



**SOLVENT VE HALOJEN İÇERMEYEN AMİNO ASİT BAZLI BOR-AZOT-
FOSFOR İÇEREN ALEV GECİKTİRİCİ SENTEZİ VE PAMUKLU
KUMAŞLARA UYGULANABİLİRLİĞİ**

Gülşah ÖZÇELİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2022

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gülşah ÖZÇELİK

10/06/2022

SOLVENT VE HALOJEN İÇERMEYEN AMİNO ASİT BAZLI BOR-AZOT-FOSFOR İÇEREN
ALEV GECİKTİRİCİ SENTEZİ VE PAMUKLU KUMAŞLARA UYGULANABİLİRLİĞİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Gülşah ÖZÇELİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2022

ÖZET

Pamuklu kumaşlar, rahatlık, yumuşaklık, biyo-uyumluluk ve nefes alabilirlik özellikleri nedeniyle döşemelik, giyim ve endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanılmaktadır. Ancak pamuk doğası gereği oldukça yanabilen bir elyafır. Bu nedenle pamuğa alev geciktirici özellik kazandırmak amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Geleneksel olarak kullanılan çoğu alev geciktiriciler, insan sağlığı ve çevre için olumsuz etkilere sahiptir ve çoğunun kullanımı kısıtlanmaya başlanmıştır. Bu yüzden çevre dostu, toksik olmayan, formaldehit salınımı yapmayan ve halojen içermeyen yeni nesil kalıcı alev geciktiricilere yönelim artmıştır. Bu çalışmada; fosfor-bor-azot elementlerini içeren, halojen ve formaldehit içermeyen çevre dostu amino asit (L-aspartik asit) bazlı sinerjik alev geciktirici ürün sentezleme çalışmaları yapılmış ve farklı koşullarda pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. İşlem görmüş kumaşların alev geciktirici özelliği limit oksijen indeksi (LOI) ve dikey yanma testi ile belirlenmiştir. Alev geciktirici yapısı ve işlem görmüş kumaşların modifikasyonu Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-Işını Fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, 180g/L alev geciktirici ürün ile muamele edilen ve iki kez fiksleme döngüsü yapılmış kumaşın LOI değeri %17'den %42'ye yükselmiş ve 15 yıkama döngüsüne maruz bırakılan kumaşın LOI değeri %38 bulunmuştur. Yıkama işleminden sonra, selüloz ve alev geciktiricinin reaktif grupları arasında oluşan bağlar nedeniyle işlem görmüş kumaşın alev geciktirici özelliğinde çok az değişiklik olmuştur. Dikey yanma testinde kontrol numunesinde tamamen yanma gözlenirken, 180g/L alev geciktirici konsantrasyona sahip kumaşta alevli ve içten yanma gözlenmemiş olup kömür uzunluğu 10 mm olarak elde edilmiştir. 15 yıkama döngüsüne maruz kalan numunede ise kömür uzunluğu artmıştır. XPS analizi ile kontrol numunesinde olan C, O piklerine ek olarak işlem görmüş kumaşlarda alev geciktiricinin eklenmesinden gelen 192 eV, 401 eV ve 136 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla B1s, N1s, P2p elementlerine ait pikler görülmüştür. Ayrıca XPS analizi ile pik tanımlaması yapılmış ve alev geciktirici ile kumaş arasında P-O-C ve C-O-C bağlarının olduğu görülmüştür. 15 yıkama döngüsü uygulanan kumaşın XPS analizi ile yapıda B, N, P elementlerinin az miktarda yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. Sonuç olarak fosfor-bor-azot elementlerini içeren amino asit temelli alev geciktirici ürün ile muamele edilmiş pamuklu kumaşın, alev geciktirici ve yıkamaya dayanıklılık özelliklerinde iyileşme olduğu saptanmıştır.

Bilim Kodu : 91218
Anahtar Kelimeler : Amino asit temelli alev geciktiriciler, pamuklu kumaş, fitik asit, fosfor-bor-azot sinerji
Sayfa Adedi : 78
Danışman : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

SOLVENT AND HALOGEN FREE AMINO ASIT BASED BORON-NITROGEN-
PHOSPHORUS CONTAINING FLAME RETARDANT SYNTHESIS AND ITS
APPLICABILITY TO COTTON FABRICS

(M. Sc. Thesis)

Gülşah ÖZÇELİK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2022

ABSTRACT

Cotton fabrics are widely used in upholstery, clothing, and industrial applications due to their comfort, softness, biocompatibility, and breathability properties. However, cotton is a highly flammable fiber by nature. Therefore many studies are carried out to gain flame retardant properties to cotton. Most traditionally used flame retardants have adverse effects on human health and the environment, and most of them have begun to be restricted. For this reason, the trend toward new generation permanent flame retardants which are environmentally friendly, non-toxic, formaldehyde-free, and halogens-free has increased. In this study, synergistic flame retardant products based on environmentally friendly amino acids (L-aspartic acid), containing phosphorus-boron-nitrogen elements and halogen and formaldehyde-free were synthesized and applied to cotton fabrics under different conditions. The flame retardant properties of the treated fabrics were determined by the limit oxygen index (LOI) and vertical burning test. The flame retardant structures and the modification of the treated fabrics were investigated by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). As a result of the studies, the LOI value of the fabric treated with 180g/L flame retardant product and applied to two curing cycles increased from 17% to 42%, and the LOI value of the fabric exposed to 15 laundry cycles was found to be 38%. After washing, there was a little change in the flame retardant property of treated fabric due to the bonds formed between the cellulose and flame retardant's reactive groups. In the vertical combustion test, complete combustion was observed in the control sample, while after flame and after glow time was not observed in the fabric treated with 180 g/L flame retardant concentration, and the char length was obtained as 10 mm. The char length increased in the sample exposed to 15 laundry cycles. In XPS analysis, in addition to the C, and O peaks in the control sample, peaks of B1s, N1s, and P2p elements were observed due to containing flame retardant in the treated fabrics at the binding energies of 192 eV, 401 eV, and 136 eV, respectively. In addition, the peak deconvolution was made by XPS analysis and it was observed that P-O-C and C-O-C bonds were formed between the flame retardant and the fabric. Also, after 15 laundry cycles, it was observed that the B, N, and P elements in the structure were removed from the structure in a small amount in XPS analysis. As a result, it was determined that the cotton fabric treated with an amino acid-based flame retardant product containing phosphorus-boron-nitrogen elements improved in flame retardant and washing resistance properties.

Science Code : 91218

Key Words : Amino acid-based flame retardant, cotton fabric, phytic acid, phosphorous-boron-nitrogen synergy

Page Number : 78

Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde desteğini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a şükranlarımı sunuyorum. Çalışmanın deneysel ve karakterizasyon aşamalarında alt yapısının kullanılmasına olanak tanıyan ve destek veren TENMAK- Bor Araştırma Enstitüsü'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim. Tez sürecimde tüm desteğiyle yanımda olan ve beni her zaman motive eden değerli ailem ve sevgili arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. YANMA MEKANİZMASI.....	5
3. ALEV GECİKTİRİCİLER	7
3.1. Alev Geciktiricilerin Sınıflandırılması.....	7
3.1.1. Halojen içerikli alev geciktiriciler	7
3.1.2. Fosfor içerikli alev geciktiriciler	8
3.1.3. Azot içerikli alev geciktiriciler	10
3.1.4. Silikon içerikli alev geciktiriciler	10
3.1.5. Mineral esaslı alev geciktiriciler.....	11
3.1.6. Bor içerikli alev geciktiriciler.....	12
3.2. Alev Geciktiricilerin Etki Mekanizmaları.....	13
3.2.1. Gaz fazı etki mekanizması.....	13
3.2.2. Yoğuşma/Katı fazı etki mekanizması.....	14
3.3. Pamuklu Kumaşlarda Selüloz	15
3.4. Pamuklu Kumaşın Yanma Mekanizması	15

4. PAMUKLU KUMAŞLARIN ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	19
5. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN CİHAZLAR	31
5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi	31
5.2. X- Işını Fotoelektron Spektrometresi Cihazı (XPS).....	32
5.3. X-Işını Kırınımı Cihazı (XRD).....	33
5.4. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA/dTGA).....	34
5.5. Oksijen İndeksi Test Cihazı (LOI)	35
5.6. Dikey Yanma Testi	36
5.7. Yıkama Performansı Testi	37
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler	39
6.2. Amino Asit Temelli Bor- fosfor- Azot (AA-PBN) İçerikli Alev Geciktirici Ürünün Sentezi	39
6.3. Amino Asit Temelli Fosfor-Bor- Azot İçerikli Alev Geciktirici Ürünün Kumaş Uygulamaları	41
7. ARAŞTIRMA BULGULARI	45
7.1. Alev Geciktirici Kimyasal Sentezi (AA-PBN)	45
7.2. Alev Geciktirici Kimyasalın (AA-PBN) Kumaş Uygulamaları.....	46
7.2.1 Uygulama sıcaklığı ve daldırma süresi etkisinin incelenmesi.....	46
7.2.2. Alev geciktirici ürün konsantrasyonunun ve fiksleme sayısının etkisi	47
7.2.3. Fikslemenin yıkama üzerine etkisi	48
7.3. Uygulama Yapılan Kumaşların Karakterizasyonu.....	49
7.3.1. FTIR analizi sonuçları	49
7.3.2. XPS analizi sonuçları.....	50
7.3.3. XRD analizi sonuçları	55

	Sayfa
7.3.4. Termal kararlılık analizi sonucu	57
7.3.5. LOI, Dikey yanma ve yıkama dayanımı analizleri.....	59
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Fosfor bazlı alev geciktiricilerin sınıflandırılması.....	9
Çizelge 7.1. İşlem görmüş kumaşların kütle artış oranları	47
Çizelge 7.2. İşlem görmüş kumaşların kütle artış oranları	47
Çizelge 7.3. Kumaş numunelerinin XPS verileri (atomik yüzde)	51
Çizelge 7.4. Kontrol ve işlem görmüş kumaşların TG-DTG verileri	57
Çizelge 7.5. Kontrol numunesinin ve AA-PBN-1 ile muamele edilmiş numunelerin dikey yanma testlerinin sonuçları	60
Çizelge 7.6. Literatürde yer alan bazı çalışmaların LOI ve dikey yanma verileri	62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Alev geciktiricilerin etki mekanizması.....	13
Şekil 3.2. Selülozun pirolizi ve kömür oluşumu.....	16
Şekil 4.1. a) HBPOPn sentezi b) HBPOPn ile selülozun bağlanma reaksiyonu.....	20
Şekil 4.2. a) AHEDPA sentezi ve b) AHEDPA ile selülozun reaksiyonu.....	21
Şekil 4.3. AGATMPA ile selülozun reaksiyonu.....	22
Şekil 4.4. ADPTMPA ile selülozun reaksiyonu	23
Şekil 4.5. AEDTMPA ile selülozun reaksiyonu	23
Şekil 4.6. ATEPAHP ile selülozun reaksiyonu	24
Şekil 4.7. ACMPEP ile selülozun reaksiyonu	24
Şekil 4.8. AMHMPA ile selülozun reaksiyonu	25
Şekil 4. 9. Tri-HTAC ve Borik asitin selüloz ile reaksiyonu.....	28
Şekil 4.10. PBN ile selülozun reaksiyonu.....	29
Şekil 4.11. GBAP ile selülozun reaksiyonu.....	30
Şekil 6.1. a) AA-PBN sentezinin birinci aşamasında kullanılan reaktantlar, b) sentez ürünü	40
Şekil 6.2. AA-PBN sentezinin ikinci aşaması	40
Şekil 6.3. Reaksiyon sistemi	41
Şekil 6.4. Alev geciktirici ürünün kumaşlara uygulama aşamaları	43
Şekil 7.1. Alev geciktirici AA-PBN ürününün FTIR spektrumu.....	45
Şekil 7.2. Yıkama döngüsü ile kumaşlarda meydana gelen kütle kaybı.....	48
Şekil 7.3. Kontrol ve işlem görmüş kumaşların FTIR spektrumları.....	49
Şekil 7.4. Kontrol ve işlem görmüş kumaşı XPS spektrumları	51
Şekil 7.5. İşlem görmüş kumaşın (AA-PBN-3) C1s XPS spektrumu	52
Şekil 7.6. İşlem görmüş kumaşın (AA-PBN-3) P2p XPS spektrumu	53
Şekil 7.7. İşlem görmüş kumaşın (AA-PBN-3) B1s XPS spektrumu	54

Şekil	Sayfa
Şekil 7.8. İşlem görmüş kumaşın (AA-PBN-3) N1s XPS spektrumu	55
Şekil 7.9. Kontrol ve işlem görmüş kumaşın XRD spektrumları	56
Şekil 7.10. Kontrol ve işlem görmüş kumaşların TG-DTG eğrileri	57
Şekil 7.11. Kontrol ve işlem görmüş kumaşların LOI ve dikey yanma test sonuçları ...	60

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi	32
Resim 5.2. Thermo Scientific/ K- Alpha XPS cihazı	33
Resim 5.3. Panalytical/ Empreya marka XRD cihazı	34
Resim 5.4. Termal gravimetrik analiz cihazı	35
Resim 5.5. Fire testing technology oksijen indeksi test cihazı	36
Resim 5.6. Testex TF328 marka UL94 yanmazlık cihazı	37
Resim 7.1. Dikey yanma testinin fotoğrafları	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

θ

Kırınım açısı

Kısaltmalar

Açıklamalar

AA-PBN

Amino asit temelli fosfor- bor-azot sinerjik etkili alev geciktirici ürün

ACMPEP

Kolamin(metilen fosfonik asit) amonyum tuzu

AEDTMPA

Etilendiamin tetrametilen fosfonik asit amonyum tuzu

AGATMPA

Guadin asetat tetrametilen fosfonik asit amonyum tuzu

AHEDPA

1-hidroksietiliden-1,1 difosfonik asitin amonyum tuzu

AMHMPA

Melamin hekza(metilen fosfonik asit) amonyum tuzu

ATH

Alüminyum üç hidroksit

FR

Alev geciktiriciler

FTIR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi

HCCP

Hekza klorosiklotrifosfozen

HPB

Hiper dallanmış

LCs

Yıkama döngüsü

LOI

Oksijen indeksi

MDH

Magnezyum hidroksit

PA

Fitik asit

PEI

Polietilenimin

Tri-HTAC

2,4,6-tri [(2-hidroksi-3-trimetil-amonyum) propil] - 1,3,5-triazin klorür

XPS

X-Işını Fotoelektron Spektrometresi

XRD

X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde birçok farklı nedenden kaynaklı yangınlar meydana gelmekte ve yangınlardan dolayı birçok can ve mal kaybı yaşanmaktadır. Bu kayıpları azaltmak amacıyla birçok yöntem ve süreç belirtilmiş olup alev geciktiriciler bunlardan biridir.

Alev geciktiriciler (FR) bir malzemenin yanmasını yavaşlatma, zararlı toksik gazların oluşumunu engelleme, duman bastırma, malzemeyi koruma gibi özelliklere sahip olan ve farklı malzemelerde kullanılabilen kimyasallardır. Doğal ve sentetik polimerler gibi çoğu karbon temelli malzemenin yanıcılığını etkili olarak azaltabileceklerinin bulunmasından bu yana uzun yıllardır kullanılmaktadırlar [1].

Alev geciktiriciler, elektrik-elektronik uygulamalarında (elektrik prizleri, tel ve kablo üretimi, buzdolabı, bulaşık makinesi, fırın vb.), inşaat yapılarında (çatı kaplama malzemeleri, zemin kaplama, bazı yapısal ürünler vb), ulaşım alanında (araba veya toplu ulaşım araçlarının koltuklarında, döşeme vb alanlarda), mobilyalar ve tekstil alanında (halı, perde, giysi, çadır vb.) kullanılmaktadır [2].

Selülozik içerikli ürünler (ahşap, pamuk vb.) günlük hayatta farklı alanlarda kullanılmaktadır ve bu ürünlerin çoğu oldukça yanıcı özelliğe sahiptir. Tekstil malzemelerinin günlük yaşamda yoğun kullanılmaları ve yanıcılıklarından dolayı yangın riskine sahip olmaları, malzemelere alev geciktirici özellik kazandırılması çalışmalarına yön vermiştir.

Pamuk yaklaşık %90 selüloz içeren yenilenebilir bir malzemedir. Pamuklu kumaşların mükemmel su emme, aşınmaya dayanıklılık, ısı koruma, hava geçirgenlik, düşük statik elektrik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve kullanım rahatlığı gibi birçok avantajı vardır. Bu özellikler pamuklu kumaşlara birçok farklı alanda kullanılabilmek potansiyeli kazandırmaktadır. Ancak pamuk doğası gereği oldukça yanıcı olup yaklaşık %18 sınırlayıcı oksijen indeksine sahiptir. Pamuklu kumaşın yüksek yanıcılık özelliği, yangın felaketinde büyük bir güvenlik tehlikesi ve insanlar için önemli bir tehdit oluşturur. Pamuğun sahip olduğu bu dezavantaj kullanım alanını oldukça sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, alev geciktiricilerin sentezleri ve pamuklu kumaşlar için alev geciktirici modifikasyon çalışmaları çok önemli konulardır ve büyük ilgi görmektedir [3-5].

Geçmişte, halojen içerikli alev geciktiriciler, pamuklu kumaşlar için yaygın kullanılan verimli alev geciktiriciler olarak kullanılmaktaydı. Ancak pentabromodifenil eter, dekabromodifenil eter ve poliklorlu bifeniller gibi bazı halojen içerikli ürünlerin hayvanlar ve insanlar için toksik içerikli olduğu belirtilmiştir [6, 7]. Bu nedenle bu ürünlerin kullanımı sınırlandırılmakta olup son yıllarda birçok araştırmacı halojen içerikli alev geciktiricilerin yerini alabilecek yeni nesil alev geciktiriciler geliştirme yönünde çalışmalara yönelmiştir.

Pamuklu kumaşlarda yıllardır fosfor- azot içerikli halojensiz alev geciktiriciler olan Pyrovatex CP ve Proban ticari ürünleri kullanılmaktadır. Ancak bu iki ürün kullanım ve depolama da toksik gaz olan formaldehit salınımına neden olmaktadır. Bu nedenle bu ürünlerinde içinde bulunduğu geleneksel formaldehit içeren fosfor-azot alev geciktiricilerin kullanımı aşamalı olarak sınırlandırılmaktadır [8-10]. Bu nedenle biyo uyumlu, toksik olmayan, hızla büyüyen pazar talebini karşılayabilecek çevre dostu alev geciktiricilere ihtiyaç duyulmaktadır [11].

Geleneksel alev geciktiricilere alternatif olarak kabul edilebilecek farklı biyo makromoleküller (peynir altı suyu proteinleri, kazeinler, hidrofobinler ve DNA gibi) ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [12-14].

Peynir altı suyu proteinleri, kazeinler ve hidrofobinler de fosfor, nitrojen veya kükürt bakımından zengin proteinler oldukları için pamuklu kumaşlar için yeni alev geciktiriciler olarak rapor edilebilir [4, 15, 16]. Ancak bunların dezavantajları yıkama işlemlerine dayanıklı olmamalarıdır. Ayrıca, bu alev geciktiricilerin verimliliği yüksek değildir [17, 18].

Son zamanlarda yapılan çalışmalardan bazılarında farklı araştırmacılar fitik asitin pamuk ve liyosel liflerinde kullanımının mükemmel bir alev geciktirici ve dayanıklılık sağladığını belirtmiştir [19-22]. Fitik asitin doğal bir ürün olarak ucuz, biyouyumlu, fosfat grupları bakımında zengin (fosfor içeriği ağırlıkça %28) olması ve toksik olmaması gibi avantajları bulunmaktadır [23, 24].

Bor bazlı alev geciktiriciler, gözleri ve cildi tahriş etmeyen toksik olmayan ve aşındırıcı olmayan çevre dostu inorganik alev geciktiricilerdir [25, 26]. Son yıllarda alev geciktirici performansının iyileştirilmesinde bor ve azot; fosfor-bor-azot sinerjik etkilerinden yararlanma çalışmaları yapılmıştır [22, 26, 27].

Bu çalışma, yeni nesil alev geciktirici ürünlerin geliştirilmesine yönelik olup halojen, formaldehit ve solvent içermeyen, toksik olmayan çevre dostu amino asit temelli fosfor- bor azot içerikli alev geciktirici ürün sentez çalışmaları içermektedir. Aynı zamanda farklı uygulama koşullarında pamuklu kumaşlar ile alev geciktirici etkileşiminin açıklanması yapılmaya çalışılmıştır.

2. YANMA MEKANİZMASI

Yanma, bir veya daha fazla indirgeyici madde (yanıcı) ve bir oksitleyici maddeyi (genellikle havadaki oksijen) içeren ekzotermik bir olaydır. Yanmanın gerçekleşmesi için iki gereklilik vardır [28].

1. Stokiyometrik durum: yanıcı ve oksitleyici miktarı uygun bir oranda mevcut olmalıdır.
2. Enerjik durum: sistem, yanmanın gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisine ulaşmalıdır.

Polimerler, karbon ve hidrojen içeren kimyasal yapıları nedeniyle, oldukça yanıcı malzemelerdir. Bir malzeme ısı kaynağına maruz bırakıldığında malzemenin sıcaklığı artmaya başlar ve polimerin kimyasal bağları kırılır. Malzemenin harici bir ısı kaynağından gelen ısı enerjisi (radyasyon, konveksiyon veya iletim) ve malzemenin içinde gerçekleşen olaylardan kaynaklı olarak sıcaklığı iyice artar ve yanma olayı meydana gelir [28].

Yanma reaksiyonu ısıtma, bozulma/ayrışma, tutuşma, yanma ve yayılma olaylarının sonucudur.

Isıtma aşamasında, harici bir ateşleme kaynağı malzemenin sıcaklığını malzemenin sahip olduğu termal özelliklerine bağlı olarak (ısı iletkenlik, özgül ısı, buharlaşma ısı vb.) belirli bir seviyeye yükseltir [28].

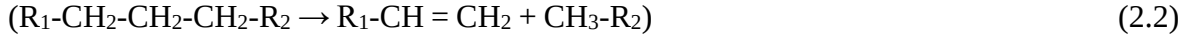
Bozunma/ayrışma mekanizması oksitleyici veya oksitleyici olmayan ortamda gerçekleşebilir ve bu mekanizma malzemenin sahip olduğu bağların zayıflığına bağlıdır. Oksitleyici olmayan termal bozunma, sıcaklığın etkisiyle (piroliz) zincir bölünmesi ile başlar [28].

Zincir bölünmesi iki şekilde meydana gelir;

1. Hem oksitleyici hem de oksitleyici olmayan koşullar altında bir zincir reaksiyonunu başlatan serbest radikallerin oluşumuyla



2. Hidrojen atomların yapıdan ayrılması ve alken oluşumuyla



Polimerler, zincir reaksiyonu oluşturarak yanmayı sağlayan ve Eş. 2.3'te, Eş. 2.4'te üretilen ürünlerle ve havadaki oksijen ile reaksiyona girebilecek ürünler üretir.



Yanmada meydana gelen temel ekzotermik reaksiyon ise aşağıda belirtilmiştir ve yanmada enerjinin çoğu bu reaksiyon ile sağlanmaktadır.



Yanma devam ederken bu zincir reaksiyonları sürekli artar. Daha sonra harici ısı kaynağının yoğunluğuna, malzemenin bozulması için gerekli olan ısıya ve bozunma hızına bağlı olarak yanıcı gaz ürünleri oluşur. Bir polimerin yanma prosesini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz

Endotermik faz

- Malzemenin piroliz sıcaklığına ısıtılması
- Piroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi
- Oluşan piroliz ürünlerinin buharlaşması,
- Bozulan ürünlerin tutuşma sıcaklığına kadar ısıtılması,

Ekzotermik faz

- Bozulan ürünlerin ekzotermik reaksiyonunun oluşumu ile yanma olayının gerçekleşmesi [28].

3. ALEV GECİKTİRİCİLER

Alev geciktiriciler, bir yangının başlamasını önlemek veya büyümesini yavaşlatmak için malzemelere uygulanan kimyasallardır. Malzemelerin tutuşmasını azaltmak için eskiden beri birçok tüketici tarafından çeşitli endüstriyel ürünlerde kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler genellikle kimyasal yapı ve özelliklerine bağlı olarak halojen içerikli, fosfor içerikli, azot içerikli, bor içerikli ve mineral dolgu içerikli olarak sınıflandırılmaktadır.

3.1. Alev Geciktiricilerin Sınıflandırılması

3.1.1. Halojen içerikli alev geciktiriciler

Halojen içerikli alev geciktiriciler, bu alanda en etkili ürünler arasında yer almaktadır. Teorik olarak flor, klor, brom ve iyot olmak üzere dört başlık altında incelenebilmektedirler ve geciktirme performanslarına göre $I > Br > Cl > F$ olarak sıralanmaktadır [29]. Bunlar içerisinde ticari olarak brom ve klor içerikli ürünlerin kullanımı daha fazladır.

