T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YANGINA DAYANIKLI POLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Damla Cansu SEFA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Tarık EREN

Haziran 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YANGINA DAYANIKLI POLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Damla Cansu SEFA tarafından hazırlanan tez çalışması 11.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tarık EREN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Tarık EREN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Demet Karaca BALTA, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ersin SERHATLI, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Tarık EREN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Yangına Dayanıklı Polimer Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Damla Cansu SEFA

İmza



Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, her zaman yol gösteren ve hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Tarık EREN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan Eren Research Group'a, tez çalışmamda gerekli olan bazı analizler ve kimyasalların sağlanmasında yardımcı olan Kayalar Kimya A.Ş ve Flokser A.Ş 'ye teşekkür ederim. Ayrıca termal karakterizasyon kapsamında destek veren Prof. Dr. Mustafa E. ÜREYEN ve Doç.Dr. Fadime Karaer ÖZMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca her kararımda arkamda olan, her zaman beni destekleyen ve bana güç veren annem İsmigül SEFA, babam Alaattin SEFA'ya ve kardeşlerim Didem ve Atakan'a çok teşekkür ediyorum.

Damla Cansu SEFA

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **iv**
SİMGE LİSTESİ **vii**
KISALTMA LİSTESİ **viii**
ŞEKİL LİSTESİ **ix**
TABLO LİSTESİ **xii**
ÖZET **xiii**
ABSTRACT **xv**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti…….....1
1.2 Tezin Amacı……...7
1.3 Hipotez……...7
2. ALEV GECİKTİRİCİLER **9**
2.1 Alev Geciktiricilerin Mekanizması…….……...9
2.2 Alev Geciktirici Türleri…….…….....10
2.2.1 Fosfor Esaslı Alev Geciktiriciler…….…….....11
2.2.2 Azot Esaslı Alev Geciktiriciler…….…….....14
2.2.3 Halojen Esaslı Alev Geciktiriciler…….…….....15
2.2.4 Bor Esaslı Alev Geciktiriciler…….....16
2.2.5 İnorganik Esaslı Alev Geciktiriciler…….…….....17
2.2.6 Silikon Esaslı Alev Geciktiriciler…….....18
3. YANMA TESTLERİ **19**
3.1 UL-94 Yanma Testi……...…….……..…..... 19
3.2 Termogravimetrik Analiz……...…….……...….....21
3.3.Koni ve Mikro Koni Kalorimetresi (MCC)…….....21
3.4 LOI (Limiting Oxygen Index) Testi…….…….....22
4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR **24**
4.1 Materyal ve Yöntem…….……...……...…....24
4.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler…….....24
4.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yöntemler…….....24
4.2 Fosfor Esaslı Alev Geciktirici Monomerlerin Sentezi…….…….....25
4.2.1 Fosfor Esaslı Anhidrit Monomerinin Sentezi (DOPO-MAH)…….....25
4.2.2 Fosfor Esaslı Asit Monomerinin Sentezi (DOPO-ITA)…….....25

4.3 Fosfor Esaslı Alev Geciktirici Polimerlerin Sentezi……..…...25
4.3.1 DOPO-MAH Esaslı Polimerlerin Sentezi…….....26
4.3.2 DOPO-ITA Esaslı Polimerlerin Sentezi…….....28
4.4 Vernik Uygulaması……..…..….....28
4.4.1 Sertlik Testi (ISO 1522)…….…...…….....29
4.4.2 Yapışma Testi (TS 4313, EN ISO 2409).....30
4.4.3 Parlaklık Testi(ASTM D523-2014, TS 4318, EN ISO 2813).....30
4.4.4 Çizilme Direnci Testi (Erichsen)…….....30
4.5 Koni Kalorimetre Testi …….....…….....30
5. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ 32
5.1 Fosfor Esaslı Monomerlerin Sentezi……...…….....33
5.1.1 Fosfor Esaslı Anhidrit Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (DOPO-MAH)……..33
5.1.2 Fosfor Esaslı Diasit Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (DOPO-ITA)……....35
5.2 Fosfor Esaslı Polimerlerin Sentezi…….…….....37
5.2.1 DOPO-MAH Esaslı Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu….....38
5.2.2 DOPO-ITA Esaslı Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu ……43
5.3 Fosfor Esaslı Poliester Filmlerin Oluşturulması ve Termo-Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi……...53
5.3.1 TGA ve TGA-FTIR Analizi……..53
5.3.2 DSC Analizi……...……..... ……..58
5.3.3 Koni ve Mikro Koni Kalorimetresi Analizi…….....59
5.3.4 Ahşap Uygulama…….....64
5.3.4.1 Sertlik Testi (ISO 1522)…….. ……..... …66
5.3.4.2 Parlaklık Testi (ASTM D523-2014, TS 4318,ISO 281 ……...68
5.3.4.3 Çizilme Direnci Testi (Erichsen)…….....69
5.3.4.4 Yapışma Testi (TS 4313, EN ISO 2409)…….....70
5.3.5 Ahşap Panellere UL-94 Dikey Yanma Testi …….....72
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 78
KAYNAKÇA 81
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 88

SİMGE LİSTESİ

°C	Derece, santigrat
GU	Gloss Unit
L	Litre
mL	Mililitre
N	Newton

KISALTMA LİSTESİ

DEG	Dietilen Glikol
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DOPO	9,10-Dihidro-9-Okza-10-Fosfafenantren-10-Oksit
ESO	Epokside Soya Yağı
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HRR	Isı Salım Oranı
IPA	İzopropil alkol
MLR	Kütle Azalım Oranı
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PDI	Polidispersite Indeksi
PTSA	Paratoluensülfonikasit
SPR	Duman Oluşum Oranı
THF	Tetrahidrofuran
TGA	Termogravimetrik Analiz
TGA-FTIR	Termogravimetrik Analiz-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
THR	Toplam Isı Salım Oranı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Poliklorlu bifenillerin kimyasal yapısı……..2

Şekil 1.2 DOPO içeren PET kimyasal yapısı……...…….....3

Şekil 1.3 DDP(9,10dihidro-10)[2,3-di(hidroksikarbonil)propil]-10 fosfafenantren-10-oksit yapısı……...4

Şekil 1.4 DOPO-HQ (10-(2,5-dihidroksifenil)-10 H-9-oksa-10-fosfafenantren-10 oksit) yapısı……...5

Şekil 1.5 Elde edilen FR-UPR'nin yapısı…….…….....6

Şekil 1.6 Alev geciktirici biyo-epoksi reçinenin sentezi…….……7

Şekil 2.1 Yanma üçgeni……...…….....9

Şekil 2.2 Alev geciktiricilerin genel etki prensibi……..….....10

Şekil 2.3 Fosfor esaslı alev geciktiriciler……...12

Şekil 2.4 Fosforun gaz fazındaki alev geciktirici radikalik reaksiyonları.....13

Şekil 2.5 Fosforun katı fazda alev geciktirici etkinlik göstermesi…….....14

Şekil 2.6 Melamin (solda) ve melamin siyanürat (sağda) kimyasal yapısı.....15

Şekil 2.7 TCPP'nin kimyasal yapısı……..……....15

Şekil 2.8 Hekzabromododekan (HBCD)'nin kimyasal yapısı…..…….....16

Şekil 2.9 Çinko borat (solda)ve borik asitin (sağda) kimyasal yapısı…….17

Şekil 2.10 $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ nin yanma esnasındaki kimyasal reaksiyonları...17

Şekil 2.11 Polidimetil siloksan (PDMS) yapısı……...…….....18

Şekil 3.1 UL-94 dikey yanma test cihazı……..……..19

Şekil 3.2 Koni ve mikro koni kalorimetre test cihazları…….....22

Şekil 3.3 LOI test cihazının görünümü……..…….....23

Şekil 4.1 Poliesterlerin sentezlendiği reaksiyon düzeneği…….....27

Şekil 4.2 Pendulum sertlik testi cihazı……..…….....29

Şekil 5.1 Elde edilen monomer ve polimerlerin molekül yapıları…….....32

Şekil 5.2 DOPO esaslı anhidrit monomeri sentezi (DOPO-MAH)……33

Şekil 5.3 DOPO ve DOPO esaslı anhidrit monomerinin FTIR spektrumu…….33

Şekil 5.4 DOPO (üstte) ve DOPO-MAH (altta) monomerinin ^{1}H ve ^{31}P NMR spektrumları…….....34

Şekil 5.5 DOPO'nun izomerleri **……**35

Şekil 5.6 DOPO esaslı diasit monomeri sentezi (DOPO-ITA)……... ……...35

Şekil 5.7 DOPO ve DOPO esaslı diasit monomerinin (DOPO-ITA) FTIR spektrumu…….....36

Şekil 5.8 DOPO (üstte) ve DOPO-ITA (altta) monomerinin ^{1}H ve ^{31}P NMR spektrumları…….……....37

Şekil 5.9 Poliester 1'in FTIR spektrumu…….....38

Şekil 5.10 Poliester 1'in ^{1}H ve ^{31}P NMR (sağda) spektrumu…….39

Şekil 5.11 Poliester 1'in ^{13}C NMR spektrumu…….....40

Şekil 5.12 Poliester 2'nin FTIR spektrumu…….....41

Şekil 5.13 Poliester 2'nin ^{1}H ve ^{31}P NMR (sağda) spektrum…….……..42

Şekil 5.14 Poliester 2'nin ^{13}C NMR spektrumu…….....42

Şekil 5.15 Poliester 3'ün FTIR spektrumu…….....43

Şekil 5.16 Poliester 3'ün ^{1}H ve ^{31}P NMR (sağda) spektrumu……..……44

Şekil 5.17 Poliester 3'ün ^{13}C NMR spektrumu…….....45

Şekil 5.18 Poliester 4'ün FTIR spektrumu…….....46

Şekil 5.19 Poliester 4'ün ^{1}H ve ^{31}P NMR (solda) spektrumu…….....47

Şekil 5.20 Poliester 4'ün ^{13}C NMR spektrumu…….....48

Şekil 5.21 Poliesterlere ait GPC spektrumu…….....49

Şekil 5.22 Poliesterlere ait N_2 (solda) ve hava (sağda) atmosferi altındaki TGA eğrileri…….55

Şekil 5.23 Poliester 1'e ait TGA-FTIR spektrumu……..……...56

Şekil 5.24 Poliester 2'ye ait TGA-FTIR spektrumu…….....57

Şekil 5.25 Poliester 3'e ait TGA-FTIR spektrumu……..……..57

Şekil 5.26 Poliester 4'e ait TGA-FTIR spektrumu……..……...58

Şekil 5.27 Poliester 1, 2, 3 ve 4'e ait DSC eğrileri……..……59

Şekil 5.28 Poliester 1,2,3 ve 4'e ait MCC eğrileri…...……..……. 60

Şekil 5.29 Cam fiber kumaşlara poliester reçine uygulandıktan sonraki görüntüleri …….61

Şekil 5.30 Poliester kaplanmış cam fiber kumaşların koni kalorimetri testi sonrası görüntüsü……...……..62

Şekil 5.31 Poliester 1, 2, 3 ve 4'e ait HRR (a), THR(b), MLR(c), SPR(d),COY(e) ve CO2Y(f) eğrileri….....64

Şekil 5.32 Poliester 3 (solda) ve poliester 4'ün (sağda) ahşap uygulama sonrası görüntüsü…….65

Şekil 5.33 Erichsen test cihazı ve test esnasındaki görünümü……...……..70

Şekil 5.34 Poliester ile kaplanmış plakalara UL-94 dikey yanma testi uygulanması. …….73

Şekil 5.35 Poliester 3 ve poliester 4 ile kaplanmış levhaların UL-94 testi öncesi fotoğrafları……...76

Şekil 5.36 Poliester 3 ve Poliester 4 reçineleri ile kaplanmış levhaların UL-94 testi sonrası fotoğrafları……...76

Şekil 5.37 Poliester 3 üzerine epokside soya yağı esaslı fosfor katkısı (ESO) eklenmiş levhaların UL-94 testi sonrası fotoğrafları……77

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 UL-94 dikey yanma testine göre malzemelerin yanıcılık parametreleri……..……..20

Tablo 4.1 Poliester sentezinde kullanılan hammaddeler……....26

Tablo 5.1 Sentezlenen poliesterlere ait GPC analizi[a] ve viskozite moleküler ağırlığı sonuçları[b]…….48

Tablo 5.2 Poliesterlerin çözünürlük tablosu……...51

Tablo 5.3 Polimerlerin TGA analiz sonuçları…….....55

Tablo 5.4 Sentezlenen poliesterlere ait MCC analizi sonuçları……..60

Tablo 5.5 Poliester reçine ile kaplanmış cam fiber kumaşların koni kalorimetre testi sonuçları…….....62

Tablo 5.6 Poliester 3 ve poliester 4'e ait sertlik ve parlaklık testi sonuçları……...67

Tablo 5.7 Poliesterlere ait çizilme ve yapışma testi sonuçları…….71

Tablo 5.8 Ahşap panellere ait UL-94 yanma testi sonuçları……..….73

ÖZET

Yangına Dayanıklı Polimer Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları

Damla Cansu SEFA

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Tarık EREN

Yangın, her toplumun karşılaştığı büyük problemlerden biridir. Endüstrileşmenin gün geçtikçe artmasıyla polimerik malzemelerin kullanımının artmasına bağlı olarak yanıcılık artmaktadır. Yanıcılık riskinin artması nedeniyle oluşabilecek maddi ve manevi zararları en aza indirebilmek veya tamamen ortadan kaldırabilmek için malzemelere alev geciktiricilerin eklenmesi gerekliliğini doğurmuştur. Bu kapsamda, inorganik, organik esaslı çok çeşitli alev geciktiriciler polimer matris içerisine katılmaktadır. İnorganik alev geciktiricilerden alüminyum trihidroksit, magnezyum dihidroksit gibi alev geciktiricilerin polimer matrisine yüksek dozda katılması gerekmektedir. Bu da mekanik özelliklere olumsuz etki etmekte ayrıca zamanla polimer, matristen salınım yaparak uzun süreli alev geciktirici özelliğin kaybolmasına sebep olmaktadır.

Halojenli alev geciktiricilerin toksisitesi ve çevreye olan zararlı etkileri nedeniyle, daha çevre dostu olduğu düşünülen fosfor bazlı alternatiflerin kullanımına olan ilgi artmıştır. TCPP (tris (1-kloro-2 propil) fosfat), TEP (trietil fosfat), DOPO (9,10-dihidro-9-okza-10-fosfafenantren-10-oksit gibi organofosfor bileşikleri polimerlerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Ancak inorganik katkılar gibi

bu bileşikler de zamanla yüzeyden salınım yaparak polimer matrisin uzun süreli alev geciktirici özellikte olmasını engellemektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, kendiliğinden alev geciktirici özellikli ve yapıya kovalent olarak bağlanabilen moleküllerin sentezlenmesidir. Bu tez kapsamında, fosfor içeren monomerler; DOPO-maleik anhidrit (DOPO-MAH) ve DOPO-itakonik asit (DOPO-ITA) sentezlenmiş ve kendiliğinden alev geciktirici özellikli bir poliester reçine elde etmek için alev geciktirici katkı maddesi olarak poliester sentezinde kullanılmıştır. Poliesterler ^{1}H ve ^{31}P NMR, FTIR, viskozite ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile karakterize edilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ve TGA-FTIR analizi hem N_2 hem de hava atmosferleri altında polimer serisinin termal kararlılığını test etmek için kullanılmıştır. Ayrıca, poliesterlerin yanıcılığını değerlendirmek için mikro ölçekli yanma kalorimetresi analizi (MCC), koni kalorimetre analizi (CCT) ve UL-94 testi de yapılmıştır. Son olarak polimerler vernik formülasyonunda kullanılmış ve ahşap plaka üzerine uygulanarak yapışma, sertlik, parlaklık ve çizilme testleri uygulanmış ve reçinelerin yüzeydeki özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alev geciktirici, poliester, yanmazlık, fosfor esaslı alev geciktiriciler, DOPO

ABSTRACT

Synthesis and Characterization Studies of Flame Retardant Polymers

Damla Cansu SEFA

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Tarık EREN

Fire is one of the biggest problems to the humanity. As industrialisation increases day by day, flammability increases due to the increasing use of polymeric materials. In order to minimise or completely eliminate the material and moral damages that may occur due to the increased risk of flammability, it has become necessary to add flame retardants to the materials. Thus, a wide variety of inorganic and organic based flame retardants are added to the polymer matrix. Inorganic flame retardants such as aluminium trihydroxide and magnesium dihydroxide must be added to the polymer matrix at high doses. This has a negative effect on the mechanical properties and also release from the matrix over time, resulting in the loss of long-term flame retardant properties.

Due to the toxicity and harmful effects of halogenated flame retardants on the environment, interest has increased in the use of phosphorus-based alternatives, which are considered to be more environmentally friendly. Organophosphorus compounds such as TCPP (tris (1-chloro-2 propyl) phosphate), TEP (triethyl phosphate), DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) are used as flame retardants in polymers. However, like inorganic additives, these compounds are released from the surface over time and prevent the polymer matrix from being flame retardant for a long time.

The aim of this thesis is to synthesise polyesters with intrinsic flame retardant properties and phosphorus covalently bonded to the structure. Within the scope of this thesis, phosphorus containing monomers; DOPO-maleic anhydride (DOPO-MAH) and DOPO-itaconic acid (DOPO-ITA) were synthesised and used in the synthesis of polyester as a flame retardant additive to obtain a polyester resin with intrinsic flame retardant properties. The polyesters were characterised by ^{1}H and ^{31}P NMR, FTIR, viscosity and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). Thermogravimetric analysis (TGA) and TGA-FTIR analysis were used to test the thermal stability of the polymer series under both N_2 and air atmospheres. Furthermore, micro-scale combustion calorimetry analysis (MCC), cone calorimeter test (CCT) and UL-94 testing were also performed to evaluate the flammability of the polyesters. Finally, the polymers were used in the varnish formulation and applied on the wooden plate and adhesion, hardness, gloss and scratch tests were applied and the properties of the resins on the surface were analysed.

Keywords: Flame retardant, polyester, flammability, phosphorus-based flame retardants, DOPO

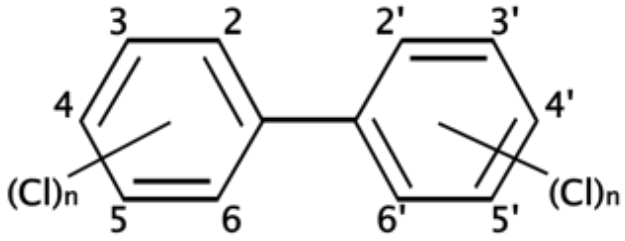
1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Yangın, özellikle sanayileşme ve kentleşme artmaya devam ettikçe, oldukça önemli bir kamu güvenliği sorunudur. Evleri, işyerlerini ve doğal yaşam alanlarını tahrip ederek, can kaybına ve uzun vadeli ekolojik hasara yol açabilir. Yangın İstatistikleri Merkezi tarafından 2021 yılında yayınlanan rapora göre, 1.2 milyar insanın (dünya nüfusunun altıda biri) yaşadığı 38 ülkede 60 milyon yangın kaydedilmiş, bu yangınlar nedeniyle 2000 kişi zarar görmüş ve 16900 kişi hayatını kaybetmiştir [1]. Son yıllarda yangınla mücadele, yangınları söndürmekten çok yangının oluşmasını önleme şeklinde ilerlemiştir. Bunun için aleve dayanıklı malzemeler geliştirilmekte ve günlük yaşamda çeşitli yerlere entegre edilmektedir [2]. Alev geciktiricilerin (FR) polimerik malzemelere eklenmesi, yangın riskini azaltmak için kullanılan yaygın bir uygulamadır [3,4]. Alev geciktiriciler; organik ve inorganik esaslı olarak iki ana başlıkta toplanmaktadır. İnorganik alev geciktiricilere; $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ ve çinko borat örnek olarak verilebilir. Organik alev geciktiriciler genel olarak iki kategoride sınıflandırılır: halojenli alev geciktiriciler ve halojen içermeyen alev geciktiriciler. Halojenli alev geciktiriciler, uzun yıllardır malzemelerin yanıcılığını azaltmada etkin olarak kullanılmaktadır. Ancak, halojen içeren malzemeler yandıklarında çevreye ve insan sağlığı üzerinde ciddi olumsuz etkileri olan ve vücut dokusunda birikim yapabilen toksik dumanlar ürettiğinden bu halojenli malzemelerin kullanımı tercih edilmemeye başlanmıştır [5]. Bunun için hem daha zararsız hem de daha çevre dostu olan alev geciktiricilerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmaktadır.

Halojenli bir alev geciktirici olan poliklorlu bifeniller (PCBs), 1977 yılında ABD'de yasaklanmıştır. 2004 ve 2008 yılında da Avrupa Birliği'nin polibromo bifenil (PBB) ve polibromo difenileter (PBDE) gibi çeşitli halojenli alev geciktiricileri yasaklaması nedeniyle etkili bir halojensiz alev geciktiricinin geliştirilmesi çok daha önem kazanmıştır [6]. Şekil 1.1'de poliklorlu bifenillerin yapısı görülebilmektedir. Halojenli olmayan alev geciktiriciler; inorganik

bileşikler, organofosfor bileşikleri ve azot esaslı alev geciktiriciler olarak sınıflandırılabilir [7].



Şekil 1.1 Poliklorlu bifenillerin kimyasal yapısı

Fosfor esaslı alev geciktiriciler, halojen esaslı alev geciktiricilere karşı en çok tercih edilen alternatiflerden birisidir. Yüksek alev dayanıklılığı ve etkinliği sayesinde tercih edilmektedir. Isıya veya aleve maruz kaldıklarında koruyucu bir kömür tabakası, polifosforik asit oluşturarak daha fazla yanmayı engelleyebilirler.

Örneğin, DOPO (9-okza-10-fosfafenantren-10-oksit) en çok kullanılan fosfor bazlı ticari bileşiklerden biridir [8]. Bununla birlikte, dışarıdan bir katkıya ihtiyaç duymayan kendiliğinden alev geciktirici özelliğe sahip malzemelerin geliştirilmesi de son yıllarda oldukça hız kazanmıştır. Kendiliğinden alev geciktirici malzemeler, uzun süre etkisini kaybetmeden alev geciktirici özellikler gösterebilir ve inorganik veya organik alev geciktirici katkı maddeleri gibi çevreye salınım yapması beklenmemektedir. Alev geciktirici polimerlerin sentezi, polimerizasyon işlemi sırasında alev geciktirici özellikli bileşiklerin doğrudan polimer zincirine dahil edilmesi yoluyla olur [9].

Bu şekilde reaktif olarak polimer yapısına katılabilen fosfor bileşikleri, polyesterler, poliüretanlar ve epoksiler gibi büyük moleküllü polimerlerin yapısında kullanılabilmektedir. Fosfor grubu içeren polimerlerin alev geciktirici mekanizması şu şekildedir:

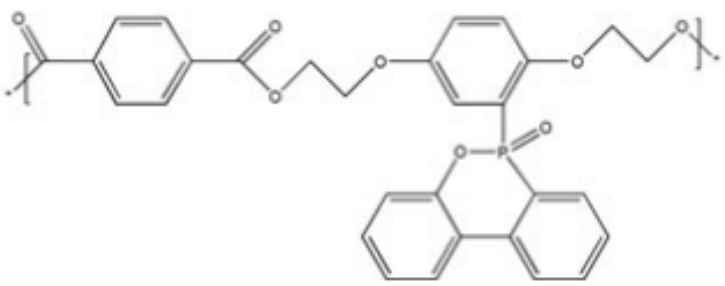
Alev geciktirici etkili fosfor esaslı polimer, yanma esnasındaki yüksek sıcaklık nedeniyle ilk olarak fosforik aside dönüşür ve dışarı su çıkışını sağlar. Daha sonra, fosforik asit ortamdaki karbon kaynağı ile reaksiyon oluşturarak polimer yüzeyinde

bir kömür tabakası (grafite benzer yapı) oluşturur ve ortama dışarıdan oksijen girişini engelleyerek yanmanın devam etmesini engeller [7]. Bu fosfor esaslı alev geciktiricilerin katı fazdaki mekanizmasını tanımlamaktadır. Fosfor esaslı alev geciktirici polimerler gaz fazında ise radikalik zincir reaksiyonlarını engelleme yoluyla etkinlik sağlar. Yanma esnasında ortaya çıkan OH ve H radikalleri fosfor esaslı alev geciktiriciler tarafından düşük enerjili radikallere dönüştürülür ve yanma reaksiyonlarının devamlılığı engellenir.

Sanayide fosfor esaslı alev geciktiricilerden DOPO, çeşitli monomer ve polimerlerle kolayca reaksiyona girmesine olanak tanıyan P-H bağı içeren alev geciktirici özellikli bileşiktir. DOPO bir organofosfor bileşiğidir ve fosfinat bileşiği olarak adlandırılır [10]. Literatürde DOPO içeren polimerler hakkında çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Fosfor esaslı olan DOPO da yapıya polimerleşme yoluyla katılabilmektedir.

Zhao ve arkadaşları reaktif bir alev geciktirici özelliğe sahip bir poliamid sentezlemişlerdir. Elde edilen DOPO-itakonik asit esaslı diol alev geciktirici poliamid eldesinde kullanılmıştır. Bu alev geciktirici polimer mükemmel çözünürlük ve yüksek sıcaklık direnci göstermiştir. Reaktif alev geciktirici oranı polimer içerisinde %6 oranına ulaştığında, polimerin LOI değeri %28.4 olarak gözlenmiş ve dikey yanma testi sonucu olarak V-0 olarak sınıflandırılmıştır [11].

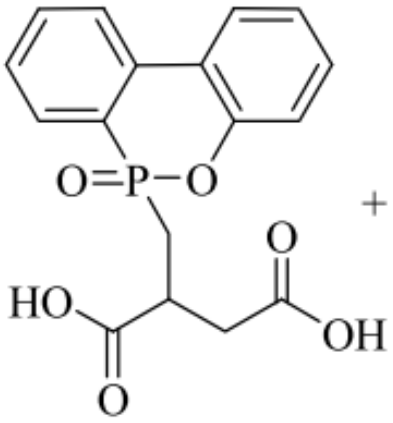
Köppl ve arkadaşları, DOPO içeren alev geciktirici polietilen tereftalat (PET-P-DOPO) sentezlemişlerdir. (Şekil 1.2) DOPO kullanılarak elde edilen polimer, fosfor içermeyen polibütilen tereftalata (PBT) kıyasla iyi bir mekanik mukavemet ve yüksek termal stabilite göstermiştir [12].



Şekil 1.2 DOPO içeren PET kimyasal yapısı [12]

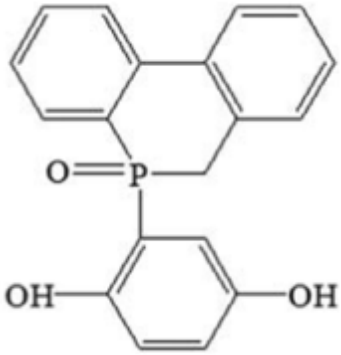
Liu ve çalışma arkadaşları, HPI (N-(2-hidroksifenil)ftalimid)-içeren poli(bütilen süksinat) kopoliesteri sentezlemiş ve 20 mol N-(2-hidroksifenil) ftalimid eklenmesi ile UL94 yanma testinde V-0 derecesini elde etmişlerdir. HRR (ısı yayma oranı) değeri ise 276 kW/m^2 çıkmıştır [13].

Weng ve arkadaşları, fosfor bazlı bir monomer olan 9,10-Dihidro-10[2,3-di(hidroksikarbonil)propil]10-fosfafenantren-10-oksit (DDP) kullanarak bir alev geciktirici poliester diol sentezlemiş ve poliüretan köpük yapısına entegre etmişlerdir. DDP sentezi itakonik asit ve DOPO nun fosfa-Michael katılması ile gerçekleşmiştir. DDP'nin yapısı Şekil 1.3'de verilmektedir. Alev geciktirici poliüretan köpükler azot atmosferinde 600 °C'de %5.2 kömür bırakmıştır. Elde edilen köpükler %24.1 LOI değerine ulaşmıştır [14].



Şekil 1.3 DDP'nin yapısı [14]

He ve arkadaşları, 10-(2,5-dihidroksifenil)-10H-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit (DOPO-HQ) sentezlemiş ve polibütilenetereftalat yapısına eklemişlerdir. Polibütilenetereftalata DOPO-HQ ilavesi ile daha iyi bir LOI değeri elde etmişlerdir [15].



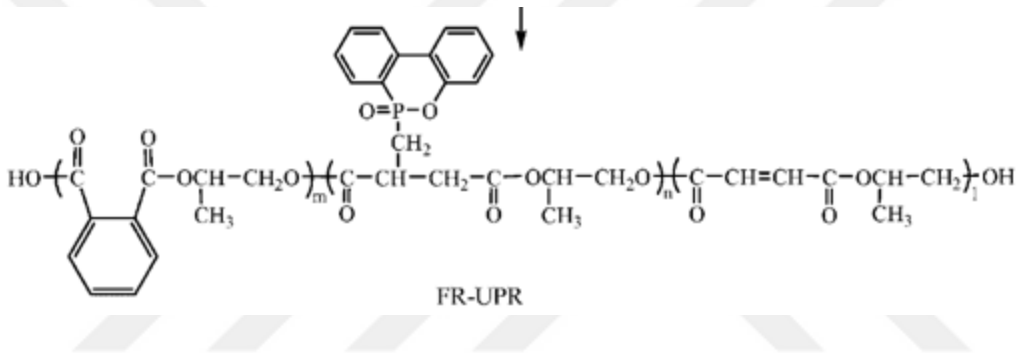
Şekil 1.4 DOPO-HQ (10-(2,5-dihidroksifenil)-10H-9-oksa-10-fosfafenantren-10-oksit) yapısı.[15]

Fischer ve ekibi, alev geciktirici polyesterleri sentezlemek için DOPO, DPPO ve DPhPO türevi ve polibütilen tereftalat (PBT) kullanmışlardır. Poliesterlerin farklı ısı salınım oranlarına sahip olduğunu ve DPhPO içeren polyesterin en yüksek ısı salınım oranına sahip olduğunu bulmuşlardır [16].

Wei ve arkadaşları, DOPO-HQ (10-(2,5-dihidroksifenil) 10 h-9- okza-10-fosfa-fenantren-10-oksit),6-hidroksi-2-naftenik asit (HNA) ve tereftalik asit kullanarak fosfor esaslı sıvı kristal poliesterler sentezlemişlerdir. Sonuç olarak kopoliesterlerde DOPO-HQ oranı arttıkça termal kararlılığın arttığını gözlemlemişlerdir. TGA analizi sonuçlarına göre, poliesterlerin 400 °C'ye kadar bozunmaya başlamadığını ve azot atmosferinde %50 oranında bir kömür kalıntısı bıraktığını görmüşlerdir. Kopoliesterlerde DOPO-HQ oranı arttıkça, LOI değerinin arttığı gözlenmektedir. DOPO-HQ oranı %30 ve 6-hidroksi-2-naftenik asit (HNA) oranı %40 olduğunda LOI değerinin %73.8'e kadar çıktığını gözlemlemişlerdir [17].

Schwarzer ve ekibi, DOPO ve dimetil itakonat, dimetil süksinat ve dimetil sebakat kullanarak DOPO içeren poliesterler sentezlemişlerdir. Poliesterlerin termal bozunmaları incelenmiş ve termal özellikleri polibütilen tereftalat ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, yapıda tereftalat birimlerinin olmasının kömür kalıntısı oranını arttırdığını ve dimetil itakonat, dimetil süksinat ve dimetil sebakat içeren polimerlerin daha az kömür kalıntısı bıraktığını gözlemlemişlerdir. Dimetil sebakat içeren polimer, P-(P-Seb), koni kalorimetri analiz sonucuna göre polibütilen tereftalat polimerinden %35 daha düşük PHRR değerine sahip olduğu gözlenmiştir [18].

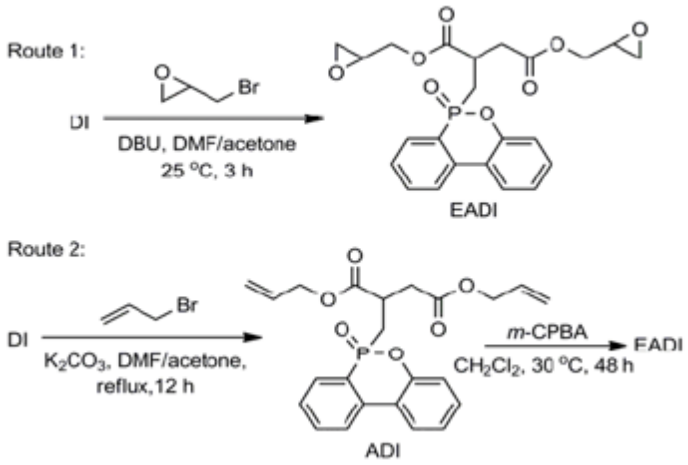
Polimerik malzemelerde sürdürülebilir olmayan petrol bazlı bileşiklerin yerini sürdürülebilir ve doğal kaynaklı bileşikler almaktadır [19]. Biyobazlı polimerler, her alanda olduğu gibi alev geciktirici malzemelerde de kullanılabilmektedir. İtakonik asit biyobazlı bileşiklere bir örnektir. Karbonhidratların fermantasyonuyla veya sitrik asidin damıtılması yoluyla üretilen itakonik asit, içerdiği C=C çifte bağı ve karboksilik asit doğasıyla çeşitli polimerizasyon reaksiyonlarına kolayca adapte edilebilmektedir [20]. İtakonik asit çok sayıda alev geciktirici polimer sentezinde kullanılmıştır [21,22,23]. Örneğin, Zhang ve arkadaşları, DDP (itakonik asit - DOPO) kullanarak doymamış bir poliester reçine olan FR-UPR'yi sentezlemişlerdir. (Şekil 1.5) Malzemenin aleve dayanıklılığı, DDP oranı ile doğru orantılı olarak artmış ve LOI değeri %29 çıkmıştır [24].



