

**SU BAZLI VE STİREN AKRİLİK ESASLI BOYALARDA ALKALİ-
TOPRAK ALKALİ BORAT KATKILARININ ALEV GECİKTİRİCİ
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatime ÖKENEK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2013

ANKARA

Fatime ÖKENEK tarafından hazırlanan “SU BAZLI VE STİREN AKRİLİK ESASLI BOYALARDA ALKALİ-TOPRAK ALKALİ BORAT KATKILARININ ALEV GECİKTİRİCİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet ALICILAR

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Atilla MURATHAN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet ALICILAR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 11/07/2013

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatime ÖKENEK

**SU BAZLI VE STİREN AKRİLİK ESASLI BOYALARDA ALKALİ-TOPRAK
ALKALİ BORAT KATKILARININ ALEV GECİKTİRİCİ
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Fatime ÖKENEK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2013**

ÖZET

Ülkemiz dünyanın en büyük bor rezervine sahiptir. Ulusal ekonomiye daha fazla katkı sağlamak amacıyla bu ürünlerin ham madde olarak satılması yerine, mamul madde haline dönüştürülerek değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu yönüyle bor teknolojilerinin araştırılması ve yaygınlaştırılması, öncelikli hedeflerimizden biri olmalıdır.

Gelişen teknoloji ve sanayileşmenin artması beraberinde yangın riskinin artmasına da neden olmuştur. Bu riski en aza indirmek için aleve dayanıklı madde üretimi hızla ön plana çıkmaktadır. Kullanılan malzemelerin birçoğu boyalarla kaplanmaktadır. Bu nedenle son kat boyaların yanma geciktiricilik özelliklerinin artırılması gerekmektedir.

Bu çalışmada bazı alkali borat bileşikleri (kalsiyum metaborat, potasyum metaborat ve sodyum tetraborat) akrilik esaslı boyalara formülasyon sırasında fiziksel olarak eklenmiş; bu bileşiklerin boyalar üzerindeki alev geciktirme, duman bastırma etkinlikleri incelenmiştir. Kıyaslama yapılması için öncelikle katkısız boya numunesi üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca literatürde iyi bir alev geciktirici olduğu bilinen amonyum polifosfat bileşiği de kullanılmış, sonuçlar boratlı boyaninkiyile kıyaslanmıştır. Hazırlanan numunelere viskozite, renk

uygunluğu ve parlaklık testleri de uygulanarak bu katkıların boyama özellikleri üzerine olumsuz etkilerinin olup olmadığı araştırılmıştır.

Yapılan testler sonucunda katkıların parlaklık ve renk uygunluğuna olumsuz bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Kalsiyum metaborat bileşiğinin boya viskozitesini arttırdığı, sodyum tetraboratın ise viskoziteyi düşürdüğü görölmüştür. Diğer bileşikler viskoziteyi önemli derecede etkilememiştir. LOI ve duman yoğunluğu testlerinde ise en iyi sonucun sodyum tetraborat katkılı boya numunelerinde olduğu görölmüştür. Antibakteriyal etkinliğin tayini sonucunda, hazırlanan numunelerin hiçbirinde etkinlik gözlenmemiştir.

Bilim Kodu : 912.1.094

Anahtar sözcükler : Alev geciktirici, alkali bor bileşikleri, akrilik boyalar

Sayfa Adedi : 83

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ahmet ALICILAR

**INVESTIGATION OF FLAME RETARDANT PROPERTIES OF ALKALINE
EARTH AND ALKALINE BORATE ADDITIVES TO WATER AND
STYRENE ACRYLIC BASED PAINTS
(Master Thesis)**

Fatime ÖKENEK

**GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
July 2013**

ABSTRACT

It is known that our country has the largest boron reserves in the world. In order to support the national economy more, boron should be sold as processed form instead of being sold as raw material. From this point of view, it should be our first priority to increase the number of researches on these technologies.

With the developing technology and growing industry, fire risk have also been increased in parallel. In order to minimize this risk, production of fire resistant materials has gained more attention day by day. Most of the materials that we use are covered with paints. Due to this reason, the fire retardant properties of top coat paints have to be increased.

In this study, effects of several alkaline borate compounds (calcium metaborate, potassium metaborate and sodium tetraborate) on fire retardation and smoke suppression were investigated where these compounds were added to acrylic based paints physically during formulation. For comparison purposes, a paint without fire retardant was firstly prepared. In addition, ammonium polyphosphate which is known to be a good fire retardant compound was introduced and the results were compared with the paint samples prepared with borate. Any possible negative effect of these additives on the prepared paint

samples were also investigated by viscosity, color suitability and brightness tests. Since some of the boron compounds are known to have antibacterial effect, samples were tested for antibacterial efficiency with the agar diffusion method.

The performed tests of the additives showed no negative effect on brightness and colour suitability. Calcium metaborate was observed to increase the viscosity whereas the sodium tetraborate decreases it. Other compounds did not affect the viscosity considerably. The best result on fire retardation and smoke suppression were obtained with the samples having sodium tetraborate as additive. However, antibacterial effect was not observed in any of the prepared samples.

Science Code : 912.1.094

Key Words : Flame retardant, alkali boron compounds, acrylic paints,

Page Number : 83

Adviser: : Prof. Dr. Ahmet ALICILAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında değerli yardımlarını, katkılarını, akademik tecrübelerini, manevi desteğini eksik etmeyen ve kendisinden çok şey öğrendiğim değerli Hocam Prof. Dr. Ahmet ALICILAR'a tüm içtenliğimle sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Renk uygunluğu ve antibakteriyel etkinlik testleri konusunda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Erciyes Üniversitesi öğretim üyelerinden Doç. Dr. Mustafa TUTAK'a ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Bekir KAYRAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca boya numunelerinin hazırlanması için Kalite Kontrol Laboratuvarını kullanmamıza imkân sağlayan Kardelen Boya ve Kimya Sanayi Tic.ve Ltd. Şti. Yetkililerine ve numunelerin hazırlanması sırasında yardımlarını esirgemeyen Kimyager Zehra KARS ŞAHİN'e teşekkür ediyorum.

Şu anda bu konumda bulunmamı sağlayan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve özellikle bu tezi yazmam konusunda beni teşvik eden başta babam Hüseyin ÖKENEK olmak üzere aileme sonsuz sevgi ve teşekkürler. Dost sıcaklığıyla manevi desteğini daima hissettiğim kıymetli arkadaşım Tuğba BILDIRCİN ÇİFTÇİ'ye de ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Boya	3
2.1.1. Boyanın genel özellikleri	3
2.1.2. Boya bileşenleri	4
2.1.3. Boyaların sınıflandırılması	8
2.1.4. Su bazlı boya üretimi	10
2.1.5. Akrilik boyalar	14
2.2. Yanma	14
2.2.1. Yanma mekanizması	15
2.2.2. Alev geciktiricilerin etki mekanizması	21
2.2.3. Alev geciktirici türleri	24
2.2.4. Alev geciktirme etkinliğinin tayini	32
2.3. Borlu Bileşikler	34

	Sayfa
2.3.1. Bor Hakkında Genel Bilgiler	34
2.3.2. Boratlar	39
3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	43
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	47
4.1. Kullanılan Malzemeler	47
4.2. Numunelerin Hazırlanışı	47
4.3. LOI Testi	48
4.4. Duman Yoğunluğu Testi	49
4.5. Viskozite Tayini	49
4.6. Parlaklık Tayini	50
4.7. Renk Uygunluğu Tayini	51
4.8. Antibakteriyel Etkinliğin Tayini	51
5. DENEYSEL BULGULAR	52
5.1. LOI Sonuçları	52
5.2. Duman Yoğunluğu Testi Sonuçları	55
5.3. Viskozite Değerleri	63
5.4. Parlaklık Tayini Sonuçları	64
5.5. Renk Uygunluğu Testi Sonuçları	65
5.6. Antibakteriyel Etkinlik Sonuçları	67
6. SONUÇ	72
KAYNAKLAR	74
EKLER	77
ÖZGEÇMİŞ	83

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Su bazlı dış cephe boyasının bileşimi.....	13
Çizelge 2.2. Su bazlı iç cephe boyasının bileşimi.....	13
Çizelge 2.3. Yanma karakteristiğini belirleyen test yöntemleri.....	33
Çizelge 2.4. Bor bileşiklerinin kullanım alanları.....	38
Çizelge 4.1. İnterpolsayonlarla Krebs değerleri.....	49
Çizelge 5.1. LOI sonuçları.....	53
Çizelge 5.2. Katkısız boya numunesinin zamana karşı ışık absorpsiyon değerleri.....	55
Çizelge 5.3. Viskozite tayini sonuçları.....	64
Çizelge 5.4. Parlaklık testi sonuçları.....	65
Çizelge 5.5. Renk tayini sonuçları.....	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Su bazlı boya üretimi akım şeması.....	12
Şekil 2.2. Yanma üçgeni.....	16
Şekil 2.3. Yangın tetrahedronu (dört yüzlü).....	17
Şekil 2.4. Yangın için standart sıcaklık-zaman eğrisi	20
Şekil 5.1. Boya numunelerinin LOI değerleri.....	54
Şekil 5.2. Katkısız boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği	56
Şekil 5.3. %1 kalsiyum metaborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği	57
Şekil 5.4. %1 potasyum metaborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği.....	58
Şekil 5.5. %2 potasyum metaborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği.....	58
Şekil 5.6. %3 potasyum metaborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği.....	59
Şekil 5.7. %1 sodyum tetraborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği.....	59
Şekil 5.8. %2 sodyum tetraborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği.....	60
Şekil 5.9. %3 sodyum tetraborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği.....	60
Şekil 5.10. %1,5 potasyum metaborat+%1,5 sodyum tetraborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği	61
Şekil 5.11. %1 amonyum polifosfat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği.....	61
Şekil 5.12. %2 amonyum polifosfat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği.....	62

Şekil	Sayfa
Şekil 5.13. %3 amonyum polifosfat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği.....	62
Şekil 5.14. Deney numunelerinin duman yoğunluğu sonuçları.....	63

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. LOI test cihazı.....	48
Resim 4.2. Stormer tipi viskozimetre.....	50
Resim 4.3. Parlaklık ölçer cihaz.....	51
Resim 5.1. EC aşılınmış katkısız, %1 kalsiyum metaborat katkılı ve %1,5 potasyum metaborat+%1,5 sodyum tetraborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliğinin tayini	67
Resim 5.2. SA aşılınmış katkısız, %1 kalsiyum metaborat katkılı ve %1,5 potasyum metaborat+%1,5 sodyum tetraborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliğinin tayini	68
Resim 5.3. EC aşılınmış %1, %2 ve %3 potasyum metaborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliğinin tayini	68
Resim 5.4. SA aşılınmış %1, %2 ve %3 potasyum metaborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliğinin tayini	69
Resim 5.5. EC aşılınmış %1, %2 ve %3 sodyum tetraborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliğinin tayini	69
Resim 5.6. SA aşılınmış %1, %2 ve %3 sodyum tetraborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliğinin tayini	70
Resim 5.7. EC aşılınmış %1, %2 ve %3 amonyum polifosfat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliğinin tayini	70
Resim 5.8. SA aşılınmış %1, %2 ve %3 amonyum polifosfat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliğinin tayini	71

KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklamalar
KMB	Kalsiyum metaborat
PMB	Potasyum metaborat
STB	Sodyum tetraborat
APP	Amonyum polifosfat
EC	Escherichia coli bakterisi
SA	Staphylococcus aureus bakterisi
LOI	Sınırlayıcı Oksijen İndisi

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, sanayileşmenin artması ve nüfusun giderek çoğalmasına paralel olarak toplu yerleşim bölgelerinin fazlalaşması, yangın riski ile beraber yangının maddi ve manevi zararlarının artışına neden olmaktadır. Kullanılan araç ve gereçler, giysiler, mobilya, yapı ve dekorasyon malzemeleri, otomobil, tren ve uçak gibi taşıtların üretiminde kullanılan doğal veya sentetik malzemelerin büyük bölümü uygun şartlar altında yanmaya eğilimlidir. İnsanlık tarihi yangınlar nedeniyle meydana gelen can ve mal kayıpları örnekleri ile doludur. Buna rağmen, yeri doldurulamaz üstün özellikleri nedeniyle kolayca yanabilen ağaç, deri ve sentetik polimerlerden yapılan çeşitli eşya ve malzemelerin kullanımı giderek daha da yaygınlaşmıştır. Bu tür malzemelerin kullanıldığı günlük yaşamda inşaat, otomotiv, uzay ve havacılık alanlarında meydana gelen kazalar sonucunda çıkan yangınların sebep olduğu can ve mal kayıpları, sözü edilen malzemelerin kullanımında yeni kriterlerin ve yaptırımların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Konulan kurallar ve sınırlamalar ise, günlük hayata giren tekstilden modern ulaşım araçlarında kullanılan plastik malzemelere kadar, doğal veya sentetik polimerik malzemelerin yanmaya dayanıklı hale getirilmesi amacıyla yoğun bilimsel ve teknolojik araştırmalar yapılmasına yol açmıştır. Kullanılan malzemelerin birçoğu boyalarla kaplanmaktadır. Bu nedenle son kat boyaların da yanma geciktiricilik özelliklerinin artırılması gerekmektedir [1].

Su bazlı boyalar; ana kısmı çözücü, pigment ve bağlayıcı reçineden oluşan, çok sayıda katkı maddesi içeren yüzey koruyucularıdır. Özellikle stiren-akrilik esaslı bağlayıcılar; suya karşı yüksek dirençli olmaları, fazla miktarda pigment ve dolgu maddesi kabul etmeleri, beton ve ahşap yüzeylere çok iyi yapışabilmeleri gibi özelliklerinden dolayı yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Son kat boyalarda parlaklık, suya dayanım, örtme gücü gibi birçok özellik aranmaktadır. Bu boyalarla yaşantımızda olan iç içelik göz önünde tutulduğunda; alev geciktirme, duman bastırma gibi özelliklerinin de öncelikli olarak dikkate alınması gerektiği söylenebilir.

Bilindiği gibi ülkemiz dünyanın en büyük bor rezervine sahiptir. Ulusal ekonomiye daha fazla katkı sağlamak amacıyla bu ürünlerin ham madde olarak satılması yerine, mamul madde haline dönüştürülerek değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu yönüyle bor teknolojilerinin araştırılması ve yaygınlaştırılması, öncelikli hedeflerimizden biri olmalıdır.

Boyalarda alev geciktirici ve duman bastırıcı olarak alüminyum ve magnezyum hidroksit gibi maddeler kullanılmaktadır. Bazı boratlarda da bu özelliklerin bulunduğu, değişik malzemeler üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarla belirlenmiştir. Ancak boyalarda boratların alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanım denemeleri çok sınırlı boyuttadır.

Bu çalışmada su bazlı stiren akrilik esaslı son kat duvar boyalarında alkali-toprak alkali borat katkılarının alev geciktirme, duman bastırma ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu katkıların boyama performansı üzerine olan etkileri de araştırılmıştır. Bu amaçla hazırlanan katkısız ve değişik bileşimde katkı eklenmiş boyalara; parlaklık, viskozite, uygulanabilirlik, renk koordinatları, oksijen indisi, duman yoğunluğu ve antibakteriyel etkinlik testleri yapılmıştır. Ulaşılan değerler katkısız boyanınkiyle karşılaştırılarak boratların alev geciktirme ve duman bastırma etkinliği belirlenmiştir. Ayrıca literatürde alev geciktirici katkı maddesi olarak etkinliği kanıtlanmış amonyum polifosfat bileşiği ile boya numuneleri hazırlanmış ve aynı testler bu numunelere de uygulandıktan sonra sonuçlar borat katkılı boyalarınki ile karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boya

2.1.1. Boyanın genel özellikleri

Boya günlük hayatta içiçe olduğumuz, bir yandan hepimizin çok iyi tanıdığı, diğer yandan da işlevini çoğumuzun az bildiği, son derece önemli koruyucu bir malzemedir. Genel olarak boya “bir yüzey üzerine uygulandığında dekoratif ve koruyucu bir tabaka (film) oluşturan malzeme” olarak tanımlanmaktadır. Tanımından da anlaşılacağı gibi, boya kullanmanın amaçları, yüzeylerin dekore edilmesi ve korunmasıdır [2].

Boyalar çok değişik türler ve özelliklere sahiptirler. Özelliklerine ve kullanımındaki amaca göre çok farklı uygulama alanları vardır. Renk verici olmanın yanı sıra, örtücü ve buna bağlı olarak da koruyucu özelliklere sahiptirler. Koruyuculuk boyanın dıştan gelen nem, su, atmosfer kirliliği, agresif kimyasallar ve diğer tahribat unsurlarına dayanımı anlamını taşımaktadır. Dolayısıyla boyalar, tatbik edilmiş oldukları yüzey ve malzemeyi de bu türdeki etkilerden koruyabilirler. Boyaların koruyuculuğu büyük ölçüde kendi karışım kompozisyonuna, özelliklerine olduğu kadar özellikle kalınlığına da bağlıdır. Ayrıca zararlı etkenlerin şiddeti, tekrarlanma sıklığı gibi hususlar da doğal olarak büyük önem taşımaktadır. Özel amaçlarla, belirli ortam şartlarında kullanılacak boyaların, karışım kompozisyonunda öngörülen dayanımını iyileştirici değişiklikler de yapılmaktadır [2].

Boyaların standartlara uygun olması, boyadan beklenen ve kullanıcıyı koruyan, ona güven veren bir diğer önemli husustur. Bunların yanı sıra, özel koşullarda kullanılacak olan boyalardan, öngörülen koşullara karşı özel dirençler de beklenebilir. Bu konuda örnek olarak, yüksek oranda nem etkisi veya doğrudan kimyasal maddelerin etkilerine dayanım, yüzeyde alev yayılmasını veya mantar ve küflerin oluşmasını önleme gibi hususlar aktarılabilir.

Ülkemizde kimya sanayinin bir alt dalı olarak boya sektörünün endüstriyel nitelik kazanmaya başlaması 1950'li yılların ortalarına rastlamaktadır. Bir yandan hızlı nüfus artışı ve kentleşme, inşaat sektöründeki gelişme ve giderek endüstride boyanın koruyucu özelliğinin farkına varılması, diğer yandan ithal ikameci politikalar ve sağlanan teşvikler ile ülkemiz boya sektörü hızlı bir gelişme eğilimi içine girmiştir. Bugün sektörde teknolojik gelişmeleri izleyebilen, büyük kapasiteli firmaların yanında basit tekniklerle üretim yapan, kalite, finansman, teknoloji sorunu olan çok sayıda küçük ölçekli firma da bulunmaktadır [3].

Türkiye’de boya tüketiminin, kullanım alanlarına göre dağılımı şu şekilde gerçekleşmektedir; İnşaat boya ve vernikleri %55, ahşap mobilya boyaları %15, deniz ürünlerine yönelik boyalar %3, otomotiv boyaları %9, metal boya ve vernikler %9, toz boya %7 ve diğer boyalar yaklaşık %2 oranında pay almaktadır [4].

2.1.2. Boya bileşenleri

Boya sektöründe kullanılan değişik boyaların bileşimleri farklı olmakla beraber genel olarak boya yapımında kullanılan kimyasallar; bağlayıcılar, pigmentler ve dolgu maddeleri, çözücüler ve katkı maddeleri olarak sınıflandırılmaktadırlar [2].

Bağlayıcılar

Tüm boyalar uygulandıkları yüzey üzerinde sürekli, sağlam ve yapışan bir film oluştururlar. Dolayısıyla tümünün formülünde bir film yapıcı yer alır. Film yapıcılar, bağlayıcılar olarak da adlandırılırlar ve boyanın temel direği olup tipine göre boyaya ismini verirler. Film yapıcılar ya da bağlayıcılar, boyaların tümünün omurgasını oluşturur, reaksiyon sonucu sıvı halden katı hale dönüşerek pigment parçalarını düzgün boya filmi oluşturmak üzere bağlar ve aynı zamanda boyanın yüzeye yapışmasını sağlar. Boyaya, uygulanacak yüzeye iyi yapışma, sertlik, sağlamlık, parlaklık, hava koşullarına ve kimyasallara direnç ve benzeri özelliklerini verirler [5].

Bağlayıcı olarak genelde önceden polimerleştirilmiş organik moleküller kullanılır. Bunlar ya çok büyük moleküllerdir, dolayısıyla içinde bulundukları çözücü ya da su buharlaştığında sert ve sağlam bir film halinde yüzeyde kalırlar; ya da yine evvelce polimerleştirilmiş olmakla birlikte görece olarak da küçük moleküllerdir. Dolayısıyla yüzeyde sert bir film oluşturacak kadar büyümeleri için, yüzeye uygulandıktan sonra da büyümeye devam etmeleri amacıyla kimyasal tepkimeye sokulurlar. Bir de polimerik olmayan bağlayıcılar grubu vardır. Bunlar ya monomer ya da oligomer yapılı bağlayıcılardır. Diğer bileşenlerle karıştırılırlar ve daha çok UV ışımlarının etkisi altında polimerleştirilirler. Böylece sert bir film yapacak molekül büyüklüğüne erişmeleri sağlanır [6].

Pigmentler

Doğadan saflaştırılarak veya sentetik yollarla elde edilen, bağlayıcı ve çözücüler içinde çözünmeyen toz halindeki katı taneciklerdir. Pigmentler boyaların renklendirilmesi ve pas önleme işlevini kazanması için kullanılan hammadde grubudur. Pigmentler, prensip olarak boyalarda kullanılan çözücülerde çözünmezler. Buna karşılık boya çözücü ve bağlayıcılarının oluşturduğu sıvı ortam içinde kararlı bir şekilde yayılmış mikron boyutlu katı asıtlılar halinde bulunurlar. Pigmentlerin çözücü-bağlayıcı ortamında kararlı asıtlılar halinde homojen biçimde yayılması boya üretiminin en kritik adımını oluşturur [6].

Pigmentlerin renk özelliklerini, öncelikle pigment molekülünün kimyasal yapısında yer alan renk verici gruplar (kromofor gruplar) ve yardımcı renk grupları (oksokrom gruplar) belirler. Öte yandan aynı kimyasal moleküllerden oluşan bir pigmentin temel tanecik büyüklüğünün değişmesi de birçok pigment özelliğini etkiler [6].

Pigmentler gibi renk verme özelliğinde olan diğer bir hammadde grubu da boyarmaddelerdir. Boyarmaddelerin pigmentlerden temel farkları, boya çözücülerinde çözünmeleridir. Boyarmaddeler pigmentlerden daha düşük dış dayanıma ve daha düşük ısıl kararlılığa sahiptirler [6].

Çözücüler

Boyanın uçucu kısmını oluşturan kimyasal maddelerdir. Boyanın imalatı ve tatbikatı safhasında (uygulama kolaylığı için), kullanılan boyanın özelliklerinde değişiklik yapmadan incelten sıvılardır. Boyaların gerek üretimi sırasında gerekse uygulamaları aşamasında akışkanlıklarının ayarlanmasına ihtiyaç duyulur. Bu amaçla kaplama formülünde yer alan bağlayıcıları inceltebilecek özelliklere sahip sıvılar kullanılır.

Boyada kullanılan çözücülerin birinci görevi boyaya sürülebilir veya püskürtülebilir bir kıvam sağlamak ve boyanın uygulanmasından sonra uçup giderek boyanın yüzeye ince bir tabaka halinde yapışmasını sağlamaktır. Bunun dışında çözücüler boyayı oluşturan değişik organik bileşenlerin birbirleri içinde çözünmelerini, boyanın düzgün yüzey oluşturmalarını, kuruma zamanını ve yüzeye yapışma kuvvetini etkiler. Ayrıca boyada kuruma sonunda oluşan patlaklar, renk bozulmaları gibi sorunlar da çözücülerden kaynaklanabilir [7].

