

**POLİPROPİLEN ESASLI
TEKSTİL MALZEMELERİNE
KAPLAMA YÖNTEMİYLE UYGULANABİLEN
GÜÇ TUTUŞUR MALZEMELER
GELİŞTİRİLMESİ**

Elif KAYNAK

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Temmuz-2012

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1104F076**



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif Kaynak'ın "Polipropilen Esaslı Tekstil Malzemelerine Kaplama Yöntemiyle Uygulanabilen Güç Tutuşur Malzemeler Geliştirilmesi" başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 03.07.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarında değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. M. ERDEM ÜREYEN
Üye	: Prof. Dr. AYDIN DOĞAN
Üye	:Y. Doç. Dr. FİLİZ B. KAREL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİPROPİLEN ESASLI TEKSTİL MALZEMELERİNE KAPLAMA YÖNTEMİYLE UYGULANABİLEN GÜÇ TUTUŞUR MALZEMELER GELİŞTİRİLMESİ

Elif KAYNAK

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Nanoteknoloji Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ÜREYEN

2. Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL

2012, 76 sayfa

Teknik tekstil ürünlerinde yaygın olarak kullanılmasına rağmen, polipropilen oldukça yanıcıdır. Bu tez çalışması kapsamında polipropilenin bu özelliği çevre dostu ve insan sağlığına zarar vermeyen malzemelerle azaltılmış ve güvenli seviyeye getirilmiştir. Bu çalışmada polipropilen malzemeye uygulanan fosfor esaslı malzemenin polimerin yanma mekanizması ve dayanımı üzerindeki etkileri incelenmiş ve bunun metal hidroksitler ve çinko borat ile birlikte oluşturduğu sinerjik etki belirlenmiştir. Tane boyutları düşürülen malzemelerle katkılanırılan polipropilenin ısıl davranışı TG analizleriyle, yanma dayanımı LOI ve UL-94 testleriyle belirlenmiştir. Malzemelerin karakterizasyonu için FTIR, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak yanma mekanizmasının çeşitli aşamalarında etkinlik gösteren MPP ve TPP'nin MDH/ATH ve ZnB'yle birlikte kullanıldığında polipropilenin LOI değerini artırdığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Güç tutuşur, tekstil, sırt kaplama

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DEVELOPMENT OF FLAME RETARDANT MATERIALS TO BE BACK-COATED ON POLYPROPYLENE TEXTILES

Elif KAYNAK

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Department of Advanced Technologies

Nanotechnology Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa E. ÜREYEN

Co-supervisor: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL

2012, 76 pages

Polypropylene; despite its widespread technical end uses in textile products, has high flammability. In this study the flammability of polypropylene was reduced and brought to acceptable, safe level by environment-friendly, non-toxic materials. The effect of phosphorus based flame retardant that was added to the polymer melt, on the combustion mechanism and flammability of the polymers was studied and its synergy with zinc borate and metal hydroxides was investigated. The thermal behavior and flame resistance of polypropylene doped by materials with reduced particle size were determined by TG analysis and LOI, UL-94 tests. The materials were characterized by FTIR and SEM analysis. MPP, MDH/ATH and ZnB which present different flame retardant activities in various steps of combustion mechanism were concluded to increase the LOI value and thus flame resistance of polypropylene.

Key words: Flame retardant, textile, back-coating

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve desteği için tez danışmanım Sn. Doç. Dr. M. Erdem Üreyen'e,

Değerli tecrübe ve bilgilerini paylaşan ve bana çalışmamın her aşamasında yol gösterici olan danışmanım Sn. Prof. Dr. A. Savaş Koparal'a,

Harcadıkları emek ve destek için Sn. Yard. Doç. Dr. Filiz Bayrakçı Karel ve Sn. Öğr. Görevlisi E. Esra Gerek'e,

Laboratuar çalışmalarımıdaki yardım ve sabırlarından dolayı Sn. Çevre Mühendisi Özgür Nazikcan, Sn. Çevre Mühendisi Tuğçe Demirel'e ve bütün çalışma grubumuza,

Son olarak eğitim sürecim boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Elif Kaynak

Haziran,2012

İÇİNDEKİLER

Sayfa no.

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix

1 GİRİŞ	1
2 TEKNİK TEKSTİLLER	3
2.1 Teknik Tekstillerin Sınıflandırılması ve Önemi.....	3
2.2 Güç Tutuşur Tekstiller.....	6
3 TEKSTİL KAPLAMALARINDA TEMEL PRENSİPLER VE GÜÇ TUTUŞUR TEKSTİL KAPLAMALARI	9
4 YANMA MEKANİZMASI VE GÜÇ TUTUŞUR SİSTEMLER	13
4.1 Tekstillerin Yanma Davranışı	13
4.2 Polimerlerin Yanma Davranışı ve Polipropilenin Özellikleri	14
4.3 Yanmayı Geciktirici Malzemeler ve Etki Mekanizmaları.....	15
5 GÜÇ TUTUŞURLUK TEST YÖNTEMLERİ	21
5.1 Limit Oksijen İndeksi (LOI) Tayini	21
5.2 UL-94 Testi	21
6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
6.1 Güç Tutuşur Katkıların Tane Boyutlarının Küçültülmesi	22
6.2 Güç Tutuşur Malzemelerin Polipropilene Katkılandırılması ve Kalıpların Hazırlanma Prosesi.....	23
6.3 Güç Tutuşur Malzemelerin Reçinelere Katılması ve Polipropilen Kumaşlar Üzerine Kaplama Uygulamaları	25
6.4 Güç Tutuşur Özellik Kazandırılmış Polipropilen Kalıp ve Kumaşların Analizi	27

7	DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	29
7.1	Tane Boyutu Küçültme Prosesi Sonuçları.....	29
7.1.1	Güç tutuşur katkıların karakterizasyonu	29
7.1.2	Güç tutuşur katkıların termal analizleri.....	39
7.2	Polipropilen Kalıpların Analiz Sonuçları	43
7.2.1	Kalıpların yanmaya karşı direncinin değerlendirilmesi	43
7.2.1.1	Katkı oranının etkisi.....	43
7.2.1.2	Partikül Boyutunun Etkisi.....	46
7.2.2	SEM görüntüleri.....	47
7.2.3	Renk analizlerinin sonuçları.....	49
7.3	Kaplanan Polipropilen Kumaşların Analiz Sonuçları	50
7.3.1	Kumaşların yanmaya karşı direncinin belirlenmesi.....	50
7.3.1.1	Stabilizatör kullanımının etkisi.....	52
7.3.1.2	Partikül boyutunun etkisi	53
7.3.1.3	Kullanılan Fosfat içerikli madde tipinin etkisi	55
7.3.1.4	Kaplama reçinesi tipinin etkisi	56
7.3.1.5	Güç tutuşur malzeme kompozisyonunun etkisi	58
7.3.1.6	Güç tutuşur malzeme oranının etkisi	59
7.3.2	Kaplanan kumaşların SEM görüntüleri.....	59
8	TARTIŞMA VE ÖNERİLER	63
	KAYNAKLAR	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	Zamana bağlı akış a) tiktotropik ve b) reopektik.....	10
Şekil 4.1	Tekstillerin Yanma Mekanizması	16
Şekil 6.1	PP kalıpların hazırlanmasında kullanılan mikro karıştırıcı ve kalıplama ünitesi	24
Şekil 6.2	Mikroenjeksiyon cihazı çalışma parametreleri	25
Şekil 6.3	UL-94 Test Düzeneği	28
Şekil 6.4	LOI Test düzeneği	28
Şekil 7.1	MDH için tane boyutu dağılım grafiği	30
Şekil 7.2	ATH için tane boyutu dağılım grafiği	31
Şekil 7.3	ZnB için tane boyutu dağılım grafiği	32
Şekil 7.4	ZnB için 120 dk. öğütme sonunda tane boyutu dağılım grafiği.....	33
Şekil 7.5	MPP için tane boyutu dağılım grafiği	34
Şekil 7.6	Tane boyutu 10 µm olan MPP için FTIR grafiği	35
Şekil 7.7	Tane boyutu 500 nm olan MPP için FTIR grafiği	35
Şekil 7.8	TPP'nin ışık mikroskobu görüntüleri.....	36
Şekil 7.9	TPP için tane boyutu dağılım grafiği	37
Şekil 7.10	Atritör değirmende öğütülen numunenin FTIR grafiği.....	37
Şekil 7.11	Mutfak tipi öğütücüde öğütülen numunenin FTIR grafiği.....	38
Şekil 7.12	Tane boyutu 200 nm olan TPP'nin XRD grafiği	38
Şekil 7.13	Tane boyutu 0,2 mm olan TPP'nin XRD grafiği	39
Şekil 7.15	ATH için TGA grafiği.....	40
Şekil 7.14	MDH için TGA grafiği.....	40
Şekil 7.16	ZnB için TGA grafiği.....	41
Şekil 7.17	MPP için TGA grafiği	42
Şekil 7.18	TPP için TGA grafiği	42
Şekil 7.19	PP+MDH/ATH için LOI değerleri.....	44
Şekil 7.20	Polipropilen Kalıplar a)Yakmadan önce b)Yakmadan sonra.....	44
Şekil 7.21	Katkısız Polipropilen kalıp için TGA Grafiği	45
Şekil 7.22	Çizelge 7.6'daki 13 numaralı numune için TGA grafiği	45
Şekil 7.23	Tane boyutunun LOI üzerindeki etkisi.....	46
Şekil 7.24	15 numaralı (Çizelge 6.2) numune için TGA grafiği	47

Şekil 7.25	Katkısız Polipropilen için a)100 b) 1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri	48
Şekil 7.26	13 numaralı numune için a)100 b)1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri	49
Şekil 7.27	Polipropilen Kumaş için TGA grafiği.....	51
Şekil 7.28	Çizelge 6.3'teki 9 no.lu numune için TGA grafiği	52
Şekil 7.29	Stabilizatör kullanımının kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi.....	53
Şekil 7.30	10 no.lu numune (Çizelge 6.3) için TGA grafiği	54
Şekil 7.31	12 no.lu numune (Çizelge 6.3) için TGA grafiği	54
Şekil 7.32	Partikül boyutunun kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi.....	55
Şekil 7.33	Fosfat içerikli etkin maddenin kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi..	56
Şekil 7.34	Kaplama reçinesi tipinin kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi	56
Şekil 7.35	C reçinesiyle kaplı 13 no.lu (Çizelge 6.3) numune için TGA grafiği	57
Şekil 7.36	D reçinesinin kumaşın güç tutuşurluğuna etkisi	58
Şekil 7.37	Malzeme kompozisyonunun kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi	58
Şekil 7.38	Malzeme oranının kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi	59
Şekil 7.39	İşlem yapılmamış kumaşın için a)500 b) 1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri	60
Şekil 7.40	8 no.lu numune (Çizelge 6.3) için a)500 b) 1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri	61
Şekil 7.41	10 no.lu numune (Çizelge 6.3) için a)500 b)1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri	61
Şekil 7.42	12 no.lu numune (Çizelge 6.3) için a)500 b) 1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri	62
Şekil 7.43	14 no.lu numune (Çizelge 6.3) için a)500 b) 1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Teknik Tekstillerin dünyadaki tüketimi	4
Çizelge 2.2 Uygulama alanlarına göre teknik tekstillerin dünya çapındaki tüketimleri	5
Çizelge 2.3 Konut ve yaşam alanlarında meydana gelen yangınların sebep olduğu kayıplar.....	6
Çizelge 4.1 Tekstil liflerinin termal geçiş sıcaklıkları	13
Çizelge 4.2 Polipropilenin genel özellikleri.....	15
Çizelge 6.1 PP'ye %15 oranında katkılanan güç tutuşur malzeme kompozisyonları	23
Çizelge 6.2 PP'ye %30 oranında katkılanan güç tutuşur malzeme kompozisyonları	24
Çizelge 6.3 Reçine katkı oranları ve katkılandırılan güç tutuşur malzeme kompozisyonları	25
Çizelge 6.4 Kaplama reçineler	26
Çizelge 6.5 Kumaşlara yapılan kuru ek oranları	27
Çizelge 7.1 MDH'nin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerlerine stabilizatörün etkisi	29
Çizelge 7.2 ATH'nin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerlerine stabilizatörün etkisi	30
Çizelge 7.3 ZnB'nin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerlerine stabilizatörün etkisi	31
Çizelge 7.4 ZnB'nin tane boyutunun küçültülmesine sürenin etkisi	33
Çizelge 7.5 MPP'nin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerlerine stabilizatörün etkisi	34
Çizelge 7.6 Polipropilen kalıpların LOI değerleri.....	43
Çizelge 7.7 Kalıplar için renk analizleri	50
Çizelge 7.8 Güç tutuşur katkısız kumaşların LOI değerleri.....	50
Çizelge 7.9 Güç tutuşur katkılı kumaşların LOI değerleri.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PP	: Polipropilen
PEG	: Polietilen Glikol
TSC	: Tri-Sodyum Sitrat Di-Hidrat
MPP	: Di-Melamin Piro Fosfat
TPP	: Tri-Fenil Fosfat
ZnB	: Çinko Borat
ATH	: Alüminyum Tri-Hidroksit
MDH	: Magnezyum Di-Hidroksit
GT	: Güç tutuşur
Stab	: Stabilizatör
LOI	: Limit Oksijen İndeksi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işınları Difraktometresi
FTIR	Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi

1 GİRİŞ

Artan sanayileşme nedeniyle çalışma, yaşama ve toplu taşıma araçlarında yaralanma ölüm ve büyük maddi kayıplara yol açan önemli yangın tehlikeleri bulunmaktadır. Meydana gelmeleri durumunda yangınların sebep olacağı hasarları en aza indirmek amacıyla güç tutuşur tekstil malzemelerinin üretimi önemli bir konu haline gelmiştir. Döşemelik kumaşlar, ev tekstilleri ve yer kaplamaları gibi pek çok alanda kullanılan polipropilen esaslı tekstil malzemelerinin yangına karşı dayanımı oldukça düşüktür. Polipropilenden üretilen tekstil malzemelerine güç tutuşur özellik kazandırmak amacıyla mineral içeren güç tutuşurlar, halojen içeren güç tutuşurlar, fosfor esaslı güç tutuşurlar, intumesan (şişen) güç tutuşur sistemler ve nano boyutlu partiküller kullanılmaktadır [1].

Bununla beraber günümüzde diğer tekstil malzemelerinde olduğu gibi, halen polipropilen ürünler için de güç tutuşur özellik kazandıracak yenilikçi malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Anılan katkı malzemelerinin bir bölümü tek başlarına kullanıldıklarında istenilen güç tutuşur özelliği kazandıramamaktadır. Bazı kimyasallar ise kullanıldıkları tekstil ürünlerinde; çevre dostu olmama, insan sağlığını tehdit etme gibi problemler oluşturmaktadırlar. Bu konudaki önemli bir problem de kullanılması gereken katkı miktarının pek çok durumda yüksek olmasıdır. Bu durum ürünün fiziksel, kimyasal ve konfor özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Vurgulanan sorunların giderilmesi için tez çalışması kapsamında çevre ve insan sağlığına zarar vermeyen farklı malzemelerin oluşturduğu sinerjik etkiyle polipropilene güç tutuşur özellik kazandırılmıştır. Bunun yanı sıra malzemelerin tane boyutunun küçültülmesiyle, yüzey alanları ve buna bağlı olarak etkinlikleri artırılmış, polipropilene yapılan katkı miktarı azaltılmaya çalışılmıştır.

Çalışma kapsamında tane boyutu küçültülen Tri-fenil Fosfat (TPP) ve Di-Melamin Piro-Fosfat (MPP) bileşiklerinin yanı sıra bazı metal hidroksitler ve çinko borat polipropilen eriyiğine katılmıştır. Bu malzemelerin polipropilenin yanıcılığı üzerindeki etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. Öte yandan bu malzemeler, literatürden farklı olarak, ilk kez birlikte kullanılmış ve güç tutuşur etkileri

araştırılmıştır. Lif çekiminden önce bu malzemelerin polipropilen eriyiklerine katılmasıyla, polipropilen malzemenin yanıcılığını, malzemelerin reçinelere katılmasıyla elde edilen güç tutuşur reçinelerin de kaplandığı kumaşların yanıcılığını azaltması, güç tutuşur liflerin eldesi için umut vaat edici olarak nitelendirilebilir.

2 TEKNİK TEKSTİLLER

2.1 Teknik Tekstillerin Sınıflandırılması ve Önemi

Teknik tekstil terimi 1980’li yıllarda görünüş ve estetik özellikleri yerine daha çok teknik özellikleri ve performansları için geliştirilen ve çeşitliliği her geçen gün artan ürünler ve üretim tekniklerini tarif etmek üzere ortaya konmuş bir terimdir. Özel olarak tasarlanan, herhangi bir üründe veya proses dahilinde veya yalnız başına belirli bir özelliği yerine getirmek amacıyla kullanılan malzemelere “teknik tekstil” denmektedir. Teknik tekstiller katma değeri yüksek ürünlerdir. Kimyasallara, hava şartlarına, mikro organizmalara dayanıklı; yüksek mukavemet, yanmazlık gibi üstün performans özelliklerine sahip ürünlerdir. Bu ürünler tekstil dışındaki alanlarda da kullanılırlar; ancak alıcı genellikle bizzat teknik tekstil ürününü kullanmaz, herhangi bir malzemenin parçası olarak kullanılır [2].

Teknik tekstillerin çok çeşitli uygulama alanları vardır ve bu nedenle bütün dünyada kabul edilebilecek bir tanımını ve uygulama alanı sınıflandırmasını yapmak oldukça zordur. Bununla ilgili pek çok şema ortaya konulmaktadır. Örneğin teknik tekstiller için önde gelen uluslararası teknik tekstiller fuarı, Techtex (Almanya’da Messe Frankfurt ve Japonya’da Osaka’da 1980’li yıllardan beri iki yılda bir organize edilmektedir) 12 adet uygulama alanı tanımlamaktadır [3].

- 1) Agrotech: tarım , su ürünleri , bahçecilik ve ormancılık
- 2) Buildtech: bina ve inşaat
- 3) Clothtech: ayakkabı ve giysi
- 4) Geotech: Jeotekstiller ve inşaat mühendisliği
- 5) Homotech: mobilya teknik bileşenleri, ev tekstilleri ve yer döşemelikleri
- 6) Indutech: filtrasyon , taşıma , temizleme ve diğer endüstriyel kullanımlar
- 7) Medtech: hijyen ve tıbbi
- 8) Mobiltech: otomobiller , deniz taşımacılığı , demiryolları ve uzay
- 9) Oekotech: çevre koruma
- 10) Packtech: paketleme
- 11) Protech: personel ve eşya koruma
- 12) Sporttech: spor ve serbest zaman

Bu gruplar altında yüzlerce ürün ve uygulama yer almaktadır. Ürün ve uygulama alanlarının bazıları geleneksel, bazıları köklü malzeme ve tekniklerle yer değiştirerek, bazıları ise başlı başına özellikleri için yeniden yaratılan malzemelerdir. Konveyör (taşıyıcı) bantlar, tıbbi eldivenler, balistik (kurşun geçirmez) kumaşlar, akustik izolasyon malzemeleri, otomobillerdeki hava yastıkları, anti statik tekstiller, suni çimen, bandaj malzemeleri, aleve dayanıklı battaniye ve yastıklar, filtreler, yanmaz yapı malzemeleri, kimyasal koruyucu giysiler, kanalizasyon ve sulama sistemleri, güç tutuşur dekorasyon materyalleri ve perdeler teknik tekstillerin kullanıldığı 150 kadar nihai ürünün arasında yer almaktadır. Dünyada tüketilen tekstil ürünlerinin ağırlık itibariyle dörtte birinden fazlası teknik tekstil ürünleridir [2]. Teknik tekstil sektörünü ülke bazında inceleyecek olursak, özellikle ABD, Batı Avrupa ve Japonya gibi gelişmiş ülkelerden alınan verilerden Kuzey Amerika'daki teknik tekstiller endüstrisinin, bu alanda dünyadaki en büyük endüstri olduğu anlaşılmaktadır. Yukarıdaki bilgiler ışığında “Coğrafi bölgeler bakımından teknik tekstillerin dünyadaki kullanımı” Çizelge 2.1’de belirtilmiştir [3].

Çizelge 2.1 Teknik Tekstillerin dünyadaki tüketimi

	10 ³ ton		Büyüme (% yıllık)	Milyon \$		
	2000	2005		2000	2005	Büyüme (%,yıllık)
Batı Avrupa	2690	3110	2.9	13770	15730	2.7
Doğu Avrupa	420	560	5.9	2500	3260	5.5
Kuzey Amerika	3450	3890	2.4	16980	18920	2.2
Güney Amerika	350	430	4.2	1870	2270	3.9
Asya	3560	4510	4.8	20560	25870	4.7
Diğer	870	1190	6.5	4590	6280	6.5
Toplam	11330	13690	3.9	60270	72330	3.7

Türkiye’de teknik tekstil yatırımları nispeten yenidir ve bu konuda kapsamlı bir bilgi birikimi bulunmamaktadır. Ancak teknik tekstiller geleneksel tekstil pazarında yaşanan güçlü fiyat rekabetinden kaçabilmek için de avantajlar sunmaktadır [2]. “Uygulama Alanlarına Göre Teknik Tekstillerin dünya çapındaki tüketimleri ise Çizelge 2.2’de verilmiştir [3]. Ekolojik tekstiller ayrı ve önemli bir büyüme potansiyeli bulunan bir segment olarak tanımlanmaktadır. Ancak bunlar toplam tüketim verileri içine yerleştirilmemektedir. Çünkü bunlar endüstriyel tekstiller ve jeotekstiller (toksik atık çukurları için jeomembran astarlar vb) gibi başlıklar altında değerlendirilmektedir [3].

Çizelge 2.2 Uygulama alanlarına göre teknik tekstillerin dünya çapındaki tüketimleri

	10 ³ ton			Milyon \$		
	2000	2005	Büyüme (% yıllık)	2000	2005	Büyüme (% yıllık)
Taşımacılık tekstilleri (otomobil, tren ,gemi , hava taş.)	2220	2480	2,2	13080	14370	1.9
Endüstriyel ürün ve bileşenler	1880	2340	4,5	9290	11560	4.5
Tıbbi ve hijyenik tekstiller	1380	1650	3,6	7820	9530	4.0
Ev tekstilleri , ev ekipmanları	1800	2260	4,7	7780	9680	4.5
Giysi komponentleri (dikiş ip. , astarlık)	730	820	2,3	6800	7640	2.4
Tarım, bahçecilik ve balıkçılık	900	1020	2,5	4260	4940	3.0
Konstrüksiyon-yapı ve çatı kaplama	1030	1270	4,3	3390	4320	5.0
Paketleme ve kaplama	530	660	4,5	2320	2920	4.7
Spor ve serbest zaman (konf. hariç)	310	390	4,7	2030	2510	4.3
Jeotekstiller, inşaat mühendisliği	400	570	7.3	1860	2660	7.4
Koruma ve emniyet giysileri ve tekstilleri	160	220	6.6	1640	2230	6.3

Çizelge 2.2 (Devam) Uygulama alanlarına göre teknik tekstillerin dünya çapındaki tüketimleri

Yukarıdaki toplam	11330	13690	3.9	60270	72330	3.7
Ekolojik koruma tekstilleri	230	310	6.2	1270	1610	4.9

Önümüzdeki 15-20 yılda teknik tekstillerin miktarının ve öneminin çok daha fazla artacağı beklenmektedir. Bununla birlikte, tekstil elyaf ve malzemelerini diğer polimer ve/veya bazı malzemelerle karıştırarak, oluşturulan kompozit malzemelerin önemi de büyük ölçüde artacaktır [4].

2.2 Güç Tutuşur Tekstiller

Artan sanayileşmenin bir sonucu olarak; çalışma, yaşam alanlarında ve toplu taşıma araçlarında, yaralanmalar, hatta ölümler ve büyük maddi kayıplara yol açan önemli yangın riskleri giderek artmaktadır. Giysiden perdeye, mobilya ve döşemeye kadar pek çok farklı formda tekstil ürünleri bu alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil ürünlerinin yanmaya karşı direncinin düşük olması konutlarda ve kamuya açık alanlardaki yangın tehlikesini artırmakta, bu da yaralanma ve ölümleri beraberinde getirmektedir. Çizelge 2.3’de 2004 yılının verilerine göre İngiltere’de konutlarda ve diğer yaşam alanlarında tekstil kaynaklı meydana gelen yangınlar ve bu yangınların sebep olduğu kayıplarla ilgili bilgiler verilmiştir [5].

