ve uçucu yanıcı ürünleri seyreltir. Bilindiği gibi, yanma karmaşık bir fiziksel ve kimyasal süreçtir, alev geciktiricilerin alev geciktirici mekanizması da tek bir mekanizma değil, birkaç alev geciktirici mekanizmanın kombinasyonudur [78].

Lineer polifosfazenlerin yoğun faz alev geciktirici mekanizması ile ilgili olarak, lineer polifosfazenlerin bozunma ürünleri polimer malzemelerle reaksiyona girerek daha fazla fosfor ve yüksek derecede grafitleşmiş şişen karbon kalıntı tabakası oluştururlar. Daha kesin bir ifadeyle, lineer polifosfazenlerdeki fosfor ve azot elementlerinin çoğu yanma sırasında polimer malzemelerle reaksiyona girer ve P-N-P, P-O-P, P-C gibi kimyasal bağlar oluşturur [79].

Çapraz bağlı halkalı polifosfazen bazlı alev geciktirici malzemeler için, benzer kimyasal yapı nedeniyle çapraz bağlı halkalı ve lineer polifosfazenler arasında yoğunlaştırılmış faz ve gaz fazı alev geciktirici mekanizmalarında birçok benzerlik vardır. Polifosfazenlerin alev geciktirici mekanizmasının genel şematik diyagramı Şekil 2.8'de verilmiştir [78].



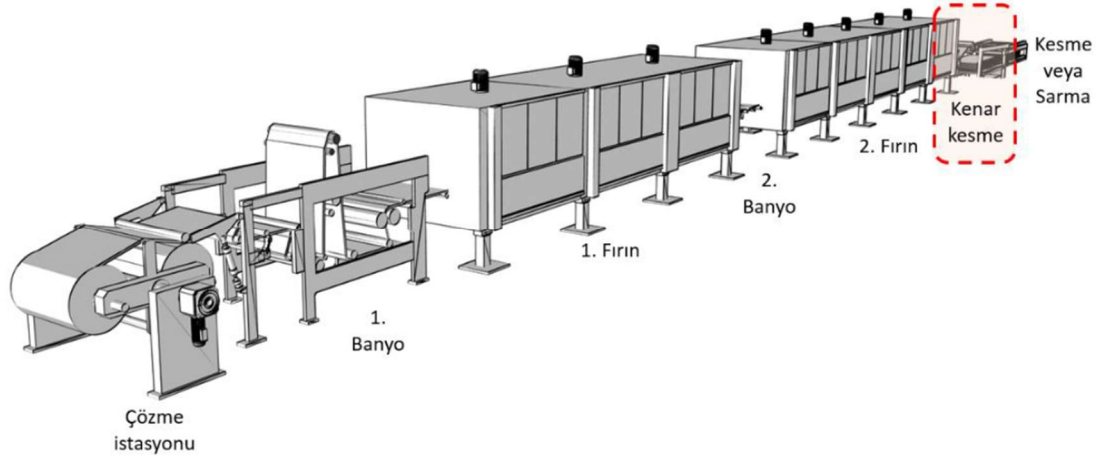
Şekil 2.8: Polifosfazenlerin alev geciktirici mekanizmasının genel şematik diyagramı [78].

2.7. Kağıt Emprenyesi

Termoset reçine ile emprenye edilmiş kağıt, ahşap kompozitler için dekoratif ve koruyucu bir katman olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Mobilya üretimi alanında kullanımı genellikle yüksek basınçlı laminantlar (HPL), düşük basınçlı laminantlar (LPL), melamin folyo veya finiş folyo olarak da bilinir. Bu ürünlerin üretim sürecindeki ilk aşama, emprenye işlemini içerir. **Şekil 2.9'**da gösterilen bu işlemde, kuru kağıtlar uygun reçine içeren bir banyoya daldırılır ve bu sayede reçinenin selülozik liflere sızması sağlanır. [80]. Daha sonra kağıt, reçine ile doyurulur ve fazla miktarlar sıkma silindirleri kullanılarak mekanik yöntemle uzaklaştırılır [80]. Emdirme işleminden sonra kağıt, reçinedeki uçucu bileşiklerin büyük bir kısmının buharlaşmasını sağlamak için kurutuculara yönlendirilir [80]. Eldeki kağıdın özel yapısına bağlı olarak, kaplama adı verilen ikincil bir banyo işlemi uygulanabilir. Bunu takiben, kağıt istenilen boyutlarda kesilmeden önce, soğuk suyun iç sirkülasyonu ile çalışan silindirler üzerinden geçirilerek soğutulur.

Kağıdın soğutulmasının ardındaki prensip, basılı kağıdın melamin reçinesi ile emprenye edilmesine oldukça benzemektedir. Bazı durumlarda, ilk banyoda üre reçineleri kullanılır ve bunu takip eden aşamada melamin reçinesi kaplaması yapılır. Düz renkli kağıtlar için fırın sıcaklıkları tipik olarak 105 ile 135 °C aralığında iken, kaplama kağıtları için genellikle 150 °C civarındadır ve basılı kağıtlar için 125 ile 150 °C arasında değişir. Dekoratif laminantlar için yatay emprenye sisteminin bir örneği **Şekil 2.9'**da verilmiştir.

Emprenye edilmiş kağıdın özellikleri, üretim koşullarına göre şekillenir. Üretim sürecinde titizlikle ayarlanması gereken önemli parametreler arasında reçine çözeltisinin bileşimi, kurutma koşulları ve kullanılan kağıt türü yer alır. Nihai laminantın kalitesi, ham kağıdın özelliklerinden önemli ölçüde etkilenir. Yoğunluk, yaş mukavemet ve kül içeriği gibi faktörler üretim sürecinde kritik bir rol oynar. Gözeneklilik, reçine penetrasyonunu etkileyerek üretim hızını etkilerken, kül içeriği tipik olarak kağıt makinesindeki drenajı artırır [81].



Şekil 2.9: Kağıt emprenye ünitesi.

Emprenye işlemi sırasında, kağıtların emprenye proses hızını artırmak için reçineye genellikle bir katalizör eklenir. Kağıtta reçine penetrasyonunu artırmak için ısılatıcı maddeler kullanılır ve bazen parlaklığı artırmak veya toz oluşumunu azaltmak için ek katkı maddeleri ilave edilir. Elde edilen polimer çözeltisi tipik olarak şeffaftır ve %40-65 arasında değişen bir katı içeriğine sahiptir. Kağıdın emdirilmesinin ardından, kağıdın laminant üretiminin gerekliliklerini karşıladığından emin olmak için birkaç temel parametre değerlendirilir. Bu parametreler arasında reçine içeriği, uçucu içerik, akış özellikleri ve kürlenme süresi yer alır.

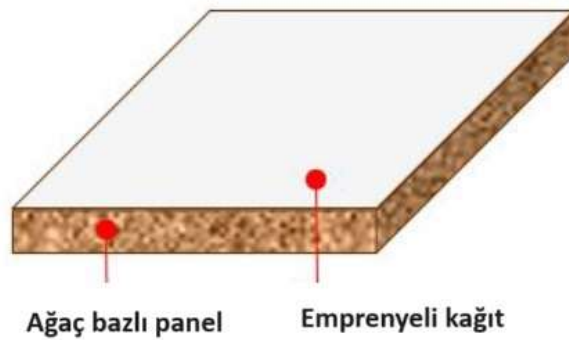
Reçine içeriğinin belirlenmesi, emprenye işleminden sonra diferansiyel tartım ile gerçekleştirilir. Reçine içeriği reçinenin akışını ve dolayısıyla LPL'nin estetiğini etkileyebilir. Melamin reçinesi emdirilmiş kağıtlar genellikle ağırlıkça %50-60 oranında reçine içerir [82].

Kalan nem içeriğinin (uçucu içerik) belirlenmesi, 160 °C'de 5 dakikalık bir kurutma süresinin ardından diferansiyel tartım tekniği ile gerçekleştirilir. Uçucu içerik, emprenye edilmiş kurutulmuş yarı mamul kağıt tabakalarının karakterize edilmesinde çok önemli bir rol oynar. Aşırı nem içeriği, istiflenmiş veya haddelenmiş tabakaların sıcak bir preste kürlenmeden önce yapıştığı yerlerde blok oluşumuna yol açabilir. Tersine, düşük uçucu madde içeriği aşırı kurutma anlamına gelebilir ve kurutma işlemi sırasında aşırı reçine reaksiyonuna neden olarak emprenye edilmiş kağıtların kürlenme sonrasında yetersiz yapışmasına yol açabilir. Kürlenme sırasında optimum depolanabilirlik ve reçine akışı tipik olarak yarı kurutulmuş kağıtta kalan nem içeriği uçucu içeriğin %5 ile %7 aralığında olduğunda gözlemlenir [11].

Akış ölçümü, 5 dakika boyunca 150 ± 5 °C'de presleme ve ısıtmaya tabi tutulan 3 inç çapında kısmen kürlenmiş bir parçanın ağırlık değişimlerinin belirlenmesini içerir. Disk laminant soğutulur ve preslemeden sonra tartılır (ilk ağırlık) ve orijinal disk ağırlığına göre emprenye edilmiş kağıt akışını hesaplamak için reçine çıkarıldıktan sonra bir sonraki tartım (son ağırlık) yapılır. Bu parametre, reçine ön yoğunlaşma seviyesini gösterdiğinden çok önemlidir. Yetersiz akış, eşit olmayan film dağılımına neden olarak düşük parlaklık, lekeler, akış izleri veya zayıf temizlenebilirlik gibi optik kusurlara yol açabilir [14].

Kürlenme süresi değerlendirmesi için numunenin (95 mm x 60 mm) 140 °C'de bir silikon yağı banyosunda kürlenmesi sonrası yapılacak inceleme gerektirir. Kürlenme derecesi, emprenye edilmiş kağıt numunenin belirli aralıklarla silikon yağı banyosunda otomatik olarak saat yönünde döndürülmesiyle incelenir. Döndürme sırasında oluşan tork doğrudan kürlenme derecesi ile bağlantılıdır ve bir bilgisayar sistemine kaydedilir, aynı anda ekranda bir kürlenme grafiği görüntülenir. Yaygın olarak Werzalit yöntemi olarak bilinen kürlenme süresi, numunenin maksimum sertliğinin %95'ine ulaşması için gereken süre olarak tanımlanır.

Emprenye aşamasından sonra, kurutulmuş kağıt arka uygulama için stoklanır. LPL üretimi sadece melamin emdirilmiş kağıdın preslenmesinden ve bu alt tabakayı kaplamak için ahşap bazlı panel yüzeyinde tamamen kürlenmesinden (**Şekil 2.10**) veya kağıdı panele yapıştırmak için polivinil asetat (PVA) gibi harici bir yapıştırıcı kullanılarak ahşap bazlı ürün üzerine uygulanmasından oluşur. LPL'de 20 ile 30 bar basınç altında ve 180 °C ile 210 °C arasında sıcaklıkta emprenyeli dekor kağıdının ağaç bazlı panel üzerine laminasyonu yapılır.



Şekil 2.10: LPL'in şematik gösterimi.

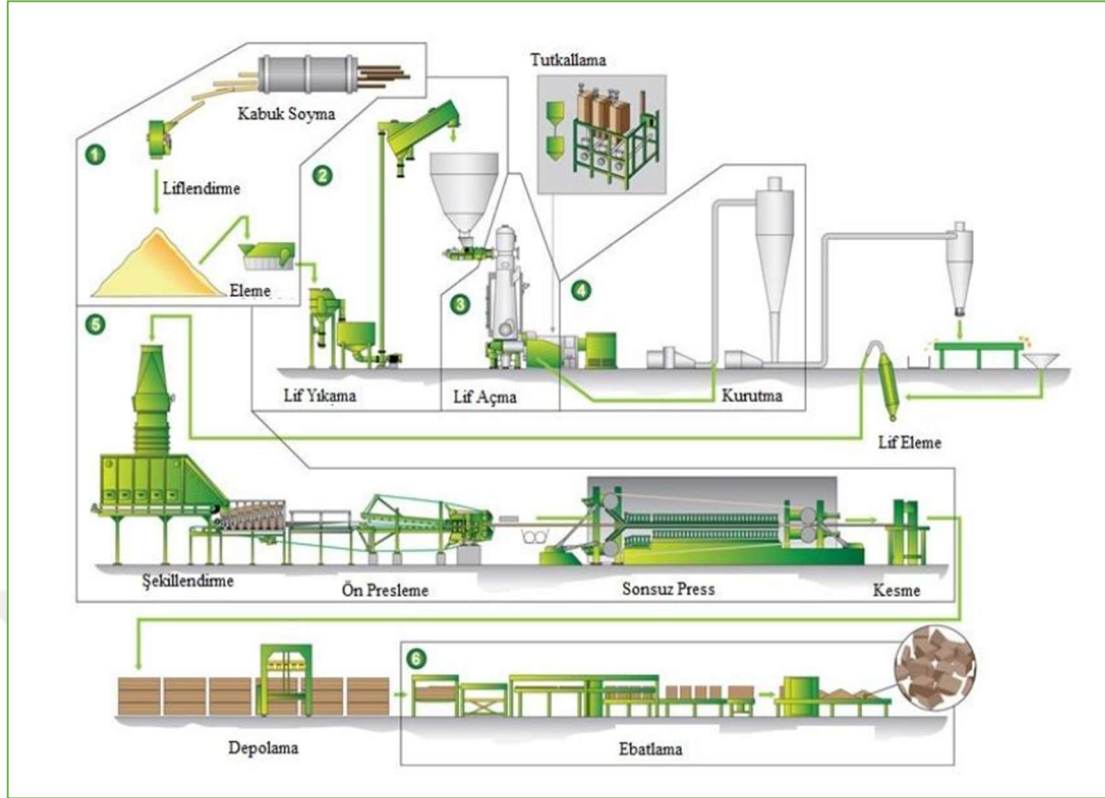
2.8. Orta Yoğunluklu Lif Levha (MDF) ve Üretimi

Orta yoğunluklu lif levha (MDF), ligno-selülozik liflerin ısı ve basınç altında yapıştırıcılarla birleştirilmesiyle elde edilen en önemli ağaç endüstrisi ürünlerinden biridir (**Şekil 2.11**). Genel olarak, en önemli selülozik lifler odundur, ayrıca küspe ve tahıl samanı da aynı amaçla kullanılabilir. Ayrıca, geri dönüştürülmüş ahşap malzemeler de MDF üretimi için kullanılabilir [84], [85].

2.8.1. Orta Yoğunluklu Lif Levha (MDF)

MDF ilk olarak ABD'de ıslak proses ile geliştirilmiştir. Ancak, ıslak proses çok fazla kirli su üretir ve bertaraf edilmeden önce arıtma gerektirir. Daha sonra 1950'lerde yarı kuru proses ve son olarak da tamamen kuru yöntem geliştirilmiştir. İlk kuru proses MDF fabrikası 1965 yılında Deposit, ABD'de kurulmuştur. Avrupa'daki ilk MDF fabrikası 1973 yılında eski Alman Demokratik Cumhuriyeti'nde Ribnitz-Damgarten'de inşa edilmiştir. Daha sonra Doğu Avrupa'da, 1975 Bosna-Hersek ve 1978 Slovenya gibi yeni fabrikalar faaliyete başlamıştır [83]-[85].

Ordu'da Çamsan 1984 yılında Türkiye'nin ilk MDF fabrikasını kurdu. 1990'ların başında MDF en heyecan verici yeni ürünlerden biri olarak kabul edildi. Günümüzde MDF, özellikle mobilya endüstrisi için kullanılan vazgeçilmez bir malzemedir [83].



Şekil 2.11: Lif levha üretiminin akış diyagramı [84].

2.8.2. Orta Yoğunluklu Lif Levha (MDF) Üretimi

Kabuk soyma yapılan ilk işlemdir. Ahşap kabuğu yüksek mineral içeriğine sahiptir ve kimyasal, fiziksel ve mekanik olarak ahşap liflerinden ve parçacıklarından farklıdır. Endüstriyel ortamlarda, mukavemet ve reçine tüketimi üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle kabuğun ahşap bazlı panellere dahil edilmesi önerilmez. Kabukların çıkarılması, parçalayıcı bıçaklar gibi ekipmanların ömrünün uzamasına neden olur.

Kabuk soyma işlemi tipik olarak bir tambur veya rotor kabuk soyucu kullanılarak gerçekleştirilir. Tamburlu bir kabuk soyucuda tomruklar dönen bir tambur içinde birbirlerine sürtünerek ve çarparak etkileşime girer ve kabuğun kesilmesine neden olur. Buna karşılık, bir rotorlu kabuk soyucu, kütükleri taşıyan ve kabuklarını soyan 4-5 paralel dişli rotordan oluşur ve tutma süresi rotor hızına göre belirlenir.

Kabuk soyma işleminin ardından, toplanan kabuk genellikle yüksek kalorifik değeri nedeniyle fabrikanın kazanlarında yakılır ve tesisin termal enerji gereksinimlerine katkıda bulunur [83], [84].

Yongalama kabuk soyma işleminden sonra yapılır. Kırıcılar, rastgele uzunluk ve çapta parçacıklar üretmek için doğrusal veya bükülmüş ağaç kütüklerini kullanır. Tomruklar bir tamburun içine uç uca beslenirken, daha büyük parçacıklar yonga haline gelene kadar parçalayıcı elek tarafından bir kesme bölgesinde tutulur. Ortaya çıkan yongalar, kalınlık (<10 mm), uzunluk (<40-80 mm) ve incelik (<5 mm ve büyük boy >50 mm) açısından sınıflandırılır. Ekipman hasarını en aza indirmek için, tambur tipik olarak iki ila beş bıçak içerir.

Yongalama işleminden sonra parçacıklar, kesme yerine ağırlıklı olarak yarma yoluyla üretildikleri için pürüzlü ve kırıklıdır. Tipik olarak bıçak halkalı parçalayıcılar kullanılarak gerçekleştirilen daha fazla parçalama gereklidir [83].

Halkalı parçalayıcıların iki versiyonu vardır: biri sabit bir dış halkaya sahiptir ve diğeri daha yüksek verim için daha uygun olan ters dönen bir halkaya sahiptir.

MDF üretiminde yongaların yıkanması, ağaç kabuğu, toprak ve aşındırıcı maddeler gibi kirliliklerin ortadan kaldırılması için artık çok önemli bir adım olarak kabul edilmektedir. Bu uygulama sadece arıtıcı disklerin ömrünü uzatmakla kalmaz, aynı zamanda kullanımı azaltmak için suyun kapalı bir döngüde tutulmasını da içerir [83]-[85].

Yıkama prosesi sonrasında ön ısıtma işlemi uygulanır. Yongalar, yumuşamayı kolaylaştırmak için bir dalgalanma haznesinde atmosferik basınçta 40-60 °C'ye ısıtılır. Bu adım konik vida besleyicide daha iyi bir tıkaç oluşmasına yardımcı olur (**Şekil 2.12**). Helezon besleyici, talaşların ön ısıtıcı veya sindirici olarak da bilinen ana buharlama borusuna sürekli olarak sıkıştırılmasını sağlarken borudaki yüksek basıncı korur. Sonuç olarak, tapalı vida talaşlardaki serbest suyu dışarı atar.

Sıkıştırılmış yongalar 3-5 dakika süreyle buharla (6-10 bar) ısıtılır (170-190 °C). Liflerin kalitesi ve renk, yongaların alıkonma süresine göre belirlenir (**Şekil 2.12**).

Buhar ısıtmalı çürütücü makinesinin seviyesi ayarlanır ve buhar ağaç türüne bağlıdır. Çürütücüden sonra yongalar bir vida vasıtasıyla hızlı dönen bir şerit besleyiciye boşaltılır. Şerit besleyici döner ve yongaları arıtıcıya enjekte eder. Besleme verimliliği için vida çift dişlidir. Şerit, çubuklar vasıtasıyla vida miline sabitlenir. Bu nedenle, üretilen fazla buharın bir buhar dengeleme borusu aracılığıyla çürütücüye boşaltılması için şerit ve shaft arasında bir boşluk vardır [83], [84].



Şekil 2.12: Pişirme Kazanı.

Piştirme prosesi sonrası liflendirme aşamasına geçilir. Liflendirme, yongaların tek tek liflere dönüştürülmesidir. Yongalar metal disklerin ortasından beslenir ve bıçaklara düşer. Disklerden biri yaklaşık 1500 rpm hızla dönerken diğeri sabit kalır. Ayrıca, birbirine karşı dönen iki diske sahip çift diskli arıtıcılar da tasarlanmıştır, ancak tek diskli arıtıcı MDF üretimi için en verimli ve ekonomik sistemdir (**Şekil 2.13**) [84,85].

Disklerin yüzeyleri, arıtma işleminin verimliliğini ve elyaf kalitesini etkileyen özel oluklara ve barajlara sahiptir. Liflendirme diskleri orta kısımda kaba bir kırıcı çubuk desenine sahiptir. Çevre kısmında ise çubuklar çok daha ince şekillere sahiptir. Ana strateji, odun yongalarının merkez kaç kuvvetleri tarafından liflere ayrılmasıdır [84].



Şekil 2.13: Liflendirme makinası sabit ve hareketli bıçak resimleri (a) Rotor - (b) Stator.

Sonrasında tutkallama işlemi uygulanır. Lifler, bir boru gibi bir üfleme hattında katkı maddeleri içeren reçinelerle ıslatılır. Reçine, katkı maddeleri ve elyaflar, şişirme hattındaki türbülans yoluyla birlikte harmanlanır. Karıştırma yüksek basınçta (12-14 bar) gerçekleştirilir, bu da yüksek hızlara hızlı ivmelenmeler nedeniyle homojen reçine dağılımını kolaylaştırır. Reçine miktarı %8-15 arasında değişmektedir.

MDF üretim prosesinin bir sonraki aşaması ise kurutma sürecidir. Islak reçineli lifler uzun flaş tüp kurutucularda kurutulur. Kurutucunun sonunda siklon, kurutulmuş elyafi buhardan ayırmakla görevlidir.

Ağaç bazlı panel endüstrisinde kurutucular tek aşamalı kurutucu ve iki aşamalı kurutucu olarak ikiye ayrılır. Bir aşamalı kurutucu, tedarik reaksiyonunu uzatmak için enerji tesisinden gelen soğutulmuş gazlarla ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) ısıtılır. İki aşamalı kurutucular iki siklona sahiptir ve daha fazla enerjiye ihtiyaç duyarlar, ancak kurutma kalitesini artırır ve daha düşük tedarik sağlar.

Burada, ilk aşama tek aşamalı kurutucuya benzer; ancak ikinci aşamada gaz sıcaklığı $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den düşüktür. Son aşamadan gelen atık hava daha düşük neme sahiptir, bu nedenle ilk aşamaya yeniden sirküle edilebilir ve taze sıcak gazlarla karıştırılabilir. Elde edilen lifler %40'tan %7-9'a düşürülmüş nem içeriğine sahiptir [85].

Bir sonraki adım serme prosesidir. Bu adımda, lifler bir flaş mat üzerine serilir. Kuru lif, herhangi bir lif kümesini ortadan kaldırmak için elek ve filtre sistemleri aracılığıyla pnömatik olarak mat oluşturunca taşınır. Mat şekillendiriciler, liflerin sürekli hareket eden bir bant üzerine düzgün bir şekilde dağıtılmasını sağlar. Bant hızı panel kalınlığını belirler. İnce panellerin üretimi için yüksek hız, benzer şekilde düşük hız kalın paneller üretilmesini sağlar (**Şekil 2.14**).

MDF üretiminde taşıma ve yayma işlemleri yonga levhalardan farklıdır. Homojen lif yatağını yaymak için bir şekillendirme kafası kullanılır. Dozajlama ve ölçme haznesi, yayıcı kafada sıkışmayı önlemek için sabit lif akışı sağlar. Arka tırmık konveyörü, lifleri takım çıkarma silindirlerine ulaştıklarında sabit bir yükseklikte tutar [83], [84], [85].



Şekil 2.14: Mekanik serme.

Sıcak pres bir MDF üretim tesisindeki en pahalı ve önemli ekipmandır ve mümkün olduğunca verimli çalıştırılmalıdır. Ön baskı (veya soğuk baskı), matın sıcaklık olmadan şekillendirilmiş yüksekliğinin yaklaşık %50-70'ine kadar sıkıştırılmasını sağlar. Mat, hava içeriğini azaltmak için ezilir. Bu işlem sıcak presleme süresini azaltır.

Ön presleme işleminden sonra mata sıcak presleme işlemi uygulanır. Sıcak presleme için sürekli pres veya çok katmanlı pres kullanılabilir. Preslemenin temel anahtar özellikleri tüm işlemlerde benzerdir. Sıcak pres **Şekil 2.15**'te gösterilmektedir.

Sıcak preslemenin üç aşaması vardır. İlk aşama, istenen kalınlığa ulaşılan kadar panelin preslenmesidir. İkinci aşamada pres maksimum basınçta tutulur. Son aşamada, panelin iç gerilmelerini kolaylaştıran basınç kademeli olarak serbest bırakılır. Burada, daha düşük presleme süresi işlem maliyetini azaltır.

Pres basıncı serbest bırakılırsa levha iç gerilmeler nedeniyle delinerek çökebilir. Sıcak presin sıcaklığı reçine tipine bağlı olarak 150-210 °C olarak tercih edilir. Tipik basınç 1 ile 5 MPa arasında değişir. Bu aşamada basınç seviyeleri, sıcaklık kontrolü ve zaman yönetimi panelin kalitesini büyük ölçüde etkiler.

Sürekli pres, çok çeşitli ürün kalınlıkları üretmesi nedeniyle daha fazla popülerliğe sahiptir. Ayrıca, panel presi tek bir uzun parça olarak terk eder ve istenilen boyutlarda kesilebilir. Isıtılacak daha az malzeme olduğundan, ince paneller kalın olanlara göre (örneğin, 2 mm için 80-90 m/dak) çok daha hızlı geçer (örneğin, 38 mm için 3-5 m/dak) [83]-[85].

Sürekli preste mat, matın üst ve alt katmanlarına serilen çelik kayışlar tarafından taşınır. Haddeme elemanlarının üzerindeki ısıtma plakaları sıcaklığı hasıra aktarır.



Şekil 2.15: Sıcak pres.

MDF, 2440 mm x 1220 mm veya 3050 mm x 1220 mm gibi standart boyutlarda kesilir. Kesim için tungsten karbür uçlu testere bıçakları kullanılır. Daha sonra yonga levha pürüzsüz yüzeyler için zımparalanır. Üretilen panel soğumaya bırakılır ve paketlenir. Sürekli preslerde uzunluğu kesmek için bir diyagonal testere (uçan testere olarak da bilinir (**Şekil 2.16**)). Bu ekipman iki veya daha fazla dairesel testereye sahiptir. Pres hızı ile çapraz dairesel testere arasındaki korelasyon bir bilgisayar tarafından kontrol edilir.

İnce paneller yüksek hızlarda preslenir ve tüm testere bu koşul altında çalışır. Daha kalın olanlar için bazı testere kullanımı yeterlidir [83], [84].



Şekil 2.16: Sürekli sıcak preslemeden sonra ana panelleri kesmek için diyagonal döner testere.

Her bir panelin kalınlık ve ağırlık özellikleri ayrı bant konveyör ve silindir çifti mastarları ile kontrol edilir. Reçine ile yapıştırılmış MDF, kırpma işleminden sonra soğutulmalıdır. Levhalar hemen bir araya getirilirse, panelin ısısı reçinenin termal bozulmasına neden olur. Soğutma için yonga levhalar kürekli tekne tekerleğine benzeyen bir yıldız soğutucuya yerleştirilir.

Yıldız soğutucunun levhalar için yeterli rafı vardır, böylece MDF'nin yüzey sıcaklığı yaklaşık 40 °C düşmüş olacaktır. Gerekirse ham MDF'ye laminasyon gibi başka işlemler de yapılabilir [83], [84].

2.9. Tez ile ilgili Literatür Çalışmaları

Yüksek basınçlı laminantlar, mobilya ve yapı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan dekoratif malzemelerdir. Ancak, özellikle parlak laminant yüzeyler, parmak izi ve kirlenme gibi sorunlarla karşılaşabilmektedir. Bu sorunu çözmek amacıyla, yüzeyin hidrofobik (su itici) ve oleofobik (yağ itici) özelliklerini geliştirmek büyük bir öneme sahiptir. Henriques ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda hidrofobikliği artırmak amacıyla, laminantın üst katman dekoratif kağıdının emprenye edilmesinde kullanılan reçinenin kimyasal bileşimini değiştirmiştir. Başlangıç noktası olarak melamin-benzoguanamin formaldehit reçinesi kullanılmış ve sentezin farklı aşamalarında kaprinoguanamin bir komonomer olarak eklenmiştir. Standart bir melamin-formaldehit reçinesiyle emprenye edilmiş bir kağıttan elde edilen ticari bir laminant

için su ile ölçülen temas açısı 58° iken, sentezlenen reçine ile emprenye edilmiş bir kağıttan elde edilen laminantın su ile ölçülen temas açısı $91,2^\circ$ olarak belirlenmiştir. Oleofobiklik (yağ iticilik) için de çeşitli ticari katkı maddeleri test edilmiştir. Florokarbon katkı maddeleri içeren reçineyle yapılan çalışmalarda, su ile temas açısı 114° ve yapay parmak izi sıvısı ile temas açısı 76° olarak ölçülmüştür. Bu modifikasyonların bir başka faydası, parmak izlerinin ve kirlerin yüzeyden daha kolay temizlenmesi olmuştur. Sonuç olarak, Henriques ve arkadaşlarının bu çalışması, yüksek basınçlı laminantların hem suya hem de yağa karşı dirençli, daha dayanıklı ve temizlenmesi kolay yüzeyler sunabilmesi adına önemli bir gelişmeyi ortaya koymuştur. [13].

Lif ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Benzoguanamin-melamin formaldehit (BG-MF) ve Benzoguanamin-üre-melamin formaldehit (BG-U-MF) reçinelerinin mekanik dayanım, çekme dayanımı, nem adsorpsiyonu ve limit oksijen indeksi gibi özelliklerine aziridin (AZ) ilavesinin etkisini ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yapılan analizlerde, en iyi performans, %2 ağırlık oranında AZ eklenmiş modifiye reçineler için elde edilmiştir. Modifiye edilmiş MF reçinelerinin yapı özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleri ile incelenmiştir. Hidroksil grubu ve üçlü triazin halkasının karakteristik absorpsiyon tepe noktalarının önemli ölçüde azaldığı gözlenmiş ve aziridin ilavesinin kütleme reaksiyonuna katkı sağladığı tespit edilmiştir. Aziridin ilavesinin, %15 BG ile modifiye reçinenin kristallliği üzerindeki etkisinin belirgin olmadığı, ancak %15 BG +%20 üre ile modifiye edilen reçinenin kristallliğinin azaldığı görülmüştür. %2 aziridin ilavesinden sonra çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde artış sağlanmış, yanma direnci ile kaynar suya dayanıklılık özelliklerinde de iyileşme kaydedilmiştir [86].

