

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POLYESTER TEMELLİ KAPLAMALARDA KULLANILAN  
FARKLI ALEV GECİKTİRİCİLERİN KAPLAMALARIN  
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

**KADRIYE İPEK SEVİKOĞLU**

**KOCAELİ, 2021**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POLYESTER TEMELLİ KAPLAMALARDA KULLANILAN**  
**FARKLI ALEV GECİKTİRİCİLERİN KAPLAMALARIN**  
**ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

**KADRIYE İPEK SEVİKOĞLU**

**Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi** .....

**Dr. Öğr. Üyesi (Doç.Dr.) Erdinç DOĞANCI**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi** .....

**Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR**  
**Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi** .....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 01.02.2021**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında polyester bazlı kaplamalara eklenen farklı alev geciktiricilerin kaplamalar üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. İş hayatım ve eğitimimin ortak noktası olan bu konudaki tezimde ilk olarak yüksek lisans eğitimim ve kariyerimde çok büyük etkisi olan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ'a tüm emekleri ve sabrı için sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma üniversite-sanayi iş birliğinin bir örneği olarak, Kocaeli Üniversitesi ve Pulver Kimya San. ve Tic. AŞ'nin iş birliği ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmayı Pulver'de yapmama izin veren ve desteklerini esirgemeyen başta Çağatay PAKKAN olmak üzere, değerli Pulver Kimya yöneticilerine teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmam sırasında bana Pulver'de destek olan Yavuz GEZBELİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim sırasında ve iş hayatında bana her konuda yardımcı olan Ahmet ÖZCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman her koşulda yanımda olan, her şeyimi borçlu olduğum, desteğini hiç esirgemeyen annem Yücel TOPAL ve eşim Yahya SEVİKOĞLU'na minnettarım.

Şubat 2021

K. İpek SEVİKOĞLU

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER .....	3
1.1.Toz Kaplama .....	3
1.2.Termoset Toz Kaplamalar .....	5
1.3.Toz Kaplama Üretimi .....	5
1.4.Yanma .....	6
1.5.Polimerlerde Yanma .....	9
1.6.Alev Geciktiriciler .....	11
1.7.Mineral Alev Geciktiriciler .....	13
1.8.Halojenli Alev Geciktiriciler .....	14
1.9.Fosforlu Alev Geciktiriciler .....	14
1.10.Kabaran Alev Geciktiriciler .....	16
1.11.Azot Bazlı Alev Geciktiriciler.....	16
1.12.Silikon Bazlı Alev Geciktiriciler .....	17
2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	18
3.DENEYSEL ÇALIŞMA .....	26
3.1.Malzemeler .....	26
3.2.Kaplamaların Üretimi.....	26
3.3.Karakterizasyon Yöntemleri.....	28
3.3.1.Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	28
3.3.2.Termogravimetrik analiz (TGA) .....	28
3.3.3.Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	29
3.3.4.Alev dayanım testi.....	29
3.3.5.Konik kalorimetre .....	30
3.3.6.Optik mikroskop.....	30
3.3.7.Darbe testi.....	30
3.3.8.Adezyon testi .....	30
4.BULGULAR VE TARTIŞMA .....	32

4.1.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları.....	32
4.2.Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	36
4.3.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analiz Sonuçları.....	38
4.4.Alev Dayanım Testi Sonuçları.....	39
4.5.Konik Kalorimetre Sonuçları.....	44
4.6.Optik Mikroskop Sonuçları.....	46
4.7.Darbe Testi Sonuçları.....	48
4.8.Adezyon Testi (CrossCut) Sonuçları.....	51
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR.....	55
EKLER.....	59
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	69

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Fosforik Asit Yoğuşmasından Pirofosfat Yapı Oluşumu .....	15
Şekil 1.2.	Alkol Uç Gruplarının Dehidrasyonundan Sonra Karbon Karbon Çift Bağlarının Oluşumu .....	15
Şekil 1.3.	Melamin ve İlgili Ürünlerin Isıl Ayrışması .....	17
Şekil 3.1.	TGA Cihazının Genel Görünümü .....	iv
Şekil 3.2.	Alev Testi Düzenegi .....	29
Şekil 4.1.	AG'lerin FTIR Spektrumları .....	33
Şekil 4.2.	APP Katkılı Numunelerin FTIR Spektrumu.....	34
Şekil 4.3.	OP Katkılı Numunelerin FTIR Spektrumu .....	34
Şekil 4.4.	ÇB Katkılı Numunelerin FTIR Spektrumu.....	35
Şekil 4.5.	Karışım halinde AG içeren kaplamaların FTIR Spektrumları .....	36
Şekil 4.6.	T0, T1, T2, T3 Numunelerinin Alev Testi Sıcaklık-Zaman Grafiği.....	40
Şekil 4.7.	Amonyum Polifosfat Katkılı T1, T2, T3 Kaplamalarının Alev Testi Sonrası Görünümleri .....	40
Şekil 4.8.	T0, T4, T5, T6 Numunelerinin Alev Testi Sıcaklık-Zaman Grafiği.....	41
Şekil 4.9.	Alüminyum Dietil-fosfinat Katkılı T4, T5, T6 Kaplamaların Alev Testi Sonrası Görünümleri .....	41
Şekil 4.10.	T0, T7, T8, T9 Numunelerinin Alev Testi Sıcaklık-Zaman Grafiği.....	42
Şekil 4.11.	Çinko Borat Katkılı Kaplamaların T7, T8, T9 Alev Testi Sonrası Görünümleri .....	42
Şekil 4.12.	T0, T10, T11, T12 Numunelerinin Alev Testi Sıcaklık-Zaman Grafiği .....	43
Şekil 4.13.	Karışık Alev Geciktiricili T10, T11, T12 Kaplamalarının Alev Testi Sonrası Görünümleri .....	43
Şekil 4.14.	Konik Kalorimetre Isı Yayılım Hızı- Sıcaklık grafiği .....	46
Şekil 4.15.	T0 Kaplamasının Yanma Sonrası Optik Mikroskop Görünümü .....	46
Şekil 4.16.	T2 Kaplamasının Yanma Sonrası Optik Mikroskop Görünümü .....	47
Şekil 4.17.	T5 Kaplamasının Yanma Sonrası Optik Mikroskop Görünümü .....	47
Şekil 4.18.	T8 Kaplamasının Yanma Sonrası Optik Mikroskop Görünümü .....	48
Şekil 4.19.	APP Katkılı T1, T2, T3 Kaplamalarının 25kg.cm Değerinde Darbe Testi Sonuçları.....	49
Şekil 4.20.	OP Katkılı T4, T5, T6 Kaplamalarının Darbe Testi Sonuçları .....	49
Şekil 4.21.	ÇB Katkılı T7, T8, T9 Kaplamalarının 25kg.cm Değerinde Darbe Testi Sonuçları.....	50
Şekil 4.22.	Karışık Alev Geciktiricili T10, T11, T12 Kaplamalarının 25kg.cm Değerindeki Darbe Testi Sonuçları .....	50
Şekil 4. 23.	Tüm Kaplamaların Adezyon Testi Sonuçları .....	52

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Toz Boya Avantaj ve Dezavantajları .....	4
Tablo 3.1.	Polyester Bazlı Alev Geciktiricili Kaplama Formülasyonları .....	27
Tablo 3.2.	Adezyon Testi Sonuç Değerlendirme Tablosu .....	31
Tablo 4.1.	TGA Sonuçları .....	38
Tablo 4.2.	DSC Sonuçları .....	39
Tablo 4.3.	Tüm Kaplamaların Alev Testi Dayanım Süreleri.....	44
Tablo 4.4.	Konik Kalorimetre Testi Sonuçları.....	45



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Kısaltmalar

AG	: Alev Geciktirici
AlPi	: Alüminyum Dietilfosfinat
APP	: Amonyum PoliFosfat
ATH	: Alüminyum Trihidrat
ATR-FTIR	: Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Zayıflatılmış Toplam Yansıma Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
BA	: Borik Asit
BPO4	: Boron Phosphate (Bor Fosfat)
BSi	: Boron Silikat
B2O3	: Borik Oksit
CO2	: Karbondioksit
ÇB	: Çinko Borat
EG	: Expandable Graphite (Genleşebilir Grafit)
FESEM	: Field Emission Scanning Electron Microscope (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi)
FR	: Flame Retardant (Alev Geciktirici)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GC-MS	: Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi)
HRR	: Heat Release Rate (Isı Salınım Hızı)
HRTEM	: High-Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü İletim Elektron Mikroskopisi)
IFRC	: Intumescent Fire Retardant Coatings (Şişen Yangın Geciktirici Kaplamalar)
LaB	: Lantan Borat
LOİ	: Limit Oksijen İndeksi
MC	: Melamin Cyanurate (Melamin Siyanür)
MCC	: Micro Scale Spectroscopy (Mikro Ölçekli Yanma Kalorimetresi)
MEL	: Melamin
OP	: Organo-Phosphate (Alüminyum Dietil-Fosfinat)
PBT/GF	: Poly(butylene terephthalate)/ Glass Fiber (Cam Elyaf Takviyeli Poli(butilentereftalat))
PER	: Pentaeritritol
PP	: Polipropilen
PU	: Poliüretan
PVC	: Poly(vinyl chloride) (Poli(vinil klorür))
RP	: Red Phosphorus (Kırmızı Fosfor)



XRD : X Ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)  
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi)  
TiO<sub>2</sub> : Titanyum Dioksit  
ZnB : Zinc Borate (Çinko Borat)



## **POLYESTER TEMELLİ KAPLAMALARDA KULLANILAN FARKLI ALEV GECİKTİRİCİLERİN KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

### **ÖZET**

Polyester bazlı kaplamalar dış mekân uygulamaları, yüksek dayanımları ve antikorozyif davranışları nedeniyle en çok kullanılan kaplama türlerinden biridir. Polyester kaplama malzemesi, kaplama sektöründe son kat boyayı oluşturan plastik toz partiküllerdir. Toz kaplama, metal parçaların kaplanması için bir standarttır ve yıllar içinde iyi bilinen bir kaplama haline gelmiştir. Bu çalışmada polyester kaplamanın alev geciktirici özelliklerinin geliştirilmesi için çalışılmıştır. Bu amaçla polyester/primid esaslı kaplama üç farklı alev geciktirici katkı kullanılarak ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiştir. Kaplama bileşimi içinde, alev geciktirici olarak Amonyum Polifosfat, Alüminyum Dietil-fosfinat ve Çinko Borat ayrı ayrı ve karışım halinde kullanılmıştır. On üç farklı bileşimde kaplama üretilmiştir. Pigment olarak yapının korunması için kaplama bileşiminde Titanyum Dioksit kullanılmıştır. Polyester kaplamaların alev geciktirici özelliklerini geliştirmek için alev geciktirici malzemelerin miktar ve türleri değiştirilmiştir. Bu şekilde üretilen alev geciktiricili kaplamaların karakterizasyonu için termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), konik kalorimetre, alev testi, darbe testi ve adezyon testi yapılmıştır. TGA sonuçlarında Alüminyum Dietilfosfinat (OP) ve Amonyum Polifosfat (APP) bozunma başlama sıcaklığını arttırırken, en yüksek kalıntı %20 Çinko Boratlı numunede elde edilmiştir. DSC analizinde, tüm alev geciktirici toz kaplamalar için camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) 52°C ile 59°C arasında belirlenmiştir. %10 alev geciktirici içeren bileşimlere alev geciktirici türü etkisini anlamak için konik kalorimetre testi uygulanmıştır ve OP katkılı kaplama en geç tutuşan ve en az maksimum ısı salınımı veren numune olmuştur. Alev geciktirici mekanizmasını belirlemek için yangın testi kullanılmıştır. Yangın testinin sonuçları alev geciktirici miktarının etkili olduğunu göstermiştir. Alev geciktirici miktarının kaplama bileşiminde arttırılmasının, metal yüzeyini koruduğu ve alev dayanım süresini arttırdığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Alev Geciktirici, Amonyum Polifosfat, Çinko Borat, Konik Kalorimetre, Polyester Kaplama.

## **THE EFFECTS OF DIFFERENT FLAME RETARDERS USED IN POLYESTER BASED COATINGS ON THE PROPERTIES OF THE COATS**

### **ABSTRACT**

Polyester based coating is one of the most popular coating methods because of their outdoor applications, high strengths and anticorrosive behavior. The polyester coating material is the plastic powder particles forming the topcoat in coating industry. It is a standard for coating metal parts and has become well-established over the years. In this study fire retardant properties of polyester coating were investigated. For this purpose, polyester/primid based coating was produced by using three different flame-retardants. Ammonium Polyphosphate, Aluminum Diethyl-phosphinate and Zinc Borate were used separate and together in thirteen formulations as flame-retardants and titanium dioxide was used as pigment and protection of structure. Different formulations were prepared to determine the effects of the amount and types of the fire retardants materials on the fire-retardant properties of polyester coats. Thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), cone calorimeter, fire tests, impact factor and adhesion tests were performed to the characterization of the fire-retardant powder coats. The highest residue in TGA results was obtained in the sample of 20 wt% Zinc borate. In DSC analysis, the glass transition temperatures ( $T_g$ ) were measured between 52 °C and 59 °C for all the fire- retardant powder coats. Cone calorimeter was used to understand flame retardant's behavior in four formulations which has 10% amount of flame retardant and the OP coating was the sample that ignited the latest and giving the least maximum heat release. To measure flame retardant mechanism fire test was used and same trials were tested three times to get true consequents. Results of the fire test were affected that the fire-retardant amount in the fire tests. In addition, increasing the amount of fire retardants provided increase the protection of metal surface and flame resistance time.

**Keywords:** Flame Retardant, Ammonium Polyphosphate, Zinc Borate, Cone Calorimeter, Polyester Coating.

## GİRİŞ

Doğal ve sentetik polimer malzemeler günümüzde çok fazla alanda ve çok daha zorlu çevre koşulları altında kullanılmaktadır. Bununla birlikte, can ve mal kaybına neden olan bu polimerik malzemelerin kullanımı sonucu oluşabilecek yangın tehlikesi ile ilgili, resmî kurumlar, tüketiciler ve üreticiler arasında endişe vardır. Polimerlerin yanıcılığını azaltmak için alev geciktiricilerin kullanımı ve dumanı/zehirli gazları azaltmak için yeni malzemelerin geliştirilmesi ve bu malzemelerin uygulamada kullanılması önemli bir konu haline gelmiştir (Wilkie, 2000). Alev geciktiricilerin gerekli olduğu başlıca pazarlar arasında inşaat, elektronik bileşenler ve ulaştırma ile uğraşan endüstriler gelmektedir (Lu, 2002). Malzemelerin yangına karşı korunması inşaat sektöründe önemli bir konu haline gelmiştir. Alev geciktiricili kaplama kullanımı, malzemeleri yangına karşı korumanın en kolay, ekonomik ve en etkili yollarından biridir ve kolay işlenir ahşap üzerinde de kullanılabilir (Garba, 1998). Alev geciktiricili kaplamaların iki ana üstünlüğü vardır. Isının nüfuz etmesini ve alevlerin yayılmasını önleyebilir. Üstelik malzemelerin iç özelliklerini de çok fazla (örneğin mekanik özellikleri) değiştirmez. Alev geciktiricinin hareketi hem buhar fazında hem de yoğunlaşma fazı boyunca veya her ikisinde de meydana gelebilir. Yanma karmaşık bir süreçtir: farklı matris reçineleri ve farklı alev geciktiricilere sahip farklı mekanizmalarla gerçekleşebilir. Bununla birlikte, alev geciktiricili kaplamaların mekanizma analizi günümüzde nadiren bilinmektedir (Gu, 2007).

Günümüzde en büyük felaketlerden biri olan yangına karşı alınan önlemlerin başında alev geciktiricili kaplamalar bulunmaktadır. Kaplamalar yaş ve toz kaplama olacak şekilde başlıca ikiye ayrılabilir. Sadece kaplama/boyama yapmak yangın esnasında yeterli olmayacağından boyalara katkı maddeleri ilave edilerek fiziksel ve mekanik özellikler iyileştirilmektedir. Bunların başında alev geciktiricili kaplamalar, yangına karşı koruma sağlamak için giderek daha çok tercih edilen bir yol olmaktadır (Megat-Yusoff ve diğ., 2011).

Yangından korunma temelden yapılmalıdır ve yaşamımızda oldukça fazla yeri olan inşaat sektöründen başlamalıdır. Yaşadığımız evler, çalıştığımız binalar, okullar, hastaneler ve daha birçok bina yüksek mukavemet sağladığı için çelik yapılardan yapılmaktadır. Ancak çelik yapıların yangından kaplamalar ile korunması gerekmektedir. Çünkü yangın esnasında çeliğin sıcaklığı birkaç saniye içinde 400oC-500°C derecelere ulaşacaktır. 600°C ve üzeri sıcaklık değerlerinde çelik yapılarda dayanım değerleri tamamen bitmekte ve çelik yapıda aniden çökme gözlenmektedir (Megat-Yusoff ve diğ., 2011). Bu nedenle yangın esnasında bulunduğumuz binaların birkaç saniyede çökmesini önlemek için alev ya da yangına dayanıklı bir boya ile kaplama en yaygın kullanılan yöntem olmuştur. Kaplamanın kalınlığı ve dayanımı, çelik yapıyı yangından korumak için hayati bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada çevreye zararsız olan toz kaplamanın yangın dayanımı incelenmiş ve farklı alev geciktiricilerle artırılmaya çalışılmıştır.

Polimerik kompozitlerde kullanılan alev geciktiricilerin birçok çeşidi bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında farklı alev geciktiricilerin standart toz boya reçetesinde kullanımı ile alev geciktirici miktarları ve çeşitleri arasındaki üstünlükler ve eksiklikler incelenmiştir. Eklenen alev geciktirici katkıların boyanın mekanik ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilememesi gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı farklı alev geciktiricilerin toz boya ile çelik yapılara uygulanması ve yangın esnasında alev ile çelik arasında bir bariyer oluşturarak artan sıcaklığı çelik yapıya olabildiğince geç iletmesini sağlamaktır. Bu iletim için geçen sürenin, can ve mal kaybını azaltmak için, olabildiğince artırılması hedeflenmiştir. Yapılan karakterizasyon testleri ile üretilen farklı malzemelerin ısıl bozunma, mekanik, fiziksel ve yanma gibi özellikleri incelenmiştir. Tez çalışması beş bölümden oluşmaktadır. Tezin giriş kısmında, alev geciktiricili polyester kaplama kullanımının önemine değinilmiştir. 1. Bölümde, toz boya üretimi ve alev geciktirici katkıları hakkında genel bilgiler verilmiştir. 2. bölümde literatüre araştırması sonucu bulunan ve alev geciktirici kullanımı ile yapılmış olan kaplama ile ilgili çalışmalar özetlenmiştir. Bölüm 3'te tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler, örnek üretimi ve kullanılan karakterizasyon testleri sunulmuştur. Bölüm 4'te tez çalışmasında yapılan test sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Son bölümde ise yapılan tez çalışmasının sonuçları derlenmiştir.

## 1. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde, çalışmanın amacı, çalışmada kullanılan toz kaplama yönteminin eksiklikleri, üstünlükleri ve kullanılacak alev geciktirici türlerini anlamak ve karar vermek için teorik açıklamalara yer verilmiştir.

### 1.1.Toz Kaplama

İçeriğinde organik çözücü ya da su içermeyen elektrostatik olarak uygulanan bir kaplama çeşididir. Yaş boya ile kıyaslandığında çok yeni bir yöntem olan toz kaplamalar, kısa sürede çok fazla uygulama alanına sahip olmuştur. Toz boya içerisinde uçucu kimyasallar (volatile organic compounds-VOC) bulunmamaktadır.

Toz kaplama elektrostatik yöntem ile metal plakaya uygulanır ve fırınlanarak son halini alır. Toz kaplamada da yaş boya da olduğu gibi hammaddeler benzerlik göstermektedir. Örneğin reçine, sertleştirici, pigment, katkı, dolgu, vb. maddeler kaplama bileşimini oluşturmaktadır. Toz kaplamaların devam eden başarısı, yalnızca bilinen ekolojik ve ekonomik üstünlüklerinden değil, aynı zamanda performanslarının artırılması ve üzerine uygulanabilecek yüzey çeşitliliği nedeniyle.

Toz kaplamaların dayanıklılığı, yüksek dayanıklılığa sahip sıvı boyalardan daha yüksek olmasa da en azından eşittir. Günümüzde sadece alüminyum ve çelik gibi metalik yüzeylere değil, aynı zamanda kaplama elemanları ve diğer metalik olmayan yüzeylere de uygulanabilmektedir (Belder, 2001). Tablo 1.1’de toz boya avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Karboksilik asit fonksiyonlu polyester/triglisidil izosiyanürat oranlı (triglicydyl isocyanurate-TGIC) sistemler hala piyasada baskın olarak kullanılmaktadır. Ancak Avrupa'da, TGIC kullanımı için tehlike etiketlemesi yapılmaktadır. Sonuç olarak, polyester, çapraz bağlayıcı tedarikçileri için yeni fırsatlar ve zorluklar yaratılmaktadır. Sıvı boyalara kıyasla, toz kaplamaların film oluşturma süreci, erimiş fazda meydana geldiğinden farklılık göstermektedir. Erime, akış, jel noktası ve kürün tamamlanması, toz kaplamaların film oluşumundaki ana aşamalarıdır. Bu ana aşamalar, boyanın hem

estetik hem de koruyucu özelliklerini belirlemektedir. Kürlenme süresi, boya formülasyonu, sertleştirici tipi, pigmentleri, katalizör ve katkı maddeleri, uygulama koşulları gibi faktörler bu ana aşamaları etkiler. Aynı zamanda bu faktörler de kaplamanın yapışma, parlaklık, kimyasal direnç ve dış dayanıklılık gibi önemli özelliklerini belirler (Belder ve diğ., 2001).

Tablo 1.1. Toz Boya Avantaj ve Dezavantajları

<b>Avantaj</b>	<b>Dezavantaj</b>
Çeşitli yüzey uygulaması Kullanıma hazır Kullanım kolaylığı Tek kat uygulama Atık su yok Solventsiz D�şuk sağlık tehlikeleri	Bulaşma Renk değiştirirken hassas Sahada toz ayarı yapmak mümkün değil

Sanayide, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve reolojik ölçümler, kürlenme sırasında toz kaplamaların davranışını değerlendirmek için sıklıkla kullanılır. DSC, apraz bağlanma tepkimelerinin kinetiğini ve film oluşturma işlemi sırasında farklı aşamaları meydana getirmek ve sıcaklık değişiminin etkilerini belirlemek için sıklıkla tercih edilir. Boyanın akış özelliklerini belirlemek için genellikle burulma-paralel-plaka reometrelerle yapılan reolojik testlerin ölçülmesinde tercih edilir (Belder ve diğ., 2001).

