



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ALEV GECİKTİRİCİ POLYESTERLERİN SENTEZİ VE KAPLAMALARDA UYGULAMALARI

ELİF OZMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve

Teknolojisi Anabilim Dalı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Cemil DIZMAN

İSTANBUL, 2021

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans bitirme tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı programında gerçekleştirilmiştir. Yüksek lisans bitirme çalışmamı kabul eden, bu eğitimim süresince benimle her konuda bilgi ve tecrübelerini paylaşan, ilgisini ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım, Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a tezin tamamlanmasında katkılarından dolayı eş danışmanım Dr. Cemil DIZMAN'a, tez çalışmalarım boyunca yardımlarından dolayı Arş. Gör. Dr. Hatice BİRTANE' ye , Doç. Dr. Burcu OKTAY' a tez çalışmalarına imkân ve ortam sağladığı için İZEL KİMYA' ya,

Her zaman varlıklarına şükrettiğim canım AİLEME en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ekim 2021

Elif OZMAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
SEMBOLLER	vi
KISALTMALAR	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	ix
I. GİRİŞ	1
1.1.1. Yanmazlık	2
1.1.2. Bir yangın nasıl gelişir?	3
1.1.3 Alev geciktiriciler	4
1.1.4. Alev geciktirici çalışma mekanizmaları.....	6
1.1.5. Alev geciktirici uygulama alanları ve uygulama teknolojileri.....	7
1.1.5.1. Uygulama alanları.....	7
1.1.5.2. Uygulama teknolojileri	8
1.1.7. Fosforun kullanım alanları.....	10
1.1.9. İtakonik asit.....	11
1.1.9.1. İtakonik asidin ortaya çıkışı	11
1.1.9.2. İtakonik asidin kullanıldığı yerler	13
1.1.10. Uv ışınları ile kürlenene sistemler	14
II. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
2.2. Yöntem.....	22
2.2.1. DOPO-diasit sentezi.....	22
2.2.2. DOPO-diakrilat sentezi	23
2.2.3. UV kürlenebilen filmlerin hazırlanması	25
III. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	26
3.1. Sentezlenen DOPO-diasit , DOPO-diakrilat ve UV ile kürlenene Filmlerin Karakterizasyonu	26
3.1.1. DOPO-diasit FT-IR spektrumu.....	26
3.1.3. DOPO-diasit ¹ H NMR spektrumu	28
3.1.4. DOPO-diakrilat ¹ H NMR spektrumu	29
3.1.5. Hazırlanan filmlerin % jel içerikleri	29

3.1.6. Hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri	30
3.1.7. Hazırlanan filmlerin yanmazlıkları	33
3.1.8. Temas açıları	35
3.1.10. Serbest filmlerin morfolojik özelliklerinin SEM analizi ile karakterizasyonu	37
IV. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ.....	



ÖZET

ALEV GECİKTİRİCİ POLYESTERLERİN SENTEZİ VE KAPLAMALARDA UYGULAMALARI

Alev geciktiriciler, polimerlerin yanabilirlik özelliklerini düşürerek tutuşmayı geciktirmektedir. Alev geciktiricilik (FR, flame retardancy) sayesinde polimer malzemelerin yangına karşı dayanıklı hale getirilmesi mümkün olabilir. Günümüzde polimer malzemelerin yanmazlık düzeyini yükseltmek için genellikle halojen esaslı katkı maddeleri tercih edilmektedir. Halojen esaslı katkıların insan ve çevre sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı alternatif alev geciktiricilere ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda araştırmalar fosfor, nitrojen ve silisyum içeren kimyasalların alev geciktirici olarak kullanımlarına yöneliktir. Polimerik malzemeler için alev geciktiricilik, hem akademik hem de endüstriyel alanda incelenen önemli bir konu olarak görülmektedir. Fosfor esaslı alev geciktiriciler yanma sırasında daha az zehirli gaz oluşturmalarından dolayı halojen esaslı alev geciktiricinde daha çok tercih edilmektedir. Bu çalışmada, yeni bir itakonik asit biyo-esaslı fosfor içeren reaktif sentezlendi ve karakterize edildi. İlk olarak, asit işlevselliğine sahip bir alev geciktirici elde etmek için 9,10-dihidro-9-OKSA-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO) ve biyo-esaslı itakonik asit reaksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen asit daha sonra metakrilat monomerini içeren iki fonksiyonlu fosfor oluşturmak için glisidil metakrilat ile reaksiyona sokuldu. Özellikle filmlerin yanma direnci davranışı LOI (limiting oxygen index) cihazı kullanılarak belirlendi. Çalışmalardan sonra karakterizasyon için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve Fourier dönüşümü Kızılötesi (FTIR) kullanıldı. Ayrıca, sertlik gibi fiziksel testler belirlendi.

Anahtar Kelimeler: DOPO, Glisidil metakrilat, İtakonik Asit, LOI

ABSTRACT

SYNTHESIS OF FLAME RETARDANT POLYESTERS AND THEIR APPLICATIONS IN COATINGS

Flame retardants delay ignition by reducing the flammability properties of the materials. Through flame retardancy, it may be possible to make polymer materials resistant to fire. Nowadays, halogen-based additives are generally preferred to increase the flammability level of polymer materials. Alternative flame retardants are needed due to the negative effects of halogen-based additives on human health and environmental issues. In recent years, research has focused on the use of chemicals containing phosphorus, nitrogen and silicon as flame retardants. Flame retardant is one of the major issue discussed in the both academic and industrial field for polymeric materials. Phosphorus-containing flame retardants replace halogenated flame retardants because they form less toxic gases during combustion. In this study, a new itaconic acid bio-based phosphorus-containing reagent was synthesized and characterized. Firstly, 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and bio-based itaconic acid was reacted in order to get a flame retardant agent with acid functionalities. Then, the acid reacted with glycidyl methacrylate to form bifunctional phosphorous containing methacrylate monomer. Especially the flame resistance behaviour of films was determined using the LOI (limiting oxygen index). Also, SEM (Scanning electron microscope), differential scanning calorimeter (DSC) and Fourier transform infrared (FTIR) were used for characterization. Also, physical tests such as, hardness, were determined.

Key Words: Dapo, Glycidyl methacrylate, Itaconic Acid, LOI

SEMBOLLER

sn	: saniye
dk	: Dakika
t	: Zaman (s)
T	: Sıcaklık (°C)
ppm	: Milyonda bir birim
g/mol	:Molekül Kütlesi
N/mm²	: Elastik Modülü



KISALTMALAR

DOPO	: 9,10-dihidro-9-oksi-10-fosfafenantren-10-oksit
İTA	: İtakonik Asit
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
¹H-NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
GMA	: Glisidil metakrilat
TGA	: Termogravimetrik analiz
UV	: Ultraviyole
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
YG	: Yanma geciktirici
LOI	: Sınırlayıcı oksijen indeksi
TMPTA	: Trimetilolpropan Triakrilat
NVP	: N-Vinil-2- Prolidon
DOPO-diasit	: Sentezlenen 1. aşama
DOPO-diakrilat	: Sentezlenen 2. Aşama
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
PET	: Polietilenterefitalat
FR	: Flame Retardant
PEVCD	: Plazma geliştirilmiş kimyasal buhar ayrışması
NaOH	: Sodyum Hidroksit
VOC	: Düşük uçucu organik bileşikler
Tg	: Camı geçiş sıcaklık

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1. Yanmanın Oluşması ve Yayılması	3
Şekil 1. 2.Dünyada Alev Geciktirici Tüketim Oranları	5
Şekil 1. 3.Alev Geciktirici Yangından Kaçış Zamanını Artırması	6
Şekil 1. 4.Kondenzasyonu Sonucu Oluşan Pirofosfat Yapısı	11
Şekil 1.5.İtakonik Asidin Uygulama Alanları	13
Şekil 1.6. Uv Kurutma İşleminin Şekli ve Uv İndüklenmiş Çapraz Bağlama	15
Şekil 2.1.Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon Kalıp	22
Şekil 2.2. DOPO-diasit Sentezi	23
Şekil 2.3. DOPO-diasit Reaksiyon Düzenegi	23
Şekil 2.4. DOPO-diakrilat Sentezi	24
Şekil 2.5 .DOPO-diakrilat Reaksiyon Düzenegi	24
Şekil 2.6. DOPO-diakrilat Ekstraksiyon Düzenegi	25
Şekil 3. 1. DOPO-diasit FT-IR Spektrumu	26
Şekil 3. 2. DOPO-diakrilat FT-IR Spektrumu	27
Şekil 3.3. DOPO,İTA,DOPO-diasit 1H NMR Spektrumu	28
Şekil 3.4. DOPO-diakrilat 1H NMR Spektrumu	29
Şekil 3.5. Serbest Filmlerin E-Modül Grafikleri	31
Şekil 3. 6.Serbest Filmlerin Kopma Mukayemeti Grafikleri	31
Şekil 3. 7. Serbest Filmlerin Çekme Mukavemeyeti Grafikleri	32
Şekil 3. 8. Serbest Filmlerin Çekme Uzaması ve Kopma Uzaması Grafikleri	32
Şekil 3. 9.LOI Cihazı ve Test Düzenegi	33
Şekil 3.10. 42 sn içerisinde F_0 ve F_4 Tutuşmaları	34
Şekil 3.11. LOI Verileri Grafiği	35
Şekil 3. 12. Serbest Filmlerin Temas Açısı Grafiği	35
Şekil 3.13. Serbest Filmlerin Temas Açısı Görüntüleri	36
Şekil 3. 14. F_0 , F_1 , F_2 ve F_3 Numunelerinin x2000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri	39
Şekil 3. 15. F_0 , F_1 , F_2 ve F_3 Numunelerinin x5000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri	41

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. 1. Amerika ve Batı Avrupa'da Alev Geciktirici Malzemelerin Tüketim Yüzdeleri	5
Tablo 2. 1. Sentezlenen Bileşiklerin Molekül ağırlık ve Verimleri	25
Tablo 2. 2. Hazırlanan Filmlerin Formülasyonları	25
Tablo 3. 1. Hazırlanan Filmlerin Jel İçeriği	30
Tablo 3. 2. Serbest Filmlerin Mekanik Özellikleri	30
Tablo 3. 3. Serbest Filmlerin LOI Verileri	33
Tablo 3. 4. Serbest Filmlerin Tg Değerleri	37



I. GİRİŞ

Yangın insanların can kaybına, maddi manevi hasarlara ve sanatsal/tarihi eserlerin kaybına neden olabilir. Ülkemizdeki nüfus artışının yükselmesi, çarpık kentleşme ve sanayinin artmasından dolayı her yıl yangın sayısı miktarı ve yangınlar yüzünden oluşan tahribatlar hızla artmaktadır. Yangınlardan dolayı meydana gelen maddi hasar ve can kaybını azaltmak için alınacak önlemlerden bir tanesi tutuşmayan veya tutuşmayı geciktirici malzemelerin kullanımını artırmaktır. Alev geciktirici katkıları yanmaya yatkın olan maddelere yangın performanslarını en aza indirmek veya yangın testi şartlarını sağlamaları için eklenirler. Alev geciktiricilerinin çoğunun tutuşa bilirliliği artırdığını ve/veya alevin yayılmasını azalttığı gözlemlenmiştir.

Alev geciktirici katkı maddelerinin kullanımı, gerekli bir alev geciktirme sınırına ulaşması için fazla miktarda yükleme yapılmasını gerektirir ve halojenli alev geciktiriciler, yanma sırasında zehirli ve aşındırıcı dumanlar çıkarırken, kimyasal olarak bağlanan bileşikler az miktarlarda etkisi olabilir. Halojen içeren alev geciktiricilere göre, yanma esnasında fosfor içeren bileşiklerin daha az zehirli gaz ve duman ürettiği tespit edilmiştir. Kimyasal olarak eklenen fosfor içeren monomerler alev geciktiriciliği yükseltir. Bu yüzden fosfor içeren monomerlerin, alev geciktirici kaplamalarda çok fazla kullanımı mevcuttur. Halojen içeren alev geciktiricilerin zehir oranı ve çevreye verdiği zarar nedeniyle, fosfor içeren alev geciktiriciler çevre dostu olarak çok dikkat çekmiştir. Sonradan eklenen alev geciktiriciler zamanla çökme etkisi olduğundan ve kaplamalarda etkisi azaldığından kendiliğinden yanmazlık özelliğine sahip polimerler yaygın kullanılmaktadır [1].

Alev geciktiricilerin pazarı yıllık % 5 oranında artmıştır. Böyle olmasının en önemli etkisi plastiklerin kullanım oranının şimdilerde fazlaca yükseliş göstermesidir. Önce kullanılan alev geciktiricilerden PCB (polychlorinated biphenyls) 1977 yılında zehir etkisinden dolayı yasaklanmıştır. Günümüzde brom katkılı alev geciktiriciler tercih edilmesine rağmen yan etkilerinden dolayı kullanımları sınırlandırılmaktadır. Avrupa birliği 2008 yılı ile PDBE (polybrominated diphenyl ethers)'in yasaklanmıştır. Dünya çapında, alev geciktiriciler ile ilgili problemler , çevreye verdiği etkiler, sistemlerde inorganik malzeme birikmesi ve bu birikmenin zaman geçtikten sonra insan ve çevreye zarar verme ihtimali ve yangın sonucu ortama yayılan zehirli gazlardır. Klor ve brom esaslı alev geciktirici malzemeler yanmadan dolayı çevreye ve insana zarar

veren için gaz oluşumuna sebep olduğundan 2000 yılından sonra engellenmiş veya yasaklanmış, bu sebepten dolayı da kimya sanayini, dağılımı polimerde iyi, yanma sonucu toksin atık oluşturma olasılığı düşük yeni nesil alev geciktirici yapılar aramayı artırmıştır [2].

Son yıllarda pek çok yerde çeşitli kaplama sistemleri kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bu kaplama sistemlerinde en önemlisi UV ışınları ile kürlenene kaplamalar, çevreci bir sistem olmaları, enerji tasarrufu sağlamaları, kolay uygulanabilirliği, hızlı kuruma özelliği, solventsiz olmaları gibi avantajlı özellikler sayesinde kullanımı gelişmekte ve artmaktadır. Bu sistemin hazırlık aşaması, epoksi, fonksiyonel grup içeren akrilat gibi monomerlerin radikal veya katyonik mekanizma ile polimerizasyonu ile meydana gelir. UV kürlemeli kaplamaların dekoratif veya korumaya yönelik amaçlarından başka, alev geciktirici özelliklere sahip olmaları da gelişen teknoloji araştırmalarda ilgi konusu olmuştur.

Tez kapsamında yeni bir itakonik asit biyo-esaslı fosfor içeren reaktif sentezlenmesi hedeflendi. Alev geciktirici ajanların biyo esaslı malzeme olması amaçlanmaktadır. İlk olarak, asit işlevselliğine sahip bir alev geciktirici elde etmek için 9,10-dihidro-9-OKSA-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO) ve biyo-esaslı itakonik asit reaksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen asit daha sonra metakrilat monomerini içeren iki fonksiyonlu fosfor oluşturmak için glisidil metakrilat ile reaksiyona sokuldu. Biyo esaslı ajanların UV kürlemeli sistemlere uyumlu ajan olarak elde etmek amaçlanmıştır.

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Yanmazlık

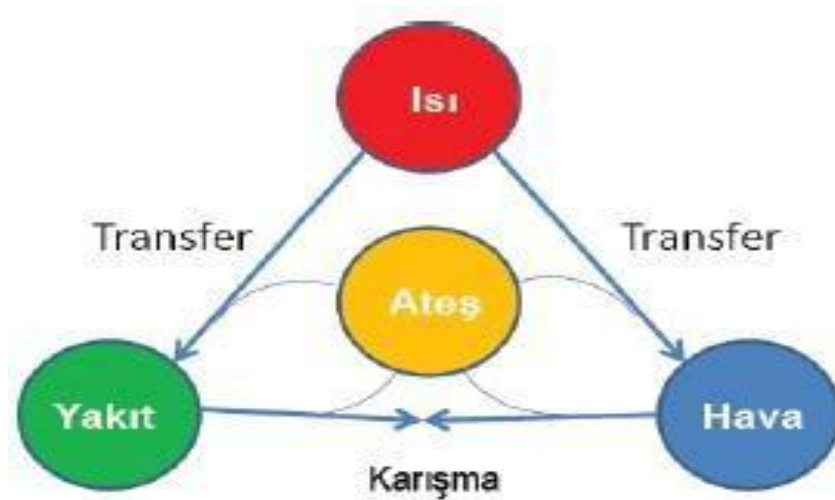
Yangın güvenliğinin tehlikeli olduğu uygulamalarda kullanıcı ürünleri ev eşyaları elektronik eşyalar inşaat malzemeleri bulunmaktadır. Yangın derecesi, aktif yangın ve pasif yangın olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Pasif yangın koruması, yüksek yangın özelliği gösteren malzemelerin kullanımıyla sağlanmaktadır. Yüksek yangın özelliği olan ürünler yanma geciktirici katkılarına sahip olan ürünlerdir. Bu yüzden tutuşma oranı azaltılır veya tutuşma meydana gelmiş ise yangından sonra oluşan hasarı minimum seviyeye indirilmiş olur. Üreticilere göre, alev geciktirici katkıları polimeri alev geciktirici olması için tercih edilen şüphesiz en kolay yoldur. Reaktif ve katkılı olmak üzere iki ana alev geciktirici çeşidi vardır. Reaktif alev geciktiriciler yapısında hetero atom bulundurulur. Birden fazla katkılı alev geciktiriciler reaksiyon

gerçekleşmeden fiziksel yolla karıştırılır ve polimerlere kimyasal reaksiyon gerçekleştirmez Genellikle tercih edilen alev geciktiriciler; bor, fosfor, alüminyum, klorür, antimon ve bromürdü.

Alev geciktirici ve zehirli gaz önleyici malzemeler, katkı maddeleri ve reaktant olarak ikiye ayrılmaktadır. Katkı maddeleri sektörde dolgu maddeleri olarak tercih edilmektedir ve diğer katkı maddeleri ile reaksiyon vermezler. Alev geciktiricilerden istenen iki ana özellik bulunmaktadır. İlk olarak alev geciktirme etkisine sahip olması ve sonra içine eklendiği temel malzemeye uyum sağlaması beklenmektedir. Belirlenen miktarlarda malzemeye ilave edilen alev geciktirici katkı maddeleri yanma yetkisi yüksek olan ana malzemeyi inceltir ve ana maddenin yanması için gerekli oksijen oranını arttıırırlar [3].