Kimyasal katkılar

Katkı maddeleri; boyanın bazı özelliklerini iyileştirmek, istenmeyen olumsuz değişimleri önlemek veya hızını yavaşlatmak için kullanılır. Boyada maksimum % 3 oranında bulunurlar. Bunlara boyanın antibiyotikleri demek de mümkündür. Çok pahalı malzemelerdir. Boyada firmalar arası teknolojik fark bu bileşenlerde gizlidir.

Katkı maddeleri, boyanın cinsine ve kullanılış amacına göre boya performansını geliştirmek için ilave edilir. Bu maddeler boyaya yayılma sağlayıcı, kurutucu, isteğe göre parlaklık, matlık gibi üstün özellikler kazandıran kimyasallardır [8].

Bu grupta yer alan maddeler şu şekilde sınıflandırılır [8]:

- Kurutucular (Skatifler): Oktanat, naftanat, metal tuzları
- Islatıcılar: Yüzey aktif silikon bileşikler

- Köpük kesiciler: Yüzey aktif silikon bileşikleri
- Yüzey düzelticiler: Yüzey aktif silikon bileşikleri
- Kaymaklanmayı önleyici: Ketoksimler
- Katalizörler
- Stabilizatörler
- Çökmeyi engelleyiciler
- Ultraviyole emiciler
- Matlaştırıcılar: SiO₂- aerosil vb.
- Optik beyazlaştırıcılar
- Kalınlaştırıcılar
- Fungusitler
- Mantar zehirleri
- Biyositler
- Muhtelif zehirler

Dolgu maddeleri

Dolgular, içinde bulunduğu ortamda çözünmeyen taneciklerden oluşan, temel kullanıma nedeni boya maliyetini düşürmek olan, bununla birlikte boyanın bazı teknik özelliklerinin de iyileşmesine yol açabilen katı malzemelerdir. Önemli bir bölümü doğal, sınırlı bir bölümü sentetik olarak elde edilen dolgular 1 mikrometre ile 100 mikrometre arasında değişen ortalama tanecik boyutlarındadırlar [6].

Dolgularla pigmentleri ayıran temel özellik renk ve örtücülük özellikleridir. Dolguların renksiz olmaları ve boya filmi içinde saydam davranmaları istenir. Örtücülükleri pigmentlere oranla çok daha azdır ve fiyatları daha düşüktür. Bundan dolayı dolgular bir boya sisteminde gereksiz pigment kullanımını önler, boyanın özelliklerini etkiler, fiyat düşürücü bir rol oynar [6].

Boya formülasyonu açısından dolgu olarak kullanılacak girdilerin özellikle renk, kırma indisi, tane iriliği, yoğunluk, yüzey alanı veya yağ absorpsiyonu, dispers

edilebilirlik, diğer boya girdileriyle ve boyanın sonradan maruz kalacağı kimyasallarla tepkime yatkınlığı ve sertlik özellikleri önemlidir [6].

En yaygın kullanılan dolgular aşağıda verilmiştir:

- Barit (doğal baryum sülfat)
- Blanc Fixe (sentetik baryum sülfat)
- Doğal ve sentetik kalsit
- Tebeşir tozu
- Dolomit
- Talk
- Kaolin
- Mika
- Silika dolgular

2.1.3. Boyaların sınıflandırılması

Boyaları son kullanım yerine, kullanılan reçinenin türüne, kuruma metoduna göre ve bunun gibi birçok kıstas göz önünde bulundurularak çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Boya bileşenlerinin tipi ve oranı boyanın özelliğini belirtir. Aynı zamanda boyanın çeşitli bileşenleri boya üretiminde ve kullanımında oluşacak potansiyel çevre kirliliği mevcut atık yönetim seçeneklerini de belirler. Atık azaltılması ve kontrolü açısından boyalar içerdikleri çözücü temelinde sınıflandırılır. Bu yaklaşımla boyalar su bazlı, organik çözücü bazlı (solvent bazlı) ve toz boyalar (kuru, çözücü içermeyen) olarak sınıflandırılabilir [6].

Su bazlı boyalar

Su bazlı kaplama sistemlerinde çözücü olarak belirli ölçüde su kullanılır. Bu grupta sulu emülsiyonlar (lateks), koloidal dispersiyonlar ve suyla inceltilen kaplamalar bulunmaktadır. Emülsiyon veya lateks kaplamalar suda sentezlenen ve

yüzey aktif madde içeren polimerlerden yapılmaktadır. Emülsiyon boyaları, sıvı monomerin su içinde küçük damlacıklar şeklinde polimerleşmesi sonucu emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilir. Emülsiyon boyaları farklı polimerik reçineler kullanılarak üretilir. Emülsiyon reçinelerinde boya taşıyıcıları olarak stiren-bütadien kopolimerleri, polivinil asetat, akrilikler, alkidler ve polistiren kullanılır [6].

Solvent bazlı boyalar

Solvent esaslı kaplama sistemlerinde temel çözücü olarak solvent bazlı çözücüler (tiner, tolüen v.b.) kullanılır. Organik solvent esaslı boyalar yapıları gereği önemli miktarda uçucu organik kimyasal (UOK) içermektedir. Uçucu organik kimyasal içeriğini azaltabilmek için yüksek katı madde içerikli kaplamalar geliştirilmektedir. Yüksek katı madde içeriği kaplamanın daha az miktarda çözücüye gereksinim duymasını sağlarken, boyanın spreyci olarak uygulanması sırasında yüksek viskozitesi nedeniyle ekipmanların modifikasyonunu gerektirmektedir.

Solvent bazlı boyaların atıkları genellikle tehlikeli ve yanıcıdır. Bununla birlikte çözücü bazlı atıkların çözücü geri döngüsü kolaylığı ve yüksek ısı içeriği ile atık geri döngüsü, yeniden kullanım veya yönetim gibi uygun alanlarda değerlendirilmesi mümkündür [6].

Toz boyalar

Toz boyalar çözücü içermez; reçine, pigment, kuruma ajanları, katalizörler, güçlendirici dolgu maddeleri, akış kontrol ajanları ve az miktarda diğer katkı maddelerinden oluşurlar. Toz boyalar elektrostatik püskürtme ve akışkan yatak teknikleri kullanılarak kuru olarak uygulanır. Her durumda toz sürekli film oluşturacak şekilde ısı uygulanıp eritilerek boyanacak nesnenin üzerine tutunur.

Toz kaplamaların yapısında organik çözücü bulunmadığından çevresel avantaj sağlar. Ayrıca yüksek aktarım verimi nedeniyle çok az miktarda katı veya sıvı atık üretilir. Toz kaplamaların en büyük dezavantajı uygulamada ortaya çıkmaktadır.

Birçok kaplama uygulama yönteminde özellikle büyük ve ağır parçaların ısıtılması gerekmektedir. Ayrıca elektrostatik toz püskürtme sistemlerinde bazı geometrilerde boya tozunun düzenli birikimini engelleyebilecek elektrik alanları oluşmaktadır [6].

Su bazlı boya tercih edilmesinin nedenleri

Su bazlı boyaların solvent bazlı boyalara oranla bünyelerinde daha fazla pigment bulundurmaları ve çözücü olarak sadece su kullanılması bu boyaların daha ucuz ve sağlıklı olmasını sağlar.

Ayrıca;

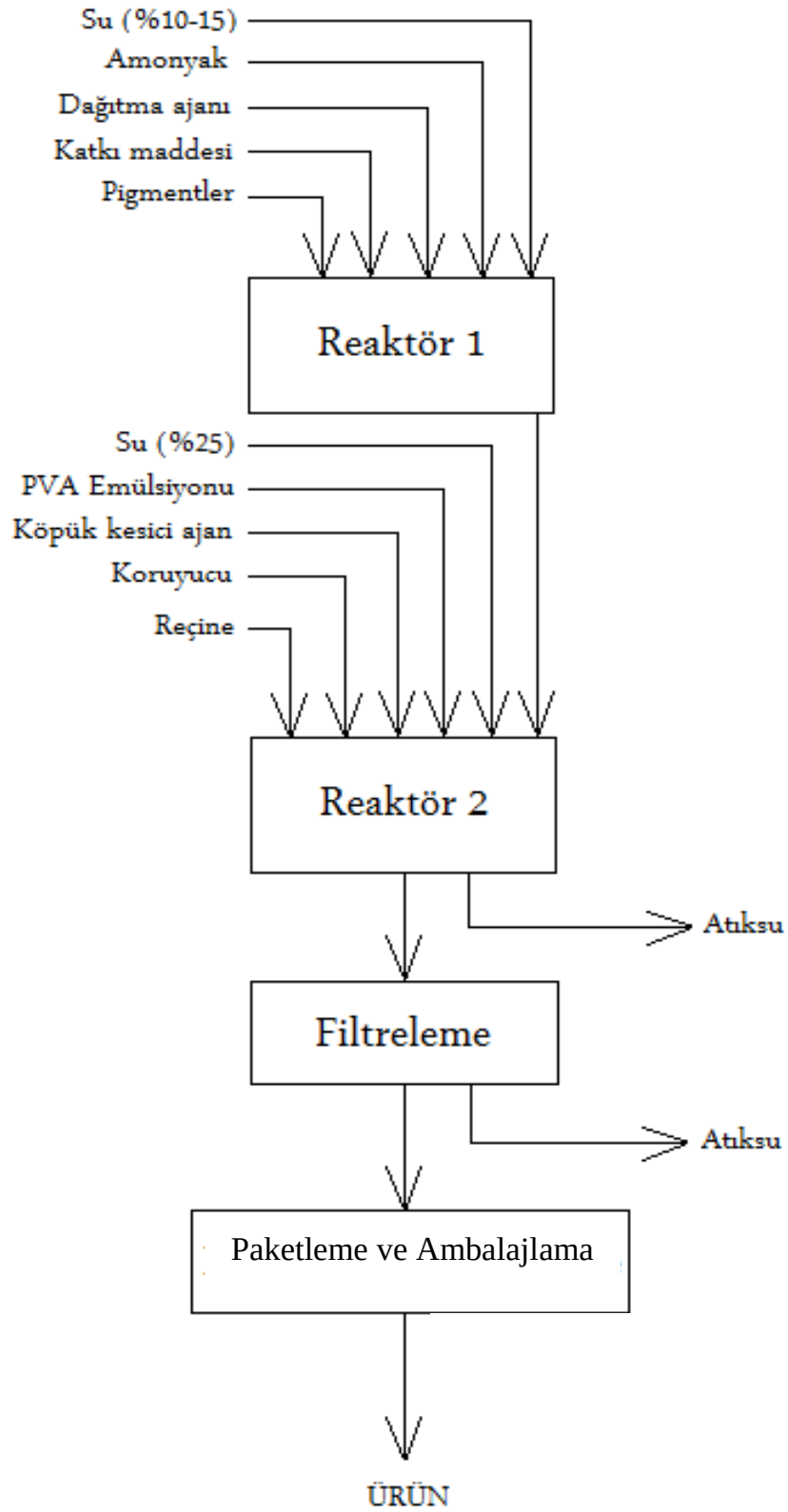
- Kolay uygulanabilmesi,
- Çabuk kuruması ve ikinci kat boyanın bir kaç saat içinde sürülebilmesi,
- Uygulama yapılan mekanların kısa sürede kullanıma açılabilmesi,
- Çevreye ve insan sağlığına zararının diğer boyalara oranla çok az olması,
- Su ile yıkanmaya dayanıklı ve bu özelliğinden dolayı temizlenmesinin rahat ve ucuz olması,
- Teneffüs edebilme özelliği ile duvardaki rutubetin dışarı atılmasını sağlaması,
- Stoklama maliyetinin solvent bazlı boyalara oranla daha düşük olması

su bazlı boyaların gün geçtikçe daha çok tercih edilmesinin nedenleridir. Amerika ve Avrupa, insan sağlığına zarar vermeyen yapısı ve çevreci kimliğinden dolayı su bazlı boyalara yönelmiştir [9].

2.1.4. Su bazlı boya üretimi

Su bazlı boya üretiminin ilk basamağı beyaz renkli boya pastasının hazırlanmasıdır. Bu amaçla su, amonyak, dağıtma ajanı, pigmentler ve katkı maddeleri birinci reaktörde yarım saat süreyle karıştırıldıktan sonra yoğunluk kontrolü gerçekleştirilir. Kontrolden olumlu sonuç geldiğinde reaktörün içindeki bileşenler renk ayarlamalarının ve inceltme işlemlerinin yapıldığı ikinci reaktöre aktarılır. Bu reaktöre de su, PVA emülsiyonu, köpük kesici ajan, koruyucu ve reçine ilave edilir. Karışım homojen hale geldikten sonra bir miktar örnek kalite

kontrol laboratuvarına gönderilir. Burada renk uygunluğu testi ve viskozite ölçümü yapılır. İstenilen ürün kalitesi sağlanırsa karışım filtrelendir ve paketleme-ambalajlama birimine gönderilir [6]. Akım şeması Şekil 2.1’de görölmektedir.



Şekil 2.1. Su bazlı boya üretimi akım şeması

Su bazlı boya formülasyonları

Bileşimlerdeki kimi maddelerin miktarları boyadan istenen özelliklere göre değiştirilebilir veya yerine benzeri konabilir. Fakat üretilecek boyanın testleri geçip standartları sağlaması gerekir. Su bazlı boya bileşimlerine ait örnekler Çizelge 2.1. ve Çizelge 2.2.'deki gibidir. Kullanım amacına göre boya formülasyonları revize edilebilir.

Çizelge 2.1. Su bazlı dış cephe boyasının bileşimi

Bileşen	%	Bileşen	%
Su	17,4	Dolgu	35
Kıvamlaştırıcı	0,3	Örtücü Dolgu	3
Kalsoft	0,1	Kuvvetlendirici	2
Asitlik Giderici (Amonyak)	0,1	Bağlayıcı (Stiren Akrilik)	16
Dispersant	0,3	Film	4
Pigment Islatıcı	0,1	Antifreeze	2
Küf Önleyici	0,3	Beyaz Pigment	15
Köpük Kesici	0,4	Silikon	4

Çizelge 2.2. Su bazlı iç cephe boyasının bileşimi

Bileşen	%	Bileşen	%
Su	11,8	Köpük Kesici	0,4
Kıvamlaştırıcı	0,5	Örtücü Dolgu	8
Kalsoft	0,1	Beyaz Pigment	20
Asitlik Giderici (Amonyak)	0,1	Bağlayıcı (Stiren Akrilik)	50
Dispersant	0,3	Film Kuvvetlendirici	2,4
Pigment Islatıcı	0,1	Antifriz	6
Küf Önleyici	0,3		

2.1.5. Akrilik boyalar

Akrilik kopolimer esaslı bileşiklerin, içerdiği özel reçine sayesinde yanmaya karşı dirençli iç cephe duvar ve ahşap astar boyası üretiminde bağlayıcı olarak kullanılmasının nedenleri şöyle özetlenebilir:

- Akrilik çabuk kuruyabilen ve boya maddelerine kolay karışabilen bir maddedir.
- Su ile inceltilir.
- Hem sulu boyanın saydam parlaklığını, hem de yağlı boyanın kıvamını sağlar.
- Kullanılan akrilik bileşiğin türüne ve prosesin şartlarına bağlı olarak, sert ve saydam, yumuşak ve esnek katılar veya yapışkan, koyu kıvamlı sıvı ürünler elde edilebilir.

Akrilik kopolimerlerin en çok kullanılanları stiren akrilik reçinelerdir. Stiren akrilik reçineleri boya yapımında vinil reçinelerinden daha elverişlidir. Bunun nedeni ester gruplarının iyi yapışma özelliğini taşımasıdır. Beton ve ahşap yüzeylere mükemmel bir yapışma gösterir; çatlama, dökülme, kabarma yapmaz. Bu reçineler kullanılarak olağan üstü esnek, yüksek sıcaklıkta kolay sararmayan, suya, kimyasallara, alkalilere çok dirençli, üstün derecede parlak, iyi mekanik özellikleri bulunan boyalar yapılabilir [7].

2.2. Yanma

Günlük yaşamda kullanılan birçok malzemeden (ev, okul, işyeri veya ulaşım araçları) can ve mal güvenliği açısından beklenen en önemli özelliklerden birisi herhangi bir nedenle aleve maruz kalındığında tutuşmama özelliği göstermeleridir. Gelişen teknoloji ve sanayileşmenin artması, nüfusun giderek çoğalmasına paralel olarak toplu yerleşim bölgelerinin fazlalaşması, yangın riskinin ve buna bağlı olarak yangının maddi ve manevi zararlarının artmasına neden olmaktadır. Avrupa Birliği ülkelerinde ve diğer gelişmiş ülkelerde meydana gelen yangın sayısı, ülkemizde meydana gelen yangın sayısına oranla fazladır. Örnek olarak İstanbul'da yılda 15.000 civarı yangın meydana gelirken, Avrupa'nın önemli şehirlerinde bu sayı 50.000 mertebesinde. Ancak buna rağmen ortaya çıkan maddi ve manevi zarar ülkemize

göre çok azdır. Bunun en önemli sebebi yangını önleyici ve yayılmasını engelleyici tedbirlerin alınmış olması, bireylerin yangın konusunda daha bilinçli olmalarıdır [1].

Bu nedenle yangın güvenliği, pek çok farklı disiplin ve endüstri kollarında son yıllarda artan bir önem arz etmektedir. Aleve maruz kalınması durumu için duman ve ısı detektörleri, pulvarize su püskürtme ve başka erken uyarı sistemleri geliştirilmektedir. Fakat tüm sistemler, bu ortamlarda bulunan malzemelerin güç tutuşurluk kazandırılmış malzemeler olması ile daha verimli hale gelebileceklerdir. Yanma: ısı, oksijen ve yakıt üçlüsü bir araya geldiğinde gerçekleşen kimyasal bir olaydır. Bu üç bileşenden ısı, alevlenmeyi başlatan etkidir ve ışık, ateş gibi çevresel kaynaklardan sağlanır. Yanma için gerekli oksijen atmosferde bulunmaktadır. Üçüncü bileşen olan yakıt ise malzemenin yapımında kullanılan polimerin kendisidir [10].

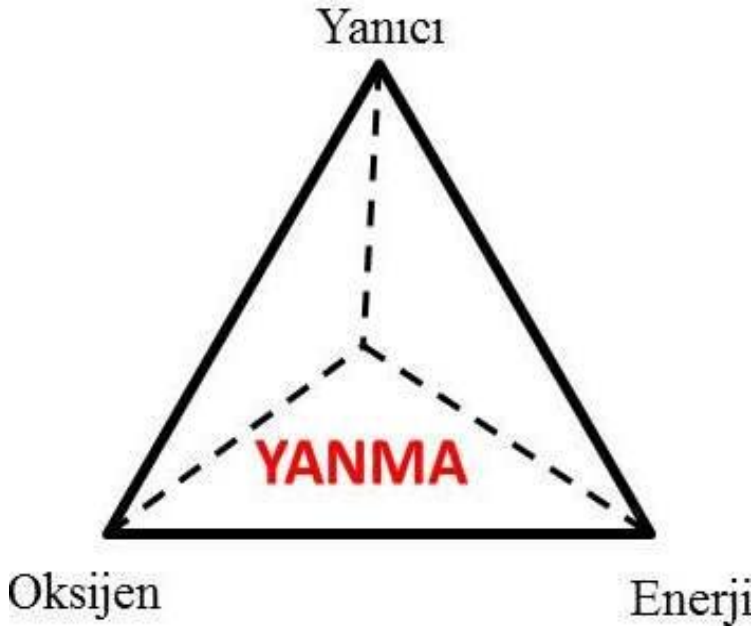
2.2.1. Yanma mekanizması

Ne çeşit olursa olsun, yangının çıkabilmesi için yanıcı madde–oksijen–tutuşma sıcaklığı üçlüsünün varlığı ve bunların uygun bir oranda bulunmaları gerekir (Şekil 2.2). Eğer bu üçlüden herhangi birisi olmazsa yangın olmaz. Sıcaklık, oksijen ve yanıcı madde dengesindeki değişiklikler ise yangının şiddetini belirler. Bir yangının çıkmasına engel olmak veya mevcut bir yangını durdurmak için bu üç öğeden birinin ortadan kaldırılması ya da aralarındaki dengenin bozulması gerekir.

Yanma işlemi, bir alev kaynağı ile temas halindeyken tutuşmaya hazır olan bir madde ile yani yanıcı madde ile oksijenin reaksiyonu olarak tarif edilebilir. Yanma; yanıcı maddenin tutuşma sıcaklığına ısıtıldığında oksijenle verdiği ekzotermik zincirleme reaksiyondur. Yanma ısı ve ışık üreten hızlı oksidasyondur.

Herhangi bir organik malzemede yanma olayı 3 basamakta meydana gelmektedir:

1. Ürünün ısınması,
2. Makro moleküllerin termik olarak parçalanması (piroliz),
3. Tutuşma ve yanmanın başlaması.



Şekil 2.2. Yanma üçgeni

Belirli bir enerji verilmesi durumunda, ürünün ısınması yani yüzey sıcaklığının artması o ürünün bazı termik özelliklerine (özellikle ısı, ısı iletkenliği, erime ve buharlaşma ısı) bağlı olarak değişir. Yüzey sıcaklığı belirli bir noktaya ulaştığında piroliz başlamaktadır. Pirolizin yavaş olması durumunda yanıcı gaz karışımı meydana gelmezken, artan sıcaklığın etkisiyle piroliz hızı da arttığından yanıcı gaz karışımı meydana gelmekte ve bir kıvılcımla kendiliğinden tutuşabilmektedir. Piroliz ürünlerinin etkileri şöyle özetlenebilir.