Slonim ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Benzoguanamin-formaldehit reçinelerinin sentezi sırasında reaksiyon karışımının bileşimini ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarını kullanan bir yöntem geliştirmiştir. ^{13}C NMR spektrumlarındaki sinyallerin yoğunlukları, serbest benzoguanaminin, olası beş metilbenzoguanamin türevinin (mono- di-, a-di-, tri- ve tetra-), serbest formaldehitin, metilol gruplarının, ikincil ve üçüncül azot atomlarındaki hemiformal ve metilen köprülerinin konsantrasyonlarının hesaplanmasında kullanılmıştır. Benzoguanamin ve formaldehit arasındaki reaksiyon homojen bir ortamda (DMSO ve su karışımındaki çözeltide) gerçekleştirildiğinde,

amino grubundaki bir hidrojen atomunun bir metilol grubu ile yer değiştirmesi, ikinci bir hidrojen atomunun yer değiştirme hızını etkilememiştir. [87].

Yüksek performanslı laminantların geliştirilmesine yönelik bir çalışmada,, iki yüksek basınçlı laminantın (HPL) yanı sıra saf selüloz kâğıt laminant ve çekirdek sandviç laminantların hazırlanmasında aramid kâğıdın (AP) ekirdek malzemesi veya polipropilen olmayan dokuma kumaş (PPNF) ile polivinil alkol (PVA) ve benzoguanamin (BG) modifiye melamin-formaldehit (MF) reçineleri kullanılmıştır. Modifiye edilmiş MF reçine ile emprenye edilmiş kâğıtlardan üretilen laminantların gerilme mukavemeti, alev geciktirme ve kirlenme önleyici özellikleri incelenmiş ve MF reçine ile emprenye edilmiş kâğıtlardan üretilen laminant ile karşılaştırılmıştır. Çekme testi sonuçları, BG ve PVA ile modifiye edilmiş MF reçinelerinin, emprenye edilmiş kâğıdın çekme mukavemetini arttırdığını göstermiştir. Saf kraft selüloz kâğıt laminantlarla karşılaştırıldığında, aramid kâğıt çekirdek laminantları nispeten daha yüksek gerilme mukavemeti sergilemiştir. Çürüme testi sonuçları ise, modifiye edilmiş MF reçine laminantlarının, MF reçine laminantı boyanırken belirgin bir değişikliğe sahip olmadığını göstermiştir. Modifiye edilmiş reçinelerin ısıl stabilitesi termogravimetrik (TGA) analiz ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar modifiye edilmiş MF reçinesinin kömür veriminin BG ilavesine bağlı olarak modifiye edilmemiş MF reçinesinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Modifiye edilmiş MF reçine laminantları, MF reçine laminantına kıyasla sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), dikey yanma ve konik kalorimetri (KONİ) analizleri doğrultusunda saf MF reçine laminantlarına kıyasla üstün alev geciktirme performansı sergilemiştir. Ek olarak, laminantların alev geciktiriciliği, aramid kâğıdın çekirdek malzemeleri ile hazırlandığında daha da geliştirilmiştir. KONİ testlerinden sonra kalıntı kömürün taramalı elektron mikroskobu analizi, AP ekirdekli laminantın, PPNF ekirdekli laminantın gevşek kömür tabakasına kıyasla yoğun ve kararlı bir kömür tabakası oluşturduğunu göstermiştir. Böylece ticari dekorasyon uygulamaları için sürdürülebilir yüksek performanslı alev geciktirici laminantlar geliştirmek için yeni bir bakış açısı ortaya konulmuştur [18].

Melamin-üre-formaldehit (MUF) reçineleri, lignoselülozik malzemeler için oldukça etkili yapıştırıcılar arasında yer almaktadır. Ancak, bu reçinelerin yüksek rijitlikleri, esnekliğin gerekli olduğu uygulamalarda kısıtlayıcı bir faktör oluşturmaktadır. Antunes ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, MUF reçinelerini sentez sürecinin iki

farklı aşamasında kısmen melamin yerine benzoguanamin kullanarak modifiye etmeyi amaçlamışlardır. Bu yaklaşım, sertleşme sonrası daha az yoğun çapraz bağlı bir yapı elde edilerek esnekliğin artırılmasını hedeflemiştir. Tüm modifiye edilmiş MUF reçineleri, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, benzoguanamin ve türevlerinin polimer yapısına entegre edildiğini göstermektedir. FTIR ve ¹³C-NMR analizi, modifiye edilmiş reçinelerde benzoguanamin varlığını doğrulamıştır. MUF reçine sentezine benzoguanamin eklenmesi, modifiye reçinelerle bağlanmış aglomere mantar panellerin esnekliğini önemli ölçüde geliştirmiştir. Panellerin hatasız 180° bükülebileceği minimum mandrel çapı 18 mm'den 12 mm'ye düşürülürken, panellerin geri kalan temel özellikleri (gerilme mukavemeti ve kaynar su direnci) korunmuştur [88].

Yapısal modifikasyonlarda benzoguanamin kullanımı başarılı sonuçlar verirken, farklı fonksiyonel gruplar içeren bileşikler arasında fosfazenler de dikkate değer bir ilgi görmektedir.

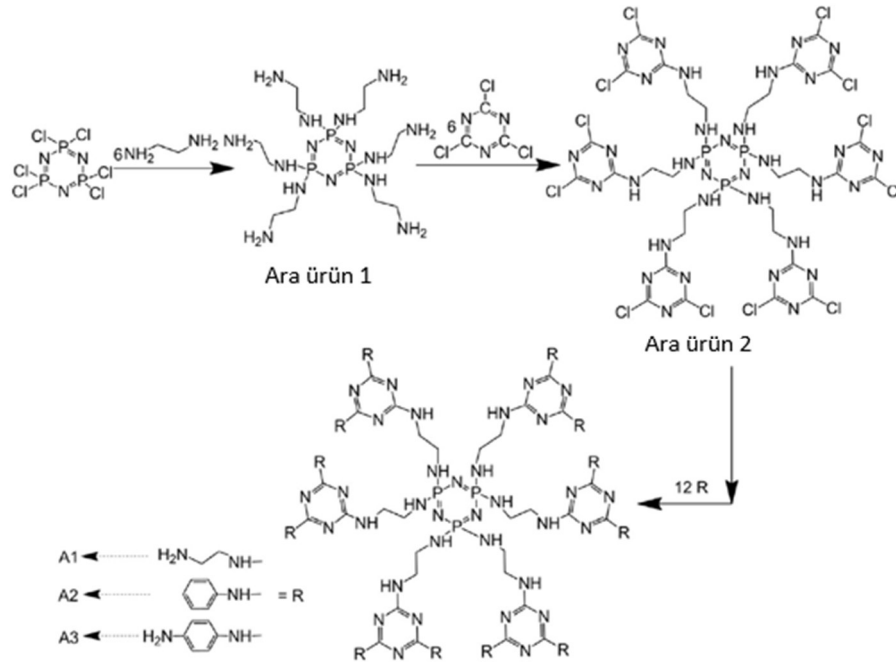
Ana iskeleti nedeniyle fosfazen bileşikler inorganik bileşik olarak kabul edilmekle birlikte, bu bileşik üzerine -OH veya -NH₂ fonksiyonel alifatik veya aromatik grupların eklenmesiyle kısmen organik bileşik özelliği kazandığı bilinmektedir. Literatürde, halkalı fosfazen bileşiklerini amin fonksiyonel hale getirmek için uygulanmış farklı yöntemler bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, daha önce melamin formaldehit reçineleri ile fosfazenler beraber kullanılarak yapılan çalışmalar da literatürde yer almaktadır.

Kumar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, yeni nesil alev ve yangına dayanıklı polimerleri, maleimido grupları bağlı aromatik siklotrifosfazenin termal polimerizasyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Hekzakis (4-aminofenoksi) siklotrifosfazen sentezinde, ilk aşamada heksaklorosiklotrifosfazen ile 4-nitrofenol arasında bir tepkime gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucu oluşan aromatik nitro bileşiği, indirgenerek serbest amin fonksiyonel ariloksifosfazen bileşiği elde edilmiştir [89].

Tris-(aminofenoksi)tris(maleimidofenoksi)siklotrifosfazen polimeri, iyi bir termal stabiliteye sahip olup, yüksek kömür verimi göstermektedir. Bu verim azot atmosferinde 800 °C'de %82, havada ise 700 °C'de %81 olarak tespit edilmiştir. Bu polimer ile hazırlanan grafit kumaş laminantlar, 300 °C'de bile saf oksijen (%100) altında tutuşmadığı ve iyi mekanik özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Heksakis(4-maleimidofenoksi) siklotrifosfazen ve bir miktar flor içeren monomerler de

sentezlenmiştir. Bu halkalı fosfazen bileşikleri ve polimerlerinin yapıları, FT-IR spektrofotometrisi, ^1H NMR spektroskopisi ve kütle spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Polimer öncüllerinin sertleşme davranışı ve polimerlerin termal kararlılıkları, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) teknikleriyle incelenmiştir [89].

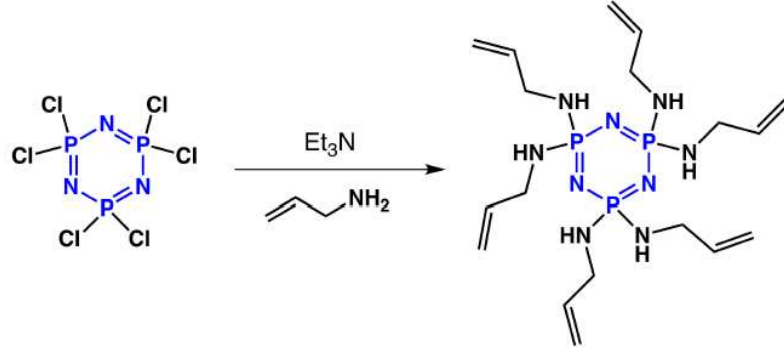
Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, farklı son gruplara sahip üç fosfazen-triazin alev geciktirici katkı maddesi (A1, A2, A3) sentezlemişlerdir. Bu maddeler, heksaklorosiklotrifosfazen (HCCP) ve farklı amin bileşiklerinin (etilendiamin, anilin veya p-fenilendiamin) tepkimesiyle elde edilmiştir. Ardından, polilaktik asit (PLA) hazırlamak için sentezlenen alev geciktiriciler ayrı ayrı amonyum polifosfat (APP) ile beraber uygulanmıştır. Sonuçlar, fosfazen-triazin bi-grup alev geciktirici katkı maddesinin amino-uçlu gruplar (A1 veya A3) ve APP ile kombinasyonunun, PLA reçinesine amino-uçlu gruplar olmadan A2'den daha iyi alev geciktirici özellikler kazandırdığını göstermiştir. Üç fosfazen-triazin bi-grubu alev geciktirici katkı maddelerin sentezi için izlenen yöntem Şekil 2.17'de verilmiştir. [90].



Şekil 2.17: A1, A2 ve A3 Sentezi.

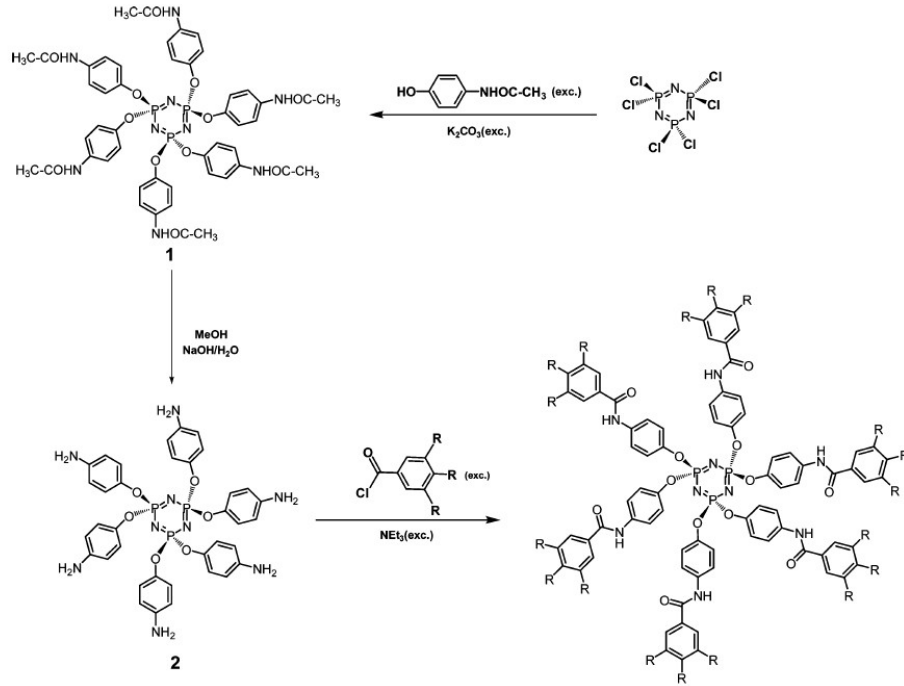
Polimerik ve halkalı fosfazenler mükemmel alev geciktiricilerdir [81], ancak suda çözünürlükleri ve kalıcı yıkama sistemlerinin kesikliği nedeniyle tekstil sektöründe kullanılmamaktadır. Thomas Mayer-Gall ve arkadaşları, pamuk, farklı

pamuk/polyester ve pamuk/poliamid karışımli kumaşlar için tekstil terbiyesinde suda çözünür bir siklotrifosfazen türevini başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir [91]. Hekza(alliamino)siklotrifosfazen aşağıda gösterildiği gibi sentezlenmiştir (Şekil 2.18). Sonuç olarak Hekza(alliamino)siklotrifosfazen ile emprenye edilen kumaşlarda daha yüksek limit oksijen indeksi elde edilmiştir.



Şekil 2.18: Hekza(alliamino)siklotrifosfazen sentezi [91].

Joaqin ve arkadaşları, fosfazen türevi bileşikleri amin fonksiyonlu hale getirmeye yönelik çalışmalar yapmışlardır [92]. (Şekil 2.19)



Şekil 2.19: Fosfazen türevli bileşiklerin reaksiyon şeması.

Sentezi yapılan MCP (Metilolsiklofosfazen) **Şekil 2.21**'de gösterildiği gibi sentezlenmiştir. MCP (Metilolsiklofosfazen), FT-IR, TGA, SEM, limit oksijen indeksi (LOI) ve dikey alev testi ile karakterize edilmiştir. MCP suda iyi çözünürlüğe sahiptir ve termoset MCP, yakıldıktan sonra birkaç kez genişleyebilen kompakt bir yapıya sahiptir. Alev geciktirici kumaş elde etmek için pamuk gazlı bez altı farklı konsantrasyonda MCP (ağırlıkça %0, ağırlıkça %5, ağırlıkça %10, ağırlıkça %15, ağırlıkça %20 ve ağırlıkça %25) sulu çözeltilere batırılmıştır. Ağırlıkça %0 (gauze 0), ağırlıkça %5 (gauze 1), ağırlıkça 10 (gauze 2), ağırlıkça % 15 (gauze 3), ağırlıkça %20 (gauze 4) veya ağırlıkça %25 gauze 5) içeren çözeltiler alev geciktirici MCP kullanılmıştır.



Sonuç olarak, bu çalışmada, hekzametilolmelamin grupları taşıyan bir siklotifosfazen türevinin (MCP) sentezi için kolay ve etkili bir yaklaşımı başarılı bir şekilde geliştirilmiştir. MCP, daldırma yoluyla pamuklu gazlı bezlere uygulandığında, alev geciktirici olarak işlev görebilen suda çözünür bileşiktir. Termoset MCP, yangının erken aşamalarında kömür oluşumunu teşvik edebilir. MCP ayrıca kumaşın tam yanmasını etkili bir şekilde önleyebilir. %20'lik bir MCP çözeltisi ile muamele edilen pamuklu gazlı bezin kül verimi, %47.6'ya kadar çıkmıştır ve ayrıca bu numuneler, tam yanma sağlanmadan önce 5 defa ateşleme gerektirmiştir. Malzemenin LOI değeri de %16.9'dan %26.5'e yükseltilmiştir [93].



3. TEZ ÇALIŞMASININ AMACI

Ağaç bazlı panel endüstrisinde, üre-formaldehit ve melamin formaldehit reçineleri çok kullanılmakla birlikte bu polimerlerin yangına dayanım özelliklerinin geliştirilmesi hem çevresel hem de teknolojik açıdan oldukça önemlidir. Bu nedenle üre-formaldehit reçinesi ile orta yoğunluklu lifli levhalar (MDF) üretilirken liflerin içerisine belli oranlarda yangına dayanıklı kimyasallar eklenmektedir. Gün geçtikçe ilerleyen teknoloji ve iyileşen standartlar yangın dayanımı için daha etkin kimyasalların geliştirilmesini gerektirmektedir.

Literatürde, ağaç bazlı panellerin alev geciktirici özelliklerinin geliştirilmesine yönelik pek çok çalışma bulunmasına rağmen, amin ve aldehit fonksiyonlu alev geciktirici fosfazenlerin levha içerisine katkı olarak eklenmesine dair herhangi bir araştırma yer almamaktadır. Bu bağlamda, tezde yapılan çalışmanın özgünlüğü oldukça dikkat çekicidir.

Bu çalışmanın hedefleri şunlardır: (1) Ağaç bazlı panel sektöründe kağıt emprenyesi prosesinde kullanılan MF reçinesine belli oranlarda benzen halkası içeren benzoguanamin entegre ederek düşük basınçlı laminantlarda kullanılan emprenye edilmiş kağıtların alev geciktiricilik özelliklerinin iyileştirilmesi, (2) Termal olarak yüksek kararlılığa sahip ve alev geciktirici katkı olarak kullanılabilen fosfazen bileşiklerinin amin ve aldehit fonksiyonlu olarak sentezlenmesi, (3) Sentezlenen amin ve aldehit fonksiyonlu bileşiklerinin yapı ve termal analizlerini incelemek, (4) Sentezlenen amin ve aldehit fonksiyonlu alev geciktirici fosfazenleri MDF üretiminde katkı olarak ekleyerek levhaların alev geciktiriciliklerinin ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve formaldehit emisyonlarının azaltılması.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, **Tablo 4.1**'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Deneyisel işlemlerde kullanılan kimyasal malzemeler

Madde Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazen	Sigma-Aldrich	230286-100G	Sentez için
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	72225-500g	Sentez için
Asetamidofenol	Merck	A7085	Sentez için
Potasyum karbonat	Sigma-Aldrich	L6883-1kg	Sentez için
DMSO-d ₆	Merck	103424	Sentez için
Tetrahidrofuran	Sigma-Aldrich	108114.2500	Sentez için
n-Hekzan	Merck	104368	Sentez için
CDCl ₃	Merck	13420	NMR için
Sodyum Hidrür	Merck	814552	Sentez için
Aseton	Merck	804322	Sentez için
NaOH	Merck	106498	Sentez için
Metanol	Merck	106035	Sentez için
Etanol	Merck	100983	Analiz için
Benzoguanamin	Merck	D23408	Sentez için
Formaldehit (%37)	KEAS	-	-
Melamin	KEAS	-	-
Dietilen Glikol (DEG)	KEAS	-	-
Sertleştirici	KEAS	-	-
Islatıcı	KEAS	-	-
Kalıp ayırıcı	KEAS	-	-
Anti-blok kimyasalı	KEAS	-	-

4.2. Kullanılan Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan cihazlar, **Tablo 4.2**'de verilmiştir.

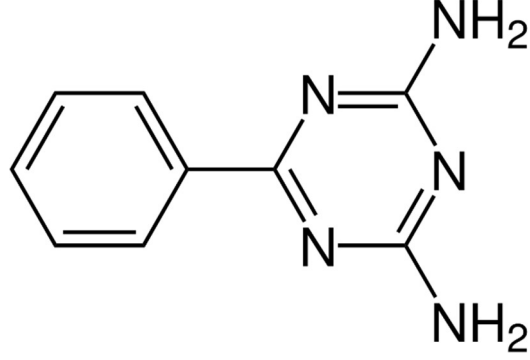
Tablo 4.2: Laboratuvar ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
Etüv	Binder BD53	Gebze Teknik Üniversitesi
El Emprenyesi	TGW	KEAS
Emprenye Kurutma Fırını	Mathis LTE	KEAS
Kızılötesi Işın Spektrometresi	Bruker Alpha-P	Gebze Teknik Üniversitesi
Konik Kalorimetri	Fire Testing Technology	BUTEKOM- Bursa
LOI test cihazı	ProWhite	BUTEKOM- Bursa
Kuvvet Tensiyometre	Biolin Scientific	KEAS
SEM	Philips XL30 SFEG	Gebze Teknik Üniversitesi
DSC	Mettler Toledo DSC822	KEAS
TGA	Mettler Toledo TGA851	KEAS
Kütle Spektrometresi	Bruker Maldi-TOFF	Gebze Teknik Üniversitesi
Çizilme Test Cihazı	Erichsen 413	KEAS
Aşınma test cihazı	Taber Model 5155	KEAS
Viskozimetre	Brookfield CAP 2000+	KEAS
UV Spektrofotometre	DR 2800	KEAS

4.3. MF-BG Reçinelerinin Sentezi

Melamin-formaldehit reçinesi üretiminde, belli oranlarda benzoguanamin eklenmesiyle reçinenin termal kararlılığının artırılacağı öngörülmektedir. **Şekil 4.1**'de gösterildiği gibi benzoguanaminin yapısında 2 tane $-NH_2$ grubu, bir tane de benzen halkası bulunmaktadır. Melamin de ise 3 tane $-NH_2$ grubu vardır. Melamin-formaldehit reçine sentezinde kullanılan melamin, çapraz bağ yoğunluğu olumsuz etkilenmeden belli oranlarda benzoguanamin ile değiştirilerek reçinenin termal

kararlılığı arttırılabilir ve bunun sonucunda alev geciktirici özelliklere katkı sağlanabilir.



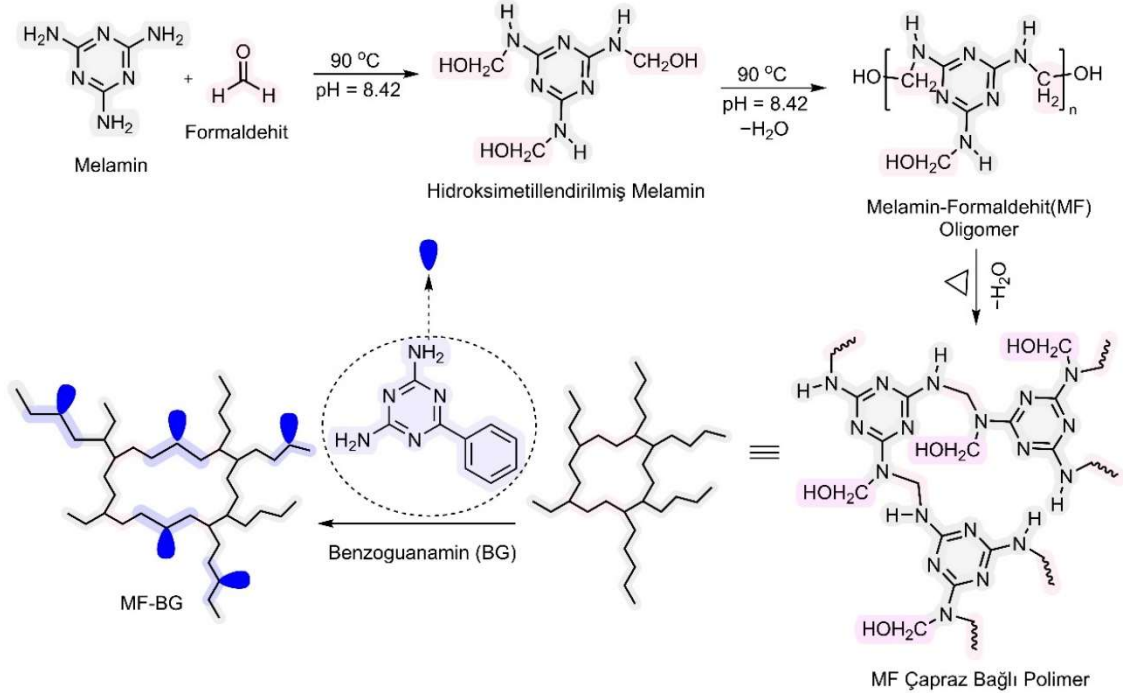
Şekil 4.1: Benzoguanaminin yapısı.

MF reçine sentezinin farklı aşamalarında benzoguanamin eklenerek, kimyasalın hangi aşamada eklenmesi gerektiği belirlenmiştir. İlk denemede, formaldehit verildikten sonra benzoguanamin eklenmiştir. İkinci denemede ise kondenzasyonun başında, melamin tamamen çözündükten sonra eklenmiştir. Bu iki denemede, yüksek reçine viskozitesi ve reçine stabilitesinde problem gözlemlenmiştir. Üçüncü denemede ise kondenzasyonun son aşamalarında, 500-600 su toleranslarında benzoguanamin eklenmiştir. Bu çalışma oldukça olumlu sonuçlar vermiştir. Reçine stabilitesi 3 gün olarak gözlemlenmiş ve reçine viskozitesinin kâğıt emprenyesi prosesine uygun olduğu belirlenmiştir. Son denemede ise benzoguanamin, kondenzasyon tamamlandıktan sonra %200 su toleransında reaktöre eklenmiştir. Elde edilen sonuçlara dayanarak, reçine sentezinde benzoguanamin eklenmesine üçüncü denemede ki yöntemle devam edilmesine karar verilmiştir.

Reçineler, mekanik bir karıştırıcı ve reaksiyon sıcaklığını korumak için termostatik yağ banyosu düzeneğine batırılmış bir termometre ile donatılmış dört boyunlu yuvarlak tabanlı bir balon içerisinde sentezlenmiştir.

Ekleme adımı netleştirildikten sonra, %5, %10 ve %15 BG içeren MF-BG reçinesinin sentezi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir. Örnekler MF-BG_x olarak etiketlenmiştir; burada x, yüzde molar oranlarda (%5, %10 ve %15) BG yüklemesini temsil etmektedir. Formaldehit (%26 formaldehit çözeltisi) 2000 mL'lik yuvarlak tabanlı bir balona eklendi ve pH 8.42 değerine getirildi. Daha sonra reaksiyon

balonuna dietilen glikol (DEG) ve melamin eklenerek reaksiyon karışımı ısıtılmaya başlandı. 20 dakika sonra reaksiyon sıcaklığı 90 °C'ye ulaştı ve pH değeri 8.45 olarak ölçüldü. Reçine oluşumunun bir göstergesi olarak buz üzerindeki bulantı izlendi. İlk bulantı 25 dakika sonra ortaya çıktı ve ardından istenen miktarda benzoguanamin hemen eklendi. Benzoguanamin eklendikten yaklaşık 1 saat sonra 22 su toleransında reaksiyon karışımı soğutulmaya başlatıldı. Reaksiyonun son noktası hidrofobiklik veya su tolerans noktası olarak takip edilmesinin sebebi MF reçinesinin çökelmeden önce dayanabileceği reaksiyon karışımındaki su yüzdesi veya sıvı kütlesini vermesinin yanı sıra reçinenin yoğunlaşma derecesinin doğrudan bir göstergesi olmasıdır [94]. MF-BG reçinelerinin kimyasal yapısı ve kurlenme reaksiyonları **Şekil 4.2**'de gösterilmiştir.

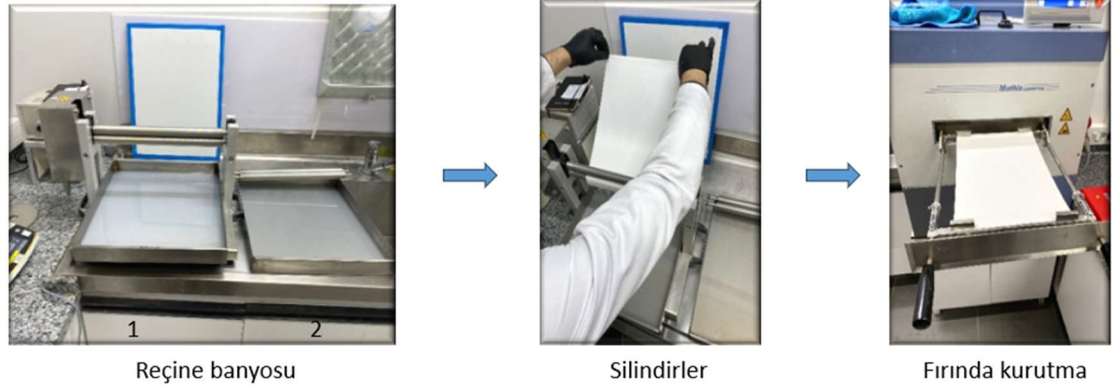


Şekil 4.2: MF-BG reçinelerinin sentez yolu ve yapısı.

4.4. Emprenyeli Kağıtların Üretimi

Dekoratif 21.0x29.7 cm (A4 boyutunda) kağıtlar, ticari bir MF reçinesi ve bu çalışmada hazırlanan tüm MF-BG reçine formülasyonları ile asit katalizörü (%0.5-1 w/w), ayırıcı (%0.25-0.50 w/w), anti-block (%0.10-0.15 w/w), toz önleyici (%0.10-0.15 w/w) ve ıslatıcı maddeler (%0.30-0.50 w/w) gibi az miktarda katkı maddeleri

kullanılarak emprenye edilmiştir. Tüm kağıtlar bir laboratuvar emprenye sistemi içinde iki aşamalı bir işlemde geçirilmiştir. Laboratuvar ölçekli kâğıt emdirme işlemi sırasında dekor kâğıdı 10 saniye boyunca MF-BG reçinesine daldırılmış, ardından emdirilmiş kâğıt çift silindirden geçirilerek fazla reçine elimine edilmiştir (**Şekil 4.3**). Bu emdirme prosedürü her test numunesi için iki kez tekrarlanmıştır. Reçinenin çıkarılmasının ardından, nemli kâğıt mıkmatıslar kullanılarak bir kurutma çerçevesine yapıştırılmış ve laboratuvar kurutucusunda 120 °C'de 10 saniye süreyle kurutulmuştur. Kurutulan kâğıt daha sonra 60 saniye boyunca MF-BG reçinesine tekrar daldırılmış ve ardından fazla reçineyi ortadan kaldırmak için aynı silindir işleminden geçirilmiştir. Nemli kâğıt daha sonra laboratuvar kurutucusunda 120 °C'de 155 s kurutulmuştur. Tüm kağıtlar kurutma sonrasında %53-%55 arasında değişen reçine içeriği ve %5-%6 arasında nem içeriği sergilemiştir. Endüstriyel kurutmayı laboratuvar ölçeğinde simüle etmek için, yüzey filmi sıcaklığını değerlendirmek üzere bir kızılötesi sensör ile bir laboratuvar kurutucusu kullanılmıştır. Fırın 120 °C'lik sabit bir sıcaklıkta tutulmuş ve fan dakikada 1500 devirde çalışmıştır.



Şekil 4.3: Laboratuvar ölçekli kâğıt emprenyesi prosesi.

MF-BG5, MF-BG10 ve MF-BG15 reçineleri ile yukarıda anlatıldığı gibi 65 g/m² gramajında barok desenli dekor kâğıdı emprenye edilmiştir. Emprenye reçine banyosu ve proses şartlarını **Tablo 4.3**'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Emprenye reçine banyosu ve proses şartları.

