

FOSFOR VE AZOT İÇEREN GÜÇ TUTUŞUR
POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, %100
PAMUKLU KUMAŞLARA APLİKASYONU VE YANMA
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Aslı PANDURU



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOSFOR VE AZOT İÇEREN GÜÇ TUTUŞUR POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, %100 PAMUKLU KUMAŞLARA APLİKASYONU VE
YANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Aslı PANDURU
0000-0002-4956-2210

Prof. Dr. Ali KARA
0000-0003-2457-6314
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİKOKİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Aslı PANDURU tarafından hazırlanan “FOSFOR VE AZOT İÇEREN GÜÇ TUTUŞUR POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, %100 PAMUKLU KUMAŞLARA APLİKASYONU VE YANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” adlı tez çalışması, aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ali KARA

Başkan	:	Prof. Dr. Ali KARA 0000-0003-2457-6314 Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Fizikokimya Anabilim Dalı	İmza
Üye	:	Prof. Dr. Beyhan ERDEM 0000-0002-1803-9400 Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Fizikokimya Anabilim Dalı	İmza
Üye	:	Prof. Dr. Özkan DEMİRTAŞ 0000-0002-9838-158X Balıkesir Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Fizikokimya Anabilim Dalı	İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali KARA
Enstitü Müdürü

.././....

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

.../.../.....
Aslı PANDURU

TEZ YAYINLANMA
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Prof. Dr. Ali KARA
.... / /

Aslı PANDURU
.... / /

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOSFOR VE AZOT İÇEREN GÜÇ TUTUŞUR POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, %100 PAMUKLU KUMAŞLARA APLİKASYONU VE YANMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Aslı PANDURU

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizikokimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARA

Fosfor ve azot içeren vinil imidazole ve vinil fosforik asit monomerlerinin çözücü kullanmadan kütle polimerizasyon yöntemi sentezi ile gerçekleştirilmiştir. Monomerlerin reaksiyon koşullarını ve başlatıcı oranlarını makalelerden yardım alınarak belirlenmiştir.

Kumaştaki tutuşma süresi göz önüne alınarak farklı miktarlarda güç tutuşur polimer içeren solüsyonlar hazırlanmıştır. Güç tutuşur polimerin kumaş üzerindeki maksimum kendini sönmleme etkinliğini saptamak için farklı sıcaklık, derişim ve fiksator denemeleri yapılarak deney optimizasyonu belirlendi. Sentezlenen malzemenin kumaşa aplikasyonu için sıcak, soğuk, plazma, çektirme ve mersezasyon işlemleri denenmiştir. En iyi sonuç 90 0C sıcaklıkta mersezasyon yöntemi ile elde edildi.

Elde edilen polimerin yapı analizi için FT-IR analiz yöntemi kullanıldı ve yeni bir madde sentezlendiği kanıtlandı. Sentezlenen güç tutuşur polimer ile işlem yapılmış Pamuklu kumaşların karakterizasyonları için SEM-EDX analizinden yararlanıldı. Elde edilen görüntülerde kumaş liflerinin kopmadığı görülmüştür. LOİ testinde de bu durum doğrulanmıştır. Böylelikle sentezlenen güç tutuşur polimerin tekstil materyallerindeki başarısı ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Güç tutuşur, polimer, pamuklu kumaş

2023, Viii + 48 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHORUS AND NITROGEN CONTAINING
FLAME RETARDANT POLYMERS, APPLICATION TO %100 COTTON FABRICS, AND
INVESTIGATION OF THEIR BURNING BEHAVIOR**

Aslı PANDURU

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARA

The synthesis of vinyl imidazole and vinyl phosphoric acid monomers containing phosphorus and nitrogen was carried out by mass polymerization method without using solvents. The reaction conditions and initiator ratios of the monomers were determined with the help of the articles.

Synthesized flame retardant material was applied to the fabric by impregnation method. Solutions comprising various quantities of flame retardant polymers were created with the igniting time in the cloth in mind. Experiment optimization was used to determine the highest self-extinguishing efficacy of the flame retardant polymer on the fabric by running different temperature, concentration, and fixator trials. Hot, cold, plasma, shrinkage, and mercerization methods have all been tried for applying the synthetic material to fabric. The mercerization process produced the greatest results at 90 0C.

SEM-EDX analysis was used for the characterization of Cotton fabrics treated with the synthesized flame retardant polymer. In the images obtained, it was observed that the fabric fibers did not deformation. This was also confirmed in the LOI test. In this way, the success of the synthesized flame retardant polymer in textile materials has been demonstrated.

Key words: Flame retardant, polymers, cotton fabric

2023, viii + 48 sayfa.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince Kimya alanındaki bilgilerinin yan sıra hayata dair bilgileri ile bana yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali Kara'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman sıcacık gülümsemesiyle karşılayan tekstil çalışmalarımı destekleyen Tekstil Mühendisliği bölümü öğretim üyesi değerli hocam Prof. Dr. Dilek Kut'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her sıkıntıda yanımda olan ve beni anlayışla karşılayan arkadaştan öte kardeşlerim Ayşenur Esen, Hafıza Gencel ve meslektaşım Fatma Yalın' a manevi desteklerinden dolayı teşekkür ediyorum.

Hayatımda almış olduğum tüm kararda beni her zaman destekleyen, vafakar annem Gülsüm PANDURU'ya, her düştüğümde elimden tutan ablam Elifnur ÇATIKKAYA ve abim Namık ÇATIKKAYA'ya, kocaman gülümsemeleri ve bitmeyen neşeleriyle bana hayat katan yeğenlerim Mete ve Kağan'a minnetlerimi sunuyorum iyi ki ailemsiniz sizlerle tamım.

Ve rahmetli babam Salahattin PANDURU eminim ki benim her zaman yanımdasın.

Zorlu laboratuvar günlerimde beni sıcacık kahveyle karşılayan sohbetlerini benden esirgemeyen İrfan Macit, Orhan Özbahar ve Selda Bütün'e sevgilerimi sunarım.

Son olarak Uludağ Üniversitesi Kimya bölümü öğretim üyelerinden başta Doc. Dr Serkan Öztürk olmak üzere tüm hocalarıma saygılarımı sunarım.

Aslı PANDURU

.../.../.....

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	Error! Bookmark not defined.
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER/TABLolar DİZİNİ.....	Error! Bookmark not defined.
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1 Tekstil Materyallerinin Yanma Davranışı.....	6
2.2. Güç Tutuşur Malzemeler.....	8
2.3. Güç tutuşur malzemelerin tepkime mekanizması.....	9
2.3. Güç tutuşur malzemelerin sınıflandırılması.....	10
2.5. Polimer kimyası.....	12
2.5.1 Polimerlerin sınıflandırılması.....	13
2.5.2. Polimerlerin sentez yöntemleri.....	15
2.5.3. Polimerizasyon prosesleri.....	15
2.6. Başlatıcılar.....	17
2.7. Polimerlerin karakterizasyonu.....	17
2.7.1. Termal analiz yöntemleri.....	18
2.7.2. Kimyasal karakterizasyon teknikleri.....	18
2.7.3. Mekanik karakterizasyon teknikleri.....	19
2.7.4. Optiksel karakterizasyon teknikleri.....	19
2.7.5. Yapısal karakterizasyon teknikleri.....	19
2.8. Çapraz bağlayıcılar.....	19
3. MATARYEL ve YÖNTEM.....	20
3.1 Mataryeller.....	20
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	20
3.1.2. Kullanılan kumaş özellikleri.....	20
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	21
3.2. Yöntem.....	24
3.2.1. Poli(vinilimidazol-vinilfosfonik asit) FRPoli(VIVPAS) sentezi.....	24
3.2.2. FRPoli(VIVPAS) güç tutuşur polimerin karakterizasyonu.....	25
3.2.3. Pamuklu kumaşın ön işlemleri ve FR-Poli(VIVPAS) polimerinin kumaşa aplikasyonu.....	25
3.2.4 Yanma Deneyleri.....	31
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	32
4.1. Karakterizasyonlar.....	32
4.1.1. FT-IR analizleri.....	32
4.2. Polimer applike edilmiş pamuklu kumaşın SEM-EDS görüntüleri.....	36
4.3 Limit Oksijen İndeksi (LOİ) test sonuçları.....	41
5. SONUÇ.....	42
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	47

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

cm	Santimetre
°C	Santigrat derece
a/cm	atkı/santimetre
ç/cm	çözüğü/santimetre

Açıklama

Kısaltmalar

FR	Güç tutuşur
Poli(VPA)	Poli(Vinilfosfonikasit)
Poli(VIM)	Poli(Vinilimidazol)
FRPoli(VIVPAS)	Poli(vinilimidazol-vinilfosfonik asit)
LOİ	Limit oksijen indeksi

Açıklama

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Tekstil liflerinin yanma döngüsü.....	7
Şekil 2.1. Halojen içermeyen fosfor içerikli Alev geciktiricilerin radikalleşme mekanizması.....	12
Şekil 3.1. Jet Boyama Makinası.....	22
Şekil 3.2. Fulard makinası.....	22
Şekil 3.3. Ram makinası	23
Şekil 3.4. Plazma cihazı	23
Şekil 3.5. Su banyolu reaksiyon düzeneği	24
Şekil 3.6. Sentezlenen güç tutuşur polimer.....	25
Şekil 3.7. Tasarlanan yakma düzeneği	31
Şekil 4.1. Poli(VPA)'nın FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 4.2. Poli(VIM) FT-IR spekturmu	34
Şekil 4.3. Sentezlenen ürünün FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.4. %100 pamuklu ham kumaşın SEM görüntüsü	36
Şekil 4.5. Polimerin %100 pamuklu kumaşa emdirilip yakılmadan önceki SEM görüntüsü.....	37
Şekil 4.6. Yakma işlemine tabii tutulan kumaşın lif yapısı	37
Şekil 4.7. Polimerin pamuklu kumaşa emdirilip yakıldıktan sonraki SEM görüntüsü...38	
Şekil 4.8. Deneme yapılan kumaşın SEM görüntüsü.....	38
Şekil 4.9. Ham kumaşın SEM-EDS analizi	39
Şekil 4.10. Polimer kumaşın SEM-EDS analizi.....	40
Şekil 4.11. Polimer kumaşın yanmış SEM-EDS analizi	41

ÇİZELGELER/TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kumaşın özellikleri.....	20
Çizelge 3.2. Kumaş aplikasyonunda yararlanılan yöntemler.....	26
Tablo 3.1. Farklı sıcaklıklarda fiksatorlü ve fiksatorsüz kumaş denemeleri.....	27
Tablo 3.2. Emdirme yöntemi ile elde edilen pick-up değerleri.....	27
Tablo 3.3. Emdirme yöntemi ile elde edilen pick-up değerleri.....	28
Tablo 3.4. Merzerizasyon deneme şemaları	29
Tablo 3.5. Merzerizasyon yöntemi ile elde edilen pick-up değerleri	30

1.GİRİŞ

Son zamanlarda polimer teknolojisinin nihai ürünleri günlük yaşantının hemen hemen her alanında aktif olarak kullanılmakta ve bu ürünler yaşantımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmektedir. Polimerik malzemelerin yapılarından kaynaklı kolay işlenebilirlik, yüksek deformasyon mukavemeti, kolay şekillendirilebilirlik, biyo-uyumluluk ve düşük maliyet gibi çeşitli karakteristik özelliklerinden dolayı sanayii de kullanım alanı oldukça fazladır. Polimerler endüstriyel birçok ürünün hem hammaddesi hem de ürünü olarak karışımıza çıkmaktadır. Bu endüstriyel alanlardan bir tanesi de tekstildir.

Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle tekstil türlerinin, tıbbi uygulamadan dekorasyona kadar geniş kullanım alanına sahip olmuş, bunun sonucunda insanların yaşam standartları yükselmiştir. Bununla birlikte tekstilde yardımcı kimyasalların kullanımı, sürdürülebilirlik ve karbon ayak izi konuları açısından oldukça önemlidir. Polimerlerin tekstil yardımcı kimyasalları arasında tekstil baskı uygulamaları, güç tutuşur apre, antimikrobiyal, fiksator ve yapışkan gibi birçok kullanımı vardır.

Yangına neden olan etkenler arasında dikkatsizlik sonucunda ortaya sigara izmaritinden kaynaklı yangınlar can ve mal kaybına neden olmaktadır. Aynı zamanda C, H, O elementlerinden oluşan tekstil malzemelerinin birçoğu yanıcılık ve tutuşa bilirlilik özelliğine sahiptir. Yangınlardan dolayı ortaya çıkan can ve mal kaybını minimum seviyeye indirmek için alınacak tedbirlerden biri de yanmayan veya yanmayı geciktirici malzemelerin kullanımınıdır. Life bağlanacak polimer malzemelerin türü, bağlanma şekli; güç tutuşurluğun etkinliğini, yanma süresini, açığa çıkan gazın türünü ve kömür oluşumunda etkilidir. Güç tutuşur kimyasal ve güç tutuşur tekstil pazarındaki artan talep ve özellikle yeşil, çevreci sürdürülebilir ürünlere yönelimin artması ile life bağlanacak polimer türü ve bağlanma şekilleri ile ilgili Ar-Ge çalışmalarına yön vermektedir. Bu yüzden tekstilde güç tutuşur polimerik malzemelere ilgi her geçen yıl artmaktadır.

Halojen içeren alev geciktiriciler, yanma sırasında doğal ekosistem ve insan sağlığı için büyük bir tehdit oluşturacak büyük miktarlarda zararlı gazlar açığa çıkarırlar ve bunun sonucunda halojenli alev geciktiriciler endüstriyel alanlarda geniş ölçüde kısıtlanmıştır (Shen 2017)

Buna karşılık, fosfor bazlı bileşikler, daha az toksik yanma gazları ve fosfor radikallerinin önemli moleküler söndürme etkileri dahil olmak üzere reaktif alev geciktiriciler olarak birçok avantaja sahiptir. Bu nedenle, fosfor içeren alev geciktiriciler, halojen alev geciktiricilerin tamamen yerini alacak en umut verici ürünler olarak kabul edilmektedir (Levchik 2006).