Toz kaplama, her biri son kullanıcı tarafından istenen özellikleri sağlamak için seçilen bir polimer, pigment ve diğer bileşenlerin (15 farklı bileşene kadar olabilir) bir karışımıdır. Nihai toz kaplama malzemesi, homojenleştirilmiş nihai ürün elde etmek için çeşitli ısıl ve mekanik işlemlere tabi tutulur. Bu proses tüm hammaddelerin ekstrüder ile karışımı ile başlar. Homojen karışmamış hammaddeler doğru sonuçlar vermeyeceğinden, bu karışımın optimum özellikler ile yapılarak karışımın maksimumda ve mekanik özelliklerden olan kaybın minimumda olduğundan emin olunarak yapılması gerekmektedir.

Toz kaplamaları endüstride kullanım çeşitlerine göre termoplastik, termoset ve radyasyonla kürleşen boyalar olarak üç ana sınıfa ayırmak mümkündür. Bu tez çalışmasında ana matris olarak termoset bir polimer kullanılarak termoset toz kaplama üretilmiştir.

## **1.2. Termoset Toz Kaplamalar**

Termoset toz kaplamaların ana bileşenini düşük molekül ağırlıklı katı reçinelerdir. Isıyla birlikte termoset toz kaplamalar akışkan hale gelir ve kimyasal olarak çapraz bağlı daha yüksek molekül ağırlıklı tepkime ürünleri oluştururlar. Kürleme işleminden sonra temelde kullanılan reçineye göre daha farklı bir kimyasal yapı oluşmaktadır. Yeni oluşan çapraz bağlanmış kaplama malzemesi ısıya maruz kaldığında tekrar eski haline ya da sıvı hale geçmemektedir (Aras, 2016, Liberto, 2003).

Termoset toz kaplamalardaki teknolojik gelişim uzun yıllar boyunca devam etmiştir. Toz kaplama tasarımında genellikle uygulanacak toz kaplamanın birden fazla gereksinimi karşılayacak şekilde tasarımı yapılmaktadır. Tasarlanan toz kaplamanın bileşim seçimi ekonomisi ve performansına bağlı olarak değişim göstermektedir. Termoset toz kaplamalar, epoksi reçine-esaslı sistemler, fonksiyonel epoksiler, ince film kaplamalar, epoksi-polyester hibritler, poliester, hidroksil poliester (üretan), karboksil polyester, akrilikler ve silikon esaslı toz kaplamalar olarak kullanılan polimerik malzemeye göre sınıflandırılmaktadır (Liberto, 2003).

## **1.3. Toz Kaplama Üretimi**

Termoset toz kaplamalar pigment, katkı ve dolgu malzemelerinin, reçine ve sertleştirici içerisinde karıştırılmasıyla oluşurlar. Toz kaplama üretimi yedi aşamada özetlenebilir. Bu aşamalar: Formülasyona göre hammaddelerin tartılması, ön karışım hazırlama, ekstrüzyon ile eriyikten karıştırma, soğutma ve kırma (ekstrüderden çıkan cipslerin kırılması), öğütme ve sınıflandırma, eleme ve paketleme aşamalarıdır.

Toz kaplamaların üretimi için kalıp kullanılmadan, birlikte dönen çift vidalı ekstrüderler kullanılır. Baz polimerden oluşan bir karışım eriyikten karıştırma yöntemi ile ekstrüderlerde karıştırılır. Müşterinin istediği özelliklerde bir toz kaplama elde etmek için pigment, katkı maddeleri ve dolgu maddeleri gibi bileşenler genel olarak



termoset bir polimerik madde ile birleştirilir. Termoset reçine olarak epoksi, polyester, epoksi/polyester ve akrilik gibi ısıyla sertleşen polimerler kullanılır. Bu işlemde pigment ve dolgu maddelerinin partikül boyutu polimerden küçüktür ve polimerin erime sıcaklığı ve kimyasal reaktivitesi işlem parametrelerinin belirlenmesinde sınırlamalara sebep olur. Toz boya ön karışım işleminin davranışı vida hızı ve besleme hızı varyasyonları incelenerek belirlenebilir (Amedu, 2017)

Oda sıcaklığında ekstrüdere giren malzeme eriyik halinde ekstrüderden çıkarak soğutma silindirlerine alınır. Silindirlerden soğutma bandı üzerine ulaşan katı malzeme ince ve sürekli bir tabaka halinde ilerleyerek kırıcıya aktarılır. Kırıcıda istenilen ölçülerde ciplere dönüşen malzeme, öğütücüye girer ve daha küçük tanecik boyutuna getirilir. Ürün paketlemeden önce elenir, elekten geçemeyen kalın tanecikler tekrar öğütücüye beslenirken, eleği aşan malzeme son ürün olarak paketlenir. Bu arada toz filtresinde toplanan çok ince malzeme diğer üretimlerde değerlendirilmek üzere paketlenir. Genel olarak, toz boya üretim prosesi plastik üretimine benzemektedir (URL-1).

#### **1.4.Yanma**

Yangın veya yanma, havadaki oksijeni (O<sub>2</sub>) içeren kimyasal bir tepkimedir. Ancak gazetelerin sararması ve paslanma gibi olaylar bu yangın tanımına uyduğundan ve bu olaylar yangın olmadığından, bu tanım yetersiz kalmaktadır. Yangın veya yanma olabilmesi için kayda değer bir enerjinin serbest bırakılması da gerekir. Bilimsel anlamda, yanma ve ateş eş anlamlıdır. Ama konvansiyonel anlamda, ateş genellikle yanmadan farklı olarak ele alınır. Bu yüzden ateş, kontrol edilmeyen bir yanmadır (Wilkie ve diğ., 2000). Örneğin itfaiyeciler, su veya başka maddeler kullanarak yangını kontrol etmeye çalışırlar, ancak yangın süreci, bir fırında veya bir motorda olduğu gibi tasarlanmış değildir. Yanmanın tüm yönleri hakkında çok az bilgi vardır. Yangının kontrolsüz olması onu belirgin kılmaktadır.

Ateş, ışığın ve enerjinin algılanabilmesi için yeterli miktarda değişimi içeren kimyasal bir tepkimedir (Morgan ve diğ., 2007). Bu enerji genellikle ışık saçar. Ateşle özleşen renk, içindeki biçimlendirici kimyasal yayıcılardan mavi veya yanan kömürdeki kurum tarafından yayılan ışıktaki sarı, kırmızı olabilir. Alevde her zaman ışık olmayabilir. Örneğin, hidrojenin (H<sub>2</sub>) hava veya oksijenle yanması sırasındaki

kimyasal tepkimede sadece su buharı oluşmaktadır. Önemli miktarda enerji oluşmasına rağmen, görünür bir alev görülmez. Diğer birçok yanma işleminde partiküllerden ya da gazlardan gelen ışık emisyonları sayesinde alev görülebilir. Yanmadaki kimyasal enerji salınım hızı (birim hacim başına) canlılara yanık şeklinde yaralamaya neden olacaktır. Bu, operasyonel bir yangın tanımıdır. Ateş, önemli enerji salınımının zarar verme kabiliyetine sahip kimyasal bir tepkimedir. Sadece bir alev olması gerekmez, çünkü alevden ısınmış katı bir yüzey teması da bu tanıma uyabilir (James ve diğ., 2017).

Bir eşleşme sonucu, ızgaradaki kömürün parlaması, ormanın ve büyük bir samanlığın tutuşması çok hızlı gerçekleşebilir. Ateş yanmadır ve yanma, hasara neden olmak için önemli miktarda enerji salınımının kimyasal tepkimesidir. İnsan dokusuna zarar veya malzemelerde geri dönüşü olmayan hasar olarak görülebilir (Giudice ve diğ., 2001).

Ateş karışık bir olgudur; oluşumu ve riski birbiriyle ilgili birkaç değişkene bağlıdır. Büyük miktarda kontrolsüz bir ateş, farklı aşamalardan oluşur. İlk olarak; başlatma (ısıtma, ayrışma ve tutuşma, gaz yanması), ikincisi, büyüme (substrat yanmasına yol açan yayılma), sabit durum (yangının tamamen gelişmiş) ve en sonunda da çürüme (kendi kendine sönen yangın). İkinci aşama olan büyüme aşamasını, kontrol etmenin en etkili yolu bir alev geciktirici kaplama kullanılmasıdır. Kararlı durumda, bir kaplama bir binanın yapısal özelliklerini koruyabilir (Weil ve diğ., 1986).

Alev geciktiricili kaplamalar, bir dizi yanıcı/yanıcı olmayan yüzey üzerine uygulama için tasarlanmıştır ve estetik görünüm sunarlar. İnce kaplanmış kaplamalar alevin yayılmasını (bir yüzey boyunca yanmayı) ve duman oluşumunu geciktirebilme özelliklerinden dolayı genellikle güvenlik çıkışlarının gerekli olduğu yaşam ve çalışma alanlarında kullanılmaktadırlar (James ve diğ., 2017). Bunun yanında, oda, duvar ve tavanlarına normal bir boya uygulanırsa ve yakında bir nesnede bir yangın meydana gelirse, bu alevler duvar yüzeyine ulaşabilir ve sonuç olarak daha fazla ısı ve yanıcı buhar oluşturabilir. Zamanla alevler tavana ulaşabilir ve önemli miktarda ısı tekrar etrafa yayılır. Yanıcı buharlar anında tutuşursa bir parlama meydana gelir. Bu artık geri dönüşü olmayacak bir noktadır. Bu alev geciktiricili kaplamalar, yangınla temas ettiğinde veya ortam ısındığında yanıcı olmayan gazları salma kabiliyetleri ile ayırt

edilirler. Bu gazlar alev yayılma oranına müdahale eder ve ayrıca yoğunluğunu azaltır (Giudice ve Ben'itez., 2001).

Yangınla mücadele için üç ayrı strateji vardır. Bunlardan ilki onu söndürmektir. İkinci strateji sığınmak ve kurtarılmayı beklemektir, üçüncüsü ise kurtarılma/tahliyedir. Literatürde bir yangının söndürülmesine ilişkin çok az bilgi bulunmaktadır. Sığınakta bekle stratejisi ile ilgili olarak, bazı yangınlarda insanların barınakta kurtarılmayı beklemek yerine, dumandan kaçma eğilimi gösterdiği, hatta bir binadan atlamayı seçtiği görülmüştür. Bununla birlikte, insanların odalarında kalmalarını isteme stratejisi, yangında hayatta kalmalarını sağlamanın etkin bir yolu olabilir (Kobes ve diğ., 2010).

Bir insanın yangına verdiği tepkiler üç adımda özetlenebilir: Dış uyarılarla tehlikeyi anlama, karar alma süresi, güvenli bir yere taşınma/sığınma (harekete geçme süresi). Kritik faktörler yangını algılanabilir kılar. Bu kritik faktörler; büyüme hızı, duman verimi, toksisite ve üretilen ısı olabilir (Weil, 1986).

Yangın büyüme hızı, malzemenin yangın büyüme katsayısına göre değişen, üstel olarak artan bir katsayıdır. Yapılan analizler sonucunda yangınlardaki ölümlerin çoğunun çok hızlı artan yangın hızından kaynaklandığı bilinmektedir. Yangın değerlendirmeleri, insanların tahliye edilmesi sırasında çok fazla dumana maruz kaldıklarını göstermiştir (Morgan ve Wilkie, 2007). Dumanlı ortamdan çıkışa ulaşmak isteyen birçok insan, nefes alma sorunları, nefes darlığı, korku veya diğer nedenlerle yönünü değiştirme veya hatta adımlarını azaltmak zorunda kaldıklarını bildirmişlerdir. Duman artışının kötü bir sonucu ise görüşün azalması ve toksisite nedeniyle solunum tahrişidir, her ikisi de kaçmaya çalışan insanların yol bulma performanslarını olumsuz etkilemektedir (Quintiere, 2016).

Deneyler, görüşün tamamen kaybolduğu durumlarda insanların duvarlara temas ederek yürümeye çalıştıklarını göstermektedir. Ayrıca, diğer sonuçlarda, yangının ve dumanın etkisine maruz kalanların yürüme hızının normal şartlardan daha yüksek olduğunu göstermiş ve yangın alarmları gibi sesli uyarıların insanların kaçışlarına yardımcı olduğu vurgulanmıştır (Kobes ve diğ., 2010).

Yangınlarda görülen ölümlerinin birçoğu, zehirli gazların duman yoluyla solunmasından kaynaklanmaktadır. Buradaki maruz kalmanın diğer etkileri şu şekildedir; bireyin tehlike algısındaki değişikliklerin bir sonucu olarak kaçışa ilişkin psikolojik sınırlamalar, yürümenin yavaşlaması hızı veya daha uzun bir kaçış yolu seçme gibi yanlış davranışlar, bilinç kaybı, tepki verme yeteneğinin kaybı, kanser, akciğer hasarı ve bağışıklık sisteminin bozulması; uzun vadeli fiziksel etkiler (Wilkie ve diğ., 2000).

Yapılan bir diğer araştırmada çıkan yangınların %42'sinin yemek pişirme aletlerinden kaynaklandığını bunu takiben ısıtıcılar (%18) ve daha sonrasında kasıtlı yangınların (%9) yer aldığını göstermektedir. İlginç bir şekilde elektrikli cihazlar bilinenin aksine birinci sırada değil dördüncü sırada %8 oranında yangın kaynağı olarak bulunmaktadır. 2009 yılının verilerine göre iki yüz bin insan yangın kazalarından dolayı hayatını kaybetmiştir (Quintiere, 2016).

### **1.5. Polimerlerde Yanma**

Polimerler yüksek yanma özellikleriyle bilinmektedirler; yanma sırasında toksik gazlar veya aşındırıcılar dumanın artmasına sebep olur. Buna çözüm olarak, polimerlerin yanma geciktirici davranışlarını geliştirmek, kullanım alanlarını arttırmak ve çoğu uygulamada kullanımını sağlamak zorlu ama bir o kadar da önemli bir gereksinim haline gelmiştir (Belder ve diğ., 2001). Güvenlik gereklilikleri, polimerlerin yangına tepkisi ve yangına dayanıklılık performansları bakımından gittikçe daha da zorlaşmaktadır. Örneğin halojenli alev geciktiriciler çevre üzerindeki kanıtlanmış veya şüpheli olumsuz etkilere sahiptir. Bu nedenlerle birçok ülkede yasaklanmış birkaç yıl içerisinde de tüm kullanımı yasaklanacak pozisyona gelecek alev geciktirici türleridir (Giudice ve Ben'itez, 2001). Bu nedenle yangın çözümleri için polimer malzemelerde etkili, en az zararlı ve çevre dostu alev geciktirici sistemler geliştirilmelidir. Alev geciktirici maddelerin iyileştirilmesi ve yanma sırasında meydana gelen olayların anlaşılması, çoğu zaman bilimsel uzmanlık alanları (makromoleküler ve fiziksel kimya, kütle ve ısı transferi, reoloji, vb.) arasında yakın iletişim gerektirmektedir (Laoutid ve diğ., 2008).

Malzemelerin fiziksel özelliklerinin işlevine göre polimerlerde yanmayı başlatmak için gereken enerji miktarı değişir. Örneğin, yarı kristalin termoplastikler ısıtılırken,

polimer önce yumuşar, sonra erir ve damlar. Bu olaylar esnasında polimer tarafından depolanan enerji hem ısı depolama kapasitesine hem de kristallik derecesine bağlıdır. Bu nedenle, polimer sıcaklığındaki ve ilgili orandaki artış, esas olarak ısı akışına, katılan tepkimelerin ekzotermikliğinden kaynaklanan sıcaklık farkına ve yarı kristal termoplastiklerin spesifik ısı ve ısı iletkenliğine bağlıdır. Bunun yanı sıra, amorf termoplastikler ve çoğu termoset polimer söz konusu ise erime noktalarının olmamasından dolayı, ısıtma aşaması doğrudan polimer ayrışmasına neden olmaktadır (Wilkie ve diğ., 2000).

Yanma tepkimesi için iki ürüne ihtiyaç vardır: bir veya daha fazla indirgeyici ajan ve bir yanıcı (oksitleyici ajan). Buradaki yanıcı, genellikle havadaki oksijendir. Tüm işlem genellikle, bir ısı kaynağından kaynaklanan polimer bağlanma sıcaklıklarını artırarak, polimer bağ kırılmalarını indükleyeceği şekilde başlar (Giudice ve Ben'itez, 2001). Elde edilen polimer uçucu bileşeni havaya yayılır ve yanıcı bir gaz halinde bir karışım (ayrıca yakıt olarak da adlandırılır) oluşturur. Bu gaz karışımı, kendiliğinden tutuşma sıcaklığına (yanma tepkimesinin aktivasyon enerjisine erişildiği sıcaklık) ulaştığında, ısıyı serbest bırakır ve tutuşur (Morgan ve Wilkie, 2007). Alternatif yakıt olarak, harici yoğun enerji kaynağıyla (alev, kıvılcım vb.) tepkimeye girmesi ile daha düşük bir sıcaklıkta (parlama noktası) da alev alabilir (Quintiere, 2016).

Yanma döngüsünün ömrü, yakıtın yanması sırasında ortama verilen ısı miktarına bağlıdır. Serbest bırakılan ısı miktarı belirli bir düzeye vardığında, katı fazda yeni bozunma tepkimeleri başlar ve bu daha fazla yanıcı madde oluşmasına neden olabilir. Böylece yanma döngüsü sürdürülür ve buna yangın üçgeni denir. Bu döngüsel süreç karışıktır. Gazlı ara yüzey fazlarında çeşitli tepkimeler ve taşıma olayları bulundurulur. Isıtmaya, dışarıdan bir ısı kaynağından (iletim, taşınım, radyasyon) enerji katkısı, malzemenin içinde gerçekleşen kimyasal bir işlem (oksidasyon, mayalanma vb.) veya başlatılan yanma tepkimesinin ekzotermikliği neden olabilmektedir (Giudice ve Ben'itez, 2001).

Araştırmalar, polimerlerin 300 oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda yanmalarında, bozunmanın oksitleyici olmadığını göstermektedir. Bu koşullarda, piroliz oranı, katı fazdaki oksijenin difüzyonundan çok daha hızlıdır. Bu nedenle oksidasyon yalnızca gaz fazında, ısı ayrışma ile üretilen düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin varlığından

kaynaklanmaktadır. Piroliz ile üretilen ayrışma gazları önce oksijen ile yüzeye yakın bir tabakaya konveksiyon ve difüzyonla karışır, serbest radikaller oluşturur ve sonra tutuşur (Gu ve diğ., 2007). Ateşleme birçok parametreye, özellikle oksijen derişimine bağılıdır. Gazlar yandığında polimer sıcaklığını arttıracaktır. Böylece piroliz ve yeni yanıcı gazların üretimi hızlanacaktır. Böylece yanma olayı dışında bir ısı kaynağı olmadığında bile yanma devam eder (Morgan ve Wilkie, 2007).

Alev yayılımı fiziksel faktörlerden de özellikle ısı aktarımlardan etkilenir. İletim ve taşınım ile olan aktarımlar, alevin yüksekliği sınırlı kaldığında, yangının gelişiminin ilk aşamasını etkiler (Megat-Yusoff ve diğ., 2011). Daha ileriki aşamalarda, yüzeydeki alev yayılımı radyasyon transferinde hızlı bir artışa neden olmaktadır. Gradyan bir yapı, reaktif türlerin yayılması ve eşzamanlı olarak polimer zincirinin parçalanmasıyla, havadaki oksijen ile tepkimesinden kaynaklanan malzemenin içinde oluşma eğilimindedir (Lu ve Hamerton, 2002). Böylece malzemelerin içinde birkaç bölge tanımlanabilir. Calcraft ve Maries, bu gradyan yapısını tüm içeriğiyle ve birkaç polimer için hücresele gözenekli alt tabakaya dayanan, mikro gözenekli karbonize tabakanın varlığını belirleyen ilk araştırmacılarıdır (Weil, 1986). Gaz halindeki ayrışan ürünler ilk olarak bu alt tabakanın oyuklarına girme eğilimindedir ve daha sonra yanmanın gerçekleştiği (mikro gözenekli alt tabaka içinden) yüzeye doğru göç eder. Hücresele alt katman, polimerin ısı ayrışma bölgesi ile doğrudan temas etmektedir. Faz geçişleri olsa bile, polimer yapısının sağlam kaldığı başka bir katmanın tepesinde bulunmaktadır. Buna ek olarak, saf olmayan bu yapı içinde gerçekleşen ısı transferleri arasında bir enerji dengesi kurulmuştur (Morgan ve Wilkie, 2007).

### **1.6.Alev Geciktiriciler**

Alev geciktiriciler (flame retardants, FR, AG), önceki bölümde açıklanan polimer yanma işlemini durdurmak ya da geciktirmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Yapıları gereği, alev geciktirici sistemler fiziksel olarak (soğutma, koruyucu bir tabaka oluşumu veya yakıt seyreltmesi) (Weil, 1986.) veya kimyasal olarak (yoğuşma veya gaz fazında tepkime) davranış gösterebilirler (Giudice ve diğ., 2001). AG'ler polimer yanmasında yer alan olaylara müdahale edebilirler (ısıtma, piroliz, ateşleme, ısı bozunumunun yayılması). AG'lerin temel etkisi aşağıda anlatılmıştır. Alev geciktiricilerin endotermik ayrışma göstermesi, ısı tüketiminde bir sıcaklık azalmasına

neden olacaktır. Bu azalma, tepkime esnasında polimerin yanma sıcaklığının altına kadar bir miktar soğumasını sağlar. Bu işlem için, 200-300 °C'de su buharını serbest bırakmaya başlayan hidratlanmış tri-alümin veya magnezyum hidroksit örnek olarak verilebilir. Böyle belirgin bir endotermik tepkimenin, ısıyı çekme özelliği olduğu bilinmektedir (Laoutid ve diğ., 2008).

Alev geciktiriciler gazların (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, vb.) oluşmasıyla, yanıcı gaz karışımını seyreltebilir ve bu da reaktif oranını ve tutuşma olasılığını sınırlandırır. Alev geciktiriciler, gaz fazdaki (yanmanın gerçekleştiği hal) ısıl bozunmanın gerçekleştiği katı koruyucu tabaka veya gaz halinde bir tabaka oluşturur. Böylece koruyucu tabaka yanıcı uçucular ya da oksijenin hareketini sınırlandırır. Sonuç olarak, üretilmiş gazlar büyük ölçüde azalmış olur (Giudice ve Ben'itez, 2001). Bunun yanında, gazlar, yanma işleminin devamını önleyen oksijenden fiziksel olarak ayrılabilirler.

Alev geciktiriciler başlıca iki kategoride sınıflandırılabilir: İlave alev geciktiriciler; çoğunlukla karışım işlemi sırasında dahil edilir ve bu aşamada polimer ile tepkime vermezler buna rağmen daha yüksek sıcaklıkta, bir yangının başlangıcında tepkimeye girebilirler. Çoğu zaman büyük moleküller içerebilen mineral dolgulu maddeler, hibritler veya organik bileşiklerden oluşmaktadır (Gu ve diğ., 2007). İkinci olarak reaktif alev geciktiriciler; ilave alev geciktiricilerinin tersine, bu alev geciktiriciler genellikle sentez sırasında (monomer olarak) veya tepkime bitiminde bir işlemde (örn. kimyasal aşılama) polimerlere verilirler. Bu alev geciktiriciler polimer matrislerine girebilirler (Braun ve Schartel., 2008).