1. Banyo			2.Banyo		
Ham madde	Miktar (g)	Miktar %	Ham madde	Miktar (g)	Miktar %
MF-BG 1,76 Mol	1500	%100	MF-BG 1,76 Mol	1500	%100
GBZ Islatici	4.5	%0.30	GBZ Islatici	4.5	%0.30
Ayırıcı	4.5	%0.30	Ayırıcı	4.5	%0.30
GBZ MH	15	%0.45	GBZ MH	15	%0.45
Antidust	1.12	%0.075	Antidust	1.12	%0.075
Antiblok	2.25	%0.15	Antiblok	2.25	%0.15
Su	120	%8	Su	120	%8
Kağıt Özellikleri					
Gramaj			65 g/m ²		
Renk			Barok deseni		
Proses Adımları		Standart Uygulama	Mevcut Uygulama		
		1. Banyo	Gravür		
Süre (sn)		10	60		
Merdane Çapı (mm)		0.80	0.80		
Fırın Sıcaklığı (°C)		120	120		
Fırınlama Zamanı (sn)		10	155		
Fan Hızı (rpm)		1500	1500		

4.5. Düşük Basıncılı Laminantların (LPL) Üretimi

Kalınlığı 8 mm olan orta yoğunluklu fiber levhanın (MDF) her iki tarafı MF ve MF-BG reçineleriyle emprenye edilmiş kağıtlarla kaplanmış ve ardından 70 saniye boyunca 140-160 °C sıcaklık aralığında bir sıkıştırma kalıplama presi (34 kg/cm²) altında kürlenmiştir. Düşük basınçlı laminantların hazırlanması **Şekil 4.4**'te gösterilmektedir.

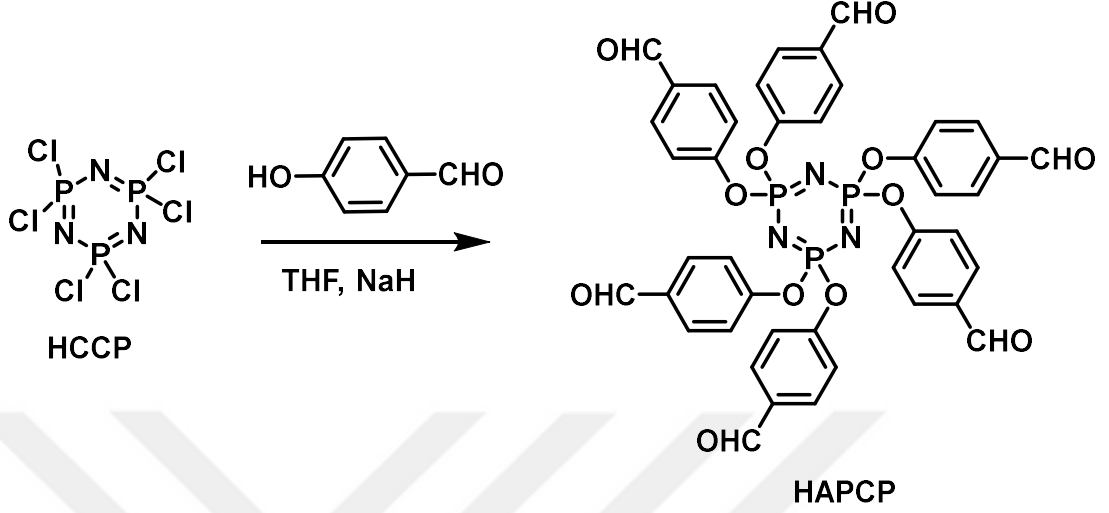


Şekil 4.4: Düşük basınçlı laminantların (LPL) üretimi.

4.6. Hekza (4-formil fenoksi) siklotrifosfazen (HAPCP) Sentezi

500 ml'lik yuvarlık dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda, 100 ml kuru THF içerisine NaH (3.2 g, 80 mmol, %60) karıştırılarak ilave edildi. Oluşan süspansiyona, 4-hidroksibenzaldehit (9.8 g, 80 mmol) 50 ml kuru THF içerisinde çözülerek damlatma hunisi yardımıyla eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat süreyle karıştırıldıktan sonra HCCP (3.5 g, 10 mmol) 50 ml kuru THF içerisinde çözülerek damlatma hunisi yardımıyla 1 saatlik bir süre içinde damla damla ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı, THF'in kaynama noktasına ısıtılarak geri soğutucu altında 2 gün boyunca karıştırıldı. Başlangıç maddesinin ve kısmi sübstitüe ürünlerin kalmadığını belirlemek amacıyla, reaksiyonun ilerleyişi ^{31}P NMR spektroskopisi ile de takip edildi. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı, oluşan NaCl tuzlarını uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (THF) vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan ürün etil asetat kullanılarak kristallendirildi. Filtre üzerinde kalan katı kristellendirilmiş hekza(4-formilfenoksi) siklotrifosfazen petri kabı içerisinde 60 °C vakum etüvünde 2 gün süreyle kurutuldu. HAPCP (7.9 g, 91%, e.n: 160 °C) açık sarı katı şeklinde elde edildi.

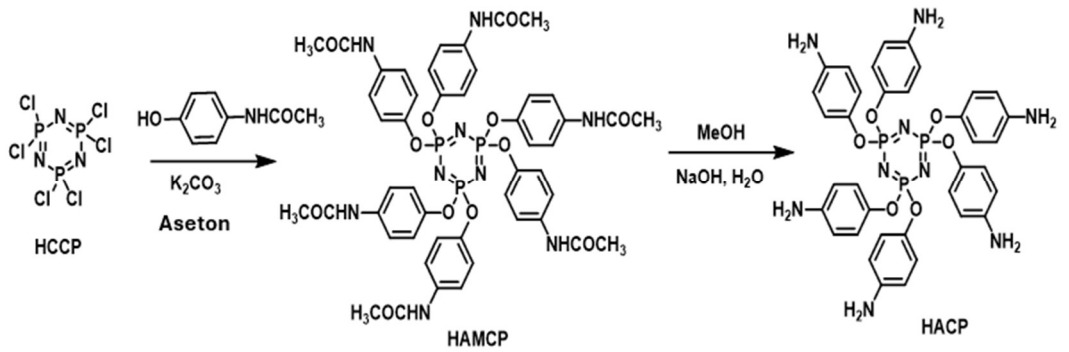
Hekza (4-formil fenoksi siklotrifosfazen) sentezinde kullanılan reaksiyon Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5: HAPCP'nin sentez şeması.

4.7. Hekza (4-asetamidofenoksi) siklotrifosfazen (HAMCP) ve Hekza (4-aminofenoksi) siklotrifosfazen (HACP) Sentezi

Hekza(4-aminofenoksi)siklotrifosfazen (HACP) sentezlenirken Şekil 4.6'da verildiği gibi ilk olarak 4-asetamidofenol türevi fosfazen bileşiği (HAMCP) sentezlendi. Daha sonra HAMCP bileşiği bazik hidroliz yöntemi izlenerek (NaOH/H₂O - MeOH) amin fonksiyonlu HACP bileşiği elde edildi.



Şekil 4.6: HAMCP ve HACP bileşiklerinin sentez şeması.

500 ml'lik yuvarlık dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda, 4-asetamidofenol (15.7 g, 0.1035 mol) 200 ml aseton içerisinde karıştırılarak çözüldü. Daha sonra K_2CO_3 (21.09 g, 0.15824 mol) 4-asetamidofenolün THF çözeltisi üzerinde eklendi ve 40 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda karışımın üzerine 30 ml aseton içerisinde çözülmüş HCCP (heksaklorosiklotrifosfazen) (5 g, 0.0143 mol)) ilave edildi ve reaksiyon karışımı asetonun kaynama noktasında geri soğutucu altında 3 gün karıştırıldı. Başlangıç maddesinin ve kısmi süstitüe ürünlerin kalmadığını belirlemek amacıyla, reaksiyonun ilerleyişi ^{31}P NMR spektroskopisi ile de takip edildi. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı filtre edildi [95]. Filtre edildikten sonra kalan katı beyaz çökeleğe 200 ml etanol eklendi ve oda şartlarında 1 saat karıştırıldı. Sonrasında tekrar süzöldü. Aynı işlem bir defa daha tekrarlandı. Sonunda kalan beyaz çökelek petri kabı içerisinde 60 °C vakum etüvünde 2 gün süreyle kurutuldu. Kurutma sonrası hekza(4-asetamidofenoksi)siklotrifosfazen (HAMCP) (12.8 g, 86%, e.n: 252-255 °C) beyaz katı şeklinde saf olarak izole edildi.

500 ml'lik yuvarlık dipli balon içerisinde, hekza(4-asetamidofenoksi)siklotrifosfazen (HAMCP) (5 g, 4.8mmol) 150 ml metanol içersine eklendi. Bu çözeltinin üzerine 25 ml suda çözülmüş 35 g NaOH çözeltisi yavaş yavaş eklendi. 30 dakika karıştırma sonrası karışım çözeltinin kaynama noktası altında 48 saat karıştırıldı [96]. Reaksiyon bittikten sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Kirli beyaz toz vakum yardımıyla filtre edildi. Katı daha sonra su ve etanol ile 2 şer kez yıkandı. Sonrasında 60 °C vakum etüvünde 2 gün süreyle kurutuldu. Hekza(4-aminofenoksi) siklotrifosfazen (HACP) (3.0 g, 79%, 172-174°C) kahverengi katı şeklinde saf olarak izole edildi.

4.8. HAPCP ve HACP Katkılı MDF'lerin Üretimi

Tez çalışması sırasında tekrar edilen reaksiyonlardan elde edilen HAPCP ve HACP bileşikleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Laboratuvarda MDF sentezi için ilk olarak üretimden alınan MDF lifleri üre-formaldehit (UF) reçinesi ile tutkallama ünitesinde tutkallanmıştır.



Şekil 4.7: Sentezlenen HAPCP ve HACP bileşikleri.

MDF üretimi için 6 mm kalınlığında 300 mm x 300 mm ebatlarında 800 kg/m³ yoğunluğunda levha basılması için hesaplama yapıldı. Bu yüzden 334 g kuru lif 47.2 g üre-formaldehit reçinesi kullanılarak tutkallandı. Sonrasında tutkallanan MDF liflerine tam kuru life göre ağırlıkça %3, 5 ve 7 oranlarında HAPCP bileşiği eklenerek homojen dağılması için karıştırıldı (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: Tutkallanmış liflerin HACP eklendikten sonra karıştırılması.

Sonrasında hem HAPCP eklenmiş matlar hem de standart olarak basılacak olan kimyasal eklenmemiş levha için hazırlanan matlar Şekil 4.9’da gösterildiği gibi sıkıştırılarak presleme öncesi hazır hale getirildi.



Şekil 4.9: MDF basımı için hazırlanan matların sıkıştırılarak son haline getirilmesi.

MDF levha matları **Şekil 4.10**'da gösterildiği gibi pres içine konulmuştur. Alt üst pres sacı sıcaklığı 215 °C, 80 bar basınç ve 150 s pres süresi kullanılarak MDF levhalar basıldı (**Şekil 4.11**).



Şekil 4.10: MDF matlarının pres içine konulması.



Şekil 4.11: Presleme sonrası MDF levhalar.

MDF levhalar sonrasında mekanik testlerin yapılması için zımparalama işlemine tabi tutuldu. Yukarıda verilen MDF üretim yöntemi, tam kuru life göre %3, 5 ve 7 oranlarında eklenerek HACP bileşiği için de tekrarlandı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Elde Edilen Reçinelerin Fiziksel Özellikleri

Reçinelerin viskozitesi 20 °C ve 200 rpm’de Brookfield CAP 2000+ viskozimetre kullanılarak ölçülmüş ve her ölçüm üç tekrarın ortalamasından elde edilmiştir. Reçinelerin pH seviyesi 20 °C’de pH metre kullanılarak belirlenmiştir. Reçinelerin yüzey gerilimi kuvvet tansiyometresinde Ring yöntemi kullanılarak ölçülmüştür.

Reçinelerin katı içeriğini belirlemek için öncelikle bir parça alüminyum folyo tartılmış ve ardından tartılan alüminyum folyo üzerine 1.5 g reçine numunesi eklenmiştir. Daha sonra, reçine numuneleri 2 saat boyunca fırında 120°C’de sabit bir kütleye kadar kurutulmuştur. Kuruma süresinin sonunda numune fırından çıkarılmış ve yeniden tartılmıştır. Reçinelerin katı içeriği (S) aşağıdaki formülden hesaplanmıştır:

$$S = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 100\% \quad (5.1)$$

Burada (5.1), S katı içeriğini, M_0 alüminyum folyo, M_1 reçine numunesinin kütlesini ve M_2 kuru reçine numunesinin kütlesini temsil etmektedir. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar üç numunenin ortalamasından elde edilmiştir.

Jel süresi (s), panel presleme işlemine benzer koşullar altında (100 °C’de) reçinenin jelleşmesi için gereken süre olarak tanımlanabilir ve reçine reaktivitesi olarak da bilinir. Bu analizde, 10 g reçine numunesi tartılmış ve reçinenin katı içeriğine bağlı olarak ağırlıkça %1 sertleştirici eklenmiştir. Karıştırılan üründen yaklaşık 2 g bir test tüpüne alınmıştır. Bir beher içerisinde, dietilen glikol 100 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra, test tüpü ısıtılmış dietilen glikol içine daldırılmıştır. Aynı anda kronometre ile süre tutularak test tüpü metal bir çubuk ile sürekli karıştırılmıştır. Sistem jelleştiğinde ve test tüpünün duvarına yapıştığında, kronometrede okunan süre jel süresi olarak kaydedilmiştir.

Reçinelerin su toleransı, 5 mL reçine (25 °C’de) bir test tüpüne aktararak ve bulanıklaşması için eklenmesi gereken damıtılmış su miktarı belirlenerek değerlendirilir. Su toleransı aşağıdaki ifadeye göre verilir:

$$\text{Su Toleransı (\%)} = \frac{V}{V'} \times 100 \quad (5.2)$$

Burada V eklenen damıtılmış su (mL) ve V' toplam numune hacmidir (mL).

Çalışmada elde edilen MF ve MF-BG reçinelerinin fiziksel özellikleri **Tablo 5.1**'de özetlenmiştir. BG ilavesi, kâğıt emdirme parametrelerini önemli ölçüde etkileyen jel süresini ve yüzey gerilimini değiştirmemiştir. Yoğunluk, pH ve katı madde içeriği gibi parametreler de ticari MF reçinesine kıyasla büyük ölçüde değişmeden kalmıştır. Su geçirgenliği, nihai reçine bileşimlerinde BG'den kaynaklanan benzen halkasının varlığı nedeniyle BG'nin eklenmesinden etkilenen tek özellik olmuştur.

Reçine kalite testlerine göre standart MF reçinesi ile kıyaslandığında, elde edilen MF-BG reçinelerin test sonuçlarının oldukça iyi olduğu gözlemlenmektedir. Standart MF reçinesinin viskozitesi 25-30 cP civarındadır. MF-BG reçinesinin viskozitesi 48 cP olarak ölçülmüştür. Bu değer, kâğıt emprenyesi için uygun bir seviyedir. Emprenye prosesinde, reçinenin kâğıda penetrasyonunda yüzey gerilimi parametresi büyük önem taşımaktadır. Reçine içerisine ıslatıcı ajan eklenerek reçinenin yüzey gerilimi düşürülür ve bu sayede emprenye prosesinde reçinenin kâğıda penetrasyonu arttırılır. Standart MF reçinesinin ıslatıcı eklenmiş yüzey gerilimi 35 mN/m civarındadır. MF-BG nin ıslatıcı eklenmiş yüzey gerilimi 41.10 mN/m'dir. Bu oran gerekirse kullanılan ıslatıcı oranı biraz daha arttırılarak azaltılabilir.

Tablo 5.1: MF ve MF-BG reçinelerinin fiziksel özellikleri.

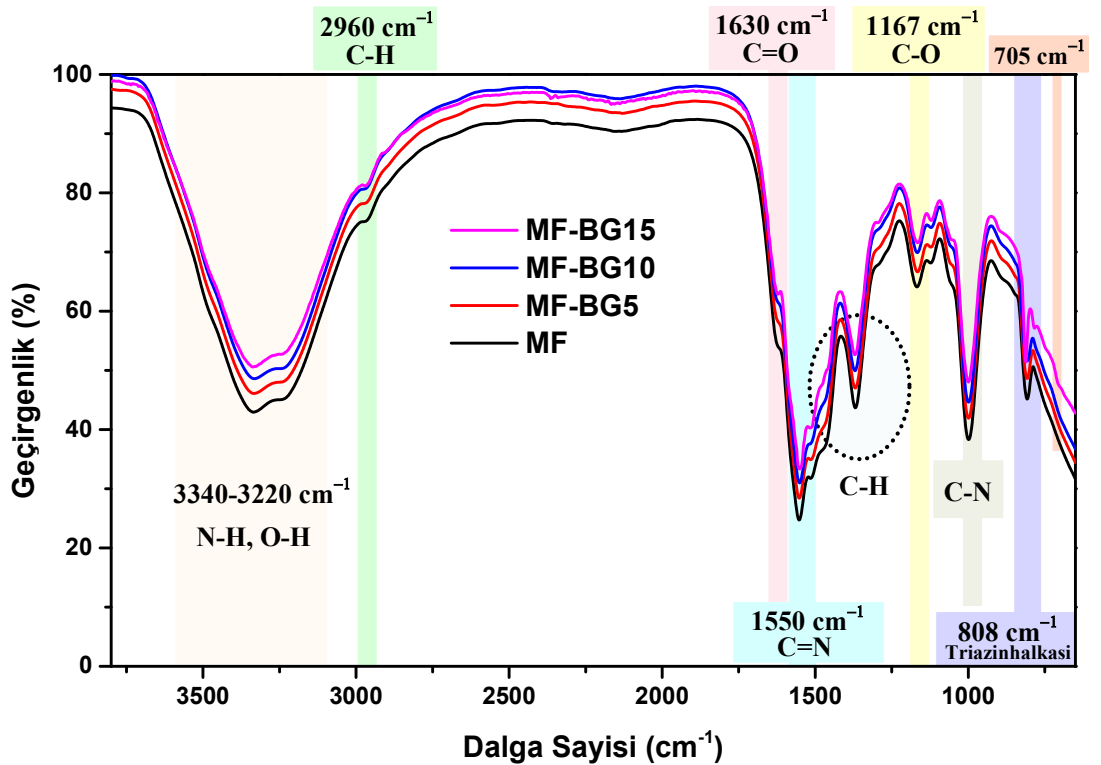
Özellikler	MF	MF-BG5	MF-BG10	MF-BG15
Katı Madde (%)	54.00	54.55	54.70	54.85
Viskozite (cPs)	30	48	43	45
Jel Zamani (s)	45	43	48	51
Yoğunluk (g/cm ³)	1230	1228	1225	1228
pH	9.30	9.30	9.40	9.31
Su Toleransı (g/100g)	10-20	10-13.5	10-15	10-14
Yüzey Gerilimi (mN/m)	54.60	57.18	58.10	57.16

5.2. Elde Edilen Reçinelerin Yapı Analizi

Fourier transform infrared (FTIR) spektrumları, 4000-650 cm⁻¹ aralığında Attenuated Total Reflectance (ATR) yöntemi kullanılarak Bruker Alpha-P spektrometresinde kaydedildi. ¹H ve ¹³C spektrumları oda sıcaklığında Varian 500 MHz

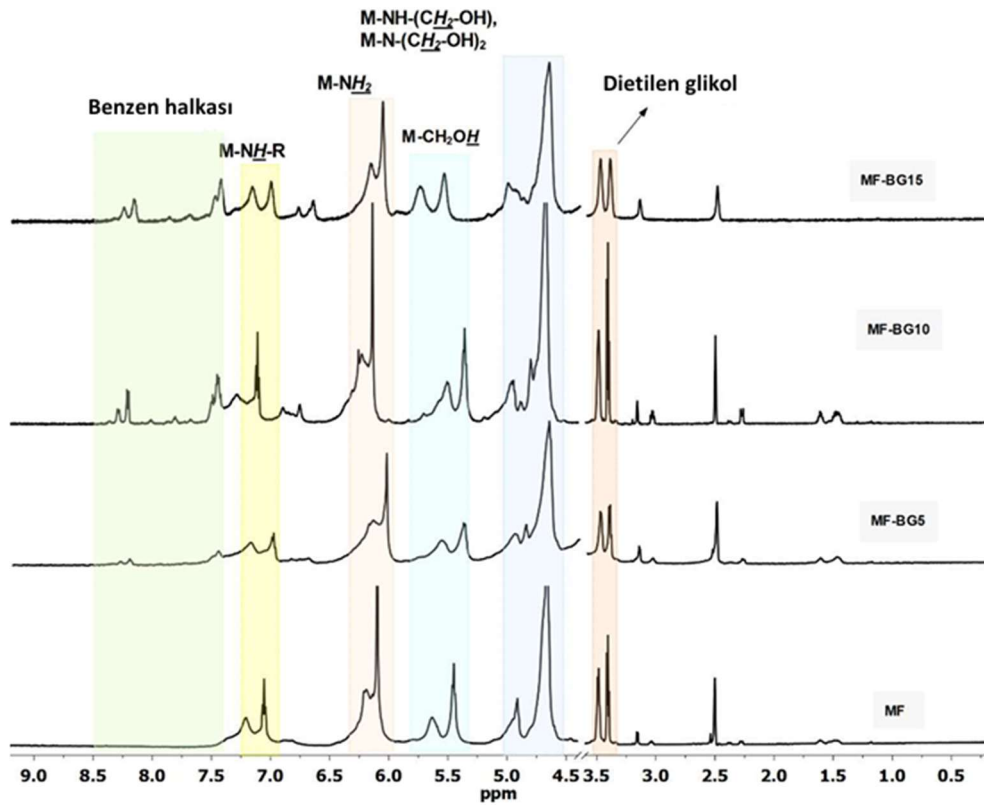
spektrometresinde ölçüldü. Kimyasal kaymalar (δ) çözücü kalıntısı proton kimyasal kaymasına göre ppm cinsinden ölçüldü. (CDCl_3 , ^1H : $\delta = 7.26$ ppm, ^{13}C : $\delta = 77.2$ ppm; $[\text{D}_6]$ DMSO, ^1H : $\delta = 2.50$ ppm, ^{13}C : $\delta = 39.5$ ppm) veya iç standart olarak TMS'e göre referanslanmıştır.

MF ve MF-BG reçinelerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları **Şekil 5.1**'de gösterilmiştir. $3340\text{-}3220\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş bant, melamin formaldehit yapılarında bulunan N-H ve O-H gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. 2960 cm^{-1} 'deki bant, C-H metilol grubundaki (OCH_2) C-H gerilme titreşimine [17], 1167 cm^{-1} 'deki bant ise alifatik eter gruplarının C-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. $1500\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ ve $1050\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla CH_2 ve CH_3 'teki C-H gerilme titreşimi ve metilen bağlarının (NCH_2N) C-N gerilme titreşimi ile ilişkilidir. Buna ek olarak, melaminin triazin halkası bükülme titreşimleriyle ilişkili karakteristik absorpsiyon bantları 808 cm^{-1} 'de görülürken, triazin halkasındaki ikincil aminlerin -C=N gerilme titreşimi 1550 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir [18], [97], [98]. MF-BG reçineleri, aynı absorpsiyon bantları ile MF reçinesine çok benzer spektrumlar sergilerken, 705 cm^{-1} 'de benzoguanamin yapısının varlığına atfedilebilecek bir monosüstitüe benzen halkasının varlığını gösteren bir bant da spektrumda yer almaktadır.



Şekil 5.1: MF ve MF-BG reçine formülasyonlarının FTIR spektrumları.

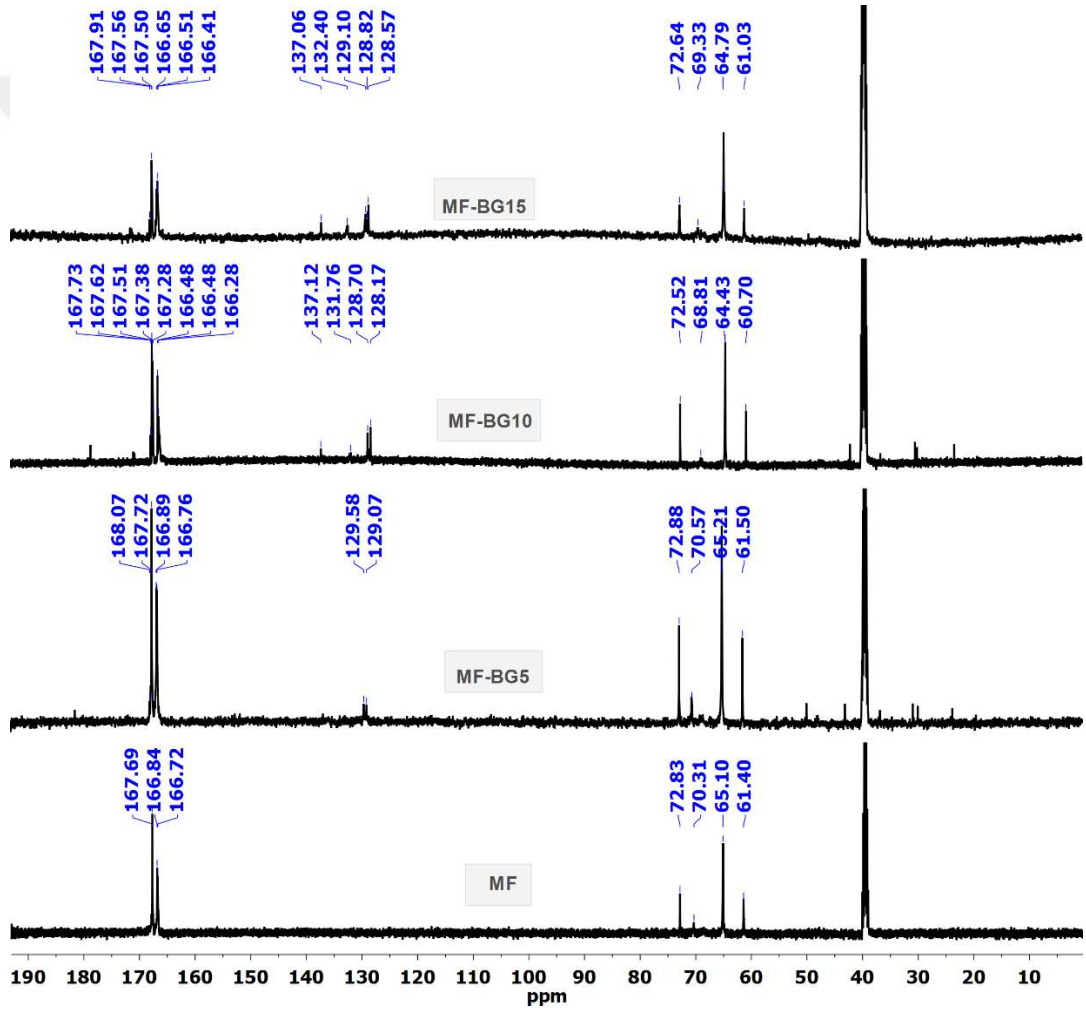
Şekil 5.2, MF ile MF-BG reçinelerinin ^1H -NMR spektrumlarını karşılaştırmalı olarak göstermektedir. MF-BG formülasyonlarında BG oranı arttıkça BG'den kaynaklanan $\delta = 8,2$ ile $8,3$ ppm'deki fenil halkası proton rezonanslarının yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. MF-BG reçinelerinin hazırlanmasında kullanılan DEG'in protonları her reçinede $\delta = \sim 3.4-3.5$ ppm'de gözlenmektedir. İkincil ve üçüncül azot atomları üzerindeki metilol gruplarındaki protonların kimyasal kaymaları, $\text{M-NH-CH}_2\text{-OH}$ ve $\text{M-N(CH}_2\text{-OH)}_2$, $\delta = 4.75-5.00$ ppm'de gözlenirken, birincil amino gruplarına (M-NH_2) karşılık gelen pikler $\delta = 6.1-6.4$ ppm'de ortaya çıkmaktadır. İkincil amino grupları (M-NH-R) için kimyasal kaymalar $\delta = 7.00-7.30$ ppm'de gözlenmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: MF ve MF-BG reçine formülasyonlarının karşılaştırmalı ^1H -NMR spektrumları.

Geliştirilen reçine formülasyonlarının yapısal özelliklerini daha fazla araştırmak için ^{13}C NMR da kullanılmıştır (Şekil 5.3). $\delta = 166.0$ ve 168.0 ppm arasındaki karbon rezonansları sübstitüe ve sübstitüe olmayan BG ve triazin halkaları ile

ilişkilendirilmiştir. $\delta = 129.0$ ila 137.0 ppm arasındaki rezonanslar BG'nin benzen halkasında bulunan karbon atomlarına atfedilmiştir. Metilen-eter bağlarının karakteristik sinyalleri $\delta = 67.0$ ila 70.0 ppm'de ve metilol gruplarının sinyalleri $\delta = 64.2$ ila 63.5 ppm'de bulunur. Dört reçine formülasyonunun da aynı fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle benzer kimyasal kaymalar sergilediğine dikkat edilmelidir. Bunun bir istisnası, $\delta = 129.0$ ve 138.0 ppm arasında karbon rezonansları göstermeyen standart MF reçinesinde gözlenir, bu da BG'nin modifiye MF-BG reçinelerine dahil edilmesinin başarılı olduğunu gösterir. [87], [99].



Şekil 5.3: MF ve MF-BG reçine formülasyonlarının karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumları.

5.3. Emprenyeli Kağıtların Karakterizasyonu

5.3.1. Emprenyeli Kağıtların Fiziksel Testleri

Emprenyeli kâğıt testleri için ayrılan kağıtlara, gramaj, rutubet ve akış testleri uygulandı. Testlerin yapılış yöntemi aşağıda verildi.

Kâğıt gramajı- Emprenyeli dekor kâğıtlarının farklı bölgelerinden alınan, 10 cm çapında daire şeklindeki 20 şer adet örnek, hassas terazide ölçülerek ağırlıkları tespit edilir. Bulunan değerlerin ortalaması alınarak m² gramajı bulunur. Emprenyeli dekor kâğıdının farklı bölgelerinden alınan numuneler üzerinde yapılan hassas ölçüm sayesinde emprenye işleminde penetrasyon işleminin tam olarak olup olmadığı kontrol edilmiş olur.

Kâğıt rutubeti- Emprenyeli dekor kâğıtlarının farklı bölgelerinden 5x5 cm boyutlarındaki 20 örnek alınır. Her biri hassas terazide tartılır. Daha sonra ayrı ayrı 160°C’ deki etüvde 5 dakika boyunca kurutulur. Etüvden alınan örnekler tekrar hassas terazide tartılarak son ağırlıkları tespit edilir. Elde edilen ilk ve son ağırlıklar aşağıda verilen formülde yerlerine konularak emprenyeli dekor kâğıtlarının rutubetleri bulunur. Kâğıt rutubeti aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$r(\%) = \frac{m_r - m_o}{m_o} \times 100 \quad (5.3)$$

m_r = Rutubetli ağırlık (gr)

m_o = Tam kuru ağırlık (gr)

Akış- Akış testi için, her emprenyeli dekor kâğıdından 20 adet grup oluşturacak şekilde örnek alma aparatıyla çapı 4 cm olan 8 adet örnek alınır. Örneklerin ağırlıkları hassas terazide ölçülür. Bu örnekler hepsi birbiriyle örtüşecek şekilde üst üste konularak, alt ve üstlerine jelatin yerleştirilir. Hazırlanan test örneği, akışkanlık test makinesine yerleştirilerek 90 sn boyunca alt ve üst sıcaklık 160°C olmak koşuluyla 20 bar basınca tabi tutularak işlem sonlandırılır. Presten alınan örnek soğutulduktan sonra presleme esnasında kenarlarından çıkan reçineler temizlenir ve yeniden hassas terazide tartılır. Bulunan bu değerler aşağıdaki formülde yerine konularak akışkanlık değeri

tespit edilir. Değerlerin ortalaması alınarak sonuç bulunur. Akışkanlık aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$A(\%) = \frac{M_1 - M_S}{M_S} \times 100 \quad (5.4)$$

A= Akış

M₁= İlk Ağırlık

M_S= Son Ağırlık

Sonuç olarak emprenyeli kâğıtta pres sonucu % olarak reçine akışı olduğunu gösterir. Bu değerler doğrultusunda kâğıdın ne kadar reçine emdiği belirlenmiş olur.