Lui ve ark. (2019) formaldehit kullanılmadan bir siklodifosfazan türevinin yüksek reaktivitesinden yararlanılarak dayanıklı ve etkili bir alev geciktirici (FR) sentezlemişlerdir. Sentezlenen FR yapı halojen içermeyen fosfor, azot ve silikonun sinerjik etkisine sahiptir. Pamuklu kumaşların yangına dayanıklılığı, FR işleminden sonra önemli ölçüde artmıştır. İşlem görmemiş kumaşın LOI değeri %18,2 iken çözelti içeriği %30 FR ile işlem gören pamuklu kumaşın LOI değerleri, 50 yıkama döngüsünden sonra %52,9'dan %27,2'ye gerilemiştir. Termo-gravimetrik analiz sonuçları, işlem görmemiş pamuklu kumaş ile işlem görmüş pamuklu kumaşı karşılaştırıldığında, bozunma işleminin daha düşük bir sıcaklık aralığında gerçekleştiğini, bozunma derecesinin daha düşük olduğunu ve kalıntının iyileştiğini göstermiştir. Toplam ısı salınımı ve etkin ısı yanma değerleri, işlem görmüş pamuklu kumaşta işlem görmemiş pamuklu kumaşa göre belirgin şekilde daha düşük çıkmıştır. Ayrıca işlem görmüş pamuklu kumaşın çekme mukavemetinin büyük ölçüde korunduğu da belirlenmiştir. İşlem görmüş pamuğun yüzey morfolojisi SEM, FT-IR analizi ile incelenmiş ve FR maddesinin pamuklu kumaşın yüzeyine başarılı bir şekilde aşılandığını göstermektedir. FR'ın kimyasal yapısı ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR ölçümü ile aydınlatılmıştır.

Rao ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada kumaşlar için halojen ve formaldehit içermeyen çevre dostu amonyum polifosfat (APP), sodyum aljinat (SA) ve tetraetoksisilandan (TEOS) oluşan yapıyı sol-jel yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Bu sistemde, negatif yüklü bir stabilizatör olarak görev yapan SA, APP aglomerasyonunu etkili bir şekilde önleyebilir ve TEOS ile birlikte jel formuna dönüşmesini sağlar. Aynı zamanda kömürleştirici ajan olarak SA, asit kaynağı olarak APP ve bir silikon kaynağı olarak TEOS kullanılarak P/N/Si içeren bir hibrit şişen sistem oluşturmuşlardır.

Elde edilen pamuklu kumaşta, dikey yanma testinde %31'lik yüksek bir LOI değeri elde edilmiştir. Ayrıca kumaşta kendi kendine sönümlenme gerçekleşmiştir. FR mekanizmasının analizinde, yoğun fazda oluşan yoğun P/N/Si içeren grafitleştirilmiş kömür tabakasının ısının salınmasını ve yanıcı gazların ortama difüzyonunu etkili bir şekilde önleyebileceği doğrulanmıştır. Bu alışma, yüksek verimlilik, evre dostu olma, şeffaflık ve renksizlik avantajlarıyla birlikte alev geciktirici kaplamanın tasarımı ve üretimi hakkında yeni bilgiler sağlamaktadır.

Piao ve ark. (2022) pamuklu kumaşa uygulanabilecek evre dostu yeni bir Lignoselülozik bazlı P-N sinerjistik (LFPN) alev geciktirici kaplama malzemesi geliştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Karakterizasyon sonuçları hem lignoselülozik yapıyı hem de Amonyum polifosfatı (APP) bağlamak için oluşturulan kararlı P–O–C bağının oluştuğunu göstermiştir. LFPN kaplama ile işlem gören pamuklu kumaş işlem görmemiş pamuklu kumaşa kıyasla ısı salma oranı (PHRR) %84,4 azalmış ve LOI değeri %150,7 artmıştır. Ayrıca, işlem görmüş kumaşta, dikey yanma testinde (VFT) kendi kendine sönümlenme gözlenmiştir.

Shi ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada istenilen hidrofobikliğe sahip mükemmel alev geciktirici pamuklu kumaş elde etmişlerdir ve bu hem akademi hem de özellikle endüstri için ilgi çekicidir. Burada, fosfor ile polietilenimin (P-PEI) ve hidrofobik modifiye kimyasalı olarak amonyum polifosfat (MAPP) kullanılmış, tabaka tabaka biriktirme (LbL) yöntemi ile pamuklu kumaş üzerine başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Kaplanmış pamuklu kumaş, SEM, FT-IR spektrometresi, XRD spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizleri ile edilmiştir. Elde edilen pamuklu kumaşın, dikey yanma testlerinde kendi kendine sönme ve istenen hidrofobikliği sağladığı ortaya konulmuştur. Ayrıca, kaplanmış pamuklu kumaşlarda LbL yönteminde tabaka sayısının artması ile hidrofobikliğin çok fazla değişmediği, alev geciktirici özelliğinin arttırıldığı gözlemlenmiştir.

Zhang ve ark. (2020); modifiye edilmiş alev geciktirici pamuklu kumaşlar için yaptıkları çalışmada yeni bir aminoetilpiperazin spiro siklik pentaeritrol bisfosfonat fonksiyonel heptametiltrisiloksan (ASPBH) sentezleyerek kumaşa uygulamışlar ve yanma davranışlarını incelemişlerdir. Sentezlenen ASPBH'nin yapısı, nükleer manyetik rezonans (1H ve 31P) ve fourier transform kızılötesi spektrumları (FT-IR) kullanılarak karakterize

edilmiştir. ASPBH'nin, pamuk liflerinin yüzeyine başarılı bir şekilde tutunduğu X-ışını spektroskopisi ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarıyla kanıtlanmıştır. İşlem görmemiş pamuklu kumaşın LOI'si yalnızca %18 iken ASPBH ile işlem görmüş pamuklu kumaşların LOI değeri %30,4'e çıkmış ve kömürleşme uzunluğu 7,5 cm'ye düşürülmüştür. Yanma esnasında alev ve art kıvılcım oluşmadığı gözlemlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları, modifiye pamuklu kumaşların, kömür kalıntılarının SEM analizinden de görülebilen mükemmel termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca işleme tabi tutulmuş pamuklu kumaşlarda, yanma sırasında işlem görmemiş kumaşlara göre daha az duman çıkışı meydana gelmiştir bu durumun yanma sonrası zehirlenme riskini büyük ölçüde azaltacağı ifade edilmiştir.

Wang ve ark. (2021) yeni bir silikon fosfor ve azot içeren aminoetil piperazin fosforik asit metil ester modifiye siloksan (EPSO-P) sinerjik etkiye sahip bir alev geciktirici ürün sentezlemişlerdir. Sentezlenen EPSO-P'nin yapısı Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ile doğrulanmıştır. EPSO-P ile işlemden geçirilen pamuklu kumaşların sınır oksijen indeksi (LOI) değeri %31,4'e yükselmiş ve kömürleşme yüksekliği 6,3 cm ölçülerek dikey alevlenebilirlik testini (VFT) geçmiştir. Numunelerin termal stabilitesinin, işlem sonrası önemli oranda iyileştiği de belirlenmiştir. Ölçümlerde pamuklu kumaşlarda, alev geciktirici işlemden sonra ısı salım hızınının 232,1 kW/m²'den 74,5 kW/m²'ye düştüğünü ve toplam açığa çıkan ısı miktarının 6,3 MJ/m²'den 2,8 MJ/m²'ye düştüğü gözlenmiştir. Numunelerin alev geciktirici mekanizması, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ve fourier transform kızılötesi analizi (TG-FT-IR) ile birleştirilmiş termogravimetrik analiz ile analiz edildi. Sonuçlar, EPSO-P'nin, kumaşların gaz fazında ve yoğun fazda yanmasını engelleyebileceğini göstermiştir.

Jeon, Le ve ark. (2021) yapmış oldukları çalışmada, izosiyanat (MDI), çapraz bağlayıcı olarak sitrik asit (CA) ve alev geciktirici madde olarak 3-(dimetilfosfono)-N-metilolpropionamid (MDPPA) kullanarak pamuklu kumaşlar için daha az toksik ve daha dayanıklı kimyasal yapı geliştirmişlerdir. Pamuklu kumaş numuneleri çeşitli oranlarda MDPPA/CA/MDI içeren solüsyonlara batırılmıştır. İşlem görmüş pamuklu kumaşların kimyasal yapılarının yanı sıra alev geciktirici, termal kararlılık, fizikokimyasal nitelikler ve yıkama dayanıklılığı incelenmiştir. İşlem görmüş pamuklu kumaşların alev geciktiriciliği, alev geciktirici işlemden bileşen oranına bağlı olarak değiştiği

gözlemlenmiş ve ideal oran belirlenmiştir. FT-IR ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi çalışmalarını kullanarak MDPPA'nın pamuk liflerine bağlandığı doğrulanmıştır.

Wan ve ark. (2020) yüksek miktarda fosfor, azot ve kükürt elementleri içeren yeni bir politiyoüre-fosforik asit bazlı alev geciktirici sentezlemişler ve pamuklu kumaşlara başarıyla uygulamışlardır. Pamuklu kumaşta fosfor, azot ve kükürt elementlerinin varlığı kızılötesi spektroskopisi ve element analiz ile doğrulandı. Ayrıca SEM analizi ile alev geciktiricinin, aktarılan pamuklu kumaşların lif yapısı üzerinde çok az etki gösterdiği belirlenmiştir. Azot ortamında, işlem görmüş pamuğun bozunma sıcaklığı, ham pamuğa kıyasla 72 °C düşürülmüştür, bu da kalıntı oranını önemli ölçüde arttırmıştır. Araştırmacılar, %30 alev geciktirici kullanımının pamuklu kumaşlarda mukavemeti çok fazla etkilemediğini ve son derece iyi alev geciktirici özellik kazandırabildiğini belirtmişlerdir.

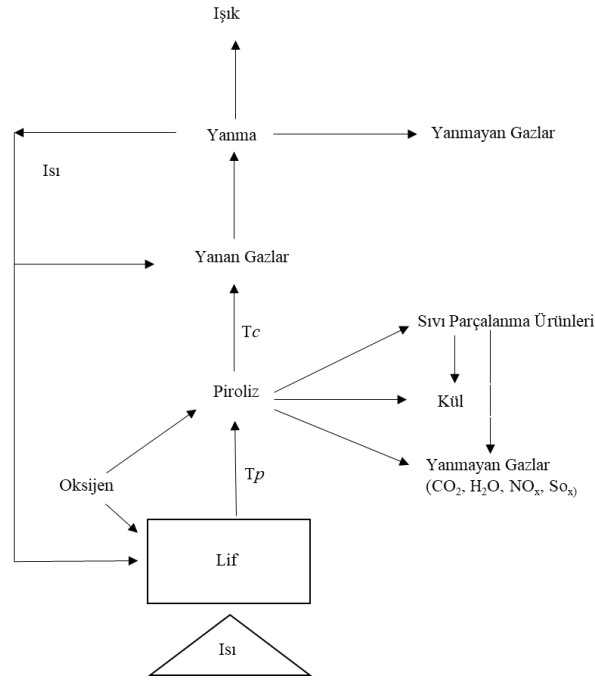
Bu tez çalışmasında güç tutuşur özelliğe sahip çevreci halojen içermeyen polimerik malzemeler sentezlenerek optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerik güç tutuşur malzemenin yapısı çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen polimer %100 pamuklu özelliğe sahip kumaş yüzeyine sıcak-soğuk emdirme, plazma, merserizasyon ve fiksator yöntemleri ile aktarımı yapılmıştır. Kumaş üzerindeki alevi sönmüleme performansı incelenmiştir ve LOİ ve SEM ile güç tutuşur özelliği kanıtlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Tekstil Materyallerinin Yanma Davranışı

Yanma olayı kimyasal bir reaksiyondur ve oluşması için ortamda alev kaynağı, oksijen ve yanıcı malzemenin olması gerekmektedir. Ekzotermik bir kimyasal reaksiyon olan yangın, yüksek ölçüde ısı, boğucu ve zehirleyici duman ve artıkları ile kendi kendini besleyerek hızla ilerleyen bir olaydır.

Tekstil materyallerinden organik esaslı olanlar iyi derecede yanma özelliğine sahiptir ve günlük yaşantının her alanında bu ürünler yaygın olarak kullanılmaktadır. Kolay alevlenebilirliğinden dolayı yangın yangınlarda büyük bir risk faktörü oluşturmaktadır. Tekstil ürünlerinde yanma olayının başlaması için gerekli olan ısıya veya aleve maruz kaldıktan sonra piroliz sıcaklığına ulaşarak bozunmaya uğrarlar. Yanma sürecinin devamı için piroliz sonucu çıkan ürünler son derece önemli bir rol oynamaktadır. Oluşan bu ürünler; yanıcı gazlar, yanmayan gazlar, ısı, yanmayan sıvı parçalanma ürünleri ve katı kömürleşme ürünleridir. Katı kömürleşen atıklar ısı ve oksijen gazının difüzyonunu zorlaştırır ve parçalanma ürünleri ise sıcaklığı absorplayarak ısının düşmesini sağlamaktadır. Yanmayan gazlar alevin soğumasını sağlayıp oksijenin yüzey ile temasını engellerken açığa çıkan yanıcı gazlar ise yanma eyleminin devamı için etkin bir rol oynamaktadır (Çelebi, 2009). Bu yanma döngüsü ortamdaki oksijen, yanıcı materyal ve alev kaynağı tükeninceye kadar devam etmektedir (Schindler ve Hauser, 2004). Şekil 1.1’de tekstil liflerinin yanma döngüsü verilmiştir.



Şekil 1.1. Tekstil liflerinin yanma döngüsü

Tekstil materyallerinin yanmasını ve yanma süresini etkileyen birçok faktör vardır. Kumaşların dokunmasında kullanılan liflerin türü (doğal, sentetik, yarı sentetik karışımlar), gramajı, kumaş içeriğindeki karışım oranları, dokuma sıklığı/gevşekliği, terbiye işlemlerinde kullanılan kimyasallar, kumaşın konumlandırılması (yatay/dikey, çarşaf/perde) gibi çeşitli etkenler alev şiddetini ve süresini etkilemektedir. Yukarıdaki verilen faktörlere örnek olarak dokuma sıklığının yanma sürecindeki rolü incelendiğinde, sıkı ve gevşek dokunan kumaşlarda liflerin arasındaki boşlukların farklı olduğundan dolayı havanın kumaşların içerisindeki nüfusu da farklıdır ve bu durum alev yayılma hızını da etkilemektedir. (Bical, 2014).

Güç tutuşur tekstil ürünleri aleve, patlamalara ve parlamalara maruz kaldığında yanmaya dayanacak şekilde tasarlanmış özel bir kumaşlardır.

2.2. Güç Tutuşur Malzemeler

Güç tutuşur malzemelerin temel amacı yanma sürecini geciktirerek alevin kendi kendini sönmelenmesini sağlamaktır. Bu konu ile ilgili araştırmaların temeli 1950 ve 1980 yılları arasında yapılan çalışmalara dayanmaktadır.

