

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

**ÇEŞİTLİ BOR KATKILI PVC KOMPOZİTLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE
YANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ÖMER FARUK BAYRAKTAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ BOR KATKILI PVC KOMPOZİTLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE
YANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ömer Faruk BAYRAKTAR tarafından hazırlanan tez çalışması 28.02.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KimyaMühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

.....

.....

ÖNSÖZ

Ülkemizin sahip olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve geleceğin petrolü olarak değerlendirilebilecek stratejik bir maden olduğu açıkça görülmektedir. Bor fosfat, çinko borat, magnezyum borat gibi çeşitli bor bileşiklerinin alev geciktirici olarak kullanımıyla ilgili ARGE çalışmaları halen sürmektedir.

Kablolarda kullanılan alev geciktiricilerin tamamına yakınının ithal edildiği düşünülürse ülkemizde yapılacak üretim ve ARGE çalışmalarının önemi giderek artmaktadır.

Bu tez çalışmasında, mikrodalga ile bor fosfat üretimi yapılmış; üretilen bor fosfat, üniversitemiz bünyesindeki çalışmalarda üretilen çinko borat ve admontit ile katkılандırılmış kablo üretimi gerçekleştirilmiştir. Çeşitli ticari ve doğal alev geciktiriciler ile farklı oranlarda karşılaştırılarak sinerjik etkileri incelenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamda bana her türlü desteği vererek yol gösteren, laboratuvar imkanlarını bana sunan ve engin tecrübelerinden faydalandığım değerli tez danışmanım ve saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e,

Çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan ve desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e, Arş. Gör. Dr. A. Seyhun KIPÇAK'a, Arş. Gör. Dr. Nil BARAN ACARALI'ye, Arş. Gör. Dr. Özgül DERE ÖZDEMİR'e ve çalışmalarımda yardımlarından dolayı Tuğçe ŞENBERBER'e,

Çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan ve desteğini esirgemeyen İ.B.B. İtfaiye Okulu Müdür Yardımcısı Numan BULBURU'ya, İ.B.B. İtfaiye Zabıta Amiri Halil ÇATALBAŞ'a ve Amir Yardımcısı Harun EFİLOĞLU'na,

Analizlerimde, testlerimde ve deneysel çalışmalarda bana yardımcı olan imkanlarını ve desteğini esirgemeyen 2M Kablo Yönetim Kurulu Başkanı Mehmet DERELİ'ye, Tümka Kablo Yönetim Kurulu Başkanı Hakan OKUMUŐ'a, fabrika müdürü A. Metin SARIKAYA'a, üretim müdürü Ünsal ZENCİRLİ'ye, Arçelik A.Ő. Ürün Direktörü Salih ARSLANTAŐ'a, danışmanı Sibel AYVAZ'a,

Hayatım boyunca her zaman yanımda olduklarını bildiğim ve eğitim hayatımda boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan çok sevdiğim anneme, babama ve kardeşlerime,

Çok sevgili eşime teşekkürlerimi bildiririm.

Şubat, 2015

Ömer Faruk BAYRAKTAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2.....	5
BOR ELEMENTİ, MİNERALLERİ VE BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	5
2.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.2 Bor Cevherinin Tarihçesi	6
2.3 Dünya’da ve Türkiye’de Bor Minerallerinin Durumu.....	6
2.4 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması	7
2.4.1 Sodyum Boratlar	8
2.4.2 Kalsiyum Boratlar.....	8
2.4.3 Kalsiyum – Sodyum Boratlar.....	9
2.4.4 Magnezyum Boratlar	10
BÖLÜM 3.....	12
YANGINA DAYANIKLI KABLOLAR	12

3.1	Yangına Dayanıklı Kabloların Özellikleri	14
3.2	Yangına Dayanıklı Kablo Sınıflandırması	16
3.3	Avrupa Birliği Kablo Sınıflandırması	16
3.4	Yangına Dayanıklı Kabloların İçeriği ve Üretimi	19
3.4.1	Polivinilklorür (PVC)	20
3.4.2	PVC Kablo Katkı Maddeleri	21
3.4.3	Alev Geciktirici Katkı Maddeleri	22
3.5	Alev geciktirici etki (LOI testi)	23
BÖLÜM 4.....		26
ALEV GECİKTİRİCİLER.....		26
4.1	Alev Geciktiricilerin Tarihi Gelişimi	27
4.2	Polimerin Yanma Süreci	28
4.3	Alevdeki Kimyasal Reaksiyonlar	29
4.4	Alev Geciktiricilerin Aksiyon Mekanizması	30
4.4.1	Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Fiziksel Aktivitesi	30
4.4.1.1	Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Su Formasyonu	31
4.4.1.2	Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kabaran Tabaka Formasyonu	31
4.4.2	Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kimyasal Aktivitesi	32
4.4.2.1	Kül Formu Reaksiyonları (Fosforlu Bileşikler)	33
4.4.2.2	Kül Formu Reaksiyonları.....	35
4.5	Doğal Alev Geciktirici Polimerler	35
4.6	Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Sınıflandırılması	38
4.6.1	İnorganik Hidroksit Alev Geciktiriciler	38
4.6.2	Antimon Bazlı Alev Geciktiriciler	39
4.6.3	Halojenli Alev Geciktiriciler.....	40
4.6.4	Fosfor Bazlı Alev Geciktiriciler	41
4.6.5	Nitrojen Bazlı Alev Geciktiriciler	43
4.6.6	Silikon İçeren Alev Geciktiriciler	44
4.6.7	Polimerik Alev Geciktiriciler.....	44
4.6.8	Nanometrik Parçalar.....	45
4.7	Alev Geciktirici Çeşitleri	45
4.7.1	Brom Katkılı Alev geciktiriciler	46
4.7.2	Melamin Bazlı Alev geciktiriciler.....	46
4.7.3	Metal Hidroksitler.....	46
4.7.4	Antimon trioksit.....	47
4.7.5	Çinko Boratlar	47
4.7.5.1	Çinko Borat Kullanım Alanları	49
4.7.5.2	Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilere Göre Avantajları.....	50
4.7.5.3	Çinko Boratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	51
4.7.6	Magnezyum Boratlar	52
4.7.7	Sepiyolit ve Paligorskit.....	52
4.8	Alev Geciktiricilerde Sinerji	53
4.9	Alev Geciktiricilerin Pazarı ve Gelişmeler	56

BÖLÜM 5.....	57
DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	57
5.1 Bor Fosfat Üretimi.....	61
5.1.1 Sıvı Yöntemle Bor Fosfat Sentezi	61
5.1.2 Hidrotermal Yöntem ile Bor Fosfat Sentezi	62
5.1.3 Mikrodalga Yöntemi ile Bor Fosfat Sentezi	62
BÖLÜM 6.....	63
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	63
6.1 Kimyasal Maddeler	63
6.1.1 PVC.....	63
6.1.2 PVC Kablo Karışımı için Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	63
6.1.3 Alev Geciktirici Kimyasal Maddeler	64
6.1.4 Bor fosfat sentezi için kullanılan kimyasallar	65
6.1.4.1 Amonyum fosfat.....	65
6.1.4.2 Borik asit.....	65
6.2 Enstrümantel Analiz ve Test Cihazları.....	65
6.2.1 LOI Testi	65
6.2.2 X-Işını Difraktometre (XRD) Cihazı	65
6.3 Ekipmanlar	66
6.3.1 Yüksek sıcaklık kruzeleri	66
6.3.2 Hidrolik pres	67
6.3.3 Laboratuvar gereçleri	68
6.4 Bor Fosfat Üretimi.....	68
6.4.1 Sentezlenen Bor Fosfatların Karakterizasyon Çalışmaları	68
6.5 PVC İçerikli Kompozitlerin Hazırlanması	69
BÖLÜM 7.....	71
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	71
7.1 Bor Fosfat Sonuçları	71
7.1.1 Bor Fosfat Sentezinin Karakterizasyon Sonuçları	71
7.1.2 Mikrodalga Yöntemi ile 360W'da Sentezlenen Bor Fosfat'ın XRD Analizi	72
7.1.3 Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da Sentezlenen Bor Fosfat'ın XRD Analizi	74
7.1.4 Bor Fosfat Üretiminde Verim Hesabı.....	76
7.2 LOI Sonuçları	77
7.3 Sinerjik Etki Denemeleri Sonuçları	86
BÖLÜM 8.....	89
SONUÇ VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR.....	94

ÖZGEÇMİŞ.....	97
---------------	----

SİMGE LİSTESİ

B	Bor
K	Kelvin
V	Hacim
θ	XRD açısı değeri

KISALTMA LİSTESİ

ADM	Admontit
ANT	Antimon trioksit
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATH	Alüminyum trihidrat
BF	Bor fosfat
BS	İngiliz standardı
Bx	Boraks
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbon dioksit
EN	Avrupa standardı
EVA	Etilen vinil asetat
FR	Alev geciktirici
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
g	Gram
H	Borik Asit
HCl	Hidrojen klorür
HF	Sıfır halojen
HRR	Isı yükselme oranı
IR	Kızıl Ötesi Spektroskopisi
ISO	International organization for standardization
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
LOI	Limitlenmiş(kritik) oksijen indeksi
LPG	Likit petrol gazı
LS	Low smoke
MB	Magnezyum borat
MH	Magnezyum hidroksit
NC	Non corosiv
NMR	Nuclear magnetic resonance
Pdf	XRD Mineral Kodu (Powder Diffraction File)
ppm	Parts per million
PVC	Polivinil klorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)

T	Tinkalkonit
TFF	Trifenil fosfat
TG	Termogravimetrik Analiz
TMB	Trimetil borat
U	Ultrasonik Karıştırma
UL	Kuzey Amerika standardı
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
Yy	Yüz yıl
ZB	Çinko borat
OH	Sıfır halojen

Şekil 2. 1 Soydum boratlar; a) Tinkalkonit, b) Boraks, c) Kernit	8
Şekil 2. 2 Kalsiyum boratlar; a) Kolemanit, b) Pandemit, c) İnyoit	9
Şekil 2. 3 Kalsiyum-sodyum boratlar; a) Üleksit, b) Pandemit	10
Şekil 2. 4 Magnezyum boratlar; a) Kurnakovit, b) Mkalisterit	11
Şekil 3. 1 Polivinil klorür (PVC)	21
Şekil 3. 2 LOI test cihazı.....	24
Şekil 4. 1 Polimerin yanma süreci	28
Şekil 4. 2 Kevlar, teflon, polieter imid, poliether ether keton	36
Şekil 4. 3 Poli stiril piridin çapraz bağ mekanizması.....	37
Şekil 4. 4 Polyamidin ilave halka olarak dizilişi	37
Şekil 4. 5 Kabaran fosfor bileşikler	42
Şekil 4. 6 Bazı alev geciktirici malzemelerin (çinko borat ve antimon hidroksit) tek başına veya birlikte kullanım sonuçları	49
Şekil 6. 1 XRD Cihazı	66
Şekil 6. 2 Kullanılan yüksek sıcaklık krozeleri	67
Şekil 6. 3 Hidrolik pres.....	67
Şekil 6. 4 PVC üretimi akış şeması	70
Şekil 7. 1 Mikrodalga Yöntemi ile 360 W'da 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 14 dakikada sentezlenen bor fosfata ait XRD paternleri.....	73
Şekil 7. 2 Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da 1,2,3,4,5,6,7 ve 8 dakikada sentezlenen bor fosfata ait XRD paternleri	75
Şekil 7. 3 Çinko borat katkılı pvc harmanının LOI sonuçları	77
Şekil 7. 4 Admontit katkılı pvc harmanının LOI sonuçları.....	78
Şekil 7. 5 Trimetil borat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları.....	79
Şekil 7. 6 Antimon hidroksit katkılı PVC harmanının LOI sonuçları.....	80
Şekil 7. 7 Sepiyolit katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	81
Şekil 7. 8 Bor fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	82
Şekil 7. 9 Trifenil fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	83
Şekil 7. 10 Alüminyum trihidrad katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	84
Şekil 7. 11 Çinko borat, admontit, trimetil borat, sepiyolit, bor fosfat, trifenil fosfat, alüminyum trihidrad katkılı ürünler ile antimon hidroksit katkılı ürünün LOI sonuçlarının karşılaştırılması.....	86

Çizelge 2.1	Borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	6
Çizelge 2.2	Türkiye bor rezervlerinin dağılımı.....	7
Çizelge 3.1	Genişlemesine kabloların sebep olduğu bazı yangınlar.....	13
Çizelge 3.2	Elektrik kabloları için yangına tepki performans sınıfları	17
Çizelge 3.3	Bazı plastiklerin LOI değerleri	25
Çizelge 4.1	Alev geciktirici katkı maddelerinin 2002 yılındaki tüketim yüzdeleri.....	26
Çizelge 4.2	Bazı fosfor bazlı alev geciktiriciler	34
Çizelge 4.3	Çinko borat ve dehidrasyon sıcaklıkları.....	51
Çizelge 6.1	Denemelerde kullanılan alev geciktiriciler ve tedarik kaynakları	64
Çizelge 6.2	XRD analiz parametreleri	66
Çizelge 7.1	Bor fosfat sentezinde kullanılan ve üretilen hammaddelerin XRD sonuçları	71
Çizelge 7.2	Mikrodalga Yöntemi ile 360W'da sentezlenen bor fosfatın XRD kristal skorları	72
Çizelge 7.3	Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da sentezlenen bor fosfatın XRD kristal skorları	74
Çizelge 7.4	Mikrodalga yöntemi ile 360 W'da 10 dakikada sentezlenen bor fosfatın verim hesabı sonuçları	76
Çizelge 7.5	Mikrodalga yöntemi ile 600 W'da 8 dakikada sentezlenen bor fosfatın verim hesabı sonuçları	76
Çizelge 7.6	Çinko borat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları.....	77
Çizelge 7.7	admontit katkılı PVC harmanının LOI sonuçları.....	78
Çizelge 7.8	Trimetil borat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	79
Çizelge 7.9	Antimon trioksit katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	80
Çizelge 7.10	Sepiyolit katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	81
Çizelge 7.11	Bor fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	82
Çizelge 7.12	Trifenil fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	83
Çizelge 7.13	Alüminyum trihidrad katkılı PVC harmanının LOI sonuçları	84
Çizelge 7.14	Çinko borat, admontit, trimetil borat, sepiyolit, bor fosfat, trifenil fosfat, alüminyum trihidrad katkılı ürünler ile antimon hidroksit katkılı ürünün LOI sonuçlarının karşılaştırılması.....	85
Çizelge 7.15	Sinerjik etki denemeleri	87

ÇEŞİTLİ BOR KATKILI PVC KOMPOZİTLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE YANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer Faruk BAYRAKTAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN

Enerji ve elektronik gibi birçok alanda sıkça kullanılan kablolar, bazen yangının kaynağı olarak bazen de yayılımına katkıda bulunarak birçok yangında yer almıştır. T.C. Yangından Korunma Yönetmeliği'nce 2002 yılından itibaren birçok alanda yanmaz veya yangına dayanıklı kabloların kullanımı zorunlu hale gelmiştir. Bu sebeple, geniş kullanım alanına sahip polivinil klorür (PVC) kabloların alev geciktirici özelliklerinin iyileştirilmesi ve içeriklerinin geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Bu tez çalışmasında, çeşitli alev geciktirici katkılı PVC kompozitlerin üretimi yapılarak yanma özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle alev geciktirici ajan olarak kullanılacak olan bor fosfat (BF) mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiştir. Bunu takiben; çinko borat (ZB), bor fosfat, admontit (ADM), trimetil borat (TMB), sepiyolit, trifenil fosfat (TFF), antimon trioksit (ANT) ve alüminyum trihidrat (ATH) katkılı 64 farklı PVC kablo kompozisyonu oluşturularak sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testleri ile yanma özellikleri belirlenmiştir. Sinerjik etki değerlendirmesi neticesi ile alev geciktirici özellikleri iyileştirilmiş 16 farklı kompozit kombinasyonu belirlenmiştir. Test sonuçlarına göre katkısız, referans PVC kablonun LOI değeri, % 22.20 iken; matriks malzemesine % 2 trimetil borat ve % 2 antimon katkısı ile bu değer % 30.20'ye yükseltilerek en iyi sonuç elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alev geciktirici, PVC kablo, bor fosfat, çinko borat, sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI)

ABSTRACT

OBSERVING THE CHARACTERIZATION AND COMBUSTION CHARACTERISTICS OF VARIOUS BORON DOPED PVC COMPOSITE

Ömer Faruk BAYRAKTAR

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr.Sabriye PİŞKİN

Cables often used in many areas such as energy and electronics, has been involved in several fire disasters and sometimes contributes to the spread as the source of the fire. According to T.R. Fire Protection Regulations, the use of non-flammable and fire resistant cables has become mandatory in many areas since 2002. Therefore, the need to develop and improve the content of the wide range of uses with flame retardant properties of PVC cables is born. In this thesis, making the production of PVC blended various flame retardant composites were compared. For this purpose boron phosphate synthesized by microwave method was performed to be used as flame retardant. Followed by; zinc borate (ZB), boron phosphate (BF), magnesium borate (ADM), trimethyl borate (TMB), sepiolite, triphenyl phosphate (TFF), antimony trioxide (ANT) and aluminum trihydrate (ATH) doped 64 different PVC cable compositions were formed to determine combustion properties with limiting oxygen index (LOI) test. By the evaluation results of synergistic effects, 16 different combinations of improved flame retardant properties of the composite were determined. According to test results, reference PVC cables' LOI values were while at % 22.20; with 2% addition to matrix material, antimony and trimethyl borate, this value was increased to 30.20% which yielded best results.

Keywords: Flame retardant, PVC cable, boron phosphate, zinc borate, limiting oxygen index (LOI)

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Günlük hayatımızın önemli bir parçası haline gelen kablolar birçok yangında yer almıştır. Yangın sırasında, enerjinin ve sinyallerin belirli bir süre için karşılanması yangına dayanıklı kablolar kullanılmaktadır. Bu kablolar, yangın şartları altında, devre ve iletişim bütünlüğünü sürdürmektedir. Yangına dayanıklı kablolar, kendiliğinden alev almayan, alevin yayılımını engelleyen, duman ve gaz yaymayan inorganik malzemelerden imal edilmektedir. Can güvenliğinin kablo şebekesinin dayanım süresine bağlı olduğu, yaşamsal önemi olan yerler ve acil durum cihazları için kullanılmaktadır.

T.C. Yangından Korunma Yönetmeliği'nce 2002 yılından itibaren birçok alanda yanmaz veya yangına dayanıklı kabloların kullanımı zorunlu hale gelmiştir. Yangından Korunma Yönetmeliği 83. Maddesi 1. fıkrasına göre bir yangın sırasında çalışır durumda kalması gereken;

- a) Yangın kontrol panellerinden, sesli ve ışıklı uyarı cihazlarına, sesli tahliye sistemi, amplifikatör ve hoparlörlerine ve acil durum kontrol cihazlarına giden sinyal ve besleme kablolarının,
- b) İtfaiye ve yangın mücadele ekiplerine haber vermek için kullanılan kabloların bina içerisinde kalan kısımlarının,
- c) Ana yangın kontrol paneli ile tali yangın kontrol panelleri ve tekrarlayıcı panellerin birbirleri arasındaki haberleşme ve besleme kablolarının,

- d) Bütün yangın kontrol panellerine ve tekrarlayıcı panellere enerji sağlayan besleme kablolarının, yangına karşı en az 60 dakika dayanabilecek özellikte olması şarttır [42].

Aynı yönetmeliğin 83. Maddesi 5. Fıkrasına göre;

Sağlık hizmeti amaçlı binalarda, 100'den fazla kişinin bulunduğu konaklama amaçlı binalarda ve kullanıcı sayısı 1000'i geçen toplanma amaçlı binalarda her türlü besleme ve dağıtım kabloları ve kablo muhafazalarında kullanılan malzemelerin halojenden arındırılmış ve yangına maruz kaldığında herhangi bir zehirli gaz üretmeyen özellikte olması gerekmektedir [42].

Geçmişte meydana gelen yangınlarda kabloların yangının genişlemesinde önemli rol oynadığı görülmüştür [9].

Günümüzde kullanılan pek çok polimer içinde PVC, kablo üretiminde yalıtkan malzemesi olarak, diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye'de de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [9].

İnsan hayatı paha biçilemez ve asla telafi edilemez bir değerdir. Bu sebeple onu tehdit eden en ufak riski dahi ortadan kaldırarak ona güvenli bir ortam sağlamak özellikle günümüzde çok önemlidir. Bu bağlamda kablo kullanıcılarına da önemli bir görev düşmektedir; insan sağlığına ve hayatına tehlike oluşturabilecek bir yangın durumunda tehdit oluşturmayan kablolar kullanılmalıdır. Bu kablolar kendisi yanıcı olmadığı gibi yangının ilerlemesine de engel olan kablolar olmalıdır. Özellikle insan yoğunluğunun yüksek olduğu hastane, okul, alışveriş merkezleri gibi tesislerde geleneksel kablolar yerine yeni nesil alev geciktirici kablolar kullanılmalıdır. Böylece geçmişte tüm dünyada ve ülkemizde yaşadığımız tatsız olayların tekrarlanması ve birçok insanın hayatını kaybetmesi engellenmiş olur [9].

Bor bileşikleri içinde ticari olarak en fazla önem taşıyan boratlardır. Yapılan çalışmalar çinko boratın plastikler için iyi bir alev geciktirici olduğunu göstermektedir. Kablo sanayinde alev geciktirici olarak antimon hidroksit ve alüminyum trihidrat yoğun olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar, PVC ve PVC içerikli ürünlerde alev geciktirici olarak antimon, çinko borat, bor fosfat, trifenil fosfat, alüminyum trihidratın iyi birer alev geciktirici olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Üretim şartları incelenen PVC kablo için antimon hidroksit, çinko borat, bor fosfat ve trifenil fosfat ile birlikte yapısal

özellikleri bakımından sepiyolit, trimetil borat ve admontit alev geciktirici olarak kullanılabilir. Alev geciktiriciler farklı metotlarla çalışır ve beraber kullanıldıklarında sinerjik etki gösterebilirler. Yapılan çalışmalarda çinko borat; bor fosfat, trifenil fosfat ve antimon trihidrat ile sinerjik etki göstermektedir [39, 41].

Bor fostat üretimindeki genel eğilim, amonyum fosfat ve borik asitin stokiyometrik oranlarda karıştırılarak mikrodalga yöntemi ile verimli ürün sentezlenmesidir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, çeşitli alev geciktirici katkılı PVC kompozitlerin üretimi yapılarak yanma özelliklerinin karşılaştırılmasıdır. Bu doğrultuda mikrodalga yöntemi ile verimli bir şekilde bor fosfat sentezlemek ve sentezlenen ürün ile üniversitemiz bünyesinde üretilen çinko borat ve admontitin PVC kablo içindeki alev geciktirici etkilerini ticari ürünlerle karşılaştırmak ve sinerjik etkilerini tespit etmek hedeflenmiştir. 64 farklı PVC kablo kompozisyonu oluşturularak LOI testleri ile yanma özellikleri belirlenmiştir. Sinerjik etki değerlendirmesi neticesi ile alev geciktirici özellikleri iyileştirilmiş 16 farklı kompozit kombinasyonu tespit edilmiştir.

Çalışmalar üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada bor fosfat üretimi gerçekleştirilmiştir. Süre ve mikrodalga gücünün dönüşüm verimine olan etkileri incelenmiştir. Optimum reaksiyon koşulları belirlenerek en uygun ürün seçilmiştir. İkinci aşamada bor fosfat, çinko borat, admontit, sepiyolit, trimetil borat, antimon hidroksit, trifenil fosfat ve alüminyum trihidratın, alev geciktirici etkileri tespit edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Alev geciktirici etkinin tespiti için LOI testi yapılmıştır. Üçüncü aşamada bu alev geciktiricilerin sinerjik etkileri tespit edilmiştir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında, bor fosfat üretiminde hammadde olarak amonyum fosfat ve borik asit kullanılarak mikrodalga yöntemi ile tek kademede verimli ürün sentezlenmiştir. 360 W da 10 dakikada, 600 W da 8 dakikada bor fosfat başarı ile sentezlenmiştir. 360 W da 10 dakikada ortalama % 98.18 verimle sentezlenen ürün, 600 W da 8 dakikada ortalama % 98.91 verimle sentezlenmiştir.

Çinko borat, bor fosfat, trifenil fosfat, sepiyolit, trimetil borat ve admontitin PVC kablo için alev geciktirici olarak kullanılabileceği ispatlanmıştır. PVC kablo için katkısız, referans PVC kablonun LOI değeri, % 22.20 iken, % 1 katkılı üründe LOI değeri çinko borat, bor fosfat, trifenil fosfat, sepiyolit, trimetil borat ve admontit için sırası ile % 22.7, 22.5, 22.5, 22.5, 23.2, 23.0 belirlenmiştir.

Antimon hidroksit katkı oranının LOI değerine etki oranı diğer katkı maddeleri ile sağlanamamıştır. PVC kablo için katkısız, referans PVC kablonun LOI değeri, % 22.20 iken % 1 katkılı üründe en iyi LOI değeri % 25.2 ile antimon hidroksit ile görülmüştür. Antimon hidroksite en yakın değer % 23.2 ile trimetil borat ile alınmıştır. % 3 katkılı üründe en iyi LOI değeri % 29 ile antimon hidroksit ile görülmüştür. Antimon hidroksit'a en yakın değer % 24 ile çinko borat ve admontit ile alınmıştır. % 5 katkılı üründe en iyi LOI değeri % 33 ile antimon hidroksit ile görülmüştür. Antimon hidroksite en yakın değer % 24.5 ile çinko borat ile alınmıştır.

PVC kablo için çinko borat, admontit, trimetil borat ve bor fosfatın antimon hidroksit ile bir arada kullanılmasının sinerjik etkileri ispatlanmıştır. % 1 antimon hidroksitin % 1 çinko borat ile kullanımında LOI değeri % 26.5, % 1 admontit ile % 27, % 1 trimetil borat ile % 27.2 olarak belirlenmiştir. % 2 antimon hidroksitin % 2 bor fosfat ile kullanımında LOI değeri % 27.5, % 1 çinko borat ile % 28.5, % 1 admontit ile % 28.7, % 1 trimetil borat ile %29, % 2 admontit ile % 29.2, %2 çinko borat ile % 29.2, % 2 trimetil borat ile % 30.2 olarak belirlenmiştir.

Çinko borat ve admontitin trimetil borat ile bir arada kullanılmasının sinerjik etkileri ispatlanmıştır. % 1 trimetil borat % 1 çinko borat ile kullanımında LOI değeri % 24.5, % 1 admontit ile %25, % 2 çinko borat ile % 25.5 olarak belirlenmiştir. Çinko boratın admontit ile bir arada kullanılmasının sinerjik etkileri ispatlanmıştır. % 1 admontitin % 1 çinko borat ile kullanımında LOI değeri % 25, % 2 çinko borat ile % 25.2 olarak belirlenmiştir. bor fosfatın trifenil fosfat ile bir arada kullanılmasının sinerjik etkisi ispatlanmıştır. % 1 bor fosfatın % 2 trifenil fosfat ile kullanımında LOI değeri % 23.2 olarak belirlenmiştir.

BOR ELEMENTİ, MİNERALLERİ VE BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 g/mol olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Bor elementi ^8B , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}B , ^{13}B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları ^{10}B ve ^{11}B 'dir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla % 19.1-20.3 ve % 79.7-80.9'dur.

2.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor; toprakta, kayalarda ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0.5-9.6 ppm tatlı sularda ise 0.001-1.5 ppm aralığındadır [1]. Çizelge 2.1'de borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor, kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Doğada 250'den fazla bor minerali bulunmaktadır. Bu oluşan bor minerallerinden en önemlileri yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren tinkal, kolemanit ve üleksittir.

Çizelge 2. 1 Borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri [2]

MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	10.81
YOĞUNLUĞU (g/cm ³)	2.35
ERİME NOKTASI (°C)	2076
KAYNAMA NOKTASI (°C)	3927
SERTLİK DERECEİ (Mohs)	9.30
ISI KAPASİTESİ J/mol.K (25°C'de)	11.09
BUHARLAŞMA ISISI (kJ/mol)	489.70

2.2 Bor Cevherinin Tarihçesi

Bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Modern bor endüstrisi, 13. yy' da borun Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. Borun saf elementi ilk kez, 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir [1].

2.3 Dünya'da ve Türkiye'de Bor Minerallerinin Durumu

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve ABD'de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü", Güney Amerika'da yer alan "And Kemer", Türkiye'nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemer" ve Doğu Rusya'dır. Önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yatakları şöyledir;

- Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika
- Sırbistan, Jadar Bor Havzası
- Güney Amerika Bor Yatakları
- Tincalayu, Arjantin

- Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili
- Asya Bor Yatakları
- Çin Liaoning ve Jilin bölgeleri
- Qinghai (Çin) Bor yatakları
- Hindistan, Jammu ve Kaşmir bölgesi
- Rusya Bor Yatakları

Dünyada en büyük bor rezervleri Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç bölgeleri ile ABD’de Kaliforniya’da bulunmaktadır. 1.2 milyar ton olan bor rezervinin % 72.2’si Türkiye’de, % 8.5’i Rusya’da ve % 6.8’i ABD’de bulunmaktadır. Dünyadaki en önemli bor üreticileri; Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Türkiye) ve Rio Tinto (ABD)’dur. Bu iki kuruluş dünya bor üretiminin yaklaşık % 70’ini gerçekleştirmektedir. Türkiye’de rezerv bakımından en fazla kolemanit, üleksit ve tinkal bulunmaktadır (Çizelge 2.2) [3].