Alev geciktiricilerdeki başlıca gelişmeler aşağıdaki gibi gösterilebilir: Klorlu parafın, antimon oksit, doymamış polyester içeren klor, dolgu benzeri geciktiriciler, bağlı polimer yanıcılığının değerlendirilmesinde oksijen indeksi yöntemi, şişen alev geciktirici sistemler, kendiliğinden alev geciktirici polimerler (Naik ve diğ., 2013).

Malzemelerin alev geciktirici özellikleri çeşitli testlerle belirlenebilmektedir. Birçok uluslararası kuruluşun polimer malzemeler üzerine yanmazlık test yöntemi ve standartları bulunmaktadır. Bu standartların temel yangın özelliklerinin çoğunu ele alan yöntemler olduğunu belirtmekte fayda vardır (Wilkie ve diğ., 2000). Bunlar arasında en çok kullanılan beş ana tür bulunur; Alevlenebilirlik Testleri (veya UL94);

Alev Yayılma Testleri, Limit Oksijen İndeksi (LOI), Isı Salma Testleri (Konik Kalorimetre), Duman Testleri.

### **1.7.Mineral Alev Geciktiriciler**

Tüm inorganik dolgu maddeleri ilave olarak inert olsalar da bazı nedenlerden dolayı polimerlerin alevle tepkimesini etkileyebilirler. Etki mekanizmaları, yanıcı maddelerin oranını azaltma, meydana gelen malzemelerin iletkenliğini ve bütün fiziksel özelliklerini etkileme ve oluşan malzemelerin viskozitelerini değiştirme şeklindedir.

Tüm bu oluşumların, polimerlerin yangın esnasındaki davranışlarında dolaylı bir etkisi vardır. Mineral alev geciktiricilere örnek olarak; boratlar, hidroksi-karbonatlar, metal hidroksitler verilebilir (Doğan ve diğ., 2010).

Mineraller yüksek sıcaklıktaki hareketleri sebebiyle alev geciktiriciler olarak daha nitelikli kullanılabilirler. En sık kullanılan mineral alev geciktiriciler sınıfından çinko boratlar, hidroksi-karbonatlar ve metal hidroksitler (özellikle Al, Mg) sayılabilir. İnorganik olan bu dolgu malzemelerinin direkt fiziksel olarak AG etkisi de vardır. Sıcaklık yükseldikçe, dolgu maddeleri ısı alan bir tepkime ile ayrışır ve böylece ortamdaki enerjiyi emer. Ek olarak, yanıcı gazları seyrelten ve eş zamanlı koruyucu seramik veya koruyucu camsı tabakanın oluşmasını teşvik eden, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O moleküllerini (yanıcı olmayan) serbest bırakırlar (Laoutid ve diğ., 2008).

Başlıca en sık kullanılan iki AG minerali, magnezyum di-hidroksit (MDH) ve alüminyum tri-hidroksit (ATH)'dir. Alüminyum tri-hidroksitin (Al (OH)<sub>3</sub>) ısı alarak ayrışması 180-200 °C arasında oluşur. Sonrasında yapısındaki suyun bırakılmasıyla alümina oluşur. ATH kullanımı, konik kalorimetre testinde ısı salınım oranı (HRR) tepe noktasını aşağı çeker ve duman oluşumunu büyük ölçüde azaltır (Weil, 1986).

Bir diğer sık kullanılan AG mineraller boratlar olup, inorganik katkıları ailesindedirler. Bunlar içinde çinko boratlar en çok kullanılan alev geciktiricilerdir. Isı alarak başlayan tepkimelerde bozunma sıcaklıkları 290-450 °C arasında görülür ve bu tepkime sonucu ürün olarak su, borik asit ve bor oksit oluşur. Bor oksit 350 °C'de yumuşak bir yapıya dönüşür ve koruyucu camsı tabaka haline gelerek 500 °C'nin üzerindeyken akar. O<sub>2</sub> atomları içeren polimerler düşünüldüğünde, borik asit olan ortamda dehidrasyon başlayacaktır ve bu da kömürümsü (char) bir tabaka oluşmasına



neden olacaktır (Weil, 1986). Bu gibi bir tabaka oluşumu polimerleri oksijen ve ısıdan yani dış etkenlerden korur. Yanıcı gazların ortama salınımı da bu şekilde azalır.

### **1.8.Halojenli Alev Geciktiriciler**

Moleküle bağlanan halojenin çeşidine göre özellikleri değişen alev geciktiricilerdir. Tüm halojenler yanmayı geciktirecek ya da azaltacak diye bir kural yoktur. Örneğin flor ve iyot bazlı bileşikler AG olarak kullanılmaz. Çünkü bu ikisinin yangın geciktirici özellikleri yoktur (Lu ve Hamerton, 2002). Florlu bileşiklerin çoğu ısıl olarak polimerlerden daha kararlı bir davranış sergilerler ve eş sıcaklık aralıklarında polimerlerin bozunma sıcaklığının altında halojen bileşiklerini bırakmazlar. İyotlu bileşiklerin çoğu ise ısıl açıdan ticari olarak kullanılan polimerlerden daha az kararlıdır ve bu sebeple polimerler işleme esnasında halojenli bileşikler salgırlar. Klor ve brom, karbon atomlarıyla küçük miktarda bağlanma enerjileri sebebiyle, çoğunlukla gaz fazda ortaya çıkan serbest radikal mekanizması ile yanma işlemlerinde kolayca serbest bırakılır ve yer alabilir (Morgan ve diğ., 2007, Sain ve diğ.,2004).

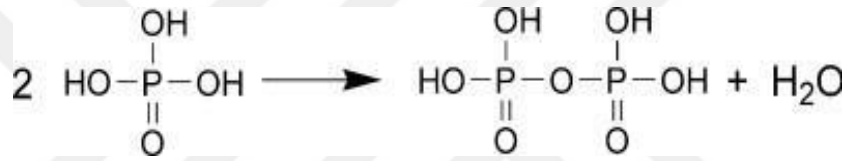
Halojenler (Cl, Br) özellikle organik matrislerde veya elektronik malzemelerde en çok kullanılan polimerler için en yaygın olan AG maddelerin bazılarını oluştursalar da belirgin olumsuz etkilere sahiptirler. Örneğin; metalleri aşındırma potansiyeli, yanma sırasında ortaya çıkan hidrojen halojenürlerinin toksisiteleri (Gu ve diğ., 2007). Son yıllarda yapılan sağlık düzenlemeleri ile halojenli alev geciktiriciler birçok ülkede yasaklanmıştır. Bu sebeple kullanımı oldukça düşüktür (Giudice ve Ben'itez, 2001).

### **1.9.Fosforlu Alev Geciktiriciler**

Fosfor temelli AG ürünleri, fosfinatlar, fosfin oksitler, fosfatlar, fosfonatlar, fosfitler ve kırmızı fosfor da dâhil olarak çokça geniştir. Bu fosforlu AG'ler katkı malzemesi olarak kullanılabilir veya sentezi esnasında polimer zincirine eklenebilirler. Yoğunlaşmış buhar fazında aktif olarak hareket ettikleri bilinir (Aronson, 1992). Yoğunlaştırılmış fazda, fosforlu AG'ler oksijen içeren polimerleri (poliamitler, polyesterler, selüloz, vb.) özellikle etkilerler. Bu işlemlerde, ısıl bozunma, pirofosfat yapılarını oluşturmak ve suyu salmak için basitçe yoğunlaştırılmış fosforik asit üretimi ile olur (Weil, 1986). Şekil 1.1'de fosforik asit yoğunlaşmasında pirofosfat yapı oluşumu gösterilmiştir. Bunun yanı sıra fosforlu alev geciktiriciler halojenli alev geciktiricilere

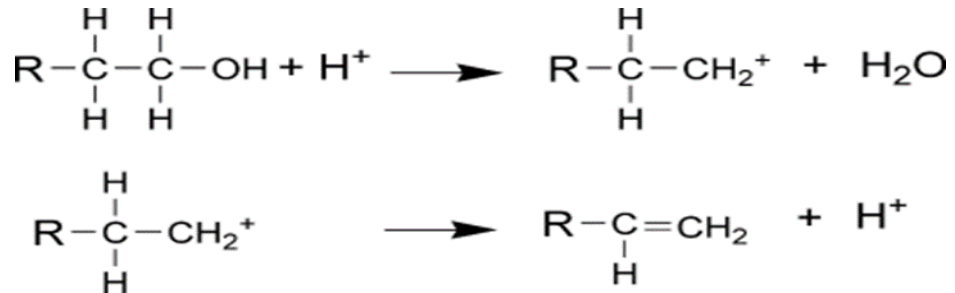
oranla daha az zehirli gaz ve duman açığa çıkartırlar. Bu nedenle daha az zararlı ve daha çok tercih edilirler (Megat-Yusoff ve diğ., 2011).

Tepkime sonucu çıkan su oksitleyici gaz fazını sulandırır. Ayrıca, pirofosforik asit ve fosforik asit, dehidrasyon tepkimesini katalizleyerek karbon-karbon (C=C) çift bağlarını oluşturabilir. Yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı ya da karbonlaşmış yapıyı oluşturabilir (Aronson, 1992). Fosfat anyonları (-) (piro ve polifosfatlar) sonraki aşamalarda kömürleşme kalıntılarıyla birlikte kömür oluşumu sırasında yerini alır. Bu tabaka (char) izolasyon görevi görür ve polimeri korur. (Braun ve Schartel, 2008). Bunun yanında şu etkileri de gerçekleştirir; yakıtın buharlaşmasını azaltır, yeni serbest radikallerin oluşmasını engeller, oksijen difüzyonunu sınırlar, polimerlerdeki ısıyı izole eder.



Şekil 1.1.Fosforik Asit Yoğuşmasından Pirofosfat Yapı Oluşumu

Fosforlu AG'ler, radikallerin (HPO, PO<sub>2</sub> ve PO) oluşması için gaz fazında tepkime verebilir. OH ve H radikallerinin temizlenmesi görevi yapabilir (Şekil 1.2). Uçucu fosfor bileşikleri, fosfor bazlı radikallerin bromdan yaklaşık beş kat, klor radikallerinden ise on kat daha etkili olduğundan en etkili yanma inhibitörleri arasındadır (Braun ve diğ., 2007).



Şekil 1.2. Alkol Uç Gruplarının Dehidrasyonundan Sonra Karbon Karbon Çift Bağlarının Oluşumu

Fosforlu AG içeriği oldukça geniştir ve elementleri yüksek oksidasyon durumlarında olduklarından çok yönlü malzemelerdir. Fosfonyum bileşikleri, fosfin oksitler, fosfinler, fosfonatlar, fosfit, elementel kırmızı fosfor ve fosfat alev geciktiriciler olarak

kullanılmaktadırlar (Aydoğan ve Usta, 2015). Polimer kimyasında dikkatleri üzerine çeken reaktif tip olan organofosfor alev geciktiricilerdir. Bunlar doğrusal polifosfazenler, basit reaktif fosfat monomerleri ve aromatik siklik fosfazenler olarak üç kategoride incelenebilir (Lu ve Hamerton, 2002).

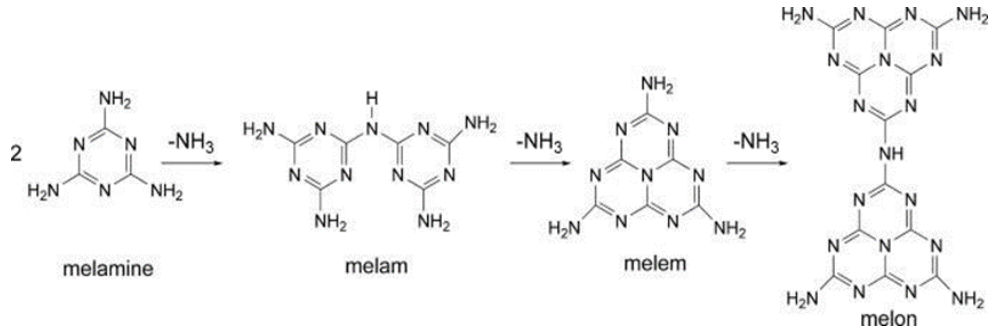
### **1.10.Kabaran Alev Geciktiriciler**

Şişen/kabaran kaplamalar ilk olarak ahşabı, kumaşları ve kaplamaları alevden korumak amaçlı geliştirilmiştir. Şişme olgusu, ısı bozunma esnasında polimerlerin yüzeyinde meydana gelen genişmiş bir polimer matrisi ve kömürleşmiş katmanın oluşumuna dayanır (Mustafa ve diğ., 2016). Bu tabaka, alev kaynağı ve polimer üst yüzeyi arasında ısı iletimini azaltıp yalıtkan bir bariyer görevi yapar. Aynı anda polimerlerden ateşe doğru bir transferinin yanı sıra oksijenin malzemeye difüzyonu da azaltılır.

Şişen/kabaran sistemi üç ana bileşen oluşturur (Aydoğan ve Usta, 2015); bir asit kaynağı: karbonun dehidrasyonunu destekleyen inorganik bir asit, asit tuzu, bir karbonize edici madde: kömür tabaka elde etmek için asitler sayesinde dehidre edilecek bir karbonhidrat (Megat-Yusoff, 2011), polimer matrisinin şişmesine/genleşmesine ve çok delikli bir tabaka oluşumunu sağlayacak, gazı ayrıştıran ve sonra da serbest bırakan bir şişirme/üfleme maddesi; örnek olarak melamin, üre, disiyandiamid, glisin vb verilebilir. Gazlaştırılmış katmanın genişletilmesini tetiklemek için şişirici maddenin ısı ayrışması sırasında gaz serbest bırakılmalıdır.

### **1.11.Azot Bazlı Alev Geciktiriciler**

Melaminin, azot atomu ağırlıkça oranı %67 içeren ve yüksek bir erime noktası ( $T_m$ ) 345°C ile karakterize edilebilen ısı olarak kararlı kristalin maddedir (Ramazani ve diğ., 2008). Melamin, 350 °C civarında süblimleşir. Süblimleşme üzerinde, sıcaklık azaltılarak büyük ölçekte enerji emilimi görülür. Yüksek sıcaklıklarda, melamin, oksijen ve yanıcı gazları seyrelterek ve melamin, melon ve melem türleri ile ısı olarak kararlı oluşumlara yol açan amonyağın ortadan kalkmasıyla ayrılmış olur (Weil, 1986). Şekil 1.3'te melamin ve ilgili ürünlerin ısı ayrışması gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Melamin ve İlgili Ürünlerin Isıl Ayrışması

### 1.12.Silikon Bazlı Alev Geciktiriciler

Polimerlere az sayıda silikon bazlı bileşiklerin (silikatlar, silikonlar, organosilanlar, silsesquioxanes ve silisler) ilavesinin alev geciktiricilik özelliğini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür (Laoutid, 2008). Polimere eklenen dolgular, ana polimer matrisi olarak ya da kopolimer olarak kullanılabilirler. Wilkie ve arkadaşları 2000’de yaptıkları çalışmalarında silikonların alev geciktiriciliğini incelemiştir (Wilkie, 2000).

## 2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde yapılan tez çalışmasının amacına yönelik, alev geciktirici içeren kaplamaları konu alan ve literatürde kaplamalarla ilgili bulunan bilimsel çalışmalar özetlenmiştir.

Gu ve ark. 2007'de, iki bileşenli reçine olarak polyester ve epoksi reçinesi, asit kaynağı olarak amonyum polifosfat (APP), şişirme ajanı olarak melamin, karbon kaynağı olarak pentaeritrol ve genişleyebilen grafit kullanımı ile kaplama örnekleri hazırlamışlardır. Sinerjik ajan ve diğer yardımcıları ilave etmek için çözücü olarak, titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Sonuçlar, elde edilen kaplamanın mükemmel fiziksel-kimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Çalışmada, ahşap üzerindeki kaplamanın kalınlığı 2,0 mm'ye ulaştığında, yangına dayanıklılık sınırının 210 dakikaya ulaştığı gösterilmiştir. Çeşitli bileşen ısı özellikleri, ayrışma prosesleri ve alev geciktirici kaplama sisteminin etkileşimleri, DSC ve TGA ile incelenmiştir. Fosforun nihai kömürleşme katmanının oluşumuna ve bunların morfolojik yapılarına katkısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analizleri ile belirlenmiştir. Temel olarak, şişen alev geciktirici kaplamanın alev geciktirici mekanizması sistematik olarak incelenmiştir (Gu ve diğ., 2007).

Belder ve ark. tarafından yapılan çalışmada, toz kaplamaların kürlenmesi sırasında meydana gelen farklı aşamaları karakterize etmek için DSC ve TGA kullanılmıştır. Oluşturulan prosedürler ile kaplamanın erime ve akışını, jelleşme zamanını, görseelliği etkileyen tüm parametrelerini ve dayanıklılığını açıkça tanımlanmıştır. Bu çalışmada, ekleme veya yoğunlaştırma tepkimeleri yoluyla bir film oluşturan çeşitli toz kaplamalar kullanılmıştır (Belder, 2001).

Giúdice ve Benítez, çalışmalarında Çinko Boratı, Antimon Trioksit yerine kullanılarak alev geciktirici kaplamaların performansı üzerine etkilerini belirlemişlerdir. Deneysel kaplamalar laboratuvar ortamında üretilmiş, ahşap panellere fırça ile uygulanmıştır. Son olarak limit oksijen indeksi (LOI) değerleri, bir alev

kabininde ve iki ayaklı bir alev tüneline test edilmiştir. Laboratuvar testlerinin sonuçları, çinko boratları, film oluşturucu materyal olarak kullanılan klor içeren bir reçineyle kaplamanın, alev geciktirici olarak işlev görebileceğini göstermiştir (Giudice ve Ben'itez, 2001).

Laoutid ve ark. yaptıkları çalışmada polimer malzemeler için alev geciktirici maddeleri kimyagerler, fizikçiler ve mühendisler için daha erişilebilir hale getirmeyi amaçlamışlardır. Polimer yanma teorisinin temellerini, temel alev geciktirici özellikleri ve yangın davranışını tanımlamak için kullanılan testlerin yanı sıra, alev geciktiricilerin doğası, etkilerini ve bunları birleştirerek elde edilebilecek sinerjik etkileri sunmuşlardır. Çalışmada özellikle polimer nanokompozitlere ve polimer matrislerine odaklanılmıştır (Laoutid ve diğ., 2008).

Mustafa ve ark. 2016'da raporladıkları çalışmalarında, mineral dolgu maddelerinin, killerin ısı koruma, kömürün genleşmesi, morfolojisi, gazlı ürünler ve kalıntı üzerindeki sinerjik etkilerini araştırmak için geliştirilen kabaran alev geciktirici kaplamaların sonuçlarını sunmuşlardır. Yangın testi, UL-1709 standartlarını kullanarak AG'lerin yüzey üzerindeki ısı koruma etkisini incelemek için yapılmıştır. Sonuçlar, ağırlıkça %5 kullanılan kil ve wollastonitin yangından korunmada sinerjik etkisini göstermiştir. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi (FESEM) ve Yüksek Çözünürlüklü İletim Elektron Mikroskopisi (HRTEM), kömür yapısını incelemek için kullanılmıştır. XRD ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) sonuçları, şişen yangın geciktirici kaplamaların (IFRC) 800 °C'ye kadar ısı performansını artıran karakterde bor fosfat, silikon fosfat oksit, alüminyum borat içerdiğini göstermiştir. X-Işını Foto elektron Spektroskopisi (XPS), ağırlıkça %5 (IFRC-5) kil ve wollastonitin karbon içeriğini %50,67 'ye çıkardığını, oksijenin kaplamanın yangına dayanıklılık performansını zenginleştiren kömürde %27,73'e düşürdüğünü doğrulamıştır. Piroliz-Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (Piroliz GC-MS), IFRC-5 formülasyonlarının IFRC-C'ye kıyasla daha az gaz halinde ürün konsantrasyonu verdiğini göstermiştir. Termogravimetrik analizde kalıntı ağırlığı IFRC-5 için %46,45 ile kaplamanın yüksek ısı kararlılığı sahip olduğu anlaşılmıştır (Mustafa ve diğ., 2016).

Yusoff ve ark., kabaran kaplamayı, bir yangından korunan yapıya ısı transferini azaltmak için tasarlanmış bir yalıtım sistemi olarak tanımlamıştır. Yaptıkları çalışmada, çelik yüzey üzerinde genleşebilir grafit bazlı kabaran kaplamanın yapışma mekanizmasına odaklanmışlardır. Kabaran kaplama bileşimi bir karbon kaynağı olarak genleşebilir grafit (EG), asit kaynağı olarak amonyum polifosfat (APP), şişirici madde olarak melamin (MEL), katkı maddesi olarak çinko borat, reçine olarak bisfenol A epoksi reçine, poliamid sertleştirici içerir. Fiziksel özellikler ve morfoloji, yangın testinden sonra FESEM ve SEM kullanılarak incelenmiştir. Kabaran kaplama ile çelik yüzey arasında daha iyi bir bağlanma belirlemek için farklı ağırlık yüzdelerine sahip reçeteler hazırlanmıştır. Grafit boyutu 300 µm daha iyi genleşme sağladığı için kullanılmıştır ve böylece yapışma sağlanmıştır. Genişleyebilen grafit bazlı kabaran kaplamanın yapışma kuvvetinin çelik yüzey üzerindeki fiziksel özelliklerine göre etkisi araştırılmıştır (Yusoff ve diğ., 2011).

Braun ve ark. 2007'de, Alüminyum Dietilfosfinatın yangın geciktirici mekanizmaları, melamin polifosfat ve çinko borat ile kombinasyon halinde, cam elyaf takviyeli poliamid 6,6'da analiz edilmiştir. Fosfor bileşiklerinin poliamid ayrışma yolları üzerindeki etkisi, ısıl analizler ile karakterize edilmiştir. Alev alma kabiliyeti (LOI, UL-94) ve konik kalorimetresi ile incelenmiştir. Yangın kalıntıları FTIR-ATR, SEM-EDX ve NMR ile analiz edilmiştir. Poliamid 6,6'daki alüminyum fosfinatın alev inhibisyonu ile etki gösterdiği düşünülmüştür. Melamin polifosfat, bir miktar yakıt seyreltmesi ve önemli bir bariyer etkisi göstermiştir. Alüminyum Fosfinat ve Melamin Polifosfatın bir kombinasyonunun kullanılması, iç içe geçme ve baskın bir bariyer etkisi yaratmıştır. Bu etkiler, Alüminyum Fosfat yerine bor Alüminyum Fosfat oluşumundan dolayı Çinko Borat varlığında geliştirilmiştir (Braun, 2007).