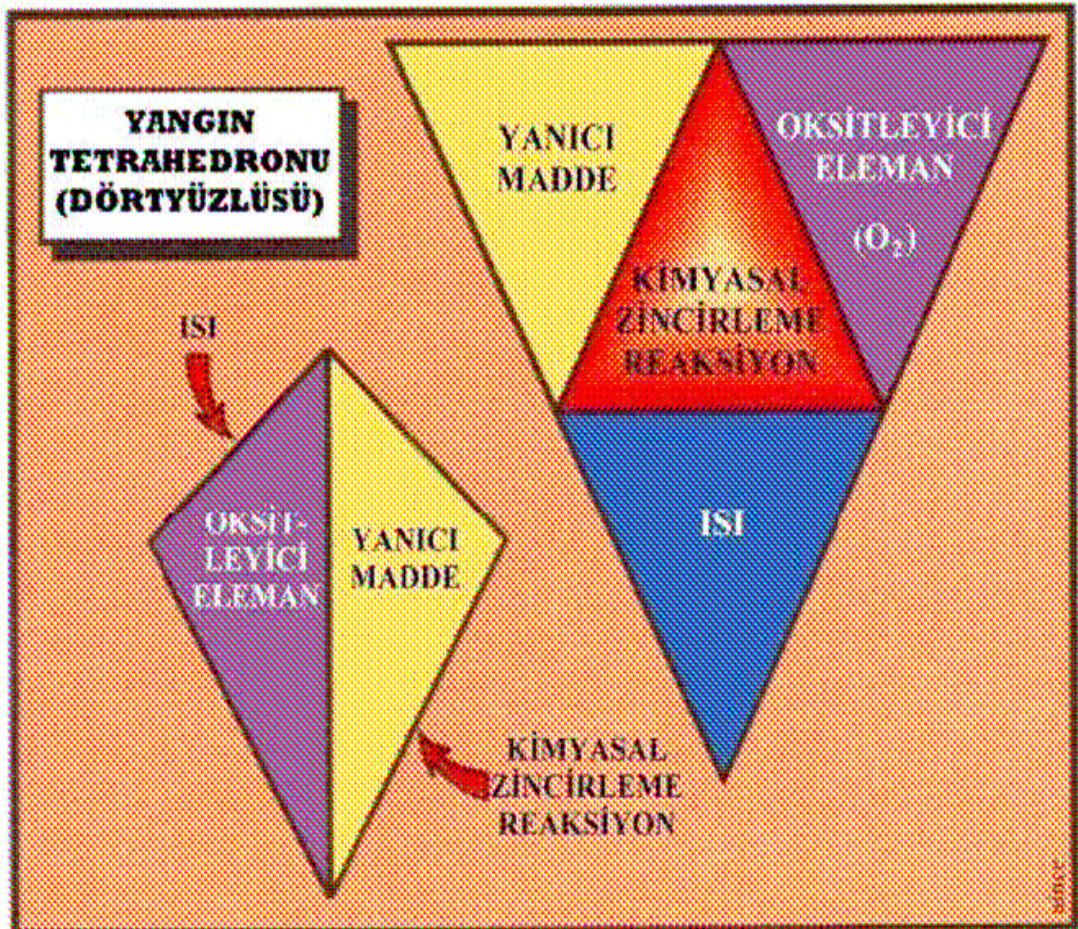
1. Yanıcı gazlar tutuşmaya neden olur.
2. Yanmayan gazlar ateşin soğumasına ve özellikle ağır yanma gazları yanan yüzeyin etrafını sararak hava oksijeni ile temasın azalmasına yardımcı olur.
3. Yanmayan sıvı parçalanma ürünleri buharlaşma yoluyla sıcaklığın düşmesine yardımcı olur.
4. Katı kömürleşme artıkları yanıcı gazların dışarıya difüzyonunu azaltır ve ısı izolasyonu sağlayarak termik parçalanmayı yavaşlatır [11].

Yangın ve bileşenleri

Yangın; katı, sıvı veya gaz halindeki yanıcı maddelerin, kontrol ve istek dışı yanma reaksiyonlarıdır. Yangının dört unsuru vardır;

1. Yanıcı madde,
2. Oksijen,
3. Yanıcı maddeyi tutuşma sıcaklığına kadar ısıtacak ısı kaynağı,
4. Baştaki üç unsur bir araya gelip oksidasyon başladıktan sonra devreye giren zincirleme reaksiyon.

Bu dört unsurunun bütününe yangın tetrahedronu (dört yüzlüsü) denir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Yangın tetrahedronu (dört yüzlüsü) [7]

Yanıcı madde

Yanıcı maddeler (nükleer yanmalar ve metal yangınları hariç) organik bileşiklerdir. Organik bileşikler de güneş enerjisinin özümlemesinden oluşmuş bitki, hayvan ve insan şeklindeki canlılar ve onların fosilleridir. Sonuçta güneş enerjisinden dönüşerek oluşan yanıcı madde tekrar ısı enerjisine dönüşmektedir. Yanıcı madde, oksijen ve yanıcı maddelerin tutuşma sıcaklığına ulaşmalarını sağlayan ısı enerjisi yanma reaksiyonuna katılan elemanlardır.

Yanmanın oluşabilmesi için yanıcı maddenin mutlaka gaz fazında bulunması gerekir. Katı ve sıvı fazlarda yanma meydana gelmez. Faz değişimi için gerekli olan ısı enerjisiye maruz kalan bir maddenin tutuşma sıcaklığına gelerek yanması için yakıt ve havanın uygun oranlarda bir arada olması gerekir. Örneğin doğalgazın hava içerisindeki karışım oranı % 5'ten az, %15' ten fazla olursa yanma gerçekleşmez.

Yanmanın gerçekleşeceği karışım oranlarının alt ve üst limitleri arasındaki bölge genişledikçe maddelerin yanıcılıkları artar. Yanıcı maddelerin çoğunun bileşiminde karbon, hidrojen, kükürt, fosfor vardır. Yanıcı maddeler doğada üç halde bulunur [11].

1. Katı yanıcı maddeler: Bu maddeler genel olarak ısı etkisi ile yanıcı buhar ve gaz çıkartmakta ve oksijenle birleştiklerinde yanma olayı gerçekleşmektedir. Bu grupta bazı yanıcı maddeler önce eriyerek sıvı hale gelir ve daha sonra buhar haline gelerek yanarlar (parafin, mum, katı yağlar vb.). Bazıları ise doğrudan buhar haline geçerek yanmayı gerçekleştirirler (naftalin gibi).
2. Sıvı yanıcı maddeler: Bu tip yanıcı maddeler genelde buharlaştıktan sonra yanarlar. Bunların çoğu normal hava ısısında buharlaşırlar. Benzin, tiner gibi sıvı yanıcı maddelerin çıkarmış oldukları buharların çoğu havadan ağırdır.
3. Gaz yanıcı maddeler: Diğer yanıcı maddelere nazaran daha kolay ve daha hızlı yanarlar. Yanma için oksijen ile belirli oranlarda olmalıdır. Alt patlama sınırına kadar biriktiklerinde en küçük bir ısı kaynağı, mesela kıvılcım ile patlama meydana gelebilir [11].

Oksijen

Oksijen, kendisi yanmayan fakat yanmayı gerçekleştiren renksiz ve kokusuz bir gazdır. 51 bar basınçta ve -119 °C’ da sıvılaşır. Normal basınçta kaynama noktası 183 °C’ dur.

1 litre sıvı oksijen 1,118 kg’ dır. Normal havada % 21 oksijen, % 78 azot, % 1 diğer gazlar mevcuttur. Havadaki oksijen oranı yanıcı maddelerin oksijen ile reaksiyona girmesi için yeterlidir. Ancak bu oran % 16’nın altına düştüğünde yanma durur. Bazı yanıcıların bünyelerinde yanmayı sürdürecekt kadar oksijen bulunur [11].

Isı Kaynağı

Isı; maddeleri oluşturan atom veya moleküllerin kinetik hareketlerinin sonucu oluşan enerji türü olarak tanımlanabilir. Bir maddenin yanmaya başlaması için çoğunlukla ısıya ihtiyaç vardır. İhtiyaç duyulan bu ısı enerjisi birçok kaynaktan meydana gelmektedir [11].

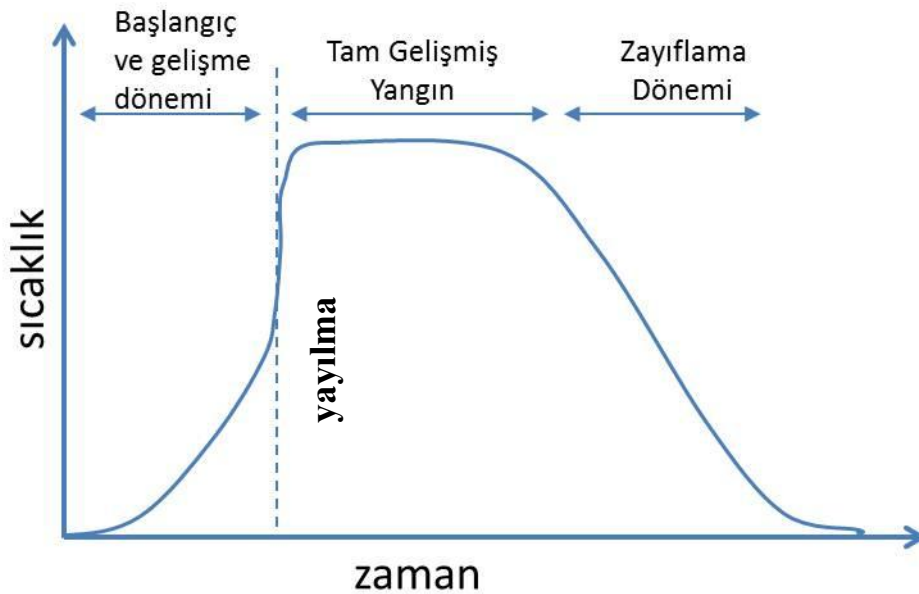
Yangın Safhaları

Herhangi bir yerde başlayan bir yangın temel olarak 3 karakteristik aşamayı izleyerek gerçekleşir (Şekil 2.4):

1. Başlangıç Safhası: Yangının başlangıcında ortamda yeterli oksijen vardır. Yangının en kolay söndürülebileceği evre olan başlangıç evresinde yanma reaksiyonu sebebiyle tavanda duman birikmeye başlar ve herhangi bir bölme yoksa tavanı tamamen kaplar. Yangının başlangıcında yangını söndürmek daha kolaydır. Yangının ilk beş dakikasında sıcaklık 500°C’a çıkabilir.
2. Alevli yanma (denge-yayılma) safhası: Yanma, alevlerle beraber yayılarak ortam sıcaklığının 700-800°C mertebelerine ulaşmasına neden olur. Sıcaklığın hızla artması neticesinde öyle bir an gelir ki ortamdaki cisimlerin hepsi kendi tutuşma sıcaklıklarına gelerek aniden tutuşur. Bu evrede yangının yayılması neticesinde

yanma reaksiyonuna katılan ortamdaki oksijen süratle azalmaktadır. Denge safhasında yanmanın unsurları yeterli olup ideale yakın yanma gözlenir.

3. Sıcak tütme (korlaşma) safhası: Kapalı hacimde yangının oksijeni tüketmesi ile oluşur. Yangının son safhası olan sıcak tütme safhasında oksijen unsurunun yetersizliğinden dolayı yoğun duman vardır. Ortamdaki oksijen % 15' in altına düşmüştür. Mahaldeki her yüzey yanmamış halde bulunan CO ve C partikülleri ile kaplıdır. Yükselen ortam sıcaklığı tekrar 700-800 °C seviyelerine düşmüştür. Oksijen azaldığından yangın sönmüş gibi görünüp hafif hafif tütme söz konusudur. Sıcak dumanların yükselerek tavan altında birikmesi ve ortamdaki oksijenin azalması, mahallin alt bölümlerinde vakum oluşmasına neden olur. Bu gibi durumlarda alçak seviyedeki çerçeve, camlar veya kapılar kırılmamalıdır. Altan açılan delikler; vakum etkisi ile ortama oksijen girmesine ve yeterli O₂ kaynağına ulaşan yanmamış gazların tekrar alevlenmesine sebep olur. Bu durum, alev kapanı olarak adlandırılır. Üstten bir delik açılması ile dumanların özgül ağırlık farkından atmosfere atılması ve aynı anda oksijenin ortama girmesi önlenebilir. Bu aşamanın sonunda tüm yanıcıların tükenip kül olmasıyla yangın söner [11].



Şekil 2.4. Yangın için standart sıcaklık-zaman eğrisi

2.2.2. Alev geciktiricilerin etki mekanizması

Yanma sürecinde ısı üretim hızı, yüzeye ısı aktarım hızı, yüzey alanı ve bozunma hızları etkili olur. Bu yüzden alev geciktiriciliği, bu değişkenlerden herhangi birinin etkisini ortadan kaldırmakla uygulanabilir.

Alev geciktiriciler, yanma sürecini kesintiye uğratmalı veya tamamen engel olmalıdır. Yapılarına bağlı olarak, alev geciktiriciler katı, sıvı ya da buhar fazında kimyasal ve/veya fiziksel olarak etki gösterebilmektedir. Alev geciktiriciler; ısınma, bozunma, tutuşma veya alev yayılması gibi belli aşamalarda yanma sürecini bitirmek üzere tasarlanmıştır [12].

Fiziksel etki

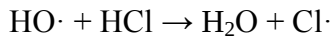
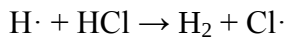
Yanma sürecinin fiziksel etkiyle geciktirilmesinin birkaç yolu vardır:

- a) Soğutma: Katkı maddelerinin tetiklediği endotermik süreçler, maddenin sıcaklığını, yanmanın kendi kendine devam edebilmesi için gerekli sıcaklığın altına düşürür.
- b) Koruyucu Tabaka: Kondense olmuş yanıcı kısmın buhar fazıyla teması, katı veya gaz halindeki koruyucu tabaka sayesinde önlenir. Böylece kondense fazın sıcaklığı düşer, açığa çıkan gaz miktarı azalır, yanma için gerekli oksijen izole edilmiş olur ve ısı aktarımı engellenir.
- c) Derişimi Düşürmek: Bozunma esnasında yakıtın buhar ve katı fazda derişimini azaltan inert dolgu maddelerinin katılımıyla alt tutuşma sıcaklığının yükseltilmesi sağlanır [12].

Kimyasal Etki

Yanma sürecini kesintiye uğratan en önemli kimyasal tepkimeler katı ve buhar fazında gerçekleşir.

- a) Buhar Fazı Tepkimesi: Yanma sürecinin buhar fazındaki serbest radikal mekanizması alev geciktirici tarafından kesintiye uğratılır. Böylece ekzotermik tepkime durur, sistem soğumaya başlar, yanıcı gaz akışı azalır ve sonunda tamamen durur. Bu tür sistemlerde, reaktif gruplar, örneğin brom ve klor, polimer yapısına katılabilir; Böylece polimerin yanması esnasında buhar fazına geçerek uçucu radikalleri tutar, HCl ve HBr gibi ürünlerin oluşumunu destekler. Bu tür maddeler alev içerisine difüzlenererek H· ve HO gibi yüksek reaktif özelliğe sahip olan radikalleri engeller ve daha düşük reaktif özelliğe sahip Br· ve Cl radikallerini açığa çıkarırlar. Bu türdeki radikalik reaksiyonların mekanizması aşağıdaki gibidir [12-13].



- b) Katı Faz Tepkimesi: Bu durumda iki tip tepkime gerçekleşebilir. İlk olarak, alev geciktirici, polimerin bozulmasını hızlandırabilir; bu da polimerin eriyik halde alevlerin etkin olduğu bölgeden bir an önce uzaklaşmasını sağlayacaktır. İkincisi ise, alev geciktirici, polimer yüzeyinde karbon tabaka oluşturabilir. Bunun bir sebebi, alev geciktiricinin dehidrasyon etkisiyle polimer yüzeyinde çifte bağlar oluşmasına öncü olmasıdır. Çapraz ve zincir bağlarla karbonlu yapı oluşur. Katı faz reaksiyonlarında, düşük yoğunluklu, yoğun gözenekli kömür tabakası aleve dayanıklılık için en çok istenen özelliklerdendir. Kömürleşen tabaka malzemeye birçok avantaj sağlamaktadır; örneğin polimeri alevin ısısından koruyarak bir izolasyon görevi yapmakta, ayrıca başka yanıcı ürünlerin oluşmasını engelleyerek yanmanın ilerlemesinin önüne geçmektedir. Bununla birlikte, bazen kömürleşen tabaka da yoğun bir duman çıkışıyla yanmaya uğrayabilmektedir, bu durumda yüksek oranda duman oluşumu gözlenmektedir. Fakat bu etki sadece çok yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır. Polimerlerin yanma döngüsünde bir diğer önemli faktör ise, gaz ürünlerin net yanma ısısıdır; yani yanma döngüsü içerisinde dışarı salınan ısıнын polimerin ilk yanma basamağına ulaşması için gereken ısıdan çıkarılması ile tanımlanan ısıdır. Bu yüzden, eğer sistem su veya

yanmayan bazı gazları içeriyorsa ya da termal bozunma için çok yüksek oranda ısı alması gerekiyorsa, malzemenin alevlenebilirliği düşürülebilmektedir [12-13].

Sonuç olarak bu şekilde yanma döngüsü bozulmuş olmaktadır. Fakat pratikte birçok organik polimerin yanma döngüsünün nasıl engellendiği tam olarak açıklanamamaktadır [13].

Alev geciktiricilik, yüzeyde düşük ısı iletkenliğe ve/veya yüksek yansıtıcılığa sahip film tabaka oluşturan ve bu sayede ısınma hızını düşüren alev geciktiriciler kullanılarak artırılır. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda özellikle bozunmak ve ısı emici vazifesi görmek üzere tasarlanmış geciktiriciler de alev geciktiriciliği artırır. Bu özelliği artırmanın son bir yolu da, ısıya maruz kalınca köpüksü ve ısı iletim özellikleri düşük bir yüzey tabakası oluşturacak şekilde kabaran alev geciktirici kaplayıcılar kullanmaktır. Bir alev geciktirici plastiğin kömür haline gelmesini hızlandırabilir ve yanıcı karbon içeren gazların üretimini yavaşlatabilir. Aynı anda, yüzeydeki kömürsü tabaka ısı iletkenliği de düşürür. Alev geciktiriciler bozunma ürünlerini de kimyasal olarak değiştirebilir ve böylece yanıcı gazların derişimini azaltır. Yakıtın azalması daha az ısı üretimine ve dolayısıyla alevin kendi başına sönmesine neden olabilecektir.

Plastiğin yapısal olarak modifikasyonu veya plastiğe alev geciktirici madde eklenmesi, malzeme ısı kaynağına maruz bırakıldığında bozunmaya veya erimeye neden olabilir. Böylece plastik ısı kaynağından küçülerek ya da damlayarak uzaklaşmış olur. Polimerin kimyasal olarak dayanıklılığını artıracak maddelerle veya yapısal modifikasyonlarla bozunma süreci önemli ölçüde geciktirilebilir.

Genellikle, yanıcı bir gaz karışımının oluşumunu engelleyecek bir madde ya da şartlar, tutuşmayı da engellemiş olur. Alev geciktirici veya modifiye polimerin, ısıya maruz kaldığında buhar fazında kimyasal tepkimeye girerek tutuşmayı engellediği durumlar da mevcuttur. Alev geciktiricinin çalışma prensibi, yanma ve yayılma süreçlerinde açığa çıkan ısı miktarını azaltmak veya substratı soğutmaktan ibarettir.

Yukarıda bahse konu mekanizmalardan tümü ya da herhangi biri kendi başına yanmayı engelleyebilir [12].

2.2.3. Alev geciktirici türleri

Polimerlerin yanmasını önlemek için en etkin yol, doğal olarak aleve dayanıklı polimerleri düşük yanma hızı gösterecek şekilde tasarlamaktır. Bunlar, yüksek termal kararlılığa sahipken alevin yayılmasına karşı dayanıklı olmakta; yüksek ısı akışı olan koşullarda dahi düşük yanma hızı göstermektedir. Bununla birlikte, bu tür polimerler üretim prosesinin zor olmasının yanı sıra çok pahalı malzemelerdir. Başka bir strateji ise alevlenmeyi geciktirici katkı maddelerinin kullanımıdır [14].

Doğal olarak aleve dayanıklı polimerler

Yüksek termal kararlılığa sahip olan birçok polimer doğal olarak aleve dayanıklı polimerlerdendir. Yüksek bozunma sıcaklığına sahip olmalarından dolayı polimerin birincil bağlarının kopması da zor olmaktadır ve böylece yanma prosesinin başlamasının engellendiği düşünülmektedir. Yüksek sıcaklığa dayanıklılık, polimer zincirlerinin arasındaki etkileşimlerin veya sert yapılı zincirlerin artırılmasıyla mümkün olabilmektedir. Zincir etkileşimlerinin artırılması birkaç türde gerçekleşebilmektedir; kristal yapı, polar grupların zincire katılması ve H bağları. Sert yapılı zincirler ise aromatik veya heterosiklik yapıların polimer ana gövdesine katılmasıyla elde edilebilmektedir. Bu yapılara örnek olarak poli(p-fenilen), aromatik poliamitler ve poliesterler verilebilmektedir. Ayrıca, eğer polimerde belli oranda aromatik gruplar varsa polimerin ısınması sırasında kömürleşen bölgede yoğunlaşması beklenmektedir. Bu bakımdan bu tür polimerlerde daha az yanıcı gaz ürünler açığa çıkmaktadır. Aleve dayanıklı bütün polimerik malzemelerde istenen en önemli özelliklerden biri ise yüksek termal kararlılığa sahip olması ve bozunması esnasında düşük yanıcı uçucu ürün açığa çıkarmasıdır. Doğal olarak aleve dayanıklı 3 tür polimerik yapı vardır; siklik aromatik veya heterosiklik yapıları barındıran tekli düz zincirli polimerler, çift örgülü polimerler, inorganik veya yarıorganik polimerler.

Sert zincirli yapıya sahip çift örgülü polimerler özel bir türü oluşturmaktadır. Bu tür polimerlerde iki polimer zinciri, arasındaki periyodik kimyasal bağlarla (siklik poliakrilonitril) birbirine bağlanmış durumdadırlar. Doğal olarak bu tür yapıya sahip olan polimerler yüksek termal kararlılığa sahiptirler; çünkü polimerde tek bir bağın kırılmasıyla polimer bozunmamaktadır. İnorganik ve yarı organik polimerler sentezlenirken kararlı bir yapının elde edilmesi isteniyorsa; düz zincirli olan bir yapıya silikon–azot, bor–azot ve fosfor–azot gibi tekrar eden birimlerin katılması gerekmektedir. İnorganik elementler, yanmayan karakteristik yapılarından ve alev almayan koruyucu bir tabaka oluşturmalarından ötürü aleve dayanıklı yapıların elde edilmesinde tercih edilmektedir [14].

Alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri

Üretim açısından bakıldığında polimerlere aleve dayanıklı özellik kazandırmanın en kolay yolunun katkı maddeleri kullanmaktan geçtiği görülmektedir. Polimerlere bu özelliği iki türde katkı maddesi kullanarak kazandırmak mümkündür. Bunlar, reaktif ve katkılı alev geciktiricilerdir.

Reaktif alev geciktiricilerin yapısında belli bir dereceye kadar aleve dayanıklı heteroatomlar bulunduğu bilinmektedir ve bunlar kimyasal olarak polimerin yapısına katılmış halde bulunmaktadır.