Emprenyeli kağıtların yukarıda behsedilen test sonuçları **Tablo 5.2**'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, MF-BG'li reçinelerle yapılan emprenyeli kağıtların rutubet, gramaj ve akış değerleri standarda göre çok fazla bir farklılık olmadığı görülmektedir. MF-BG5 reçinesi ile yapılan emprenyeli kağıdın akış değeri, MF-BG10 reçinesi ile yapılan emprenyeli kağıda göre daha düşüktür. Bu durum MF-BG10 reçinesi ile yapılan emprenyeli kâğıtta daha fazla kürlenmemiş canlı reçine olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2: MF ve MF-BG emprenyeli kağıt testleri.

	MF	MF-BG5	MF-BG10	MF-BG15
Rutubet (%)	5.5	5.5	5.6	5.7
Gramaj (g/m ²)	159	159	161	159
Akış	1.4	1.68	1.71	2

5.3.2. Emprenyeli Kağıtların Termal Analizleri

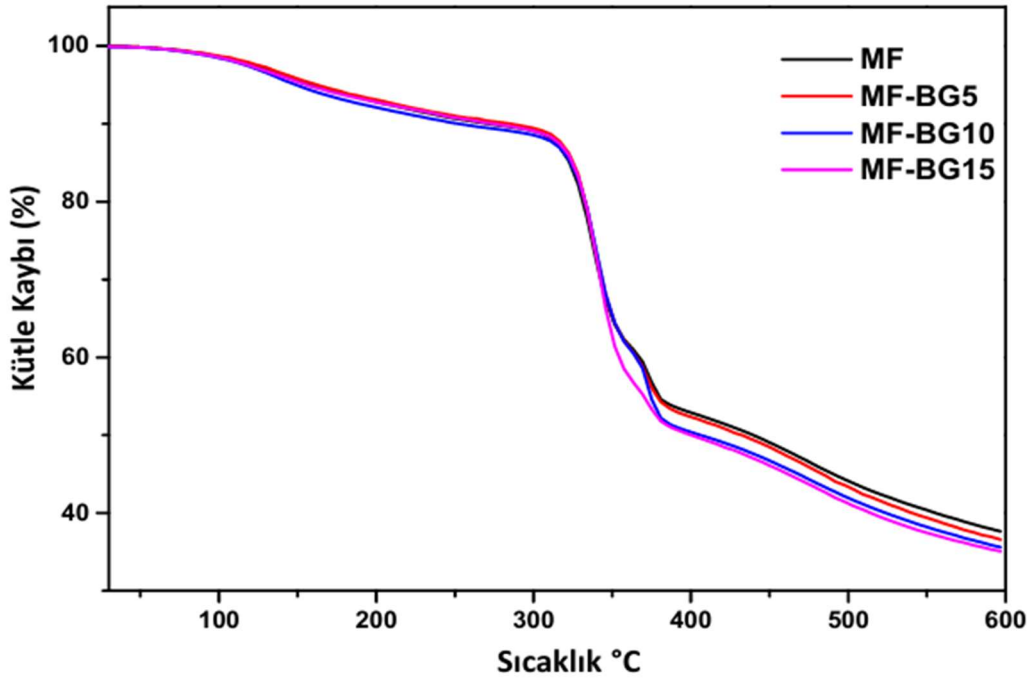
MF ve MF-BGx ile emprenye edilmiş kâğıt örneklerinin termal özellikleri Mettler Toledo TGA 851 ve Mettler Toledo DSC 822 cihazları kullanılarak incelendi. Termogravimetrik analizi, 50 ml/dak akış hızındaki Azot atmosferinde, 10 °C/dak ısıtma hızında 25 °C'den 600 °C'ye çıkılarak gerçekleştirildi. MF ve MF-BGx ile emprenye edilmiş kâğıt örneklerinin kürlenme özelliklerini gösteren DSC analizi ise 10 °C/dak ısıtma hızında 50 mL/dak N₂ akışı altında 25 °C ile 250 °C arasında kaydedildi.

TGA analizinde ilk ayrışma sıcaklığı ağırlıkça %5 ağırlık kaybının meydana geldiği nokta olarak tanımlanırken, T_{max} en yüksek ağırlık kaybı oranına karşılık gelen sıcaklığı temsil etmektedir [100]. N_2 atmosferi altında hem MF hem de MF-BG reçinelerinin TGA analiz sonuçları Şekil 5.4'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3: MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların özet termal özellikleri.

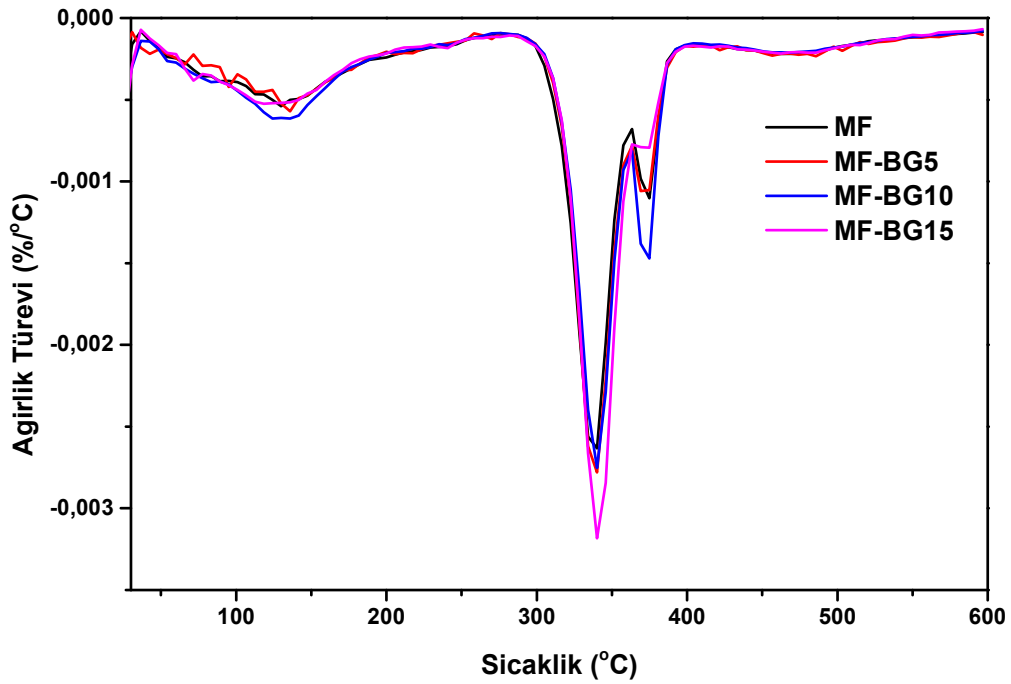
Numune	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{10\%}/^{\circ}C$	$T_{max}(^{\circ}C)$
MF	160	269	340
MF-BG5	163	285	340
MF-BG10	149	251	340
MF-BG15	156	274	340

TGA analizlerinde tüm reçinelerde iki temel kütle kaybı gözlemlenmiştir. Bu iki temel bozunmadan ilki, yaklaşık $100^{\circ}C$ de başlamaktadır. Bu bozunma emprenyeli kağıtların sıcaklık karşısında organik uçucu bileşiklerin ve suyun kâğıttan uzaklaşmasını göstermektedir. Tüm örneklerde toplam kütleye göre uçucu bileşiklerin oranı yaklaşık olarak %6.5 dir. İkinci bozunma ise temel termal bozunmayı göstermektedir. MF reçinesinin termal bozunma başlangıç sıcaklığı $314.22^{\circ}C$, maksimum bozunma sıcaklığı ise $338.0^{\circ}C$ dir. Termal bozunma oranı ise toplam kütleyle oranla %36.27'dir.



Şekil 5.4: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların (MF-BG5, MF-BG10 ve MF-BG15) TGA eğrileri.

TGA eğrilerinin birinci türevi (DTG) alınarak yapılan incelemede tüm DTG eğrilerinin tek bir ana ayrışma pikine sahip olduğu daha açık bir şekilde görülmektedir (**Şekil 5.5**), bu da MF ve MF-BG emdirilmiş kağıtların tek aşamalı bir ayrışma sürecinden geçtiğini ve çeşitli BG miktarlarının MF'nin termal ayrışma yolunu etkilemediğini ortaya koymaktadır. MF ve MF-BG reçinelerin TGA analizinden elde edilen veriler ışığında elde edilen $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ ve T_{max} verileri **Tablo 5.3**'te özetlenmiştir. Her bir emprenye edilmiş kâğıdın TGA eğrilerinden görüldüğü üzere, nem ve formaldehit gibi uçucu gazların neden olduğu ağırlık kaybı 30 ila 50 °C arasında gözlenmektedir. %5 BG ilavesi ile en düşük ağırlık kaybı bu aralıkta görülmektedir. %10'luk ve %15'lik BG ilavesinin termal stabiliteye katkı sağlamadığı, hatta MF ile emprenyelenmiş kâğıda kıyasla daha fazla ağırlık kaybına işaret ettiği görülmektedir. Bu durumun MF'ye %5'ten fazla BG eklenmesinin MF ağ polimerinin çapraz bağ yoğunluğunu azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 250 ve 350 °C arasında ağırlık kaybı, eter köprülerinin kopması sonucu formaldehit salınımından kaynaklanmaktadır. Görüldüğü gibi, BG ilavesiyle MF-BG5'te $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ ve T_{max} değerleri artmakta ve daha sonra BG oranının %10 ve %15'e çıkarılmasıyla azalmaktadır.



Şekil 5.5: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların (MF-BG5, MF-BG10 ve MF-BG15) DTG eğrileri.

DSC termogramlarından elde edilen kürlenme verileri **Tablo 5.4**'te verilmiştir. MF numunesi kürlenme başlangış sıcaklığı 107 °C olarak tespit edilmiştir. Kürlenme sıcaklığı ise 139 °C olarak belirlenmiştir. MF-BG5 numunesinde ise %5 BG katkısı ile kürlenme başlangış sıcaklığı 98 °C'ye dşmştir. BG katkı oranının artması ile kürlenme başlangış sıcaklıklarında da artış gözlenmiştir. %15 BG katkısında ise kürlenme başlangış oranı MF ile aynı derecelerdedir. Kürlenme sıcaklığına bakıldığında ise MF-BG15 en yüksek değere sahiptir. Örneklerin DSC analiz şartlarında kürlenme süreleri de aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$C_t = \frac{\Delta T}{\beta} \quad (5.5)$$

C_t = Toplam kürlenme süresi (dakika)

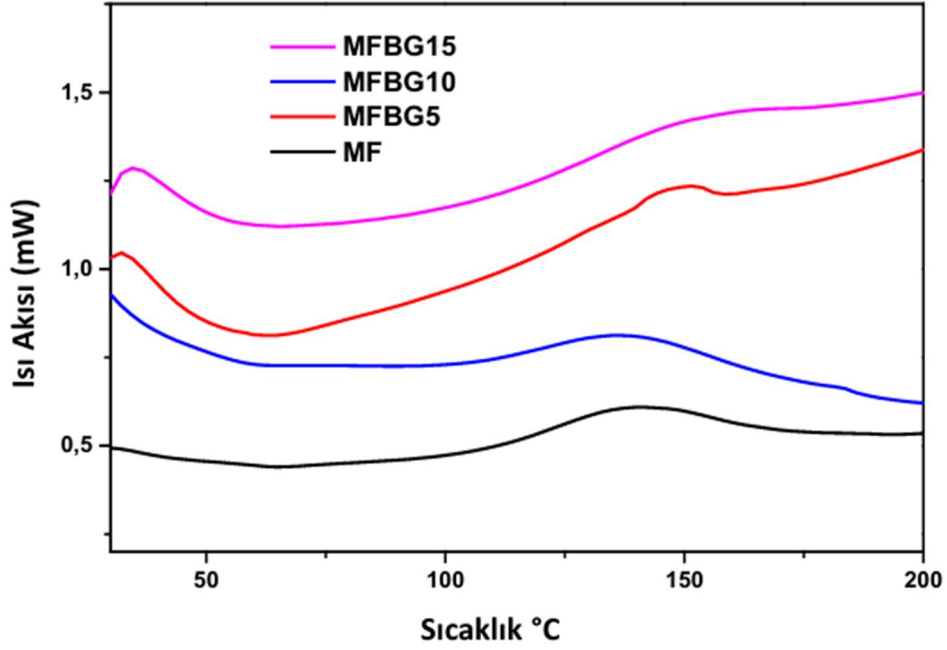
ΔT = Tendset – Tonset (Kürlenme sıcaklık aralığı °C)

β = Isıtma hızı (°C/dakika)

Kürlenme süreleri incelenmesi sonucunda, BG katkısı ile kürlenme sürelerinin uzadığı gözlenmektedir. Kürlenme srelerindeki bu uzamanın birden fazla nedene bağlı olabileceği düşünülmektedir. Ancak temel sebebin; BG yapısında bulunan benzen halkasının neden olduğu sterik etkiden dolayı reaksiyon hızının düşmesi olabileceği değerlendirilmiştir.

Tablo 5.4: Emprenyeli kağıtların termal analiz verileri.

ÖRNEK	ONSET (°C)	PEAK (°C)	ENDSET (°C)	KÜRLENME SÜRESİ dk.
MF	107.6	138.91	173.01	6.56
MF-BG5	98.29	132.67	161.71	6.34
MF-BG10	103.28	138.80	188.07	8.48
MF-BG15	107.85	151.23	196.52	8.87



Şekil 5.6: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların (MF-BG5, MF-BG10 ve MF-BG15) DSC eğrileri.

5.3.3. Emprenyeli Kağıtların Alev Geciktiricilik ve SEM Analizleri

Emprenyeli kağıtların limit oksijen indeksinin (LOI) belirlenmesi, TS EN ISO 4589-2 standardına uygun olarak ProWhite limit oksijen indeksi analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi [101]. 150 mm x 55 mm boyutlarındaki numunelerin yanıcılık değerlendirmesi, 50 kW/m² ısı akısına sahip bir konik kalorimetrede (Şekil 5.7) ısıtıcı ile numune arasındaki mesafe 60 mm olacak şekilde analiz edildi.

Emprenye edilmiş kâğıt numunelerinin görüntüleri 15 kV'de taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak elde edildi.



Şekil 5.7: Konik kalorimetre cihazı.

Konik kalorimetrenin yanma ortamı gerçek yangına çok benzediğinden, alev geciktirici malzemelerin yanma davranışını yeterince araştırmak için sıklıkla kullanılır. Bu nedenle, MF ve MF-BG emdirilmiş kağıtların ısı ve duman salınım davranışlarını araştırmak için konik kalorimetre kullanılmıştır [102]. MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların zamana karşı ısı salınım oranı (HRR), toplam ısı salınımı (THR), duman üretim hızı (SPR) ve toplam duman üretimi (TSP) eğrileri Şekil 3.11'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir ve tutuşmaya kadar geçen süre (TTI), pik ısı salınım oranı (P-HRR), THR, TSP, Av-CO (ortalama CO verimi) ve Av-CO₂ (ortalama CO₂ verimi) gibi bazı önemli veriler Tablo 5.5'te listelenmiştir. P-HRR yangında performansı değerlendirmek için hayati bir parametredir. Yüksek bir P-HRR değeri düşük yangın direncini yansıtır [103], [104].

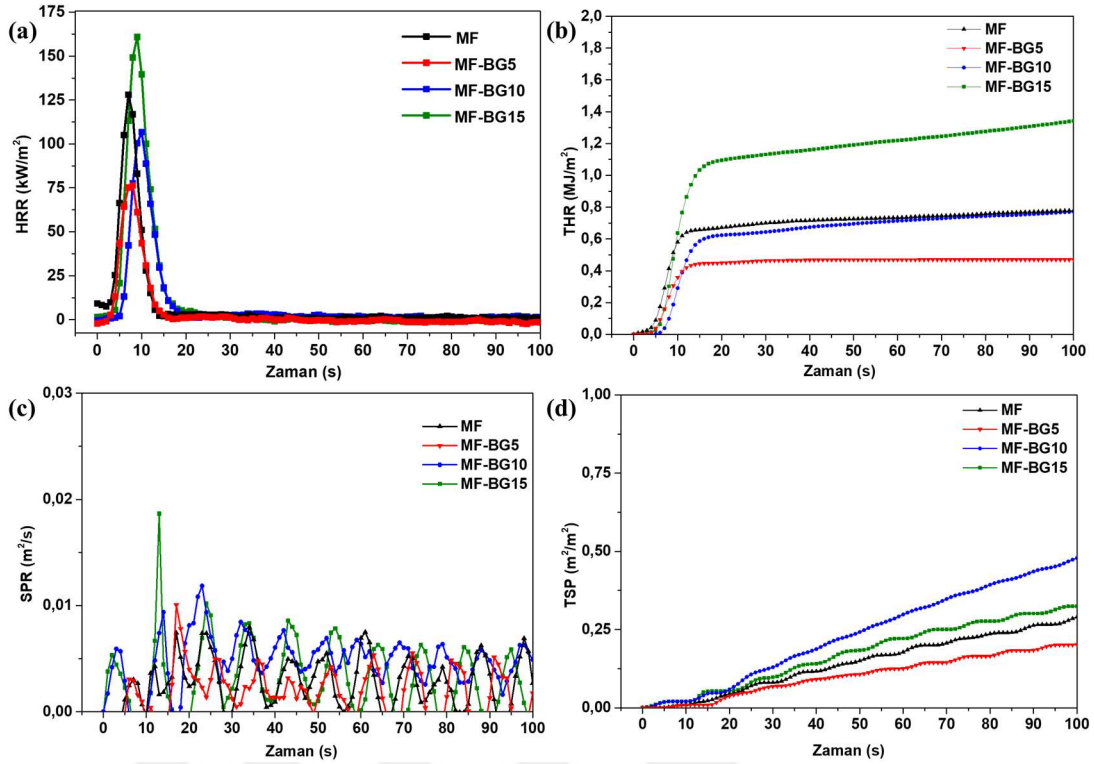
Tablo 5.5'te verilen sonuçlar incelendiğinde, MF reçineli kağıtların PHRR verisinin 10 s'de 127.13 kW/m² bir değere ulaşması bu malzemelerin tutuşmadan sonra kolayca alev alabildiğini göstermektedir. Buna karşılık, MF reçine içerisine BG dahil edilmesi ile hazırlanan MF-BGx formülasyonlarının P-HRR verilerinde ciddi bir azalma

gözlenmektedir. MF-BG5'in P-HRR değeri (76.78 kW/m^2) MF-BG10 (106.71 kW/m^2) ve MF-BG15 ile emprenye edilmiş kağıtlara (160.87 kW/m^2) göre nispeten daha düşük bir değer göstermiştir. Bu durum, MF reçine formülasyonuna %5 BG ilavesinin, emprenye edilmiş kâğıt üzerinde koruyucu bir kömür tabakası oluşumunu teşvik edebileceğini ve böylece yanma sırasında ısı salınımını azaltabileceğini göstermektedir. Öte yandan, %10 ve %15 BG ilavesi MF reçinesini standart MF'ye göre daha yanıcı hale getirerek yangın geciktirici özelliklerini azaltmaktadır. Bunun nedeni, MF'ye %5'ten fazla BG eklenmesinin ağ polimeri MF'nin çapraz bağ yoğunluğunu azaltması (**Şekil 3.2**) ve dolayısıyla kağıdı yangından koruyacak yüzey alanı ve gözeneklilik gibi özelliklerin olumsuz etkilenmesidir.

Tablo 5.5: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların konik kalorimetre sonuçları.

Numune	TTI (s)	P-HRR (kW/m^2)	THR (MJ/m^2)	TSP (m^2/m^2)	av-CO (kg/kg)	av-CO ₂ (kg/kg)	LOI/%
MF	4	127.13	0.78	0.29	0.04	0.45	35.2
MF-BG5	6	76.78	0.46	0.19	0.03	0.32	30.7
MF-BG10	7	106.71	0.77	0.47	0.01	0.50	33.4
MF-BG15	6	160.87	1.34	0.32	0.03	0.69	34.2

Şekil 5.8'deki veriler ayrıca MF-BG5 ($0.19 \text{ m}^2/\text{m}^2$) ile emprenye edilmiş kâğıdın TSP verisinin MF ile emprenye edilmiş kâğıda ($0.29 \text{ m}^2/\text{m}^2$) kıyasla büyük ölçüde azaldığını göstermiştir. SPR ve TSP sonuçları, MF-BG5 ile emprenye edilmiş kâğıdın duman oluşumunu etkili bir şekilde bastırdığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, MF-BG5'in Av-CO ve Av-CO₂ değerleri de MF ile emprenye edilmiş kâğıda göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar, MF-BG5 ile emprenye edilmiş kâğıdın duman oluşumunu önemli ölçüde azalttığını doğrulamaktadır. Öte yandan, MF-BG5 ile emprenye edilmiş kâğıdın LOI değerinin düştüğü ve LOI değerinin %30.7 olduğu görülmüştür. Bu sonuç MF-BG5'in hala kendi kendine sönen ($\text{LOI} > \%21$) bir malzeme olarak kabul edilebilecek kadar yüksek bir LOI değerine sahip olduğunu ancak MF, MF-BG10 ve MF-BG15 reçine formülasyonlarına göre nispeten daha yüksek yangın riski taşıdığını göstermektedir.



Şekil 5.8: (a) Isı salınım oranı, (b) toplam ısı salınım eğrileri, (c) duman üretim oranı ve (d) 50 kW/m² ısı akısında tipik MF-, MF-BG5, MF-BG10 ve MF-BG15 ile emprenye edilmiş kağıtların (100 mm × 100 mm × 1 mm) toplam duman üretim oranı.

Alev geciktirme özelliklerini daha kapsamlı bir şekilde değerlendirmek amacıyla, konik kalorimetre deneylerinden sonra emprenyeli kâğıt numunelerinin dijital görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.9). Bir karbon tabakasının varlığının, alttaki malzeme için etkili bir kalkan sağladığı ve böylece yangının yayılmasını engellediği tespit edilmiştir [105]. Şekil 5.9'da gösterildiği gibi, MF ile emprenye edilmiş kâğıt konik kalorimetre testi sırasında neredeyse tamamen yanarken, yüzeyde sadece az miktarda kömür kalmıştır. Buna karşılık, MF-BG reçineleri ile emprenye edilmiş kâğıt örneklerinin yüzeyinde şişen bir kömür tabakası açıkça gözlenmiştir. Özellikle, MF reçine formülasyonundaki BG oranı (%5-%10) arttıkça kömür kalıntısı miktarı da artmaktadır. Bununla birlikte, MF-BG5 ve MF-BG10 ile emprenye edilmiş kâğıt numuneleri, konik kalorimetre testinden sonra yüzeyde kalın ve tutarlı bir şişen kömür tabakası oluşturmuşken, MF-BG15 benzer bir kalıntı karbonize tabaka oluşturamamış ve dolayısıyla ısı transferini engelleyememiştir.

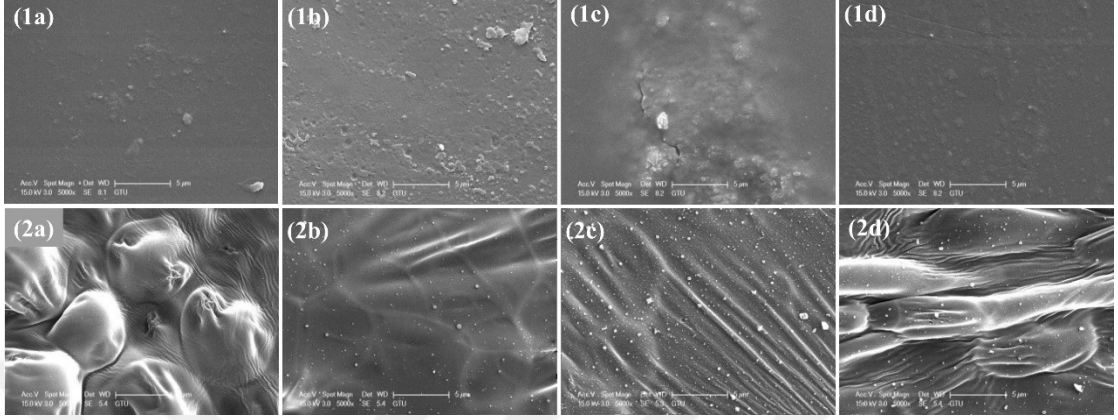
Yanma sırasında karbon monoksit (CO) oranındaki artış, oksijen ve karbon etkileşiminin verimliliğinin düşük olduğunu gösterir. Bu durum, MF-BG15 örneğinde yanma için gereken oksijen seviyesinin nispeten yüksek olmasını açıklayabilir. MF-BG5'te yanma için gereken oksijen seviyesi düşük olmasına rağmen karbon monoksit seviyeleri yüksektir. Bu durum, MF-BG5 için verimsiz bir yanma sürecine sahip olduğunu gösterebilir. Düşük duman oluşumu, yanma direncinde önemli bir kriterdir. MF-BG reçineleri, duman oluşum oranını azaltarak ahşap bazlı panel endüstrisinde alev geciktirici yüzeylerde talep edilen önemli bir kriterde iyileşme göstermiştir.



Şekil 5.9: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların dijital resimleri; (1a) MF, (1b) MF-BG5, (1c) MF-BG10 ve (1d) MF-BG15 konik kalorimetre öncesi ve konik kalorimetre testinden sonra kalan (2a) MF, (2b) MF-BG5, (2c) MF-BG10 ve (2d) MF-BG15 örnekleri.

Konik kalorimetre analizinin ardından kömür kalıntılarının yüzey morfolojisi, **Şekil 5.10**'da gösterildiği gibi SEM analizi ile incelenmiştir. MF ile emprenye edilmiş kağıt (**Şekil 5.10(1a)**) büyük delikler ve daha kabarık bir yüzey tabakası sergilemektedir, bu da yangının yayılmasını ve oksijen geçirgenliğini artırarak tam yanma ile sonuçlanabilir (**Şekil 5.10(2a)**). Buna karşılık, MF-BG5 ve MF-BG10 formülasyonları daha az gözenekli, yoğun ve düzgün bir kömür tabakası göstermekte, bu da yanma yan ürünlerini azaltarak ve yangının ilerlemesini yavaşlatarak alev geciktiriciliğin arttığını düşündürmektedir [107]. Bununla birlikte, MF-BG15 formülasyonu, muhtemelen daha yüksek BG içeriğinden kaynaklanan çapraz bağ yoğunluğunun azalması

nedeniyle MF emdirilmiş kağıda benzer şekilde büyük delikler göstermektedir (**Şekil 5.10(1d,2d)**). Bu gözlemler, kömür tabakasının emprenye edilmiş kağıtların alev geciktiriciliğini arttırmada önemli bir rol oynadığını göstermektedir [106].



Şekil 5.10: MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtların SEM görüntüleri; (1a) MF, (1b) MF-BG5, (1c) MF-BG10 ve (1d) MF-BG15 konik kalorimetre öncesi ve konik kalorimetre testinden sonra kalan (2a) MF, (2b) MF-BG5, (2c) MF-BG10 ve (2d) MF-BG15 örnekleri.

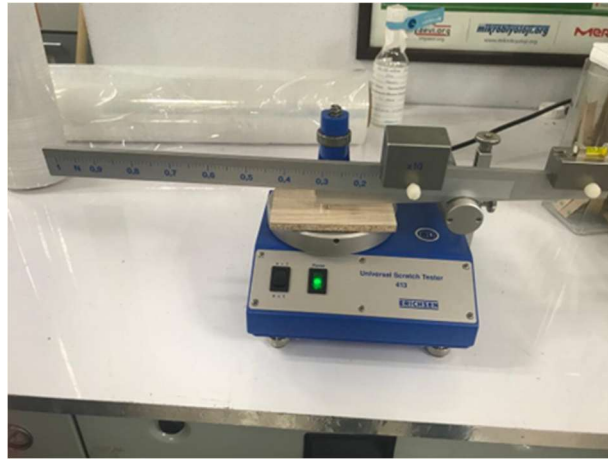
5.4. Düşük Basıncılı Laminantların (LPL) Karakterizasyonu

Aşınma direnci EN 438-2 standardına [107] uygun olarak, Taber aşınma test cihazı model 5155 (**Şekil 5.11**) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplı levha numunelerinden 100x100 mm boyutlarında 3 adet örnek hazırlanmıştır. Kontrolleri yapılmış olan 100 kumluk zımpara şeritleri aşındırma tekerleri üzerine yapıştırılmıştır. Örneklerin ortalarına delikler açılarak aşındırma test cihazına yerleştirilmiştir. Cihaz çalıştırıldıktan sonra tekerlere sarılı zımparaları levha yüzeyine temas ettirilerek dönmeleri sağlanmıştır, her 20 devirde örnek yüzeyi kontrol edilmiştir. Yüzeydeki desenin %95'i kaybolduğunda işlem durdurulmuştur. Deneme sonrasında devir sayılarının ortalaması alınarak, standartlara göre değerlendirilmiştir. Aşınma mukavemeti testinde kullanılan zımpara şeritleri 500 devri tamamladığında değiştirilmiştir.



Şekil 5.11: Aşınma testi -Taber cihazı.

MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtlar kullanılarak üretilen düşük basınçlı laminantların yüzeylerinin çizilmeye karşı direnci, Erichsen Çizilme Test Cihazı Model 413 (**Şekil 5.12**) kullanılarak EN 14323'te belirtilen esaslara uygun olarak yapılmıştır [108]. LPL numunelerinden 100*100 mm boyutlarında 3 adet örnek hazırlanmıştır ve çizilme test cihazına yerleştirilmiştir. Makinenin yatay olarak dönen diski üzerine dik gelecek şekilde elmas uç bağlanmıştır. Bu uç örnekler diskle birlikte üzerine temas ettirilerek 360'ar derecelik açılı dönüş yapmaktadır. Elmas ucun ilk turunda 5 N'luk kuvvet uygulanmıştır. Bunun sonucu kesintisiz bir çizgi meydana gelinceye kadar kuvvet artırılmıştır. 5 N'luk kuvvet uygulamasında kesintisiz çizgi meydana gelmiş ise kuvvet 2 N'a kadar 0.5 N'luk, 1 N a kadar 0.25 N'luk ve 1 N'un altında 0.1 N'luk kademelerle azaltılmıştır. Daire şeklinde meydana gelen sürekli çizgilerde kesintiler olmaya başlayınca denemeye son verilmiştir. Daireler arasında en az 1 mm mesafe olması gerekmektedir.

