

**SELÜLOZİK ESASLI KUMAŞLARA GÜÇ
TUTUŞUR ÖZELLİK KAZANDIRAN
YENİLİKÇİ MALZEMELER
GELİŞTİRİLMESİ**

Yasemin AKSÖZ
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı-Nanoteknoloji

Eylül 2014

Bu tez çalışması BAP-1209F141 numaralı proje kapsamında Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yasemin AKSÖZ'ün "Selülozik Esaslı Kumaşlara Güç Tutuşur Özellik Kazandıran Yenilikçi Malzemeler Geliştirilmesi" başlıklı **İleri Teknolojiler** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 27.08.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	AdI-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN
Üye	: Prof. Dr. A.Savaş KOPARAL
Üye	: Doç. Dr. Tuğrul SEYHAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.../.../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****SELÜLOZİK ESASLI KUMAŞLARA GÜÇ TUTUŞUR ÖZELLİK
KAZANDIRAN YENİLİKÇİ MALZEMELER GELİŞTİRİLMESİ****Yasemin AKSÖZ****Anadolu Üniversitesi****İleri Teknolojiler Anabilim Dalı****Nanoteknoloji Bilim Dalı****Danışman: Mustafa E. ÜREYEN****2014**

Doğal lifler içerisinde en geniş kullanım alanına sahip olan pamuklu kumaşların kolay yanmaları ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Bu tez çalışmasında, pamuklu kumaşların yanma performanslarını arttırmak amacı ile çinko borat ve fosfor esaslı kimyasal içeren yeni malzemeler geliştirilmeye çalışılmış ve yaygın kullanılan güç tutuşur ticarî kimyasallar ile performansları karşılaştırılmıştır. Öncelikle etken maddelerin tane boyutları mikron altı seviyelere düşürülmüştür. Kimyasallar emdirme yöntemi ile kumaşlara applike edilmiştir. Malzemelerin karakterizasyon testlerinde ve uygulama yapılan kumaşların yüzey analizlerinde taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Kimyasalların ve işlem gören kumaşların termal analizleri TG/DTA ile, spektroskopik analizleri FITR/ATR ile ve renk değişimleri de spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Kumaşların yanma performansları Limit oksijen indeksi testi (LOI) ve dikey yanma testi yöntemi ile değerlendirilmiştir. Tez çalışması sonucunda pamuklu kumaşın güç tutuşurluk değerini arttıran malzemeler elde edilebilmiştir. Birbirlerini destekleyen LOI, dikey yakma ve termal analiz sonuçlarına ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Güç tutuşur, pamuk, çinko borat, dikey yanma testi, LOI

ABSTRACT**Master of Science Thesis****DEVELOPMENT OF NOVEL FLAME RETARDANTS FOR
CELLULOSIC FABRICS****Yasemin AKSÖZ****Anadolu University****Department of Advanced Technologies****Nanotechnology Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa E. ÜREYEN****2014**

Despite their widespread use, the low fire resistance of cotton fabrics brings up serious concerns. In this study, to improve the cotton fabrics burning behaviour zinc borate, phosphor based chemicals and flame retardant chemicals were used. Particle size of zinc borate and phosphorus based chemicals were decreased to submicron scale by attrition milling and planetary mill. All chemicals were applied to cotton fabrics by padding. SEM was used for characterization of chemicals and surface analyses of fabrics. Thermal analysis of chemicals and treated cotton fabrics were performed by TG/DTA. FTIR/ATR also was used for surface analyses of treated fabrics. Spectrophotometer was used to determine colour change of fabrics. Burning performance of treated cotton fabrics was tested by using Limiting Oxygen Index (LOI) and vertical burning test methods. In this thesis materials that increase the flame retardancy of the cotton fabrics were developed. The decrease in flammability of cotton fabrics were apparent due to the LOI, vertical flammability and thermal characterization test results which are in good agreement.

Keywords: Flame retardant, cotton, zinc borate, vertical flame test, LOI

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince yol gösterdiği, engin bilgi birikimi ile çalışmalarına ışık tuttuğu ve desteğini esirgemediği için değerli danışman hocam Sn. Doç. Dr. Mustafa Erdem Üreyen'e,

Yüksek lisans eğitimim süresince malzeme temini ve cihaz kullanımı konusunda destek veren değerli hocam Sn. Prof. Dr. Aydın Doğan'a,

Yüksek lisans eğitimim süresince destek olan değerli hocam Sn. Prof. Dr. A. Savaş Koparal'a,

Yüksek lisans eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Ayşegül Akyürekli ve Özgür Nazıkcın'a,

Hayatımda verdiğim her kararda tereddütsüz yanımda ve destek olan, sağladığı imkânlarla hayatımı kolaylaştıran, en yakın arkadaşım annem Kıymet Aksöz'e, tez çalışmam süresinde desteği için babam Yaşar Aksöz'e teşekkür ederim.

Yasemin AKSÖZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1 GİRİŞ	1
2 GÜÇ TUTUŞUR TEKSTİLLER	3
2.1 Yanma Mekanizması.....	3
2.2 Güç Tutuşur Malzemelerin Etki Mekanizması	7
2.3 Güç Tutuşur Tekstiller ve Üretim Yöntemleri	8
2.4 Güç Tutuşur Tekstil Üretiminde Kullanılan Kimyasallar	10
3 SELÜLOZ ESASLI TEKSTİLLER VE GÜÇ TUTUŞUR UYGULAMALARI	14
4 GÜÇ TUTUŞUR TEKSTİL TEST YÖNTEMLERİ	18
4.1 Limit Oksijen İndeksi	19
4.2 Dikey Yanmazlık Testi.....	20
5 GÜÇ TUTUŞUR TEKSTİL ÜRETİMİNDE NANOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI	22
6 LİTERATÜR ÇALIŞMASI	25
7 MATERYAL VE METOT	35
7.1 Tane Boyutu Düşürme Çalışmaları	36
7.2 Güç Tutuşur Test Yöntemleri	37
7.2.1 Limit oksijen indeksi (LOI).....	38
7.2.2 Dikey yanmazlık testi.....	38

7.3	Karakterizasyon Testleri	38
7.3.1	Taramalı elektron mikroskobu	38
7.3.2	Termal analizler	39
7.4	Kumaş Testleri	39
7.4.1	FTIR analizi	39
7.4.2	Renk ölçümleri	39
7.5	Apre Uygulamaları	39
8	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	42
8.1	Tane Boyutu Düşürme Çalışmaları Sonuçları	42
8.2	Güç Tutuşur Testi Sonuçları	46
8.2.1	Limit oksijen indeksi (LOI) testi sonuçları	46
8.2.2	Dikey yanmazlık testi sonuçları	48
8.3	Karakterizasyon Testi sonuçları	52
8.3.1	Taramalı elektron mikroskobu sonuçları	52
8.3.2	Termal analiz sonuçları	58
8.4	Kumaş Test Sonuçları	64
8.4.1	FTIR analizi sonuçları	64
8.4.2	Renk ölçüm sonuçları	67
9	TARTIŞMA	69
	KAYNAKLAR	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Alınan flotte miktarı hesabı	10
Şekil 3.1 β -Glikoz yapısı.....	14
Şekil 3.2 Selüloz lifinin yanma adımları [6]	16
Şekil 4.1 Limit Oksijen İndeksi (LOI) değerinin hesaplanması	19
Şekil 4.2 a, b: LOI cihazı numune tutucuları; c- LOI cihazı.....	20
Şekil 4.3 Dikey yanma test cihazı, A- numune tutucu, B- numune tutucu, C- cihazın görünümü	21
Şekil 8.1. Apre uygulaması yapılan kumaşların LOI sonuçları	47
Şekil 8.2 a-Referans kumaş, b-U1, c-U2, d-U3'ün Dikey yanma testi sonuçları .	50
Şekil 8.3 a- U4, b- U8, c- U5 ve U9' un Dikey yanma testi sonucu.....	50
Şekil 8.4 a- U6, b-U7 'nin Dikey yanma testi sonucu	51
Şekil 8.5 a- AD 400, b- Budit 311, c- çinko boratın görüntüleri (5000X).....	52
Şekil 8.6 U1 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler	53
Şekil 8.7 U2 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler	53
Şekil 8.8 U3 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler	54
Şekil 8.9 U4 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler	54
Şekil 8.10 U5 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler	55
Şekil 8.11 U6 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler	55
Şekil 8.12 U7 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler	56
Şekil 8.13 U8 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler	56
Şekil 8.14 U9 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler	57

Şekil 8.15. Çalışma kapsamında kullanılan kimyasalların karşılaştırmalı TGA grafikleri	58
Şekil 8.16 Pekoflam AD 400 (toz)'ün TGA grafiği.....	58
Şekil 8.17 Budit 311 (toz)'in TGA grafiği.....	59
Şekil 8.18 Pyrovatex CP-LF (jel)'nin TGA grafiği	59
Şekil 8.19. Apyrol BKW(sıvı)'nin TGA grafiği	60
Şekil 8.20 U4, U5, U6, U7, U8 ve U9 kodlu kumaşların karşılaştırmalı TGA grafikleri	61
Şekil 8.21.U4 ve U8 kodlu kumaşların TGA grafikleri	62
Şekil 8.22. U5 ve U9 kodlu kumaşların TGA grafikleri	62
Şekil 8.23 U6 ve U7 kodlu kumaşların TGA grafikleri	63
Şekil 8.24 Termal analizleri yapılan kumaşların kütle kayıpları (%)	64
Şekil 8.25. Referans kumaş U6, U8 ve U9 kodlu kumaşların FTIR analizi sonuçları	65
Şekil 8.26 Referans kumaş, U6 ve U7 kodlu kumaşları FTIR analizi sonuçları ..	65
Şekil 8.27 Referans kumaş, U5 ve U9 kodlu kumaşların FTIR analizi sonuçları	65
Şekil 8.28 Referans kumaş, U4 ve U8 dolu kumaşların FTIR analizi sonuçları ..	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Tekstil liflerinin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, piroliz sıcaklığı, kritik tutuşma sıcaklığı ve LOI değerleri	6
Çizelge 2.2 Güç tutuşur selülozik lif üretiminde kullanılan kimyasallar [2]	13
Çizelge 4.1 Tekstillerde kullanılan Standartlar ve kullanıldıkları yerler	19
Çizelge 7.1. Çinko boratın temel özellikleri	35
Çizelge 7.2. Çinko boratın termogravimetrik özellikleri	35
Çizelge 7.3. Çinko boratın bileşimi.....	35
Çizelge 7.4. Budit 311 ve AD 400' ün temel özellikleri.....	36
Çizelge 7.5.Güç tutuşur ticari kimyasalların temel özellikleri.....	36
Çizelge 7.6. Öğütme parametreleri	37
Çizelge 7.7 Apre Uygulamaları.....	41
Çizelge 8.1 Çinko borat tane boyutu azaltma çalışmaları.....	42
Çizelge 8.2 Budit 311 tane boyutu azaltma çalışmaları	42
Çizelge 8.3 AD 400 tane boyutu azaltma çalışmaları	43
Çizelge 8.4 Öğütülmüş çinko borat numunelerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerleri.....	43
Çizelge 8.5 Öğütülmüş Budit 311 numunelerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerleri.....	44
Çizelge 8.6 Öğütülmüş AD 400 numunelerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerleri.....	44
Çizelge 8.7 AD 400 ve Budit 311'in etil alkolde öğütme parametreleri	45
Çizelge 8.8 Etil alkolde öğütülmüş AD 400 ve Budit 311 numunelerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli sonuçları.....	46
Çizelge 8.9 Dikey yanma testi sonuçları.....	48
Çizelge 8.10 Renk ölçüm sonuçları	68

1 GİRİŞ

Tekstiller organik yapıda malzemelerdir ve bu yapıları nedeni ile kolay yanabilirler. Bu nedenle ev tekstili, hastane, kütüphane gibi kamuya açık alanlarda kullanılan döşemelik, perde, itfaiyeci giysileri, askeri giysiler olası bir yangında insanların zarar görmesi riskini arttırmaktadır. Yangınlarda meydana gelen can ve mal kayıplarının önemli bir sebebi tekstil ürünleridir. Bu durum güç tutuşur tekstiller konusunda çalışmalar yapılmasını gerekli kılmıştır. Uzun yıllardır yapılan güç tutuşur tekstil üretimine dair çalışmalar sonucu birçok yöntem ve kimyasal geliştirilmiştir. Geliştirilen kimyasalların büyük çoğunluğu toksik özelliklerinden dolayı günümüzde kullanılamamaktadır. Güç tutuşur uygulamalarında yaşanan zorluklar nedeni ile yeni güç tutuşur malzemeler geliştirmek büyük önem taşımaktadır. Nanoteknoloji sağladığı avantajlarla tekstil alanında da ilgi görmüş ve pek çok ticari uygulama alanı da bulmuştur. Son yıllarda yapılan çalışmalar, ürünlere yeni fonksiyonel özellik kazandıran nano boyutta kimyasallar ve çoğunlukla bu malzemeler kullanılarak tasarlanan kumaş ve giysi geliştirilmesi, nano kompozitler, nano lifler gibi konulara odaklanmıştır.

Tekstil lifleri arasında poliesterden sonra en yaygın kullanılan selülozik esaslı pamuk lifi ise yukarıda belirtilen ürünlerin çoğunda tercih edilmektedir. Pamuk, diğer selülozik esaslı doğal lifler (keten, kenevir, rami vs) ve rejenere selüloz liflerine (viskon, modal, tencel, bambu vs) yapısal olarak güç tutuşur olmadıkları için genellikle kalıcı olan ya da olmayan kimyasallar bitim işlemleri ile aktarılmakta ve bu tekstillere güç tutuşur özellik kazandırılmaktadır [1].

Bu çalışmada en yaygın kullanılan selüloz esaslı lif olan pamuktan üretilmiş dokuma kumaşlara emdirme yöntemi ile uygulanabilen çinko borat ve fosfor esaslı kimyasallar içeren apre kimyasalları geliştirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca yaygın olarak kullanılan kalıcı ve kalıcı olmayan ticari kimyasallar da çalışma kapsamında kumaşlara uygulanmış ve geliştirilen malzemeler ile performansları karşılaştırılmıştır. İlk olarak çinko borat ve fosfor esaslı kimyasalların tane boyutları mikron altı seviyelere indirilmiştir. Kimyasallar pamuklu kumaşlara emdirme yöntemi ile laboratuvar tipi fularda aplike edilmiştir. Seçilen kimyasalların ve işlem gören kumaşların yüzey analizleri taramalı

elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin tane boyutları atritör değirmen ve eksenel değirmen ile düşürülmüştür. Öğütme sonrasında tane boyutları ve elde edilen süspansiyonların zeta potansiyelleri Zetasizer tane boyutu ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Apre işleminde kullanılan kimyasalların ve işlem gören kumaşların termal analizleri TG/DTA ile yapılmıştır. Apre işlemi gören kumaşların yanma performansları Limit oksijen indeks (LOI) testi ve dikey yanma testi ile değerlendirilmiştir. İşlem gören kumaşların yüzey analizlerinde FTIR, renk değişimlerinin değerlendirilmesinde spektrofotometreden yararlanılmıştır.

Atritör değirmen ve eksenel değirmende öğütülen kimyasalların tane boyutları mikron altı seviyeye indirilebilmiştir. Geliştirilen apre kimyasalları ile kabul edilebilir seviyede güç tutuşur özelliğe sahip kumaşlar elde edilebilmiştir. Sonuç olarak ticari kimyasallara alternatif olarak kullanım potansiyeli olan malzemeler belirli seviyeler için geliştirilebilmiştir.

2 GÜÇ TUTUŞUR TEKSTİLLER

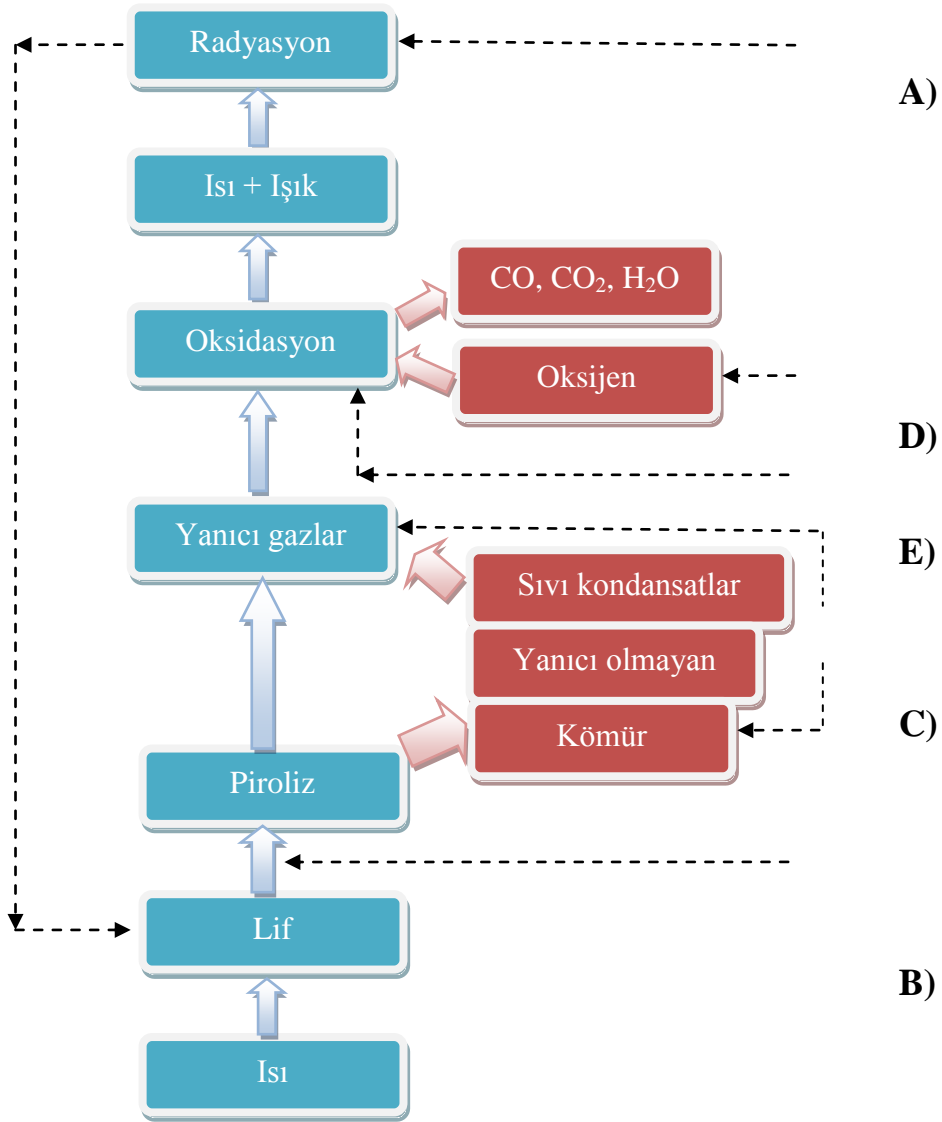
Yapılan araştırmalar yangınların %20'sinin tekstil kaynaklı olduğunu göstermektedir. Tekstillerin insanlarla yakın temas halinde olmaları, kolay yanmaları ve geniş kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle, özellikle riskli alanlarda, güç tutuşur özelliğe sahip olmaları büyük önem taşımaktadır. Güç tutuşur tekstiller, yüksek ısıda çalışan işçilerin kıyafetleri, itfaiyeci giysileri, askeri giysiler, uçaklarda kullanılan döşemelik kumaşlar, yer kaplamaları, battaniye, bebek yatakları, yatak takımları, hastane yatakları, halı, perde gibi çok geniş kullanım alanına sahiptir. Bu sebeple güç tutuşur tekstillerin üretimi konusunda birçok çalışma yürütülmüştür ve hala yürütülmektedir. Tekstillere güç tutuşur özellik kazandırma konusunda tekstillerin yanma mekanizmalarının bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle bu bölümde öncelikle yanma mekanizması hakkında bilgi verilmiştir.

2.1 Yanma Mekanizması

Yanma olayının gerçekleşmesi için ortamda oksijen, alev kaynağı ve yanıcı malzeme olması gerekmektedir. Tekstiller belirli bir süre ısıya ve/veya aleve maruz kaldıklarında piroliz sıcaklığı olarak adlandırılan bir noktaya ulaşırlar. Bu sıcaklıkta tekstiller bozunmaya başlar ve piroliz ürünleri açığa çıkar. Piroliz ürünleri yanmayan gazlar, yanıcı gazlar, sıvı parçalanma ürünleri ve kömürleşme kalıntılarıdır. Havadaki oksijen, tekstil ürünleri (yanıcı malzeme) ve piroliz sonucunda açığa çıkan yanıcı gazlar, ortamın ısısı ile birleşerek yanma reaksiyonunu besler. Yanma başladıktan sonra da olayın devamı için ortamdaki piroliz ürünleri önem kazanmaktadır. Genellikle tekstil ürünleri piroliz ile parçalanmaya ya da yanma başladıklarında reaksiyonun devam etmesini sağlayacak şekilde yanıcı gazlar ve ısı açığa çıkmaktadır. Yanma reaksiyonu ya tekstil ürünü ya da ortamdaki oksijen bitinceye kadar devam etmektedir. Kömürleşme kalıntıları, sıvı parçalanma ürünleri ve yanmayan gazlar ise yanma reaksiyonunu besleyen bu faktörlerin etkisini azaltmaktadır. Güç tutuşur tekstil

üretiminde seçilen kimyasalların piroliz mekanizmasını değiştirerek yanmanın devam etmesini engellemesi beklenmektedir.

Yanma sırasında açığa çıkan ısı, tekstil mamulünün erimesi, parçalanması, piroliz ürünlerinin buharlaşması, buharın tutuşma sıcaklığına kadar ısıtılması ve çevreye yayılan ısı kaybının toplamından büyükse yanma meydana gelir.



Şekil 2. 1 Tekstil malzemelerinin yanma mekanizması [2]

Horrocks'un [2] tanımladığı yukarıdaki sistemde termal olarak bozulan veya pirolize uğrayan liflerin açığa çıkardığı yakıt, tutuşma ve yanma sonucu

ortaya çıkan ısı ve havada bulunan oksijen olmak üzere üç temel bileşen bulunmaktadır. Bu sistemi şekilde harfler ile gösterilen noktalara müdahale ederek değiştirmek yoluyla, güç tutuşur tekstil elde etmek mümkün olmaktadır. Güç tutuşur kimyasalların bu noktalarda etkili olması beklenmektedir. Şekil 2.1’de gösterilen A noktasında ısının malzemenin yanmasına devam etmesini sağlayacak düzeyin altına düşürülmesi yani ısının uzaklaştırılması konusunda etkin olunmalıdır. Bu şekilde etki eden malzemelere örnek olarak inorganik, organik fosfor içeren kimyasallar, alüminyum hidroksit, alümina hidrat verilebilir. Malzeme B noktasında, tekstil ürününün bozunma sıcaklığının arttırılmasında etkili olmalıdır. Ancak bunun lif özelliği olması gerektiğinden bu noktada kendiliğinden güç tutuşur olan lifler kullanılmalıdır. C noktasında, yanma reaksiyonu sırasında açığa çıkan yanma özelliği olan ürünlerin oluşumunu azaltmada ya da kömürleşmeyi arttırmada etkin olan kimyasallar tercih edilmelidir. Bu noktada da selülozikler ve yünlüler için kullanılan fosfor ve azot içeren kimyasallar, yünlüler için ağır metal kompleksleri örnek gösterilebilir. D noktasında, oksijen ile temasın kesilmesinde ve alev dilüsyonunda etkili olan kimyasalların tercih edilmesi beklenir. Buna halojen içeren bileşikler örnek verilebilir. E noktasında, alev ile teması kesme ve/veya yakıtın tutuşma sıcaklığını arttırmada etkili olmalıdır. Halojen bileşikleri ve antimon oksit kombinasyonları bu şekilde etki gösterir.

Piroliz adımından sonra tekstil malzemesi ısıya maruz kalmaya devam ederse kritik tutuşma sıcaklığı olarak tanımlanan bir kıvılcım ile yanmaya başladığı sıcaklığa ulaşır. Tekstil lifleri bir süre daha ısıya maruz kaldığında ise kendiliğinde tutuşabileceği sıcaklığa ulaşır. LOI değeri tekstil malzemelerinin güç tutuşur performanslarını ölçmek amacı ile yaygın olarak kullanılan bir test yöntemidir. Tekrarlanabilir ve nicel bir yöntem olması önemli noktalardır. Bir tekstil numunesinin güç tutuşur performansını başka numunelerle kıyaslama olanağı sağlamaktadır. Ayrıca bu kıyaslamada elde edilen LOI değeri 25 ve üzerinde bir değer çıktığında ürün güç tutuşur kabul edilebilir, 30 ve üzeri çıktığında iyi güç tutuşur olarak değerlendirilmektedir. Bu sıcaklıklar ve tekstil liflerinin LOI değerleri Tablo 2.1’de görülmektedir [2].

