HAVACILIKTA KULLANILAN EPOKSİ KOMPOZİTLERİN YANMA DAVRANIŞLARININ, EKOTOKSİSİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI VE ÇEVRE DOSTU GÜÇ TUTUŞUR KATKILARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Doktora Tezi

Fadime KARAER

Eskişehir 2019

HAVACILIKTA KULLANILAN EPOKSİ KOMPOZİTLERİN YANMA DAVRANIŞLARININ, EKOTOKSİSİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI VE ÇEVRE DOSTU GÜÇ TUTUŞUR KATKILARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Fadime KARAER

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Ali Savaş KOPARAL
İkinci Danışman: Prof.Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Haziran 2019

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1706F387 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Fadime KARAER'in "Havacılıkta Kullanılan Epoksi Kompozitlerin Yanma Davranışlarının, Ekotoksisitelerinin Araştırılması ve Çevre Dostu Güç Tutuşur Katkıların Değerlendirilmesi" başlıklı tezi 10/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Unvanı-Adı Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL	……..
Üye	: Prof. Dr. Aydın DOĞAN	……..
Üye	: Prof. Dr. Yusuf YAVUZ	……..
Üye	: Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU	……..
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Filiz BAYRAKCI KAREL	……..

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

HAVACILIKTA KULLANILAN EPOKSİ KOMPOZİTLERİN YANMA DAVRANIŞLARININ, EKOTOKSİSİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI VE ÇEVRE DOSTU GÜÇ TUTUŞUR KATKILARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Fadime KARAER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2019

Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL

İkinci Danışman: Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

Epoksi reçine termal dayanım kazandırılması amacıyla çevre dostu güç tutuşur kimyasallar(Exolit RP650, Exolit OP930, Exolit AP 422, ZnB ve ATH) reçine sistemine katkılandırılmıştır. Lif katkılı kompozitler üretilmeden önce reçine sistemi kürleme sürecine uyum, termal dayanıma etki ve toksik gaz oluşumu açısından güç tutuşur katkılar mikro ölçekli TGA-FTIR testi ile ön elemeye tabi tutulmuştur. Bu test sonucunda seçilen güç tutuşur katkılar ile lif katkılı epoksi kompozitlerin üretimi yapılmıştır. Güç tutuşurluk performanslarının değerlendirilmesi için numuneler laboratuvar ölçeğinde Koni Kalorimetre, OSU-Isı Salınım Hızı, Dikey Yakma ve Duman Yoğunluğu cihazlarında test edilmiştir.

Çevre dostu olarak nitelendirilseler dahi bu katkıların kullanımı durumunda insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratabilecek tahriş edici duman ve toksik gaz ürünlerin varlığı Duman Yoğunluğu testi sırasında alınan gaz örneklerin GC-MS ve FTIR ile belirlenmiştir. Yangın toksitesinin belirlenmesi amacıyla henüz çoğu otorite tarafından tanımlanmayan yanma gazlarının toksisitesinin belirlenmesi Microtox Sitotoksisite analizörü ile LD_{50} değerleri belirlenmiştir. Güç tutuşurluk performansı iyileştirilirken toksik gaz oluşumu azaltacak sinerjik uygulamalarla havacılık alanında lif katkılı epoksi kompozitlerin kullanımına olanak sağlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Havacılık, Güç Tutuşurluk, Lif Katkılı Epoksi Kompozitler, Gaz Analizi, Toksisite

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE COMBUSTION BEHAVIORS, ECOTOXICITES OF EPOXY COMPOSITES USED IN AVIATION AND EVALUATION OF ENVIRONMENTAL FRIENDLY FLAME RETARDANT ADDITIVIES

Fadime KARAER
Department of Environmental Technology
Anadolu University, Graduate School of Sciences, June 2019
Supervisor: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL
Co-supervisor: Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

In order to enhance the epoxy resin thermal strength, environmentally friendly flame retardant chemicals (Exolit RP650, Exolit OP930, Exolit AP 422, ZnB and ATH) were added to the resin system. Prior to the production of fiber-reinforced epoxy composites, the resin system was subjected to pre-screening with micro-scale TGA-FTIR test to adapt to the curing process, to effect thermal resistance and to generate toxic gas. As a result of this test, the production of fiber-reinforced epoxy composites was made with the selected flammable additives. The samples were tested on the laboratory scale with Cone Calorimeter, OSU-Heat Release Rate, Vertical Burning and Smoke Density Cabinet.

The presence of irritating smoke and toxic gas products that could have a negative impact on human health even if they were considered as environmentally friendly were determined by GC-MS and FTIR. To determine the toxicity of combustion gases, which are not yet defined by most authorities, to determine the fire toxicity, the values of LD_{50} studies were determined by the Microtox Cytotoxicity Analyzer. With the help of synergistic applications to reduce toxic gas formation while improving the flame retardant performance, it is possible to use epoxy composites with fiber additives in the aerospace field.

Keywords: Aviation, Flame Retardancy, Fiber-Reinforced Epoxy Composite, Gas Analysis, Toxicity

10/06/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalardan bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan "bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde "intihal içermediğini" beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

(İmza)
Fadime KARAER

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca yaptığım çalışmaların her aşamasında bilimsel desteğinin yanı sıra hiçbir zaman için bizden manevi desteğini esirgemeyen hocam Sn. Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL' a

Tez çalışmam sırasında değerli fikir ve deneyimleriyle beni yönlendiren değerli hocam Sn. Prof.Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN'e

Burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman evlatları olmaktan büyük onur ve mutluluk duyduğum sevgili aileme ve eşime en içten saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Fadime KARAER

Haziran 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **i**

ABSTRACT ..... **ii**

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ..... **iii**

İÇİNDEKİLER..... **v**

TABLOLAR DİZİNİ..... **xii**

ŞEKİLLER DİZİNİ..... **xv**

SİMGELER VE KISALTMLAR DİZİNİ..... **xx**

GİRİŞ..... **1**

1. UÇAKLARDA KULLANILAN MALZEMLER VE ÖZELLİKLERİ **4**

1.1. Metalik Malzemeler **4**

1.2. Metal Dışı Malzemeler **4**

1.1.1. Ses ve termal yalıtkanlık alanında kullanılan polimerik..... malzemeler **7**

1.1.2. Yapıştırıcılar **8**

1.1.3. Havalandırma sistemlerinde kullanılan polimerik..... malzemeler **10**

1.1.4. Bagajlarda kullanılan polimerik malzemler **10**

1.1.5. Battaniyelerde kullanılan polimerik malzemeler **11**

1.1.6. Kabinlerde kullanılan polimerik malzemler..... **12**

1.1.7. Halılarda kullanılan polimerik malzemeler **13**

1.1.8. Tavan panelleri ve kaplamada kullanılan polimerik malzemeler **13**

1.1.9. Perde ve benzeri tekstillerde kullanılan polimerik malzemler.. **14**

1.1.10. Zeminlerde kullanılan polimerik malzemler **15**

Sayfa

1.1.11. Acil durum ekipmanlarında kullanılan polimerik..... malzemeler 16

1.1.12. Koltuklarda kullanılan polimerik malzemeler 17

2. HAVACILIKTA KULLANILAN POLİMERİK MALZEMELERİN..... YANMA DAVRANIŞLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ 19

2.1. Dikey Yakma Testi 19

2.2. 45° Yakma Testi 20

2.3. Yatay Yakma Testi 20

2.4. 30° ve 60° Kablo Testi 21

2.5. Ohio State University(OSU)-Isı Salınım Hızı Testi 22

2.6 Duman Yoğunluğu Testi 22

3. GÜÇ TUTUŞUR MALZEMELER, ETKİ MEKANİZMALARI VE..... UYGULAMA BİÇİMLERİ 24

3.1. Gaz Fazda Etki Gösteren Güç Tutuşur Katkılar 40

3.1.1. Alev inhibe eden katkılar 42

3.1.2. Seyreltme özelliği göstren alev geciktiriciler 28

3.2. Katı Fazında Etki Gösteren Güç Tutuşur Katkılar 29

3.2.1. Kömür oluşturan alev geciktiriciler 29

3.2.2. İnorganik kalıntılar 29

3.2. Sinerjik Etki 29

4. GÜÇ TUTUŞUR MALZEMELERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE ..... GELECEK BEKLENTİLERİ 30

4.1. Fayda Risk Değerlendirmesi 34

4.2. Güç Tutuşur Malzemelerin Bütüncül Çevresel Değerlendirmesi..... 34

4.3. Güç tutuşur Malzemelerin Ekotoksikolojik Değerlendirme..... Yöntemleri 35

Sayfa

4.4. Güç Tutuşur Malzemelerin Çevresel Akıbeti ve Davranışları..... 36

4.5. Güç Tutuşur Malzemeler için Gelecek Beklentiler..... 36

5. KOMPOZİT MALZEMELER..... 38

5.1. Kompozit Yapılar ve Üretim Yöntemleri..... 40

5.1.1. Matriks bileşenine göre kompozitlerin sınıflandırılması..... 42

5.1.2. Kompozit üretim yöntemleri..... 43

5.2. Kompozitlerde Kullanılan Termoset Polimerler..... 44

5.2.1. Epoksi vinil ester reçineler..... 44

5.2.2. Fenolik reçineler..... 45

5.2.3. Epoksi reçineler..... 46

5.2.4. Bisfenol-a epoksi reçineler..... 54

5.2.5. Sikloalifatik epoksi reçineler..... 54

5.2.6. Üç fonksiyonlu epoksi reçineleri..... 54

5.2.7. Tetrafonksiyonel epoksi reçineler..... 55

5.2.8. Novolak epoksi reçineleri..... 56

5.2.9. Biyobazlı epoksi reçineler..... 56

5.2.10. Flor içeren epoksi sistemleri..... 56

5.2.11. Fosfor içeren epoksi reçineleri..... 56

5.2.12. Silisyum içeren epoksi reçineler..... 57

5.3. Kürlenme Süreci..... 57

5.3.1. Epoksi kürleme kimyasalları..... 59

5.3.2. Amin tipi kür ajanı..... 59

5.3.3. Alkali kür ajanı..... 59

5.3.4. Anhidrit kürleme ajanı..... 60

5.3.5. Katalitik kürleme ajanları..... 60

Sayfa

5.4. Kürleme sistemleri 61

5.4.1. Oda sıcaklığında kürleme 61

5.4.2. Isıl kürleme 61

5.4.3. Foto-Kürleme 61

5.5. Epoksi esaslı kompozitler 61

5.5.1. Termoplastik modifiye epoksi sistemleri 62

5.5.2. Epoksi / inorganik kompozitler 62

5.5.3. Epoksi / karbon fiber kompozitler 62

5.5.4. Epoksi / kil nanokompozitleri 62

5.5.5. Epoksi / karbon nanotüp kompozitler 63

5.6. Uygulama alanları 63

5.6.1. Boya ve kaplamalar 64

5.6.2. Yapıştırıcılar 64

5.6.3. Endüstriyel takımlar 64

5.6.4. Havacılık endüstrisi 64

5.6.5. Elektronik malzemeler 65

5.6.6. Biyomedikal sistemler 65

6. POLİMER KOMPOZİT MALZEMELERİN YANMA..... DAVRANIŞLARI 66

6.1. Kompozitlerin Yanma Reaksiyon Özellikleri 73

6.1.1. Oksijen indeksi 74

6.1.2. Tutuşturma süresi 74

6.1.3. Isı salınım hızı 77

6.1.4. Kütle kaybı 79

6.1.5. Duman 79

Sayfa

7. YANMA VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN TOKSİSİTESİ VE..... TOKSİSİTE DEĞERLENDİRME YÖNTEMLERİ 80

7.1. Yangın Toksisitesi: Yanma ve Piroliz Ürünlerinin Toksisite..... Değerlendirmesi için Metotlar..... 81

7.2. Polimerik Malzemelerin Yangın Koşullarında Başlıca Çevresel ..... Etkileri..... 81

7.2.1. Son Noktalar (End Points)..... 86

7.2.2. İnkapasite..... 86

7.2.3. Mortalite..... 86

7.2.4. İritasyon 87

7.2.5. Morbidite..... 87

7.2.6. Pathopsikoloji 87

7.3.Toksik Yanma ve Piroliz Ürünleri..... 87

7.3.1. Yangın gaz ürünleri, gerçek yangınlar ve yangın aşamaları..... ISO sınıflandırması 90

7.3.2. Yangın ürünlerinin toksisite testlerinin genel özellikleri,..... yangın ürünlerinin oluşumu ve toksik etkilerin..... değerlendirilmesi 92

7.3.3. Yangın ürünleri toksisitesi..... 92

7.3.4. Yangının fiziksel özellikleri..... 93

7.4.Toksisite Ölçüm Kabinleri 94

7.4.1. Kapalı kabinler..... 94

7.4.2. Hava akışı kontrollü kabinler..... 96

7.5. Toksik Gaz Ölçüm Metodları..... 98

7.5.1. Kızılötesi spektroskopisi..... 98

Sayfa

7.5.2. Kromatik yöntemler 101

7.5.3. Potansiyometrik yöntemler 102

7.5.4. Kolorimetrik tüpler 102

8. LİTERATÜR ÖZETİ 103

9. MATERYAL METOD 127

9.1. Kompozitlerin Üretimi 127

9.2. Mikro-Ölçekli Termal Dayanım Testleri ve Gaz Analizleri 131

9.2.1. Termogravimetrik analiz 131

9.2.2. FTIR gaz analizleri 131

9.3. Bench-scale Termal Dayanım Testleri ve Gaz Analizleri 132

9.3.1. LOİ testi 132

9.3.2. Duman yoğunluğu testi 132

9.3.3. Koni kalorimetre testleri 133

9.3.4. Dikey takma testleri 133

9.3.5. OSU ısı salınım hızı testi 133

9.3.6. Toksisite testleri ve gaz analizleri 135

10. BULGULAR 137

10.1. Mikro-Ölçekli Termal Dayanım Testleri ve Gaz Analizleri... Sonuçları 137

10.1.1. Termogravimetrik analiz sonuçları 137

10.1.2. FTIR gaz analizlerinin sonuçları 149

10.2. Bench-Scale Termal Dayanım Testleri ve Gaz Analizlerinin... Sonuçları 154

10.2.1. LOİ analiz sonuçları 154

Sayfa

10.2.2. Duman yoğunluğu test sonuçları..... 155

10.2.3. Koni kalorimetre test sonuçları..... 158

10.2.4. Dikey yakma test sonuçları..... 161

10.2.5. OSU ısı salınım hızı testi sonuçları..... 162

10.2.6. Toksik gaz ölçüm sonuçları 163

10.2.7. GC-MS analiz sonuçları..... 163

10.2.8. Mikrotox sitotoksite sonuçları..... 163

11. TARTIŞMA VE ÖNERİLER 173

KAYNAKÇA..... 184

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. FAA güç tutuşurluk gereklilikleri ve çeşitli uçak üreticilerin kullandıkları standartlaştırılmış test metotları 5
Tablo 1.2. Yolcu uçaklardaki polimerik malzemelerin yaklaşık kullanım miktarları 6
Tablo 1.3. Uçaklarda ses ve ısı izolasyonu alanında kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları 7
Tablo 1.4. Uçaklarda kullanılan yapıştırıcı malzemelerin güç tutuşurluk performansları 9
Tablo 1.5. Uçaklarda havalandırma sistemlerinde kullanılan polimerik malzemelerin güç tutuşurluk performansları 10
Tablo 1.6. Uçak bagajlarında kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansları 10
Tablo 1.7. Uçaklarda battaniyelerde kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları 11
Tablo 1.8. Uçak kabinlerinde kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansları 12
Tablo 1.9. Uçak halılarında kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansları 13
Tablo 1.10. Uçak tavan panelleri ve kaplamalarında kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansları 13
Tablo 1.11. Uçaklarda perde ve benzeri tekstillerde kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları 14
Tablo 1.12. Uçak zeminlerinde kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları 15
Tablo 1.13. Uçaklarda acil durum ekipmanlarında (acil durum kızağı, can yeleği, cankurtaran salı vb.) kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları 16
Tablo 1.14. Uçak koltuklarında kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları 17

Sayfa

Tablo 4.2. Araştırma boşlukları ve organofosfat bileşikleri (OP) için gelecek perspektifleri 41
Tablo 5.1. Kullanılmakta olan çeşitli kompozitlerin özelliklerinin bazı malzemelerle karşılaştırılması 45
Tablo 7.1. Toksik yanma ve piroliz gazları ve etkileri 89
Tablo 7.2. ISO 19706 temel alınarak yapılmış ISO yangın aşamaları sınıflandırması 92
Tablo 7.3. Farklı havalandırmalı koşullarında gerçekleşen yangınlarda açığa çıkan toksik bileşikler ve bu bileşiklere 30 dakika maruziyet sonucu sıçanlarda ölüme sebep olan LC_{50} değerleri ve bu değerlerden tahminlenen insanlarda bitkinleşmeye neden olan IC_{50} değerleri 93
Tablo 7.4. Analiz edilmesi gerekli gazlar, kalibrasyon gereksinimi ve toksisite limit değeri 101
Tablo 8.1. TAPP'ye dayanan epoksi reçine formülasyonu (% 81.3 tris- (3-aminofenil) fosfat)..... 110
Tablo 8.2. Kompozitlerin bileşimi ve katkı oramları..... 117
Tablo 8.3. Yüzde 4, 6, 8 ve 12 alev geciktiricileri içeren farklı epoksi reçine formülasyonlarında fosfor (P), azot (N) ve halojen (X) içeriği 118
Tablo 9.1. Kullanılan güç tutuşur katkı kimyasalları ve katkı oranları..... 128
Tablo 9.2. Yanma sonucu açığa çıkan gaz bieşenleri ve ölçüm metodları 137
Tablo 9.3. Microtox sitotoksisite toksik seviye belirleme çizelgesi 137
Tablo 10.1. FTIR spektrumunda alga boyu bandına bağlı olarak gözlemlenen gazlar..... 154
Tablo 10.2. Epoksi reçine sistemlerinin LOİ değerleri..... 155
Tablo 10.3. Epoksi reçine duman yoğunluğu test sonuçları 156
Tablo 10.4. Güç tutuşur katkılı glass fiber-epoksi kompozitlerin duman yoğunluğu test sonuçları 158
Tablo 10.5. Güç tutuşur katkılı glass fiber-epoksi kompozitlerin koni kalorimetre test sonuçları..... 160
Tablo 10.6. Glass fiber katkılı epoksi kompozitlerin dikey yakma test sonuçları (60 sn alev uygulanmıştır.) 162
Tablo 10.7. OSU-HRR analiz sonuçları..... 163

Sayfa

Tablo 10.8. Yanma sırasında açığa çıkan gazların nicel ölçüm sonuçları 165
Tablo 10.9. GC-MS analiz sonuçları 166
Tablo 10.10. Microtox toksisite test sonuçları 173

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Dikey yakma kabini 19
Şekil 2.2. 45° Yakma test düzeneği 20
Şekil 2.3. Yatay yakma test düzeneği 21
Şekil 2.4. 30° ve 60° Kablo testi yakma test düzeneği 21
Şekil 2.5. OSU HRR test kabini 22
Şekil 2.6. Duman yoğunluğu test kabini 23
Şekil 3.1. Yaygın kullanılan güç tutuşur katkılar ve oranları 25
Şekil 3.2. Etki mekanizmasına göre güç tutuşur katkıların sınıflandırılmaı 25
Şekil 5.1. Elyaf takviyeli kompozitlerin üretim şeması 40
Şekil 5.2. Epoksi vinil ester pre-polimerin yapısı 45
Şekil 5.3. Fenolik resol tipli reçinelerin hazırlanması ve yapısı 45
Şekil 5.4. Bisfenol A 47
Şekil 5.5. Epoksi reçinelerin üretimi(bifenol A'nın diglisidil eteri) 47
Şekil 5.6. Epoksi reçineler: amin sertleştiricinin ilk adımı 47
Şekil 5.7. Epoksi reçineler: amine grubu ile iki epoksi reçine zincirinin bağlanması 47
Şekil 5.8. Epoksi reçineler: anhidrit sertleştirici-basitleştirilmiş reaksiyon 48
Şekil 5.9. Epoksi novolak reçinenin temsili yapısı 48
Şekil 5.10. Epoksi reçinelerin termal dekompozizasyon şeması 51
Şekil 5.11. Yaygın kullanılan reçine sistemleri 53
Şekil 5.12. Epoksi reçine sertleştiricileri (a) amin, (b) fenol-novolak veya (c) anhidrid kullanılarak oluşturulan bağlar 53
Şekil 5.13. Yaygın kullanılan epoksi reçine sertleştiricileri 53
Şekil 5.14. DGEBA'nın kimyasal yapısı 54
Şekil 5.15. CAE'nin kimyasal yapısı 54
Şekil 5.16. Üç fonksiyonlu epoksi reçine (trimethylol propane-N-triglycidyl ether) kimyasal yapısı 55
Şekil 5.17. Tetrafonksiyonel epoksi reçine kimyasal yapısı 55
Şekil 5.18. Novolak epoksi reçine kimyasal yapısı 56
Şekil 5.19. Fosfor içeren epoksi reçine kimyasal yapısı 57
Şekil 5.20. Silisyum içeren epoksi kimyasal yapısı 57

Sayfa

Şekil 5.21. 4,4'-diaminodifenil metan (DDM) ve 4,4'-diaminodifenil sülfonun (DDS) kimyasal yapıları 59
Şekil 5.22. PA ve HHPA'nın kimyasal yapıları..... 60
Şekil 5.23. N-benzilpirazinyum heksafluoroantimonat (BPH) ve N-benzilkuinoksalinyum heksafluoroantimonat (BQH) kimyasal yapıları ... 60
Şekil 5.24. Silisyum içeren epoksi kimyasal yapısı 57
Şekil 6.1. Türbülanslı duman bulutu içerisindeki farklı zonların (bölgelerin) şematik gösterimi 66
Şekil 6.2. Polimer kompozitlerin temel yanma döngüsü 68
Şekil 6.3. Organik polimerlerin yanma döngüleri 70
Şekil 6.4. Cam/fenolik plakaların tutuşma süresinde kalınlığın etkisi 74
Şekil 6.5. 50 kW/m2 ısı akısında cam/vinil eter kompozitler için ısı salınım hızı profili 78
Şekil 6.6. Çeşitli cam/termoset polimer laminerler için pik HRR'de ısı akısının etkisi 78
Şekil 6.7. Cam/vinil ester ve cam/fenolik laminerler için kütle kaybı (a) ve kütle kayıp hızı(b) eğrileri 79
Şekil 7.1. Toksik gazların FTIR spektrumda yer aldığı spesifik dalga boyu bantları ... 101
Şekil 8.1. Bisfenol A (DGBBA) / tetrabromobisfenol A (DGEBTBA) diglisidileterlerinden ve 4,4-diaminodifenilsülfon (DDS) kürleme kimyasalı ile hazırlanan BER oluşum mekanizması..... 120
Şekil 8.2. %20 Br içeren BER termal bozunum eğrisi A: HRTG 121
Şekil 8.3. Stec and Hull Toksiste Kabini..... 125
Şekil 9.1. Kompozit üretim şeması..... 127
Şekil 9.2. Gaz numunelerinin alınmasında kullanılan test düzenekleri a: toksisite ölçümü, b:gaz analzileri 135
Şekil 10.1. Güç tutuşur katkılandırılmamış epoksi reçine (E0) TGA sonucu..... 137
Şekil 10.2. Güç tutuşur katkılandırılmamış benzokzazin reçine (B0) TGA sonucu 138

Sayfa

Şekil 10.3. Epoksi (E0) ve benzokzazin (B0) laminelerin karşılaştırmalı TGA sonuçları 138
Şekil 10.4. %2 RP(E1) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu 139
Şekil 10.5. %2 APP(E2) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu..... 140
Şekil 10.6. %2 RP(E1) ve %2 APP(E2) kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen epoksi laminelerin kütle kaybı sonuçları 141
Şekil 10.7. %2 RP(E1) ve %2 APP(E2) kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen epoksi laminelerin diferansiyel kütle kaybı sonuçları 141
Şekil 10.8. %2 RP(E1) ve %2 APP(E2) kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen epoksi laminelerin ısı salınımı sonuçları 142
Şekil 10.9. %2 RP (B1) katkılandırılmış benzokzazin reçineye ait özet TGA sonucu 143
Şekil 10.10. %2 APP (B2) katkılandırılmış benzokzazin reçineye ait özet TGA sonucu 143
Şekil 10.11. %2 RP ve % 2 APP kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen benzzokzazin laminelerin kütle kaybı sonuçları 144
Şekil 10.12. %2 RP ve % 2 APP kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen benzzokzazin laminelerin diferansiyel kütle kaybı sonuçları 144
Şekil 10.13. %2 RP ve % 2 APP kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen benzzokzazin laminelerindiferansiyel ısı salımı sonuçları 145
Şekil 10.14. %2 ATH (E4) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu 146
Şekil 10.15. %2 SbO_3(E5) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu 146

Sayfa

Şekil 10.16. %2 ZnB(E6) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu 147
Şekil 10.17. %20ATH (E7), katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu 147
Şekil 10.18. İkinci grup tabanlı güç tutuşur karkılar ile sinerjistik olarak kullanılan ATH, SbO3 ve ZnB katkıları kullanılarak üretilen epoksilaminelerin kütle kaybı sonuçları 148
Şekil 10.19. İkinci grup tabanlı güç tutuşur karkılar ile sinerjistik olarak kullanılann ATH, SbO3 ve ZnB katkıları kullanılarak üretilen epoksilaminelerin diferansiyel kütle kaybı sonuçları 148
Şekil 10.20. İkinci grup tabanlı güç tutuşur karkılar ile sinerjistik olarak kullanılan ATH, SbO3 ve ZnB katkıları kullanılarak üretilen epoksilaminelerin diferansiyel ısı salınımı sonuçları 149
Şekil 10.21. Epoksi laminelerin TG anazlizinde termal bozumları süresince kayıt edilen FTIR spectrumları 149
Şekil 10.22. E0 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları 150
Şekil 10.23. E1 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları 150
Şekil 10.24. E2 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları 151
Şekil 10.25. E3 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları 151
Şekil 10.26. E5 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları 152
Şekil 10.27. E6 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları 152
Şekil 10.28. E7 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları 153
Şekil 10.29. E1 kırmızı fosfor katkılı numunesinin görsel LOİ sonuçları 154

Sayfa

Şekil 10.30. Fosfor tabanlı katkı malzemelerinin duman yoğunluğu değerlerine olan etkisi 155
Şekil 10.31. Metal tabanlı katkı malzemelerinin duman yoğunluğu değerlerine olan etkisi 156
Şekil 10.32. Duman yoğunluğu testine tabi tutulmuş numunelerin görselleri 156

SİMGELER VE KISALTMLAR DİZİNİ

FAA : Amerika Bileşik Devletleri Federal Havacılık İdaresi

EASA : Avrupa Havacılık Güvenlik Ajansı

ICAO : Ulusal Sivil Havacılık Organizasyonu

HRR : Isı Salınım Oranı (Heat Release Rate)

D_s : Spesifik optik yoğunluk

LOİ :Limit oksijen indeksi

EC_{50} : Canlı hücrelerin %50'sini etkileyecek etkin doz

LC_{50} :Canlı hücrelerin %50'sinin ölümüne neden olan ölümcül doz

NOEC : Hiçbir etkinin belirlenmediği doz, mg/L

PEC : Öngörülen çevresel doz, mg/L

PNEC : Öngörülen hiçbir etkinin belirlenmediği doz, mg/L

PCR : Risk karakterizasyon oranı

CO : Karbonmonoksit

CO_2 :Karbondioksit

SO_2 : Kükürtdioksit

NO_x :Azot oksitler

HCI :Hidrojen klorür

HF :Hidrojen florür

HCN :Hidrojen siyanür

HBr :Hidrojen bromür

GİRİŞ

Uçak kazalarında meydana gelen ölümlerin yaklaşık % 20'sine sebep olan, uçuş sırasında ya da kaza sonrası meydana gelen yangınların önlenmesi amacıyla havacılık ve uzay araştırmalarında kullanılan malzemelerin yangın güvenliği yaklaşımıyla tasarımı gerekmektedir. Bu nedenle uçak üreticilerinin öncelikle uçak tasarımında uçak çatkısı, güç üniteleri ve kabin içi gibi tüm alanlarda kullandıkları malzemelerin yasal otoritelerce koyulan uçuşa elverişlilik standartlarını sağlamaları ve bunun yanı sıra yangın güvenliği açısından da koyulan minimum kriterleri de karşılayarak sertifikalandırmak zorunludur. Üreticilerin bu yükümlülüğü uçağın sertifikalandırılarak yolcu taşımaya başladıktan sonra uçak kompartımanlarının, yapısının ya da kabin malzemesinin herhangi bir gerekçe ile onarımı ve bakımı sonrasında da devam etmektedir.

Amerika Bileşik Devletlerinde Federal Havacılık İdaresi (FAA) ve Avrupa Birliğindeki eşdeğer kuruluş Avrupa Havacılık Güvenlik Ajansı (EASA), ülkelerin bireysel kanun yasama organlarının yanı sıra uçakların uçuşa elverişliliğinin sertifikalandırılması konusunda yetkili iki büyük otoritedir. Dünya çapında yirmi ve üzeri yolcu taşıma kapasiteli Boeing, Airbus, British Aerospace, Embraer ve Bombardier gibi yolcu uçaklarının üreticileri, uçaklarını sertifikalandırmak ve ülke dışına satabilmek için bu otoritelerin koyduğu yasal şartlara uygunluklarını belgelemekle yükümlüdürler. Üreticilerin uçağın kullanımı süresince yerel havacılık otoritesi tarafından süregelen standarda uygunluğu Uluslararası Sivil Havacılık Organizasyonu (International Civil Aviation Organization-ICAO) işbirliği ile sağlanmakta ve denetlenmektedir. Bu otoriteler dünya çapında havacılık güvenliği açısından standartlaştırılmış bütüncül bir yaklaşım ile uçak üretiminin yapılması ve üretilmiş uçakların uçuşa elverişliliğinin kontrol edilmesini amaçlamaktadırlar[2].

Dünya genelinde hava taşımacılığı yapan kuruluşların üyesi olduğu ve denetimlerdeki standartları saptayan başlıca sivil havacılık kuruluşları; ülkemizde Sivil Havacılık Genel Müdürlüğü (SHGM), Uluslararası Hava Taşımacılığı Birliği (IATA), Sivil Havacılık Yönetimi (CAA), Uluslararası Sivil Havacılık Organizasyonu (ICAO), Avrupa Sivil Havacılık Konferansı (ECAC), ABD Federal Havacılık İdaresi (FAA), Birleşik Sivil Havacılık Örgütü (JAA), Birleşik Sivil Havacılık Gereklilikleri (JAR)'dir.

ICAO , 1945 yılında Birleşmiş Milletler tarafından hava taşımacılığında güven ve düzeni sağlamak, ekonomik, hukuki ve teknik sorunları çözmek amacıyla kurulmuştur. FAA, ABD'ye tarifeli seferler yapan ulusal ve uluslararası hava yolu şirketlerini hava araçlarının emniyeti, uçuş ekipmanlarının uçuşa elverişliliği ve yeterliliği hususunda üye havacılık kuruluşları ile koordinasyonunu sağlamak amacıyla kurulmuştur.

EASA Avrupa Havacılık Güvenlik yasaları kapsamında, "Certifications Specification" (CS) başlığı altında uçuşa elverişlilik gereklilikleri ile ilgili teknik gereksinimleri belirtmektedir. CS kitapları aşağıda listelenen bölümlerden oluşmaktadır [3].

- CS-22: Sailplanes and Powered Sailplanes
- CS-23: Normal Utility, Aerobatic and Commuter Aeroplanes
- CS-25: Large Aeroplanes
- CS-26: Additional airworthiness specifications for operations
- CS-27: Small Rotorcraft
- CS-29: Large Rotorcraft
- CS-31: Gas Baloons /Hot Air Ballons
- CS-34: Aircraft Engine Emmissions and Fuel Venting
- CS-36 Aircraft Noise

EASA kullanılan malzemelerin yangın güvenliği yaklaşımıyla tasarımı konusunda CS-25 (Ekim, 2003), Book 1, Appendix F içeriğinde güç tutuşurluk test metotlarını ve kriterlerini tanımlamaktadır. CS 25.853 altında da kabin iç ekipmanlarında yangın koruma ve güç tutuşurluk gerekliliklerini listelemektedir. FAA, DOT/FAA/AR-00/12 "Aircraft Materials Fire Test Handbook [4]", 25-17A "Taşımacılık Amaçlı Uçakların Kabin İçi Uçuşa Elverişliliği El Kitabı", AMC 25.856 "Termal ve Ses İzolasyon Malzemeleri: Alev Dayanımı", AMC855-857 "Kargo ve Bagaj Kompartımanları", FAA AC 20-178 "Uçak Kabinlerinde İç Panellerin Değişiminde Güç Tutuşurluk Testleri" başlıklı öneri niteliğindeki kanunları EASA CS-25, Book 1, Appendix F ile uygunluk göstermektedir [3].

Uçak üreticileri; uçak tasarımında ana yapı, güç ünteleri ve kabin içi vb. tüm alanlarda kullanılanılan tüm malzemelerin bu güç tutuşurluk testlerinde koyulan kriterleri

sağladığını kontrol etmekte ve sertifikalandırmaktadır. Havacılık ve savunma sanayinde uçuş maliyetini azaaltmak amacıyla metalik malzemlerin yerini alan lif katkılı reçine kompozitlerin güç tutuşurluk özelliklerini iyileştirmek öncelikli amaçlar arasında yer almaktadır. Bu tez kapsamında uçaklarda kullanılan lif katkılı epoksi reçine kompozitlerin yanma davranışları incelenmesi ve güç tutuşurluk performansının çevre dostu güç tutuşur katkılarla iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Çevre ve halk sağlığı yaklaşımıyla havacılık sektöründe güç tutuşur lif katkılı epoksi reçinelerinin kullanımına olanak sağlanması hedeflenmiştir.

1. UÇAKLARDA KULLANILAN MALZEMLER VE ÖZELLİKLERİ

FAA güç tutuşurluk gereklilikleri ve çeşitli uçak üreticilerinin kullandıkları standartlaştırılmış test metotları Tablo 1'de verilmiştir[3]. Güç tutuşurluk gereksinimleri için geliştirilen testler ve tarihsel gelişimine bakıldığında 1940'lı yıllarda ilk olarak 45° yatay yakma testinin kullanılmaya başlandığı görülmektedir. Bu testi sırasıyla 1970'li yıllarda kullanılmaya başlayan dikey yakma testi(60 sn-12 sn)ve 60° yatay yakma testi izlemiştir. 1985'li yıllarda uçak koltukları için malzeme boyutunda geliştirilen Oil Burner Testi kullanılmaya başlamış, bunu kabin içi malzemelerde kullanılan ısı salınımı ve duman analizleri izlemiştir. Son oarak 2000'li yıllarda alev yayılma hızını ölçmek amacıyla radyant panel testi kullanılmaya başlanmıştır [5, 6].

Havacılık ve savunma sanayinde kullanılan malzemeler ve özellikleri hava taşıtının kullanım amacına göre değişmektedir. Kullanım amacına göre yolcu, kargo ve askeri uçaklarda kullanılan malzemeler başlıca iki grupta toplanabilir. Bunlar; metalik malzemeler ve metal dışı malzemelerdir.

1.1. Metalik Malzemeler

Uçaklarda kullanılan metalik malzemelerin başlıcaları şunlardır:

- Demir
- Alüminyum
- Çelik ve
- Diğer alaşım malzemelerdir.

1.2. Metal Dışı Malzemeler

Uçak yapımında ilk zamanlar sıklıkla kullanılan magnezyum, plastik, kumaş ve tahta gibi metal dışı malzemelerin kullanımı 1950'li yılların ortalarından itibaren kaybolmaya başlamıştır. Alüminyum ve alüminyum alaşımlarının uçak yapımında kullanım oranı havacılıkta önemli bir parametre olan hava taşıt ağırlığının azaltılması amacıyla 1950'lerden günümüze kadar %80'den %15'e düşmüştür. Bu malzemelerin yerini günümüzde kuvvetlendirilmiş plastikler, termoplastikler, polimerik malzemeler ve ileri kompozit metal dışı uçak yapım malzemeleri almıştır[2].

Tablo 1.1. *FAA güç tutuşurluk gereklilikleri ve çeşitli uçak üreticilerin kullandıkları standartlaştırılmış test metotları*

FAA Gerekliliği							
Yakma Testi/Tanımı	FAR Standardı	Airbus	British Aerospace	Boeing	Douglas	Shanghai Aircraft Research Institude	ASTM
Pompa/hortum ekipmanları	25.1183(a)		ISO/DIS 2685				
Yangın alan Duvarı	25.1359(b)		ISO/DIS 2686		M1L-C-25038		
Kaplo İzolasyonu	25.1359(d)	ABD0031/AITM2.0005(2)	BACM 1555 A		DMS 1501		ASTM -F 777
60 s dikey	25.853 (a)	ABD0031/AITM2.0002(2)	BACM1551 A	BSS 7230 F1	DMS 1510		ASTM -F 501
OSU HRR	25.853 (a-1)	ABD0031/AITM2.0006(2)	BAEP 4508	BSS7322	DMS 2277		ASTM Moddified E 906
12 s dikey	25.853 (b)	ABD0031/AITM2.0002B(2)	BACM1555 A	BSS7230 F2	DMS 1511		ASTM -F 501
2.5 in/min yatay	25.853 (b-2)	ABD0031/AITM2.0003(2)	BACM1555 A	BSS7230 F3	DMS 1505		ASTM -F 776
4 in/min yatay	25.853 (b-3)	ABD0031/AITM2.0003(2)	BACM1555 A	BSS7230 F4	DMS 1507		ASTM -F 776
Oil Burner	25.853 (c)	ABD0031/AITM2.0009(2)	BAEP 4508	BSS7303	DMS 2274	HB 7263	
Yangın Önleme	25.853 (d)		BACM1555 A	D6T11679	DMS 1513		ASTM -F 1103
30 s 45 derce	25.855 (a)	ABD0031/AITM2.0004(2)	BACM1555 A	BSS 7230 F5	DMS 1508		
Cargo liner Oil Burner	25.855(a-19	ABD0031/AITM2.0010(2)	BAEP 4508	BSS 7323	DMS 2273		ASTM -F 828
Radiant Isı Testi	TSO-C69a, App. 2	tso		BSS 7238			ASTM -F 814
NBS Smoke	25.853(a-1)	ABD0031/AITM2.0007(2)	BAEP 4625		DMS 1500		
NBS Smoke (kablo)		ABD0031/AITM2.0008(2)		BSS7239			
Toksisite		ABD0031/AITM2.0005(2)	BAEP4623		DMS 2294	HB 7066	ASTM D 2863
Lot							

1950'li yılların başlarından itibaren gelişen polimer endüstrisi ile birlikte uçaklarda kullanılan metal dışı malzemelerin yerini hızlı bir şekilde polimerik malzemeler almıştır. Polimerik malzemeler yolcu, kargo ve askeri uçakların hemen hemen tüm alanlarında kullanım alanına sahiptir. Uçaklardaki polimerik malzemelerin kullanım alanları; ısı ve ses izolasyonu, battaniyeler, halı ve zemin malzemeleri, havalandırma, banyo, bölmeler, yan duvarlar, termoplastik kısımlar, duvar kaplamaları, perdeler, acil durum kızağı, cankurtaran salı, can yeleği, yolcu servis üniteleri, yastıklar, mutfak, koltuklar, pencereler, gölgelikler, kablolar ve bagajdır. Yolcu uçaklarında bu alanlarda kullanılan polimerik malzemelerin yaklaşık ağırlıkları Tablo 1.2'de verilmiştir [2].

Tablo 1.2. *Yolcu uçaklardaki polimerik malzemelerin yaklaşık kullanım miktarları [2]*

Uygulama Alanı	**Uçak başına bu alanda kullanılan polimerik malzemelerin yaklaşık ağırlığı (ıb)**
Isı ve ses yalıtımı	250-800
Battaniyeler	40-500
Halılar	200-800
Sargılar	-1200
Perdeler	5-140
Havalandırma	1000
Elastomerler	500
Acil durum kızağı	48-1100
Zemin	150-1000
Lavabo ve mutfak	18-250
Cankurtaran Salı	350-1175
Can yeleği	100-575
Havlular, tuvalet kâğıtları, çöp kutuları	15-70
Boyalar	12
Yolcu servis ünitesi	600-800
Bölmeler ve yan duvarlar	200-2000
Yastıklar	7.5-150
Termoplastik kısımlar	500
Koltuk kemeri	14-358
Koltuk minderi	388-2000
Koltuk döşemesi	175-950
Koltuk giydirme	95-429
Duvar kaplama	100

Uygulama Alanı	Uçak başına bu alanda kullanılan polimerik malzemelerin yaklaşık ağırlığı (ıb)
Pencereler	400-800
Gölgelik ve store perdeler	200
Kablo yalıtımı	300-500

Uçaklarda bu alanlarda kullanılan polimerik malzemelerin termal dayanımlı olması, yolcu ve uçak mürettebatının güvenliği açısından gereklidir. Bu amaçla uçaklarda kullanılan polimerik malzemelerin güç tutuşur performanslarının değerlendirilmesi gerekmektedir. Güç tutuşurluk performansı açısından önemli beş parametre bulunmaktadır. Bunlar; tutuşma kolaylığı, alev hızı, ısı salınımı, duman, toksisite ve sönme kolaylığıdır[2].

1.1.1. Ses ve termal yalıtkanlık alanında kullanılan polimerik malzemeler

Ses ve termal yalıtkanlık amacıyla genellikle kullanılan malzemler, cam elyafı(fiberglass) ve cam yünü (glass wool)dür. Uçaklarda ses ve ısı izolasyonu alanında kullanılan malzemler ve güç tutuşurluk performansına ait diyagram Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3. *Uçaklarda ses ve ısı izolasyonu alanında kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları [7]*

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	Alev hızı	Isı salınımı	Duman	Toksisite	Sönme Kolaylığı
Genellikle kullanılan	Cam elyafı	+	+	+	*	+	+
	Cam yünü	0	+	+	*	+	+
İyileştirme gereken	Esnek poliüretan köpük	-	-	-	-	-	-
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım	Çapraz bağlı fenolik köpük	+	+	+	*	+	+
	Ames poliüretan köpük	+	+	+	*	*	+
	Polibenzimidazol	+	+	+	*	*	+
	Poliamid	+	+	+	*	*	+
	Fiberfrax ®	+	+	+	*	*	+

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	Alev hızı	Isı salınımı	Duman	Toksisite	Sönme Kolaylığı
	(seramik lifi)						

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

Genellikle kullanım alanı bulan bu malzemelerden cam elyafı iyi güç tutuşurluk performansı gösterir ancak bu malzemenin duman oluşumu açısından ileri düzey araştırmalarla incelenmesi gerekmektedir. Cam yünü diğer güç tutuşurluk parametreleri açısından cam elyafı ile benzer özellik göstermekle birlikte daha kolay tutuşabilmektedir. Bu alanda esnek poliüretan köpük kullanımı da mümkün olmakla birlikte bu malzemenin güç tutuşurluk performansı yetersiz görülmekte ve geliştirilmesi gerekmektedir. Gelecekte muhtemel kullanım alanı bulabilecek malzemeler ise çapraz bağlı fenolik köpük, ames poliüretan köpük, polibenzamidazol, poliamid ve Fiberfrox® gibi ticari malzemelerdir [8].

Polibenzimidazol (PBI-poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bisbenzimidazole]) yüksek erime noktasına sahip sentetik bir liftir. 1961 yılında H. Vogel ve C.S. Marvel tarafından geliştirilmiştir. 1963 yılında NASA tarafından havacılık ve savunma amaçlı yanmaz ve termal dayanımlı tekstil lifi geliştirilmesi amacıyla desteklenmiştir. 1969 yılında termal koruyucu giysi yapımı için US Hava Kuvvetleri tarafından seçilmiştir. 1980 yıllarından itibaren para-aramid, meta-aramid ve deri gibi malzemeler ile kombinasyonları geliştirilmiştir. 1990 yıllarının başından itibaren uçak koltuklarından fire blocker olarak kullanılmaktadır. PBI, diphenyl isophthalate (I) ve 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl (II) yoğuşma tepkimesinden elde edilebilir[9].

Poliamidler en önemli termoplastik maddeler arasındadır. Termoplastikler ısıtıldıklarında kimyasal ayrışmaya uğramadan tekrar şekillendirilebilirler. Bu özellik sayesinde poliamidler enjeksiyon yoluyla işlemede ideal malzemelerdir. Poliamid Dupont firması tarafından piyasaya Naylon ® ticari ismi ile sürülen Dünya'daki ilk sentetik liftir. [10].

1.1.2. Yapıştırıcılar

Havacılık ve uçak sanayinde montaj, maskeleme, ses izolasyonu ve koruma amaçlı uygulamalarda sıklıkla FAR 25, Boeing ve Airbus onaylı yapıştırıcı malzemler kullanılmaktadır. Örneğin, kompozit panellerin yapıştırılması, aydınlatmaların

montajı, uçak kargo bölümünde yalıtım panellerinin birbirlerine eklenmesi, paspasların yapıştırılması, boya maskeleme, uçak gövdesi montajında parça birleştirme, uçak pencerelerine uygulanan kimyasal temizlemede koruma, kabloların ısıya karşı korumasında ve bakım onarım işlemi yapılırken halıların korunması amacıyla yapıştırıcılar ve bantlar kullanılmaktadır. Uçaklarda kullanılan yapıştırıcı malzemler ve güç tutuşurluk performansına ait diyagram Tablo 1.4'de verilmiştir.

Tablo 1.4. *Uçaklarda kullanılan yapıştırıcı malzemelerin güç tutuşurluk performansları [7]*

Kullanılabilirlik	**Malzeme**	**Güç Tutuşurluk Performansı**					
		Tutuşma Kolaylığı	**Alev hızı**	**Isı salınımı**	**Duman**	**Toksisite**	**Sönme Kolaylığı**
Genellikle kullanılan	Poliamid	0	0	0	+	0	0
İyileştirme gereken	Epoxy	0	0	0	-	*	0
	Neopren	0	0	0	-	-	0
	Buna N fenolikler	0	0	0	*	*	0
	Akrilikler	-	-	-	*	*	*
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım	Polibenzimidazol	+	+	+	*	*	+
	Polifenil kinoksalin	+	+	+	*	*	+

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

Genelde kullanımda olan yapıştırıcılar poliamidlerdir. Güç tutuşurluk performansı açısından yeterli görülen bu malzemeye muadil diğer yapıştırıcılar epoksi, neopren, Buna-N, ve akriliklerdir. Bu malzemeler ile ilgili duman ve toksisite açısından ileri düzey araştırmaların yapılması gerekli görülmektedir. Buna-N olarak bilinen ve otomotiv uygulamalarında sıklıkla karşılaşılan yapıştırıcı malzeme akrilonitril butadien kauçuk (Acrylonitrile Butadiene Rubber -NBR) ya da nitril kauçuk olarak isimlendirilir. 1934 yılında patenti alınan bu polimer asetonitril(CH_2=CHCN) ve butadien(CH_2CH-CH=CH_2) polimerizasyonu sonucu oluşur[11]. Bu malzemelerden daha iyi güç tutuşurluk performansı gösteren polibenzimidazol ve polifenil kinoksalin duman ve toksisite açısından ileri düzey çalışmalar gerektirmektedir.

1.1.3. Havalandırma sistemlerinde kullanılan polimerik malzemeler

Uçaklarda havalandırma sistemlerinde genellikle üretan köpük kullanılmaktadır. Bu malzeme güç tutuşurluk performansı açısından yeterli görülmemektedir. Bu nedenle güç tutuşurluk performansı kazandırmak üzere üzerinde iyileştirilmeler yapmak üzere çalışılmaktadır. Literatürde gelecekte poliamid köpük ve polibenzimidazol kullanımı ile bu havalandırma sistemlerinde de güç tutuşur polimerlerin kullanımı artacaktır. Poliamid köpük ve polibenzimidazol kullanımı yapılacak ileri düzey toksisite ve duman çalışmaları ile umut vaat eden polimerik malzemelerdir. Uçaklarda havalandırma sistemlerinde kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansına ait diyagram Tablo 1.5'te verilmiştir.

Tablo 1.5. *Uçaklarda havalandırma sistemlerinde kullanılan polimerik malzemelerin güç tutuşurluk performansları [7]*

Kullanılabilirlik	**Malzeme**	**Güç Tutuşurluk Performansı**					
		Tutuşma Kolaylığı	**Alev hızı**	**Isı salınımı**	**Duman**	**Toksisite**	**Sönme Kolaylığı**
Genellikle kullanılan	-						
İyileştirme gereken	Üretan köpük	-	-	-	-	-	-
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım	Poliamid köpük	+	+	+	*	*	+
	Polibenzimidazol	+	+	+	*	*	+

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

1.1.4. Bagajlarda kullanılan polimerik malzemler

Bu alanlarda genellikle fenolik/cam lamine malzemeler kullanılmaktadır. Fenolik/cam lamineler güç tutuşurluk parametreleri açısından yeterli görülmekle birlikte toksisite açısından ileri düzey çalışmalar gerektirmektedir. Uçak bagajlarında kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansları Tablo 1.6'da verilmiştir.

Tablo 1.6. *Uçak bagajlarında kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansları [7]*

Kullanılabilirlik	**Malzeme**	**Güç Tutuşurluk Performansı**

		Tutuşma Kolaylığı	Alev hızı	Isı salınımı	Duman	Toksisite	Sönme Kolaylığı
Genellikle kullanılan	Fenolik/cam lanine	0	0	0	0	*	0
İyileştirme gereken	PVC (balmumu-cila kaplı)	*	*	*	*	-	*
	PVF (fenolik/cam lamine üzerinde balmumu ile)	*	*	*	*	-	*
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım	Furan/cam lamine (güç tutuşur boya kaplı)	+	+	+	*	+	+

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

1.1.5. Battaniyelerde kullanılan polimerik malzemeler

Uçaklarda battaniyelerde kullanılan malzemeler ve güç tutuşurluk performanslarına ait diyagram Tablo 1.7'de verilmiştir.

Tablo 1.7. *Uçaklarda battaniyelerde kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları [7]*

		Güç Tutuşurluk Performansı					
Kullanılabilirlik	**Malzeme**	**Tutuşma Kolaylığı**	**Alev hızı**	**Isı salınımı**	**Duman**	**Toksisite**	**Sönme Kolaylığı**
Genellikle kullanılan	Aramid	0	0	0	0	*	*
	Aramid/fenolik	0	+	0	0	*	*
İyileştirme gereken	Yün	-	-	0	-	-	0
	FR yün/rayon (85/15)	0	0	0	-	-	0
	FR yün	0	0	0	-	-	0
	Yün/PVC	+	+	0	-	-	+
	Yün /modakrilik	-	0	0	-	-	0
	FR pamuk	0	0	0	-	*	+
	PVC/PVOH	0	0	0	-	-	0
	FR	0	0	0	*	*	0

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	**Alev hızı**	**Isı salınımı**	**Duman**	**Toksisite**	**Sönme Kolaylığı**
	modakrilik/Kynet ®						
	FR rayon	0	0	0	-	-	+
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım	Polibenzimidazol	+	+	+	+	*	+
	FR aramid	+	+	+	+	*	*
	Poliamid	*	+	+	+	*	*

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

Bu malzemeler incelendiğinde yanmazlık açısından güç tutuşurluk uygulamaları ve çeşitli birleşimleri ile performanslarının arttırılabildiği ancak duman ve toksisite açısından çoğunluğunda ileri araştırmaların yapılması gerektiği belirlenmiştir.

1.1.6. Kabinlerde kullanılan polimerik malzemler

Uçak kabinlerinde kullanılan malzemeler ve güç tutuşurluk performanslarına ait diyagram Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 1.8. *Uçak kabinlerinde kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansları [7]*

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	**Alev hızı**	**Isı salınımı**	**Duman**	**Toksisite**	**Sönme Kolaylığı**
Genellikle kullanılan	-						
İyileştirme gereken	FR polietilen yüzeyler (epoksi/cam ya da aramid/fenolik öz üstünde)	0	0	0	0	-	*
	PVF kaplama (epoksi/cam ya da aramid/fenolik öz üstünde)	*	0	0	*	-	*

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	Alev hızı	Isı salınımı	Duman	Toksisite	Sönme Kolaylığı
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım	Furan reçine (FR epoksi kaplama ile)	+	+	+	*	*	+
	Fenolik reçine (FR epoksi kaplama ile)	+	+	+	*	*	+

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

1.1.7. Halılarda kullanılan polimerik malzemeler

Uçak halılarında kullanılan malzemeler ve güç tutuşurluk performanslarına ait diyagram Tablo1.9'da verilmiştir.

Tablo 1.9. *Uçak halılarında kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansları* [7]

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	Alev hızı	Isı salınımı	Duman	Toksisite	Sönme Kolaylığı
Genellikle kullanılan	Aramid	*	*	*	-	*	*
İyileştirme gereken	Modakrilik	*	*	-	-	-	0
	FR yün	*	*	-	-	-	0
	Yün/naylon	0	-	-	-	-	*
	Yün	0	-	-	-	-	*
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım	Polibenzimidazol	*	*	*	*	*	*
	FR aramid	*	*	*	*	*	*
	Novoloid	*	*	*	*	*	*

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

1.1.8. Tavan panelleri ve kaplamada kullanılan polimerik malzemeler

Uçak tavan panelleri ve kaplamalarında kullanılan malzemeler ve güç tutuşurluk performanslarına ait diyagram Tablo1.10'da verilmiştir.

Tablo 1.10. *Uçak tavan panelleri ve kaplamalarında kullanılan polimerik malzemeler ve güç tutuşurluk performansları [7]*

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	Alev hızı	Isı salınımı	Duman	Toksisite	Sönme Kolaylığı
Genellikle kullanılan							
İyileştirme gereken	Vinil kaplamalı epoksi/cam lamine (balmumu)	0	0	0	-	-	*
	PVC kaplamalı pamuk	*	*	*	-	-	-
	Cam dolgulu aranid balmumu üstünde PVF-epoksi/fenol	*	*	*	*	*	+
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım							

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

1.1.9. Perde ve benzeri tekstillerde kullanılan polimerik malzemler

Uçak perdeleri ve benzeri tekstillerde kullanılan malzemeler ve güç tutuşurluk performanslarına ait diyagram Tablo 1.11'de verilmiştir.

Tablo 1.11. *Uçaklarda perde ve benzeri tekstillerde kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları [7]*

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	Alev hızı	Isı salınımı	Duman	Toksisite	Sönme Kolaylığı
Genellikle kullanılan	Aramid	0	0	0	0	*	0
	Cam lifi	*	*	+	+	+	*
	Novoloid	0	0	0	0	*	0
	Aramid /novoloid	0	0	0	-	*	0
İyileştirme gereken	Yün	-	-	-	-	-	0
	Modakrilik	0	0	0	-	-	0
	FR yün	0	0	0	-	-	0
	FR pamuk	0	0	0	-	*	0
	Yün/rayon	-	-	-	-	*	-
	PVC/PVOH	0	0	0	-	*	0
	Modakrilik/fen	0	0	0	-	*	0

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	Alev hızı	Isı salınımı	Duman	Toksisite	Sönme Kolaylığı
	olik						
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım	Polibenzimidazol	+	+	+	+	*	+
	FR aramid	+	+	+	*	*	+
	FR aramid /novoloid	+	+	+	*	*	+

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

1.1.10. Zeminlerde kullanılan polimerik malzemler

Uçak zeminlerinde kullanılan malzemeler ve güç tutuşurluk performanslarına ait diyagram Tablo 1.12'de verilmiştir.

Tablo 1.12. *Uçak zeminlerinde kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları [7]*

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	Alev hızı	Isı salınımı	Duman	Toksisite	Sönme Kolaylığı
Genellikle kullanılan	Metal yüzeyli kompozit	+	+	0	*	+	*
	Metal yüzeyli aramid (balmumu)	+	+	0	*	*	*
İyileştirme gereken	PVC lamine	0	0	0	0	-	0
	Vinil/ABS	0	-	-	-	-	-
	Epoksi/cam lifi aramid (balmumu)	0	+	0	-	*	0
	Fenolik yüzeyli sytro-köpük®	0	*	*	-	*	*
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte	FR epoksi kaplama	0	0	0	*	*	+
	Poliamid/cam lifi yüzeyli aramid (balmumu)	+	+	0	*	*	+
	Fenolik/cam	+	+	0	*	*	+

		Güç Tutuşurluk Performansı					
Kullanılabilirlik	**Malzeme**	**Tutuşma Kolaylığı**	**Alev hızı**	**Isı salınımı**	**Duman**	**Toksisite**	**Sönme Kolaylığı**
muhtemel kullanım	lifi yüzeyli aramid (balmumu)						
	Furan/cam lifi yüzeyli aramid (balmumu)	+	+	0	*	*	+

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

1.1.11. Acil durum ekipmanlarında kullanılan polimerik malzemeler

Uçaklarda acil durum ekipmanlarında(acil durum kızağı, can yeleği, cankurtaran salı vb.) kullanılan malzemeler ve güç tutuşurluk performanslarına ait diyagram Tablo 1.13'te verilmiştir.

Tablo 1.13. *Uçaklarda acil durum ekipmanlarında (acil durum kızağı, can yeleği, cankurtaran salı vb.) kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları [7]*

		Güç Tutuşurluk Performansı					
Kullanılabilirlik	**Malzeme**	**Tutuşma Kolaylığı**	**Alev hızı**	**Isı salınımı**	**Duman**	**Toksisite**	**Sönme Kolaylığı**
Genellikle kullanılan							
	Üretan kaplı naylon tekstil	-	-	-	-	-	-
	Neopiren kaplı naylon tekstil	-	-	-	*	-	-
Yapılabilecek iyileştirmelerle gelecekte muhtemel kullanım	FR Neopiren kaplı naylon tekstil	+	+	+	-	-	+
	FR Neopiren kaplı aramid tekstil	+	+	+	-	-	+
	Aramid tekstil üstünde fluoroelastomer	+	+	+	*	-	+
	Phosphazene kaplı aramid	+	+	+	*	*	+

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

1.1.12. Koltuklarda kullanılan polimerik malzemeler

Uçak koltuklarında kullanılan malzemeler ve güç tutuşurluk performanslarına ait diyagram Tablo 1.14'de verilmiştir.

Tablo 1.14. *Uçak koltuklarında kullanılan malzemelerin güç tutuşurluk performansları [7]*

		Güç Tutuşurluk Performansı					
Kullanılabilirlik	**Malzeme**	**Tutuşma Kolaylığı**	**Alev hızı**	**Isı salınımı**	**Duman**	**Toksisite**	**Sönme Kolaylığı**
Genellikle kullanılan	Aramid (giydirme-kemer)	0	0	0	-	*	0
	Naylon (kemer)	0	0	0	0	*	0
	Aramid /novoloid (giydirme)	0	0	0	-	*	0
İyileştirme gereken	Yün(giydirme)	0	0	-	-	-	*
	Modakrilik/aramid(giydirme)	0	0	0	-	-	0
	FR yün (giydirme)	0	0	0	-	-	0
	FR rayon/novoloid (giydirme)	0	0	0	*	*	0
	Yün/rayon (giydirme)						
	PVC/PVOH (giydirme)	0	0	0	-	-	0
	Naylon/neopiren (giydirme)	0	-	-	-	-	-
	Naylon/ rayon (kemer)	-	-	*	*	*	-
	Poliüretan köpük (minder)	-	-	-	-	-	-
Yapılabilecek iyileştirmelerle	Polibenzimidazol	+	+	+	+	*	+

Kullanılabilirlik	Malzeme	Güç Tutuşurluk Performansı					
		Tutuşma Kolaylığı	**Alev hızı**	**Isı salınımı**	**Duman**	**Toksisite**	**Sönme Kolaylığı**
gelecekte muhtemel kullanım	FR aramid	+	+	+	*	*	+
	FR aramid /novoloid	+	+	+	*	*	+

-: yetersiz, +: iyi, *: ileri düzey çalışma gerekli, 0: yeterli

Bu malzemelerin genellikle tutuşma kolaylığı, alev hızı, ısı salınımı ve sönme kolaylığı açısından iyi performans gösterdiği ancak yanma sarasında meydana gelen duman ve toksisitesi açısından ileri düzey çalışmaların yapılması gerektiği belirlenmiştir

2. HAVACILIKTA KULLANILAN POLİMERİK MALZEMELERİN YANMA DAVRANIŞLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Havacılıkta kullanılan malzemelerin yanma dayanımlarının belirlenmesi amacıyla tasarlanan standartlaştırılmış yakma testlerinin en yaygın kullanılanları; dikey yakma, 45 derece testi, kablo testi, yatay yakma, duman yoğunluğu ve ısı salınımı testleridir.

2.1. Dikey Yakma Testi

Federal Aviation Regulation (FAR) CS 25.853 ve FAR 25.855 standartlarında tanımlanan malzemelerin(paneller, ara bölmeler, hibrid ve ya tek plastik malzemeden yapılan polimerik malzemeler, tekstiller, halılar ve köpükler) aleve karşı dayanımlarının 12 saniye veya 60 saniye boyunca dikey bunsen beki testleri ile belirlenmesidir. Bu amaçla kullanılan yakma kabinin görseli Şekil 2.1'de verilmiştir.

Şekil 2.1. *Dikey yakma kabini*

Her bir numuneden alınan 75x305 mm ebadındaki üçer örnek %50 nem ve 25 °C sıcaklıkta kondisyonlandıktan sonra dikey yakma kabininde teste tabi tutulur. 12 saniye veya 60 saniye 19 mm mesafeden aleve maruz kalan numunenin alev uygulaması sonlandıktan sonra yanma süresi 15 saniyeyi, düşen parçanın yanma süresinin ise 5 saniyeyi geçmemesi gerekmektedir. Yanan uzunluk ise 12 saniye maruziyet sonrası 152 mm, 60 saniye maruziyet sonrası 203 mm'yi geçmemelidir [4].

2.2. 45° Yakma Testi

Bu testte 30 saniye alev maruziyeti sonunda alev ilerleme ve büyümesi test edilmektedir. Test düzeneği Şekil 2.2'de verilmiştir.

Şekil 2.2. ***45°*** *Yakma test düzeneği*

Her bir numuneden alınan 203x203 mm ebadındaki kare kesitli üçer örnek %50 nem ve 25 °C sıcaklıkta kondisyonlandıktan sonra kabinde teste tabi tutulur. 30 saniye 38 mm mesafeden aleve maruz kalan numunenin alev uygulaması sonlandıktan sonra yanma süresinin 15 saniyeyi geçmemesi gerekmektedir[4].

2.3. Yatay Yakma Testi

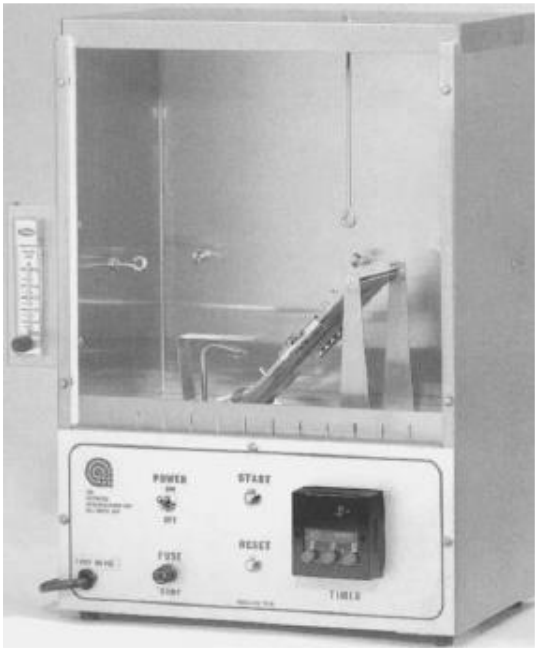
Bu testte 15 saniye alev maruziyeti sonunda malzemenin alev dayanımı test edilmektedir. Test düzeneği Şekil 2.3'te verilmiştir.

Her bir numuneden alınan 51x305 mm ebadındaki dikdörtgen kesitli üçer örnek %50 nem ve 25 °C sıcaklıkta kondisyonlandıktan sonra kabinde teste tabi tutulur. 15 saniye 38 mm mesafeden aleve maruz kalan numunenin alev uygulaması sonlandıktan sonra ortalama alev hızının 6,3 cm/dak ya da 10cm/dak'yı geçmemesi gerekmektedir [4].