1.1.2. Bir yangın nasıl gelişir?

Yanıcı malzemenin, yanıcı bir kaynaktan ısı alıp tutuşma sıcaklığı seviyesine ulaşmasından sonra, oksijenle zincirleme ve ekzotermik bir reaksiyona girerek, kontrol edilemeden yanmasına, yangın adı verilir. Yangından sonra; yanıcı maddenin özelliğine göre değişen miktarlarda, ısı, ışık, duman ve yangın gazları ortaya çıkar. Açığa çıkan bu etkiler, yangın kontrol altına alınamadığı veya söndürülemediği takdirde, hızla büyüyerek iletim, taşınım ve ışınlama, önüne gelen her şeyi yakmaya devam eder [4]. Yanma, hızlı gerçekleşen ve güçlü bir ekzotermik reaksiyondur. Yangına sebep olan ana parametreler alevin yayılması, tutuşa bilirlilik, yanıcılık ve ısıdır.



Şekil 1. 1. Yanmanın Oluşması ve Yayılması

Bir yangın üç temele bölünür. Başlatıcı yangın, tam gelişmiş yangın ve azalan yangın. Yangın bir kıvılcım ile başlar. Ateş hızla yayılır, ısınır yanan çevre ve malzemeler

odada oluşmuş yanıcı gazlar ve oldukça sıcak, flashover gerçekleşir ve bütün odaya alevler yayılır. Malzemenin kolayca yanabilmesi yanma hızını artırır. Yanma, alevlerle her tarafa yayılır, ortam sıcaklığının artmasına neden olur. Sıcaklığın hızlıca artması sonucu, maksimum seviyeye ulaşılnca ortamdaki malzemelerin tamamı tutuşma derecelerine ulaşarak aniden tutuşmaya başlarlar. Bu reaksiyona flashover denir. Bu zamanda yangının yayıldıktan sonra yanma reaksiyonuna katılan ortamdaki oksijen hızla azalmaya başlar. Malzemenin tutuşma noktası parlama noktası ve alev alma noktası olmak üzere 2 farklı şekilde tanımlanabilir. Parlama Noktası, malzemeye bir ısı kaynağı ile ısıtıldığında havanın malzeme etrafına yayılıp yeterli miktardaki yanıcı gazlar ile malzemenin her tarafını sararak tutuştuğu en düşük sıcaklıktır. Alev alma noktası ise; malzemenin herhangi bir alev kaynağı olmadan kendiliğinden tutuştuğu sıcaklıktır ve bu sıcaklık değeri havalandırma hızı, ortamdaki havanın sıcaklığı gibi etkenlere bağlı olarak değişkenlik gösterebilir.

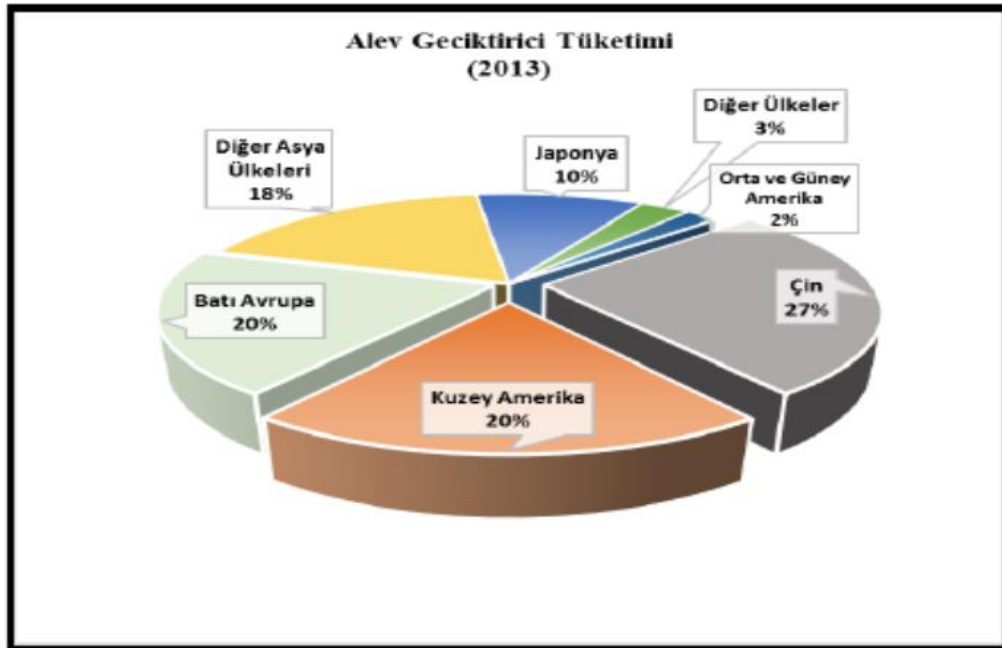
1.1.3 Alev geciktiriciler

Üreticilere göre, alev geciktirici katkı polimerin ürünü alev geciktirici özelliği sağladığı için tercih edilen en kolay yoldur. Aslında alev geciktiricilerden iki görev gerçekleştirilmesi beklenir. Öncelikli olarak alev geciktirme özelliğine sahip olmak ve sonra içine katıldığı malzemeye zarar vermemek ve uygun olmak. Belirli oranlarda eklenen alev geciktirici katkı maddelerin hem kolay yanması ana malzemeyi inceltmekte aynı zamanda ana maddenin oksijen indeksini azaltmaktadır. Oksijen indeksi ana maddenin yanmasına devam edebilmesi için gerekli olan minimum oksijen miktarıdır. Ticari polimerlere eklenen alev geciktiriciler dünya pazarında çok büyük pay almaktadır. Brom içeren alev geciktiricilerin çevreye ve insan sağlığına olumsuzluğundan dolayı alev geciktirici olarak kullanımının ileriki yıllarda yasaklanma ihtimali olabilir. İnorganik katkıların polimer matriksi içerisinde homojen dağılamamasından dolayı daha kullanışlı alev geciktiricilerin araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır [5].

Tablo 1. 1. Amerika ve Batı Avrupa'da Alev Geciktirici Malzemelerin Tüketim Yüzdeleri[5]

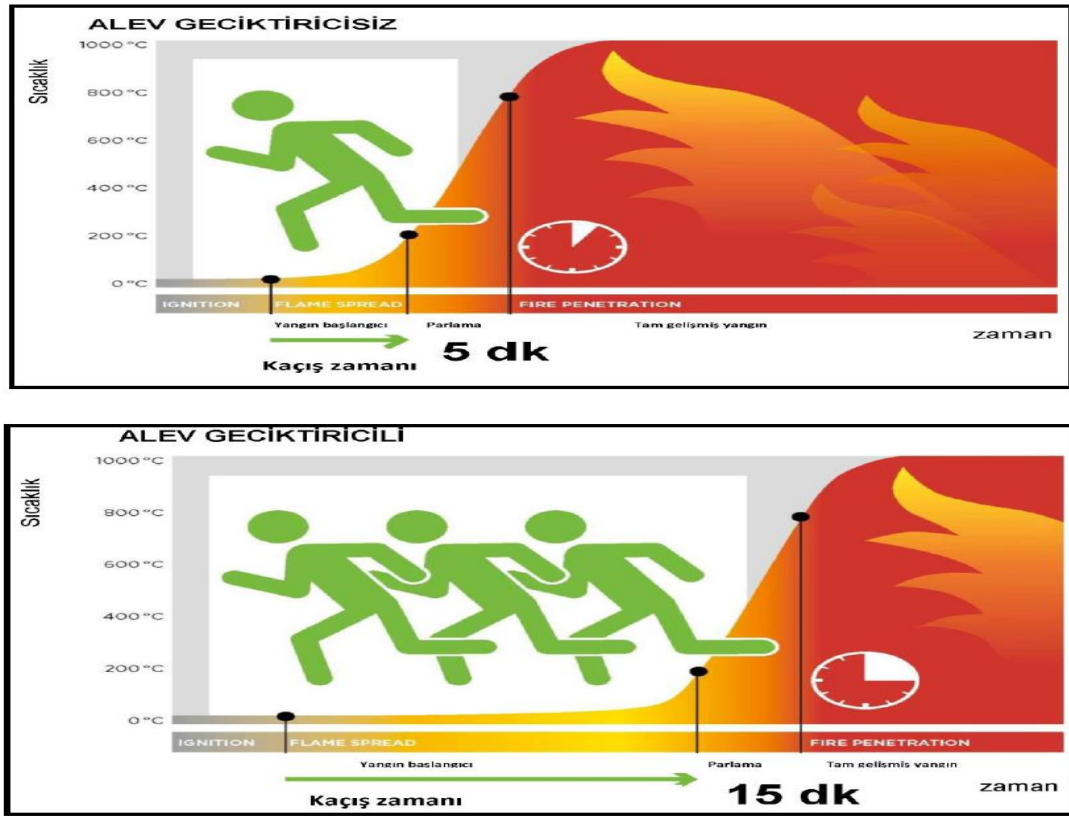
<u>Alev Geciktirici Malzeme</u>	<u>Amerika</u>	<u>Batı Avrupa</u>
Alüminyum Hidroksit	39	47
Brom Bazlı	27	13
Fosfor Bazlı	12	23
Klor Bazlı	11	3
Antimon Oksit	8	7
Magnezyum Hidroksit	1	2
Çinko Borat	2	5

2013 yılı için alev geciktiricilerde uluslararası tüketiminin 2 milyon ton/yıl'dan daha fazla olduğu tespit edilmekte, %35'lik pay ile alüminyum hidroksit en büyük paya sahiptir. Halojen içerikli bromlu, klorlu kimyasallar ve birlikte yaygın olarak kullanılan antimon oksit toplam payı da %37'dir. Organo fosfor %16'luk payı alırken, diğer pazara sahip alev geciktiriciler %13'lük paya sahiptir. Huntit-hidromanyezit ise %13'lük bu payın içerisinde yer almaktadır. Son zamanlarda devamlılığı olan halojensiz alev geciktiricilere talep artırmaktadır [6].



Şekil 1. 2.Dünyada Alev Geciktirici Tüketim Oranları [7]

Alev geciktiriciler, polimerlerin yanıcılığını düşürmektedir. Ürünlerin kullanımından çıkan yangınlarda 5 dk olan yangından kaçma zamanının, alev geciktirici ürünlerinin tercih ile 15 dk olduğu araştırmalarda belirtilmiştir. Alev geciktiriciler; yangının başlama süresini azalttığı gibi yangının yayılım riskini de azaltmaktadır. Bu özelliği ile kaçma zamanını artırarak can kayıplarını ve yaralanmaları azaltmakta, ciddi maddi kayıpların ve olumsuz çevresel etkilerin önüne geçmektedirler [7].



Şekil 1. 3. Alev Geciktirici Yangından Kaçış Zamanını Artırması [7]

1.1.4. Alev geciktirici çalışma mekanizmaları

Yangın 5 kısımda gerçekleşir: Isıtma Kısım: Dışardan gelen sıcaklığın yükselmesiyle ısınma Bozuşma Kısım: Yanıcı olan gazlar oluşur. Ateş alma kısmı: artan sıcaklık malzemeyi tutuşturur. Yanma Aşaması: Isı ve duman meydana gelir ve Yayılma kısmı: Ortaya yayılan zehirli gazlar uzaklaştırılarak ısı almasıyla alevli yanma meydana gelir ve yayılır. Alev geciktirici sistemlerde birçok mekanizma vardır. Bunlardan 3'ü önemlidir.

a) Buhar Fazında Serbest Radikal Bırakmamak: Polimer ısı alırken yanma prosesini hızlandıran buhar fazı sebebiyle serbest radikaller meydana gelir. Katkı malzemeleri, yalnız veya bileşikte bulunan diğer malzemelerle birlikte, altta bulunan tabakalardan zincirleme reaksiyonlarla serbest olan radikallerin meydana gelmesini önleyerek alev

geciktirmeyi sağlar. Brom esaslı ve klor esaslı alev geciktiriciler çalışma düzeneği bu şekildedir. Halojenli malzemeler ve Sb_2C arasındaki reaksiyonu $SbCl_3$ oluşturur, bu yüzden ısısal bozuşma sonucunda serbest radikaller meydana gelir. Bu yüzden, bromlu ve klorlu alev geciktiriciler Sb_2O_3 ile bileşik yapılarak sağlanır. Sb_2C tek başına çok az alev geciktirir.

b) Isıyla Büyüme/Şişme Hareketi: İlk yanma kısmında, yanıcı polimerin ilerleyen yanmadan izole olmasını yardım eden plastik yüzeyde dengeli hacimsel kor oluşturması adı verilir. Isıyla kabarma oluşum bileşenleri: Isıtıldıktan sonra malzemenin kuvvetli fosforik asit gibi oksiasit vermesi, yangından kalan kalıntının korun polialkol tipi bileşik oluşturması ve meydana gelen korun köpürmesi için bir gaz kaynağı meydana getirmiştir.

c) Endotermik/Isı Veren Etki: Isı ile bozulan malzemeler aşağıdaki nedenlerden dolayı kombinasyonu ile alev geciktirici özelliğine sahiptir.

- Bozuşma reaksiyonu kuvvetli endotermik bir reaksiyondur. Bu yüzden ısı yanan yüzeyinden uzaklaşır, yanan alt kısım soğur. Alevlerin daha fazla yayılması ve duman oluşumu sınırlanır.
- Eğer gaz yan-ürünler bozuşma reaksiyonu sonucunda serbest bırakılırsa, ateşin hemen civarında ısı yükünün daha fazla yayılmasına yol açar [8].

1.1.5. Alev geciktirici uygulama alanları ve uygulama teknolojileri

1.1.5.1. Uygulama alanları

Alev geciktirici kaplamalar, farklı sektörlerde kullanılan birçok uygulamaya sahiptir. En çok kullanılan alev geciktirici pazar alanları arasında bina inşaatı, elektrik uygulamaları, elektronik ve ulaşım yer alırken, tekstil kaplamalarda alev geciktiricilerin yaygın olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. İnşaat ve nakliye endüstrisinde, alev geciktirme sağlamanın popüler bir yolu, yüzeyleri kaplamak için kullanılan boya / vernikte FR katkı maddelerinin karıştırılmasıdır. Klorlu parafin, antimon trioksit ve titanyum dioksit gibi bileşenleri kullanan birçok formülasyon açıklanmıştır. FR lateks ve alkil bazlı boyalar için yangın tehlikesi durumunda gaz fazındaki alev yayılmasını azaltmaya yardımcı olur ve yoğun fazda hacimsiz kömür oluşturmak için malzeme yüzeyinin ayrışmasını katalize eder [9].

1.1.5.2. Uygulama teknolojileri

Geleneksel FR kaplamalar çoğunlukla akrilik, epoksi, ürethan veya silikon bazlı, tipik olarak birkaç on ila yüzlerce mikron kalınlığında polimer matrisler olarak kabul edilebilir. Normalde alt tabakalara püskürtme, fırça veya rulo teknikleri ile uygulanırlar. Diğer bir yöntem, malzeme yüzeyini doğrudan kaplama solüsyonlarına daldırmak ve ardından solventi uzaklaştırmak için kurutma işlemidir. Bu yöntemler genellikle büyük miktarda enerji ve kimyasal gerektiren ve genellikle toksisite ve çevre sorunları endişelerini beraberinde getiren çok adımlı süreçlerdir. Bazı FR kaplamalar için ortak bir problem, sınırlı yapışmadan kaynaklanabilecek tekrarlanan termal döngü altında delaminasyondur. Son zamanlarda, plazma biriktirme, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme, katman ve sol-jel vb. Gibi bir dizi gelişmiş teknik, FR alanındaki kaplama uygulaması için artan ilgi çekmektedir [10].

a) Ultraviyole kürleme teknolojisi

Ultraviyole (UV) kürleme tekniği, endüstriyel alevli FR kaplama uygulamalarında giderek daha fazla kullanılmaktadır [11]. Son yıllarda, hızlı kürlenme, düşük enerji tüketimi, azaltılmış çevre kirliliği, yüksek kimyasal stabilite, düşük uçucu organik bileşikler (VOC) emisyonu ve formülasyon ve kürleme koşullarında geniş bir yelpazede uygulanabilir değişiklikler gibi avantajlı özellikler, çeşitli UV ile kürlenebilir bileşimler yapmıştır. FR uygulamaları için oldukça kullanışlıdır [12]. Uygun FR elemanlarını UV ile kürlenen matrislere, yani bor, fosfor, silikon ekleyerek, elde edilen kaplama alttaki malzemeye iyi alev geciktirici özellikler sağlayabilir [13].

b) Plazma teknolojisi

Çeşitli araştırmacılar, yakın zamanda plazma teknolojisini, alt tabakalara alev geciktirici kaplamaların uygulanması için çevre dostu bir alternatif olarak kullandılar [14]. Bu teknik aracılığıyla, karşılık gelen plazma kaynağı ile temas eden herhangi bir yüzeye ince bir ağ kaplaması yerleştirilebilir veya aşılabilir [15]. Düşük basınçlı plazma tekniğinin, tekstil ürünlerine oldukça dayanıklı alev geciktirici özellikler sağladığı FR bitirme alanında kullanıldığı bildirilmiştir [16]. Bununla birlikte, vakum işleminden kaynaklanan ek maliyeti ve karmaşıklığının bir sonucu olarak, atmosferik basınç plazması, endüstriyel uygulamalar için önceki sürece umut verici bir alternatif olarak daha da kullanılmıştır [17].

c) Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme

Günümüzde fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD), doğal özellikleri nedeniyle örneğin çevre dostu olması nedeniyle tekstil malzemelerini ve elektrikli cihazları değiştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [18]. Çeşitli yüzeyleri kaplamak için çeşitli işlevler ve esneklik yöntemler kullanılır. Püskürtmeli kaplama, en yaygın uygulanan PVD tekniklerinden biridir ve farklı substratlar alev geciktirme sağlamak için yeni konseptlere her zaman eşlik eder, örneğin özel FR uygulamaları için tekstil kumaşları, nano fiberler veya plastik substratlar [19]. CVD tekniğini kullanan termal direnç kaplamasının da literatürde çeşitli substratlar üzerinde ince kaplamalar oluşturduğu bildirilmiştir. Karmaşık yüzeyleri mükemmel bir kaplama ile eşit şekilde kaplama avantajına sahiptir ve bu nedenle FR kaplama uygulamaları için büyük bir potansiyel sunar. Plazma geliştirilmiş kimyasal buhar ayrışması (PEVCD), filmlerin biriktirilmesi için yaygın olarak kullanılan alev geciktirme sağlamak amacıyla uygulanan işlemlerden biridir [20].

d) Sol-jel işlemi

Sol-jel tekniği, tekstiller üzerinde çevre dostu alev geciktirici kaplamaların üretimi için yeni bir ıslak kimyasal tekniktir. Bu işlem geleneksel olarak organik, inorganik kompozitlerin polimerik ağlarını geliştirmek için kullanılırken, organik polimerlerin bazı avantajları hibrit kaplamaların genel özelliklerini geliştirmek için inorganik kısımların avantajlarını ortaya çıkarır. Ayrıca, moleküler ölçek altında organik ve inorganik kısımlardan türetilen genellikle ortaya çıkan sinerjistik etkilerin bir sonucu olarak, kaplanmış sistem daha sonra yüksek seviyelerde alev geciktirme elde edebilir. FR tekstiller için sol-jel tekniğine dayalı bir son teknoloji ürünüdür [21].

e) Katman katman montaj yaklaşımı

Daha yakın zamanlarda, tekstiller için basit, oldukça ucuz ve aynı zamanda çevre dostu bir FR muamele yöntemi olarak son derece uygun bir kaplama tekniği olan katman katman (LbL) montajı kullanılmıştır. FR modifikasyonu, yüzeyde pozitif ve negatif yüklü çok tabakalar oluşturan zıt yüklü polielektrolit solüsyonları veya süspansiyonları ile substratın alternatif daldırma veya püskürtme yoluyla gerçekleştirilebilir.[22] Elektrostatik cazibe merkezlerinden gelen montaj gücüne ek olarak, çok katmanlı kaplamalar ayrıca verici / alıcı etkileşimleri, hidrojen bağı ve kovalent bağlar yoluyla da oluşturulabilir. Yakın zamanda yapılan araştırmalar, bu tekniğin pamuklu kumaş için

kullanıldığında son derece avantajlı olduğunu ve polyesterler, poliamidler ve poliüretan köpükler gibi diğer bazı substratlar üzerinde daha fazla uygulama için çekici bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur [23].