Dünya çapında güç tutuşur kimyasalların tüketimi yılda 2,25 Milyon tonun üzerindedir. Alüminyum hidroksit, %38'lik payla en büyük tek alev geciktiricidir. İkincisi, sinerjist antimon trioksit ile birlikte yaygın olarak kullanılan brom ve klorlu ürünlerden oluşan halojenli alev geciktirici sistemlerdir ve toplam %31'dir. Organofosfor ve diğer alev geciktiriciler, örneğin inorganik fosfor bileşikleri, nitrojen ve çinko bazlı alev geciktiriciler geri kalanı %31 oluşturmaktadır. Toksik gaz çıkışlarına rağmen halojen içerikli güç tutuşur malzemelerin pazarda hala büyük bir pay alması ekolojik ürünlere geçişlerin yavaş olduğunu göstermektedir. Küresel alev geciktirici pazar üreticilerinin çoğu, ürün yeniliği ve geliştirilmesiyle ilgilendiği ve bu nedenle de aynı konuya yoğun bir şekilde yatırım yaptığı bilinmektedir. Diğer firmaların, pazarda önemli bir yer edinmek için halojensiz alev geciktiriciler üretmeye odaklandığı bilinmektedir.

Günümüzde bilim ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte güç tutuşurluk üzerine çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Sanayinin birçok nihai ürününde kullanılabilen bu malzemelerin geniş kullanım yelpazesi sayesinde dinamik bir alan olarak kalmaktadır. Güç tutuşur kimyasal ve güç tutuşur tekstil pazarındaki artan talep ve özellikle yeşil, çevreci sürdürülebilir ürünlere yönelimin artması ile life bağlanacak polimer türü ve bağlanma şekilleri ile ilgili Ar-Ge çalışmalarına yön vermektedir.

Bir alev geciktiricinin farkı koşullarda performansını ölçmek için birçok standart ve kriterler belirlenmiştir. Dünyanın her yerinde farklı sanayii alanlarında kullanılan bu malzemelerden istenilen performans ve standartları da farklıdır. Bu yüzden çeşitli test standartları vardır. Bunlara örnek olarak uluslararası geçerliliğe sahip olan Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Testi (ASTM D2863, ISO 4589), Konik Kalorimetre Testi (ASTM E1354, ISO 5660), UL-94 Testi (ASTM D3801, UL-94V, IEC 60695-11-10), Mikro Ölçekli Yanma Kalorimetresi (Piroliz Yanma Akış Kalorimetresi) Testi (ASTM D7309) ve Dikey Alev Testi (VFT) (ASTM D6413, NFPA 2112, GB/T 5455) testlerini örnek

verebiliriz. Bunlardan sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi, ISO 4589 ve ASTM D2863 gibi standartlarına sahip bilimsel çalışmalarda en çok tercih edilen test türüdür.

Güç tutuşur ürünler birçok alanda kullanılmaktadır. Tekstil alanında aktif olarak kullanılan bu ürünlerin arasında ek tekstil ürünlerinden nevresim, çarşaf, halı, perde, döşe4öelik diğer ürünler sayılabilirken diğer endüstrilerde toplu taşıma araçlarında, kablo gibi plastik malzemelerde ev mobilyalarında kullanılmaktadır. Bununla beraber itfaiyeci ve askeri uniformalarda, endüstriyel işlerde çalışanların iş elbiselerinde de tercih edilmektedir (Duran ve ark., 2007).

2.3. Güç tutuşur malzemelerin tepkime mekanizması

Tüm alev geciktiriciler, ısıtma, piroliz, ateşleme veya alevin yayılması sırasında yanma sürecine müdahale etmek için kimyasal ve/veya fiziksel bir mekanizma yoluyla buhar fazında veya kömür fazında etkinlik göstererek sönmelenmeyi sağlamaktadır.

Alev geciktiricilerin mekanizması, yanmanın gerçekleşebilmesi için gerekli olan etkenleri ortadan kaldırarak veya alevin yayılmasını yavaşlatarak yanma döngüsünü ortadan kaldırmaktır. Bu mekanizma genellikle fiziksel, kimyasal ve ikisinin kombinasyonundan oluşmaktadır (Dasari, 2013). Ya katı fazda ince bir film tabakası oluşturmaktadır ya da gaz fazında gerçekleşerek alevi sönmelenlendirir. İlk adım gaz fazında gerçekleşir ve endotermiktir. Gaz fazındaki reaksiyon mekanizmasının temel koşulu, yanıcı malzeme tutuşma noktasında ortamdaki oksijenle tepkimeye girerek yanma olayını meydana getirir ve çeşitli gazlar ortaya çıkar. Bu oluşan gazlar izolasyon tabakası oluşturur ve son olarak oksijen ve diğer yanıcı gazları kaplayarak yanmayı ortadan kaldırır (Laoutid, 2008).

Aynı zamanda gaz fazında güç tutuşur malzemeler yanan malzeme tarafından salınan ısının bir kısmını emerek güçlü bir endotermik reaksiyona neden olabilir. Bu, yanan malzemenin yüzey sıcaklığını bir ölçüde azaltabilir, etkili bir şekilde duman oluşumunu azaltabilir ve yangının yayılmasını önleyebilir. Çoğu alev geciktirici, alev geciktirici etkisini endotermik etki yoluyla gösterir.

Katı fazda ise yanmaz bir koruyucu film tabakası oluşturmak için güç tutuşur malzeme belirli bir ısıyı emer, ardından yanıcı malzemenin yüzeyi, yanarken sabit bir kömür tabakası oluşturarak yanan malzemenin yüzeyini havadan izole edecek ve yangının daha

da büyümesini önleyerek yanıcı gazların ortama yanmanın gerçekleştiği ortama dağılmasını engelleyecektir. Bu mekanizma genellikle fosfor ya da azot içeren güç tutuşur malzemelerde görülmektedir (Wang, 2013).

2.3. Güç tutuşur malzemelerin sınıflandırılması

Güç tutuşur malzemeler içerdikleri kimyasal türlerine göre sınıflandırılmaktadır ve kullanım alanlarına göre içeriği değişmektedir.

Alev geciktirici polimer malzemelerden halojen alev geciktiriciler, halojen elementlerinden birini ya da birden fazlasını içeren malzemelerdedir. Halojen alev geciktiricilerin güç tutuşur ürünlerin performansı halojenin çeşitliliğine ve bağlanma bölgelerine bağlıdır. Halojen alev geciktiriciler, yüksek verimlilikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle yaygın olarak reaktif alev geciktiriciler olarak kullanılmaktadır. Ancak yanma sürecinde zehirli ve kanserojen maddeler, dioksinler ve furanlar yayarlar. Yangın meydana geldiğinde, bu geciktiriciler çevredeki ortam ve organizmalar üzerinde ciddi bir etkiye sahiptirler (Weil, E. D. ve ark., 2003). Örneğin, florlu bileşikler çoğu polimerden daha yüksek termal stabiliteye sahiptir, bu nedenle polimer malzemelerin ayrışma sıcaklığına benzer veya daha düşük bir sıcaklık aralığında halojen radikalleri kolayca salınır ve yanma sürecine dahil olarak sönmümlenirler. Halojen içeren alev geciktiriciler, düşük maliyet, yüksek verimlilik ve kolay dağılım avantajlarına sahiptir. Fakat bu tür alev geciktiricilerin yanma işlemi sırasında büyük miktarda zehirli duman ve gaz halinde hidrojen halojenür ürettiklerinden dolayı çevreye verdiği büyük zarardan dolayı kullanımları sorgulanmaktadır. Ve aynı zamanda, besin zincirinde kolayca birikerek kronik ve akut zehirlenmelere neden olarak doğal yaşamın ve insanların sağlığını etkilemektedir. Çevre koruma ve sürdürülebilir kalkınma kavramlarına aykırıdır (Montalbano 2019, Cho 2020). Bu nedenle, birçok araştırmacı, yeni çevre dostu halojen içermeyen alev geciktiriciler üzerine çalışmalarını artırmıştır. Bazı gelişmiş ülkeler, brom bazlı alev geciktiricilerin kullanımını kısıtlamak için yönetmelikler çıkardılar ve diğer yüksek verimli, toksik olmayan ve zararsız alev geciktiricilerin kullanım hızını artırarak, alanlarını genişlettiler (Sharkey 2020).

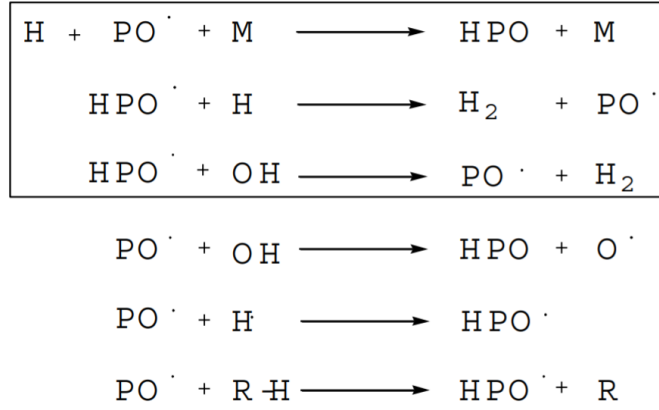
Çin'de yapılan araştırmalar silikon içeren polimerik malzemelerin diğerklerine göre nispeten küçük miktarlarda silikon bileşiklerinin eklenmesiyle hem yoğunlaştırılmış fazda kömür oluşumunu hem de aktif radikallerin buhar fazında tutulması yoluyla gerçekleşebilen alev geciktiriciliğini önemli ölçüde artırabildiğini göstermiştir. Kil, kaolin, silseskuioksanlar ve silikon dioksit (SiO₂) gibi silikon malzemelere dayalı organik-inorganik nano-kompozitler, alev geciktirme için yeni bir kavram olarak bilim adamları tarafından kabul grmştir. Uygulamaları mevcut malzemelere göre çevreye olan zararlı etkilerinde azalma sağladığından “tamamen evre dostu” katkı maddeleri olarak kabul edilirler (Zhang, 2003, Kashiwagi 2003).

Son yıllarda fosfor veya nitrojen içeren organik alev geciktiriciler çok dikkat çekmektedir. Bazı araştırmacılar, bu alev geciktiricileri kullanarak polimerlerin alev geciktirici özelliklerini geliştirmek için birçok önemli çalışma yapmışlardır.

Nitrojen bazlı alev geciktiricilerdir. Son yıllarda popüler olasının nedenleri arasında, yüksek termal kararlılık, yanma sonucunda toksik olamayan gaz ve az miktarda duman oluşturması, zararlı gaz oluşumunun az olasından kaynaklı düşük toksisite gibi avantajları sayılabilir. Tüm bu olum taraflarına rağmen bu tür alev geciktiricilerin azot içeriğinden dolayı etki alanları ve malzeme uyumluluğu sınırlıdır.

Dikkat çeken diğerk tür ise fosfor içeren alev geciktiricilerdir. Fosfor içeren alev geciktiricilerin aralığı, fosfor çeşitliliğinden dolayı son derece geniştir. Fosfinler, fosfin oksitler, fosfonyum bileşikleri, fosfonatlar, fosfitler ve fosfatın tümü polimerlerde alev geciktirici olarak kullanılır (Chen ve ark., 2010).

Fosforlu alev geciktiriciler halojenli alev geciktiriciler gaz fazında çok benzer şekilde hareket edebilirler (Hastie, 1973). Hidrojen ve hidroksi radikalleri, yanma olayında ya daha az etkili radikallerle yer değiştirilir ya da gaz fazında radikal rekombinasyonu ile zararsız hale getirilir. Aşağıdaki mekanizmada görüldüğü gibi fosfatın piroliz tepkimesinin son adımında pirofosfat yapılar fosforik asitlere dönüşerek su molekülleri açığa çıkartılır. Açığa çıkan bu su molekülleri alevi snmlendirir ve çıkan gazı inhibe eder. İkinci adımda ise katı fazda alevin ilerlemesini engellemek amaçlı fosforik asitler katalizör gibi davranarak fosforik asitlere saldırırlar. Gerçekleşen radikalleşme tepkimesi şekil 2'deki gibidir.



Şekil 2.1. Halojen içermeyen fosfor içerikli Alev geciktiricilerin radikalleşme mekanizması

2.5. Polimer kimyası

Polimerler, yaşam başladığından beri bitki ve hayvanlarda doğal olarak bulunmaktadır ve DNA, RNA, proteinler ve polisakkaritler gibi doğal formlarda var olmuşlardır.

Polimerlerin tarihi incelenecek olursa antik Yunan zamanına dayanmaktadır. Polimer kelimesi yunanca poli ve meros yani çok ve parça anlamına gelmektedir (Carragher 2012). Bununla birlikte günümüz polimerik malzemelerin temellerinin 19 yüzyıla kadar kabul edilmektedir. Günümüzde polimerik ürünler yaşamımızın hemen hemen her alanında aktif olarak kullanılmaktadır.

Makromolekül olarak bilinen polimerler çok sayıda aynı veya farklı monomerlerin birbirine kimyasal olarak bağlanması yoluyla oluşur ve bu sürece polimerizasyon denir. Polimerler uzun zincirli olup yüksek molekül ağırlığına sahiptirler. Örneğin etilen' in polimerizasyonu tipik bir zincir halinde birbirine bağlanmış 50.000 karbon atomu içerir ve bu reaksiyon sonucunda polietileni oluşturur. Polimerleri diğer malzemelerden ayıran ve karakteristik özelliklerini ortaya çıkaran bu uzun zincir yapısıdır.