Alternatif olarak, katkılı alev geciktiriciler ise; fiziksel olarak polimerlere karıştırılmaktadır. Bu durumda, katılan bileşikler polimerle kimyasal olarak reaksiyona girmemektedir. Günümüzde en çok kullanılan alev geciktiren katkı maddeleri 6 tür element üzerine yoğunlaşmıştır; bor, alüminyum, fosfor, antimon, klor ve brom. Bunlara ek olarak azot ve silikon içeren ve belli bir dereceye kadar etki gösteren katkı maddeleri de kullanılabilir. Diğer elementlerle onların bileşiklerinden olan katkı maddelerinin ise aleve karşı daha az dayanıklı olduğu belirlenmiştir. Katkılı alev geciktiricilerde düşük uyumluluk, yüksek uçucu özellik, polimerin etkinliğini değiştirme ve karbonmonoksitle yoğun miktarda duman çıkışı nedeniyle, kullanımlarında birtakım sınırlamalar vardır. Alev geciktirici katkı

maddelerinin etkinliği; hem yoğunlaşan faz içerisinde, hem de gaz fazında meydana gelen çeşitli mekanizmalarla açıklanmaktadır. Yoğunlaşan faz içerisinde serbest radikal reaksiyonlarının oluşumunu sonlandırarak, yüksek ısı kapasitesine sahip olduklarından salınan ısıyı emerek, alev almayan koruyucu bir tabaka oluşturarak veya kömürleşen bir tabaka oluşturarak polimeri izole etmektedirler. Bununla birlikte birçok katkı maddesi aynı anda farklı mekanizmalar izleyerek alevlenmeyi geciktirebilmektedir. Bu durum çoğunlukla organik polimerin yapısıyla ilgilidir. İnorganik hidroksitli alev geciktiriciler; kolaylıkla işlenebilir olmaları, az zehirli olmaları ve görece daha düşük maliyetle retilabilir olmalarından dolayı alev geciktirici katkı maddeleri içerisinde büyük bir öneme sahiptir. İnorganik hidroksitler içerisinde en çok alüminyum oksit trihidrat kullanılmaktadır. Bu tür katkı maddelerine belli bir oranda aleve karşı dayanıklı özelliğin kazandırılmasında, ağırlıkça %50'nin üzerinde kullanılması gerekmektedir. Bu miktarda bir yüklemenin yapılmasıyla, bozunmaya bağlı olarak yanabilen maddelerin açığa çıkması dşrledebilmektedir. Bozunma esnasında bu dolgu maddeleri ısı emerek polimerin bozunma sıcaklığına yükselmesini önlemektedirler. Bunlar, ısıtıldıkları zaman bünyelerindeki suyu açığa çıkararak susuz alüminaya dnşrlenir. Endotermik bir reaksiyonla açığa çıkan su, polimerin maruz kalacağı ısıyı emerek malzemenin bozunma hızını düşürmekte ve tutuşma sıcaklığının altında kalmasını sağlamaktadır. Ayrıca, açığa çıkan su buhar fazındaki yanabilen gaz ürünlerin konsantrasyonunu seyreltmektedir. Genellikle bozunma esnasında oluşan oksitlenmiş kalıntılar yüksek miktarda ısı kapasitesine sahiptirler. Bu özellikten ötürü polimere olan ısı aktarımını düşürmektedirler. İnorganik hidroksitlerin diğer bir avantajı ise, yanma esnasında oluşan dumanın miktarını azaltmalarındır. Fakat yine de kullanılan katkı maddesine göre SO₂, HCl ve CO₂ gibi yanıcı olmayan zehirli gaz çıkışına neden olmaktadırlar. Alüminyum oksit trihidratların düşük termal karalılıklarından dolayı 200 C'un altında kullanılmaları gerekmektedir. Magnezyum hidroksit ise 300 C altında daha kararlı olup bu sıcaklıklarda kullanılması uygundur. [14].

Halojenli alev geciktiriciler

Plastik endüstrisinde alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri içerisinde en büyük grubu halojen içerikliler oluşturmaktadır. Reaktif alev geciktirici olarak kullanılacaksa; halojen içerikli alkenler, sikloalkanlar ve stiren kullanılarak ilgili monomerle kopolimeri hazırlanabilmektedir. Katkılı alev geciktiriciler olarak kullanılacaksa, organik–halojenli bileşikler daha yaygın olarak fosfor bileşikleriyle veya metal hidroksitlerden özellikle antimon oksitlerle beraber kullanılmaktadırlar. Örneğin %14 Sb_4O_6 ve %17 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (alümina) bileşimde hazırlanan bir malzemenin kendi kendine sönebilme özelliği kazandığı görülmüştür. Halojen bileşiklerinin kararlılığı $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ şeklinde olduğundan iyot bileşikleri çok kararlı olamamaktadır. Bundan başka, C–F bağı da çok kararlı bir bağ olduğundan gaz fazında etkin bir şekilde radikal durdurucu olarak görev yapamamaktadır. Brom bileşikleri ise klor bileşiklerinden daha kararlı olmanın yanı sıra daha pahalıdırlar ve elde edilen bromlu türevler 200 °C ve üzerinde yanmaya karşı daha etkin olmaktadır. Ayrıca, klor bileşikleri arasında aromatik yapılı klorlu yapıların alifatik olanlara göre daha etkin olduğu bulunmuştur. Bir çalışmaya göre, polietilen için %5–6 Br ile %5–6 Sb_4O_6 içeren yapının kendi kendine sönebilmede etkisi olduğu belirlenmiştir [13].

Genel olarak, halojenli alev geciktiricilerde termal bozunma sırasında açığa çıkan radikaller polimerle etkileşerek halojenür oluşturmaktadırlar. Halojenürler alev bölgesinde, $\text{H}\cdot$ ve $\text{HO}\cdot$ gibi radikallerle birleşerek radikallerin oluşumunun ilerlemesini engellemektedir. Özellikle aromatik yapılı-bromlu alev geciktiriciler yüksek oranda kömürleşen tabaka oluşumunu sağlamaktadır. Bununla birlikte, halojenli alev geciktiricilerin etkisi serbest radikal başlatıcıları veya antimon trioksit (Sb_4O_6) kullanılarak daha da artırılabilir [20]. Çevresel açıdan düşünüldüğünde, ekolojiye dost olan başka kimyasal bileşiklerin kullanılmasının gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu bakımdan HBr, HCl ve SO_x gibi zehirli ürünlerin açığa çıkmadığı sistemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Fosfor içerikli alev geciktiriciler

Birçok polimer için organik ve inorganik fosfor bileşikleri kullanılarak alevlenmeyi geciktirici özellik kazandırılabilir. Fosfor içeren yanma önleyicilerin alanı oldukça geniş ve malzemeler çok yönlüdür. Bu fosfor bileşikleri elementel kırmızı fosfor, suda çözünür inorganik fosfatlar, suda çözünmeyen amonyum polifosfat, organofosfat ve fosfonatlar (fosfonik asitler), fosfinoksitler, kloroalifatik ve bromoaromatik fosfatlardır. Ana hatlarıyla üç kısma ayrılırlar;

- Basit reaktif fosfat monomerleri
- Lineer polifosfazenler
- Aromatik devresel fosfazenler

Burada tartışılan bileşimler ya bütün halinde polimer zincirleridir, ya da elektron paylaşımıyla kopolimer zincirinin parçasını oluştururlar. Bunlar polimer zincirlerine homopolimerizasyon, ko-polimerizasyon, yüzey modifikasyonu ya da karışma yoluyla yerleştirilebilirler. Bu katkı maddelerinin alevlenmeyi geciktirme mekanizması; malzemenin yüzeyinin oksijen ve alev ile temasını engelleyecek biçimde bir koruyucu tabaka oluşturması, kömürleşen bir tabaka oluşturması ve aktif grupların oluşumunu engelleyen özellikleri ile açıklanmakta olup polimerin türüne ve kullanılan fosfor içerikli bileşiğe göre değişiklik göstermektedir. Bu bileşimler çoğunlukla yanma önleyicilik fonksiyonlarını, karbonlu çökelti ya da tabaka miktarını artırarak, yoğunlaşma evresinde yerine getirirler ki tabaka oluşturucu 2 farklı mekanizma vardır;

- a. Ayrışma dahilindeki kimyasal reaksiyonların yönünü CO ya da CO₂ yerine karbon üreten reaksiyonlardan yana değiştirmek,
- b. Koruyucu tabakadan oluşan bir yüzey tabakası oluşturmak

Fosfor içerikli alev geciktirici katkı maddeleri eğer halojen veya azot da içeriyorsa polimerin bozunması esnasında fosfor halojenür, oksihalojenür ve P–N bağı oluşturduğundan sinerjik etki göstermektedirler. Yakın geçmişte, malzemenin

yanması esnasında kömürleşen tabakanın şişme ve kabarma özelliği göstermesiyle bu tür alev geciktirici katkı sistemlerine yönelme olmuştur. Amonyum polifosfat, dipentaeritritol ve melamin kombinasyonu en çok kullanılan şişme-kabarma özelliğine sahip alev geciktiricilerdendir. Şişme-kabarma özelliği için poliol gibi kömürleşmeyi destekleyen karbonifik maddeler, fosfat gibi asit kaynakları (katalizör) veya azot kaynağı gibi gaz kaynakları gerekmektedir. Polimerin bozunması esnasında, fosfatlar fosforik asite, polioller de esterifikasyona uğrarlar. Yüksek amonyum içerikli amonyum polifosfat kömürleşen tabakanın gözenekli bir ürüne dönüşmesine yardımcı olmaktadır. Bu oluşan tabaka malzemeyi alevden, ısıdan ve oksijenle temastan korumaktadır. Kendiliğinden şişme-kabarma özelliğine sahip maddeler bu üç özelliği de göstermektedir. Şişme-kabarma özelliği gösteren bu kimyasalların bozunma ürünleri halojenler gibi zehirli ürün olmayıp, sadece amonyak ve buhar olduğundan çevreyle dost olarak görülmektedir [14].

Azot içerikli alev geciktiriciler

Bazı polimerlerin (yün, ipek, deri, vb.) yapısında doğal olarak bulunan azot, polimerin belli bir orana kadar aleve dayanıklılık göstermesini sağlamaktadır. Sentetik polimerlerdeki azot ise malzemenin yanmaya karşı direncini pek etkilememektedir. Belli sayıdaki azot içerikli organik bileşikler reaktif alev geciktirici olarak belli polimerler için kullanılabilir. Bunlar; triazinler, izosiyanürler, üre, siyanürik asit ve türevleridir. Bunlardan bazıları ise katkılı alev geciktiriciler olarak da fosfor bileşikleriyle beraber selülozik tekstiller için kullanılabilir. Azotun alevlenmeyi geciktirmedeki mekanizması tam olarak bilinmemekle beraber açığa çıkan azot gazının veya amonyağın uçucu polimer bileşiklerini seyreltmesi ve böylece yanmayı zorlaştırdığı üzerinde durulmaktadır. Bazı ahşap ürünler için amonyum tuzları, metal-amin kompleksleri de kullanılmaktadır [14].

Azot içeren yanma önleyiciler çevre dostudur; çünkü daha az toksiktirler ve polimerlerde bulunanlara ek olarak element barındırmazlar. Yanma sırasında dioksin ve halojen asitleri gibi yan ürünü yoktur ve düşük duman evrimi oluşmaz. Aynı

zamanda geri dönüşüm için de uygundur. En önemli reaktif tip organik azotlu yanma önleyiciler melamin ve türevleridir. Klorlu kauçuk, vinil ve epoksi kaplamaları gibi değişik melamin fosforik asit tuzlarının oluşturduğu kaplamalar, katı poliüretan köpüğü ya da naylon sistemlerde uygulanmışlardır ve iyi yanma önleyicilik bahşederler. Yanıcılığı azaltmak için yaygın olarak kullanılan bir strateji, piroliz bölgesini soğutmak için endotermik olarak su evrimi sağlayan hidratlı alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gibi bileşimlerin kullanımını içerir. Varlıkları reçinenin hidrolizini sağladığı ve ayrışmaya yol açtığı için bunların poli(siyanürat)larla kullanılmamasına özen gösterilmelidir. Özlerinde yanma önleyici özellikler olan yeni azotlu polimerler geliştirilmektedir. Oksazen reçinesi bu yeni gelişmelerden biridir. Avantajları; iyi mekanik ve elektrik özellikler, iyi işlenme karakteristikleri ve düşük yoğunluk, az zehirlilik ve az aşındırıcılık olarak özetlenebilir. Polimere $-\text{NH}-$ bağı ilave edilmesinin daha iyi yanma önleyicilik özelliğine sahip olduğu ortaya çıkmıştır [14].

Silikon içeren alev geciktiriciler

Genellikle tüm silikon bileşikleri aleve dayanıklı malzemeler elde etmek için kullanılmaktadır. Örneğin bunlardan bazıları; silikonlar, silikalar, organosilanlar ve silikatlardır. En yaygın olarak kullanılan tür ise poliorganosiloksanlar'dan polidimetilsiloksan'dır (PDMS). PDMS'in polikarbonat ve poli(eter imit) ile çeşitli oranlarda oluşturulan blok kopolimerlerinin aleve dayanıklılığı artırdığı tespit edilmiştir. Polikarboksilan ve polisilastiren gibi seramigimsi polimerler çeşitli termoplastik malzemeler için karışımları halinde hazırlanarak kullanılabilir. Araştırmalar, değişik polimerik malzemelere nispeten az miktarda silikon bileşimleri eklenmesinin, hem yoğunlaşma evresinde tabaka oluşturma, hem de buhar evresinde aktif radikallerin tutulması yoluyla, onların yanma önleyiciliklerini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Bunlar çevre dostu toplumsallar olarak değerlendirilir; çünkü kullanımları mevcut malzemelerle karşılaştırıldığında çevre üzerindeki zararlı etkide bir azalmaya yol açarlar.

Bu tür silikon içeriklilerin uygulandığı malzemenin ısı salma hızını düşürdüğü; fakat toplam salınan ısıнын aynı kaldığı belirlenmiştir. Bunun birincil nedeni, bu tür

karışımların polimerin üzerinde seramik yapıya benzer bir tabaka oluşturmasıyla toplam kütle kayıp hızını düşürüyor olmasıdır.

Yakın bir geçmişte polimer–kil (silikat tabakalı) nanokompozitlerine ilgi artmıştır. Kil ve kaolin gibi silikon malzemelerden elde edilen organik-inorganik nanokompozitler, yayınlarda yeni bir kavram olarak ortaya çıkmaktadır. Kütlece %3–5 gibi düşük bir silikat içeriğine sahip nanokompozitlerin koni kalorimetresiyle yapılan analizleri sonucunda ortalama ısı salma hızının düştüğü görülmüştür. Fakat kömürleşen tabakanın miktarı çok az arttırılabilmektedir. Genel olarak, silikon içeren alevlenmeyi geciktirici katkı maddelerinin polimerin bozunması esnasında koruyucu bir yüzey tabakasının oluşumuna yardımcı olduğu belirtilmektedir [14].

Bor içerikli alev geciktiriciler

Boratlar ve borik asit, özellikle halojen polimer sistemleriyle, sinerjik etkisi olan yanma önleyicilerdir. Bor bileşikleri yoğunlaşma evresinde harekete geçip ayrışma sürecini CO ya da CO₂ yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirirler. Aynı zamanda, yanma önleyiciliğin, karbon oksidasyonunu önlemek için oksijen ulaşımına bir bariyer görevi yapan koruyucu bir tabaka oluşumuyla ilgili olduğu varsayılmaktadır. Hidrasyonla suyun buharlaşmasından ötürü polimer yüzeyinde şişme-kabarma özelliğinde kömürleşen bir tabaka oluşumunu desteklemektedirler. Böylece polimerin yığın özellikleri alevden kaynaklı olan ısıdan etkilenmemektedir. Bor içerikli katkıların kömürleşen tabaka oluşumunu artırmaları, endotermik dehidrasyonla su çıkışına neden olmaları ve böylece gaz fazındaki ürünleri seyreltmesiyle aleve dayanıklı özellik kazandırdıkları anlaşılmaktadır. Siklik borat esterleri selülozik malzemeler için kullanılabilir, borik asit ve polioller ise sert poliüretan köpüklerine katılmaktadır [14].

Bor içeren yanma önleyiciler, antimon oksit gibi geleneksel yanma önleyicilere kıyasla daha ucuz, daha az toksik alternatifler olarak geliştirilmektedir. Önceleri aromatik borik asitler kullanılırdı; ancak artık devre dışı kalma sürecindedir.

Polimerik alev geciktiriciler

Birçok avantajı olmasına rağmen polimerik alev geciktirici katkı maddeleri çok az kullanılmaktadır. Polimerik katkılar diğer katkı maddeleri gibi malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini pek fazla değiştirmemektedir. Çevresel etki bakımından da diğerlerine nazaran daha az risk taşımaktadır. Polidibromostiren ve polifosfazinler bu türdeki katkı maddelerine örnektir. Diğer bir açıdan bakıldığında ise birçok aleve dayanıklı polimerik malzemelerin diğer polimerlerle blok kopolimerleri ve karışım halinde hazırlanarak kullanılması mümkündür.

2.2.4 Alev geciktirme etkinliğinin tayini

Polimerlerin aleve karşı gösterdikleri davranışlarını tam anlamıyla analiz edebilmek için birtakım standart test yöntemlerini uygulamak gerekmektedir. Malzemenin aleve dayanıklılığını belirlemek için yapılan testler gerek malzemenin türü, şekli ve boyutları ve gerekse testin yapıldığı cihaz anlamında birbirinden ayrılmaktadır. Örneğin malzeme (substrat) olarak ahşap, kâğıt kaplamaları, tekstil ürünleri ve polimerlere uygun olan farklı türlerde test yöntemleri mevcuttur. Bu malzemeler için tutuşabilirlik, malzemenin kendi kendine sönebilme zamanı, yüzeyin alev alabilirliği ve duman oluşumu gibi sonuçlar alınabilmektedir. Ayrıca, yanan bölgeyle ilgili olan testin uygulandığı geometri de önem taşımaktadır. Yani, malzemenin üst bölgesine ya da alt kısmına dikey veya yatay olarak alev uygulanabilmekte; ya da alev belli bir açıyla malzeme ile temas ettirilebilmektedir.

Uygulanan testler arasında, tutuşabilirliğin belirlenmesinde en önemli testin LOI, yani sınırlayıcı oksijen indis testi olduğu görülmektedir. NIST (National Institute of Standards and Technology)'de yapılan bir araştırmaya göre de alevlenme esnasındaki en önemli değişkenlerden birinin ısı salma hızı olduğu belirlenmiştir [14].

Malzemenin alev alabilirliğinin belirlenmesinde kullanılabilecek olan bazı testler Çizelge 2.3.'te özetlenmiştir [15].

Çizelge 2.3. Yanma karakteristiğini belirleyen test yöntemleri

Test No	Test Tipi	Test Sonuçları
ASTM D2843	Duman yoğunluğu	Yanma basamaklarında oluşan dumanın miktarı, dumanın oluşma hızı
ASTM D2863 (ISO 4589-2)	Sınırlayıcı oksijen indisi (LOI)	Malzemenin yanması için gereken en az hacimce %O ₂ miktarı
ASTM D635	Yatay pozisyonda plastiklerin yanma hızı ve yanma süresi	Çubuk şeklinde, levha veya panellerden kesilmiş plastiklerin yatay pozisyonda doğrusal yanma hızı ve yanma süresi
ASTM D1929 (ISO 871)	Plastiklerin tutuşma sıcaklığının belirlenmesi	Sıcak hava fırını içerisinde plastiklerin flaş tutuşma sıcaklığı ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı tayini
ASTM D380112 (UL 94) (ISO 9772) (ISO 9773)	Dikey pozisyonda plastiklerin karşılaştırmalı yanma davranışları testi	20 mm lik önceden ayarlanmış alevin dikey pozisyondaki numuneye tutulmasıyla yanma davranışlarının karşılaştırılması
ASTM E1354	Oksijen ortamında ısı ve görünür duman çıkış hızının belirlenmesi	Numunenin ağırlık kayıp hızıyla ısı salma hızı arasındaki ilişkiden bulunan etkin yanma ısısı ve duman oluşum miktarı

2.3. Borlu Bileşikler

2.3.1. Bor hakkında genel bilgiler

Peryodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan ibarettir. Borun ilk üç iyonlaşma enerjileri bu grubun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktür. Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. İlk iyonlaşma potansiyeli 8,296 eV olarak oldukça yüksek, sonraki iki değer ise çok daha fazladır. Böylece B^{+3} iyonları üretebilmek için gerekli olan toplam enerji, iyonik bileşiklerin örgü enerjileri veya çözültide bu çeşit iyonların hidrasyonu tarafından sağlanabilen enerjiden çok daha fazladır. Sonuç olarak katyon oluşturmak için basit elektron kaybının bor kimyasında yeri yoktur. Bunun yerine kovalent bağ oluşumu bor bileşiklerinde daha büyük önem taşır; bu haliyle reaksiyonları ve nitelikleri bakımından diğer ametallere, özellikle silisyuma benzemektedir. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken; kristal bor kolay reaksiyon vermez. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Elementel bor, metaller ve ametaller arasındaki sınırdadır. Yarı iletken olup, kimyasal olarak yarı metal olarak sınıflandırılır [16].

Bor mineralleri insanlık tarihi boyunca kullanılmıştır. Bugün, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara bakıldığında bor ürünlerinin tekstil elyaflarından camlara, nükleer uygulamalardan yeni ve ileri müknaatlara, hatta gübrelerle kadar çok büyük bir yelpazede kullanıldığı görülmektedir. Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler, pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir “teknolo-ekonomik” unsur haline gelmiştir [17].

Ülkemizin sahip olduğu bor yatakları zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerdendirilmesi gereği açıkça görölmektedir. Dünyada ve Türkiye’de bor yatakları, bor minerali üretimi, bor bileşiklerinin üretim yöntemleri, kullanım alanları, yeni teknolojiler, geleceğe damgasını vuracak ileri teknoloji uygulamaları ve pazar durumları incelendiğinde aşğıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Bor yatakları dünyada birkaç bölgede yoğunlaşmıştır ve en önemli yataklar Türkiye’de bulunmaktadır.
- Bor bileşikleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri, üretim yöntemleri, tüketim miktarı, teknoloji ve kullanım alanlarına göre iki ana grup kapsamında ele alınabilir; Ticari boratlar ve özellikli bor bileşikleri.
- Türkiye maden konsantratörlerinin yanında bu iki ana gruptan sadece birincisinde olmak üzere bazı ticari borat bileşikleri üreten tesislere sahiptir.
- Bu tesislerin kurulmasında Türkiye iyi teknolojileri temin edememiş, teknolojik sorunlarla uğraşmak durumunda kalmıştır.
- Bu bakımdan ülkemiz ticari boratlar kapsamında arzu edilen düzeye gelememiştir.
- Özellikli bor bileşikleri açısından bu durum daha da vahim bir görünüm arz etmekte ve bu alanda kesinlikle atılımlar yapılması gereği bulunmaktadır.
- Türkiye, dünya bor rezervlerinin üçte ikisine sahip olmasına rağmen pazar payını ancak %20-30’lara artırabilmiştir.
- Ticari borat bileşikleri klasik kimyasal üretim teknolojileri ile üretilmekte, yaygın bir şekilde ve birbirinin yerine geçerek kullanılabilir.
- Özellikli ürünler daha ileri üretim teknolojileri gerektirmekte, üretim miktarı sınırlı olmakta ve genellikle ileri teknoloji ürünlerinde kullanılmaktadır.

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye, bor minerali ve ticari boratlar üretiminde belirli bir yerde olup jeopolitik konumu ve sahip olduğu diğer değerlerle birlikte düşünöldüğünde stratejik önemde bir kaynağın başında bulunmaktadır. Ancak bu ulusal avantajın en iyi şekilde değerdendirilebilmesi ve

dünya ölçüsünde üstün bir rekabet gücü kazanılması için ürün çeşidini artırması ve özellikli bor ürünleri üretimine geçmesi gerekir [17].

Bor üretimi ve kullanım alanları

Bor cevherlerinin yapılarındaki kil bileşiklerinin arındırılması için uygulanan zenginleştirme işlemi ile elde edilen konsantre ürün ham bor olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri ham bor ve/veya öğütülmüş ham bor halinde piyasaya sanayi girdisi olarak çok sınırlı alan ve miktarlarda (Toplamin % 10' u kadar) sunulabilmekte, geriye kalanı ise genelde ara ürün olarak nihai ürün üretiminde girdi olan rafine bor bileşiklerine dönüştürüldükten sonra kullanılabilir. Ham ve rafine ürünler dışında genellikle ileri teknoloji gerektiren metotlar ile rafine bor ürünleri kullanılarak dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan, bor sektöründe nihai ürün olarak ta sınıflandırılan 175 civarında özel bor bileşikleri mevcuttur. Bu özel bor bileşiklerinin her biri farklı sektörlerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır.

Bor, bor alaşımları, bor tuzları ve organometalik bor kompleksleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesidirler ya da başka maddelere katılarak onlara ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırır. Bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanlarını; Susuz borik asit (bor oksit), sodyum bor hidrür, potasyum bor hidrür, boranlar, metal borürler, disodyum oktaborat tetrahidrat, bor triklorür, çinko borat, metalik (elementel) bor, ferrobor, bor karbür, bor nitrür ve bor fiberleri olarak sıralayabiliriz [16].