Şekil 1.5 Elde edilen FR-UPR'nin yapısı [24]

Qiang ve arkadaşları poliüretan-poliizosiyanürat köpüklere (PIR) ekleyip alev geciktirici hale getirmek için 9,10-dihidro-10-[2,3-di(hidroksikarbonil)propil]-10-fosfa-fenantren-10-oksit (DDP) kullanarak alev geciktirici bir polyester (BEOPMS) sentezlemiştir. Alev geciktirici özelliğe sahip olan poliüretan köpükler N_2 atmosferinde ve 700°C 'de % 44.7 'lik bir kömür kalıntısı bırakarak, LOI değerlerinin 25'ten 28'e yükselmesini sağlamıştır [25].

Ma ve arkadaşları, DOPO ve itakonik asit bazlı fosfor içeren bir biyo-epoksi reçine (EADI) sentezlemiş ve daha sonra bisfenol A'nın diglisidil eteri (DGEBA) yapısı içerisinde alev geciktirici olarak kullanmışlardır. Elde edilen DGEBA/EADI'nın, LOI, kömür verimi ve yanmaya karşı olan alev geciktirici özelliği arttığı görülmüştür. Epoksi reçinenin UL-94 dikey yanma testi değeri V-0 olarak ölçülmüştür. Reçinelerin sentetik şeması Şekil 1. 6'da gösterilmektedir [26].



Şekil 1.6 Alev geciktirici biyo-epoksi reçinenin sentezi [26]

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde özellikle toksik olmayan, zamanla yüzeyden salınım yapmayan ve matrikse kovalent olarak bağlanabilme özelliği bulunan halojensiz alev geciktiricilerin üretimi üzerine çalışmaların yoğunlaştığı görülmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında kendiliğinden yanmaya karşı dayanıklılığa sahip fosfor esaslı polimerlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Fosfor içeren DOPO, esaslı monomerler sentezlenmiş ve poliester sentezinde kullanılmıştır. Aleve karşı etkisini incelemek için ayrıca tereftalik asit de poliester formülasyonunda kullanılmıştır. Uygulama kapsamında bu poliesterler vernik formülasyonunda kullanılmış ve ahşap levha yüzeyine uygulanarak yanmaya karşı dayanıklılıkları ve yüzeydeki etkileri incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Ülkemizde ve dünyada yangın riskinin her geçen gün bu kadar artmasından dolayı bunun önüne geçebilmek için alev geciktirici malzemelerin tasarımının hız kazanması gerekmektedir. Maddi ve manevi kayıpların önüne geçebilmek için bu alandaki çalışmalar önem kazanmaktadır.

Birçok halojenli alev geciktiriciler, insana ve çevreye olan büyük zararlarından dolayı kullanılmaması ve birçoğunun yasaklanmasından dolayı, çevreye ve insana zarar vermeyen diğer alev geciktiricilerin kullanımı desteklenmektedir. İnorganik alev geciktiricilerin alev geciktirici etkinliğinin iyi olmasına karşın, malzemede katkı olarak kullanıldığında zamanla yapıdan salım yapmakta ve etkinliğini

yitirmektedir. Bu yüzden yapıdan uzaklaşmayan, yapıya kovalent olarak bağlanabilen alev geciktiriciler tercih edilmektedir. Sonuç itibariyle kendiliğinden alev geciktirici özellikli polimerler elde edilmektedir. Kendiliğinden alev geciktirici olan polimerler, alev geciktirici ajanın polimerizasyon esnasında yapıya katılması ile sentezlenebilir. Böylelikle alev geciktirici bileşik polimer zincirine katılmış olur ve zamanla yüzeyden uzaklaşarak etkinliğini yitirmeyecektir.

Bu tez çalışması kapsamında alev geciktirici bir bileşik olan DOPO kullanılarak kendiliğinden alev geciktirici fosfor esaslı poliesterler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bunların alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Yanmaya karşı direnci incelemek için poliester formülasyonuna ayrıca tereftalik asit eklenmiştir. Ayrıca, ana zincirde fosfor miktarını değiştirerek yanıcılığı inceleyebilmek ve moleküle sürdürülebilir bir özellik kazandırabilmek için polimere itakonik asit eklenmiştir. Elde edilen polimerlerin termal özelliği ve aleve dayanıklılığı, TGA, DSC, MCC ve CCT gibi analizlerle incelenmiştir.

Polimerlerin fosfor içeriğinden dolayı alevi geciktirme özelliklerinde artış beklenmektedir. Ayrıca yapıdaki %P miktarının artması ile aleve dayanıklılığın ve termal kararlılığın artması beklenmektedir. Ayrıca, polimer matrise kovalent bağlandığı için uzun süre alev geciktirici özellik elde edilmesine katkı sağlayacaktır. İnorganik alev geciktiriciler gibi matris ile uyumsuzluk yaşamayacaktır. Matrise kovalent bağlı olduğundan dolayı, çevreye salınım yapmayacak ve uzun süre alev geciktici özellik elde edilmesine katkı sağlayacaktır.

Bu çalışma sonucunda elde edilen kendiliğinden yanmaz özellikli poliester reçinelerin katkı malzemesi olarak vernik formülasyonuna katılabileceği öngörülmektedir.

2
ALEV GECİKTİRİCİLER

2.1 Alev Geciktiricilerin Mekanizması

Alev geciktiriciler, yanma esnasında yanmayı yavaşlatan veya tamamen durdurmaya yardımcı olan kimyasal bileşiklerdir. Bunlar yanmanın gerçekleşmesi için gerekli olan ısı, O_2 ve yanıcı maddenin ortamda olduğu durumlarda bu 3 parametreden birinin etkisini saf dışı bırakarak yanmanın devam etmesini engellerler [27]. Şekil 2.1 yanma üçgeni olarak tanımlanan oksijen, sıcaklık ve yanıcı madde döngüsünü göstermektedir.



Şekil 2.1 Yanma üçgeni

Polimerlerin yanma süreci katı fazda ve gaz fazında gerçekleşebilir. Isıya maruz kaldıklarında polimer pirolize uğrayabilir, bu sırada da yanıcı uçucu maddeler oluşur ve gaz fazına salınır. Bu uçucu ürünler daha sonra atmosferdeki oksijenle karışarak yanmanın oluşmasına izin veren bir yakıt kaynağı oluşturur. Bu süreçte üretilen ısı, yanma sürecini devam ettirmek için polimerin katı fazına geri döner. Polimer malzemeler yanma sürecinde erime ve akma eğilimindedir, bu oluşan yanma ürünleri yangının daha fazla yoğunlaşmasına yol açtığından dolayı ikincil yangın tehlikesi oluşturabilir [28,29].

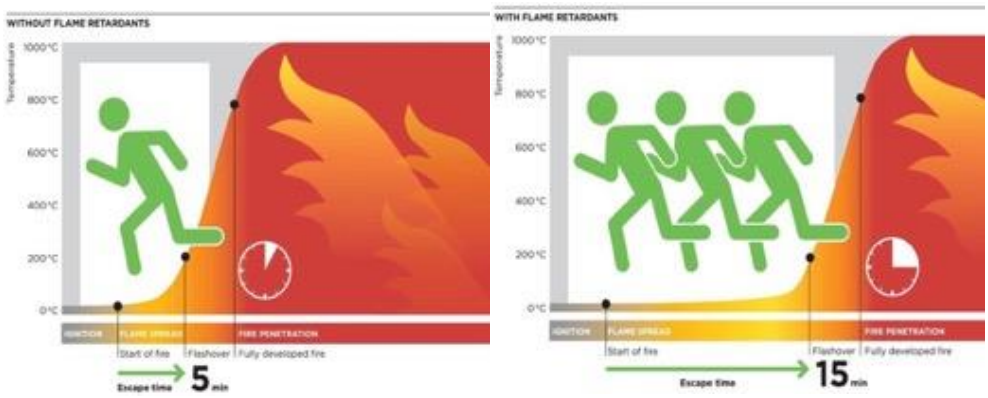
Alev geciktiriciler, yanmayı 2 farklı şekilde durdurabilir [30].

1. Yanıcı uçucu gazları azaltmak için serbest radikalik reaksiyonları engelleyerek
2. Yanmayı yavaşlatmak için gelen ısı akışını ve oksijen giriş çıkışını engelleyerek

Serbest radikal zincir reaksiyonları yanmanın başlaması ve yangının devam etmesi için temel bir faktördür. Oldukça aktif ve yüksek enerjili olan serbest radikaller ortamda kolayca etkileşerek yanmayı hızlandırabilir. Bu nedenle brom ve klor gibi halojenli alev geciktiriciler esas olarak yanma sırasında gaz fazında serbest radikal zincir reaksiyonlarını inhibe ederek polimerlerin aleve karşı dayanımını arttırır [31]. Alev geciktiricilerin bir diğer çalışma mekanizması, katı fazda kömür tabakası oluşturarak yanma esnasındaki ısı akışını engelleyerek polimeri ile çevre arasında bir bariyer görevi görmektir [32]. Aynı zamanda bu kömür tabakası yüzeyden yanıcı gazların salınmasını engelleyerek ve dış ortamdan oksijen girişini engellemek yoluyla alevin sönmesini sağlar. Fosfor esaslı (örneğin DOPO) ve azot bazlı (örneğin melamin) alev geciktiriciler ısı ile karşılaştıklarında katı fazda çapraz bağlı yapıda kömür tabakası oluşturarak yanmayı geciktirir [33,34].

2.2 Alev Geciktirici Türleri

Alev geciktiriciler, yangın sırasında alevlerin yayılmasını yavaşlatmak veya durdurmak için kullanılan kimyasal malzemelerdir. Alev geciktiricilerin temel amacı, bir yangın oluşması durumunda yangının ilerlemesini yavaşlatmak veya durdurarak can ve mal kaybını en aza indirmektir [35]. Bir diğer şekilde yangının en yüksek tutuşma noktasına ulaşmasını yavaşlatarak yangına maruz kalan insanların kaçış süresini arttırmaktır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Alev geciktiricilerin genel etki prensibi [36]

Alev geciktiriciler, reaktif veya katkı şeklinde iki farklı kategoride yer alırlar. Reaktif alev geciktiriciler; etkinlik gösterebilmek için kimyasal olarak polimer yapısına katılmaktadır [37]. Katkı alev geciktiriciler ise, işlem esnasında yapıya

fiziksel olarak eklenip karıştırılabilir. Kimyasal olarak reaksiyona girmezler. Bu yüzden herhangi bir esnada üretim sürecine eklenebilirler [38].

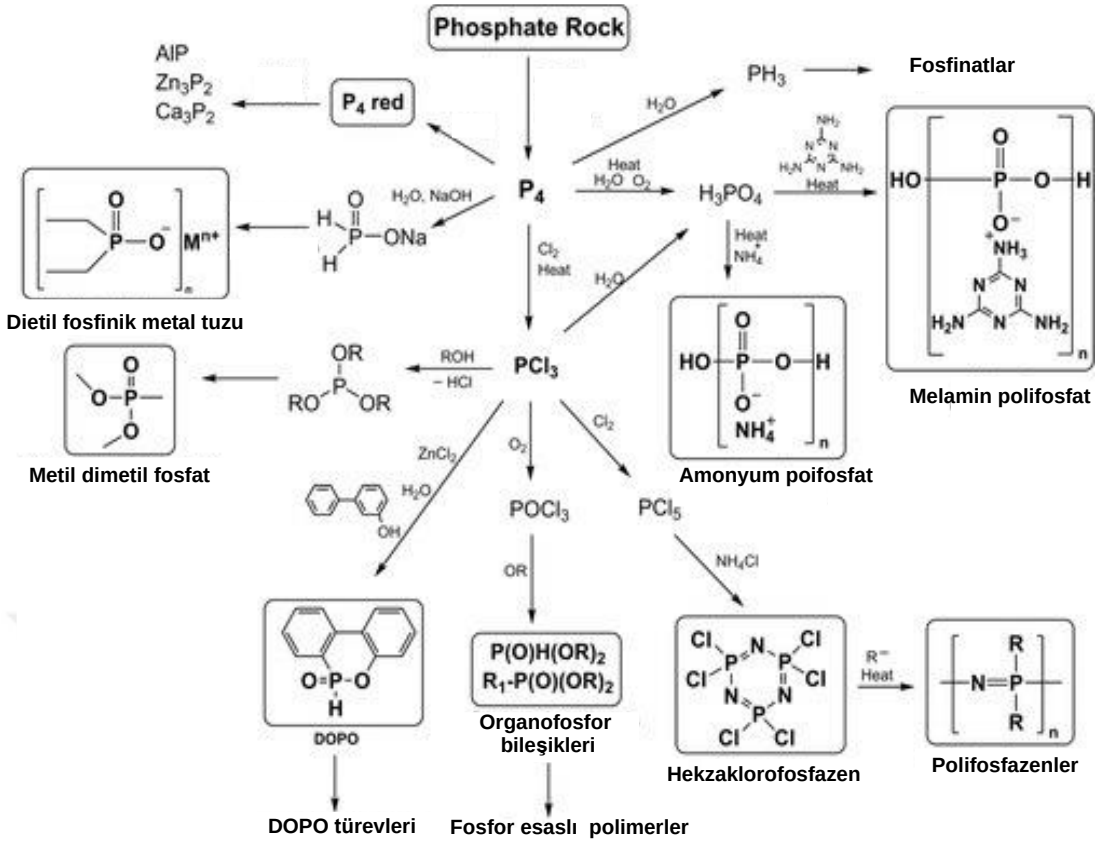
Ticari alev geciktiriciler incelendiğinde inorganik esaslı, fosfor esaslı, halojenli, azot esaslı ve bor esaslı olmak üzere 5 ana grupta toplandığı görülmektedir [39].

2.2.1 Fosfor Esaslı Alev Geciktiriciler

Fosfor esaslı alev geciktiriciler, son yıllarda en çok tercih edilen ve üzerinde çalışmalar yapılan alev geciktirici türlerinden biridir.

Fosfor bileşikleri bir karbonizasyon tabakasının oluşumunu katalize edebilir ve ayrıca radikalleri temizleyerek gaz fazı aktivitesi sergileyebilir [40]. Fosfor yanma sırasında, polimerin matriks bölgesinde kömür kalıntı miktarını arttırarak [41] ya da şişerek [42] yanma mekanizmasına etki ettiği gibi gaz fazında hidrokarbonların oksidasyonunun zincirleme reaksiyonlarını yavaşlatarak veya engelleyerek alevi inhibe eder ve yangının devam etmesi engellenmiş olur [43].

Alev geciktirici olarak kullanılan fosfor bileşiklerine fosfin oksit kırmızı fosfor, fosfin, fosfit, fosfonat ve fosfat örnek verilebilir. Tüm bu fosforlu bileşiklerden ticari olarak amonyum polifosfat (APP), melamin polifosfat veya DOPO polimerlerde de sıkça kullanılmaktadır [44]. Şekil 2.3'de ticari olarak kullanılan fosfor esaslı alev geciktiricilerin sentez metotları genel olarak gösterilmiştir.

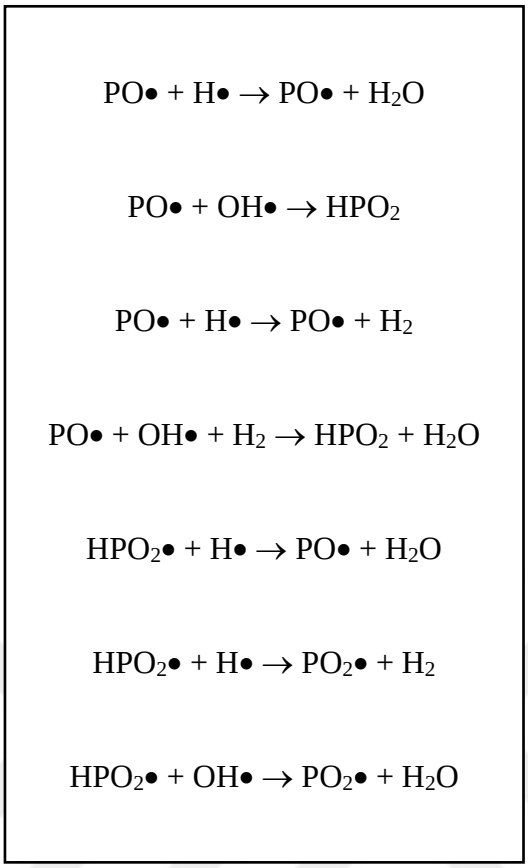


Şekil 2.3 Fosfor esaslı alev geciktiriciler

Fosfor esaslı alev geciktiriciler, reaktif olarak direkt polimerizasyona katılabildiği gibi sadece katkı olarak da yapıya eklenebilirler. Katkı olarak kullanıldıklarında, kullanıldıkları yüzeyden zamanla salınabilir ve etkinliğini yitirebilir. Reaktif olarak kullanıldığında, polimer zincirine katılabilir ve zaman geçtikçe yapıdaki konsantrasyonunu koruduğu için neredeyse ilk andaki alev geciktirici etkinliğini koruyabilir [45].

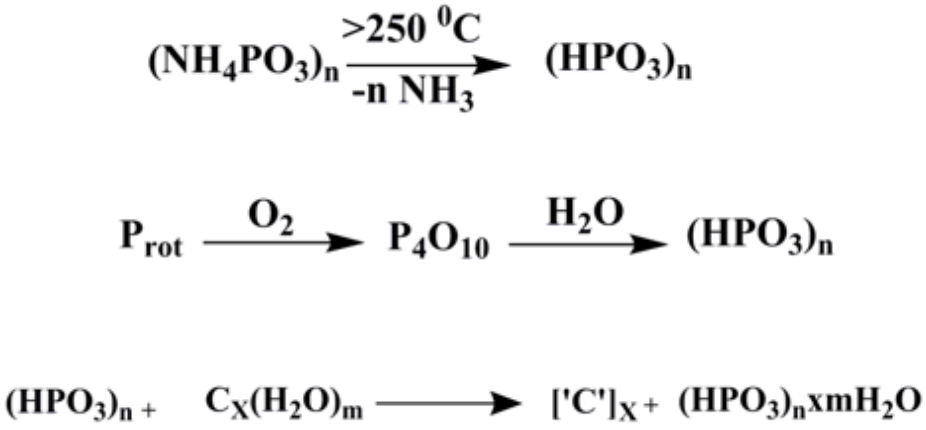
Fosfor esaslı alev geciktiriciler hem katı fazda hem de gaz fazında etkinlik gösterebilmektedir [46].

Gaz fazı etki mekanizmasında; yangın esnasında ortama salınan oldukça yüksek enerjili H ve OH radikalleri daha az enerjiye sahip radikallerle değiştirilerek gaz fazında etkisiz hale getirilir ve alev geciktirici etki sağlanır [47]. Şekil 2.4'de fosforun gaz fazındaki radikalik alev geciktirici mekanizması görülmektedir. Alev geciktirici bileşik içerisinde fosfor esaslı alev geciktiricilerin kullanılması ile yanma sonucu ortaya çıkan OH ve H radikalleri yakalanarak serbest radikalik zincir reaksiyonları önlenir ve PO ve PO_2 serbest radikallerinin oluşumu sağlanır.



Şekil 2.4 Fosforun gaz fazındaki alev geciktirici radikalik reaksiyonları

Fosforun katı fazda alev geciktirici etkinliği ise, yanma sonucu katı fazda fosforik asit oluşumuyla beraber polimer matriste karbon tabakası oluşturması şeklindedir. Fosfor esaslı alev geciktirici malzeme yanma esnasında yüksek sıcaklıkla karşılaştığında, fosforik aside dönüşür ve katı fazdan su uzaklaşır. Oluşan fosforik asit karbonlaşma reaksiyonunu kataliz ederek yüzeyde bir karbon tabakası oluşmasını sağlar [48]. Şekil 2.5 de amonyum polifosfatın bozunma mekanizması gösterilmiştir.

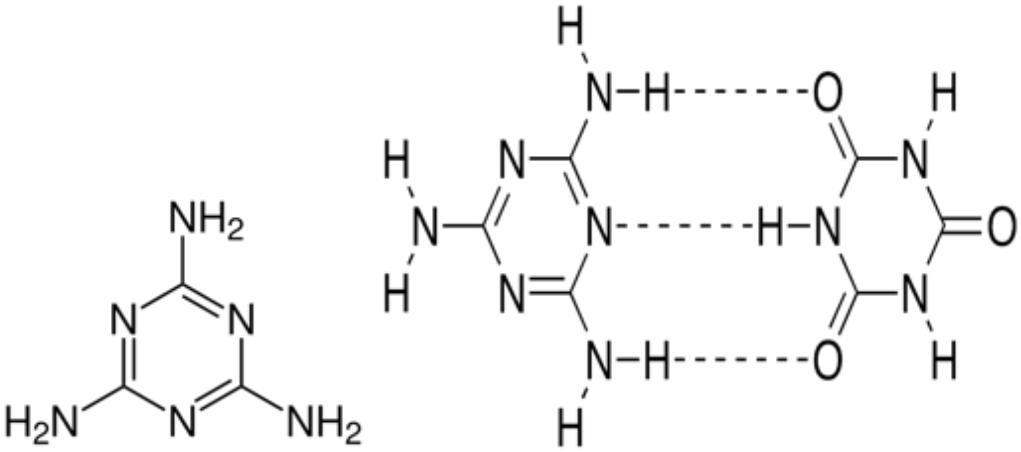


Şekil 2.5 Fosforun katı fazda alev geciktirici etkinlik göstermesi

2.2.2 Azot Esaslı Alev Geciktiriciler

Azot esaslı alev geciktiriciler, yapılarında azot atomu içeren alev geciktirici özellikli bileşiklerdir. Bunlar genellikle ticari katkı malzemesi olarak veya reaktif durumda kullanılabilirler. Genellikle, plastiklerde, tekstilde ve kaplamalarda kullanılırlar. Melamin polifosfat ve melamin siyanürat nitrojen bazlı alev geciktiricilere örnektir. Melamin polifosfat, yanma esnasında yüksek sıcaklıklara maruz kalarak NH_3 gazı açığa çıkarır ve etraftaki yanıcı gazları seyrelterek yanmayı yavaşlatır [49].

Bir diğer bileşik olan melamin siyanürat, kablolarda ve tekstilde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Beyaz katı şeklinde bir bileşiktir. Yanması durumunda, katı fazda koruyucu bir kömür tabakası oluşturarak oksijenin ortama girişini ve yanmanın devam etmesini engeller. Şekil 2.6 da melamin ve melamin siyanüratın yapısı görülmektedir. Azot esaslı alev geciktiriciler, çevresel yönden diğer halojenli alev geciktiricilerden daha zararsızdır ve çok düşük konsantrasyonlarda bile etkinlik gösterebilirler [50].

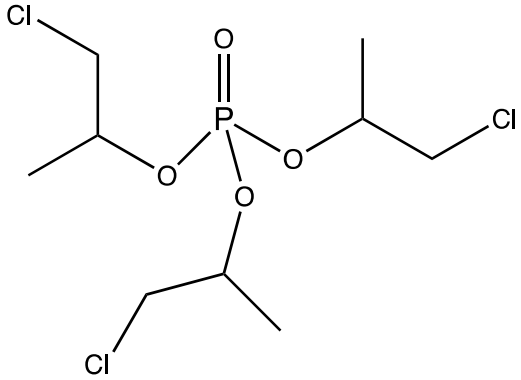


Şekil 2.6 Melamin (solda) ve melamin siyanürat (sağda) kimyasal yapısı

2.2.3 Halojen Esaslı Alev Geciktiriciler

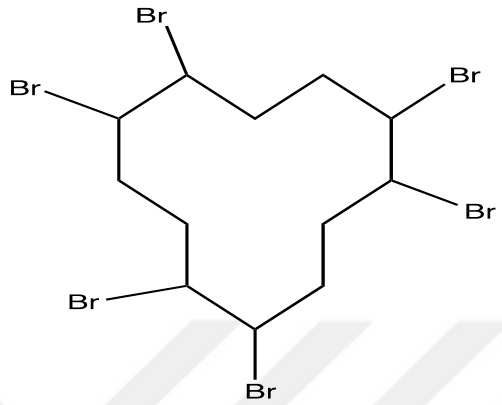
Halojen bazlı alev geciktiriciler, brom, klor veya flor gibi halojen atomları içeren ve malzemelerin yanıcılığını azaltmak için eklenen bir kimyasal sınıftır. Bu kimyasalların çalışma mekanizması, ısıya veya alevlere maruz kaldıklarında buhar fazında halojen radikallerini (H, OH) serbest bırakmaktır [51].

Bu radikaller, serbest radikalleri tüketerek yanma sürecini bozar, yanma zincir reaksiyonunu keser ve daha az yanıcı yan ürünler oluşturur. Bu alev geciktiricilere örnek klorlu ve bromlu alev geciktiricileri örnek olarak verebiliriz. Klorlu alev geciktiricilere, tris-1-kloro propil fosfat (TCPP) ve klorlu parafinleri örnek olarak verebiliriz. Bunlar PVC, plastikler, kauçuk ve tekstilde kullanılabilmektedir. Şekil 2.7 de TCPP'nin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.7 TCPP'nin kimyasal yapısı

Bir diğer halojenli alev geciktirici türü olan bromlu alev geciktiriciler, polibromlu difenil eterler (PBDE'ler) ve tetra bromobisfenol A (TBBPA), hekzabromododekan (HBCD) gibi bileşikleri (Şekil 2.8) içerir. Bu bileşikler, çevreye ve insan yüksek derecedeki zararlı birikim yapabildiğinden dolayı Avrupa Birliği tarafından yasaklanmıştır [52].



Şekil 2.8 Hekzabromododekan (HBCD)'nin kimyasal yapısı

2.2.4 Bor Esaslı Alev Geciktiriciler

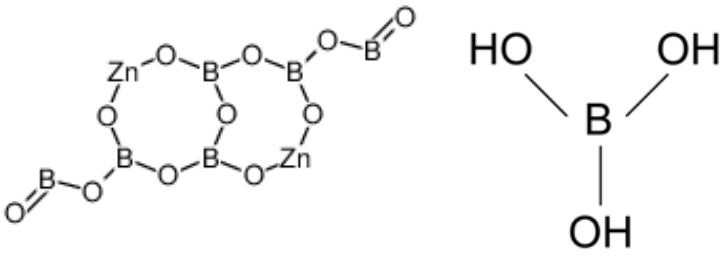
Bor bazlı alev geciktiriciler, alev geciktirici etkisini kömür oluşumu şeklinde gösterir. Örneğin çinko borat, aleve maruz kaldığında, malzemenin yüzeyinden su çıkmasını sağlayarak bir bor oksit tabakası oluşturarak etki gösterir.

Yangın esnasında yüksek sıcaklığa maruz kaldığında çinko borat, endotermik bir şekilde parçalanmaya uğrar. Parçalanma sonucunda borik asit ve su buharı oluşumu gerçekleşir. Daha sonra da ortamda bir bor oksit tabakası oluşturabilmek için su salınır [53]. Salınan su, ortamdaki yangını hızlandıran yanıcı gazların salınımını yavaşlatarak alevin sıcaklığını azaltır. Elde edilen bor oksit tabakası aleve karşı koruyucu bir bariyer görevi görerek oksijenin ortama girişini engeller.

Çinko borat tek başına da kullanılabilmesine rağmen, genellikle $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ gibi diğer alev geciktirici inorganik esaslı metal oksitlerle beraber kullanılırlar [54].

Tekstiller, plastikler ve ahşap yapı malzemelerde kullanılabilir. Bor bazlı alev geciktiriciler, genelde diğer alev geciktiricilerden daha çevre dostudur.

Bor esaslı alev geciktiricilere; çinko borat, borik asit ve boraks örnek olarak verilebilir. Şekil 2.9 çinko borat ve borik asidin yapısını göstermektedir.



Şekil 2.9 Çinko borat (solda)ve borik asidin (sağda) kimyasal yapısı

2.2.5 İnorganik Esaslı Alev Geciktiriciler

İnorganik esaslı alev geciktiriciler, malzemelerin yanıcılığını azaltmak için doğal olarak bulunan veya sentezlenen inorganik bileşiklerdir. Genellikle yüksek ısıya dayanıklı ve kimyasal olarak stabildirler. İnorganik alev geciktiriciler genellikle birkaç farklı mekanizma aracılığıyla yanmayı engellerler. Bunlar arasında; katı fazda kömür tabakası oluşturarak fiziksel bariyer oluşturma, gazın duman ve ısıyı soğurarak dışarı atılmasını önleme ve gaz fazında yanıcı gazları etkisiz hale getirme gibi mekanizmalar bulunur [55]. Bu alev geciktiricilere, alüminyum trihidroksit, antimon trioksit, magnezyum hidroksit ve amonyum polifosfat gibi fosfatlar ve boratlar örnek olarak verilebilir. Amonyum polifosfat yangın esnasında katı fazda şişen bir bariyer oluşturarak yangının devam etmesini engeller.

Magnezyum hidroksit ve alüminyum trhidroksit yanma sırasında endotermik bir tepkime göstererek ortamı soğutur ve oluşan su buhar fazına geçerek ısı transferinin azalmasına neden olurlar**.** Şekil 2.10'da $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$'nin kimyasal reaksiyonları gösterilmektedir.

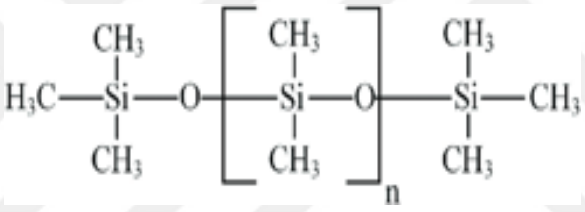
$$2\ Al(OH)_3 \xrightarrow{200\ °C} 3H_2O + Al_2O_3$$

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{300\ °C} H_2O + MgO$$

Şekil 2.10 $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ nin yanma esnasındaki kimyasal reaksiyonları [56].

2.2.6 Silikon Esaslı Alev Geciktiriciler

Silikonlar yapısında Si atomu bulunduran bileşiklerdir. Dolgularda, tıpta, yapıştırıcılarda ve yalıtımda oldukça fazla kullanılırlar. En çok kullanılan ve bilinen silikon esaslı polimer polidimetil siloksandır (PDMS). Aynı zamanda son yıllarda alev geciktirici pazarında da rağbet görmektedir. Silikonların yanma esnasında düşük CO salınımına ve düşük ısı yayılım oranına sahip olması onun alev geciktirici bileşikler de kullanılmasına olanak sağlamıştır. Silikonların alev geciktirici etkinliği şu şekildedir: Silikonlar yanma esnasında yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında, yüzeyde silika kalıntısı bırakırlar. Bu kalıntı da gaz fazındaki uçucu ve yanıcı bileşiklerin derişimini ve ortamdaki ısı miktarını azaltır. Ayrıca katı fazda da yüzeydeki ısı transferini engelleyen bir tabaka olarak etki görür [57]. Şekil 2.11 PDMS 'in kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 2.11 Polidimetil siloksan (PDMS) yapısı

3
YANMA TESTLERİ

3.1 UL-94 Yanma Testi

Polimerik malzemeler kolayca yanabilen malzemelerdir. Polimerlerin yanıcılık oranını UL-94 yanma testi ile ölçebiliriz. UL-94 standardı, yanıcı plastik malzemelerin dikey ve yatay olarak yanıcılığının test edilmesinde kullanılmak amacıyla Amerika Birleşik Devletlerindeki Underwriters Laboratuvarları tarafından geliştirilen yanma testidir [58]. Testler gerçekleştikten sonra, yanmaya karşı dayanıklılığını anlayabilmek için değerlendirme sınıfları HB (yatay yanma), V0, V1, V2 gibi dikey yanma sınıflarıdır. Şekil 3.1'de UL-94 dikey yanma test cihazı görülmektedir.