Çizelge 2.2 Türkiye bor rezervlerinin dağılımı [3]

MADEN SAHASI	CEVHER	TOPLAM REZERV (BİN TON)	% B ₂ O ₃
BİGADİÇ, BALIKESİR	KOLEMANİT, ÜLEKSİT	623,459.00	29-31
EMET, KÜTAHYA	KOLEMANİT	1,682,562.00	28-30
KESTELEK, BURSA	KOLEMANİT	6,995.00	29
KIRKA ESKİŞEHİR	TİNKAL	750,620.00	26

2.4 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması

Bor mineralleri genel olarak 4 başlık altında gruplandırılabilir. Bunlar;

- Sodyum Boratlar
- Kalsiyum Boratlar
- Sodyum/Kalsiyum Boratlar
- Magnezyum Boratlar.

2.4.1 Sodyum Boratlar

- **Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$):** Trigonal kristal yapıya sahip olan tinkalkonitin (Şekil 2.1a) özgül ağırlığı 1.88 g/cm^3 , Mohs sertliği ise 2'dir. Beyaz toz görünümüne sahiptir. Özellikle Kalifornia, Nevada ve Eskişehir'de bulunur [4].
- **Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$):** Monoklinik kristal yapıya sahip olan boraks mineralinin yoğunluğu 1.73 g/cm^3 , Mohs sertliği 2–2.5'tir. Toz halindeki boraks (Şekil 2.1b) beyaz renktedir ve saydam kristaller içerir. Doğada en bol bulunan ve ticari önemi büyük bor cevheridir. Su ile bağ oluşturma ve ayrışma yeteneği yüksek olan boraks minerali, tinkalkonit mineraline kolayca dönüştürülebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarında üretilmektedir [5].
- **Kernit (Razorit, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):** Monoklinik kristal yapıya sahip olan kernit (Şekil 2.1c) mineralinin yoğunluğu 1.95 g/cm^3 , Mohs sertliği 3'tür. Bor içeriği % 50'nin üzerindedir. Renksiz, saydam ve iğne biçimli kristallerden oluşan yapıya sahiptir [5, 6].



Şekil 2. 1 Sodyum boratlar; a) Tinkalkonit, b) Boraks, c) Kernit [7]

2.4.2 Kalsiyum Boratlar

- **Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$):** Monoklinik kristal yapıya sahiptir (Şekil 2.2a). Özgül ağırlığı 2.42 g/cm^3 , Mohs sertliği 4-4.5'tir. B_2O_3 içeriği % 50'dir. Yüksek sıcaklıktaki klorlu asitte eriyerek borik asiti oluşturur. Ülkemizde en fazla bulunan bor mineralidir [5].

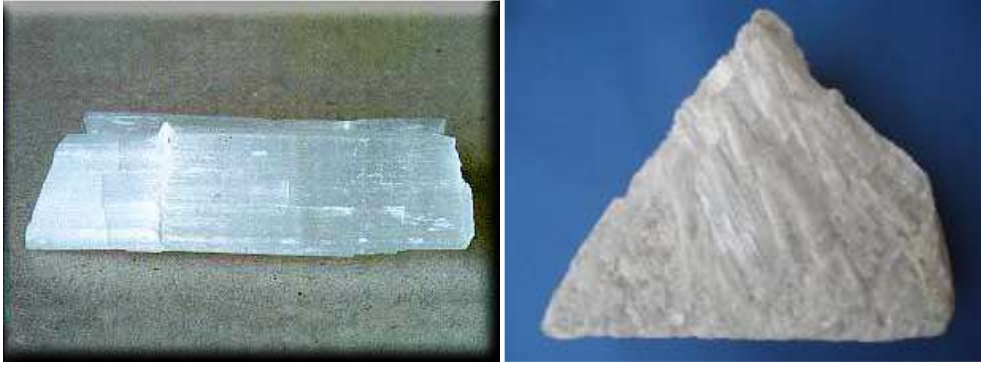
- **Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):** Triklitik kristal yapıya sahip olan mineralin yoğunluğu 2.42 g/cm^3 , Mohs sertliği 3–3.5'tir. B_2O_3 içeriği % 49.84'tür. Asit çözeltilerinde çözünürken suda çözünürlüğü düşüktür. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında bulunan pandermit (Şekil 2.2b), beyaz renklidir ve kireç görünümündedir [5].
- **İnyoit ($\text{Ca}(\text{H}_4\text{B}_3\text{O}_7)(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):** Monoklinik kristal yapısına sahiptir. Yataklarda iri agregalar biçimde bulunan inyoit camsı parlak yapıdadır (Şekil 2.2c) [5].



Şekil 2. 2 Kalsiyum boratlar; a) Kolemanit, b) Pandermit, c) İnyoit [7]

2.4.3 Kalsiyum – Sodyum Boratlar

- **Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$):** Doğada masif, karnabahar, lifsi ve sütun şeklinde bulunabilen üleksit (Şekil 2.3a); Türkiye’de Kırka, Bigadiç ve Emet’te, dünyada ise Arjantin’de bulunmaktadır. Beyaz, gri renk tonlarında ve ipek parlaklığında olabilir. Kolemanit, hidroborasit ve probertitle birlikte bulunur. B_2O_3 içeriği % 42.5'tir [5].
- **Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$):** Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. B_2O_3 içeriği % 49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksitin (Şekil 2.3b) yanında ikincil mineral olarak gözlenir [5].



Şekil 2. 3 Kalsiyum-sodyum boratlar; a) Üleksit, b) Pandermit [7]

2.4.4 Magnezyum Boratlar

- **Paternoyit ($\text{MgB}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):** İtalya'da Monte Sambuco tuz yataklarında Blödit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tabakaları arasında ufak yumrular halinde bulunan bu bor mineralinin ticari önemi yoktur. Beyaz renkte ve saydamdır [5, 8].
- **İnderit ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$):** Kristal sistemi triklinikdir. Yumru agregatlar halinde bulunur. Mohs sertliği 3, yoğunluğu 1.86 g/cm^3 'tür. Camsı parlaklık gösterir. Kristalleri renksiz ve saydamdır. Agregatları beyazdır [5, 8].
- **Kurnakovit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$):** Toplu kristaller olarak bulunur. Monoklinik kristal yapıdadır. Mohs sertliği 3, yoğunluğu 1.85 g/cm^3 'tür. Beyaz renktedir ve camsı parlaklık gösterir (Şekil 2.4a). Suda erimez, sıcak asitlerde erir. Kazakistan'da boraks yataklarında bulunur [5, 8].
- **Pinnoit ($\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$):** Kristal sistemi tetragonaldır. Mohs sertliği 3.5, yoğunluğu $2.27 - 2.29 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Camsı parlaklık gösterir. Yeşilimsi veya kükürt sarısı renktedir. Saksonya'da Stassfurt tuz yataklarında üst "kainit" ($\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tabakaları arasında, doğal borasit ile birlikte bulunur. Ayrıca Almanya'da Anhalt ve Aschersleben'de bulunduğu bildirilmektedir. Bol miktarda bulunmadığından önemli bir endüstriyel değeri yoktur [5, 8].
- **Admontit ($\text{Mg}(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):** Monoklinik kristal yapısına sahiptir ancak kristal gelişimi zayıftır. Renksiz, saydam ve camsı bir yapıya sahiptir. Alçı yataklarında bulunur [8].

- **Mkalisterit ($\text{Mg}_2(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6)2.9\text{H}_2\text{O}$):** Trigonal kristal yapısına sahiptir. Renksiz veya beyaz (Şekil 2.4b) görünümündedir. Bazalt damarlar halinde bulunur [8].



Şekil 2. 4 Magnezyum boratlar; a) Kurnakovit, b) Mkalisterit [9]

YANGINA DAYANIKLI KABLOLAR

Enerji taşıma, haberleşme ve veri iletimi gibi farklı amaçla kullanılan kablolar binayı sinir ağı gibi sarar. Her cihaza en az bir kablo gider. Modern iletişim araçlarının kullanımı hızla artarken, kablo tesisatlarının alt yapısı; ses, veri, video, kablo TV ve video konferans gibi bina iletişim sistemleri ve diğer güvenlik uygulamalarını destekleyecek şekilde tasarlanmaktadır. Günümüzde, bilişim sistemlerinin gelişimi ile veri kablolarının; cihaz sayısındaki artış nedeniyle enerji kablolarının kullanımı artmaktadır. Binanın her tarafını bir ağ gibi saran bu kablolar, aynı zamanda yangının ilerlemesi içinde uygun ortam oluşturmaktadır.

Zaman içinde büyük yangınlarda meydana gelen olumsuzluklar, 90'lı yılların başında dikkatleri yapılarında termoplastik veya elastomer polimerler gibi sentetik malzemeler bulunan kabloların yangınlarda yanma sırasında ilave zararlar vermemesi üzerine yoğunlaştırmıştır. Yerleşim birimlerinde genellikle enerjinin dağıtımının başladığı bodrum katlarında, kablo kanallarında, kablo bacalarında yoğun olarak yan yana döşenmiş PVC yalıtkanlı kabloların alev içinde yanırları ile oluşan toksit gazların ve yoğun dumanın, söndürme ve kurtarma çalışmalarını zorlaştırmasını ve benzeri olumsuzlukları önlemek için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Çok özellik arz etmeyen elektrik tesislerinde halen PVC'den üretilmiş klasik kablolar eskiden olduğu gibi yaygın olarak kullanılmaktadır [9].

Geçmişte meydana gelen yangınlarda kabloların yangının genişlemesinde önemli rol oynadığı görülmüştür. Kablo galerilerinde meydana gelen yangınlarda can kaybı oluşmuştur (Çizelge 3.1) [9].

Çizelge 3. 1 Genişlemesine kabloların sebep olduğu bazı yangınlar [9]

GENİŞLEMESİNE KABLOLARIN SEBEP OLDUĞU BAZI YANGINLAR	
DUSSELDORF AIRPORT, ALMANYA	NİSAN 1996
ROCKEFELLER CENTER, ABD	OCAK 1996
GARLY BUILDING, HONG KONG	KASIM 1996
BANGKOK PRESIDENT TOWER, TAYLAND	ŞUBAT 1997
CREDIT LYONNAIS BANK, FRANSA	MAYIS 1997
HEATHROW AIRPORT, İNGİLTERE	ARALIK 1997
MONTBLANC TUNNEL, FRANSA-İSVİÇRE	MART 1999

Ülkemizde yaşanan depremlerden sonraki yangınların büyük bir bölümü kablolardan çıkmaktadır. Deprem sonrası ilk 15 dakika çok kritiktir. Bu süre içerisinde dumandan boğulmalar çok fazla olmakta ve dumanın büyük bir bölümü kablodan gelmektedir. Bu riski azaltmanın en doğru yolu elektrik tesisatlarında yangına karşı güvenli kablolar kullanmaktır. Kablolar yangının başlangıcı ve yayılmasında potansiyel tehlike olmakla beraber gelişen teknolojiyle birlikte kablo yalıtımı ve kablo kılıf malzemelerindeki gelişmeler nedeniyle kablolar aracılığıyla yangının genişlemesi azalmıştır. Kabloların yangına karşı korunması ayrı bir konudur.

Yangın esnasında aleve dayanıklı FR (flame retardent), açığa çıkan gazların korozyon etkileri yaratmadığı NC (noncorosiv), aleve dayanıklı korozyon olmayan FRNC (flame retardent non corosiv) özellikli, düşük duman yoğunluklu LS (low smoke), sıfır halojenli OH, halojenden arındırılmış HF (halogene free) ve sıfır halojenli düşük duman yoğunluklu LSOH (low smoke zero halogene) yalıtkanlı kablolar geliştirilmiştir. Yangın güvenliği açısından kablolardan beklenen özellikler aşağıdaki gibidir:

- Yandığında asidik, toksit veya korozyon gaz üretimi düşük olmalı ki; ölümlere, zehirlenmelere ve ekipmanların zarar görmesine neden olmamalıdır.
- Alev geciktirici olmalı ki; yangın kaynağı yer değiştirdiğinde kendi kendine en kısa sürede sönmeli ve yeni bölgelere yayılmamalıdır.

- Minimum duman emisyonu olmalı ki; yanmada oluşan duman ve is, acil aydınlatma ve acil çıkış yön levhalarını örterek ve görüş mesafesini azaltarak kaçışa engel olmamalıdır. Ayrıca, itfaiyecilerin kurtarma, boşaltma ve söndürme faaliyetleri için yeterli görüş kabiliyetlerinin oluşmasına olanak vermelidir [9].

Günümüzde kullanılan çeşitli polimerlerden kablo üretiminde yalıtkan malzemesi olarak PVC, diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

İnsan hayatı paha biçilemez ve asla telafi edilemez bir değerdir. Bu sebeple onu tehdit eden en ufak riski dahi ortadan kaldırarak ona güvenli bir ortam sağlamak özellikle günümüzde çok önemlidir. Bu bağlamda kablo kullanıcılarına da önemli bir görev düşmektedir; insan sağlığını ve hayatını oluşabilecek bir yangın durumunda tehdit etmeyen kablolar kullanılmalıdır. Bu kablolar kendisi yanıcı olmadığı gibi yangının ilerlemesine de engel olan kablolar olmalıdır. Özellikle insan yoğunluğunun yüksek olduğu hastane, okul, alışveriş merkezleri gibi tesislerde geleneksel kablolar yerine yeni nesil alev geciktirici kablolar kullanılmalıdır. Böylece geçmişte tüm dünyada ve ülkemizde yaşadığımız tatsız olayların tekrarlanması ve birçok insanın hayatını kaybetmesi engellenmiş olur [9].

3.1 Yangına Dayanıklı Kabloların Özellikleri

Yangın sırasında, enerjinin ve sinyallerin belirli bir süre için karşılanması yangına dayanıklı kablolar kullanılır. Bu kablolar, yangın şartları altında, devre ve iletişim bütünlüğünü sürdürür. Yangına dayanıklı kablolar, duman ve gaz yaymayan inorganik malzemelerden imal edilir. Can güvenliğinin kablo şebekesinin dayanım süresine bağlı olduğu, yaşamsal önemi olan yerler ve acil durum cihazları için kullanılırlar. Yönetmeliklere göre, acil durum cihazlarının enerji beslemesinin yangın durumunda kesilmemesi için; kontrol modülü, kullanılan yangın algılama kabloları, acil anons sistemi kabloları, flaşör ve siren kabloları, yangın pompalarını besleyen kablolar, duman egzoz fanı kabloları, basınçlandırma fanı kabloları, acil durum asansörü kabloları yangına en az 60 dakika dayanıklı olmalıdır.

Yangına dayanıklı kabloların kullanılan yalıtımda farklılık gösteren üç temel yangın emniyet kablo tasarımı mevcuttur:

- a) Mineral yalıtım
- b) Mikalı yalıtım
- c) İnorganik polimerik yalıtım.

Mineral yalıtımlı kablolarda; bakır iç kısım, bakır bir kılıf içinde yer alan kompakt magnezyum oksit ile çerçevelenmektedir. Kompakt magnezyum oksit yanmaz, duman çıkarmaz ve 2800 °C'ye kadar sabit kalır. Büyük ölçüde atıl olduğu ve mekanik açıdan da stabil olduğu için, ne yalıtkan ne de mekanik özelliklerinde neredeyse hiçbir değişiklik yoktur. Dolayısıyla mineral yalıtımlı kablolar; yangın, su ve hatta kablo üzerinde doğrudan darbelerden etkilenmezler. Bu tür kablolar, bir veya yedi adede kadar iç kısımdan oluşturulabilir ve büyüklükleri 1.0 mm²'den 240 mm²'ye kadar olabilir. Magnezyum oksit, montaj, sonlandırma ve ekleme işlemlerini büyük ölçüde basitleştirmek üzere rutubete dirençli hale de getirebilir.

Mikalı kablolarda yalıtım, standart bir organik polimerik yalıtım ile sağlanmaktadır. Yangın yalıtımı; iletkeni, mekanik koruma sağlamak amacı ile kılıflanmış sabit bir cam ve mika karışımı malzeme ile sarmak suretiyle sağlanır. Bir yangın esnasında, polimerik kaplama tahrip olur ve mika cam kılıf hale gelir; ortaya çıkan ince ancak kırılğan, su geçirmez, elektrik yalıtım sağlayan kaplamadır. İç kısım, elektromanyetik tecriti temin edecek şekilde, ince madeni bir tabaka içinde yer almaktadır. Bu kablolar, bir ile ondokuz iç kısım ihtiva etmekte olup, büyüklükleri 1 mm² ile 400 mm² arasında değişmektedir.

Silikon esaslı kablolar, organik yalıtımlı kablolarla benzerdir. Standart organik polimerler, bozularak yalıtım sağlamayan karbon esaslı bir kalıntı bırakırlar; fakat silikon esaslı yalıtım çözüldüğünde, gevrek, silikon oksit bazlı bir kalıntı bırakır. Bu son derece kırılğan kömür kurduğunda, bakır iç kısımlar arasında yeterli yalıtım sağlar. Suyu emdiği için rutubete karşı korunması gereklidir, aksi takdirde elektrik arızaları meydana gelebilir. Su tecridi, iç kısımları bir yangın simülasyonu esnasında etkilenmeyecek ince madeni bir şerit ile kaplamak sureti ile sağlanmaktadır. Mikalı yapıda olduğu gibi ayrıca elektromanyetik tecrit de sağlamaktadır [44].

3.2 Yangına Dayanıklı Kablo Sınıflandırması

Yangına dayanıklı kablolarla ilgili, birçok Avrupa Standardı ve her ülkeye özgü spesifik standartlar vardır. Bunlar; yangın sıcaklığı, mekanik darbenin şiddeti ve noktası ile su uygulaması açısından farklılıklar göstermektedir. Avrupa'da mineral yalıtımlı kablolar, EN 60702'ye göre test edilmektedir. Buna göre sadece 950°C sıcaklıkta üç saat süren bir yangın söz konusudur; ancak Kuzey Amerika Standardı olan UL 2196 kapsamında 1000°C sıcaklıkta bir fırının içine montajı gereklidir ve bu sıcaklığa ulaşılmasıyla duvar ve üzerine takılı olan kabloya bir itfaiye hortumu tarafından su sıkılır.

İngiltere'de kabloların BS 7629'a ve BS 6387'ye göre test edilmesi kapsamında, değişik numuneler; üç saat süre ile 950°C'de su püskürtülmekte, aynı zamanda kablonun mekanik sağlamlığı test edilmektedir. Avrupa Birliği test standardı olan EN 50200 kapsamında, bir su testi bulunmamaktadır. Yangına maruz kaldıktan sonra kablonun mekanik sağlamlığı ile ilgili herhangi bir değerlendirme yapılmamaktadır. Küçük kablolar, her türlü polimerik yalıtımın 250°C üzerindeki tüm sıcaklıklarda, testin ilk birkaç dakikasında bozulurlar ve mekanik bozulma gerçekleşmediği sürece bu yeni halde kalırlar. Sonuçta elde edilen yalıtım higroskopik ise püskürtülen suyun miktarından veya püskürtme süresinden bağımsız olarak, su geçirmez bariyer bozulana kadar, yalıtım başarılı olarak sağlanır. Dolayısıyla su testinin spesifik ayrıntıları, su tecrit bariyerine ihtiyaç olup olmadığını ve ihtiyaç varsa mekanik sağlamlığını değerlendirme amacını taşımaktadır [9].

3.3 Avrupa Birliği Kablo Sınıflandırması

Avrupa Birliği Konseyi direktifi olan yapı malzemeleri ile ilgili 89/106/EEC direktifte elektrik tesisatlarının yangın başlatmamaları, yangına katkıda bulunmamaları istenmektedir. Elektrik kabloları için yangından koruma sistemlerindeki amaç, ana güç kaynağından emniyet tesisatlarına güvenilir bir güç kaynağının sağlanmasıdır. Bu nedenle, elektrik devreleri yangından korunur veya kendine has yangın direncine sahip olan elektrik devreleri kullanılır. Yapı Malzemelerinin Yangına Tepki Sınıflandırmasına ilişkin 89/106/EEC sayılı Konsey Direktifini uygulayan 2000/147/EC sayılı kararını değiştiren Avrupa Toplulukları Komisyonu, yapı malzemelerinin yangına tepkileri için bir

sınıflandırma sistemi oluşturmuş ve kablolar için Çizelge 3.2’de verilen sınıflandırmayı yapmıştır.

Çizelge 3.2 Elektrik kabloları için yangına tepki performans sınıfları [9]

ELEKTRİK KABLOLARI İÇİN YANGINA TEPKİ PERFORMANSI SINIFLARI			
SINIF	TEST METODU/ METOTLARI	SINIFLANDIRMA KRİTERİ	EKSİNIFLANDIRMA
A	EN ISO 1716	$PCS \leq 2.0 \text{ MJ/kg}^{(1)}$	
B1	FIPEC 20 Scen 2 ⁽⁵⁾	$FS \leq 1.75 \text{ m}$ ve $THR1200s \leq 10 \text{ MJ}$ ve $Peak \text{ HRR} \leq 20 \text{ kW}$ ve $FIGRA \leq 120 \text{ Ws-1}$	Duman oluşumu ^(2, 6) ve yanma damlamaları/ tanecikleri ⁽³⁾ ve Asidite ⁽⁴⁾
	EN 50265-2-1	$H \leq 425 \text{ mm}$	
B2	FIPEC 20 Scen 1 ⁽⁵⁾ ve	$FS \leq 1.5 \text{ m}$; ve $THR1200s \leq 15 \text{ MJ}$; ve $Peak \text{ HRR} \leq 30 \text{ kW}$; ve $FIGRA \leq 150 \text{ Ws-1}$	Duman oluşumu ^(2, 7) ve yanma damlamaları/ tanecikleri ⁽³⁾ ve Asidite ⁽⁴⁾
	EN 50265-2-1	$H \leq 425 \text{ mm}$	
C	FIPEC 20 Scen 1 ⁽⁵⁾ ve	$FS \leq 2.0 \text{ m}$; ve $THR1200s \leq 30 \text{ MJ}$; ve $Peak \text{ HRR} \leq 60 \text{ kW}$; ve $FIGRA \leq 300 \text{ Ws-1}$	Duman oluşumu ^(2, 7) ve yanma damlamaları/ tanecikleri ⁽³⁾ ve Asidite ⁽⁴⁾
	EN 50265-2-1	$H \leq 425 \text{ mm}$	
D	FIPEC 20 Scen 1 ⁽⁵⁾ ve	$THR1200s \leq 70 \text{ MJ}$; ve $Peak \text{ HRR} \leq 400 \text{ kW}$; ve $FIGRA \leq 1300 \text{ Ws-1}$	Duman oluşumu ^(2, 7) ve yanma damlamaları/ tanecikleri ⁽³⁾ ve Asidite ⁽⁴⁾
	EN 50265-2-1	$H \leq 425 \text{ mm}$	
E	EN 50265-2-1	$H \leq 425 \text{ mm}$	
F	Belirlenen bir performans değeri yoktur		

Çizelge 3.2 Elektrik kabloları için yangına tepki performans sınıfları [9] (devamı)

HRR sm 30, kW	Isı Açığa Çıkma Oranı, ortalama 30 s kaymaktadır.
SPR sm 60, m ² /s	Duman Oluşum Oranı ortalama 60 s kaymaktadır.
Peak HRR, kW	Test başlangıç ve bitiş arasındaki azami HRR sm 30.
Peak SPR, m ² /s	Test başlangıç ve bitiş arasındaki azami SPR sm 60.
THR 1200, MJ	Test başlangıçından test sonuna kadar toplam açığa çıkan ısı (HRR sm 30).
TSP 1200, m ²	Test başlangıçından test sonuna kadar toplam duman oluşumu (HRR sm 60).
FIGRA, W/s	HRRsm30 ve zaman arasındaki katsayının en yüksek değeri olarak tanımlanan Yangın Büyüme Oran Endeksi, eşik değerleri HRR sm 30=3 kW ve THR=0.4 MJ
SMOGRA, cm ² /s ²	SPR sm 60 ve zaman arasındaki katsayının 10000 ile çarpılmış halinin en yüksek değeri olarak tanımlanan Duman Artış Oran Endeksi. Eşik değerleri SPR sm 60 0.1 m ² /s ve TSP=6 m ² .
PCS	Brüt kalori değer potansiyeli
FS	Alev yayılması (hasarlı uzunluk)
H	Alev yayılması
FIPEC	Elektrik kablolarının yangın performansları
(1) Madeni malzemeler ve malzemenin dış bileşenleri (örneğin kılıf) hariç olmak üzere, tüm malzeme için. (2) s1 = TSP 1200 ≤ 50 m² ve Peak SPR ≤ 0.25 m²/s s1a = s1 ve EN 50268-2'ye göre iletim ≥ % 80 s1b = s1 ve EN 50268-2'ye göre iletim ≥ % 60, <% 80 s2=TSP 1200 ≤ 400 m² ve Peak SPR ≤ 1.5 m²/s (3) FIPEC 20, 1 ve 2 için: d0; 1200 s içinde herhangi bir yanma damlamaları/tanecikleri yoktur; d1; 1200 s içinde 10 s'den uzun süren herhangi bir yanma damlamaları/tanecikleri yoktur. (4) EN 50267-2-3: a1=iletkenlik < 2.5 µS/mm ve pH> 4.3; a2=iletkenlik < 10 µS/mm ve pH> 4.3;. (5) Odaya hava akışı 8000 ± 800 l/dak. olarak tespit edilecektir. (6) Sınıf B1 ca kabloları için belirtilen duman sınıfı, FIPEC 20 Scen 2 testinden kaynaklanmalıdır. (7) Sınıf B2 ca, Cca, Dca kabloları için belirtilen duman sınıfı, FIPEC 20 Scen 1 testinden kaynaklanmalıdır.	

Kabloların, madeni kısımları ve malzemenin dış bileşenleri (örneğin kılıf) hariç olmak üzere, tüm malzeme için birim kalori potansiyeli (PCS) değeri EN ISO 1716 Standardına göre test edilmekte ve şayet 2 MJ/kg değerinden daha küçükse A daha önce damlacık oluşturmuşsa d2 sınıfı olarak işaretlenmektedir. Kabloların duman üretme miktarı s1 ve

s2 ile belirtilmektedir. Test başlangıcından test sonuna kadar toplam duman oluşumu TPS 1200 değeri 50 m²'den küçük ise s1, 400 m²'den küçük ise s2 olarak sınıflandırılmaktadır. Diğer taraftan kabloların yangına dayanım süresine standart sıcaklık/zaman eğrisine göre dayanım sürelerini, EN 13501-3 standardı, elektrik, fiberoptik kabloları ve aksesuarları için sınıflandırmayı P15, P30, P60 ve P90 olarak verilmektedir. Küçük çaplı güç veya sinyal kabloları ya da sistemleri (<20 mm çap ve iletken keşit alanı ≤2.5mm² olanlar) için ise sınıflandırmayı PH15, PH30, PH60 ve PH90 şeklinde yapmaktadır. Bu şekilde sınıflandırmalar uygulamada tam olarak oturmamasına rağmen yakın gelecekte kablo sınıflandırmasının bu şekilde yapılacağı kuşkusuzdur. Bu sınıflandırma Avrupa Birliği ülkelerinde yerleştikçe bizim ülkemizde de kullanılmaya başlanacaktır [9].

3.4 Yangına Dayanıklı Kabloların İçeriği ve Üretimi

Yerine getirecekleri işlevlere göre çeşitli yapılarda olsalar da kablolar benzer elemanlardan oluşmuştur. Bunlar akım taşıyan “iletken”, iletkeni potansiyel farkına karşı koruyan “yalıtkan”, iletkenin üzerinden akım geçerken oluşan elektrik alanını sınırlandıran, kısmi deşarj, yük ve hat akımlarını taşıyan “ekran” ve metal veya metal olmayan “kılıf” tır [44].

Genelde iletken olarak başlangıçtan itibaren bakır esas olmuştur. Bazı ülkelerde sadece şehir şebekelerinde alüminyum da tercih edildiği bilinmektedir. Geçen zaman içinde teknik ve bilhassa ekonomik üstünlükleri ile bu iki metal, iletken olarak enerji kablolarının yapısında yerini korumuştur [44].

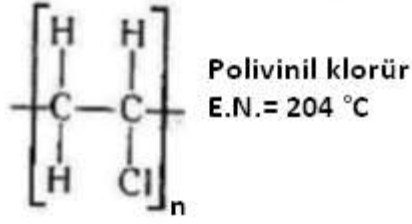
Günümüze kadar enerji kabloları yapısında en büyük değişiklikler ve gelişmeler yalıtkan malzemelerinde sağlanmıştır. 19. yüzyılın sonlarında başlayan 20. yüzyıla geçiş süresinde işlevine uygun olarak geliştirilen enerji kablolarında ilk önce sırası ile kağıt yalıtkanlı, yağ emdirilerek emprenye edilmiş kağıt ve jüt yalıtkanlı, müşterek kurşun kılıflı, kuşaklı-gürtel kablolar, metalize edilmiş kağıt ile damarları ayrı ayrı ekranlanmış, kurşun kılıflı Höchstadter kablolar ve her damarı ayrı ayrı kurşunla kılıflanmış kablolar 2. Dünya Savaşına kadar ağırlıklı olarak kullanılmışlardır. Bu yapının mükemmelliği yağ emdirilerek emprenye edilmiş kâğıt yalıtkanlı kabloların bir asır üretilip kullanılabilmesine imkan

vermiştir. Günümüzde çok sınırlı olarak üretilen bu kabloların birçok tesiste orta gerilim kablosu olarak hala işletmede olduğu bilinmektedir [44].