Çizelge 2.1 Tekstil liflerinin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, piroliz sıcaklığı, kritik tutuşma sıcaklığı ve LOI değerleri

Lif	Tg (°C)	Tm (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	LOI
Pamuk	-	-	300	350	18,4
Viskon	-	-	350	420	18,9
Yün	-	-	245	600	25
Poliester	80-90	255	420- 477	480	20-21,5
Poliamid 6	50	215	431	450	20- 21,5
Poliamid 6,6	50	265	403	530	20-21,5
Poliester	80-90	255	420-447	480	20-21
Polipropilen	-20	165	470	550	18,6
Nomex	275	375	310	500	28,5- 30
Kevlar	340	560	590	>550	29

Tekstil materyallerinin potansiyel yangın tehlikesini belirleyen en önemli özellikleri ısıyı üzerinde tutma oranı, tutuşma kolaylığı ve yanma hızıdır. Belirli kalınlıktaki bir kumaş için, yoğunluk ile ısıl dayanım arasında ters orantılı bir ilişki vardır. Kumaş ağırlığı ile tutuşma ve alevin yayılması arasında da ters orantılı bir ilişki bulunmaktadır. Bu durum ortam ısısı artarken ortam ile tekstil ürünü arasındaki ısı etkileşimini engelleyici kömürümsü kalıntı oluşturan pamuk, yün gibi lifler için önem arz etmektedir. Bu lifler gibi diğer erimeyen liflerden yapılan kumaşlarda ise kalınlık ile ısıl koruma orantısal olarak artmaktadır.

Tekstil lifleri yanma davranışlarına göre dört gruba ayrılmaktadır. Bunlar, asetat, pamuk, viskon, akrilik gibi yanıcı lifler; modakrilik, poliamid, poliester, yün gibi yanma eğilimi az olan lifler; aromatik poliamid (aramid, kevlar), poliamidimid, polivinil klorür gibi yanma eğilimi çok az olan lifler ve borkarbid, cam lifi, PTFE, karbon lifi, metal lifi gibi yanmayan liflerdir.

Bu sebeple kullanılacak tekstil materyallerinin seçiminde bazı noktalar dikkate alınmalıdır:

- Tekstil malzemesinin ısıl ve yanma davranışı,

- Kumaş yapısının, gramajının ve giysi şeklinin yanma davranışını nasıl etkilediği,
- Tasarımında kullanım ve rahatlık özelliklerinin göz önünde bulundurulması [3].

Tekstil liflerinin yanma performanslarının değerlendirilmesinde göz önünde bulundurulmuş bazı önemli parametreler bulunmaktadır:

- Tutuşma kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra yanma süresi,
- Alevli yanma bittikten sonra içten yanma süresi,
- Alevin yayılma hızı, alanı ve miktarı,
- Testten sonra oluşan kömürleşmenin boyu ve alanı,
- Damlama, büzüşme ya da erime durumu (genellikle sentetik liflerde görülür),
- Zehirli gaz ya da duman açığa çıkarma durumu,
- Alevin zarar verme boyutu, oluşturacağı deliğin boyutu ve zayıflatılmış numune boyutudur.

2.2 Güç Tutuşur Malzemelerin Etki Mekanizması

Güç tutuşurların pek çoğu kimyasal ve/veya fiziksel mekanizma yoluyla ısıtma, piroliz, parlama ve alev dağılması aşamalarına müdahalede bulunurlar. Bu amaçla gaz fazında veya katı fazda etki ederler. Katı fazda etki soğutma, yanıcı gaz derişimini azaltma ve yalıtımdan oluşur. Soğutma, endotermik reaksiyon oluşumu desteklenerek yanan malzemedeki ısının yalıtılması ile sağlanır. Yanmayan gaz çıkışının artırılması ile yanıcı gaz konsantrasyonu düşürülmektedir. Yanan tekstilin üzerinde bir tabaka oluşumu sağlanarak ısı ve oksijen ile teması kesilerek yalıtım sağlanır. Kimyasal olarak ise gaz fazında yanıcı gazların radikal grupları güç tutuşur kimyasallar tarafından bağlanmakta ya da kömür oluşturularak etki sağlanmaktadır. Katı fazda etkili olan kimyasallara fosfor, klorin ve halojen, gaz fazında etkili olan kimyasallara brom, antimon ve azot örnek gösterilebilir. Sıvı parçalanma ürünleri yanıcı olmayan gazlar bırakır veya yanma yüzeyinde piroliz alanını soğutmak için endotermik olarak bozunurlar. Intumesanlar alev veya ısıya maruz bırakıldıklarında genişleyen, ısı,

hava ve piroliz ürünlerine karşı bir bariyer olarak görev yapan gözenekli bir karbon kömürü oluşturmak üzere şişer. Fosfor esaslı güç tutuşurlar geniş etki mekanizmasına sahiptir. İşlem anında selüloz ile esterleşme reaksiyonları verdiği bilinmektedir. Ancak genel olarak selüloz liflerine katı fazda yani yapı termal bozunurken etki etmektedir. Çoğu fosforlu güç tutuşur termal bozunma sırasında fosforik ve polifosfonik asit formuna geçer. Bu ürünler selülozun su kaybını ve kömürleşmeyi hızlandırır.

Bu kimyasalların etkilerini artırma amacı ile katı fazda etkili olan kimyasallar ve gaz fazında etkili olan kimyasallar birlikte kullanılabilir. Gaz fazında etkili olan kimyasal tutuşmayı ve alevlenmeyi geciktirirken, katı fazda etkili olan kimyasal tekstil tutuştuktan sonra alevin yayılmasını önler. Örnek olarak, antimon ve halojen, brom ve klorin, brom ve fosfor, antimon ve fosfor, azot ve fosfor içeren bileşiklerinin kombinasyonları kullanılabilir.

Güç tutuşur tekstil üretiminde esas nokta piroliz adımını değiştirmektir. Piroliz adımında ortama salınan ürünler yanma mekanizmasını birinci derecede etkilemektedir. Bu sebeple termal bozunma sırasında;

- Piroliz adımına müdahale edilerek açığa çıkan yanıcı gaz oranı düşürülebilir, kömürleşme kalıntıları ve yanmayan gaz oranları arttırılabilir,
- Endotermik reaksiyon ile malzeme soğutulabilir,
- Malzemenin yüzeyi ile oksijenin teması engellenebilir,
- Yanma sonucu açığa çıkan enerji azaltılabilir,
- Tekstil malzemesine olan ısı akışı azaltılabilir/düşürülebilir [4].

2.3 Güç Tutuşur Tekstiller ve Üretim Yöntemleri

Güç tutuşur tekstil eldesinde asıl amaç, yangın tehlikesinden önce can ve mal güvenliğini sağlamaktır. Bu durumda tekstil lifinin tutuşması için gereken enerjiyi arttırmak, yanma durumunda açığa çıkan enerjiyi azaltmak gerekmektedir. Bu sebep ile tekstil liflerinin tutuşma mekanizmalarını değiştirmek, alevin yayılma hızını düşürmek, ısı artışını ya da duman, korozif gaz çıkışını azaltacak yollar bulmak amacı ile çalışmalar yapılmaktadır. Ancak güç

tutuşur tekstiller elde edilirken kullanılan kimyasalların insan sağlığına verebileceği zarar ile yangın sırasında insanın alabileceği zarar karşılaştırılarak bir tercih yapılması gerekmektedir.

Güç tutuşur tekstil üretmek için üç yaklaşım temel alınmaktadır. Bu yaklaşımlar; yüksek performanslı lifler olarak da anılan kendiliğinden güç tutuşur özelliğe sahip karbon, aramid gibi lifleri kullanmak, güç tutuşur etki sağlayan kimyasalları sentetik lif eriyiğine katmak ve/veya özel yüzey işlemleri yapmaktır. Güç tutuşur kimyasalların emdirme, sprey, köpük ve kaplama yöntemleriyle tekstillere aktarılması özel yüzey işlemlerine örnek gösterilebilir. Bu yöntemlerden hangisinin kullanılacağı belirlenirken son ürünün kullanım yerine, tekstil ürününün üretildiği lif veya lif karışımına, kumaş türüne, dokusuna, gramajına, istenen yıkama ve kuru temizleme dayanımına bakılmalıdır.

Sprey ve köpük yöntemlerinde kimyasalın tekstil ürününe aktarımında homojen aktarım yapılamama sorunu yaşanmaktadır. Kaplama yöntemi emdirme yöntemi gibi daha çok tercih edilen yöntemlerdendir. Tekstil malzemesinin tek yüzeyine güç tutuşur kimyasal aktarımının yeterli olduğu durumlarda daha çok tercih edilmektedir.

Emdirme yönteminde tekstil mamulü bir tekne veya küvetteki flotte içerisinden kısa süre geçirilip sıkılır. Emdirme yönteminde en basit ve en yaygın kullanılan makine fularddır. Sıkma işleminde merdanelerden oluşan sistem kullanılır. Emdirme yönteminde kumaşın başı ile sonu arasında eşit miktarda madde aktarılması için kullanılan terbiye maddesinin tekstil lifine ilgisinin olmaması ya da düşük olması istenmektedir. Emdirme yönteminde kumaş flotte içerisinden geçerken genellikle gerekenden fazla flotteyi emer ve bu nedenle flotteden geçtikten sonra merdaneler arasında sıkılarak flottenin fazlası uzaklaştırılır. Alınan flotte miktarı (AF) aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

$$AF = \frac{(E_2 - E_1)}{E_1} * 100$$

AF: Alınan Flotte Miktarı (Kütlesi %olarak)
E1: Kuru tekstil mamülü kütlesi
E2: Emdirilmiş tekstil mamülünün kütlesi

Şekil 2.1 Alınan flotte miktarı hesabı

Emdirme sonucu tekstil mamülüne applike edilen terbiye maddesinin miktarını hesaplayabilmek için alınan flotte miktarının yanında flottedeki terbiye maddesinin konsantrasyonunun da bilinmesi gerekmektedir. Emdirme yönteminde kumaşın kuru ya da yaş olmasına göre kurudan yaşa ve yaştan yaşa olmak üzere iki çalışma şekli bulunmaktadır.

Güç tutuşur aprelerde tekstil malzemesi güç tutuşur kimyasalı da içeren solüsyonun içerisine daldırılmakta yani kumaşın her yeri kimyasalla temas etmektedir. Ardında da homojenlik sağlanması amacı ile üzerinde kalması istenen miktar hesaplanıp fulardda ayarlanarak fazlası merdaneler yardımıyla sıkılır.

2.4 Güç Tutuşur Tekstil Üretiminde Kullanılan Kimyasallar

Güç tutuşur tekstiller konusunda yapılan çalışmalar açısından 1950-1980 yılları arasındaki dönem altın çağı olarak isimlendirilmektedir [31]. Bu dönemde yapılan çalışmalar sonucunda çalışma şekilleri ve özellikleri farklı çok çeşitli apre kimyasalları geliştirilmiştir. Geliştirilen bu kimyasalların bir bölümü günümüzde de hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber o dönemde geliştirilmiş pek çok kimyasal da toksik özellikte olmaları nedeni ile yasaklanmıştır. Tekstillere güç tutuşur özellik kazandıran kimyasallar dört ana grupta toplanmaktadır. Bu gruplar azot, fosfor, halojen ve inorganik esaslı kimyasallardır. Halojen içeren kimyasallar genellikle polimerlerde ve sırt kaplamalarında kullanılmaktadır. Azot içeren bileşikler genellikle fosfor esaslı bileşiklerin bağ yapmalarını arttırdıkları için tercih edilmektedir. Yanma sırasında işlem gören malzeme ile oluşturduğu çapraz bağların sağlam ve dengeli olması, malzemedan yanıcı gaz çıkışını önlemesi gibi etkileri vardır. Melamin, melamin

pirofosfat ve melamin siyanürat bilinen azot bileşikleridir. Fosfor esaslı kimyasallarda tekstil, kaplama, termoplastik ve kağıtlarda güç tutuşur özellik kazandırmak amacı ile kullanılmaktadır. Bu malzemeler genelde katı fazda etkilidir. Azot esaslı bileşikler ile kullanıldığında yanma davranışını önemli derecede azaltma etkisine sahiptir. Fosfor bileşikleri yüksek sıcaklıkta fosforik asit formuna geçer ve endotermik dehidrasyon reaksiyonu verir. Bu da kömür ve camsı tabaka oluşumu sağlar. Bu sayede yanmayı destekleyen piroliz adımı bozulmuş olur. Halojen içeren kimyasallar alifatik, çikloalifatik ve aromatik yapı türleri olmak üzere üç çeşittir. Her birinde halojen atomu çeşitlenmektedir. Tekstiller için özellikle antimon III oksit içeren antimon halojen bileşikleri ve brom içeren organik moleküller kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklığa maruz kalan halojen güç tutuşurlar bozularak halojen ve serbest radikal açığa çıkarırlar. Halojen atomuna göre etkinlik artmaktadır. Ancak bu bileşikler toksik ve korozif ürünler açığa çıkarma özellikleri sebebi ile yasaklanmıştır. Azot, fosfor ve halojen içeren kimyasallar ile tekstillere güç tutuşur özellik kazandırılması çalışmalarında bazı sorunlar yaşanmaktadır. İstenilen güç tutuşur performansın elde edilmesi için kullanılması gereken kimyasal miktarının çok yüksek olması ve bu durumun kumaşın mekanik (mukavemet kaybı), fiziksel (renk değişimi) ve konfor (tuşede sertleşme) özelliklerini olumsuz etkilemesi, maliyetlerin yüksek olması ve işlem adımlarının uzun olması, fiksaj işlemi sırasında ısı etkisi ile formaldehit salınımı bu sorunlardan bazılarıdır. Yaşanan sorunları gidermek amacı ile inorganik kimyasallar ile çalışmalar yapılmaktadır. İnorganik kimyasallar esasında tekstillerde kullanılmamaktadır. Tane boyutlarının apre işlemine uygun olmaması ve tekstillere bağ kurabilmeleri için uygun çapraz bağlayıcının belirlenmesi için çalışmalar yapılması gerekmektedir. Son yıllarda bu tip kimyasallara yönelik güç tutuşur tekstiller konusunda çalışmalar artmıştır. Bu kimyasalların tekstil ürünlerine uygulanmasında kullanılan lifin cinsi, lif kompozisyonu ve oranı, tekstil materyalinin kullanım alanları, tekstil materyaline uygulanacak test metotları ve güç tutuşur aprenin uygulama yöntemi önem arz etmektedir.

Bu kimyasallar kullanılarak ulaşılmak istenen asıl amaç, tekstil malzemesinin tutuşması için gereken enerjiyi mümkün olduğunca arttırırken, yanma esnasında açığa çıkan yani ortama yayılan enerjiyi mümkün olduğunda

azaltmak. Bu nedenle kullanılacak kimyasaldan tekstilin piroliz mekanizmasında değişiklikler yapması beklenmektedir.

Güç tutuşur tekstil eldesinde kullanılan kimyasallardan beklenen bazı özellikler vardır. Bunlar:

- Etkin güç tutuşurluk etkisi,
- Kullanılması gereken kimyasalın miktarının düşük olması,
- Toksik ve alerjik reaksiyon yaratmaması,
- Piroliz anında zehirli gazlar ortaya çıkarmaması,
- Kolay uygulanabilmesi,
- Yıkamaya ve kuru temizlemeye dayanıklı olması,
- Kumaşın haslıklarını olumsuz yönde etkilememesi,
- Kumaşta sararmaya neden olmaması,
- Tekstil ürününün fiziksel özelliklerinde azalmaya sebep olmaması ve
- Uygun maliyettir.

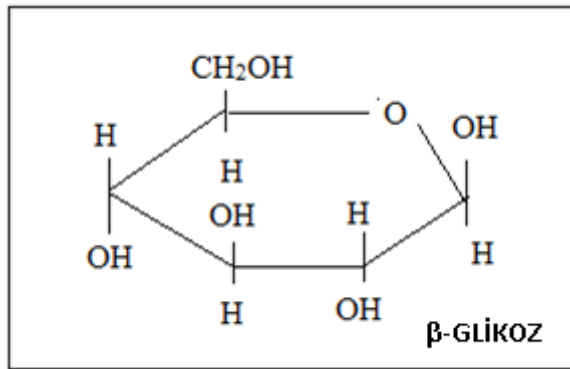
Selülozik tekstil liflerini güç tutuşur olarak üretebilmek için kullanılan çeşitli kimyasallar bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda Tablo 2.2'de sunulmaktadır [2, 5].

Çizelge 2.2 Güç tutuşur selülozik lif üretiminde kullanılan kimyasallar [2]

Tekstil Lifleri	Genel Formül	Yorum
Selüloz (pamuk, viskon ve pamuk oranı fazla olan karışımlar) Kalıcı Olmayan	Amonyum fosfatlar ve amonyum bromid ve sülfamat gibi tuzlarla karışımları. Amonyum polifosfatlar. Guanidin fosfatlar. Organofosfor aksianyon tuzu. Organik azot içeren bileşikler. Organik N- ve P- içeren bileşikler. Yukarıdakilerin boraks bileşimleri	Patentli formülasyonlar mevcuttur: Ek fiksaj işlemleri ve reçine ilavesi ile selülozun fosforilasyonu ile yarı kalıcılık sağlanabilir.
Selüloz (pamuk, viskon ve pamuk oranı fazla olan karışımlar) Kalıcı Olan	Tetrakis(hidroksimetil) fosfonyum tuzu (THPX) kondansatları N-metilol ve N,N'-dimetilol dialkil fosfonopropiyonamidler ve bileşikleri	Amonyak ile cure edilen Proban® (Rhodia) ile karakterize edilir. Pyrovatex® (Huntsman), onun varyasyonları ve eşdeğerleri buna örnektir. Çapraz bağlayıcı reçinelere ihtiyaç duyulur.
Viskon	Cyclodithiophosphoric anhydride katkısı (2,2-oxybis (5,5-dimethyl-1, 2,3-dioxaphosphorinane-2, 2-disulphide)	1970'lerde geliştirildi. Günümüzde Clariant 5060 olarak mevcut
Keten	Amonyum fosfat, amonyum kloritve boraks	

3 SELÜLOZ ESASLI TEKSTİLLER VE GÜÇ TUTUŞUR UYGULAMALARI

Selüloz, genel formülü ($C_6H_{10}O_5$) olan bir polisakkarittir. Selüloz makro molekülleri çok sayıda β -D-Glikopiranoz yapıtaşının 1. ve 4. Karbon atomları üzerinden oksijen köprüleri ile bağlanması sonucu oluşur. Aradaki oksijen köprü bağına asetal bağı denilmektedir. β -Glikoz yapısı aşağıda görülmektedir.



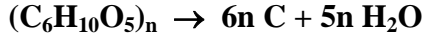
Şekil 3.1 β -Glikoz yapısı

Selüloz moleküllerinin yapısında bakıldığında 3 tane serbest $-OH$ grubuna sahip olduğu görülmektedir. Bu sebeple bir karbonhidrat olan selülozun kimyası esasen alkollerin kimyasıdır ve ester, eter gibi genel alkol türevlerinin çoğunu oluşturur. Selüloz zincirleri arasındaki güçlü hidrojen bağları nedeni ile genel çözücülerde çözünmez. Hidroksillerin selüloz zinciri üzerindeki ekvatorial konumları nedeni ile uzayan molekül boyunca yanlara doğru dışarı çıkarlar ve bu konumları sayesinde hidrojen bağı için çok uygundur.

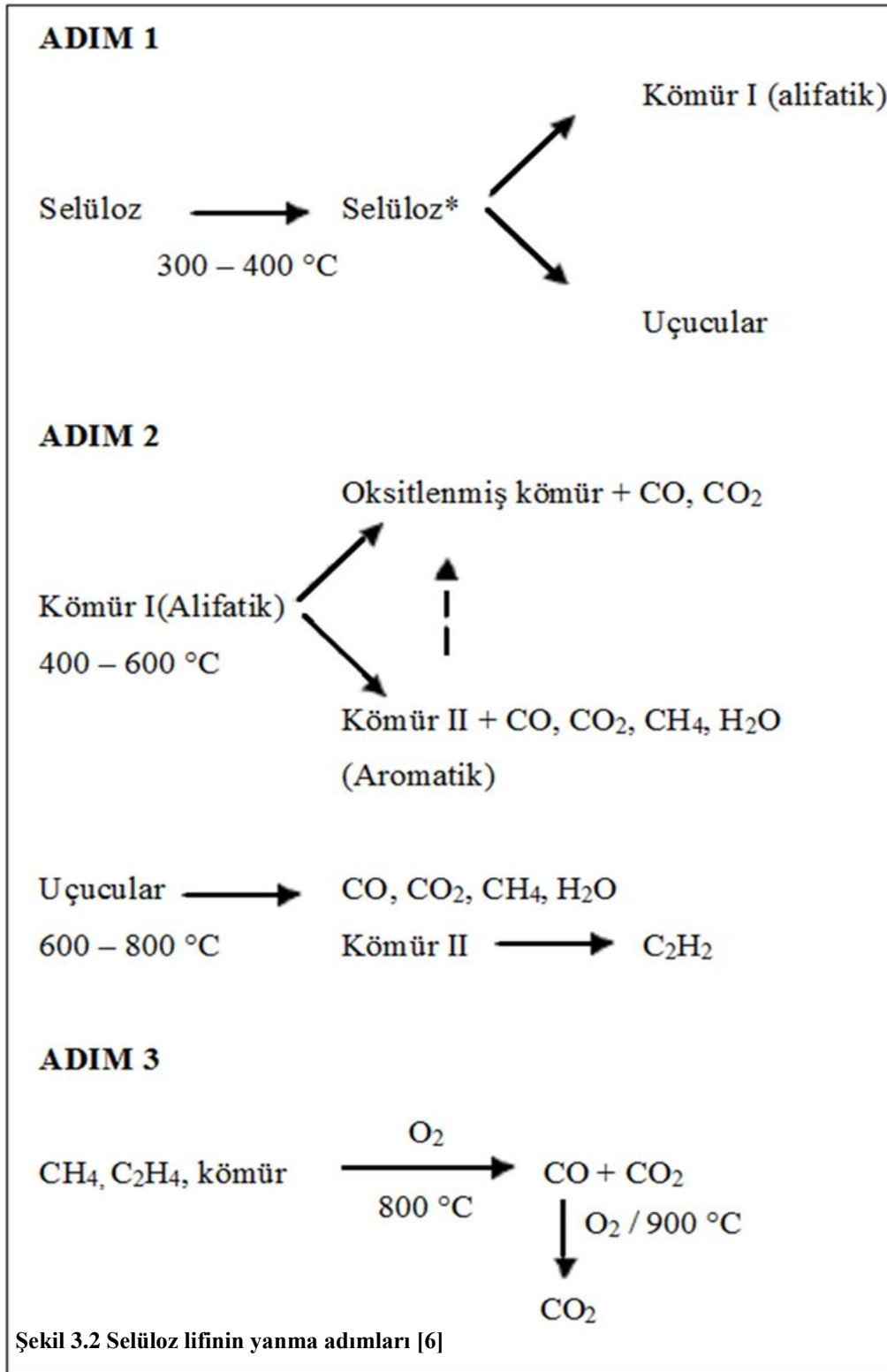
Selüloz lifleri, hidroksil grupları, basit alkoller gibi asitlerle veya diğer asetilleştirici maddelerle esterleşme reaksiyonuna girebilir. Selüloz eter oluşturabilir. Hidroksilleri, basit alkoller gibi asetalleri oluşturmak üzere aldehitler ve yarı asetaller ile reaksiyona girebilir. Asitler ve daha az miktarda alkaliler ile hidrolize uğrayabilir. Güçlü okside edici maddeler ile ağır reaksiyon şartları selülozu CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürür.

Selülozun farklı sıcaklıklarda bozunma reaksiyonları verdiği bilinmektedir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşen bozunmaları ağırlıklı olarak ısı-oksidatif ve/veya hidrolitiktir. $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksek sıcaklıklarda ısı absorplanır ve

su kaybı gözlenir. 250 °C üzerinde piroliz görülmeye başlar. Bu noktada H₂O, CO, CO₂, karbon gibi ürünler oluşturur. Sıcaklık arttıkça bağ kopmaları ve selüloz zincirinde kopmalar görülmektedir. Daha sonraki adım yanmadır. Selülozik esaslı liflerinin yanması incelendiği zaman, teoride selüloz liflerinin ısı ile parçalanması sonucunda karbon ve suya ayrışması beklenmektedir.



Ancak pratikte durum farklıdır ve selüloz lifleri ısı etkisi ile parçalanması sonucunda yanıcı gazlar, yanmayan gazlar, kömürleşme kalıntıları ve sıvı parçalanma ürünleri açığa çıkmaktadır. Selüloz lifleri belirli bir süre ısıya ya da aleve maruz kaldıktan sonra sıcaklıkları 300-400 °C dolaylarına kadar yükseldiğinde bozunmaya başlar. Bu bozunmada alifatik yapıda kömürleşmiş selüloz ve uçucu özellik gösteren ürünler açığa çıkmaktadır. Selüloz lifleri bir süre daha ısınır ve sıcaklıkları 400-600 °C dolaylarına yükseldiğinde alifatik özellikteki kısım tekrar parçalanır. Oksitlenmiş kömür, karbon monoksit, karbon dioksit, metan, etilen gibi ürünler açığa çıkarken aromatik yapıda selüloz açığa çıkar. Sıcaklık 600-800 °C dolaylarına yükseldiğinde aromatik yapıdaki kömürleşmiş selüloz asetilene parçalanır. Sıcaklık biraz daha yükselip 800-900 °C dolaylarına ulaştığında metan ve etilen gibi ürünler oksitlenerek, karbon monoksit, karbon dioksit açığa çıkarır [6]. Selüloz lifinin piroliz adımları aşağıda Şekil 3.2’de sunulmuştur.