2.5.1 Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerlerin davranış ve özelliklerinin farklı olması nedeniyle sınıflandırılması gerekmektedir. Sınıflandırılmasında birçok faktöre yer almaktadır ve bunlardan bazıları,

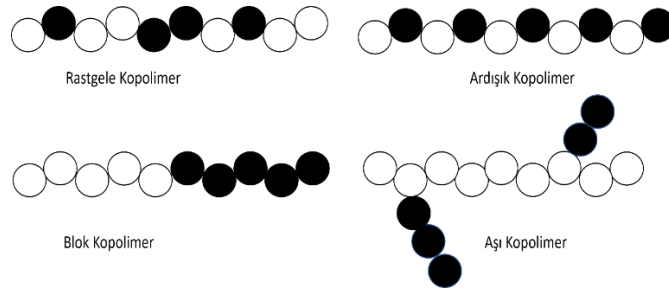
- **Doğada bulunuşlarına göre polimerler:** Sentetik, doğal ve yarı sentetik polimerler olmak üzere üç temel gruba ayrılırlar. II. Dünya Savaşından sonra sentetik polimerlerin üretimiyle endüstriyel alanda bir devrim yaşanmıştır. Kullanım alanlarının geniş olaması nedeniyle ilgi her geçen yıl dahada artmaktadır. Sentetik polimerlere örnek olarak polietilen, polipropilen, naylon vb. polimerler gösterilebilmektedir. Doğal polimerler ise doğada teknolojik hiçbir müdahalede bulunmadan var olmaktadır. Buna ek olarak yaşamın devam etmesi gereken DNA, RNA gibi önemli yapı taşlarında kendiliğinden bulunmaktadır. Yarı doğal polimerler ise doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilir. Selüloz asetat örnek verilebilir.
- **Molekül ağırlıklarına göre polimerler:** Oligomerler ve makromoleküler olarak ikiye ayrılır. Oligomerlerin molekül ağırlıkları 500-600 g/mol. civarındadır. Oligomerlerden daha karmaşık yapıdaki yüksek molekül ağırlıklı polimerlere ise " Makromoleküller " olarak adlandırılırlar.
- **Organik ya da anorganik yapılarına göre polimerler:** Organik polimerlerin monomer yapısında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarının bir ya da biden fazlasını içerirler. Eğer ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetveldeki Si, P, S gibi IV-VI grup elementlerini bulunduruyorsa bu polimerlere inorganik polimerler denir. Organik polimerler gibi çok tercih edilmemektedir.
- **Isıya karşı davranışlarına göre polimerler:** Bu sınıflandırma yöntemi esas olarak polimerlerin altında yatan moleküler yapıya dayandığından değerlerine kıyasla bir avantaja sahiptirler. Termoplastik ve termoset olarak 2 gruba ayrılırlar. Termoplastikler kendi içerisinde kristal ve amorf yapılı olanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Genellikle termoplastikler ısı uygulandığında sıvı hale gelen doğrusal veya dallanmış polimerlerdir. Enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi işleme teknikleri kullanılarak hemen hemen her şekle sokulabilirler. Bu özelliklerinden

dolayı ticari polimerlerin arasında açık ara en büyük bölümünü oluşturmaktadırlar. Termosetler normalde sert malzemelerdir ve yüksek ölçüde çapraz bağlar içermektedir. Yüksek sıcaklıklara çıkarıldığında bozunurlar.

- **Zincir yapısına göre polimerler:** Doğrusal polimerlerde temel iskelette hiçbir dallanma mevcut değildir. Dallanmış polimerler ise ana zinciri birleşme noktaları olarak da bilinen dallanma noktalarından bağlanmışlardır. Dalların sayısı ve boyutuyla karakterize edilen önemli uzunlukta yalnız zincirlere sahip olan polimerdir. Ağ polimerleri her zincirinin diğerine bir dizi bağlantı noktası ve diğer zincirlerle bağlandığı 3 boyutlu yapılara sahip polimerlerdir. Bu tür polimerler çapraz bağ içerirler ve birim hacim başına bağlantı noktalarının sayısı doğru orantılıdır, çapraz bağlanma yoğunlukları ve çapraz bağlanma dereceleri ile karakterize edilir. Çapraz bağlı polimerler ağ yapı polimerlerin içerisinde yer almaktadır (Carraher, 2012).



Monomer yapısına göre polimerler: İçerdikleri monomer türüne göre homopolimerler ve kopolimerler olarak ikiye ayrılmaktadır. Homopolimerler tek bir tür monomer biriminin tekrarıyla oluşan polimerizasyonu ile türetilen polimerlerdir. Kopolimerler ise iki ya da daha fazla monomer çeşidinin polimerleşmesi ile oluşmaktadır. Kopolimerler; zincir dizilim şekline göre blok, ardışık ve aşı(graft) olarak ayrılırlar (Cowie, 2007).



2.5.2. Polimerlerin sentez yöntemleri

1929 yılında W.H Carothers polimerlerin sentez yöntemlerine göre katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere 2 ana gruba ayırmıştır.

Basamaklı polimerizasyonda iki monomer tepkimeye girerek ilk adım olan dimerleri oluştururlar daha sonrasında oluşan dimer monomerler polimerleşerek trimer oluşturur. Trimer kendinden bir küçük birim olan dimer ile reaksiyona girerek pentamerleri, monomer ile tetramer veya aynı uzunlukta trimer ile hexamerleri oluşturarak zincir büyümesiyle polimerizasyon devam eder. Böylelikle mol kütlesi yavaş ve uzun bir süreçte artış gösterir. Bu polimerizasyon türünde kondenzasyon reaksiyonu en uygun olmasına rağmen Diels-Alder ve Friedel-Crafts reaksiyonlar da önerilebilir. Bu tür polimerizasyonda başlatıcıya gerek duyulmaz. Polimerizasyon tamamlansa dahi reaksiyon ortamında aktif zincirler yer almaktadır.

Katılma polimerizasyonda ise polimerizasyon için monomerlerin yapısında çift bağ bulunduran vinil bileşikler içermesi gerekmektedir. Buna ek olarak asit ester gibi farklı doyamamış hidrokarbon içeren gruplar bulunabilir. Monomerlerin içerdikleri çiftli bağlar sayesinde uygun başlatıcı polimerizasyon başlar. Başlama, ilerleme, katılma ve sonlanma bölümlerinden oluşur. Ortamda monomer kalmayınca kadar devam eder. Kullanılan başlatıcı türüne göre Katyonik polimerizasyon, Anyonik polimerizasyon ve Radikalik polimerizasyon olmak üzere 3 gruba ayrılır. Reaksiyon sonunda monomer derişimi azalarak ortamda monomer kalmaz aktif polimer zincirlerinin yerine yüksek molekül ağırlıklı zincirler oluşmuştur.

2.5.3. Polimerizasyon prosesleri

Polimerleri sentezlerken çıkan sıcaklık, çözücü, tepkime hızı, viskozite, iletkenlik gibi parametrelerin kontrol edilebilirliğinin zor olmaktadır. Endüstri ölçekli üretimlerde tüm bu etkenler dikkate alınarak uygun bir proses seçilmelidir. Bir önceki bölümde açıklandığı gibi her polimerizasyonun mekanizması farklı olacağından dolayı prosesi de

farklıdır. Polimerizasyon prosesi, başlangıçta reaksiyonun gerçekleşeceği sistemin homojen ya da heterojen oluşuna göre seçilmesi gerekmektedir. Polimerizasyonun sistemi, monomerin yapısına, üretilen polimerin kullanım alanına ve maliyetine uygun olarak seçilir. Bir ürünün birden fazla prosesle üretimi mümkündür. Tüm parametreler dikkate alınarak dört proses ortaya çıkmıştır. Bunlar; kütle (bulk), çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonudur.

- **Kütle (bulk) polimerizasyonu:** Bu proseste reaksiyon ortamında sadece monomer ve uygun bir başlatıcı bulunmaktadır. Belirli sıcaklık ve basınç altında polimerleşme reaksiyonu başlar. Bazen sadece monomer ultraviyole ışınlarına maruz bırakılarak ya da ultraviyole başlatıcı ile de polimerleşme oluşabilir. Bu proseste manyetik karıştırıcı veya reaktör ile mekanik karıştırma olması gerekmektedir çünkü polimerleşme devam ettikçe viskozite artmaktadır ve homojenlik sağlanmakta zorluk çekilebilir. Ekzotermik olan bu sistemde sıcaklık adım olarak düşükten yüksek sıcaklığa doğru gidilmelidir. Polimerleşme sonunda saf ve çözünebilen polimerler elde edilir.
- **Çözelti polimerizasyonu:** Bu proseste reaksiyon ortamında monomerler ve monomerlere uygun çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Çözücü seçimi hem monomerleri hem de reaksiyon sonucunda oluşan polimeri iyi çözmesi nedeniyle önemlidir. Fakat reaksiyon sonucunda çözücünün polimerden ayrılması gerekmektedir ve bu maliyeti arttırır. Kütle polimerizasyonunda yaşanan sıcaklık kontrolü sorunu bu proseste yaşanmaz. Çözücü varlığından kaynaklı tepkime hızı kontrol edilebilir.
- **Süspansiyon polimerizasyonu:** Heterojen polimerizasyon sisteminde yer alan bu proseste monomer ve başlatıcı uygun organik bir çözücüde çözünür. Daha sonrasında su ilave edilerek ortam sürekli karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Ne kadar hızlı karıştırılırsa oluşan damlaların çapları ters orantılı olarak küçülür. Damlaların boyut aralığı 0.01 – 0.50 cm dir. Polimerizasyonun başlaması monomerde çözülen başlatıcılar kullanılır. Kütle polimerizasyonu gibi sürekli karışma gerektirmesine rağmen kütle polimerizasyonunun aksine düşük viskoziteye sahiptir. Buna rağmen ısı kontrolü mümkündür. Tepkime sonunda elde edilen polimeri safsızlıklardan arındırmak

için süzme, yıkama, kurutma gibi çeşitli ek işlemler gerekmektedir bu da maliyeti arttırmaktadır.

- **Emülsiyon polimerizasyonu:** Bu proses heterojen polimerizasyon sisteminde yer almaktadır. Suda çözünmeyen bir monomer, suda çözünen başlatıcı, su ve emülsiyonlaştırıcı olmak üzere 4 ana birimden oluşmaktadır. Bu süreçte emülsiyon sisteminin oluşması için emülsifiyen adı verilen yüzey aktif maddeler kullanılır. Bu yüzey aktif maddelerin yapısında hidrofobik ve hidrofilik yapılar bulunmaktadır. Böylelikle suda çözünmeyen monomer fazı ile suda çözünen maddeler ile ara yüzey oluşturur ve emülsiyonlaştırıcı moleküller büyüyen zincirlerin etrafında miseller oluşturur. Polimerizasyon devam ettikçe, organik fazdaki monomerler misellerin içine doğru dağılırlar tepkime sonunda miseller büyür ve monomer damlacıkları küçülür. Emülsiyon prosesinde en önemli nokta emülsiyon İyi bir emülsiyon yapıcı madde manomer-su ve manomer- polimer emülsiyonlarının kararlı olmasını sağlamalıdır. Polimerizasyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir ve böylelikle adımları kontrol edilebilmektedir.

2.6. Başlatıcılar

Bir polimerizasyon tepkimesi gerçekleşebilmesi için başlatıcı oya ihtiyaç duyulmaktadır. Başlatıcılar sıcaklık ile kolayca parçalanıp radikal oluştururlar. Başlatıcı olarak; katyonik başlatıcılar, radikalik başlatıcılar ve anyonik başlatıcılar olmak üzere 3 tür başlatıcı vardır. Genelde çok kuvvetli asitler katyonik başlatıcılar sınıfında yer almaktadır. Başlatıcılar ile katalizör arasındaki en büyük fark başlatıcılar polimerleşme reaksiyonu sırasında tamamen harcanırken katalizörler harcanmadan reaksiyon ortamından ayrılırlar. Bazı polimerizasyon türlerinde başlatıcı ya gerek duyulmadan polimerleşme gerçekleşebilmektedir.

2.7. Polimerlerin karakterizasyonu

Polimerlerin karakterizasyonu genellikle sentezlenen malzemenin kanıtı, bağlanma noktalarının saptanması morfolojik, termal mekanik ve benzeri özelliklerinin daha iyi anlaşılması için gerekli olan yöntemleri kapsamaktadır.

Karakterizasyon yöntemini belirlemek için polimerik malzemenin hangi özelliğinden yararlanmak istediğimizi belirlememiz gerekmektedir. Malzemenin yapısını doğru analiz edebilmek için atomik düzeyde analiz, mikroskopik yapı analizi ve mikroskopik düzeyde analiz yapılabilmesi gerekmektedir. Polimerik malzemenin genel karakterizasyon teknikleri aşağıda verilmiştir.

2.7.1. Termal analiz yöntemleri

Polimerin artan sıcaklığa karşı gösterdiği davranışı incelenmektedir. Bu analiz yöntemiyle polimerin camsı geçiş sıcaklığı, erime noktası varsa dolgu malzemesinin içeriği gibi sorulara cevap alınmaktadır. 3 farklı analiz yöntemi vardır bunlar;

- **Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC):** Bir polimerin sıcaklık verildikten sonra polimerin davranışını termal geçişlerini inceleyen termo analitik yöntemdir.
- **Termalgravimetrik analiz (TGA):** Bu yöntem polimerik bir numunenin kimyasal bileşimini analiz edinmesine yardımcı olur. Numune kütlesi sıcaklık ve zamana göre değişiminin yardımıyla kütlesindeki artış ve azalış değerlerine bakılarak polimerik malzemenin yapısı belirlenir.
- **Dinamik mekanik analiz (DTA):** Bu yöntemle polimerik malzeme içeren numunenin üzerine bir gerilim uygulayarak manuel hareketlerinden kaynaklanan titreşimlerle sıcaklığa ve frekansa karşı gösterdiği tepki ölçülür yapı ve morfoloji hakkında bilgi verir aynı zamanda camsı geçiş dönüşümleri kristalleşme faz ayrımları yaşlanma sünme manikür kütlesi gibi özellikler de saptanabilir.

2.7.2. Kimyasal karakterizasyon teknikleri

- **XRD:** homojen veya heterojen karışımlardaki polimerlerin kristal yapılarını tane boyutlarını, kimyasal kompozisyon ve fiziksel özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Numune homojen veya heterojen karışım olabilir.

2.7.3. Mekanik karakterizasyon teknikleri

Mekanik özelliklerinin belirlenmesinde birçok test kullanılmaktadır çekme, eğilme, sıkıştırma ve durometre testleri bunlardan bazılarıdır. Bu testleri kapsayan 2 teknik vardır bunlar;

- Reoloji
- Monoton Gerilme ve Kırılma' dır.

2.7.4. Optiksel karakterizasyon teknikleri

Yüzey yapısını analiz etmek için numunenin yüzeyine ışın demeti gönderilerek yapılan bir tekniktir.

- **Taramalı elektron mikroskobu (SEM):** Numune üzerine x ışınlarını gönderilerek numuneye ait kristal yapısı, gözenek boyutu, yüzey homojenliği, fiziksel özellikleri, kimyasal bileşenleri gibi özellikleri analiz etmeyi sağlayan tekniktir.
- **Geçirimli elektron mikroskobu (TEM):** Numuneye ait boyut, şekil, morfoloji ve iç yapısı hakkında bilgi vermektedir.
- **Optik mikroskop:** Polimerlerin iç yapısının incelenmesinde kullanılmaktadır.

2.7.5. Yapısal karakterizasyon teknikleri

Polimerlerin yapısını, bağlanma noktalarını, içerdiği elementleri yani moleküler yapısının anlaşılmasına yardımcı olan bir teknik türüdür bunlara ek olarak polimerin homopolimer mi yoksa kopolimer mi olduğunu belirlenmesinde de etkin rol oynamaktadır. Bu teknik için kullanılan yöntemler; Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)'dir.