Dikey yanma testi için, test sırasında 120 mm kalınlığındaki numune bir ucundan dikey olarak sıkıştırılır ve diğer ucu 20 mm yüksekliğindeki alev kaynağına maruz bırakılır. Numunenin ne zaman söndüğü, ne kadar yandığı, damlayıp damlamadığı gibi parametreleri kontrol edilir ve buna göre, malzemeler V0, V1 ve V2 şeklinde sınıflara ayrılırlar. (Tablo 3.1)



Şekil 3.1 UL-94 dikey yanma test cihazı

Tablo 3.1 UL-94 dikey yanma testine göre malzemelerin yanıcılık parametreleri [58]

	UL-94 V0	**UL-94 V1**	**UL-94 V2**
Her uygulanan alevden sonra numunenin kendini söndürme süresi (sn)	≤ 10 sn	≤ 30 sn	≤ 30 sn
Ardışık 10 alev uygulamasından sonra numunenin toplamda kendini söndürme süresi	≤ 50 sn	≤ 250 sn	≤ 250 sn
İkinci alev uygulamasından sonra numunenin kendini söndürme süresi	≤ 30 sn	≤ 60 sn	≤ 60 sn
Yanma anında numuneden düşebilecek parçalarla tutuşması istenmeyen malzeme	Pamuk	Pamuk	Kağıt

UL-94 yatay yanma testi için, test sırasında 120 mm kalınlığında ve 125 mm uzunluğundaki numune bir ucundan sıkıştırılır ve yatay olarak sabitlenir. Numunenin boşta kalan ucu 20 mm yüksekliğindeki alev kaynağına yatay olarak 45 derece açıyla 30 sn maruz bırakılır. Numunenin ne zaman söndüğü, alevi yatay olarak ne kadar yaydığı parametreleri dikey yanma testindeki gibi kontrol edilir ve buna göre, malzemeler HB şeklinde sınıflandırılır [59]. Bu test en düşük yanma derecesini tanımlar. Kalınlığı 3 ile 13 mm arasında olan malzemelerde yanma hızı dakikada 40 mm'yi geçmezse HB olarak sınıflandırılabilir [60].

3.2 Termogravimetrik Analiz

TGA, belirli ısıtma hızı ve koşullarında polimerleri ısıya maruz bırakarak polimerler ve malzemelerdeki termal bozunma davranışlarını açığa çıkarmaya yardımcı olan bir termal analiz yöntemidir. TGA ölçümü, sabit ısıtma hızıyla sıcaklık artışının bir fonksiyonu olarak veya kütle kaybı dikkate alınarak zamanın bir fonksiyonu olarak yapılır. Analiz sonucunda, faz geçişleri, buharlaşma, ayrışma, desorpsiyon ve bozunma gibi malzemelere ait olan parametrelere ulaşılabilir [61]. TGA analizi sonucunda termogram eğrileri elde edilir.

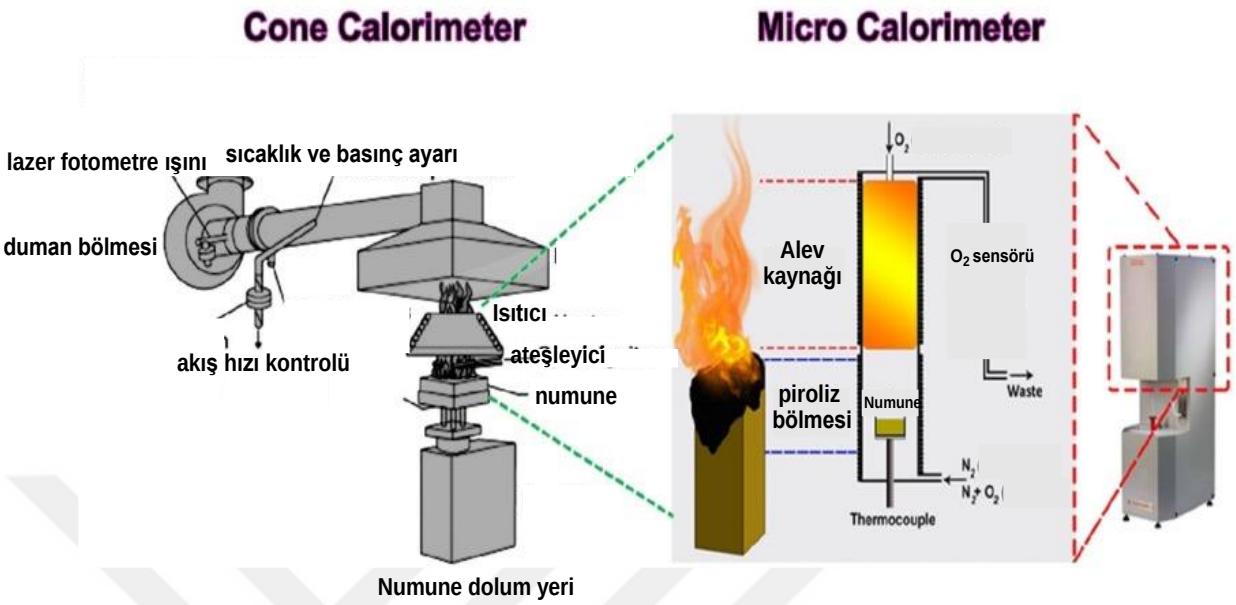
Alev geciktirici malzeme tasarımında, malzemenin termal kararlılığı ve yanma sonucunda ne kadar kömür kalıntısı bırakacağı TGA analizi ile elde edilebilmektedir. Bu analiz ile malzemeler yüksek sıcaklıklara, 1000 °C 'ye kadar çıkılabilmektedir. Alev geciktirici polimerlerde 800 °C'ye kadar ısıtma yapılıp polimerin ne kadar karbon kalıntısı bıraktığına bakılır. Bunun sonucunda yüksek oranda kömür kalıntısı bırakan polimer aleve karşı daha dayanıklıdır denilmektedir.

3.3 Koni ve Mikro Koni Kalorimetresi (CCT ve MCC)

Koni kalorimetre testi, yanıcı malzemelerin yangına dayanıklılık performansını belirleyebilmek için yaygın bir şekilde kullanılan bir test yöntemidir. Bu test, yangına ait ısı salınımı, tutuşma süresi gibi değerleri ve yangın esnasında oluşan CO, CO_2 üretimi ve duman üretimi gibi değerlerin elde edilmesinde kullanılır. Koni kalorimetrenin mikro koni kalorimetre ile farkı, koni kalorimetre analizinde gerçek yangın senaryosuna en yakın verilerin elde edilmesidir. Bu test ile sıvı ve katı haldeki tüm numuneler analiz edilebilmektedir. Daha büyük ölçekte olan koni kalorimetre testini uygulayabilmek için 100 mm x100 mm boyutlarında ve 6-50 mm kalınlık aralığında numuneler gereklidir [62].

Cihazın çalışma prensibi, bir malzemenin ürettiği ısı miktarının, yangının büyüme hızı ile doğrudan bağlantılı olduğu kuralı ile bağlantılıdır. Bir numune, yanma esnasında numunenin kütle kaybı oranını hesaplayan bir hücreye bağlanır. Numunenin bir tutuşturucu ile alev alması sağlanır ve numuneden uçucu gazlar yayılmaya başlar. Yanma sonrası çıkan gazlar, bir davlumbaz benzeri alanda toplanır. Burada sıcaklık, duman ve basınç ölçümleri yapılır ve bu ölçümler ısı salınım oranının, toplam ısı salım oranının ve duman yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılır [63].

Şekil 3.2'de koni ve mikro koni kalorimetre test cihazları görülmektedir.



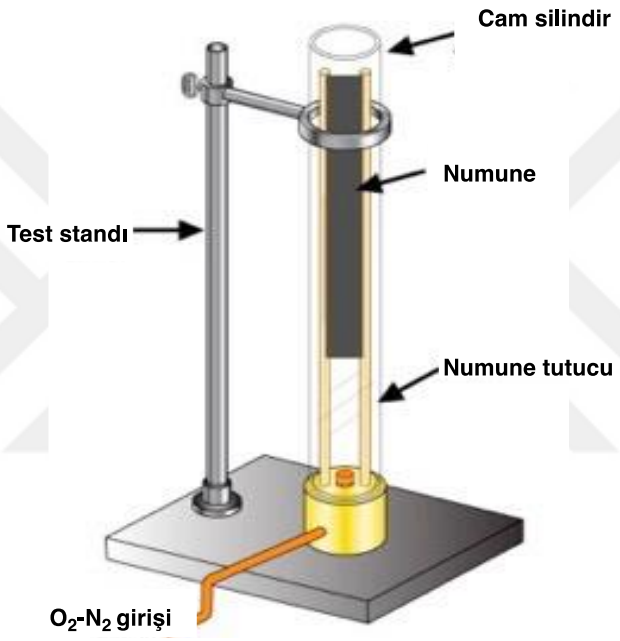
Şekil 3.2 Koni ve mikro koni kalorimetre test cihazları

Mikro koni kalorimetresi testi, mikro ölçekte bulunan ve yanan bir numuneden salınan ısı miktarının, yanma sırasında kullandığı O_2 miktarı ile doğru orantılı olduğuna dayanan bir test yöntemidir. Bu cihaz yanma esnasında, O_2 miktarını, ısı salınımını, üretilen CO_2 miktarın ve duman salınımını ölçer. Alev geciktirici malzeme tasarımında, yanma esnasında çıkan O_2 miktarının küçük olması istenir. Bu sayede yanmanın gerçekleşmesi için gerekli olan O_2 miktarı az olduğundan yanma oranının da daha az olduğu söylenilebilir. MCC analizi, N_2 veya hava gibi inert bir ortamda gerçekleştirilir. Piroliz gerçekleşirken ortaya çıkan gazlar daha sonra O_2'nin bulunduğu durumlarda yakılır [64] ve ısı yayma oranı (HRR), duman üretim oranı (SPR), kütle azalma oranı (MLR) ısı yayma kapasitesi (HRC) ve toplam ısı yayma oranı (THR) değerlerine ulaşılır. HRR değeri polimerler için oldukça önemli bir parametredir. Malzemenin yanmaya karşı olan direncini en net tanımlayan değerdir. Yanma esnasında birim zamanda ortaya çıkan ısı miktarını ifade eder ve birimi kW'dır.

3.4 LOI (Limiting Oxygen Index) Testi

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), yanıcı malzemelerin yanmaya devam edebilmesi için gerekil olan minimum O_2 yüzdesini tanımlayan ölçüdür. Bu test polimerlerin

yanıcılığını ölçebilmek için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Şekil 3.3 de LOI test düzeneği görülmektedir. Bu test, ASTM-D2863-19 standardına uyularak gerçekleştirilir. Testin uygulanması sırasında, 10.5 mm kalınlığa kadar olan dikey çubukların farklı N_2-O_2 ortamlarına maruz bırakılmasına dayanır. Numunenin yanma davranışı gözlemlenir ve yanma süresi hesaplanır. Test süresince numune, en düşük O_2 konsantrasyonundan başlanarak 30 sn boyunca alev kaynağı ile ateşlenir. Eğer alev almazsa, alev alacağı O_2 konsantrasyonuna kadar O_2 oranı kademeli olarak arttırılır ve alev aldığı takdirde test durdurulur.



Şekil 3.3 LOI test cihazının görünümü [66]

LOI testine göre malzeme, %21'in altında O_2 oranına sahip ise kolayca tutuşabilirdir. Çünkü atmosferdeki O_2 oranı %21'dir. LOI sonucuna göre, %21 den düşük değerlerde malzeme yakıldığı ortamda yanmaya devam edebilmesi için gerekli olan miktardan daha fazla oksijene maruz kalır ve yanmaya devam edebilir.

4
DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

4.1 Materyal ve Yöntem

4.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

DOPO Struktol tarafından sağlanmıştır. Maleik anhidrit ve ksilen Aldrich'ten satın alınmıştır. Tereftalik asit Meltem Kimya (Adana) tarafından temin edilmiştir. Tetrahidrofuran (THF), aseton ve dietil eter Merck firmasından satın alınmıştır. Para toluen sülfonik asit (PTSA) ve itakonik asit Acros Organics'den alınmıştır. Dietilen glikol ve RB-119 (ticari alkid reçine) Kayalar Kimya (İstanbul) tarafından temin edilmiştir. Bu kimyasallar daha fazla saflaştırılmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır. Sadece p-toluen sülfonik asit 90°C' de 1 saat kurutulmuştur.

4.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

^{1}H NMR (500 MHz), ^{13}C NMR (75 MHz) ve ^{31}P NMR analizi Bruker Advance III 500 MHz spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. NMR verilerinin analizi için $CDCl_3$ veya DMSO-d_6 çözücü olarak, TMS ise standart olarak kullanılmıştır.

Polimerlerin fosfor içeriği elementel analiz ile ölçülmüştür (ICP-OES). Fosfor içeriği analizi Perkin Elmer Optima 2100 DV Atomik Emisyon Spektrometresi ile yapılmıştır. Numuneler analizden önce asit ortamında mikrodalgada yakılmıştır.

Polimerlerin inherent viskoziteleri (η_{inh}) 25 °C'de 5 g/100 mL DMSO içerisinde Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak ölçülmüştür.

Monomer ve polimerlerin infrared spektrumları, Perkin Elmer One spektrometresi ile 400-4000 cm^{-1} dalga boyları arasında Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümental Analiz Laboratuvarında ölçülmüştür.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), çözücü olarak hekzafloroizopropanol (HPIF) ve kalibrant olarak polimetil metakrilat kullanılarak Agilent Technologies 1100 Serisi GPC cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel taramalı kalorimetri ölçümleri (DSC) Netzsch, DSC 3500 Sirius cihazında 25 ila 250 °C sıcaklık aralığında azot atmosferi altında 5°C/dak tarama hızında Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Polimerlerin pirolizi, inert bir atmosfer altında 1 K/s ısıtma hızında 0 ila 750 °C sıcaklık aralığında Fire Testing Technology Ltd, (İngiltere) cihazı ile mikrokoni kalorimetri (MCC) ve koni kalorimetre (CCT) ile incelenmiştir. Koni kalorimetre analizinde ısı akışı 35 kW/m^2 olarak uygulanmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA), azot atmosferi altında 0 ila 700 °C sıcaklık aralığında Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre (TGA-FTIR) ile birleştirilmiş SDT Q600-V20.9 Build 20 (TA Instruments) ile gerçekleştirilmiştir. MCC analizi, TGA ve TGA-FTIR analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

4.2 Fosfor Esaslı Alev Geciktirici Monomerlerin Sentezi

4.2.1 Fosfor Esaslı Anhidrit Monomerinin Sentezi (DOPO-MAH)

Bu sentezin gerçekleştirilmesinde literatür takip edilmiştir [66]. 350 mL THF ve 350 mL ksilen, 216 g (1 mol) DOPO ve 98 g (1 mol) maleik anhidrit ile 3 boyunlu yuvarlak dipli balonda N_2 atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon, 80 °C'de 48 saat boyunca geri soğutucu altında devam ettirildi. Reaksiyon 48 saat sonunda oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Oluşan beyaz katı süzüldü ve ksilen ve THF ile yıkandı. Süzme işleminden sonra ürün vakum fırınında 8 saat boyunca basınç altında kurutuldu. DOPO-MAH beyaz bir katı olarak elde edildi. (167 g, %53)

4.2.2 Fosfor Esaslı Diasit Monomerinin Sentezi (DOPO-ITA)

Bu sentez literatüre bağlı kalınarak gerçekleştirilmiştir [67]. 21.6 g (0.1 mol) DOPO ve 13 g (0.1 mol) itakonik asit 50 mL ksilen içerisinde çözüldü. Reaksiyon 150 °C'de 3 saat geri soğutucu altında devam ettirildi. 3 saat sonra reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon ürünü sıcak aseton ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen ürün 8 saat boyunca vakumlu fırında kurutuldu. DOPO-ITA beyaz bir katı olarak elde edildi. (27 g, %80)

4.3 Fosfor Esaslı Alev Geciktirici Polimerlerin Sentezi

Fosfor esaslı anhidrit monomerlerinin kullanılmasıyla DOPO içeren polyesterler elde edilmiştir. Polimerler kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir.

Tablo 4.1'de poliesterlerde kullanılan hammaddeler gösterilmektedir.

Tablo 4.1 Poliester sentezinde kullanılan hammaddeler

Polimer	DOPO-MAH (mol)	DOPO-ITA (mol)	Tereftalik asit (mol)	DEG (mol)	Viskozite (dL/g)[a]	%P
Poliester 1	2			2.1	0.032	31.19
Poliester 2	1		1	2.1	0.040	15.75
Poliester 3		2		2.1	0.070	23.69
Poliester 4		1	1	2.1	0.045	19.11

a Polyesterlerin viskoziteleri Ubbelohde viskozimetresi ile çözücü olarak DMSO beraberinde ölçülmüştür.

4.3.1 DOPO-MAH Esaslı Polimerlerin Sentezi

Sentezlenmiş olan DOPO-MAH monomerini kullanarak 2 farklı DOPO-MAH esaslı poliester sentezlenmiştir. Poliester 1'i elde edebilmek için DOPO-MAH (0.5mol, 157 g), dietilen glikol (DEG) (0.525 mol, 55.7 g) ve paratoluen sülfonik asit (PTSA) (monomerin %2 si oranında) 4 boyunlu bir reaksiyon balonu içerisine konularak N_2 atmosferi altında, 8 saat boyunca 180 °C'de karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon ortamına bir distilasyon borusu bağlanarak devamlı H_2O çıkışının olması sağlanmıştır. Reaksiyon esnasında su çıkışının daha etkili olması amacıyla son 3 saat vakum uygulanmıştır. 8 saat sonra oluşan ürün olan akışkan haldeki sarı renkli poliester reçine, sıcaklık 100 ºC'ye düştükten sonra başka bir kaba alınmıştır. Sentezlenen polimeri saflaştırabilmek için oda sıcaklığında ksilen ile yıkama yapılmıştır. Daha sonra vakum altında 8 saat tutularak ksilenin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Şekil 4.1 poliesterlerin sentezlendiği reaksiyon setini göstermektedir.



Şekil 4.1 Poliesterlerin sentezlendiği reaksiyon düzeneği

Poliester 2 de polimerin yanıcılığına tereftalik asitin etkisini görebilmek için DOPO-MAH monomerinin yanına belirlenen miktarda tereftalik asit eklenmiştir. DOPO-MAH (0.5 mol, 157 g), tereftalik asit (0.5 mol, 83 g), DEG (1.05 mol, 111.5 g) ve paratoluen sülfonik asit (PTSA) (monomerin %2 si oranında) aynı şekilde bir reaksiyon balonuna alınarak N_2 atmosferi altında 8 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır. Distilasyon borusu ile su çıkışının olduğu kontrol edilmiştir. Suyun çıkışı vakum kullanılarak desteklenmiştir. Oluşan sarı renkli poliester reçine 100 ºC 'ye geldiğinde başka bir kaba alınmıştır. Sentezlenen polimeri saflaştırabilmek için ksilen ile yıkama yapılmıştır. Daha sonra vakum etüvünde 8 saat tutularak ksilenin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen polimerler FTIR ve NMR ile karakterize edilmiştir. NMR analizinde çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılmıştır.

4.3.2 DOPO-ITA Esaslı Polimerlerin Sentezi

Sentezlenmiş olan DOPO-ITA monomerini kullanarak 2 farklı polimer sentezlenmiştir. Poliester 3 'ü elde edebilmek için DOPO-ITA (0.5 mol, 173 g), DEG (0.525 mol, 55.7 g) ve paratoluen sülfonik asit (monomerin %2 si oranında) 4 boyunlu bir reaksiyon balonu içerisine konularak N_2 atmosferi altında, 8 saat boyunca 180 °C'de karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon ortamına bir distilasyon borusu bağlanarak devamlı H_2O çıkışının olması sağlanmıştır. 5 saat sonra vakum pompası kullanılarak su çıkışının kontrolü sağlanmıştır. 8 saat sonunda oluşan ürün akışkan haldeyken reaksiyon balonundan başka bir kaba alınmıştır. Sentezlenen polimeri saflaştırabilmek için ksilen ile yıkama yapılmıştır. Daha sonra vakum etüvünde 8 saat tutularak ksilenin uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Poliester 4'te polimerin yanıcılığına tereftalik asitin etkisini görebilmek için DOPO-ITA monomerinin yanına belirlenen miktarda tereftalik asit eklenmiştir.

DOPO-ITA (0.5 mol, 173 g), tereftalik asit (0.5 mol, 83 g), DEG (1.05 mol, 111.5 g) ve paratoluen sülfonik asit (PTSA) (monomerin %2 si oranında) aynı şekilde bir reaksiyon balonuna alınarak N_2 atmosferi altında 8 saat boyunca 180°C'de karışmaya bırakılmıştır. Distilasyon borusu ile suyun çıkışının olduğu kontrol edilmiş ve vakum pompası kullanılarak su çıkışı desteklenmiştir. Oluşan kahverengi poliester reçine 100 ºC'ye geldiğinde başka bir kaba alınmıştır. Sentezlenen polimeri saflaştırabilmek için ksilen ile yıkama yapılmıştır. Daha sonra vakum etüvünde 8 saat tutularak ksilenin uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Elde edilen polimerler FTIR, GPC, viskozite ve NMR analizleri ile karakterize edilmiştir.

4.4 Vernik Uygulaması

Elde edilen poliesterler, yanmaya karşı dayanıklıklarını ölçebilmek amacıyla MDF plaka üzerine uygulanmıştır. Poliesterler, oda sıcaklığında oldukça viskoz ve sert olduklarından dolayı direkt plakalar üzerine uygulama yapılamamıştır. Bu yüzden 5 g polimer/ 20 mL DMSO olacak şekilde çözülerek formülasyon içerisine eklenmiştir. Her polimer için aynı derişim hazırlanmıştır. Ancak yine de poliesterleri tek başına uyguladığımızda düzgün bir yüzey elde edemediğimizden dolayı poliesterler ağırlıkça 1:1, 1:2 ve 2:1'lik oranlarda RB-119 kodlu ticari standart alkid reçine ile iyice karıştırılmış ve bu şekilde uygulama yapılmıştır.

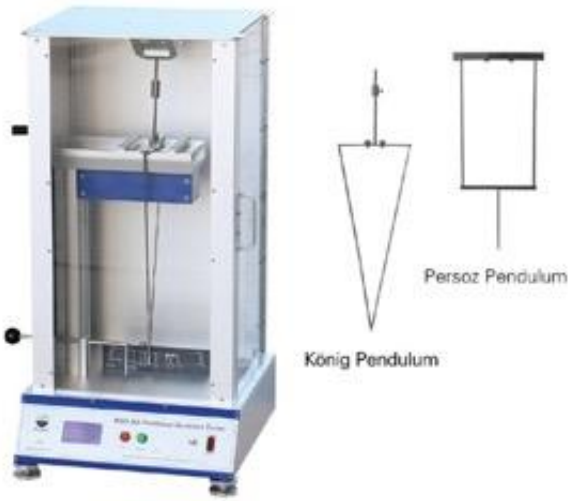
Polimer- alkid reçine karışımı elde edildikten sonra, reçine karışımı izosiyanat esaslı sertleştirici ile ağırlıkça 2:1 oranında karıştırılmış ve aplikatör yardımıyla plakalar üzerine uygulama yapılarak kürlenmesi sağlanmıştır. Plaka üzerindeki film kalınlığı 100 mikron olarak ayarlanmıştır. Elde edilen poliester filmler ilk olarak 1 gün oda sıcaklığında ve ardından 3 saat vakum etüvünde kurutulmuştur.

Elde edilen plakalara vernik uygulaması yapıldıktan sonra yüzey özelliklerini incelemek amacıyla sertlik testi, çizilme testi, adezyon testi, parlaklık testi gibi çeşitli yüzey testleri uygulanmıştır.

4.4.1 Sertlik Testi (ISO 1522)

Sertlik testi, boya ve verniklerde uygulanan önemli bir testtir. Elde edilen kaplamalara QHQ-S Pesöz tip Pendulum sertlik cihazı ile ISO 1522 standardına göre test uygulanmıştır. Kaplamalar 15x10 cm boyutlarında cam plaka üzerine uygulanmıştır.

Pendulum Sertliği Test Cihazı, ISO 1522 standardına uygun şekilde Persöz ya da König metoduna göre yapılmaktadır. Her iki metotta da boya veya vernik uygulanmış yüzey üzerinde hareket eden bir sarkacın, yüzey sertliğine bağlı olarak salınım süresi esasını temel alarak çalışır. Bu testtte vernik uygulanmış cam plaka üzerine periyodik olarak kuvvet uygulanır ve oluşturulan filmin kaç saniye sonunda yüzey üzerinde bir bozulmaya sahip olduğu belirlenir. Şekil 4.2 Pendulum test cihazını göstermektedir.



Şekil 4.2 Pendulum sertlik testi cihazı

4.4.2 Yapışma Testi (TS 4313 EN ISO 2409)

Yapışma testi, QFH-A test cihazı ile yapılmıştır. Bu, kaplamanın taban malzemesini dik açılarda delecek şekilde kesildiğinde boya kaplamasının taban malzemesinden ayrılmaya karşı direncini değerlendirmek için kullanılan test yöntemidir. Çeşitli aralıklarla yerleştirilmiş bıçaklar içeren bir kesici alet kullanılarak kaplanmış yüzey üzerinde kesişen çizikler oluşturulmuştur. Yüzeyde oluşan bu hasar standart skalaya göre değerlendirilmiş ve sınıflandırılmıştır.

4.4.3 Parlaklık Testi (ASTM D523-2014, TS 4318, EN ISO 2813)

Kaplamaların parlaklığı, glossmetre adı verilen cihazlar ile ölçülmüştür. Testte WGG-60 glossmetre cihazı kullanılmıştır. Parlaklık testinin ana prensibi, yüzeyin kendi içinde sahip olduğu ışığın belirli açılarla yansıması ve yansıyan ışığın cihazdan gelen ışığın miktarına olan oranının ölçülmesine dayanır. Çıkan değer gloss unit (GU) değeri olarak elde edilir. Çok parlak yüzeyler 20 °, orta parlaklık 60 ° ve mat yüzeyler 85° lik açılarla ölçülür.

4.4.4 Çizilme Direnci Testi (Erichsen)

Erichsen çizilme direnci testinin amacı, yüzeydeki filmin belirli miktarda artan basınca dayanımını ve batma ve çukurlaşma oluşturup oluşturmadığını ölçmektir.

Plaka, döner bir tabla üzerine monte edilmiştir ve test cihazı basıncın ayarlanmasına olanak tanıyan ağırlığa sahip kola bağlanarak 0,1 N artışlarla levha üzerine basınç uygulanmıştır. Numunenin bu etkiye karşı direnci, çizik izleri dikkate alınarak değerlendirilir.

4.5 Koni Kalorimetre Testi

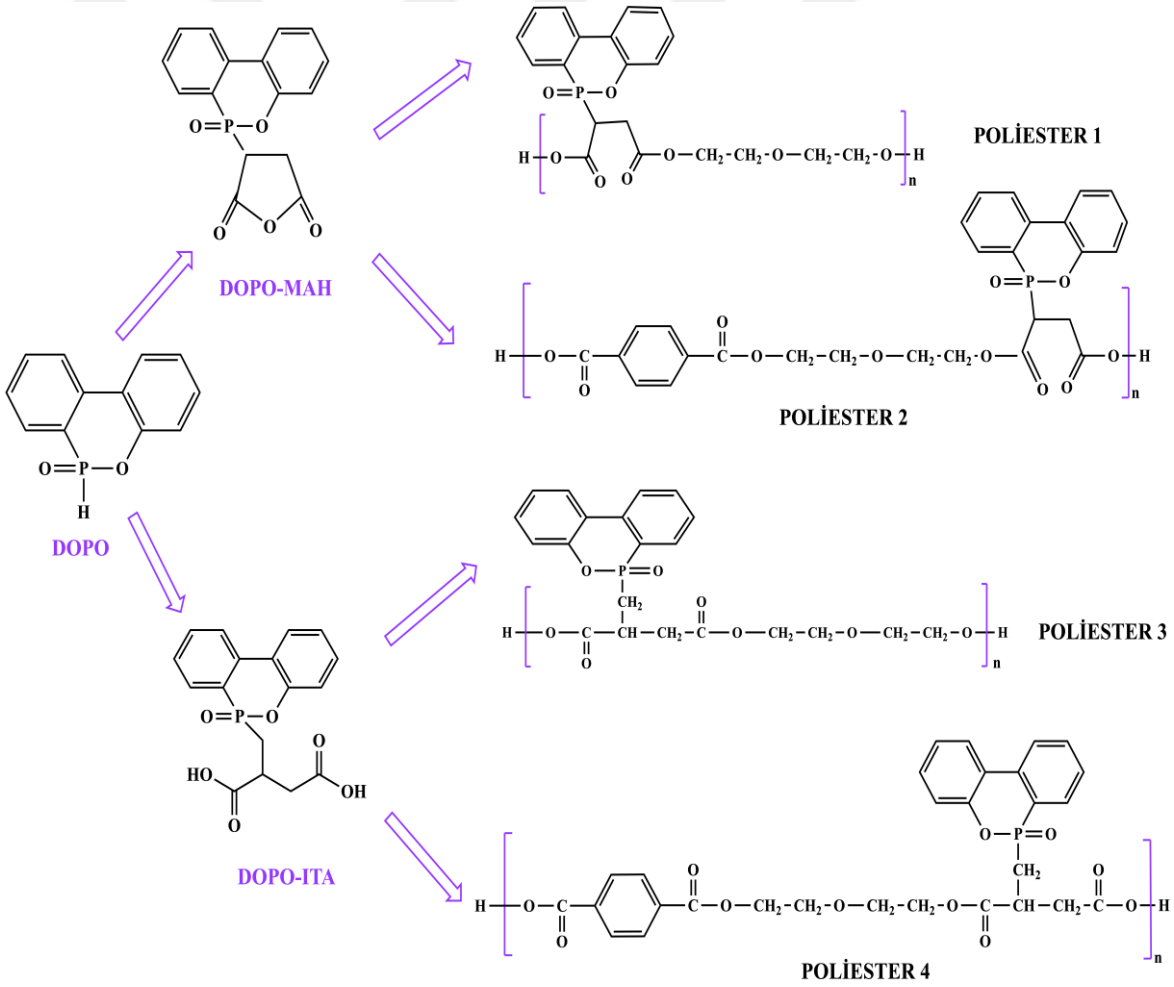
Koni kalorimetre testinin uygulanabilmesi için poliesterler standarda uygun olarak hazırlandı. Testin uygulanabilmesi için her bir poliesterden (Poliester 1, 2,3 ve 4) 5'er g tartılarak 20 mL DMSO içerisinde çözüldü. Elde edilen polimer çözeltisi 10 cm x 10 cm boyutlarında kesilmiş cam fiber kumaşlara daldırma yöntemi ile uygulanmıştır. Ayrıca 1 adet standart numune (sadece DMSO'ya daldırılmış) ve 1 adet fosfor içermeyen poliester (PET) ile kaplanmış numune de hazırlanmıştır. Polimerlerin kumaş üzerine uygulanması sonrası merdane ile üzerinden geçilerek reçinenin fazla olan miktarı alınmıştır. Cam fiber kumaşlar 2 gün oda sıcaklığında

kurumaya bırakıldıktan sonra, 4 saat 50 °C'de ve vakum altında kuruması için bekletilmiştir.

5
DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez kapsamında DOPO esaslı DOPO-MAH (DOPO-maleik anhidrit) ve DOPO-ITA (DOPO-itakonik asit) monomerleri sentezlenmiş ve bu monomerler fosfor esaslı poliester sentezinde kullanılmıştır. Elde edilen monomer ve polimerler, FTIR ve ^{1}H ve ^{31}P NMR ile karakterize edilmiş ve ayrıca polimerlerin N_2 ve hava atmosferi altındaki termal davranışları incelenmiştir.

Şekil 5.1'de elde edilen monomer ve polimerlerin molekül yapıları görülebilmektedir.



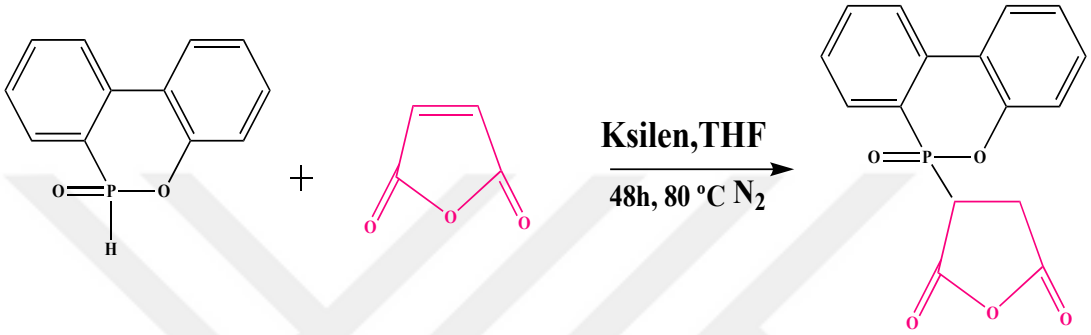
Şekil 5.1 Elde edilen monomer ve polimerlerin molekül yapıları

5.1 Fosfor Esaslı Monomerlerin Sentezi

5.1.1 Fosfor Esaslı Anhidrit Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (DOPO-MAH)

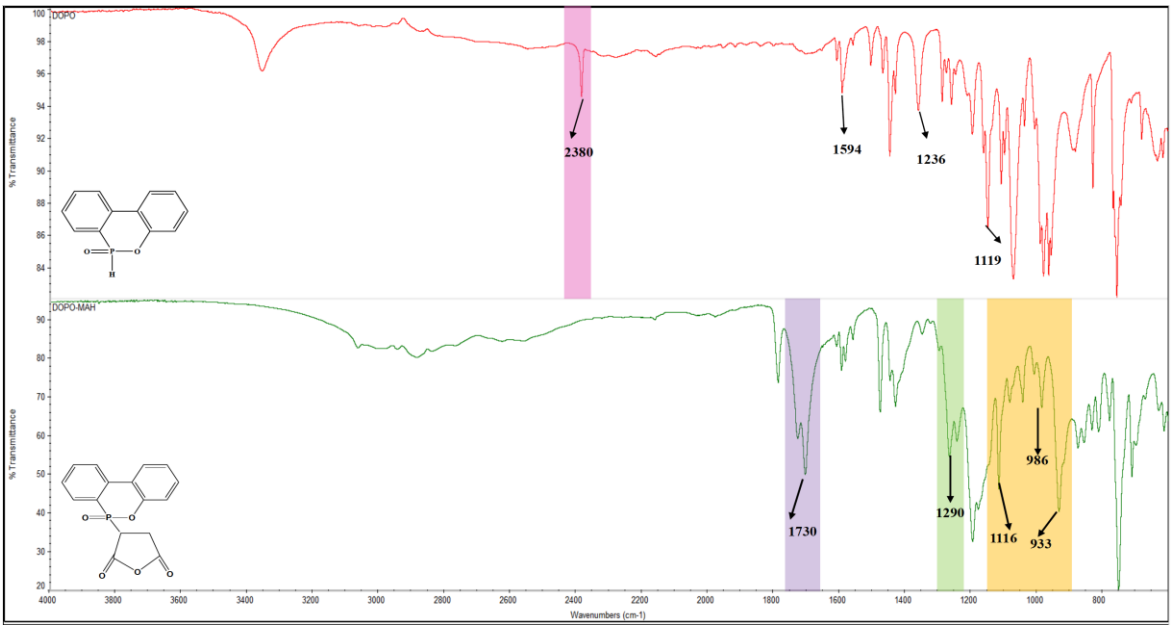
DOPO-MAH literatüre bağlı kalınarak sentezlenmiştir [66].

