



ALEV GECİKTİRİCİ BORLU SELÜLOZİK ÇADIR

Ali YARAŞ

DOKTORA TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2016

Ali YARAŞ tarafından hazırlanan ‘‘ALEV GECİKTİRİCİ BORLU SELÜLOZİK ÇADIR’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

İkinci Danışman: Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan: Doç. Dr. Mustafa TUTAK

Tekstil Mühendisliği, Erciyes Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Ali DİŞLİ

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Doç. Dr. Bilal DEMİREL

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Erciyes Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi:/...../.....

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirim, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ali YARAŞ

02/03/2016

ALEV GECİKTİRİCİ BORLU SELÜLOZİK ÇADIR
(Doktora Tezi)

Ali YARAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart 2016

ÖZET

Bu tez kapsamında selülozik çadır kumaşlarına alev geciktirici özellik kazandırmak amacıyla fiziksel ve kimyasal modifikasyon yöntemleri uygulanmıştır. Fiziksel modifikasyon yöntemiyle, çadır kumaşının nano boyuttaki hegzagonal bor nitrür (h-BN) tabakaları ile kaplanması neticesinde alev geciktirici etki sağlanamamıştır. Bor nitrür tabakaları sayesinde süper hidrofobik selüloz yüzey elde edilmiş ve su temas açısı $120,2^\circ$ olarak ölçülmüştür. Borik asit ve boraks emdirme yöntemi ile ayrı ayrı ve birlikte selülozik çadır kumaşına uygulandığında, kütlece %5 borik asit ve %5 boraks konsantrasyonunda en yüksek LOI değerine (45,0) ulaşılmış fakat yıkamaya karşı dayanım sağlanamamıştır. Yıkama dayanımını geliştirmek için boya banyosuna farklı konsantrasyonlarda borik asit, boraks ve çinko borat ilave edilmiş, bor bileşiklerinin selüloz ile tepkimeleri başarısız olduğundan alev geciktirme sağlanamamıştır. Selülozik çadır kumaşına yıkamaya dayanıklı ve alev geciktirici özellik kazandırmak amacıyla sodyum silikat ile sırasıyla kütlece %5 borik asit ve %5 çinko borat emdirme yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. Yıkama öncesi kumaşların LOI değerleri sırasıyla 34,5 ve 34,3; 5 yıkama sonrasında ise 31,3 ve 31,5 olarak tespit edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Alev geciktirici, selüloz, bor, sodyum silikat
Sayfa Adedi : 95
Danışman : Prof. Dr. Atilla MURATHAN
İkinci Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

FLAME RETARDANT BORON DOPED CELLULOSIC TENT

(Ph. D. Thesis)

Ali YARAŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2016

ABSTRACT

In the scope of the thesis, the methods of physical and chemical modification to obtain flame retardance on cellulosic tent fabrics were performed. Flame retardance of hexagonal boron nitride (h-BN) nano platelets that coated tent fabric by physical modification method failed. Super hydrophobic cellulose surface was obtained via boron nitride sheets and the water contact angle was measured $120,2^{\circ}$. When boric acid and borax applied to cellulosic tent fabrics using impregnation method by oneself and together, the highest LOI value (45,0) was achieved in the presence of 5% (m/m) boric acid and 5% (m/m) borax, but the washing resistance has not been achieved. Boric acid, borax and zinc borate in different concentrations were added to the dyeing bath in order to improve the washing resistance. Flame retardance failed because the reactions of boron compounds with cellulose failed. In order to obtain flame retardance and washing resistance, sodium silicate, 5% (m/m) boric acid and 5% (m/m) zinc borate were applied to cellulosic tent fabric by impregnation method respectively. LOI values of fabrics were determined to be 34,5 and 34,3 before washing; and 31,3 and 31,5 after 5 washing respectively. The characterizations were performed using thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Science Code : 91213

Key Words : Flame retardant, cellulose, boron, sodium silicate.

Page Number : 95

Supervisor : Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

TEŞEKKÜR

Her şeyi ile kendisini örnek aldığım ve öğrencisi olmakla da her zaman gurur duyacağım değerli hocam merhum Prof. Dr. Ahmet ALICILAR'a, tez çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilgisini, emeğini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, danışman hocam sayın Prof. Dr. Atilla MURATHAN' a, birey olmanın sorumluluklarını sürekli hatırlatarak yaptığım tez çalışmasında değeri ölçülemeyecek kazanımlar edinmeme vesile olan değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN' a, tez izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Nursel DİLSİZ ve Prof. Dr. Ali DİŞLİ hocalarıma ve değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Zeynel KILIÇ hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli dostum ve ağabeyim Arş. Gör. Bilal KURŞUNCU'ya ve saygıdeğer kardeşim Uzman Halil EŞGİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her aşamasında sevgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anneme ve babama, hoşgörüsünde hiçbir zaman azalma olmayan sevgili eşime de sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmayı “Yeni Bor Ürünlerinin, Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi ve Kullanım Alanlarının Yaygınlaştırılması” başlıklı 1003-Öncelikli alanlar çağrı programı kapsamında 112M456 nolu proje ile destekleyen TÜBİTAK'a ve değerli çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez, merhum hocam Prof. Dr. Ahmet ALICILAR'ın aziz hatırasına ithaf edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. SELÜLOZUN GENEL ÖZELLİKLERİ	3
3. TEKSTİL ELYAFINDA YANMA OLAYI	7
3.1. Tekstil Liflerinin Yanma Davranışları	7
3.2. Selüloz Lifinin Yanma Davranışı	8
3.3. Yanma Mekanizması	9
3.4. Alev Geciktirici Maddelerin Etki Mekanizması	10
4. ALEV GECİKTİRİCİ TEKSTİL MALZEMELERİNİN ELDESİ	13
4.1. Lif Çekimi Esnasında Sentetik Polimere Alev Geciktiricilerin İlavesi	13
4.2. Kimyasal Modifikasyon ve Kopolimerizasyon ile Lif Yapılarının Değiştirilmesi	13
4.3. Alev Geciktiriciler ile Tekstil Malzemesinin İşlem Görmesi	13
4.4. Alev Geciktirici Maddelerin Toksik Etkileri	14
4.5. Alev Geciktiricilik Test Metotları	15
4.6. Limit Oksijen İndisi (LOI) Test Metodu	15
5. ALEV GECİKTİRİCİ MADDELER	17

	Sayfa
5.1. Halojenli Alev Geciktiriciler	17
5.2. Fosforlu Alev Geciktiriciler	19
5.3. İnorganik Alev Geciktiriciler	20
5.4. Bor Bileşikleri	21
5.4.1. Borik asit	21
5.4.2. Boraks	21
5.4.3. Çinko borat	22
5.4.4. Hegzagonal bor nitrür	23
5.5. Silikonlu Alev Geciktiriciler	26
5.5.1. Sodyum silikat	26
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	29
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
7.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Malzemesi ve Kimyasallar	33
7.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	33
7.2.1. Ultrasonik su banyosu	34
7.2.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	34
7.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	34
7.2.4. FTIR spektroskopisi	34
7.2.5. X-Işını kırınımı spektroskopisi (XRD)	34
7.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)	34
7.2.7. Temas açısı ölçümü	35
7.2.8. Limit oksijen indisi (LOI) ölçüm cihazı	35
7.3. Deneylerin Yapılışı	35
7.3.1. Fiziksel yollarla modifikasyon işlemleri	35

	Sayfa
7.4. Kimyasal Yollarla Modifikasyon İşlemleri	36
7.4.1. Bor bileşikler ile yapılan alev geciktirme çalışmaları	36
7.4.2. Bor bileşikleri ile yıkamaya karşı direnci sağlamak amacıyla yapılan çalışmalar	38
7.4.3. Sodyum silikata bor bileşiklerinin ilavesi	40
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	43
8.1. Bor Nitrür Plakalarının Karakterizasyonu	43
8.1.1. AFM ölçümleri	43
8.1.2. XRD analizi	44
8.1.3. FTIR spektrumu	45
8.1.4. TGA analizleri	46
8.2. Bor Nitrür ile Kaplanan Kumaşların Karakterizasyonu	47
8.2.1. SEM analizi	47
8.2.2. FTIR spektrumu	48
8.2.3. TGA analizi	49
8.2.4. LOI analizi	50
8.2.5. Su temas açısı ölçümü	50
8.3. Kimyasal Modifikasyon İşlemlerinin Karakterizasyonu	51
8.3.1. Borik asit ve Boraksın sinerjik etkileri	51
8.3.2. Borik asit ve Boraksın etkilerinin karşılaştırılması	53
8.4. Bor Bileşikleri ile Yıkamaya Karşı Direnci Sağlamak Amacıyla Yapılan Çalışmalar	55
8.4.1. Boya banyosuna bor bileşiklerinin ilavesi	55
8.5. Sodyum Silikat ve Bor Bileşiklerinin Selülozik Kumaşa Uygulanması	56
8.5.1. SEM analizi	56

	Sayfa
8.5.2. FTIR spektrumu	67
8.5.3. LOI analizi	71
9. SONUÇ VE ÖNERİLER	74
KAYNAKLAR	76
EKLER	81
EK-1. ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu	82
EK-2. %50 Sodyum silikat ve %5 çinko borat ile işlem görmüş kumaşın LOI hesaplaması	91
EK-3. %50 Sodyum silikat ve %5 boraks ile işlem görmüş kumaşın LOI hesaplaması	92
EK-4. %50 Sodyum silikat ile %5 borik asit ve %5 çinko borat ile muamele edilen kumaşların yıkama sayısına göre LOI değerleri	94
ÖZGEÇMİŞ	95

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Pamuk lifinin kimyasal bileşimi	4
Çizelge 3.1. Yaygın olarak kullanılan bazı liflerin ısı geçiş sıcaklıkları	8
Çizelge 4.1. LOI Değerlerine göre alev geciktiricilik sınıflandırılması	15
Çizelge 5.1. Boraksın kimyasal özellikleri	22
Çizelge 5.2. Çinko boratın kimyasal ve fiziksel özellikleri	23
Çizelge 7.1. Deneyleerde kullanılan çadır kumaşının özellikleri	33
Çizelge 7.2. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	33
Çizelge 7.3. Çözelti bileşimleri	37
Çizelge 7.4. Borik asit ve Boraks bileşikleri.....	37
Çizelge 7.5. Deneyleerde kullanılan sodyum silikatın özellikleri	40
Çizelge 7.6. Sodyum silikat ile hazırlanan çözelti konsantrasyonları	41
Çizelge 8.1. h-BN, Hum-BN ve aq-BN'ye ait TGA sonuçları	47
Çizelge 8.2. Ham kumaş, Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşların FTIR spektrumları	49
Çizelge 8.3. Ham kumaş, Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşlara ait TGA değerleri	49
Çizelge 8.4. Numunelerin TGA ve LOI sonuçları	53
Çizelge 8.5. Numunelerin TGA ve LOI sonuçları	54
Çizelge 8.6. Boya ve bor bileşiklerinin birlikte ilavesi sonrasında boyanan numunelerin LOI değerleri	55
Çizelge 8.7. Boya banyosuna soda ilavesi esnasında bor bileşiklerinin katılmasıyla boyanan numunelerin LOI değerleri	55
Çizelge 8.8. Sodyum silikat ile yapılan deneylerin LOI sonuçları	73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Pamuk lifinin yapısı	4
Şekil 2.2. Selülozun kimyasal yapısı	5
Şekil 3.1. Selülozun ısıl bozunması	9
Şekil 3.2. Yanma döngüsü	9
Şekil 4.1. Tekstil malzemesine alev geciktirici özellik kazandırılması için uygulanan yöntemler	14
Şekil 5.1. Halojenli alev geciktiricilerin etki mekanizması	18
Şekil 5.2. Hegzagonal bor nitrürün yapısı	24
Şekil 5.3. Bor nitrürün çözeltiye geçmesi	25
Şekil 5.4. Bor nitrür tabakalarının hidrolizi	25
Şekil 7.1. Reaktif kırmızı 194'ün kimyasal yapısı	38
Şekil 7.2. Boyama prosesi-1	39
Şekil 7.3. Boyama prosesi-2	40
Şekil 8.1. Hum-BN'nin 2 saat (a) ve 4 saat (b) sonikasyon işlemi sonucundaki AFM görüntüleri	43
Şekil 8.2. aq-BN'nin 2 saat (a) ve 4 saat (b) sonikasyon işlemi sonucundaki AFM görüntüleri	44
Şekil 8.3. h-BN ve Hum-BN'ye ait XRD grafikleri	45
Şekil 8.4. h-BN, Hum-BN ve aq-BN'ye ait FTIR spektrumları	46
Şekil 8.5. h-BN, Hum-BN ve aq-BN'ye ait TGA eğrileri	46
Şekil 8.6. Ham selüloz kumaşın (a), Hum-BN (b) ve aq-BN (c) ile kaplı kumaşların SEM görüntüleri	48
Şekil 8.7. Ham kumaş, Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşların FTIR spektrumları	48
Şekil 8.8. Ham kumaş, Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşlara ait TGA eğrileri	50
Şekil 8.9. İşlem görmemiş selülozik kumaş (a), aq-BN ile kaplanan selülozik kumaş (b) ve Hum-BN ile kaplanan selüloz kumaşa (c) ait su temas açısı görüntüleri	51

Şekil	Sayfa
Şekil 8.10. Ham kumaş, N1, N2, N3 numunelerine ait TGA eğrileri	52
Şekil 8.11. Ham kumaş, N1, N4, N5 numunelerine ait TGA eğrileri	52
Şekil 8.12. Ham kumaş, N6, N7, N8 numunelerine ait TGA eğrileri	53
Şekil 8.13. Ham kumaş, N9, N10, N11 numunelerine ait TGA eğrileri	54
Şekil 8.14. Ham selüloz kumaşın (a) 600x ve (b) 2500x büyütmeledeki SEM görüntüleri	56
Şekil 8.15. Ham selüloz kumaşın EDX grafiği	56
Şekil 8.16. %50 Sodyum silikat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) 600x büyütmedeki SEM görüntüleri ve (b) EDX grafikleri	57
Şekil 8.17. %50 Sodyum silikat ve %1 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmeledeki SEM görüntüleri	58
Şekil 8.18. %50 Sodyum silikat ve %1 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri	58
Şekil 8.19. %50 Sodyum silikat ve %3 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmeledeki SEM görüntüleri	59
Şekil 8.20. %50 Sodyum silikat ve %3 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri	59
Şekil 8.21. %50 Sodyum silikat ve %5 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmeledeki SEM görüntüleri	60
Şekil 8.22. %50 Sodyum silikat ve %5 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri	60
Şekil 8.23. %50 Sodyum silikat ve %1 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmeledeki SEM görüntüleri	61
Şekil 8.24. %50 Sodyum silikat ve %1 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri	62

Şekil	Sayfa
Şekil 8.25. %50 Sodyum silikat ve %3 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	62
Şekil 8.26. %50 Sodyum silikat ve %3 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri	63
Şekil 8.27. %50 Sodyum silikat ve %5 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	63
Şekil 8.28. %50 Sodyum silikat ve %5 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri	64
Şekil 8.30. %50 Sodyum silikat ve %1 çinko borat ile işlem görmüş selülozik kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri	65
Şekil 8.31. %50 Sodyum silikat ve %3 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	65
Şekil 8.32. %50 Sodyum silikat ve %3 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri	66
Şekil 8.33. %50 Sodyum silikat ve %5 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	66
Şekil 8.34. %50 Sodyum silikat ve %5 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri	67
Şekil 8.35. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi FTIR spektrumu	68
Şekil 8.36. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama sonrası FTIR spektrumu	68
Şekil 8.37. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi FTIR spektrumu	69
Şekil 8.38. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama sonrası FTIR spektrumu	69
Şekil 8.39. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi FTIR spektrumu	70
Şekil 8.40. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama sonrası FTIR spektrumu	70

Şekil	Sayfa
Şekil 8.41. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 konsantrasyonlarında borik asit, boraks ve çinko borat ile kaplı kumaşların yıkama öncesi LOI sonuçları	71
Şekil 8.42. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 konsantrasyonlarında borik asit, boraks ve çinko borat ile kaplı kumaşların yıkama sonrası LOI sonuçları ..	71



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

cm⁻¹	Dalga sayısı
g	Gram
hz	Hertz
rpm	Dakikadaki devir sayısı
kHz	Kilohertz
L	Litre
m²	Metrekare
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
θ	Kırınım açısı
W	Watt

Kısaltmalar

Açıklamalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ASTM	Amerikan malzeme ve test derneği
aq-BN	Sulu ortam bor nitrür
BN	Bor nitrür
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
h-BN	Hegzagonal bor nitrür
Hum-BN	Hummers bor nitrür
LOI	Limit oksijen indisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

Kısaltmalar**Açıklamalar****TGA**

Termal gravimetrik analiz

XRD

X-ışını difraktometresi



1. GİRİŞ

Geçici ya da acil yerleşim birimi olarak yaygın kullanılan çadırın, çeşitli koşullara uygun ve içinde yaşayanların ihtiyaçlarına cevap verecek şekilde düzenlenmesi gerekmektedir. Bu düzenlemelerde özellikle soğuk iklim koşullarında ısıtıcıların kullanılması sırasında kazaen ya da teknik arızalar sebebiyle çıkabilecek yangınlar büyük risk oluşturur. Özellikle soğuk iklim koşullarının yaşandığı ülkemizde, gerek iş sahalarında gerek deprem, sel vb. gibi afet alanlarında ve gerekse, çevremizdeki savaş, terör mağdurları için geçici yerleşim alanlarında çadırlar kullanılmakta hatta bu yerleşim alanları “çadır kent” olarak adlandırılmaktadır. Bu amaçla yanabilen bir malzeme olan çadır bezinin (tekstil) yanabilirlik özelliğinin azaltılması, alev geciktirici özelliğe sahip malzemelerle sağlanabilir.

Alev geciktirici olarak kullanılan malzemeler, boratlar ve metal hidroksitler gibi mineral esaslı, halojenli, fosforlu, azotlu, silikon esaslı vb. tarzda sınıflandırılabilir. Bu maddeler soğutma, koruyucu tabaka oluşturma ve yakıt sulandırma gibi fiziksel veya değişik fazda reaksiyon gibi kimyasal etki sonucu yanmayı önlemekte veya geciktirmektedir. Ancak halojenli bileşikler gibi bazıları bu etkinliği sağlarken, insan sağlığına ve çevreye zararlı bileşikler oluşturabilmektedir [1,2].

Ülkemizin zengin bor kaynaklarına sahip olması özellikle bor esaslı malzemelerin kullanılması yoluyla alev geciktirici malzemelerin hazırlanması ve etkinliklerinin gözlenmesi öne çıkan hususlardan biridir. Bor bileşikleri alev geciktirme, bazı bakterilere karşı dirençli olma özelliklerinin yanı sıra toksik etki göstermemeleri nedeniyle bu alanda tercih edilen bileşiklerdendir. Bu bileşikler alevle temas halinde camsı bir tabaka oluşturarak yüzeyin alevle temasını kesmektedir [3,4]. Borlu bileşikler alevle gösterdiği direncin yanı sıra duman bastırma, antibakteriyel etki, küfe karşı dirençli olma gibi birçok özelliği de beraberinde getirmektedir [5-7].

Tekstil sektöründe malzemeye alev geciktirme direnci özel dokuma kumaşlarla veya apre yoluyla kazandırılabilir. Polivinilklorür, cam yünü, amyant gibi bazı lifler güç tutuşur olmakla birlikte genelde ithale dayalı olduğundan bu liflerden kumaş üretimi veya bunları karıştırarak modifiye lif eldesi hem ekonomik yönden hem de insan ve çevre

sağlığı y6n6nden uygun değildir. Bu ama7la ve 6zellikle yapısı gereği kolay tutuşabilen sel6lozik elyaf i7in ger7ekleştirilen araştırma sayısı olduk7a fazladır [8,9].

Tekstil sekt6r6nde kullanılan borik asit ve boratlar gibi bileşikler etkin alev geciktiriciler olmalarına rağmen sel6lozik elyaf 6zerinde kalıcı olamamakta ve suyla kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir. Bu problemin 76z6m6 olarak farklı teknikler denenmekte, bor bileşiklerinin elyaf 6zerinde daha sağlam bir şekilde tutunmasını sağlayacak 76z6mler aranmaktadır [10].

Bu tez 7alışması ile tabakalarına ayrıştırılmış hegzagonal bor nitr6r (h-BN), borik asit, boraks ve 7inko borat gibi bor bileşiklerinin %100 sel6lozik elyafla etkileşimi sonucunda elyafa g67l6 bir şekilde tutunması, yıkamadan dolayı elyaftan kolayca uzaklaşmayarak elyaf 6zerinde kalıcılığının sağlanması ama7lanmıştır. Karakterizasyon 7alışmalarında fourier d6n6ř6ml6 infrared spektrometre (FT-IR), X-ışını difraktometresi (XRD), termal gravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak sonu7lar işlem g6rmemiş elyafın 6zellikleri ile karşılaştırılmıştır. Limit oksijen indisi (LOI) deneyleri ile borlu ve borsuz elyafın alev geciktirme etkinliği kıyaslanmış ve bu etkinliğin kullanım sırasında karşılaşılan yıkama işlemine karşı olan etkisi incelenmiştir.

2. SELÜLOZUN GENEL ÖZELLİKLERİ

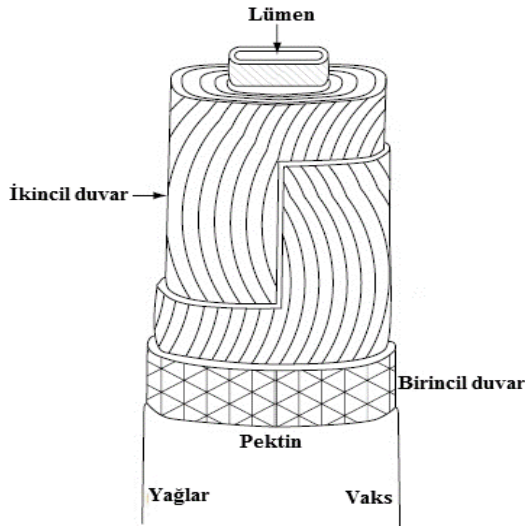
Tekstilde yaygın olarak kullanılan pamuk lifinin özellikleri yetiştirildiği bölgenin şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Pamuğun yapısını ortalama olarak %85-90 selüloz, geri kalan kısmını pektin, yağlı maddeler, protein ve kül oluşturmaktadır. Pamuk lifinin kimyasal bileşimi Çizelge 2.1'de verilmektedir. Selüloz doğada saf halde bulunmaz. Pamuk lifleri selülozik lifler olarak da ifade edilmektedir. Terbiye işlemleri sonucunda pamuk lifindeki safsızlıkların uzaklaştırılması ile selüloz oranı %99'a kadar çıkabilmektedir. Selülozun yapısında elementel olarak %44,4 karbon, %6,2 hidrojen ve %49,4 oksijen bulunduğundan kaba formülü $(C_6H_{10}O_5)_x$ şeklindedir. Bu formül selülozun karbonhidrat yapısında bir polimer olduğunu ifade eder. Yapısı Şekil 2.1'de verilen pamuk lifi ince duvarlı bir yapıya sahiptir ve içi protoplazma sıvısı ile doludur. Bu yapının en dışında yağ, pektin ve alkol esterlerinden (vaks) oluşan ince bir kutikula tabakası bulunmaktadır. Bu tabaka su geçirmez özellikte olduğundan dolayı lif bünyesine herhangi bir ıslatıcı olmadan su ve sulu çözeltilerin geçmesi mümkün değildir. Bu tabakanın hemen altında ise lif ağırlığının yaklaşık %5'ini oluşturan, selülozik olmayan yapıların çoğunu bünyesinde barındıran, kalınlığı yaklaşık 200 nm olan ve fibrillerden meydana gelen birincil hücre duvarı yer almaktadır. Burada bulunan fibriller eksene 70° açı yapacak biçimde sarmal olarak düzenlenmiştir. Birincil hücre duvarından sonra lifin merkezine doğru gidildikçe lifin esas kütesini teşkil eden ve üç bölgeden meydana gelen ikincil hücre duvarı bulunmaktadır. En dış bölgede bulunan fibriller eksene $20-30^\circ$ açı yapacak şekilde sarmal yapıdadır. İkinci bölgede yer alan fibriller ise diğer bölgenin tersine ama aynı açılarla yerleşmişlerdir. İkincil duvarın üçüncü bölgesi ise; lümen adı verilen ve bünyesinde şeker, mineral ve protein ihtiva eden protoplazma sıvısı ile dolu kanal tarafından çevrelenmektedir [11].

Pamuk elyafında genellikle birincil duvarda bulunan pektini nicel olarak saptamak oldukça zordur. Pamuk lifinin selülozdan sonra en önemli bileşeni olan yağlı ve mumlu maddeler organik çözücülerde çözünebilir ve $85-90^\circ C$ 'de erimeye başlarlar. Ham pamuktan üretilen pamuk ipliği yağlı ve mumlu yapısını muhafaza eder. Pamuk lifinin yapısında bulunan protein miktarı ve lif kalitesini etkileyen kül miktarının oranı pamuğun çeşidine ve yetiştirildiği şartlara göre değişiklik gösterir. Pamuk lifi %100'e yakın oranda selüloz içerdiğinden dolayı selüloz ile aynı kimyasal özellikleri göstermektedir [11].

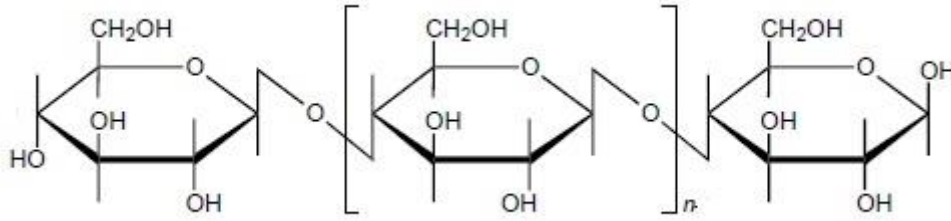
Çizelge 2.1. Pamuk lifinin kimyasal bileşimi [11]

Bileşen	% Kuru ağırlık oranı	
	Tüm lif bileşimi	Birincil duvar
Selüloz	94,0	54,0
Pektin	1,2	9,0
Mumlar	1,3	14,0
Protein	0,6	8,0
Kül	1,2	3,0
Diğer	1,7	12,0

Selüloz; yapısında elementel olarak %44,4 karbon, %6,2 hidrojen ve %49,4 oksijen bulunduğundan kaba formülü $(C_5H_{10}O_5)_x$ şeklinde olup karbonhidrat yapısında bir polimerdir ve pamuk lifinin ve rejenere selüloz lifinin temel kimyasal yapısını oluşturmaktadır. Kimyasal yapısı Şekil 2.2’de verilen selüloz, bir monosakkarit olan n sayıda β -glikozun 1. ve 4. karbon atomları üzerinden oksijen köprüleri ile birbirine bağlanması sonucunda meydana gelen ve genel formülü $(C_nH_{2n}O_n)$ olan bir polisakkarittir. Selüloz molekülünün polimerleşme derecesi selülozun elde edildiği kaynağa göre değişiklik gösterir. Pamuk selülozunun polimerleşme derecesi 3000-11500, rejenere selüloz elyafın polimerleşme derecesi ise 350-800 arasındadır.



Şekil 2.1. Pamuk lifinin yapısı



Şekil 2.2. Selülozun kimyasal yapısı

Selüloz polimeri, dallanmamış uzun zincir formundadır. Bu zincirler üzerinde bulunan primer ve sekonder alkol grupları karşılıklı etkileşerek hidrojen köprüleri meydana getirirler. Bunun sonucunda kristalin bölgeler oluşur. Doğal selüloz yapısında kristalin bölgelerin oranı %70; rejenere selüloz da %35-40 kadardır [11].

Dipol yapıdaki su molekülünde bulunan oksijen atomları, selülozun alkol grupları ile hidrojen köprüleri meydana getirir. Böylece su ile ıslanan selülozik malzeme, hidrojen köprüleri yardımıyla su moleküllerini üzerine bağlar. Suyun lifin dış yüzeyindeki hidroksil grupları ile birleşmesi nedeniyle selüloz zincirlerinin arası açılır ve lif eksenine dik yönde şişme gösterir [11].

Selüloz lifi benzen, eter, alkol gibi organik çözücülerde çözünmemekle birlikte asitlere karşı hassastır. Özellikle kuvvetli anorganik asitler, selüloz lif yapısındaki oksijen köprülerini kopararak selülozu hidrolize eder ve daha küçük parçalara böler. Böylece polimerizasyon derecesini düşürerek lif özelliklerinin değişmesine sebep olur. Asitlerin etkisi ile parçalanmış selülozik life hidroselüloz adı verilir ve zincir kopmaları sırasında serbest aldehit grupları olduğundan dolayı indirgen özellik gösterir. Hidroselüloza dönüşen selülozik malzemenin dayanıklılığı azalır; kırılabilir ve sert bir yapıya dönüşür [11].

Tekstil terbiye işlemlerinde kullanılan sodyum hipoklorit, sodyum klorür, sodyum ve potasyum kloratlar gibi yükseltgen maddeler selüloz yapısındaki fonksiyonel gruplara veya glikozid bağlarına etki ederek zincir kopmalarına neden olur. Yükseltgen maddelerin selüloz yapısındaki hidroksil gruplarıyla tepkimeye girmesi neticesinde, primer alkol grubu aldehit ve karboksilik aside; sekonder alkol grubu ise keton ve bağ açılması sonucunda aldehite dönüşür. Yükseltgenme glikozid bağlarına etki ederse zincir kopmalarına bağlı olarak selülozun polimerleşme derecesi düşer ve uçlarda aldehit grupları meydana gelir.

Bununla birlikte selüloz lifi sodyum disülfid ve sodyum disülfoksilat gibi indirgen maddelerden etkilenmez [11].



3. TEKSTİL ELYAFINDA YANMA OLAYI

3.1. Tekstil Liflerinin Yanma Davranışları

Tekstil ürünlerinin yanma davranışlarını elde edildikleri liflerin yanma davranışları belirler. Ayrıca iplik ve kumaş yapısının da yanma davranışı üzerinde etkisi vardır. Liflerin yanma davranışları camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), piroliz sıcaklığı (T_p) ve tutuşma sıcaklığı (T_c) gibi çeşitli ısı geçiş sıcaklıkları ve bazı termodinamik parametreler ile belirlenmektedir (Çizelge 3.1).

Lifin piroliz sıcaklığı ne kadar düşük olursa lif o kadar hızlı yanar. Çizelge 3.1'deki LOI değerleri de liflerin yanma davranışı hakkında bilgi vermektedir. Buna göre lifin LOI değeri %24'den düşük ise yanabilir ve alev alabilir, %24-28 arasında ise sınırlı alev geciktirici, %29-34 arasında ise alev geciktirici ve %34'den büyük ise ekstra alev geciktirici olarak sınıflandırılabilir. Yanma olayında liflerin alev alma ısısı olan ΔH_c , alevin yayılma hızı ve yangın sonucunda oluşabilecek zararlar açısından önemli bir faktördür. Pamuk lifi gibi kolay yanabilen bazı lifler, alev geciktirici özelliğe sahip aramid liflerine göre daha düşük alev alma ısısına sahiptirler [12].

Kumaşların yanma davranışları alev kaynağı, alev kaynağının temas süresi, kumaşın pozisyonu, tutuşma noktası (kumaşın kenarı, altı veya üstü), ortam sıcaklığı, ortamın bağıl nem oranı, havanın akış hızı ve kumaşın yapısı gibi faktörlerden etkilenmektedir. Kumaşların yanma davranışlarını belirlemek amacıyla kullanılan standartlarda tutuşma yeri ve süresi, kumaşın pozisyonu ve atmosfere bağlı değişkenler belirtilmekle birlikte kumaşın metrekare ağırlığı düşük ve seyrek dokunmuş kumaşlar, metrekare ağırlığı yüksek ve çok katmanlı yapıya sahip kumaşlara göre daha hızlı yandığı gözlenmiştir. Kumaş gramajı ile LOI değerleri arasında doğrusala yakın, hava geçirgenliği ile de logaritmik bir ilişki olduğu ifade edilmektedir. Yanma davranışı ve iplik geometrisi arasındaki ilişki için kalın kumaşların daha zor yandığı, kalın ipliklerin yanma dirençlerinin de daha fazla olduğu söylenebilir [13,14].

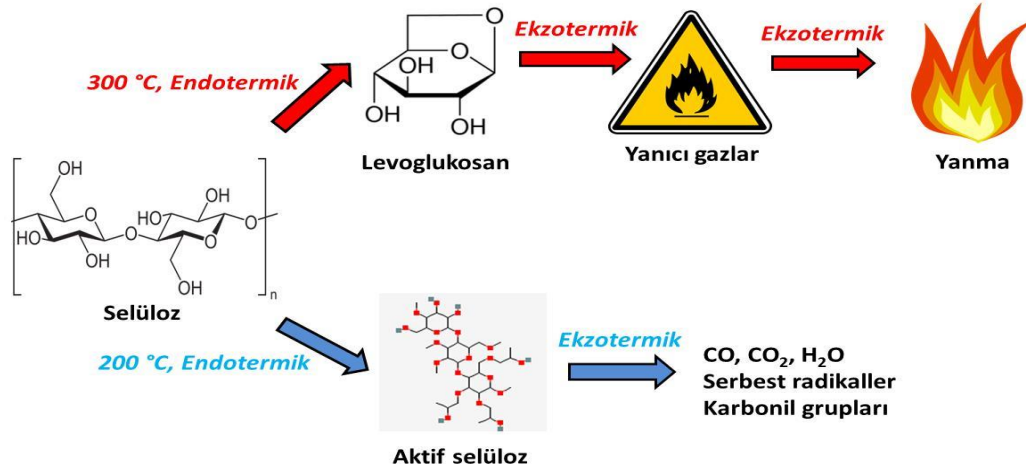
Çizelge 3.1. Yaygın olarak kullanılan bazı liflerin ısı geçiş sıcaklıkları [12]

Lif	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	LOI, %	$\Delta H_c, \text{kJ/g}$
Yün	-	-	245	600	25	27
Pamuk	-	-	350	350	18,4	19
Viskon	-	-	350	420	18,9	19
Naylon 6	50	215	431	450	20-21,5	39
Naylon 6.6	50	265	403	530	20-21,5	32
Polyester	80-90	255	420-447	480	20-21,0	24
Akrilik	100	>220	290	>250	18,2	32
Polipropilen	-20	165	470	550	18,6	44
Modakrilik	<80	>240	273	690	29-30	-
PVC	<80	>180	>180	450	37-39	21
Meta aramid (Nomex)	275	375	410	>500	29-30	30
Para aramid (Kevlar)	340	560	>590	>550	29	-

3.2. Selüloz Lifinin Yanma Davranışı

Şematik olarak Şekil 3.1’de verildiği gibi, selüloz lifinin iki farklı tepkime ile ısı bozunmaya uğradığı düşünülmektedir. Bunlardan ilki düşük sıcaklıklarda selülozun dehidrasyonu sonrasında kül ve suyun açığa çıkması şeklindedir. Diğeri ise daha yüksek sıcaklıklarda levoglukosan depolimerizasyonu şeklinde gerçekleşir. Sonrasında sıcaklık artışına bağlı olarak ara bir ürün olan levoglukosan ısı bozunma sonucunda katran, sıvı, kömür ve yanıcı gaz oluşturmaktadır. Açığa çıkan ısı nedeniyle katran ve sıvı yanıcı oluşturarak yanmanın kül halinde bir artık kalana kadar devamını sağlar [15].