2.8. Çapraz bağlayıcılar

Bir polimerizasyon tepkimesinde birden fazla ana zincirleri bir arada tutarak tek bir ağ yapılı molekül haline getiren kimyasallara çapraz bağlayıcı adı verilmektedir. Çapraz bağlayıcının miktarı arttıkça polimerin suda ya da başka bir çözücüde çözülme miktarı azalmaktadır. Çünkü ağ yapısının kuvvetli olmasıyla polimerlerin çözücüdeki şişme miktarı azalır ve zincir hareketliliğini kaybeder.

3. MATARYEL ve YÖNTEM

3.1 Mataryeller

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Güç tutuşur polimerin sentezinde kullanılan monomerler,

vinil imidazol (VIM, %99 saflıkta/ Sigma Aldrich)

vinilfosfonik asitt (VPA, %97 saflıkta/ Sigma Aldrich)

Polimerizasyonun başlaması için başlatıcı olarak

Benzil peroksit (%77 saflıkta/ Meerk)

Kumaşın ön işlemden geçirilmesi için

Sodyum hidroksit

Kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan kumaş özellikleri

Kumaş numuneleri Harput Holding Bünyesindeki Kinteks firmasından temin edilmiştir.

%100 pamuklu kumaş türüne sahip kumaşın özellikleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kumaşın özellikleri

	İplik Cinsi	Sıklık
Atkı	Ne 30/1 OE Pamuk	18 a/cm
Çözüğü	Ne 30/1 OE Pamuk	30 ç/cm
Örgü	Bezayağı 1/1	Dimi 1/1
Gramaj: 105 g/m ²		

3.1.3. Kullanılan cihazlar

Polimerinin karakterizasyonunda kullanılan cihazların, marka ve modelleri aşağıda verilmiştir.

- FT-IR Cihazı: Shimadzu/IR-Prestige-21

Kumaşın ham, sentezlenen polimer ile emdirilmiş hali ve yakma işleminden sonraki kumaşların yüzeylerindeki görüntüler için,

- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Carl Zeiss / Gemini 300 cihazı kullanılmıştır.

Polimerin kumaşa aktarımı için kullanılan cihazlar aşağıdadır.

- Laboratuvar tipi HT cihazı: Mathis labomat (Şekil 3.1)

- Fulard Makinası: W Mathis AG (Şekil 3.2)

- Ram Makinası: Ataç/GK-40 (Şekil 3.3)

- Plazma Cihazı: Diener electronic GmbH & Co. KG (Şekil 3.4)

Kumaş uygulamalarında kullanılan cihazlar, marka ve modelleri ile aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1. Jet Boyama Makinası



Şekil 3.2. Fulard makinası



Şekil 3.3. Ram makinası



Şekil 3.4. Plazma cihazı

3.2. Yöntem

3.2.1. Poli(vinilimidazol-vinilfosfonik asit) FRPoli(VIVPAS) sentezi

Bir sıcak su ceketli cam reaktörün içerisine aynı monomer oranlarında (1:1) Vinilimidazol ve vinilfosfonik asit konuldu daha sonra üzerine başlatıcı olarak benzil peroksit ilave edildi (Şekil 3.5). Reaksiyon sabit sıcaklıkta 70 °C' de 3 saat boyunca devam ettirildi. Reaksiyon sonunda koyu sarı renkli FR ürünü elde edildi (Şekil 3.6). Literatürde sunulan güç tutuşur polimer ile renk ve yoğunluk olarak benzerlik göstermektedir (Li ve Jiang, 2021).



Şekil 3.5. Su banyolu reaksiyon düzeneği



Şekil 3.6. Sentezlenen güç tutuşur polimer

3.2.2. FRPoli(VIVPAS) güç tutuşur polimerin karakterizasyonu

Sentezlenen güç tutuşur polimerin yapısının aydınlatılması için FT-IR yönteminden yararlanılmıştır. Böylelikle bağ gerilmeleri ve bağlanma noktaları belirlenerek istenilen ürünün sentezlediği kanıtlanmıştır.

3.2.3. Pamuklu kumaşın ön işlemleri ve FR-Poli(VIVPAS) polimerinin kumaşa uygulaması

Sentezlenen güç tutuşur polimerin kumaşa uygulaması için literatürlerden yararlanıldı ve birçok yöntem denenmiştir. Denenen uygulama yöntemleri Çizelge 3.2’ de verilmiştir. Güç tutuşur malzeme ile su çeşitli oranlarda (flotte) karıştırılarak farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Kumaş-solüsyon flotte oranı 1:10, 1:1 olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir flotte’de fiksatorlü ve fiksatorsüz olarak iki ye ayrılmıştır. Ve 40, 60 ve 90 °C’lerde olmak üzere farklı sıcaklıklarda deneme yapılmıştır. Bir diğer parametre olan kumaşa aktarım çeşitleri de kullandığımız kumaş türüne göre çektirme, emdirme, plazma ve merserizasyon yöntemleri denenmiştir. Aynı zamanda fiksator ile kumaşa tutumunu desteklemek amaçlı denemeler yapılmıştır. Fiksatorler genellikle boyama işlemlerinden sonra yıkama haslıklarını geliştirmek için kullanılan yardımcı kimyasallardır. Boya ile lif arasında bağ yaparak boyanın kumaştan uzaklaşmasını engeller. Güç tutuşur kimyasalının yıkama esnasında banyoya geçmesini önlemek için fiksator kullanılmıştır.

Farklı flotte miktarı %100 olacak şekilde uygulanmış ve kondenzasyon yapılmıştır ve laboratuvar tipi fulard makinesinde gerçekleştirilmiştir (Guleyupoglu İ. 2017).

Böylelikle koşullar en yüksek pick-up değeri olacak şekilde optimize edilmiştir. Polimer emdirilmiş yani aplikasyon yapılan kumaşların toplam ağırlık kazancı aşağıdaki formüle göre hesaplandı. Bu değere pick-up denilmektedir.

$$\text{WG(\%)} = (W2 - W1/W2) \times 100\%$$

En iyi kumaş pick-up değeri belirlenerek kumaş örnekleri SEM-EDS ve LOİ testi uygulanmak üzere analize gönderildi.

Çizelge 3.2. Kumaş aplikasyonunda yararlanılan yöntemler

	FR	FR + fiksatorlü solüsyon	FR kurutmasından sonra fiksator
Çektirme yöntemi ile kumaşa bağlama	+	+	+
Emdirme yöntemi ile kumaşa bağlama	+	+	+
Plazma yöntemi ile kumaşa bağlama	+	+	+
Merserizasyon yöntemi ile kumaşa bağlama	+		

Çektirme yöntemi ile kumaşa bağlama

Kumaş örneği FR solüsyonu ile oluşturulan çeşitli solüsyonlarla farklı sıcaklıklarda sabit zamanda laboratuvar tipi jet boyama cihazı (cihaz marka:mathis labomat) ile işleme tabi tutulmuştur. Fulardan geçirilen kumaşlar Ram'da kurutulmuştur. Aşağıda %100 pamuklu kumaş örneğinin deney işlem ve yanma deney sonuçları verilmiştir. Kumaşa emdirilen malzeme miktarları yani pick up değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Tabloda da verildiği gibi yüksek sıcaklıkta her iki güç tutuşur polimerlerin kumaşa malzeme emilimi fazladır.

Flotte değerleri	Sıcaklık Değerleri		
	40 °C	60 °C	90 °C
1:1	54.2	66.1	88.9
1:1 fiksatorlü	25.7	26.9	48.1
1:10	5.4	8.3	9
1:10 fiksatorlü	6.1	9.1	11.3

Tablo 3.1. Farklı sıcaklıklarda fiksatorlü ve fiksatorsüz kumaş denemeleri

Emdirme Yöntemi

1:1 oranında hazırlanan FR-Su karışımı iki eşit parçaya ayrılarak ilk örneğini fulardd cihazında geçirilerek, Ramda 100 °C sıcaklıkta 1 dk kurutma işlemi uygulandı. Kalan çözeltiye katyonik özelliğe sahip fiksator ilave edilerek aynı işlemlerden geçirilmiştir. Daha sonra her iki kumaş örneklerinin pick-up değerleri hesaplanmıştır. (Tablo 3.2). Diğer çektirme yöntemi ile arasındaki farklardan biri; kumaş ile FR öncesi yüksek sıcaklıkta işlem yapılmamasıdır.

	Pick up
1:1 FR solüsyon	%74.7
1:1 FR solüsyon +Fiksator	%88

Tablo 3.2. Emdirme yöntemi ile elde edilen pick-up değerleri

Plazma Yöntemi

Yüzey modifikasyonu içerisinde yer alan plazma teknolojisi, tekstil materyallerine fonksiyonellik kazandırmak amacıyla uygulanan ve konvansiyonel yöntemlere göre pek çok avantajı olan bir yöntemdir. Plazma teknolojisi, işlemin gaz fazında gerçekleşmesi, kuru bir proses olması (su gereksiniminin olmaması), kullanılan kimyasal madde miktarının çok az olması, kısa işlem süresi, endüstriyel ve toksik atığa sebep olmaması, tekstil materyalinin mekanik özelliklerine zarar vermemesi, işlemin sadece lif yüzeyinde etkili olması ve enerji tasarrufu sağlaması gibi avantajları nedeniyle yaş işlemlere göre önemli bir alternatif oluşturmaktadır. (Ömeroğulları Z ve Kut D, 2012)

Bazı çalışmalarda plazma yöntemi ile boyaların life difüzyonunun kolaylaştığı, yarı boyanma süresinin azaldığı ve bağlanan boyarmadde miktarının arttığı belirtilmiştir (Cihaz marka: Diener electronic GmbH & Co. KG). Bu yöntem ile sentezlenen FR'ı boya gibi düşünüp kumaşa aktarımı hedeflenmiştir. 1:1 ve 1:10 hazırlanan FR solüsyonları iki eşit parçaya bölünerek her bir oran için fiksator ilave edilerek kumaş üzerinde denemeler yapıldı. İlk adım olarak kumaş örnekleri 60°C de 3 dk plazma ışınlarına maruz bırakılarak pamuklu kumaş yüzeyinde OH grupları aktifleştirildi. İkinci adımda FR solüsyonlarına kumaş daldırılarak fulard'dan geçirildi. Son adımda ise kumaş numuneleri etüve konularak 60 °C sıcaklıkta kurutma işlemi yapıldı. Her kumaş numunesinin pick-up değerleri tabloda verilmiştir (Tablo 3.3).

	Pick up
1:1 FR solüsyon	%90.2
1:1 FR solüsyon +Fiksator	%94.5

Tablo 3.3. Plazma yöntemi ile elde edilen pick-up değerleri

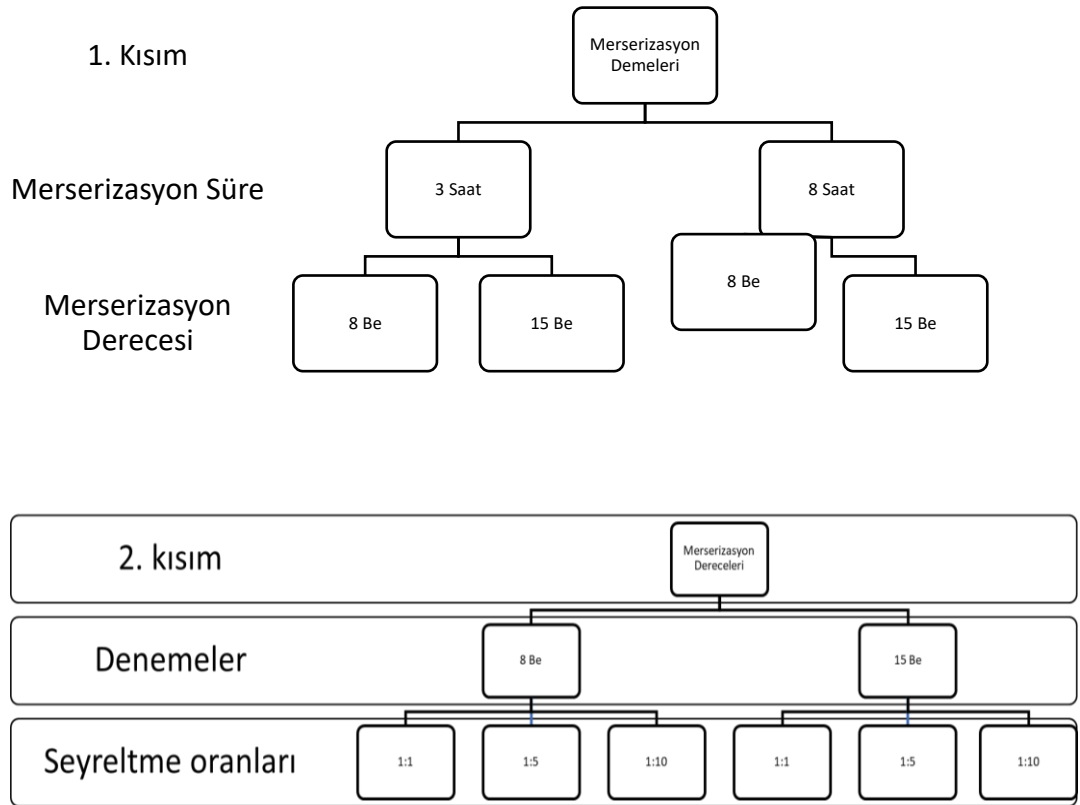
Merserizasyon yöntemi

Ön terbiye işlemlerinden biri olan Merserizasyon işleminin yapılmasının temel nedeni Pamuk liflerinin kostik (NaOH) ile şişmesiyle güç tutuşur polimeri liflere alma ve polimeri tutma kabiliyetinin artırılmasıdır. Merserizasyon işlemi alev geciktiricilerin penetrasyon kabiliyetini artırabilir ve ayrıca polimerin kumaşa bağlanması için daha fazla hidroksil grubu sağlayabilir. Ön terbiye işlemi olarak geçen bu yöntem ile yıkama dayanımını sağlamayı hedeflenmiştir.

Böylelikle pamuklu kumaşın alev geciktiriciliğini ve dayanıklılığını etkin bir şekilde geliştirip, polimerin P-O-C kovalent bağları ile pamuklu kumaşın yüzeyindeki hidroksil(-OH) gruplarını birleştirilmesi hedeflenmiştir. En iyi pick-up değerini elde edebilmek için merserizasyon parametreleri (merserizasyon sıcaklığı, süresi ve flote oranlarında) değiştirilmiştir. Yaptığımız bu çalışmada sabit kumaş ağırlığına sahip pamuklu kumaş numunelerini iki farklı işlem süresi ile iki farklı merserizasyon derecesi ile deneme çalışmaları yapılmıştır.