Şekil 2.3. *Yatay yakma test düzeneği*

2.4. 30° ve 60° Kablo Testi

Bu test elektrik kablo izolasyon malzemelerinin yanma dayanımlarının belirlenmesi amacıyla geliştirilmiştir. Kablo merkezinden 38 mm aşağıda bulunan aleve 30 saniye boyunca maruziyet sonucunda alevsiz yanma süresinin 30 saniye, düşen damla yanma süresinin ise 3 saniyeyi, yanan uzunluğun ise 76 mm'yi geçmemesi gerekmektedir. Test düzeneği Şekil 2.4'te verilmiştir[3].



Şekil 2.4. *30° ve 60° Kablo testi yakma test düzeneği*

2.5. Ohio State University(OSU)-Isı Salınım Hızı Testi

Bu test, malzemenin yanması sırasından birim alan başına oluşan enerji salınım hızını belirlemek için tasarlanmıştır. Bu test kabini Ohio State University kalorimetresi (OSU HRR) olarak da tanımlanmaktadır. Test düzeneği Şekil 2.5'te verilmiştir.

Şekil 2.5. *OSU HRR test kabini*

15x15 cm ebatlı kare kesitli numunenin 35 kW/m^2 ısı akısına sahip radyant ısı kaynağına iki dakika maruziyeti sonucunda ortalama ısı salınımının 65 kW-dk/m^2'yi, 5 dakika test süresince oluşan maksimum ortalama ısı salınım hızının 65 kW/m^2'yi geçmemesi gerekmektedir[3].

2.6. Duman Yoğunluğu Testi

Bu test, kabin içi malzemelerin yanması sonucunda ortaya çıkan duman karakteristiğini spesifik optik yoğunluk parametresi üzerinden belirlenmesi amacıyla tasarlanmıştır.

Spesifik optik yoğunluk (D_s), malzeme yanarken malzemenin birim alanı başına üretilen duman miktarının birimsiz bir ölçüsüdür. Bu testte, en yüksek D_s değeri testin ilk 4 dakikası boyunca oluşan değerdir ve ${}^{4}D_m$ olarak rapor edilir.

Test düzeneği Şekil 2.6'da verilmiştir. Test kabini iç ölçüleri 914±3 mm (boy), 610 ±3 mm (en), ve 914±3 mm (yükseklik) olan kare köşeli kutu şeklindedir. Kabin üzerinde kabin kapağı, kabin kontrol üniteleri ve akış ölçerler bulunmaktadır. Kabin iç yüzeyleri kimyasal aşınma ve korozyona dayanıklı ve periyodik temizlemeye uygun porselen sırlı metal ya da eş değeri kaplamalı metaldir. Test kabinin kapısı test numunesini değiştirmek için ve kabin duvarlarını temizlemek için uygun ulaşımı sağlamaktadır. Kapı, numuneyi ve özellikle pilot alevlerden herhangi birinin sönmesi durumunda pilot alevlerin davranışını test boyunca gözlemlemek için pencere görüşüne sahiptir[3].

Şekil 2.6. *Duman yoğunluğu test kabini*

Cihaz basınç dengeleme için bir alt menfez ve bir üst menfeze sahip olmalıdır. Test kabini radyant ısı fırını, ısı akı yoğunluğu ölçer, numune tutucu, fotometrik sistem ve çok-yönlü pilot brülör donanımlarına sahiptir. 76x76 mm ebadındaki kare kesitli numunelerin 4 dakika boyunca 25 kW/m^2 ısı akısına sahip ısı kaynağına maruziyeti sonucunda spesifik optik yoğunluğun 200 değerini geçmemesi gerekmektedir[3].

3. GÜÇ TUTUŞUR MALZEMELER, ETKİ MEKANİZMALARI VE UYGULAMA BİÇİMLERİ

Güç tutuşur uygulaması yapılan tüm alanlar göz önünde bulundurulduğunda Dünya'da yaygın olarak kullanılan güç tutuşur malzemeler ve kullanım oranları aşağıda listelenmiştir [2]:

İnorganik Bileşikler (%50). Örneğin:

- $Al(OH)_3$- alüminyum hidroksit
- Alüminyum polifosfat
- Antimon tri oksit
- Çinko borat
- Silisyum oksit

Halojenli Organik Bileşikler (%25). Örneğin:

- Tetrobromobis fenol
- Decobromobis fenil

Organofosfor Bileşikleri (%20). Örneğin:

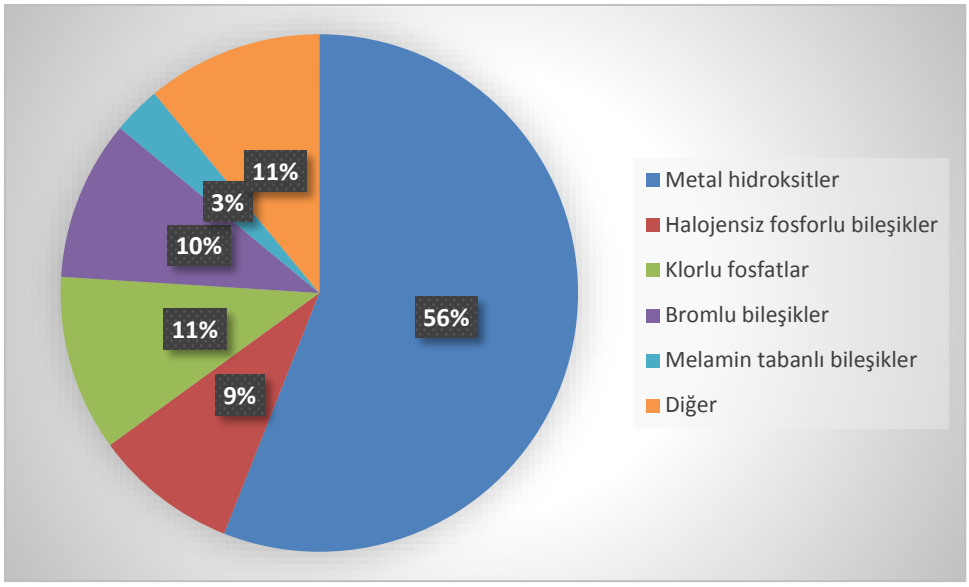
- Trifenil fosfat

Azot Tabanlı Bileşikler. Örneğin:

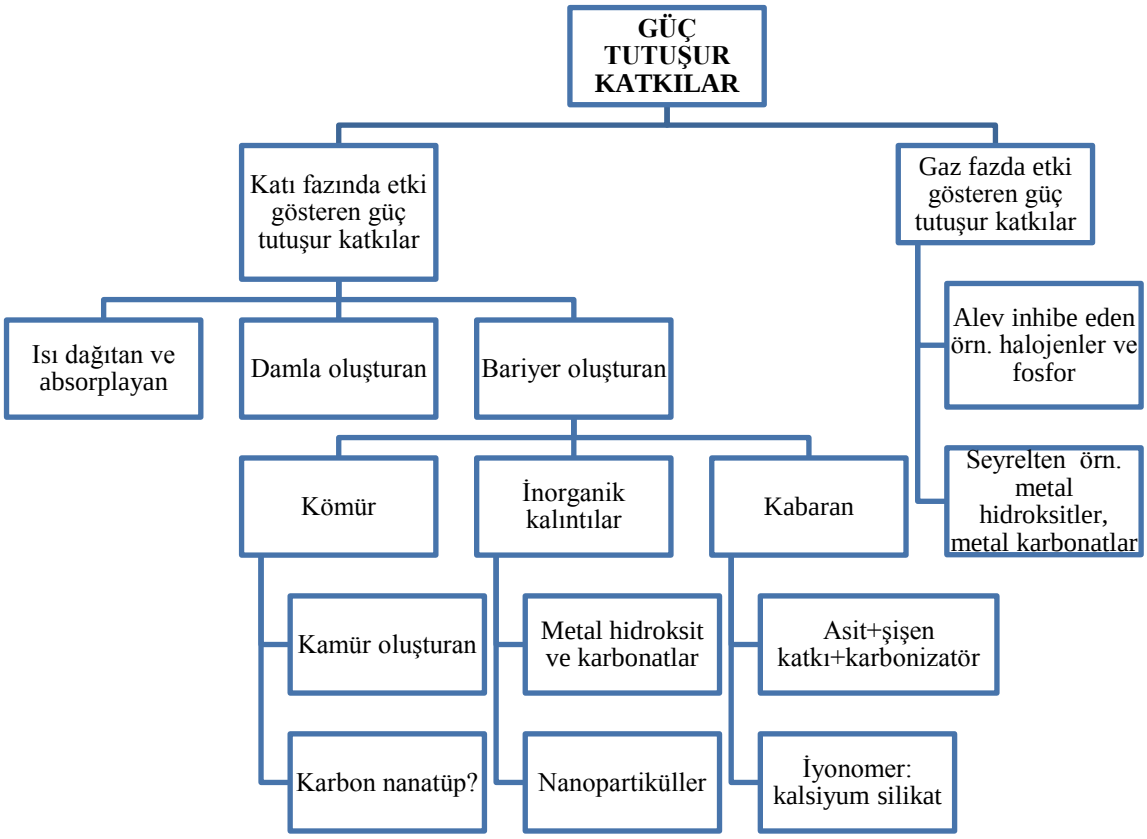
- Melamin bileşikleri

Yaygın kullanılan güç tutuşur katkılar, metal hidroksitler, halojensiz fosforlu bileşikler, klorlu foafatlar, bromlu bileşikler, azaot/melamin bazlı bileşiklerdir[12]. Bu bileşiklerin Dünya çapında kullanım alanları Şekil 3.1'de verilmiştir.

Güç tutuşur katkıları etki mekanizmalarına göre katı fazda ve gaz fazında etki gösterenler olarak iki anabaşlık altına toplanabilmektedir. Etki mekanizmalarına göre güç tutuşur katkıların sınıflandırılmasına ilişkin Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil **3.1**. *Yaygın kullanılan güç tutuşur katkılar ve oranları [1]*



Şekil 3.2. ***Etki mekanizmasına göre güç tutuşur katkıların sınıflandırılması****[5]*

3.1. Gaz Fazında Etki Gösteren Alev Geciktiriciler

Alev inhibe den halojenler ve fosfor bileşikleri ve yakıtın seyrelmesine neden olan metal hidroksitler ve metal karbonatlar katı fazda etki gösteren güç tutuşur katkılardır.

3.1.1. Alev inhibe eden katkılar

Bu malzemeler halojen ve fosfor tabanlı malzemelerdir ve gaz fazında ısı salınımını azaltırlar [5]. Halojenli güç tutuşur malzemeler –F, Cl, Br ve I içeren alifatik ya da aromatik karbon yapılı güç tutuşurluk katkı malzemeleridir. Genellikle organobromin ve organoklorin bileşikleri kullanılmaktadır. Bu katkı malzemeleri iyi seviyede güç tutuşurluk performansı göstermelerine rağmen smoldering koşullarında ortaya çıkardıkları HBr, HCI, HF ve tetrabromo bisfenol A gibi toksik yan ürünlerin oluşumu sebebiyle kullanımlarına kısıtlamalar getirilmiştir[18, 19].

Halojen içermeyen alev geciktiricilerle ilgili literatürde, alev geciktirici pazarın en büyük büyüyen payı olduğu tahmin edilen fosfor esaslı ürünler üzerinde durulmaktadır. Fosfor alev geciktiriciler (organik ve inorganik) genellikle zararlı değildir ve fosfor çoğunlukla karaktere kilitlendiğinden toksik gazlar oluşturmaya eğilimli değildir[14].

Fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları genellikle 0, +3, +5 oksidasyon basamaklarında bulunan organik ve inorganik fosfor bileşikleridir. Bu bileşikler, neden olduğu çevresel sorunlara rağmen halojenli güç tutuşur katkı malzemelerinin yerini alamamıştır. Bunun sebepleri polyolefin gibi polimerlerde hemen hemen hiç etki göstermemeleri ve yüksek duman oluşturmalarıdır. Ancak DOPO'nun özelikle epoksi reçinelerde önemli bir ticari kullanım alanı bulunmaktadır [20]. Ayrıca fosforun 0 değerliğinde bulunduğu kırmızı fosfor son zamanlarda literatürde sıklıkla araştırılmaktadır[17].

Uzun süredir bilinen ve çok etkili bir ateş önleyici olan kırmızı fosfor esas olarak poliamitler, polikarbonatlar ve poliesterlerde kullanılmaktadır. 450 ° C'ye kadar toksik değidir ve termal olarak kararlıdır. Beyaz fosforun aksine, kırmızı fosfor kendiliğinden yanıcı değildir. Kırmızı fosfor, bir polimer olarak, gaz fazında aktif türler olan P_2 moleküllerini oluşturmak için ateş sırasında parçalanır. Kırmızı fosfor toksik fosfin gazları oluşturmak için nem ile reaksiyona girer, bu nedenle uygun

stabilizasyon ve kapsülleme sağlamak önemlidir. Kırmızı fosfor doğal bir renge sahip olduğundan, nihai ürünler kahverengi ve kırmızı olmak üzere sınırlıdır [15, 16]. Toshiba, bisfenol A ve kresol novolak epoksi sistemine ağırlıkça% 4 kırmızı fosfor (bir fenolik reçine içinde kapsüllenmiş ve sinerjist olarak ATH ile kaplanmış) ve ağırlıkça % 25 ATH katkılandırılmış reçine sistemi ile UL 94-V0 derecelendirmeyi elde etmiştir [1].

Termal stres altında, fosforun büyük kısmı, daha sonra polifosforik aside (HxPyOz) hidrolize olan fosfor pentoksit (P_2O_5) 'e oksitlenir. Özellikle polifosforik asit karbonlu kireç yaratmada önemli bir rol oynamaktadır. Gaz fazı ile tepkimeye giren fosfor alev geciktiriciler sırasıyla PO ve PO_2 türevleri gibi fosfor içeren radikaller ve gazlar oluştururlar. Yeni oluşturulan PO ve PO_2 türevleri, hızla polifosforik asit oluşturan P_2O_5'e okside edilebilir. Halojenli olmayan fosfor alev geciktiricilerin çevre dostu bir profile sahip olduğu bulunmuştur [1].

Endüstriyel ve akademik çabalar çok sayıda fosfor esaslı alev geciktirici çözeltiye yol açmasına rağmen, sonuçların çoğu ampirik araştırmaya dayanmaktadır. Bir epoksi reçinesinin bozunmasının, uygulanan reçinenin ve sertleştiricinin (ve diğer katkı maddelerinin) niteliğine kuvvetle bağlı olduğuna bakılmaksızın, fosfor bileşikleri için ortak bir alev geciktirme mekanizması yoktur. Hidrojen rekombinasyonunu ve hidroksil radikallerinin moleküler fosfor tarafından temizlenmesini teşvik eden gaz fazı aktif fosfor bileşikler bu mekanizmada etkilidir[17].

Melamin polifosfat çoğunlukla metal fosfinatlar, metal hidroksitler ve fosfatlar gibi diğer alev geciktiricilerle birlikte kullanılırlar. İyi termal kararlılığı ve cam geçiş sıcaklığı (Tg) üzerinde düşük bir etki ile bilinirler.. Termal maruziyet altında, melamin türevleri endotermik olarak ayrışır (soğutucu) ve okside oksijeni ve yanıcı gazları alevle incelten eylemsiz azot gazı (örn., Amonyak) serbest bırakır. Genellikle fosforik asit ayrıca bir bozunma ürünü olarak oluşur ve polimerin yüzeyinde izolasyon sağlayan kömür (char) tabakası oluşumunu teşvik etmektedir [1].

3.1.2. Seyreltme özelliği göstren alev geciktiriciler

Metal hidroksitler ve karbonatlar gibi tutuşmaz gazların salınımı ile güç tutuşur malzemenin endotermik dekompozisyonu ile polimerin ya da yakıtın seyrelmesi sonucu gaz fazını etkileyen malzemelerdir.Bu malzemeler düşük ürün sıcaklığı ile piroliz hızını yavaşlatırlar. Yanma sonucunda polimerin üzerini kaplayarak yakıtı seyreltirler[5]. Yaygın kullanılan ullanılan bazı metal hidroksitlere $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ ve metal karbonata $MgCO_3$ örnek verilebilir.

Alüminyum hidroksit (ATH) ve magnezyum hidroksit (MDH) gibi metal hidroksitler alev geciktirici olarak uygulandıklarında birkaç olumlu etkiye sahiptirler. Bu malzemeler çok ucuz, kolay bulunabilir, toksik olmayan ve çevre dostu olmak gibi avantajlara sahip olmakla beraber istenenalev geciktiriciliği elde etmek için yüksek oranlarda katkılandırılmaları (~% 30-60) gerekmektedir Bu yüksek yüklemeler, nihai ürünün özellikleri üzerinde olumsuz etkilere sahip olabilmektedir. Katı fazda etki eden bir mekanizma yoluyla tepki verme eğilimindedirler. Metal hidroksitler, ısı kaynağından gelen enerjiyi düşüren son derece endotermik bir reaksiyon olan metal oksitlere ve suya dönüşürler.ATH'ın endotermik etki mekanizmasının aşağıda gösterilmiştir [1, 5].

$$2Al(OH)_3 + 1075kJ/kg \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \qquad (3.1)$$

Bu alev geciktirme mekanizması bir ısı emici olarak bilinir. Salınan su buharlaşır, böylece polimerin yüzeyini soğutur ve yanıcı gazları aynı anda sulayarak inceltir. Kalan metal oksitler, polimer yüzeyinde koruyucu bir bariyer oluşturur ve onu daha fazla ayrışmaya karşı korur (ısı salınım oranını düşürür) ve salınan zehirli gaz miktarını azaltır. Alüminyum oksit-hidroksit (AlOOH veya boehmit) çok daha yüksek bir termal kararlılığa sahiptir ve çoğu epoksi sistemlerine uygulanabilir. Yüksek termal kararlılık gerektiren daha yüksek işlem sıcaklığı gerektien bir novolak epoksi reçinesinden ve DICY'den sertleştirici oluşan reçine sistemi için delaminasyon olmaksızın 288 ° C'ye kadar dayanıklıdır. Metal hidroksitler genelde fosfor esaslı alev geciktiricilerle (örneğin metal fosfinatlar) sinerjist olarak kullanılır [13].

3.2. Katı Fazında Etki Gösteren Güç Tutuşur Katkılar

Gaz fazında etki göstren katkılar, ısıyı absorbe derek, damla oluşturarak ya da yanan malzemenin üzerinde koruyucu bariyer oluşturan malzemelerdir[5].

3.2.1. Kömür oluşturan alev geciktiriciler

Şişen ya da nano kompozitler gibi yanma sırasında pirolize olmayıp, karbon bazlı kömür oluşturarak yoğun faz da polimerin üzerini kaplayarak yakıtın salınmasını engelleyen malzemelerdir [5]. Amonyum polifosfat (APP), şişme özelliliği nedeniyle en sık kullanılan fosfor-azot içerikli güçtutuşur tatkıdır. Amonyum polifosfat ve kırmızı fosfor gibi her türlü termoset reçinesi için halojensiz alev geciktiricidir.

3.2.2. İnorganik kalıntılar

Alüminyum veya magnezyum hidroksit, magnezyum karbonat veya karışık magnezyum / kalsiyum karbonatlar ve hidroksit gibi endotermik olarak ayrışan mineral dolgu maddeleri ve doğal olarak oluşan huntit ve hidromagnezit karışımları gibi hidroksitleri, çevre dostu alev geciktiriciler olarak adlandırılmaktadırlar. Yerini aldıkları halojenli alev geciktiricilerden etki mekanizmalrı daha karmaşık ve farklı polimerlerde eşit derecede etkili değildir. Malzemeye % 70'e varan seviyelerde katkılandırıldıklarında malzemenin yanıcı özelliği üzerinde endotermik ayrışma yoluyla ısı emilimi; polimer kalıntısının artan ısı kapasitesi; su veya karbondioksit mevcudiyeti sayesinde gaz fazının artan ısı kapasitesi azaltarak etki gösteririler [21]Yanma sonucunda polimerin üzerini kaplayan seramik benzeri bir koruma tabakası bırakırlar [5].

3.3. Sinerjik Etki

Güç tutuşurluk performansını arttırmak üzere iki farklı güç tutuşur katkı malzemesinin eş anlı kullanımı ile malzeme üzerinde yarattıkları olumlu etki sinerjizm olarak tanımlanır [22].

Sıklıkla kullanılan sinerjizm uygulamaları şunlardır:

- Metal Hidroksit sinerjisi
- Azot-Halojen sinerjisi
- Azot-Fosfor sinerjisi
- Antimon-Fosfor sinerjisi
- Çinko borat-Halojen sinerjisi

4. GÜÇ TUTUŞUR MALZEMELERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ, GELECEK BEKLENTİLERİ

Alev geciktiriciler, kanepe minderleri gibi poliüretan içeren köpük maddeleri, televizyon gövdelerindeki plastikler, elektronikler ve binalardaki yalıtım malzemeleri gibi günlük yaşantımızda sıklıkla kullandığımız malzemelerde yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelerden zamanla alev geciktiriciler ortaya çıkabilmekte ve çevrede birikime neden olmaktadır. Yapılan araştırmalarda alev geciktiricilere; havada, suda, çökeltilerde, yüzey filmlerinde ve ağaç kabuklarında saptanmıştır. Ayrıca alev geciktiricilerin malzemelerden serbest kaldıktan sonra birçok yolla çevreye yayıldığı görülmüştür. Bina içlerinde alev geciktiricilerin %62 oranında olduğu saptanmıştır ve yüzey temizleyicilerde, ellerde, saçlarda ve giysilerin kumaşlarında bileşenlerin birkaçına rastlanmıştır. İnsanlar farkında olmadan alev geciktiricilere maruz kalmaktadır ve bunlar kanser, hormon bozuklukları, nörotoksisite ve üreme sistemlerinde etkilere neden olmaktadır. Hatta balık, midye gibi canlılarda ve sucul çevrede de alev geciktiriciler görülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, Toksik Maddelerin Kontrolü Yasası altındaki 13 alev geciktiricileri değerlendirmektedir [23].

Organik fosforlu(OP) bileşikler, teknik özelliklerinden dolayı, bromlu alev geciktiricilerin (BFRs) yerini almışlardır ve son yıllarda dünya çapında yaygın olarak kullanılmaktadır. OP'ler, plastikler, mobilya, tekstil, elektronik, inşaat, araç ve petrol endüstrileri dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerdeki alev geciktiriciler, plastikleştiriciler ve köpük önleyici ajanlar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. OP'lerin çoğu, mobilya, tekstil kaplamaları, döşeme, elektronik, boyalar, polivinil klorür (PVC) plastikler, poliüretan köpükler (PUF'ler), yağlayıcılar ve hidrolik sıvılar gibi kimyasallara bağlanmadan katkı maddesi olarak sıklıkla katkı maddesi olarak sunulmakta ve sonuçta buharlaşma, sızıntı veya aşınma yoluyla farklı çevresel bölmelere kolay bir şekilde serbest bırakılabilmektedir. En yaygın OP-tipi FR ve plastikleştiriciler, mevcut incelemede ele alınmış olup, burada adlar, kısaltmalar, özellikler ve uygulamalar Tablo 4.1'de özetlenmiştir [24].

Tablo 4.1. *Dünya genelinde yygın kullanıma sahip organofosfatlı alev geciktiriciler[24]*

İsim	Kısaltma.	*S*	*P*	*'H*	log*K* ow	*K* oc	BCF	*t* 1/2	Uygulama
Tris (2-kloroetil) fosfat	TCEP	7.00 × 10^3	1.1 × 10^{-4}	3.3 × 10^{-6}	1,44	2.48	1.37	17.5	Alev geciktirici, plastikleştirici, cila, boya, yapıştırıcı,
Tris (2-kloroizopropil) fosfat	TCIPP	1.60 × 10^3	1.9 × 10^{-6}	6.0 × 10^{-8}	2.59	2.71	42.4	8.6	Alev geciktirici, plastikleştirici
Tris (l, 3-dikloro-2-propil) fosfat	TDCPP	1.5	7.4 × 10^{-8}	2.6 x 10^{-9}	3.8	2.35	13.5	21.3	Alev geciktirici, plastikleştirici, cila, boya, tutkal
Trietil fosfat	TEP	5,00 × 10^5	0.29	3.5 x 10^{-6}	0.8	1.68	3.88	-	Plastikleştirici, polivinilklorür, polyester reçineler, poliüretan köpük
Tripropil fosfat	TPP	827	2.9 × 10^{-2}	8.2 × 10^{-6}	2.67	2.83	63.1	-	Plastikleştirici,
Tri-n-bütil fosfat	TNBP	280	1.1 x 10^{-3}	1.5 x 10^{-7}	4	3,28	1,03 × 10^3	<1	Plastifiyan, hidrolik sıvılar, zemin kaplaması, mum, lake, boya, tutkal, köpük
Tri-izo-bütil fosfat	TIBP	3.72	1.3 × 10^{-2}	1.1 × 10^{-4}	3.6	3.05	391	4.3	Plastifiyan, yağlayıcı, beton (gözenek boyutu ayarı)
Trikresil fosfat	TMPP	0,36	1.8 × 10^{-7}	9.2 × 10^{-7}	5.11	4.35	8.56 × 10^3	-	Plastikleştirici, polivinilklorür, hidrolik sıvılar, selüloz, kesme yağları,
Trifenil fosfat	TPHP	1.9	1.2 × 10^{-6}	3.3 × 10^{-6}	4,59	3.72	113	-	Alev geciktirici, plastikleştirici, hidrolik sıvılar, cila, boya, tutkal
Tris (2-bütoksietil) fosfat	TBOEP	1,20 × 10^3	2.1 x 10^{-7}	3.3 x$^{10-11}$	3.65	4.38	1,08 × 10^3	3	Alev geciktirici, plastikleştirici, zemin kaplaması, mum, cila, boya,
Tris (2-etilheksil) fosfat	TEHP	0.6	2.0 × 10^{-6}	9.6 × 10^{-5}	9,49	6.87	1.00 × 10^6	-	Alev geciktirici, plastikleştirici, mantar direnci

S: 25 ° C'de suda çözünürlük (mg / L); P: 25 ° C'de buhar basıncı (mmHg); H: 25 ° C'de Henry'nin kanun sabiti (atm / m^3 / mol); log K ow : n-oktanol / su bölme katsayısı; log K oc : toprak adsorpsiyon katsayısı; BCF: biyoakümülasyon faktörü; t 1/2 (h atmosferi (5 x 10 fotodegradasyon için) ^{5} :, OH / mol) eklenmiştir.

OP'ler arasında, TCIPP, TDCPP ve TBOEP'in kanserojen olduğu düşünülmektedir ve TCEP, TNBP ve TPHP için nörotoksik etkiler gözlemlenmiştir. TPHP, temasıyla alerjik etkileri ve doğurganlık üzerine olumsuz etkilerle belgelenirken TDCPP, erkeklerde değişen hormon seviyeleri ve sperma kalitesinde azalma ile ilişkilendirilmektedir. Bu nedenle, çevredeki OP'lerin her yerde bulunması, dermal temas, toz emme, inhalasyon gibi çeşitli yollarla insan sağlığına tehdit oluşturmaktadır. Artan tüketim hacimleri ve potansiyel yan etkileri nedeniyle OP tipi FR'ler ve plastikleştiriciler artan bir endişe kaynağıdır. İncelenen OP'ler nihai ürünlere kimyasal olarak bağlı olmaktan ziyade katkı maddesi olarak sıklıkla bulunmakta ve bu sayede üretim, kullanma, elden çıkarma ve geri dönüşüm süreçleri de dahil olmak üzere ömrü boyunca buharlaşma, aşınma ve sızdırma yoluyla basit bir salınıma neden olmaktadırlar.

Arıtılmış ve arıtılmamış atık su deşarjlarının da yüzey suyu için OP'lerin ana giriş yolu olduğu ve infiltrasyon yoluyla yeraltı sularını etkilediği varsayılmaktadır. OP'lerin ortaya çıkışı büyük olasılıkla odanın içinde bulunan mobilya, yapı malzemeleri ve elektronik cihazların türüne, miktarına ve havalandırma derecesine bağlıdır. Konut özellikleri (örn. döşeme malzemeleri ve pencere açılma sıklığı) ile ev tozu içerisindeki OP'ler seviyeleri arasında önemli ilişkiler vardır. Aşağıdaki şekilde farklı ortamlardaki seviyeler gösterilmektedir.[24]

Ev tozu ile karşılaştırıldığında, diğer kapalı ortamlardan (ofis, okul, otel, mağaza, kreş, hastane ve hapishane gibi) gelen tozlar, TBOEP'in baskın egemenliğiyle OP'lerin benzer dağılım sergilemektedir. TBOEP bileşiklerini; TDCPP, TCEP, TCIPP izlemekte ve TPHP'ye karşılık daha yüksek ΣOP düzeyleri içermektedir. Örneğin, TBOEP olarak tespit edilen en yaygın OP, hapishanede (5300 μg / g) en üst düzeydedir ve onu İsveç, gündüz bakım merkezi, ofis, hastane ve halka açık dans salonu izledi. Bu sonuçlar zemin cilaları, mumlar veya PVC kaplamanın düzenli kullanımı ile ilişkilendirilir. Araç tozlarında bulunan OP'lerin deseni, TBP, TMPP ve özellikle TDCPP'nin önemli bir katkısı ile nitelendirilen ev ve işyeri tozlarından tamamen farklıdır. Otomobil tozlarında TBP'nin sık görülmesi hidrolik sıvılardan kaynaklanmaktadır. Buna karşılık oldukça yüksek TMPP düzeyi (ortalama 24 μg / g ile 150 μg / g'a kadar), otomobil iç mekanları için bir plastikleştirici olarak yaygın kullanımıyla açıklanmaktadır. [24]

Suda en yüksek ΣOP seviyeleri, TCEP (4.23-87.4 µg / L) ve TCIPP'nin (11.3-48.2 µg / L) en belirgin olduğu bir katı atık bertaraf alanından gelen ham suda bulunmuştur. Genel olarak, atık sudaki OP'ler, endüstriyel üretim OP'ler, özel evlerde ve endüstride OP'lerin kullanımını ve sokak drenajını içeren yaygın kaynaklardan kaynaklanmaktadır. Belediye STP'lerinden çıkan sifon ve atık sudaki endüstriyel STP'lerden daha yüksek ΣOP konsantrasyonları, belediye STP'lerinden kaynaklanan atık su deşarjlarının nehir suyunda daha önemli bir OP kaynağı olabileceğini göstermektedir. Atıksu arıtma işlemleri sırasında farklı evrelerden toplanan atıksudaki OP'leri analiz ederek, elimine edilmesinin öncelikle ana havalandırma havzasında meydana geldiği ve bunun biyolojik bozunma işlemlerine ve çamur sorpsiyonuna bağlı olduğu belirtilmektedir [24].

Önemli miktarda OP içeren işleme tabi tutulmuş ve arıtılmamış atık su deşarjları, nehirler, göller, deniz bölgeleri ve yeraltı akiferlerini içeren alıcı su ortamının kirlenmesine neden olabilmektedir. En yüksek ΣOP konsantrasyonları, İngiltere'deki Aire Nehri suyunda (113-26,300 ng / L, ortalama: 6350 ng / L; medyan: 2760 ng / L) bulunmuştur. Bu, arıtılmış veya arıtılmamış kanalizasyon boşalmaları gibi önemli antropojenik etkileri göstermektedir. Çeşitli ülkelerden (ABD, Almanya, Avusturya, İtalya, İspanya, Güney Kore ve Japonya) gelen nehir suyu için ortalama ΣOP seviyeleri 76 ila 2230 ng / L arasında değişmekte ve çoğunlukla TBOEP, klorlu OP'ler ve TBP'ye hakimdir. Nehir suyundaki TCEP konsantrasyonlarının, 1990'ların sonlarında TCIPP'ninkini aşmakta ve dağılım örüntüsünün 10 yıl sonra yüzey sularında tersine dönmektedir[24]. OP'lerin toksisitesi ile ilgili yeterli bilgi yoktur ve sadece birkaç yan etki raporu yayınlanmıştır. TPHP sadece in vitro deneylerde androjen reseptörünün bir inhibitörü değil, aynı zamanda sperm konsantrasyonundaki düşüş ile de bağlantılı olduğu rapor edilmiştir. Danimarka EPA'sı hayvan deneylerinde nörotoksisiteye neden olan hiçbir TPHP bulgusu bulamamıştır. Dahası, bir TPHP üretim tesisinde operatörlerin küçük bir grupta yıllar boyunca maruz bırakılmamış gruplara ait herhangi bir belirti veya fiziksel veya laboratuvar bulgu tespit edilmemiştir. TMPP, balıklar için 0.061 ila 0.75 mg / L arasında değişen 96 saatlik LC_{50} değerleri ile suda yaşayan organizmalar için toksik olarak kabul edilmektedir[24].

4.1. Fayda Risk Değerlendirilmesi

Güç tutuşurların çevresel risklerini belirlemek için bilinmesi gereken ön koşulları;

1) Var olan ekotoksikolojik etkilerinin bilinmesi
   Sucul organizmalara olan etkilerinin belirlenmesi
   Karasal ve kuşlara temsil edecek kemirgenler üzerindeki toksikolojik etkilerinin belirlenmesi
2) Çevresel akıbetinin bilinmesi
   Su, toprak, sediment ve havada dağılımları
   Kara mikroorganizmaları, kuşlar ve ozon tabakasına olan etkileri
   Fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanan dağılım özellikleri ve akıbeti
   Degredasyonu (yıkımı) ve canlı bünyesinde, su, toprak, sedimentlerde birikimi
3) Emisyon prosesi ve kaynaklarının kimyasal identifikasyonu ve salınımların miktarını belirlemek
4) Kimyasalların davranışı, akıbeti ve salınımlarına çevresel maruziyetin belirlenmesidir [25].

Bu amaçla polimerik malzeme ve güç tutuşur katkıları için aşağıda listelenen doz-cevap ilişkilerinin belirlenmesi gerekmektedir.

- EC_{50}= Canlı hücrelerin %50'sini etkileyecek etkin doz
- LC_{50}= Canlı hücrelerin %50'sinin ölümüne neden olan ölümcül doz
- NOEC= Hiçbir etkinin belirlenmediği doz mg/L
- PEC= Öngörülen çevresel doz mg/L
- PNEC= Öngörülen hiçbir etkinin belirlenmediği doz
- PCR= Risk karakterizasyon oranı

$$PCR = PEC / PNEC \quad (4.1)$$

Burada, PEC= Öngörülen çevresel doz (mg/L) ve PNEC= öngörülen hiçbir etkinin belirlenmediği doz (mg/L)'u ifade etmektedir.

4.2. Güç Tutuşur Malzemelerin Bütüncül Çevresel Değerlendirmesi

Güç tutuşur malzemelerin bütüncül çevresel değerlendirmesi yapılırken,

- Malzemenin güç tutuşurluğu için kullanılan madde gereksiniminin azaltılması,

- Seçilen güç tutuşur malzemenin etkinliğinin belirlenmesi,
- İnsan sağlığına risk oluşturan gerekli verilerin temel değerlendirmesi ve toksikolojik değerlendirilmesi,
- Ekotoksikolojik verilerin belirlenmesi (veri toplama),
- Çevresel akıbetlerinin ve davranışlarının belirlenmesi (veri toplama),
- Salınım senaryolarının tanımlanması ve hızlarının tahmin edilmesi,
- Maruziyetinin tanımlanması ve toksik çevresel konsantrasyonların tahmin edilmesi,
- Çevresel ve sağlık riski değerlendirmesi ve
- Fayda-risk değerlendirmesi ve risk azaltım ölçütleri dikkate alınmalıdır [23].

4.3. Güç Tutuşur Malzemelerin Ekotoksikolojik Değerlendirme Yöntemleri

Güç tutuşur malzemelerin ekotoksikolojik değerlendirme yöntemleri aşağıda listelenmiştir.

Sucul organizmaların akut toksisitelerinin değerlendirilmesi

- Balık deneyleri
- Su piresi (Dophnia Magne) deneyleri
- Alg deneyleri
- Bakteri deneyleri

Toprak, sediment ve hava bileşenlerinde salınımlarında kaynaklanan toksisite çalışmaları

- Kemirgen deneyleri
- Kuş deneyleri

Endokrin bozucu toksik etkilerinin belirlenmesi

- Endokrin bozucu deneyleri
- Immunotoksikoloji deneyleri
- Hormonal aktivite deneyleri

Toksisite değerlendirilmesinde minimum gereklilikler

- Balık akut toksisite deneyleri
- Dophnia akut toksisite deneyleri

- Alg büyüme inhibasyon deneyleri
- Bakteri soluma inhibasyon deneyleri ve
- 28 günlük fare oral toksisite çalışmalarıdır[26].

4.4. Güç Tutuşur Malzemelerin Çevresel Akıbeti ve Davranışları

Güç tutuşur malzemelerin çevresel akıbeti ve davranışları belirlenirken yapılması gereken çalışmalar aşağıda belirtilen çalışmaları kapsamaktadır [19]:

1) Akıbeti [14]
- Biyolojik ve abiyotik degredasyon
- Biyoakümülasyon (sucul organizmalarda)
- Adsorpsiyon (toprak, sediment)
2) Minimum Gereklilikler
- Molekül ağırlıkları
- Erime sıcaklığı
- Buhar basınçları
- Suda çözünürlükleri
- N Octanal/ su dağılım katsayısı
- Fugocity FUGMOD modeli ile hesaplanmış
- Biyolojik degredation
- Abiotik degredation
- Biyoakümülasyon ve adsorpsiyon değerleri (toprakta, EUSES model)dir.

4.5. Güç Tutuşur Malzemele İçin Gelecek Beklentiler

Kullanımı günden güne artan polimerik malzemelerin yangın koşullarında çevresel etkilerinin,

1) Var olan bilimsel temelinin belirlenmesi
2) Bilimsel eksikliklerin belirlenmesi
3) Süreçlerdeki işlerin belirlenmesi
4) Belirlenen başlıklardaki ilgili işlerin değerlendirilmesi
5) Sonuçların verilmesi ve
6) Uygulama önerilerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Güç tutuşur doğal ve sentetik malzemelerin çevresel etkileri, özellikle bileşimi, yapısı, süreci, geometrisi (film, köpük, lif vs.), kullanım ömrü sonuna kadar yapılması gerekenler, test metotları, tanımlaması ve standartlarını içermektedir. Bu malzemelerin yanmaları sonucunda ortaya çıkan başlıca çevresel etkileri;

1. Hızlı alev hızı
2. Çabuk patlama ve yoğun duman oluşumu
3. Yoğun ısı ve toksik gaz oluşumu olarak belirtilmektedir[27].

Tablo 4.2. *Araştırma boşlukları ve organofosfat bileşikleri (OP) için gelecek perspektifleri [24]*

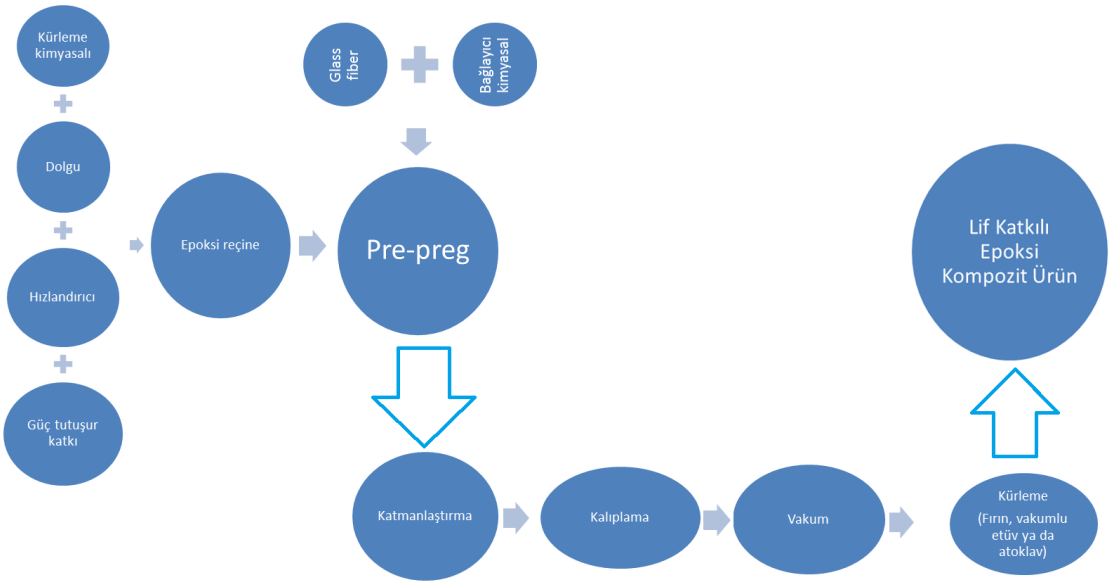
Araştırma boşlukları	**Gelecek perspektifleri**
Çökeltilerde ve biyotanal örneklerde (balık, et, midye, serum, kan ve anne sütü gibi) OP'lerin varlığı hakkında sınırlı veri	OP'lerin diyet alımını ve insan vücudun yükünü kapsamlı bir şekilde değerlendirmek için çökeltilerde OP'lerin belirlenmesine odaklanmak
E-atık söküm sahalarında ve gelişmekte olan ülkelerdeki kaynak dışı bölgelerdeki OP'lerin sonlu verileri	Kaynak ve uzak alanlarda, özellikle son derece sanayileşmiş ve gelişmekte olan ülkelerde, örneğin Çin gibi bölgelerde OP'lerin incelenmesi
Havadaki OP'lerin dağılımı ve uzun menzilli taşımacılığın önemi ve varsayılan dönüştürme ürünleri hakkında bilgi eksikliği	OP'lerin küresel taşımacılık ve dağıtım süreçleri hakkındaki bilgi, kaynak ve uzak bölgelerdeki OP'lerin oluşumu, taşınımı ve bozunumu
Hidrofobik OP'lerin faz dağılımı ve çevresel akıbeti hakkında seyrek bilgiler	Gaz ve partikülat fazları arasındaki dağılıma odaklanmak ve hava-su fazları arasındaki değişim süreçleri
OP'lerin biyolojik parçalanması ve abiyotik dönüşümü hakkında sınırlı veri	Çeşitli çevre matrislerindeki OP'lerin bozunma süreçlerini, özellikle de hava, su ve biyotarda incelemek için yapılan araştırmalar
Tahmini insan maruziyeti, tüm çalışma alanını temsil etmek ve örneklem sayısının küçük olması nedeniyle potansiyel toksikolojik etkileri belirtmek için yetersizdir	Potansiyel sağlık etkilerini daha iyi anlamak ve yeterli toksisite bitiş noktalarına dayanan RfD'lerin oluşturulması için OP'lere uzun süreli ve kronik maruz kalım üzerine ilave çalışmalar
Biyoteknolojide OP'lerin biyoakümülasyonu ve biyomagnifikasyonu hakkında bilgi eksikliği	OP'lerin çevresel riskini tanımlamak için biyoteknolojideki OP'lerin biyoakümülasyonu ve biyomagnifikasyonu ile ilgili çalışmalar

5. KOMPOZİT MALZEMELER

21. yüzyılda günlük yaşamımızda polimer türevi ürünler her yerde bulunmaktadır. Özellikle kompozit malzemeler, son on yılda geniş bir uygulama yelpazesinde çelik ve alüminyum alaşımların yerini almıştır. Kompozit malzemeler, cam, karbon, aramid veya doğal elyaflarla takviye edilmiş organik bir polimer matristen oluşur. 2009 yılında Avrupa'da cam elyaf takviyeli plastiklerin tahmini üretimi 815 kt'dir. Kompozit malzemeler, düşük yoğunluk, yüksek spesifik rijitlik ve mukavemet, iyi yorulma direnci, korozyon direnci, iyi ısı yalıtımı ve düşük termal genleşme, mükemmel fiziksel, termal, kimyasal ve mekanik özellikler sunmaktadır. Bununla birlikte, polimer matrisi ve elyafın organik yapısı nedeniyle, kompozit malzemeler zayıf yangın direncine sahiptir. Hem termoset hem de termoplastik olmak üzere çok çeşitli organik polimer matrisler, kompozit malzemelerin inşaat, ulaşım, havacılık, ev aletleri ve elektronik gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmasını sağlamaktadır. Havacılık ve savunma sanayinde kullanılan kompozit malzemeler epoksi polimerleri ve aynı zamanda epoksi reçine-cam yünü kompozitlerinin ana uygulamalardan biri üzerinde yoğunlaşacağı öngörülmektedir [2, 27, 28]

Epoksi reçineler, iyi emprenye edilmeleri ve fiber takviyesine yapışmaları nedeniyle gelişmiş kompozitlerde matris olarak yaygın olarak kullanılırlar ve mekanik, kimyasal ve elektriksel direnç ve kürde az çekme özelliklerine sahiptirler. Özellikle teknik avantajlarının diğer termal sertleşen polimerlere kıyasla nispeten daha yüksek maliyetlerine rağmen kullanımları haklıdır. havacılık endüstrisinde uygulama alanına sahiptir [29]. Bununla birlikte, epoksi reçinelerin alevlenebilirliği yapısal uygulamalarda bir sınırlamayı temsil etmektedir, zira tesadüfi bir yangın olayı yalnızca sağlık risklerini değil aynı zamanda mekanik özellik kaybını da içermektedir. Uygulama şartlarını karşılamak için alev geciktirici özelliklerin geliştirilmesi gerekirken mekanik ve termal özellikler ve çevre konularının dikkate alınması gibi diğer önemli özelliklerin de sağlanması gerekir. Uçak imalatçılarının, mevcut malzeme sistemlerine denk bir emniyet sağladığını göstermek zorunda kaldıklarını varsayarsak, yeni alev geciktirici fiber takviyeli epoksi reçine kompozitlerinin araştırılması ve geliştirilmesi talebi gün geçtikçe artmaktadır [30].

Bu konulardaki artan odaklanma, halojen içermeyen katkı maddelerinin, özellikle ileri kompozit alanındaki fosfor içeren reaktif alev geciktiricilerin önemini artırmıştır. Fosfor hem gaz fazında, hem de bozunmanın başlangıcında ve daha sonra alev geciktirici olarak katı fazda etki ederek kalıntı bırakabilir ve bu kombine mekanizma tarafından desteklenen olağanüstü bir etki sağlayabilmektedir[30]. Örnek Elyaf Takviyeli Kompozitlerin Üretim Şeması Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1: *Elyaf takviyeli kompozitlerin üretim şeması [1]*

Son kırk yıldır lif katkılı polimer (FRP) kompozit malzemelerin kullanımında artış meydana gelmiştir. Kompozit malzemelerin kullanımı, geleneksel malzemelerin kullanımına göre artmıştır; çoğunlukla çelik ve alüminyum alaşımlar başta olmak üzere, özellikle hava araçları, tekne inşası ve endüstrilerde kimyasal proseslerde kullanılmaktadır. 1960'dan beri ABD'de endüstri sektöründe kompozit malzeme kullanımının 30 kat arttığı görülmektedir. Kompozit malzeme kullanımında en büyük artış taşıt ve inşaat sektöründedir ve korozyon koruyucularda, deniz taşıtlarında, elektrik elektronik sektöründe de kullanımı artmaktadır. Ayrıca, roketlerde kompozit malzeme kullanımı %5,6 ve taşıtlarda kullanılan kompozit malzeme kullanımı %32,3'tür [31].

Kompozitlerin fiziksel, termal, kimyasal ve mekanik özelliklerinin üstünlüğünden dolayı geniş uygulama alanları vardır. Kompozitlerin temel avantajları; metal alaşımlara göre düşük yoğunluk, yüksek özgül sertlik ve özgül mukavemet,

metal yorulması dayanıklılığı, mükemmel korozyon direnci, termal yalıtım ve düşük termal genleşme özelliklerini içermektedir. Bununla birlikte, kompozit malzemelerin kalınlıktan kaynaklı düşük mekanik özellikleri, zararlı tolerans etkileri ve izotropik olmayan özellikleri gibi birkaç dezavantajı da bulunmaktadır[32].

Termal dayanım gerektiren çeşitli endüstrilerde, kompozitlerin yanma davranışlarının önemi ve daha fazla aleve dayanıklı polimer malzemelere ihtiyaç duyulduğu ispatlanmıştır. 1970'li yılların başlarında İngiltere, ABD ve Kanada'da yangınlarda meydana gelen ölümler, yaralanmalar ve maddi kayıplar nedeniyle bu konu çok ciddi bir boyut kazanmıştır. Yangınlar nedeniyle meydana gelen hayat kayıplarının temel nedeni yanma sırasında alev daha insanlara ulaşmadan toksik gazın ya da dumanın solunması nedeniyle gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu sebeple benimsenen yapı, mobilya ve ulaşım araçlarında yangının verdiği zararı azalmak ya da önlemek amacıyla kullanılan güç tutuşur malzemelerin kullanımı yaklaşımı, bu güç tutuşur malzemelerin kullanım ve üretim hızları standartlarla tanımlı güç tutuşurluk kriterlerini sağlamaları nedeniyle büyük oranda arttırmıştır. Ancak bu yaklaşım toksik gaz ve duman oluşumu problemini göz ardı etmesi nedeniyle yangınlarda meydana gelen hayati kayıpların ya da yaralanmaların sayısını azaltamamıştır. Bunun temel sebebi kullanılan güç tutuşur malzemenin ısıya maruz kalması sırasında pirolize olması ve işlem görmemiş yanabilir malzemelerin alevlenmesi sonucunda ortaya çıkan gazlardan daha toksik yanma ürünlerinin oluşmasıdır. Örneğin, işlem görmemiş yün kumaşın alev koşullarında yanma ürünleri, CO_2, CO, NO_x ve su iken, pirolizi sırasında hidrojen siyanür ve organosiyanitler oluşmaktadır. Özellikle uçak kazlarında meydana gelen ölümlerin çoğu karbon monoksit ve hidrojen siyanür birleşimi zehirlenmeden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu yıllara kadar çoğunlukla gıda katkıları, kozmetikler ve pestisitler, ilaçların toksisite değerlendirilmesinde kullanılan standart toksisite yaklaşımlarına kıyasla piroliz ve yanma ürünlerinin toksisite değerlendirmesini tanımlayan yangın toksisitesi konusunda herhangi bir yaklaşım geliştirilmemiştir [33].

5.1. Kompozit Yapılar ve Üretim Yöntemleri

Bileşenlerde tek başına mevcut olamayan bazı özelliklerin ana matrise kazandırılması ya da geliştirilmesi amacıyla en az iki farklı malzemenin makro seviyede birbiri içinde çözünmeyecek şekilde birleştirilmesiyle oluşturulan yeni

malzemelere “kompozit malzemeler” denir. Kompozitler genel olarak matris adı verilen bir ana malzeme, takviye malzemler ve dolgu ve katkı malzeme gruplarından oluşur[34].

En bilindik kompozit malzeme fiber-glass olarak bilinen polyester esaslı reçinelerin cam elyafı ile takviyesiyle üretilen malzemelerdir. Sentetik plastiklerin geliştirilmesinin ardından günümüzde yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle çeşitli avantajlar sunmaktadır. Tablo 5.1’de kullanılmakta olan çeşitli kompozitlerin özelliklerinin bazı malzemelerle karşılaştırılması yer almaktadır.

Tablo 5.1. *Kullanılmakta olan çeşitli kompozitlerin özelliklerinin bazı malzemelerle karşılaştırılması[35]*

Malzeme	***Özgül ağırlık (g/cm3)***	***Çekme Mukavemeti (Mpa)***	***Çekme Modülü (Gpa)***	***Mukavemet/ yoğunluk***	***Modül/ Yoğunluk***	***% Kopma Uzaması***
Alüminyum	2,8	84	71	30	25	8-20
Ahşap	0,7	110	13	157	19	-
Düşük alaşımı çelik	7,8	600	207	80-250	26,5	20-30
Karbon-Epoksi	1,62	1440	220	865	135	0,8-1,2
Bor-Epoksi	1,8	1600	224	889	124	-
Karbon Epoksi	1,6	1260	218	788	136	-
Cam- Epoksi	1,66	1510	165	910	99	2-2,25
Kevlar- Epoksi	1,38	1310	83	950		3,5-4

Matriks: Termoset veya termoplastik polimer malzeme olarak sürekli fazı oluşturur. Termosetler grubunda ağırlıklı olarak polyester kullanılır. Bunun yanı sıra vinil ester/ bisfenol, epoksi reçine ve fenolik reçinelerin kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır. Termoplastik grubunda yağın olarak (yaklaşık %68,3) poliamid ve polipropilen kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra hibrit formlarda polietilen ve

polibutilen tereftalat, polietereterketon ve polietersulfon kullanımlarında görülmektedir.

Takviye Malzemesi: Aramid, karbon, grafit, boron, silisyum karbür, alümina, cam ve polietilen malzemelerin kısa veya uzun devamlı elyaf formunda kullanıldığı ve matrisksin yaklaşık %60 hacim oranında pekiştirici işlevi olan malzemelerdir.

Dolgu ve katkılar: Dolgular, kimyasallar ve diğer katkılar matriskse niteliklerine göre özelliklerin geliştirilmesi amacıyla ilave edilen malzemelerdir.

5.1.1. Matriks bileşenine göre kompozitlerin sınıflandırılması

Metal Matris Kompozitler; ana yapıyı matris metalin oluşturduğu ve takviye elemanı olarak da genellikle seramik bir takviye fazının kullanıldığı kompozitlerdir. Geleneksel malzemelere en büyük alternatifler olan bu kompozitler seramik ve plastikler ile birleştirilerek aşınma dayanımlı, kırılma tokluğu ve basma gerilmesi yüksek malzemelerdir. Yaygın olarak otomotiv, havacılık ve savunma sanayinde kullanılmaktadırlar[36]

Seramik Matris Kompozitler; SiC, Si_3N_4, B_4C, TiC ve Al_2O_3 bileşiklerinden bir yada bir kaçının eklenmesi yada karbon, cam fiber ve seramik fiber ile beraber kullanılmasıyla elde edilir.

Polimer matris kompozitler, termoset ve termoplastik olarak iki gruba ayrılır. Bu kompozitlerin en yaygın olanları sürekli fiberlerle takviye edilmiş polyester ve epoksi reçineli matrislerdir. Kullanılan takviye malzemlerinin başlıcaları ise cam fiber, kevlar fiber, bor fiber ve karbon fiberlerdir. Bu kompozitlerin başlıca kullanım alanları korozyon direnci sebebiyle denizcilik, hafif olmaları ve yanmazlık özellikleri sebebiyle havacılık ve diğer taşımacılık endüstrilerinde ve yapı malzemelerinde kullanılmaktadır.

Tabakalı kompozitler uçak yapılarında yaygın kullanım alanı olan sandviç yapı olarak da adlandırılan kompozitler yük taşımayacak izolasyon özelliğine sahip olan düşük yoğunluklu bir çekirdek malzemenin alt ve üst yüzeylerine mukavemetli levhaların yapıştırılması ile elde edilirler[37].

5.1.2. Kompozit üretim yöntemleri

Reçine Transfer Kalıplama RTM/Reçine Enjeksiyonu, jelkollu ve jelkolsuz olarak iki yüzeyin de düzgün olması istenen parçalarda kullanılır. Takviye malzemesi önceden alıp boşluğu doldurulacak şekilde kalıba yerleştirilerek kalıp kapatılır. Elyaf matriksler içinde geç çözünen reçinelerle kaplanarak elyafın kalıp içinde sürüklenmesi engellenir. Matriks enjeksiyonu soğuk, ılık ve ya en çok 80 °C'ye kadar ısıtılmış kaplarda uygulanabilir. Uzun sürere ve işçilik gerektirir. Kalıp kapalı olduğundan zararlı gazların doğrudan salınımı azalır[38].

Reçine Transfer Kalıplama RTM/Reçine Enjeksiyonu; cam elyafı, reçine, karkı ve dolgu malzemelerini içeren kalıplamaya hazır bileşenler sıcak pres altında kalıplarda ürüne dönüştürülür. Kompleks şekiller bu yöntemle verilebilir. Ancak kalıpların metal olması nedeniyle kalıp maliyeti yüksek ve büyük parçaların üretimi için daha büyük ve pahalı preslere ihtiyaç duyulur.

Vakum Torbalama(Vacum Bagging); Kompozit malzemler öncelikle kalıba yerleştirilerek üstüne vakum torbası koyulur. Bir pompa ile kalıptaki kompozit ve torba içinde basınç aşağıya çekilir. Sonra vakum alınmış torba içindeki kalıplanmış malzeme kür işlemi için fırına yerleştirilir. Bu yöntem genellikle sandiviç yapıda kompozitlerin onarım ve tamir işlemlerinde uygulanır [39].

Otoklav(Autoclave Bonding); termoset reçine matriksli kompozit malzemlerin performansını arttırmak amacıyla malzeme içinde oluşan boşlukların giderilmesi için takviye ve dolgu malzemeleri ile hazırlanan ve kalıplanan kompozit bir vakum torbasına alınarak basınç düşürüldükten sonra yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan otoklavlanır. Bu yöntemde fırın yerine otoklav kullanılarak kür şartları tam olarak konrtol edilebildiğinden daha yüksek kaliteli kompozit üretilir[37].

El Yatırma Yöntemi; en basit üretim yöntemidir. Genellikle keçe veya dokuma biçimli elyaf, daha önceden hazırlanan kalıp içerisine yerleştirilerek, matriksi oluşturan reçine fırça gibi basit el aletleriyle elyafın üzerine sürülür. İstenilen kalınlık elde edilinceye kadar bu işleme devam edilir, böylece tabakalı kompozit üretilmiş olur. Bu yönteme en uygun reçineler; polyester ve epoksidir. Tutuşmayı engellemek, hafiflik elde etmek, görünümü güzelleştirmek gibi nedenlerden dolayı reçineye değişik dolgu maddeleri katılmaktadır, reçinelerin kalıp yüzeyine yapışmaması için

polivinil alkol (PVA), silikon, madeni yağlar ve vaks gibi kalıp ayırıcılar kullanılır. Elyaf reçine oranı %30'lara varan kompozit üretimi yapılabilir, daha fazla elyaf hacim oranı için prepregler kullanılır. Prepregler polimer reçine ile doyurulmuş sürekli elyaftan oluşan ve kısmen kurutulmuş kompozitlerdir, prepregler özellikle uçak ve uzay sanayiinde kullanılırlar, maliyetleri yüksek olduğundan çok az sayıda parça ve prototip imaline uygundur. [38].

Püskürtme Yöntemi; el yatırma yönteminin makinalaşmış halidir. Daha fazla ürün elde etmek için kullanılır. Bir püskürtme tabancası ile kırpılmış elyaf ve reçine karışımı kalıba püskürtülerek kalıbın şeklini alması sağlanır. Püskürtme işlemi yüzeye dik olarak yapılmalı ve böylece malzeme israfı önlenmelidir. Püskürtme sonrası reçine içindeki havayı çıkarmak ve yüzeyi düzgünleştirmek amacıyla rulolama uygulanır. Oto kaportası, kayık, küvet, yüzme havuzlarının iç yüzeyi bu yöntemle kaplanır[37].

Elyaf Sarma Yöntemi, elyaf reçine banyosuna daldırıldıktan sonra iki sunta arasında dönmekte olan ve üzerine ayırıcı sürülmüş kalıp üzerine sarılmasından ibarettir. Genellikle; silindirik kaplar, silolar, basınçlı kaplar, güç iletim şaftları ve roket motor kasaları bu yöntemle üretilirler. Bu metotla daha yüksek kalite ve mukavemette ürün elde etmek mümkündür. Üretim bir mandrel üzerine elyaf sarılması şeklinde olduğundan iç yüzeyi pürüzsüz parçalar imal edilebilir. Polyester, epoksi ve silikon gibi reçineler kullanılabilir. Kuru sarma ve yaş sarma gibi iki çeşit imalat çeşidi vardır [40].

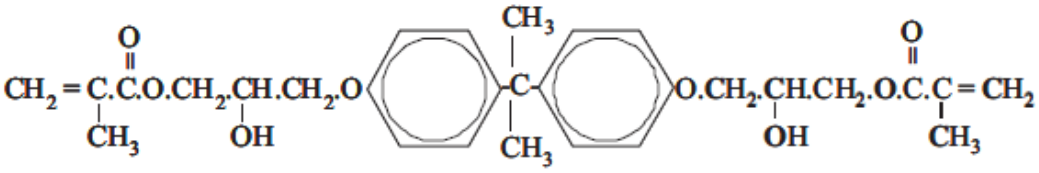
5.2. Kompozitlerde Kullanılan Termoset Polimerler

Kompozitlerde yaygın olarak kullanılan termoset polimerlerin ve termoplastiklerin kimyasal doğası ve ayrışma davranışları yeniden gözden geçirilmiştir. Termosetler; polyester, vinil esterler, epoksiler ve fenolikler içermektedir. Termoplastikler; polipropilen (PP), poli eter eter keton (PEEK) ve polifenilin sülfür (PPS) içermektedir.

5.2.1. Epoksi vinil ester reçineler

Polyesterler gibi monomer sistemlerden oluşmaktadır, sıklıkla stiren monomerlerin %44'ünü içermektedir. Genel olarak polyesterlerden daha yüksek

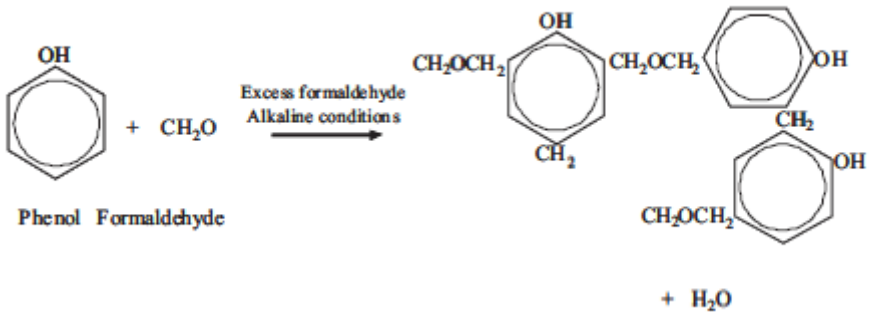
Tg(camsı geçiş sıcaklığı)'ya sahiptir, sık sık ölçüm tekniklerine göre 110°C-125°C aralığında değişmektedir[41].



Şekil 5.2. *Epoksi vinil ester pre-polimerin yapısı*

5.2.2. Fenolik reçineler

Fenolikler, sentetik polimerlerin en eski formudur ve hâlen ısı ya da yangınla ilişkili uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenolik reçineler, fenol ve formaldehitin polimerizasyon reaksiyonlarının sonucu elde edilirler. Fenol, formaldehitin 2. ve 3. bağlarının çapraz bağlanması ile meydana gelmektedir. Fenolik reçineler, asla iki öncünün direkt kombinasyonu ile üretilmez, çünkü ısının ve suyun yüksek miktarında davranışları zordur. Bunun yerine, rezoller ve novolaklar denilen polimerlerin iki farklı tipi kullanılmaktadır. Rezol prepolimerler, formaldehitlerin stokiyometrik ihtiyaçlarından fazlasını içermektedirler, ve alkalin katalizörü ile polimerleşmektedirler [42].



Şekil 5.3. *Fenolik resol tipli reçinelerin hazırlanması ve yapısı*

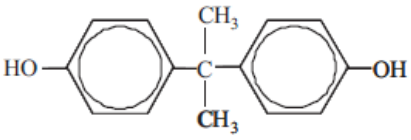
Fenolik kompozitlerin yapısının büyük kısmı el laminasyonu, filament sarım ve sıvı rezoller içeren pultüzyon tarafından işlenmiştir. Bu reçineler, başlangıçtaki polimerizasyonda %7-15 oranında su içermektedir, ve çapraz bağlanma ve kürlenme

sırasında daha fazla su içermektedir. Yapının kürlenmesinin sonunda aromatik halkaların rastgele olarak üç boyutlu bağlanmasını içermektedir, metil grupları tarafından karbon atomlarının bazı kısımları (2 ve 4) çapraz bağlanmaktadır. Kürlenme proseslerinde rezoller genellikle sülfonik asit içermektedir. Novolak reçineler, sıcak kürleme proseslerinde kullanılmaktadır ve hekzamin metenamin (HMT) de bulunmaktadır. Kürlenme, alkali koşullarda meydana gelmektedir.