Braun ve ark., Alüminyum Dietilfosfinat (AlPi) ve bunun cam elyaf takviyeli poli (butilen tereftalat) (PBT / GF) içindeki melamin siyanür (MC) ile birleşimini alev geciktirme mekanizmaları, geliştirilen gaz analizi (TGA-FTIR) dahil olmak üzere TGA kullanılarak analiz etmişlerdir. Örnekler, yanıcılık testleri (sınırlı oksijen indeksi, LOI, UL 94) ve kalıntıların kimyasal analizleri (FTIR, SEM / EDX) ve konik kalorimetre kullanılarak analiz edilmiştir. AlPi, Dietilfosfinik Asit ve Alüminyum Fosfatın oluşumundan ayrılmış ve PBT'nin ayrışmasını sadece hafifçe etkilemiştir. Halojen içermeyen bir PBT/GF materyali %44'lük bir LOI ile V-0 derecesi yanma elde

edilmiştir. Ek madde ilavesi yanıcılığı etkilemiştir. Polimerden bağımsız olarak oluşturulan melamin siyanür de, bazı yakıt seyreltme etkilerini göstermiştir (Braun ve diğ., 2008).

Naik ve ark. 2013'te, çok bileşenli bir molekül olan Melamin-poli (alüminyum fosfat), onun çinko ve magnezyum analogları sırasıyla Safire 400 ve Safire 600, alüminyum fosfat ile kombinasyon halinde cam elyaf takviyeli poliamid 66 için alev geciktirici olarak kullanılmıştır. Karakterizasyon, ısıl kararlılık, yanma özellikleri, yanma indeksi, ateşleme sıcaklığı ve konik kalorimetre sonuçları rapor edilmiştir. UL-94 dikey yanma testinde V0 derecesini geçen alev geciktiricilerin yüklenme eşliğinin düşük olduğu belirlenmiştir. Çinko boratın bu bileşimlerdeki etkisi araştırılmıştır. Katkı maddelerinin poliamid 66'nın endotermik ve ekzotermik geçişleri üzerindeki etkisi, DSC ile incelenmiştir. Formülasyonlar, klasik ticari alüminyum fosfat ve melamin polifosfat kombinasyonunun özelliklerine ve yangın performanslarına karşı değerlendirilmiştir. Katkı yüklemesinin %15'ine kadar olan tüm yeni bileşimler, UL-94 testine göre V0 derecesine sahiptir. Bu sinerjik katkı maddesi kombinasyonu, çeşitli derecelerde kabarma dereceleri sergileyen reçetelerde ısı yayılım hızının (pHRR) ve toplam ısı salınımının (THR) zirvesini önemli ölçüde azaltmıştır (Naik, 2013).

Horacek, 2014'teki çalışmasında tehlikeli hava kimyasallarından uzaklaşma konularına yönelmiştir ve bunun için toz boyaları en popüler seçim olarak görmüştür. Plastikleştirilmiş polivinilklorür ve polipropilen termoplastikler, poliüretanlar, çapraz bağlı olmayan termosetler gibi bağlayıcılar içeren kabaran toz kaplamaları araştırmıştır. Kabarma, kabaran bileşen bisiklopentaeritrol fosfatın eklenmesiyle, kabarma kombinasyonu oluşturan amonyum polifosfat (APP) ve bağlayıcı olarak kabaran polietilen glikol ve kabaran fosforjenik polyesterleri içeren bağlayıcılar ile çalışmıştır. Bileşenler, TGA ile karakterize edilmiştir, ağırlıkları ve oluşum sıcaklık dengeleriyle birlikte kimyasal formüller elde edilmiştir. Elektrostatik toz boyalar topraklanmış çelik panellere püskürtülmüş ve bir yangın testine tabi tutulmuştur. Kaplanmış panellerin 500°C'ye ulaşma süresi incelenmiştir (Horacek, 2014).

Duquesne ve ark. çalışmalarında, bağlayıcının kabaran kaplamaların verimliliğindeki rolünü incelemişlerdir. Genellikle bir asit kaynağının, bir karbon kaynağının ve bir şişirici maddenin bu tür boyaların ana bileşenleri olduğu bilinmektedir. Bununla



birlikte, bağlayıcı bu bileşenlerle tepkime girebileceğinden, şişkinlik sürecini önemli ölçüde etkileyebilir. İlk olarak, bağlayıcıyı oluşturan monomerlerin yapısının, bağlayıcı ile şişen katkı maddeleri arasındaki kimyasal reaktivite üzerindeki etkisi, TGA kullanılarak incelenmiştir. Kopolimer süstitüte edilmiş stiren ile hazırlandığında ısı kararlılığın arttırıldığı tespit edilmiştir. Daha sonra, kopolimerlerle hazırlanan kabaran kaplamaların koruyucu davranışının etkinliği değerlendirilmiştir. Kabaran kaplamalarda bağlayıcı olarak doğrusal ve çapraz bağlı kopolimer karışımı kullanıldığında, ısı yalıtımının büyük ölçüde iyileştirildiği bulunmuştur (Duquesne ve diğ., 2003).

Doğan ve ark. 2010, dört farklı bor içeren maddenin, çinko boratın (ZnB), borfosfatın (BPO<sub>4</sub>), bor silikonunun, seramik oligomer (BSi) ve lantan boratın (LaB) sinerjik etkisi, polipropilenin (PP) alev geciktiriciliğini arttırmak için incelenmiştir. Amonyum polifosfat (APP) ve pentaeritritolden (PER) oluşan sistem hazırlanmıştır. PP kompozitlerin alev geciktiriciliği, LOI, UL-94 standardı, TGA ve koni kalorimetre testleri ile incelenmiştir. Ağırlıkça %20 şişen alev geciktiricinin (IFR) eklenmesi, kömür oluşumunu artırarak alev geciktiriciliği artırmıştır. LOI ve UL-94 testine göre, bor bileşikler ağırlıkça %1 yükleme sırasında en yüksek sinerjik etkiyi göstermiştir. BPO<sub>4</sub> içeren kompozit, en yüksek LOI (30), en düşük maksimum ısı salınım oranı (HRR) ve en düşük toplam ısı bırakma oranı (THR) değerini göstermiştir. Bor verimi arttıkça kömür verimi artarken, alev geciktirici etkisi azalmıştır. Konik kalorimetresi ve TGA verileri, bor bileşiklerinin, kömür verimini arttırmak yerine bariyer etkisini artıran kalıntı bütünlüğünü güçlendirerek sinerjik etkilerini gösterme ihtimalinin olduğunu göstermiştir (Doğan ve diğ., 2010).

Doğan ve ark. 2013, çinko borat (ZnB), borik asit (BA) ve borik oksidin (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) etkisi, kırmızı fosfor (RP) içeren epoksi reçinenin alev geciktirici ve ısı kararlılık özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Epoksi esaslı kompozitlerin alev geciktiriciliği LOI, UL-94 standardı, TGA, kütle kaybı kalorimetresi, SEM ve ATR-FTIR kullanılarak incelenmiştir. Borun kısmi ikame edilmesi ile RP, daha düşük ısı salınım hızı (HRR) elde edilmiştir. Yangın performanslarına göre ZnB içeren kompozit en düşük HRR değerlerini göstermiştir. Bor bileşikler, yoğunlaştırılmış fazda kömür verimini artırarak yararlı etki göstermiştir (Doğan, 2013).

Ning ve ark. 2000'de, çinko borat (ZB), alüminyum trihidrat (ATH) ve bunların karışımının poli (vinil klorür) (PVC) 'in alev geciktirici ve duman bastırıcı özelliklerini incelemek için sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi, duman yoğunluğu testi, TGA, GC – MS ve SEM ile çalışılmışlardır. Çalışmanın sonuçları, az miktarda ZB, ATH ve bunların karışımının dahil edilmesinin, PVC'nin LOI'sini büyük ölçüde artırabildiğini ve yanma sırasında PVC'nin duman yoğunluğunu azaltabildiğini göstermiştir. TGA ve GC – MS analiz sonuçları, az miktarda ZB, ATH ve karışımlarının dahil edilmesinin, PVC'nin kömür tabaka oluşumunu büyük ölçüde desteklediğini ve yanma sırasında PVC'den salınan benzen, toluen gibi tehlikeli gazların miktarlarını azalttığını göstermiştir (Ning ve diğ., 2000).

Ramazani ve ark. 2008'de, alev geciktirici dolgu maddesi karışımı, çinko borat ve alüminyum hidroksitin, çeşitli oranlarını içeren karışımlarının polipropilen(PP) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Maleik anhidrat aşılı PP ve kalsiyum stearat, matris içinde dolgu-matris etkileşimlerini ve dolgu dağılımını arttırmak için kullanılmıştır. Dolgu tiplerinin ve bunların konsantrasyonlarının, farklı kompozit numunelerin yangına dayanıklılığı üzerindeki etkileri, LOI test metodu ile belirlenmiştir. Yukarıda belirtilen parametrelerin hazırlanan numunelerin mekanik özelliklerine etkileri de incelenmiştir. Elde edilen veriler, alüminyum anhidrat içeren PP eklemenin, bileşiğin fiziko mekanik özelliklerini arttırdığını göstermektedir. Oksijen endeksini sınırlama üzerinde hafif olumsuz bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, elde edilen sonuçlar, iki alev geciktiricinin harmanlanmış karışımının, belirli konsantrasyonlarda en üst düzeyde etkili olduğunu göstermektedir (Ramazani ve diğ., 2008).

Tai ve ark. 2012'deki çalışmalarında organik olarak modifiye edilmiş demir-montmorillonit ve çinko boratın (ZnB) ısıl bozunma davranışları ve Melamin Polifosfatın alev geciktirmeli cam elyafı ile güçlendirilmiş poliamid 6 üzerindeki etkileri üzerine bir ön araştırma yapmışlardır. UL-94 testleri, TGA, termogravimetrik analizör Fourier dönüşümü (TG-FTIR) ve Micro Ölçekli Yanma Kalorimetresi (MCC) ölçümleriyle birleştirilmiştir. LOI testinden sonra kalan kısım, SEM, X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS), FTIR ve Raman spektroskopisi ile de analiz edilmiştir. Belirli bir MPP fraksiyonunun ZnB veya Fe-OMT ile ikame edilmesi, GFPA6 / MPP kompozitlerin UL-94 derecesini önemli ölçüde iyileştirerek mükemmel alev geciktiricilik özelliği sergilemiştir. Araştırmalara dayanarak, iki etkili alev geciktirici

formülasyon için farklı alev geciktirici mekanizmalar önerilmiştir (Tai ve diğ., 2012).

Schartel tarafından yapılan bir çalışmada, fosfor içeren farklı katkı maddesi ve reaktif alev geciktiriciler, çeşitli polimerik malzemeler ve uygulamalar için halojen içermeyen alternatifler olarak giderek daha başarılı olmaktadır demiştir. Fosfor yoğunlaştırılmış fazda kömürleşmeyi, şişkinliği artırarak veya inorganik cam oluşumu ve gaz fazında alev inhibisyonu yoluyla etki edebilir. Oluşumu ve verimliliği, yalnızca alev geciktiricinin kendisine değil, aynı zamanda piroliz edici polimerik malzeme ve katkı maddeleri ile etkileşime de bağlıdır. Alev geciktirici, alev geciktiricinin modifikasyonuna, sinerjik katkıların kullanımına duyarlıdır ve polimerik materyallerle değişir (Schartel, 2010).

Duquesne ve ark. 2001'de, APP katkılı Poliüretanın (PU) yangın geciktirici mekanizmasını incelemişlerdir. LOI testine göre, PU kaplamadaki APP 'nin etkinliği kanıtlanmıştır. TGA testlerinde, APP eklenmesinin matrisin ayrışmasını hızlandırdığını ancak oksidatif veya atıl bir atmosferde yüksek sıcaklık kalıntısı miktarında bir artışa yol açtığını göstermiştir. Bu stabilize edilmiş tortu, nem-alev geciktirme prosesi sırasında koruyucu bir ısıl bariyer görevi görmüştür. PU'dan çıkan kömürün, yüksek sıcaklıkta yoğunlaşan ve oksitlenen aromatik karbonlu bir yapıdan oluştuğu gösterilmiştir. APP katkı maddesi ile polimer arasında bir tepkime meydana gelmiş, bu da fosfokarbonat bir poliaromatik yapının oluşumuna yol açmıştır (Duquesne ve diğ., 2001).

Levchik ve ark. 1995'te oksijen ve azot oksit endekslerinin karşılaştırılması, PA-6'ya APP eklendiğinde, amonyum polifosfatın yoğunlaştırılmış fazda çalışması gerektiğini göstermiştir. PA-6/APP karışımlarının ısıl bozunma mekanizmasının ayrıntılı bir çalışması yapılmıştır. Bir şişirilmiş kömürün öncüsü olan ısıtma üzerinde polifosfat ester oluşmuştur. Polimerin yanma hızını yavaşlatan şişen kömürün ısıl yalıtım etkisine dair kanıtlar verilmiştir (Levchik ve diğ., 1995).

Gallo ve ark. 2009'da alüminyum dietilfosfinat (AlPi) ve TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi nano metal oksitler içeren poli(butilen tereftalat) (PBT)'nin alev geciktiriciliğini incelemiştir. Özellikle farklı aktif alev geciktirici mekanizmalar keşfedilmiştir. Karakterizasyon için ısıl analiz, gelişmiş gaz analizi (TG-FTIR), yanıcılık testleri (LOI, UL 94), konik

kalorimetre ölçümleri ve artıkların kimyasal analizleri için ATR-FTIR kullanılmıştır. AlPi, alev inhibisyonu sağlayan dietilfosfik asidin salınması yoluyla esas olarak gaz fazında etki etmiştir. AlPi'nin bir kısmı, yüksek sıcaklıklarda alüminyum fosfata dekompanse olan fosfinat-tereftalat tuzlarına PBT ile tepkimeye giren katı fazda kalmıştır. Metal oksitler, PBT ayrışması ile etkileşime girer ve yoğunlaştırılmış fazda ilave stabil karbonlu kömürün oluşumunu destekler. Metal oksitler ve AlPi'nin bir kombinasyonu, farklı mekanizmaların kombinasyonu sayesinde UL 94 testinde daha iyi bir sınıflandırma kazanmıştır (Gallo ve diğ., 2009).



### **3.DENEYSEL ÇALIŞMA**

#### **3.1.Malzemeler**

Toz kaplama bileşimlerinde termoset reçine olarak Pulver A.Ş. tarafından temin edilen Polyester/Primid bileşimi kullanılmıştır. Alev geciktirici olarak, Amonyum Poli Fosfat (APP) EXOLIT AP 422, OP katkısı EXOLIT OP 1230 koduyla Clariant'tan temin edilmiştir. Çinko Borat (ZB), Melos A.Ş.'den 4013 koduyla alınmıştır. Polyester reçine, primid sertleştirici, TiO<sub>2</sub> ise Pulver Kimya laboratuvarı tarafından temin edilmiştir.

#### **3.2.Kaplamaların Üretimi**

Tez çalışması kapsamında üretilen Polyester/Primid reçine temelli toz kaplama bileşimleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Toplamda on iki farklı reçete ve bir de alev geciktirici içermeyen kontrol numunesi hazırlanmıştır. Bileşimler, literatür taramaları sonucu seçilmiş üç farklı alev geciktirici katkı ile tasarlanmıştır. En yaygın alev geciktiriciler inorganik, halojenik ve fosforlu bileşiklerdir (Sain ve diğ., 2004). Bu nedenle fosforlu bileşik olarak APP ve OP seçilmiştir. APP, gözenekli ve gaz fazında bir alev önleyici olarak çok etkili bir şekilde hareket eder bu nedenle formülasyonlara eklenerek etkisi incelenmek istenmiştir. OP etkili bir bariyer oluşturur ve fosfinik asitin gözenekli yapısı ile alevi durdurmaya çalışır (Braun ve diğ., 2007). Üçüncü alev geciktirici olarak çinko borat (ÇB) seçilme nedeni çevre dostu kabul edilen bor bileşikleri tek başına ve sinerjik etkileri için sıkça tercih edilirler (Doğan ve diğ., 2014). Buna ek olarak ÇB en etkili metal hidroksit AG'lerdendir (Ramazani ve diğ., 2008).

Tablo 3.1'de belirlenen bileşimlerde T1, T2 ve T3 kodlu örnekler APP, T4, T5, T6 kodlu örnekler OP, T7, T8, T9 kodlu örnekler de artan miktarlarda ÇB içermektedir. T10, T11 ve T12 kodlu örneklerde ise AG'lerin karışım formları kullanılmıştır. T10 kodlu örnek APP-ÇB, T11 kodlu örnek APP-OP ve T12 kodlu örnek OP-ÇB AG karışımının ağırlıkça %5 oranında eşit miktarda kullanıldığı bileşimlerdir.

Tablo 3. 1. Polyester Bazlı Alev Geciktiricili Kaplama Formülasyonları

<b>Hammadde /Denemeler</b>	<b>Polyester Reçine (%)</b>	<b>Sertleştirici (%)</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>APP (%)</b>	<b>OP (%)</b>	<b>ÇB (%)</b>
<b>T0</b>	85,5	4,5	10	-	-	-
<b>T1</b>	80,6	4,4	10	5		
<b>T2</b>	76	4,0	10	10		
<b>T3</b>	66	4,0	10	20		
<b>T4</b>	80,6	4,4	10		5	
<b>T5</b>	76	4,0	10		10	
<b>T6</b>	66	4,0	10		20	
<b>T7</b>	80,6	4,4	10			5
<b>T8</b>	76	4,0	10			10
<b>T9</b>	66	4,0	10			20
<b>T10</b>	80,6	4,4	10	2,5		2,5
<b>T11</b>	80,6	4,4	10	2,5	2,5	
<b>T12</b>	80,6	4,4	10		2,5	2,5

Toz kaplama bileşimleri eriyikten karıştırma yöntemiyle ekstrüder kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra öğütücülerden geçirilerek kırılmıştır. Elde edilen kaplamalar elektrostatik kaplama ile metal yüzeylere uygulanmıştır.

Planlanan karakterizasyon testler için 60 adet metal plaka boyanmıştır. Bu plakaların 36 tanesi sadece alev testinde kullanılmıştır. Doğruluk derecesini arttırmak için aynı test üç kez tekrarlanacak şekilde yapılmıştır.

### 3.3.Karakterizasyon Yöntemleri

#### 3.3.1.Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) titreşen fonksiyonel grupların fonksiyonel ve yapısal özelliklerini ölçmek için kullanılır. İncelenmek istenen numunelerin niteliksel ve niceliksel özelliklerini verir. Çalışma dalga boyu  $650-4000\text{ cm}^{-1}$  arasındadır. Perkin Elmer FTIR cihazı ile ölçüm yapılmıştır.

#### 3.3.2.Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz malzemelerin zamana ve sıcaklığa karşı gösterdiği kütle kaybı veya kazanımını belirler. Kütlede oluşacak azalmalar zamanın ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak verilir. Malzemenin kütledeki değişim yükseltgenme, bozunma, buharlaşma sebebiyle olabilir. Araştırma ve geliştirme aşamasında diğer faydalı gösterge, hava veya azot atmosferi altındaki termal gravimetrik analizden elde edilen kömür verimidir. Kalın kömür, yavaş oksidatif bozulmaya maruz kalan ve ısının kalan polimere ulaşmasını önleyen daha iyi bir ısıl yalıtım katmanı haline gelir (Lu, 2002). Numunelerin bozunma sıcaklıkları Şekil 3.1.'deki Mettler Toledo TGA 1 cihazı kullanılarak,  $25^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$  arası  $20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ile ısıtma yapılmıştır.



Şekil 3.1. TGA Cihazının Genel Görünümü

### 3.3.3.Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizi ile numune soğutulduğunda, ısıtıldığında ya da aynı sıcaklıkta soğurulan veya salınan enerji miktarını ölçülebilir. Bu cihazın çalışması için bir adet referans ve bir adet de analiz edilecek numuneye ihtiyaç vardır. Böylece bu analizde giren veya çıkan ısı farkı ile sıcaklık zaman grafiği oluşturulur (ODTÜ, 2019). Bu analiz sonucunda numunenin T<sub>m</sub> (erime noktası), T<sub>g</sub> (camsı geçiş sıcaklığı), T<sub>c</sub> (kristallenme sıcaklığı) ve entalpi tayinleri, oksidasyon, kararlılık, dekompozisyon gibi tayinler yapılabilir. T<sub>g</sub> değerleri, Mettler Toledo DSC cihazında 25°C-300°C arası 20°C/dk ısıtma hızı ile ölçülmüştür.

### 3.3.4.Alev dayanım testi

Alev dayanım testlerinde yapılan araştırmalar sonucu, genellikle dikey yanma testi yapıldığı gözlenmiştir. Pulver Kimya AŞ’de, numunelerin alev dayanımını ölçmek için kurulan düzeneğe Şekil 3.2.’deki gibi tasarlanmıştır. Pürmüz ile tuğlaya takılı sac plaka arasında araştırmalara uygun olarak 2,54 cm mesafe bulunmaktadır. Alev %70 propan, %30 bütan içeren ve 30 psi, sıcaklığı yaklaşık 1100 oC derecededir (Wilkie, 2000). Yanmaz tuğlanın arkasına üç adet termokupl yerleştirilmiş ve değerler bilgisayar ortamına alınarak ortalama değer olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Alev Testi Düzeneği



### **3.3.5.Konik kalorimetre**

Konik Kalorimetre testi Sabancı Üniversitesi'nden hizmet alımı yoluyla yapılmıştır. Katkısız (T0) ve %10 AG katkılı numuneleri (T2, T5, T8) standartlara uygun olarak konik kalorimetre cihazı ile incelenmiştir. Numuneler 100mmx100mmx5mm boyutlarında hazırlanmıştır ve üst yüzeyi açık kalacak şekilde arkası alüminyum folyo ile sarılmıştır. Isı akısı olarak 35 kW/m<sup>2</sup> kullanılmıştır. Bu ısı akısı normal bir yangında yayılabilecek ısı akısına benzer olduğu için tercih edilmektedir.

### **3.3.6.Optik mikroskop**

Hazırlanan farklı bileşimlerde alev geciktiricili toz boyaların yüzey özelliklerini incelemek için Pulver Kimya AŞ'de optik mikroskop kullanılmıştır. Optik mikroskop katı yüzeylerin morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. İlk olarak numune ışın ile taranır ardından yansıtılır ve bu tarama aynı şekilde katot ışın tüpünün üzerinde görüntülenir (Tutar ve diğ., 2014) çeşitli oranlarda yakınlaştırılarak yüzey görüntüleri incelenir.

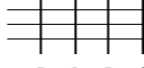





### **3.3.7.Darbe testi**

Malzemelerin mekanik mukavemetini ölçmede kullanılır. Örneklere ASTM D2794 standardına uygun olarak darbe testi uygulanmıştır. Bu testin amacı malzemenin dinamik zorlamalar karşısında verdiği tepkidir. Malzemenin kırılması için gerekli enerji o malzemenin darbe direncidir (Gu ve diğ., 2007).

