KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKRİLİK ESASLI KAPLAMALARDA YANMAZLIK ÖZELLİĞİNİN GELİŞTİRİLMESİ

NACİ ÖZCAN

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKRİLİK ESASLI KAPLAMALARDA YANMAZLIK ÖZELLİĞİNİN GELİŞTİRİLMESİ

NACİ ÖZCAN

Prof.Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniv. .....
Doç.Dr. Erdinç DOĞANCI
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....
Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 28.06.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☒ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☐ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler ..... tarafından ..... no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....
Naci ÖZCAN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☐ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....

Naci ÖZCAN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında değerli yardımlarını, katkılarını, akademik tecrübelerini, manevi desteğini eksik etmeyen ve kendisinden çok şey öğrendiğim değerli Hocam Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ'a tüm içtenliğimle sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.
Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Dr. Arif HIŞIR'a teşekkürü bir borç bilirim.
Ayrıca akrilik reçine numunelerinin hazırlanması ve testleri için Kalite Kontrol Laboratuvarını kullanmamıza imkân sağlayan Kempro Kimyasal Maddeler ve Dış Tic. A.Ş. Yetkililerine teşekkür ediyorum.
Bu süreçte verdiği destek ve gösterdiği anlayış için sevgili eşim Seda ÖZCAN'a sonsuz teşekkürler.

Haziran-2022 Naci ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET x
ABSTRACT xi
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 3
2.1. Akrilik Reçine 3
2.1.1. Fiziksel Özellikler 3
2.1.2. Mekanik ve Isıl Özellikler 4
2.1.3. Kimyasal Özellikler 5
2.2. Solvent Bazlı Akrilik Polimerin Üretimi 5
2.2.1. Kütle Polimerizasyonu 6
2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu 7
2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu 8
2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu 9
2.3. Yanma 10
2.3.1. Yanma Mekanizması 11
2.4. Alev Geciktirici Katkı Maddeler 12
2.4.1. Alev Geciktirici Katkı Maddeleri ve Etki Mekanizmaları 12
2.4.2. Alev Geciktirici Türleri 13
2.4.2.1. Halojenli Alev Geciktiriciler 13
2.4.2.2. Hidratlı (Sulu) Alev Geciktiriciler (İnorganik) 14
2.4.2.3. Fosfor İçerikli Alev Geciktiriciler 14
2.5. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri 17
2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA) 17
2.5.2. Konik Kalorimetre 18
2.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 19
2.5.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 19
2.5.5. UL-94 Dikey Yanma Testi 20
2.5.6. Limit (Sınırlayıcı) Oksijen İndeksi (LOI) 22
2.5.7. Parlama (Alevlenme) Noktası 23
3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 27
4.1. Kullanılan Malzemeler 27
4.2. Yöntem 27
4.2.1. Alev Geciktiricili Akrilik Esaslı Numunelerin Hazırlanışı 27
4.3. Hazırlanan Alev Geciktiricili Reçinelerin Karakterizasyonu 28
4.3.1. Katı Miktarı Tayini 28
4.3.2. Viskozite Tayini 29
4.3.3. Renk Tayini 30
4.3.4. Asit İndisi Tayini 30

4.3.5. Yoğunluk Tayini 31
4.3.6. Hidroksil Sayısı Tayini 32
4.3.7. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) 33
4.3.8. Termogravimetrik Analiz (TGA) 33
4.3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 34
4.3.10. UL-94 Yanma Testi 34
4.3.11. Limit (Sınırlayıcı) Oksijen İndeksi (LOI) Testi 35
4.3.12. Parlama Noktası Testi 36
5. DENEYSEL BULGULAR 36
5.1. Katı Miktarı, Viskozite Tayini ve Yoğunluk Tayini 36
5.2. Renk Tayini, Asit Sayısı ve OH tayini 38
5.3. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) 39
5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) 41
5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 45
5.6. UL-94 Dikey Yanma Testi 45
5.7. Limit (Sınırlayıcı) Oksijen İndeksi (LOI) 47
5.8. Parlama Noktası Testi 48
5.9. Konik Kalorimetre Testi 49
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 52
KAYNAKLAR 54
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 61
ÖZGEÇMİŞ 62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Akrilik asit esterin molekül yapısı 3
Şekil 2.2. Metakrilik asit esterin molekül yapısı 3
Şekil 2.3. Kütle polimerizasyonu ile küçük boyutlarda poli(metil metakrilat) levhaların üretimi 6
Şekil 2.4. Çözelti polimerizasyonu reaktörü 8
Şekil 2.5. Süspansiyon polimerizasyonu ortamı ve monomer damlaları 9
Şekil 2.6. Yanma süreci 11
Şekil 2.7. Bir polimerin yanma aşamaları 12
Şekil 2.8. TCPP kimyasal yapısı 16
Şekil 2.9. TEP kimyasal yapısı 17
Şekil 2.10. TGA şematik gösterimi 17
Şekil 2.11. Konik kalorimetre test cihazı ve yanma sırasında görünüşü 18
Şekil 2.12. SEM cihazının çalışma mekanizması 19
Şekil 2.13. FTIR cihazı şematik görünüşü 20
Şekil 2.14. UL-94 Dikey yanma düzeneği 21
Şekil 2.15. Oksijen indeksi test cihaz sistemi 23
Şekil 2.16. Parlama noktası test cihazı 24
Şekil 4.1. Katı miktarı test cihazı 29
Şekil 4.2. Brokfield viskozimetre cihazı 29
Şekil 4.3. Renk test cihazı 30
Şekil 4.4. Asit test standı 31
Şekil 4.5. Yoğunluk tayin kabı 32
Şekil 4.6. Titrasyon cihazı 32
Şekil 4.7. Bruker Alpha FT-IR test cihazı 33
Şekil 4.8. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı 33
Şekil 4.9. UL-94 dikey yanma test düzeneği 34
Şekil 4.10. A. LOI cihaz görseli, b. Yanması devam eden numune görüntüsü, c. LOI cihazın içerisinde yandıktan sonra numunenin sönmüş görüntüsü, d. Yandıktan sonra sönen numunenin görüntüsü 35
Şekil 4.11. Parlama noktası cihazı 36
Şekil 5.1. TCPP ve TEP FTIR görüntüleri 39
Şekil 5.2. 500 1/cm ile 1200 1/cm aralığındaki P-1, P-1/TCPP-2, P-1/TCPP-5, P-1/TCPP-10, P-1/TCPP-15, P-1/TCPP-20, FTIR görüntüleri 39
Şekil 5.3. 500 1/cm ile 1200 1/cm aralığındaki P-1, P-1/TEP-2, P-1/TEP-5, P-1/TEP-10, P-1/TEP-15, P-1/TEP-20, FTIR görüntüleri 40
Şekil 5.4. 500 1/cm ile 1200 1/cm aralığındaki P-2, P-2/TCPP-2, P-2/TCPP-5, P-2/TCPP-10, P-2/TCPP-15, P-2/TCPP-20, FTIR görüntüleri 40
Şekil 5.5. 500 1/cm ile 1200 1/cm aralığındaki P-2, P-2/TEP-2, P-2/TEP-5, P-2/TEP-10, P-2/TEP-15, P-2/TEP-20, FTIR görüntüleri 41

Şekil 5.6. TCPP içerikli akrilik esaslı polimer-1'nin TGA eğrileri 43
Şekil 5.7. TEP içerikli akrilik esaslı polimer-1'nin TGA eğrileri 43
Şekil 5.8. TCPP içerikli akrilik esaslı polimer-2'nin TGA eğrileri 44
Şekil 5.9. TEP içerikli akrilik esaslı polimer-2'nin TGA eğrileri 44
Şekil 5.10. Örneklerin SEM mikrografları (a) P-1, (b) P-1/TCPP-15, (c) P-1/TEP-15, (d) P-2, (e) P-2/TCPP-15, (f) P-2/TEP-15, ... 45
Şekil 5.11. P-1, %15 TCPP ve %15 TEP içerikli akrilik esaslı polimer-1'nin ısı yayma oranları karşılaştırmalı eğrileri 51

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Akrilik esterlerin fiziksel özellikleri 4
Tablo 2.2. Metakrilik esterlerin fiziksel özellikleri 4
Tablo 2.3. Akrilik polimerlerin mekanik özellikleri..... 5
Tablo 2.4. UL-94 için test kriterleri..... 22
Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri 27
Tablo 4.2. Akrilik esaslı reçinelere eklenen alev geciktirici bileşim ve oranları..... 28
Tablo 5.1. % katı miktarı, mPa.s biriminde viskozite tayini ve g/mL cinsinde yoğunluk değerleri..... 37
Tablo 5.2. Hazırlanan örneklerin renk, asit ve hidroksil sayısı değerleri..... 38
Tablo 5.3. Hazırlanan örneklerin TGA sonuçları 42
Tablo 5.4. Akrilik esaslı reçinelerde kullanılan iki farklı alev geciktiricinin UL-94 dikey yanma testi sonuçları 46
Tablo 5.5. LOI ve yanma miktarı değerleri 47
Tablo 5.6. Ambalaj grubuna karşılık parlama noktası aralığı 48
Tablo 5.7. °C cinsinde parlama noktası değerleri..... 49
Tablo 5.8. Konik kalorimetre cihazı ile yapılan yanma testi sonuçları 49
Tablo 5.9. Konik kalorimetre testi yanma parametrelerinin ortalama sonuçları 50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

m_1 : İçi boş piknometrenin ağırlığı, (gram)
m_2 : Numune ile piknometrenin toplam ağırlığı, (gram)
T : Sıcaklık, (ºC)
t_1 : Alev sönme süresi-1 (saniye)
t_2 : Alev sönme süresi-2, (saniye)
T_{10} : Malzemenin %10'luk bozunma sıcaklığı (ºC)
T_{50} : Malzemenin %50'luk bozunma sıcaklığı (ºC)
T_{max1} : Birinci kademede maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (℃)
T_{max2} : İkinci kademede maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (℃)
T_{max3} : Üçüncü kademede maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (℃)
V : Piknometrenin hacmi, (g/mL)
ρ : Yoğunluk, (kg/m^3)

Kısaltmalar

ADR : European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (Tehlikeli Malların Karayolu ile Uluslararası Taşımacılığına İlişkin Avrupa Anlaşması)
ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
Br : Bromine (Brom)
CI : Chlorine (Klor)
F : Fluorine (Flor)
FTIR : Fourier-Transform İnfrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü
HRR : Heat dissipation rate (Isı Yayılma Hızı)
IATA : International Air Transport Association (Uluslararası Hava Taşımacılığı Birliği)
IMDG : International Maritime Dangerous Goods (Uluslararası Denizcilik Tehlikeli Maddeler)
Kızılötesi Spektroskopisi)
LOI : Limit Oxygen Index (Limit Oksijen İndeksi)
O_2 : Oxygen (Oksijen)
OH : Hydroxyl Number (Hidroksil Sayısı)
P-1 : Acrylic Based Polymer-1 (Akrilik Esaslı Polimer-1)
P-2 : Acrylic Based Polymer-2 (Akrilik Esaslı Polimer-2)
RID : European Agreement on the International Carriage of Dangerous Goods by Rail. (Tehlikeli Maddelerin Demiryolu ile Uluslararası Taşımacılığına İlişkin Avrupa Anlaşması)
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TBBPA : Tetrabromobisphenol A (Tetrabromobisfenol A)
TCPP : Tris-2-Chloroisopropyl Phosphate (Tris-2-Kloro İzopropil Fosfat)
TEP : Triethyl Phosphate (Trietil Fosfat)
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
UV : Ultraviolet (Ultraviyole)

AKRİLİK ESASLI KAPLAMALARDA YANMAZLIK ÖZELLİĞİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Sanayileşmenin doğal bir sonucu olarak endüstriyel yangın riskleri artmıştır. Bu riskleri en aza indirmek için aleve dayanıklı maddelerin üretimleri hızla ön plana çıkmıştır. Kullanılan malzemelerin çoğu akrilik esaslı polimerlerle kaplandığı için son kat kaplamaların yanma geciktiricilik özelliklerinin arttırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, Tris-2-kloro izopropil fosfat (TCPP) ve trietil fosfat (TEP) alev geciktirici ve duman bastırıcı maddeler olarak seçilmiştir. Bu maddeler akrilik esaslı kaplamalara fiziksel olarak eklenmiş ve seçilen alev geciktiricilerin kaplamaların özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Termal özelliklerinin belirlenmesi için Termogravimetrik Analiz (TGA), kaplama yüzeylerinin karakterizasyonunda Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Yanma özelliklerinin belirlenmesi için ise Limit Oksijen İndisi (LOI), Dikey Yanma Testi (UL-94) ve Konik Kalorimetre testleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan ürünlerin performansının karşılaştırılması amacıyla katkısız kaplama numunesinde aynı testler uygulanmıştır. Hazırlanan numunelere renk, katı miktarı, viskozite, asit değeri, yoğunluk ve hidroksil değeri testleri de uygulanarak seçilen alev geciktirici katkıların kaplama özellikleri üzerine olumsuz etkilerinin olup olmadığı araştırılmıştır. Yapılan testler sonucunda alev geciktirici katkıların renk, yoğunluk, asit sayısı ve hidroksil sayısı uygunluğuna olumsuz bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. TEP alev geciktiricinin akrilik polimer viskozitesini, TCPP alev geciktirici katkı maddesine göre daha fazla azalttığı görülmüştür. LOI, UL-94 Dikey Yanma Testi ve konik kalorimetre testi sonuçlarından, TCPP ve TEP katkılı akrilik polimer numunelerinde çok iyi bir alev geciktirici etki gösterdiği görülmüştür. TGA termogramlarından alınan sonuçlar da bunu desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Akrilik Polimer, Trietil Fosfat (TEP)**,** Tris-2-Kloro İzopropil Fosfat (TCPP).

IMPROVEMENT OF FLAME RETARDANT PROPERTY OF ACRYLIC BASED COATINGS BY PHOSPHATE-BASED FLAME RETARDANTS

ABSTRACT

As a natural result of industrialization, it has also caused an increase in the risk of industrial fire. To minimize these risks, the production of flame-resistant materials rapidly comes to the fore. Most of the materials used are coated with acrylic polymers. For this reason, it is necessary to increase the fire-retardant properties of topcoats. In this study, materials such as tris-2-chloro isopropyl phosphate (TCPP) and triethyl phosphate (TEP) were selected as flame retardant and smoke suppressant. These substances were physically added to acrylic based coatings and the effects of selected flame retardants on the properties of the coatings were investigated. Thermogravimetric Analysis (TGA) was used to determine the thermal properties of these compounds on the coatings, and Scanning Electron Microscopy (SEM) was used for the characterization of the coating surfaces. To determine the combustion characteristics, Limit Oxygen İndex (LOI), Vertical Combustion Test (UL-94) and Conical Calorimetry tests were carried out. To determine the performance of the products, an additive-free coating sample was studied. Then, colour, solid amount, viscosity, acid value, density and hydroxyl value tests were applied to the prepared samples, and it was investigated whether these additives had negative effects on the coating properties. As a result of the tests, it was observed that the flame retardant additives did not have a negative effect on the suitability of color, density, acid number and hydroxyl number. It has been observed that TEP flame retardant reduces acrylic polymer viscosity more than TCPP flame retardant additive. From the results of LOI, UL-94 Vertical Combustion Test and smoke density test, it has been seen that it has a very good flame retardant effect on acrylic polymer samples with TCPP and TEP. Results from TGA thermograms also support this.

Keywords: Acrylic Polymer, Triethyl Phosphate (TEP), Tris-2-Chloro Isopropyl Phosphate (TCPP).

1. GİRİŞ

Polimerler, bir veya daha fazla türdeki monomer birimlerinin kovalent bağlarla oluşturduğu, molekül dizisi ile belirlenen maddelerdir. Gündelik hayatta hemen hemen her yerde ve çevremizde polimerden yapılmış en az bir malzeme ile karşılaşılabilir. Polimerler, ambalajlama, inşaat, taşımacılık, elektrik ve elektronik donanımları, tarım, ilaç ve destek sektörleri gibi çok geniş alanlardaki uygulamalarda tercih edilen malzemelerdir. Polimerik malzemelerin bu kadar yaygın olmalarının sebepleri çok yönlü kullanıma yatkın, hafif, güvenli, dayanıklı ve düşük maliyetli olmalarıdır. Aynı zamanda kopolimerleşme ile farklı özellikte olan bir polimer ile bir diğer polimerin sahip olduğu özellikleri birleştirilerek istenilen amaca uygun malzemeler elde edilebilir (Gezgin, 2012).

Akrilik polimerler önemli ticari polimerlerden biridir. Akrilik polimerler çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu veya kütle polimerizasyonu teknikleri ile üretilebilirler. Akrilik polimerler, uygun ve gerekli katkıların ilavesiyle, otomobil sektörlerinde, ambalaj sektöründe ve benzeri uygulamalarda kullanılmaktadır (Aslankılıç, 2008).

Bu çalışmada şimdiye kadar literatürde akrilik esaslı kaplamalarda kullanılmayan alev geciktirici katkıların kullanımı ile kaplamaların yanmazlık özelliklerinin geliştirilmesi için çalışılmıştır. Alev geciktirici ve duman bastırıcı olarak fosfat bazlı tris-2- kloro izopropil fosfat (TCPP) ve trietil fosfat (TEP) seçilmiş ve kaplama reçetelerinde farklı oranlarda kullanılmıştır. Bu maddeler akrilik esaslı kaplamalara fiziksel olarak eklenmiş; bu bileşiklerin kaplamaların performans özellikleri, alev geciktirme ve duman bastırma etkinlikleri incelenmiştir.

Tez çalışması beş bölümden oluşmaktadır. Tezin 1. bölümde, akrilik polimerler, akrilik polimerin üretim yöntemleri, kullanım alanları, akrilik polimerlerde kullanılan alev geciktirici katkı maddeleri ve bu maddelerin etki mekanizmaları, hakkında genel bilgiler verilmiştir. Ayrıca, seçilen alev geciktirici katkıların etkilerini belirlemek için kullanılan fiziksel, yapısal, ısıl ve yanmazlık özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler araştırılmış ve özetlenmiştir 2. bölümde tez çalışmasının amacına yönelik literatürde bulunan akrilik polimerlerin yanmazlık özelliğini inceleyen çalışmalar

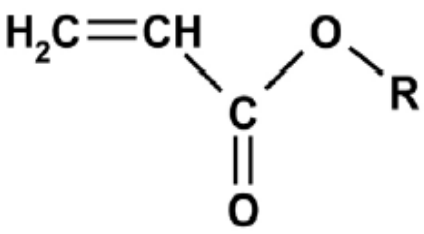
incelenmiş ve özet olarak verilmiştir. Bölüm 3'te tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler, örneklerin hazırlanması ve kullanılan karakterizasyon testleri sunulmuştur. Bölüm 4'te tez çalışmasında hazırlanan kaplama örneklerine uygulanan test sonuçlarına yer verilmiş ve bulgular kontrol numunesi ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Tezin son bölümünde ise yapılan çalışmanın sonuçları derlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

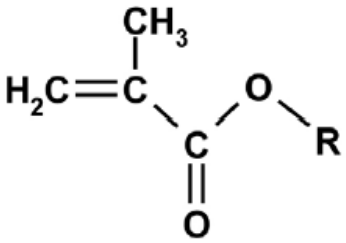
2.1. Akrilik Reçine

Kaplamalar için akrilik reçineler, Poliakrilik adıyla bilinen polimerler ailesinin temel üyeleri olan akrilik ve metakrilik asit esterleri içeren ve polimerizasyon sonucu oluşan polimerlerdir. Akrilik asit CH_2=CHCOOH formülü ile gösterilen organik bir asit olup propenoik asit de denir. IUPAC sistematik adı prop-2-enoik asit, metakrilik asittin ise 2-metilpropenoik asittir (Poth ve Baumstark 2014).