Çizelge 2.3 Konut ve yaşam alanlarında meydana gelen yangınların sebep olduğu kayıplar

Sorumlu malzeme	Konutlar			Diğer Binalar		
	Yangın	Kayıplar		Yangın	Kayıplar	
		Ölümcül	Ölümcül Olmayan		Ölümcül	Ölümcül Olmayan
Toplam malzeme	59743	375	11977	37582	55	1519
Toplam tekstil, döşeme ve mobilyalar	10991	193	3420	3823	14	352
Giysi	96	21	58	38	3	32
Gecelik ve pijama	17	3	12	12	2	7

Çizelge 2.3(Devam) Konut ve yaşam alanlarında meydana gelen yangınların sebep olduğu kayıplar

Diğer tekstiller ve kıyafetler	2931	15	678	1170	7	111
Yatak örtüleri	1070	24	398	332	1	73
Yatak şilteleri	1119	28	473	185	-	44
Şilteler	243	2	66	117	-	3
Döşenmeyen Mobilyalar	493	6	165	361	1	12
Yanma özelliği değiştirilmiş köpük döşemeler	86	7	45	15	-	2
Diğer köpük döşemeler	830	31	316	302	-	16
Diğer döşeme ve örtüler	1549	43	499	631	-	14
Perdeler	1000	2	173	163	-	8
Yer kaplamaları	1117	1	250	300	-	14
Mobilyalar ve döşemeler ve diğerleri	440	10	187	197	-	16

Her yıl binlerce kişinin ölümüne ve büyük maddi kayıplara yol açan yangınların oluşturduğu risklerin önüne geçmek ve yangınların verdiği hasarları en aza indirmek üzere tekstil malzemelerine güç tutuşur özellik kazandırılması yönünde yaklaşık 50 yıldır çalışmalar yürütülmektedir. Güç tutuşur lif ve tekstillerin ticari gelişimi de bu konuyla ilgili uygulanan yasa ve yönetmeliklerle artış göstermiştir. İngiltere ve ABD’de 1960’tan sonra yangınlardan kaynaklanan çocuk yaralanma ve ölümlerini önlemek ve azaltmak üzere yasalar oluşturulmuş ve uygulanmıştır. 1967 tarihli (revize 1985) BK Pijama Güvenlik Kanunu (UK Nightwear Safety Legislation) kız çocuklarının pijamalarının yanıcılığının minimum düzeyde olmasını ve bütün pijamaların yangın emniyet tehlikesi şeklinde işaretlenmesini gerektirir. İngiltere’nin 1980 yılında yaptığı döşemelik kumaş yönetmeliğine göre bütün kaplama kumaşlarının sigara dayanımına sahip olması gerekir. Bu yönetmelik 1988 yılında ortaya konulan bütün kumaşların

poliüretan köpük üzerinde test edildiğinde kibrit simülasyonu ve sigara dayanımına sahip olması gereksinimiyle bir adım daha öteye taşınmıştır [6]. Bu zorunluluklar tekstil malzemelerine güç tutuşurluk kazandırmak için yeni malzeme ve yöntem arayışlarına yön vermiştir.

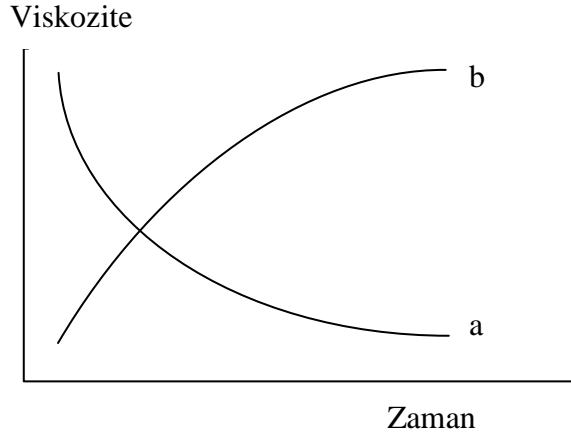
Tekstillerin yanıcılığını düşürmek üzere üç yaklaşım bulunur [5]. Bu yaklaşımlardan ilki kendinden güç tutuşur tekstilleri kullanmaktır. Bu grup yüksek performans lifleri olarak adlandırılan poliokzoazoller, polieter-keton ve poliimidleri içerir. İkinci yaklaşım varolan tekstil malzemelerini kimyasal olarak modifiye etmektir. Örneğin, polietilen zincirlerine güç tutuşur monomerin kopolimerizasyonu buna bir örnektir. Üçüncü yaklaşım ise geliştirilen güç tutuşur malzemelerin sentetik liflere katılması veya kumaşlara yüzeyden uygulanmasıdır. Bitim işlemleri hem sentetik hem de doğal liflerden üretilen kumaşlara uygulanabilir. Uygulandığı malzemenin elyaf yapısına, türüne, ağırlığına, dokuma yapısına, elyaf kompozisyonuna, yıkama ve kuru temizleme dayanımına göre çeşitlilik gösterse de, yaygın olarak kullanılan bitim işlemleri emdirme, çektirme, kaplama ve köpüktür. Bu tez çalışmasında kumaşlara güç tutuşurluk kazandırmak üzere tercih edilen yöntem olan kaplama sonraki bölümde detaylı olarak açıklanmaktadır.

3 TEKSTİL KAPLAMALARINDA TEMEL PRENSİPLER VE GÜÇ TUTUŞUR TEKSTİL KAPLAMALARI

Kaplama polimerin kalınlaştırılmış sulu bir dispersiyon veya sulu veya çözen çözeltisi halinde kumaş üzerinde sürekli bir katman oluşturacak şekilde dağıtılmasına dayanır. Kaplama teknikleri basit anlatımla, reçine katkı oranını kontrol etmeye ve kumaşın görsel ve estetik özelliklerini mümkün olduğunca korumaya yöneliktir. Kumaş kaplama uygulamaları oldukça zordur çünkü sadece bir kat kaplandıktan sonra bile toplam kumaş ağırlığı artar ve malzemenin bir yüzünün, yüzey doğası belirgin biçimde değişime uğrar. Reçine katkı oranının kontrolü kumaş kaplamasının temel prensiplerinden biridir ve çeşitli yöntemler bunu farklı yollardan sağlar. Reçinenin katı içeriği ve viskozite katkı oranını kontrol etmek üzere kullanılan özelliklerdir. Viskozitesi düşük olan bir reçine kolaylıkla akar ve aşırı penetrasyona bağlı olarak, yüksek katkı oranına, kumaşın sertleşmesine ve düşük yırtılma mukavemetine sebep olur. Çok yüksek viskozite ise homojen düzensiz katkı oranına, kötü görünüme ve düşük su dayanımı gibi olumsuz performans özelliklerine sebep olur. Malzemenin akış ve deformasyon özellikleri reoloji olarak adlandırılır. Bıçağın kayma etkisi altında viskozite azalabilir bu da reçinenin kumaşa penetrasyonuna sebep olur. Bu davranışı sergileyen bir reçine tiksotropik olarak adlandırılır, bu durumun tersine ise reopektik adı verilir [7].

Genel tanımıyla sabit kayma hızında, zamana bağlı olarak viskozitesi düşen malzemeler tiksotropiktir (Şekil 3.1) . Reopeksi ise tiksotropinin tam tersidir; bu durumda sabit kayma hızında viskozite zamanla artar[8]. Kayma altında sabit viskoziteye sahip olan reçineler Newton akışkanı özelliği sergiler.

Bunun yanı sıra cihaz özellikleri ve geometrisi de katkı oranını kontrol etmek üzere değerlendirilmelidir. Bıçağın açısı ve silindirle bıçak arasındaki açıklık katkı oranını kontrol etmek üzere kullanılır[7].



Şekil 3.1 Zamana bağlı akış a) tiktotropik ve b) reopektik

Özel kaplama uygulamalarında lif ve kumaş bileşenleri bulunan reçineyle aynı kütle oranında bulunur. Buradan hareketle lif ve reçinenin yanma davranışı ve ortak güç tutuşurlukları ele alınmalıdır. Tekstil kaplamalarında genellikle kullanılan polimerler aşağıda belirtilmiştir [9]:

- **Doğal ve sentetik kauçuklar;** poliisobütilen (veya “bütil”), sitren bütadien (SBR), poli(bütadien-akrilonitril) (veya “ nitril”), poli(kloropren) (veya neopren), klorosülfonatlı polietilen, poli(flörökarbon) ve silikon elastomerler sentetik kauçuklardır. Bunlar halojen, silikon ve/veya sülfür içeriklerine bağlı olarak kendinden güç tutuşurluğa sahip olabilir.
- **Poli(vinil klorür) veya PVC plastisoller ve emülsiyonlar;** yüksek polimer klor içeriği sebebiyle fiyat etkin su dayanımı ve güç tutuşurluk dengesi sunduğundan yaygın olarak kullanılırlar. Ancak yüksek klor ve plastikleştirici içeriklerine bağlı çevresel endişeler daha pahalı alternatiflerin kullanımına sebep olmuştur.
- **Poli(vinil alkoller) veya PVAlar;** suda çeşitli derecelerde çözünürlüğe sahiptirler. Bu nedenle yıkama dayanımının çok gerekli olmadığı uygulamalarda kullanılırlar.
- **Formaldehit bazlı reçineler;** fenol-, üre- ve melamin formaldehitler güç tutuşur malzemelerin katkılanabileceği, dayanıklı ve ucuz kaplama polimerleridir. Fenoliklerin kendinden, bağlı olarak yüksek yanma dayanımı avantajları bulunmaktadır.

- **Akrilik kopolimerler (veya basitçe “akrilikler”)** esneklik, yumuşaklık ve belirli bir dereceye kadar nem geçirgenliği sunduklarından estetik özelliklerin önemli olduğu pek çok uygulamada tercih edilirler.
- **Vinil asetat kopolimerler (vinil klorür ve/veya etilen ile birlikte);** akriliklerde olduğu gibi kapitone döşemelikler için ideal esnek kaplamalardır. Vinil klorür güç tutuşurluğa da katkı sağlar.
- **Poliüretanlar;** tekstilere çözgenlerle, doğrudan toz olarak veya sıcak eriyik kaplama yöntemiyle uygulanabilir.
- **Silikonlar;** silikalı kömür ve silika oluşumunu destekleme eğilimleri sebebiyle su iticilik ve yanmaya karşı kendinden dayanım sunar. Fakat sentetik tekstillerin varlığında eriyik damlamasını ve bu yolla yanan tekstilden enerjinin uzaklaştırılmasını engelleyebilirler. Bu nedenle silikon kaplanmış tekstiller tekstil ve reçinenin kendisine göre daha yanıcı olabilir. Bu sebeple katkılarla yanmaya karşı dayanımın sağlanmasına ihtiyaç duyulur.
- **Florokarbonları:** poli(tetrafloroetilen) simgeler. Kendi başlarına kumaşları güç tutuşur hale getirmeye yeterli olmasalar da, güç tutuşur substratlara uygulandıklarında performansın artmasına katkıda bulunurlar.
- **Bazı eriyebilir polimerler;** toz veya sıcak eriyik halde uygulanabilir. Bunlar düşük, orta ve yüksek yoğunluklu polietilenler, poliamitler (örn. PA6 ve PA66) , polyesterler, polyesterler ve kopolyesterler ve etilen-vinil asetat (EVA) kopolimerlerdir. Bunlar proses sıcaklıklarında stabil olduklarından güç tutuşur katkıların bileşik hazırlama aşamasında eklenmesine imkan verir.

Reçinelere katılan güç tutuşur malzemeler fosfor içeren maddeler, halojen içeren güç tutuşurlar ve inorganik güç tutuşurlar başlıkları altında incelenmiştir. Güç tutuşur kaplama uygulamalarında, reçinelere katılacak katkıların seçiminde güç tutuşurluk performansının yanı sıra aşağıdaki faktörler de göz önünde bulundurulmalıdır[9].

- Matriks polimerle uyumluluk
- Kaplama prosesi üzerinde minimum etki; örneğin, katkı proses sırasında stabil olmalı ve reolojik özellikler üzerinde minimum etkiye sahip olmalıdır.
- Estetik özellikler dahil son ürün özellikleri üzerinde minimum etki; örneğin, büyük çapa sahip taneciklerin varlığı yüzey parlaklığını azaltır ve yüzeyde kabul edilemez pürüzlülüğe sahip olur, oda koşullarında çözünmez olan katkılar kaplama yüzeyine göç eder ve burada yapışkanlık ve beneklenmeye sebep olur.

4 YANMA MEKANİZMASI VE GÜÇ TUTUŞUR SİSTEMLER

4.1 Tekstillerin Yanma Davranışı

Liflerin yanma davranışı bazı termodinamik parametreler ve ısıl geçiş sıcaklıkları değerlendirilerek belirlenir. Çizelge 4.1’de[6] yaygın olarak kullanılan liflerin fiziksel camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), tutuşma ve piroliz geçiş sıcaklığı (T_p), alevli yanma başlama sıcaklığı (T_c) verilmiştir. Genel olarak bağıl T_c ’si düşük olan malzemeler daha yanıcıdır. Çizelge 4.1’de Limit Oksijen İndeksi (LOI) değerleri de listelenmiştir. LOI değerleri malzemenin yanma davranışını ifade eder ve yüzde olarak ifade edilir. LOI değeri %21’in altında olan lifler havada kolayca yanar. LOI değeri %21’in üzerinde olan malzemeler daha yavaş yanar. LOI değeri %26-28’in üzerinde olan tekstil malzemeleri güç tutuşur olarak adlandırılır.

Çizelge 4.1 Tekstil liflerinin termal geçiş sıcaklıkları

Lif	T_g °C (yumuşar)	T_m °C (erir)	T_p °C (piroliz)	T_c °C (tutuşma)	LOI %	ΔH_c kJ g ⁻¹
Yün			245	600	25	27
Pamuk			350	350	18,4	19
Viskon			350	420	18,9	19
Naylon 6	50	215	431	450	20-21,5	39
Naylon 6.6	50	265	403	530	20-21,5	32
Polyester	80-90	255	420-447	480	20-21	24
Akrilik	100	>220	290	>250	18,2	32
Polipropilen	-20	165	470	550	18,6	44
Modakrilik	<80	>240	273	690	29-30	-
PVC	<80	>180	>180	450	37-39	21
Meta-aramid (örn Nomex)	275	375	410	>500	29-30	30
Para-amid (örn Kevlar)	340	560	>590	>550	29	-

4.2 Polimerlerin Yanma Davranışı ve Polipropilenin Özellikleri

Polimerlerin yanma olayı aşağıdaki şekilde açıklanabilir [10]:

“Yanma reaksiyonu iki unsurla meydana gelir; bir veya daha fazla yanıcı (indirgeme ajanı) ve bir yakıcı (yükseltgeme ajanı). Yakıcı genellikle havadaki oksijendir. Isı kaynağı polimer malzemenin sıcaklığını, bağlarının kopmasına neden olacak kadar artırdığında süreç başlar. Polimer bölümlerinin uçucu kısmı havaya geçer ve yanıcı bir gaz karışımı oluşturur, bu gaz karışımına yakıt da denir. Malzemenin kendini ateşlediği (yanma reaksiyonunun aktivasyon enerjisine erişilen sıcaklık) ulaştığında bu gaz karışımı ısıyı serbest bırakarak tutuşur. Yakıt daha düşük bir sıcaklıkta alev, kıvılcım gibi dışarıdan yoğun bir enerji kaynağıyla etkileşim sonucunda da tutuşabilir. Yanma döngüsünün süresi yakıtın yanması sırasında açığa çıkan ısıyla ilgilidir. Açığa çıkan ısı belirli bir düzeye ulaştığında katı fazda yeni bozunma reaksiyonlarına ve transfer olaylarına sebep olur, bu da daha fazla yanıcının oluşmasına sebep olur. Yanma prosesi katı, gaz ve ara yüzey fazlarında pek çok reaksiyon içerir. Polimerin ısıl ayrışması endotermik bir olaydır. Sisteme sağlanan enerji kovalent bağlı atomlar arasındaki bağlanma enerjisinden büyük olmalıdır. Bozunma mekanizması zayıf bağlara, katı ve gaz fazlarında oksijenin varlığına bağlıdır. Oksitleyici olmayan ısıl bozunma sıcaklık etkisindeki bağ kopmalarıyla başlar (piroliz). Kopmanın başlangıcı zincirde oksijen atomları ve katalizör kalıntılarının bulunması, önceki oksidasyon kalıntılarının bulunması, polimer zincirlerindeki hatalar, polimer zincirinde, özellikle uçlarda zayıf bağların bulunmasıyla ilişkilendirilir. Bağ kopması iki şekilde oluşabilir; Serbest radikallerin oluşması ($R_1-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH_2^* + ^*CH_2-R_2$) durumunda reaksiyon durmaz çünkü radikaller zincir/kademeli reaksiyonu başlatır, Hidrojen atomlarının göç etmesiyle biri reaktif karbon-karbon çift bağına sahip iki stabil molekül oluşur ($R_1-CH_2-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH=CH_2 + CH_3-R_2$). Oksitleyici ısıl koşullarda polimer havadaki oksijenle tepkimeye girer ve düşük molekül ağırlıklı ürünler oluşturur. Bu bozunma H^* ve OH^* gibi çok reaktif türlerin de salınımına sebep olur. Bazı araştırmacılara göre $300^\circ C$ 'nin üzerindeki yanma sıcaklığında bozunma oksitleyici olmayan ısıl bozunmayla gerçekleşmektedir. Bu koşullar altında piroliz hızı oksijenin katı faza geçiş hızından daha yüksektir. Bu nedenle oksidasyon sadece gaz fazında, ısıl

bozunmadan oluşan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin varlığında meydana gelir. Pirolizle oluşan bozunma gazları konveksiyon ve yüzeye yakın yerden tabakaya difüzyon yollarıyla oksijenle karışır, serbest radikalleri oluşturur ve tutuşur.”

İzotaktik polipropilenin genel özellikleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur [1]

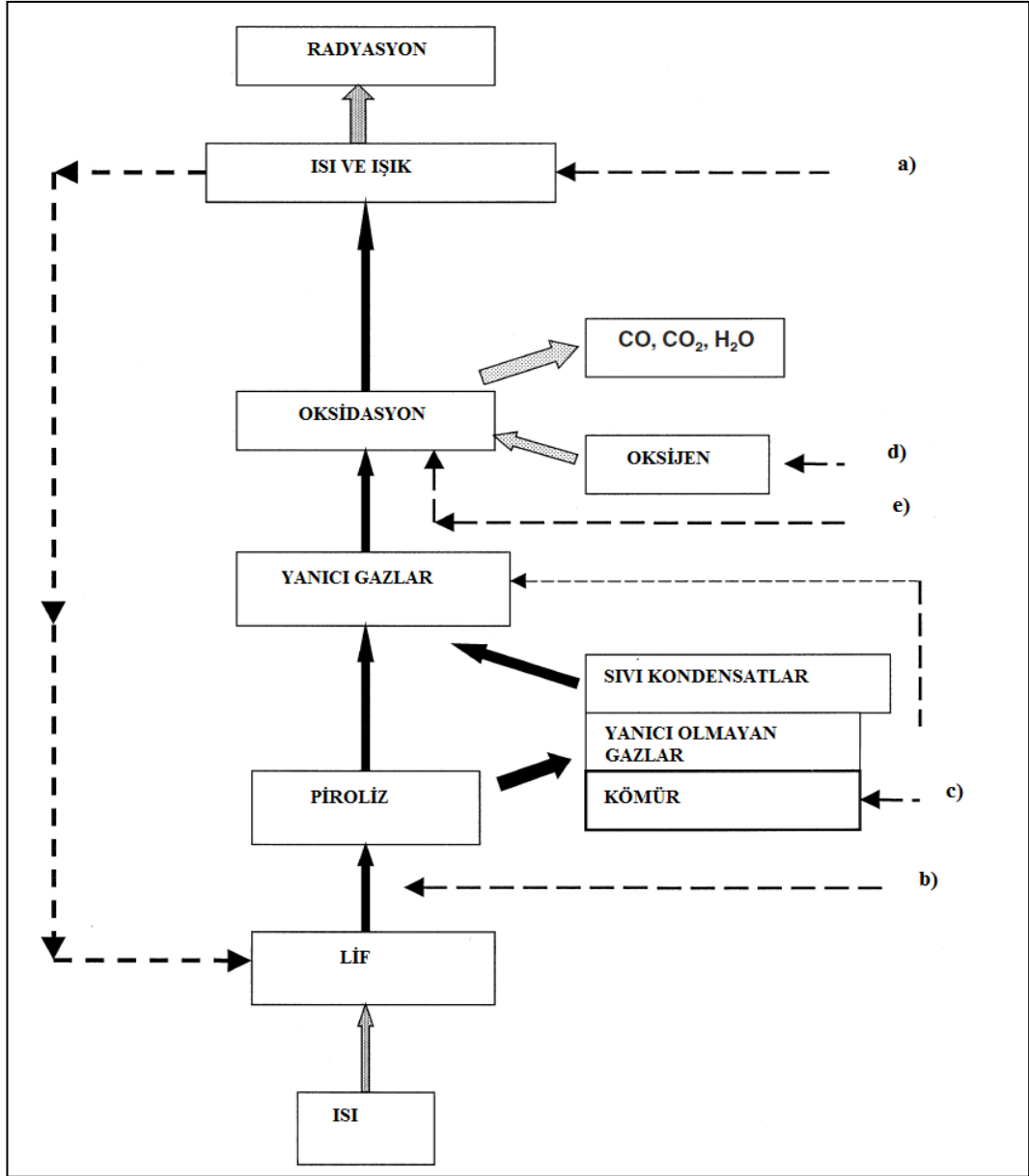
Çizelge 4.2 Polipropilenin genel özellikleri

Özellikler	Değer
Erime noktası (°C)	160-175
T _g (°C)	-19
Yoğunluk (g/cm ³)	0,90
Öz ısı (J g ⁻¹ °C ⁻¹)	1,6
Yanma ısı (kJ g ⁻¹)	21
Limit Oksijen İndeksi (%)	17,4
Bozunma aralığı (°C)	328-410

Alifatik hidrokarbon yapısı sebebiyle, polipropilen kömür kalıntısı bırakmaksızın hızlı bir şekilde yanar. Diğer selülozik malzemelerle kıyaslandığında polipropilenin kendiliğinden tutuşma sıcaklığı (570 °C) ve bozunma hızı oldukça yüksektir, bu nedenle polipropilen oldukça yanıcı bir malzemedir. Polipropilen kararsız tersiyer hidrojen atomu nedeniyle polietilenden çok daha hızlı oksitlenir. Polipropilenin oksidasyonu su, formaldehit, asetaldehit, aseton, metanol, hidrojen, hidrojen peroksit, karbon monoksit ve karbon dioksit oluştuğu belirlenmiştir [1].

4.3 Yanmayı Geciktirici Malzemeler ve Etki Mekanizmaları

En genel tanımla güç tutuşur malzemeler, tekstil lif ve kumaşlarına fiziksel ve/veya kimyasal olarak katı, sıvı ve gaz fazında etki edebilirler. Yanmayı önleyici malzemelerin uygulandıkları tekstil ürünlerinin yanması üzerine etkileri Şekil 4.1’de gösterilmiştir [6].



Şekil 4.1 Tekstillerin Yanma Mekanizması

Şekil 4.1'e göre yanmayı önleyici malzemeler aşağıdaki yollardan tekstil malzemelerinin tutuşmasını engeller;

- a) Isıyı uzaklaştırarak (örn. organik ve inorganik fosfor içeren malzemeler, alüminyum hidroksit).
- b) Bozunma sıcaklığını artırarak (örn. aramidler gibi kendinden alev ve ısıya dayanıklı malzemeler).

c) Yanıcı uçucuların oluşumunu azaltıp, kömür oluşumunu destekleyerek (örn. fosfor ve azot içeren malzemeler).

d) Oksijene erişimi engelleyerek ve alevi seyrelterek (örn. sulu ve kömür oluşumunu destekleyen malzemeler).

e) Alev kimyasını değiştirerek ve/veya yakıt tutuşma sıcaklığını artırarak (örn. antimon oksitlerle birlikte kullanılan halojen içeren malzemeler).

Buradan da hareketle polipropilen tekstillerin güç tutuşurluğu aşağıdaki yollardan sağlanabilir [1, 5];

- Endotermik olarak bozunan ve su salan, böylece substrattan ısı çeken ve yanıcı uçucuları seyrelten sulu inorganik katkıların eklenmesiyle,
- Bozunma prosedürünü değiştirmek ve/veya diğer yanmayı geciktirici malzemelerle uyumluluğunu artırmak üzere polimerin yapısını değiştirerek,
- Isı transferini engelleyerek, uçucuların oluşumunu azaltan ve polimeri sonraki oksidasyon aşamasından koruyan bir kömür tabakası oluşturmak üzere piroliz reaksiyonlarını değiştirerek,
- Alev öncesi ve alev bölgelerinde radikalleri engelleyerek.

Polipropilen tekstillere güç tutuşur özellik kazandırmak üzere kullanılan başlıca katkı fosfor içeren ve intumesan (şişen) güç tutuşurlar, halojen içeren güç tutuşurlar, silikon içeren güç tutuşurlar, metal hidroksitler ve metal oksitler, nanokompozit malzemelerdir [1]

Tez çalışmasında polipropilene güç tutuşur özellik kazandırmak üzere MPP, TPP, ZnB, MDH, ATH malzemeleri incelenmiştir.

Melamin Fosfatlar, asit oluşturucu fosfat bileşeni kimyasal olarak gaz oluşturucu melaminle birleştiğinden kendinden yüksek güç tutuşur aktiviteye sahiptir. Bu bileşiklerin sudaki çözünürlüğü de çoğunlukla $1g/100cm^3$ 'ten küçüktür [9]. Bu çalışmada fosfor içeren katkı olarak Di-melamin Piro-Fosfat (MPP) kullanılmıştır. Fosfor içeren malzemeler için çeşitli etki mekanizmaları literatürde vurgulanmaktadır [11, 12]

Fosfor esaslı radikaller bromür içeren radikallerden yaklaşık beş, klorür içeren radikallerden on kat daha etkili olduklarından uçucu fosfor bileşikleri en etkili yanma engelleyiciler arasındadır. Bunun yanı sıra buhar fazında fosfor, alevde alkan yanmasının engellenmesine bağlı olarak, halojenlerden daha etkin olabilir [13].