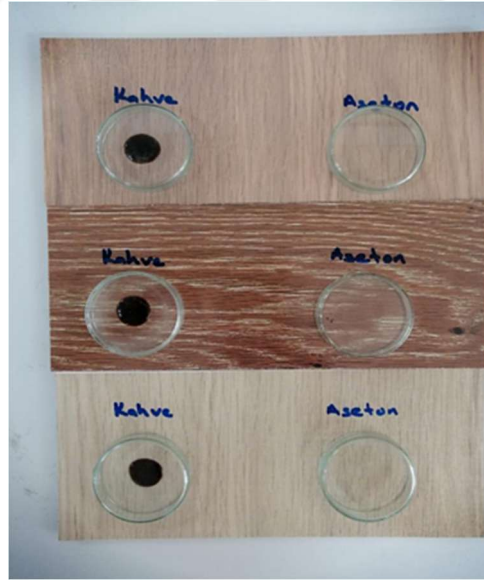


Şekil 5.12: Erichsen çizilme test cihazı.

Renklenmeye karşı mukavemet EN 14323 standartlarına göre belirlenmiştir. MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtlar kullanılarak üretilen düşük basınçlı laminantlardan 70x70 mm boyutlarında 3'er adet örnek hazırlanmıştır. Örneklerin yüzeyleri %30 saflıkta etil alkole batırılmış bir bezle temizlenmiştir. Bu amaçla aseton ve kahve kullanılarak 16 saat örneklerin üzerlerinde bekletilmiştir. (Şekil 5.13) Bu süre sonunda örneklerin yüzeyleri tekrar temizlenerek yüzeylerde renk değişiminin olup olmadığı tespit edilir. Lekelenmeye karşı mukavemet testi sonunda elde edilen veriler **Tablo 5.6**'ya göre değerlendirilmiş ve levhaların skalada verilen değerlerden hangisine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 5.6: Lekelenmeye karşı mukavemet değerlendirme skalası.

5°	Gözlenebilir bir değişme yok
4°	Parlaklık ve renkte çok az bir değişme var
3°	Parlaklık ve/veya renkte çok az bir değişme var
2°	Parlaklık ve/veya renkte oldukça büyük değişme var
1°	Yüzeyde bozulma ve / veya kabarcıklaşma



Şekil 5.13: Renklenmeye karşı mukavemet testi.

Düşük basınçlı laminantlarda pişme değerinin belirlenmesi, yüzeyin kimyasal direncinin bir göstergesidir. Bu değer, belirli bir yüzey alanının 15 dakika süreyle konsantre hidroklorik asitle muamele edilmesi ve ardından 0.5 birimlik artışlarla çok iyi veya "5" (asit kaynaklı hasar olmadığını gösterir) ile çok kötü veya "1" (tam yüzey

tahribatını temsil eder) arasında değişen bir ölçeğe dayalı olarak yüzeyin mikroskobik olarak sınıflandırılmasıyla tespit edilmiştir. Asit değerlerinin 3'ün altında olması hidroklorik asit saldırısına karşı minimum duyarlılığı ve yüzeyin kürlendiğini gösterir.

Düşük basınçlı laminantların yüzeylerinin su buharı direnci EN 14323'e göre analiz edilmiştir. Laminant, 1 saatlik bir süre boyunca, kâğıt tarafı kaynar su buharına maruz kalacak şekilde konik bir şişenin üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra numune çıkarılmış ve 24 saatlik bir süre boyunca oda sıcaklığına dengelenmeye bırakılmıştır. Laminantların yüzeyinde renk dönüşümü, şişme veya de-laminasyon gibi değişiklikleri tespit etmek için görsel incelemeler yapılmış ve sonuçlar 1 ile 5 arasında standart bir ölçek kullanılarak ifade edilmiştir.

Derecelendirme 5: Görünür değişiklik yok.

Derecelendirme 4: Sadece bazı bakış açılarında görülebilen hafif parlaklık ve/veya renk değişikliği ve / veya hafif kahverengi leke.

Derecelendirme 3: Orta derecede parlaklık değişimi ve/veya orta derecede kahverengi leke.

Derecelendirme 2: Şiddetli kahverengi iz, ancak yüzeyde tahribat yok

Derecelendirme 1: Kabarcıklaşma ve/veya çatlaklar.

Düşük basınçlı laminantların kuru ısı direnci EN 14323'e göre incelenmiştir. Laminant numunelerinin yüzeylerinin kuru ısıya maruz kalması, bir fırın içinde önceden 160 °C'ye ısıtılmış bir metal blok ile 20 dakikalık teması içeriyordu. Bu sürenin ardından metal blok kaldırılarak laminant numunenin 45 dakika boyunca soğuması sağlanmıştır. Daha sonra, yüzey aşağıdaki ölçeğe göre sınıflandırılmıştır:

Derecelendirme 5: Görünür değişiklik yok.

Derecelendirme 4: Sadece bazı noktalarda görülebilen hafif parlaklık ve/veya renk değişikliği.

Derecelendirme 3: Orta derecede parlaklık ve/veya renk değişimi.

Derecelendirme 2: Parlaklık ve/veya renkte belirgin değişiklik.

Derecelendirme 1: Yüzey hasarı ve/veya kabarma.

MF ve MF-BG ile emprenye edilmiş kağıtlar kullanılarak üretilen düşük basınçlı laminantların yüzey testlerinin sonuçları **Tablo 5.7**'de verilmiştir.

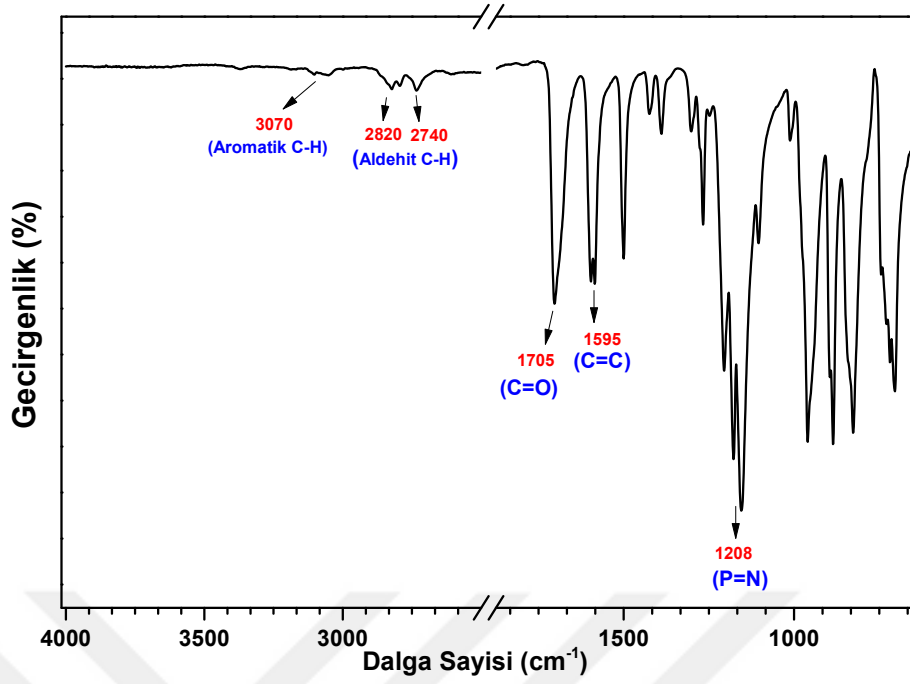
Tablo 5.7: Düşük basınçlı laminantların yüzey testlerinin sonuçları.

Test	Test Metodu	Standart Limitler	Birimler	MF	MF-BG 5	MF-BG 10	MF-BG 15
Aşınma Direnci	TS EN 438-2	Sınıf 1 < 50 Sınıf 2 ≥ 50 Sınıf 3A ≥ 150 Sınıf 3B ≥ 250 Sınıf 4 ≥ 350	Devir	50	50	50	50
Çizilme Direnci	TS EN 14323	Min. ≥ 4 N	Newton	5	4.5	4.5	4
Renklenmeye Karşı mukavemet	TS EN 14323	Min.3	-	5	5	5	5
Pişme	KEAS ÖZEL	Min. 4	-	5	2	2	2
Kuru Isıya	TS EN 14323	Min. 4	-	5	5	5	5
Yüzey dayanımı							
Su Buharına	TS EN 14323	Min. 4	-	5	5	5	5
dayanım							

Düşük basınçlı laminantların yüzey testleri **Tablo 5.7'**de özetlenmiştir. MF reçinesi kullanılarak üretilen düşük basınçlı laminantlar, MF-BG reçineleri ile hazırlananlara kıyasla daha iyi çizilme direnci sergilemiştir. MF-BG reçineleri ile yapılan düşük basınçlı laminantların pişme değeri, aynı presleme koşulları altında MF reçinesi ile yapılan laminantlardan daha düşüktür. Bu durumda bu yüzeylerin pişmesi için biraz daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. DSC analiz sonucunda MF-BG reçinelerinin kürlenme sıcaklığının standart MF reçinesine göre 2 °C daha yüksek olması bu durumu kanıtlamaktadır. Bu farklılıklara rağmen, MF-BG reçinesi ile elde edilen düşük basınçlı laminantlar aşınma direnci, su buharına dayanım ve kuru ısıya karşı yüzey dayanım için standart gereklilikleri karşılamıştır.

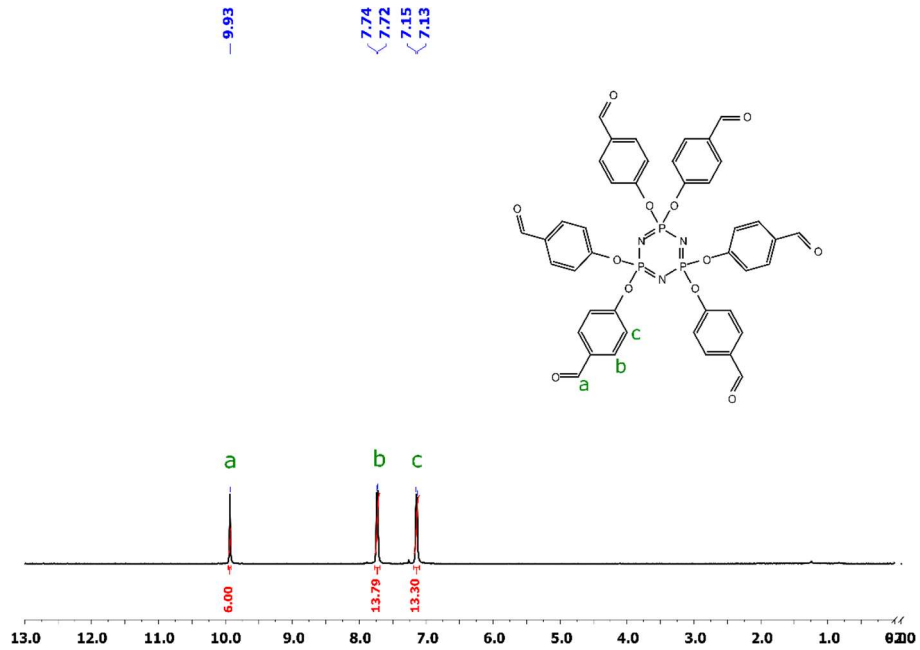
5.5. Hekza (4-formil fenoksi) siklotrifosfazen (HAPCP) Karakterizasyonu

HAPCP bileşiğinin FT-IR spektrumu **Şekil 5.14'**te verilmiştir. HAPCP bileşiğinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda $\nu = 3070 \text{ cm}^{-1}$ aromatik ve $2820\text{-}2740 \text{ cm}^{-1}$ arasında aldehit C-H gerilme titreşimlerine, $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$ aldehitten gelen C=O gerilme titreşimlerine, $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme titreşimlerine, $\nu = 1208 \text{ cm}^{-1}$ P=N gerilme titreşimlerine, $\nu = 950 \text{ cm}^{-1}$ P-OAr gerilme titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir [109].



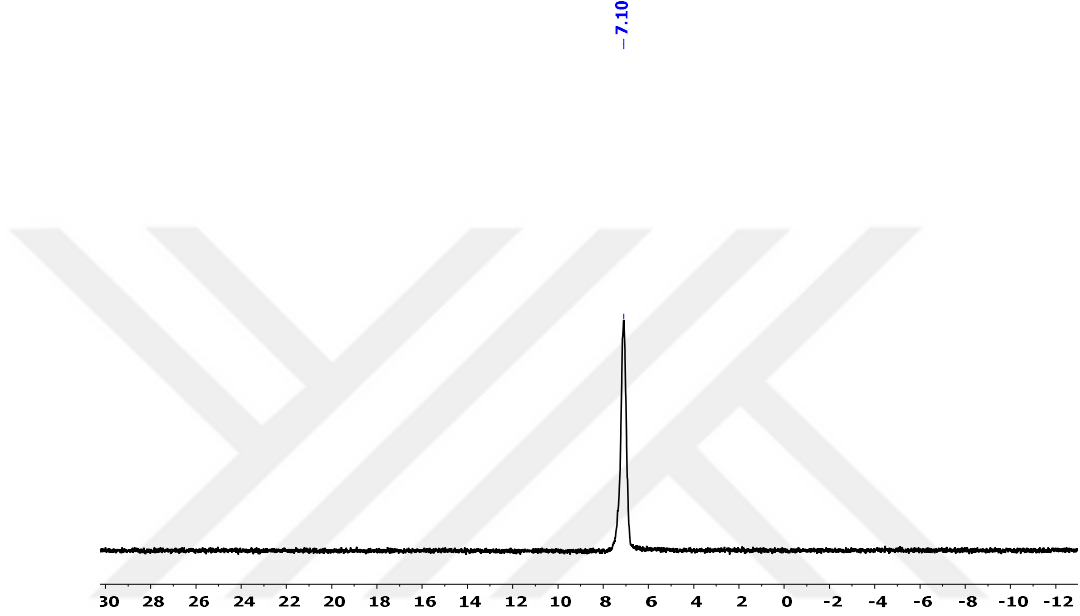
Şekil 5.14: HAPCP bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

HAPCP bileşiğinin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.15'te verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, aromatik halkalardaki protonlara ait pikler $\delta = 7.13$ - 7.74 ppm aralığında rezonansa gelmiştir. Aldehit protonuna ait pik $\delta = 9.93$ ppm'de rezonansa geldiği gözlenmektedir.



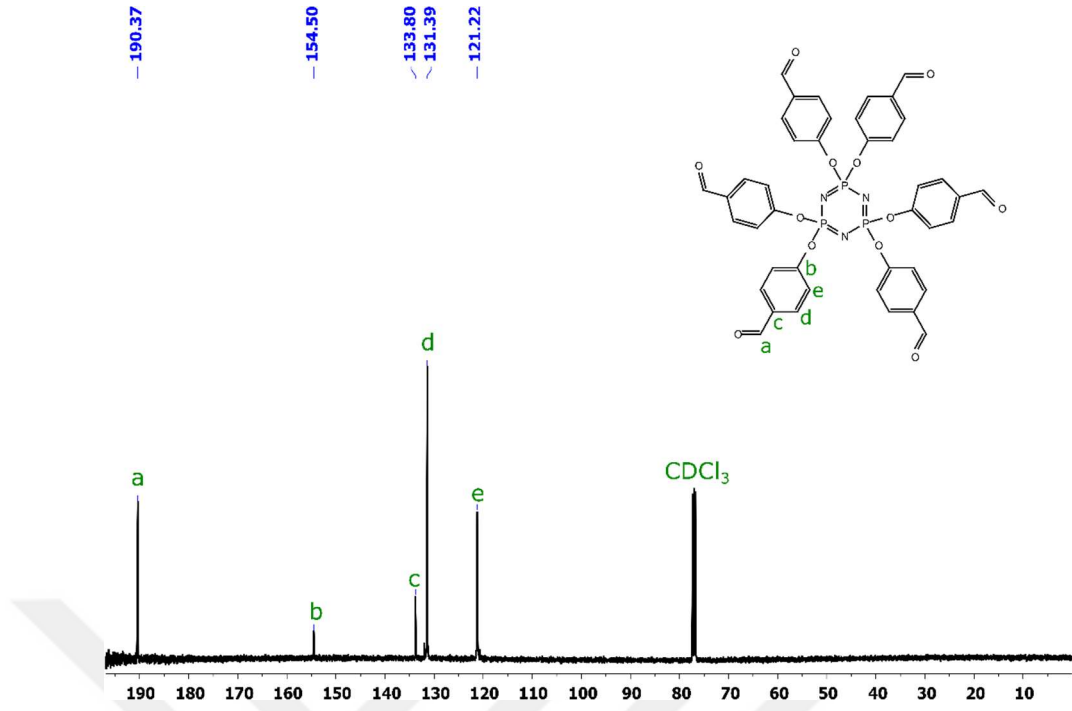
Şekil 5.15: HAPCP bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 5.16'da verilen HAPCP bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OR})_6$ yapısı için $\delta = 7.10$ ppm'de rezonansa gelen tek bir fosfor piki gözlenmektedir. Bu da hidroksibenzaldehit grubunun bütün Cl atomlarıyla yer değiştirerek fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir [110].



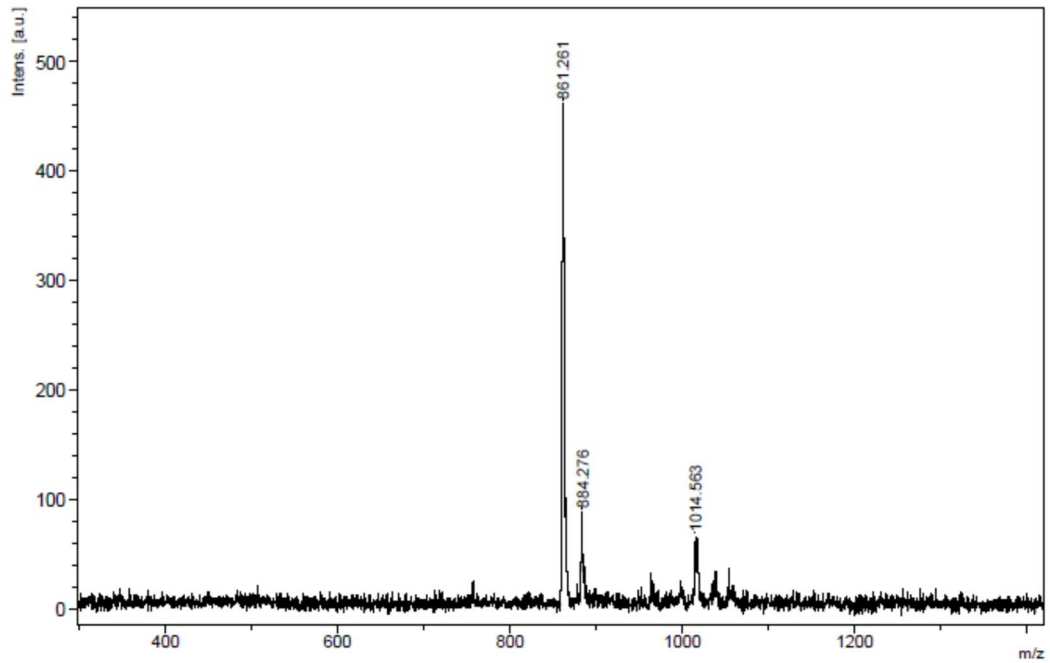
Şekil 5.16: HAPCP bileşiğine ait ^{31}P -NMR spektrumu.

Şekil 5.17'de verilen HAPCP bileşiğinin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda, 154.5, 133.8, 131.3, 121.2 ppm'de $-\text{C}_6\text{H}_4$ karbonlarına ait 4 adet pik, 190.37 ppm'de aldehite ait $\text{C}=\text{O}$ karbonlarına ait pikin rezonansa geldiği görülmektedir [91].



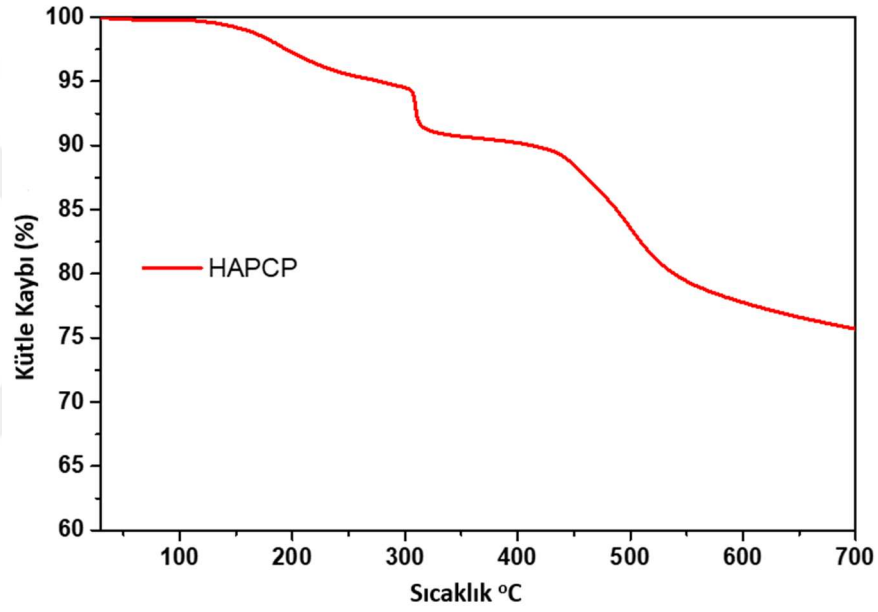
Şekil 5.17: HAPCP bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 5.18’de verildiği gibi HAPCP bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki, $[\text{M}]^+$ 861.261 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M 861.10) ile bulunan değer uyum içindedir.



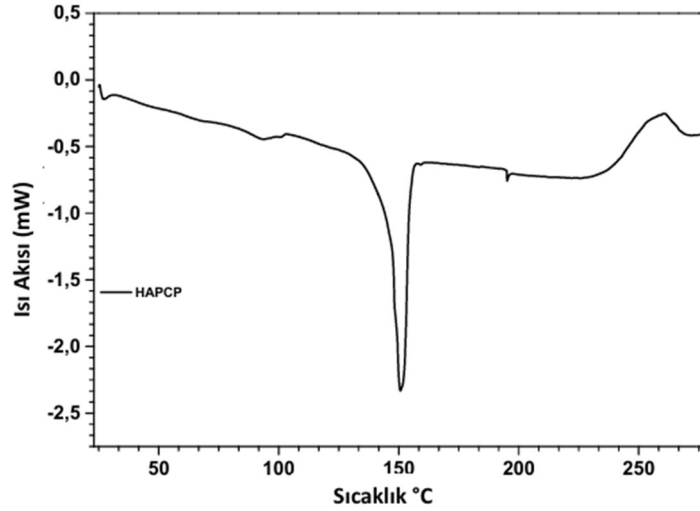
Şekil 5.18: HAPCP bileşiğinin kütle spektrumu.

HAPCP bileşiğinin TGA (Termogravimetrik) analizi, 20 ml/dak akış hızındaki Azot atmosferinde, 10 °C/dak ısıtma hızında 25 °C'den 800 °C'ye çıkılarak gerçekleştirildi. **Şekil 5.19'**da verilen HAPCP bileşiğinin TGA termogramına göre bileşiğin 2 temel termal bozunma sinyaline sahiptir. İlk bozunma sıcaklığı 295 °C'dir. İlk bozunmada toplam kütlenin %2.5 değerinde azaldığı tespit edilmiştir. İkinci bozunma sıcaklığı 501 °C olarak belirlenmiştir. İkinci bozunmada toplam kütlenin %11.7 değerinde bozunduğu tespit edilmiştir. Her iki bozunma sonrası 565 °C'den sonra herhangi bir termal bozunma gözlemlenmemiş, kalan kütle miktarı ise %84.6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.19: HAPCP bileşiğinin TGA termogramı.

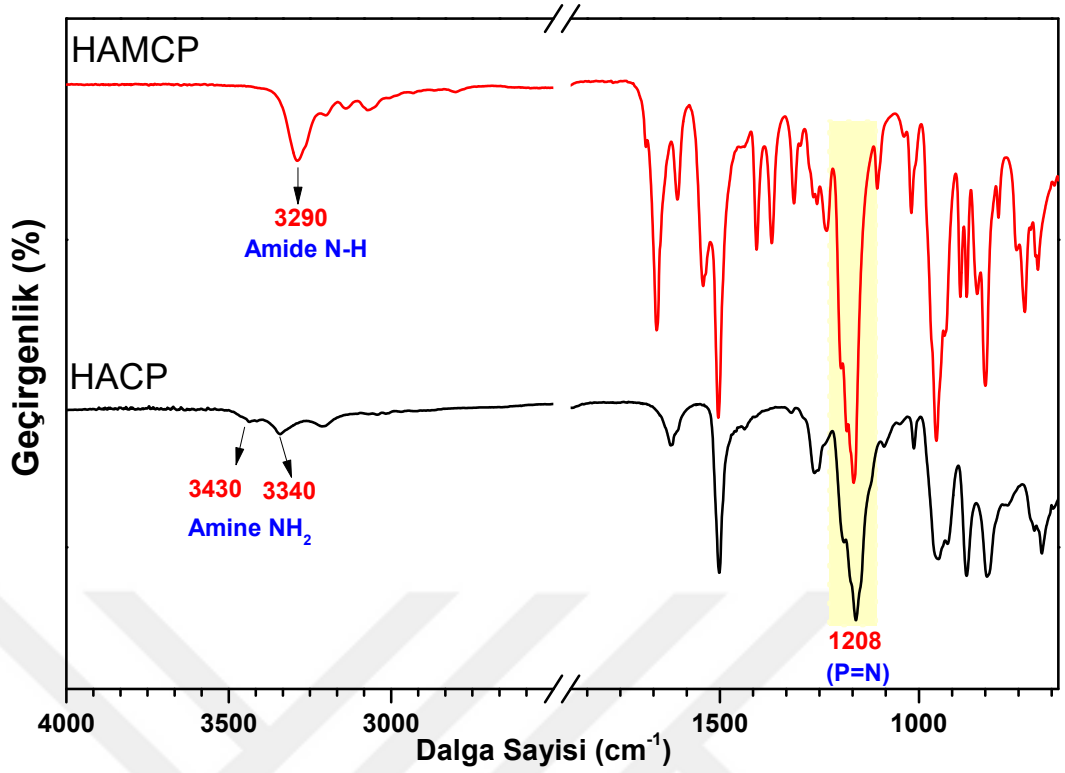
HAPCP bileşiğinin DSC analizi 50 ml/dak akış hızındaki Azot atmosferinde, 5 °C/dak ısıtma hızında 25 °C'den 280 °C'ye çıkılarak gerçekleştirildi. **Şekil 5.20'**de verilen HAPCP bileşiğinin DSC termogramına göre, bileşiğin erime noktası 151 °C olarak tespit edildi [111]. Erime başlangıç ve bitiş sıcaklığı arasındaki farkın 5 °C'den küçük olması ve farklı bir sıcaklık aralığında erime sinyalinin olmaması HAPCP bileşiğinin kristal yapılarının benzer olduğunun ve sentezlenen kimyasalın saflık oranının yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.20: HAPCP bileşiğinin DSC termogramı.

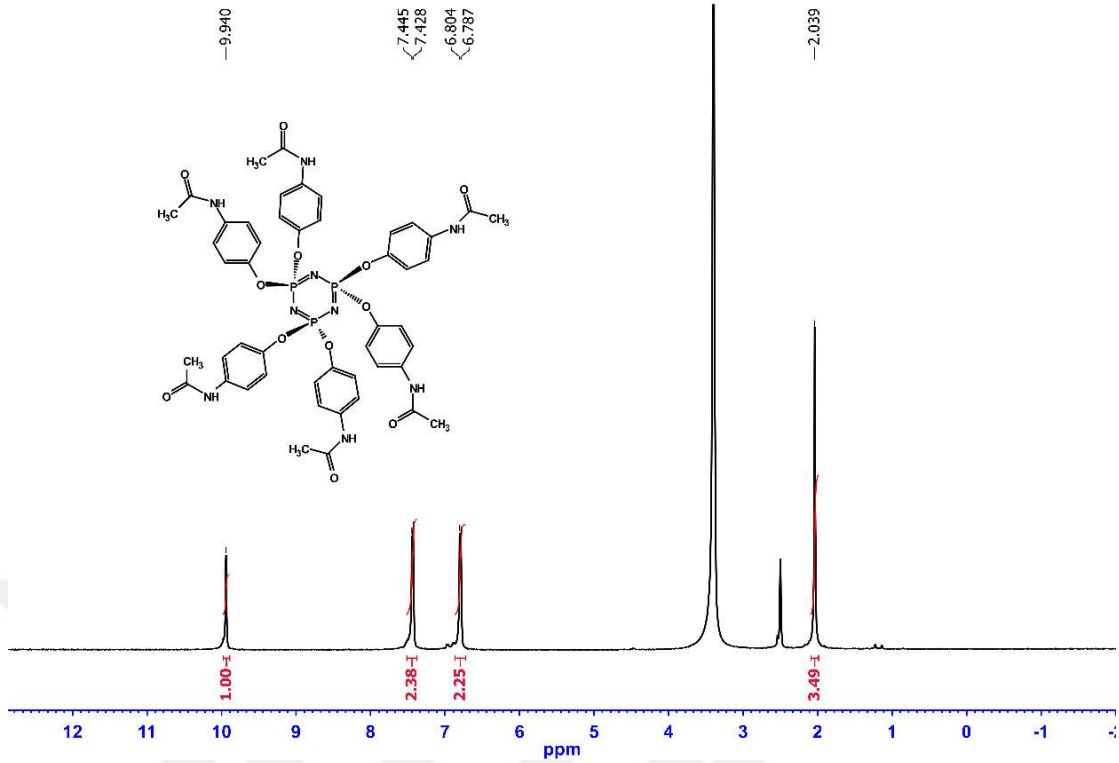
5.6. Hekza (4-asetamidofenoksi) siklotrifosfazen (HAMCP) ve Hekza (4-aminofenoksi) siklotrifosfazen (HACP) Karakterizasyonu

HAMCP ve HACP bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 5.21’de verilmiştir. HAMCP bileşiğinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda $\nu = 3291 \text{ cm}^{-1}$ amit N-H gerilme titreşimlerine, $\nu = 1208 \text{ cm}^{-1}$ P=N gerilme titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir. HACP bileşiğinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda $\nu = 3430 - 3340 \text{ cm}^{-1}$ amin $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimlerine, $\nu = 1507 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-C gerilme titreşimlerine $\nu = 1208 \text{ cm}^{-1}$ P=N gerilme titreşimlerine, ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir [112].



Şekil 5.21: HAMCP ve HACP bileşiklerinin FT-IR spektrumları.