Bor minerallerinin en önemli özelliklerinden birisi de yakıt olarak kullanılabilmesidir. Borun yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması nedeniyle borlu yakıtlar aynı zamanda çevreci yakıtlar olarak nitelendirilmektedir. Bu nedenle kara ve deniz taşıtlarında da yakıt olarak kullanılması çalışmaları vardır.

Bor, yakıt üretiminde kullanılmasının yanı sıra kompozit malzeme üretiminde de kullanılmaktadır. Havacılık sanayinde üretilen araçlarda kullanılan malzemelerin büyük bir bölümünü borlu kompozit malzemeler teşkil eder [18].

Bunun dışında bor bileşikleri ve mineralleri Çizelge 2.4.'te gösterildiği gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Bor mineralleri ve borlu bileşiklerin yangın geciktirici olarak kullanılması

Bor kendisinin oksit olması, ergime ısısının 2300 °C olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici madde olarak kullanılır veya bu özellikteki maddelerin içerisine değişik oranlarda katılır. Özellikle, çinko borat, boraks, amonyum floroborat ürünleri olan yangın önleyiciler antimon trioksit ile birlikte kullanılmakta olup dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı için üstün bir mamuldür. Ancak maliyetleri, alümina trihidrat, magnezyum hidroksit bileşimli olan yangın önleyicilere nazaran daha yüksektir. Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroborat gelir [11].

Çizelge 2.4. Bor bileşiklerinin kullanım alanları

Cam sanayii	Isıya karşı dayanıklılık, yüzey sertliği ve dayanıklılık gibi özelliklerin istendiği özel camların üretiminde borik asit ve boraks kullanılmaktadır. Pencere camı, şişe camı gibi sanayilerde ender olarak kullanılır.
Seramik sanayii	Yer karoları gibi seramiklerin yüzeylerindeki kaplamalar emaye fritten yapılır. Bu emayelerin akışkanlıklarını arttırıp, yoğunluklarını ve doymuşlaşma ısılarını düşürmek için boraks ve borik asit kullanılır.
Temizlik sanayii	Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle, % 10 boraks ve toz deterjanlara da beyazlatıcı etkisini arttırmak için % 10-20 arasında sodyum perborat katılır.
Ahşap sanayii	Ahşap malzemelerin kullanım sürelerinin uzatılması için, borik asit ve borakstan elde edilen % 30 luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş ahşap malzemeler yavaş yavaş kurutulduğunda, bozulmadan ve çürümeden uzun süre kullanılabilir.
Yanmayı Önleyici Maddeler	Borik asit ve boratlar selülozik maddelerin, ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.
Tarım	Bitki örtüsünün geliştirilmesi için gübre sanayiinde, borik asit ve boraksın bileşiminden elde edilen oktaborat yapımında, veya istenmeyen otların temizlenmesi için tarım ilacı yapımında kullanılır.
Metalurji sanayii	Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, floroboratlar ve floroborik asitler ise, kalay, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak, çeliğin sertliğinin arttırılmasında ise ferrobor kullanılır.

2.3.2. Boratlar

Borun oksijenle bağ kurmaya çok yatkın olmasından dolayı bu bileşiklere genel olarak borat denilmektedir. Doğada şu ana kadar 230 farklı borat tipi keşfedilmiştir. Gelişen teknolojinin getirisi olarak daha fazla çeşit boratın keşfedilmesi beklenmektedir. Doğada bulunan bu boratlar, diğer çeşitli elementlerle bileşik oluşturmuştur. Bunlardan bir kısmı cam, seramik, porselen endüstrisinde ve alev geciktirici malzeme geliştirilmesinde kullanılır.

Elementel bor atomu ile oksijen atomunun bağlanmasıyla oluşan boratlar, bünyesinde B-O veya B-OH gruplarını bulunduran yapılardır. Basit boratlarda her bir bor atomu üç oksijen atomuna bağlanır. Bu nedenle H_3BO_3 gibi bor türleri yapılarında sadece trigonal BO_3^{3-} birimlerini içerirler. BO_3^{3-} birimleri birleşerek çeşitli polimerik zincir ve halka yapısı oluşturur. Birçok kompleks borat yapılarında BO_3 birimlerinin yanı sıra BO_4 birimleri de mevcuttur. Polimerik borat birimleri, temel yapı blokları olarak adlandırılan, belirgin ve tekrarlanan polimerik alt birimleri içerir. Bu temel yapı bloğu, tekrarlanan birimdeki bor atomunun yukarıda bahsedildiği gibi 3 ya da 4 koordinasyon sayısına göre sınıflandırılır ve zincir, düzlem ya da üç boyutlu ağ yapısı oluşturmak üzere yönlendirler [16].

Boratlar, hidratlı ve hidratsız boratlar olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Hidratlı boratlar, yapısında B-OH gruplarını ve H_2O kristal su birimlerini bulundururlar. Bu nedenle tamamen hidratlı formdaki temel borat birimleri $B(OH)_3$ ve $[B(OH)_4]^-$ 'dir. Üç koordinasyonlu bor atomunun oksijen atomu ile bağlanması sonucu trigonal- BO_3 (Δ) grubu, dört koordinasyonlu bor atomunun oksijen atomu ile bağlanması sonucu ise tetragonal- BO_4 (T) grubu meydana gelmektedir.

Hekzaboratlar, yapılarında 3 adet BO_3 (Δ) ve 3 adet de BO_4 (T) grubu içeren borat türleridir. Sistemdeki metal katyonu ise H_2O molekülleri ve OH grupları ile koordine edilir. Hekzaborat anyonunu diğer borat anyonlarından ayıran en önemli özellik, diğer borat anyonlarında oksijen atomu köşelerdeki iki bor atomu tarafından paylaşılamayıp OH grubu oluşturmak üzere hidrojen atomuna atak yaparken;

hekzaboratlardaki oksijen atomu üç halkanın ortak elemanıdır. Ticari olarak en büyük ilgi, mineral ve sentetik boratların hidratlı formları üzerinedir. Hidratlı borat bileşikleri $\alpha M_xO \cdot b B_2O_3 \cdot c H_2O$ formülü ile ifade edilebilir (M^{2+} , dikasyonlar için $X=1$; M^+ , monoanyonlar için $X=2$ 'dir) [16].

Kalsiyum boratlar

Bir hekzaborat türü olan kolemanit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$), alev geciktirici malzeme alanında kullanılan ve en çok bilinen kalsiyum borattır. Kolemanit ($290^\circ C - 300^\circ C$) hariç tüm kalsiyum boratlar düşük dehidratasyon sıcaklığına sahiptir ve bu düşük dehidratasyon sıcaklığına sahip sentetik kalsiyum boratlar yalıtım ve dolgu malzemelerinde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. $CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ formül yapısına sahip bir diğer kalsiyum borat türü de Nobleit mineralidir [16].

Nobleit ($CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$)

Doğal Nobleit, Amerika Birleşik Devletleri'nin Kaliforniya eyaletinde Death Valley bölgesinde Furnace Creek borat maden yataklarında yer alan bir mineraldir ve adını 1909 yılında Dr. Levi F. Noble tarafından almıştır. Nobleit minerali suda çok az çözünen; ancak asit ilavesi ile çözünür hale geçen bir mineraldir. Termal olarak incelendiğinde $465^\circ C$ 'da camsılaştığı, $610^\circ C$ 'da ise tamamen eridiği gözlenmiştir. Bir hekzaborat çeşidi olması ile kristal yapısı bakımından gowerit ($CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) ve tunellite ($SrO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$) benzemektedir [16].

Nobleit, sıcak suda kısmen, soğuk suda ve metanolde ise çok az çözünebilen bir mineraldir. Soğuk derişik asitlerde ve güçlü alkaliler içerisinde hızla çözünür; ancak %30'luk H_2O_2 çözeltisi içinde çözünürlüğü daha yavaştır. Nobleit'in derişik sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda, jips kristalleri ve borik asit elde edilir.

Bir kalsiyum borat türü olan Nobleit, sentetik olarak elde edilebilir ve çeşitli ticari uygulamaları için üretim prosesi geliştirilebilir [16].

Goverit ($CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$)

Doğal Goverit minerali de Nobleit mineralinde olduğu gibi Amerika Birleşik Devletleri'nin Kaliforniya eyaletinde Death Valley bölgesindeki Furnace Creek borat maden yataklarında yer alan bir hidratlı kalsiyum borat çeşitidir ve ilk olarak 1955 yılında keşfedilmiştir. Nobleit minerali ile aynı B_2O_3/Ca mol oranına sahip olmasına karşın 1 mol daha fazla kristal suyu içermektedir. Kristal yapı itibariyle 2 adet 6 üyeli B-O halkasına tetrahedral bor atomunun (BO_4) ortak katılımı ile $[B_5O_8(OH)]^{2-}$ temel birimi meydana gelir [16].

Hekzahidrorit ($Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$)

Doğal bir mineral olan Hekzahidrorit bir diğer adıyla Ca-monoborat dihidrat, ticari olarak da kullanılan pentahidrorit mineraline benzer özellikler taşımaktadır. Mineral yatakları ağırlı olarak Rusya'da yer almaktadır. Oda sıcaklığında suda çözünmez, alkolde ya da seyreltik asitte çözünür. Termal analizi incelendiğinde $107^\circ C$, $123^\circ C$ ve $160^\circ C$ 'da üç tane güçlü endotermik pik verir. $700^\circ C$ 'da ise güçlü bir ekzotermik pik gözlenir [16].

Fabianit $Ca[B_3O_5(OH)]$

Doğal bir mineral olan Fabianit ($Ca[B_3O_5(OH)]$), bir diğer kalsiyum borat türüdür. Yapı, $[B_3O_5(OH)]_n^{-2n}$ birimlerini içeren tabakalardan oluşur. Bu tabakalar ise kolemanit benzeri çapraz bağlı zincirlerden meydana gelir. Yapısında 1 adet BO_3 ve 2 adet BO_4 gruplarını içeren dimerik yapıda halkalar bulunmaktadır ve daha çok $CaB_3O_5(OH)$ formundaki sentetik haliyle gösterilir.

Fabianit mineralinde, Ca atomu iki hidroksil iyonu ve altı oksijen atomu ile koordine halde bulunurken, sentetik formunda altı yerine beş oksijen atomu ile koordine durumdadır. Kristal yapıdaki simetrisi monoklinik iken, sentetik formunun simetrisi ortorombiktir. Suda çok az çözünür [16].

Sodyum Tetraborat (Boraks)

Doğada renksiz ve saydam olarak bulunan bir mineraldir. İçerdiği bazı maddeler nedeniyle pembe, sarı, gri renklerde bulunur. Sertliği 2-2,5 mohs, özgül ağırlığı 1,7 g/cm³, B₂O₃ içeriği %36,5 'tir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkolite dönüşebilir. Tinkal ülkemizde Eskişehir'in Kırka ilçesinde çıkmaktadır.

Kullanım Alanları

- Cam, porselen ve seramik eşya sanayii
- Yanmaz, daha yerinde deyiimiyle, geç alevlenir eşya yapımı (itfaiye giysileri, elektrik kabloları, fren balataları, atom reaktörleri vb sistemlerde soğutucu ya da ısınmayı geciktirici, yüksek enerjili yağ)
- Cam yünü (ve onun kullanıldığı yüzlerce alan)
- Tekstil kimyasalları, deri giysileri
- Fotoğraf kimyasalları
- Mobilya ve benzeri ahşap eşyayı koruyan sıvılar
- Yapay gübre katkı maddesi
- Kağıt sanayii ürünleri, yapıştırıcılar
- Böcek öldürücüler
- Krem, pudra ve deodorant (koku giderici) gibi kozmetikler
- Diş macunu, merhem, deri ve göz hastalıkları antiseptikleri gibi ilaçlar,
- Sabun, çamaşır ve bulaşık tozları.

3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

LeVan ve Tran, alev geciktirici uygulamalarda borun rolünü incelemişlerdir. Çalışmada, Southern çam odununa, boraks-borik asit ağırlıkça 0 dan %20 oranına kadar farklı yükleme derecelerinde uygulanmıştır. Yanma testleri sonuçlarından değerlendirilmiştir ki borik asitin %7,5'ten fazla yüklemesi, alev geciktirici sınıflandırması için ASTM E 84 sınıf 1 ile uygunluk göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre; alev geciktiriciliğin, kimyasalların yükleme derecelerinin bir fonksiyonu olduğu ileri sürülmüştür [19].

Von Bonin US 5034056 kodlu patent çalışmasında, aleve karşı dirençli malzeme üretiminde kullanılan $Al(OH)_3$ 'e, doğal ya da sentetik kalsiyum borat mineral veya ürünlerinin ilave edilmesinin alev geciktirici etkiyi arttırdığını ifade etmiştir. Bu duruma göre kullanılabilen uygun kalsiyum borat türleri, Kolemanit, Nobleit, Fabianit, Goverit, Pandemit, Meyerhoferit, İnyoit vb'dir. Çalışmaya göre kalsiyum borat türünün yanı sıra karışımda %35-60 aralığında $Al(OH)_3$ varlığının alev geciktirici olarak ideal sonuç vereceği belirtilmiştir [20].

Gündüz ve Arkadaşları, alev geciktirici alkit boya sentezini incelemişlerdir. Bu çalışmada bispiridinbistribromofenokso bakır(II) kompleksi ve polidibromofenilen oksit bileşikler uzun yağlı alkit ve stirenli alkit reçinelere katılarak alev geciktirici reçineler elde edilmiştir. Bileşiklerin her ikisi de alkit reçineler ile karıştırıldığında çok iyi alev geciktirici etki göstermişlerdir. Katkılar partikül boyutları 10µm altında oluncaya kadar bilyeli değirmenlerde öğütüldükten sonra reçinelerle reaksiyona sokulmadan fiziksel olarak eklenmiştir. Elde edilen numuneler için LOI tayini yapılmış ve değerleri 26 olarak elde edilmiştir [21].

Gao ve Arkadaşları, resol türü fenol formaldehit reçine sentezini borik asit varlığında gerçekleştirmiş ve bor kaynağının reçineye alev geciktirici etkisini limit oksijen indis tayini ile incelemişlerdir. Termal gravimetrik analiz (TGA) ve spektroskopik (FT-IR) karakterizasyonların yanı sıra borik asit içeren fenol formaldehit reçinenin mekanik

ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Bunun sonucunda bor katkılı reçinenin daha üstün mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir [22].

Baysal, borlu bileşikler ve doğal sepi maddeleriyle emprenye edilen sarıçam odununun yanma özelliklerini incelemiştir. Çalışmada, borik asit ve boraks karışımı (7/3:m/m) ile işlem görmüş sarıçam odununun yanma özellikleri incelenmiştir. Sonuçlara göre; doğal sepi maddeleri genel olarak incelenen yanma parametreleri üzerinde negatif yönde etkiye bulunmuştur. Doğal sepi maddelerinin ardından uygulanan ikincil bor emprenyesi ile doğal sepi maddelerinin her üç yanma aşamasında yanma parametreleri ile ilgili, olumsuz özelliklerinin birçoğu istatistiksel anlamda önemli ölçüde azaltılmıştır. Dolayısıyla sepi maddeleri ile borlu bileşiklerin birlikte emprenyesinde borlu bileşiklerin dış kullanımlarda kısa sürede odundan yıkanarak uzaklaşması özelliğinin giderilmesine yönelik ileri araştırmalara ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir [23].

Duquesne ve Arkadaşları, yılında yaptıkları çalışmalarında metalik yüzeyler için alev dayanıklı boyalar üzerinde çalışmışlardır. Alev geciktirici katkı maddesi olarak amonyum polifosfat (APP) kullanmışlardır. Çalışma aşağıda belirtilen 5 farklı bağlayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir:

- a) Sübstitüe stiren akrilat-Newtonian akışa sahip
- b) Sübtitüe stiren akrilat metakrilat-Newtonian akışa sahip
- c) Stiren akrilat metakrilat-Newtonian akışa sahip
- d) Sübstütie stiren akrilat- Thixotropic
- e) Stiren akrilat metakrilat- Thixotropic

bağlayıcılar kullanılarak alev dayanıklı boyalar hazırlanmıştır. İlk önce bağlayıcılar ksilende çözülmüş, daha sonra çözeltiye APP eklenmiş ve diğer malzemeler eklenerek toplamda %5 fosfat içeren boyalar hazırlanmıştır. Daha sonra bu boyaların karakterizasyonunu yapmak amacıyla; termogravimetrik analiz, katı hal NMR, FTIR ve alev dayanımı testleri yapılmıştır. Bu çalışma, bir alev geciktirici boyada bağlayıcının ne kadar önemli olduğunu kanıtlamıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; alev geciktirici ile en iyi reaksiyonu Newtonian akışa sahip sübstitüe stiren içeren bağlayıcılar vermiştir. Çapraz bağ içeren bir reçinede termal yalıtım iyileştirilmek

istendiği zaman test şartlarında kullanılan bağlayıcının akıcılık özelliklerinin çok önemli olduğu gözlenmiştir [24].

Aslan ve Özkaya, odun esaslı levhaların yanma dayanımını araştırmışlardır. Deneyde, fırça ile sürme ve daldırma yöntemleri, potasyum karbonat ($2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$), boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ve wolmanit-CB maddeleri ile Kontrplak, OSB, MDF levhaları kullanılmıştır. Yanma deneyleri, DIN-4102 Part:1 standardı B1 Yanma sınıfına göre hazırlanmış deney düzeneklerinde yapılmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre, yanma tehlikesinin bulunduğu yerlerde malzeme olarak MDF'nin, yanmayı geciktirici madde olarak da potasyum karbonatın kullanılması gerektiği ve ayrıca kimyasal madde nüfuzu için kullanılan yöntem olarak daldırma yönteminin çok iyi sonuç verdiğini saptamışlardır [25].

Martin ve Arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, bor türevi içeren novalak türü fenol formaldehit reçinenin alev geciktirici etkinliği incelenmiştir. Ürün; Novalak, bis(benzo-1,3,2-dioksaboranil) oksit ve bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboranil) oksitten elde edilmiştir. Karakterizasyon, H-NMR, C-NMR, TGA ve LOI ile gerçekleştirilmiştir. Boş Novalak'a göre bor bileşiği ile modifiye edilmiş reçinenin limit oksijen indis (LOI) değerinin %24,6'dan 38,2'ye yükseldiği, dolayısıyla alev geciktirici etkinliğin arttığı, reçinenin daha dayanıklı hale geldiği tespit edilmiştir [26].

Jimenez ve Arkadaşları çalışmalarında aleve dayanıklı kaplamaların performansının karakterizasyonunu incelemişlerdir. Kaplamada bağlayıcı olarak; epoksi-amin reçine (diglisideter bisfenol A) ve alev geciktirici katkı olarak; amonyum polifosfat (APP) ve borik asit kullanılmıştır. Katkısız, APP katkılı, borik asit katkılı ve her iki katkı malzemesini de içeren kaplamalar hazırlanmıştır. Yangın testleri için kaplama, üzerine kum püskürtülmüş çelik panellere uygulanmıştır. Deneyin ilk aşamasında endüstriyel ölçekte büyük fırınlar kullanılarak yanma özellikleri incelenmiştir. İkinci aşamada; alev dayanımı testi, termogravimetrik analiz, mekanik direnç testi ve viskozite ölçümü yapılmıştır. Büyük ölçekli fırınlarda yapılan yanma testi ile formulasyonlara ait zaman-sıcaklık profili elde edilmiştir. En iyi sonuç APP ve borik

asit beraber kullanıldığında gözlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları da termal kararlılığın en iyi bu formülasyonda olduğunu göstermiştir. Bu durum yanma sırasında APP ve borik asit arasında bir reaksiyon olduğunu düşündürmektedir. Mekanik dayanım yine bu iki bileşiğin olduğu kaplamada artmıştır. Viskozitede borik asitten kaynaklanan çok az bir düşme gözlenmiştir [27].

Gemci ve Arkadaşları, yaptıkları çalışmalarında tekstil yüzeylerinin yanmaya karşı dirençlerinin arttırılması için Alfa-X adıyla bilinen ticari alev geciktirici sıvı ve alev geciktirici katkı olarak; borik asit, boraks ve çinko borat kullanmışlardır. Bu çalışmada Alfa-X oranı sabit (%50) alınarak ve diğer alev geciktiricilerle ayrı ayrı değişik oranlarda (%5, %7,5, %10) karıştırılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca %100 lük ve %50' lik Alfa-X çözeltisi olmak üzere 11 tane karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler % 100 pamuklu kumaşa emdirilerek apre uygulanmıştır. Kurutulan kumaşlar TS EN ISO 6941'e göre yakma testine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak borlu bileşiklerin kumaşların güç tutuşurluk özelliğini arttırdığı gözlenmiştir. En az yanma % 7,5'luk boraks - % 50 Alfa-x çözeltisinde görülmüştür [11].

Gabr ve Arkadaşları, yaptıkları çalışmalarında alev geciktirici solvent ve emülsiyon bazlı boyaların hazırlanması ve karakterizasyonunu incelemişleridir. Alev geciktirici katkı olarak 3 farklı tipte heksaklorodifosazan(V) kullanmışlardır. Alev geciktirici katkı maddeleri solvent bazlı ve su bazlı boya formülasyonlarına fiziksel olarak katılmıştır. Bu bileşikler, elementel analiz yöntemi ile karakterize edilmiştir. Deneyde kullanılan kaplama (boya) laboratuvar ölçeklerinde üretilmiş, fırça ile odun ve çelik panellere uygulanmıştır. Bu boyaların LOI tayinleri yapılmış; fiziksel, mekaniksel ve korozyon dirençleri ölçülmüştür. Oksijen indis değeri sonuçları; klor, azot, fosfor içeren bu bileşiklerin solvent bazlı alkit ve emülsiyon boya ile karıştırıldığında çok iyi alev geciktirici etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu katkılar boyanın esnekliğini etkilememiştir. Parlaklık ve darbeye dayanım gücü bu katkılarla düşmüş, sertlik ve yapışma direnci artmıştır. Korozyon direnci ise ciddi oranda değişmemiştir [28].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Malzemeler

Boya üretimi için kullanılan stiren akrilik esaslı bağlayıcı, çeşitli boya katkı maddeleri, pigmentler ve dolgu maddeleri Kardelen Boya ve Kimya Sanayi Tic.ve Ltd. Şti.'den temin edilmiştir.

Alev geciktirici katkı maddesi olarak ise Sigma-Aldrich'ten temin edilen %99,5 saflıkta kalsiyum metaborat, %99 saflıkta potasyum metaborat ve % 99,5 saflıkta sodyum tetraborat bileşikleri kullanılmıştır.

Antibakteriyel etkinliğin tayini için kullanılan Escherichia coli ve Staphylococcus aureus bakterileri Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarından temin edilmiştir.

4.2. Numunelerin Hazırlanışı

Boyalar Kardelen Boya ve Kimya Sanayi Tic.ve Ltd. Şti kalite kontrol laboratuvarında ikişer kilo olarak hazırlanmıştır. Su bazlı boya formülasyonunda alev geciktirici katkı, bağlayıcı eklenmeden önce formülasyona eklenip homojen karışım sağlandıktan sonra (yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra) stiren akrilik bağlayıcı eklenmiş ve diğer katkı maddeleri de sırasıyla formülasyona dahil edilerek boya hazırlanmıştır.