1.1.6. Fosfor

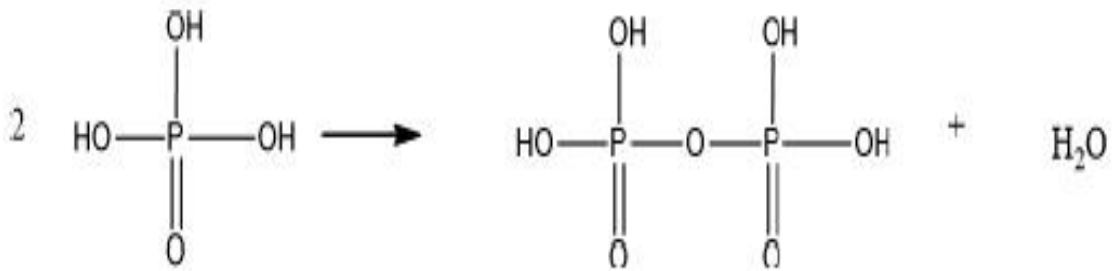
1669 yılında Henng Brand icadıyla ürenin ısıtılarak buharlaşmasıyla meydana getirmiştir. Doğada tek olan izotopu ^{31}P 'dir. Yarı saydam, balmumu gibi, karanlıkta parlayan sarımsak kokulu, zehirli bir elementtir. Karbonat yapımı ve boyalı içeceklerde içerisinde bulunur. Fosforik asit, fosforun en başta bilinen bileşiğidir ve gübre yapımında kullanılmaktadır. Fosforun beyaz, kırmızı ve siyah olmak üzere üç tane allotropu bulunmaktadır. En reaktif olanı beyaz fosfordur. Beyaz fosfor sıvı ve katı formda tetrahedral yapılı P_4 molekülleri halindedir. Fosfor atomlarının sonsuz zincirler halindedir. Siyah fosfor kristali çift tabakalı bir yapıya sahip olup her bir fosfor atomu diğer üç fosfor atomuna bağlıdır. Fosfor doğada çok fazla bulunur fakat oksijene olan yüksek ilgisinden dolayı serbest halde bulunmaz, bileşik halinde bulunur ve genelde suyun içinde saklanır [26].

1.1.7. Fosforun kullanım alanları

Çok fazla kullanım alanına sahip fosforun başlıca kullanıldığı alanlar gübre sanayi ve kimya sanayidir. Zararlı malzemelerde kullanılan çoğu kimyasalın (pestisitlerin) içerisinde fosfor bulunur. Fosforun kimya sektöründe yaygın kullanım alanı deterjanlardır. Deterjan endüstrisinde özellikle tripoli fosfat, tetrasodyumpirofosfat ve sodyummetafosfat bileşikleriyle kullanılır. Bundan başka yangın söndürücü ekipmanlarda, alev geciktirici malzemelerde, kibrit imalatında, tarım ilaçlarında, işaret fişeklerinde, özel camlarda da kullanımı mevcuttur [26].

1.1.8. Fosfor içeren yapıların alev geciktirici özellikleri

Fosfor bileşikler uzun süredir polimer malzemelere eklenerek alev geciktiricilerde tercih edilmektedir. Tercih edilen fosfor bileşiklerine kırmızı fosfor, fosfin oksit, fosfin, fosfit, fosfonat ve fosfatlar alev geciktiricilere örnek gösterebilir [24]. Katı fazda fosfor içeren alev geciktiricinin özelliği ısınma veya tutuşma esnasında polimerin zincir kısmında bulunan veya yapısında bulunan oksijen ile tepkimeye girer. Polimerin alev ile reaksiyona girmesi sonucu fosfor yapıları fosforik asiti meydana getirir ve bu oluşan moleküllerin kombinasyonu sonucu su molekülleri ortaya çıkar ve pirofosfat bileşikleri meydana gelir [25].



Şekil 1. 4.Kondenzasyonu Sonucu Oluşan Pirofosfat Yapısı [25]

Fosforik asidin kondenzasyonu sonucu oluşan su molekülü gaz fazını inceltirerek yanmaya neden olan oksitleyicilerin viskozitesini düşürür. Fosforik asit ortamda olan karbon bileşiği ile tepkimeye girerek, polimerin yüzeyinde koruması için bir tabaka meydana getirir. Bu sebeple metal fosfinatlar benzer özel fosfor içeren alev geciktiriciler, yanmanın gaz tabakasında fosfor ve fosfat yapıları meydana getirerek, yanmaya olumsuz yönde etkileyebilir. [25].

1.1.9. İtakonik asit

1.1.9.1. İtakonik asidin ortaya çıkışı

İtakonik asit, ilk olarak sitrik asidin ısısal (termal) bozunma ve ayrışma ürünü olarak elde edilmiştir. Kinoshita ise 1932 yılında karbonhidratlardan mantarlar kullanılarak itakonik asit biyosentezini bulduğunu bildirmiştir. Kinoshita Aspergillus itaconicus ozmofilik mantarının büyüme ortamında itakonik asit elde ettiğini yayınında dile getirmiştir.[27] Illinois eyaletinin Peoria şehrinde bulunan Kobayashi ve Nakamura 1964 yılında ,Kobayashi 1967 yılında itakonik asidin Aspergillus terreus suşu kullanarak endüstriyel üretimi için koşul ortaya koymuşlardır. O tarihten günümüze üretim sürecinin geliştirebilmesi için birçok çalışma yapılmıştır ve bu çalışmaların

sonucunda optimize edilmiş endüstriyel ürün meydana getirmişlerdir.[39] A.B.D.'den sonra İngiltere, Fransa, Rusya ve Japonya'da yeni itakonik asit üretim tesisleri kurulmaya başlanmıştır. Bununla birlikte sürdürülebilirlik, çevreyi koruma, ucuz alternatif hammadde kaynakları bulma, düşük enerji gereksinimli üretimler ve yüksek verimli ürün geri kazanım yöntemleri son yıllarda gerek akademi gerekse endüstrinin itakonik asit üretiminde önemseddiği noktalar olarak öne çıkmıştır [27].

İtakonik asit gibi organik asitlerin üretim maliyetleri proseste kullanılan ham madde ve işlem basamaklarıyla doğrudan alakalıdır. Ayırma ve saflaştırma işlemlerinin giderlerinin son ürün üretim maliyetlerine oranının önemli bir yer aldığı ve ürüne göre değişmekle birlikte % 40 veya daha üst düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden sektörde rekabet edebilecek biyolojik tabanlı üretimler için yeni üretim yöntemleri kadar etkili geri kazanım ve saflaştırma yöntemlerinin de geliştirilmesi gerekmektedir [28].

Fermantasyon ile üretilen itakonik asit üretim aşamalarında kristalizasyon, membran filtrasyon, özütleme (ekstraksiyon), elektrodializ veya adsorpsiyon gibi çeşitli ayırma ve saflaştırma yöntemleri ile geri kazanılabilmektedir. Bunlardan bazıları fermantasyon işlemi ile birleştirilebilme avantajına sahiptir.

Bu yöntemlerin en önemlileri adsorpsiyon ve iyon değiştirme süreçleridir. Birçok araştırmacı itakonik asit gibi çeşitli karboksilik asitlerin fermantasyon ortamından veya sulu çözeltilerden çeşitli adsorban veya iyon değiştirici reçineler yardımıyla ayrımı ve geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalarda önemli sonuçlara elde edilmiş olursa da literatürde hala önemli eksiklikler bulunmakta ve daha detaylı yeniliklere ihtiyaç duyulmaktadır [29].

1.1.9.2. İtakonik asidin kullanıldığı yerler

Kimya endüstrisinde önemli bir yere sahip olan itakonik asit geniş uygulama yelpazesine sahiptir. itakonik asidin en yaygın uygulama alanlarına şekil 1,5.de yer verilmiştir.



Şekil 1.5.İtakonik Asidin Uygulama Alanları [33]

İtakonik asidin polimerik metil, etil ya da vinil esterleri, endüstride yapıştırıcı elastomerler, kaplamalar ve yapışkanlar olarak tercih edilmektedir. Vinil klorür kaplamalarına eklenen az miktardaki itakonik asit; kâğıt, selofan, paketlenme ve fotoğrafçılıkta kullanılan polietilenterefitalat (PET) filmlerde daha iyi bir yapışma sağlamaktadır. İtakonik asit ile tamamlayıcı akrilik örgüler ise dokuma olmayan kumaş yapıştırıcısı olarak tercih edilmektedir. İtakonik asidin kopolimerleri kauçuk benzeri üstün dayanım ve esnekliğe sahiptir ve bu özelliğinden dolayı su geçirmez ve güçlü elektriksel yalıtımlı reçine sentezini sağlamaktadır [43]. Düşük miktarda itakonik asit ile birleşik durumda poliakrilonitril kopolimerleri, tekstil endüstrisinde kullanılan süreçlerde boya alma yeteneğinde artışı sağlamaktadır ve bu da boya işlemi sonucunda renklendirme açısından daha iyi sonuçlar elde edilmektedir. % 1-5 oranında itakonik asit ve stiren harcanarak yapılan kaplama, plastik malzemeler suya karşı dirençlidir. Kolay ayrışma ile kolay boyanabilirlik özelliklerini taşırlar. Bu özelliklerinden dolayı yüksek dayanıklı plastik fiberglas üretimi ile halı ve kitap kaplamalarında çokça tercih edilmektedir.

İtakonik asidin aminlerle olan tepkimesi sonucunda pirolidonlar sentezlenebilir, bu da

gres yağında ve de deterjan, şampuan, farmasötik ve bitki öldürücü kimyasallarda koyulaştırıcı olarak kullanılabilir. İtakonik asidin bazı mono esterleri birçok bitki büyütme özelliği kullanılmasına olanak sağlar. 1980'li yıllarda, özellikle Doğu Avrupa ve Japonya'da, itakonik asit metil ve hekzil esterlerinin bitki fizyolojisi üzerine etkilerini incelemek amacıyla pek çok çalışma yapılmıştır[30].

1980'li yıllardan sonra itakonik asit biyomedikal alanında da kullanılmaya başlanmıştır. İtakonik asit ile kısmi yer değiştirmeli birçok mono ve diesterin yüksek oranda ateş düşürücü ve ağrı kesici özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir [31]. Bir alt kolloidal nanopartikülasyonlu hidrojel biçimindeki poliakrilik asit ve poli-itakonik asit gibi polikarboksilik taşıyıcılar göz merceğinden ilaç salınımında yüksek potansiyele sahiptir. Bu nedenle sırasıyla terbinafin hidroklorür ve lidokain verilmesi için poli-N-vinil 2-pirolidonitakonik asit ve poli-N-izopropilakrilamid-itakonik asit test edilmiştir. Ayrıca yara ağrısına karşı bir pansuman olarak kullanılabilen bir bupivakain yüklü formülasyonun deriye nüfuzu için poli-akrilamidko-monometil itakonat kullanılmıştır [32].

Crisp ve Wilson (1980) akrilik ve itakonik asidin sulu çözeltide süresiz olarak kararlı olduğu kanıtlanan bir kopolimer sentezlemişlerdir. Bu kopolimer ticari olarak pazarlanmış ilk dolgu malzemesidir. İtakonik asidin yüksek kalitede sertlik, basınç dayanıklılığı ve mukavemet içeren bileşikler de dişçilik alanında diş yapıştırıcıları ya da cam iyonomer dolgu maddesi olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Cam iyonomer dolgu maddesinin yenileyici (restoratif) diş hekimliğinde çok yararlı yardımcı madde olduğu görülmüştür. Cam iyonomer dolgu maddesi, bir kalsiyum-alüminosilikat cam tozu ve uygun bir akrilik asit homo veya kopolimer solüsyonundan oluşur. Bu malzeme dolgu maddesi olarak gerekli onarım ve yapışkanlık özelliklerine fazlasıyla sahiptir. Diş yapısına ve ana metallere yapışır, florürden dolayı anti-mikrobiyal özellikler gösterirler. Ayrıca diş minesiyile ısıl açıdan uyumludur [33]. İtakonik asit çevreci rolü ve maliyetinin düşük olması birçok alanda kullanılmasını kolaylaştırmıştır.

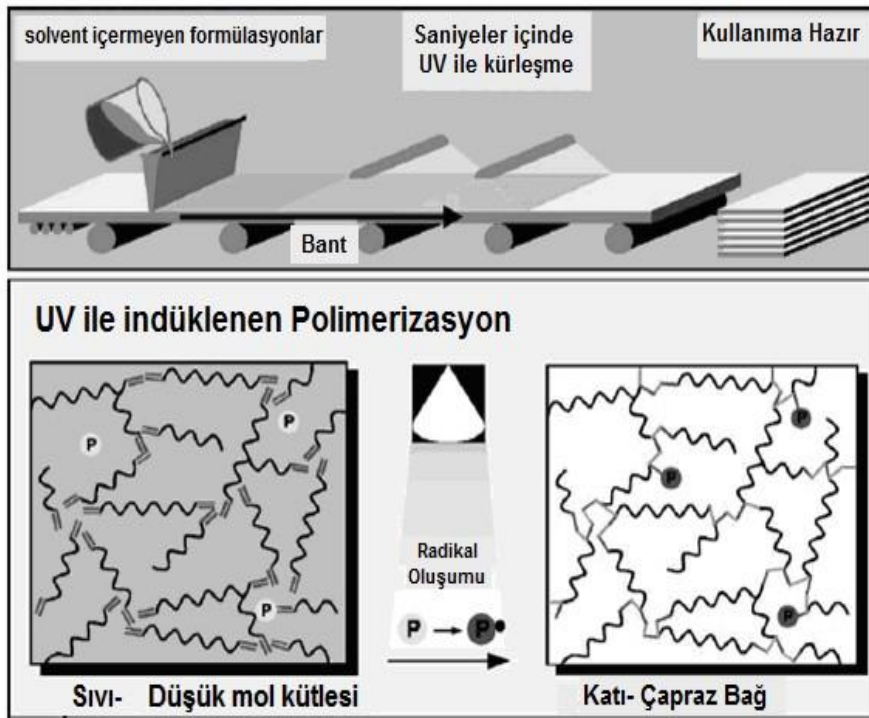
1.1.10. Uv ışınları ile kürlenene sistemler

Günümüzde yeni ve yüksek özellikli kaplama malzemelere olan gereksinim ve bu ihtiyacı karşılayacak malzeme arayışları yoğun bir biçimde devam etmektedir. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının önemli bölümü yüksek özelliğe sahip yeni malzemelerin üretimini sağlayacak farklı kimyasal yapılardaki monomer ve polimerlerin tasarım, sentez ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalardan meydana

gelmektedir. 1970'lerde ortaya çıkan enerji ve çevre sorunlarına çözüm bulmak amacı ile kaplama endüstrisinde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları yeni kaplama tekniklerinin doğmasına yol açmıştır [34].

Bu tekniklerden biri olan UV ve EB ışınları ile sertleşebilen kaplamalar, pek çok sektörde yaygınca kullanılmaktadır. İlk olarak, 1960'larda Batı Almanya'da mobilya endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. 1960 yılında kullanıma başladıktan sonra UV kürleme, otomotiv, telekomünikasyon, elektronik, grafik sanatlar, dönüştürme ve metal, cam ve plastik dekorasyon dahil olmak üzere birçok sektörde kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda çözücü 26 içeren kaplama sistemlerinin kullanılması sonucu ortaya çıkan çevre kirliliği yeni bir teknoloji olan, UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların önemini arttırmaktadır.

Gelişmiş ülkelerden istenen taleplerin yanında gelişmekte olan ülkelere gelen talepler dünya çapında kaplama pazarının büyümesinde katkı sağlamıştır. UV-kür kaplama teknolojisi hızla endüstriyel kaplama alanında geleceğin teknolojisi olarak görülmektedir. Düşük enerji maliyeti, %100 katı madde içermesi, hızlı kuruma, solvent içermediğinden düşük çevresel etkiler ve kaliteli ürünler elde edilmesi gibi avantajları sayesinde birçok uygulamada tercih edilmektedir [35].