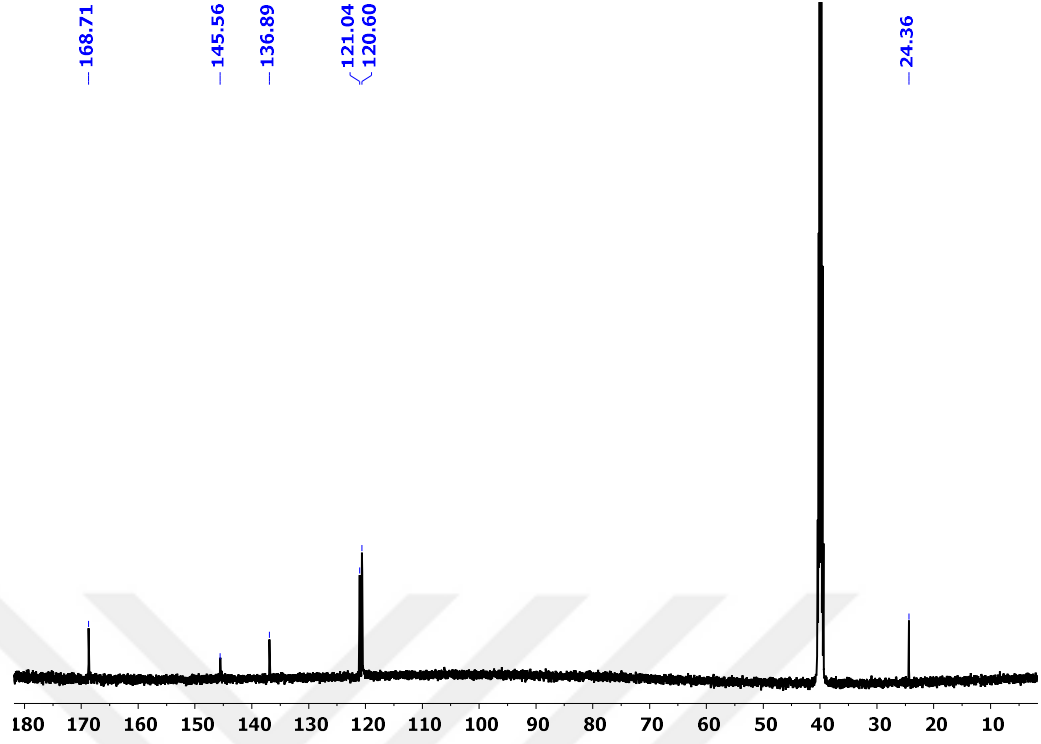
HAMCP bileşiğinin oda sıcaklığında DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunu Şekil 5.22'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, aromatik halkalardaki protonlara ait pikler $\delta = 6.78-6.80$ ppm aralığında, -NH protonları $\delta = 9.94$ ppm'de rezonansa gelmiştir. -CH₃ grubuna ait protonlar $\delta = 2.04$ ppm'de keskin pik olarak rezonansa geldiği görülmektedir.



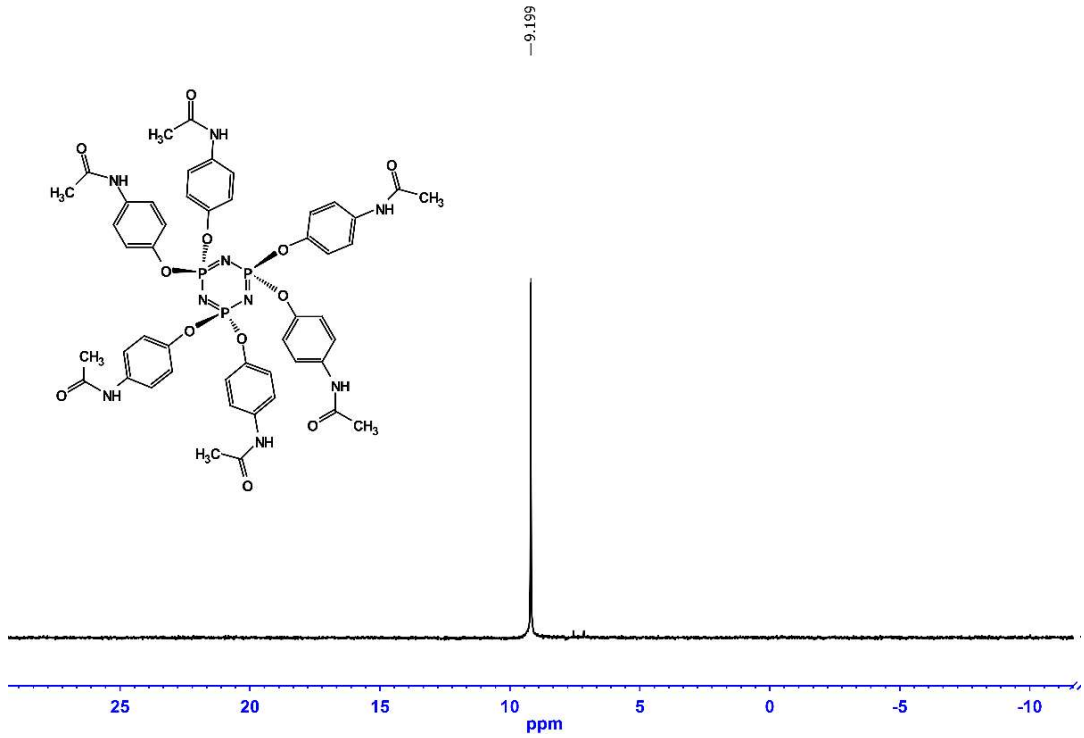
Şekil 5.22: HAMCP bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 5.23'te verilen HAMCP bileşiğinin oda sıcaklığında DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda, 24.36 ppm'de -CH₃ karbonlarına ait pik, 120.60-121.04 ppm'de -CH karbonlarına ait iki adet pik, 136.89 ppm'de C-N karbonuna ait pik, 145.56 ppm'de C-O karbonuna ait pik, 168.71 ppm'de C=O karbonuna ait pikin rezonansa geldiği görülmektedir.

Şekil 5.24'te verilen HAMCP bileşiğinin DMSO-d₆'da içerisinde alınan ³¹P-NMR spektrumu incelendiğinde, N₃P₃(OR)₆ yapısında bulunan tüm fosfor atomlarının aynı kimyasal çevreye sahip olduğu ve δ= 9.19 ppm'de tek pik şeklinde rezonansa geldiği gözlemlenmektedir. Bu da asetamidofenol grubunun bütün Cl atomlarıyla yer değiştirerek fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.

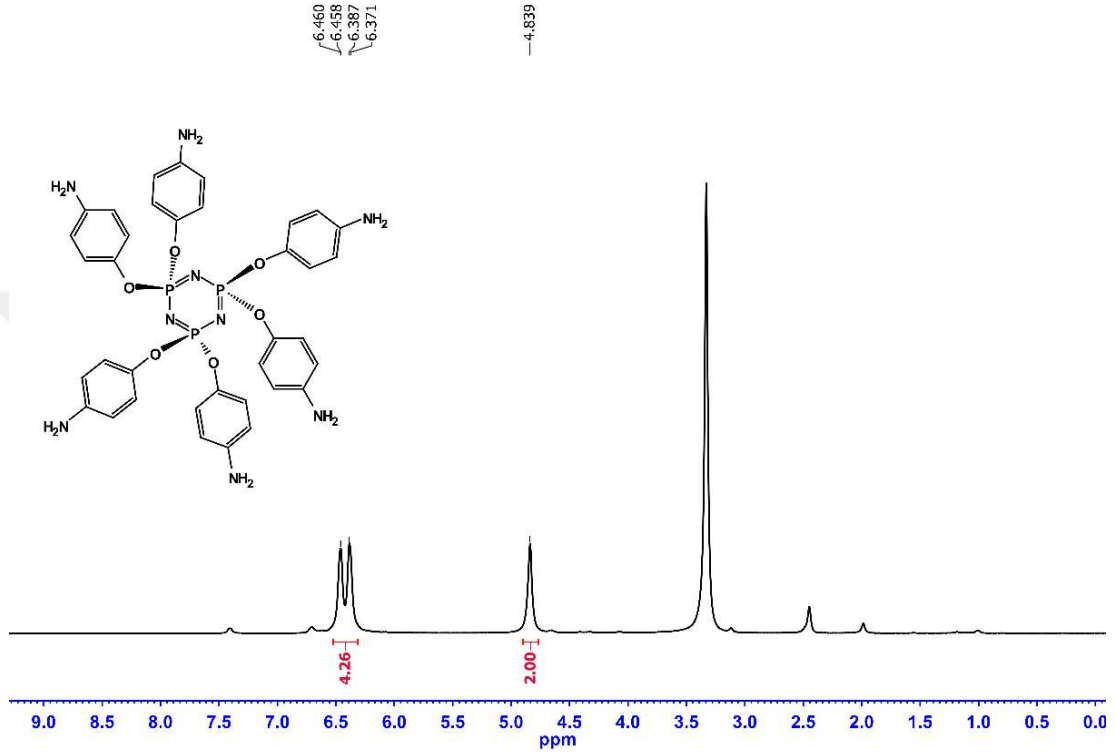


Şekil 5.23: HAMCP bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.24: HAMCP bileşiğine ait ^{31}P -NMR spektrumu.

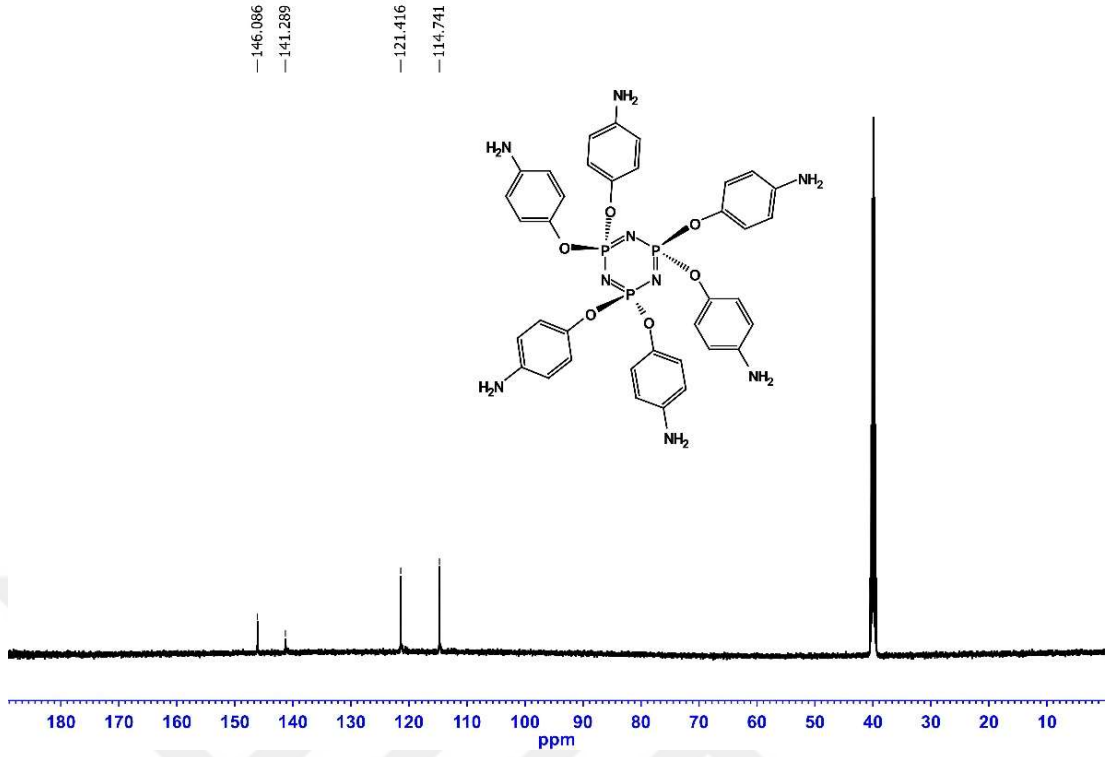
HACP bileşiğinin oda sıcaklığında DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunu **Şekil 5.25**'te verilmiştir. Spektrum incelendiğinde aromatik halkalardaki protonlara ait pikler δ= 6.37-6.46 ppm aralığında ve -NH₂ grubundaki ait protonların δ= 4.83 ppm'de rezonansa geldiği gözlenmektedir.



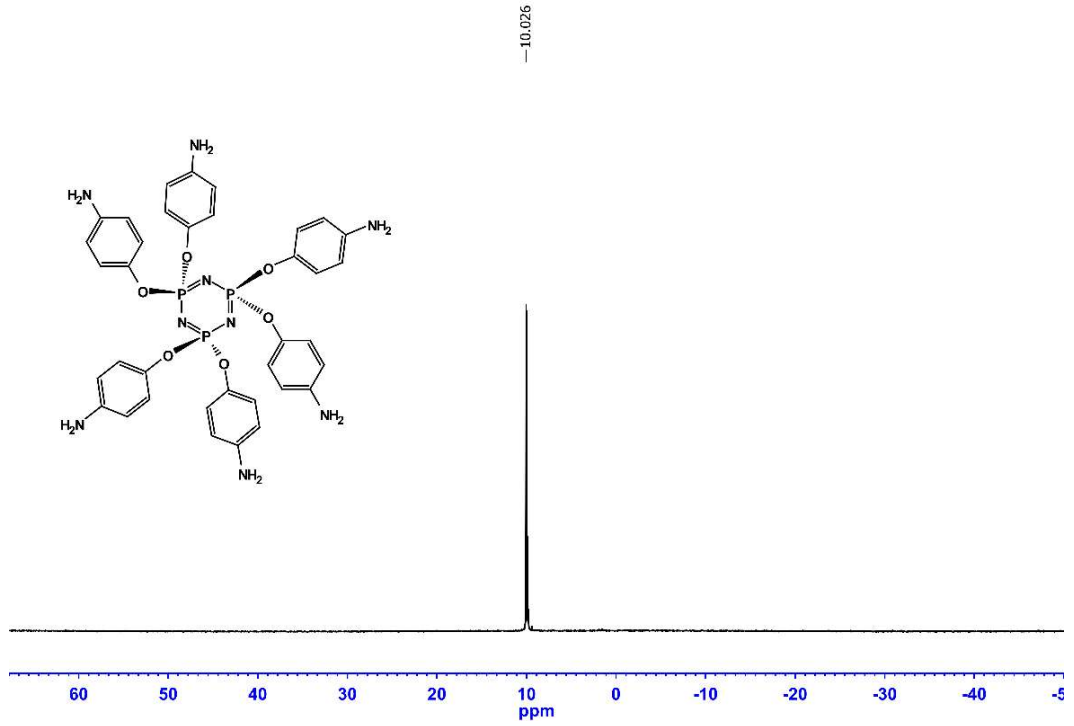
Şekil 5.25: HACP bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 5.26'da verilen HACP bileşiğinin oda sıcaklığında DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda, 114.74 ve 121.41 ppm'de aromatik -CH- karbonlarına ait 2 adet pik, 141.28 ppm'de C-O karbonuna ait pik, 146.08 ppm'de C-N karbonuna ait pikler görülmektedir [113].

Şekil 5.27'de verilen HACP bileşiğinin DMSO-d₆'da içerisinde alınan ³¹P-NMR spektrumu incelendiğinde, N₃P₃(OR)₆ yapısındaki tüm fosfor atomlarının aynı kimyasal çevreye sahip olup δ= 10.02 ppm'de tek pik şeklinde rezonansa geldiği gözlenmektedir. Bu da bütün amid gruplarının bazik hidroliz sonrası amin gruplarına dönüştüğünü göstermektedir.

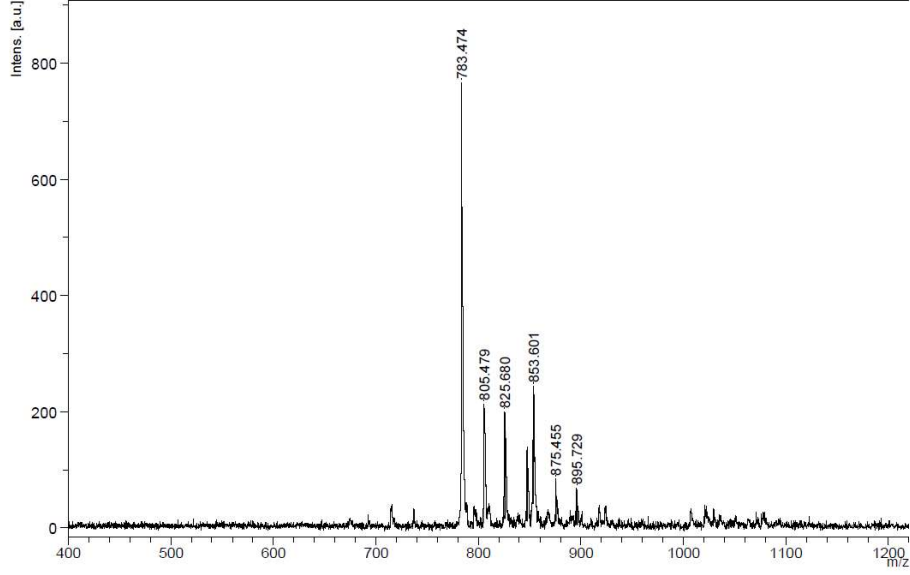


Şekil 5.26: HACP bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.



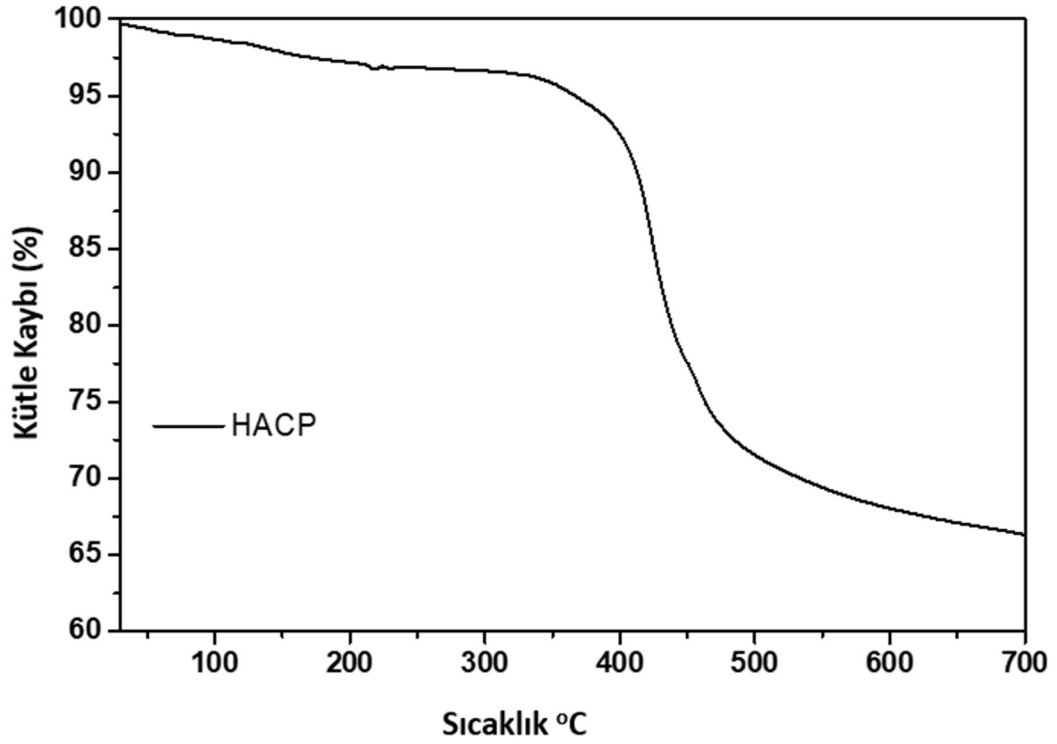
Şekil 5.27: HACP bileşiğine ait ^{31}P -NMR spektrumu.

Şekil 5.28’de verilen HACP bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki, $[M]^+$ 783.474 m/z olarak görülmektedir. Hesaplanan değer (M, 783.20) ile bulunan değer uyum içindedir.



Şekil 5.28: HACP bileşiğinin kütle spektrumu.

HACP bileşiğinin TGA analizi, 20 ml/dak akış hızındaki Azot atmosferinde, 10 °C/dak ısıtma hızında 25 °C’den 700 °C’ye çıkılarak gerçekleştirildi. Şekil 5.29’da verilen HACP bileşiğinin TGA termogramına göre bileşiğin bir temel termal bozunma verdiği görülmektedir. Bozunma sıcaklık aralığı 393.75 °C ile 581.25 °C arasındadır. Termal bozunma sıcaklığı ise 450 °C’dir. Bu bozunmada toplam kütlenin %27.78’inin bozunduğu tespit edilmiştir. Bozunma sonrası 600 °C’den sonra herhangi bir termal bozunma gözlemlenmemiş, kalan kütle miktarı ise %68.9 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.29: HACP bileşiğinin TGA termogramı.

5.7. HAPCP ve HACP Katkılı MDF'lerin Karakterizasyonu

5.7.1. Üretilen MDF Levhaların Mekanik ve Fiziksel Testleri

Yoğunluk ölçümü TS EN 323 (1999)'da belirtilen esaslara uygun olarak yapılmıştır. Yoğunluk tayini için ayrı ayrı numune parçaları hazırlanmış ve 50 mm x 50 mm boyutlarında 3 adet numune kullanılmıştır. Yoğunluk ZWICK Z010 cihazında (en-boy-kalınlık) verileri ve otomatik gravite tayini 5.6 denklemine göre yapılmıştır.

$$d = \frac{m}{V} \quad (5.6)$$

d= yoğunluk (g/cm³)

m= MDF numunesinin kütlesi (g)

V= MDF numunesinin hacmi (cm³)

Test numunelerinin nem miktarı TS EN 322 (1999)'a uygun olarak belirlenmiştir. Bu işlem için 50 mm x 50 mm boyutlarında üç adet numune kullanılmış ve parçalar etüve yerleştirilerek 100 ± 2 °C sıcaklıkta sabit ağırlığa ulaşana kadar bekletilerek tam kuru ağırlıkları tespit edilmiştir. Tam kuru ağırlıklar belirlendikten sonra denklem 5.7'ye göre nem miktarı (rutubet, R) hesaplanmıştır.

$$R = \frac{m - m_o}{m_o} \times 100 \quad (5.7)$$

m= Kurutma sonrası ağırlık (g)

m_o= Kurutma öncesi ağırlık (g)

R= Rutubet Miktarı (%)

24 saat su alma miktarlarının belirlenmesi için her levhadan 10'ar adet 50x50 mm² örnekler hazırlanmıştır. Örnekler 0.01 g duyarlılıkta assa terazide tartılmıştır. Tartılma işlemi bittikten sonra suyunun sıcaklığı 20 ± 1 °C olan termostatlı su banyosu havuzuna örnekler birbirlerine temas etmeyecek şekilde su yüzeyi üzerinden 25 mm aşağıda olacak şekilde yerleştirilmiştir. 24 saat sonra örnekler su banyosu havuzundan dışarı alınmıştır. Fazla suları bezle silindikten sonra 0.01 g duyarlılıktaki hassas terazi ile tekrar tartım işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonrasında su alma miktarı 5.8 denklemine göre hesaplanmıştır.

$$Sa = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times (100) \quad (5.8)$$

Sa : Su alma değeri (%)

t₁ : Örneğin suya daldırılmadan önceki ağırlığı (g)

t₂ : Örneğin suya daldırıldıktan sonraki ağırlığı (g)

Alınan örnekler tam orta noktalarından 0.01 mm duyarlılıkta kumpasla ölçülmüştür. Deney örnekleri 20 ± 2 °C sıcaklıkta temiz suda 24 saat boyunca su yüzeyi üzerinden 25 mm aşağıda tutulmuştur. 24 saat bekledikten sonra sudan çıkarılmıştır. Örneklerin fazla suları bir bez yardımı ile silinmiştir. Kalınlıklar ilk ölçüm noktalarından tekrar ölçülerek kalınlık artışı 5.9 denklemine göre hesaplanmıştır.

$$Ka = \frac{my-ek}{ek} \times 100 \quad (5.9)$$

Ka : Kalınlık artışı (%)

my : Suda bekletilen örneklerin kalınlığı (mm)

ek : Suda bekletilmeden önceki örnek kalınlığı (mm)

Çekme direnci, panelin yüzeyine dik olan gerilme mukavemeti olarak tanımlanabilir. MDF'lerin çekme direnci TS EN 319 (1999)'da belirtilen esaslara uygun olarak belirlenmiştir. Her bir panelden 50 mm x 50 mm boyutlarında altı adet test numunesi kesilmiştir. Numunelerin her iki yüzü 1.5 cm kalınlığındaki çelik plakalara polivinil asetat ile yapıştırılmıştır. Ölçümler ZWICK Z010 çekme test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler makinenin kavrama çeneleri arasına yerleştirilmiş ve çekme kuvveti uygulanarak kırılmıştır. Test boyunca, uygulama kafasının hızı sabit olarak 1.05 mm/dak olarak belirlenmiştir. Başlık, test parçasını kırmak için maksimum kuvvete 60 ± 30 saniyede ulaşmıştır. Çekme direnci denklem 5.10'a göre hesaplanmış ve sonuçlar altı numunenin ortalaması alınarak verilmiştir.

$$IB = \frac{F_{maks}}{A} \quad (5.10)$$

IB = Çekme Direnci (N/mm²)

Fmaks = Numunenin kırılmasındaki maksimum kuvvet (N)

A = Numunenin alanı (mm²)

MDF'lerin eğilme (veya bükülme) dayanımı TS EN 310 (1999)'a uygun olarak belirlenmiştir. Şartlandırma odasının koşulları 20±2°C sıcaklık ve %65±5 bağıl nem olarak belirlenmiş ve numuneler bir hafta boyunca şartlandırma odasında bekletilmiştir. Daha sonra her bir test numunesinin uzunluk ve genişliği standartlara uygun olarak 0.01 mm hassasiyete sahip Zwick Z010 marka test cihazında ölçülmüştür. Eğilme direnci testi ZWICK Z010 marka test cihazında 10 mm/dk hızda yapılmıştır. Eğilme direnci 5.11 denklemine göre hesaplanmıştır.

$$fm = \frac{3.F_{max}.ls}{2.b.t^2} \text{ (N/mm}^2\text{)} \quad (5.11)$$

f_m : Eğilme direnci (N/mm²)

F_{max} : Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N)

L_s : Dayanakların eksenleri arasındaki mesafe (mm)

b : Deney parçasının genişliği (mm)

t : Deney parçasının kalınlığı (mm)

Eğilmede elastikiyet modülü TS EN 310 (1999) gerekliliklerine uygun olarak belirlenmiştir. Yonga levhaların her bir grubu için üç levha preslenmiş ve her bir grup için 400 mm x 50 mm boyutlarında toplam dokuz numune hazırlanmıştır.

$$E = \frac{F L^3}{4 \Delta e b t^3} \quad (5.12)$$

E = Elastikiyet (N/mm²)

F = Yük-defleksiyon diyagramı orantılılığı bölgesindeki yük artışı (N)

Δe = Numunenin sapması (mm)

L = Dayanaklar arasındaki mesafe (mm)

b = Test numunesinin genişliği (mm)

t = Test numunesinin kalınlığı (mm)

Kuvvet deney boyunca sabit bir hızda uygulanmış ve yükleme başlığının hızı 60 ± 30 saniyede maksimum kuvvete ulaşacak şekilde ayarlanmıştır. Deformasyon bölgesindeki bükülme miktarı Zwick Z010 marka tam otomatik bilgisayar kontrollü test cihazında yapılmıştır. Kopma anındaki kuvvet %1 hassasiyetle belirlenmiştir. Her bir test parçasının elastisite modülü denklem 5.12 yardımıyla hesaplanmıştır.

MDF'lerin formaldehit içeriği TS EN ISO 12460-5'e uygun olarak belirlenmiştir [114]. Bu yöntemde yonga levhadaki serbest formaldehit ekstraksiyon yoluyla belirlenmektedir. Standarda göre tolüen içinde kaynatılan levha örneklerinden serbest formaldehitin distile suya geçmesi sağlanmakta ve sulu çözeltideki formaldehit miktarı fotometrik olarak belirlenerek tam kuru levha ağırlığına oranlanmaktadır. Bu yöntemde, MDF numuneleri (25 mm x 25 mm) yaklaşık 110 ± 0.01 g tartılarak perforatör sisteminin 1000 ml'lik cam şişesine yerleştirilmiş ve şişenin üzerine 600 ml tolüen eklenmiştir. Sistemin gaz emme şişesi, su yüzeyi ile sifon çıkışı arasında 20 mm

ila 30 mm boşluk bırakılarak yaklaşık 1000 ml damıtılmış su ile doldurulmuştur. Daha sonra erlen, kondansatör ve gaz absorpsiyon şişesi sisteme bağlanmıştır. Erlen yaklaşık 100 ml damıtılmış su ile doldurulmuş ve sistemin sonuna yerleştirilmiştir.

Cam şişe toluenin kaynaması için yaklaşık 200 °C'ye ısıtılmıştır. Ekstraksiyon işlemi toluenin sifon borusuna geri dönüşü ile başlatılmış ve 2 saat boyunca devam ettirilmiştir. Ekstraksiyon süresince toluenin geri akışı dakikada 70-90 damla olmalıdır. Süre sonunda gaz absorpsiyon şişesindeki su yaklaşık 100 ml su kalana kadar 2000 ml'lik volumetrik balona aktarılmıştır. Ardından, formaldehit kalıntılarını ortadan kaldırmak için perforatörün içi 200 ml su ile iki kez durulanmıştır. Durulama suyu volumetrik şişeye eklenmiştir. Ayrıca, erlenin içindeki su da volumetrik şişeye alınmıştır. Daha sonra erlen içerisindeki çözelti distile su ile 2000 ml'ye tamamlanmıştır. Böylece formaldehitin sulu ekstraktı hazırlandı. Ekstraksiyon sonunda toluen ve yonga levha numuneleri atık ürün olarak sınıflandırıldı. Volumetrik balon 20 °C'ye soğutulmuş ve ekstrakte edilen karışım spektrofotometrik analizde kullanılmıştır. Ayrıca, her parti için, kimyasalın kalitesinden emin olmak için herhangi bir yonga levha örneği olmadan sadece toluen ile bir boş test yapılmıştır. Formaldehitin boş değeri 0.2 mg/600 ml toluiden yüksek olmamalıdır [114].



Şekil 5.30: Perforatör ölçüm sistemi.

Bu amaçla HACH LCK 325 Formaldehit küvet testi, bir termoreaktör ve DR 2800 Spektrofotometre ekipmanları kullanılmıştır. Bu kısımda, 100 ml sulu ekstrakt volumetrik balondan bir behere alınmış ve sıcaklık 20 °C olarak ayarlanmıştır. İlk olarak, otomatik pipet ile 1 ml örnek alınmış ve asetaldehit çözeltisi içeren formaldehit test küvetine aktarılmıştır. Daha sonra 1 ml amonyum asetat sıvısı eklenmiştir. Küvet sıkıca kapatılmış ve çalkalanmıştır. Termoreaktör 40 °C'ye ulaştığında küvet bu cihazın üzerine yerleştirilmiş ve 15 dakika bekletilmiştir. Reaksiyon sırasında şeffaf sulu ekstrakt sarımsı bir renge dönüşmüştür. Daha sonra ısıtılan küvet termoreaktörden alınmış ve karanlık bir yerde 1 saat bekletilmiştir. Küvet alınmadan önce spektrofotometre 20 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Sulu ekstrakttaki formaldehit konsantrasyonu cihaz tarafından okunmuş ve kaydedilmiştir. MDF'lerin formaldehit içeriği 5.13 denklemi yardımıyla hesaplanmıştır.

$$FC = \frac{c * 2}{mb} * 100 \quad (5.13)$$

FC= MDF'nin formaldehit içeriği (mg/100 g board)

c= Spektrofotometreden Okunan Konsantrasyon (mg/l)

mb = Levha Örneğinin Kuru Ağırlığı (g)

MDF levhalara uygulanan fiziksel ve mekanik test sonuçları **Tablo 5.8'**de özetlenmiştir. Çekme direnci (IB), ahşap bazlı panellerdeki reçine performansının temel bir göstergesidir. Çalışmanın sonuçlarına göre, ağırlıkça %5 ve %7 fosfazen katılmış MDF'lerin çekme direncinin, kimyasal eklenmemiş MDF'lerin çekme direncine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İşlem görmemiş MDF levhaların ortalama IB değeri 0.27 N/mm² idi. Fosfazen bazlı alev geciktiricilerin eklenmesi, lif levhaların gerilme mukavemeti özellikleri üzerinde olumlu bir etki yaratmıştır.