Zamana göre 2 farklı deneme yapılmıştır. %100 pamuklu kumaşlar 3 ve 8 saatlik merserizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra iki farklı merserizasyon derecesinde denemeler yapılmıştır.

Her iki parametreye uygun 1:1, 1:5 ve 1:10 flottelerde polimerin kumaş üzerine tutulumu incelenmiştir. Denemelerin uygulanma Şemaları aşağıdaki tablo 3.4' de verilmiştir.



Tablo 3.4. Merzerizasyon deneme şemaları

Yukarıda gösterildiği gibi farklı parametredeki denemelerinden sonra kumaşların pick-up değerleri tablo halinde aşağıda verilmiştir (Tablo 3.5).

Merserizasyon Dereceleri (3 saatlik Merserizasyon)			
8 Be		15 Be	
	Pick up		Pick up
1:1 FR solüsyon	%78.2	1:1 FR solüsyon	%89.4
1:5 FR solüsyon	%70.2	1:5 FR solüsyon	%73.2
1:10 FR solüsyon	%51.1	1:10 FR solüsyon	%60.3
Merserizasyon Dereceleri (8 Saatlik Merserizasyon)			
8 Be		15 Be	
	Pick up		Pick up
1:1 FR solüsyon	%84.6	1:1 FR solüsyon	%97.8
1:5 FR solüsyon	%78.8	1:5 FR solüsyon	%95.1
1:10 FR solüsyon	%62.4	1:10 FR solüsyon	%71.7

Tablo 3.5. Merserizasyon yöntemi ile elde edilen pick-up değerleri

Denemeler farklı derecelerdeki kostik çözeltilerinde yapılmıştır. Bu işleme ek olarak 3 ve 8 saatlik olmak üzere 2 farklı iki farklı işlem süresi denenmiştir. Merserizasyon işleminden sonra kumaşlar etüvde kurutulup pick-up değerlerine bakılmıştır. En iyi sonuç elde edildikten sonra kumaş numuneleri yakma testine tabi tutulmuştur.

3.2.4 Yanma Deneyleri

Laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen yakma denemelerinde tasarladığımız ebatları 20x20 cm'dir yakma düzeneğinde gerçekleştirildi (şekil 3.7). Kumaş boyut standartları 7x15 cm olacak şekilde kesilmiştir. Dikey yanma için alev kaynağı olarak bek alevi seçilmiştir. Yanma süresi kronometre ile takip edilmiştir. İlk aleve maruz bırakma süresi 15 saniye olarak belirlenmiştir.



şekil 3.7. Tasarlanan yakma düzeneği

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyonlar

Sentezlenen güç tutuşur polimerin kumaş üzerindeki alev geciktirici özelliğini gözlemledikten sonra yapısını aydınlatmak için çeşitli analiz yöntemlerinden yardım alınmıştır.

Yakma işleminden önce ve sonra kumaşın lif yapılarının gözlemlenebilmesi için karakterizasyon yöntemlerinden biri olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

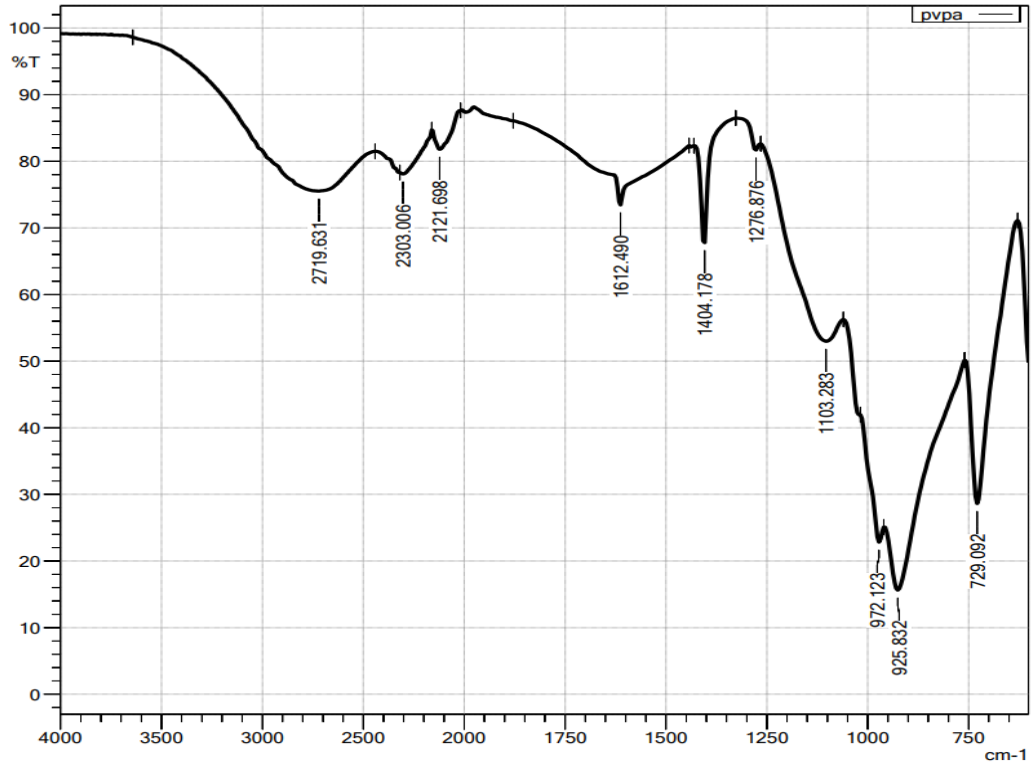
4.1.1. FT-IR analizleri

Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, bir malzemenin içerisinde yer alan moleküllerin ve moleküler karışımların bileşiminin yapısını aydınlatmak için kullanılan bir enstrümental analiz yöntemidir. FTIR spektroskopisinin temelinde numunenin içerisinde bulunan atomlar arasındaki bağ titreşimlerinden yararlanarak bağlanma noktalarını belirlemek için ideal bir yöntemdir.

Polimerlerin FT-IR analizleri için kullanılan cihazın markası Shimadzu olup modeli IRPrestige-21, Pike Mıracle ATR'dir

Poli (Vinilfosfonikasıit)(VPA)

Sentezlenen güç tutuşur polimerin monomerlerinden biri olan Vinilfosfonikasıit'in polimerleşmesi ile oluşan Poli(VPA)'nın FT-IR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Aşağıda verilen FT-IR spektrumunda görüldüğü gibi P-O-H bağlarının eğilme titreşiminden kaynaklı 925 cm^{-1} 'de gelen hafif yayvan bir pik gelmiştir ve yine aynı gruba ait germe bandı 2303 cm^{-1} 'de görülmüştür.



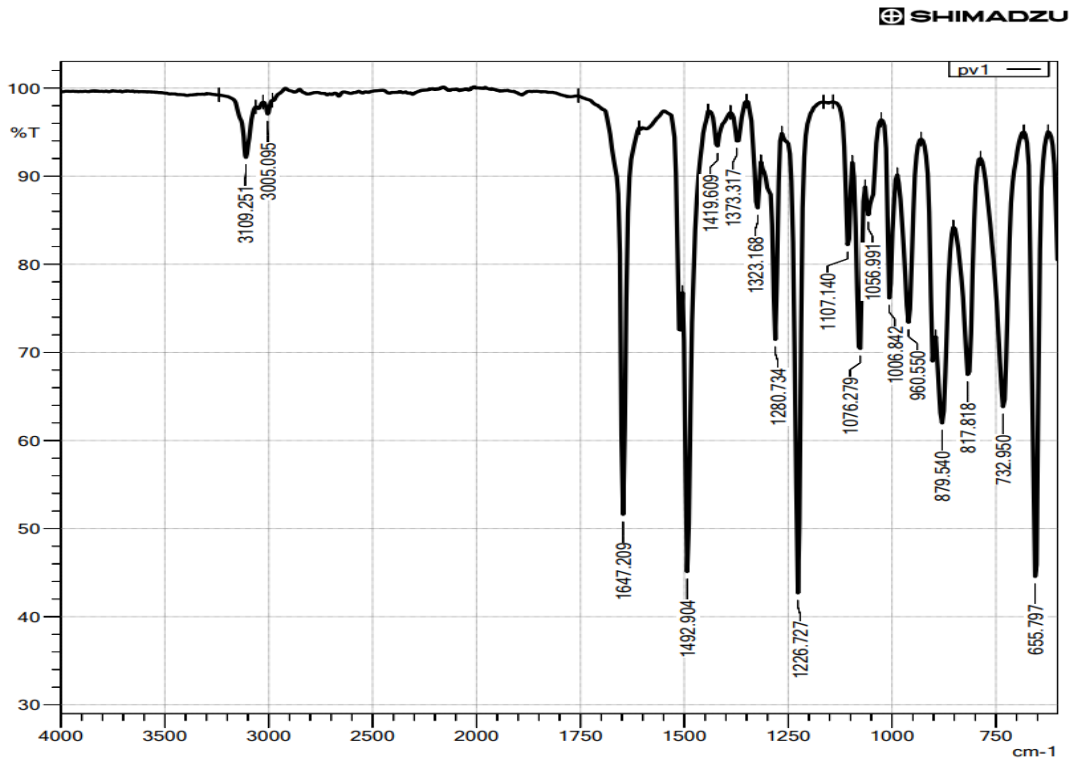
Şekil 4.1. Poli(VPA)'nın FT-IR spektrumu

Şekil 4.1' de gösterildiği gibi Poli(VPA)'nın FT-IR spektrumunda görülen, 1173 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} ve 731 cm^{-1} 'deki bantlar: (P)-O-C ester grubunun ve 924 cm^{-1} 'deki bandın absorpsiyonları, P-O-(C) titreşimlerine atfedilmiştir. (P)-O-H eğilme titreşimi: 972 cm^{-1} 'de ve geniş (P)-O-H germe bandı: 2328 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bu sonuçlar literatürde bildirilenlere (Parvole ve Jannasch, 2008) çok benzerdir. PVPA'nın FT-IR spektrumu, literatür ile tutarlı sonuçlara sahiptir, bu da polimerin başarıyla sentezlendiğini açıkça göstermektedir.

Diğer monomerlerden olan vinil imidazol'ün polimerleşmesi sonucunda olan Poli(VIM) spektrumu (Şekil 4.2) incelendiğinde, vinil grubunda yer alan (-CH=CH₂) halka gerilme titreşimleri $3113 - 1548\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktalarını gösterirken, (C-H) ve (C=C) germe bandları $3113 - 1548\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktalarına karşılık gelir, 1005 ve 650 cm^{-1} 'deki tepe noktaları şuna karşılık gelir. Yaklaşık 1649 ve 1230 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler, sırasıyla (C=N) ve (C-N) bağlarının gerilme titreşimine karşılık gelir (El Hoshoudy ve ark, 2015).

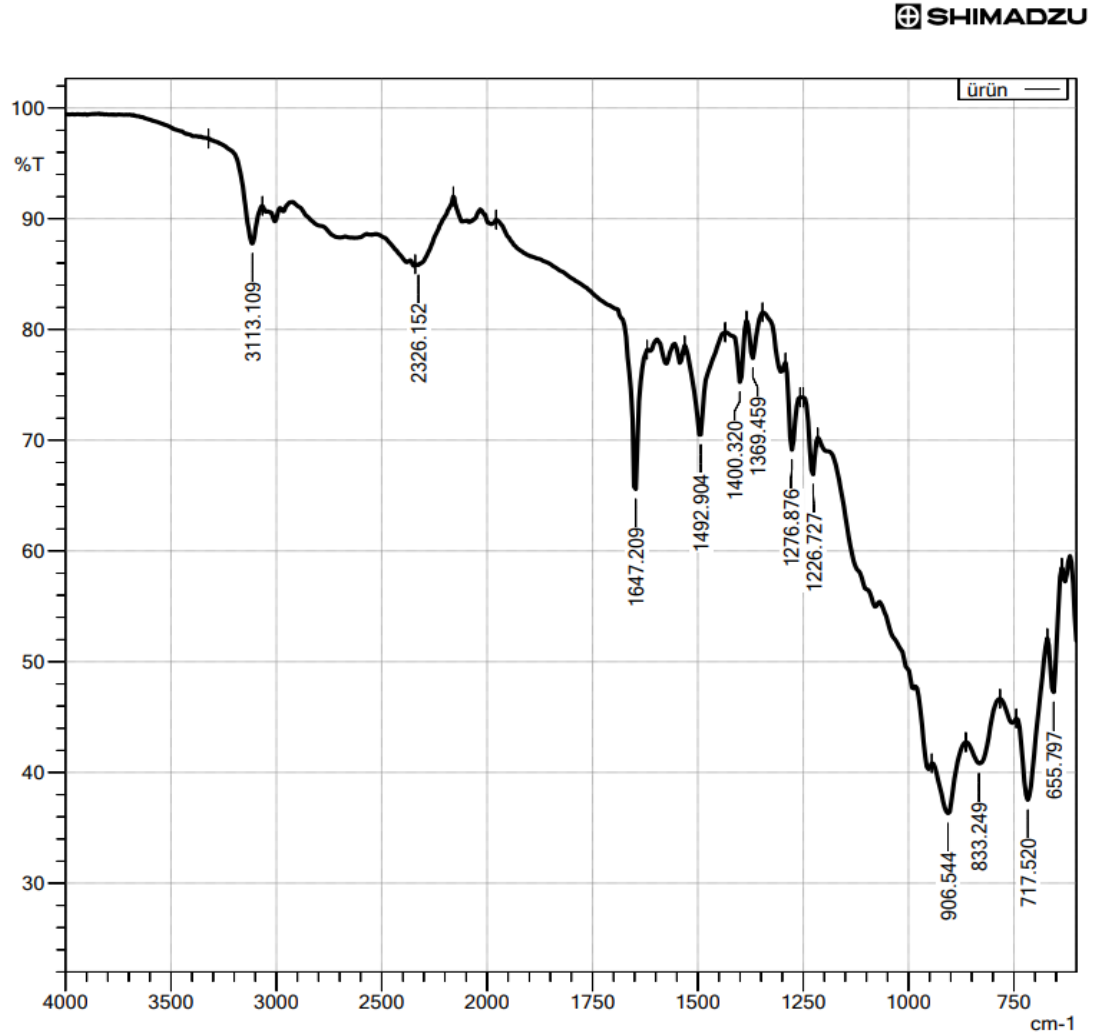
Poli(VIM)'mın FT-IR spektrumu, literatür ile tutarlı sonuçlara sahiptir, bu da polimerin başarıyla sentezlendiğini açıkça göstermektedir.