2. Dünya Harbinden sonraki teknolojik ilerlemeler çeşitli ihtiyaçlara göre üstün termik, mekanik ve elektriksel özelliklerde sentetik yalıtkanların geliştirilmesine imkan vermiştir. Böylece 20. yüzyılın ikinci yarısına girerken sentetik malzemelerin kablo teknolojisine ve yapısına girişi gözlenmiştir. PVC, alçak gerilim kablolarında olmak üzere damar yalıtkanı ve kılıf malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1944 yılında ilk 6 kV ve 1955 yılında ilk 20 kV PVC yalıtkanlı kabloların imal edilerek kullanıldığı bilinmektedir [44].

3.4.1 Polivinilklorür (PVC)

En yaygın kullanılan ikinci termo plastik malzemedir. PVC'nin yaygın kullanılmasının nedeni kimyasal direnci ve katkı malzemeleriyle karıştırılarak farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde bileşiklerin yapılabilmesidir. PVC'nin ana zinciri üzerindeki her iki karbon atomundan birine takılan klor atomları, amorf ve kristalleşmeyen bir polimer malzeme meydana getirir. PVC polimer zincirleri arasındaki yüksek çekim kuvvetlerinin başlıca nedeni, klor atomlarının çift kutup momentleridir. Fakat klor atomları büyük oldukları ve negatif yükle yüklü oldukları için bir üç boyutlu engelleme ve elektrostatik itme yaratırlar ve bu nedenle polimer zincirlerinin eğilebilirliği azalır. Bu molekül hareketsizliğinden dolayı türdeş polimerlerin işlenmesinde zorluk oluşacağından, PVC işlenmesini kolaylaştıran katkılar eklenmeden son ürün haline pek şekillendirilemez. PVC türdeş polimeri nispeten yüksek dayanıma (51.75-62.1 MPa) sahiptir ve gevrek bir malzemelerdir. PVC orta değerde ısı dayanıma (57-82 °C), iyi elektriksel özelliklere ve çözücülere karşı yüksek çözücü direnci vardır. PVC'deki yüksek klor miktarı alevlenmeye ve kimyasal maddelere direnç sağlar çünkü halojen içeren plastikler yangına karşı dayanıklılık özelliği kazanırlar. Şekillendirmek amacıyla PVC'ye genellikle katılan bileşikler plastikleştiriciler, ısı kararlaştırıcılar, yağlayıcılar, dolgu malzemeleri ve renklendiricilerdir [10].



Şekil 3. 1 PVC [10]

PVC veya Polivinil klorid en fazla kullanılan amorf plastiklerin başında gelir. PVC'nin sert ve esnek olarak iki çeşit kullanım alanı vardır. Sert PVC daha çok boru, pencere profili, duvar kaplamaları v.b. alanlarında kullanılır. Bunlar şartlarına dayanıklı, mukavemeti yüksek, sert ve kendi kendine yanmamazlık özelliklerine sahiptirler.

Yumuşak veya esnek PVC türleri ise daha çok kablo sanayi, yer döşemeleri, oyuncak ve eldiven yapımında kullanılmaktadır. Özellikle düşük ısı stabilitesine sahip olan PVC ısıtıldığı zaman metal yüzeylere yapışma özelliği çok yüksektir. PVC hava şartlarına olan yüksek dayanıklılığı, kolay işlenebilmesi, metal yüzeye yapışma özelliğinin olması ve iyi elektriksel özelliklerinin bulunması nedeni ile kablo imalatında geniş yer almıştır.

PVC direkt olarak ısıya maruz kaldığında hidrojen klorür (HCl) açığa çıkar ve PVC renginde sararmalar meydana gelir. Bozunma derecesine bağlı olarak PVC renginde sırası ile sararma, kızıllaşma, kahverengi ve siyah renkler görülür. Bununla birlikte ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişimler meydana gelir. Proses sırasında meydana çıkan atık gazlar ve nem vakum ile ortamdan uzaklaştırılarak bertaraf edilir. PVC üretim proseslerinde ürün tipine bağlı olarak bazı yardımcı katkı maddeleri girilmesi zorunludur [10].

3.4.2 PVC Kablo Katkı Maddeleri

Genel olarak bir PVC formülasyonu aşağıdaki gibidir.

PVC FORMÜLASYONU

1. PVC rafinesi (Vinil Klorür)
2. Plastifiyanlar
3. Stabilizatörler

4. Kaydırıcılar
5. Dolgu Maddeleri
6. Mukavemet Artırıcılar
7. Proses Yardımcıları
8. Pigmentler [10]

Çalışmalarda 2M Kablo'dan tedarik edilen Didp yağı, kalsit, stabilizan, titandioksit, stearin, epoksida soya yağı, antistatik ajan, antioksidan, siyah ve mavi pigment boya kullanılmıştır. Bu katkı maddelerinin görevleri şu şekilde belirtilebilir;

- Didp yağı, plastikleştirici olarak kullanılmaktadır.
- Kalsit, kıvam verici olarak kullanılmaktadır.
- Titandioksit, renk düzenleyici olarak kullanılmaktadır.
- Antioksidan, bakır telin oksitlenmesini engellemek amacıyla kullanılır.
- Epoksida soya yağı, plastiğin parlak görünmesi amacıyla kullanılır.
- Antistatik ajan (Finastat-9500) statik elektriğin engellenmesi amacıyla kullanılır.
- Stabilizan, ürünün sürtünme ve darbe dayanımını arttırmak için kullanılır.
- Stearin, ürünün kayganlığını ve parlaklığını arttırmak için kullanılır.

3.4.3 Alev Geciktirici Katkı Maddeleri

Herhangi bir kabloya alev uygulandığında bunun belli bir süre sonunda yanmaya başlaması gayet doğaldır. Ancak alev kaynağı kablodan uzaklaştırıldığında kablo sönmelidir. Bir binada kattan kata dolaşan ve birbiri ile bağlantısı olan eleman kablodur. Eğer kablonun alev geciktirme özelliği iyi değilse katlar arasında yangının ilerlemesini sağlayacak olan da kablodur. Bu şekilde yangın tüm binaya kısa sürede yayılabilir. Alev geciktirme özelliği iyi olan bir kablo ise yangının başladığı yerde sıkışmasını sağlar ve alevi diğer katlara taşımaz [43].

3.5 Alev geciktirici etki (LOI testi)

1966 yazında Uzay Kapsülü içinde bulunan 3 ABD astronotu Satürn Roketinin test çalışmaları sırasında yanarak ölmüşlerdir. Uzay Kapsülü test sırasında hava yerine saf oksijen ile doldurulmuştur. Elektrikli bir alette aniden oluşan kıvılcım, kabloların izolasyonu için kullanılan plastiğin alev almasına ve çok hızlı bir şekilde yangının kapsül içine yayılmasına (flash fire) neden olmuş ve astronotlar kurtarılamadan yanarak ölmüşlerdir.

Bu olaydan sonra hem NASA hem de Avrupa Uzay Araştırma Laboratuvarı tüm uzay araçlarında izolasyon veya kılıf olarak kullanılan tüm malzemelerin LOI değerlerini ölçen testi (ASTM D2863) geliştirmiştir. Testin ana amacı, ortamda beklenen oksijen konsantrasyonundan % 10 daha fazla oksijen bulunan ortamda dahi yanması mümkün olmayan malzemeleri ayırt etmek ve bu malzemeleri gerekirse uzay kapsülü içinde kullanmaktır.

LOI test metodu malzemelerin alevlenebilirliği ve yanma karakteristiklerini görme açısından en iyi test metotlarından birisidir. Birçok organik malzemenin LOI değeri 14 ile 30 arasında değişmektedir. Kablolarda kullanılan plastik malzemelerin LOI değerleri 18 ile 35 arasında değişmektedir. Şekil 3.2’de LOI cihazı görülmektedir.

Oksijen ve azot gazları karışımı cam kolunun alt kısmından gönderilir. Oksijenin arzu edilen volumetrik gaz akış miktarı sistemin ekranından okunabilecek şekilde oksijen ve azot gazlarının miktarları arttırılarak veya azaltılarak ayarlanabilmektedir.

Numuneler boyu 0.5 cm, eni 1 cm, uzunluğu 12 cm’lik ölçülerde hazırlanarak cam kolunun merkezinde bulunan kısıpaca dikey olarak yerleştirilir. 4 cm boyundaki alev, numune üst kısmından uygulanır. Yanma sırasında açığa çıkan gaz ve buhar çeker ocak ile uzaklaştırılır.

Numune 3 sn boyunca aleve maruz bırakıldıktan sonra alev uzaklaştırılır. Bu işlem yanma olmaz ise 5 sn aralıklarla 3 kez tekrarlanır. Oksijen indeksi değeri arttırılarak tekrar test yapılır. Numunenin 3 dakika boyunca yanmaya devam edebildi hacimce oksijen/azot oranı “sınırlayıcı oksijen indeksi” veya “LOI” değerini verir.

Oksijenin havadaki standart volumetrik konsantrasyonu yaklaşık % 21 olduğu için, oksijen indeksi değeri % 21'den büyük malzemeler ilke olarak kendiliğinden sönen(self-extinguishing) ve oksijen indeksi değeri % 21'den küçük malzemeler ise havada yanabilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Yüksek oksijen indeksi değeri, malzemenin yanmaya karşı dayanıklılığının göstergesidir.



Şekil 3. 2 LOI test cihazı

“V” hacmi simgelemek üzere LOI değeri eşitlik 3.1’de gösterildiği gibi hesaplanır.

$$LOI = (100 * V_{O_2}) / (V_{O_2} + V_{N_2}) \quad (3.1)$$

LOI değeri yüzdesel olarak verilir. Bazı plastiklerin LOI değerleri Çizelge 3.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 Bazı plastiklerin LOI değerleri [42]

POLİMER	PARLAMA NOKTASI SICAKLIĞI (°C)	ALEVLENME NOKTASI SICAKLIĞI (°C)	LOI (%)
POLİ ETİLEN	340	350	18
POLİ PROPİLEN	320	350	18
POLİ STİREN	350	490	28
POLİ VİNİL KLORÜR	390	450	42
POLİ TETRA FLORO ETİLEN	560	580	95

BÖLÜM 4

ALEV GECİKTİRİCİLER

Alev geciktiriciler, yangının başlangıcını veya yayılmasını önleyerek can ve mal kaybını önler. Aynı zamanda çevreyi korur. Günümüzde, yanabilir maddelerin, özel katkı maddeleriyle, tutuşmalarını zorlaştırmak ve önemli ölçüde yangının yayılmasını önleyebilmek mümkündür. Alev geciktiriciler yangın güvenliği konusunda önemli rol oynar, hayat kurtarır, yaralanmalara ve eşya hasarına engel olur.

Çizelge 4. 1 Alev geciktirici katkı maddelerinin 2002 yılındaki tüketim yüzdeleri [47]

ALEV GECİKTİRİCİ	KULLANIM YÜZDESİ (%)	
	ABD	BATI AVRUPA
ALÜMİNYUM TRİHİDRAT	39	47
BROM BAZLI	27	13
FOSFOR BAZLI	12	23
KLOR BAZLI	11	3
ANTİMON BAZLI	8	7
MAGNEZYUM HİDROKSİT BAZLI	1	2
ÇİNKO BORAT BAZLI	2	5

Alev geciktiriciler, plastik, dokunmuş kumaş, köpük (sünger), kereste gibi materyellere katkı maddesi olarak uygulanabilir veya eklenebilir. Alternatif olarak üretim sırasında bazı plastiklerin kimyasal yapısını değiştirmek için kullanılabilirler. Tüm uygulamalarda, alev geciktiriciler, materyellere sadece tutuşmayı önleme amaçlı olarak uygulanırsa etkili bir yangın güvenliğine ulaşılabilir. Etkileri ise tutuşmayı önlemek için alevlenme anında mukavemetini arttırarak alevin başlama olasılığını düşürür. Tutuşma meydana gelse bile, alev geciktiriciler alevin yayılmasını erteler ve söndürmek için ekstra zaman sağlar ya da kaçış için fırsat doğurur.

4.1 Alev Geciktiricilerin Tarihi Gelişimi

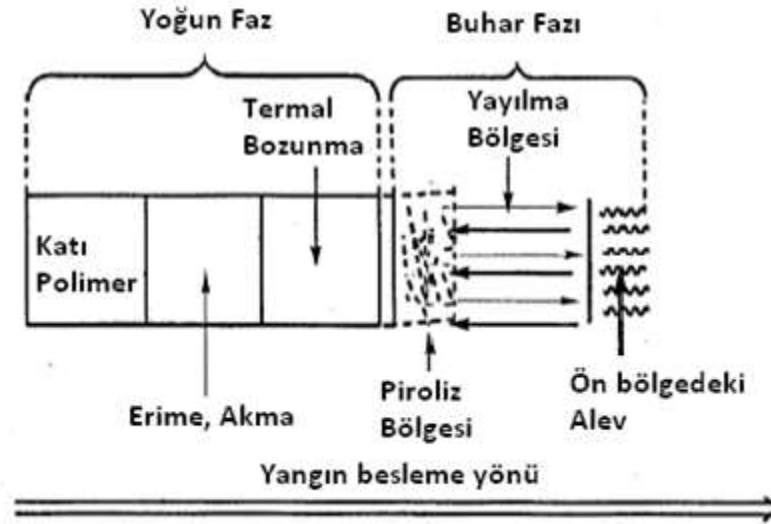
Alev geciktiriciler ve yanabilir maddeler için aleve dayanıklılık metotlarının denemeleri kayıtlı tarihle birlikte başlıyor. Sirke ve alum (potasyum alüminyum sülfat, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) veya amonyum alüminyum sülfat ($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) tahtayı boyayarak veya kaplayarak alev mukavemeti sağlanmaya çalışıldı. Zaman içerisinde, çeşitli killer, alçı, boraks ve asbestos yanmaz giysi yapımında kullanıldı. Başlıca alev geciktiriciler olarak inorganik tuz ve maddeler, alev geciktiricilerde temel madde olarak kullanılmış ve halen kullanılmaktadır. Ancak, 20. yüzyılın başlarında William Henry Perkins tarafından alev geciktiricilerinin ilk aşaması geliştirildi. O, alev geciktiricilerin ahşap, pamuk, kâğıt ve plastik üzerindeki işleyişini inceleyen ilk insandı. Alev geciktiriciler için kullandığı başlıca maddeler inorganik tuz, asitler ve killerden oluşmaktaydı. Alev geciktiricilerinin üretiminin diğer bir kilometre taşı da 2. Dünya Savaşı'dır. Askerler, klorlu parafin, antimon hidroksit ve bağlayıcılardan oluşan alev geciktiricilerden yapılmış ve su geçirmeyen kanvas çadırlarda uyurlardı. 1950'lerde, polimer endüstrisi büyümeye başladı. Bu esnada, plastik hammaddenin büyük çoğunluğu (polistiren, poliüretan, polietilen) ahşap ve metal alaşımdan oluşan maddelere tercih edilerek geniş çapta ve ekonomik boyutlarda üretildi. Daha sonra, 1960'lı yıllarda Amerikan hükümeti plastiklerin daha az yanabilir yapılmasını öngören yeni bir yasa çıkardı. Ayrıca hükümet, özellikle uçaklarda kullanmak için, yangına dayanıklı maddelerle ilgili, bilhassa kumaşlar ve ulaşım materyalleri için yönetmelik çıkardı [11].

4.2 Polimerin Yanma Süreci

Genel olarak, nonpolimerik maddeler (kibritler, sigaralar, meşaleler) ana alev kaynaklarıdır. Fakat polimerler genellikle alevin yayılmasından sorumludur. Yanan bir polimer, karışık bir yanma sistemi teşkil eder. Kimyasal reaksiyonlar, birbirine bağlı 3 bölgede yer alabilir: yoğunlaşma halinde, yoğunlaşma ve gaz hali arasında ve gaz halinde.



a) Akış diyagramı



b) Süreç analizi

Şekil 4. 1 Polimerin yanma süreci a) Akış diyagramı b) Süreç analizi [48]

Polimerin yanması sirkülasyon şeklinde gerçekleşir [15] :

- Polimerin ısınması
- Ayrışma
- Ateşleme
- Yanma

Polimer önce ayrışmanın başladığı ısıya kadar ısıtılır ve bu aşamada gaz haldeki genellikle yanıcı olan ürünler elde edilir. Daha sonra bu ürünler alev bölgesine; yanan polimerin üzerine yayılırlar. Eğer ateşleme kaynağıyla karşılaşırlarsa yanma başlar ve ısı açığa çıkar. Sabit yanma şartları altında, açığa çıkan ısının bir kısmı polimerin yüzeyine geri toplanır, üretilen uçucu polimer parçası yanma sirkülasyonuna devam eder. Bu süreç Şekil 4.1’de özetlenmiştir [15].

4.3 Alevdeki Kimyasal Reaksiyonlar

Birçok polimer hidrokarbon temelli olduğu için, yanan polimerlerin üzerindeki alevler genelde hidrokarbon alevlerdir [15]. Hidrokarbon alevlerin gaz halindeyken yanma reaksiyonları detaylı bir şekilde incelenmiş [16], birçok işlemin miktarı belirtilmiş ve doğada radikal bir şekilde bulundukları gösterilmiştir. Metanın oksitlenmesindeki zincir reaksiyonlara bir örnek aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmiştir:



Oksitlenen hidrokarbonların tamamı birçok karmaşık serbest radikal reaksiyonu içerir. Hidrokarbon alevlerdeki en önemli radikaller basitce H^+ , O_2^- ve OH^- olarak çeşitlendirilir. Birçok organik polimerlerde, ilk etapta üretilen büyük hidrokarbon radikaller, hızlıca ayrılarak CH_3^- gibi türler oluştururlar. Böylece alevi tetikleyen türler ilk yakıttan genellikle ayırdırlar.

Başka bir deyişle polimerin yanması hidrokarbon alev üreten bir kimyasal reaksiyon gibi görünebilir. Kimyasal yapı olarak, yanan farklı organik polimerlerin üstündeki alevler bir polimerden diğerine ciddi bir farklılık arz etmez. Gaz halindeki yakıtla, alevlerini karşılaştırdığımızda aleve yakıt değişken bir şekilde verilirken yanan bir polimer kendi yakıtını üretir. Çünkü sıkışmış durumda yakıt üretimini gaz halinde yakıt tüketimi takip eder. Bu işlemlerin eşitliği aynı olmalıdır ki yanma işlemi sabit olsun. İşlemi hızlandırmak ya da yavaşlatmak sistemi çökertir ya da alevi söndürür [16].

4.4 Alev Geciktiricilerin Aksiyon Mekanizması

Alev geciktirici sistemler, polimerin yanma prosesini engellemeyi veya durdurmaya amaçlar. Bu sistemler doğal yapısı dolayısıyla fiziksel, kimyasal veya her ikisinde çalışabilir. Fiziksel etki soğutma, koruyucu bariyer oluşturma, yakıtın seyreltilmesi olabilir. Kimyasal etki sıvı veya gaz fazı reaksiyonlarından oluşabilir. Fiziksel veya kimyasal etkiler ile ısıtma, piroliz, tutuşma, termal yayılma gibi farklı proseslere müdahale edilebilir.

4.4.1 Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Fiziksel Aktivitesi

Bazı alev geciktirici katkı maddelerinin endotermik bozunması, ısı tüketimi ile sıcaklığın düşmesine sebep olur. Bu, polimerin yanma sıcaklığının altında bazı orta dereceli soğuma reaksiyonlarını içerir. Bu kategoride alüminyum trihidrad ve magnezyum hidroksit (MH)'ten söz edilebilir ki sırasıyla yaklaşık olarak 200 °C ve 300 °C' de bünyelerindeki su buharlaşır. Belirgin olarak endotermik reaksiyonlar ısı düşüşü olarak bilinir.

Alev

geciktiricilerin bozunması sırasında inert gazlar (H_2O , CO_2 , NH_3 v.b.) ile yanıcı gazların karışması suretiyle tepkime yoğunluğu ve tutuşmanın olabilirliği limitlenir. Bazı alev geciktirici katkı maddeleri sıvı üzerinde bir koruyucu veya yanmanın olduğu yer ile gaz

fazı arasında bir gaz bariyeri gibi hareket ederek sıvı fazda ısı düşüş sağlarlar. Bu tip koruyucu bariyer oksijen ve yanıcı gazlar arasındaki transferin de limitlenmesini sağlar. Sonuç olarak gazların bozunma miktarı belirgin bir şekilde azalır. Bununla beraber yakıt gazlar ile yanma prosesinin ana maddesi oksijen fiziksel olarak ayrılarak engellenir [41].

4.4.1.1 Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Su Formasyonu

Günümüzde bazı alev geciktiriciler, yanma prosesinde soğutkan olarak hareket eder. Su formundaki maddelerin bozunması ile açığa çıkan su, doğal endotermik sistemde sistemin enerjisini tüketerek soğumasını sağlar. Bu nedenle sıcaklık yanma çevriminin devamını sağlayacak polimer dönüşümü yerine suyun buharlaşarak uzaklaşmasını sağlar. Alüminyum trihidrad, termoplastikler için su çıkaran en genel alev geciktiricidir. Bu madde bozunmaya başladığında ağırlıkça % 35'ini su olarak kaybeder. Bu olağan bozunmada yaklaşık 180-200 °C aralığında suyunu bırakır [17]. Bu maddenin ana avantajları; nispeten pahalı olmaması, ek toksik gaz üretmemesi, aynı zamanda duman üretimini azaltması ve uçucu olmamasıdır. Ana dezavantajı ise alev geciktirici yeteneği için yüksek konsantrasyonda kullanılmasıdır. Ayrıca düşük bozunma sıcaklığı, yüksek erime sıcaklığına sahip polimer sistemleri için önemli bir problemdir. Kullanımı, yüksek seviyede olduğundan dolayı, dramatik bir şekilde son ürünün son özelliklerini etkiler. Magnezyum hidroksit, $Mg(OH)_2$, yanma presesinde soğutucu olarak alüminyum trihidrad gibi çalışır. Bu maddenin avantajı bozunma sıcaklığının 340 °C civarına kadar çıkmasıdır. Bu 200 °C üzerinde üretilen plastikler için geniş bir görüşün önünü açar. Bu madde bozunduğunda ağırlıkça % 31'ini su olarak kaybeder. Nispeten yeterli alev geciktirici katkısı % 40-60 aralığındadır [17].

4.4.1.2 Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kabaran Tabaka Formasyonu

Kabaran sistemler; alevin sıcaklığından ana malzemeyi koruyan köpük tarzında bir kül oluşumu ile çalışır. Tarihsel olarak, bu sistemler alev geciktirici maddeleri desteklemek için yakılan plastik ve tahtalar ile başlar. Uzun yıllar bu tip ajanlar plastikler için koruyucu tabaka olarak uygun görüldü. Son zamanlarda, bunlar yüzey işleminden çok polimerin formülasyonuna katılarak alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Fosforlu alev geciktirici

sistemlerinden farklı olarak bu polimerlerin ana omurgasında oksijen bulunmaz. Oksijen katkıları ile tedarik edilir [18]. Kabaran sistemler için gerekli ana bileşenler şu şekildedir:

1. Asit Kaynağı: En çok bilenenleri uçucu olmayan inorganik asit tuzlarıdır. Borik, sülfirik veya fosforik asit gibi. Amonyum fosfat gibi tuzlar 150 °C üzerinde fosforik asiti serbest bırakır. Bu asit, karbonifik bileşiklerin suyunun uzaklaştırılması gibi çeşitli seri olayları başlatır.
2. Karbonifik Bileşikler: Bu çoklu radikal bileşikler asit atağı nedeniyle suyunu uzaklaştırarak külleşir.
3. Üfleme Ajanları: Klorparafin, melamin ve guanidin gibi materyaller genellikle alev geciktirici olarak görülürler. Bu bileşikler, yüksek sıcaklıkların başlangıcında HCl, NH₃ ve CO₂ gibi yanmayan gazları uzaklaştırır. Bu gazlar iç plastik için koruyucu bariyer gibi hareket ederek külleşmiş köpük tabakası sağlar.
4. Bağlayıcı: Bir bağlayıcı reçine, gaz formunu uzaklaştırmamak için bir üfleme ajanı ile oluşturulmuş köpüğü çevrelemek için kullanılır. Bu materyal katılaşmamalı fakat optimum etki için bir miktarı eriyik halde kalmalıdır [18].

4.4.2 Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kimyasal Aktivitesi

Alev geciktiriciler, yangın prosesinin kimyasal değişimi boyunca gaz veya sıvı fazda çalışabilir. Alev geciktirici ilavesi ile yanma prosesindeki serbest radikal mekanizması birleşme ile durdurulabilir. Bu tercihen gaz fazındaki spesifik radikallerin (Cl, Br v.b.) açığa çıkması ile gerçekleşir. Bu radikaller, yüksek aktiviteli (H⁺ ve OH⁻ gibi) gruplar ile daha düşük aktiviteli veya inert moleküller oluşturabilir. Yanma içindeki seri reaksiyonların bu değişimi ekzotermik reaksiyonlarda belirgin bir düşüşü, sıcaklıktaki bir azalışı ve yakıt üretimindeki azalmayı yönlendirir. Sıvı fazda iki tip kimyasal reaksiyonun alev geciktiriciler ile tetiklenmesi mümkün olabilir: birincisi, alev geciktiriciler polimer bağlarının kopmasını hızlandırabilir. Bu durumda, polimer damlar ve bu ölçüde alev aksiyon bölgesinden uzaklaşır. Alternatif olarak, alev geciktiriciler karbonlu formasyona veya polimer bağlarının azalışının kimyasal değişimi ile polimerin dış yüzeyinde camsı bir tabakaya neden olabilir. Bu kül veya camsı tabaka, gaz fazı ile sıvı faz arasında izolasyon tabakası gibi hareket eder [41].

4.4.2.1 Kül Formu Reaksiyonları (Fosforlu Bileşikler)

Halojenize alev geciktiriciler, yanma bölgesinde, öncelikle gaz fazında hareket ederken fosfor bazlı bileşikler en çok kül tabakası formuna doğru yoğunlaşmış fazda hareket eder. Etkili bir kül tabakasının karakteristik özellikleri:

- a) Zor tutuşur
- b) Polimeri sıcaklık değişiminden izole eder
- c) Oksijen geçişini ve ürünün bozulmasını engeller

Fosfor bazlı sistemler, en etkili kül formunda alev geciktiriciler olup iki ana kategoride değerlendirilebilirler.

- a) Organik fosforlu bileşikler
- b) İnorganik fosforlu bileşikler

Organik fosforlu bileşikler tipik olarak fosfat esterleridir. Triaril fosfat esterleri en genel halojenize olmayan fosfat esterleridir. Bunlar genellikle termoplastikler için alev geciktirici olarak kullanılırlar.

Plastik materyaller için en genel kullanılan inorganik fosforlu alev geciktiriciler amonyum fosfat ve kırmızı fosfattır. Bunların, temel yapısında oksijen bulunan plastikler için en etkili çalışan alev geciktiriciler olduğu gösterilmiştir. İçeriğinde oksijen bulunan polimerlere selüloz, polyester, asetal ve poliüretan örnek gösterilebilir. Öncelikle polikarbon içerikli polimerlerin, örneğin poliolefinler, diğer alev geciktiriciler ile birleşmesinde fosfor bileşiklerinin bulunması en genel kullanımdır.

Fosfor bileşiklerinin ana mekanizması; kül formasyonunda bir koruyucu olarak bulunmasıdır ki polimer substratı ile yakıtın ilişkisini keser. Bu, alev sıcaklığı ile gelişen bozunma prosesi içindeki fosforik asitin içinde alev geciktirici bileşiğin dönüştürülmesi ile başarılmıştır. Bu fosforik asit reaksiyonu yanan substrattan suyun ayrılması ile külleşmeye neden olur [19]. Bu kül camsı bir tabaka oluşturarak iç plastiği oksijen ve yangının merkez sıcaklığından korur [18]. Bazı fosfor bazlı alev geciktiriciler Çizelge 4.2’de verilmiştir:

Fosforlu alev geciktiricilerin avantajları; işletme sürecinde polimer formülasyonuna katılımları kolay olması, uygun alev geciktirici özelliği için düşük konsantrasyonun yeterli olması, ürünün fiziksel özelliklerini çok az etkilemesi ve nispeten düşük fiyatıdır. Bu sistemin dezavantajları; bazı ortamlarda doğal higroskopik yapısı ve bazı organik materyallerin yanmasında toksik gaz açığa çıkmasıdır [18].

