

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜÇ TUTUŞUR SU BAZLI POLİÜRETAN SENTEZİ VE POLYESTER KUMAŞ
KAPLAMASI OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Canan YILMAZ

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

NİSAN 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜÇ TUTUŞUR SU BAZLI POLİÜRETAN SENTEZİ VE POLYESTER
KUMAŞ KAPLAMASI OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Canan YILMAZ
(162080903)**

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER

NİSAN 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162080903 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Canan YILMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "GÜÇ TUTUŞUR SU BAZLI POLİÜRETAN SENTEZİ VE POLYESTER KUMAŞ KAPLAMASI OLARAK İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ**
Bursa Uludağ Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN
Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : **10.04.2019**

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Canan YILMAZ

İmzası :

(Faint signature watermark)



Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışması sırasında fikirleri, önerileri, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen ve bana destek olan değerli tez danışman hocam Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER başta olmak üzere,

Yüksek lisans eğitimime katkısı olan tüm Bursa Teknik Üniversitesindeki hocalarıma, Tez kapsamındaki bünyesinde gerçekleştirdiğim testlere olan katkıları ve destekleri için BERTEKS Tekstil ailesine,

Hayatım boyunca maddi ve manevi olarak en büyük destekçim olan aileme,

Tez çalışması boyunca bilgi, birikim ve yardımlarını ve desteğini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Ahmet AYDIN ve Sayın Arş. Gör. Fatma DEMİRCİ'ye,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nisan 2019

Canan YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Su Bazlı Poliüretanlar.....	3
2.1.1 Su bazlı poliüretan sentezinde kullanılan ana bileşenler	3
2.1.1.1 İzosiyanatlar	4
2.1.1.2 Polioller.....	5
2.1.1.3 Zincir uzatıcılar	6
2.1.1.4 Katalizörler.....	7
2.1.1.5 Emülgatörler.....	7
2.2 Su Bazlı Poliüretan Üretim Yöntemleri	8
2.2.1 Prepolimer karıştırma yöntemi.....	8
2.2.2 Aseton yöntemi	9
2.2.3 Eriyik dispersiyon yöntemi	10
2.2.4 Katıların kendiliğinden dispersiyon yöntemi	11
2.2.5 Ketamin yöntemi.....	12
2.2.6 Ketazin (Ketazine) yöntemi	12
2.3 Su Bazlı Poliüretan Kullanım Alanları.....	12
2.4 Alev Geciktiriciler.....	14
2.4.1 Katkı tipi alev geciktiriciler	15
2.4.2 Reaktif tipi alev geciktiriciler	15
2.4.3 Halojenli alev geciktiriciler.....	15
2.4.4 Organik fosfor bileşikleri	16
2.5 Tekstilde Kullanılan Kaplamalar.....	17
3. LİTERATÜR ÖZETİ	18
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	21
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	22
4.3 Su Bazlı Poliüretan Sentezi	22
4.4 Poliüretanın Kumaşa Kaplanması	25
4.5 Karakterizasyon Yöntemleri	27
4.5.1 Güç tutuşurluk testleri.....	27
4.5.1.1 IMO (FTP Code Part 7).....	27

4.5.1.2 BS EN ISO 15025 (BS 5867-2 part B)	27
4.5.1.3 NF P 92 503-504	28
4.5.2 Termogravimetrik analiz (TGA)	29
4.5.3 Fourier transform infrared spektrometresi	29
4.5.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	29
4.5.5 Aşınma direnci testi	30
4.5.6 Mekanik özellik ölçümü.....	31
4.5.7 Handle O-Meter sertlik ölçümü (HOM)	31
4.5.8 Işık haslığı	32
5. SONUÇLAR	34
5.1 FT-IR Analiz Sonuçları	34
5.2 Kaplamalı Kumaş Güç Tutuşur Test Sonuçları.....	36
5.3 Termogravimetrik Analiz Test Sonuçları.....	38
5.4 Mekanik Test Sonuçları.....	38
5.5 Kaplamalı Kumaş Yüzey ve Kesit Analiz Sonuçları	39
5.6 Kaplamalı Kumaş Gramaj ve Sertlik Test Sonuçları	42
5.7 Kaplamalı Kumaş Işık Haslığı Test Sonuçları	43
6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ.....	50

KISALTMALAR

BDE	: Bromdifenil eter
BDO	: Bütandiol
BS	: İngiliz Standardı
DMPA	: propiyonik asit
EC	: Avrupa Topluluğu
EDS	: Enerji dağılımlı spektrometre
EN	: Avrupa standardı
FR	: Güç tutuşur
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
HBCDD	: Hekzabromosiklododekan
HBr	: Hidrojen bromür
HCl	: Hidrojen klorür
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
HOM	: Handle o meter
IMO	: Uluslararası denizcilik örgütü
IPDI	: İzoforon diizosiyanat
IR	: İnfrared
ISO	: Uluslararası standart organizasyonu
KOH	: Potasyum hidroksit
LOI	: Limit oksijen endeksi
MDI	: Metilen difenil diizosiyanat
Ne	: İngiliz pamuk ipliği uzunluk numara sistemi
NMP	: N-Metil pirolidon
PEG	: Poli (etilen glikol)
PPG	: Poli (propilen glikol)
PTMEG	: Poli (tetrametilen eter glikol)
PU	: Poliüretan
PVA	: Poli (vinilalkol)
PVC	: Poli (vinilklorür)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SBR	: Sitren bütadien kauçuk
T	: Geçirgenlik
TBBA	: Tetrabrom bisfenol A
TDI	: Toluen diizosiyanat
TEA	: Trietilamin
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
TSE	: Türk Standart Enstitüsü
UV	: Morötesi
VOC	: Uçucu organik bileşen

SEMBOLLER

nm	: nanometre
g	: gram
kg	: kilogram
ml	: mililitre
mg	: miligram
cps	: centipoise
cm³	: santimetreküp
rpm	: dakikadaki devir sayısı
sn	: saniye
sp	: spindle
dk	: dakika
°C	: santigrat derece
mm	: milimetre
mm²	: milimetrekare
m²	: metrekare
m³	: metreküp
kPa	: kilopascal
µm	: mikrometre
~	: yaklaşık

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1 : Güç tutuşur su bazlı poliüretan sentezi bileşen bilgileri.....	25
Tablo 5.1 : Güç tutuşur test sonuçları.....	38
Tablo 5.2 : Poliüretanların % uzama, gerilme ve kopma özellikleri.....	39
Tablo 5.3 : Kaplamalı ve kaplamasız kumaş EDS analiz sonuçları.....	40
Tablo 5.4 : Kaplamalı kumaşların sertlik ve gramaj ölçüm bilgileri.....	43
Tablo 5.5 : Kaplamalı kumaşların ışık haslığı sonuçları.....	43

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Poliüretan reaksiyonu	4
Şekil 2.2: Poliüretan yapısı: sert ve yumuşak segmentler.. .	4
Şekil 2.3: Çeşitli izosiyanatların kimyasal gösterimleri .	5
Şekil 2.4: Çeşitli poliollerin kimyasal gösterimleri .	6
Şekil 2.5: Prepolimer karıştırma yöntemi.....	9
Şekil 2.6: Aseton yöntemi .	10
Şekil 2.7: Eriyik dispersiyon yöntemi .	11
Şekil 2.8: Ketamin ve ketazin yöntemi	13
Şekil 4.1: Sentez düzeneği	23
Şekil 4.2: Sentez diagramı	24
Şekil 4.3: Bıçak havada kaplama prensibi	25
Şekil 4.4: Gergili kurutucu	26
Şekil 4.5: Kaplama Rakle	26
Şekil 4.6: Poliüretanın kumaşa kaplanma aşamaları (a:kumaşın rakleye gerilerek yerleştirilmesi, b: poliüretanın bıçağın önüne dökülmesi, c: bıçağın kumaş boyunca çekilmesi)	26
Şekil 4.7: Flexiburn test cihazı	27
Şekil 4.8: NF P 92 503 test düzeneği.....	28
Şekil 4.9: NF P 92 504 test düzeneği.....	28
Şekil 4.10: Lissajous deseni.....	30
Şekil 4.11: Mekanik test düzeneği (a: Poliüretan filmin ilk boyu, b:Poliüretan filmin cihazın ulaştığı maksimum boyu)	31
Şekil 4.12: Handle O-Meter test düzeneği (a:genel cihazın görüntüsü, b: kumaşın test edildiği alanın görüntüsü)	32
Şekil 4.13: Mavi yün skala	33
Şekil 4.14: Işık hashığı cihazı.....	33
Şekil 5.1: FR katkısız poliüran ile polyester poliöl ve IPDI FT-IR spektrumları.....	34
Şekil 5.2: %100 FR katkılı poliüran ile FR poliöl ve IPDI FT-IR spektrumları	35
Şekil 5.3: Farklı FR katkılı poliüretanların FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 5.4: Polyester kumaşa kaplanmış poliüretan BS 5867-part 2 kenar yönü test sonu görüntüleri görüntüleri (a: PU-100, b: PU-10, c: PU-5, d: PU-1, e: PU-0)36	
Şekil 5.5: Polyester kumaşa kaplanmış poliüretan IMO 5 sn test sonu görüntüleri (a: PU-100, b: PU-10, c: PU-5, d: PU-1, e: PU-0)	37
Şekil 5.6: Polyester kumaşa kaplanmış poliüretan IMO 15 sn test sonu görüntüleri (a: PU-100, b: PU-10, c: PU-5, d: PU-1, e: PU-0)	37
Şekil 5.7: Polyester kumaşa kaplanmış poliüretan NFP 504 test sonu görüntüleri (A: PU-100, B: PU-10, C: PU-5, D: PU-1, E: PU-0)	37
Şekil 5.8: Polyester kumaşa kaplanmış PU-100 NFP 503 testi test sonu görüntüsü. 37	
Şekil 5.9: Poliüretan filmlerin TGA termogramları	38
Şekil 5.10: Poliüretanların mekanik özellikleri	39

- Şekil 5.11:** Kaplamalı-kaplamasız kumaş yüzey görüntüleri 50x (a: kaplamasız kumaş b:PU-5 kaplamalı kumaş c: 5000 devir abrasyon sonrası PU-5 kaplamalı kumaş)..... **40**
- Şekil 5.12:** Kaplamalı-kaplamasız kumaş yüzey görüntüleri 100x (a: kaplamasız kumaş b:PU-5 kaplamalı kumaş c: 5000 devir abrasyon sonrası PU-5 kaplamalı kumaş)..... **41**
- Şekil 5.13:** Kaplamalı-kaplamasız kumaş kesit görüntüleri 100x (a: kaplamasız kumaş b:PU-5 kaplamalı kumaş c: 5000 devir abrasyon sonrası PU-5 kaplamalı kumaş)..... **41**
- Şekil 5.14:** PU-5 kaplamalı kumaş kesit görüntüsü/kaplama kalınlığı gösterimi 50. **42**