LOI ve duman yoğunluğu testi için aynı miktardaki boyalar TS 11162-2 EN ISO 4589-2 standardında [29] belirtildiği gibi kalıplara dökülmüş, etüvde kurutulmuş ve $0,4 \times 1 \times 10 \text{ cm}^3$ ebatında düzenlenmiştir. Su bazlı boya formülasyonlarında genellikle bağlayıcı oranı %16-18 civarındadır. Fakat kalıptan çıkarılınca, kalıbın kırılmadan $0,4 \times 1 \times 10 \text{ cm}^3$ ebatında düzenlenmesi gerektiğinden; kalıba esneklik kazandırmak amacıyla %23 oranında stiren akrilik bağlayıcı kullanılmıştır.

Parlaklık ve renk uygunluğu testleri için ise film kâğıdına 120 mikrometre kalınlığında boya filmleri çekilmiştir. Film kâğıdına çekilen boya filmleri oda sıcaklığında en az 24 saat (su bazlı boyaların tam olarak kuruması için gerekli süre) bekletildikten sonra parlaklık testi ve renk uygunluğu testine tabi tutulmuştur.

4.3. LOI Testi

Numunelerin yanma testleri Dynisco Polymer Test–Limiting Oxygen Index Chamber cihazı (Resim 4.1) kullanılarak yapılmıştır. Testler ASTM D 2863–09 standardına [30] uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen test sonuçları da yine aynı standartta belirtilen yöntemle göre hesaplama yapılarak numune gruplarının oksijen indisi değerleri hesaplanmıştır.



Resim 4.1. LOI test cihazı

4.4. Duman Yoğunluğu Testi

Numunelerin duman yoğunluğu testleri Dynisco Polymer Test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Testler TS 11162-2 EN ISO 4589-2 ve ASTM D 2843-09 standartlarına[29, 31] uygun olarak her bir numune grubu için üçer defa tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen test sonuçlarında ASTM D 2843-09'da belirtilen yöntemle göre duman tarafından absorplanan ışık miktarı ölçülmüş ve yine standartta belirtilen hesaplamalar yapılarak duman yoğunluğu oranı bulunmuştur.

4.5. Viskozite Tayini

Viskozite tayininin yapılabilmesi için öncelikle boya numuneleri 25°C'a soğutulduktan sonra Stormer Viskozimetresi (Resim 4.2) ile TS 5809 ve ASTM D562-10'a [32-33] uygun olarak ölçümler yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucu ASTM D562-10'da yer alan ve Çizelge 4.1. 'e verilen değerlerden yola çıkılarak numunelerin viskozite değerleri Krebs biriminde bulunmuştur.

Çizelge 4.1. İnterpolasyonlarla Krebs değerleri

Seconds for 100 Revolutions	Load, g															
	375	400	425	450	475	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725	750
Krebs Units																
27	100	102	104	106	109	111	113	114	116	118	120	121	123	124	126	127
28	100	102	105	107	110	112	114	115	117	118	120	121	123	124	126	127
29	101	103	105	107	110	112	114	115	117	119	121	122	124	125	127	128
30	102	104	106	108	110	112	114	116	118	120	121	122	124	125	127	128
31	102	104	106	108	111	113	115	116	118	120	122	123	125	126	128	129
32	103	105	107	109	111	113	115	116	118	120	122	123	125	126	128	129
33	103	105	107	109	112	114	116	117	119	121	122	123	125	126	128	129



Resim 4.2. Stormer tipi viskozimetre

4.6. Parlaklık Tayini

Numunelerin parlaklık tayini uygulama kâğıdına 120 mikrometre kalınlığında boya filmleri çekilip 24 saat kurumaya bırakıldıktan sonra TS 4318 EN ISO 2813 e [34] uygun olarak 20, 60 ve 85 açılarda ölçüm yapan Parlaklık ölçer cihaz (Resim 4.3) ile yapılmıştır.



Resim 4.3. Parlaklık Ölçer Cihaz

4.7. Renk Uygunluğu Tayini

Konika Minolta 3600d cihazı ile D65 standart ışığı altında TS 7165'e [35] uygun olarak renk uygunluğunun tayini yapılmıştır. Bu test için boya numunelerinin uygulama kağıdına 120 mikrometre kalınlığında filmleri çekilmiş; 24 saat bekletildikten sonra ölçümler yapılmıştır.

4.8. Antibakteriyel Etkinliğin Tayini

Agar difüzyon test metodu kullanılarak hazırlanan boyaların EC ve SA bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliklerinin olup olmadığı araştırılmıştır.

Yöntem esas olarak test mikroorganizması aşılınmış petri kutusundaki uygun bir agarlı besi yerine uygun bir şekilde eklenen antibakteriyel maddenin ya da antibakteriyel madde içerdiğinden şüphelenilen örneğin, besi yerinde difüze olması ve difüze olduğu alanda test mikroorganizmasının gelişimini engelleyip engellemediğinin belirlenmesi prensibine dayanmaktadır [36]. Bakteri kültürleri besi ortamında 37°C'da 18 saatte yetiştirilmiştir. Test mikroorganizması aşılınmış petri kutusundaki agarlı besi yerine boya numuneleri eklenmiş; numunelerin difüze olması ve difüze olduğu alanda test mikroorganizmasının gelişimini engelleyip engellemediği incelenmiştir.

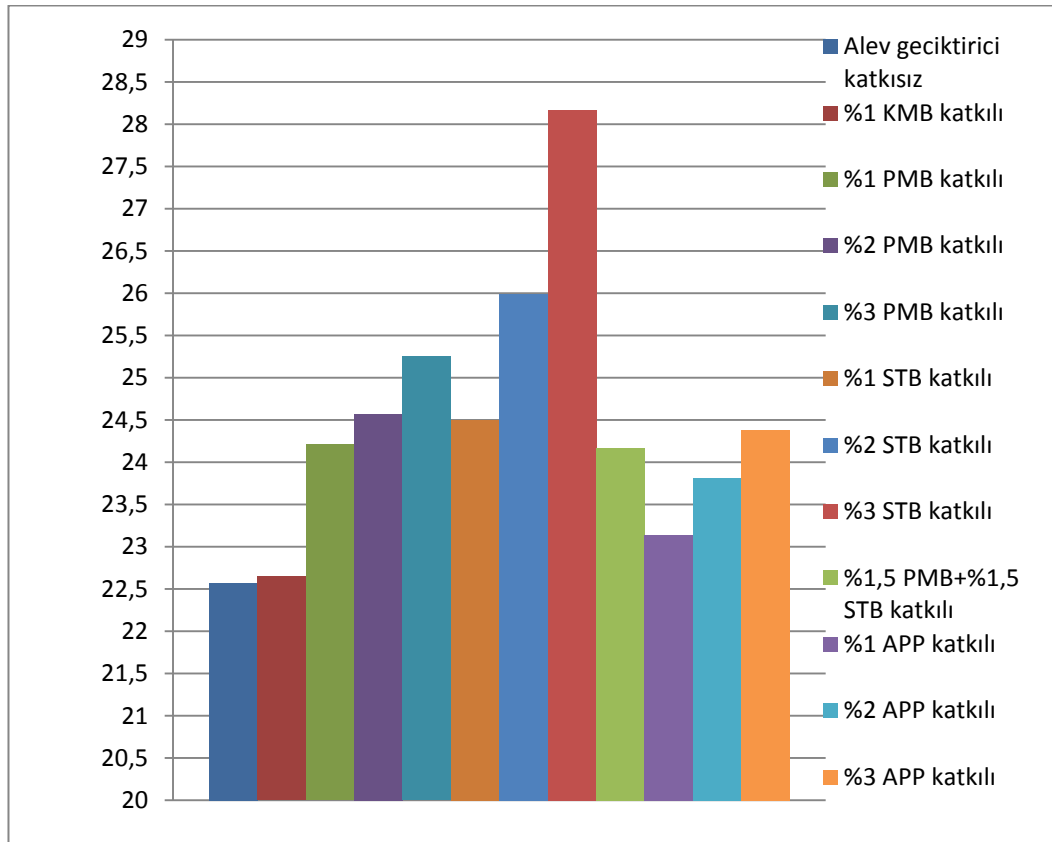
5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. LOI Sonuçları

Uygun şartlar altında TS 11162-2 EN ISO 4589-2 'ye [29] uygun olarak kalıplanıp nemi giderilen numuneler için gerekli olan test şartları sağlandıktan sonra Dynisco Polymer Test–Limiting Oxygen Index Chamber cihazı kullanılarak Limit Oksijen İndisi ölçülmüştür. LOI sonuçları ASTM D2863-09'da [30] verilmiş olan istatistiki hesaplama yöntemine göre bulunmuştur. Örnek bir hesaplama Ek 1'de verilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan değerler ve doğrulama sonuçları Çizelge 5.1'de görülmektedir. Verilen 3 deneyin ortalaması alınarak bulunan LOI değerleri Şekil 5.1'de grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 5.1. LOI Sonuçları

Numune	Deney	Cf	k	OI(%)	d	σ	$(2\sigma/3)<d<(3\sigma/2)$
Alev geciktirici katkısız	1.Deney	22,6	1,25	22,85	0,2	0,207	$0,138<d<0,311$
	2.Deney	22,4	0,5	22,5	0,2	0,167	$0,111<d<0,251$
	3.Deney	22,6	-1,25	22,35	0,2	0,207	$0,138<d<0,311$
%1 KMB katkılı	1.Deney	22,6	-0,26	22,548	0,2	0,152	$0,101<d<0,227$
	2.Deney	22,2	2	22,6	0,2	0,236	$0,157<d<0,354$
	3.Deney	22,4	2,01	22,8	0,2	0,26	$0,157<d<0,354$
%1 PMB katkılı	1.Deney	24,2	-0,83	24,034	0,2	0,209	$0,139<d<0,314$
	2.Deney	24,4	-0,27	24,346	0,2	0,152	$0,101<d<0,227$
	3.Deney	24,4	-0,76	24,248	0,2	0,198	$0,132<d<0,297$
%2 PMB katkılı	1.Deney	24,6	-0,75	24,45	0,2	0,197	$0,131<d<0,295$
	2.Deney	24,4	0,68	24,536	0,2	0,276	$0,184<d<0,414$
	3.Deney	24,4	2,01	24,802	0,2	0,237	$0,158<d<0,355$
%3 PMB katkılı	1.Deney	25	1,92	25,384	0,2	0,228	$0,152<d<0,344$
	2.Deney	25,2	-0,83	25,034	0,2	0,209	$0,139<d<0,314$
	3.Deney	25,2	0,68	25,336	0,2	0,276	$0,184<d<0,414$
%1 STB katkılı	1.Deney	24,4	0,83	24,566	0,2	0,209	$0,139<d<0,314$
	2.Deney	24,4	-0,27	24,346	0,2	0,152	$0,101<d<0,228$
	3.Deney	24,2	2	24,6	0,2	0,237	$0,158<d<0,356$
%2 STB katkılı	1.Deney	26,2	-0,83	26,034	0,2	0,209	$0,139<d<0,314$
	2.Deney	25,4	2,01	25,802	0,2	0,238	$0,159<d<0,358$
	3.Deney	26	0,65	26,13	0,2	0,28	$0,187<d<0,42$
%3 STB katkılı	1.Deney	28,4	-0,83	28,234	0,2	0,209	$0,139<d<0,314$
	2.Deney	28	0,65	28,13	0,2	0,28	$0,187<d<0,42$
	3.Deney	28,2	-0,3	28,14	0,2	0,153	$0,102<d<0,23$
%1,5 PMB +%1,5 STB katkılı	1.Deney	24,2	-0,3	24,14	0,2	0,153	$0,102<d<0,23$
	2.Deney	24	1,92	24,384	0,2	0,229	$0,153<d<0,344$
	3.Deney	24,2	-0,83	24,034	0,2	0,209	$0,139<d<0,314$
%1 APP katkılı	1.Deney	23,2	-0,83	23,034	0,2	0,209	$0,139<d<0,314$
	2.Deney	23	0,65	23,13	0,2	0,28	$0,187<d<0,42$
	3.Deney	23,4	-0,76	23,248	0,2	0,199	$0,132<d<0,298$
%2 APP katkılı	1.Deney	23,4	2,01	23,802	0,2	0,237	$0,158<d<0,356$
	2.Deney	24,2	-0,3	24,14	0,2	0,153	$0,102<d<0,23$
	3.Deney	23,4	2,01	23,802	0,2	0,237	$0,158<d<0,356$
%3 APP katkılı	1.Deney	24,4	-0,76	24,248	0,2	0,199	$0,132<d<0,298$
	2.Deney	24,2	0,68	24,336	0,2	0,276	$0,184<d<0,414$
	3.Deney	24,6	-0,26	24,548	0,2	0,152	$0,101<d<0,227$



Şekil 5.1. Boya numunelerinin LOI değerleri

Şekil 5.1’de verilen değerlere bakıldığında zaman alev geciktirici katkısız numunenin LOI değerinin 22,57 olduğu görülmektedir. Kalsiyum metaborat katkılı boya için LOI değerine bakıldığında 22,65 olduğu ve bu katkının %1 oranında kullanıldığında alev geciktirme etkinliğinin fazla olmadığı anlaşılmaktadır. Boya viskozitesine olumsuz etkisi nedeniyle bu katkı konsantrasyonu fazla arttırılamamıştır. Diğer katkı maddeleri ile birlikte LOI değerinin arttığı; en az artışın amonyum polifosfat katkılı numunelerde; en fazla artışın ise sodyum tetraborat katkılılarda olduğu görülmektedir.

Şekil 5.1’e bakıldığında %3 potasyum metaborat katkılı numunenin ortalama LOI değeri 25,25 ve %3 sodyum tetraborat katkılı numunenin ortalama LOI değeri ise 28,17’dir. Yüksek değerlere sahip bu iki bileşiğin sinerjisini tespit etmek için hazırlanan %1,5 potasyum metaborat + %1,5 sodyum tetraborat katkılı numunenin

LOI değerine bakıldığı zaman 24,17 olduğu görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkarak bu iki katkının birlikte kullanımının sinerjik bir etki göstermediği söylenebilir.

5.2. Duman Yoğunluğu Testi Sonuçları

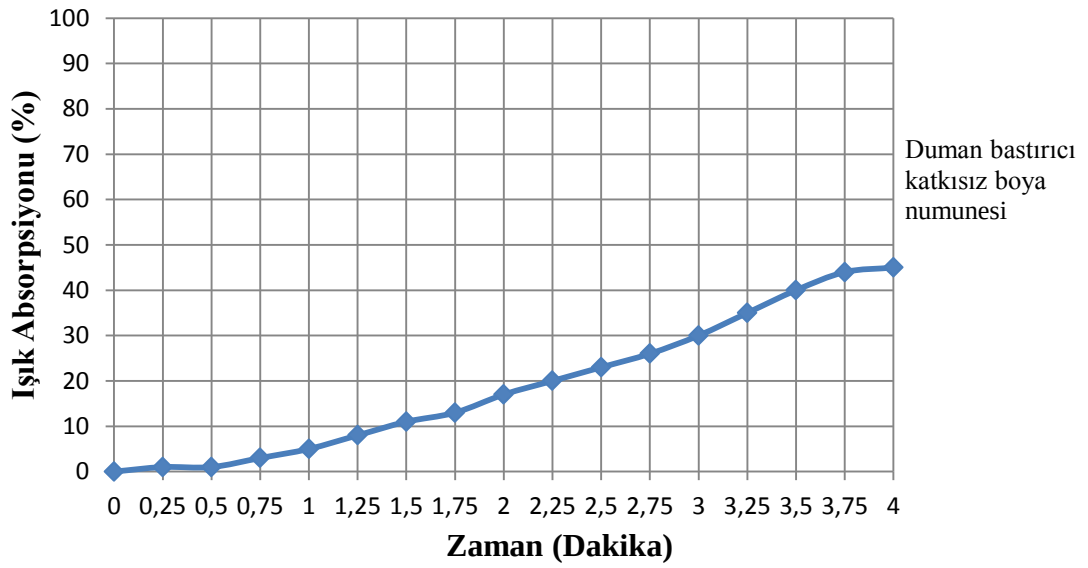
Bu deney, TS 11162-2 EN ISO 4589-2 ve ASTM D 2843-99 [29,31] standardına göre Çizelge 5.1’de görülen 12 farklı boya numunesi için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Örnek olarak duman bastırıcı katkısız boya numunesi için birçok deney yapılmış ve çıkan sonuçlardan birbirine en yakın olan 3 deney sonucu alınmıştır. Bu sonuçların ortalaması hesaplanarak, numunenin 4 dakika içerisindeki yanmasına göre ışık absorpsiyon değerleri bulunmuştur. Buna göre katkısız boya numunesi için elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Katkısız boya numunesinin zamana karşı ışık absorpsiyon değerleri (%)

Süre (Dakika)	1.Deneme	2.Deneme	3.Deneme	Ortalama
0	0	0	0	0
0,25	1	1	1	1
0,5	2	1	1	1
0,75	5	2	2	3
1	8	2	4	5
1,25	11	7	7	8
1,5	15	9	10	11
1,75	16	11	12	13
2	19	16	15	17
2,25	22	19	18	20
2,5	28	21	20	23
2,75	31	24	24	26
3	35	27	27	30
3,25	37	36	33	35
3,5	41	40	38	40
3,75	44	43	44	44
4	45	43	46	45

Bu çizelgeye göre duman tarafından ışığın en fazla 4. dakikada absorplandığı görülmektedir. Çizelgedeki ortalama değerler alınarak ASTM D 2843-99 [31] standardında istenen grafik çizilmiş ve Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Duman yoğunluğu oranı standartta belirtildiği gibi eğrinin altında kalan alanın toplam alana oranı şeklinde bulunmuştur.



Şekil 5.2. Katkısız boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği

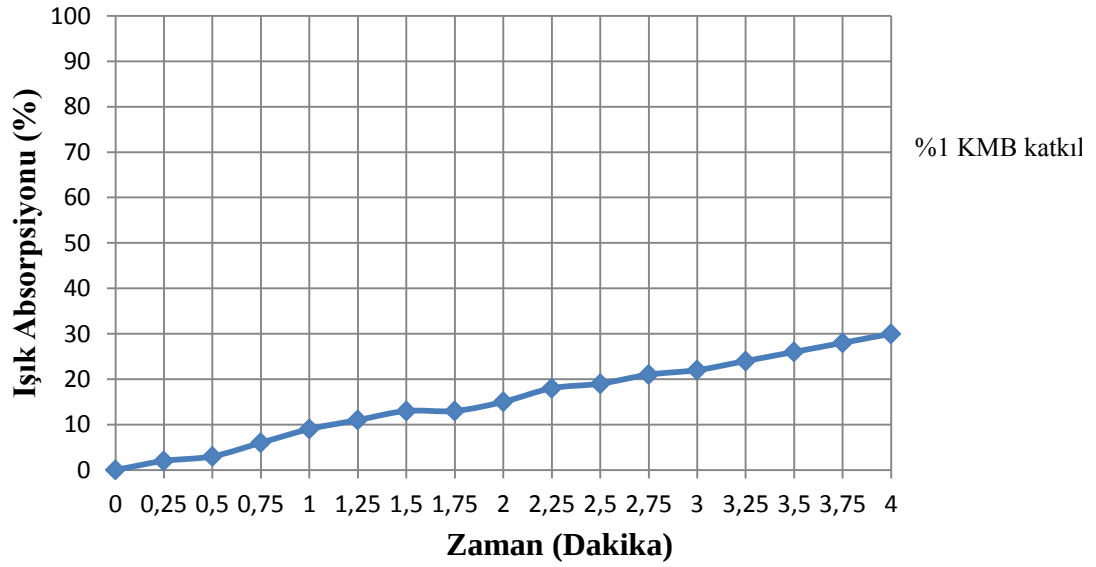
Şekil 5.2’deki eğrinin altında kalan alanı hesaplamak için her bir karenin kenar uzunluğu 10 mm alınmıştır. Bir karenin alanı $10 \times 10 = 100 \text{ mm}^2$ (0,25 dakika ve % 10 için) olacak şekilde toplam alan 16000 mm^2 olarak hesaplanmıştır.

Eğrinin altında kalan alan ise 3000 mm^2 olarak bulunmuştur. Buna göre;

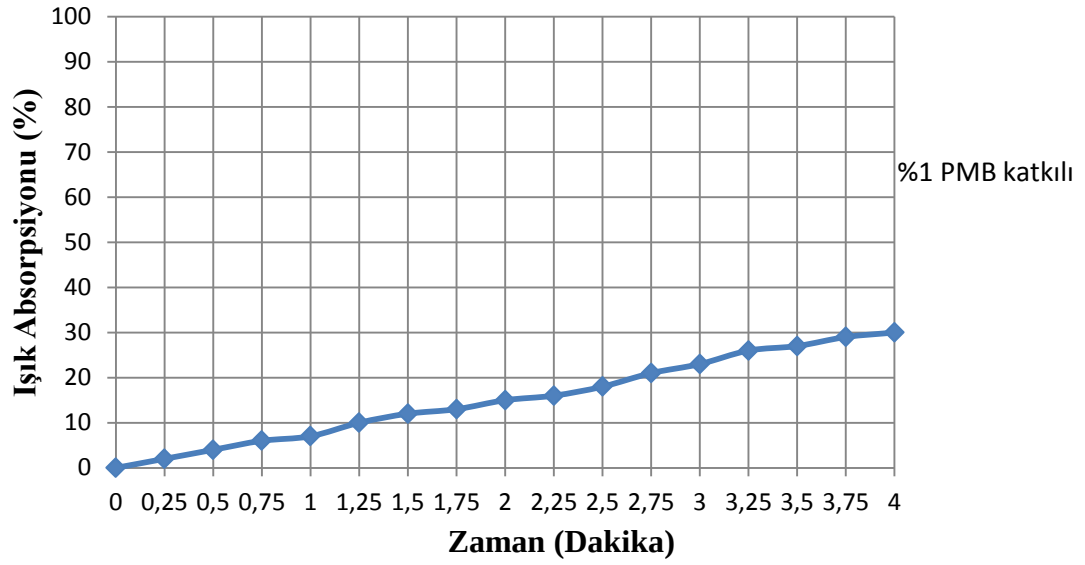
Duman yoğunluğu oranı $= (3000/16000) \times 100 = 18,75$ olarak hesaplanır.

Diğer numuneler için çizilen grafikler Şekil 5.3-5.13 arasında görülmektedir. Bu grafiklerden belirlenen duman yoğunluğu oranları; %1 kalsiyum metaborat; %1, 2 ve

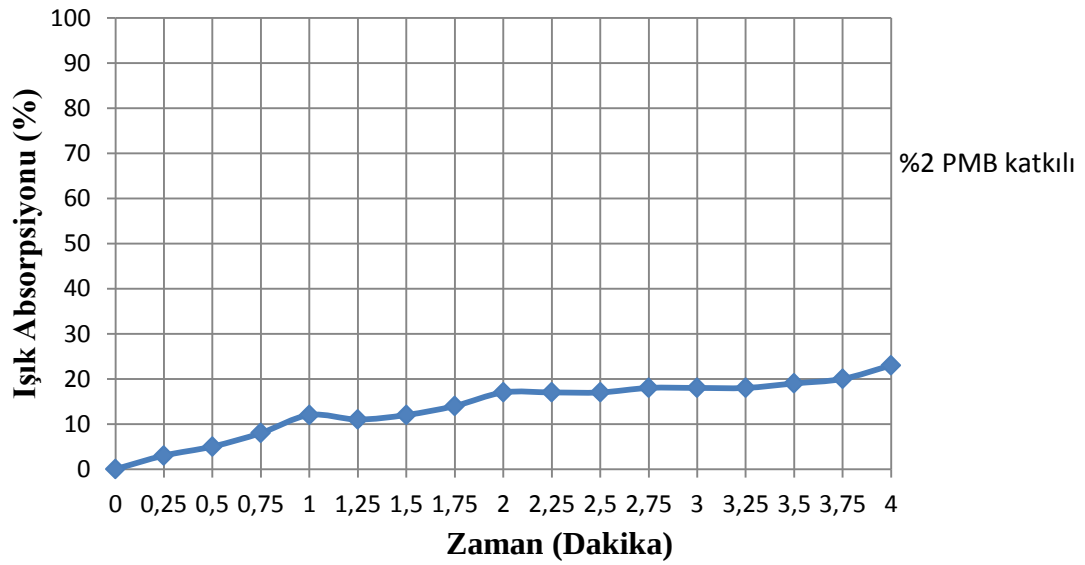
3 potasyum metaborat; %1, 2 ve 3 sodyum tetraborat; %1,5 potasyum metaborat+%1,5 sodyum tetraborat; %1, 2 ve 3 amonyum polifosfat katkılı boya numuneleri için sırasıyla %15,31; 15,21; 13,78; 10,28; 16,56; 10,41; 8,97; 9,09; 19,01; 20,22 ve 21,63 olup Şekil 5.14'te grafiksel olarak gösterilmiştir.