Şekil 1.6. Uv Kurutma İşleminin Şekli ve Uv İndüklenmiş Çapraz Bağlama [35]

UV kürleme sistemi kurulduktan bir yıl sonra veya daha az süre içinde kendi ekipman

yatırım getirisini sağlamaktadır, bu üretim artışıyla fark edilebilir [34].

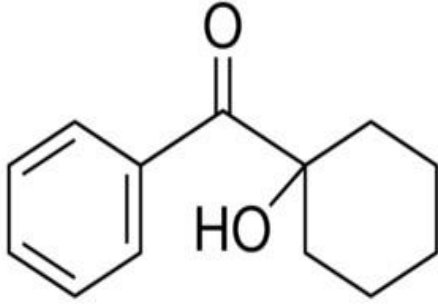
UV kürleme işleminde bir yüzey üzerindeki her noktanın kürlenmesi için UV ışığını görmesi gerekmektedir, bu yüzden karmaşık şekilli parçaların UV kürlenmesi bir sorun olabilir. Karmaşık şekilli parçalarda gizli ya da gölge alanlar UV ışıktan mahrum kalacaktır. Bugün, UV kürleme otomotiv aydınlatma montajları, cep telefonu kılıfları ve diğer elektronik cihazlar gibi plastik kalıp parçaları, golf topları, elektrik motor gövdeleri ve fiberglas kompozit parçalar dahil olmak üzere karmaşık, üç boyutlu parçalar üzerinde çok başarılı bir şekilde yapılmaktadır [36].

UV kaplama reçinesi; oligomerler, reaktif seyrelticiler, foto başlatıcılar ve çeşitli katkı maddelerinden (stabilizatörler, dolgu maddeleri, pigmentler, vb.) oluşan bir bileşiktir. Kaplama, oligomerin türüne ve reaktif seyrelticilere bağlı olarak değişik viskozitelerde sıvı halde yüzeye uygulanır. Yüzeye kaplama uygulandıktan sonra uygun enerjiye sahip UV ışınları ve dalga boyunun etkisine bırakılır. Sertleşme işlemi serbest katyonik veya radikal polimerizasyon ile gerçekleşir. Polimerizasyon sonucu sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı bir yapıya sahip olur [37].

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

a) 1-hidroksi sikloheksil fenil keton (Irgacure 184)



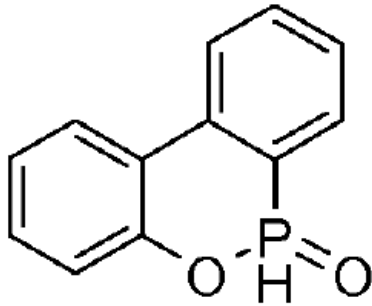
Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 204.22 g/mol

Safılık derecesi: % 97

Kapalı formülü: C₁₃H₁₆O₂

b) DOPO(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide)



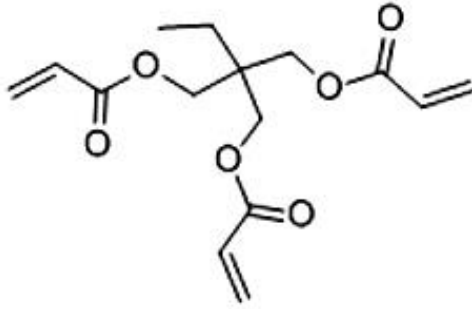
Tedarikçi: Merck

Mw: 216.17 g/mol

Safılık derecesi: % 99

Kapalı formülü: C₁₂H₉O₂P

c) Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)

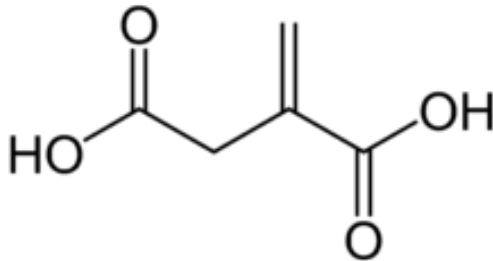


Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 296.32 g/mol

Kapalı formülü: C₁₅H₂₀O₆

d) İtakonik Asit



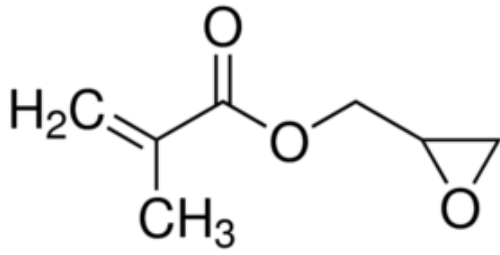
Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 130.099 g/mol

Safılık derecesi: % 98

Kapalı formülü: C₅H₆O₄

e) Glisidil Metakrilat



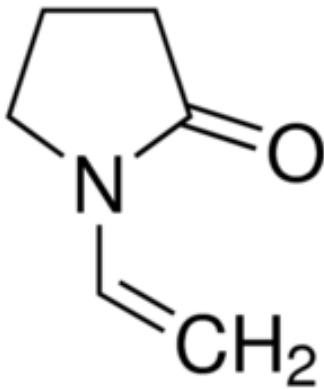
Tedarikçi: Mitsubishi Gas Chemical

Mw: 142.15 g/mol

Safılık derecesi: % 97

Kapalı formülü: C7H10O3

f) N-Vinyl-2-Pyrrolidone (NVP)



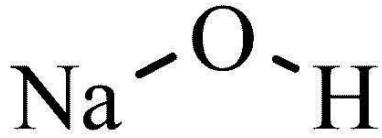
Tedarikçi: Merck

Mw: 111.14 g/mol

Safılık derecesi: % 97

Kapalı formülü: C6H9NO

g) Sodyum Hidroksit



Tedarikçi: Merck

Mw: 39,997 g/mol

Safılık derecesi: % 98

Kapalı formülü: NaOH

h) Laromer 8992

3.2. Kullanılan Cihaz Ve Aletler

FTIR Spektrofotometre:

FTIR spektra ölçümünde JASCO FT/IR-4200 ile ATR (JASCO Corp., Tokyo, Japan). Spektrumlar orta IR bölgesinde (ca. 4000-700 cm⁻¹) 16 tarama ile 4 cm çözünürlükte (Spectra Manager II yazılımı, JASCO Corp.).

UV Spektrofotometre Cihazı

Himadzu marka 2450 model UV spektrometre cihazı kullanıldı.

UV Lambası

Kuvars camdan, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, güneş ışınlarının spektral dağılımına yakın ışık verebilen Osram firmasına ait Ultrawit 300 markalı, 300 Watt gücünde UV lambası kullanıldı.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Hazırlanan serbest filmlerin her birinden 8-10 mg arasında numuneler alınıp, 25 °C'den 250 °C'ye kadar 10 °C/dk hızı ile ısıtılıp, 250 °C'de 1 dk boyunca tutulmuş ,bu sıcaklıktan 25 °C'ye kadar 100 °C/dk hız ile soğutulmuş, 25 °C'de 1 dk boyunca tutulmuş ve tekrar 25 °C'den 250°C' ye kadar 10 °C/dk hız ile ısıtılmıştır. Deney sırasında ortama 20 mg/dk hız ile azot gazı verilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Uv de kürlenmiş filmlerin kırık yüzeyleri altın kaplanarak Phillips XL 30 ESEM-FEG/EDAX model cihazı ile morfoloji, elementel analiz ve elementel haritalama çalışmaları yapıldı. (Boğaziçi Üniversitesi)

Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester)

Hazırlanan filmlerin su ile ıslanabilirlik özelliklerini incelemek amacıyla, Krüss DSA 10 cihazı kullanılarak filmlerin su damlası ile yaptığı temas açıları ölçülmüştür.

Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazı (NMR)

Sentezlenen DOPO-diakrilat'nin molekül yapısının aydınlatılması için The Varian Mercury-VX 400 MHz BB marka NMR cihazı kullanılmıştır. (Boğaziçi Üniversitesi)

Çekme-Basma Testi

Serbest filmlerin çekme dayanımı Devotrans DVT Çekme/Basma Test cihazında FEICA/TM1011:2015 standardında belirtilen ölçüler ve parametreler referans alınarak ölçülmüştür.

Yanmazlık Testi (LOI - Limiting Oxygen Index)

Hazırlanan serbest filmler, cihazda yanma kısmının yapılacağı yere yerleştirildi. Alevin ucu serbest filme degecek şeklide tutularak filmin 3 dakika içerisinde tutuşmaya başladığı oksijen yüzde değerleri kaydedildi. Bu test ASTM D 2863 standartlarına göre yapılmıştır.

% Jel İçeriği

Hazırlanan serbest filmlerden alınan test örnekleri tartılarak aseton içerisinde 24 saat bekletildi. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (35 °C) 24 saat süresince kurutuldu ve örnekler tekrar tartıldı.

% Jel içerikleri aşağıda gösterilen formül kullanılarak hesaplandı.

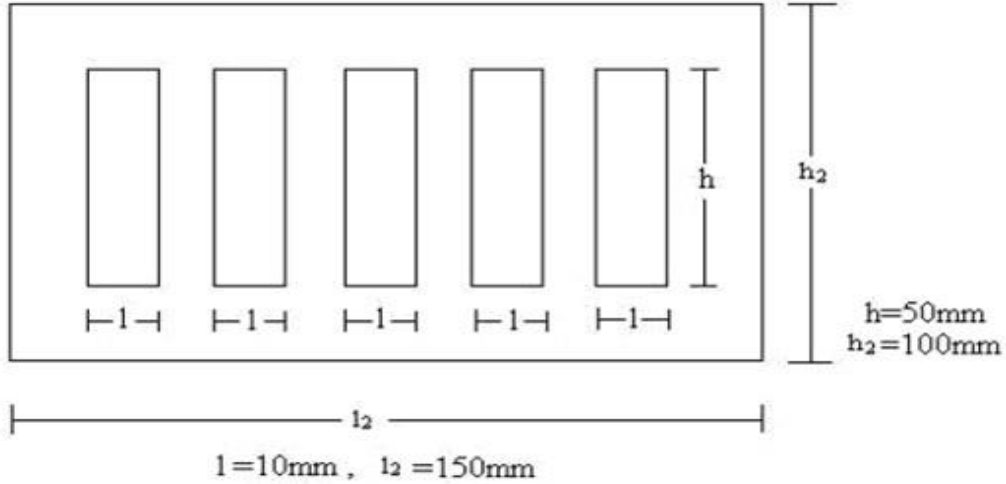
$$\% \text{ Jel içeriği} = [(m_0 - m_1) / m_1] \times 100$$

M₀: Başlangıçta numunenin ağırlığı

M₁: Ekstraksiyon sonrası numunenin ağırlığı

Teflon Kalıp

Şekil 2.1’de görülen 100 mm x 100 mm x 5 mm ebatlarındaki teflon kalıp üzerinde 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarında bölmeler yapılmıştır. Bu kalıp, kaplama formülasyonlarının bölmelere dökülerek serbest film hazırlanması amacıyla tasarlanmıştır.



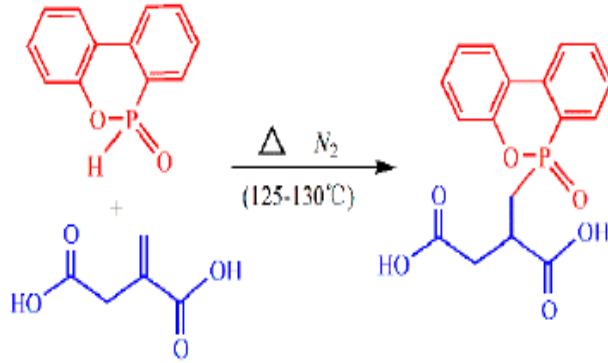
Şekil 2.1. Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon Kalıp

2.2. Yöntem

2.2.1. DOPO-diasit sentezi

Deney öncesi kullanılacak araçlar ve gereçler; 250 ml’lik 3 boyunlu yuvarlak dipli cam balon, balık, spatül, beher, pipet, ayırma hunisi, mezür, cam baget geri soğutucu ve ısıtıcı hazırlandı. Tüm cam malzemeler nemi önlemek amacıyla deneyden önce kurutuldu. 216 g 9,10-dihidro-9-oksi-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO) , 130 g İtakonik asit ve 500 mL Ksilen 3 boyunlu cam balonda 5 saat 125-130 °C N₂ ortamında

reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra aseton ile yıkama işlemi yapılır ve süzülür. Beyaz katı bir ürün elde edilir. Ürün 80 °C etüvde kurutulur.



Şekil 2.2. DOPO-diasit Sentezi

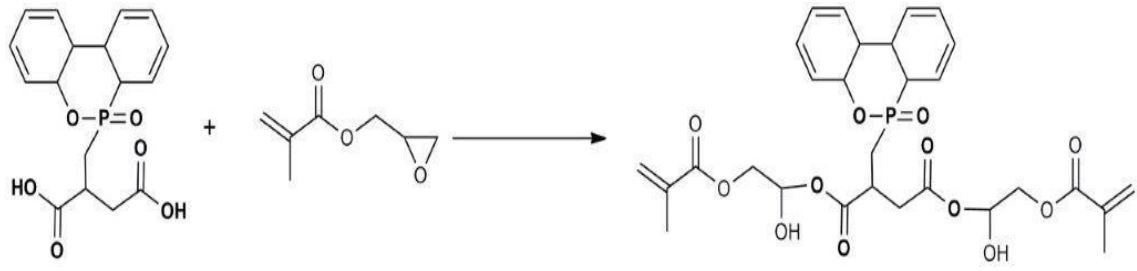


Şekil 2.3. DOPO-diasit Reaksiyon Düzeneği

2.2.2. DOPO-diakrilat sentezi

Deney öncesi kullanılacak araçlar ve gerekçeler; 250 mL'lik 4 boyunlu yuvarlak dipli cam balon, balık, spatül, beher, pipet, ayırma hunisi, mezür, cam baget geri soğutucu ve ısıtıcı hazırlandı. Tüm cam malzemeler nemi önlemek amacıyla deneyden önce kurutuldu. 5,32 g DOPO-diasit ve 20 mL distile su 4 boyunlu cam balonda sıcaklık 50 °C reaksiyona sokulur. 1,2 g NaOH 15 mL suda çözerek reaksiyona eklenir. Daha sonra Sıcaklık 70 °C yükseltilir. 8 g Glisidil Metakrilat eklenir. Reaksiyon 2 saat boyunca 70 °C tutulur. Rengi açık sarı bir renk aldıktan sonra reaksiyon durdurulur. Ürün kloroform ekstrasyon yapılır. Rotary cihazıyla içinde kalan solvent ve su uçurulur. Açık sarı bir

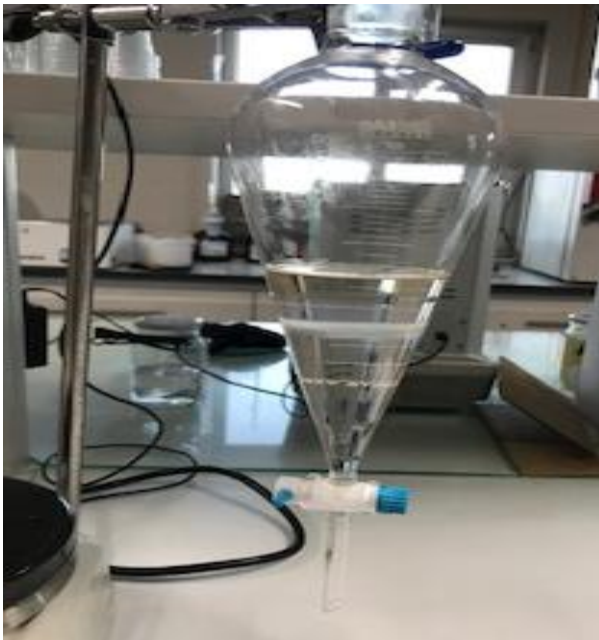
ürün elde edilir.



Şekil 2.4. DOPO-diakrilat Sentezi



Şekil 2.5 .DOPO-diakrilat Reaksiyon Düzeneği



Şekil 2.6. DOPO-diakrilat Ekstraksiyon Düzenegi

Tablo 2. 1.Sentezlenen Bileşiklerin Molekül ağırlık ve Verimleri

Numune	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Verim(%)
DOPO-diasit	336.275	78
DOPO-diakrilat	478.27	65

2.2.3. UV kürlenebilen filmlerin hazırlanması

Hazırlanacak filmlerin formülasyon Tablo 2.2’de verilmiştir.