Akrilik ve metakrilik esterler ne kadar birbirinden farklı özelliklere sahip olsalar da her iki esterle yapılan polimerlere akrilik reçineler denir (Poth ve Baumstark 2014). Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de asit esterin molekül yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Akrilik asit esterin molekül yapısı



Şekil 2.2. Metakrilik asit esterin molekül yapısı

2.1.1. Fiziksel Özellikler

Polimerler ailesinin temel üyesi olan akrilik esterin özellikleri hem alkolün yapısındaki radikale hem de molekül ağırlığına bağlıdır. Akrilik esaslı polimerlerin özellikleri, molekül ağırlığın artışı ile artar (Küçükoğlu, 2005). Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'de sırasıyla akrilik ve metakrilik esterlerin fiziksel özellikleri verilmiştir (Poth ve Baumstark 2014).

Tablo 2.1. Akrilik esterlerin fiziksel özellikleri

Monomer	CAS No	Molekül ağırlığı [g/mol]	Erime noktası [°C]	Kaynama noktası [°C]	Yoğunluk [g/cm³] (20°C)
Metil akrilat	96-33-3	86.1	-75	80	0.956
Etil akrilat	140-88-5	100.1	-72	100	0.922
N-butil akrilat	141-32-2	128.2	-64	148	0.898
İzo-butil akrilat	106-63-8	128.2	-61	139	0.890
tert-butil akrilat	1663-39-4	128.2	-69	117	0.885
2-etil hegzil akrilat	103-11-7	184.3	-90	91	0.887
Benzil akrilat	2495-35-4	162.2	-	110	-
Feniletil akrilat	3530-36-7	176.2	-	102	-

Tablo 2.2. Metakrilik esterlerin fiziksel özellikleri

Monomer	CAS No	Molekül ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm³) (°C)
Metil metakrilat	80-62-6	100.1	-48	100)	0.943 (20)
Etil metakrilat	97-63-2	114.1	-75	119	0.917 (25)
İzopropil metakrilat	4655-34-9	128.2	-	125	0.885 (20)
N-butil metakrilat	97-88-1	142.2	-75	163	0.895 (20)
İzo-butil metakrilat	97-86-9	142.2	-37	155	0.886 (25)
Tert-butil metakrilat	585-07-9	142.2	-48	136	0.876 (20)
Neopentil metakrilat	2397-76-4	156.2	-	88-90	0.888 (25)
2-etil hekzil metakrilat	688-84-6	198.3	-50	218	0.885 (25)
Benzil metakrilat	2495-37-6	162.2	-	232	1.04 (25)
Feniletil metakrilat	3683-12-3	190.2	-	119-120	0.976 (20)

2.1.2. Mekanik ve Isıl Özellikler

Metakrilik asidin veya akrilik asidin metil esterinin türevlerinden olan oda sıcaklığında çok az yapışma özelliğine sahip metakrilat polimerler; sert ve kırılgandır. Bütil akrilat polimerler ise yumuşak ve yapışkan olma eğilimindedir. Poli(etil akrilat), poli(metil akrilat)'dan önemli ölçüde daha yumuşak ve daha fazla uzayabilir. Bu iki akrilat, istenen sertliği, esnekliği ve gücü elde etmek için genellikle kopolimerleştirilir. Tablo 2.3'te akrilik polimerlerin mekanik özellikleri verilmiştir (Küçükoğlu, 2005).

Tablo 2.3. Akrilik polimerlerin mekanik özellikleri

Akrilik Polimerler	Uzama (%)	Gerilme Direnci kPa (psi)
Poli(metilakrilat)	750	6895 (1000)
Poli(etil akrilat)	1800	228 (33)
Poli(bütil akrilat)	2000	21 (3)

Akrilik polimerlerin çözücüleri aromatikler, esterler ve ketonlardır. Akrilik polimerlerin yan zincirleri uzadıkça, daha az polarlaşırlar. Polar olmayan akrilik polimerler, aromatik veya alifatik hidrokarbonlar gibi çözücülerde çözünmezler. Çözünürlük parametreleri molekülün kohezif enerjisinin ölçümüdür. Akrilik polimerlerin viskozitesi, polimerin konsantrasyonuna, polimerin moleküler ağırlığına ve polimerin sıcaklığa bağlıdır (Küçükoğlu, 2005).

2.1.3. Kimyasal Özellikler

Akrilik polimerler, Yüksek ısı direnci, düşük sıcaklık performansı, mükemmel hava koşulları, kimyasal saflıkları, kararlılıkları, su direnci ve hidrofobiklikleri, güneş ışığı direnç özellikleri nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Akrilik polimerler ve kopolimerler; vinil asetat ve polivinil asetat kopolimerlerine göre asidiktir. Her iki kopolimerde alkali hidrolizine daha dirençlidir. Poli(metil akrilat), poli(vinil asetat)'a göre daha fazla dirençli ve alkalidir. Akrilik kopolimerlerin, vinil asetat'a göre emülsiyonlarının hidroliz başlangıç hızları düşüktür. Kararlılık özellikleri bakımından bütil akrilat kopolimerleri, etil akrilat kopolimerlerine göre daha kararlıdır. Akrilik polimerler; UV bozunmasına karşı mükemmel direnç sağlar. Akriliklerin, UV absorpsiyon spektroskopisi 290 nm dalga boyunda ortaya çıkmaktadır. Akrilik polimerler bozunmaya karşı üstün bir dirence sahip olduklarından, sahip oldukları özelliklerini muhafaza ederler (Küçükoğlu, 2005).

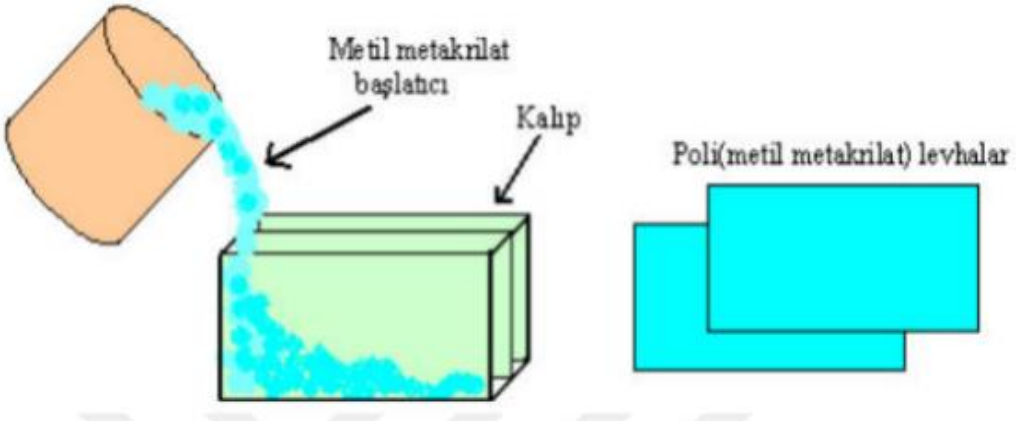
2.2. Solvent Bazlı Akrilik Polimerin Üretimi

Akrilik polimerlerin büyük bir kısmı akrilik ester monomerlerin birden fazla farklı monomerle yaptığı kopolimerler sonucunda oluşur. Akrilik polimerler, sanayi uygulamalarda genellikle dört polimerizasyon yöntemi ile de üretilebilirler. Bunlar, kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonudur. Polimerizasyon yöntemi

üretilecek ürünün cinsine ve uygulanmasına bağlı olarak seçilir. Üretilecek ürünün ortalama molekül ağırlıkları ve fiziksel özellikleri akrilik monomerin cinsine ve tepkime şartlarına bağlıdır. Akrilik polimerler, ısı uygulandığında çözeltide hemen polimerleşmezler. Polimerizasyonunu başlatmak için azo bileşikleri veya peroksitler gibi organik başlatıcılar tepkimede kullanılır (Küçükoğlu 2005, Çakır 2013).

2.2.1. Kütle Polimerizasyonu

En basit teknik olan kütle polimerizasyonunda tepkime ortamında sadece monomer bulunur, solventler ve süspansiyon yapan maddeler yoktur (San 2012, Çakır 2013). Kütle polimerizasyonların çoğunda polimerizasyon başlatıcısı monomerde çözünür. Oluşan polimer, polistirenin stirende, poli(metil metakrilat)'ın metil metakrilatta olduğu gibi, çözünebilir. Tepkimenin çok ilerlemesi sonucu polimerin kaptan uzaklaştırılmak zor olabilir. Kondensasyon polimerizasyonunda kullanılan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleşirler. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı az olup polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır (Akçay 2012). Kütle polimerizasyonunda, çözücü yerine monomer kullanılır. Kütle polimerizasyonu ile küçük çapta diş ve biyolojik numunelerin saklanması için kullanılan akrilik polimerleri ile levha, çubuk ve boru yapımında kullanılan akrilik polimerleri elde edilir. Akrilik kütle polimerizasyonu ile metil metakrilat ve poli(metil metakrilat) kopolimerleri elde edilir. Ürünün özellikleri farklı monomerlerle yapılan kopolimerizasyon tepkimesi ile değiştirebilir (Kurnaz 2019). Şekil 2.3'te Kütle polimerizasyonu ile küçük boyutlarda poli(metil metakrilat) levhaların üretimine ait görüntü yer almaktadır (Özgür 2021).



Şekil 2.3. Kütle polimerizasyonu ile küçük boyutlarda poli(metil metakrilat) levhaların üretimi

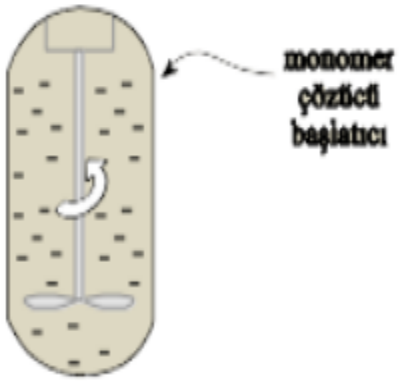
2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu, endüstriyel polimerizasyon yöntemidir. Çözelti polimerizasyonunda; bir monomer, bir katalizör içeren reaktif olmayan bir çözücü içinde çözülür (Aygün 2004). Tepkime, seyreltici bir faz ya da çözücü içinde gerçekleşir, sıcaklık kontrolü kolaydır ve çözünür olan bir polimer elde edilir. Tepkimede açığa çıkan ısı, çözücü tarafından alınır. Ayrıca, tepkime ortamında çözücü kullanıldığı için viskozite düşüktür, yüksek monomer konsantrasyonlarında oto-hızlanmaya izin verilmeyeceğinden, çözeltiyi karıştırma kolaylaşır (Ghadırı 2017). Seyreltme ile karışımının viskozitesinin azalması sonucu, polimerizasyon tepkimelerinin çoğu ekzotermik reaksiyonlar olduğu için polimer üretimi ile bağlantılı başlıca sorunlardan biri olan sıcaklık yükselmesine çözücüye ısı transferi ile çözüm bulunur. Çözelti polimerizasyonu esas olarak, vernik ve yapıştırıcılar için olduğu gibi, yine de bir çözücünün varlığının arzu edildiği uygulamalar içinde kullanılabilir. (Şahin 2015). Tepkimeye katılan çözücü, avantajları bazı sorunları da beraberinde getirebilir. Birçok çözücü, zincir transferine sebep olabileceği ve polimer zincirlerinin uç gruplarına katılabileceğinden polimerin molekül ağırlığını düşürebilir. Zincir transferi sonucu polimerizasyon derecesi de etkilenecektir. Polimerin molekül ağırlığını kontrol etmek amacıyla olumlu olarak kullanılabilirse de genellikle yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimlerinde problemlere neden olabilir. Ayrıca çözücü seçimi oldukça önemlidir. Zehirli olmayan ve zincir transfer sabiti küçük olan çözücüler seçilmelidir (Kurnaz 2019).

Akrilik esterlerinin çözelti polimerizasyonu, basınca dayanıklı paslanmaz çelik reaktörlerde yapılır. Reaktör farklı kimyasalları ve çözücüleri karıştırabilen bir karıştırıcı içermektedir. Polimerizasyon tepkimesinde açığa çıkan ısıyı kontrol etmek için giren maddelerin yavaş yavaş ilave edilmesi gerekir. Akrilik polimerleri oluşturmak için çözelti polimerizasyonu önemli bir ticari prosestir. Düşük alkollerin poliakrilat esterleri aromatik hidrokarbonlarda, esterlerde, ketonlarda çözünürler (Öz 2013). Alifatik hidrokarbonlar ile eterler ve alkollerde çözünmezler. Akrilik polimer çözeltisinin viskozitesi, çözücünün yapısına göre değişkenlik gösterebilir. Bu da çeşitli derecelerdeki zincir transfer aktivitesinden kaynaklıdır. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları monomer-çözücü oranı ile doğru orantılıdır. Kullanılan başlatıcıların tipi

çözeltideki inhibitörün çözünürlüğü, başlatıcının ayrışma hızı ve polimerin kullanım alanına bağlıdır. (Brahıma 2016).

Başlatıcı miktarında azalma olduğunda polimerin ortalama molekül ağırlığında artma meydana gelir. Bu da monomerin birim ağırlığında daha az polimer zinciri başlatıcısı olmasından kaynaklıdır. Çözelti polimerizasyonunda akrilik polimerlerin hazırlanmasında en çok kullanılan başlatıcılar; Azo bileşikleri, organik peroksitler, hidroperoksit'lerdir. Zincir transfer reaktifi ile polimerin ortalama molekül ağırlığını kontrol edilebilir. Tioller akrilik ve klorlu alifatik bileşikler gibi polimerlerin ortalama molekül ağırlığı zincir transfer reaktifleri ile kontrol edilir. Çözelti polimerizasyonunda akrilik polimerlerin tepkimesi; basınca dayanıklı (en az 446 kPa) paslanmaz çelik veya nikel reaktörde yapılır. Çapa tipi karıştırıcılar; 10 Pa.s altı, viskozitedeki çözeltiler için şerit karıştırıcılar ise 10 Pa.s üstü viskozitedeki çözeltiler için düşük rpm de kullanılır. Kütle polimerizasyonuna kıyasla, çözelti polimerizasyonu, hem tepkime hızını hem de molekül ağırlığını azaltır. (Küçükoğlu, 2005- Vargün, 2003). Şekil 2.4'te Çözelti polimerizasyonu reaktörünün şematik görüntüsü yer almaktadır (Özgür 2021).



Şekil 2.4.Çözelti polimerizasyonu reaktörü

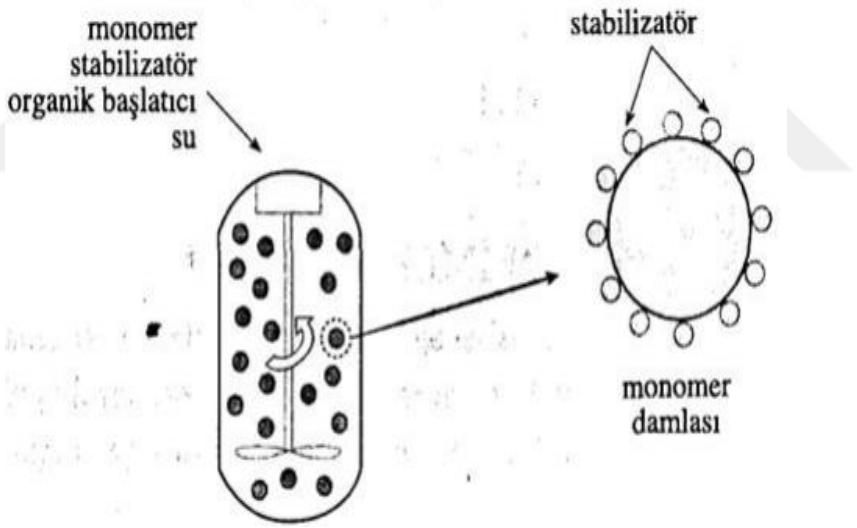
2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda, çoğunlukla su olan bir dağıtıcı ortam bulunur. Başlatıcı, çoğu zaman monomerde çözünür; polimerizasyon monomer damlacıkları içinde başlatılır ve minyatür bir kütle polimerizasyonu tepkimesi gibi ilerler (Berber, 2006).

Süspansiyon polimerizasyonunun olumlu yönleri:

- Viskozitesinin düşük olması,
- Malzemenin iyi karışmadan dolayı ısı uzaklaştırma işleminin ve sıcaklık kontrolünün iyi olması,
- Tepkime hızının kütle polimerizasyonuna göre daha hızlı olması,
- Kullanılan suyun maliyeti düşük olması, seklinde sıralanabilir.

Emülsiyon polimerizasyonuna göre; malzemenin tanecik boyutu daha kolay ayarlanabilir. Aynı zamanda kütle polimerizasyonuna göre ise olumsuz yönleri bulunmaktadır. Süspansiyon polimerizasyonunda karıştırma işlemi devamlı olarak yapılması, yıkama, süzme ve kurutma gibi işlemleri süspansiyon polimerizasyonun olumsuz yönleri olarak ele alınabilir (Kurnaz 2019). Şekil 2.5'te Süspansiyon polimerizasyonu ortamı ve monomer damlaları görüntüsü yer almaktadır (Özgür 2021).



Şekil 2.5. Süspansiyon polimerizasyonu ortamı ve monomer damlaları

2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile suda çözünmeyen bir monomerin su içinde emülsiyon halinde dağıtılarak akrilik polimerlerin hazırlanmasında en yaygın kullanılan endüstriyel yöntemdir. Emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyon yüzey aktif maddelerin varlığında oluşturulan miseller içinde yürüdüğü için emülsiyon polimerizasyonu kinetiği süspansiyon

polimerizasyonu kinetiğinden farklıdır. Dağılmış parçacıklar, süspansiyon polimerizasyonuna (≤0.1 μm) göre daha küçüktür. Birçok uygulamada (boya, kaplama, yapıştırıcı vb.) ana ürün, lateks doğrudan kullanılabilir. Emülsiyon polimerizasyonu için ortamda olması gerekenler; su, monomer, suda çözünebilen başlatıcı ve yüzey aktif maddelerdir. Emülsiyon sürecinin kütle, çözelti ve süspansiyon süreçlerine göre önemli yönleri:

1. Polimerizasyonun hızlı olması,
2. Ortam viskozitesinin düşük olması
3. Karıştırma, ısı aktarımı ve ürün pompalama işleminin oldukça kolay olması,
4. Kullanılan yüzey aktif maddeler, sadece tepkimeyi ilerletmek için değil aynı zamanda dispersiyonu daha kararlı hale getirmek amacıyla da kullanılırlar. (Kurnaz 2019).