İyot içerikli bileşiklerin termal stabilitesinin düşük, maliyetinin yüksek olması bu ürünlerin yaygın olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Flor içerikli bileşikler ise diğerlerine göre daha karardır ve yapısındaki kuvvetli F-C bağlarından dolayı daha yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Bu nedenle gaz fazında etkili alev geciktirici özelliği gösterememektedir. F ve I bileşiklerinin sahip olduğu dezavantajlardan dolayı halojen içerikli alev geciktirici sınıfında Br ve Cl içeren bileşikler daha çok tercih edilmekte olup ticari olarak Br içerikli bileşiklerinin kullanımı daha yaygındır [29, 30].

Halojen içerikli alev geciktiriciler gaz fazında etki mekanizmasına sahiptirler ve yanmada meydana gelen serbest radikallerin oluşumuna müdahale ederek yanma mekanizmasına etki ederler.

Genellikle bir polimerin yanması sırasında havadaki oksijenle reaksiyona girebilen birçok piroliz ürünü oluşur. Yanma sırasında meydana gelen reaksiyonlar Eş. 3.1, Eş. 3.2 ve Eş. 3.3'te verilmiştir.



Halojen içerikli alev geciktiriciler yanmada meydana gelen zincirleme reaksiyonunun oluşmasını sağlayan $\text{H}\cdot$ ve $\text{OH}\cdot$ radikallerine etki ederek yanmayı durdurur veya yavaşlatırlar. Halojen içerikli alev geciktiriciler aleve maruz bırakıldığında ortama halojen, hidrojen halojenür gibi halojen radikalleri verirler. Söz konusu reaksiyonlar Eş. 3.4, Eş. 3.5, Eş. 3.6 ve Eş. 3.7’de verilmiştir [31].



Halojen bazlı alev geciktiriciler, yangın riskini, yangının meydana gelme olasılığını azaltmada oldukça etkili olmalarına rağmen yangın geciktirici eylemi gerçekleştirirken zehirli, aşındırıcı gazların ve yoğun duman oluşumuna neden olurlar. Bu dezavantajları insan ve çevre üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Bu nedenle halojenli alev geciktiricilerin kullanımları sınırlandırılmaktadır. Bunun yerine, araştırmalar ağırlıklı olarak halojen içermeyen alev geciktiricilerin bulunması ve geliştirilmesine odaklanmıştır [32].

3.1.2. Fosfor içerikli alev geciktiriciler

Fosfor bazlı alev geciktiriciler 1940-1950’lerde kullanılmaya başlanmıştır Fosfor içerikli alev geciktiriciler, iyi bir alev geciktirici özelliğe sahip olmaları ve çevre üzerinde olumsuz etkilerinin halojen içerikli alev geciktiricilere göre daha az olmasından dolayı oldukça tercih edilen alev geciktirici kimyasallar içerisinde yer almaktadır. Bu alev geciktiriciler gaz ve yoğunlaşma fazında etki mekanizmalarına sahiptir [33].

Fosfor içerikli alev geciktiriciler yoğunlaşma fazında etki mekanizmalarında, pirolize uğrayan malzemenin yüzeyinde yanmayan bir katman oluştururlar ve böylece malzemenin yüzeyi ile oksijen temasını önlerler. Buna ek olarak açığa çıkan ısıyı emerek yanmanın yavaşlamasını veya durmasını sağlarlar [34].

Gaz fazında etki mekanizmaları incelendiğinde, fosfor içerikli alev geciktiriciler yanma reaksiyonunda meydana gelen, yanma olayını devam ettiren hidrojen ve hidroksi radikalleri ile yer değiştirebilen, zincirleme reaksiyonları yavaşlatan radikal grupları oluştururlar ve yanmaya etki ederler. Gaz fazı etki mekanizmasında gerçekleşen bazı reaksiyonlar aşağıda verilen eşitliklerde verilmiştir [35].



Fosfor bazlı alev geciktiriciler inorganik, organik ve halojen-fosfor içerikli ürünler olarak üç başlıkta toplanmış olup Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Fosfor bazlı alev geciktiricilerin sınıflandırılması

Inorganik Katkılı Fosfor Bazlı Alev Geciktiriciler	Organik Katkılı Fosfor Bazlı Alev Geciktiriciler	Halojen İçerikli Fosfor Bazlı Alev Geciktiriciler
Kırmızı Fosfor	Organofosfat esterleri	Tris (2-kloroetil) fosfat
Amonyum Fosfatlar	fosfonatlar	Tris (kloropropil) fosfat
Hipofosfatlar	fosfinatlar	

Suda çözünabilir fosfor içerikli alev geciktiriciler genellikle ahşap, tekstil gb. selüloz içerikli ürünlerde, suda çözünmeyenlerin ise termoplastik, termoset reçine ve kaplama alanında kullanılmaktadır [36].

Bu alev geciktiricilerin, etkili alev geciktirici özelliğe, etkili kömür/char oluşumuna, halojen içerikli alev geciktiriciler ile karşılaştırıldığında daha iyi UV kararlılığa, daha az toksik gaz salınımına sahip olmaları ve birçok fosfor içerikli alev geciktiricilerin biyobozunabilir

olmaları sahip oldukları bazı avantajlardır. Buna ek olarak birkaç fosfor ürün dışında halojen içerikli alev geciktiricilere göre maliyetlerinin yüksek olması, bazı fosfatların suda yaşayan organizmalar için toksik olması, bazı inorganik fosfatların termal stabilitesinin düşük olması, çoğunun hidrofilik olması nedeniyle bazı uygulamalar da kullanımının sınırlı olması, poliolefinler, stirenler ve elastomerlerde verimliliğin düşük olması fosfor içerikli alev geciktiricilerin sahip olduğu dezavantajlardır [36].

3.1.3. Azot içerikli alev geciktiriciler

Azot içerikli alev geciktiriciler genellikle fosfor içerikli alev geciktiricilerde sinerjik etki ajanı olarak kullanılmaktadır [36]. Bu alev geciktiriciler düşük toksisite, yanma sırasında düşük duman oluşumu ve karbon tabakası oluşumunu destekleme gibi özelliklere sahiptirler ve son dönemlerde kullanılan önemli halojensiz alev geciktiriciler olup geri dönüşüme uygundur [37]. Bu alev geciktiricilere örnek olarak amonyum polifosfat , melamin siyanürat, melamin borat ve melamin (poli) fosfat verilebilir [32, 36]. Günümüzde ana uygulamaları poliüretan esnek köpükler için melamin, naylonlarda melamin siyanürat, poliolefinlerdeki melamin fosfatlar, şişen boyalarda melamin ve melamin fosfatlar veya disiyandiamid, tekstiller için guanidin fosfatlar, duvar kağıtları için guanidin sülfamattır [38].

Azot bazlı alev geciktiriciler, kömürleşmeyi desteklemek için fosforik asit ile sinerjik etki sağlarlar. Etki mekanizmalarına bakıldığında endotermik bozunma yoluyla ısıyı absorplar ve yanıcı olmayan bazı uçucu gazları (NH_3 ve H_2O) oluşturarak yanma sırasında mevcut olan oksijeni ve yanıcı gazları seyrelterek alev geciktiriciliğe etki ederler [36].

3.1.4. Silikon içerikli alev geciktiriciler

Silikon malzemeler ticari olarak 1940'ların başından beri üretilmekte olup son 60 yılda endüstrideki önemi oldukça artmıştır. Bu ürünlerin inşaat tekstil, kozmetik, elektrik, ulaşım, havacılık ve savunma uygulamaları gibi birçok farklı alanda kullanımı mevcuttur [39].

Silikon içerikli bileşikler, yüksek termal stabilite, düşük ısı salınımı, düşük toksik gaz salınımı, koruyucu tabaka (silika kalıntısı) oluşturma gibi özelliklere sahiptir. Oluşan silika kalıntısı polimerin yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturarak malzeme ile oksijenin temasını

engeller ve bu koruyucu tabaka ile polimer yüzeyini ısı akışından izole ederek yanmaya etki eder [39]. Bu özelliklere ek olarak çevre dostu katkı maddeleri olarak kabul edilmektedirler. Birçok silikon bileşiği (silika, silan, silikat vb.) polimerik malzemelerde potansiyel alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [40].

3.1.5. Mineral esaslı alev geciktiriciler

Mineral dolgu malzemeleri en önemli polimer katkıları olup alev geciktiriciler sınıfında önemli bir yere sahiptirler. Polimerlere kabul edilebilir seviye de alev geciktirici özellik sağlamalarının yanı sıra ayrıca polimere yapısal bütünlük de sağlayabilmektedirler. Bu alev geciktiricilere örnek olarak alüminyum hidroksit, magnezyum hidroksit, magnezyum karbonat, magnezyum /kalsiyum karbonat ile hidroksitlerin karışımı, doğal olarak oluşan huntit ve hidromagnezit karışımları ve bunlara ek olarak polimerlerde daha düşük oranlarda kullanılan çinko borat, zirkonyum fosfat ve nanokiller verilebilir [41].

Tüm mineral dolgu alev geciktiriciler yoğunlaşma / katı fazda alev geciktirici etki mekanizmasına sahiptirler. Bu alev geciktiriciler endotermik bozunma sonucu su, karbondioksit gb. yanmıyan gazlar açığa çıkartırlar ve yanıcı gaz karışımı seyrelterek yanma mekanizmasına etki ederler [41].

Mineral esaslı alev geciktiricilerin etki mekanizmaları şu şekilde özetlenebilir.

- Endotermik bozunma ile ısıyı absorplayarak ortamı soğutma
- Su ve karbondioksit gibi yanmayan gazların salınımı ile yanıcı gaz karışımını seyreltme
- Polimerin yüzeyinde koruyucu inert tabaka oluşturma ile malzeme ile oksijenin temasını kesme, yanmayı önleme ve yanma sonucu oluşan piroliz ürünlerinin gaz fazın ayrışmasını engelleme, polimere ısının geçişini engelleme [41].

Mineral esaslı alev geciktiriciler içerisinde alüminyum üç hidroksit (ATH) ve magnezyum hidroksit (MDH) piyasada en çok kullanılan iki üründür ve birbiri ile benzer etki mekanizmalarına sahiptirler. Genellikle verimli alev geciktirme ve düşük maliyet gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler.



ATH yaklaşık 230 °C de bozunmaya başlar ve Eş. 3.16'da yer alan tepkime meydana gelir ve bu endotermik tepkimeye göre koruyucu tabaka olan alüminyum oksit ve yanmayan gazların oluşumu ile yanıcı gazları seyrelten su oluşumu meydana gelir. Bu şekilde yanma mekanizmasına etki ederler [42].



MDH ise yaklaşık 330 °C de bozunmaya başlar ve ATH ile benzer etki mekanizmasına sahiptir. ATH dan farklı olarak bozunma sıcaklığı daha yüksek olmasından dolayı yüksek sıcaklıklarda işlem gören polimerde kullanılabilir [42].

Bu iki mineral esaslı alev geciktiricilere ek olarak kalsiyum hidroksit bileşiğinde bu alanda kullanılmakta olup yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 430 °C) bozunmasından dolayı yüksek sıcaklıkta termal stabiliteye sahip olan polimerlerde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [41].

3.1.6. Bor İçerikli Alev Geciktiriciler

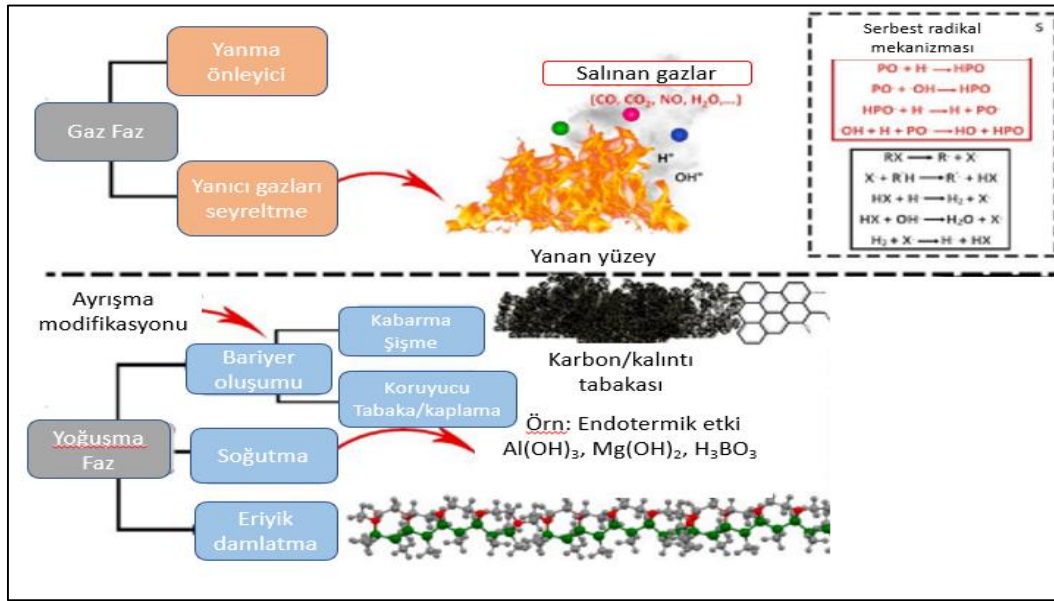
Bor içerikli alev geciktiriciler çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Bor ürünleri, ergiyerek yanan yüzeyi kaplamakta ve bu sayede alev geciktirici ve duman bastırıcı özellik sağlamaktadır. Borik asit ve sodyum boratlar, selülozik ürünler için iyi bilinen alev geciktiriciler olup çinko boratlar, kalsiyum borat, melamin borat, bor fosfat, amonyum pentaborat ve borosiloksan gibi bor bileşiklerinin plastik ve elastomerlerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [36].

Diğer alev geciktiriciler ile karşılaştırıldığında daha ucuz ve toksik olmayan bor ve türevleri, termal bozunma sırasında malzeme yüzeyinde camsı kaplama oluşturur ve yanmanın daha fazla yayılmasını engeller. Ayrıca boraks ve türevlerinden elde edilen hidratlı su, alevin termal enerjisini düşürür [43]. Bunlara ek olarak duman ve karbon monoksit oluşumunu bastırma, OH grupları arasında çapraz bağlantı sağlayarak kömür/artık oluşumunu katkı sağlama, oluşan kömürü stabilize ederek damlamayı önleme, dolgu partikülleri arasında sinterlemeyi sağlama, alev testlerinde azot, fosfor, silikon bileşikleriyle sinerjik etki

yaratma, hidrokarbonlarda bulunan OH gruplarıyla reaksiyona girerek alfa-protonları stabilize etme gibi özelliklere sahiptirler [36].

3.2. Alev Geciktiricilerin Etki Mekanizmaları

Alev geciktiriciler etki mekanizmalarına göre incelendiğinde gaz fazı ve yoğunlaşma/katı faz etki olmak üzere iki başlık altında toplanabilir ve Şekil 3.1’de etki mekanizmaları verilmiştir.



Şekil 3.1. Alev geciktiricilerin etki mekanizması [44]

3.2.1. Gaz fazı etki mekanizması

Bazı alev geciktiriciler, polimerin termal oksidatif ayrışmasının bir sonucu olarak oluşan serbest radikalleri uzaklaştırmak için gaz fazında etki ederek radikal zincir reaksiyonlarını kısıtlar. Buna halojen (F, Cl, Br, I), ve fosfor (PO veya P), içerikli alev geciktiriciler örnek olarak verilebilir. Gaz fazında diğer bir etki ise piroliz ürünü olarak yanmayan gazların oluşumunun gerçekleşmesi ile yanıcı gazların konsantrasyonunun azaltılması ile alev geciktirici etki sağlanmasıdır. Buna etki mekanizmasına örnek olarak metal hidroksit ve metal karbonatlar verilebilir [45].

3.2.2. Yoğuşma/Katı fazı etki mekanizması

Yoğuşma (piroliz bölgesi) faz mekanizmaları, alev geciktirici polimerlerde önemli rol oynar. Birçok halojensiz alev geciktiricide kömürleşme, kabarma ve her türlü koruyucu tabakanın oluşumu ana alev geciktirici mekanizmalar olarak bilinmektedir [46].

Yoğuşma faz etki mekanizmalarına sahip olan alev geciktiriciler, genellikle polimerin bozunma oranının azaltılmasına ve / veya yanma sonucu daha az uçucu ürünleri oluşturularak bozunma mekanizmasının değiştirilmesine etki ederler. Bu etkiler, güçlü bir endotermik reaksiyonla ayrışan katkı maddelerinin kullanıldığı polimerlerden ısının uzaklaştırılması gibi fiziksel eylemlerle elde edilebilir. Ayrıca, polimerin alevin fiziksel etkisinden korunması, yanan polimerik malzemenin yüzeyinde çok hücreli şişmiş bir kömür tabakası oluşturmak için ısınmayla bozunan katkı maddeleri ile sağlanabilir.

Yoğuşma fazında alev geciktirici etkiye neden olan tipik kimyasal mekanizmanın temelini kömürleşmeye (kömür oluşturan katkı maddeleri) neden olarak polimerin bozunmasını değiştiren katkı maddeleri oluşturur. Bu nedenle, polimerin daha az miktarı uçucu yanıcı ürünlere dönüşür [47].

Yoğuşma fazı etki mekanizması aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- İnert dolgu partikülleri ilavesiyle yanıcı organik madde miktarının azaltılması
- Isı absorplama görevi gören dolgu ilavesi ile kompozitin sıcaklığının düşürülmesi,
- Endotermik olarak ayrışan, su veya yüksek özgül ısı kapasitesine sahip yanıcı olmayan diğer ürünleri oluşturan dolgu maddeleri ilavesiyle sıcaklığın düşürülmesi,
- Kompozite ısı iletimini yavaşlatan ve yanıcı gaz emisyonlarını azaltan, yalıtkan karbonlu kömürün yüzey tabakasına ayrışması için polimer matrisinin aromatikliğini arttırmak [48].

3.3. Pamuklu Kumaşlarda Selüloz

Pamuğun küresel pazardaki ekonomik etkisi, giyim ve tekstil ürünleri için kullanılan elyaflar arasındaki çoğunluk payı (%50'nin üzerinde) ile gösterilmektedir [49]. Pamuk higroskopiklik, rahatlık, yumuşaklık, biyouyumluluk ve nefes alabilirlik özellikleri nedeniyle döşemelik, giyim ve endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanılmaktadır [50].

Pamuk lifleri, doğada en bol bulunan polimer olan selülozun en saf şeklidir ve selüloz (%88-96,5), proteinler (%1,0-1,9), vaks (%0,4-1,2), pektinler (%0,4- %1,2), inorganikler (%0,7-1,6) ve diğer maddelerden (%0,5-8,0) oluşmaktadır [49].

Pamuk selülozu oldukça kristal yapılara sahip olan $((C_6H_{10}O_5)_n)$ ve üzerinde birçok β (1/4) bağlı D-glikoz birimi içeren doğrusal zincirli organik bir bileşiktir. Her bir anhidroglukoz üzerinde, bir birincil C (6) ve iki ikincil C (2)-C (3) olmak üzere üç hidroksil grubu içermektedir. Hidroksil gruplarının varlığı ve zincir konfigürasyonu molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumuna izin vermektedir. Selüloz hidroksil gruplarının kimyasal reaktivitesi alifatik hidroksil gruplarınıninkine benzer olup birincil C (6)'da ikincil C (2)-C (3)'ten daha yüksektir [49].

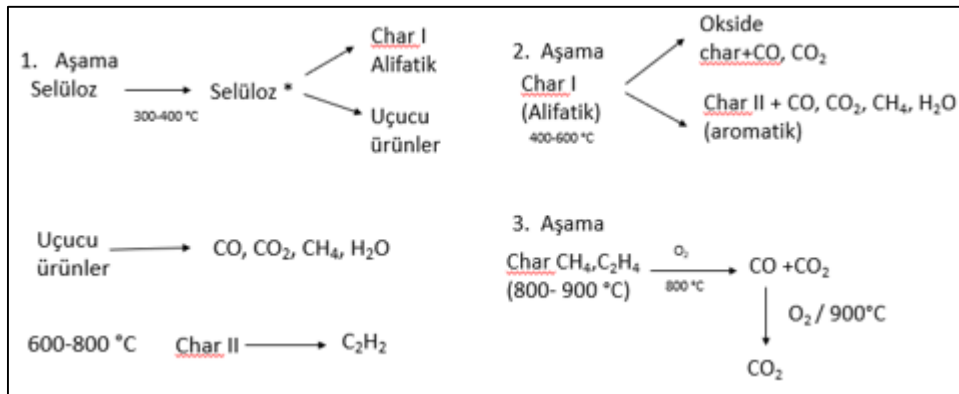
Pamuk selülozundaki kimyasal reaksiyonları ve ısıtma etkileri hidroksil gruplarının aktivitesi ve moleküler yapıya bağlıdır. Bu reaksiyonlar ve ısı etki daha erişilebilir olan amorf bölgeler ve kristalin alanların yüzeylerinde başlar. Gerçekleşen reaksiyonlar eterleştirme ve esterleştirme olarak ikiye ayrılmakla birlikte esterleştirme reaksiyonları (örn. nitrasyon, asetilasyon, fosforilasyon ve sülfasyon) genellikle asidik koşullar altında gerçekleştirilirken, eterifikasyon reaksiyonları alkali ortamda gerçekleşir. Esterleşme reaksiyonları ile pamuk liflerine özellikle fosforilasyon reaksiyonlarıyla alev geciktirici özellik kazandırılabilir [49].

3.4. Pamuklu Kumaşın Yanma Mekanizması

Selüloz, 1,4-glikosidik bağlarla bağlanan uzun glikoz birimleri zincirinden oluşan doğrusal makromoleküler polisakkarit olan biyopolimerdir. Selülozdaki glikoz birimlerini birbirine bağlayan glikozidik bağlar güçlü değildir ve piroliz işlemi gibi yüksek sıcaklık altında bağlarda kopma meydana gelir [51].

Pamuklu kumaşlar doğası gereği oldukça yanıcıdır ve pamuğun yanma davranışını kumaşın fiziksel özellikleri (kumaş yapısı, iplik yapısı, birim alan başına ağırlık), kimyasal özellikleri(inorganik, organik safsızlıklar), çevresel etkiler(mevcut oksijen, hava akışı, bağıl nem, sıcaklık), ateşleme kaynağı ve hava akışı gibi faktörler etkilemektedir [52].

Pamuklu kumaşa uygulanan ısıtma, dehidrasyona ve selülozun depolimerizasyonuna neden olmakla birlikte bu reaksiyonlar, safsızlıkların varlığından, sıcaklık ve ısıtma hızından etkilenmektedir. Bir polimer olan selüloz ısıtıldığında, farklı geçiş sıcaklıklarında birkaç termal ayrışma adımı meydana gelmektedir. Düşük oranlarda ısıtma, dehidrasyonu destekleyerek su kaybını arttırmakta ve kömür (çok katmanlı karbonlu yapı) oluşumunu desteklemektedir. Daha yüksek ısıtma hızları depolimerizasyona ve levoglukoza oluşumu yoluyla hızlı buharlaşmaya neden olarak daha fazla yanıcı gaz ürünlerinin oluşmasına neden olmaktadır [49].



Şekil 3.2. Selülozun pirolizi ve kömür oluşumu [31]

Selülozun termal bozunması Şekil 3.2’de verilmiş olup ayrıntılı olarak 4 aşamada incelenebilmektedir.

- Birinci aşama 300-400 °C arasında gerçekleşir ve bu aşamada depolimerizasyon ve dehidrasyon olmak üzere iki proses meydana gelebilir. Depolimerizasyon ile levoglukoza oluşumu, dehidrasyon ile termal olarak kararlı alifatik yapıların (char(I)) oluşumu gerçekleşir.
- İkinci aşamada (400- 600 °C) ise birinci aşamada oluşan alifatik yapıdan kömür oksidasyonu ve aromatik char yapısının oluşumu gözlenir. Bununla beraber birinci

aşamada meydana gelen uçucu ürünlerin oksitlenmesi ile CO, CO₂ H₂O ve CH₄ gibi ürünlerin oluşumu gözlenir.

- 600 -800 °C boyunca char ürünleri bozularak asetileni oluşturur ve 800 °C üzerinde ise üçüncü aşamada kalan tüm karbon türleri oksijen ile birleşerek, CO ve CO₂ oluşturur [31, 53].

Toplam pirolitik ürün miktarının %20'sini gaz fazı (CO, CO₂, CH₄), %65'ini sıvı fazı (%80'i levoglukozan ve furan türevleri) ve %15'ini katı karbon kısmı oluşturmaktadır. Bu işlem sırasında ısıtma hızı miktarı kömür oluşumu etkilemekte olup ısıtma ne kadar düşükse, selülozun bıraktığı kömür miktarı o kadar yüksek olmaktadır [49].

4. PAMUKLU KUMAŞLARIN ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Alev geciktiricilerin kullanımı, selülozik ürünlere alev geciktirici özellik kazandırmak amacıyla alüminyum sülfat çözeltisinin kullanıldığı Mısır zamanlarına kadar uzanmaktadır. Yüzlerce yıl sonra, selülozik malzemelerde alüminyum sülfat, demir sülfat ve boraks kullanımını ile ilgili ilk alev geciktirici malzeme patenti 1735'te O. Wyld tarafından alınmıştır. Daha sonra Gay-Lussac, tiyatrodaki kullanılan kumaşları yangından korumak amacıyla camsı bir tabaka oluşturan amonyum fosfat, boraks karışımı içeren alev geciktirici ürün kullanmıştır [44].