Çizelge 4.2 Bazı fosfor bazlı alev geciktiriciler [15]

ÇEŞİT	ALEV GECİKTİRİCİ	POLİMER
İNORGANİK EKLEME	Kırmızı Fosfor	Poliiolefin, polistiren, polyester, epoksi
	Amonyum fosfat	Selüloz, akrilik
ORGANİK EKLEME	Trietil trioktil fosfat	Selüloz, polyester
	Trifenil fosfat	Selüloz, termoplastik
	Difosfat	Poliüretan, akrilik, epoksi
	Trifenil fosfin oksit	Polyester
	Tris (2,3 dibrom propil) fosfat	Selüloz, akrilik, polistiren, poliüretan
ORGANİK REAKTİF	Alil fosfat ve fosfonat	Poliiolefin
	Tetarakis hidrosi metil fosfonium tuzu	Selülozik, termoset
	Oligomerik vinil fosfonat	Selüloz polyester

4.4.2.2 Kül Formu Reaksiyonları

Birçok polimer için inorganik ve organik fosfor bileşikler alev geciktirici olarak faydalıdır. Alev geciktiricilerin eklenmesi de reaktif olması da ticari olarak mümkündür. Fosforlu bileşiklerin hareket tarzı birinden diğerine farklılık gösterir. Bu eklenen ürünün doğal yapısına ve polimere bağlıdır. Genel olarak, uçucu fosfor bileşikler gaz fazında engelleyici olarak etkilidir. Örneğin; trifenil fosfatının buharlaşma sıcaklığının 900°C’de olduğu tespit edilmiştir [20]. Polyester bileşiminde kullanılan trifenil fosfin oksitin fosfor bileşiğindeki bozunmadan önceki kesin oranı belli değildir [21]. Alev zonunda trifenil fosfin oksitin bozunması PO, PO₂ ve P₂ gibi orta dereceli reaksiyonlar verir (Reaksiyon 4.15). Hastie [20, 22], gaz fazındaki engellemenin hidrojen radikalinin PO katalizörlüğünde yok edilmesi ile gerçekleştiğini söyler (Denklem 4.15, 4.16, 4.17, 4.1).



4.5 Doğal Alev Geciktirici Polimerler

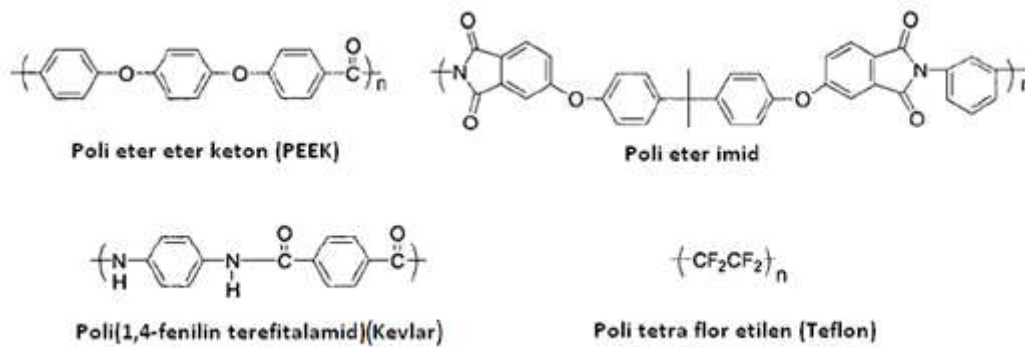
Alev geciktirici polimerlerin piyasası katkı maddelerinkinden daha küçüktür. Alev geciktirici polimerler genellikle ısıya dayanıklı materyaller olarak pazarlanır. Bunun anlamı da bu polimerlerin yanmayıp yüksek ısılarda çözülmesi demektir. Isıya dayanıklı polimerleri geliştirmek için 5 ana prensip vardır [15].

1. Güçlü kovalent bağları olan bileşikler kullanılmalı
2. Moleküler düzenlemeler için kolay bir yol olmamalı
3. Aromatik polimer halkalarının rezonans dengesi bağlama enerjisini maksimize etmek için kullanılmalı
4. Yapıdaki bütün halkalar normal bağ açılarına sahip olmalıdır. Bu da bağların gerilmesi veya zayıf noktaların olmaması anlamına gelir.

5. Birçok merkeze çoklu bağlama uygulanmalıdır. Bunun için merdiven polimeri en dengeli olanıdır.

Bunlar ısıya dayanıklı polimerler için ideal hedeflerdir. Hiç bir materyal bütün bu özellikleri maksimum verimle kullanamaz. Bunlar sadece polimer yaparken kullanılabilecek önerilerdir. Isıya dayanıklı özellikleri olan çeşitli polimerleri incelediğimizde iyi bir materyal elde etmek için düşünülmesi gereken hangi materyalden imal edileceğidir. Halkalar arasında ara bağlantı kullanılan polimer zincirleri, en sabit duruşu göstermiştir, ne yazık ki bu da birçok solventte zayıf işlenebilirlik ve çözülmezlikle sonuçlanmıştır [15]. Alifatik dallanma sadece ilave yakıt sağlar ve polimeri oksidasyona daha meyilli yapar. Bağlayıcı gruplar en iyi çalışan gruplar olup polimerin sabitliği üzerinde önemsiz bir etkisi bulunmaktadır: -CO-, -COO-, -CONH-, -S-, -SO₂-, -O-, -[CF₂]-, [C (CF₃)₂]-.

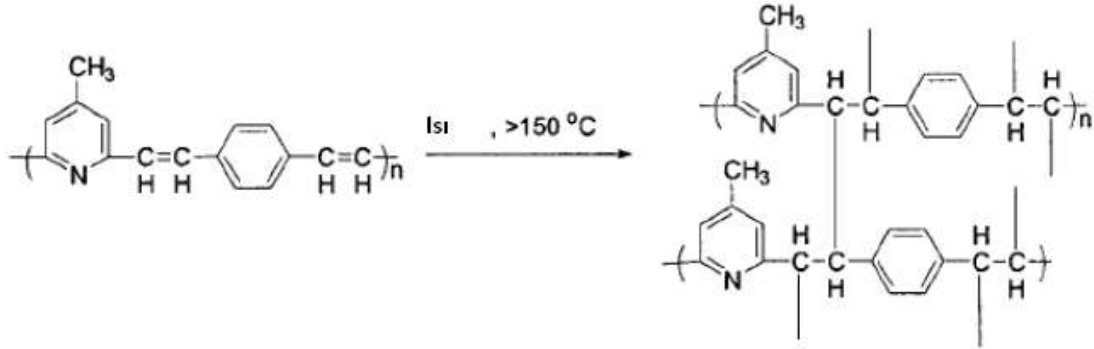
Yıllar içinde ısıya dayanıklı veya alev geciktirici polimerler gibi birçok polimer geliştirilmiş fakat çok azı ticari başarı elde etmiştir. Çok az polimerin ekonomik olarak uygulanabilirliği ortaya çıkmıştır. Bunlardan en önemlisi Kevlar'dır. Diğerleri polieter imidler, polieter eter keton (PEEK) ve teflondur.



Şekil 4. 2 Kevlar, teflon, polieter imid, poliether ether keton

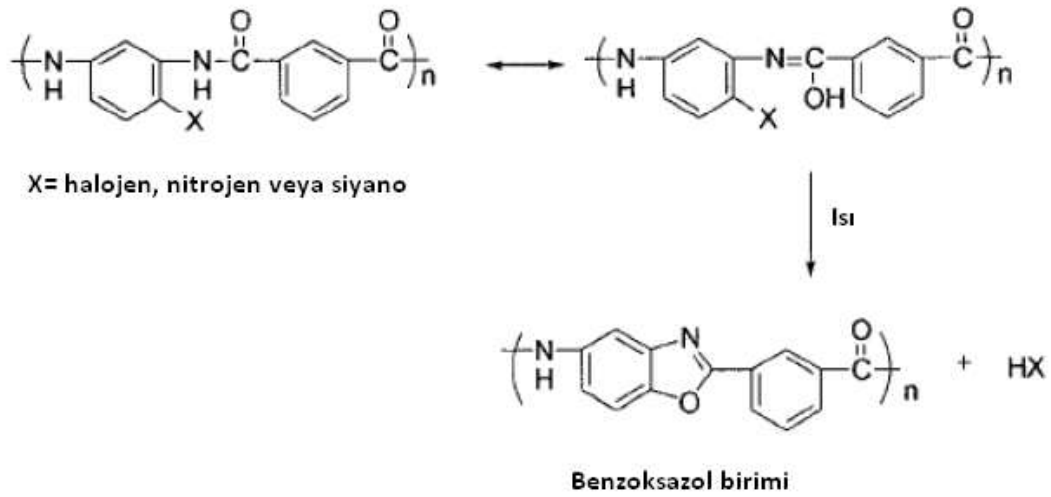
Kevlar ve Teflon gibi polimerler bugün yaygın olarak kullanılmakta fakat yüksek maliyetlerine karşın satış adetleri düşüktür. Bu materyaller yanmazlar fakat alevi de söndürmezler. Bu tip polimerlerden yan ürün ayrılması aleve maruz kaldıklarında ne kadar iyi performans sergiliyeceklerinin önemli bir göstergesidir. Bu yan ürünlerden bazıları zararlı ve zehirlidir. Teflonun 650 °C altında belirsiz ayrışması sonucu karbon diflorur (O=CF₂), karbon monoksit ve karbon dioksit oluşur. Bu yanmaz ayrışma ürünleri

ısı direncin yükseltilmesine ve alevin geciktirilmesine yardımcı olurlar. Bu polimerlerden bazılarında diğer önemli özellik ise, polimer omurgasındaki doymamışlık veya çeşitli grup ayrışmalarıdır ki yangında çapraz bağ yaparak kül formuna dönüşür (polistiril piridin) (Şekil 4.3).



Şekil 4. 3 Polistiril piridin çapraz bağ mekanizması

Yanma sürecinde son şekilde bu polimerlerin kül oluşturması ya Claisen-Cope yada Diels Alder düzeninde ilave halkalar oluşturmasıyla olur. Bir sonraki poliamid, Diponts Nomex'e benzer şekilde, ısındığında daha stabil benzoksazol yapısına dönüşür[15].



Şekil 4. 4 Poliamidin ilave halka olarak dizilişi

Isıl direnç polimerleri büyüyen bir markettir. Bu ürünler her geçen gün yaygınlaşmaktadır. Bu konudaki araştırmalar halihazırda devam etmekte olup düşük maliyeti hedeflemekle beraber kolay işlenebilir, alev geciktirici polimerlere ulaşılabilir.

4.6 Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Sınıflandırılması

İmalat noktasında, alev geciktirici ilavesindeki araştırmalar ile polimerlerin daha az alevlenebilir olmasındaki en kolay yol kesinlikle bulunacaktır. İki ana katkı maddesi çeşidi vardır; reaktif (duyarlı) ve eklenebilir alev geciktirici [23]. Duyarlı alev geciktiriciler bileşimindeki hetero atomlar, polimer molekülüne kimyasal olarak katılırlar ve bazı alev geciktirici etkiler sunarlar.

Alternatif olarak ilave edilen alev geciktiriciler mevcut polimerlerle fiziksel olarak karıştırılabilirler. Bu olayda bileşim polimerle tepkimeye girmez. Alev geciktirici bileşiminde çoğunlukla 6 element bulunur: bor, alüminyum, fosfor, antimon, klor ve brom. Buna ilaveten azot ve silis aynı zamanda bir derece alev geciktirici etki verebilir. Diğer elementler ve diğer bileşimlerin etkilerinin daha az oldukları ispatlanmıştır. Alev geciktiricilerin kombinasyonları sinerjik veya zıt etkilere sahiptirler. Bazen polimerin omurgasında bulunan hetero atom bir alev geciktiriciyle etkileşir ve böylece sinerji veya zıttı görülür.

Eklenebilir alev geciktiriciler, polimerlerde sık kullanılmalarına rağmen, polimerlerin özelliklerinde uygunluk, yüksek buharlaşma etkisi gibi limitleri vardır. Karbon monoksit (CO) ve duman üretiminde artış gibi zararları olabilir [24].

Alev geciktirici katkı maddeleri ya sıkıştırılmış halde ya da gaz halde çeşitli mekanizmalar vasıtasıyla etkileşebilir. Sıkıştırılmış halde, özgür radikal reaksiyonları sona erdirip yüksek ısı kapasiteleri olduğu için soğutucu oluşturup yanmayan koruyucu bir katman oluşturur ya da ısı ve oksijen kaynağından yanabilir polimeri yalıtarak kömür haline getirir ve gaz halinde alevin sıkışması ile yanmayı engeller. Fakat tek bir katkı maddesine veya bir grup katkı maddesine açık bir şekilde tek bir aksiyon modunu bağlamak zor olur. Birçok farklı alev geciktirici aynı anda çeşitli mekanizmalarla organik polimerlerin yapısına bağlı olarak etki edebilir.

4.6.1 İnorganik Hidroksit Alev Geciktiriciler

İnorganik hidroksitler düşük maliyetli olmaları, kolay kullanılabilmeleri ve düşük toksisiteleri sebebiyle çok önemli alev geciktiricilerdendir [25]. Alüminyum trihidrad, polimerlerde büyük miktarlarda inorganik alev geciktirici olarak kullanılır. Önemli bir alev

geciktirici etkisi elde etmek için polimerlere büyük miktarlarda uygulanır. Bu katkı ayrıştırma için yanıcı materyallerin miktarını azaltır. Ayrıştırma esnasında bu bileşim soğutucu olarak görev alır ve polimerin ayrıştırma derecesine ulaşmasını engeller. Isıtıldığında susuz alümina oluşturmak için ayrışarak su bırakır. Bu da endotermik bir reaksiyondur. Bu enerji tüketimi subtrattan ısıyı alarak substratın ayrışmasını yavaşlatır ve ateşleme derecesinden aşağıda tutar. Aynı zamanda buhar durumuna bırakılan su yanıcı gazların konsantresini sulandırır.

Ayrışma esnasında ortaya çıkan oksit tortusu yüksek ısı kapasitesine sahiptir. Bu da substratlara ısı transferini düşürür. İnorganik hidroksitleri kullanmanın diğer bir avantajı ise yanarken ortaya çıkan duman miktarını azaltmalarıdır. Düşük termal stabilitesinden dolayı alüminyum trihidrad 200 °C nin altında kullanılmalıdır. Diğer inorganik hidroksitler ve hidroksi karbonatların da alev geciktirici aksiyonları vardır. Örneğin magnezyum hidroksitin termal dengesi daha iyidir ve 300 °C üzerinde kullanılabilir [26].

4.6.2 Antimon Bazlı Alev Geciktiriciler

Antimon hidroksit tek başına bir alev geciktirici olduğu gibi iyi bir sinerjist olarak da kullanılır. Plastiklerde, lastiklerde, tekstilde, kağıt ve boyalarda ağırlık olarak % 2 ile % 10 arasında kullanılır.

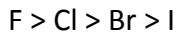
Antimon oksitler ve antimonatlar uçucu türlere dönüştürülmelidirler. Bu genelde ateş derecelerinde halojen asitlerinin bırakılmasıyla gerçekleşir. Halojen asitleri, antimon içeren materyallerle etkileşerek antimon trihalid veya antimon halid oksit oluştururlar. Bu materyaller hem subratlarda hem de alevde alev yayılımını bastırmak için rol alır. Yoğunlaştırılmış halde kül formasyonunu desteklerler. Bu da aleve karşı fiziksel bir bariyer oluşturur ve yanıcı maddelerin buharlaşmasını engeller. Alevde antimon halidler ve halid oksitler yeterli miktarda olduğunda substratların üzerinde atıl gaz battaniyesi oluşturur. Böylece oksijeni dışlayarak alevin yayılmasını engeller. Bu bileşimler alev içinde oluşan kimyasal reaksiyonları değiştirir. Böylece oksijenin uçucu maddelerle birleşmesinin kolaylığını azaltır [48].

Aynı zamanda tavsiye edilen antimon oksi klorid ve triklorid halojenin yanıcı bölgeyi terketme oranını düşürerek tepki veren türlerle reaksiyon olasılığını artırır. Antimon

triklorid ağır buharlar oluşturarak yoğun hal üzerinde bir tabaka meydana getirir. Oksijen saldırısını durdurur ve alevi boğar. Aynı zamanda gaz halindeki sıvı ve katı antimon triklorid parçaları alevlerin enerji içeriğini duvar veya yüzey etkileriyle azaltır. Diğer antimon bileşikleri antimon penta oksid içerir ve genelde düzenli koloid ya da dağılabilir toz olarak bulunur. Sadece özel uygulamalar için dizayn edilmiştir. Fakat üreticiler fiber veya kumaş için kullanılabileceğini söylerler. Sodyum antimonad derin ton renklerinin istendiği veya antimon trioksitin istenmeyen kimyasal reaksiyonlar oluşturduğu formülasyonlar için tavsiye edilir [41].

4.6.3 Halojenli Alev Geciktiriciler

Plastik endüstrisinde halojen içeren alev geciktiriciler en büyük katkı gruplarını oluşturur. Tepkili alev geciktiriciler olarak halojen içeren alkenler, siklo alkenler ve sitrin direk halojen içermeyen monomerlerle kopolimerize edilir. Eklenebilir alev geciktiriciler olarak organik halojen bileşikler en çok fosfor bileşiklerle veya metal oksitlerle özellikle antimon hidroksit ile kullanılır. Halojen bileşimlerin dengesi şu şekildedir;



İyotlu bileşikler ticari olarak kullanmak için yeterince dengeli değildirler. Fakat florlu bileşikler çok dengeli oldukları için genellikle kullanılabilirler. Brom ve klor bileşikleri en çok kullanılan halojen içeren alev geciktiricilerdir. Brom bileşikleri klor bileşiklerinden ağırlık baz alınır ise daha etkilidirler ama daha pahalıdır. Halojen içeren alev geciktiriciler ya buhar durumunda ya da sıkışmış durumda çalışabilirler. Alev geciktiricinin aksiyonu polimerin ve katkı maddesinin yapısına bağlıdır. Genellikle halojenize alev geciktiricinin termal ayrışımından dolayı ortaya çıkan radikaller polimerle etkileşerek hidrojen halid oluşturur. Hidrojen halidler radikal yayılma reaksiyonlarını engeller. Bu da alevde en çok aktif radikallerle reaksiyona girerek gerçekleşir. Şu not edilmeli ki aromatik brom içerikli bileşikler büyük miktarda kül üretebilir. Halojen bileşimleri kendi başlarına alev geciktiricilerde kullanılmalarına rağmen etkileri özgür öncü radikaller ve antimon hidroksit tarafından yükseltilir. Antimon hidroksit halojen sistemleri polimerlerin yanmasını hem gaz halinde hem de sıkıştırılmış halde etkileyebilir. Yeniden dönüştürülebilen ve atılabilen halojen bileşiklerinin kullanımına karşı kanun olmasına rağmen brominize ve klorinize edilmiş alev geciktiriciler piyasadaki en yaygın

alev geciktiricilerdir. Halojenize alev geciktiricilerin etkisi halojenin çeşidine bağlıdır. Flor ve iyod bileşikleri polimer yanma işlemine müdahale etmedikleri için kullanılmaz. Florinize bileşikler birçok polimerden termal olarak daha dengelidir ve aynı derece menziline veya polimerlerin ayrışma derecesinin altında halojen radikalleri bırakmazlar. İyodinize bileşiklerin termal dengeleri birçok ticari polimerden daha düşüktür. Böylece polimer işleminde halojenize türler bırakır. Brom ve klorun karbon atomlarıyla düşük enerji yapışması olduğundan dolayı ayrılarak yanma işleminde görev alırlar. Özellikle gaz halinde oluşan özgür radikal mekanizmasında olduğu gibi ısı düşürülmüş polimer, gaz fazında kademeli dizi mekanizmasıyla yanmayı sürdürenken, H ve OH gibi çok aktif ve özgür radikal çeşitleri serbest bırakır. Halojenli alev geciktiriciler bu çeşitlerle tepkimeye girebilir, ayrışmayı durdurur ve bu nedenle polimerin yanması da durur. Reaksiyon 4.19' da görüldüğü gibi, RX alev geciktirici katkı maddelerini ifade eder (X, Br veya Cl ifade eder) ve reaksiyon 4.21 ve 4.22'de çekingenlik görülebilir [41].

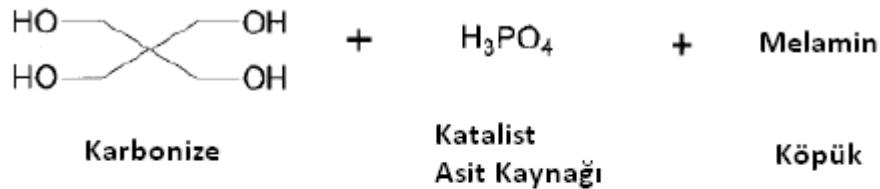


4.6.4 Fosfor Bazlı Alev Geciktiriciler

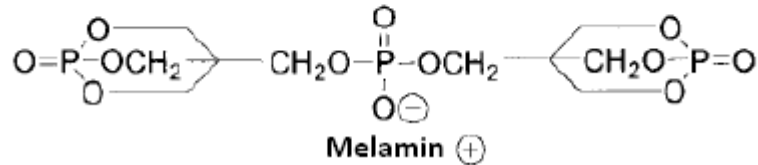
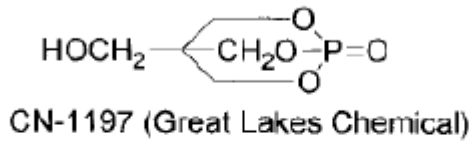
İnorganik ve organik fosfor bileşikleri bazı polimerlere alev geciktiricilik kazandırmak için kullanışlıdır. Fosforlu alev geciktiriciler şunları içerir: kırmızı fosfor, suda çözünür inorganik fosfatlar, suda çözünmez amonyum fosfat, organo fosfat ve fosfonatlar, fosfin oksitler, klor alifatik ve brom aromatik fosfatlar [27]. Katkılı ve tepkili alev geciktiriciler ticari amaçla alınabilir. Katkılı bileşikler özellikle fosfatlar, selüloz gibi yüksek hidroksillenmiş polimerler yaygın olarak kullanılır. En yaygın çalışan tepkili alev geciktiriciler poliüretan süngerlerde kullanılan fosforlu poliollerdir [32]. Diğer tepkili alev geciktiriciler vinil ve alil fosfat içerir [33]. Bu fosfor bileşiklerinin alev geciktirici mekanizmaları, substratı oksijen ve alevden korumak, kömürleşmeye sebep olmak ve halojenlerle oluşan serbest radikalleri kısıtlamak, yüzeysel bir cam oluşumu içerir.

Fosforun alev geciktirici mekanizması fosfor bileşiminin çeşidine ve polimerin kimyasal yapısına bağlıdır.

Halojen ve nitrojen içeren fosforlu alev geciktiriciler; fosfor halidler, oksihalidler veya P-N bağlarının oluşumundan dolayı ayrışmada sinerjik bir etki gösterirler [28, 29].



Chargard 329 (Great Lakes Chemical)



Şekil 4. 5 Kabaran fosfor bileşikler [30]

Son zamanlarda yanma esnasında polimerik materyallerin yüzeyinde köpüklenmiş kül oluşturan kabaran sistemlere ilgi artmaktadır. En çok kullanılan kabaran alev geciktirici sistemleri ise amonyum polifosfat, dipenta eritrol ve melamin birleşmesinden oluşur. Genellikle kabarma için poliol gibi bir karbonifik (kül formu), bir çözücü ya da fosfat gibi asit kaynağı ve nitrojen kaynağı gibi bir köpükleştiriciye (gaz oluşturucu) ihtiyaç duyulmaktadır. Mekanizma fosforik asidin fosfata ayrışmasını, poliolun esterleşmesi ve bunun sonunda fosforik asidin çözülüp tekrar meydana gelmesini içerir. Yüksek amonyak

içeriği ile amonyum polifosfat, kül formuna üfleyerek külleşmenin gözenekli bir ürüne dönüşmesine yardım eder. Bu kül yüzeyi substratı alev, ısı ve oksijene karşı mantolar.

Aynı zamanda üç görevi de yapabilen kendi kabaran tek bir molekül içeren bileşikler de vardır. Bu tür kabaran kaplamalar çevrecidir. Çünkü kaplamalar halojensiz, ayrıışmış gazları su ve amonyaktan oluşur [30].

4.6.5 Nitrojen Bazlı Alev Geciktiriciler

Doğal polimerlerde nitrojenin bulunması yün, ipek ve derinin az yanıcı özelliğiyle gösterilen alev geciktirici uygulaması olarak görülür. Nitrojen içeren sentetik polimerler yanmaya karşı dayanıklı değildirler. Nitrojen içeren organik bileşiklerin bir kısmı bazı polimerler için tepkili alev geciktirici olarak kullanılır. Bunların arasında triazineler, isosiyanatlar, üre, guanidin, ve siyanürik asit çeşitleri bulunmaktadır. Bu bileşimlerden bazıları eklenebilir alev geciktirici olarak genelde fosforlu bileşiklerle beraber selülozik tekstillerin yanmasını azaltmak için kullanılır.

Sonraki durumlarda nitrojen büyük ölçüde fosforun polimerle bağlantısını kuvvetlendirmek için hareket eder. Fakat bu aksiyon mekanizmaları hakkında hiçbir şey kesin değildir. Bir muhtemel açıklama ise nitrojen veya amonyağın uçucu polimer ayrışma ürünlerini sulandırmasıdır. Bundan dolayı daha az yanıcı olurlar. Amonyak tuzları ve metal amin karışımları bir çok uygulama için alev geciktirici olarak kullanılır. Örneğin tahta için amonyum fosfat gibi.

Melamin 345 °C'de eriyecek kadar ısı olarak sabit bir kristal ürüne karakterize edilmiş olup % 67 ağırlığında nitrojen atomu içerir. Melamin 350 °C'de süblimleşir. Süblimleşme sonrası ciddi bir enerji emilir ki bu da dereceyi düşürür. Yüksek derecede amonyağın emilmesiyle melamin çözülür. Bu da oksijeni ve yanıcı gazları seyreltir ve termal olarak stabil bir düzene yönlendirir.

Melamin ayrışma reaksiyonları melamin buharlaşma reaksiyonlarıyla yarışır. Melaminin buharlaşmasının engellenmesi (koruyucu bir tabakanın oluşması) daha belirgindir. Termal olarak stabil yoğun düzen sıkışmış halde tortu oluşturur. Sonucunda endotermik işlemler oluşur. Bu da alev geciktiriciler için etkilidir. İlaveten melamin güçlü asitlerle ısı sabit tuzlar oluşturabilir: melamin siyanurat, melamin fosfat ve melamin pirofosfat.

Melamin ve melamin tuzları çeşitli alev geciktirici mekanizmalar tarafından karakterize edilmiştir. Isıtıldığında melamin içeren tuzlar ayrılır ve yeniden oluşan melamin buharlaşarak daha düzenli bir hal alır. Fakat melaminin büyük bir kısmı saf melaminden daha sıkı bir yoğunlaşma sürecinden geçer. Dolayısıyla yoğunlaşmış haldeki tuzların aksiyonu daha yüksektir. Melamin fosfatın termal bozunması, melamin ve fosforik asidin ayrılmasıyla, melamin polifosfat formuna dönüşür. Bırakılan fosforik asit birçok polimeri fosforize eder ve fosfor bazlı alev geciktirici katkıları gibi alev geciktirici etkiler üretir. Melaminin bırakılmasıyla melamin polifosfatın termal ayrışımı amonyum polifosfat oluşumuna sebep olur. Fakat gaz halinde melamin kendi içindeki yoğunlaşmış ürünlerle yarışır. Melaminin yoğunlaşması polifosforik yapıların oluşumuyla beraber gider. Melamin pirofosfat ısı ayrışımında melamine dönüşür. Fakat ısı performansı melamine ve diğer tuzlara göre değişir. Burada karbonlu yapıların oluşması önemlidir ve aksiyon modu amonyum polifosfatlarınkine benzer [41].

4.6.6 Silikon İçeren Alev Geciktiriciler

Son zamanlarda halojen veya fosfor yerine silikon merkezli alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Hemen her formda silikon keşfedilmiştir. Silikonlar, silika, organo silan, silika oksan ve silikatlardır. En yaygın silikon merkezli alev geciktirici, poliorgano siloksan formunda, polidimetil siloksandır.

4.6.7 Polimerik Alev Geciktiriciler

Polimerik alev geciktiricilerin birçok avantajları olmasına rağmen benzer küçük moleküllere kıyasla daha az araştırılmıştır. Polimerik alev geciktiricilerinin birleşmesiyle, polimerlerin fiziksel ve mekanik özellikleri daha az etkilenir. Aynı zamanda sistemde dışa doğru yayılmayı ve çevre kirliliği riskini önler. Poli dibromo stiren ve polifosfazenler bu alev geciktiricilerinden bazılarıdır. Genel bakıldığında, tüm ateşe dayanıklı polimerler, polimerik alev geciktirici olarak kullanılabilir ve diğer polimerlerle alev geciktirmeyi geliştirmek için birleştirilebilir. Aslında, bu yöntem bileşim açısından polimerin yanıcılığını ayarlamak için çok kullanışlı bir yöntemdir.

4.6.8 Nanometrik Parçalar

Nanometrik parçaları, polimer matrislerde individualizasyon ve düzgün bir şekilde dağıtma işlemi yapılırsa termal, mekanik ve ateş dayanıklılık özelliklerini geliştirdiği bilinir. Polimer ve nanofil (nano doldurucu) arasındaki ara yüzeyin artmasıyla birlikte yükleme aşamasında ciddi bir düşüş sağlanır. Daha doğrusu, her bir nano parçanın alev geciktirmeye katkısı değişir ve bu yalnızca kimyasal yapısına ve geometrisine bağlıdır. Nano parçacıklar, nispeten küçük bir yüzey alanı için oldukça yüksek alev geciktiriciliğine sahiptirler, bu özellik de onları, halojene dayalı alev geciktiricilerin yerine geçmek için uygun adaylar haline getirir [49]. Geniş ölçüde araştırılan nano parçacıklarının alev geciktirici etkileri ve alev geciktirici mekanizmaları:

- Katmanlı materyaller, nanokil gibi (Montmorillonit), olup nanometrik boyutlarla karakterize edilir. Buna da 2D (2 boyutlu) nano parçaları denir.
- Lifli materyaller, karbon nanotüpler ve sepiolit gibi, olup iki nanometrik boyutlu uzatılmış yapılarla karakterize edilmiştir. 1D (1 boyutlu) nano parçaları denir.
- Çözünmez materyaller olup poliedral oligo silseski oksan ve yuvarlak silika nano parçalarıdır ki bunlarda üç nanometrik boyutlarla karakterize edilir. Bazen 0D (sıfır D) nano parçaları olarak adlandırılır.