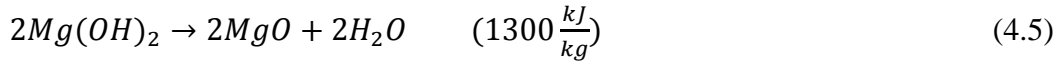
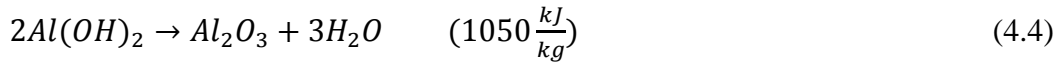
Hastie ve Bonnel'in yaptığı bir çalışmada, Trimetil Fosfat, Fosforil Klorür ve Trifenilfosfin Oksit gibi bazı fosfor içeren bileşiklerin alev engelleyici etkilerini çalışmak üzere spektroskopik ve yüksek basınçlı örnekleme kütle spektroskopisinin kullanıldığı bildirilmiştir [9]. Havayla karışan alevlerde Fosfor içeren katkıların alev mukavemetini artırdığı görülse de, metan ve propan yakıtlarıyla karıştığında havada yanan difüzyon alevlerinde alev engellenmesi belirlenmiştir. Bu deneylerde PO^* radikalinin baskın olduğu değerlendirilmesi çürütülmüştür ve HPO_2^* radikalinin daha belirgin olduğu önerilmiştir. Buradan hareketle bu radikalın, halojen radikallerine benzer biçimde H^* ve OH^* radikalleriyle etkileşimde bulunduğu ve böylece alev yayılım reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde engellediği önerilmiştir;



Bu çalışmalar ışığında yapılan başka bir çalışmada[14] dört uçucu Fosfor bileşiği; Monomerik Halkalı Fosfat, Tribütil Fosfat (TBP), Trifenil Fosfat (TPP), Trifenilfosfin Oksit ele alınmıştır. Polipropilen ve pamuk için yeni bir sırt kaplamasının oluşturulmasının hedeflendiği çalışmada, termogravimetrik analizler TBP'nin $150^\circ C$ 'nin altında kütle kaybına uğraması ve uçucuları oluşturması sebebiyle uygun olacağı önerilmiştir. Bunun sebebi belirtilen sıcaklığın polipropilen için yaklaşık $165^\circ C$ ve pamuk için yaklaşık $350^\circ C$ olan erime sıcaklığının altında olmasıdır. TPP'nin buharlaşmasının yaklaşık $200^\circ C$ 'de başlamasından, bu malzemenin de oldukça uçucu bir ajan olduğu sonucuna varılmıştır.

TPP uçucu fosfor esaslı bir malzeme olduğundan aktif radikaller (PO_2^*, PO^*, HPO^*) oluşturmak için gaz fazına buharlaşabilir.

Metal hidroksitler polimerin işlenme sıcaklığı aralığından daha yüksek bir sıcaklıkta termal olarak parçalanır ve su oluşturur. En çok kullanılan mineral güç tutuşurlar alüminyum tri-hidroksit (ATH) ve magnezyum di-hidroksit (MDH)'in bozunma reaksiyonları aşağıda verilmiştir [10];



ATH kütesinin %34,6'sını 350°C'de kaybeder, fakat 200°C'nin üzerinde (bazı formları 180°C) belirgin bir kütle kaybına uğramaya başlar. 300°C'de anhidrit alüminyumdur. ATH'nin bozunma ürünleri zararsızdır ve çevre sorunlarına sebep olmaz [15]. MDH'nin endotermik bozunması 300°C'de meydana gelir. Endotermik reaksiyonlar malzemeyi soğuturken salınan, yine endotermik olarak buharlaşır ve yanıcı gazları seyreltir.

İnorganik güç tutuşurlar sınıfına giren çinko borat, çinko oksidin borik asit ile suda reaksiyonu ile sentezlenen toz formunda, beyaz renkli bir bileşiktir. Yanma sırasında su açığa çıkardığı, dumanı ve parlamayı engellediği, alüminyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve antimon (III) oksit ile sinerji yarattığı bilinmektedir. Çeşitli çinko borat kristalin yapıları bilinmektedir. Bunların bir bölümü önemli tonajda endüstriyel kullanım alanı bulmuştur. Borik asit/çinko oksit oranı ve sıcaklık değiştirilerek spesifik ürün elde etmek mümkündür. En yaygın olarak kullanılan çinko borat formu $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ 'dır. Bununla birlikte birçok farklı kimyasal formüle sahip çinko boratlar mevcuttur (örneğin; $4ZnO.B_2O_3.H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3$, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$, $ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.9H_2O$) [16]. Çinko boratın 290-450°C arasında meydana gelen endotermik bozunması su, borik asit ve bor oksit (B_2O_3) oluşturmaktadır. Bor oksit 350°C'de yumuşar ve 500°C'nin üzerinde camsı bir tabakanın oluşmasına yol açar [10].

Yukarıda güç tutuşurluğa etki mekanizmaları açıklanan malzemelerin, tane boyutları küçültüldüğünde artan yüzey alanına bağlı olarak kullanıldıkları malzeme içinde etkinliklerinin arttığını gösteren çalışmalar literatürde mevcut bulunmaktadır[10, 17-19]. Nano boyutlu malzemeler, düşük oranlarda kullanıldığında nanokompozitlerin mekanik özelliklerini belirgin biçimde değiştirmeksizin, güç tutuşurluğa katkıda bulunabilirler. Bunun yanı sıra yanma mekanizmasının farklı aşamalarında, fiziksel ve/veya kimyasal etki gösteren farklı malzemeler birlikte kullanıldıklarında, tek başlarına kullanıldıkları duruma göre daha üstün güç tutuşur performans elde edildiğine dair çalışmalar da bulunmaktadır [20-22]. Yapılan bir çalışmada [11] nötralize intumesan bir güç tutuşur malzeme sentezlenmiştir. Bu malzemenin katkılandırıldığı polipropilenin güç tutuşurluk özellikleri iyileşmiştir. Intumesan güç tutuşur malzemenin %6,7'sinin ZnB'yle değiştirilmesi LOI değerinin 28'den 33'e yükselmesine sebep olmuştur.

5 GÜÇ TUTUŞURLUK TEST YÖNTEMLERİ

Güç tutuşurluk test yöntemlerinin standardizasyonu konusunda çalışmalar yapılmıştır. Tekstillerin yanma davranışları bazı termal geçiş sıcaklıkları ve termodinamik parametrelerden etkilenir. Tekstillere uygulanan en yaygın güç tutuşur testleri değişik geometrilerdeki kumaş ve kompozitler için belirtilebilen tutuşma kolaylığı ve/veya yanma hızı ve/veya ısı salınım hızı davranışlarına dayanır. Bazı yöntemler ise nicel veriler sunmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan test yöntemleriyle ilgili bilgiler aşağıda yer almaktadır.

5.1 Limit Oksijen İndeksi (LOI) Tayini

LOI değeri deney numunesi dikey olarak yerleştirildiğinde kalıp numuneler için 5 cm. (kumaş ve film numuneler için 80 cm) uzunluğu tüketen veya malzemenin 3 dk. süresince alev yanıcılığını koruyan oksijen karışımındaki minimum oksijen konsantrasyonu olarak tanımlanır ve aşağıdaki formülle ifade edilir [23]:

$$LOI\% = \frac{[O_2]}{[O_2]+[N_2]} \times 100 \quad (5.1)$$

5.2 UL-94 Testi

Bu testte alev numuneye uygulandıktan sonra, alevin sönmesi için gerekli süre kaydedilir. İkinci bir alev uygulamasından sonra alevin sönmesi için ve korun kaybolması için geçen süreler not edilir. Numunenin altına konulan pamuğun damlayan numuneyle yanıp yanmadığı kontrol edilir. Bu sonuçlarla deney numunesi V0, V1 ve V2 olarak sınıflandırılır[24].

6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Güç Tutuşur Katkıların Tane Boyutlarının Küçültülmesi

Çalışmada kullanılan $2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$ formülüne sahip Çinko Borat (ZnB) Üçgen Kimya'dan temin edilmiştir. Ortalama tane boyutu $9,6 \mu m$ 'dir. Çalışmalarda kullanılan Magnezyum Hidroksit (MDH) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Ortalama tane boyutu $0,7 \mu m$ 'dir. Aluminyum Hidroksit (ATH) Merck'ten temin edilmiştir. Ortalama tane boyutu $0,4 \mu m$ 'dir. Di-Melamin Piro-Fosfat (MPP) Budenheim'dan temin edilmiştir, ortalama tane boyutu yaklaşık $10 \mu m$ 'dir. Trifenil Fosfat (TPP) Merck'ten pelletler halinde temin edilmiştir ve öncelikle mutfak tipi öğütücüde kuru öğütme işlemine tabii tutulmuştur.

Kimyasallar 1 L çalışma hacmine sahip atritör değirmende zirkon bilyeler kullanılarak yaş yöntemle öğütülmüş ve tane boyutları 500-1000 nm mertebesine getirilmiştir. Atritör değirmende katı madde hacmiyle aynı hacimde dağıtıcı sıvı ortam (su veya isopropil alkol) olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda stabilizatör olarak Trisodyumsitrat-Dihidrat (TSC) ve Polietilen Glikol (PEG) kullanılmıştır. Elde edilen süspansiyonların tane boyutları ve öğütülen kimyasalların dağıtıcı ortam içinde bir araya gelerek çökme ihtimalini göz önünde bulundurarak zeta potansiyelleri zeta-sizer cihazı (Malvern Zetasizer Nanozs 3600) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler her numune için üç kez tekrarlanmış, ortalama değerler kaydedilmiştir. Öğütme çalışmalarında stabilizatör miktarı, çeşidi ve öğütme süresi parametre olarak denenmiştir. Süspansiyonlar gerekli olduğu durumlarda, yaş öğütme işleminden sonra toz halde kuru malzeme eldesinde taneciklerin bir araya gelerek boyutlarının büyümesini engellemek üzere dondurmali kurutucuda (Christ Alpha 1-4) kurutulmuştur. Yaş öğütmede dağıtıcı olarak kullanılan sıvıyla partikül yüzeyinde meydana gelebilecek kimyasal tepkimeye bağlı olarak bir modifikasyon olup olmadığını belirlemek üzere kurutulmuş tozlara FTIR (Shimadzu FTIR-8400 s) analizi uygulanmıştır. Partikül boyutu küçültülen malzemelerin kristal yapısını aydınlatmak üzere XRD (Rigaku Rind 2200) ölçümü gerçekleştirilmiştir. Partikül boyutu küçültülen tozlar termogravimetrik analizlere (Universal V4.7A, TA Instruments) tabii tutulmuştur.

6.2 Güç Tutuşur Malzemelerin Polipropilene Katkılandırılması ve Kalıpların Hazırlanma Prosesi

Tane boyutu küçültülen tozlar farklı kütle oranlarında polipropilen malzeme içine karıştırılmıştır. Bu çalışmalar kaplama uygulamalarından önce bir ön çalışma niteliği taşımaktadır. Güç tutuşur malzemelerin polipropilenin yanma mekanizması üzerinde gösterdiği etkiler kaplama uygulamalarının planlanmasında yol gösterici olmuştur. Polipropilen malzeme içinde güç tutuşur toplam katkı oranı %15 olan malzeme kompozisyonlarının bileşimi Çizelge 6.1’de yer almaktadır.

Çizelge 6.1 PP’ye %15 oranında katkılanan güç tutuşur malzeme kompozisyonları

No	ZnB		MDH		ATH		MPP	
	Tane Boyutu	Kütlece %	Tane Boyutu	Kütlece %	Tane Boyutu	Kütlece %	Tane Boyutu	Kütlece %
1	9µm	100	-	0	-	0	-	0
2	-	0	0,6 µm	100	-	0	-	0
3	-	0	-	0	-	0	10 µm	100
4	1 µm	100	-	0	-	0	-	0
5	-	0	-	0	-	0	0,5 µm	100
6	-	0	-	0	0,4 µm	100	-	0
7	1 µm	5	0,6 µm	20	0,4 µm	15	0,5 µm	60
8	1 µm	10	0,6 µm	15	0,4 µm	15	0,5 µm	60
9	1 µm	10	0,6 µm	10	0,4 µm	10	0,5 µm	70

Bu çalışmada polipropilene yapılan katkı miktarının güç tutuşurluğa etkisi parametre olarak incelenmiştir. Toplam katkı oranı %30 olan malzeme kompozisyonlarının bileşimi Çizelge 6.2’de yer almaktadır.

Çizelge 6.2 PP'ye %30 oranında katkılanan güç tutuşur malzeme kompozisyonları

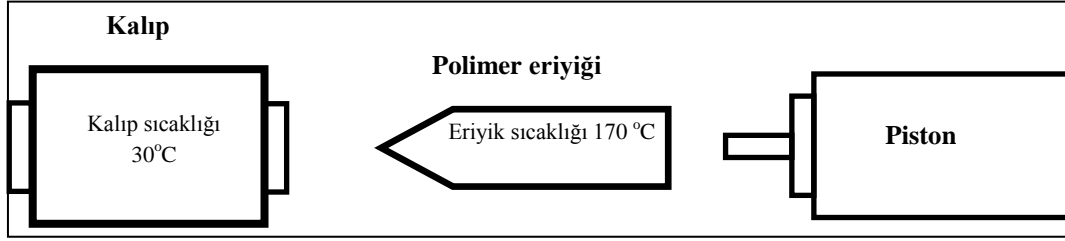
No	ZnB		Al(OH) ₃		MPP	
	Tane Boyutu	Kütlece %	Tane Boyutu	Kütlece %	Tane Boyutu	Kütlece %
10	1 µm	10	0,4 µm	30	0,5 µm	60
11	1 µm	10	0,4 µm	20	0,5 µm	70
12	1 µm	20	0,4 µm	10	0,5 µm	70
13	1 µm	8,33	0,4 µm	8,33	0,5 µm	83,33
14	-	0	-	0	0,5 µm	100
15	9µm	8,33	0,4 µm	8,33	10 µm	83,33
16	1 µm	4,17	0,4 µm	12,5	0,5 µm	83,33
17	1 µm	4,17	0,4 µm	8,33	0,5 µm	87,5

Hazırlanan karışım hızı 100 rpm'e ayarlanmış olan DSM Xplore çift helezonlu ekstrüder'de (Şekil 6.1) 160°C'de 2 dk. süreyle harmanlanmıştır.



Şekil 6.1 PP kalıpların hazırlanmasında kullanılan mikro karıştırıcı ve kalıplama ünitesi

Polimer eriyiği daha sonra 170°C sıcaklıktaki enjeksiyon ünitesi'ne (DSM Explore) alınmış ve 5 bar'lık basınç uygulanarak LOI ve UL-94 analizleri için uygun kalıpları elde edecek şekilde kalıplanmıştır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 Mikroenjeksiyon cihazı çalışma parametreleri

6.3 Güç Tutuşur Malzemelerin Reçinelere Katılması ve Polipropilen Kumaşlar Üzerine Kaplama Uygulamaları

Sırt kaplama uygulamalarında güç tutuşur katkıları farklı katkı oranları ve bileşimlerde reçineye ilave edilmiştir. Bu çalışmalarda tanecik boyutunun, malzeme kompozisyonunun, malzeme katkı oranının ve kullanılan reçinenin kumaşların güç tutuşurluğu üzerindeki etkisi parametre olarak denenmiştir. Hazırlanan malzeme bileşimleri ve reçineye katkı oranlarına ilişkin veriler Çizelge 6.3'te yer almaktadır.

Çizelge 6.3 Reçine katkı oranları ve katkılanırlan güç tutuşur malzeme kompozisyonları

No	Stab.	ZnB		MDH		FOSFAT İÇERİKLİ GT MALZEME			REÇİNE	
		Tane Boyutu	Kütlece %	Tane Boyutu	Kütlece %	İsim	Tane Boyutu	Kütlece %	Kod	%
1	0	-	0	-	0	-	-	0	A	100
2	0	-	0	-	0	TPP	250 nm	100	A	80
3	0	600 nm	100	-	0	TPP	-	0	A	80
4	0	-	0	600 nm	100	TPP	-	100	A	80
5	1	-	0	-	0	TPP	200 nm	99	A	80
6	1	600 µm	100	-	0	TPP	-	0	A	80
7	1	-	0	600	99	TPP	-	0	A	80

Çizelge 6.3 (Devam) Reçine katkı oranları ve katkılandırılan güç tutuşur malzeme kompozisyonları

8	1	600 nm	7,5	600 nm	7,5	TPP	200 nm	84	A	70
9	1	600 nm	10	600 nm	5	TPP	200 nm	84	A	70
10	1	600 nm	10	600 nm	5	TPP	200 nm	84	A	50
11	1	600 nm	10	600 nm	5	MPP	500 nm	84	A	70
12	1	9 µm	10	600 nm	5	TPP	200 µm	84	A	50
13	1	9 µm	10	600 nm	5	TPP	200 µm	84	B	50
14	1	9 µm	10	600 nm	5	TPP	200 µm	84	C	50
15	1	600 nm	10	600 nm	5	TPP	200 nm	84	A	63
									D	7

*Tabloda verilen bütün oranlar kuru kütle temelindedir.

Güç tutuşur malzemelerin kumaşlara kaplanmasında kullanılan reçinelerle ilgili bilgiler Çizelge 6.4’de yer almaktadır.

Çizelge 6.4 Kaplama reçineler

Kod	Üretici Firma	Ticari İsim	Etken Madde
A	Clariant	APPRETAN	Akrilik Kopolimer
		N96131	
B	Clariant	APPRETAN	Poliüretan
		N5223	
C	CHT	TUBICOAT HT	Melamin
D	CHT	APYROL MH	Melamin

Güç tutuşur katkılı reçinelerin viskozitesi kıvamlaştırıcı eklemesiyle yaklaşık 7000-8000 cp olarak ayarlanmıştır. Değerler viskometreyle (Brookfield RVDV-E) ölçülmüştür. Hazırlanan reçine, kumaşlar üzerindeki kuru ekleme miktarı yaklaşık %25 olacak şekilde, laboratuvar tipi kaplama cihazıyla (Ataç RKL

40) sırt kaplama yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. Kullanılan kumaşın gramajı 293 g/m²'dir. Kaplama kalınlığı 0,2 mm olarak ayarlanmıştır. Uygulamalardan sonra kumaşlar 125 °C'de 3 dakika süreyle kurutma/fiksaj işlemine tabii tutulmuştur. Kumaşlara yapılan kuru ek oranı aşağıdaki formül 6.1'e göre hesaplanmıştır:

$$\text{Kumaşa yapılan kuru ek \%} = \frac{\text{Kaplanan kumaşın ağırlığı} - \text{Kumaşın kendi ağırlığı}}{\text{Kumaşın kendi ağırlığı}} \times 100 \quad (6.1)$$

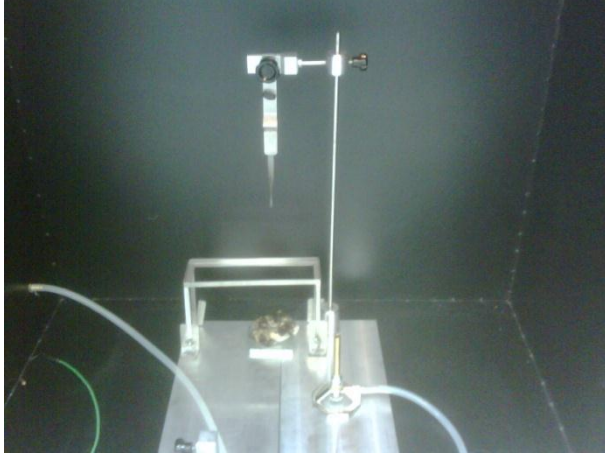
Kumaşlara yapılan kuru ek oranları Çizelge 6.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.5 Kumaşlara yapılan kuru ek oranları

Numune No	Kumaşa Yapılan Kuru Ek %	Numune No	Kumaşa Yapılan Kuru Ek %
1	25,21	9	24,91
2	25,42	10	25,24
3	25,54	11	24,23
4	24,22	12	25,22
5	24	13	26
6	23,83	14	30,92
7	24,62	15	28,8
8	25		

6.4 Güç Tutuşur Özellik Kazandırılmış Polipropilen Kalıp ve Kumaşların Analizi

Elde edilen güç tutuşur malzeme katkılı polipropilen kalıpların ve güç tutuşur malzeme katkılı reçineyle kaplanmış polipropilen kumaşların ısı davranışları termogravimetrik analizlerle (Universal V4.7A TA Instruments) incelenmiştir. Kalıp numuneleri UL-94 test kabiniinde (Şekil 6.3) ASTM D 4804-09'a göre dikey pozisyonda yakılmış, numunelerin tutuşma özellikleri sınıflandırılmıştır.



Şekil 6.3 UL-94 Test Düzeneği

Kalıp ve kumaşların limit oksijen indeksi (LOI) değerleri LOI test cihazı (Dynisco) kullanılarak ASTM D2863'e göre ölçülmüştür (Şekil 6.4). Katkıların polipropilen kalıpları içindeki ve kumaşlar üzerindeki dağılımı SEM (Zeiss Supra 50 V) kullanılarak görüntülenmiştir. Güç tutuşur katkıların polipropilen malzemenin renginde sebep olduğu değişim renk ölçüm cihazıyla (Minolta CM 3600d) belirlenmiştir.



Şekil 6.4 LOI Test düzeneği

7 DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

7.1 Tane Boyutu Küçültme Prosesi Sonuçları

7.1.1 Güç tutuşur katkıların karakterizasyonu

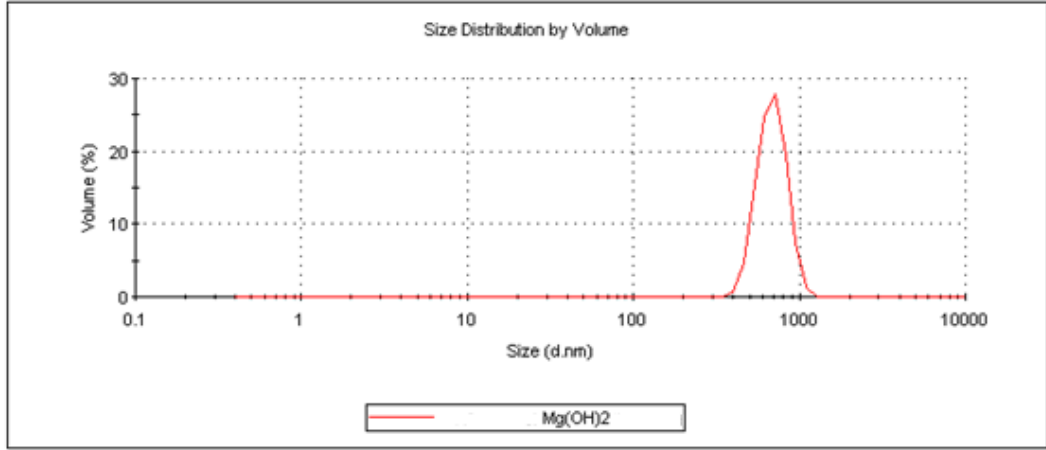
Hazırlanan süspansiyonların özellikle kaplama uygulamalarında, endüstriyel boyutta kullanıma elverişliliklerinin araştırılması için zeta potansiyeli değerleri incelenmiştir. Katı madde kütlesine oranla belirtilen oranlarda stabilizatör kullanılarak gerçekleştirilen öğütme çalışmalarına ilişkin zeta potansiyeli ve tane boyutu verileri aşağıdaki tablolarda yer almaktadır. Hazırlanan numunelerin pH'ı yaklaşık 8 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 7.1 MDH'nin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerlerine stabilizatörün etkisi

Stabilizatör Kütle Oranı %	Tanecik Boyutu (d.nm)	PdI	Zeta Potansiyeli	İletkenlik (mS/cm)
0	1132	0,580	16,9	0,0291
1	987	0,544	-13,4	0,0306
2	1186	0,601	-11,2	0,0336
3	1377	0,450	-17,2	0,0588
4	1313	0,856	-19,0	0,0680
4*	1190	0,677	-7,21	0,0618

*PEG ile yapılan çalışmaya ait sonuçtur.

MDH'yle yürütülen öğütme çalışmalarında %0-%4 arasında değişen kütle oranlarında Tri-SodyumSitrata Di-Hidrat (TSC) stabilizatör olarak eklenmiştir. Elde edilen süspansiyon 1 saat süreyle öğütülmüştür. Zeta potansiyeli açısından kıyaslama yapıldığında MDH'nin stabilizatör ilavesi olmaksızın yapılan ölçümlerinde pozitif zeta potansiyeli değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Stabilizatörle negatif zeta potansiyeli değerleri elde edilmiştir. Diğer güç tutuşur malzeme kompozisyonu bileşenlerinde negatif zeta potansiyeli gözlemlendiğinden dolayı benzerlik açısından stabilizatör katılmasının uygun olacağı düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılan farklı (%1-4) kütlece stabilizatör derişimlerinin zeta potansiyel değerlerini çok fazla değiştirmediği yapılan ölçümlerle belirlenmiştir. Polipropilen malzemelere güç tutuşurluk kazandırmada bağlı olarak küçük miktarlarda kullanılan MDH'nin öğütme sonrası tane boyutu grafiği Şekil 7.1'de görülmektedir.