Selüloz liflerini güç tutuşur yapmak için en etkili yol piroliz mekanizmasını oluşturan yanıcı gazların miktarını azaltacak, yanıcı olmayan piroliz ürünlerini de arttıracak şekilde değiştirmektir.

Pamuk, viskon gibi selülozik tekstiller yapısal olarak alev dayanıklı olmayan kömürleşen malzemelerdir. Alev ile temasında tutuşmamaları için kimyasal işleme tabi tutulmaları gerekmektedir. En yaygın yaklaşım kalıcı ya da kalıcı olmayan güç tutuşurların pamuklu kumaşlara aktarılmasıdır. Selülozik esaslı tekstillere güç tutuşur özellik kazandırma amacı ile önceki bölümde de belirtildiği gibi azot esaslı, fosfor esaslı, halojen içeren ve inorganik kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasallar genellikle plazma, emdirme, kaplama gibi bilinen yöntemler kullanılarak tekstillere aktarılmaktadır [7, 8, 9].

4 GÜÇ TUTUŞUR TEKSTİL TEST YÖNTEMLERİ

Tekstil ürünlerinin kullanım alanlarının geniş olması yapılacak testlerin de çeşitlenmesine sebep olmuştur. Tekstillere yapılacak yakma testleri ve standartları konusunda sürekli olarak çalışmalar yapılmaktadır. Tekstillerin yanma davranışları en az yanma ya da tutuşma süresi, yanmanın kendiliğinde devam ettiği süre, tekstil tutuştuktan sonra alevin yayılma hızı, alev kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra devam eden içten yanma süresi, kömürleşen alan, yanma sonucu büzüşme ya da damlama, yanma sırasında açığa çıkan zehirli gaz miktarı, yanma sırasında ortamı verilen ısı miktarı gibi parametreler göz önünde bulundurularak değerlendirilmektedir. Bu sebeple bir tekstilin yanma davranışını belirlemek için çoğunlukla bir test metodu yeterli olmamaktadır. Bir tekstil mamulünün kullanılacağı yer yapılacak testi yöntemi için önemli bir ölçüdür. Döşemelik kumaşlar (evlerde kullanılan, toplu taşımalarda kullanılan vs.), giysiler, ev tekstilleri, askeri malzemeler, yüksek ısıda çalışan işçilerin giysileri gibi tekstillerin yanma davranışları önemlidir. Yatay yakma testi, 45 °C yakma testi, dikey yakma testi, sigara testi, manken testi, ısı salınım testi tekstillerde kullanılan testlerden bazılarıdır. Limit oksijen indeksi testi kumaşların da yanma davranışının değerlendiren ve yaygın kullanılan bir yakma testidir [4].

Tekstillerin yanma davranışlarını değerlendirme amacı ile kullanılan test standartlarından bazıları Çizelge 4.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.1 Tekstillerde kullanılan Standartlar ve kullanıldıkları yerler

Test Standardı	Kullanıldığı Yer
BS 5867:Part 2:1980 (1990)	Perdelik kumaşlarda
BS 5722:1991	Gecelik
BS 6249: Part 1: 1982	Koruyucu Giysi
BS EN ISO 6940/1:1995	Dikey Kumaşlarda
BS 5852: Pts 1 ve 2: 1979	Döşemelik kumaşlarda
BS 5651:1989	Tüm kumaşlarda
BS EN 407:1994	Koruyucu Giysi/Eldiven
BS EN 469:1995	İtfaiyeci giysileri
BS EN 532:1994 (BS 5438)	Koruyucu Giysi/Genel alev yayılması

Bu çalışmada kullanılan test yöntemleri hakkında detaylı bilgi aşağıda verilmektedir.

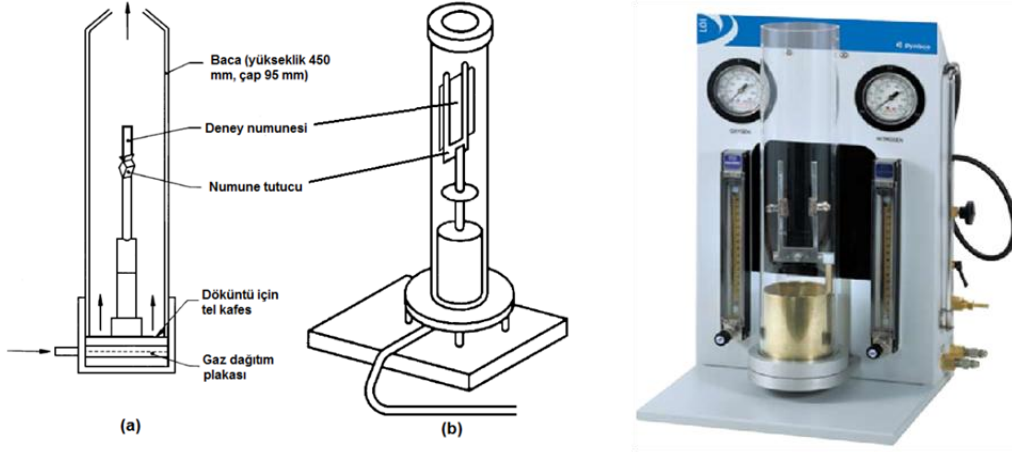
4.1 Limit Oksijen İndeksi

Bir tekstil ürününün yanmaya devam etmesi için azot oksijen ortamında bulunması gereken en az oksijen % konsantrasyonunun belirlendiği test yöntemidir. Limit Oksijen değeri hesaplaması Şekil 4.1’de verilmektedir.

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

Şekil 4.1 Limit Oksijen İndeksi (LOI) değerinin hesaplanması

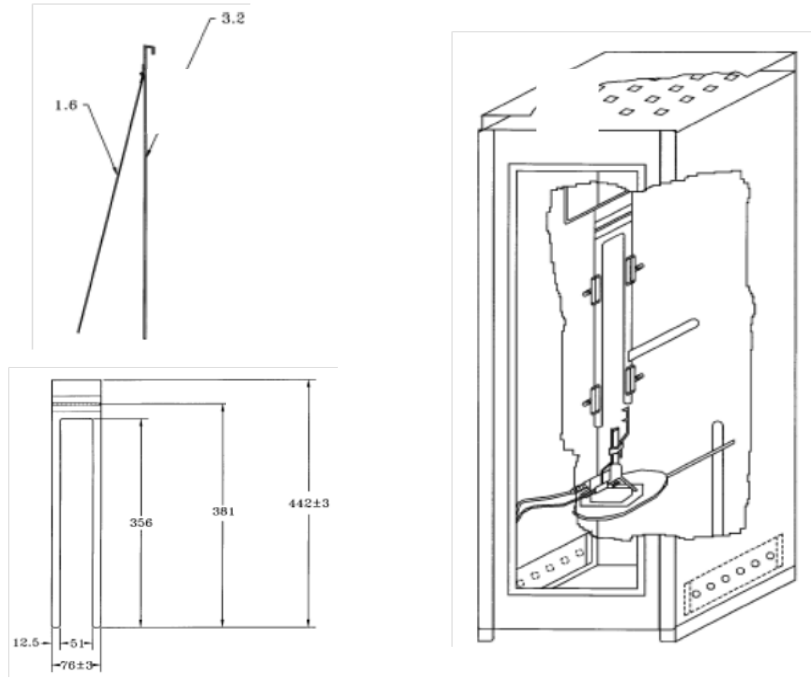
Analizi yapılacak kumaşlar ASTM D 2863-00 standardına uygun olarak hazırlanır. Tekstil numunesi 5 s süre ile en fazla üç tekrarlı olarak aleve maruz kalır. Aleve maruz kalan numunenin yanma davranışı gözlenir. Cihazın numune tutucuları fotoğrafı Şekil 4.2’de sunulmaktadır.



Şekil 4.2 a, b: LOI cihazı numune tutucuları; c- LOI cihazı

4.2 Dikey Yanmazlık Testi

Kumaşların dikey konumda yanma davranışlarının belirlenmesinde kullanılan test yöntemidir. Kumaşlar alev kaynağına 12 s maruz kalır. Alev kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra yanma süreleri, alev söndükten sonra kıvılcım halinde yanma süreleri, yanma tamamen bittikten sonra ne kadar alanın kömürleştiği belirlenmektedir. Kömürleşmenin etkilediği alanın belirlenmesi için test bittikten sonra numune cihazdan çıkarılır, kumaş gramajı esas alınarak belirlenen ağırlıklardan uygun olan seçilerek kumaşın aleve maruz bırakıldığı kenarın sağ tarafından 6 mm uzaklıkta asılır ve kumaşın yırtılan kısmı ölçülerek not alınır. Test bittikten sonra numune tutucudan çıkarılmadan ve çıkarılıp yırtıldıktan sonra fotoğraf çekimi yapılarak numuneleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilir (ASTM D 6413). Dikey yanma test cihazı numune tutucuları ve cihazın görünümü Şekil.3'te sunulmaktadır.



Şekil 4.3 Dikey yanma test cihazı, A- numune tutucu, B- numune tutucu, C- cihazın görünümü

5 GÜÇ TUTUŞUR TEKSTİL ÜRETİMİNDE NANOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI

Nanoteknoloji, nano boyutta yapılan bilimsel araştırmaların uygulamaya dönük çalışmaları olarak ifade edilebilir. Nano, yunanca bir kelime olup cüce anlamına gelmektedir. Ayrıca, belirtilen ölçünün milyarda birini ifade etmektedir. Nanometre denildiğinde metrenin milyarda biri anlaşılmaktadır. Nanoteknoloji çalışmalarında iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar, yukarıdan aşağıya (top down) ve aşağıdan yukarıya (bottom up) olarak isimlendirilmektedir. Yukarıdan aşağıya yöntemde, mikron boyutlardan nano boyutlara inilmesi esasına dayanmaktadır. Aşağıdan yukarıya yöntemde atom ya da hücre boyutlarından daha büyük boyutlara çıkılması esasına dayanmaktadır. Nano boyuttaki malzemelerin bilinen kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerinden farklı davrandıkları belirlenmiştir. Bu özelliklerin belirlenmesi ve kontrol edilebilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Nanomalzemeler sağladıkları eşsiz özellikler nedeniyle pek çok alanda ilgi çekmektedir. Ancak insan sağlığı ve çevreye etkileri yönünden zararlı olabileceği endişesi ile bu konuda araştırmalar da yapılmaktadır.

Nanoteknoloji uygulamaları günümüzde tekstili de kapsayan birçok alanda kullanılmaktadır. Nanoteknoloji tekstil sektöründe günlük giyim, ev tekstili, askeri giysiler, kamuflaj ve çadırlar, koruyucu tekstiller, tıbbi tekstiller, elektronik tekstiller gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Tekstil temelli nano ürünler nano kompozit uygulamaları ile başlamakta, onu nano lifler, akıllı ve yüksek performanslı polimerik nano kaplamalar, nano boyuttaki malzemelerin bilinen tekstil bitim işlemleri ile (emdirme, çektirme, kaplama vs.) uygulamaları, nanoboyama, plazma teknolojisi gibi uygulamalar takip etmektedir.

Nano bitim işlemi olarak adlandırılan işlemde nano boyuttaki kimyasallar bilinen bitim işlemleri ile tekstillere uygulanmaktadır. Nano boyuttaki kimyasallar ya nano yapıların kullanılması ya da kumaşın yüzeyinde nano yapılar oluşturan bitim işlemi kompozisyonunun hazırlanması olarak iki şekilde elde edilmektedir. Bitim işlemi kompozisyonu genellikle nano solüsyon ya da nano emülsiyon olarak

hazırlanır. Nano yapılar kabul edilebilir dayanıklılık ve tutumda değişiklik yapmadan bir ya da birden fazla fonksiyon kazandırır.

Kaplamalar, biyouyumluluk kazandırma, materyalin termal, mekanik ve kimyasal dengesini, aşınma dayanımını, kalıcılığını artırma ve kullanım ömrünü uzatma vs amaçlı kullanılmaktadır. Kaplamalar odun, tekstil, deri gibi malzemelere uygulanmaktadır. Uygulamalar ile malzemeye anti statik, iletkenlik, hidrofobiklik gibi özel yüzey özellikleri kazandırılmaktadır. Kaplamaların mukavemet kaybı, düşük kalıcılık, düşük aşınma dayanımı gibi dezavantajları vardır. Bu dezavantajlar nanoteknoloji uygulamaları ile kaplama kalınlığı nano seviyelere düşürülerek azaltılmaktadır. Nano yapılar ile yapılan kaplamalar, kaplamaların aşınma dayanımı, mukavemet ve kalıcılık gibi özelliklerini geliştirmektedir. Sol-jel ve plazma gibi yöntemler nano kaplamalarda kullanılan yeni yöntemlerdir. Nano kompozit kaplamalar tekstillerin üzerine polimerik yapıların kaplanması esasına dayanan biyomedikal, koruyucu giysi gibi alanlarda yüksek performans elde etmek amacı ile kullanılan ürünlerdir. Polimerik ortamda nano parçacıklar dağıtılmaktadır. Polimerik yapı da tekstillerin üzerine aktarılmaktadır. Nanomalzemelerin yüzey alanları ve reaktifliklerinin yüksek olması nedeniyle iletkenlik, anti statik ve anti bakteriyel gibi fonksiyonel özellikler daha az malzeme kullanılarak elde edilebilmektedir.

Nano lifler, nano malzemelerin yeni bir alanını oluşturmaktadır. Nano lifler çapları mikron altı seviyelerde (50-500 nm), uzunlukları mikron ya da milimetre dolaylarında olan liflerdir. Çok geniş yüzey alanına sahip olmaları onlara filtrasyon, koruyucu kumaş, koruyucu giysi, biyo medikal gibi alanlarda kullanılmalarını sağlayan benzersiz özellikler kazandırmaktadır. Nano lif üretiminde rotary jet spinning, elektrospinning, buhar büyütme (CNFs ve nanotüplerde kullanılan yöntem) en çok kullanılan yöntemlerdir.

Güç tutuşur elde etmek amacı ile kullanılacak yöntemlerden önceki bölümde bahsedilmişti. Ancak uygulamalar sırasında yüksek miktarda kimyasal kullanımı ve toksikoloji endişeleri bu konuda yeni çalışmalar yapmaya itmektedir. Nanoteknolojinin birçok alanda uygulanması ve nano boyuttaki malzemelerin avantajları tekstil sektöründe de bu konuda uygulamalar yapılmasına sebep olmuştur. Güç tutuşur tekstiller konusunda da çalışmalar yapılmaktadır. Son

dönemlerde, geçerliliği olan ve güç tutuşur etkinliği bilinen halojen ve fosfor içerikli kimyasalların nano boyutlara indirilerek tekstillere uygulanması konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Nano boyuta indirme çalışmaları ile malzeme miktarını düşürme ve toksik olan kimyasalların kullanım miktarını azaltmak, yüzey alanı arttırarak daha etkin güç tutuşur performans elde etmek amaçlanmaktadır. Bu konuda çalışmalar devam etmektedir. Bu malzemelerin çevresel ve insan sağlığı açısından zararlı olabileceği tartışılırken, uygulama açısından da bazı dezavantajları olabilmektedir. Bourbigot ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, nano-kilin 100 nm ve altı seviyelere inildiğinde artan yüzey alanının ortamdaki ısının daha fazla absorplanmasına ve böylece alev almadan ısı absorplaması ile dahi tekstil malzemesinin yanmaya başlamasına neden olduğunu ifade etmektedir. Nano boyutta her zaman güç tutuşur özellik elde edilemediği, hatta kumaşların tutuşabilirliğinde artışa sebep olabildiği görülmüştür[7, 9,10].

6 LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Selüloz esaslı tekstillere güç tutuşur özellik kazandırma amacı ile bugüne kadar yapılan akademik çalışmalardan bir bölümü hakkında aşağıda kısaca bilgi sunulmuştur.

Mostashari ve ark. [11] (2005), yaptıkları çalışmada çinko karbonat hidroksit [$ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$] sentezleyerek ve emdirme yöntemi ile pamuklu kumaşa uygulanmış ve dikey yakma test yöntemi ile güç tutuşur performansı test etmişlerdir. Uygulama öncesinde kumaş numuneleri saf sıcak suda yıkandıktan sonra yatay şekilde $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dk süreyle kurutulmuş, desikatörde soğutulmuş ve son olarak tartılmıştır. Farklı oranlarda kimyasal emdirilen kumaşlara B, C, ve D kodları verilmiştir. B kodlu numuneler 100 mL hacmindeki 0.3 M $Zn(NO_3)_2$ banyosuna daldırılan pamuklu kumaşlar $20-22\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dk süreyle karıştırılmıştır. Ardından 0.3 M Na_2CO_3 içeren 100 mL hacmindeki banyoya aynı koşullarda tabi tutulmuştur. C ve D kodlu numuneler ise sırası ile 0.6 M ve 0.75 M derişimlerdeki banyolarda B kodlu numunelere uygulanan aynı prosedür ile hazırlanmıştır. Kumaşlar banyodan çıktıktan hemen sonra silindirlerden geçirilmiştir. Yatay olarak $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dk süreyle kurutulmuştur. Kuruyan numuneler önce musluk suyunda 1 dk süreyle ardından da saf suyla 1 dk yıkanmıştır. Tekrar $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dk süreyle kurutulmuş, desikatörde soğutulmuş ve son olarak tekrar tartılmıştır. Test numunelerinden %20,20 katkı yapılanın 20,5 s yandığı görülürken, katkı oranı %45,39'a çıkarıldığında yanma süresinin de 337,5 s'ye çıktığı görülmüştür. Yakma testi sonrasında oluşan küller XRD ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, işlemde kullanılan çinko ve çinko oksit ile karşılaştırılmıştır. Küllerde çinko oksite rastlanırken metalik çinkoya rastlanmamıştır. Bu sebeple, yanma sırasında indirgenme- oksitlenme reaksiyonunun olduğu tahmin edilmektedir.

Wu ve Yang [12] (2006), yaptıkları çalışmada 3/1 dimi dokuma %100 pamuklu kumaş (242 g/m^2) numunelerini, TMM veya DMDHEU güç tutuşur katkı maddeleri ve bir katalizör içeren kimyasal ile emdirilerek güç tutuşur özellik sağlamaya çalışmışlardır. İşlem görmüş kumaşlar $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 dk süreyle kurutulduktan sonra $165\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2.5 dk fiksaj yapılmıştır. H_3PO_4 , MDPA'nın ağırlıkça %2'si kadar katalizör olarak kullanılmıştır. Tüm konsantrasyonlar banyo

ağırlığı esas alınarak hesaplanmıştır. Pamuklu kumaşın alınan flotte oranı $\%80\pm3$ olarak ayarlanmıştır. Apre işlemlerinden sonra kumaşlar AATCC standart deterjan 1993'e uygun deterjan ve AATCC Test Method 124'e uygun olarak ve farklı tekrarlarla yıkanmıştır. Kumaşların LOI analizleri ASTM D 2863 standardına göre yapılmıştır. Kumaşların fosfor konsantrasyonları ICP/AES ile analiz edilmiştir. C, H ve N konsantrasyonları ise PE 240C C/H/N ile analiz edilmiştir. Pamuğa bağlanmada MDPA'nın çoğunlukla N-metilol gruplarından faydalandığı ve TMM'yi de pamuğa fiksasını arttırıcı ko-reaktan olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir. MDPA'nın pamuklu kumaşa fiksajı uygulanan konsantrasyon ile doğrudan ilgili olmadığı görülmüştür. HFPO için, kullanılan bağlayıcı pamuk ile oluşturacağı kovalent bağı şekillendirmektedir. Bağlayıcının konsantrasyonu ve etkinliği, fiksaj ve yıkama dayanımını etkilemektedir. HFPO'nun MDPA'dan pamuğa kısmen daha etkin fikse olduğu görülmüştür. Ancak MDPA'nın yıkama dayanımının belirgin derecede HFPA'dan daha iyi olduğu belirlenmiştir. Yıkama dayanımının yüksekliği yapısında daha fazla N-metilol grubu içermesi nedeniyle sağlanmaktadır. MDPA sistemine en uygun katalizörün H_3PO_4 , HFPO sistemine de en uygun katalizörün NH_4Cl bazlı katalizör olduğu belirlenmiştir.

Lecoeur ve ark. [13] (2001), pamuklu kumaşlara (175 g/m^2) emdirme yöntemi ile uygulanan Ignilys FDR [Feutrie S.A.], diguanidine hidrojen fosfat ve 3- aminopropiltriethoksisilane'in güç tutuşur performanslarını limit oksijen indeks test yöntemi ile ISO 4589-2 (Rheometric Scientific instrument) ve termal analizleri TGA ile değerlendirmişlerdir. Çalışma kapsamında yıkama dayanımları da test edilmiştir. İşlem gören pamuklu kumaşların FD P 92-507 standardına göre yüksek derecede güç tutuşur olduğu belirlenmiştir. Ancak kumaşların yıkama dayanımları düşük çıkmıştır. Kumaş tutumlarında sertleşme olduğu da belirtilmektedir. Güç tutuşur kimyasalın selülozik kumaşlarda yıkama dayanımına katkısının olmadığı, selülozun termal bozunma sıcaklığını düşürdüğü ve selülozun termal dengesini koruduğu belirlenmiştir.

Cheema ve ark. [14] (2013) yaptıkları çalışmada iki adet halojen içermeyen fosfor-azot esaslı, çift fonksiyonlu güç tutuşur monomeri [etildi(akriloloksietil) fosforodiamidat (EDAEP) (monomer1) ve N,N-dimetil

di(akriloloksietil) fosforamid (DMAEP) (monomer2)] iki adımda sentezlenmişlerdir. Sentezlenen bu monomerler 102 g/m², bezayağı dokuma (78x76 sıklıkta), ağartılmış mercerize edilmiş pamuklu kumaşa uygulanmıştır. Uygulama öncesinde kumaşlar 140x220 mm boyutunda kesilmiştir. Homopolimerizasyonu engellemek için kumaşlar ilk olarak %5 Potasyum persülfat (K₂S₂O₈) katalizörü ve %1 Mohr tuzu içeren solüsyon ile işleme sokulmuştur. Monomerler 300 g/L olacak biçimde metil alkolde, katalizör ve Mohr tuzu da saf suda çözülmüştür. İlk olarak kumaşlar flotte oranı %85-90 olacak şekilde katalizör ve Mohr tuzu karışımı ile işleme sokulmuştur. Kumaşlar kuruduktan sonra güç tutuşur monomerlerle işleme sokulmuşlardır. Tekrar kurutulan kumaşlar 120 °C'de 3,5 dk fikse edilmiştir. Monomerler, emdirme yöntemi ile karşılaştırmak amacıyla, çektirme yöntemi ile de uygulanmıştır. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyon testleri FTIR/ATR ve ESI-MS'te yapılmıştır. Kumaşların yıkama dayanımları da test edilmiştir. Malzemelerin karakterizasyonunda SEM, TGA, aşılama etkinliği ve dikey yanma testleri kullanılmıştır. Emdirme yöntemi ile monomer1 uygulanmış kumaşlarda kömürleşme uzunluğunun daha fazla olduğu belirlenmiştir. En kısa yanma süresi ve daha fazla kömürleşme kalıntısı monomer2'de görülmüştür. Monomer2 monomer1'e göre daha çok azot atomu içerdiği için daha iyi güç tutuşur performans sergilediği düşünülmektedir. DMAEP'de bulunan yüksek miktardaki azotun, P-N sinerjik etkisini de arttırdığı ve yüksek çapraz bağa sahip yapının pamuğu daha uzun süre kondens (yoğun) fazda tuttuğu düşünülmektedir.

Gaan ve Sun [15] (2007), yaptıkları çalışmada ticari adı Pyrovatex CP olan *N*-metilol dimetil fosfonopropiyonamid, trietilfosfat (TAP), fosforik asit (PA), diamonyumfosfat (DAP), tribütilfosfat (TBP) ve trietilfosforiktriamid (TPT)'i farklı konsantrasyonlarda emdirme yöntemi ile alınan flotte oranı %100 olacak şekilde pamuklu kumaşa uygulamışlardır. Suda çözünmeyen kimyasallar (TAP, TPT ve TBT), asetonda çözülmüştür. Kumaşların güç tutuşurluk performansları LOI ile ASTM D 2863-00 standardına uygun olarak ölçülmüştür. Oksijen ve azot hacimleri JD-14 oksijen indeks testi ile belirlenmiştir. Malzemelerin karakterizasyonu ve kumaşların yüzey morfolojileri SEM ile, (Philips XL30TMP), analiz edilmiştir. Termal özelliklerin analizinde TGA

kullanılmıştır. Yapılan testler kumaşa uygulanan fosfor konsantrasyonu arttıkça LOI değerlerinin de arttığını göstermektedir. Ayrıca DAP, PA ve PCP uygulanmış kumaşların değerlerinin diğer kimyasallara oranla LOI değerini daha fazla arttırdığı görülmüştür. Aynı fosfor konsantrasyonları kıyaslandığında ise en yüksek değer DAP uygulanmış kumaşlarda görülmüştür. DAP, PCP ve PA ile işlem gören pamuklu kumaşların bozunma sırasında daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip oldukları daha fazla kömürleşme oluşturdukları ve düşük tutuşma ısısına sahip oldukları görülmektedir. TBP, TAP ve TPT'in pamuklu kumaşa güç tutuşur özellik kazandırmada sınırlı kaldıkları görülmektedir.