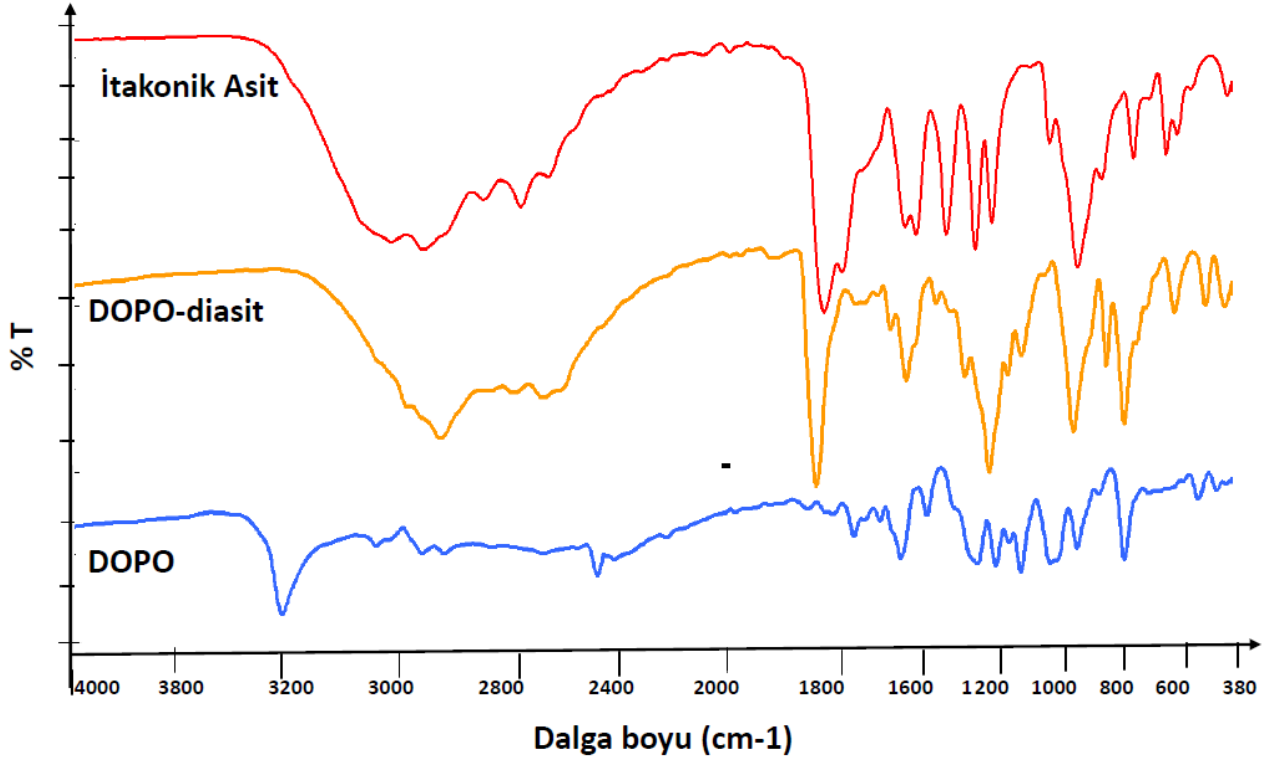
Tablo 2. 2. Hazırlanan Filmlerin Formülasyonları

ÖRNEKLER	F0	F1	F2	F3
LAROMER LR 8992	70 g	66,5 g	63 g	56 g
DOPO-diakrilat	-	3.5 g	7 g	14 g
TMPTA	20 g	20 g	20 g	20 g
IRG 184	3 g	3 g	3 g	3 g
NVP	10 g	10 g	10 g	10 g

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Sentezlenen DOPO-diasit , DOPO-diakrilat ve UV ile kürlenlen Filmlerin Karakterizasyonu

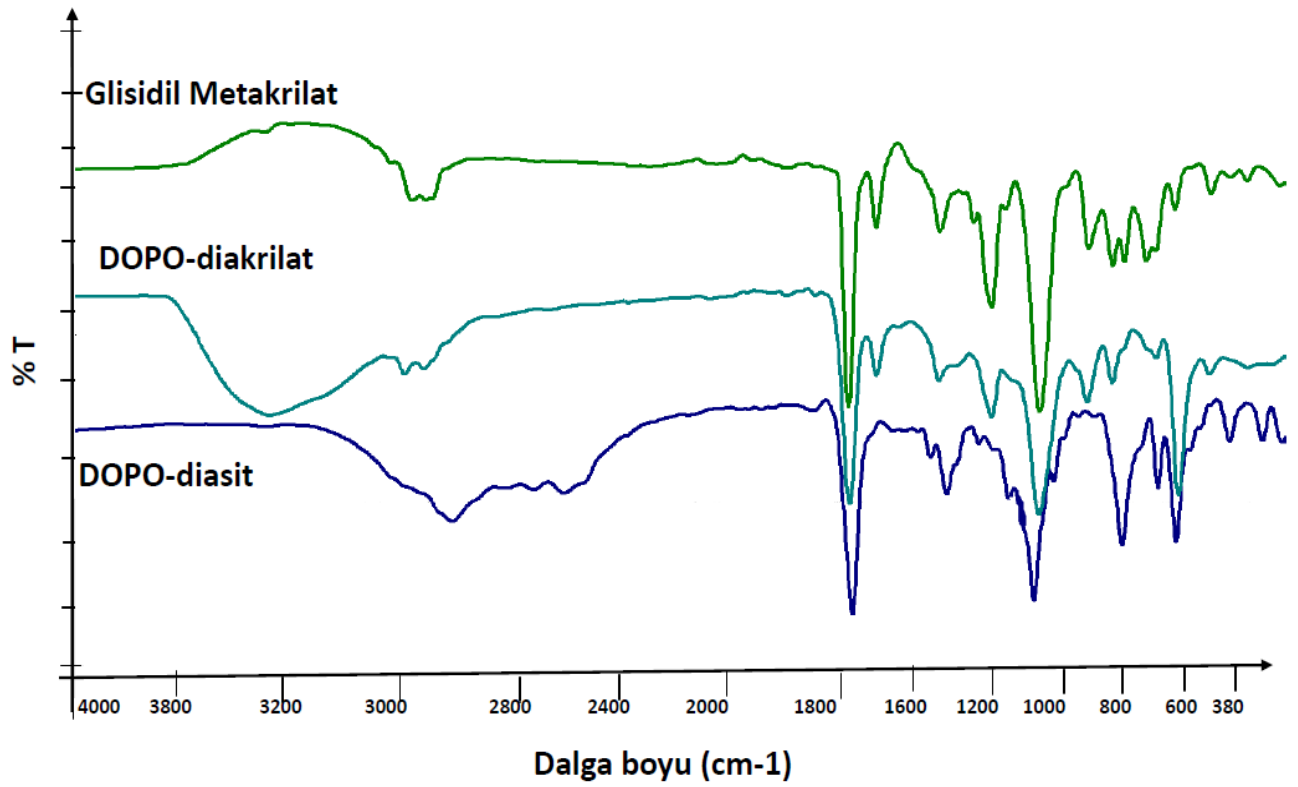
3.1.1. DOPO-diasit FT-IR spektrumu



Şekil 3. 1. DOPO-diasit FT-IR Spektrumu

Şekil 3.1 deki DOPO FT-IR 2352 cm^{-1} (P-H); 1508 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} ve 1557 cm^{-1} (fenil); 1442 cm^{-1} (P-fenil); 1260 cm^{-1} (P=O); 898 cm^{-1} (P-O-fenil).DOPO-diasit FT-IR görüntüsünde 1704 cm^{-1} (C=O); 1585 cm^{-1} , 1511 cm^{-1} 1477 cm^{-1} (fenil); 1427 cm^{-1} (P-fenil), 1245 cm^{-1} (P=O), 914 cm^{-1} (P-O-fenil). İtakonik asit FT-IR 1681 cm^{-1} (C=O); 1624 cm^{-1} (C=C). Spektrum ile karşılaştırıldığında DOPO, karakteristik pikleri P-H (DOPO-diasit) de 2385 cm^{-1} kaybolmaktadır. Spektrum karşılaştırıldığında İtakonik asit karakteristik pikleri C=C (DOPO-diasit) 1623 cm^{-1} de kaybolmaktadır. Birkaç yeni karakteristik tepe gözlemlendi. 1585 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} ve 1581 cm^{-1} (fenil); 1427 cm^{-1} (P-fenil), 1245 cm^{-1} (P=O), 913 cm^{-1} (P-O-fenil) FT-IR analizinden ,DOPO-diasitin başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

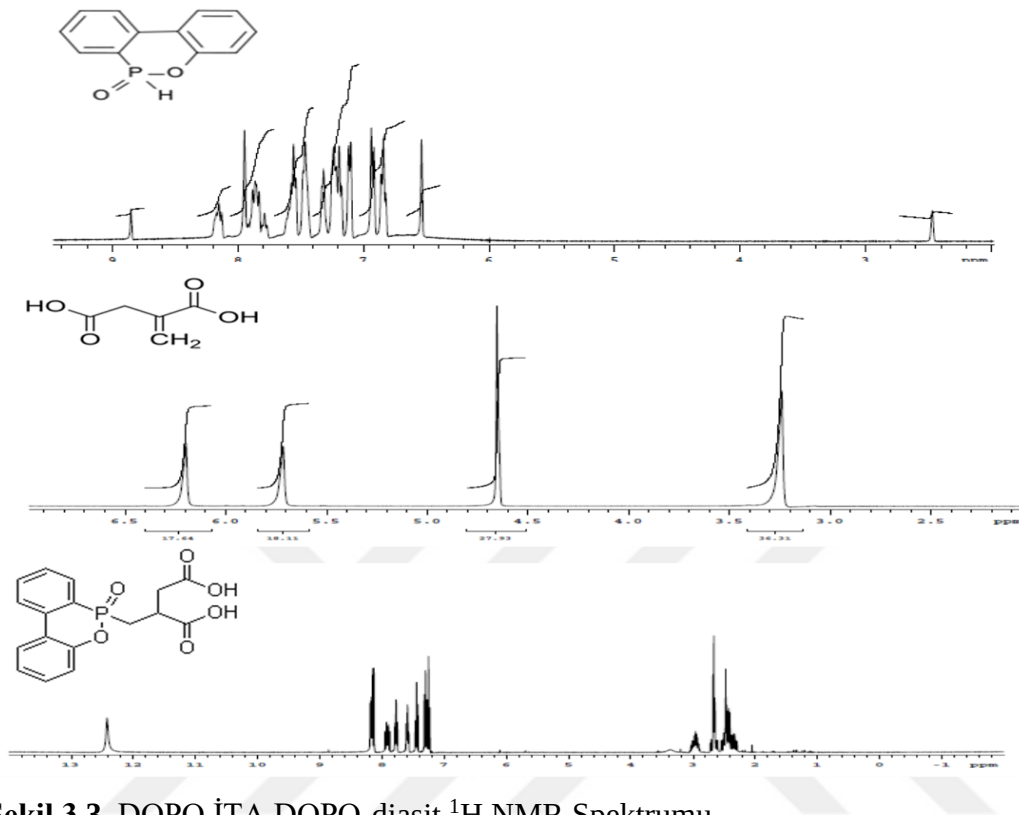
3.1.2.DOPO-diakrilat FT-IR spektrumu



Şekil 3. 2. DOPO-diakrilat FT-IR Spektrumu

.GMA, IA ve DOPO-diakrilatın FT-IR spektrumları Şekil 3.2 de gösterilmiştir. 1812, 1712 ve 1704 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları sırasıyla GMA, IA ve DOPO-diakrilat karbonil gruplarına göstermektedir. C=C absorpsiyon zirveleri bu spektrumlarda sırasıyla 1635, 1569 cm^{-1} 'de görülür. GMA spektrumunda 1257, 1111 ve 996 cm^{-1} 'deki absorpsiyon zirveleri epoksi grubu ile ilgilidir. Bu zirveler, DOPO-diakrilat spektrumunda kayboldu. Ek olarak, 1111 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı, GMA molekülündeki C–O–C grubudur. GMA ve IA'NIN sırasıyla 3058 cm^{-1} ve 2958 cm^{-1} 'deki C–H ve O–H karakteristik bantlarının her ikisi de DOPO-diakrilat spektrumunda bulunur. DOPO-diakrilattaki 1634 cm^{-1} çift bağlar sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olduğunu gösterir.

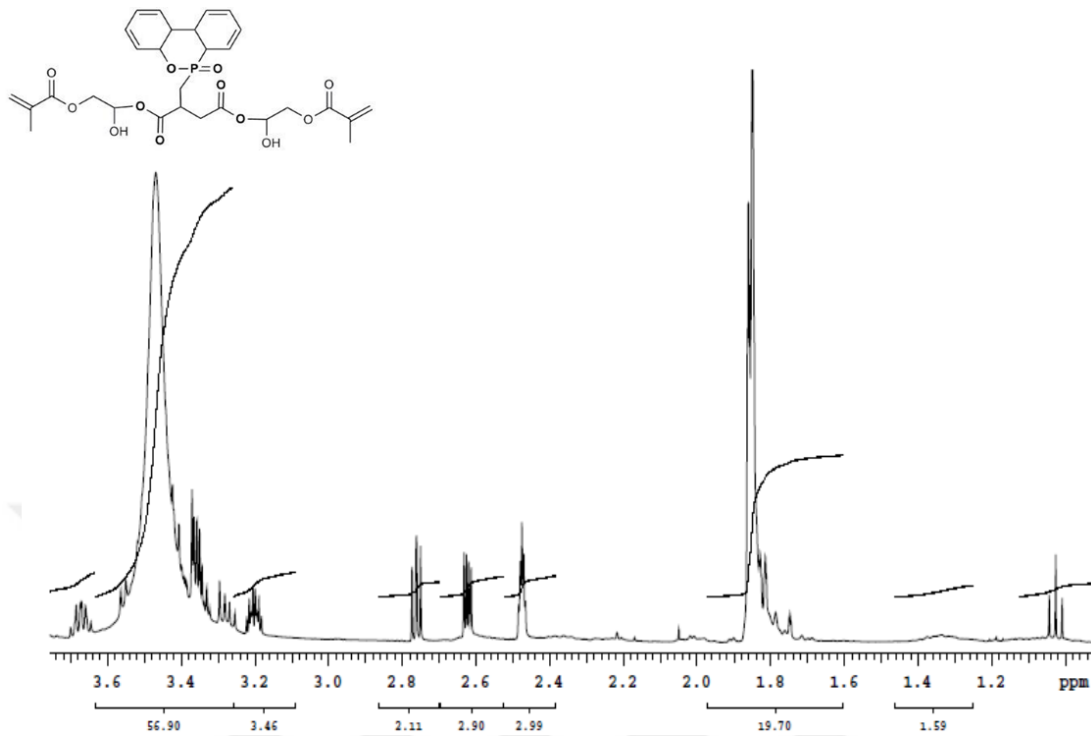
3.1.3. DOPO-diasit ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.3. DOPO,İTA,DOPO-diasit ^1H NMR Spektrumu

Moleküler yapının daha iyi doğrulanması için, DOPO-diasit ^1H NMR spektrumu kaydedildi. DOPO için, 6.56-8.89 ppm etrafındaki sinyal fenil protonlara karşılık geldi. ITA için, 12.45 ppm etrafındaki sinyal karboksil protonlara karşılık geldi. DOPO-ITA için, Ha, Hb, Hc, Hd ve He'nin kimyasal kaymaları sırasıyla 2.41 ppm, 2.72 ppm, 3.26 ppm, 7.27–8.21 ppm ve 12.45 ppm'de gözlemlendi. DOPO-diasit spektrumunda fenil grubunun (7.26-8.22 ppm) ve karboksil protonların (12.45 ppm) protonları ortaya çıktı. Bu sonuçlar, reaksiyonun DOPO ve Itakonik Asit arasında gerçekleştiğini desteklemektedir.

3.1.4. DOPO-diakrilat ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.4. DOPO-diakrilat ^1H NMR Spektrumu

GMA-DOPO-diakrilat ^1H NMR spektrumu, içinde atanan tüm hidrojen atomları ile Şekil 3.4 'te gösterilmiştir. 3.67 ppm'deki tepe su ile ilgilidir ve diğer tepe noktaları çözücülerin kalıntılarıyla ilgilidir. GMA'nın, epoksi halkasının hidrojen atomlarıyla ilişkili olan 2.6 ve 2.8'de iki kimyasal kaymaya sahip olduğu kanıtlanmıştır. GMA-DOPO-diakrilat spektrumunda bu kimyasal kaymaların olmaması, IA'nın karboksilik asit grubunun ve epoksi halkasını açan ve bu tip protonun kimyasal kaymasını ortadan kaldıran GMA'nın epoksit grubunun nükleofilik reaksiyonunun bir göstergesidir. Ayrıca, karboksilik asit gruplarında bulunan hidrojen atomu ile ilgili NMR spektrumunda 10–12ppm bölgesinde herhangi bir tepe noktasının olmaması, karboksilik asit grupları arasındaki reaksiyonun bir başka kanıtıdır. Bu sonuçlar, reaksiyonun DOPO-diakrilat ve GMA'nın arasında başarılı gerçekleştiğini desteklemektedir.

3.1.5. Hazırlanan filmlerin % jel içerikleri

Hazırlanan serbest filmler aseton içerisinde 24 saat bekletildi ve % jel içerikleri belirlendi. Jel oranının yüksek olması, yapının içerisinde çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olmasının sonucudur. Serbest filmler DOPO-diakrilat eklendikçe jel içeriği

artmaktadır. Kürlenme ve reaksiyon olumlu olmuştur. DOPO-diakrilat eklendikçe çapraz bağlanmanın artığı gözlemlenmektedir.

Tablo 3. 1. Hazırlanan Filmlerin Jel İçeriği

Numune	m_0 (g)	m_{son} (g)	% Jel İçeriği
F₀	0,270	0,258	%95
F₁	0,212	0,202	%95,2
F₂	0,346	0,34	%98,2
F₃	0,342	0,340	%99

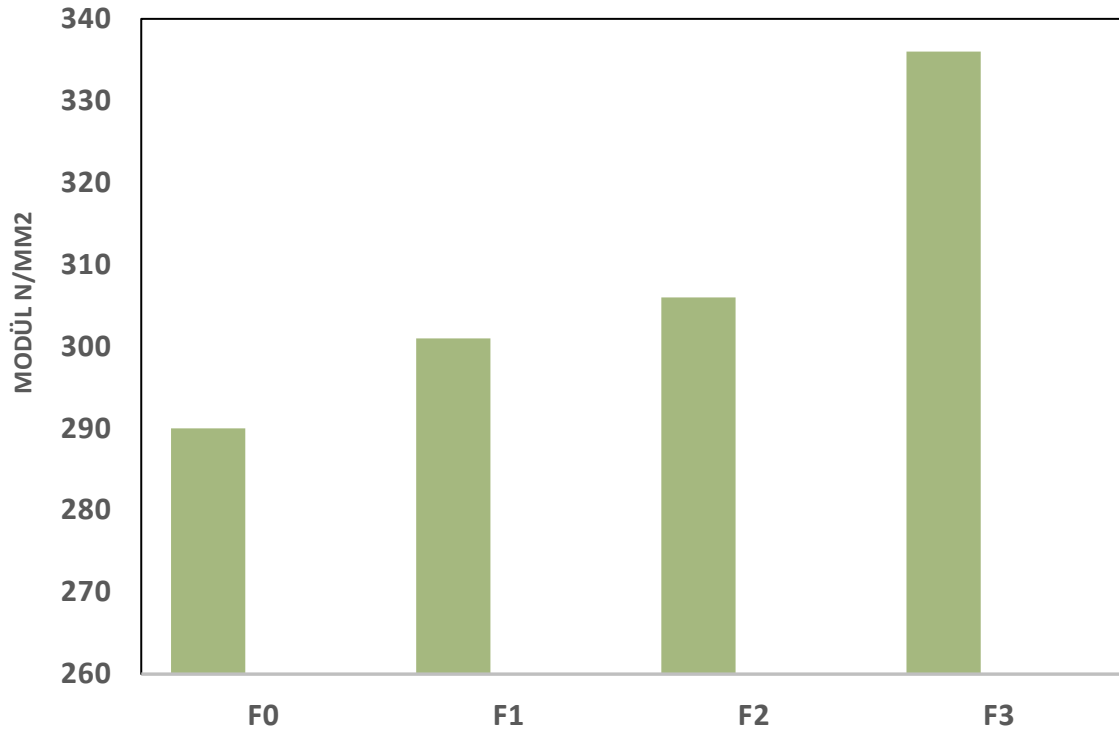
3.1.6. Hazırlanan filmlerin mekanik zellikleri

Hazırlanan serbest filmlerin mekanik zellikleri Tensilon ile yapılan çekme kopma (stres-strain) testi ile belirlenmiştir. Tablo 3.2 ‘de serbest filmlere ait çekme dayanımı, çekme uzaması, kopma dayanımı, kopma uzaması ve elastik modül ile ilgili sonuçlar verilmektedir. Elde edilen verilerde artan katkı ajanı ile birlikte çekme dayanımı, çekme uzaması, kopma dayanımı, kopma uzaması ait verilerde azalma görülmektedir. Bu duruma, yanma geciktirici katkının yapıya kazandırdığı sertlik neden olmaktadır.