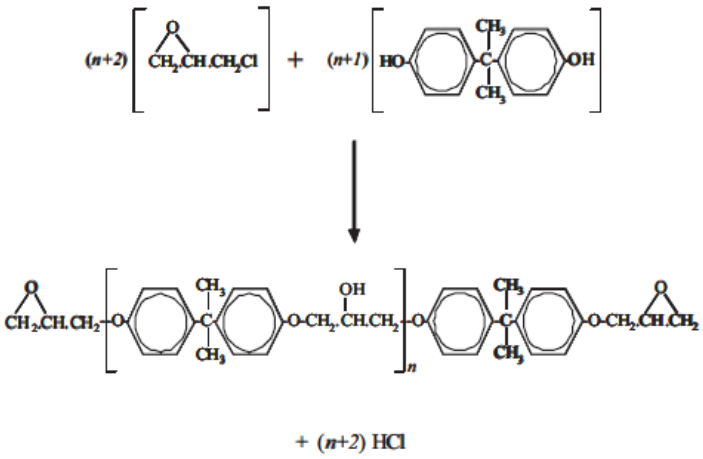
Bu reaksiyonlar, doğal şartlarda kısmen oksitlenmeyle meydana gelmektedir ve kendi kendilerine oksijen kaynakları olarak rol almaktadır. Reaksiyon oranı ikinci aşamada maksimuma ulaşmaktadır; ve CO, metan, fenol, kresoller ve ksilenol gibi uçucu gazların çeşitlerini içermektedir. Isı ile sertleşen sistemler, yüksek molekül ağırlıklı aromatiklerin birkaçını içermektedir ve bölünme reaksiyonlarından arta kalan sıvı malzemelerin yoğunlaşmasını sağlar.

5.2.3. Epoksi reçineler

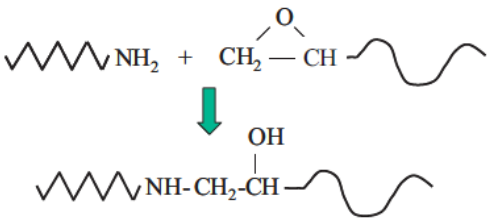
Diğer termoset reçineleri gibi, yüksek sıcaklığa (300-400 ° C) maruz bırakıldığında, sertleştirilmiş epoksi laminatın organik matrisi ısı, duman, kurum ve toksik uçucuları serbest bırakarak ayrışırlar. Bir polimerin yakılması sırasında, yoğunlaştırılmış fazda genellikle dört farklı reaksiyon gerçekleşir. Ana tepkiler, radikal türler üreten uç veya rastgele zincir iskeletleridir. Aynı zamanda, polimer omurgasının bir parçası olmayan çeşitli işlevsel gruplar veya atomlar da soyulabilir. Son baskın reaksiyon, zincir kırılması sırasında üretilen farklı radikallerin çapraz bağlanmasıyla yeni termal olarak stabil polimerler veya kömür oluşturur. Epoksi reçineleri ısıya maruziyeti durumunda, termal bozunmanın ilk basamağı, çapraz bağlama reaksiyonu sırasında sekonder alkolün dehidrojenizasyonudur. Daha sonra doymamış parça, izomerizasyona, ardından allikik-oksijen bağı kırılır. Amin sertleştiricileri durumunda, sertleşme sırasında oluşan zayıf C-N bağı daha sonra uçucu parçacıklar oluşturmak ya da karbonatlaşmaya katkıda bulunmak için allil-azot bağı kopar. [1] En çok kullanılan epoksi reçineler bifenol A'nın diglisidil eteri (DGEBA) dir, alkali koşullar altında bifenol A ile epiklorhidrin reaksiyonu tarafından meydana gelir.Bisfenol A aynı zamanda kimyasal direnç için kullanılmaktadır.



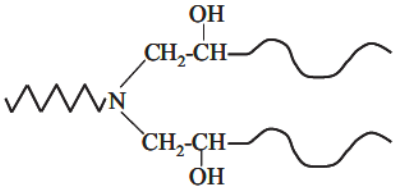
Şekil 5.4. *Bisfenol A*



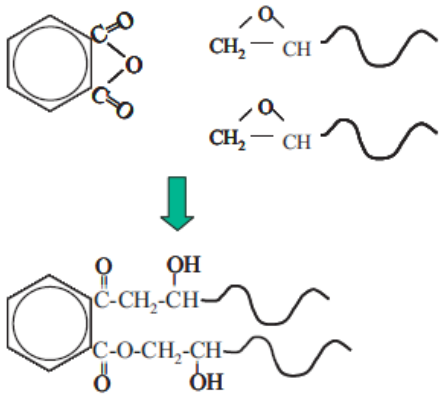
Şekil 5.5. *Epoksi reçinelerin üretimi(bifenol A'nın diglisidil eteri)*



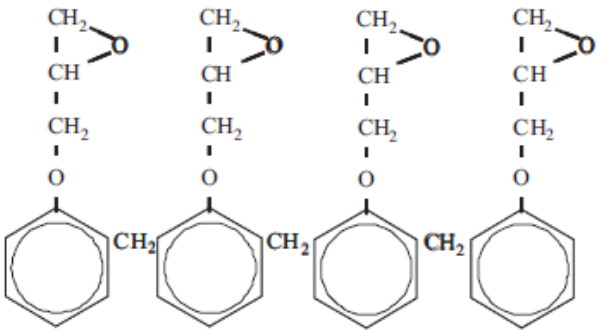
Şekil 5.6. *Epoksi reçineler: amin sertleştiricinin ilk adımı*



Şekil 5.7. *Epoksi reçineler: amine grubu ile iki epoksi reçine zincirinin bağlanması*



Şekil 5.8. *Epoksi reçineler: anhidrit sertleştirici-basitleştirilmiş reaksiyon*



Şekil 5.9. *Epoksi novolak reçinenin temsili yapısı*

Epoksi reçine endüstride sıklıkla kullanılan güçlü yapıştırıcı özelliği olan bir maddedir. Epoksi reçineler çok çeşitli yüzeylere iyi yapışma özelliğine sahiptir, büzülmesi düşüktür ve kimyevi maddelerden az etkilenir. Ayrıca nem, ısı ve çarpmalara karşı mukavimdir. Bütün bunların yanında çok esnek bir malzemedir[1]. Mukavemetleri o kadar fazladır ki, yüksek hızdaki uçakların dış yüzündeki alüminyum parçaların yapıştırılmasında kullanılır. Bunun yanında metalleri, camı ve seramiği yapıştırır. Kaplama maddesi olarak mukavim, elastik, ısıya ve kimyasal tesirlere dayanıklı olması yönünden tercih edilir. Kompozitler üzerindeki çok yönlü talepleri karşılamak için, çok çeşitli ısıyla sertleşen reçineler piyasaya sürülmüştür ve bunlar, doymamış poliesterler [43] , vinilesterler, fenol-formaldehit oligomerleri,

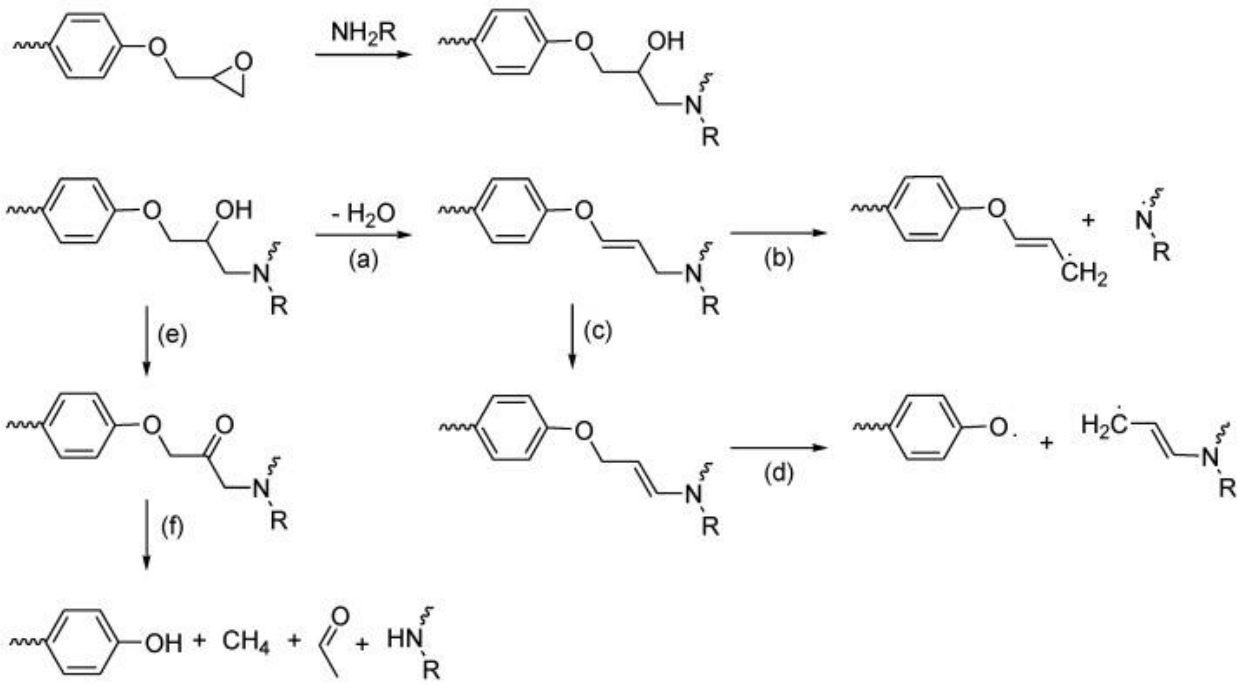
benzoksazinler, siyanat esterleri, poliimidler ve epoksitler ve bunların karışımlarına dayanan reçineler haline getirilmiştir.

Piyasada bulunan yapısal olarak farklı epoksi reçinelerin, sertleştiricilerin ve katkı maddelerinin çok yönlülüğü, birçok formülasyona izin verir. Buna ek olarak, birkaç çeşit takviyeli kombinasyonlar, farklı uygulama alanları için çok sayıda özel tasarım sisteminin tasarlanmasını sağlar. Ayrıca, uygulama sıcaklıkları 220 ° C'yi aştığında, örneğin yapısal parçaların uçak motorlarının ısısına maruz kaldığı durumlarda, epoksi kompozitlerin ısıl özellikleri sınırlarına ulaşır. Bu özel durumlarda, siyanat ester reçineleri veya yüksek sıcaklıklı termosetler (polimitler, bizmitinimitler) tercih edilen malzemelerdir. Bununla birlikte, epoksi esaslı reçinelerin ve bunların kompozitlerinin en ciddi dezavantajı ise ateşe dayanıklılıklarının yetersiz olmasıdır. Dolayısıyla, güç tutuşurların etkinliği, epoksi esaslı formülasyonların arzu edilen uygulama alanları için çok önemlidir[12].

Yüksek performanslı epoksi bazlı malzemeler, elektrikli ve elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Alev geciktirici glass-fiber (GF) takviyeli epoksi laminatlar baskılı devre kartları (PCB) için en önemli destekleyici malzemelerdir ve büyük miktarlarda üretilmektedir. CF takviyeli epoksi kompozitler üstün hafif yapı malzemeleridir. Başlangıçta yarış arabaları, askeri uçaklar ve diğer özel uygulamalar için küçük miktarlarda kullanıldılar. Günümüzde bu malzemelerin ulaştırma sektöründe kullanımı hızla artmaktadır. Örneğin, uzun mesafeli Boeing 787 ve Airbus A350 uçaklarının gövdeleri ve kanatları, çoğunlukla, CF takviyeli epoksi bazlı kompozitlerden oluşmaktadır. Bu malzemelerin kullanıldığı araç gövdelerinin giderek daha fazla kısmı bu malzemelerden oluşmaktadır. Otomotiv üretimi alanında doğal elyaf takviyeli epoksi reçineler de giderek önem kazanmıştır. Uçakların ve araçların yapısal parçalarının çoğu zaman karmaşık bir şekle sahip olmasından ötürü, epoksi bazlı malzemelerle parçaların zamanını ve maliyetini verimli bir şekilde üretmek zor bir görevdir. Bu problemi çözmek için sıcak reçine enjeksiyonuna dayanan özel teknikler geliştirilmiştir. Bununla birlikte, genellikle “sıvı kompozit kalıplama” (LCM) olarak bilinen enjeksiyon tekniklerinin uygulanması, işleme sıcaklığında düşük viskoziteye sahip özel olarak tasarlanmış reçinelerin geliştirilmesi gittikçe yaygınlaşmaktadır[12].

Son yirmi yıl içinde mevcut halojen içermeyen sistemlerin eksikliklerinden etkilenmeyen epoksi reçineler için uygun yeni yüksek verimli FR'ler geliştirmek için çok çaba harcanmıştır. "Ateşe dayanıklı epoksi" indeks anahtar kelimelerini kullanan bir SciFinder araştırması, son 10 yılda epoksi esaslı malzemelerin halojen içermeyen alev geciktirici özelliği ile ilgili olarak 2000'e yakın bilimsel makale ve patentin yayınlanmış ve halojen içermeyen yeni güç tutuşur katkılar üretilmiştir. Epoksi reçineler için güç tutuşur katkılar önemli bir araştırma konusu olmuştur. Yüksek performanslı halojen içermeyen, alev geciktirici epoksi malzemeler elde etmek için mevcut stratejiler aşağıda belirtilmiştir[[44].

- Etkin alev geciktiriciler olarak yeni organofosfor bileşikleri,
    - Reaktif fosfor bazlı alev geciktiriciler,
    - Reaktif olmayan fosfor bazlı alev geciktiriciler (trifenilfosfat (TPP) vb)
- Silikon bazlı, bor içeren ve diğer organik alev geciktiriciler
    - Silikon bileşikleri
    - Bor bileşikleri (Borik asit, bor oksit, bor nitrür, borosilikatlar, çinko boratlar, vb .)
- Kükürt bileşikleri (sülfonlanmış bisfenol bazlı reçineler)
- Azot bazlı alev geciktiriciler (Melamin ve melamin türevlerinin kimyasal yapıları) İnorganik alev geciktiricilerin uygulanması (şişen alev geciktirici (IFR) sistemleri APP ve kırmızı fosfor gibi asit öncülleri)
- Silikon ve fosfor bileşikleri arasındaki sinerji
- Fosfor ve azot içeren alev geciktiriciler arasındaki sinerji
- Organofosfor bileşiklerinin ve inorganik dolgu maddelerinin sinerjik karışımları (Metal oksitler ve hidroksitler (boehmit, ATH, MDH, vb.) [45].



Şekil 5.10. *Epoksi reçinelerin termal dekompozizasyon şeması[1]*

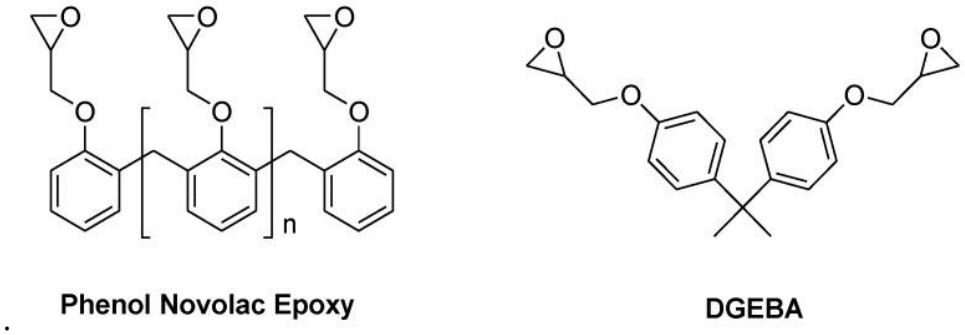
Reçinenin ve sertleştiricinin doğası, sertleşmiş reçinenin termal stabilitesini belirler. DICY ile sertleştirilmiş bir DGEBA numunesi aleve maruz kaldığında önemli derecede damlama gözlenir ve bu da UL 94-V0 derecesini geçmesini engeller. Bununla birlikte, novolak epoksi reçineler aynı sertleştirici kullanılarak kürlendiğinde damlama gözlenmez. Bunun nedeni sertleştirilmiş polimerin iç yapısındaki fark ile açıklanabilir. Novolak epoksi reçinelerinin yüksek işlevselliği yüksek çapraz bağlanmış yapılara neden olurken, DGEBA daha doğrusal ve esnek polimer zincirlerine yol açar. Bu nedenle, termal stres altında, esnek DGEBA polimeri, ana zincir kırılmasına uğrayar ve daha küçük polimer zincirleri oluştururlar. Oluşan daha kısa polimer zincirleri daha düşük Tg'ye sahiptir ve bu nedenle eriyip yanan polimerden damlayacaktır. DGEBA polimeri aksine, çapraz bağlı vulkanize edilmiş novolak epoksi reçinesi zincirleme kesime uğradığında, polimer zincir uzunluğu o kadar hızlı bir kısalmaya dayanmaz ve dolayısıyla damlama gözlenmez [1].

Bununla birlikte, sertleştirilmiş reçinenin yangın direnci alev geciktirici ilavesi ile geliştirilebilir. Bu nedenle, her uygulamanın farklı reçineler (farklı reçineler, sertleştiriciler ve alev geciktiriciler kullanarak) gerektirdiğini bilmek önemlidir. Termal dekompozizasyonu şemasında gösterilen yangın senaryosunun

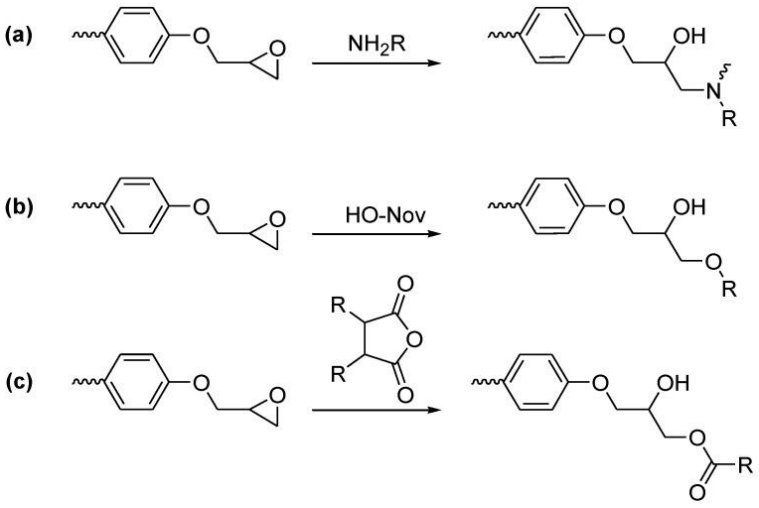
durdurulabileceği farklı adımlar vardır. Örneğin gaz fazında etki elden bir alev geciktirici kullanımı ile radikal süpürme yoluyla alevdeki ekzotermik oksidasyon reaksiyonunun engellenmesi yoluyla etki edebilir, böylece enerji geribildirimini azaltır Polimer yüzeyine alev uygulandığında meydan gelen termal dekompozizasyonu şeması Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Alev geciktirici ayrıca, gaz halindeki yakıtın serbest bırakılmasını engelleyen ve yanan polimerin geri dönüşünü önleyen katı fazın yüzeyinde bir termal bariyer oluşmasını teşvik eder ve aleve ulaşan az miktarda yanıcı gazla sonuçlanır ve bu da sonuç olarak alevin sönmesine neden olur. İkinci mekanizma yoluyla etki eden alev geciktiriciler, katı faz aktif olarak bilinirler çünkü bunlar, kömür (char) oluşumunu katalize ederler. [1]

Epoksi reçineler organik özellikleri nedeniyle yanıcıdır. Bununla birlikte, termal kararlılık ve yanıcılık epoksi türüne bağlıdır. Kompozitlerin yangın geciktirme yöntemlerinden farklı olarak, alev geciktirici kimyasalların polimer içinde fiziksel olarak harmanlanması veya alternatif olarak alev geciktirici, polimer omurgasıyla kimyasal olarak bağlanabilirler. Epoksi reçineler, üstün mekanik özellikleri, yüksek yapışma mukavemeti, iyi ısı direnci ve yüksek elektrik direnci nedeniyle kaplamalar, elektronik malzemeler, yapıştırıcılar ve elyaf takviyeli kompozitler için matrisler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sertleşen epoksi reçinelerinin nihai özellikleri, epoksi reçinesinin türü, sertleştirici ajan ve sertleştirme işleminden etkilenmektedir.[46]

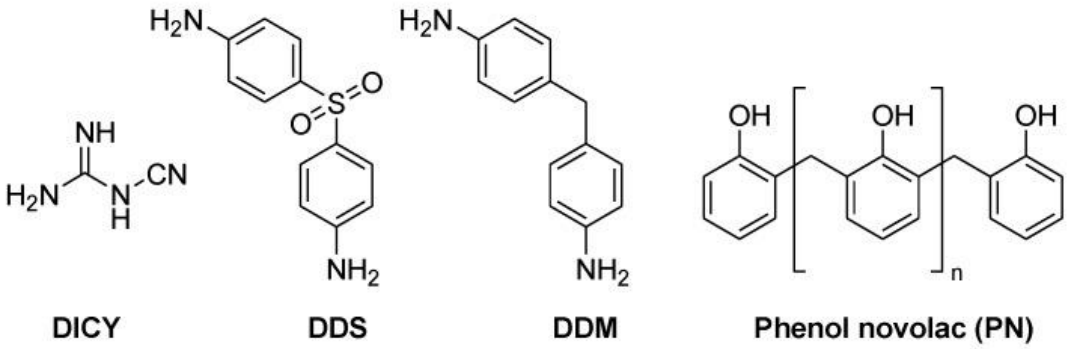
Havacılık ve savunma sanayi uygulamaları için kullanılan temel epoksi reçineleri bisfenol A'nın (DGEBA) iki işlevli diglisidil esteri ve novolak epoksi (PN-Epoksi)epoksi reçineleridir. Bu reçine sitemleri, genellikle farklı sertleştiriciler, hızlandırıcılar ve FR katkılar kullanılarak katkılandırılmaktadır. [1] Epoksi reçine türleri ve sentez yöntemleri bu bölümde verilmiştir.



Şekil 5.11. *Yaygın kullanılan reçine sistemleri [1]*



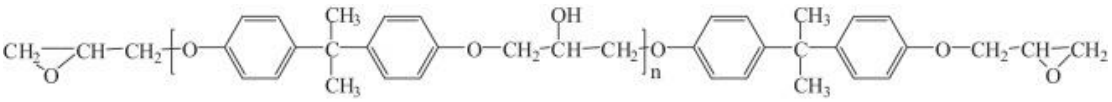
Şekil 5.12. *Epoksi reçine sertleştiricileri (a) amin, (b) fenol-novolak veya (c) anhidrid kullanılarak oluşturulan bağlar [1]*



Şekil 5. 1.3. *Yaygın kullanılan epoksi reçine sertleştiricileri [1]*

5.2.4. Bisfenol-a epoksi reçineler

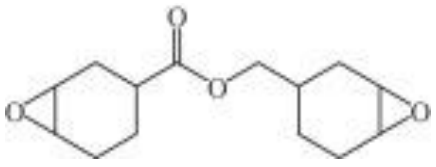
Bisfenol-A'nın diglisidil eteri (DGEBA), bir bazik katalizör varlığında epiklorohidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyona sokulmasıyla üretilir. Şekil 5.14, DGEBA'nın kimyasal yapısını göstermektedir. DGEBA reçinesinin özellikleri yinelenen birimlerin sayısına bağlıdır. Düşük moleküler ağırlıklı moleküller sıvı olma eğilimindedir ve daha yüksek moleküler ağırlıklı moleküller daha katı akışkanlar veya katı maddeler olma eğilimindedirler. [46]



Şekil 5.14. ***DGEBA'nın kimyasal yapısı[46]***

5.2.5. Sikloalifatik epoksi reçineler

3'-sikloheksenilmetil 3-sikloheksenkarboksilatı perasetik asit ile reaksiyona sokmak suretiyle sikloalifatik epoksi reçinesi (CAE), 3 ', 4'-epoksisikloheksilmetil 3,4-epoksisikloheksankarboksilat sentezlenmiştir. Şekil 5.15 CAE'nin kimyasal yapısını göstermektedir. Bu epoksi reçinesi, mükemmel UV dayanımı, iyi hava koşullarına dayanıklılık, iyi termal kararlılık ve mükemmel elektriksel özelliklere katkıda bulunan alifatik bir omurgaya ve tamamen doymuş bir molekül yapısına sahiptir. Bu özellikler, yüksek sıcaklık ortamlarında uygulama gerektiren yapısal bileşenlerin imalinde kullanılan reçineler için çok önemlidir. [46]

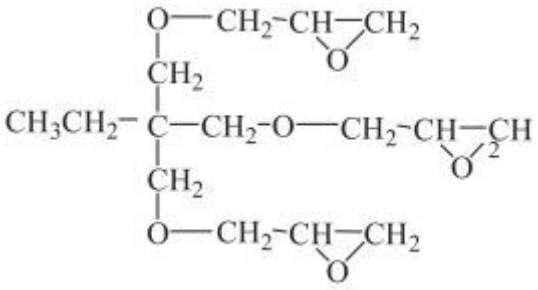


Şekil 5.15. *CAE'nin kimyasal yapısı[46]*

5.2.6. Üç fonksiyonlu epoksi reçineleri

Üçlü işlevli bir epoksi reçinesi, trimetilol propan-N-triglisidil eter, trimetilol propan ve epiklorohidrin'in, Şekil 5.16'da gösterildiği gibi reaksiyonuyla

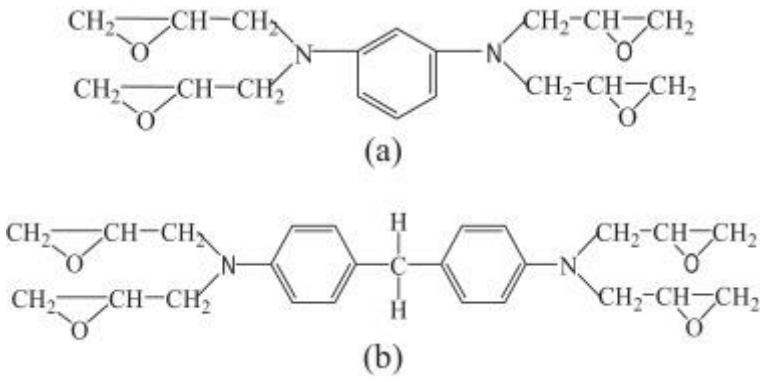
hazırlanabilir. Bu epoksi reçine, düşük viskoziteli, kristalimsi olmayan, plastik bir materyaldir düşük sıcaklıklarda kürlenebilmektedir [46].



Şekil 5.16. *Üç fonksiyonlu epoksi reçine (trimethylol propane-N-triglycidyl ether) kimyasal yapısı[46]*

5.2.7. Tetrafonksiyonel epoksi reçineler

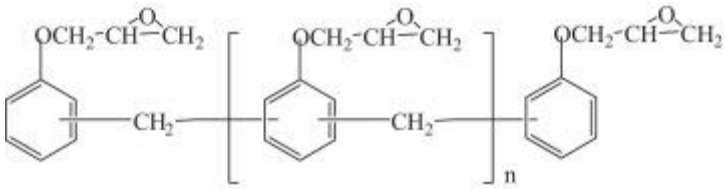
Tetrafonksiyonel epoksi reçineleri 1,3-diaminobenzen veya 4,4'-aminodifenil metanın epiklorohidrin ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenir. Şekil 5.17'de bu epoksi reçinelerinin kimyasal yapılarını göstermektedir. Bu epoksi reçineleri, yüksek epoksi işlevselliğine ve yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna sahiptir ve bu nedenle, yüksek sıcaklık direncinin gerekli olduğu uygulamalarda kullanılırlar. Sertleşen epoksi reçineleri mükemmel kimyasal direnç, yüksek modül, iyi UV engelleyici etki ve iyi termal kararlılık gösterirler [46].



Şekil 5.17. *Tetrafonksiyonel epoksi reçine kimyasal yapısı[46]*

5.2.8. Novolak epoksi reçineleri

Novolak epoksi reçinesi, fenolik novolak reçinesinin epiklorohidrin ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenen fenolik novolak reçinelerin glisidil eterleridir. Şekil 5.16, novolak epoksi reçinelerinin kimyasal yapısını göstermektedir. Novolac epoksi reçinelerinde bulunan çoklu epoksit grupları, yüksek çapraz bağlanma yoğunluklarına katkıda bulunur ve bu da mükemmel termal, kimyasal ve solvent direnç özelliklerine neden olurlar [46].



Şekil 5.17. *Novolak epoksi reçine kimyasal yapısı[46]*

5.2.9. Biyobazlı epoksi reçineler

Karbonhidratlar, nişasta, proteinler, yağlar ve yağlar gibi yenilenebilir doğal kaynaklardan türetilen polimerler, düşük maliyetleri ve biyolojik bozunabilirlikleri nedeniyle giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Bitkisel yağlar, farklı triasilgliserollerin karmaşık çok bileşenli karışımları, yani, gliserol ve yağ asitlerinin esterleridir. Çok çeşitli doymamış alanlar içeren trigliseridler, organik perasitler veya H_2O_2 ile kolaylıkla epoksitlenebilir ve epoksitlenmiş bitkisel yağlar, endüstriyel uygulamalar için ucuz, yenilenebilir malzemeler olarak mükemmel potansiyel gösterirler [46].

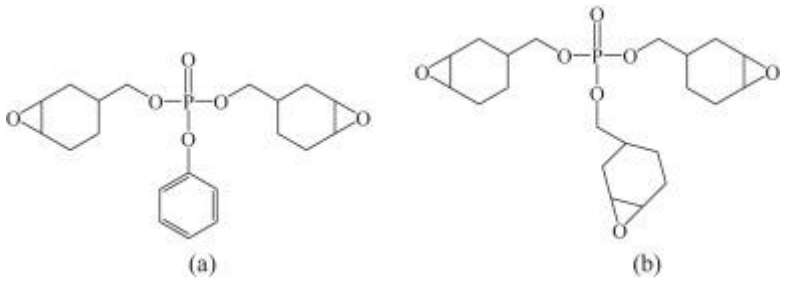
5.2.10. Flor içeren epoksi sistemleri

Flüorun varlığı olağanüstü kimyasal direnç, düşük sürtünme katsayısı, düşük dielektrik sabiti, düşük su emme ve geniş kullanım sıcaklığı gibi benzersiz özellikler kazandırması nedeniyle epoksi reçineleri değiştirmek için florlanmış monomerler ve oligomerleri kullanmak caziptir. Ticari kullanıma olan ilgisini arttıran flor içeren polimerleri, tüm polimerlerden imal etmek mümkündür [46].

5.2.11. Fosfor içeren epoksi reçineleri

Fosforlu bileşikler, gaz fazında alevi inhibe ederek ve katı fazda kömür tabakası oluşturarak epoksi reçinelerine yüksek alev geciktirici karakter kazandırabilir. Ayrıca

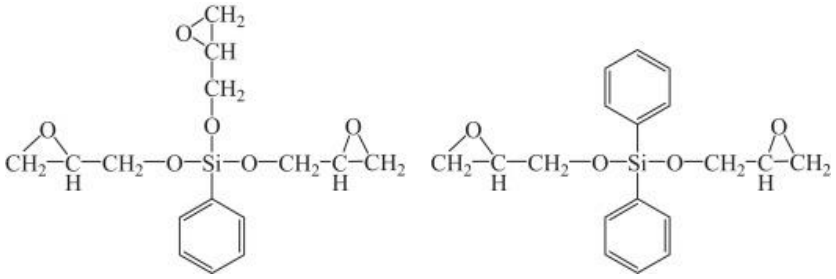
bu malzemelerin halojen içeren bileşiklerden daha az toksik gaz ve duman ürettiği tespit edilmiştir. Kovalent bağlanmış fosforun epoksi reçinelerine dahil edilmesi, fosfor içeren oksiran bileşikleri kullanılarak elde edilebilmektedirler [46].



Şekil 5.18. *Fosfor içeren epoksi reçine kimyasal yapısı*

5.2.12. Silisyum içeren epoksi reçineler

Silikon çevreye duyarlı bir alev geciktirici olarak kabul edilir, çünkü mevcut materyallere kıyasla çevre üzerinde daha az zararlı etkiye sahiptir. Silikon içeren epoksi reçineler aşağıdaki iki yaklaşımla sentezlenebilir. Bir yöntem, hidrosililasyon reaksiyonlarını kullanarak epoksi bileşiklerine siloksanlar katmaktır. Başka bir yöntem, alkoksil silan ve glisidol arasındaki transeterifikasyonu veya hidroksil ile son bulma siloksanlann epoksi reçineleri veya epiklorohidrin ile yoğunlaştırılmasını sağlar. Bu epoksi reçineleri epoksi reçinelerin ve silikon reçinelerin avantajlarına sahiptir [46].



Şekil 5.19. *Silisyum içeren epoksi kimyasal yapısı[46]*

5.3. Kürlenme Süreci

Epoksi reçineler, en yaygın olarak kullanılan reaktif polimerik reçine türüdür. Ticari uygulamalarda dayanarak yapısal olmayan veya düşük sıcaklık uygulamaları ve

yapısal veya yüksek sıcaklık uygulamaları için sınıflandırılabilirler. Yapısal olmayan uygulamalarda kaplamalar, boya ve döşeme dahildir. Yapısal uygulamalar, kompozitlerin yapıştırılması, döküm ve takviye edici uygulamalardır. Epoksi reçinelerinin en önemli yapısal uygulamalardan biri havacılık için kompozitlerdeki takviye edici bir yapıştırıcıdır. En yaygın hava-uzay sınıfı epoksi reçine türleri, aromatik yapılı tetraglisidil diamino difenil metan (TGDDM), triglisidil amino fenil (TGAP) ve bisfenol A diglisidil eteri (DGEBA), bisfenol F (DGEBF), bisfenol C (DGEBC); sikloalifatik yapıda ile 3,4-epoksisikloheksiloksiran reçinelerdir. Sıvı reçine, termoset karakteristikleri sağlamak için sertleştirilir. Kürleme işlemi, katalizörler veya kürleme ajanları ile reaksiyona girerek üçlü epoksit halkanın açılmasını içeren bir polikondensasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon zincir dallanmasına neden olur ve daha sonra bu dallar basınç ve sıcaklık gibi belirli koşullar altında birbirine bağlanır. Böylece termoplastik epoksi, epoksi akışkanlığını jel formasyonu, vitrifikasyon ve son olarak çapraz bağlanmış lastik yapıyla üç boyutlu geri döndürülemez bir ağa yönlendiren bir termoset haline dönüştürür. Bu, epoksi reçinenin sertliği, saydamlığı, viskozitesini ve molekül ağırlığını arttırır ve çözünmezliğine neden olur. Bununla birlikte, bu şekilde oluşturulmuş sertleştirilmiş reçine sistemleri çok kırılgan olup zayıf kırılma tokluğu, çatlak yayılımına karşı zayıf direnç ve düşük darbe mukavemeti gösterir. Epoksi reçinelerin gevrekliği esas olarak hızlı çapraz bağlanma reaksiyonlarının yüksek çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Reçinenin tokluğu, sertleşme oranını düşüren ve reaktif uç grupları nedeniyle çapraz bağlı olabilen [sertleştiriciler] veya 'sertleştiriciler' olarak adlandırılan katkı maddeleri kullanılarak iyileştirilebilir. Daha uzun epoksi molekül zincirleri daha düşük hareket kabiliyetine sahiptir ve bu nedenle reaktif gruplarla etkileşim için yavaş yavaş dağılmalıdır. Daha uzun esnek zincirler aynı zamanda moleküller arası siklizasyon tepkimesinden yana, polimer zincirinde reaktif grupları yakalamakta ve böylece reaksiyonu yavaşlatmaktadır. Ağ yapısının çapraz bağlantı yoğunluğunun artması tokluğu arttırır ve reçinenin süneklik ve gevrekliğini azaltır. Ticari olarak temin edilebilen sertleştirme ajanları, kauçuk, reaktif seyrelticiler, siloksanlar ve mühendislik termoplastikleridir. Kullanılan sertleştirici maddeler reaktif kimyasal maddeler olduğundan, reçinenin ara bağlanma ve kimyasal direnç ve dolayısıyla kompozitler gibi diğer özellikleri etkileyebilirler. Önemli faktör sertleşmiş maddenin sertleştirilmemiş epoksi içerisinde çözünmesi gerektiğidir, aksi

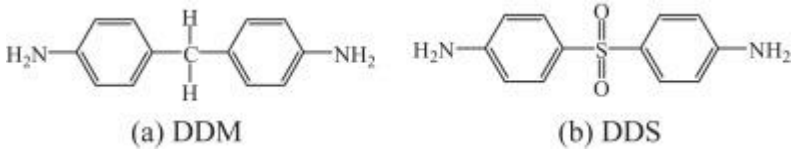
takdirde çok safhalı morfolojiyi oluşturan kür esnasında faz ayrımı yaratır. . Üstelik, sertleştirici ajanın reaksiyona girmemiş fonksiyonel grupları, sertleşmiş reçinede yapısal zayıflıklara neden olabilirler. [47]

5.3.1. Epoksi kürleme kimyasalları

Epoksi kürleme kimyasalları, epoksi reçinesi sertleştirme tepkimesini arttırır veya kontrol altına alır. Epoksi reçine kürlenmesi, bir kürleme ajanının eklenmesiyle gerçekleştirilir. Epoksi reçinesindeki geri dönüşümsüz değişiklikler kür işlemi sırasında ortaya çıkar. Epoksi reçinelerinin kür kinetiği ve Tg, sertleştirici ajanların moleküler yapısına bağlıdır. Kürleme ajanları, kimyasal bileşimlerine göre amin tipi kür ajanları, alkali sertleştirici ajanlar, anhidritler ve katalitik sertleştirici ajanlar olarak ikiye ayrılabilir. [46]

5.3.2. Amin tipi kür ajanı

Amin tipi kürleme ajanları epoksi reçineleri için temel kürleme ajanlarından biridir ve bunlar üç ana kategoriye ayrılabilir: alifatik, aromatik veya sikloalifatik aminler. Amin tipi kürleme ajanları, epoksit halkaları ile nükleofilik ilaveyle reaksiyona girer. Şekil 5.20'de, 4,4'-diaminodifenil metan (DDM) ve 4,4'-diaminodifenil sülfonun (DDS) kimyasal yapılarını göstermektedir. [46]



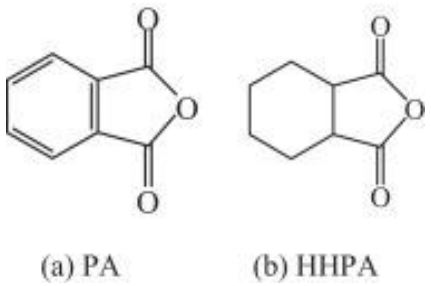
Şekil 5.20. *4,4'-diaminodifenil metan (DDM) ve 4,4'-diaminodifenil sülfonun (DDS) kimyasal yapıları[46]*

5.3.3. Alkali kür ajanı

Alkali kür ajanları imidazollere ve üçüncül aminlere ayrılabilir. Imidazoller öncelikle epoksi reçineleri ile diğer kürleme ajanları arasındaki reaksiyonlarda hızlandırıcı olarak kullanılırlar. Tek kür ajanı olarak da kullanılabilirler. Tersiyer aminler, diğer epoksi reçine kürleme ajanları için hızlandırıcı olarak da yaygın olarak kullanılırlar. Genellikle, epoksi-sertleştirici reaksiyonu hızlandırmak için aminler, poliamitler, amidoaminler, merkaptanlar, polisülfitler ve anhidritler ile birlikte kullanılırlar. Ayrıca oda sıcaklığında uzun raf ömrü sunmaktadır. [46]

5.3.4. Anhidrit kürleme ajanı

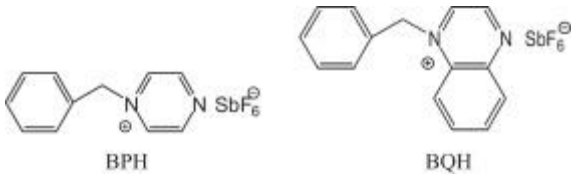
Anhidrit kürleme ajanları, mükemmel elektriksel özelliklere, iyi kimyasal dirence ve iyi fiziksel özelliklere sahiptir. Bu kürleme ajanları çok uzun ömürlüdür. Anhidrit sertleştirici ajan ile sertleştirme genellikle amin ile katalize edilir. Daha yaygın olan anhidritler, ftalik anhidrid (PA), 3,4,5,6-tetrahidroftalik anhidrit (3,4,5,6-THPA), metil tetrahidroftalik anhidrit (MTHPA), hekzahidroftalik anhidrit (HHPA), metil heksahidroftalik anhidrid MHHPA), vb.'dir. Şekil 5.21'de, PA ve HHPA'nın kimyasal yapılarını göstermektedir [46].



Şekil 5.21. *PA ve HHPA'nın kimyasal yapıları [46]*

5.3.5. Katalitik kürleme ajanları

Katalitik kürleme ajanları, ortam sıcaklığı ve iç mekan aydınlatması gibi normal şartlar altında inerttir, ancak ısıtma veya fotradioterapi gibi harici stimülasyon ile aktivite gösterirler. Kürleşme, katalitik sertleştirme maddesi tarafından başlatılan katyonik polimerizasyon ile ilerlemektedir. Katalitik kürleme maddelerinin kullanılması, depolama kararlılığını ve epoksi reçinelerinin taşınmasını arttırır. Katalitik kür ajanları, benzilsülfonyum, benzilpiridinyum, benzilamonyum ve fosfonyum tuzlarına ayrılabilir [46]



Şekil 5.22. *N-benzilpirazinyum heksafluoroantimonat (BPH) ve N-benzilkuinoksalinyum heksafluoroantimonat (BQH) kimyasal yapıları [46]*

5.4. Kürleme sistemleri

Epoksi reçine kürleme sistemleri, epoksi reçinelerdeki epoksit gruplarının bir sertleştirici ajan ile kimyasal tepkimelerinden oluşarak yüksek çapraz bağlantılı, üç boyutlu bir ağ oluşturmaktadır [46].

5.4.1. Oda sıcaklığında kürleme

Oda sıcaklığında gerçekleşen epoksi reçine kürleme, alifatik poliaminler, alisiklik poliaminler, düşük molekül ağırlıklı poliamid ve tadil edilmiş aromatik aminler gibi oda sıcaklığında sertleştirici ajanlar kullanır. Oda sıcaklığında kür düşük Tg, daha yüksek esneklik, daha fazla darbe direnci ve daha büyük elektriksel ve termal şok direnci sağlar [46].

5.4.2. Isıl kürleme

Genel olarak, yükseltilmiş sıcaklıklarda sertleştirilen epoksi reçineleri, sertleştirici maddeler olarak aromatik poliaminler, asit anhidritleri, resol reçineleri, amino reçineler, disiyandiamid ya da hidrazidleri kullanır. Yüksek sıcaklıkta sertleştirme sistemi genel olarak düşük sıcaklıkta ön kürlenme aşamasına ve yüksek sıcaklıkta bir kürlenme aşamasına bölünür. Daha yüksek sıcaklıklarda kürlenen epoksi reçineler daha yüksek bir Tg, daha yüksek gerilme mukavemeti, daha yüksek ısı direnci ve daha yüksek kimyasal dirence sahiptir [46].

5.4.3. Foto-Kürleme

Epoksi reçineleri, bir foto-başlatıcının varlığında kızılötesi, ultraviyole ışığı veya elektron ışını ışınlaması kullanılarak kürlenebilir. Fotoğraf kürü, kür süresini saatler ila dakikalar arasında çarpıcı bir şekilde azaltır. Buna ek olarak, diğer kür proseslerine kıyasla daha tutarlı ve kontrollü bir proses sağlar. [46]

5.5. Epoksi esaslı kompozitler

Yüksek oranda çapraz bağlı olan epoksi reçineleri sert ve kırılgan olup, çatlama başlatma ve büyümeye nispeten zayıf dirençlidir ve bu da yapısal malzemeler gibi birçok uygulamada kullanımını sınırlamaktadır. Çeşitli sertleştirme veya güçlendirici ajanlar kullanarak fiziksel özelliklerini iyileştirmek için birçok girişim yapılmaktadır [46].

5.5.1. Termoplastik modifiye epoksi sistemleri

Epoksi reçinelerinin tokluğu, poli (akrilonitril-ko-bütadien-ko-stiren) (ABS), poli (eter sülfonlar) (PES), poli (eter imidler) (PEI) gibi termoplastik bileşenlerin dağılmasıyla geliştirilebilir. polisülfonlar (PSF), poli (eter keton) (PEK) ve poliimidleri (PI) epoksi matrisine [92-95] geçirin. Termoplastik modifiye epoksi sistemleri, genellikle, epoksi reçinesinde karışabilir fakat polimerizasyon esnasında fazlara ayrılan termoplastik değiştiricinin polimerizasyonla indüklenen faz ayrımı ile hazırlanır. Sistemlerin nihai özellikleri, elde edilen faz ayrılmış morfoloji ile belirlenir ve tokluğun etkin iyileşmesi ancak birlikte-sürekli bir faz veya faz ters çevirme yapısı ile elde edilir . [46]

5.5.2. Epoksi / inorganik kompozitler

Kırılma tokluğunu arttırmak için epoksi reçinelerine çeşitli inorganik parçacıklar eklenmiştir. İnorganik parçacıkların bir araya getirilmesi, sertleştirme mekanizmaları, yani parçacık köprüsü, çatlak tutturma / eğilme ve çatlak yolu saptırma yolu ile deformasyon ve çatlama yayılma direncinde bir artışa neden olur. Epoksi reçinelerine inorganik parçacıkların eklenmesi modül, sertlik ve kırılma tokluğunu artırabilir [46].

5.5.3. Epoksi / karbon fiber kompozitler

Yüksek mukavemetli ve modüle sahip karbon elyafları bir dizi matris malzemesine dahil edilebilir. Bir karbon fiber kompozitine bir yük uygulandığında, stres bir matris materyali vasıtasıyla bir karbon lifinden diğerine aktarılır. Bir elyaf-reçine bağı zayıfsa, bu yük transferi reçine matrisi ve elyaf filamanları arasındaki bağları zayıflatacak veya kıracaktır. Karbon lifleri genellikle boyutlandırma ile kaplanır, reçine matrisi ile yapışmalarını iyileştirmek için polimerik bir solüsyon uygulanmaktadır. Epoksi / karbon fiber kompozitler yapısal uygulamalar için yüksek yüksek spesifik rijitlik ve mukavemet özelliklerine sahip oldukları için diğer yüksek performanslı kompozitlerden daha yaygın şekilde kullanılırlar. [46]

5.5.4. Epoksi / kil nanokompozitleri

Montmorillonit esaslı kil, katman katyonlarının (Na^+ ve Mg^{2+} iyonları) varlığı ile dengelenen negatif yükleri taşıyan tabakalara sahip 2:1 katmanlı bir silikattır. Polimer/kil kompozitlerinin imalatı, kilin topaklaşmasına kolayca neden olabilir, bu da mekanik özelliklerin bozulmasına ve aşınma direncine neden olur. Bu zorluğun

üstesinden gelmenin en yaygın yolu kil yüzeyi üzerindeki inorganik Na + katyonlarının istenen organik katyonlarla, özellikle alkyamonyum iyonlarıyla değiştirilmesidir. Bu yüzey muamele edilmiş killer konakçı polimer matrisi içerisine dahil edildiğinde, iki morfoloji türü oluşur: interkale veya delaminasyon / eksfoliyasyon nanokompozit yapılardır [46].

Düşük kil konsantrasyonlarına sahip epoksi/kil nanokompozitleri bozulmamış epoksi matrislerine ve geleneksel mikro/makro kompozitlere kıyasla belirgin şekilde geliştirilmiş mekanik mukavemet, termal kararlılık, geçirgenlik ve yanma özelliğine sahiptir. Epoksi/kil kompozitlerinin üstün performansı, nanokompozitlerde yüksek yüzey alanı/hacim oranından, nanometre ölçekli kil parçacıklarının boyutlarından kaynaklanmaktadır [46].

5.5.5. Epoksi / karbon nanotüp kompozitler

Karbon nanotüpleri (CNT'ler), diğer malzemelerinkinden önemli ölçüde daha yüksek olan, onlara olağanüstü mekanik, elektronik ve termal özellikler sağlayan uzunluk / çap oranlarıyla oluşturulmuştur. Böylece, CNT'ler elde edilen kompozitlerin performansını arttırmak için faydalı dolgu maddeleri olacağı düşünülmektedir [46].

Bununla birlikte, CNT'lerin epoksi matrisler içindeki dağılabilirliği düşük ve zayıf arayüzey etkileşimleri, bu alandaki uygulamalarını kısıtlamıştır. Ultrasonik dispersiyon ve yüksek kesmeli karıştırma, yaygın olarak kullanılan mekanik yöntemlerin örnekleridir. Fiziksel yöntemler, polimerlerin veya yüzey aktif cisimlerin CNT yüzeylerine emdirilmesi ve / veya sarılmasını ve kimyasal yöntemlerin, polimer zincirlerinin CNT yüzeylerine kovalent kimyasal olarak bağlanmasını ve bunlar ile epoksi matris arasındaki arayüzey etkileşimleri önemli ölçüde arttırmasını içermektedir.Hassas CNT'lerin epoksi reçineleri ile olumlu kimyasal etkileşimlere sahip homojen bir dağılımı verimli yük transferi sağlayabilir ve elektronlar ve fononlar için iletken bir yol sağlar. Epoksi / CNT kompozitler benzersiz mekanik, termal ve elektriksel davranışları sunmaktadırlar [46].

5.6. Uygulama alanları

Epoksi reçineleri, kolay işlenebilme, yüksek güvenlik, mükemmel solvent ve kimyasal direnç, tokluk, sertleşmede düşük büzülme, mekanik ve korozyon direnci ve

birçok alt tabakaya mükemmel yapışma gibi istisnai özelliklerinden dolayı ağır hizmet tipi antikorozyon kaplamaları olarak yaygın olarak kullanılır.

5.6.1. Boya ve kaplamalar

Metal kutular ve kaplar, özellikle domates gibi asitli yiyecekleri ambalajlarken, paslanmayı önlemek için genellikle epoksi reçinelerle kaplanır. Epoksi reçineler aynı zamanda terrazzo, talaş ve renkli agrega döşeme gibi yüksek performanslı ve dekoratif döşeme uygulamaları için de kullanılmaktadır [46].

5.6.2. Yapıştırıcılar

Epoksi yapıştırıcılar "yapısal yapışkanlar" olarak adlandırılan yapışkan sınıfının önemli bir parçasıdır. Bu yüksek performanslı yapıştırıcılar uçak, otomobil, bisiklet, tekne, golf sopası, kayak, snowboard ve yüksek mukavemetli bağların gerekli olduğu diğer uygulamaların yapımında kullanılır. Kriyojenik mühendislik uygulamalarında yapıştırıcı olarak kullanıldığında, epoksi kesme mukavemetini hem kriyojenik hem de oda sıcaklığında optimize etmek gereklidir. Ticari epoksi yapıştırıcılar, faz ayrıştırılmış termoplastik, kauçuk parçacıklar veya sert inorganik parçacıkların matrise dahil edilmesiyle optimum tokluk için tasarlanmıştır. Tipik olarak, yapıştırıcılar kuvvetlerini arttırmak ve alt tabaka / yapışkan arayüzde kimyasal bağlanmayı etkinleştirmek için yükseltilmiş sıcaklıklarda sertleştirilir [46].

5.6.3. Endüstriyel takımlar

Epoksi sistemler, kalıplar, master modeller, laminatlar, dökümler, armatürler ve diğer endüstriyel üretim yardımcıları üretmek için endüstriyel takımlama uygulamalarında kullanılır. Bu "plastik takım", metal, odun ve diğer geleneksel malzemelerin yerini alıyor ve genel maliyeti düşürürken ya da birçok endüstriyel proses için öngörülen süreyi kısaltırken proses verimliliğini artırıyor. Elyaf takviyeli epoksi kompozitleri metalik komponentlerin ve boru boruların tamirinde etkili olduğu kanıtlanmıştır. Kompozitler aynı zamanda hidrojen depolama silindirlerinde yük taşıyıcı birimler olarak görev yapmaktadır [46].

5.6.4. Havacılık endüstrisi

Epoksi reçineler, yüksek yapışma özelliklerine ve düşük maliyetlerinden dolayı havacılık endüstrisinde yapısal yapıştırıcı uygulamaları için yaygın olarak

kullanılmaktadır. Yüksek mukavemetli cam, karbon, Kevlar veya bor lifleri ile güçlendirilmiş epoksi reçineler, havacılık endüstrisinde kullanım için en büyük potansiyele sahiptir [46].

5.6.5. Elektronik malzemeler

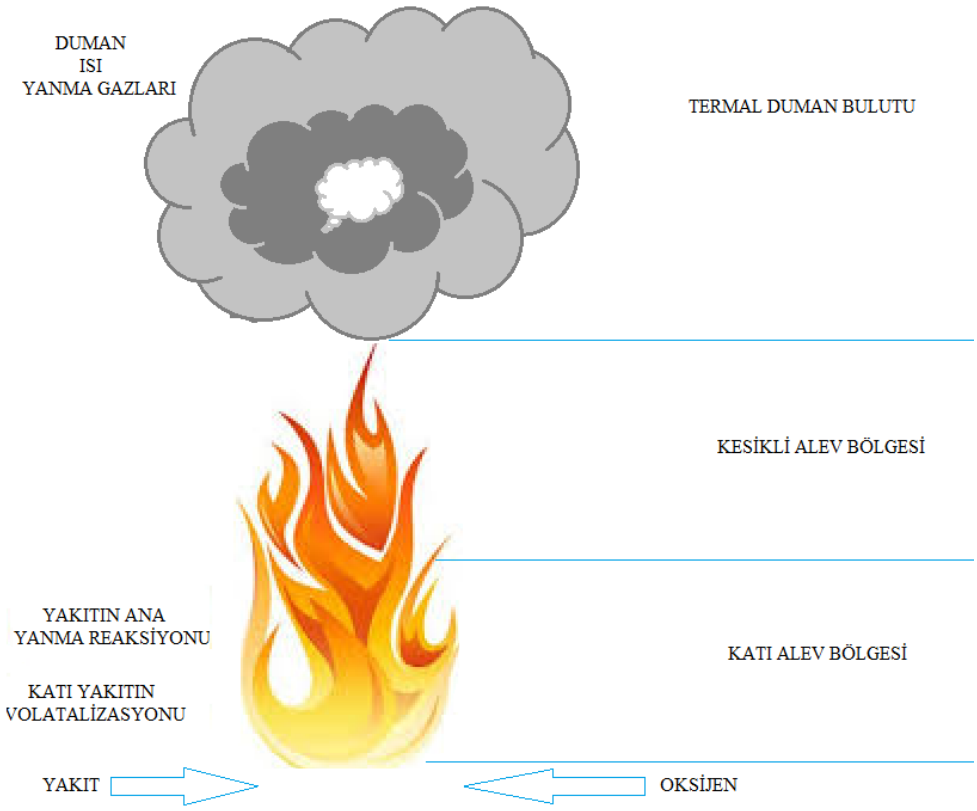
Epoksi reçine formülasyonları, elektronik endüstrisinde önemlidir ve motorlar, jeneratörler, transformatörler, şalterler, burçlar ve izolatörler içinde kullanılırlar. Epoxy reçineler mükemmel elektrik izolatörleri olup elektrik bileşenlerini kısa devre, toz ve neme karşı korurlar. Metal dolgulu polimerler yaygın olarak elektromanyetik girişim koruması için kullanılırlar. Epoksi kalıplama bileşikleri (EMC'ler) yaygın olarak, yarı iletken aygıtlar için kapsülleme malzemesi olarak kullanılırlar; entegre devre aygıtlarını nem, hareketli iyon kirleticiler ve sıcaklık, radyasyon, nem ve mekanik ve fiziksel hasar gibi olumsuz çevresel koşullardan korurlar. Eriyik silika, cam tozu ve mineral silika gibi parçacık dolgu maddeleri içeren epoksi kompozitleri, elektronik ambalaj uygulamalarında alt katman malzemeleri olarak kullanılmaktadır [46].

5.6.6. Biyomedikal sistemler

Epoksi reçineler biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kollajen esaslı materyaller, insan klinik uygulamalarında yara bandajları, vasküler greftler ve aortik kalp kapakları olarak kullanılmaktadır. Nanodiamond-epoksi türevleri, aşırı sertlik, olağanüstü kimyasal inertlik, düşük elektriksel ve yüksek termal iletkenlikler, geniş optik şeffaflık ve diğer benzersiz özellikler sergilediğinden, biyomedikal sistemlerde önemli uygulama bulmuşlardır [46].

6. POLİMER KOMPOZİT MALZEMELERİN YANMA DAVRANIŞLARI

Yanma mekanizmaları; termokimya, termodinamik ve hava akımı/duman dinamikleridir. Türbülanslı alev üç bölgeden meydana gelmektedir. Bunlar katı alev bölgesi, kesikli alev bölgesi ve termal duman bulutu olmak üzere Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. *Türbülanslı duman bulutu içerisindeki farklı zonların (bölgelerin) şematik gösterimi*

Uçak kabinleri, gemi bölümleri ya da raylı taşımacılık gibi kapalı mekanlarda kompozitlerin kullanımı ile ilgili ciddi endişeler vardır; sıcaklık, duman ve toksik gazlar alev tehlikesini ciddi şekilde arttırmaktadır. Bu yüzden, kapalı bölümlerde yangının incelenmesi yararlı olacaktır. Alevin büyümesi birkaç aşamadan geçmektedir.

- Tutuşturma(Ateşleme) : Yakıt kaynağı ateşlenir ve uzun süreli alev meydana gelir.
- Alev Büyümesi : Sıcaklık 300-500 °C'yi aştığı zaman kompozit malzemeler aleve maruz kalmaktadır ve alev büyümesi meydana gelmektedir.

- Ani Alevlenme : Gaz sıcaklığı odanın içinde yaklaşık 600 °C'yi aştığı zaman oluşmaktadır.
- Tam Gelişmiş Alev: Sıcaklık 1200 °C'ye ulaştığı zaman meydana gelmektedir.
- Bozulma, Çürütme, Parçalanma : Yakıt ve yanabilir malzemeler tükenmektedir ve ve sıcaklığın düşmesine neden olmaktadır.

Birçok polimer matrislerde ve organik liflerde ürünlerdeki yanabilir gazların sıcaklık değerleri 350°C ile 600°C arasında değişmektedir. Polimer zincirlerinin bozunma reaksiyonları sonucu alev içerisinden yayılan düşük molekül ağırlıklı uçucular meydana gelmektedir. Polimerlerin kimyasal kompozisyonlarına ve molekül yapılarına göre ısıl bozunmalar çeşitli yollarla devam edebilmektedir. Çoğunlukla organik reçinelerin ve liflerin kullanımı kompozitlerde rastgele zincirlerin bozunma prosesleri tarafından ısıl bozunmaya neden olur. Uzun organik zincirlerin parçalanması düşük enerjili küçük parçaların birleştirilmesini içermektedir. Polimerler aynı zamanda diğer prosesler tarafından bozunabilirler, depolimerizasyon (zincirdeki monomerlerin parçalanmasını içerir) ve zincir sonunda başlatılan parçalanma (zincir sonundan başlatılan prosesleri içerir ve zincir uzunluğu boyunca tamamen parçalanana kadar devam eder) [30].

Polimer kompozitlerin temel yanma döngüsü Şekil 6.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Bir kompozit malzeme ateşe maruz bırakıldığında polimer matrisi ve organik elyaflar (eğer mevcutsa); yanma ürünü gazları, ısı, duman ve gazın serbest bırakılmasıyla termal olarak ayrışır. Açığa çıkın gazlar yanıcı olmayan buharlar karışımı ve yanıcı uçucu organik maddeler (VOC)'dir. Termal bozunmanın meydana geldiği sıcaklık, polimerin kimyasal doğası ve uygulanan ısı akısına bağlıdır. Kompozitlerde kullanılan çoğu polimer ve organik elyaf için bu sıcaklık 300 ila 500 ° C aralığıdır. Kompozit bileşeni polimer ve elyafların termal bozunması sonucu açığa çıkan yanıcı uçucu organik maddeler (VOC) kompozitten ısı kaynağına doğru akar, burada yanıcı uçucu maddeler oksijen ile reaksiyona girerek son derece reaktif $H\cdot$ ve $OH\cdot$ radikallerini üretirler. Bu radikaller, termal bozunmaya yol açan zincir reaksiyonlarında önemli bir role sahiptirler ve polimerlerin ve diğer organik yakıtların alevlenerek yanma döngüsünü sürdürürler.

Şekil 6.2. *Polimer kompozitlerin temel yanma döngüsü*

Alevde gerçekleşen proliz reaksiyonları aşağıda tanımlanan H_2-O_2 reaksiyonları ile basitçe tanımlanmaktadır.

$$H\cdot + O_2 \rightarrow OH\cdot + O\cdot \tag{6.1}$$

$$O\cdot + H_2 \rightarrow OH\cdot + H\cdot \tag{6.2}$$

Alevde termal enerjinin çoğunluğunu oluşturan ana egzotermik reaksiyon ise 6.3'te verilmiştir.

$$OH\cdot + CO \rightarrow CO_2 + H\cdot \tag{6.3}$$

Reaksiyonlarda (6.2) ve (6.3) üretilen $H\cdot$ radikallerinin reaksiyon (6.1) 'e geri dönmesi ve yanma reaksiyon dizisi kendiliğinden yayılım gösteren bir süreç veya "zincir reaksiyonu"yeterli oksijen mevcut olduğu sürece devam eder. Üretilen ısı, alevin yanma bölgesinde sıcaklığa neden olur ve bu da kompozitin ayrışma oranı hızlandırır. Kullanılan poliesterler, vinil esterler ve epoksiler gibi polimer sistemlerinin birçoğu, bir yangın yakıt yüküne büyük ölçüde katkıda bulunun büyük miktarda yanıcı gaz salabilirler. Bu malzemelerle yanma işlemi polimerden yanıcı uçucular tedarik edilinceye kadar hava varlığında devam eder. Polimer matris ve lifler tamamen

bozunduğunda. matris ve organik elyaflardan kaynaklı yanabilir organik bileşikler yanmayı sürdürmek için yetersiz kaldığı anda termal yanma döngüsü sonlanır.

Kompozit malzemelerin alevlenebilirliği, zincirli dalları kırarak veya yavaşlatarak azaltılır Yanma döngüsündeki reaksiyonlar (2.1) ve (2.2). Güç tutuşurluk özelliği kazandırılmış polimerler bu yanma döngüsünü, yanıcı gazların miktarını ve / veya türünü azaltmak için parçalanma sürecinin termal modifikasyonu, $H\cdot$ ve $OH\cdot$. radikalleri uzaklaştırarak alevi söndüren ayrışma gazlarının üretilmesi ve ısısını değiştirmek suretiyle malzemenin sıcaklığının azaltılması iletim ve / veya özgül ısı özellikleri değişmektedir.

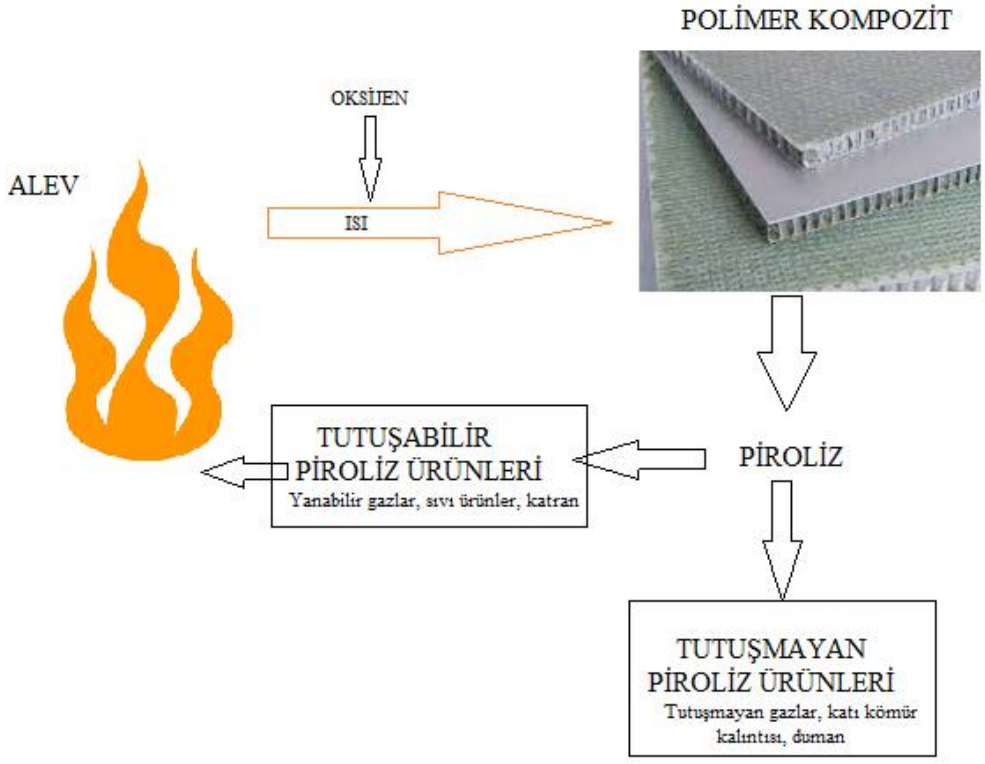
Dekompozisyon proseslerine rağmen, buhar basıncı ve polimer zincirinden bölümlerin moleküler ağırlıkları yeterli olduğu zaman alev içerisinde küçük difüzyonlar olur. Gazlardaki hidrokarbon uçuculuklarının büyük bir kısmı yüksek alevlenebilirlik özelliğine sahiptir ve bu yüzden yakıt olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin kimyasal doğalarını baz alarak, organik matrislerin yaklaşık %30 ve %100 arasında lifler uçucudur ve bu yüzden büyük kompozit bileşenlerden çok miktarda alevlenebilir gaz temin edilir. Sıvılarda ve alevlerin kesikli bölgelerinde aktif H radikallerinin oluşması ile gazların yanması meydan gelmektedir. Bu radikal bileşikler alevdeki oksijen ile hidroksil radikalleri ($OH\cdot$) üretirler.