2.3. Yanma

Yanma iş yerlerinde ve günlük yaşantıda oldukça çok karşılaşılan bir durumdur. Yanma genellikle kimyasal bir olay olarak tanımlanır. Yanıcı maddenin ısı yardımı ile oksijenle birleşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal olaydır. Bu üçlüden herhangi bir tanesinin eksikliğinde yanma olayı gerçekleşmez. (Beyazlı 2019)

Yanma:

Selüloz [n(C6 H10 O5)] + O6 + Tutuşma Sıcaklığı → CO2 + H2O + Isı

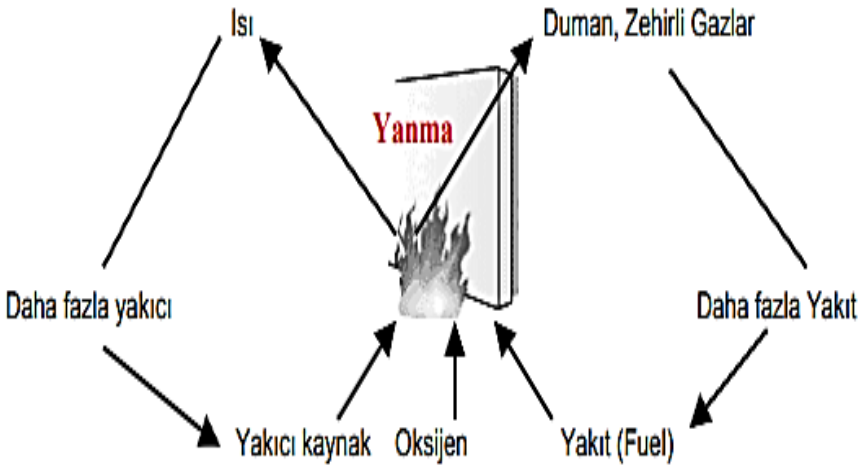
Oluşan yangının şiddetini yanıcı maddenin türü, miktarı, oksijen ve sıcaklık gibi parametreler belirlemektedir.

Yangın durumunda gerçekleşen aşamalar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Başlangıç aşaması: Isı, alevlenmeyi başlatan etkendir. Yangının gerçekleşmesi için ısının olması gerekmektedir.

- Yayılma aşaması: Bu aşamada çevresel kaynak(ateş) bulunur. Gereken unsurlar yeterli miktarda olduğu anda yanma olayı gerçekleşir. Ayrıca dumanın düşük seviyede olması ve sıcaklığın hızlı bir şekilde yükseldiği safhadır.

- Korlaşma aşaması: Yangının gerçekleştiği son safhadır. Bu safhada ortamda oksijen tamamen tükenir ve yoğun duman çıkışı meydana gelir (Beyazlı 2019). Şekil 2.6'da Yanma süreci şematik olarak verilmiştir (Öz 2006).



Şekil 2.6.Yanma süreci

2.3.1. Yanma Mekanizması

Yanıcı maddenin tutuşma sıcaklığında oksijenle meydana getirdiği ekzotermik kimyasal zincirleme tepkimeye yanma denir.

Yanma olayının meydana gelebilmesi için üç elementin bir arada olması gerekmektedir. Bu elementler yanıcı madde, ısı ve oksijendir. Eğer bu şartlardan herhangi birisinin bulunmaması halinde yanma olayı olmaz. Yangının şiddetindeki değişiklikleri sıcaklık, oksijen ve yanıcı madde dengesi belirler. Oksijenin oranı yükseldikçe yanma hızı ve ısısı artar (Günsal 2007).

Bir polimer malzemede yanma olayı 4 aşamada meydana gelmektedir:

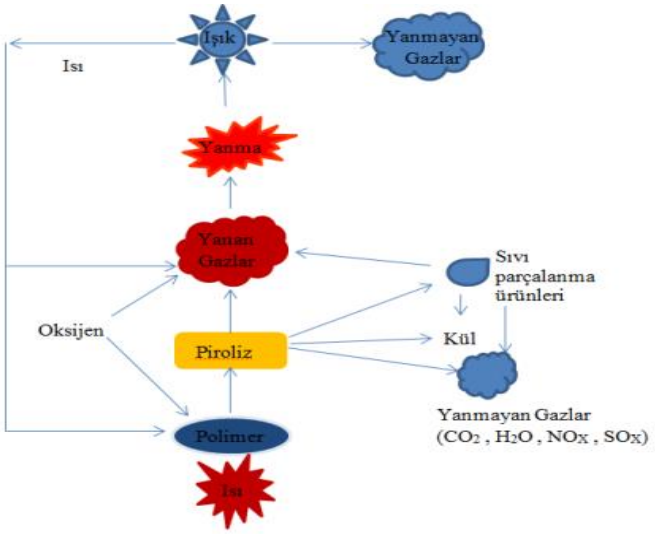
1. Aşama –Ürünün ısınması,

2. Aşama–Makro moleküllerin ısıl olarak parçalanması (piroliz),

3. Aşama –Tutuşma ve yanmanın başlaması.

4. Aşama, Yanmanın İlerlemesi.

Şekil 2.7'de bir polimerin yanma aşamaları verilmiştir (Kutlay 2020).



Şekil 2.7.Bir polimerin yanma aşamaları

2.4. Alev Geciktirici Katkı Maddeler

Akrilik polimerlerin alevlenebilirliğini azaltmanın yolu, yanma sürecini azaltmak ya da etki mekanizmasını değiştirmektir (Aslankılıç 2008).

Alev geciktirici katkı maddelerinin, akrilik polimere katılması basit bir kopolimerizasyon işlemi ile veya fiziksel bir yöntemle gerçekleştirilebilir (Durganala 2011). En çok tercih edilen yöntem alev geciktiricilerin katkı maddesi olarak akrilik polimerlere ilave edilmesidir. Alev geciktirici katkı maddeleri istenilen etkiyi farklı oranlarda gösterebilmektedir. Alev geciktirici katkı maddeleri ağırlıkça %30 veya daha fazla kullanıldığında akrilik polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde bozulmalar meydana gelebilir. Alev geciktirici katkı maddelerinin maliyetleri düşük olması ve kullanım alanlarının çok geniş olması tercih edilmelerinin en önemli sebebidir.(Aslankılıç 2008, Durganala 2011)

2.4.1. Alev Geciktirici Katkı Maddeleri ve Etki Mekanizmaları

Akrilik polimerler herhangi bir ısı veya aleve maruz kaldığında pirolize uğrarlar. Bunun sonucunda polimer yapısal bozulmaya uğrar ve gazlar ortaya çıkar. Bu çıkan gazlar da yanma prosesi için gerekli kaynağı oluşturur. Yanma prosesi için gerekli olan elementlerden birini veya birden fazlasını yok etmek için alev geciktirici katkı maddeleri geliştirilmiştir. Bu katkılar yanma sürecini engellemek için tasarlanırlar.

Polimere yanmazlık özelliğini, reaktif alev geciktiriciler ve katkı maddeleri kullanarak kazandırmak mümkündür (Kahraman, 2014, Marosi, 2014, Liu, 2021).

Reaktif alev geciktiriciler, kimyasal tepkimeler yoluyla polimere eklenirler. Bu şekilde eklendiklerinde çevreye sızma potansiyelleri de en aza inmektedir. İyi moleküler dağılım sağlayarak alev geciktirici verimliliğini artırdıkları için katkılı alev geciktiricilerden daha avantajlıdır. Yalnızca üretimin ilk aşamalarında polimere dâhil edilmeleri ise bir dezavantajdır. En iyi bilinen reaktif alev geciktirici, tetrabromobisphenol A (TBBPA)'dır (Liu, 2021).

Bir diğer yöntemde, alev geciktirici katkı maddelerinin, farklı oranlarda fiziksel karıştırma yoluyla polimere eklenmesidir. Bu yöntemde alev geciktirici katkı maddeleri polimere kimyasal olarak bağlanmamaktadır (kimyasal tepkimeye girmemektedir). Bu kimyasallar, üretiminin herhangi bir aşamasında polimerlere dâhil edilebilir ve bu nedenle reaktif alev geciktiricilere göre ek bir avantaja sahiptirler. Alev geciktirici katkı maddeleri yapılarına göre katı, sıvı ve buhar fazına sahiptirler (Kahraman, 2014, Marosi, 2014). Kullanılan alev geciktirici katkı maddelerinin ürünün sıcaklığını ve yanma olayının gerçekleşmesi için olması gereken sıcaklığın altına düşürerek soğutucu bir etki sağlayabilirler (Kahraman 2014).

2.4.2. Alev Geciktirici Türleri

Alev geciktiriciler, plastiklerin düşük sıcaklıklarda tutuşmalarını ve alev oluşsa bile ilerlemelerini önler.

Alev geciktirici katkı maddeleri, içerdikleri kimyasallara göre ve polimer tiplerine göre halojen esaslı, hidrat(inorganik) esaslı ve fosforlu alev geciktiriciler olmak üzere farklı sınıflara ayrılmaktadır. (Kahraman 2014).

2.4.2.1.Halojenli Alev Geciktiriciler

Halojenli alev geciktiriciler: alifatik, aromatik ve sikloalifatik olmak üzere 3'e ayrılmaktadır. Halojenli alev geciktiricileri F <CI <Br <I sırasına göre alev geciktirme etkinliği artmaktadır. Brom ve klor alev geciktirici kimyasallar maliyet açısında çok pahalıdırlar. C-F bağının çok güçlü olmasından dolayı flor bileşikleri etkisiz kalır ve bu

nedenle yanma işlemine etki etmezler. İyotlu alev geciktirici kimyasallar etkili, fakat çok pahalı olduklarından fazla tercih edilmezler (Ökenek 2013).

2.4.2.2.Hidratlı (Sulu) Alev Geciktiriciler (İnorganik)

Hidratlı alev geciktiriciler, yapılarında su bulunduran inorganik bileşiklerdir. Kolay işlenmeleri, az zehirli olmaları ve düşük maliyetli olmalarından dolayı alev geciktirici katkı maddeleri içerisinde önemli bir yere sahiptirler. 150-400°C aralığında etki gösterirler. Malzeme ısıya maruz kaldığında, bu alev geciktiricilerden ayrılan su molekülleri, soğutma etkisi yaparak yanmayı geciktirir. Hidratlı alev geciktiriciler malzemenin soğumasını sağlayabilecek yeterli miktarda su molekülü içermesi gerekir. Çok fazla hidratlı alev geciktirici kullanılması malzemelerin mekanik özelliklerini değiştirebilir. Hidratlı alev geciktirici bileşiklerin en çok tercih edilenleri, magnezyum hidroksit ve alüminyum hidroksittir (Hollingbery ve Hull, 2010).

2.4.2.3.Fosfor İçerikli Alev Geciktiriciler

Alev geciktirici polimerler, polimere alev geciktirici katkı maddeleri eklenerek ya da alev geciktirici bileşiklerin polimere kimyasal bağlarla bağlanmasıyla hazırlanabilirler. Fosfor içerikli alev geciktiricilerden bazıları polimer ana zincirine kovalent olarak bağlanarak malzemeye alev geciktirici özelliği kazandırırlar. Fosfor içeren alev geciktiriciler, kullanılan polimerik maddeye bağlı olarak, farklı bir çalışma şekli gösterirler. Yoğun fazda, gaz fazında veya her ikisinde de işlem yaparlar. Fosfor içeren alev geciktiricilerde, yoğun fazda meydana gelen tepkimenin tipik sonucu kömürleşme oluşumunun artmasıdır, bazı durumlarda şişme ya da kabarma diye adlandırılan bir mekanizma ile işlev yapar.

Uzun zamandır fosfor içerikli bileşikler de polimerik malzemeler için alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Kullanılan fosfor bileşiklerine örnek olarak kırmızı fosfor, fosfin, fosfin oksit, fosfit, fosfonat ve fosfatlar alev geciktirici olarak verilebilir (Soloway, Albert 1998, Green 1992). Fosfor içeren alev geciktiriciler yanma sırasında daha az toksik gaz ürettiklerinden diğer alev geciktiricilerin yerini hızla almaktadır (Salmeıa, Khalifah ve Gaan 2015, Liang, Neisius ve Gaan 2013). Bu sebeple fosfor içerikli alev geciktiricilerin alanı oldukça geniştir. Fosfor bileşikleri elementel kırmızı

fosfor, suda çözünebilir inorganik fosfatlar, suda çözünmeyen amonyum polifosfat, organofosfat ve fosfonatlar (fosfonik asitler), fosfinoksitler, kloroalifatik ve bromoaromatik fosfatlardır.

Ana hatlarıyla basit reaktif fosfat monomerleri, lineer polifosfazenler ve aromatik devresel fosfazenler olarak üç kısma ayrılırlar.

Arilfosfonat esaslı polimerlerin alifatik esaslı fosfor içeren polimerlerden daha yüksek ısıl kararlılığa sahip olduğu, ayrıca polifosfatlardan daha yüksek hidrolitik kararlılığa sahip olduğu bilinmektedir (Chen ve Wang 2010. Emrick ve diğ., 2011).

Fosfor içerikli alev geciktiriciler polimer ana zincirine kovalent olarak bağlanarak ya da polimer matriksine inorganik katkı maddesi olarak katılarak malzemeye alev geciktirici özelliği kazandırırlar (Woodward ve diğ., 1999). Alev geciktiriciler polimer zincirlerine homopolimerizasyon, kopolimerizasyon, yüzey modifikasyonu ya da karışma yoluyla eklenebilirler. Katı fazda fosfor içerikli alev geciktiricinin ısıtma veya yanma sırasında polimer zincirinde ya da matrisinde bulunan oksijen ile tepkimeye girdiği bilinmektedir (Mouritz ve Gibson 2007). Polimerin alev ile etkileşmesi sonucu fosfor bileşikleri fosforik asit oluşturur ve bu moleküllerin dimerleşmesi sonucu su molekülleri açığa çıkar (Laoutid, ve diğ., 2009).

Diğer bir yönden bu katkı maddelerinin alevlenmeyi geciktirme mekanizması; malzeme yüzeyinin, oksijen ve alev ile temasını engelleyecek biçimde bir koruyucu tabaka oluşturması, kömürleşen bir tabaka oluşturması ve aktif grupların oluşumunu engelleyen özellikleri ile açıklanmaktadır.

Bu mekanizmalar polimerin türüne ve kullanılan fosfor içerikli bileşiğe göre değişiklik göstermektedir. Bu bileşimler çoğunlukla yanma önleyicilik özelliklerini, karbonlu çökelti ya da tabaka miktarını arttırarak, yoğunlaşma evresinde yerine getirirler. Tabaka oluşma evresi iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir.

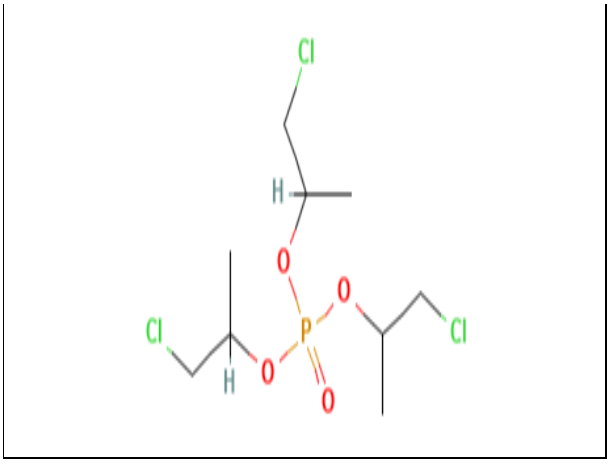
Bunlar;

Ayrışma, kimyasal tepkimelerin yönünü CO ya da CO_2 yerine karbon üreten tepkimeler yönüne değiştirmesi ve koruyucu tabakadan oluşan bir yüzey tabakası oluşturmasıdır.

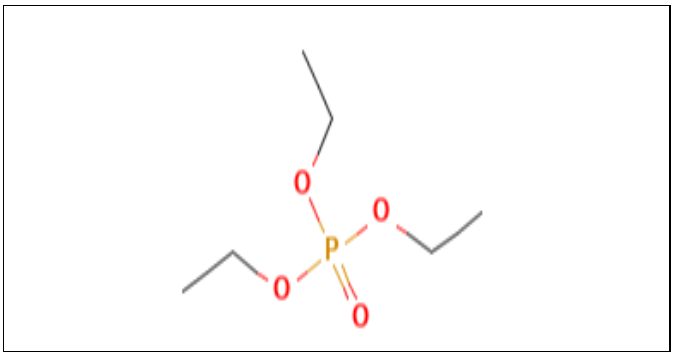
Fosfor içerikli alev geciktirici katkı maddeleri eğer halojen veya azot da içeriyorsa polimerin bozunması esnasında fosfor halojenür, oksihalojenür ve P–N bağı oluşturduğundan sinerjik bir etkide göstermektedirler. Son yıllarda, malzemelerin yanması esnasında kömürleşen tabakanın şişme ve kabarma (intumescent) özelliği göstermesiyle bu tür alev geciktirici katkı sistemlerine yönelim artmıştır. Bu alanda da amonyum polifosfat, dipentaeritritol ve melamin kombinasyonu en çok tercih edilen şişme–kabarma özelliğine sahip alev geciktirici sistemlerdendir. Şişme–kabarma özelliği için genel olarak poliol gibi kömürleşmeyi destekleyen karbonik maddeler, fosfat gibi asit kaynakları (katalizör) veya azot kaynağı gibi gaz kaynakları kullanılmaktadır.

Polimerin bozunması esnasında, fosfatlar fosforik asite, polioller de esterifikasyona uğrarlar. Yüksek amonyum içerikli amonyum polifosfat kömürleşen tabakanın gözenekli bir ürüne dönüşmesini sağlamaktadır. Burada oluşan tabaka malzemeyi alevden, ısıdan ve oksijenle temastan koruma özelliği göstermektedir. Eğer malzeme kendiliğinden şişme–kabarma özelliğine sahipse bu üç özelliği de göstermektedir. Şişme–kabarma özelliğine sahip bu kimyasalların bozunma ürünleri halojenler gibi zehirli ürün özelliği taşımayıp, sadece amonyak ve buhar olduğundan çevre dostu olarak görülmektedir (Ökenek 2013).

Tez çalışmasında kullanılan fosfat esaslı, tris-2-kloro izopropil fosfat (TCPP) ve Trietil fosfat (TEP) alev geciktiricilerin kimyasal yapıları Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.8. TCPP kimyasal yapısı

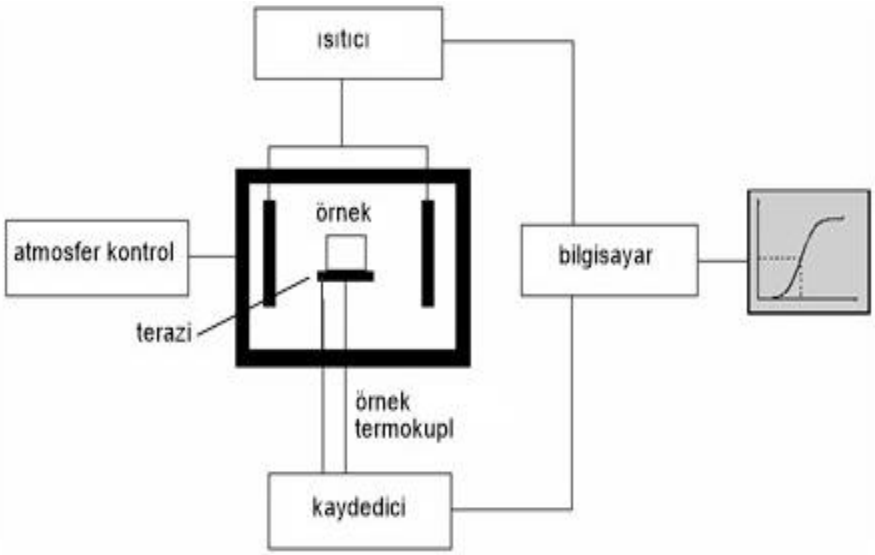


Şekil 2.9. TEP kimyasal yapısı

2.5.Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz (TGA) ile bir maddenin yapısında programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda zamana bağlı olarak değişen kütle kayıplarını belirler. Şekil 1.8'de TGA cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Test edilecek numune kroze içerisine konularak cihazın terazisi bölümüne yerleştirilir. Daha sonra ısıtma hızı ve test sıcaklık aralığı ayarlanarak ölçümler yapılır. Ölçümlerin sonucunda test numunelerinde farklı sıcaklıklarda kütle kayıpları gerçekleşir. Kütle kaybının yaşanması çeşitli nedenlerle olabilir, örneğin içerdiği çözücünün buharlaşması ve oksidasyon bunlardan bazılarıdır. (Öncel 2021). Şekil 2.10'da TGA cihazının şematik gösterimi verilmiştir (URL-1).