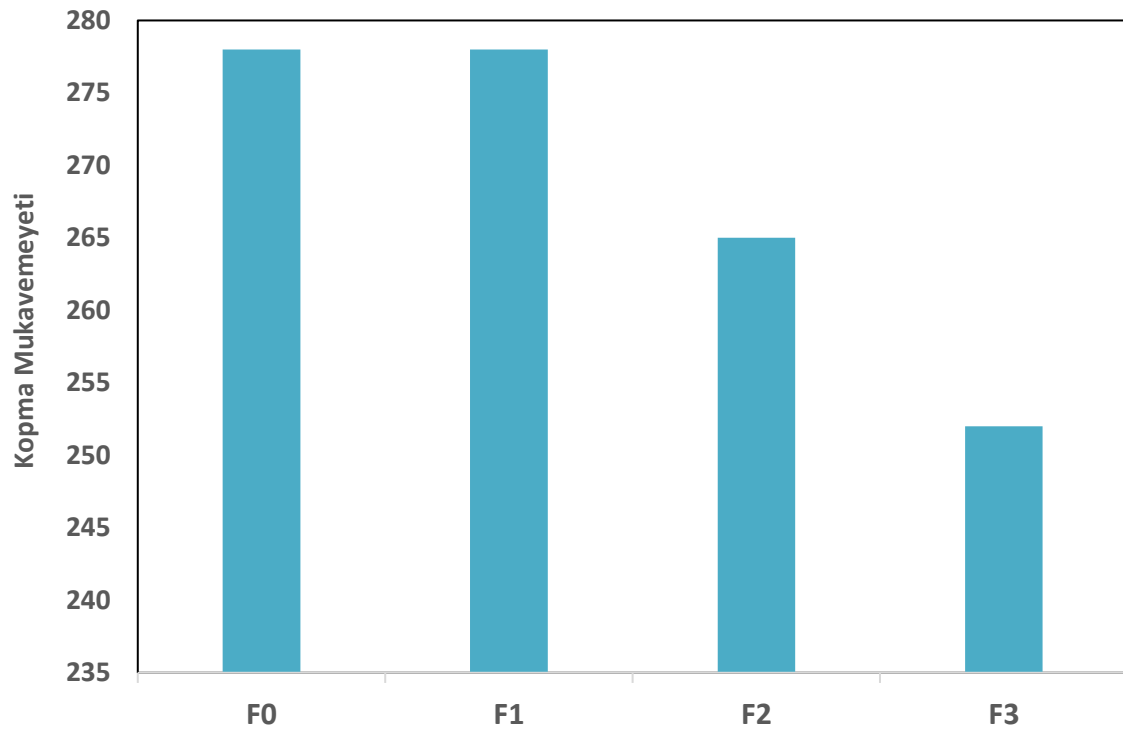
şekil 3.5.’de serbest filmlere ait E-modül grafikleri, şekil 3.6.ve şekil 3.7 ‘de serbest filmlere ait çekme mukavemeti ve kopma mukavemeti grafikleri, şekil 3.8. ve şekil 3.9’da ise serbest filmlerin çekme anındaki uzamaları ve kopma anındaki uzamalarının grafikleri görülmektedir.

Tablo 3. 2.Serbest Filmlerin Mekanik zellikleri

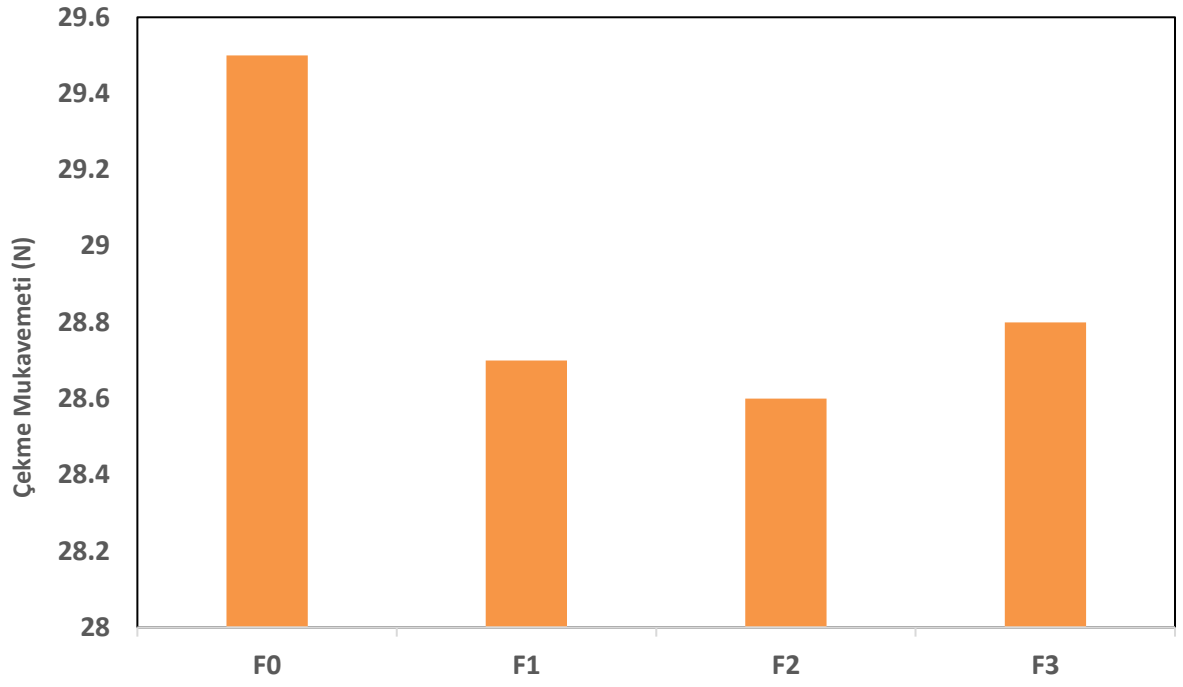
Formülasyon	E-Modülü (N/mm ²)	Kopma Mukavemeti (kg/cm ²)	Kopma Uzaması (%)	ekme Mukavemeti (N)	ekme Uzaması (%)
F₀	290	278	17,4	29,5	22,2
F₁	301	278	13,3	28,7	14,1
F₂	306	265	12,2	28,6	12,1
F₃	336	252	12	24,8	12



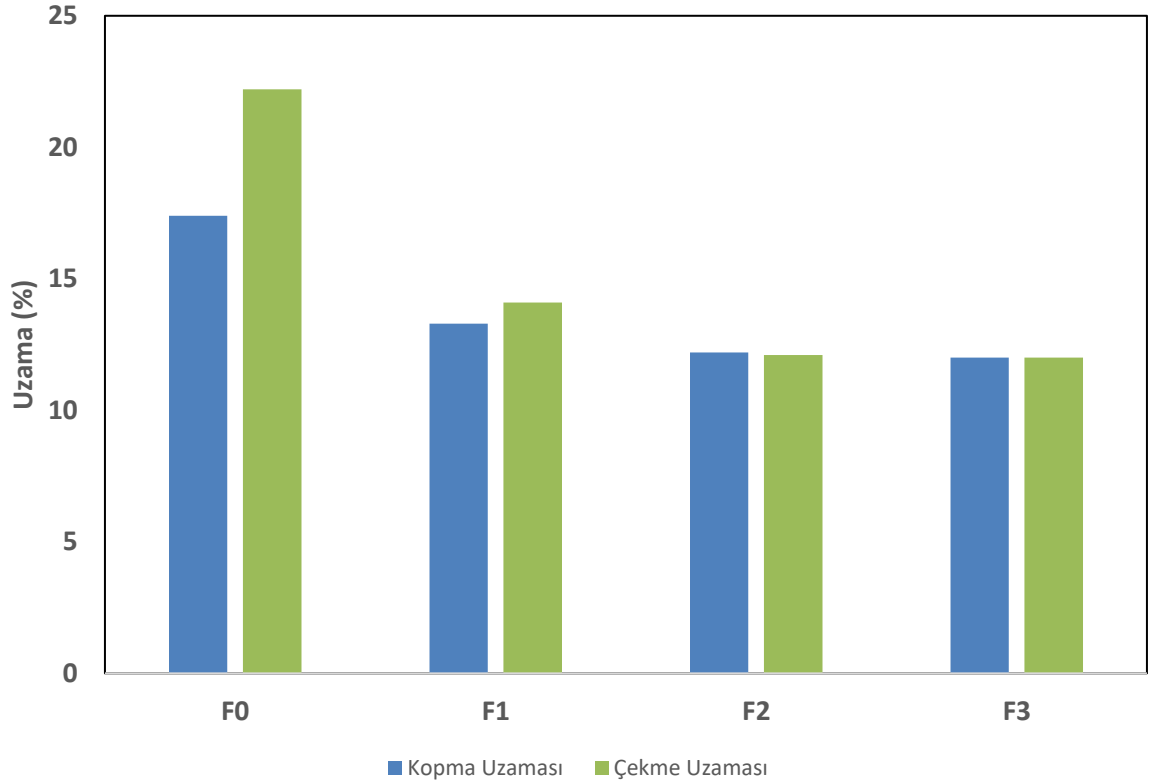
Şekil 3.5. Serbest Filmlerin E-Modül Grafikleri



Şekil 3. 6.Serbest Filmlerin Kopma Mukavemeti Grafikleri



Şekil 3. 7. Serbest Filmlerin Çekme Mukavemeti Grafikleri



Şekil 3. 8. Serbest Filmlerin Çekme Uzaması ve Kopma Uzaması Grafikleri

3.1.7. Hazırlanan filmlerin yanmazlıkları

ASTM D2863 yöntemi ile yapılan yanmazlık testinde, serbest filmlerin 3 dakika içerisinde tutuşmaya başladığı oksijen yüzdeleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Test süresince filmlerde akma görüldü. Hazırlanan serbest film formülasyonlarının içeriğindeki DOPO-diakrilat oranı arttıkça, yanma için gerekli % O₂ miktarında da artma gözlemlenmektedir.

Tablo 3. 3.Serbest Filmlerin LOI Verileri

Numune	LOI (%)
F ₀	18,3
F ₁	19,2
F ₃	20,5
F ₄	21,2



Şekil 3. 9.LOI Cihazı ve Test Düzeneği

F_0



1 saniye



42 saniye

F_4

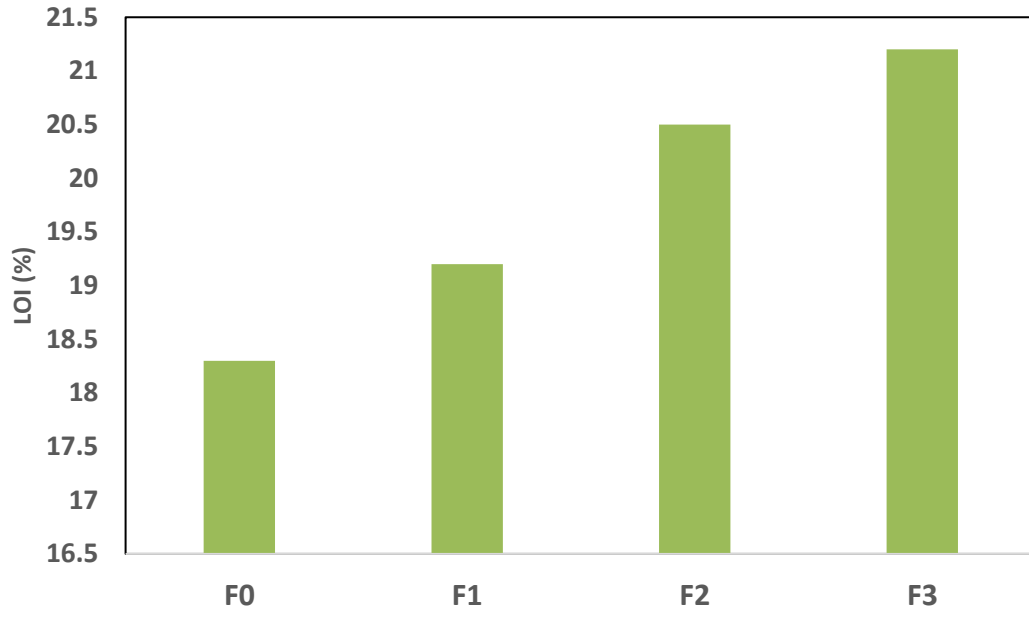


1 saniye



42 saniye

Şekil 3.10. 42 sn içerisinde F_0 ve F_4 Tutuşmaları



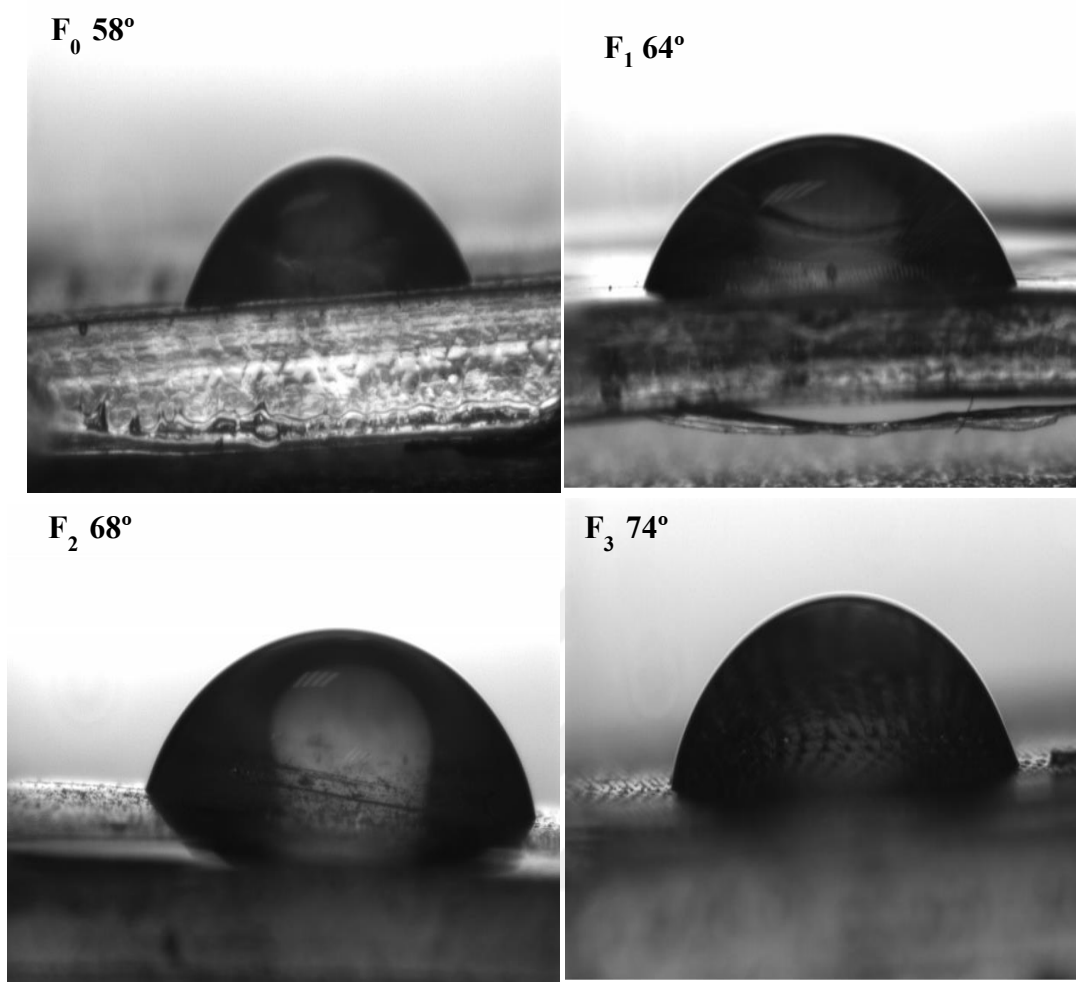
Şekil 3.11. LOI Verileri Grafiği

3.1.8. Temas açıları

Serbest filmlerin hidrofilik / hidrofobik özelliklerinin incelenmesi temas açısı ölçümleri ile yapıldı. Ölçüm sonucu elde edilen verilerde, formülasyona eklenen katkı içeriğinin artması ile temas açılarında bir artma gözlemlenmektedir. Hidrofobik özelliği artırmıştır. Serbest filmlere ait temas açısı değerleri Şekil 3.12.'de verilen grafikte ve temas açılara ait görüntüler Şekil 3.13.'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 12. Serbest Filmlerin Temas Açısı Grafiği