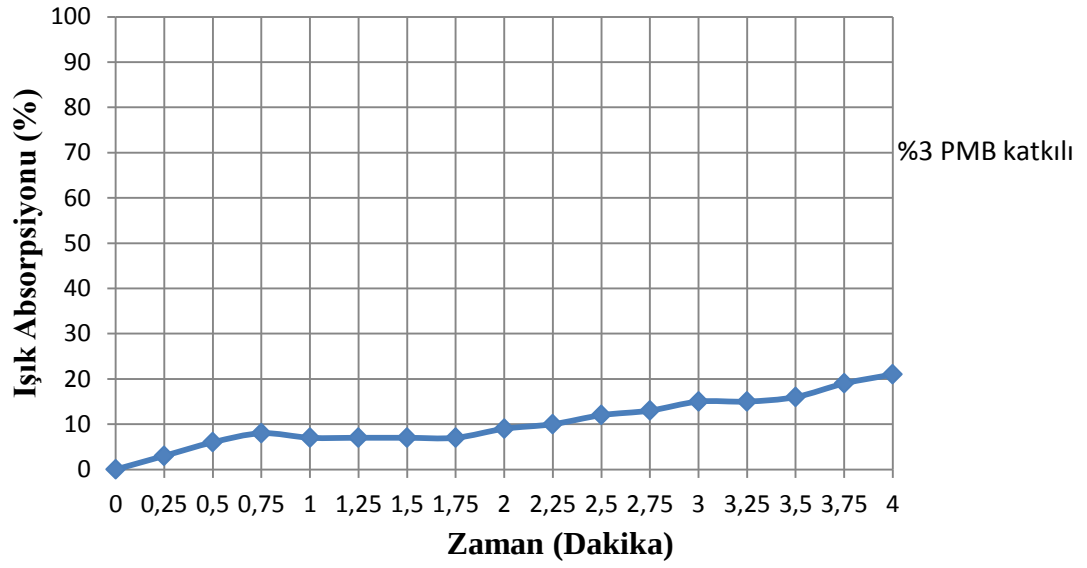
Şekil 5.3. %1 kalsiyum metaborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



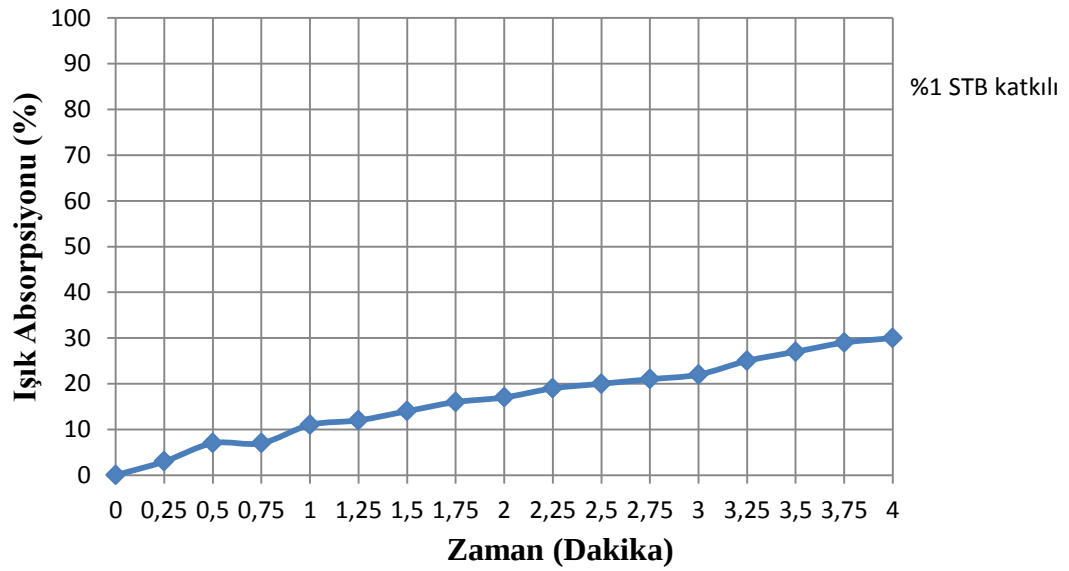
Şekil 5.4. %1 potasyum metaborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



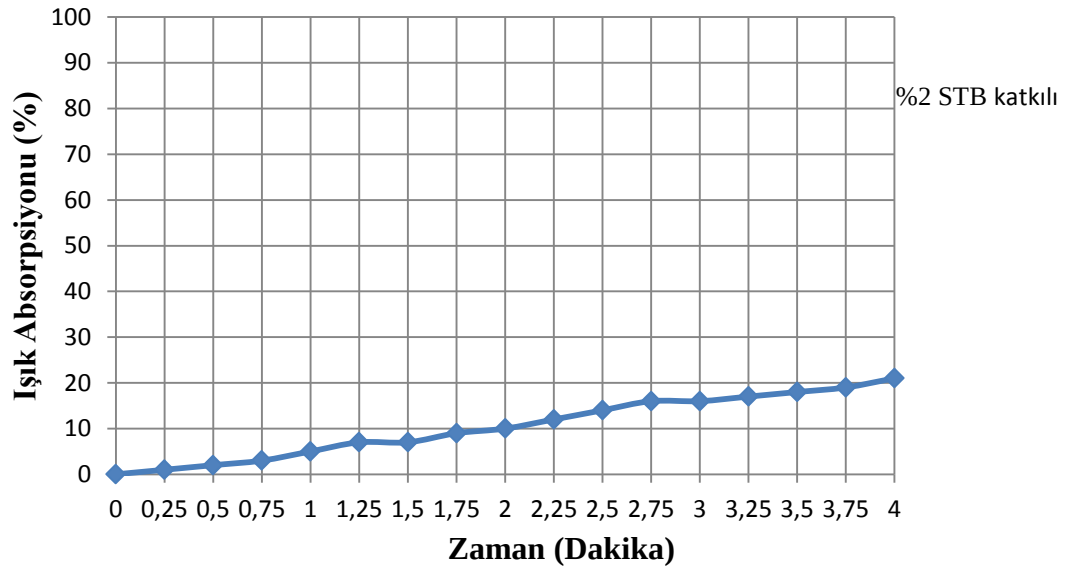
Şekil 5.5. %2 potasyum metaborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



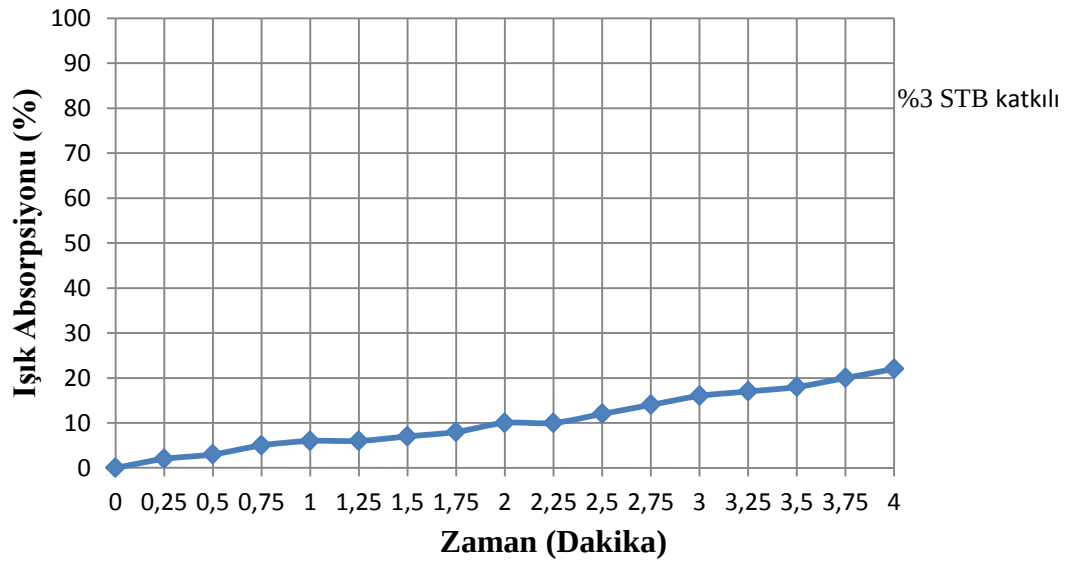
Şekil 5.6. %3 potasyum metaborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



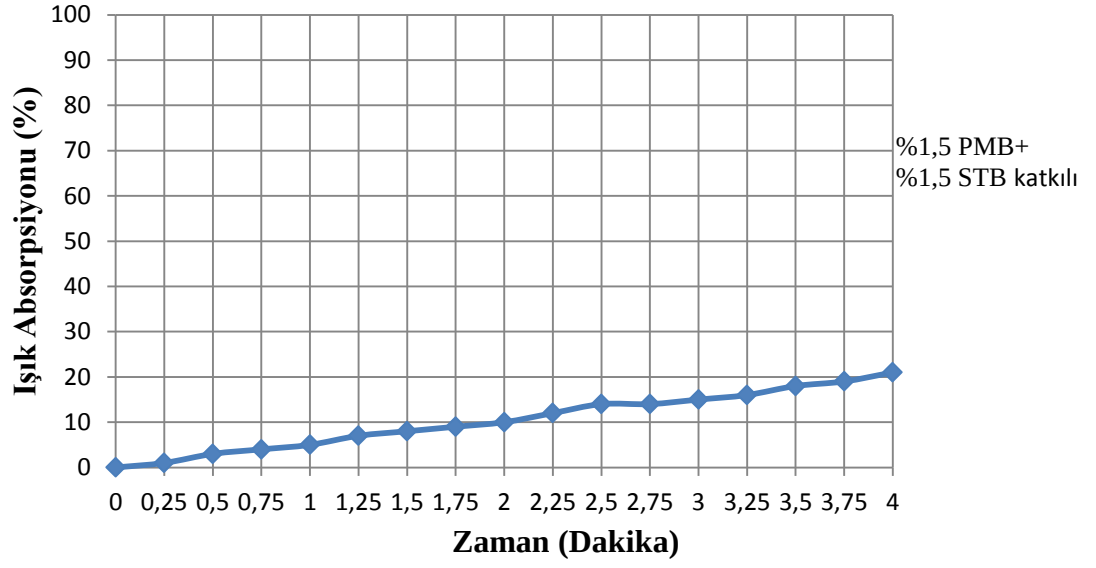
Şekil 5.7. %1 sodyum tetraborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



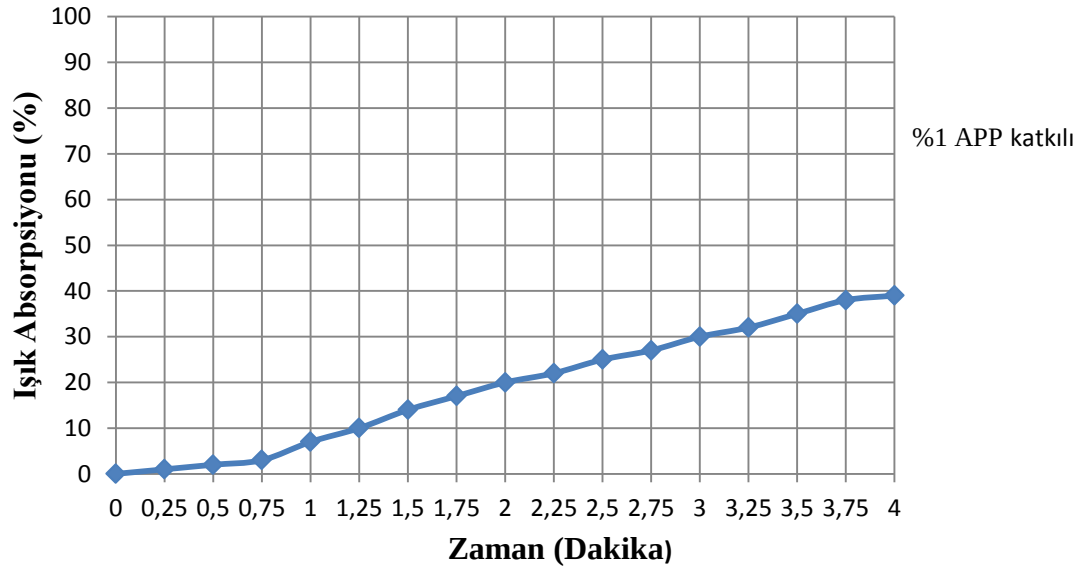
Şekil 5.8. %2 sodyum tetraborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



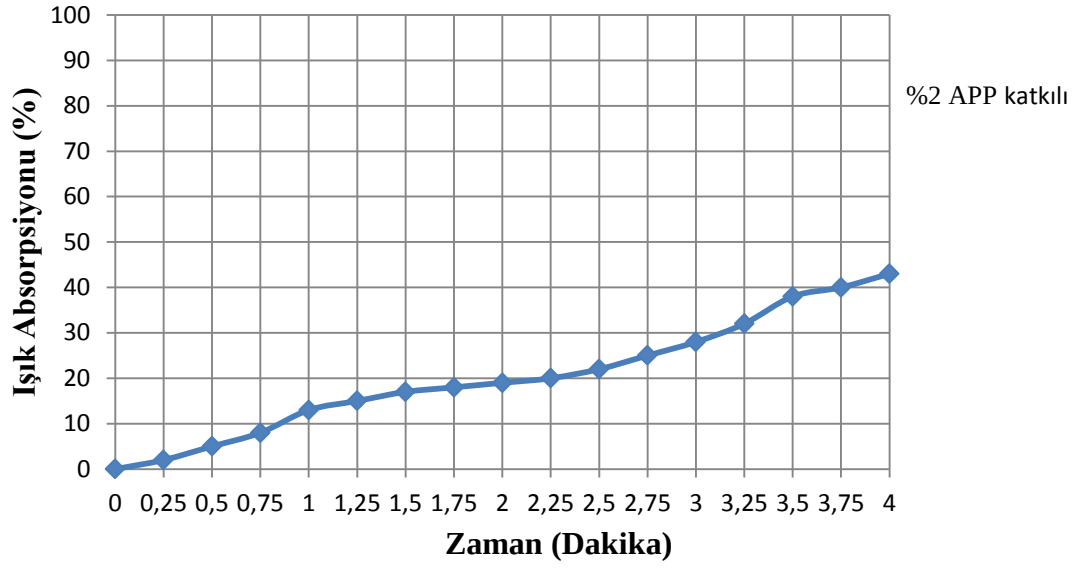
Şekil 5.9. %3 sodyum tetraborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



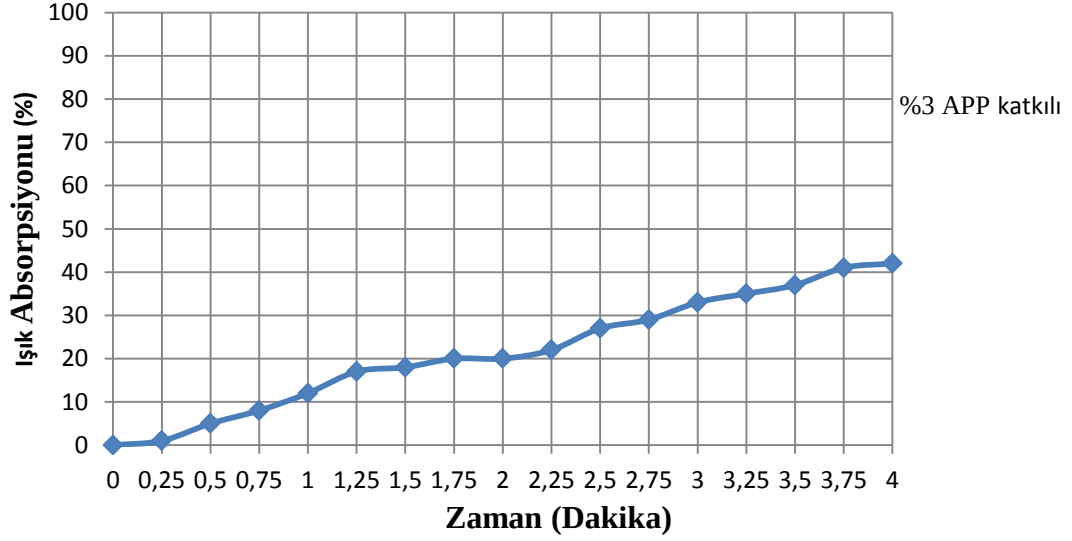
Şekil 5.10. %1,5 potasyum metaborat+%1,5 sodyum tetraborat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



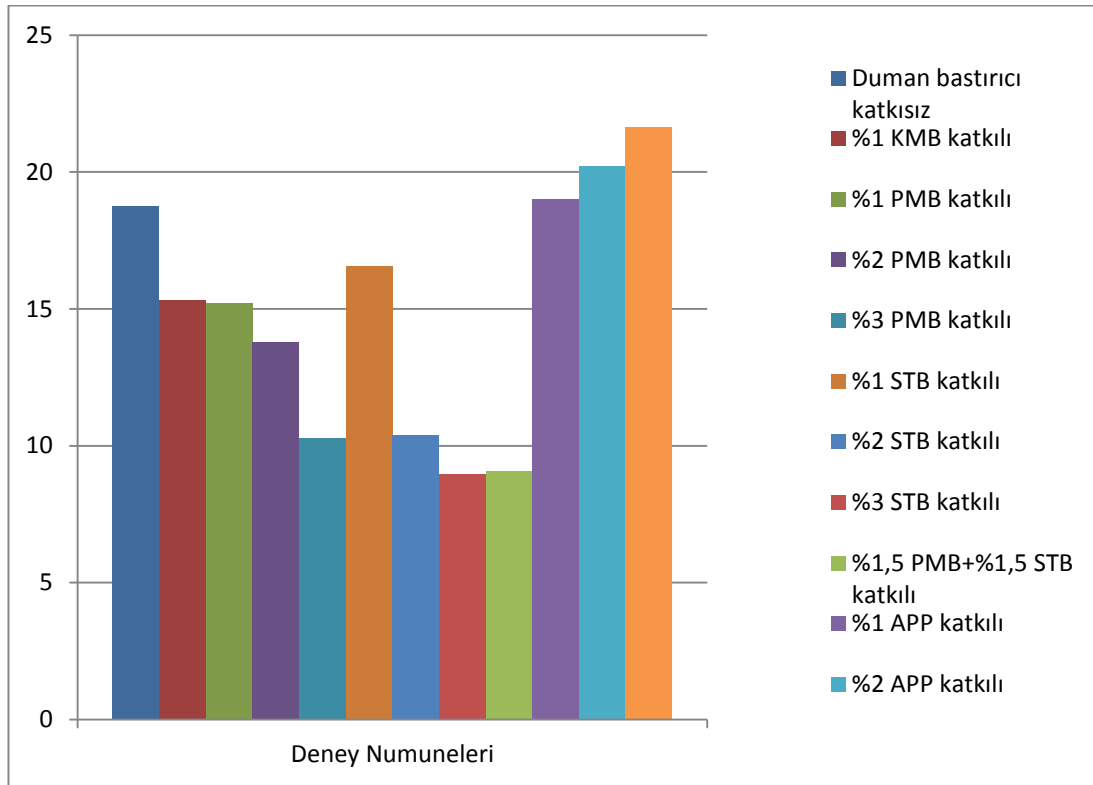
Şekil 5.11. %1 amonyum polifosfat katkılı boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



Şekil 5.12. %2 amonyum polifosfat katkıli boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



Şekil 5.13. %3 amonyum polifosfat katkıli boya numunesi için ışık absorpsiyonu-zaman grafiği



Şekil 5.14. Boya numunelerinin duman yoğunluğu sonuçları (%)

Yapılan ölçüm ve hesaplamalar sonrası duman bastırıcı katkısız boya numunesi için duman yoğunluğu oranı % 18,75 olarak bulunmuştur. Katkılı boya numuneleri bununla kıyaslandığında, boratlı katkı maddeleri eklendikçe duman yoğunluğu oranının düştüğü, bu düşüşün konsantrasyon artışına bağlı olarak daha büyük oranda gerçekleştiği, fakat amonyum polifosfat eklendikçe duman yoğunluğunun arttığı görülmüştür.

5.3. Viskozite Değerleri

Stormer Viskozimetresi ile TS 5809 ve ASTM D562-10'a [32-33] uygun olarak yapılan ölçümler sonucu bulunan viskozite değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Viskozite tayini sonuçları

NUMUNELER	süre (s)	kütle (g)	viskozite değeri (KU-Krebs)
Duman bastırıcı katkısız boya	29	625	121
%1 KMB katkılı	33	675	125
%1 PMB katkılı	29	675	119
%2 PMB katkılı	27	600	118
%3 PMB katkılı	31	525	115
%1 STB katkılı	27	650	121
%2 STB katkılı	29	575	117
%3 STB katkılı	28	400	102
%1,5 PMB + %1,5 STB katkılı	31	500	113
%1 APP katkılı	27	625	120
%2 APP katkılı	27	650	121
%3 APP katkılı	30	675	124

Standartlara göre uygulanabilirliği açısından su bazlı akrilik esaslı boyaların viskozite değerleri 115-125 KU arasında olmalıdır [37].

Deney sonuçlarına bakıldığında kalsiyum metaborat katkılı boyada viskozitenin arttığı görülmüştür. Bu nedenle kalsiyum metaborat oranı %1'den fazla denenmemiştir. Sodyum tetraborat katkısı ile viskozite düşmektedir. Özellikle %3 oranında eklenince viskozitenin standardın dışına çıkacak kadar çok düştüğü açık bir şekilde görülmektedir. Diğer katkı maddeleri eklendiğinde viskozitelerde önemli bir değişim söz konusu olmamıştır.

5.4. Parlaklık Tayini Sonuçları

Parlaklık ölçer cihaz ile yapılan, 3 yatay ve 3 dikey yönde alınan ölçümlerin ortalaması Çizelge 5.4'te gösterildiği gibidir. Çıkan sonuçlar değişken olmakla birlikte 10 glosstan daha küçük olduğu için hazırlanan boyaların mat boya sınıfında olduğu görülmektedir [34].