Şekil 2.10. TGA şematik gösterimi

2.5.2. Konik Kalorimetre

Konik kalorimetre, numunelerin yanma özelliklerini belirlemek için kullanılan ve numuneleri ısıtan büyük tezgâh ölçekli bir cihazdır. Bu cihaz sayesinde, numune konik ısıtıcı kaynağına maruz kaldığında, ısı yayılma hızı (Heat release rate, HRR), duman salınımı, tutuşma süresi, oksijen tüketimi, karbon monoksit ve karbondioksit oluşumu ve kütle kaybı oranı, Uluslararası Standardizasyon Örgütü (ISO 5660-1:2002) tarafından belirlenen kurallara göre ölçülebilmektedir.

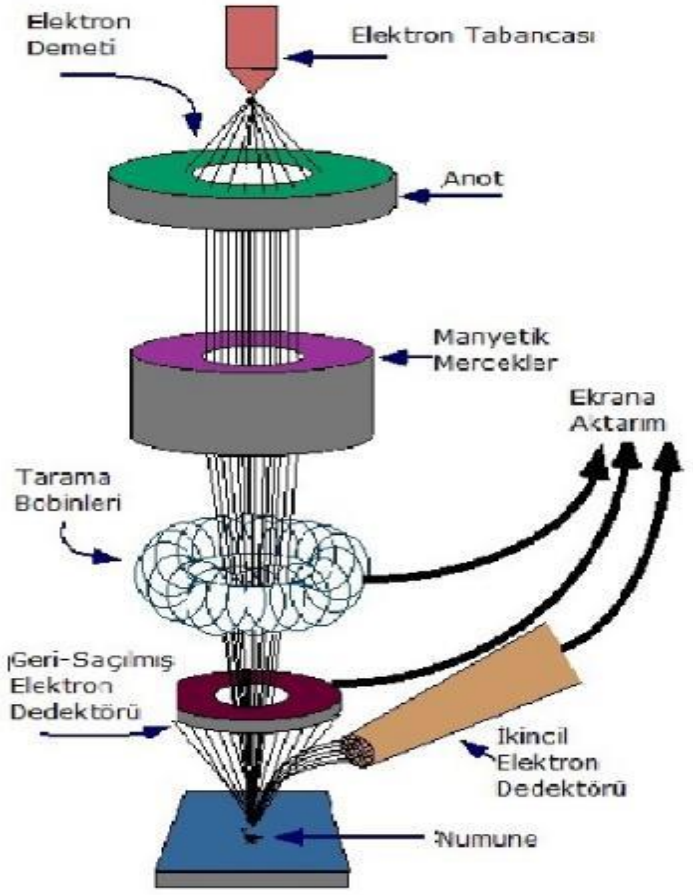
Bu cihazda numuneyi ateşe koymanın amacı, numunenin yanması için ne kadar ısı enerjisine ihtiyaç duyulduğu, ne zaman ne kadar duman üretildiği, ne kadar kütlenin kaybolduğu ve ne kadar oksijenin tükendiğini anlamaktır (Babrauskas, Richard, 1992). Şekil 2.11'de konik kalorimetre test cihazı ve bir örneğin test sırasında yanma görünüşü verilmiştir (Aydoğan B - Usta N 2018).



Şekil 2.11. Konik kalorimetre test cihazı ve yanma sırasında görünüşü

2.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde edilmesini sağlayan bir elektron mikroskobu türüdür. Çalışma prensibi, numune yüzeyine yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektron ışınları yollanır ve taranır. Bu tarama sonucunda etkileşimlerin elektronik olarak algılanıp güçlendirilmiş sinyaller oluşturulması sonucu yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilir. (Guo 2016) Şekil 2.12'de SEM cihazının çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir (Joshi ve diğ., 2008).



Şekil 2.12. SEM cihazının çalışma mekanizması

2.5.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, bir tür kızılötesi (IR) spektroskopisi olan Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisini ifade eder. IR spektroskopisinde, IR ışını bir numuneden geçer, daha sonra numune bazı IR ışınlarını emer, bazıları ise çapraz geçer ya da karşı

tarafa iletilir. Elde edilen spektrum, moleküler emilimi, iletimi temsil eder ve numunenin moleküler parmak izini üretir. Yani iki farklı moleküler yapı aynı IR spektrumunu üretmez.

FTIR tekniği, bir katı, sıvı veya gaz örneğinde IR emme spektrumunu elde etmek için kullanılabilir. Geniş bir spektral aralıktaki yüksek spektral çözünürlük verileri FTIR spektrometresi tarafından eşzamanlı olarak toplanır. Bu, aynı anda dar bir dalga boyu aralığındaki yoğunluğu ölçen bir ayırıcı spektrometreye göre büyük bir üstünlük sağlar (Naumann ve diğ., 2009). FTIR cihazın şematik görünümü Şekil 2.13'de gösterilmiştir (URL-3).



Şekil 2.13. FTIR cihazı şematik görünüşü

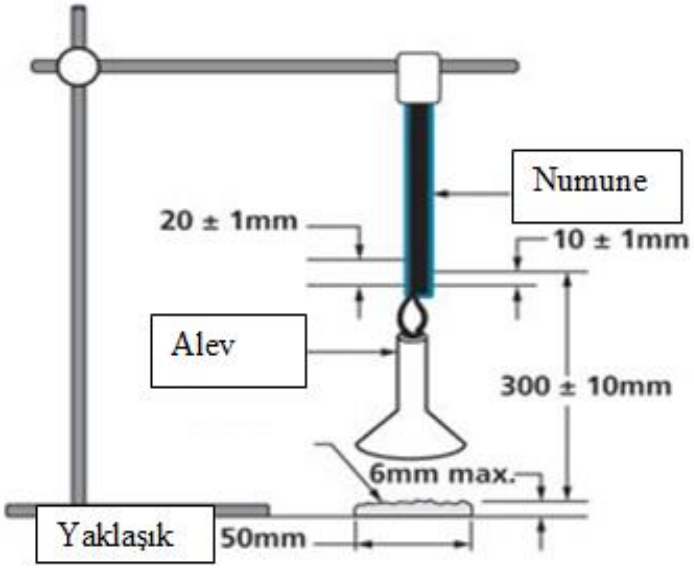
2.5.5. UL-94 Dikey Yanma Testi

UL-94 dikey yanma testi, numunelerin yanma davranışlarının analizleri için kullanılmaktadır. Analiz sırasında numuneler dikey olarak asılır ve tutuşturma kaynağı olan alev beki yardımı ile tutuşturulmaya çalışılır (Downey ve Brian 2009).

Analizi yapılacak numuneler 13 ± 0.5 mm genişliğinde ve 125 ± 5 mm uzunluğunda olmalıdır. Numuneler 13 ± 0.5 mm'den kalın ve 125 ± 5 mm'den daha uzun ise bu test

yöntemi ile analiz edilmemelidir. Numunelerin yüzeyleri pürüzsüz olmalıdır. Ürünler toksik bileşikler içerdiğinden dolayı UL-94 yanma testi, laboratuvar da bulunan çeker ocakları içerisinde gerçekleştirilmelidir (ASTM D 3801-00). Şekil 2.14'de UL-94 dikey yanma testinin görüntüsü yer almaktadır (URL-4).

UL-94 Dikey Konumda Testin Çalışma Prensibi, Genellikle 125 mm uzunluğunda ve 13 mm genişliğindeki numuneler dikey olarak asılır ve üst uçta kenetlenir. Numuneden düşebilecek herhangi bir erimiş malzemeyi yakalamak için test örneğinin 300 mm altına ince bir pamuk tabakası yerleştirilir. Örneğin alt kısmı aleve maruz bırakılır (numune ve bek alevi arasında 10 mm mesafe olmalıdır). Alev 10 saniye boyunca uygulanır ve uzaklaştırılır. Alevin sönmesi için gerekli olan t_1 süresi kaydedilir (Çoban ve Aytaç 2017).



Şekil 2.14. UL-94 dikey yanma düzeneği

Sönme olayı gerçekleştikten sonra, örnek tekrar 10 saniye boyunca aleve maruz bırakılır. Alev sönme süresi t_2 ile test boyunca örneğin alt kısmında konumlandırılmış halde bulunan pamuğu tutuşturmak için düşen damlalar not edilir. Bu veriler eşliğinde malzemenin tutuşabilirliği, her bir örneğin bireysel yanma süresi, tüm örneklerin toplam yanma süresi ve düşen damla sayısı ile alakalı olarak üç kategoride (V-0, V-1, V-2) sınıflandırma yapılır. UL-94 testi için test kriterleri ve sınıflandırma Tablo 2.4'te gösterilmektedir (Çoban ve Aytaç 2017)

Tablo 2.4. UL-94 için test kriterleri

Test Kriterleri	V-0	V-1	V-2
t_1 (Alev sönme süresi)	<10	<30	<30
t_2 (Alev sönme süresi 2.uygulama)	<10	<30	<30
t_1+t_2 (Beş örnek için, 10 uygulama sonrası alev sönme süresi)	<50	<250	<250
t_2+t_3 (Alev sönme süresi t_2 ve sönme sonrası kor görünümün devam etme süresi t_3)	<30	<60	<60
Yanan örneklerin damlamasıyla pamuğun alev alması	Hayır	Hayır	Evet
Parçanın tamamen yanması	Hayır	Hayır	Hayır

2.5.6. Limit (Sınırlayıcı) Oksijen İndeksi (LOI)

Limit oksijen indeksi test cihazı, ASTM D2863 standardına uygun olarak azot ve oksijen gaz karışımları içerisinden dik olarak oturtulmuş numunelerin oksijen indeks değerini belirlemek için kullanılır. Birimi hacimce % oksijen cinsinden okunmaktadır (ASTM D 2863).

LOI test cihazı 75-100 mm çapında ve 450-500 mm yüksekliğinde bir cam tüpten oluşur. Cam tüpün içinde yüksekliği 70 ile 200 mm ve genişliği 10–20 mm arasında bir örnek yerleştirilir. Tüpün alt kısmına bir oksijen ve azot gazı karışımı verilir ve tutuşturmak için numunenin üstüne küçük bir mum alevi benzeri alev uygulanır. Burada gözlenen yanma değerleri ile önceden belirlenen değerlerle kıyaslanır. Polimerin söndüğü oksijen değeri onun % LOI değeri, Dixon'ın alt–üst yöntemi ile hesaplanır (Hollingbery ve Hullb 2010).

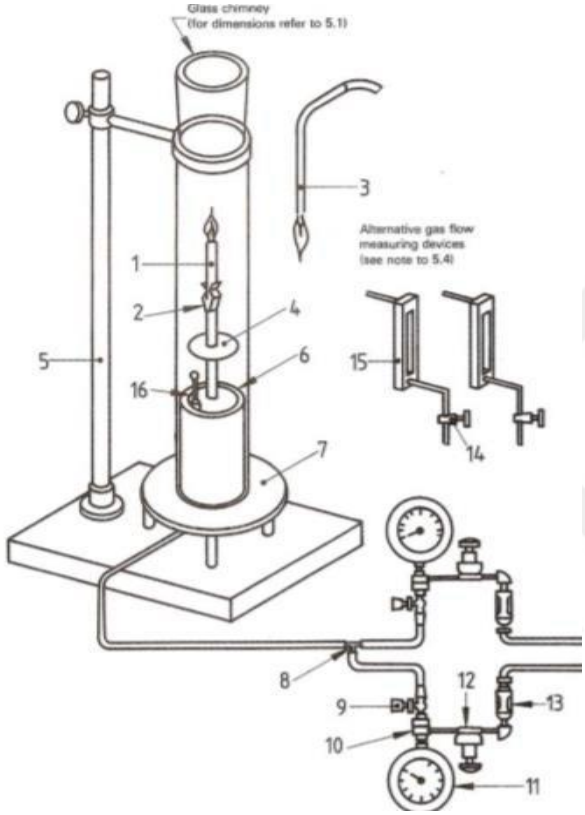
Oksijen havada yaklaşık %21 bulunur. Bu yüzden, oksijen indeks değeri 21'den büyük olan malzemeler kendiliğinden sönen, oksijen indeks değeri 21'den küçük olan malzemeler ise kendinden sönmeyen ve havada yanabilen malzemelerdir. Oksijen indeks değeri (%21'den büyük) yüksek olan malzemeler yanmaya karşı dayanıklıdır (Aslankılıç 2008). Limit oksijen indeksi Denklem (2.1) ile hesaplanır.

$$\text{Limit Oksijen İndeksi (LOI)} = O_2,cr \,/\, O_2,cr+N_2 \qquad (2.1)$$

[O_2,cr]: Minimum oksijen derişimi

[N_2]: Azot derişimi

Şekil 2.15'de oksijen indeks sisteminin şematik görüntüsü yer almaktadır (Aslankılıç 2008).



Şekil 2.15. Oksijen indeksi test cihaz sistemi

2.5.7. Parlama (Alevlenme) Noktası

Akrilik esaslı reçinelerin, yapıştırıcıların standart olarak kullanımı, taşıması ve depolanması düşünüldüğünde yanıcılığı-patlayıcılığı en önemli özelliklerden birisidir. Ayrıca son yıllarda yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin yanma özellikleri hakkında kesin bir bilgi olmadığı için afet önleme ve koruma, önlemleri alınmadığı birçok durum bulunmaktadır. Bu nedenle polimer malzemelerin yanma özelliklerinde biri olan parlama noktası ölçülmelidir. Yanıcı buharların kendiliğinden parlayabildikleri en düşük sıcaklığa parlama noktası, parlama noktasındaki oluşan alevin sönmeden devam ettiği sıcaklığa ise alevlenme noktası denilmektedir. Parlama noktası, ASTM D93

standardına uygun olarak K167 Pensky-Martens kapalı kap cihazı ile polimer malzemelerin kendiliğinden parlayabildikleri en düşük sıcaklığı (parlama noktası) belirlemek için kullanılır. Birimi ^{o}C cinsinden okunmaktadır. (Dong ve arkadaşları, Vatansever ve arkadaşları). Şekil 2.16'da parlama noktası test cihazı gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Parlama noktası test cihazı

3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Bu bölümde, yapılan yüksek lisans tez çalışmasına yönelik literatürde bulunan bilimsel çalışmalar incelenmiş ve özetlenmiştir. Literatürde alev geciktirici katkılı kaplamaların kullanıldığı çalışmalar araştırılmıştır.

Zhan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, dört farklı film oluşturucu malzemenin etkisini, grafen esaslı yanmaz kaplamalarda incelemişlerdir. Yangından korunma, su direnci, termal kararlılık ve fiziksel özelliklerini araştırmak için grafen bazlı yangına dayanıklı kaplamalarda silikon akrilat emülsiyonu, stiren akrilik emülsiyonu, saf akrilik emülsiyonu, vac-veova (yapışma ajanı) gibi emülsiyonlar uygulanmıştır. Grafenin, vacveova emülsiyonunda iyi bir dispersiyon sergilediği ve ilgili dispersiyonun temas açısının çalışmada kullanılan diğer emülsiyonlara göre en yüksek olduğunu bulmuşlardır. Silikon akrilat emülsiyonu, dış ortam koşularına zayıf dayanım sergilemiştir. Sonuçlar grafen takviyeli kaplamaların, vacveova emülsiyonu ile yangından korunma, ısıl kararlılık ve su direnci performansını mükemmel bir şekilde sergilediğini göstermiştir (Zhan ve Chen, 2020).

Anees ve Dasari yaptıkları çalışmada, çeliğin korunması için, orijinal kalınlığının 20-50 katı yükselen geleneksel kaplamalar yerine, yerinde seramikleşme yöntemine dayanan ve inorganik yapışkan bir kül katmanı oluşturarak sertlik ve termo-oksidatif dayanımı artıran bir kaplama geliştirmiştir. Tüm kaplamalar için yangına dayanıklılık performansı süre bazında 45-55 dakika olarak ölçülmüştür. Kül katmanında şişme gözlenmemiş, sert ve yapışkan kalmıştır. Kül yapısında en çok magnezyum fosfat tespit edilmiştir. Tüm bunlara ek olarak, akrilik reçinenin seramikleşme sürecine dahil olmadığı gözlenmiştir. Isıl bozunma profiline bağlı olarak farklı türde polimerik reçinelerin de benzer uygulamalarda kullanılmasının önünü açabileceği çalışmada raporlanmıştır (Anees ve Dasari, 2021).

Chuang ve Sheen yaptıkları çalışmada, stiren akrilik reçineye eklenen nanokilin, şişen bir kaplama uygulaması üzerindeki yangın geciktirme ve CO / CO_2 emisyonuna etkisi incelemişlerdir. 4 mm kontrplak paneller üzerine nanokil ve farklı miktarlarda Cloisite 15A (%1, %3, %5 ve %10) ile şişen kaplama uygulamaları yapılmıştır. Konik kalorimetre test sonuçlarına göre, modifiye edilmiş kilin (%5 Cloisite 15A içeren FR_2),

modifiye edilmemiş kilden (%5 montmorillonit içeren FR_1) daha iyi bir alev geciktiriciliğe sahip olduğu görülmüştür. FR_1 formülasyonunun (%1 15A ile) numuneler arasında toplam ısı salınımı ve ısı salınımı pik yüksekliği (THR ve PHRR) ile kıyaslandığında en iyi alev geciktiriciliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, CO ve CO_2 emisyon sonuçları, daha yüksek miktarda organokil içeren kaplamaların (FR_2, %5 15A) en düşük CO emisyonları ile sonuçlandığını göstermiştir. FR_2'nin, 1200-s testinde en yüksek CO_2 emisyonuna sahip olduğu da çalışmada raporlanmıştır (Chuang ve Sheen, 2020).

Gao ve Arkadaşları, borik asit içeren fenol formaldehit reçine sentezini gerçekleştirmiş ve bor kaynağının fenol formaldehit reçine üzerinde alev geciktirici etkisini limit oksijen indeksi (LOI) tayini ile incelemişlerdir. Borik asit içerikli fenol formaldehit reçinenin mekanik özellikleri, elektriksel özellikleri, LOI, Termal gravimetrik analizi (TGA) ve spektroskopik (FT-IR) karakterizasyon yöntemleri ile araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, Bor katkılı fenol formaldehit reçinenin, fenol-formaldehit reçinelerinden daha yüksek ısı oksidasyon direnci, mekanik ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra limit oksijen indisin de daha yüksek olduğu raporlanmıştır (Gao ve diğ., 1999).

Yang ve arkadaşları, fosfor içerikli poli(metil metakrilat) numunelerinde alev geciktirici etkisini incelemişlerdir. Fosfor içerikli bir alev geciktirici monomer türü (BDPA) sentezini gerçekleştirmiş ve bu monomer türü serbest radikal kopolimerizasyonu ile PMMA moleküler zincirine dâhil edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, BDPA-PMMA kopolimerleri, %23'lük maksimum LOI değerine sahip olduğunu gösterilmiştir. Ayrıca, UL-94 yanma testinde V-1 derecelendirmesini de geçtiğini, toplam ısı salınımı ve ısı yayma oranını da düşürdüğü gözlenmiştir. Yapılan çalışma ile fosfor içerikli monomerin (BDPA) PMMA için iyi bir alev geciktirici olduğunu gösterilmiştir. (Yang ve diğ., 2020).