Selüloz lifinin yanması ile ilgili bir başka görüş ise yanma işleminin kızışma ve alevlenme olmak üzere iki farklı mekanizma ile gerçekleştiğidir. İçin için yanma olarak da bilinen kızışma olayı, selülozun ısı bozunması sonucu açığa çıkan ürünlerin oksidasyonu işlemidir. Alevlenme ise hızlı ve büyük miktarda enerji çıkışının gerçekleştiği, katı veya gaz fazda meydana gelen daha karmaşık bir işlemdir [16-18].

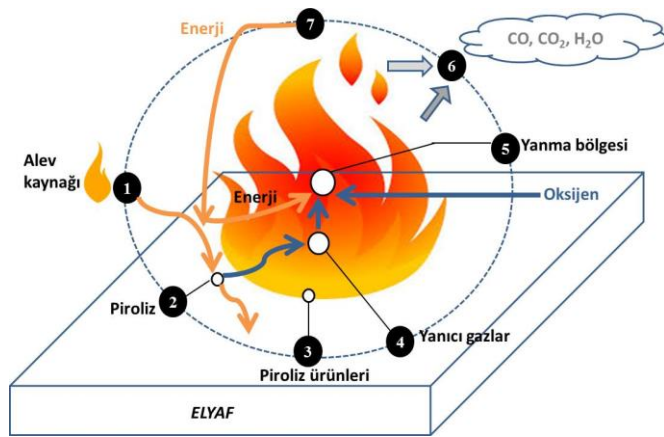


Şekil 3.1. Selülozun ısıl bozunması

Sentetik lifler ise eriyerek yanma, damlayarak yanma ve içten yanma gibi farklı yanma mekanizmalarına sahip olduğundan selüloz liflere kıyasla yanma mekanizması daha karışıktır.

3.3. Yanma Mekanizması

Şekil 3.2’de verilen yanma döngüsünün, mekanizması; ısı, oksijen ve yanıcı maddeye ihtiyaç duyan ekzotermik bir tepkimedir. Yanıcı madde oksijenli ortamda tutuşma sıcaklığına kadar ısıtıldığı zaman alev olarak yanmaya başlar ve yanma işlemi ortamda oksijen ve yanıcı madde kalmayınca kadar devam eder.



Şekil 3.2. Yanma döngüsü

Tutuşma sonucunda açığa çıkan ısı, malzemenin sıcaklığını arttırarak malzemenin piroliz sıcaklığına ulaşınca kadar devam eder. Piroliz sırasında oluşan gazların miktarı ve yapısı son derece önemlidir. Piroliz esnasında malzemenin yapısında kimyasal değişikler meydana gelir ve yanıcı olmayan gazlar, yanıcı gazlar, yoğunlaşan sıvı ve kömürleşme artıkları oluşur. Özellikle yanıcı gazların miktarı ne kadar fazla olursa yanma olayı da o kadar kolay gerçekleşir. Yanma sıcaklığına ulaşıldığında yanıcı gazların oksijenle birleşmesi neticesinde yüksek miktarda ısı ve ışık enerjisi açığa çıkarak yanma olayı gerçekleşir. Yanma sonucu açığa çıkan enerji miktarı, elyafı tutuşturmak için gerekli olan enerji miktarından daha fazla ise, elyaf dışarıdan enerji almadan yanmaya devam eder. Yanma sonrasında polimer yapısındaki zincirler kırılır ve kolay buharlaşabilen gazlar açığa çıkar. Bu gazlar kolaylıkla alev bölgesine giderek oksijenle birleşmekte ve yanma şiddetini arttırmaktadır [12,13,19].

Yanma sonucunda pek çok toksik özellikte gaz açığa çıkar. Özellikle organik esaslı malzemelerin tam yanmaması sonucunda açığa çıkan ve kimyasal zehirli bir gaz olan karbon monoksit, yangın sonucunda meydana gelen ölümlere sebep olmaktadır.

3.4. Alev Geciktirici Maddelerin Etki Mekanizması

Alev geciktirici maddeler kimyasal yapılarına bağlı olarak yanmanın farklı aşamalarında meydana gelen çeşitli yanma mekanizmaları ile tekstil ürünlerinin yanmasını engelleyebilmekte ya da yanmasını geciktirebilmektedir. Aşağıda alev geciktirici maddelerin etki mekanizmalarına ait bilgiler verilmiştir.

Gaz faz mekanizması: Piroliz esnasında oluşan ürünlerin havanın oksijeni ile tepkimeye girmesi sonucunda yanmayı arttırıcı yönde etki eden zincir dallanma tepkimeleri meydana gelir. Bu nedenle yanma tepkimelerinin engellenebilmesi için halojen esaslı alev geciktirici maddeler gibi gaz fazında etki etmesi gerekmektedir [19-23]. Halojenli alev geciktirici maddeler, karbon monoksit ve oksijenin tepkimeleri sonucunda oluşan hidrojen ve hidroksil grupları içeren serbest radikallerin oluşumunu önleyerek zincir tepkimelerini engellemektir. Radikallerin oluşmasının önlenmesi ile yanma için gerekli olan ısı da azaltılmış olur ve yanma olayı engellenir.

Kondenzasyon faz mekanizması: Alev geciktirici maddeler kondenzasyon fazında piroliz mekanizmasını değiştirerek daha az yanıcı madde oluşmasını sağlar. Bunun neticesinde genellikle karbon kömürü, su ve karbondioksit açığa çıkar. Özellikle selülozik ve sentetik liflerde meydana gelen dehidrasyon ve çapraz bağlanma tepkimeleri alev geciktirici maddelerin kondenzasyon faz mekanizmasında son derece önemlidir [24]. Uygulanan alev geciktirici maddesinin ne kadar etkili olacağı polimer yapısındaki lifin dehidrasyon ve çapraz bağlanma derecesine bağlıdır. Bu tip bir mekanizma; selüloz, naylon ve polyester gibi oksijen içeriği yüksek olan tekstil liflerine fosfor esaslı alev geciktirici maddeler uygulandığında görülebilir. Isıl bozunma esnasında fosforik asit, hidroksil grupları içeren polimer yapısındaki selüloz lifi ile çapraz bağ yaparak dışarıya daha az miktarda yanıcı ürün verilmiş olur [25].

Gaz faz ve kondenzasyon faz mekanizmalarının kombinasyonu: İnorganik alev geciktirici maddelerin kullanıldığı bu kombinasyonda, piroliz sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda lif yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak lifin yanmasını geciktirmek mümkündür. Örneğin Eş. 3.1’de olduğu gibi borlu bileşikler ısıtıldığında dehidrasyon sonucu lif yüzeyinde koruyucu bir camı tabaka oluşur. Böylece lifin hava ile teması azaltılarak life alev geciktirici özellik kazandırılabilir.



Bu mekanizmada diğer bir yaklaşım ise; endotermik tepkimeler sonucu ısıl olarak ayrışabilen alüminyum, kil ve çinko oksit gibi dolgu maddelerini kullanarak lifin yeterli miktarda ısıyı absorplamasını sağlamaktır. Böylece lifin piroliz sıcaklığına ulaşması için daha fazla ısıya ihtiyaç olacaktır. Sonuç olarak; piroliz sıcaklığına ulaşamayarak yanma tamamen engellenecek ya da mevcut ısının azlığı nedeniyle yanıcı gazların miktarı azaltılarak life alev geciktirici özellik kazandırılacaktır [21].



4. ALEV GECİKTİRİCİ TEKSTİL MALZEMELERİNİN ELDESİ

4.1. Lif Çekimi Esnasında Sentetik Polimere Alev Geciktiricilerin İlavesi

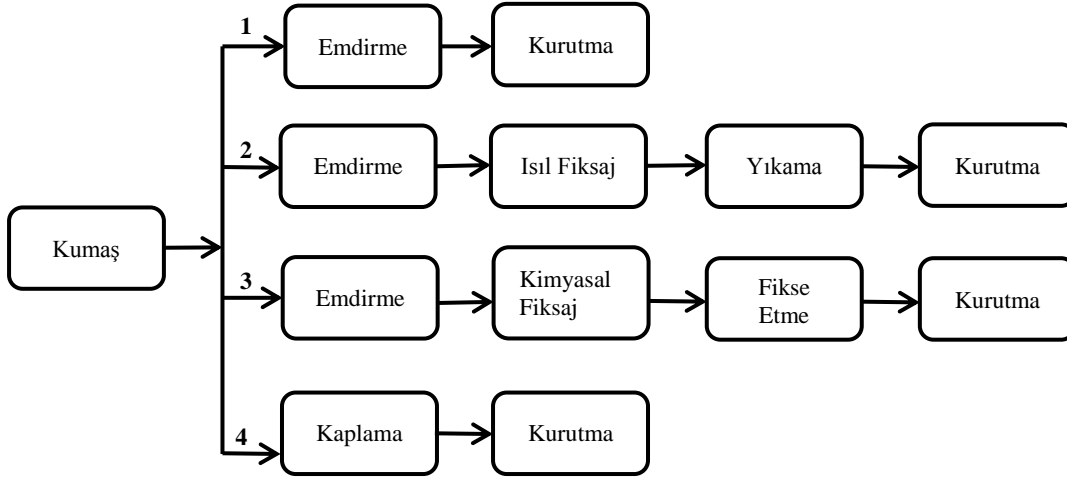
Bu yöntemde sentetik tekstil malzemesine etkin bir alev geciktiricilik kazandırabilmek için kullanılan alev geciktiricilerin bozunma sıcaklığının polimer malzemenin bozunma sıcaklığına yakın olması gerekir. Bu nedenle genellikle borik asit, alüminyum hidroksit, magnezyum hidroksit gibi inorganik bileşikler, organik fosfor bileşikleri ve antimon oksit ile birlikte organik halojen bileşikleri bu yöntem için tercih edilmektedir. Bu yöntem ile elde edilen alev geciktirici sentetik polimerlere akrilik, poliamid ve polyester lifleri örnek olarak verilebilir [26].

4.2. Kimyasal Modifikasyon ve Kopolimerizasyon ile Lif Yapılarının Değiştirilmesi

Alev geciktirici polimer malzemeler elde edebilmek için polimerin alev geciktirici özelliğe sahip bileşiklerle tepkimeye girmesi işlemi kimyasal modifikasyon olarak tanımlanabilir. Kopolimerizasyon işleminde ise flor, klor veya brom gibi alev geciktirici bileşene sahip bir monomer, diğer bir monomer ile polimerizasyon tepkimesi sonucunda kopolimer meydana getirir. Polimerin zincir yapısında yer alan alev geciktirici bileşen sayesinde polimer yapı itibarıyla alev geciktirici özellik kazanmış olur. Bu yöntemle elde edilen alev geciktirici liflere örnek olarak akrilik/modakrilik lifleri verilebilir [26].

4.3. Alev Geciktiriciler ile Tekstil Malzemesinin İşlem Görmesi

Tekstil malzemesine alev geciktirici özellik kazandırılması için Şekil 4.1'de verilen yöntemler uygulanır [27].



Şekil 4.1. Tekstil malzemesine alev geciktirici özellik kazandırılması için uygulanan yöntemler

Şekil 4.1'de, birinci yöntem, suda kolaylıkla çözünebilen ve yıkamaya karşı dayanımı olmayan amonyum fosfat gibi alev geciktiricilerin kullanıldığı basit bir emdirme-kurutma işlemleri içerir. İkinci yöntemde ise fosfonamid içeren yıkamaya karşı dayanıklı alev geciktiriciler kullanılmakta ve uygulanan ısıl işlemle tekstil malzemesinin alev geciktiricilik özelliği iyileştirilmektedir. Üçüncü yöntemde THPC (tetrahidroksi metil fosfonyum klorür) esaslı proban bileşiğinin lifle polimerizasyonu sağlanarak tekstil malzemesine alev geciktiricilik özellik kazandırılabilir. Dördüncü yöntem bağlayıcı bir reçine kullanılarak alev geciktiricilik sağlayan bileşik ile tekstil malzemesinin yüzeyini kaplama işlemidir [25,26].

4.4. Alev Geciktirici Maddelerin Toksik Etkileri

Yangınlarda meydana gelen ölüm ve yaralanmaların esas nedeni yangın sırasında son derece zehirli toksik özellikteki gazların oluşmasıdır. Bundan dolayı yanma sonucunda oluşan gazlar büyük bir önem arz etmektedir. Özellikle halojenli alev geciktiricilerin kullanıldığı polimer malzemelerde kullanılan alev geciktirici bileşiklerinin ve yanma sırasında oluşabilecek zehirli gazların toksik etkileri dikkate alınmalıdır. Bu bileşikler yanma sırasında organik ve inorganik tahriş edici gazlar (akrolein, formaldehit, fenol, azot oksitler, sülfür oksitler) ve boğucu gazların (karbon monoksit, karbon dioksit, hidrojen siyanür) açığa çıkmasına neden olur. Duman içerisindeki organik ve inorganik tahriş edici gazlar solunum sistemi ve gözlerde tahribata neden olduğundan dolayı kişinin yangın ortamından kaçışını zorlaştırır. Solunarak içeri çekilen boğucu gazlar ise kişinin doğrudan ölümüne sebep olur [19,28].

4.5. Alev Geciktiricilik Test Metotları

Polimer malzemenin alev geciktiricilik performansının değerlendirilmesinde çok sayıda kriter bulunmaktadır. Malzemenin konumu ve yüzey yapısı, alev kaynağı gibi değişkenlere bağlı olarak geliştirilen test metotları çeşitli standartlarda yer almaktadır. Bunlardan dikey yanma testi (DIN 54332), 45°'lik eğik yanma testi (DIN 54335), yanmanın devam edebilmesi için gerekli olan en düşük oksijen konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan limit oksijen indisi (LOI) testi (ASTM 2863-00) günümüzde yaygın olarak kullanılan standartlar arasındadır. Bu standartların dışında farklı ülke standartlarına göre yapılan çok sayıda alev geciktiricilik testleri mevcuttur. Alev geciktiricilik testlerinin genel değerlendirmesi yapılırken; alev kaynağı uzaklaştırıldıktan sonraki malzemenin yanma süresi, yanma sonrasında oluşan malzemede meydana gelen kömürleşme boyu ve alanı, yanmanın ilerleme hızı, yanma sırasında gaz veya duman oluşumu gibi parametrelerin dikkate alınması gerekir [29].

4.6. Limit Oksijen İndisi (LOI) Test Metodu

Limit oksijen indisi metodu, polimer malzemelerin yanma esnasındaki karakteristik özelliklerini ve alevlenebilirliğini belirlemek amacıyla kullanılan test metotlarından birisidir. LOI değeri, malzemenin havada yanabilmesi için ihtiyaç duyduğu oksijen miktarı olarak tanımlanır. Bu tanıma göre; yüksek LOI değerine sahip malzemenin standart atmosfer şartlarında daha zor yandığını, bu değer düşük olması durumunda ise malzemenin kolay tutuşabildiğini söylemek mümkündür. Malzemelerin LOI değerleri dikkate alınarak yapılan alev geciktiricilik sınıflandırılması Çizelge 4.1'de verilmiştir [30].

Bu test metodunda; belirlenen oranlarda azot ve oksijen gazlarının geçtiği baca içerisine deney numunesi dikey olarak yerleştirilir ve numune üstten tutuşturulur.

Çizelge 4.1. LOI Değerlerine göre alev geciktiricilik sınıflandırılması

LOI değeri	Sınıfı
<24	Yanabilir, alev alabilir
24-28	Sınırlı alev geciktirici
29-34	Alev geciktirici
>34	Ekstra alev geciktirici

Yanma davranışını belirlemek için numunenin yandığı süre ve numunenin yanan kısmının uzunluğu ölçülür. Farklı oksijen konsantrasyonlarında bir seri yapılan deneyler ile malzemenin yanmaya devam edebilmesi için gerekli olan en düşük oksijen konsantrasyonu hesaplanır [31].



5. ALEV GECİKTİRİCİ MADDELER

Günümüzde alev geciktirici maddeler; taşıt tekstilleri, çeşitli meslek grupları için üretilen iş elbiseleri, branda ve çadır kumaşları gibi malzemelere alev geciktirici özellik kazandırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Alev geciktirici maddeler yıkamaya karşı gösterdikleri dayanıklılığa göre dayanıklı, yarı dayanıklı ve dayanıksız alev geciktirici uygulamaları olmak üzere üç grup da sınıflandırılabilir.

- Dayanıklı alev geciktirici uygulamaları: Alev geciktirici özelliğini yıkama sonrasında da koruyabilen ürünler olup periyodik olarak yıkama gerektiren işçi elbiseleri, nevresim gibi ürünlerde kullanılırlar.
- Yarı dayanıklı alev geciktirici uygulamaları: Bu gruba giren alev geciktiriciler tekstil malzemesine sırasıyla emdirme, kurutma ve fiksaj işlemleri ile uygulanır. Suya bir kez emdirmeye dayanıklı olan bu ürünler genellikle döşemelik ve yatak kumaşlarında kullanılmaktadır.
- Dayanıksız alev geciktirici uygulamaları: Genellikle tek kullanımlık tekstil ürünleri için emdirme ya da sprey yöntemi kullanılarak yapılan bu uygulama yıkamaya karşı dayanıksız olmasına rağmen kuru temizlemede kullanılan susuz çözücülere karşı dayanıklıdır [32].

Ayrıca alev geciktirici madde seçiminde polimer ile alev geciktirici maddenin uyumu, uygulama şartları, toksik özellikleri ve maliyeti dikkate alınmalıdır [33].

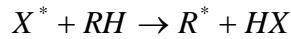
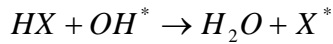
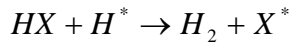
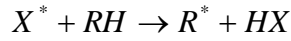
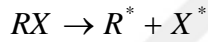
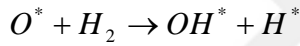
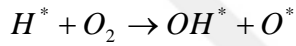
Alev geciktirici maddeler bileşimlerine göre halojenli alev geciktiriciler, fosforlu alev geciktiriciler, inorganik alev geciktiriciler ve silikonlu alev geciktiriciler olarak dört grupta sınıflandırılabilir.

5.1. Halojenli Alev Geciktiriciler

Polimerlerin yanmasının başlıca sebebi serbest radikallerin zincirleme tepkimelerde rol alarak bozunma ve yanmaya sebep olması olarak açıklanabilir. Halojenli alev geciktiriciler gaz fazında H^* ve OH^* serbest radikallerinin yerini alan başka serbest radikaller meydana getirir. Yanma, zincir tepkime mekanizmasını gerçekleştiren serbest

haldeki H^* ve OH^* radikalleri ile meydana geldiğinden oluşan halojen radikalleri bu mekanizmayı bozarak zincir tepkimesini etkisiz hale getirir. Böylece yanma yavaşlar ve alevin yayılması engellenmiş olur [27,34].

Halojenli alev geciktiricilerin etki mekanizması Şekil 5.1'deki gibi açıklanabilir; Halojenli alev geciktiriciler, gaz fazda zincir tepkime mekanizmasına etki ederek yüksek aktiviteye sahip H^* ve OH^* radikallerini uzaklaştırır. Öncelikle alev geciktirici halojen radikalleri verecek şekilde bozunurlar. Oluşan halojen radikalleri HX (X, halojen) oluşturmak için tepkimeye girerek zincir tepkime mekanizmasına katılır. Yüksek aktiviteye sahip OH^* ve H^* radikalleri HX ile tepkimeye girerek uzaklaştırılır ve düşük aktiviteye sahip halojen radikalleri ile yer değiştirir. Tüklenen HX, hidrokarbon tepkimeleri ile yükseltgenir ve böylece alev geciktirici etki HX tarafından sağlanmış olur [35].



Şekil 5.1. Halojenli alev geciktiricilerin etki mekanizması

Halojenli alev geciktiriciler, periyodik cetvelde VII. grup da bulunan flor, klor, brom ve iyot elementlerini içerir. Radikalleri yakalamakta etkili olan bu halojenlerin etkinlikleri iyot>brom>klor>flor şeklinde sıralanmaktadır. Flor içeren alev geciktiriciler karbon ile kuvvetli bağ yaptıklarından ve çoğu organik bileşiğe kıyasla daha yüksek sıcaklıkta bozduklarından dolayı gaz fazında radikalleri yakalamada etkili olamamaktadırlar. Diğer taraftan iyot esaslı alev geciktiriciler karbon ile zayıf bağ yaptığından dolayı kararlı

olmayıp flor içeren alev geciktiricilere göre daha düşük sıcaklıklarda bozunmaktadır. Bu nedenle organobrom ve organoklor bileşikleri tercih edilmekle birlikte günümüzde yaygın olarak organobrom bileşikleri kullanılmaktadır. Ayrıca halojenli alev geciktiricilerin etkisi molekülde bulunan halojen atom sayısına bağlı olarak değişiklik gösterir [35].

Özellikle klor ve brom içeren halojenli alev geciktiriciler gaz fazında daha etkin olabilmeleri için antimon trioksit (Sb_2O_3) ile kullanılarak sinerjik etki sağlamaktadırlar. Tek başına alev geciktirici özelliği olmayan antimon trioksit, klor ve brom içeren halojenli bileşiklerle birlikte kullanıldığında katalizör görevi görerek halojenli bileşikleri aktive eder ve sinerjik etki sağlar. Bu tarz kullanım polyester, poliolefin ve naylonlara alev geciktiricilik kazandırmak için tercih edilmektedir [32,36].

Halojenli alev geciktiriciler maliyetlerinin uygun olması ve çok sayıda polimer malzemelere uygulanabilme özelliklerine sahip olmalarına rağmen yanma sırasında duman yoğunluğunu arttırmakta ve zehirli kimyasal ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Çevreye verdiği zararlardan dolayı günümüzde halojenli alev geciktiricilerin kullanımı konusunda çekinceler bulunmaktadır [33,37].

5.2. Fosforlu Alev Geciktiriciler

Fosfor içeren alev geciktiriciler; fosfin, kırmızı fosfor, fosfat, fosfonatlar gibi organik ve inorganik yapıda olan bileşiklerdir ve genellikle kondenzasyon fazında özellikle oksijen içeren polimerlerde (selüloz ve türevleri) etkindirler. Bu tip alev geciktiriciler yanma sırasında polimer malzeme yüzeyinde kömürleşmeyi sağlayarak koruyucu bir karbon tabakası oluşturur. Böylece polimer yüzeyindeki yanma bölgesine oksijen girişi engellenir ve yanma durur. Ayrıca yanma sonucunda açığa çıkan ısıyı absorplayarak yanmanın durmasına yardımcı olurlar. Fosfor esaslı alev geciktiriciler genellikle polyester ve poliamid gibi sentetik liflerine emdirme, kurutma ve fiksaj işlem sırasına göre uygulanır [38].

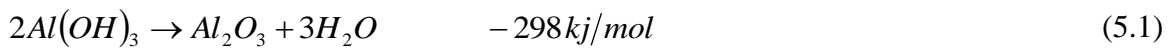
Azot ve fosfor sinerjik etki sağlamak amacıyla birlikte kullanılabilir. Alev geciktirici özellik sağlamak için ilave edilmesi gereken azot ve fosfor miktarları sırasıyla yaklaşık olarak %1 ve %2 oranında olup bu oran kumaşın yapısı ve istenen performans

özellikleri gibi birçok değişkene göre değişebilmektedir. Ayrıca fosfor içeren alev geciktiricilere nazaran fosfor ve azot sinerjik etki gösteren bileşikler daha iyi termal özelliklere ve daha düşük duman yoğunluğuna sahiptir. Azotun, fosforun alev geciktiricilere nazaran fosfor ve azot sinerjik etki gösteren bileşikler daha iyi termal özelliklere ve daha düşük duman yoğunluğuna sahiptir. Azotun, fosforun alev geciktiriciliğini geliştirmesinin sebebi; fosfor-azot ara ürününün iyi bir fosforlayıcı madde olması, azotun fosforun oksidasyonunu sağlaması ve azotun kondenzasyon fazından, fosforun buharlaşmasını yavaşlatması olarak açıklanmaktadır [35-37].

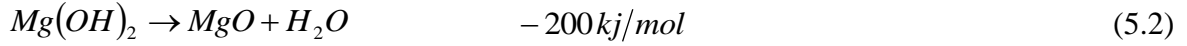
5.3. İnorganik Alev Geciktiriciler

İnorganik alev geciktiriciler selülozlar için son derece iyi alev geciktiricilik sağlamasına rağmen giyim amaçlı tekstil ürünlerinin kullanımında yıkama dayanımı yoktur. İnorganik alev geciktiriciler, organik alev geciktiricilerin aksine ısı etkisi altında buharlaşmazlar ve endotermik tepkimeler sonucunda genellikle su veya karbon dioksit, sülfür dioksit, hidrojen klorür gibi yanmayan gazlar açığa çıkarırlar. Gaz fazda yanıcı gaz karışımını seyrelterek ve polimer yüzeyinin oksijen ile temasını keserek yanmayı geciktirir. Yanma sırasında daha az toksik madde açığa çıkarması, duman yoğunluğunun ve maliyetinin düşük olmasından dolayı günümüzde inorganik alev geciktirici olarak magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$ ve alüminyum hidroksit $Al(OH)_3$ yaygın olarak kullanılmaktadır [33, 39].

Alüminyum hidroksit $180^{\circ}C$ ile $200^{\circ}C$ sıcaklık aralığında aşağıda Eş. 5.1’de gösterilen endotermik tepkimeye göre alüminyum okside dönüşür ve su buharı açığa çıkar. Yanma bölgesinde meydana gelen bu tepkime sonucunda oluşan alüminyum oksit kömürleşme ürünleri ile polimer yüzeyinde koruyucu bir tabaka meydana getirir. Ayrıca açığa çıkan serbest su buharı gaz fazda seyreltici etki sağlar [36].



Magnezyum hidroksitin etki mekanizması alüminyum hidroksite benzer ve $300^{\circ}C$ ile $330^{\circ}C$ sıcaklık aralığında Eş. 5.2.’de gösterilen tepkimeye göre bozunur. Bu nedenle alüminyum hidroksite göre daha yüksek sıcaklıklarda işlem gören polimerler için kullanılır [36].



5.4. Bor Bileşikleri

Bor'un ergime sıcaklığı 2300 °C olduğundan dolayı yanmaya karşı dayanımı oldukça yüksektir ve bu nedenle günümüzde bor bileşikleri polimerlerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında özellikle borik asit, boraks, çinko borat ve h-BN gelmektedir. Bu bileşikler tutuşma sıcaklığına gelmeden selüloz bünyesindeki su moleküllerini uzaklaştırır ve yanma sırasında kömürleşme ile selüloz yüzeyinde camsı bir koruyucu tabaka oluşturarak yanmanın ilerlemesini engeller [36,40].

5.4.1. Borik asit

Kimyasal formülü H_3BO_3 şeklinde olan borik asit, %56,3 B_2O_3 ve %43,7 H_2O içeren zayıf bir asittir. Molekül ağırlığı 61,84 g/mol, özgül ağırlığı 1,44 g/cm³, erime sıcaklığı 170,9 °C, oluşum ısısı -1089 kJ/mol, çözünme ısısı 22,2 kJ/mol olan kristal yapıya sahip bir bileşiktir. Borik asidin sudaki çözünürlüğü sıcaklığa bağlı olarak artar. Organik çözücülerde kolaylıkla çözünür ve piridin, dioksin gibi organik çözücüler borik asitle kompleks oluşturur. Borik asitin bozunma tepkimesi Eş. 5.3.'de verilen tepkimede olduğu gibi endotermik tepkime sonucunda sıcaklık artışına bağlı olarak su çıkışı gözlenir ve camsı bir koruyucu tabaka meydana gelir. Camsı koruyucu tabaka polimer yüzeyinin oksijen ile olan temasını keser ve yüzeyi ısıdan korur. Ayrıca meydana gelen su çıkışı ile yanıcı gazların konsantrasyonu azaltılarak yanma engellenir. Günümüzde borik asit ısıya dayanıklı cam üretiminde ve alev dirençli boya üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [41].



5.4.2. Boraks

Kimyasal formülü $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ şeklinde ifade edilen boraks yüksek miktarlarda üretilen bir bor bileşimidir. %36,5 oranında B_2O_3 içeriğine sahiptir ve beyaz toz halinde suda çözünür formda bulunur. Boraksın kimyasal özellikleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Boraksın kimyasal özellikleri [42]

Kimyasal özellik	Değer
Özgül kütle	1,72 g/cm ³ (20°C)
Molekül kütlesi	381,37 g/mol
Erime sıcaklığı	741°C
Kaynama sıcaklığı	1575°C

Boraks tarım, kozmetik, sabun ve deterjan gibi farklı sanayi alanlarında geniş bir kullanım alanına sahip olmakla birlikte günümüzde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Alev geciktiricilik mekanizması boraksın yanma sırasında kömürleşme sonucu koruyucu bir tabaka oluşturması, böylece polimer yüzeyinin oksijenle olan temasını kesmesi şeklinde gerçekleşmektedir [42].

5.4.3. Çinko borat

Çinko borat; $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşimine sahip beyaz, nem çekmeyen, kristal yapıda ve toz halinde bulunan bir bor bileşiğidir. Tepkime şartlarına bağlı olarak farklı $\text{ZnO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ mol oranlarına sahip çinko boratlar mevcuttur. [43]. Çinko borat, yapısındaki hidrasyon suyunu 290°C-300°C'ye kadar muhafaza ettiğinden dolayı yüksek sıcaklığa dayanıklı polimer malzemelerin üretim proseslerine uygulanabilir. Ayrıca alev geciktirici, duman yoğunluğunu azaltıcı, korozyon önleyici ve antibakteriyel özelliklerine sahip olmasından dolayı polimer, kauçuk, boya ve tekstil sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Çinko boratın kimyasal ve fiziksel özelliklerine ait bilgiler Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çinko boratın alev geciktiricilik mekanizması borik asit ve boraksın mekanizmasına benzemektedir. Çinko boratın endotermik bozunması sırasında su, borik asit ve bor oksit (B_2O_3) açığa çıkar. Oluşan bor oksit 350°C sıcaklıkta yumuşar ve yanma sırasında 500°C'nin üzerinde polimer yüzeyinde koruyucu bir camsı tabaka meydana getirir. Bu tabaka polimeri ısı ve oksijenden koruyarak yanmayı engeller [44].

Çizelge 5.2. Çinko boratın kimyasal ve fiziksel özellikleri [45]

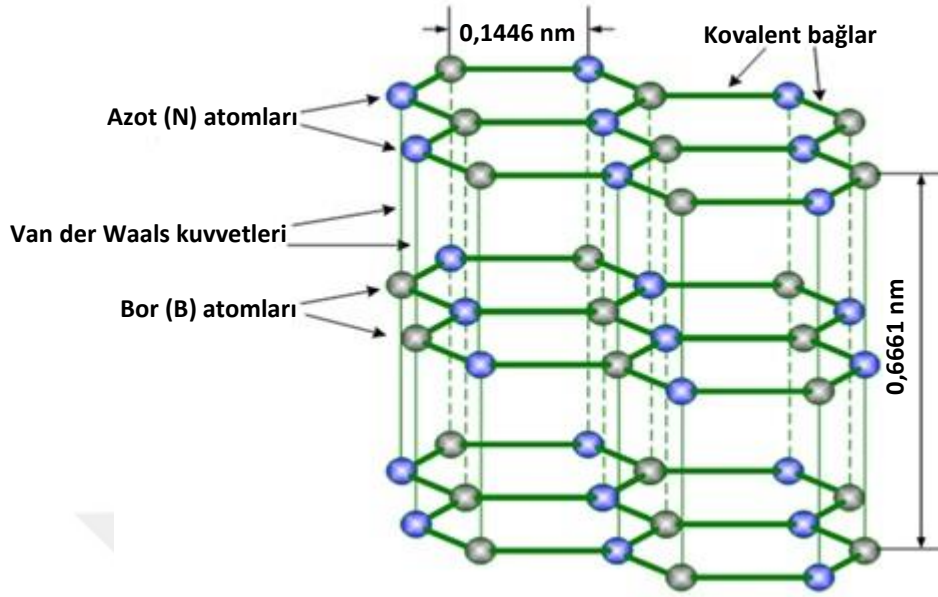
Özellikler	Değer
B ₂ O ₃ , %	55,55
ZnO, %	44,95
Kırılma İndisi	1,58
Ortalama partikül boyutu, mikron	7-12
Çözünürlük (oda sıcaklığı), %	0,28

5.4.4. Hegzagonal bor nitür

Geniş yüzey alanları ve iyi elektronik özellikleri nedeniyle iki boyutta uzanan çok ince malzemelere ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu malzemelerin başında hiç şüphesiz grafen gelmektedir. İki boyutlu bir düzlemde uzanan karbon atomlarının sigma ve pi bağlarıyla bağlanmaları sonucunda meydana gelen grafen, üst üste yerleşerek grafiti meydana getirmektedir. Bu nedenle grafen doğada tek başına bulunmamaktadır. Bunun dışında h-BN gibi maddeler de iki boyutta yer alacak şekilde hazırlanabilmektedir.