Bu tez çalışmasında sentezlenen DOPO-MAH monomerinin sentez şeması aşağıda Şekil 5.2 de gösterilmiştir. DOPO-MAH monomeri, fosfa-Michael katılma reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir [69].



Şekil 5.2 DOPO esaslı anhidrit monomeri sentezi (DOPO-MAH)

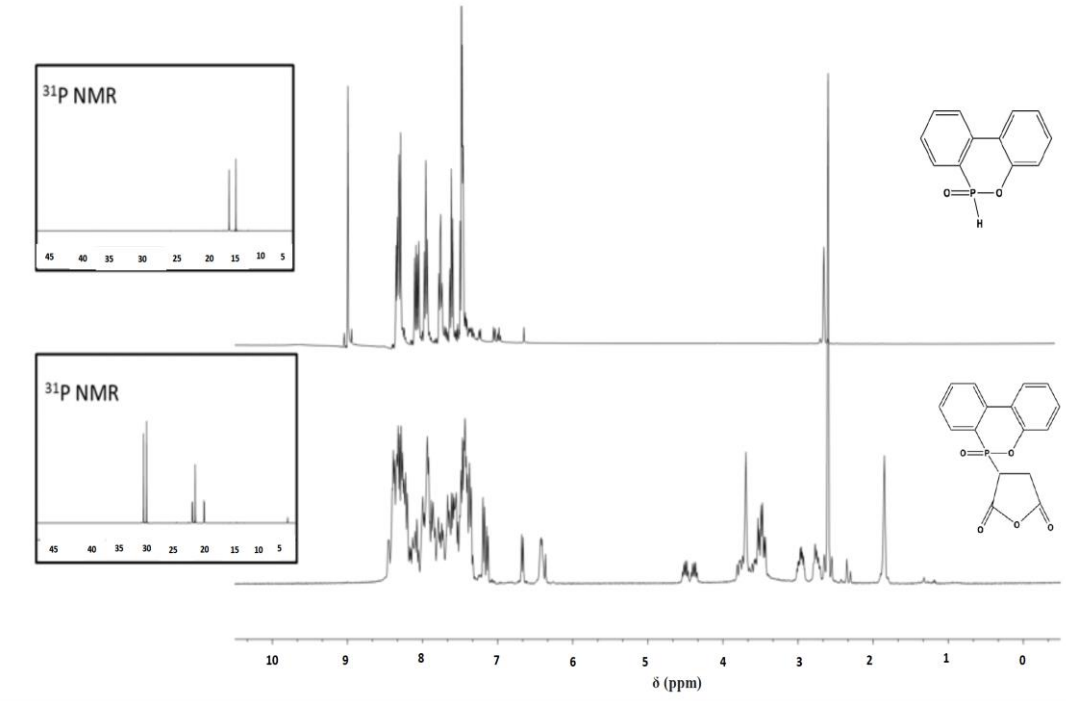
Ürün beyaz katı toz şeklinde %53 verimle elde edilmiştir. Monomer daha sonra FTIR ve ^{1}H ve ^{31}P NMR ile karakterize edilmiştir. Şekil 5.3 DOPO-MAH''ın FTIR spektrumunu göstermektedir. DOPO-MAH 'ın FTIR spektrumuna bakıldığında, DOPO' nun karakteristik P-H gerilme piki 2380 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu pik fosfa-Michael katılma reaksiyonundan sonra kaybolmuştur [69].



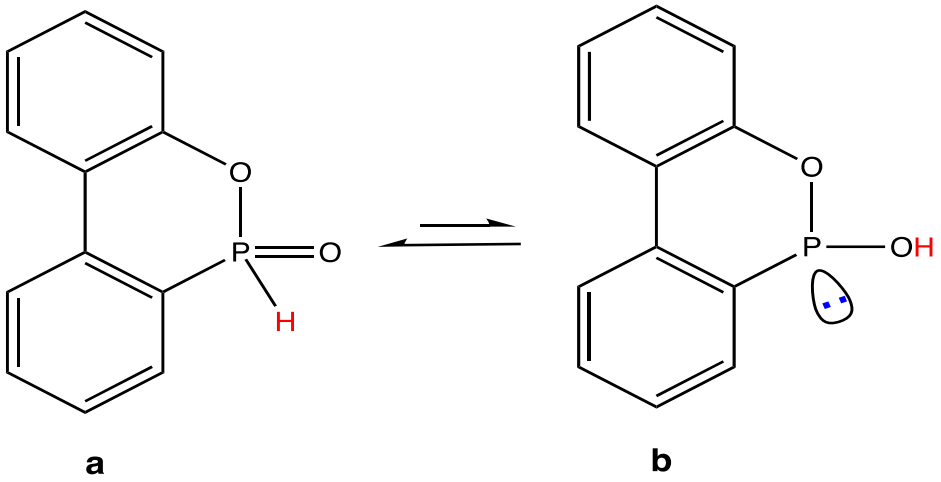
Şekil 5.3 DOPO ve DOPO esaslı anhidrit monomerinin FTIR spektrumu

DOPO-MAH' ın FTIR analizine göre, 933 cm^{-1} ve 1116 cm^{-1}'de P-O-Ph gerilmesi, 1582 cm^{-1}'de benzen halkası piki, 1477 cm^{-1}'de C-O (aromatik halka) piki ve 2885 cm^{-1}'de C-H gerilmesi pikleri görülmüştür. 1730 cm^{-1}'de DOPO-MAH'a ait C=O grubunun gerilme piki görülmektedir. 1209 cm^{-1}'deki pik P=O gerilme titreşimine aittir [70].

Şekil 5.4, DOPO ve DOPO-MAH'ın ^{1}H ve ^{31}P NMR spektrumunu göstermektedir. ^{1}H NMR spektrumları, maleik anhidrit ile DOPO'nun P-O-H grupları arasındaki reaksiyonu doğrulamaktadır. DOPO-MAH spektrumunda, DOPO'nun 9.0 ppm'deki P-H piki kaybolur ve süksinik anhidritin siklik protonuna bağlı P atomunu gösteren 3.5 ppm ve 2.7 ppm'de iki yeni pik oluşur. ^{31} P NMR, 15 ppm'de DOPO'nun karakteristik fosfor sinyalini (P-H) göstermiştir. Maleik anhidrit ile reaksiyondan sonra DOPO'nun P-H sinyali kaybolmuş ve 32 ppm'de iki yeni fosfor sinyali gözlenmiştir. ^{31} P NMR'da gözüken diğer fosfor piki DOPO'nun izomerlerine aittir [44]. Şekil 5.5 DOPO'nun izomerlerini göstermektedir.



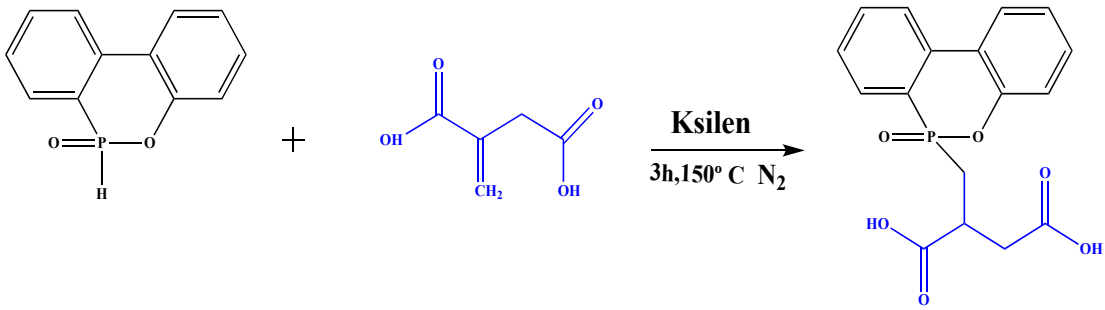
Şekil 5.4 DOPO (üstte) ve DOPO-MAH (altta) monomerinin ^{1} H ve ^{31} P NMR spektrumları



Şekil 5.5 DOPO'nun izomerleri [44]

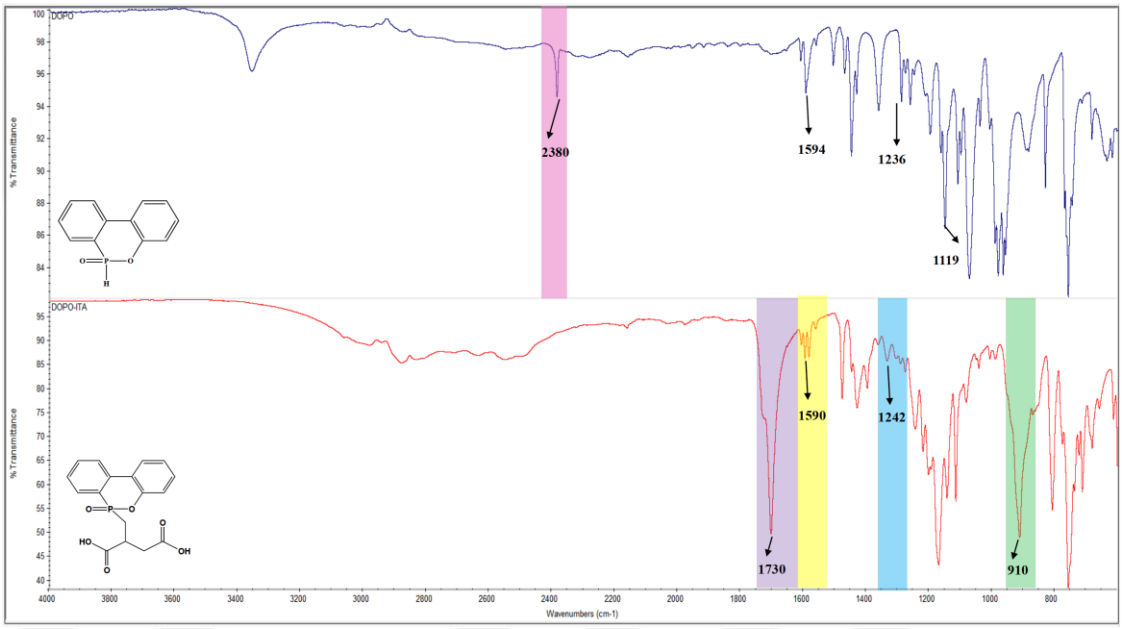
5.1.2 Fosfor Esaslı Diasit Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (DOPO-ITA)

DOPO-ITA literatüre bağlı kalınarak sentezlenmiştir [68]. DOPO-ITA monomerinin sentez şeması Şekil 5.6 da gösterilmiştir. DOPO-ITA monomeri, fosfa-Michael katılma reaksiyonunun gerçekleşmesi sonucu sentezlenmiştir. Ürün beyaz katı şeklinde %80 verimle elde edilmiştir. Ürün ^{1}H ve ^{31}P NMR ve FTIR ile karakterize edilmiştir.



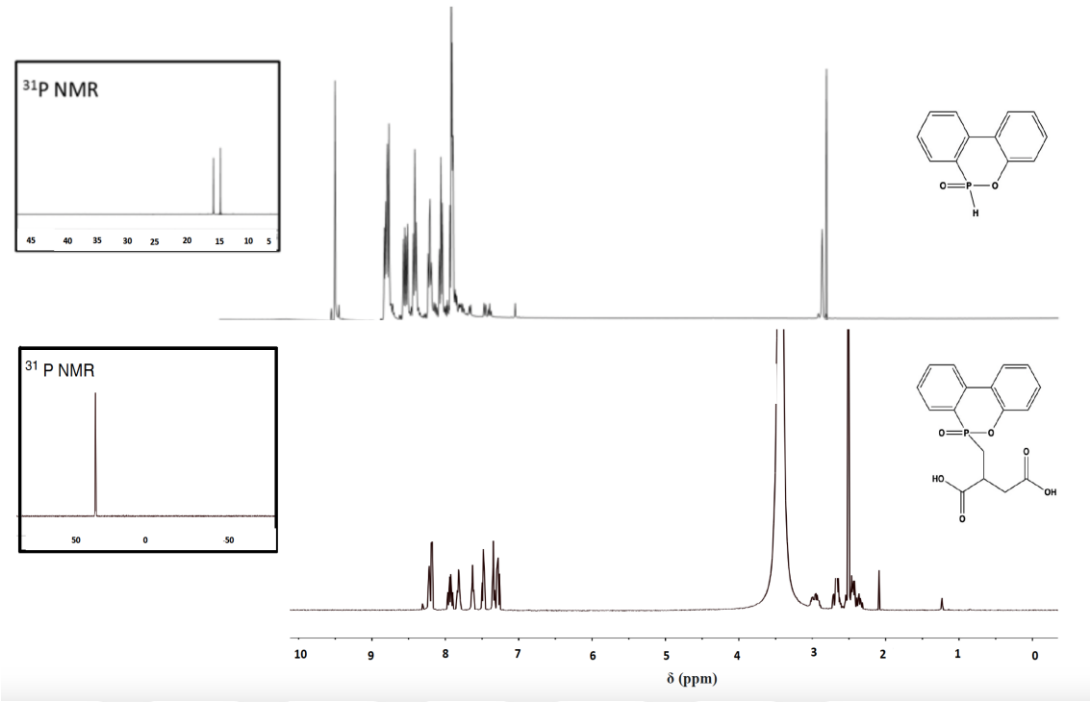
Şekil 5.6 DOPO esaslı diasit monomeri sentezi (DOPO-ITA)

DOPO-ITA'nın FTIR spektrumu, DOPO' nun 2380 cm^{-1}'deki (P-H) karakteristik pikinin artık olmadığını göstermektedir, bu da itakonik asitin çifte bağının DOPO yapısında bulunan P-H bağı ile reaksiyona girdiğini göstermektedir (Şekil 5.7). 1590 cm^{-1}'deki pik, DOPO yapısındaki aromatik halkalara aittir. Ayrıca, 910 cm^{-1} (P-O-Ph) ve 1242 cm^{-1} (P=O)'deki pikler DOPO'nun itakonik asit ile başarılı bir şekilde reaksiyona girdiğinin kanıtıdır. İtakonik asidin karboksilik asit piki üst bölgeye doğru kayarak 1730 cm^{-1}'de bir pike dönüşmüştür ve bu da itakonik asidin aromatik bir yapıya bağlandığını göstermektedir.



Şekil 5.7 DOPO **ve** DOPO esaslı diasit monomerinin(DOPO-ITA) FTIR spektrumu

Şekil 5.8 ^{1}H ve ^{31}P NMR spektrumlarının da DOPO-ITA monomerinin oluştuğunu göstermektedir. DOPO-ITA'nın NMR spektrumlarına bakıldığında, 9 ppm 'deki spesifik P-H piki aynı DOPO-MAH'daki kaybolmuş ve itakonik asidin DOPO'ya bağlandığını kanıtlamıştır. 3.5 ve 2.7 ppm deki 2 yeni pik itakonik asidin siklik C atomunun DOPO'nun P atomuna bağlandığını göstermiştir. 7.2 ve 8.2 ppm arasındaki pikler, itakonik asidin karboksilik asit protonların göstermektedir. ^{31}P NMR'da DOPO'nun karakteristik fosfor sinyali (P-H) 15 ppm'de gözlenmektedir. İtakonik asit ile reaksiyondan sonra DOPO'nun P-H sinyali kaybolmuş ve 34 ppm'de yeni fosfor sinyali gözlenmiştir. NMR spektrumuna bakıldığında, DOPO ve itakonik asit arasındaki reaksiyonun başarılı olduğu görülmektedir.



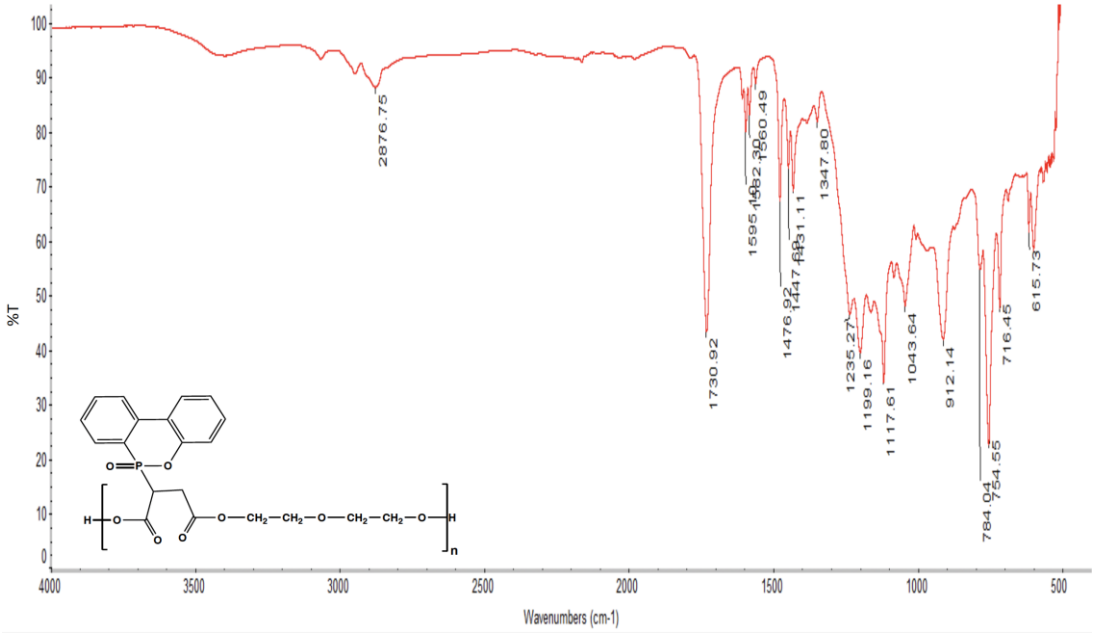
Şekil 5.8 DOPO (üstte) ve DOPO-ITA (altta) monomerinin ^{1}H ve ^{31}P NMR spektrumları

5.2 Fosfor Esaslı Polimerlerin Sentezi

DOPO içeren fosfor esaslı polimerler, 3 boyunlu bir reaktörde ve asit katalizör kullanılarak sentezlenmiştir. Fosfor esaslı monomerler olan DOPO-MAH ve DOPO-ITA, fosfor esaslı poliesterler elde edebilmek amacıyla dietilen glikol ile birlikte polikondenzasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Reaksiyonlarda katalizör olarak paratoluen sülfonik asit (PTSA) kullanılmıştır. Poliesterlerin alev geciktirici davranışlarını inceleyebilmek amacıyla formüle belirli oranlarda tereftalik asit de eklenmiştir. 8 saat süren polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda oda sıcaklığında viskoz ve kırılgan, sarı-kahverengi renkli reçineler elde edilmiştir. Poliesterlerin moleküler yapıları Şekil 5.1 de gösterilmektedir. Poliesterler FTIR, ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P NMR ile karakterize edilmiş ve reaksiyonların doğru şekilde gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Ayrıca GPC ve viskozite ölçümü (Mark–Houwink denklemi) ile molekül ağırlıkları tayin edilip, ICP-OES analizi ile polimer yapılarındaki %P miktarları analiz edilmiştir.

5.2.1 DOPO-MAH Esaslı Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

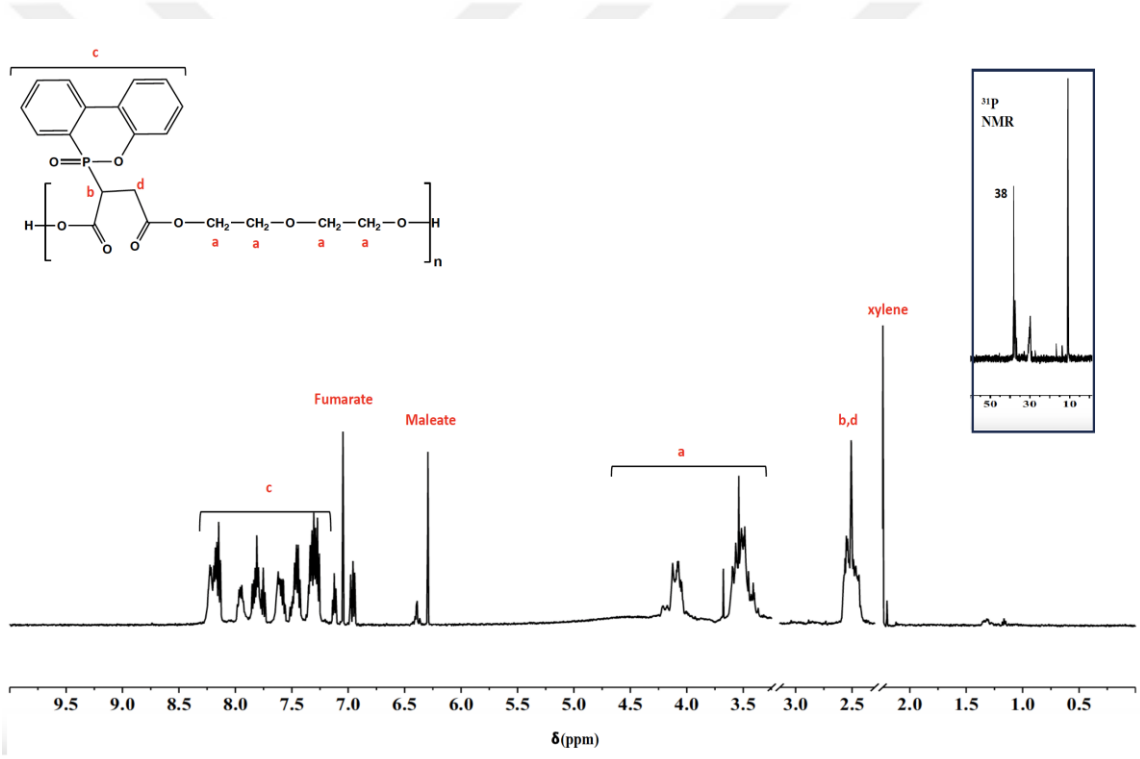
Bu tez çalışmasında sentezlenen Poliester 1 ve Poliester 2 DOPO-MAH esaslı polimerlerdir. Poliester 1; yapıda sadece DOPO-MAH ve dietilen glikol içeren polimerdir. Poliester 2'de yapıya DOPO-MAH ile aynı oranda tereftalik asit eklenmiş ve tereftalik asidin yanma davranışına olan etkisi incelenmek istenmiştir. Poliesterlerin yapısı ilk olarak FTIR ile incelenmiştir. Poliester 1 ve 2'nin FTIR spektrumları aşağıda Şekil 5.9 ve Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Daha sonra polimerler; ^{1} H ,^{13}C ve ^{31} P NMR analizleri ile karakterize edilmiştir.



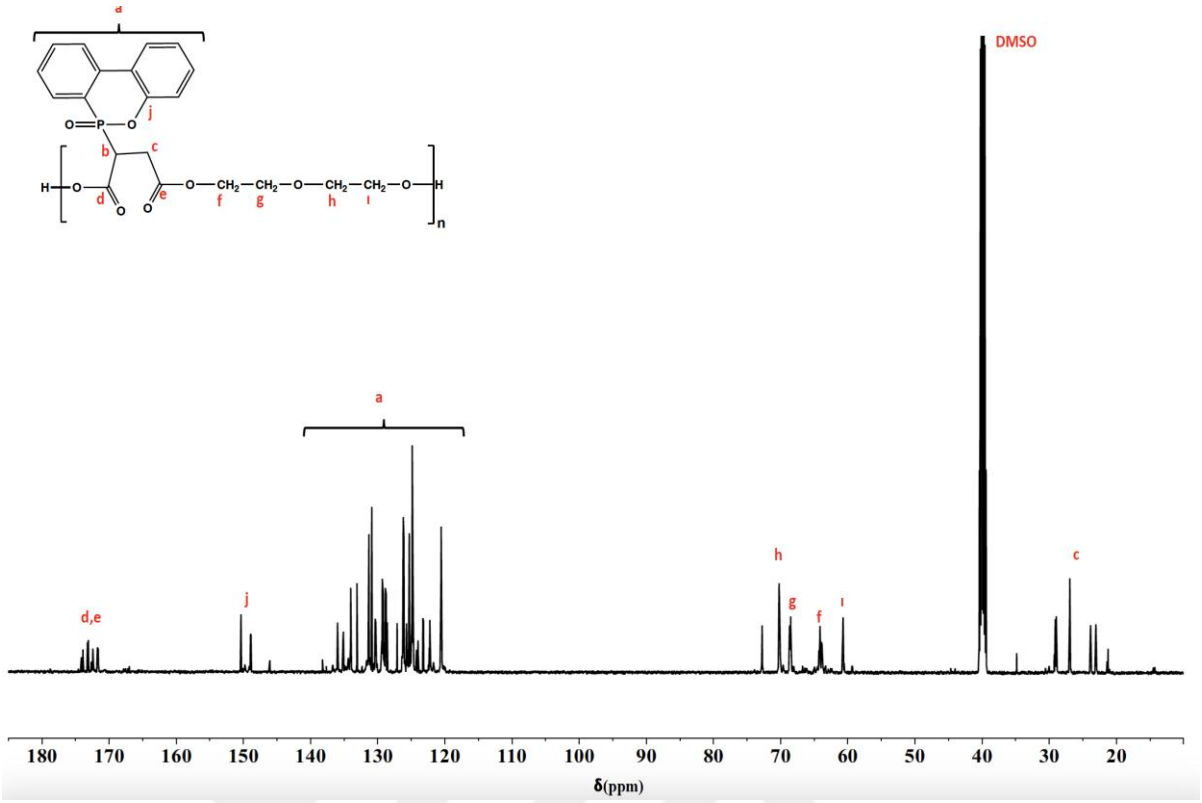
Şekil 5.9 Poliester 1'in FTIR spektrumu

Poliester 1'in FTIR spektrumuna bakıldığında, poliesterin spesifik karbonil (C=O) gerilim piki 1730 cm^{-1} de gözlenmiştir. Polimerde bulunan DOPO grubunun spesifik P-O-C bağı 912 ve 1117 cm^{-1} de görülmektedir. DOPO grubuna ait olan spesifik P=O gerilimi 1235 cm^{-1} de görülmüştür. Ayrıca C=C çifte bağ titreşimi 1595 cm^{-1} de gözlenmiştir. Literatüre göre DOPO grubunun spesifik P-H gerilimi 2434 cm^{-1} de gözlenmektedir. Bu reaksiyonda polyesterin sentezi sonrası P-H bağı kaybolmuş ve 754 cm^{-1} de P-O-Ph bağı ve 1447 cm^{-1} de P-Ph bağının pikleri oluşmuştur. 2876 cm^{-1} de DOPO halkasının CH_2 gerilme pikleri görülmüştür. (Şekil 5.9)

Şekil 5.10 da Poliester 1'in ^{1}H ve ^{31}P NMR spekrumları gösterilmiştir. 3.5 ppm ve 4 ppm'deki (a) sinyal piklerinin dietilen glikol içindeki CH_2 gruplarına ait olduğu gözlenmiştir. 2.5 ppm'deki pik (b,d) DOPO-MAH'ın süksinat protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. 6.2 ppm ve 7 ppm de gözlenen 2 yeni pikin maleat ve fumarata ait olduğu gözlenmiştir. Bu piklerin polyester sentezi esnasında gerçekleşen Retro-fosfa-Michael reaksiyonları sonucu olduğu düşünülmektedir [71]. 7-8.5 (c) ppm'deki pikler DOPO' daki aromatik protonları göstermiştir. Polimer yapısı spektrum ile doğrulanmış ve 3.5 ppm'deki sinyallerin dietilen glikol uç gruplarına ait olduğu anlaşılmıştır. Polyester 1'in ^{31}P NMR spektrumu 10 ve 50 ppm arasında çoklu pikler vermiştir. Yapıda DOPO-MAH içeren polimere ait olan pik 38 ppm'de görülmüştür.



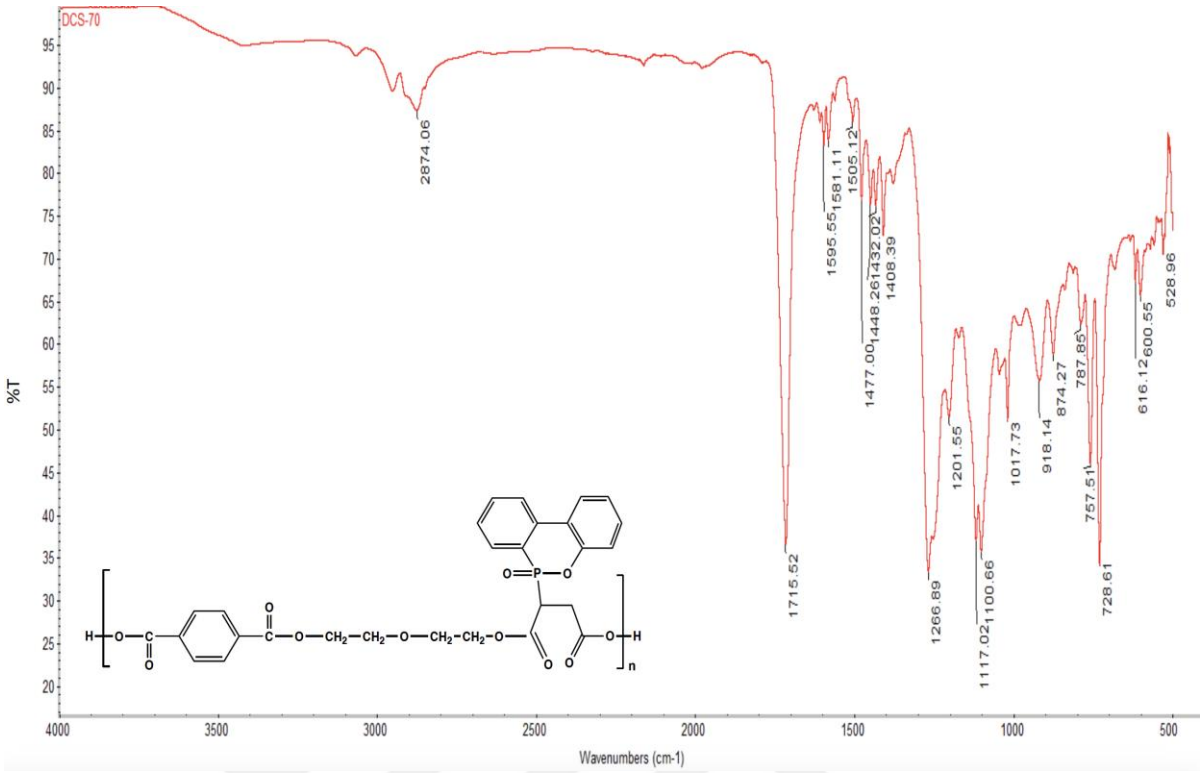
Şekil 5.10 Poliester 1'in ^{1}H ve ^{31} P NMR (sağda) spektrumu



Şekil 5.11 Poliester 1'in ^{13}C NMR spektrumu

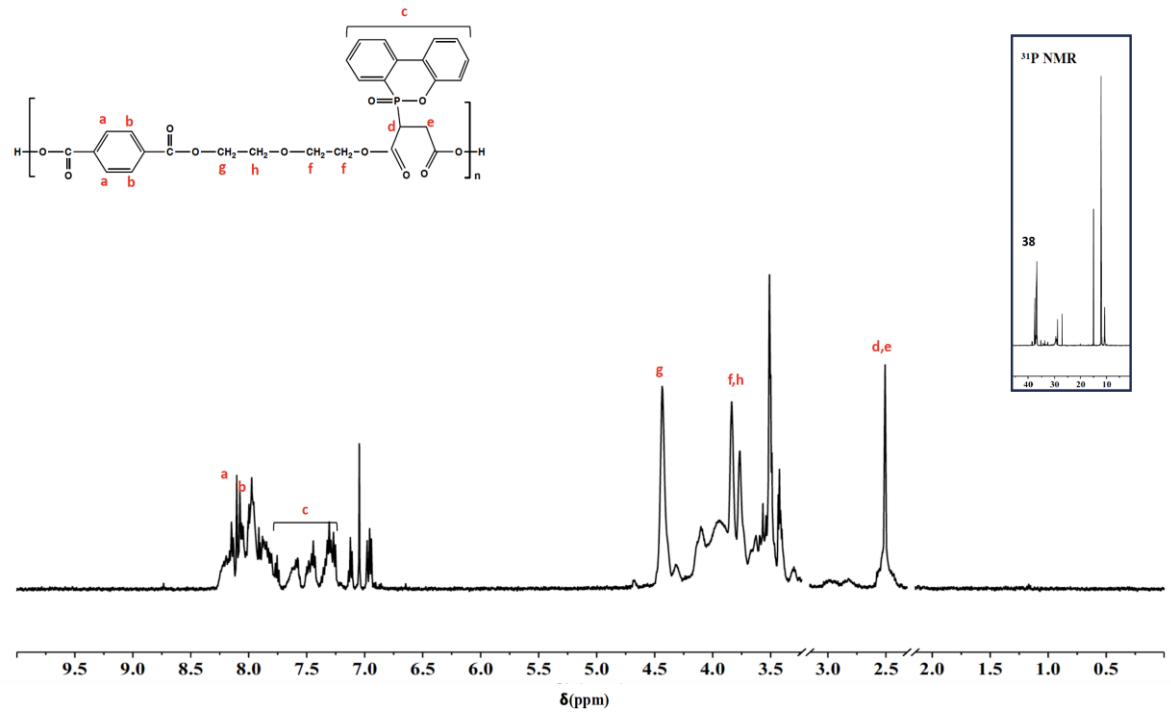
Poliester 1'in ^{13}C NMR spektrumuna bakılırsa, DOPO halkasına ait olan CH gruplarının (a) 120-140 ppm arasında gözlemlendiğini görebiliriz. Maleik anhidrite ait olan CH_2 grubu (c) 27 ppm de görülmüştür. 63 ppm (f), 69.8 ppm (g), 70 ppm (h) ve 60 ppm'deki(ı) piklerin dietilen glikola aittir. Poliester yapısındaki DOPO-MAH'a ait olan C=O bağının piklerinin (c,d) 172 ppm civarlarında çıktığı görülmüştür. Şekil 5.11 Poliester 1'e ait ^{13}C NMR spektrumunu göstermektedir. Tüm ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR ve FTIR sonuçları, DOPO-MAH'ın poliester omurgasına başarıyla dahil edildiğini göstermiştir.