Yapılan literatür incelemesi sonucu, akrilik esaslı polimerlere alev geciktirici ilave edilmiş ya da TCPP ve TEP katkısını akrilik reçinede kullanan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında TCPP ve TEP ilavesinin akrilik esaslı kaplamaların yanmazlık özelliğine etkileri incelenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1.Kullanılan Malzemeler

Akrilik esaslı reçine kaplamalarda yanmazlık özelliğinin geliştirilmesi için kullanılan akrilik esaslı reçine ve alev geciktirici katkı maddelerin özellikleri ve tedarikçi firmaları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Malzeme	Firma Adı	Özellikler	Birimler	Değerleri
P-1	Kempro Kimyasal Maddeler ve Dış Tic. A.Ş.	Renk	Apha	≤ 100
		Katı Miktarı	%	50-52
		Viskozite	mPa.s	3500-8500
		Asit değeri	mgKOH/g	5.0-8.0
		OH	mgKOH/g	38
		Yoğunluk	g/mL	0.96-1.00
P-2	Kempro Kimyasal Maddeler ve Dış Tic. A.Ş.	Renk	Apha	≤ 100
		Katı Miktarı	%	54-56
		Viskozite	mPa.s	800-3500
		Asit değeri	mgKOH/g	2.5-4.0
		OH	mgKOH/g	35.5
		Yoğunluk	g/mL	0.98-1.02
Tris(2-kloro izopropil) Fosfat (TCPP)	Flokser Tekstil San. Ve Tic. A.Ş.	Bozunma sıcaklığı	ºC	>200
		Viskozite	mPa.s	60-70
		Yoğunluk	g/mL	1.285-1.295
		Asit değeri	mgKOH/g	≤0.1
		Renk	Apha	≤ 50
		Parlama noktası	°C	≥ 245
Trietil Fosfat (TEP)	Flokser Tekstil San. Ve Tic. A.Ş.	Yoğunluk	g/mL	1.071±0.005
		Asit değeri	mgKOH/g	≤0.1
		Renk	Apha	≤ 50
		Parlama noktası	°C	≥ 115

4.2.Yöntem

4.2.1. Alev Geciktiricili Akrilik Esaslı Numunelerin Hazırlanışı

Akrilik esaslı kaplamalarda yanmazlık özelliğinin geliştirilmesi için kullanılan akrilik esaslı reçine ve alev geciktirici kimyasallar, Kempro Kimyasal Maddeler ve Dış Tic.

A.Ş. kalite kontrol laboratuvarında 1000 gram olarak hazırlanmıştır. Kullanılan akrilik esaslı polimer tipleri; P-1, %51 ve P-2, %55 katı miktarına sahip reçinelerdir.

Çalışmada akrilik esaslı polimer numuneleri kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. Daha sonra iki farklı alev geciktirici, akrilik reçinenin sahip olduğu polimer oranına göre beş farklı oranda eklenerek alev geciktiricili akrilik kaplamalar elde edilmiştir. Alev geciktirici katkı akrilik reçineye eklendikten sonra karışım, mekanik bir karıştırıcı ile 150 rpm karıştırma hızı ile 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Homojen karışım sağlandıktan sonra alev geciktiricili akrilik reçine numuneleri test edilmek üzere numaralandırılmıştır. Hazırlanan karışımların kodları ve bileşimleri Tablo 4.2'de detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Akrilik esaslı reçinelere eklenen alev geciktirici bileşim ve oranları

Numune adı	Kütlece % Bileşim	Numune adı	Kütlece % Bileşim
P-1	100	**P-2**	100
P-1/TCPP-2	98/2	**P-2/TCPP-2**	98/2
P-1/TCPP-5	95/5	**P-2/TCPP-5**	95/5
P-1/TCPP-10	90/10	**P-2/TCPP-10**	90/10
P-1/TCPP-15	85/15	**P-2/TCPP-15**	85/15
P-1/TCPP-20	80/20	**P-2/TCPP-20**	80/20
P-1/TEP-2	98/2	**P-2/TEP-2**	98/2
P-1/TEP-5	95/5	**P-2/TEP-5**	95/5
P-1/TEP-10	90/10	**P-2/TEP-10**	90/10
P-1/TEP-15	85/15	**P-2/TEP-15**	85/15
P-1/TEP-20	80/20	**P-2/TEP-20**	80/20

4.3.Hazırlanan Alev Geciktiricili Reçinelerin Karakterizasyonu

4.3.1. Katı Miktarı Tayini

Akrilik esaslı reçinelere alev geciktirici katkı, dâhil edilerek homojen karışım sağlandıktan sonra oda koşularında 1-1,5 gr örnek 180 °C A 120 Mettler Toledo metodu ile akrilik reçine numunelerin katı miktar değerleri % olarak bulunmuştur. Şekil 4.1'de katı madde değeri ölçen cihazın resmi yer almaktadır (URL-5).



Şekil 4.1.Katı miktarı test cihazı

4.3.2. Viskozite Tayini

Viskozite tayininin yapılabilmesi için öncelikle akrilik esaslı reçineye dâhil edilmiş alev geciktirici katkı maddeleri homojen karışım sağlandıktan sonra Brookfield marka viskozimetre, model DV-4, spindle no:4, rpm: 30, sıcaklık 23 °C metodu ile uygun bir biçimde ölçümler yapılmıştır.

Yapılan ölçümlerde viskozite değerleri mPa.s biriminde bulunmuştur. Şekil 4.2'de kullanılan viskozite cihazı gösterilmiştir.



Şekil 4.2.Brokfield viskozimetre cihazı

4.3.3. Renk Tayini

Mettler Toledo UV/VIS renk cihazı ile D1209 standart ve DIN ISO 6271'e uygun olarak renk uygunluğunun tayini yapılmıştır. Bu test için akrilik esaslı reçine numuneleri renk küvetlerine doldurulmuş; küvetlerin kapakları kapalı bir şekilde 1 saat bekletildikten sonra ölçümler yapılmıştır. Yapılan ölçümler renk değerleri Apha biriminde bulunmuştur. Şekil 4.3'te renk tayini yapan cihazın resmi yer almaktadır (URL-7).



Şekil 4.3.Renk test cihazı

4.3.4. Asit İndisi Tayini

Asit indisi tayini ASTM D-1639-90'a standardına uygun olarak asit indisi tayini yapılmıştır. Hazırlanan akrilik esaslı reçineler standartta belirtilen asit değerine uygun miktara göre 250 ml'lik erlende tartılarak, 20 ml nötralize edilmiş çözücü karışımı (Etil Alkol-Toluen 1:1) ilave edilmiş ve numune çözücü karışımda iyice çözündükten sonra 1 ml fenol ftalein indikatörü ilave edilerek 0.1 N KOH çözeltisi ile titre (Dönüm noktasında pembe renk 30 sn sabit kaldı) edilmiştir. Asit indisi değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. Denklem 4.1 kullanılarak numunelerin asit indisi değerleri mgKOH/gr.katı biriminde bulunmuştur (ASTM D 1639-90 ve Kurt, 2012).

$$A = V*N*56.1/W*S \quad (4.1)$$

V = Harcanan KOH hacmi, ml

N = Titrasyon çözeltisinin normalitesi

W = Numunenin ağırlığı, gr

S = Numunenin katı değeri, %

Şekil 4.4'te asit tayini yapan stanttın resmi yer almaktadır.



Şekil 4.4.Asit test standı

4.3.5. Yoğunluk Tayini

Yoğunluk tayini ASTM D 1475 standardına uygun bir biçimde yapılmıştır. Analizi yapılacak akrilik esaslı reçine sıcaklığı 23 ± 0,1˚C'ye ayarlanır. Hava kabarcığı olmaması için numune iyice karıştırılır. Kapağı ile piknometrenin darası alınır (m_1). Piknometre kabı numune ile doldurulur ve kapağı kapatılıp, kapağın ortasında bulunan delikten taşan numune temizlenir ve piknometre tartılır (m_2). Denklem 4.2'de verilen akrilik polimer yoğunluğunun hesaplanma yöntemi;

$$\rho=(m_2 - m_1)/V \qquad (4.2)$$

m_1 = İçi boş piknometrenin ağırlığı, gram

m_2 = Numune ile piknometrenin toplam ağırlığı, gram

V = Piknometrenin hacmi, g/mL

Verilen numunelerin yoğunluk değerleri g/mL biriminde, Şekil 4.5'te yer alan yoğunluk tayini kapları kullanılarak bulunmuştur (ASTM D 1475).



Şekil 4.5.Yoğunluk tayin kabı

4.3.6. Hidroksil Sayısı Tayini

OH tayini için ASTM E1899-02 standardına göre titrasyon yapılmıştır. Numunelerin hidroksil sayısı değerleri mgKOH/gr biriminde bulunmuştur. Hidroksil tayini için Şekil 4.6'da görülen Mettler Toledo marka T-5 model cihaz kullanılmıştır (URL-8).



Şekil 4.6. Titrasyon cihazı

4.3.7. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR)

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, akrilik polimerlerin ve alev geciktirici katkılı reçinelerin kimyasal yapılarını, fonksiyonel gruplarını ve akrilik esaslı reçineler ve alev geciktirici kimyasallar arasında herhangi bir etkileşim olup olmadığının belirlenmesi için kullanılmıştır. (Volkan 2019). Şekil 4.7'de görülen Bruker marka ALPHA model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 4.7. Bruker Alpha FT-IR test cihazı

4.3.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz (TGA) ile bir maddenin yapısında programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda zamana bağlı olarak değişen kütle kayıpları belirlenir (Öncel, 2021, Özdemir 2020). Analizler, Şekil 4.8'de görülen Mettler Toledo marka TGA 1 model cihaz kullanılarak, 25 °C'den 650 °C'ye kadar 10 °C/dak. ısıtma hızı ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



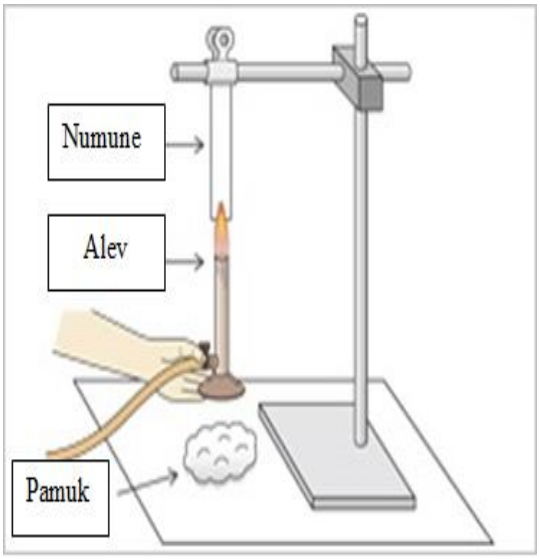
Şekil 4.8. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

4.3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM analizi ODTÜ merkez laboratuvarında bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz yüksek çözünürlüğe sahip olup, 1.2 nm çözünürlüktedir. Bu analizde farklı büyütme oranlarında görüntüleme yapılarak en iyi görüntü elde edilmeye çalışıldı. Görüntüleme, saf reçine ile alev geciktiricili akrilik esaslı reçine malzemelerin son hallerine yapılmıştır.

4.3.10. UL-94 Yanma Testi

Akrilik esaslı reçine kaplamalı numunelere UL-94 dikey yanma testi, ASTM D 3801-00 Standardına göre uygun bir şekilde yapılmıştır. Metal çubuklar ASTM 3801-00 standardında belirtildiği gibi kesilmiştir. Akrilik esaslı reçine kaplamalı numuneler kıskaç yardımıyla kenetlenerek dikey bir şekilde sabitlenmiştir. Numunenin alt kısmı ile bek alevi arasında 10 mm mesafe olacak şekilde 10 saniye boyunca alev uygulanmış ve uzaklaştırılmıştır. Alevin sönmesi için gerekli olan t_1 süresi kaydedilmiş ve sönme olayı gerçekleştikten sonra, akrilik polimer kaplamalı numuneler tekrar 10 sn boyunca aleve maruz bırakılmıştır. Alev sönme süresi t_2 olarak kaydedilmiştir. Analiz boyunca numunelerin alt kısmında konumlandırılmış halde bulunan pamuğu tutuşturmak için düşen damlalar pamuğu alevlendirip alevlendirmediği de gözlenmiştir. Daha sonra numuneler test edilip aleve karşı etkileri kaydedilmiştir (Eren, Aşçı 2015). Şekil 4.9'da UL-94 dikey yanma test düzeneği yer almaktadır (URL-9).



Şekil 4.9. UL-94 dikey yanma test düzeneği

4.3.11. Limit (Sınırlayıcı) Oksijen İndeksi (LOI) Testi

Akrilik esaslı reçine numunelere farklı oranlarda katılan alev geciktirici kimyasallarının alev dayanımını ölçmek için LOI test cihazı kullanılarak, ASTM D2863, ISO 4589-2 standardına uygun olarak hacimce % oksijen cinsinden analizler yapılmıştır. Akrilik esaslı reçine kaplamalı numuneler, yukarı yönde oksijen ve azot karışımı geçen cam bir baca içerisine tutacak kalıp ile beraber dikey olarak yerleştirilmektedir. Akrilik esaslı reçine kaplamalı polimer örneklerin üst ucunu aleve maruz bırakarak ve tutuşturulduktan sonra numunelerin yanma etkileri gözlemlenmektedir. Burada yanma davranışı incelenerek, yanmanın kaç saniye sürdüğü ve yanan akrilik kaplamalı polimer numunesinin uzunluğu, yanma için önceden tespit edilen değerlerle karşılaştırma işlemi yapılmıştır. (ASTM D 2863, URL-10, URL-11). Sonuçlar hacimce % oksijen cinsinden bulunarak kaydedilmiştir. Şekil 4.10'da LOI cihazı, numuneyi yakma ünitesi ve yanan numune görselleri görülmektedir.



Şekil 4.10.a. LOI cihaz görseli, b. Yanması devam eden numune görüntüsü, c. LOI cihazın içerisinde yandıktan sonra numunenin sönmüş görüntüsü, d. Yandıktan sonra sönen numunenin görüntüsü

4.3.12. Parlama Noktası Testi

İki farklı alev geciktirici, akrilik esaslı reçinenin sahip olduğu polimer oranına göre beş farklı oranda eklenerek alev geciktiricili akrilik reçineler elde edilmiştir. Elde edilen reçinelerinin parlama noktasını ölçmek için K167 Pensky-Martens kapalı kap cihazından ASTM D93 standardına uygun bir şekilde parlama noktası (°C) bulunarak kaydedilmiştir. Şekil 4.11'de kullanılan parlama noktası tayini cihazı görülmektedir.



Şekil 4.11. Parlama noktası cihazı

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1.Katı Miktarı, Viskozite Tayini ve Yoğunluk Tayini

Hazırlanan numunelerin katı, viskozite ve yoğunluk değerleri ölçümler sonucu belirlenmiş ve Tablo 5.1'de verilmiştir. Saf P-1 için % katı miktarı değerleri %50-52, saf P-2 için %54-56 arasında olması gerektiği teknik bilgi formunda belirtilmektedir.

Seçilen alev geciktiricilerin iki farklı akrilik esaslı reçineye %20 oranında eklenmesi ile %katı miktarı bu aralığın dışına çıkmıştır. Alev geciktiricilerin %20'nin altında eklendiği değerler istenilen %katı miktarı aralığında bulunmaktadır.

Tablo 5.1. % katı miktarı, mPa.s biriminde viskozite tayini ve g/mL cinsinde yoğunluk değerleri

Numune Adı	**Katı, (%)**	**Viskozite, (mPa.s)**	**Yoğunluk, g/mL)**
P-1	50.8	6000	0.98
P-1/TCPP-2	50.7	6950	0.98
P-1/TCPP-5	50.6	5400	0.98
P-1/TCPP-10	50.5	4700	0.98
P-1/TCPP-15	50.2	4200	0.98
P-1/TCPP-20	50.0	3500	0.98
P-1/TEP-2	50.8	5200	0.98
P-1/TEP-5	50.6	4100	0.98
P-1/TEP-10	50.2	3520	0.98
P-1/TEP-15	50.0	2200	0.98
P-1/TEP-20	49.8	1700	0.98
P-2	55.1	2100	1.00
P-2/TCPP-2	55.1	2120	1.00
P-2/TCPP-5	55.0	2050	1.00
P-2/TCPP-10	54.8	1800	1.00
P-2/TCPP-15	54.5	1500	1.00
P-2/TCPP-20	54.1	1100	1.00
P-2/TEP-2	55.5	1800	1.00
P-2/TEP-5	55.3	1600	1.00
P-2/TEP-10	55.0	1350	1.00
P-2/TEP-15	54.0	1000	1.00
P-2/TEP-20	53.0	700	1.00

Saf P-1'in viskozite aralığı 3500-8500 (mPa.s) aralığında ve saf P-2'nin viskozite değeri ise 800-3500 aralığında teknik bilgi formunda değişmektedir. P-1/TCPP-20, P-1/TEP-20 ve P-2/TEP-20 kodlu akrilik esaslı reçinelerin her biri teknik bilgi formunda belirtilen katı ve viskozite değeri sınırını aşmıştır. Hazırlanan numunelerin yoğunluk değerlerinde ise anlamlı bir değişim görülmemiştir. Bu nedenle TCPP ve TEP katkılı alev geciktirici maddeleri, P-1/TCPP-20, P-1/TEP-20 ve P-2/TEP-20 kodlu numunelerden daha fazla üretilmemiştir. Özellikle alev geciktirici olarak TEP reçinelerde kullanıldığında P-1/TEP-10 ve P-2/TEP-15'ten fazla eklenince viskozite değerinin olması gereken değer aralığı dışına çıkacak kadar çok düştüğü açık bir şekilde görülmektedir.

5.2. Renk Tayini, Asit Sayısı ve OH tayini

Mettler Toledo UV/VIS renk cihazı ile D1209 standartına göre DIN ISO 6271'e uygun olarak yapılan renk ölçümleri, ASTM D-1639-90'a standardına uygun olarak yapılan asit tayini ve ASTM E1899-02 standardına uygun olarak yapılan hidroksil sayısı tayini ölçümlerin sonuçları Tablo 5.2'de verilmiştir.