1950- 1980 yılları arası alev geciktiricilerin altın çağı olarak belirtilmektedir. Selülozik içerikli ürünlerde amonyum bromür, amonyum fosfatlar ve amonyum sülfamat gibi tuzlarla karışımlar, guanidin fosfatlar, organofosfor oksianyon tuzu, organik azot içeren bileşikler, organik N-P ve boraks içeren bileşikler ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Geçmişte, pamuğun tutuşabilirliğini azaltmada halojen bazlı alev geciktiricilerin kullanımı en etkili yollardan biridir. Ancak pentabromodifenil eter, dekabromodifenil eter ve poliklorlu bifeniller gibi bazı halojen içerikli ürünlerin kanserojen özellikte olduğu belirtilmiştir. Bu ürünlerde HBr ve HCl gibi toksik içerikleri, dioksin varlığı ve aşındırıcılıkları nedeniyle İsveç, Almanya gibi birçok Avrupa ülkesi tarafından kullanımları kısıtlanmak için yasal düzenlemeler yapılmaktadır. Sonuç olarak, çevre dostu, halojen bazlı olmayan formaldehit içermeyen alev geciktiricilere yönelim artmıştır [7, 54, 55].

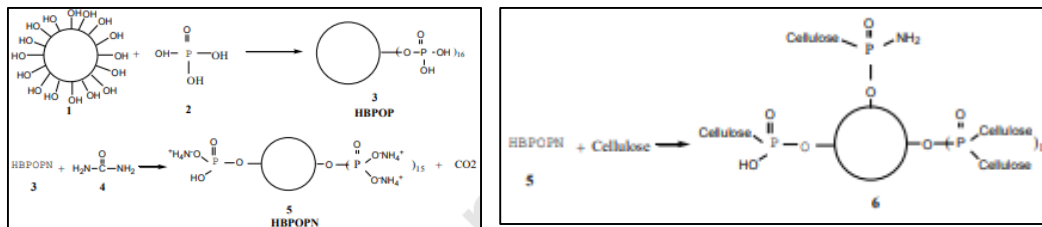
Buna ek olarak ticari adı Pyrovatex ve Proban olan dayanıklı organofosfor temelli alev geciktiriciler ile ilgili çalışmalarda yapılmıştır [55]. Pamuk için kullanılan bu iki alev geciktirici organofosfor türevleri olup N-hidroksimetil-3-dimetilfosfonopropionamid (Pyrovatex CP), Tetrakis(hidroksimetil)fosfonyum klorür (THPC- Proban) kimyasal isimlere sahip pamuk için ticari olarak en verimli ve dayanıklı alev geciktirici malzemelerdir. Bu ürünlerde alev geciktirici özelliğini ve yıkamaya karşı dayanıklılığını arttırmak amacıyla formaldehit bazlı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılmaktadır. Bu nedenle kullanımı sırasında formaldehit salınımına neden olmaktadır ve formaldehit ile ilgili kanserojenlik, cilt ve göz tahrişi, solunum sistemindeki sorunlara neden olduğu

belirtilmektedir. Buna ek Proban ürününün başarılı bir şekilde uygulanması için ise amonyak gazı odası gerekmektedir. Bu iki ticari ürünün toksik gaz salınımı, kumaşın mekanik özelliklerinde olumsuz etki yaratmaları ve Proban ürününün uygulama zorluğu kullanımlarını kısıtlanmaktadır [8-10, 56]. Bu nedenle biyo uyumlu, toksik olmayan, hızla büyüyen pazar talebini karşılayabilecek çevre dostu alev geciktiricilere ihtiyaç duyulmaktadır [11].

1980-2010 yılları arasında kapsamlı çalışmalarla pamuğun bozunma, yanma mekanizmaları ile ilgili kavramlar açıkça anlaşılmıştır. Bu dönemde pamukta kalıcılığı sağlamak için Pyrovatex ve proban yerini alabilecek alev geciktiriciler üzerinde durulmuştur [49].

Fosfor içerikli alev geciktiriciler çevre dostu olmaları ve alev geciktirici etkileri nedeniyle halojen içerikli bileşiklerin yerini almak için önemli bir ilgi kaynağı olmuştur. Bu bileşikler selüloz içerikli ürünler için iyi alev geciktirici ürünler olarak görülmektedir [54]. Son zamanlarda, popüler çevre dostu alev geciktiriciler, silikon, bor, azot ve fosforlu elementleri içermekte olup birçok çalışma yapılmıştır [57]. Bu ürünler tek başlarına ya da birbirleri ile sinerjik etki yaratacak şekilde çalışmalar yapılmıştır.

Ling ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada hiperdallanmış (HPB) polimerik malzeme ve fosforik asitin disiyandiamid katalizörü varlığında esterifikasyon reaksiyonu ile solvent ve formaldehit içermeyen fosfor bazlı polimerik alev geciktirici malzeme (HBPOP) sentezlenmiştir. Ürünün sentezlenmesine ait reaksiyon Şekil 4.1.a'da, ürünün kumaş ile bağlanma reaksiyonu Şekil 4.1.b'de verilmiştir.



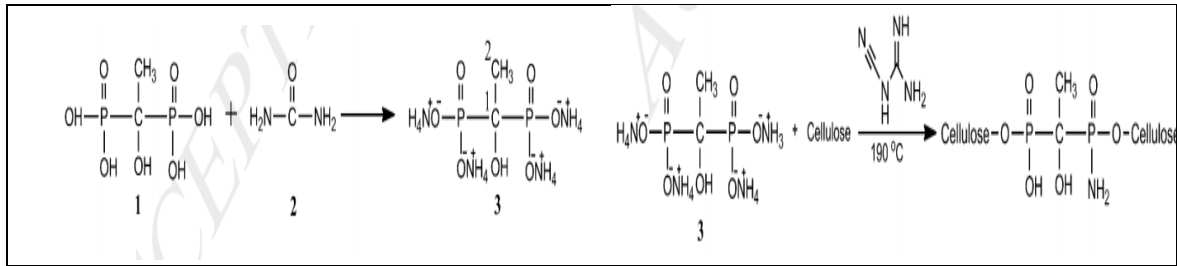
Şekil 4.1.a) HBPOPN sentezi b) HBPOPN ile selülozun bağlanma reaksiyonu

İşlem görmemiş pamuklu kumaşın LOI değeri %17,2'dir. 160 g/L HBPOPN ile muamele edilen pamuğun yıkama öncesi ve yıkama sonrası LOI değerleri sırası ile %42, 50 ve %29,3 olarak elde edildiği belirtilmiş, kumaşın alev geciktirici özelliği önemli derecede

arttırılmıştır. Buna ek olarak işlenmemiş pamuklu kumaş dikey yanma testinde tamamen yanma gösterirken işlem görmüş kumaşa (160 g/L- HBPOP_N) kömürleşme boyu 56 mm olarak ölçülmüştür. Bu testler, reaktif HBPOP_N gruplarının, selülozdaki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek pamuğa mükemmel alev geciktirici ve dayanıklılık kazandırıldığı ve kumaşın sürdürülebilir mekanik özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir [58].

Kumaşlara alev geciktirici özellik kazandırmak amacıyla yapılan çalışmalardan bazıları ise fosfor bazlı polimerik olmayan organik bileşiklerle kumaşların muamele edilmesidir.

Bu alanda yapılan çalışmalardan biri Lu ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada 1 hidroksietiliden-1,1-difosfonik asidin (AHEDPA) amonyum tuzu sentezlenmiş ve pamuklu kumaşa uygulamaları yapılmıştır. Şekil 4.2.a'da ürünün sentezleme ve Şekil 4.2.b'de kumaşlara bağlanma reaksiyonları verilmiştir.

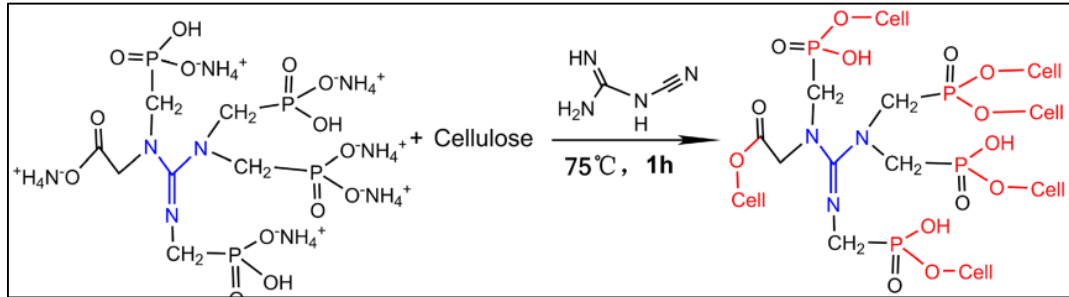


Şekil 4.2. a) AHEDPA sentezi ve b) AHEDPA ile selülozun reaksiyonu

FTIR spektroskopisi ile AHEDPA'nın sahip olduğu fonksiyonel gruplar ile kumaşa bağlandığı ve P-O-C bağlarının oluştuğu belirtilmiştir. Çalışmada %30 AHEDPA ile muamele edilen pamuğun LOI değerinin %18,4 'ten %41,5'a çıktığı ve 50 yıkama sonrası ise hala alev geciktirici özelliğini koruyarak %28,7 LOI değeri elde edildiği belirtilmiştir. Dikey yanma testinde ise kontrol numunesi tamamen yanarken ve kül oluşumu gözlenmezken %30 AHEDPA ile muamele edilen pamukta yıkama öncesi ve 50 yıkama sonrasında alevli yanma ve içten yanmanın gözlenmediği kömür oluşumunun arttığı ve sırasıyla char boylarının 53 mm ve 81 mm olarak elde edildiği belirtilmiştir. AHEDPA başarıyla sentezlenerek tek adımlı solvent içermeyen bir metodoloji kullanılarak pamuklu kumaşlara uygulanmış ve kumaşların alev geciktirici özelliğinde iyileşme gözlenmiştir [59].

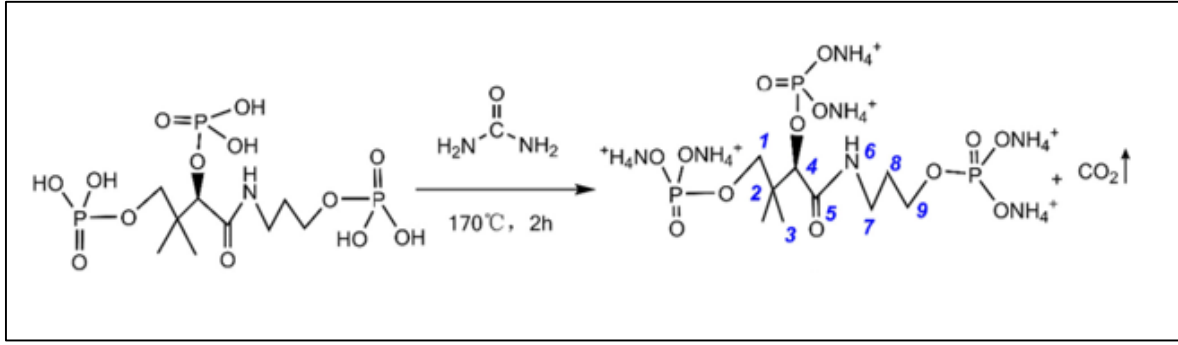
Kumaşlara alev geciktirici özellik kazandırmak amacıyla yapılan çalışmalardan bazıları ise fosfor- azot sinerjik çalışmalarıdır ve pamuklu kumaşlar için etkili alev geciktiriciler olarak son yıllarda oldukça ilgi görmüşlerdir.

Fosfor- azot sinerjik etki çalışmalarından biri olan Wan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada guanidinoasetik asit, formaldehit, fosforik asit reaktantları ile reaktif azot ve fosfor içerikli guadin asetat tetrametilenfosfonik asitin amonyum tuzu (AGATMPA) oda koşullarında sentezlenmiş ve pamuklu kumaşlara ($124,35 \text{ g/m}^2$) uygulama çalışmaları yapılmıştır. Kontrol numunesi ve işlem görmüş pamuğun alev geciktirici özelliği dikey yanma ve oksijen indeksi test cihazı ile incelenmiştir. Ağırlıkça %35 AGATMPA ile işlem görmüş pamuğun LOI değeri %45,5 iken 50 yıkama sonrası %29,5 elde edilmiştir. Dikey yanma testinde ağırlıkça %35 alev geciktirici ürün uygulaması yapılan kumaşın kömür uzunluğu 58 mm iken 50 yıkama sonrasında 63 mm kömür uzunluğu elde edilmiştir. Sonuç olarak yeni biyo-bazlı N-P alev geciktirici AGATMPA ürünü sentezlenmiş ve P–O–C ve C–O–C bağlarıyla pamuklu kumaşa dayanıklı alev geciktirici özellik elde edildiği belirtilmiştir [3]. Şekil 4.3'te sentezlenen ürünün kumaşa bağlanma reaksiyonu verilmiştir.



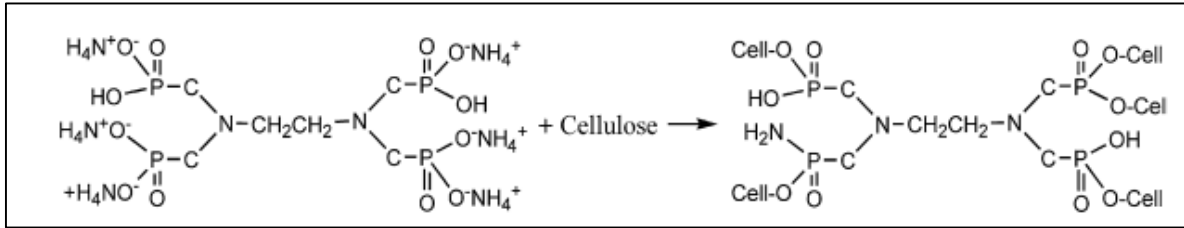
Şekil 4.3. AGATMPA ile selülozun reaksiyonu

Wan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada formaldehit ve solvent içermeyen biyo bazlı D-Panthenol-tri'nin (metilfosfonik asit) (ADPTMPA) bir P-N sinerjik alev geciktirici amonyum tuzu sentezlenmiş ve kumaş uygulamaları yapılmıştır. Ağırlıkça %40 ADPTMPA ile işlem görmüş pamuklu kumaşın 50 yıkama döngüsü öncesi ve sonrası LOI'leri sırasıyla %46,5 ve %35,8 olarak bulunmuştur [60]. Şekil 4.4'te sentezlenen ürünün kumaşa bağlanma reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 4.4. ADPTMPA ile selülozun reaksiyonu

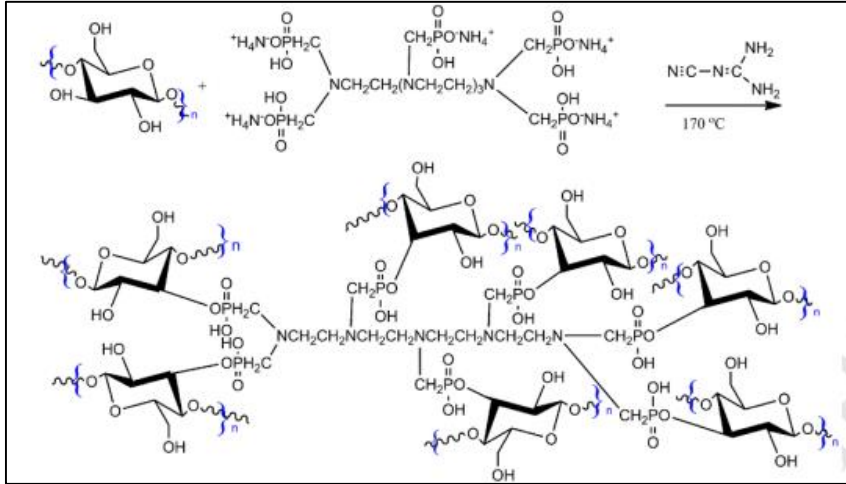
Zheng ve arkadaşları tarafından etilendiamin, formaldehit ve fosforik asit reaktanları arasında meydana gelen reaksiyondan hazırlanan etilendiamin tetrametilenfosfonik asidin (EDTMPA) üre ile reaksiyona sokulmasıyla etilendiamin tetrametilenfosfonik asidin (AEDTMPA) amonyum tuzu sentezlenmiş ve pamuklu kumaşa uygulama yapılmıştır. Şekil 4.5'te sentezlenen ürünün kumaşa bağlanma reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 4.5. AEDTMPA ile selülozun reaksiyonu

Ağırlıkça 80 g/L AEDTMPA uygulamasında %43,6 LOI değeri 50 yıkama sonrasında %28,3 olarak elde edilmiştir. Kontrol numunesi ve işlem görmüş kumaşların aleve dayanıklılıkları dikey yanma testi ile değerlendirilmiştir. Kontrol numunesi alev uygulamasından sonra 13 sn alevli yanma gösterirken işlem görmüş kumaşta alevli yanma, içten yanma görülmemesi olup kömür boyu 35 mm olarak elde edilmiştir. Fosfor içeriğinin kumaşın dehidrasyon sürecini katalize ettiği ve kömür oluşumunun arttığı belirtilmiştir [27].

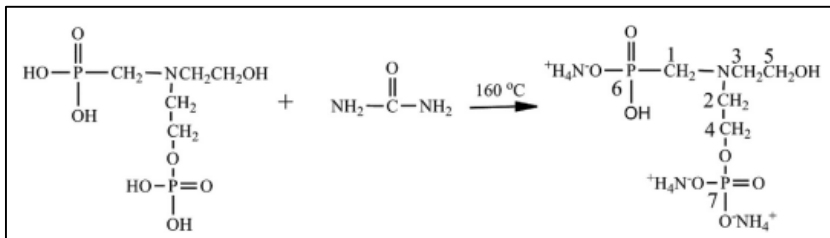
Benzer diğer çalışma Tian ve arkadaşları tarafından denenmiştir. Bu çalışmada tetraetilenpentamin, formaldehit, fosforik asit reaktantları kullanılarak azot ve fosfor içeren bir alev geciktirici (ATEPAHP) iki aşamalı ve su çözücülü bir yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 4.6'da sentezlenen ürünün kumaşa bağlanma reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 4.6. ATEPAHP ile selülozun reaksiyonu

%40 ATEPAHP ile muamele edilen kumaşın LOI değeri %40,5 iken 50 yıkama sonrası %31,8 olarak bulunmuştur. Dikey yanma testinde ise yıkama öncesi ve sonrası sırasıyla 48 mm ve 56 mm char uzunluğu ölçülmüştür. ATEPAHP'da nitrojen ve fosforun yanmayı önlemede sinerjik bir rol oynadığı pamuklu kumaşa yüksek alev direnci kazandırdığını belirtilmiştir [61].

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kumaşın hidroksil grupları ile reaksiyona girebilen $(-P=O(OH)_2)$ reaktif grup içeren dietanolamin, formaldehit, fosforik asit reaktanları ile kolamin (metilenfosfonik asit) etilen-organik fosfat asitin amonyum tuzu (ACMPEP) sentezlenmiş ve pamuklu kumaşa uygulama yapılmıştır. Şekil 4.7'de sentezlenen ürünün kumaşa bağlanma reaksiyonu verilmiştir.

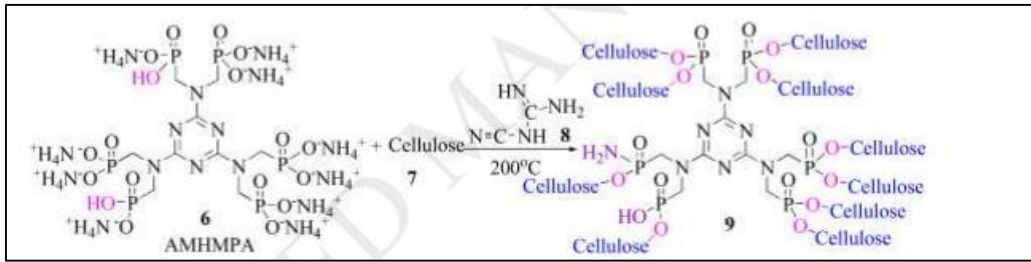


Şekil 4.7. ACMPEP ile selülozun reaksiyonu

En iyi sonuçlar %30 ACMPEP ile muamele edilmiş numunelerde görülmüş olup pamuğun sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değeri %42,0 ve 50 yıkama döngüsünden sonra LOI değeri

%30,0 elde edilmiştir. Dikey yanma testinde ise yıkama öncesi ve sonrası kömürleşme uzunluğu 35 mm ve 60 mm olduğu belirtilmiştir [62].

Zhang ve arkadaşları tarafından yeni bir halojen içermeyen ve formaldehit içermeyen melamin, formaldehit, fosforik asit kullanılarak melamin hekza(metilfosfonik asit) (AMHMPA) amonyum tuzu, alev geciktirici (FR) malzeme su çözücü ortamında ve düşük sıcaklık altında sentezlenmiş ve pamuklu kumaşlara uygulama çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.8’de sentezlenen ürünün kumaşa bağlanma reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 4.8. AMHMPA ile selülozun reaksiyonu

90 g/L AMHMPA ile muamele edilen kumaşların oksijen indeksi (LOI) %43 iken 50 yıkama sonra LOI değeri %33,4 e düşmüştür. Dikey yanma testinde ise 43 mm kömürleşme boyu ölçülmüştür. AMHMPA ürününün yoğunlaşma fazında etki gösterdiği ve AMHMPA ile muamele edilmiş pamuklu kumaşın çevre ve insanlar için in vitro sitotoksositeye sahip olmadığı belirtilmiştir [63].

P-N alanında yapılan diğer çalışmalar ise P-N bazlı polimerik/polimerik olmayan hibrit organik alev geciktirici sentez ve uygulamalarıdır.

Liu ve arkadaşları tarafından pamuklu kumaş (105 g/m²) üzerine polietilenimin/fitik asitin (PEI/PA) şişen alev geciktirici uygulamasını katman- katman birleştirme yöntemi kullanılarak alev geciktirici özelliğin geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada katyonik polielektrolit(PEI) ve anyonik bileşiğin (PA) pamuk üzerinde katman katman biriktirme(LBL) yöntemi kullanılarak pamuğu alev geciktirici hale getirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada PEI sulu çözelti konsantrasyonu (%3) sabit tutulurken PA (ağırlıkça %70) solüsyonu deiyonize su içinde seyreltilerek farklı kütle konsantrasyonlarında (%1,5 ağırlık, %2 ağırlık, %3 ağırlık) hazırlanmıştır. PA konsantrasyonunun, daldırma sürelerinin

mukavemet üzerinde etkili olduğu belirtilmiş ve optimum PA konsantrasyonunun %2, daldırma süreleri ise ilk döngüde 5 dakika sonrakinde 1 dakika olarak belirlenmiştir. C2-2(%24,2 apre) numunesinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) %40,5 iken 20 yıkama sonrasında %24, dikey yanma testinde kontrol numunesi tamamen yanarken işlem görmüş numune de alevli yanma, içten yanma gözlenmemiş ve kömür uzunluğu 87 mm olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, pamuklu kumaşlar, LBL yöntemi ile kısa daldırma süreleri ile PEI/PA kaplama ilavesi yaklaşık %20 olduğunda mükemmel alev geciktiricilik, fiziksel ve mekanik özellikler elde edilmiştir [64].

Bor bileşiklerinin pamuklu kumaşlarda kullanımları incelendiğinde borun tek başına ya da azot veya fosfor ile sinerjik etki çalışmaları yapıldığı görülmektedir.

Pamuklu kumaşlara alev geciktirici özellik kazandırılmasında sodyum metaborat [65], sodyum borat dekahidrat,, hegzagonal bor nitrür [66], imidazol borat (IB), guanidinyum borat (GB) [67], borik asit (BA) [68] gibi bor bileşiklerinin kullanımı ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda maksimum %25,8 LOI değeri [65] elde edilmiştir.

Bor bileşiklerinin tek başına kullanıldığı çalışmalarda iyi alev geciktirici özellik elde edilmiştir. Ancak bu çalışmaların çoğunda kalıcı alev geciktirici özelliklerine ya bakılmamış ya da dayanıklı bir alev geciktirici özellik sağlanamamıştır.

Bor bazlı alev geciktiriciler, gözleri ve cildi tahriş etmeyen toksik olmayan ve aşındırıcı olmayan çevre dostu inorganik alev geciktiricilerdir [25, 26]. Borik asit ve boraks, selüloz liflerine karşı mükemmel alev geciktiriciliğe sahiptir ve uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bor bazlı alev geciktiriciler kolayca hidrolize olurken, bor bileşenlerin yıkama dayanıklılığı, pamuk ve diğer selüloz lifleri üzerinde uygulama için büyük bir zorluk olmuştur. Son yıllarda alev geciktirici performansının iyileştirilmesinde bor ve azot; fosfor-bor-azot sinerjik etkilerinden yararlanma çalışmaları yapılmıştır [22, 26, 27].

Bor ile ilgili çalışmalara diğer örnekler ise B-N veya P-B sinerjik etki çalışmaları verilebilir.