Poliester 2 sentezinde yapıya tereftalik asit eklenmiştir. Poliester 2'nin FTIR spektrumuna bakıldığında poliesterin spesifik karbonil (C=O) gerilim piki 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir. Polimerde bulunan DOPO grubunun spesifik P-O-C bağı 918 ve 1117 cm^{-1} de görülmektedir. DOPO grubuna ait olan spesifik P=O gerilimi 1266 cm^{-1} de görülmüştür. Ayrıca C=C çifte bağ titreşimi 1595 cm^{-1} de gözlenmiştir. Literatüre göre DOPO grubunun spesifik P-H gerilimi 2434 cm^{-1} de gözlenmektedir. Bu reaksiyonda poliesterin sentezi sonrası P-H bağı kaybolmuş ve 757 cm^{-1} de P-O-Ph bağı ve 1448 cm^{-1} de P-Ph bağının pikleri oluşmuştur. 2874 cm^{-1} de DOPO halkasının CH_2 gerilme pikleri görülmüştür. (Şekil 5.12)

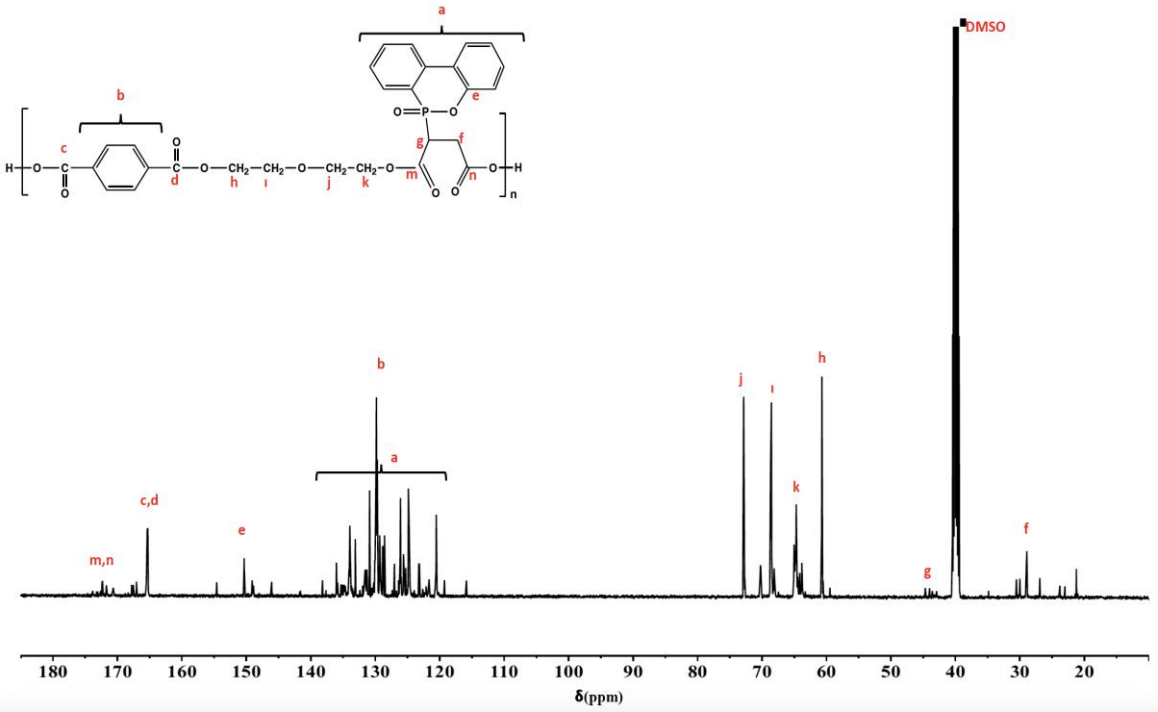


Şekil 5.12 Poliester 2'nin FTIR spektrumu

Poliester 2'nin ^{1}H NMR'ı incelendiğinde,7-8.5 ppm arasındaki pikler DOPO'daki aromatik protonları belirtmektedir (Şekil 5.8). 8.12 ppm (b) ve 8.22'deki (a) piklerin tereftalik asitteki aromatik protonlara ait olduğu anlaşılmıştır. 4.5(g), 3.8(f,h) deki pikleri dietilen glikoldeki metilen gruplarına aittir. 7 ppm'deki pik, retro-Michael yan reaksiyonları nedeniyle ortaya çıkan doymamış polyester yapısının oluşumu ve fumarat grubu protonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Poliester 2'nin ^{31} P NMR spektrumundaki çoklu piklerin de DOPO-MAH' a bağlı olarak gerçekleşen Retro-Michael katılmasının yan ürünlerine ait olabileceği düşünülmektedir. Şekil 5.13 poliester 2'ye ait olan ^{1}H ve ^{31}P NMR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 5.13 Poliester 2'nin ^{1}H ve ^{31} P NMR (sağda) spektrumu



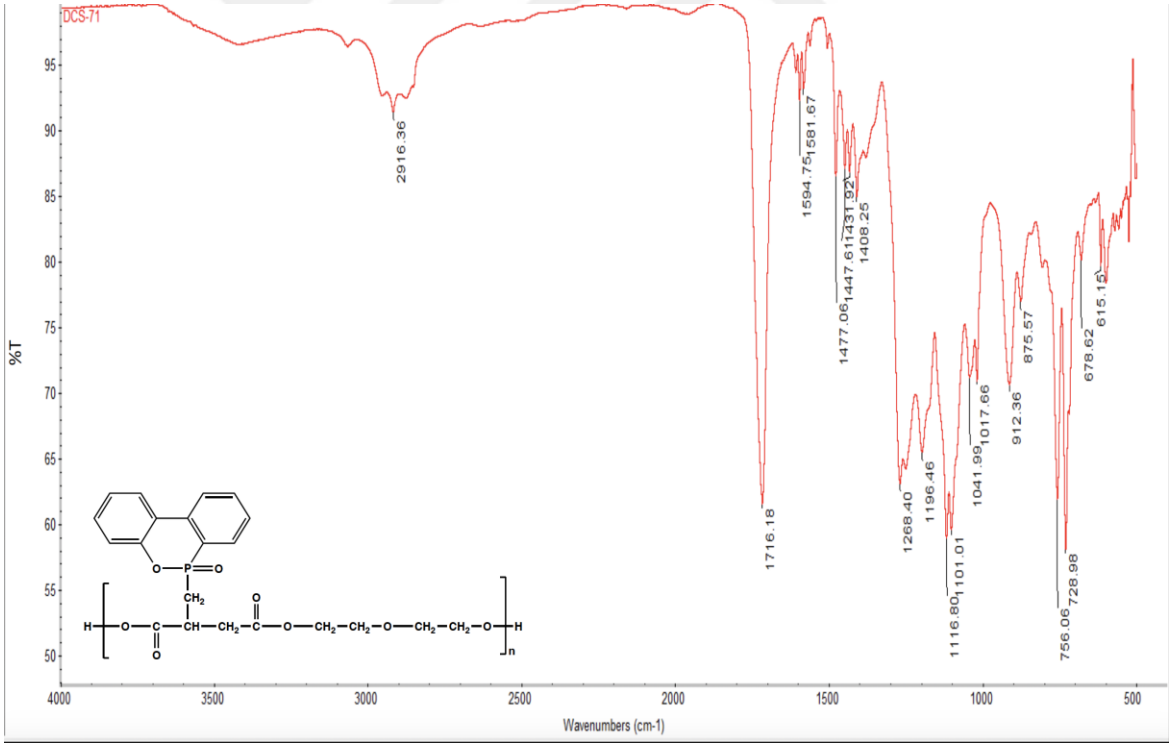
Şekil 5.14 Poliester 2'nin ^{13} C NMR spektrumu

Poliester 2'nin ^{13}C NMR spektrumuna bakıldığında; (Şekil 5.14) tereftalik asitteki CH gruplarına ait olan C piklerini 130 ppm (b)'de görebiliriz. Poliesterin yapısındaki karbonil (C=O) gruplarına ait olan pik (c,d) 165 ppm'de görülmektedir. DOPO grubuna ait olan C gruplarının pikleri 120-140 ppm (a) arasında

çıkmaktadır. DOPO grubuna ait C grubunun piki, 150 ppm'de (e) görülmektedir. DOPO-MAH'taki maleik anhidrit grubuna ait pikler 29 ppm (f) ve 45 ppm (g) de çıkmıştır. Poliester yapısındaki dietilen glikolün CH_2 gruplarına ait olan pikler 60 ppm (h), 65 pm (k), 68 ppm (ı) ve 72 ppm (j) de gözlenmektedir. DOPO-MAH'taki C=O bağlarına ait olan pikler 172 ppm'de (m,n) çıkmaktadır. Ayrıca 20 ppm'de çıkan pik polimerin saflaştırılmasında kullanılan ksilene ait olan kalıntı pikidir.

5.2.2 DOPO-ITA Esaslı Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında sentezlenen Poliester 3 ve Poliester 4 DOPO-ITA esaslı polimerlerdir. Poliester 3; yapıda sadece DOPO-ITA ve dietilen glikol içeren polimerdir. Poliester 4'te yapıya DOPO-ITA ile aynı oranda tereftalik asit eklenmiş ve onun yanma davranışına olan etkisi incelenmek istenmiştir. Poliesterlerin yapısı ilk olarak FTIR ile incelenmiştir. Poliester 3 ve 4'ün FTIR spektrumları aşağıda Şekil 5.15 ve Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Daha sonra polimerler, ^{1} H, ^{13} C ve ^{31} P NMR analizleri ile karakterize edilmiştir.

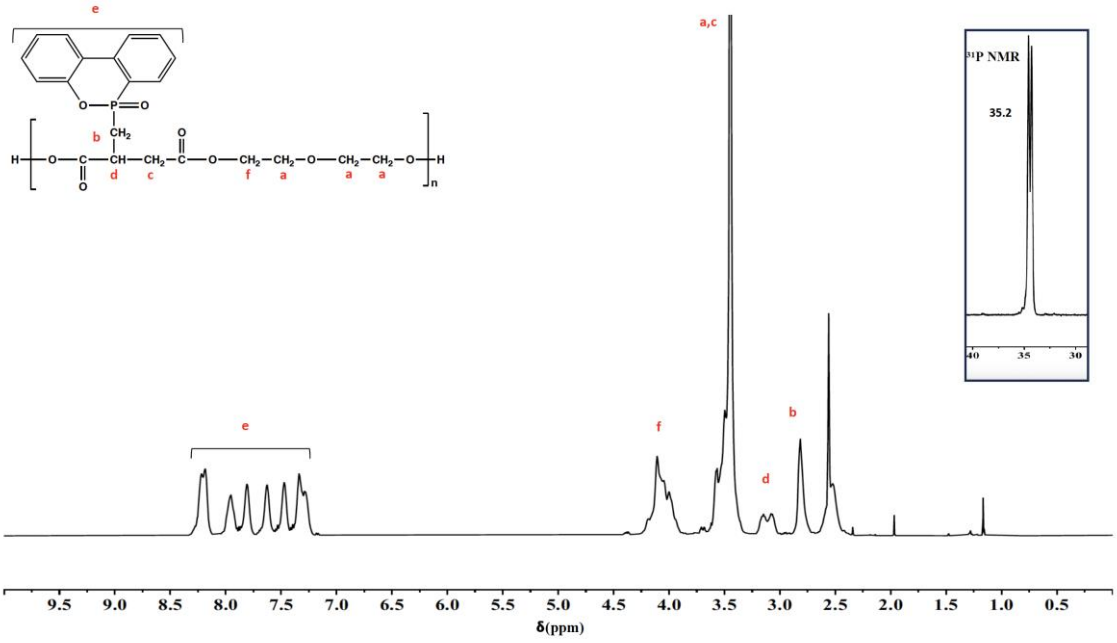


Şekil 5.15 Poliester 3'ün FTIR spektrumu

Şekil 5.15'de Poliester 3'ün FTIR spektrumuna bakıldığında poliesterin spesifik karbonil (C=O) gerilim piki 1716 cm^{-1} de gözlenmiştir. Polimerde bulunan DOPO grubunun spesifik P-O-C bağı 912 ve 1116 cm^{-1} de görülmektedir. DOPO grubuna

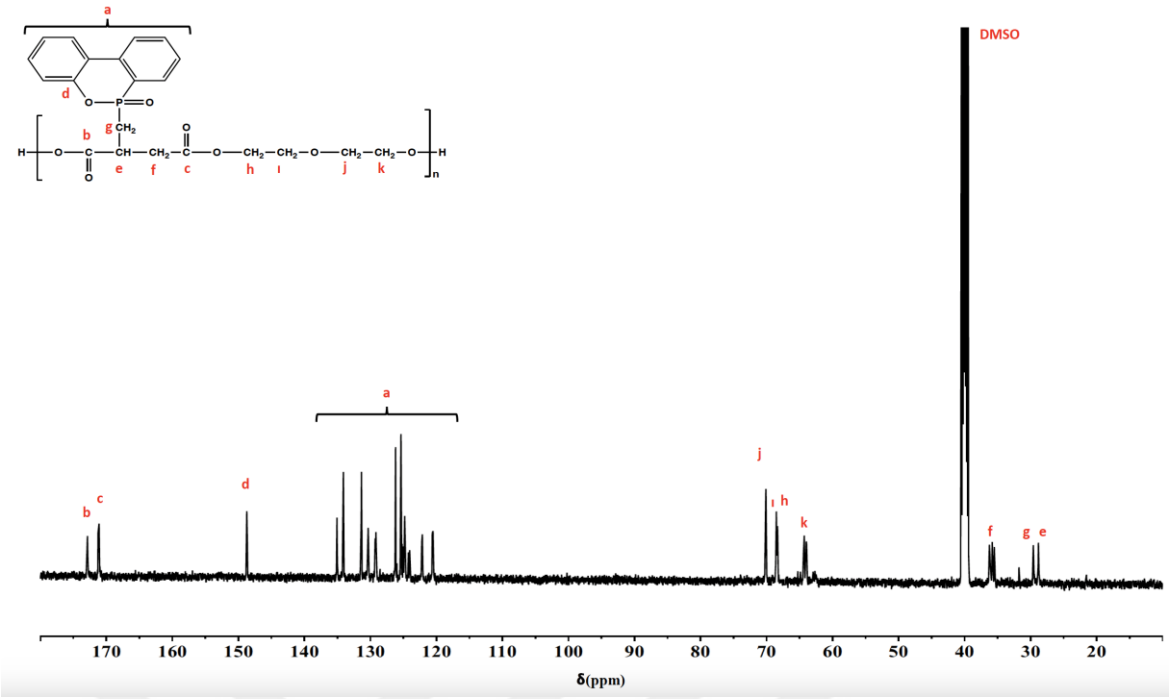
ait olan spesifik P=O gerilimi 1268 cm^{-1} de görülmüştür. Ayrıca aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimi 1594 cm^{-1} de gözlenmiştir. Literatüre göre DOPO grubunun spesifik P-H gerilimi 2434 cm^{-1} de gözlenmektedir. Bu reaksiyonda poliesterin sentezi sonrası P-H bağı kaybolmuş ve 7576 cm^{-1} de P-O-Ph gerilme ve 1447 cm^{-1} de P-Ph gerilme pikleri oluşmuştur. 2916 cm^{-1} de DOPO halkasının CH_2 gerilme pikleri görülmüştür.

Poliester 3' te, ^{1}H NMR analizi 2.8 ppm (b) ve 3 ppm (d)'deki piklerin itakonik asidin metilen grupları olduğunu göstermiştir. (Şekil 5.16) Dietilen glikole ait CH_2 protonları ve itakonik asitin metilen grubu 3.5 ppm'de (a.c) pik vermiştir. DOPO'ya ait aromatik protonlar 7-8.5 pm arasında(a) pik vermiştir (Şekil 5.16). Poliesterin karbonil grubuna bağlı CH_2 grubu 4 ppm'de (f) pik göstermiştir. Poliester 3'ün ^{31}P NMR spektrumları 34.9 ve 35.2 ppm'de pikler vermiştir. Bui pikler, Şekil 5.5'te de görülen DOPO'nun 2 farklı izomerinden kaynaklanmaktadır.



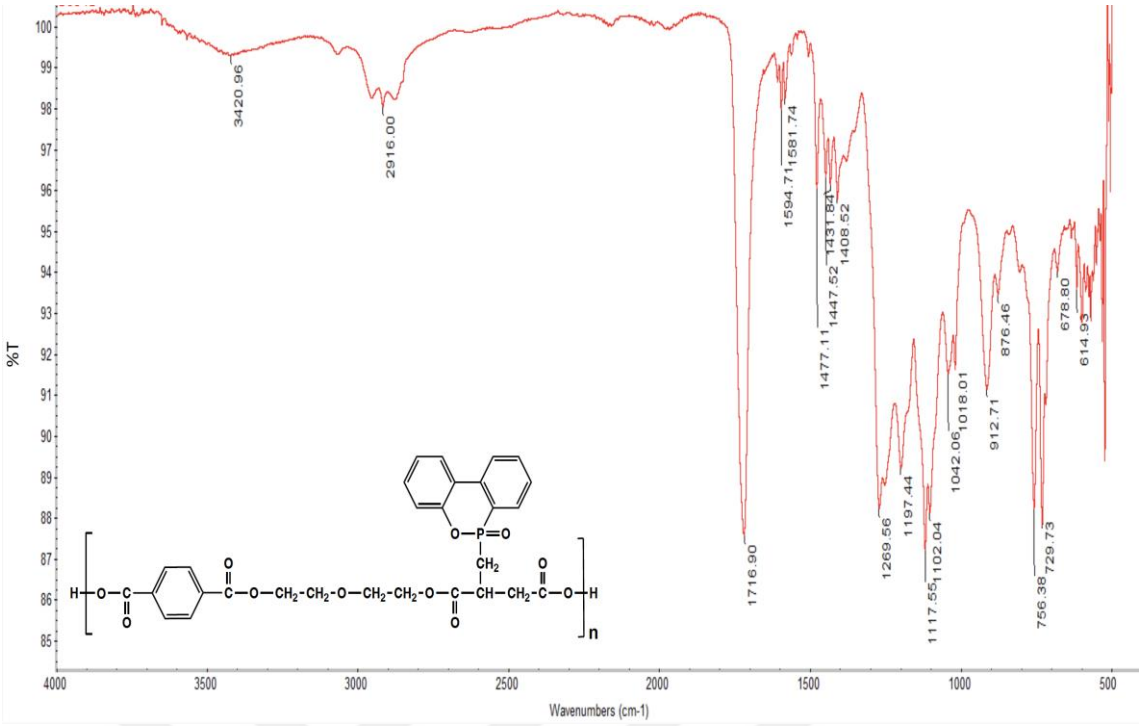
Şekil 5.16 Poliester 3'ün ^{1}H ve ^{31} P NMR (sağda) spektrumu

Poliester 3'ün ^{13} C NMR spektrumuna bakıldığında, DOPO'nun aromatik grupları 120-140 ppm (a) arasında multipletler vermiştir (Şekil 5.17). Poliesterin karbonil grupları (C=O) 170 ppm (c) ve 172 ppm (d)'de pik göstermektedir. DOPO-itakonik asit monomerine ait CH_2 grubunun piki 29 ppm'de (g) çıkmıştır. İtakonik aside ait CH_2 grubunun piki ise 28 ppm (e) de çıkmıştır.



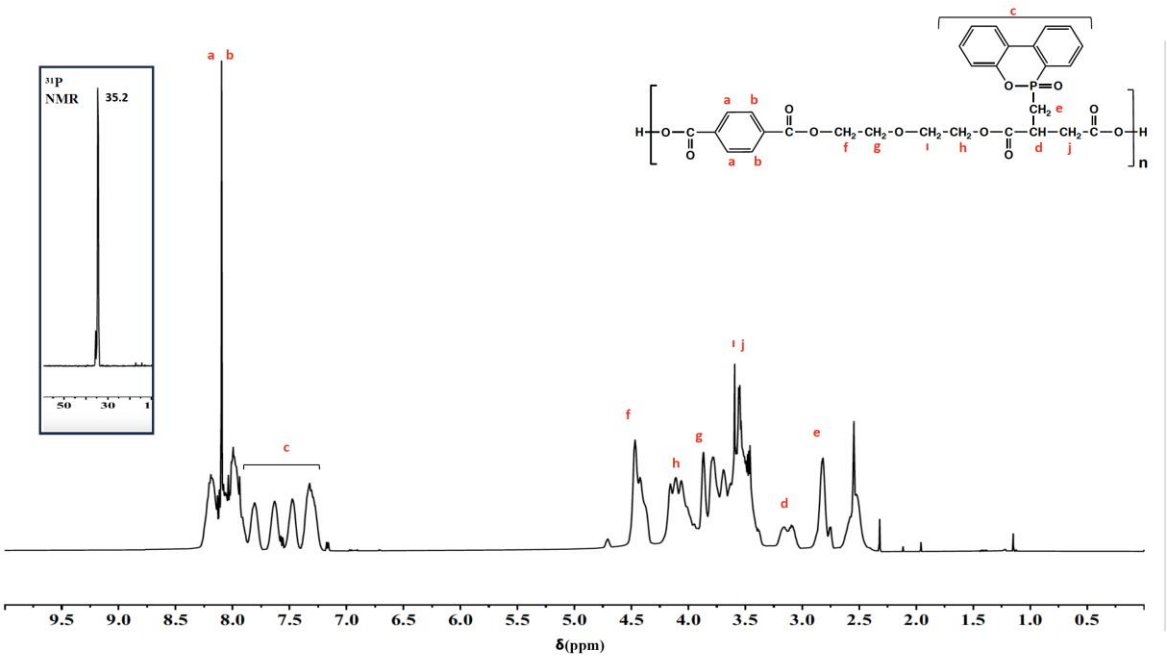
Şekil 5.17 Poliester 3'ün ^{13}C NMR spektrumu

Poliester 4, DOPO-ITA ve dietilen glikol bazlıdır. Poliester 3 ile Poliester 4 arasındaki fark, formülasyonda tereftalik asit kullanılmasıdır. Poliester 4'ün FTIR spektrumuna bakıldığında poliesterin spesifik karbonil (C=O) gerilim piki 1716 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil 5.18). Polimerde bulunan DOPO grubunun spesifik P-O-C bağı 912 ve 1117 cm^{-1} de görülmektedir. DOPO grubuna ait olan spesifik P=O gerilimi 1269 cm^{-1} de görülmüştür. Ayrıca aromatik halkadaki C=C çifte bağ titreşimi 1594 cm^{-1} de gözlenmiştir. Literatüre göre DOPO grubunun spesifik P-H gerilimi 2434 cm^{-1} de gözlenmektedir [69]. Poliester 1, 2 ve 3 de olduğu gibi bu reaksiyonda da poliesterin sentezi sonrası P-H bağı kaybolmuş ve 756 cm^{-1} de P-O-Ph bağı ve 1477 cm^{-1} de P-Ph bağının pikleri oluşmuştur. 2916 cm^{-1} de DOPO halkasının CH_2 gerilme pikleri görülmüştür.



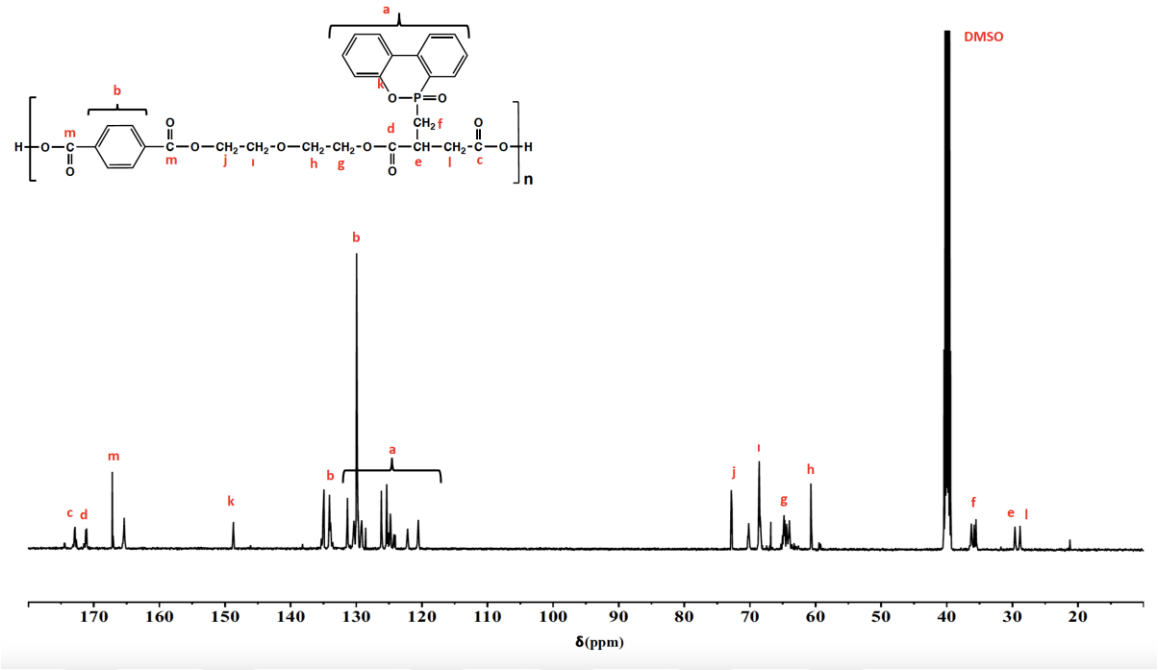
Şekil 5.18 Poliester 4'ün FTIR spektrumu

Poliester 4'te, ^{1}H NMR analizi 7-8.5 ppm'deki piklerin DOPO'daki aromatik protonları gösterdiğini ortaya koymuştur (28) 2.8 ppm (e) ve 3 ppm'deki (d) piklerin, itakonik asitteki metilen protonlarına ait olduğu gözlemlenmiştir. Poliester 4'ün ^{31} P NMR spektrumu 35.2 ppm'de pik vermiştir. Tereftalik asidin yapıya kusursuzca katıldığı, tereftalik asidin 8.12 ve 8.22 ppm'de piklerin görülmesiyle anlaşılmıştır. Şekil 5.19 poliester 4'ün ^{1}H ve ^{31}P NMR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 5.19 Poliester 4'ün ^{1}H ve ^{31} P NMR (solda) spektrumu

Poliester 4 yapısında hem DOPO-itakonik asit monomerini hem de tereftalik asidi taşımaktadır. ^{13}C NMR spektrumunda diğer polimerler gibi 120-140 ppm (a) arasında DOPO bileşiğinin aromatik C gruplarını görebilmekteyiz (Şekil 5.20). Tereftalik asidin benzen grubuna ait olan C grubu 130 ve 135 ppm (b) civarında 2 pik vermektedir. Dietilen glikole ait olan CH_2 grupları 60-70 ppm (g, h, ı ve j) arasında pik vermektedir. İtakonik aside bağlı olan CH (e) ve CH_2 (l,f) grupları 30 ve 35 ppm 'de gözükmektedir. DOPO-itakonik asit monomerine bağlı olan karbonil grupları 171 ppm (d) ve 172 ppm (c) 'de gösterilmektedir. Tereftalik asitten gelen yeni ester karbonil grupları, 167 ppm (m)'de görülmüştür.



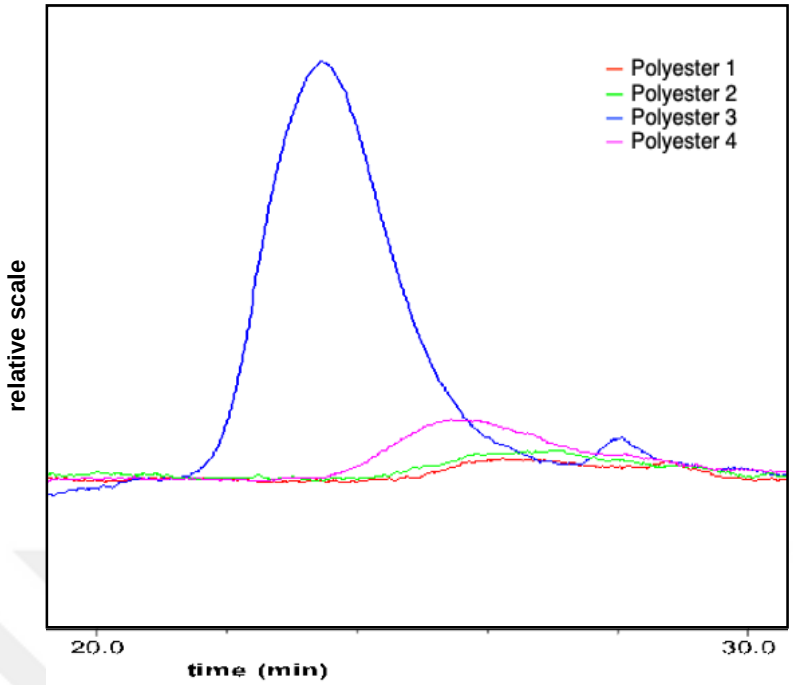
Şekil 5.20 Poliester 4'ün ^{13}C NMR spektrumu

Sentezlenen poliester 1, poliester 2, poliester 3 ve poliester 4'e molekül ağırlıklarını tayin edebilmek amacıyla önce GPC analizi uygulanmıştır. GPC analizi sonucu elde edilen molekül ağırlıkları Tablo 5.1'de gösterilmektedir. Şekil 5.21'de ise poliesterlerin GPC kromatogramları gösterilmektedir.

Tablo 5.1 Sentezlenen poliesterlere ait GPC analizi [a] ve viskozite moleküler ağırlığı sonuçları [b]

Polimer	M_n(g/mol)[a]	M_w(g/mol)[a]	M_Z(g/mol)[a]	PDI(M_W/Mn)	M_v(g/mol)[b]
Poliester 1	2418	3812	6151	1.57	3277
Poliester 2	2031	3737	6444	1.84	3167
Poliester 3	1290	2603	3847	2.02	3126
Poliester 4	3399	6338	1051	1.86	3158

a Sayı ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlık ortalama molekül ağırlığı (Mw), ve Z-ortalama molekül ağırlığı (Mz) jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) uygulanarak hesaplandı. Mobil faz heksafloroisopropanol (HPIF) ve polimetil metakrilat kalibrant olarak kullanıldı. ***b*** Viskozite molekül ağırlığı Mark-Houwink denklemi kullanılarak hesaplandı.



Şekil 5.21 Poliesterlere ait GPC spektrumu

Polimerlerin moleküler ağırlıkları, polimerlerin içinde bulundukları çözeltilerin sahip olduğu özellikler izlenerek bulunur. Moleküler ağırlığı bulmada uygulanılan yöntemle elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgili ise, moleküler ağırlığı türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Bu molekül ağırlıkları polimerlerin karakterizasyonunda önemli parametrelerdir. Her bir ortalama moleküler ağırlık çeşidi farklı metotlar kullanılarak hesaplanır.