GÜÇ TUTUŞUR SU BAZLI POLİÜRETAN SENTEZİ VE POLYESTER KUMAŞ KAPLAMASI OLARAK İNCELENMESİ

ÖZET

Her geçen gün yüksek performanslı, kolay uygulanabilir ve çevreci polimerik malzeme arayışı artmaktadır. Su bazlı poliüretanlar belirtilen özellikteki malzemelerin başında yer almaktadır. Yapıları gereği yanıcı olduklarından dolayı, güç tutuşur su bazlı poliüretan elde edilebilmesi; ana zincire kovalent bağ ile güç tutuşur bileşenlerinin katılması ya da fiziksel olarak karışım sağlanması ile mümkündür. Fiziksel olarak karışımda istenen güç tutuşurluk (FR) performansına ulaşılabilmesi için yüksek oranda FR katkısının kullanımı ve dispersiyon sorunları karşımıza çıkmaktadır. Çalışma kapsamında prepolimer ve aseton yöntemi birlikte kullanılarak ana zincire eklenen FR poliöl ve polyester poliöl yardımıyla su bazlı güç tutuşur poliüretanlar katkısız, %1, 5, 10, 100 FR poliöl içeriği olmak üzere sentezlenmiştir. Sentezlenen poliüretanlar %100 polyester kumaşa yaklaşık 100 g/m² kuru madde miktarı ile havada bıçak yöntemi kullanılarak kumaşın her iki yüzüne de kaplandıktan sonra; FT-IR, mekanik özellikleri, güç tutuşurluk testleri, termal davranışları, tuşe özellikleri, ışık haslığı, yüzey analizi ve aşınma özellikleri incelenerek karşılaştırılmıştır. Güç tutuşur testleri olarak ticari açıdan son kullanıcı firmaların perdelik kumaşlarda yoğunlukla talep ettiği BS EN ISO 15025, IMO (FTP code part 7), NF P 92 503 ve 504 testleri kaplamalı kumaşa uygulanmış, yapılan testlerde FR poliöl içermeyen poliüretan kaplama tüm testlerden kalırken, güç tutuşur poliöl içeren kaplamalar BS EN ISO 15025 ve IMO testlerinden geçmiştir. Yapılan testler arasında daha zor olan NF P 92 503 ve 504 testinin ilk aşaması olan 504'ten sadece %100 FR poliöl içeren kaplama geçerken, tüm kaplamalar 503 ve 504 testlerinden kalmıştır. Sentezlenen poliüretanların film halinde termal davranışları incelendiğinde, FR poliöl katkısı %10 içeren sentezden itibaren bozunmanın belirgin bir şekilde daha düşük sıcaklıkta başladığı ve kalan madde miktarının sentezdeki FR poliöl miktarı arttıkça arttığı görülmüştür, bu da hızlı bozunmanın etkisi ile yüzeyde kül tabakası oluştuğunu ve bu tabakanın güç tutuşurluk testlerinde olumlu katkı sağladığını göstermiştir. Kaplanmış kumaşların yüzey analizleri SEM ile yapılmış ve yaklaşık 70 µm kalınlıkta homojen bir kaplamanın yapıldığı, 5000 devir abrasyon testi sonrasında bile kaplamanın aşınmadığı görülmüştür. Ayrıca EDS analizi ile FR poliölün fosfor ve brom tabanlı olduğu hakkında fikir sahibi olunmuştur. Kumaş mukavemetinden etkilenmemesi için film halinde yapılan mukavemet testlerinde %500'e kadar uzama değerinde %100 FR poliöl içeren sentez dışındakilerde kopma gözlemlenmemiş ve FR poliöl miktarı arttıkça gerilme azalırken benzer uzama özelliği görülmüştür, ancak %100 FR poliöl içeren filmde %49,06'da kopma gözlemlenmiştir. Kaplamalı kumaşların tuşe değerleri Handle O-Meter cihazı ile sayısal olarak ölçülerek FR poliöl oranı arttıkça atkı ve çözgü yönünde sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür ve bu da mukavemet testleri ile örtüşerek polyester poliölün yapıya esneklik kattığını göstermektedir. Son olarak kaplamalı kumaşlar ışık haslığı testine tabi tutulmuş ve mavi yün skalaya göre (mavi yün skalaya göre en iyi değerlendirme 8) FR poliöl katkısız ve %1 katkılı 7, diğerleri ise 6 olarak değerlendirilerek geçer not almıştır. Tüm

test sonuçları göz önünde tutularak %1 FR poliöl katkılı poliüretan kaplamanın optimum nitelikte olduğu belirlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında çevreci, güç tutuşur su bazlı poliüretan polyester kumaş kaplaması üretilmiş, güç tutuşur özelliği ana zincire aktif monomerin bağlanması ile çok düşük bir katkı oranında (%1) sağlanmış ve ticari açıdan testler ile değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Su bazlı, poliüretan, güç tutuşur, kaplama.



SYNTHESIS OF FLAME RETARDANT WATERBORNE POLYURETHANE AND INVESTIGATION ITS USE IN POLYESTER FABRIC COATING

SUMMARY

Nowadays, the search for high-performance, easy-to-apply, environment-friendly polymeric materials is increasing. Water-based polyurethanes are at the top of the specified materials. Due to their combustible structure, for handling flame retardant waterbased polyurethanes, it is possible to incorporate the flame retardant (FR) components into the main chain by covalent bonds or to provide a physical mixture. In order to achieve the desired FR performance in the mixture physically, the use of high amounts of FR and dispersion problems are encountered. In the scope of the study, novel waterbased flame retardant polyurethanes containing FR polyol and polyester polyol at the main chain were synthesized by combined prepolymer with acetone process as additive-free, 1, 5, 10 and 100% FR polyol content. These new polyurethanes are coated on both sides of the fabric using air blade method with 100 g/m² dry add on content to 100% polyester fabric. Then, FT-IR, mechanical properties, flame retardant tests, thermal behavior, touch properties, light fastness, surface analysis and wear properties were tested and compared. BS EN ISO 15025, IMO (FTP code part 7), NF P 92 503 and 504 tests as demanding flame retardant tests by end-user firms for the curtain fabrics were applied to the coated fabrics. FR polyol-free polyurethane coating samples failed all tests, while the others with FR polyol passed BS EN ISO 15025 and IMO tests. On the other hand, the samples containing 100% FR polyol passed the NF P 92 504 test, but rest of them could not pass the NF P 92 503 and 504 tests. When the thermal behavior of the synthesized polyurethanes was examined, it was seen that the decomposition of the polyurethane containing 10% FR polyol began significantly lower temperature compared with those containing lower amounts of FR polyol. The amount of the solid residue increased as the percentage of FR polyol increased, in accord with the success in the flame retardant tests by forming the char layer. The surface of coated fabrics were examined with SEM and it was seen that a homogeneous coating with a thickness of 70 μm was achieved, and the coating was not damaged even after 5000 cycle in the abrasion test. The tensile strength was measured in the film form to avoid the fabric strength and elongation up to 500%, the failure in the strength of all the samples except for that with 100% FR polyol was not observed. As the amount of FR polyol increased, the strain decreased while similar elongation was observed. However, breaking at 49.06% elongation was observed for the film containing 100% FR polyol. In the coated fabrics, the touching values were measured numerically with a Handle O-Meter, and the stiffness value in the weft and warp direction increased as the FR polyol ratio increased. and these results are consistent with those obtained by strength tests, indicating that the presence of polyester polyol adds flexibility to the structure. Finally, coated fabrics were tested for light fastness and FR polyol free and the sample with 1% FR polyol are rated as 7 (the best being 8 according to the blue wool scale), while the others are rated 6. These values are quite sufficient. Considering the all test results, the sample containing 1%

FR polyol was recommended as the most suitable one. In the scope of this thesis, a green, flame retardant water based polyurethane coated polyester fabric was prepared. Flame retardancy was achieved at a very low percentage of FR polyol due to bonding to the back bone of the polymer as evaluated with commercial tests.

Keywords: Waterborne, polyurethane, flame retardant, coating.



1. GİRİŞ

Poliüretanlar; 1937 yılında Otto Bayer tarafından keşfedilmiş, sürekli büyüyen bir endüstri oluşturmuştur. 1950'lerde poliüretan (PU), yapıştırıcılar, sert köpükler ve elastomerlerde kullanılmaya başlanmıştır [1]. Son birkaç yılda su bazlı poliüretanlar, üretiminin kolaylığı, çevre mevzuatlarına uygun oluşu, yüksek moleküler ağırlık, düşük viskozite, iyi uygulanabilirlik ve yüksek performansı nedeniyle solvent bazlı sistemlere göre büyük önem kazanmaktadır, bu durum su bazlı gibi çevre dostu sistemleri formüle edilmeye zorlamıştır.

Organik malzemelerin çoğunda olduğu gibi, poliüretan malzemelerin de yanıcı özelliklerinden dolayı kullanımı kısıtlanmaktadır. Isıl bozunma ve yanıcı özelliğini iyileştirmek için, poliüretanlara üretim sırasında alev geciktirici farklı maddeler eklenmektedir. Bu aşamada poliüretan maddelerin yapısına uygun ve doğru oranda alev geciktirici katkı eklemek önemlidir.

Polimer sistemlerinde güç tutuşurluk özellik sağlamak için iki yaklaşım kullanılmaktadır; güç tutuşur bileşenlerin polimerik malzeme ile karıştırılması ve reaktif güç tutuşur bileşiklerin polimere katılması. Reaktif yöntemin, karışıma göre migre olmaması, karışımın homojenliği, diğer yöntemle oranla düşük kullanım miktarı, mevcut film özelliklerini bozmaması ve daha yüksek güç tutuşur performansı gibi nedenlerden dolayı karışım yöntemine göre avantajları mevcuttur [2,3].

Alev geciktiriciler, fosfor bileşikleri gibi organik materyallere ve halojenli bileşikler ya da metal oksitler, metal hidroksitler ve metal boratlar gibi inorganik materyaller olmak üzere ikiye ayrılabilir [4,5].

Genelde, reaktif tip alev geciktiriciler halojenlerden ve fosfordan oluşur [6,7]. Halojenlilere örnek olarak klorlu ve bromlu alev geciktiriciler verilebilir. Halojenli alev geciktiriciler (bromür ve klorür) yüksek performansda olmalarına rağmen Avrupa Birliği (EC) tarafından yangın sırasında yüksek derecede toksik, kanserojenik furan ve dioksin oluşturmaları sebebiyle kullanımda sınırlandırmaya gidilmiştir [8]. Ancak yüksek performanslarından dolayı hala daha kullanılmaya devam edilmektedir.

Tekstilde kaplama teknolojisi, kumaşlara güç tutuşurluk, antibakteriyal, su itici, kolay temizlenme, ışık geçirmezlik gibi fonksiyonel özellikler kazandırmak için sık kullanılan tekniklerden biridir. Tekstil materyalinden belirtilen özellikleri kumaşların polimer ile kaplanmasıyla sağlanabilmektedir.

Tekstil kaplama sektöründe poliüretan; kötü hava koşullarına karşı yüksek dayanımı, yüksek gerilme / yırtılma / darbe direncine ve çok iyi aşınma dayanımına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Ancak yanıcı özelliğinden dolayı kullanım alanları kısıtlanmaktadır [9].

Bu çalışmada, poliüretanın yanıcı özelliğinden yola çıkılarak bu durumu avantaja çevirmek adına güç tutuşur su bazlı, çevreye duyarlı ürün sentezleyip, polyester kumaşa kaplama yapılmıştır, kaplanan polyester kumaşın özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Su Bazlı Poliüretanlar

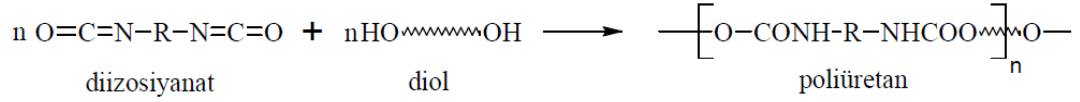
Su bazlı poliüretanlar, sulu ortamda PU parçacıklarının dağıldığı koloidal bir ikili sistemdir [10]. 1960'lardan beri su bazlı poliüretanlar pazarda yer almaktaydı ancak ticari olarak önemli hale geldiklerinde 1970'lerin başıydı. Sulu dispersiyonların teknik avantajı; çözelti viskozitesinin polimerin molekül ağırlığından bağımsız olmasıdır. Dolayısıyla, yüksek özelliğe sahip filmler oluşturmak için yüksek bir moleküler ağırlık ve yüksek katı madde içeriği, sadece fiziksel kurutma ile sağlanabilir. Böylece film oluşumu oda sıcaklığında bile suyun kolayca buharlaşması ile meydana gelebilir. Ancak su bazlı poliüretanların sentezleri klasik poliüretan üretim yöntemlerine göre oldukça karmaşık ve uzundur.