İki boyutta yer tutan bir malzemeyi hazırlama yöntemlerinin başında ayrıştırma (exfoliation) gelmektedir. Ayrıştırma yöntemi, grafen örneğinde olduğu gibi, grafitin grafen tabakalarına mekanik yoldan kuru ortamda veya uygun bir çözücü varlığında ayrıştırılmasıdır ve tabakalarına ayrışabilen, yani iki boyutlu olabilen her bir madde için uygulanabilen pratik bir yöntemdir. Bunun dışında, doğrudan maddeyi meydana getiren atomlardan yola çıkarak, düzlem boyunca tek tabaka halinde fiziksel veya kimyasal yoldan büyütme de düzlemsel malzemelerin bir başka hazırlanması yöntemidir. Burada dikkati çeken husus düzlemsel malzemenin bir veya birkaç tabakadan meydana gelme zorunluluğudur.

BN; amorf, hegzagonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal yapısına sahiptir. h-BN'nin diğer bir adı da grafitik BN'dir. Birbirine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlı halde bulunan h-BN tabakalarının üst üste yerleşmesi sonucunda meydana gelen h-BN, tabakalarına ayrıştırılabildiğinden dolayı bu özelliği nedeniyle grafitik BN olarak da adlandırılmıştır. h-BN'nin yapısı aşağıdaki Şekil 5.2'de görülmektedir [46].



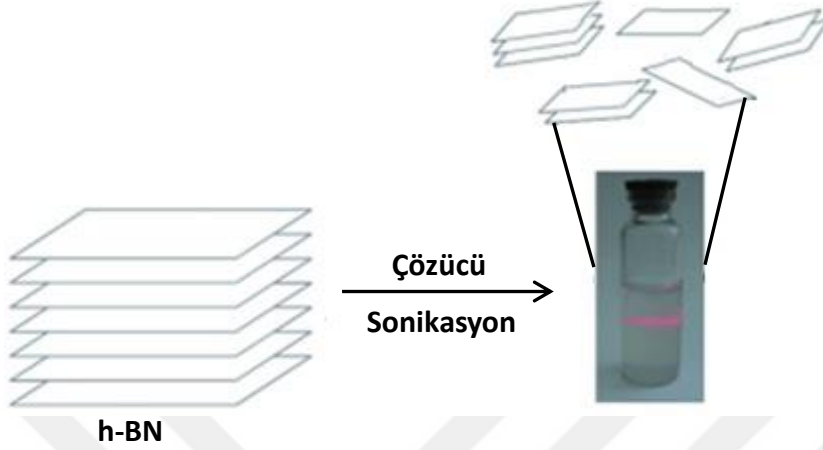
Şekil 5.2. Hegzagonal bor nitrürün yapısı [47]

h-BN'nin ayrıştırılmasıyla ilgili olarak son yıllarda yapılan çalışmalarda artış dikkat çekicidir. h-BN plakalarının birbirine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanması nedeniyle, uygun çözücüler varlığında ve ultrasonik muamele neticesinde ayrıştırılabilmektedir [48]. Bu ayrışmanın kısa bir süre kararlı olduğu, yani plakalarının birbirine tutunarak çökelmediği bilinmektedir. Yüzey aktif maddeler gibi herhangi bir kararlaştırıcı olmadan kararlı biçimde çözelti fazında BN plakalarının tutulabilmesi, uygulama kolaylığı açısından avantajlar sağlamaktadır [46].

Dimetilformamit (DMF), N-metil piperidin (NMP) ve dikloreten gibi yaygın ve kolay bulunan çözücüler yardımıyla yapılan ayrıştırma işlemleri neticesinde çözeltiye konulan BN'nin %1 veya daha azı ayrışarak Şekil 5.3'deki gibi çözeltiye geçmektedir. Bir diğer ayrıştırma yolu da mikrofluidiazation olarak adlandırılan yöntemdir. Burada öncekinden farklı olarak ultrasonik banyo yerine yüksek basınçlı çözücüyle etkileşme yoluyla ayrıştırma yapılmaktadır [49].

İnce film oluşacak şekilde ve birkaç tabaka halinde BN, bor ve azot kaynağı olarak boran ve borazinler gibi bileşiklerin kullanıldığı fiziksel ve kimyasal buhar çöktürme

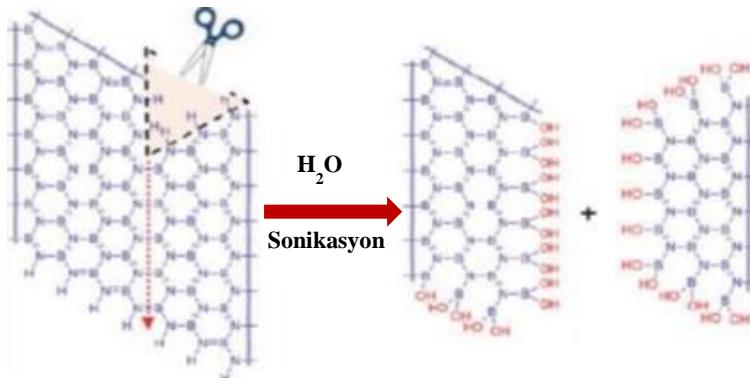
yöntemleriyle de elde edilmektedir. Bu yöntemler, ayrıştırma yöntemine göre zehirli boran veya borazinler kullanıldığından dezavantaja sahiptir [50].



Şekil 5.3. Bor nitrürün çözeltiye geçmesi [51]

Ayrıştırılmış h-BN'nin tabakalarında meydana gelen kusurların, aminli gruplarla etkileşerek kompleksleştiği bilinmektedir [52]. Bu durum, kimyasal açıdan son derece inert BN'nin modifikasyonuna imkan sağlamaktadır.

h-BN ayrıştırma işlemi sulu ortamda yapıldığı takdirde, ayrışma esnasında birbirinden koparak ayrılan h-BN tabakaları oktetlerini suyla hidroliz olarak sağlarlar [51]. Şekil 5.4'de gösterilen bu kopma esnasında bor atomları OH grupları vererek, ayrıştırılmış BN'nin suda çözünmesine olanak sağlar. Aynı zamanda, B-OH grupları vasıtasıyla ayrıştırılmış h-BN'ye fonksiyonel gruplar bağlanabilir. Ancak bu tip fonksiyonelleştirme ile ilgili bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.



Şekil 5.4. Bor nitrür tabakalarının hidrolizi [51]

5.5. Silikonlu Alev Geciktiriciler

Silikonlar, silikalar, organosilanlar ve silikatlar gibi yaygın olarak kullanılan silikon esaslı alev geciktiriciler polimerlerin alevlenebilirliğini azaltma yönünde etki etmektedir. Silikonlu alev geciktiriciler diğer alev geciktiriciler ile karşılaştırıldığında çevre üzerinde zararlı etkilerinin az olmasından dolayı çevre dostu olarak bilinir. Silikon esaslı alev geciktiriciler genellikle ince film içerisinde, kaplamalarda ve kopolimerlerde kullanılır [53,54].

Silikon esaslı alev geciktiriciler gaz ve kondenzasyon fazda etki eder. Etki mekanizması esas olarak kondenzasyon fazda meydana gelir. Yanma sırasında oluşan silikon dioksit polimer yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak polimerin oksijenle temasını keser. Bu durum yanma sonucunda oluşan diğer ürünlere ısının ulaşmasını engeller ve alevin yayılması durur. Diğer bir ifadeyle; polimer yüzeyinde oluşan düşük ısı iletkenliğine sahip silika tabakası ısı ve difüzyona karşı polimeri korur. Silikon esaslı alev geciktiriciler kondenzasyon fazda yanma sonucunda kömür oluşturarak ve yanabilir gazları seyrelterek, gaz fazda ise serbest radikalleri tutarak polimere alev geciktirici özellik sağlar [41,53,55].

5.5.1. Sodyum silikat

Sodyum silikat, sodyum oksit (Na_2O) ve silika (SiO_2) içeren bir alkali metal silikat çözeltisidir. Sodyum silikat üretiminde yaygın olarak iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi 1100°C - 1400°C sıcaklıklarda Eş. 5.4.'de verildiği gibi sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve silikanın (SiO_2) tepkimesi sonucunda sodyum silikatın elde edildiği termal proses yöntemidir. Elde edilen camsı yapıdaki katı peletler sıcak sulu ortamda çözelti haline getirildikten sonra soğutulur [56,57].



Hidrotermal proses olarak bilinen diğer yöntemde ise Eş. 5.5.'de verilen sodyum silikat, silikanın (SiO_2) sodyum hidroksit (NaOH) ve su ile basınç ve yüksek sıcaklık tepkime şartlarında elde edilir.



Na_2O/SiO_2 oranına (modül) bağılı olan $Na_2O \cdot SiO_2$ özellikleri hidrotermal proses için NaOH ilavesi ile değiştirilebilir. Her iki proses için modül oranı arttıkça viskozitesi yüksek bir çözelti elde edilir. Sodyum silikat günümüzde deterjan, seramik, çimento ve döküm gibi çeşitli endüstrilerin yanı sıra yangın korumada da yaygın olarak kullanılmaktadır [56,57].





6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde yapılan son çalışmalar incelendiğinde tekstil malzemeleri için alev geciktiriciliğin son derece önemli olmaya başladığı ve araştırmaların bu yönde yoğunlaştığı görülmektedir.

Fosfor ve azot etkileşiminin pamuklu kumaşların alev geciktirme üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada üre, guanidin karbonat ve melamin formaldehit emdirme yöntemine göre pamuklu kumaşlara uygulanmış ve işlem gören pamuklu kumaşların LOI değerlerinin sırasıyla 19,5, 21,0 ve 19,8 gibi birbirine yakın değerler olmasına rağmen termal bozunma sıcaklıklarının farklı olduğu ve azotun tek başına selülozun alev geciktiriciliği üzerinde herhangi bir olumlu etkisinin olmadığı ifade edilmiştir [58].

Diğer bir çalışmada sol-jel yöntemi ile yün kumaşların alev geciktiriciliğini sağlamak için silika çözeltilerine katkı maddesi olarak çinko borat, borik asit ve amonyum borat ilave edilmiş, bor bileşikleri, uygulandığı yün kumaşların yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak yanma sırasında alevin yayılmasının yavaşlamasına ve LOI değerlerinin artışına sebep olduğu ifade edilmiştir. Amonyum borat ilavesinde LOI değeri 29,9 olarak elde edilmiştir. Ayrıca amonyum borat ile kaplanan kumaşın duman bastırma özelliğinin son derece iyi olduğu belirtilmiştir. Bununla beraber bor bileşikleri ile işlem gören kumaşların kopma mukavemeti ve hava geçirgenliği gibi mekanik özelliklerinde herhangi bir olumsuz etkinin söz konusu olmadığı gözlemlenmiştir [59].

Pamuklu kumaşa yıkamaya dayanımlı ve kalıcı alev geciktirme sağlayabilmek amacıyla fotokimyasal işlemin uygulandığı bir çalışmada çapraz bağlayıcı kullanarak vinilfosfonikasidin kumaşa bağlanması gerçekleştirilmiştir. Fotokimyasal işleme modifiye edilen pamuklu kumaşın, dikey yanma testini geçerek alev geciktirici özellik göstermesinin yanı sıra yıkama dayanımı ile de kalıcı etki sağladığı gözlemlenmiştir [60].

Guanidil ve fosfor içeren polisiloksan bileşiği emdirme yöntemine göre pamuklu kumaşa uygulanmıştır. İşlem gören kumaşın termal bozunma sırasında koruyucu bir etki gösterdiği ve LOI değerinin 31,9 olduğu ve bu bileşiğin yanma sırasında uçucu gaz oluşumunu engellediği tespit edilmiştir [61].

Alev geciktirici etkisini incelemek amacıyla amonyum alüminyum sülfat dekahidrat bileşiği emdirme yöntemine göre pamuklu kumaş ile işlem gördükten sonra dikey yanma testine tabi tutulmuştur, işlem gören kumaşların tutuşma süresinde ve yanma hızında konsantrasyon artışı ile ters orantılı olarak bir azalmanın meydana geldiği tespit etmişlerdir. Ayrıca yapılan termal analiz neticesinde; yanma sırasında oluşan alüminyum oksitin (Al_2O_3) koruyucu bir bariyer olarak davrandığı ve yanma sonucu açığa çıkan ısıyı absorplayarak ortam sıcaklığını düşürdüğü ifade edilmiştir [62].

Çevre dostu ve yıkamaya karşı dayanıklı alev geciktirici pamuklu tekstil eldesi için kitosan fosfatın denendiği çalışmada; fosforilizasyon tepkimesi sırasında ilave edilen kitosan, azot kaynağı gibi davranıp fosfor ile sinerjik bir etki meydana getirmiş, kitosan konsantrasyonunun %2'ye kadar yükseltilmesi pamuklu kumaşın alev geciktirici özelliğinin artışı sağlarken diamonyum hidrojen fosfat konsantrasyonunun %10'a yükseltilmesiyle de mevcut alev geciktirici özelliğın yıkamaya karşı dayanıklı hale geldiği gözlemlenmiştir. Tepkimede amino grupları selüloz yapısında bulunan hidroksil gruplarından daha reaktif hale geldiklerinden dolayı kitosan fosforilizasyon tepkimesini kolaylaştırmış ve diamonyum hidrojen fosfat çözeltisiyle uyumlu bir polimer çözeltisi meydana getirmiştir. Yapılan termogravimetrik analizler, kitosan konsantrasyonunun %1'den %2'ye yükselmesi durumunda pamuklu kumaşın alev geciktirici performansını geliştirdiğini ve üstelik yıkamaya karşı kalıcı etki sağladığını göstermiştir [15].

Pamuklu kumaşların alev geciktirici özelliğini arttırmak amacıyla üç farklı bor bileşiği (borik asit, disodyum tetraborat pentahidrat, disodyum pentaborat) ile amonyum fosfat ve üre esaslı bir çapraz bağlayıcı kullanılarak farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Emdirme yöntemine göre muamele edilen kumaşların yıkama öncesinde LOI değeri 45,0 iken yıkama sonrasında bu değer 21,0 olarak ölçülmüş ve bor bileşiklerinin yıkama sonrasında kumaş yüzeyinden büyük oranda uzaklaştığı tespit edilmiştir [10].

Alev geciktirici yünlü kumaş elde edebilmek amacıyla zirkonyum oksiklorürün, sitrikasit ve hidroklorik asitle hazırlanan çözeltilerine yünlü kumaş emdirilerek işlem görmemiş kumaşa göre gazların tutuşma sıcaklığının altında bozunduğu ve bundan dolayı yanmanın gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. İşlem gören kumaşlar dikey yanma testini geçerek iyi bir alev geciktirici özellik sergilemiş ve LOI değerinin %31,9'a yükseldiği belirlenmiştir [63].

Alfa-x adlı ticari kimyasal maddeye borik asit, boraks ve çinko borat gibi bor bileşikleri ilave edilerek pamuklu kumaşların alev geciktirici özelliğinin artırılması amaçlanmış ve alfa-x oranı (%50) sabit kalmak kaydıyla farklı oranlarda (%5, %7,5 ve %10) bor bileşikleri ilave edilerek çözeltiler hazırlanmıştır. Yapılan yakma testi sonuçlarına göre ham kumaşın tamamen yandığı, bor bileşikleri ile işlem gören kumaşların ise etkili bir alev geciktirici özellik sağladığı gözlemlenmiştir. En etkili sonucun ise %7,5 boraks ve %50 alfa-x içeren çözeltiyle işlem gören numunede elde edildiği belirlenmiştir [64].

Borik asit, guanidinyum karbonat ve imidazol kimyasal maddeleri kullanılarak sentezlenen guanidinyumnanoborat ve imidazolyum borat bileşiklerinin selüloz kumaşın termal dayanımı üzerindeki etkileri incelemek amacıyla kütlece %2 ve %5 konsantrasyonlarında hazırlanan bor bileşikleri emdirme yöntemine göre selüloz kumaşlara uygulanmıştır. Yapılan TGA ve LOI analizleri sonucunda konsantrasyon artışına bağlı olarak LOI değerlerinin de arttığı ve en yüksek LOI değerinin sırasıyla %5 imidazolyum borat ve %5 guanidinyum nanoborat konsantrasyonlarında 25,8 ve 24,6 olarak elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca her iki bor bileşiğinin camsı bir koruyucu tabaka oluşturduğu ve selülozun yanması sırasında meydana gelen borat esterlerin char oluşumunu arttırdığı ifade edilmiştir [65].

Bor ve azot elementlerinin pamuklu kumaşların alev geciktiriciliği üzerindeki etkisini belirleyebilmek amacıyla borik asit ve azot içeren triazin bileşiklerinin kullanıldığı çalışmada LOI değerinin 27,5 olduğu, FTIR spektrumlarından ise azot içeren triazin bileşiğinin selüloz ve borik asit arasında çapraz bağlanma sonucu kovalent bağ meydana getirdiği ifade edilmiştir. Yapılan testlerden işlem gören pamuklu kumaşların kopma dayanımında ve beyazlık derecesinde hafif bir azalmanın meydana geldiği ve yüzey morfolojisinin pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir [66].

Selüloz yapısındaki jüt kumaşına kalıcı alev geciktirici özellik kazandırılması için yapılan çalışmada, farklı konsantrasyonlarda (%2, %4, %6 ve %8) hazırlanan sodyum silikat çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler emdirme yöntemine göre kumaşa uygulanmış ve yıkama sonrasında kumaşların LOI ve dikey yanma testleri yapılarak konsantrasyon artışı ile birlikte LOI değerlerinde de artış meydana gelmiş ve en yüksek LOI (43,0) değerine %8 sodyum silikat konsantrasyonunda ulaşıldığı ifade edilmiştir. Dikey yanma testinde ise sodyum silikat konsantrasyonu artışına bağlı olarak yanma hızlarında azalma gözlenirken,

işlem görmemiş kumaş ve %2 sodyum silikat çözeltisi ile muamele edilen kumaşın yanma hızları kıyaslandığında yanma süresinde 10 kat bir azalmanın olduğu belirtilmiş ve %8 sodyum silikat konsantrasyonunda kumaşın tutuşmadığı gözlemlenmiştir. Sodyum silikatın, selüloz yüzeyinde camsı bir koruyucu tabaka oluşturarak selülozun dehidrasyon sıcaklığını düşürdüğü, yanma sırasında char oluşumunu artırma ve yanıcı gaz oluşumunu azaltma yönünde etki ederek yıkamaya karşı dayanıklı bir alev geciktirici olduğu belirlenmiştir [67].

Günümüzde piyasada kullanılan alev geciktirici maddelerin ulusal ve uluslararası standartları sağlamak konusunda yetersiz kalmaları ve uygulanabilirlik noktasında da sorun taşımalarından dolayı selülozik tekstil kumaşlarına tutunabilecek, yıkamaya karşı dayanıklı, insan ve çevre sağlığı açısından risk taşımayan alev geciktirme uygulamasına ihtiyaç olduğu görülmektedir. Literatürde selüloz esaslı tekstil kumaşlarına halojen, fosfor, azot ve bor içeren bileşiklerle alev geciktirici özellik kazandırılmasına yönelik çalışmalar bulunmasına rağmen özellikle bor bileşiklerinin selüloz esaslı tekstil malzemelerinde yıkamaya karşı dayanımını geliştirmeye yönelik ayrıntılı çalışmaların bulunmadığı görülmektedir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Malzemesi ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan %100 selülozik (275 g/m^2) bez ayağı dokuma çadır kumaşı Türk Kızılayı'ndan temin edilmiş olup hidrofilik özelliğe sahiptir. Çizelge 7.1'de deneysel çalışmalarda kullanılan çadır kumaşının özellikleri ile Çizelge 7.2'de deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan çadır kumaşının özellikleri

Kumaş Parametreleri	Özellikler	
	Çözümlenirlik (en az)	Atkı (en az)
İplik sıklığı (adet/cm)	42	21
Kopma dayanımı (kg_f)	120	65
Yırtılma dayanımı (kg_f)	2,5	3,5

Çizelge 7.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Kimyasalın Adı	Özellik
Bor nitrit	Hegzagonal, >% 98, Sigma ve Bortek Ltd.
Borik asit	Merck, Eti Maden
Boraks	Merck, Eti Maden
Çinko borat	Merck, Düzey Lab.
Sodyum silikat	Merck, Düzey Lab.
HCl	Merck, ACS saflıkta, Düzey Lab.
H_2SO_4	Merck, ACS saflıkta, Düzey Lab.
KMnO_4	Merck, Düzey Lab.
Dimetil formamid	Sigma, Düzey Lab.
H_2O_2	Merck, Düzey Lab.

7.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Deneysel çalışmalarda hem sentez hem de karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

7.2.1. Ultrasonik su banyosu

Deneyselerde kullanılan ultrasonik su banyosu 240 W gücünde ve hacmi yaklaşık 2 L olup 35 kHz'lik ses dalgaları yayabilmektedir.

7.2.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Hazırlanan BN plakalarının kalınlıklarının belirlenmesinde AFM'den faydalanılmıştır. Bu amaçla Nanosurf Easyscan 2, Nanosurf Instruments Inc. Marka ve model cihaz deneysel çalışmalar esnasında kullanıldı.

7.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalar kapsamında mikro görüntüleme amacıyla JEOL JSM 6060 ve TESCAN MAIA3 XM taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

7.2.4. FTIR spektroskopisi

Deneysel çalışmalar esnasında hazırlanan malzemelerin karakterizasyonunda sıkça başvurulan cihazlardan biri de FTIR spektroskopisidir. Kimyasal bağların ve fonksiyonel grupların aydınlatılmasında kullanılan FTIR yöntemi için, Shimadzu Corporation, IR Affinity-1 cihazından faydalanıldı.

7.2.5. X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD)

X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD), kristal yapının aydınlatılmasında kullanılan bir yöntemdir. XRD yönteminden, hazırlanan h-BN plakalarının karakterizasyonunda faydalanıldı. Bu amaçla, DeltaNuExaminer Raman Microscope, APD 2000 Pro Diffractometer cihazıyla ölçümler alındı.

7.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Deneyselerde selülozik çadır kumaşının termal özelliklerinin belirlenmesinde ve sıcaklıkla yapıda meydana gelen değişimlerin analizinde sıkça başvurulan yöntemlerden biri de TGA

olmuştur. Bu amaçla, DTG-60H, Thermogravimetry/Differential Thermal Analyzers, Shimadzu cihazı kullanıldı.

7.2.7. Temas açısı ölçümü

h-BN ile işlem gören selülozik kumaş numune yüzeylerinin ıslanma özelliğinin belirlenmesi amacıyla DSA 100 marka temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Cihazda durgun damla (sessile drop) ölçüm yöntemi kullanılarak statik temas açısı değerleri ölçüldü. Yüzey üzerine 10 µl miktarda su damlacıkları damlatılarak her bir numune için 5 farklı noktadan ölçümler alındı.

7.2.8. Limit oksijen indisi (LOI) ölçüm cihazı

İşlem gören selülozik kumaşların alev geciktirme özellikleri ASTM D2863-00 standardı kullanılarak Dynisco marka limit oksijen indisi test cihazıyla belirlendi.

7.3. Deneylerin Yapılışı

7.3.1. Fiziksel yollarla modifikasyon işlemleri

Sulu ortamda fonksiyonel hekzagonal bor nitrür (h-BN) nanotabakalarının (aq-BN) sentezi

0,1 g h-BN'nin 100 ml deiyonize sudaki çözeltisine 2 ve 4 saat sonikasyon işlemi uygulandıktan sonra BN çözeltisi 4000 devir/dakika'da santrifüjlendi ve büyük partiküller çöktürüldü. Süzüntüden 10 µl alındı, dimetil formamit (DMF) çözücüsü ile 1000 kat seyreltilerek 2 ve 4 saat sonikasyon işlemi uygulandı. Hazırlanan h-BN çözeltisi önce 60°C sıcaklığa sahip etüvde, daha sonra da aynı sıcaklıktaki vakumlu etüvde bekletilerek toz halindeki son ürün elde edildi.

Hummers metodu ile fonksiyonel h-BN nanotabakalarının (Hum-BN) sentezi

h-BN'nin elyaf ile zayıf etkileşim ve dirençte yetersizlik riskine karşılık olarak literatür bilgileri ışığında Hummers metodunun uygulanmasıyla bu riski ortadan kaldırmak amacıyla, toz halindeki h-BN'den 1 g alındı, üzerine soğutulmuş durumdaki 25 ml H₂SO₄

eklendi. Karışıma 3 g KMnO_4 eklenerek, su banyosunda oda sıcaklığında (25°C) 30 dakika boyunca karıştırıldı. 45 ml deiyonize su ilavesi esnasında ekzotermik reaksiyon sonucu karışımın sıcaklığı 98°C 'a kadar çıkacağından dolayı dikkat edildi. 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra, 150 ml deiyonize su ve 8,5 ml %30 (v/v) H_2O_2 çözeltisi ilave edilerek h-BN'nin oksitlenmesi sağlandı. Metal iyonlarını (Mn^{2+} gibi) çöktürmek amacıyla karışıma % 5'lik HCl çözeltisi eklenerek 3 dakika (5000 devir/dakika) santrifüjlendi ve bu işlem 5 kez tekrar edildi. Elde edilen ürün, deiyonize su ile yıkanarak 3 dakika (5000 devir/dakika) santrifüjlendi. Yıkama işlemi, pH değişim göstermeyinceye kadar tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen BN çözeltisi önce 60°C sıcaklığa sahip etüvde, sonra aynı sıcaklıktaki vakumlu etüvde bekletilerek toz halindeki son ürün elde edildi.

7.4. Kimyasal Yollarla Modifikasyon İşlemleri

7.4.1. Bor bileşikler ile yapılan alev geciktirme çalışmaları

Borik asit ve Boraksın sinerjik etkisi

Çalışmanın bu kısmında, alev geciktirici çözelti hazırlanırken, borik asit ve boraks bileşikleri ile birlikte elyafdaki islanabilirliği artırmak amacıyla, anyonik özelliğe sahip yüzey aktif bir madde olan sodyum loril eter sülfat (SLES) bileşiği kullanıldı. Katyonik yüzey aktiflerle tekrar edilen çalışmalarda, yüzey aktifin yükünün önemli bir etkisi görülmediğinden çalışmalara ticari olarak sıkça kullanılan ve ucuza temin edilebilen SLES ile devam edildi. Kumaşlar öncelikle farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler ile emdirme yöntemine göre muamele edildi.

Çizelge 7.3'de gösterilen oranlara göre 40°C 'ta borik asit ve boraks bileşikleri 15 dakika distile suda karıştırılarak çözüldü. Yüzey aktif madde (SLES) ilave edildikten sonra 15 dakika daha karıştırılarak çözeltinin homojen olması sağlandı. Çözelti, selülozik kumaşa 5 dakika boyunca emdirildi. 110°C 'de 5 dakika kurutularak kumaş içerisindeki suyun uzaklaştırılması sağlandı. Elde edilen kumaşlara TGA ve LOI analizleri uygulandı.

Çizelge 7.3. Çözelti bileşimleri

Numune	Konsantrasyon %		
	Boraks (m/v)	Borik Asit (m/v)	SLES (v/v)
Ham kumaş	-	-	-
N1	5	5	1
N2	5	10	1
N3	5	15	1
N4	10	5	1
N5	15	5	1

Borik asit ve Boraks etkilerinin karşılaştırılması

Çizelge 7.4’de gösterilen oranlara göre 40°C’ta borik asit ve boraks bileşikleri 15 dakika distile suda karıştırılarak çözüldü. Yüzey aktif madde (SLES) ilave edildikten sonra 15 dakika daha karıştırılarak çözeltinin homojen olması sağlandı. Çözelti, selülozik kumaşa 5 dakika boyunca emdirildi. 110°C’ta 5 dakika kurutularak kumaş içerisindeki suyun uzaklaştırılması sağlandı. Elde edilen kumaşlara TGA ve LOI analizleri uygulandı.

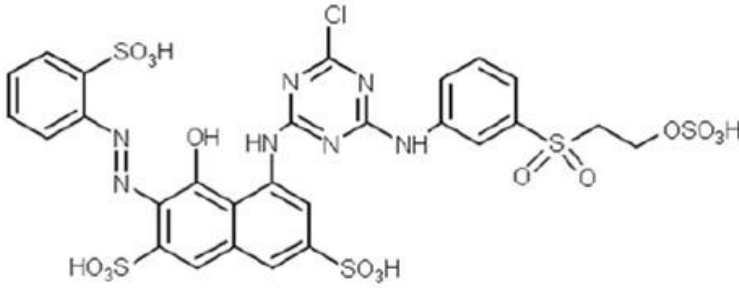
Çizelge 7.4. Borik asit ve boraks bileşikleri

Numune	Konsantrasyon %		
	Boraks (m/v)	Borik Asit (m/v)	SLES (v/v)
Ham kumaş	-	-	-
N6	-	5	1
N7	-	10	1
N8	-	15	1
N9	5	-	1
N10	10	-	1
N11	15	-	1

7.4.2. Bor bileşikleri ile yıkamaya karşı direnci sağlamak amacıyla yapılan çalışmalar

Boyama banyosuna bor bileşiklerinin ilavesi

Boya banyosuna farklı oranlarda borik asit, boraks ve çinko borat ilave edilerek bu bileşiklerin boyarmadde ile kimyasal reaksiyona girerek boyarmadde üzerinden selülozik kumaşa bağlanması amacıyla yapılan deneysel çalışmada, reaktif boyarmadde olarak “Reaktif Kırmızı 194” kullanıldı. Boyarmadde Eksoy Kimya/İstanbul firmasından temin edildi. Kullanılan boyarmadde Şekil 7.1’de görüldüğü gibi monoklorotriazin/vinilsülfon yapısına sahiptir ve reaktifliği yüksek olan bir boyarmadde [7, 68].



Şekil 7.1. Reaktif kırmızı 194’ün kimyasal yapısı

Boyama reçetesi;

Boyama sıcaklığı: 70°C

Deneyde kullanılan miktar: 5 g ham selülozik çadır kumaşı

Flotte oranı: 1/10 (5 g kumaş için 50 mL boya banyosu)

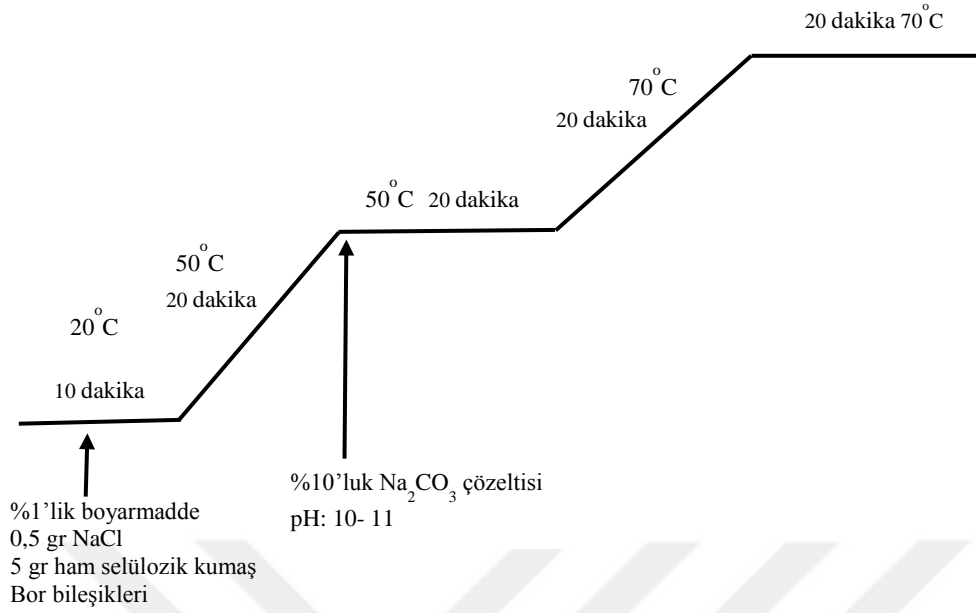
Kullanılan boya: Reaktif Kırmızı 194

Boyarmadde yüzdesi: % 1’lik çözelti, her boyama için 5 mL

Tuz: NaCl, her boyama için 0,5 gram

Baz: % 10’luk Na₂CO₃ çözeltisi, her boyama için 10 mL

Borlu Bileşikler: Borik asit, boraks ve çinko borat

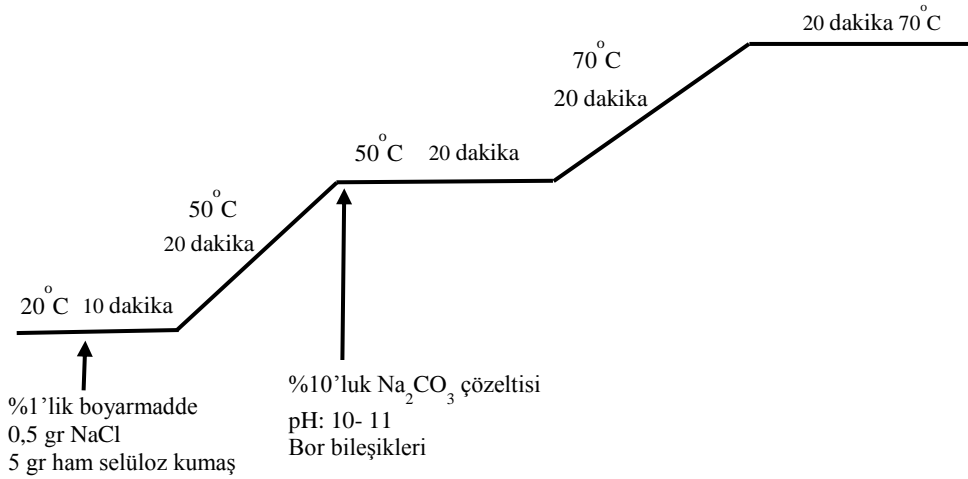


Şekil 7.2. Boyama prosesi-1

Çektirme yöntemine göre gerçekleştirilen boyama işleminde, boyama öncesi kumaş numuneleri 40°C'deki suda 1 saat bekletilerek, soğuk su ile durulandı ve boyamaya hazır hale getirildi. Alev geciktiriciliği sağlamak amacıyla farklı konsantrasyonlardaki (%1, %2,5, %5 ve %10) bor bileşikleri, boya ile beraber boyama banyosuna başlangıçta ilave edildi (Şekil 7.2).