Şekil 7.1 MDH için tane boyutu dağılım grafiği

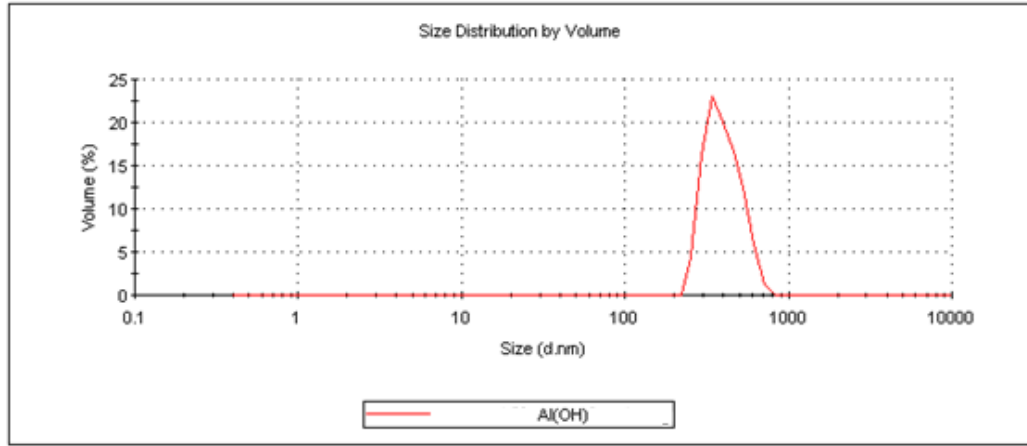
Çalışmalarda kullanılacak en uygun stabilizatör çeşidinin belirlenmesi için Polietilen Glikol'de kütlece %4 oranında süspansiyona eklenmiştir. Katı madde kütlesine oranla %4 PEG ve %4 TSC içeren numuneler karşılaştırıldığında, %4 TSC içeren numunenin zeta potansiyelinin daha elverişli olduğu bulunmuştur. Bu sebeple çalışmalara TSC kullanılarak devam edilmesi kararlaştırılmıştır.

Çizelge 7.2 ATH'nin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerlerine stabilizatörün etkisi

Stabilizatör Kütle Oranı %	Tanecik Boyutu (d.nm)	PdI	Zeta Potansiyeli	İletkenlik (mS/cm)
0	450,2	0,603	-46,9	0,0166
1	442,9	0,701	-35,3	0,0194
2	446,6	0,658	-42,2	0,0164
3	454,6	0,612	-36,4	0,0251
4	448,4	0,804	-49,7	0,0291

ATH için artan stabilizatör (TSC) miktarıyla zeta potansiyelinde anlamlı değişiklikler gözlenmemiştir (Çizelge 7.2). Parçacık boyutuna stabilizatör miktarının etkisinin olmadığı da görülmektedir. Farklı kütle oranlarında stabilizatör içeren numuneler test tüplerine alınıp sedimentasyon için bekletildiğinde birbirlerinden farklı çökme sürelerine sahip olmadıkları görülmüştür. Stabilizatör içeren numunelerin çalkalandığında hiç stabilizatör katılmamış numuneye göre eski hallerine daha kolay döndükleri gözlenmiştir. Tüm bunlardan hareketle kaplama uygulamalarında kullanılacak süspansiyonun

hazırlanması için öğütülecek ATH'ye, yanmazlık kompozisyonunda kullanılacak diğer malzemeler için de uygun stabilizatör miktarı olarak belirlenen kütlece %1 stabilizatör ilavesinin uygun olacağı ve mevcut öğütme koşulları ile (hacimde 1/1 oranında ATH ve su) sisteme dahil edilebileceği belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamına alınmadığından ATH kaplama uygulamalarında kullanılmamıştır. Polipropilen eriyiklerine katkılandırılan ATH'nin tane boyutu dağılımı Şekil 7.2'de gösterilmiştir.



Şekil 7.2 ATH için tane boyutu dağılım grafiği

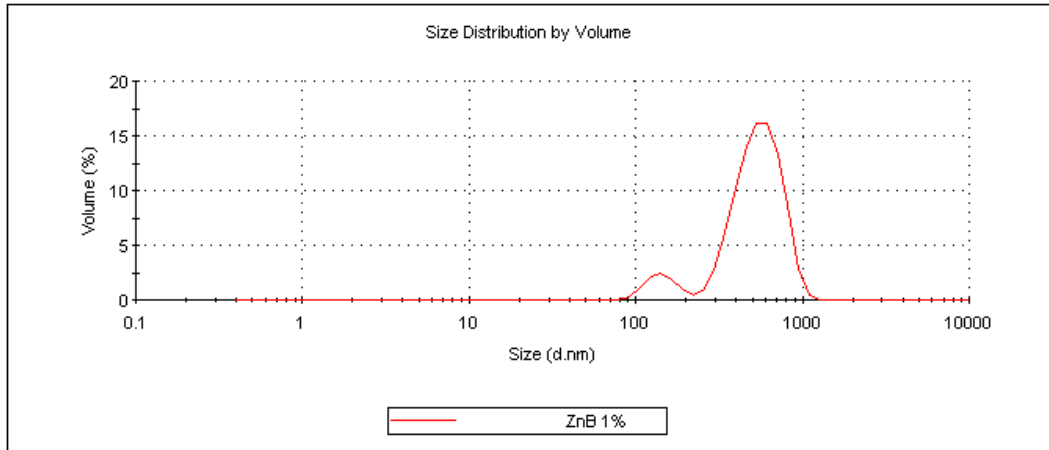
Çizelge 7.3 ZnB'nin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerlerine stabilizatörün etkisi

Stabilizatör Kütle Oranı %	Tanecik Boyutu (d.nm)	PdI	Zeta Potansiyeli	İletkenlik (mS/cm)
0	1023	0,674	2,15	0,00934
1	563,2	0,527	-23,4	0,0108
2	580,7	0,693	-31,8	0,0139
3	590,2	0,655	-37,5	0,0173
4	621,9	0,720	-38,2	0,0180
5	562,3	0,751	-51,1	0,0280

ZnB'ın parçacık boyutu küçültme çalışmalarında, stabilizatör kullanımının tane boyutu değerlerini etkilediği görülmüştür. Stabilizatörsüz yapılan öğütmede malzemenin 10 mikron civarında olan tane boyutu değeri, 1 mikron mertebesine düşürülmüştür ve tane boyutu analizinde tek pik elde edilmiştir. Stabilizatör kullanılmaksızın elde edilen numune kurutularak polimer eriyiğine katılmıştır.

Kütlece %1 stabilizatör ilavesiyle 1mikron değeri 500-600 nano metre değerleri arasında düşürülürken, 100-200 nano metre arasında da bir küçük pik daha elde edilmiştir (Şekil 7.3).

Buradan hareketle ZnB'nin stabilizatörsüz homojen olmayan öğütülme ortamının parçacık boyutu küçültmedeki zorluğunun stabilizatör ilavesi ile kazanılan homojen ortam sayesinde aşılabildiği öngörülmüştür. Bunu doğrulamak üzere stabilizatörlü ve stabilizatörsüz ZnB için zeta potansiyeli ölçüm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Stabilizatörsüz durum için bulunan değer +2 civarında iken kütlece %5 stabilizatör ilavesi ile -51 değerine ulaşılabilmiştir. Kullanılan stabilizatörlerin miktarlarının parçacık boyutunu değiştirmede etkisinin stabilizatörsüze göre yüksek olmasına rağmen kendi içlerindeki değişimlerin çok büyük olmadığı bu sebeple stabilizatör miktarının belirlenmesinde rol oynamadığı tespit edilmiştir. Buradan hareketle %1 stabilizatör eklemesinde elde edilen belirgin tane boyutu düşüşü dikkate alınarak, diğer malzemelerle de uyumlu olması açısından, polipropilen kumaşlara güç tutuşurluk kazandırmada kullanılacak ZnB katkı içindeki stabilizatör oranı %1 olarak belirlenmiştir. Bu malzemeye ait tane boyutu grafiği Şekil 7.3'te görülmektedir.



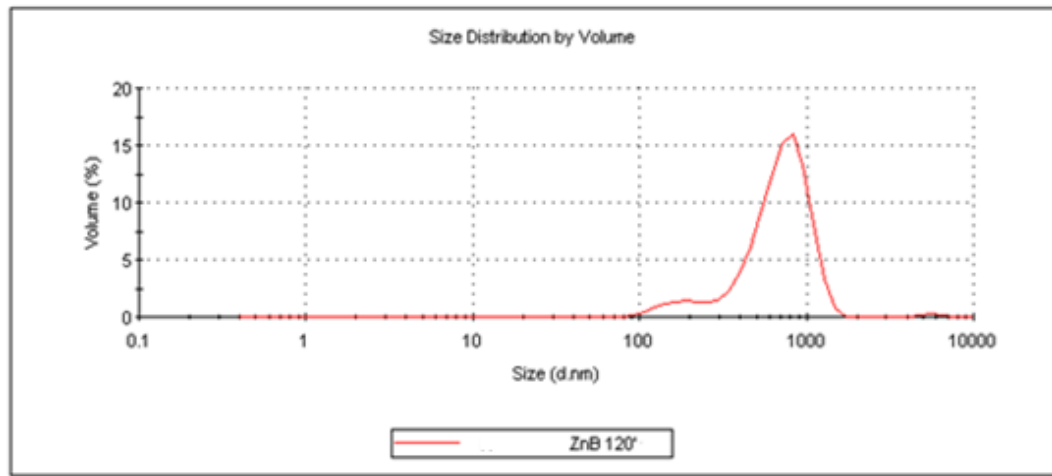
Şekil 7.3 ZnB için tane boyutu dağılım grafiği

Bunun yanı sıra öğütme süresinin parçacık boyutunda etkin rol oynayabileceği Şekil 7.3’deki grafikte oluşan 100-200 nm arasındaki ikinci boyut pikine bakılarak öngörülebilir. Bu sebeple ZnB ile yapılan çalışmalara diğer malzemelerle yapılan çalışmalara ek olarak öğütme süresinin de öncelikli olarak denenmesinin gerekliliğine karar verilmiş bu doğrultuda yapılacak çalışmalarda ara değerler stabilizatörün artışı ile iyileşme gösterdiğinden en iyi zeta potansiyeli değerinin elde edildiği kütlece %5 stabilizatör oranı benimsenmiştir. Öğütme süresinin %5 kütle oranında TSC içeren ZnB’nin zeta potansiyeli ve tane boyutu üzerindeki etkisi aşağıdaki tablolarda görülmektedir.

Çizelge 7.4 ZnB’nin tane boyutunun küçültülmesine sürenin etkisi

Öğütme Süresi (dk)	Tanecik Boyutu (d.nm)	PdI	Zeta Potansiyeli	İletkenlik (mS/cm)
30	928,4	0,703	-42,9	0,0469
60	636,3	0,603	-39,1	0,0278
90	889,9	0,625	-44,6	0,0440
120	744,7	0,576	-43,6	0,0424

Şekil 7.4’de görüldüğü üzere 120 dakika süresince yürütülen öğütme işlemi sonunda ikinci pik tamamen kaybolmamıştır. Yapılan bu çalışmalar tane boyutunun düşürülerek ikinci pikin ortadan kaldırılmasında öğütme süresinin çok etkili olmadığını göstermiştir.

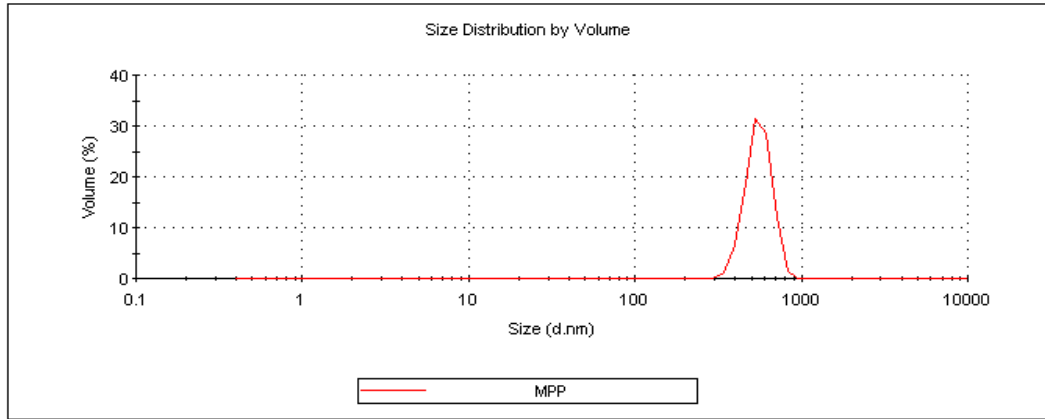


Şekil 7.4 ZnB için 120 dk. öğütme sonunda tane boyutu dağılım grafiği

Çizelge 7.5 MPP'nin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerlerine stabilizatörün etkisi

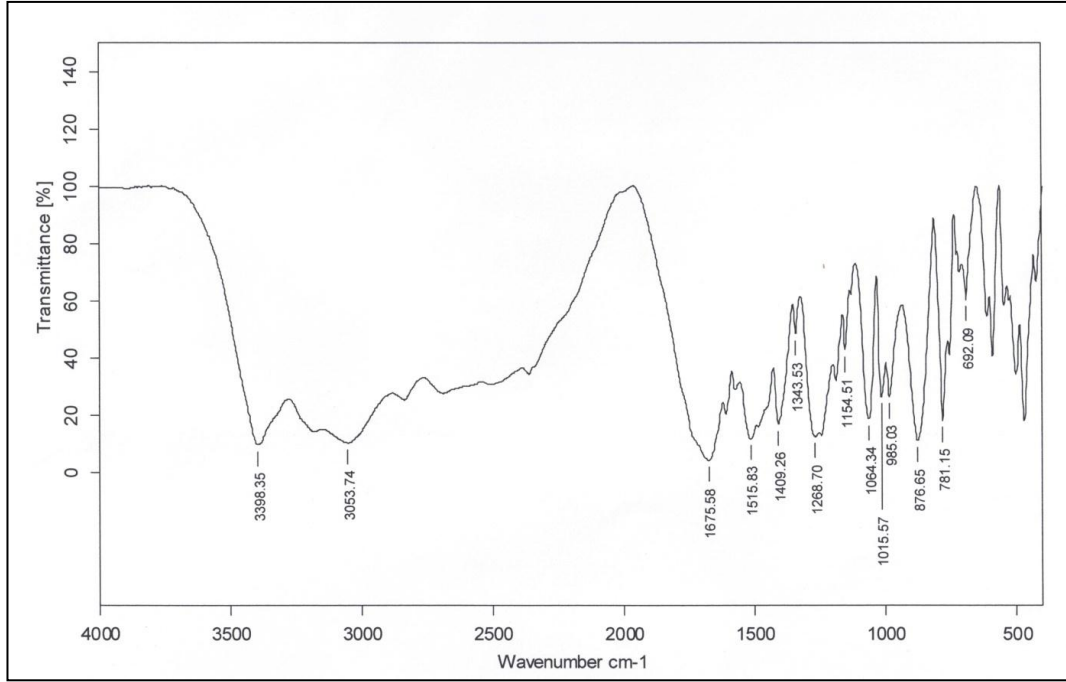
Stabilizatör Kütle Oranı %	Tanecik Boyutu (d.nm)	PdI	Zeta Potansiyeli	İletkenlik (mS/cm)
0	1034	0,706	-43	0,0321
1	884,7	0,895	-45,9	0,0139
2	589,7	0,977	-49,7	0,0161
3	1127	0,507	-71,9	0,0148
4	4993	0,181	-71,5	0,0153

MPP için tane boyutu küçültme çalışmaları Çizelge 7.5'te görülmektedir. Artan stabilizatör miktarıyla zeta potansiyelinin arttığı görülmektedir. Ancak stabilizatör kütlelerinin güç tutuşur madde kütlesine oranı %2'nin üzerine çıktığında tanecik boyutu üzerinde olumsuz etki oluşturmaktadır. Bu durum kaplama çalışmaları için hazırlanan süspansiyonlarda çalışmalarda dikkate alınarak, diğer malzemeler için de uygun olan %1 stabilizatör oranı kullanılmıştır.

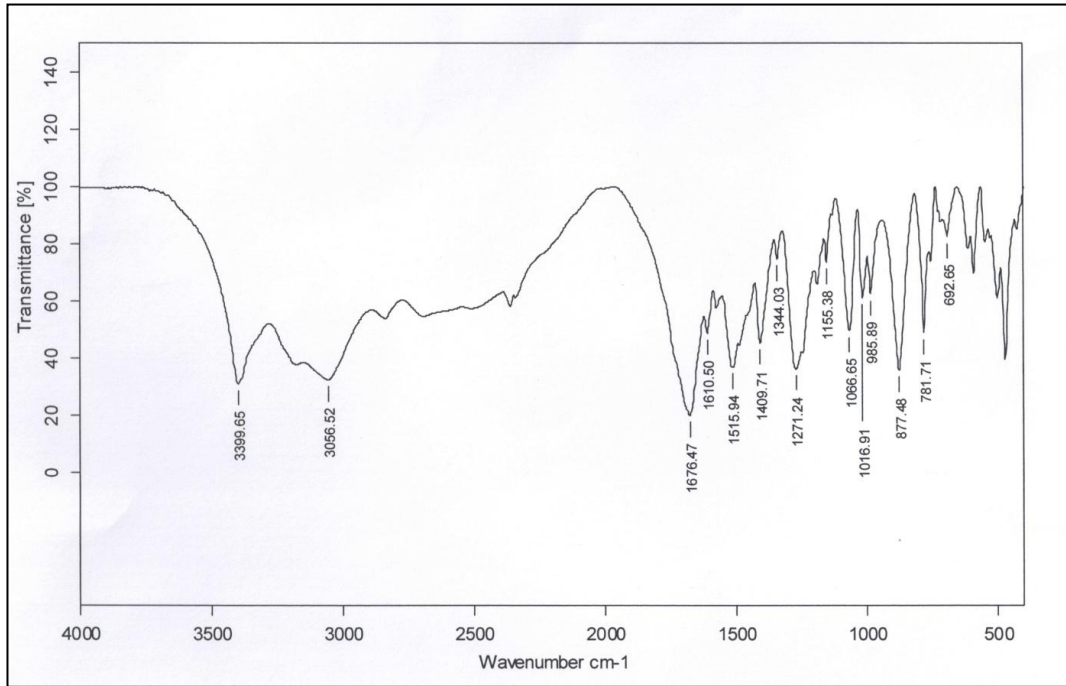


Şekil 7.5 MPP için tane boyutu dağılım grafiği

MPP'nin öğütme için suda dağıtılmasıyla, meydana gelen reaksiyonlarla yapısında kalıcı bir değişimin olup olmadığı FTIR analizleriyle belirlenmiştir. Şekil 7.6 ıslak öğütme işlemine tabii tutulmamış olan MPP numunesinin FTIR analizini göstermektedir, Şekil 7.7 ise ıslak öğütme işlemine tabii tutulduktan sonra dondurmalı kurutucuda kurtulmuş olan MPP numunesinin FTIR analizini göstermektedir. Şekil 7.6 ve Şekil 7.7 'deki grafiklerde numunenin verdiği piklerin çakıştığı görülmektedir. Buradan hareketle MPP'nin suda öğütme işlemi için uygunluğuna karar verilmiştir.

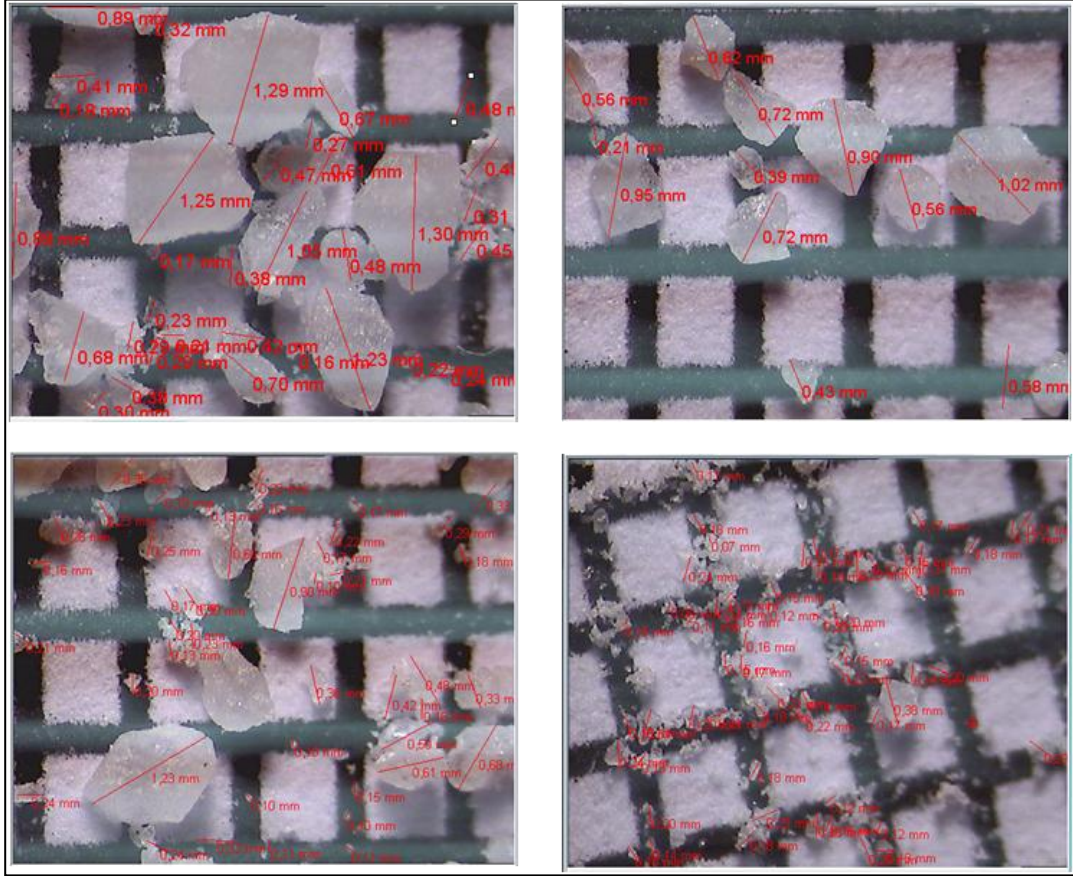


Şekil 7.6 Tane boyutu 10 µm olan MPP için FTIR grafiği



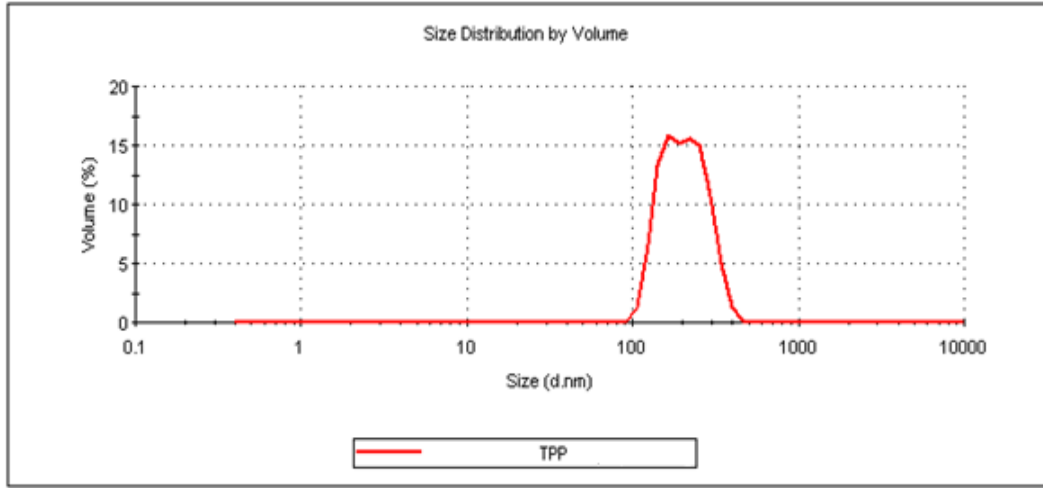
Şekil 7.7 Tane boyutu 500 nm olan MPP için FTIR grafiği

Pellet halindeki TPP mutfak tipi öğütücüde öğütme işlemine tabii tutulduktan sonra ışık mikroskopuyla görüntülenmiştir (Şekil 7.8). Mikroskop görüntüleri kullanılarak yapılan hesaplamada ortalama partikül boyutunun 0,25 mm olduğu belirlenmiştir.