2.1.1 Su bazlı poliüretan sentezinde kullanılan ana bileşenler

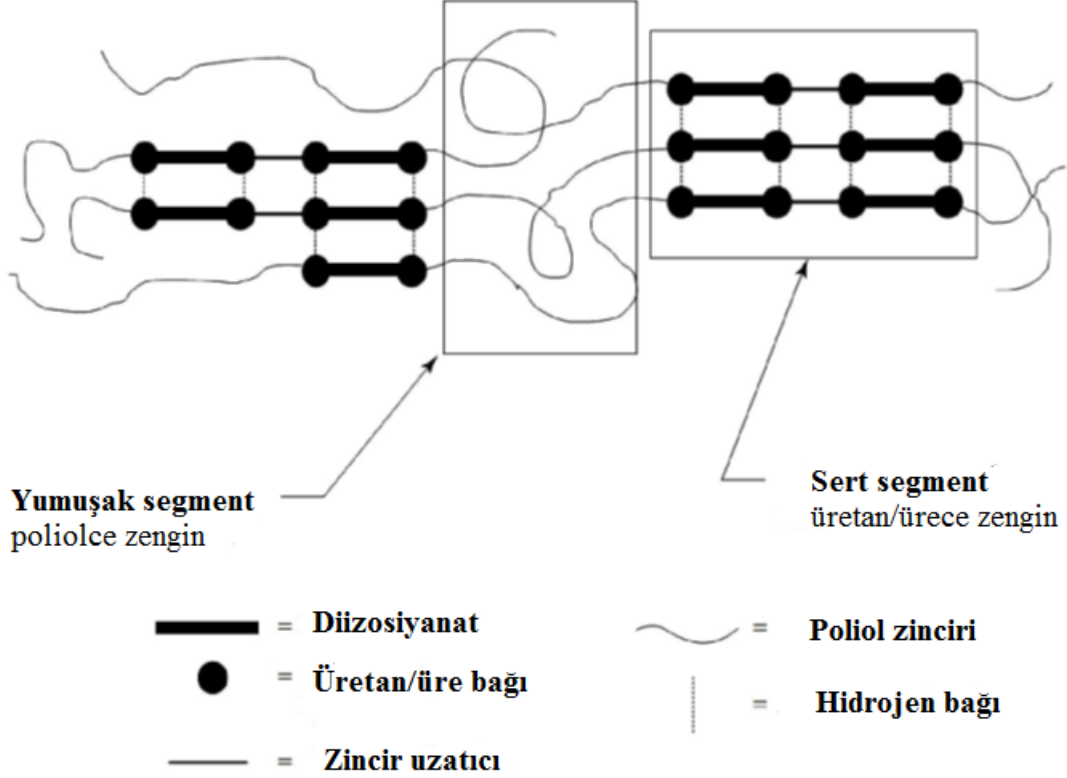
Poliüretan; iki ya da daha fazla hidroksil grubu içeren diol veya poliöl ile iki ya da daha fazla izosiyanat grup içeren diizosiyanat veya poliizosiyanat arasındaki reaksiyon sonucu Şekil 2.1'deki gibi oluşur.

Poliüretanlar yumuşak ve sert olmak üzere iki ayrı bölümden oluşmaktadır. Polioller yumuşak kısmı oluştururken, izosiyanat ve zincir uzatıcılar sert kısmı oluşturmaktadır. Şekil 2.2'de poliüretanın sert ve yumuşak kısımları gösterilmektedir. Yumuşak segmentin camsı geçiş sıcaklığı sert segmente göre daha düşüktür ve bu durum da yapıya esneklik özelliği kazandırır. Sert ile yumuşak segmentin oranına bağlı olarak ürünün mekanik özellikleri değişmektedir [11].

Poliüretanın mekanik ve fiziksel özelliklerini sert ve yumuşak bölümlerin malzeme içerisindeki dağılımı belirlemektedir. Yumuşak ve sert segmentlerin dağılımı ile oynanarak malzemenin fiziksel, mekanik özellikleri ve biyoyumluluğu çeşitlendirilebilir [12].



Şekil 2.1: Poliüretan reaksiyonu



Şekil 2.2: Poliüretan yapısı: sert ve yumuşak segmentler [13]

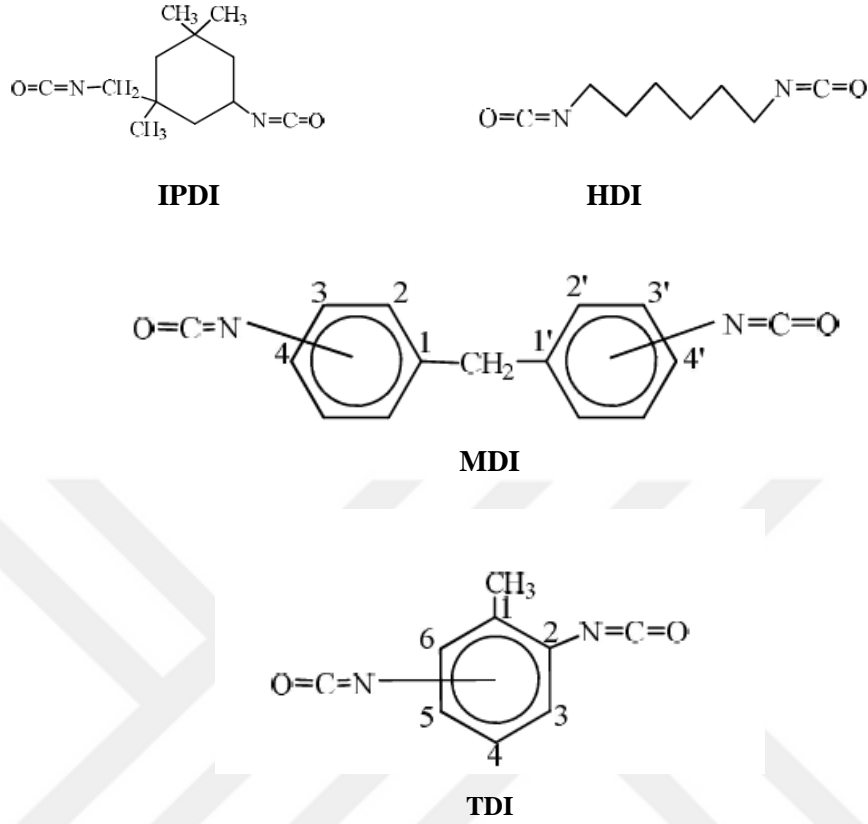
2.1.1.1 İzosiyanatlar

Poliüretan sentezinde iki veya daha fazla NCO grubu içeren aromatik ve alifatik olmak üzere 2 tip izosiyanat kullanılmaktadır.

Aromatik izosiyanatlar, yüksek erime noktasına sahip poliüretan oluşturur. En çok kullanılan aromatik izosiyanatlar; toluen diizosiyanat (TDI) ve 4,4'-Difenilmetan diizosiyanat (MDI)' tır. Aromatik izosiyanatlardan elde edilen poliüretanlar, yapılarından dolayı ışığa karşı kararlı olmadıkları için sararmaktadır [14]. Aromatik izosiyanatlar, alifatiklere göre aktif hidrojen bileşenlerinden dolayı daha reaktiftir. Ancak alifatik izosiyanatların reaktivlikleri kurşun, demir, bizmut, kalay, çinko, kobalt, gibi metal katalizörler kullanarak arttırılabilir.

Alifatik izosiyanatların; yüksek hava direnci, parlaklık ve sararma dayanımı vardır. En çok kullanılan alifatik izosiyanatlar; 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve 3-

izosiyanatometil-3,5,5-trimetilsikloheksil izosiyanat (IPDI)'dır. Kimyasal gösterimleri şekil 2.3'te belirtilmiştir [15].



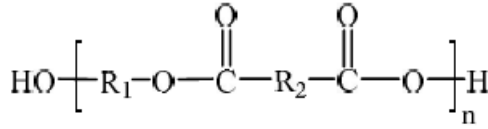
Şekil 2.3: Çeşitli izosiyanatların kimyasal gösterimleri [15]

2.1.1.2 Polioller

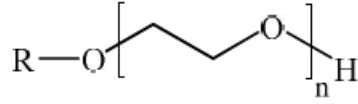
Polioller içeriğinde en az iki ya da daha fazla hidroksil grubu taşıyan bileşiklerdir. Polioller, poliüretanın esneklik, yumuşaklık, düşük sıcaklık özellikleri ve proses edilebilirlik gibi özelliklerini belirlemektedir.

Yaygın olarak kullanılan polioller polieter ve poliester tipinde olan bileşiklerdir. Kimyasal gösterimleri Şekil 2.4'te belirtilmiştir [15].

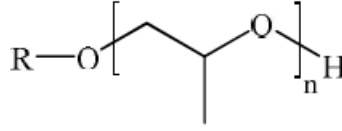
Polieter polioller; katalizator varlığında polihidroksi molekülüne etilen oksit veya propilen oksit katılması ile elde edilir. Poliüretan üretiminde sık kullanılan polieter polioller; politetrametilen eter glikol (PTMEG), polipropilen glikol (PPG), polietilen glikol (PEG). Karışım olarak kullanıldıkları takdirde yüksek mekanik ve fiziksel özellikli poliüretanlar elde edilmektedir.



Poliester polioliol



Polietilen glikol (C2 polieter polioliol)



Polipropilen Glikol (C3 polieter polioliol)

Şekil 2.4: Çeşitli poliollerin kimyasal gösterimleri [15]

Poliester polioller, dikarboksilik asit ve glikolün kondenzasyon reaksiyonu sonucunda meydana gelmektedir. Poliesterler daha düşük molekül ağırlıklıdır, polieterlere göre ısı ve ışığa daha çok dayanır. Ayrıca aşınmaya karşı dayanım özelliğinden dolayı yüzey kaplama ve ayakkabı uygulamalarında tercih edilmektedir [16].

Poliol seçimi yapılırken elde edilecek poliüretanın uygulama alanı önemlidir. Hidrolitik kararlılık ve sıcaklığa karşı direnç gerektiren poliüretan için polieter polioliol, fiziksel özelliği iyi ve çözücülere karşı direnci yüksek olan poliüretan için ise poliester polioller kullanılmalıdır [17].

2.1.1.3 Zincir uzatıcılar

Su bazlı poliüretanlar için, genellikle düşük molekül ağırlıklı polioller ve poliaminler zincir uzatıcı olarak kullanılmaktadır. Zincir uzatıcı, sert segmentin uzunluğunu artırır ve sonucunda modül ve sert segmentin camsı geçiş sıcaklığının artması ile üstün mekanik özellik sağlar. Bu nedenle zincir uzatıcı kullanılmayarak üretilen poliüretanların fiziksel özellikleri daha düşük olmaktadır.

Zincir uzatıcılar alifatik diol veya diaminler ve aromatik diol ya da diaminler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Alifatik ya da aromatik zincir uzatıcı kullanımına bağlı olarak ürünün mukavemet özellikleri değişebilir. Diamin zincir uzatıcılar, diol içerikli olanlara göre daha aktiftir ve bu nedenle diamin zincir uzatıcı ile sentezlenen polimerler daha üstün özellikler göstermektedir. Bunun sebebi de sert segmentin hidrojen bağı miktarının daha fazla olmasıdır ve bu da daha yüksek Tg ve yüksek ısı dayanım sağlamaktadır [18,19]. Aromatik diaminler izosiyanat grupları ile yüksek

oranda reaktif özellik gösterir. Sıklıkla kullanılan zincir uzatıcılara 1,4-Bütandiol, 1,6-Heksandiol, etilen diamin ve etilen glikol örnek olarak verilebilir.

2.1.1.4 Katalizörler

Katalizörler; reaktanların aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını kontrol eder ve değişmeden reaksiyondan çıkar [20]. Katalizörler, poliüretan üretiminde reaksiyonun hızını artırır ve zincir büyümesine, uzamasına, çapraz bağların oluşmasına etki ettiğinden dolayı da nihai ürünün özelliklerine etki etmektedir. Katalizörler poliüretan üretiminde, izosiyanatın poliöl ve su ile olan reaksiyonundaki reaksiyon hızı için kontrol edici ajan olarak işlev görür. Genel olarak tersiyer aminler ve organik metal tuzları olarak iki çeşit katalizör kullanılmaktadır.

Aminler, –OH ve –NCO reaksiyonlarını katalizler ve tersiyer aminler en reaktif olanlarıdır. Trietilendiamin, trietilamin, tetrametilbütandiamin, dimetiletanolamin en çok kullanılan tersiyer amin katalizörleridir.

Cıva, kurşun ve kalayın organik metal tuzları katalizör olarak yer almaktadır. Cıva kurşun ve kalayın çevreye olan zararlarından dolayı alternatiflerin bulunması araştırma konusu olmuştur. Kalayın organik metal tuzları en fazla kullanılan katalizördür. Kalay katalizörleri amin katalizörlerine göre daha güçlüdür. Genellikle iki katalizörün karışımı kullanılmaktadır. Bizmut, alüminyum ve zirkonyum dahil olmak üzere çeşitli metallere dayanan bir dizi organotin içermeyen katalizör geliştirilmiştir [21].

Katalizörler, reaksiyona giren ham madde miktarının yaklaşık % 0,1-0,5 oranında kullanılmalıdır. Fazla miktarda kullanıldığında çözelti viskozitesinin artışı çok daha hızlı olacağı için uygulama sırasında problemlere yol açmaktadır [22].