Liu ve ark. [16] (2012) spiroçiklik pentaeritrol bifosfonat (SPDPC)'in tartarik asit (TA) ile reaksiyonu sonucu pamuğun güç tutuşur uygulamalarında kullanılacak yeni bir kimyasal olan poli(1,2-dikarboksilmetilen spiroçiklik pentaeritrol bifosfonat) (PEPBP) sentezlemişler ve %100 pamuklu kumaşa (184 g/m²) emdirme yöntemi ile uygulamışlardır. Numunelerin güç tutuşurluk etkinlikleri LOI ve dikey yanma testi aracılığıyla, termal analizleri ise TGA ile ölçülmüştür. İşlem görmemiş pamukta %14,4 ölçülen LOI değeri, %21,2 oranında PEPBP içeren kimyasal ile işlem gören pamuklu kumaşa %33,8'e çıkmıştır. Yanma testi sonuçları işlem gören pamuklu kumaşın dikey yanma testi sırasında alev uzaklaştırıldıktan sonra daha kısa süre yandığını, daha kısa kömürleşme olduğunu göstermektedir. PEPBE'nin pamuklu kumaşın güç tutuşur etkinliğini arttırdığı görülmüştür.

Wu ve Yang [17] (2007), yaptıkları çalışmada ticari adı Pyrovatex CP olan *N*-metilol dimetil fosfonopropiyonamid (MDPA) ve ticari adı Fyroltex HP olan hidroksi fonksiyonel organofosfor aligomeri (HFPO)'i dimetiloldihidroksietilenüre (DMDHEU) ve trimetilolmelamin (TMM) gibi bağlayıcılar kullanarak pamuklu kumaşa (242 g/m²) emdirme yöntemi ile uygulamıştır. Alınan flotte oranı %80±3 olarak belirlenmiştir. Kumaşların yanma performansları ASTM D 2863-00 standardına uygun olarak LOI ile analiz edilmiştir. Kumaşların buruşmazlık testleri (wrinkle recovery angle-WRA) ile AATCC 66-1996 test metoduna göre yapılmıştır. Kumaşların yoğunlukları ASTM D 6828-02 standardına uygun olarak analiz edilmiştir. Fosfor konsantrasyonu ICP/AES ile analiz edilmiştir. Eşit miktarda fosfor ve TMM konsantrasyonuna

sahip MDPA/TMM uygulanmış pamuklu kumaşların LOI değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. MDPA/TMM uygulanmış kumaşların daha yüksek yıkama dayanıma sahip olduğu belirtilmektedir. Her iki kimyasalla işlem gören kumaşlarda daha az buruşma ve daha az mukavemet kaybı görülmektedir. TMM konsantrasyonu arttıkça bükülme dayanımının arttığı da belirlenmiştir.

Çakal ve ark. [18] (2011), üç farklı bor bileşimini organik fosfor bileşiği ve üre esaslı çapraz bağlayıcı emdirme yöntemi ile pamuklu kumaşa uygulamıştır. İşlem görmüş ve işleminden sonra yıkanmış kumaşların analizlerinde SEM/EDX, TGA ve LOI kullanılmıştır. İşlem gören kumaşların güç tutuşur özellik gösterdiği, (LOI>45) görülmüştür. İşlem görmüş ve ardından 5 defa yıkanmış kumaşların, %15 fosfor bileşiği, %12 çapraz bağlayıcı ve %1 boraks pentahidrat uygulanmış numune olduğu görülmektedir. Borun pamuklu kumaşlarda bor-azot içeren bileşiklerde sinerjik etki gösterdiği, borun pamuğa termal bozunmayı aktardığı, selülozun dehidratasyonuna katkı sağladığı, kömürleşmeyi arttırdığı ve güç tutuşurluk özelliği arttırdığı görülmektedir.

Lewin [19] (1983) tekstil ürünlerinin güç tutuşurluğu konusunda geniş kapsamlı bir çalışma yapmıştır. Tekstil ürünlerinin yanmaya karşı korunmasının bir tüketici problemi olarak kabul edilmesi ve bununla ilgili yasal zorunluluklar ile test standartlarının belirlenmesinin 1951 yılında başladığını ifade etmektedir. Çalışmada güç tutuşurluğun diğer tekstil özellikleri ile ilişkisi geniş olarak incelenmiştir. Ayrıca test yöntemleri, tarihçesi, ölçme mekanizmaları da detaylı biçimde anlatılmıştır. Yanma mekanizmasının iyi anlaşılması, güç tutuşurluk konusunda yapılan çalışmalarda bir ön koşul olduğundan bu konu da geniş olarak açıklanmıştır. O dönemde özellikle pamuklu mamullerde fosfor ve sülfür bileşiklerinin yaygın olarak kullanılıyor olması nedeniyle, fosfor ve sülfür içeren güç tutuşur malzemelerin mekanizmaları ayrıca incelenmiştir. Benzer şekilde halojen bileşiklerinin mekanizmaları da geniş olarak açıklanmıştır. Çalışmada son olarak selülozik tekstiller, yün, sentetik lifler ve tekstil ürünlerine uygulanan güç tutuşurluk işlemleri ile ilgili bilgi verilmiştir. Bu çalışmada 1950-1980 yılları arasında yapılmış araştırmalar detaylı olarak incelendiğinden güç tutuşur malzemelerin tekstil uygulamalarına yönelik sorunlar, ihtiyaç ve beklentiler ile ilgili değerli bilgiler sunmaktadır.

Wang ve arkadaşları [20] (2000), çeşitli mol oranlarında klor, brom ve antimon ile kaplanmış pamuklu kumaşları üzerine, uyarlanmış bir kibritle yakma testi, LOI ve termal analizler(TG ve DTA) kullanarak bir dizi çalışma yapmışlardır. Halojen ve antimon yerine kaplama formülasyonunda buhar fazında etkin olmayan fosforlu veya başka bir güç tutuşur katkının uyarlanmış kibrit testinden geçmek üzere kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Horrocks ve arkadaşları [21] (2000), bazı fosfor esaslı güç tutuşurları ve intumesanları çeşitli reçinelerle karıştırmışlar ve hem pamuklu hem de pamuk/polyester karışımı kumaşlara uygulamışlardır. Bütün formülasyonlar LOI değerini yükseltmesine rağmen sadece amonyum polifosfat ve halka fosfat numunelerin uyarlanmış kibritle yakma testinin küçük ölçekli boyutundan geçilmesine olanak sağlamıştır. Bu araştırma çalışması fosfor içeren etken madde esaslı kaplama formülasyonlarının performansının kumaşın ön yüzüne geçen ürünler oluşturmak üzere erime veya bozunmayla sıvılaşma yeteneklerine bağlı olduğunu belirtmektedir.

Basu ve Sivaramakrishnan [22] (2001) hava jetli iplik eğirme makinesine ekledikleri bir düzenek ile güç tutuşur özlü iplik üretmişlerdir. Üretilen ipliklerin ve bu ipliklerden yapılan kumaşların özelliklerini incelemişlerdir. İplik üretiminde Nomex filament üzerine güç tutuşur viskoz ve pamuk sarılmıştır. Güç tutuşur bitim işlemi uygulamasından sonra yapılan testler özlü iplikten yapılan kumaşların %100 pamuk veya güç tutuşur viskon ipliklerinden üretilen kumaşlardan daha iyi güç tutuşurluk özelliği sahip olduğunu göstermiştir.

Abdel-Mohdy ve arkadaşları [23] (2002) üç farklı organofosfor bileşiği sentezleyerek pamuklu tekstil ürünleri için emdirme yöntemiyle fulardda uygulanabilen güç tutuşur malzeme geliştirmişlerdir. Elde ettikleri malzemenin güç tutuşur özelliğini test etmişler ve malzemenin elementel analizlerini gerçekleştirmişlerdir. En iyi sonuçları 300 g/L D₃, 7.5 g/L NH₄Cl ve 200 g/L TMM karışımı ile sağlamışlardır. Aplikasyonun kalıcılığı için uygulamadan sonra kumaş 160 °C'de 15 dk işleme sokulmuştur.

Abdel-Mohdy [24] (2003) aktif vinil grubu (P III) içeren fosforamid hazırlamış ve Fe^{+2}/H_2O_2 redoks sistemi ile işleme sokarak pamuklu kumaşlara uygulamıştır. Yapısal analizleri FTIR, manyetik rezonans ve kütle spektroskopisi ile yapılmıştır. Pamuklu kumaşlara yapılan uygulamada reaksiyonu etkileyen faktörler analiz edilmiştir. İşlem gören kumaşların güç tutuşurluk özellikleri ve yıkamaya karşı dayanımları da analiz edilmiştir. Sonuç olarak %38 ve üzeri etken madde içeren uygulamalarda 50 yıkamaya karşı dayanım elde edilmiştir.

Norman [25] (2004) bir Belçika firması olan Devan Chemicals tarafından üretilen ekolojik güç tutuşur kimyasal serisi Eco-flam'ı incelemiştir. Bu ürünler özellikle döşemelik kumaşlar için geliştirilmişlerdir. Halojen ve antimon içermezler. Beyaz köpük versiyonu pamuk karışımları için, siyah köpük versiyonu %100 PES için ve ekonomik beyaz versiyonu da kumaşların arka kaplamaları için kullanılabilir. Çalışmada bu ürünlerin özellikleri ve kullanım alanları detaylı olarak anlatılmıştır. Ayrıca güç tutuşur malzemelerin kumaşlarda kullanım nedenleri, güç tutuşur malzeme pazarı, brom tabanlı güç tutuşurlar, standartlar ve kanunlar hakkında bilgi vermiştir.

Menezes ve Paranjape [26] (2004) tekstil endüstrisinde ve ticari uygulamalarda kullanılan güç tutuşur malzemeler ile ilgili detaylı bilgi sunmuşlardır. Buna göre güç tutuşur malzemeler yatak örtüleri, koruyucu giysiler, halılar, nonwoven ürünler ve perdelerde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde yaygın kullanılan güç tutuşur etken maddeler halojen, fosfor, alüminyum ve magnezyum tabanlı mineraller içeren bileşiklerdir. Brominlenmiş difenil eter (PBDE) güç tutuşurların da poliolefin, naylon ve tekstil yüzeylerinde kullanımları bulunmaktadır. Melamin siyanürat, azotlu organik bileşikler naylon veya polipropilende amonyum polifosfat kombinasyonları ile kullanılmaktadır. Giysi dizaynı da, vücudu saran kumaşlar gibi, tutuşabilirlikten etkilenmektedir. Kalıcı olmayan, yarı kalıcı ve kalıcı tipte güç tutuşur kimyasallar ticari kumaş uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Horrocks ve arkadaşları [27] (2005) güç tutuşurluk konusunda detaylı ve en güncel yayınlardan birisini gerçekleştirmişlerdir. Özellikle güncel standartlar ve ölçüm yöntemleri konusunda detaylı bilgi sunmuş ve bu konudaki gelecek perspektifini de ortaya koymuştur. Güç tutuşurluk özelliği ile uygulama

yapılmış giysilerin konfor ve estetik özellikleri ile ilişkisini, koruyucu giysilere güç tutuşurluk ile birlikte kazandırılabilir su ve yağ iticilik, balistik koruma, antimikrobiyalite gibi diğer fonksiyonel özellikleri de incelemiştir.

Horrocks ve arkadaşları [28] (2007), buhar fazında etkiye gereksinim duyulması sebebiyle bazı fosfor içeren güç tutuşur maddeleri bromür içeren formülasyonlara alternatif olarak belirlemiştir. Bu maddeler intumesan, kömür oluşturan bir madde ile birlikte pamuklu ve polipropilen substratlara kaplama yöntemiyle uygulandığında güç tutuşurlukta bir iyileşme gözlenmiştir.

Gu [29] (2009), Nomex 462 ve Lenzing Viskon FR liflerinin termal özelliklerini incelemiştir. Dikey yanma, Limit Oksijen İndeksi (LOI) ve TG testlerine göre bu iki lifin karışımının %100 Nomeks'e göre oldukça iyi ısı davranış sergiledikleri belirlenmiştir. Bu iki liften yapılan yedi farklı karışımdan 80/20 Nomex/Viskon karışım oranındaki numune yüksek LOI değeri ve dikey yanma testinde gösterdiği kısa yanma oranı ile çok iyi ısı özellikler sergilemiştir.

Delholm ve ark. [30] (2009), selüloz/kil nano kompozitleri incelemiştir. Silikat nano killeri ile katmanlanmış selüloz nano kompozit olarak üretilmiş ve nano filtre malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu organik-inorganik hibrit malzemelerin üretiminde üç farklı yöntem üzerinde çalışılmıştır. Nano kompozitler selüloz referans malzemeler ile karşılaştırıldıklarında belirgin şekilde gelişmiş ısı özellikler göstermişlerdir. Çekme testleri selüloz/kil nano kompozitin üzerindeki gerilimin yaklaşık %80 oranında arttığını göstermektedir.

Horrocks [31] (2011), bu araştırmada güç tutuşur katkıları ile ilgili çevre açısından güncel sürdürülebilirlik sorunlarına ve alternatif güç tutuşur katkı çözümlerine işaret etmektedir. Sentetik liflerin kömür oluşturma özelliğine gereksinimi ve son zamanlardaki güç tutuşur uygulamalarında nanoteknoloji konusuna duyulan ilgi de tartışılmıştır. Ayrıca halojen içermeyen tekstil kaplamaları detaylı bir biçimde anlatılmış, fosfor içeren katkıların bu malzemelerin yerine kullanılabilirliği ifade edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında çinko borat kullanılarak güç tutuşur malzeme geliştirilmesi konusunda çalışmalar yapıldığından bu konuda literatürde yer alan çalışmalar ayrıca incelenmiştir. Aşağıda çinko borat ve bor bileşiklerinin güç tutuşur olarak kullanımı ile ilgili yapılmış bazı çalışmalara değinilmektedir:

Shutt [32] (1996), selüloz yalıtım materyalleri ile kullanabilen güç tutuşur malzemelerin üretimi için yöntem geliştirmiştir. Borik asit ve boraks için aynı kavram kullanılmış ve toz borat yerine sıvı borat kullanılmıştır. Sıvı borat ile kimyasal kullanımı yaklaşık olarak %50 azaltılmıştır. Bu durum boratın yüksek maliyetini dengelemektedir. Buna ek olarak ucuz borat olan boraks bu metotta kullanılan bor içerikli tek kimyasaldır ve selüloz yalıtım materyaline emdirildiğinde borik asite dönüştürülmüştür.

Ko ve ark. [33] (2001), halojen ve halojen olmayan güç tutuşurluk sağlayıcı bileşiklerin geliştirmeleri üzerine araştırma yapmışlardır. Borat bileşikleri; tutuşmayı önleme ve güç tutuşurluk özelliği gibi çok fonksiyonlu özelliklere sahiptir. Bu çalışmada borat bileşiği ve fosfat bileşikleri viskon rayon keçesine applike edilmiştir. Öncelikle viskon rayon keçe, borik asit ve üre çözeltisi içinde 4 sa oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra numune sıkılmış ve 120 °C’de 30 dakika kurutulmuştur. Reaksiyon için sıcaklık 300, 350, 400, 500 ve 600 °C’lere çıkarılmıştır. Bu işlemden sonra numuneler yıkanmış ve kurutulmuştur. Borata benzer şekilde fosforik asitle de deneme yapılmıştır. Bu denemede farklı olarak reaksiyon sıcaklığı 250 °C’ye yükseltilmiştir. Her iki aplikasyon sonrasında numunelerin LOI değerleri tespit edilmiştir. İşlem görmeyen numunenin LOI değeri 17 iken, fosfatla işlem görenin 40, boratla işlem görenin ise LOI değeri 45 olmuştur. Bu sonuca göre boratla işlem gören viskon rayon numunesinin güç tutuşurluk performansının diğerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Xie ve Qu [34] (2001), çalışmalarında güç tutuşurluk özelliği kazandırmak amacıyla polyolefin materyallere amonyum fosfat, mikrokapsüllenmiş fosfor ve çinko borat maddeleri aktarmışlardır. Bu maddelerin farklı oranlarda birbirleriyle kombinasyonları yapılarak sonuçları karşılaştırmışlardır.

Weil ve Patel [35] (2003), yaptıkları çalışmada, poliamid 4.6 materyaline polifenilen oksit ve çinko boratla demir bileşiklerinin kullanılarak güç tutuşur etki kazandırmayı amaçlamışlardır. Bu sözkonusu bileşiklerin aralarında herhangi bir sinerjetik etkinin var olup/olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre polifenilen oksit, çinko borat ve demir bileşiklerinin arasında

pozitif bir etkileşim bulunduğu ve en iyi güç tutuşur etkiyi belirleyen etkenin ise uygun madde konsantrasyonunun seçimi olduğu belirlenmiştir.

Flambard ve ark. [36] (2005), özellikle otobüslerde kullanılan tekstil materyallerine güç tutuşurluk özellikleri kazandırmak amacıyla bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada liflerin iyi tuşeye, iyi boyanabilirlik özelliğine sahip olması ve ekolojik beklentileri karşılaması nedeniyle doğal lifler kullanılmıştır. Bu konuda iki farklı araştırma yapılmıştır. İlk olarak çalışmada, nonwoven ve standart kaplamaların bariyer olarak kullanıldığı keten esaslı kompozitler kullanılmıştır. Bu keten nonwoven kumaşlara, laboratuvarında üretilen poliborat ve polifosfat maddeleri applike edilmiştir. Ölçümler sonrasında aplikasyon öncesi numunenin LOI (Limit Oksijen İndeks) değeri 18,2 iken, güç tutuşur maddelerin aplikasyon edilmesinden sonra LOI değeri 27,6 çıkmıştır. Ayrıca bu keten nonwoven kumaşların bir yüzüne PES ve özel ticari bir PES materyal ile kaplama yapılmıştır. Ancak bu kaplanmış materyallerin LOI değerlerinin (22,9 ve 25,3) kaplama öncesine göre biraz azaldığı görülmüştür. İkinci olarak çalışmada, sinerjik etkiyle güç tutuşur etkiyi ve ısı stabiliteyi geliştiren yüksek performanslı liflerle (poli-p-fenilendiamintereftalatamid (PPTA)) yün liflerinden oluşan özlü iplikler üretilmiştir. Karışım oranının etkisini araştırmak amacıyla yüksek performanslı liflerle (p-aramid) yün lifleri farklı oranlarda karıştırılmıştır. Bu ipliklerden üretilen örme kumaşların güç tutuşurluk performansları araştırılmıştır. 50/50 yün/PPTA karışımı kumaşın en iyi performansı sağladığı görülmüştür.

7 MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışması kapsamında sinerjist olarak kullanılan ve kimyasal formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ olan çinko borat Great Lake Chemicals/ABD firmasından, fosfor esaslı kimyasallardan Budite 311 Budenheim/Almanya firmasından ve Pekoflam AD 400 Avocet/İngiltere firmasından temin edilmiştir. Malzemelerin performanslarını karşılaştırmak üzere seçilen ticari güç tutuşur apre kimyasallarından Pyrovatex CP-LF_Huntsman/Almanya firmasından ve Apyrol BKW CHT/Almanya firmasından temin edilmiştir. Bu kimyasalların temel özellikleri sırası ile Çizelge 7.1-5’de sunulmuştur.

Çizelge 7.1. Çinko boratın temel özellikleri

Görünüm	Beyaz toz
Özgül Ağırlık (25°C' de g/ml)	2,74
Ortalama Tane Boyutu (mikron)	5
Yoğunluk (g/cm³)	0,469
Suda çözünübilirlik (G/100 ml)	0,1
Kırılma İndisi	1,59

Çizelge 7.2. Çinko boratın termogravimetrik özellikleri

Sıcaklık (°C)	280	380	420
Kütle kaybı (%)	1	5	10

Çizelge 7.3. Çinko boratın bileşimi

Çinko oksit (ZnO) (%)	37,4
Borik asit (B₂O₃)	48,1
Hidrasyon suyu (H₂O) (%)	14,5

Çizelge 7.4. Budit 311 ve AD 400' ün temel özellikleri

Ticari isim	Budit 311	AD 400
Etken Madde	Melamin pirofosfat (MPP)	Dietil Fosfinik asit, çinko tozu
Görünüm	Beyaz Toz	Beyaz toz
P ₂ O ₅ içeriği (%)	32	20
N içeriği (%)	39	-
Yoğunluk (20°C)	-	1,29 g/cm ³
pH (%10, suda)	4	6
Suda çözünürlük (g/100 cm ³)	0,3	42
Bozunma sıcaklığı (°C)	-	>350 °C
Ort. Parçacık boyutu d ₅₀ (µm)	<5	>5

Çizelge 7.5. Güç tutuşur ticari kimyasalların temel özellikleri

Kimyasalın Ticarî İsmi	PYROVATEX CP-LF	APYROL BKW
Etken Madde	Dialkil fosfonokarboksilik asitamid	Fosfor ve Kükürt bileşikleri
Görünüm	Şeffaf jel	Berrak, renksiz sıvı
P ₂ O ₅ içeriği (%)	40	-
Yoğunluk (20°C / g/100 cm ³)	1,28-1,295	1,21
pH (%10, suda)	6,0-8,9	6,0-7,0
Bozunma sıcaklığı (°C)	-	-
Yıkama Dayanımı	Var	Yok

7.1 Tane Boyutu Düşürme Çalışmaları

Çalışmada kullanılacak çinko borat ve fosfor esaslı kimyasalların tane boyutlarının mikron seviyesinde olduğu bilinmektedir. Tez çalışması kapsamında ilk olarak bu malzemelerin tane boyutlarını düşürme çalışmaları yapılmıştır. Kimyasalların tane boyutlarını mikron altı seviyeye düşürmek amacı ile atritör değirmen ve eksenel değirmen kullanılarak yaş öğütme işlemi yapılmıştır. Yapılan ön denemeler sonucunda stabilizatör olarak tri sodyum sitrat di-hidrat (TSS) ve polietilen glikol (PEG 1500), elektrolit olarak da sodyum sülfatın (Na₂SO₄)

kullanılması uygun bulunmuştur. Her kimyasal için atritör değirmen ve eksenel değirmende TSS ve PEG'in ayrı ayrı elektrolit ilaveli ve elektrolit ilave edilmeden olmak üzere dört farklı öğütmesi yapılmıştır. Çinko borat, fosfor esaslı kimyasal, distile su, stabilizatör ve elektrolitten oluşan süspansiyon zirkonyumoksit bilyeler kullanılarak bir saat süre ile öğütülmüştür. Öğütme parametreleri Çizelge 7.6'da görülmektedir.

Çizelge 7.6. Öğütme parametreleri

Malzeme Adı	Miktar (g)
Güç tutuşur kimyasal	60
Elektrolit	4
Stabilizatör	2
Distile su	150
Zirkonyum bilye	600

Öğütme işlemine tabi tutulan çinko borat, Pekoflam AD 400 ve Budit 311 süspansiyonlarının tane boyutu ve zeta potansiyeli değerleri Nanosizer ile analiz edilmiştir (Malvern Nano ZS 2000). Ölçüm için her bir numuneden 0,25 mL alınarak 100 mL distile su içerisinde seyreltilmiştir. Analiz sırasında her bir örnekten üç ölçüm yapılmıştır. Kaydedilen değerler cihazın hesapladığı ortalama değerlerdir. Süspansiyonların zeta potansiyeli değerlerinin ölçümlerinde elektroforesis prosedüründen yararlanılmıştır.

7.2 Güç Tutuşur Test Yöntemleri

Güç tutuşur tekstillerin ya da malzemelerin üretiminde kullanılacakları yerlere, olası yangın durumunda verecekleri tepkilere göre çeşitli standartlar geliştirilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında güç tutuşur işlem gören pamuklu kumaşların yanma performanslarını değerlendirmek amacı ile Limit oksijen indeksi (LOI) ve dikey yanma test yöntemi seçilmiştir. Seçilen test yöntemleri hakkında bu kısımda bilgi verilmiştir.

7.2.1 Limit oksijen indeksi (LOI)

Limit oksijen indeksi test metodunda bir malzemenin yanmaya devam etmesi için azot oksijen ortamında bulunması gereken en düşük oksijen konsantrasyonu belirlenmektedir. Bu çalışmada güç tutuşur apre işlemi gören kumaşların testleri LOI cihazında (Dynisco) ve ASTM D 2863-00 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

7.2.2 Dikey yanmazlık testi

Güç tutuşur apre uygulaması yapılan pamuklu kumaşların dikey konumda ve alt kenarından tutuşturulduklarında gösterdikleri yanma davranışlarını değerlendirmek amacı ile kullanılmaktadır. Testler dikey yakma test kabini (M233M, SDL Atlas/İngiltere) ASTM D 6413 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Standarda uygun olarak hazırlanan kumaşlar 12 s süresince kumaşın alt kenarından alevle maruz bırakılmıştır. Kumaşların alev kaynağı uzaklaştıktan sonra ne kadar süre yandıkları, alevli yanma bittikten sonra ne kadar süre kıvılcım çıkararak yandıkları ve kumaş söndükten sonra alevin ne kadar ilerlediği kaydedilmiştir.