Sayı ortalama molekül ağırlığı (M_n), polimerin tanecik sayısının değişiminin incelenmesi ile elde edilen molekül ağırlığıdır. Donma noktası alçalması (ebülüyoskopi, buhar basıncı düşmesi, osmotik basınç, kaynama noktası yükselmesi gibi koligatif özelliklerin hesaplanması ve son grupların analizi yoluyla M_n hesaplanabilir. Denklem 5.1 M_n formülünü göstermektedir.

$$M_n = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i} = \frac{\Sigma N_i M_i}{N_i} = \frac{\Sigma W_i}{\Sigma \frac{W_i}{M_i}} \qquad (5.1)$$

Ağırlık ortalama molekül ağırlığı (M_w) ışık saçılması yöntemi kullanılarak tayin edilebilir. Polimerin çözeltisine ışın gönderilir ve polimerin saçtığı ışının

yoğunluğu ölçülür. Saçılan ışın polimerlerin ağırlığı ile ilgili olduğundan ağırlık ortalama molekül ağırlığı cinsinden hesaplama yapılır. Denklem 5.2 kullanılarak M_w hesaplanabilmektedir.

$$M_w = \frac{\Sigma N_i M_i^{\,2}}{\Sigma N_i M_i} = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma W_i} \qquad (5.2)$$

Z-ortalama molekül ağırlığı (M_z), santrifüj gibi sedimentasyon yöntemleri kullanılarak hesaplanır. Denklem 5.3 kullanılarak z ortalama molekül ağırlığı hesaplanabilmektedir.

$$M_z = \frac{\Sigma N_i M_i^{\,3}}{\Sigma N_i M_i^{\,2}} = \frac{\Sigma W_i M_i^{\,2}}{\Sigma W_i M_i} \qquad (5.3)$$

PDI ise polidispersite indeksi olarak adlandırılır ve M_w/ M_n formülü ile hesaplanmaktadır. Polidispersite indeksi, bir polimerin moleküler ağırlığının dağılımını gösteren bir parametredir. PDI değeri büyüdükçe, polimer molekülündeki zincirlerin birbirinden o kadar farklı olduğunu anlayabiliriz. Monodispers yani tüm zincir uzunluklarının aynı olduğu bir polimer için PDI değeri 1 dir.

Molekül ağırlğı analizi, viskozite deneyleri ile gerçekleştirilmiştir. GPC sonuçlarına göre, poliesterlerin molekül ağırlıkları düşüktür (Tablo 5.1). GPC ile elde edilen molekül ağırlıkları Poliester 1, Poliester 2, Poliester 3 ve Poliester 4 için sırasıyla 3812, 3737, 3847 ve 6338 g/moldür. Polimerlerin polidispersite indeksleri baktığımızda formülünde sadece DOPO-MAH ve DEG içeren Poliester 1'in PDI değerinin en düşük olduğunu görmekteyiz.

Poliesterlerin molekül ağırlıkları(M_V) ayrıca Mark-Houwink denklemi (5.4) kullanılarak hesaplanmıştır. (Tablo 5.1) Denklemde yer alan sabitler için poli(etilentereftalat)'a ait değerler referans alınmıştır. PET için denklemde kullanılan sabitler a= 0.81 ve K= 1.75 idi. [72] Bu sabitler poliesterlerin molekül ağırlıklarını hesaplamak için kullanılmıştır. Tablo 5.1, 3000 g/mol civarında nispeten düşük molekül ağırlıklarının elde edildiğini göstermektedir.

$$[\eta] = \kappa . M^{\alpha} \qquad (5.4)$$

Polimerlerin viskozite ölçümü için her bir polimerin belirli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Bunun için ilk olarak çözünürlük denemesi yapılmıştır.

Polimerlerin H_2O, etil asetat, hekzan, aseton, etanol, metanol, kloroform ve DMSO içerisinde çözünüp çözünmediğine bakılmış ve sadece DMSO içerisinde çözündüğü görülmüştür. Tablo 5.2 poliesterlerin çözünürlüklerine ait tabloyu göstermektedir.

Tablo 5.2 Poliesterlerin çözünürlük tablosu

Polimer	**H_2O**	**Etanol**	**Metanol**	**$CHCl_3$**	**Hekzan**	**Aseton**	**DMSO**
Poliester 1	-	-	-	-	-	-	+
Poliester 2	-	-	-	-	-	-	+
Poliester 3	-	-	-	-	-	-	+
Poliester 4	-	-	-	-	-	-	+

Daha sonra %1, %2, %3, %4 ve %5 lik polimer çözeltileri hazırlanarak Ubbelohde viskozimetresi ile ölçüm alınmış her bir polimerin viskozimetredeki aralıktan ilerleme süresi hesaplanmıştır. Elde edilen süreler, intrinsik viskoziteyi bize veren formülde yerine koyulmuş ve $\eta/\eta_0 = t/t_0$ denkleminden bağıl viskozite hesaplanmıştır. Polimerlere ait viskozite değerleri Tablo 4.1'de gösterilmektedir.

Elde edilen poliesterlerin molekül ağırlığı, sıcaklık, basınç, vakum ve reaktanların oranı gibi reaksiyon koşulları kontrol edilerek arttırılabilir. Ancak bu tez çalışmasında, molekül ağırlığını arttırmak için herhangi ayrı bir uygulama yapılmadı. Kullanılan hammadde miktarı, safsızlığı yüksek molekül elde edilmesini etkileyebilir.

Poliesterleşme gibi polikondenzasyon reaksiyonları kademeli polimerizasyona örnektir. Poliesterleşme reaksiyonlarında, genellikle 2 monomer kullanılır ve bu monomerler tek başına polimerizasyona uğramaz. Monomerlerin sahip olduğu -OH ve -COOH grupları onların difonksiyonlu olmasını sağlar. Bu difonksiyona sahip olan gruplar her 2 taraftan moleküllerle reaksiyona girer ve polimerin kademeli

olarak 2 yönde büyümesine izin verir. İlk olarak 2 monomer bir dimeri daha sonra dimerler tetramerleri, daha sonra da oktamerleri oluşturarak polimerizasyon devam eder.

Kademeli polimerizasyonlarda Carothers denklemi, monomerin dönüşümü (p) sonucu oluşan polimerizasyonun derecesini (Xn) gösterir. Denklem 5.5 Carothers denklemini göstermektedir.

$$Xn= 1/1-p \qquad (5.5)$$

Bu denkleme göre, Xn ortalama yinelenen birim sayısıdır. P ise monomer dönüşümünü tanımlar. Poliester reaksiyonunda monomer dönüşümünü hesaplayabilmek için Denklem 5.6'yı kullanabiliriz.

$$P= N_0-N/N_0 \qquad (5.6)$$

Burada N_0, başlangıçtaki molekül sayısını, N ise polimerleşme sonucunda oluşan molekül sayısını belirtir. Buna göre, reaktanların birbirine eşit mol oranlarında kullanılması, reaktanların eşit miktarda harcanacağını gösterir. Bu şekilde monomerlerin polimerlere dönüşüm yüzdesi en yüksek olur. Bu da polimerizasyon derecesinin ve böylece polimer molekül ağırlığının artacağını göstermektedir. Ayrıca, reaksiyon düzeneğinin ayarlanması da polimerlerin molekül ağırlığının artmasına olanak sağlar. Polikondenzasyon reaksiyonlarında, etkili bir vakum kullanarak su çıkışının sağlanması da reaksiyonun yüksek verimde ilerlemesini ve molekül ağırlığının artmasını sağlar. Reaktanların saflıklarının düşük olması da molekül ağırlığını etkileyebilir. Daha düşük saflıkta reaktan kullanmamız durumunda, reaksiyona giren moleküllerin mol olarak miktarları beklenilenden düşük olur ve bu da daha düşük molekül ağırlığına sebebiyet verebilir.

Poliesterlerin %P içeriği indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile belirlenmiştir. ICP-OES sonuçlarına göre, tereftalik asit eklenmemiş DOPO-içeren poliesterlerin (Poliester 1 ve Poliester 3) beklendiği gibi tereftalik asit içeren polyesterlere (Poliester 2 ve Poliester 4) kıyasla daha yüksek P içeriğine sahip olduğu görülmektedir. ICP-OES sonuçları Poliester 1, Poliester 2, Poliester 3 ve Poliester 4 için sırasıyla; %31.19, %15.75, %23.69 ve %19.11'dir. Tablo 4.1 poliesterlere ait %P miktarlarını göstermektedir.

5.3 Fosfor Esaslı Poliester Filmlerin Oluşturulması ve Termo-Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Tez çalışmasının bu kısmında, poliesterlerin karakterizasyonu tamamlandıktan sonra alev geciktirici özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla diferansiyel termal kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile termal davranışları incelenmiştir. Poliesterlerin yanma davranışlarının incelenmesi için mikro koni kalorimetre, csm fiber kaplama yapıldıktan sonra koni kalorimetre analizi ve MDF plaka üzerine kaplama yapıldıktan sonra LOI testi yapılmıştır.

Ayrıca sentezlenen poliesterler belirli oranlarda ticari alkid esaslı reçine (RB-119) ile karıştırılarak bir vernik formülasyonu haline getirilmiştir. Elde edilen formülasyonlar, yüzey testleri ve alev geciktirici testlerin uygulanması amacıyla izosiyanat esaslı sertleştirici ile ağırlıkça 2:1 oranında karıştırılarak 100 mikron (μ) kalınlığında cam ve ahşap plakalara uygulanmıştır.

5.3.1 TGA ve TGA-FTIR Analizi

Poliesterlerin termal davranışlarının incelenmesi amacıyla TGA ve TGA-FTIR analizi uygulanmıştır. TGA ve TGA-FTIR ölçümleri 10°C/dk'da ve 700 °C ye kadar çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Hem hava hem de N_2 atmosferi altında elde edilen TGA eğrileri, sentezlenen tüm poliesterler için termal bozunma süreçlerini ortaya koymuştur. (Tablo 5.3) Poliesterlerin termal analiz, polimerlerin fosfor ve tereftalik asit içerme durumlarına göre karşılaştırılmak istenmiştir. Fosfor ve tereftalik asit içeriğinin polimerin termal stabilitesini artırarak tutuşma ve yanma olasılığını azaltabileceği öngörülmektedir. Fosforlu alev geciktiriciler, yanma sırasında polimer yüzeyinde koruyucu bir kömür tabakasının oluşturarak aleve geciktirici etkinlik gösterirler. Tereftalik asit de karbon tabaka oluşmasına katkıda bulunarak malzemeyi daha fazla yanmaya karşı koruyabilecek daha etkili bir bariyere yol açabilir.

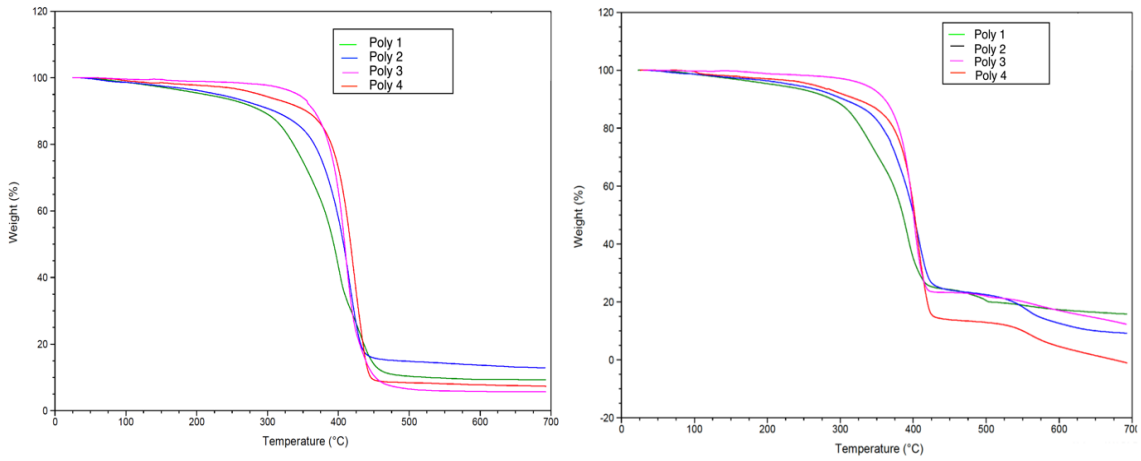
Sentezlenen tüm polimerler, 25-300 °C aralığında kararlıdır ve azot atmosferinde ve 700 °C de düşük oranda kömür kalıntısına sahiptir. DOPO-MAH içeren ve DOPO-ITA içeren poliesterleri karşılaştırmak istersek, DOPO-MAH içeren polimerlerin daha yüksek kömür kalıntısına sahip olduğunu söyleyebiliriz (Tablo 5.3). DOPO-MAH içeren poliesterleri, Poliester 1 ve Poliester 2'yi kendi arasında karşılaştırırsak kömür veriminin polimerin yapısına tereftalik asit eklendiğinde

arttığını söyleyebiliriz. İnert atmosferde en yüksek kömür kalıntısının poliester 2 2'ye ait olduğunu söyleyebiliriz. DOPO-ITA esaslı polimerlerde de aynı durum gözlenmiştir (Şekil 5.22). Ancak hava atmosferinde aynı durum gözlenmemiştir. DOPO-MAH içeren Poliester 1 ve Poliester 2 'de yapıya tereftalik asit eklediğimizde kömür verimi düşmüştür (%15.5 ve %9.2) DOPO-ITA içeren polimerler olan Poliester 3 ve Poliester 4 'de aynı durum söz konusudur. Termal bozunma sonucu Poliester 3'ün %12.3 oranında kömür kalıntısı bırakmasına karşın, formülünde tereftalik asit içeren Poliester 4 neredeyse hiçbir kömür kalıntısı bırakmayarak (%0.4) tamamen bozunmaya uğramıştır. Bu farklılığın sebebini tereftalik asitin temelde bir alev geciktirici ajan olmamasına bağlayabiliriz. Yanma esnasında, tereftalik asit termal ayrışmaya uğrayarak karbondioksit, su buharı ve diğer uçucu bileşikleri açığa çıkarabilir. Hava atmosferinde oksijen bulunması, polimer zincirlerine saldıracak serbest radikaller üreten oksidasyon reaksiyonlarının oluşmasına öncülük ederek termal bozunma sürecini hızlandırabilir. Bu da poliester zincirlerinin parçalanmasına neden olur. Karbonlaşmanın oluşmadığı görülmekte ve oksijenin yanmayı hızlandırdığı görülmektedir.

DOPO içeren bileşikler yüksek sıcaklıklarda, P-C bağının kırılması ve PO ve PO_2 serbest radikallerinin oluşması ile katı fazda polifosforik ve fosforik asit oluşmasını sağlar. Bu da kömür kalıntısını arttırarak malzemenin yanıcılığını azaltmada katkıda bulunur. Ayrıca gaz fazında da etkin olan DOPO, bu fazda H ve OH serbest radikallerinin oluşumunu engelleyerek yanma reaksiyonun devamlılığını önler.

Tablo 5.3 Polimerlerin TGA analiz sonuçları

	Polimer	**Isıtma oranı** (°C/min)	**TGA** T_{max} (°C)	**TGA** 700°C'deki kömür verimi oranı (wt%)
N_2	Poliester 1	10	351.6 °C	%9.2
	Poliester 2	10	376.9 °C	%12.8
	Poliester 3	10	385.9 °C	%5.6
	Poliester 4	10	392.3 °C	%7.3
Hava	Poliester 1	10	338.9 °C	%15.5
	Poliester 2	10	364.3 °C	%9.2
	Poliester 3	10	378.4 °C	%12.3
	Poliester 4	10	380.4 °C	%0.4



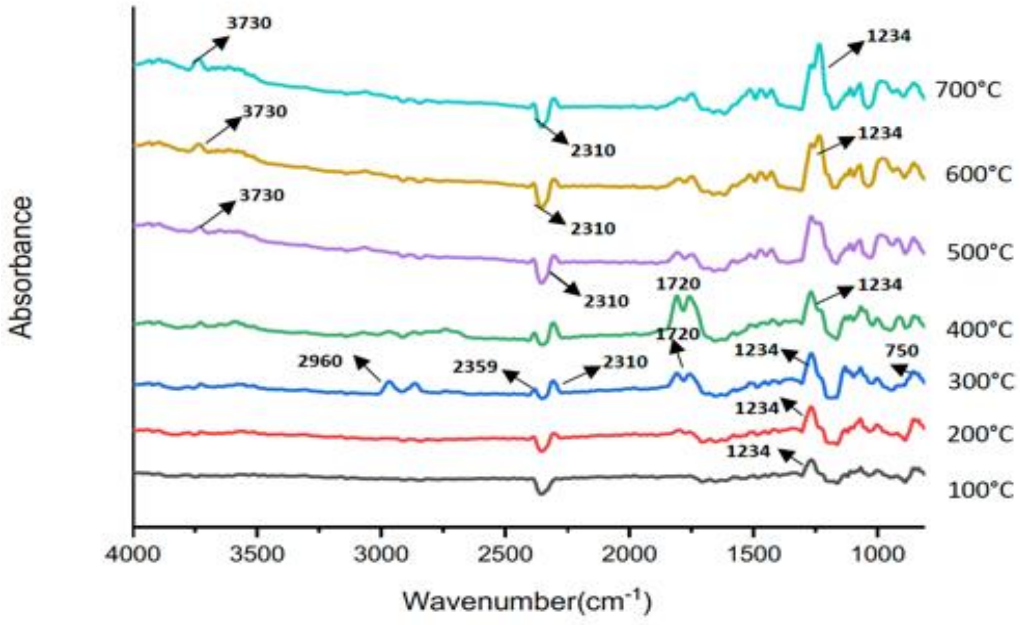
Şekil 5.22 Poliesterlere ait N_2 (solda) ve hava (sağda) atmosferi altındaki TGA eğrileri

Polimerlere TGA analizi dışında TGA-FTIR analizi de uygulanarak termal bozunma süreci esnasında uzaklaşan uçucu bileşikler tayin edilmesi sağlanmıştır.

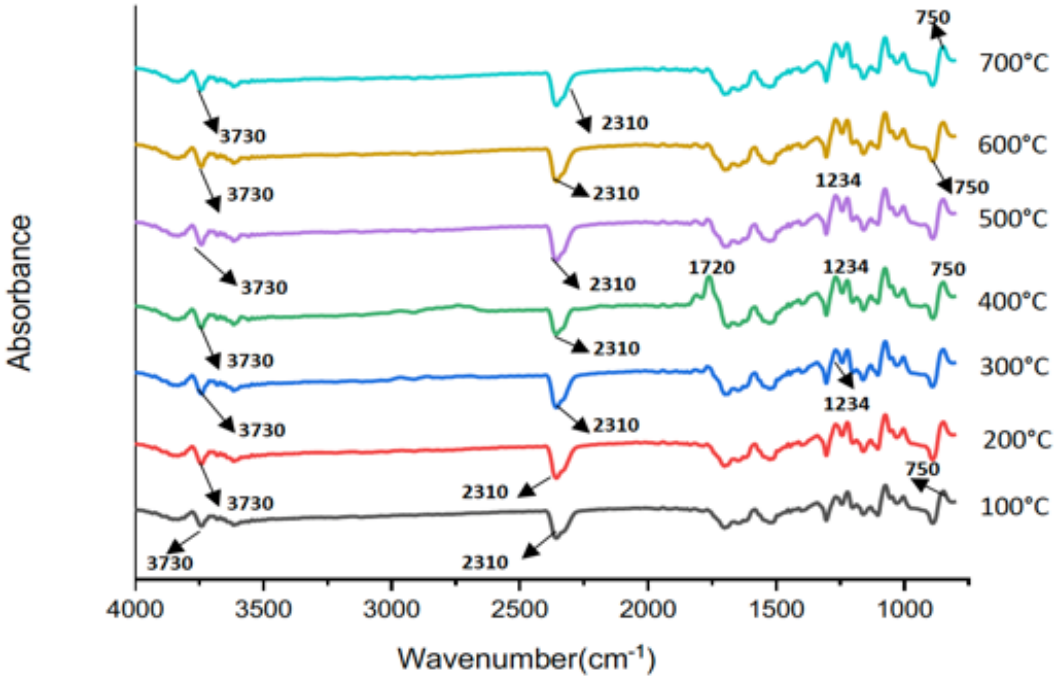
Bu analiz esnasında numune ısıtılır ve bozunma süresince ağırlık kaybı ölçülür. Aynı zamanda açığa çıkan gazlar FTIR ile analiz edilir. Bu sonuçlar, polimerlerin termal karalılığının anlaşılması açısından önemlidir. Bu kapsamda, polimerlerin yanma mekanizması hakkında değerlendirme yapılmıştır.

Tez çalışmasında sentezlenen polimerlerde bulunan DOPO bileşiğinin bozunma davranışı TGA-FTIR kullanılarak anlaşılmıştır. Polimerlerin bozunması sonucu uzaklaşan uçucu bileşikler; 1234-1237 cm^{-1} (P=O), 1580 ve 1236 cm^{-1} (aromatikler), 1007 cm^{-1}(P-O-Ph), 2310 cm^{-1} (CO_2), 2200 cm^{-1}(CO), 3730 cm^{-1} (fenoller) şeklinde karakterize edilmiştir. [73]

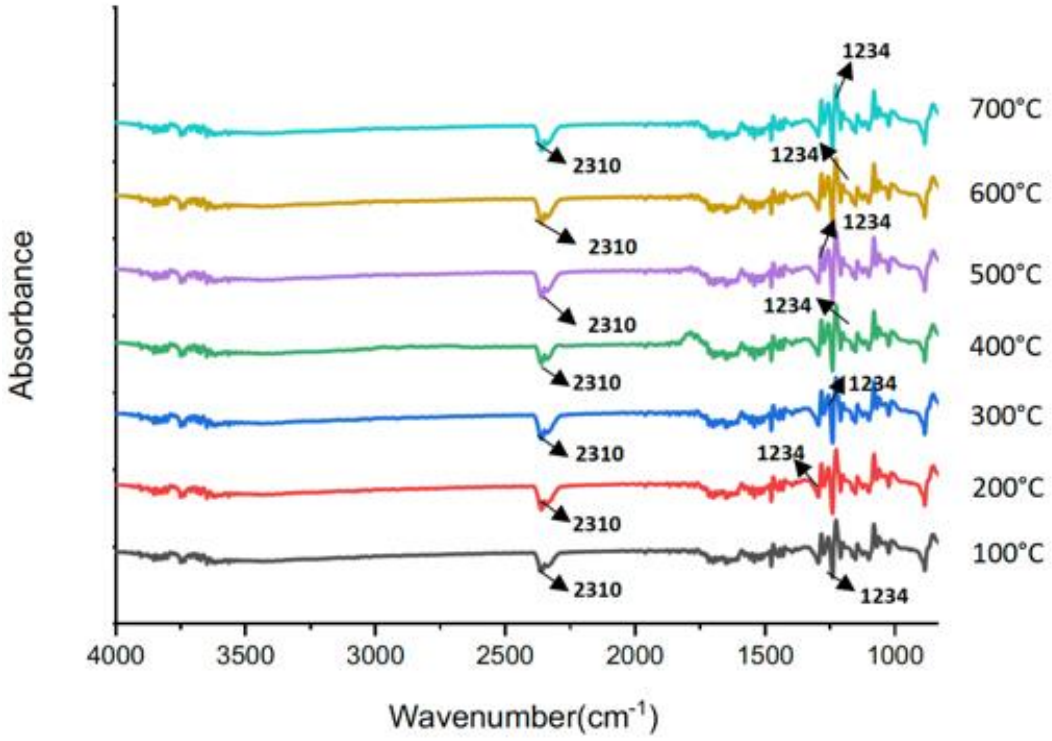
Polimerlerin TGA-FTIR spektrumlarına bakıldığında, DOPO-MAH içeren Poliester 1 ve Poliester 2'nin 1720 cm^{-1} de gözüken karbonil pikinin 500 °C de kaybolduğu görülmüştür. 1234 cm^{-1}'de çıkan DOPO'ya ait olan P=O piki 100 °C'den itibaren başlayarak tüm poliesterlerde görülmüştür. Buradan DOPO'nun bu sıcaklık aralığında bozunmaya başladığını söyleyebiliriz. 2310 cm^{-1} de çıkan CO_2 pikinin de DOPO-ITA esaslı polimerler olan Poliester 3 ve Poliester 4'de daha şiddetli olduğu görülmüştür. Tüm poliesterler, bozunma esnasında aynı uçucu bileşiklerin piklerini göstermemiştir. Şekil 5.23, 5.24, 5.25 ve 5.26'da polimerlere ait TGA-FTIR spektrumları görülebilmektedir.



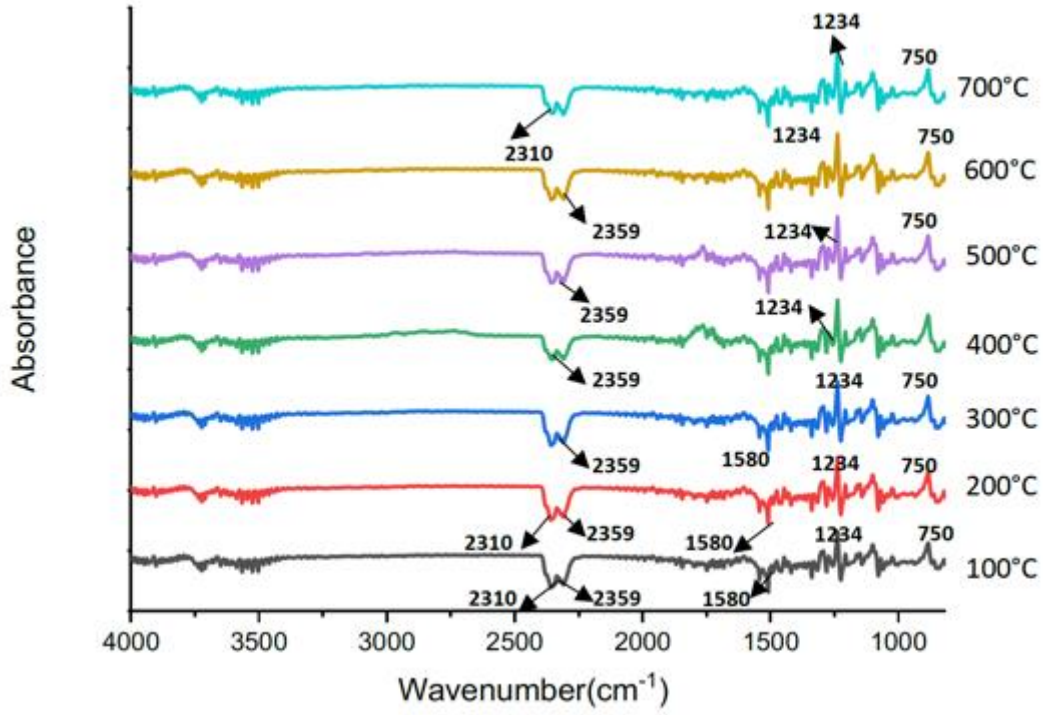
Şekil 5.23 Poliester 1'e ait TGA-FTIR spektrumu



Şekil 5.24 Poliester 2'ye ait TGA-FTIR spektrumu



Şekil 5.25 Poliester 3'e ait TGA-FTIR spektrumu

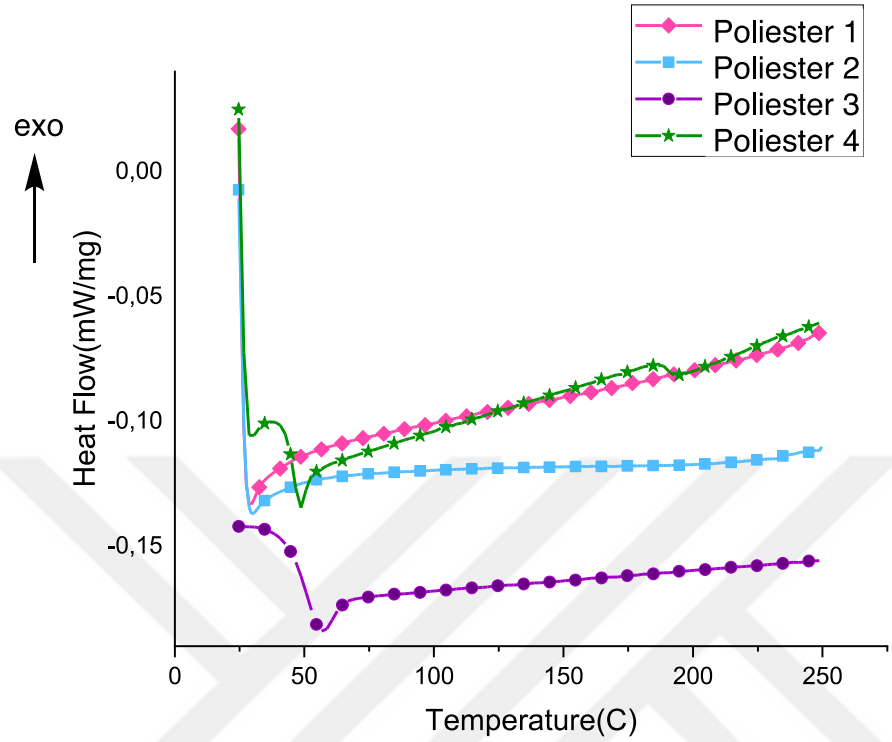


Şekil 5.26 Poliester 4'e ait TGA-FTIR spektrumu

5.3.2 DSC Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), bir numunenin sıcaklığını arttırmak için gereken ısı miktarındaki farkın, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü termal bir analiz yöntemidir. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) Poliester 1, Poliester 2, Poliester 3 ve Poliester 4 için benzer termal davranış göstermiştir. Şekil 5.27 polimerlere ait DSC termogramlarını göstermektedir. DOPO-MAH içeren polimerler olan Poliester 1 ve Poliester 2 camsı geçiş sıcaklığı, T_g göstermemiştir. Buna karşın en yüksek molekül ağırlığına, en yüksek viskoziteye sahip olan ve DOPO-ITA içeren Poliester 3, 63 °C 'de bir T_g değeri göstermiştir. Aynı zamanda yapıda tereftalik asit de içeren Polyester 4, 30°C ve 53°C'de 2 farklı T_g değerine sahiptir. Polyester 3 ve Poliester 4'ün camsı geçiş sıcaklığına sahip olmasının nedeni, daha yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin daha fazla moleküller arası kuvvetlere ve daha yüksek zincir sertliğine sahip olması ve bunun da daha yüksek bir T_g'ye yol açmasıdır. Poliester 1 ve Poliester 2'de belirgin bir T_g'nin olmaması nedeniyle bu polimerlerin bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olmadığını söyleyemeyiz. Camsı durumdan kauçuksu duruma geçiş bu polimerlerde daha geniş

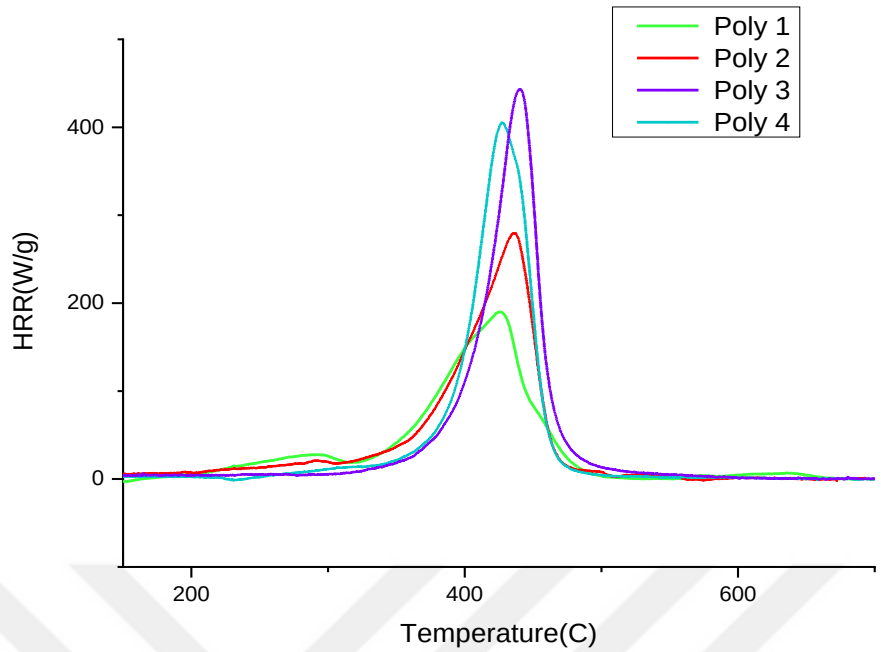
bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiş olabilir ve bunu tespit etmek için daha farklı teknikler kullanılması gereklidir denilebilir.