2.1.1.5 Emülgatörler

Poliüretanlar hidrofobik karakterlidir, bu yüzden su bazlı poliüretanları suda dispers edebilmek için emülgatörlere ihtiyaç vardır. Emülgatörler, iç ve dış olarak ikiye ayrılırlar. Sonradan eklenen emülgatörler genellikle heterojenliğe yol açıp daha büyük parçacık boyutlarına neden olurlar. İç, yani sentez sırasında verilen emülgatörler daha avantajlıdır. İç emülgatörler iyonik yapılarına göre anyonik, nonyonik ve katyonik olmak üzere üçe ayrılır. Kullanılan emülgatör tipine göre poliüretan dispersiyonun parçacık boyutu 10 ile 200 nm arası değişmektedir.

Katyonic poliüretanlar, izosiyanat prepolimerlerinin tersiyer aminler ve kuternize protonik asit ve alkilleyici bileşenleri ile blok oluşturması sonucu oluşmaktadır. Uygulama özelliklerinden dolayı çok fazla tercih edilmemektedir.

Nonyonik poliüretanlarda genellikle suda çözünür etilen oksit bazlı polieterler kullanılmaktadır.

En yaygın olarak kullanılan anyonik gruplardır. Anyonik poliüretanlar karboksilik asit ve sülfonik asit grupları içeren poliollerden hazırlanabilir. Poliölün sterik engeli hazırlama sırasında izosiyanat ile asit gruplarının reaksiyonları ile önlenir. Çözünürlüğü sağlamak için, asit grupları nötralize edilir [23].

Çözeltideki iyonik grupların yani emülgatörlerin artışı partikül boyutunun düşmesini sağlarken viskozite artışına da neden olmaktadır. Düşük partikül boyutu kaplamada penetrasyonun artmasını sağlamaktadır, bu durumda kaplama dayanımı için önem arz etmektedir [24].

2.2 Su Bazlı Poliüretan Üretim Yöntemleri

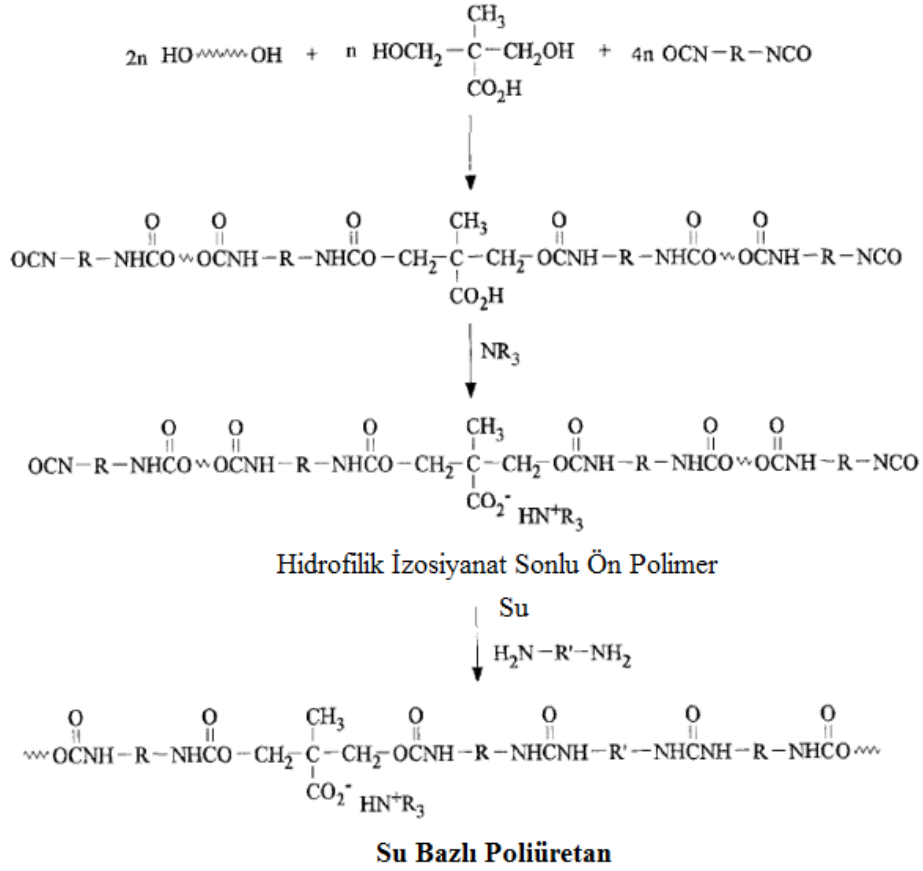
Poliüretan dispersiyonları temel olarak süreksiz bir poliüretan fazı ve sürekli su fazı olan ikili kolloidal sistemlerdir. Su bazlı poliüretan üretimi temel olarak 2 adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda; poliöl ve izosiyanatlardan düşük ila orta moleküler ağırlıkta izosiyanat prepolimer elde edilir. 2. adımda ise prepolimer zinciri uzatılır ve hidrofilik çözücü gruplar ile suda farklı yollarla dispers hale getirilir.

Su bazlı poliüretanlar; izosiyanat gruplarının suya karşı yüksek reaktivitelerinden dolayı süspanسیون ve emülsiyon polimerizasyonu gibi geleneksel sentez yöntemleri ile elde edilemezler. Sentez için bir çok proses geliştirilmiştir.

2.2.1 Prepolimer karıştırma yöntemi

Poliüretan dispersiyonu sentezi için sıklıkla kullanılan bir methodur. Hidrofilik olarak modifiye edilmiş serbest izosiyanat gruplu prepolimer su ile karıştırılır. Bu proses düşük viskoziteli prepolimerler için uygundur. Az miktarda solvent ilavesi ile viskozite düşürülebilir. Sulu fazda aminler ile zincir uzatma aşaması ile sentez Şekil 2.5' te gösterildiği gibi tamamlanır. Aminler hızlı reaksiyona girdiği ve bu sayede yan reaksiyonları önlediği için tercih edilir. NCO-su reaksiyonlarını önlemek için ayrıca dispersiyon adımı düşük sıcaklıkta yapılmalıdır.

Prepolimer karıştırma yöntemi yüksek miktar solvent kullanımının önüne geçmektedir [25].



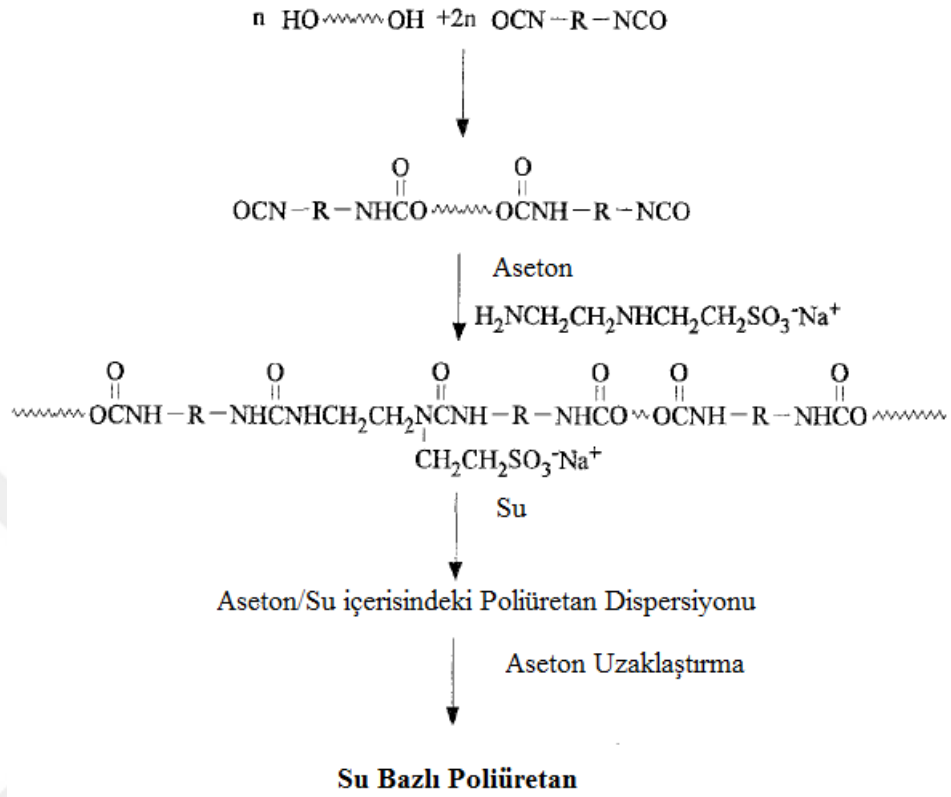
Şekil 2.5: Prepolimer karıştırma yöntemi [10]

2.2.2 Aseton yöntemi

Aseton prosesi 2 adımdan oluşmaktadır. İlk adımda prepolimer sentezi ile yüksek molekül ağırlıklı iyonik poliüretan zincirleri aseton ortamında elde edilir. İkinci adımda ise iyonik poliüretan/aseton çözeltisi yüksek karıştırma devri altında su ortamına aktarılır bu da lateks parçacıkları oluşturur. Son olarak aseton vakum distilasyon ile uzaklaştırılır ve VOC içermeyen poliüretan dispersiyonu elde edilir (Şekil 2.6). Ayrıca aseton yerine tetrahidrofur ya da metil etil keton gibi polar solventler de kullanılabilir. Prepolimer oluşturulduktan sonra, aseton çözünme viskoziteyi düşürür.

Düşük kaynama noktası, inert olması ve su ile karışabilmesi gibi özelliklerinden dolayı aseton bu sentez yöntemi için uygundur. Sentez; homojen bir fazda gerçekleştiği için yüksek tekrarlanabilirlik ve gelişmiş özellikli poliüretan dispersiyonlarının oluşmasını

sağlar. Buna karşın yüksek oranlarda aseton distilasyonu bu prosesi ekonomik açıdan verimsiz kılmaktadır.



Şekil 2.6: Aseton yöntemi [10]

2.2.3 Eriyik dispersiyon yöntemi

Eriyik dispersiyon prosesinde ilk olarak polyester ya da polieter diol, diizosiyanat ile glikol içeren tersiyer amino grupların reaksiyonundan NCO sonlu prepolimeri eriyik halinde hazırlanır. İkinci olarak da prepolimer üre ile reaksiyona girerek biüre grupları elde edilir ve sonrasında alkilleyici ajan ile muamele edilir ve bis-biüre iyonemer oluşur. Bu yapı, formaldehit ile metilasyonda homojen bir fazın oluşmasını sağlayan hidrofilik gruplara sahiptir. Son olarak su eklenerek kararlı bir dispersiyon oluşturulur (Şekil 2.7). Bu dispersiyonda eğer pH düşerse polimerin polikondenzasyon başlar. Polikondenzasyon prosesi sonucunda yüksek molekül ağırlıklı poliüretan elde edilir [26].

Eriyik dispersiyon prosesinde; NCO- sonlu poliüretan prepolimer fazla amonyak ve üre ile reaksiyona sokulur ve üre ya da biüre grupları uçlu prepolimer oluşur. Bu oligomer herhangi bir organik çözücü olmaksızın su da dispers hale gelir. Bu reaksiyon

2.2.5 Ketamin yöntemi

Ketamin prosesi, prepolimer karıştırma yönteminin kolay eldesi ve düşük proses maliyeti ile aseton prosesinin kalitesini ve çok yönlülüğünü birleştirmektedir.

NCO prepolimer ile zincir uzatıcı aminler su ortamında oldukça reaktiftir. Ketonlar, aminler ile tersinir reaksiyona girerek bu reaktivliği düşürebilmektedir. Aseton NCO prepolimer ile aminlerin reaksiyon hızını düşürmek için etkilidir. Solvent miktarını azaltmak amacıyla, aseton amini maskeler ve bis-ketamin ya da mono-ketamin oluşur. Ketamin, herhangi bir reaksiyon olmadan NCO prepolimerleri ile karıştırılabilir. Bu sisteme su eklenerek kararlı dispersiyon oluşur (Şekil 2.8). Ketamin hidrolize olarak zincir uzatıcı amin oluşturur. Aseton prosesindeki kaliteli poliüretan eldesi daha az solvent ile ketamin prosesi ile mümkündür [25].

2.2.6 Ketazin (Ketazine) yöntemi

Ketazin yöntemi, ketamin yöntemine benzer şekilde NCO prepolimeri maskeleme mantığı ile çalışır. Maskeleme ajanı aldazine (aldazine) veya hidrazona (hidrazone) olarak değişir. Prepolimer su eklenmeden önce ketazin ile reaksiyona girer. Böylece ketazin daha yavaş hidrolize olur (Şekil 2.8). Hidroliz hızı ketamine kıyasla daha düşüktür. Bu durum aromatik NCO gruplarının reaksiyona girmesi için avantaj sağlamaktadır. Diğer sentez yöntemlerinde aromatik gruplar çözünemez ya da eriyemez. Ayrıca bu durum karbazid gruplarının stabilize edici etkisinden dolayı ürünün UV ışığına ve oksidasyona karşı dirençli olmasını sağlamaktadır.