Ambekar ve arkadaşları tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada, bor nitrürün pamuklu kumaşta alev geciktirici etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, hBN tozundan elde edilen iki boyutlu tabakalı hBN'ü pamuk lifleri arasında çapraz bağlayıcı görevi gören dietilentriamin

kimyasalının varlığında pamuklu kumaşlara kaplama işlemi yapılmıştır. BN uygulaması ile kendi kendine sönen pamuğun üretildiği ve BN'nin yanan yüzeye oksijen transferini engelleyerek alev geciktirici etkisi yaptığı öne sürülmüştür. Bu çalışmalara ek olarak uygulama yapılan kumaşların yıkama ile alev geciktirici özelliğinde meydana gelen değişiklikleri belirlemek amacı ile oda sıcaklığında yıkama işlemi yapılmış ve yıkama işlemi sonucunda hala pamuğun kendiliğinden sönme özelliğinin olduğunu ancak sönme zamanının arttığı belirtilmiştir [69].

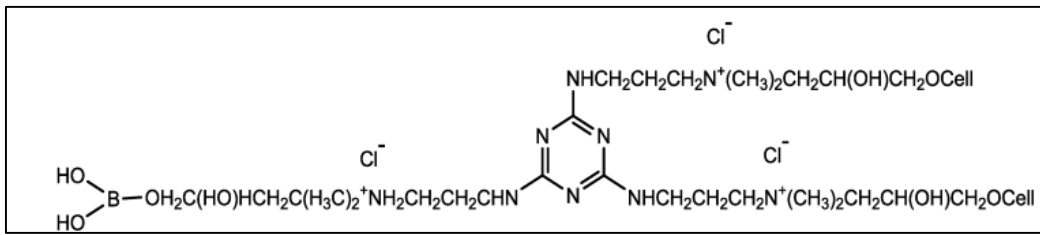
Çakal ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada, borik asit, disodyum tetraborat pentahidrat, disodyum pentaborat olmak üzere farklı bor bileşikleri amonyum fosfat ve üre bazlı çapraz bağlayıcı ile kullanılmasıyla pamuklu kumaşta alev geciktirici özelliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Uygulama da emdirme yöntemi kullanılarak işleme tabi tutulan kumaşların yıkama öncesi ve yıkama sonrası LOI değeri sırasıyla %45,0 ve %21 olduğu belirtilmiş olup yıkama sonrasında bor bileşiklerinin yapıdan uzaklaştığı raporlanmıştır [70].

Liu ve arkadaşları tarafından 2019 yılında yapılan çalışmada, hegzagonal BN, tabakalı BN ve hegzaklorosiklotrifosfazen (HCCP) ile modifiye edilmiş BN'ün pamuklu kumaşta alev geciktirici etkisini incelemişlerdir. LOI testleri incelendiğinde ise %24,1 LOI değeri ile en yüksek alev geciktirici performansın HCCP-BNN ile kaplı kumaşlarda görüldüğü raporlanmıştır [71].

Chan ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada farklı B/N molar oranlarda dallı polietilenimin ve 4-bromofenilboronik asitin (PA) reaksiyonu ile 4 farklı organobor bileşiği (PEIPA-) sentezlemişler ve bu bileşiklerin pamuklu kumaşta alev geciktirici etkisini incelenmişlerdir. PA/polietilenimin oranı 1:1 molar oranda sentezlenen organoboron bileşiği, pamuklu kumaşta en yüksek alev geciktirici performansı gösterdiği belirtilmiştir. Buna ek olarak yıkama dayanıklılığını geliştirmek amacıyla bir kumaş uygulamasında çapraz bağlayıcı olarak azot ve fosfor içerikli NeoFR adında bir kimyasalın kullanıldığı belirtilmiştir. PEIPA 3:1/NeoFR ile uygulama yapılan kumaşların yıkama öncesi ve sonrası LOI değerlerinin sırasıyla %29,6 ve %23,2 elde edilmiştir. Sentezlenen organoboron bileşiğinin kömür oluşumunu destekleme ve H₂O, NH₃ gibi yanmayan gazların oluşumunu sağlama yoluyla hem yoğunlaşma hem de gaz fazında etki ettiği ve birden fazla şekilde alev

geciktirici etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. Çapraz bağlayıcı (NeoFr) ve büyüme/şişme gösteren FR ile kumaşa yıkamaya karşı dayanıklılık elde edildiği belirtilmiştir [72].

Xie ve arkadaşları tarafından, borik asit ve 2,4,6-tri [(2-hidroksi-3-trimetil-amonyum) propil]-1,3,5-triazin klorür (tri-HTAC) azot içeren bileşik kullanılarak bor ve azot arasında sinerjik etkinin incelenmesi ve pamuklu kumaşa alev geciktirici özelliğin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.9'da sentezlenen ürünün kumaşa bağlanma reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 4. 9. Tri-HTAC ve Borik asitin selüloz ile reaksiyonu

Daldırma yöntemi ile kumaşlara uygulamalar yapılmış ve uygulama yapılan kumaşlara LOI testi yapıldığında ham kumaşa göre LOI değerinin %60 artışı görülmüştür. Bu değer bor ve azot arasında sinerjik etki yaratıldığını göstermektedir. Tri-HTAC'ın çeşitli katyonik ve reaktif gruplar içermesi sebebiyle selolüz için graft polimerizasyon üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Uygulama yapılan kumaşlara yıkama işlemi uygulanmış ve kumaşların yıkama öncesi ve sonrası %bor ve %azot miktarlarına bakılmış olup bor kaybının azota göre daha yüksek olduğu görülmüştür. tri-HTAC ile pamuklu kumaşın kovalent bağ oluşturduğu, ancak borik asitin az miktarı ile çapraz bağlanma yaptığı belirtilmiştir [26].

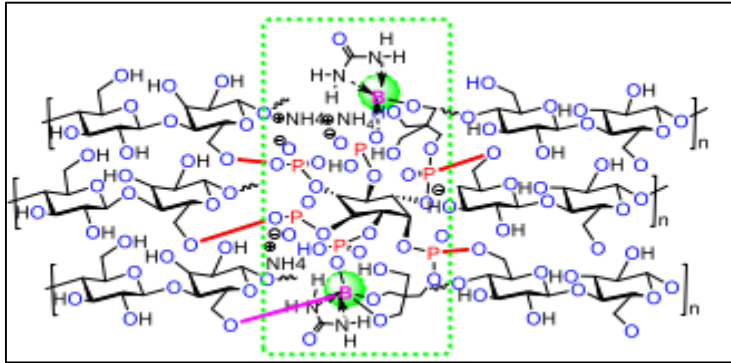
Cheek ve arkadaşları tarafından boraks, fosforik asit ve çapraz bağlayıcı reçine kullanılarak elde edilen ürünün pamuklu döşemelik kumaşlarda alev geciktirici özelliğinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Uygulama yapılan kumaşlar farklı nem ve sıcaklıklara maruz bırakılarak toplamda 100 gün bekletilmiştir. Belirli aralıklarda numuneler alınarak borik asit tayini ve SEM analizleri yapılmıştır. SEM analizlerine bakıldığında uygulanan ürünün yüzey fiberlerinde gelişigüzel aralıklarla kısa çıkıntılar şeklinde mumsu kaplama biçiminde formlandığı görülmüştür. Standart hava koşullarında 21°C/%65 RH ortamında 100 günün sonunda %10 borik asit kaybı, 49 °C/%65 RH şartlarında ise %43 borik asit kaybı olduğu görülmüştür. Deney sonuçları deneysel yanmaya dirençli formulasyonun depolarda veya

yeterli hava şartlarına sahip olmayan alanlarda depolama sırasında oluşabilecek yüksek sıcaklıklara ve neme dayanıklı olmadığını göstermektedir [73].

Pamuklu kumaşlara alev geciktirici özellik kazandırılması çalışmalarına ek olarak P-B-N sinerjik çalışmaları örnek olarak verilebilir.

Fang ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada, sodyum poliborat (SPB) ile polihekzametilen guanidin fosfat kullanılarak fosfor-azot-bor karışımı oluşturmuş, katman-katman (layer by layer, LBL) yöntemi ile kumaşlara uygulama yapılarak elde edilen alev geciktirici ürünün pamuklu kumaşa sinerjik etkileşimi incelenmiştir. 20 katman kaplanan kumaşa %41 LOI elde edilmiştir. Alev geciktirici muamelenin etkisini esas olarak yoğunlaşma fazda iyileştirilmiş, termal olarak kararlı kömür verimi ile gösterdiği öne sürülmüştür [74].

Zhu ve arkadaşları tarafından 2020 yılında halojen ve formaldehit içermeyen çevre dostu fosfor-bor-azot içerikli alev geciktirici kimyasal (PBN) sentezlenmiş ve emdirme yöntemiyle (ultrasonik ortamda) pamuklu kumaşlara uygulanarak alev geciktirici etki belirlene çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.10'da sentezlenen ürünün kumaşa bağlanma reaksiyonu verilmiştir.

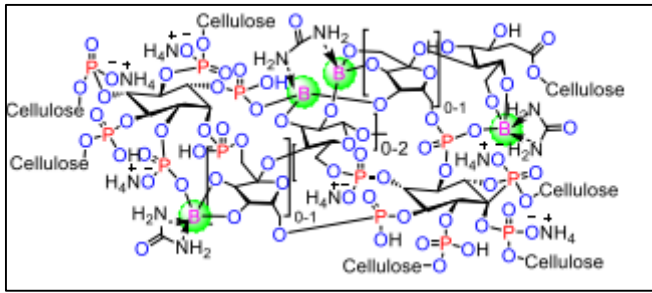


Şekil 4.10. PBN ile selülozun reaksiyonu

Farklı konsantrasyonlarda, farklı fiksleme sıcaklıklarında çalışmalar yapılmış olup en iyi sonucun üç fiksleme yapılan 30g/L PBN uygulamasında elde edildiği belirtilmiştir. 30g/L PBN işlem görmüş kumaşın yıkama öncesi ve 50 LCs sonrası LOI değeri sırasıyla %45,0 ve 37,6 olarak elde edilirken yıkama sonrası kömürleşme uzunluğu 63 mm ölçülmüştür. Fosfor-bor-azot alev geciktirici sistemin, oldukça etkili, dayanıklı ve çevre dostu alev

geciktirici pamuk lifleri ve diğer selülozik lifleri geliştirmek için etkili bir strateji sağladığı belirtilmiştir [22].

Zhu ve arkadaşları ile yapılan çalışmada, halojen ve formaldehit içermeyen glikozil çapraz bağlı bor ve fitik asit içerikli amonyum tuzu (GBAP) alev geciktirici ürün sentezlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Farklı sakkaritlerle hazırlanan alev geciktiricilerin alev geciktiriciliği ve dayanıklılığı araştırılmıştır. Şekil 4.11’de sentezlenen ürünün kumaşa bağlanma reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 4.11. GBAP ile selülozun reaksiyonu

Sonuçlar monosakkaritler ve oligosakkaritler ile karşılaştırıldığında rafinozun en iyi çapraz bağlama ajanı olduğunu göstermiştir. 100 g/L (r-GBAP) alev geciktirici ürün konsantrasyonu ile üç fiksleme yapılan çalışmalarda yıkama öncesi ve 30 yıkama sonrası LOI değerleri sırası ile %40,1 ve %37,4 olarak elde edilmiştir. Buna ek olarak dikey yanma testinde yıkama sonrasında kömürleşme boyu 56 mm elde edilmiştir. Araştırma sonuçlarına göre r-GBAP ile muamele edilen kumaşın iyi bir dayanıklılığa ve mükemmel alev geciktiriciliğe ve iyi bir ticarileştirme beklentisine sahip olduğu belirtilmiştir [75].

5. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN CİHAZLAR

5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, dalga sayısının (veya frekansın) fonksiyonu olarak bir malzeme tarafından kızılötesi radyasyon absorpsiyonu (veya iletiminin) ölçümü olup IR spektrumu dalga sayısına (veya frekansa) karşı absorpsiyon (veya iletim) grafiği ile verilmektedir. Absorpsiyon bantları, molekül içindeki belirli fonksiyonel grupların titreşimleriyle ilişkili olması nedeniyle bant tanımlaması, bir malzemeyi oluşturan moleküllerin tanımlanmasını göstermektedir [76].

Her malzemenin temel-benzersiz bileşimi ve farklı atom düzenlemesi olduğundan, iki bileşik tam olarak aynı IR spektrumunu üretmez. Bu nedenle IR spektroskopisi, her tür malzemeyi pozitif bir şekilde yani kalitatif olarak tanımlarken spektrumdaki bir tepe noktasının boyutu, mevcut malzeme miktarının doğrudan bir göstergesidir [77]. Günümüzde FTIR, organiklerinin tümünün ve inorganik maddelerin birçoğunun tanımlanmasında, kompleks karışımlardaki türlerin kantitatif belirlenmesinde, yüzey türlerinin moleküler bileşiminin belirlenmesinde, polimer ve çözeltilerdeki molekül yönelimlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [77]. FTIR spektroskopisinin temel çalışma prensibi parlayan bir siyah cisim kaynağından IR ışını üretir. Bu ışın, spektral kodlamanın gerçekleştiği interferometreye geçer. Farklı yol uzunluklarına sahip ışınların interferometrede yeniden birleştirilmesi, interferogram adı verilen girişimler oluşturur. Işın numune bölmesine girer ve numune, interferogramdan numunenin benzersiz özelliği olan belirli enerji frekanslarını absorplar. Ardından dedektör, tüm frekanslar için aynı anda enerjiye karşı özel interferogram sinyalini ölçer. İstenen spektrum, Fourier dönüşüm bilgisayar yazılımı ile numune spektrumundan arka plan (background) spektrumunu otomatik olarak çıkardıktan sonra elde edilir.

Deneyisel çalışmalarda sentezlenen alev geciktirici ürünün, kontrol ve işlem görmüş kumaşların fonksiyonel grupları ve bağ yapıları Varian 660/IR spektrometresi kullanılarak 4 cm^{-1} çözünürlükle $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ çekim aralığında analiz edilmiştir. Kullanılan cihaz Resim 5.1’de verilmiştir.

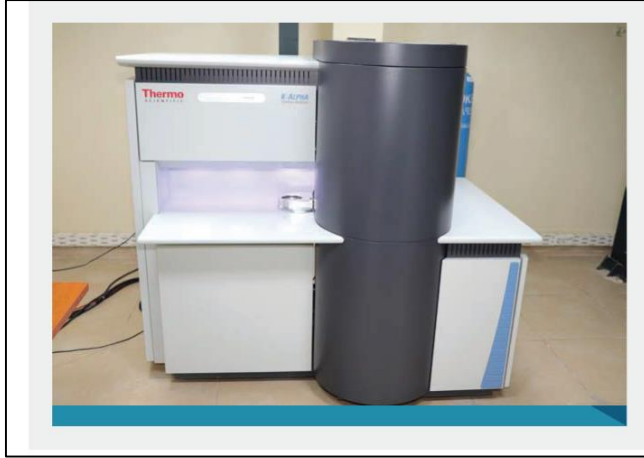


Resim 5.1. Fötrler Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

5.2. X- Işını Fotoelektron Spektrometresi Cihazı (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi, x-ışınlarının bir malzemenin yüzeyine uygulandığı ve yayılan elektronların kinetik enerjisinin ölçüldüğü, yüzeye duyarlı bir analitik tekniktir. Bu teknik, yüzey hassasiyeti ve numunedeki elementlerden kimyasal durum bilgilerini ortaya çıkarma açısından sık kullanılan bir yöntemdir. Hidrojen ve helyum dışındaki tüm elementler tespit edilebilir ve XPS, plastikten tekstile, toprağa ve yarı iletkenlere kadar hemen hemen her malzemenin yüzeyini incelemek için kullanılmıştır [78]. Katı yüzeyi, kimyasal ve fiziksel açıdan sırasıyla farklı bileşim ve özelliklere sahiptir. Yoğun bir ultraviyole veya X-ışını, atomların en yüksek değerlik kabuğundan elektronları iyonize etmeye yetecek bir enerjiye sahip olup molekülleri veya atomları iyonize eder. Yüzeye uygulanan ışın nedeniyle ayrılan bir elektronun kinetik enerjisi (K.E.) spektroskopide incelenir ve spektrum, yüzeyden kaçan elektronların özelliklerinin ölçülmesiyle elde edilir. Spektrum temel olarak elektron sayma hızının bir fonksiyonu olarak bağlanma enerjisinin bir grafiği olarak gösterilir. Yüksek çözünürlüklü bir elektron spektrometresi enerji spektrumunu kaydederken yayılan mevcut en yüksek vakum koşullarının korunması gerekmektedir. Yüksek vakum, fotoelektronun analizöre taşınmasına yardımcı olmakla birlikte temiz numunelerin yeniden kontaminasyonunu önler. Yüzeye duyarlı bir teknik olan XPS’de kontaminasyon, önemli bir parametredir ve örnek derinliği genellikle birkaç nm’dir. Örnekteki elementlerin tanımlanması, bu çıkarılan fotoelektronların kinetik enerjilerinden doğrudan yapılabilir ve elementlerin nispi konsantrasyonları, fotoelektron yoğunluklarından belirlenebilir [79].

X-ışın kaynağı Al K α olan Thermo Scientific / K-Alpha marka X-Ray fotoelektron spektrometre cihazı kullanılmıştır. XPS analizi için X ışınlarının spot boyutu 400 μ m genişliğine ve gücü 200 kV değerine ayarlanmıştır. Yüksek çözünürlüklü bölgesel tarama için 200.0 eV geçiş enerjisi kullanılarak kumaş numunelerinin analizleri gerçekleştirilmiştir ve kullanılan cihaz Resim 5.2’da verilmiştir.



Resim 5.2. Thermo Scientific/ K- Alpha XPS cihazı

5.3. X-Işını Kırınımı Cihazı (XRD)

X-ışını kırınımı, kristal yapıların ve atomik boşlukların incelenmesi için sıkça tercih edilen bir tekniktir. XRD, monokromatik X-ışınlarının ve kristal bir numunenin yapıcı girişimine dayanır. Bu X-ışınları, bir katot ışın tüpü tarafından üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için filtrelendir, konsantre hale getirilir ve numuneye doğru yönlendirilir. Bu yöntem, farklı özelliklere sahip malzemeleri (metaller, polimerler, mineraller, plastikler, ince film kaplamalar, seramikler, güneş pilleri vb.) analiz etmek için yüksek teknoloji bir tekniktir. XRD analizi, belirli kristallerin strese karşı dayanım seviyesini, boyutunu ve kristallik derecesini ve temel yapısıyla ilişkili değişkenleri belirleyebilir [80].

X-ışını difraktometreleri X-ışını tüpü, numune tutucu ve X-ışını detektöründen oluşmaktadır. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını hareket ettirmek için belirli bir enerji seviyesine sahip olduğunda, K α ve K β gibi bileşenlerden oluşan X-ışını spektrumları üretilir. Kırınım için gerekli monokromatik X-ışınlarını üretmek için folyolar veya kristal monokrom cihazlarıyla filtreleme gereklidir. Üretilen X-ışınları numune üzerine gönderilir, yansıyan X-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. Yapıcı girişim meydana gelir ve bir

tepe noktası oluşur. Kırınım deseni tepe yoğunlukları, kafes içindeki atomların dağılımı ile belirlenir [81].

Pamuk liflerinin işlemde önce ve sonra kristal yapıları, 45 mA ve 40 kV'da Panalytical marka XRD cihaz ile değerlendirilmiştir.



Resim 5.3. Panalytical/ Empreyan marka XRD cihazı

5.4.Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA/dTGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir atmosferde sıcaklık ve zaman değişikliklerine karşı bir numunedeki kütle değişimini ölçebilen bir termal analiz yöntemidir [82]. TGA analizinde kütle değişiminin yanı sıra faz geçişleri, buharlaşma, absorpsiyon, adsorpsiyon, süblimleşme gibi fiziksel değişimlerde ölçülebilir [83].

İşlem görmüş kumaşların termal davranışını belirlemek için Resim 5.4'te verilmiş olan Netzsch/STA 449 F3 Jupiter cihazı kullanılmıştır. Yapılan analizler 25-800°C sıcaklık aralığında 10 °C/dk. ısıtma hızında argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Resim 5.4. Termal gravimetrik analiz cihazı

5.5. Oksijen İndeksi Test Cihazı (LOI)

Oksijen indeksi test cihazı, polimer veya tekstil numunesinin azot/oksijen gaz karışımından oluşan kontrollü bir ortamda numunenin yanması için gerekli olan minimum oksijen fraksiyonunun bulunmasında kullanılan test cihazıdır ve Fenimore ve Martin tarafından 1966 yılında tanıtılmıştır. Aynı zamanda kritik oksijen indeksi veya oksijen indeksi olarak da adlandırılmaktadır. Test, 25 ° C'de standartlaştırılmış koşullar altında gerçekleştirilir [84]. Resim 5.5'te görüldüğü gibi numune cam kolonun içerisinde yer alan numune tutucu haznesine yerleştirilir ve ortama O₂/N₂ gaz karışımı beslenir. Numune, laboratuvar gaz brülörü ile yakılır ve alev kaynağı numuneden çekilerek numunede ayarlanan oksijen miktarında yanma olup olmadığı gözlemlenerek LOI değeri bulunur.

Bir malzemenin LOI testi yapılırken numunenin ağırlığı, malzemenin yapısı ve saflığı, nem içeriği, test ortamının sıcaklığı; kumaş numunelerinde kumaş ağırlığı, iplik numarası ve cinsi, dokuma türü, gibi faktörler LOI değerinin etkilemektedir [84, 85]. Uygulama yapılan kumaşların LOI testleri, Fire Testing Technology marka oksijen indeksi cihazında ASTM D 2863-2000 standardına göre yapılmıştır.



Resim 5.5. Fire testing technology oksijen indeksi test cihazı

5.6. Dikey Yanma Testi

UL94- dikey yanma testi, endüstriyel gereksinimleri karşılamak ve polimerik malzemeleri sınıflandırmak için hem endüstride hem de akademik araştırmalarda yaygın olarak kullanılan bir yanma testidir. Testin uygulanması için numunelerin düşey konumda numune tutucuya yerleştirilir ve standart doğrultasından belli süre numunenin alt kısmından alev uygulanır. Uygulama sonucunda alevli yanma, içten yanma ve kömür oluşumu gibi değerler not edilir.

Kontrol kumaşı ve işlem görmüş kumaşların dikey yanma testi Testex TF328 marka UL94 yanmazlık cihazı ile ASTM D6413-08 standardına göre yapılmıştır.



Resim 5.6. Testex TF328 marka UL94 yanmazlık cihazı

5.7. Yıkama Performansı Testi

Yıkama performansı testleri, AATCC 61-2006 temel alınarak laboratuvar koşullarında modifiye edilerek yapılmıştır. Yıkamalar cam beherde 400 ml 49 °C sıcaklıkta yapılmış ve her bir yıkama döngüsünün süresi 45 dakika olarak alınmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

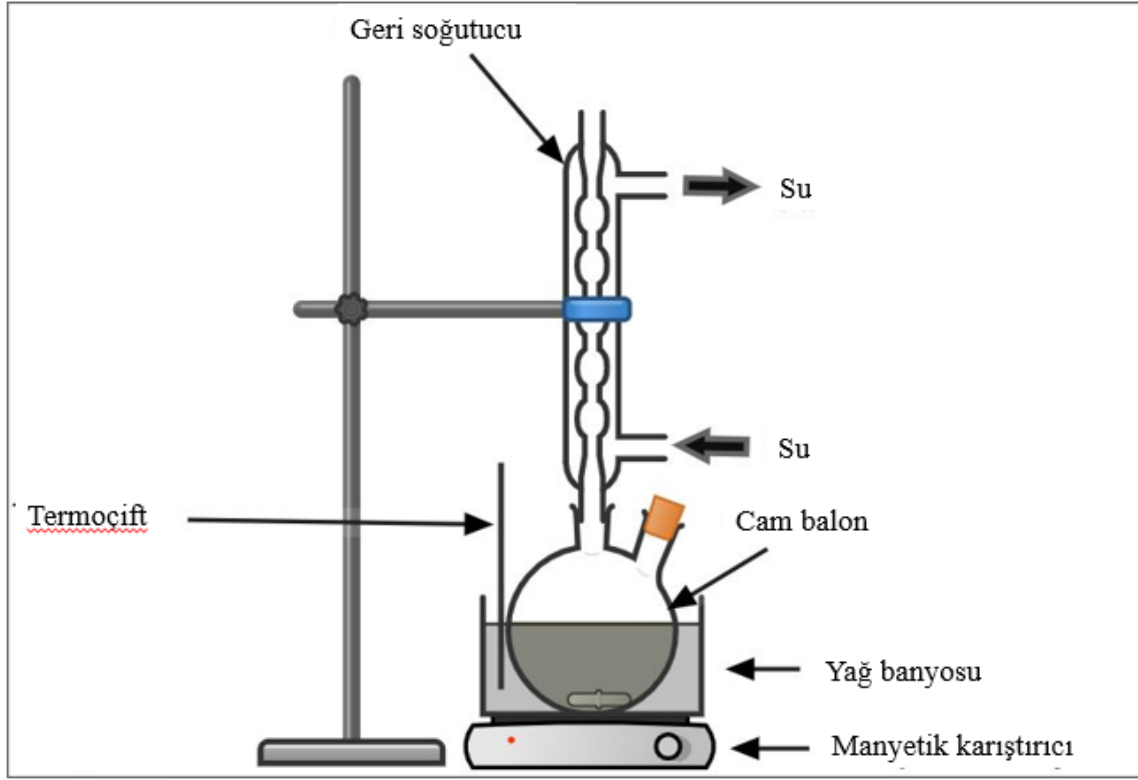
Bu çalışmanın deneysel kısmı, amino asit temelli fosfor- bor- azot içerikli (AA-PBN) alev geciktirici ürün sentezi, karakterizasyonu ve kumaş uygulama aşamaları, alev geciktirici özelliklerinin belirlenmesi olarak iki aşamadan oluşmaktadır. Çalışmada, Zhu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma temel alınmıştır. [22]. Bu çalışmadan farklı olarak bağlayıcı ajan yenilenebilir ve çevre dostu amino asit olan L-aspartik asit kullanılmış, reaksiyon sentez süreleri ve sıcaklıkları değiştirilmiştir. L-aspartik asit molekülü hem amino hem de karboksil grupları içerir ve bir dizi hedef ürün üretmek için diğer bileşiklerle reaksiyona girebilme özelliğine sahiptir. Bu nedenle bu çalışmada multi fonksiyonel gruba sahip olan bir amino asit kullanılmıştır. Çalışmada solvent ve formaldehit kullanılmamıştır. Bir diğer farklılık olarak daldırma sıcaklığı ve süresi parametrelerinin alev geciktiriciliğe etkisi incelenmiştir.