Sentezlenen ürünün ise FT-IR spektrumunda VPA'in VI ile kopolimerizasyonu, imidazol halkalarının "serbest" nitrojeninin imidazolyum iyonu oluşturmak üzere protonasyonu sonuçlanır. Bu, 1647 cm^{-1} yakınında güçlü bir tepe noktasının ortaya çıkmasıyla açıklanabilir. N-H gerilmeleri 3140 cm^{-1} 'de nispeten artar, bu da protonasyonun bir başka kanıtıdır.



Şekil 4.2. Poli(VIM) FT-IR spektrumu

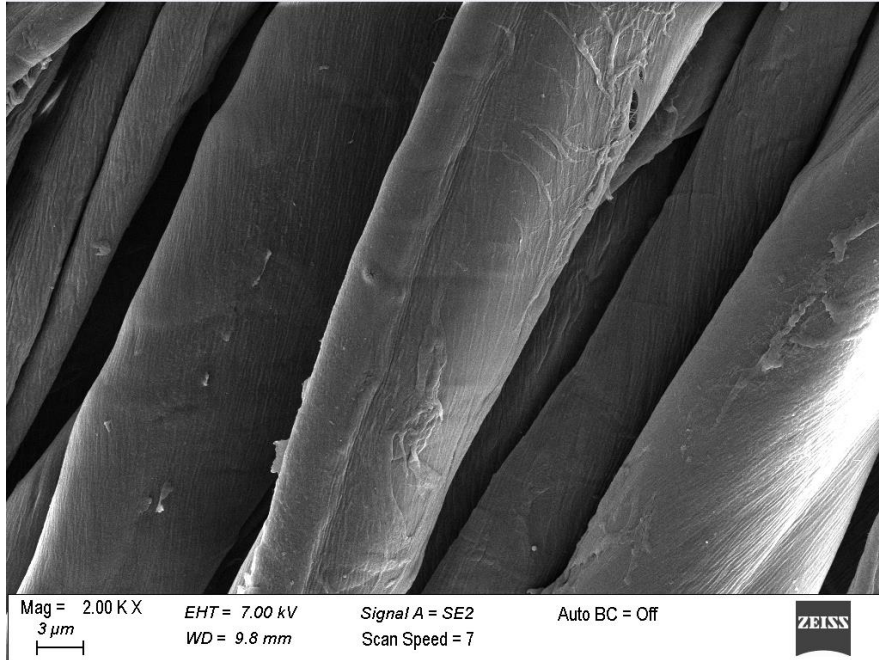
Sentezlenen ürünün FT-IR spektrumu Şekil 4.3 de verilmiştir. Bağlantı noktaları incelendiğinde vinilimidazol ile vinil fosfonik asitin başarılı bir şekilde sentezlendiği kanıtlanmıştır.



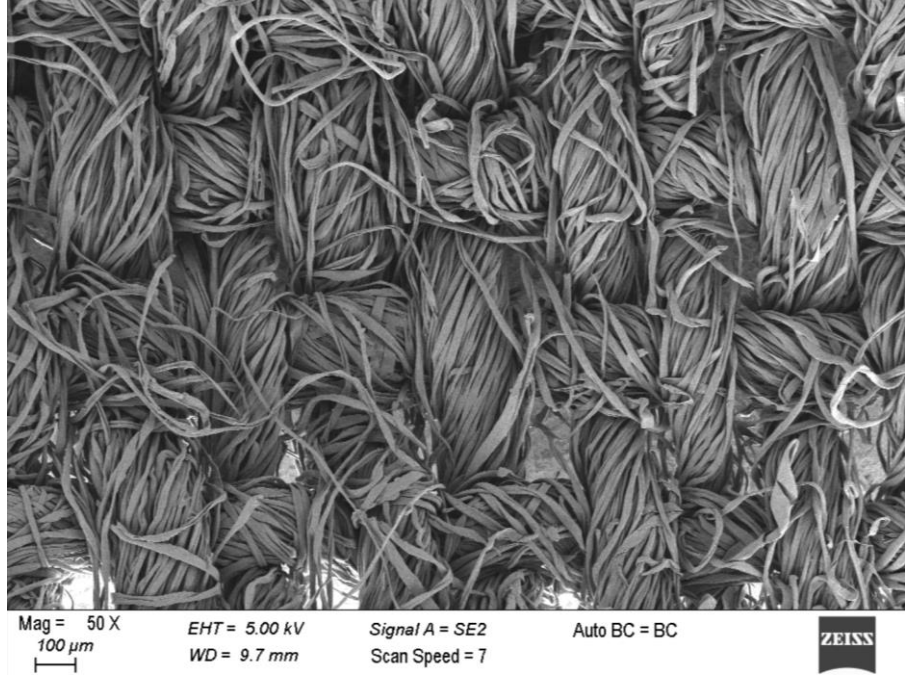
Şekil 4.3. Sentezlenen ürünün FT-IR spektrumu

4.2. Polimer applike edilmiş pamuklu kumaşın SEM-EDS görüntüleri

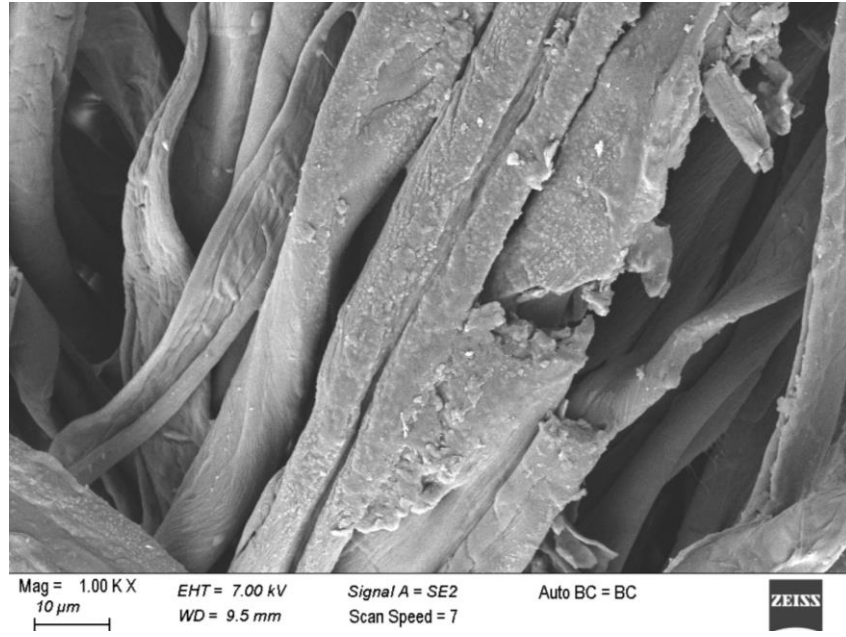
%100 pamuklu kumaşın ham, güç tutuşur polimer ile muamele edilmiş ve yanma işleminden sonraki lif görüntüleri SEM cihazı ile incelenmiştir. İşlem görmemiş ham kumaşın lif görüntülerine bakıldığında liflerde herhangi bir deformasyon olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.4). Polimer ile emdirilmiş kumaşın yüzey görüntülerinde liflerde herhangi bir pürüzlülüğün olmadığı saplanmamıştır (Şekil 4.5). Yanma sonrasında Şekil 4.6’da gösterildiği gibi kumaş üzerinde kömürleşme kalıntıları ve liflerde kopmalar mevcuttur. Lif görüntüsünde ise lifte çok az deformasyonlar gözlemlenmiştir (Şekil 4.7). Deneme yapılan kumaşın SEM görüntüsü Şekil 4.8’ de verilmiştir.



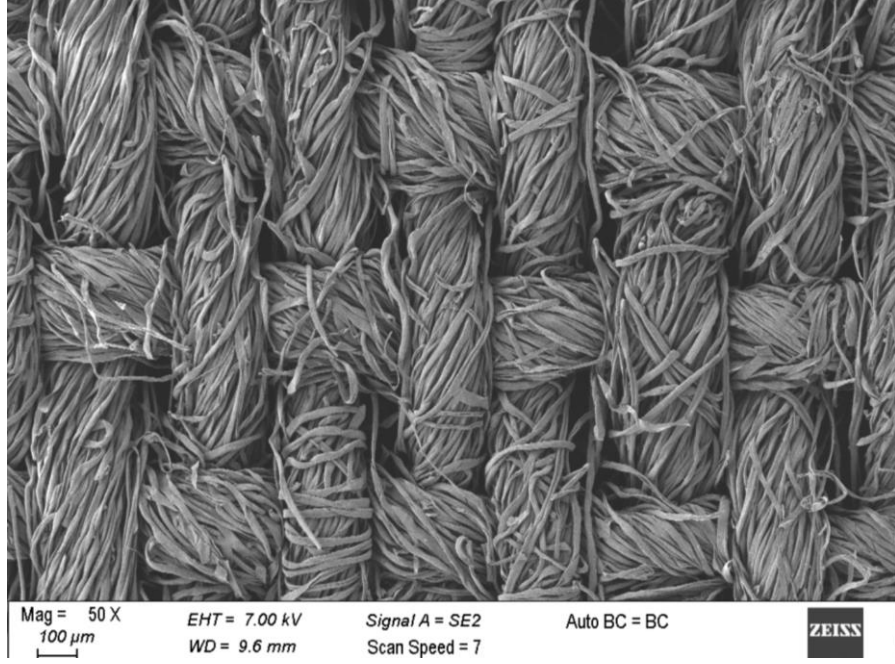
Şekil 4.4. %100 pamuklu ham kumaşın SEM görüntüsü



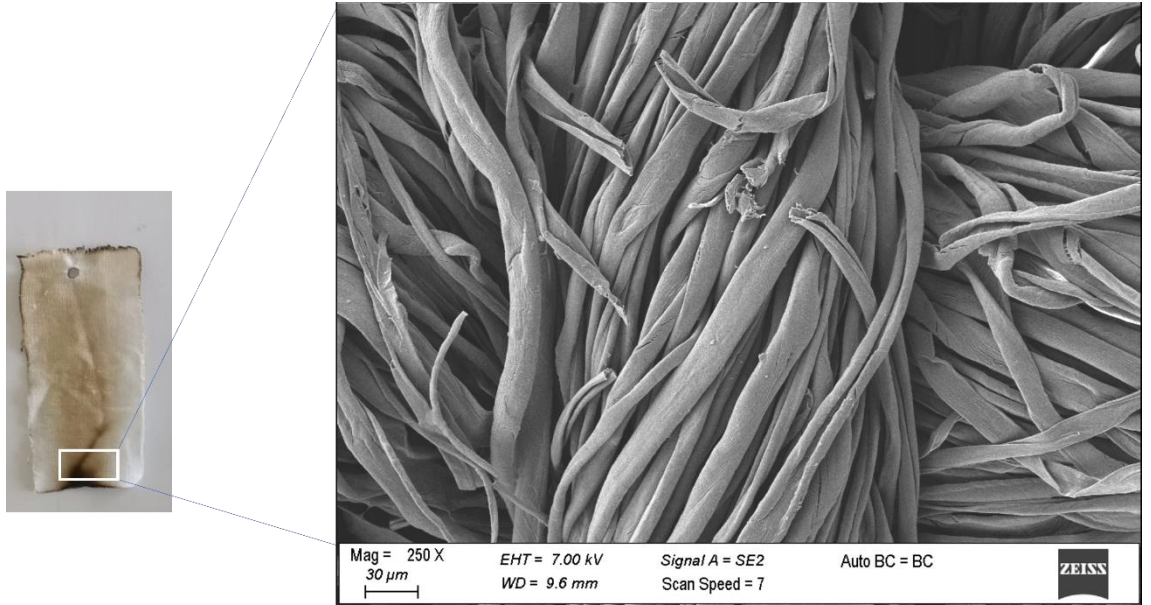
Şekil 4.5. Polimerin %100 pamuklu kumaşa emdirilip yakılmadan önceki SEM görüntüsü



Şekil 4.6. Yakma işlemine tabii tutulan kumaşın lif yapısı

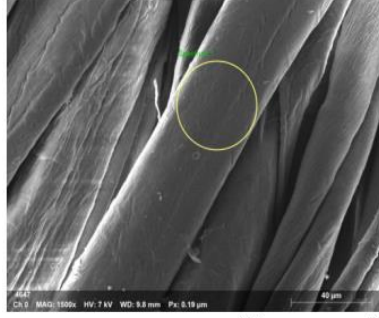


Şekil 4.7. Polimerin pamuklu kumaşa emdirilip yakıldıktan sonraki SEM görüntüsü

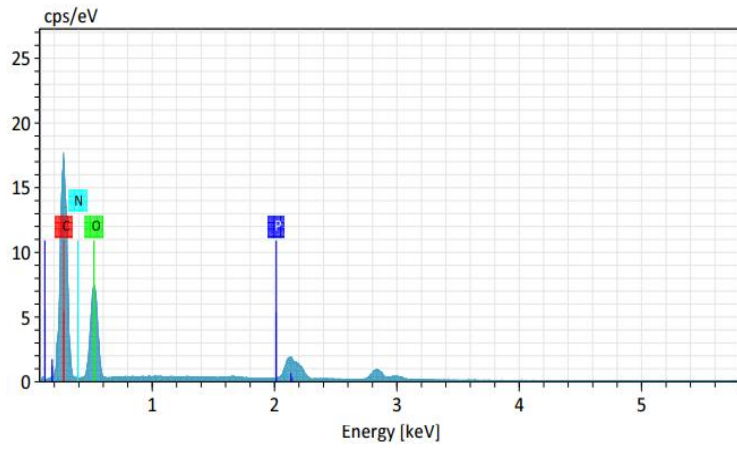


Şekil 4.8. Deneme yapılan kumaşın SEM görüntüsü

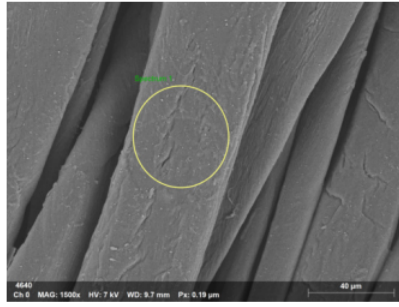
Aşağıda verilen ham, polimer ve applike edilmiş kumaş örneklerinin SEM-EDS görüntülerine bakıldığında yanma ile birlikte içerdikleri atomların yüzdelерinin değiştiği görülmektedir (Şekil 4.9.- 4.10.- 4.11.)