4.7 Alev Geciktirici Çeşitleri

Alev geciktiriciler kullanım alanlarına göre ve eklendikleri malzemelere göre çeşitleri vardır. En çok kullanılan çeşitleri:

- Brom katkılı alev geciktiriciler
- Melamin bazlı alev geciktiriciler
- Metal hidroksitler
- Antimon hidroksit
- Çinko borattır.

4.7.1 Brom Katkılı Alev geciktiriciler

Brom katkılı alev geciktiricilerin ortak özelliği çok iyi alev geciktirici etkinliğine sahip olmalarıdır. En çok kullanılanları polibrominize difenil eterler, tetra brom bi fenol A, hexa brom siklo dekandır. Birçok Avrupa ülkesinde AB risk raporları nedeniyle AB ihtiyatlılık prensibine dayanarak kullanımı yasaklanmıştır [50].

4.7.2 Melamin Bazlı Alev geciktiriciler

Melamin bazlı alev geciktiriciler ticari olarak büyüyen bir Pazar payına sahiptir. Saf melamin, melamin türevleri, organik ve inorganik asitler ve tuzları (borik asit, siyanürik asit, fosforik asit) ve melamin homologları (melam, melem ve melon gibi) alev geciktirici olarak kullanılabilir. Nitrojen içerikli alev geciktiricilerdir.

Melamin bazlı alev geciktiriciler, iyi bir alev geciktiricinin sahip olması gereken özelliklere sahip olup araştırmalar devam etmektedir. Melamin bazlı alev geciktiricilere gösterilen ilgi gün geçtikçe artmakta olup avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Düşük duman yoğunluğu ve toksikliğe sahiptir.
- Maliyeti düşüktür.
- Korozyonu düşüktür.
- Edinilmesi güvenlidir.
- Çevreyle dosttur [51].

4.7.3 Metal Hidroksitler

Bu alev geciktiriciler günümüzde en çok kullanılan gruptur. Antimon-halojen sistemlerine göre düşük maliyetli alev geciktiricilerdir. İnorganik hidroksitler daha kolay kontrol altında tutulabilir ve nispeten daha az zehirlidirler. Pek çok kullanım alanında değişik formülasyonlarda uygun standartlar için çeşitleri mevcuttur [51].

Yanma prosesinde soğutkan olarak hareket ederek alev geciktirici etki gösterirler. Yüksek sıcaklıklarda suyunu salan metal hidroksitler endotermik sistemde soğumasını sağlar. Bu soğuma polimerlerin pirolizini düşürür. Açığa çıkan su aynı zamanda yakıtı seyreltir ve kritik yakıt/oksijen oranından kaçınılmasını sağlar. İlerleyen aşamada oluşan

kül camsı bir tabaka oluşturarak da alev geciktirici etki oluşturabilir. Uygun şekilde bileşimi yapılmış inorganik hidroksitlerin daha düşük duman açığa çıkarması, düşük maliyetli olmaları avantajlı bir alev geciktirici olduklarını göstermektedir. Alüminyum trihidrad en çok kullanılan inorganik hidroksit yapısındaki alev geciktiricidir. Elastomerler, termoset reçineleri için kullanımı uygundur. Magnezyum hidroksit ise daha yüksek sıcaklıklarda kullanımı daha uygun olan bir alev geciktiricidir.

4.7.4 Antimon trioksit

Yanmayı önlemek amacı ile eskiden beri önemli miktarda kullanılan ve halojenli polimerik maddelerde çok iyi bir yanma direnci sağlayan madde antimon hidroksit (Sb_2O_3)'dir. Alev geciktirici madde olarak antimon hidroksit kullanıldığı şartlarda yanma ürünü üzerinde yapılan araştırmalarda mevcut antimonun % 80-95'inin buhar fazına geçtiği görülmüştür. Bu durum duman oluşumunu arttırmaktadır ve Sb_2O_3 'in zehirli özellikte bir malzeme olması diğer malzeme araştırmalarını zorunlu kılmıştır [51].

4.7.5 Çinko Boratlar

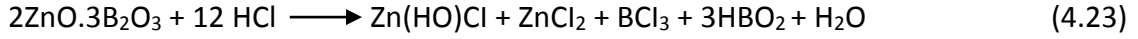
çinko boratlar bor bazlı $xZnO.yB_2O_3.zH_2O$ kimyasal bileşimine sahip bir alev geciktiricidir. PVC, poliolefinlerde, elastomerlerde, poliamitlerde, epoksi reçinelerde kullanılmaktadır.

Halojen içeren sistemlerde antimon hidroksit ile birlikte kullanılır. Halojen içermeyen sistemlerde ise alüminyum trihidrad, magnezyum hidroksit ile birlikte kullanılır.

Çinko borat; halojen kaynaklarının bozunmasını hızlandıran çinko oksihalidler üzerinde etkilidir. Ayrıca borat bileşimi düştükçe daha düşük bir ergime camı oluşur bu da kavrulmuş parçayı daha dengeli bir hale getirir. Endotermik oluşu kavrulmuş kısım üzerinde su oluşumunda etkilidir.

Ayrıca yapılan çalışmalar alev geciktirici olarak çinko borat içeren malzemelerin yanması sonucu sulu bileşiklerin oluştuğunu ve kalıntıyı kaplayarak daha da oksitlenmesini engelleyen bir camsı fazın kalıntıyı örttüğünü göstermiştir. Diğer taraftan aynı amaçla kullanılan antimon hidroksitin (daha çok buhar fazında alev durdurucu olan) malzeme yüzeyini örten camsı faz oluşumuna çok az etkisi olduğu belirlenmiştir [13].

Klor içeren ürünlerin yanma ürünlerinden olan ve yangın sonrası bina içindeki metal alışımın korozyona uğramasına sebep olan HCl gazı da çinko borat kullanımı ile kontrol altına alınabilmektedir. Oluşan HCl aşağıdaki reaksiyona göre nötralize edilebilmektedir.



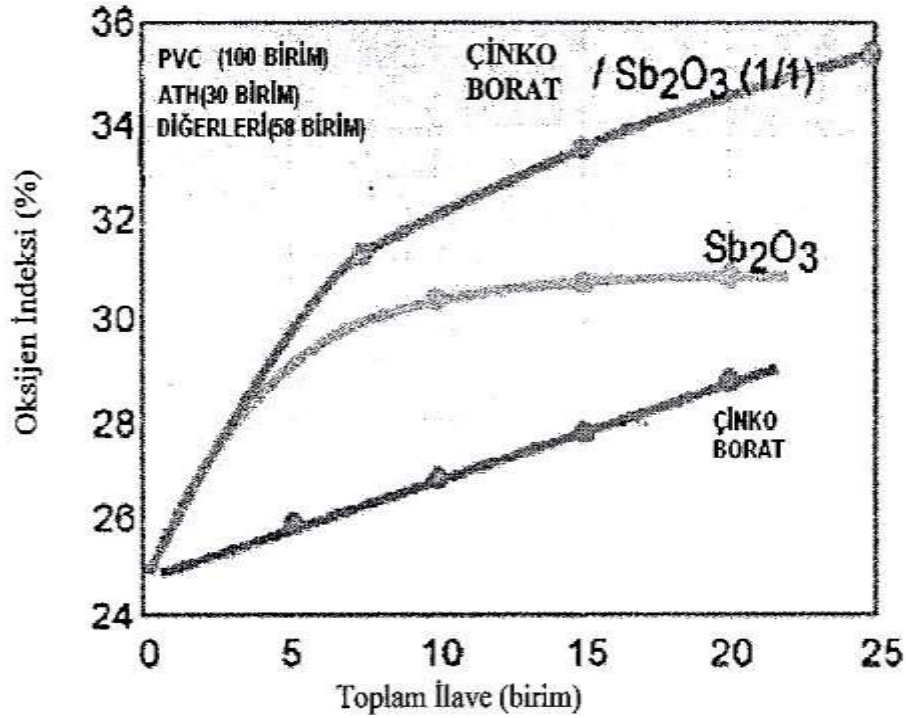
Halojen içermeyen polimerlerde alev geciktirici madde olarak kullanılan malzemelerin başında 200 °C sıcaklık civarında yanma esnasında endotermik dehidrasyon göstermesi nedeniyle alüminyum trihidrad ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gelmektedir.

Son zamanlarda çinko borat'lar, alüminyum trihidrad ile rekabet içindedir. Yeni ürün olan çinko borat'lar 300-450 °C sıcaklık aralığında ağırlıklarının % 10'undan fazlasını kaybetmektedir. Bununla birlikte ısı etkisi altında çinko borat camsı faza dönüşerek yalıtkan bir bariyer oluşturmakta ve yanmayı engellemektedir. Çinko borat ve alüminyum trihidrad birlikte kullanımda, daha yüksek sıcaklıklarda bile malzemenin mekanik ve elektrik özelliklerini korumasını sağladığından, özellikle kablo üretiminde sıkça tercih edilen bir yöntemdir.

Çinko boratlar, beyaz renkte, granür görünümde, 550 °C civarında ergime noktasına sahip, 8-20 µm parçacık boyutlu, 7.6 pH'lı malzemelerdir.

Bölünebilir yalıtkan kablolar silikon etilen propilen gibi monomerden üretilmektedir. alüminyum trihidrad ve çinko borat ile takviye edilmektedir. Bunlar ergidiğinde seramik sert kalıntı oluşmaktadır. Bu sert kalıntı termal engel oluşturmakta hem yangının yayılmasını engellemekte hem de çoklu kablolarda kısa devre oluşumunu engellemektedir.

Bazı alev geciktirici malzemelerin tek başına veya birlikte kullanım sonuçları Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4. 6 Bazı alev geciktirici malzemelerin (çinko borat ve antimon hidroksit) tek başına veya birlikte kullanım sonuçları [13]

İlk ticari çinko borat bileşikleri daha çok kristal suyu içeren $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$ bileşiminde oluşmuştur. Böylece yangın etkisiyle oluşan yüksek ısı ile daha çok su moleküllerinin yüzeyden dışarı çıkacağı böylece su molekülünün büyük oranda ısıyı absorplayacağı ve yüzeyi soğutacağı, aleve direncin artacağı düşünülmüştür. Ancak günümüzde hem nakliye masraflarının azalması düşüncesi hem de çinko borat bileşiklerinin daha yüksek sıcaklıkta üretilen polimerlere katılabilmesi amacıyla daha düşük su içerikli çinko borat bileşiklerinin üretime yönelmiştir. Üretilen ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$) bileşimindeki düşük su içerikli çinko borat yüksek sıcaklıkta üretilen polimerlere katkı maddesi olarak kullanıldığında daha az su buharlaşması problemleri çıkmakta böylece plastikte boşluk oluşumu azalmaktadır [13].

4.7.5.1 Çinko Borat Kullanım Alanları

Çinko borat geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır;

- Çinko boratlar, alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici, olarak polimerlerde ve kaplamalarda, özellikle PVC, halojenli polyester ve naylonlarda,

- b) Yüksek dehidrasyon sıcaklığına (290-300 °C gibi) sahip olduğu için yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin üretiminde,
- c) Çinko boratlar, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik / elektronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde,
- d) Diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında çok daha etkili bir duman bastırıcı olması ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması nedeniyle, bazı alev geciktiriciler yerine tamamen olmasa bile kısmen, diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımı gittikçe artmaktadır. Örneğin, çinko borat halojen içeren ve içermeyen sistemlerde $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ ile birlikte,
- e) Çinko borat alev geciktirici kullanılması dışında, mantar, böcek öldürücü olarak ahşap aksamın korunmasında, bor silikat ham maddesi ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü olarak kullanım alanları bulunmaktadır [13].

4.7.5.2 Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilere Göre Avantajları

- a) Duman emisyonunu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırmaktadır.
- b) Çok çeşitli sayıda plastikte etkili alev geciktirici olarak kullanılır.
- c) Borun varlığı çinko borat'ı etkin bir alev bastırıcı yapar.
- d) Antimon hidroksit ile birlikte alev geciktirici özelliği artar.
- e) Alüminyum trihidrad ile birlikte kullanılarak duman bastırma özelliği kuvvetlendirilir.
- f) Zor okside olur.
- g) Antimon hidroksit ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur.
- h) İyi elektriksel yalıtım sağlar.
- i) Metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini artırır.
- j) Antimon hidroksitin aksine, reçine tabakalarında yarı şeffaflık özelliği gösterir.

- k) Zehirli özelliğe sahip olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel aletlere ihtiyaç yoktur.
- l) Nem absorplamaz ve suda çözünmez [13].

4.7.5.3 Çinko Boratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Molekül formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ veya $4\text{ZnO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olan çinko borat beyaz, nem çekmez, vizkoz, toz bir üründür. Çinko borat, plastik ve kauçuk bileşiklerinde çok fonksiyonlu alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılır. Çinko borat, hidrasyon suyunu $290-300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar muhafaza ederek yüksek sıcaklıktaki polimer proseslerine olanak sağlar. Böylece sıcak bir polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşır. Çinko borat, birçok polimer sisteminin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin verir, hem de yarı şeffaflığı muhafaza eder. Diğer katı polimer katkı maddelerine benzer yöntemle, sıkma (extruders) veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilir.

Çinko borat çeşitleri ve çeşitlerinin dehidratasyon sıcaklıkları Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Çinko borat ve dehidratasyon sıcaklıkları [14]

ÇİNKO BORAT YAPISI	DEHİDRASYON SICAKLIĞI ($^\circ\text{C}$)
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70
$\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	83
$\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	290
$4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	415
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	600

Kullanılan polimerlerde ve arzu edilen standartlara uygun olarak çinko borat, kısmi olarak veya tamamen antimon hidroksit gibi bazı alev durdurucuların yerine kullanılabilir. Antimon hidroksit ile kullanıldığında daha kuvvetli bir etkiye sahiptir. Halojen içeren sistemlerde alev durdurucu 3.5 suya sahip çinko boratın kullanım seviyesi

100 birim reçine başına 3-25 birim arasında değişirken, halojen içermeyen sistemlerde bu miktar 10- 250 birimdir [14].

4.7.6 Magnezyum Boratlar

Günümüzde genel olarak magnezyum boratlar, magnezyum ve bor kaynağı olarak, toprağın pestisitlerden arındırılmasında, süper iletken magnezyum diborürün üretilmesinde (MgB_2), yağlarda aşınmayı azaltıcı katkı ve dozimetrelerde termolüminesans malzeme olarak sıkça kullanılmaktadır. Özellikle süper iletken MgB_2 üretimi, Mg-boratin kullanımını gerektiren en önemli alandır.

DTA-TG analiz sonuçları incelendiğinde farklı tane boyutlarındaki magnezyum borat numunelerinin aynı termik davranışları gösterdiği belirlenmiştir. 30-800°C sıcaklık aralığında ısısal bozunumu bir endotermik aşamadan oluşmaktadır. Kapiler, serbest, kristal suların ve polianyonlar içinde bulunan $(OH)^-$ gruplarının inderit bünyesinden 420 °C'de tamamen uzaklaştığı ve susuz MB haline dönüştüğü belirlenmiştir [12].

4.7.7 Sepiyolit ve Paligorskit

Sulu magnezyum silikat olan sepiyolit in yapısı $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ formülüyle gösterilmektedir. Sepiyolit grubu killer de 2:1 tabakalı silikatlardır. Fakat yapıları diğer 2:1 killerinden biraz daha farklıdır. İçeriğinde zeolitik ve koordinasyon olmak üzere iki tür su içermektedir. Koordine su adından anlaşılacağı üzere oktahedral katyonlara koordine olmuştur ve yapıya daha kuvvetli bağlanmıştır. Zeolitik su ise yapıya daha zayıf tutunmuş sudur. Organik molekülleri absorplama kapasiteleri onların endüstride ve evlerde adsorban olarak kullanılmasına yol açmıştır.

Ayrıca günümüzde sepiyolit in yüksek yüzey alanı, lifli yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli kararlı süspansiyonlar oluşturması gibi yararlı özellikleri bulunmaktadır. Sepiyolit lifli morfolojisi, yüksek en/boy oranı ve yüksek yoğunlukta silanol gruplarının varlığı nedeniyle yapısında polar grup içeren polimerlerle iyi etkileşim göstermektedir [23].

4.8 Alev Geciktiricilerde Sinerji

Genel olarak, alev geciktirici ilavesi yangın ve bunun yayılma riskini limitlemek için kullanılır. Bunlar, tutuşma zamanının artması, kendiliğinden sönmesinin geliştirilmesi, yanma sürecinin sıcaklığının düşürülmesi, alevlenebilir damlaların formasyonunun engellenmesi için polimerlerle birleştirilirler.

Yüksek seviyede yangın performansı için alev geciktiricilerin geliştirilmesine ve bir arada çalışabilen alev geciktirici ajanlara ihtiyaç vardır. Sinerji kavramı, alev geciktirici formülasyonunun optimize edilmesi ve iki veya daha fazla katkının karışımının performansının arttırılması için kullanılır. Sinerji ile eklenen karışımın performans seviyesi ($x_A + y_B$ ($x + y = 1$)), katkıların tek başına etkilerinin lineer toplamından daha fazlasının başarılmasıdır.

Sinerji, belirli bir özellikteki $x_A + y_B$ ($x + y = 1$) katkı maddesi karışımının performans seviyesi, ($x_{PA} + y_{PB}$) doğrusal birleşim içindeki her katkı maddesinin etkisinden (P_A ve P_B) daha fazla olduğu zaman elde edilir.

Buna karşılık ters etkiler saptanabilir. Yukarıda anlatıldığı gibi polimer alev geciktirici etkisi, gaz halinde ya da sıkıştırılmış bir haldeyken bir ya da birden fazla kimyasal ve fiziksel mekanizmalar oluşarak sağlanabilir.

Sinerjistik fenomen, ya alev geciktirici mekanizmaların bileşiminden elde edilir, (örneğin kömür halindeki fosforize alev geciktiricinin gaz fazı aksiyonu ile halojenize alev geciktiricinin birleşiminde) ya da aynı mekanizmayı güçlendiren alev geciktirici etkenlerin birleştirilmesiyle elde edilir (örneğin, nano kil ve fosforik alev geciktirici etkenleri sıkıştırılmış halde aktif etkileşime geçtiği zaman).

Örneğin, halojenize katkı maddelerinin gaz halindeki alev geciktirici etkisi antimon hidroksit katılımıyla geliştirilebilir. Antimon hidroksit, antimon oksihalit oluşturmak üzere halojenize edilmiş alev geciktiricilerin ürettiği hidroksi asitlerle (HCl or HBr) etkileşime geçer. Bunlar doğal hidroksi asitlerden daha ağır olduğundan alev içinde kalma zamanını uzatır.

Tüm bu oksihalitler $SbCl_3$ ya da $SbBr_3$ 'ün oluşmasına sebep olur ki H gibi radikallerin temizliyicileri olarak hareket eder:



Ayrıca, antimon hidroksit ve antimon paralel oksitleme mekanizması tarafından etkileşir ve radikallerin temizlenmesinde rol alır:



Sinerjik etkiler, gaz halindeki halojen türünün etkisiyle yoğunlaştırılmış haldeki fosfor bazı bileşiklerin etkisinin birleştirilmesiyle elde edilebilir. Dolayısıyla geliştirilmiş yangın performansı elde etmek için halojenize ve fosforize edilmiş alev geciktirici bileşimlerinin karışımını kullanmak gerekir ya da moleküler yapısında fosfor ve halojen grupları içeren maddelerin dahil edilmesiyle elde edilebilir.

Doğrusu fosfor halitler veya oksihalitler mükemmel özgür radikal temizliyicilerdir. Hidrojen halitlerden (HX) bile daha iyi ve daha çok halojen temelli radikalleri salgırlar ki bu P–X bağının C–X bağından daha güçlü olmasından dolayı olur.

İlaveten, fosfor halitlerde ya da oksihalitlerde bulunan fosfor yoğun haldeyken harekete geçerek koruyucu bir kömür tabakasının oluşmasını sağlar.

Bununla beraber, toksikolojik ve çevre ile ilgili kaygılardan dolayı, halojen alev geciktirici katkı maddeleri yavaş yavaş kullanımdan kaldırılıyor ve yerine başka maddeler kullanılıyor ve son yapılan araştırmalar, birleştirildiği zaman daha fazla verim sağlayan geleneksel alev geciktirici katkı maddeleri ile yeni halojensiz alev geciktirici sistemleri geliştirmeye odaklanıyor.

Örneğin, fosfor alev geciktirici ile birleştirilmiş nitrojenize edilmiş katkı maddelerini kullanmak ilginç sinerjistik etkiler üretebilir. Fosfor-nitrojen formasyonunun aracılığı ile fosforik asitin kararsız formlarının üretimi ve böylece polimerin fosforilasyonu hızlandırılır. Fosforilasyon işleminde P-N bileşimleri P-O bileşimlerinden daha aktiftir.

Sıkıştırılmış halde fosforu muhafaza ederler, sonuçta daha yoğun kömür oluşumunu destekleyen çapraz bağlantılı ağlar oluşur. Fosfor-nitrojen sinerjizmi genel bir fenomen değildir. Fakat fosfor ve nitrojen, alev geciktiricilerin doğasına ve polimerin kimyasal yapısına bağlıdır.

Sinerjizmin diğer çeşitleri de değerlendirilebilir. Örneğin, toplam dolgu yükleme oranını düşürmek ve 400 °C üzeri sıcaklıkta alev geciktirici etkisini muhafaza etmek için, diğer alev geciktirici sistemleri kullanarak metalik hidroksitlerin ısı alma etkisi iyileştirilebilir.

Metal boratlar ve özellikle çinko boratlar, poliolefin matrislerde metal hidroksitler için sık sık sinerjik etken olarak kullanılmıştır. Çinko boratın ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ağırlıkça % 3'lük kısmi değişimi EVA (etilen vinil asetat kopolimer)'nin (genel dolgu yüzdesi % 40 iken vinil asetat ağırlıkça % 8) LOI değerini 38.5'ten % 43'e yükseltir ve konik kalori ölçer tarafından kaydedilen yüksek ısı salınma oranını (HRR) düşürür.

Bu sistemde, magnezyum hidroksitin termal bozulumu çinko borat katalizörlüğünde düşük ısıda bor oksit oluşumunu sağlar. Maddenin yüzeyinde MgO ile birlikte camsı bir form oluşturur.

Dahası, iki dolgunun bileşimi fiziksel bir etkiyi tetikleyerek sadece magnezyum hidroksitten oluşan bir kabuktan ziyade mekaniksel olarak daha dayanıklı genişletilmiş bir camsı yüzeyin oluşumuna tekabül eder.

Koruyucu yüzeyin fiziksel bariyer etkisi üçlü sistemlerde katmerli talk (pudra) parçacıklarının magnezyum hidroksit ve çinko borat'lara eklenmesiyle iyileştirilebilir.

Polimerin nano parçacıklarının etkileşimi, gerekli standartlara ulaşmak için yeterli yangın direnci için tek başına yeterli olmayabilir. Ancak, fosforize edilmiş bileşenler ile diğer alev geciktirici sistemlerin birleşmesi potansiyel olarak çok ilginç bir yaklaşım olabilir.

Büyük güncel işlem bu tür metodlar üzerine yoğunlaşmıştır. Örneğin, Laachachi polimetil metakrilat'daki fosforize edilmiş alev geciktirici sistemlerin neden olduğu kömür oluşumuyla (amonyum polifosfat ve fosfinatlar) nanometrik metal oksitlerin (TiO_2 , Al_2O_3) alev geciktirici etkileşimlerini birleştirdi.

Exolit OP930 (fosfinat) adı ve markası ile Clariant tarafından tedarik edilen alüminyum fosfinatların alüminyum nanoparçaları tarafından fosfinatın kısmi yer değiştirmesi ile

oluşan sinerjik etki konik kalorimetre sonuçlarında yüksek HRR'da kayda değer bir düşüşle beraber gösterilmiştir. Ancak, TiO_2 nanoparçalarıyla ciddi bir etki elde edilememiştir [41].

4.9 Alev Geciktiricilerin Pazarı ve Gelişmeler

Alev geciktiricilerin tüketildiği pazarların başında ABD ve Batı Avrupa gelmektedir. Dünyada üretilen alev geciktiricilerin % 85'i plastik ürünlerde tüketilmektedir. Plastik malzemelerde kullanılan alev geciktiricilerin en önemlisi alüminyum trihidrad olup, bu alandaki pazar payı % 50 civarındadır. Mevcut durumda bor bileşikleri dünya alev geciktirici pazarından düşük bir pay almaktadır. Örneğin; 350,000.00 ton/yıl alev geciktirici tüketimi olan Kuzey Amerika'da Borlu bileşiklerin payı yaklaşık % 1'dir. Bununla birlikte, ABD'de borlu bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanımı 1990'lı yıllarda artmış ve bu nedenle US Borax çinko borat üretim kapasitesinde artışa gitmiştir.

Alev geciktirici malzemelerin dünya pazarı 2 milyar \$ civarındadır. Bu pazarda ABD'nin payı 758 milyon \$, Avrupa'nın payı ise 800 milyon \$'dır.

US Borax'ın 10,000.00 ton/yıl çinko borat üretilip sattığı kabul edilirse, pazar payı yaklaşık 24 milyon US \$ olarak hesaplanabilir. Dünya çinko borat pazarının yıllık % 12-15'lik bir büyümeye sahip olacağı tahmin edilmiştir.

Albemarle ve Borax Flame Retardant Group (US Borax), US Borax'ın üretmiş olduğu çinko boratın Albemarle firmasının ürettiği alev geciktiricilerle birlikte kombine kullanımı ile ilgili bir anlaşma imzalamışlardır. Bu anlaşmanın amacı halojen içermeyen alev geciktiricilerin polimerlerde kullanımının artırılmasına yöneliktir. Bu gelişmeler çinko boratın alev geciktirici pazarındaki payının artabileceğini göstermektedir [47].

DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Garba (1999), çinko boratın bazı tropikal odunlar üzerinde alev geciktirici olarak etkisini araştırmıştır. Yapılan çalışmada, bazı tropikal odunlara termal karakterlerine göre çinko borat aşılmasının sonuçları verilmiştir. HCl ile asitlendirilen çinko boratın; dehidrasyonu, yoğunlaştırılmış fazı ve buhar fazı mekanizmasını geciktiren kompleks bir proses ile alev geciktirici gibi çalıştığı gözlemlenmiştir. Bu araştırmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır. Çinko borat, HCl varlığında, özellikle buhar fazında ve yoğunlaştırılmış fazda, dehidrasyon prosesinde kullanıldığında, göz önüne alınan bütün odunlar için etkili bir alev geciktirici gibi çalışmaktadır. HCl ile asitlendirilmiş çinko boratın malzeme ile birleştirilmesi, alev yayılma hızını, parlama sonrası süresini ve alev sıcaklığını azaltır. Diğer taraftan bu davranış, LOI değerini ve kalıntı oluşumunu artırdığı tespit edilmiştir [31].

Bourbigot ve arkadaşlarının 1998 yılında yapmış oldukları çalışmada, çinko borat'lar, EVA-alüminyum trihidrad ve EVA-magnezyum hidroksit alev geciktirici bileşiklerinde sinerjik ajanlar ve duman bastırıcı olarak kullanılmıştır. Polimerin ısıtılması esnasında alüminyum trihidratın Al_2O_3 'e bozunmasının, tutuşma zamanında bir yükselme ile sonuçlandığı kanıtlanmıştır. Ayrıca, polimerin yanması esnasında alüminyum trihidrattan Al_2O_3 'in oluşumu birinci olaydır. Aynı zamanda, çinko boratın derecesi azalır ve daha verimli kalıntı veren camdan yapılmış bir koruyucu tabaka meydana gelir. Bu çalışmada, çinko borat'ların (ticari FB çinko borat ve FB415), EVA24-alüminyum trihidrad

ve EVA24-magnezyum hidroksit bileşiklerinde sinerjik etkileri oldukları ve duman bastırıcı gibi davrandıkları ispatlanmıştır. Bundan başka, kalorimetri sonuçlarından alınan tortuların katı hal NMR spektrumları, bu alev geciktirici sistemler için bir hareket mekanizması geliştirilmesine izin vermektedir. Polimerin yanması sırasında, alüminyum trihidrattan Al_2O_3 oluşumu, tutuşmayı azaltır. Aynı zamanda, çinko boratın yapısı değişir ve yanma hızını azaltan, camdan yapılmış bir koruyucu tabakanın geliştirilmesinde yardımcı olarak kullanılmıştır [34].