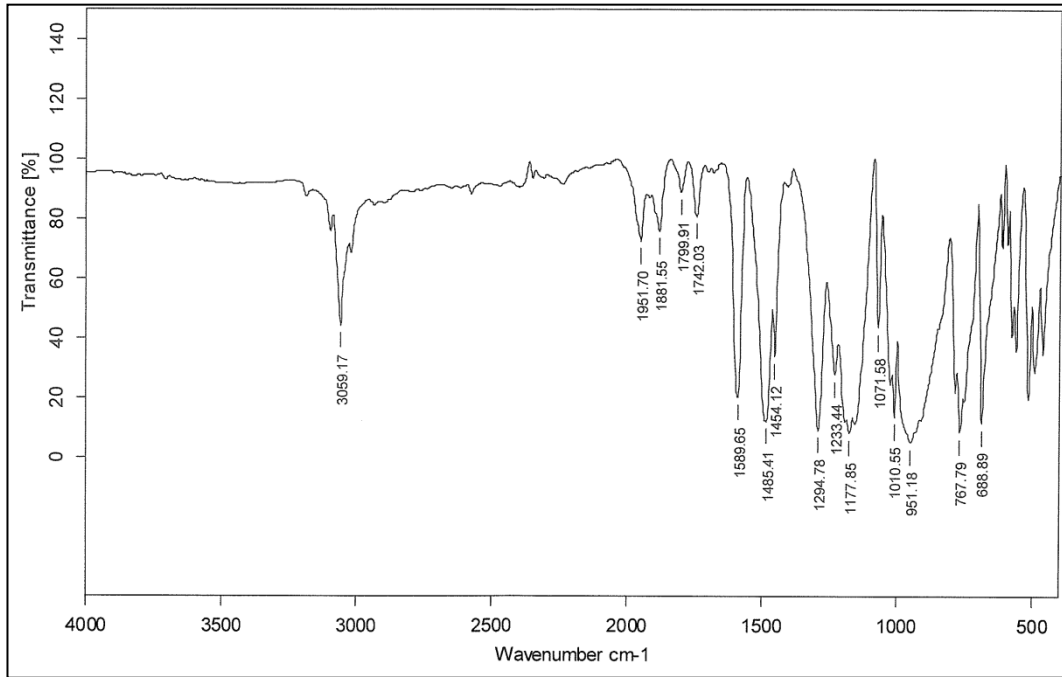


Şekil 7.8 TPP'nin ışık mikroskobu görüntüleri

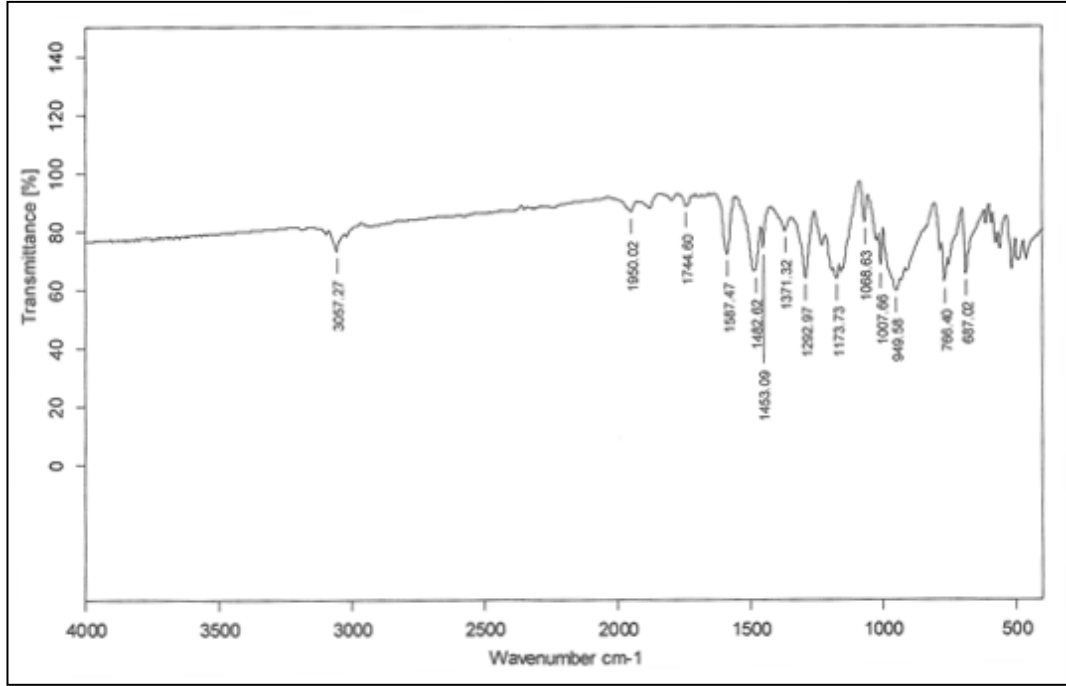
Dağıtıcı ortam olarak su kullanıldığında malzemenin hidrate olduğu görülmüştür. Bu nedenle sadece bu özel durum için dağıtıcı ortam olarak izopropil alkol kullanılmıştır. İzopropil alkolde dağıtılan malzemenin zeta potansiyelini ölçmede zorluklar yaşandığından bu malzemenin artan stabilizatör miktarının zeta potansiyeli üzerindeki etkisi parametrik olarak çalışılmamıştır. Malzemenin tane boyutu diğer malzemeler için uygun olan olan stabilizatör oranlarında ölçülmüştür. Stabilizatör kullanılmaksızın öğütülen malzemenin tane boyutu 250 nm olarak ölçülmüştür. Katı kütlesine oranla %1 PEG eklenmesiyle bu değer 200 nm mertebesine düşürülmüştür (Şekil 7.9). Malzemenin dağıtıcı ortam olan izopropil alkolle herhangi bir etkileşimde bulunmadığı FTIR analiziyle belirlenmiştir. Şekil 7.10 ve Şekil 7.11 kıyaslandığında malzemenin benzer dalga boylarında benzer davranışlar gösterdiği görülmektedir



Şekil 7.9 TPP için tane boyutu dağılım grafiği

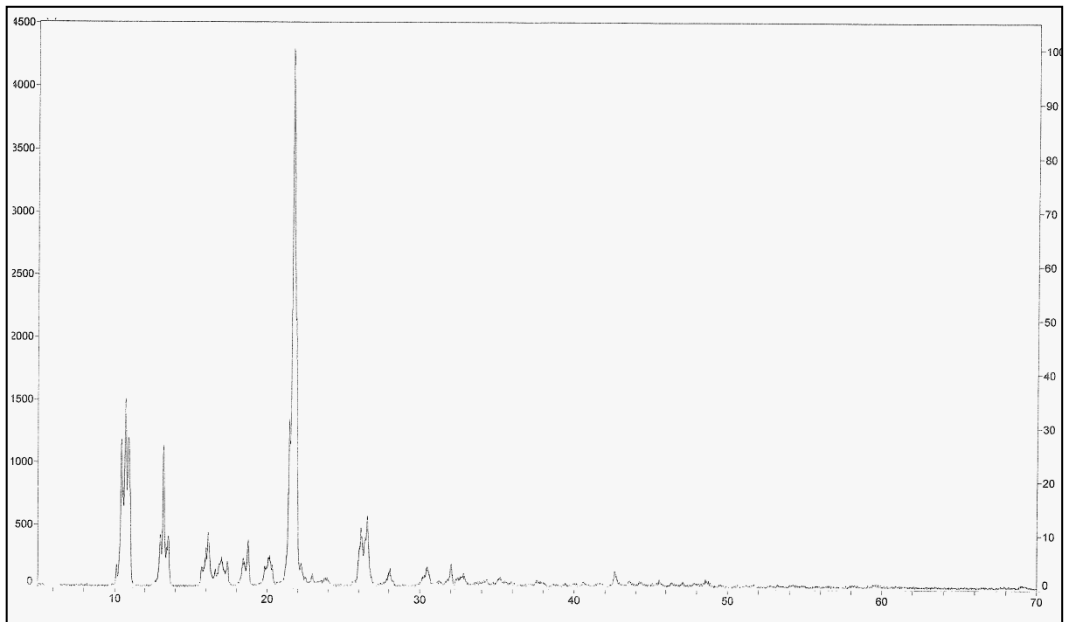


Şekil 7.10 Atritör değirmende öğütülen numunenin FTIR grafiği

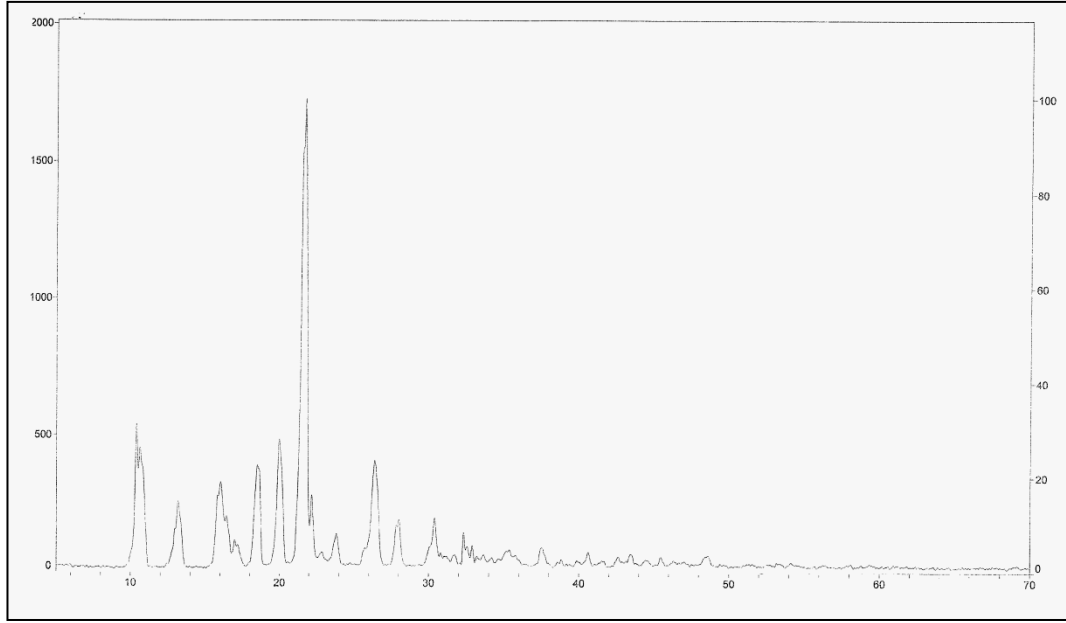


Şekil 7.11 Mutfak tipi öğütücüde öğütülen numunenin FTIR grafiği

Şekil 7.12 ve Şekil 7.13'te sırasıyla atritör değirmende öğütülmüş ve öğütülmemiş malzemeler için yapılan XRD analizlerine ait grafikler görülmektedir. Şekil 7.12 incelendiğinde daha dar fakat şiddetli pikler görülmektedir. Bu durum malzemenin tekrar kristallendiği şeklinde yorumlanmıştır.



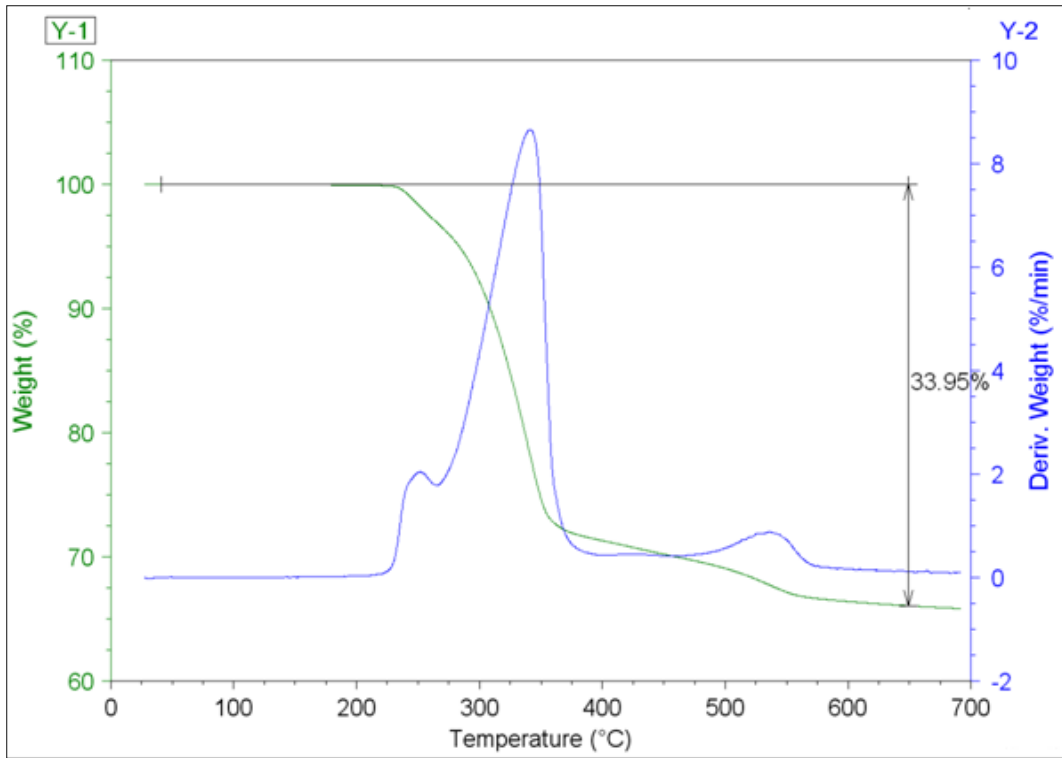
Şekil 7.12 Tane boyutu 200 nm olan TPP'nin XRD grafiği



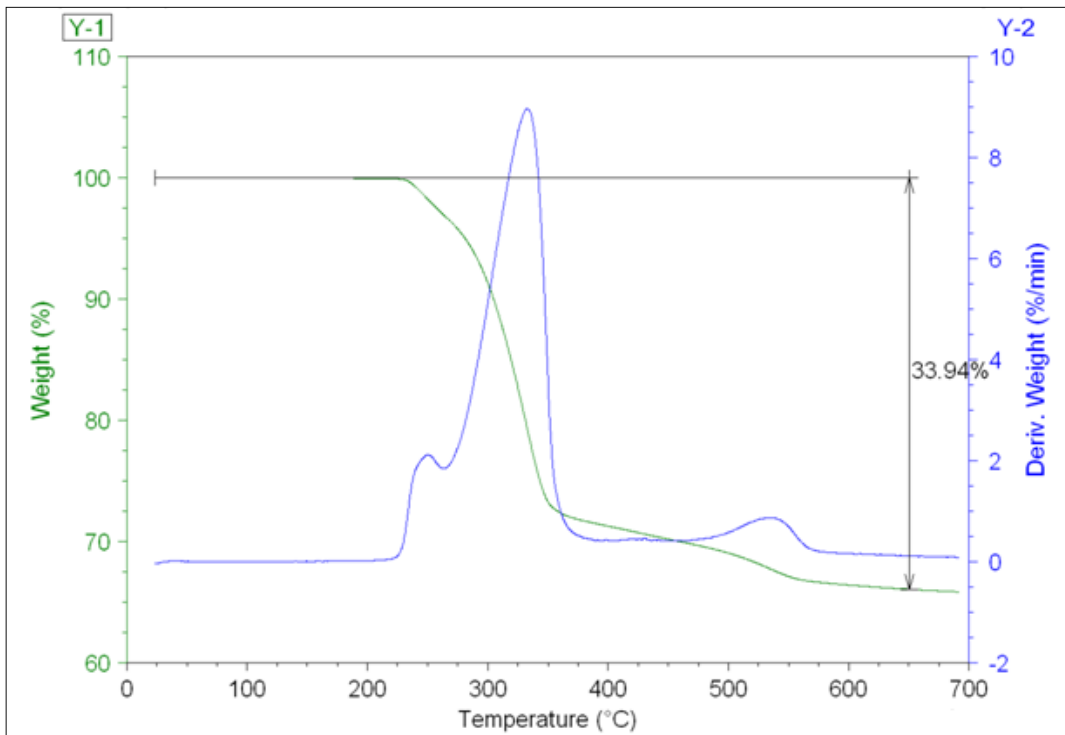
Şekil 7.13 Tane boyutu 0,2 mm olan TPP'nin XRD grafiği

7.1.2 Güç tutuşur katkıların termal analizleri

Tane boyut dağılımı grafikleri Şekil 7.1 Şekil 7.2, Şekil 7.3, Şekil 7.5 ve Şekil 7.9'da gösterilmiş olan malzemeler için termal analizler gerçekleştirilmiştir. Magnezyum Hidroksit ve Alüminyum Hidroksit için TGA grafikleri sırasıyla Şekil 7.14 ve Şekil 7.15'te görülmektedir. MDH ve ATH endotermik bozunmaları sırasında su ve metal oksitleri oluşturur. Oluşan su sistemden yine endotermik bir şekilde uzaklaşır bu sebeple sisteme güç tutuşurluk açısından katkı sağlar. Şekil 7.14 ve Şekil 7.15'da her iki bileşik için de kalan kütle yüzdesinin aynı olduğu görülmektedir. Ancak ATH'nin 325°C olan maksimum bozunma sıcaklığı, MDH'nin 335°C olan maksimum bozunma sıcaklığından 10°C daha düşüktür. Bu olay ATH sisteminde soğumanın daha düşük sıcaklıkta başladığının göstergesidir. ATH'nin bu özelliği sistemdeki güç tutuşur etkinliğini artırır.

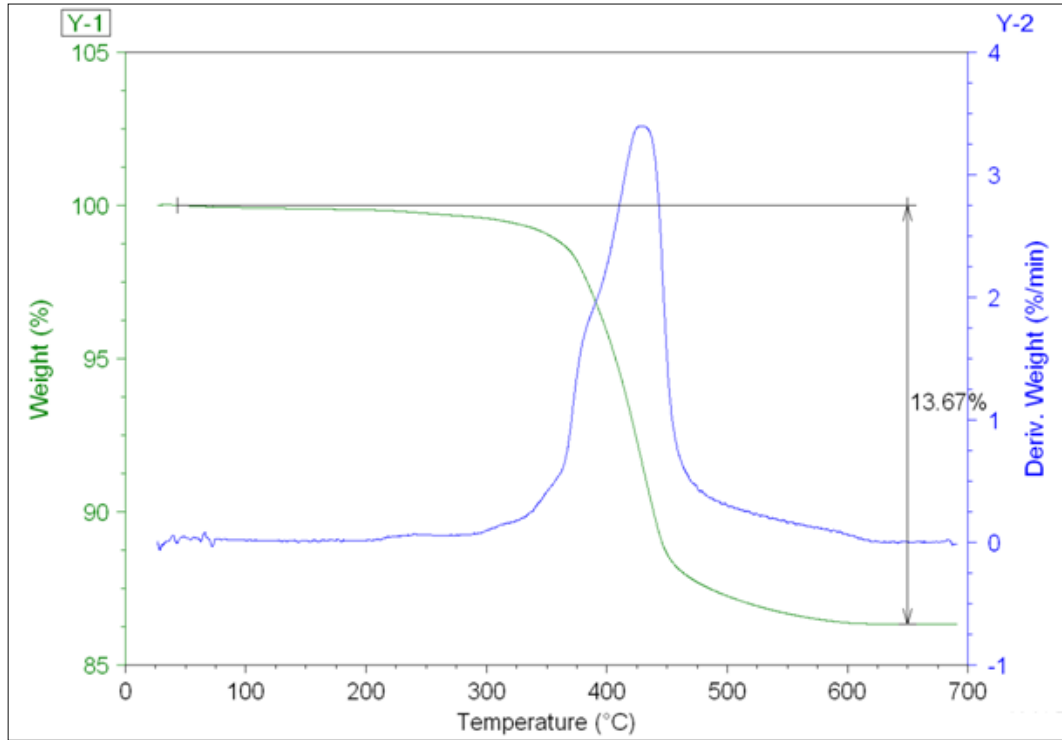


Şekil 7.14 MDH için TGA grafiği

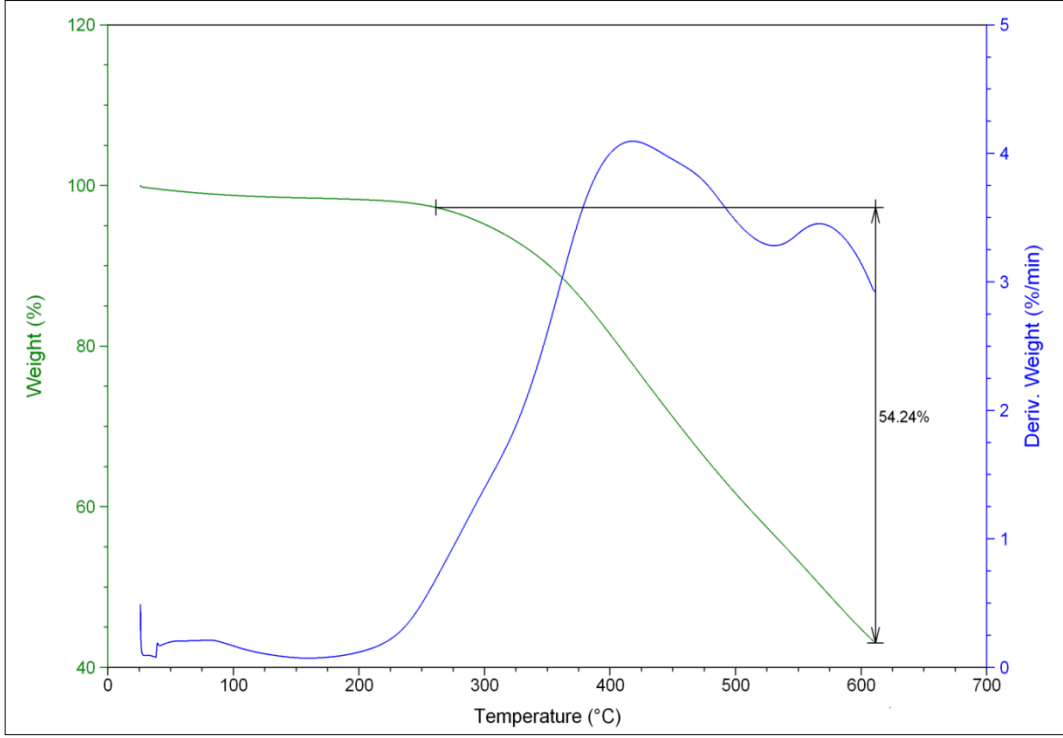


Şekil 7.15 ATH için TGA grafiği

Şekil 7.16’da ZnB’nin TGA grafiği görülmektedir. Burada ZnB için tipik bir bozunma eğrisi mevcuttur. Bu çalışmada ZnB doğrudan güç tutuşur malzeme olarak kullanılmamıştır. Bunun yerine diğer güç tutuşur malzemelerle olan sinerjik etkisi incelenmiştir. ZnB’nin oluşan kütle kaybını azaltması, yaklaşık 500°C’de yanmaya engel teşkil eden camsı tabakanın oluşumuyla ilgilidir. Ayrıca yapısındaki suyun endotermik olarak 290-300 °C’de sistemden uzaklaşmasıyla da güç tutuşurluğa katkı sağlar. MPP ısı bozunma sırasında polimeri alevden izole eden bariyer benzeri bir tabaka oluşturur. Bu tabaka yakıtın buharlaşmasını sınırlandırarak yeni serbest radikallerin oluşmasını engeller, oksijen difüzyonunu sınırlandırarak yanmayı azaltır ve polimeri ısıdan izole eder. Böylelikle polimerin güç tutuşurluğuna katkıda bulunur. MPP’nin Şekil 7.17’de görülen bozunma eğrisinin eğimi düşüktür. Eğrinin sonunda elde edilen %54 kalıntı oranı MPP’nin güç tutuşur avantajının bir göstergesidir.

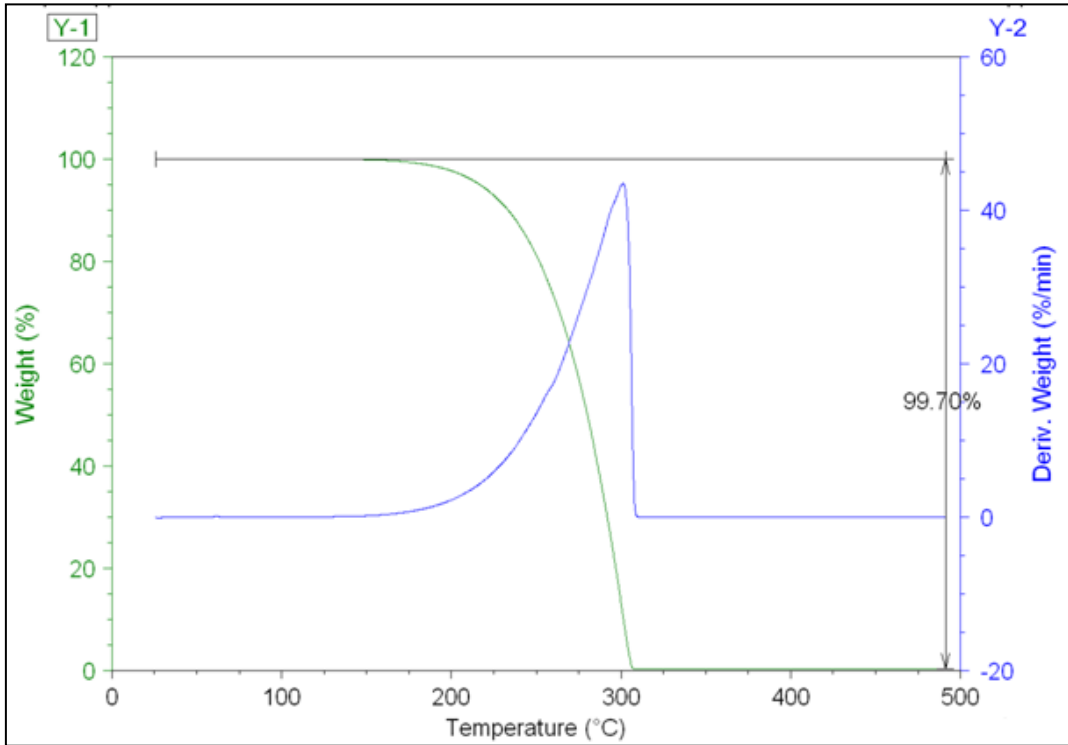


Şekil 7.16 ZnB için TGA grafiği



Şekil 7.17 MPP için TGA grafiği

TPP'nin Şekil 7.18'de gösterilen TGA grafiğine bakıldığında 200-300°C arasında kalıntı bırakmaksızın bozunduğu görülmektedir.