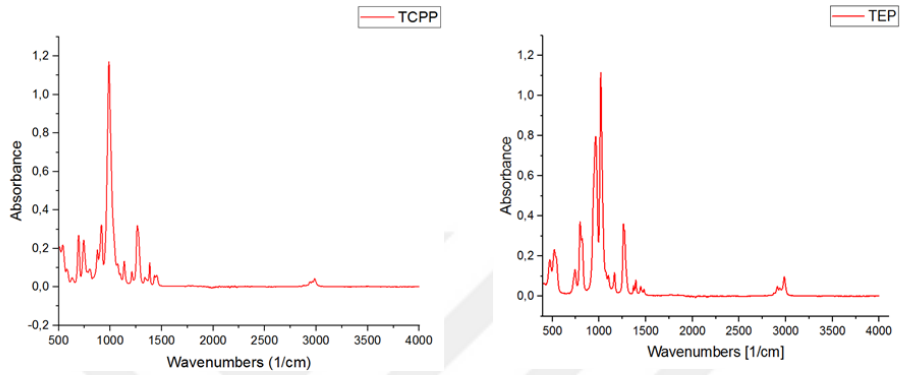
Tablo 5.2. Hazırlanan örneklerin renk, asit ve hidroksil sayısı değerleri

Numune Adı	Renk, Apha	Asit Sayısı, mgKOH/g.katı	Hidroksil (OH) mgKOH/g.katı
P-1	9	6.5	38.0
P-1/TCPP-2	8	6.5	38.1
P-1/TCPP-5	8	6.5	38.0
P-1/TCPP-10	8	6.5	38.2
P-1/TCPP-15	7	6.5	38.0
P-1/TCPP-20	7	6.5	37.9
P-1/TEP-2	9	6.5	38.0
P-1/TEP-5	8	6.5	38.0
P-1/TEP-10	8	6.5	38.2
P-1/TEP-15	7	6.5	38.0
P-1/TEP-20	7	6.5	38.2
P-2	35	3.6	35.5
P-2/TCPP-2	35	3.6	35.5
P-2/TCPP-5	35	3.6	35.5
P-2/TCPP-10	34	3.6	35.7
P-2/TCPP-15	34	3.6	35.5
P-2/TCPP-20	32	3.6	35.6
P-2/TEP-2	35	3.6	35.4
P-2/TEP-5	35	3.6	35.5
P-2/TEP-10	35	3.6	35.4
P-2/TEP-15	34	3.6	35.5
P-2/TEP-20	34	3.6	35.5

Tablo 5.2 incelendiğinde akrilik esaslı reçinelerin her biri için standartta belirtilen renk, asit ve OH değerlerinin aşılmadığı, dolayısıyla iki farklı türde reçineye eklenen TCPP ve TEP katkılı alev geciktirici maddelerinin renk, asit ve OH değerlerine olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

5.3. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR)

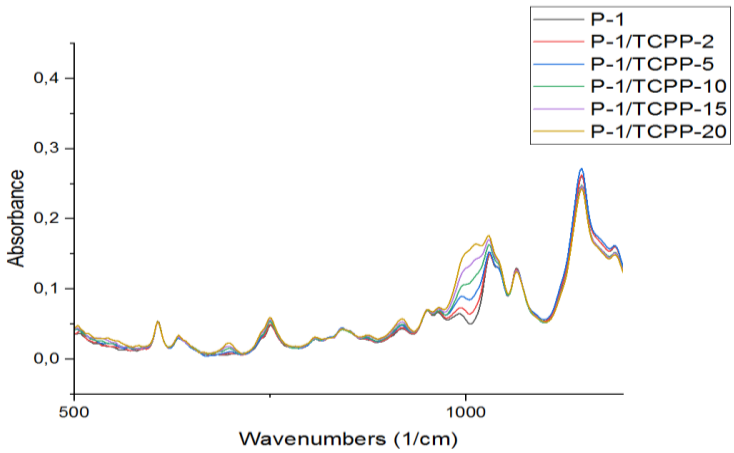
Akrilik esaslı reçine kaplamalarda yanmazlık özelliğinin geliştirilmesinde kullanılan TCPP, TEP alev geciktiricileri Şekil 5.1'de, saf reçineler ve alev geciktiricili akrilik esaslı reçinelerin FTIR görüntüleri sırasıyla Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te alev geciktirici çeşidi ve miktarına göre verilmiştir.



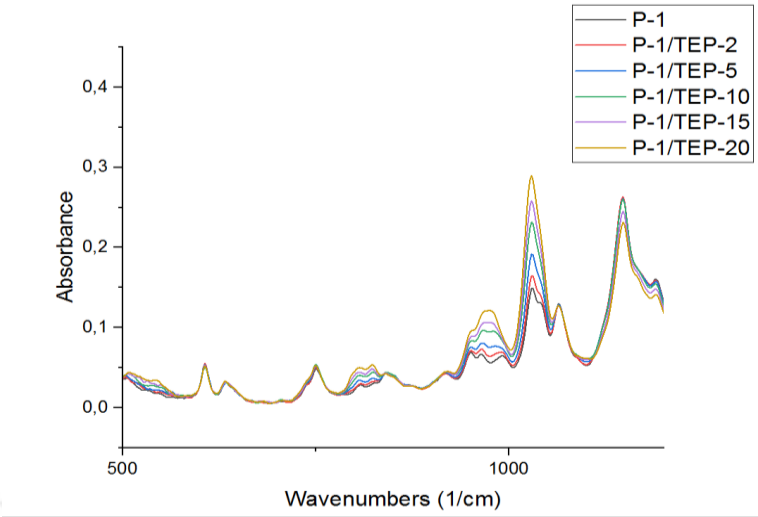
Şekil 5.1. TCPP ve TEP FTIR görüntüleri

P-1 ve farklı oranlarda alev geciktirici içeren malzemelerin spektrumlarını birbirleri ile karşılaştırmak ve kimyasal bir etkileşim olup olmadığını belirlemek için Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) analizi uygulanmıştır.

Şekil 5.2 ve 5.3 incelendiğinde, alev geciktirici eklenmesinin, P-1'e kıyasla 1000-1100 cm^{-1} aralığında fosfor elementindeki artıştan kaynaklanan P=O piki ve 900-1000 cm^{-1} aralığında ise P-O-C pikinin yüksekliğinin arttığı gözlenmiştir.

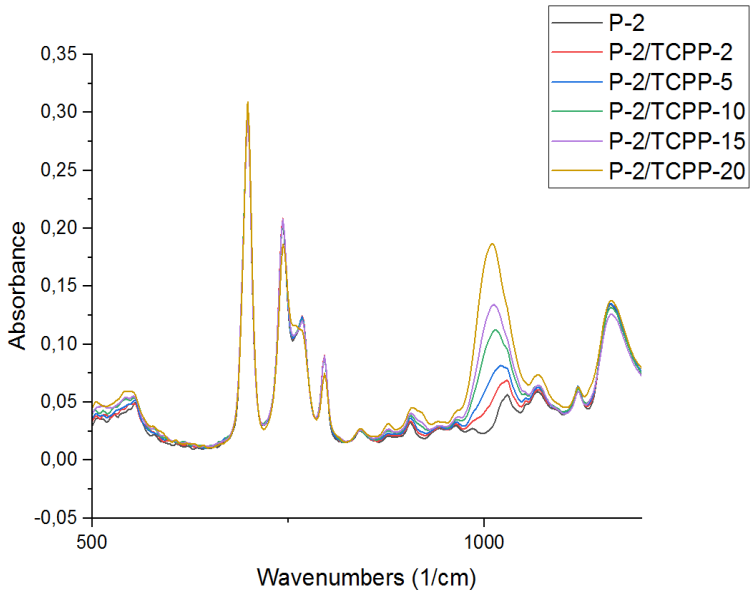


Şekil 5.2. 500 1/cm ile 1200 1/cm aralığındaki P-1, P-1/TCPP-2, P-1/TCPP-5, P-1/TCPP-10, P-1/TCPP-15, P-1/TCPP-20, FTIR görüntüleri

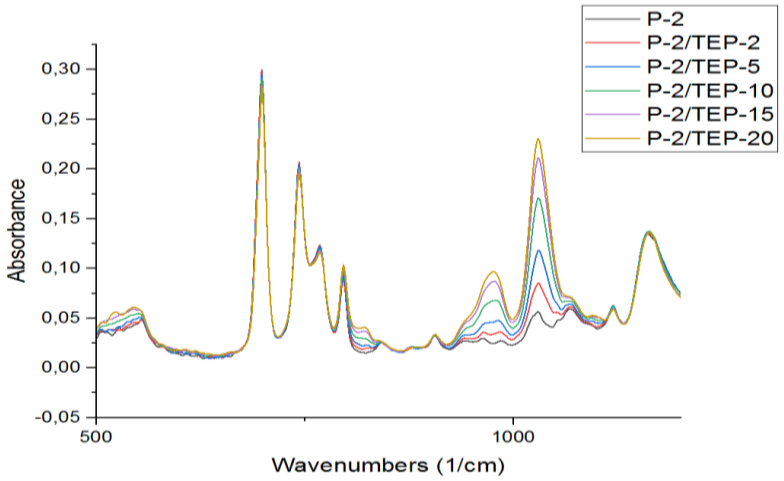


Şekil 5.3. 500 1/cm ile 1200 1/cm aralığındaki P-1, P-1/TEP-2, P-1/TEP-5, P-1/TEP-10, P-1/TEP-15, P-1/TEP-20, FTIR görüntüleri

P-2 ve farklı oranlarda alev geciktirici içeren malzemelerin spektrumlarını birbirleri ile karşılaştırmak için Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) analizi uygulanmıştır. Şekil 5.4 ve 5.5 incelendiğinde, farklı oranlarda eklenen alev geciktiricilerin, P-1'e kıyasla 1000-1100 cm^{-1} aralığında fosfor elementindeki artıştan kaynaklanan P=O piki ve 900-1000 cm^{-1} aralığında ise P-O-C piki arttığı gözlenmiştir.



Şekil 5.4. 500 1/cm ile 1200 1/cm aralığındaki P-2, P-2/TCPP-2, P-2/TCPP-5, P-2/TCPP-10, P-2/TCPP-15, P-2/TCPP-20, FTIR görüntüleri



Şekil 5.5. 500 1/cm ile 1200 1/cm aralığındaki P-2, P-2/TEP-2, P-2/TEP-5, P-2/TEP-10, P-2/TEP-15, P-2/TEP-20, FTIR görüntüleri

5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Farklı oranlarda alev geciktirici içeren akrilik esaslı reçinelerin ısıl kararlılığı termogravimetrik analizler ile değerlendirilmiştir. T_{d5} (%5 ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklık), T_{d50} (%50 ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklık), T_{max1}, T_{max2}, T_{max3}, (maksimum ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklıklar) ve 655 ^{0}C sonundaki % kalıntı miktarları Tablo 5.3'te özet olarak verilmiştir.

Saf P-1'in bozunma başlama sıcaklığı 268.7 °C iken saf P-2'nin aynı değeri 332.2 °C'dir. P-1'e %10 TCPP ve TEP eklenmesi ile 232.2 ve 246.0 °C'ye düştüğü gözlenmiştir. P-2'e %10 TCPP ve TEP eklendiğinde ise yine sırasıyla 314.5 ve 328.2 °C'ye ısıl kararlılığın azalttığı belirlenmiştir. Genel olarak, TCPP eklenmesinin, TEP'e kıyasla reçinelerin ısıl bozunma başlangıç sıcaklığını daha fazla azalttığı görülmüştür. Polimerlerin %50 sinin bozunduğu sıcaklıklar kıyaslandığında ise P-1/TEP-10'de en yüksek 13 °C, P-2/TEP-2'de ise 9°C'lik biz azalma belirlenmiştir.

Saf akrilik P-1'in kalıntı miktarı %3.4 olarak tespit edilirken, TCPP 'nin artan oranlarda kullanımı ile 655 °C'de kalıntı miktarının çok fazla etkilenmediği ve %3.2 ile %4.0 arasında değiştiği görülmüştür. Alev geciktirici olarak TEP kullanıldığında ise kalıntı miktarı %3.4'ten %2.0 'ye azalmıştır.

Saf P-2'ye kıyasla ise reçinenin ısıl kararlılığını azalttığı ve saf akrilik P-2'nin kalıntı miktarı %3.0 olarak tespit edilirken, TCPP 'nin artan oranlarda kullanımı ile 655 °C'de kalıntı miktarının çok fazla etkilenmediği ve %3.0 ile %3.2 arasında değiştiği görülmüştür. TEP kullanıldığında ise kalıntı miktarı %1.2'den %0.9 'ye azalmıştır.

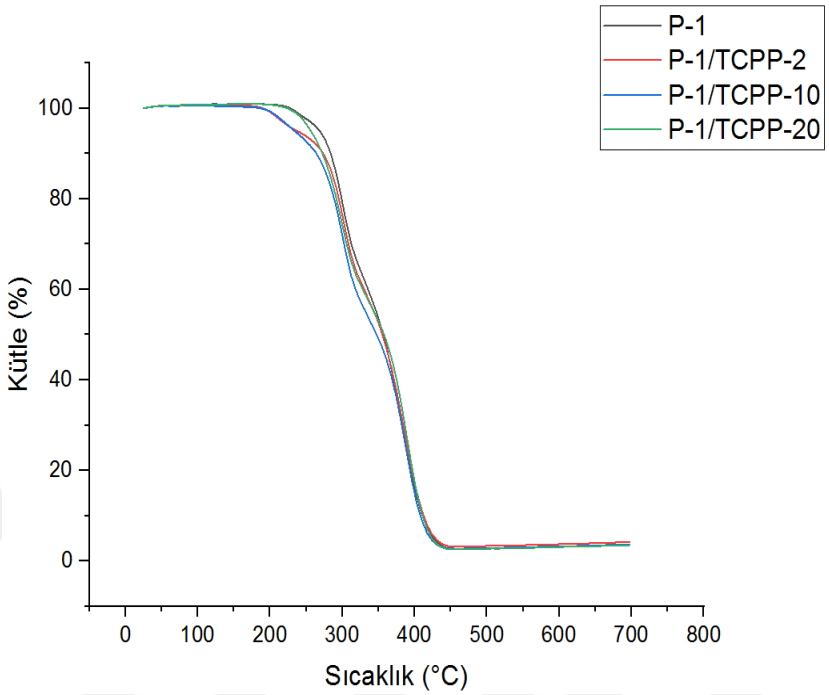
TCPP ve TEP kullanımları kıyaslandığında ise TEP kullanımı ısıl kararlılığı daha az etkilediği belirlenmiştir (Jian R. ve arkadaşları, Dai K. ve arkadaşları).

Tablo 5.3. Hazırlanan örneklerin TGA sonuçları

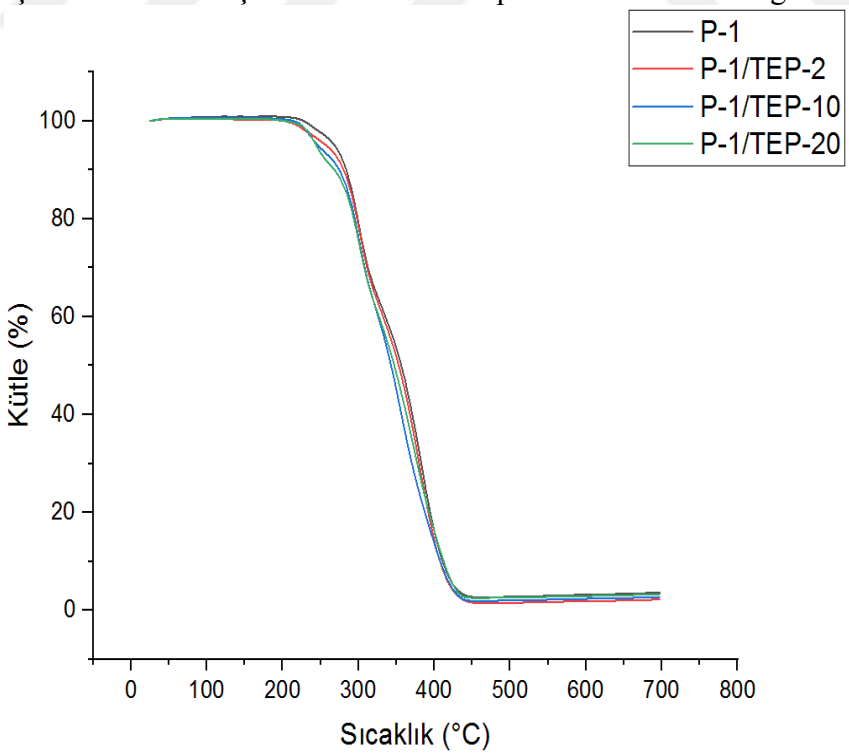
Numune adı	**T_{d5} (^{0}C)**	**T_{d50} (^{0}C)**	**T_{max1} (^{0}C)**	**T_{max2} (^{0}C)**	**T_{max3} (^{0}C)**	**Kalıntı % (655 ^{0}C)**
P-1	268.7	356.3	381.9	301.2	-	3.4
P-1/TCPP-2	236.7	354.8	212.5	302.6	385.3	3.2
P-1/TCPP-10	232.2	346.9	215.0	301.7	389.8	3.4
P-1/TCPP-20	255.4	356.8	206.1	298.2	389.3	4.0
P-1/TEP-2	255.9	352.9	222.4	302.6	380.4	2.0
P-1/TEP-10	246.0	343.0	238.6	301.7	356.8	2.5
P-1/TEP-20	244.5	347.4	244.0	301.2	371.6	3.1
P-2	332.2	406.0	309.1	414.9	-	4.1
P-2/TCPP-2	314.0	410.0	307.4	417.4	-	3.0
P-2/TCPP- 10	314.5	408.5	309.5	414.4	-	3.4
P-2/TCPP-20	321.3	412.9	310.0	421.3	-	3.2
P-2/TEP-2	320.4	397.2	306.6	413.4	-	1.2
P-2/TEP-10	328.2	404.6	310.0	413.9	-	1.4
P-2/TEP-20	320.4	405.0	309.5	418.3	-	0.9

P-1, P-2 ve farklı oranlarda alev geciktirici içeren TGA termogramları sırasıyla Şekil 5.6, 5.7, 5.8 ve 5.9'da verilmiştir. Genel olarak, P-1 kullanılarak hazırlanan örnekler üç

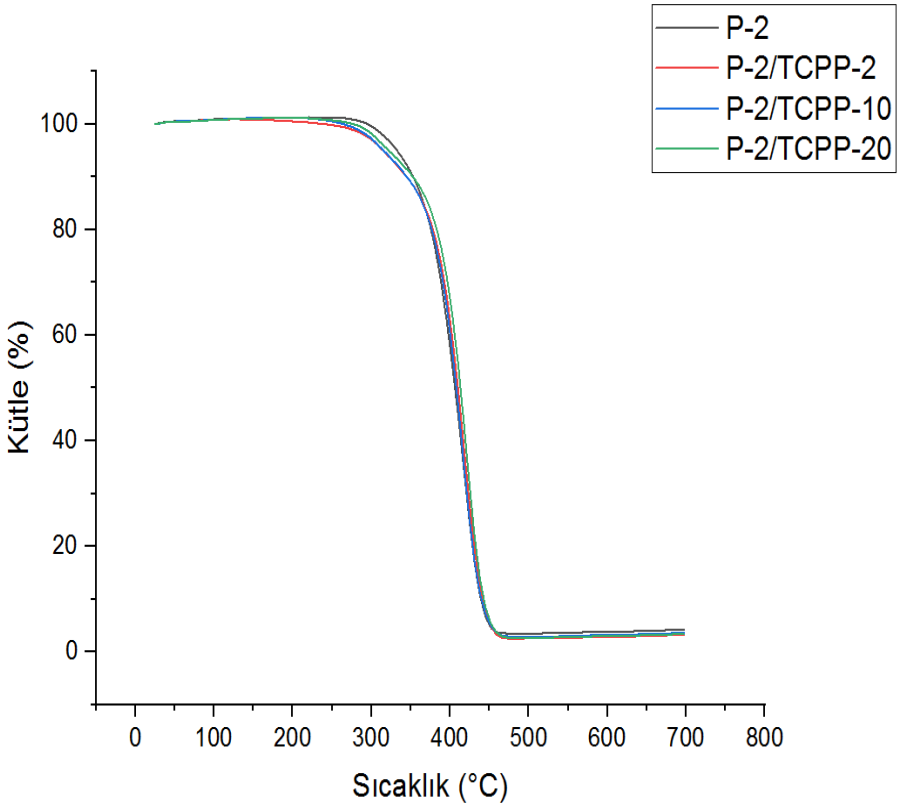
aşamalı bir ısıl bozunma eğrisi göstermiştir. P-2 reçinesi ile hazırlanan örneklerde ise üçüncü bozunma basamağı görülmemiştir.