6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda uygulama materyali olarak kullanılan %100 pamuklu kumaş (520 g/m²) Kilim Grup firmasından temin edilmiştir. Fosfor- bor-azot içerikli alev geciktirici ürünün sentezlenmesi için fitik asit (ağırlıkça %50 sulu çözelti- Sigma-Aldrich, C₆H₁₈O₂₄P₆), Borik asit (Eti Maden, H₃BO₃), L-Aspartik asit (Sigma, C₄H₇NO₄), üre (Tekkim, CH₄N₂O), amonyum fosfat (Merck, (NH₄)₃PO₄), disiyandiamid (Sigma, C₂H₄N₄) kullanılmıştır.

6.2. Amino Asit Temelli Bor- fosfor- Azot (AA-PBN) İçerikli Alev Geciktirici Ürünün Sentezi

Amino asit temelli fosfor-bor-azot içerikli (AA-PBN) alev geciktirici kimyasalının sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada fitik asit (0,02 mol, ağırlıkça 50 % sulu çözelti), borik asit (0,02 mol), aspartik asit (0,05 mol) reaktantları kullanılmış ve yapıları Şekil 6.1.a'da verilmiştir. Sentez reaksiyonu Şekil 6.3'te verilen düzenekte yağ banyosu içerisine yerleştirilmiş olan iki boyunlu cam balon içerisinde gerçekleştirilmiştir. Banyo sıcaklığı 140 °C, karıştırma hızı 500 rpm ve reaksiyon süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. Elde edilen ürün Şekil 6.1.b'de verilmiştir. Elde edilen ürün kahverengi koyu kıvamlıdır.



Şekil 6.3. Reaksiyon sistemi

Alev geciktirici ürünün karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ile yapılmıştır.

6.3. Amino Asit Temelli Fosfor-Bor- Azot İçerikli Alev Geciktirici Ürünün Kumaş Uygulamaları

Pamuklu kumaşa alev geciktirici ürün uygulaması yapılmadan önce alkali çözelti ile ön işlem uygulanmıştır. Alkalizasyon (veya mersevizasyon) olarak bilinen bu işlem doğal lif yüzeylerinin fiziksel olarak işlenmesi için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu yöntemde selülozik lifler sulu NaOH çözeltisine daldırılır ve böylece doğal liflerin yüzeylerinden lignin, mum ve yağ gibi safsızlıklar uzaklaştırılarak daha temiz ve gözenekli bir selülozik yüzey elde edilir. Bu işlem ile doğal liflerin spesifik yüzey alanı ve hidrofilitesi artar. Böylece apreleme işleminde matris ile daha iyi etkileşim sağlanır. Mersevizasyonun selülozun reaktivitesini büyük ölçüde arttırdığı da bilinmektedir [86].

Deneysel çalışmada da pamuklu kumaş örneklerine apre uygulaması yapılmadan önce kumaşlar 40 g/L NaOH ile 70°C de 2 saat ön işleme tabi tutulmuş ve deiyonize su ile kumaşlar birkaç kez yıkanarak apreleme işlemine hazır hale getirilmiştir.

AA-PBN alev geciktirici kimyasalının sentez çalışmalarının ardından kumaş uygulama aşamasına geçilmiştir.

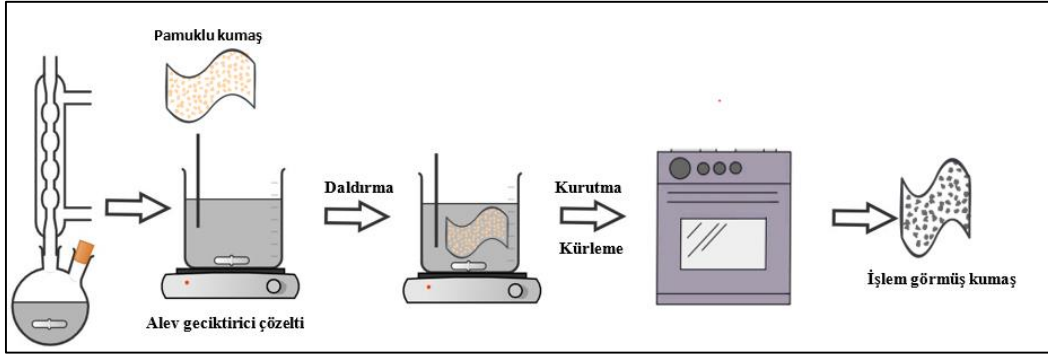
Kumaş uygulamalarında kullanılan parametreler;

- Alev geciktirici ürün konsantrasyonu (120 g/L, 180 g/L)
- Uygulama sıcaklığı (30 °C- 70 °C)
- Kumaş daldırma süresi (30 min., 60 min.)
- Yıkama süreleri (5,10,15 yıkama döngüsü)
- Fiksleme sayısı (1 ve 2)

Deneysel çalışmada sabit tutulan parametreler;

- Sentezde kullanılan kimyasalların miktarları
- Kurutma sıcaklığı ve süresi (100 °C- 60 min.)
- Fiksleme sıcaklığı (185 °C- 15 min.)

AA-PBN alev geciktirici ürünün kumaşa uygulama aşamasında emdirme- kurutma- fiksleme yöntemi kullanılmıştır. Kumaş ile AA-PBN ürünü arasında bağlanmayı sağlama amacıyla diciyandiamid (40 g/L) [87], amonyum fosfat (40 g/L) ve üre (20 g/L) [22] katalizörleri kullanılmış ve 1:20 (w/v) banyo oranında (w: pamuk ağırlığı, v: çözelti hacmi) emdirme işlemleri yapılmıştır. Akabinde işlem görmüş kumaşlara 100 °C- 60 min. kurutma, 180 °C- 15 min. fiksleme işlemleri yapılmıştır. Son olarak işlem görmüş kumaşlar deiyonize su ile birkaç kez yıkanmış ve kurutma işlemi yapılmıştır. Kumaşlara alev geciktirici ürünün uygulama aşamaları Şekil 6.4'te verilmiştir.



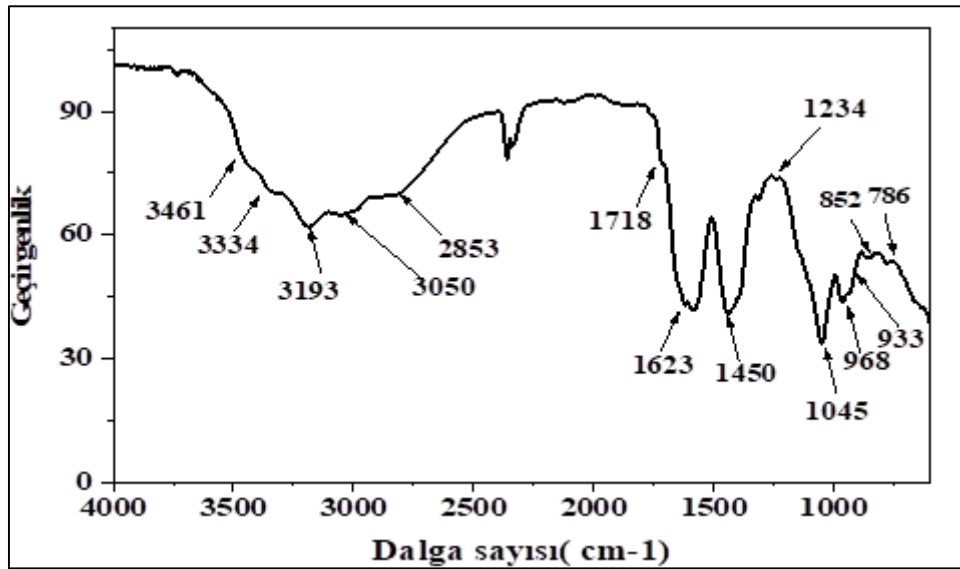
Şekil 6.4. Alev geciktirici ürünün kumaşlara uygulama aşamaları

7. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada amino asit temelli fosfor-bor-azot içerikli alev geciktirici kimyasalın (AA-PBN) sentezinin gerçekleştirilmesi ve %100 pamuk içerikli kumaşlara farklı koşullarda uygulama çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyon testleri, bu kimyasallarla işlem görmüş kumaşlara farklı koşullarda uygulama işlemleri sonucunda kumaşların karakterizasyon testleri ve alev geciktirici testleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

7.1. Alev Geciktirici Kimyasal Sentezi (AA-PBN)

Alev geciktirici sentez çalışmalarında sentezlenen AA-PBN ürünün karakterizasyonu Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisinde (FTIR, Varian /660-IR) 400-4000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır. Şekil 7.1’de sentezlenen ürünün tipik FTIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.1. Alev geciktirici AA-PBN ürününün FTIR spektrumu

AA-PBN üründe 3050 cm^{-1} [22], 3193 cm^{-1} [88], 3461 cm^{-1} aralığında görülen geniş pikler NH_4^+ titreşim bantlarını göstermektedir. Bu bantların görülmesi alev geciktirici üründe selüloz ile reaksiyona girebilecek fonksiyonel grubun oluştuğunu göstermektedir. 2853 cm^{-1} 'deki karakteristik tepe noktası, C-H'nin gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [88, 89]. Bu piklere ek olarak 786 cm^{-1} , 852 cm^{-1} , 933 cm^{-1} 'deki pikler P-OH [22, 90]; 968 cm^{-1} 'deki pik NH [22]; 1234 cm^{-1} 'deki pik P=O gerilme titreşimini [3, 22, 58, 60]; 1045 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla B-O ve B-O-C piklerini [22, 75]; 1623 cm^{-1} ve

1718 cm⁻¹'deki pikler C=O bağı [3, 22] göstermektedir. Literatürle karşılaştırıldığında alev geciktirici ürününün başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.

7.2. Alev Geciktirici Kimyasalın (AA-PBN) Kumaş Uygulamaları

Sentezlenen alev geciktirici kimyasalının kumaş uygulamalarında alev geciktirici ürün konsantrasyonu (120 g/L, 180 g/L), uygulama sıcaklığı (30 °C ve 60 °C) kumaş daldırma süresi (30 min., 60 min.), fiksleme sayısı (1 ve 2), yıkama döngüsü (5,10,15 LCs) parametrelerinin yanma davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Çalışmada, sonuçlar tartışılırken kontrol numunesi olan %100 pamuklu kumaş CO, 120 g/L konsantrasyona sahip 1 fiksleme yapılan numune AA-PBN-1, 180 g/L konsantrasyona sahip 1 fiksleme yapılan numune AA-PBN-2, iki fiksleme yapılan numune AA-PBN-3 ve 5, 10, 15 yıkama döngüsüne sahip olan numuneler sırasıyla AA-PBN-3/5LCs, AA-PBN-3/10LCs, AA-PBN-3/15LCs olarak isimlendirilmiştir.

7.2.1. Uygulama sıcaklığı ve daldırma süresi etkisinin incelenmesi

Deneysel çalışmalarda ilk olarak uygulama sıcaklığı ve daldırma süresinin kumaşın ağırlık kazanımına etkisinin belirlenmesi çalışması yapılmıştır. 120g/L alev geciktirici konsantrasyonu kullanılarak çözeltiler hazırlanmış ve 30 °C ile 70 °C sıcaklıkta 1:20 banyo oranında hazırlanan çözeltilere kumaşlar daldırılmıştır. Daldırma işlemi 30 dakika ve 60 dakika olarak belirlenmiş olup belirlenen süreler sonunda kumaşlara hava sirkülasyonlu etüvde kurutma (100 °C- 60 min.) ve fiksleme (185 °C- 15 min.) işlemleri uygulanmıştır. İşlem görmüş kumaşlardan reaksiyona girmeyen ürünleri uzaklaştırmak için deiyonize su ile birkaç kez yıkama ve hemen akabinde kumaşlara kurutma işlemi yapılmıştır.

İşlem sonrasında pamuklu kumaşlarda meydana gelen ağırlık artışı (WG, %wt) ham kumaşların tartımı (W_b) ve işlem sonrası kumaşların tartımı ile (W_a) Eş. 7.1'de gösterildiği şekilde hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1'de verilmiştir.

$$WG(\%) = \left[\frac{W_a - W_b}{W_b} \right] \times 100 \quad (7.1)$$

Çizelge 7.1. İşlem görmüş kumaşların kütle artış oranları

Numune Adı	Alev Geciktirici Kimyasal Konsantrasyonu(g/L)	Daldırma Sıcaklığı (°C)	Daldırma Süresi (min.)	Kütle artış oranı (%)
AA-PBN-1	120	30	30	13,83
AA-PBN-1	120	30	60	13,96
AA-PBN-1	120	70	30	14,1

Daldırma süreleri ve uygulama sıcaklıkları karşılaştırıldığında süre ve uygulama sıcaklığı arttıkça uygulama yapılan kumaşların ağırlık artışlarında kayda değer bir artışın olmadığı kütle artış oranlarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu nedenle 30 min. ve 30 °C optimum daldırma süresi ve sıcaklığı olarak seçilmiş olup sonraki çalışmalara belirtilen optimum koşullar kullanılmıştır.

7.2.2. Alev geciktirici ürün konsantrasyonunun ve fiksleme sayısının etkisi

120 g/L ve 180 g/L olmak üzere iki farklı alev geciktirici konsantrasyon değerinin kütle artış oranına ve yanma davranışı üzerine etkisinin incelenmesi çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda daldırma prosesi Şekil 6.4'te verilmiş olan akış diyagramına göre yapılmıştır. Çizelge 7.2'de konsantrasyon ve fiksleme sayısına (1 ve 2 fiksleme) göre kütle artış oranları verilmiştir.

Çizelge 7.2. İşlem görmüş kumaşların kütle artış oranları

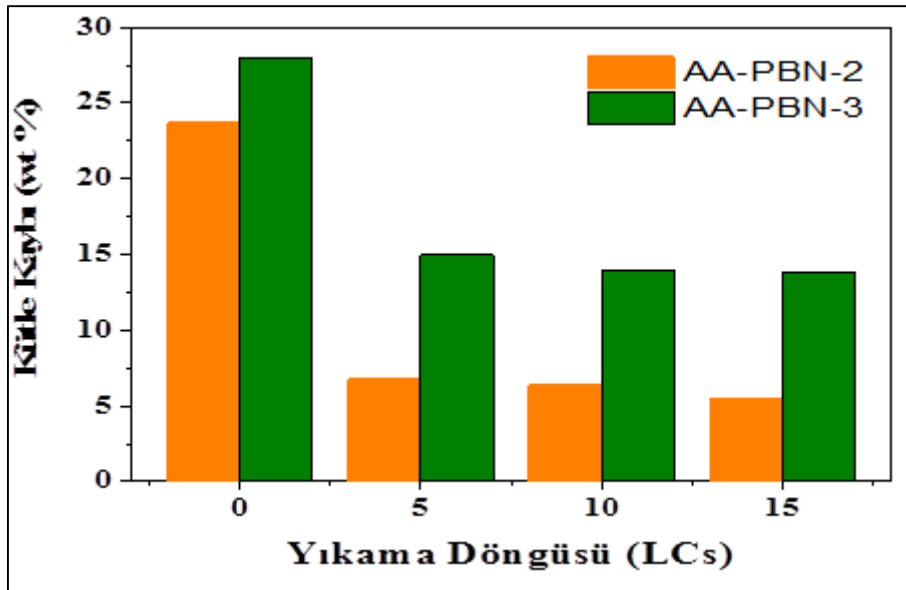
Numune Adı	Alev Geciktirici Kimyasal Konsantrasyonu(g/L)	Daldırma Sıcaklığı (°C)	Kütle artış oranı (%)
AA-PBN-1	120	30	13,83
AA-PBN-2 (1 fiksleme)	180	30	23,69
AA-PBN-3 (2 fiksleme)	180	30	28,08

Çalışmada, 120 g/L ve 180 g/L alev geciktirici ürün konsantrasyonu kullanılmıştır. Çizelge 7.2'de görüldüğü üzere konsantrasyon artışı ile kütle artış oranında (apreleme oranı) yaklaşık %70 artış gözlenmiştir.

Alev geciktiricinin yıkama dayanımının artırılmasında fikslemenin etkisinin olumlu sonuçlar verdiği bazı çalışmalarda belirtilmektedir [22, 75]. Bu nedenle fiksleme sayısının etkisi incelenmiştir. Tek fiksleme yapılan kumaşlar ikinci kez aynı konsantrasyondaki çözeltiye (180 g/L) daldırılarak kurutma ve fiksleme işlemleri yapılmıştır. Fiksleme işlemi sonunda reaksiyona girmeyen ürünleri kumaş yüzeyinden uzaklaştırmak için birkaç tekrarlı akan su altında yıkama işlemi yapılmıştır. Fiksleme ile kumaşın kütlesinde yaklaşık %18,5 artış meydana gelmiştir. Bu artış ikinci kez daldırma işlemi yapıldığı için beklenen bir sonuçtur. Ancak fiksleme yapılmasının asıl nedeni yıkama üzerinde etkinin belirlenmesidir.

7.2.3. Fikslemenin yıkama üzerine etkisi

Fikslemenin yıkama dayanımına etkisini görebilmek için aynı konsantrasyon içeriğine sahip fiksleme sayısı farklı olan numunelere 5, 10, 15 yıkama döngüsü yapılmış ve kumaşlarda meydana gelen kütle kaybı Şekil 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2. Yıkama döngüsü ile kumaşlarda meydana gelen kütle kaybı

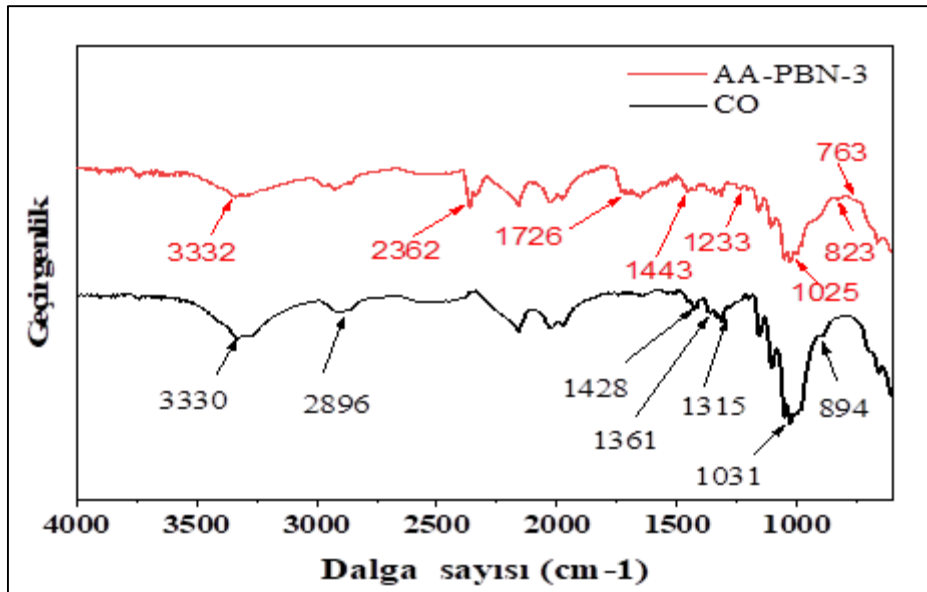
Şekil 7.2’de görüldüğü üzere tek fiksleme yapılan AA-PBN-2 ve AA-PBN-3 numunelerinin başlangıçta apreleme oranları sırasıyla %23,69 ve %28,08’dir. Her iki numunede 5 yıkama döngüsüne kadar olan süreçte AA-PBN-2 numunelerinde kütlece %23,69’dan %6,78’e, AA-PBN-3’te ise kütlece %28,08’den 14,95’e hızlı bir kütle kaybının gerçekleştiği ve 10 ila 15 yıkama döngülerinde ise 5 yıkama döngüsünden sonra azalışın az

olduğu görülmüştür.15 yıkama sonucunda numunelerde meydana gelen kütle kayıpları incelendiğinde AA-PBN-2 ve AA-PBN-3 numunelerinin sırasıyla %5,44 ve %13,8 apre oranına sahip oldukları görülmektedir. Fiksleme sayısının etkisi apre oranlarından açık olarak görülmekte olup fiksleme parametresi ile yıkama dayanımı artmıştır. Diğer bir deyişle fiksleme ile kumaşa ilave edilen ve bağlanan alev geciktiricinin sabitlendiği görülmüştür.

7.3. Uygulama Yapılan Kumaşların Karakterizasyonu

7.3.1. FTIR analizi sonuçları

Çalışma kapsamında, kontrol kumaşı (CO) ve işlem görmüş kumaşların (AA-PBN-1, AA-PBN-2, AA-PBN-3) bağ yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi cihazı ile belirlenmiştir. Kontrol numunesi ve işlem görmüş kumaş numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.3. Kontrol ve işlem görmüş kumaşların FTIR spektrumları

Şekil 7.3 'te görüldüğü üzere eğrilerin hepsi birbirine benzemekte olup selülozun karakteristik pikleri göstermektedir. CO numunesinde 3330 cm^{-1} gözlenen güçlü pik selülozda yer alan hidroksil (-OH) gruplarını , 2896 cm^{-1} 'de yer alan tepe noktası ise selüloz ve hemiselülozda bulunan C-H gerilme titreşimi, 1428 cm^{-1} ' deki absorpsiyon bandı selülozun CH₂ simetrik bükülmesini, 1361 cm^{-1} ve 1315 cm^{-1} absorpsiyon bantları selüloz

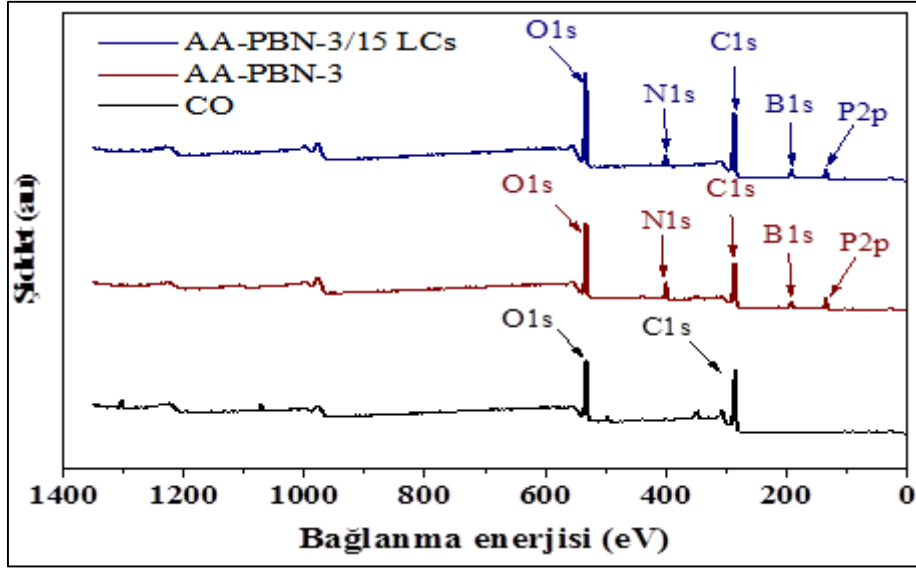
polisakkaritlerdeki aromatik halkaların sırasıyla C-H ve -CO gruplarının bükülme titreşimini, 1031 cm^{-1} 'de görülen keskin tepe selülozdaki polisakkaritin -CO ve -OH gerilme titreşimini, 894 cm^{-1} 'de yer alan pik ise monosakkaritler arasındaki β -glikosidik bağları göstermektedir [91].

İşlem görmüş kumaş ile kontrol numunesi kıyaslandığında -NH ve -OH piklerinin üst üste gelmesinden dolayı $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ arasında pik genişlemesi görülmektedir [92].