Şekil 7.18 TPP için TGA grafiği

7.2 Polipropilen Kalıpların Analiz Sonuçları

7.2.1 Kalıpların yanmaya karşı direncinin değerlendirilmesi

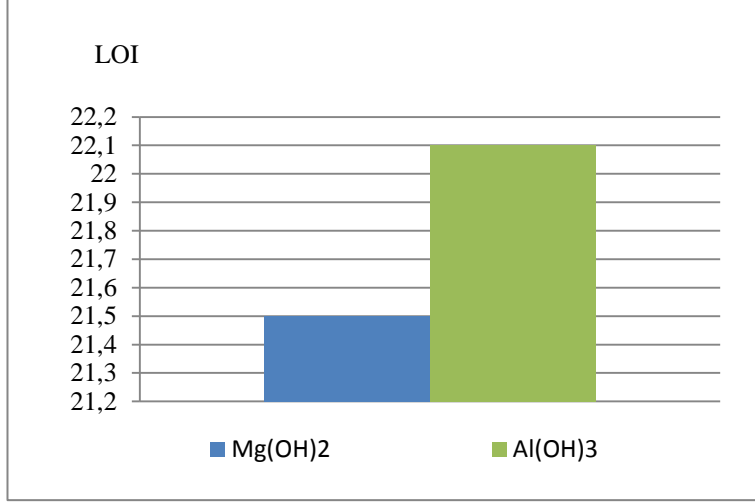
Polipropilene katkı oranı ve bileşimleri Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2’de verilen malzemelerin LOI değerleri Çizelge 6.6’da yer almaktadır.

Çizelge 7.6 Polipropilen kalıpların LOI değerleri

No	LOI ($\pm 0,5$) %	No	LOI ($\pm 0,5$) %
1	21,3	9	22,1
2	21,5	10	23,6
3	22,1	11	23,75
4	21,3	12	24,35
5	22,1	13	27,15
6	21,8	14	25,9
7	22,1	15	26,65
8	22,1	16	26,4
		17	26,9

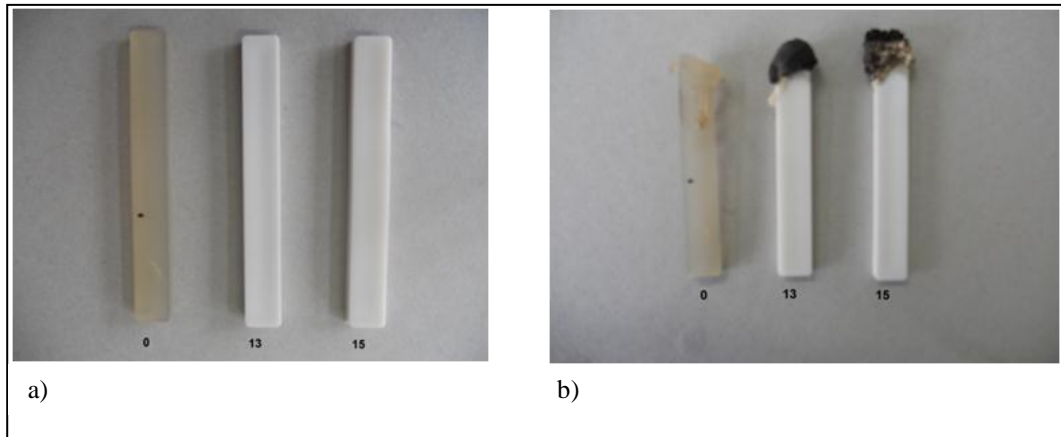
7.2.1.1 Katkı oranının etkisi

Kütlece %15 katkı oranıyla hiçbir malzemenin tek başına kullanıldığında hedeflenen LOI değeri olan %25 değerine ulaşamadığı görülmektedir. Güç tutuşur malzemelerin çeşitli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen kompozisyonlarla ise malzemelerle ayrı ayrı elde edilen LOI değerinden daha iyi sonuçlara ulaşılmıştır. MDH ve ATH yanma sırasında malzemelerin güç tutuşurluğu üzerine benzer yollardan katkı sağlar. Bu malzemeler endotermik olarak bozularak su ve metal oksitleri oluşturur, oluşan su ise buharlaşarak substratı soğutur. %15 katkı oranında sadece ATH içeren numunenin 22,1 olan LOI değerinin, aynı katkı oranında sadece ATH içeren numunenin 21,5 olan LOI değerine göre daha iyi olduğu görülmüştür (Şekil 7.19).

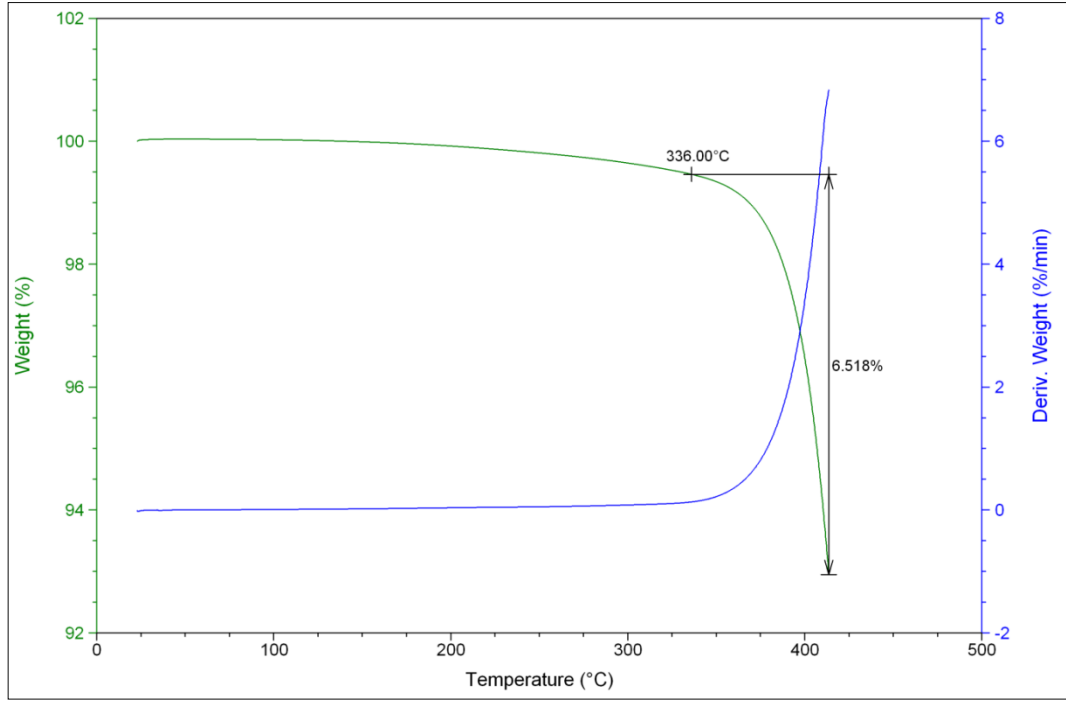


Şekil 7.19 PP+MDH/ATH için LOI değerleri

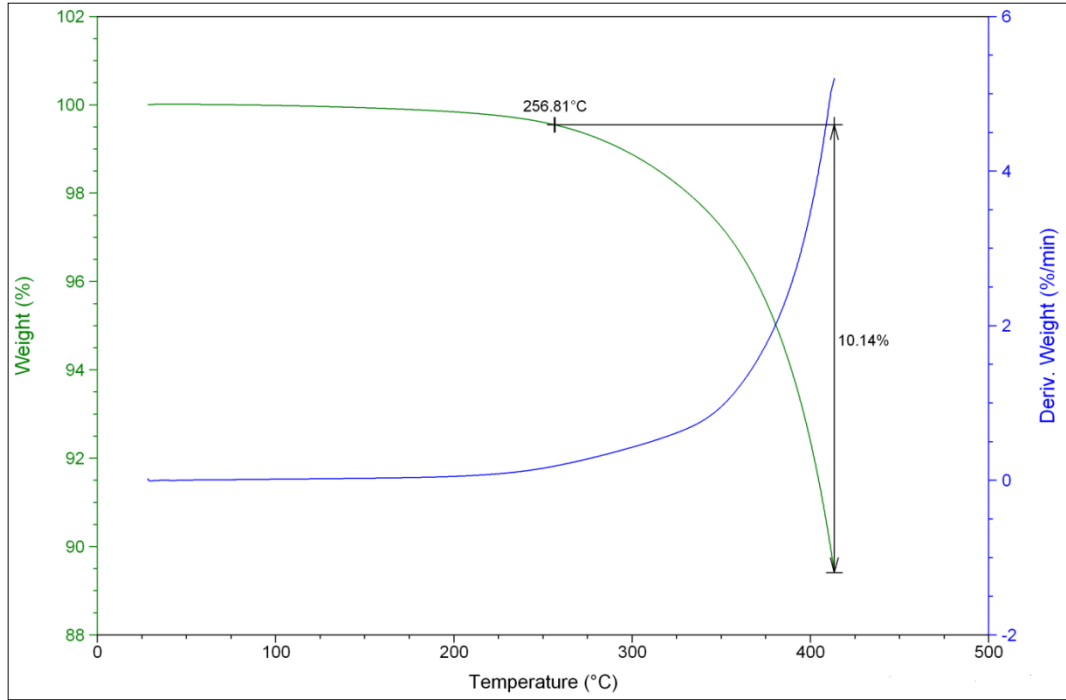
%15 katkı oranında ölçülen en iyi LOI değeri olan %22,1 polipropilenin güç tutuşurluğuna önemli ölçüde katkıda bulunduğunu gösterse de çalışmada hedeflenen değerden düşüktür. Bu sebeple çalışmanın devamında katkı oranı artırılmıştır. Tane boyutu küçültülmüş olan güç tutuşur malzemelerle hazırlanmış, kompozisyonda sırasıyla %8,33 ZnB, %8,33 Al(OH)₃ ve %83,33 oranında MPP içeren, toplam güç tutuşur malzeme katkısı %30 olan numunenin LOI değeri 27,15 olarak ölçülmüştür. Projede güç tutuşur malzeme katkılı polipropilen için ulaşılması hedeflenen LOI değeri %25'tir. Çizelge 7.6'daki 13 numaralı numune için bulunan değer projede hedeflenen değer için çok uygundur. 13 numaralı numune için UL-94 testinde V-1 derecesi elde edilmiştir. Şekil 6.20.a)da hazırlanan katkısız (0), kütlece %30 katkı oranında tane boyutu küçültülmüş (13) ve küçültülmemiş (15) MPP/Al(OH)₃/ZnB katkılı PP kalıp numuneleri görülmektedir.



Şekil 7.20 Polipropilen Kalıplar a)Yakmadan önce b)Yakmadan sonra



Şekil 7.21 Katkısız Polipropilen kalıp için TGA Grafiği



Şekil 7.22 Çizelge 7.6'daki 13 numaralı numune için TGA grafiği

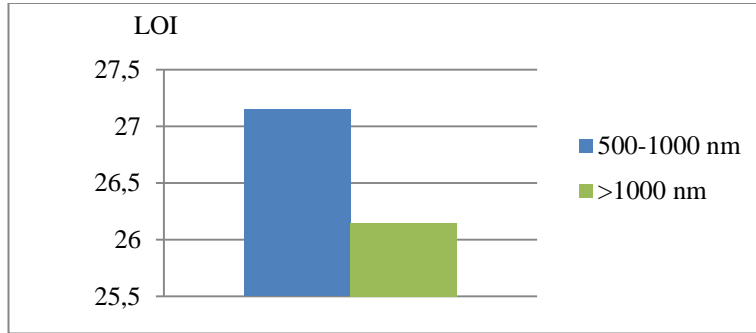
Şekil 7.21'de Polipropilenin kalan kütle yüzdesinin 6,52 olduğu görülmektedir. Güç tutuşur malzeme katkı oranları Çizelge 6.2'de gösterilen 13 no.lu numunenin kalan kütle yüzdesi ise 10,14'tür. Burada kalan kütle

miktarındaki artış MPP'nin güç tutuşur sisteme bariyer oluşumuyla sağladığı etkiye ATH'nin sistemi soğutmasının katkı sağlaması ve ZnB'nin bu oranda sinerjik etki göstermesiyle açıklanabilir. Bu etkinin MPP ve ATH'nin tepkimeye girmesiyle oluşan alüminyum-fosfat yerine bor/alüminyum-fosfat bileşiğin oluşumuyla sağlandığı düşünülmektedir.

Şekil 6.20 b)'de yakılmış olan numunelerden 13 numaralı numune referans numuneyle (0) kıyaslandığında, referans numunede görülen damlama davranışı 13 numaralı numunede gözlemlenmemektedir. Bunun yanı sıra 13 numaralı numunede yanma sırasında oluşan kömür tabakasının varlığı belirgindir.

7.2.1.2 Partikül Boyutunun Etkisi

Tane boyutu küçültülmüş olan malzemelerle hazırlanmış olan Çizelge 6.2'de 13 numaralıyla gösterilen numune kompozisyonu tane boyutu küçültülmemiş malzemelerle de hazırlanmıştır, Çizelge 6.2'de 15 numaralı numune olarak isimlendirilmiştir. Bu numunenin de LOI değeri ölçülmüştür.

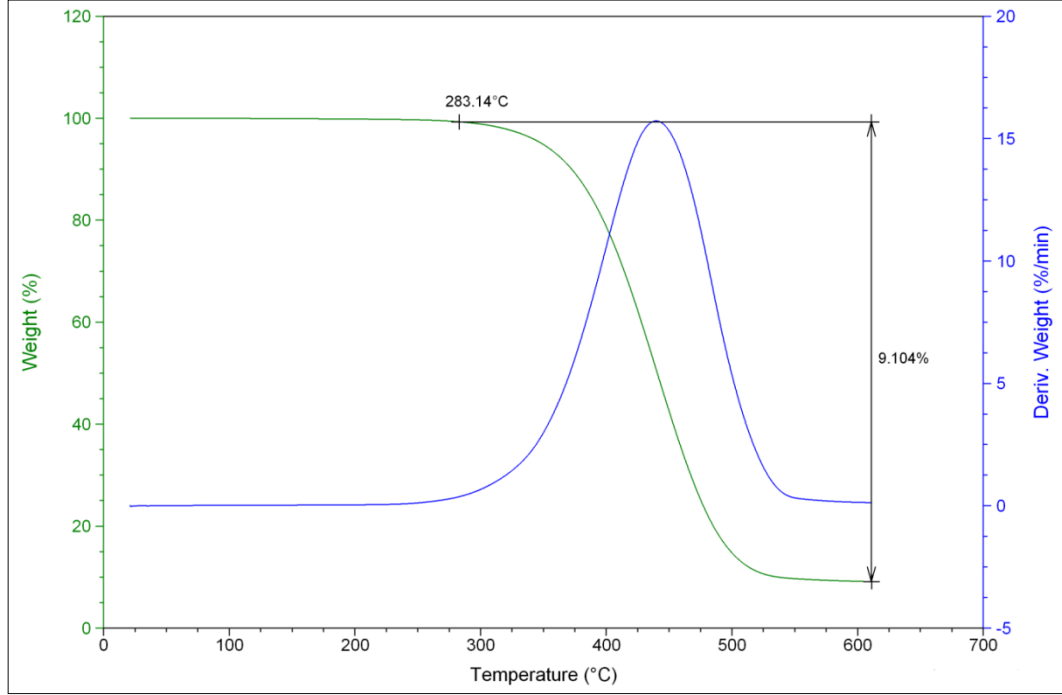


Şekil 7.23 Tane boyutunun LOI üzerindeki etkisi

Tane boyutu büyük malzemelerle hazırlanmış olan 15 (Çizelge 7.6) numaralı numune için elde edilen %26,65 LOI değeri 13 (Çizelge 7.6) numaralı numune için ölçülen LOI değeri olan %27,15'ten küçüktür. Tane boyutu küçültülmüş olan malzemelerin yüzey alanının artmasıyla doğru olarak güç tutuşur aktivitelerinin arttığı buradan rahatlıkla görülebilmektedir (Şekil 7.23).

Bunun yanı sıra malzemelerin tane boyutunun küçültülmesinin ısı bozunma sonunda kütle kaybını azalttığı da tespit edilmiştir. Kütlece yüzde 30 katkı oranında tane boyutu 500-1000 nm arasında olan 8,33/8,33/83,33

oranlarında ZnB/Al(OH)₃/MPP içeren 13 (Çizelge 6.2) numaralı numunenin kalan kütle oranı %10,14 iken (Şekil 7.22), aynı oranda 1000 nm'den büyük tanecik boyutuna sahip malzemeleri içeren 15 numaralı numunenin kalan kütle oranı %9,10'dur (Şekil 7.24).



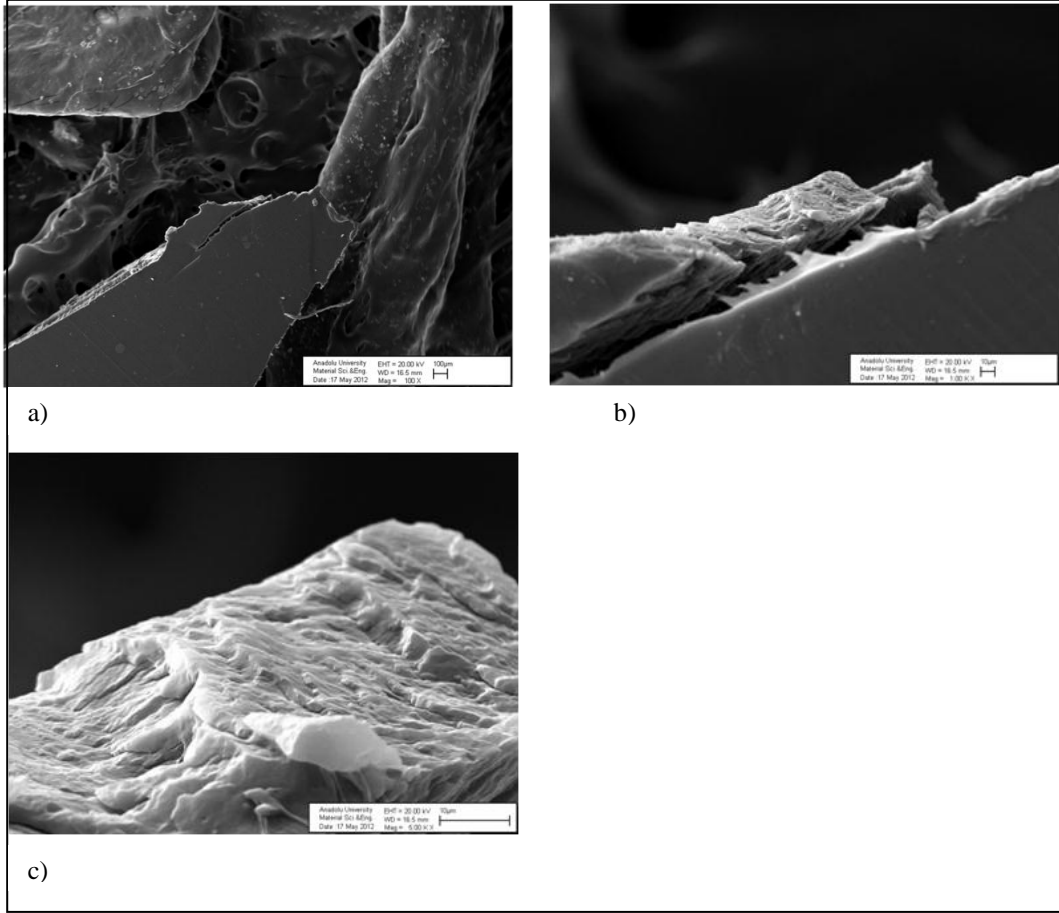
Şekil 7.24 15 numaralı (Çizelge 6.2) numune için TGA grafiği

Şekil 6.22 b'de tane boyutu küçültülmemiş malzemelerle hazırlanan numune (15) tane boyutu küçültülmüş malzemelerle hazırlanan numuneyle (13) kıyaslandığında, 13 numaralı numunede homojen oluşan kömür tabakası 15 numaralı numuneden gözlenmemektedir. 15 numaralı numunede bunun aksine parçalı kömür oluşumları göze çarpmaktadır. Bu da tane boyutu küçültülen malzemelerin PP içinde daha iyi dağılıma sahip olduğunun başka bir kanıtıdır.

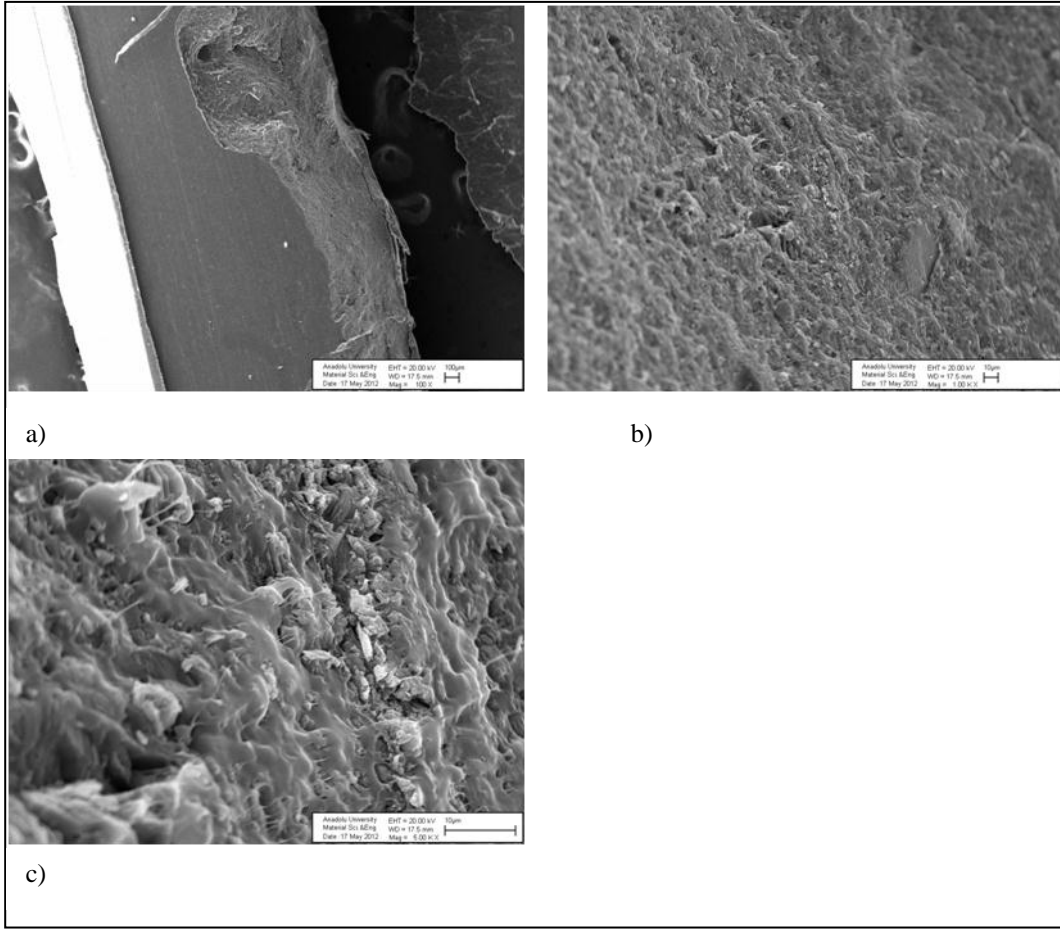
7.2.2 SEM görüntüleri

Şekil 7.25'te katkısız polipropilen malzeme için SEM görüntüleri yer almaktadır. Kütlece toplam %30 katkı oranında en iyi LOI değeri olan %27,15'in elde edildiği bileşimi Çizelge 6.2'de verilen 13 numaralı polipropilen kalıp numunesi için SEM görüntüleri ise Şekil 7.26'da yer almaktadır. Bu görüntülerde ZnB, ATH ve MPP malzemelerinin polipropilen içindeki dağılımı tespit edilmiştir. Polipropilen içine katılmış olan malzemelerin tane boyutlarının 500-

1000 nm arasında olduğu açıkça görülmektedir. Bu olay tane boyutu küçültülen malzemelerin polipropilen eriyiğine katılma ve sonraki enjeksiyon kalıplama aşamalarında kümelenmediğinin ve topaklanmadığının kanıtıdır. Literatürde, tane boyutu küçültülen malzemelerin, artan yüzey alanına bağlı olarak etkinliklerinin arttığını gösteren bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmada tanecik boyutlarının düşürülmesiyle daha iyi LOI değerlerine ulaşılması, literatürdeki benzer çalışmalara uygunluk göstermektedir.



Şekil 7.25 Katkısız Polipropilen için a)100 b) 1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri



Şekil 7.26 13 numaralı numune için a)100 b)1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri

7.2.3 Renk analizlerinin sonuçları

Polipropilene güç tutuşur özellik kazandırmak amacıyla ilave edilen katkı malzemelerinin polipropilende renk değişimine sebep olması beklenmektedir. Bu renk değişikliğinin artan katkı oranıyla artacağı açıktır. Renk değişikliğine farklı partikül boyutuna sahip malzemelerin aynı katkı oranında katılmasının etkisi incelenmiştir. Çizelge 7.7’deki değerlere bakıldığında düşük partikül boyutlu kimyasalların kullanıldığı numunelerin, yüksek partikül boyutlu kimyasalların kullanıldığı numunelere göre daha az renk değişimine uğradığı görülmektedir. Bu sonuca göre parçacık boyutu küçültme işlemi güç tutuşur aktiviteyi geliştirmenin yanı sıra renk açısından estetik görünümünden de daha az taviz verilmesini de sağlayabilir.