### **3.3.8.Adezyon testi**

Kaplanmış metal yüzeylere ASTM D3359 ve ISO2409 standartlarına uygun olarak yapışma testi uygulanmıştır. Bu test kaplama numunelerine enine ve boyuna atılan çizgiler ile yapılır. Ardından üzerine yapıştırılan bandın sıkıca yapışması için beklenir ve hızla çekilir. Plakadan bant ile ayrılan kaplamanın miktarı değerlendirilir. Kaplama yüzeyinin yüzde kaçının ayrıldığı sınıflandırma tablosu Tablo 3.2.de verilmiştir (Ecelak, 2019).

Tablo 3.2. Adezyon Testi Sonuç Değerlendirme Tablosu

Ayrılma olmazsa, 0	ASTM 5B/DIN 0	
%5 ayrılma, 1	ASTM 4B/DIN 1	
%5-%15 ayrılma, 2	ASTM 3B/DIN 2	
%15-%35 ayrılma, 3	ASTM 2B/DIN 3	
%35-%65 ayrılma, 4	ASTM 1B/DIN 4	
%65'ten çok ayrılma, 5	ASTM 0B/DIN 5	

## 4.BULGULAR VE TARTIŞMA

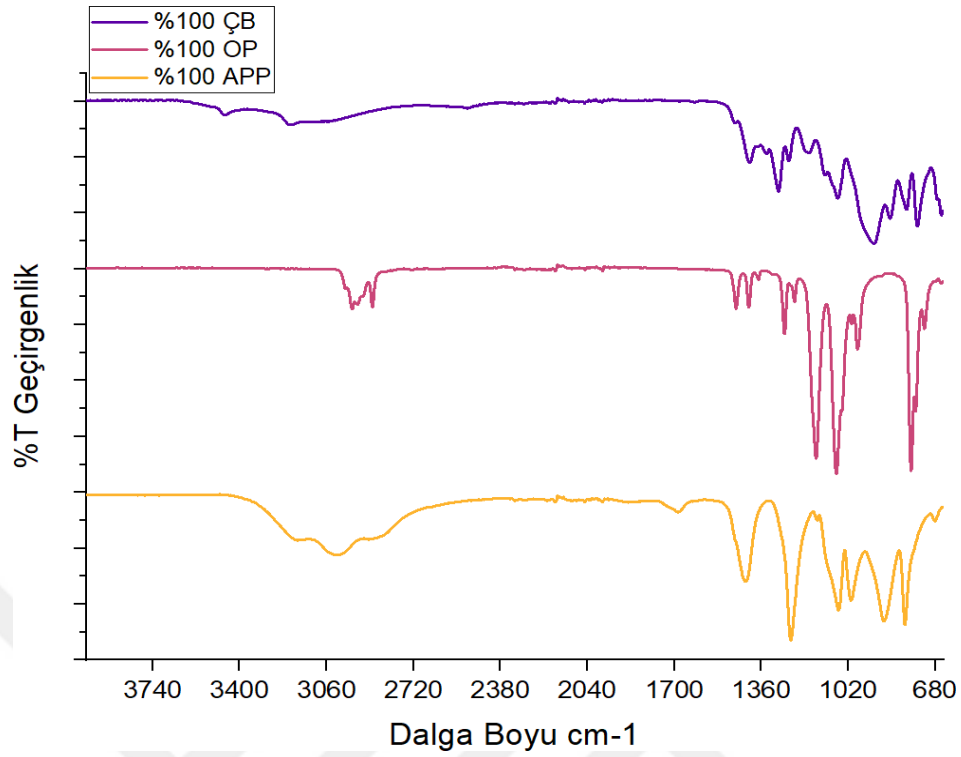
### 4.1.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları

Tez çalışmasında kullanılan alev geciktiricilerin ve üretilen tüm numunelerin yapısal özelliklerinin analizi FTIR ile yapılmıştır. İlk olarak APP, OP, ÇB alev geciktiricilerinin FTIR spektrumları incelenmiştir. Farklı türdeki AG'lerin FTIR spektrumları Şekil 3.1'de verilmiştir. Ardından AG içeren kaplamalar için yapılmış FTIR analiz sonuçları AG cinsine göre sınıflandırılmış ve Şekil 4.1-4.5 arasında gösterilmiştir.

Amonyum Polifosfatın FTIR spektrumu Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. 3050  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe  $\text{NH}_4$  gerilme titreşimini göstermektedir. 1373 ve 1489  $\text{cm}^{-1}$  bantları  $\text{NH}_4$  deformasyonuna aittir. P = O bağı pik 1260  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülmüştür. P-O- P bandının asimetrik gerilmesi 1016 ve 880  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Demir, 2004).

OP içeren malzemelerde fosfinik asit salınımına rastlamak mümkündür, 853  $\text{cm}^{-1}$  ve 773  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen keskin pikler (P-O) bağlarını net bir şekilde göstermektedir (Braun ve Schartel, 2008). Etilenin hidrokarbon işaretleri de 2980 ile 2880  $\text{cm}^{-1}$  arasında net bir şekilde gözlenmiştir (Realinho ve diğ., 2018).  $\text{ZnO.B}_2\text{O}_3$ 'in ana pik bandı 3458,98 - 3209,29  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında Şekil 4.1.'de görülmektedir. 922 ve 1409,26  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki görünen bütün pik bandları Çinko Boratın diğer karakteristik olarak adlandırılan bağlarıdır.

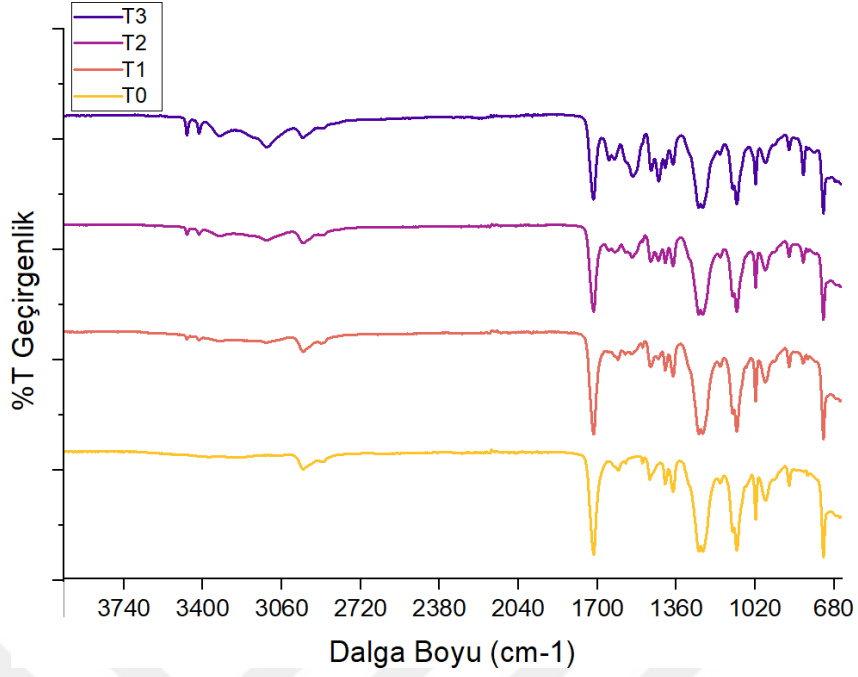
Tetrahidral ( $\text{BO}_4$ ) ve trihedral ( $\text{BO}_3$ ) borat gruplarının karakteristik pikleri sırasıyla 1100-800  $\text{cm}^{-1}$  arasında ve 1458,98–1293,09  $\text{cm}^{-1}$  bantları arasında açıkça görülmektedir. Trihedral borat gruplarının karakteristik pikleri 857,49–658,67 $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde de gözlenmektedir (Akgül, 2010).



Şekil 4.1. AG'lerin FTIR Spektrumları

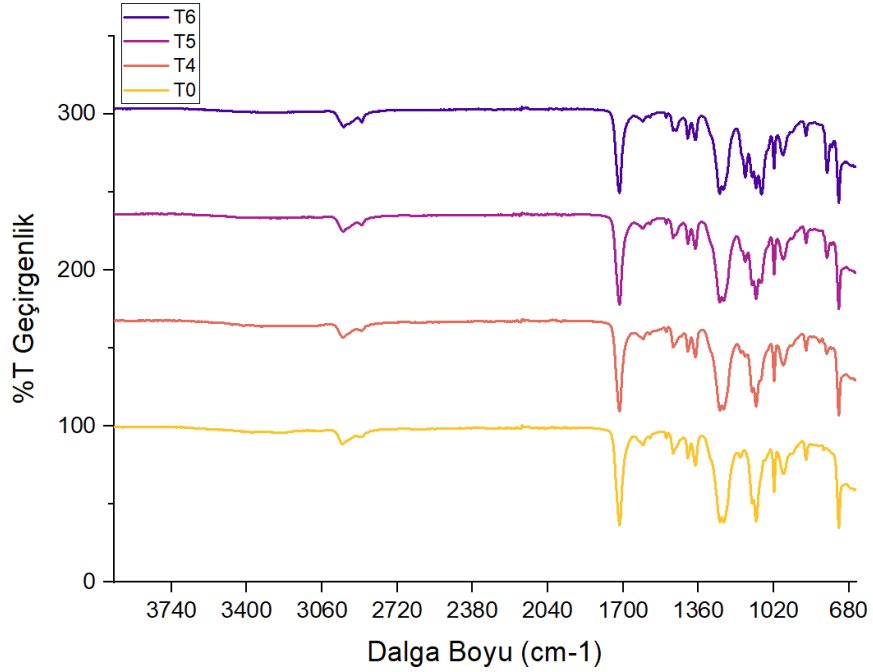
APP katkılı kaplamaların FTIR spektrumu Şekil 4.2.'de verilmiştir. Artan APP miktarıyla 3050 cm<sup>-1</sup>'deki tepe NH<sub>4</sub> gerilme titreşimini pikinin ve P-O-P bandının asimetrik gerilmesi 1016 ve 880 cm<sup>-1</sup>'de pikin yüksekliğinin arttığı gözlenmiştir. APP'den kaynaklanan 1621cm<sup>-1</sup>'deki pik, N-H bağı tarafından sergilenir (Mustafa ve diğ., 2017). Fosfat esterlerin bozunmasından kaynaklı C-H pikleri 2960 cm<sup>-1</sup>'de ve 1162 cm<sup>-1</sup>'de çok net bir şekilde gözlenmiştir. 1250 ile 1130 cm<sup>-1</sup> arasındaki geniş aralık, fosforik asit, pirofosfat ve polifosfatların oluşumunu göstermektedir (Jiang ve diğ., 2012). 750 ile 1250 cm<sup>-1</sup> arasında çok sayıda ince tepe noktasının NH<sub>3</sub> salınımının özellikleri olduğu bilinmektedir. 1400-1700 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler su salınımına atfedilir (Realinho ve diğ., 2018).

Şekil 4.3.'te OP katkılı numunelerin FTIR spektrumu mevcuttur. OP'de 3650 cm<sup>-1</sup> (PO-H) ve 853-753cm<sup>-1</sup> (P-O) dalga boyları arasında Dietilfosfinik asit salınımı, 950 cm<sup>-1</sup> de etan salınımı gözlenmiştir (Braun ve Schartel, 2008).



Şekil 4.2. APP Katkılı Numunelerin FTIR Spektrumu

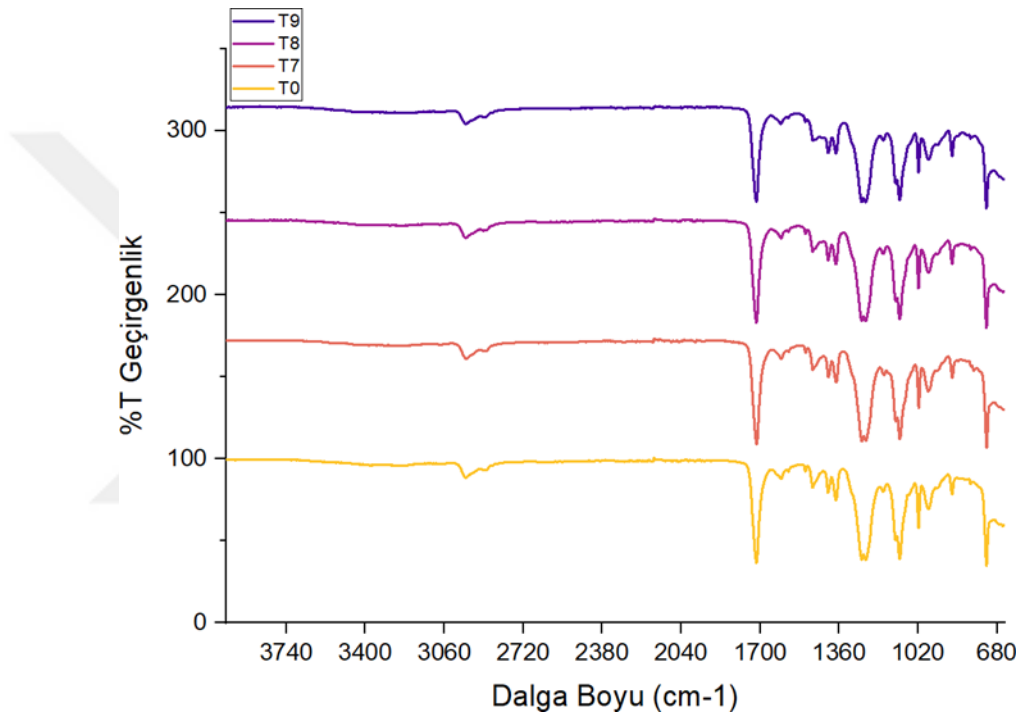
ÇB katkısı FTIR spektrumunda genel olarak farklılık yaratmaz (Tai ve diğ., 2012). Şekil 4.4.'te T0 ve ÇB katkılı T7(%5 ÇB), T8(%10 ÇB), T9(%20 ÇB) numuneleri arasında belirgin bir farklılık yoktur.



Şekil 4.3. OP Katkılı Numunelerin FTIR Spektrumu

1580 cm-1 dalga boyundaki keskinliğin ÇB miktarı arttıkça incelmesi ve keskinliğini kaybetmesi boron bileşiklerinin artışıyla poliaromatik türlerin azalışına bağlanabilir (Doğan ve Ünlü, 2014).

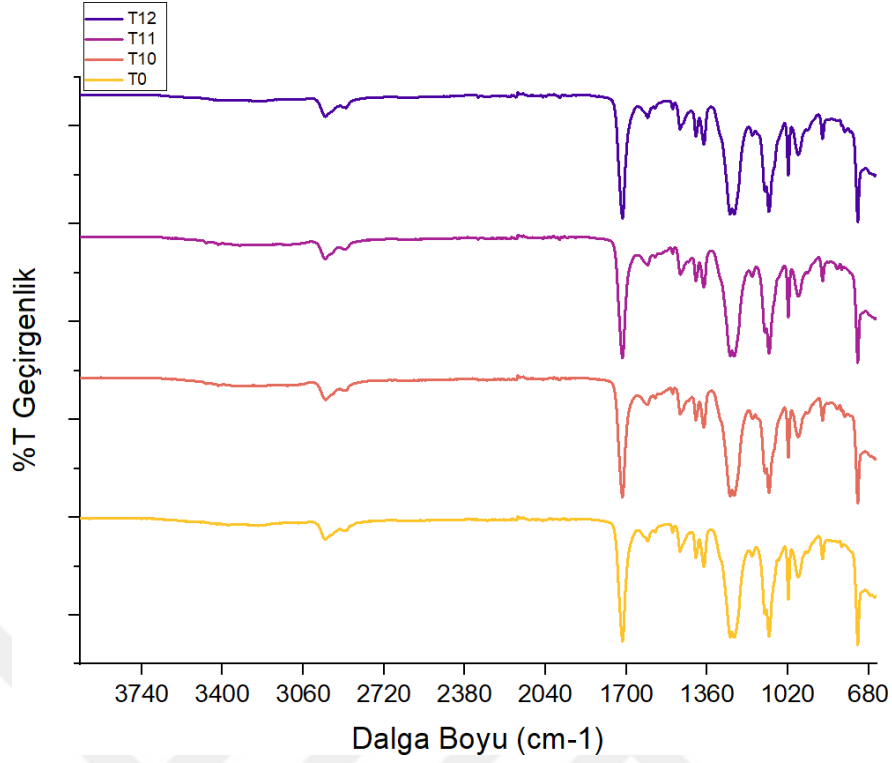
Trihedral borat gruplarının karakteristik pikleri 857,49– 658,67 cm-1 bölgesinde belirginleşmiştir. Şekil 4.4.'te Çinko Borat katkılı numuneler ve katkısız T0 numunesinin karşılaştırılmalı olarak FTIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.4. ÇB Katkılı Numunelerin FTIR Spektrumu

AG karışımı içeren kaplama numuneleri incelendiğinde farklı bir bağ oluşumuna rastlanılmamıştır ve Şekil4.5.'te gösterilen katkısız numune T0 ile T10, T11, T12 numuneleri arasında belirgin hiçbir fark bulunamamıştır. Bunun nedeninin bu kaplamalarda kullanılan katkı oranının ağırlıkça %5 olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kullanılan katkı miktarı eşit miktarda iki farklı tipte AG'ye aittir. Sinerjik etkinin incelendiği bu üç numune Şekil 4.5.'teki gibidir.



Şekil 4.5. Karışım halinde AG içeren kaplamaların FTIR Spektrumları

#### 4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Tüm numunelere termogravimetrik analiz (TGA) yapılmış ve malzemelerin sıcaklıklarında zamanla gerçekleşen kütle kazanım ya da kayıpları olup olmadığı incelenmiştir. Kütle kayıplarının temel sebepleri, buharlaşma, yükseltgenme veya bozunma olabilir. Tablo 4.1’de katkıların kaplama formülüne eklenmeden önceki davranışlarını incelemek için ilk olarak alev geciktiricilerin kendileri ardından tüm kaplamalar TGA ile incelenmiştir.

AG’lerin bozunma başlangıç sıcaklıkları değerlendirildiğinde, en yüksek bozunma başlangıç sıcaklığını 470°C ile OPnin gösterdiği görülmüştür. Daha sonra sırasıyla ÇB ve APP gelmektedir. Maksimum kütle kaybı sıcaklığı karşılaştırmasında da bu durum değişmemektedir. Artan oranlarda APP katkısı kaplamaların Tonset bozunma başlama sıcaklığını 10-15 °C arasında arttırmıştır. Artan oranlarda OP katkısı ise ilk başlarda 14°C arttırıp daha sonra %20 oranında kullanıldığında artış oranını azaltmıştır. ÇB kullanılan kaplamalarda sıcaklık dayanımı 3-5°C derece arasında artış göstermiş, %20 kullanıldığı durumda Tonset bozunma başlama sıcaklığı kontrol kaplama örneğine göre azalmıştır.

APP'nin TGA analizinde %76 kalıntı miktarı görülmüştür. APP'nin yaklaşık 800-900°C'de kütlelerinin %30'una yakın miktarını su kaybı ve diğer tepkimeler ile kaybettiği literatürden, bilinmektedir. Bu durum 25 °C-500 °C arası yapılan TGA ölçümünde %76 kalıntı bırakmasını desteklemektedir. Yapılan TGA'da ısıtma işlemi 500°C'nin üzerine devam etseydi APP nin fosfor pentaoksit oluşumu gözlenebilirdi (Aydoğan ve diğ., 2015). OP'ye ait TGA verileri incelendiğinde ısıtma 500°C'ye ulaştığında kütlelerinin %81,2'sini kaybettiği gözlenmiştir. ÇB kalıntı miktarı incelendiğinde APP gibi onun da kalıntı miktarı oldukça yüksektir ve %85'i bozunmadan kalmıştır. Genel olarak, APP'nin, alt tabakalarda asit hidrolitik reaksiyonunu teşvik ettiği için diğer bileşenlerin ısıl kararlılığını etkileyebileceği kabul edilmektedir (Realinho ve diğ., 2018).

T0 içerisinde hiçbir AG bulunmayan kaplama numunesinin kalıntı miktarı 500°C sonunda sıfırlanmıştır. Bu da kaplama içerisindeki reçine, sertleştirici TiO<sub>2</sub> gibi hammaddelerin tamamen bozunduğunun göstergesidir. Bu durum, 400 °C'lere ulaşan bir yangında kaplamanın tamamen bozunacağı anlamına gelmektedir. Bu çalışmanın temel amaç ve başarıya ulaşmasının önemi T0 numunesi ısıl kararlılığı ile anlaşılmaktadır.

T1(%5 APP), T2(%10 APP), T3(%20 APP) kaplamaları incelendiğinde %20 civarı kalıntının henüz bozunmadan kaldığı ve APP katkısının %0 olan kalıntı miktarını %20 civarına yükselttiği görülmüştür. OP katkısının etkisi APP'ye benzer olarak %1,2 daha fazla gelişme göstermiş ve daha etkili bir sonuç vermiştir. OP'de sıcaklık arttığında ilk olarak dietilfosfinik asit ve eten buharlaşır. Kalıntıda alüminyum fosfatlar ve karbon kömürü kalır (Braun ve Schartel, 2008).

ÇB incelendiğinde diğer katkıların %5 oranında eklendiğinde yarattığı %20'lik kalıntı etkisini veremediği ve %12 kalıntı kalana dek kaplamanın bozunduğu gözlenmiştir. Ancak en yüksek kalıntı miktarını veren kaplama ÇB katkılı %29 kalıntı ile T9(%20 20 ÇB) numunesi olmuştur. Cinsi ne olursa olsun bor bileşenlerinin artışıyla kalıntı/kömür miktarı artar çünkü bor bileşikleri ağırlıklarının %90'nına kadar koruyabilirler (Doğan ve diğ., 2010, Sain ve diğ.,2004). Bu durum ÇB miktarı arttıkça kalıntı miktarındaki artışı açıklamaktadır. ÇB kalıntı miktarını arttırırken ayrıca kalıntı kalitesini de arttırmaktadır (Tai ve diğ., 2011). T10, T11, T12 verileri



incelendiğinde ÇB katkılı T10 ve T12'nin kalıntı miktarının ÇB den dolayı T11den daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4. 1. TGA Sonuçları

Kaplama Örnekleri	Onset(°C)	90% Kütle Kaybı (°C)	Endset(°C)	Kalıntı (%)
APP	321,4	351,3	352,5	76
OP	470,6	483,8	493,6	18,8
ÇB	364,2	375,2	436,9	85
T0	413,0	421,7	428,4	0
T1(5APP)	423,0	432,6	440,2	21,4
T2(10APP)	424,1	438,2	444,8	20,5
T3(20APP)	428,2	445,1	455,6	20,4
T4(5OP)	427,2	449,7	457,1	25
T5(10OP)	427,7	441,0	449	22,1
T6(%20OP)	417,7	442,8	455,5	26
T7(5ÇB)	418,5	439,8	452,8	12,7
T8(10ÇB)	416,5	431,8	442,1	21,4
T9(20ÇB)	412,4	430,1	440,7	29,3
T10(APP+ÇB)	397,5	431,7	452,6	22
T11(5APP+OP)	403,5	434,4	454,9	19,1
T12(ÇB+OP)	397,4	426,3	442,9	20,3

#### 4.3.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analiz Sonuçları

Yapılan DSC analizleri değerlendirildiğinde Tg değerlerinin eklenen alev geciktirici türleri ve miktarına göre büyük bir değişiklik göstermediği görülmüştür (Tablo 4.2). Ticari olarak kullanılan bir toz boya Tg'si ortalama 50-60°C aralığındadır ve tüm denemeler bu aralıkta elde edilmiştir. Kürlenme sıcaklıkları iki deneme dışında 160-180 °C aralığındadır. Bu da standart toz kaplama kürlenme sıcaklığı aralığı içerisinde yer almaktadır. Artan APP oranı kürlenme sıcaklığını azaltırken, kaplamanın Tg değerini azaltmıştır. T3(%20 APP) ve T8(%10 ÇB) denemelerinde kürlenme daha düşük sıcaklıklarda başlamıştır.