İşlem görmüş kumaşta 763 cm^{-1} [58]; 823 cm^{-1} [93] ve 1233 cm^{-1} [75, 90] de görülen zayıf pikler sırasıyla P-N, P-OH ve P=O titreşim absorpsiyonlarını; 1025 cm^{-1} 'de yer alan pik C-O-C gerilme titreşimini [75]; 1443 cm^{-1} 'de bulunan pik B-O-C zayıf gerilme titreşimi [22, 75]; 1726 cm^{-1} karbonil ester bağı absorpsiyon pikini [94] göstermektedir. P-O-C piki literatürde 1541 cm^{-1} 'de görülebilmektedir [63]. Yapılan çalışmada tam olarak bu pik görülememiş olup bu durum 1510 cm^{-1} ile 1766 cm^{-1} aralığında geniş bir pikin olması ile açıklanabilir. Buna ek olarak 2362 cm^{-1} 'de görülen pikin CO_2 'ye ait olduğu öngörülmektedir. Oluşmuş olan P-C-O bağına geniş pik baskılamasından dolayı görülmemiş olabileceği düşünülmektedir. Bağ yapılarını daha iyi tanımlayabilmek için XPS pik tanımlamaları yapılmıştır.

7.3.2. XPS analizi sonuçları

Kontrol kumaşı ve işlem görmüş kumaşların (AA-PBN-3, AA-PBN-3/15 LCs) elementel bileşimini ve içeriğini daha iyi incelemek için XPS kullanılmış olup spektrumlar ve ayrıntılı yüzey kimyasal bileşimleri (%) Şekil 7.4'te ve Çizelge 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.4. Kontrol ve işlem görmüş kumaşı XPS spektrumları

Kontrol ve işlem görmüş kumaşların her ikisinde 286 eV ve 533 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler sırasıyla C ve O elementlerine aittir [75]. Kontrol numunesinde olan piklere ek olarak işlem görmüş kumaşlarda alev geciktirici molekülün eklenmesinden gelen 192 eV [95], 401 eV ve 136 eV [96] bağlanma enerjilerinde sırasıyla B1s, N1s, P2p elementlerine ait pikler görülmektedir.

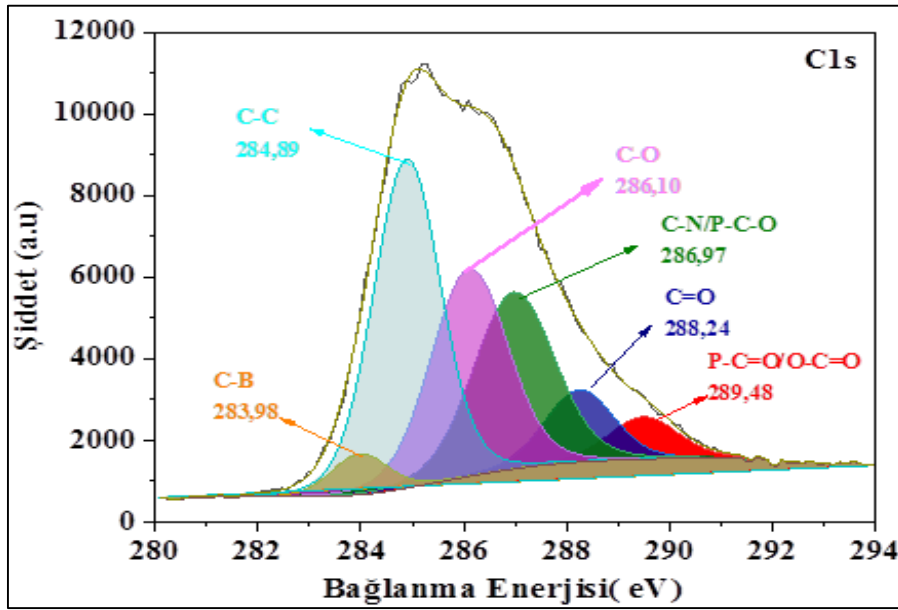
Çizelge 7.3. Kumaş numunelerinin XPS verileri (atomik yüzde)

Numune Adı	XPS Atomik Yüzde (at%)				
	C	O	N	B	P
Kontrol Numunesi	73,36	26,64	-	-	-
AA-PBN-3	45,7	25,06	7,51	14,72	7
AA-PBN-3/15 LCs	59,02	24,43	3,68	8,56	4,31

Çizelge 7.3'te kumaşların elementel yüzdeleri ayrıntılı olarak verilmiştir. Görüldüğü üzere kontrol numunesi %73,36 C ve %26,64 O içermektedir. AA-PBN-3 numunesinde C ve O elementleri yüzdelerinde alev geciktirici işleminden dolayı azalış olmuştur. Buna ek olarak işlem görmüş kumaşta yıkama öncesinde B, P ve N atomik yüzdeleri sırası ile 14,72; 7; 7,51 olarak bulunmuştur. 15 yıkama döngüsü uygulanan AA-PBN-3/15 LCs numunesinde elde edilen değerlerin ise bir miktar düştüğü ancak yapıda hala B (%8,56), N (%3,68) ve P (%4,31) elementlerinin kaldığı görülmektedir. 15 yıkama sonucunda B, P, N elementlerinde meydana gelen kayıp sırasıyla %41,84; %37,28; %50,99 olup en fazla kayıp N elementinde

görülmektedir. Her ne kadar N elementi fazla kaybolda da sonuçta 15 döngülük yıkama sonrasında bile AA-PBN'nin kimyasal bağ ve koordinasyon bağı ile pamuk liflerine bağlandığı ve iyi bir dayanıklılığa sahip olduğu görülmüştür. Literatüre göre fosfor elementinin miktarı alev geciktirici verimliliğini belirlemekte ve yaklaşık %1,5-4 (at. %) aralığında olduğunda fosforun elyafa kendi kendine söndürme özelliği verebildiği belirtilmektedir. Buna ek olarak fosfor güçlü bir dehidrasyon ve karbonizasyon etkisi sağlamaktadır [90, 93]. Selüloz lifleri ısıtıldığında fitik asit bozunarak karbonizasyonu ve yanıcı olmayan gazların salınımını teşvik eden fosforik asit oluşumu gözlenir. Azot elementi ise yanma sırasında amonyak ve azot oksit oluşturarak gaz fazında yanmaya etki eder [93]. Bor atomu elektronca zengin azot atomu ve çapraz bağlı pamuk lifleri ile koordinat bağları oluşturabilen boş yörüngelere sahiptir. Yüzeydeki inorganik bor bileşeni aynı anda bir geciktirici koruyucu tabaka oluşturmak üzere eriyecek ve işlenmiş pamuk lifleri üzerinde sinerjik bir alev geciktirici etki oluşacaktır [22].

Alev geciktirici ve selüloz arasında oluşan bağ yapılarının daha iyi tanımlanabilmesi için XPS ile pik tanımlama yapılmış olup işlem görmüş kumaşın (AA-PBN-3) bağlanma enerjilerine ait C1s spektrumu Şekil 7.5'te, P2p spektrumu Şekil 7.6'da B1s spektrumu Şekil 7.7'de ve N1s spektrumu Şekil 7.8'de verilmiştir.

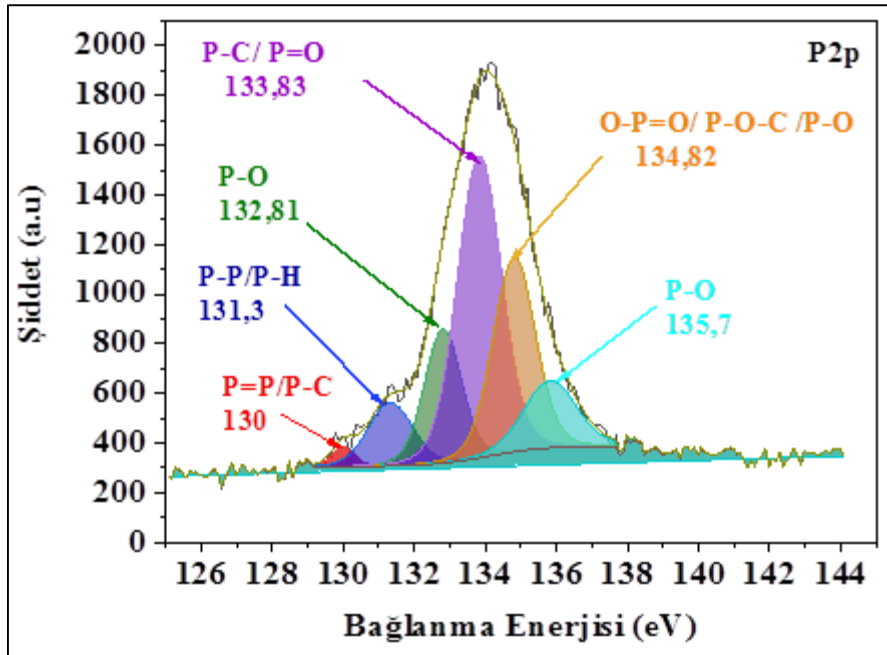


Şekil 7.5. İşlem görmüş kumaşın (AA-PBN-3) C1s XPS spektrumu

Eğrilerden görüldüğü gibi temelde C-C, C-O, C-B, C-N/P-C-O, C=O, P-C=O/O-C-O bağları ve bunlara ait enerji seviye spektrumları 283,98- 289,48 eV aralığında çıkmıştır.

Yapılan literatür araştırmalarına göre işlem görmemiş selülozun C1s spektrumunun, 284,5 eV [97] karbon atomlarının sadece karbon ile bağ yaptığı C-C pikini, 285 eV'da [98] C-H pikini, 286,5 eV'da [98, 99] karbon atomlarının oksijen ile tek bağ yaptığı C-O pikini ve 287,7 eV'da [100] karbon atomlarının iki tane oksijen atomuyla veya oksijen atomu ile bağ yaptığı O-C-O/ C=O piklerini içerdiği belirtilmiştir.

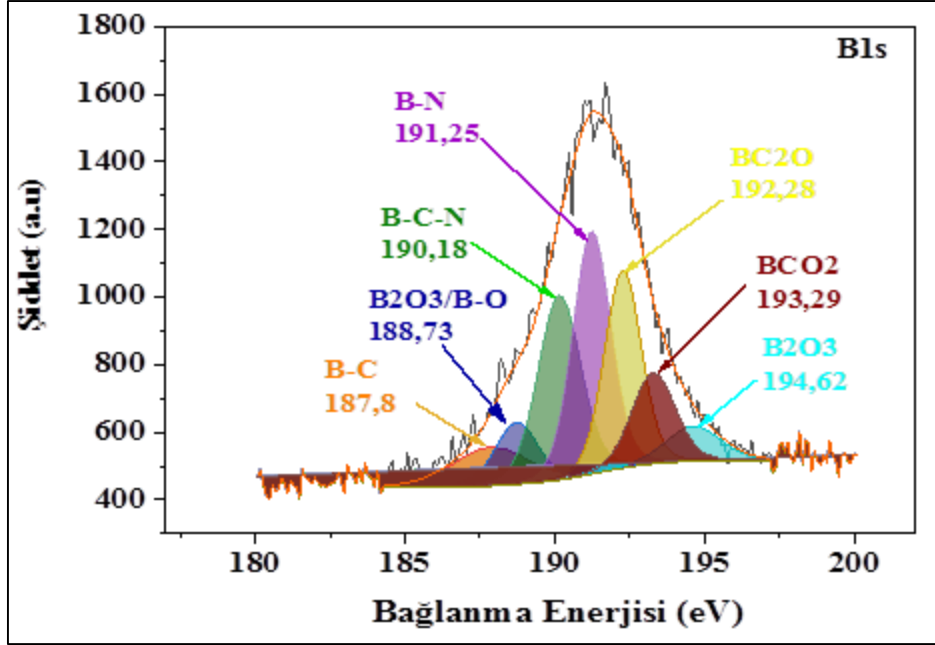
İşlem görmemiş kumaş ile işlem görmüş kumaş arasındaki farklılıkları belirleyebilmek için işlem görmüş kumaşın C1s spektrumu incelenmiş ve Şekil 7.5'te görüldüğü üzere temelde altı pikten oluşmaktadır. Kontrol numunesinden farklı olarak alev geciktirici üründen gelen 286,97 eV'da C-N/P-C-O [101, 102], 289,48 eV'da P-C=O/O-C=O [102] ve 283,98 eV'da [101, 103] C-B bağları görülmektedir. XPS analizi ile FTIR spektroskopisinde görülmeyen pikler ayrıntılı olarak görülmüştür.



Şekil 7.6. İşlem görmüş kumaşın (AA-PBN-3) P2p XPS spektrumu

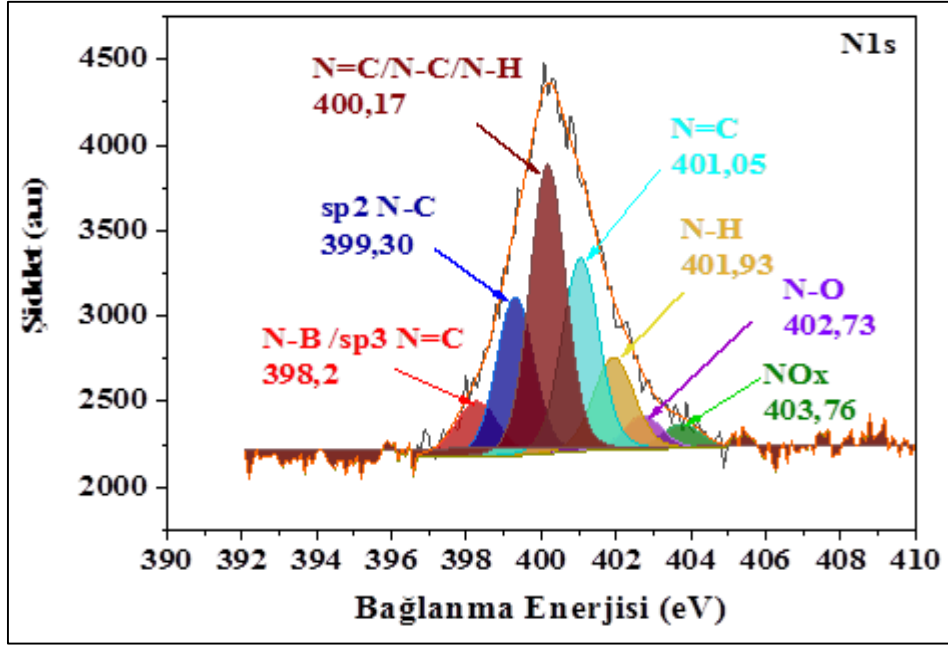
İşlem görmüş kumaşın P2p spektrumu da Şekil 7.6'da verilmiş ve altı pikten oluşmaktadır. Bu pikler arasında 130 eV'da bulunan P=P/P-C [104] şiddeti en düşük pik iken 133,83 eV'da [105, 106] bulunan P-C/P=O ve 134,82 eV'da [105, 107] yer alan O-P=O/P-O-C/P-O

pikleri en şiddetli iki piktir. Bunlara ek olarak 131,3 eV’da P-P/P-H bağı [108, 109], 132,81 eV’da P-O bağı [106] pikleri görülmektedir. P2p spektrumunda 135,7 eV’da yer alan pik literatürde ayrıntılı olarak bulunamamış olup bir kaynakta P4O10 bağına gösterdiği belirtilmiştir [110].



Şekil 7.7. İşlem görmüş kumaşın (AA-PBN-3) B1s XPS spektrumu

İşlem görmüş kumaşın B1s spektrumu Şekil 7.7’ de verilmiş olup yedi pikten oluşmaktadır. Bunlar 187,8 eV’da B-C, 188,73 eV’da oksitlenmiş bor bileşiklerinde (B₂O₃) bulunan B-O bağı [111], 190,18 eV’da B-C-N [112], 191,25 eV’da B-N [113], 192,28 eV’da BC₂O bağı [114], 193,29 eV’da BCO₂ bağı [114] 194,62 eV’da B₂O₃ bağlarıdır [115].



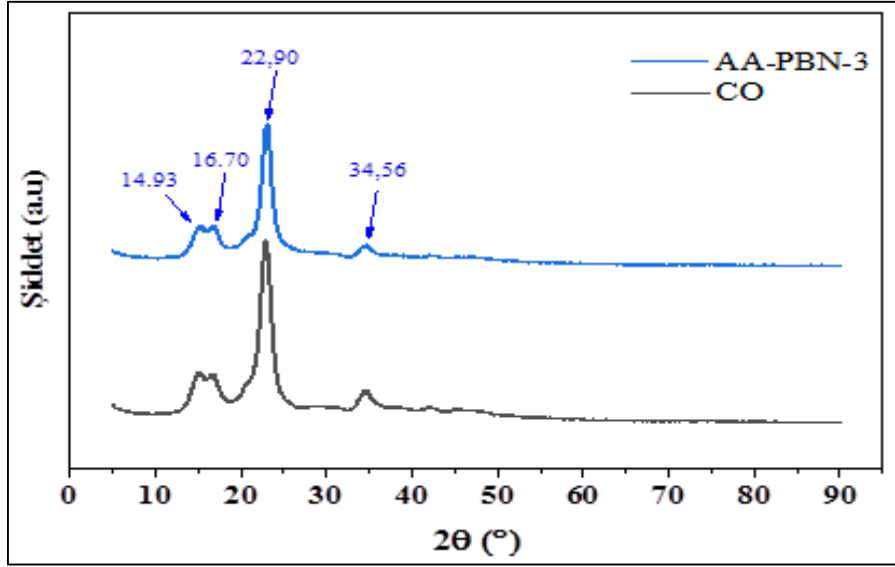
Şekil 7.8. İşlem görmüş kumaşın (AA-PBN-3) N1s XPS spektrumu

Şekil 7.8’ de işlem görmüş kumaşa ait N1s XPS spektrumu verilmiş olup yedi pikten oluşmaktadır. Söz konusu pikler arasında en yüksek şiddete 400,17 eV’da N=C/N-C/N-H bağları sahiptir [116,117]. En düşük şiddete sahip olan bağlar ise 402,73 eV’da [118] yer alan N-O ve 403,76 eV’da [119] yer alan NO_x’dir. Bu piklere ek olarak 398,2 eV [103, 112, 116]; 399,30 eV [112]; 401,05 eV; 401,93 eV [120] bağlanma enerjilerinde sırasıyla N-B/sp³ N=C(Pyridinic N), sp² N-C(Pyrolic N), N-O, N-H bağları görülmektedir.

Sonuç olarak, XPS pik tanımlama çalışmasında kumaş yüzeyinde çok farklı bağ yapıları görülmüştür. Alev geciktirici uygulanmış kumaş ürününün yapısını tanımlamak tam olarak mümkün olmamıştır. Ancak bu çalışmada önemli olan P-O-C, C-O-C kovalent bağlarının görülmüş olmasıdır. Bu bağlar alev geciktirici ürün ile selüloz arasında kovalent bağlanmanın gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca B ve N’un da farklı C ve O’li bağlarının XPS analizinde gözükmesi uygulanan alev geciktiricinin daha çok kimyasal bağlanma tipiyle yapıya katıldığı şeklinde yorumlanmıştır.

7.3.3. XRD analizi sonuçları

Kontrol kumaşı ve işlem görmüş kumaşların kristal yapılarının analizi için XRD kullanılmış olup numunelere ait spektrumlar Şekil 7.9’da verilmiştir.



Şekil 7.9. Kontrol ve işlem görmüş kumaşın XRD spektrumları

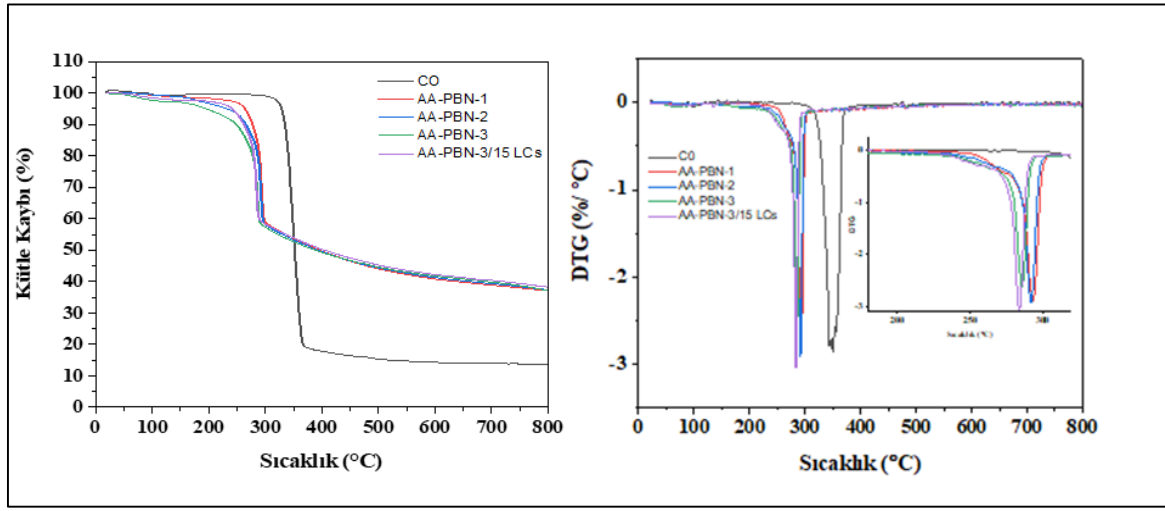
Uygulama yapılan pamuklu kumaşların XRD spektrumları kontrol numunesi ile benzer olup yeni kırınım noktaları görülmemektedir. Kontrol ve işlem görmüş tüm numunelerde $2\theta = 14.93$ (1-10), 16.70 (110), 22.90 (200) ve 34.56 (004) açılarında dört tane karakteristik pik görülmektedir ve bunlar selüloz-I'in tipik kristal formunu göstermektedir [3].

İşlem görmüş kumaş ile kontrol kumaşının benzer pikler göstermesi alev geciktirici apre işleminin pamuk lifinin iç kristal bölgesini önemli derecede etkilemediğini göstermektedir. Buna ek olarak Şekil 7.9'a bakıldığında işlem görmüş kumaşın kırınım piklerinin şiddetinin apreleme işleminden dolayı azaldığı görülmektedir. Genel olarak apre fiberdeki kristal bölgelere kıyasla amorf bölgelere daha kolay nüfus eder ve amorf bölgelerdeki makromoleküller arasında çapraz bağların oluşumu daha kolay gerçekleşmekte olup apre kristal bölgeye kolayca nüfuz edemediğinden, kristal yüzeyinde kristallerin asidik erozyonu meydana gelir ve böylece kristal boyutu küçülür. Kristal boyutundaki azalmalar kristal hacmini azaltmakta ve bu da kristallikte bir azalmaya neden olmaktadır [121]. Diğer bir neden ise apreleme işlemi pamuk lifinin kısmi hidrolizine neden olmakta ve kristallikte azalma meydana gelmektedir [3].

Tüm değerler incelendiğinde apreleme işlemi sonucunda kumaşın kristal yapısının değişmediği ancak apreleme işleminden dolayı kontrol numunesinde elde edilen değerler ile kıyaslandığında kırınım piklerinin şiddetinde az da olsa azalma olduğu görülmüştür.

7.3.4. Termal kararlılık analizi sonucu

İşlem görmüş kumaşların ve kontrol numunesinin termal özelliklerini değerlendirmek için azot atmosferi ortamında 10 °C/min. ısıtma hızında termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Kontrol numunesi ve AA-PBN ile muamele edilmiş numunelerin TG eğrileri Şekil 7.10'da sunulmuş olup T%5, T_{max} ve kütle kaybı yüzdeleri (%) ise Çizelge 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.10. Kontrol ve işlem görmüş kumaşların TG-DTG eğrileri

Çizelge 7.4. Kontrol ve işlem görmüş kumaşların TG-DTG verileri

Numune Adı	T _b (°C) ^a	T _s (°C) ^b	T _{5%} (°C) ^c	T _{max} (°C) ^d	Kalıntı (wt%) ^e	Kütle Kaybı (%)
CO	304	375,0	326,6	350	13,8	86,2
AA-PBN-1	240	304	258,9	292	37,1	62,9
AA-PBN-2	193	301	213,5	290	37,3	62,7
AA-PBN-3	186	296	178,5	285	37,5	62,5
AA-PBN-3/15	229	301	232,2	284	37,4	62,6

a: Bozunmanın başladığı sıcaklık, b: Bozunmanın bittiği sıcaklık, c: %5 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık, d: Maksimum ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık, e: 800 °C de kalan kalıntı miktarı (wt %)

Kontrol kumaşı 304 °C' bozunmaya başlamış olup 326.6 C'ye kadar %5 kütle kaybı (T%5) gerçekleşmiştir. Bu aşamada selülozun amorf bölgesinde dehidrasyon reaksiyonunun

meydana gelmiş olduğu, bu da az miktarda su buharı ve CO₂ salınımına neden olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Maksimum termal ağırlık kaybının 350 °C’de başladığı görülmüştür. Bu durum, belirtilen sıcaklıkta selülozun depolimerizasyonunun ve levoglukozan, yanıcı gazların, düşük moleküler ağırlıklı katı kalıntıların oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır [122]. 800 °C’de kütle kaybının sonlanarak kalıntı miktarı %13,8’te kalmıştır.