Perforatör formaldehit emisyon testleri ile ilgili olarak MDF panellerinin formaldehit salınımının sonrasında CARB2 sınıfı düzeyinde önemli ölçüde azalmıştır. Özellikle, MDF- HACP3, MDF- HACP5 ve MDF- HAPCP5 panellerin perforatör formaldehit içeriği değerleri sırasıyla 3.64, 3.09 ve 3.60 mg/100 g olmuştur. Bu arada, kontrol panelleri 10.92 mg/100 g gibi yüksek bir formaldehit salınımına sahiptir (EN ISO 12460-5 2016b). Sentezlenen fosfazen bazlı HAPCP ve HACP bileşiklerinin yapısındaki amin ve aldehit grupları etkili olmuştur.

24 saatlik kalınlık şişme ve su alma değerlerine bakıldığında, HACP eklenmiş MDF lerin standart MDF'ye göre değerlerinde olumsuzluk gözlenmiştir. HAPCP eklenen MDF'ler de ise bu değerlerde bir değişim gözlenmemiştir. Kimyasal eklenmemiş MDF panellerin 24 saatlik kalınlık şişme değeri %34.69 iken, HAPCP eklenmiş MDF'lerin değerleride, %35.32 (MDF-HAPCP3), %35.38 (MDF-HAPCP5) ve %35.92 (MDF-HAPCP7) olarak belirlenmiştir. MDF lerin standart MDF'ye göre değerlerinde olumsuzluk gözlemlenmiştir. HAPCP eklenen MDF'ler de ise bu değerlerde bir değişim gözlemlenmemiştir. Kimyasal eklenmemiş MDF paneller 24 saatlik kalınlık şişme değeri %34.69 iken, HAPCP eklenmiş MDF'lerin değerleri ise %35.32 (MDF-HAPCP3), %35.38 (MDF-HAPCP5) ve %35.92 (MDF-HAPCP7) olarak belirlenmiştir.

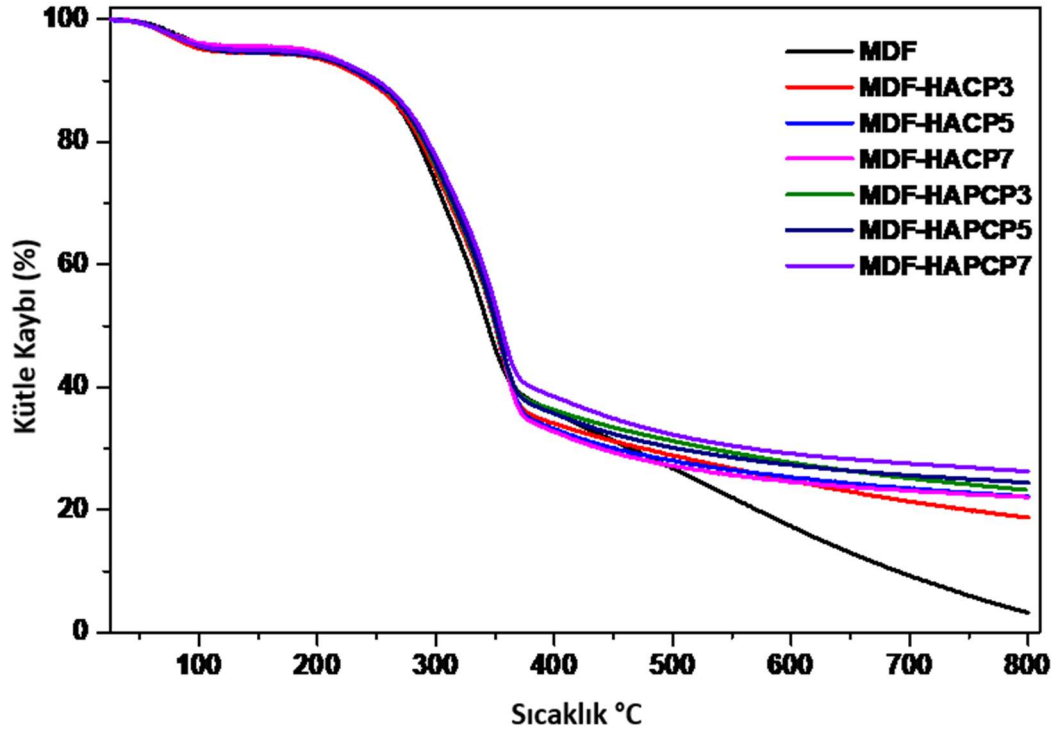
Tablo 5.8: Üretilen MDF'lerin fiziksel ve mekanik test sonuçları.

Test	MDF limitler	MDF	MDF-HACP3	MDF-HACP5	MDF-HACP7	MDF-HAPCP3	MDF-HAPCP5	MDF-HAPCP7
Yoğunluk (kg/m ³)	830,21	749,6	791,82	768,44	801,14	757,06	857,72	812,15
Çekme Dayanımı (N/mm ²)	≥ 0,65	0,27	0,23	0,61	0,48	0,25	0,47	0,37
Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	≥ 23	19	15	16	16,21	25,2	20	20
Elastikiyet modülü (N/mm ²)	>2700	1160	731	850	906	607	1010	1010
Rutubet (%)	5-13%	5,48	7,49	6,62	4,56	6,83	5,54	4,28
Şişme (24h) (%)	≤30	34,69	43,76	49,47	59,42	35,32	35,38	35,92
Su alma (24h) (%)	max. 90	76,17	110,49	124,76	129,38	98,84	79,55	76,45
Formaldehit emisyonu (PERFARATÖR) (mg/100g)	E1: ≤ 8 CARB2 ≤ 5.1 F ****. ≤1 .5	10,92	3,64	3,09	4,14	3,37	3,60	4,95

5.7.2. Üretilen MDF'lerin Termal Analizleri

MDF ve HACP- HAPCP katılmış levhaların TGA eğrileri **Şekil 5.31**'de verilmiştir. İşlem görmemiş MDF, yaklaşık 40 ile 100 °C sıcaklık aralığında küçük bir ağırlık

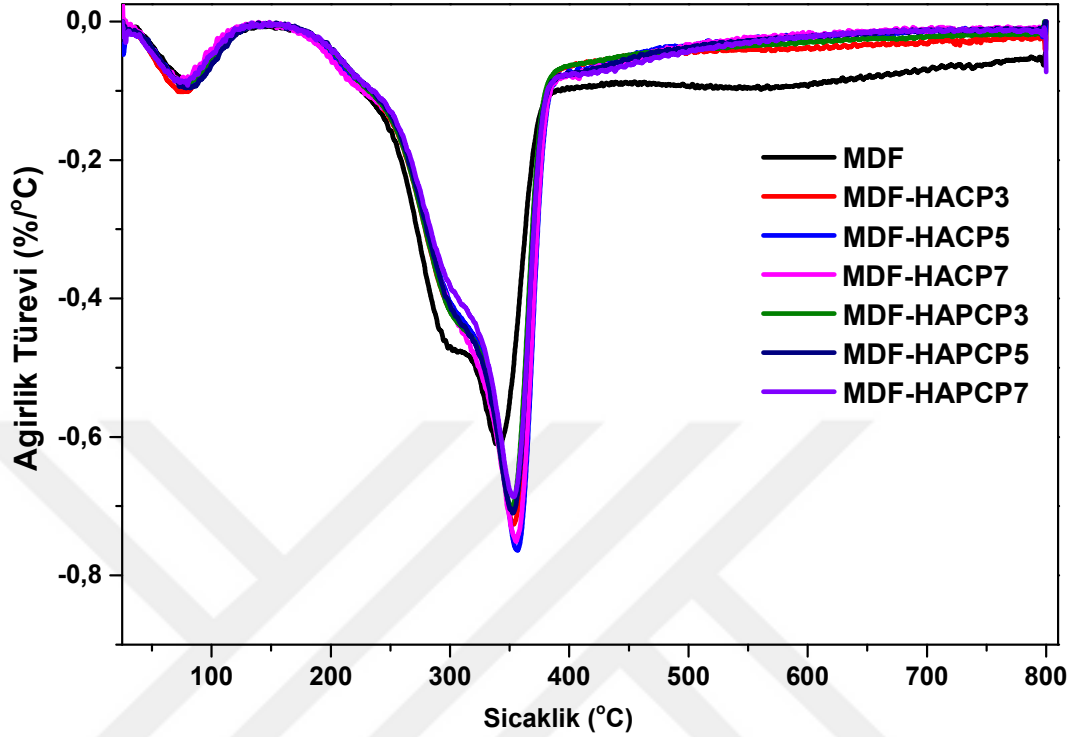
kaybı sergilemiştir. Bu da MDF'deki suyun uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Yaklaşık 200 ila 340°C sıcaklık aralığında, işlenmemiş MDF ağırlıkta hızlı bir düşüş göstermiştir. Bu durum ağaç lifi yapısındaki hemiselüloz ve selülozun ayrılarak kömür, CO₂, CO, CH₄, CH₃OH ve CH₃COOH gibi uçucu gazlar oluşturmaya bağlı olduğu bilinmektedir. DTG eğrisinden bu aşamada ağırlık kaybının az olduğu görülebilir. İkinci aşama 157 °C 'den 460 °C 'ye kadar olan devolatilizasyon aşamasıdır ve esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninin termal ayrışması ile ilgilidir. Bunun nedeni, hemiselülozun ayrışma sıcaklık aralığının 225-350 °C, selüloz için 325-375 °C ve lignin için 250-500 °C olmasıdır [115].



Şekil 5.31: MDF ve HACP ile HAPCP eklenmiş MDF'lerin TGA eğrileri.

Üretilen MDF'lerin termal analiz sonuçlarında tüm DTG eğrilerinin tek bir ana ayrışma piki sergilediği görülmektedir (**Şekil 5.32**). Bu da HACP ve HAPCP katılmış MDF'lerin tek aşamalı bir ayrışma sürecinden geçtiğini katılan fozfazen bileşiklerinin termal ayrışma yolunu etkilemediğini ortaya koymaktadır. T_{10%} ve T_{max} gibi gözlemlenen verilerin ayrıntıları da **Tablo 5.9**'da özetlenmiştir. HACP ve HAPCP eklenmiş MDF'ler benzer bir piroliz süreci sergilemiş, ancak standart MDF'ye göre

çok daha az ağırlık kaybı göstermiştir. 800 °C’de standart MDF’nin kalıntı oranı %3,2 iken MDF-HAPCP7’de %26.7 oranında kalıntı tespit edilmiştir.



Şekil 5.32: MDF ve HACP ile HAPCP eklenmiş MDF’lerin DTG eğrileri.

Tablo 5.9’da TGA termogramından elde edilen bozunma oranları ve sıcaklıkları verilmiştir. MDF %10 sıcaklığı 245.2 °C, Maximum bozunma sıcaklığı 339.7 °C ve Kalıntı miktarı %3.2 şeklindedir. Numuneler arasında en yüksek bozunma sıcaklığı HAPCP katkısıyla elde edilmiştir. Ayrıca kalıntı miktarı en yüksek olan numunelerde HAPCP katkılı numunelerdir. HACP katkılı numuneler ise standart MDF ile yakın %10 bozunma verileri göstermektedir. Fakat kalıntı miktarlarını ciddi oranda artırmaktadır.

HAPCP’nin HACP’ye göre termal özelliklerinin daha iyi olmasının nedeni, aromatik gruba bağlı aldehit gruplarının etkisi olabilir. Özellikle amin bazlı reçinelerde, aldehit fonksiyonel grupları çapraz bağlanmaya katılarak kovalent etkileşimi güçlü hale getirebilir ve reçine matrisinde dağılımı daha homojen olabilir. HACP ise amin yapılarının çapraz bağa katılımı, metilol ve serbest formaldehit oranına bağlıdır. Bu durum, HACP’nin çapraz bağlanmaya katkısını kısıtlıyor olabilir.

Tablo 5.9: MDF ve HACP ile HAPCP eklenmiş MDF’lerin seçilmiş termal özelliklerin özeti.

Numune	T _{10%} /°C	T _{max%} /°C	800°C Kalan
MDF	245.2	339.7	3.2
MDF-HACP3	242.3	353.9	18.6
MDF-HACP5	245.3	356.9	22.0
MDF-HACP7	248.7	355.4	22.1
MDF-HAPCP3	248.1	351.5	23.3
MDF-HAPCP5	247.7	352.9	24.4
MDF-HAPCP7	250.9	353.7	26.6

5.7.3. Üretilen MDF’lerin Konik Kalorimetre ve SEM Analizleri

Konik kalorimetre testi bir numunenin yanma davranışını sayısal olarak hesaplayıp kullanıcı yorumuna sunabilen bir methodtur. Yanma testlerinde uygulanan yöntemlerin çoğu numuneleri görsel veya sönümleme zamanına göre kategorize edebilir ve yanmaya dair sayısal bir sonuç sunmaz; ancak bu metod gerçek bir yangını simüle ederek bir malzemenin yangın senaryosunda sergileyebileceği davranış hakkında fikir verir. Yanıcılık değerlendirmesi, 50 kW/m² ısı akısına sahip bir konik kalorimetre (Fire Testing Technology ICone, East Grinstead, UK) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ısıtıcı ile numune arasındaki mesafe 60 mm’de tutulmuştur. Test sırasında MDF numunesinin deformasyonunu önlemek için, numune yüzeyine doğrudan koninin ısı kaynağına bakan paslanmaz çelik bir tel örgü yerleştirilmiştir. Numunenin diğer tarafları alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

Emprenye edilmiş kâğıt numunelerinin görüntüleri 15 kV’de Philips XL30 SFEG model taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak elde edilmiştir.

MDF’lerin ve HACP eklenmiş MDF’lerin zamana karşı ısı salınım oranı (HRR), toplam ısı salınımı (THR), duman üretim hızı (SPR) ve toplam duman üretimi (TSP) eğrileri **Şekil 5.33**’te karşılaştırmalı olarak gösterilmiş ve bazı önemli veriler **Tablo 5.10**’da listelenmiştir.

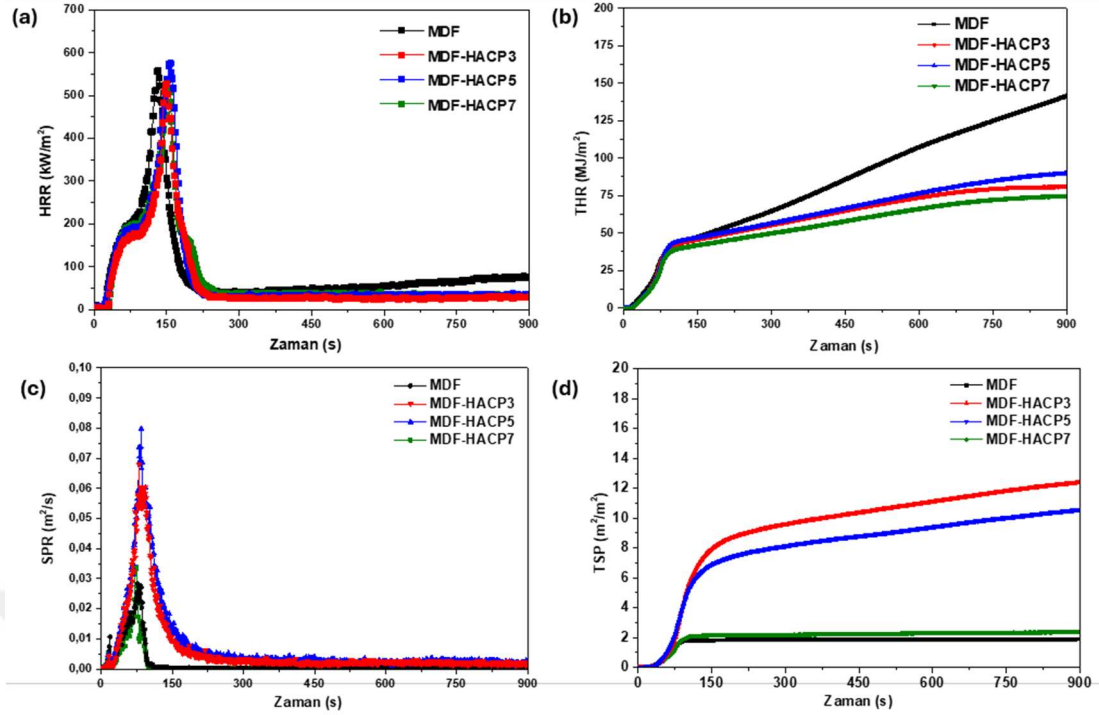
Standart MDF’nin ölçülen tutuşma süresi (TTI) 27.7 saniye, MDF-HAPCP3 numunesinin ise 37 saniye olarak bulunmuştur. HACP ve HAPCP eklenmesi MDF’nin TTI’sını belirgin bir şekilde artırmıştır, bu da MDF’nin yanmasının engellenmesindeki

iyileşmeyi göstermektedir. MDF'nin ağırlık kaybı, HACP ve HAPCP dahil edilmesi nedeniyle daha düşük sıcaklıkta meydana gelmiş ve ısı ve duman salınımı geciktirilmiştir. HACP ve HACP varlığında daha az miktarda yanıcı bileşik üretilebileceğini göstermektedir. Dolayısıyla bu durum alevin yanmasını sınırlandırmaya ve tutuşma süresini geciktirmeye yardımcı olacaktır.

Tablo 5.10: MDF ve HACP ile HAPCP eklenmiş MDF'lerin konik kalorimetre sonuçları.

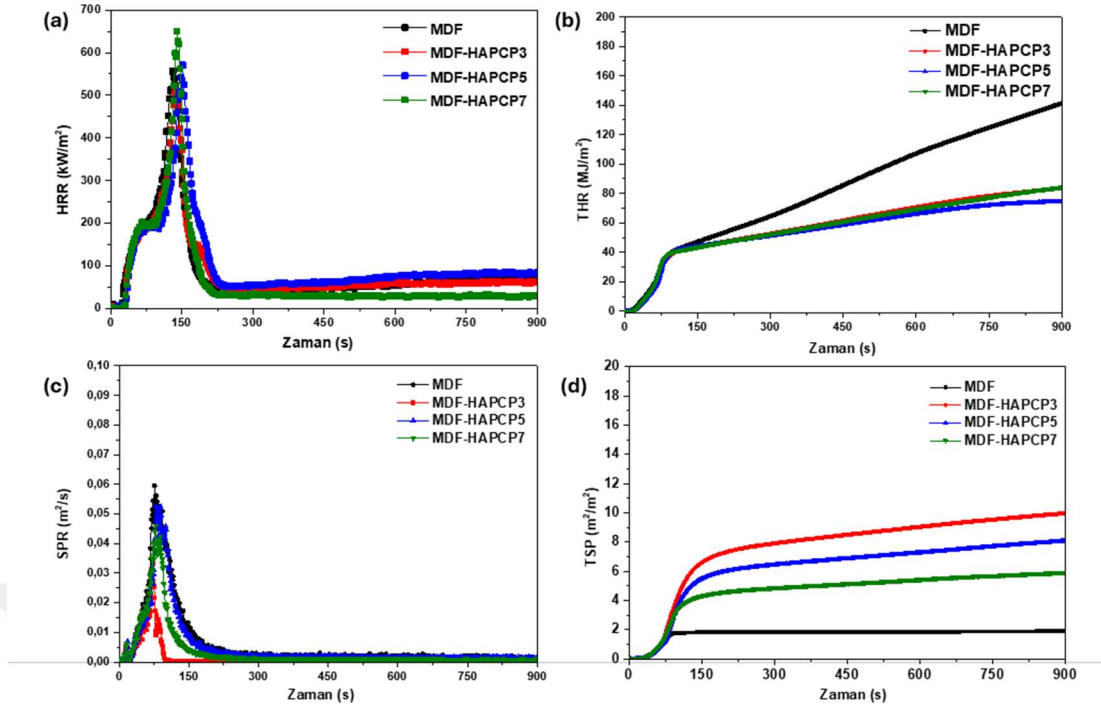
Numune	TTI (s)	HRR1 (kW/m ²)	HRR2 (kW/m ²)	SPR (m ² /s)	MARHE (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)
MDF	27.7	200	556.94	0.0010	213.77	123.68
MDF-HACP3	34.7	200	526.98	0.0013	212.59	90.42
MDF-HACP5	33	200	540.18	0.0073	215.88	90.60
MDF-HACP7	36	170	511.91	0.0067	205.37	93.40
MDF-HAPCP3	37	180	601.43	0.0058	205.37	108.71
MDF-HAPCP5	33.7	180	606.98	0.0048	210.45	108.80
MDF-HAPCP7	33.7	180	698.68	0.0035	216.46	93.68

HACP eklenen MDF'ler de tutuşma süresi 10 saniye civarında artış göstermiştir. Isı salınımındaki HRR piki kavisli yapı göstermektedir. İlk etapta standart MDF için 200 kW/m² olan HRR piki, süreç ilerledikçe 555,94 kW/m²'ye ulaşmıştır. MDF-HACP7 için ilk görülen HRR pikinin 170 kW/m²'ye düşmesi, numunenin yanmaya başlamasıyla birlikte fosfazenin alev geciktirici etkisinin ortaya çıktığını göstermektedir. Numune yandıkça, öncelikle yüzeyde tutuşma ve kavisin azalmasıyla kömürleşmeye başladığı söylenebilir. HRR eğrisindeki artış, kömürleşme tabakasının aldığı ısıyı levhanın arka tarafına iletmesi ve oluşan tabakanın ısıya dayanamayıp çatlaklar oluşturması ile ilişkilidir. İnce levhalarda görülen bu durum ağaçtaki selülozunda bozunmasına bağlanmaktadır. **Tablo 5.10**'da gösterildiği gibi HACP malzemesinin eklenmesi, MDF-HACP7 numunesinde HRR1 etkisi daha net görülmektedir. Genel bir gözlem olarak HACP bileşiğinin sebep olduğu reaksiyonlar sebebiyle duman oluşumunun (SPR) arttığı düşünülmektedir.



Şekil 5.33: (a) Isı salınım oranı, (b) toplam ısı salınım eğrileri, (c) duman üretim oranı ve (d) toplam duman üretimi 50 kW/m² ısı akısında MDF, MDF-HACP3, MDF-HACP5, MDF-HACP7.

MDF'lerin ve HACP eklenmiş MDF'lerin zamana karşı ısı salınım oranı (HRR), toplam ısı salınımı (THR), duman üretim hızı (SPR) ve toplam duman üretimi (TSP) eğrileri **Şekil 5.34**'te karşılaştırmalı olarak gösterilmiş ve bazı önemli veriler **Tablo 5.10**'da listelenmiştir. HACP eklenmiş MDF'ler için yine tutuşma zamanında (TTI) artış, yani iyileşme gözlemlenmiştir. MDF-HACP için de sivri tek pik yerine kavisli pik görülmektedir. MDF-HACP numuneleri için ilk görülen HRR1 pikinin 180 kW/m²'ye düşmesi, MDF'nin ısı salınımını engelleyebileceğini göstermektedir. HRR pikinin artışı ise selülozun degradasyonuna bağlanabilir. HACP eklenmiş MDF'lerin duman konsantrasyonu standart MDF'ye göre daha yüksektir. Artan konsantrasyonla duman oluşumu azalmıştır. Isı salınım oranı (HRR), konik kalorimetre testinde numunelerin yanma davranışını incelemeye kullanılan önemli bir parametredir. Eklenen HACP bileşikler MDF'lerin HRR değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. Standart MDF için HRR pikinin oluştuğu zaman 137 sn olarak bulunmuştur ve HACP'ler eklenerek bu değer arttırılmıştır.

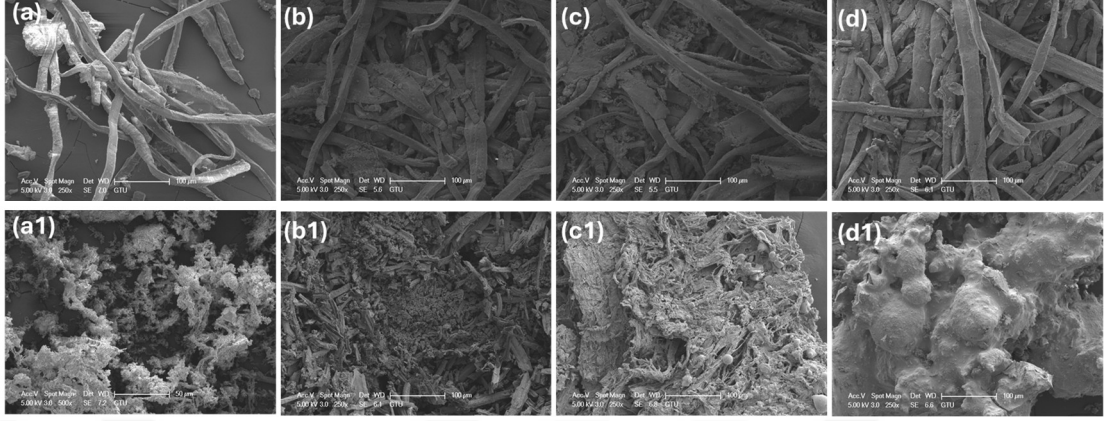


Şekil 5.34: (a) Isı salınım oranı, (b) toplam ısı salınım eğrileri, (c) duman üretim oranı ve (d) toplam duman üretimi 50 kW/m² ısı akısında MDF, MDF-HAPCP3, MDF-HAPCP5, MDF-HAPCP7.

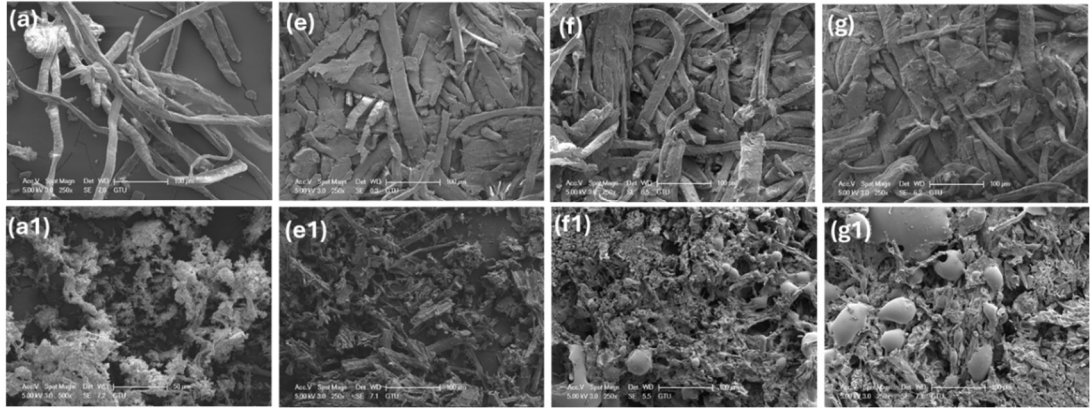
MDF numuneleri ve konik kalorimetre analizlerinin ardından, kömür kalıntılarının yüzey morfolojisi ve elementel kompozisyonları, SEM (Tarama Elektron Mikroskobu) ve EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Numunelerin SEM görüntüleri **Şekil 5.35** ve **Şekil 5.36**'da verilmiştir. HACP ve HAPCP ilavesi ile yüzeylerde kontrol numunesine oranla daha pürüzsüz bir görüntü olduğu görülmektedir. MDF'nin yanma sonrası kömürü görüntüsü **Şekil 5.36 (a1)**'de gösterilmektedir. MDF'nin yanma sonrası kömürü, iç ve dış kömür tabakası arasında ısı, yanıcı uçucu maddeler ve oksijen alışverişini kolaylaştıran yoğun ve açık deliklere sahiptir. MDF-HAPCP7'nin iç kalıntı kömürü ise kapalı hücreli köpüğe benzer şekilde yoğunlaşmıştır. MDF-HAPCP7'nin yanması sırasında iç ve dış katmanlar arasındaki ısı ve kütle alışverişini etkili bir şekilde engelleyebilir [116]. Bu nedenle, MDF-HAPCP7'nin yanması sonucu oluşan kömür tabakası, iç reçineyi şiddetli yanmadan korumak için fiziksel bir bariyer görevi görecektir. HAPCP'nin artmasıyla, deliklerin boyutu küçülmüş ve kalan kömürün bütünlüğü daha iyi hale gelmiştir, bu da ısı ve

kütle transferini önlemek ve MDF'lerin alev geciktiriciliğini arttırmak için olumlu bir göstergedir.



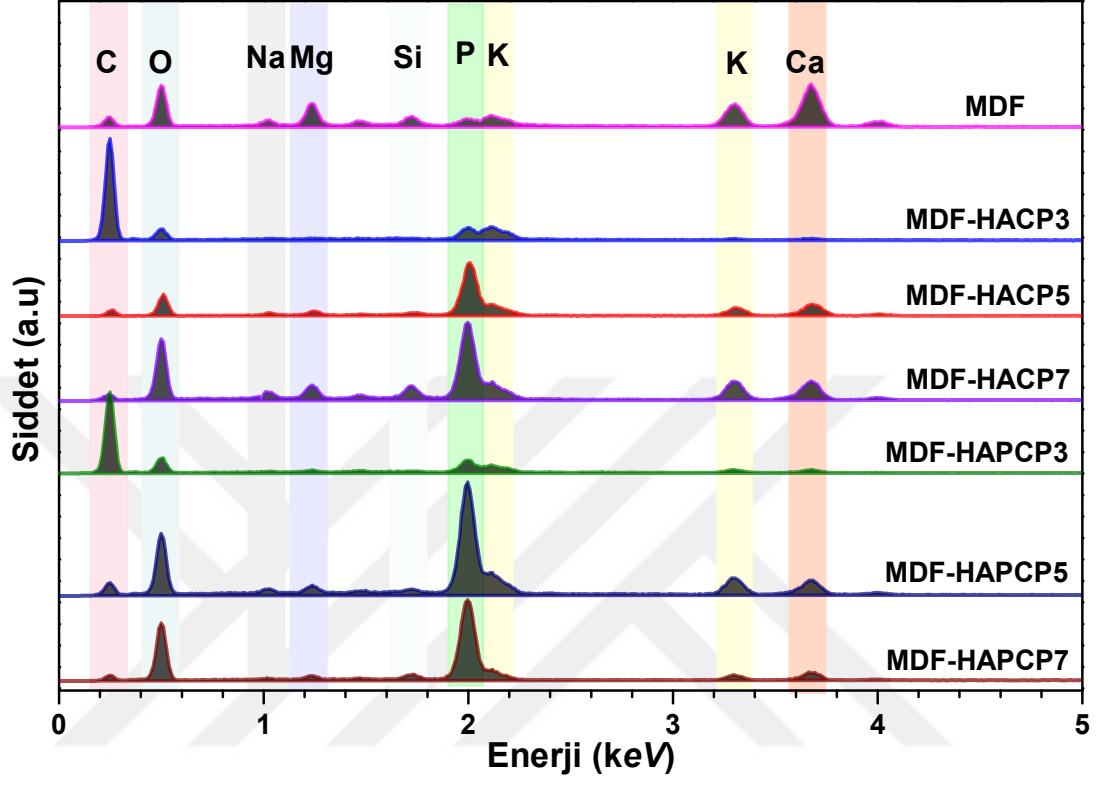
Şekil 5.35: MDF SEM görüntüleri; (a) MDF, (b) MDF-HACP3, (c) MDF-HACP5 ve (d) MDF-HACP7 konik kalorimetre öncesi ve konik kalorimetre testinden sonra kalan (a1) MDF, (b1) MDF-HACP3, (c1) MDF-HACP5 ve (d1) MDF-HACP7 örnekleri.