ÇB erime ve kristalleşme esnasında Tg de artışa sebep olmaktadır (Naik ve diğ., 2013). T7(%5 ÇB), T8(%10 ÇB), T9(%20 ÇB) kaplamalarında ÇB arttıkça Tg değerinde de artış görülmesini açıklamaktadır. Artan oranlarda APP kullanımı da Tg değerini arttırmıştır. OP kullanımında ise Tg değişiminde genel bir eğilim belirlenmemiştir.

Tablo 4. 2. DSC Sonuçları

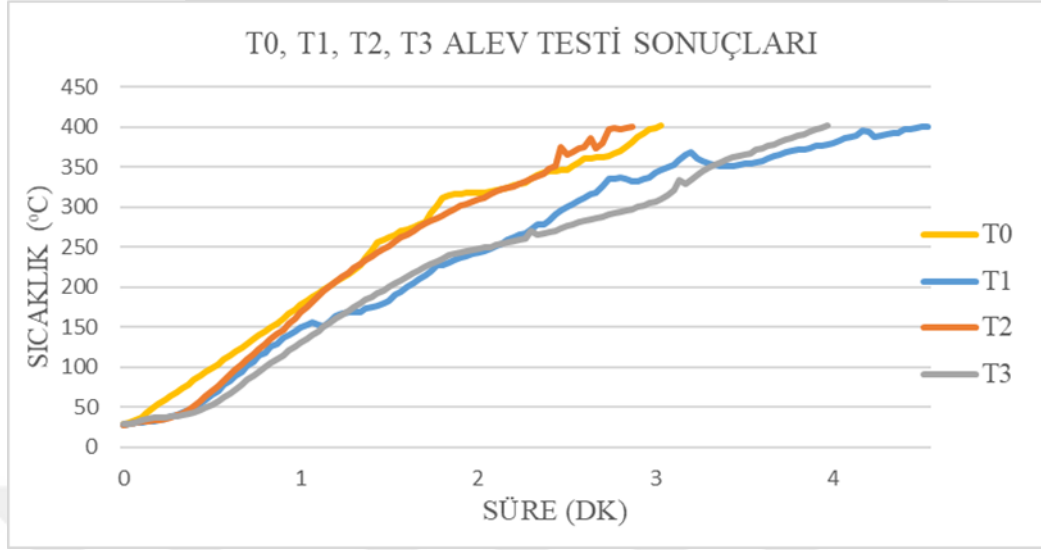
<b>Kaplama Örnekleri</b>	<b>T<sub>g</sub> (Camsı Geçiş Sıcaklığı) (°C)</b>	<b>Kürlenme Sıcaklığı (°C)</b>
<b>T0</b>	53,2	178,3
<b>T1(5 APP)</b>	52,3	179,3
<b>T2(10 APP)</b>	55,4	152,2
<b>T3(20 APP)</b>	56,9	119,2
<b>T4(5OP)</b>	54,7	175,6
<b>T5(10 OP)</b>	53,9	180,2
<b>T6(20 OP)</b>	52,5	181,5
<b>T(5 ÇB)</b>	54,4	180,5
<b>T8(10 ÇB)</b>	55,0	110,7
<b>T9(20 ÇB)</b>	56,5	161,1
<b>T10 (APP+OP)</b>	55,6	160,3
<b>T11 (APP+ÇB)</b>	56,5	178,6
<b>T12 (ÇB+OP)</b>	53,6	172,2

#### 4.4.Alev Dayanım Testi Sonuçları

Alev dayanım testleri kesin sonuçlar elde etmek amacıyla üçer kez tekrarlanmış sıcaklıklar ortalama alınarak hesaplanmıştır. Yanma sırasında AG'ler kaplamanın ısı iletkenliğini azaltmak için bir kömür tabaka oluşturur ve metal yüzey ve alev arasında bariyer oluştururlar (Megat ve diğ., 2011). Şekil 4.7.'de T1(%5 APP), T2(%10 APP), T3(%20 APP) numunelerinin yanma testi sonrası APP katkıli kaplamaların kömürleşmiş tabakalarının görselleri mevcuttur.

Yangın esnasında özellikle çelik binalar 400 °C üzerinde dayanımını kaybedip yıkılmaya başlarlar (Morgan ve Wilkie, 2007). Bu nedenle testler 400 °C ye kadar yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi T1(%5 APP), T2(%10 APP), T3(%20 APP) APP katkıli numunelerin 400 °Cye ulaşma süreleri 4.5, 3, 4 dakika sürmüştür. Kontrol numunesi olan kaplama ise yaklaşık 3 dakika içinde bu sıcaklığa ulaşmaktadır. Bu durum APP katkıli kaplamalarda yeterince iyi bir alev geciktirici özellik sağlanamadığını göstermiştir. Yangın esnasında can ve mal kaybını

önlemek için bu süre çok düşüktür.



Şekil 4.6. T0, T1, T2, T3 Numunelerinin Alev Testi Sıcaklık-Zaman Grafiği

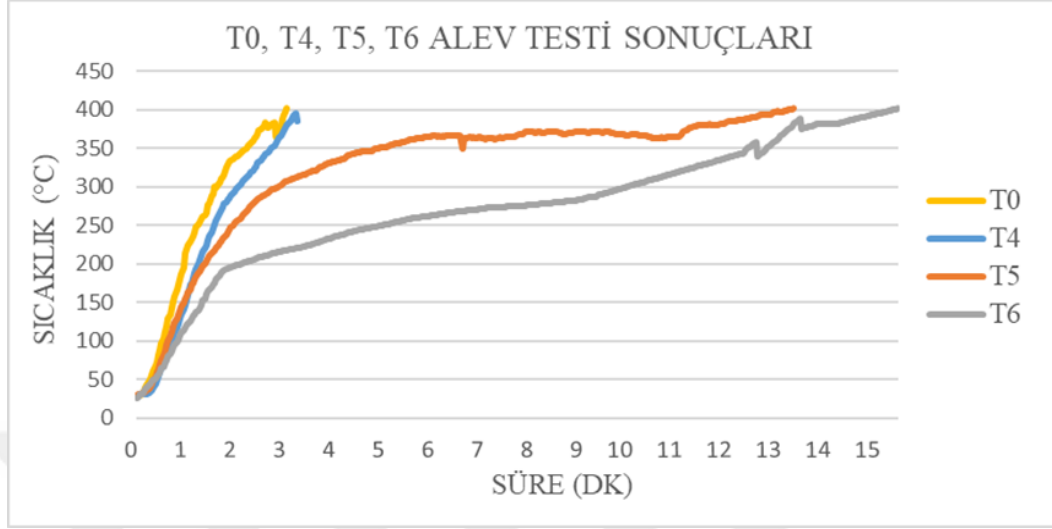


Şekil 4.7. Amonyum Polifosfat Katkılı T1, T2, T3 Kaplamalarının Alev Testi Sonrası Görünümleri

İkinci alev geciktirici olan alüminyum polifosfat (OP) katkılı kaplamalara alev testi uygulanmıştır. İlk örnek olan T4 kodlu kaplamada %5 oranında OP bulunmaktadır ve Şekil 4.8’de verilen alev testi grafiğinde 3 dakikaya yakın bir süre dayanım gösterdiği görülmektedir.

T5(%10 OP) kodlu kaplama örneği %10 değerinde OP içermektedir ve bu yüzdeler artışın yangın testini büyük ölçekte etkilediği görülmektedir. 13 dakika dayanım göstermiş olan T5(%10 OP) numunesi daha sonra her alev geciktirici grubundan optimum özelliği sağladığı için testlere %10 katlılı kaplamalar ile devam edilmiştir. T6(%20 OP) kodlu kaplama ise 15 dakika dayanım gözlenmiş ve tüm bileşimler

arasında en uzun dayanımı gösteren örnek olmuştur. Artan OP miktarı ile alev dayanımının arttığı görülmüştür.



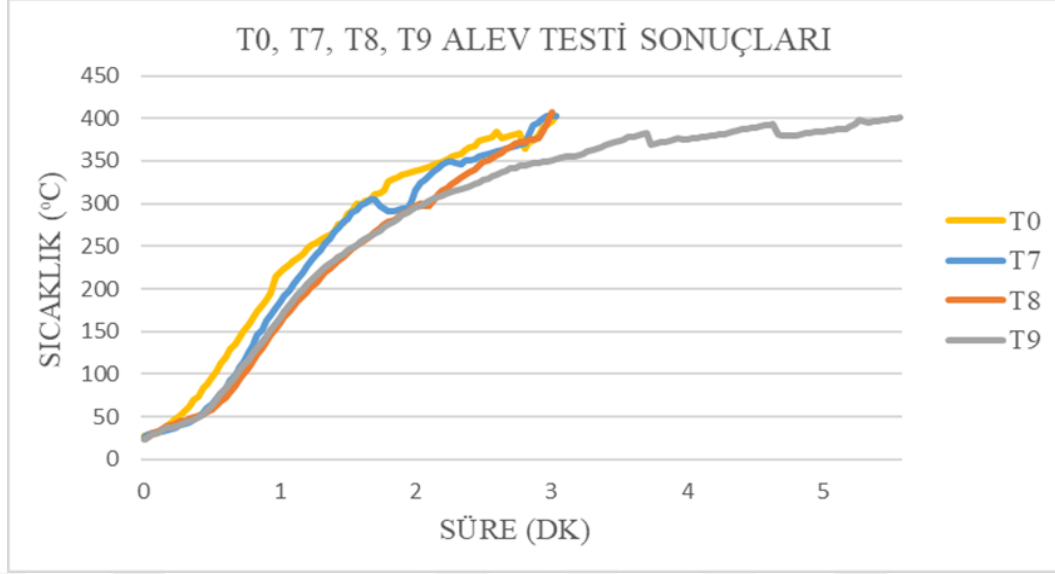
Şekil 4.8. T0, T4, T5, T6 Numunelerinin Alev Testi Sıcaklık-Zaman Grafiği

Şekil 4.9’da OP katkıli kaplamaların yanma sonrası görünüşleri mevcuttur. T5(%10 OP) ve T6(%20 OP) kodlu kaplamalarda kömür tabakasının APP den farklı olarak kabardığı ve kabarmanın en fazla T6(%20 OP) kodlu kaplamada olduğu görülmüştür.



Şekil 4.9. Alüminyum Dietil-fosfinat Katkıli T4, T5, T6 Kaplamaların Alev Testi Sonrası Görünüşleri

Çinko borat katkıli kaplama örnekleri yapılan alev testi sonucu sıcaklık-zaman grafiği ve yanma sonrası görüntüleri Şekil 4.10. ve Şekil 4.11. de verilmiştir. Alüminyum polifosfatın uzun dayanımı, çinko borat da görülmemiştir. Alev dayanım süresi APP’deki gibi kısa sürelerde kalmıştır, Şekil 4.10 T7(%5 ÇB), T8(%10 ÇB), T9(%20 ÇB) oranlarında en iyi sonucu 5 dakika dayanım ile T9(%20 ÇB) vermiştir. Buradan çinko borat miktarının artışı ile dayanımın artacağı yorumu yapılabilir.



Şekil 4.10. T0, T7, T8, T9 Numunelerinin Alev Testi Sıcaklık-Zaman Grafiği



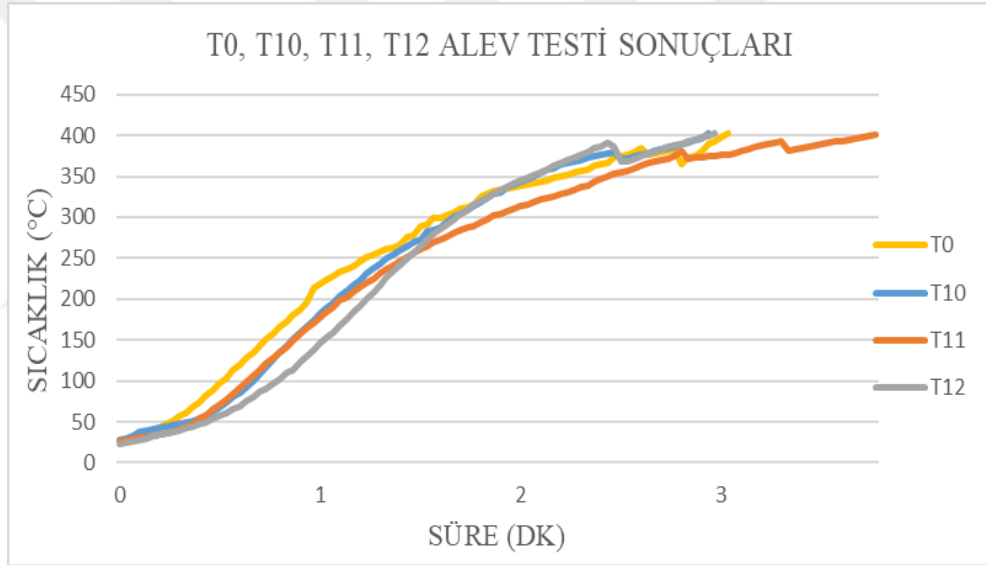
Şekil 4.11.Çinko Borat Katkılı Kaplamaların T7, T8, T9 Alev Testi Sonrası Görünümleri

T10, T11, T12 denemelerinde sinerjik etki incelenmiştir ve Şekil 4.12’de alev dayanımı sonuçları verilmiştir. Üç katkı da %2,5 oranında toplamda %5 katkı miktarı olacak şekilde bileşimlerde kullanılmıştır.

Literatürde yapılan bir çalışmada, OP ve ÇB beraber kullanıldığında sinerjik etki yarattığı ve OP+ÇB etkisinden oluşan boronalüminyum fosfinat’ın bariyer özelliğinin OP’nin bariyer özelliğinden daha etkili olduğu belirtilmiştir (Braun ve diğ., 2007). OP+ÇB sinerjik etkisinin incelendiği T12 kaplamasının alev dayanım süresi 2,9 dakika olarak gözlenmiş ve kullanılan yükleme miktarında bu etki görülmemiştir. T4(%5 OP) kodlu kaplamada 3dk ve T7(%5 ÇB) kodlu kaplamada da yine 3dk elde edilerek yaklaşık aynı sonucu verdiği ve sinerjik etki sağlamadığı gözlenmiştir. 3 dakika alev

dayanımı olan T10 ve T12 denemeleri T0 denemesine benzer yanma özelliği sergilemiştir. T11 denemesinde APP ve OP sinerjik etkisi incelenmiş ve diğer sonuçlara göre sadece yarım dakika kadar dayanımı artmıştır. Sonuç olarak AG'lerin karışım olarak kullanılmasının, tek başına kullanılmasından daha iyi sonuç vermediği ve sinerjik etki için %5 oranının yeterli olmadığı belirlenmiştir.

Şekil 4.13'te AG'lerin karışım olarak kullanıldığı kaplamaların alev testi sonundaki görüntüleri (T10, T11, T12) verilmiştir. Tüm T0-T11 arası kaplamalarda yanma sonrası görünüm benzerken T12'nin görünümünün farklı olmasının sebebi OP+ÇB sinerjinin sadece bariyer özelliklerine değil aynı zamanda kalıntının stabilitesini de etkilemesinden kaynaklanmıştır (Braun ve diğ., 2007).



Şekil 4.12. T0, T10, T11, T12 Numunelerinin Alev Testi Sıcaklık-Zaman Grafiği



Şekil 4.13. Karışık Alev Geciktiricili T10, T11, T12 Kaplamalarının Alev Testi Sonrası Görünümleri

Tüm sonuçlar Tablo 4.3'te karşılaştırılmalı olarak özetlenmiştir. Tüm denemelerin alev dayanımı testi yapılmış ve 400 °C'ye ulaşma süreleri karşılaştırılmıştır. 400°C'ye en hızlı ulaşan numune %10 APP katkısı ile T2(%10 APP) numunesi olmuştur. En uzun süre dayanan kaplama numunesi ise 15 dakika ile %20 OP katkılı T6(%20 OP) numunesi olmuştur.

Tablo 4. 3. Tüm Kaplamaların Alev Testi Dayanım Süreleri

Deneme	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
Süre (dk)	3	4,5	2,8	3	3	13	15	3	3	5	3	3,5	2,9

#### 4.5.Konik Kalorimetre Sonuçları

Konik Kalorimetre Testleri Sabancı Üniversitesi'nden hizmet alımı ile yapılmıştır. Alev testi dayanımları incelenip tüm alev geciktiricilerin optimum sonuçları veren yükleme miktarlarındaki kaplamalara konik kalorimetre testi uygulanmıştır. Karışım halinde kullanılan alev geciktiricilerin bulunduğu kaplamalara konik kalorimetre testi uygulanmamıştır. Bunun nedeni alev testlerinde önemli bir gelişme gözlenmemesidir. T0, T2(%10 APP), T5(%10 OP), T8(%10 ÇB) kaplama numuneleri konik kalorimetre ile test edilmiştir.

T0 kontrol numunesi AG etkisini görebilmek için test edilmiştir. Tüm katkıların %10 alev geciktiricili bileşimlerine konik kalorimetre testi yapılmıştır.

Konik kalorimetre test sonuçları Tablo 4.4.'te özetlenmiştir. Tüm sonuçlar incelendiğinde dört örnekte de tutuşma zamanı yaklaşık 7,5 dakika sürmüştür. Sürekli etkili yanma ısısı olan malzemeler için, kütle kaybı oranı HRR'yi ve toplam kütle kaybı THR'yi kontrol eder. Tutuşma süresi en kısa olan ÇB içeren T8 numunesi 433,08 saniye ile en erken yanmaya başlayan üründür. Ardından onu T0, T2(%10 APP) ve T5(%10 OP) takip etmiştir. OP içeren T5 numunesi en geç tutuşan kaplama olmuştur. Isı yayılım hızı incelendiğinde ise T0, T2(%10 APP) ve T8(%10 ÇB)'in 300 saniye sonunda tamamen söndüğü görülmektedir. T5(%10 OP) yanmaya devam etmiştir. Aslında en geç yanmaya başlayan T5(%10 OP) en son sönmüştür.

HRR değerindeki azalma yanmadaki direncin arttığının göstergesidir (Aydoğan ve diğ., 2015). Bu teoriye göre katkısız T0 numunesi yanmaya karşı daha dirençlidir. Maksimum ısı yayılım oranı en düşük kaplama T5(%10 OP numunesidir. Bu da alev geciktirici katkılarının toz kaplamada yanmazlığı çok arttırmadığını göstermektedir. Isı yayılım miktarı (THR), yanma direncini belirleyen önemli bir unsurdur ve HRRın integrali ile elde edilebilir (Aydoğan ve diğ., 2015).

Genel olarak tüm numunelerin benzer karakteristik eğriler gösterdiği Şekil 4.14'te görülmektedir. Isıl olarak numuneler aynı anda pirolize edildiğinden, HRR'de keskin bir pik ile ortaya çıkar (Schartel ve diğ., 2007).

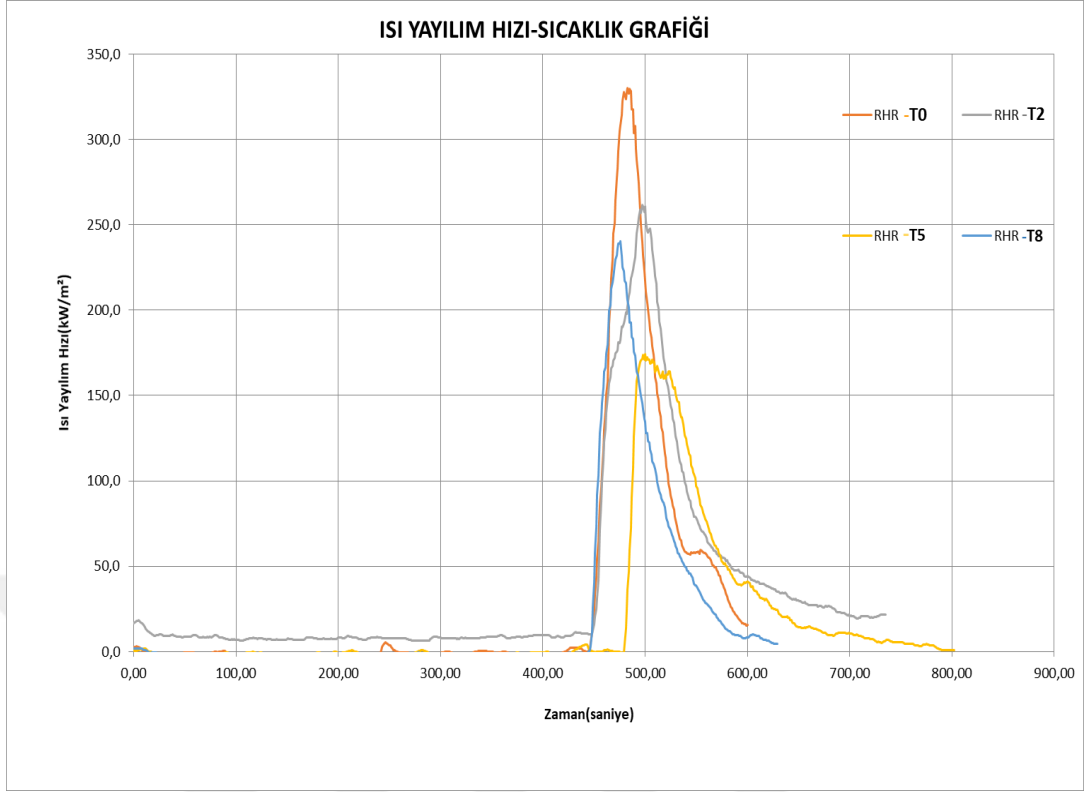
Numunelerin tutuşması sonrasında ısı yayılma hızı (HRR) hızlı bir Şekilde artmış, karbonlaşmış tabaka oluşana kadar yükselme olmuş ve karbonlaşmış tabakanın oluşumundan sonra (tutuşma sonrası 60- 120 sn arasında) HRR'de düşme görülmüştür.

OP içeren T5(%10 OP) rneği için eğrinin pik değeri T0'a göre düşmüş, HRR değeri de azalmıştır. OP eklendiğinde HRR değerinin aniden düştüğü ve yanma sürecinin uzamadığı tespit edilmiştir (Braun ve Schartel, 2008).