7.3 Karakterizasyon Testleri

7.3.1 Taramalı elektron mikroskobu

Bu tez çalışması kapsamında kullanılmak üzere seçilen fosfor esaslı kimyasalların karakterizasyon testlerinde ve apre işlemi gören pamuklu kumaşların yüzey analizlerinde taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Evo 50EP) kullanılmıştır. Numunelerin iletkenliklerini arttırmak amacı ile ölçüme alınmadan önce altın kaplama yapılmıştır.

7.3.2 Termal analizler

Malzemelerin güç tutuşur performanslarının belirlenmesinde çok önemli rol oynayan termal özelliklerini belirlemek amacı ile TGA analizi yapılmıştır (Netsch Jupiter STA 449 F3). Analizler 30 mL/dk hızla akan argon gazı atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında 20 °C'den 800 °C'ye kadar arttırılarak gerçekleştirilmiştir.

7.4 Kumaş Testleri

7.4.1 FTIR analizi

Apre uygulaması yapılan pamuklu kumaşların yüzey analizleri için infrated spektroskopisi (Bruker, Tensor 27) ATR parçası ile kullanılmıştır. Testlerde 700- 4000 cm^{-1} aralığında 128 tarama yapılmıştır.

7.4.2 Renk ölçümleri

Güç tutuşur apre işleminin ardından kumaşların renklerinde bozulma olduğu bilinmektedir. Bu nedenle işlem gören kumaşların renk ölçümleri spektrofotometre (Minolta, CM- 3600d) ile gerçekleştirilmiştir.

7.5 Apre Uygulamaları

Apre uygulamalarına tabi tutulacak pamuklu kumaşlar (203 g/m^2) işlemden önce yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi 20 g/L soda kullanılarak Electrlux FOM 71 CLS model wascator kullanılarak BS EN ISO 26330 (8A) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Kumaşlar sererek kurutulmuştur. Yıkama sonrası oluşan kırıksıklıklar buharlı ütü ile giderilmiştir. Kumaşlar boyutları 30x30 cm olacak şekilde kesilerek hazırlanmıştır.

Pamuklu kumaşlar bu çalışmada kullanılmak üzere seçilen çinko borat, AD 400 Budit 311, Pyrovatex CP ve Apyrol BKW ile işleme sokulmuştur.

Uygulama performansını arttırmak ve yıkama dayanımı sağlamak amacıyla güç tutuşur malzemelerle birlikte sırası ile ıslatıcı ve çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Hazırlanan flottenin pH değeri fosforik asit kullanılarak ayarlanmıştır. Kumaşlar emdirme yöntemine göre laboratuvar tipi dikey fulard (ATAÇ) ile işleme sokulmuştur. Alınan flotte oranı %80-90 olacak şekilde ayarlanmıştır. Apre işlemi gören pamuklu kumaşlar 120 °C'de 2,5 dk kurutma, 160 °C'de 3 dk fiksaj işlemine tabi tutulmuştur. İşlem gören kumaşlar fiksaj işleminden hemen sonra fikse olmayan kimyasalları kumaş yüzeyinden uzaklaştırmak amacı ile 20 g/L soda ile wascatörde 8A programında yıkanmış ve nötralize edilmeleri için 2 g/L H₂O₂ içeren banyoda 3-4 dk süre ile bekletilmiştir. Tekrar durulanan kumaşlar serilerek kurutulmuştur.

Diğer uygulamalardan farklı olarak U6 ve U7 kodlu uygulamalarda çift banyolu aplikasyon işlemi tercih edilmiştir. Etil alkol ortamında öğütülen AD 400 kodlu kimyasal (X kodlu) içeren flotteye daldırılan pamuklu kumaş 120 °C'de kurutulmuştur. Kurutmadan alınan kumaş 200 g/L ZnB içeren banyoya daldırılmış ve üzerinde %80-90 oranında flotte kalacak şekilde fulardan geçirilmiştir. Ardından tekrar 120 °C'de 2 dk kurutma ve 160 °C'de fiksaj işlemi yapılmıştır. Nötralizasyon ve yıkama işlemleri aynı şekilde uygulanmıştır.

U2 ve U3 kodlu kumaşlara sırası ile AD 400 ve Budit 311'in su ortamında öğütüldüğü solüsyonlar applike edilmiştir. U6 ve U7 kodlu kumaşlara AD 400' ün etil alkol ortamında öğütüldüğü solüsyonlar uygulanmıştır.

Apre uygulamalarında kullanılan kimyasallar, bu kimyasallara verilen kodlar ve pamuklu kumaşlara yapılan 12 uygulamada kullanılan kimyasal oranları (% ağırlık olarak) Tablo 7.7'de sunulmuştur.

Çizelge 7.7 Apre Uygulamaları

Kimyasal	Kod	Uygulama Miktarı (% ağırlık)													
		U1	U2	U3	U4	U5	U6		U7		U8	U9	U10	U11	U12
Çinko borat	A	30	-	-	-	-	-	20	-	20	10	5	-	-	-
Pekoflam AD 400	B	-	25	-	-	-	26,4	-	26,5	-	-	-	-	-	40
Budit 311	C	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
Pyrovatex CP-LF	D	-	-	-	40	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
Apyrol BKW	E	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	10	-	10	-
Borik asit		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
Distile su		65,5	70,5	55,5	55,5	84,5	-	75,5	-	75,5	55,5	80,5	40	89,7	55,5
Çapraz Bağlayıcı		4	4	4	4	-	-	4	-	4	4	4	6	4	4
Islatıcı		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,5	-	0,5	0,5	0,5	1	0,5	0,5
pH		5	5	8-9	4	5,5	-	5	-	5,5	5,5	5,5	3	5,5	5
A.F. (%)		90	92	91	88	89	-	91	-	90	86	88	96	97	91

8 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

8.1 Tane Boyutu Düşürme Çalışmaları Sonuçları

Çinko borat ve fosfor esaslı malzemelerin tane boyutu düşürme çalışmalarına ilişkin bilgiler Çizelge 8.1-3'de ve sonuçları da Çizelge 8.4-6'da sunulmuştur.

Çizelge 8.1 Çinko borat tane boyutu azaltma çalışmaları

Kodu	Tanımı
A	ZnB- TSS / Atritör değirmen
B	ZnB- TSS-Na ₂ SO ₄ / Atritör değirmen
C	ZnB- PEG / Atritör değirmen
Ç	ZnB- PEG-Na ₂ SO ₄ / Atritör değirmen
D	ZnB- TSS / Eksenel değirmen
E	ZnB- TSS-Na ₂ SO ₄ / Eksenel değirmen
F	ZnB- PEG / Eksenel değirmen
G	ZnB- PEG-Na ₂ SO ₄ / Eksenel değirmen

Çizelge 8.2 Budit 311 tane boyutu azaltma çalışmaları

Kodu	Tanımı
H	Budit- TSS / Atritör değirmen
I	Budit- TSS-Na ₂ SO ₄ / Atritör değirmen
İ	Budit- PEG / Atritör değirmen
J	Budit- PEG-Na ₂ SO ₄ / Atritör değirmen
K	Budit - TSS / Eksenel değirmen
L	Budit - TSS-Na ₂ SO ₄ / Eksenel değirmen
M	Budit - PEG / Eksenel değirmen
N	Budit - PEG-Na ₂ SO ₄ / Eksenel değirmen

Çizelge 8.3 AD 400 tane boyutu azaltma çalışmaları

Kodu	Tanımı
O	AD 400- TSS / Atritör değirmen
Ö	AD 400- TSS-Na ₂ SO ₄ / Atritör değirmen
P	AD 400- PEG / Atritör değirmen
R	AD 400- PEG-Na ₂ SO ₄ / Atritör değirmen
S	AD 400- TSS / Eksenel değirmen
Ş	AD 400- TSS-Na ₂ SO ₄ / Eksenel değirmen
T	AD 400- PEG / Eksenel değirmen
U	AD 400- PEG-Na ₂ SO ₄ / Eksenel değirmen

Çizelge 8.4 Öğütülmüş çinko borat numunelerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerleri

Kodu	Tane boyutu (nm)	Pdl	Zeta Potansiyeli (mV)	İletkenlik (mS/cm)
A	431,5	0,729	-28,7	7,14e-4
B	442,3	0,787	-32,1	0,0386
C	679,4	0,937	-14,1 15,8	0,0196
Ç	826,5 108,5	0,980	-28,9	0,0434
D	715,8 273,6 5452	0,889	-24,8	0,00203
E	578,4 124,6	0,563	-24,2 2,41	0,0556
F	567,8 5560	0,951	-14,4	0,0210
G	350,7	1,000	-16,8 0,981	0,0207

Çizelge 8.5 Ögütülmüş Budit 311 numunelerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerleri

Kodu	Tane boyutu (nm)	Pdl	Zeta Potansiyeli (mV)	İletkenlik (mS/cm)
H	-	-	-	-
I	-	-	-	-
İ	-	-	-	-
J	-	-	-	-
K	235,0	0,991	-8,35	0,0213
L	692,1	0,745	129 98,6 51,4	4,66e ⁻⁴
M	646,3	0,804	-28,3	0,0350
N	702,6	0,955	-48,9 21,1 -16,4	0,0322

Çizelge 8.6 Ögütülmüş AD 400 numunelerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerleri

Kodu	Tane boyutu (nm)	Pdl	Zeta Potansiyeli (mV)	İletkenlik (mS/cm)
O	5314 0,7231	1,000	-5,51 -24,0	0,00145
Ö	5407 75,35	1,000	-4,14	0,122
P	3815 431,9	0,777	-8,68	0,0177
R	5390 0,7438	1,000	-12,0	0,044
S	313,3 5234	0,707	-78,6 145 81,2	0,0694
Ş	2398	1,000	-13,8 24,7	0,138
T	2605	0,449	-7,46	0,0254
U	0,9578 5560 82,60	1,000	-10,2	0,00556

Çinko boratın TSS, TSS - Na₂SO₄ ile atritör değirmen ve PEG - Na₂SO₄ ile aksel değirmende yapılan öğütmelerinin tane boyutları homojen olarak düşürülebilmştir. Tane boyutları sırası ile 431,5 nm, 442,3 nm ve 350,7 nm ve zeta potansiyeli değerleri de sırası ile -28,7 mV, -32,1 mV ve -16,8 / 0,981 mV olarak elde edilmiştir. Her iki sonuç göz önüne alınarak TSS ve TSS - Na₂SO₄ ile atritör değirmende öğütülen A ve B kodlu solüsyonların apre uygulamalarında kullanılmasına karar verilmiştir.

Budit 311 ile yapılan çalışmalarda stabilizatör olarak PEG'in kullanıldığı öğütmelerde kısa sürede bozunmalar olduğu görülmüştür. Stabilizatör olarak TSS kullanılan solüsyonlarda ise köpük oluşumu sorunu yaşanmıştır. Aksel değirmen ile yapılan öğütmelerde solüsyonun viskozitesinin apre uygulamalarına uygun olmadığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan tane boyutu 235,0 nm olan K kodlu kompozisyonun apre uygulamalarında kullanılmasına karar verilmiştir.

AD 400'ün tane boyutunun mikron altı seviyelere düşürülemediği ve homojen dağılım elde edilemediği görülmüştür. Zeta potansiyeli değerleri de istenen seviyelerde elde edilememiştir.

Sonuçların istenildiği gibi çıkmaması nedeniyle AD 400 ve Budit 311 öğütmeleri etil alkol ortamında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve çalışmalara AD 400 ile devam edilmesine karar verilmiştir. AD 400'ün etil alkol ortamında aksel değirmende yapılan öğütmelerinin açıklamaları Şekil 8.7'de ve sonuçları Şekil 8.8'de sunulmaktadır.

Çizelge 8.7 AD 400 ve Budit 311'in etil alkolde öğütme parametreleri

Kodu	Kullanılan Kimyasalların (% ağırlık)			Öğütme Süresi (saat)
	AD 400	Budit 311	Etil Alkol	
X	30	-	70	1
Y	30	-	70	2
Z	-	30	70	1

Çizelge 8.8 Etil alkolde öğütülmüş AD 400 ve Budit 311 numunelerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli sonuçları

Kodu	Tane boyutu (nm)	Pdl	Zeta Potansiyeli (mV)	İletkenlik (mS/cm)
X	516,8	0,672	-0,215	0,0647
Y	495,3	0,879	-0,181	0,0579
Z	839,3	0,391	0,366	0,0625

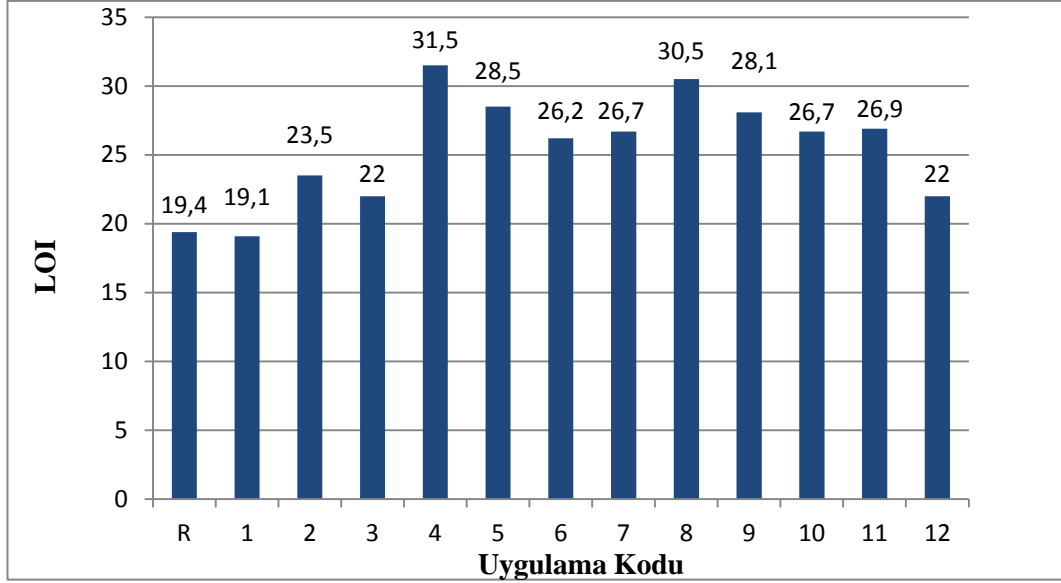
AD 400' ün etil alkol ortamında öğütülmesi sonucunda 516,8 nm, 495,3 nm ve 839,3 nm değerleri elde edilmiştir. Sonuçlarda tane boyutunun mikron altı seviyeye indiği görülmektedir. Tane boyutu değerlerinde homojen sonuçlar elde edilmiştir. Sedimentasyon testi sonucunda X kodlu numune ile çalışılmasına karar verilmiştir.

8.2 Güç Tutuşur Testi Sonuçları

Tez çalışması kapsamında güç tutuşur işlem uygulanmış pamuklu kumaşların güç tutuşur performanslarının değerlendirilmesi amacı ile yapılan testlerin sonuçları aşağıda sunulmaktadır.

8.2.1 Limit oksijen indeksi (LOI) testi sonuçları

Çalışma kapsamında kullanılan işlem görmemiş ve çeşitli güç tutuşur kimyasallar uygulanmış pamuklu kumaşların LOI testi sonuçları Şekil 8.1'de sunulmaktadır.



Şekil 8.1. Apre uygulaması yapılan kumaşların LOI sonuçları

Yukarıda LOI testi sonuçları verilen pamuklu kumaşlardan R kodu ile gösterilen kumaş referans kumaştır. Yapılan 12 apre uygulamasında U1'in LOI değerinin 20'nin altında, U2, U3, U4 ve U12'nin LOI değerleri 26'nın altında kaldığı görülmektedir. U6, U7, U8, U10 ve U11 kodlu kumaşların LOI değerleri 26 ve üzerinde çıkmıştır. U5 ve U9 kodlu kumaşların, sırası ile Pyrovatex CP ve Pyrovatex CP/Çinko borat uygulaması, LOI değerleri ise 30 ve üzerindedir. Yapılan LOI testlerinde sonuç 26 ve üzeri elde edildiğinde tekstil ürününün güç tutuşurluğa sahip olduğu, LOI değeri 30'un üzerine çıktığında çok iyi güç tutuşur özelliğe sahip olduğu kabul edilmektedir. Tez çalışmasında bu kriterleri karşılayabilen uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fosfor esaslı kimyasal olan AD 400'ün su ortamında öğütülmesinin kullanıldığı uygulamalar olan U2 ve U12'nin LOI test sonuçlarında aynı değer (23,5) elde edilmiştir. U2 bu kimyasalın daha az miktarda kullanıldığı uygulamadır. Aynı LOI değerini daha az kimyasal madde kullanımı ile sağlayan uygulama olan U2 ile çalışmaya devam edilmiştir. LOI değeri 26 ve üzeri çıkan kumaş numunelerinden tane boyutu düşürülen ve etil alkolde öğütülen fosfor esaslı kimyasal olan AD 400 uygulamalarından su ortamında öğütmesi yapılan U2 kodlu kumaşın LOI değerinin (23,5), etil alkol ortamında öğütmesi yapılan U6 ve U7 kodlu kumaşlardan çok düşük kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre etil alkol ortamında öğütülerek tane boyutu

mikron altı seviyeye indirilen AD 400 ile pamuklu kumaşın güç tutuşurluk özelliğini önemli derece geliştirilebildiği söylenebilir.

8.2.2 Dikey yanmazlık testi sonuçları

Yapılan 12 adet apre uygulamasının dokuzu dikey yanma test cihazında test edilmiştir. Belirlenen güç tutuşur apre uygulanmış pamuklu kumaşların dikey yanma test sonuçları Çizelge 8.9’da sunulmuştur.

Çizelge 8.9 Dikey yanma testi sonuçları

DIKEY YANMA TESTİ (ASTM D 6413)			
Numune	t₁ (sn)	t₂ (sn)	Kömür uzunluğu (cm)
Ref. Kumaş	19,5	-	30*
U 1	38,0	3,0	30*
U 2	25	5,3	30*
U 3	24	5,4	30*
U 4	4,2	0	8
U 5	0	0	7
U 6	3,4	0	11
U 7	10	0	9,5
U 8	6,3	0	10
U 9	17	0	30*

* Kumaş numunesi boyuna yönde tamamen yandı.

Çinko borat ile işlem gören kumaşın işlem görmemiş pamuklu kumaştan daha uzun süre yandığı görülmektedir. Çinko borat pamuklu kumaşın yanma hızını büyük oranda düşürebilmektedir. Ancak yanmayı durdurmak için yeterli olamamaktadır. Referans kumaş çok hızlı yandığından çinko borat uygulanmış kumaşa göre ortamdaki yakıt çok daha kısa sürede tükenmektedir. Bu nedenle de t₁ değeri çinko borat uygulanmış kumaşta daha yüksek çıkmaktadır. Çinko borat uygulanmış kumaş referans kumaşta olduğu gibi boyuna yönde tamamen

yanmaktadır. Kalıntı miktarı referans kumaşa göre çok daha fazladır. LOI ve TGA test sonuçları ile bu sonuç uyumludur. Apyrol BKW'nin tek başına uygulandığı U5 numunesi alev kaynağı uzaklaştırıldığında hemen sönmektedir. En düşük kömürleşme uzunluğu da bu numunede görülmektedir. Yakma testi sırasında yüksek oranda gaz açığa çıkardığı da gözlenmiştir. Apyrol BKW ve çinko boratın birlikte kullanıldığı U9 kodlu kumaşın, U1 yani çinko boratın tek başına uygulandığı kumaştan yarı süreden daha kısa süre yandığı görülmektedir. U9 uygulaması çinko boratın Apyrol BKW ile sinerjistik olarak kullanılamayacağını göstermiştir. Çinko borat, Budit 311 ve AD 400 ile işlem gören sırası ile U1, U2 ve U3 kodlu kumaşların alev söndükten sonra kıvılcım halinde yanmaya devam ettikleri belirlenmiştir. Pyrovatex CP, AD 400 (etil alkolde öğütülmüş) tek başına, Pyrovatex CP ve çinko borat uygulamaları olan sırası ile U4, U6, U7 ve U8 kodlu kumaşlar 10 s ve altında sürede yanmıştır. U6 ve U7 kodlu kumaşlara bakıldığında, melamin esaslı bağlayıcının kullanıldığı U6 kodlu kumaşın poliüretan bağlayıcı kullanılan U7 kodlu kumaştan çok daha kısa sürede söndüğü belirlenmiştir. Buna göre melamin esaslı bağlayıcı kumaşın güç tutuşur özelliğine katkı sağlamıştır.

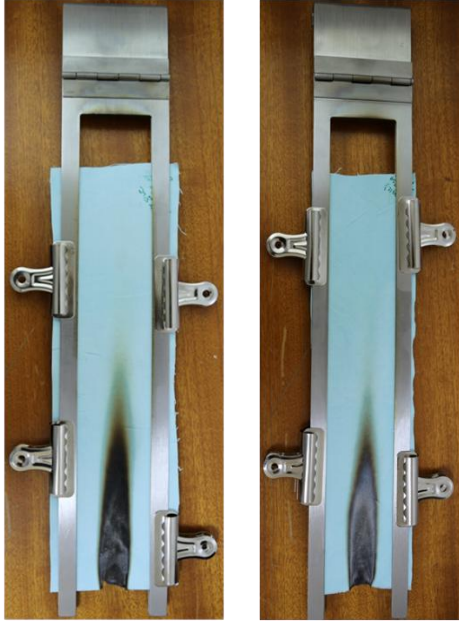
Dikey yanma testi yapılan kumaşların test sonrası çekilen fotoğrafları Şekil 8.2-4'te sunulmuştur.



Şekil 8.2 a-Referans kumaş, b-U1, c-U2, d-U3'ün Dikey yanma testi sonuçları



Şekil 8.3 a- U4, b- U8, c- U5 ve U9' un Dikey yanma testi sonucu



Şekil 8.4 a- U6, b-U7 'nin Dikey yanma testi sonucu

Elde edilen sonuçlar LOI test sonucunda elde edilen verilerle dikey yakma test sonuçlarının birbirleri ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Resimlerde de görüldüğü üzere referans kumaş, U1, U2 ve U3 kodlu kumaşlar güç tutuşur özelliğe sahip değildir. Diğer kumaşlar güç tutuşur olarak nitelendirilebilir.

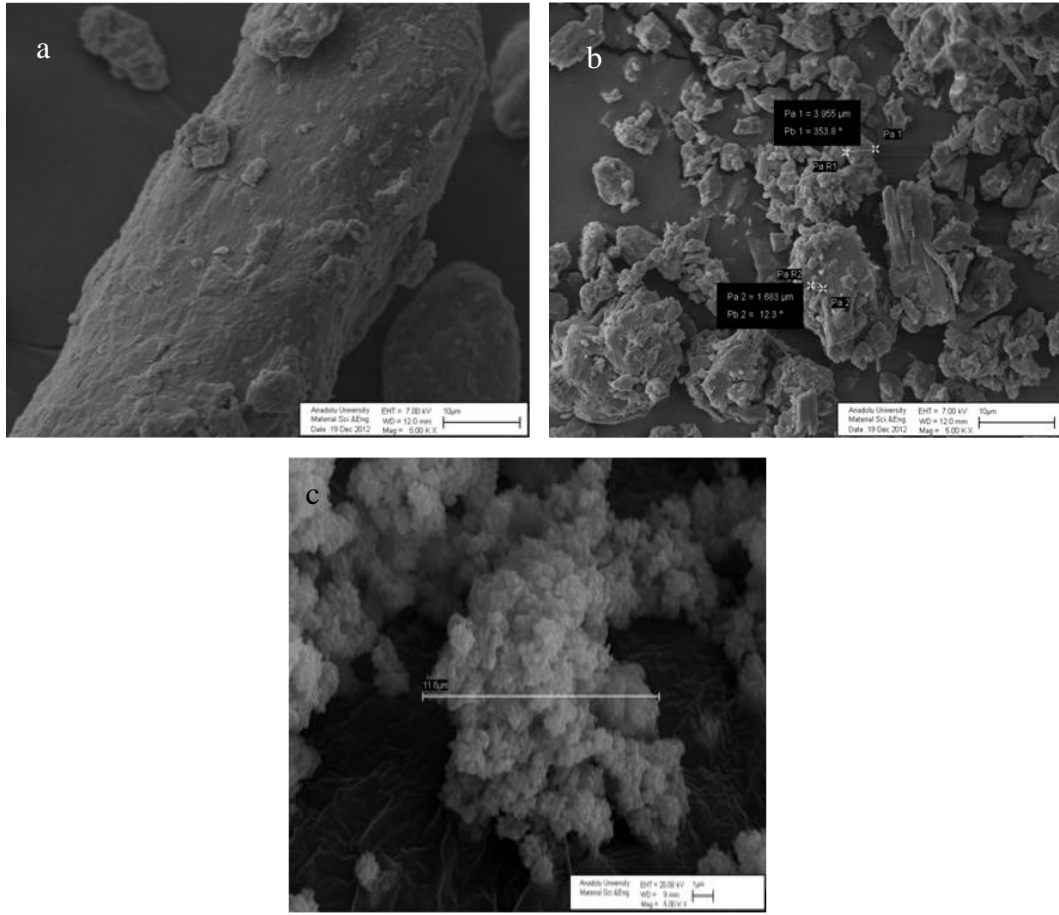
U4, U5 ve U8 kodlu kumaşlarda alev kaynağa uzaklaştırıldığında alevin söndüğü görülmektedir. Çinko borat ve Pyrovatex CP'nin birlikte kullanıldığı U8'de kömürleşme biraz daha fazla olmuştur. Bu da çinko boratın Pyrovatex CP ile de sinerjistik etki yaratmadığını göstermektedir. U9 kodlu kumaş yüzeyden tüm kumaş boyunca yanmıştır. Ancak kalıntı miktarı fazladır. Bu duruma çinko borat sebep olmuştur.