Reaksiyon (6.1)'i içine alan (6.2) ve (6.3) reaksiyonlarında $H\cdot$ radikalleri üretilir ve yeterli oksijen mevcut olduğunda proses kendiliğinden sürmektedir. Organik polimerlerin bilinen yanma döngüleri Şekil 6.3'te gösterilmiştir. Sadece yakıt kaynağı tükendiği zaman döngü durur, kompozitlerde organik bileşenler tamamen bozunur.

Bilim insanları tarafından yaygın olarak yapılan pratiklerde, radyant ısı akıları alev sıcaklıklarından oldukça yoğun miktardadır. Alev tipi ve ısı akısı arasındaki yaklaşık ilişki örnekleri şu şekildedir:

- Küçük yanan ateş: 2-10 kW/m^2
- Atık tutuşabilir: 10-50 kW/m^2
- Oda ateşi 500-100 :kW/m^2

- Ani alevlenme sonrası ateş: >100 kW/m^2
- Gaz püskürtmeli ateş: 150-300 kW/m^2



Şekil 6.3. *Organik polimerlerin yanma döngüleri*

ABD'de son zamanlarda roketlerde yaklaşık 10 bin tonluk tüketim olmasına rağmen , uçaklarda ve helikopterlerde kullanılan kompozitlerin miktarı 1970'ten beri artmaktadır. En büyük iki roket şirketi olan Boeing ve Airbus, gelecek 10 15 yılda uçaklardaki kompozit miktarlarının artacağını umuyor. Yolcu uçaklarında kompozit kullanımı son zamanlarda %5-%10 artmasına rağmen, bu projede uçak gövdesinde karbon/epoksi plakalarının kullanımı %50 oranında artmaktadır.

Uçaklarda ve helikopterlerde kompozitlerin kullanımının artmasında en önemli konu yüksek alevlenebilirliktir. Uçak kabinlerinde kullanılan FAA gibi malzemelerde havacılık idareleri tarafından yanma güvenliği düzenlemeleri mecburidir. Birçok termoset ve termoplastik kompozitler düşük alevlenebilirlik ve duman yoğunluğu için

gerekmektedir. Modern yolcu uçaklarının döşemeliklerinde %80-%90 oranlarında yanmaya dirençli fenolik kompozitler kullanılmaktadır. Bu kompozitler; tavan panellerinde, iç cephe panellerinde, ara bölümlerde, mutfak yapılarında, büyük kabin duvarlarında, yer döşemesi yapılarında ve tavana asılı yük bagajlarında kullanılmaktadır. Uçak yapıları yük mukavemetinde sık sık karbon/epoksi kompoziti kullanılır, ısı ve aleve maruz kaldığı zaman alevlenebilir ve kolaylıkla dekompozisyon olur. Alev geciktirici epoksiler ve diğer polimerler düşük alevlenebilirlik özelliği için uçak yapılarında kompozit olarak kullanılır, bu malzemeler çok pahalıdır ve benzer mekanik özelliklere sahip klasik roket sınıfı epoksilerine sahip değildir[8].

Uçuş esnasında alev meydana geldiğinde, yaklaşık iki dakikada iniş yapılmalıdır. Eğer alev söndürülemezse, duman ve sisten kişinin sağlığının bozulmaması için pilotun yaklaşık 14 dakikada karaya ya da suya mecburi için yapması gerekmektedir.

Hava yakıtlarının tutuşma etkileri için en kötü senaryo, alev sıcaklığı 1100°C'yi aştığında ve radyant ısı akısı 150 kW/m^2'nin üstünde olduğunda alev meydana gelebilmektedir. Karbon monoksit ve hidrojen siyanürün konsantrasyonu arttığında ve diğer toksik gazlar hızlı bir şekilde lethal seviyeye ulaştığında ölümcül sonuçlar ortaya çıkabilir. Sıcaklık, duman, oksijen yokluğu, karbon monoksit, karbon dioksit ve HCI ve HF gibi tahriş edici gazlar ani alevlenmede artmaktadır. Yolcu uçaklarında döşemelerde %80-%90 oranlarında fenolik bileşikler kullanılmaktadır ve bu malzemeler duman ve sis açığa çıktığında yüksek alev direncine sahiptir. Ticari havayolu trafiklerinde beklenen büyüme gelecek on yılda kaza oranlarındaki sabitlik ile öngörülmüştür ve her hafta uçak kazalarında alev içerikli ölümlerin yüzdesi ortalama %20'dir [27].

Uçaklardaki kompozitlerin kullanımı arttığında, alev reaksiyonları ve alev direnci özelliklerinin anlaşılması arttığında yolcu güvenliği sağlanmaktadır. ABD'de Federal Havacılık İdaresi, uçaklar için kullanılan kompozitlerde 'Yangın Malzemeleri' geliştirmişlerdir ve bu malzemelerin çarpışmadan sonra 10 15 dakikadan daha az süre için hava kabin koşullarını muhafaza etmesi beklenmektedir.

Malzemeler, ateşten saçılan büyük ısı akılarına yeterince maruz kaldığı zaman, polimer matrisler ve organik lifler ısıl olarak ayrışır ve uçucu gazlar, katı karbon içerikli kömürler ve havada bulanan dumanlar ürün olarak elde edilir. Uçucular, hem yanabilen

(örneğin; karbon monoksit, metan, düşük moleküler organikler) hem de yanamayan (örneğin; karbon dioksit, su) buharların ve gazların çeşitliliğini içermektedir. Alev bölgelerinde kompozitlerin ayrışmasından yayılan yanabilir uçucular, ateşteki oksijen ile tepkimeye girer ve yanma ürünü olarak daima karbon dioksit, su, duman partikülleri ve az miktarda karbon monoksit, ısının serbest kalmasıyla beraber açığa çıkmaktadır. Proses kendiliğinden sürer ve kompozitlerin yeterince ısıya maruz kalmasıyla yanabilir gazların üretimi devam etmektedir[8].

Kompozit parçaların üretiminde çapraz bağlı prosesler genellikle %0,5-%1,5 seviyelerinde serbest radikallerin eklenmesi tarafından reaksiyon başlar. Bunlar organik peroksit türevleridir ve yaygın başlatıcılar metil etil keton peroksit (MEKP) ve üçüncül bütil perbenzoat (TBP)dır. Bu bileşikler stabil değildir ve bozunup serbest radikaller oluştururlar. Oda sıcaklığında başlatıcıların bozunması, öncelikle reçinelerin eklenmesi ile hızlandırıcıların küçük miktarları tarafından katalize edilir. Hızlandırıcı olarak kobalt naftenat, başlatıcıların bozunması için doğru katalizördür. Eklenen başlatıcıların miktarları, tipleri ve sıcaklıkları reçinenin oranını belirlemektedir. Birçok farklı başlatıcılar, genellikle belirli sıcaklık aralıklarında bozunma eğilimleri için seçilirler. Yüksek sıcaklığın olduğu proseslerde, pultrüzyonda olduğu gibi, sıcak basınçlı kalıplar ya da termoset enjeksiyon kalıplarında hızlandırıcıya ihtiyaç duyulmaz.

Polyester reçinelerin alev reaksiyon performanslarının geliştirilmesi için yaygın metot polyester bileşenlerin halojen katkılı versiyonlarının kullanılmasıdır. Halojenli polyesterlerin en yaygın olanı klorendik asittir.

Halojen içermeyen polyester reçineler modifiye edilmiş ve geliştirilmeye çalışılmıştır. Düşük toksisiteli polyesterlerde stirenlerin tamamı ya da bir kısımları metil metakrilat tarafından değiştirilmektedir, ve reçineler yüksek oranda alümina trihidrat (ATH) doldurulmaktadır. Bu polyester sistemlerin alev geciktirme özellikleri modifiye edilmiş akrilik reçineler ile benzerdir.

Stiren bazlı çözücü monomer sistemlerinin diğer dezavantajları alevlenebilirlik ve ısı salınımıdır ve stiren bileşenler kendi kendine duman üretme eğilimindedir. Daha da fazlası, reçineler bozunma sırasında sıvı ya da düşük viskoziteye sahip damlacıklar oluşturma eğilimindedir. Bu eğilimler, kompozitlerin kullanımında cam ya da dolgu

içerikli yüksek inorganik içerikleri hafifletirler. Fosfor esaslı katkı maddeleri gibi katkı maddelerinin kullanımı da yararlıdır.

6.1. Kompozitlerin Yanma Reaksiyon Özellikleri

Birçok kompozit malzemenin en büyük dezavantajı, ateşteki düşük performanstır. Kompozitler yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı zaman (genellikle 300-400°C'nin üstünde), organik yapı parçalanır ve ısı, duman, is ve toksik uçucular açığa çıkar. Kompozitlerde aramit ve polietilen gibi organik lifler kullanılmaktadır. Kompozitler ılıman sıcaklıklarda (<100-200°C) ısıtıldığı zaman kompozit yapılarda yük mukavemetinde bükülme ve bozulmalar meydana gelmektedir. Kompozitlerin yanması ile ısı, duman ve gazlar açığa çıkmaktadır ve yapı bütünlüğü bozulduğunda zarar ve ölüm olasılığı artmaktadır.

Kompozit malzemelerin yanma özellikleri analiz edildiğinde alevlenebilirlik, letalite(öldürücülük) ve yangın tehlikesi ölçülmektedir. Bu özellikler tutuşturma süresi, ısı salınım hızı, yanma ısısı(ısıl değer), duman ve gaz ürünlerin toksik postansiyellerini içermektedir.

Kompozitlerin yanma tehlikeleri yanma reaksiyonu ve yanma direnci özellikleri ile tanımlanmaktadır. Yanma reaksiyonları, malzemelerin alevlenebilirlik ve yanma özellikleri olarak tanımlanmaktadır. Yanma reaksiyonları aynı zamanda yanıcı maddelerin duman toksisitesi olarak tanımlanmaktadır. Önemli yanma reaksiyonu özellikleri; ısı salınım hızı, tutuşturma süresi, alev yayılma hızı ve oksijen indeksi'dir.

Yanma direnci, malzemelerdeki ya da yapılardaki alev yayılımının engellenmesi ve malzemedeki mekaniksel bütünlüğünün korunmasıdır. Diğer bir deyişle alev direnci, yapılarda bir odadan yanındaki bir odaya alev yayılmasının önlenmesi yeteneğidir. Isı yalıtımı, yanma meydana geldiği zaman malzemelerdeki ısı iletim hızındaki direnç özelliği olarak tanımlanmaktadır. Yanma boyunca direnç, malzemelerin içine nüfuz eden ve malzemenin karşı tarafına geçen alev için geçen süredir. Mekanik bütünlük, bir diğer alev direnç özelliğidir; ve malzemelerde ve yapılarda alev ortaya çıktığında ve sonradan söndürüldüğünde sertlik, sürünme direnci ve kuvvet gibi mekanik özellikler olarak tanımlanmaktadır.

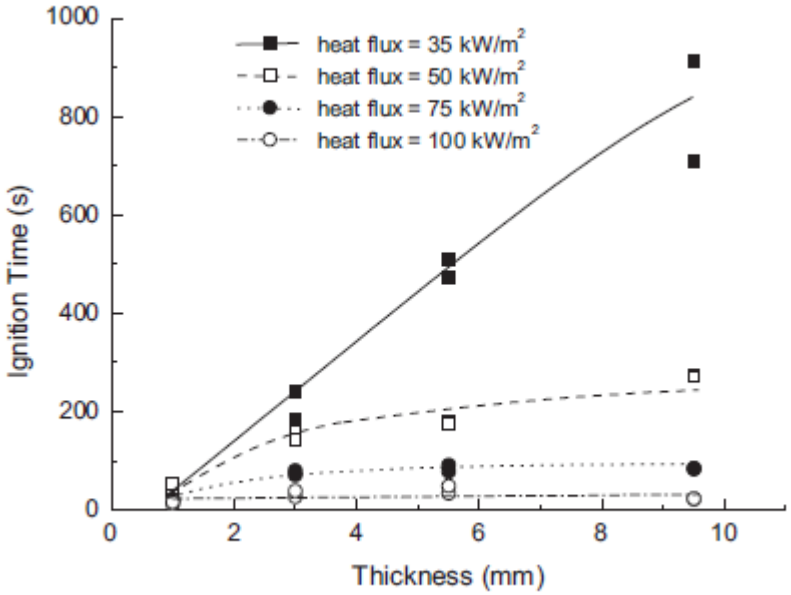
6.1.1. Oksijen indeksi

Malzemelerin alevlenmesi için gereken minimum oksijen içeriği olarak tanımlanmaktadır. LOİ değeri arttıkça, malzemenin alevlenebilirlik direnci artmaktadır.Yanma reaksiyonlarında diğer iki önemli özellik duman yoğunluğu ve gaz toksisitesidir. Yanma reaksiyonunda ani alevlenme de önemli özelliklerdendir[17].

6.1.2. Tutuşturma süresi

Yanıcı maddelerin tutuşabilirlik ve yanma öncesinde açığa çıkan ısı akısına direnme süresidir. Tutuşturma süresi, ham malzemelerin alevlenebilirlik dirençlerinin yaklaşık ölçümünde kullanılmaktadır. Isı akısı(kW/m^2) arttıkça, tutuşma süresi (Ti) artar. Yüksek termal stabilite ve yanabilir VOC'lerin az salınımı ile tutuşma direnci artmaktadır.Lif yüzdesi arttıkça, tutuşma süresi(Ti) artar. Dolayısıyla alev dayanımı artmaktadır.

Aramit ve spectra gibi organil lifler ile katkılandırılan kompozitler organik lifin termal olarak dekompoze olması nedeniyle tutuşma süresi(Ti) artmaktadır. Yanabilir lifler ile katkılandırılan laminerler(plakalar) daha düşük tutuşma süresinde (Ti) tutuşmaktadır. Düşük ısı akılarında kalınlık arttıkça, tutuşma süresi(Ti) artmaktadır. Yüksek ısı akılarında bu etki azalmakta ve neredeyse hiç etki görülmemektedir[48].



Şekil 6.4. *Cam/fenolik plakaların tutuşma süresinde kalınlığın etkisi*

Lyon ve arkadaşları, polimer yüzeyinde yeterli termal enerji olduğu zaman tutuşma anında sıvıların gaz yakıta dönüştüğünü rapor etmiştir[2]. Gazlaştırmanın ısısı sıvı polimerlerin (h_g) birim kütlesi başına hesaplanabilir:

$$h_g = c\,(T_s - T_0) + (1-\mu)\,h_v \tag{6.4}$$

Burada:

T_0 = yanma ürünlerinin ortam sıcaklığı,

h_v = buharlaşma ısısı,

μ = yanmaz malzemenin polimer içerisindeki kütle oranıdır.

$c = C_{0\,(}T/T_0)$

Burada:

C_0 = atmosferik şartlarda ısı kapasitesidir.

$$T_{ign} \approx \left[\frac{T_o h_g}{c_o}\right]^{1/2} \tag{6.5}$$

Polimerin h_g ve C_0 değerleri bilindiğinde tutuşma süreleri hesaplanabilir.

Termal iletim sıcaklığı (Δ) şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$\Delta = \sqrt{\alpha t_i} = \sqrt{\frac{k t_i}{\rho c}} \tag{6.6}$$

Burada:

Δ = termal iletim sıcaklığı,

α = termal difüzivite,

k = termal iletkenlik,

t_i = tutuşma süresi

ρ = yoğunluk,

k = spesifik ısıdır.

Bu denklem sadece basit ışınımsal termal tutuşturma için geçerlidir ve malzemelerin yayılımları gibi düşük sıcaklıkta düşünülmez. Karakteristik ısıl iletim uzunluğu örnek kalınlığından daha büyük olduğu zaman, Lo(malzemenin kalınlığı) termal olarak ince düşünülebilir. Praktikte, birçok kompozit malzeme yaklaşık 1-2 mm'den daha az kalın olduğu zaman termal olarak daha incedir.

Homojen ince malzemeler (<1-2mm) için tutuşma sıcaklığı şu şekildedir:

$$t_i = \rho c L_o \frac{(T_i - T_o)}{q_{net}} \tag{6.7}$$

Burada:

Ti = tutuşmanın başladığı anda yüzey sıcaklığı,

q_{net} = ısı kayıpları çıkarılmış yüzeydeki ısı akısıdır.

Kalın kompozit malzemeler için tutuşma sıcaklığı:

$$t_i = \rho c k \frac{\pi}{4}\left(\frac{T_i - T_o}{q_{net}}\right)^2 \tag{6.8}$$

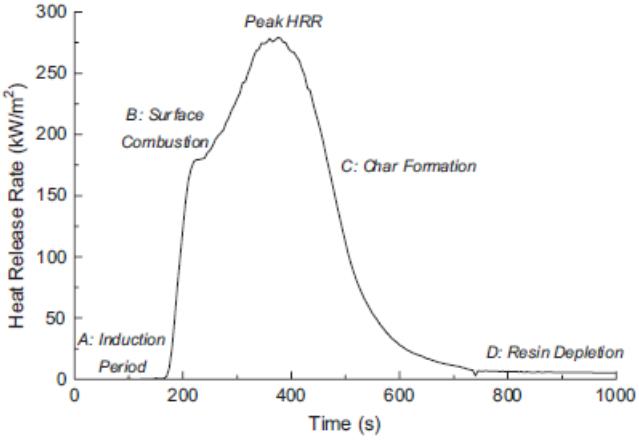
Bu denklem; odun, tuğla, poliüretan, PVC, polipropilen için geçerli olup polimer kompozit için geçerli değildir. ρ,c,k sabitler olmak üzere sıcaklık (T) arttığı zaman tutuşma sıcalığı (Ti) yaklaşık olarak hesaplanabilir.

$$t_i \sim \rho c \sqrt{kL_o} \left(\frac{T_i - T_o}{q_{in} - q_{out}} \right)^{3/2} \quad (6.9)$$

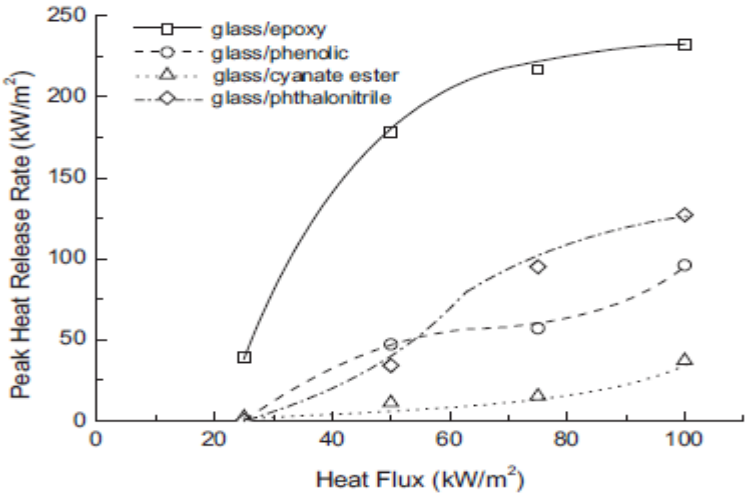
6.1.3. Isı salınım hızı

Yanma reaksiyonlarının en önemli özelliklerindendir; çünkü yanıcı maddelerin yanma tehlikeleri için en iyi göstergedir. Aslında, yanma reaksiyonları tutuşabilirlik, alev yayılma ve duman toksisitesi özelliklerini de içermektedir. Isı salınım hızı, malzeme birim alanı başına açığa çıkan termal enerji miktarının kantitatif ölçümüdür. Isı salınım hızının birini kW/m^2'dir. Isı salınım hızı, ortalama ısı salınım hızı ve en yüksek ısı salınım hızı olmak üzere iki parametre ile tanımlanmaktadır. HRR yangının büyümesi ve yayılmasıyla ilgili en önemli yangın reaksiyon özelliğidir.

Alevin yüzey hızı, duman oluşumu, CO emisyonu HRR ile ilgilidir ya da HRR'ye bağlıdır. Malzemenin maksimum alevlenebilirliğini gösterir. Pik HRR, oldukça kısa bir periyottur. Genellikle Ti(tutuşma sıcaklığından)'den hemen sonra gözlemlenir. Total HRR, sürekli bir yangın sırasında oluşacak ısının daha güvenilir durumudur. Konik kalorimetre, OSU HRR küçük malzemelerin testini sağlamaktadır. Orta ölçekli ve büyük ölçekli testinin de yapılması gerekir. Reçine zengin kompozitin yüzeyinden buharlaşan VOC'ler aniden alev alırsa hızlı bir ısı salınımına sebep olur. Pik HRR'ye kadar devam eder. Pik HRR görüldükten sonra malzemenin sıcak yüzeyinde kor tabakanın oluşumu ve büyümesi ile HRR düşmeye başlar. Termal izolasyon etkisi ve alev ile malzemeden oluşan yanıcı gazların temasını engellemek HRR'yi düşürmektedir. Malzemenin dekompozisyonu için dış ısı kaynağının ısıya maruziyet süresi yetersizdir. Termal dayanımı yüksek reçineler, ısı akısı artışından daha az etkilenmektedir[48].



Şekil 6.5. *50 kW/m^2 ısı akısında cam/vinil eter kompozitler için ısı salınım hızı profili*

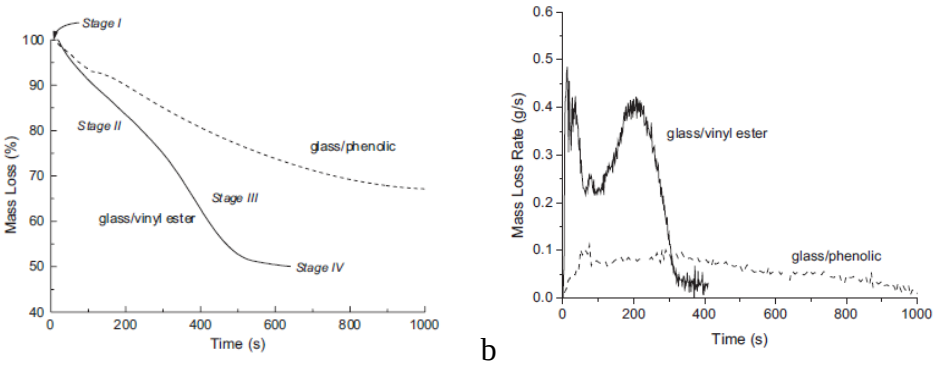


Şekil 6.6. *Çeşitli cam/termoset polimer laminerler için pik HRR'de ısı akısının etkisi*

Karbon/epeksi laminerler pik HRR ve total HRR açısından termal dayanımı düşük ve yangın riski yüksektir. Lif oranı arttıkça kompozitte pik HRR düşmektedir. L_0 değeri arttıkça, toplam HRR/hacim (J/m^3) düşmektedir. Kompozit malzemelerin birim hacmi başına toplam ısı salınımları HRR olarak ifade edilmiştir.

6.1.4. Kütle kaybı

Kütle kayıp eğrileri malzemenin termal kararlılığı ile ilgili fikir vermektedir. Termal dayanımı yüksek reçinelerin kütle kaybı daha düşüktür.



a b

Şekil 6.7. *Cam/vinil ester ve cam/fenolik laminerler için kütle kaybı (a) ve kütle kayıp hızı(b) eğrileri*

6.1.5. Duman

Polimer kompozitlerde güvenlikle ilgili endişelerden biri de alevlerdeki dumandır. Duman, kompozitlerde lif ve ultra ince karbon partiküllerinin yanması ile meydana gelmektedir.

7. YANMA VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN TOKSİSİTESİ VE TOKSİSİTE DEĞERLENDİRME YÖNTEMLERİ

1970'li yılların başlarında İngiltere, ABD ve Kanada'da yangınlarda meydana gelen ölümler, yaralanmalar ve maddi kayıplar nedeniyle bu konu çok ciddi bir boyut kazanmıştır. Yangınlar nedeniyle meydana gelen hayat kayıplarının temel sebebinin yanma sırasında alev daha insanlara ulaşmadan toksik gaz ya da dumanın solunması olduğu belirtilmiştir. Bu sebeple benimsenen yapı, mobilya ve ulaşım araçlarında yangının verdiği zararı azalmak ya da önlemek amacıyla kullanılan güç tutuşur malzemelerin kullanımı yaklaşımı, bu güç tutuşur malzemelerin kullanım ve üretim hızları standartlarla tanımlı güç tutuşurluk kriterlerini sağlamaları nedeniyle büyük oranda arttırmıştır. Ancak bu yaklaşım toksik gaz ve duman oluşumu problemini göz ardı etmesi nedeniyle yangınlarda meydana gelen hayati kayıpların ya da yaralanmaların sayısını azaltamamıştır. Bunun temel sebebi kullanılan güç tutuşur malzemenin ısıya maruz kalması sırasında pirolize olması ve işlem görmemiş yanabilir malzemelerin alevlenmesi sonucunda ortaya çıkan gazlardan daha toksik yanma ürünlerinin oluşmasıdır. Örneğin, işlem görmemiş yün kumaşın alev koşullarında yanma ürünleri, CO_2, CO, NO_x ve su iken, pirolizi sırasında hidrojen siyanür ve organosiyanitler oluşmaktadır. Özellikle uçak kazlarında meydana gelen ölümlerin çoğu karbon monoksit ve hidrojen siyanür birleşimi zehirlenmeden kaynaklandığı bilinmektedir [49].

Bu yıllara kadar çoğunlukla gıda katkıları, kozmetikler ve pestisitler, ilaçların toksisite değerlendirilmesinde kullanılan standart toksisite yaklaşımlarına kıyasla piroliz ve yanma ürünlerinin toksisite değerlendirmesini tanımlayan yangın toksisitesi konusunda herhangi bir yaklaşım geliştirilmemiştir. Sentetik polimer malzeme endüstrisinin hızlı büyümesi ve yangın dayanımı ile ilgili kalite ve türlerinin çeşitliği nedeniyle yanma ve piroliz ürünlerin toksisite değerlendirmesi çalışmaları başlamıştır. Yanma ve piroliz ürünlerin toksisitesinde kullanılacak özellikli malzeme seçiminde mühendislerin yardımıyla geliştirilmesi gereken standart yaklaşımların oluşturulması gereksinimi ortaya çıkmıştır[49].

7.1. Yangın Toksisitesi: Yanma ve Piroliz Ürünlerinin Toksisite Değerlendirmesi için Metotlar

ABD'de Ulusal Havacılık ve Uzay Yönetimi (National Aeronautics and Space Administration –NASA) ve Tüketim Ürünleri Güvenlik Komisyonun (Consumer Product Safety Commission –CPSC) isteği üzerine Yangın Toksisite Komitesi (Commite of Fire Toxicology) polimerik malzemelerin yangınlardaki toksisitesinin belirlenmesinde standart metotlar oluşturulması için el kitapçıkları oluşturmak ve yangın toksisitesi konusunda var olan bilgileri değerlendirme görevini üstlenmiştir. Ulusal Araştırma Konseyi Yaşam Bilimleri Toksitite Değerlendirme Komitesi (National Research Council, Commite on Toxicology Assembly of Life Sciences) 1977 yılında her iki kurum için de büyük önem arz eden ev mobilyalarında kullanılan polimerlerden, uçaklarda kullanılan termal dayanımlı polimerlere kadar devasa çeşitlilikte kullanım alanı bulan polimerlerin yanma ve piroliz ürünlerinin toksisite değerlendirmeleri için bir rapor yayınlamıştır[50].

Bu raporda o güne kadar literatürdeki çalışmalar incelendiğinde polimerik malzemelerin yanma piroliz ürünlerinin toksisitelerinin değerlendirilmesi için kabul edilebilir tarama testlerinin olmadığını belirtmişlerdir. Bu nedenle piroliz ve alev koşullarında oluşan oldukça toksik yanma ürünlerinin identifikasyonu için güvenilir tarama metotları oluşturulmasının acil bir gereklilik olduğu belirtilmiştir. Güvenilir bir tarama metodunun malzemenin çeşitliliğine bağlı olan toksik yanma ürünlerinin belirlenmesinin yanında gerçek bir yangın durumunu etki eden materyallerin ve diğer faktörlerinde içeren yangın senaryolarında değerlendirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu rapor güç tutuşur polimerik malzemelerin yanma ve piroliz ürünlerinin gerçek yangın senaryolarında oluşturabileceği toksik gaz ve dumanların identifikasyonun yanı sıra neden oldukları akut toksisite mekanizmalarının da belirlenmesi için bilimsel verilerin elde edilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur. Yanma koşulları, maruziyet koşulları ve son noktada kullanılacak standart tarama testlerinin oluşturulmasında devlet ve endüstrinin birlikte çalışmasının gerekliliğini vurgulamıştır[50].

Bu raporda yanma ve piroliz ürünlerinin toksisite değerlendirmesi için gerçekleştirilen hayvan deneylerinin özellikleri aşağıda listelenmiştir.

- Bu ürünlerin toksisitesi değerlendirilirken tüm yakma koşullarının göz önünde bulundurularak piroliz şartlarından alevli yanmaya kadar değişen tüm koşullarda monitorlanması gerekmektedir.
- Derlenen çoğu toksisite testinin içten yanma (smoldering) koşullarında gerçekleştirildiği belirlenmiştir.
- Çok az deneyin piroliz koşularında gerçekleştirildiği, bazılarının sabit sıcaklıkta bazıların ise zamanla artan sıcaklık koşularında gerçekleştirildiği belirlenmiştir.
- Bazı metotların yakma koşullarında gerçekleştirildiği belirlenmiştir.
- Maruziyetin koşullarının hemen hemen aynı tutulduğu belirlenmiştir.
- Bazı metotlarda yakma/piroliz/smoldering koşullarının ve maruziyetin aynı kabinde gerçekleştirildiği, bazılarında ise maruziyet kabinine gazın transferi ile gerçekleştirildiği belirlenmiştir.
- Kullanılan yakma/piroliz/smoldering kabinlerinin gerçek yakma koşullarını yansıtmak açısından yetersizliklerinin olduğu belirlenmiştir.
- Sıçan ve farelerde gerçekleştirilen toksisite testlerinde, karboksihemoglobin tayini, yüzme testi, aktivite testi, kan Ph'ı, kan gazları, ölümcül derişim (LC_{50}), doku çalışmaları, etkin doz (ED_{50}), mortalite ve solunum testlerinin yapıldığı belirlenmiştir.
- Çalışmalarda maruziyet süresi birkaç dakikadan iki saate kadar değişmekle birlikte çoğunlukla 15-30 dakika olarak değerlendirilmiştir. Tercihen gerçekleştirilecek yeni çalışmalarda maruziyet süresinin 30 dakika alınması önerilmiştir.
- Tüm bu sistem parametreleri dikkate alındığında standardize edilmiş metotlarla yakma/piroliz ürünlerinin toksisite testlerinin gerçekleştirilmesi gerektiği ve farklı laboratuvarlarda yapılan aynı testlerin birbirleriyle karşılaştırılabilmesi için tekil bir test prosedürünün oluşturulması gerektiği belirtilmiştir.
- Küçük kemirgen türlerinin kullanıldığı hayvan testlerinin istatistiksel olarak valide edilmiş sonuçlarının her bir yakma koşulu için belirlenmesi gerektiği vurgulanmıştır.
- Test süresi boyunca sistemdeki CO_2/ CO, nem, O_2, HCI ve HCN seviyelerinin kontrol edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

- Sistemde en az %16 O_2 bulunması ve bununda yakılan madde miktarı ile kontrol edilmesi gerektiği vurgulanmıştır.
- Yanma süresince duman yoğunluğunun (optic density) izlenmesi gerektiği ve sıcaklığın 35 °C'yi geçmemesi gerektiği belirtilmiştir.
- Ayrıca yakma ve piroliz işlemlerinin tekrarlanabilirliği açısından uçucu organik bileşiklerin (VOC) izlenmesi gerektiği belirtilmiştir[50].

Benzer şekilde Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) yangın güvenliği ve yangın testleri konusunda 42 ülkeden 19 katılımcının oluşturduğu Teknik Komite 92 adını taşıyan bir çalışma grubu oluşturmuştur. Bu çalışma grubu 1975 yılında Çalışma Gurubu 12 olarak yeniden tanımlanan bu çalışma grubu Dr. Alex Robertson tarafından Ulusal Bureau Standartları (National Bureau of Standards –NBS) organizasyonuna dönüşmüştür. Bu organizasyon 1981 yılında 4 alt komiteye ayrılarak yakma proseslerinin modellenmesi(Grup 1), toksik yanma ürünlerinin analitik analizleri (Grup 2), biyolojik testler (Grup 3), yakma toksisitesi değerlendirmede kullanılacak regülasyonlar ve dokümantasyon (Grup 4) konu başlıklarında özelleşerek çalışmalar yapmışlardır. 1985 yılında yangın ürünlerinin toksik etkilerinin ön görülmesi konusunda çalışacak ve biyoanalitik yaklaşımlar geliştirecek beşinci çalışma grubu eklenmiştir. Bu çalışma grubunun yaptığı çalışmalar sonrasınada ABD ile paralel yürütülen çalışmalar sonucunda 1989 yılından başlayarak 1994 yılına kadar aralıklarla altı kısımdan rapor yayınlamışlardır. Bu dokümanlarda aşağıda listelenen durumlar rapor edilmiştir[51].

- Kısım 1: Yakma toksisitesinin daha ayrıntılı belirlenmesi amacıyla yangın prosesleri altı faklı kısımda sınıflandırılmıştır. Bu sınıflar: i: smoldering fire, i: non-flaming oxidative fire, iii: non-flaming pyrolytic fire, iv: flamming fire, v: fully-developed flaming with low ventilation fire, vi: fully-developed flaming with well ventilation fire.
- Kısım 2: Yangın ürünlerinin toksik etlilerinin belirlenmesinde kullanılan biyolojik testler için kaynak el kitabıdır. Bu rapor hayvan testlerinin azaltılarak analitik metotların kullanımını önerilmiştir.
- Kısım 3: CO, CO_2, O_2, HCN, HCI, HBr, HF, NO_x ve akrolein gibi genellikle yangın sırasında oluşabilecek gaz ve buhar formundaki yangın ürünlerinin

analizinde analitik metotlar özetlenmiştir. Her bir gaz için referans teknik sağlanarak örnekleme teknikleri karşılaştırılmıştır.

- Kısım 4: Yakma testlerinin gerçekleştirildiği küçük ölçekli yakma kabinleri yer almaktadır. Bu testler, NBS duman yoğunluğu kabini, tüp fırın testi, radyan fırın testi ve konik kalorimetre olarak belirtilmiştir.
- Kısım 5: Yangın ürünlerinin toksik etkilerinin ön görülmesi amacıyla geliştirilen biyoanalitik yaklaşımlar karşılaştırılarak yanma ürünlerinin birbiriyle etkileşimi sonucu var olan tekil toksik etkilerinden ziyada orantılı efektif doz (fractional effective dose-FED) tanımının kullanılması gerekliliği rapor edilmiştir. Bu rapor yapı ve demir yolu yangın dayanım ve toksisite testlerinin regülasyonu için kaynak oluşturmuştur.
- Kısım 6: Yangın ürünlerinin ölümcül toksik potansiyelinin belirlenmesi amacıyla kullanılan uluslararası standart test metotlarını içeren sonuç raporudur.

Yangın durumundaki toksik etkiler ısı salınımı, duman ve toksik gaz oluşumu ve oksijen azalımı olarak nitelendirilmiştir. NBS duman yoğunluğu kabinin alevli ve koşullarda alevsiz karşılaştırılabilir güzel veri sağlaması nedeniyle oldukça kullanışlı olduğu ve yangın modelleri incelendiğinde yanan ürünün üst yüzeyinden aşağıya doğru yaklaşık 2.5 watt/ cm^2 ısı salındığı belirtilmiştir. Ayrıca test süresinin hayvan deneylerinden elde edilen verilerin insan üzerine ekstrapole edilmesi sonucunda güvemli kaçış süresinin 4 dk olması nedeniyle makul ve uygulanabilir olduğu belirtilmiştir.

Toksik etkilerinin özellikle uçak içi malzeme seçimi ile azaltılabileceği bu amaçla küçük ölçekli testlerin kullanılabileceği belirtilmiştir. Boeing ve Airbus firmalarının toksisite testlerini bu analitik test cihazında gerçekleştirerek yasal gereklilik haline getirdikleri belirtilmiştir. Duman oluşumu ve toksik gaz oluşumun yanı sıra OSU ısı salınım test cihazının kullanılması ile olası ısı salınımın toksik etkilerinin eş anlı gaz analizleri ile iyileştirebileceği FAA raporları ile uyum içinde olarak rapor edilmiştir. 3.5 watt/ cm^2 radyon ısı kaynağına maruziyet durumunda ısı salınım testinin gerçekleştirilmesinin makul ve mantıklı olduğu sonucuna varılmıştır[51].

7.2. Polimerik Malzemelerin Yangın Koşullarında Başlıca Çevresel Etkileri

Kullanımı günden güne artan polimerik malzemelerin yangın koşullarında başlıca çevresel etkileri;

1) Duman partiküllerinin toksik etkisi
2) Toksik yakma ürünlerinin etkisi
3) Yangın ile ilgili genel tehlikesi
4) Isı,
5) Düşen atmosferik O_2 derişimi,
6) CO ve
7) Diğer toksik yanma gazlarının oluşumudur.

Bu nedenlerle, polimerik malzemelerin yanma ve piroliz koşullarında açığa çıkan duman ve toksik gazlar için standart test metotları oluşturulmalıdır. Polimerik malzemenin bir kullanımda gösterdiği tehlikeyi başka bir alanda da gösterip göstermediği belirlenmelidir. Polimerin kimyasal yapısı duman ve toksik ürün oluşumunu doğrudan etkilediğinden bu malzemeler için kimyasal yapı aydınlatmanın yanında biyo deneyler ile toksik oluşumlara ait deneylerin yapılması önerilmektedir. CO dışındaki ikincil toksik gazlar için bio toksite deneyleri yapılmalıdır. İnsanların bu toksik gazlara maruz kalması termal, direk yanma, hipoterma ya da şok, hypoxia durumu, CO ve HCN zehirlenmeleri ve panik, duygusal bozukluklar gibi psikolojik etkilere neden olmaktadır.

Bu nedenlerle polimerik malzemelerin yangın koşullarında başlıca çevresel etkilerini azaltmak için;

1) Yangın güvenliğini sağlamak amacıyla performans tabanlı tasarım yaklaşımları kullanılarak süreçsel iyileştirmeler yapmak,
2) Yangın toksisitesi için anlamlı değerlendirmeler yapmak üzere araçlar geliştirmek,
3) Yangın toksisitesi, yakıt kimyası, yakma prosesi koşulları gibi disiplinler arası çalışmaların yapılması ve
4) Yangın toksisitesi ile ilgili yangın güvenlik mühendisliğinde ısı salınımında ifade edilmeyen problemlerin aşamalı olarak tanımlanması gerekmektedir.

Güç tutuşur sistemlerin bu polimerik malzemelere katkılandırılması yangın boyunca toksik ve tahriş edici yakma ürünlerinin verimini ve oranını artırmaktadır. Güç tutuşur sistemlerin faydaları ve riskleri yangın toksisite değerlendirilmesi ile dengelenmelidir. Güç tutuşur malzemelerin ölüm, yaralanma ve aktivite azalması gibi etkilere neden olan toksik ve tahriş edici yanma ürünlerinin tehlike potansiyelinin

belirlenmesi gerekir. Büyük ölçekli yangınlar sonucunda atmosfere salınan hava kirleticilerinin toprak ve su kaynakları üzerindeki ekolojik tehlikelerinin belirlenmesi gerekir [12].

Yangın tehlike değerlendirilmesinde;

- Ana yanma ürünlerinin zaman derişim profilinin belirlenmesi (bu yangın büyüme eğrisi ve toksik ürünlerin verimine bağlıdır)
- Ölüm, akvite azalması ya da eylemsizlik ile ilgili doz ile belirlenen yanma ürünlerinin toksik potansiyelinin belirlenmesi gerekir [18]

7.2.1. Son noktalar (end points)

Yangın toksisitesi çalışmalarının en önemli aşaması son nokta diye tanımlanan hayvan deneylerinden elde edilen toksisite verilerinin insanda meydana gelebilecek toksisite çıkarımı için interpolasyonudur. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalar, inkapasite, mortalite, iritasyon, morbidite ve pathopsikoloji çalışmalarıdır. Tüm bu çalışmaların risk grubu altında bulunan yaşlı, çocuk ya da hastalar için de gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

7.2.2. İnkapasite

Çoğu çalışmada yakma ve piroliz ürünlerinin insanda yaratacağı toksik etkinin belirlenmesi amacıyla kişinin sağlığının görevlerini yerine getirmesini engelleyecek şekilde bozulması olarak tanımlanan inkapasite (incapacitation) son nokta olarak tanımlanmıştır. Bu amaçla hayvan deneklerde toksik gaza maruziyet sonrası yüzme deneyleri, döner tünelde hareket performansı ve kaçma cevabı gibi testler uygulanmaktadır. Bu testler kişinin yangından kaçma yeteneği ile ilişkilendirildiğinden son nokta tanımı açısından çok önemlidir. Yanma gazına maruziyet durumunda hareketsiz kalma öncesinde kişinin yangından kaçma süresinin belirlenmesi amacıyla hayvan deneklerden elde edilen kullanışlı fonksiyon süresi değerleri insana interpole edilmektedir.

7.2.3. Mortalite

Yapılan çalışmalarda yirmi dört saatten iki haftaya kadar süren maruziyet süresi sonucunda hayvan deneklerden elde edilen ölümcül doz (LD_{50}) değerlerinden insanda

organ fonksiyonlarında ölümcül değişiklik ya da organ yapısına zarar durumunun değerlendirilmesi için türetilmesidir.

7.2.4. İritasyon

İritasyon bu amaçla insan ya da hayvan deneylerinden alınan deri, solunum yolu ya da akciğer dokusu örneklerinin mikroskobik görüntülerindeki farklılık ya da soluk alma frekansına bağlı olarak ölçülen değerler ile belirlenmektedir.

7.2.5. Morbidite

Çalışmalar incelendiğinde bir –on dört gün süreli maruziyet sonrasında hedef organdaki zarar mekanizmasının ortaya konması açısından tanımlanmış bir belirtecin fiziksel seviyesinin ya da hayvan davranışına etkisinin belirlenmesiyle bulunur. Örneğin, karboksihemoglobin (Co-Hb) karbon monoksit (CO) maruziyetinin kandaki belirtecidir.

7.2.6. Pathopsikoloji

İnsan vücudunda toksik maruziyet sonucunda görme, duyma, soluma, dolaşım, merkezi sinir sistemi veya karaciğer, böbrek gibi hayati organlarında meydana gelebilecek fonksiyonel bozukluğun değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalardır.Doz-cevap ilişkisi solunum yoluyla toksik maruziyet kimyasalın fiziksel fazına bağlıdır. Çoğunlukla solunum ile gaz fazında ve partikül maddelere maruz kalınır.

Test metodundaki küçük değişiklikler toksik yapıda büyük değişikliklere sebep olabilir, (ısı akısı, alevli test, alevsiz test, ısıtma süreci) yakıtın fiziksel yapısı yanan malzemenin ağırlığı ve kimliği gibi değişikler bu malzemelerin çevresel etkilerini etkilemektedir. Bu etmenlerin başında ısı, oksijen ve yakıt bileşimi doğrudan gazın oluşumunu etkilemektedir.

7.3. Toksik Yanma ve Piroliz Ürünleri

Yanma ve piroliz ürünleri başlıca ısı, duman, karbondioksit, karbon monoksit, kükürt dioksit, azot dioksit, hidroklorik asit ve hidrojen siyanürdür. Bu gazlara maruziyet durumunda gösterdikleri toksik etki maruziyet süresi, maruz kalınan derişim ve maruz kalanın fizyolojik özelliklerine göre değişir. Toksik yanma ve piroliz gazları ve etkileri Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1. *Toksik yanma ve piroliz gazları ve etkileri [52]*

Toksik Gaz	Etki mekanizması	Özelikleri
CO	Co-Hb (kanda %60 seviyesi üzerinde ölümcül)	
NO_2	Methemoglobina	Suda az çözünür, renksiz, keskin koku
HCI	Alkali üst solunum yolu nötralizasyonu/ deride tahriş	Suda hızla çözünür, renksiz, açık sarı renkli, keskin koku
CI_2	Solunum sistemini etkiler	Suda hızla çözünür, yeşilimsi sarı renkli gazdır.
$COCI_2$	Akciğer alveollerinde oluşan ikincil toksik gazlarındandır.	
HF	Mukoz membrana zarar verir.	Korozif, suda hızla çözünür, renksiz, keskin koku
COF_2	Akciğer alveollerinde oluşan ikincil toksik gazlarındandır.	Suda az çözünür, renksiz, oda koşularında kötü kokulu
H_2S	Üst solunum yolu, deri ve gözlerde tahriş	Suda kısmen çözünür, renksiz, çürük yumurta kokusu
HCN	Hücresel enzimlerle birleştirerek	
Amonyak	İritan , antijen	
Formaldehit	İritan , antijen, üst solunum yolu, deri ve gözlerde tahriş	
Toluen	İritan , antijen, üst solunum yolu, deri ve gözlerde tahriş	
Vinilklorid	Üst solunum yolu, deri ve gözlerde tahriş	
Trikloroetilen	Üst solunum yolu, deri ve gözlerde tahriş	
Trikloroetan	Üst solunum yolu, deri ve gözlerde tahriş	
Organofosfatlar	Üst solunum yolu, deri ve gözlerde tahriş	
Metal dumanları	Üst solunum yolu, deri ve gözlerde tahriş	

Duman, yanma ya da piroliz sonucunda dekompoze olan malzemenin açığa çıkardığı hava kaynaklı üründür. Dumanın yarattığı tehlikeler bulanıklık, gözler, deri ve üst solunum yollarında tahriş, direk toksisite, indirekt toksisite, ısı ve sinerjik tehlikelerdir. Duman yoğunluğuna etki eden parametreler yakma koşulu (piroliz/yakma/smoldering), havalandırma ve yanan numunenin karakteristiğidir

Yanma toksisitesinin Laboratuvar Ölçekli Değerlendime Yöntemleri

Hull ve Paul [53]; yayınlamış oldukları derleme çalışmasında yanma toksisitesinin belirlenmesi amacıyla laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen mevcut test protokollerini incelemişlerdir. Bu çalışmalarında, yangın ürünlerinin toksisite teslerinin sonuçlarının yangınla bağıntısı, değerlendirme yolu ve yangın tehlikesi azaltmak amacıyla uygulanmalarını incelemişlerdir. Çalışmalarında var olan ve önerilen duman ve toksisite testlerini, yangınla ilgisini, yorumlama yollarını ve test sonuçlarının yangın tehlikesini azaltmada uygulanabilirliğini değerlendirmişlerdir. Ana toksisite test metodlarını uygulamalarını özetleyerek ve gerçek hayat riski değerlendirmede var olan çok sayıdaki yanma toksisite testlerinin sonuçlarının tutarsız olduğunu belirtmişlerdir. Bu tutarsızlığın nedenlerini;

- Farklı yangın senaryolarında gerçekleştirilmeleri,
- Malzemenin tutuşabilirliğinin fonksiyonu ya da malzemenin tutuşa bilirliğinden bağımsız olarak yanma ürünlerin belirlenmesine
- Farklı türlerde gaz ürünlerin derişimine bağlı olarak toksisitenin belirlenmesi ya da
- Yanma ürünlerinin bağıl katkısına bakılmaksızın toksik potansiyelin genel olarak tanımlanması için hayvan deneylerinin kullanılması olarak sıralamışlardır[53].

ISO gibi uluslararası standartlarını benimseyen yanma toksisitesinin değerlendirilmesi için uyarlanmış uluslararası test metodlarının itici gücü, yangın tehlikesinin belirlenmesinde toksisite potansiyeli verilerinin anlamlı ve uygun kullanımı için bir çerçeve sağlamaktadır. Yangın riski değerlendirme ve mühendislik çözümlerine yönelik kurallar uyarınca yangın güvenliğini sağlamada kullanılan geleneksel metodlar daha büyük ve karmaşık yapılarda tercih edilmemektedir. Güvenilir ısı salınımı, yangın ürünleri toksisitesi ve duman üretimi verilerinin tümü yangın riskini değrlendirmesnin önemli unsurlarındandır[53].

Duman ve tahriş edici gazların hareket kabiliyetini sınırlayıcı bitkinleştirme etkisi (incapacitation), yangından kaçışı engelleyerek, nihayetinde yangında toksisk gazın solunması ile gerçekleşen ölüm vaklarının sayısı artmaktadır. Yangın büyümesi dört aşamada sınıflandırılmaktadır. Bu aşamlar, içten yanma (smoldering), erken alevlenme (early flaming), iyi havalandırılmış alevlenme ve tamamen gelişmiş etkisi bozulmuş alevlenme (fully developed vitiated flaming) olarak sınıflandırılmıştır. Son çalışmalar,

yangın ürünlerinin kompozisyonunun havalandırma ve yakma kabininin geometrisi ile hem yerel hem de yangın bölgesindeki çevreden etkilendiğini göstemektedir[53].

Yapılagelen standartları ve performansa dayalı yangın risk değerlendirme kuralları kademeli olarak duman ve toksik ürünlerin kabin içindeki dağılımının tahmin edilmesi gerekliliği ile değiştirilmektedir. Bu nedenle yangın risk analizlerinin uygulanabilirliği ve güvenilirliğini sağlayacak şekilde yangın ürünlerinin toksisitesinin belirlenmesi gerekmektedir. Yangın duman ve toksisite testleri numunenin termal decompozisyonundan, yanma ürününün örneklenmesi ve değerlendirilme sistemlerine kadar bir kaç aşamayı içermektedir.[53].

7.3.1. Yangın gaz ürünleri, gerçek yangınlar ve yangın aşamaları ISO sınıflandırması

Yangın sırasında açığa çıkan gaz bileşikler yanan malzemenin türüne bağlı olduğu gibi yangının çerçekleştiği çevre koşullarına da bağlıdır. Yangın sırasında açığa çıkan gazların miktarı yangının özelliklerine ve büyüme oranına bağlıdır. Bu nedenle yangın sırasında açığa çıkan gazların toksisise ve risk değerlendirmesi yangını büyüklüğü ve yangının gerçekleştirği çevrenin özelliklerine bağlı olarak değerlendirilmelidir.

Yangın sırasında açığa çıkan karmaşık gaz ürünleri organik maddenin pirolizi, oksidatif pirolizi ve alevli yanmasından kaynaklanır. Sıcaklık ve oksijen derişimi her yangında farklı değerlerde olması nedeniyle yangının her aşamasında da açığa çıkan gaz bileşikle ve derişimi önemli ölçüde farklılık gösterir. Örneğin poliuratan köpüğün 400 derecede yanması sonucunda azotlu bileşikler, izosyanatlar ve organo nitriller oluşurken, 800 derecelerde yanması sonucunda hidrojen siyanür (HCN) ana termal bozunma ürünü olmakla birlikte daha yüksek havalandırma oranlarında azot oksitler ana ürün olmaktadır.

Sadece karbon, hidrojen ve oksijen içeren polimerler tamamen yandığında karbon dioksit ve su oluştururken, tamamlanmamış yangınlarda karbon monoksit, hidrokarbonlar ve organo aldehitler gibi oksidatif piroliz ürünleri ve parçacık madde açığa çıkmaktadır. Flor, klor ve brom varlığında hidrojen halojenürler ve halojenli organik bileşikler oluşurken kükürt içeren polimerlerin yanması sonucu sülfür dioksit ve organo-sülfür bileşikleri oluşmaktadır. Bu nedenle yangının çerçekleştiği çevrenin son durumunun belirlenmesi yangın ürünlerinin analizinde kullanılacak metodun seçimi için öenmlidir.

Yangının gerçekleştiği çevrenin özellikleri dikkate alınmadan seçilen analiz yönteminden elde edilen sonuçlar yanlış, yanıltıcı ve gereksiz güvenlik önlemlerinin alınması ya da güvenlik zafiyetinin oluşmasına neden olabilir. Bu nedenle ISO yangınları, açığa çıkabilecek ısı akısı, sıcaklık, oksijen derişimi, hava /yakıt oranı, CO/CO2(v/v) oranı ve yanma verimine gibi çevre özelliklerine göre bir sınıflandırma yapmıştır. Bazı gerçek yanfınlar sınıflandırmada yer alan aşamalardan biri ile temsil edilebilirken bazıları ise bu aşamalarının bir kaçını içerebilmektedir. ISO sınıflandırmasında yer alan yangın aşamaları Tablo 7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.2. *ISO 19706 temel alınarak yapılmış ISO yangın aşamaları sınıflandırması*

Yangın aşaması	Isı kw/m2	En yüksek sıcaklık (°C)		Oksijen (%)		Eşdeğerlik oranı (hava/yakıt) Ø	V_{CO}/V_{CO2}	Yanma Verimi
		Yakıt	Duman	Giriş	Çıkış			
1.Alevsiz (non-flamming)								
a. **Kendiliğinden süren içten yanma (self sustained smouldering)**	n.a	450-800	25-85	20	0-20	-	0,1-1	50-90
b. **oksidatif, dış radyasyon(oxidative, external radiaton)**	-	300-600		20	20	<1		
c. **Oksijensiz dış radyasyon (Anaerobik external radiation)**	-	100-500		0	0	>>1		
2. İyi havalandırılmış alevlenme (weel-ventilated flaming)								
a. **İyi havalandırılmış alevlenme**	0-60	350-650	50-500	˷20	0-20	<1	<0,05	>95
3. Az havalandırılmış alevlenme (under ventilated flaming)								
a. **Az havalandırılmış oda mekân yangınları (low-vent. room fire)**	0-30	300-600	50-500	15-20	5-10	1	0,2-0,4	70-80
b. **Ani parlama sonrası (post flashover)**	50-150	350-650	>600	<15	<5	1	0,1-0,4	70-90

7.3.2. Yangın ürünlerinin toksisite testlerinin genel özellikleri, yangın ürünlerinin oluşumu ve toksik etkilerin değerlendirilmesi

Yangın toksisite testleri gaz ürünlerin oluşumu ve bunların toksik potansiyelinin değerlendirilmesi şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Yangın gaz ürünlerinin oluşumu i) kapalı kabinde test ve ürünlerin kabin içinde örneklenmesi ve ii)bir fırında hava akışına bağlı yangın ürünlerinin oluşturulması ve birçok detektör ve örnekleyici ile ürünlerin test edildiği akış güdümlü yöntem olarak ikiye ayrılmaktadır. Gerçek hayattaki yangınlarda yangın ortamı yangın atıkları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve küçük kapalı kabinlerde gerçekleştirilen bu yangın testlerindeki etkisi dikkate alınmalıdır [10].

7.3.3. Yangın ürünleri toksisitesi

Kanda oksijen taşınımını önleyerek karboksi hemoglobin oluşumuna neden olan CO, toksikolojik açıdan en önemli yangın gazı bileşendir. Kanda CO_2 bulunması ise hiperventilasyonu uyarır, solunum hızını arttırır ve bu nedenle yangının toksik bileşenlerinden kaynaklanan tehlikeyi artıırır. O_2 tükenmesi ile vücut O_2 seviyesinin % 14'ün altındaki konsantrasyonlara düşmesi ölümcül sonuçlara (hipoksi) neden olur. Ayrıca diğer toksik ve tahriş edici gaz türlerinin çoğu yangın gazlarından kaynaklanan tehlikeye katkıda bulunur. En önemli yangın gazları ISO 13344 ve ISO TS 13571 'da verilmiştir. Bu türlerin çoğunun verimi malzemeye ve havalandırma ve sıcaklığa bağlanmaktadır. Havalandırma koşulunun etkisi bazı önemli toksik yangın gazlarının verimlerine olan etkisi ölümcül konsantrasyonları tahminleriyle birlikte(30 dakikalık maruz kalma süresinin üzerindeki nüfusun% 50'si için-30 min LC_{50}) Tablo 7.3'te verilmiştir.

Tablo 7.3. *Farklı havalandırmalı koşullarında gerçekleşen yangınlarda açığa çıkan toksik bileşikler ve bu bileşiklere 30 dakika maruziyet sonucu sıçanlarda ölüme sebep olan LC_{50} değerleri ve bu değerlerden tahminlenen insanlarda bitkinleşmeye neden olan IC_{50} değerleri*

Verimi yangının havalandırmasından bağımsız olan bileşikler	**Verimi havalandırma ile arttığı bileşikler**	**Verimi havalandırma ile azalan bileşikler**
HF (2900;500 ppm)	CO_2 (toksik olarak nitelendirilmemekle birlikte O_2 ile yer değiştirmesi solunum hızını arttırır.	CO (5700[a])

HCI(3800;1000 ppm)	NO_2(250;170 ppm)	HCN (165[a])
HBr(3800; 1000 ppm	SO_2 (1400;150 ppm)	Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, PAH vs

[a]ISO 13571 CO ve HCN için bitkinleştirme etkisine neden olacak derişim için fonksiyon verilmemiştir.

Yangın gaz ürünlerinden en toksiği olan CO oluşumu içten yanma koşulundan gelişmiş alevlenme koşuluna doğru değişiklik gösterir. CO verimi yada CO2/CO oranı yangın koşulunun bir göstergesi olması nedeniyle dikkatle kullanılmalıdır. Tamamlanmamış yanmadan kaynaklanan CO;

- İçten yanma süresince gaz fazında yetersiz ısı olması durumunda,
- Halojen bulunan alevlerde ya da aşırı hava ile alevin soğuması sonucu alev reaksiyonun sönmesi sırasında
- Alev bölgesinde daha uzun kalabilen aromatik bileşikler gibi stabil moleküller iyi havalandırma koşulunda az havalandırmalı koşuldan daha düşük olmakla birlikte CO oluşumunda,
- Az havalandırmalı yangınlarda ve reaksiyonun tamamlanması için yeterli O_2'ni bulunmadığı koşullarda büyük ısı akısı ile yakıtın pirolizi sırasında artış gösterebilir.

Az havalandırmalı yangınlarda oluşan yüksek CO verimi, toksik duman ve gazın solunması sebebiyle oluşan ölümlerin çoğundan sorumludur lakin laboratuvar ölçeğinde bu CO veriminin test edilmesi en zor yangın koşulu az havalandırılmış yangınlardır[54].

7.3.4. Yangının fiziksel özellikleri

Yanma olayında yıkım süreci ve alevin varlığı bu sırada üretilen gaz ürünlerin ve bu ürünlerin testinde elde edilen sayısal sonuçları, güvenilirliği ve uygulanabilirliği üzerinde etkilidir. Yangının fiziksel özellikleri ve değerlendirme kılavuzu ISO 16313standardında verilmiştir. Tüm toksisite testlerinde örnek ısıya maruziyet sonrası bozunur ve bir alev ya da ısıtıcı ile yanmaya zorlanarak yanma süreci sonuçlanır. Bazı testlerde pilot alev ya da tutuşturucu bulunurken bazılarında da kendiliğinden tutuşmaya dayanır. Radyant ısı kullanıldığında alevli yanmalarda numuneye geri dönen ısı 2 ile 10 kata kadar artar. Bunun birinci etkisi sıcaklık artışı ve reaksiyon hızının artması ile yakma prosesi tamamlanmasına yardım etmek olur. Bu da CO_2, CO ve organik moleküllerin oluşumu ile toksik gaz oluşumunu azaltır. İkinci etkisi ise yüksek ısı

akılarında malzeme daha büyük oranda yanar ve buhar fazının artar. Bu nedenle artan O_2 gereksinimi numunenin pirolize olması ve daha toksik ürünlerin oluşmasına neden olur. Bu etkiler farklı testler arasında toksik ürünler ile ilgili büyük farklılıklara neden olur. Alevli yanmanın oluşması ya da oluşmaması yakma testlerinin karşılaştırılmasında kritik bir ayrımdır. Bazı durumlarda numune ya piroliz olur ya da kendiliğinden alevlenir. Bu durumlar arasındaki fark eğer alev geçici ise çok büyük olur. Bir kez alev oluştuktan sonra yeterli O_2 olduğunda yakma kendiğinden sürecek, alev sönmeyerek yanma tamamlanacak ve toksisite düşecektir. Örneğin aşırı hava koşulunda ya da soğuk yüzey varsa alevin hızlıca soğuması söz konusu olduğunda toksik ürünler artacaktır.

7.4. Toksisite Ölçüm Kabinleri

Duman yanma yada piroliz sonucunda dekompoze olan malzemenin açığa çıkardığı hava kaynaklı üründür. Dumanın yaratığı tehlikeler, bulanıklık, gözler, deri ve üst solunum yollarında tahriş, direk toksisite, indirek toksisite, ısı ve sinerjik tehlikelerdir. Duman yoğunluğuna etki eden parametreler, yakma koşulu (piroliz/yakma/smoldering), havalandırma ve yanan numunenin karakteristiğidir. Toksisite değerlendirmedde kullanılan ölçüm kabinleri, içerisindeki oksijen derişimi yanma ile birlikte azalan kapalı kabinler, hava akış kontrollü kabinler ve açık kabinler olarak üçe ayrılmaktadır.

7.4.1. Kapalı kabinler

Kapalı kabinler, kapalı ortamda meydana gelen küçük yangın durumlarında meydana gelebilecek toksisk durumlar ile ilişkilendirilmektedir. Yangının başlangıcında ortamda bulunan oksijen derişimi yanma ile birlikte düşmekte ve ortamda oksijen tamamen tükenmesi soncunda yangının sonlanmasına neden olur.

7.4.1.1. *NBS kabini*

Havacılık sektöründe duman ve toksisite değerlendirmede kullanılan birincil test düzeneği NBS Duman Yoğunşuğu Kabini-FTIR'dır. Bu cihaz çeşitli endüstriyel sektörlerde kullanılan katı malzemelerin dikey yakma pozisyonunda tüm yakma koşullarında kapalı bir kabin içinde açığa çıkan gaz dumanın belirlenmesini sağlamaktadır. Cihazda BS 6401, ASTM E 662, ASTM F814, NFPA 258, ISO 5659/IMO FTPC Part 2, ATS 1000.001/ABD0031 ve NES 711 standartları kapsamında yakma testleri gerçekleştirilebilmektedir.

Çeşitli malzemelerin NBS Duman Yoğunluğu Kabininde yanma sırasında açığa çıkan dumanın belirlenmesi konusunda literatür incelendiğinde aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır.

- Tüm yakma koşullarında (smoldering/ piroliz/ yanma) açığa çıkan duman ve gaz farklılık göstermektedir.
- Piroliz koşullarında daha fazla duman oluştuğu bilinmektedir.
- Yakma kabinindeki havalandırma hızı duman yoğunluğunu azaltıcı yönde etki göstermektedir. Ancak her durumda bu etki gözlemlenmeye bilir. Örneğin, modakrilik ile alevsiz koşullarda gerçekleştirilen çalışmalarda havalandırma hızı artışı duman yoğunluğunu azaltırken, gerçekleştirilen alevli testte duman yoğunluğunun havalandırma hızıyla arttığı belirlenmiştir.
- Teste tabi tutulan numunenin kalınlığı yanma sırasında açığa çıkan duman yoğunluğuna etki eden önemli bir parametredir. Yakma koşullarında bu parametre açığa çıkan duman yoğunluğu üzerinde daha az etkili iken piroliz koşullarında daha çok etki göstermektedir.
- Ahşap, sert ahşap, kompozit ahşap ve diğer selülozik materyallerin havalandırmasız alevli ve alevsiz test koşullarında benzer duman yoğunluğu eğrilerine sahip oldukları belirlenmiştir. Güç tutuşurluk uygulanmış bu malzemelerin ham halinden daha yüksek duman salınımı gözlemlendiği belirlenmiştir.
- Plastik, tekstil, kauçuk, tabaka, film, lamine ve izolasyon petlerinde de selülozik materyalin bu koşullardaki yanma davranışı ile benzer özellikler gösterdiği ancak maksimum spesifik duman yoğunluğunun malzemenin türüne göre değişiklik gösterdiği belirlenmiştir.
- Spesifik duman yoğunluğu değerinin 200'den büyük olduğunda yanma ile malzemenin yaklaşık %20 kütle kaybına uğradığı belirlenmiştir.
- Numune kalınlığı arttıkça spesifik duman yoğunluğunun attığı ancak her durumda bu etkinin gözlemlenmediği belirlenmiştir.
- Naylon, polisülfon ve polietilen gibi düşük erime sıcaklarına sahip malzemelerin yanma koşullarında damlama eğilimi gösterdiği bu nedenle daha düşük spesifik duman yoğunluğu değerlerinin gözlemlendiği belirlenmiştir.