2.3 Su Bazlı Poliüretan Kullanım Alanları

Poliüretanlar, genel olarak, poliolün yumuşak bölümleri ile zenginleştirilmiş elastomer özelliklerine ve üretan gruplarının polar karakterine bağlı olarak iyi yapışkan özellikler gösterirler. Bu özelliğinden dolayı uygulama alanları gelişmiştir. Cam, ahşap, tekstil, deri, kauçuk, kağıt, metal, beton ve seramik gibi yüzeylerde poliüretan yapıştırıcı olarak uygulanmaktadır. Buna bağlı olarak da uygulama alanları inşaat, otomotiv, ambalaj, nakliye, elektronik, tekstil, bant, kağıt ve ayakkabı gibi alanları içermektedir.

özelliği nedeniyle özellikle cam lifinin boyut stabilizesine yardımcı olması amacıyla kullanılan PVA binderine alternatif olarak da kullanılmaktadır.

2.4 Alev Geciktiriciler

Polimerler yanıcı kimyasallardır, yanma sırasında açığa çıkardıkları zehirli ve yanıcı gazlar insan sağlığını olumsuz etki yaratmaktadır. Regülasyonlarla beraber güç tutuşur ürünlerin kullanım oranları artmıştır. Güç tutuşur polimer elde etmenin en kolay yolu polimere alev geciktirici katkıları ilave etmektir. Genel olarak alev geciktiriciler reaktif ve katkılı olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Ayrıca kimyasal içeriğine göre de halojenli alev geciktiriciler ve organik fosfor bazlı alev geciktiriciler bulunmaktadır. En çok kullanılan güç tutuşur katkı maddeleri alüminyum, bor, fosfor, antimon, klor ve bromdur, çalışmalar bu elementlerin üzerine yoğunlaşmıştır.

Reaktif alev geciktiriciler polimer ile kimyasal yapı oluşturmaktadır, katkılı alev geciktiriciler ise polimer ile fiziksel olarak karışır ve kimyasal reaksiyona girmez. Bu nedenle reaktif alev geciktiricilerin güç tutuşurluk performansı daha yüksektir.

Poliüretanlar yapısı gereği yanıcıdır. Sisteme uygulanan artan sıcaklıkla birlikte kovalent bağlar uyarılır ve kritik sıcaklıkta poliüretan parçalanmaya başlar. Açığa çıkan küçük moleküller buharlaşır ve hava ile birleştğinde yanıcı gaz karışımı halini alır. Yanma reaksiyonunda oluşan ekzotermik ısı yoğunlaşarak tekrar sistemi besler ve poliüretan degradasyonunu hızlandırarak yanma döngüsü devam eder [26].

Alev geciktiriciler fiziksel, kimyasal ya da her ikisi ile de işlev görmektedir. Kimyasal olarak; yanma sırasında açığa çıkan serbest radikalleri önleyerek (gaz fazı) ve koruyucu kül tabakası oluşturarak materyalin yüzeyini izole ederek (katı faz) sağlanmaktadır. Fiziksel olarak ise; endotermik reaksiyonlar ile sıcaklığı düşürerek, yanıcı olmayan gazlar ile oksijen konsantrasyonunu düşürerek alevin yayılma hızını azaltarak, koruyucu dayanıklı tabaka sağlayarak desteklemektedir.

Termoplastik polimerler camsı geçiş sıcaklığında yumuşamaya başlar ve sonra daha yüksek bir sıcaklıkta, erime noktasında, erir. Bazı sıcaklıklarda termoplastik ve non-termoplastik katı maddeler kimyasal olarak bozunur ve piroliz (meydana gelir ve küçük moleküllere ayrılırlar. Kimyasal değişiklikler piroliz sıcaklığına ulaşıldığında başlar ve yanmaz sıcaklığına ulaşınca kadar devam eder. Bu dört sıcaklık lifin alev dayanıklılığını belirlemede önemli rol oynar.

2.4.1 Katkı tipi alev geciktiriciler

Katkı tipi alev geciktiriciler poliüretana fiziksel yol ile katılır, bu yöntem kolay ve ekonomiktir ancak güç tutuşurluk performansında karışımdaki homojensizlik, mekanik özelliklerin azalması, yüksek oranda uçuculuk, kalıcı olmama gibi nedenlerden dolayı verimli değildir [26]. Brom içeren bileşikler, organik fosfat, fosfonat, melamin, kırmızı fosfor, bor içeren inorganik bileşikler, magnezyum hidroksit, antimon oksit, alüminyum hidroksit, mika gibi inorganik oksitler ve hidroksitler, kloroflorokarbonlar, diamonyumhidrojen fosfat, amonyum polifosfat gibi inorganik fosfor bileşikleri, trifenil fosfin oksit katkı tipi alev geciktiricilere örnek verilebilir.

2.4.2 Reaktif tipi alev geciktiriciler

Reaktif tip alev geciktiriciler iki şekilde uygulama alanı bulurlar; yeni alev geciktirici polimer tasarımı ya da mevcut polimere alev geciktirici grubun kopolimerizasyon ile zincir veya yan gruplara modifikasyonu şeklinde olur. Polimer tasarımı maliyet ve proses çeşitliliği açısından elverişli değildir ancak var olan polimere ana zincire kovalent bağlar ile eklenen alev geciktirici grup, güç tutuşur özelliği arttırmak için önemli bir yöntem oluşturmaktadır. Güç tutuşurluk verimi katkı tipi alev geciktiricilere göre eklenen oran düşük olsa bile daha etkilidir. Organofosfor bileşikleri, siklotrifosfazenler, organosilikon bileşikleri, organoboran bileşikleri, etilen glikol bisfosfatlar, etilenglikol bisfosfonatlar, N,N bis(hidroksietil) aminometil fosfonat gibi fosfor içeren polioller veya hidroksi alkil fosfonatlar reaktif tipi alev geciktiricilere örnek olarak verilebilir.

Poliüretan için bir çok reaktif alev geciktiriciler geliştirilmiştir ancak pratikte bunlardan sadece bir kaç verimli olarak kullanılmaktadır. Poliüretan için fosfor polioller en önemli, reaktif alev geciktiriciler arasındadır. Ortofosforik asidin esterleri, fosfor asidin esterleri, fosfat polioller, fosfin oksit polioller, fosforamidik polioller örnek olarak verilebilir.

2.4.3 Halojenli alev geciktiriciler

Halojen bileşiklerinin güç tutuşurluk mekanizması gaz fazında etkilidir ve ortamdaki serbest radikallerin yakalanması ile sağlanır. Güç tutuşur etkili bileşiğin termik olarak

parçalanması sonucu oluşan halojen radikalleri oksijen ile reaksiyona girmektedir. Ortamdaki oksijen konsantrasyonu düştüğü için yanma durmaktadır.

Halojen bazlı alev geciktiriciler en çok kullanılan sınıftadır. Düşük oranlarda bile güçlü etki göstermelerine karşın zehirli gazlar açığa çıkarmaları, duman ve karbon monoksit oluşturmaları olumsuz yanlarını oluşturmaktadır.

Teorik olarak, halojenli alev geciktiriciler olarak dört kimyasal bileşik sınıfı kullanılabilir: flor, klor, brom veya iyod içerenler. Kararlılıklarına göre $F > Cl > Br > I$ şeklindedir. Bu durumda flor bileşikleri yüksek kararlı, iyot bileşikleri ise düşük kararlılık gösterdikleri için sanayide genellikle klor ve brom içerikli olanları kullanılmaktadır. Brom içerikli olanlar klora göre daha etkilidir ancak ekonomik açıdan daha masraflıdır. Tetrabrom bisfenol A (TBBA), dekabromdifenil eter (Deca-BDE), hekzabromosiklododekan (HBCDD), kloroparafinler halojenli alev geciktiricilere örnek olarak verilebilir.

Yüksek sıcaklıkta brom ve klor içerikli güç tutuşur moleküller brom ya da klor radikallerine ayrışır ve yanıcı gaz olan hidrokarbon molekülleri ile reaksiyona girerek HBr ya da HCl oluşur. Oluşan bileşikler yüksek enerjili H^+ ve OH^- radikalleri ile reaksiyona girerek su ve çok daha düşük enerjili Br^- ve Cl^- radikallerini oluşturarak tekrar H^+ ve OH^- radikallerini uzaklaştıracak döngüyü başlatır [27].

2.4.4 Organik fosfor bileşikleri

Organik fosfor bileşikleri hem katkı hem de reaktif alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Organik fosfor bileşiklerinin ana grupları fosfor esterleri, fosfonatlar ve fosfinatlardır. P-C bağına içeren organofosfor bileşikleri daha çok tercih edilmektedir. Çünkü fosfonat yapısındaki P-C bağı, fosfat yapısındaki P-O-C bağına ve dialkil fosfit yapısındaki P-H bağına oranla bozunmaya karşı daha kararlıdır [28,29].

Organik fosfor bileşikleri, yüksek güç tutuşurluk performansının yanı sıra alt tabaka ile yüksek yapışma kuvveti, yüksek çözünürlük ve mekanik özellik göstermektedir [30].

Organik fosfor bileşikleri yapılarına bakılmaksızın fosforik asit ve meta fosforik asite ayrılarak yüksek sıcaklıkta asitliği korur ve bu sayede poliüretanın karbona hızla

ayrışmasında katalizör işlevi görmektedir. Yanma sırasında fosfor içeren karbonlu kül oluşturarak poliüretan malzeme için koruyucu tabaka ile güç tutuşurluk sağlar [31].

2.5 Tekstilde Kullanılan Kaplamalar

Kaplama; tekstil ürünlerinin kimyasallara, dış ortam koşullarına, çeşitli mikroorganizmalara karşı dayanımlı olması, üstün performans ve fonksiyonel özelliklere sahip olması, kumaşların estetik özelliklerini geliştirmek için uygulanan bir yöntemdir. Kaplamalı kumaşlar; kumaşın yüzeyini kimyasal madde ile köpük veya pasta formunda kumaş üzerinde film tabakası oluşturularak elde edilmektedir. Kaplama isteğe göre şeffaf , ışık geçirmez ya da belli oranda ışık geçirecek şekilde uygulanabilmektedir.

Kaplama kimyasalları uzun zincirli doğrusal molleküller olan termoplastik polimerlerdir. Kaplama kimyasal bileşenlerinden en önemlisi olan binderlerin son üründe istenilen özelliği sağlamadaki rolü büyüktür. Kaplamada PVC, poliüretan, doğal kauçuk, stiren bütadien (SBR) kauçuk, nitril, bütül, polikloropren, klorasülfonat kauçuk, silikon, teflon, akrilik, poliolefin, floreoelastomer gibi polimerler kullanılmaktadır. Bu binderlerden poliüretan; yüksek uzama değeri, hava şartlarına, yırtılmaya ve aşınmaya dayanıklılığı ile su geçirmez, nefes alabilir, hafif kaplamalı ürünler çevre koşullarına olumsuz etkisi bulunmadığı için tercih edilmektedir.

Klasik kaplama metodlarında, emdirme, kumaşın aldığı flotte miktarı ayarlanarak ardından sabit ende kuru sıcak ortamda kurutularak uygulanmaktadır. Bu metod ile kumaşın her iki yüzü de kaplanmış olmaktadır. Ancak kumaşın tek yüzüne kaplama yapılması istendiğinde direkt kaplama, transfer kaplama, sıcak eriyik ile kaplama, kalandır ile kaplama gibi yöntemler geliştirilmiştir.

Direkt kaplama yönteminde gerdirilmiş kumaşa uygun viskozitedeki kimyasal sabit bir rakle altında hareket ettirilerek kaplama yapılmaktadır. Kullanılacak kimyasalın formuna göre köpük ya da pasta, havada silindir ya da silindir üstü kaplama yapılmaktadır.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Kuo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma kapsamında, aşınma direncini sağlamak ve güç tutuşur özellik kazandırılmak amacıyla fosfor içeren (polialkil fosfat tipi) polyol sentezlenmiş ve bu polyol ile poliüretan sentezi gerçekleştirilmiştir . Oksijen indeks ve TGA testleri ile güç tutuşur özelliğın iyileştiği görölmüşür [32].