Şekil 5.36: MDF SEM görüntüleri; (a) MDF, (e) MDF-HAPCP3, (f) MDF-HAPCP5 ve (g) MDF-HAPCP7 konik kalorimetre öncesi ve konik kalorimetre testinden sonra kalan (a1) MDF, (e1) MDF-HAPCP3, (f1) MDF-HAPCP5 ve (g1) MDF-HAPCP7 örnekleri.

Şekil 5.37’de konik kalorimetre sonrası MDF numunelerin EDX sonuçları verilmiştir. Elementel kompozisyonlara bakıldığında kontrol dışındaki numunelerde fosfor görülmektedir. HAPCP ve HACP ilavesiyle levha yüzeylerinde fosfor varlığı EDX analizi ile belirlenmiştir. MDF levhalara eklenen HACP ve HAPCP oranları arttıkça yanmış numunelerdeki fosfor oranı artmıştır. Beklendiği gibi, C, N, O elementleri tüm

kalıntılar için gözlenirken, P elementi yapıda fosfazen mevcut olduğunda gözlenmiştir. Fosfazen içeren numuneler için yanma sonrası kalıntıda pirofosfat yapıları olduğu için daha yüksek bir P tutulması gözlenmiştir [117].



Şekil 5.37: Yanma sonrası kalan kalıntıların EDX analiz sonuçları.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Özetle, MF reçine formülasyonunun bir bileşeni olarak çeşitli miktarlarda (%5, 10 ve 15) BG eklenmiş ve düşük basınçlı laminantlar için emprenye edilmiş kağıtlarda başarıyla kullanılmıştır. MF-BG formülasyonlarının kimyasal bileşimi FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile analiz edilmiştir. Elde edilen emprenye kağıtların termal stabilitesi karşılaştırılmış ve MF reçinesine %5 oranında BG eklenmesinin bir iyileşme sağladığı, daha yüksek molar yüzdelere (%10 ve %15) eklenmesinin ise termal stabiliteyi olumsuz etkilediği görülmüştür. SEM incelemeleri, MF formülasyonuna %5 BG ilavesi nedeniyle yanma sonrasında emprenye edilmiş kâğıt yüzeyinde yoğun bir kömür tabakasının oluştuğunu gösterirken, artan BG miktarı benzer bir özellik göstermemektedir. Oluşan artık kömür tabakası, ısı ve kütle transferine karşı bir engel görevi görerek yanma işlemleri sırasında ortamdaki oksijen kaynağını etkili bir şekilde izole eder. Bu nedenle, MF-BG5 emdirilmiş kâğıt üzerinde oluşan daha kompakt kömür tabakası, P-HRR, THR ve TSP değerlerinde önemli bir azalmaya yol açmıştır. MF ve MF-BG reçinelerinin yüzey gerilimi incelendiğinde, BG ilavesinin ardından yüzey gerilimi değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Bu artış potansiyel olarak BG yapısı içindeki benzen halkasının varlığına bağlanabilir. Benzen halkasının, genel yüzey geriliminin dağıtıcı indeksini yükselterek yüzey enerjisinin artmasına katkıda bulunduğunu söylemek mümkündür. Benzer şekilde, BG'nin eklenmesiyle viskozite değerlerinde bir artış gözlenmiştir.

Ayrıca, yukarıda özetlenen iyileştirilmiş özelliklere ek olarak, MF-BG reçineleri kullanılarak imal edilen düşük basınçlı laminantlarda çizilme direncinde referans MF reçinesine kıyasla bir azalma gözlenmiştir. Çizilme direncindeki azalmanın nedeni, MF'ye BG eklenmesinin ağ polimeri MF'nin çapraz bağ yoğunluğunu azaltması olduğu söylenebilir. MF-BG reçineleri kullanılarak üretilen düşük basınçlı laminantlar, aşınmaya, su buharına, kuru ısıya ve lekelenmeye karşı yeniden direnç açısından ticari MF reçinelerinden elde edilenlere eşdeğer bir performans göstermektedir. Dolayısıyla bu çalışmada, MF reçine formülasyonuna %5 BG ilavesinin daha iyi alev geciktiriciliğe ve mekanik ve fiziksel özelliklere sahip yüksek performanslı LPL'ler üretmek için en uygun çözüm olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, alev geciktirici özelliğe sahip HAPCP (Hekza (4-aldehit fenoksi) siklotrifosfazen) ve HACP (Hekza 4-amino fenoksi siklotrifosfazen) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin Fourier transform infrared (FT-IR), ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR ve MALDI gibi analiz yöntemleri kullanılarak kimyasal bileşimleri kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir. Sentezlenen fosfazenlerin termal davranışları TGA ve DSC ile analiz edildikten sonra liflerin içerisine ağırlıkça %3, 5 ve 7 oranlarında eklenerek pilot hatta MDF levhalar üretilmiştir. MDF'lerin fiziksel ve mekanik testleri yapılmıştır. Ayrıca levhaların yüzey özellikleri (SEM) ve termal davranışları (TGA) incelenmiştir. MDF'lerin yangına dayanım özellikleri konik kalorimetre kullanılarak incelenmiştir.

Tüm analiz sonuçları değerlendirildiğinde MDF numunelerinin fiziksel özellikleri istenen aralıklarda sonuçlar vermiştir. Fosfazen eklenmiş numunelerde standart MDF'ye göre çekme direnci ve formaldehit emisyon değerlerinde iyileşme gözlenmiştir. 24 saat su alma ve şişme değerlerinde standartla aynı değerler elde edilmiştir. TGA analiz sonucuna göre kalan kül miktarı en fazla içeren numune MDF-HAPCP7 olmuştur.

Standart MDF'nin ölçülen tutuşma süresi (TTI) 27.7 saniye, MDF-HAPCP3 numunesinin ise 37 saniye olarak bulunmuştur. HACP ve HAPCP eklenmesi MDF'nin tutuşma süresini %33 oranında artırmıştır, bu da MDF'nin yanmasının engellenmesindeki iyileşmeyi göstermektedir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında yapılacak başka çalışmalarda daha yüksek alev dayanımı elde edebilmek için kullanılan alev geciktiricilerin sinerjik etki yaratma ihtimalleri göz önünde bulundurularak farklı oranlarda HAPCP ve HACP karışımları hazırlanarak daha etkin alev geciktirici formülasyonları elde edilmesinin mümkün olacağı düşünülmektedir. Hazırlanan bu karışımların yanma dayanımını desteklemek için MDF üretimi yapılırken UF reçinesi yerine Melamin-Üre Formaldehit (MUF) reçineleri de kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Conner A.H.,(1985), “Urea Formaldehyde Adhesive Resins”, Forest Product Laboratory, USA Forest Service, 18, 8497-8501.
- [2] Merline D. J., Vukusic S., Abdala A. A.,(2013), “Melamine Formaldehyde: Curing Studies Reaction Mechanism, Polymer Journal”, 45, 413-419.
- [3] Yuan, Z.; Wang, Y.; Wang, Z.; Emon, A.I.; Peng, H.; Hassan, M.; Narayanasamy, B.; Luo, F. Design of partial-discharge-free busbar for more-electric aircraft application with low pressure condition. In Proceedings of the 2021 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC), Phoenix, AZ, USA, 14–17 June 2021; pp. 1178–1182.
- [4] Błażejowski, W.; Barcikowski, M.; Stosiak, M.; Warycha, J.; Stabla, P.; Smolnicki, M.; Bury, P.; Towarnicki, K.; Lubecki, M.; Paczkowska, K. A novel design of a low-pressure composite vessel with inspection opening—design, manufacturing and testing. *Alex. Eng. J.* 2024, 91, 442–456.
- [5] Huang, L.; Li, Z.; Luo, Y.; Zhang, N.; Qi, W.; Jiang, E.; Bao, J.; Zhang, X.; Zheng, W.; An, B.; et al. Low-pressure loose GO composite membrane intercalated by CNT for effective dye/salt separation. *Sep. Purif. Technol.* 2021, 256, 117839.
- [6] Sanchis, M.R.; Calvo, O.; Fenollar, O.; Garcia, D.; Balart, R. Surface modification of a polyurethane film by low pressure nitrogen plasma for improved adhesion to polyethylene foam for automotive industry laminates. *Plasma Process. Polym.* 2007, 4 (Suppl. S1), S1091–S1097.
- [7] Khonakdar Dazmiri, M.; Valizadeh Kiamahalleh, M.; Valizadeh Kiamahalleh, M.; Mansouri, H.R.; Moazami, V. Revealing the impacts of recycled urea–formaldehyde wastes on the physical–mechanical properties of MDF. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2019, 77, 293–299.
- [8] Pizzi, A.; Ibeh, C.C. Phenol-formaldehyde resins. In *Handbook of Thermoset Plastics*; William Andrew Publishing: Norwich, NY, USA , 2022; pp. 13–40.
- [9] Weldemhret, T.G.; Park, Y.T.; Song, J.I. Recent progress in surface engineering methods and advanced applications of flexible polymeric foams. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2024, 326, 103132.
- [10] Binder, W.H.; Dunky, M. Melamine–formaldehyde resins. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2002.
- [11] Kohlmayr, M.; Zuckerstätter, G.; Kandelbauer, A. Modification of melamine-formaldehyde resins by substances from re-newable resources. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 124, 4416–4423.

- [12] Magina, S.; Ferra, J.; Cruz, P.; Nogueira, H.I.; Portugal, I.; Evtuguin, D.V. Fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles to boost the dirt repellence of high pressure laminates. *Chem. Eng. J.* 2016, 301, 362–370.
- [13] Henriques, A.; Almeida, M.; Paiva, N.; Ferra, J.; Martins, J.; Carvalho, L.; Magalhães, F.D. Improving hydrophobic and oleophobic performances of high-pressure laminates. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2018, 76, 1685–1695.
- [14] Kandelbauer, A.; Teischinger, A. Dynamic mechanical properties of decorative papers impregnated with melamine formaldehyde resin. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2009, 68, 179–187.
- [15] Antunes, A.; Henriques, A.; Lima, F.; Ferra, J.; Martins, J.; Carvalho, L.; Magalhaes, F.D. Postformable and self-healing finish foil based on polyurethane-impregnated paper. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 12376–12386.
- [16] Ranjbaran, S.; Nazerian, M.; Kermanian, H.; Koosha, M.; Garmaroody, E.R. High strength papers impregnated with urea/melamine formaldehyde resin/nanosilica nanocomposite coatings: The effects of paper type, blend ratio and nano-content. *Mater. Today Commun.* 2020, 25, 101300.
- [17] Henriques, A.; Paiva, N.; Bastos, M.; Martins, J.; Carvalho, L.; Magalhaes, F.D. Improvement of storage stability and physico-chemical properties by addition of benzoguanamine in melamine-formaldehyde resin synthesis. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 134, 45185.
- [18] Chen, X.; Afreen, S.; Yu, X.; Dong, C.; Kong, Q. Modified melamine-formaldehyde resins improve tensile strength along with antifouling and flame retardancy in impregnation of cellulose paper. *RSC Adv.* 2019, 9, 36788–36795.
- [19] August, G.N. Melamine-formaldehyde-benzoguanamine resin and process for preparing the same. U.S. Patent No. 3,367,917, 6 February 1968.
- [20] Adrian P.. Mouritz, & Gibson, A. G. (2006). *Fire properties of polymer composite materials*. Springer.
- [21] Lomakin, S. M., & Zaikov, G. E. (2023). *Modern polymer flame retardancy*. CRC Press.
- [22] Levchik, S. V., & Weil, E. D. (2000). Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons.
- [23] Lu, S. Y., & Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in polymer science*, 27(8), 1661-1712.
- [24] Morgan, A. B., & Gilman, J. W. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and materials*, 37(4), 259-279.

- [25] Xanthos, M. (2005). Modification of polymer mechanical and rheological properties with functional fillers. *Functional fillers for plastics*, 17-38.
- [26] Morgan, A. B., & Wilkie, C. A. (Eds.). (2007). *Flame retardant polymer nanocomposites*. John Wiley & Sons.
- [27] Liu, B. W., Zhao, H. B., & Wang, Y. Z. (2022). Advanced flame-retardant methods for polymeric materials. *Advanced Materials*, 34(46), 2107905.
- [28] Morgan, A. B., & Gilman, J. W. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and materials*, 37(4), 259-279.
- [29] Li, Q., Jiang, P., & Wei, P. (2005). Thermal degradation behavior of poly(propylene) with a novel silicon-containing intumescent flame retardant. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(9), 912-919.
- [30] Bourbigot, S., Le Bras, M., Duquesne, S., & Rochery, M. (2004). Recent advances for intumescent polymers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(6), 499-511.
- [31] Xie, F., Wang, Y. Z., Yang, B., & Liu, Y. A. (2006). A novel intumescent flame-retardant polyethylene system. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(3), 247-253.
- [32] Doğan, M., Yılmaz, A., & Bayramlı, E. (2010). Synergistic effect of boron containing substances on flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), 2584-2588.
- [33] Velencoso, M. M., Battig, A., Markwart, J. C., Scharrel, B., & Wurm, F. R. (2018). Molecular firefighting—how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(33), 10450-10467.
- [34] Pitts, A., Kuryla, W. C., & Papa, A. J. (1973). Flame retardancy of polymeric materials. *Marcel Dekker, New York*, 134.
- [35] Morgan, A. B. (2010). A review of transition metal-based flame retardants: transition metal oxide/salts, and complexes.
- [36] Bourbigot, S., & Duquesne, S. (2007). Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 17(22), 2283-2300.
- [37] Duquesne, S., Delobel, R., Le Bras, M., & Camino, G. (2002). A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane. *Polymer degradation and stability*, 77(2), 333-344.
- [38] Modesti, M., Lorenzetti, A., Simioni, F., & Camino, G. (2002). Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, 77(2), 195-202.

- [39] Wu, C., Wu, W., Qu, H., & Xu, J. (2015). Synthesis of a novel phosphazene derivative and its application in intumescent flame retardant–EVA copolymer composites. *Materials Letters*, 160, 282-285.
- [40] Horn, W. E., Grand, A. F., & Wilkie, C. A. (2000). Fire retardancy of polymeric materials. *New York, Marcel Dekker*.
- [41] Levchik, S. V., & Weil, E. D. (2006). A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants. *Journal of fire sciences*, 24(5), 345-364.
- [42] Pawlowski, K. H., & Scharrel, B. (2007). Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis (diphenyl phosphate) and bisphenol A bis (diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. *Polymer International*, 56(11), 1404-1414.
- [43] Shan, X., Song, L., Xing, W., Hu, Y., & Lo, S. (2012). Effect of nickel-containing layered double hydroxides and cyclophosphazene compound on the thermal stability and flame retardancy of poly (lactic acid). *Industrial & engineering chemistry research*, 51(40), 13037-13045.
- [44] Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
- [45] Zhu, J., Uhl, F. M., Morgan, A. B., & Wilkie, C. A. (2001). Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chemistry of Materials*, 13(12), 4649-4654.
- [46] Morgan, A. B. (2006). Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems. *Polymers for advanced technologies*, 17(4), 206-217.
- [47] Xie, W., Gao, Z., Pan, W. P., Hunter, D., Singh, A., & Vaia, R. (2001). Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chemistry of materials*, 13(9), 2979-2990.
- [48] Dharaiya, D., & Jana, S. C. (2005). Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay. *Polymer*, 46(23), 10139-10147.
- [49] Shah, R. K., & Paul, D. R. (2006). Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 47(11), 4075-4084.
- [50] Maiwald, M., Fischer, H. H., Ott, M., Peschla, R., Kuhnert, C., Kreiter, C. G., ... & Hasse, H. (2003). Quantitative NMR spectroscopy of complex liquid mixtures: methods and results for chemical equilibria in formaldehyde– water– methanol at temperatures up to 383 K. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(2), 259-266.
- [51] SCAA, 1993, Surface Coatings Raw Materials and Their Usage 3rd Edition, Chapman & Hall, Volume 1, London, 622p.

- [52] Merline, D. J., Vukusic, S., & Abdala, A. A. (2013). Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polymer journal*, 45(4), 413-419.
- [53] Wicks, Z.W.Jr., Jones, F.N., Pappas, S.P. and Wicks, D.A., 2007, *Organic Coatings Science and Technology* 3rd Edition, Wiley-Interscience, USA, 746p.
- [54] Jahromi, S., 1999, The storage stability of melamine formaldehyde resin solutions: III. storage at elevated temperatures, *Polymer*, 40(18):5103- 5109pp.
- [55] Pawliczek M, Reischer T, Kowalski J, Märzinger W, Kantner W and Brandstetter M. Long-term in-line monitoring of melamine formaldehyde resins using NIR spectroscopy. *Lenzinger Beriente* 2015; 92.
- [56] Scheepers, M. L., Gelan, J. M., Carleer, R. A., Adriaenssens, P. J., Vanderzande, D. J., Kip, B. J., & Brandts, P. M. (1993). Investigation of melamine-formaldehyde cure by Fourier transform Raman spectroscopy. *Vibrational spectroscopy*, 6(1), 55-69.
- [57] Subrayan, R. P., & Jones, F. N. (1996). ¹³C-NMR studies of commercial and partially self-condensed hexakis (methoxymethyl) melamine (HMMM) resins. *Journal of applied polymer science*, 62(8), 1237-1251.
- [58] Mautjana, N. A., & Pasch, H. (2012, March). Matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry of synthetic polymers. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 313, No. 1, pp. 157-161). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- [59] Kandelbauer, A., Wuzella, G., Mahendran, A., Taudes, I., & Widsten, P. (2009). Model-free kinetic analysis of melamine-formaldehyde resin cure. *Chemical Engineering Journal*, 152(2-3), 556-565.
- [60] Höhne, G. W. H., Hemminger, W., & Flammersheim, H. J. (2003). *Differential scanning calorimetry* (Vol. 2, pp. 9-30). Berlin: Springer.
- [61] Sperling, L. H. (2005). *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons.
- [62] Ullah, S., Bustam, M. A., Nadeem, M., Naz, M. Y., Tan, W. L., & Shariff, A. M. (2014). Synthesis and thermal degradation studies of melamine formaldehyde resins. *The Scientific World Journal*, 2014(1), 940502.
- [63] Stokes, H. N. (1897). On the Chloronitrides of Phosphorus (II), *Amer. chem. J*, 19, 782-796. [67] Stone, D. A. (2007). *Development of Phosphazene-based Materials for Advance Applications*.
- [64] Stokes, H. N. (1985). On the chloronitrides of phosphorus. *Amer. Chem.*, 17, 275-291.
- [65] Meyer, K. H., Lotmar, W., & Pankow, G. W. (1936). Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique. *Helvetica Chimica Acta*, 19(1), 930-948.
- [66] Gerhardt, M. C. (1846). Recherches sur les combinaisons du phosphore avec l'azote. *Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci*, 22, 858.

- [67] Stokes, H. N. (1897). Chloronitrides of phosphorus. *Am Chem Soc*, 19, 782-796.
- [68] Allcock, H. R., Kugel, R. L., & Valan, K. J. (1966). Phosphonitrilic compounds. VI. High molecular weight poly (alkoxy-and aryloxyphosphazenes). *Inorganic Chemistry*, 5(10), 1709-1715.
- [69] Labarre, J. F. (2005). Natural polyamines-linked cyclophosphazenes. Attempts at the production of more selective antitumorals. In *Photochemistry and Organic Synthesis* (pp. 173-260). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [70] Krishnamurthy, S. S., Sau, A. C., & Woods, M. (1978). Cyclophosphazenes. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Vol. 21, pp. 41-112). Academic Press.
- [71] Allcock, H. R. (1972). Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *chemical Reviews*, 72(4), 315-356.
- [72] Allen, C. W. (1994). Linear, cyclic and polymeric phosphazenes. *Coordination Chemistry Reviews*, 130(1-2), 137-173.
- [73] Bešli S., 2005. Isomeric Spiro and Ansa Macrocyclic Derivatives of Spiro-Aminopropanoxy-cyclotriphosphazene. *Inorg. Chem. Commun.*, 8: 449-452.
- [74] Allcock, H. R., Brennan, D. J., Dunn, B. S., & Parvez, M. (1988). Cyclotriphosphazenes with geminal (trimethylsilyl) methyl and alkyl or aryl side groups. *Inorganic chemistry*, 27(18), 3226-3233.
- [75] Feistel, G. R., Feldt, M. K., Dieck, R. L., Moeller, T., Lundquist, G. L., & David Schmulbach, C. (1973). Amido (phosphonitrilic Chloride–Cyclic Trimer) and 1, 1-Diamido (phosphonitrilic Chloride–Cyclic Trimer). *Inorganic Syntheses*, 14, 23-27.
- [76] De Jaeger, R., & Gleria, M. (1998). Poly (organophosphazene) s and related compounds: synthesis, properties and applications. *Progress in polymer science*, 23(2), 179-276.
- [77] Kühn, S., Deniz, A., Gau, E., & Pich, A. (2020). Cyclophosphazene microgels with adjustable number of crosslinks and deformability by precipitation polycondensation of mono-and bifunctional amines with hexachlorocyclotriphosphazene. *Polymer*, 192, 122314.
- [78] Zhou, X., Qiu, S., Mu, X., Zhou, M., Cai, W., Song, L., ... & Hu, Y. (2020). Polyphosphazenes-based flame retardants: A review. *Composites Part B: Engineering*, 202, 108397.
- [79] Zhu, F. (2012). Study on polyphosphazene/magnesium hydroxide as synergistic flame retardants for polypropylene. *Zhongguo Anquan Kexue Xuebao*, 22(7), 31-35.
- [80] Figueiredo, A. B., Evtuguin, D. V., Monteiro, J., Cardoso, E. F., Mena, P. C., & Cruz, P. (2011). Structure– surface property relationships of Kraft papers: implication on impregnation with phenol– formaldehyde resin. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(5), 2883-2890.

- [81] Henriques, A. S. M. (2018). Development of new resins and characterization techniques for laminates.
- [82] Nemli, G., & Usta, M. (2004). Influences of some manufacturing factors on the important quality properties of melamine-impregnated papers. *Building and Environment*, 39(5), 567-570.
- [83] Irle, M., Barbu, M. C., Niemz, P., Carvalho, L., Martins, J., Costa, C., ... & Dunky, M. (2010). Wood-based panels: An introduction for specialists. Thoemen, M., Irle, M., Sernek, M., Eds, 1-94.
- [84] Irle, M. A., Barbu, M. C., Reh, R., Bergland, L., & Rowell, R. M. (2012). 10 Wood Composites. *Handbook of wood chemistry and wood composites*, 321.
- [85] Ormondroyd, G. A., & Stefanowski, B. (2015). Fibreboards and their applications. In *Wood Composites* (pp. 91-102). Woodhead publishing.
- [86] Li, W., Xu, J., He, X., Zhang, J., Zong, E., Liu, X., & Fu, S. (2017, June). Preparation and characteristics of Aziridine-Benzoguanamine-Urea-Melamine-Formaldehyde resins. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 207, No. 1, p. 012015). IOP Publishing.
- [87] Slonim, I. Y., Alekseyeva, S. G., Arshava, B. M., Matvelashvili, G. S., Romanov, N. M., Potseluyeva, N. V., & Bashta, N. I. (1985). An NMR study of the synthesis of benzoguanamine-formaldehyde resins. *Polymer Science USSR*, 27(12), 2843-2851.
- [88] Antunes, A., Duarte, M., Paiva, N., Ferra, J., Martins, J., Carvalho, L., ... & Magalhães, F. D. (2018). Partial replacement of melamine by benzoguanamine in MUF resins towards improved flexibility of agglomerated cork panels. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 87, 142-150.
- [89] Kumar, D., Fohlen, G. M., & Parker, J. A. (1983). Fire-and heat-resistant laminating resins based on maleimido-substituted aromatic cyclotriphosphazenes. *Macromolecules*, 16(8), 1250-1257.
- [90] Chen, Y., Wang, W., Qiu, Y., Li, L., Qian, L., & Xin, F. (2017). Terminal group effects of phosphazene-triazine bi-group flame retardant additives in flame retardant polylactic acid composites. *Polymer Degradation and Stability*, 140, 166-175.
- [91] Mayer-Gall, T., Plohl, D., Derksen, L., Lauer, D., Neldner, P., Ali, W., ... & Opwis, K. (2019). A green water-soluble cyclophosphazene as a flame retardant finish for textiles. *Molecules*, 24(17), 3100.
- [92] Barberá, J., Jiménez, J., Laguna, A., Oriol, L., Pérez, S., & Serrano, J. L. (2006). Cyclotriphosphazene as a dendritic core for the preparation of columnar supermolecular liquid crystals. *Chemistry of materials*, 18(23), 5437-5445.
- [93] Lv, M., Yao, C., Yang, D., & Zeng, H. (2016). Synthesis of a melamine-cyclotriphosphazene derivative and its application as flame retardant on cotton gauze. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(25).

- [94] Pizzi, A. (2003). Melamine-formaldehyde adhesives. Handbook of adhesive technology, 2.
- [95] Prasanna, D., & Selvaraj, V. (2016). Cyclophosphazene based conductive polymer-carbon nanotube composite as novel supporting material for methanol fuel cell applications. *Journal of colloid and interface science*, 472, 116-125.
- [96] Li, Z., Wang, G., Zhang, A., An, L., & Tian, Y. (2016). One-pot synthesis of monodispersed phosphazene-containing microspheres with active amino groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(17).
- [97] Nemanič, V., Zajec, B., Žumer, M., Figar, N., Kavšek, M., & Mihelič, I. (2014). Synthesis and characterization of melamine-formaldehyde rigid foams for vacuum thermal insulation. *Applied energy*, 114, 320-326.
- [98] Yuan, L., Liang, G. Z., Xie, J. Q., & He, S. B. (2007). Synthesis and characterization of microencapsulated dicyclopentadiene with melamine-formaldehyde resins. *Colloid and Polymer Science*, 285, 781-791.
- [99] Antunes, A., Duarte, M., Paiva, N., Ferra, J., Martins, J., Carvalho, L., ... & Magalhães, F. D. (2018). Partial replacement of melamine by benzoguanamine in MUF resins towards improved flexibility of agglomerated cork panels. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 87, 142-150.
- [100] Xu, G. R., Xu, M. J., & Li, B. (2014). Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance. *Polymer degradation and stability*, 109, 240-248.
- [101] ISO, (2017), Determination of Burning Behaviour by Oxygen Index—Part 2: Ambient-Temperature Test, EN 4589-2, European Committee for Standard: Brussels, Belgium.
- [102] Liu, J., Tang, J., Wang, X., & Wu, D. (2012). Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance. *RSC advances*, 2(13), 5789-5799.
- [103] Yang, C. Q., He, Q., Lyon, R. E., & Hu, Y. (2010). Investigation of the flammability of different textile fabrics using micro-scale combustion calorimetry. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2), 108-115.
- [104] Yang, C. Q., & He, Q. (2012). Textile heat release properties measured by microscale combustion calorimetry: experimental repeatability. *Fire and materials*, 36(2), 127-137.
- [105] Mao, Z., Li, J., Pan, F., Zeng, X., Zhang, L., Zhong, Y., ... & Xu, H. (2015). High-temperature auto-cross-linking cyclotriphosphazene: synthesis and application in flame retardance and antidripping poly (ethylene terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(15), 3788-3799.
- [106] Liu, T., Sun, L., Ou, R., Fan, Q., Li, L., Guo, C., ... & Wang, Q. (2019). Flame retardant eugenol-based thiol-ene polymer networks with high mechanical strength and transparency. *Chemical Engineering Journal*, 368, 359-368.

- [107] ISO, (2019), Decorative High Pressure Laminates (HPL)-Sheets Based on Thermosetting Resins (Usually Called Laminates)-Part 2: Determination of Properties, EN 438-2, European Committee for Standard: Brussels, Belgium.
- [108] ISO, (2019), Wood-Based Panels—Melamine Faced Boards for Interior Uses-Test Methods, EN 14323, European Committee for Standard: Brussels, Belgium.
- [109] Zhang, S., Li, Y., Guo, J., Gu, L., Li, H., Fei, B., ... & Gu, X. (2020). Preparation of hexakis (4-aldehyde phenoxy) cyclotriphosphazene grafted kaolinite and its synergistic fire resistance in poly (butylene succinate). *Polymer Composites*, 41(3), 1024-1035.
- [110] Bing, B., & Li, B. (2009). Synthesis, thermal property and hydrolytic degradation of a novel star-shaped hexa [p-(carbonylglycinomethylester) phenoxy] cyclotriphosphazene. *Science in China Series B: Chemistry*, 52(12), 2186-2194.
- [111] Bai C., LI B., "Synthesis, thermal property and hydrolytic degradation of a novel star-shaped hexa[p-(carbonylglycinomethylester) phenoxy]cyclotriphosphazene", *Sci China Ser B-Chem.*, 2009; vol. 52, no. 12, 2186-2194.
- [112] Krishnadevi, K., & Selvaraj, V. (2015). Development of halogen-free flame retardant phosphazene and rice husk ash incorporated benzoxazine blended epoxy composites for microelectronic applications. *New Journal of Chemistry*, 39(8), 6555-6567.
- [113] Zuo, C., Yang, M., Wang, Z., Jiang, K., Li, S., Luo, W., ... & Xue, Z. (2019). Cyclophosphazene-based hybrid polymer electrolytes obtained via epoxy-amine reaction for high-performance all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(32), 18871-18879.
- [114] ISO, (2016), Wood-based panels- Determination of formaldehyde release - Part 5: Extraction method (called the perforator method), EN ISO 12460-5, European Committee for Standard: Brussels, Belgium.
- [115] Liodakis, S., Bakirtzis, D., & Dimitrakopoulos, A. (2002). Ignition characteristics of forest species in relation to thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 390(1-2), 83-91.
- [116] Wang, B., Zhang, Y., Li, J., Fang, Z., Guo, Z., & Ran, S. (2023). Preparation and Characterization of Transparent Polycarbonate with High Flame Retardancy and Smoke Suppression. *ACS Applied Polymer Materials*, 5(8), 6463-6471.
- [117] Bifulco, A., Parida, D., Salmeia, K. A., Lehner, S., Stämpfli, R., Markus, H., ... & Gaan, S. (2020). Improving flame retardancy of in-situ silica-epoxy nanocomposites cured with aliphatic hardener: Combined effect of DOPO-based flame-retardant and melamine. *Composites Part C: Open Access*, 2, 100022.

ÖZGEÇMİŞ

Yusuf ÇEKİÇ, Ortaöğretimini İbni Sina Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini 2005 yılında başladığı Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde tamamladı. 2011 yılında lisansüstü eğitimine İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2015 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı ve 2016 yılından Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı. 2015-2025 yılları arasında Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Tic. A.Ş. firmasında Ar-Ge Yöneticisi olarak görev yapmıştır.



TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

Çekiç, Y., Duyar, H., & Hacıvelioğlu, F. (2024). Preparation and Characterization of Melamine–Benzoguanamine–Formaldehyde Resins and Their Flame-Retardant Properties in Impregnated Paper for Low Pressure Laminates. *Coatings*, 14(7), 873.