- Kauçuk, ABS, PVC ve poliüretan köpük malzemlerinin alevli test koşullarında daha yüksek spesifik duman yoğunluğu değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir[55].

Duman yoğunluğu testi tüm dünya çapında kabul görmüş ve uygulanmakta olan standart bir test metodudur. Bu test kabinin yangın toksisitesinin belirlenmesi amacıyla çeşitli ekipmanlarla kombinasyonları çeşitli otoritelerce yapılmaktadır. Bunların başlıcaları FTIR, ASTM Yakma Toksisitesi Test Kabini ve ABD0031 Toksisite Vakum Box'tır. FTIR and ABD sistemlerinin ikisi de çıkış gazının toksisitesinin belirlenmesi maçıyla tasarlanmıştır.

7.4.1.2. *NIST radyant fırın test kabini*

NIST Radyant Fırın Test Kabini, inşaat ve mobilya malzemelrinin toksik potansiyelinin belirlenmesi amacıyla geliştirilmiştir. Yatay koşulda 76x127 mm boyutlarında ve 50 mm kalınlığında test numunesinin 50kW/m^2 ısı kaynağına 15 dakika boyunca pilot alev varlığında yanması sırasında açığa çıkan CO,CO2, HCN, HCI ve HBr gazlarının derişiminin yanma süresince analizini içerir. Test onucunda elde edilen verilerden toksisite tanımlamada kullanılan toksik gazların birleşik toksik etksisini ifade eden Orantılı Etkin Doz(Frantinal Effective Dose-FED) değeri hesaplanır. Bu değerin 0,5 ile 1,5 rasında olması istenmektedir. FED hesaplamasında kapalı kabinde meydana gelen oksijen seviyesinin düşüşü hesaba katılmaktadır[53].

7.4.1.3. *NIST kap fırın kabini*

NIST Kap Fırın Kabini, yaklaşık 10 gr ağırlığında test numunesinin ısıtmalı bir kroje içinde termal bozunmasını sırasında açığa çıkan gazların toksik potansiyelini belirlemek amacıyla tasarlanmıştır. Bu kabin çeitli kimyasal analizler ve hayvan toksisite deneylerinde kullanılmaktadır [56].

7.4.2. Hava akışı kontrollü kabinler

Bu kabinler pilot alev varlığı ve pilot alev olmadığı durumlarda fırındaki hava miktarının kontrol edilmesine olanak sağlayan toksisite ölçüm kabinidir.

7.4.2.1. *Hava akış kontrollü NFX 70-100 basit tüp fırın kabini*

Hava Akış Kontrollü NFX 70-100 Basit Tüp Fırın Kabini, Fransa'da demiryolu araçlarında kullanılan malzemelerin yanması sırasında açığa çıkan toksik gazların belirlenmesi amacıyla tasarlanmıştır. Test sırasında 0,1-1 gr ağırlığında test numunesi 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda 2 L/dk hava debisi beslenen kabinde termal bozunmaya uğrarken açığa çıkan toksik gazlar inert gaz toplama torbaları ya da gaz yıkama şişelerinde toplanarak kimyasal yöntemler, NDIR, FTIR ya da iyon kromatografi ile analiz edilmektedir. İlave olarak bu testte azot oksitler, kükürt dioksit, formaldehit ve akrolein gazlarının derişimi de belirlenmektedir [56].

7.4.2.2. *Yatışkın koşul tüp fırın kabini*

Yatışkın Koşul Tüp Fırını, tüm yanma koşullarını modelleyebilen, tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar veren laboratuvar ölçekli yakma kabinidir. Bu test kabini Purser Fırını olarak da bilinmektedir. Yakıt ve birincil havanın besleme oranları sabit tutularak eşdeğerlik oranının kontrol edilmesi sağlanır.Eş değerlik oranı, gerçek yakıt/hava oranının teorik yakıt/hava oranına bölünmesiyle elde edilmektedir. Bu değerin 0,7'den küçük olduğu durumlar, iyi havalandırılmış yangın koşulunu, 1,5 'tan büyük olduğu durumlar aşırı yakıt koşulunu, % 1'e eşit olması ise tam gelişmiş yangın koşulunu ifade etmektedir[56].

Kabinde numune besleme hızı, sıcaklık ve hava akışı kontroledilerek farklı yangın senaryolarında açığa çıkan toksik gazların derişimi 50l/dk çıkış gazı debisi ile analiz edilmektedir. Sistemde var olan ikincil okside edici gaz ile 900°C'de çıkış gazı seyreltilerek çıkış gazının tamamen okside edilmesi sağlanır.Numene miktarı artırıldığında ısı akısı artışıyla birlikte yanmanın az havalandırılmış koşula geçmesi sağlanmaktadır.Toksik ürünlerin oluşumu pilot aslevin varlığına bağlı olarak alevin stabil oluştuğu andan sonra örneklemeye başlanır. Kabine bağlı oksijen analizörü ,NDIR, yada elektrokimyasal sensörler ile oksijen, karbondioksit ve karbon monoksit derişimleri belirlenmektedir [57].

7.5. Toksik Gaz Ölçüm Metodları

Yanma ürünlerinin toksisite değerlendirlmesinde kullanılan metodlar, kızıl ötesi spektroskopisi (NDIR-FTIR), kromatografik yöntemler, potansiyometrik yöntemler, kolorimetrik tüpler ve gaz analizörleridir [52].

7.5.1. Kızılötesi spektroskopisi

Kızılötesi (IR veya Infrared) ışınım, dalga boyu görünür ışıktan uzun fakat mikrodalgalardan daha kısa olan elektromanyetik ışınımdır. Teknolojide kabul edilen ismi olan infrared Latince de aşağı anlamına gelen infra ve İngilizce kırmızı anlamına gelen red kelimelerinden oluşmaktadır ve kırmızı altı anlamına gelir. Kızılötesi ışınımın dalga boyu 750 nanometre ile 1 mikrometre arasındadır. Moleküllerin IR ışığını (0,78 – 1000 μm dalga boylu veya 12800-10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır[52].

Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir. Bu cihaz yardımıyla toksik ürünlerin analizi yapılabilmektedir.

7.5.1.1. *NDIR(non-dispersive infrared) spektorskopisi*

Bu yöntem ile yanma sırasında açığa çıkan oksijen, karbonmokist, metan ve propan gibi gazların analzi yapılabilmektedir.

7.5.1.2. *FTIR (Fourier dönüşümlü infrared) spektorskopisi*

Fourier Transform InfraRed (FTIR) Spectroscopy, yanma sonucunda ortaya çıkan IR absorbe eden tüm türlerin full spektrumunun belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. IR kaynağı interferometredir. Bu cihaz interfrerogram olarak bilinen ışığın iyi farklı yola bölünmesiyle eld edilen interferans dalgalarının üretimini sağlar. Işın beam spliter olarak bilinen optik ekipman ile bölünür. İnterferometerda bir referans sinyal sağlaması için bit monokromator ya da tek dalga boylu lazer kullanılır. Numuneden geçen ışık deuterated triglycine sulfate (DTGS) detektör tarafından dedekte edilerek absorbans ya da transmitans cinsinden spectrum verir.

ABD0031 Vakum Box bir Airbus Standardıdır ve bir gaz toplam asistemi ile vakum kabini içinde aşağıda listelenen gazların analizini gerçekleştirilebilir[58].

- HF
- HCl
- HCN
- SO_2
- NO_x
- CO

Analiz edilecek gazın reaktif ya da reaktif olmayan yapısına bağlı olarak farklı elektrokimyasal yada kimyasal analiz metotları ile ürün toksik gazların analizi gerçekleştirilir.

Hava ve demir yollarında kullanılan materyallerin yanma reaksiyonu ürünlerinin belirlenmesi, ISO 5659-2 test kabininde gerçekleştirilen yakma testi sonucu açığa çıkan toksik gazların ve CIT, FED/FEC endekslerinin açıklaması FTIR ile dinamik analizi ile gerçekleştirilmektedir. FTIR teknolojisi yada infra-red spektroskopi olarak adlandırılan yöntem, bir hücre içerisine yerleştirilen numuneye gönderilen IR ışınının numune tarafından bir kısmının tutulması ve bir kısmının geçirilmesi sonucunda numunenin içerisinde bulunan spesifik moleküller tarafından numuneye özgü absorprsiyon ve geçirimlilik spektrumları oluşturulmasına dayanır. Bu malzemeye özgü spektrumlar IR ışımanın numune hücresi içerisinden geçerken hücrede yer alan malzemenin molekül yapında bulunan atomlar arası bağlarda yarattığı titreşim sayesinde oluşur. Her bir malzeme kendi içinde eşsiz bir atom dizilimine sahip olduğundan iki farklı malzemenin FTIR spektrumu hiç bir şekilde aynı olamaz. Sonuçta FTIR yani infra-red spektroskopisi malzeme tütünün belirlenmesinde kullanılan bir teknik olarak kullanılmaya başlanmıştır. Buna ek olarak spesifik algoritmalarla oluşturulan modern yazılımların kullanılmasıyla spektrumda yer alan piklerin boyutu malzeme türünün yanı sıra doğrudan malzemenin miktarının belirlenmesini de sağlamaktadır. FTIR 70 yılı aşkın süredir malzeme analizlerinde kullanılan laboratuvar yöntemleri arasında güvenilir ve ileri teknik bir olarak nitelendirilmektedir.

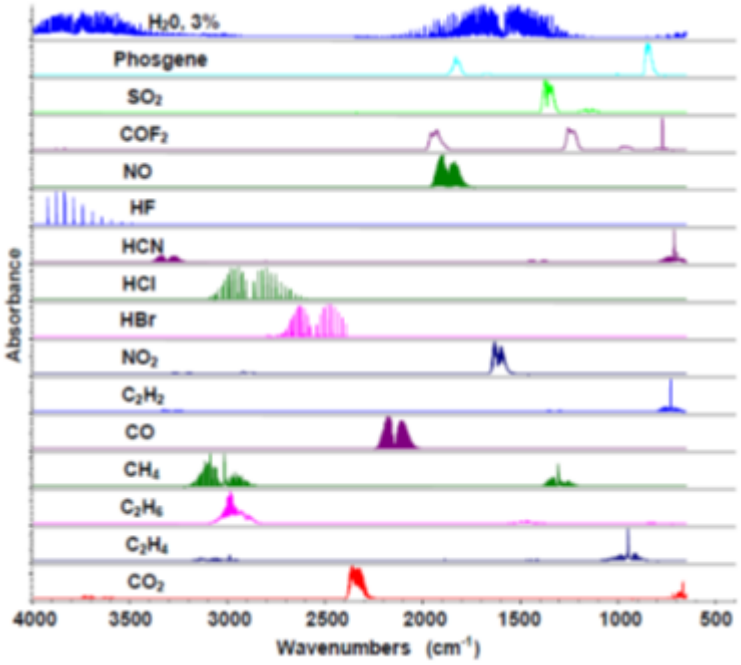
Yanma reaksiyonu sonucunda açığa çıkan gaz emisyonu içerisinde bulunan toksik yanma ürünlerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan FTIR tekniği her bir tekil gaz molekülünün orta infra-red bölgede spektrumda bir ve ya daha fazla bölgede IR ışıma enerjisini absorplama özelliği sayesinde eş zamanlı sürekli olarak analiz gerçekleştirilerek oluşan gazın türü ve miktarı belirlenebilmektedir.

Yanma ürünlerinin analiz işlemi için ISO 5659-2 test kabininde gerçekleştirilen yakma testi sırasında oluşan gaz emisyonu içerisinde bulunabilecek HCI, HBr ve HF gibi hidrojen asitlerinin yoğuşmasını engellemek amacıyla ısıtmalı bir hat ile kontrol edilerek FTIR numune giriş hattına ve numune hücresine yönlendirilmektedir. Hat girişinde yer alan PTFE filtre ile emisyon içerinde bulunabilecek HF ile reaksiyona girebilecek partikül maddeler filtre edilmektedir. Optik yol analiz edilecek gazın dedeksiyon hassasiyet limitine bağlı olarak olabildiğince uzun tutulmalıdır. Absorbans pikinin yüksekliği doğrudan optik yolun uzunluğu ile orantılıdır.

OSU Isı Salınım Hızı, Duman Yoğunluğu ve Koni kalorimetri test cihazlarında gerçekleştirilen yakma testleri boyunca sürekli emisyon monitorlaması ISO 19702, EN 45545-2, ISO 5659, ABD 0031 – F Standartları Doğrultusunda analiz yapılabilmektedir. Bu standartlar doğrultusunda analiz edilmesi gerekli gazlar, kalibrasyon gereksinimi ve toksisite limit değeri Tablo 7.4'te verilmiştir.

Tablo 7.4. *Analiz edilmesi gerekli gazlar, kalibrasyon gereksinimi ve toksisite limit değeri*

Analiz Edilecek Gaz	**Kalibrasyon Noktaları**	**Toksisite Limit Değeri (ppm)**
$CO+CO_2/N_2$	CO: 50 ppm-5000ppm CO_2: 0,005%-3.5%	CO: 1380 ppm CO_2:72000 ppm
HCN/N_2	10 ppm-400 ppm	55
SO_2/N_2	20-300 ppm	262
HCI/N_2	50-5000 ppm	75
HF/N_2	50-5000 ppm	25
HBr/N_2	50-1000	99
NO/N_2	10-200	NO/NO_2: 100
NO_2/N_2	20-750	NO/NO_2: 100
Amonyak/N_2	20-300	
Akrolein/N_2	20-250	
Formaldehit/N_2	20-250	



Şekil 7.1. *Toksik gazların FTIR spektrumda yer aldığı spesifik dalga boyu bantları*

7.5.2. Kromatik yöntemler

Gaz analizlerinde kullanılan kromatografik yöntemler gaz kromatografi ve iyon kromatografidir.

7.5.2.1. *Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS)*

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi ile yanma sırasında açığa çıkan gazların analizi yapılmaktadır. Yanma sırasında açığa çıkan alifatik ve aromatik bişiklerin geneli bu yöntemle m/z oranına bağlı olarak nicel ve nitel olarak belirlenebilmektedir. Uygun kolon seçimi ile HCN, HR,HBr, HCI, SO_2 ve NOx analzilerini de yapanilmek ile birlikte bu gazlar birlikte eş anlı hidrokarbomların analzi yapılamadığından yöntem FTIR ile birlikte kullanılmaktadır. FTIR'da HCN, HR,HBr, HCI, SO_2 ve NOx analzileri yapılırken, GC-MS'te organik bileşenlerin analizi yapılmaktadır.

7.5.2.2. *İyon kromatografi*

Bu yöntemle analiz yapılabilmesi için numunenin gaz yıkama şişesinde uygun ektraksiyon sıvısına örnek alınması gerekmektedir. Doğrudan yakma kabininden toksik

bileşinin gaz halde analizi yapılananaktadır. Ancak NOx ve SO_2 yüksek doğrulukta ve güvenilir sonuçlar vermektedir.

7.5.3. Potansiyometrik yöntemler

Bu yöntemde de gaz yıkama şişesinde uygun ektraksiyon sıvısına örnek alınması gerekmektedir. Alınan örnek uygun iyon seçici detektör vasıtasıyla oksidasyon oranı (OR) değerine bağlı olarak ölçümyapılmasını sağlamaktadır.

7.5.4. Kolorimetrik tüpler

Analzi ayapılacak gaz bileşenine uygun katı adsorban üzerinde kimyasal tepkimelere bağlı olarak renk değişimine bağlı olark analiz gerçekleştirilir. Bir el pompası ya da hava pompası kullanılarak gazın adsorban yüzeyden tüp içinde geçmesi ve renk dönüşümünün gerçekleşmesi beklenir. Genellikle HCN, HCI ve HF gibi halojenli gazların ölçümünde bu tüpler kullanılır[52] .

8. LİTERATÜR ÖZETİ

Cristale ve ark. (2013)[24]; farklı kaynaklardan beslenen 3 farklı İspanyol nehrindeki alev geciktirici karışımlarının oranları ve toksik etkilerinin araştırmışlardır. Bu nehirler Nalon, Arga ve Besos nehirleridir. Ayrıca en yaygın bileşikler *Daphina magna* akut toksisite testlerinden geçirilerek ve karışımların ortak etkileri incelenmiştir. Test sonuçları ise farklı sonuç ve antropojenik etkiler taşımakta olan nehirlerdeki su organizmaları için alev geciktiricilerin risk değerlendirmesinde uygulanmıştır.

Nehirlerde bulunan ortak kirleticiler organofosfor (OPFR), yeni bromlu (NBFR) alev geciktiriciler ve polibromlu difenil eterler(PBDE)dir. OPFR'ler suda her yerde bulunan kirleticilerdir ve başlangıç derişimleri 0.0076 ila 7.2 µg/L arasında değişmektedir. Tortulardaki derişimi ise 3.8 ila 824 µg/kg arasında değişmektedir. En şiddetli nehir Besos Nehri tortularında toplam PBDE'ler 88 ila 812 µg/kg arasında değişirken, dekabromodifenil etan(DBDPE) 435 µg/kg'a ulaşmıştır. Nehirlerdeki alev geciktirici oranlarının insan faaliyetlerinden kaynaklandığı çalışma esnasında teyit edilmiştir. Çünkü en yüksek derişimler endüstriyel faaliyet bölgesi yakınlarındaki kaynaklardan elde edilmiiştir. Örnekler 2012 ilkbaharında Arga, Nalon ve Besos nehirlerinden alınmıştır. Nehirlerin kaynağından 1 L su ve sedimanlardan 0.5 kg örnek alınmıştır. Nehirler dağlık bölgededir ve sadece küçük çaplı insan faaliyetleri bulunmaktadır. Nehirlerin endüstriyel, tarımsal ve kentsel alandaki akışı, her havzanın çoğrafi ve iklimsel yapısına göre su kalitesindeki etkisini göstermiştir.

Analiz için öncelikle su ve tortu numuneleri için farklı yöntemlerle ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 7000 A GC-MS Triple Quadrupole ile donatılmış bir GC agilent 7890 A'da analiz gerçekleştirilmiştir. DB-5MS kolonu kullanılmış ve fırın programı 60C-220 °C ve 60C-315 °C olmak üzere sırasıyla 10°C dk ve 15°C/dk'ya ayarlanmıştır. İncelenen nehirlerde en yaygın bulunan kirletici olan OBFR'ler için Daphnia magna testi uygulanmıştır. Tek maddeler için, standartlaştırılmış 48 saatlik akut testler kullanılmıştır. Sonrasında ise doğru konsantrasyon doz- cevap eğrileri oluşturmak için Hill regresyon modeli kullanılmıştır. *Daphnia magna* test sonuçlarından yola çıkarak risk değerlendirilmesi yapılmış ve RQ değeri hesaplanmıştır. Veri yorumları, kirlenmiş sudaki ekolojik etkilerin belirlenmesi için önceden belirlenmiş kriterlere göre yapılmış ve şu şekilde izlenmiştir:

- 1.0≤RQ≤10 yan etkiler için küçük bir potansiyel,
- 10≤RQ≤100 yan etkiler için önemli bir potansiyel ve
- RQ≥100 potansiyel olumsuz etkiler vardır.

Sonuç olarak, sudan alınan numunelerin hepsinde OPFR'ye rastlanmıştır ancak PBDE ve NBFR'ye rastlanmamıştır. Çalışma sonunda elde edilen verilerden yola çıkarak OPFR'lerin kaynaklarının Atıksu Arıtma Tesislerinin deşarjı ve endüstriyel faliyetler olduğu söylenebilir. Çünkü nehir kaynaklarından alınan numunelerde OPFR neredeyse yokken, en yüksek çıktığı dönem deşarj dönemleridir. Nehirlerin kentsel ve endüstriyel baskılardan etkilenme durumları kıyaslandığında azdan çok olana doğru şu şekilde bir sıralama yapılabilir: Nalon-Arga-Besos. Nehirlerin OPFr derişimleri ise şu şekilde sıralanabilir: 0.0018-0.0022-2.7 μg/L. Derişimler arasındaki fark göz önünde Besos Nehri'nin etkilenme seviyesi açık bir şekilde görünmektedir. Tortu numunelerinde suya kıyasla daha yüksek miktarda OPFR'ye rastlanmıştır [24]

Endo ve ark. (2017)[59]; poliklorlu bifeniller (PCB), polisiklik aromatik hidrokarbonlar(PAH) gibi hidrofobik organik kirleticiler(HOC) ve p-klorofil etan ve metabolitleri(DDT) gibi su ortamlarının tortularında biriktirme eğilimde olan poli Gözenekli sudaki serbest çözünmüş derişim, biyolojik birikim potansiyeli ve bentik mikroorganizma üzerindeki toksik etkiler düşünüldüğünde daha uygun kabul edilmektedir. Bu serbest konsantrasyonu çıkarmak için tortu gözenek sularında pasif örnekleme yöntemini(PSM) geliştirmek adına araştırmalar yapılmıştır. [60]

PSM'de pasif örnekleyici için polimerik faz kullanılır ve bu polimerik faz ya tortuda gömülüdür ya da laboratuvar ortamında tortuya maruz bırakılmıştır. Burada hedef kimyasalın polimer faz konsantrasyonu ölçülür ve serbest derişime geçilir. PSM'ler, hidrofobik organik kirleticiler için C_{free}'nin hassas bir şekilde ölçülmesini sağlamaktadır. PSM'ler, polimer faza önceden yüklenmiş performans referans bileşikleriyle(PRC) uygun şartlar oluşturulduğu takdirde dengesizlik rejiminde gerçekleştirilebilir. Bunun için süzme veya santrifüjle ölçülen gözenek suyu konsantrasyonunun ardından çözücünün ekstraksiyonu ile ters orantılı olarak, çözünmüş organik madde(DOM) bağlı kimyasal fonksiyonun birlikte özümlendiği, arıtılmış sudaki gerçek konsantrasyondur ve serbest çözünmüş konsantrasyonu yüksek oranda tahmin edilmektedir. [60]

PSM'leri teyit etmek adına farklı ölçüm yöntemleri de kullanılabilir ve bu sonuçlar karşılaştırılabilir. Ancak bu farklı yöntemlerde çok fazla sınırlayıcı vardır ve en güvenilir yöntem PSM'dir. Bu nedenle farklı pasif örnekleyiciler kullanılarak birden fazla deney yapıp bu sonuçları karşılaştırmak daha doğru olacaktır. [60]

Son zamanlarda tortularda kullanılan pasif örnekleyiciler polidimetiloksan(PDMS) lifleri, polietilen şeritler(PE) ve polioksimetilen (POM) şeritlerdir. Farklı örnekleyiciler ile yapılan deney sonuçları, aralarında büyük ya da küçük miktarda farklılık gösterebilmektedir. Ancak yapılan araştırma sonuçlarına göre genel olarak, serbest derişimlerdeki farkların çoğu 2-3 faktör arasında bulunmaktadır. Ancak yüksek doğruluk isteyen bir çalışma için bu değerler kabul edilememektedir. [60]

Son yıllarda çok çeşitli ortamlarda poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve dibenzofuranlar, poliklorlu bifenil(PCB) ve tarımsal içeren çok sayıda mikrokirletici maddeye rastlanmıştır. Stockholm Sözleşmesi'nde bu maddelerin Avrupa'da kullanımı yasaklanmıştır. Bazılarının kullanımı için ise düzenlemeler getirilmiştir. Bromlu alev geciktiriciler(BFR) de düzenlemeye tabi tutulan bir maddedir. Bu maddelerin kara ve deniz biyotasında, nehirlerdeki dağılımıyla ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [61].

Su arıtımında mikrokirletici maddelerin nehirlerde veya okyanuslardaki kaynağı atıksu arıtma tesisi deşarj suları olarak görülmektedir. Ancak polibromine difenil eterler (PBDE) gibi maddeler hidrofobik olduklarından dolayı partikül fazında, tortu ve çamurda bulunurlar. BFR'lerin faz dağılımı ile ilgili daha önceden yapılan çalışma sayısı azdır ancak var olan çalışmalar gösteriyor ki; BFR'lerin çözünmüş faz katısı tetrabromobisfenol-A(TBBPA) için % 61-99, heksabromosiklododekanlar(HBCD) için % 27-47'dir. Bu çalışmada incelenen Kore kanalizasyon arıtma tesisi(STP) için de PCB ve PBDE çözünmüş faz dağılımları bulunmuştur. Günümüzde su ortamında BFR'ler, atıksu arıtma tesisinindeki tortu ve çamur üzerinden değerlendirilmektedir. Bu nedenle bunların çözünmüş fazları için salınım konsantrasyonları ve toksik etkileri daha fazla vurgulanmalıdır. BFR'lerin çözünmüş faz özelliklerini ve dağılım özelliklerini anlamaya yönelik daha fazla çalışma yapılmalıdır. TBBPA ve HBCDler, 2009 yılından bu yana yapılan çalışmalarda PBDElere nazaran, atıksu arıtma tesisinin akış ve çıkış suyunda çok az ilgi görmüştür. Bu çalışmada en çok kullanılan 3 BFR çeşidi; PBDE, HBCD ve TBBPA'nın ortaya çıkışı ve dağılımı, salım yükü, çözünmüş faz dağılım özellikleri,

uzaklaştırma etkinliklerinin ve yakınlardaki nehir ortamı için türetilmiş etkisi, çeşitli atıksu örneklerinde araştırlmıştır. Bunların yanı sıra bromlu bileşiklerin atıksu arıtımında dönüşüme uğrama olasılıkları yüksek olduğu için PBDElerin hidroksilli ve metoksilli türleri de metabolit olarak hedeflenmiştir. [61]

BFR ve PBDE metabolitlerinin çeşitli özellikleri, 3 tip atıksu arıtma tesisinin akış ve çıkış suyunda incelenmiştir. Endüstriyel atıksu arıtımı yapan 5 atıksu arıtma tesisi, 1 kanalizasyon arıtma tesisi(STP), 1 insani atık arıtma tesisi(HWTP) ve kanalizasyon araştırılmıştır. BFR'lerin serbest kalma riski, izlenen arıtma tesislerine ve buralardan çıkan atığın aktığı AAT'lere yakın iki nehir havzasındaki BFR derişimlerinin karşılaştırılmasıyla yapılmıştır.[61]

Analizler için yukarıda belirtilen tesislerden yaklaşık 4 L numune alınmıştır. Atıksu arıtma tesisleri için, hidrolik alıkonma süresi hesaba katılarak 24-48 saatlik kompozit numune alımı yapılmıştır. 2010 yılında atıksu arıtma tesisinin akış ve çıkış suyundan; Haziran, Eylül, Ekim ayında numune alınmıştır. Toplanan numuneler ekstraksiyon öncesinde cam elyaf filtreden geçirilerek arıtım yapılmıştır. BFR'ler için HLB kartuşları kullanılarak yapılan katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. PBDE'ler ve metabolitleri, fraksiyon silika metodu ile saflaştırılmıştır. HBCD ve TBBPA için ise ekstraktlar yarıya bölünmüştür ve fraksiyon, florisil sütunu ile temizlenmiştir. PBDE ve metabolitlerinin incelenmesi, fenil(%5) metil polisiloksan(%95) kaplı 15m-0.25mm-0.10 mm kolonlu HRGC-HRMS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TBBPA ve HBCDler için ters fazlı kolonlu LC/MS/MS ile analiz yapılmıştır. İyon eşleştirme reaktifi olarak amonyum asetat(AA) kullanılmıştır. Degrade elüsyon, metanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. [61]

Örnekleme veya örneklerin işlenmesi sırasında belirgin bir kirlilik oluşmamıştır. Hedef bileşik derişimleri nicelik sınırının veya gerçek örneklerden elde edilen en düşük konsantrasyonun %5'inin altındadır. İnceleme için çoklu kalibrasyon eğrileri oluşturuldu ve her bir kirletici için eğim belirlendi. [61]

BFR'lerin çözünmüş fraksiyonlarındaki uzaklaştırma verimleri, derişim cinsinden ifade edilmiştir($C_{çıkış}/C_{giren}$). Bu oran 1 ise giren BFRlerin uzaklaştırılmadığını; oran 0'a yaklaşıyorsa tüm BFRlerin işlem sırasında uzaklaştırıldığını gösterir. Çalışmada genel

olarak TBBPA ve PBDEler için uzaklaştırma verimleri incelendiğinde, bunların arıtımlarının iyi düzeyde yapıldığı görülmektedir. Ancak OH ve MeO-BDE'lerin oranı PBDE'den daha yüksek çıkmıştır. Bu da uzaklaştırmanın yeterince iyi yapılmadığını göstermektedir. Bunun nedeni de işlem sırasında bu maddelerin biyolojik olarak oluşmasıdır. Ayrıca HBCD oranı da yüksektir. Bunun nedeni ise işlem sırasındaki dinamik oksidasyon ve biyolojik reaksiyonlardır. [61]

Genel olarak, yüksek en-boy oranı olan dolgu maddeleri, alev geciktirici katkı maddesi için iyi adaylar olarak görülmektedir. Günümüzde en çok kullanılan dolgu maddeleri montmorillonit (MMT) ve karbon nanotüpleridir (CNT). Bu malzemeler sadece alev geciktirici özellikleri değil aynı zamanda mekanik özellikleri de geliştirmektedir. Ek bir avantaj olarak, geleneksel olarak alev geciktirici malzemeler olarak kullanılan halojen bileşiklerinden farklı olarak, yanma esnasında toksik duman veya aşındırıcı duman üretmezler. Dolayısıyla, bu dolgu maddeleri yüksek termal ve mekanik özelliklere sahip çevre dostu ürünler üretebilmektedir. MMT ve CNT katkı maddeleri ile endüstriyel uygulamalar matris boyunca katkı maddelerinin zayıf dağıtımından dolayı problemler yaşanmaktadır. Epoksi reçineleri, bir araya getirilmiş dolgu maddeleri ile matris arasındaki ara yüz yoluyla kırılabilir ve biriken katkılar, epoksinin alev geciktirici özelliklerini etkili bir şekilde iyileştirmemektedir.

Im ve ark (2010) [62]; yapmış oldukları çalışmada epoksi reçinenin alev geciktirici özelliklerini geliştirmek için montmorillonit (MMT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) alev geciktirici katkı maddeleri epoksi reçine sistemine ilave edilmiştir. MMT, katmanlarını eksfoliye etmek ve epoksi reçinesine dağılımını arttırmak için, MWCNT, aynı zamanda, epoksi reçinesine daha iyi dağılmak üzere hidrofobik fonksiyonel gruplar oluşturmak üzere florlanmıştır. MWCNT, epoksi reçinesinin termal bozunma hızını azaltarak ve kömür oluşumunu arttırdığı, arttırdı. Limit oksijen endeksinin(LOİ) kömür oluşum verimine karşı birinci dereceden lineerlik gösterdiği belirlenmiştir. . Florlanmış MMT epoksi reçine termal dayanımının işlem görmemiş MMT 'ye göre iki kat arttırdığı belirlenmiştir. Çalışmalarında Epoksi monomer olarak bisfenol A'nın diglisidil eteri (DGEBA) (YD128, viskozite: 11.500-13.500 cps, Kukdo Chemical Co., Ltd., Kore) foto-başlatıcı olarak triarilsülfonyum heksafluoro fosfat (karışık, propilen karbonat içinde% 50, Aldrich Chemical Co.) kullanılmıştır. MMT

(Aldrich Co.) ve katalitik kimyasal buharla çöktürme (CCVD), karbon içeriği>% 90, metal içeriği <% 10, MWCNT (iç çap: 10-30 nm, dış çap: 70-90 nm, uzunluk: 0.5-50 μm, Aldrich Co.) alev geciktirici ve takviye dolgu maddeleri olarak kullanılmıştır. MWCNT'lerin saflaştırılması için, florür işlemi öncesinde artık metalleri çıkarmak için mikrodalga işlemi 5 GHz'de 5 dakika boyunca gerçekleştirildi. MMT ve MWCNT'nin yüzey işlemi için florin (Messer Grieheim GmbH,% 99.8) ve argon (% 99.999) gazlar kullanılmıştır. 100 kPa'lık bir flor basıncında 200 ° C'de 10 dakika florinasyon işlemi ardından.. Flüizasyondan sonra, reaksiyona girmemiş gazları uzaklaştırmak için gaz enjeksiyon süresi 100 dakika argon gazı siteme gönderilmiştir. MWCNT'nin florlanması 10 kPa ve 30 ° C'de 5 dakika boyunca gerçekleştirildi ve daha sonra reaksiyona girmemiş gazları uzaklaştırmak için argon gazı kullanılmıştır. Alevlenme için gerekli oksijen içeriğini belirlemek için numunelerin LOİ değerleri araştırılmıştır. Katkı maddelerinin etkisiyle LOİ % 21'den% 31'e yükseldi. MMT ve MWCNT'ler tarafından yapılandırılmış ağ tabakası bir kalkan olarak alev dayanımını arttırmıştır.

Kalıntı miktarı-LOİ arasındaki ilişki R = 0.9266 regresyon çizgisi ile de gözlemlenebilmiştir. LOI artarak ilk Özellikle yüzey üzerinde üretilen kalıntı verimi ile daha yüksek LOI değerlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Bu güç tutuşur katkı malzemesi ilavesi ile reçine sisteminin termal ve mekanik dayanımı artarken toksisite ve duman oluşumunu da azalttığı belirlenmiştir. Epoksi reçine sistemlerinde kullanılan diğer güç tutuşur katkı kimyasalı geleneksel çapraz bağlama sistemleri ve ortak fosfat alev geciktiriciler ile kombine edilebilir olan aminofenil fosfatlardır. Bunun temel nedeni, aminofenil fosfatlar ile çapraz bağlanan epoksi reçineleri işleme teknolojisinde herhangi bir değişiklik gerektirmemesidir.

Mauerer (2005)[63]; yapmış olduğu çalışmada aminofenil fosfatlar ile çapraz bağlanan epoksi reçinelernde kürleme prosesinde meydana gelen değişimleri göstermiştir. Uygulamada, patent başvurusunun temelini oluşturan aminofenil fosfatların, gereksinimleri karşılamak için yetersiz bir işlevselliğe sahip olduğu gösterilmiştir. Bis-(3-aminofenil) -fenil fosfata yaklaşık olarak karşılık gelen bu ürünler, yeterli bir çapraz bağlanma yoğunluğu ve alev geciktirme özelliği sağlayamadığı ifade dilmiştir. Sentezlenen Tris- (3-aminofenil) -fosfata (TAPP) yaklaşık olarak karşılık gelen veya bu bileşiğin yüksek bir miktarını içeren ürünler üreten sentez yöntemleriyle, tüm

gereksinimleri karşılayan alev geciktiriciler elde edilebilir hale getirmiştir. TAPP'nin sentezi, trifenil fosfatın 3-aminofenol ile transesterifikasyonuna dayanmaktadır. Reaksiyon, bağlı fenolün 3-aminofenol ile tamamlanmamış bir şekilde değiştirilmesini sağlar. Ana ürün olan TAPP bis- (3-aminofenil) -fenil fosfat yanında, 3-aminofenildifenil fosfat ve oligo-3-aminofenil fosfatlar elde edilmiştir. Hazırlanan epoksi bileşimi Tablo 8.1'de verilmiştir. Çalışma sonucunda DSC analizlei sonucunda kürleme prosesinin sentezlenen ürün ile bir değişime uğramadan epoksi reçine siteminde kalıntı miktarının %3'ten %5'e çıkarıldığı belirlenmiştir.

Tablo 8.1. *TAPP'ye dayanan epoksi reçine formülasyonu (% 81.3 tris- (3-aminofenil) fosfat)[63]*

Bileşen	**Kütlece bileşim**
Epoksi reçine (epoksi novolak, örneğin Ruetapox 0300)	100
Çözücü (metil etil keton)	25
Katalizör (metil imidazol)	0,2
TAPP (= çapraz bağlayıcı ve alev geciktirici) 81.3% tris-(3-aminophenyl)-phosphate	0,35

Toldy ve ark (2011)[30]; yapmış oldukları çalışmada, epoksi reçinelerde çapraz bağlama maddesi ve alev geciktirici olarak kullanılabilen fosfor içeren reaktif aminin uygulanabilirliği alifatik ve aromatik bir epoksi reçine sisteminde karşılaştırımışlarıdr. Uçakların ve havacılık uygulamalarının mekanik özelliklerine ilişkin güçlü gereksinimlerin yerine getirilmesi için çoğunlukla uygulanması beklenen karbon fiber takviyeli kompozitler hazırlanmış ve alev geciktirici performansı ilgili testler ve koni kalorimetresi ile karakterize edilmiştir. Alev geciktiriciliğinin yanı sıra gerilme ve eğilme özellikleri ile tabakalı makaslama mukavemeti de değerlendirilmiş, elyaf takviyesinin kabarcıklanma engelleyici etkisi, epoksi reçinelerin alev geciktiriciliği ve mekanik özelliklerinin aynı anda sağlayan epoksi reçine kaplama katmanından oluşan çok tabakalı bir kompozitin oluşturmuştur.

Çalışmada alifatik epoksi reçine matrisi; Eporezit AH-16 (değiştirilmemiş, reçine benzeri reaktif seyreltici, epoksi eşdeğeri: 156-170; 25 ° C'de viskozite: 850-1200 mPa.s; yoğunluk 25 ° C'de yoğunluk) ve Eporezit T-58 sertleştirici madde ((amin sayısı: 464-490 mg KOH / g, 25 ° C'de viskozite: 80-120 mPa.s; yoğunluk 20 ° C'de: 0.944 g / cm3)

P+M Polimer Kémia Kft., (Macaristan) tarafından sağlanmıştır. Aromatik epoksi reçine matrisi, D.E.R. 330 (epoksi eşdeğeri: 176-185, 25 ° C'de viskozite: 7000-10000 mPa s; 25 ° C'de yoğunluk: 1.16 g / cm3) ve D.E.H. 24 kürleme ajanı (amin sayısı: 1443 mg KOH / g, 25 ° C'de viskozite: 19.5-22.5 mPa s; yoğunluk 25 ° C'de: 0.981 g / cm3) (DOW Chemical Company) bileşenden oluşmaktadır. Epoksi reçine numuneleri, epoksi ve sertleştirme ajanı amin bileşenleri homojen bir karışım elde etmek için oda sıcaklığında bir cam beherde karıştırılarak hazırlanmıştır. Sertleştirilmiş numunelerin hazırlanması için uygun boyuttaki silikon kalıplar kullanılmıştır. Alev gecikmeli (FR) numunelerin orijinal kürleme ajanı, hem çapraz bağlama maddesi hem de alev geciktirici olarak işlev gören TEDAP hazırlanmıştır. Aromatik alev geciktirmeli numunelerde, D.E.R. 330 epoksi bileşeni, sistemin viskozitesini düşürmek ve aromatik bileşen ile TEDAP arasındaki uyumluluğu arttırmak için alifatik AH-16 reaktif kimyasalı kullanılmıştır. Elyaf takviyeli epoksi reçine kompozisyonlarının hazırlanması için, tek yönlü dokuma karbon fiber kumaş türü (Zoltek, Macaristan, fiber ağırlığı: 300 g / m2) kullanılmıştır. Alev geciktirme testleri için, 40 kat% karbon elyaf ihtiva eden 4 mm kalınlığında levhaların kompozit plakaları, el yatırma tekniği kullanılarak imal edilmiştir.[30]

Çalışma sonucunda güç tutuşur alifatik ve aromatik epoksi reçine sistemlerinin ve kompozitlerin alev geciktirici ve mekanik performansları, referans sistemleri ile karşılaştırılmıştır. Referans sistemlerinin alev geciktiriciliğinde, karbon fiberlerin reçineye dahil edilmesi alev geciktirici performansın önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Alev gecikmeli sistemlerde hem reçine hem de kompozit için üstün LOI ve UL-94 sonuçları elde edilebildiği ve ısı salınım içinse alev geciktirici ve karbon elyaflarının eşzamanlı uygulanması, takviye edici karbon elyaflarının katlarının neden olduğu engellenen tıkanmaya bağlı olarak, katılığa dayalı olarak beklenebilecek iyileşmeye yol açmıştır. Mekanik özelliklerle ilgili olarak, karbon elyafların dahil edilmesinin beklendiği gibi önemli bir iyileşme ile sonuçlandığı sonucuna varılmış. Bununla birlikte, alev geciktiricinin kompozitlere uygulanması çoğu durumda mekanik özelliklerini bir derece bozmuştur. Alev geciktirici ve mekanik performansın eşzamanlı olarak artması için referans bileşik göbek ve şişen epoksi reçine kaplama katmanından oluşan çok tabakalı kompozitin oluşturulmuştur. Bu sinerjistik kombinasyon, alev geciktirici kaplamanın (takviye tarafından engellenmeyen) gaz ve katı faz etkisinden

dolayı konik kalorimetre ölçümleri sırasında 50 kW / m2 ısı akışına maruz kaldığında tutuşmaz olan bir bileşim elde etmişlerdir. [30]

Epoksi reçineler, yüksek termal ve mekanik stabilite ve iyi kimyasal direnç gibi mükemmel özelliklerine sahiptir. Karbon fiberlerle (CF) güçlendirilmiş kompozitler, metaller gibi klasik malzemelerin yüksek ağırlıklarından ötürü çok maliyetli olduğu uygulamalarda giderek daha fazla kullanılmaktadır. Kompozitler, düşük ağırlıkları, geliştirilmiş mekanik özellikleri ve korozyon yokluğu nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Uçak ve sivil havacılıkta bir çok alüminyum parça bu kompozitler ile değiştirilmiştir. Fakat, epoksi reçineler çoğu yangında çok zayıf performans sergilemektedir çünkü çoğunluğu kolaylıkla ve şiddetle yanmaktadır. Özellikle ulaştırma sektöründe, epoksi reçinelerin ve kompozitlerinin alev geciktiriciliğini önemli bir konu haline getiren yangına karşı koruma şartları yerine getirilmelidirler.. Fosfor içeren alev geciktiriciler, gelecekte epoksi reçinelerini ve kompozitlerini alev geciktirici hale getirmek için umut veren halojensiz bir yol olarak umut vadetmektedir. Bu nedenle, 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO), bu alandaki en önemli alev geciktiricilerden biri haline gelmiştir ve reaktif veya katkı maddesi olarak çeşitli modifikasyonlarda DOPO epoksi esaslı malzemelerde mükemmel alev geciktirici özellik göstermektedir. DOPO, sadece alev inhibisyonu vasıtasıyla gaz fazında veya gaz fazında değil aynı zamanda yoğunlaşmış fazda (char oluşumu yoluyla) etki mekanizmasına sahiptir. Bununla birlikte, özellikle DOPO bileşiklerinin eklenmesinin veya epoksi ağına tepkisel olarak katılmasının cam geçiş sıcaklığını düşürdüğü ve mekanik özelliklerde olumsuz etkilere sahip olduğu sıklıkla görülmektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı oligomerik ve polimerik DOPO bileşiklerinin bu dezavantajları azalttığı öne sürülmektedir. Ayrıca katkı maddelerinin moleküler yapısının önemli bir rol oynadığı görülmektedir. [29]

Perret ve ark. (2011)[29]; sırasıyla, bir zemin gövdeye bağlı dört ve üç DOPO parçasını taşıyan iki yeni oligomerik yıldız-şekilli DOPO esaslı alev geciktirici, DOPP ve DOPI kimyasalını yukarıda sayılan dezavantajlara çözüm olarak geliştirmişlerdir. DOPP'nin zemin gövdesi tetra - [(akriloiloksi) etil] pentaryitritten oluşur; DOPI'nın tris - [(akriloiloksi)] etil izosiyanürattan yapılmıştır. Kullanılan epoksi sistemi, aromatik sertleştiriciler olarak ağırlıklı olarak epoksi ve metilen-bis- (2,6-dietilanilin)ve metilen-bis- (2,6-diizopropilanilin) gibi tetraglikidil metilendianilinden oluşan, havacılık

endüstrisinde yüksek tokluğa ve yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip olması nedeniyle yaygın olarak kullanılan ticari tek bileşenli RTM6 sistemidir.

Çalışmada, camsı geçiş sıcaklığı, DOPP ve DOPI ilavesinde incelenmiş ve sonuçta değişmediği belirlenmiştir. Termal bozunma, TG-FTIR ve yoğunlaştırılmış ürün analizi FTIR ile analiz edilmiştir. Yangın davranışı UL 94, sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) ve koni kalorimetresi testleri ile kapsamlı olarak araştırılmaktadır Her iki alev geciktirici gaz fazında alev inhibisyonu vasıtasıyla ve yoğunlaştırılmış fazda karbonatlaşma yoluyla etki ederek . RTM6'nın termal dayanımını UL 94 testinde HB'den V-1'e ve V-0'a yükseltiği, LOİ değerinin % 25'nin % 34-38'e çıkardığı ve pik ısı salınım hızı (PHRR) ve toplam ısı artışı (THE) sırasıyla% 31-49 ve% 40-44 oranında düşürdüğü belirlenmiştir. Reçine sitemine karbon fiber (CF) eklenmesi ile kalıntı miktarının arttığı, THE'yi azaltığı ancak RTM6 ve alev geciktiricilerden kaynaklanan karbonatlaşmayı bastırması nedeniyle DOPI ve DOPP eklendiğinde RTM6-CF'nin THE değeri yaklaşık% 25 oranında azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak ~% 0.6 fosfor ilavesi ile UL 94: V-0 ve% 45 ve% 48 LOI, elde edilmiştir. [29]

Fiber takviyeli polimer (FRP) kompozitleri kullanırken karşılaşılan temel güvenlik kaygılarından biri de yanıcılıklarıdır. Birçok polimer kompoziti, yüksek ısı akışına maruz kaldığında ateş eder, bazı durumlarda ateşin büyümesine katkıda bulunan ısıyı serbest bırakır. Önemli miktarlarda duman ve toksik dumanlar da açığa çıkabilir, bu da sırasıyla görünürlüğü sınırlar ve sağlık açısından tehlike oluşturur. Bu nedenlerden dolayı, uçak, gemi, bina, kara taşımacılığı, petrol ve gaz tesisleri ve diğer uygulamalarda kompozitlerin kullanımını sıkı yangın yönetmelikleri ile yönetilmektedir.. Bu düzenlemeler, yangın tepkisi özelliklerinin belirtilen seviyeleri karşılamasını gerektirir. Yangın tehlikesinin tanımlanması için sıklıkla kullanılan tepkime özellikleri, ısı salınım hızı, ateşleme süresi ve alev yayılım oranıdır. Bu özellikler bir yangının sıcaklığını ve yayılmasını etkilediğinden önemlidir. Diğer önemli özellikler arasında duman yoğunluğu ve karbon monoksit gazı verimi bulunmaktadır.[48]

Pek çok yangında, ısı salınım hızının yangın tehlikesinin kontrolünde önemli olduğu bilinmektedir. Isı salınım oranı, malzemenin kütle kaybı hızının yanı sıra yanma ısısı olarak tanımlanır. Bir polimer kompozitinden salınan ısı miktarı, organik bileşenlerin ayrışmasından kaynaklanan yanıcı gaz ürünlerinin yakılmasıyla kontrol

edilir. Reçine matrisi genellikle yanıcı uçucu maddelerin ana kaynağı olmasına rağmen, organik elyafın (aramid veya polietilen gibi) bozunması da uçucu maddeleri üretebilir. Organik bileşenlerin ayrışma reaksiyonları kendilerinin ısı salınım oranını düşürebilir. Genellikle kompozitlerde kullanılan polimerlerin ve organik elyafların reaksiyonları endotermiktir, yani. ısı alır.. Bu nedenle, net ısı salınım hızı, ayrışan bileşik tarafından salınan uçucuların ayrışma tepkimeleriyle üretilen ısıdan daha az polimer matrisinin ve organik elyafların endotermik ayrışma reaksiyonları tarafından absorbe edilen ısı tarafından belirlenen karmaşık bir özelliktir. Kompozitin ayrışırken yüzey emisyonunda meydana gelen değişiklikler, konveksiyonel soğutma etkisi gösterebilen reaksiyon gazlarının özgül ısısı ve ısı akışındaki ve oksijen içeriğindeki değişiklikler de dahil olmak üzere diğer termal prosesler, ısı salınım oranını etkilemektedir. [48]

Mouritz ve ark. (2006)[48]; yaptıkları çalışmada elyaf takviyeli polimer kompozit malzemelerin ısı salınım oranı ile diğer yangın tepkisi özellikleri arasındaki ilişki araştırılmışlardır.. Yanıcı fiberler (aramid, uzatılmış zincirli polietilen) veya yanıcı olmayan fiberler (cam, karbon) ile güçlendirilmiş termoset matris kompozitlerinin ısı salınım hızı ve yangın reaksiyonu özellikleri, oksijen tüketimi koni kalorimetresi tekniği kullanılarak bir dizi ısı akısı seviyesinde belirlenmiştir. Ölçülen yangın reaksiyonu özellikleri, ateşleme zamanı, duman yoğunluğu, karbon monoksit verimi, karbon dioksit verimi, kütle kaybı oranı ve toplam kütle kaybıdır. Bu reaksiyon özelliklerinin (ateşleme zamanı hariç) yanmaz elyaf ihtiva eden kompozitler için ısı salınım oranı ile doğrusal olarak ilişkili olduğu, ancak malzeme yanıcı olduğunda, ısı salınım hızı sadece karbon monoksit verimi, kütle kaybı oranı ve (bazı durumlarda) duman yoğunluğuyla ilişkili görünmektedir. Bu çalışma, açık havada duman yoğunluğu ve karbon monoksit verimi arasındaki ilişkinin önemini, ateşin insanlarda hayatta kalmasını etkileyen iki reaksiyon özelliğini göstermektedir. Kompozitler, (i) yanmaz elyaf (dokuma E-cam, kıyılmış E-cam veya tek yönlü karbon) ve (ii) yanıcı elyaf (dokuma aramid (Kevlar ™) veya dokuma genişletilmiş zincirli polietilen (Spectra ™)) olarak gruplandırılmıştır. Matris için kullanılan polimerler, oldukça yanıcı olan termal olarak ayrıştıklarında önemli miktarda yanıcı uçucu madde üreten izoftalik polyester, epoksi ve üç vinil ester reçinelerdir. Buna ek olarak, iki tür fenolik reçine kullanılmıştır; bunlar, daha düşük uçucu madde verimi nedeniyle daha iyi yanıcılık direncine sahiptir. Polimerlerin hiçbiri alev geciktirici katkı maddeleri katkılandırılmamıştır. Koni kalorimetre testleri,

50 kW/m^2 ısı akında gerçekleştirilmiştir. Reçinelerin ve organik elyafların termal bozunumu, inert bir (azot) atmosferde termogravimetrik analiz (TGA) ile araştırılmıştır. Azot, havadan veya oksijenden ziyade TGA'daki atmosferik gaz olarak kullanıldı, çünkü (yakın yüzey bölgesi hariç) organik bileşenlerin endotermik ayrışma reaksiyonları az miktarda oksijen veya hiç oksijen bulunmamakla birlikte gerçekleşir. Saf reçinelerin TGA'sı 25 ° C / dakika'lık bir ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, bir oksijen tüketim koni kalorimetresi kullanılarak ölçülen ısı salınım oranının yanıcı veya yanıcı olmayan liflerle takviye edilmiş bileşiklerin birkaç yangın tepkisi özelliğine kuvvetle bağlı olduğunu göstermiştir. Burada, ısı salınım hızı ve diğer reaksiyon özellikleri arasındaki ilişkilerin, iyi havalandırılmış yangın koşulları (koni kalorimetresinde deneyimli olduğu gibi) için olduğu ve bu ilişkilerin bir yangın ortamı gibi farklı yangın koşulları altında değiştirilebileceğini belirtmek önemlidir. Yanıcı olmayan elyaflara sahip kompozitler için duman yok oluş alanı, karbon monoksit gazı verimi, kütle kaybı oranı ve toplam kütle kaybı, doğrusal olarak HRR ile artmakta olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni, polimer matrisinin endotermik ayrışma reaksiyon hızının ve ısı salınım oranının ilişkilendirilmiştir.. Beklenen şekilde HRR ve kütle kaybı oranı da benzer şekilde ilişkilidir. Yanmayan fiberli kompozitler için PHRR ve AHRR doğrusal olarak ilişkilidir ve bu nedenle duman, karbon monoksit verimi ve kütle kaybı özellikleri, her iki ısı salınım oranı parametreleriyle güçlü bir korelasyon göstermektedir. Dış ısı akışının büyüklüğü yangın reaksiyonu özelliklerinin büyüklüğünü etkilerken, ısı salınım oranı ile diğer özellikler arasında gözlenen korelasyonlar tüm ısı akısı seviyeleri için gerçekleşti. Bu çalışmada yanıcı olmayan fiber kompozitler için ölçülen, ısı salınım hızıyla açıkça ilişkili olmayan tek reaksiyon özelliği, ateşleme zamanıdır. Bunun nedeni, ateşleme süresinin diğer faktörler, en önemlisi organik bileşenlerin ayrışma reaksiyon sıcaklığı tarafından kontrol edilmesidir.Yanmayan elyafları içeren kompozitlerle karşılaştırıldığında, yanıcı lifler içeren laminatların ısı salınım hızı pek çok yangın tepkisi özelliği kadar kuvvetle ilişkili görünmemektedir. HRR ile güçlü bir korelasyon gösteren tek özellik, karbon monoksit gazı verimliliği ve kütle kaybı oranı olduğu rapor edilmiştir. [48]

Kandola ve ark. (2010)[47]; yaptıkları çalışmada, polimerizasyon öncesinde bir hava-uzay sınıfı epoksi reçine olan triglisidil amino fenil (TGAP) ile reaktif tip alev

geciktiriciler ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Termoplastik sertleştirici, polieter sulfon (PES) ve değişik tipteki alev geciktiricilerin (fosfor ve azot içeren, şişen kimyasallar, organofosfor ve halojenli) epoksi reçinenin kürleme, termal bozunma ve karbon oksidasyon davranışına etkisi araştırılmıştır. Güçlendiricinin ve alev geciktiricinin toplam içerikleri de değişmişti, bir takım toplamların% 20'- % 30' oranında değişmektedir.Bu oranda hazırlanan termal olarak kararlı ve ateşe dirençli olacak şekilde, farklı katkı maddeleri içeren epoksi reçinesinden elyaf takviye edilerek kompozit laminatların hazırlanmıştır.

Çalışmada; epoksi reçinesi, triglisidil-p-aminofenol (TGAP) (Vantico Ltd, İngiltere), sertleştirici ajan 4,4-diamino difenil sülfon (DDS), (Acros Organics BVBA, Belçika), termoplastik güçlendirici, poli (eter sülfon), (PES), (Cytec, Hollanda),fosfor ve azot içeren alev geciktirici (FR), amonyum polifosfat (APP), (Rhodia Specialties Ltd., İngiltere), Fosforile pentaeritritol ve melamin (NH 1511) içeren şişen sistem (Chemtura, UK), organofosfor alev geciktirici, bisfenol A bis- (difenil fosfat), (BAPP) (Chemtura, UK) ve halojen esaslı alev geciktirici tris (tribromoneopentyl) fosfat (FR 372), ICL (eskiden DSBG, İsrail) kullanılmıştır. Farklı miktarlarda PES sertleştirici ve alev geciktiriciler (FR) içeren epoksi reçine numuneleri bir sıcak eritme yöntemi ile üretilmiştir. Epoksi reçinesi, eritmek için 120 ° C'ye ısıtılarak ve mekanik bir karıştırıcıyla karıştırılarak gerekli miktarda her bir alev geciktirici yavaş yavaş eklenmiştir. Karışım 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra sıcaklık 100 ° C'ye düşürülmüş ve sertleştirme ajanı DDS eklenmiştir. Homojen bir karışım elde etmek için karışım 100 ° C'de 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra karışım daha sonra 85 ° C'de 2 saat boyunca kürlenmiştir.. Karışım iki kısma bölünerek, bir bölüm, daha sonra termal analitik testler için saklanmak üzere küçük miktarlara (~ 200 mg) kürlenmemiş numunelere bölünmüştür. Bu kısım katkıların kürleme kimyası ve reçinenin termal bozunum mekanizması üzerindeki etkisinin araştırılmasında kullanılmıştır. Geri kalan karışım, alev alma testinden önce 3 saat boyunca 180 ° C'de kürlenmek üzere alüminyum kalıplara dökülmüştür.Hazırlanan kompozitlerin bileşimi ve katkı oranları Tablo 6.2'de ve 4, 6, 8 ve 12 alev geciktiricileri içeren farklı epoksi reçine formülasyonlarında fosfor (P), azot (N) ve halojen (X) içeriği.Tablo 6.3'te verilmiştir.

Eşzamanlı DTA-TGA analizleri SDT 2960 cihazında, termogravimetrik analiz (TGA) için oda sıcaklığından 900 ° C sıcaklığa, hava akışı içinde 10 ° C / dakika sabit ısıtma hızında ısıtılan 10 ± 1 mg numuneler kullanılarak ve diferansiyel termal analiz (DTA) 100 ± 5 ml / dk'da gerçekleştirilmiştir. Her test üç kez tekrarlanmıştır. Epoksi reçinesinin ve bir dizi farklı alev geciktirici içeren reçinenin kapsamlı DTA-TGA çalışması sonrasında, epoksi reçinenin termal davranışına etkisi açısından uygun bir alev geciktiricinin seçilmesini kolaylaştırılması için örnek bir çalışma sunmuşlardır.. % 20 PES sertleştirici varlığı, üç aşamalı kütle kaybı sırasında epoksi reçinenin termal stabilitesini arttığı belirlenmiştir. [47]

Tablo 8.2. *Kompozitlerin bileşimi ve katkı oranları [47]*

Örnek	Reçine (%)	Sertleştirici(%)	FR(%)
Kontrol			
E	100	-	-
Toplam Katkı %20			
E(20)	80	20	-
E–FR(4)	80	16	4
E–FR(8)	80	12	8
Toplam Katkı %30			
E(30)	70	30	-
E–FR(6)	70	24	6
E–FR(12)	70	18	12

Alev geciktiricilerin varlığı, epoksi reçinenin sertleşme sıcaklığını olumsuz bir şekilde etkilemediği,bununla birlikte, alev geciktirici, epoksi reçinenin bozunumunun başlangıç sıcaklığını düşürdüğü ve yine de 420 ° C'nin üzerinde yüksek termal stabilite ve daha fazla karbon oluşumunu gösterdiği belirlenmiştir. Bu bağlamda, P ve N içeren alev geciktiriciler yoğunlaşmış faz mekanizması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda karbonat oluşumunu arttırmada en etkili yöntem olduğu belirlenmiştir. Organofosfor ve halojenli alev geciktiriciler aromatik nitelikleri ve sırasıyla bir fosfor (fosfor) yokluğundan dolayı daha az etki göstermişlerdir. Yüksek miktarlarda (örneğin% 30) PES veya PES ilavesinin alev geciktiricilerle birlikte kullanılması, kür sonrası faz ayrılma ihtimalinin olduğunu göstermiştir. Bu, epoksi reçinesindeki katkı dağılımının eşit olmayan bir ihtimal olduğunu göstermişlerdir.[47]

Tablo 8.3. Yüzde 4, 6, 8 ve 12 alev geciktiricileri içeren farklı epoksi reçine formülasyonlarında fosfor (P), azot (N) ve halojen (X) içeriği.[47]

FR Katkı	**Örnek**											
	E–FR(4)			E–FR(6)			E–FR(8)			E–FR(12)		
	P (%)	**N (%)**	**X (%**	**P (%)**	**N (%)**	**X (%**	**P (%)**	**N (%)**	**X (%**	**P (%)**	**N (%)**	**X (%**
APP	1.20	0.64	–	1.80	0.95	–	2.40	1.27	–	3.60	1.91	–
NH 1511	0.60		–	0.90		–	1.20		–	1.80		–
BAPP	0.35		–	0.52		–	0.70		–	1.05		–
FR372	0.12	–	2.80	0.18	–	4.20	0.24	–	5.60	0.36	–	8.40

Wu ve ark. (2002)[64]; termo gravimetrik analiz (TGA) ile silikon, fosfor ve melamin esaslı alev geciktiricileri içeren epoksi reçinelerinin ısıl özellikleri araştırılmışlardır.. Kütle kaybı davranışı (ağırlık kaybı sıcaklıkları, kütle kaybı oranları ve her bir kütle kaybı aşaması için aktivasyon enerjisi dahil) ve termal kararlılık (ilk ayrışma sıcaklığı ve ayrılmaz prosedür bozunma sıcaklığı dahil) belirlenmiştir. Silikon ve melamin gruplarının tersine fosfor grupları epoksi reçinelerinin bozunma sıcaklığını düşürdüğü belirlenmiştir. Epoksi reçinelerinin ayrıştırma sıcaklıkları, yüksek anti-oksidan ve termal olarak kararlı char oluşumu nedeniyle, fosfor ve silikonun eşzamanlı olarak eklenmesiyle önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir. Melamin gruplarını silikon içeren epoksi reçinelerine dahil ederk reçinelerin termal kararlılığını ve bozunum özelliklerine önemli bir etkide bulunmadığı belirlenmiştir.

Horold (1999)[65]; yapmış olduğu çalışmada reçinelerine dayanan kompozitler, nakliye alanında geniş bir oranda kullanılan malzemelerin kolaylıkla tutuşturulamayacakları ve ateşleme dumanı ve ateşleme kaynağına maruz kaldıklarında toksik dumanın toplam emisyonu düşük olması zorunluluğu bulunan oymamış poliesterler veya epoksiler gibi termoset reçineler ile çalışmıştır. Modern demiryolları daha hafif ve daha çevre dostu olmalı. Üretim daha hızlı ve daha ucuz olmalı. Bu çalışmada, halojen içermeyen, fosfor içeren alev geciktiricilerin, termoset reçinelerinde çok etkili oldukları gösterilmiştir. Avantajları, aynı zamanda en katı şartları yerine getirirken, çok düşük konsantrasyonların kullanılmasını mümkün kılan yüksek etkinliklerinde yattığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, amonyum polifosfat ve kırmızı

fosforun, her türlü termoset reçinesi için mükemmel halojensiz alev geciktiriciler olduğu gösterilmiştir. Çoğu durumda, kırmızı fosforun alüminyum hidroksit ile kombinasyonu, düşük miktarda dolgu maddeleri (örneğin, ATH'yi tek başına kullanarak 150-250 php'a kıyasla, yüz reçine başına 50-70 parça) yüksek seviyelerde alev geciktiriciliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

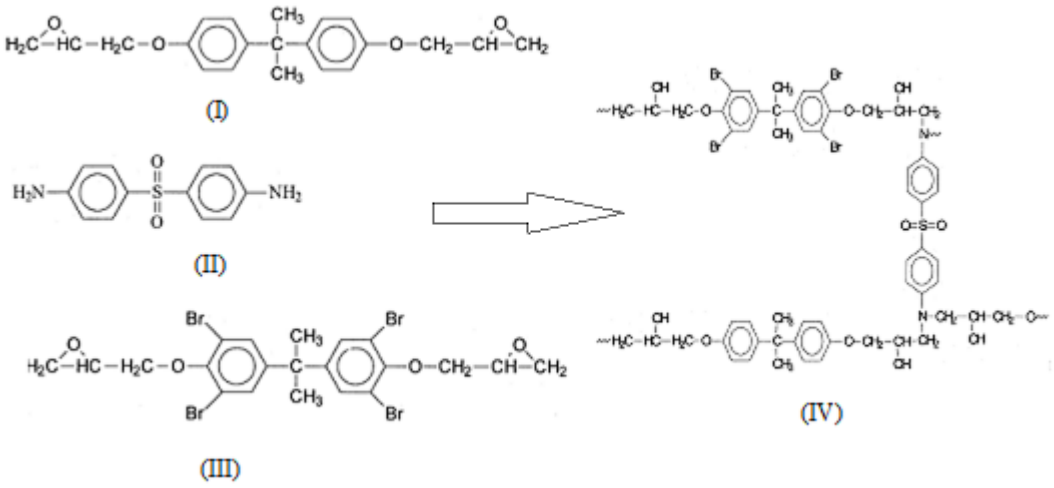
Shi ve ark.(2017)[66]; yaptıkları çalışmada gaphitic karbon nitrit / organik alüminyum hipofosfitler (g-C3N4 / OAHPi) melezleri esterifikasyon ve salifikasyon reaksiyonları ile sentezleyerek ve eriyik harmanlama yöntemi ile polistirene (PS) kompozitler hazırlamışlardır. OAHPi ve g-C3N4 / OAHPi hibritlerinin yapısı ve morfolojisi, 1H NMR, XRD, FTIR ve SEM ölçümleri ile karakterize edilmiş ve termal özellikleri TGA tekniği ile değerlendirilmiştir. PS ve kompozitleri için 35 kW m-2 ısı akışında elde edilen koni kalorimetre verilerini ile termal bozunma dayanımı ve duman oluşunu belirlenmiştir. Yapı ve morfolojik karakterizasyonlar ile melezlerinin başarılı sentezini göstermiş ve OAHPi ile g-C3N4'ün birleştirilmesi, PS matrisinin ısı salınım oranının, toplam ısı emiliminin ve duman üretim oranının tepe noktasında azalmaya katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Azaltılmış duman salınımı duman yoğunluğu testiyle de gösterilmiş ve buna ek olarak, hibritlerin eklenmesi yanıcı aromatik bileşiklerin azaltılmasına yol açttığı belirlenmiştir. Bu özelliklerin iyileştirilmesi, yoğun fazda gaz fazı hareketi ve fiziksel bariyer etkisi ile ilişkilendirilmiş ve : OAHPi'den üretilen fosfor içeren düşük enerjili radikaller, PS'den çıkan yüksek enerjili serbest radikalleri etkili bir şekilde yakalar; g-C3N4 nanosetleri ısı geçirgenliğini ve uçucu bozunma ürünlerinin kaçışını geciktirdiği rapor edilmiştir.