U6 ve U7 uygulamalarında sırası ile melamin ve poliüretan bazlı çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. Alev kaynağı uzaklaştırıldığında kumaşlar yanmamıştır. her iki uygulama ile de güç tutuşur özellik sağlanabilmiştir.

8.3 Karakterizasyon Testi sonuçları

8.3.1 Taramalı elektron mikroskobu sonuçları

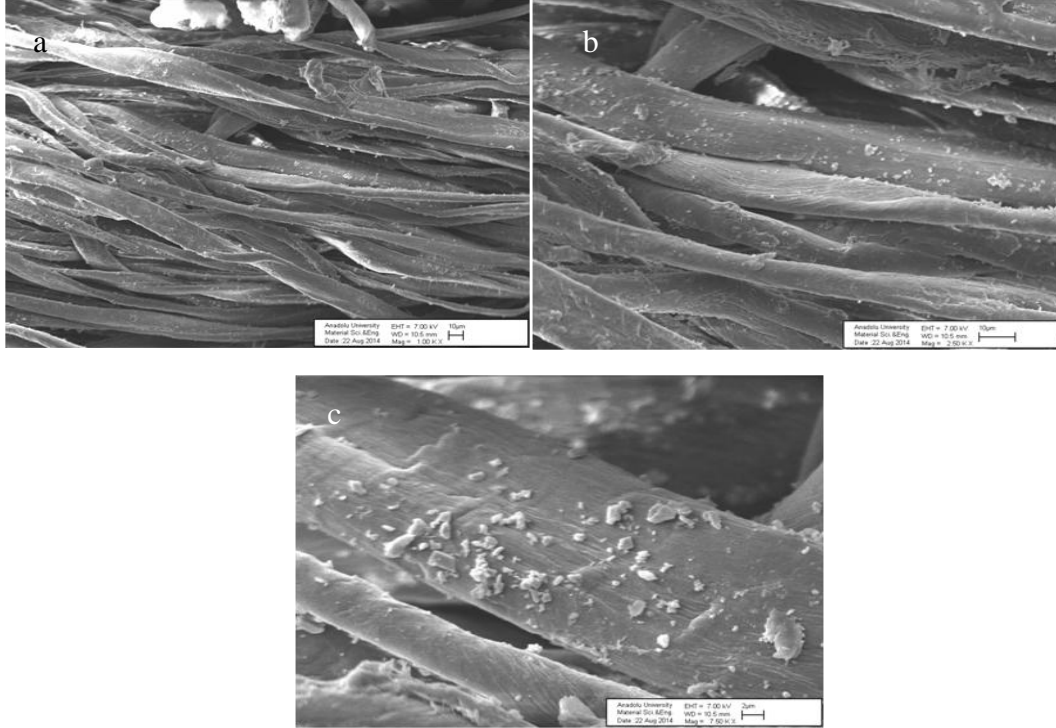
Çalışmada kullanılan çinko borat, Budit 311 ve AD 400'ün yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasalların 5000 büyütmede alınan görüntüleri Şekil 8.5'te sunulmaktadır.



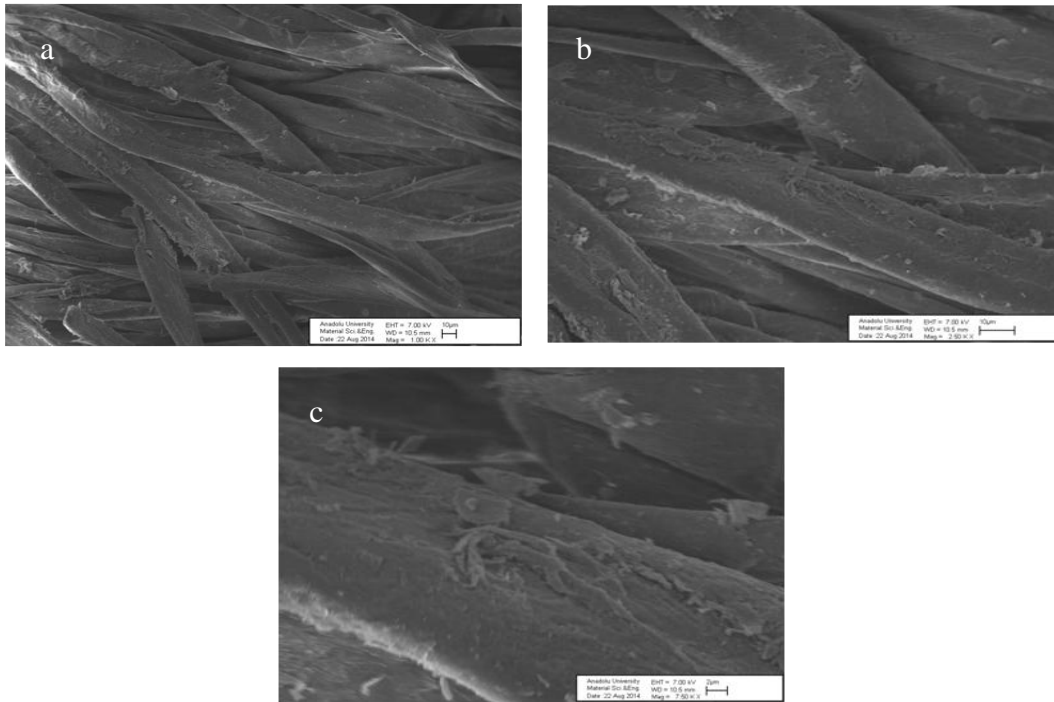
Şekil 8.5 a- AD 400, b- Budit 311, c- çinko boratın görüntüleri (5000X)

Elde edilen sonuçlardan her üç kimyasalın ortalama tane boyutlarının 5 μm 'nin üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. AD400'ün tane boyutu aralığının çok fazla olduğu, içerisinde büyük parçacıklar bulunduğu görülmüştür. Budit 311 ve çinko borat içerisinde ise mikron altı seviyede parçacıklar da bulunmaktadır. Ancak bu parçacıkların topaklaşmıştır. Tane boyut dağılımları göreceli olarak daha homojendir.

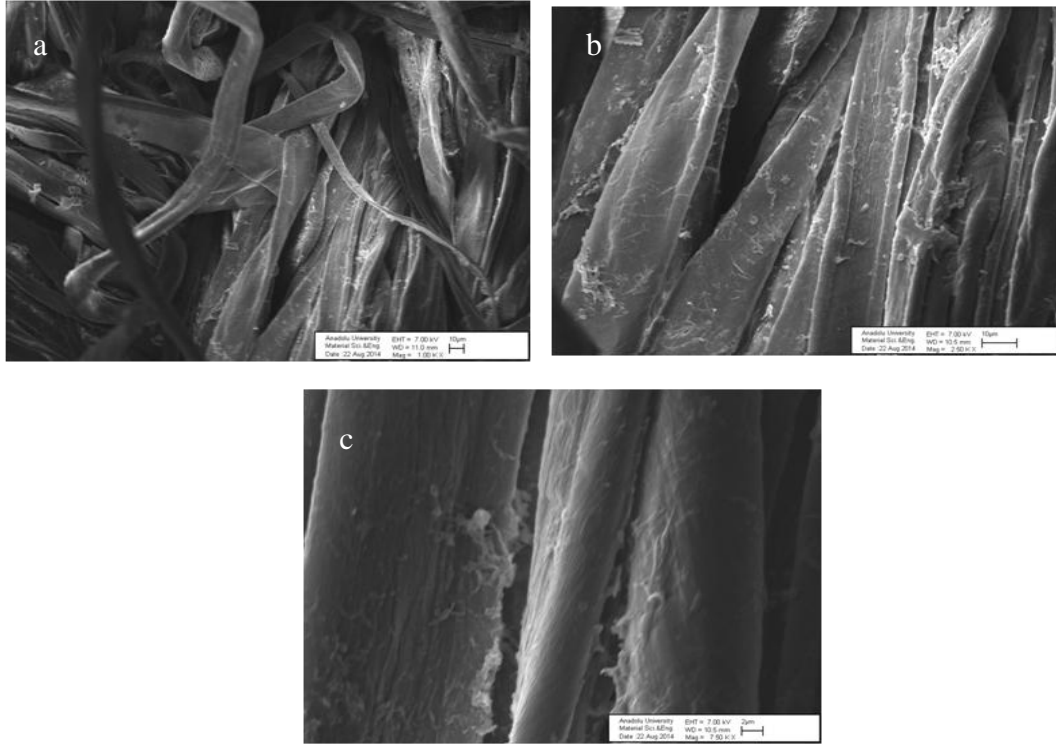
U1-U9 kodlu apre uygulaması yapılmış pamuklu kumaşların 1.000, 2.500 ve 7.500 kat büyütülmüş görüntüleri Şekil 8.6- Şekil 8.14'te sunulmuştur.



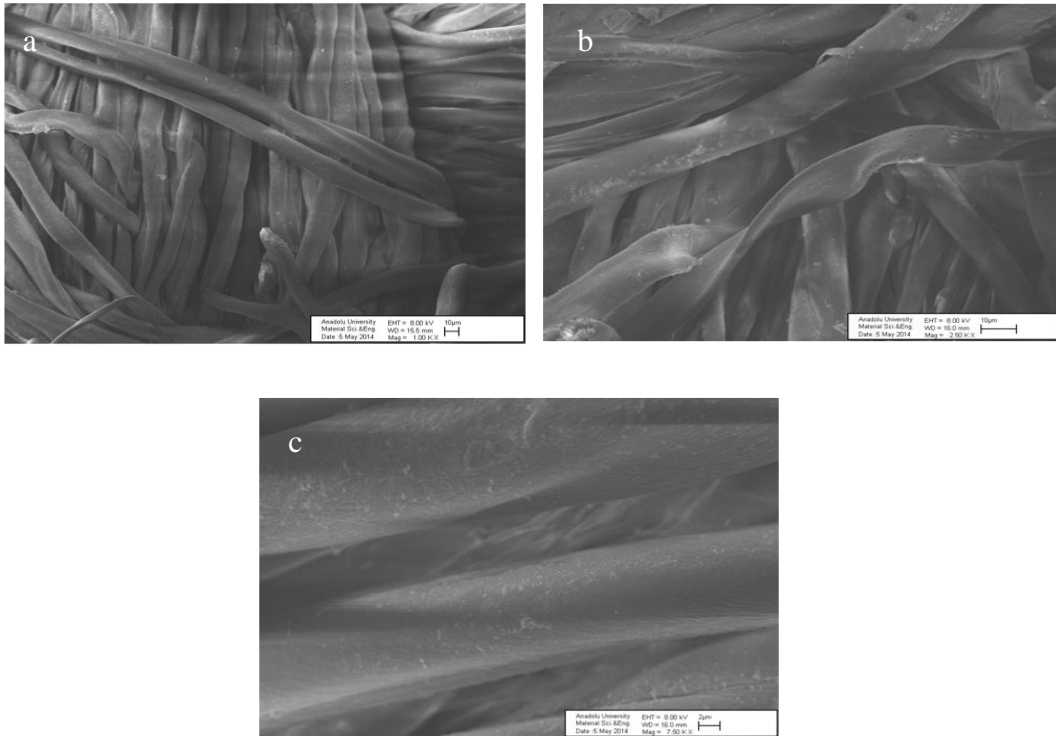
Şekil 8.6 U1 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler



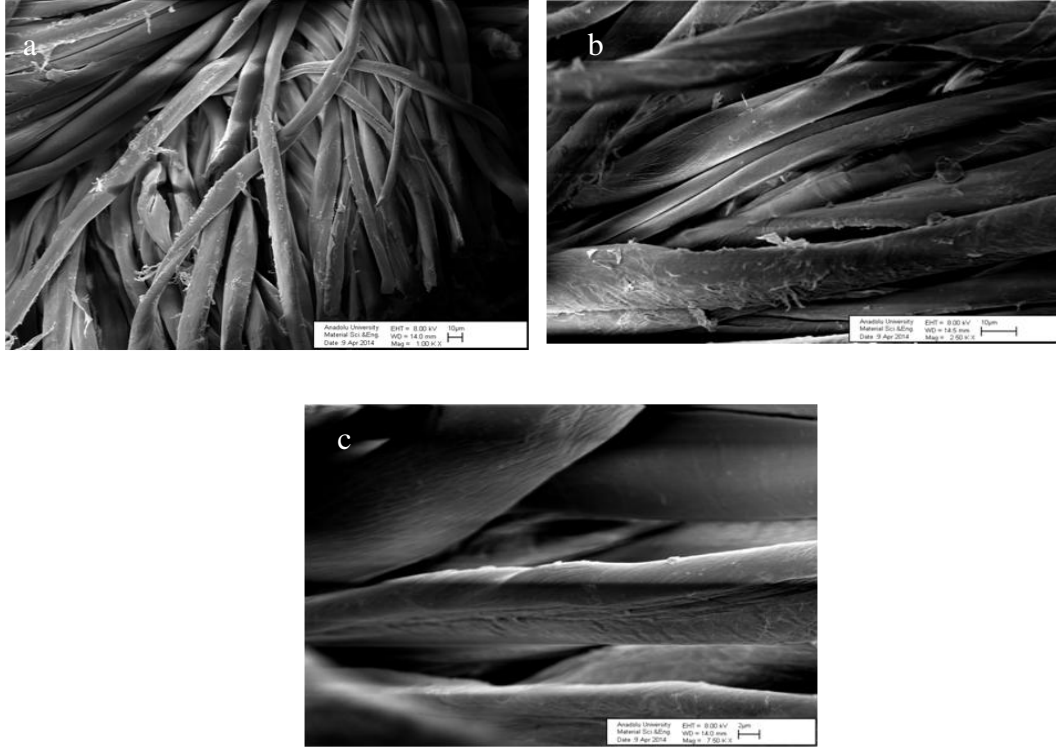
Şekil 8.7 U2 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütmeler



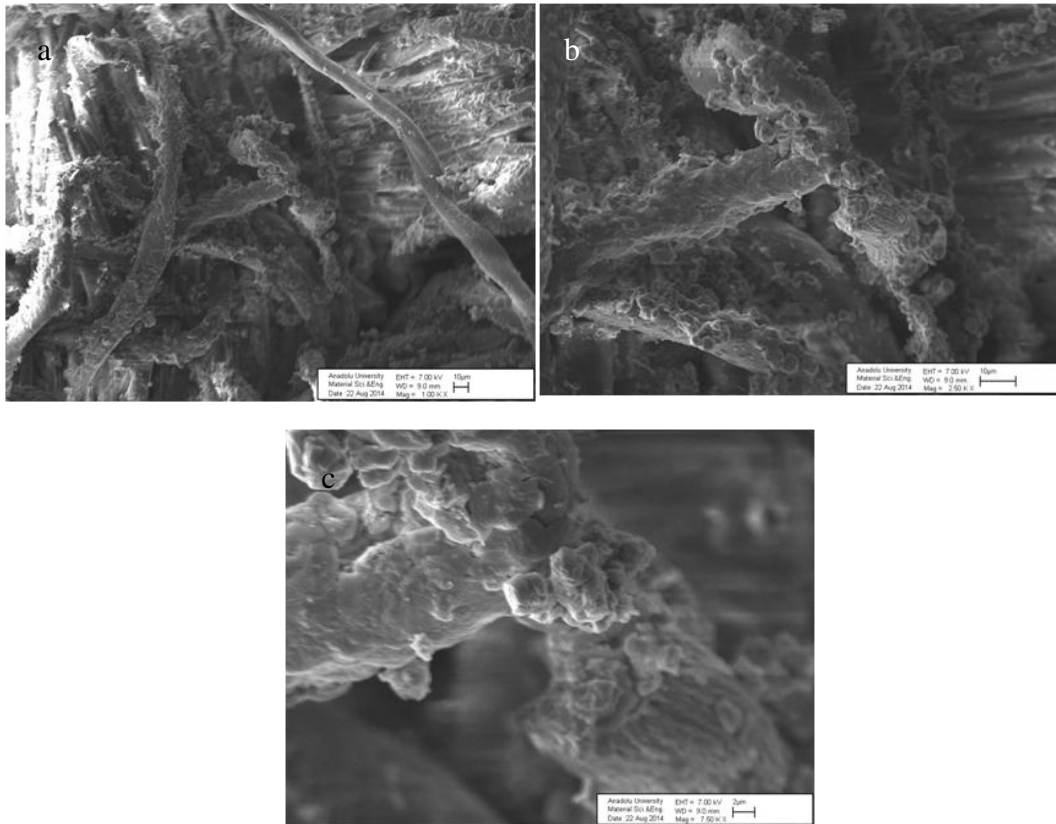
Şekil 8.8 U3 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütme



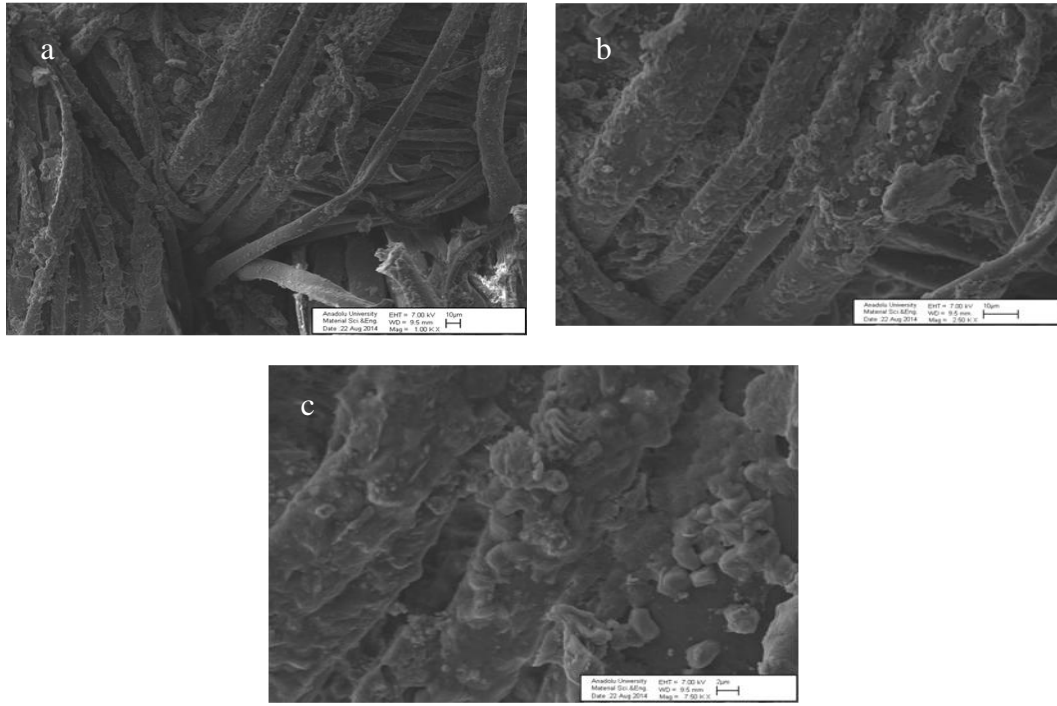
Şekil 8.9 U4 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütme



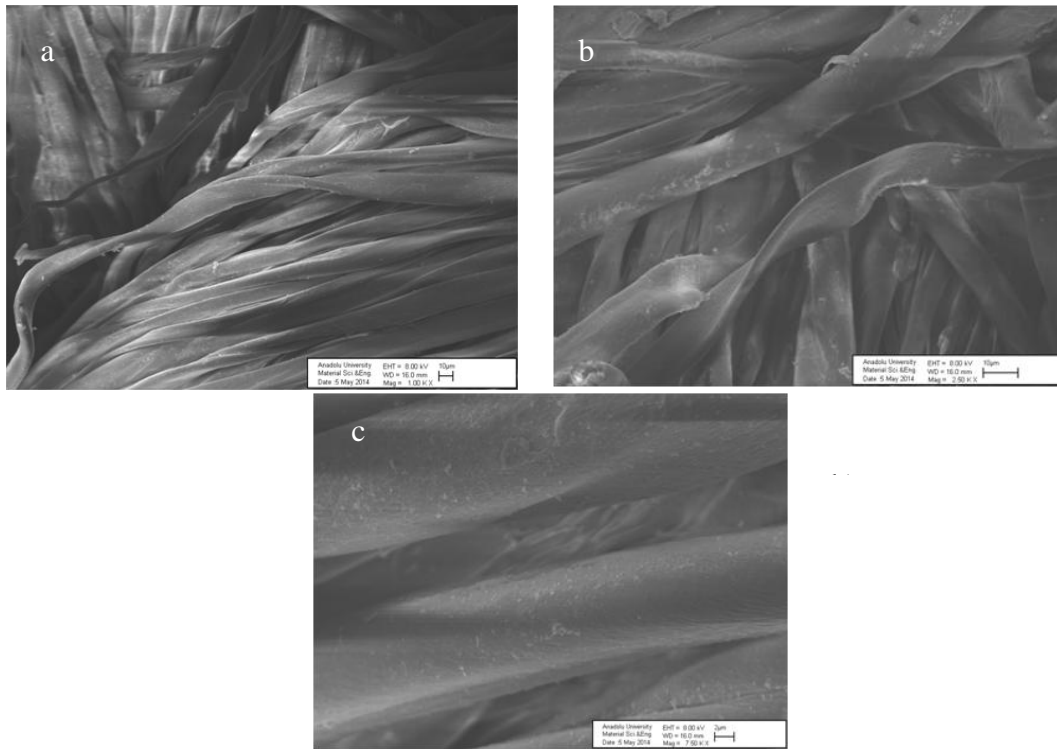
Şekil 8.10 U5 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütme



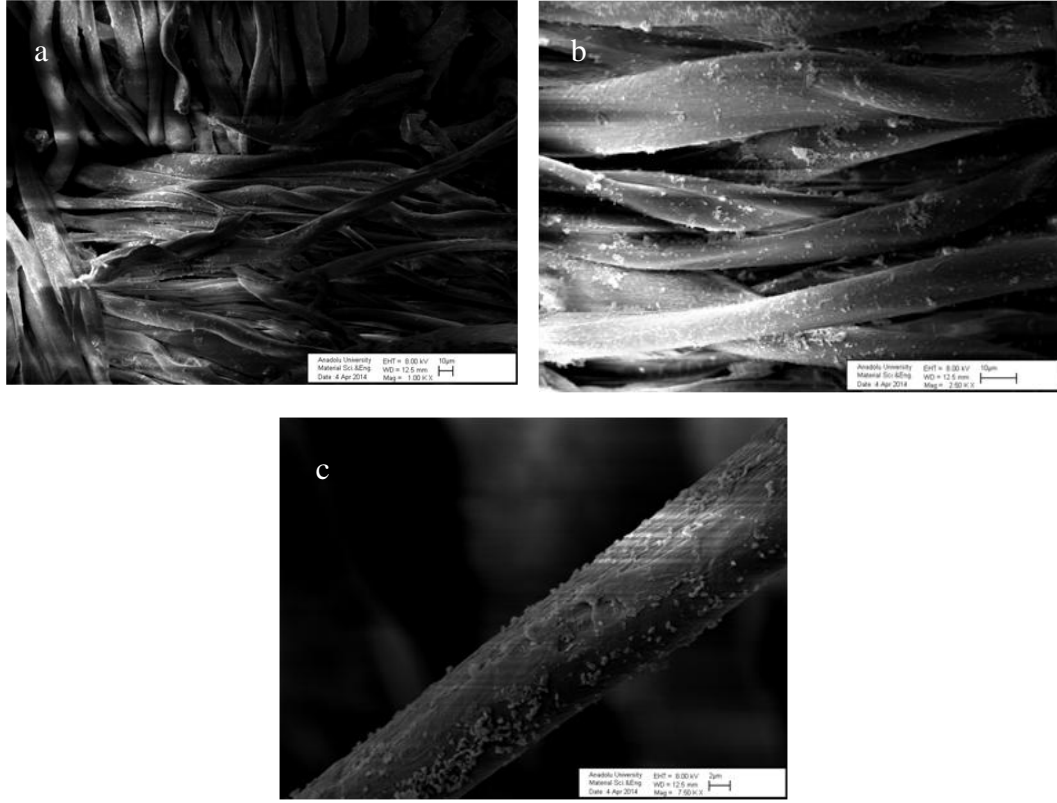
Şekil 8.11 U6 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütme



Şekil 8.12 U7 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütme



Şekil 8.13 U8 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyütme



Şekil 8.14 U9 kodlu kumaşın SEM görüntüsü a-1.000, b- 2.500, c-7.500 kat büyötmeler

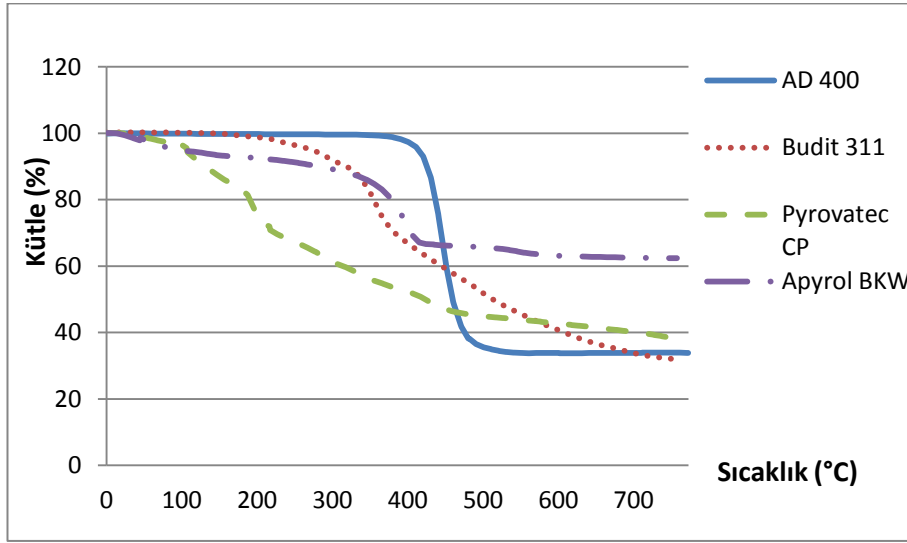
U1, U2 ve U3 kodlu kumaşların SEM görüntülerinde kimyasalların homojen şekilde kumaş yüzeyine dağıldığı ancak topaklaştıkları belirlenmiştir.