Çizelge 7.7 Kalıplar için renk analizleri

Numune No	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔH^*	ΔE^*_{ab}
0	45,58	1,37	3,94	3,88	-1,53	45,77
13	45,53	1,35	3,97	3,90	-1,53	45,72
15	44,14	0,20	4,30	4,07	-1,38	44,35

7.3 Kaplanan Polipropilen Kumaşların Analiz Sonuçları

7.3.1 Kumaşların yanmaya karşı direncinin belirlenmesi

Çizelge 7.8’de kaplanmamış kumaşın ve güç tutuşur malzeme olmaksızın sadece A kodlu reçineyle kaplanmış kumaşın LOI değerleri yer almaktadır.

Çizelge 7.8 Güç tutuşur katkısız kumaşların LOI değerleri

Numune No	GT Oranı %	Katkı Oranı %	Reçine Oranı %	LOI %
0 (Referans)*	0		0	19
1	0		100	19

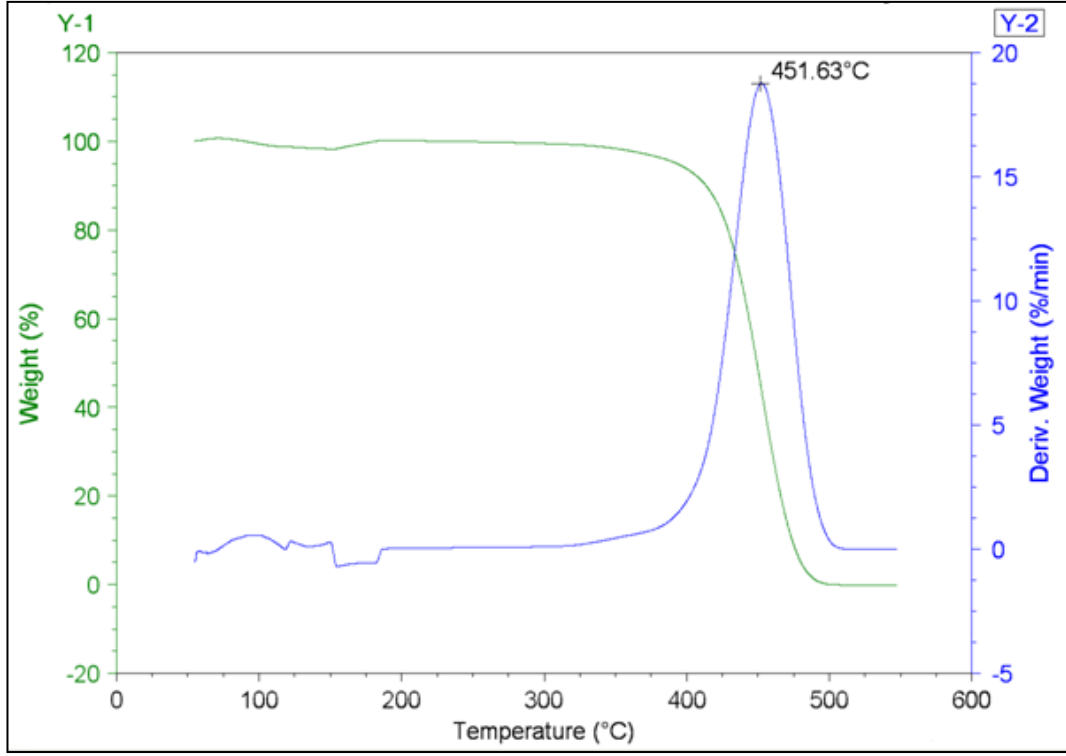
*Kaplama için verilen bütün oranlar kuru kütle temelindedir.

Çizelge 7.9’da reçine katkı oranları ve içerdikleri güç tutuşur malzeme kompozisyonları verilen kumaş numunelerinin LOI değerleri Çizelge 7.9’da yer almaktadır.

Çizelge 7.9 Güç tutuşur katkılı kumaşların LOI değerleri

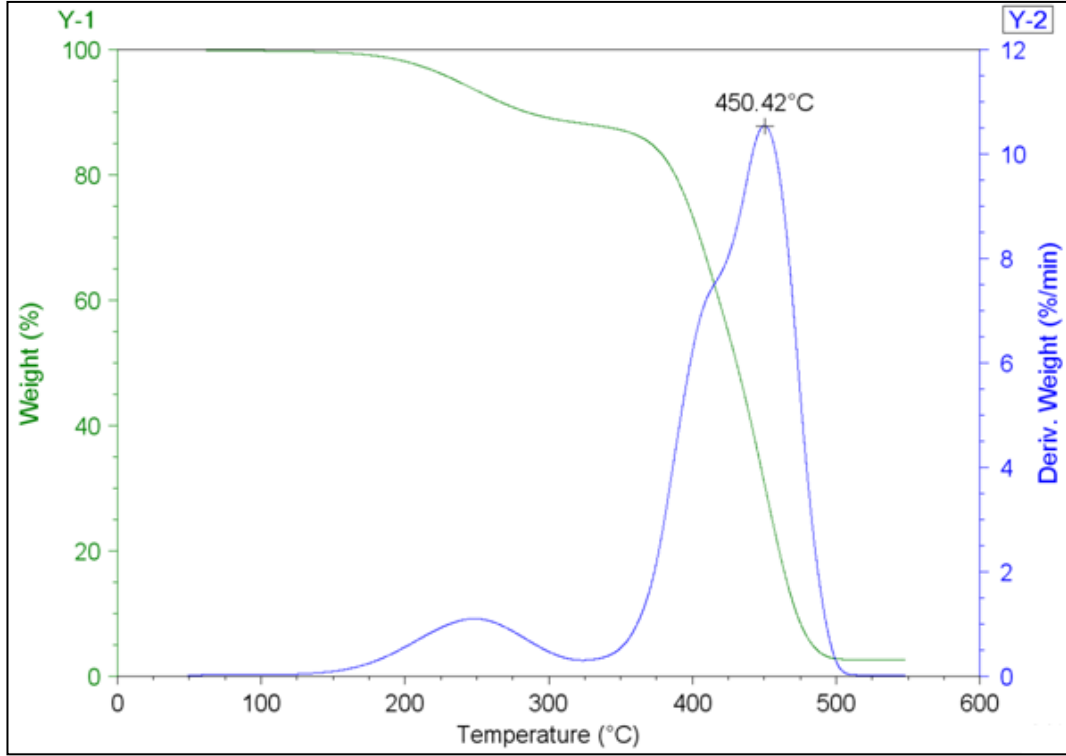
No	LOI ($\pm 0,5$) %	No	LOI ($\pm 0,5$) %
2	22,3	9	24,9
3	21,1	10	25,6
4	21,2	11	22,1
5	22,9	12	25,2
6	22,1	13	26,1
7	22,3	14	26,9
8	24,6	15	24,9

*Kaplama için verilen bütün oranlar kuru kütle temelindedir.



Şekil 7.27 Polipropilen Kumaş için TGA grafiği

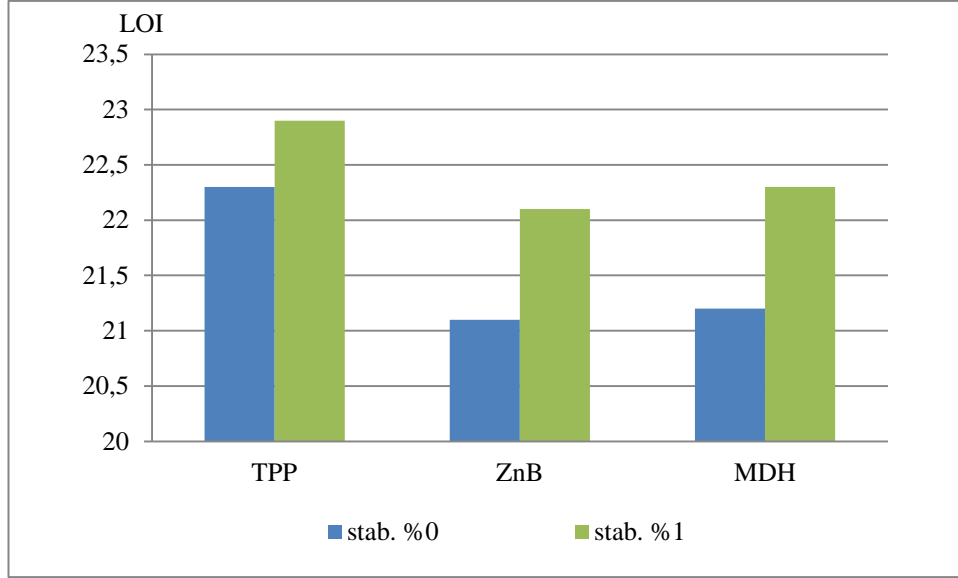
Şekil 7.27’de kaplanmamış polipropilen kumaşın TGA eğrisi bulunmaktadır. Bu eğri polipropilen kumaş için sıcaklığa bağlı tipik kütle kaybını göstermektedir. 400°C’ye kadar kütle kaybının gözlenmediği grafikte 400-500°C arasında malzeme bütün kütlelerini kaybederek bozunmaktadır. Çizelge 6.3’te 9 numara ile belirtilen kumaş numunesinin TGA grafiği Şekil 7.28’de görülmektedir. Bu numunede daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlayan TPP’nin etkisiyle 120°C den itibaren maksimum 250°C’ye kadar birincil kütle kaybı oluşmaktadır. 350°C’ den 500°C’ye kadar ise ikincil bir kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu grafikte yaklaşık 200°C civarında meydana gelen kütle kaybının ZnB’nin endotermik olarak bozularak sistemi soğutmasından kaynaklandığı sonucuna varılabilir. TPP yanma prosesinin radikal mekanizmasına etki ederek güç tutuşurluk sağlamıştır. Çizelge 7.9’da da 9 numara ile gösterilen bu numunenin LOI değerinin polipropilenin LOI değerine göre oldukça yüksek olması bu olayın bir kanıtıdır.



Şekil 7.28 Çizelge 6.3'teki 9 no.lu numune için TGA grafiği

7.3.1.1 Stabilizatör kullanımının etkisi

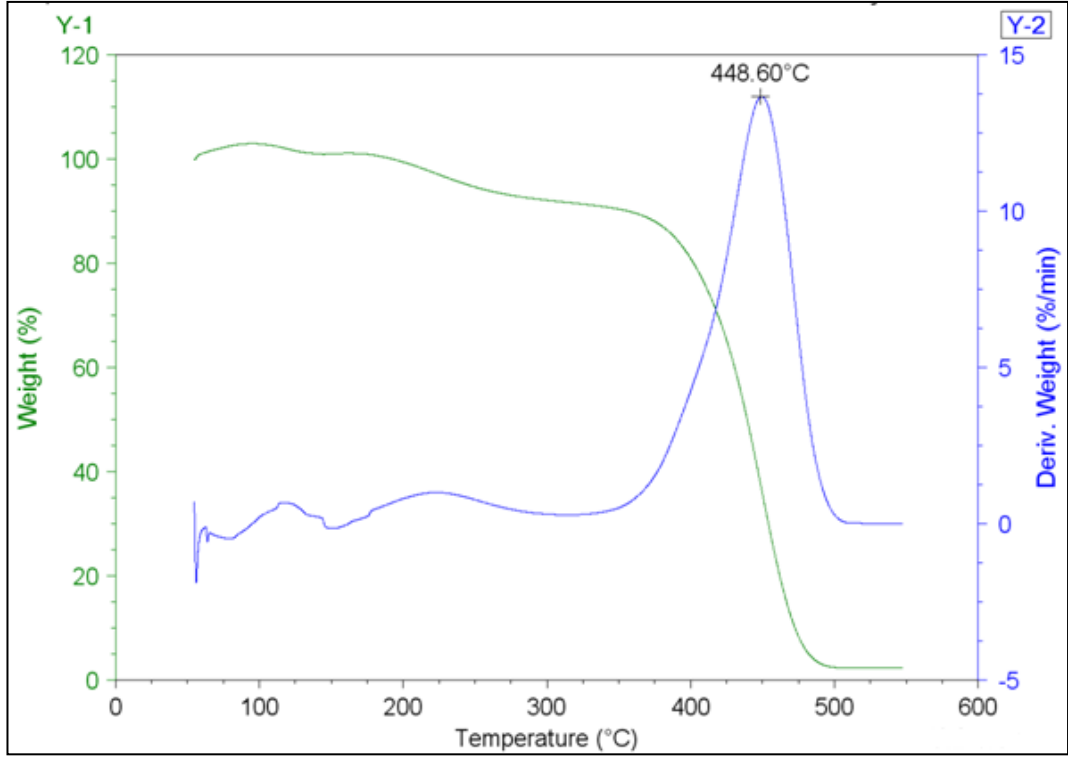
ZnB, MDH ve TPP malzemeleri öğütme işleminden sonra karıştırılmaksızın, ayrı ayrı polipropilen kumaşlar üzerine A reçinesi kullanılarak kaplanmıştır. Kaplanan kumaşların LOI değerleri Çizelge 7.9'da gösterilmiştir. Çizelge 6.3'teki 2,3,4 numaralı sırasıyla TPP, ZnB ve MDH içeren numuneler stabilizatör kullanılmaksızın öğütülmüştür, 5, 6, 7 numaralı numuneler ise küttelece %1 oranında stabilizatör içermektedir. Belirli bir orana kadar stabilizatör kullanımının partikül boyutu ve zeta potansiyeli üzerinde olumlu etkisi olduğu önceki çalışmalarda görülmüştür. Şekil 7.29'da toz partiküllerin öğütülmesinde %1 oranında stabilizatör kullanımının belirtilen avantajlarına bağlı olarak kumaşların güç tutuşurluğuna katkıda bulunduğu tespit edilmiştir.



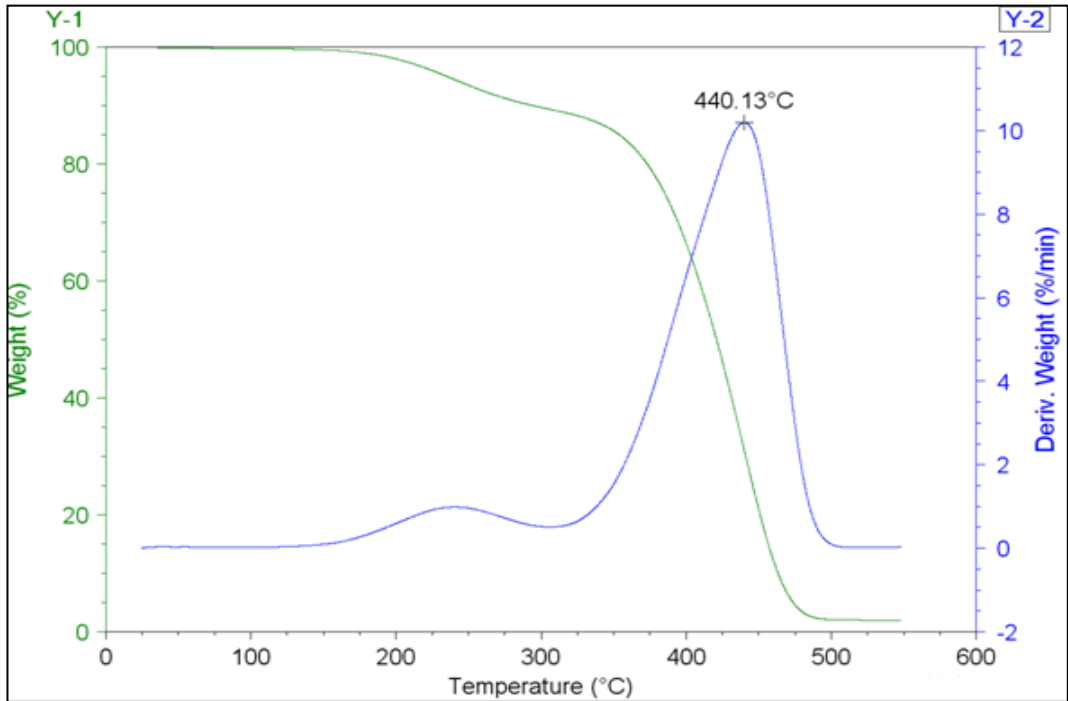
Şekil 7.29 Stabilizatör kullanımının kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi

7.3.1.2 Partikül boyutunun etkisi

Çizelge 6.3'te reçine katkı oranları ve içerdikleri güç tutuşur malzeme kompozisyonları verilen 10 ve 12 no.lu numunelerin TGA analiz sonuçlarına bakıldığında (Şekil 7.30 ve Şekil 7.31) birbirine benzer davranışlar gözlenmekle birlikte, 1000 nm'den büyük partikül boyutuna sahip malzemeleri içeren numunede maksimum kütle kaybının meydana geldiği 440°C' nin düşük partikül boyutuna sahip malzemelerle kaplanmış numune için biraz daha arttığı ve 448°C'ye ulaştığını görülmektedir.

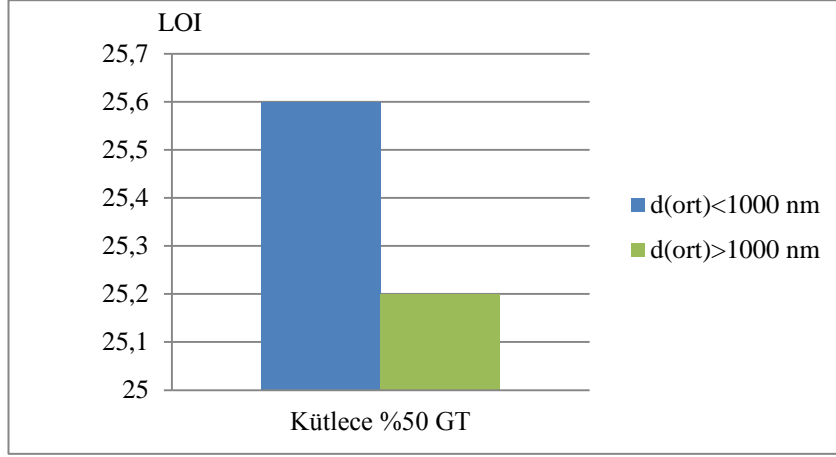


Şekil 7.30 10 no.lu numune (Çizelge 6.3) için TGA grafiği



Şekil 7.31 12 no.lu numune (Çizelge 6.3) için TGA grafiği

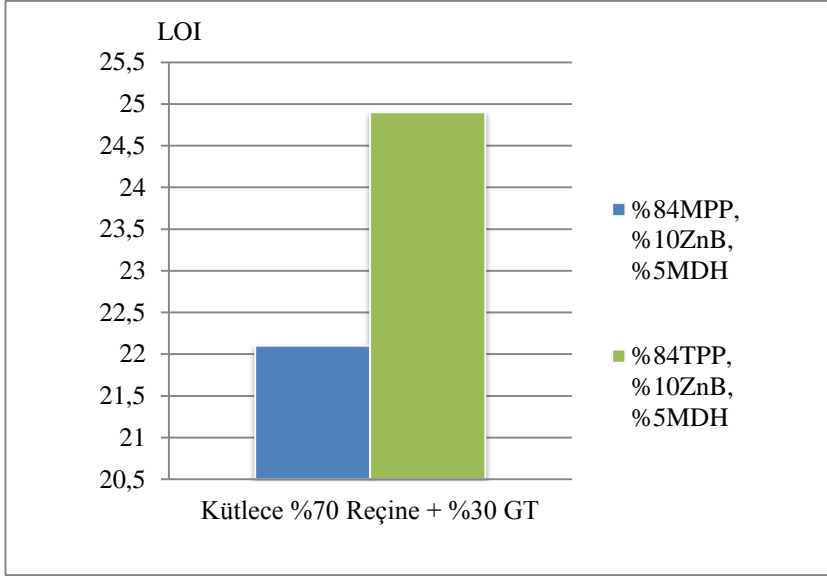
Partiküllerin boyutunun küçültülmesi artan yüzey alanına bağlı olarak alev engelleme aktivitesini artıracakı düşünülmektedir. LOI değerindeki artış bu öngörüğü destekler niteliktedir (Şekil 7.32).



Şekil 7.32 Partikül boyutunun kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi

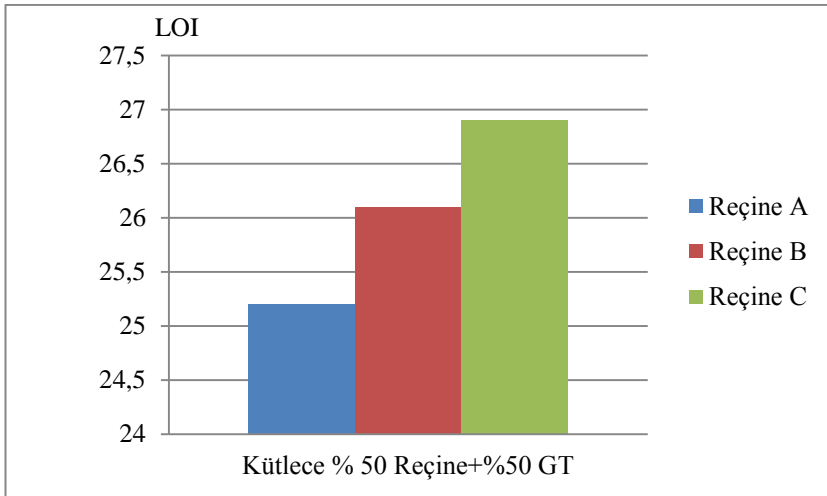
7.3.1.3 Kullanılan Fosfat içerikli madde tipinin etkisi

MPP, polipropilen eriyiğine katıldığı, Çizelge 6.2’de bileşimi belirtilen 13 numaralı numunede ZnB ve ATH ile sinerjik etki oluşturarak, LOI değerini %27,15’e çıkartmıştır. Polipropilen içine katıldığında gösterdiği bu davranışın aksine MPP kaplama reçinesinde katıldığında Polipropilenin yanma dayanımını artırmada TPP kadar başarılı olamamıştır. Çizelge 6.3’te kompozisyonları belirtilen 9 ve 11 no.lu numunelerin ZnB, MDH içerikleri ve reçineye katkı oranları aynıdır ancak 9 numaralı malzeme güç tutuşur katkı içinde %84 TPP içerirken, 11 numaralı numune %84 MPP içermektedir. 9 no.lu numunenin %24,9 olarak bulunan LOI değerinin, 11 no.lu numunenin %22,1 olarak bulunan LOI değerine göre belirgin biçimde üstün olduğu Şekil 7.33’te görülmektedir.