Cyrys ve arkadaşları (1995) [67]; alev geciktirici olarak halojene-içermeyen bileşikler olmaksızın geliştirilmiş laminatlar, döküm reçineleri ve kalıplama bileşikleri şeklinde üretilen duroplastik malzemeleri termal analiz ve kütle spektrometresi (TA/MS) ile incelenmişlerdir. Laminatlar, döküm reçineleri malzemelerin yaklaşık 400 ° C'de, depolimerizasyon ve homolitik bağ ayrıldığı birinci aşama ve 520 ° C'de, kalıntı organik maddenin oksidasyonundan ikinci aşamayı içeren birbirinden tamamen farklı iki termal degredasyon süreciyle parçalandıkları belirlenmiştir. Kalıplama ile üretilen reçinelerin ise 400 ve 600 ° C arasında birkaç termal bozunma adımı içerdiği belirlenmiştir. Bu malzemelerin termal degredasyonu sonucunda açığa çıkan uçucu yanma ürünleri kütle

spektrometresi ile belirlenmiştir. Çalışmada; laminatlar için temel malzeme (A) olarak epoksi- novalak reçine ve poli (aminoaril1 izosiyanürat) kürleme kimyasalı sistemi; döküm reçine (B) temel malzemesi için epoksi- bisfenol F reçine ve reaktif fosfor bileşiği ile modifiye edilmiş asit anhidrit kürleme kimyasalı sistemi ve kalıplama malzemesi (C) olarak oksazolidinon modifiye edilmiş epoksi-bisfenol-A reçine sistemi olamak üzere üç farklı epoksi reçine sistemi kullanmışlardır.

TA/MS (STA 429 Netzch Geratebau GmbH ve QMG 420 Balzaers Hochvacuum GmbH) sistemi ile üç malzeme için yaklaşık 20 mg numune alümina panlarda hava ve argon inert atmosferde ortam sıcaklığından 10 K/dk hızla 800 ° C'ye kadar ısıtılmıştır. MS 10 K sıcaklık aralıklarında tarama modunda kütle taraması yapılmış ayrıca 16 adet kütle seçilerek çoklu iyon tarama modunda sürekli olarak monitorlanmıştır. GC-MS(Hewlet Packard 5970) sistemi ile yanma ürünleri SE -54 kolon (50m x0,35 mm) kullanılarak sıcaklık, izotermal olarak 27 °C'de 1 dakika, daha sonra 20 K/dk ile 60 °C'de izotermal olarak 1 dakika tutulduktan sonra 3 K/dk, dakikada azalarak 150 °C'ye getirilerek ve 5 K / dk ile 280 °C'ye programlanarak gerçekleştirilmiştir. TA analizi sonucunda, hava ortamında üç reçine de %100 oranında tükenirken, argon ortamında A, B ve C sırasıyla sırasıyla %77, %85 ve %80 oranında kütle kaybına uğramıştır. Yanma ürünleri üç sistem için değişiklik göstermekle birlikte temelde, benzofuran, alkil alkol, kresol, metil benzen, fenol, dimetil fenol, tolüen,ksilen, propanol, kromen, alkil fenol, aseton, bisfenol –A, akreloin, metil anilin bileşikleridir. [67]

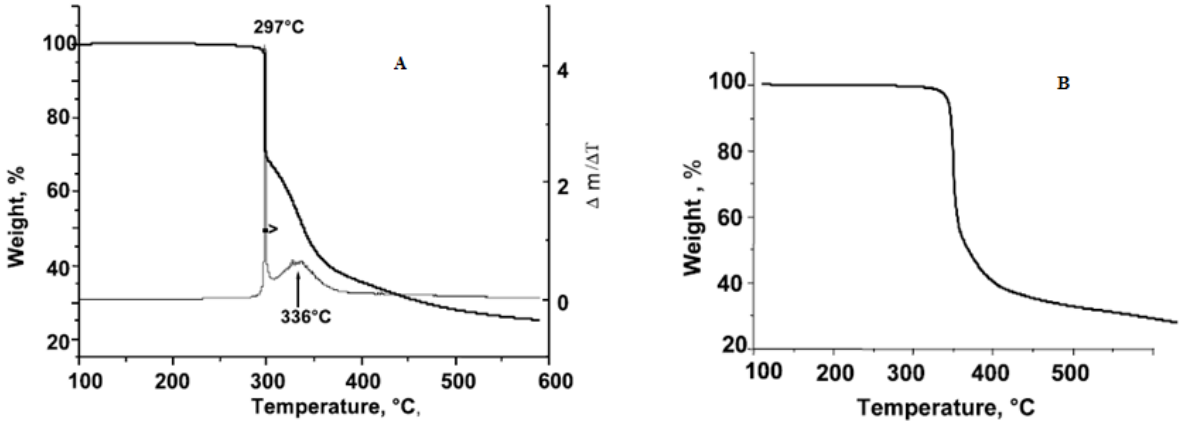
Luda ve arkadaşları (2002) [68]; % 20 Br ihtiva eden bromlanmış epoksi reçinesi (BER), termal bozunum mekanizmalarını araştırmışlardır. Çalışmış oldukları BER, bisfenol A (DGBBA) / tetrabromobisfenol A (DGEBTBA) diglisidileterlerinden oluşan reçine ve 4,4-diaminodifenilsülfon (DDS) kürleme kimyasalı ile hazırlanmıştır. Ticari DGEBA ((I), Epicote 828EL, Shell Chemie) ve DGEBTBA ((III), Shell Chemie), epoksi reçine için kullanılmıştır. Hazırlanan DGEBA / DGEBTBA reçine karışımı % 85 stoikiometrik miktarda DDS ((II) (HT 976, Ciba Geigy) ile 160 ° C'de 1 saat ve 180 ° C'de 1 saat süreyle ısıtılan bir fırında kürlenmiştir. Elde edilen epoksi reçinesi (BER)% 20 brom içermektedir.



Şekil 8.1. *Bisfenol A (DGBBA) / tetrabromobisfenol A (DGEBTBA) diglisidileterlerinden ve 4,4-diaminodifenilsülfon (DDS) kürleme kimyasalı ile hazırlanan BER oluşum mekanizması [68]*

BER'in termal bozunu mekanizmasını incelemek üzere 10 ° C / dk'lık bir ısıtma hızında 600 ° C'ye kadar TGA 2950 (Du Pont) sistemi kullanılarak azot akışı normal mod (TG) veya yüksek çözünürlük mod (HRTG; çözünürlük faktörü +5) olmak üzere iki farklı yöntemi kıyaslamışlardır. Yüksek çözünürlük mod (HRTG) kullanılarak gerçekleştirilen BER'in termal analizi sırasında uçucu organik bileşikler(VOC) yatay tüp fırınından sıvı azot içerisine alınarak GC-MS (HP5890 / 5970) ile, yüksek kaynama noktalı bileşiklerden(HBP) tüp içerisinde kalanlar FTIR (Perkin Elmer 2000) ile ve bunlar aynı zamanda aseton içerisinde ekstrakte edilerek GC-MS (HP-5 30-m kolon ile 70 ° C (2 dakika), 10 ° C/dk ısıtama ile 280 ° C, 280 ° C (10-20 dakika) ısıtma programı ile) analiz edilmiştir. [68]

BER'in termal analizi sırasında TG ve HRTG sonuçlarına göre; epoksi reçinesi 295 ° C'de üç ana aşamada ayrışmaya başladığı belirlenmiştir. Bu aşamalar, 100- 297 ilk aşama, 297- 336 ° C'de hızlı kütle kaybının görüldüğü ilk aşama ve bunu takiben 360-600 ° C. sıcaklıkta yavaş bir ağırlık kaybı ikinci aşama bölgedir. Çok dar bir aralıkta gerçekleşen ilk adımda BER ağırlığının% 32'sini kaybederken, ikinci aşamada, BER kütle kaybının yaklaşık% 30'u geçtiği belirlenmiştir. %20 Br içeren BER'in 600 ° C'de % 25 kalıntı bıraktığı belirlenmiştir. Numunenin normal TG'sinde sadece iki basamaklı kütle kaybı gözlemlenmesinin nedeni, bu ısıtma programının daha düşük çözünürlük özelliği nedeniyle ilk iki HRTG'nin aşamaları üst üste binmesinden kaynaklanmıştır.[68]



Şekil 8.2. *%20 Br içeren BER termal bozunum eğrisi A: HRTG, B: TG [68]*

TG, GC-MS ve FT-IR sonuçlarına göre inert atmosferde bromlu epoksi reçinenin termal degredayonun üç aşamada gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunlar, BER'in bromlu kısmının parçalanması, bromsuz kısmın parçalanması ve kömürleşmedir. Birinci aşamada bromlu alifatikler, mono ve dibromo fenoller açığa çıkan gaz ürünlerken, ikinci aşamada alkilli fenoller, bisfenol A, alkoksiaromatikler açığa çıkmaktadır. BER'in termal bozunumu gazlarının gaz kromatogramı gösterilmektedir. Sadece iz miktarda HBr bulunsa da, ana brom içeren ürünler metil, etil ve propil bromidler ve propilenil bromür olduğu, ana brom olmayan ürünlerin, aseton, propen ve sudur olduğu belirlenmiştir. Azot içeren grupların ise kömür oluşumuna katkıda bulunarak kalıntı içerisinde kaldığı belirlenmiştir.[68]

Luda ve arkadaşları, (2007)[69]; %22-26 oranında Br içeren epoksi reçinelerin termal dayanımı ve termal degredayon sürecine kullanılan sertleştirici kimyasalın etkisini incelemişleridir. Çalışmalarında 2 mol bisfenol A (DGBBA) için 1 mol tetrabromobisfenol A (DGEBTBA) diglisidileterlerinden oluşacak sekilde BER ve sadece bisfenol A (DGBBA) ER reçine sistemlerine 3 farklı sertleştirici kimyasal ile kürlemişlerdir. Bu sertleştiriciler, polietilen poliamin (PEPA, III); disiyandiamit (DICY, IV) 4,4'-diaminodifenil sülfon (DDS, V)dir. . Ticari DGEBA ((I), Epicote 828EL, Shell Chemie) ve DGEBTBA ((III), Shell Chemie), epoksi reçine için kullanılmıştır. ER ve BER reçine DDS ((II) (HT 976, Ciba Geigy) ile 150 ° C'de ve 220 ° C'de, PEPA (XUS 19036.00, Özel Chem) 100 ° C'de ve DICY (Aldrich) 180° C'de ısıtılan bir fırında

kürlenmiştir. Elde edilen bromlu epoksi reçine (BER)% 22-26 oranında brom içermektedir.[69]

ER ve BER'in termal bozunu mekanizmasını incelemek üzere 10-15 mg numne 20 ° C / dk'lık bir ısıtma hızında 1000 ° C'ye kadar TGA 2950 (TA Instrument) sistemi kullanılarak 550 ° C azot akışı, sonrasında hava kullanılmıştır. DSC (DSC 2010 TA Instrument) analizi azort ortamında 20 ° C / dk 50-220 ° C ısıtma, 220 ° C'de 1 dk izotermal, 2° C / dk 220-60 ° C soğutma ardından 20 ° C / dk 60-220 ° C çift döngü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Piroliz- GS-MS analizi Pirolizör (Cuire Point Pyrolyser 1040 PSC Fischer GSG) ile bağlantılı GC-MS (HP5890 / 5970) kullanılarak gerçekleştirilmişti. BER'in termal analizi sırasında uçucu organik bileşikler(VOC) yatay tüp fırınından sıvı azot içerisine alınarak GC-MS (HP5890 / 5970) ile, yüksek kaynama noktalı bileşiklerden(HBP) tüp içerisinde kalanlar FTIR (Perkin Elmer 2000) ile ve bunlar aynı zamanda aseton içerisinde ekstrakte edilerek GC-MS (HP-5 30-m kolon ile 70 ° C (2 dakika), 10 ° C/dk ısıtama ile 280 ° C, 280 ° C (10-20 dakika) ısıtma programı ile) analiz edilmiştir. [69]

BER reçine üç farklı arsında gerçekleşen kürleme tepkimeleri incelenmiştir. BER ve DICY arasında gerçekleşen kürleme sonucunda, üçüncül aminlerin yanında imidooksazolidin ve / veya oksazolidinon yapıları sertleştirilmiş ve buna paralel olarak, oksiran halkasının ikincil hidroksil tarafından alınması gerektiği belirtilmiştir. Özellikle BER-DDS yapısında kürlemenin aromatik sekonder amin grubu daha az reaktif olduğu ifade edilmiştir. BER ve sertleştirici arasında gerçekleşen kürlemenin tamamlandığı FT-IR spektrumunda 3056 ve 907 cm^{-1} görülen terminal oksiran halkası (sırasıyla CH_2 ve C-O) piklerin kaybolmasıyla kontrol edilmiştir. Tam kürlenmeyi gösteren bu oksiran piklerin BER-DDS reçine sisteminde tamamen kaybolduğu ve BER-DICY ve DER-PEPA yapısında ise az miktarda kaldığı belirlenmiştir. İkincil hidroksil ile oksiran halkasının eterifikasyonuyla oluşan alifatik polieter yapısı, 110-1150 cm^{-1}'de C-O-C bandında görülür ancak BER-DDS yapısında FT-IR spektrumunda bantların üst üste binmesi nedeniyle maskelendiği belirtilmiştir. [69]

DSC ölçümleri, cam geçiş sıcaklığının(Tg) ikinci ısıtma devresinde BER-DDS sisteminde 164 ° C'den 169 ° C'ye, BER-DICY sisteminde 89'dan 113 C'ye ve BER-PEPA sisteminde 117'ten 131 °C'ye çıktığı belirlenmiştir. Bununla birlikte reçine ağ

hareketliliğinin BER-DDS<BER-PEPA>DER-DICY şeklinde Tg değeriyle ters korelasyona sahip olduğu belirlenmiştir. [69]

TGA analizi sonuçlarına göre, üç reçine sisteminin de benzer özellik göstermesine rağmen sertleştiricinin temelde 2 aşamada gerçekleşen kütle kaybı eğrisini kuvvetli bir şekilde etkilediği belirtilmiştir. İlk aşamada termal dayanımın BER-PEPA<BER-DICY<BER-DDS sırasıyla arttığı ve maksimum kütle kayıplarının bu üç sistem için sırasıyla 304, 329,353 ° C'lerde gözlemlenmiştir. Kalıntı miktarları BER-PEPA<BER-DICY<BER-DDS şeklinde sırasıyla %22, %24ve %29 olarak bulunmuştur. Bromlu ve bromsuz reçine arasındaki farklı belirlemek üzere BER-DDS ve ER-DDS sistemi kıyaslandığında maksimum kütle kayıplarının bu iki sistem için sırasıyla 353 ve 430 °C iken kalıntı miktarları ER-DDS<BER-DDS şeklinde sırasıyla %21ve %29 olarak bulunmuştur. Buradan Br içeriğinin kalıntı miktarını arttırdığı bulgusu elde edilmiştir. İlk aşamadaki kalıntının tamamen 590 °C'de tamamen okside olduğu belirlenmiştir.[69]

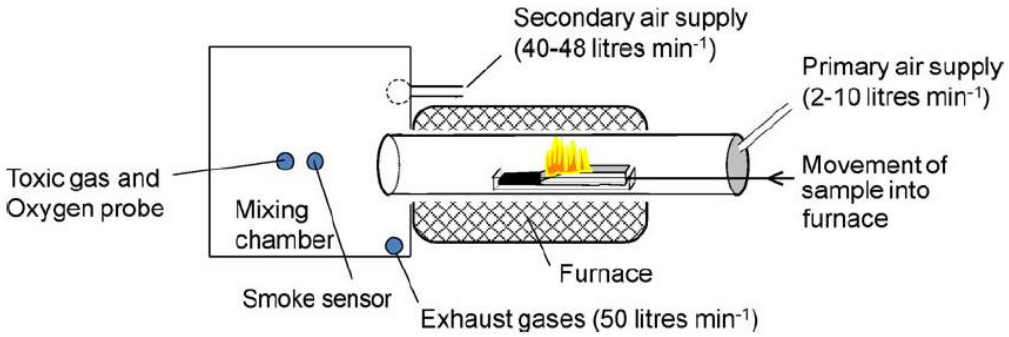
FT-IR reçine sistemlerinin termal degredasyon öncesi ve degredasyon aşamalarında alınan örneklerin KBr şeklinde diskleri analiz edilmiştir. İncelenen sistemlerin FT-IR spektrumunda 1509, 1246, 1036 ve 829 cm^{-1} bantlarında gözlemlenen pikler DGEBA yapısıyla; 1466, 1272, 1066,1001 ve 738 cm cm^{-1} bantlarında gözlemlenen pikler DGETBBA yapısıyla ilişkili olduğu belirlenmiştir. 1384 ve 1362 cm^{-1} bantlarında gözlemlenen piklerin izopropiliden bisfenol A yapılarının köprüleriyle, 1200-1050 cm^{-1} bant aralığında gözlemlenen piklerin ise epoksi halkası aminle açıldığında oluşan ikincil alkollerden kaynaklandığı belirtilmiştir. BER-DDDS, spektrumunda aromatik halkalara ek olarak SO_2'nin varlığı nedeniyle ilave pikler gözlemlenmiştir. BER-DICY sisteminin 1748 cm^{-1}, 2-oksazolidinon nedeniyle absorpsiyon piki gözlemlenirken ve BER-PEPA siteminde ilave CH2-N bağları nedeniyle pikler gözlemlenmiştir. Termal degredasyon aşamalarında alınan örneklerde BER-PEPA siteminde 300 °C'de %18 kütle kaybına rağmen orijinal yapısını koruduğu, 400 °C'de ise %79 kütle kaybına uğrayarak aromatik yoğunlaşma yapısını içerdiği ve amonyum tuzlarının hala sitemde görüldüğü belirlenmiştir. BER-DICY sisteminde de PEPA sistemine benzer termal davranışın gözlemlendiği belirlenmiştir. BER-DDS sisteminde termal degredasyon sıcaklığının 25 C artmakta ve ilave pikler görülmesi

nedeniyle kalıntı yapısı belirlememekle birlikte sertleştirivi yapısında bulunan N atomlarının kalıntı yapısını üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.[69]

Piroliz-GS-MS çalışmalarında açığa çıkan gaz ürünleri başlıca, fenol, izopropil fenol, mono-bromo-fenol, di-bromo-fenol, bisfenol A, mono, di, tri, tetra- bromo fenoller ve SO_2 (PEPA ve DDS kaynaklı) olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte N -VOCs ve HBr gözlemlenmemiştir. Azot içerikli sertleştiricilerin HBr salınımını azalttığı belirlenmiştir. Deneysel kanıtlar, bromlu epoksi zincirinin parçalanmasında brom ve nitrojen reçinelerinin parçalanması sırasında oluşan HBr'nin DGETBBA'dan kaynaklandığı ve amin sertleştirici ile sabitlendiğinde, C-N bağı oluşturularak salınımın azaldığı ifade edilmiştir. Sonuç olarak, epoksi ağlarının termal stabilitesinde 30-60 ° C'lik farklılıklar bulunmuştur. BER termal geri dönüşümü yapılmak istenirse, sertleştiriciye bağlı olarak termal geri dönüşüm koşullarının önemli ölçüde değiştirdiği ve 300 ° C gibi düşük sıcaklıkta bile bazı BER son derece dengesiz olduğu, çok zehirli PDDB ve PBDF öncüllerinin oluşabileceği bildirilmiştir.[69]

Chatuverdi (2010) [33]; Yapmış olduğu derlemede havacılık yakma toksisitesi alanında yapılan çalışmaları özetleyerek kullanılan malzemelerden kaynaklanan toksik yanma gazlarını sınıflandırmıştır. Çalışmasında FED olarak tanımlanan, hayvan deneylerinden elde edilen tüm yanma gazlarının maruziyet süresi ve derişim grafiklerinden yararlanarak hesaplanan oranlı etkin doz cinsinden ifade etmiştir.

Stec ve Hull (2010) [70], yapı izolasyon malzemelerinin yangın toksisitesi değerlendirmesini konu alan çalışmalarında çeşitli ticari yapı izolasyon malzemelerinin yanma sırasında açığa çıkan toksik gazların lethal atmosferde LD_{50} değerlerini ve FED modeli kullanarak bireysel toksik gazların çıkış ürünleri toksisitesine olan katkılarını belirlemişlerdir. Hesaplamalarında Pulser'in FED denklemini kullanmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları test kabini Şekil 8.3'te verilmiştir.



Şekil 8.3. *Stec and Hull Toksiste Kabini [70]*

Stec ve arkadaşları(2008)[57], yapmış oldukları çalışmada farklı yangın senaryolarında tüm ISO yangın koşullarında eşdeğerlik oranı ile simüle deilen Yatışkın Koşul Tüp Fırınının tekrarlanabilirlik ve ölçüm belirsizliğini araştırmışlardır. Sıcaklık, radyant ısı akışı, oksijen derişimi, karbondioksit, karbon monoksir ve duman yoğunluğu parametrelerinini tekrarlanabilirlik ve ölçüm belirsizliğini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda, iyi havalandırılmalı koşulda fırın sıcaklığının set edilen değerin çok daha üstüne çıktığını bu nedenle bu koşulda standartlarda bir sıcaklık düzeltmesinin yapılması gerektiğini ifade etmişlerdir. Hava akışının laminer olması nedeniyşe düşük hava akışlarında fırın içinde karışmanın yetersiz kalabileceğini belirtmişlerdir. Fırın sıcaklığının yatay ve dikey koşulda merkezden dışarıya doğru momejen bir şekilde değiştirğini ve çıkış gazının seyreltilmesiyle birlikte iyi karışmanın sağlandığı noktanın gaz örnekleme için uygun nokta olduğunu ifade etmişleridir.

Dhahbah ve arkadaşları (2019) [71]; yapmış oldukları çalışmada düşük yoğunluklu polietilen polimerinin NFX70-100 test kabininde yanması sırasında açığa çıkardığı aromatik hidrokarbonların örneklenmesi ve analizi için var olan gaz örnekleme metodları karşılaştırmışlardır. Numune alma için kabinden SPME(solid phase micro extraction) şırınga, tadlar bag ve gaz yıkama tüplerini kullanmışlardır. Bu dört örnekleme metodu ile alına örnekleri GC-FID ve GC-Ms ile analiz etmişlerdir.600 ve 800 °C'de gerçekleştirilen yakma testlerinde şırınga ile yapılan örneklemede daha fazla aromatik bileşiğin analizinin sağlandığını görmüşlerdir. Sonrasında ise SPME ile aypılan örnekleme gelmektedir. Gaz yıka şişesi ve tedlar gaz torbalarının kullanıldığı durumda

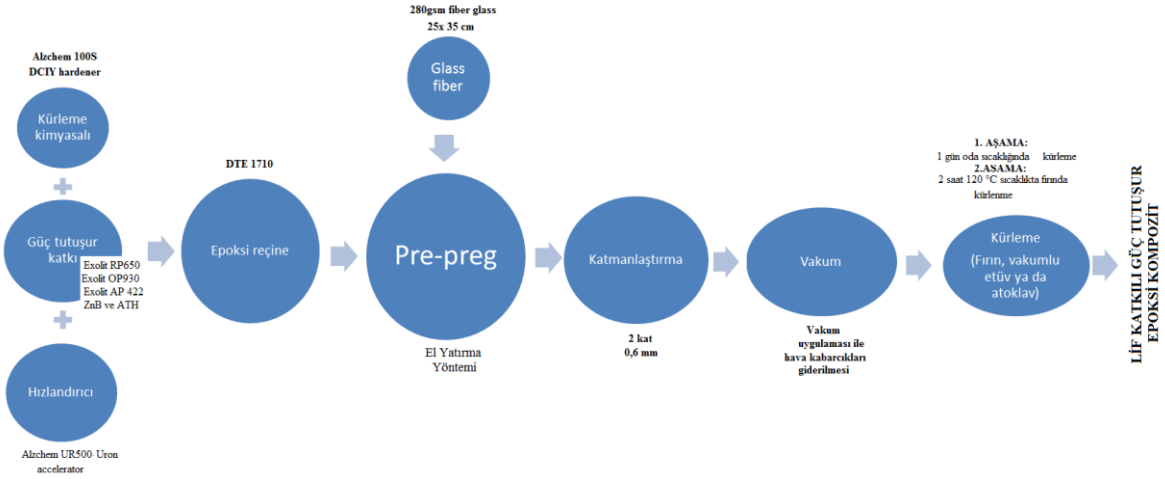
daha az sonuç elde edildiğini belirlemişlerdir. Benzen, naftalin, antrasen ve pirenin düşük yoğunluklu polietilenin birincil aromatic yanma ürünleri olduğunu belirlemişlerdir.

9. MATERYAL METOD

Çalışma kapsamında prepreg üretimi amacıyla epoksi ve benzokzazin tabanlı iki edet reçine sistemine farklı güç tutuşur etki mekanizmalarına sahip güç tutuşur katkı kimyasalı eklenerek termal dayanım performansları değerlendirilmiştir.

9.1. Kompozitlerin Üretimi

Kompozit üretimi için kullanılacak epoksi reçine sistemine sistemine Exolit RP650, Exolit OP930, Exolit AP 422, ZnB ve ATH güç tutuşur katkılar eklenmiştir. Lif katkılı kompozitlerin üretim şeması Şekil 9.1'de verilmiştir. Epoksi –Fiber Glass Kompozitlerle kullanılan epoksi reçine sisteminde DTE 1710-standart Bisphenol a reçine, Alzchem 100S- DCIY hardener ve Alzchem UR500- Uron based accelerator kullanılmıştır. 25x 35 cm boyutunda ve 280gsm fiber glass kumaş a emdirilen bu reçineler ile 2 kat kompozit epoksi plakartlar üretilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin bileşimi Tablo 9.1'de verilmiştir.



Şekil 9.1. *Kompozit üretim şeması*

Tablo 9.1. *Kullanılan güç tutuşur katkı kimyasalları ve katkı oranları*

Güç Tutuşur Katkı Kimyasalı	Güç Tutuşur Katkı Miktarı (%)	Numune Kodu	Madde	Miktar
Kontrol	0	E0	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
	60	E1-1	Duratek DTE 1710	51.105
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	88.9

Güç Tutuşur Katkı Kimyasalı	Güç Tutuşur Katkı Miktarı (%)	Numune Kodu	Madde	Miktar
Kırmızı Fosfor (Exolit 6500 RP)	48	E1-2	Duratek DTE 1710	63.315
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	66.7
	35	E1-3	Duratek DTE 1710	75.58
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	44.4
	18	E1-4	Duratek DTE 1710	87.79
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	22.2
Alüminyum Hidroksit (ATH LVSH-2)	20	E3-1	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			ATH LVSH-2	20
	15	E3-2	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			ATH LVSH-2	15
	10	E3-3	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			ATH LVSH-2	10
	10	E3-4	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			ATH LVSH-2	5
Çinko Borat (ZB 467)	20	E6-1	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Çinko Borat- ZB 467	20
	15	E6-2	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Çinko Borat- ZB 467	15
	10	E6-3	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Çinko Borat- ZB 467	10
	5	E6-4	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Çinko Borat- ZB 467	5
Exolit AP 422	20	E2-1	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	20
	15	E2-2	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	15
			Duratek DTE 1710	100

Güç Tutuşur Katkı Kimyasalı	Güç Tutuşur Katkı Miktarı (%)	Numune Kodu	Madde	Miktar
	10	E2-3	Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	10
	5	E2-4	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	5
Exolit OP 930	20	EOP-1	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit OP 930	20
	15	EOP-2	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit OP 930	15
	10	EOP-3	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit OP 930	10
	5	EOP-4	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit OP 930	5
	RP:ZnB			
Exolit RP 6500 + Çinko Borat (ZB 467)	20:20	E1-3/5-1	Duratek DTE 1710	75.58
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	44.4
			ZB 467	20
	20:15	E1-3/5-1	Duratek DTE 1710	75.58
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	44.4
			ZB 467	15
	20:10	E1-3/5-3	Duratek DTE 1710	75.58
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	44.4
			ZB 467	10
	20:5	E1-3/5-4	Duratek DTE 1710	75.58
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	44.4
			ZB 467	5
	RP:ZnB:ATH			
	20:20:20	E1-3/5-1/3-1	Duratek DTE 1710	75.58
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	44.4
			ZB 467	20
			ATH LVSH-2	20
			Duratek DTE 1710	87.79

Güç Tutuşur Katkı Kimyasalı	Güç Tutuşur Katkı Miktarı (%)	Numune Kodu	Madde	Miktar
Exolit RP 6500 + Çinko Borat (ZB 467) + Alüminyum Hidroksit (ATH LVSH-2)	10:20:20	E1-4/5-1/3-1	Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	22.2
			ZB 467	20
			ATH LVSH-2	20
	10:20:10	E1-4/5-1/3-3	Duratek DTE 1710	87.79
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	22.2
			ZB 467	20
			ATH LVSH-2	10
	10:20:5	E1-4/5-1/3-4	Duratek DTE 1710	87.79
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit 6500 RP	22.2
			ZB 467	20
			ATH LVSH-2	5
Exolit AP 422 + Çinko Borat (ZB 467) + Alüminyum Hidroksit (ATH LVSH-2)	20:10	E2-1/6-3	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	20
			ZB 467	10
	20:20	E2-1/6-1	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	20
			ZB 467	20
	30:10	E2-5/6-1	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	30
			ZB 467	10
	30	E2-5	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	30
	40	E2-6	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	40
	20:10:10	E2-1/6-3/3-3	Duratek DTE 1710	100
			Alzchem 100S	6.5
			Alzchem UR500	3
			Exolit AP 422	20
			ZB 467	10
			ATH LVSH-2	10

Lif katkı kompozitlerin üretiminde en basit üretim yöntem olan el yatırma yöntemi kullanılmıştır. Dokuma cam elyaf, daha önceden hazırlanan kalıp içerisine yerleştirilmiş ve matriksi oluşturan epoksi reçine elyafın üzerine sürülmüştür. İstenilen 0,6 mm kalınlık elde edilinceye kadar 2 kat olacak şekilde işlem tekrarlanmıştır. 25x 35 cm boyutunda ve 280gsm fiber glass kumaş a emdirilen reçineler ile 2 kat (0,6 mm) fiber katkılı epoksi kompozitlerin üretimi için öncelikle vakum uygulaması ile hava kabarcıkları giderilmiştir. Sonrasında hazırlanan bu kompozitler 1 gün oda sıcaklığında kürlendikten sonra 2 saat 120 °C sıcaklıkta fırında pişirilerek kürlenme işlemi tamamlanmıştır

9.2. Mikro-Ölçekli Termal Dayanım Testleri ve Gaz Analizleri

Lif katkılı güç tututuşur epoksi kompozitler üretilmeden önce mikro ölçekli ön eleme testleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla termogravimetrik analiz ve FTIR gaz analizleri gerçekleştirilmiştir.

9.2.1. Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz (TGA) materyalin ağırlık kaybına uğradığı sıcaklığı saptar. Bu kayıp örneğin bozunduğunu veya buharlaştığını ve ağırlık kaybının olmadığı sıcaklık aralığı(veya aralıkları)nı da göstermektedir. Bu verilerden yaralanarak numunenin termel olarak kararlı olduğu ve bozunduğu durumlar belirlenmektedir. Belli bir sıcaklığa ısıtılan örneğin, TGA ile belirlenen, ağırlık kaybı bilgisi, bir bileşiğin bileşimini belirleme ve bozunma sırasındaki reaksiyonları izleme kolaylığı sağlamaktadır.

Termogravimetrik analizler tüm numunler için 20 ° C / dk'lık bir ısıtma hızında 1000 ° C'ye kadar SDT Q600 (TA Instrument) sistemi kullanılarak 100 ml/dk azot akışı ile inert ortamda gerçekleştirilmiştir.

9.2.2. FTIR gaz analizleri

Termal stabiliteyi arttırmak için yeni nesil çevre dostu alev geciktirici malzeme kullanılsa bile, yanma ve piroliz koşullarında salınan duman ve zehirli gazlar için alev geciktirici polimerik malzemeler araştırılmalıdır. Polimerin kimyasal yapısı, duman ve zehirli ürünlerin oluşumunu doğrudan etkiler. Alev geciktirici sistemlerin polimerik malzemelere eklenmesi, yangın sırasında zehirli ve tahriş edici yanma ürünlerinin verimliliğini ve oranını arttırmaktadır Önceki çalışmalar[72, 73] mikro ölçekli koşullarda

eşzamanlı termogravimetrik analiz ve FTIR analizleri ile polimerik malzemenin termal bozunma davranışını belirlemek amacıyla kullanılabildiği göstermiştir. Her bir örneğin TGA ile eş anlı FTIR analizleri Carry 600 FTIR (USA, Agilent) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

9.3. Bench-scale Termal Dayanım Testleri ve Gaz Analizleri

Mikro ölçekli TGA-FTIR analizlerinden elde dilen sonuçlar daoğrultusundan üretilen lif katkılı epoksi reçinelerin tezgah üstü deney düzeneklerinde termal dayanımları incelenmiştir.

9.3.1. LOİ testi

Limit Oksijen İndeksi (LOI), küçük bir örneğin sadece bir mum gibi aşağı doğru yanacak kadar gerekli olan atmosferik çevrenin içerisinde bulunan oksijen konsantrasyonunun yüzde olarak ifadesidir. 25° C ile 150° C arasındaki sıcaklıklar aralığında belirli deney şartları altında dikey küçük deney numunelerinin yakılmasını destekleyecek azot ile bir karışımdaki oksijenin minimum hacim fraksiyonunu belirleme yöntemlerini belirler. Sıcaklık aralığı tipik olarak 40°C ile 150°C arasındadır. Sonuçlar, bir plastik malzemenin aşırı ısınmış bir servis durumunda karşılaşabileceği pratik sıcaklığın, tipik bir deney sıcaklığında sıcaklık indeksi değerleri olarak tanımlanır. Test, standart yangın testlerinin en bilinenidir. Amaç, numunenin yanmasını sağlamak için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonunu bulmak için numunenin alevlenmesini küçük bir pilot alevle test etmektir. Her bir numunenin LOİ değerleri TS EN ISO 4589- 3 standardına göre LOİ test cihazında (Concept) belirlenmiştir.

9.3.2. Duman yoğunluğu testi

Bu cihaz genellikle 25 mm ve daha az numune kalınlığına sahip düzlemsel numunelerin 25 kW/m^2 ısı akısına sahip radyant ısı kaynağına dikey maruziyet sırasında açığa çıkan spesifik optik yoğunluğu alevli ve alevsiz koşullarda belirlenmesini amacıyla kullanılmaktadır. Cihaz da opsiyonel olarak toksik yanma gazlarının belirlenmesini sağlayan gaz ölçüm portları bulunmaktadır. Cihaz ayrıca ISO 5659 standardına uyumlu olarak yatay yakma pozisyonunda 50 kW/m^2 ısı akısına kadar değişen ısı akılarında konik ısı kaynağına maruziyet durumda açığa çıkan spesifik optik yoğunluğun ölçülebilmesi için modifiye edilebilmektedir. Her bir numunenin duman yoğunluğu

analizleri FAA Aircraft Materials Fire Test Handbook Chapter 5 standardına göre NBS DumanYoğunluğu(FTT) Test kabininde test edilmiştir.

9.3.3. Koni kalorimetre testleri

Hazırlanan fiber katkılı epoksi kompozitlerin termal davranışlarının belirlenmesi amacıyla, 21℃ sıcaklıkta %50 nem koşullarında 1 gün boyunca şartlandırılmış numuneler 50 kW/ m² ısı akısına sahip konik ısıtıcıdan 25 mm uzaklığa konumlandırılarak TS ISO 5660-1:2015 "Yangına tepki deneyleri - Isı salınma duman oluşturma ve kütle kayıp hızı - Bölüm 1: Isı salınma hızı (konik kalorimetre yöntemi) ve duman oluşturma hızı " standardına göre test edilmiştir.

9.3.4. Dikey takma testleri

Dikey Yakma Testi Federal Aviation Regulation (FAR) CS 25.853 ve FAR 25.855 standartlarında tanımlanan (paneller, ara bölmeler, hibrid ve ya tek plastik malzemeden yapılan polimerik malzemeler, tekstiller, halılar ve köpükler) malzemelerin aleve karşı dayanımlarının 12 saniye veya 60 saniye boyunca dikey bunsen beki testleri ile belirlenmesidir. Her bir numuneden alınan 75x305 mm ebadındaki üçer örnek %50 nem ve 25 °C sıcaklıkta kondisyon andıktan sonra dikey yakma kabininde teste tabi tutulmaktadır. 12 saniye veya 60 saniye 19 mm mesafeden aleve maruz kalan numunenin alev uygulaması sonlandıktan sonra yanma süresi 15 saniyeyi, düşen parçanın yanma süresinin ise 5 saniyeyi geçmemesi gerekmektedir. Yanan uzunluk ise 12 saniye maruziyet sonrası 152 mm, 60 saniye maruziyet sonrası 203 mm'yi geçmemelidir. Hazırlanan fiber katkılı epoksi kompozitlerin termal davranışlarının belirlenmesi amacıyla, Dikey Yakma Test Kabininde(FTT) Federal Aviation Regulation (FAR) CS 25.853 Appendix F PartI (a) (1) (i) -(ii) v Standardına göre teste tabi tutulmuştur.

9.3.5. OSU ısı salınım hızı testi

Isı salınım hızı, numunenin kontrollü maruz kalma odasına yerleştirildiği andan itibaren test süresince ölçülür ve alevlenme periyodunu ve yüzeyin alevli kaldığı dönemi kapsar. Isı salınım hızı, malzeme yakıldığında çıkan ısı enerjisinin hızının bir ölçüsüdür. Enerjinin birim alana oranı olarak gösterilir (kW/m^2). Maksimum ısı salınımı malzemenin en yoğun olarak yandığı aşamada oluşur. Hazırlanan lif katkılı epoksi kompozitlerin uçak kabin içi malzemesi olarak kullanıma uygunluğu belirlemek

amacıyla FTT OSU (Ohio State University) Isı Salınım Hızı Test Kabini (FTT) cihazında Federal Aviation Regulation (FAR) CS 25.853 Appendix F Part IV ve Airbus ABD 0031 (AITM 2.0006) standartlarına göre test edilmiştir. Numunelerin 35 kW/m^2 ısı akısına sahip radyant ısı kaynağı ve %99 saflıkta metan gazı kullanılan pilot alevlerin varlığında 5 dakika yakılması sonucunda açığa çıkan en yüksek ısı salınımı değerleri ve test süresi içindeki ilk 2 dakikalık toplam ısı salınımı değerleri belirlenmiştir. Bu değerler Denklem10.2'de verilen kalibrasyon sabiti ve termofil voltaj değerleri yardımıyla hesaplanmıştır.

$$k_h = 23.55 \times \frac{273}{T_a} \times \frac{(P_a - P_v)}{760} \times \frac{(F_1 - F_0)}{(V_1 - V_0)} kW/m^2 - mv \quad (10.1)$$

Burada,

F_1 = Kalibrasyon gazının gerçek üst akış hızı, L/dak (4, 6 veya 8)

F_0 = Metan gazının gerçek başlangıç hızı (L/dak) (Yaklaşık 1 L/dak)

P_a = Ortam atmosferik basıncı, mm Hg

P_v = Islak gaz ölçerin su sıcaklığının su buharı basıncı, mm Hg

T_a = Ortam sıcaklığı, °K

V_1 = Üst akış hızında termopil voltajı, mv ve

V_0 = Başlangıç akış hızındaki termopil voltajı, mv ifade etmektedir.

Termopil çıkış voltajının okunmasından itibaren herhangi bir zaman noktası için ısı salınım oranını;

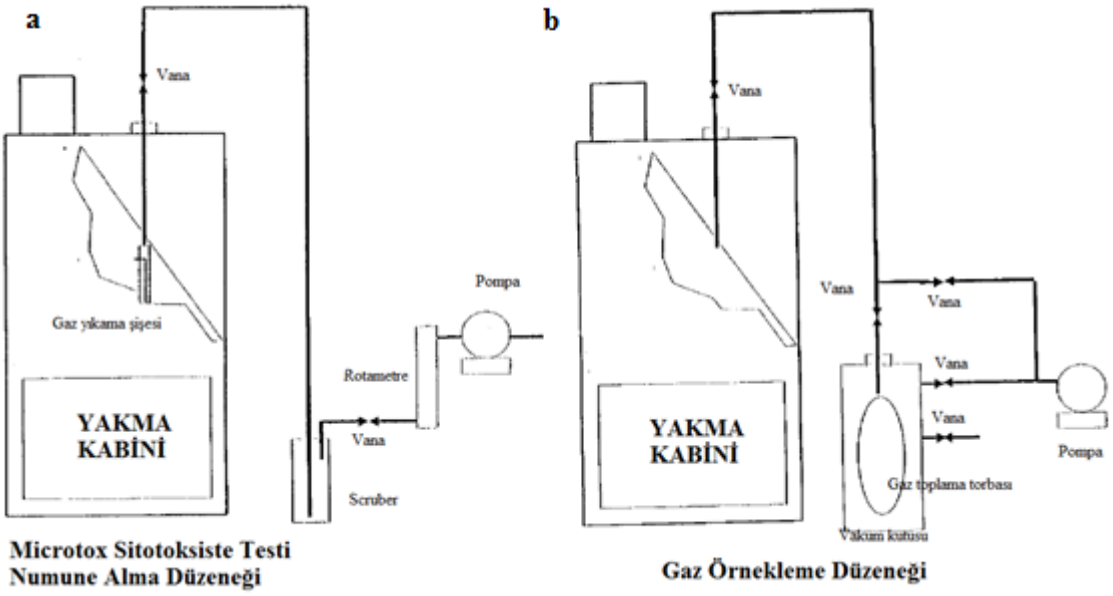
$$V = k_h \times (V_1 - V_0) \quad (10.2)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada k_h ve V_0 sırasıyla kalibrasyon faktörü ve temel (baseline) termopil milivolt değeridir. 5 dakikalık test süresince oluşan maksimum ısı salınım 10.2 eşitliği ile belirlenirken, ilk 2 dakika boyunca salınan toplam x ekseninde zamana karşı y-ekseninde ısı salınım oranlarının grafiğe geçirilmesi sonucunda elded edilen eğrinin altında kalan alandan hesaplanır.

9.3.6. Toksisite testleri ve gaz analizleri

Duman Yoğunluğu Kabininde(DYK) duman testine tabi tutulan numunelerin yanma sırasında açığa çıkardığı gaz ürünlerin analizini yapmak üzere kolorimetrik tüpler, Agilent Resolution Pro FTIR ve Agilent GC-MS cihazları kullanılmıştır. Bu amaçla DYK'ne eklenmiş olan gaz örnekleme kutusu (ABD031 Smoke BOX) kullanılmıştır. Uygun sekilde örneklenen yanma ürünleri 180 °C'de ısıtmalı hat kullanılarak sırasıyla FTIR ve GC-MS cihazlarında analiz edilmiştir.

Duman Yoğunluğu Kabininde(DYK) duman testine tabi tutulan numunelerin açığa çıkardığı yanma ürünlerini analizi ve toksisite testleri için Şekil 9.2'de verilen gaz örnekleme kutusu (ABD031 Smoke BOX) kullanılmıştır.



Şekil 9.2. *Gaz numunelerinin alınmasında kullanılan test düzenekleri a: toksisite ölçümü, b:gaz analzileri*

9.3.6.1. *Gaz analizleri*

Kompozit numunlerin yanması sonucu açığa çıkan gazlar Tablo 9.2'de belirtilen yöntemler ile analiz edilmiştir.

Tablo 9.2. *Yanma sonucu açığa çıkan gaz bieşenleri ve ölçüm metodları*

Gaz Bileşiği	Analiz Yöntemi	Analiz Türü
SO_2, NO_2, CO	FTIR	Nicel
CO/CO_2	Servomex Gaz Anaizörü	Nicel
HCI, HCN, HF	Kolorimetrik drager tüpü	Nicel
Alifatik ve aromatik organik bileşikler	GC-MS	Nitel

9.3.6.2. *Toksisite testleri*

Güç tutuşur lif katkılı kompozitlerin yanması sonucu açığa çıkan duman ve toksik gazın toksisite testleri Microtox Model 500 Analizör ile analiz edilerek sitotoksisite çalışması yapılmıştır. Microtox sistemi, Azur Enviromental (Carlsbad,CA)'dan tedarik edilmiştir. Testin yapılması için gerekli olan alet ve malzemeler; test mikroorganizması olarak lüminesans özelliğine sahip liyofilize *Vibrio fischeri* bakterisi (NRRL sayısı B-11177), deney çalışması için gerekli olan çözeltiler ve Model 500 Toksisite Analizatöründen oluşmaktadır. Kısa sürede sonuç veren bu bakteri toksisite deneyinde her örnek için çift numune lüminesans yöntemi temelinde oluşturulan cihaz prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. Her test, bir kontrol numunesi ve örneğin dört seri seyreltilerden oluşturulmuştur. Deney sonucunun toksik etkileri Microtox hesaplama yazılımı ile (%95 güven aralığı ile) 15 °C'de inkübe edilen V. fischerinin ışık yayma azalma yüzde değerine gore 5 dak ve 15 dak maruziyet sonucundaki değerler kayıt edilmektdir. Toksik seviyenin belirlenmesi amacıyla Tablo 9.3'te verilen gösterge çizelgesi kullanılmaktadır.

Tablo 9.3. *Microtox sitotoksisite toksik seviye belirleme çizelgesi*

LC50 (%)	Toksisite Sonucu	Değerlendirme
0-25	Çok toksik	
26-50	Toksik	
51-75	Az toksik	
76-100	Toksik değil	

10. BULGULAR

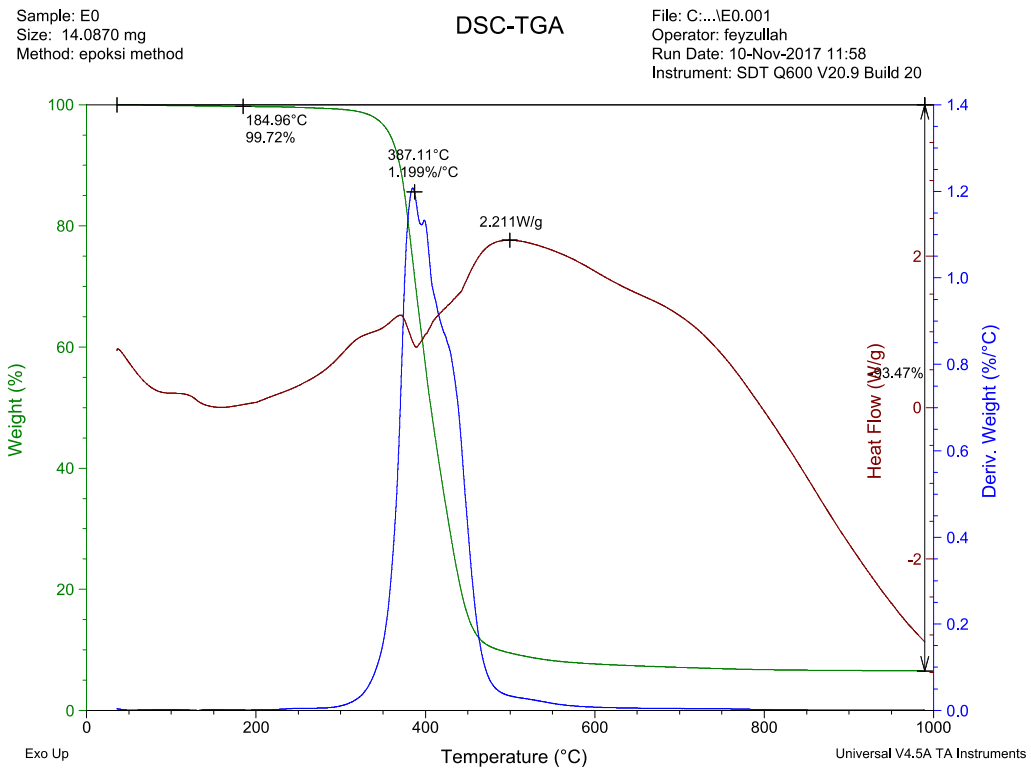
Bu bölümde kompozit malzmelerin güç tutuşurluk performansının geliştirlmesi amacıyla eklenen çevre dostu güç tutuşurlar olarak nitelendirilen katkı kimyasallarının epoksi kompozitlerin termal dayanımı ve yanma sonucu açığa çıkardıkları gazların toksisite değerlendirme testlerine ait sonuçlar verilmiştir.

10.1. Mikro-Ölçekli Termal Dayanım Testleri ve Gaz Analizleri Sonuçları

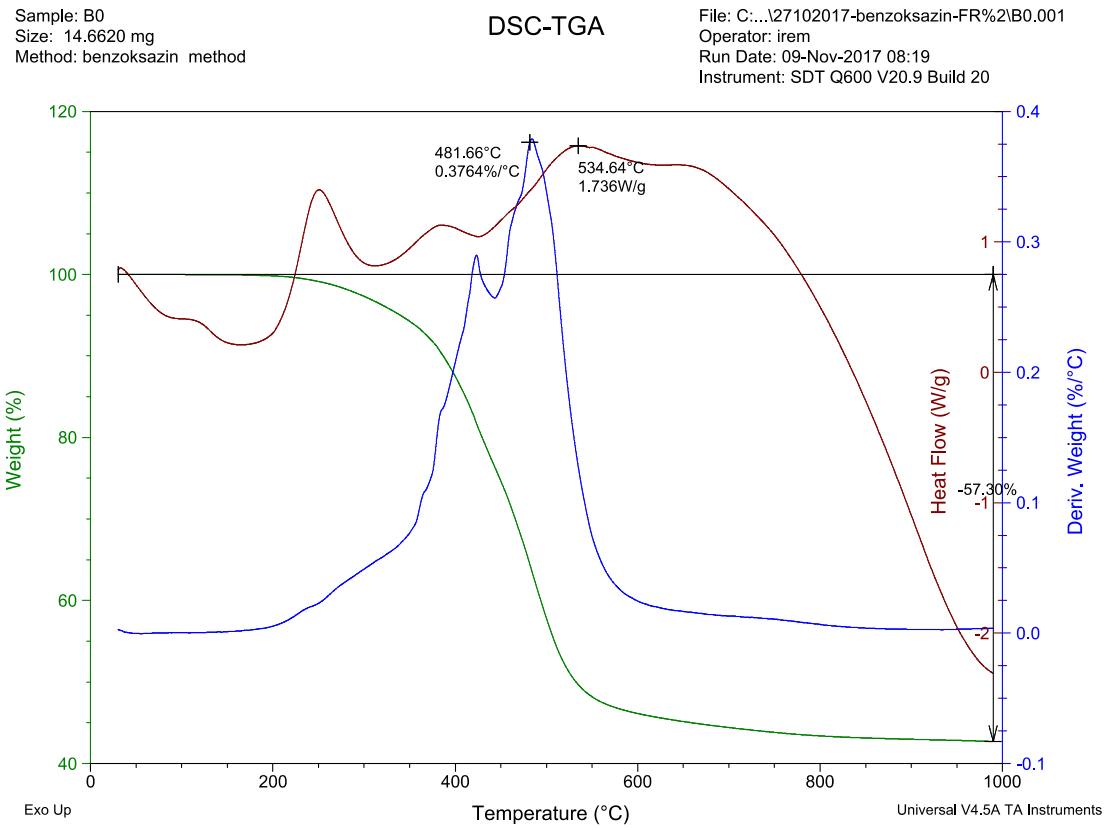
Havacılıkta kullanılan epoksi reçine ve lif katkılı epoksi kompozitlerin termal dayanım test sonuçları ve toksisite değerlendirmesi bu bölümde termal dayanım performansı yüksek olan benzokzazin reçine ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

10.1.1. Termogravimetrik analiz sonuçları

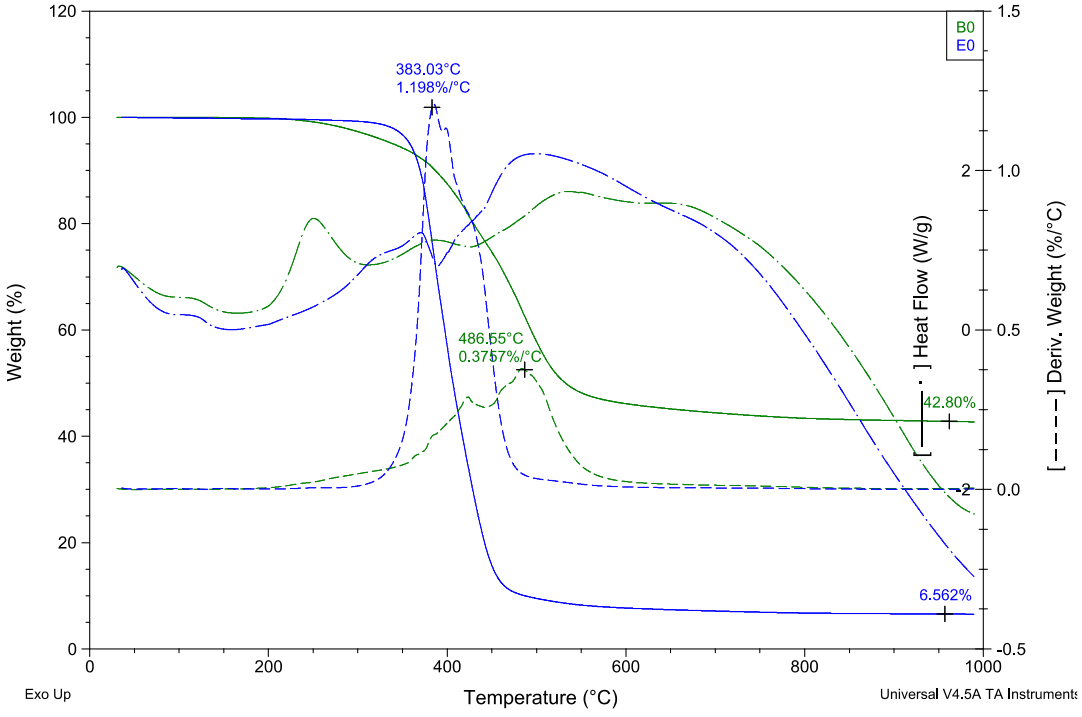
Kontrol numunesi olan E0 ve B0 numnelerinin TGA sonuçları Şekil 10.1 ve 10.2'de verlmiştir. Epoksi ve benzokzazin laminelerin karşılaştırmalı TGA sonuçları Şekil 10.3'te verilmiştir.



Şekil 10.1. *Güç tutuşur katkılandırılmamış epoksi reçine (E0) TGA sonucu*

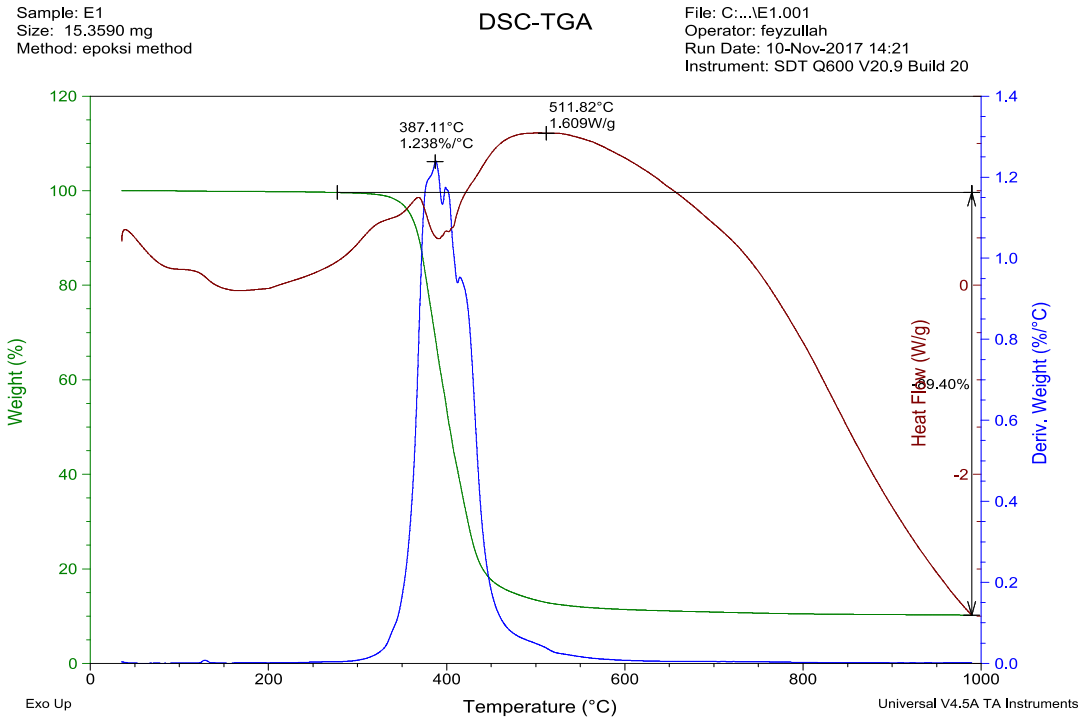


Şekil 10.2. *Güç tutuşur katkılandırılmamış benzokzazin reçine (B0) TGA sonucu*

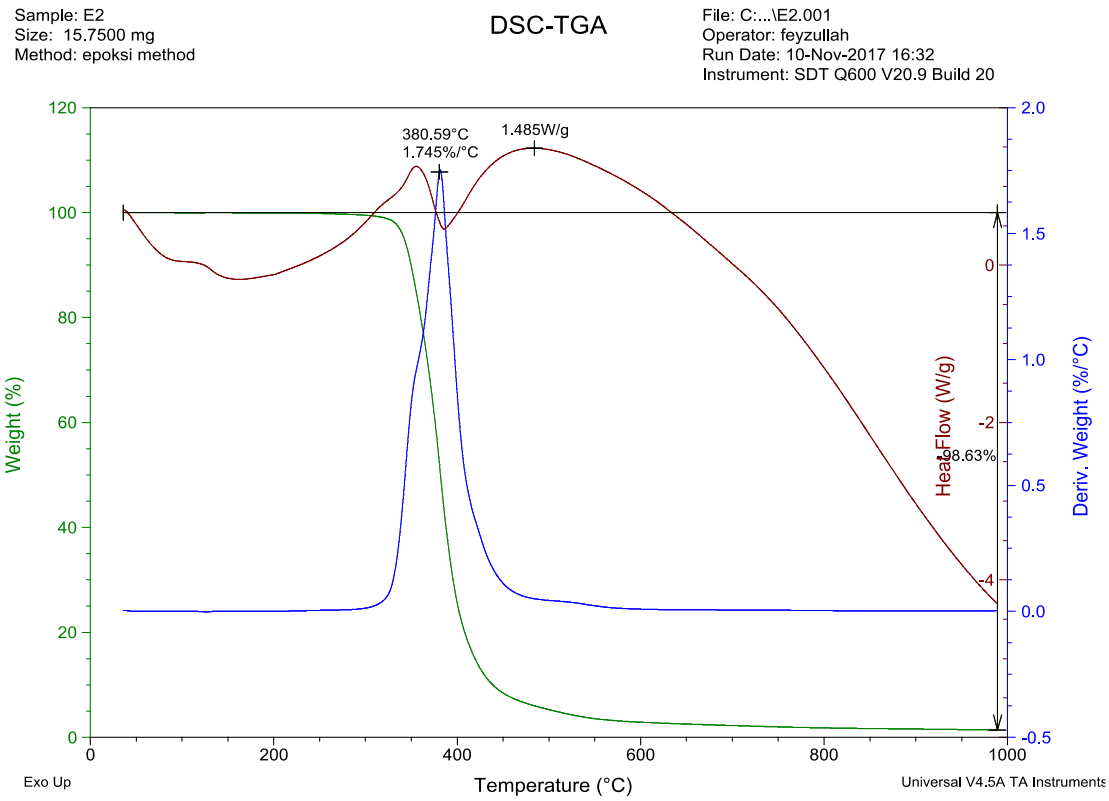


Şekil 10.3. *Epoksi (E0) ve benzokzazin (B0) laminelerin karşılaştırmalı TGA sonuçları*

İlk grup kırmızı fosfor (RP-Sigma Aldrich) ve amonyum polifosfat(APP-Clarient) kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen epoksi laminelerin TGA sonuçları bu bölümde verilmiştir. %2 RP katkılandırılmış epoksi lamine E1 olarak isimlendirilmiş ve TGA sonucu Şekil 10.4'te verilmiştir. %2 APP katkılandırılmış epoksi lamine E2 olarak isimlendirilmiş ve TGA sonucu Şekil 10.5'te verilmiştir.