U4 ve U5 kodlu kumaşlarda aktarılan kimyasalların tane boyutlarının bazı bölgelerde düşük olduğu, bazı bölgelerde kimyasalların topaklaştıkları anlaşılmaktadır. Bununla beraber bu uygulamalarda kimyasallar çoğunlukla kumaş yüzeyine homojen şekilde dağılmıştır.

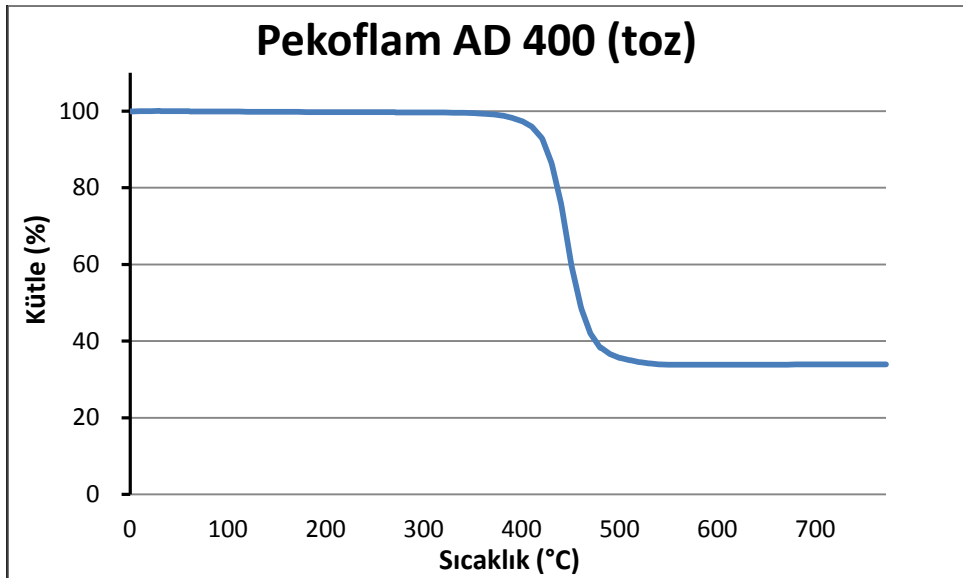
U6 ve U7 kodlu kumaşlarda kumaş yüzeyi neredeyse tamamen kaplanmıştır. Apre işlemleri çift basamaklı olan bu kumaşlarda ilk olarak fosfor esaslı malzeme uygulanmış, daha sonraki adımda çinko borat ile işlem yapılmıştır. İkinci uygulamada çinko borat ile birlikte uygulanan çapraz bağlayıcıların şişerek kumaş yüzeyinde bir tabaka oluşturdukları gözlenmektedir.

8.3.2 Termal analiz sonuçları

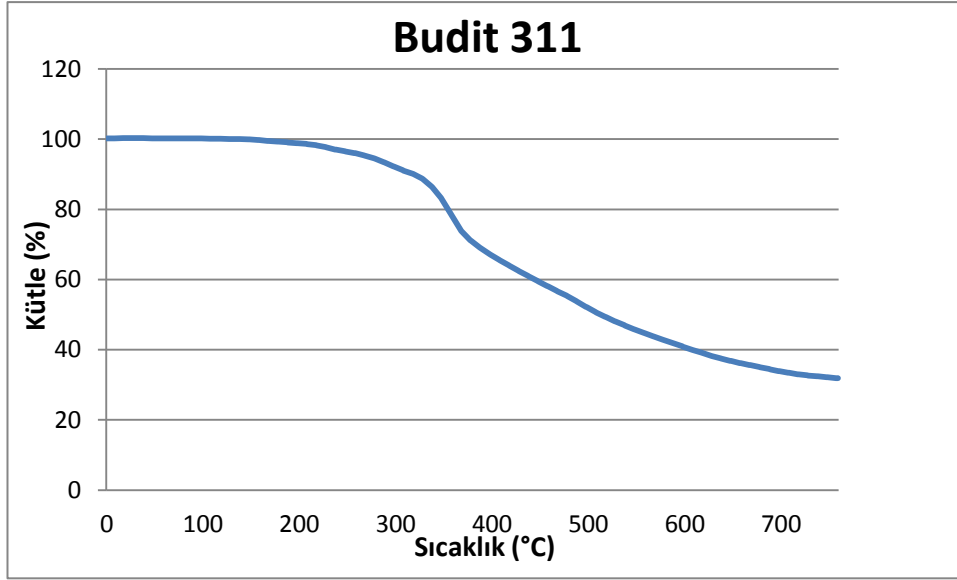
Apren uygulamalarında kullanılan kimyasalların ve işlem gören pamuklu kumaşların sıcaklık artışı ile kütle değişimleri arasındaki ilişkiyi görmek amacıyla termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları karşılaştırmalı ve her bir kimyasal için ayrı ayrı Şekil 8.15-Şekil 8.19’da sunulmuştur.



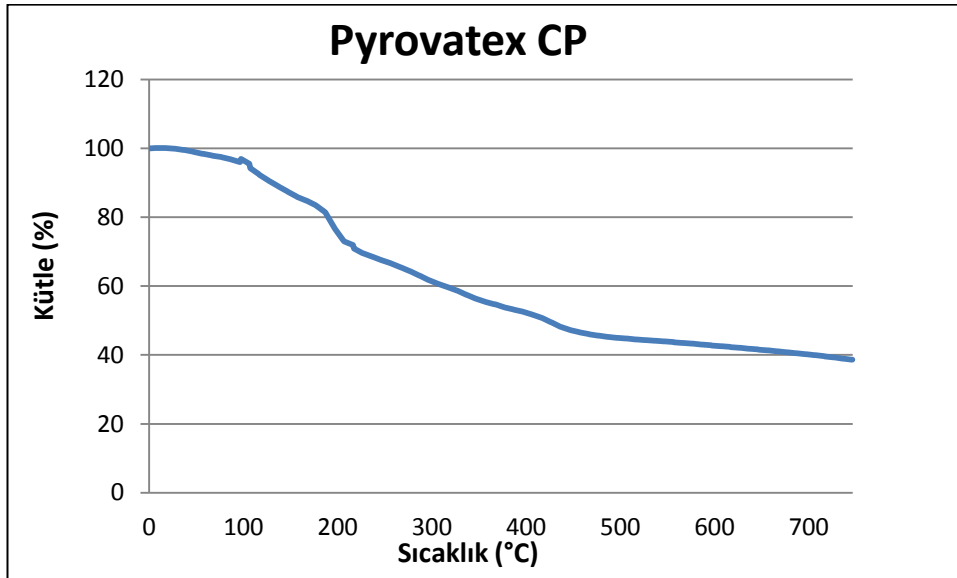
Şekil 8.15. Çalışma kapsamında kullanılan kimyasalların karşılaştırmalı TGA grafikleri



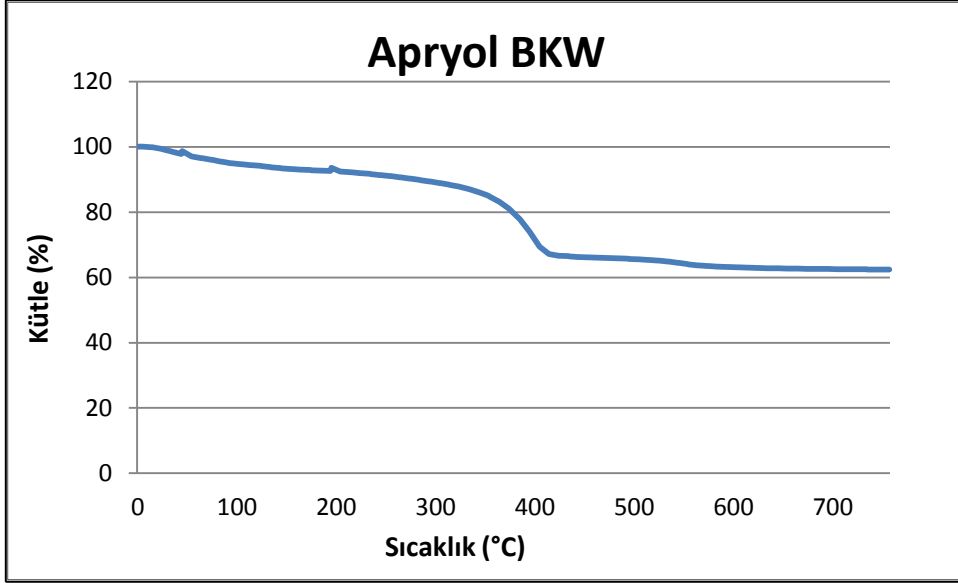
Şekil 8.16 Pekoflam AD 400 (toz)'ün TGA grafiği



Şekil 8.17 Budit 311 (toz)'in TGA grafiği



Şekil 8.18 Pyrovatex CP-LF (jel)'nin TGA grafiği



Şekil 8.19. Apryol BKW(sıvı)'nin TGA grafiği

Kimyasalların TGA grafiklerinde termal özelliklerinin birbirlerinden farklı olduğu görülmektedir. AD 400'de kütle kaybının neredeyse tamamına yakını 360-570 °C arasında olmuştur. Sıcaklık 570 °C'ye ulaştığında malzeme kütesinin %65,65'ini kaybetmiştir. Malzemenin kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

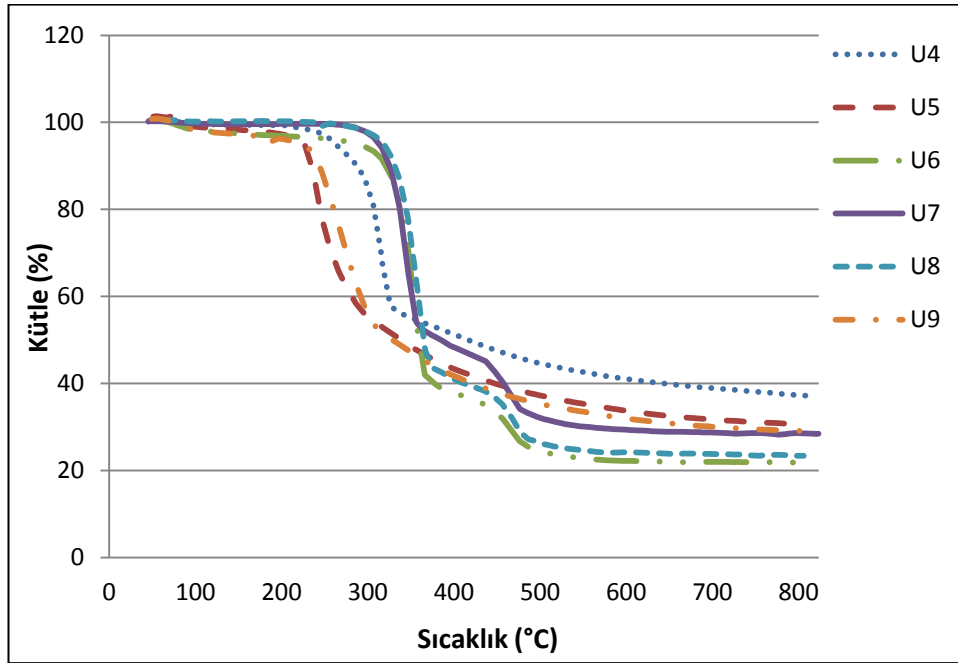
BUDIT311 kodlu tozun TGA grafiğinde 334 °C'ye kadar kütle kaybı % 3,84 iken 334 °C'de %5,40'a 398 °C'de ise %34,74'e ulaştığı görülmektedir. Bununla beraber 800 °C' de kütle kaybı yaklaşık %68,35 olmuştur. 80-203 °C arasındaki kütle kaybı kademeli olarak malzeme tarafından absorbe edilen suyun uzaklaşması nedeniyle olmaktadır. Bundan sonraki adımlarda amonyak, su, melamin ve fosforik asit türevleri yapıdan uzaklaşmaktadır. Büyük kütle kaybının başladığı 334 °C'den sonra melamin ve fosforik asit türevleri bozunmaktadır. 334-510 °C aralığı en büyük bozunmanın yaşandığı aralıktır.

Pyrovatex CP'nin TGA grafiğinde 800 °C'ye kadar kademeli olarak kütle kaybı oluşmuştur. Bununla beraber 800 °C'de kütle kaybı yaklaşık % 61,42'a ulaşmıştır. 81,8 °C'de meydana gelen kütle kaybı malzeme tarafından absorbe edilen suyun uzaklaşması nedeniyle olmuştur. 148,1 °C ve 185,6 °C'de sırası ile %12,62 ve %18,67 olan en büyük kütle kayıpları görülmüştür. Bu kütle kaybı su ve malzeme içerisinde bulunan polimerik malzemelerin bozunması sebebi ile olmaktadır.

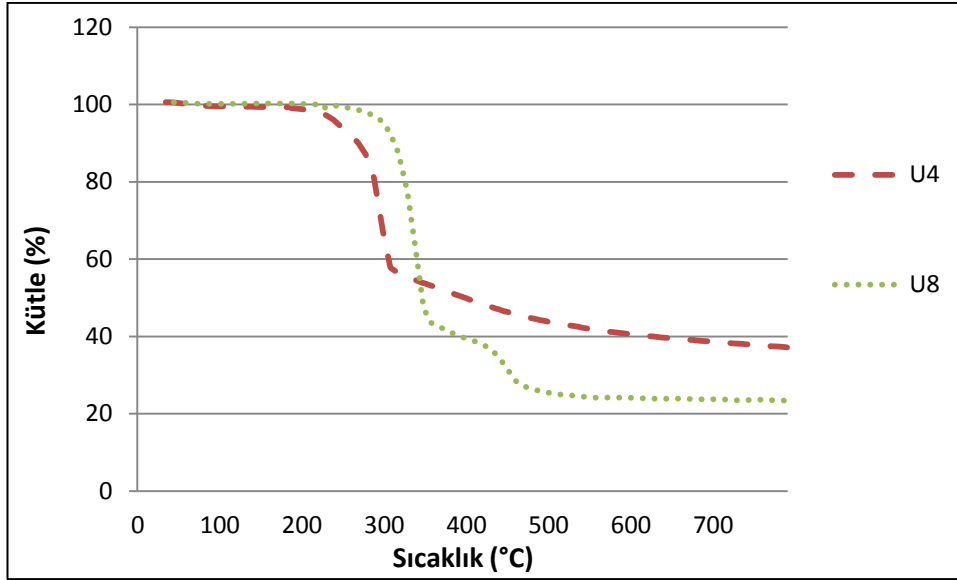
Apyrol BKW’de en büyük kütle kaybı 441,5 °C’de ortaya çıkmıştır. Bu sıcaklıkta %22,79 kütle kaybı yaşanmıştır. 72,8 – 310,7 °C arasında kütle kaybı gözlenmiştir. 477,6 – 700 °C arasında da kütle kaybı devam etmiştir.

800 °C’de en fazla kütle kaybı Budit 311 ve AD 400’de, en az kütle kaybı da Apyrol BKW’de görülmüştür.

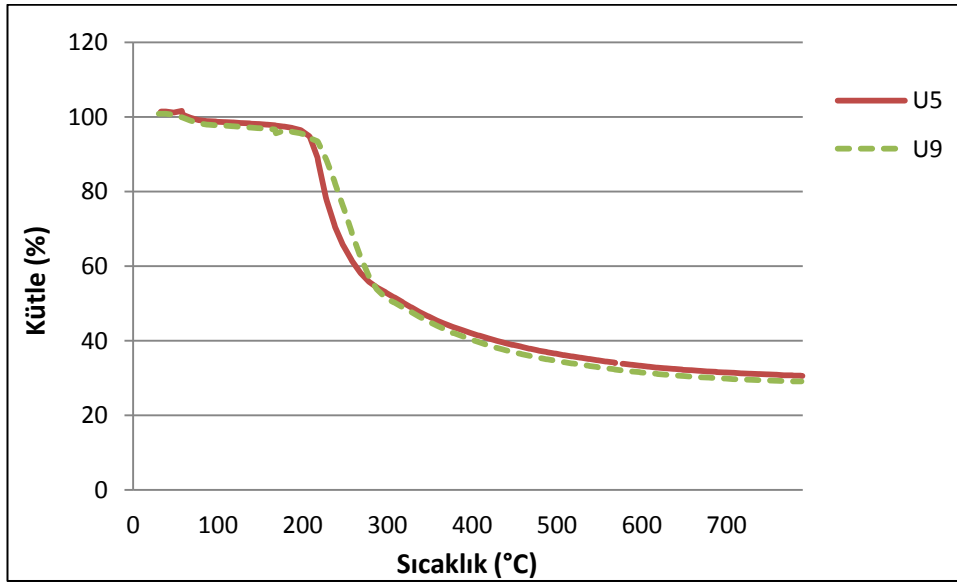
Güç tutuşur apre yapılmış U4-U9 kodlu kumaşların TGA grafikleri Şekil 8.20-Şekil 8.23’te sunulmuştur.



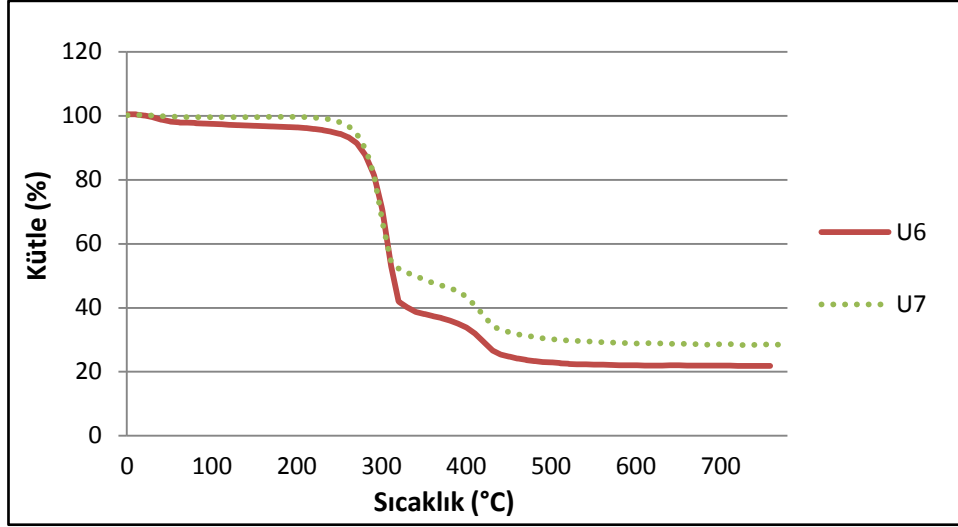
Şekil 8.20 U4, U5, U6, U7, U8 ve U9 kodlu kumaşların karşılaştırmalı TGA grafikleri



Şekil 8.21.U4 ve U8 kodlu kumaşların TGA grafikleri



Şekil 8.22. U5 ve U9 kodlu kumaşların TGA grafikleri



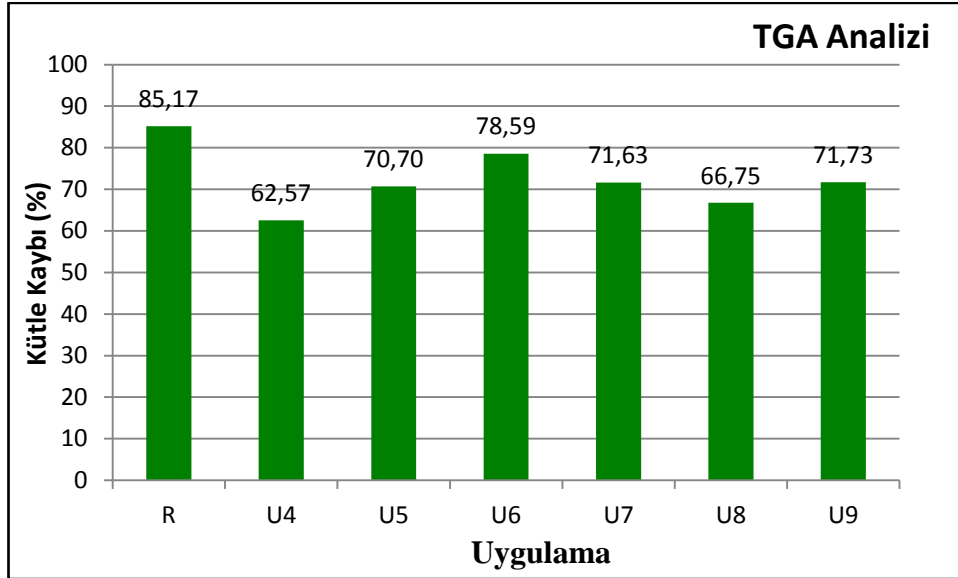
Şekil 8.23 U6 ve U7 kodlu kumaşların TGA grafikleri

Şekil 8.21’de U4 ve U8 kodlu kumaşların termal analiz sonuçları sunulmaktadır. 420 °C’de meydana gelen kütle kaybının çinko borat kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Çinko borat bu uygulamada kumaşa daha yüksek kütle kaybına neden olmaktadır.

Şekil 8.22’de U5 ve U9 kodlu kumaşların termal analiz sonuçları sunulmuştur. Apyrol BKW’nin pamuklu kumaşa uygulanmasında çinko boratın kütle kaybını artırıcı etki gösterdiği belirlenmiştir.

Şekil 8.23’te U6 ve U7 kodlu kumaşların termal analiz sonuçları sunulmaktadır. U6 ve U7, AD 400 ve çinko boratın iki banyolu yöntem ile pamuklu kumaşa aktarıldığı kumaşlardır. Uygulamalarda sırası ile melamin esaslı ve poliüretan esaslı çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. Melamin esaslı çapraz bağlayıcının kullanıldığı kumaşa daha fazla kütle kaybı olmaktadır.

Güç tutuşur apre işlemi gören pamuklu kumaşların kütle kaybını (%) gösteren grafik Şekil 8.24’te sunulmuştur.



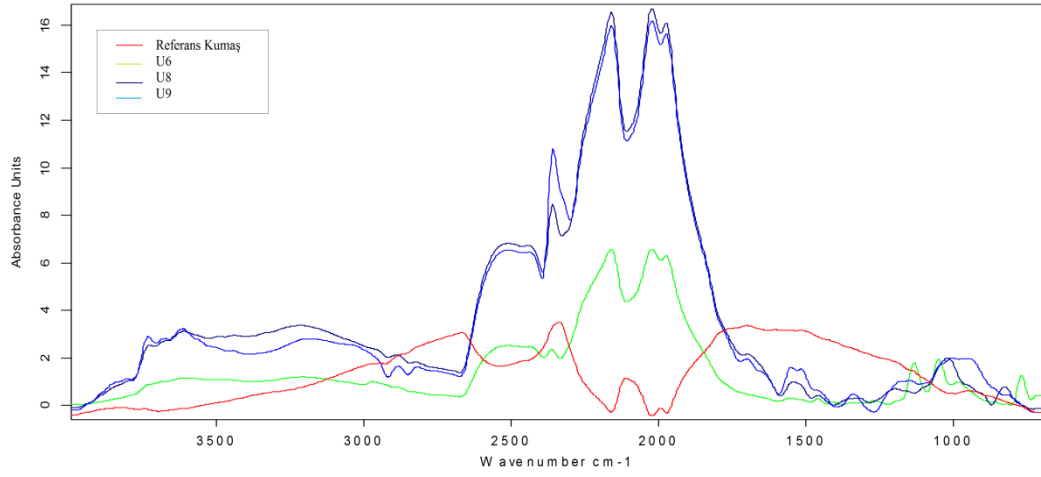
Şekil 8.24 Termal analizleri yapılan kumaşların kütle kayıpları (%)

Pamukta kütle kaybı termal bozunma sırasında kömür oluşumu miktarı ile ilişkilidir. Oluşan kömür kalitesi ise güç tutuşurluğu etkiler. Tutuşmayı besleyen yanıcı gaz çıkışının azalması kömür oluşumundan daha etkilidir.