Şekil 5.27 Poliester 1, 2, 3 ve 4'e ait DSC eğrileri

5.3.3 Koni ve Mikro Koni Kalorimetre Analizi

Koni kalorimetresi (CCT) ve mikro ölçekli koni kalorimetresi (MCC) polimerlerin yanıcılık davranışlarının incelemek için kullanılan termal karakterizasyon yöntemleridir. Öncelikle poliesterlerin, MCC yöntemi kullanılarak yanmaya karşı olan direnci incelenmiştir. HRR ve HRC değerleri, bir polimerin aleve dayanıklılığının değerlendirilmesinde oldukça önemlidir [74]. HRR eğrisi, bir yangının ne kadar hızlı ilerleyebileceği, ne kadar yoğun olduğu ve ne kadar sürdüğü olmak üzere bir malzemenin yangın performansı hakkında birçok bilgi verir [75]. Bir yanıcı malzemede HRR yani ısı yayma oranın düşük olması, o malzemenin alev geciktirme yeteneğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 5.28 ve Tablo 5.4 MCC eğrilerini ve analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 5.28 Poliester 1,2,3 ve 4'e ait MCC eğrileri

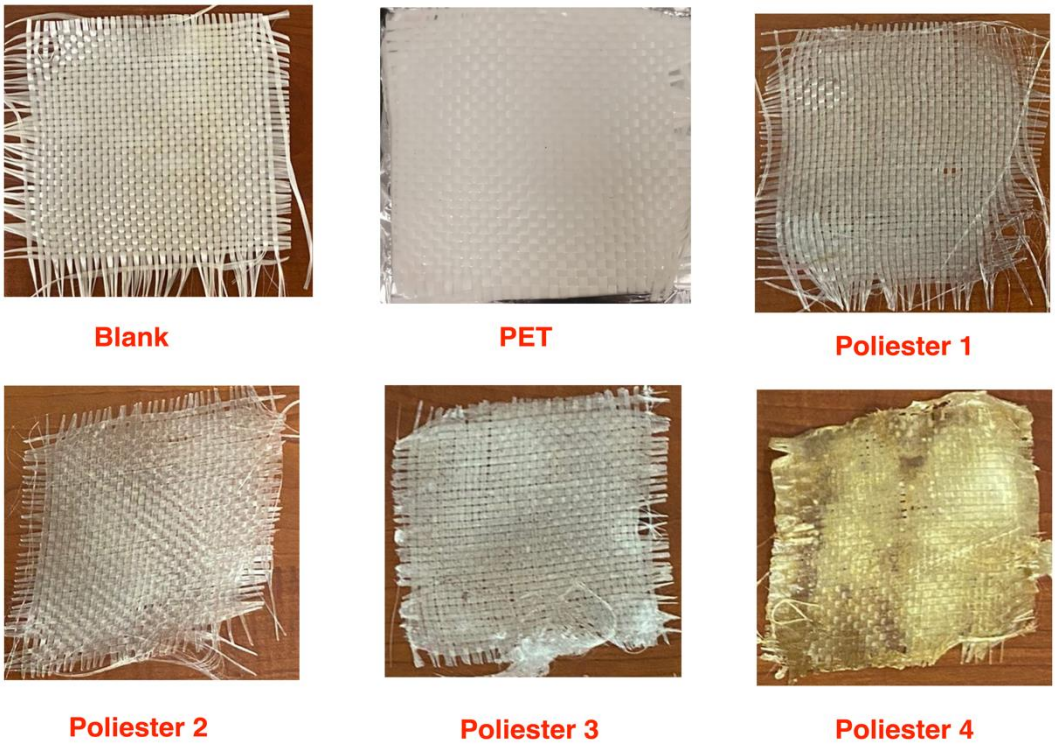
Tablo 5.4 Sentezlenen poliesterlere ait MCC analizi sonuçları

Poliester	**HRR (W/g)**	**THR (kJ/g)**	**T_{HRR} (°C)**	**HRC (j/g-K)**
Poliester 1	212.2	19.8	426.2	230.5
Poliester 2	355.8	17.8	444.1	277.5
Poliester 3	483.1	23.5	434.5	526
Poliester 4	412.9	26.3	432.1	448

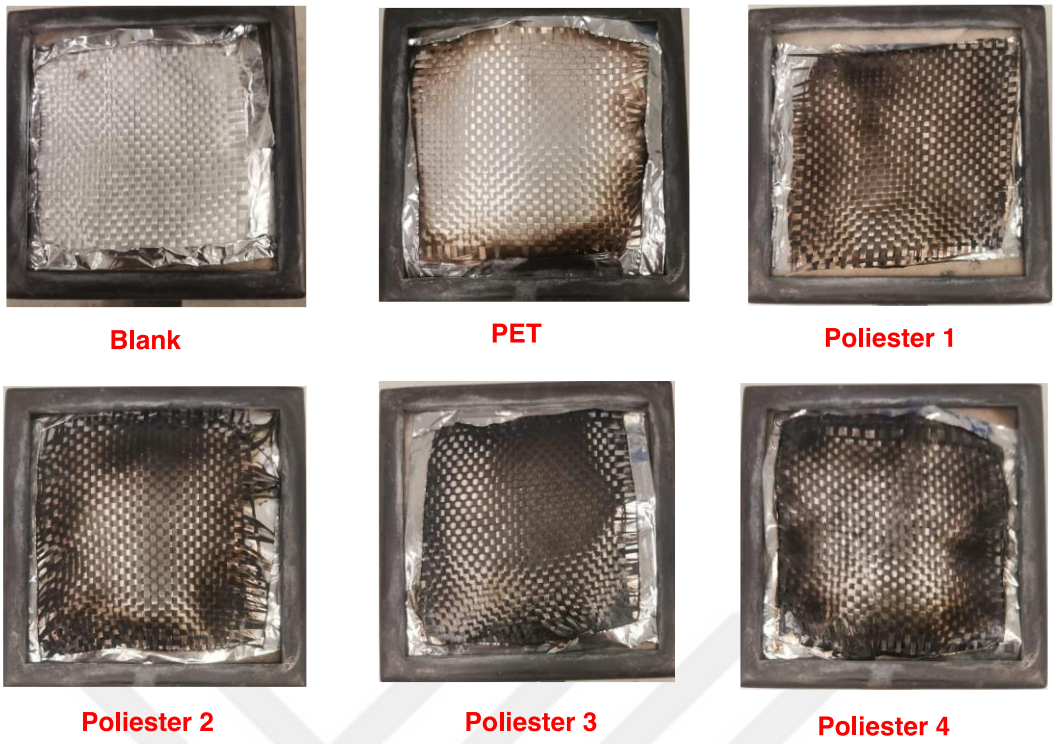
Tablo 5.4.'de sentezlenen poliesterlere ait HRR, HRC ve THR değerleri verilmiştir. Yapılan MCC analizi sonuçlarına göre, DOPO-ITA içeren poliesterlerin (Poliester 3 ve Poliester 4) DOPO-MAH içeren poliesterlere göre daha yüksek HRC ve HRR değerlerine sahip olduğunu söylenebilir. Poliester 1 için ısı salınım oranı (HRR) 212.25 J/gK iken Poliester 2 için bu değer 355.89 J/gK çıkmıştır. Poliester 2'de HRR değerindeki artışın, %P içeriğindeki azalıştan dolayı olduğu düşünülmektedir. Aynı koşullar altında, DOPO-MAH içeren polimerler Poliester 1 ve Poliester 2'nin, DOPO-ITA içeren polimerler olan Poliester 3 ve Poliester 4'e kıyasla HRR'yi ve yanıcılığı büyük ölçüde azalttığı söylenebilir. Benzer sonuçlar TGA analizinde de

elde edilmiş olup, itakonik asit bazlı polimerlerin, itakonik asit içermeyen polimerlere kıyasla farklı bozunma karakteristiği gösterdiği görülebilmektedir.

Sentezlenen polimerlere daha sonra koni kalorimetre analizi uygulanmıştır. Öncelikle poliesterlerden film elde edilmesine çalışılmış ancak kırılgan ve yapışkan filmler elde edildiğinden yanma davranışlarını incelemek için cam fiber kumaşlara kaplama yapılmıştır. Cam fiber kumaş seçilerek, kumaşın yanmaya etkisi olmaması amaçlanmıştır. Kaplama uygulanması esnasında her bir polimer için %10'luk poliester çözeltisine (DMSO'da çözülmüş) (20 mL) 10x10 cm lik cam fiber kumaş daldırılmış, kaplanmış ve 50 ºC etüvde kurutulmuştur. Ardından kumaşlara koni kalorimetri testi uygulanmıştır. Test esnasında ısı akışı 35 kW/m^2'dir. Şekil 5.29 kumaşların koni testi öncesi fotoğraflarını, Şekil 5.30 ise poliester ile kaplanmış kumaşların analiz sonrası fotoğraflarını göstermektedir. Tablo 5.5 koni kalorimetre test sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 5.29 Cam fiber kumaşlara poliester reçine uygulandıktan sonraki görüntüleri



Şekil 5.30 Poliester kaplanmış cam fiber kumaşların koni kalorimetri testi sonrası görüntüsü

Koni kalorimetri testine göre, poliesterlerin THR (toplam salınan ısı), HRR(ısı salınım hızı), SPR (duman salınım oranı), MLR (kütle kaybı oranı), MARHE(maksimum ortalama ısı emisyonu) değerleri elde edilmiştir. Bunlar Tablo 5.5'de gösterilmektedir.

Tablo 5.5 Poliester reçine ile kaplanmış cam fiber kumaşların koni kalorimetre testi sonuçları

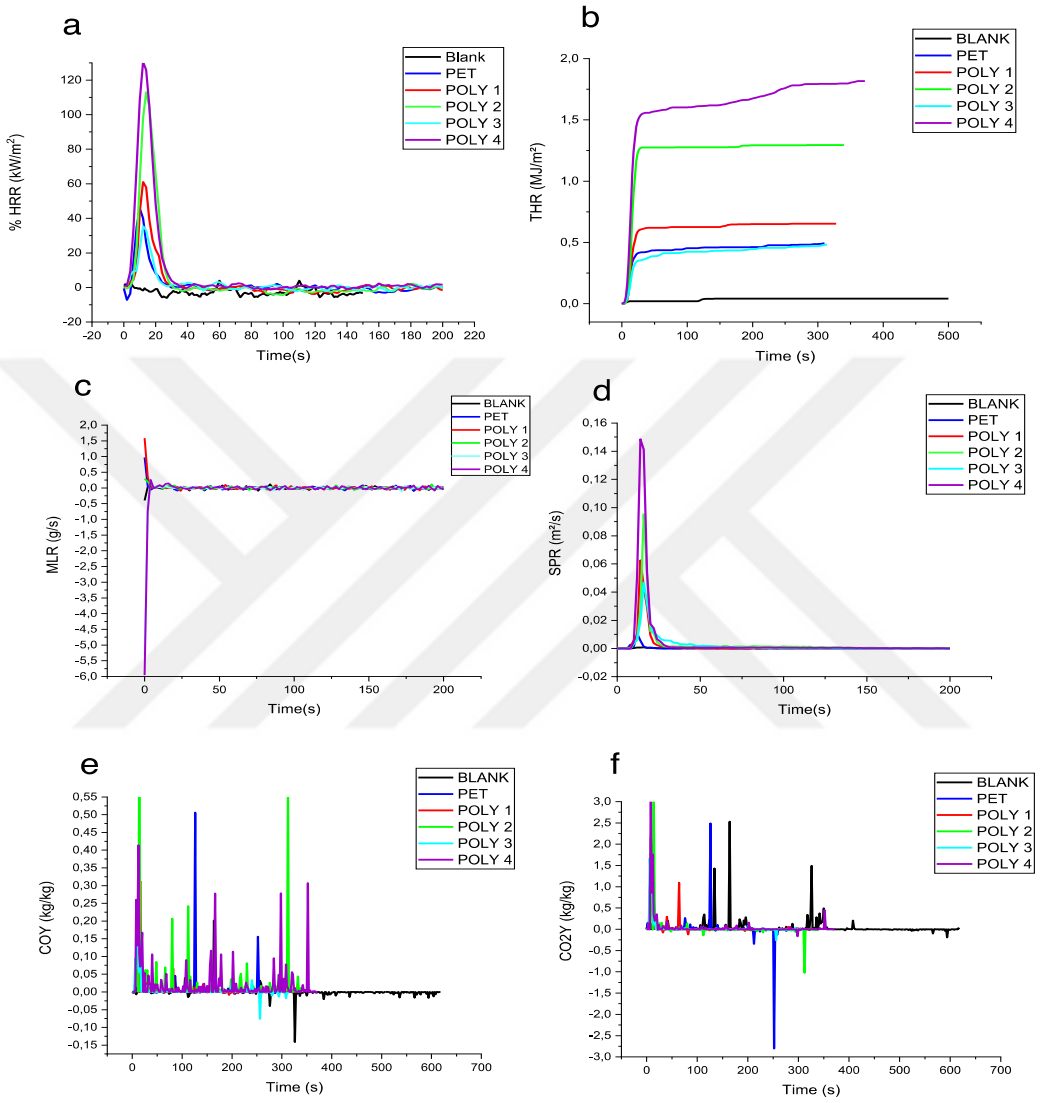
POLİESTER	HRR (peak) (kW/m^2)	THR ($\mu j/m^2$)	MLR (g/sm^2)	SPR (m^2/s)	COY (kg/kg)	CO_2Y (kg/kg)	MARHE (kW/m^2)
Blank	3.88	0.04	-0.03	0.0002	0.41	3.24	1.81
PET (P içermeyen reçine)	45.78	0.47	0.09	0.0003	0.50	2.48	21.17

Tablo 5.5 Poliester reçine ile kaplanmış cam fiber kumaşların koni kalorimetre testi sonuçları (devamı)

Poliester 1	61.03	0.57	0.02	0.0011	0.20	2.53	26.15
Poliester 2	112.98	1.17	0.15	0.0021	0.31	1.09	52.69
Poliester 3	35.37	0.39	0.16	0.0014	0.77	3.35	16.82
Poliester 4	130.51	1.74	0.45	0.0034	0.23	0.79	68.96

Poliester 1, 2, 3 ve 4'ün koni kalorimetre testi sonuçlarına göre tüm poliesterler karşılaştırıldığında DOPO-ITA monomerini içeren poliester 3, en düşük HRR (ısı yayılım oranı) ve THR (toplam ısı yayılımı) değerlerine sahiptir. Buna karşın, DOPO-MAH monomerini içeren poliester 1, 0.0011 m^2/s değeriyle en düşük duman oluşum oranına (SPR) sahiptir. MCC analizi sonuçları ile karşılaştırıldığında büyük bir farklılık görülmektedir. MCC analizine göre, en düşük HRR değeri poliester 1'e (212.2 W/g) ait olmasına karşın, CCT analizine göre en düşük HRR değeri, poliester 3'e ait ve 35.37 kW/m^2 olarak görülmektedir. Poliester 1 ve 2 karşılaştırıldığında, yapıya tereftalik asit eklendiğinde (poliester 2) HRR değerinin arttığını görmekteyiz. Aynı şekilde DOPO-ITA monomeri içeren Poliester 3 ve 4'ü karşılaştırdığımızda, yapıdaki tereftalik asitin Poliester 4'te HRR değerini arttırdığını buna bağlı olarak da yanmayı arttırdığını söyleyebiliriz. Poliesterleri P içermeyen PET poliester ile karşılaştırdığımızda, en düşük ısı yayma oranının poliester 3'e ait olduğunu görmekteyiz. SPR değeri, koni kalorimetre testinde numunenin m^2 alanı başına duman yoğunluğu olarak tanımlanabilir. SPR değerlerine baktığımızda da HRR değerleri ile benzer olarak poliester yapısına eklenen tereftalik asitin duman oranını arttırdığını söyleyebiliriz. Tereftalik asit içeren poliester 2 ve 4'ü, poliester 1 ve 3 ile kıyasladığımızda % P oranının azalması ile duman salınım oranının arttığı görülmektedir. MARHE değerlerine bakıldığında, ısı emisyonu yani malzemenin yanma sırasında yaydığı ısının oranı

da diğer veriler ile uyuşarak tereftalik asidin bu değerleri arttırdığını söyleyebilmekteyiz. Buna göre, daha çok ısı yayan malzemelerin, daha fazla yandığı ve duman oluşturduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 5.31 Poliester 1, 2, 3 ve 4'e ait HRR(a), THR(b), MLR(c), SPR(d), COY(e) ve CO_2Y(f) eğrileri

5.3.4 Ahşap Uygulama

Sentezlenen poliesterler, film oluşturabilme kabiliyetinin anlaşılması ve yüzey özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla ahşap plaka üzerine film olarak uygulanmıştır. Sentezlenen poliesterlerin ilk olarak herhangi bir çözücü içerisinde çözünmeden uygulanması denenmiştir. Ancak yüksek viskozitesi yüzünden bu

şekilde film oluşturulamamıştır. Daha sonra poliesterlerin çözündüğü tek solvent olan DMSO içerisinde çözülerek uygulanması istenmiştir. Bu şekilde de çok fazla iyi bir yüzey elde edilemediğinden dolayı uygulamaya ticari alkid reçine olan RB-119'un poliester içerisinde belli oranlarda karıştırılması ile devam edilmiştir. Reçine karışımı yapıldıktan sonra, ağırlıkça 2:1 oranında reçine karışımı:sertleştirici hazırlanmış ve aplikatör ile plakalar üzerine uygulama yapılmış ve yüzeyde çapraz bağlanma yaparak kürlenmesi için 5 gün oda sıcaklığında bırakılmıştır. Ayrıca LOI testi için her bir numuneden 2 cm x 10 cm boyutlarında kaplama yapılmış numuneler hazırlanmıştır.

Tezin ahşap uygulama kısmında sadece DOPO-ITA esaslı Poliester 3 ve 4 için uygulama yapılmıştır. Bunun sebebi itakonik asit esaslı poliesterlerin biyobazlı bir monomere sahip olmasıdır. Günümüzde sürdürülebilirlik kapsamında malzeme ve ürün geliştirilmesi üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bu sebeple Poliester 3 ve Poliester 4'ün hem itakonik asit hem de fosfor içermesi biyomiktarına ve yanmazlığa katkı sağlayacaktır. Uygulama kapsamında firmaların ilgisini çekeceği öngörülmektedir. Tezin bu aşamasında vernik formülasyon denemeleri yapılmış ve boya/vernik sektörü uygulaması incelenmiştir. Yapısında DOPO-ITA ve tereftalik asit içeren Poliester 4'ün yüzeyinin düzgün olmadığı görülmüştür. Plakalar üzerinde sarımsı ve buğulu görünüm vardır. Bunun sebebi, tereftalik asidin yapısındaki benzen halkasının poliesterin sert yapıda olmasına ve kristallenmesine sebep olmasından dolayı yüzeyi bozmasıdır. Şekil 5.32'de ahşap plakalara ait olan kaplamaların bir örneği görülmektedir.



Şekil 5.32 Poliester 3(solda) ve poliester 4'ün(sağda) ahşap uygulama sonrası görüntüsü

5.3.4.1 Sertlik Testi (ISO 1522)

Tüm yüzey testleri sentezlenen poliesterlerden sadece poliester 3 ve poliester 4'e uygulanmıştır. Elde edilen polyester reçine belirli oranlarda standart ticari alkid esaslı reçinenin içerisine belirli oranlarda eklenmiştir. Elde edilen reçine formülasyonuna ağırlıkça 2:1 oranında reçine karışımı:sertleştirici olacak şekilde izosiyanat esaslı sertleştirici eklenmiştir. Elde edilen karışım 10 cm x 15 cm boyutlarında cam plaka üzerine aplikatör yardımıyla 100 mikron kalınlığında uygulanmıştır. Poliester 3 ve Poliester 4, her ikisi içinde poliester: standart reçine oranı ağırlıkça 1:1, 1:2 ve 2:1 oranlarında olacak şekilde uygulanmıştır. Elde edilen kaplamalara QHQ-S Persöz tip Pendulum sertlik cihazı ile ISO 1522 standardına göre test uygulanmıştır. Elde edilen sertlik testi sonuçlarına göre, en yüksek sertlik direnci olan 97 değerine, Poliester 3: standart reçine oranı ağırlıkça 2:1 olduğunda ulaşılmıştır. En düşük sertlik direnci değeri ise 50 dir ve bu değere Poliester 3: standart reçine oranı ağırlıkça 1:2 olduğunda ulaşılmıştır.

Vernik formülasyonuna ayrıca %10 ve %20 oranında epokside soya yağı (ESO) esaslı fosforik asit içeren bir katkı eklenmiştir ESO esaslı katkı literatüre bağlı kalınarak hazırlanmıştır [77]. 100 g ESO, 10 g su ve 25 g izopropil alkol içerisinde çözüldü ve 3 boyunlu bir balon içerisinde 60 °C'de 30 dk karıştırıldı. Daha sonra, 20 g orto-fosforik asit, 25 g izopropil alkol içerisinde çözüldü ve reaksiyon balonuna damla damla eklendi. Reaksiyon 90 °C'de 6 saat karışmaya devam etti. Ardından etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı ve etil asetat uçuruldu. Sarı renkli viskoz çözelti elde edildi. Bunun amacı yüzeylerin yanma direncini artırmak ve biyomiktarını artırmaktır. Tereftalik asit içermeyen DOPO-ITA esaslı Poliester 3'e ESO katkısı eklenmiştir. Poliester 3:reçine oranı 1:1 ve %10 ESO katkısı eklendiğinde ve poliester :reçine oranı 2:1 olduğunda ve % 10 ESO katıldığında yüzeylerin oldukça kötü olmasından dolayı sertlik ölçümü yapılamamıştır. En yüksek sertlik değeri 80 olarak Poliester 3: reçine oranı 1:1 ve ESO katkısı %20 olduğunda çıkmıştır. En düşük sertlik değeri ise 20 çıkmış ve bu değer Poliester 3: reçine oranı 1:2 olduğunda ve %10 ESO eklendiğinde olmuştur.

Kürleşmenin iyi olmaması, süresinin kısa olması yumuşak, yüksek sertlikte olmayan bir yüzeye sebep olabilir. Kaplamanın sertliği, yüzeyin gözenekli yapısına, faz yapısına neden olarak değişebilmektedir [76]. Aynı şekilde kullandığımız izosiyanat esaslı sertleştiricinin buharlaşma hızı da yüzey sertliğinin değişmesine

sebep olabilir. Film kalınlığının fazla olması ve kürleştirici bileşenin oranının fazla olması yüzeyde tam kürleşmemeye ve sertliğin düşük olmasına sebep olabilir. Büyük parçacık boyutlu kaplama malzemeleri de film sertliğini azaltmaktadır [78].

Tablo 5.6'da elde edilen Pendulum sertlik testi ve parlaklık sonuçları görülebilmektedir

Tablo 5.6 Poliester 3 ve 4'e ait sertlik ve parlaklık testi sonuçları

Poliester	**Pendulum Sertliği (König)**	**Parlaklık(60°)(GU)**
Standart alkid reçine	121	70.6
Poliester 3 1:1 (Poliester: reçine)	73	15.5
Poliester 3 1:2	50	8.1
Poliester 3 2:1	66	23.7
Poliester 4 1:1	88	3.7
Poliester 4 1:2	68	5.1

Tablo 5.6 Poliester 3 ve 4'e ait sertlik ve parlaklık testi sonuçları(devamı)

Poliester 4 2:1	97	1.6
Poliester 3 1:1 -%10 ESO	ölçülemedi	8.3
Poliester 3 1:1 %20 ESO	80	8.7
Poliester 3 1:2 %10 ESO	20	2.2
Poliester 3 1:2 %20 ESO	25	1.8
Poliester 3 2:1 %10 ESO	ölçülemedi	18.7
Poliester 3 2:1-%20 ESO	25	17.1

5.3.4.2 Parlaklık Testi (ASTM D523-2014, TS 4318, EN ISO 2813)

Ticari standart alkid reçine içerisine yine aynı oranlarda sentezlenen poliesterler eklenmiştir. Parlaklık testi sonuçlarına göre, standart alkid reçinenin parlaklık değeri 70.6 iken, ağırlıkça 1:1, 1:2 ve 2:1 oranında poliesterlerden eklendiğinde parlaklıkların düştüğü gözlemlenmiştir. En iyi parlaklık değeri olan 23.7'ye Poliester 3: standart reçine oranı ağırlıkça 2:1 olduğunda, en düşük parlaklık değeri olan 1.6' ya Poliester 4: standart reçine oranı ağırlıkça 2:1 olduğunda ulaşılmıştır.

Buradan, reçine karışımındaki poliester 3 oranını arttığımızda elde edilen kaplamadaki parlaklığın arttığı sonucuna ulaşabiliriz. Poliestere epokside soya yağı esaslı fosfor katkı eklendiğinde yüzey parlaklıklarının yağ molekülünün yüzdesinin artmasına bağlı olarak düştüğü gözlenmiştir.

Kaplama yüzeyinin düzgün olmaması durumunda, yüzeyde mikroskobik düzeyde de olsa düzensizlik varsa parlaklık düşük olur. Daha pürüzsüz yüzeyler ışığı daha fazla yansıtır ve parlaklık değerleri yüksek olur. Polimerin kristal yapısı ışığı yansıtır ve yüzeyin matlaşmasına sebep olur. Polimerin homojen bir karışım olmaması da matlığa sebep olabilir.

Yüksek parlaklığa sahip olan poliesterler, vernik formülasyonlarında, mat olan poliesterler de mat boya ve vernik formülasyonlarında kullanılabilir. Tablo 5.6'da elde edilen parlaklık testi sonuçları görülebilmektedir.

5.3.4.3 Çizilme Testi (Erichsen) (ISO 4586-2, DIN EN 438-2)

Bu çalışmada elde edilen reçine karışımları 10 cm x10 cm boyutlarındaki ahşap plakalara uygulanmış ve Erichsen test cihazı ile test uygulanmıştır. Standart reçinenin çizilme direnci 3N iken, Poliester 3 ve 4'ü standart reçineye belli oranlarda eklediğimizde çizilme direncinin azaldığı görülmektedir. En yüksek çizilme direnci Poliester 3: standart reçine oranı ağırlıkça 1:2 olduğunda 2N olarak gözlenmiştir. En düşük çizilme direnci Poliester 4: standart reçine oranı ağırlıkça 1:2 olduğunda 1N olarak gözlenmiştir. Poliester 3'e %10 ve %20 oranında epokside soya yağı esaslı fosfor katkısı eklendiğinde, yüzey çizilmezliğinin ESO katkısı eklenmeden öncekilere benzer çıktığı gözlenmiştir. (Tablo 5.6)

Şekil 5.33'de Erichsen test cihazı ve test uygulanması esnasındaki görüntüsü verilmektedir.



Şekil 5.33 Erichsen test cihazı ve test esnasındaki görünümü

5.3.4.4 Yapışma Testi (TS 4313 EN ISO 2409)

Elde edilen polimerlere ve standart reçine olan RB-119 ‘a yapışma testi uygulanmıştır. Yapışma testi, 0B den 5B ye kadar giden sınıflandırma kriterine sahiptir. 0B en düşük değeri, 5B ise en yüksek değeri göstermektedir. Standart reçinenin yapışma değeri ASTM sınıf 5B çıkmıştır. Bununla birlikte, poliester 4’de poliester: standart reçine oranının ağırlıkça 1:1, 1:2 ve 2:1 olduğu tüm durumlarda yapışma değeri ASTM sınıf 4B çıkarak iyi bir yapışma göstermiştir. Poliester 3’ün kullanıldığı tüm formülasyonlarda da yapışma testi sonuçları standart reçine ile benzer değerde çıkmıştır. Poliestere epokside soya yağı esaslı fosfor katkısı eklendiğinde de yapışma değerleri standarttaki gibi 5B çıkmıştır. Yani bu da kaplamanın yüzeye iyice yapıştığını, bir mukavemet uygulandığında yüzeyden çıkmayacağını kanıtlamaktadır. Tablo 5.7 yapışma test sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 5.7 Poliesterlere ait çizilme ve yapışma testi sonuçları

Poliester	**Erichsen çizilme testi**	**Yapışma testi**
Standart alkid reçine	3N	ASTM SINIF 5B
Poliester 3 1:1 (Polyester: reçine)	ölçülemedi	ASTM SINIF 4B
Poliester 3 1:2	1N	ASTM SINIF 4B
Poliester 3 2:1	ölçülemedi	ASTM SINIF 4B
Poliester 4 1:1	1.5 N	ASTM SINIF 5B
Poliester 4 1:2	2N	ASTM SINIF 5B
Poliester 4 2:1	1N	ASTM SINIF 5B
Poliester 3 1:1 %10 ESO	1N	ASTM SINIF 5B
Poliester 3 1:1 %20 ESO	2N	ASTM SINIF 5B

Tablo 5.7 Poliesterlere ait çizilme ve yapışma testi sonuçları (devamı)

Poliester 3 1:2 %10 ESO	1.5 N	ASTM SINIF 5B
Poliester 3 1:2 %20 ESO	2 N	ASTM SINIF 5B
Poliester 3 2:1 -%10 ESO	2 N	ASTM SINIF 5B
Poliester 3 2:1 -%20 ESO	1.5 N	ASTM SINIF 5B

5.3.5 Ahşap Panellere UL-94 Dikey Yanma Testi

Poliesterlerin vernik formülasyonuna uygulanması ve panellere kaplanması sonrası ahşap panellere UL-94 dikey yanma testi uygulandı. Test için 2 cmx10 cm boyutlarında plakalar hazırlandı ve poliesterler ile kaplandı. UL-94 dikey yanma testi standarda göre uygulandığında ilk olarak 10 sn dik olarak alev uygulandı ve numunelerin alev alıp almadığına bakıldı, daha sonra sönme süreleri ölçüldü. Tam olarak söndükten sonra ikinci sefer 10 sn alev uygulandı ve sönme süresine bakıldı. Bu sırada düzeneğin altında bulunan pamuk parçasına damlama olup olmadığı tespit edilir. Bu sonuçlara göre numunelerin aleve dayanıklılıkları V0, V1 ve V2 olarak sınıflandırılır. Şekil 5.34 poliesterler ile kaplanmış plakalara UL-94 testi uygulanmasını göstermektedir. Ahşap paneller için UL-94 testi uygulandığında, elde edilen sönme süreleri ve V sınıflandırma kriterleri Tablo 5.7'de gösterilmektedir



Şekil 5.34 Poliester ile kaplanmış plakalara UL-94 dikey yanma testi uygulanması

Tablo 5.8 Ahşap panellere ait ait UL-94 yanma testi sonuçları

Panel No	**Poliester**	**1. Yakma Sonrası Sönme Süresi**	**1. ve 2. Yakma Sonrası Toplam Sönme Süresi**	**Damlama**	**V Sınıfı**
Panel 1	Blank	≥60 sn	≥60 sn	Yok	V2
Panel 2	Poliester 3 1.:1	0.8 sn	≤ 60 sn	Yok	V1

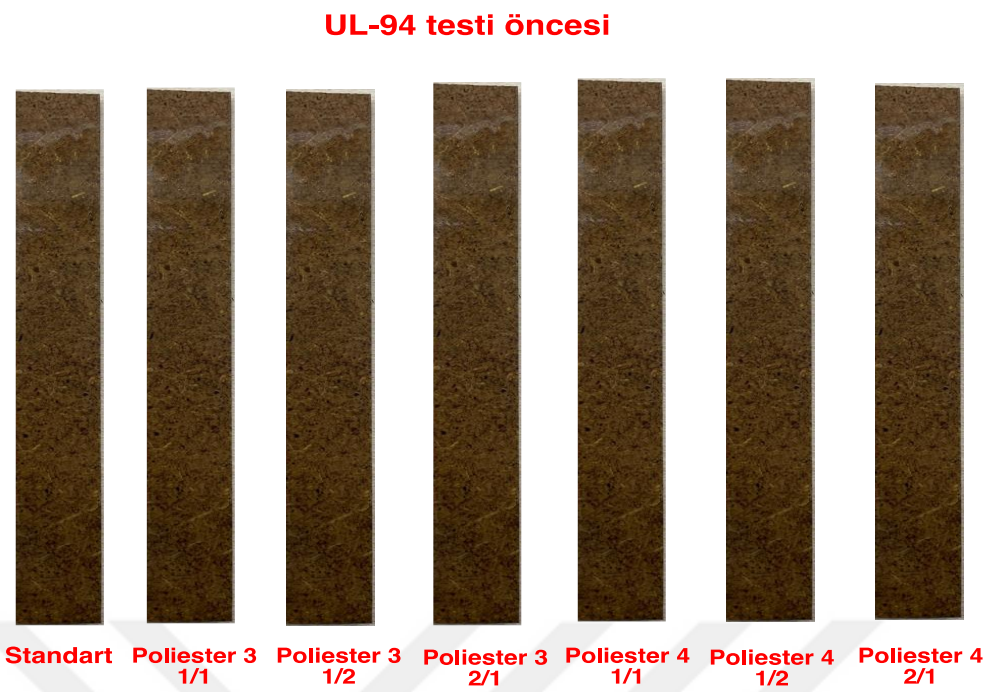
Tablo 5.8 Ahşap panellere ait ait UL-94 yanma testi sonuçları (devamı)

Panel 3	Poliester 3 1:2	3.6 sn	≤ 60 sn	Yok	V1
Panel 4	Poliester 3 2:1	1.2 sn	≤ 60 sn	Yok	V1
Panel 5	Poliester 4 1:1	1.5 sn	≤ 60 sn	Yok	V1
Panel 6	Poliester 4 1:2	2 sn	≤ 60 sn	Yok	V1
Panel 7	Poliester 4 2:1	1.8 sn	≤ 60 sn	Yok	V1
Panel 8	Poliester 3-1:1 %10 ESO	1 sn	≤ 60 sn	Yok	V1
Panel 9	Poliester 3 1:1 %20 ESO	2.7 sn	≤ 60 sn	Yok	V1
Panel 10	Poliester 3 1:2 %10 ESO	1.4 sn	≤ 60 sn	Yok	V1
Panel 11	Poliester 3 1:2 %20 ESO	1.1sn	≤ 60 sn	Yok	V1
Panel 12	Poliester 3 2:1 %10 ESO	0.8 sn	≤ 60 sn	Yok	V1