Ayrıca mevcut boyama prosesinde boraks ve çinko borat farklı konsantrasyonlarda (%5, %10, %15 ve %20) boyama banyosuna soda çözeltisiyle birlikte ilave edildi (Şekil 7.3).

Boyanan kumaşlar önce 5 dakika akan suda, sonra 20 dakika yaklaşık 45°C sıcaklıktaki suda bir kap içerisinde bekletildi. Daha sonra 5 dakika akan suda tekrar yıkandı ve numunelerin LOI testi ASTM D2863-00 standardına göre gerçekleştirildi.



Şekil 7.3. Boyama prosesi-2

7.4.3. Sodyum silikata bor bileşiklerinin ilavesi

Çizelge 7.6'ya göre hazırlanan ve özellikleri Çizelge 7.5'de belirtilen sodyum silikat çözeltileri, yıkamaya karşı dayanıklı alev geciktirici özellik kazandırabilmek amacıyla emdirme yöntemine göre selülozik kumaşlarla muamele edildi. Kumaşlar daha sonra 110°C'de 10 dakika etüvde kurutularak bünyesindeki suyun uzaklaşması sağlandı. Alev geciktirme etkisinin kalıcılığını belirleyebilmek amacıyla yıkama işlemi uygulanarak her yıkamadan sonra LOI değerleri ölçüldü. Birinci yıkamadan sonra LOI değerlerinde düşüş gözlenmekle birlikte sonraki yıkamalarda LOI değerlerinde çok az seviyede azalma meydana geldiğinden dolayı yıkama işlemi 5 kez yapıldı (EK-4). Yıkanan numuneler 110°C'de 10 dakika etüvde kurutuldu. Elde edilen numunelere yıkama öncesi ve yıkama sonrasında ASTM D2863-00 standardına göre LOI testi uygulandı.

Çizelge 7.5. Deneylerde kullanılan sodyum silikatın özellikleri

Özellikler	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	1,36
Modül (%SiO ₂ / Na ₂ O)	3,33
SiO ₂ (%)	27,29
Na ₂ O (%)	8,17
Diğer (%)	0,101

Çizelge 7.6. Sodyum silikat ile hazırlanan çözelti konsantrasyonları

Numune No	*Sodyum silikat (v/v)	Borik asit (m/v)	Boraks (m/v)	Çinko borat (m/v)
1	%40	%1	-	-
2		%3	-	-
3		%5	-	-
4		-	%1	-
5		-	%3	-
6		-	%5	-
7		-	-	%1
8		-	-	%3
9		-	-	%5
10	%50	-	-	-
11		%1	-	-
12		%3	-	-
13		%5	-	-
14		-	%1	-
15		-	%3	-
16		-	%5	-
17		-	-	%1
18		-	-	%3
19	-	-	%5	
20	%60	%1	-	-
21		%3	-	-
22		%5	-	-
23		-	%1	-
24		-	%3	-
25		-	%5	-
26		-	-	%1
27		-	-	%3
28		-	-	%5

*İçeriğinde %27,29 SiO₂ ve %8,17 Na₂O olan çözülden alınan miktarın, 100 mL'ye tamamlanmasıyla elde edilen konsantrasyon.

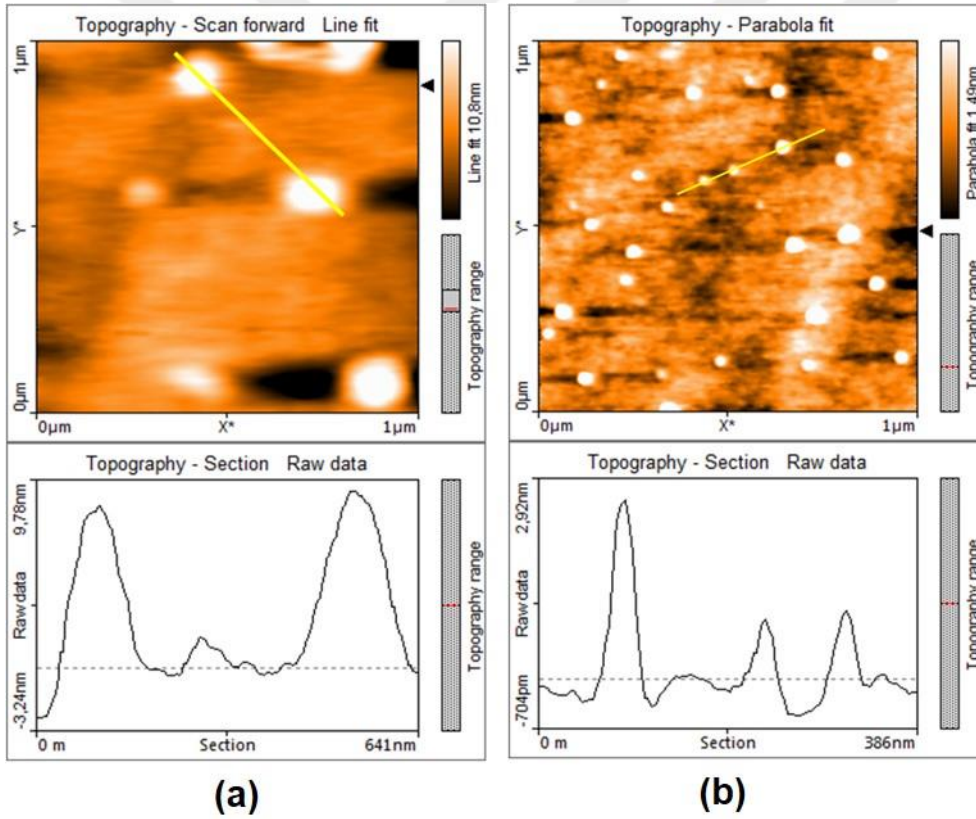


8. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

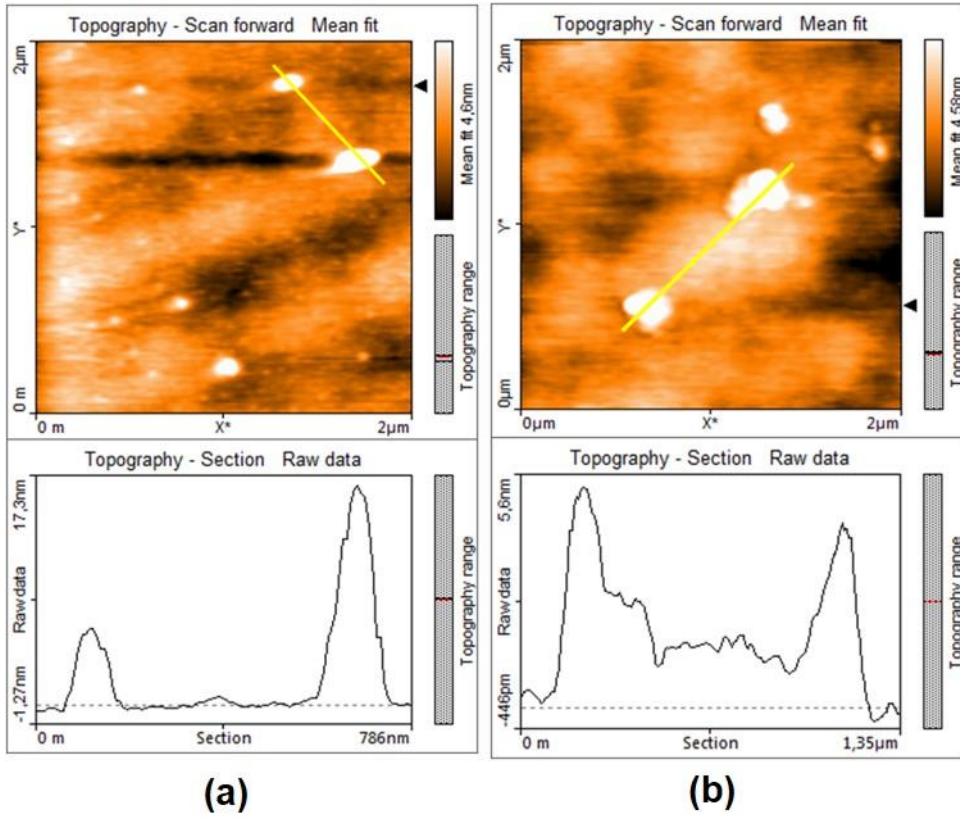
8.1. Bor Nitrür Plakalarının Karakterizasyonu

8.1.1. AFM ölçümleri

h-BN'nin tabakalarına ayrılması işlemi tamamlandıktan sonra karakterizasyon işlemlerine geçildi. Öncelikle atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Nanosurf Easyscan 2) ile tabaka kalınlıkları ölçüldü. Şekil 8.1 ve Şekil 8.2'de sırasıyla Hum-BN ve aq-BN nanotabakalarının kalınlıklarına, farklı sonikasyon sürelerinin etkisi görülmektedir.



Şekil 8.1. Hum-BN'nin 2 saat (a) ve 4 saat (b) sonikasyon işlemi sonucundaki AFM görüntüleri



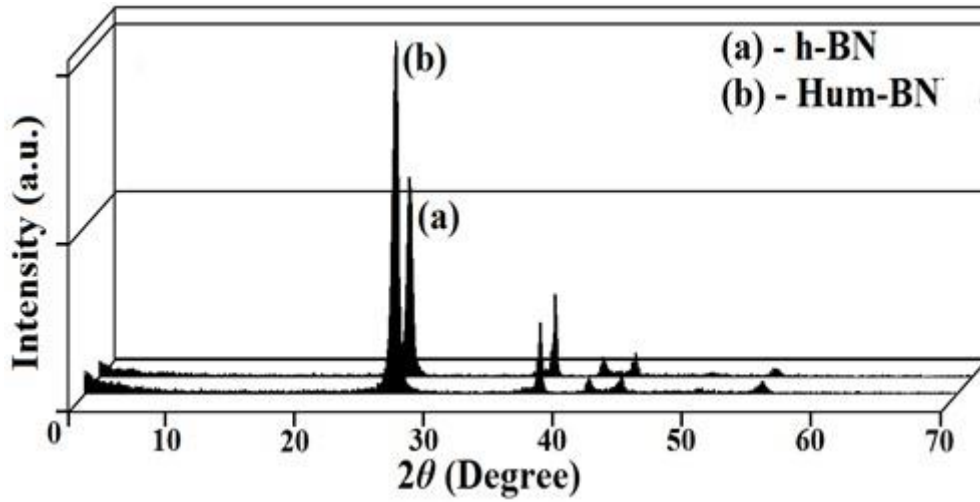
Şekil 8.2. aq-BN'nin 2 saat (a) ve 4 saat (b) sonikasyon işlemi sonucundaki AFM görüntüleri

Şekil 8.1'deki görüntüler incelendiğinde 2 ve 4 saat sonikasyon işlemi uygulanan Hum-BN nanotabaka kalınlığının sırasıyla yaklaşık 9-12 nm ve 1,6-5 nm arasında olduğu, Şekil 8.2'deki görüntüde ise 2 ve 4 saat sonikasyon işlemi uygulanan aq-BN nanotabaka kalınlığının sırasıyla yaklaşık 6-16 nm ve 3-5 nm arasında olduğu tespit edilmiş olup, Hummers metodu uygulandığında tabaka kalınlığının önemli ölçüde azalmasıyla daha az kütleye sahip olan ve dolayısıyla yüzey alanı/kütle oranı artmış olan BN tabakalarının selülozik elyaf yüzeyine daha iyi yayılmasını ve tutulmasını sağlayacaktır. Bundan dolayı, deneylerde Hummers metodu ile sentezlenen Hum-BN nano tabakalarının selülozik kumaşa uygulanmasının daha uygun olduğu söylenebilir.

8.1.2. XRD analizi

Karakterizasyonun ikinci aşamasında XRD cihazı (APD 2000 Pro Difraktometre) ile yapısal analiz gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.3'de, h-BN ve Hum-BN'ye ait XRD spektrumları görülmektedir. h-BN'ye ait karakteristik piklerin alındığı difraksiyon pikleri (002), (100), (101), (102), (004) düzlemlerinde $26,78^\circ$, $37,96^\circ$, $44,12^\circ$ ve $55,44^\circ 2(\Theta)$

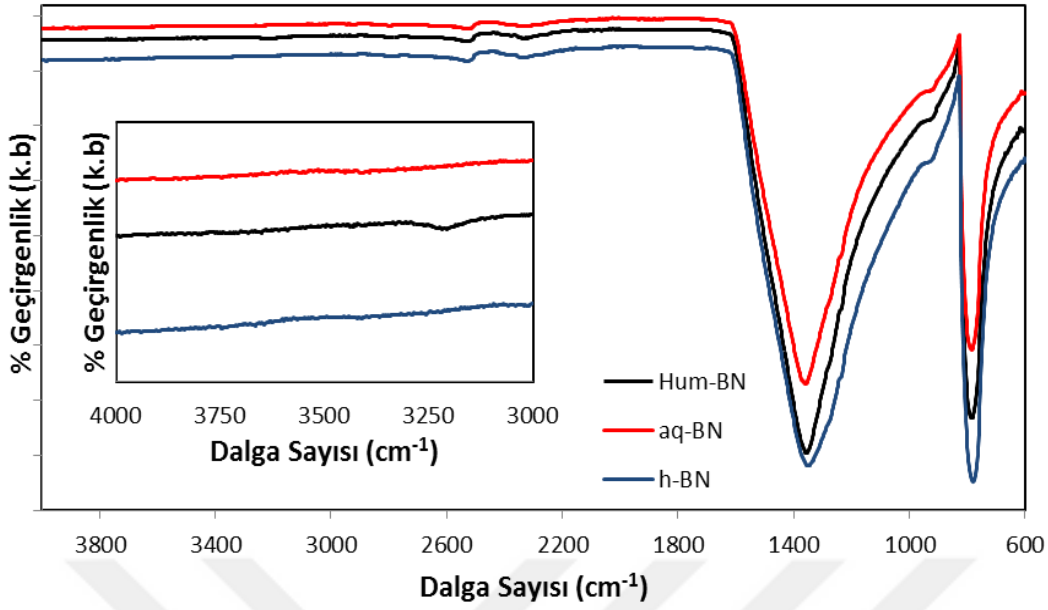
açılarında gözlenmektedir [69]. Benzer şekilde Hum-BN'nin karakteristik XRD piklerinin yerlerinde bir değişiklik olmadığı ve dolayısıyla kristal yapının değişmediği görülmektedir. Bununla birlikte Hum-BN'nin 26,78 piki olan (002) pikinin bağıl olarak arttığı görülmektedir. Bu artış, h-BN'ye göre (002) düzleminde Hum-BN miktarındaki artışa bağlanabilir ve bazal eksenin artışı olarak yorumlanabilir. Bu da Hummers işleminde amaçlanan ve AFM sonuçlarıyla doğrulanan yüzey alanı/kütle oranında artışın sağlandığı anlamına gelmektedir.



Şekil 8.3. h-BN ve Hum-BN'ye ait XRD grafikleri

8.1.3. FTIR spektrumları

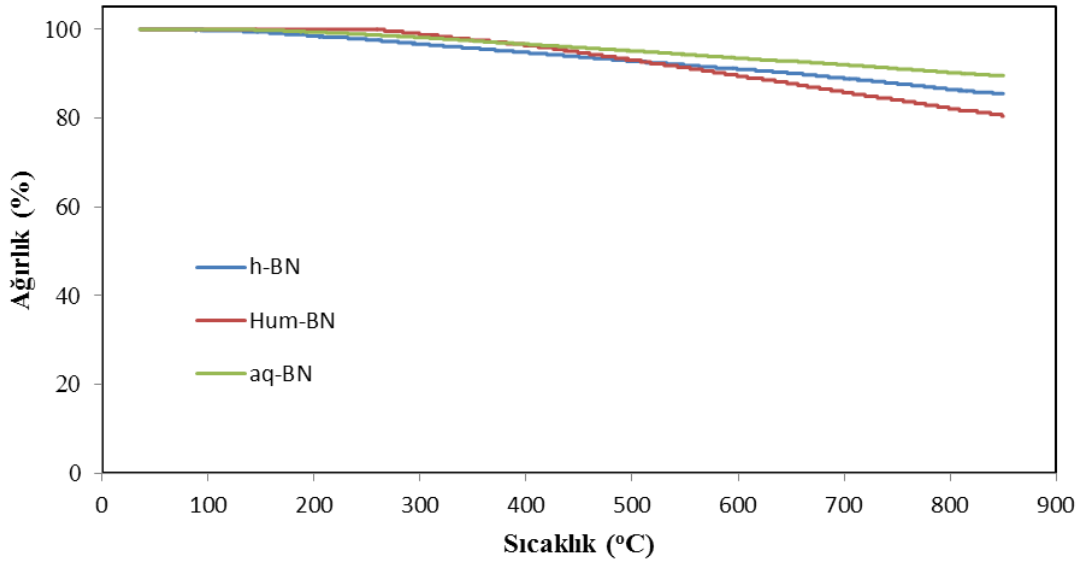
Bu aşamada; h-BN, Hum-BN ve aq-BN'nin yapısındaki fonksiyonel gruplar FTIR yöntemiyle belirlenmeye çalışıldı. Sp^2 hibrit yapısına sahip h-BN (kristal h-BN veya amorf BN), yaklaşık 800 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} geçirgenlik bandı dolayında iki tane karakteristik pike sahiptir. Bu pikler sırasıyla, B-N gerilme titreşimine (düzlem içi) ve B-N-B gerilme titreşimine (düzlem dışı) aittir [70]. Şekil 8.4'deki h-BN spektrumunda 785 cm^{-1} 'deki şiddetli bantların sırasıyla karakteristik B-N ve B-N-B gerilmelerine ait olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra, Hum-BN spektrumunda yer alan 782 cm^{-1} ve 1359 cm^{-1} 'deki bantlar ile aq-BN spektrumunda yer alan 780 cm^{-1} ve 1359 cm^{-1} 'deki bantların da bahsi geçen gerilmelere ait olduğu görülmektedir. Hum-BN ve aq-BN'ye ait spektrumlardaki bantların (B-N ve B-N-B) ihmal edilebilir düzeyde kaymalar göstermesi ile uygulanan metotlar sonucu h-BN'nin fonksiyonelleştiğini gösteren -OH bandına rastlanmamış olması önerilen yöntemlerin h-BN yapısını etkilemediğini göstermektedir [71].



Şekil 8.4. h-BN, Hum-BN ve aq-BN'ye ait FTIR spektrumları

8.1.4. TGA analizleri

Numunelerin termal özellikleri, TGA cihazı ile belirlendi. Bu kapsamda numuneler azot atmosferi altında, $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında, oda sıcaklığından 850°C 'a kadar ısıtılarak analiz gerçekleştirildi (Şekil 8.5 ve Çizelge 8.1).



Şekil 8.5. h-BN, Hum-BN ve aq-BN'ye ait TGA eğrileri

Çizelge 8.1'deki değerler ve Şekil 8.5'deki h-BN, Hum-BN ve aq-BN numunelerine ait TGA eğrileri incelendiğinde, sıcaklık 850°C'a ulaştığında toplam kütlelerinin sırasıyla %15, %20 ve %11'ini kaybettikleri ve termal kararlılıklarının yüksek olduğu görülmektedir. Kütle kaybının düşük sıcaklıklarda başladığı ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) ve yüzeyde adsorbe edilmiş olan suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı görülmektedir [72].

h-BN yapısı fonksiyonelleştirildiğinde, yüksek sıcaklıklarda yapıdaki fonksiyonel grupların ayrılmasından dolayı, numunedeki kütle kaybı oranının yüksek olması beklenir [52,71]. Bu sonuçlar ışığında, h-BN'yi fonksiyonelleştirmek için uygulanan farklı metotların tamamının yetersiz kaldığı söylenebilir [51,73].

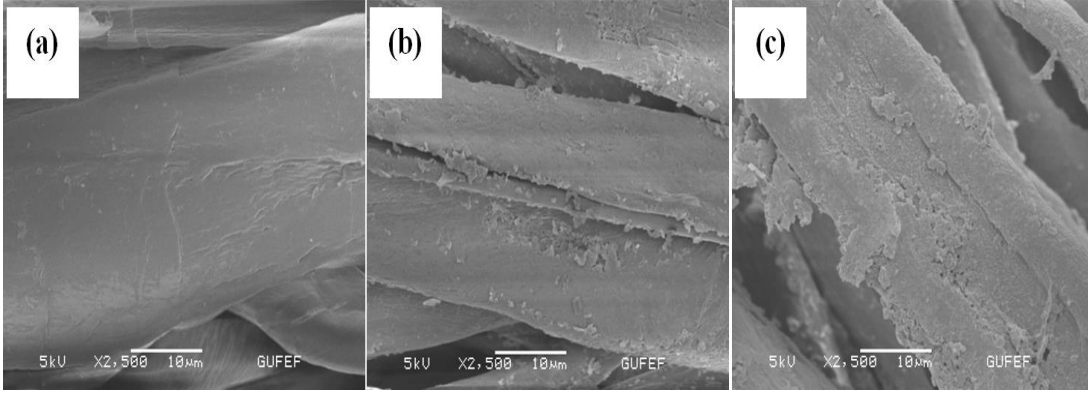
8.2. Bor Nitrür ile Kaplanan Kumaşların Karakterizasyonu

8.2.1. SEM analizi

Çizelge 8.1. h-BN, Hum-BN ve aq-BN'ye ait TGA sonuçları

Numune	Toplam Ağırlık (mg)	Toplam Ağırlık Kaybı (mg)	Toplam Ağırlık Kaybı (%)
h-BN	3,31	0,48	~ % 15
Hum-BN	2,45	0,48	~ % 20
aq-BN	4,89	0,52	~ % 11

Yukarıda karakterizasyon işlemleri yapılan nano kalınlıktaki h-BN tabakaları yaklaşık 3 atm. basınç altında spreyle kaplama yöntemi kullanılarak selülozik kumaş yüzeyine uygulandı. Kumaş yüzeyinin BN tarafından kaplanıp kaplanmadığını tespit edebilmek için kumaşların yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülendi. Şekil 8.6'da ham selülozik kumaş ile Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşların SEM görüntüleri bulunmaktadır.

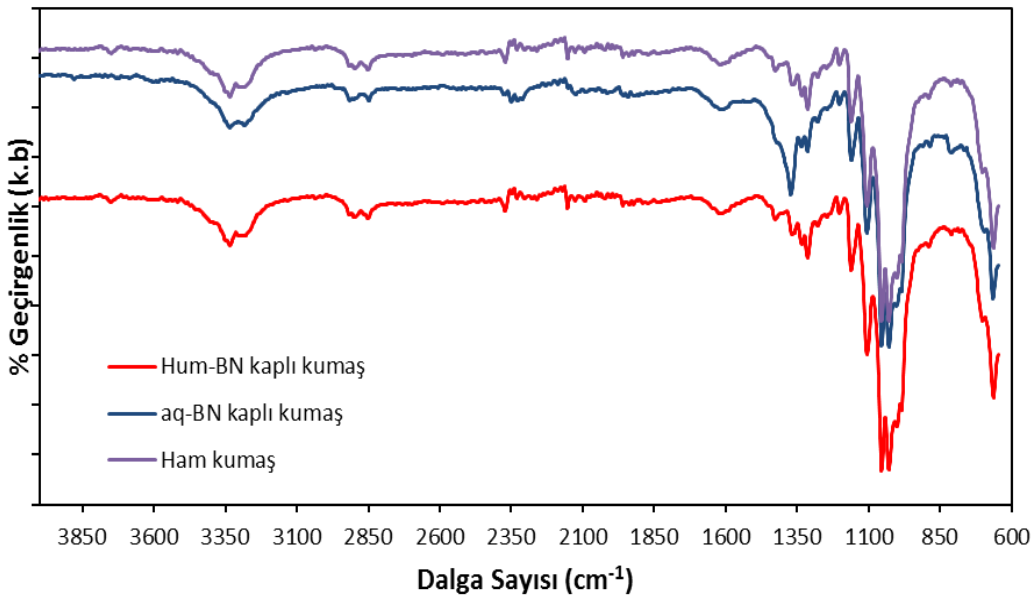


Şekil 8.6. Ham selüloz kumaşın (a), Hum-BN (b) ve aq-BN (c) ile kaplı kumaşların SEM görüntüleri

Şekil 8.6 (a)'daki ham kumaş numunesine ait görüntüden herhangi bir kaplama işleminin uygulanmadığı ve lif yüzeyinde herhangi bir koruyucu tabakanın bulunmadığı görülmektedir. Şekil 8.6 (b) ve (c)'deki görüntülerde ise, sırasıyla Hum-BN ve aq-BN ile kaplanan kumaş numunelerinin yüzeyinde, BN tabakaları tarafından koruyucu bir katman oluşturulduğu net bir şekilde görülmektedir.

8.2.2. FTIR spektrumu

Şekil 8.7'de ham kumaş ve BN ile kaplanan kumaşların FTIR spektrumunda karakteristik pikler Çizelge 8.2'de görülmektedir.



Şekil 8.7. Ham kumaş, Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşların FTIR spektrumları

Çizelge 8.2. Ham kumaş, Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşların FTIR spektrumları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Gerilme
3400-3300	OH gerilme titreşimi
~2900-2800	C-H gerilme titreşimleri
~1250-1000	C-O-C, C-O (aromatik) gerilme titreşimleri

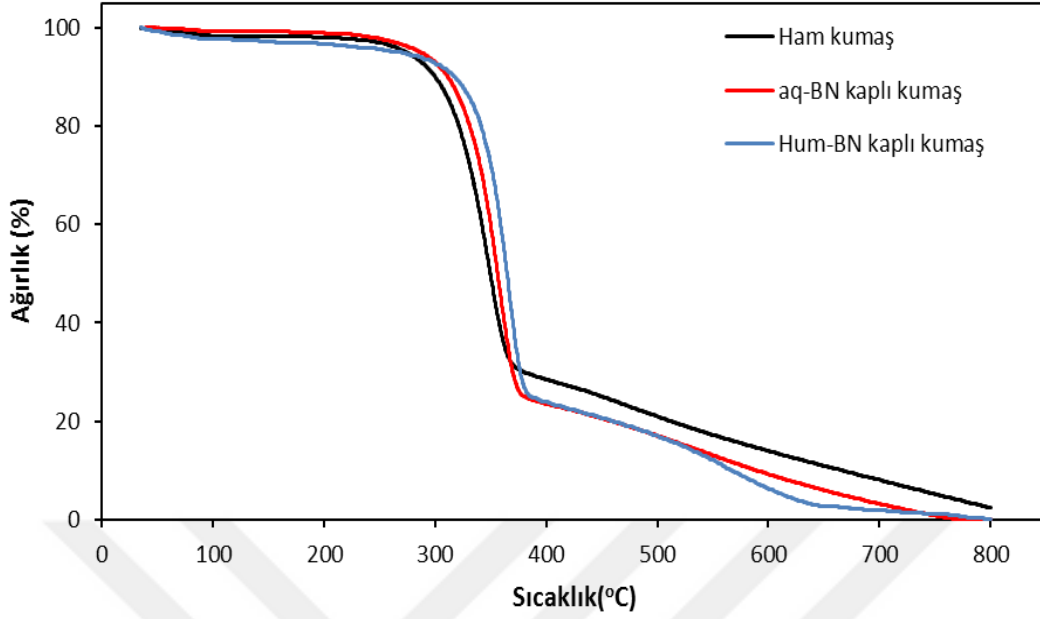
8.2.3. TGA analizi

Şekil 8.8'deki TGA grafiğinde ham kumaşın 320°C'ta kütle kaybetmeye başladığı, 600°C'de meydana gelen kütle kaybının yaklaşık % 80'e ulaştığı görülmektedir. Selülozik çadır kumaşı yaklaşık olarak 320°C'de termal bozunmaya başlar ve bu sıcaklıkta çeşitli yanıcı/yanıcı olmayan maddeler meydana gelir. Daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz olayında ise daha yavaş bir kütle kaybının gerçekleştiği bilinmektedir [62]. Elde edilen TGA analiz sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu söylenebilir.

Şekil 8.8 ve Çizelge 8.3'deki verilere göre 380°C'de ham kumaş, Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşlarda meydana gelen kütle kaybının sırasıyla yaklaşık %70,0, %73,2 ve %79,0 olduğu 600°C'de ise kütle kayıplarının sırasıyla %86,0, %90,8 ve %93,8 olduğu görülmektedir. BN'nin termal iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşlardaki kütle kaybının ham selüloz kumaşa göre daha yüksek olduğu söylenebilir [74].

Çizelge 8.3. Ham kumaş, Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşlara ait TGA değerleri

Numune	Toplam Ağırlık Kaybı %	
	380°C	600°C
Ham selülozik kumaş	70,0	86,0
Hum-BN Kaplı Selülozik Kumaş	73,2	90,8
aq-BN Kaplı Selülozik Kumaş	79,0	93,8



Şekil 8.8. Ham kumaş, Hum-BN ve aq-BN kaplı kumaşlara ait TGA eğrileri

8.2.4. LOI analizi

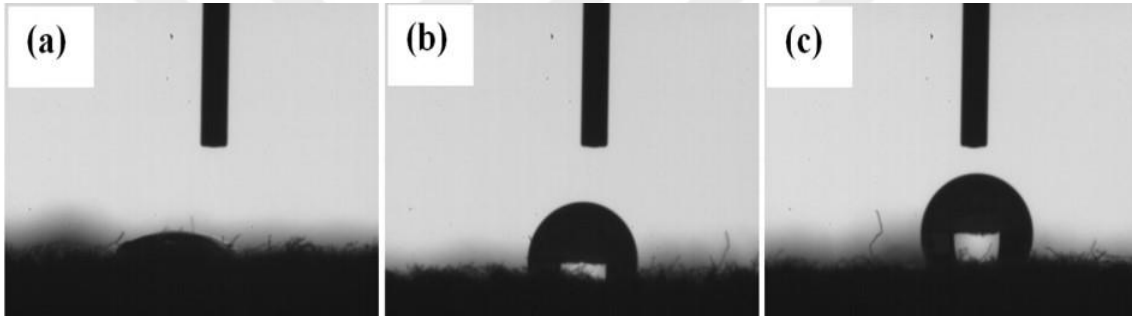
Bütün bu karakterizasyon işlemlerinin ardından, alev geciktirme etkinliğini belirlemek amacıyla limit oksijen indisi (LOI) analizlerine geçildi. Ancak gerek Hum-BN, gerekse aq-BN nano tabaka ile kaplanan kumaşın, alev geciktirme üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiş ve LOI değerleri ham kumaşta olduğu gibi % 21,0 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç FTIR ve TGA analizlerinden de anlaşıldığı üzere fiziksel modifikasyon sonucunda selülozik çadır bezinin aleve karşı dayanımında bir etkinlik sağlanamadığı görülmüştür.

Bu aşamada, BN dışındaki bor bileşikleriyle kimyasal etkileşim çalışmalarına ağırlık verilerek borik asit (H_3BO_3) ve boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) bileşiklerinin farklı konsantrasyonları ile yüksek LOI değerlerine ulaşarak alev geciktirici özellik kazandırılmaya çalışılmıştır.

8.2.5. Su temas açısı ölçümü

Çalışmanın bu kısmında Şekil 8.9'da görüldüğü gibi Hummers yöntemi ve sulu ortamda sonikasyon işlemleri uygulanarak tabakalarına ayrıştırılan h-BN ile kaplanan kumaşların su

temas açıları ölçüldü. Kumaşların su temas açıları, Hum-BN ile kaplanan kumaş için $120,2^\circ$ ve aq-BN ile kaplanan kumaş için $108,2^\circ$ olarak belirlendi. Herhangi bir işlem görmemiş hidrofilik özelliğe sahip selülozik kumaşın su temas açısı değeri ise, yüzeydeki suyun hızlı bir şekilde kumaş tarafından emilmesinden dolayı ölçülemedi. Sonuçlar, Hum-BN ve aq-BN ile kaplanan kumaş yüzeylerinin hidrofobik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca Hum-BN ve aq-BN ile kaplanan kumaşlara ait su temas açısı arasındaki farkın, Hummers yönteminin yüksek oksidasyon etkisinden dolayı meydana gelen fonksiyonel $-OH$ gruplarından kaynaklandığı düşünülebilir. Literatürde 120° 'den büyük su temas açısı değerine sahip yüzeylerin ultrahidrofobik özellikte olduğu ifade edilmektedir [75]. Dolayısıyla Hum-BN ile kaplanan selülozik kumaş yüzeyinin ultrahidrofobik özellikte olduğunu söylemek mümkündür.