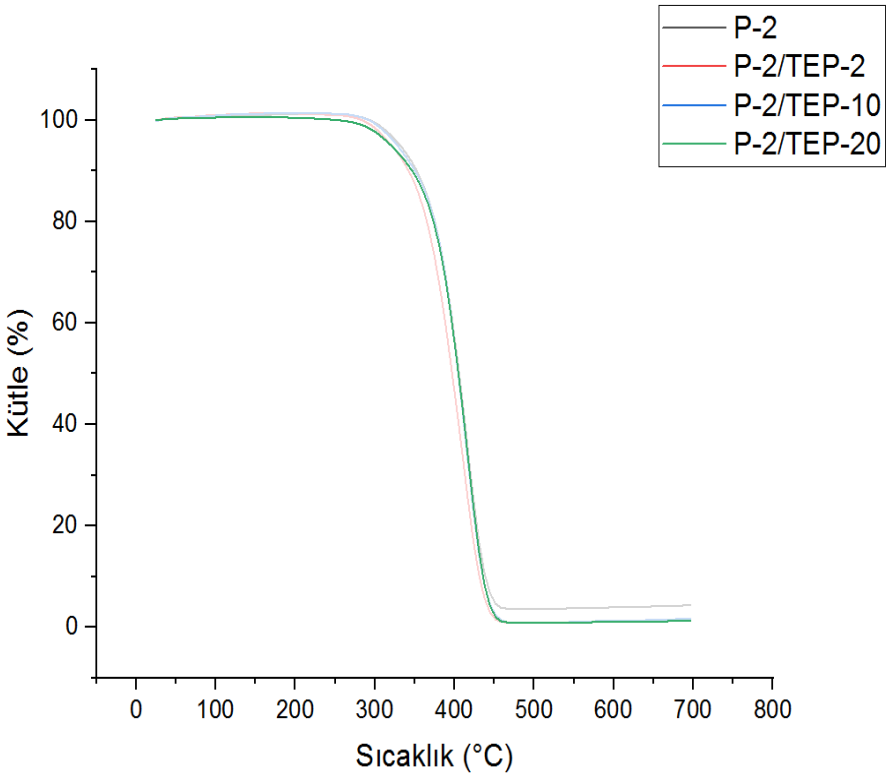
Şekil 5.6. TCPP içerikli akrilik esaslı polimer-1'nin TGA eğrileri



Şekil 5.7. TEP içerikli akrilik esaslı polimer-1'nin TGA eğrileri



Şekil 5.8. TCPP içerikli akrilik esaslı polimer-2'nin TGA eğrileri

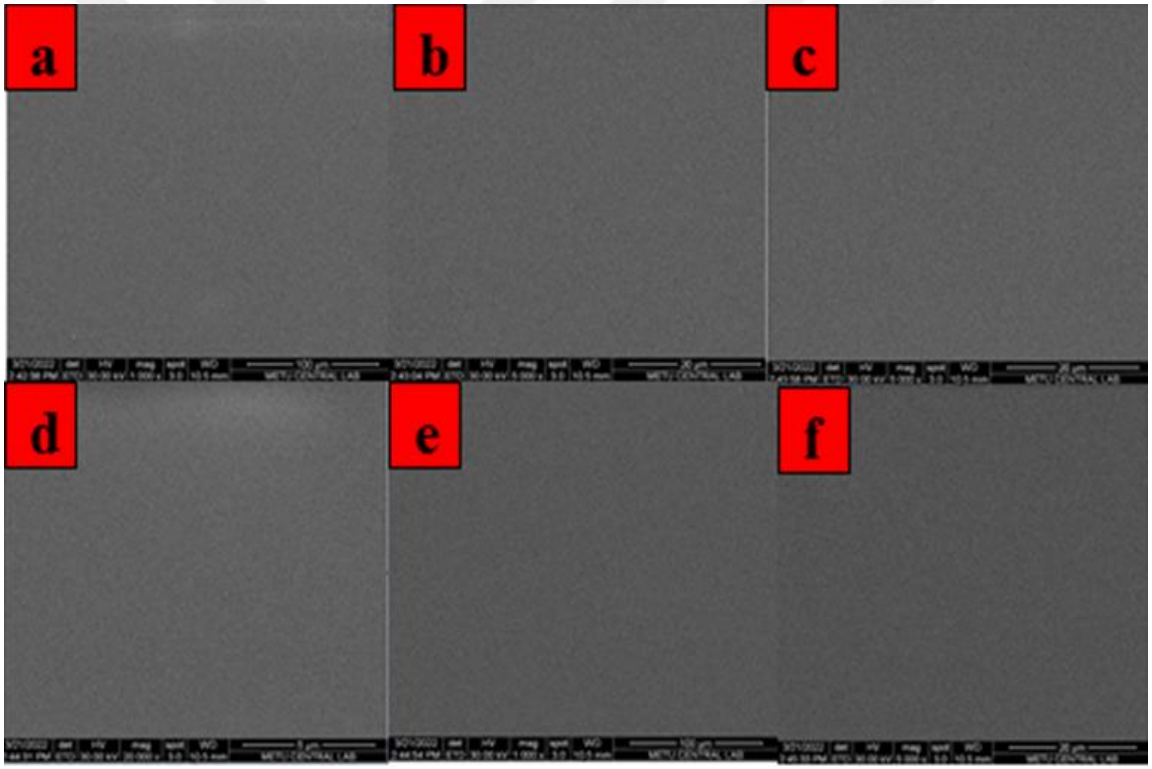


Şekil 5.9. TEP içerikli akrilik esaslı polimer-2'nin TGA eğrileri

5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Farklı oranlarda alev geciktirici içeren akrilik esaslı reçine kaplamaların yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiş ve elde edilen sem mikrografları Şekil 5.10'da verilmiştir. TCPP ve TEP alev geciktiricilerin, akrilik esaslı reçine kaplama bileşiminde homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir.

Görüntüler karşılaştırıldığında, TCPP ve TEP alev geciktiricilerinin kaplamaların morfolojisini değiştirmediği görülmüştür. Ricciardi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da polyester reçineye fosfat bazlı inorganik yangın geciktirici eklenmiş ve polyester reçinenin morfolojisinin değişmediği görülmüştür. (Ricciardi vd., 2012).



Şekil 5.10. Örneklerin SEM mikrografları (a) P-1, (b) P-1/TCPP-15, (c) P-1/TEP-15, (d) P-2, (e) P-2/TCPP-15, (f) P-2/TEP-15,

5.6. UL-94 Dikey Yanma Testi

Akrilik esaslı reçinede kullanılan iki farklı alev geciktiricinin etkileri ASTM D 3801-00 standardına uygun olarak yapılan UL-94 dikey yanma testi ölçümleri ile belirlenmiştir. UL-94 test sonuçları Tablo 5.4'te gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Akrilik esaslı reçinelerde kullanılan iki farklı alev geciktiricinin UL-94 dikey yanma testi sonuçları

Numune Adı	t_1 (sn)	t_2 (sn)	V0	V1	UL-94	Damlama	Pamuğun alev alması
P-1	240	240	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-1/TCPP-2	123	129	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-1/TCPP-5	62	69	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-1/TCPP-10	30	26	<10	<30	V1	Hayır	Hayır
P-1/TCPP-15	9	9	<10	<30	V0	Hayır	Hayır
P-1/TCPP-20	2	2	<10	<30	V0	Hayır	Hayır
P-1/TEP-2	123	119	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-1/TEP-5	36	38	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-1/TEP-10	9	7	<10	<30	V0	Hayır	Hayır
P-1/TEP-15	2	2	<10	<30	V0	Hayır	Hayır
P-1/TEP-20	1	3	<10	<30	V0	Hayır	Hayır
P-2	360	360	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-2/TCPP-2	200	220	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-2/TCPP-5	120	131	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-2/TCPP-10	48	48	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-2/TCPP-15	9	9	<10	<30	V0	Hayır	Hayır
P-2/TCPP-20	2	1	<10	<30	V0	Hayır	Hayır
P-2/TEP-2	250	238	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-2/TEP-5	98	105	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-2/TEP-10	49	57	<10	<30	Yanıcı	Hayır	Hayır
P-2/TEP-15	9	9	<10	<30	V0	Hayır	Hayır
P-2/TEP-20	1	3	<10	<30	V0	Hayır	Hayır

Tablo 5.4'te Akrilik esaslı reçinede kullanılan TCPP ve TEP alev geciktiricilerin etkileri UL-94 dikey yanma testi ile değerlendirilmiştir. Bu test ile ayrıca kaplamaların yanma hızı ve damlama özellikleri de belirlenmiştir. Kontrol numunesi olan, akrilik esaslı reçine kaplamalar (P-1, P-2) sırasıyla 4 ve 6 dk.'dan fazla yanma davranışı göstermiş, damlama olmamış ve yanıcı madde kategorisine girmişlerdir.

P-1 için alev geciktirici kimyasalların ağırlıkça %2, %5 ve P-2 için ise %2, %5 ve %10 kullanımlarında yanıcı madde kategorisi değişmemiştir. Akrilik esaslı reçine P-1 numunesine ilave edilen artan oranlarda TCPP ile %10 eklemede V1, %15 ve %20 eklemede ise V0 yanma derecesi elde edilmiştir. Akrilik esaslı reçine kaplama P-1 de TEP kullanıldığında ise UL-94 V0 derecesine daha az miktarlarda, ağırlıkça %10 kullanımda ulaşıldığı görülmüştür. TCPP kullanıldığında ise ağırlıkça %15 TCPP içeren, P/TCPP-15 kodlu numune de V0 yanma derecesi elde edilmiştir.

Akrilik esaslı reçine P-2 ise TCPP, TEP %15 ile %20 eklemede V0 yanma derecesi elde edilmiştir. Mei ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Stiren akrilonitril kopolimerinin TEP/PMMA kompozitlerine TEP alev geciktiricisi eklenmiş ve UL-94'ün V0 seviyesine ulaştığı görülmüştür (Mei vd., 2021).

5.7. Limit (Sınırlayıcı) Oksijen İndeksi (LOI)

Farklı oranlarda alev geciktirici içeren akrilik esaslı reçinelerin LOI yanma testleri sonuçları Tablo 5.5'te % O_2 cinsinden verilmiştir.

Tablo 5.5. LOI ve yanma miktarı değerleri

Numune Adı	LOI (% O_2)	Yanma Süresi (s)	Yanma Miktarı (Sınır:50mm)
P-1	31.1	52	Geçmiyor
P-1/TCPP-2	32.1	49	Geçmiyor
P-1/TCPP-5	33.1	45	Geçmiyor
P-1/TCPP-10	33.6	32	Geçmiyor
P-1/TCPP-15	34.1	22	Geçmiyor
P-1/TCPP-20	35.0	16	Geçmiyor
P-1/TEP-2	32.0	51	Geçmiyor
P-1/TEP-5	32.3	47	Geçmiyor
P-1/TEP-10	32.6	36	Geçmiyor
P-1/TEP-15	32.9	27	Geçmiyor
P-1/TEP-20	33.0	18	Geçmiyor
P-2	31.4	58	Geçmiyor
P-2/TCPP-2	32.6	45	Geçmiyor
P-2/TCPP-5	32.9	44	Geçmiyor
P-2/TCPP-10	33.2	33	Geçmiyor
P-2/TCPP-15	33.6	28	Geçmiyor
P-2/TCPP-20	34.4	14	Geçmiyor
P-2/TEP-2	32.4	54	Geçmiyor
P-2/TEP-5	32.4	50	Geçmiyor
P-2/TEP-10	32.6	42	Geçmiyor
P-2/TEP-15	32.9	30	Geçmiyor
P-2/TEP-20	33.4	19	Geçmiyor

Farklı oranlarda alev geciktirici içeren akrilik esaslı reçinelerin LOI yanma testleri sonuçları incelendiğinde, fosfor elementindeki artışla birlikte LOI değerleri artmış ve P-1/TCPP-15'e karşılık gelen en yüksek LOI değeri yaklaşık %34.1'e, P-1/TEP-15'a karşılık gelen en yüksek LOI değeri ise yaklaşık %32.9'a ulaşmıştır. P-2/TCPP-15'e karşılık gelen en yüksek LOI değeri yaklaşık %33.6'a, P-2/TEP-15'a karşılık gelen en yüksek LOI değeri ise yaklaşık %32.9'a ulaşmıştır. Akrilik esaslı reçine eklenen TCPP ve TEP miktarları artıkça numunelerin alev dayanıklılığını arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca akrilik esaslı reçine numunelerinin her biri standartta belirtilen 180 s yanma süresi sınırını aşmamış ve akrilik esaslı reçine ile kaplanan metallerdeki 50 mm yanma sınırını geçmemiştir.

5.8.Parlama Noktası Testi

Akrilik esaslı reçine numuneleri parlama noktası testi K167 Pensky-Martens kapalı kap cihazında, ASTM D93 standardına uygun bir şekilde yapılmış ve ambalaj grubuna karşılık parlama noktası Tablo 5.6'da gösterilmiştir. Tablo 5.7'de ise Akrilik esaslı reçinede kullanılan TCPP ve TEP alev geciktiricilerin etkileri parlama noktası testi ile değerlendirilmiştir. Kontrol numunesi olan, akrilik esaslı reçine kaplamalar (P-1, P-2) <23 °C'den az parlama noktası göstermiş ve tehlikeli maddelerin taşımacılığı ambalaj II kategorisine girmişlerdir (IMDG, IATA, ADR/RID). P-1 ve P-2 için alev geciktirici kimyasalların ağırlıkça %10, %20 kullanımlarında ise ürünler, tehlikeli maddelerin taşımacılığı ambalaj III kategorisine girmişlerdir (IMDG, IATA, ADR/RID). Bu durum, saf akrilik esaslı reçineye göre alev geciktiricili ürünlere taşıma sırasında üstünlük sağlayacaktır.

Tablo 5.6. Ambalaj grubuna karşılık parlama noktası aralığı

Ambalajlama grubu	**Parlama noktası (Kapalı kap)**
I	--
II	< 23 °C
III	≥ 23 °C ≤ 60 °C

Tablo 5.7. °C cinsinde parlama noktası değerleri

Numune Adı	Parlama noktası, °C	Numune Adı	Parlama noktası, °C
P-1	<23	P-2	<23
P-1/TCPP-2	24	P-2/TCPP-2	24
P-1/TCPP-10	33	P-2/TCPP-10	32
P-1/TCPP-20	37	P-2/TCPP-20	39
P-1/TEP-2	24	P-2/TEP-2	24
P-1/TEP-10	33	P-2/TEP-10	33
P-1/TEP-20	38	P-2/TEP-20	39

5.9.Konik Kalorimetre Testi

Akrilik esaslı reçinelerin yangın performansını belirlemek için 1'i kontrol numunesi (saf P1) olmak üzere 2 adet numune konik kalorimetre cihazı ile TS ISO 5660-1:2002'e uygun olarak hizmet alımı ile analiz edilmiştir. Konik kalorimetre analizi ile akrilik esaslı reçine numunelerin ısı yayılımı, duman oluşumu, kütle kaybı ve oksijen tüketimleri gözlemlenmiştir. Tablo 5.8 ve Tablo 5.9'de konik kalorimetre analizi (tutuşma zamanı, ısı yayma oranı, toplam ısı yayılımı, spesifik sönme alanı, etkili yanma ısısı, duman üretim oranı) değerlerinin ortalama sonuçları yer almaktadır.

Tablo 5.8. Konik kalorimetre cihazı ile yapılan yanma testi sonuçları

Numune Adı	Tutuşma Süresi (s)	Isı Yayma Oranı (pik) (kW/m^2)	Toplam Isı Yayılımı (MJ/m^2)	
P-1	46.7	81.01	0-300 s	1.56
			0-600 s	1.58
			0-1200 s	1.63
P-1/TCPP-15	0	3.39	0-300 s	0.11
			0-600 s	0.19
			0-1200 s	0.50
P-1/TEP-15	22.7	53.73	0-300 s	0.92
			0-600 s	0.93
			0-1200 s	0.98

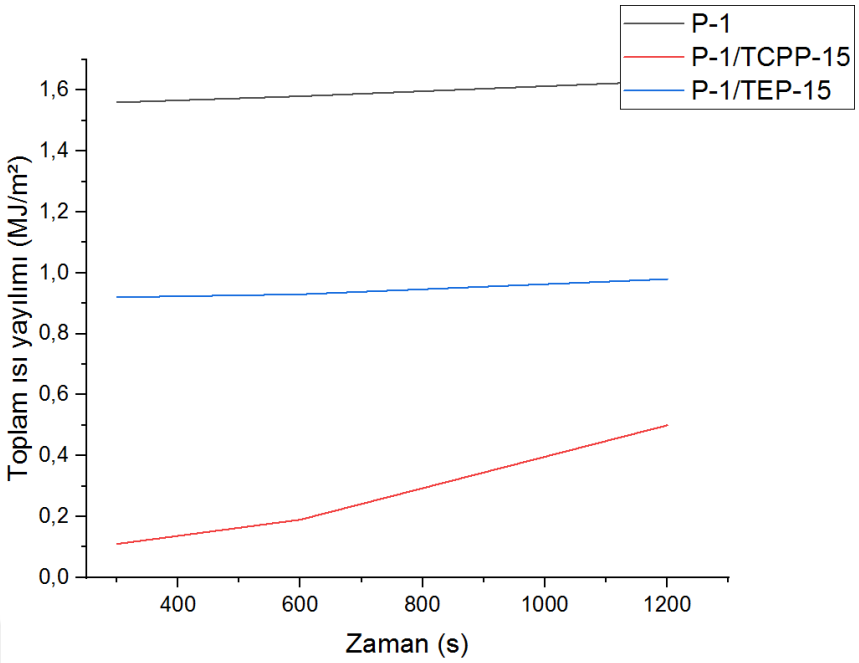
Tablo 5.9. Konik kalorimetre testi yanma parametrelerinin ortalama sonuçları

Numune Adı	**Spesifik Sönme Alanı (m^2/kg)**	**Etkili Yanma Isısı (MJ/kg)**	**Duman Üretim Hızı (m^2/s)**	**Toplam Duman Üretimi (m^2)**	**Kütle kaybı hızı (g/s.m^2)**
P-1	44.85	5.54	0.002	0.06	0.40
P-1/TCPP-15	162.34	-1.59	0.0005	0.2	0.45
P-1/TEP-15	51.62	0.69	0.0002	0.2	0.59

Tablo 5.8 ve 5.9'de Akrilik esaslı reçinede kullanılan TCPP ve TEP alev geciktiricinin etkileri konik kalorimetre testi ile değerlendirilmiştir.

Saf P1'in tutuşma süresi 46.7 saniyedir. P1'e %15 TCPP ve %15 TEP eklenmesi ile sırasıyla 0 ve 22.7 saniyeye düştüğü gözlenmiştir. Saf akrilik P-1'in ısı yayma oranı piki81.01 kW/m^2 olarak tespit edilirken, TCPP ve TEP 'in eklenen oranda kullanımı ile ısı yayama oranı pik değeri sırasıyla 3.39 ve 53.73 kW/m^2 düştüğü ve ısı yayma oranı pik değerinin TCPP ile çok fazla azaldığı görülmüştür. P-1/TCPP-15 ve P-1/TEP-15 numunelerinin toplam ısı yayılımı (THR) değerleri (0-300) değerlendirildiğinde ise Saf P1 kontrol numunesine göre (1.56 MJ/m^2), sırasıyla 0.11 ve 0.92 MJ/m^2'ye düşüş göstermiştir. %15 TCPP ve %15 TEP alev geciktirici içeren akrilik esaslı reçinelerin konik kalorimetre sonuçları incelendiğinde, fosfor elementindeki artışla birlikte spesifik sönme alanı değeri artmış ve P/TCPP-15'e karşılık gelen spesifik sönme alanı değeri 162.34 ve P-1/TEP-15'e karşılık gelen spesifik sönme alanı değeri ise 51.62'ye ulaşmıştır. Etkili yanma ısısı ve duman üretim hızında da azalma gözlenmiştir. Toplam duman üretiminde ise Saf P1'in 0.06 m^2 iken P1'e %15 TCPP ve %15 TEP eklenmesi ile 0.2'ye değerine arttığı gözlenmiştir.