Şekil 7.33 Fosfat içerikli etkin maddenin kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi

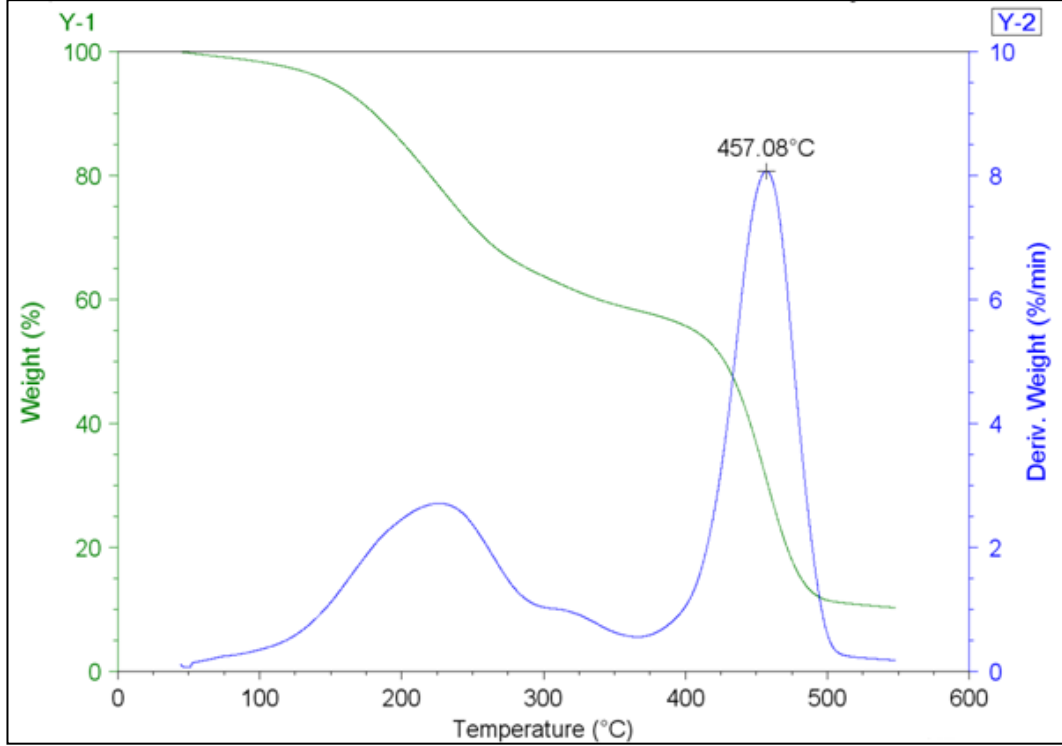
7.3.1.4 Kaplama reçinesi tipinin etkisi



Şekil 7.34 Kaplama reçinesi tipinin kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi

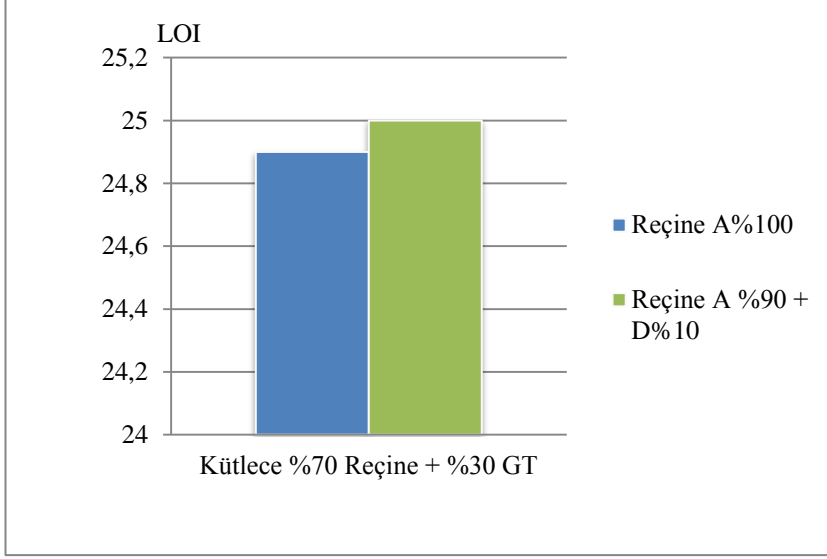
Çizelge 6.3'te bileşimleri verilen 12 ve 14 no.lu kumaş numunelerinden, 12 no.lu A reçinesinin kullanıldığı numunenin TGA grafiğinden (Şekil 6.31) yaklaşık 240°C'de başlayan kütle kaybının işleme başlanılan sıcaklıktan itibaren gelen %15'lik kütle kaybının çok üzerine geçtiği (%20) gözlemlenmiştir. 330°C'den itibaren yaklaşık 500°C'ye kadar varan ve neredeyse kalıntı bırakmayan bozunma grafiği görülmektedir. Katkı oranı ve kompozisyonunun sabit tutulduğu,

C reçinesinin kullanıldığı durumda (Şekil 6.35) kütle kaybındaki anlamlı artış 100°C'den başlayıp 200°C' de neredeyse %30'a ulaşmıştır. 400-500°C arasında ise yine daha keskin bir kütle kaybı eğrisi gözlenmektedir. Yine de kütle kaybının tamamının kaybedilmesini daha yüksek sıcaklıklara ötelemesi C reçinesinin katkısı olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 7.35 C reçinesiyle kaplı 13 no.lu (Çizelge 6.3) numune için TGA grafiği

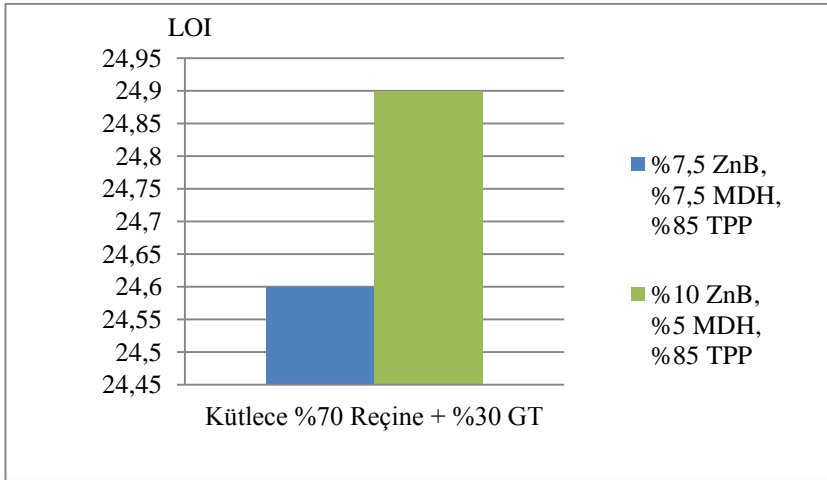
Çalışma boyunca sıklıkla kullanılmış olan A reçinesinin %10'u melamin esaslı D reçinesiyle değiştirilerek, güç tutuşur malzemelerle katkılandırıldıktan sonra polipropilen kumaşa kaplanmıştır. A reçinesi kullanılarak kaplanmış olan 8 numaralı kumaş numunesinin 24,9 olan LOI değeri, %10 oranında D reçinesi içeren 14 (Çizelge 6.3) numaralı numunenin 25 olan LOI değerinden belirgin biçimde farklı değildir (Şekil 6.36).



Şekil 7.36 D reçinesinin kumaşın güç tutuşurluğuna etkisi

7.3.1.5 Güç tutuşur malzeme kompozisyonunun etkisi

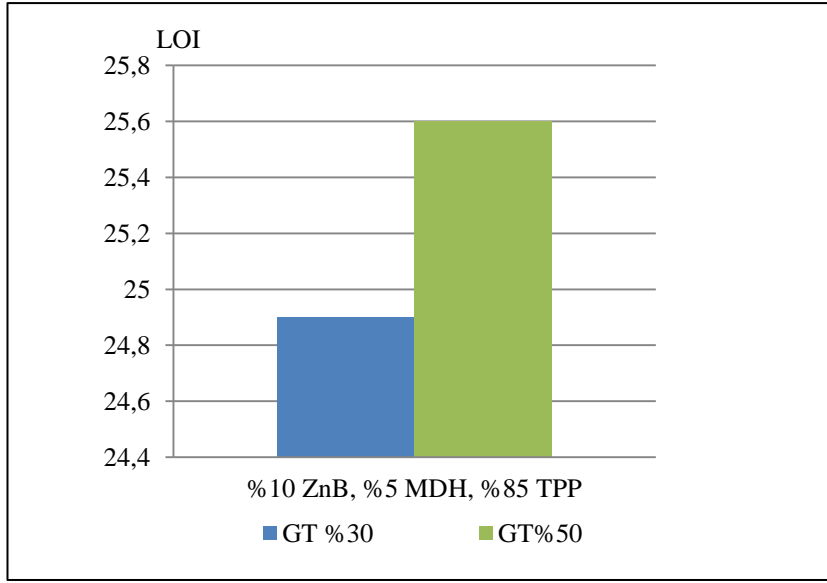
MDH ve ZnB eşit kütle oranında polipropilen eriyiklerine katıldığında TPP ile sinerjik etki oluşturarak polimerin yanmaya karşı direncini geliştirmiştir. Kaplama reçinesinde toplam katkı oranı %30 ve MDH ve ZnB'nin katkı kompozisyonundaki oranı %15 olarak sabit tutulduğunda, kompozisyonunda %10 ZnB ve %5 MDH bulunduran katkı malzemesinin güç tutuşurluk aktivitesinin bu malzemeleri %7,5 oranında içeren kompozisyondan daha iyi olduğu görülmektedir (Şekil 7.37).



Şekil 7.37 Malzeme kompozisyonunun kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi

7.3.1.6 Güç tutuşur malzeme oranının etkisi

Katkı malzemesi kompozisyonu sabit tutularak, reçine içindeki güç tutuşur katkı yüzdesi artırılmıştır. %30 oranında katkı içeren reçinenin LOI değeri 24,9 bulunmuştur, %50 oranında katkı içeren reçinenin LOI değeri ise 25,6'dır (Şekil 7.38). Artan güç tutuşur malzeme miktarıyla, polipropilenin yanmaya karşı direncinin artması beklenen bir durumdur. Buna rağmen katkı miktarının artışı kumaşın tuşesini etkileyeceğinden katkı miktarı optimum düzeyde tutulmalıdır.

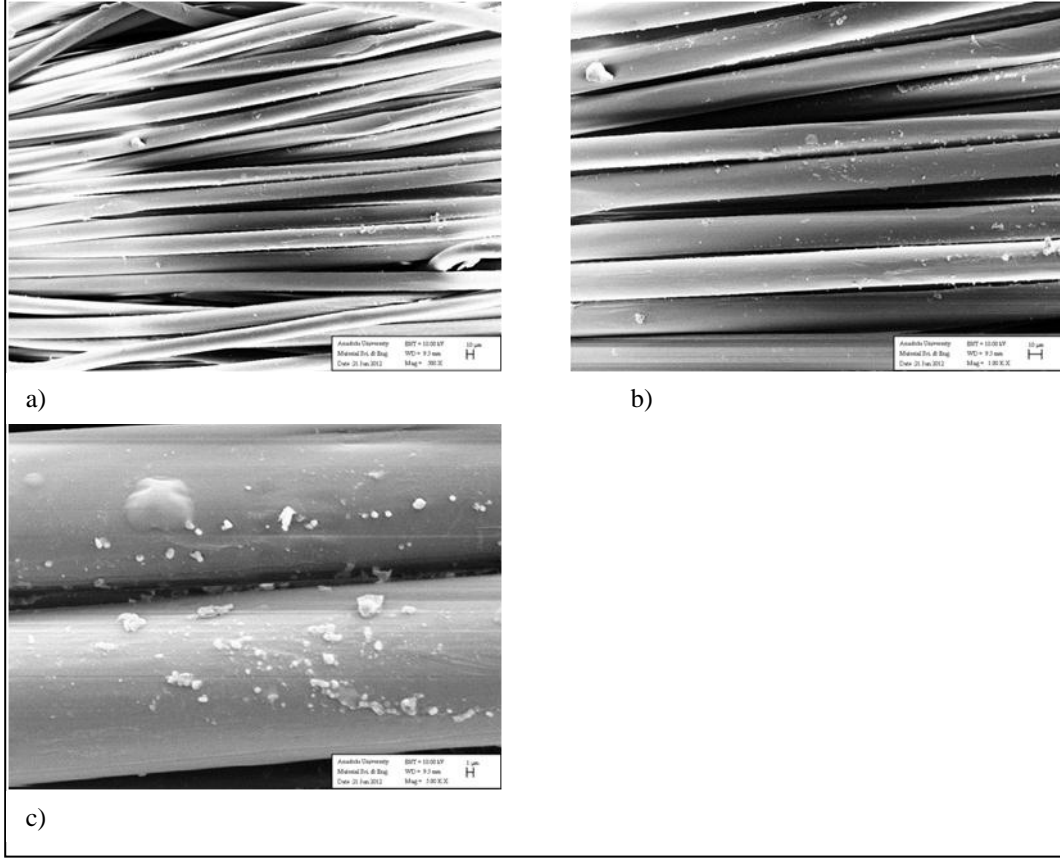


Şekil 7.38 Malzeme oranının kumaşların güç tutuşurluğuna etkisi

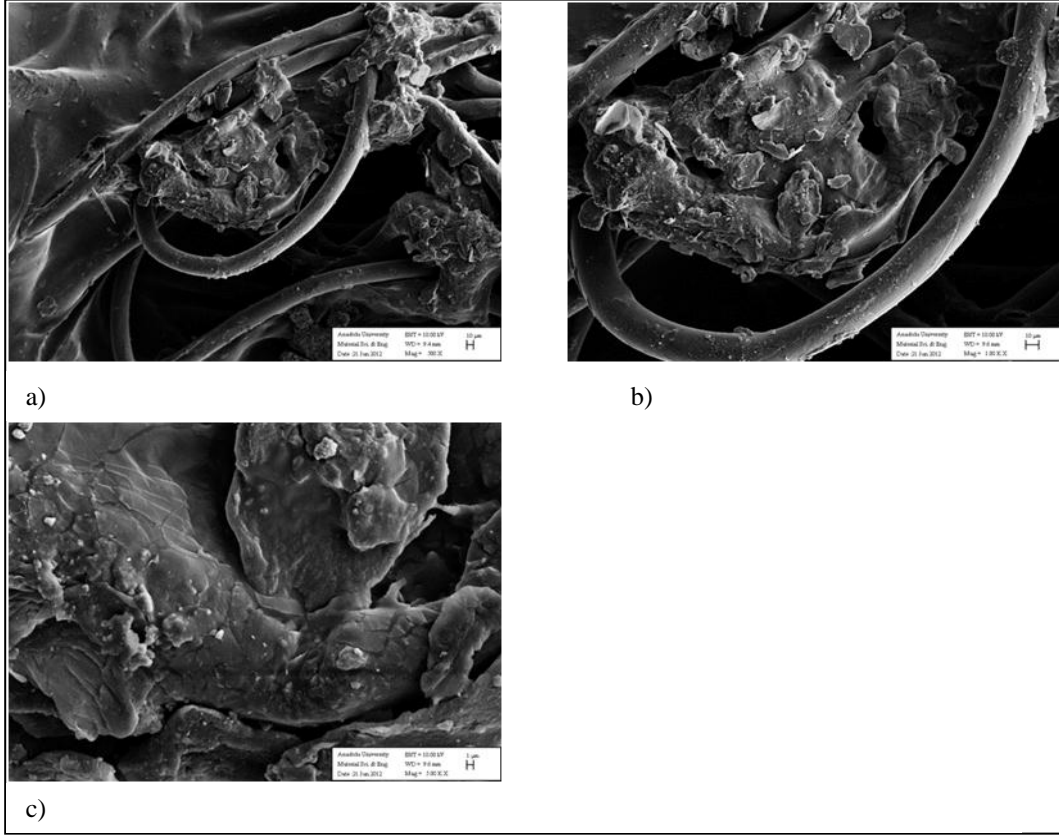
7.3.2 Kaplanan kumaşların SEM görüntüleri

Referans kumaş ve işlem görmüş kumaş numunelerinin kaplama özelliği, kaplama öncesi ve sonrasında liflerin durumunu, kullanılan etken maddelerin kumaş üzerine uygulama başarısını değerlendirmek üzere SEM görüntüleri (Şekil 7.39, Şekil 7.40, Şekil 7.41, Şekil 7.42, Şekil 7.43) alınmıştır. Referans kumaşa ait (Şekil 7.39) SEM görüntüsü incelendiğinde lif üzerinde rastgele dağılmış bulunan birkaç adet ön-yıkma sonrası Kalsiyum içerikli deterjan bileşiği görülmektedir. Bunun dışında lifler PP malzemesinin düzgün çekilmiş ve üzerinde malzeme olmayan lifleri halinde tespit edilmiştir. Kaplamanın uygulandığı kumaşların SEM görüntüleri (Şekil 7.40, Şekil 7.41, Şekil 7.42, Şekil 7.43) incelendiğinde ise PP liflerinin arasının göreceli olarak reçineyle dolduğu, reçinenin etkisiyle kullanılan etkin madde taneciklerinin (ZnB, MDH, TPP) liflerin üzerine sabitlenebildiği

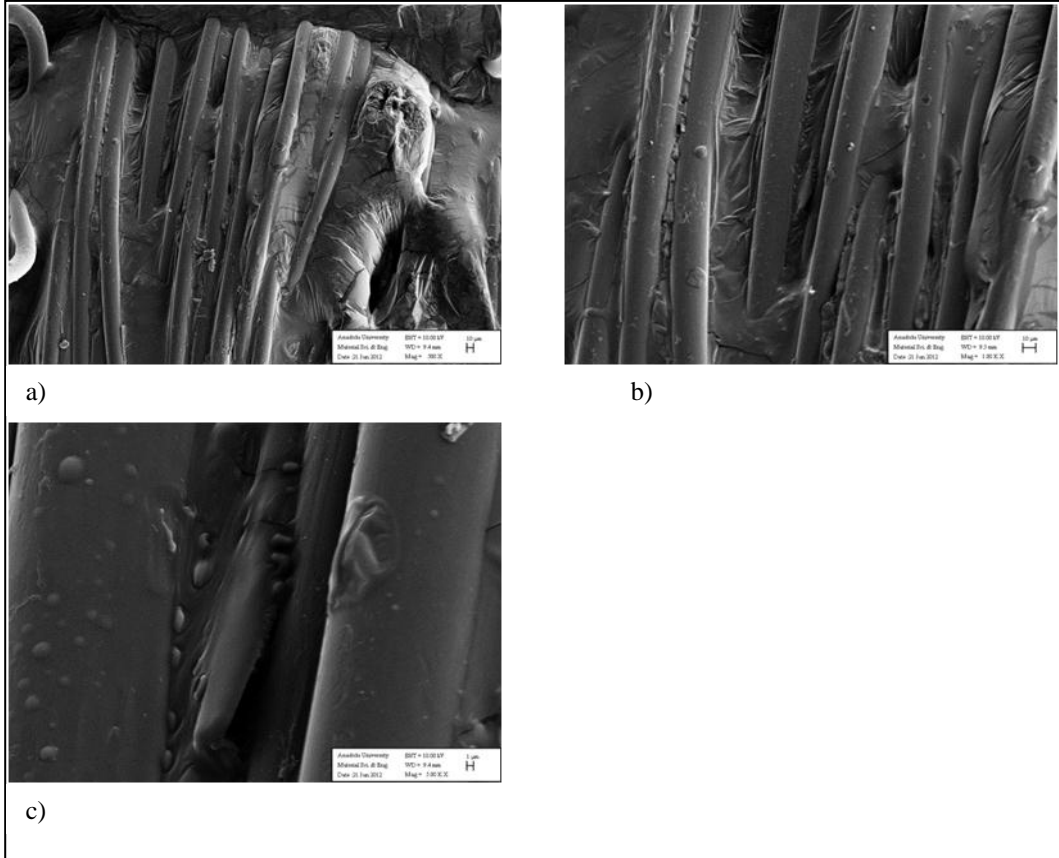
genel olarak homojen yapının sağlanabildiği ve büyük ölçüde partiküllerin aglomerasyonu olmaksızın dağıtımının gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Böylelikle güç tutuşur işlem görmüş kumaşların kazandığı özelliklerin kumaş yüzeyi boyunca benzer davranışlar göstereceği düşünülebilir.



Şekil 7.39 İşlem yapılmamış kumaşın için a)500 b) 1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri



Şekil 7.42 12 no.lu numune (Çizelge 6.3) için a)500 b) 1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri



Şekil 7.43 14 no.lu numune (Çizelge 6.3) için a)500 b) 1000 c)5000 büyütmede SEM görüntüleri

8 TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Polipropilen, polivinil klorür ve polietilenden sonra dünyada en fazla tüketilen polimerdir [25]. Polipropilen lifler ise giyim ürünleri, ev tekstil ürünleri, otomotiv tekstil ürünleri ve tıbbi tekstil ürünlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Yangın riskine sahip pek çok alanda yaygın olarak kullanılan polipropilen, kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak kolaylıkla alev alabilir. Son zamanlarda polipropilenin yanıcılık özelliğini azaltmak üzere bu malzemeyle uyumlu güç tutuşur malzemelerin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Ancak özellikle halojen içeren bazı güç tutuşur malzemeler çevre ve insan sağlığı açısından endişe oluşturmaktadır. 2000'li yılların başından itibaren çalışmalar çevre dostu, halojen içermeyen ve fiyat etkin güç tutuşur malzemelerin geliştirilmesine odaklanmıştır[18].

Bu çalışmada fosfat içeren malzemelerle sağlanabilecek güç tutuşurluk etkisinin diğer katkı malzemelerinin kullanımıyla artırılması amaçlanmıştır. Buradan hareketle MPP'nin yanma sırasında oluşturduğu, oluşan gazların kaçmasını ve oksijene erişimi engelleyen, kömür benzeri yalıtkan bir bariyer gibi davranan tabakanın sağladığı güç tutuşurluk etki, endotermik olarak bozulan ve sistemi soğutan MDH veya ATH ilavesiyle artırılmış ve ZnB'yle sinerjik etki oluşturmuştur. TPP buhar fazında yanmanın serbest radikal mekanizmasına etki etmektedir[14]. TPP'nin bu aktivitesi endotermik olarak bozulan ve substrattan ısı uzaklaştıran MDH ve sulu formülünden dolayı endotermik bir şekilde bozulan ve camsı bir kömür tabakası oluşturan ZnB ile artırılmıştır.

Ön çalışmalarda polipropilen malzeme içinde kütlece güç tutuşur malzeme oranı %15 olacak şekilde, MPP, ATH ve ZnB malzemelerini farklı oranlarda içeren kompozisyonlar hazırlanmış, LOI ve termal analizlere tabii tutulmuştur. %15 katkı oranında, çalışılan en iyi kompozisyonla bile elde edilen LOI değeri hedeflenenin altındadır. Bu sebeple bu katkı oranının etkin bir güç tutuşurluk eldesi için yeterli olmadığı görülmüş, katkı oranı %30 olarak uygun bulunmuştur. Güç tutuşur malzeme kompozisyonunda sırasıyla %83,33/8,33/8,33 oranlarında MPP/ATH /ZnB içeren polipropilen numune için elde edilen LOI değeri PP'nin güç tutuşur hale getirildiğinin göstergesidir. Bu değer optimizasyonu için

çalışmalar yürütülmüştür. Sonuç olarak kütlece %30 katkı oranında kompozisyonda %83,33/8,33/8,33 oranlarında MPP/Al(OH)₃ /ZnB'den oluşan numunenin LOI değeri 27,15 olarak belirlenmiştir. Bu numune için SEM ile görüntüleme yapıldığında, katkıların istenilen tanecik boyutunda homojen olarak dağıldıkları gözlemlenmiştir.

Kaplama uygulamalarında kullanılan TPP'nin buhar fazı aktivitesi sebebiyle ZnB ile aynı oranda MDH içeren kompozisyonun LOI değeri 24,6 iken MDH oranından daha fazla ZnB içeren kompozisyonun değeri 24,9 olarak bulunmuştur. Kaplama uygulamalarında reçine içindeki katkı miktarına bağlı olarak malzemenin yanma direncinin arttığı ancak malzemelerin konfor özellikleri dikkate alındığında bu değer optimize edilmesi gerektiği belirlenmiştir. SEM görüntülerinde tanecik boyutu küçültülen partiküllerin reçine içinde homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak PP'nin güç tutuşur özelliğini iyileştiren malzemeler tez çalışmasında elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Zhang, S. and A.R. Horrocks, *A Review of Flame Retardant Polypropylene Fibres*. Progress in Polymer Science, 2003(28): p. 1517-1538.
- [2] Anonim, *Teknik Tekstiller Üzerine Güncel ve Genel Bilgiler*, 2005, İTKİB AR&GE ve Mevzuat Şubesi.
- [3] Byrne, C., *Technical textiles market-an overview*, in *Handbook of Technical Textiles*, A.R. Horrocks and S.C. Anand, Editors. 2000, Woodhead Publishing Ltd: Cambridge. p. 1-23.
- [4] Özdizdar, A., *Teknik Tekstil Sektör Araştırması*, 2004. p. 1-32.
- [5] Bourbigot, S., *Flame Retardancy of Textiles: New Approches*, in *Advances in Fire Retardant Materials*, A.R. Horrocks and D. Price, Editors. 2008, Woodhead Publishing Ltd. p. 9-40.
- [6] Horrocks, A.R., *Textiles*, in *Fire Retardant Materials*, D.P. A R Horrocks, Editor 2001, Woodhead Publishing Ltd: Cambridge. p. 128-181.
- [7] Fung, W., *Production Methods*, in *Coated and Laminated Textiles* 2002, Woodhead Publishing Ltd: Cambridge. p. 84-108.
- [8] A. K. Sen, M.T., *Rheology of Coating*, in *Coated Textiles Principles and Applications*, J. Damewood, Editor 2001, Technomic Publishing Company, Inc.: Lancaster, Pennsylvania. p. 128-138.
- [9] Horrocks, A.R., *Flame Retardant/Resistant Textile Coatings and Laminates*, in *Advances in Fire Retardant Material*, D.P. A R Horrocks, Editor 2008, Woodhead Publishing Ltd: Cambridge. p. 159-187.
- [10] Laoutid, F., et al., *New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. 63(3): p. 100-125.
- [11] Fontaine, G., S. Bourbigot, and S. Duquesne, *Neutralized flame retardant phosphorus agent: Facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate*. Polymer Degradation and Stability, 2008. 93(1): p. 68-76.

- [12] Levchik, S.V. and E.D. Weil, *A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants*. Journal of Fire Sciences, 2006. 24(5): p. 345-364.
- [13] Babushok, V. and W. Tsang, *Inhibitor Rankings for Alkane Combustion*. Combustion and Flame, 2000. 123: p. 488-506.
- [14] Horrocks, A.R., et al., *The Potential for Volatile Phosphorus-containing Flame Retardants in Textile Back-coatings*. Journal of Fire Sciences, 2007. 25(6): p. 523-540.
- [15] Weil, E.D. and S.V. Levchik, *Flame Retardants in Commercial Use or Development for Polyolefins*. Journal of Fire Sciences, 2008. 26(5): p. 5-43.
- [16] Üreyen, M.E., et al., *Nanoboyutlu Çinko Borat ve Gümüş Katkılı Çok Fonksiyonlu Tekstil Malzemelerinin Geliştirilmesi*, 2012, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü: Eskişehir.
- [17] Gui, H., et al., *Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites*. Composites Science and Technology, 2007. 67(6): p. 974-980.
- [18] Horrocks, A.R., *Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions*. Polymer Degradation and Stability, 2011. 96(3): p. 377-392.
- [19] Wang, M.Y., et al., *Flame Retardant Textile Back-Coatings. Part 1: Antimony Halogen System Interactions and the Effect of Replacement by Phosphorus Containing Agents*. Journal of Fire Sciences, 2000. 18: p. 265-293.
- [20] Hapuarachchi, T.D. and T. Peijs, *Aluminium trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resin*. eXPRESS Polymer Letters, 2009. 3(11): p. 743-751.
- [21] Wang, Z., et al., *Thermal Degradation of Magnesium Hydroxide and Red Phosphorus Flame Retarded Polyethylene Nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2002. 77: p. 472-434.
- [22] Genovese, A. and R. Shanks, *Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium*

hydroxide and zinc borate. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. 92(1): p. 2-13.

- [23] ASTM, *ASTM D2863-10 Standard Test Method for Measuring the Minimum Oksygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics*, 2010.
- [24] ASTM, *ASTM D4804-09*, in *Standard Test Method for Determining the Flammability Characteristics of Nonrigid Solid Plastics* 2009.
- [25] Almeras, X., et al., *Effect of fillers on the fire retardancy of intumescent polypropylene compounds*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 82(2): p. 325-331.