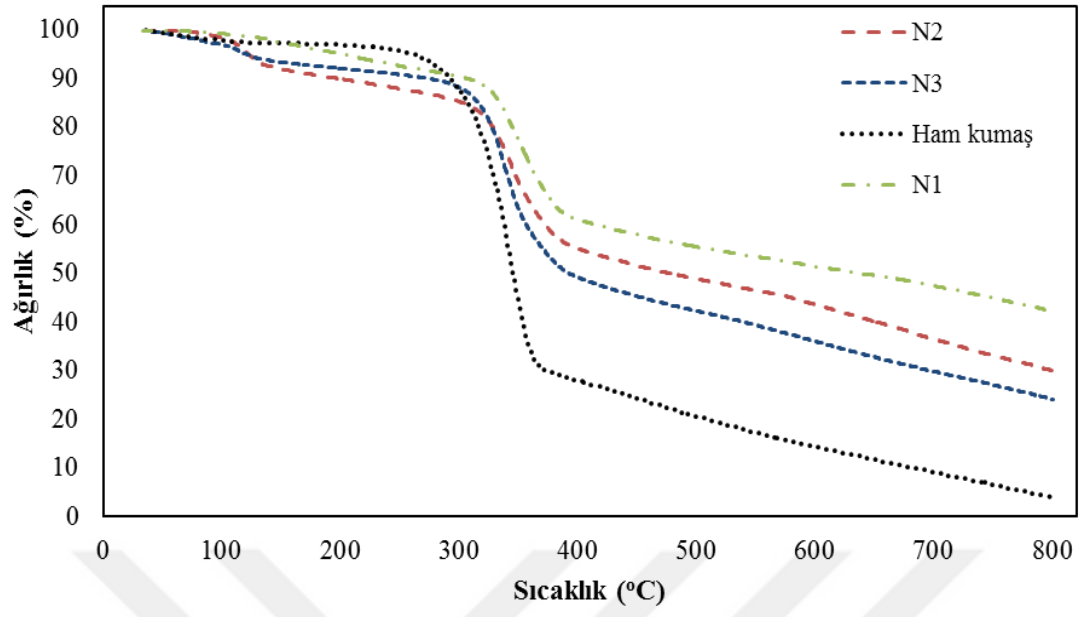


Şekil 8.9. İşlem görmemiş selülozik kumaş (a), aq-BN ile kaplanan selülozik kumaş (b) ve Hum-BN ile kaplanan selüloz kumaşa (c) ait su temas açısı görüntüleri

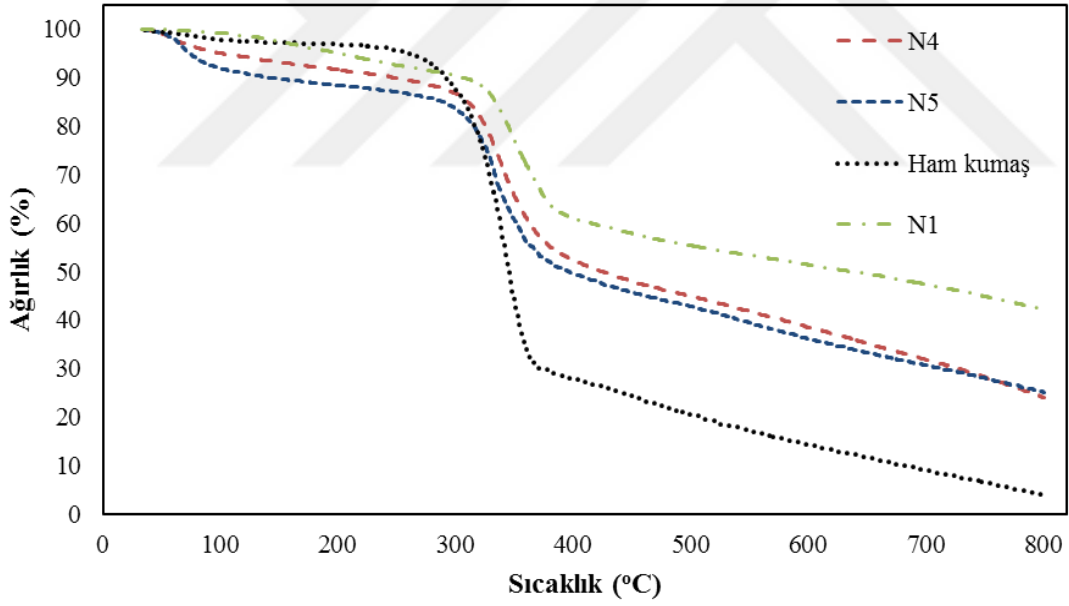
8.3. Kimyasal Modifikasyon İşlemlerinin Karakterizasyonu

8.3.1. Borik asit ve boraksın sinerjik etkileri

Şekil 8.10 ve Şekil 8.11'de en düşük kütle kaybının N1 numunesinde meydana geldiği görülmektedir. Bu numuneden yüksek alev geciktirici özellik bekleneneği söylenebilir ki LOI analizleri bunu desteklemektedir. TGA ve LOI analiz sonuçları, Çizelge 8.4'de sayısal olarak görülmektedir.



Şekil 8.10. Ham kumaş, N1, N2, N3 numunelerine ait TGA eğrileri

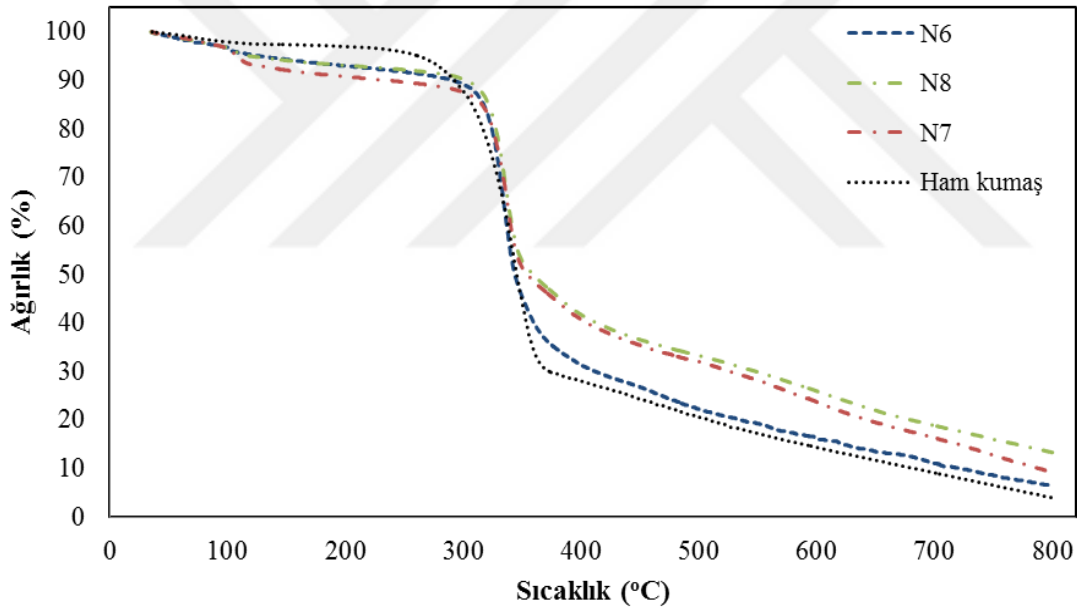


Şekil 8.11. Ham kumaş, N1, N4, N5 numunelerine ait TGA eğrileri

Çizelge 8.4. Numunelerin TGA ve LOI sonuçları

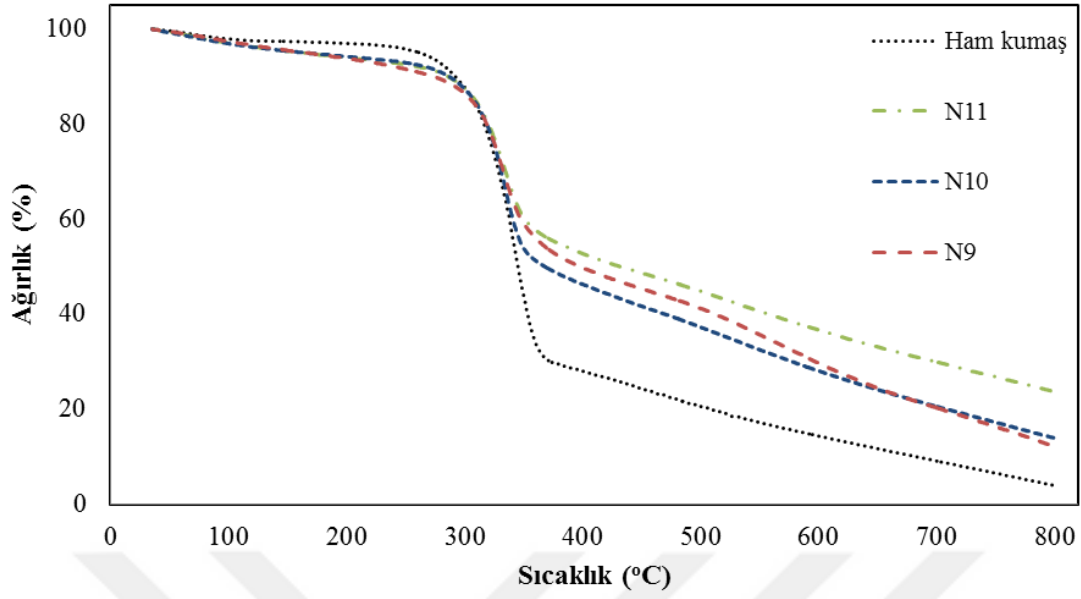
Numune	Toplam Kütle (mg)	Toplam Kütle Kaybı (mg)	Toplam Kütle Kaybı (%)	LOI
Ham kumaş	15,08	14,49	96,10	18,65
N1	14,87	8,59	57,77	45,31
N2	7,56	5,29	69,97	42,44
N3	14,49	11,0	75,92	39,75
N4	6,99	5,31	75,97	40,41
N5	13,64	10,20	74,78	40,31

8.3.2. Borik asit ve boraksın etkilerinin karşılaştırılması



Şekil 8.12. Ham kumaş, N6, N7, N8 numunelerine ait TGA eğrileri

Şekil 8.12 ve Şekil 8.13'de N11 numunesi için en düşük kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir. Bu numuneden yüksek alev geciktirici özellik bekleneneği söylenebilir ki LOI analizleri bunu desteklemektedir. TGA ve LOI analiz sonuçları, Çizelge 8.5'de sayısal olarak görülmektedir.



Şekil 8.13. Ham kumaş, N9, N10, N11 numunelerine ait TGA eğrileri

Çizelge 8.5. Numunelerin TGA ve LOI sonuçları

Numune	Toplam Kütle (mg)	Toplam Kütle Kaybı (mg)	Toplam Kütle Kaybı (%)	LOI
Ham kumaş	15,08	14,49	96,10	18,65
N6	6,2	0,4	93,67	21,8
N7	6,59	0,61	90,74	22,4
N8	11,91	1,59	86,65	24,7
N9	6,57	0,8	87,8	23,4
N10	8,56	1,19	86,4	25,3
N11	9,52	2,26	76,2	28,1

8.4. Bor Bileşikleri ile Yıkamaya Karşı Direnci Sağlamak Amacıyla Yapılan Çalışmalar

8.4.1. Boya banyosuna bor bileşiklerinin ilavesi

Boya banyosuna, boya ile birlikte ve soda ilavesi anında ayrı olarak bor bileşiklerinin ilave edilmesi ile elde edilen LOI değerleri sırasıyla Çizelge 8.6 ve Çizelge 8.7’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, bor bileşiklerinin suda çözünür olması aynı zamanda higroskopik yapı göstermeleri sebebiyle, reaktif boyaya katılarak boyama esnasında selüloz yapısına bağlanamadığı ve bunun neticesinde alev geciktirici etki göstermediği tespit edildi.

Çizelge 8.6. Boya ve bor bileşiklerinin birlikte ilavesi sonrasında boyanan numunelerin LOI değerleri

Borik Asit	LOI	Boraks	LOI	Çinko borat	LOI
%1	18,8	%1	18,7	%1	18,9
%2,5	19,0	%2,5	18,9	%2,5	19,0
%5	19,5	%5	19,4	%5	19,2
%10	19,7	%10	19,8	%10	19,6

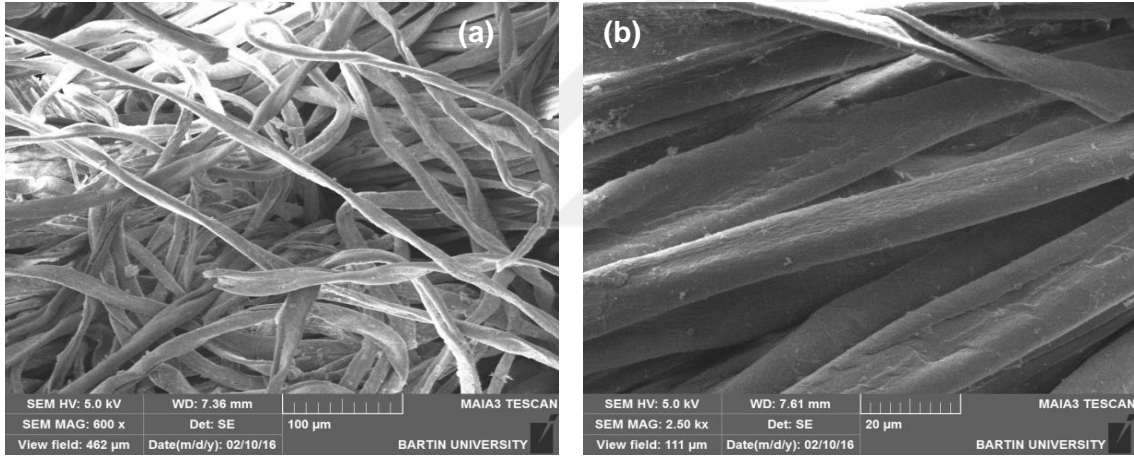
Çizelge 8.7. Boya banyosuna soda ilavesi esnasında bor bileşiklerinin katılmasıyla boyanan numunelerin LOI değerleri

Boraks	LOI	Çinko borat	LOI	Boraks + Çinko borat	LOI
%5	19,4	%5	19,2	%5	19,3
%10	19,8	%10	19,6	%10	19,6
%15	19,8	%15	19,8	%15	19,8
%20	19,8	%20	19,8	%20	19,8

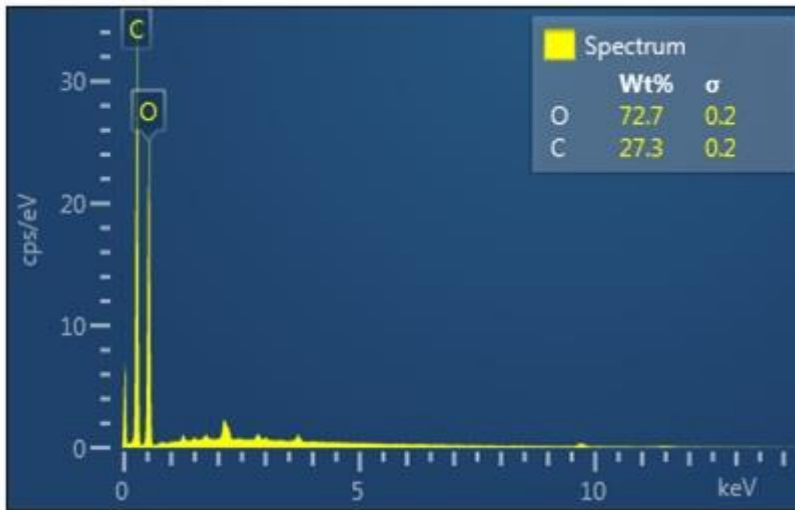
8.5. Sodyum Silikat ve Bor Bileşiklerinin Selülozik Kumaşa Uygulanması

8.5.1. SEM analizi

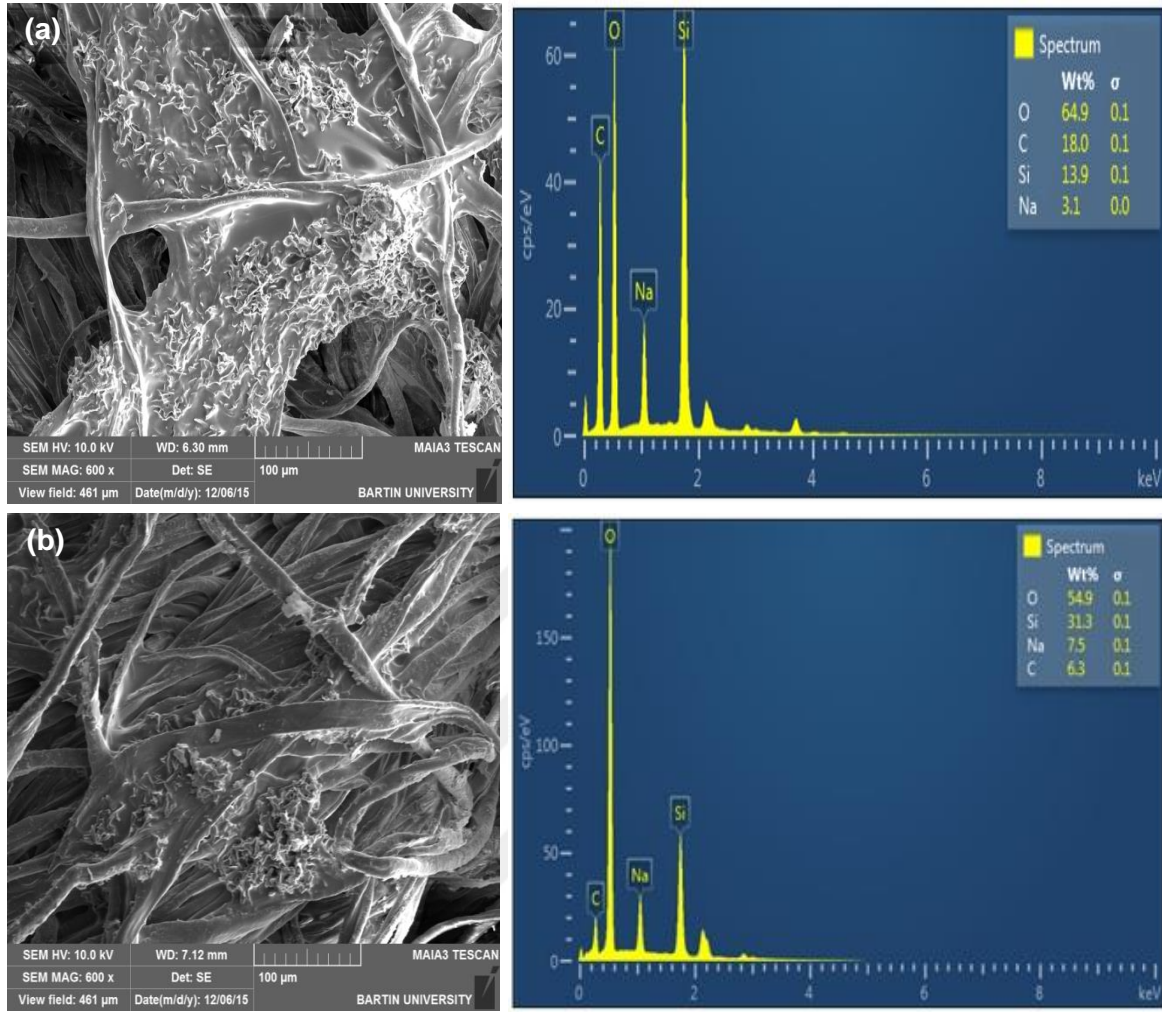
Yapılan deneyler sonucunda kumaş yüzeyinin morfolojisini incelemek amacıyla kumaşların 600x ve 2500x büyütmelerde SEM görüntüleri alındı. Şekil 8.14 ve Şekil 8.15’de herhangi bir işlem uygulanmamış, ham haldeki selüloz kumaş numunesinin SEM görüntüleri ve EDX grafiği bulunmaktadır. Şekil 8.14’den selüloz liflerinin üzerinde herhangi bir kaplama tabakasının olmadığı, Şekil 8.15’deki EDX grafiğinde ise selüloz yapısında bulunan karbon ve oksijen elementlerinin varlığı görülmektedir. Şekil 8.16’daki lif yüzeyinin kaplandığı, yüzeyde ise sodyum silikattan dolayı sodyum ve silisyum elementlerinin olduğu görülmektedir.



Şekil 8.14. Ham selüloz kumaşın (a) 600x ve (b) 2500x büyütmelerdeki SEM görüntüleri

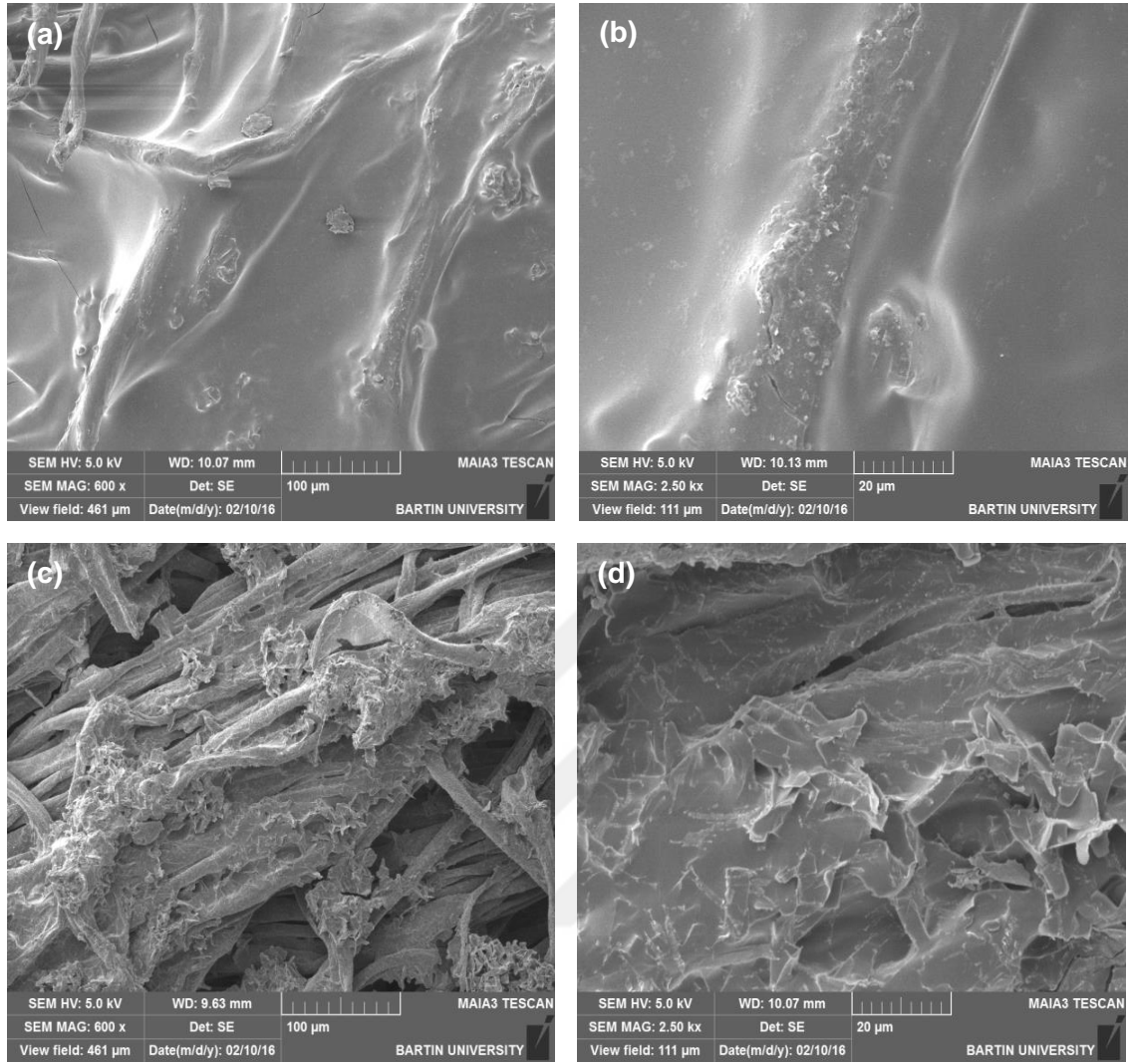


Şekil 8.15. Ham selüloz kumaşın EDX grafiği

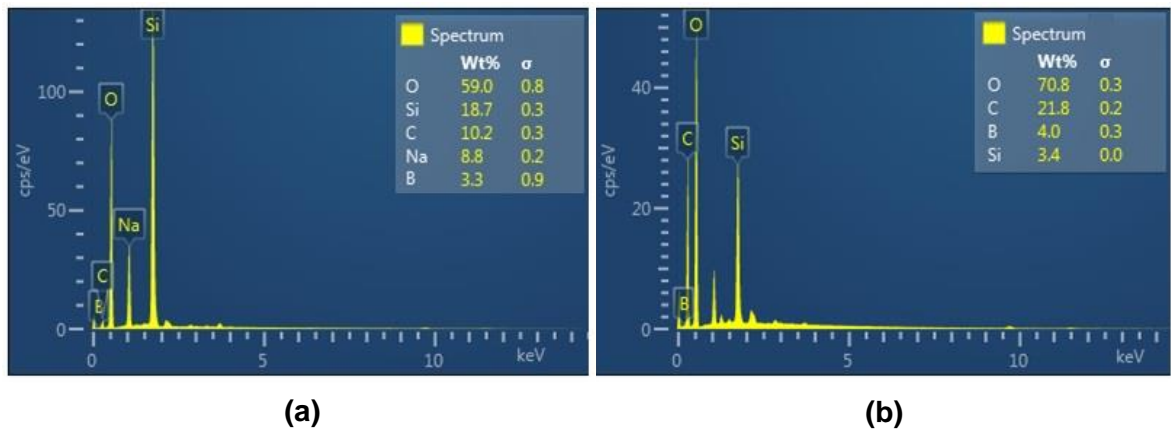


Şekil 8.16. %50 Sodyum silikat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) 600x büyütmedeki SEM görüntüleri ve EDX grafikleri

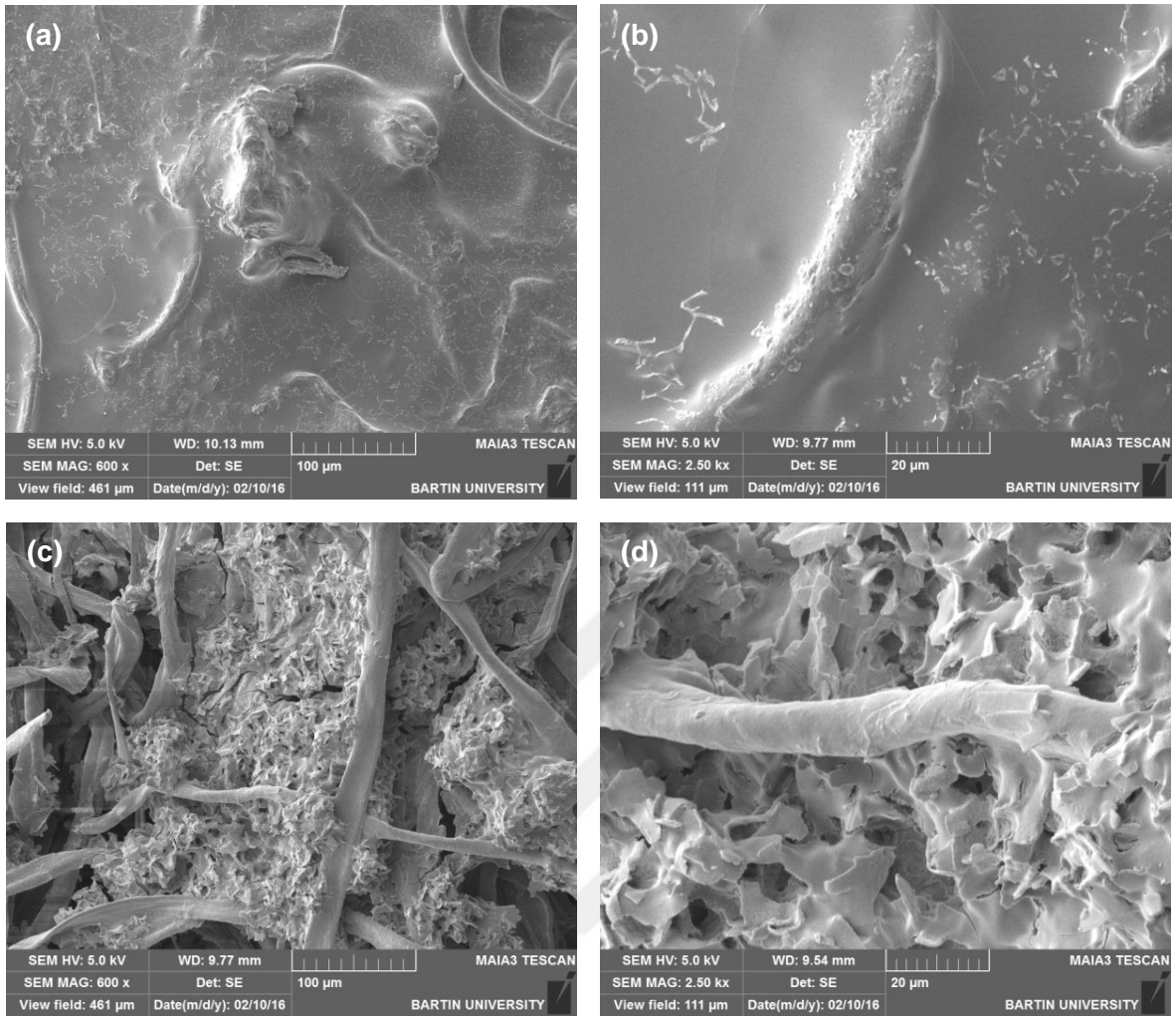
Farklı konsantrasyonlarda borik asit kullanılarak hazırlanan çözeltilerle işlem gören kumaş numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 8.17, Şekil 8.19 ve Şekil 8.21’de; EDX grafikleri ise Şekil 8.18, Şekil 8.20 ve Şekil 8.22’de verilmiştir. SEM görüntülerine göre işlem gören kumaş yüzeylerinde sürekli bir film oluşturacak şekilde lifler arasındaki boşlukları da dolduran homojen ve düzgün kaplamaların oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 8.21’de %5 borik asit ilavesinde borik asit konsantrasyon artışına bağlı olarak kumaş yüzeyinde çeşitli kırılmaların meydana geldiği gözlenmiştir. Yıkama sonrasında (Şekil 8.17 ve Şekil 8.19) %1 ve %3 borik asit ilavesinde kumaş yüzeyinden kaplamanın kısmen uzaklaştığı gözlenirken Şekil 8.21’de %5 borik asit ilavesinde ise lif yüzeyinden kaplama tabakasının uzaklaşmadığı net bir şekilde gözlemlenmiştir.



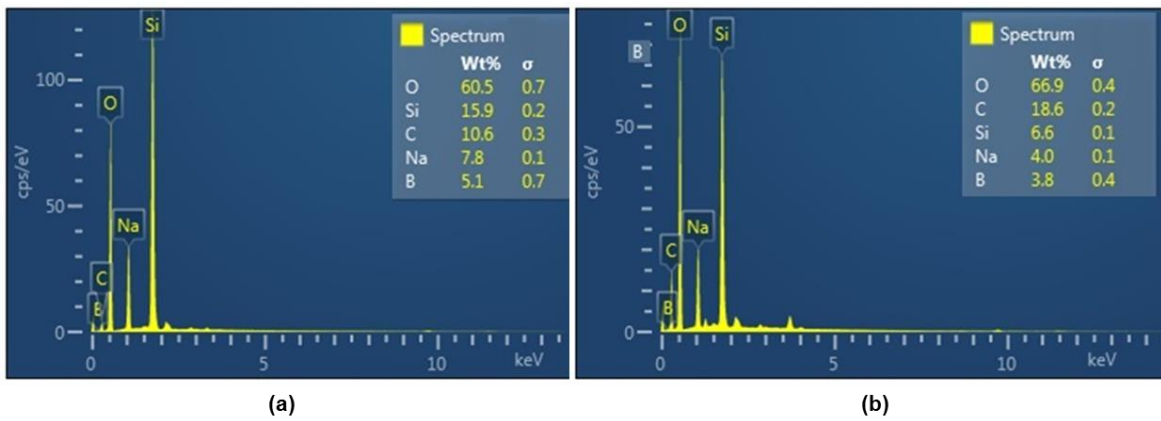
Şekil 8.17. %50 Sodyum silikat ve %1 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri



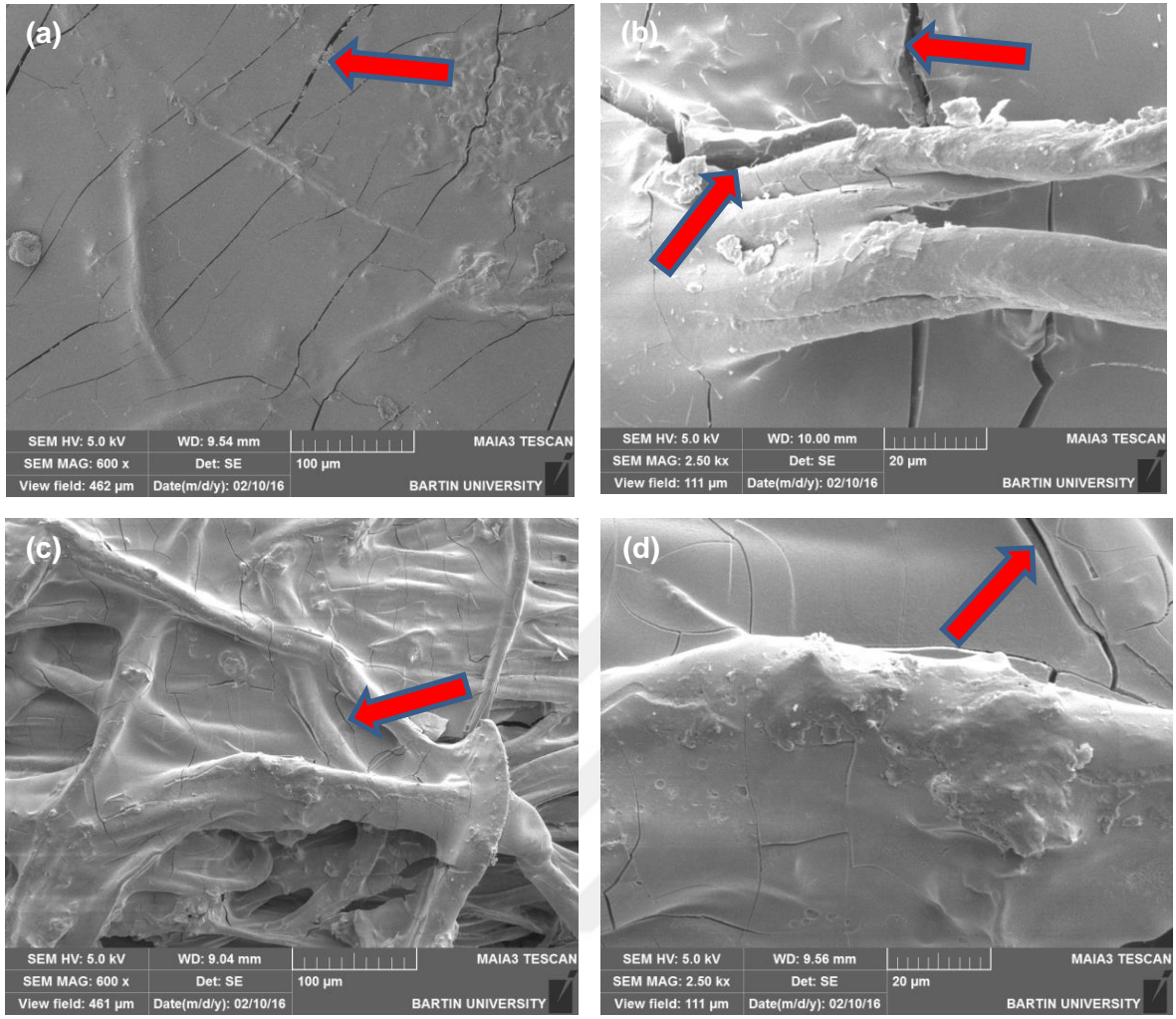
Şekil 8.18. %50 Sodyum silikat ve %1 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri