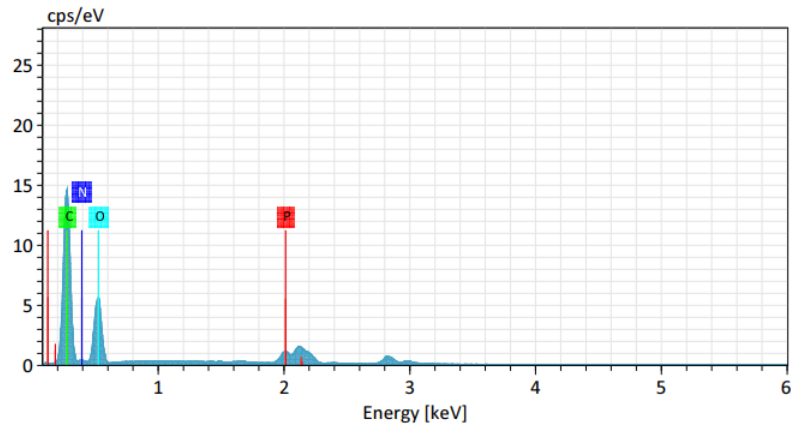
Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
4647	3/18/2022	4:19:24 PM	7.0 keV	1500x	9.8 mm



Şekil 4.9. Ham kumaşın SEM-EDS analizi

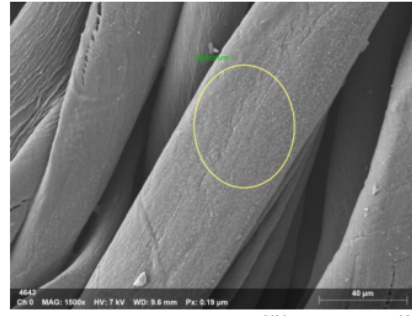


Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
4640	3/18/2022	3:52:30 PM	7.0 keV	1500x	9.7 mm

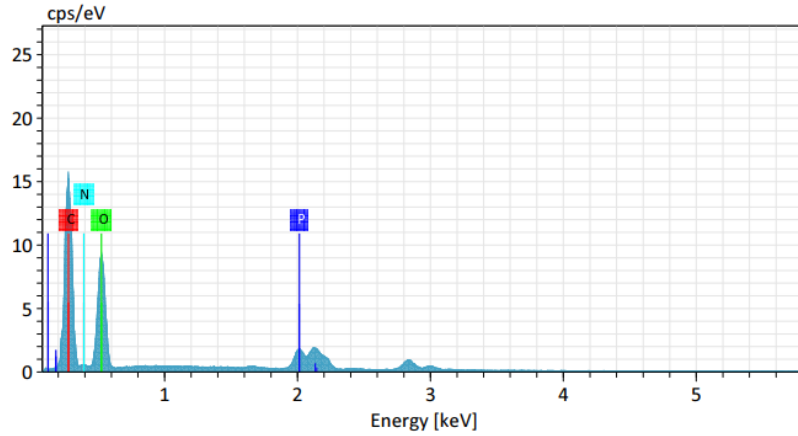


Spectrum	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Phosphorus
Spectrum 1	57.03	4.50	31.18	7.28

Şekil 4.10. Polimer kumaşın SEM-EDS analizi



Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
4643	3/18/2022	4:06:13 PM	7.0 keV	1500x	9.6 mm



Spectrum	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Phosphorus
Spectrum 1	49.45	4.07	37.61	8.87

Şekil 4.11. Polimer kumaşın yanmış SEM-EDS analizi

4.3 Limit Oksijen İndeksi (LOİ) test sonuçları

LOİ testi Bursa Teknoloji Koordinasyon ve AR-GE Merkezi (BUTEKOM) laboratuvarında yapılmıştır.

%100 pamuklu kumaş örneğine 1:10 flote oranında Poli(vinilfosfonik asit-vinil imidazole)/saf su) olacak şekilde hazırlanan güç tutuşur çözeltisi soğuk emdirme yöntemi uygulanarak malzemenin kumaşa tutunumu sağlanmıştır. Yapılan LOİ testine göre işlem uygulanmamış %100 pamuklu kumaşın LOİ değeri 18.3 iken sentezini yaptığımız güç tutuşur polimer malzemenin yukarıda açıklanan yöntem ile %100 pamuklu kumaşa uygulanmış LOİ test sonucu 31.4'dür. Bu sonuçta SEM görüntülerini destekleyici niteliktedir...

5. SONUÇ

Sentezlediğimiz poli(vinilimidazol-vinilfosfonik asit) aktarılmış kumaşın ile muamele yapılmış kumaş ile ham kumaşın yanma davranışı incelendiğinde FR'lı kumaşın etkin bir şekilde tutuşmayı geciktirdiğini hatta kendi kendine sönmüldüğü gözlemlenmiştir.

Kütle polimerizasyonu ile reaksiyon sırasında çözücü buharlaşmadan kaynaklı patlamaların minimuma indirilmiştir.

Pamuklu kumaşlarda yüksek sıcaklıklarda liflerin açılması ile polimerin kumaşa daha iyi difüzyonu ile daha iyi pick-up değerleri bulunmuştur.

Sıcaklık denemelerinde iyi pick-up değeri 90 0C'de olmasının sebebi pamuk liflerinin bu sıcaklıkta daha iyi açılıp malzemeyi hapsedmesidir.

En iyi pick-up değerleri 1:1 flote oranlarındaki FR/Su karışımında elde edilmiştir.

SEM görüntüleri bu sonuçları desteklemektedir.

Kumaşa aktarım yöntemleri kıyaslanmasında en yüksek pick-up değeri 8 saatlik merserizasyon süresinde 15 Be'de, 1:1 FR solüsyonunda olduğu görülmüştür. Fakat yıkama ile kumaşın pick-up değerinin 35.8 düşmesiyle yanma davranışı göstermiştir.

Ham kumaşın ilk tutuşma süresi yaklaşık 15 sn iken polimer kaplı kumaşın tutuşma ve kendini sönmüleme süresi 36 sn dir. Bu durum polimerin başarı ile hem sentezlendiğinin hem de kumaşa aktarılmış olduğunun kanıtıdır.

Reaksiyon süresinin kısa olması, sentez koşulunun kolay ve tepkime sıcaklığının kontrol edilebilir olması sanayi odaklı çalışmaları için önemlidir.

Sentezlenen FR polimerlerden Poli(vinilimidazol-vinilfosfonik asit) için patent başvurusu yapılmış ve Bursa Uludağ Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Bical, A. (2014). *Pamuk/Polyester Karışımı Dokuma Kumaşlarda Güç Tutuşurluğun Sağlanmasına Yönelik Apre Kimyasalının Geliştirilmesi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Carraher Jr, C. E. (2012). *Introduction to polymer chemistry*. CRC press, 22-54 pp.
- Chen, L., & Wang, Y. Z. (2010). A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants. *Polymers for Advanced Technologies*, 21(1), 1-26
- Cho, J. H., Lee, S., Jeon, H., Kim, A. H., Lee, W., Lee, Y., ... & Lee, J. (2020). Tetrabromobisphenol A-induced apoptosis in neural stem cells through oxidative stress and mitochondrial dysfunction. *Neurotoxicity Research*, 38, 74-85
- Cowie, J. M. G., & Arrighi, V. (2007). *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. CRC press, 23 pp.
- Çelebi K. Poliester Örme Kumaşın Güç Tutuşurluk Davranışının İncelenmesi. Bursa : Uludağ Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- Dasari, A., Yu, Z. Z., Cai, G. P., & Mai, Y. W. (2013). Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 38(9), 1357-1387.
- Duran, K. , Bahtiyari, I. , et al . (2007) Protective nonwoven technical textiles. *Tekstil Ve Konfeksiyon*, 17: 174–177.
- El Hoshoudy, A., Desouky, S., Al-sabagh, A., El-kady, M., Betiha, M., & Mahmoud, S. (2015). Synthesis and characterization of polyacrylamide crosslinked copolymer for enhanced oil recovery and rock wettability alteration. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*, 3(4), 43-55.

Harımdar, N. & Akarslan, F.. (2020). Pamuklu Tekstil Mamullerine Güç Tutuşurluk Özelliğinin Kazandırılması İçin Alternatif Kimyasalların Araştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (19), 290-296.

Hastie, J. W. (1973). Molecular basis of flame inhibition. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 77(6), 733.

Kashiwagi, T., Shields, J. R., Harris Jr, R. H., & Davis, R. D. (2003). Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight. *Journal of applied polymer science*, 87(9), 1541-1553.

Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials science and engineering: R: Reports*, 63(3), 100-125.

Liu, M., Huang, S., Zhang, G., & Zhang, F. (2019). Synthesis of P–N–Si synergistic flame retardant based on a cyclodiphosphazane derivative for use on cotton fabric. *Cellulose*, 26(12), 7553-7567.

Montalbano, A. M., Albano, G. D., Anzalone, G., Moscato, M., Gagliardo, R., Di Sano, C., ... & Profita, M. (2020). Cytotoxic and genotoxic effects of the flame retardants (PBDE-47, PBDE-99 and PBDE-209) in human bronchial epithelial cells. *Chemosphere*, 245, 125600.

Jeon, H., Lee, J., Park, J., & Kang, C. (2021). Eco-friendly, less toxic, and washing-durable flame-retardant finishing for cotton fabrics using a blocked isocyanate and 3-(dimethylvinylphosphono)-N-methylolpropionamide. *Materials Chemistry and Physics*, 273, 125149.

Rao, W., Shi, J., Yu, C., Zhao, H. B., & Wang, Y. Z. (2021). Highly efficient, transparent, and environment-friendly flame-retardant coating for cotton fabric. *Chemical Engineering Journal*, 424, 130556.

Piao, J., Ren, J., Wang, Y., Feng, T., Wang, Y., Liu, W., Chen, X. (2022). Green P–N coating by mechanochemistry: efficient flame retardant for cotton fabric. *Cellulose*, 29(4), 2711-2729.

Sharkey, M., Harrad, S., Abdallah, M. A. E., Drage, D. S., & Berresheim, H. (2020). Phasing-out of legacy brominated flame retardants: The UNEP Stockholm Convention and other legislative action worldwide. *Environment International*, 144, 106041.

Schindler, W.D., Hauser, P. J. (2004). Flame-retardant finishes, *Chemical Finishing of Textiles*, 98-116.

Zhang, S., & Horrocks, A. R. (2003). A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1517-153.

Wang, X., Song, L., Pornwannchai, W., Hu, Y., & Kandola, B. (2013). The effect of graphene presence in flame retarded epoxy resin matrix on the mechanical and flammability properties of glass fiber-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 53, 88-96.

Wang, S., Sun, L., Li, Y., Wang, H., Liu, J., Zhu, P., & Dong, C. (2021). Properties of flame-retardant cotton fabrics: Combustion behavior, thermal stability and mechanism of Si/P/N synergistic effect. *Industrial Crops and Products*, 173, 114157.

Weil, E. D., & Patel, N. G. (2003). Iron compounds in non-halogen flame-retardant polyamide systems. *Polymer degradation and stability*, 82(2), 291-296.

Hastie, J. W. (1973). Molecular basis of flame inhibition. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 77(6), 733.

Shen, D.; Xu, Y.-J.; Long, J.-W.; Shi, X.-H.; Chen, L.; Wang, Y.- Z. Epoxy resin flame-retarded via a novel melamine-organophosphinic acid salt: Thermal stability, flame retardance and pyrolysis behavior. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2017, 128, 54–63.

Shi, X. H., Liu, Q. Y., Li, X. L., Du, A. K., Niu, J. W., Li, Y. M., ... & Wang, D. Y. (2022). Construction phosphorus/nitrogen-containing flame-retardant and hydrophobic coating toward cotton fabric via layer-by-layer assembly. *Polymer Degradation and Stability*, 197, 109839.

S.Y. Lu, I. Hamerton, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1661–1712, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00018-7).

V.S. Levchik, A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants, *J. Fire Sci.* 24 (2006) 345–364.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aslı PANDURU

Doğum Yeri ve Tarihi :

Yabancı Dil : İngilizce: Orta seviyede

Eğitim Durumu

Lise : Bahçeşehir Atatürk Lisesi, İstanbul

Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi /Eskişehir

Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa

Çalıştığı Kurum/Kurumlar: Doğru Otomotiv Kauçuk San. VE Tic. A.Ş (2023-..)

Sembol Boya San. VE Tic. A.Ş – (2022-2023)

İletişim (e-posta) :

Bildiriler/ Patentler:

– POLİ (VİNİLFOSFONİK ASİT-CO-VİNİL İMİDAZOL) KOPOLİMERLERİNİN GÜÇ TUTUŞUR MALZEME YAPIMINDA KULLANIMI (2022) Patent No: 2022/013411
Patent Başvuru Sahipleri: Ali KARA, Aslı PANDURU, ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ TEKNOLOJİ TRANSFER OFİSİ Patent Buluş Sahipleri : Ali KARA, Aslı PANDURU

– POLİ (DİMETİL VİNİLFOSFONİK ASİT-CO-VİNİL İMİDAZOL) KOPOLİMERLERİNİN GÜÇ TUTUŞUR MALZEME YAPIMINDA KULLANIMI (2022) Patent No: 2022

Patent Başvuru Sahipleri: Ali KARA, Aslı PANDURU, HARPUR Holding, ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ TEKNOLOJİ TRANSFER OFİSİ Patent Buluş Sahipleri : Ali KARA, Aslı PANDURU

– 2ND INTERNATIONAL CAPPADOCIA SCIENTIFIC RESEARCH CONGRESS held on June 17-19, 2022 / Cappadocia-Turkey

Sözlü sunum: POLİ (EGDMA-VİM) MİKROKÜRELERİNİN ASİT RED14 BOYARMADESİ ADSORPSİYONUNA PH ETKİSİNİN İNCELENMESİ

- 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi - 02.09.2014-05.09.2014 Poster Sunumu
Poster Konusu: [Zn(hfba)₂(H₂O)(2,2'-bipy)] Kompleksinin Fotofiziksel Özellikleri ve Çeşitli Alkol Üzerindeki Oksidasyonu
- 5. Ulusal Kataliz Kongresi Adana Çukurova Üniversitesi - 23.04.2014-26.04.2014 Poster Sunumu
Poster Konusu: Synthesis, Characterization of [Cu(OOC(CF₂)₂CF₃)₂(phen)(H₂O)] and Catalytic Activity on the Oxidation of Cinnamyl Alcohol Aslı PANDURU
- Ulusal Anorganik Kimya Kongresi Mersin Üniversitesi / Poster- 22-25.04.2015 Poster Sunumu
Poster Konusu: Heptafloro Bütirik Asit / 2'2-Piridin-Cd(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Benzil Alkol Oksidasyon Aktivitesinin Araştırılması