Tablo 4. 4. Konik Kalorimetre Testi Sonuçları

<b>Kaplama rnekleri</b>	<b>T0</b>	<b>T2 (%10 APP)</b>	<b>T5 (%10 OP)</b>	<b>T8 (%10 B)</b>
Tutuşma zamanı, saniye	446.7	450.6	463.6	433.1
Isı Yayılım Hızı HRR, kw/m <sup>2</sup> (60sn)	142.3	161.2	140.5	178.7
Isı Yayılım Hızı HRR, kw/m <sup>2</sup> (120sn)	28.8	65.6	84.6	95.9
Isı Yayılım Hızı HRR, kw/m <sup>2</sup> (300sn)	NA	NA	54.2	NA
Maksimum ısı yayılma oranı (kW/m <sup>2</sup> )	260.9	236.4	182.8	245.3
Toplam Isı Yayılım Miktarı (THR), MJ/m <sup>2</sup>	5.9	12.1	15.8	16,4
Kütle Kayıp Hızı, g/(sm) <sup>2</sup>	0.67	0.83	0.9	0.79





Şekil 4.14. Konik Kalorimetre Isı Yayılım Hızı- Sıcaklık grafiği

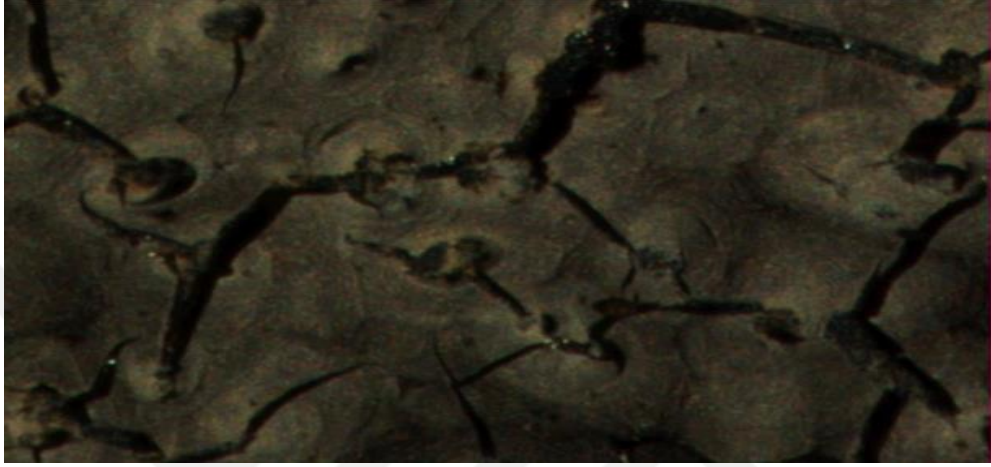
#### 4.6. Optik Mikroskop Sonuçları

Konik Kalorimetre ile incelenen numuneler T0, T2(% 10 APP), T5(% 10 OP), T8(% 10 ÇB), optik mikroskop ile yanma sonrası yüzey görünümleri incelenmiştir. Tüm denemeler 100 kat yaklaştırılarak görüntülenmiştir. Şekil 4.15'te AG'siz T0 numunesinin alev testi sonrası yüz kat yaklaştırılmış görüntüsü mevcuttur.



Şekil 4.15. T0 Kaplamanasının Yanma Sonrası Optik Mikroskop Görünümü

T2(%10 APP) numunesi incelendiğinde yüzeyde büyük çatlaklar olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.16). Bu çatlaklar yanma sırasında alevin boya altındaki metal tabakaya daha hızlı ulaşmasına neden olmuştur ve sıcaklık daha hızlı 400°C'ye ulaşmıştır. İleriki çalışmalarda bu çatlamayı önlemek için boyanın dayanımını ve yüzeye yapışmasını arttıracak katkılar bileşime eklenebilir.



Şekil 4.16. T2 Kaplamasının Yanma Sonrası Optik Mikroskop Görünümü

T5(%10 OP) yanma sonrası görünümde balon şeklinde kabarmalar olduğu ve bu kabarcıkların patladığı Şekil 4.17'den gözlenmiştir. Tüm alev geciktiricilerde gözlenebilecek bir etkidir, alev dayanımı sonrasında küleşen kabarcıklar dayanımını kaybedip dökülebilir. Bu derin çatlaklar yanma sırasında oluşan karbondioksit varlığıyla da açıklanabilir (Duquesne ve diğ., 2003).



Şekil 4.17. T5 Kaplamasının Yanma Sonrası Optik Mikroskop Görünümü



Şekil 4.18. T8 Kaplamasının Yanma Sonrası Optik Mikroskop Görünümü

T8(%10 ÇB) numunesi, diğer numunelere göre daha az karbonlaşmış tabakaya sahiptir ve daha az çatlama gözlenmiştir. Kabarcıklar daha küçük boyutlardadır ve T5/%10 OP)'de görülen kabarcıkların patlaması T8(%10 ÇB) kaplama numunesinde de gözlenmiştir (Şekil 4.18.). ÇBnin erime sıcaklığı 419°C'dir ve alev testi 400°C civarı sonlandırılmıştır. Bu durum T8 kaplama numunesinin optik görünümündeki çatlama ve yarıkların daha az oluşunu desteklemektedir. ÇB alev testinde tamamen bozunmamıştır ve etkisi devam etmiştir (Megat-Yusoff ve diğ., 2001).

#### **4.7.Darbe Testi Sonuçları**

Polyester bazlı boyalara öncelikle 25 kg.cm büyüklüğünde darbe dayanımı uygulanır. 25 kg.cm darbeyi sönmüleyebilen örneklerde ikinci basamak olarak 75 kg.cm büyüklüğünde darbe uygulanır.

APP ile yapılan çalışmaların hiçbiri bir sonraki aşamaya geçememiş ve çatlamıştır. Bu eklenen AG'nin polimer matrisi ile zayıf uyumluluğunu gösterir (Sain ve diğ., 2004).

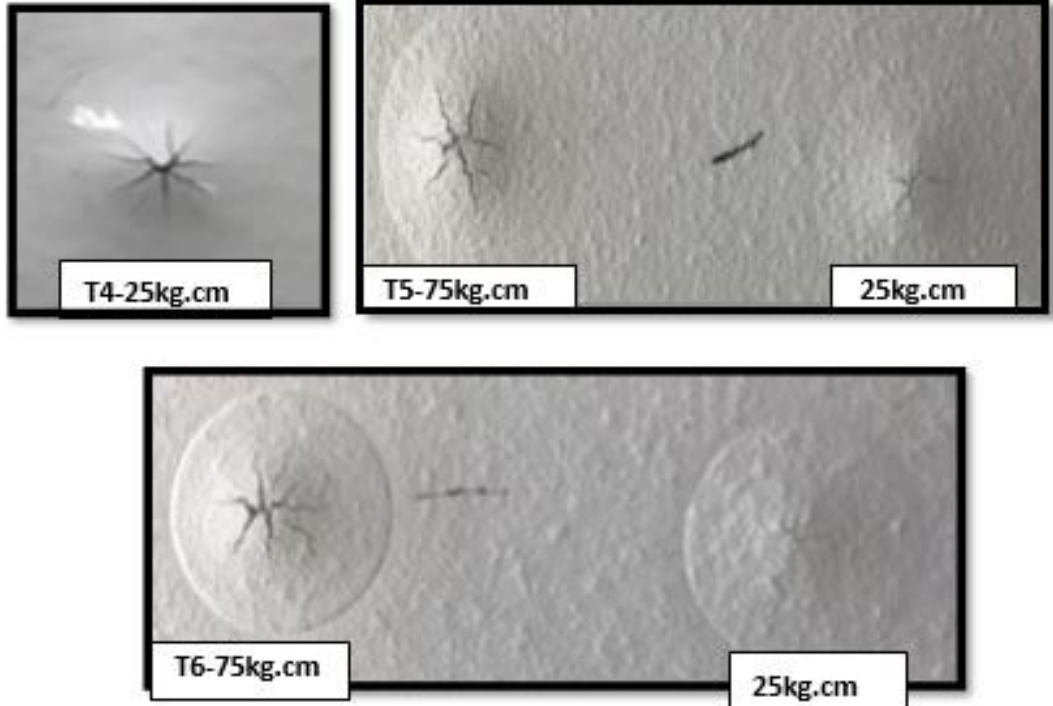
APP eklenmesi darbe dayanımını olumlu etkilemediği Şekil 4.19'da görülmektedir. Üç örnekte de büyük çatlak oluşmuştur ve darbe dayanımı gösterememiştir. Toz boyaya eklenen alev geciktiricinin toz boyanın var olan esneklik ve sertlik özelliklerini olumsuz etkilememesi gerekir (Horacek, 2014). T0, alev geciktiricisiz kaplamanın darbe dayanımı 80 kg.cm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.19. APP Katkılı T1, T2, T3 Kaplamalarının 25kg.cm Değerinde Darbe Testi Sonuçları

OP katkısının alev dayanımının yanında darbe dayanımının da iyi olduğu Şekil 4.20.'de görülmektedir. T5(%10 OP) ve T6(%20 OP) numunelerinin darbe dayanımı 25 kg.cm'den geçtiği için 75 kg.cm darbe testleri de yapılmıştır.

OP miktarının artışı ile dayanımın daha da arttığı açıktır. Özellikle T6(%20 OP) kodlu kaplamada çok küçük bir çatlak gözlenmiştir. Bu özelliği ile T6(%20 OP) en iyi darbe dayanımına sahiptir ve T0 kontrol kaplamasına en yakın dayanımı sergilemiştir.



Şekil 4.20. OP Katkılı T4, T5, T6 Kaplamalarının Darbe Testi Sonuçları

Çinko boratın tek başına kullanımının darbe dayanımının iyi olmadığı testler sonucunda görülmüştür. Karışım şeklinde AG'lerin ağırlıkça %5 den daha fazla

oranlarda kullanımı hem alev dayanımı hem de darbe dayanımında daha etkili olabileceği düşünülmektedir. T7(%5 ÇB), T8(%10 ÇB), T9(%20 ÇB) darbe dayanımları Şekil 4.21.'deki gibidir. Kaplamalar içerisinde bağlayıcı olmasına rağmen ÇB alev geciktirici katkıları darbe dayanımını olumsuz etkilemektedir (Sain ve diğ.,2004, Ramazani ve diğ., 2008). Çinko borat miktarı arttıkça çatlağın daha büyük ve kalıp halinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21. ÇB Katkılı T7, T8, T9 Kaplamalarının 25kg.cm Değerinde Darbe Testi Sonuçları

AG'lerin karışım olarak kullanıldığı kaplamaların darbe dayanımı sonuçları Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Bu kaplamaların hepsinin yüzeyinde darbe testi sonucunda çatlama gözlenmiştir. 25 kg.cm'den geçemeyen karışım halinde AG içeren kaplamalar 75 kg.cm'de test edilmemiştir. AG karışımlarının mekanik özellikleri de olumsuz etkilediği gözlenmiştir.

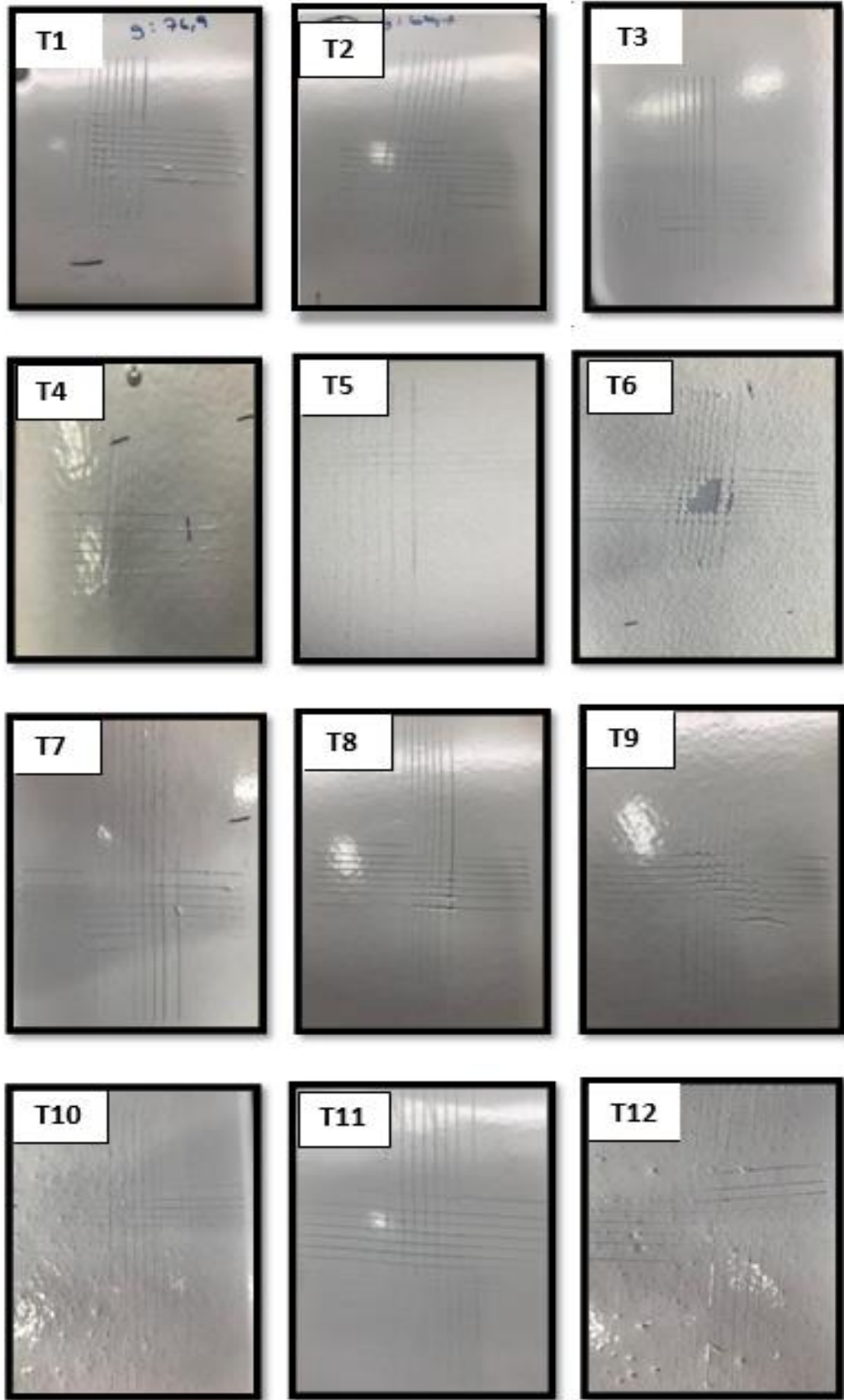


Şekil 4.22. Karışık Alev Geciktiricili T10, T11, T12 Kaplamalarının 25kg.cm Değerindeki Darbe Testi Sonuçları



#### 4.8.Adezyon Testi (CrossCut) Sonuçları

Adezyon testi ASTM D3359 standardına uygun olarak yapılmıştır. Şekil 4.23'te gösterilen test sonuçlarını içerisindeki AG katkı maddelerine göre sınıflandıracak olursak; ilk olarak T1(%5 APP), T2(%10 APP), T3(%20 APP) maddeleri APP içeriklidir ve adezyon testinde gösterdikleri direnç sırasıyla ASTM 4B, 5B, 5B şeklinde gerçekleşmiştir. Birinci örneğin kenarlarında çok az kalkmalar ve çiziklerde küçük dökülmeler tespit edildiğinden 4B sınıfında değerlendirilmiştir. OP katkılı T4(%5 OP), T5(%10 OP), T6(%20 OP) kaplama numuneleri sırasıyla 5B, 5B, 1B olarak değerlendirilmiştir. T6 kodlu kaplama numunesinde %50 seviyelerinde boya kareler halinde ayrılmış ve en yüksek ayrışma gözlenmiştir. ÇB katkılı kaplamalarda ise T7(%5 ÇB), T8(%10 ÇB), T9(%20 ÇB) kaplama numuneleri yapışma testinde sırasıyla 5B, 4B, 4B dereceleriyle değerlendirilmiştir. T8 ve T9 numunelerinin 4B olarak değerlendirilme nedenleri kaplama üzerine çizilen çizgilerin kenarlarında ufak ayrılmalar tespit edilmiştir. Son olarak toplamda içlerinde %5 AG karışımı katkı olan kaplama numunelerine (T10, T11, T12) adezyon testi uygulanmıştır. Bu üç numunede de sinerjik bir etki ile daha yüksek yapışma gözlenmiştir ve 5B sınıfıyla değerlendirilmişlerdir.



Şekil 4. 23. Tüm Kaplamaların Adezyon Testi Sonuçları

## 5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada alev geciktiricilerin polyester esaslı kaplamalar içerisindeki davranışları ve kaplama özellikleri üzerine yapmış oldukları etkiler incelenmiştir. Reçinesi polyester bazlı olan on üç farklı bileşim hazırlanmış ve özellikleri değerlendirilmiştir. T0 kodlu kaplama numunesi kontrol numunesi olarak belirlenmiş ve kontrol numunesine karşı kıyaslamalar yapılmıştır. APP, OP ve ÇB alev geciktirici katkı olarak üç farklı oranda kaplamalarda kullanılmıştır. Ayrıca, katkıların eşit oranda karışımları kaplamalarda kullanılarak sinerjik bir etki oluşturup oluşturmadıkları incelenmiştir. Yapılan testler ile bu malzemelerin kaplama ve yangın dayanımı özellikleri incelenmiştir.

İlk olarak tüm numunelerin FTIR ile bozunma bağları, TGA ile bozunma başlama sıcaklıkları ve kalıntı miktarları, DSC ile Tg ve kürlenme sıcaklıkları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda toz kaplamasına olumsuz etki yaratmadan en optimum özellikler genellikle ÇB numunelerinde gözlenmiştir. Alev testinde 400°Cye en geç ulaşan örnekler OP katkısı ile sağlanmıştır. T6(%20 OP) katkısı ile 15 dakika boyunca 400°C altında kalmıştır. Bu süre yangın esnasında insanların ortamdaki ayrılabilmesi için yeterli bir süredir.

Konik kalorimetre testinde en geç tutuşan kaplama ve en düşük maksimum ısı yayılımı miktarına sahip olan numune T5(%10 OP) numunesi olmuştur. Isı yayılım hızındaki azalma yangına karşı direncin göstergesidir ve en düşük ısı salınım hızı T5(%10 OP) numunesinde gözlenmiştir. Darbe testi sonuçları incelendiğinde en iyi sonucun alev testindeki gibi OP katkılı örneklerde olduğu görülmüştür. Artan OP miktarı darbe dayanımını da arttırmıştır. APP katkısı darbe testinde iyileşme sağlayamamıştır. En kötü sonucu ÇB katkılı örnekler vermiştir, ÇB'nin darbe dayanımını olumsuz etkilediği bilinmektedir.

Yapışma testi sonuçları darbe testinin aksine en iyi APP katkısında görülmüştür. En kötü sonuç ise 1B ile OP katkısında görülmüştür. Optik mikroskop görüntüleri katkıların yandıktan sonra yüzeyde nasıl kaldıkları hakkında bilgi vermiştir. APP



katkısı yüzeyde derin ve büyük yarıklara neden olmuştur. ÇB ve OP yüzeyde bir bütünlük sağlamış ve derin çatlaklar oluşmamıştır.

Tüm sonuçlar ele alındığında tüm koşullarda kaplama özelliklerine olumlu etki gösteren bir alev geciktirici bulunabilmiştir. OP'nin alev testinde, konik kalorimetre testinde ve darbe dayanımında diğer numunelerden çok daha başarılı sonuçlar gösterdiği görülmüştür. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda alev geciktiricilerin daha yüksek yükleme oranlarında, karışım halinde kullanılarak kaplama üretilmesi önerilir. Yangın sırasında kullanılması planlanan kaplamalar için çeşitli dolgu ve katkı malzemeleri ile yüzey özellikleri iyileştirilebilir ve kullanılabilirliği artırılabilir.