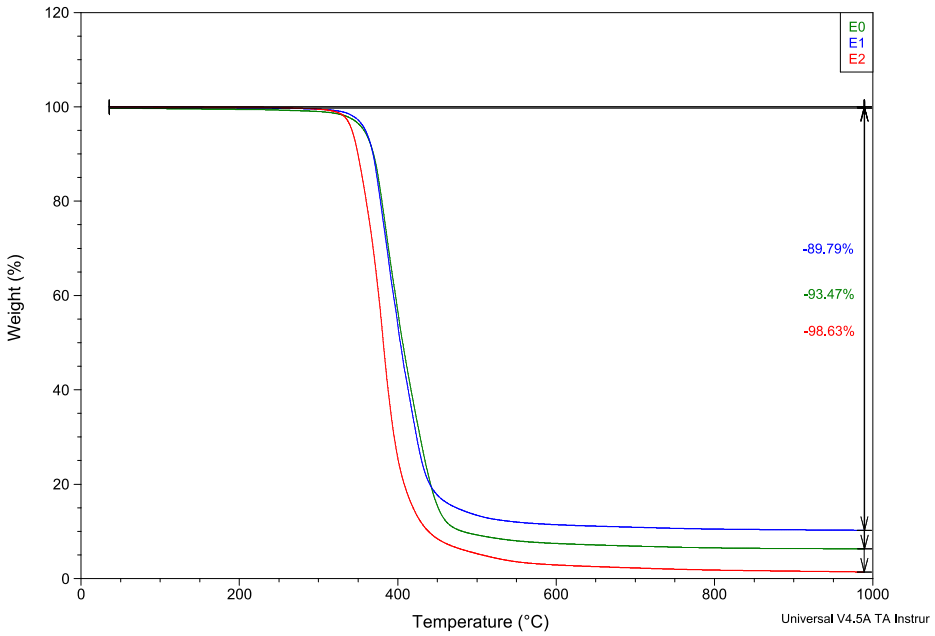


Şekil 10.4. *%2 RP(E1) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu*

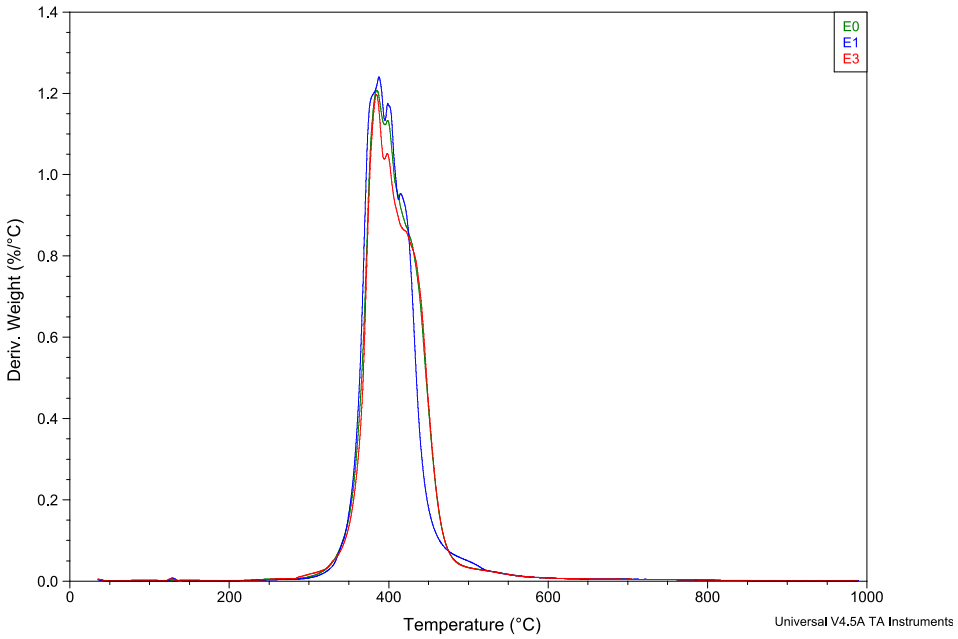


Şekil 10.5. *%2 APP(E2) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu*

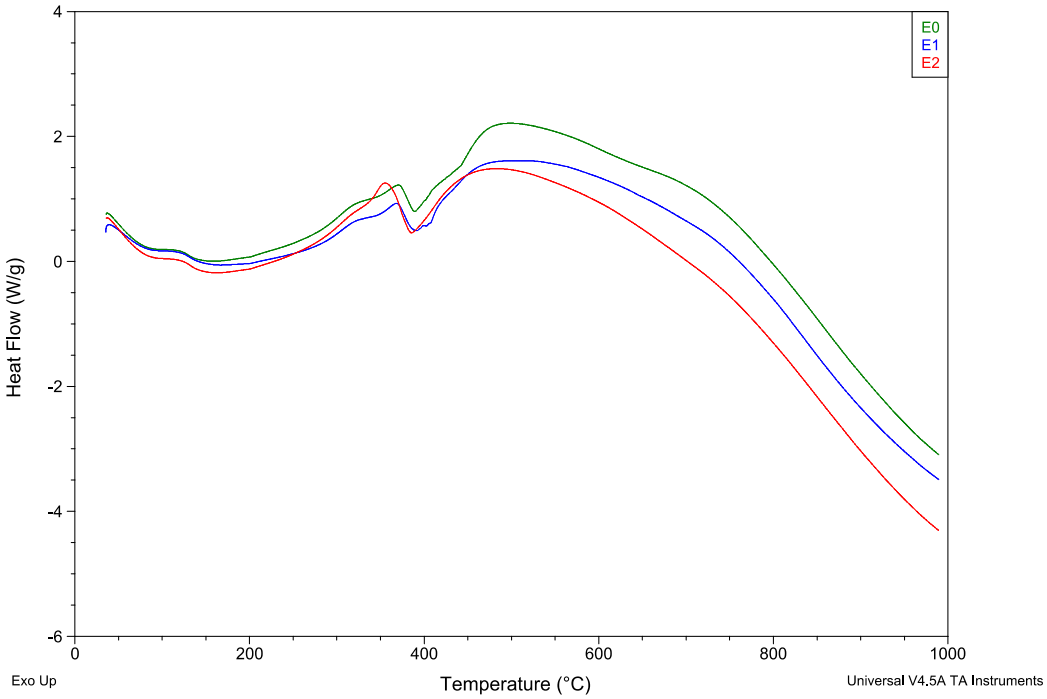
RP ve APP kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen E1 ve E2 kodlu epoksi laminelere ait kütle kaybı sonuçları Şekil 10.6'da, diferansiyel kütle kaybı sonuçları Şekil 10.7'de ve ısı salınımı sonuçları Şekil 10.8'de verilmiştir.



Şekil 10.6. *%2 RP(E1) ve %2 APP(E2) kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen epoksi laminelerin kütle kaybı sonuçları*

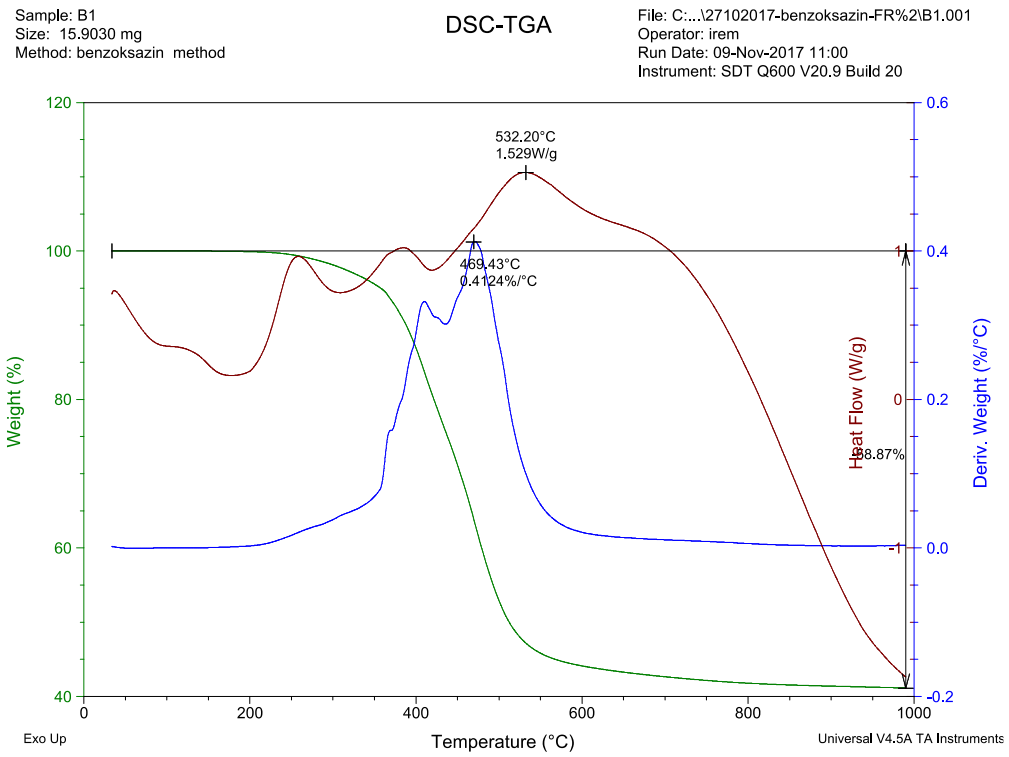


Şekil 10.7. *%2 RP(E1) ve %2 APP(E2) kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen epoksi laminelerin diferansiyel kütle kaybı sonuçları*

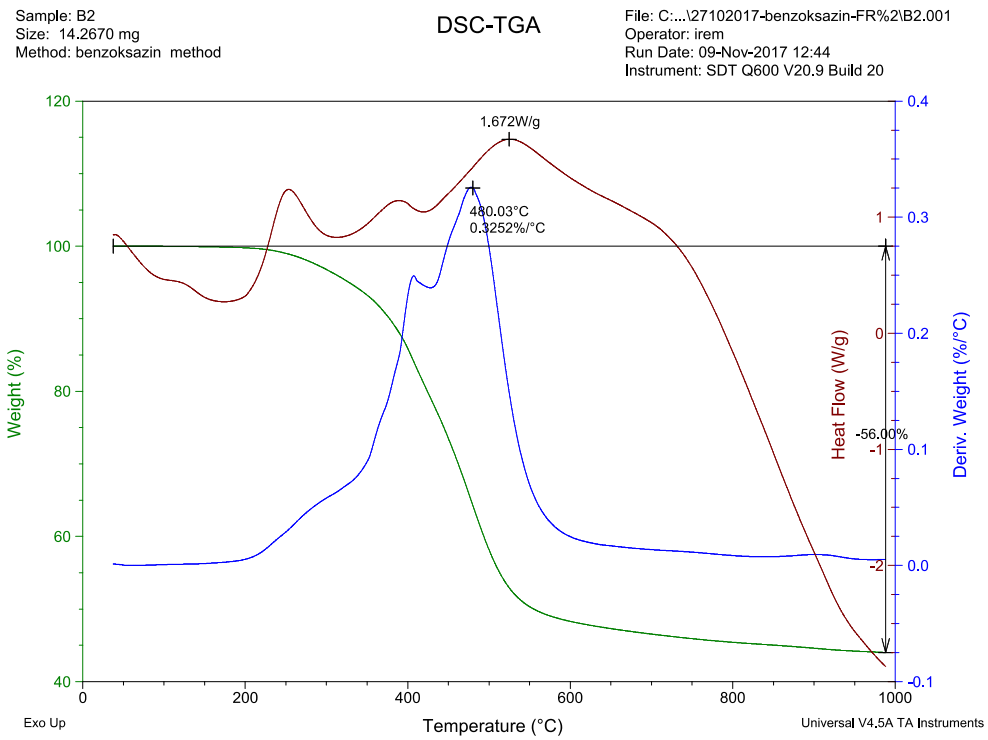


Şekil 10.8. *%2 RP(E1) ve %2 APP(E2) kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen epoksi laminelerin ısı salınımı sonuçları*

%2 Kırmızı fosfor katkılandırılmış B1 kodlu benzokzazin lamineye ait özet TGA sonucu Şekil 10.9'da %2 APP katkılandırılmış B2 kodlu benzokzazin lamineye ait özet TGA sonucu Şekil 10.10'da verilmiştir.

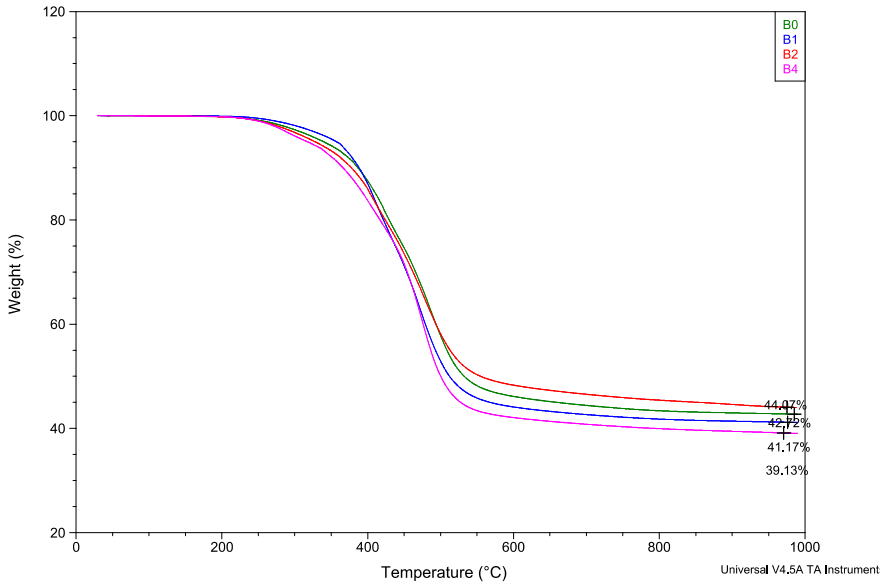


Şekil 10.9. *%2 RP (B1) katkılandırılmış benzokzazin reçineye ait özet TGA sonucu*

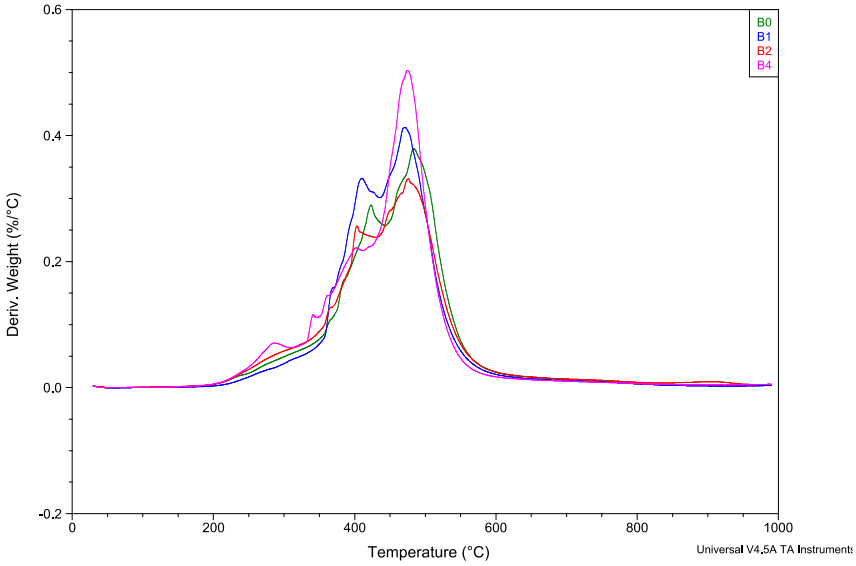


Şekil 10.10. *%2 APP (B2) katkılandırılmış benzokzazin reçineye ait özet TGA sonucu*

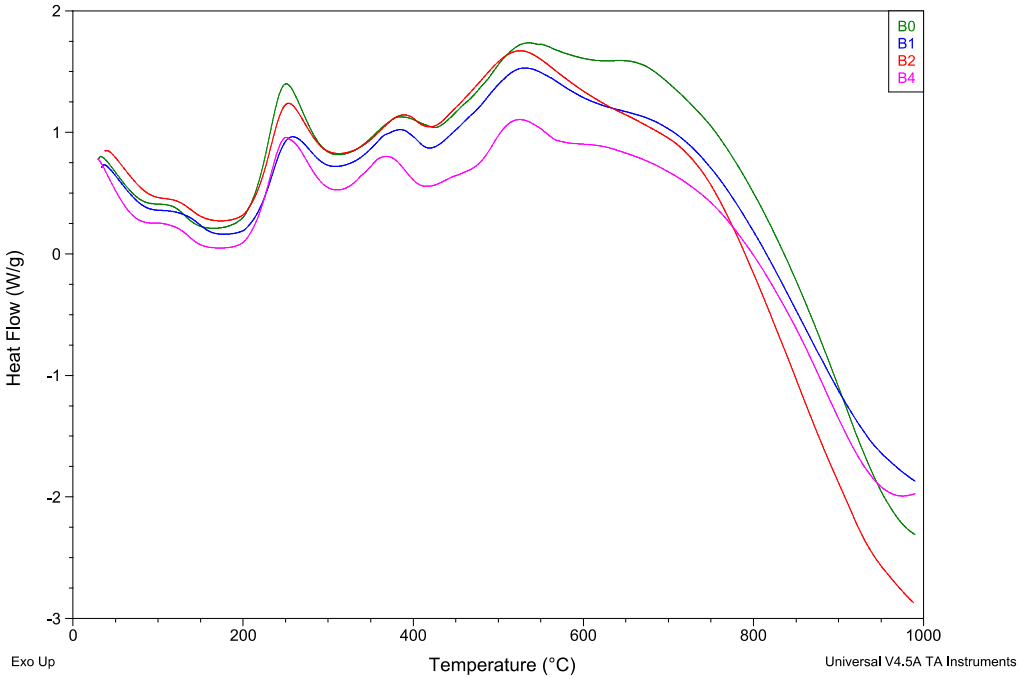
İlk grup kırmızı fosfor(RP) ve amonyum polifosfat (APP) kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen benzzokzazin laminelerin kütle kaybı sonuçları Şekil 10.11'de, diferansiyel kütle kaybı sonuçları Şekil 10.12'de ve ısı salınımı sonuçları Şekil 10.13'te verilmiştir.



Şekil 10.11. *%2 RP ve % 2 APP kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen benzzokzazin laminelerin kütle kaybı sonuçları*



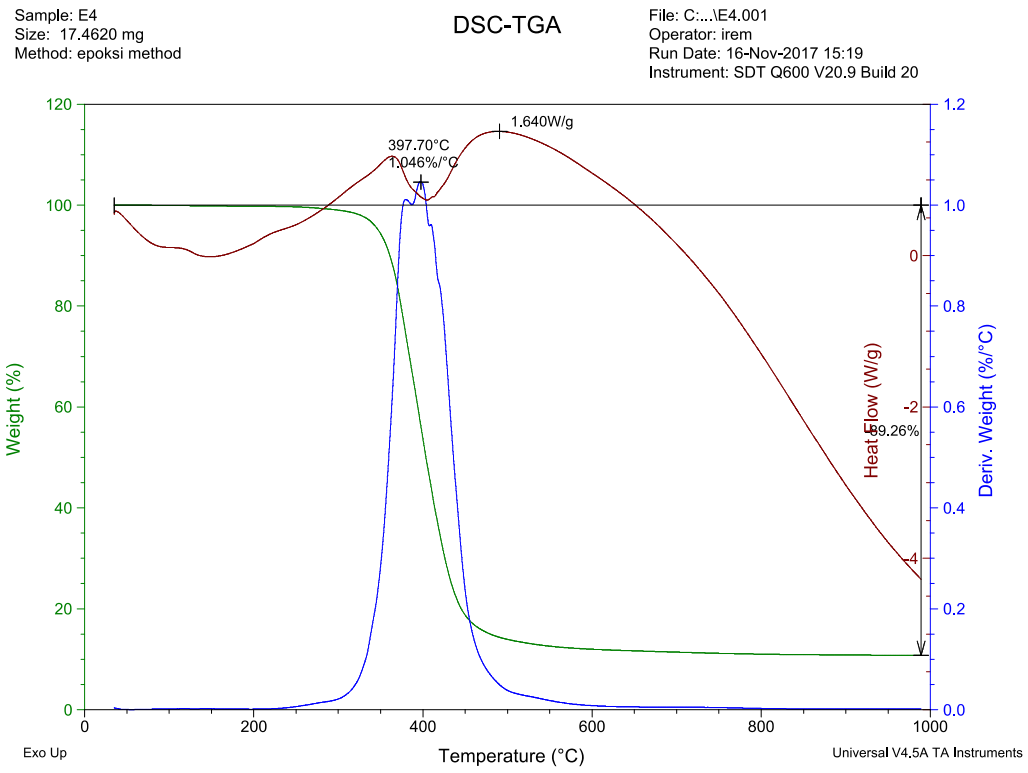
Şekil 10.12. *%2 RP ve % 2 APP kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen benzzokzazin laminelerin diferansiyel kütle kaybı sonuçları*



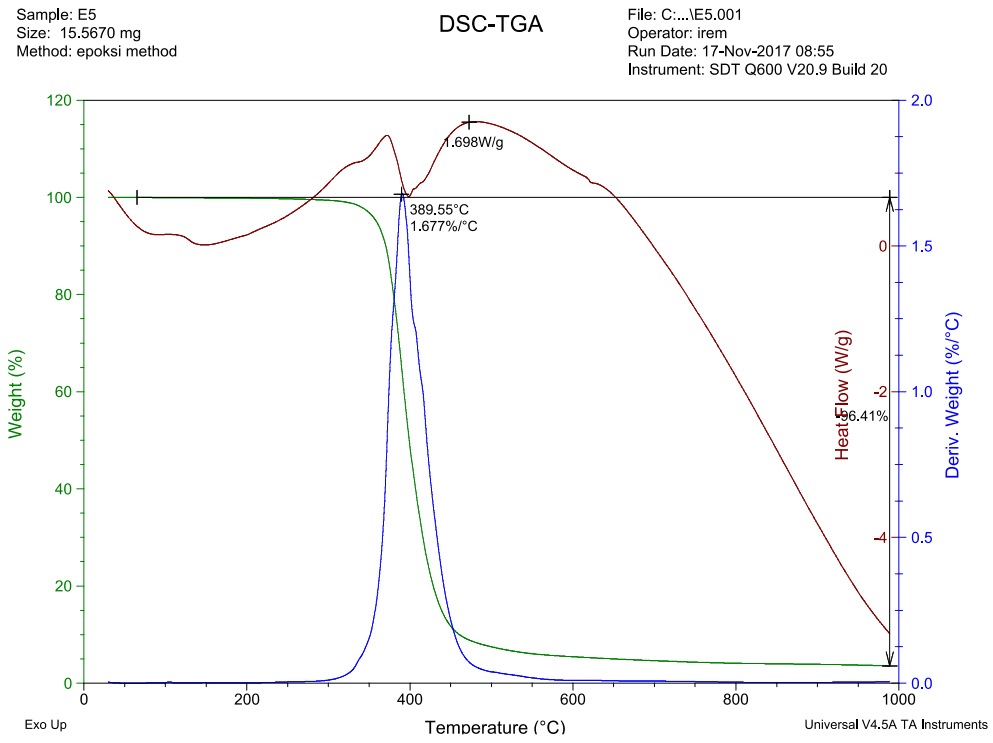
Şekil 10.13. *%2 RP ve % 2 APP kimyasallarından oluşan fosfor tabanlı güç tutuşur katkıları kullanılarak üretilen benzzokzazin laminelerindiferansiyel ısı salımı sonuçları*

İkinci grup olrak fosfor tabanlı güç tutuşur katkılar ile sinerjistik olarak kullanılan alüminyum trihidroksit (ATH), antimon (III) oksit (SbO_3) ve çinko borat (ZnB) kimyasallarından oluşan metal içerikli güç tutuşur katkılar ile üretilen epoksi lamineler üretilmiştir.

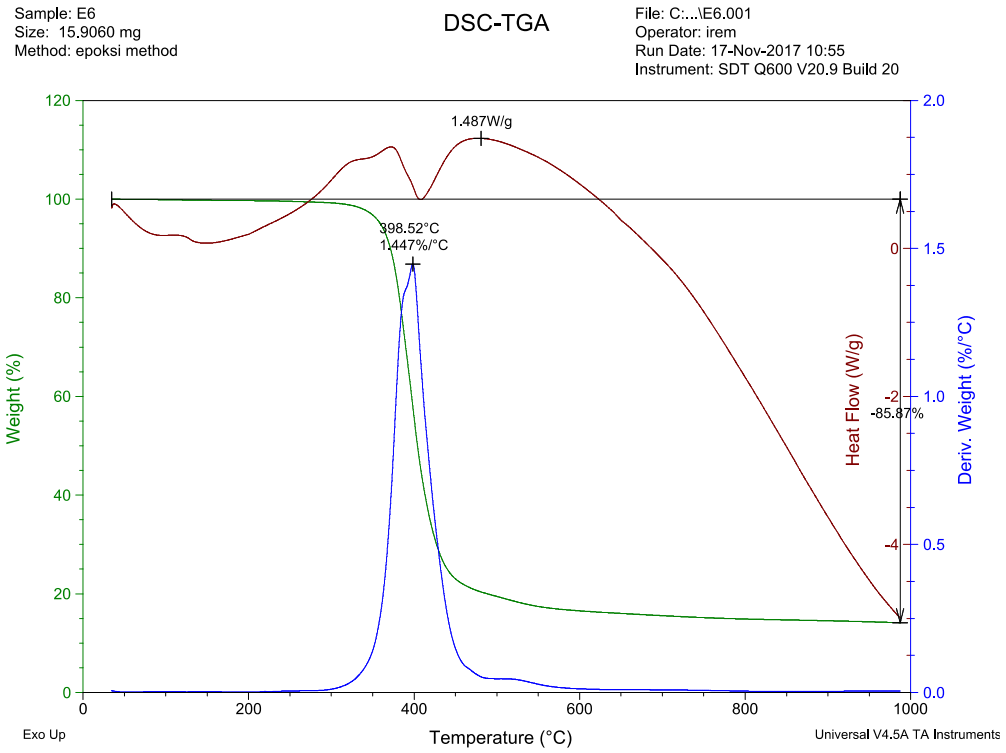
%2 ATH (E4) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu Şekil 10.14'te verilmiştir. %2 SbO_3(E5) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu Şekil 10.15'te verilmiştir. %2 ZnB (E6) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu Şekil 10.16'da verilmiştir. %20 ATH (E7) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu Şekil 10.17'de verilmiştir.



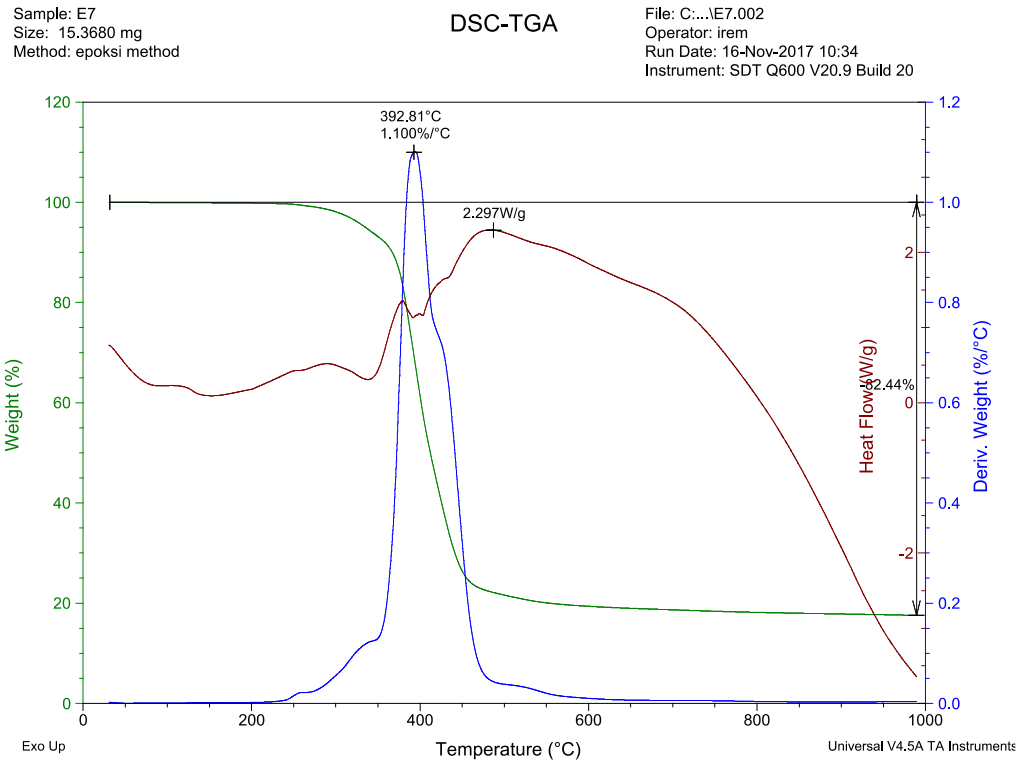
Şekil 10. 14. *%2 ATH (E4) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu*



Şekil 10.15. *%2 SbO3**(E5) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu***

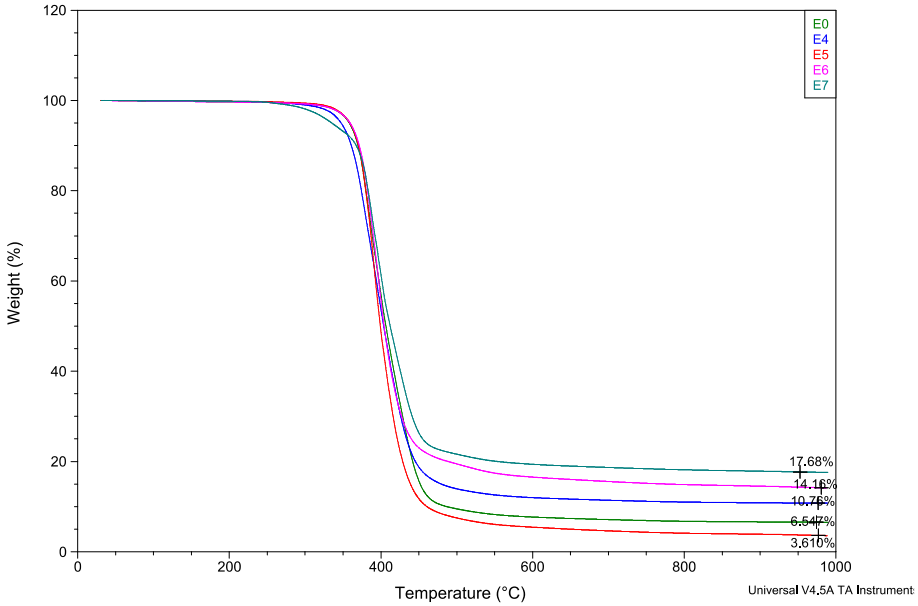


Şekil 10.16. *%2 ZnB(E6) katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu*

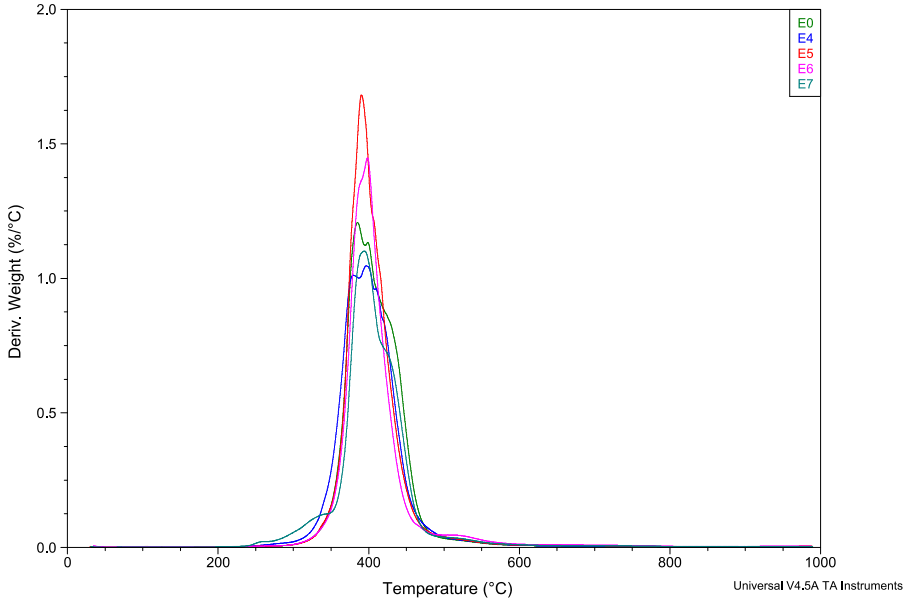


Şekil 10.17. *%20ATH (E7), katkılandırılmış epoksi reçineye ait özet TGA sonucu*

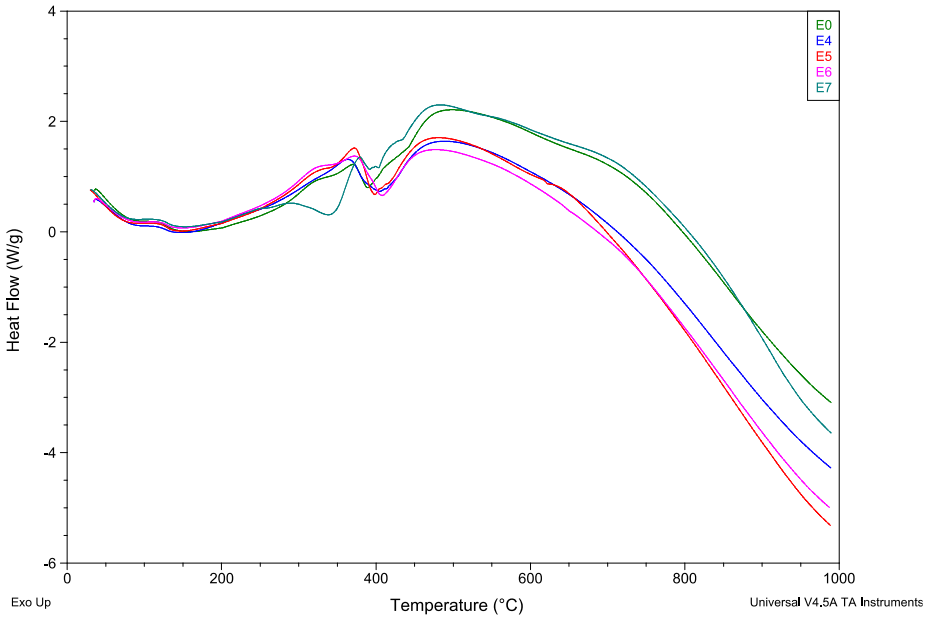
İkinci grup tabanlı güç tutuşur karkılar ile sinerjistik olarak kullanılan ATH (E4-E7), SbO_3(E5) ve ZnB(E6) katkıları kullanılarak üretilen epoksi kütle kaybı sonuçları Şekil 10.18'de, diferansiyel kütle kaybı sonuçları Şekil 10.19'da ve ısı salınımı sonuçları Şekil 10.20'de verilmiştir.



Şekil 10.18. *İkinci grup tabanlı güç tutuşur karkılar ile sinerjistik olarak kullanılan ATH, SbO_3 ve ZnB katkıları kullanılarak üretilen epoksilaminelerin kütle kaybı sonuçları*



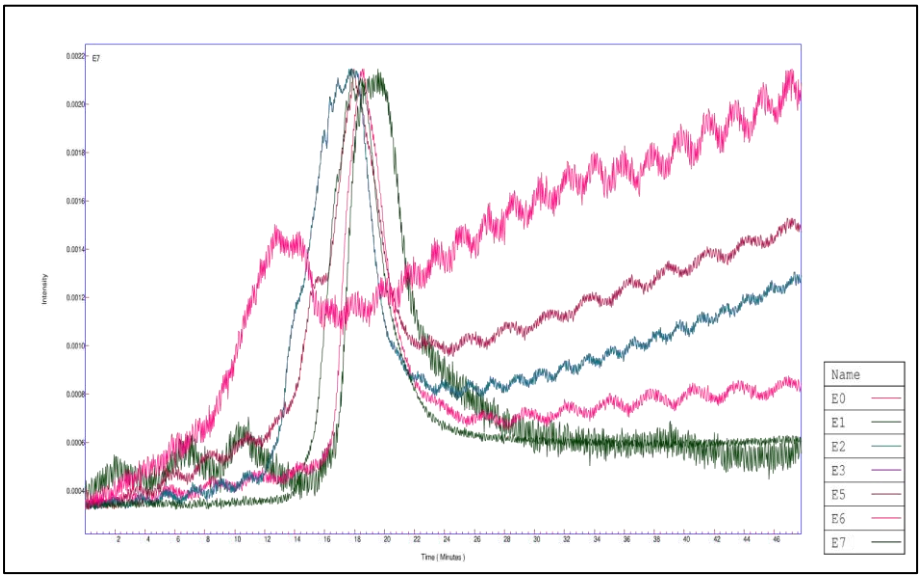
Şekil 10.19. *İkinci grup tabanlı güç tutuşur karkılar ile sinerjistik olarak kullanılan ATH, SbO_3 ve ZnB katkıları kullanılarak üretilen epoksilaminelerin diferansiyel kütle kaybı sonuçları*



Şekil 10.20. *İkinci grup tabanlı güç tutuşur karkılar ile sinerjistik olarak kullanılan ATH, SbO3 ve ZnB katkıları kullanılarak üretilen epoksilaminelerin diferansiyel ısı salınımı sonuçları*

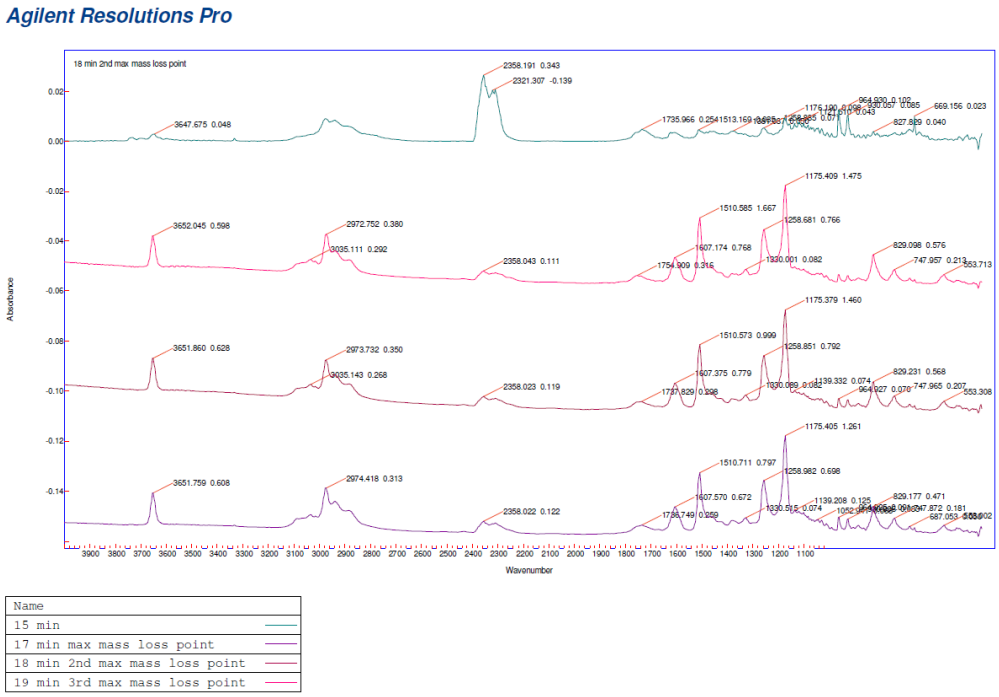
10.1.2. FTIR gaz analizlerinin sonuçları

Epoksi reçine sistemine numunelerin termal bozuma ürünlerinin FTIR analiz sonuçları bu bölümde verilmiştir. Tüm numunelerin TG analizi boyunca kayıt edilen FTIR spekturumları Şekil 10.21'de verilmiştir.

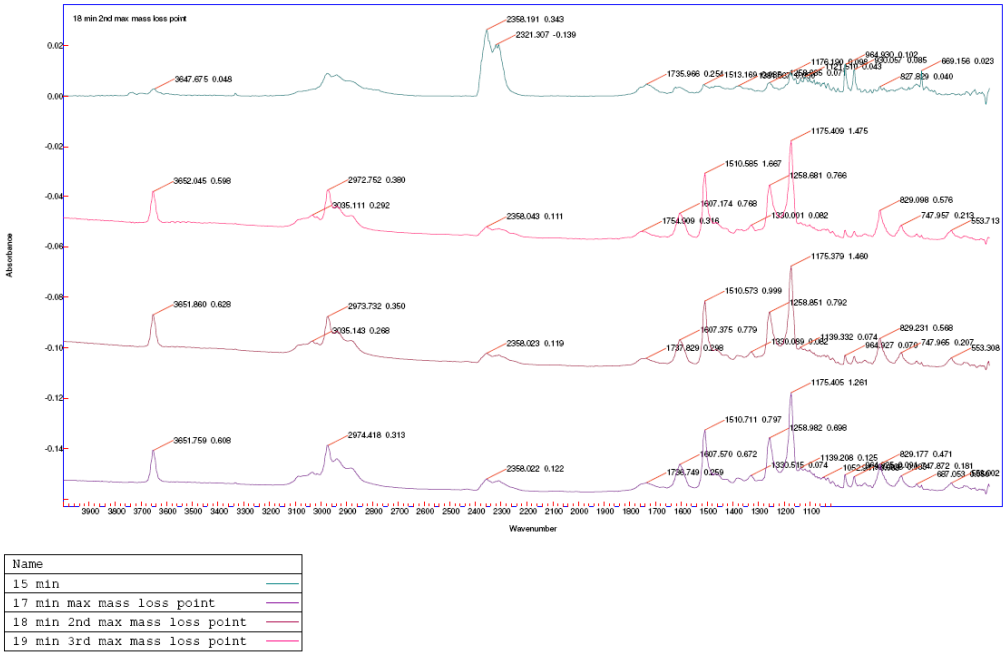


Şekil 10.21. *Epoksi laminelerin TG anazlizinde termal bozumları süresince kayıt edilen FTIR spectrumları*

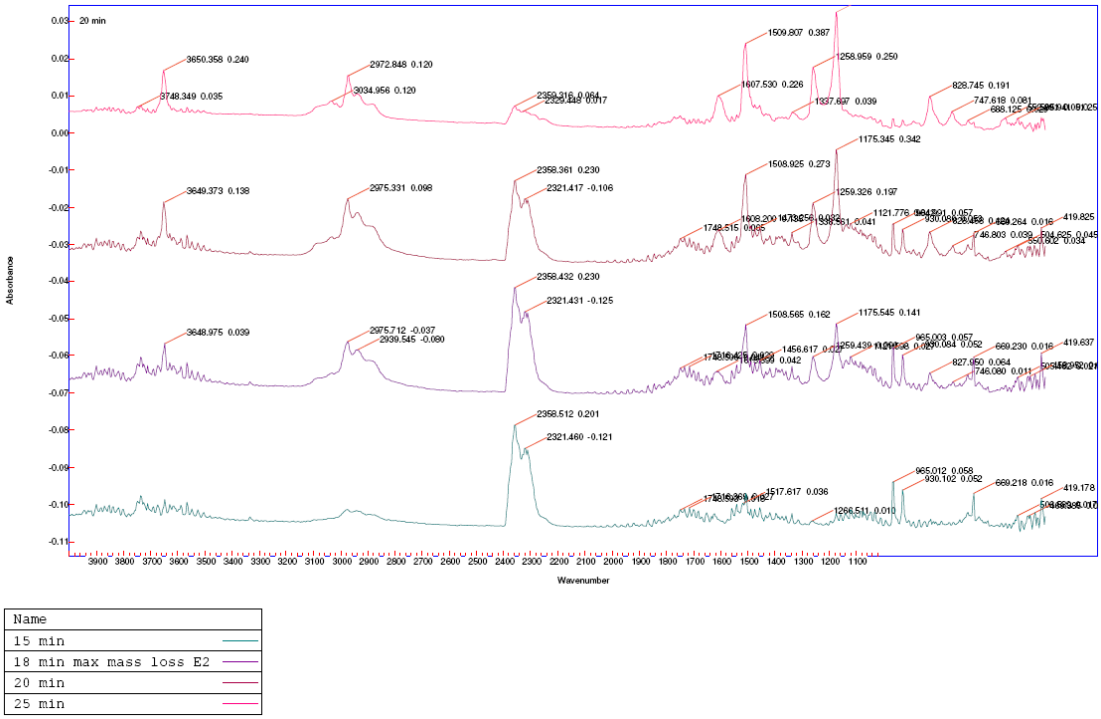
Her bir numunenin maksimum kütle kayıplarının gerçekleştiği noktalarda elde edilmiş FTIR spektrumları Şekil 2.22-2.278aralığında verilmiştir.



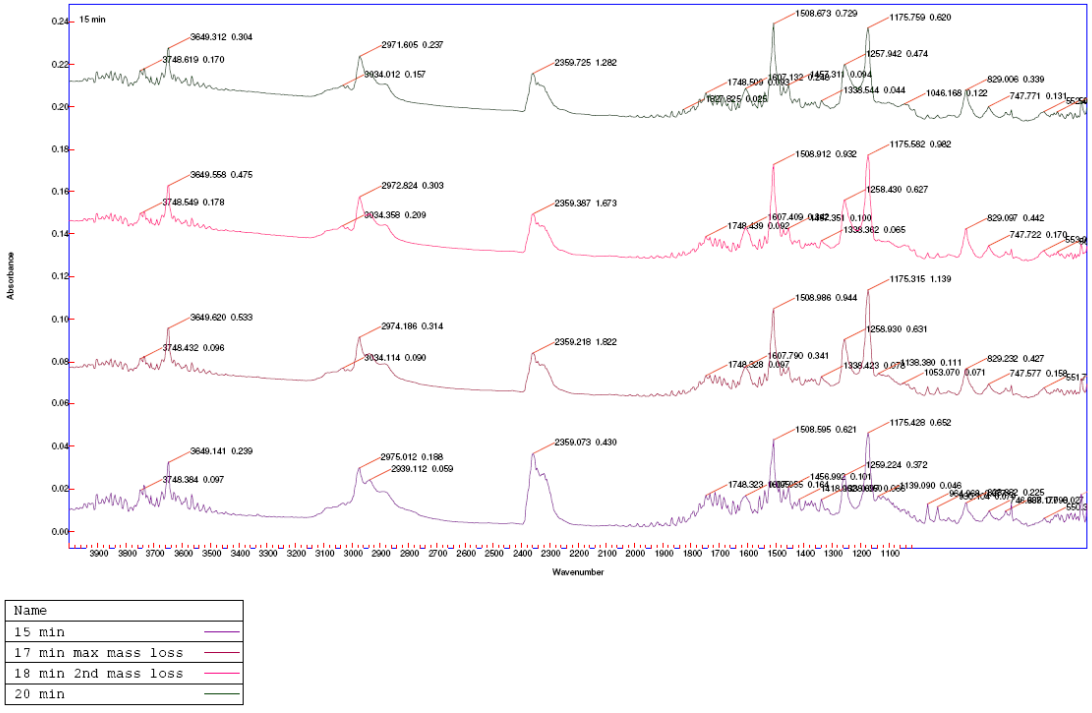
Şekil 10.22. *E0 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları*



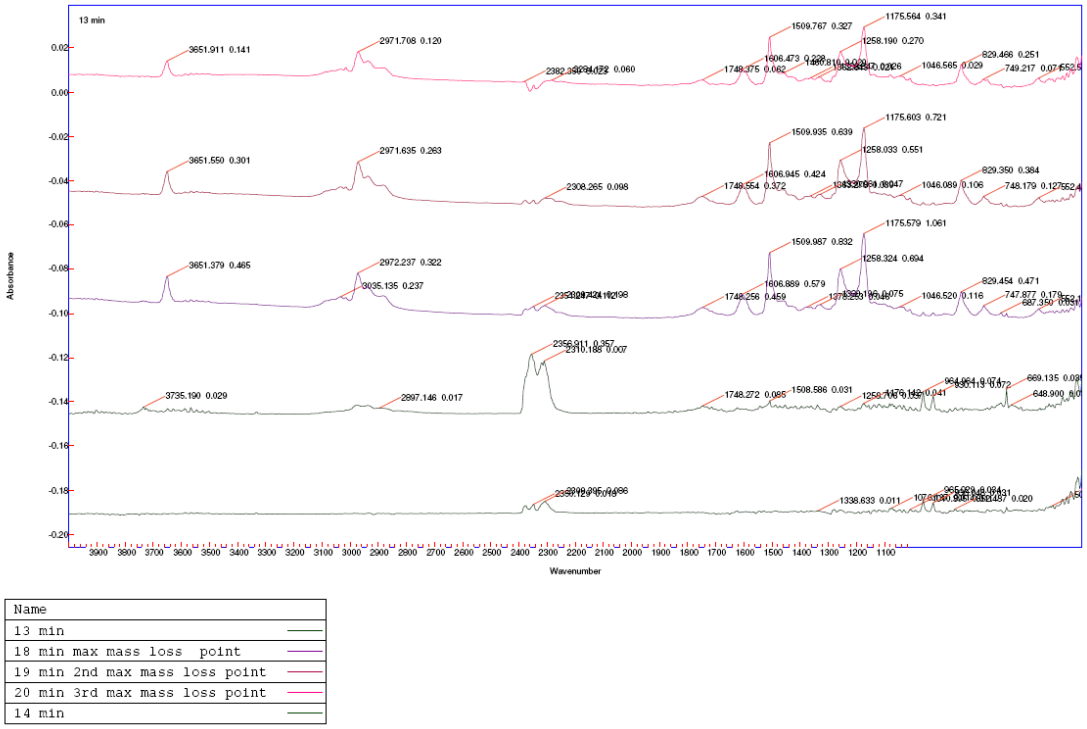
Şekil 10.23. *E1 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları*



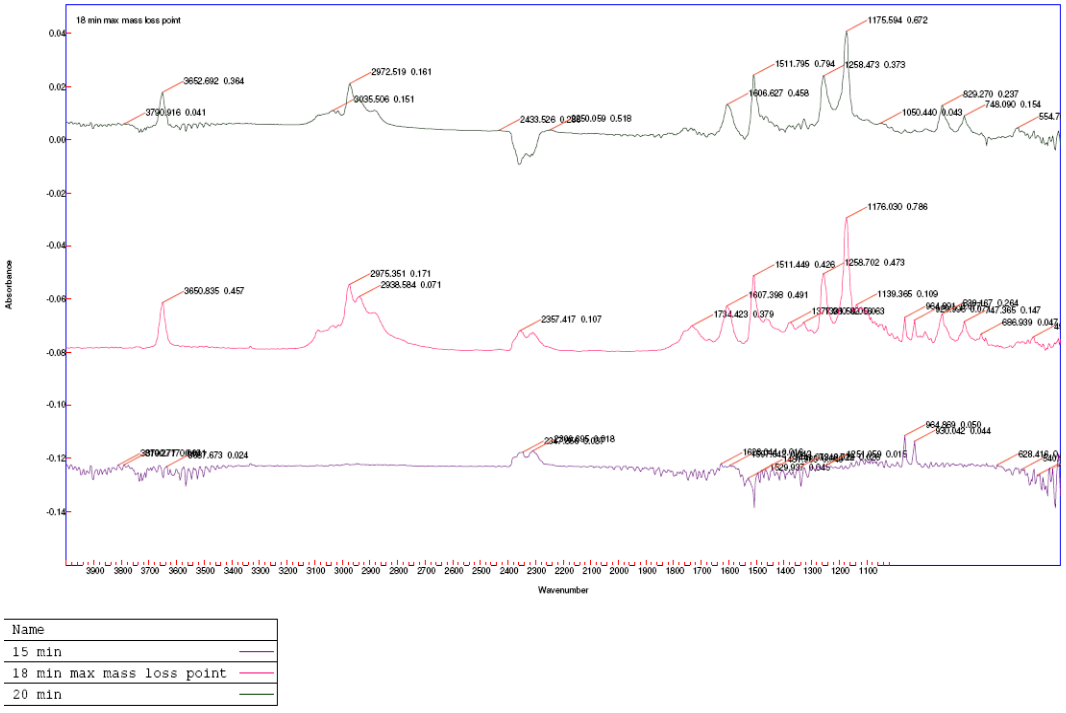
Şekil 10.24. *E2 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları*



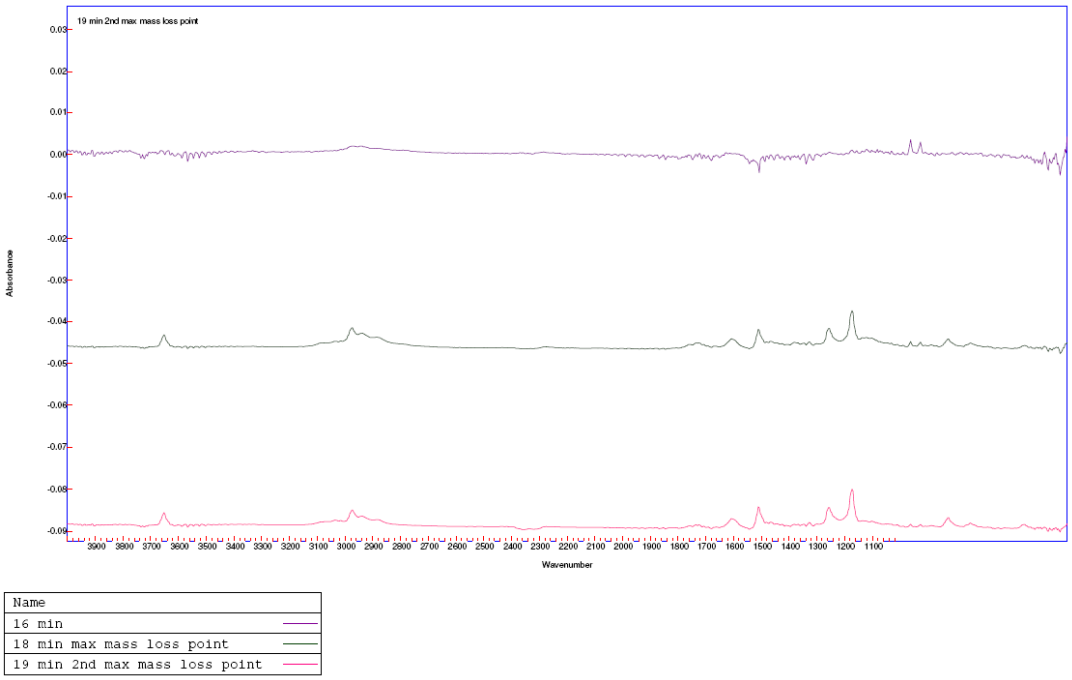
Şekil 10.25. *E3 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları*



Şekil 10.26. *E5 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları*



Şekil 10.27. *E6 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları*



Şekil 10.28. *E7 numunesi maksimum kütle kayıp noktalarında ekstrakre edilmiş FTIR specturmları*

Elde edilen FTIR spektrumları incelendiğinde spektrumda yer alan gazların belirlenmesi amacıyla epoksi reçine sistemlerinde gerçekleştirilen TGA-FTIR analizleri incelenerek gözlemlenen pikleri değerlendirmek amacıyla dalga boyu bandına bağlı olarak gözlemlenen gazların varlığı Tablo 10.1'de verilmiş tabloya göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 10.1. *FTIR spektrumunda alga boyu bandına bağlı olarak gözlemlenen gazlar*

Dalga boyu (cm^{-1})	**Değerlendirme**
3650	O-H gerilme titreşimi/su
3392	O-H gerilme titreşimi/ fenol
3015	methan
2930-2970	$-CH_3$ and $-CH_2$ gerilme titreşimleri/hidrokarbonlar
2360	CO_2
1607-1513-1458	C-C gerilme titreşimi/ aromatik halkalı bileşikler
1240-1035	C-H titreşimi
1175	C-O gerilme titreşimi / Karbon monoxide ya da P=O gerilme titreşimi

10.2. Bench-Scale Termal Dayanım Testleri ve Gaz Analizlerinin Sonuçları

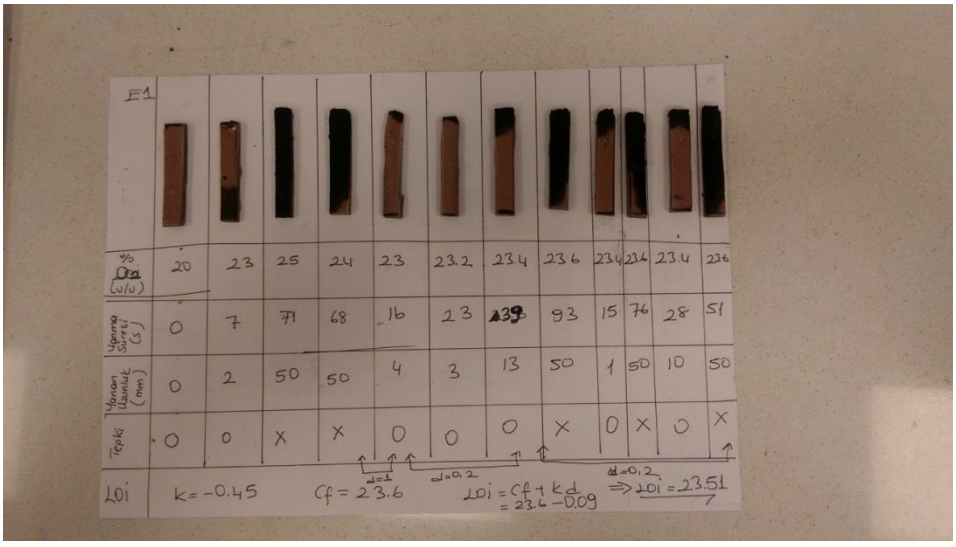
Mikro ölçekli TGA-FTIR analizlerinden elde dilen sonuçlar daoğrultusundan üretilen lif katkılı epoksi reçinelerin tezgah üstü deney düzeneklerinde termal dayanımları incelendiği testlere ait sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

10.2.1. LOİ analiz sonuçları

TGA-FTIR analizleri için hazırlanan epoksi numunelerin LOİ sonuçları Tablo 10.2'de verilmiştir. E0 ve E1 numunelerine iar öernek görsel Şekil 10.29'da verilmiştir.

Tablo 10.2. *Epoksi reçine sistemlerinin LOİ değerleri*

Numune Kodu	Güç tutuşur katkı	LOİ
E0	-	20,32
E1	Kırmızı Fosfor (%2)	23,51
E2	Exolit AP 760 (%2)	22,10
E3	Alüminyum trihidroksit(%2)	21,50
E5	Antimon (III)oksit(%2)	21,75
E6	Çinko borat (%2)	22,50
E7	Alüminyum trihidroksit(%20)	23,50



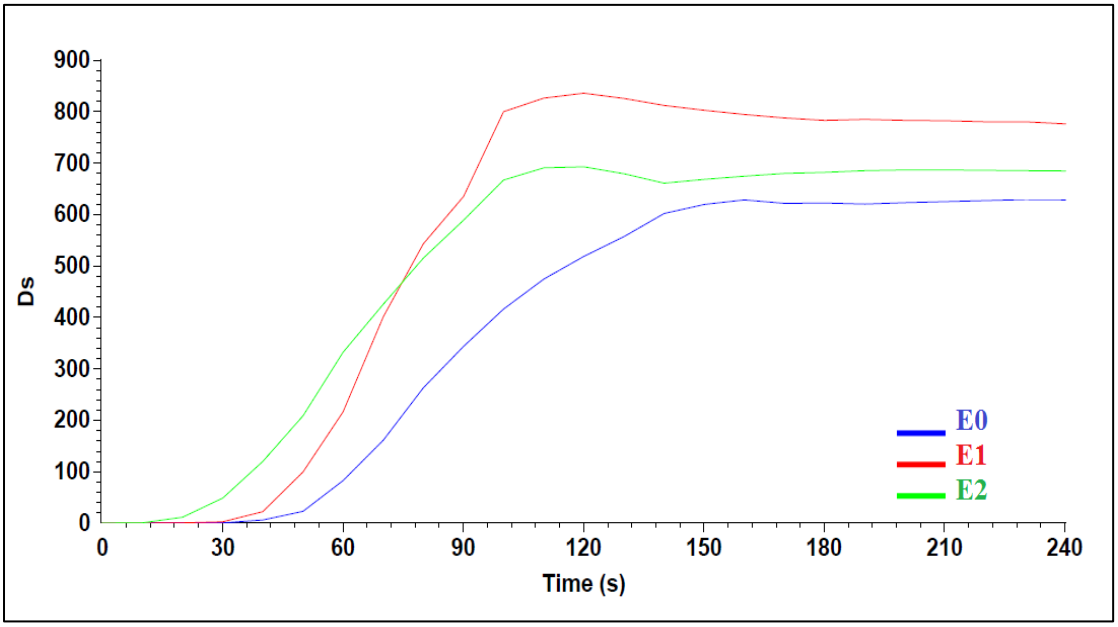
Şekil 10.29. *E1 kırmızı fosfor katkılı numunesinin görsel LOİ sonuçları*

10.2.2. Duman yoğunluğu test sonuçları

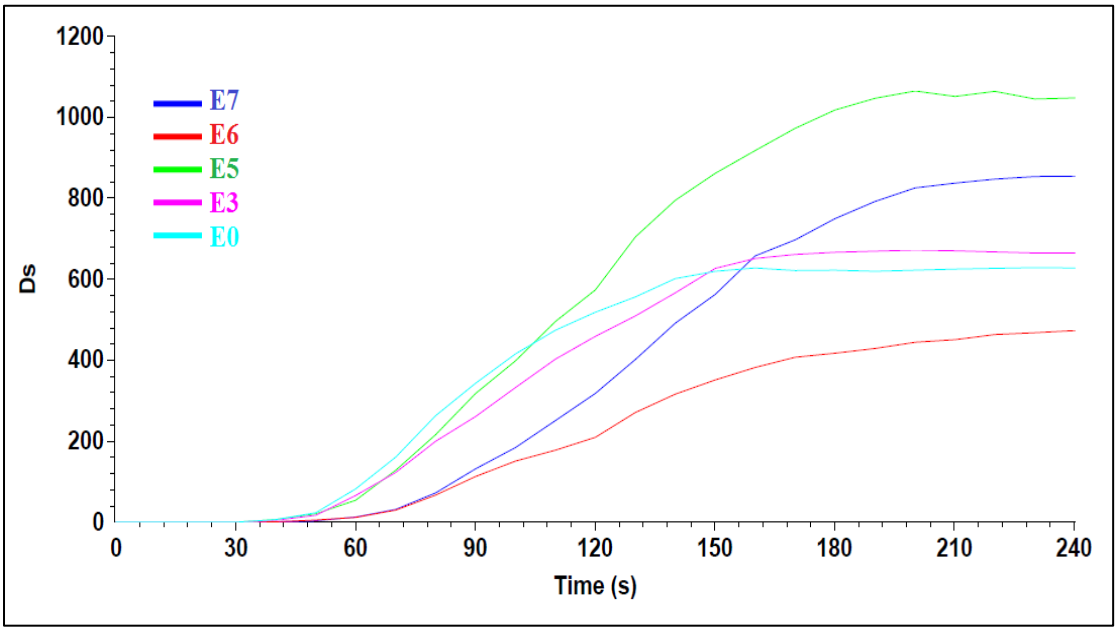
TGA-FTIR analizleri için hazırlanan epoksi numunelere ait duman yoğunluğu test sonuçları Tablo 10.3'te verilmiştir. Fosfor tabanlı katkı malzemelerinin test süresi boyunca duman yoğunluğu değeri grafikleri Şekil 10.30'da gösterilirken metal tabanlılar Şekil 10.31'de verilmiştir. Numunelerin test öncesi ve test sonrası görüntüleri Şekil 10.32' de gösterilmiştir.

Tablo 10.3. *TGA-FTIR analizleri için hazırlanan epoksi laminelerin duman yoğunluğu test sonuçları*

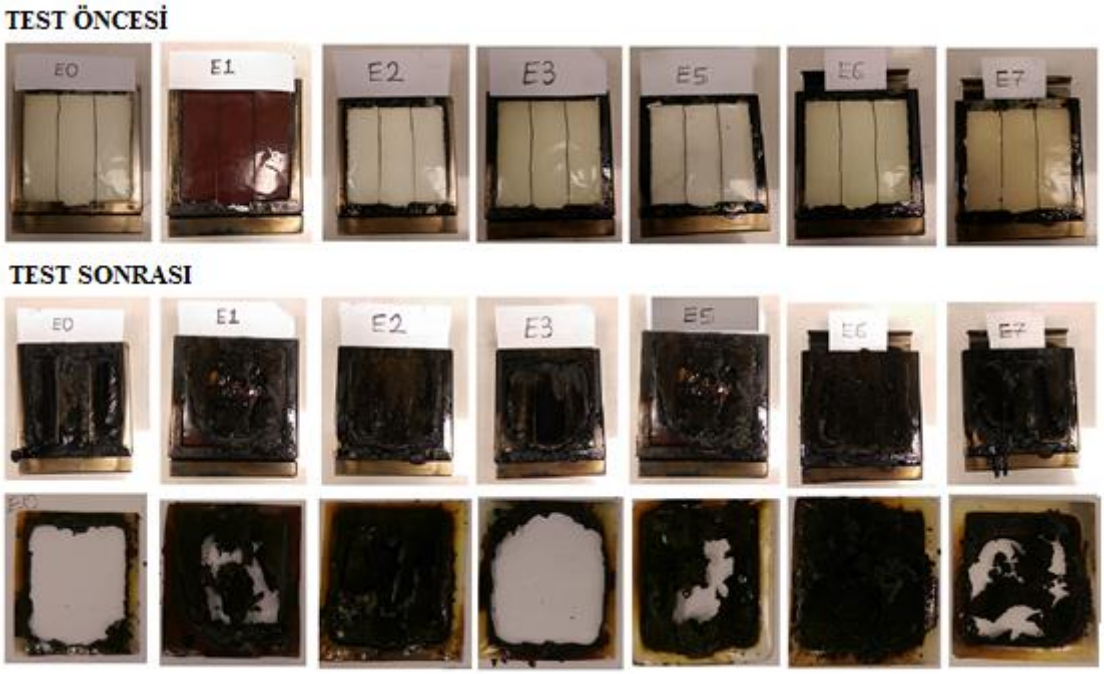
Numune Kodu	Güç tutuşur katkı	Dm_4
E0	-	629
E1	Kırmızı Fosfor (%2)	840
E2	Exolit AP 760 (%2)	696
E3	Alüminyum trihidroksit(%2)	672
E5	Antimon (III)oksit(%2)	1073
E6	Çinko borat (%2)	474
E7	Alüminyum trihidroksit(%20)	859



Şekil 10.30. *Fosfor tabanlı katkı malzemelerinin duman yoğunluğu değerlerine olan etkisi*



Şekil 10.31. *Metal tabanlı katkı malzemelerinin duman yoğunluğu değerlerine olan etkisi*



Şekil 10.32. *Duman yoğunluğu testine tabi tutulmuş numunelerin görselleri*

Mikro ölçekli test sonuçlarından elde edilen veriler doğrultusunda lif katkılı epoksi kompozitlerin üretimi yapılarak NBS Duman Yoğunluğu Kabininde test edilmiştir. Lif

katkılı epoksi kompozitlerin ayrıntılı duman yoğunluğu test sonuçları ise Tablo 10.4'te özetlenmiştir.