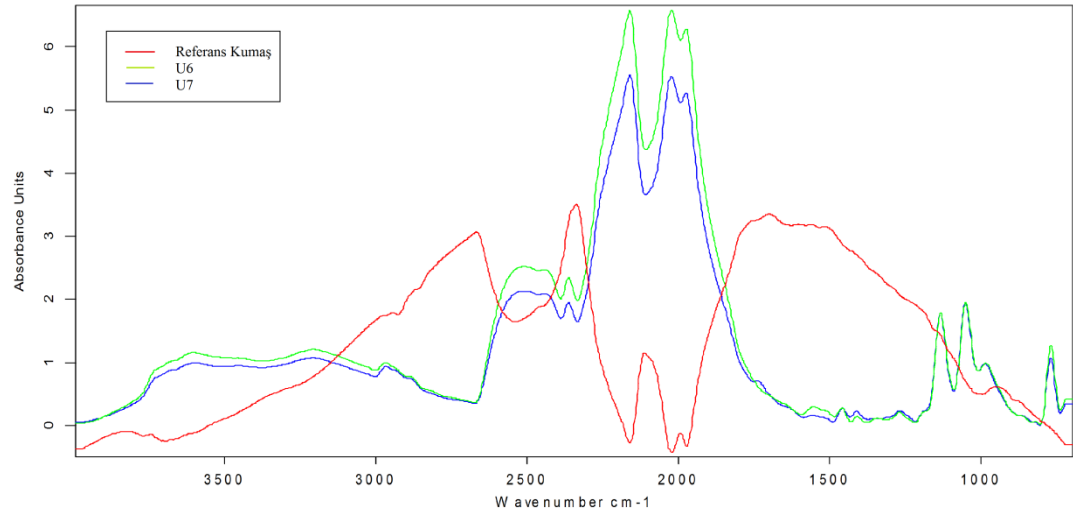
8.4 Kumaş Test Sonuçları

8.4.1 FTIR analizi sonuçları

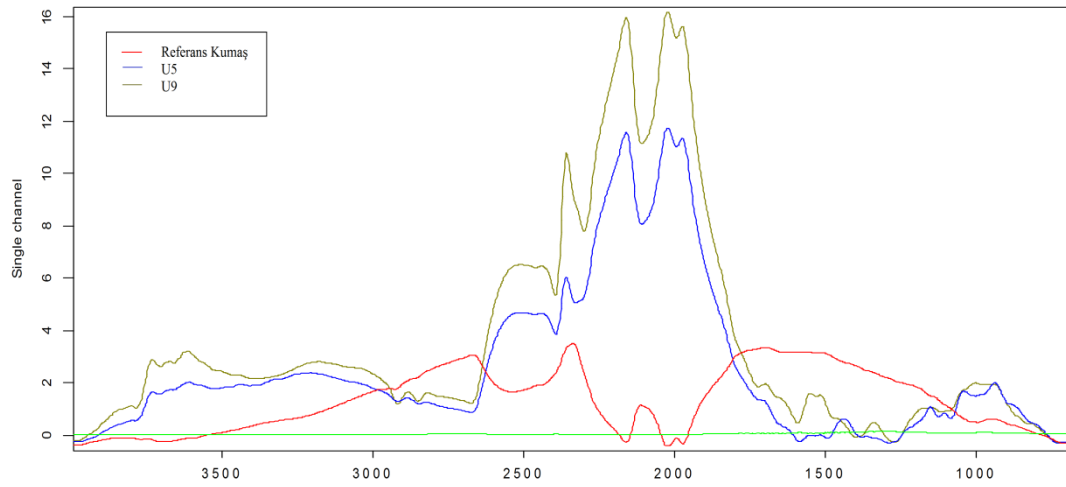
Apre uygulaması yapılan kumaşlar FTIR ile analiz edilmiştir. İşlem görmemiş kumaş ile U4, U5, U6, U7, U8 ve U9 kodlu kumaşların karşılaştırmalı grafikleri verilmiştir. Tane boyutu düşürülen fosfor esaslı kimyasal AD 400 ile ticari apre kimyasalları Pyrovatex CP ve Apyrol BKW'nin pamuklu kumaşlara uygulandığı sırası ile U6, U8 ve U9 kodlu kumaşların FTIR analizi sonuçları Şekil 8.25'te sunulmuştur. İşlem görmemiş kumaşın farklı çapraz bağlayıcının kullanıldığı AD 400 pamuklu kumaş uygulamalar olan U6 ve U7'nin karşılaştırmalı FTIR analizi sonuçları Şekil 8.26'da görülmektedir. Apyrol BKW'nin pamuklu kumaşa uygulamasında çinko boratın etkisini görmek amacı ile U5 ve U9'un karşılaştırmalı FTIR analizi sonuçları Şekil 8.27'de verilmiştir. Pyrovatex CP'nin pamuklu kumaşa uygulanmasında çinko boratın etkisini görmek için U4 ve U8'in karşılaştırmalı FTIR analiz sonuçları Şekil 8.28'de sunulmuştur.



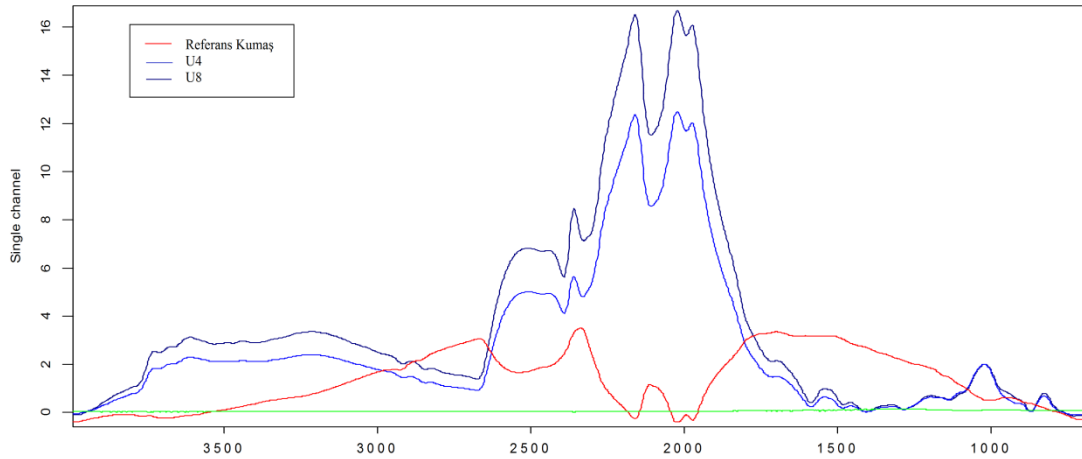
Şekil 8.25. Referans kumaş U6, U8 ve U9 kodlu kumaşların FTIR analizi sonuçları



Şekil 8.26 Referans kumaş, U6 ve U7 kodlu kumaşları FTIR analizi sonuçları



Şekil 8.27 Referans kumaş, U5 ve U9 kodlu kumaşların FTIR analizi sonuçları



Şekil 8.28 Referans kumaş, U4 ve U8 dolu kumaşların FTIR analizi sonuçları

Sonuçlarda dietil fosfonik asit ve çinko tozundan oluşan, dialkil fosfonokarboksilik asitamid bileşiği olan ve fosfor ve kükürt içerikli olduğu bilinen sırası ile AD 400'ün, Pyratex CP ve Apyrol BKW ile işlem gören selülozik kumaşların ~ 2000, 2500, 3000 ve 3500 cm^{-1} 'de benzer pikler verdiği görülmektedir. AD 400 ile işlem gören pamuklu kumaşın FTIR analizi sonuçlarını gösteren Şekil 8.26'da sadece ~ 1400 cm^{-1} 'de yoğun pikler olduğu görülmektedir. Apyrol BKW ve Pyrovatex CP ile işlem gören pamuklu kumaşların sonuçlarının verildiği Şekil 8.27-28'te ağırlıklı olarak ~1000 - 1500 cm^{-1} 'lerde yoğun pikler belirlenmiştir. İlk grafikte de görüldüğü gibi bu iki kimyasalın FTIR analizi sonuçları birbirine çok yakın çıkmıştır.

Şekil 8.26'da görülen 800 cm^{-1} dolaylarında oluşan pikler selülozun yapısında bulunan aromatik halkaların P-CH₂ bağından kaynaklı olduğu öngörülmektedir. ~1000 cm^{-1} 'de görülen piklerin -CH=CH-, -O-H, C-O, $\equiv\text{P}=\text{O}$ bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. ~1500 cm^{-1} 'de görülen piklerin >NH, -NH₃⁺, >C=N-, C-NO₂, C-N=O, >N-N=O, -CS-NH- bağlarından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir

Şekil 8.27'de 1000 cm^{-1} 'de görülen piklerin -CH=CH-, -O-H, C-O, >C=S>SO, >SO₂, >SO₂N<, -SO₂O-, $\equiv\text{P}=\text{O}$ bağlarından kaynaklandığı öngörülmektedir. ~1500 cm^{-1} 'de görülen piklerin selüloz ısı etkisi ile selülozdan ayrılan küçük bileşikler ve AD 400 ile yapmış olabileceği >NH, -NH₃⁺, >C=N-, C-NO₂, C-N=O, >N-N=O, -CS-NH- bağlarından kaynaklandığı tahmin

edilmektedir. $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $>\text{C}=\text{N}+=\text{N}-$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ bağlarında kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 8.28'de 1000 cm^{-1} 'de görülen piklerin $\text{C}-\text{O}$, $\equiv\text{P}=\text{O}$ bağlarından kaynaklandığı öngörülmektedir. $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin $>\text{NH}$, $-\text{NH}_3^+$, $>\text{C}=\text{N}-$, $\text{C}-\text{NO}_2$, $\text{C}-\text{N}=\text{O}$, $>\text{N}-\text{N}=\text{O}$ bağlarından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin $>\text{C}=\text{N}^+=\text{N}^-$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ bağlarında kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen grafiklerde ortak pikler belirlenmiştir. $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ dolaylarındaki piklerin selülozun yapısında bulunan aromatik halkaların $\text{C}=\text{H}$ bağında kaynaklı olduğu düşünülmektedir. $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin $-\text{C}\equiv\text{CH}$ bağlarında kaynaklandığı tahmin edilmektedir. $\sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ 'de piklerin $>\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$, $=\text{N}^+\text{H}^-$, $\text{P}-\text{H}$ ya da CO_2 bileşiklerinin yapıdan ayrılması sebep olmaktadır. $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de $>\text{C}=\text{C}<\text{H}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH}-$ (katı), $-\text{NH}_3$, $-\text{CCH}_3$, CH_2 kaynaklı pikler belirlenmiştir. $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin selülozun gördüğü ısı işlem sonucunda yapısından ayrılan serbest $-\text{OH}$ grubundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

8.4.2 Renk ölçüm sonuçları

Güç tutuşur apre işlemi gören kumaşların mekanik, kimyasal ve konfor özelliklerinde bozulmalara oluşmaktadır. Bu bozulma çok fazla miktarda kimyasal kullanılması, kurutma ve fiksaj sırasında uygulanan yüksek ısı işlemlerden kaynaklanmaktadır. Güç tutuşur apre işlemi kumaşların renginde de önemli derecede değişimlere sebep olabilmektedir. Yapılan işlemlerin kumaşların renginde sebep olduğu değişimleri belirlemek amacı ile renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.10'da sunulmuştur.

Çizelge 8.10 Renk ölçüm sonuçları

Numune kodu	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Δc^*	ΔH^*	ΔE^*_{ab}
Referans Kumaş	-77,33	-19,96	-6,48	20,99	197,99	-
Uyg 1	-	-	-	-	-	-
Uyg 2	5,32	2,13	4,42	-3,04	-3,85	7,24
Uyg 3	5,42	3,54	5,48	-4,54	-4,69	8,49
Uyg 4	-0,09	0,11	0,67	-0,30	-0,61	0,69
Uyg 5	-0,22	0,81	0,63	-0,96	-0,36	1,05
Uyg 6	5,07	4,26	1,26	-4,44	0,13	6,74
Uyg 7	3,79	3,00	1,48	-3,31	-0,52	5,06
Uyg 8	-0,54	0,00	1,34	-0,38	-1,28	1,44
Uyg 9	1,25	1,57	0,81	-1,74	-0,30	2,16

Tabloda işlem görmemiş pamuklu kumaş ile uygulama yapılmış numunelerin renk ölçüm analizi sonuçları verilmiştir. Bu kumaşların L, a ve b değerleri ölçülmüştür. Bu değerler sırası ile açıklık-koyuluk, kırmızı - yeşile yakınlık ve sarı - maviye yakınlık değerleridir. İşlem görmemiş kumaş esas alınarak işlem gören kumaşların L, a ve b değerlerindeki farklılıklar değerlendirilmektedir. Cihazın çalışma prensibi gönderilen ısının malzeme tarafından absorplanma oranının belirlenmesi esasına dayanır. Bu sebeple ölçüm sırasında kumaşın yüzeyinin düzgün olması önemlidir. U4 ve U5 dışındaki uygulamalarda kumaş renginde önemli derecede bozunma belirlenmiştir.

9 TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında pamuklu kumaşlara güç tutuşur özellik kazandırmak amacı ile çinko borat, fosfor esaslı kimyasallar ve güç tutuşur ticari kimyasallar aktarılmıştır. Fosfor esaslı kimyasal olarak AD 400 ve Budit 311, güç tutuşur ticari kimyasal olarak da Pyrovatex CP ve Apyrol BKW kullanılmıştır. Fosfor esaslı kimyasalların ve çinko boratın tane boyutlarının 5 µm'den fazla olduğu belirlenmiştir. Bu kimyasalların tane boyutları atritör değirmen ve aksel değirmen kullanılarak mikron altı seviyelere indirilmiştir. Öğütme solüsyonunun kararlılığını sağlamak amacı ile TSS ve PEG stabilizatör, sodyum sülfat elektrolit olarak kullanılmıştır. Öğütmeler su ve etil alkol ortamında gerçekleştirilmiştir. Öğütmelerin tane boyutu ve zeta potansiyeli analizlerinde Nanosizer cihazı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda çinko borat için stabilizatör olarak TSS'nin kullanıldığı A kodlu solüsyon, AD 400 için etil alkol ortamında öğütülen X kodlu solüsyon ve Budit için TSS'nin stabilizatör olarak kullanıldığı K kodlu solüsyon apre uygulamalarında kullanılmak üzere seçilmiştir. Seçilen solüsyonlar pamuklu kumaşlara emdirme yöntemi kullanılarak aktarılmıştır. U6 ve U7 kodlu uygulamalarda çift banyolu apre işlemi tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasalların karakterizasyonunda ve işlem gören kumaşların yüzey analizlerinde taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. İşlem gören kumaşların termal analizleri TG / DTA, renk ölçümleri spektrofotometre, yüzey analizleri FTIR ve yanma davranışları LOI ve dikey yakma testi ile analiz edilmiştir.

Tane boyutu düşürme çalışmalarında kimyasalların tane boyutları mikron altı seviyelere indirilmiştir. Yakma testi sonuçları etil alkol ortamında öğütülen fosfor esaslı kimyasal AD 400 ile işlem gören kumaşların LOI değerlerinin ticari kimyasallara yakın değerlere ulaştığı görülmüştür. Dikey yakma testi sonuçları da bunu desteklemektedir. SEM görüntülerinde tane boyutunun düşürüldüğü ve kararsız yapıdaki solüsyonun topaklaştığı görülmüştür. Termal analizler sonucunda en az ve en çok kütle kaybı olan kumaşlar sırası ile U4 kodlu % 62,57 ve U6 kodlu % 78,59'dur. Renk ölçüm sonuçları yapılan işlemlerin U4 ve U5 dışındaki işlem gören kumaşlarda önemli oranda renk değişimine sebep olduğu belirlenmiştir.

Pamuklu kumaşlarda ticari olarak yaygın kullanıma sahip kalıcı ve kalıcı olmayan iki apre kimyasalı ile çok iyi güç tutuşur özellik elde edilmiştir. Çalışma kapsamında tane boyutu düşürülerek kararlı apre solüsyonu haline getirilen fosfor esaslı malzeme ile de çok iyi güç tutuşur özellik elde edilebilmiştir. Fosfor esaslı malzemeler ile sinerjik etki sağlayabileceği düşünülen çinko borat ile istenen özellik elde edilememiştir. Çinko borat tek başına kullanıldığında yanma hızını önemli derecede düşürmüş olmakla birlikte yanmayı engelleyememiştir. Kömürleşme oranını arttırmıştır. Güç tutuşur etki sağlayabilmek için yüksek oranlarda kullanılması gerekmektedir. Bu da kumaşın kullanım özelliklerini olumsuz yönde etkilediğinden uygun değildir. Sonuç olarak çinko boratın tane boyutu mikron altı seviyeye düşürülse bile pamuklu kumaşlar için iyi bir güç tutuşur olmadığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Horrocks, A., R., Price, D.,** *Advance in FR materials*, Woodhead, Cambridge, İngiltere, 2008.
- [2] **Üreyen, M., E., Koparal, A., S., Doğan, A., Kaynak, E., Gerek, E., E., Aksöz, Y.,** *Nanoboyutlu çinko borat ve gümüş katkılı çok fonksiyonlu tekstil malzemeleri geliştirilmesi raporu*, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü raporu, No: 2010-Ç026, Ankara, 2012.
- [3] **Horrocks, A., R., Anand S., C.,** *Hand book of technical textiles*, Wppdhead Publishing, Cambridge, İngiltere, 2000.
- [4] **Kandola, A., K.,** *Fire Reatdancy of Polymeric Materials*, Taylor & Francis Group, New York, Amerika, 2010.
- [5] **Prinz, K.,** Flame retardant and dyeing treatment of cellulose fabrics using a combined “grafting from” and PIGP process, Doktora tezi, İsveç Federal Zürih Teknoloji Enstitüsü, Zürih, İsviçre, 2011.
- [6] **Mathews, M., C.,** *Durable and non-toxic topical flame retardants for cotton and cotton blends*, Yüksek Lisans Tezi, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, Amerika Birleşik Devletleri, 2007.
- [7] **Celep, Ş.,** *Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007.
- [8] **Dayıoğlu., H., Canbaz, Karakaş, H.,** *Elyaf bilgisi*, Teknik Fuarcılık, İstanbul, 2007.
- [9] **Seventekin, N.,** *Tekstil kimyası*, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Uygulama Merkezi, İzmir, 2004.
- [10] **Mostashari, S., M., Zanjanchi, M., A., Baghi, O.,** “Burning of a cotton fabric impregnated by synthetic zinc carbonate hydroxide as a flame retardant”, *Combustion, Explosion and Shockwaves*, **41/4**, 426-429, 2000.
- [11] **Wu, W., Yang, C., Q.,** “Comparison of different reactive organophosphorus flame retardant agents for cotton: Part 1. The bonding of the flame retardant agents to cotton”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 2541-2548, 2006.

- [12] **Joshi, M., Bhattacharyya, A.**, “Nanotechnology a new route to high performans functional textiles”, *Textile Progress*, 43:3, 155-233, 2011.
- [13] **Lecoeur, E., Vroman, I., Bourbigot, S., Lam, T., M., Delobel, R.**, “Flame retardant formulations for cotton”, *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 478-492, 2001.
- [14] **Cheema, H., A., El-Shafei, A., Hauser A., J.**, “Conferring flame retardancy on cotton using novel halogen-free flame retardant bifunctional monomers: synthesis, characterizations and applications”, *Carbohydrate Polymers*, **92**, 885-893, 2013.
- [15] **Gaan, S., Sun, G.**, “Effect of phosphorus flame retardants on thermo-oxidative decomposition of cotton”, *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 968-974, 2007.
- [16] **Liu, W., Chen, L., Wang, Y-Z.**, “A novel phosphorus-containing flame retardant for the formaldehyde-free treatment of cotton fabrics”, *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 2487-2491, 2007.
- [17] **Wu, W., Yang, C., Q.**, “Comparison of different reactive organophosphorus flame retardant agents for cotton. Part II: Fabric flame resistant performance and physical properties”, *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 363-369, 2007.
- [18] **Çakal, G., Ö., Göğebakan, Z., Coşkun, S.**, “Investigation of synergistic effect of boron on fire retardancy of cotton fabric”, *Tekstil ve Konfeksiyon*, **3**, 265-271, 2011.
- [19] **Lewin M.**, “Flame Retardance of Fabrics, in Handbook of Fiber Science and Technology Volume II: Chemical Processing of Fibers and Fabrics-Functional Finishes Part B, Lewin M. and Sello S. B.(eds)”, Marcel Dekker Incorporated, New York, U.S.A, 515, 1983.
- [20] **Wang M.Y., Horrocks A.R., Hall M.E., Pearson J.S., Clegg S.**, “Flame Retardant Textile Back-Coatings. Part 1: Antimony Halogen System Interactions and the Effect of Replacement by Phosphorus Containing Agents”, *Journal of Fire Sciences*, **18**, 265-293, 2000.

- [21] **Horrocks A.R., Mike M.Y.W., Hall E., Sunmonu F., Pearson J.S.**, “Flame Retardant Textile Back-Coatings. Part 2. Effectiveness of Phosphorus-Containing Flame Retardants in Textile Back Coating Formulations”, *Polymer International*, **49**, 1079-1091, 2000.
- [22] **Basu A. and Sivaramakrishnan A.**, “Development of fire-retardant fabrics using air-jet spinning technology”, *Asian Textile Journal*, **10(10)**, 105-110, 2001.
- [23] **Abdel-Mohdy F.A., Khalil E.M., Belyakova M. K., Gaballa M. M. ve Yakout E.M.**, “Fire retardant for cotton”, *Journal of the Textile Association*, **63(1)**, 39-44, 2002.
- [24] **Abdel-Mohdy F. A.**, “Graft copolymerization of nitrogen- and phosphorus-containing monomers onto celluloses for flame-retardant finishing of cotton textiles”, *J Appl Polym Sci*, **89**, 2573–2578, 2003.
- [25] **Norman I.**, “Concept of ecological halogen- and antimony-free flame-retardant for textiles articles”, *Revista de Quimica Textil*, **(167)**, 26-38, 2004.
- [26] **Menezes E. and Paranjape M.**, “Flame retardants in textiles”, *Colourage*, **51(7)**, 19-26, 2004.
- [27] **Horrocks A. R., Kandola B. K., Davies P. J., Zhang S., Padbury S.A.**, “Developments in flame retardant textiles a review”, *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 3-12, 2005.
- [28] **Horrocks, A.R., et al.**, “The Potential for Volatile Phosphorus-containing Flame Retardants in Textile Back-coatings”, *Journal of Fire Sciences*, **25(6)**, 523-540, 2007.
- [29] **Gu, H.**, “Research on thermal properties of Nomex/Viscose FR fibre blended fabric”, *Materials & Design*, **30(10)**, 4324–4327, 2009.
- [30] **Delholm, C., D., White-Ghoorahoo, L., A., Pang, S., S.**, “Development and characterization of cellulose/clay nanocomposites”, *Composites Part B: Engineering*, **41(6)**, 475–481, 2010.
- [31] **Horrocks, A.R.**, “Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions”, *Polymer Degradation and Stability*, **96(3)**, 377-392, 2011.

- [32] **Shutt**, *Method for producing cellulose insulation materials using liquid borate fire retardant compositions*, USA Patent No: 6025027, 1996.
- [33] **Ko Y. G., Choi U. S., Ahn D. J., Kim J. S. and Kim T. Y.**, “Physicochemical and Thermal Studies of Viscose Rayon Borate Fiber and Its Carbon Fiber”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **39**, 3875–3883, 2001.
- [34] **Xie R. and Qu B.**, “Expandable Graphite Systems for Halogen-Free Flame-Retarding of Polyolefins. II. Structures of Intumescent Char and Flame-Retardant Mechanism”, *J Appl Polym Sci*, **80**, 1190–1197, 2001.
- [35] **Weil E. D. and Patel N. G.**, “Iron compounds in non-halogen flame-retardant polyamide systems”, *Polymer Degradation and Stability*, **82**, 291–296, 2003.
- [36] **Flambard X., et al.**, “Progress in safety, flame retardant textiles and flexible fire barriers for seats in transportation”, *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 98-105, 2005.