AA-PBN ile muamele edilmiş numuneler ile kontrol numunesi karşılaştırıldığında, alev geciktirici konsantrasyon oranı ile doğru orantılı olarak kalıntı verimi dışında Çizelge 7.4’te verilen tüm değerlerde düşüş gözlenmiştir. T (%5) değerindeki azalış selülozun karbonizasyonunu katalize etmek için alev geciktiricinin daha düşük sıcaklıkta bozunmasından kaynaklanmış olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Buna ek olarak sıcaklığın artmasıyla katalitik kömürleşme süreci baskın hale gelmiş ve kalıntı verimi artmıştır.

AA-PBN-1(120 g/L), AA-PBN-2(180 g/L), AA-PBN- 3(180 g/L- 2 fiksleme) numuneleri karşılaştırıldığında alev geciktirici konsantrasyonun ve fiksleme oranının termal stabilite üzerindeki etkisi görülmektedir. En iyi sonuçlar AA-PBN-3 numunesinde elde edilmiş olup bozunma sıcaklığı 304°C’den 186°C’ye, maksimum ağırlık kaybının gerçekleşme sıcaklığının 350°C’den 285°C’ye düştüğü ve selülozik kumaşın termal stabilitesinde iyileşmenin meydana geldiği görülmektedir. Buna ek olarak kontrol numunesinde 800°C’de kalıntı verimi %13,8 iken AA-PBN-3 numunesinde %37,5 olup selülozik kumaştan daha yüksektir.

Analiz sonuçları, pamuklu kumaşın yanma özelliklerini değiştirmede fosfor, azot, bor içerikli alev geciktiricinin yüksek verimliliğini kalıntı yüzdesi açısından göstermektedir. Burada borun yoğun oksit koruyucu tabaka oluşturarak kütle ve ısı transferini engelleyebileceği ve buna ek olarak bor türlerinin fosfat ile kimyasal olarak bağ yapabileceği ve ısıtmanın ilk aşamasında sistemin asitliğini azaltarak ve malzemelerde asit- katalitik bozunmayı büyük ölçüde geciktirerek termal kararlılığı iyileştirebileceği şeklinde verilen yoruma destek verilmiştir [75].

Literatüre göre fosfor içerikli alev geciktiriciler gaz ve yoğunlaşma fazı etki mekanizmalarına sahiptirler. Fosfor içeren alev geciktiriciler yüksek sıcaklıkta fosfor oksitleri (fosforik asit ve polifosforik asit) oluşturmak için H ve OH serbest radikalleri ile birleşirler ve fosfor

oksitler uçucu ürünler bırakmak yerine esterleşme ve dehidrasyon yoluyla selüloz ile reaksiyona girerek kömür oluşumunu desteklerler. Ayrıca yanıcı gaz konsantrasyonunu seyrelten ve yanmayı önleyen yanıcı olmayan gazları üreterek alev geciktirici etki sağlarlar [123]. Buna ek olarak azot elementi ortama yanmayan gazları vererek yanıcı gazları seyreltir ve oksijen beslemesini bloke eder [60].

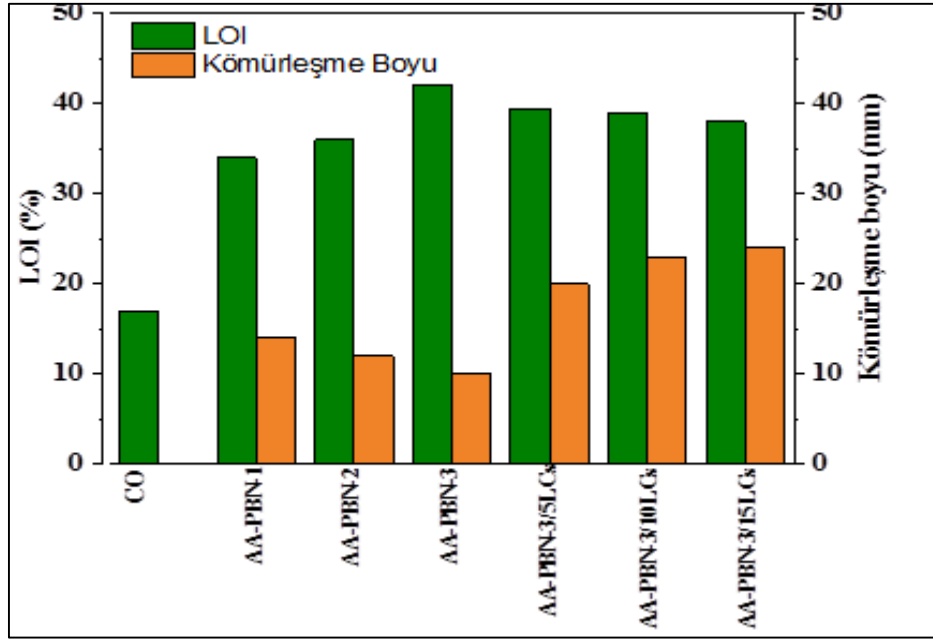
Bu sonuçlar, alev geciktiricinin kömür kalıntısı oluşturduğunu ve matrisin bozunma hızını azalttığını göstermektedir.

7.3.5. LOI, Dikey yanma ve yıkama dayanımı analizleri

Numunelerin alev geciktiriciliği LOI ve dikey yanma testleri kullanılarak ölçülmüştür. Testlerden elde edilen sonuçlar Şekil 7.11’de gösterilmiştir. LOI test sonuçlarına göre kontrol numunesinin %17 LOI değerine sahip olduğu ve oldukça yanıcı bir özellik gösterdiği görülmektedir. İşlem görmüş numunelerin LOI değerleri incelendiğinde en iyi LOI sonucun (%42) ve en kısa kömür boyunun (10 mm) AA-PBN-3 numunesinde elde edildiği görülmekte olup sonuçlar kumaşın ağırlık kazancının artmasıyla alev geciktirici özelliğinde artmış olduğunu destekler niteliktedir. 180 g/L alev geciktirici ürün konsantrasyonu ve iki fiksleme ile en iyi sonuç elde edilmiştir.

Ayrıca bu numunelere 5, 10, 15 yıkama döngüsü uygulanmış olup alev geciktirici özellikleri ve kütle kayıpları incelenmiştir. Şekil 7.11’de AA-PBN-3/15LCs numunesinin LOI değeri %38 olarak elde edilmiş olup kömür boyunda bir miktar artışla 24 mm olarak elde edilmiştir. 15 yıkama yapılan AA-PBN-3/15 LCs numunesinin LOI değerinde bir miktar azalma meydana geldiği ancak yıkama sonrasında bile selüloz ile alev geciktiricinin sahip olduğu reaktif gruplar arasında P- O-C ve C-O-C bağlarının oluşumundan dolayı alev geciktirici özelliğini koruduğu ve %38 LOI değerine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelgelerde görüldüğü gibi 120 g/L ve 180 g/L çözeltileri ile işlem gören AA-PBN-1 ve AA-PBN-2 tek fiksleme yapılmış numunelerinde LOI değerleri iki fiksleme yapılan AA-PBN-3 numunesine göre daha düşük olmakla birlikte %34-36 aralığında LOI ve daha uzun kömürleşme boyu göstermiştir.

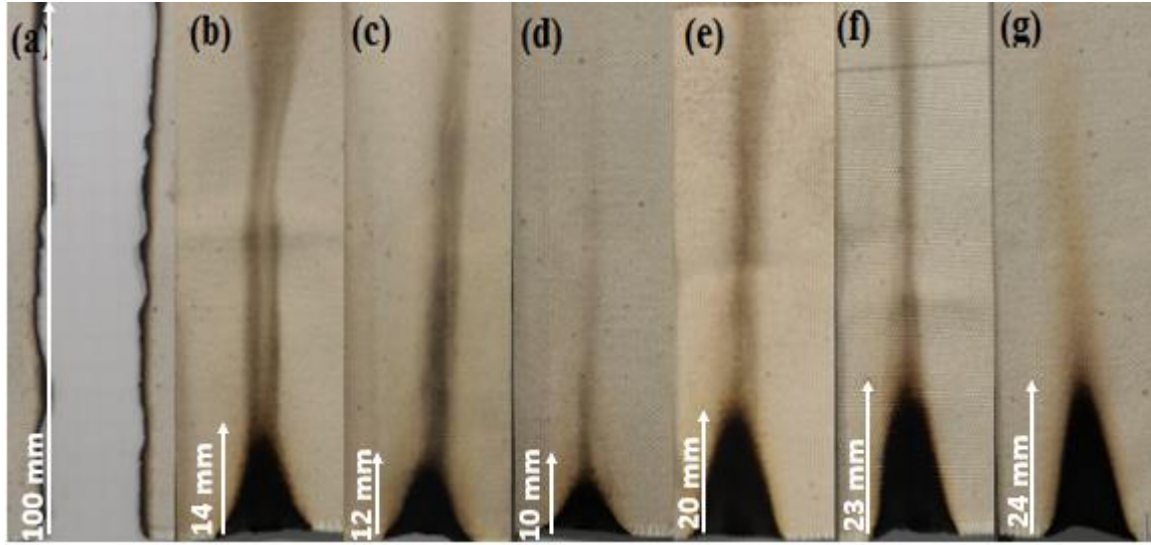


  kil 7.11. Kontrol ve işlem görmüş kumaşların LOI ve dikey yanma test sonuçları

Kullanılan alev geciktirici testlerden diğeri ise dikey yanma testidir ve bu testin fotoğrafları Resim 7.1’de alevli yanma, i  ten yanma ve kömürleşme boyları ise   izelge 7.5’te verilmiştir.

Çizelge 7.5. Kontrol numunesinin ve AA-PBN-1 ile muamele edilmiş numunelerin dikey yanma testlerinin sonuçları

Numune	Alevli Yanma S��re (s)	��ten Yanma S��re (s)	Kömür Uzunluğu (mm)
Kontrol Numunesi	34	103	-
AA-PBN-1	0	0	14
AA-PBN-2	0	0	12
AA-PBN-3	0	0	10
AA-PBN-3-5LCs	0	0	20
AA-PBN-3-10LCs	0	0	23
AA-PBN-3-15LCs	0	0	24



Resim 7.1. Dikey yanma testinin fotoğrafları. CO (a), AA-PBN-1 (b), AA-PBN-2 (c), AA-PBN-3 (d), AA-PBN-3-5LCs (e), AA-PBN-3-10LCs (f), AA-PBN-3-15LCs (g).

Dikey yanma testinde kontrol numunesi kolayca tutuşmuş ve alevli yanma süresi 34 sn, içten yanma süresi ise 103 sn. olarak not edilmiştir ve Resim 7.1’de görüldüğü üzere herhangi bir kömür kalıntı kalmamış ve tamamen yanmıştır. İşlem görmüş kumaşlar da ise alevli yanma ve içten yanma gözlenmemiştir. Alev geciktirici miktarının ve fikseleme sayısının artmasıyla kömürleşme boyunda azalma olduğu gözlenmiştir. LOI ve dikey yanma testleri ile sentezlenen alev geciktiricinin pamuklu kumaşlara oldukça etkili alev geciktirici özellik kazandırdığı görülmektedir. Literatürde yer alan farklı çalışmaların LOI ve dikey yanma testleri Çizelge 7.6’da verilmiştir. Diğer yapılan çalışmalar ile alev geciktirici ürün konsantrasyonu, kumaş gramajı gibi parametreler farklı olduğu için karşılaştırmak oldukça zordur.

Çizelge 7.6. Literatürde yer alan bazı çalışmaların LOI ve dikey yanma verileri

Alev geciktirici ürün	Apre oranı (%)	LOI (%)	Kömürleşme boyu (mm)	Referans
Bu çalışmada (2 fiksleme)	180 g/L (%28,08)	Yıkama öncesi: 42	Yıkama öncesi:10	
	%13,98	Yıkama sonrası (10 LCs): 39	Yıkama sonrası: 24	
HBPOP	28,1	Yıkama öncesi: 42	Yıkama öncesi: 56	[58]
	-	Yıkama sonrası (10 LCs): 37,6	-	
AHEDPA	20,1	Yıkama öncesi: 41,5	Yıkama öncesi: 53	[59]
	-	Yıkama sonrası (10 LCs): 39,3		
AGATMPA	24,55	Yıkama öncesi: 45,5	Yıkama öncesi: 58	[3]
	-	Yıkama sonrası (10 LCs): 29,5	-	
AEDTMPA	80 g/L	Yıkama öncesi: 43,6	Yıkama öncesi: 35	[27]
	-	Yıkama sonrası (10 LCs): 40	-	
ATEPAHP	26	Yıkama öncesi: 40,5	Yıkama öncesi: 48	[61]
	18	Yıkama sonrası (10 LCs):	-	
ACMPEP	33,4	Yıkama öncesi: 42	Yıkama öncesi: 35	[62]
	21,3	Yıkama sonrası (10 LCs): 39,5		
AMHMPA	25,3	Yıkama öncesi: 37,5	Yıkama öncesi: 35	[63]
	-	Yıkama sonrası (10 LCs): x	-	
PEI/PA	29,2	Yıkama öncesi: 40,5	Yıkama öncesi: 87	[64]
		Yıkama sonrası (10 LCs): 30	-	
Sodyum metaborat	18,6	Yıkama öncesi: 28,5	-	[65]
		Yıkama sonrası (10 LCs):x	-	
Hegzagonal bor nitrid	21,81	Yıkama öncesi: 21	-	[66]
GB	%5-GB	Yıkama öncesi: 24,6	-	[67]
IB	%5-IB	Yıkama öncesi: 25,8	-	
PEIPA 3:1/NeoFR	30	Yıkama öncesi: 29,6	-	[72]
		Yıkama sonrası (5LCs): 23,2	-	
Tri-HTAC ve	40 g/L	Yıkama öncesi: 27,5	-	[26]
Borik asit	40 g/L		-	
Sodyumpoliborat guanidin fosfat	12,9	Yıkama öncesi: 41	Yıkama öncesi: 85	[74]
PBN (3 fiksleme)	30 g/L (%15)	Yıkama öncesi: 45	-	[22]
	Yaklaşık %13,9	Yıkama sonrası (10 LCs): -	Yıkama sonrası (10 LCs):50	
r-GBAP (3 fiksleme)	100 g/L (%18)	Yıkama öncesi: 40,6	Yıkama öncesi:52	[75]
	Yaklaşık %16	Yıkama sonrası (10 LCs): yaklaşık 39	-	

Yukarıda verilen sonuçlar doğrultusunda olası alev geciktirici etki mekanizması;

Fitik asit, 6 fosfat ve 12 hidroksil grubu içeren alev geciktiricidir. Sahip olduğu hidroksil grupları ile birçok bileşik ile bağ yapabilme özelliği vardır. Fitik asit, pamuklu kumaşlara uygulandığında 300 °C'nin altında selülozik bozunmayı uyarabilen, dehidrasyon reaksiyonunu katalize eden ve yanma sırasında karbonizasyonu destekleyen bir maddedir [124]. Yüksek sıcaklıkta esterleşme ve çapraz bağlama gibi kimyasal reaksiyonlardan üretilen fosfor açısından zengin bileşim, esas olarak yoğunlaşma fazında oksijen ve ısı değişimini izole eden ve matrisin daha fazla termal oksidasyonunu engelleyen fiziksel bir bariyer görevi görür [90]. Ayrıca fosfor bazlı FR'lerin dehidrasyon yoluyla selülozik karbonizasyonu artırma ve yanıcı gazların salınımını azaltma özelliği vardır [106, 125]. Fosfor içerikli alev geciktiriciler azot bileşikleriyle kombinasyon halinde selüloz üzerinde bir P-N-sinerjizmi ile verimliliklerini artırabilir [126, 127]. Ek olarak, yanma işlemi sırasında serbest radikal zincir büyüme reaksiyonunu sonlandırmak için fiber pirolizinden üretilen H^{*} ve HO^{*} serbest radikallerini yakalayabilen bazı reaktif radikaller (PO^{*} ve HPO^{*}) oluşturarak gaz fazında etki edebilirler. Sonuç olarak alev geciktirici de fosfor kaynağı olan fitik asit hem yoğunlaşma fazında hem de gaz fazında alev geciktirici etkiye sahiptir [128]. Buna ek olarak, bor türleri fosfat ile kimyasal olarak birleşebilir, ilk ısıtma aşamasında sistemin asitliğini azaltabilir, bu şekilde, termal kararlılığı iyileştirmek için malzemelerde asit-katalitik bozunma reaksiyonunu büyük ölçüde geciktirilir. Öte yandan, bor kullanımı daha çevre dostu amaçlara ulaşmak için fosfor elementinin miktarını azaltırken, alev geciktirici performansı etkili bir şekilde teşvik edebilir [75]. Azot içerikli ürünler ise yanmayan gazlar üreterek alev geciktiriciliğe katkı sağlar. Tüm bu sebeplerden kaynaklı olarak yürütülen çalışma sonucunda pamuklu kumaşlarda 15 yıkama döngüsünde bile %38 LOI değeri ve 24 mm kömürleşme boyu görülmüştür.

Böylece AA-PBN alev geciktirici ürün ile sinerjik yoğunlaşma faz ve gaz fazı alev geciktirici rolü nedeniyle yüksek verimli alev geciktiriciliğe sahip pamuklu kumaş elde edilmiştir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada halojen, solvent içermeyen amino asit temelli bor-azot-fosfor sinerjik etkili alev geciktirici ürün sentezi çalışmaları yapılmıştır. Sentez ürünü karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yapıda NH_4^+ , C-H, P-OH, P=O, B-O, B-O-C, C=O bağları yer almaktadır. Başarılı şekilde ürün sentezi gerçekleştirilmiştir.

Alev geciktirici ürünün kumaş uygulamalarında, daldırma sıcaklığı etkisinin belirlenmesinde 30°C ve 70°C sıcaklıkları, daldırma süresinin belirlenmesinde 30 min. ve 60 min. süreleri denenmiştir. Yapılan çalışmada daldırma sıcaklıkları ve süreleri ile kumaşın alev geciktirici özelliğinde artışın çok düşük olduğu belirlenmiş ve deneysel çalışmalarda daldırma sıcaklığı 30°C, daldırma süresi 30 min. ile çalışmalar yapılmıştır.

Alev geciktirici konsantrasyonun, alev geciktirici özelliğe etkisinin belirlenmesinde 120 g/L ve 180 g/L olmak üzere iki parametre üzerinde çalışılmıştır. 120 g/L ile yapılan çalışmada %34 LOI değeri, 14 mm kömürleşme boyu; 180 g/L ile yapılan çalışmada %36 LOI değeri 12 mm kömürleşme boyu elde edilmiştir. Yapılan çalışma sonunda alev geciktirici ürün konsantrasyonun artıkça alev geciktirici özelliğinde arttığı görülmüş ve iyi sonuçlar 180 g/L alev geciktirici ürün konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Yıkama özelliğinin geliştirilmesi için fiksleme parametresinin etkisi incelenmiştir. Bu parametrede 180 g/L alev geciktirici ürün konsantrasyonu kullanılarak uygulama yapılan kumaşlara tek ve iki fiksleme yapılmıştır. İşlem görmüş kumaşlara 5, 10, 15 yıkama döngüsü kullanılarak yıkama işlemi yapılmış ve alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Tek fiksleme yapılan kumaşın yıkama öncesi LOI değeri %36 iken iki fiksleme yapılan kumaşın LOI değeri %42 elde edilmiştir. Her iki kumaşın 15 yıkama sonrasında kütle kayıpları incelenmiş ve tek fiksleme yapılan kumaşlarda 15 yıkama sonrası apre oranının %5,44; çift fiksleme yapılan kumaşta %13,8 olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar açıkça fikslemenin yıkama dayanımına pozitif etkisini göstermektedir.

Parametrik çalışmalar ile en iyi sonuçların 180 g/L alev geciktirici konsantrasyonunun kullanıldığı ve iki fiksleme yapılan kumaş numunesinde elde edildiği görülmüştür. Alev geciktirici ürün ile kumaş arasında oluşan bağlar FTIR ile karakterize edilmiştir. Bağ yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla XPS analizi ile bağ tanımlaması yapılmıştır.

Bu analiz ile FTIR da ayrıntılı olarak görülemeyen bazı bağların tanımlaması yapılmıştır. Analiz sonuçları kumaş ile alev geciktirici ürün arasında C-O-C ve P-O-C bağlarının oluşarak kimyasal bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Buna ek olarak XPS analizi ile alev geciktirici ürün içerisinde yer alan elementlerin atomca yüzdeleri belirlenmiştir. Yıkama öncesi ve sonrası P, N, B içerikleri sırası ile 7; 7,51 ;14,72 ve 4,31: 3,68: 8,56'dır. 15 yıkama sonucunda elementlerin yapıda kalarak alev geciktirici özelliğin hala devam ettiği görülmüştür.

AA-PBN-3 numunesinin termal analiz sonuçlarına göre bozunma sıcaklığı 304 °C'den 86 °C'ye, maksimum ağırlık kaybının gerçekleşme sıcaklığının 350 °C'den 285 °C'ye düştüğü ve selülozik kumaşın termal stabilitesinde iyileşmenin meydana geldiği görülmektedir. Buna ek olarak kontrol numunesinde 800 °C'de kalıntı verimi %13,8 iken AA-PBN-3 numunesinde %37,5 olup selülozik kumaştan daha yüksektir.

Kontrol kumaşı ve işlem görmüş kumaşların kristal yapılarının analizi için XRD analizi ile belirlenmiş ve $2\theta = 14.93$ (1-10), 16.70 (110), 22.90 (200) ve 34.56 (004) açılarında dört tane karakteristik pik görülmektedir. Bunlar selüloz-I'in tipik kristal formunu göstermektedir. Apreleme işlemi sonucunda kumaşın kristal yapısının değişmediği ancak apreleme işleminden dolayı kontrol numunesinde elde edilen değerler ile kıyaslandığında kırınım piklerinin şiddetinde az da olsa azalma olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak halojen, formaldehit, solvent içermeyen, bor-azot-fosfor sinerjik etkiye sahip kalıcı alev geciktirici özelliğe sahip alev geciktirici kumaş elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Stevens, G. C., Emsley, A.E., Lim, L., Kandola, B., Horrocks, A. R. Morley, N. J., Bartlet, C. McGill, I. (2010). *Fire retardant technologies: safe products with optimised environmental hazard and risk performance*. London: Queens Printer and Controller of HMSO, 8-9.
2. Kutz, M. (2012). *Handbook of environmental degradation of materials*. (Second Edition). Amsterdam: Elsevier, 311-330.
3. Wan, C., Zhang, G., Zhang, F. (2020). A novel guanidine ammonium phosphate for preparation of a reactive durable flame retardant for cotton fabric, *Cellulose*, 27(6), 3469-3483.
4. Alongi, J., Carletto, R. A., Bosco, F., Carosio, F., Di Blasio, A., Cuttica, F., Antonucci, V., Giordano, M. and Malucelli, G. (2014). Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics, *Polymer Degradation and Stability*, 99(1), 111–117.
5. Jiang, D., Sun, C., Zhou, Y., Wang, H., Yan, X., He, Q., Guo, J. and Guo, Z. (2015). Enhanced flame retardancy of cotton fabrics with a novel intumescent flame-retardant finishing system, *Fibers and Polymers*, 16(2), 388–396.
6. Wang, X., Lu, C., Chen, C. (2014). Effect of chicken-feather protein-based flame retardant on flame retarding performance of cotton fabric, *Journal of Applied Polymer Science*, 131(15), 40584.
7. Malucelli, G., Bosco, F., Alongi, J., Carosio, F., Di Blasio, A., Mollea, C., Cuttica, F., and Casale, A. (2014). Biomacromolecules as novel green flame retardant systems for textiles: an overview, *RSC Advances*, 4(86), 46024–46039.
8. Rosace, G., Castellano, A., Trovato, V., Iacono, G. and Malucelli, G. (2018). Thermal and flame retardant behaviour of cotton fabrics treated with a novel nitrogen-containing carboxyl-functionalized organophosphorus system, *Carbohydrate Polymers*, 196, 348–358.
9. Liu, W., Chen, L., and Wang, Y. Z. (2012). A novel phosphorus-containing flame retardant for the formaldehyde-free treatment of cotton fabrics, *Polymer Degradation and Stability*, 12(97), 2487–2491.
10. Lecoœur, E., Vroman, I., Bourbigot, S., Lam, T. M., and Delobel, R. (2001). Flame retardant formulations for cotton, *Polymer Degradation and Stability*, 74(3), 487–492.
11. Zhao, B., Hu, Z., Chen, L., Liu, Y., Liu, Y., and Wang, Y. Z. (2011). A phosphorus-containing inorganic compound as an effective flame retardant for glass-fiber-reinforced polyamide 6, *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2379–2385.
12. Alongi, J., Carletto, R. A., Di Blasio, A., Carosio, F., Bosco, F. and Malucelli, G. (2013). DNA: A novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(15), 4779–4785.