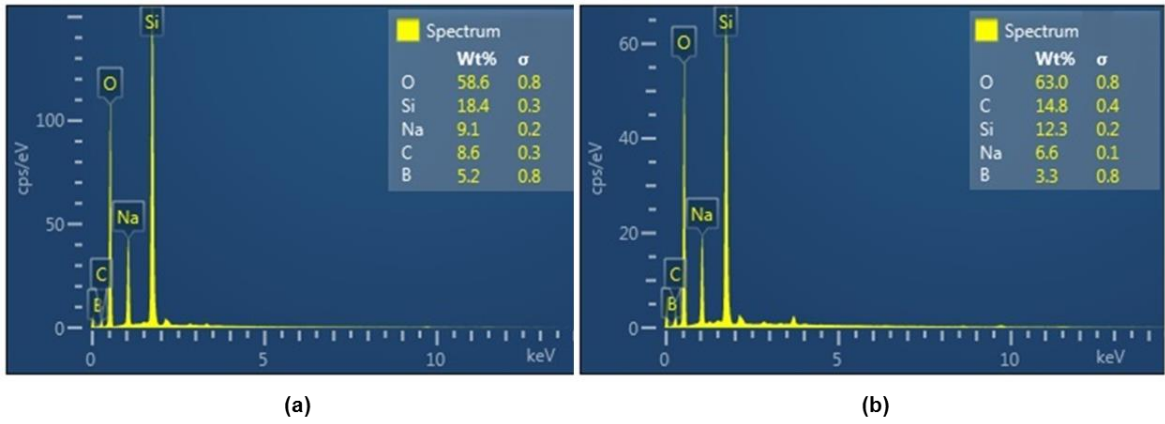
Şekil 8.19. %50 Sodyum silikat ve %3 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 8.20. %50 Sodyum silikat ve %3 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri

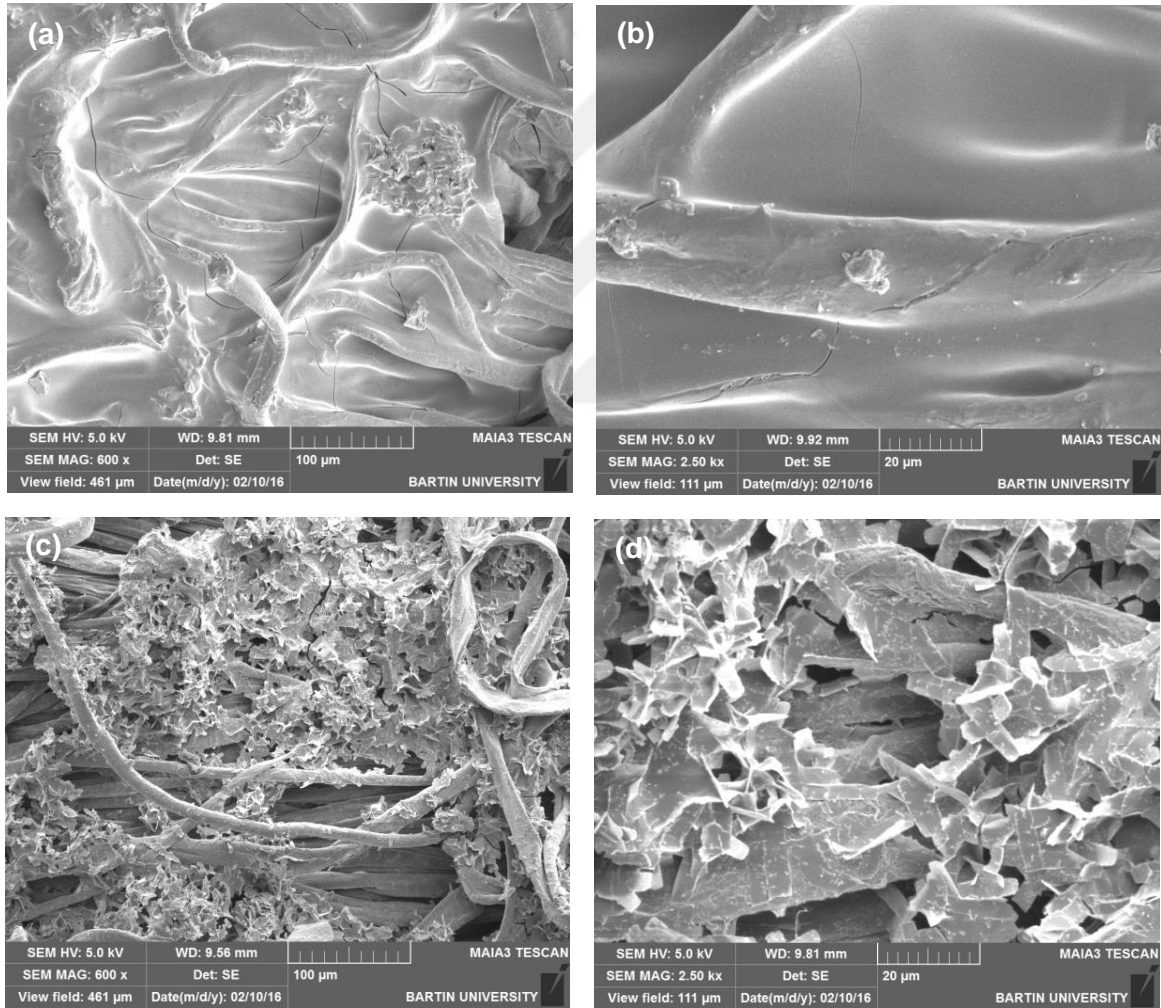


Şekil 8.21. %50 Sodyum silikat ve %5 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelerdeki SEM görüntüleri

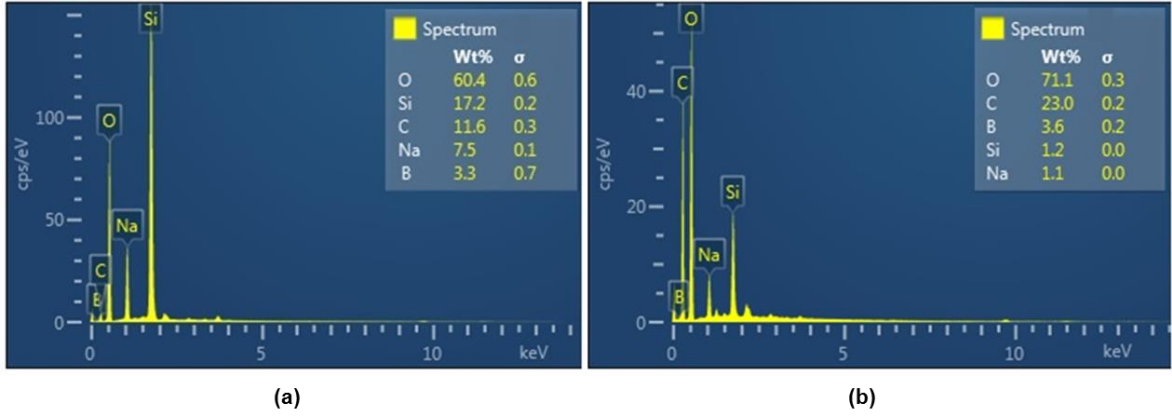


Şekil 8.22. %50 Sodyum silikat ve %5 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri

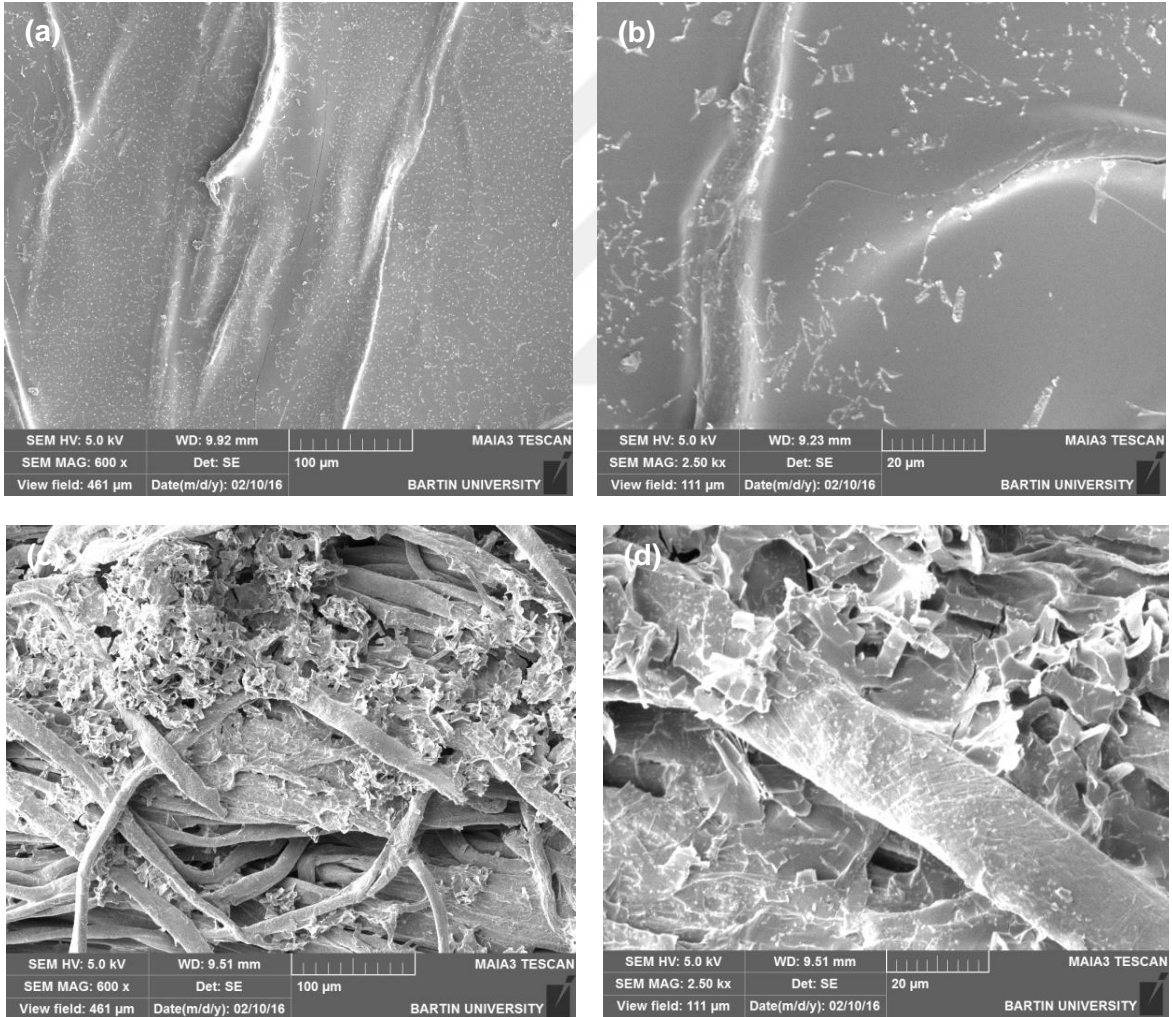
Boraksın farklı konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan çözeltilerle işlem gören selüloz kumaş numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 8.23, Şekil 8.25 ve Şekil 8.27'de; EDX grafikleri ise Şekil 8.24, Şekil 8.26 ve Şekil 8.28'de verilmiştir. SEM görüntülerine göre işlem gören kumaş yüzeylerinde koruyucu bir kaplama tabakasının oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 8.25'de kaplama yüzeyinde partiküler formda birikintilerin olduğu, Şekil 8.27'da ise %5 boraks ilavesinde kumaş yüzeyindeki kaplama tabakasında çeşitli kırılmaların meydana geldiği gözlemlenmiştir. %1 ve %3 boraks ilavesinde yıkama sonrasında lif yüzeyinden kaplamanın kısmen uzaklaştığı ve %5 boraks ilavesinde ise yıkamaya rağmen lif yüzeyinden uzaklaşmadığı gözlemlenmiştir.



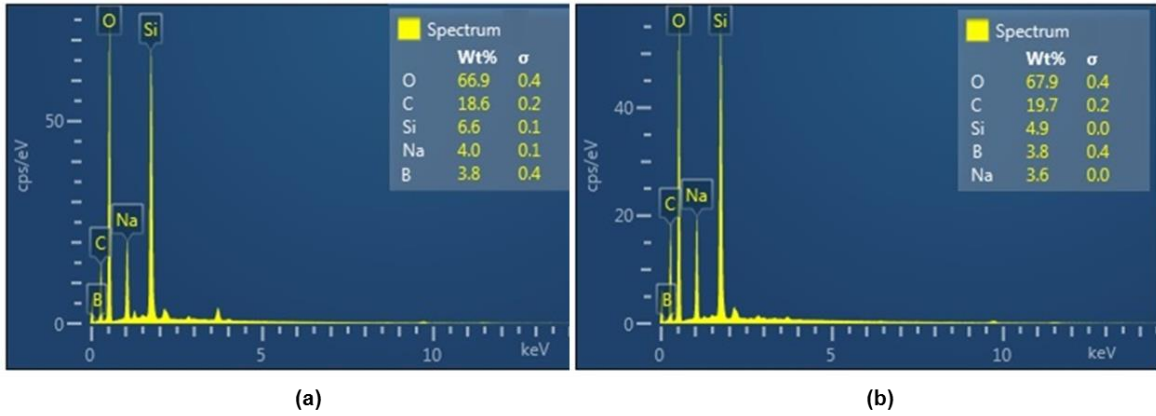
Şekil 8.23. %50 Sodyum silikat ve %1 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelerdeki SEM görüntüleri



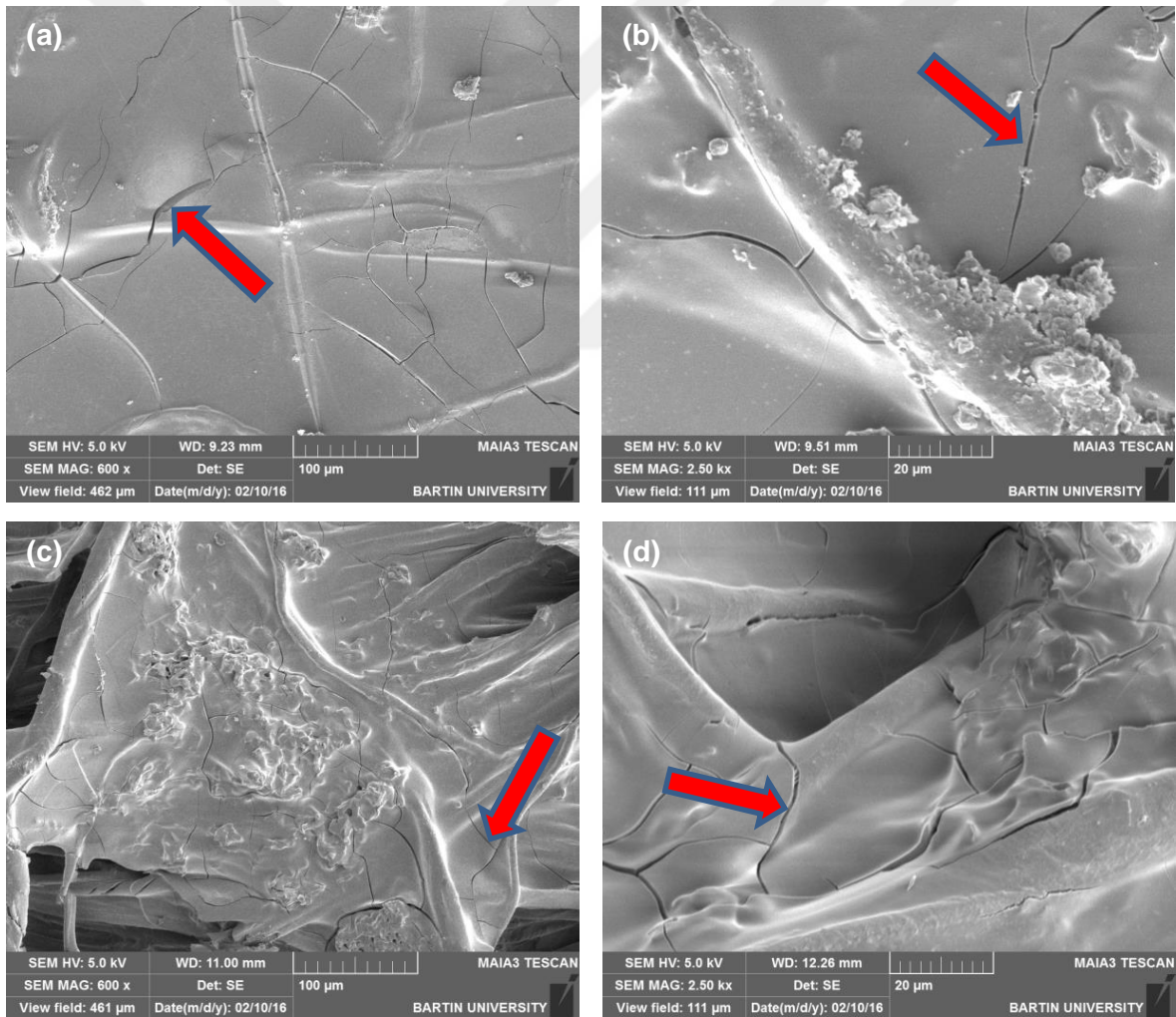
Şekil 8.24. %50 Sodyum silikat ve %1 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri



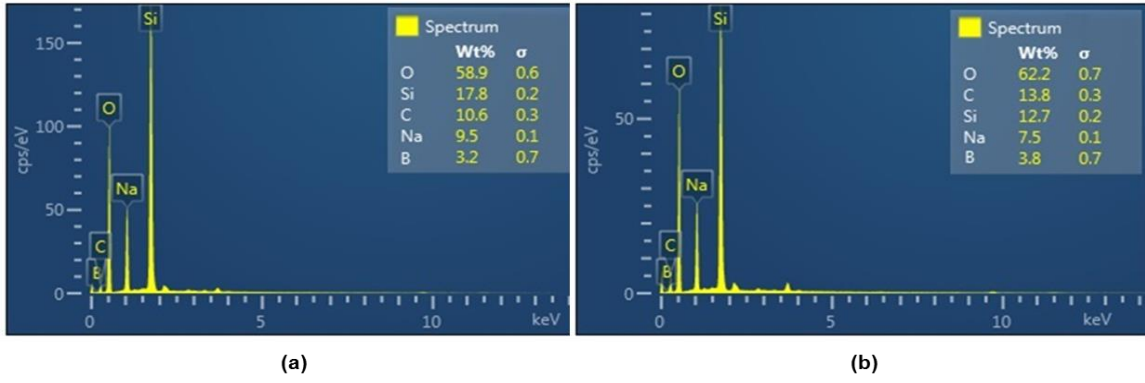
Şekil 8.25. %50 Sodyum silikat ve %3 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmeledeki SEM görüntüleri



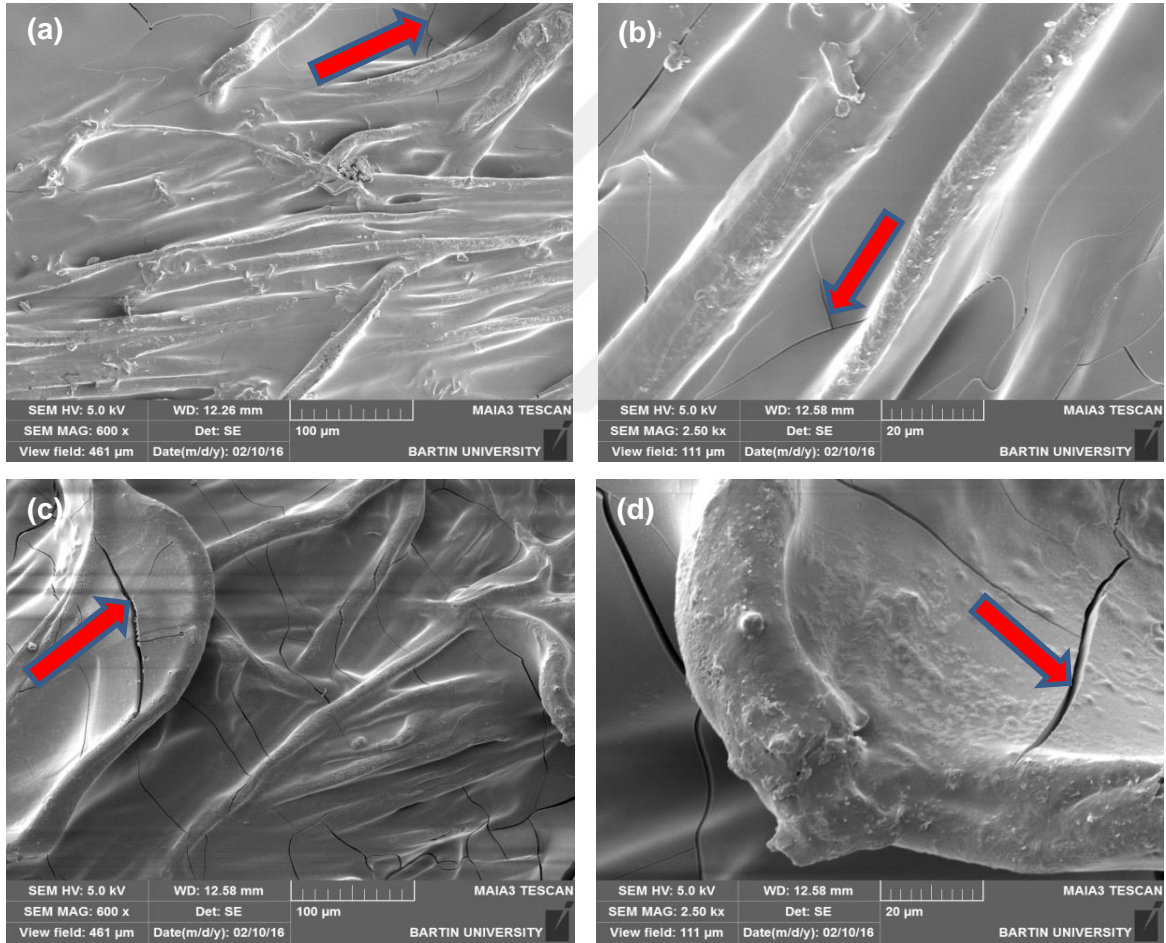
Şekil 8.26. %50 Sodyum silikat ve %3 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri



Şekil 8.27. %50 Sodyum silikat ve %5 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri



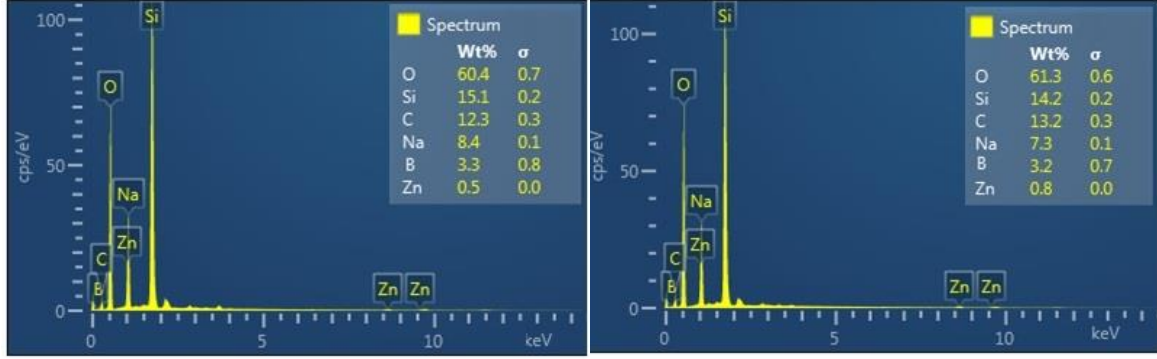
Şekil 8.28. %50 Sodyum silikat ve %5 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri



Şekil 8.29. %50 Sodyum silikat ve %1 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri

Farklı konsantrasyonlarda çinko borat kullanılarak hazırlanan çözeltilerle işlem gören selüloz kumaş numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 8.29, Şekil 8.31 ve Şekil 8.33'de; EDX grafikleri ise Şekil 8.30, Şekil 8.32 ve Şekil 8.34'de verilmiştir. SEM görüntülerinde

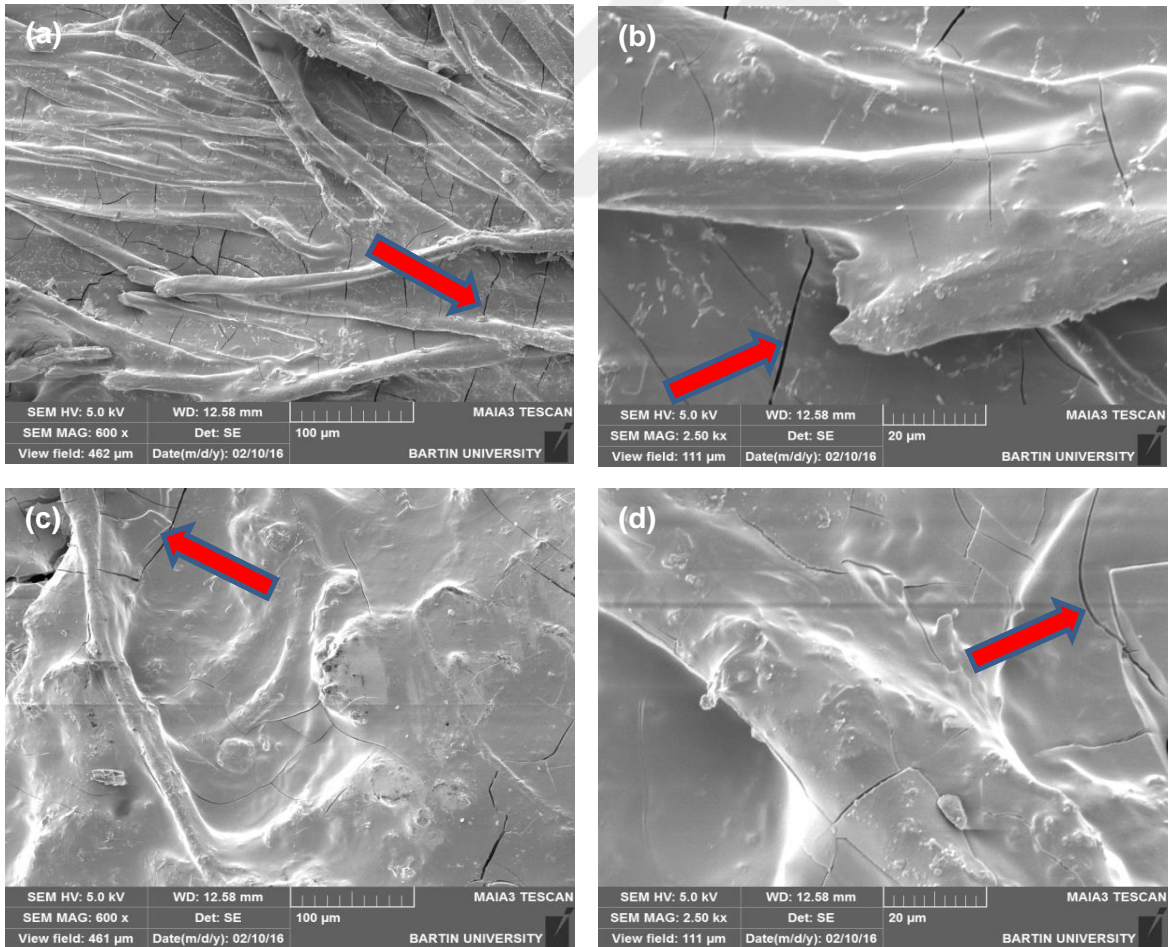
işlem gören kumaş yüzeyinde homojen ve düzgün bir kaplama tabakasının oluştuğu ve kaplama tabakasında çeşitli kırılmaların meydana geldiği; yıkama işlemi sonrasında ise lif yüzeyinden kaplamanın uzaklaşmadığı gözlemlenmiştir.



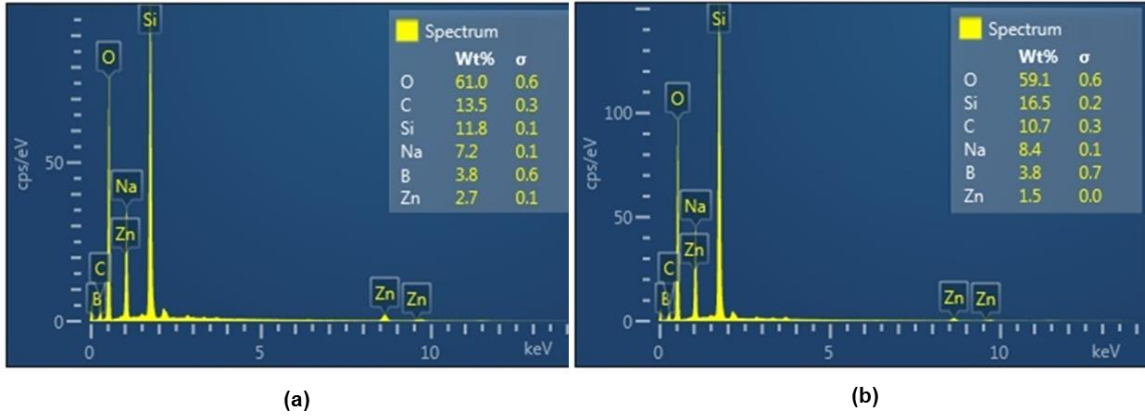
(a)

(b)

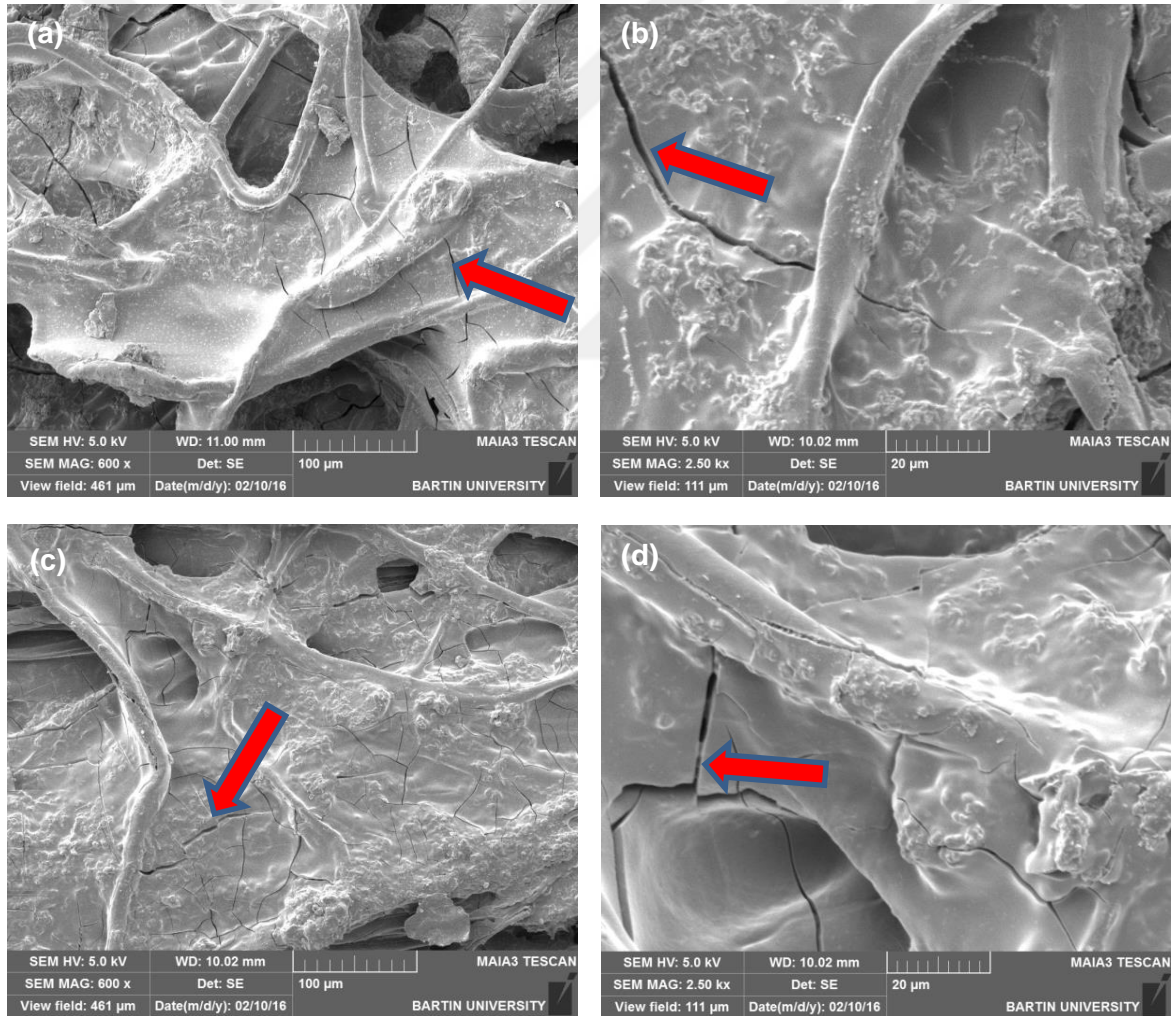
Şekil 8.30. %50 Sodyum silikat ve %1 çinko borat ile işlem görmüş selülozik kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri



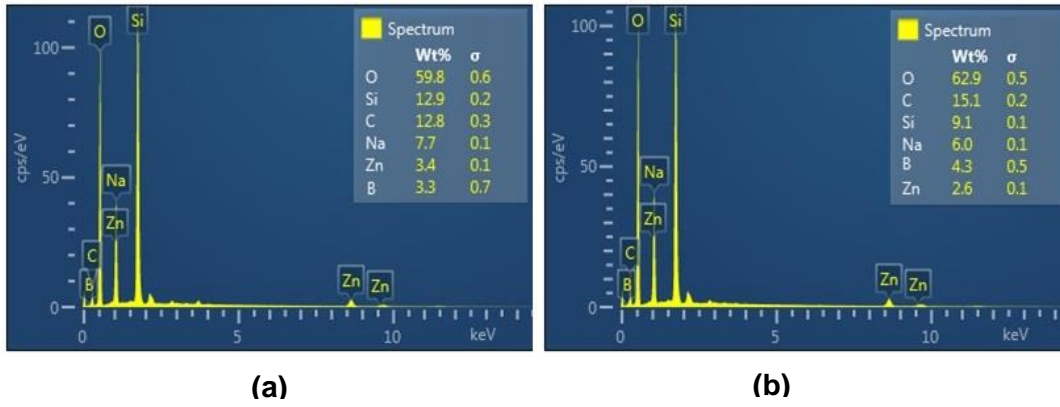
Şekil 8.31. %50 Sodyum silikat ve %3 çinko borat ile işlem görmüş selülozik kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri



Şekil 8.32. %50 Sodyum silikat ve %3 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri



Şekil 8.33. %50 Sodyum silikat ve %5 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) 600x ve (b) 2500x, yıkama sonrası (c) 600x ve (d) 2500x büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri

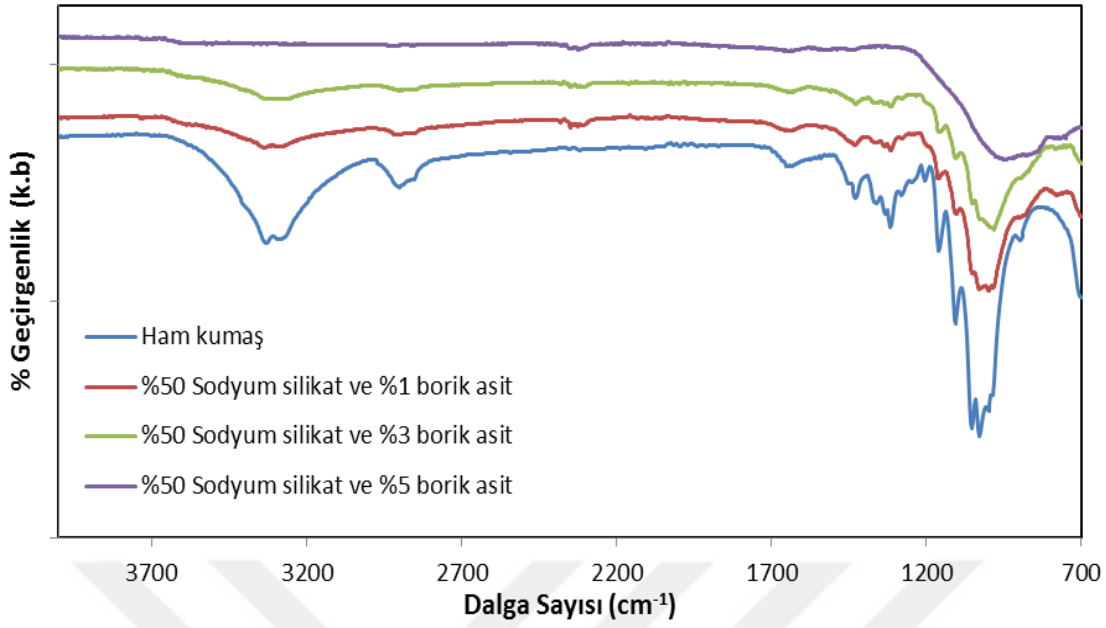


Şekil 8.34. %50 Sodyum silikat ve %5 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi (a) ve yıkama sonrası (b) EDX grafikleri

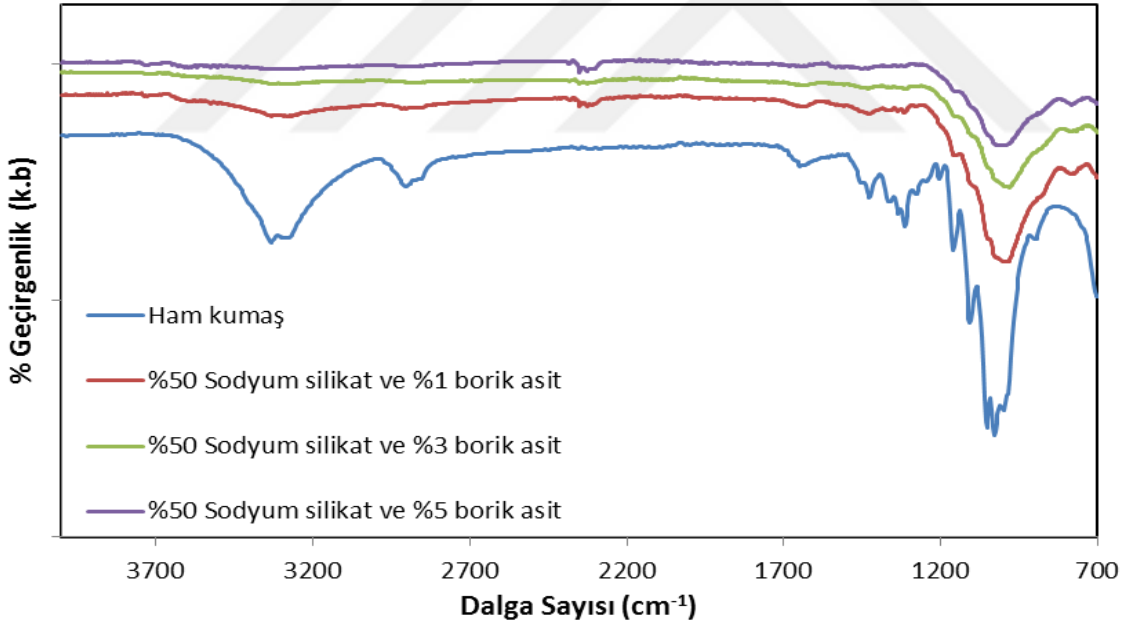
8.5.2. FTIR spektrumu

FTIR spektrumları (Şekil 8.35-Şekil 8.40) incelendiğinde, ham selülozik kumaş yapısında bulunan $-OH$ gruplarına ait gerilme titreşimleri $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında gözlenmektedir. $\sim 2900-2840 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ise selülozik yapıya ait C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Selülozun halkalı yapısına işaret eden ve en karakteristik olan C-O-C eter gerilme pikleri $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli bir şekilde gözlenmiştir.

%50 oranında sodyum silikat ile işlem gören kumaş liflerinin büyük ölçüde kaplandığı söylenebilir. %1 oranında borik asit ilavesinde ise, kumaşın selüloz halkalarındaki OH grupları ile borik asidin OH grupları arasında fazla miktarda hidrojen bağı oluşarak $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin giderek daha da yayvanlaşıp genişlediği gözlenmiştir. Meydana gelen bu hidrojen bağlarının muhtemelen $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 'deki eterik bağları da kısmen etkilediği söylenebilir. Borik asit konsantrasyonunun artmasıyla hidrojen bağlarının da sayısının artacağı ve buna bağlı olarak piklerdeki yayvanlaşmanın arttığı spektrumlarda görülebilmektedir (Şekil 8.35, Şekil 8.36).

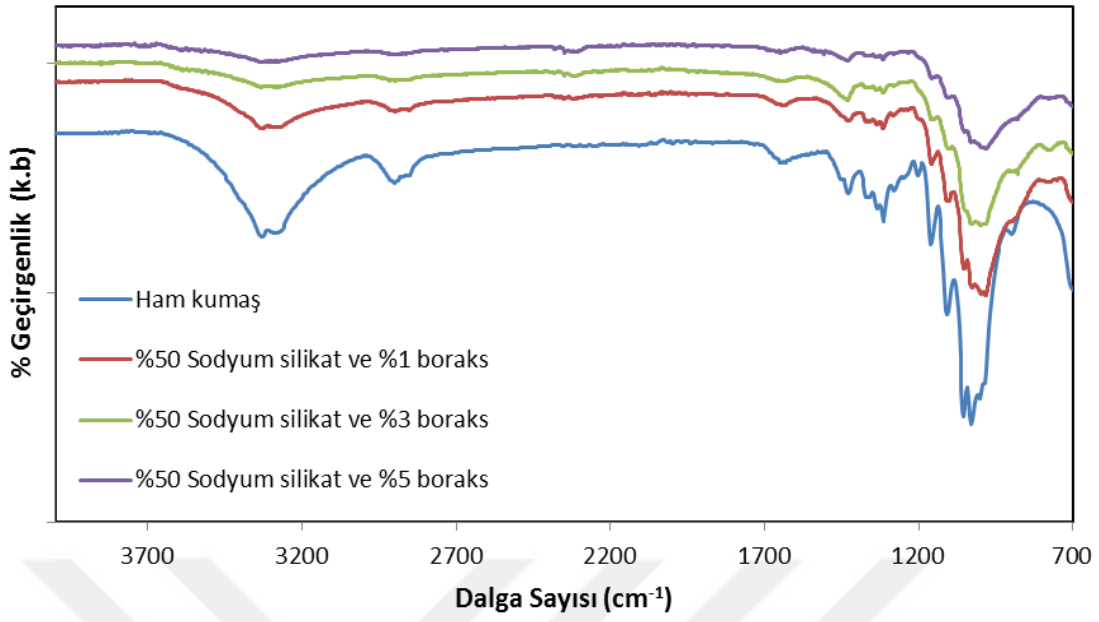


Şekil 8.35. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi FTIR spektrumu

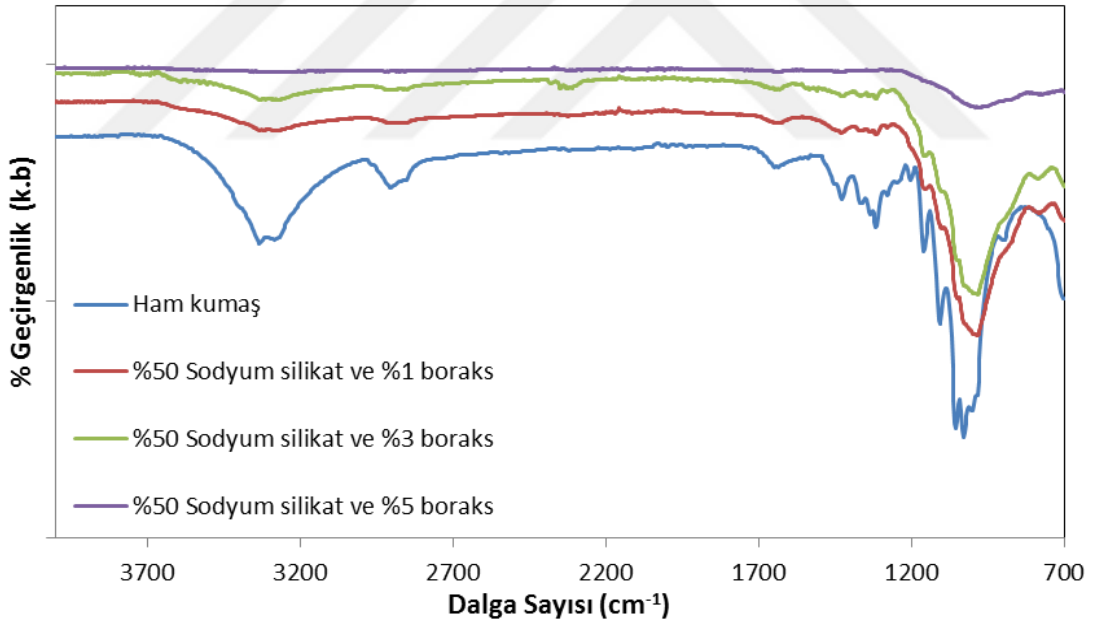


Şekil 8.36. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 borik asit ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama sonrası FTIR spektrumu

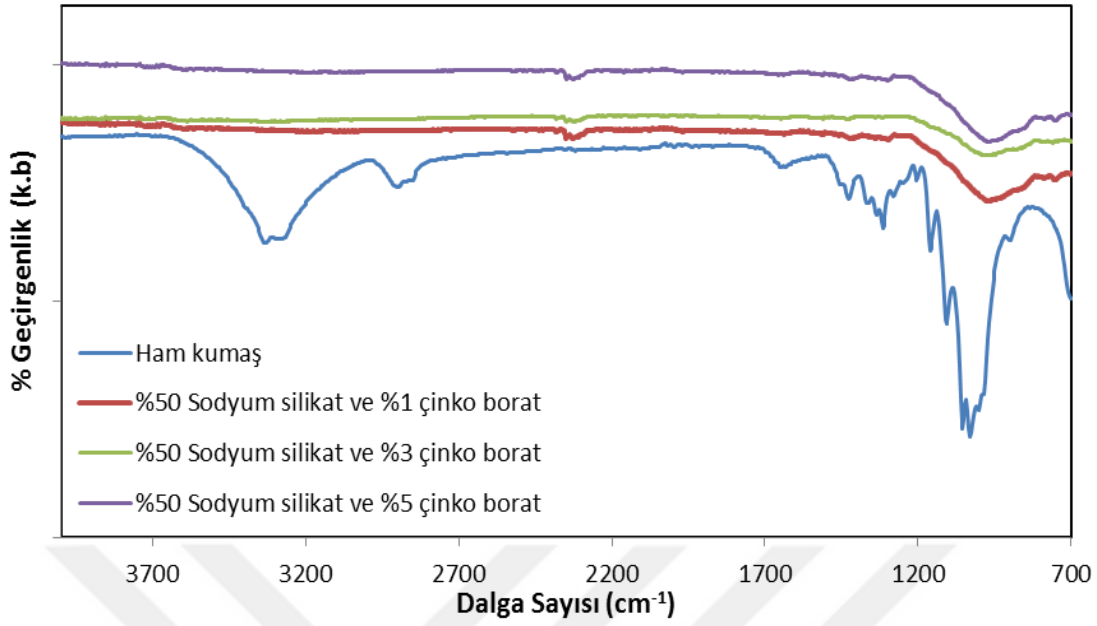
Şekil 8.37 ve Şekil 8.38'deki FTIR spektrumları incelendiğinde; farklı konsantrasyonlarda boraks ilavesinde $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerde borik asit ile yapılan işlemlere göre daha az yayvanlaştığı görülmektedir. Bunun nedeninin boraksın hidrojen bağı oluşturmada borik aside kıyasla yapı itibarıyla daha etkin olmadığı söylenebilir.



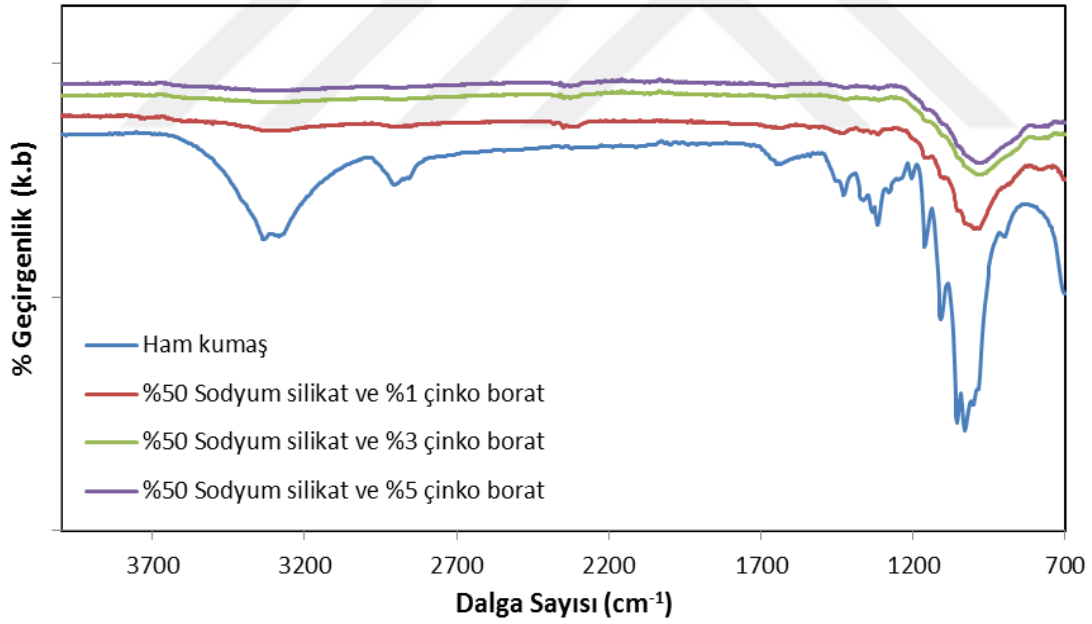
Şekil 8.37. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi FTIR spektrumu



Şekil 8.38. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 boraks ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama sonrası FTIR spektrumu



Şekil 8.39. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama öncesi FTIR spektrumu



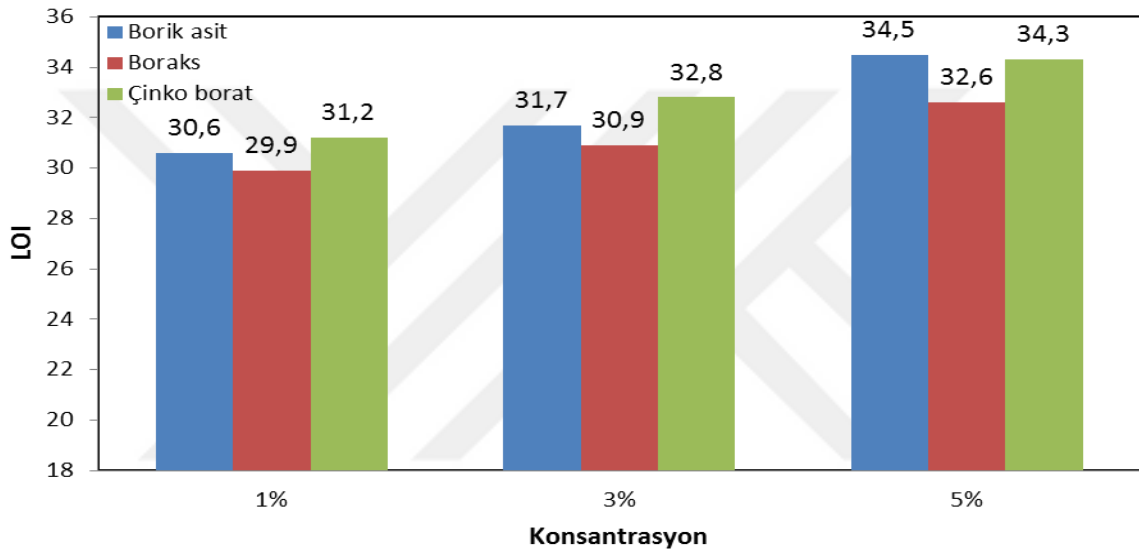
Şekil 8.40. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 çinko borat ile işlem görmüş selüloz kumaşların yıkama sonrası FTIR spektrumu

Çinko borat içindeki Zn^{+2} iyonları, selülozik yapıdaki OH gruplarındaki oksijenlerle koordinasyon sayısı dört olabilecek şekilde kompleks yapılar oluşturabilir ve OH gruplarının oluşturduğu hidrojen bağlarını ortadan kaldırarak hidrojen bağ oluşumunu engelleyebilir. Dolayısıyla selüloz esaslı polimer liflerinde sodyum silikatın dolduramadığı ve kaplayamadığı yerleri de kaplayarak kumaşın alev geciktirici performansını en yüksek

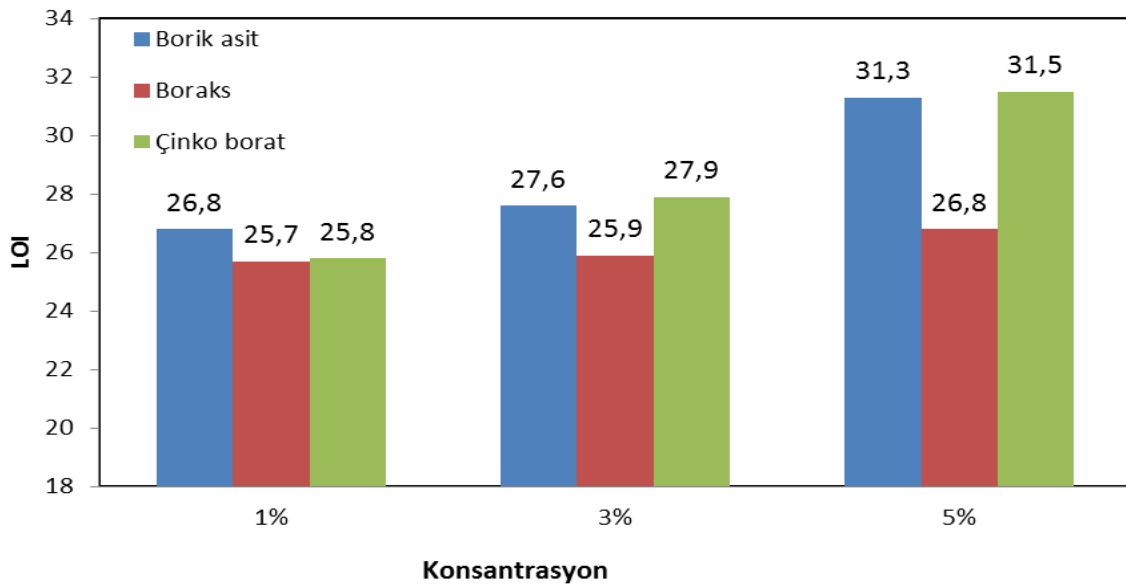
düzeve çıkarabilir. Şekil 8.39 ve Şekil 8.40'daki spektrumlardan da anlaşılacağı gibi selüloz yapısındaki hidrojen bağlarının çinko borat ile kaplandıktan sonra tamamen ortadan kalktığı anlaşılmaktadır.

8.5.3. LOI analizi

Sodyum silikat ile yapılan deneylerin LOI değerleri Şekil 8.41, Şekil 8.42 ve Çizelge 8.8'de verilmiştir.



Şekil 8.41. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 konsantrasyonlarında borik asit, boraks ve çinko borat ile kaplı kumaşların yıkama öncesi LOI sonuçları



Şekil 8.42. %50 sodyum silikat ve %1, %3, %5 konsantrasyonlarında borik asit, boraks ve çinko borat ile kaplı kumaşların yıkama sonrası LOI sonuçları

%50 sodyum silikata %5 borik asit ve %5 çinko borat ilave edildiğinde kumaşların yıkama öncesi LOI değerleri sırasıyla 34,5 ve 34,3 olarak bulundu, yıkama sonrası ise sırasıyla 31,3 ve 31,5 LOI değerleri okundu. Elde edilen değerler Çizelge 4.1'deki alev geciktirme sınıflandırması ile karşılaştırıldığında 29-34 aralığında olduğundan "*alev geciktirici*" özellik sağlanmış olmaktadır.

Aynı şekilde, %50 sodyum silikat ve %1, %3 borik asit ile %1, %3, %5 boraks, ve %1, %3 çinko borat konsantrasyonlarında ise, yıkama öncesi LOI değerleri 29,9-32,8 aralığında olduğundan alev geciktirici özellik sağlanmış oldu. Ancak yıkama sonucunda bu değerler 25,7-27,9 değerleri arasında olduğundan "*sınırlı alev geciktirici*" özellikte olduğu gözlemlendi.

%40 sodyum silikat ile %1, %3, %5'lik borik asit, boraks, ve çinko borat ile muamele edilen kumaşların, yıkama öncesinde bir kısmının LOI değerlerinin 24'ün altında, yıkama sonrasında ise bütün kumaşların LOI değerlerinin 24'ün altında olduğundan dolayı yanabilir, alev alabilir sınırları içerisinde kalmaktadır. %60 sodyum silikat ile %1, %3, %5'lik borik asit, boraks ve çinko borat ile muamele edilince %50 sodyum silikat kullanımında elde edilen LOI değerleri arasında çok büyük bir değişme gözlenmemiştir. Bu durumda %50'den daha düşük sodyum silikat konsantrasyonlarında ise istenilen sonuç elde edilememektedir.

Çizelge 8.8. Sodyum silikat ile yapılan deneylerin LOI sonuçları

Numune No	Sodyum silikat (v/v)	Borik asit (m/v)	Boraks (m/v)	Çinko borat (m/v)	LOI	
					Yıkama öncesi	Yıkama sonrası
1	%40	%1	-	-	23,5	21,7
2		%3	-	-	24,1	21,9
3		%5	-	-	24,8	21,9
4		-	%1	-	23,2	20,8
5		-	%3	-	23,8	21,5
6		-	%5	-	24,5	21,6
7		-	-	%1	24,1	21,5
8		-	-	%3	25,1	21,8
9		-	-	%5	26,0	22,1
10	%50	-	-	-	25,2	24,1
11		%1	-	-	30,6	26,8
12		%3	-	-	31,7	27,6
13		%5	-	-	34,5	31,3
14		-	%1	-	29,9	25,7
15		-	%3	-	30,9	25,9
16		-	%5	-	32,6	26,8
17		-	-	%1	31,2	25,8
18		-	-	%3	32,8	27,9
19	-	-	%5	34,3	31,5	
20	%60	%1	-	-	30,7	26,9
21		%3	-	-	31,5	27,8
22		%5	-	-	34,8	31,2
23		-	%1	-	29,8	25,5
24		-	%3	-	30,6	25,9
25		-	%5	-	32,1	26,3
26		-	-	%1	30,8	25,6
27		-	-	%3	33,3	27,6
28		-	-	%5	34,1	31,3

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Selülozdan üretilen pamuklu ve lifli bir yapıdaki çadır kumaşı, fiziksel yoldan etkin bir biçimde h-BN gibi termal özellikleri iyi ve örtücü bir malzemeyle başarılı biçimde kaplanmasına rağmen alev geciktirici özellik gösterememiştir. Bu bakımdan, literatürde sıkça bahsedildiği gibi fiziksel yöntemlerin yanmaya karşı direncinin düşük olduğu bu çalışmada da teyit edilmiştir.

Bununla birlikte 120,2°'lik temas açısıyla, h-BN ile yapılan kaplamalarda hidrofobik yüzeyler elde edilmiş ve selülozik çadır kumaşına yüksek bir su iticilik kazandırdığı bulunmuştur. Bu özellik, pamuklu tekstil malzemelerinin su iticiliklerinin artırılması konusunda çalışmalara ihtiyaç duyan önemli ve dikkat çekici bir bulgudur.

Kimyasal yoldan borik asit ve boraksın birlikte ve ayrı ayrı kullanıldığı yöntemler denenmiştir. En yüksek LOI değerleri sırasıyla %15 (m/v) borik asit konsantrasyonunda 24,7 ve %15 (m/v) boraks konsantrasyonunda 28,1 olarak elde edilmiştir. Tek başına borik asit veya boraks kullanımına kıyasla en yüksek LOI değeri 45,0 ile %5 borik asit ve %5 boraks konsantrasyonunda elde edilmiş ancak yıkama sonrasında alev geciktirici etki gözlenememiştir. Yıkamaya karşı direnci sağlayabilmek için boya banyosuna bor bileşikleri ilave edilerek, bor bileşiklerinin boya üzerinden selüloza bağlanma denemeleri başarısız olmuş ve herhangi bir alev geciktirme sağlanamamıştır. Ayrıca bor bileşiklerinin boya ile tepkimeye girmedikleri gözlenmiştir.

Alev geciktirici özelliğin yıkamaya dayanıklı ve kalıcı olabilmesi amacıyla %50 sodyum silikata farklı konsantrasyonlarda (%1, %3 ve %5) borik asit, boraks ve çinko borat ayrı ayrı ilave edilerek hazırlanan çözeltilerle selüloz kumaşlar muamele edilmiştir. Yıkama sonrası en yüksek LOI değerleri %5 borik asit konsantrasyonunda 31,3, %5 boraks konsantrasyonunda 26,8 ve %5 çinko borat konsantrasyonunda 31,5 olarak elde edilmiştir.

%50 sodyum silikat ile birlikte farklı konsantrasyonlarda (%1, %3 ve %5) borik asit, boraks ve çinko borat ile muamele edilen selüloz kumaşların SEM görüntüleri incelendiğinde; işlem gören kumaş yüzeylerinde homojen ve düzgün bir kaplama tabakasının oluştuğu, %5 borik asit, boraks ve çinko borat ile elde edilen kaplama

tabakalarında çeşitli kırılmaların meydana geldiği; yıkama işlemi sonrasında ise lif yüzeyinden kaplamanın uzaklaşmadığı gözlemlenmiştir.

Selüloz esaslı çadır kumaşına alev geciktirici özellik sağlayan borik asit ve boraks bileşikleri yıkamadan sonra kumaştaki uzaklaştığından dolayı bu bileşikler, dekoratif amaçlı tekstil ürünleri, yangın battaniyesi ve çadırların iç astarları gibi fazla yıkama gerektirmeyen tekstil ürünlerine alev geciktirici özellik kazandırmak amacıyla kullanılabilir.

Günümüzde özellikle fosforlu alev geciktirici maddeler kullanılarak kumaşlara alev geciktirici özelliğin kazandırıldığı bitim işlemlerinde keskin bir koku ortaya çıkmakla birlikte nötralizasyon işlemine de ihtiyaç duyulmaktadır [64]. Bor bileşikleri kullanılarak hem koku problemi giderilmiş olur hem de ilave bir nötralizasyona gerek duyulmamış olur.

Yıkamaya dayanımlı ve kalıcı alev geciktirici özellik kazandırabilmek için aprenin selüloza bağlanacağı fonksiyonel grup sayısını artırmak amacıyla bor bileşikleri modifiye edilebilir veya selüloz üzerine graft yapılarak fonksiyonel gruplar eklenebilir.

Başka farklı yöntemlerle selüloz esaslı kumaşlara alev geciktirici özelliğin kazandırılmasına yönelik çalışmalar yapılabilir ve kullanılan yöntemler birbiriyle karşılaştırılabilir. Etkinlik ve kalıcılık değerlerinin yanı sıra kumaşların mukavemet, yırtılma, boncuklaşma gibi fiziksel özellikleri ve konfor özelliklerine katkıları incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Du, B. (2009). Flame retardant mechanism of organo-bentonite in polypropylene. *Applied Clay Science*, 45(3), 178-184.
2. Laoutid, F., et al. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(3), 100-125.
3. Ayar, B. (2007). *Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği*, Ankara: Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 35-70.
4. Genovese, A. and Shanks, R.A. (2007). Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate. *Polymer Degradation and Stability*, 92(1), 2-13.
5. Luan, Q. (2008). Inhibition of experimental periodontitis by a topical boron-based antimicrobial. *Journal of dental research*, 87(2), 148-152.
6. Akgüç, N.Ç.B., Güneş, H., Yözdemir, D. (2009). *Determination of growth curves of some bacteria as a function of increasing boron concentration*. in *4th International Boron Symposium*. Eskişehir, Turkey.
7. Türköz, E. (2015). *Reaktif Boyaların Uygulandığı Selülozik Elyafalarda Antibakteriyel Etkilerin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı. 67-88.
8. Momoh, M. (1990). Effect of Flame-Retardant Treatment on the Thermal Behavior of Cotton Fabric. *Textile Research Journal*, 60(10),557-560.
9. Mettananda, C.V. and Crown, E.M. (2010). Quantity and Distribution of Oily Contaminants Present in Flame-resistant Thermal-protective Textiles. *Textile Research Journal*, 80(9), 803-813.
10. Çakal, G.Ö., Göğebakan, Z. and Coşkun, S. (2011). *Investigation of synergistic effect of boron on fire retardancy of cotton fabrics*. *Journal of Textile & Apparel/Tekstil ve Konfeksiyon*, 21(3).
11. Başer, İ. (2012). *Elyaf Bilgisi*. İstanbul: Marmara Üniversitesi Yayınları, 180.
12. Hendrix, J., Drake, G. and Reeves, W. (1972). *Effects of fabric weight and construction on OI values for cotton cellulose*. *J Fire Flamm*, 3, 38-45.
13. Backer, S. (1976). *Textile fabric flammability*. MIT Press Cambridge, Massachusetts.
14. El-Tahlawy, K. (2008). *Chitosan phosphate: A new way for production of eco-friendly flame-retardant cotton textiles*. *Journal of the Textile Institute*, 99(3), 185-191.

15. Tomasino, C. (1992). Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing. Raleigh, NC: Department of Textile Engineering. *Chemistry and Science, College of Textiles*.
16. Shafizadeh, F. (1984). The chemistry of pyrolysis and combustion. *Advances in Chemistry Series*, (207), 489-529.
17. Cho, J., Davis, J.M. and Huber, G.W. (2010). The intrinsic kinetics and heats of reactions for cellulose pyrolysis and char formation. *Chem Sus Chem*, 3(10),1162-1165.
18. Schindler, W.D. and Hauser, P.J. (2004). *Chemical finishing of textiles*. Elsevier.
19. Zaikov, G. and Lomakin, S. (2002). Ecological issue of polymer flame retardancy. *Journal Of Applied Polymer Science*, 86(10),2449-2462.
20. Lewin, M., Weil, E. D. (2001). Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers. *Fire retardant materials*, 31-68.
21. Price, D., Anthony, G. and Carty, P. (2001). *Polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation*. Fire retardant materials. Cambridge, UK, 1-30.
22. Bellini, P. (2002). *Textile Reference Book for Finishing*. Italy: Fondazione ACIMIT, 81.
23. Posner, S. (2004). *Survey and technical assessment of alternatives to decabromodiphenyl ether (decaBDE) in textile applications*. Kemi PM, 5.
24. Brancatelli, G. (2011). Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol-gel method on the thermal behavior of cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 483-490.
25. Chivas, C. (2009). Assessment of risks and benefits in the use of flame retardants in upholstered furniture in continental Europe. *Fire Safety Journal*, 44(5), 801-807.
26. Kandola, B. K., Biswas, B., Price, D., Horrocks, A. R. (2010). Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2), 144-152.
27. Ömeroğulları, Z., Kut, D. (2012). *Tekstilde güç tutuşurluk*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 17 (1), 1-16.
28. Kutlu, B. (2002). *Isıya Dayanıklı ve Isıdan Koruyucu Giysilerin Termal Analizi ve Performans Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 6, 41-48.
29. Thiruvengadam, A. (Ed.). (1974). *Erosion, Wear, and Interfaces with Corrosion: A Symposium Presented at the Seventy-sixth Annual Meeting, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, June* ASTM International. 567,24-29.