Wazarkar ve arkadaşları tarafından fosfor oksiklorür ve N-metilaminetanol kullanarak fosfor içerikli reaktif alev geciktirici sentezlenmiş ve su bazlı poliüretan sentezinde kullanılmıştır. Sentezlenen poliüretanın ağaç ve metal kaplamadaki performansı ve yanmaz özellikleri incelenmiştir. Kaplamanın parlaklığı alev geciktirici ilavesi ile gelişmiştir. Fosfor –azot sinerjisi sayesinde güç tutuşur özelliğın iyileştiği görölmüşür. Katkısız poliüretan LOI değeri %22 iken, alev geciktirici katkısı ile farklı reçete oranında %29-37 arasında değere ulaşmıştır ayrıca bu oranlar UL-94 testi ile de doğrulanmıştır. Bunun yanında alev geciktirici katkı miktarı arttırıldıkça kaplamadaki darbe mukavemeti ve esneklik değeri azalma görölmüşür [33].

Ma ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada spirociklik fosfat içeren poliöl sentezlenerek poliüretan kaplamadaki güç tutuşurluk özellikleri incelenmiştir. Farklı oranlarda fosfor denenerek yapılan çalışmada, en yüksek fosfor oranıyla en yüksek oksijen indeks değeri alındığı görölmüşür ve yanma mekanizmaları incelenmiştir [34].

Gu ve arkadaşları adım polimerizasyon yöntemi ile sentezledikleri 3 farklı güç tutuşur katkılı su bazlı poliüretanı pamuk ve polyester kumaşa kaplayarak LOI, dikey ve yatay yanma testi, UL 94 ve TGA ile güç tutuşurluk özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada görölen en yüksek yanma performansını pamuklu kumaşda LOI değeri %25’lik artış görülürken, polyester kumaşda %45’lik artış görölmüşür. Dikey ve yatay yanma testleri de bu sonuçları doğrularken UL-94 testinde V-0 olan en iyi sınıflandırmayı sağlamıştır [35].

Park ve arkadaşları klor içeren modifiye polyester poliöl ve poliizosiyanat ile iki bileşenli güç tutuşur poliüretan kaplamaları üretmişlerdir. Poliöldeki klor içeriği

arttıkça termal bozunma hızı ve kinematik viskozite artmıştır. Ağırlıkça %30 dikloroasetik asit içeren kaplama dikey yanma testi sırasında yanma davranışı göstermemiştir ve yüksek klor içeriğine rağmen yapılan kaplamalarda mekanik özelliklerinde azalma görülmemiştir [36].

Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı içeriklerde reaktif organofosfonat ile su bazlı poliüretan sentezi yapılmıştır. Ticari ürün olan Exolit OP550(Clariant) poliöle katkı olarak kullanılmıştır. Güç tutuşur katkısız olarak üretilen poliüretanın LOI değeri %24 iken, %10 Exolit katkısı ile %32 , %15 katkı ile de %33,1 değerine ulaşmıştır. Artan katkı miktarı mekanik özelliklerin düşmesine neden olmuştur [37].

Shao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada fosfor oksiklorit ile aziridin ve ya da N,N dietilamin arasında gerçekleşen iki azot ve fosfor içeren bileşikler hazırlanmıştır. Bu iki bileşik kuruma sonrası ajanı olmasının yanında aynı zamanda azot ve fosfor içerdikleri için de reaktif alev geciktirici görevi görmektedir. Çalışmada LOI değerinde %20'den %25 'e olan bir artış görülmüş ve bu artışı da kül verim artışı ile desteklenmiştir [38].

Zhang ve çalışma grubu fosfor-nitrojen içerikli şişen reaktif güç tutuşur kimyasalı olan benzoguanamin spirosiklik pentaeritritol bifosfonat sentezlemiş ve su bazlı poliüretan sentezinde kullanmışlardır. FR katkısız poliüretana göre mekanik özellikleri ve güç tutuşur özelliklerin iyileştiği görülmüştür [39].

Tez çalışması kapsamında güç tutuşurluk ana zincire kalıcı olarak kovalent bağlar ile bağlanarak sentezlenip, kaplanmıştır ve güç tutuşur polyester kumaş elde edilmiştir. Literatürden farklı olarak çalışma ticari olarak kabul gören ve son kullanıcıya yönelik testler ile değerlendirilmiştir. Özellikle güç tutuşurluk performansı değerlendirmek için literatürde karşılaşılmayan IMO, BS EN ISO 15025, NF P 92 503 ve 504 testlerine yer verilmiştir. Su bazlı poliüretan eldesi için, IPDI, FR poliöl ve polyester poliöl gibi ana kimyasalların ticari kullanıldığı için büyük ölçekte sanayi üretimine yatkın olması hedeflenmiştir. Ayrıca tekstil kaplamasının rakle kullanılarak yapılması büyük ölçekli uygulamanın simülasyonu niteliğinde olmasıyla literatürdeki diğer çalışmalara göre fark yaratmıştır. Son olarak istenilen güç tutuşurluk özelliğın %1 gibi çok düşük FR poliöl oranında, elde edilen kaplanmış polyester kumaşın diğer

özelliklerini kötü yönde etkilemeden ortaya konması da literatürdeki diğer çalışmalara göre fark niteliği taşımaktadır.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Güç tutuşur su bazlı poliüretan sentezi için çalışmada kullanılan ham maddeler literatür araştırmaları sonucu seçilmiştir.

- IPDI; poliüretan reaksiyonunda izosiyanat kaynağı olarak kullanılmıştır. Kimyasallara, abrasyona, hava şartlarına, sararmaya ve ışık haslığına karşı yüksek direnci olduğundan alifatik izosiyanat seçilmiştir. Ticari olarak kıyaslama açısından poliüretan sentezleyen bir kimya firmasından temin edilmiştir.
- Polyester poliöl; uygulama yapılan kumaş polyester olduğundan dolayı kaplamanın daha iyi tutunması için ester bazlı bir ürün tercih edilmiştir. Poliöl Poliser firmasından temin edilmiştir. Hidroksil sayısı 56 ± 4.0 mg KOH/g, su içeriği ağırlıkça % 0.05'tir.
- Güç tutuşur poliöl; Wanhua firmasından temin edilmiştir. Hidroksil sayısı 100 KOH/g, su içeriği ağırlıkça $< \% 0.15$, yoğunluğu ise $1,5 \pm 0,1$ g/cm³'tür.
- 1,4-Bütandiol; zincir uzatıcı olarak kullanılmıştır. Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
- DMPA (2,2-dimetilol propiyonik asit); hidrofilleştirici ajan olarak kullanılmıştır, polimeri dispersiyon haline getirir. Karboksil grubu kaynağı olarak kullanılır.
- Aseton; bütandiol için çözücü ve viskozite düşürmek amacıyla kullanılmıştır, % 99 saflıkta Merck firmasından temin edilmiştir.
- Bizmut; katalizör olarak kullanılmıştır, bu katalizör toksik olarak sınıflandırılmaz, kozmetik ve ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadır. Ticari olarak kıyaslama açısından poliüretan sentezleyen bir kimya firmasından temin edilmiştir.
- Trietil amin (TEA); nötralize edici ajan olarak kullanılmıştır, diğer kullanılan nötralize edicilere göre (amonyum hidroksit, bakır hidroksit, sodyum

hidroksit,bakır asetat) daha yüksek mekanik ve yapışma kuvveti göstermektedir [40].

- N-Metil Prolidon (NMP); DMPA'yı çözmek amacıyla kullanılmıştır. % 99,5 saflıkta Acros Organics firmasından temin edilmiştir.
- Su; deiyonize su kullanılmıştır.
- Kıvamlaştırıcı; karboksilik asit polimerlerinin amonyum tuzu bazlı ve CHT firmasından temin edilmiştir. Kaplama yapılabilmesi için sentezlenen poliüretanın viskozitesini arttırmak için kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

- FT-IR: Fourier Dönüşümlü Infrared spektrofotometre (Perkin-Elmer)
- TGA: Termogravimetrik analiz cihazı: TA Instruments / SDT650
- SEM: Taramalı elektron mikroskobu: Carl Zeiss / Gemini 300
- Işık haslığı cihazı: Qlab-Qsun
- HOM cihazı: Handle O- Meter; Thwing Albert 211-300
- IMO/ BS EN ISO 15025 test cihazı: James & Heal Flexiburn
- NF P 92 503-504 test cihazı: Polynorme NFP 92504 ve NFP 92503
- Martindale abrasyon cihazı: Sdl Atlas M235/9A
- Kaplama rakle: Ataç RGK-40
- Gergili kurutucu: Ataç GK-40
- Viskozimetre: Btookfield - DVEERVJTJ0
- Mukavemet test cihazı: Shimadzu AGS-X üniversal test cihazı

4.3 Su Bazlı Poliüretan Sentezi

Sentez aseton ve prepolimer karıştırma metodu bir arada kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez azot ortamında 3 boyunlu balonda su soğutlamalı kule yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, sentez düzeneğinde mekanik karıştırıcı ve besleme ünitesi bulunmaktadır. İlk olarak polyester poliöl, güç tutuşur poliöl ve IPDI reaksiyon kabına konularak 80 °C'de 1 saat karıştırılmıştır. Sonrasında katalizör olan bizmut ilavesi yapılıp reaksiyon 15 dk daha devam ettirilmiştir. Hidrofilleştirme aşaması için DMPA, NMP içerisinde 60°C'de dispers hale getirildikten sonra besleme ünitesi ile damla halinde 15 dakikada ilave edilmiş

ve karışmaya yarım saat daha devam edilmiştir. Bu aşamada viskozite artışı gözlemlenmeye başlanmıştır. Zincir uzatıcı olan BDO aseton içerisinde çözülerek besleme ünitesi ile damla halinde 15 dk ilave edilmiştir. Nötralizasyon aşamasında TEA ve deiyonize su karıştırılarak reaksiyon kabına besleme ünitesi yardımıyla 30 dk içerisinde damla damla yüksek karıştırma devrinde ilave edilmiş ve reaksiyon 30 dk daha devam ettirilmiştir. Son olarak aseton uzaklaştırılarak su bazlı poliüretan eldesi gerçekleştirilmiştir. Sentezde kullanılan bileşen miktarlar Tablo 4.1’de belirtilmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 4.2 ‘de belirtilmiştir. Yapılan sentezler; denemeler ile tekrarlanabilirliği kontrol edilmiş ve doğrulanmıştır.

Güç tutuşur performansını incelemek için FR katkısız poliüretan, %1 ile %100 arasında değişen oranlarda FR-poliester bazlı poliüretanlar sentezlenmiştir.



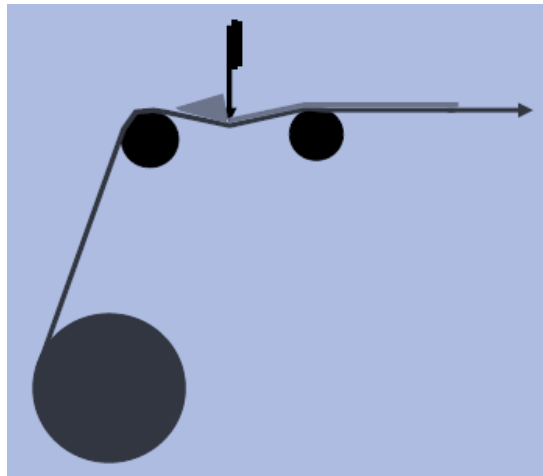
Şekil 4.1: Sentez düzeneği

Tablo 4.1: Güç tutuşur su bazlı poliüretan sentezi bileşen bilgileri.

Numune adı-Fr Poliöl İçeriği (g)	PU-0	PU-1	PU-5	PU-10	PU-100
IPDI	16,664	16,664	16,664	16,664	16,664
Polyester Poliöl	50	49,5	47,5	45	0
FR-Poliöl	0	0,25	1,25	2,5	25
Bizmut Katalizör	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
DMPA	3,57	3,57	3,57	3,57	3,57
NMP	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95
BDO	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
TEA	2,912	2,912	2,912	2,912	2,912
Deiyonize Su	120	120	120	120	120
Aseton (ml)	15	15	15	15	15

4.4 Poliüretanın Kumaşa Kaplanması

Sentezlenen poliüretanlar atkı; Ne 20/1, çözgü; Ne 18/1'den oluşan % 100 polyester kumaşa kaplanmıştır. Kaplama havada bıçak konumunda kumaşın her iki yüzüne de uygulanmıştır. Bıçak konumu Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Sentezlenen poliüretanın kaplanabilmesi için viskozite akrilik bazlı kıvamlaştırıcı ile 6000-9000 cps (50 rpm sp06)'a ayarlanmıştır. Şekil 4.6'da belirtildiği gibi kumaş rakleye yerleştirilerek hazırlanan kimyasal bıçağın önüne dökülmüştür. Dökülen kimyasal kumaş boyunca bıçak vasıtasıyla çekilerek kumaş yüzeyine aktarılmıştır. Sonrasında Şekil 4.4 'de gösterilen gergili kurutucu ile 3000 devir/dk fan devrinde 120 °C 2 dk'da kurutulmuştur. Aynı işlem kumaşın her iki yüzüne de uygulanmış ve son olarak gergili kurutucuda 165 °C 2 dk fikselenerek kaplama işlemi tamamlanmıştır.