Şekil 5.11' de P-1, %15 TCPP ve %15 TEP içerikli akrilik esaslı polimer-1'nin ısı yayma oranlarındaki değişim görülmektedir. THE değerindeki en fazla azalma TCPP alev geciktirici kullanılan kaplamada elde edilmiştir.



Şekil 5.11. P-1, %15 TCPP ve %15 TEP içerikli akrilik esaslı polimer-1'nin ısı yayma oranları karşılaştırmalı eğrileri

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, akrilik bazlı reçinelere kütlece farklı oranlarda Tris(2-kloro-izopropil) fosfat (TCPP) ve trietil fosfat (TEP) alev geciktirici kimyasallar eklenerek akrilik bazlı reçinelerin yanmazlık özelliğinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Yapılan çalışmada, kontrol numunesi (akrilik esaslı reçine) ve belirli oranlarda alev geciktirici kimyasal eklenmiş akrilik esaslı reçine numunelerinin, ısıl kararlılık davranışı TGA, morfolojik özellikleri SEM, yanma özelliklerinin belirlenmesi için LOI, UL-94 dikey yanma, yanıcı buharların kendiliğinden parlayabildikleri en düşük sıcaklığın belirlenmesi parlama noktası ve konik kalorimetre analizleri ile belirlenmiştir. Ayrıca kullanılan alev geciktiricilerin reçinelerin fiziksel özelliklerine olumsuz etkilerinin olup olmadığı da araştırılmıştır.

Deney numuneleri hazırlanmadan önce akrilik esaslı kaplamaların mekanik özellikleri düşünülerek, alev geciktirici katkı maddeleri kütlece %2-20 arasında kullanılması planlanmıştır.

Akrilik esaslı reçinelerin fiziksel özellikleri incelendiğinde; kütlece farklı oranlarda alev geciktirici kimyasallar eklenmiş tüm akrilik esaslı reçine numunelerinin her biri teknik bilgi formunda belirtilen asit sayısı, yoğunluk, renk ve hidroksil (OH) değeri sınırını aşmamıştır. Katı ve viskozite değerleri için P-1/TEP-20 ve P-2/TEP-20 kodlu akrilik esaslı reçinelerin her biri teknik bilgi formunda belirtilen katı ve viskozite değeri sınırını aşmıştır. Bu nedenle, TCPP ve TEP alev geciktirici oranı en fazla % 20 ile sınırlandırılmıştır.

Farklı oranlarda alev geciktirici içeren akrilik esaslı reçinelerin ısıl kararlılığı termogravimetrik (TGA) ile belirlenmiştir. Alev geciktiricilerin eklenmesiyle akrilik esaslı reçinelerin termal kararlılığının azalttığı görülmüştür. TCPP eklenmesinin, TEP'e kıyasla reçinelerin ısıl bozunma başlangıç sıcaklığını daha fazla azalttığı belirlenmiştir. Akrilik esaslı reçinelerinin kalıntı miktarı değerleri TCPP 'nin yükleme oranı arttıkça çok fazla etkilenmemiştir. TEP alev geciktirici kullanıldığında ise kalıntı miktarı azalmıştır.

LOI analiz sonuçlarında, fosfor elementindeki artışla birlikte LOI değerleri artmış ve P/TCPP-15'e karşılık gelen en yüksek LOI değeri yaklaşık %34,1'e ve P/TEP-15'a karşılık gelen en yüksek LOI değeri ise yaklaşık %32,9'a ulaşmıştır. Akrilik esaslı

reçine numunelerine eklenen TCPP ve TEP alev geciktiricili kimyasal miktarları artıkça numunelerin alev dayanıklılığını artmıştır.

UL-94 testi sonuçlarında kontrol numunesi olan, akrilik kaplamalar (P-1, P-2) sırasıyla 4 ve 6 dk.'dan fazla yanma davranışı göstermiş ve yanıcı madde kategorisine girmişlerdir. TCPP, TEP (%10, %15, %20) katkılı P-1 ve TCPP, TEP (%15, % 20) katkılı P-2 akrilik esaslı reçine içeren kaplamalarda V0 ve V1 yanma derecesi elde edilmiştir.

Parlama noktası testinde ise kontrol numunesi olan, akrilik esaslı reçine (P-1, P-2) <23 °C'den az parlama noktası göstermiş ve tehlikeli maddelerin taşımacılığı ambalaj II kategorisine girmişlerdir. Alev geciktirici kimyasalların ağırlıkça %10, %20 kullanımlarında ürünler, tehlikeli maddelerin taşımacılığı ambalaj III kategorisine girmişlerdir (IMDG, IATA, ADR/RID). Bu durum, saf akrilik esaslı reçine numunelerine göre alev geciktiricili ürünler taşıma sırasında üstünlük sağlayacağını göstermektedir.

SEM analizi, TCPP ve TEP alev geciktiricilerin akrilik esaslı kaplama bileşiminde düzgün homojen olarak dağıldığı göstermiştir. Bu durumda kullanılan katkı maddelerinin hiçbirinin kaplamaların morfolojisini değiştirmediği belirlenmiştir.

Konik kalorimetre testinde TCPP ve TEP'in eklenen oranlarında kullanımı ile (P-1/TCPP-15 ve P-1/TEP-15) tutuşma süresi, etkili yanma ısısı, ısı yayma oranı piki ve toplam ısı yayılımında düşüş gözlenmiştir. Fosfor elementindeki artışla birlikte spesifik sönme alanı değerinde ve duman üretim hızında ise artma gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Akçay, D. (2006). Poli (metil metakrilat)/Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 184000.

Anees, S. M., & Dasari, A. (2021). Acrylic-Based Fire-Retardant Coatings for Steel Protection: Employing the Concept of in Situ Ceramization. *Journal of Applied Polymer Science*, *138*(17), 50299.

Aslankılıç, Z. (2008). Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Pvc Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul, 232315.

American Society for Testing and Materials. Committee D-2863 on Plastics. (2004). Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-like Combustion of Plastics (Oxygen Index). ASTM International.

ASTM D3801-10. (2010). Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position.

ASTM, D1475. (2013). Standard Test Method for Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products.

ASTM, D. 1639-90. (1996). Standard Test Method for Determining Acid Value of Organic Coating Materials.

Aygün, M. (2004). Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemiyle Yağ Bazlı Polimer Üretimi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 151259.

Babrauskas, V., & Peacock, R. D. (1992). Heat Release Rate: The Single Most Important Variable in Fire Hazard. *Fire Safety Journal*, *18*(3), 255-272.

Balkan, N. (2021). Modifiyeli Alkid Reçinesinin Molekül Ağırlığının Reçine ve Boyanın Karakterizasyonuna Etkisi ve İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 677997.

Berber H., Yıldırım H., (2006). "Süspansiyon Polimerizasyonu Yöntemi İle Gözenekli Mikroküre lerin Sentezi" XX. Ulusal Kimya Kongresi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

Beyazlı, Ş. (2019). Nanokil ve Diğer Bazı Kimyasal Maddeler ile Üretilen Liflevhaların Yanma ve Diğer Özelliklerindeki Değişimler. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 555944.

Brahima, S. (2016). pH ve Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerin Sentezlenmesi ve İlaç Salım Davranışlarının Modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 444290.

Chen, L., & Wang, Y. Z. (2010). Aryl Polyphosphonates: Useful Halogen-Free Flame Retardants for Polymers. *Materials*, *3*(10), 4746-4760.

Chuang, C. S., & Sheen, H. J. (2020). Effects of Added Nanoclay for Styrene-Acrylic Resin on İntumescent Fire Retardancy and CO/CO2 Emission. *Journal of Coatings Technology and Research, 17*(1), 115-125.

Çakır, A. (2013).Katekolamin İzolasyonu İçin Hidrojel Bazlı Yeni Bir Katı Faz Ekstraksiyon Sisteminin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 329479.

Çoban, M., & Aytaç, A. (2017). Alev Geciktiricilik Özelliği Geliştirilmiş ve Plastikleştirilmiş Poli (Laktik Asit)'in Özelliklerine Farklı Nano Katkıların Etkisinin İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 32*(4), 1109-1120.

Dai, K., Song, L., Jiang, S., Yu, B., Yang, W., Yuen, R. K., & Hu, Y. (2013). Unsaturated Polyester Resins Modified with Phosphorus-Containing Groups: Effects on Thermal Properties and Flammability. *Polymer Degradation and Stability, 98*(10), 2033-2040.

Downey, B. P. (2009). *An Investigation of the UL-94V Plastics Flammability Test*. University of Maryland, College Park.

Durganala, S. (2011). Synthesis of Non-Halogenated Flame Retardants for Polyurethane Foams (Doctoral dissertation, University of Dayton), dayton1312338050.

Emrick, T., Ranganathan, T., Coughlin, E. B., Farris, R. J., & Zilberman, J. (2011). U.S. Patent No. 7,863,400. *Washington, DC*: *U.S. Patent and Trademark Office*.

Gao, J., Liu, Y., & Yang, L. (1999). Thermal Stability of Boron-Containing Phenol Formaldehyde Resin. *Polymer degradation and Stability, 63*(1), 19-22.

Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment, 9*(2), 63-84.

Gezgin, M. (2012).Vinilen Karbonat Homo ve Kopolimerlerinin Kontrollü Polimerleşme Teknikleri ile Elde Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 350575.

Ghadırı, H. (2017). Polimetil Metakrilat/Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 460958 .

Green, J. (1992). A Review Of Phosphorus-Containing Flame Retardants. *Journal of Fire Sciences, 10*(6), 470-487.

Guo, Q. (2016). *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons.

Günsal, Ç. (2007). Tekstil Malzemelerine Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 200988.

Ha, D. M. (2007). Measurement of Flash Points of Epoxy Resin Solutions by Using Additives. *Journal of the Korean Society of Safety, 22*(3), 22-27.

Hollingbery, L. A., & Hull, T. R. (2010). The Fire Retardant Behaviour of Huntite and hydromagnesite–A Review. *Polymer Degradation and Stability, 95*(12), 2213-2225.

Jian, R., Wang, P., Duan, W., Wang, J., Zheng, X., & Weng, J. (2016). Synthesis of a Novel P/N/S-Containing Flame Retardant and Its Application in Epoxy Resin: Thermal Property, Flame Retardance, and Pyrolysis Behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 55*(44), 11520-11527.

Joshi, M., Bhattacharyya, A., & Ali, S. W. (2008). *Characterization Techniques for Nanotechnology Applications in Textiles*.

Kahraman, H. (2014). Alev Geciktirici Nanokompozit Kaplamaların Sentezi Ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 380836 .

Kaya, M., & Oz, D. (1999). Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastına Katkı Maddeleri. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 14, 15.

Kılıç, V. (2019). Grafen İçeren Poliimid Köpüklerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 537010.

Kurnaz, U. (2019). Çok Katlı Poliamid Kompozit Borunun Extrüzyon ile Üretiminde Alev Uygulamasının Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 553965.

Kurt, İ. (2012). Nanopartikül Katkılı Su ile Seyreltilebilen Alkid Reçinelerinin Üretimi ve Film Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 316381.

Kutlay, K. (2020). Kaplamalı Tekstil Yüzeylerinin Güç Tutuşurluk Özelliklerinin Buğday Kapçığı Kullanılarak Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 620992.

Küçükoğlu, E. (2005).Silikon Modifiye Akrilik Reçinelerin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 178184.

Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Dubois, P. (2009). New Prospects In Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals To Nanocomposites. *Materials Science And Engineering: R: Reports*, *63*(3), 100-125.

Liang, S., Neisius, N. M., & Gaan, S. (2013). Recent Developments In Flame Retardant Polymeric Coatings. *Progress In Organic Coatings*, *76*(11), 1642-1665.

Liu, M., Peng, B., Su, G., & Fang, M. (2021). Reactive Flame Retardants: Are They Safer Replacements?. *Environmental Science & Technology*, *55*(21), 14477-14479.

Marosi, G., Szolnoki, B., Bocz, K., & Toldy, A. (2014). Reactive and Additive Phosphorus-Based Flame Retardants of Reduced Environmental Impact. *In Polymer Green Flame Retardants* (Pp. 181-220). Elsevier.

Mei, J., Yuan, X., Wang, D., & Zhang, K. (2021). Effect of Styrene Acrylonitrile Copolymer on The Performance of TEP/PMMA Composites. *Materials Research Express*, *8*(7), 075102.

Mouritz, A. P., & Gibson, A. G. (2007). *Fire Properties of Polymer Composite Materials* (Vol. 143). Springer Science & Business Media.

Muammer, K. A. Y. A. (1998). Alev Geciktirici ve Duman Bastırıcı Katkı Maddeleri. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *11*(2), 77-88.

Naumann, A. (2009). A Novel Procedure for Strain Classification of Fungal Mycelium by Cluster and Artificial Neural Network Analysis of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectra. *Analyst*, *134*(6), 1215-1223.

Nazim, U. S. T. A., & AYDOĞAN, B. (2018). Konik Kalorimetre ile Barit İlaveli Rijit Poliüretan Köpük Malzemelerin Yanma Davranışlarının İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, *6*(3), 706-713.

Ökenek, F. (2013). Su Bazlı ve Stiren Akrilik Esaslı Boyalarda Alkali-Toprak Alkali Borat Katkılarının Alev Geciktirici Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 343721.

Öz, E. (2013). Benzofuran Kalkonların Baskılanmış Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 343359.

Öz, M. K. (2006). Yanmaya Karşı Dirençli (FR) ve Katyonik Boyalarla Boyanabilen (CD) Polyester Üretimi ve Bu Polyesterin Elyaf Prosesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 183601.

Özdemir, E. (2020). Termoplastik Nişasta (Tps) / Polietilen (Pe) Karışımı Ambalaj Filmlerinin Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 667422.

Özgür L. (2021). Filtre Kâğıdı Uygulamaları için Reaktif Akrilik Emülsiyonların Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 682665.

Peker, H., & ATILGAN, A. (2015). Doğal Bir Enerji Kaynağı Odun: Yanma Özelliği ve Koruma Yöntemleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15*(2), 1-12.

Ricciardi, M. R., Antonucci, V., Zarrelli, M., & Giordano, M. (2012). Fire Behavior and Smoke emission of Phosphate–Based Inorganic Fire-Retarded Polyester Resin. *Fire and Materials, 36*(3), 203-215.

Salmeia, K. A., & Gaan, S. (2015). An Overview of Some Recent Advances in DOPO-Derivatives: Chemistry and Flame Retardant Applications. *Polymer Degradation and Stability, 113*(119-134).

SAN, V. (2012). 3-Metoksibenzil Metakrilat'ın Serbest Radikal Polimerizasyonu, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Termal Davranışı/Atom Transfer Radical Polymerization, Free Radical Polimerization and Thermal Behaviour of Poly (3-Methoxybenzyl Methylacrylate).

Soloway, A. H., Tjarks, W., Barnum, B. A., Rong, F. G., Barth, R. F., Codogni, I. M., & Wilson, J. G. (1998). The Chemistry of Neutron Capture Therapy.(Chem. Rev. 1998, 98, 1515. Published on the Web May 20, 1998). *Chemical Reviews, 98*(6), 2389-2390.

Şahin B. (2015).Yan Dalda Flor İçeren Yeni Bir Stiren Monomerinin Sentezi ve N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 382355.

Tarık, E. R. E. N., & Alper, A. Ş. Ç. I. (2015). Synthesis and Characterization of Phosphonate Based Polynorbornene Polymers Derived from ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) Method and Investigation Their Flame Retardant Properties. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, 33*(4), 615-625.

URL-1: http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_118.html, (Ziyaret tarihi: 10 Şubat 2022)

URL-2:https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and raman/ftirrutine - spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html, (Ziyaret tarihi: 12 Ocak 2022)

URL-3:https://www.rtpcompany.com/products/flame-retardant/flammability-testing rat ings-for -plastics/, (Ziyaret tarihi: 15 Şubat 2022).

URL4:https://www.mt.com/tr/tr/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/moisu re-analyzer.html, (Ziyaret tarihi: 25 Şubat 2022).

URL-5:https://www.labcompare.com/Laboratory-Analytical-Instruments/599 Rheomete rs-Viscometers/, (Ziyaret tarihi: 1 Mart 2022).

URL-6:https://www.mt.com/be/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/uv-vis -spectrometers.html, (Ziyaret tarihi: 26 Şubat 2022).

URL-7:https://www.arifmalyer.com.tr/urun/mettler-toledo-t5-excellence-titrator/, (Ziyar -et tarihi: 05 Mart 2022).

URL-8:https://www.sekisuichemical-foam.com/en/development/flammability/, (Ziyaret tarihi: 28 Mart 2022).

URL-9: https://www.lab-testkit.com/Automatic-ASTM-D-2863-ISO-4589-2-Limiting-Oxygen-Index-LOI-Tester-pd653412.html, (Ziyaret tarihi: 2 Nisan 2022).

URL-10:https://www.intertek.com/polymers/testlopedia/oxygen-index-astm-d2863/, (Zi yaret tarihi: 15 Nisan 2022).

Vargün, E. (2003). Polymerızatıon and Characterızatıon of 2-hydroxyethyl Acrylate. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 143491.

Vatansever, B. K., & Ateş, A. (2018). Ar-Ge Kuruluşunda Kimyasal Maddelerin Sınıflandırılması, Etiketlenmesi, Ambalajlanması, Depolanması, Taşınması ve Oluşan Kimyasal Atıkların Bertarafı. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22*(2), 159-173.

Woodward, G., Harris, C., & Manku, J. (1999). Design of New Organophosphorus Flame Retardants. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 144*(1), 25-28.

Yang, B., Wang, L., Guo, Y., Zhang, Y., Wang, N., Cui, J., & Tian, L. (2020). Synthesis of a Novel Phosphate-Containing Highly Transparent PMMA Copolymer with Enhanced Thermal and Flame Retardant Properties. *Polymers for Advanced Technologies, 31*(3), 472-481.

Zhan, W., Gu, Z., Zhang, Q., Chen, Z., Guo, W., Jiang, J., & Chen, L. (2021). Influences of Film Forming Materials on the Performance of Graphene Fire

Resistive Coating. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 29*(2), 126-136.

Zhang, C., Pan, M., Qu, L., & Sun, G. (2015). Effect of Phosphorus-Containing Flame Retardants on Flame Retardancy and Thermal Stability of Tetrafunctional Epoxy Resin. *Polymers for Advanced Technologies, 26*(12), 1531-1536.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Özcan, N., Aytaç, A., Improvement Of Flame Retardant Property Of Acrylıc Based Coatıngs By Phosphate-Based Flame Retardants, *Latin American International Conference on Natural and Applied Sciences-II*. Bogota, Colombia, April 5-7, 2022.

ÖZGEÇMİŞ

Orta öğrenim ve lise hayatını Ağrı'da tamamladı. 2015 yılında Hitit Üniversitesi'nde Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. Boya ve yapıştırıcı üretimi yapan kimya sektörlerinde laboratuvar bölümlerinde görev aldı. 2019 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir. Kasım 2018'den beri Kempro Kimyasal Maddeler firmasında Kalite Yönetim ve Kalite Kontrol Sorumlusu olarak görevine devam etmektedir.