30. Weil, E.D. and Levchik, S.V. (2008). Flame retardants in commercial use or development for textiles. *Journal of Fire Sciences*, 26(3), 243-281.
31. Levchik, S.V. (2007). Introduction to flame retardancy and polymer flammability. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, 1-29.
32. van der Veen, I. and J. de Boer (2012). *Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis*. *Chemosphere*, 88(10), 1119-1153.
33. Chen, L. and Wang, Y.Z. (2010). A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants. *Polymers for Advanced Technologies*, 21(1), 1-26.
34. Morgan, A.B. and Gilman, J.W. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials*, 37(4), 259-279.
35. Sauca, S. (2012). *Synthesis, Characterization and Application of Polymeric flame*. Tarragona : Universitat Rovira I Virgili. 7,35-60.
36. Gemci, R. and Gülşen, G. (2010). *Güç Tutuşur Kumaş Üretiminde Bor Bileşiklerinin Kullanılması*. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(1), 1-10.
37. Lu, S.Y. and Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, 27(8),1661-1712.
38. Eti Maden Genel Müdürlüğü. (2009). *Bor Sektör Raporu*.
39. Shen, K.K., Kochesfahani, S. and Jouffret, F. (2008). Zinc borates as multifunctional polymer additives. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), 469-474.
40. Gemci, R., & Gülşen, G. (2010). Güç Tutuşur Kumaş Üretiminde Bor Bileşiklerinin Kullanılması. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(1), 1-10.
41. Shete, A.V., Sawant, S.B. and Pangarkar, V.G. (2004). Kinetics of fluid–solid reaction with an insoluble product: zinc borate by the reaction of boric acid and zinc oxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(5),526-532.
42. Warner, J.H. (2010). *Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation*. *ACS nano*, 4(3),1299-1304.
43. Nebeker, J. (2012). Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride Through Sonication and Centrifugation. *College of William and Mary*. 12(3),102-157.
44. Yurdakul, H. (2012). Nanoscopic characterization of two-dimensional (2D) boron nitride nanosheets (BNNSs) produced by microfluidization. *Ceramics International*, 38(3), 2187-2193.

45. Phani, A.R. (1994). Thin films of boron nitride grown by CVD. *Bulletin of Materials Science*, 17(3), 219-224.
46. Lin, Y., (2011). Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: critical role of water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(6), 2679-2685.
47. Lin, Y. (2010). Defect functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41),17434-17439.
48. Zhang, H. (2004). Fire-safe polymers and polymer composites. Office of Aviation Research, *Federal Aviation Administration*.
49. Kashiwagi, T. and Gilman, J.W. (2000). Silicon-based flame retardants. *Fire Retardancy Of Polymeric Materials*, 353-389.
50. Hshieh, F.Y. (1998). Shielding effects of silica-ash layer on the combustion of silicones and their possible applications on the fire retardancy of organic polymers. *Fire and materials*, 22(2), 69-76.
51. Nanba, T., Hagiwara, T. and Miura, Y. (2003). Chemical bonding state of sodium silicates. *Advances in Quantum Chemistry*, 42,187-198.
52. Halasz, I. (2007). Dissociation, molweight, and vibrational spectra of aqueous sodium silicate solutions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170, 800-805.
53. Gaan, S. and Sun, G. (2009). Effect of nitrogen additives on thermal decomposition of cotton. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(1),108-115.
54. Zhang, Q.(2015). Flame retardance and thermal stability of wool fabric treated by boron containing silica sols. *Materials & Design*, 85,796-799.
55. Opwis, K. (2011). Permanent flame retardant finishing of textile materials by a photochemical immobilization of vinyl phosphonic acid. *Polymer Degradation and Stability*, 96(3), 393-395.
56. Dong, C., Lu, Z. and Zhang, F. (2015). Preparation and properties of cotton fabrics treated with a novel guanidyl-and phosphorus-containing polysiloxane antimicrobial and flame retardant. *Materials Letters*, 142, 35-37.
57. Mostashari, S. and Mostashari, S. (2009). Thermogravimetry of deposited ammonium aluminum sulfate dodecahydrate used as flame-retardant for cotton fabrics. *Cellulose Chemistry & Technology*, 43(9), 455.
58. Forouharshad, M. (2011). Flame retardant wool using zirconium oxychloride in various acidic media optimized by RSM. *Thermochimica Acta*, 516(1), 29-34.
59. Kalm, M.B. (2008). *Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Arttırılması*. Kahramanmaraş: Yüksek Lisans Tezi Sütçü İmam Üniversitesi.

60. Dogan, M. (2014). Thermal stability and flame retardancy of guanidinium and imidazolium borate finished cotton fabrics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(1), 93-98.
61. Xie, K., Gao, A. and Zhang, Y. (2013). Flame retardant finishing of cotton fabric based on synergistic compounds containing boron and nitrogen. *Carbohydrate Polymers*, 98(1),706-710.
62. Basak, S., et al. (2014). Flame retardant and antimicrobial jute textile using sodium metasilicate nonahydrate. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16(2),106-113.
63. Hunger, K. (2003). *Health and safety aspects*. Industrial dyes: Chemistry, properties, applications: 625-641.
64. Gao, L. and Li, J. (2003). Preparation of nanostructured hexagonal boron nitride powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(11),1982-1984.
65. Pabeliña, K.G., Lumban, C.O. and Ramos, H.J. (2012). Plasma impregnation of wood with fire retardants. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: *Beam Interactions with Materials and Atoms*, 272, 365-369.
66. Sainsbury, T. (2012). Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 134(45),18758-18771.
67. Zheng, M. (2007). Synthesis and characterization of boron nitride nanoropes. *Materials Letters*, 61(8),1943-1945.
68. Hummers Jr, W.S. and Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6),1339-1339.
69. Zhu, H. (2014). Highly thermally conductive papers with percolative layered boron nitride nanosheets. *ACS nano*, 8(4),3606-3613.
70. Roach, P., Shirtcliffe, N.J. and Newton, M.I. (2008). Progress in superhydrophobic surface development. *Soft matter*, 4(2),224-240.



EKLER

EK-1. ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu

Bu standart, belirli deney şartlarında, dik konumdaki deney numunelerinin yanmalarının devamı için, azot-oksijen karışımlarında bulunması gerekli en küçük oksijen konsantrasyonunun tayininde kullanılan metotları kapsar. Sonuçlar, oksijen indisi değeri cinsinden verilir.

Oksijen indisi (OI): Belirli deney şartlarında yanmakta olan bir numune üzerine, yanmanın devamını sağlamak için, $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta gönderilen oksijen-azot gazları karışımındaki oksijenin hacimce yüzdesi için mümkün en küçük konsantrasyon.

Bu standarda göre, küçük bir deney numunesi, içerisinden yukarı doğru bir oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine düşey olarak yerleştirilir. Deney numunesinin üst ucu tutuşturulur ve arkasından deney numunesinin yanma davranışı gözlenerek yanmanın devam süresi veya yanan deney numunesi uzunluğu, bu tür bir yanma için önceden belirlenmiş sınır değerlerle mukayese edilir. Farklı oksijen konsantrasyonlarında, bir seri deney numunesi kullanılarak yapılan deneylerle, yanmanın devam etmesi için gerekli en küçük oksijen konsantrasyonu değeri tahmin edilir.

Bu standartta verilen metotlara göre elde edilen sonuçlar, bir malzeme tipinin veya formunun, gerçek yangın şartları altında arz edeceği yangın tehlikelerini tarif etmek veya değerlendirmek için kullanılmamalıdır. Ancak, belli bir malzeme için özel bir uygulama alanı ile ilgili yangın tehlikesi değerlendirilirken, bu standarda göre elde edilen sonuçlar, yangınla ilgili bütün faktörleri hesaba katan genel bir yaklaşımda, anlamlı bir katkı sağlayabilir.

Deney numunelerinin hazırlanması: En az 15 deney numunesinin hazırlanmasına yetecek kadar malzeme, numune olarak alınmalıdır. Oksijen indisi, $\% \pm 2$ hata ile bilinen bir malzeme için, 15 deney numunesi yeterli olabilir. Oksijen indisi bilinmeyen veya tutarlı yanma özelliği göstermeyen malzemeler için, 15 – 30 deney numunesi gerekebilir.

Deney numunelerinin boyutları ve hazırlanması: en uygun deney numunesi formu için verilen boyutları sağlayan deney numunesi, kalıplanarak veya kesilerek hazırlanır. Deney numunelerinin yüzeylerinin temiz olduğundan ve kalıplama çıkıntıları veya perdahlama

EK-1. (devam) ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu

çapakları gibi yanma davranışını etkileyebilecek yüzey kusurları ihtiva etmediğinden emin olunmalıdır.

Deney numunesi boyutları

Deney numunesi formu ¹⁾	Boyutlar			Tipik kullanım alanı
	Uzunluk mm	Genişlik mm	Kalınlık mm	
I	80 – 150	10 ± 0,5	4 ± 0,25	Kalıplama malzemeler için
II	80 – 150	10 ± 0,5	10 ± 0,5	Gözenekli malzemeler için
III ²⁾	80 – 150	10 ± 0,5	≤ 10,5	“Alındığı şekliyle” levha malzemeler için
IV	70 – 150	6,5 ± 0,5	3 ± 0,25	Elektrik yalıtımı için, kendi halinde dik duran kalıplama veya levha malzemeler için alternatif numune boyutu
V ²⁾	140 ⁰ ₋₅	52 ± 0,5	≤ 10,5	Esnek film veya levha için
VI ³⁾	140 – 200	20	0,02 - 0,10 ⁴⁾	“Alındığı şekliyle” ince film için; film, standard bir çubuğa ⁴⁾ sarılabilen filmlere özgüdür.

- 1) Bu boyutlarda kendi halinde dik durabilen malzemeler için, I, II, III ve IV formundaki deney numuneleri uygundur. Deneyde desteklenmeye ihtiyaç duyan malzemeler için, V formundaki deney numuneleri uygundur.
- 2) III ve V formundaki deney numuneleri kullanılarak elde edilen sonuçlar, sadece, aynı form ve aynı kalınlıktaki deney numuneleri ile mukayese edilebilir. Bu tür malzemelerin kalınlıklarındaki değişim miktarının başka standartlarla kontrol edileceği farzedilir.
- 3) VI formundaki deney numuneleri, rulo haline getirildiğinde kendi halinde dik durabilen ince filmler için uygundur. Çizelgedeki boyutlar, rulo yapılmış orijinal bir film için elde edilen boyutlardır.
- 4) Filmin kalınlığı, özellikleri verilmiş bir çubuğa sarılabılır kalınlıklar olmalıdır. Film, çok ince ise, elde edilen sonuçların VI formundaki deney numuneleri ile elde edilen sonuçlara özdeş olması için, rulo halinde film hazırlanırken iki veya daha fazla filmi bir araya getirmek gerekebilir.

Deney numunelerinin işaretlenmesi: Deney numunesinin yanarak tükendiği mesafenin ölçülerek kaydedilmesi için, kullanılan tutuşturma işlemi ve deney numunesinin formuna bağlı olarak bir veya daha çok seviyelerde enine çizgilerle işaretleme yapılabilir. Kendi halinde dik durabilen deney numuneleri, tercihen en az iki bitişik yüzeyi üzerinde işaretlenmelidir. İşaretlemede sıvı boya kullanılıyorsa, deney numunesi tutuşturulmadan önce mürekkep kurutulmalıdır.

Kendi halinde dik durabilen malzemeler için, deney numunesi, yanmanın sonuçlanacağı noktaya en az 15 mm uzaklıktaki kısımdan küçük bir kısıkaç ile tutturulmalıdır.

EK-1. (devam) ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu

Alev yakıtı, önceden hava ile karıştırılmamış propan olmalıdır. Yakıt miktarı, boru, baca içinde dik konumda iken ve alev, baca atmosferinde yanarken alevin dik olarak aşağıya doğru uzunluğu, $16 \text{ mm} \pm 4 \text{ mm}$ olacak şekilde ayarlanmalıdır.

Oksijen indisi tayini için işlem: Kullanılacak başlangıç oksijen konsantrasyonu seçilir. Mümkünse bu konsantrasyon, benzer malzemeler için elde edilen deney sonuçlarına göre seçilir. Alternatif olarak, deney numunesinin havada tutuşması denenir ve yanma davranışı not edilir. Deney numunesi havada hızlı yanıyorsa, başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık %18 (v/v) olarak seçilir. Deney numunesi yavaş ve kararsız yanıyorsa, başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık %21 (v/v) olarak seçilir. Deney numunelerinin havada yanması devam etmiyorsa, başlangıç oksijen konsantrasyonu, havada sönmeden önceki tutuşmanın zorluğu veya yanmanın süresine bağlı olarak en az %25 (v/v) olarak seçilir.

Deney bacasının düşey konumda olduğundan emin olunmalıdır. Deney numunesi bacanın merkezine, numunenin üst kısmı, baca giriş ağzının en az 100 mm aşağısında ve deney numunesinin yanmaya maruz kalacak en alt kısmı, bacanın tabanındaki gaz dağıtım tertibatının en az 100 mm yukarısında olacak şekilde dik olarak yerleştirilir.

Gaz karışımı ve akış kontrol cihazları, içerisinde istenen konsantrasyonda oksijen bulunan $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'daki oksijen/azot karışımının bacadaki akış hızı $40 \text{ mm/s} \pm 2 \text{ mm/s}$ olacak şekilde ayarlanmalıdır. Her deney numunesinin tutuşturulmasından önce, en az 30 s süre ile baca, deneyde kullanılacak gaz karışımı ile temizlenir ve her deney numunesinin tutuşturulması ve yanması süresince, gaz akış hızı sabit tutulur.

Numune formuna göre, aşağıda verilen alternatif iki tutuşturma işleminden birisi seçilir:

- a) I, II, III, IV ve VI formundaki deney numuneleri için, işlem A (üst yüzeyden tutuşturup bırakma tekniği) uygulanır.
- b) V formundaki deney numuneleri için, işlem B uygulanır.

EK-1. (devam) ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu

İşlem A-Numunenin üst yüzeyden tutuşturulması: Numunenin üst yüzeyini tutuşturmak için deney numunesinin sadece üst ucundaki yüzeyinde yanmayı başlatacak bir tutuşturucu kullanılır.

Alevin görünen en alt ucu, alevi, deney numunesinin dik yüzleri veya kenarlarında fazla tutmamak şartıyla, gerekiyorsa bütün yüzeyi kaplayacak şekilde bir süpürme hareketi ile, deney numunesinin üst yüzeyine uygulanır. Alev en çok 30 s süreyle tutulur ve bu esnada 5 s aralıklarla deney numunesinin üst yüzeyini gözlemeye yeterli bir süre kadar alev çekilir ve numunenin yanıp yanmadığı kontrol edilir. Yanmıyorsa, alev tekrar numuneye tutulur. Yanmanın devamlı olduğu görülünce, alev tamamen çekilir.

Tutuşturucunun, 5 s süre ile üst yüzeyde tutulmasından sonra bütün üst yüzeyin yanmakta olduğu görülür görülmez yanmanın başladığı kabul edilir ve yanma süresi ile yanan uzunluğun ölçülmesine başlanır.

İşlem B-Kısmen yakarak tutuşturma: Kendiliğinden yanarak ilerleyen bir tutuşma sağlamak için tutuşturucu deney numunesinin üst yüzeyinde ve yanal yüzeyleri üst yüzeye yakın kısımlarında bir yanma meydana getirmek amacıyla kullanılır.

Yanal yüzeylerin üst yüzeye yakın kısmındaki tutuşma, numune üst yüzeyinin yaklaşık 6 mm aşağısına sarkmamalıdır ve alev, bu husus dikkate alınarak uygulanmalıdır. Alev uygulama süresi, 5 s' de bir verilen gözle muayene kesintileri de dahil, 30 s' yi aşmamalıdır. Ayrıca, yanal yüzeylerde kalıcı yanma gözlenince veya numunenin yanan kısmının alt sınırı, destek çerçevesindeki (I, II, III, IV veya VI formundaki deney numuneleri üzerinde) üst referans işaretine inince, alev uygulama işlemi sona erdirilmelidir.

Yanma süresinin ve yanan uzunluğun ölçülmesi için numunenin görünür yanan kısmı üst referans işaretine ulaşır ulaşmaz deney numunesinin tutuştuğu kabul edilir. Yanmakta olan kısım, deney numunesinin yüzeyinden aşağı doğru akabilen yanan damlaları da kapsar.

EK-1. (devam) ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu

Münferit deney numunelerinin yanma davranışının belirlenmesi: Tutuşturma işlemlerinden uygun olan bir tanesine göre, deney numunesi tutuşturulmaz yanma süresinin ölçülmesine başlanır ve yanma özellikleri gözlenir. Yanma sona eriyor fakat 1 s içinde kendiliğinden yeniden tutuşuyorsa, gözlem ve ölçmelere devam edilir.

Ne yanma süresi ne de yanan uzunluk, eldeki deney numunesi için sınır değeri aşmıyorsa, yanma süresi ve uzunluğu not edilir. Bu davranış, “O” tepkisi olarak kaydedilir.

Alternatif olarak, yanma süresi veya yanan kısmın uzunluğu, sınır değeri aşıyorsa, yanma özellikleri bu durum göz önüne alınarak not edilir ve alev söndürülür. Bu davranış, “X” tepkisi olarak kaydedilir.

Damlama, kömürleşme, düzensiz yanma, kor halinde yanma veya gecikmiş korlaşma gibi malzemeye özgü yanma karakteristikleri de kaydedilir.

Oksijen indisi ölçmeleri için kriterler

Deney numunesi formu	Tutuşturma işlemi	Alternatif kriterler	
		Tutuşmadan sonra yanma süresi, s	Yanma mesafesi
I, II, III, IV ve VI	A Üst yüzeyden tutuşma	180	Deney numunesi üst ucunun 50 mm aşağısı
	B İlerleyen yanma	180	Üst referans çizginin 50 mm aşağısı
V	B İlerleyen yanma	180	Üst referans çizginin (çerçeve üzerinde) 80 mm aşağısı
<p>1) Bu kriterler, farklı biçimde veya farklı tutuşma şartları veya işlemleri kullanarak deneye tabi tutulan deney numuneleri için eşdeğer oksijen indisi sonuçları vermeyebilir.</p> <p>2) Bir deney numunesinin görünür yanan kısmının herhangi bir yeri, dik yüzeyleri boyunca aşağıya doğru inen yanan damlalar dahil, yukarıdaki Çizelgenin dördüncü sütununda belirtilen seviyeyi geçerse, yanma mesafesi aşılmış sayılır.</p>			

Deney numunesi bacadan çıkarılır ve gerekiyorsa, is vb. ile kirlenmiş olan bacanın iç yüzeyi veya tutuşturucunun üzeri temizlenir. Bacanın $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa soğuması için beklenir veya aynı şekilde şartlandırılmış bir başka baca ile değiştirilir.

EK-1. (devam) ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu

Deney numunesi yeterli uzunlukta ise, ters çevrilebilir veya yanmış olan ucu temizlenebilir ve yeniden kullanılır. Böyle deney numunelerinden elde edilen sonuçlar, yanma için gereken en az oksijen konsantrasyonunun yaklaşık değerini elde etmekte malzemenin tasarruf sağlayabilir. Ancak, deney numunesi, malzemenin içinde bulunduğu sıcaklık ve nemde yeniden şartlandırılmadan oksijen indisinin tayininde kullanılmamalıdır.

Ardışık oksijen konsantrasyonlarının seçimi: Kullanılan oksijen konsantrasyonunda gelişigüzel basamak boyutu seçilerek yapılan belirli değişikliklerle, $N_T - N_L = 5$ değeri kullanılarak “küçük deney numuneleri için alt-üst metodu” na dayanır.

Deney süresince, deneye tabi tutulacak bir sonraki deney numunesi için kullanılacak oksijen konsantrasyonu, aşağıdaki gibi seçilir:

- a) Önceki deney numunesinin yanma davranışı, “X” tepkisi vermişse, oksijen konsantrasyonu azaltılır; aksi takdirde
- b) Önceki deney numunesinin yanma davranışı, “O” tepkisi vermişse, oksijen konsantrasyonu artırılır.

Kullanılacak ilk oksijen konsantrasyonunun tayini: Biri “O” ve diğeri “X” tepkisi veren iki oksijen konsantrasyonu, aralarında hacimce yüzde $\leq \%1,0$ (v/v) fark bulununcaya kadar, uygun kademe büyüklüğünde oksijen konsantrasyonu değişimleri kullanarak tekrarlanır. Bulunacak olan oksijen konsantrasyonları çiftinde “O” tepkisi veren, kullanılacak ilk oksijen konsantrasyonu olarak seçilir.

Oksijen konsantrasyonu değişimleri: İlk deneydeki oksijen konsantrasyonu aynen uygulanarak bir deney numunesi işleme tabi tutulur. Bir seri N_L ve N_T sonucunun ilki olarak uygulanan oksijen konsantrasyonu (c_0) ve “X” veya “O” tepkileri kaydedilir.

Ardışık oksijen konsantrasyonları farkı (d), toplam gaz karışımının $\%0,2$ ’ si (v/v) kadar olmalıdır. Bu karışımlarla, yakma işlemleri aynen tekrarlanarak c_0 değerleri ve bunlara karşılık gelen tepkiler not edilir. Bütün bu işlemler farklı bir tepki gözleninceye kadar tekrarlanır.

EK-1. (devam) ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu

Deney sonuçlarının, genellikle %0,2' nin (v/v) dışında bir "d" değerinin şartları sağladığını göstermesi halinde, bu değer d'nin başlangıç değeri olarak seçilebilir. Dört deney numunesi daha, $d = \%0,2$ (v/v) alınarak deneye tabi tutulur. Her deney numunesi için uygulanan c_0 ve gözlenen tepkiler kaydedilir. Son deney numunesi için uygulanan oksijen konsantrasyonu, c_f olarak gösterilir.

%0,2 (v/v) değişimlerle gözlenen ilk farklı değer ile bu dört deney numunesinden elde edilen sonuçlar, N_T serisini meydana getirir. Buna göre,

$$N_T = N_L + 5$$

N_T serisindeki (C_f dahil) son altı deneyde gözlenen tepkiden oksijen konsantrasyonu ölçümlerinden, tahmini standard sapma, σ , hesaplanır. Bulunan sonuçlar;

$$\frac{2\sigma}{3} < d < 1,5\sigma$$

şartını sağlıyorsa, oksijen konsantrasyonu hesaplanır. Aksi takdirde;

a) $d < 2\sigma/3$ ise d için daha büyük değerler kullanılarak eşitlik sağlanıncaya kadar işlemler tekrarlanır veya

b) $d > 1,5\sigma$ ise d için daha küçük değerler kullanılarak eşitlik sağlanıncaya kadar işlemler tekrarlanır. Ancak ilgili mamul standardında aksi belirtilmedikçe d, %0,2 değerinin altına düşürülmemelidir.

Hesaplama ve sonuçların değerlendirilmesi: Oksijen indisi OI, hacimce yüzde cinsinden aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır:

$$OI = c_f + kd$$

Burada;

c_f : N_T ölçümü serisinde kullanılan, nihai oksijen konsantrasyonu değeri, virgülden sonra bir hane ile hacimce yüzde cinsinden,

EK-1. (devam) ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu

d: Oksijen konsantrasyon seviyeleri arasındaki fark, virgülden sonra bir hane ile hacimce yüzde cinsinden,

k: Katsayı

σ' nın hesaplanması için, OI virgülden sonra iki haneyle hesaplanmalıdır. OI sonuçlarının gösterilmesi için bulunan sonuç en yakın 0,1 değerine yuvarlatılır. En yakın değerde tereddüt varsa, küçük olan 0,1 değeri alınır.

Dixon' un "alt - üst" metoduna göre yapılan tayinlerden oksijen indisi konsantrasyonu hesaplamak için k değerleri

1	2	3	4	5	6
Son beş ölçüm için tepkiler	İlk N_L tayini için k değerleri				
	a) O	OO	OOO	OOOO	
XOOOO	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	OXXXX
XOOOX	-1,25	-1,25	-1,25	-1,25	OXXXO
XOOXO	0,37	0,38	0,38	0,38	OXXOX
XOOXX	-0,17	-0,14	-0,14	-0,14	OXXOO
XOXOO	0,02	0,04	0,04	0,04	OXOXX
XOXOX	-0,50	-0,46	-0,45	-0,45	OXOXO
XOXXO	1,17	1,24	1,25	1,25	OXOOX
XOXXX	0,61	0,73	0,76	0,76	OXOOO
XXOOO	-0,30	-0,27	-0,26	-0,26	OOXXX
XXOOX	-0,83	-0,76	-0,75	-0,75	OOXXO
XXOXO	0,83	0,94	0,95	0,95	OOXOX
XXOXX	0,30	0,46	0,50	0,50	OOXOO
XXXOO	0,50	0,65	0,68	0,68	OOOXX
XXXOX	-0,04	0,19	0,24	0,25	OOOXO
XXXXO	1,60	1,92	2,00	2,01	OOOOX
XXXXX	0,89	1,33	1,47	1,50	OOOOO
	İlk N_L tayini sonuçları,				Son beş ölçüm için tepkiler
	b) X	XX	XXX	XXXX	
	iken kullanılacak k değerleri, 6. sütundaki ilgili tepkilerin karşısına gelen değerlerdir. Fakat bu durumda k' nın işareti zıt alınacaktır. Çünkü bu durumda, $OI = c_f - kd'$ dir.				

EK-1. (devam) ASTM D 2863-00 standardına göre deney numunelerinin oksijen indisi tayin metodu

k değerinin tayini: k' nın işareti ve değeri, deneye tabi tutulan deney numunelerinin tepkilerinin şekline bağlıdır ve aşağıda açıklandığı gibi, yukarıdaki Çizelgeden tayin edilebilir:

a) Deneye tabi tutulan numunenin tepkisi "O" ve dolayısıyla ilk zıt tepki "X" ise yapılan dört deneyde bulunan tepkiler göz önüne alınarak yukarıdaki Çizelgenin 1. sütununda uygun satıra bakılır. k' nın işareti ve değeri, bulunan N_L serisindeki "O" tepkilerinin sayısı (çizelgenin a) satırında gösterilen), 2, 3, 4 veya 5. sütunlardan hangisine uyuyorsa o sütundan seçilen satırdan bulunur.

b) Deneye tabi tutulan numunenin tepkisi "X" ve dolayısıyla ilk zıt tepki "O" ise; yapılan dört deneyde bulunan tepkiler göz önüne alınarak yukarıdaki Çizelgenin 6. sütununda uygun satıra bakılır. k' nın değeri, N_L serisindeki "X" tepkilerinin sayısı (çizelgenin b) satırında gösterilen), 2, 3, 4 veya 5. sütunlardan hangisine uyuyorsa o sütundan seçilen satırdan bulunur fakat k ters işaretli olmalıdır. Bu bakımdan yukarıdaki Çizelgede gösterilen k değerleri işaret değiştirir.

Oksijen konsantrasyonu ölçümlerinin standart sapması: Oksijen konsantrasyonu ölçümlerinin beklenen standart sapması, σ , aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır:

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - OI)^2}{n - 1} \right]^{1/2}$$

Burada;

c_i : Sırasıyla N_T serisindeki en son altı tepkiyi okurken uygulanan oksijen konsantrasyonu, %,

OI: Hesaplanan oksijen indisi değeri,

n : $\sum (c_i - OI)^2$ 'ye katkısı olan oksijen konsantrasyonu ölçümleri sayısıdır.

Bu metot için $n = 6$ 'dır. $n < 6$ için metodun kesinliğinde azalma olur. $n > 6$ durumunda alternatif istatistik kriterler geçerli olur.

EK-2. %50 Sodyum silikat ve %5 çinko borat ile işlem görmüş kumaşın LOI hesaplaması

Oksijen konsantrasyonu, % (v/v)	21,0	25,0	29,0	31,0	32,0
Yanma süresi, s	11	19	25	65	>180
Tepki (X veya O)	O	O	O	O	X

N _L serisi ölçümleri										C _F
Oksijen Konsantrasyon % (v/v)	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8	31,8	31,6	31,4	31,6	31,4
Yanma Süresi, s	65	60	79	88	>180	>180	68	77	>180	39
Tepki (X veya O)	O	O	O	O	X	X	O	O	X	O
Sütun (2, 3, 4 veya 5) : 5						Satır (1 – 16) : 5				
						k değeri: 0,38				

Oksijen konsantrasyonunda ardışık değişimler için kullanılan adım büyüklüğü : %0,2 (v/v)

$$OI = c_f + kd = 31,4 + (0,38 \times 0,2) = \%31,5 = \%31,48$$

Son altı sonuç	Oksijen konsantrasyonu, % (v/v)			
	c _i ¹⁾	OI	c _i - OI	(c _i - OI) ²
c _f 1	31,4	31,48	-0,08	0,0064
2	31,6	31,48	0,12	0,0144
3	31,4	31,48	-0,08	0,0064
4	31,6	31,48	0,12	0,0144
5	31,8	31,48	0,32	0,1024
n 6	31,0	31,48	-0,48	0,2304

Standart sapmanın bulunması:

$$\sigma = \left[\frac{\sum (c_i - OI)^2}{n-1} \right]^{1/2} = \left(\frac{0,375}{5} \right)^{1/2} = 0,274 \quad \frac{2\sigma}{3} = 0,183$$

$$d = 0,2 \quad \frac{3\sigma}{2} = 0,411 \quad \frac{2\sigma}{3} < d < \frac{3\sigma}{2} \quad \text{OI geçerlidir.}$$

EK-3. %50 Sodyum silikat ve %5 boraks ile işlem görmüş kumaşın LOI hesaplaması

Oksijen konsantrasyonu, % (v/v)	21,0	26,0	27,0
Yanma süresi, s	19	39	>180
Tepki (X veya O)	O	O	X

N _L serisi ölçümleri										C _F
Oksijen Konsantrasyon % (v/v)	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	26,8	26,6	26,4	26,6	26,8
Yanma Süresi, s	41	30	78	58	>180	>180	58	56	>180	>180
Tepki (X veya O)	O	O	O	O	X	X	O	O	X	X
Sütun (2, 3, 4 veya 5) : 5						Satır (1 – 16) : 5				
						k değeri: -0,14				

Oksijen konsantrasyonunda ardışık değişimler için kullanılan adım büyüklüğü : %0,2 (v/v)

$$OI = c_f + kd = 26,8 + (-0,14 \times 0,2) = \%26,8 = \%26,7$$

Son altı sonuç	Oksijen konsantrasyonu, % (v/v)			
	c _i ¹⁾	OI	c _i - OI	(c _i - OI) ²
c _f 1	26,8	26,78	0,02	0,0004
2	26,6	26,78	-0,18	0,0324
3	26,4	26,78	-0,38	0,1444
4	26,6	26,78	-0,18	0,0324
5	26,8	26,78	0,02	0,0004
n 6	26,6	26,78	-0,18	0,0324

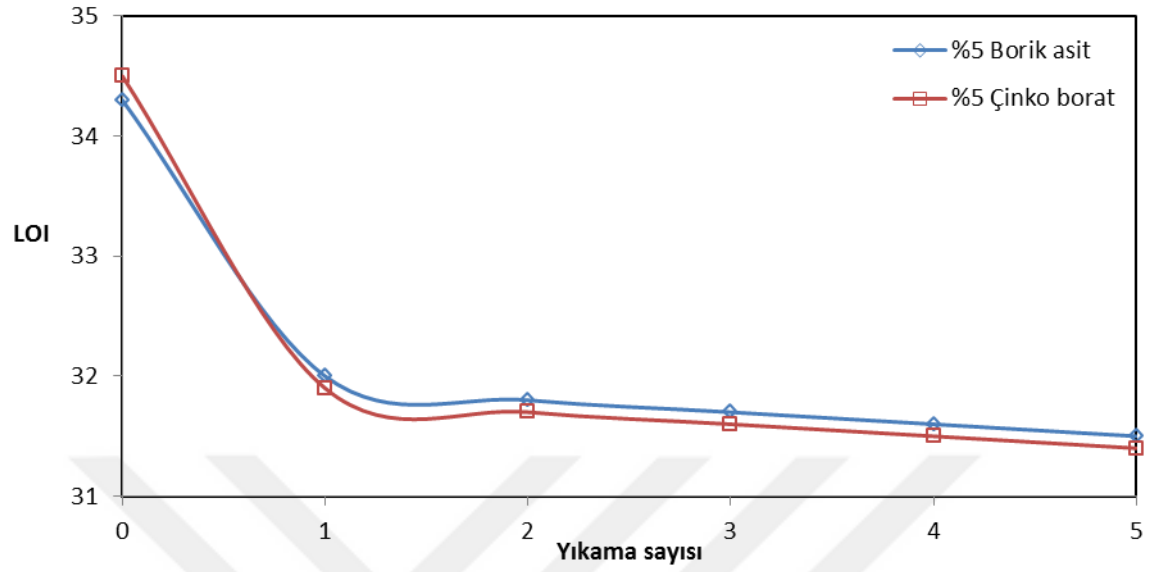
Standart sapmanın bulunması:

$$\sigma = \left[\frac{\sum (c_i - OI)^2}{n-1} \right]^{1/2} = \left(\frac{0,242}{5} \right)^{1/2} = 0,22 \quad \frac{2\sigma}{3} = 0,147$$

$$d = 0,2 \quad \frac{3\sigma}{2} = 0,33 \quad \frac{2\sigma}{3} < d < \frac{3\sigma}{2} \quad OI \text{ geçerlidir.}$$



EK-4. %50 Sodyum silikat ile %5 borik asit ve %5 çinko borat ile muamele edilen kumaşların yıkama sayısına göre LOI değerleri



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :YARAŞ, Ali
 Uyruğu :T.C.
 Doğum tarihi ve yeri :01.01.1984, Adana
 Medeni hali :Evli
 Telefon :0(312)202 37 21
 Faks :0(312)202 37 10
 e-mail :ayaras01@gmail.com.



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2016
Yüksek lisans	Fırat Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2011
Lisans	Fırat Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2007
Lise	Adana Erkek Lisesi (YDA)	2002

İşDeneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-Halen	Bartın Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YabancıDil

İngilizce

Yayınlar

1. Yaras, A, Er, E, Çelikkan, H, Disli, A, Alicilar, A. (2015). Cellulosic tent fabric coated with boron nitride nanosheets, Journal of IndustrialTextiles, DOI: 1528083715569375.

Hobiler

Kitap okumak, bisiklete binmek



GAZİ GELECEKTİR..