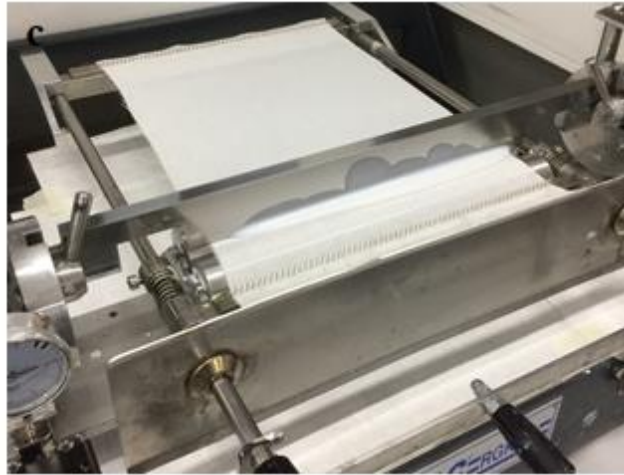
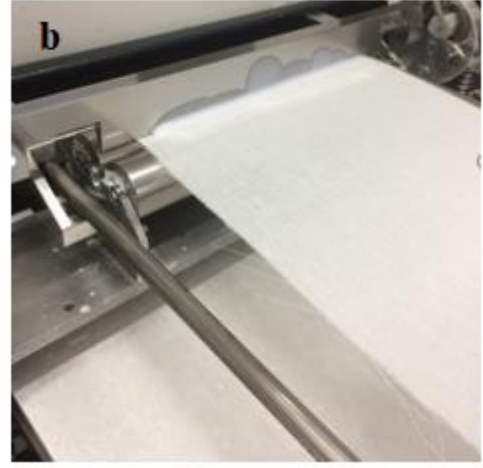
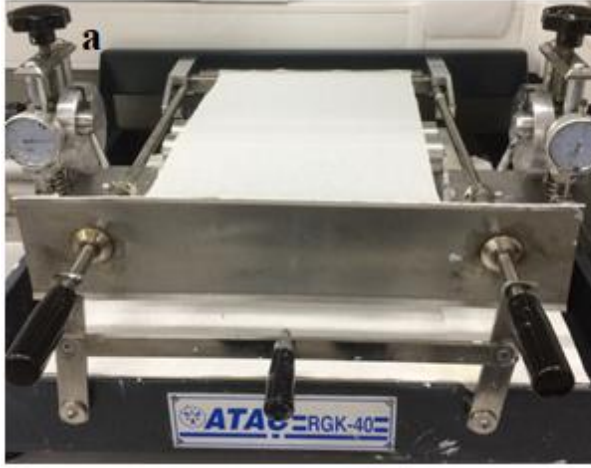
Şekil 4.3: Bıçak havada kaplama prensibi



Şekil 4.4: Gergili kurutucu



Şekil 4.5: Kaplama Rakle



Şekil 4.6: Poliüretanın kumaşa kaplanma aşamaları (a:kumaşın rakleye gerilerek yerleştirilmesi, b: poliüretanın bıçağın önüne dökülmesi, c: bıçağın kumaş boyunca çekilmesi)

4.5 Karakterizasyon Yöntemleri

4.5.1 Güç tutuşurluk testleri

Sentezlenen su bazlı poliüretan ve yapılan kaplamalar güç tutuşurluk performansını belirlemek için aşağıda belirtilen güç tutuşurluk testlerine tabi tutulmuştur.

4.5.1.1 IMO (FTP Code Part 7)

IMO (The International Maritime Organization), Uluslar arası Denizcilik Örgütü tarafından geliştirilen perdelik kumaşlar için güç tutuşurluk test standardıdır. Test yapılacak olan kumaş 220 mm x 170 mm boyutlarında kesilerek metal çerçeveye yerleştirilir. Alev kumaş yüzeyine hem yüzeyden hem de kenardan olacak şekilde uygulanır. Taban plakası üzerine 10 mm kalınlıkta pamuk konulmaktadır. Bu test iki etapdan oluşmaktadır. Birincisinde alevin kumaşa uygulanma süresi 5 saniye, ikincisinde ise 15 saniyedir. Bu testler kumaşın hem atkı hem de çözgü yönüne uygulanmaktadır. Numunenin testten geçebilmesi için alev çekildikten sonra kumaştaki alevlenmenin 5 saniyeden az olması, dikey yöndeki açıklığın 150 mm'den az olması, tabandaki pamuğun tutuşmaması ve yanan damlamanın olmaması gerekmektedir. Test düzeneği Şekil 4.7 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Flexiburn test cihazı

4.5.1.2 BS EN ISO 15025 (BS 5867-2 part B)

BS 5867-2 perdelik kumaşlar için geliştirilmiş güç tutuşurluk test standardıdır. Test yapılacak kumaş dikey olarak metal çerçeveye yerleştirilir. Alev kumaş yüzeyine hem yüzeyden hem de kenardan olmak üzere ayrı ayrı 10 saniye uygulanır, alev kaynağının

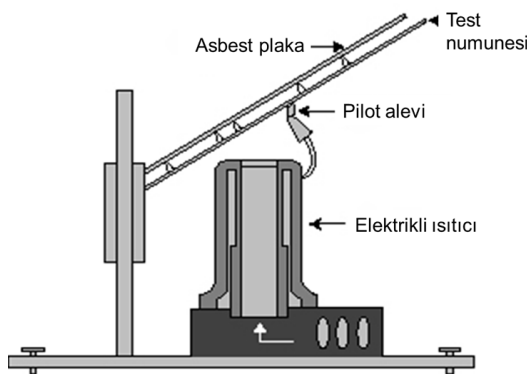
altında filtre kağıdı konulur. Filtre kağıdı alfa selüloz içeriği minimum %95 olan, kalınlığı 0,15 mm ile 0,25 mm arasında gramajı ise 60-100 g/m² olan bir kağıttır. Kumaş üzerinde alevin ilerlemesi, alev kaynağının altındaki filtre kağıdının tutuşması gözlemlenir, kumaş ortadan ikiye ayrılırsa ya da filtre kağıdı yanan damlamalardan dolayı tutuşursa numune testten kalır. Test düzeneği Şekil 4.7 'de gösterildiği gibi IMO ile aynıdır.

4.5.1.3 NF P 92 503-504

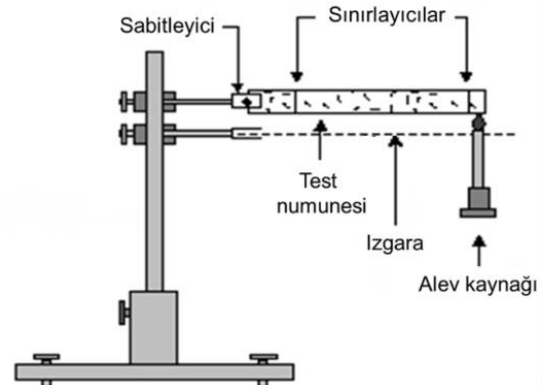
Fransa menşeyi test olan NF P 92 503-504 testi tekstilde kumaşlara uygulanmaktadır ve M1 testi olarak bilinmektedir. Sınıflandırma tablosu aşağıda belirtilmiştir. M1'den M4'e kadar sınıflandırma mevcuttur, en iyi güç tutuşur performans sınıflandırması M1'dir.

503 testinde numune 600 x 180 mm ölçülerinde kesilir. Şekil 4.8'de belirtildiği gibi numune asbest plakaya 30 °C'lik açı ile elektrikli ısıtıcının üzerine yerleştirilir. Kumaş pilot alev gelmeden ısınmaya başlar ve ısıtıcı test boyunca uygulanır. Bütan alevi 5 sn boyunca kumaşa temas ederek 10 kere numuneye uygulanır ve testten geçebilmesi için yanan damlama olmamalı, alevlenme süresi ≤ 5 sn olmalı ve yanan kısmın yüksekliği 250 mm ve/veya daha az olmalıdır.

504 testinde numune 460 x 230 mm ölçülerinde kesilir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi metal çerçeveye dikey olarak yerleştirilir. Alev kumaşın yüzeyinde yatay olarak hareket ettirilir. Kumaşa alevden kaynaklanan açıklık oldukça alev hareket ettirilir. Numunenin testten geçebilmesi için; yanan damlama olmamalı, alevlenme süresi ≤ 2 sn olmalıdır.



Şekil 4.8: NF P 92 503 test düzeneği



Şekil 4.9: NF P 92 504 test düzeneği

4.5.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kütle değişiminin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu analizde polimerin bozunma sıcaklıkları, bozunma şekilleri ve karbonlaşma verimleri elde edilmektedir. Analiz sırasında; deney numunesi sabit bir hızda ısıtılır ve buna bağlı olarak kütledeki değişim ölçülüp kaydedilir. Ayrıca aynı işlem sabit bir sıcaklık altında da kütledeki değişim kaydedilir. TGA analizleri 30-900 °C sıcaklık aralığında, azot gazı altında, 10 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

4.5.3 Fourier transform infrared spektrometresi

Infrared (IR) spektroskopisi; moleküler düzeyde bağların titreşim frekanslarını ölçerek fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermektedir. Polimer molekül yapılarının analizinde kullanılır. Numuneye IR ışını gönderildiğinde ışının bir kısmını absorblar ve moleküler titreşim hareketleri sergiler. Temel çalışma prensibi numunenin IR ışınını absorblama miktarı ölçülmesi üzerinedir. Her farklı tip molekülün kendine has titreşim frekansı olmasından dolayı bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti formundaki organik bileşiklerin içerdiği fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin yapısal benzerliği, yapıdaki bağları, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olma durumu belirlenebilir. FT-IR'dan pik alabilmek için dipol kuvvet olmalıdır. Bu yüzden H₂, O₂ gibi moleküller ve asal gazlardan pik alınamaz. Malzemelerin amorf ve kristalin pikleri farklı olduğu için, kristaliniteleri hakkında bilgi verebilir. FT-IR analizleri 400-4000 cm⁻¹ aralığında, 2 cm⁻¹ hassasiyette, 5 ölçümün ortalaması alınarak yapılmıştır.

4.5.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron demetinin odaklanması ile incelenecek yüzeyi tarayarak görüntü elde eden bir cihazdır. Elektronlar yüzeydeki atomlar ile etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgileri alabildiğimiz farklı sinyaller üretir. Elektron demeti raster tarama düzeni yardımı ile yüzeyi tarar ve demetin konumu, algılanan sinyal ile eşleştirilerek görüntü oluşturulur.

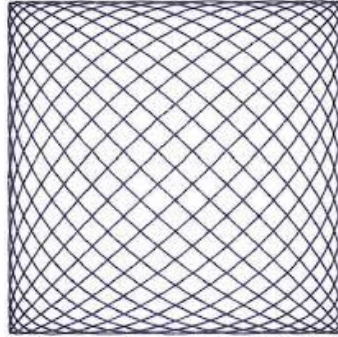
Taramalı elektron mikroskobu ile polimerik malzemenin katman kalınlığı, katman sayısı, yüzeyindeki veya herhangi bir katmanındaki kompozisyonunu tespit etmek mümkündür.