Şekil 3.13. Serbest Filmlerin Temas Açısı Görüntüleri

3.1.9. DSC analizi

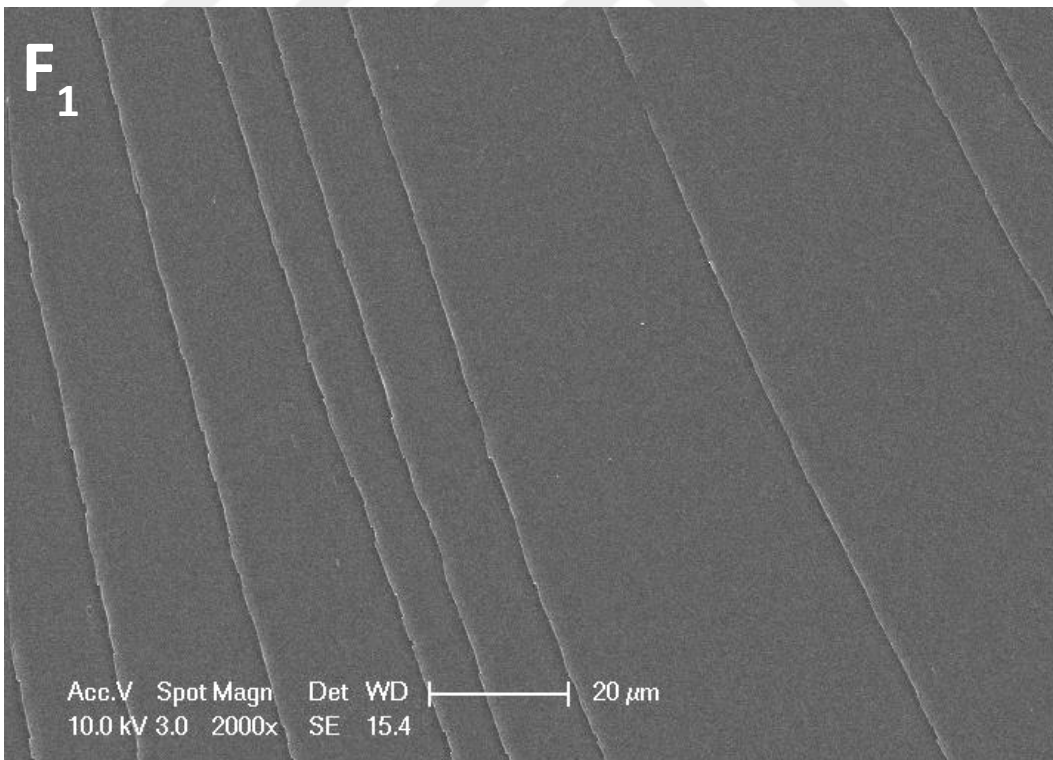
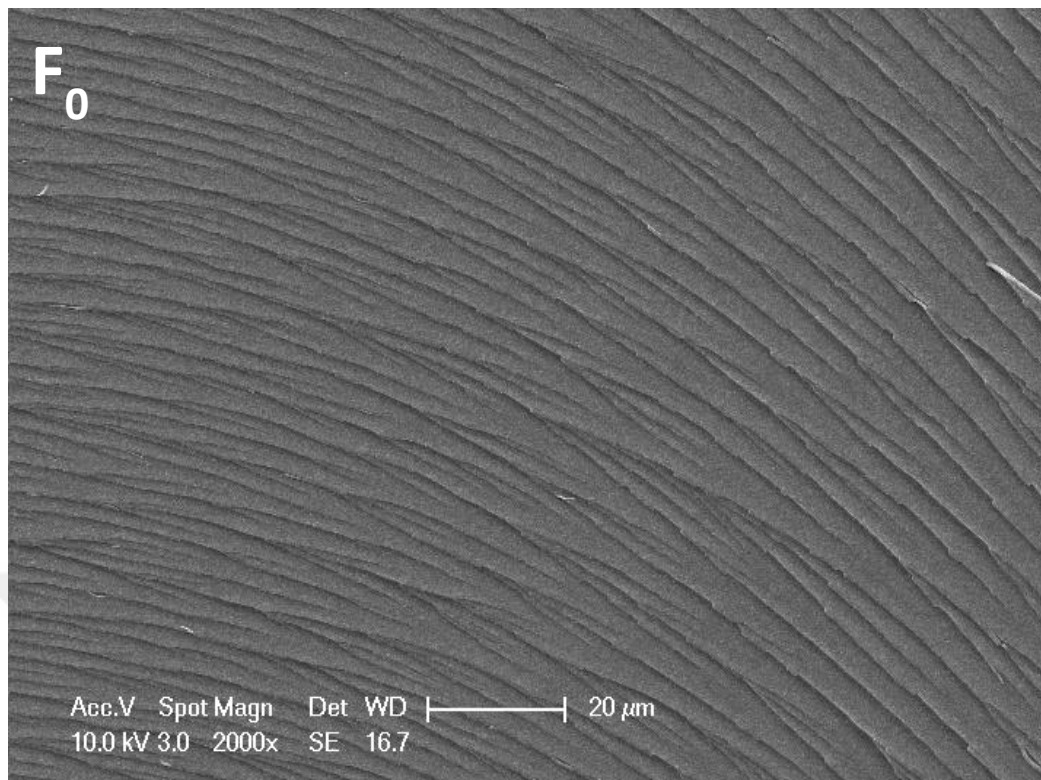
Serbest filmlerin Tg değerleri, DSC tekniği kullanılarak ölçüldü. Elde edilen sonuçlar serbest filmlerdeki katkı oranının yani DOPO-diakrilatın içeriğinin artması ile Tg değerlerinde bir artış olduğunu göstermektedir. Katkı içermeyen F0 formülasyonunun Tg değeri 77 °C iken, %20 katkı içeren F3 formülasyonunun Tg değerinin 160 °C olduğu belirlenmiştir. Filmlerin serbest hacimlerindeki azalma nedeniyle polimer zincirinin hareketliliğinin kısıtlanması camsı geçiş sıcaklığının artmasına neden olmuştur. Serbest filmlere ait Tg değerleri Tablo 3.4.'de görülmektedir.

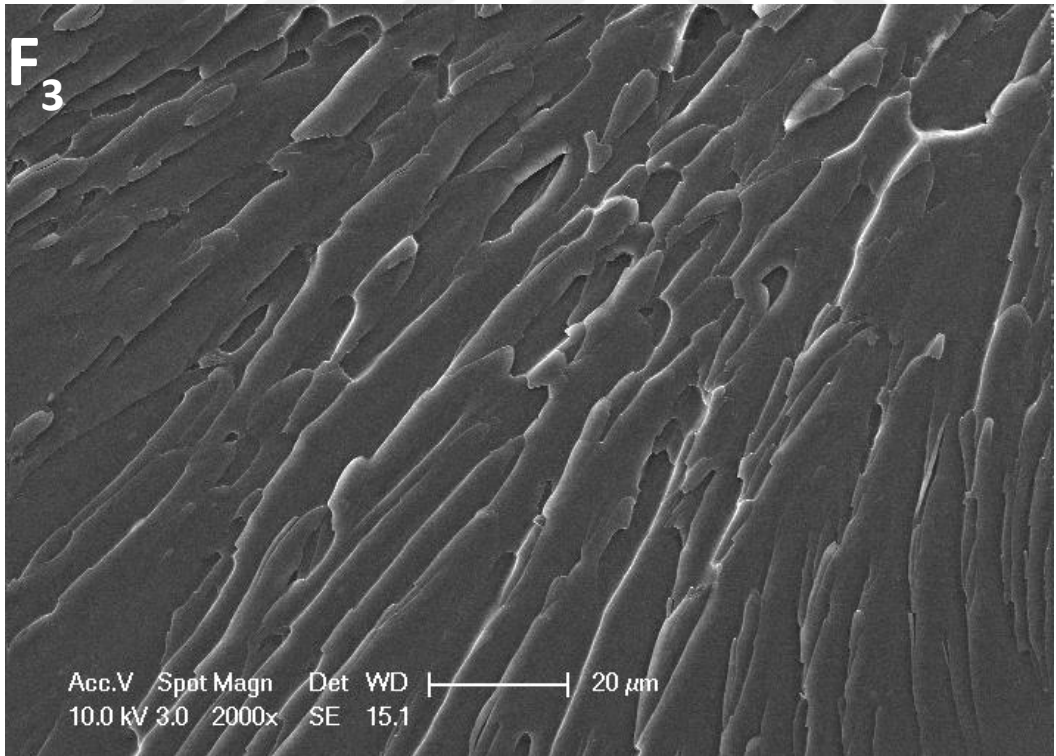
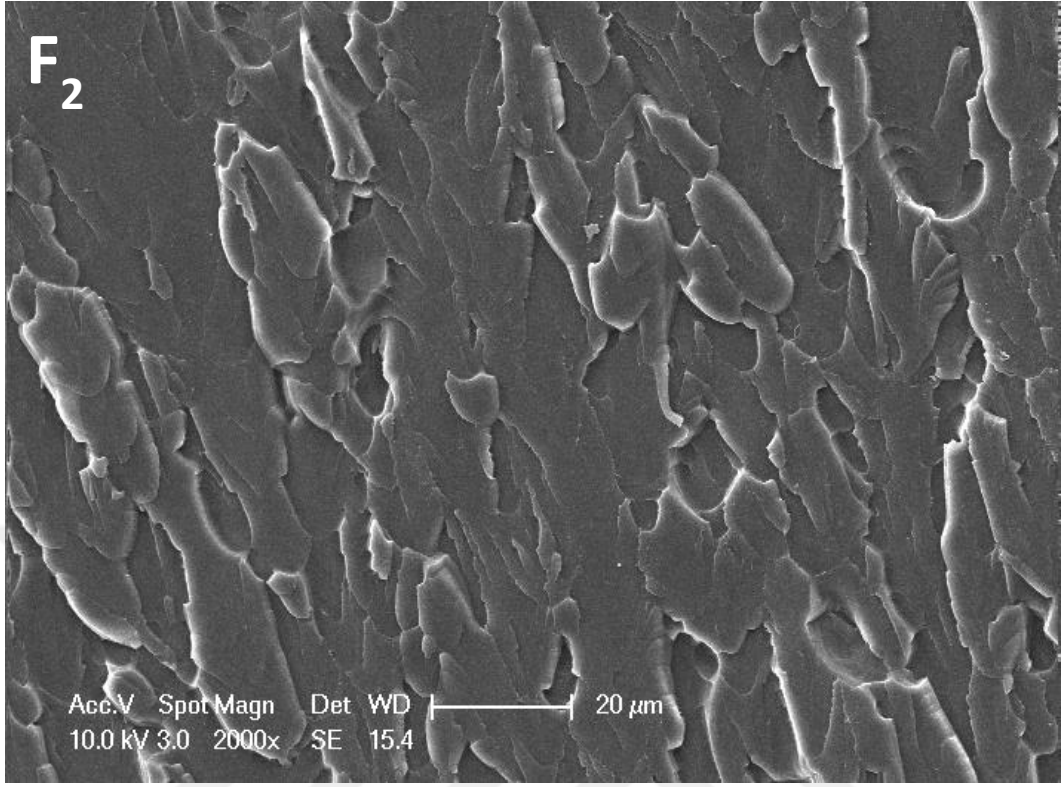
Tablo 3. 4.Serbest Filmlerin Tg Değerleri

Formülasyon	T _g (°C)
F ₀	77
F ₁	122
F ₂	132
F ₃	160

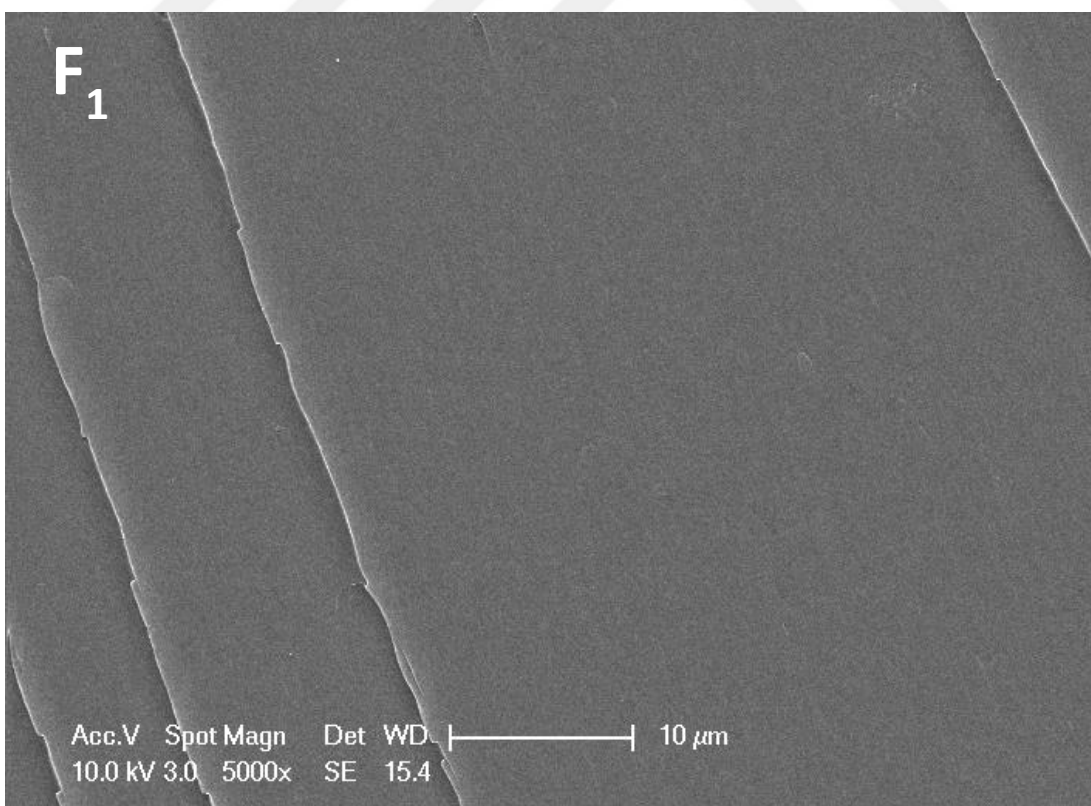
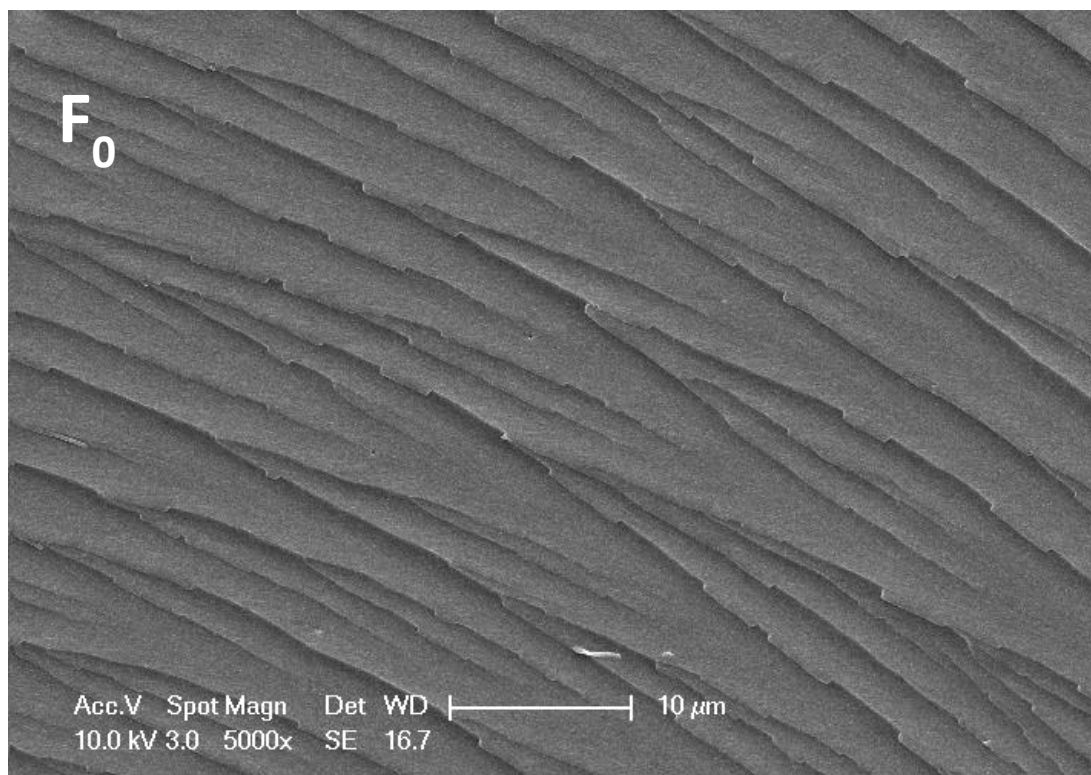
3.1.10. Serbest filmlerin morfolojik özelliklerinin SEM analizi ile karakterizasyonu