Tablo 10.4. *Güç tutuşur katkılı glass fiber-epoksi kompozitlerin duman yoğunluğu test sonuçları*

Numune kodu	**Pilot Alev Test Koşulu**	**Güçtutuşur türü/Gütutuşur Katkı (%)**	**katkı Oranı**	**Duman Yoğunluğu Ds4**	**VOF 4**	**Kütle Kaybı (%)**
B0	Alevsiz	Kontrol	0	1,38	3,9	12,17
B0	Alevli	Kontrol	0	17	46,62	14,16
E0	Alevsiz	Kontrol	0	10,6	14,72	13,84
E0	Alevli	Kontrol	0	86,52	281,78	24,37
E1-1	Alevli	Exolit RP 6500	40	218,79	692,29	14,34
E1-2	Alevli		30	185,29	518,64	12,31
E1-3	Alevli		20	171,55	462,77	17,44
E1-4	Alevli		10	141,12	404,75	15,13
E2-1	Alevli	Exolit AP 422	20	102,9	225,46	24,1
E2-2	Alevli		15	59,21	130,86	19,43
E2-3	Alevli		10	62,72	198,18	21,74
E2-4	Alevli		5	80,84	255,77	19,61
E2-5	Alevli		30	64,8	145,78	14,53
E2-6	Alevli		40	66,33	138,72	14,53
E3-1	Alevli	ATH LVSH-2	20	73,71	239,39	20,04
E3-2	Alevli		15	39,42	109,15	17,71
E3-3	Alevli		10	53,83	158,81	20,21
E3-4	Alevli		5	149,74	148,42	19,66
E6-1	Alevli	ZnB 467	20	36,75	97,07	18,51
E6-2	Alevli		15	39,81	93,69	15,8
E6-3	Alevli		10	32,26	79,95	17,75
E6-4	Alevli		5	42,58	122,71	19,67
EOP-1	Alevli	Exolit OP 930	20	158,5	505,8	21,98
EOP-2	Alevli		15	129,6	375,5	22
EOP-3	Alevli		10	103,7	321,38	19,03
EOP-4	Alevli		5	102,8	288,95	19,75
E1-3/6-1	Alevli	Exolit RP 6500:ZnB 467	20:20	106,1	224,22	18,2
E1-3/6-2	Alevli		20:15	160,9	351,45	11,64
E1-3/6-3	Alevli		20:10	163,4	420,35	12,59

Numune kodu	Pilot Alev Test Koşulu	Güçtutuşur türü/Gütutuşur Katkı (%)	katkı Oranı	Duman Yoğunluğu Ds4	VOF 4	Kütle Kaybı (%)
E1-3/6-4	Alevli		20:05	133,6	321,14	15,17
E1-3/6-1/3-1	Alevli	Exolit RP 6500:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:20:20	131,9	241,88	19,08
E1-4/6-1/3-3	Alevli		10:20:10	176,8	484,44	16,67
E1-4/6-1/3-4	Alevli		10:20:05	154,5	455,53	14,71
E2-1/6-3	Alevli	Exolit AP 422: ZnB 467)	20:10	48,73	105,56	23,47
E2-1/6/1	Alevli		20:20	42,48	121,08	18,12
E2-5/6-1	Alevli		30:10	54,8	122,59	20,96
E2-1/6-3/3-3	Alevli	Exolit AP 422:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:10:10	64,27	137,42	17,25

10.2.3. Koni kalorimetre test sonuçları

Çalışma kapsamında güç tutuşur fiber katkılı epoksi kompozitlerin üretimi amacıyla epoksi reçine sistemine farklı güç tutuşur katkı kimyasalı eklenmiş ve hazırlanan bu reçine sitemleri ile hazırlanan fiber katkılı epoksi kompozitlerin termal dayanım performansları değerlendirilmiştir.

Hazırlanan fiber katkılı epoksi kompozitlerin termal davranışlarının belirlenmesi amacıyla, 21℃ sıcaklıkta %50 nem koşullarında 1 gün boyunca şartlandırılmış numuneler 50 kW/ m² ısı akısına sahip konik ısıtıcıdan 25 mm uzaklığa konumlandırılarak TS ISO 5660-1:2015 “Yangına tepki deneyleri - Isı salınma duman oluşturma ve kütle kayıp hızı - Bölüm 1: Isı salınma hızı (konik kalorimetre yöntemi) ve duman oluşturma hızı “ standardına göre test edilmiştir. Analize ait özet sonuçlar Tablo 10.5’te verilmiştir.

Tablo 10.5. *Güç tutuşur katkılı glass fiber-epoksi kompozitlerin koni kalorimetre test sonuçları*

Numune kodu	Güçtutuşur katkı türü/Gütutuşur Katkı Oranı (%)		Alevlenme süresi (ti)	**Toplam Isı Salınımı-THR (MJ/m²)	Pik Isı Salınım Hızı-peakHRR (kW/m²)	Kütle kayıbı (g/m²)	Kütle kayıp hızı (g/(s·m²))	MARHE (kW/m²)	SPR (m²/kg)	THR ∗ (pHRR/ TTI	FRI	RTI
E0	Kontrol	0	13	8,890	586,520	371,100	0,960	250,470	0,010	401,089		
E1-1	Exolit RP 6500	40	18	5,920	431,540	358,200	0,920	142,600	0,012	141,929	2,826	0,852
E1-2		30	18	7,140	488,900	407,300	1,050	161,120	0,014	193,930	2,068	1,173
E1-3		20	17	6,400	372,980	404,800	0,940	144,400	0,014	140,416	2,856	1,337
E1-4		10	11	4,140	306,930	381,300	1,240	140,190	0,016	115,517	3,472	1,308
E2-1	Exolit AP 422	20	15	9,120	556,490	458,100	1,180	190,240	0,009	338,346	1,185	1,577
E2-2		15	17	8,480	493,630	362,600	0,960	173,350	0,009	246,234	1,629	0,875
E2-3		10	13	8,490	531,670	378,000	0,950	203,380	0,009	347,221	1,155	0,817
E2-4		5	15	8,740	602,480	376,000	0,970	207,440	0,010	351,045	1,143	0,875
E2-5		30	15	5,530	324,230	361,800	0,920	125,880	0,007	119,533	1,187	0,971
E2-6		40	16	4,790	279,160	324,700	0,720	114,800	0,007	83,574	2,320	0,635
E3-1	ATH LVSH-2	20	15	7,540	489,380	360,000	0,940	173,560	0,009	245,995	1,630	0,702
E3-2		15	16	10,070	515,990	350,900	0,830	183,130	0,009	324,751	1,235	0,827
E3-3		10	16	7,170	502,910	336,100	0,840	172,200	0,009	225,367	1,780	0,856
E3-4		5	15	8,400	489,720	374,700	0,970	191,190	0,010	274,243	1,463	0,827
E6-1	ZnB 467	20	15	7,540	489,380	360,000	0,940	173,560	0,009	245,995	1,630	0,913
E6-2		15	16	10,070	515,990	350,900	0,830	183,130	0,009	324,751	1,235	0,827
E6-3		10	16	7,170	502,910	336,100	0,840	172,200	0,009	316,519	1,267	0,856
E6-4		5	15	8,400	489,720	374,700	0,970	191,190	0,010	219,456	1,828	0,827
EOP-1	Exolit OP 930	20	18	8,440	450,720	462,000	1,160	167,130	0,014	252,403	1,589	0,913
EOP-2		15	17	9,230	452,600	495,200	1,190	167,060	0,015	224,703	1,785	1,327
EOP-3		10	17	9,130	520,220	453,900	1,170	181,690	0,014	282,449	1,420	1,442
EOP-4		5	16	10,470	537,470	486,200	1,170	207,920	0,003	306,694	1,308	1,346
E1-3/6-1	Exolit RP 6500:ZnB 467	20:20	9	5,890	328,380	420,800	1,010	173,500	0,013	382,015	1,050	0,327
E1-3/6-2		20:15	15	5,500	313,670	430,400	1,120	144,700	0,012	115,012	3,487	1,240
E1-3/6-3		20:10	12	6,410	351,140	430,400	1,000	165,310	0,016	187,567	2,138	1,125
E1-3/6-4		20:05	12	6,540	393,730	463,600	1,090	163,980	0,016	214,583	1,869	1,538
E1-3/6-1/3-1		20:20:20	20	5,020	290,560	407,300	1,070	104,790	0,013	72,931	5,500	1,500

Numune kodu	Güçtutuşur katkı türü/Gütutuşur Katkı Oranı (%)		Alevlenme süresi (ti)	**Toplam Isı Salınımı-THR (MJ/m²)	Pik Isı Salınım Hızı-peakHRR (kW/m²)	Kütle kayıbı (g/m²)	Kütle kayıp hızı (g/(s·m²))	MARHE (kW/m²)	SPR (m²/kg)	THR ∗ (pHRR/TTI	FRI	RTI
E1-4/6-1/3-3	Exolit RP 6500:ZnB 467:ATH LVSH-2	10:20:10	16	5,300	223,130	386,500	0,990	103,480	0,017	73,912	5,427	1,240
E1-4/6-1/3-4		10:20:05	17	5,680	322,360	397,000	1,020	119,690	0,012	107,706	3,724	1,635
E2-1/6-3	Exolit AP 422: ZnB 467)	20:10	16	5,980	336,690	291,200	0,530	129,550	0,004	125,838	3,187	1,125
E2-1/6/1		20:20	16	6,250	351,780	398,600	0,950	138,600	0,007	137,414	2,919	0,413
E2-5/6-1		30:10	15	5,530	324,230	361,800	0,920	125,880	0,007	119,533	3,355	0,654
E2-1/6-3/3-3	Exolit AP 422:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:10:10	17	4,700	247,010	313,100	0,780	105,290	0,011	68,291	2,078	0,635

10.2.4. Dikey yakma test sonuçları

Hazırlanan fiber katkılı epoksi kompozitlerin termal davranışlarının belirlenmesi amacıyla, Dikey Yakma Test Kabininde Federal Aviation Regulation (FAR) CS 25.853 Appendix F PartI (a) (1) (i) -(ii) v Standardına göre teste tabi tutulmuştur. Elde edilen özet sonuçlar Tablo 10.6'da verilmiştir.

Tablo 10.6. *Glass fiber katkılı epoksi kompozitlerin dikey yakma test sonuçları (60 sn alev uygulanmıştır.)*

Numune kodu	Güçtutuşur katkı türü/Gütutuşur Katkı Oranı (%)		Alevli Yanma Süresi (s)	Damlayan Yanma Süresi (s)	Yanan Uzunluk (mm)
B0	Kontrol	0	0,0	-	100
E0	Kontrol	0	10,2	-	<305
E1-1	Exolit RP 6500	40	0,0	-	230,0
E1-2		30	0,0	-	185,0
E1-3		20	0,0	-	130,0
E1-4		10	0,0	-	110,0
E2-1	Exolit AP 422	20	3,2	-	<305
E2-2		15	8,6	-	<305
E2-3		10	14,7	-	<305
E2-4		5	15,3	-	<305
E2-5		30	0,0	-	100,0
E2-6		40	0,0	-	85,0
E3-1	ATH LVSH-2	20	10,4	-	<305
E3-2		15	20,5	-	<305
E3-3		10	13,2	-	<305
E3-4		5	16,9	-	<305
E6-1	ZnB 467	20	8,4	-	<305
E6-2		15	0,0	-	<305
E6-3		10	2,1	-	<305
E6-4		5	9,1	-	<305
EOP-1	Exolit OP 930	20	23,8	-	<305
EOP-2		15	31,6	-	<305
EOP-3		10	25,3	-	<305
EOP-4		5	13,6	-	<305
E1-3/6-1	Exolit RP 6500:ZnB 467	20:20	0,0	-	155
E1-3/6-2		20:15	0,0	-	115
E1-3/6-3		20:10	0,0	-	135
E1-3/6-4		20:05	0,0	-	120
E1-3/6-1/3-1	Exolit RP 6500:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:20:20	0,0	-	150
E1-4/6-1/3-3		10:20:10	0,0	-	165
E1-4/6-1/3-4		10:20:05	0,0	-	160
E2-1/6-3	Exolit AP 422: ZnB 467)	20:10	0,0	-	65
E2-1/6/1		20:20	0,0	-	120
E2-5/6-1		30:10	0,0	-	55

Numune kodu	Güçtutuşur katkı türü/Gütutuşur Katkı Oranı (%)		Alevli Yanma Süresi (s)	Damlayan Yanma Süresi (s)	Yanan Uzunluk (mm)
E2-1/6-3/3-3	Exolit AP 422:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:10:10	0,0	-	90

*Alev uygulaması bittikten sonra alevi yanma süresi 15 saniyeyi, damlayan yanma süresi 5 saniyeyi ve yanan uzunlık 203 mm yi geçmemelidir.

10.2.5. OSU ısı salınım hızı testi sonuçları

OSU HRR Test Kabininde test edilen kompozit numunelerin duman yoğunluğu değerleri Tablo 10.7'de özetlenmiştir.

Tablo10.7. *OSU-HRR analiz sonuçları*

Numune kodu	Güçtutuşur katkı türü/Gütutuşur Katkı Oranı (%)		*Pik Isı Salınım Hızı - HRRmax (kW/m2)	Pik Isı Salınım Hızının Gözlemlendiği Zaman-THRRmax	**Toplam Isı Salınım Hızı-HRtotal (kW*min/m2)
B0	Kontrol	0	24	-	32
E0	Kontrol	0	214,3	21	73,1
E1-1	Exolit RP 6500	40	195.3	22	72,2
E1-2		30	188,1	23	60,2
E1-3		20	146,9	22	41,4
E1-4		10	138,3	24	46,2
E2-1	Exolit AP 422	20	131,7	19	77,6
E2-2		15	157,1	28	87,8
E2-3		10	213,8	21	85,7
E2-4		5	305,2	20	89
E2-5		30	129,1	22	39,5
E2-6		40	119,5	22	46,2
E3-1	ATH LVSH-2	20	197	23	66,7
E3-2		15	212,8	22	72,5
E3-3		10	226,9	21	75,9
E3-4		5	216,7	20	72,6
E6-1	ZnB 467	20	217,2	21	69,6
E6-2		15	202,6	22	69,7
E6-3		10	200,7	22	78,2
E6-4		5	215,7	22	80
EOP-1	Exolit OP 930	20	176,1	27	75,4
EOP-2		15	179	26	81,8
EOP-3		10	188,2	26	83,2
EOP-4		5	196,3	24	83

E1-3/6-1	Exolit RP 6500:ZnB 467	20:20	128,7	28	52
E1-3/6-2		20:15	154,3	27	68,8
E1-3/6-3		20:10	156,4	26	52,4
E1-3/6-4		20:05	162,9	27	64,8
E1-3/6-1/3-1	Exolit RP 6500:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:20:20	103,1	30	44,4
E1-4/6-1/3-3		10:20:10	129	27	50,5
E1-4/6-1/3-4		10:20:05	111,4	28	47,9
E2-1/6-3	Exolit AP 422: ZnB 467)	20:10	134,8	21	46,4
E2-1/6/1		20:20	154	21	50,1
E2-5/6-1		30:10	113,3	26	51,7
E2-1/6-3/3-3	Exolit AP 422:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:10:10	113,3	23	42,8

10.2.6. Toksik gaz ölçüm sonuçları

Yanma sırasında açığa çıkan gazların nicel ölçüm sonuçları Tablo 10.8'de verilmiştir.

10.2.7. GC-MS analiz sonuçları

Yanma sırasında açığa çıkan gazların nitel ölçüm sonuçları Tablo 10.9'da verilmiştir.

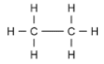
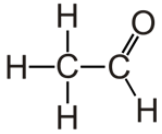
10.2.8. Mikrotox sitotoksite sonuçları

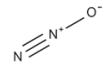
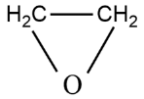
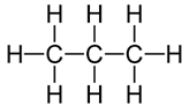
Yanma sırasında açığa çıkan gazların Vibrio visheri bakteri üzerindeki sitotoksik etkisi ve LD_{50} değerleri Tablo 10.10'da verilmiştir.

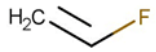
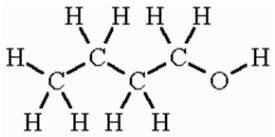
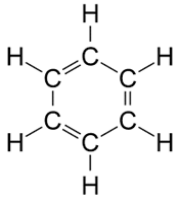
Tablo 10.8. *Yanma sırasında açığa çıkan gazların nicel ölçüm sonuçları*

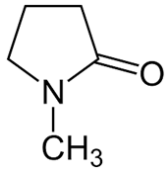
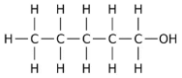
Numune kodu	Duman Yoğunluğu Testi									Koni Kalorimetre Testi	
	Pilot Alev Test Koşulu	Güçtutuşur katkı türü/Gütutuşur Katkı Oranı (%)		FTIR			Drager Absorpsiyon Tüpü			Servomex CO2/ CO gaz Analzizörü (Konikalorimetre test koşulu 1-6 dk ortalama)	
				NO Derişimi (ppm)	SO2 Derişimi (ppm)	CO Derişimi (ppm)	HCN	HF	HCI	CO2 Derişimi (ppm)	CO Derişimi (ppm)
E0	Alevsiz	Epoxy Kontrol	0	252,18	11,91	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	4000	89,225
E0	Alevli	Epoxy Kontrol	0	4714,38	1044,38	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	-	-
B0	Alevsiz	Benzokzazin Kontrol	0	6489,97	971,71	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	-	-
B0	Alevli	Benzokzazin Kontrol	0	5109,66	693,14	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	-	-
E1-3	Alevli	Exolit RP 6500	20	7537,17	1076,24	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	550,00	233,40
E2-1	Alevli	Exolit AP 422	20	2542,25	210,30	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	1160	153
E3-1	Alevli	ATH LVSH-2	20	7408,27	1097,78	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	1280	136
E6-1	Alevli	ZnB 467	20	6516,00	1058,62	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	1770	130,9
EOP-1	Alevli	Exolit OP 930	20	5965,61	843,76	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	960	188
E1-3/6-1	Alevli	Exolit RP 6500:ZnB 467	20:20	3732,71	572,96	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	770,00	163,88
E1-3/6-1/3-1	Alevli	Exolit RP 6500:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:20:20	7331,33	1041,16	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	680	262,9
E2-1/6-3	Alevli	Exolit AP 422: ZnB 467)	20:10	7376,12	1127,24	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	840	191,3
E2-1/6/1	Alevli		20:20	3154,38	581,03	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	434	143
E2-5/6-1	Alevli		30:10	6861,57	955,85	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	1150	172,9
E2-1/6-3/3-3	Alevli	Exolit AP 422:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:10:10	7082,00	1004,08	Dedekte edilemedi	<50	<50	<50	880	153,8

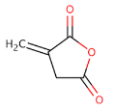
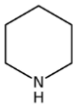
Tablo 10.9. *GC-MS analiz sonuçları*

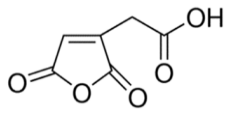
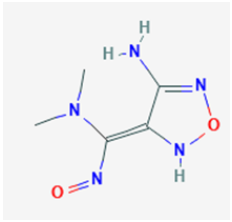
Gaz Bileşen	m/z	Formül	Numune kodu														
			Alevsiz		Alevli												
			E0	B0	E0	B0	E1-3	E2-1	E3-1	E6-1	EOP-1	E1-3/6-1	E1-3/6-1/3-1	E2-1/6-3	E2-1/6/1	E2-5/6-1	E2-1/6-3/3-3
Ethane	**30**		√		√						√						
Karbondioksit	**44**	O=C=O				√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Asetaldehit/Etanal/Etil aldehit	**44**		√		√		√	√	√	√	√		√	√	√	√	√

Gaz Bileşen	m/z	Formül	Numune kodu														
			Alevsiz		Alevli												
			E0	B0	E0	B0	E1-3	E2-1	E3-1	E6-1	EOP-1	E1-3/6-1	E1-3/6-1/3-1	E2-1/6-3	E2-1/6/1	E2-5/6-1	E2-1/6-3/3-3
Nitröz oksit	44				√	√	√	√		√			√		√		√
Etilen oksit/oksiran/ dimetil oksit/epoxyetan	44		√	√	√	√	√	√	√	√	√		√	√		√	√
Propan/ n-Propane/Dimethylmethane /Propyl hydride	44		√	√	√	√		√		√		√	√	√			

Gaz Bileşen	m/z	Formül	Numune kodu														
			Alevsiz		Alevli												
			E0	B0	E0	B0	E1-3	E2-1	E3-1	E6-1	EOP-1	E1-3/6-1	E1-3/6-1/3-1	E2-1/6-3	E2-1/6/1	E2-5/6-1	E2-1/6-3/3-3
Floro etilen	44								√	√		√	√				
Butanol/1-butanol/Butan-1-ol/n-butanol/ Butyl alcohol	74		√														
Benzene	78						√	√		√							

Gaz Bileşen	m/z	Formül	Numune kodu														
			Alevsiz		Alevli												
			E0	B0	E0	B0	E1-3	E2-1	E3-1	E6-1	EOP-1	E1-3/6-1	E1-3/6-1/3-1	E2-1/6-3	E2-1/6/1	E2-5/6-1	E2-1/6-3/3-3
N-Methyl-2-pyrrolidone/2-pyrrolidinone,1-methyl	99								√								
Ally fluoro formate	104		√	√													
Pentanol	108				√												

Gaz Bileşen	m/z	Formül	Numune kodu														
			Alevsiz		Alevli												
			E0	B0	E0	B0	E1-3	E2-1	E3-1	E6-1	EOP-1	E1-3/6-1	E1-3/6-1/3-1	E2-1/6-3	E2-1/6/1	E2-5/6-1	E2-1/6-3/3-3
2,5 furandione, dihydro-3-methylene	112		√														
Piperidin	**130**					√	√	√		√	√	√	√	√	√	√	
(2,4 dichloro cyclopropyl) methanol	**140**						√	√	√		√	√		√	√	√	

Gaz Bileşen	m/z	Formül	Numune kodu													
			Alevsiz		Alevli											
			E0	B0	E0	B0	E1-3	E2-1	E3-1	E6-1	EOP-1	E1-3/6-1	E1-3/6-1/3-1	E2-1/6-3	E2-1/6/1	E2-5/6-1	E2-1/6-3/3-3
cis-aconitic anhydride	156					√							√				√
Furazan-3-carboxamide, 4-amino-N-[2-(2-fluorobenzoylamino)ethyl]-	171						√		√		√					√	

Gaz Bileşen	m/z	Formül	Numune kodu															
			Alevsiz		Alevli													
			E0	B0	E0	B0	E1-3	E2-1	E3-1	E6-1	EOP-1	E1-3/6-1	E1-3/6-1/3-1	E2-1/6-3	E2-1/6/1	E2-5/6-1	E2-1/6-3/3-3
2,4-dichloro-5 methyl sulfamoyl-benzoic acid	296						√	√	√		√	√		√	√	√	

Tablo 10.10. *Microtox toksisite test sonuçları*

Numune kodu	Pilot Alev Test Koşulu	Güçtutuşur katkı türü/Gütutuşur Katkı Oranı (%)		LC50 (%)*	Toksisite Sonucu (15 dk maruziyet sonucu)
E0	Alevsiz	Epoxy Kontrol	0	42	Toksik
E0	Alevli	Epoxy Kontrol	0	35	Toksik
B0	Alevsiz	Benzokzazin Kontrol	0	45	Toksik
B0	Alevli	Benzokzazin Kontrol	0	14	Çok toksik
E1-3	Alevli	Exolit RP 6500	20	20	Çok toksik
E2-1	Alevli	Exolit AP 422	20	22	Çok toksik
E3-1	Alevli	ATH LVSH-2	20	22	Çok toksik
E6-1	Alevli	ZnB 467	20	30	Toksik
EOP-1	Alevli	Exolit OP 930	20	13	Çok toksik
E1-3/6-1	Alevli	Exolit RP 6500:ZnB 467	20:20	26	Toksik
E1-3/6-1/3-1	Alevli	Exolit RP 6500:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:20:20	27	Toksik
E2-1/6-3	Alevli	Exolit AP 422: ZnB 467)	20:10	39	Toksik
E2-1/6/1	Alevli		20:20	72	Az toksik
E2-5/6-1	Alevli		30:10	27	Toksik
E2-1/6-3/3-3	Alevli	Exolit AP 422:ZnB 467:ATH LVSH-2	20:10:10	91	Toksik değil

* Bakteri popülasyonunun%50'sinin ölümüne neden olan yüzde cinsinden ifade dilmiş toksikant derişimi

11. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Birçok kompozit malzemenin en büyük dezavantajı, düşük termal dayanım performansıdır. Kompozitler yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı zaman (genellikle 300-400°C'nin üstünde), organik yapı parçalanır ve ısı, duman, is ve toksik uçucular açığa çıkar. Kompozit yapılarında kullanılan lifler termal dayanımı arttırsa bile siteme güç tutuşur katkıların eklenmesi gerekmektedir. Kompozitler düşük sıcaklıklarda (<100-200°C) ısıtıldığı zaman kompozit yapılarda yük mukavemetinde bükülme ve bozulmalar meydana gelmektedir. Kompozitlerin yanması ile ısı, duman ve gazlar açığa çıkmaktadır ve yapı bütünlüğü bozulduğunda zarar ve ölüm olasılığı artmaktadır.

Tez kapsamında havacılıkta kullanılan lif katkılı epoksi kompozitlerin termal dayanımını arttırmak amacıyla kullanılan çevre dostu güç tutuşur katkıların malzeme performansı, çevre ve sağlık temelinde değrerlendirilmiştir.

Karşılaştırmalı TGA analizi sonucunda benzozazin reçinenin epoksi reçineye göre termal dayanımının yaklaşık 5 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 10.1, Şekil 10.2, Şekil 10.3). Bu durumun benzokzazin reçinenin yapısında yer alan fenol halkasından ileri geldiği literatürde bilinmektedir. Hemvichian ve ark.(2011)[74]; yaptıkları çalışmadapolibenzoksazin matrislerine silika partiküllerinin etkisini TGA(termogravimetrik analiz) ile termal sayanımına ve mekanik dayanımına olan etkisini incelemişlerdir. Siilika içerikli karışımların poli(B-a)'larında argon gazı altında TGA profilleri gösterilmiştir. Poli (B-a)'nın %31 kalıntısı için T_5 310 °C, T_{10} 327°C'dir venpoli(P-aptes)'in %68kalıntısı için T_5 353°C, T_{10} 423°C'dir. Poli(BA-a) içindeki silika partikülleri ısıl kararlılığı artırmaktadır.

Epoksi reçinenin kalıntı miktarının % 6.5 olduğu belirlenmiştir (Şekil 10.1) . Bu değer literatür ile kıyaslandığında tutarlıdır. Luda ve ark.(2002); yapmış olduğu çalışmada bromlu epoksi reçine (BER) termal analizi sırasında TG ve HRTG sonuçlarına göre; epoksi reçinesi 295 ° C'de üç ana aşamada ayrışmaya başladığı belirlenmiştir. Bu aşamalar, 100- 297 ilk aşama, 297- 336 ° C'de hızlı kütle kaybının görüldüğü ilk aşama ve bunu takiben 360-600 ° C. sıcaklıkta yavaş bir ağırlık kaybı ikinci aşama bölgedir. Çok dar bir aralıkta gerçekleşen ilk adımda BER ağırlığının% 32'sini kaybederken, ikinci aşamada, BER kütle kaybının yaklaşık% 30'u geçtiği belirlenmiştir. %20 Br içeren BER'in 600 ° C'de % 25 kalıntı bıraktığı belirlenmiştir. Numunenin normal TG'sinde

sadece iki basamaklı kütle kaybı gözlemlenmesinin nedeni, bu ısıtma programının daha düşük çözünürlük özelliği nedeniyle ilk iki HRTG'nin aşamaları üst üste binmesinden kaynaklandığıbelirtilmiştir. Ayrıca Cyrys ve ark. (1995); yaptıkları çalışmada üç tür epoksi reçien için TA analizi sonucunda, hava ortamında üç reçine de %100 oranında tükenirken, argon ortamında sırasıyla sırasıyla %77, %85 ve %80 oranında kütle kaybına uğradığını rapor etmişlerdir.

Yapılan FTIR gaz analizleri sonucunda her bir epoksi reçine sisteminin benzer FTIR spektrumuna sahip olduğu ancak gazların derişimi hakkında bilgi veren intensity değerlerinde farklılıklar olduğu belirlenmiştir.Hazırlanan epoksi reçine sistemlerinde termal bozunma mekanizması sonucunda oluşan gaz emisyonlarının H_2O (3650 cm^{-1}) CO_2 (3100-2600 cm^{-1}), fenol (3650 -3500 cm^{-1}), hidrokarbonlar (2850- 1200 cm^{-1}) ve aromatic halkalı bileşikler (around 1650 cm^{-1}) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Bu reçine sistemlerinde termal dekompozisyon süreci boyunca hidrokarbon (2850- 1200 cm^{-1}) piklerinin baskılanarak CO_2 (3100-2600 cm^{-1}) pik yüksekliğinin arttığı gözlemlenmiştir (Tablo 10.1). Katkı oranın %20 oranına çıklmasıyla pik yoğunluklarının gözle görülür şekilde azaldığı belirlenmiştir.

Kompozit malzemelerin yanma özellikleri analiz edildiğinde alevlenebilirlik, letalite(öldürücülük) ve yangın tehlikesi ölçülmektedir. Bu özellikler tutuşturma süresi, ısı salınım hızı, yanma ısısı(ısıl değer), duman ve gaz ürünlerin toksik postansiyellerini içermektedir. Havacılıkta kullanılan epoksi kompozitlerin termal dayanımının artıtılması amacıyla malzeme gelitirme aşamasında en sık kullanılan analiz cihazı olan ve ısı salınımından duman oluşumna kadar geniş aralıkta sonucu tek bir test ile veren koni kalorimetre tetsleri gerçekleştirilmiştir.

Koni kalorimetre testleri sonucunda kontrol epoksi sistemine göre termal dayanımı iyileştiren katkılar sırasıyla Exolit RP6500 (%20), Exolit AP 422 (40) , ZnB (%5), ATH (%10) ve Exolit OP 930 (%15)'tir (Tablo 10.4). Savaş ve arkadaşları %7 Exolit RP6500 katkılandırılmış poliüretan kompozitlerde pik HRR değerinde %75, THR değerinde %35 azalma meydana getirdiğini rapor etmişlerdir. Isı salınımhızı, yanma reaksiyonlarının en önemli özelliklerindendir; çünkü yanıcı maddelerin yanma tehlikeleri için en iyi göstergedir. Aslında, yanma reaksiyonları tutuşabilirlik, alev yayılma ve duman toksisitesi özelliklerini de içermektedir. Isı salınım hızı, malzeme birim alanı başına

açığa çıkan termal enerji miktarının kantitatif ölçümüdür. Isı salınım hızının birini kW/m^2'dir. Isı salınım hızı, ortalama ısı salınım hızı ve en yüksek ısı salınım hızı olmak üzere iki parametre ile tanımlanmaktadır. HRR yangının büyümesi ve yayılmasıyla ilgili en önemli yangın reaksiyon özelliğidir.

Alevin yüzey hızı, duman oluşumu, CO emisyonu HRR ile ilgilidir ya da HRR'ye bağlıdır. Malzemenin maksimum alevlenebilirliğini gösterir. Pik HRR, oldukça kısa bir periyottur. Genellikle Ti(tutuşma sıcaklığından)'den hemen sonra gözlemlenir. Total HRR, sürekli bir yangın sırasında oluşacak ısının daha güvenilir durumudur. Konik kalorimetre, OSU HRR küçük malzemelerin testini sağlamaktadır. Orta ölçekli ve büyük ölçekli testinin de yapılması gerekir. Reçine zengin kompozitin yüzeyinden buharlaşan VOC'ler aniden alev alırsa hızlı bir ısı salınımına sebep olur. Pik HRR'ye kadar devam eder. Pik HRR görüldükten sonra malzemenin sıcak yüzeyinde kor tabakanın oluşumu ve büyümesi ile HRR düşmeye başlar. Termal izolasyon etkisi ve alev ile malzemeden oluşan yanıcı gazların temasını engellemek HRR'yi düşürmektedir. Malzemenin dekompozisyonu için dış ısı kaynağının ısıya maruziyet süresi yetersizdir. Termal dayanımı yüksek reçineler, ısı akısı artışından daha az etkilenmektedir [48].

Dikey yakma test sonuçlarında en yüksek etkiyi gösteren katkılar sırasıyla Exolit AP 422: ZnB 467 (30:10), Exolit AP 422: ZnB 467 (20:10), Exolit AP 422 (40), Exolit AP 422 (30) Exolit AP 422: ZnB 467(20:20), Exolit RP 6500:ZnB 467 (20:20) ve Exolit RP 6500 (10) olarak bulunmuştur (Tablo 10.4)

Epoksi kompozitlerde Duman Yoğunluğu (Ds_4) değerinin lif katkısıyla birlikte 1200'lerden 100'lere kadar düşürülerek dumanın baskılandığı görülmüştür. Exolit RP 6500 güç tutuşur katkısının kompozit reçine sistemine ilave edilmesi ile duman yoğunluğu değerinin %40 katkıda iki kata kadar arrtığı görülmüştür. Benzer artış diğer Exolit AP 422 ve Exolit OP 930 katkılarında da görülmektedir. ATH ve ZnB katkılarının %10 katkılandırılması durumunda duman yoğunluğunu baskıladığı belirlenmiştir. Diğer katkılar ile ATH ve ZnB'nin birlikte katkılandırılması ile epoksi kompozitin ken duman yoğunluğu değerinin %50 oranında azaltıldığı belirlenmiştir (Tablo 10.5). Tilliette ve ark. Yapmış olduğu çalışmada %3 oranında katkılandırılmış epoksi reçine sisteminin duman yoğunluğu değerinde anlamlı bir değişiklik yaratmazken CO derişimini %30 oranında arrtıdığını belirtmişlerdir.

Polimer kompozitlerde güvenlikle ilgili endişelerden biri de alevlerdeki dumandır. Duman, kompozitlerde lif ve ultra ince karbon partiküllerinin yanması ile meydana gelmektedir. Duman Yoğunluğu Test Kabininde kompozit malzemlerin yanması sırasında açığa çıkan gazların aydınlatılması ve toksisitesinin değerlendirilmesi amacıyla çeşitli gaz ölçüm metodları ve Microtox toksisite cihazı ile analiz edilmiştir. ABD 031 test standardında belirtilen CO,SO_2 ve NO gazlarının derişimi FTIR, HCN, HF ve HCI gazlarının derişimi drager tüpü ile gerçekleştirilmiştir. Yanma sırasında açığa çıkabilecek alifatik ve aromatik bileşenler GC-MS ile nitel olarak belirlenmiştir. FTIR analizi sonucunda NO ve SO2 gazlarının derişiminin Exolit RP 6500 ve Exolit OP 930 kakılarının kompozitin yapısına girmesiyle birlikte arttığı Exolit AP 422 katkısı ile azaldığı belirlenmiştir. ATH ve ZnB katkılarının belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. FTIR analizlerinde CO_2 gazının derişiminin çok arttığı durumlarda CO pikini baskılaması nedeniyle CO gazının derişimin FTIR ile belirlenemeyeceği görülmüştür. CO oluşumu üzerinde güç tutuşur katkıların etksisni görmek amacıyla koni kalorimetre testinde analzi edilen CO/CO_2 gazlarının derişimi rapor edilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde güç tutuşur katkının siteme eklenmesi ile yanmanın engellenmesine bağlı olarak CO_2 gazının derişiminin azaldığı ve CO oluşumu yönünde tepki verdiği görülmektedir. Güç tutuşur katkının siteme eklenmesi ile korozif ve tahriş edici HCN, HF ve CI gazlarının oluşmadığı belirlenmiştir.

GC-MS analiz sonuçları incelendiğinde epoksi kompozitin termal bozunması sonucu ortaya çıkan birincil hidrokarbonların, ethan, propan, asetaldehit, , epoxy etan, floro etilen, bütanol, benzen ve pentanol, olduğu belirlenmiştir. Güç tutuşur katkının sisteme eklenmesi ile bu ana bileşenlerden propan, benzen, eatan ve pentonol bileşiklerinin kaybolduğu piperidin, N-Methyl-2-pyrrolidone/2-pyrrolidinone,1-methyl, ally fluoroformate, 2,5 furandione, dihydro-3-methylene, (2,4 dichloro cyclopropyl) methanol ve cis-aconitic anhydride bileşiklerinin oluştuğu görülmektedir. Güç tutuşur katkıların eş anlı eklenmesi ile birlikte oluşan gaz bileşiklerin çeşitliliğinin artığı görülmüştür (Tablo 10. 7).

Duman Yoğunluğu Test Kabininde kompozit malzemlerin yanması sırasında açığa çıkan gazların aydınlatılması ve toksisitesinin değerlendirilmesi amacıyla gaz yıkama şişeleri yarımıyla toplanan gaz numuneler sitotoksite testine alınmıştır. Analiz sonuçları

incelendiğinde, katkısız epoksi kompozitin yanması sonucu açığa çıkan gazların toksik etki gösterdiği belirlenmiştir. Güç tutuşur katkının epoksi kompozitin yapısına katılması ile toksisitesisnin artıığı ve çok toksik olarak nitelendirilen aralığa girdiği görülmektedir. Exolit AP 422:ZnB 467:ATH LVSH-2 katkılı kompozitte duman yoğunluğunu azaltıcı etki gösteren ZnB ve ATH katkısı ile birlikte uygulanması ile toksik özelliğin giderilebildiği görülmüştür.

Bu tez çalışması ile havacılık gibi yüksek kaliteli malzeme ve termal dayanımın gerekli olduğu alanlarda kulanılması kaçınılmaz olan güç tutuşur katkıların epoksi kompozitler üzerine yearttığı termal dayanım etkisi ve ekotoksisitesi araştırılmıştır. Çalışma ile çevre dotu olarak nitelendirilen güç tutuşur katkıların termal dayanımı artıırıken toksik duman ve gaz oluşturarak yaratabileceği toksik etkiden kaçınılması konusunda bütüncül bir yaklaşım ortaya koymaktadır.

KAYNAKÇA

[1] Rakotomalala, M., S. Wagner, and Döring, M. (2010) . Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications. *Materials*, 3(8), 4300-4327.

[2] Lyon, R.E. (2008). Materials with reduced flammability aerospace and aviation. A.R. Horrocks and D. Price (Editors), in *Advances in fire retardant materials* (p. 573-598). Cambrige: Woodhead Publishing.

[3] European Aviation Safety Agency.(2013). *C.S. Acceptable means of compliance for large aeroplanes CS-25.* (Amendment 13). Brussels: EASA.

[4] Horner, A.(2000). Aircraft Materials Fire Test Handbook. Newyork: Wıllıam J Hughes Technıcal Center.

[5] Morgan, A.B. and Gilman J.W. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials*. 37(4), 259-279.

[6] Prine, B. (2013). *A methodology for global comparison of fire testing standards in transportation applications*. Master thesis.Canada: Univers,ty of Waterloo, Applied Science in Mechanical Engineering.

[7] Seader, J. and Einhorn I. (1977). Some physical, chemical, toxicological, and physiological aspects of fire smokes. *International Symposium of Combustion*. USA: University of Utah, Flammability Research Center.

[8] Dutton, S., Kelly, D., and Baker, A. (2004). Composite materials for aircraft structures. USA: American Institute of Aeronautics and Astronautics.

[9] Kalaycı, E., Avinç, O. and Yavaş, A. (2014). Polibenzimidazol (pbi) lifleri. *Tekstil ve Mühendis*, 21(96), 52-67.

[10] Braun, E. and. Levin, B.C. (1987). Nylons: a review of the literature on products of combustion and toxicity. *Fire and materials*, 11(2), 71-88.

[11] Degrange, J.-M., Thomine, M., Kapsa, P.H., Pelletier, J.M., Chazeau, L., Vigier, G., Dudragne, G., Guerbe, L. (2005). Influence of viscoelasticity on the tribological behaviour of carbon black filled nitrile rubber (NBR) for lip seal application. *Wear*, 259(1-6),. 684-692.

[12] Hirschler, M.M. (1987). Fire hazard and toxic potency of the smoke from burning materials. *Journal of fire sciences*, 5(5), 289-307.

[13] Sudhakara, P., Kannan, P. and Rajulu A.V. (2011). Flame retardant diglycidylphenylphosphate and diglycidyl ether of bisphenol-A resins containing Borassus fruit fiber composites. *Journal of Materials Science*, 46(15), 5176-5183.

[14] Van der Veen, I. and De Boer, J. (2012). Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10), 1119-1153.

[15] Dogan, M. and Unlu, S.M. (2014). Flame retardant effect of boron compounds on red phosphorus containing epoxy resins. *Polymer degradation and stability*, 99(1), 12-17.

[16] Savas, L.A. (2017). Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral. *Polymer Degradation and Stability*, 135(1), 121-129.

[17] Biswas, B. and Kandola, B.K. (2011). The effect of chemically reactive type flame retardant additives on flammability of PES toughened epoxy resin and carbon fiber-reinforced composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(7), 1192-1204.

[18] Rahman, F. (2011). Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Science of the Total Environment*, 275(1-3), 1-17.

[19] Darnerud, P.O. (2003). Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment international*, 29(6), 841-853.

[20] Hergenrother, P.M., (2005). Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus. *Polymer*, 46(14), 5012-5024.

[21] Hull, T.R., Witkowski, A. and Hollingbery, L. (2011). Fire retardant action of mineral fillers. *Polymer degradation and stability*, 96(8), 1462-1469.

[22] Grand, A.F. and Wilkie, C.A. (2000). *Fire retardancy of polymeric materials*. USA: CRC Press.

[23] Segev, O., Kushmaro, A. and Brenner, A. (2009). Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6(2), 478-491.

[24] Cristale, J. (2013). Priority and emerging flame retardants in rivers: occurrence in water and sediment, Daphnia magna toxicity and risk assessment. *Environment International*, 59(1), 232-243.

[25] LeVan, S.L. and Winandy, J.E. (2007). Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review. *Wood and fiber science*, 22(1), 113-131.

[26] W.H.O. (1978). *Environmental Health Criteria 6. Principles and methods for evaluating the toxicity of chemicals.* (Pt 1). Geneva, Switzerland: World Health Organization.

[27] Timmis, A.J. (2015). Environmental impact assessment of aviation emission reduction through the implementation of composite materials. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 20(2), 233-243.

[28] Drakonakis, V.M., Seferis, J.C. and Doumanidis, C.C. (2013). Curing Pressure Influence of Out-of-Autoclave Processing on Structural Composites for Commercial Aviation. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013(1), 1-14.

[29] Perret, B. (2011). Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation. *European Polymer Journal*, 47(5), 1081-1089.

[30] Toldy, A., Szolnoki, B. and Marosi, G. (2011). Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications. *Polymer degradation and stability*, 96(3), 371-376.

[31] Perret, B.(2011). A New Halogen-Free Flame Retardant Based on 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide for epoxy resins and their carbon fiber composites for the automotive and aviation industries. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(1), 14-30.

[32] Kablov, E.N. (2012). Glass and ceramics based high-temperature composite materials for use in aviation technology. *Glass and Ceramics*, 69(3-4), 109-112.

[33] Chaturvedi, A.K. (2010). Aviation combustion toxicology: an overview. *Journal of analytical toxicology*, 34(1), 1-16.

[34] Mangalgiri, P. (1999). Composite materials for aerospace applications. *Bulletin of Materials Science*, 22(3), 657-664.

[35] Nunes, J. and Silva, J. (2016). Sandwiched composites in aerospace engineering, *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, 2016 (1) 129-174.

[36] Kalemtaş, A. (2014). Metal matrisli kompozitlere genel bir bakış. *Putech&Composites*, 22(1), 18-30.

[37] Yavaş, M.O. (2009). *Hafif silahlara karşı bireysel savunma amaçlı kompozit malzeme tasarımı ve balistik dayanımı*. Yüksek Lisans Tezi. Konya: Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[38] Balbay, A. (2018). *Kompozit levhaya nano partikül katkısının mekanik ve burkulma özelliklerine etkisinin deneysel olarak araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi. Denizli: Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[39] Yılmaz, M. (2013). Kompozitlerin kuru kaymadaki aşınma davranışlarının deneysel olarak araştırılması, Yüksek Lisans Tezi. İzmir: DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

[40] Genç, G., Akkuş N. and Topbaş E. (2008). Elyaf sarma yöntemiyle üretilen karbon elyaf kompozitlerde ön gerilme parametrelerinin elyaf ve kompozit mukavemetine etkisi. *12 th International Materials Symposium (IMSP'2008)*, Denizli: Pamukkale Üniversitesi.

[41] Gündoğan, S., Recep, E. and Karahan, M. (2009). Üç boyutlu dokuma kumaş takviyeli kompozit yapıların çekme mukavemetinin analizi. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 14(2), 161-168.

[42] Mağdala, M.Ö. (2009). *Isı kalkanları için kalıplanabilir karbon fenolik kompozit üretimi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[43] Kersiene, N. (2016). Energo-Mechanical Evaluation of Damage Growth and Fracture Initiation in Aviation Composite *Structures. Polymer-Plastics Technology and Engineering,* 55(11), 1137-1144.

[44] De Fenzo, A.(2009). Effects of zinc-based flame retardants on the degradation behaviour of an aerospace epoxy matrix. *Polymer Degradation and Stability*, 94(9), 1354-1363.

[45] Cinausero, N. (2008). Synergy between nanometric alumina and organoclay in conventional fire retardant systems for ethylene–vinyl acetate. R.T. Hull and B.K.

Kandola (Editors), in *Fire retardancy of polymers: new strategies and mechanisms* (p 17-27). England: Royal Society of Chemistry.

[46] Jin, F.-L., Li, X. and Park, S.-J. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29(1), 1-11.

[47] Kandola, B.K. (2010). Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2), 144-152.

[48] Mouritz, A., Mathys, Z. andGibson, A. (2006). Heat release of polymer composites in fire. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 37(7), 1040-1054.

[49] Alarie, Y.(2002). Toxicity of fire smoke. *Critical reviews in toxicology*, 32(4), 259-289.

[50] Woolley, W. and Raftery, M. (1975). Smoke and toxicity hazards of plastics in fires. *Journal of Hazardous Materials*, 1(3), 215-222.

[51] Hartzell, G.E.(1996). Overview of combustion toxicology. *Toxicology*, 115(1), 7-23.

[52] Stec, A.A. and Hull, T.R. (2010). *Fire toxicity*, England: Woodhead Publishing.

[53] Hull, T.R. and Paul, K.T. (2007). Bench-scale assessment of combustion toxicity—A critical analysis of current protocols. *Fire Safety Journal*, 42(5), 340-365.

[54] Higgins, E.A. (1972). Acute Toxicity of brief exposures to HF, HCl, NO_2 and HCN with and without CO. *Fire technology*, 8(2), 120-130.

[55] Seader, J. and Chien, W. (1975). Physical Aspects of Smoke Development in an NBS Smoke-Density Chamber. *Journal of Fire and Flammability*, 6(1), 294-310.

[56] Hull, T.R. (2007). Factors affecting the combustion toxicity of polymeric materials. *Polymer Degradation and Stability*, 92(12),. 2239-2246.

[57] Stec, A.A., Hull, T.R. and Lebek, K. (2008). Characterisation of the steady state tube furnace (ISO TS 19700) for fire toxicity assessment. *Polymer Degradation and Stability*, 93(11), 2058-2065.

[58] And, A. (2003). *Fireworthiness Requirements Pressurized Section of Fuselage*. ABD: Airbus SAS,

[59] Endo, S., Yabuki, Y. and Tanaka , S. (2017). Comparing polyethylene and polyoxymethylene passive samplers for measuring sediment porewater concentrations of polychlorinated biphenyls: Mutual validation and possible correction by polymer-polymer partition experiment. *Chemosphere*, 184(1), 358-365.

[60] Kim, U.-J., Lee, I.-S. and Oh, J.-E. (2016). Occurrence, removal and release characteristics of dissolved brominated flame retardants and their potential metabolites in various kinds of wastewater. *Environmental pollution*, 218(1), 551-557.

[61] Im, J.S.(2010). Improved flame retardant properties of epoxy resin by fluorinated MMT/MWCNT additives. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 89(2),. 225-232.

[62] Mauerer, O.(2005). New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*,. 88(1), 70-73.

[63] Wu, C.S. (2002). Thermal stability of epoxy resins containing flame retardant components: an evaluation with thermogravimetric analysis. *Polymer degradation and stability*, 78(1), 41-48.

[64] Hörold, S.(1999). Phosphorus flame retardants in thermoset resins. *Polymer Degradation and Stability*, 64(3), 427-431.

[65] Shi, Y. (2017). Graphitic carbon nitride/phosphorus-rich aluminum phosphinates hybrids as smoke suppressants and flame retardants for polystyrene. *Journal of hazardous materials*, 332(1), 87-96.

[66] Cyrys, J. (1995). Simultaneous thermal analysis/mass spectrometry and off-line combustion-gas chromatography experiments of new duroplastic materials without halogen as flame retardants. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 34(2), 157-172.

[67] Luda, M., Balabanovich, A. and Camino, G. (2002). Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(1), 25-40.

[68] Luda, M. (2007). Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins cured with different nitrogen containing hardeners. *Polymer degradation and stability*, 92(6), 1088-1100.

[69] Stec, A.A. and Hull, T.R. (2011). Assessment of the fire toxicity of building insulation materials. *Energy and Buildings*, 43(2-3), 498-506.

[70] Abdulrhman M. Dhabbah, A.Y., Stec, A.A. and Hull, R.T. (2019). Comparison of Different Sampling Techniques for the Identification of Aromatic Hydrocarbons from Fire Effluents. *American Journal of Analytical Chemistry*, 10(1), 23-37.

[71] Xiong, Y. (2013). Lifetime prediction of NBR composite sheet in aviation kerosene by using nonlinear curve fitting of ATR-FTIR spectra. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1611-1616.

[72] Sun, F. (2016). Influence of functionalized graphene by grafted phosphorus containing flame retardant on the flammability of carbon fiber/epoxy resin (CF/ER) composite. *Composites Science and Technology*, 136(1), 76-84.

[73] Hemvichian, K. and Ishida, H. (2002). Thermal decomposition processes in aromatic amine-based polybenzoxazines investigated by TGA and GC–MS. Polymer, 43(16), 4391-4402.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı **:** FADİME KARAER

Yabancı Dil **:** 86 (YÖKDİL) -72,5 (YDS)

Doğum Yeri ve Yılı **:** ESKİŞEHİR-1989

E-posta **:** fadimek@eskisehir.edu.tr

Öğrenim ve Mesleki Geçmişi:

Öğrenim Bilgisi:

- 2007-2008, Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, AKSARAY(Lisans)
- 2008-2012, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, ESKİŞEHİR(Lisans)
- 2012-2014, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendislikiği Anabilim Dalı, Çevre Teknolojileri Bilimdalı, Tezli Yüksek Lisans Programı, ESKİŞEHİR

  Tez Adı: Ultrasonik sistemlerle suda *Klebsiella pneumonia* dezenfeksiyonu, Tez Danışmanı:(ALİ SAVAŞ KOPARAL)(Yüksek Lisans)
- 2014-2019, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendislikiği Anabilim Dalı, Çevre Teknolojileri Bilimdalı, Doktora Programı, ESKİŞEHİR

  Tez adı: Havacılıkta kullanılan epoksi kompozitlerin yanma davranışlarının, ekotoksisitelerinin araştırılması ve çevre dostu güç tutuşur katkıların değerlendirilmesi, Tez Danışmanı:(ALİ SAVAŞ KOPARAL)(Doktora)

Akademik Görevler:

- 2015-Devam ediyor, Eskişehir Teknik Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Çevre Mühendisliği Bölümü/Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı)

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

- Gemici Betül Tuba, Bayrakcı Karel Filiz, Karaer Fadime, Koparal Ali Savaş (2018). Water Dısınfectıon Wıth Advanced Methods: Successıve And Hybrıd Applıcatıon o f Antıbacterıal Column Wıth Sılver, Ultrasound And UV Radıatıon. Applıed Ecology And Envıronmental Research, 16(4).
- Karaer Fadime,Koparal Ali Savaş,Tombul Mustafa (2018). Envıronmental Rısk Determınatıon Of Flood In Porsuk Rıver Basın Vıa One-Dımensıonal Modellıng. Applıed Ecology And Envıronmental Research, 16(4), 4969-4983., Doi: 10.15666/Aeer/1604_49694983.
- Öğütveren Ülker,Karaer Fadime,Fındık Esra,Burcu Kağnıcıoğlu (2018). Determination of Antioxidant Capacity and TotalPolyphenol Content of the Extracts from Three DifferentParts of Olive Plant and the Green Production of Iron NanoParticles (GInPs). International Journal of Chemical Engineering and Applications,, 9(3), 97-100., Doi: 10.18178/ijcea.2018.9.3.706.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler :

- Toktaş Ayşe Gül,Düden Enes İbrahim,Yiğtalp Okumuş,Gencer Aslan,Gül Mert,Karaer Fadime,Günkaya Göktuğ,Kavas Taner,Koparal Ali Savaş,Doğan Aydın (2018). Antıbacterıal Effect Of Sılver In Sanıtary Wares. Iv. Internatıonal Ceramıc, Glass, Porcelaın, Enamel, Glaze And Pıgment Congress (Özet Bildiri/Poster)
- Karaer Fadime,Koparal Ali Savaş (2018). Hybrid water disinfection system with silver ion in continuous flow ultrasonic reactor. 16th Meeting of European Society of Sonochemistry (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
- Karaer Fadime,Akyıldız Uğur,Üreyen Mustafa Erdem,Koparal Ali Savaş (2018). Effect of selected fire retardant additives on the flammability of epoxy resin for aircraft composites. 8th International Istanbul Textile Conference (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)

- Karaer Fadime,Akyıldız Uğur,Üreyen Mustafa Erdem,Koparal Ali Savaş (2018). Determination of thermal degradation mechanism of flame retardant epoxy resin by TGA-FTIR. 3. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
- Öğütveren Muzaffer,Karaer Fadime,Kaçar Esra,Öğütveren Ülker (2017). Environmental Fr,endly Iron Nanoparticles (GInPs) production using food processing wastewater. 2017 5th International Conference on Sustainable Environment and Agriculture (ICSEA 2017) (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Üreyen Mustafa Erdem,Karaer Fadime,Yıldız Ümit Yılmaz,Kaynak Elif,Koparal Ali Savaş (2017). Evaluatıon Of Flame Retardant Performance Of Cotton Fabrıcs Usıng Loı, Tga And Mıcro-Scale Combustıon Calorımetry. Iıtas 2017 - 14. Uluslararası Tekstil Ve Hazırgiyim Sempozyumu (Tam Metin Bildiri/Poster)
- Bayrakcı Karel Filiz,Karaer Fadime,Koparal Ali Savaş (2017). Color removal from water with ultrasound (US), hydrogen peroxide (H2O2) and hybrid application. International Conference on Civil and Environmental Engineering (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Öğütveren Ülker,Karaer Fadime,Kaçar Esra,Koparal Ali Savaş (2016). Green Synthesıs of Iron Partıcles Usıng Camellıa Sınensıs Extract. International Conference on Innovative Engineering Technologies (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
- Öğütveren Ülker,Öğütveren Muzaffer,Karaer Fadime (2016). Productıon of Iron Partıcles Usıng Mulberry Leaves. International Conference on Innovative Engineering Technologies (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
- Bayrakcı Karel Filiz,Karaer Fadime,Koparal Ali Savaş (2016). Ultrasound ve Hidrojen peroksit ile Klebsiella pneumoniae Dezenfeksiyonu. 3rd Internatıonal Symposıum On Envıronment And Moralıty (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Bayrakcı Karel Filiz,Karaer Fadime,Tombul Mustafa,Koparal Ali Savaş (2016). Eskisehir City Rainwater Characterization. International Symposium of Water and Wastewater Management (ISWWM) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
- Bayrakcı Karel Filiz,Karaer Fadime,Koparal Ali Savaş (2016). Advanced Water Disinfection with Ultrasound and Silver Ion. International Conference on

Sustainable Energy and Environmental Protection (SEEP2016) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)

- Yıldız Ümit Yılmaz,Karaer Fadime,Bayrakcı Karel Filiz,Koparal Ali Savaş (2016). The Effect of Dissolved Nitrogen Gas on Ultrasonic Color Removal. 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry (Özet Bildiri/Poster)
- Karaer Fadime,Yıldız Ümit Yılmaz,Bayrakcı Karel Filiz,Koparal Ali Savaş (2016). Color Removal in a Continuous Flow Ultrasonic Reactor. 15th Meeting of the European Society of Sonochemistry (Özet Bildiri/Poster)
- Karaer Fadime,Seda Hergünvarım,Ümit Yılmaz Yıldız,Bayrakcı Karel Filiz,Koparal Ali Savaş (2015). Disinfection of Klebsiella pneumonia using Ultrsonic System. 6th International Congress of Energy and Environment Engineering and Management (Özet Bildiri/Poster)
- Kaynak Elif,Üreyen Mustafa Erdem,Koparal Ali Savaş,Karaer Fadime (2014). Flame Retardant Action of APP Sepiolite in Polypropylene. Seventh Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers.
- Karaer Fadime,Kaynak Elif,Koparal Ali Savaş,Tombul Mustafa (2014). Evaluation of Flood Risks in Porsuk River Basin. , Europan Confererans on Energy &Environment And Sustainability.
- Kaynak Elif,Koparal Ali Savaş,Karaer Fadime (2014). Nanopartıcle Interactions with The Environment. , Europan Confererans on Energy &Environment and Sustainability

Yazılan ulusal/uluslararası kitaplar veya kitaplardaki bölümler:

Yazılan ulusal/uluslararası kitaplardaki bölümler:

- Enerji Tasarrufu, Bölüm adı:(Ulaşımda Enerji Tasarrufu) (2016)., Yavuz Yusuf,Malkoç Semra,Gerek Emine Esra,Bayrakcı Karel Filiz,Karaer Fadime, Anadolu Üniversitesi, Editör:Yusuf Yavuz, Basım sayısı:1, Sayfa Sayısı 186, ISBN:978-975-06-1873-4, Türkçe(Ders Kitabı),

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

- Gerek Emine Esra,Koparal Ali Savaş,Yavuz Yusuf,Yılmaz Seval,Karaer Fadime (2014). Emine Esra Gerek A Savaş Koparal Yusuf Yavuz Seval Yılmaz

Fadime Karaer Elektrofenton Yöntemi ile Arıtılan Gıda Endüstrisi Atıksularının Vibrio fischeri Üzerindeki Sitotoksik Etkilerinin İncelenmesi. Türk Toksikoloji Derneği Üçüncü Bölgesel Toksikoloji Konferansı

Sertifika

- SHY-21/ EASA Part-21 Regulation Training, Uluslararası Düzenleyici aktörler, EASA ve SHGM mevzuatı, Sertifikasyon, Part 21 Yapısı, Tasarım Organizasyonu Yapısı, Majör ve minör tasarım değişiklikleri, Avrupa teknik standart şartnamesi, Üretim Organizasyonu , Üretim ve servise verme süreçleri, parçaların markalanması, uçuşa elverişliliğin sağlanması, Anadolu Üniversitesi, Havacılık Araştırma ve Uygulama Merkezi, Sertifika, 17.08.2017 -18.08.2017 (Ulusal)
- EASA Fire Safety Application of CS 25.853, EASA Fire Safety Rules, EASA CS 25.853 Rules Introduction, EASA CS 25.853 Application, EASA CS 25.853 means of compliance, Conformity inspections, EASA CS 25.853 Tests, Anadolu Üniversitesi, Havacılık Araştırma ve Uygulama Merkezi, Sertifika, 15.06.2016 - 16.06.2016 (Uluslararası)
- MIKE FLOOD ile Entegre 1B-2B Taşkın Modellemesi, MIKE 11HD-1B Hidrodinamik Nehir ModellemesiMIKE 21 HD FM-Flexible mesh ile 2B Hidrodinamik ModellemeMIKE FLOOD- Entegre 1B-2B Taşkın Modellemesi, Ankara, Sertifika, 18.09.2014 -19.09.2014 (Ulusal)

Kurs:

- Ölçümlerin İzlenebilirliği ve Ölçüm Belirsizliği, Ölçümlerin İzlenebilirliği ve Ölçüm Belirsizliği, TÜRKAK, Kurs, 22.03.2017 -23.03.2017 (Ulusal)
- Metod Validasyonu, Metod Validasyonu, TÜRKAK, Kurs, 20.03.2017 - 21.03.2017 (Ulusal)
- TÜRKAK İç Denetçi Eğitimi, TS EN ISO/IEC 17025'xxe göre Laboratuvarlarda İç Denetçi EĞitimi, TÜRKAK, Kurs, 16.03.2017 -17.03.2017 (Ulusal)
- TÜRKAK 17025 Kalite Standart eĞitimi, Akreditasyon ve TS EN ISO/IEC 17025 Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği için Genel Şartlar,

Anadolu Üniversitesi, Havacılık Araştırma ve Uygulama Merkezi, Kurs, 04.01.2017 -06.01.2017 (Ulusal)

- Oxidants and Antioxidants, 9th Congress of Turkish Society of Toxicology with Hellenic Society of Toxicology-Course 8, İzmir, Kurs, 21.10.2015 -22.10.2015 (Ulusal)
- Genotoxicity and Methods of Analysis, 9th Congress of Turkish Society of Toxicology with Hellenic Society of Toxicology-Course 1, İzmir, Kurs, 21.10.2015 -21.10.2015 (Ulusal)

Çalıştay:

- TurkHelTox2015, 9th Congress of Turkish Society of Toxicology with Hellenic Society of Toxicology, İzmir, Çalıştay, 21.10.2015 -24.10.2015 (Ulusal)

Projelerde Yaptığı Görevler:

- Tabaklama Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımı ve Toksisitesinin Değerlendirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Danışman:Koparal Ali Savaş,Danışman:Yavuz Yusuf,Yürütücü:Gerek Emine Esra,Araştırmacı:Yıldız Ümit Yılmaz,Araştırmacı:Yılmaz Seval,Araştırmacı:Karaer Fadime, , 15/12/2015 - 15/11/2018 (ULUSAL)
- Bitkisel atıklar ve gıda endüstrisi atıksuları kullanılarak yeşil demir nano partikül YDnP sentezi YDnP karakterizasyonu YDnP ile su ve atıksularda renk giderim, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, , 15/04/2016 (Devam Ediyor) (ULUSAL)
- İleri Arıtım Yöntemlerinin Su ve Atıksulardaki Etkinliğinin Değerlendirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Danışman:Yavuz Yusuf,Araştırmacı:Yıldız Ümit Yılmaz,Araştırmacı:Karaer Fadime,Yürütücü:Bayrakcı Karel Filiz,Danışman:Koparal Ali Savaş, , 15/04/2016 - 01/06/2017 (Ulusal)
- Atıksuların ve suların arıtımı, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü:Koparal Ali Savaş,Danışman:Öğütveren Ülker,Araştırmacı:Karaer Fadime, Araştırmacı:Gerek Emine

Esra,Araştırmacı:Bayrakcı Karel Filiz,Araştırmacı:Yıldız Ümit Yılmaz,Araştırmacı:Yavuz Yusuf, , 15/04/2016 - 27/10/2017 (Ulusal)

- Deri Tabaklama Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımı, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı:Yavuz Yusuf,Araştırmacı:Karaer Fadime,Araştırmacı:Emir Güray,Yürütücü:Gerek Emine Esra, , 15/04/2016 - 27/09/2017 (Ulusal)
- Havacılıkta Kullanılan Polimerik Malzemelerin Yanma Davranışlarının, Ekotoksisitelerinin Araştırılması ve Çevre Dostu Alternatif Güç Tutuşur Katkı Malzemelerinin Geliştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı:Karaer Fadime,Yürütücü:Koparal Ali Savaş,Danışman:Üreyen Mustafa Erdem, , 15/05/2017 (Devam Ediyor) (Ulusal)
- Elektro Fenton Yöntemiyle Arıtılmış Gıda Endüstrisi Atıksularının Toksisitesinin Değerlendirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, , 14/06/2013 - 04/01/2015 (Ulusal)
- Seramik Endüstrisi Atıksuyunun Alüminyum Elektrot Kullanılarak Elektrokoagülasyonla Arıtımı, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, , 03/06/2015 - 03/06/2016 (Ulusal)
- Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, , 03/06/2015 - 03/06/2016 (Ulusal)
- Tabaklama Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımı ve Toksisitesinin Değerlendirilmesi , Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, , 15/01/2016 (Ulusal)
- İleri Arıtım Yöntemlerinin Su ve Atıksulardaki Etkinliğinin Değerlendirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, , 15/04/2016) (ULUSAL)
- Atıksuların ve Suların Arıtımı, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, , 15/04/2016 (ULUSAL)
- Tekstil Liflerinin Kalorimetrik Cihazlarla Yanma Davranışlarının ve Toksisitelerinin İncelenmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü:Üreyen Mustafa Erdem,Araştırmacı:Karaer Fadime,Araştırmacı:Yıldız Ümit Yılmaz, , 06/06/2017 - 06/06/2018 (Ulusal)