Hull ve arkadaşları (2002) ise; farklı yanma koşulları altında, EVA'nın alev geciktirici ile birlikte ve birlikte olmadan yanma zehirliliği, bir Purser Fırın kullanarak araştırmışlardır. Kullanılan malzemeler fırına 750 °C'de gönderilirken, kararlı hal şiddetli yanma üzerine çalışılmıştır. Burada aşağıdaki denklemden yararlanılmışlardır.

$$\text{Gerçek yakıt / Hava oranı} = \text{Stokiyometrik yakıt/Hava oranı} \quad (5.1)$$

% 27 vinil asetat içeren EVA ve onun alev geciktirici katkı maddesi içeren bileşikleri için CO ve CO₂ ürün miktarları verilmiştir. Kullanılan malzemeler % 30 EVA ve % 70 alüminyum trihidrad veya % 65 alüminyum trihidrad ve % 5 çinko hidroksi siyenat veya % 5 admontit veya % 5 çinko borat içermektedirler. Her seferde eşit kütlede EVA kullanılmıştır. Alev geciktirici içeren EVA örneğindeki CO'nin g polimer başına miktarı, iyi havalandırılmış şartlardaki saf EVA'nın CO miktarına çok benzerlik gösterir. Ama genelde saf EVA 'nın verdiği CO miktarından daha fazla CO verir. Bunun tek istisnası alüminyum trihidrad ve çinko borat içeren örnektir. Bu bileşik, kullanabileceği oksijenin tamamını kullanmamış ve daha az CO dışarı vermiştir (yaklaşık sekiz kat). EVA için, CO ve CO₂ dışında, C'un % 60'ı uçucu organik türler olarak kaybolmuştur. Çinko borat içeren bileşik için bu oran % 50'dir ve diğer örnekler için bu oran % 20 ile % 38 arasında değişmektedir. Katı alümina kalıntısı içinde tutulan organik malzemenin CO'e oksitlendiğini gösteren sonuçlar verilmiştir. Çinko borat içeren bileşikte ise bu, organik karbon olarak yok olmuştur. EVA 'nın alev geciktirici içeren bileşikleri için CO üretimi, katı kalıntı içinde tutulan karbon miktarına bağlı gibi görünmektedir. Deneyin tasarımı, tutulan karbon fırının sıcak bir bölgesinde uçucu hale gelmiş olabilir veya katı fazda oksitlenmiş olabilir. Çinko borat'lar kalıntı içindeki organik malzemenin CO'e dönüşümünü etkilemiş olabilirler [35].

Carpentier ve arkadaşlarının (2000) alev geciktiricili etilen vinil asetat kopolimeri-magnezyum hidroksit/çinko borat bileşiklerinin yanarak kömürleştirilmesi çalışmasında, çinko borat'lar, EVA-magnezyum hidroksit alev geciktirici bileşiklerinde sinerjik etkili maddeler olarak kullanılmaktadırlar. Termal davranış sonrası alınan kalıntılardaki karbonun katı hal NMR'ı, alev geciktirici sistemlerin yanarak kömürleştirilmesinin çalışılmasına izin vermektedir. Burada, polimer parçalarının, kalıntı tabakasında bulunduğunu göstermiştir. Çinko boratın polimerin derecesinin azalmasını yavaşlattığı, fiziksel bir bariyer gibi hareket eden camdan koruyucu bir artık tabakası ve polietilen zinciri için bir cam kafes oluşturduğu önerilmektedir [36].

Sain ve arkadaşlarının (2004) magnezyum hidroksit içeren doğal elyaf-polipropilen (PP) bileşiklerinin alev geciktiriciliği ve mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada, PP'in ve talaş/pirinç kabuğu ile doldurulmuş PP bileşiklerinin yanıcılıkları ve bu bileşiklerde magnezyum hidroksitin alev geciktirici etkisinin tespiti için yatay yanma hızı ve oksijen içerik testleri yapılmıştır. Borik asit veya çinko borat gibi alev geciktiricilerin magnezyum hidroksit ile yaptıkları bileşiklerdeki etkileri de ayrıca incelenmiştir. Magnezyum hidroksitin; doğal elyaf ile doldurulmuş PP bileşiklerinin yanıcılıklarını etkin bir şekilde (hemen hemen % 50 oranında) azalttığı görölmüştür. Magnezyum hidroksit, borik asit ve çinko borat ile birlikte kullanıldığında hiçbir sinerjik etki gözlemlenmemiştir. Alev geciktiricilerin eklenmesiyle bileşiklerin mekanik özelliklerinde çok küçük bir azalma görölmüştür. Alev geciktiricilerin, talaş ve pirinç kabuğu ile doldurulmuş PP bileşiklerinin mekanik özellikleri ve yanıcılıkları üzerine etkileri incelenmiştir. % 25 oranındaki magnezyum hidroksit, doldurulmuş bileşiğin yanıcılığı, alev geciktirici ile doldurulmamış bileşiğe göre % 50 oranında etkin bir şekilde azaltmıştır. % 5 oranındaki magnezyum hidroksitin borik asit veya çinko borat ile kısmi yer değiştirmesi, magnezyum hidroksitin alev geciktirici özelliğinde bir sinerjik etki yerine azaltıcı bir etki göstermiştir. Alev geciktirici ile doldurulmuş bileşikler, içeriğinde alev geciktirici olmayan bileşiklerle karşılaştırıldığında, mekanik özelliklerinde çok az bir azalma gözlemlenmiştir, ancak aynı zamanda işlenmemiş PP'le karşılaştırıldığında daha iyi özelliklere sahip olduğu görölmüştür [37].

Wallström ve arkadaşlarının (2005) polimer malzemelerin mikrobiyolojik gelişme testleri ve yeni metotların değerlendirilmesi adı altında yapmış oldukları çalışmada silikon

kauçuktan yapılan, yüksek voltaj yalıtıcı geliştirilen biyofilmler, silikon malzemesinin görünüş ve özelliklerinde değişikliklere neden olurlar. Bu mikro çevre odaları, silikon-kauçuk malzemeler üzerindeki karma biyo filmlerin gelişimindeki uzun dönem çalışmalarda da kullanılmaktadır. Bir biyofilmin gelişiminde, çok yaygın kullanılan iki alev geciktirici olan alüminyum trihidrad ve çinko boratın etkilerinin değerlendirilmesi için; mikro çevre odalarından gelen sonuçlar standart test prosedürleri ile karşılaştırılmıştır. Sırası ile Tanzania, Sri Lanka ve İsveç'ten alınan alg, bakteri ve mantar örnekleri silikon-kauçuk yalıtıcı ile izole edilerek yapılan testlerde kullanılmışlardır. Alev geciktirici çinko boratın mikrobiyolojik gelişmeyi engelleyebildiği tespit edilmiştir [38].

Miroğlu (2005), laboratuvarı ürettiği 3,5 sulu çinko borat'ı elektrik kablolarının izolasyonunda kullanmıştır. PVC kabloları alev geciktirici olarak sırasıyla % 1, % 2 ve % 3 oranında kullanılan bu çinko borat ile, alev alma sıcaklığının 144 °C'den sırasıyla 155, 220 ve 235 °C'e çıktığını gözlemlemiştir. Ayrıca kablo izolasyonuna % 3 çinko borat katkısıyla yanmadan sonra bakır teli tamamen örten ve alevin yürümesini önleyen viskoz ve camsı bir yanmış faz oluştuğu gözlemlenmiştir. Bunun % 1 ve % 2 katkı oranlarında yeterli oranda oluşmadığı belirtilmektedir [13].

Mergen ve arkadaşları (2011) 3.5 sulu çinko borat'tan tek sulu çinko borat sentezlemişlerdir. Bunu plastikleştirici yardımıyla PVC içinde alev geciktirici olarak kullanmışlardır. % 1 ve % 5 çinko borat ilavesi ile LOI değerinin % 41'den sırasıyla % 47 ve % 54'e çıktığı tespit edilmiştir [14].

Aslankılıç (2008), PVC atık su boruları üretim prosesinde alev geciktirici katkı maddelerinin etkilerini incelemiştir. % 2, % 6 ve % 10 luk antimon hidroksit katkısı ile LOI değerlerinin 45.5'ten sırasıyla 53, 53.5 ve 54'e çıktığı tespit edilmiştir. % 6 çinko borat ilavesiyle LOI değeri 64'e çıkmıştır. Tezin devamında sinerjik etkiler incelenmiş; % 5 antimon hidroksit+% 1 çinko borat ilavesi ile LOI değeri % 66, % 3 antimon hidroksit+% 3 çinko borat ilavesi ile LOI değeri % 55 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca mekanik özellikleri incelenmiş ve bu bağlamda kopmada uzama testi yapılmıştır. Katkısız ürünün kopmada uzama yüzdesi % 53.5 iken % 10 antimon hidroksit ilavesi ile % 38.5; % 6 çinko borat ilavesi ile % 36.2, % 5 antimon hidroksit+% 1 çinko borat ilavesi ile % 50.3 olmuştur.

Mekanik özellikler de göz önünde bulundurulduğunda en iyi sonucun % 5 antimon hidroksit +% 1 çinko borat ilavesi (sinerjik etki) ile alındığı belirtilmiştir [39].

Yılmaz (2009), iki farklı düşük yoğunluklu polietilenin eva ile karışımının LOI değeri, elastikiyet, kopmada uzama ve uzama oranlarını karşılaştırmıştır. Her iki numunede sabit olarak % 60 oranında alüminyum trihidrad kullanmıştır. LOI değerleri sırasıyla 30 ve 34 olarak gerçekleşmiştir [40].

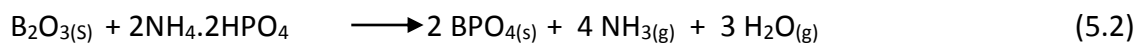
Kılınç (2009), poli(etilen tereftalat), PET bazlı yanması geciktirilmiş kompozitlerin üretilmesi maksadıyla, yanmayı geciktirici bor esaslı katkı maddeleri, 3.5 mol kristal sulu çinko borat ve bor fosfat sentezlenmiştir. Bor fosfat kuru, ıslak ve mikrodalga olmak üzere üç farklı yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen bu iki alev geciktirici yanında, değişik miktarlarda ve değişik kombinasyonlarda trifenil fosfat, trifenil fosfin oksit, 3.5 mol kristal sulu çinko borat ve mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiş bor fosfat alev geciktirici olarak seçilmiş ve PET matrikste kullanılmıştır. Sınırlayıcı oksijen indeksi test sonuçlarına göre, saf PET'in sınırlayıcı oksijen indeks değeri % 21 olarak belirlenmiş, matriks malzemesine % 5 bor fosfat ve % 5 trifenil fosfat ilavesi ile bu değer % 36'ya yükselmiştir. PET matriksin yanmasının gecikmesinin yanında çekme dayanımı ve darbe dayanımı özellikleri de alev geciktirici katkı maddeleri ilavesi ve de özellikle trifenil fosfat ilavesi ile artış göstermiştir [41].

5.1 Bor Fosfat Üretimi

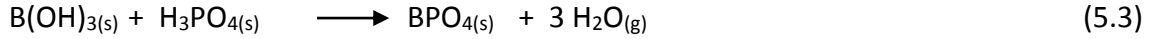
5.1.1 Sıvı Yöntemle Bor Fosfat Sentezi

ODTÜ, Tübitak ortak Projesi kapsamında Kızılyallı ve arkadaşları bor trioksit ($B_2O_{3(s)}$) ve amonyum bifosfat ($NH_4.2HPO_4$) stokiometrik karışımı 2 °C/dak.'lık adımlarla öncelikle 300 °C'e sonra hızla 1000 °C'e çıkarılmış. 7 saat beklenmiştir. Bor fosfat sentezi amonyak ve su çıkışı ile gözlenmiştir.

Aşağıdaki dönüşümün olduğu gözlenmiştir.



ODTÜ’de Kılınç ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Merc firmasından alınan % 99’luk borik asit ($B(OH)_3$) ve fosforik asit (H_3PO_4) karışımı $950\text{ }^{\circ}C$ ’de 6 saat bekletilmiş bor fosfat sentezi gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki dönüşümün olduğu gözlenmiştir.



5.1.2 Hidrotermal Yöntem ile Bor Fosfat Sentezi

ODTÜ’de Kılınç ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada borik asit ve fosfor penta oksit 6:1 molar oranda karıştırılmıştır. 100 ml distile su ilave edilen prosese 25ml de nitrik asit (HNO_3) ilave edilerek karıştırılmıştır. Kaynama olmadan 15 ml kalıncaya kadar ısıtılan ürün Teflon-paslamaz otoklavda $160\text{ }^{\circ}C$ ’de 2 gün bekletilmiştir. Distile su ile yıkanan ürün $60\text{ }^{\circ}C$ ’de kurutulmuştur.

Aşağıdaki dönüşümün olduğu gözlenmiştir.

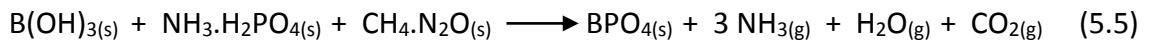


ODTÜ Tübitak ortak Projesi kapsamında Kızılyalı ve arkadaşları da aynı şekilde sentez gerçekleştirmiştir.

5.1.3 Mikrodalga Yöntemi ile Bor Fosfat Sentezi

ODTÜ’de Kılınç ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada borik asit, Merc firmasından alınan mono amonyum fosfat ($NH_3.H_2PO_4$) ve üre ($CH_4.N_2O$) karışımı mikrodalgada 650W’da 10 dakika bekletilmiş amonyak, su, karbondioksit ile beraber bor fosfat sentezi görülmüştür.

Aşağıdaki dönüşümün olduğu gözlenmiştir.



ODTÜ Tübitak ortak Projesi kapsamında Kızılyalı ve arkadaşları çalışmalarında, amonyum tetra borat tetra hidrat ($(NH_4)_2 B_4O_7 \cdot 4H_2O$) ve fosforik asidin 1:4 molar oranda karışımını mikrodalgada 1000 W’da 3dk bekletmiş, amonyak ve su ile beraber borik asit sentezi görülmüştür.

Aşağıdaki dönüşümün olduğu gözlenmiştir.



DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Kimyasal Maddeler

6.1.1 PVC

Deneysel çalışmalarda Petkim’den tedarik edilen S39 kodlu, 0.495 g/cm³ yoğunluklu PVC kullanılmıştır.

6.1.2 PVC Kablo Karışımı için Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Genel olarak bir PVC kablo formülasyonu aşağıdaki gibidir.

PVC FORMÜLASYONU

1. PVC rafinesi (Vinil Klorür)
2. Plastifiyanlar
3. Stabilizatörler
4. Kaydırıcılar
5. Dolgu Maddeleri
6. Mukavemet Artırıcılar
7. Proses Yardımcıları

8. Pigmentler

2M Kablo'dan tedarik edilen Didp yağı, kalsit, stabilizan, titandioksit, stearin, epokside soya yağı, antistatik ajan, antioksidan, siyah ve mavi pigment boya kullanılmıştır.

Ticari olarak kullanıldığından kimyasal bileşim oranları verilmemiştir.

6.1.3 Alev Geciktirici Kimyasal Maddeler

Denemelerde kullanılan alev geciktiriciler ve tedarik kaynakları Çizelge 6.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 6. 1 Denemelerde kullanılan alev geciktiriciler ve tedarik kaynakları

ADI	FORMÜLÜ	KAYNAĞI
Çinko Borat	$2ZnO.3B_2O_3.3.5 H_2O$	Laboratuarda üretilmiştir[45]
Magnezyum Borat (Admontit)	$Mg[B_6O_7(OH)_6].4H_2O$	Laboratuarda üretilmiştir[46]
Bor Fosfat	BPO_4	Yüksek lisans tezi kapsamında üretilmiştir. [Bölüm 5]
Sepiyolit	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2.6H_2O$	Eskişehir bölgesi
Antimon Oksit	Sb_2O_3	2 M Kablo'dan tedarik edilen ticari ürün
Trimetil Borat	$C_3H_9BO_3$	Merck'ten tedarik edilen 8.21180.0250, S4995680 821 nolu, % 99 saflıkta
Alüminyum Trioksit	H_3AlO_3	Sigma Aldrich'ten tedarik edilen MKBK2564V lot nolu, % 64 saflıkta
Trifenil Fosfat	$C_{18}H_{15}O_4P$	Sigma Aldrich'ten tedarik edilen BCBJ1543V lot nolu, % 99 saflıkta

Alev geciktirici katkı maddeleri olarak çok farklı kimyasallar kullanılmakla birlikte denemelerde laboratuarda üretilen çinko borat, admontit ve bor fosfat, sepiyolit, 2M Kablo'dan tedarik edilen antimon hidroksit, ticari ürünler trimetil borat (Merck

8.21180.0250, S4995680 821 nolu, % 99 saflıkta, " $C_3H_9BO_3$ "), alüminyum trihidrad (Sigma Aldrich MKBK2564V lot nolu," H_3AlO_3 "), trifenil fosfat (Sigma-aldrich BCBJ1543V lot nolu, " $C_{18}H_{15}O_4P$ ") kullanılmıştır.

6.1.4 Bor fosfat sentezi için kullanılan kimyasallar

6.1.4.1 Amonyum fosfat

Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilen MKBJ9529V lot numaralı, " H_6NO_4P " ürün kullanılmıştır.

6.1.4.2 Borik asit

Eti Bank Bandırma Bor ve Asit Fabrikası'dan tedarik edilen " H_3BO_3 " ürün kullanılmıştır.

6.2 Enstrümantel Analiz ve Test Cihazları

Deneyisel çalışmalarda kullanılan tüm enstrümantal analiz cihazlarının validasyon ve kalibrasyonu yapılmıştır.

6.2.1 LOI Testi

LOI değerinin ölçümü için Arçelik fabrikalarının Marestek marka test cihazı ile gerçekleştirilmiş ve deneyisel çalışmalar ASTM D 2863'e göre yapılmıştır. Bu standart ISO 4589'a tekabül etmektedir. Sistemde boyu 45 cm çapı 7.5 cm olan, içerisinde oksijen ve azot gaz karışımlarının akabileceği bir eleğin üzerine dik oturtulmuş ısıya dayanıklı cam baca ve ilk alev için LPG kullanılmış olup, denemeler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Analizler Arçelik Çayırova Fabrika Yerleşkesi'nde yapılmıştır.

6.2.2 X-Işını Difraktometre (XRD) Cihazı

Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, Şekil 6.1'de gösterilen Philips Panalytical X'Pert Pro X-Işını difraktometre cihazıyla incelenmiştir.

Hammadde ve elde edilen ürünlerin ölçümünde kullanılan XRD analiz parametreleri Çizelge 6.2’de verilmektedir.



Şekil 6. 1 XRD Cihazı

Çizelge 6.2 XRD analiz parametreleri

XRD	
Işın üretim parametreleri	CuK α , 45 kV, 40 mA
2 θ Difraksiyon Açısı Aralığı (2 θ °)	10-60
Adım Sayısı (2 θ °)	0.02
Tarama programı (°/dk)	1

6.3 Ekipmanlar

6.3.1 Yüksek sıcaklık krozeleri

Katı hal reaksiyonları Al₂O₃ ve ZrO₂ bazlı krozelerde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan yüksek sıcaklık krozeleri Şekil 6.2’de verilmektedir.



Şekil 6. 2 Kullanılan yüksek sıcaklık krezeleri

6.3.2 Hidrolik pres

Deneysel çalışmalarda, reaksiyona giren toz karışımın hazırlanmasında geliştirilen teknikte Şekil 6.3’de görülen hidrolik pres kullanılmıştır.



Şekil 6. 3 Hidrolik pres

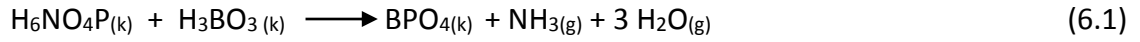
6.3.3 Laboratuvar gereçleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm teraziler, etüvler, cam malzemeler gibi laboratuvar araç ve gereçleri kalibre edilmiştir.

6.4 Bor Fosfat Üretimi

Bor fosfat, Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilen “H₆NO₄P” ile Eti Bank Bandırma Bor ve Asit Fabrikası’ndan tedarik edilen H₃BO₃ karışımı ile mikrodalga yöntemleri ile sentezlenmiştir.

Bu sentez, 2 adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda, amonyum fosfat ve borik asit 1:1 mol oranında seçilmiştir. Daha sonra karışımlar homojen şekilde karıştırılır ve Manfredi marka OL57 modeli baskı ekipmanı ile 100 bar basınçta peletlenmiştir. Bu adımda, mikrodalga gücü 360 W ve 600 W olarak seçilmiştir. Reaksiyon süresi, ilk adımda 2 dakikalık adımlarla 10 dakika olarak seçilmiştir. Sentezler alüminyum seramik döküm potası kullanılarak yapılmıştır. İlk adım deneylerin sonuçlarından, ikinci adım planlanmıştır. İkinci adımda, XRD analiz sonuçlarına göre süre uzatılmış, 2 dakikalık adımlar 1 dakikalık adımlar şeklinde revize edilmiştir. Aşağıdaki reaksiyonun gerçekleştiği düşünülmektedir.



6.4.1 Sentezlenen Bor Fosfatların Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen admontit numunelerinin karakterizasyonları XRD tekniği kullanılarak yapılmıştır. XRD analizleri 45 kV ve 40 mA parametrelerinde Cu-K α tüpünde elde edilen X-ışınlarıyla 2 θ açısı aralığı 10°-60° seçilerek gerçekleştirilmiştir.

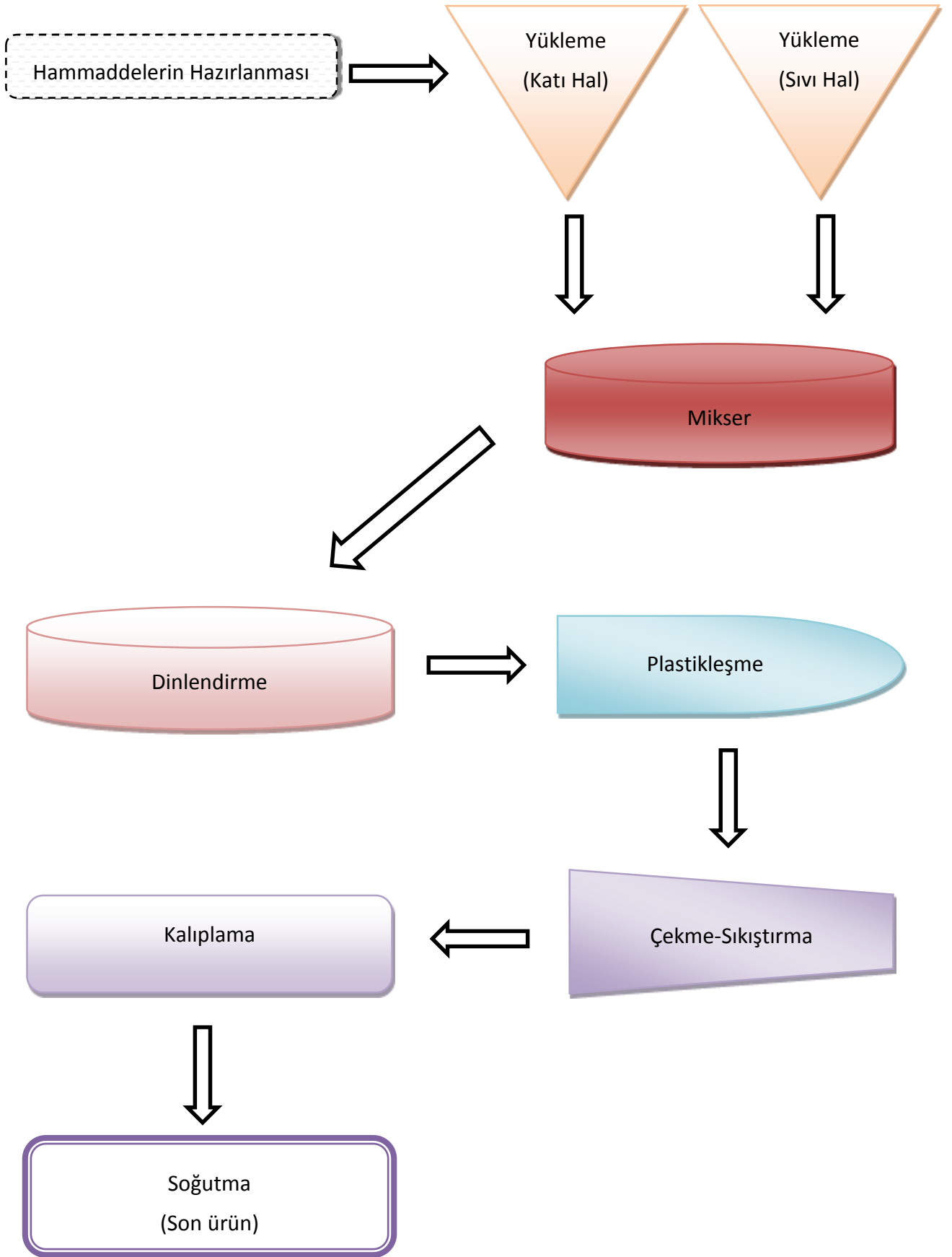
Karakterizasyon çalışmalarının son basamağı olarak ürünlerin yüzey özelliklerinin incelendiği SEM analizleri yapılmıştır. CamScan Apollo 300 field-emission (SEM) kullanılarak 20 kV’de gerçekleştirilen analizlerde Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron-BEI) seçilmiştir.

6.5 PVC İçerikli Kompozitlerin Hazırlanması

2M Kablo’da PVC karışımı hammaddeleri tedarik edilmiş ve bu karışımından kablo üretimi gerçekleştirilmiştir. PVC karışım hazırlama işlemi aşağıdaki akış diyagramı sonunda son ürün elde edilmiştir.

Kablo üretimi için öncelikle hammaddeler tartılarak hazır hale getirilmektedir. Hammaddelerden dip yağı ve epokside soya yağı haricindekiler katı ve toz haldedirler. Farklı granül boyutlarına sahiptirler. Hazırlanan katı haldeki hammaddeler miksera yüklenmektedir. Çelik mikser çalıştırıldıktan sonra epokside soya yağı ilave edilmektedir. 30 saniyelik bir karıştırma sonrası dip yağı ilave edilmektedir. Mikser 120-135 °C sıcaklığına ulaşınca kadar 6-10 dakika çalıştırılmaktadır. Mikser sürtünme dolayısıyla doğal olarak ısınmaktadır. Ürün sıcaklığı dinlendirilerek laboratuvar sıcaklığına soğutulmaktadır. Bu aşamada ürün nemli, tek renkli (gri), toz halde olmaktadır. 3-5 dakika bekletilen ürün bir ısıtıcı vasıtasıyla 230 °C’ye ısıtılırken aynı zamanda karıştırılarak bir miktar basınç uygulanmaktadır. Plastikleşen ürün çekilerek bir ahşap kalıp içine alınır. Soğutulan ürün granül makinasına verilmek üzere hazırdır. Granül makinasından gecen ürün fabrikaya kablo imalatında kullanılmak üzere gönderilebilir.

Bu süreç Şekil 6.4 de gösterilmektedir.



Şekil 6. 4 PVC üretimi akış şeması

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Bor Fosfat Sonuçları

7.1.1 Bor Fosfat Sentezinin Karakterizasyon Sonuçları

Bor kaynağı olarak kullanılan H_3BO_3 Eti Bank Bandırma Bor ve Asit Fabrikası'dan temin edilmiştir. Borik asit Retsch marka ağat havanda öğütülmüştür. Öğütülmüş mineral Fritsch marka 75 μ mlik elekten geçirilmiştir. Fosfor kaynağı olarak Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilen MKBJ9529V lot numaralı, amonyum fosfat (H_6NO_4P) ön muamele olmadan kullanılmıştır. Borfosfat karakterizasyonu için Philips Panalytical X-Ray kırınım cihazı (XRD), Cu-K α tüpleri ile 45 kV ve 40 mA parametrelerinde kullanılmıştır.