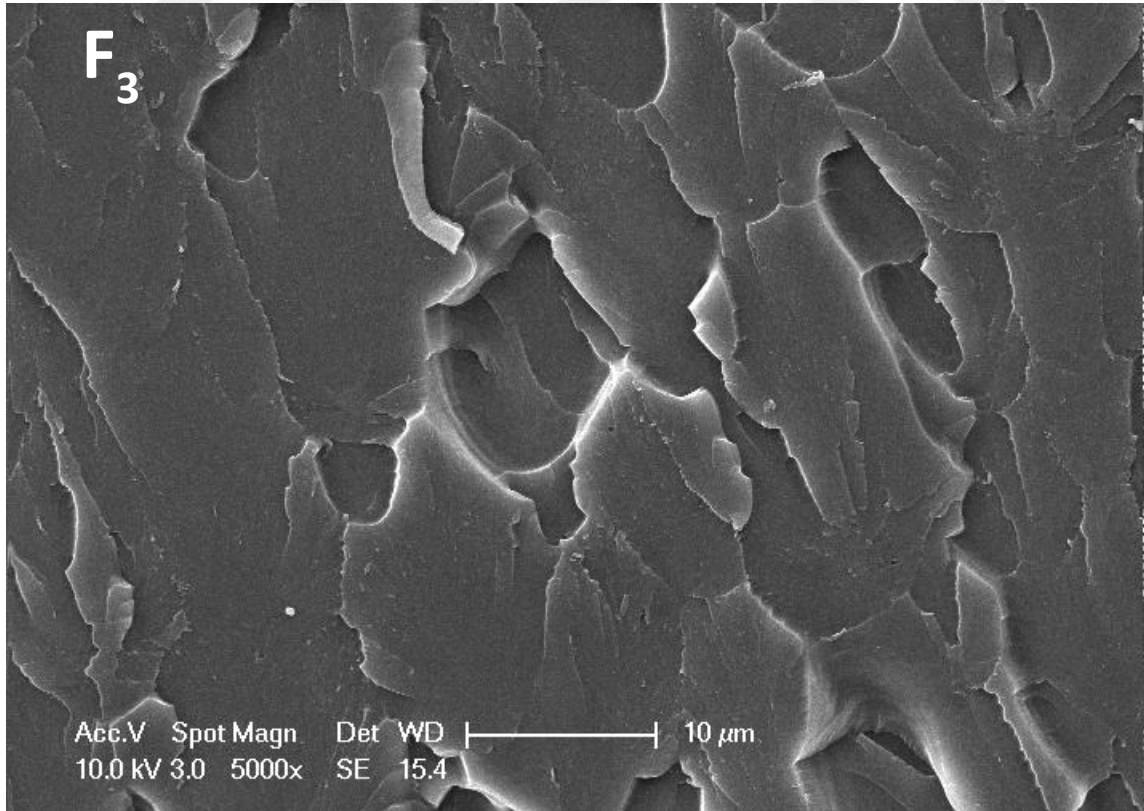
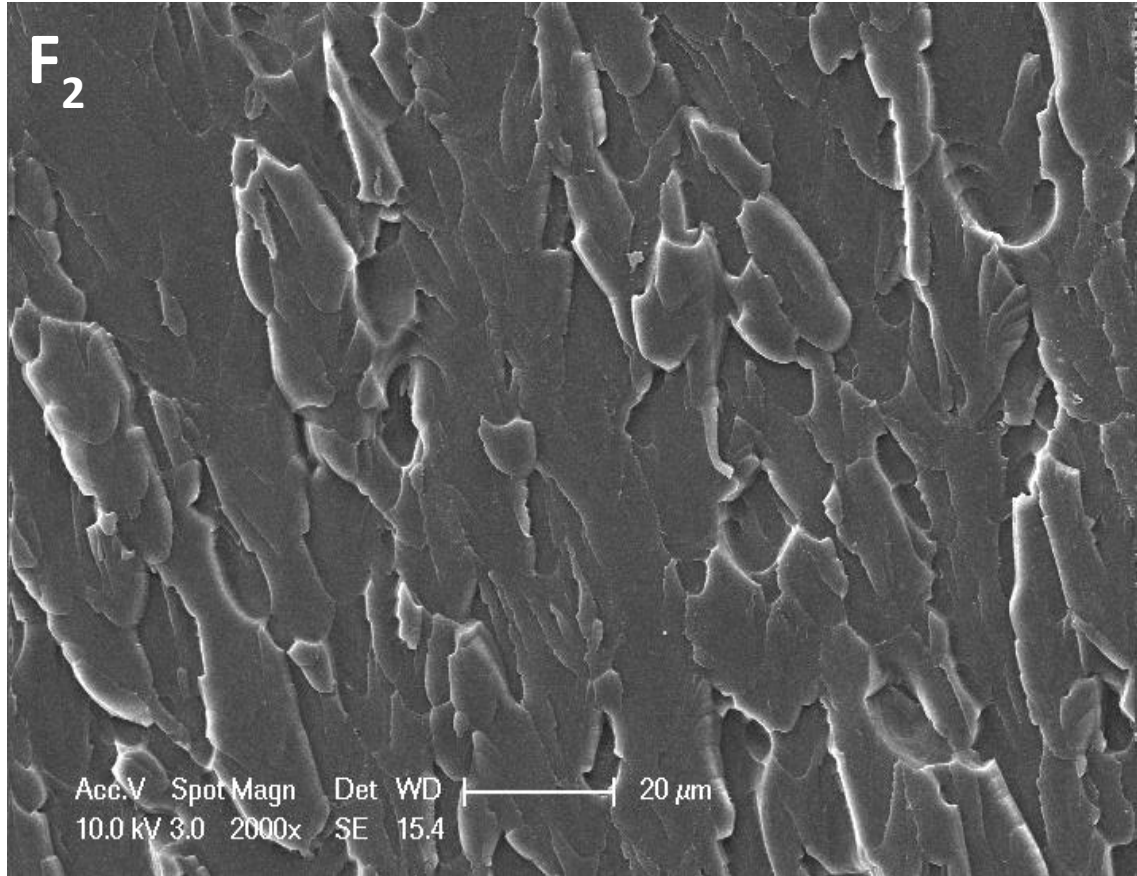
Hazırlanan serbest filmlerin kırık yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla F₀, F₁,F₂ ve F₃ formülasyonları ile hazırlanan filmler SEM ile incelendi. Şekil 3.13.'de F₀ (x2000), F₁ (x2000),F₂ (x2000) ve F₃ (x2000) numunelerinin SEM görüntüleri görülmektedir. Kontrol formülasyonuna ait F₀ numunesinin x2000 x5000 büyütmede yüzeyin düzgün pürüzsüz ve boşluksuz olduğu görülmektedir. Aynı büyütme de F₁,F₂ ve F₃ örneklerin DOPO-diakrilat katkı malzemesinin artmasıyla birlikte çapraz bağ yoğunluğunun artışı ve nihai ürüne daha sert ve gevrek bir yapıya neden olduğu görülmektedir. Şekil 3.14.'de F₀,F₁, F₂ ve F₄ numunelerine ait x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri görülmektedir.





Şekil 3. 14.F₀,F₁,F₂ ve F₃ Numunelerinin x2000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri





Şekil 3. 15.F₀,F₁,F₂ ve F₃ Numunelerinin x5000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri

IV. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmamızda, özellikle çevreci olması açısından biyobazlı, yeni bir itakonik asit biyo-esaslı fosfor içeren reaktif sentezlendi ve karakterize edildi. İlk olarak, asit işlevselliğine sahip bir alev geciktirici elde etmek için 9,10-dihidro-9-OKSA-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO) ve biyo-esaslı itakonik asit reaksiyonu gerçekleştirildi. FT-IR ve H-NMR görüntüleri başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.

Çalışmanın ikincisi aşamasında, ilk aşamada sentezlenen DOPO-diasit ile metakrilat monomerini içeren iki fonksiyonlu fosfor oluşturmak için glisidil metakrilat ile reaksiyona sokuldu. DOPO-diasit akrillenerek DOPO-diakrilat elde edilmiştir. Elde edilen DOPO-diakrilat yapısının karakterizasyonu FT-IR ve H-NMR spektrumları ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar DOPO-diakrilatın sentezinin başarılı sonuçlandığını göstermiştir. Aslında bu tür çalışma örneği literatürde yoktur. İlk kez biz DOPO'yu ITA ile reaksiyona sokup akrilleme yapıp başarılı olduk. Fosfor esaslı olması nedeniyle yanmada yani radikalik tepkimede ortama yayılacak radikallerle reaksiyona girmektedir. Ayrıca kül tabakası oluşturarak serbest filmlerin oksijenle teması kesmekte ve alevlenmenin önüne geçmektedir. Sentezlenen DOPO-diakrilatın çeşitli oranlarda kullanılması ile serbest film formülasyonları hazırlanmış ve Teflon® bir kalıba dökülerek UV ışınları ile kürleme işlemi yapılmıştır. Serbest film formülasyonları alifatik polyester akrilat, N-Vinil-2-pirolidon, trimetilpropan triakrilat, fotobaşlatıcı ve DOPO-diakrilat içermektedir. Bir tanesi kontrol formülasyonu olmak üzere %5, 10 ve 20 oranlarında DOPO-diakrilat içeren toplam 4 farklı formülasyonda serbest filmler oluşturulmuştur. Elde edilen serbest filmlerin özellikleri çeşitli analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

- Farklı kompozisyonlardan hazırlanmış olan serbest filmlerin termal özellikleri DSC analizi ile incelendi. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, formülasyona eklenen DOPO-diakrilat miktarının artması ile filmlerin yüksek sıcaklıklardaki dayanımlarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca formülasyonlardaki artan DOPO-diakrilat miktarına dayanarak filmlerin serbest hacimlerindeki azalma ve polimer zincir hareketliliğinin azalması ile filmlere ait Tg değerlerinin arttığı gözlenmiştir.
- Filmlerin mekanik özellikleri Tensilon cihazı ile yapılan çekme-kopma testleri

ile incelendi. Filmlerin içerdği artan DOPO-diakrilat miktarına bağı olarak, çapraz bağ oranı artığı için filmlerin sertliği artmış, buna bağı olarak mukavemet ve uzama değerlerinde azalma gözlenmiştir.

- Sentezlenen yanma geciktirici ajanın, serbest filmler üzerindeki performansını değerlendirmek amacıyla filmler, yanmazlık (LOI) testi ile incelenmiştir. Formülasyon içindeki yanma geciktirici miktarının artması ile yanma için gerekli oksijen miktarı da artmıştır. DOPO-diakrilat'ın eklendiği yapıya daha geç tutuşabilirlik özelliği sağladığı gözlenmiştir. Sırasıyla %5,10 ve 20 oranda DOPO-diakrilat eklenmesiyle LOI değeri %; 18,2 den 21,2'ye değerlerine yükselmiştir.
- Jel içerikleri incelenmiştir. Test sonuçları, serbest filmlerin çapraz bağ yoğunluğunun fazla olduğunu ve jel oranlarının yüksek olduğunu göstermiştir. Katkının başarılı bir şekilde kürlendiği gözlemlenmiştir.
- Temas açısı görüntülerinde bakıldığında aformülasyona eklenen artan DOPO-diakrilat miktarı temas açısında kısmen artış gözlemlenmiştir.
- SEM görüntüleri incelendiğinde DOPO-diakrilatın artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun artığı görülmüştür. Serbest filmlerin sert bir yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Çekme-Kopma test sonuçlarında SEM görüntüleri ile uyum içerisinde. Kopma testinde % uzamaların düşmesi mukavemetinin düşüş sonuçları desteklemektedir.

Yapılan tüm test sonuçların değerlendirildiğinde, sentezlenen DOPO-diakrilatın eklendiği yapıya, yanmazlık özelliği sağladığı, malzemeye sertlik kattığı, içerdği çapraz bağ yoğunluğunun fazla olması ile jelleşme oranının yüksek olduğu, malzemeye hidrofobik özellik sağladığı gibi karakteristik özellikler kazandırdığı gözlenmiştir. LOI testi sonuçları hazırlanan filmlerin kısmen daha geç tutuşabilirlik özellikte olduğunu göstermiştir. Ayrıca yapı içerisinde halojen bulunmaması, yanma esnasında ortamda zehirli gaz oluşumuna neden olmamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Kang,W., Zhang, X., Chen, C., Fu,Y., Li,Y., Zhang F. (2018) Chemical modification of alkyd resin by a DOPO deivative and its flame retardancy.Applied Polymer, 135, 250-300.
- [2] Kaya, M. (1999) Alev Geciktirici ve Duman Bastırıcı Katkı Maddeleri (Flame Retadant and Smoke Suppressant Additives),20,2229-7894
- [3] İmamoğlu, T. (2001) Yanma Geciktirici Monomer içeren Akrilat Monomerlerin Foto çapraz Bağlanması. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye,11-19,29-45.
- [4] Kalın, M.B. (2008) Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Arttırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü imam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye, 37, 6-10.
- [5] Tektaş, E. Ve Mergen, A. (2003). Zinc Borate Production Feasibility Report, Etibank.
- [6] Dünya Çapında Alev Geciktirici Kimyasal Tüketimi ve Tahminleri, www.bccresearch.com/, 11 Mart 2013.
- [7] Berker, E. (1972) Fosfat Kimyası, Kullanılan Alanları ve Süperfosfat,Madencilik Dergisi,11, 59-62.
- [8] Kaya, M., Oz,D. (1999) Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastına Katkı Maddeleri Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Bademük-ESKİŞEHİR,153-160.
- [9] Green, J. (2005) Ateşe dayanıklı / yangına dayanıklı kaplamalar Kaplama Teknolojisi El Kitabı (üçüncü baskı), 773 – 778
- [10] Gaithersburg, MD. (1996) Yüzey kaplamasının kompozit malzemelere göre yangının büyümesine etkisi Yangın Güvenliği Dergisi NIST Amerika Birleşik Devletleri Ticaret Bakanlığı Bina ve Yangın Araştırma Laboratuvarı; Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü, 173 – 193
- [11] Chen YW.,Yang, JR., Chuang, YC., Yang, CY., Li, YS.,(1998) Ahşap için alev geciktirici kaplama malzemeleri olarak yeni UV ile kürlenmiş siklotrifosfazenler.Journal of applied,121-122
- [12] Randoux,T., Vanovervelt JC., Bergen , G (2002). Halojensiz alev geciktirici

- radyasyonla kürlenene kaplamalar Organik Kaplamalarda İlerleme. Progress in Organic,45, 281 – 289
- [13] I. De Iorio., C. Leone , L. Nele , V. (1997) Tagliaferri Yapıştırıcı bağlama için polimerik malzemelerin ve Al alaşımlarının plazma işlemleri, Journal of Materials Processing Technology,68,179-183
- [14] Young, T. (1805). III. An essay on the cohesion of fluids. Philosophical transactions of the royal society of London, 95, 65-87.
- [15] Tsafack, MJ., Levalois-Grützmacher, J. (2006) Alev geciktirici monomerlerin PAN kumaşları üzerinde plazma kaynaklı aş polimerizasyonu,Surface Coatings Technology,200,3503-3510
- [16] Tsafack, MJ., Levalois-Grützmacher J.(2006) Plazma kaynaklı aş polimerizasyonu (PIGP) ile pamuklu kumaşların alev geciktiriciliği. Yüzey ve Kaplama Teknolojisi, 201, 2599 – 2610
- [17] Chour, KW., Chen J., Xu R. (1997) Katı oksit yakıt hücresi uygulamaları için YSZ elektrolit katmanlarının metal-organik buhar biriktirilmesi İnce Katı Filmler.Thin Solid Films , 304 , 106 – 112
- [18] Patil, DS., Moto, K., Jilek, M., Veprek S. (2001) Karışmayan nitrürlerden oluşan süper sert nanokompozit kaplamaların termal stabilitesi.Surface and Coatings Technology,146-147,263-267
- [19] Aytaç, A., Malayoğlu, U. (2018). Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemlerinden PVD ve JVD/DVD İnce Film Kaplamaların Karşılaştırılması ve DVD Kaplama Teknolojisinin Endüstriyel Uygulamaları Üzerine Kavramsal, Akademik ve Teorik Bir Analiz . Savunma Bilimleri Dergisi , 17 , 131-164 .
- [20] Lukaszewicz, K., Alongi J., Malucelli G. (2011) PVD ve CVD teknolojisi ile biriktirilen nanokompozit ince filmlerin ve kaplamaların gözden geçirilmesi.Nanomaterials,12,145-148
- [21] Kalın, M.B.,Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Arttırılması, Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 2008.
- [22] Carosio, F., Alongi, J., Malucelli G. (2019) Polyester-pamuk karışımlarının alev geciktiriciliği için Katmanlı Amonyum polifosfat bazlı kaplamalar, Carbohydrate Polymers,88, 200-250

- [23] Apaydın, K., Laachachi, A., Top, V., Jimenez, M., Bourbigot, S., Toniazzi V., (2013) Poliamid üzerine katman biriktirme ile süper alev geciktirici kaplama düzenekleri olarak polialilamin-montmorillonit Polimer Bozulması ve Kararlılığı, Polymer Degradation and Stability, 98, 627 – 634
- [24] Green, J. (1992) A review of phosphorus-containing flame retardants, Fire Sci. 10, 470-487.
- [25] Laoutid, L. Bonnaud, L. Alexandre, M. Lopez-Cuesta, J.-M. Dubois, P. (2009) New prospects in flame retardant polymers: from fundamentals to nanocomposites, Mater. Sci. Eng. R, 63, 100-125.
- [26] Berker, E. (2012) Fosfat Kimyası, Kullanıldığı Alanları ve Süperfosfat. Karbonhidrat Polimerler , 59-62, s. 1460 – 1469
- [27] Tezel, Ö. (2019). Kendi kendini onarabilen UV ışınları ile kuruyabilen kaplamaların hazırlanması ve performans özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 23-27
- [28] Straathof, 2011; Marti, (2016) Reactive extraction of pimelic (heptanedioic) acid from dilute aqueous solutions using trioctylamine in decan-1-ol. Separation Science and Technology, 22, 1200-1300.
- [29] Melek Dede (2016) DOPO içeren monomerlerin sentezi, karakterizasyonu ve poliester, poliüretan formülasyonunda kullanılarak alev geciktirici özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye
- [30] Smith ve ark (1947) Cathodic Action of the Uranyl-Itaconate Complex at the Dropping Mercury Electrode. Analytical Chemistry, 35, 10, 1531-1533
- [31] Wilke, Th., Vorlop, D. (2001) Biotechnological production of itaconic acid. Applied Microbiology and Biotechnology volume, 56, 289-295
- [32] Bagavant, H., Micah L., Dunkleberger, B.S., Wolska, N., Magdalena, S., Joel M. (2018) Antibodies to periodontogenic bacteria are associated with higher disease activity in lupus patients. Clin Exp Rheumatol, 37, 106-111
- [33] Tasdelen, S. (2004) Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry. Applied Sciences, 3, 490-514
- [34] Gordon, C. (1980) Glass Ionomer Cement – The Different Generations. Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 18, 158-165

- [35] İnan Yılmaz, T. (1999) "UV Işınları İle Sertleşebilen Polimerik Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , Türkiye,
- [36] http://www.prweb.com/releases/architectural_coatings/OEM_special_purpose/prweb9264512.htm (2012).
- [37] Reinhold, S. (2006) Uv coatings Basics, Recent Developments and New Applications ,Elsevier Science Inc,12,2-22.:



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Elif Ozman

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Fen	Çırağan Anadolu Lisesi	2011
Üniversite	Kimya Mühendisliği	Selçuk Üniversitesi	2016

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2017-2018	Skor Petrokimya	Üretim Mühendisi
2018-2021	İzel Kimya	ARGE Mühendisi
2021-20-	Omya Madencilik	Teknik Servis Mühendisi

Projeler

TÜBİTAK-TEYDEP PROJESİ-3192309 Kendiliğinden Alev Geciktirici Özellik Gösteren Halojen İçermeyen Alkidlerin Sentezi,Karakterizasyonu ve Boya Uygulamaları

Kongreler

IMASCON ULUSLARARASI MARMARA FEN BİLİMLERİ KONGRESİ 21-22 Mayıs 2020

31. ULUSAL KİMYA KONGRESİ 10-13 Eylül 2019