## KAYNAKLAR

Adhezyon Ölçümü, Ecelak Test Yöntemleri, [http://www.ecelak.com/files/c\\_Yap%c4%b1%c5%9fma%20Kontrolu.pdf/](http://www.ecelak.com/files/c_Yap%c4%b1%c5%9fma%20Kontrolu.pdf/) (Ziyaret Tarihi: 5 Ağustos 2019)

Akgül, Ö., Farklı Bor Minerallerinden Çinko Borat Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010, 414156

Amedu K. O., Mathematical Modelling of Powder Coating Polymer Extrusion in Self-Wiping Co-Rotating Twin-Screw Extruder, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2017, **8**, 1295-1304

Aras U., Kalaycıoğlu U., Yel H., Orta Yoğunlukta Lif Levha (MDF) Yüzeylerinde Toz Boya Uygulamaları, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2016, **4**, 791- 800

Arel Potkam, Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR),

<https://potkam.arel.edu.tr/cihazlar/fouirer-transform-infrared-spektrofotometre-ftir/> (Ziyaret Tarihi: 27 Haziran 2019)

Aydoğan B., Usta N., Nanokil Ve Kabaran Alev Geciktirici İlavesinin Rijit Poliüretan Köpük Malzemelerin Isıl Bozunma Ve Yanma Davranışlarına Etkilerinin İncelenmesi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 2015, **30**(1), 9-18

Belder E.G., Ruttena H.J.J., Pererab D.Y., Cure characterization of Powder Coatings, *Progress in Organic Coatings*, **42** (2001) 142–149

Braun U., Schartel B., Fichera M.A., Jager C., Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zincborate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6, *Polymer Degradation and Stability*, **92** (2007) 1528-1545

Braun U., Schartel B., Flame Retardancy Mechanisms of Aluminium Phosphinate in Combination with Melamine Cyanurate in Glass-Fibre-Reinforced Poly(1,4-butylene terephthalate), *Macromolecular Materials and Engineering*, **293**(3), 206–217

Demir H., Arkış E., Blaköse D., Ülkü S., Synergistic Effect of Natural Zeolites on Flame Retardant Additives, *Polymer Degradation and Stability*, **89**(3), 478-483

Dogan M., Yilmaz A., Bayramlı E., Synergistic effect of boron containing substances on flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites, *Polymer Degradation and Stability*, **95** (2010) 2584-2588

Dogan M., Unlu S. M, Flame retardant effect of boron compounds on red phosphoruscontaining epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability*, **99** (2014) 12-17

Duquesne S., Bras M. L., Bourbigot S., Delobel R., Camino G., Eling B., Lindsay C., Roels T., Vezin H., Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate, *Applied Polymer*, **82**(13), 3262- 3274

Duquesne S., Bras M., Bourbigot S., Delobel R., Vezin H., Camino G., Eling B., Lindsay C., Roels T., Expandable graphite: a fire retardant additive for polyurethane coatings, *Fire And Materials*, **27**(3), 103–117

Gallo E., Braun U., Schartel B., Russo P., Acierno D., Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides/PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate, *Polymer Degradation and Stability*, **94**(8), 1245-1253

Garba B., Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods, *Polymer Degradation and Stability*, **64** (1999) 517-522

Giúdice C.A., Benítez J.C., Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings, *Progress in Organic Coatings*, **42** (2001), 82–88

Green J. Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review, *Journal of Fire Sciences*, **14**(6), 426-442

Gu J., Zhang G., Dong S., Zhang Q., Kong J., Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings, *Surface & Coatings Technology*, **201** (2007), 7835–7841

Horacek H., Open Access Library Journal Preparation and Fire Test of Intumescent Powder Coatings, *OALib Journal*, **1**(05), 1-15

Jiang W., Hao J., Han Z., Study on the thermal degradation of mixtures of ammonium polyphosphate and a novel caged bicyclic phosphate and their flame retardant effect in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **97**(4), 632-637

Kobes M., Helsloot I., Vries B., Pos J. G., Review Building safety and human behaviour in fire: A literature review, *Fire Safety Journal*, **45** (2010), 1–11,

Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta M.J., Dubois P., New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, **63**(2009), 100–125

Levchik S. V., Camino G., Costa L., Levchik G. F., Mechanism of action of phosphorus-based flame retardants in nylon 6. I. Ammonium polyphosphate, *Fire and Materials*, **19**(1), 1-10

Liberto N., Plastic Coating, Trigg G., Santolupo M., Fawer B., *User's Guide to Powder Coating*, 1, Society of Manufacturing Engineers, ABD, 2003

Lu S., Hamerton I., Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polymer Science*, **27** (2002), 1661–1712

Megat-Yusoff S.M., Ahmada F., Ullahb S., The Study Of Bonding Mechanism Of Expandable Graphite Based Intumescent Coating, *Research Journal Of Chemistry And Environment*, **11**(9), 1630-1635

Morgan A.B., Wilkie C.A., *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, 1st ed., Wiley Inter Science, Hoboken, 2007

Mustafa M., Ahmada F., Ullahb S., Amira N., Gillaniaa Q.F., Thermal and Pyrolysis Analysis Of Minerals Reinforced Intumescentfire Retardant Coating, *Progress in Organic Coatings*, **102** (2017), 201–216

Naik A.D., Fontaine G., Samyn F., Delva X., Bourgeois Y., Bourbigot S., Melamine integrated metal phosphates as non-halogenated flame retardants: Synergism with aluminium phosphinate for flame retardancy in glass fiber reinforced polyamide 66, *Polymer Degradation and Stability*, **98**(12), 2653-2662

NING Y., Guo S, Flame-Retardant and Smoke-Suppressant Properties of ZincBorate and Aluminum Trihydrate-Filled Rigid PVC, *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 3119 –3127

Quintiere J. G., *Principles of Fire Behavior*, 2nd ed., CRC Press by Taylor & Francis Group, ABD, 2016

Ramazani S.A., Rahimi A., Frounchi M., Radman S., Investigation of flame retardancy and physical–mechanical propertiesof zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites, *Materials and Design*, **29**(5), 1051–1056

Realinho V., Haurie L., Formosa J., Velasco J. I., Flame retardancy effect of combined ammonium polyphosphate andaluminium diethyl phosphinate in acrylonitrile-butadiene-styrene, *Polymer Degradation and Stability*, **155**, 208-219,

Sain M., S.H. Park, F. Suhara, S. Law, Flame retardant and mechanical properties of natural fibre–PPcomposites containing magnesium hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, **83** (2004), 12-17

Schartel B., T. R. Hull, Development of fire-retarded materials Interpretation of cone calorimeter data, *Fire and Materials*, **31**, 327–354

Schartel B., Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms Old Hat or a Starting Point for Future Development, *Materials (Basel)*, **3**(10), 4710-4745

Tai Q., Yuen R.K.K., Yang W., Qiao Z., Song L.Hu Y., Iron-montmorillonite and zinc borate as synergistic agents in flame-retardant glass fiber reinforced polyamide 6 composites in combination with melamine polyphosphate, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **43**(3), 415-422

Takeshita Y., Handa T., Kudo T., Improvement of Weathering Resistance for Developed Thermoplastic Polyester Powder Coating for Telecommunication Plant, NTT Energy and Environment Systems Laboratories, *NTT Technical Assistance & Support Center*, **59**(6), 228–231

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

Weil E.D., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 11th ed., Wiley Interscience, ABD, 1986.

Wilkie C.A., Fire retardancy of polymeric materials, *Materials Today*., **12**(4), 46

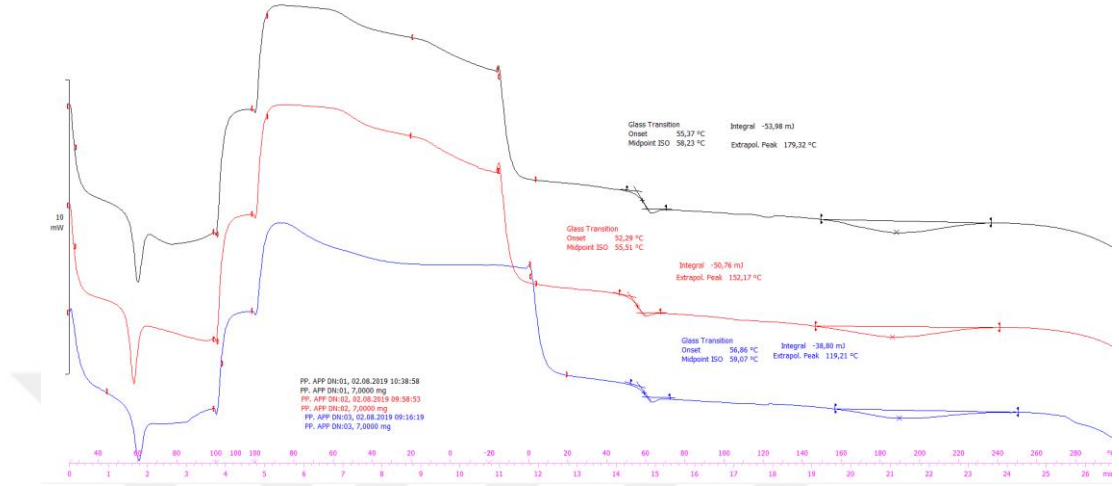




**EKLER**

## Ek-A

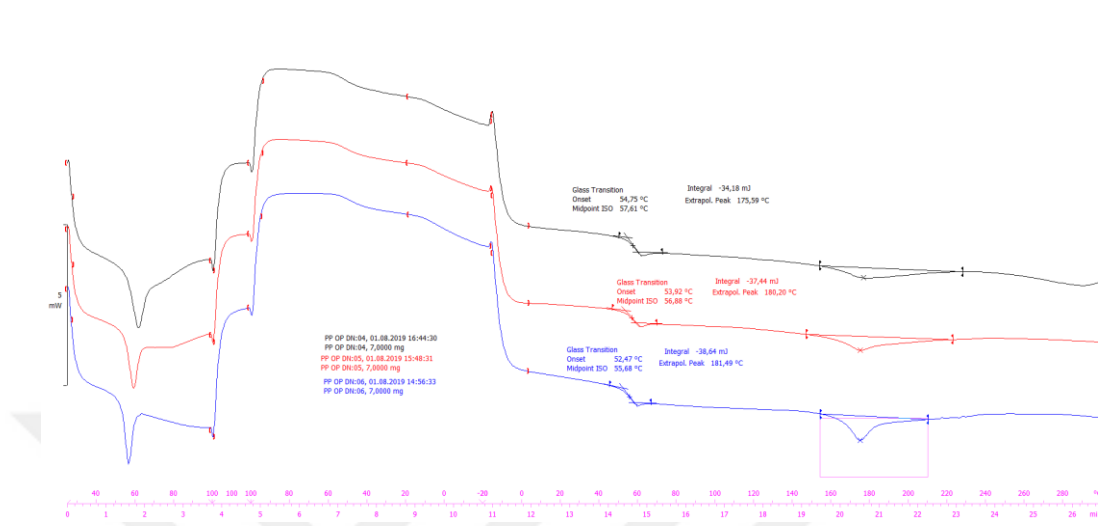
### DSC ölçüm grafikleri ve Tg değerleri



Şekil A.1. APP katkı T1, T2, T3 numunelerinin DSC ölçüm grafikleri ve Tg değerleri

## Ek-B

### DSC ölçüm grafikleri ve Tg değerleri

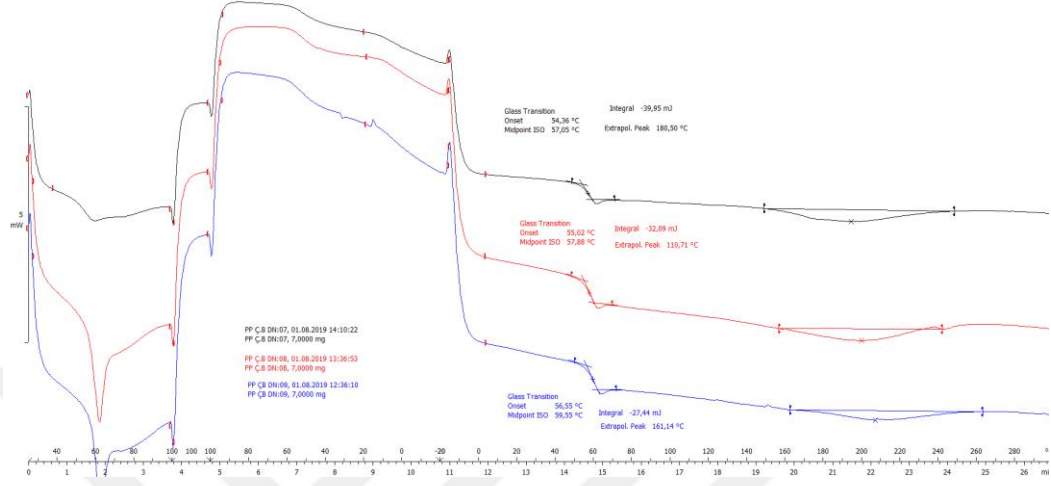


Şekil B.1. OP katkılı T4, T5, T6 numunelerinin DSC ölçüm grafikleri ve Tg değerleri



## Ek-C

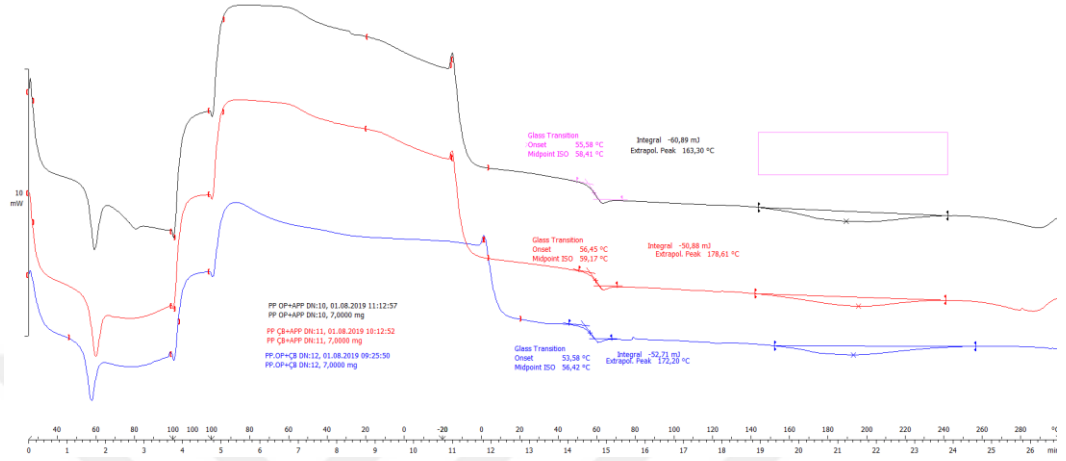
### DSC ölçüm grafikleri ve Tg değerleri



Şekil C.1. ÇB katkılı T7, T8, T9 numunelerinin DSC ölçüm grafikleri ve Tg değerleri

## Ek-D

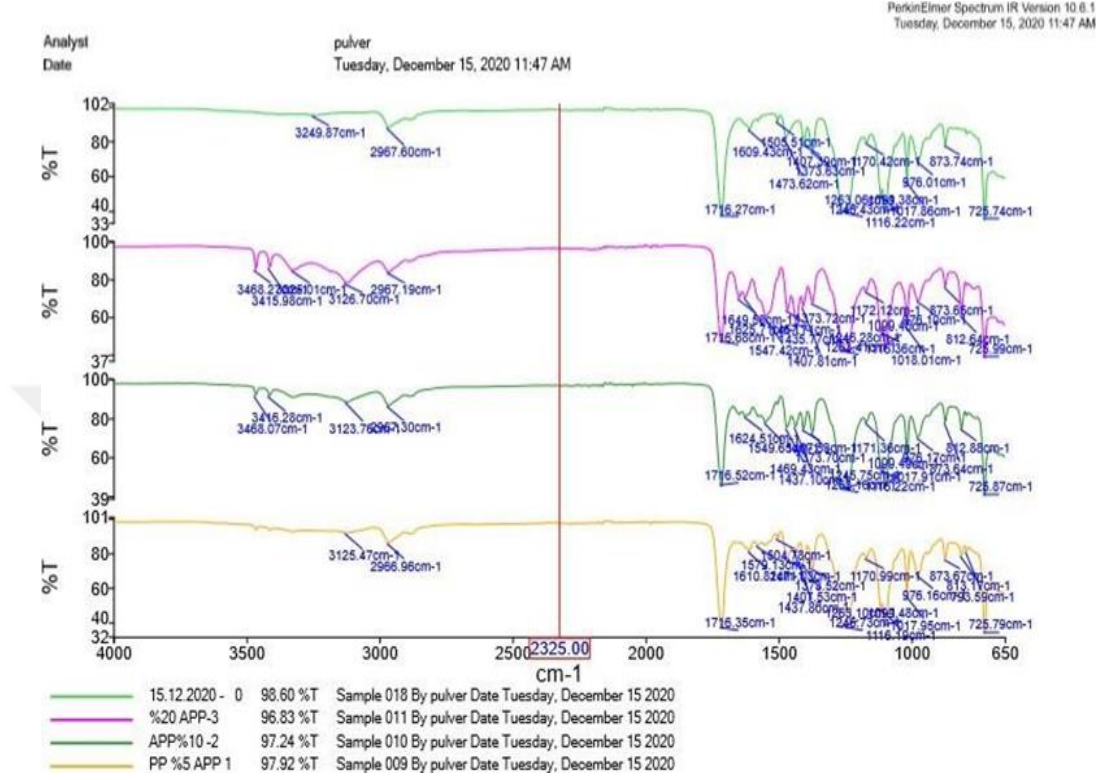
### DSC ölçüm grafikleri ve Tg değerleri



Şekil D.1. Hibrit katkı T10, T11, T numunelerinin DSC ölçüm grafikleri ve Tg değerleri

## Ek-E

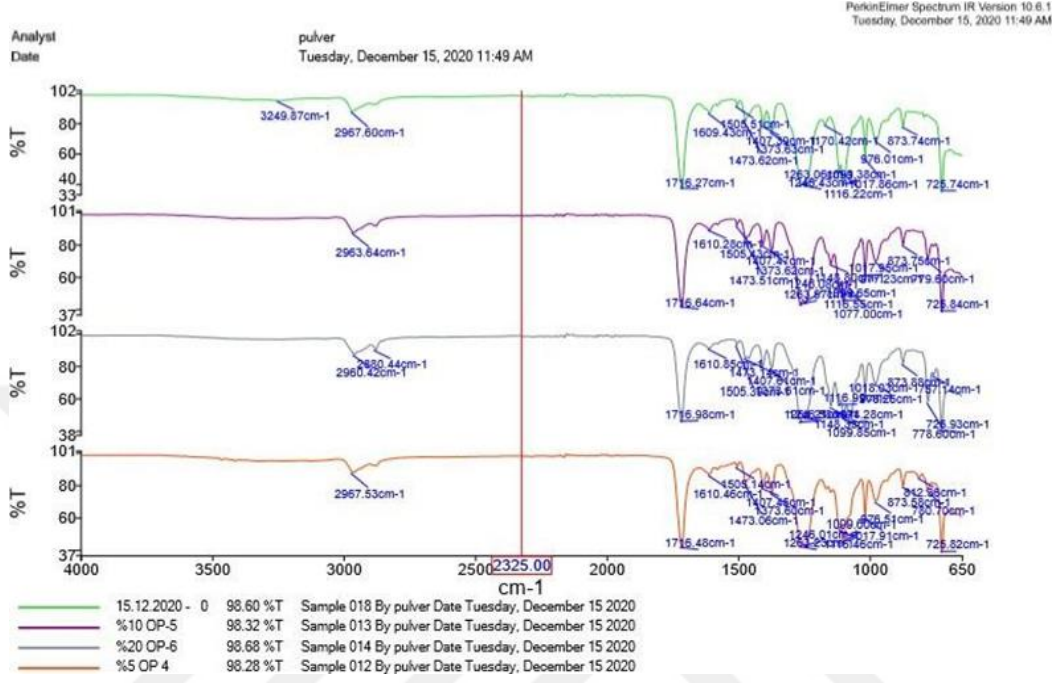
### Perkin Elmer FTIR spektrumu ölçümleri



Şekil E.1. T0, T1, T2, T3 numunelerinin FTIR Spektrumu ölçümleri

## Ek-F

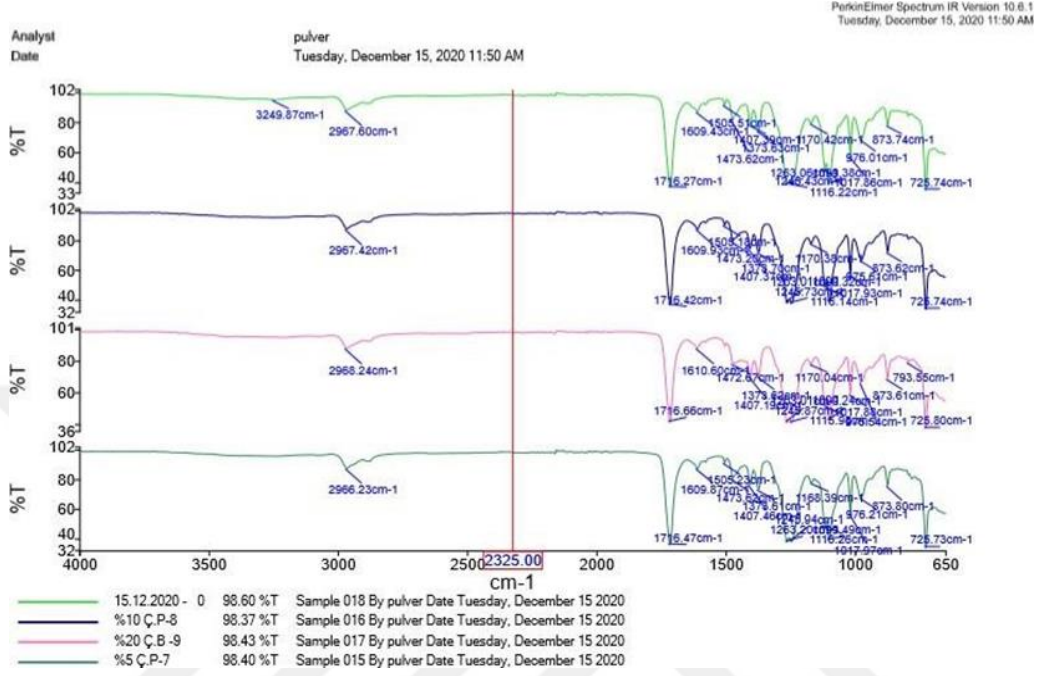
### Perkin Elmer FTIR spektrumu ölçümleri



Şekil F.1. T0, T4, T5, T6 numunelerinin FTIR Spektrumu ölçümleri

## Ek-G

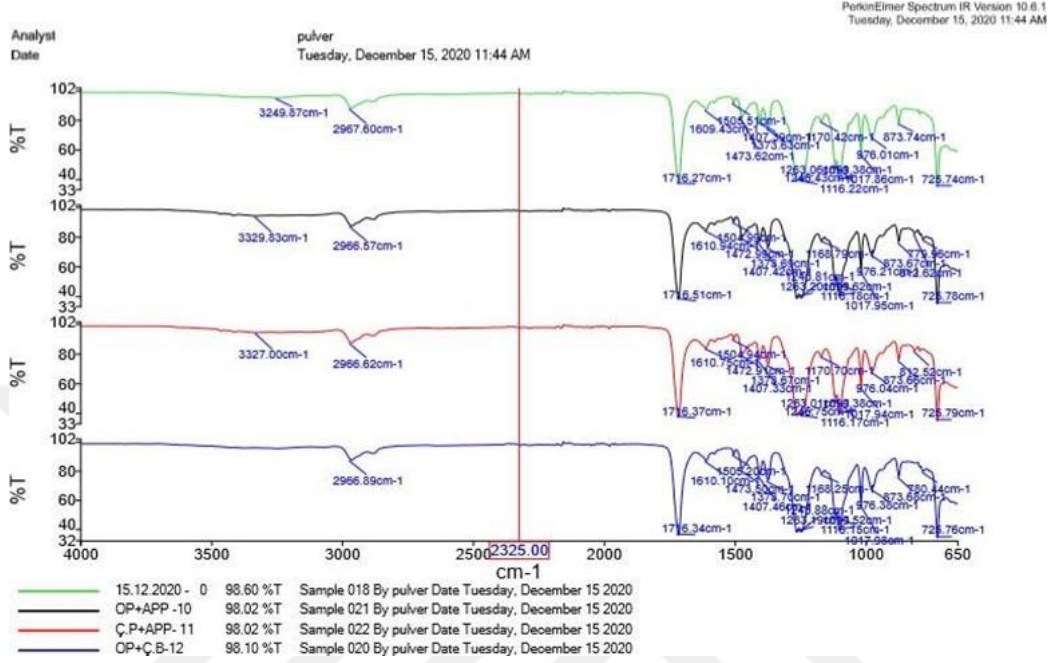
### Perkin Elmer FTIR spektrumu ölçümleri



Şekil F.1. T0, T7, T8, T9 numunelerinin FTIR Spektrumu ölçümleri

## Ek-H

### Perkin Elmer FTIR spektrumu ölçümleri



Şekil H.1. T0, T10, T11, T12 numunelerinin FTIR Spektrumu ölçümleri

## **KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER**

Aytaç, A. **Sevikoğlu K. İ.**, Investigation of the Fire Retardant Including Polyester Based Coatings, *5. International Conference on Material Science and Technology*, Nevşehir, Türkiye, 16 Ekim 2020



## ÖZGEÇMİŞ

Kadriye İpek SEVİKOĞLU, ilk, orta ve lise öğrenimini tamamladıktan sonra 2014-2018 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini almıştır. 2018-2021 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisansını tamamlamıştır. 2018'den beri Pulver Kimya A.Ş. de proje mühendisi olarak çalışmaktadır.