Çizelge 7.1 Bor fosfat sentezinde kullanılan ve üretilen hammaddelerin XRD sonuçları

MİNERAL ADI	FORMÜLÜ	PDF NUMARASI
BOR FOSTAT (BP) ()	BPO_4	01-074-1169
BORİK ASİT (SOSSOLİTE) (S) ()	H_3BO_3	01-073-2158
AMONYUM FOSFAT (BİPHOSOMMİTE) (Bip) ()	$NH_4H_2PO_4$	01-085-0815
HİDROJEN NİTRAT (HN) ()	HNO_3H_2O	01-075-1171

Sentezlerde kullanılan ve üretilen hammaddelerin XRD sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

7.1.2 Mikrodalga Yöntemi ile 360W’da Sentezlenen Bor Fosfat’ın XRD Analizi

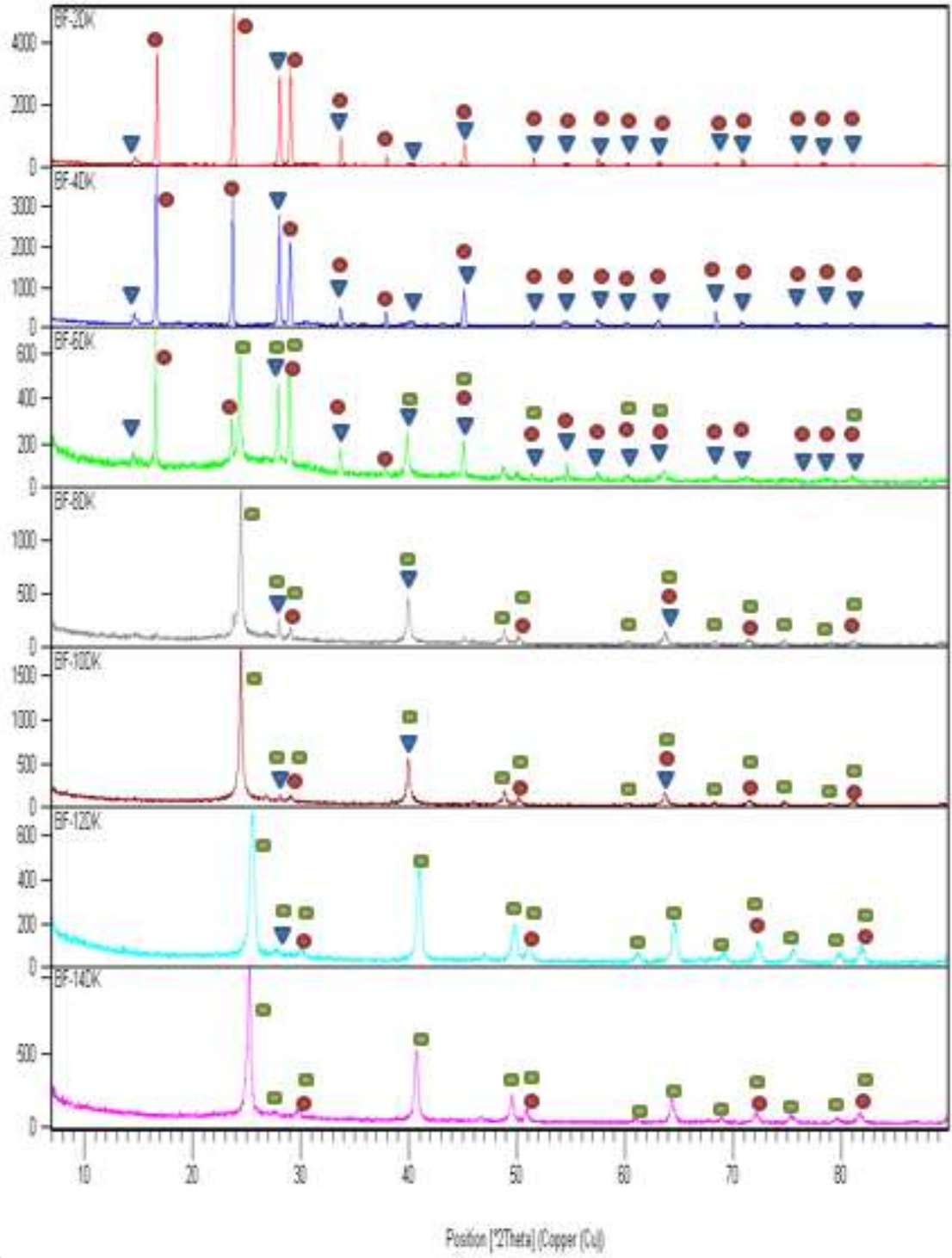
Mikrodalga Yöntemi ile 360 W’da sentezlenen bor fosfatın XRD kristal skorları Çizelge 7.2 ’de yer almaktadır. Mikrodalga Yöntemi ile 360 W’da sentezlenen “01-074-1169” referans kodlu bor fosfat, dönüşüme uğramamış “01-073-2158” referans kodlu borik asit ve “01-085-0815” referans kodlu amonyum fosfat belirlenmiştir.

Çizelge 7.2 Mikrodalga Yöntemi ile 360 W’da sentezlenen bor fosfatın XRD kristal skorları

	SKOR		
SÜRE (dk.)	BP (■)	S (▼)	Bip (●)
2	0	40	84
4	7	47	87
6	65	25	76
8	81	22	49
9	82	45	7
10	88	10	6
11	83	43	18
12	62	5	11
14	64	0	10

En iyi skorların 10. dakikada elde edildiği görülmüştür.

Mikrodalga Yöntemi ile 360 W’da 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 14 dakikada sentezlenen bor fosfata ait XRD paternlerinin bir arada gösterimi Şekil 7.1’de görülmektedir. Mikrodalga Yöntemi ile 360 W’da sentezlenen “01-074-1169” referans kodlu bor fosfat, dönüşüme uğramamış “01-073-2158” referans kodlu borik asit ve “01-085-0815” referans kodlu amonyum fosfat belirlenmiştir.



I

Şekil 7. 1 Mikrodalga Yöntemi ile 360 W'da 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 14 dakikada sentezlenen bor fosfata ait XRD paternleri

7.1.3 Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da Sentezlenen Bor Fosfat'ın XRD Analizi

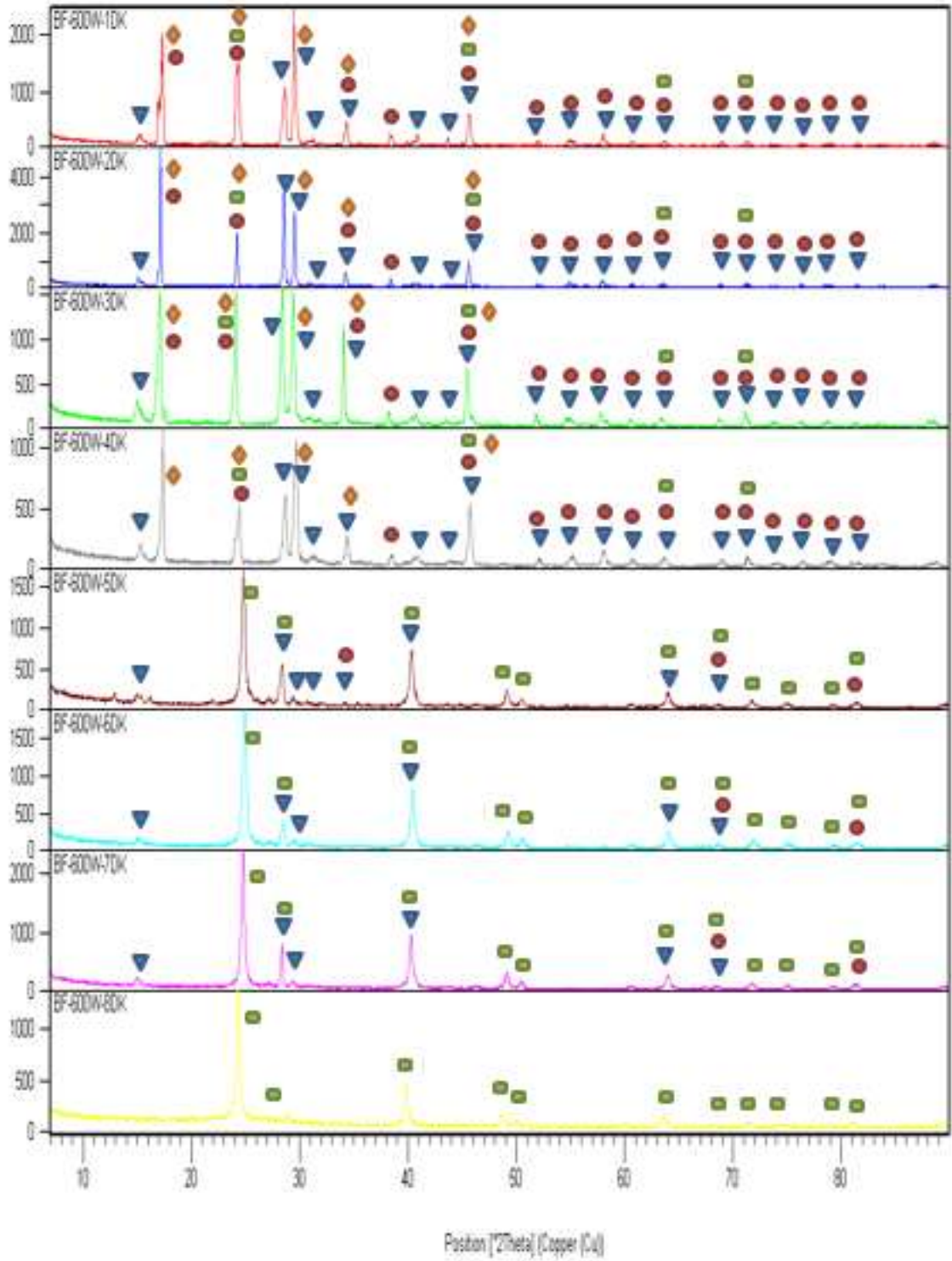
Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da sentezlenen bor fosfatın XRD kristal skorları Çizelge 7.3'de yer almaktadır. Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da sentezlenen "01-074-1169" referans kodlu bor fosfat, dönüşüme uğramamış "01-073-2158" referans kodlu borik asit, "01-085-0815" referans kodlu amonyum fosfat ve yan ürün olarak "01-075-1171" hidrojen nitrat belirlenmiştir.

Çizelge 7.3 Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da sentezlenen bor fosfatın XRD kristal skorları

	SKOR			
SÜRE (dk)	BP ()	S ()	Bip ()	HN ()
1	52	32	55	36
2	48	26	46	30
3	27	37	77	39
4	31	25	38	40
5	69	32	8	0
6	74	25	15	0
7	81	29	12	0
8	88	1	5	0

Beklenenden farklı olarak 600 W'daki sentezde 1, 2, 3 ve 4. dakikalarda hidrojen nitrat oluşumu gözlenmiştir. En iyi skorların 8. dakikada elde edildiği görülmüştür.

Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 dakikada sentezlenen bor fosfata ait XRD paternlerinin bir arada gösterimi Şekil 7.2'de görülmektedir. Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da sentezlenen "01-074-1169" referans kodlu bor fosfat, dönüşüme uğramamış "01-073-2158" referans kodlu borik asit, "01-085-0815" referans kodlu amonyum fosfat ve yan ürün olarak "01-075-1171" hidrojen nitrat belirlenmiştir.



Şekil 7. 2 Mikrodalga Yöntemi ile 600 W'da 1,2,3,4,5,6,7 ve 8 dakikada sentezlenen bor fosfata ait XRD paternleri

7.1.4 Bor Fosfat Üretiminde Verim Hesabı

Bor fosfat üretimi için verim hesabı en iyi XRD kristal skoruna sahip mikrodalga yöntemi ile 360 W'da 10 dakikada sentezlenen numuneler ile mikrodalga yöntemi ile 600 W'da 8 dakikada sentezlenen numuneler üzerinde yapılmıştır. Dört eşdeğer numune sentezi yapılmıştır. Mikrodalga yöntemi ile 360 W'da 10 dakikada sentezlenen bor fosfatın verim hesabı sonuçları Çizelge 7.4'de, mikrodalga yöntemi ile 600 W'da 8 dakikada sentezlenen bor fosfatın verim hesabı sonuçları Çizelge 7.5'de yer almaktadır.

Çizelge 7.4 Mikrodalga yöntemi ile 360 W'da 10 dakikada sentezlenen bor fosfatın verim hesabı sonuçları

KOŞULAR	DENEMELER	VERİM(%)
360 W,10 dakika	1. deneme	97.03
	2. deneme	98.36
	3. deneme	99.54
	4. deneme	97.78

Mikrodalga yöntemi ile 360 W'da 10 dakikada sentezlenen bor fosfatın verim hesabı sonucunda ortalama verim % 98.18 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.5 Mikrodalga yöntemi ile 600 W'da 8 dakikada sentezlenen bor fosfatın verim hesabı sonuçları

KOŞULAR	DENEMELER	VERİM (%)
600 W, 8 dakika	1. deneme	99.46
	2. deneme	99.93
	3. deneme	96.98
	4. deneme	99.28

Mikrodalga yöntemi ile 600 W'da 8 dakikada sentezlenen bor fosfatın verim hesabı sonucunda ortalama verim % 98.91 olarak hesaplanmıştır.

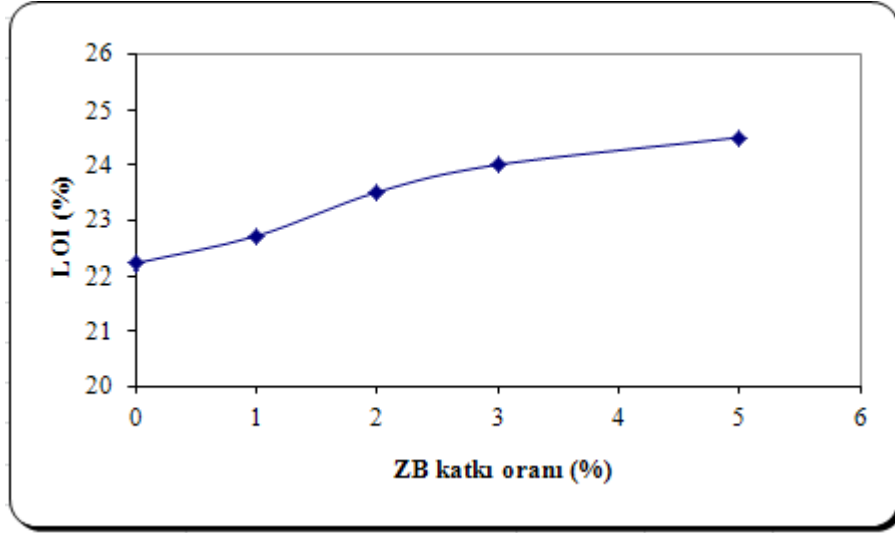
7.2 LOI Sonuçları

LOI testleri 3 aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada PVC harmanı içerisine yükleme aşamasında kütlece % 1, % 2, % 3, % 5 oranlarında çinko borat, admontit ve trimetil borat katılmış LOI sonuçları literatürle ve ticari olarak kullanılan antimon hidroksit ile karşılaştırılmıştır.

çinko borat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları Çizelge 7.6'da, katkı oranı ile LOI değeri arasındaki bağlantı Şekil 7.3'de görülmektedir.

Çizelge 7.6 Çinko borat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

KATKI YÜZDESİ (%)	ÇİNKO BORAT KATKILI ÜRÜN LOI (%)
0	22.2
1	22.7
2	23.5
3	24.0
5	24.5



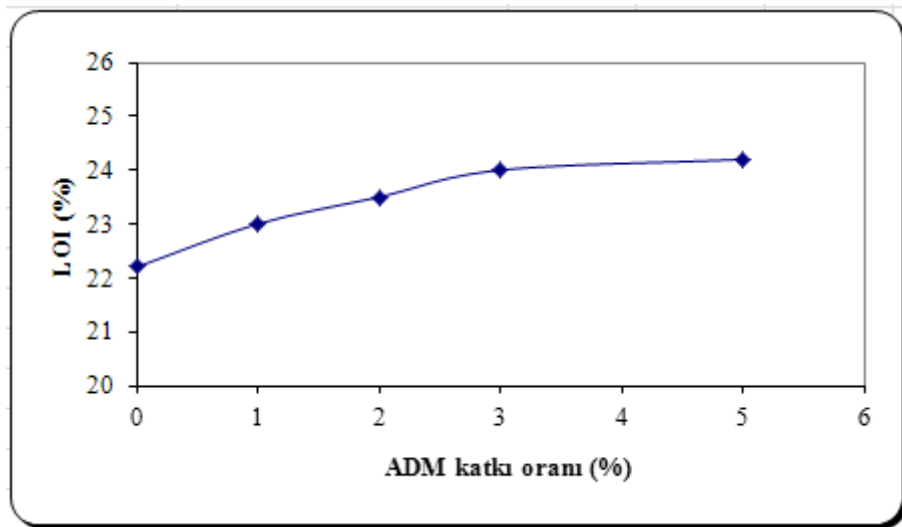
Şekil 7. 3 Çinko borat katkılı pvc harmanının LOI sonuçları

Katkısız PVC harmanının LOI değeri % 22.2 iken, çinko boratın kütlece % 1 katkısı LOI değerini % 2.25, % 2 katkısı % 5,86, % 3 katkısı % 8.11, % 5 katkısı % 10.36 oranında arttırmıştır.

admontit katkılı PVC harmanının LOI sonuçları Çizelge 7.7’de, katkı oranı ile LOI değeri arasındaki bağlantı Şekil 7.4’de görülmektedir.

Çizelge 7.7 Admontit katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

KATKI YÜZDESİ(%)	ADM KATKILI ÜRÜN LOI (%)
0	22.2
1	23.0
2	23.5
3	24.0
5	24.2



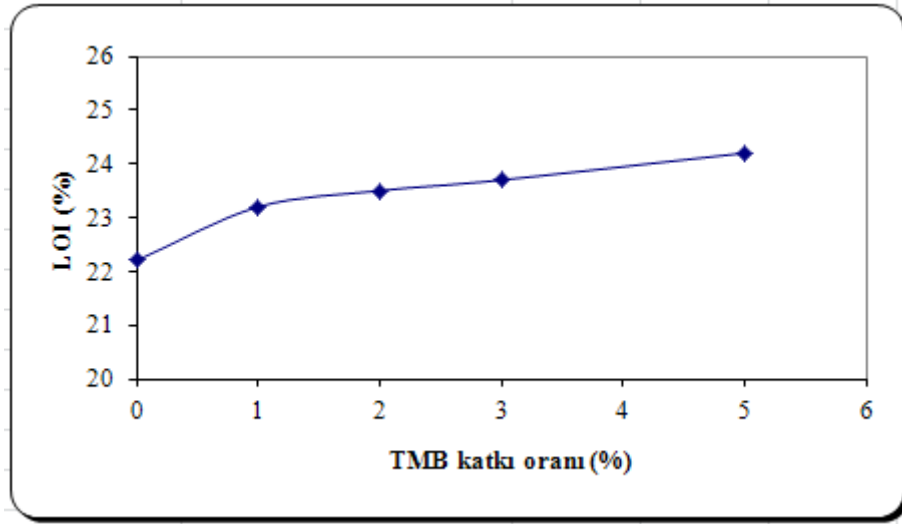
Şekil 7. 4 Admontit katkılı pvc harmanının LOI sonuçları

Katkısız PVC harmanının LOI değeri % 22.2 iken, admontitin kütlece % 1 katkısı LOI değerini % 3.60, % 2 katkısı % 5.86, % 3 katkısı % 8.11, % 5 katkısı % 9.01 oranında arttırmıştır.

Trimetil borat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları Çizelge 7.8’de, katkı oranı ile LOI değeri arasındaki bağlantı Şekil 7.5’de görülmektedir.

Çizelge 7.8 Trimetil borat katkı PVC harmanının LOI sonuçları

KATKI YÜZDESİ(%)	TMB KATKILI ÜRÜN LOI (%)
0	22.2
1	23.2
2	23.5
3	23.7
5	24.2



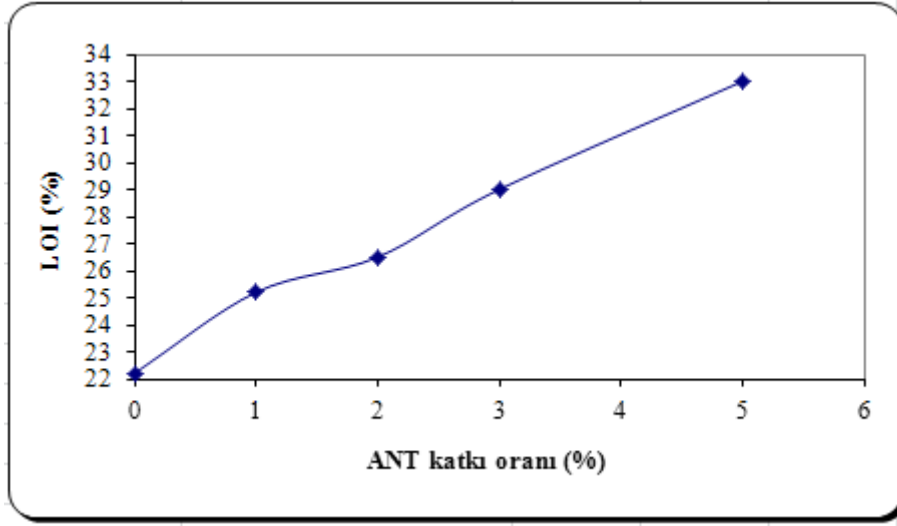
Şekil 7. 5 Trimetil borat katkı PVC harmanının LOI sonuçları

Katkısız PVC harmanının LOI değeri % 22.2 iken, trimetil boratın kütlege % 1 katkısı LOI değerini % 4.50, % 2 katkısı % 5.86, % 3 katkısı % 6.76, % 5 katkısı % 9.01 oranında arttırmıştır.

Ant katkı PVC harmanının LOI sonuçları Çizelge 7.9'da, katkı oranı ile LOI değeri arasındaki bağlantı Şekil 7.6'da görülmektedir.

Çizelge 7.9 Antimon hidroksit katkı PVC harmanının LOI sonuçları

KATKI YÜZDESİ (%)	ANT KATKILI ÜRÜN LOI (%)
0	22.2
1	25.2
2	26.5
3	29.0
5	33.0



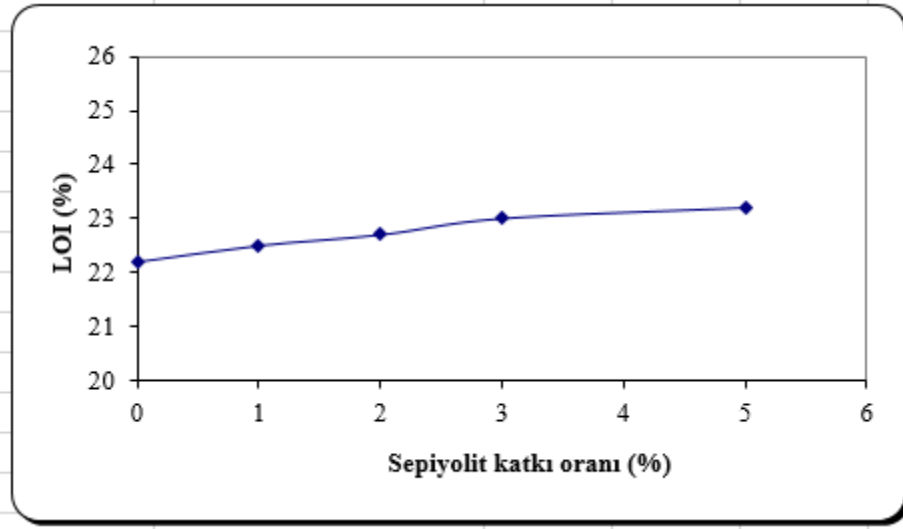
Şekil 7.6 Antimon hidroksit katkı PVC harmanının LOI sonuçları

Katkısız PVC harmanının LOI değeri % 22.2 iken, trimetil boratın kütlege % 1 katkısı LOI değerini % 13.51, % 2 katkısı % 19.37, % 3 katkısı % 30.63, % 5 katkısı % 48.65 oranında arttırmıştır.

Sepiyolit katkı PVC harmanının LOI sonuçları Çizelge 7.10'da, katkı oranı ile LOI değeri arasındaki bağlantı Şekil 7.7'de görülmektedir.

Çizelge 7.10 Sepiyolit katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

KATKI YÜZDESİ (%)	SEPIYOLİT KATKILI ÜRÜN LOI (%)
0	22.2
1	22.5
2	22.7
3	23.0
5	23.2



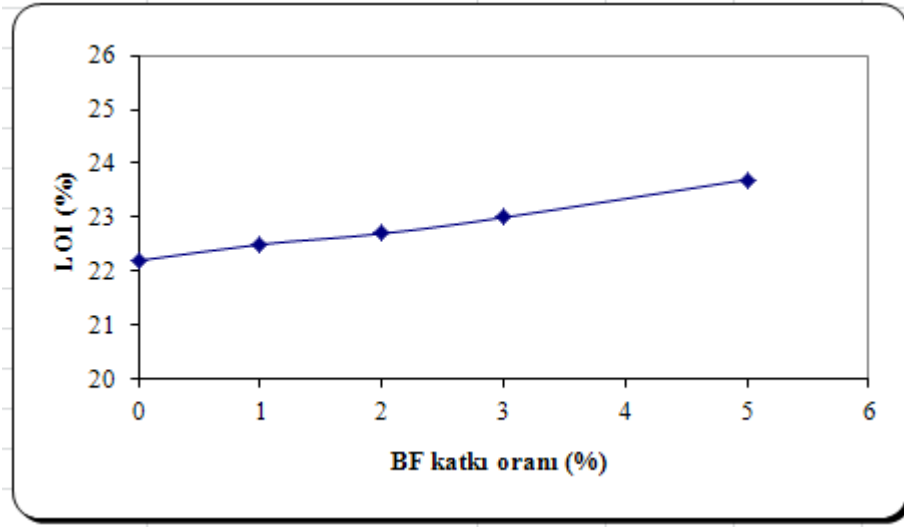
Şekil 7. 7 Sepiyolit katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

Katkısız PVC harmanının LOI değeri % 22.2 iken, sepiyolitın kütlece % 1 katkısı LOI değerini % 1.35, % 2 katkısı % 2.25, % 3 katkısı % 3.60, % 5 katkısı % 4.50 oranında arttırmıştır.

Bor fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları Çizelge 7.11’de, katkı oranı ile LOI değeri arasındaki bağlantı Şekil 7.8’de görülmektedir.

Çizelge 7.11 Bor fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

KATKI YÜZDESİ (%)	BF KATKILI ÜRÜN LOI (%)
0	22.2
1	22.5
2	22.7
3	23.0
5	23.7



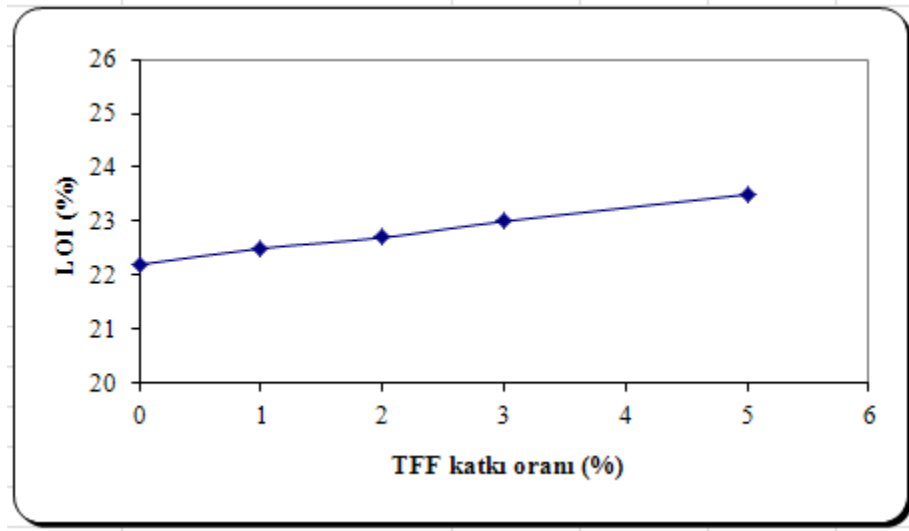
Şekil 7. 8 Bor fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

Katkısız PVC harmanının LOI değeri % 22.2 iken, bor fosfat kütlece % 1 katkısı LOI değerini % 1.35, % 2 katkısı % 2.25, % 3 katkısı % 3.60, % 5 katkısı % 6.76 oranında arttırmıştır.

Trifenil fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları Çizelge 7.12’de, katkı oranı ile LOI değeri arasındaki bağlantı Şekil 7.9’da görülmektedir.

Çizelge 7.12 Trifenil fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

KATKI YÜZDESİ (%)	TFF KATKILI ÜRÜN LOI (%)
0	22.2
1	22.5
2	22.7
3	23.0
5	23.5



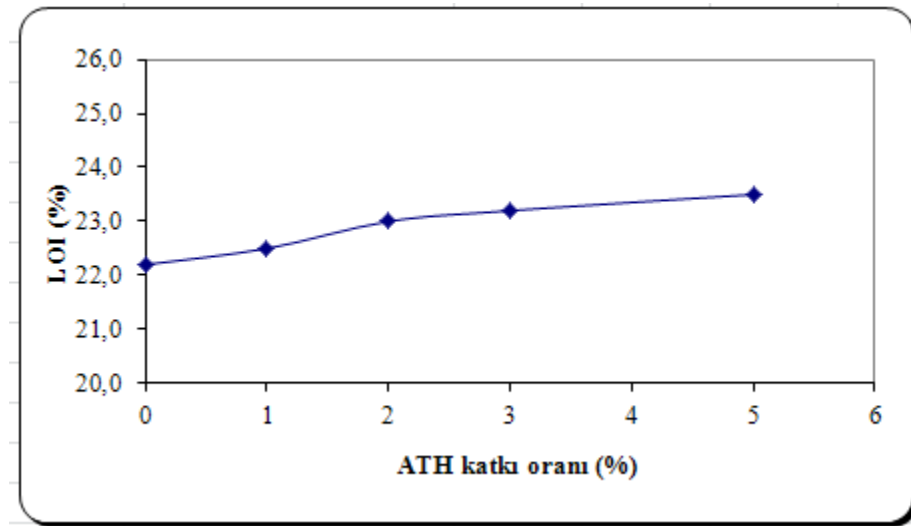
Şekil 7. 9 Trifenil fosfat katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

Katkısız PVC harmanının LOI değeri % 22.2 iken, trifenil fosfat kütlece % 1 katkısı LOI değerini % 1.35, % 2 katkısı % 2.25, % 3 katkısı % 3.60, % 5 katkısı % 5.86 oranında arttırmıştır.

Alüminyum trihidrad katkılı PVC harmanının LOI sonuçları Çizelge 7.13’de, katkı oranı ile LOI değeri arasındaki bağlantı Şekil 7.10’da görülmektedir.