13. Liu, L., Huang, Z., Pan, Y., Wang, X., Song, L. and Hu, Y. (2018). Finishing of cotton fabrics by multi-layered coatings to improve their flame retardancy and water repellency, *Cellulose*, 25(8), 4791–4803.
14. Alongi, J., Milnes, J., Malucelli, G., Bourbigot, S. and Kandola, B. (2014). Thermal degradation of DNA-treated cotton fabrics under different heating conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 212–221.
15. Carosio, F., Di Blasio, A., Cuttica, F., Alongi, J. and Malucelli, G. (2014). Flame retardancy of polyester and polyester-cotton blends treated with caseins, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(10), 3917–3923.
16. Alongi, J., Cuttica, F., Blasio, A. Di, Carosio, F. and Malucelli, G. (2014). Intumescent features of nucleic acids and proteins. *Thermochimica Acta*, 591, 31–39.
17. Gao, W. W., Zhang, G. X., Zhang, F. X. (2015). Enhancement of flame retardancy of cotton fabrics by grafting a novel organic phosphorous-based flame retardant, *Cellulose*, 22(4), 2787–2796.
18. Jia, Y., Lu, Y., Zhang, G., Liang, Y., and Zhang, F. (2017). Facile synthesis of an eco-friendly nitrogen-phosphorus ammonium salt to enhance the durability and flame retardancy of cotton, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9970–9981.
19. Nie, S., Jin, D., Yang, J. Nian, Dai, G. and Luo, Y. (2019). Fabrication of environmentally-benign flame retardant cotton fabrics with hydrophobicity by a facile chemical modification, *Cellulose*, 26(8), 5147–5158.
20. Feng, Y., Zhou, Y., Li, D., He, S., Zhang, F. and Zhang, G. (2017). A plant-based reactive ammonium phytate for use as a flame-retardant for cotton fabric, *Carbohydrate Polymers*, 175, 636–644.
21. Liu, X., Zhang, Q., Cheng, B., Ren, Y., Zhang, Y. and Ding, C. (2017). Durable flame retardant cellulosic fibers modified with novel, facile and efficient phytic acid-based finishing agent, *Cellulose*, 25(1), 799–811.
22. Zhu, W., Yang, M., Huang, H., Dai, Z., Cheng, B. and Hao, S. (2020). A phytic acid-based chelating coordination embedding structure of phosphorus–boron–nitride synergistic flame retardant to enhance durability and flame retardancy of cotton, *Cellulose*, 27(8), 4817–4829.
23. Gao, Y. Y., Deng, C., Du, Y. Y., Huang, S. C. and Wang, Y. Z. (2019). A novel bio-based flame retardant for polypropylene from phytic acid, *Polymer Degradation and Stability*, 161, 298–308.
24. Liu, Z., Shang, S., Chiu, K. I., Jiang, S. and Dai, F. (2019). Fabrication of conductive and flame-retardant bifunctional cotton fabric by polymerizing pyrrole and doping phytic acid, *Polymer Degradation and Stability*, 167, 277–282.
25. Khalili, P., Liu, X., Tshai, K. Y., Rudd, C., Yi, X. and Kong, I. (2019). Development of fire retardancy of natural fiber composite encouraged by a synergy between zinc borate and ammonium polyphosphate, *Composites Part B: Engineering*, 159, 165–172.

26. Xie, K., Gao, A., Zhang, Y. (2013). Flame retardant finishing of cotton fabric based on synergistic compounds containing boron and nitrogen, *Carbohydrate Polymers*, 98, 706–710.
27. Zheng, D., Zhou, J., Zhong, L., Zhang, F. and Zhang, G. (2016). A novel durable and high-phosphorous-containing flame retardant for cotton fabrics, *Cellulose*, 23(3), 2211–2220.
28. Visakh, P. M., & Arao, Y. (Ed.). (2015). *Flame retardants: polymer blends, composites and nanocomposites: C* (e-Book). Springer International Publishing, 209-215.
29. Morgan, A. B., & Wilkie, C. A. (Ed.). (2006). *Flame retardant polymer nanocomposites*. (First Edition). New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 1-29.
30. Grover, T., Khandual, A., Chatterjee, K. N. and Jamdagni, R. (2014). Flame retardants: an overview, *Colourage*, 61, 29–36.
31. Horrocks, A.R., & Price, D. (2001). *Fire retardant materials*. (First Edition). Cambridge: Woodhead, 31-68, 151-153.
32. Papaspyrides, C. D., Kiliaris, P. (2014). *Polymer green flame retardants*. (First Edition). Amsterdam: Elsevier Inc., 135-140.
33. Shahid, M., & Adivarekar, R. (2020). *Advances in functional finishing of textiles*. (e book). Singapur: Springer, 231-233.
34. Rabe, S., Chuenban, Y., & Scharrel, B. (2017). Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems, *Materials*, 10(5), 1-23.
35. Scharrel, B. (2010). Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development?, *Materials*, 3(10), 4710.
36. Morgan, A. B., Wilkie, C. A. (2014). *Non-halogenated flame retardant handbook*. (e Book). New Jersey, Scrivener, 17(22), 231-233.
37. Chen, L., Wang, Y. Z. (2010). A review on flame retardant technology in China. Part I: Development of flame retardants. *Polymers for Advanced Technologies*, 21(1), 1–26.
38. Horacek, H., Grabner, R. (1996). Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 54(2–3), 205–215.
39. Hamdani, S., Longuet, C., Perrin, D., Lopez-cuesta, J. M. and Ganachaud, F. (2009). Flame retardancy of silicone-based materials, *Polymer Degradation and Stability*, 94(4), 465-495.
40. Lu, S. Y., Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Progress in Polymer Science*, 27(8), 1661–1712.
41. Rothon, R. (2017). *Fillers for polymer applications*. (First Edition). Cham, Springer, 329-340.

42. Walter, M. D., Wajer, M. T. (2015). Overview of flame retardants including magnesium hydroxide, *Martin Marietta Magnesia Specialties*, 1-9.
43. Açikel, S. M. (2018). Development of commercial flame retardant in upholstery leathers by boron derivatives, *Textile and Apparel*, 28(4), 319–323.
44. Vahabi, H., Laoutid, F., Mehrpouya, M., Saeb, M. R. and Dubois, P. (2021). Flame retardant polymer materials: An update and the future for 3D printing developments, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 144, 100604.
45. Malucelli, G. (2020). Flame-retardant systems based on chitosan and its derivatives: State of the art and perspectives, *Molecules*, 25(18), 1-28.
46. Scharrel, B., Perret, B., Dittrich, B., Ciesielski, M., Krämer, J., Müller, P., Altstädt, V., Zang, L. and Döring, M. (2016). Flame retardancy of polymers: The role of specific reactions in the condensed phase, *Macromolecular Materials and Engineering*, 301(1), 9–35.
47. Camino, G., & Costa, L. (1988). Performance and mechanisms of fire retardants in polymers—A review, *Polymer Degradation and Stability*, 20(3–4), 271–294.
48. Mouritz, A. P., & Gibson, A. G. (2006). *Fire properties of polymer composite materials*. (First Edition). Dordrecht: Springer, 239-240.
49. Alongi, J., & Malucelli, G. (2015). Cotton flame retardancy: state of the art and future perspectives, *RSC Advances*, 5(31), 24239–24263.
50. Sykam, K., Försth, M., Sas, G., Restás, Á. and Das, O. (2021). Phytic acid: A bio-based flame retardant for cotton and wool fabrics, *Industrial Crops and Products*, 164, 113349.
51. Zadeh, Z. E., Abdulkhani, A., Aboelazayem, O. and Saha, B. (2020). Recent insights into lignocellulosic biomass pyrolysis: A critical review on pretreatment, characterization, and products upgrading, *Processes*, 8(7), 799.
52. Hull, T. R., & Kandola, B. K. (2009). *Fire retardancy of polymers: New strategies and mechanisms*. (First Edition). London: Royal Society of Chemistry, 256-257.
53. Alongi, J., Horrocks, A. R., Carosio, F., & Malucelli, G. (2013). *Update on flame retardant textiles : State of the art, environmental issues and innovative solutions*. Smithers Rapra Publishing: Shropshire, 24-26.
54. Abou-Okeil, A., El-Sawy, S. M., & Abdel-Mohdy, F. A. (2013). Flame retardant cotton fabrics treated with organophosphorus polymer, *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 2293-2298.
55. Horrocks, A. Richard. (2011). Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions, *Polymer Degradation and Stability*, 96(3), 377–392.

56. Abdelrahman, M. S., & Khattab, T. A. (2019). Development of one-step water-repellent and flame-retardant finishes for cotton, *ChemistrySelect*, 4(13), 3811–3816.
57. Huang, S., Zhong, L., Li, S., Liu, M., Zhang, Z., Zhang, F. and Zhang, G. (2019). A novel monosodium-glutamate-based flame retardant containing phosphorus for cotton fabrics, *Cellulose*, 26(4), 2715–2728.
58. Ling, C., Guo, L. (2020). Preparation of a flame-retardant coating based on solvent-free synthesis with high efficiency and durability on cotton fabric, *Carbohydrate Polymers*, 230, 1-27.
59. Lu, Y., Jia, Y., Zhou, Y., Zou, J., Zhang, G. and Zhang, F. (2018). Straightforward one-step solvent-free synthesis of the flame retardant for cotton with excellent efficiency and durability, *Carbohydrate Polymers*, 201, 438–445.
60. Wan, C., Liu, M., Tian, P., Zhang, G. and Zhang, F. (2020). Renewable vitamin B5 reactive N–P flame retardant endows cotton with excellent fire resistance and durability, *Cellulose*, 27(3), 1745–1761.
61. Tian, P., Lu, Y., Wang, D., Zhang, G. and Zhang, F. (2019). Synthesis of a new N–P durable flame retardant for cotton fabrics, *Polymer Degradation and Stability*, 165, 220–228.
62. Li, S., Zhong, L., Huang, S., Wang, D., Zhang, F. and Zhang, G. (2019). A novel flame retardant with reactive ammonium phosphate groups and polymerizing ability for preparing durable flame retardant and stiff cotton fabric, *Polymer Degradation and Stability*, 164, 145–156.
63. Zhang, F., Gao, W., Jia, Y., Lu, Y. and Zhang, G. (2018). A concise water-solvent synthesis of highly effective, durable, and eco-friendly flame-retardant coating on cotton fabrics, *Carbohydrate Polymers*, 199, 256–265.
64. Liu, Xinhua, Liu, H., Fang, Y. (2021). Layer-by-layer assembly polyethylenimine/phytic acid coating with gradient structure for high-efficiency and durable flame retardant cotton fabric with good physical and mechanical properties, *Research Square*, 1-19.
65. Tawiah, B., Yu, B., Yang, W., Yuen, R. K. K. and Fei, B. (2019). Facile flame retardant finishing of cotton fabric with hydrated sodium metaborate, *Cellulose*, 26(7), 4629–4640.
66. Yaras, A., Er, E., Çelikkan, H., Disli, A., Alicilar, A. (2016). Cellulosic tent fabric coated with boron nitride nanosheets, *Journal of Industrial Textiles*, 45(6), 1689–1700
67. Dogan, M. (2014). Thermal stability and flame retardancy of guanidinium and imidazolium borate finished cotton fabrics, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(1), 93–98.
68. Akarslan, F. (2015). Investigation on fire retardancy properties of boric acid doped textile materials, *Acta Physica Polonica A*, 128(2), 403–404.

69. Ambekar, R. S., Deshmukh, A., Suárez-Villagrán, M. Y., Das, R., Pal, V., Dey, S., Miller, J. H., Machado, L. D., Kumbhakar, P. and Tiwary, C. S. (2020). 2D hexagonal boron nitride-coated cotton fabric with self-extinguishing property, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(40), 45274–45280.
70. Çakal G., Akyürek. Z., Çoşkun. S. (2011). Investigation of synergistic effect of boron on fire retardancy of cotton fabrics, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 12 (3), 265-271.
71. Liu, H., Du, Y., Lei, S., Liu, Z. (2019). Flame-retardant activity of modified boron nitride nanosheets to cotton, *Textile Research Journal*, 90(5–6), 512–522.
72. Chan, S. Y., Si, L., Lee, K. I., Ng, P. F., Chen, L., Yu, B., Hu, Y., Yuen, R. K. K., Xin, J. H. and Fei, B. (2018). A novel boron–nitrogen intumescent flame retardant coating on cotton with improved washing durability, *Cellulose*, 25(1), 843–857.
73. Cheek, L., Wilcock, A., Olsen, N. (2016). Stability of a borax-based smolder retardant finishing for cotton upholstery fabrics, *Textile Research Journal*, 55(5), 271-277.
74. Fang, F., Zhang, X., Meng, Y., Ding, X., Bao, C., Li, S., Zhang, H. and Tian, X. (2016). Boron-containing intumescent multilayer nanocoating for extinguishing flame on cotton fabric, *Cellulose*, 23(3), 2161–2172.
75. Zhu, W., Hao, S., Yang, M., Cheng, B. and Zhang, J. (2020). A synergistic flame retardant of glycosyl cross-linking boron acid and ammonium salt of phytic acid to enhance durable flame retardancy of cotton fabrics, *Cellulose*, 27(16), 9699–9710.
76. Kaufmann, E. N. (2012). *Characterization of materials*. (Second Edition). New Jersey: Wiley, 1105-1110
77. Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., Mishra, R. K. (2017). *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*. (First Edition), Amsterdam: Elsevier, 73-78.
78. Stevie, F. A., & Donley, C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Vacuum Science Technology A*, 38(6), 1–20.
79. Sudhanshu, R. (2020). X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) technology. *Indian Institute of Technology Patna*. Yeni Delhi, 1-9.
80. Bunaciu, A. A., Udriştioiu, E. G., Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299.
81. Drenth, J. (2003). *Principles of protein X-Ray crystallography*. (Third Edition). Netherlands: springer, 21-43.
82. Ng, H. M., Saidi, N. M., Omar, F. S., Ramesh, K., Ramesh, S. and Bashir, S. (2018). Thermogravimetric analysis of polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1–29.

83. Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review, *Analyst*, 88(1053), 906–924.
84. Van Krevelen, D. W., Te Nijenhuis, K. (2009). *Properties of polymers*. (Fourth edition). Amsterdam: Elsevier Inc., 853–854.
85. Lewin, M., Atlas, S. M., Pearce, E. M. (1975). *Flame retardancy of polymeric materials* (First edition), New York: Plenum Press, 177–179.
86. Misra, M., Pandey, J. K., Mohanty, A. K. (2015). *Biocomposites: Design and mechanical performance*. (First Edition). Cambridge: Elsevier Inc Cambridge, 240–241.
87. Wang, D., Zhong, L., Zhang, C., Zhang, F. and Zhang, G. (2018). A novel reactive phosphorous flame retardant for cotton fabrics with durable flame retardancy and high whiteness due to self-buffering, *Cellulose*, 25(10), 5479–5497.
88. Xu, F., Zhong, L., Xu, Y., Zhang, C., Zhang, F. and Zhang, G. (2019). Highly efficient flame-retardant and soft cotton fabric prepared by a novel reactive flame retardant, *Cellulose*, 26(6), 4225–4240.
89. Kumar Trivedi, M. (2015). Fourier transform infrared and ultraviolet-visible spectroscopic characterization of ammonium acetate and ammonium chloride: An impact of biofield treatment, *Modern Chemistry & Applications*, 3(3), 1–6.
90. Tan, W., Ren, Y., Xiao, M., Guo, Y., Liu, Y., Zhang, J., Zhou, X. and Liu, X. (2021). Enhancing the flame retardancy of lyocell fabric finished with an efficient, halogen-free flame retardant, *RSC Advances*, 11(55), 34926–34937.
91. Portella, E. H., Romanzini, D., Angrizani, C. C., Amico, S. C. and Zattera, A. J. (2016). Influence of stacking sequence on the mechanical and dynamic mechanical properties of cotton/glass fiber reinforced polyester composites, *Materials Research*, 19(3), 542–547.
92. Ren, Y., Liu, Y., Wang, Y., Guo, X. and Liu, X. (2020). Preparation of durable and flame retardant lyocell fabrics by using a biomass-based modifier derived from vitamin C, *Cellulose*, 27(11), 6677–6689.
93. Hao, S., Zhu, W., Huang, H., Yang, M., & Zhang, J. (2019). A Phosphorous-Aluminium-Nitride Synergistic Flame Retardant to Enhance Durability and Flame Retardancy of Cotton, *ChemistrySelect*, 4(47), 13952–13958.
94. Fang, X., Ling, Z., Cheng, Z., Peng, W., Fengxiu, Z. and Guangxian, Z. (2019). Novel high-efficiency casein-based P–N-containing flame retardants with multiple reactive groups for cotton fabrics, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(16), 13999–14008.
95. Maleki, M., Beitollahi, A., Lee, J., Shokouhimehr, M., Javadpour, J., Park, E. J., Chun, J. and Hwang, J. (2014). One pot synthesis of mesoporous boron nitride using polystyrene-b-poly(ethylene oxide) block copolymer, *RSC Advances*, 5(9), 6528.

96. Liu, Xiao hui, Zhang, Y. guang, Cheng, B. wen, Ren, Y. lin, Zhang, Q. yan, Ding, C. and Peng, B. (2018). Preparation of durable and flame retardant lyocell fibers by a one-pot chemical treatment, *Cellulose*, 25(11), 6745–6758.
97. Zhou, Q., Chen, G., & Xing, T. (2018). Facile construction of robust superhydrophobic tea polyphenol/Fe@cotton fabric for self-cleaning and efficient oil–water separation, *Cellulose*, 25(2), 1513–1525.
98. Ly, B., Thielemans, W., Dufresne, A., Chaussy, D. and Belgacem, M. N. (2008). Surface functionalization of cellulose fibres and their incorporation in renewable polymeric matrices, *Composites Science and Technology*, 68(15–16), 3193–3201.
99. Cuiffo, M., Jung, H. J., Skocir, A., Schiros, T., Evans, E., Orlando, E., Lin, Y. C., Fang, Y., Rafailovich, M., Kim, T. and Halada, G. (2021). Thermochemical degradation of cotton fabric under mild conditions, *Fashion and Textiles*, 8(1), 1–14.
100. Kuzmenko, V., Wang, N., Haque, M., Naboka, O., Flygare, M., Svensson, K., Gatenholm, P., Liu, J. and Enoksson, P. (2017). Cellulose-derived carbon nanofibers/graphene composite electrodes for powerful compact supercapacitors, *RSC Advances*, 7(73), 45968–45977.
101. Liu, L., Wang, Y., Feng, K., Li, Y., Li, W., Zhao, C. and Zhao, Y. (2006). Preparation of boron carbon nitride thin films by radio frequency magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 252(12), 4185–4189.
102. Peng, B., Xu, Y., Liu, K., Wang, X. and Mulder, F. M. (2017). A high-performance and low-cost sodium-ion anode based on a facile black phosphorus–carbon nanocomposite, *ChemElectroChem*, 4(9), 2140–2144.
103. Bejarano, G., Caicedo, J. M., Baca, E., Prieto, P., Balogh, A. G. and Enders, S. (2006). Deposition of B₄C/BCN/c-BN multilayered thin films by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 494(1–2), 53–57.
104. Marino, C., El Kazzi, M., Berg, E. J., He, M. and Villevieille, C. (2017). Interface and safety properties of phosphorus-based negative electrodes in Li-ion batteries, *Chemistry of Materials*, 29(17), 7151–7158.
105. Jiang, E., Jiang, J., Huang, G., Pan, Z., Chen, X., Wang, G., Ma, S., Zhu, J. and Shen, P. K. (2021). Porous nanosheets of Cu₃P@N,P co-doped carbon hosted on copper foam as an efficient and ultrastable pH-universal hydrogen evolution electrocatalyst, *Sustainable Energy & Fuels*, 5(9), 2451–2457.
106. Zhou, T., Xu, H., Cai, L., Wang, J. (2020). Construction of anti-flame network structures in cotton fabrics with pentaerythritol phosphate urea salt and nano SiO₂. *Applied Surface Science*, 507, 145175.
107. Li, P., Wang, B., Xu, Y. J., Jiang, Z., Dong, C., Liu, Y. and Zhu, P. (2019). Ecofriendly flame-retardant cotton fabrics: Preparation, flame retardancy, thermal degradation properties, and mechanism, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(23), 19246–19256.

108. Han, J. C., Liu, A. P., Zhu, J. Q., Tan, M. L. and Wu, H. P. (2007). Effect of phosphorus content on structural properties of phosphorus incorporated tetrahedral amorphous carbon films, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 88(2), 341–345.
109. Liu, Zhi, Mi, J., Yang, Y., Tan, X., Lv, C. (2014). Easy synthesis of phosphorus-incorporated three-dimensionally ordered macroporous carbons with hierarchical pores and their use as electrodes for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 115, 206–215.
110. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages: Phosphorus, (2022). <http://www.xpsfitting.com/search/label/Phosphorus> (erişim 09 Ocak 2022).
111. Zhou, L., Gao, J., Liu, Y., Liang, J., Javid, M., Shah, A., Dong, X., Yu, H. and Quan, X. (2019). Template synthesis of novel monolayer B4C ultrathin film, *Ceramics International*, 45(3), 2909–2916.
112. Prakash, A., Sundaram, K. B. (2016). Deposition and XPS studies of dual sputtered BCN thin films, *Diamond and Related Materials*, 64, 80–88.
113. Ying, Z. F., Yu, D., Ling, H., Xu, N., Lu, Y. F., Sun, J. and Wu, J. D. (2007). Synthesis of BCN thin films by nitrogen ion beam assisted pulsed laser deposition from a B4C target, *Diamond and Related Materials*, 16(8), 1579–1585.
114. Bao, R., Chrisey, D. B. (2010). Chemical states of carbon in amorphous boron carbide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 519(1), 164–168.
115. Hoffendahl, C., Duquesne, S., Fontaine, G., Bourbigot, S. (2014). Decomposition mechanism of melamine borate in pyrolytic and thermo-oxidative conditions, *Thermochimica Acta*, 590, 73–83.
116. Matsoso, B. J., Ranganathan, K., Mutuma, B. K., Leretholi, T., Jones, G., and Coville, N. J. (2017). Synthesis and characterization of boron carbon oxynitride films with tunable composition using methane, boric acid and ammonia, *New Journal of Chemistry*, 41(17), 9497–9504.
117. Qiang, Y., Li, H., Lan, X. (2020). Self-assembling anchored film basing on two tetrazole derivatives for application to protect copper in sulfuric acid environment, *Journal of Materials Sciences and Technology*, 52, 63–71.
118. Yan, X., Xu, T., Chen, G., Yang, S., Liu, H., and Xue, Q. (2004). Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(6), 907–913.
119. Rabchinskii, M. K., Ryzhkov, S. A., Kirilenko, D. A., Ulin, N. V., Baidakova, M. V., Shnitov, V. V., Pavlov, S. I., Chumakov, R. G., Stolyarova, D. Y., Besedina, N. A., Shvidchenko, A. V., Potorochin, D. V., Roth, F., Smirnov, D. A., Gudkov, M. V., Brzhezinskaya, M., Lebedev, O. I., Melnikov, V. P. and Brunkov, P. N. (2020). From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties, *Scientific Reports*, 10(1), 1–12.

120. Jiang, Z., Li, H., He, Y., Liu, Y., Dong, C. and Zhu, P. (2019). Flame retardancy and thermal behavior of cotton fabrics based on a novel phosphorus-containing siloxane, *Applied Surface Science*, 479, 765–775.
121. Xu, W. (2016). Effect of crosslinking treatment on the crystallinity, crystallite size, and strength of cotton fibers, *Textile Research Journal*, 73(5), 433–436
122. Xu, F., Zhong, L., Xu, Y., Zhang, C., Wang, P., Zhang, F. and Zhang, G. (2019). Synthesis of three novel amino acids-based flame retardants with multiple reactive groups for cotton fabrics, *Cellulose*, 26(12), 7537–7552.
123. Liu, J., Dong, C., Zhang, Z., Kong, D., Sun, H. and Lu, Z. (2020). Multifunctional flame-retarded and hydrophobic cotton fabrics modified with a cyclic phosphorus/polysiloxane copolymer, *Cellulose*, 27(6), 3531–3549.
124. Wang, Xin, Romero, M. Q., Zhang, X. Q., Wang, R. and Wang, D. Y. (2015). Intumescent multilayer hybrid coating for flame retardant cotton fabrics based on layer-by-layer assembly and sol–gel process, *RSC Advances*, 5(14), 10647–10655.
125. Duan, L., Yang, H., Song, L., Hou, Y., Wang, W., Gui, Z. and Hu, Y. (2016). Hyperbranched phosphorus/nitrogen-containing polymer in combination with ammonium polyphosphate as a novel flame retardant system for polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 134, 179–185.
126. Zhang, Q., Wang, W., Gu, X., Li, H., Liu, X., Sun, J. and Zhang, S. (2019). Is there any way to simultaneously enhance both the flame retardancy and toughness of polylactic acid?, *Polymer Composites*, 40(3), 932–941.
127. Zhang, A. N., Zhao, H. B., Cheng, J. B., Li, M. E., Li, S. L., Cao, M. and Wang, Y. Z. (2021). Construction of durable eco-friendly biomass-based flame-retardant coating for cotton fabrics, *Chemical Engineering Journal*, 410, 128361.
128. Yang, H., Yu, B., Xu, X., Bourbigot, S., Wang, H. and Song, P. (2020). Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials, *Green Chemistry*, 22(7), 2129–2161



GAZİ GELECEKTİR...