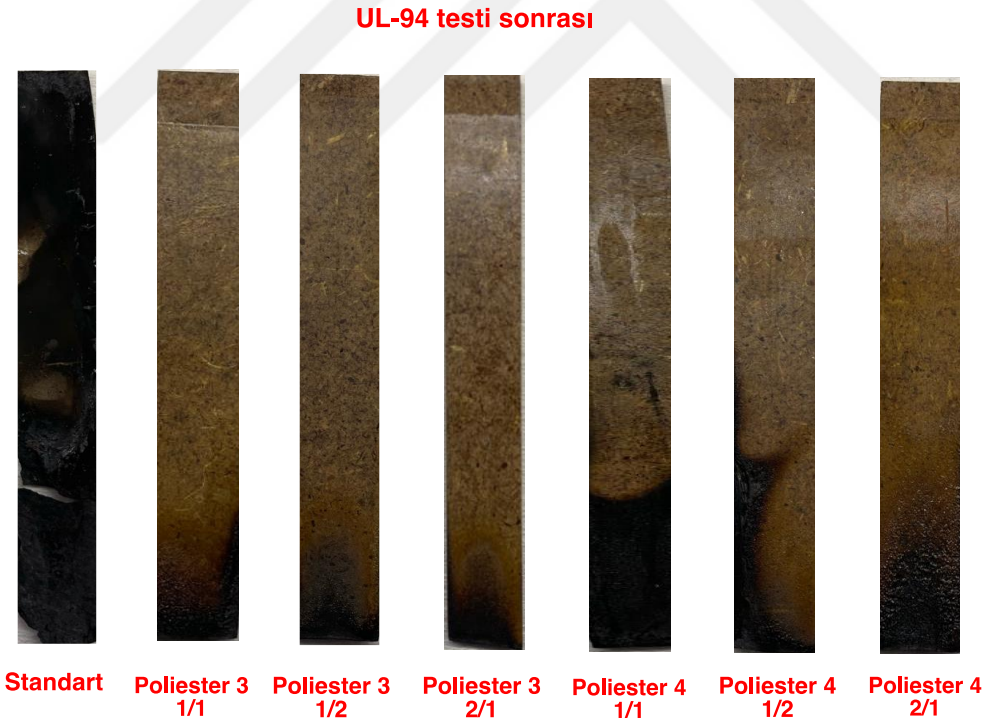
Tablo 5.8 Ahşap panellere ait ait UL-94 yanma testi sonuçları (devamı)

Panel 13	Poliester 3 2:1 %20 ESO	0.6 sn	≤ 60 sn	Yok	V1

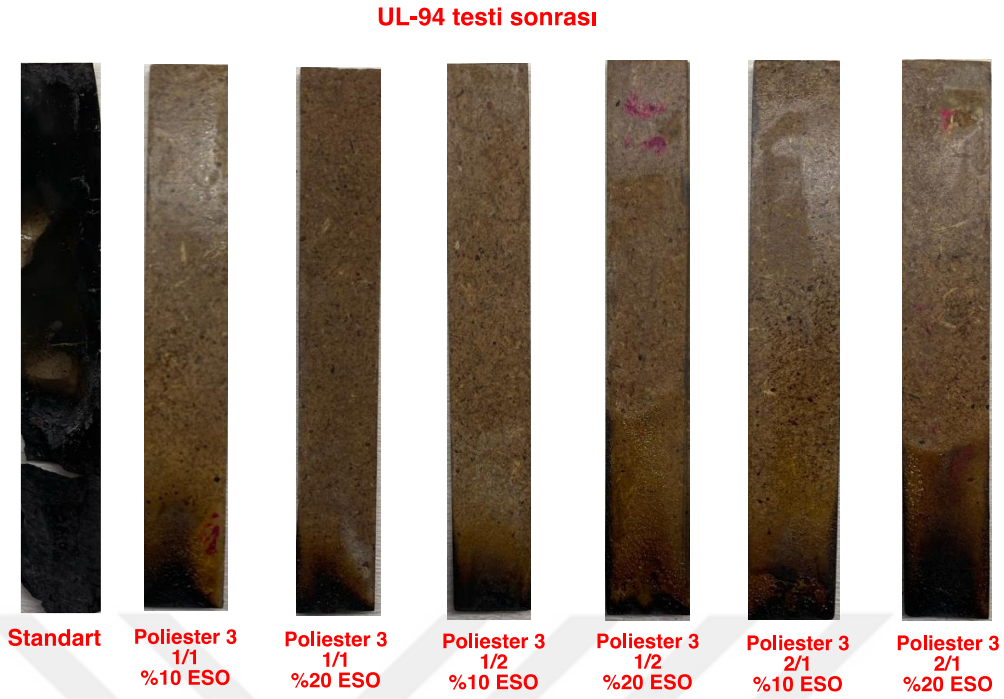
Ahşap panellerin UL-94 test sonuçlarına göre, farklı oranlarda standart reçine ile karıştırılan her iki tip poliesterin de ilk yanma sonrası oldukça kısa sürede, genellikle 3 sn içerisinde kendi kendine söndüğü gözlenmiştir. Standart reçinenin sönme süresinin 60 sn'den daha uzun olduğu görülmüştür. Sönme gerçekleştikten sonra, ikinci yakma uygulandığında her iki poliestere ait numunelerde ilk ve ikinci yakma sonrası 60 sn ve altı sürelerde sönmüştür. Daha sonra bu poliesterlere %10 ve %20 oranlarında epokside soya yağı esaslı fosfor katkısı eklenmiş ve aynı test uygulanmıştır. Buna göre test sonuçlarının epokside soya yağı esaslı fosfor ESO katkısı eklenmeden önceki sonuçlara oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bu gözlemlere göre standart reçinenin alev geciktirici sınıfının V2 ve poliesterlerin alev geciktirici sınıfının V1 olduğu görülmüştür. Tüm değerlerin birbirine benzer çıktığı görülmüştür. Tablo 5.8 poliesterlere ait UL-94 dikey yanma testi sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5.34 poliesterler ile kaplanmış levhaların UL-94 testi öncesini, Şekil 5.35 ise test sonrası fotoğrafları ve Şekil 5.36 epokside soya yağı esaslı fosfor katkısı eklenmiş poliester ile kaplanmış levhaların test sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 5.35 Poliester 3 ve poliester 4 reçineleri ile kaplanmış levhaların UL-94 testi öncesi fotoğrafları



Şekil 5.36 Poliester 3 ve poliester 4 reçineleri ile kaplanmış levhaların UL-94 testi sonrası fotoğrafları



Şekil 5.37 Poliester 3 üzerine epokside soya yağı esaslı fosfor katkısı (ESO) eklenmiş levhaların UL-94 testi sonrası fotoğrafları

6
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında DOPO içeren alev geciktrici özellikli DOPO-maleik anhidrit (DOPO-MAH) ve DOPO-itakonik asit (DOPO-ITA) monomeri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Daha sonra bu monomerler poliester sentezi için kullanılmıştır.

Tez kapsamında DOPO-MAH içeren polimerler (Poliester 1 ve Poliester 2) ve DOPO-ITA içeren polimerler (Poliester 3 ve Poliester 4) kondenzasyon polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiştir. Tereftalik asidin alev geciktiriciliğe olan etkisini incelemek için poliester 2 ve poliester 4'e belli oranlarda tereftalik asit eklenmiştir.

Polimerlerin karakterizasyonu ilk olarak FTIR analizi ile ardından ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P NMR analizi ile yapılmıştır. FTIR ve NMR ile monomerlerin polimer zincirine bağlandığı anlaşılmıştır. Polimerlerin %P miktarını öğrenebilmek için ICP-OES analizi uygulanmış ve %P miktarları Poliester 1, Poliester 2, Poliester 3 ve Poliester 4 için sırasıyla % 31.19, % 15.75, % 23.69 ve %19.11 olarak ölçülmüştür.

Polimerlerin molekül ağırlıkları GPC analizi ile ölçülmüş ve ayrıca viskozite molekül ağırlığı Mark-Houwink denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak 3000 g/mol civarında düşük molekül ağırlıklı polimerlerin sentezlendiği görülmüştür. Ancak DOPO-MAH ve DOPO-ITA esaslı polimerler kıyaslanırsa DOPO-MAH içeren poliesterlerin molekül ağırlıklarının DOPO-ITA içeren polyesterlere göre daha yüksek ve viskozitelerinin daha düşük olduğu görülmüştür.

Poliesterlere DSC analizi uygulanmış ve bunun sonucunda DOPO-MAH esaslı poliesterler olan Poliester 1 ve Poliester 2'nin herhangi bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olmadığı görülürken, DOPO-ITA içeren Poliester 3'ün T_g değeri 63 °C olurken Poliester 4'ün ise 50 °C olarak ölçülmüştür.

Poliesterlerin termal kararlılığı, TGA ve MCC ve koni kalorimetre analizi ile incelenmiş ve gaz fazındaki uçucu gazlar ise TGA-FTIR analizi ile tayin edilmiştir. TGA analizi sonucunda, tüm poliesterlerin N_2 ve hava atmosferi altında %5 ile %15 arasında farklı oranlarda kömür kalıntısı bıraktığı görülmüştür. Hava atmosferinde

DOPO-ITA içeren Poliester 3 daha fazla kömür kalıntısı bırakırken, DOPO-MAH içeren Poliester 1 ve Poliester2'nin N_2 atmosferinde daha çok kalıntı bıraktığı gözlemlenmiştir. Poliesterlere MCC analizi de uygulanmış ve ısı salma oranları (HRR) ölçülmüştür. Buna göre, en düşük HRR değerlerinin (212 ve 355 W/g) DOPO-MAH içeren poliester 1 ve poliester 2'ye ait olduğu ölçülmüştür. Ayrıca, poliester 4 formülasyonuna tereftalik asit eklenmesi ile hava atmosferi altında neredeyse tamamen bozunma ile sonuçlanmıştır. Termal analiz sonuçları, DOPO-MAH içerikli poliesterlerin DOPO-ITA içerikli polimerlere kıyasla daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu ve daha düşük yanıcılık sergilediğini göstermiştir.

Sentezlenen poliesterler, cam elyaf kaplama üzerine daldırma yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Elde edilen elyaf numuneleri, koni kalorimetre analizinde kullanılmıştır. Koni kalorimetre analizine göre, THR, HRR, duman yoğunluğu ve kütle kaybı oranı değerleri elde edilmiştir. Koni kalorimetre testi sonuçlarına göre, DOPO-ITA monomeri içeren poliester 3'ün HRR (35.37 kW/m^2) ve THR değeri en düşük çıkmıştır. Polimerler karşılaştırıldığında; yapıya tereftalik asit eklenmesi ile sentezlenen Poliester 2 ve poliester 4'ün HRR değerlerinin (112.98 kW/m^2 ve 130.51 kW/m^2), tereftalik asit içermeyen poliester 1 ve poliester 3'ün (61 kW/m^2 ve 35.37 kW/m^2) HRR değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür. Aynı zamanda maksimum ısı emisyonu oranı (MARHE) ve duman oluşum oranı (SPR) değerleri de yükselmiştir. Tereftalik asidin yanmayı, duman oluşumunu ve yanma sonrası ağırlık kaybını arttırdığı belirlenmiştir.

TGA-FTIR analizinde kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen poliesterlerin yanma sırasında açığa çıkan uçucu gazları tespit edilmiştir. Sonuç olarak DOPO-MAH ve DOPO-ITA içeren polyesterlerin yanması sonucu DOPO'nun yapıdan ayrıldığı, fosforik asit gibi gazların açığa çıktığı ve DOPO'nun gaz fazında alev geciktirici etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Yanma sonucu poliester 3'ün en çok miktarda CO_2 açığa çıkardığı görülmüştür.

Poliesterlerin aleve dayanıklılıklarını inceleyebilmek amacıyla, vernik formülasyonuna eklenmiş ve ahşap panel uygulama sonrası UL-94 dikey yanma testi uygulanmıştır. UL-94 testinin uygulanmasında, fosfor içeren paneller aleve maruz bırakılmış ve alev kaynağından uzaklaştırıldıktan sonra yanmaya devam etmemiştir. Standart reçine ise 60 snden daha uzun süre yanmaya devam etmiştir.Test sırasında ticari vernik standardı ile karşılaştırılmış ve poliester 3 ve

poliester 4'e ait numunelerin aleve dayanıklılıkları V1 olarak sonuçlanmıştır. Ahşap panellerin aleve karşı direncini artırmak (V0 değerine ulaşmak) için vernik formülasyonuna epokside soya yağı esaslı fosfor katkısı (%10 ve %20 oranında) eklenmiştir. Ancak elde edilen sonuçlarda V0 değerine ulaşılamamıştır. Soya yağında bulunan uzun alkil zincirlerinin yakıt kaynağı olarak davrandığı ve alev direncine negatif yönde etki ettiği öngörülmektedir.

Poliester 3 ve Poliester 4 esaslı reçineler daha sonra bir reçine formülasyonunda kullanılarak belirli oranlarda ticari standart reçineye eklenerek ahşap plaka üzerine uygulama yapılmış ve yüzey kaplama özellikleri incelenmiştir. Bunu inceleyebilmek için; parlaklık testi, sertlik testi, çizilme testi ve yapışma testi uygulanmıştır. Bu test sonuçlarına göre, en iyi yüzey özelliklerinin Poliester 3 esaslı panellere ait olduğu görülmüştür. Test sonuçlarına göre; Poliester 3'ü ağırlıkça 1:1 poliester:reçine oranında kullandığımızda, parlaklık değeri 15.5 GU, sertlik değeri 73, çizilme direnci 1.5 N ve yapışma testine göre 5B değeri çıkmıştır.

Bu tez çalışmasında, kendiliğinden alev geciktirici özelliklere sahip fosfor içeren poliesterler sentezlenmiştir. Bu polimerlerin; iç ve dış alanlarda vernik komponenti olarak tüm mobilyalarda kullanılabileceği ve ayrıca uygulama alanına göre kompozit malzemelerin geliştirilmesinde de kullanılabileceği öngörülmektedir.

Halojen içermemesi, herhangi bir alev geciktirici katkı kullanılmaması, yapıya kovalent olarak bağlanabilmesi ile matristen salınım yapmaması fosfor esaslı kendiliğinden alev geciktirici özellikte olan bu poliesterlerin önemli bir özelliğidir.

Uygulama kapsamında vernik, boya uygulamasının yanı sıra, yanmaz özellikte olan poliüretan esaslı kaplamaların geliştirilmesinde de kullanılabilir.

KAYNAKÇA

[1] Org, W. C. (2023). International Association of Fire and Rescue Services, CTIF Center for Fire Statistics, No.28,2023

[2] K. A. Salmeia, J. Fage, S. Liang, and S. Gaan, "An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants," Polymers, vol. 7, no. 3, pp. 504–526, Mar. 2015, doi: 10.3390/polym7030504.

[3] E. W. Madyaratri et al., "Recent Advances in the development of Fire-Resistant Biocomposites—A Review," Polymers, vol. 14, no. 3, p. 362, Jan. 2022, doi: 10.3390/polym14030362.

[4] T. R. Hull, R. J. Law, and Å. Bergman, "Environmental drivers for replacement of halogenated flame retardants," in Elsevier eBooks, 2014, pp. 119–179. doi: 10.1016/b978-0-444-53808-6.00004-4.

[5] H. A. O. Abdalrhem et al., "Synthesis of DOPO-Based Phosphorus-Nitrogen Containing Hyperbranched Flame Retardant and Its Effective Application for Poly(ethylene terephthalate) via Synergistic Effect," Polymers, vol. 15, no. 3, p. 662, Jan. 2023, doi: 10.3390/polym15030662.

[6] M. Sharkey, S. Harrad, M. A.-E. Abdallah, D. S. Drage, and H. Berresheim, "Phasing-out of legacy brominated flame retardants: The UNEP Stockholm Convention and other legislative action worldwide," Environment International, vol. 144, p. 106041, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.envint.2020.106041.

[7] J. Shen, J. Liang, X. Lin, H. Lin, J. Yu, and S. Wang, "The Flame-Retardant mechanisms and preparation of polymer composites and their potential application in construction engineering," Polymers, vol. 14, no. 1, p. 82, Dec. 2021, doi: 10.3390/polym14010082.

[8] Y. Yang, D.-Y. Wang, R.-K. Jian, Z. Liu, and G. Huang, "Chemical structure construction of DOPO-containing compounds for flame retardancy of epoxy resin: A review," Progress in Organic Coatings, vol. 175, p. 107316, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.107316.

[9] A. Hochół, M. Flejszar, and P. Chmielarz, "Advances and opportunities in synthesis of flame retardant polymers via reversible deactivation radical polymerization," Polymer Degradation and Stability, vol. 214, p. 110414, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110414.

[10] W. W. Klingler, A. Bifulco, C. Polisi, Z. Huang, and S. Gaan, "Recyclable inherently flame-retardant thermosets: Chemistry, properties and applications," Composites. Part B, Engineering, vol. 258, p. 110667, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.compositesb.2023.110667.

[11] S. Zhao et al., "Molecular design of reactive flame retardant for preparing biobased flame retardant polyamide 56," Polymer Degradation and Stability, vol. 207, p. 110212, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110212.

[12] T. Köppl et al., "Influence of polymeric flame retardants based on phosphorus-containing polyesters on morphology and material characteristics of poly(butylene

terephthalate),” Journal of Applied Polymer Science, vol. 128, no. 5, pp. 3315–3324, 2012, doi: 10.1002/app.38520.

[13] B. Liu et al., “Fire-Safe polyesters enabled by End-Group capturing chemistry,” Angewandte Chemie, vol. 131, no. 27, pp. 9286–9291, May 2019, doi: 10.1002/ange.201900356.

[14] H. Wang, Q. Liu, H. Li, H. Zhang, and S. Yan, “Flame-Retardant and Smoke-Suppressant flexible polyurethane foams based on Phosphorus-Containing polyester diols and expandable graphite,” Polymers, vol. 15, no. 5, p. 1284, Mar. 2023, doi: 10.3390/polym15051284.

[15] M. He, D. Zhang, W. Zhao, S. Qin, and J. Yu, “Flame retardant and thermal decomposition mechanism of poly(butylene terephthalate)/DOPO-HQ composites,” Polymer Composites, vol. 40, no. 3, pp. 974–985, Feb. 2018, doi: 10.1002/pc.24772.

[16] O. Fischer et al., “Synthesis and properties of phosphorus polyesters with systematically altered phosphorus environment,” Polymer Degradation and Stability, vol. 96, no. 12, pp. 2198–2208, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.006.

[17] P. Wei et al., “Thermal degradation and pyrolysis behavior of wholly aromatic phosphorus-containing thermotropic liquid crystal copolyesters,” Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 164, p. 105524, 2022, doi: 10.1016/j.jaap.2022.105524.

[18] M. Schwarzer et al., “Phosphorus-Containing polymer flame retardants for aliphatic polyesters,” Macromolecular Materials and Engineering, vol. 303, no. 2, Dec. 2017, doi: 10.1002/mame.201700512.

[19] M. A. Hofmann, A. T. Shahid, M. Garrido, M. J. Ferreira, J. R. Correia, and J. C. Bordado, “Biobased Thermosetting polyester resin for High-Performance applications,” ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 10, no. 11, pp. 3442–3454, Feb. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c06969.

[20] Y. Huang, Q. Zhou, L. Li, Q. Wang, and C. Guo, “Construction of waterborne flame-retardant itaconate-based unsaturated polyesters and application for UV-curable hybrid coatings on wood,” Progress in Organic Coatings, vol. 183, p. 107826, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.porgcoat.2023.107826.

[21] Z. Dai et al., “Fully Biobased Composites of an Itaconic Acid Derived Unsaturated Polyester Reinforced with Cotton Fabrics,” ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 6, no. 11, pp. 15056–15063, Sep. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03539.

[22] S. Kumar, S. Krishnan, S. K. Samal, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Itaconic acid used as a versatile building block for the synthesis of renewable resource-based resins and polyesters for future prospective: a review,” Polymer International, vol. 66, no. 10, pp. 1349–1363, May 2017, doi: 10.1002/pi.5399.

[23] T. Badel, ‘’Flame retardant polymer; method for preparing it and thermoplastic polymer composition comprising it’’, Patent, World Intellectual Property Organization, No, WO2018197173A1,11 January 2018

[24] C. Zhang, J. Y. Huang, S. M. Liu, and J. Q. Zhao, "The synthesis and properties of a reactive flame-retardant unsaturated polyester resin from a phosphorus-containing diacid," Polymers for Advanced Technologies, vol. 22, no. 12, pp. 1768–1777, Nov. 2011, doi: 10.1002/pat.1670.

[25] H. Wang, Q. Liu, X. Zhao, and Z. Jin, "Synthesis of reactive DOPO-based flame retardant and its application in polyurethane elastomers," Polymer Degradation and Stability, vol. 183, p. 109440, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109440.

[26] S. Ma, X. Liu, Y. Jiang, L. Fan, J. Feng, and J. Zhu, "Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid," Science China. Chemistry, vol. 57, no. 3, pp. 379–388, Nov. 2013, doi: 10.1007/s11426-013-5025-3.

[27] T. Baydemir, TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, Alev Geciktirici Teknolojiler Malzemeleri Yanmaya Karşı Dayanıklı Hâle Getirebilir miyiz, Bilim ve Teknik, Ekim 2022.

[28] J. Shen, J. Liang, X. Lin, H. Lin, J. Yu, and S. Wang, "The Flame-Retardant mechanisms and preparation of polymer composites and their potential application in construction engineering," Polymers, vol. 14, no. 1, p. 82, Dec. 2021, doi: 10.3390/polym14010082.

[29] A. Baby, S. Tretsiakova-McNally, M. Arun, P. Joseph, and J. Zhang, "Reactive and Additive Modifications of Styrenic Polymers with Phosphorus-Containing Compounds and Their Effects on Fire Retardance," Molecules/Molecules Online/Molecules Annual, vol. 25, no. 17, p. 3779, Aug. 2020, doi: 10.3390/molecules25173779.

[30] J.Wang , L. Wang , A. Xiao .'' Recent research progress on the flame retardant mechanism of halogen free flame retardant polyproplene,'' Polymer plastics Technology and Engineering, vol 48(3),p. 297-302

[31] T. Sai,, S. Ran ,. Z. Guo, . P. Song, Z. Fang,. Sus Mat , 2, 411.2022

[32] S. Zhu, W. Gong.,J. Luo,, X.Meng, ,Z. Xin, J.Wu,, Z.Jiang. "Flame retardancy and mechanism of novel Phosphorus-Silicon flame retardant based onPolysilsesquioxane.," Polymers, vol. 11, p. 1304, 2019. https://doi.org/10.3390/polym11081

[33] Y. W. Huang, M. L. Song, J. J MA, Z. Y. Lu, J. X. Yang, and K. Cao, "Synthesis of a phosphorus/silicon hybrid and its synergistic effect with melamine polyphosphates on flame retardant polypropylene system," Journal of Applied Polymer Science, vol. 129, no. 1, pp. 316–323, Nov. 2012, doi: 10.1002/app.38740.

[34] B. Schartel, M. Bartholmai, and U. Knoll, "Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites," Polymers for Advanced Technologies, vol. 17, no. 9–10, pp. 772–777, Sep. 2006, doi: 10.1002/pat.792.

[35] J. K. Fink, "Mechanisms of flame retardants," in In Flame Retardants, 2020, pp. 131–146. doi: 10.1002/9781119752233.ch2.

[36] Clariant AG, https://www.clariant.com/es/Corporate/Case-Studies/Flame-Retardants/What-are-flame-retardants-good-for , 30 Nisan 2024

[37] Total Connection Logıstıc Services, Flame Retardants Polymer Additives and How to Ship Them, https://totalconnection.com/flame-retardants-polymer-additives-and-how-to , 25 Nisan 2024

[38] Z. Zhu, P. Lin, H. Wang, L. Wang, B. Yu, and F. Yang, "A facile one-step synthesis of highly efficient melamine salt reactive flame retardant for epoxy resin," Journal of Materials Science, vol. 55, no. 27, pp. 12836–12847, Jun. 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04935-6.

[39] A. Kausar, I. Rafique, Z. Anwar, and B. Muhammad, "Recent developments in different types of flame retardants and effect on fire retardancy of epoxy composite," Polymer-plastics Technology and Engineering, vol. 55, no. 14, pp. 1512–1535, Apr. 2016, doi: 10.1080/03602559.2016.1163607.

[40] H. Guo, R. N. Walters, R. E. Lyon, and S. Crowley, "Effect of phosphorus on soot formation and flame retardancy in fires," Fire Safety Journal, vol. 120, p. 103068, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.firesaf.2020.103068.

[41] S. Bourbigot and S. Duquesne, "Fire retardant polymers: recent developments and opportunities," Journal of Materials Chemistry, vol. 17, no. 22, p. 2283, Jan. 2007, doi: 10.1039/b702511d.

[42] S. Bourbigot, M. L. Bras, S. Duquesne, and M. Rochery, "Recent advances for intumescent polymers," Macromolecular Materials and Engineering, vol. 289, no. 6, pp. 499–511, Jun. 2004, doi: 10.1002/mame.200400007.

[43] B. Schartel, "Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old hat or a starting point for future development?", Materials, vol. 3, no. 10, pp. 4710–4745, Sep. 2010, doi: 10.3390/ma3104710.

[44] K. A. Salmeia and S. Gaan, "An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications," Polymer Degradation and Stability, vol. 113, pp. 119–134, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.014.

[45] Y. F. Lv, W. Thomas, R. Chalk, and S. Singamneni, "Flame retardant polymeric materials for additive manufacturing," Materials Today: Proceedings, vol. 33, pp. 5720–5724, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.081.

[46] V. E. Naiker, S. Mestry, T. Nirgude, A. Gadgeel, and S. T. Mhaske, "Recent developments in phosphorous-containing bio-based flame-retardant (FR) materials for coatings: an attentive review," JCT Research, vol. 20, no. 1, pp. 113–139, Nov. 2022, doi: 10.1007/s11998-022-00685-z.

[47] M.N. Prabhakar, A. Shah, J. Song., "A review on the flammability and flame retardant properties of natural fibers and polymer matrix based composites," Composites Research, vol. 28, no. 2, pp. 29–39, 2015.

[48] A. F. Grand and C. A. Wilkie, Fire retardancy of polymeric materials. CRC Press, 2000.

[49] U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, and C. Jäger, "Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6," Polymer

Degradation and Stability, vol. 92, no. 8, pp. 1528–1545, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.007.

[50] A. B. Morgan and M. Klatt, "Nitrogen-Based flame retardants," in Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, 2021, pp. 236–270. doi: 10.1002/9781119752240.ch5.

[51] P. Lu, Z.-Y. Zhao, B.-R. Xu, Y.-M. Li, C. Deng, and Y.-Z. Wang, "A novel inherently flame-retardant thermoplastic polyamide elastomer," Chemical Engineering Journal, vol. 379, p. 122278, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122278.

[52] M. Alaee, "An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release," Environment International, vol. 29, no. 6, pp. 683–689, Sep. 2003, doi: 10.1016/s0160-4120(03)00121-1.

[53] L. Yan, Z. Xu, and X. Wang, "Synergistic flame-retardant and smoke suppression effects of zinc borate in transparent intumescent fire-retardant coatings applied on wood substrates," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 136, no. 4, pp. 1563–1574, Oct. 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7819-1.

[54] C. Feng, Y. Zhang, D. Liang, S. Liu, Z. Chi, and J. Xu, "Influence of zinc borate on the flame retardancy and thermal stability of intumescent flame retardant polypropylene composites," Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 115, pp. 224–232, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2015.07.019.

[55] L. Ai, S. Chen, J. Zeng, L. Yang, and P. Liu, "Synergistic flame retardant effect of an intumescent flame retardant containing boron and magnesium hydroxide," ACS Omega, vol. 4, no. 2, pp. 3314–3321, Feb. 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b03333.

[56] E. Roda, F. Galletti, A. Truscello, and C. Gambarotti, "Flame behaviour of magnesium and aluminium hydroxide-filled polymer composites used in power and telecom cables," Plastics, Rubber and Composites, vol. 51, no. 4, pp. 185–195, Aug. 2021, doi: 10.1080/14658011.2021.1962617.

[57] S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-Cuesta, and F. Ganachaud, "Flame retardancy of silicone-based materials,"Polymer Degradation and Stability, vol. 94, no. 4, pp. 465–495, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.019.

[58] Klemsan, http://blog.klemsan.com.tr/ul-94-standarti-nedir/, 7 Nisan 2024

[59] Amadetech, https://www.amade-tech.com/guide-on-ul94-horizontal-vertical-burning-flammability-test/, 10 Nisan 2024

[60] Atlas Fibre, atlasfibre.com/understanding-flammability-ul94-key-insights-for-safer-material-selection, 7 Nisan 2024

[61] Handbook of thermal analysis and calorimetry, Sergey Vyazovkin Nobuyoshi Koga , Christoph Schick Vol 6, 2018

[62]X. Yang and W. Zhang, "Flame retardancy of Wood-Polymeric composites," in Elsevier eBooks, 2019, pp. 285–317. doi: 10.1016/b978-0-12-815067-2.00011-1.

[63]National Institute of Standars and Tecnhnology, https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/cone-calorimeter,30 Nisan 2024

[64] R. A. Mensah, Q. Xu, S. Asante-Okyere, C. Jin, and G. Bentum-Micah, "Correlation analysis of cone calorimetry and microscale combustion calorimetry experiments," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 136, no. 2, pp. 589–599, Aug. 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7661-5.

[65] A. Shrivastava, Introduction to Plastics Engineering, 2018

[66] J.F.Qiu, M.Q. Zhang, M.Z. Rong, S.P. Wu, J.K. Kocsisc, J. Mater. Chem. A, 2533-2542, 2013,

[67] S.-J. Chang and F.-C. Chang, "Synthesis and characterization of copolyesters containing the phosphorus linking pendent groups," Journal of Applied Polymer Science, vol. 72, no. 1, pp. 109–122, Apr. 1999, doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19990404)72:1.

[68] D. Enders, A. Saint-Dizier, M.-I. Lannou, and A. Lenzen, "The Phospha-Michael addition in organic synthesis," European Journal of Organic Chemistry, vol. 2006, no. 1, pp. 29–49, Dec. 2005, doi: 10.1002/ejoc.200500593.

[69] T. Yu, T. Tuerhongjiang, C. Sheng, and Y. Li, "Phosphorus-containing diacid and its application in jute/poly(lactic acid) composites: Mechanical, thermal and flammability properties," Composites. Part a, Applied Science and Manufacturing, vol. 97, pp. 60–66, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2017.03.004.

[70] Y. M. Zhang et al., "Synthesis of a lignin-based phosphorus-containing flame retardant and its application in polyurethane," RSC Advances, vol. 8, no. 56, pp. 32252–32261, Jan. 2018, doi: 10.1039/c8ra05598j.

[71] K. Ratzenböck et al., "Exploiting retro oxa-Michael chemistry in polymers," Polymer Chemistry, vol. 14, no. 5, pp. 651–661, Jan. 2023, doi: 10.1039/d2py01345b.

[72] M.G. Neira-Velazquez, M.T. Rodr´ıguez-Hernandez, E. Hernandez-Hernandez,R.Y. Antelmo, Ruiz-Martınez,''Polymer Molecular Weight Measurement'', Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, 1st Edition, John Wiley & Sons, .2013

[73] Y. Wen, Z. Cheng, W.Li, Z, Li,D. Liao, X. Hu, N. Pan, D.Wang and T. R. Hull,''A novel oligomer containing DOPO and ferrocene groups: Synthesis, characterization, and its application in fire retardant epoxy resin''Polym. Degrad. Stab., 156, 111–124,2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.08.010

[74] Q. Xu, C. Jin, A. Majlingova, and A. Restas, "Discuss the heat release capacity of polymer derived from microscale combustion calorimeter," Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 133, no. 1, pp. 649–657, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10973-017-6866-3.

[75] V. Babrauskas,''Heat Release Rates'',Handbook of Fire Protection Engineering. Springer, New York, NY, 2016 https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2565-0_26)

[76] P. Vuoristo, "Thermal spray coating processes," in Elsevier eBooks, 2014, 229–276. doi: 10.1016/b978-0-08-096532-1.00407-6.

[77] B.P. Chang,, S. Thakur, A.K. Mohanty, et al. ‘’Novel sustainable biobased flame retardant from functionalized vegetable oil for enhanced flame retardancy of engineering plastic’’, Sci Rep,2019, 9, 15971 https://doi.org/10.1038/s41598-019-52039-2

[78] Specialchem, https://coatings.specialchem.com/coatings-properties/film-hardness, 1 Mayıs 2024)

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. D.C. Sefa, Y. Atıcı, E.Ergüven, T. Eren, ’’ Phosphorus containing polyester for varnish application’’, *19th Asian Chemical Congress,* Poster Presentation, July 9-14 2023.