Çizelge 5.4. Parlaklık testi sonuçları

Numune	20°deki parlaklık değeri (gloss)	60°deki parlaklık değeri (gloss)	85°deki parlaklık değeri (gloss)
Katkısız boya	1,1	2,3	4,7
%1 KMB katkılı	1,2	2,4	4,2
%1 PMB katkılı	1,2	2,9	5,6
%2 PMB katkılı	1,2	3,6	6,6
%3 PMB katkılı	1,2	3,6	6,5
%1 STB katkılı	1,1	2,6	4,6
%2 STB katkılı	1,2	2,6	4,1
%3 STB katkılı	1,2	2,9	4
%1,5 PMB+ %1,5 STB katkılı	1,2	2,9	6,5
%1 APP katkılı	1,1	2,3	4,6
%2 APP katkılı	1,1	2,7	6,6
%3 APP katkılı	1,2	2,7	6,7

5.5. Renk Uygunluğu Testi Sonuçları

Konika Minolta 3600 d Spektrofotometresi ile TS 7165'e [35] uygun olarak yapılan ölçümlerin sonucu Çizelge 5.5'te gösterilmiştir.

Konika Minolta cihazı 45/0 geometrisine sahiptir ve ölçümler D65 standart ışığında yapılmıştır. Bu şartlarda TS 7165'te Çizelge-1 'e bakıldığı zaman kabul edilebilir ΔE değerinin 0,95 olduğu görülür [34]. Çizelge 5.5 incelendiğinde hazırlanan tüm katkılı boyalarda bu değerin aşılmadığı, dolayısıyla eklenen katkı maddelerinin renk uygunluğuna olumsuz bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Çizelge 5.5. Renk tayini sonuçları

Numune	Ölçüm sırası	K/S Renk koyuluğu	L	a	b	ΔE (standarda göre renk farkı)
Katkısız boya		0,42	95,9	-0,3	1,4	
%1 KMB katkılı	1	0,42	96,1	-0,4	1,4	0,2
	2	0,42	95,9	-0,3	1,3	0,08
%1 PMB katkılı	1	0,45	95,8	-0,3	1,5	0,18
	2	0,45	95,9	-0,3	1,5	0,17
%2 PMB katkılı	1	0,48	95,6	-0,3	1,6	0,37
	2	0,48	95,8	-0,3	1,6	0,26
%3 PMB katkılı	1	0,49	95,6	-0,3	1,6	0,39
	2	0,49	95,5	-0,3	1,7	0,5
%1 STB katkılı	1	0,46	95,8	-0,4	1,5	0,16
	2	0,46	95,9	-0,4	1,5	0,11
%2 STB katkılı	1	0,47	95,8	-0,4	1,6	0,22
	2	0,47	95,8	-0,4	1,5	0,2
%3 STB katkılı	1	0,46	95,7	-0,4	1,4	0,2
	2	0,46	95,8	-0,4	1,4	0,11
%1,5 PMB+%1,5 STB katkı	1	0,49	95,9	-0,4	1,7	0,3
	2	0,48	95,2	-0,4	1,6	0,41
%1 APP katkılı	1	0,43	95,9	-0,4	1,4	0,08
	2	0,43	95,9	-0,4	1,4	0,06
%2 APP katkılı	1	0,44	95,6	-0,3	1,6	0,32
	2	0,43	95,9	-0,4	1,5	0,14
%3 APP katkılı	1	0,43	95,9	-0,4	1,5	0,14
	2	0,43	95,9	-0,4	1,5	0,15

5.6. Antibakteriyel Etkinlik Tayini Sonuçları

Agar difüzyon metoduna göre yapılan test sonuçlarına göre boya numuneleri eklendikten sonra besi yerlerinde *Escherichia Coli* (EC) ve *Staphylococcus Aureus* (SA) bakterilerinin yetismeye devam ettiği; dolayısıyla hazırlanan numunelerin antibakteriyel etkinliklerinin olmadığı Resim 5.1-5.8 arasında görölmektedir.



Resim 5.1. EC aşılannış katkısız, %1 kalsiyum metaborat katkılı ve %1,5 potasyum metaborat+%1,5 sodyum tetraborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliklerinin tayini



Resim 5.2. SA aşılannmış katkısız, %1 kalsiyum metaborat katkı ve %1,5 potasyum metaborat+%1,5 sodyum tetraborat katkı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliklerinin tayini



Resim 5.3. EC aşılannmış %1, 2 ve 3 potasyum metaborat katkı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliklerinin tayini



Resim 5.4. SA aşılانmış %1, 2 ve 3 potasyum metaborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliklerinin tayini



Resim 5.5. EC aşılانmış %1, 2 ve 3 sodyum tetraborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliklerinin tayini



Resim 5.6. SA aşılannış %1, 2 ve 3 sodyum tetraborat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliklerinin tayini



Resim 5.7. EC aşılannış %1, 2 ve 3 amonyum polifosfat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliklerinin tayini



Resim 5.8. SA aşılannmış, %1, 2 ve 3 amonyum polifosfat katkılı boya numunelerinin antibakteriyel etkinliklerinin tayini

6. SONUÇ

Boya numuneleri hazırlandıktan sonra öncelikle viskozite değerleri ölçülmüştür. Viskozite değerleri standart aralıklarda olacak şekilde katkı maddelerinin boyalara eklenme oranları belirlenmiştir. Literatürde genellikle alev geciktirici katkı maddeleri %5-10 arasında kullanıldığından, deney numuneleri hazırlanmadan önce alev geciktirici katkı maddesinin %5'ten başlayarak eklenmesi planlanmıştır. Fakat kalsiyum metaborat bileşiği boyaya bu oranda katıldığında boyada daha karıştırma sırasında ani bir ısınma ile birlikte taşlaşma meydana gelmiştir. Bu nedenle kalsiyum metaborat oranı düşürülerek numuneler hazırlanmaya devam edilmiştir. Hazırlanan numuneler sonucu kalsiyum metaboratın maksimum %1 oranında boyaya eklenebildiği görülmüştür. Katkısız boyanın LOI değeri 22,57; kalsiyum metaborat katkılı boyanın ise %22,65'tir. Alev geciktirme etkinliğinde önemli bir artış gözlenmediğinden %1'den düşük oranlarda kalsiyum metaborat katkılı boya çalışılmamıştır.

Daha sonra sodyum tetraborat katkılı boya öncelikle %1 oranında katkılı boya hazırlanmış; daha sonra konsantrasyon %2 ve %3 oranına arttırılmıştır. Hazırlanan numunelerin viskozite değerlerine bakıldığında sodyum tetraborat katkısı eklendikçe numunelerin viskozitesinin düştüğü görülmüştür. Bu nedenle sodyum tetraborat oranı en fazla %3 ile sınırlandırılmıştır. Viskozitedeki benzer düşüş potasyum metaborat katkılı boyada da görülmüş ve konsantrasyon %1,2 ve 3 şeklinde düzenlenmiştir. Kıyaslama yapılabilmesi açısından amonyum polifosfat bileşiği de aynı oranlarda formülasyona eklenerek numuneler hazırlanmıştır.

Hazırlanan numunelerin LOI değerlerine bakıldığı ve değerler katkısız boyanınki ile kıyaslandığı zaman görülmüştür ki kalsiyum metaborat katkılı boyada dikkate değer bir artış söz konusu değildir. Potasyum metaborat ve sodyum tetraborat katkılı boyalarda yüksek değerler gözlenmiş; katkı oranı arttıkça LOI değerinin de arttığı görülmüştür. Bu iki bileşik için sinerjiyi test edebilmek amacıyla %1,5 potasyum metaborat ve %1,5 sodyum tetraborat bileşikleri karıştırılarak boya numunesi hazırlanmıştır. Sonuç olarak bu iki bileşiğin sinerjik bir etki göstermediği, en iyi

sonucun %3'lük sodyum tetraborat katkılı numunede olduğu görülmüştür. Ayrıca amonyum polifosfat katkılı boya ile kıyaslandığında potasyum metaborat ve sodyum tetraborat katkılı numunelerin LOI değerlerinin daha yüksek olduğu, yani boratlı katkıların amonyum polifosfattan daha etkin birer alev geciktirici katkı maddesi olduğu görülmektedir.

Duman yoğunluğu oranlarına bakıldığı zaman katkısız numunenin oranı %18,75 iken boratlı katkılar eklendikçe bu oranın düştüğü görülmektedir. En iyi duman bastırma etkinliği ise LOI'de olduğu gibi %8,97 değeri ile %3 sodyum tetraborat katkılı numunelerde gözlenmiştir. Bu deney sonuçlarına bakıldığında boratlı katkıların duman bastırma kabiliyetlerinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Amonyum polifosfat katkılı boyaların ise duman yoğunluğu oranının arttığı, yani amonyum polifosfatın duman bastırma kabiliyetinin olmadığı, aksine duman salınımını hızlandığı görülmüştür.

Parlaklık ve renk uygunluğu testlerine bakıldığı zaman kullanılan katkı maddelerinin olumsuz herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca bu testleri yapabilmek amacıyla hazırlanan boya filmlerinde gözle görülür herhangi bir bozukluğun olmadığı, kullanılan katkıların bu tür özellikleri olumsuz etkilemediği belirlenmiştir.

Antibakteriyel etkinliğin tayininde *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterileri kullanılmıştır. Test sonucunda besi yerine boyalar difüze olduktan sonra da bu bakterilerin çoğalmaya devam ettiği gözlenmiştir. Bu durumda kullanılan katkı maddelerinin hiçbirinin bu bakterilere karşı etkinliklerinin olmadığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. Günsal, Ç. “Tekstil Malzemelerine Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması” Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-2 (2007).
2. Paksoy, A. S. “Boya El Kitabı” **Kimya Mühendisleri Odası**, Ankara 1-281, (1999).
3. Kılıç, N, **İzmir Ticaret Odası Ar&Ge Bülteni**, İzmir, 32-39 Ağustos (2009).
4. **Kimya Sektör Raporu** ”Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı” Ankara, 8-15 (2013).
5. ”Milli Eğitim Bakanlığı Eğitim Modülü” Kimya Teknolojisi, **Bağlayıcılar-1**, Ankara, 1-19 (2010).
6. Camcıoğlu, Ş. ”Su Bazlı Boya Üretim Tesislerinin Atıksularının Arıtılmasında Genelleştirilmiş Minimum Değişmeli Algoritma ile pH Kontrolü” Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 8-23 (2010).
7. Gündüz, G. “Boya Bilgisi” **TMMOB Kimya Mühendisleri Odası**, Ankara, 242-418.
8. ”Milli Eğitim Bakanlığı Eğitim Modülü” Kimya Teknolojisi, **Katkı Maddeleri**, Ankara, 3-7 (2009).
9. ”Milli Eğitim Bakanlığı Eğitim Modülü” Motorlu Taşıtlar Teknolojisi, **Su Bazlı Boya 1**, Ankara, 2-10 (2009).
10. Saçak, M. “Polimer Kimyası” **Gazi Kitabevi**, Ankara, 85-89, 221-224, 275-297, 393-397 (2002).
11. Kalın, M., B. “Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Arttırılması” Yüksek Lisans Tezi, **Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kahramanmaraş, 6-35 (2008).
12. Atalay, Ö. “Magnezyum Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Dayanıkl, Alev Geciktirici Pigment Olarak Kullanılabilirliği” Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 36-45 (2012).
13. İnternet: Federal Aviation Adminisration “Fire-Safe Polymers and Polymer Composites” <http://tc.faa.gov/its/worldpac/techrpt/ar04-11.pdf> (2004).
14. Yavuz, H. “Plazma Polimerizasyon Yöntemi İle Polimerik Malzemelere Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması” Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 19-32 (2007).

15. American Society for Testing and Materials “D635 Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position” **ASTM International**, 308-314 (2003).
16. Durgun, Z., G. “Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkilerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 27-36 (2010).
17. İnternet:TÜBİTAK,
http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/Ek2h.pdf
18. Çinkı, M.M. "Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği" **Ankara Ticaret Odası**, 60:7-17 (2000).
19. LeVan S.L., Tran, H.C. “The Role of Boron in Flame-Retardant Treatments” **Forest Products Research Society**, 39-41 (1990)
20. Von Bonin, W. “Fire protectants” **US Patent** , Bayer, US 5034056, 1-6 (1991).
21. Gündüz, G., Kısakürek, D., Kayadan, S. “Flame retardant alkyd paint” **Polymer Degradation and Stability**, 501-504 (1998).
22. Gao, J., Liu, Y., Yang, L. “Thermal Stability of Boron-Containing Phenol Formaldehyde Resin” **Polymer Degradation and Stability**, 19-22 (1999).
23. Baysal, E. “Borlu Bilesikler ve Dogal Sepi Maddeleriyle Emprenye Edilen Sarıçam Odununun Yanma Özellikleri” **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 19 (1-2): 59-69 (2003).
24. Duquesne, S., Magnet, S., Delobel, R. “Intumescent Paints: Fire Protective Coatings For Metallic Substrates” **Surface Coatings & Technology**, 302-307 (2003).
25. Aslan, S., Özkaya, K. “Farklı Kimyasal Maddelerle Emprenye Edilmiş Ahşap Esaslı Levhaların Yanma Mukavemetinin Araştırılması” **Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi**, 1302-7085:122-140 (2004).
26. Martin, C., Ronda, J.C., Cadiz, V. “Boron-Containing Novolac Resins As Flame Retardant Materials” **Polymer Degradation and Stability**, 747-754 (2006).
27. Jimenez, M., Duquesne, S., Bourbigot, S. “Characterization of the Performance of an Intumescent Fire Protective Coating” **Surface Coatings & Technology**, 979-987 (2006).
28. Gabr, M. Y., Abd El-Wahab, H., Abd El-Fattah, M. “Preparation and Characterization of Flame Retardant Solvent Base and Emulsion Paints” **Progress in Organic Coatings**, 272-277 (2010).

29. “Plâstikler Oksijen indisi ile yanma özelliklerinin tayini” **TSE**, Ankara, TS 11162-2 EN ISO 4589-2, 4-23 (2001).
30. “Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)” **ASTM**, Canada, ASTM D2863-09, 1-14 (2004).
31. “Standard Test Method for Density of Smoke from the Burning or Decomposition of Plastics” **ASTM**, Canada, ASTM D2843-99, 1-9 (2004).
32. “Boyalar-Viskozite Tayini-Stormer Viskozimetresi İle” **TSE**, Ankara, TS 5809, 2-9 (1988).
33. “Standard Test Method for Consistency of Paints Measuring Krebs Unit (KU) Viscosity Using a Stormer-Type Viscometer” **ASTM**, Canada, ASTM D562-10, 1-7 (2001).
34. “Boyalar ve Vernikler- Metalik Olmayan Boya Filmlerinin 20,60 ve 85⁰ Açılarda Parlaklık Tayini” **TSE**, Ankara, TS 4318 EN ISO 2813, 7-12 (2002).
35. “Renk Farkı Tayini-Cihazla” **TSE**, Ankara, TS 7165, 3-12 (1989).
36. Temiz, A., “Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri” **Hatipoğlu Yayınevi**, Ankara, 216-232 (2010).
37. Furtuna, Z. “Silikon Esaslı Dış Cephe Boyalarının Deneysel Olarak İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 23-44 (2006).

EKLER

EK-1. ASTM D2863-00 standardına göre LOI tayini

Sınırlayıcı oksijen indis değeri; belirli deney şartlarında yanmakta olan bir numune üzerine, $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta gönderilen ve yanmanın devamını sağlayan, oksijen-azot gazları karışımındaki hacimce en küçük oksijen konsantrasyonudur.

Bu tayin yapılırken hazırlanan deney numuneleri sisteme dikey konumda yerleştirilir. Numune üzerine alev, süpürme hareketi ile 5 saniye tutulup çekilir. Bu işlem alev çekildikten sonra numune yanmaya devam edinceye kadar sürdürülür.

Deney süresince, deneye tabi tutulacak bir sonraki deney numunesi için kullanılacak oksijen konsantrasyonu, aşağıdaki gibi seçilir:

- a) Önceki deney numunesinin yanma davranışı, “X” tepkisi vermişse, oksijen konsantrasyonu azaltılır; aksi takdirde,
- b) Önceki deney numunesinin yanma davranışı, “O” tepkisi vermişse, oksijen konsantrasyonu artırılır.

Kullanılacak ilk oksijen konsantrasyonunun tayini

Numuneler yakılmaya başlayınca doğru konsantrasyonu bulmak amacıyla; X ve O tepkileri kaydedilir. Bu iki tepkiyi sağlayan oksijen konsantrasyonları arasında hacimce yüzde $\leq 1,0$ (v/v) fark bulununcaya kadar ölçümler yapılır. Aralarında hacimce yüzde $\leq 1,0$ (v/v) fark bulunan oksijen konsantrasyonları çiftinde “O” tepkisi veren konsantrasyon, kullanılacak ilk oksijen konsantrasyonu olarak seçilir.

Oksijen konsantrasyonu değişimleri

İlk deneydeki oksijen konsantrasyonu aynen uygulanarak bir deney numunesi işleme tabi tutulur. Bir seri N_L ve N_T sonucunun ilki olarak uygulanan oksijen konsantrasyonu (c_0) ve “X” veya “O” tepkileri kaydedilir.

EK-1. (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre LOI tayini

Ardışık oksijen konsantrasyonları farkı (d), toplam gaz karışımının %0,2'si (v/v) kadar olmalıdır. Bu karışımlarla, yakma işlemleri aynen tekrarlanarak c_0 değerleri ve bunlara karşılık gelen tepkiler not edilir. Bütün bu işlemler, farklı bir tepki gözleninceye kadar tekrarlanır.

Dört deney numunesi daha, $d = \%0,2$ (v/v) alınarak deneye tabi tutulur. Her deney numunesi için uygulanan c_0 ve gözlenen tepkiler kaydedilir. Son deney numunesi için uygulanan oksijen konsantrasyonu, c_f olarak gösterilir. %0,2 (v/v) değişimlerle gözlenen ilk farklı değer ile bu dört deney numunesinden elde edilen sonuçlar, N_T serisini oluşturur.

Buna göre,

$$N_T = N_L + 5 \text{ 'dir.}$$

N_T serisindeki (c_f dahil) son altı oksijen konsantrasyonu ölçümlerinden, tahmini standart sapma, s , hesaplanır. Bulunan sonuçlar;

$(2\sigma/3) < d < (3\sigma/2)$ şartını sağlıyorsa oksijen konsantrasyonu hesaplanır.

Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

Sınırlayıcı oksijen indisi LOI, hacimce yüzde cinsinden şu bağıntıdan hesaplanır:

$$LOI = c_f + kd$$

Burada;

c_f : N_T ölçümü serisinde kullanılan, hacimce yüzde olarak nihaî oksijen konsantrasyonu değeri, (0,1 hassasiyetle),

d : Hacimce yüzde cinsinden oksijen konsantrasyon seviyeleri arasındaki fark, (0,1 hassasiyetle),

EK-1. (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre LOI tayini

k: Çizelge 1.1 'den bulunan bir faktördür.

Çizelge 1.1. Dixon' un "alt - üst" metoduna göre yapılan tayinlerden oksijen indisi konsantrasyonu hesaplamak için k değerleri

1	2	3	4	5	6
Son beş ölçüm için tepkiler	İlk N _L tayini için k değerleri				
	a) O	OO	OOO	OOOO	
XOOOO	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	OXXXX
XOOOX	-1,25	-1,25	-1,25	-1,25	OXXOX
XOOOX	0,37	0,38	0,38	0,38	OXXOX
XOOXX	-0,17	-0,14	-0,14	-0,14	OXXOO
XOXOO	0,02	0,04	0,04	0,04	OXOXX
XOXOX	-0,50	-0,46	-0,45	-0,45	OXOXO
XOXOX	1,17	1,24	1,25	1,25	OXOOX
XOXXX	0,61	0,73	0,76	0,76	OXOOO
XXOOO	-0,30	-0,27	-0,26	-0,26	OOXXX
XXOOX	-0,83	-0,76	-0,75	-0,75	OOXXO
XXOXO	0,83	0,94	0,95	0,95	OOXOX
XXOXX	0,30	0,46	0,50	0,50	OOXOO
XXXOO	0,50	0,65	0,68	0,68	OOOXX
XXXOX	-0,04	0,19	0,24	0,25	OOOXO
XXXXO	1,60	1,92	2,00	2,01	OOOOX
XXXXX	0,89	1,33	1,47	1,50	OOOOO
	İlk N _L tayini sonuçları, b) X XX XXX XXXX iken kullanılacak k değerleri, 6. sütundaki ilgili tepkilerin karşısına gelen değerlerdir. Fakat, bu durumda k' nın işareti zıt alınacaktır. Çünkü bu durumda, OI = c _i - kd ' dir.				Son beş ölçüm için tepkiler

Oksijen konsantrasyonu ölçümlerinin standard sapması

Oksijen konsantrasyonu ölçümlerinin standart sapması, σ , aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır:

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - OI)^2}{n - 1} \right]^{1/2}$$

EK-1. (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre LOI tayini

Burada;

ci: Sırasıyla N_T serisindeki en son altı tepkiyi okurken uygulanan oksijen konsantrasyonu (%),

OI: hesaplanan oksijen indisi değeri,

n: $\sum (c_i - OI)^2$ ye katkısı olan oksijen konsantrasyonu ölçümleri sayısıdır. Bu metot için n = 6' dır.

Numune gruplarının oksijen indisi değerlerinin hesaplanması bu prosedürde olduğu gibi yapılmakta olup örnek olarak katkısız boya numunesi için test sonuçları aşağıda verilmiştir.

Katkısız boya numunesi için LOI tayini

Oksijen Konsantrasyonu (%V/V)	21	22	23
Yanma Süresi (sn)	40	90	≥ 180
Tepki (X veya O)	O	O	X

Oksijen konsantrasyonunda ardışık değişimler için kullanılan adım büyüklüğü: %0,2 (v/v).

	N _L serisi ölçümleri									
Oksijen Konsantrasyonu (%V/V)	22	22;2	22;4	22;6	22;8	22;8	22;6	23	22;8	22;6
Yanma Süresi (sn)	90	120	150	170	≥ 180	≥ 180	160	≥ 180	≥ 180	165
Tepki (X veya O)	O	O	O	O	X	X	O	X	X	O

Konsantrasyon sonuçlarına bakılarak tablodan okunan k sabitinin değeri 1.25 bulunmuştur.

Bu durumda LOI değeri:

EK-1. (Devam) ASTM D2863-00 standardına göre LOI tayini

$$LOI = c_f + k \cdot d = 22,6 + (0,2 \cdot 1,25) = 22,85 \text{ bulunur.}$$

Oksijen konsantrasyonunda adım büyüklüğü %d yani %0,2 'nin doğrulanması için aşağıdaki gibi standart sapma hesaplanır:

son altı sonuç	oksijen konsantrasyonu, %(v/v)			
	ci	OI	ci-OI	(ci-OI) ²
cf 1	22,6	22,85	-0,25	0,0625
2	22,8	22,85	-0,05	0,0025
3	23	22,85	0,15	0,0225
4	22,6	22,85	-0,25	0,0625
5	22,8	22,85	-0,05	0,0025
6	22,6	22,85	-0,25	0,0625
TOPLAM (ci-OI) ² =				0,215

$$\sigma = [\sum (ci-OI)^2 / (n-1)]^{(1/2)}$$

$$\sigma = [0,215^2 / (5-1)]^{(1/2)}$$

$\sigma = 0,207$ bulunur.

$2 \cdot \sigma / 3 < d < 3 \cdot \sigma / 2$ yani $0,138 < 0,2 < 0,311$ olduğundan LOI geçerlidir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÖKENEK, Fatime
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.08.1988 Şanlıurfa
Medeni Hali : Bekâr
Telefon : 0 544 909 74 90
e-mail : fatmaokenek@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	İnönü Üniversitesi/ Müh. Fak Kimya Mühendisliği Bölümü	2008
Lise	Bahçe Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011- -	İl Afet ve Acil Durum Müdürlüğü. Konya	Kimya Mühendisi