Çizelge 7.13 Alüminyum trihidrad katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

KATKI YÜZDESİ (%)	ATH KATKILI ÜRÜN LOI (%)
0	22.2
1	22.5
2	23.0
3	23.2
5	23.5



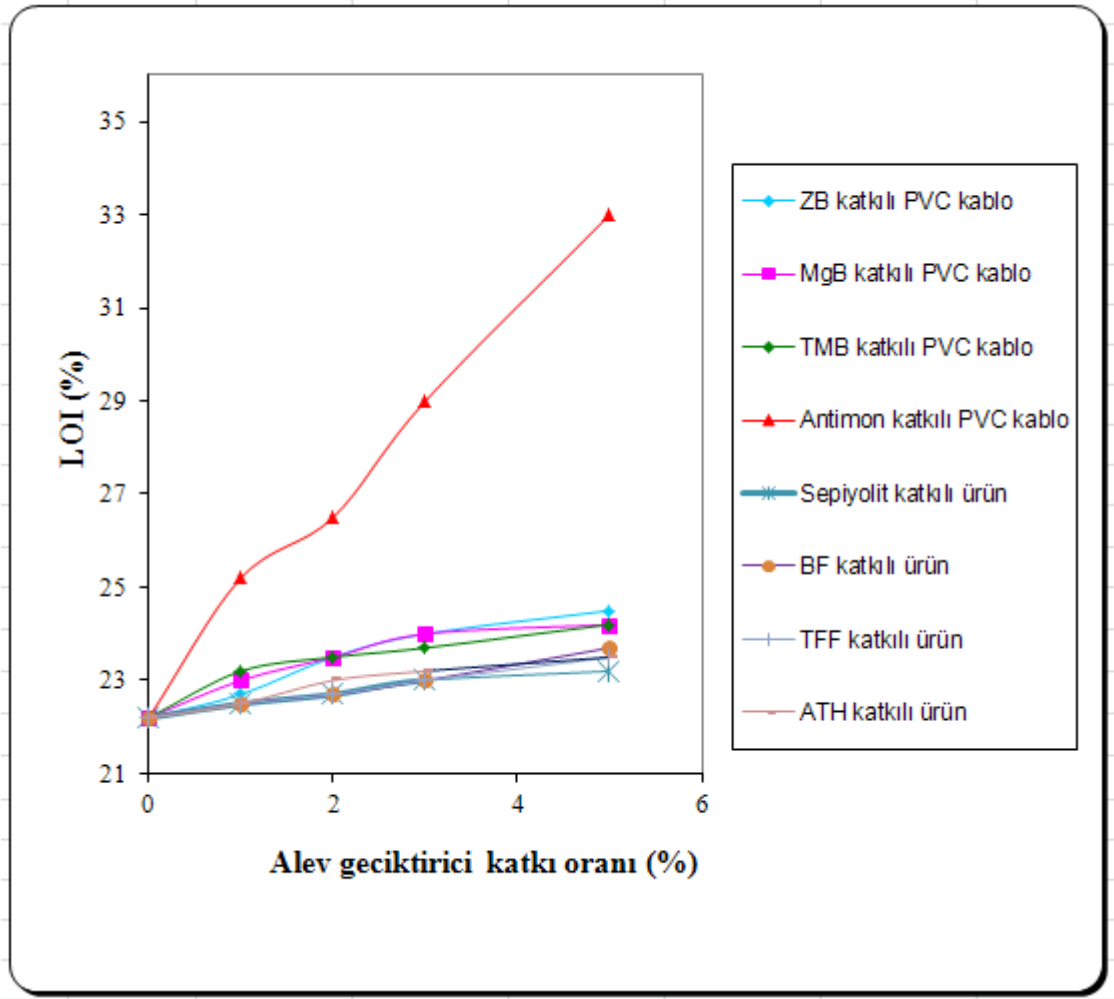
Şekil 7. 10 Alüminyum trihidrad katkılı PVC harmanının LOI sonuçları

Katkısız PVC harmanının LOI değeri % 22.2 iken, trifenil fosfat kütlece % 1 katkısı LOI değerini % 1.35, % 2 katkısı % 3.60, % 3 katkısı % 4.50, % 5 katkısı % 5.86 oranında arttırmıştır.

Elde edilen verilerle çinko borat, admontit, trimetil borat, sepiyolit, bor fosfat, trifenil fosfat, alüminyum trihidrad katkılı ürünler ile Antimon hidroksit katkılı ürünün LOI sonuçları Çizelge 7.14’de ve Şekil 7.11’de bir arada gösterilmiştir.

Çizelge 7.14 Çinko borat , admontit, trimetil borat, sepiyolit, bor fosfat, trifenil fosfat, alüminyum trihidrad katkılı ürünler ile antimon hidroksit katkılı ürünün LOI sonuçlarının karşılaştırılması

KATKI YÜZDESİ (%)	ZB KATKILI ÜRÜN LOI (%)	ADM KATKILI ÜRÜN LOI (%)	TMB KATKILI ÜRÜN LOI (%)	ANT KATKILI ÜRÜN LOI (%)	SEPIYOLİT KATKILI ÜRÜN LOI (%)	BF KATKILI ÜRÜN LOI (%)	TFF KATKILI ÜRÜN LOI (%)	ATH KATKILI ÜRÜN LOI (%)
0	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
1	22.7	23.0	23.2	25.2	22.5	22.5	22.5	22.5
2	23.5	23.5	23.5	26.5	22.7	22.7	22.7	23.0
3	24.0	24.0	23.7	29.0	23.0	23.0	23.0	23.2
5	24.5	24.2	24.2	33.0	23.2	23.7	23.5	23.5



Şekil 7. 11 Çinko borat, admontit, trimetil borat, Sepiyolit, bor fosfat, trifenil fosfat, alüminyum trihidrad katkı ürünler ile antimon hidroksit katkı ürününün LOI sonuçlarının karşılaştırılması

7.3 Sinerjik Etki Denemeleri Sonuçları

Sinerjik etki denemelerinde katkı ürünlerinin birarada kullanılması sonucunda, tek tek kullanıldıklarında elde edilen LOI değerlerinin toplamından daha fazla skor elde edilmesi amaçlanır. Yapılan denemeler ve sonuçları Çizelge 7.16'da toplanmıştır. Sonuçlar sinerjik etki olumlu veya olumsuz şeklinde değerlendirilmiştir.

Çizelge 7.15 Sinerjik etki denemeleri

	Katkı ve oranları	LOI (%)	Beklenen (katkısız ürün + 1. katkının LOI etkisi+ 2. katkının LOI etkisi)	Fark	Sinerjik Etkisi
					(Sonuç)
1	% 1 ZB +% 1 ANT	26.5	$22.2+0.5+3 = 25.7$	1.3	olumlu
2	% 1 ZB+% 2 ANT	28.5	$22.2+0.5+4.3 = 27.0$	1.5	olumlu
3	% 2 ZB+% 2 ANT	29.2	$22.2+1.3+4.3 = 27.8$	0.4	olumlu
4	% 1 ZB+% 5 ANT	30.5	$22.2+0.5+10.8 = 33.5$	-3.0	olumsuz
5	% 2 ZB+% 5 ANT	30.7	$22.2+1.3+10.8 = 34.3$	-3.6	olumsuz
6	% 1 ADM+% 1 ANT	27	$22.2+0.8+3 = 26.0$	1.0	olumlu
7	% 1 ADM+% 2 ANT	28.7	$22.2+0.8+4.3 = 27.3$	1.4	olumlu
8	% 2 ADM+% 2 ANT	29.2	$22.2+1.3+4.3 = 27.8$	1.4	olumlu
9	% 1 ADM+% 5 ANT	30.2	$22.2+0.8+10.8 = 33.8$	-3.6	olumsuz
10	% 2 ADM+% 5 ANT	31.2	$22.2+1.3+10.8 = 34.3$	-3.1	olumsuz
11	% 1 TMB+% 1 ANT	27.2	$22.2+1+3 = 26.2$	1.0	olumlu
12	% 1 TMB+% 2 ANT	29	$22.2+1+4.3 = 28.5$	0.5	olumlu
13	% 2 TMB+% 2 ANT	30.2	$22.2+1.3+4.3 = 27.8$	2.4	olumlu
14	% 1 TMB+% 5 ANT	30.5	$22.2+1.3+11.3=34.8$	-4.3	olumsuz
15	% 2 TMB+% 5 ANT	31	$22.2+1.5+11.3 = 35.0$	-4.0	olumsuz
16	% 1 ZB+% 1 ADM	25	$22.2+0.5+0.8 = 23.5$	1.5	olumlu
17	% 1 ZB+% 1 TMB	24.5	$22.2+0.5+1 = 23.7$	0.8	olumlu
18	% 1 ADM+% 1 TMB	25	$22.2+0.8+1 = 24$	1.0	olumlu
19	% 2 ZB+% 1 ADM	25.2	$22.2+1.3+0.8 = 24.3$	0.9	olumlu
20	% 2 ZB+% 1 TMB	25.5	$22.2+1.3+1 = 24.5$	1.0	olumlu
21	% 2 ANT+% 1 BF	26.2	$22.2+4.3+0.3 = 26.8$	-0.6	olumsuz
22	% 2 ANT+% 2 BF	27.5	$22.2+4.3+0.5 = 27$	0.5	olumlu
23	% 2 ANT+% 1 TFF	26.2	$22.2+4.3+0.3 = 26.8$	-0.6	olumsuz
24	% 2 ANT+% 2 TFF	27.0	$22.2+4.3+0.5 = 27$	0.0	olumsuz
25	% 2 ANT+% 1 ATH	26.0	$22.2+4.3+0.3 = 26.8$	-0.8	olumsuz
26	% 2 ANT+% 2 ATH	26.5	$22.2+4.3+0.8 = 27.3$	-0.8	olumsuz

Çizelge 7.15'in devamıdır.

	Katkı ve oranları	LOI (%)	Beklenen (katkısız ürün + 1. katkının LOI etkisi+ 2. katkının LOI etkisi)	Fark	Sinerjik Etkisi
					(Sonuç)
27	%1 TMB+% 1 ANT+ % 1 ATH	25.7	$22.2+1+3+0.3 = 26.5$	-0.8	olumsuz
28	%1 TMB+% 1 ANT+ % 1 TFF	25.5	$22.2+1+3+0.3 = 26.5$	1.0	olumsuz
29	%1 TMB+% 1 ANT+ % 1 BF	25.5	$22.2+1+3+0.3 = 26.5$	1.0	olumsuz
30	%1 TMB+% 1 ANT+ % 1 BF+%1 ATH	26.0	$22.2+1+3+0.3+0.3+0.3 = 27.1$	1.1	olumsuz
31	% 1 TFF+% 2 BF	22.7	$22.2+0.3+0.5 = 23$	0.3	olumsuz
32	% 1 BF+% 2 TFF	23.2	$22.2+0.3+0.5 = 23$	0.2	olumlu

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yangınların önemli bir parçası olan kabloların yangına dayanıklı hale getirilmesi ile birçok yangının başlaması engellenebileceği gibi yayılması da engellenebilir. Günümüzde en çok kullanılan kablo cinsi olan PVC kabloların geliştirilmesi ve iyileştirilmesi hem yaşam kalitesinin geliştirilmesi açısından hem de yasal olarak zorunludur.

Bu tez çalışmasıyla PVC kablo için ticari olarak kullanılan antimon hidroksit, alüminyum trihidrad ve daha önce alev geciktirici etkisi kanıtlanmış çinko borat'a alternatif ve özgün olarak admontit, bor fosfat, trimetil borat, trifenil fosfat ve sepiyolit in alev geciktirici etkileri tespit edilmiştir. Bu ürünlerin sinerjik etkileri tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Bor fosfat % 98.91 verimle mikrodalga yöntemi ile 600 W'da 8 dakikada sentezlenmiştir.
- Çinko borat, bor fosfat, admontit, trimetil borat, antimon hidroksit, trifenil fosfat, sepiyolit ve alüminyum trihidratın PVC kablo için alev geciktirici olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir.
- Referans olarak kullanılan PVC kablo kontrol numunesinin LOI değeri % 22.2 olarak tespit edilmiştir.
- % 1, % 2, % 3 ve % 5 olmak üzere çinko borat katkılı hazırlanan kompozitlerin LOI değerlerindeki artışlar % 2.25, % 5.85, % 8.10, % 10.36 olarak belirlenmiştir.

- % 1, % 2, % 3 ve % 5 olmak üzere admontit katkı hazırlanan kompozitlerin LOI değerlerindeki artışlar % 3.60, % 5.86, % 8.11, % 9.01 olarak belirlenmiştir.
- % 1, % 2, % 3 ve % 5 olmak üzere trimetil borat katkı hazırlanan kompozitlerin LOI değerlerindeki artışlar % 4.50, % 5.86, % 6.76, % 9.01 olarak belirlenmiştir.
- % 1, % 2, % 3 ve % 5 olmak üzere antimon hidroksit katkı hazırlanan kompozitlerin LOI değerlerindeki artışlar % 13.51, % 19.37, % 30.63, % 48.65 olarak belirlenmiştir.
- % 1, % 2, % 3 ve % 5 olmak üzere sepiyolit katkı hazırlanan kompozitlerin LOI değerlerindeki artışlar % 1.35, % 2.25, % 3.60, % 4.50 olarak belirlenmiştir.
- % 1, % 2, % 3 ve % 5 olmak üzere bor fosfat katkı hazırlanan kompozitlerin LOI değerlerindeki artışlar % 1.35, % 2.25, % 3.60, % 6.76 olarak belirlenmiştir.
- % 1, % 2, % 3 ve % 5 olmak üzere trifenil fosfat katkı hazırlanan kompozitlerin LOI değerlerindeki artışlar % 1.35, % 2.25, % 3.60, % 5.86 olarak belirlenmiştir.
- % 1, % 2, % 3 ve % 5 olmak üzere alüminyum trihidrad katkı hazırlanan kompozitlerin LOI değerlerindeki artışlar % 1.35, % 3.60, % 4.50, % 5.86 olarak belirlenmiştir.
- PVC için alev geciktirici olarak tek katkı maddesi kullanımı için, tüm katkı oranlarında en iyi LOI değerleri antimon hidroksit ile elde edilmiştir.
- % 1 katkı oranında bor fosfat, trifenil fosfat ve sepiyolit % 22.5 ile aynı LOI değerini vermiştir.
- % 2 katkı oranında bor fosfat, trifenil fosfat ve sepiyolit % 22.7 ile aynı LOI değerini vermiştir.
- % 2 katkı oranında çinko borat, admontit ve trimetil borat % 23.5 ile aynı LOI değerini vermiştir.
- % 3 katkı oranında bor fosfat, trifenil fosfat ve sepiyolit % 23 ile aynı LOI değerini vermiştir.
- Antimon hidroksit hariç olmak üzere % 1 katkı oranında en iyi LOI değeri % 23.2 ile trimetil borat ile elde edilmiştir.

- Antimon hidroksit hariç olmak üzere % 2 katkı oranında en iyi LOI değeri % 23.5 ile trimetil borat, çinko borat ve admontit ile elde edilmiştir.
- Antimon hidroksit hariç olmak üzere % 3 katkı oranında en iyi LOI değeri % 24 ile çinko borat ve admontit ile elde edilmiştir.
- Antimon hidroksit hariç olmak üzere % 5 katkı oranında en iyi LOI değeri % 24.5 ile çinko borat ile elde edilmiştir.
- Katkı oranları ile LOI değeri arasında lineer bir ilişki görülmemiştir. Ancak antimon hidroksit ile lineere yakın bir ivme görülmüştür.
- Çinko borat katkısının, sinerjik etki değerlendirme sonucunda, 1:1 oranda antimon hidroksit, admontit veya trimetil borat ile; 1:2 oranda antimon hidroksit ile; 2:1 oranda admontit ve trimetil borat ile, 2:2 oranda antimon hidroksit ile olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. En yüksek sinerjik etki % 1 çinko borat ile % 1 admontit içerikli kompozitte % 25 LOI değeri ile belirlenmiştir.
- Antimon hidroksit katkısının, sinerjik etki değerlendirme sonucunda, 1:1 oranda çinko borat, admontit, trimetil borat; 2:1 oranda çinko borat, admontit, trimetil borat; 2:2 oranda admontit, trimetil borat, çinko borat olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. En yüksek sinerjik etki % 2 antimon hidroksit ile % 2 trimetil borat içerikli kompozitte % 30.2 LOI değeri ile belirlenmiştir.
- Admontit katkısının, sinerjik etki değerlendirme sonucunda, 1:1 oranda çinko borat, trimetil borat, antimon hidroksit ile; 1:2 oranda antimon hidroksit ve çinko borat ile; 2:2 oranda antimon hidroksit ile olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. En yüksek sinerjik etki % 2 admontit ile % 2 antimon hidroksit içerikli kompozitte % 29.2 LOI değeri ile belirlenmiştir.
- Trimetil borat katkısının, sinerjik etki değerlendirme sonucunda, 1:1 oranda çinko borat, admontit, antimon hidroksit ile; 1:2 oranda antimon hidroksit ve çinko borat ile; 2:2 oranda antimon hidroksit ile olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. En yüksek sinerjik etki % 2 trimetil borat ile % 2 antimon hidroksit içerikli kompozitte % 30.2 LOI değeri ile belirlenmiştir.

- Bor fosfat katkısının, sinerjik etki değerlendirme sonucunda, 1:2 oranda trifenil fosfat ile; 2:2 oranda antimon hidroksit ile olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. En yüksek sinerjik etki % 2 bor fosfat ile % 2 antimon hidroksit içerikli kompozitte % 27.5 LOI değeri ile tespit edilmiştir.
- Gününüzde PVC kablo için alev geciktirici olarak en çok kullanılan ticari ürün olan antimon hidroksitin % 1 katkı oranına ek olarak çinko borat, admontit ve trimetil boratın % 1 ilavesi ile kompozit bileşimlerinin LOI sonuçları incelendiğinde en yüksek sinerjik etkinin trimetil borat ile sağlandığı belirlenmiştir(1 puanlık fark ile LOI % 27.2).
- antimon hidroksit oranının % 2 ye arttırılmasıyla 2:1 oranlı kombinasyonda en yüksek sinerjik etki çinko borat ile sağlanmıştır(1.5 puanlık fark ile LOI % 28.5).
- % 1'lik alev geciktirici katkı ile en yüksek LOI değeri (% 25.2) antimon hidroksit ile sağlanmıştır.
- % 2'lik alev geciktirici katkı ile en yüksek LOI değeri (% 27.2) % 1 antimon hidroksit ile % 1 trimetil boratın beraber kullanımındaki sinerjik etki ile sağlanmıştır. % 2 antimon hidroksit katkısı ile LOI değeri % 26.5'tir. Ayrıca % 1 antimon hidroksit ile % 1 admontitin ortak kullanımında LOI değeri % 27, % 1 antimon hidroksit ile % 1 çinko boratın ortak kullanımında % 26.5 olarak gerçekleşmiştir.
- % 3'lik alev geciktirici katkı ile en yüksek LOI değeri (% 29) % 3 antimon hidroksit katkısı ve % 2 antimon hidroksit ile % 1 trimetil boratın beraber kullanımındaki sinerjik etki ile sağlanmıştır. Ayrıca % 2 antimon hidroksit ile % 1 admontitin ortak kullanımında LOI değeri % 28.7, % 2 antimon hidroksit ile % 1 çinko boratın ortak kullanımında % 28.5 olarak gerçekleşmiştir.
- % 4'lük alev geciktirici katkı ile en iyi LOI değeri (% 30.2) % 2 antimon hidroksit ile % 2 trimetil boratın beraber kullanımındaki sinerjik etki ile sağlanmıştır. Ayrıca hem % 2 antimon hidroksit ile % 2 admontitin ve hem % 2 antimon hidroksit ile % 2 çinko boratın ortak kullanımında LOI değeri % 29.2 olarak gerçekleşmiştir.

- % 2 ve % 3 lük alev geciktirici katkısında trimetil borat, admontit ve çinko borat sinerjik etki ile antimon hidroksite alternatif olarak sunulabilir. Böylece antimon hidroksit kullanımı çevresel etkileri bakımından azaltılabilir.
- PVC boru üzerinde yapılan çalışmadaki literatür bilgisinin aksine 5:1 ve 5:2 oranlı antimon hidroksit ile çinko borat olumlu sinerjik etki sağlamamıştır.
- 5:1 ve 5:2 oranlı antimon hidroksit ile admontit veya trimetil boratın ortak kullanımı sinerjik etki sağlamamıştır.
- % 1 trimetil borat, % 1 antimon hidroksit ve % 1 bor fosfatın ortak kullanımında sinerjik etkisinin olumsuz olduğu tespit edilmiştir.
- % 1 trimetil borat, % 1 antimon hidroksit ve % 1 alüminyum trihidratın ortak kullanımında sinerjik etkisinin olumsuz olduğu tespit edilmiştir.
- % 1 trimetil borat, % 1 antimon hidroksit ve % 1 trifenil fosfatının ortak kullanımında sinerjik etkisinin olumsuz olduğu tespit edilmiştir.
- % 1 trimetil borat, % 1 antimon hidroksit, % 1 bor fosfat ve % 1 alüminyum trihidratın ortak kullanımında sinerjik etkisinin olumsuz olduğu tespit edilmiştir.
- Çinko boratın admontit ile kombinasyonunda admontitin oranın % 1 de sabit tutularak, çinko boratın oranın % 2'e çıkarılması kayda değer bir sinerjik etki sağlamadığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde trimetil boratın oranın % 1 de sabit tutularak, çinko boratın oranın % 2'e çıkarılması ile sağlanan sinerjik etki ile LOI değeri % 14.86 artmıştır.

Sonuç olarak tez kapsamında hazırlanan 64 farklı alev geciktirici katkılı PVC kablo kombinasyonu ile katkısız referans numunesi ile karşılaştırıldığında sinerjik etki değerlendirmesi neticesi ile alev geciktirici özellikleri iyileştirilmiş 16 farklı kompozit kombinasyonu belirlenmiştir. Test sonuçlarına göre katkısız referans PVC kablonun LOI değeri, % 22.20 iken matriks malzemesine % 2 trimetil borat ve % 2 antimon hidroksit katkısı ile bu değer % 30.20'ye yükseltilerek en iyi sonuç elde edilmiştir. Alev geciktirici özellikleri iyileştirilmiş ve modifiye edilmiş kompozit bileşimi olarak % 2 trimetil borat ve % 2 antimon hidroksit bileşiminden PVC kablo üretimi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Bor Hakkında, <http://www.boren.gov.tr/icerik.php?id=23>, 8 Mayıs 2013.
- [2] Eti Maden işletmeleri Genel Müdürlüğü, (2012), Bor Sektör Raporu.
- [3] Çalık, A., (2002). “Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri”, Mühendis ve Makine, 43: 508.
- [4] Tincalconite, (2005). Mineral Data Publishing, Version 1.
- [5] Kıpçak, S., (2013). Çeşitli Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Farklı Yöntemler ile Yapay Magnezyum Borat Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] Gürel, E., (2012). Klor İçerikli Magnezyum Boratların Borik Asit Kullanılarak Katı-Hal Yöntemi ile Üretilmesi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] Bor Mineralleri, <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>, 13 Mayıs 2013.
- [8] Sarihan, E., (2006). Bor Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası, 28.
- [9] Prof. Dr. Abdurrahman Kılıç, (2008). “Kabloların Yangına Dayanımı ve Sınıflandırılması”, Yangın ve Güvenlik, Sayı 120.
- [10] Cengiz İ. F., Öztürk B. ve Terzi A., (2008). Camelyafı Takviyeli Kompozitlerde Dolgu Maddelerinin Mekanik Özelliklere Etkisi, Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- [11] Benlikaya R., (2009). Bazı Polimetakrilat Türevi/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [12] Kantürk A., Sarı M., Piskin S., (2008). Eskişehir-Kırka Bölgesi Magnezyum Borat Cevherinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi: XRD, DTA-TG, SEM-EDS, FT-IR, Ulusal Bildiri, II.Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara.
- [13] Miroğlu C., (2005). Yerli kaynaklardan çinko borat üretimi ve yanmaz kablo imalinde kullanımı, İTÜ, yüksek lisans tezi, İstanbul.

- [14] Mergen A., İpek Y., Bölek H., Öksüz M, (2011). Nano çinko borat üretimi ve PVC'deki etkisi, Marmara Ü., yüksek lisans tezi, İstanbul.
- [15] Cullis C.F., Hirschler M., The Combustion of Organic Polimers, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- [16] Fristrom R.M., Kinetic and Mechanism of flame and Flame Suppression, NBS Spec. Publ., 357, 1972.
- [17] Pritchard G., Plastics Additives: An A-Z Reference, Chapman and Hall, 1998.
- [18] Troitzsch J., International Plastics Flammability Handbook; 2; Hanser Publishing: New York, 1990.
- [19] Sorathia U., Lyon R. E., Gann R. G., Gritz L., Fire Technology, 33, 1997.
- [20] Petrella R.V., Fire Flammability, 10, 1979.
- [21] Hastie J.W., McBee C.L., Report NBSIR 75-741, National Bureau of Standards, Washington DC, 1975.
- [22] Carpentier F., Bourbigot S., Bras M.L., Delobel R., Polimer Introduction, 49, 2000.
- [23] Lyon J.W., The Chemistry and Uses of Fire Retardants; John Wiley and Sons Inc., New York, 1987.
- [24] Dubois A.B., Fire and Smoke: Understanding the Hazards, National Academy Press, Washington D.C., 1986.
- [25] Bolger R., Industrial Minerals, 340, 1996.
- [26] O'Driscoll M., Industrial Minerals, 318, 1994.
- [27] Green J., Fire Retardancy of Polymeric Materials, Marcel Dekker Inc, New York, 2000.
- [28] Green I., J. Fire Science, 12, 1994.
- [29] Inoue K., Nakamura H., Ariyoshi S., Takagi M., Tanigaki T., Macromolecules, 22, 1989.
- [30] Montaudo G., Scamporrino E., Vitalini D., J. Polymer Science Part A: Polymer Chemical, 21, 1983.
- [31] Garba B., (1999). Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods, US.
- [32] Lee F.T., Green I., Gibilisco R.D., J. Fire Retardant Chemicals, 9, 1982.
- [33] Allen C.W., J. Fire Science, 11, 1993.
- [34] Bourbigot S., Bras M.L., Leeuwendal R., Shen K.K., Schubert D., (1998). Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA, USA.
- [35] Hull R. T., Quinn E.R., Areri I G., Purser A.D., (2002)., Combustion toxicity of fire retarded EVA, USA.

- [36] Carpentier F., Bourbigot S., Bras M.L., Delobel R., Foulon M., (2000).Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations, USA.
- [37] Sain M., Park S.H., Suhara F., Law S., (2004).Flame retardant and mechanical properties of natural fibre–PP composites containing magnesium hydroxide, USA.
- [38] Wallström S.,Strömberg E., KarlssonS., (2005).Microbiological growth testing of polymeric materials:an evaluation of new methods, USA.
- [39] Aslankılıç Z., (2008). Alev geciktirici katkı maddelerinin PVC üzerindeki etkilerinin incelenmesi, İÜ, yüksek lisans tezi, İstanbul.
- [40] Yılmaz M.C., (2009). Alev geciktirici katkı maddelerinin PVC üzerindeki etkilerinin incelenmesi, EÜ, yüksek lisans tezi, İzmir.
- [41] Kılınç M., (2009). Alev geciktirici katkı maddelerinin PET üzerindeki etkilerinin incelenmesi, ODTÜ, doktora tezi, Ankara.
- [42] Laoutid F., (2009). New porspects in flame retardant polymer materials: from Fundamentals to nanocomposites, France.
- [43] İnsan hayatı ve flaret kablolar, Şükrü Kakillioğlu, Hes Kablo, <http://www.bestdergisi.com.tr/arsiv/yazi/ynsan-hayaty-ve-flaret-kablolar>, 10 Mayıs 2013.
- [44] Başlangıçtan günümüze enerji kabloları, Sunay Gören, Kablo ve izoleli iletken sanayicileri derneği, <http://www.bazelektronik.com/kablo-gruplama/baslangictan-gunumuze-enerji-kablolari/>, 20 Mayıs 2013.
- [45] Bardakçı M., Acarali N. B., Tuğrul N., Derun E. M., Pişkin M. B., (2013). Production of zinc borat for pilot-scale equipment and effects of reaction conditions on yield, YTÜ, İstanbul. ISSN 1392-1320 Meterials Science. Vol. 19, No 2.
- [46] Kıpçak A. S., (2013). Çeşitli magnezyum ve bor kaynaklarından farklı yöntemler ile yapay magnezyum borat üretimi ve üretim parametrelerinin incelenmesi, YTÜ, doktora tezi, İstanbul.
- [47] Çinko borat üretimi ön fizibilite etüdü, E. Tektaş, A. Mergen, Eti Holding A.Ş., Mayıs 2003.
- [48] Overview of flame retardants, Dr. J.H. Troitzsch, Şubat 1998.
- [49] Uluslararası rekabet stratejileri: Nanoteknoloji ve türkiye, Tüsiad, Kasım 2008.
- [50] Brominated flame retardant, http://en.wikipedia.org/wiki/Brominated_flame_retardant.
- [51] Çinko borat sentezi ve yüksek sıcaklıkta pigment olarak kullanılabilirliği, Gazi Üniversitesi yüksek lisans tezi, Şubat 2007.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ömer Faruk BAYRAKTAR
Doğum Tarihi ve Yeri : 11.08.1982 Orhangazi-Bursa
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : orfkbr@yahoo.com orfkbr@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005
Lisans	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2011
Lise	Sayısal	Orhangazi ÇPL Süper Lise	2000

İŞ TECRÜBESİ

2015-Halen	İBB İtfaiye Destek Hizmetleri Müdürlüğü İtfaiye Eğitim Merkezi	Kimya mühendisi-Tehlikeli Madde kazalarına Müdahale Eğitmeni
------------	---	--

2014-2015	İBB Avrupa Yakası Yol Bakım Onarım Müdürlüğü	Kontrol Mühendisi
2006-2014	İBB İtfaiye Destek Hizmetleri Müdürlüğü	Kontrol Mühendisi (Yangın Güvenlik Uzmanı- Denetim)