Elektron elde edebilmek için uygulanan voltaj arttırıldıkça daha fazla elektron elde edildiği için çözünürlük, dolayısıyla elde edilen görüntü kalitesi artmaktadır. Ancak polimerik malzemeler yüksek voltajda çalışıldığında yanma tehlikesi olduğu için yüzey ölçümünden önce altın veya paladyum ile kaplanarak korunmaktadır. SEM analizleri 50 ve 100 büyütme oranlarında 5 kV voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

4.5.5 Aşınma direnci testi

Aşınma direnci; kaplama yapılan kumaşın Martindale metodu 5000 devir sonrasındaki kumaşın üzerindeki kaplama dayanımını gözlemlemek amacıyla kullanılmıştır. Test edilecek numune dairesel olarak kesilir ve belirli bir yük altında Lissajous deseni (daireden elipse doğru değişen bir hareketin oluşturduğu desen) hareketi oluşturarak aşındırma yapan aşındırıcı kumaşa sürtünür. Lissajous deseni Şekil 4.10'da belirtilmiştir. Aşındırıcı kumaş TSE EN ISO 12947-1 standardına göre kütlesi $750 \pm 50 \text{ g/m}^2$, kalınlığı ise $2,5 \pm 0,5 \text{ mm}$ olan dokunmuş yün keçe olarak tanımlanmaktadır. Deney numunesi, deney parçası tutucusuna köpük bir destek ile yerleştirilir. Bu köpük TSE EN ISO 12947-1 standardına göre yoğunluğu $30 \pm 3 \text{ kg/m}^3$, kalınlığı ise $3 \pm 1 \text{ mm}$ olarak tanımlanan poliüretandan üretilmiştir. Ev tekstili kumaşlar için ($595 \pm 7 \text{ g}$) 9 kPa 'lık basınç uygulanmaktadır.

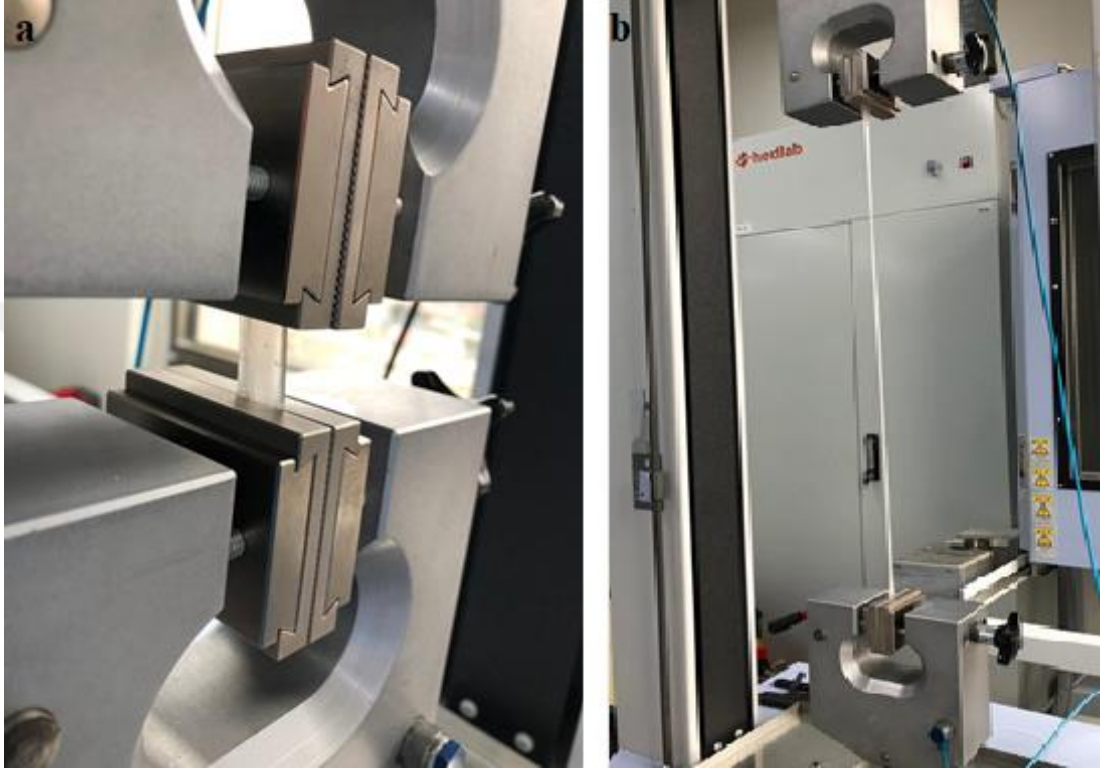
Test edilecek numune, kalıpla kesilerek hazırlanır ve tutturucuya test edilecek yüzü aşağıya gelecek şekilde köpük taban ile beraber yerleştirilir. Keçe, aşındırma masalarının üzerine, aşındırıcı kumaş ise keçe üzerine yerleştirilir. Sıkma bileziği sayesinde keçe ile aşındırıcı kumaş sıkıca bağlanır. Aşındırma testi numune kopması oluşacağı sürtme sayısına göre belirli aralıklarda yapılmaktadır.



Şekil 4.10: Lissajous deseni

4.5.6 Mekanik özellik ölçümü

Sentezlenen su bazlı poliüretanların kaplanan kumaşın mukavemetinden etkilenmemesi için film halindeki mekanik özellikleri ölçülmüştür. Testler 95 mm çene mesafesinde ve 1000 mm/dk çene hızında gerçekleştirilmiştir. Test düzeneği şekil 4.11’de gösterilmiştir.

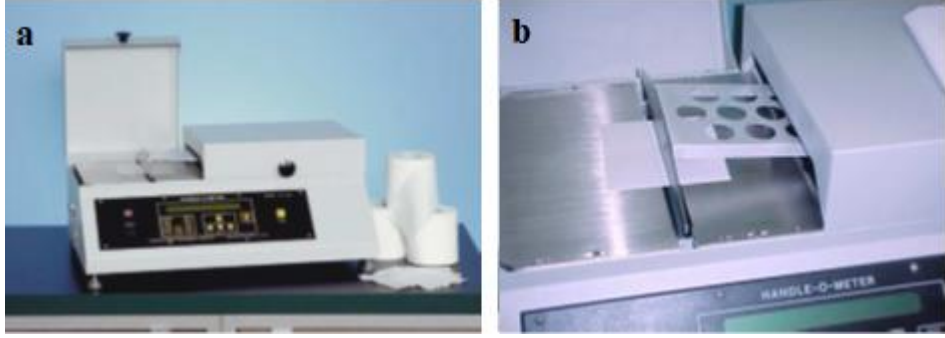


Şekil 4.11: Mekanik test düzeneği (a: Poliüretan filmin ilk boyu, b:Poliüretan filmin cihazın ulaştığı maksimum boyu)

4.5.7 Handle O-Meter sertlik ölçümü (HOM)

Handle O-Meter cihazı kumaşın yüzey sürtünmesi ve esnekliğinden ortaya çıkan tuşesini ölçmektedir. Tekstil ürünlerinde tuşenin, kumaşın tutumunun, sayısal olarak ifade edilmesi için kullanılan yöntemlerden biridir. Numune 203,3 mm x 203,2 mm olacak şekilde kare olarak kesilir. Ölçüm yapılacak numune uygulanacak ağırlık numunenin tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilir. Malzemenin sertlik ölçüsüne göre 100 g ve 1000 g yük mevcuttur. Kumaşın üzerine bıçak şeklinde yük uygulanır ve kumaşın yüke karşı gösterdiği maximum kuvvet cihaz tarafından hesaplanarak verilir. Ölçüm kumaşın her iki yüzü ve atkı-çözgü olmak üzere her iki yönde olacak şekilde en az 4 kez tekrarlanır. Elde edilen birim ise g/kumaşın standart enidir. Handle

O-Meter test düzeneği Şekil 4.12'de belirtilmiştir. Bu ölçüm yöntemi poliüretan kaplanmış kumaşa uygulanarak sertlik değerleri karşılaştırılmıştır.



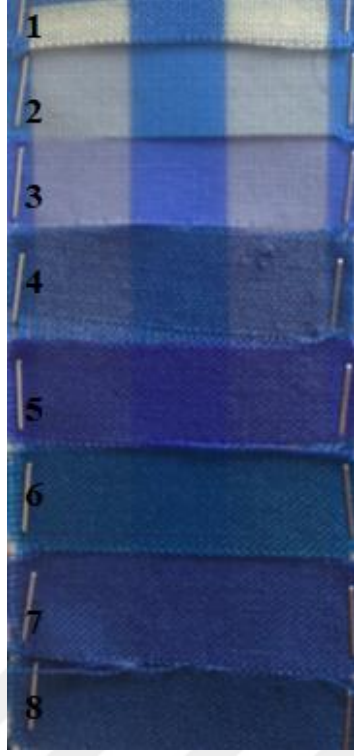
Şekil 4.12: Handle O-Meter test düzeneği (a:genel cihazın görüntüsü, b: kumaşın test edildiği alanın görüntüsü)

4.5.8 Işık haslığı

Işık haslığı, tekstil materyali üzerindeki rengin, ışığa karşı gösterdiği dayanıklılıktır. Ultraviyole ışın, renk bileşenlerinin yapısını bozabilmektedir. Rengin ışık haslığı derecesi ve ultraviyole ışığın miktarı, rengin bozulma ve solma hızında etkilidir. Işık haslığı testi, gün ışığı ile yapılan test çok uzun sürdüğünden, simülasyon ile güneşin soldurma etkisini veren cihazlarla uygulanır.

Işık haslığı test cihazında, gün ışığına en yakın özelliklere sahip ksenon ark lambası kullanılmaktadır. Test edilecek numune, numune taşıyıcısına yerleştirilir ve test sonrasında renk değişimini görebilmek için, yarısı bir maske yardımı ile kapatılır. İstenen sürede bekletilerek solma durumu gözlemlenir.

Işık haslığı değerlendirmesi mavi yün skalaya göre yapılmaktadır. Mavi yün skalada; her biri bir üstündekinin yaklaşık iki katı daha haslığı iyi olacak şekilde belirli renk indekse sahip asit boyalar ile boyanmış, sekiz adet yünlü kumaş serisinden oluşan “mavi skala” kullanılır. Mavi yün skala ve değerlendirme durumu Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Haslık 8 basamaklı ölçek üzerinden değerlendirilir, 1 en düşük, 8 en yüksek haslığı ifade eder. Test edilecek numune ile mavi yün de atılır ve mavi yünün solma derecesine göre hangi kademeye denk geldiği değerlendirilir. Işık haslığı EN ISO 105-B02 standardına göre yapılmıştır. Şekil 4.14’de ışık haslığı test cihazı görüntüsü belirtilmiştir.



Şekil 4.13: Mavi yün skala



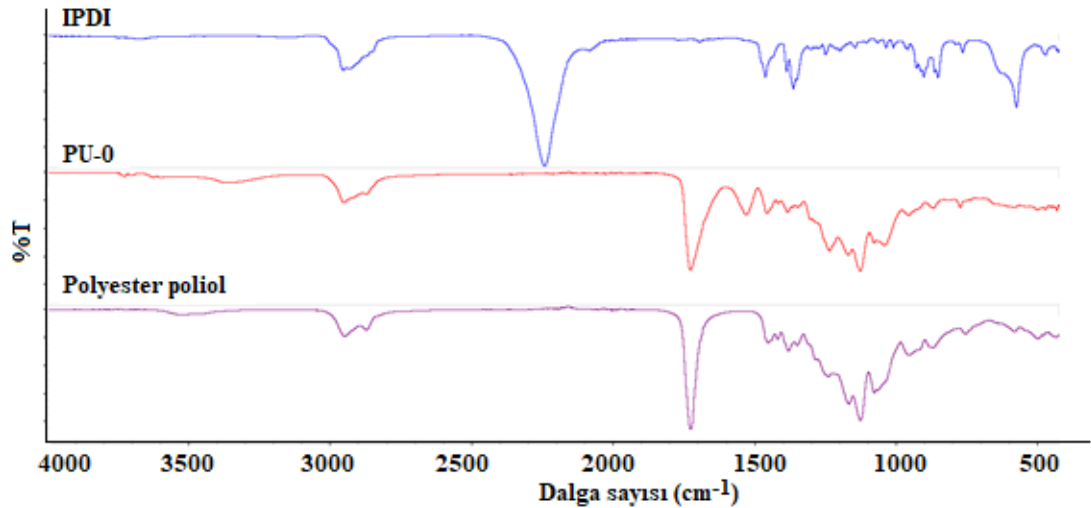
Şekil 4.14: Işık haslığı cihazı

5. SONUÇLAR

Su bazlı poliüretan sentezi FR polioller katkısız, %0,5, 1, 5, 10, 25, 50, 100 FR polioller katkıyla olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Kaplama çekim performansı ve güç tutuşur performansı göz önünde bulundurularak FR polioller katkısız, %1, %10 ve %100 FR polioller katkıyla seçilerek aşağıda belirtilen testlere tabi tutulmuştur.

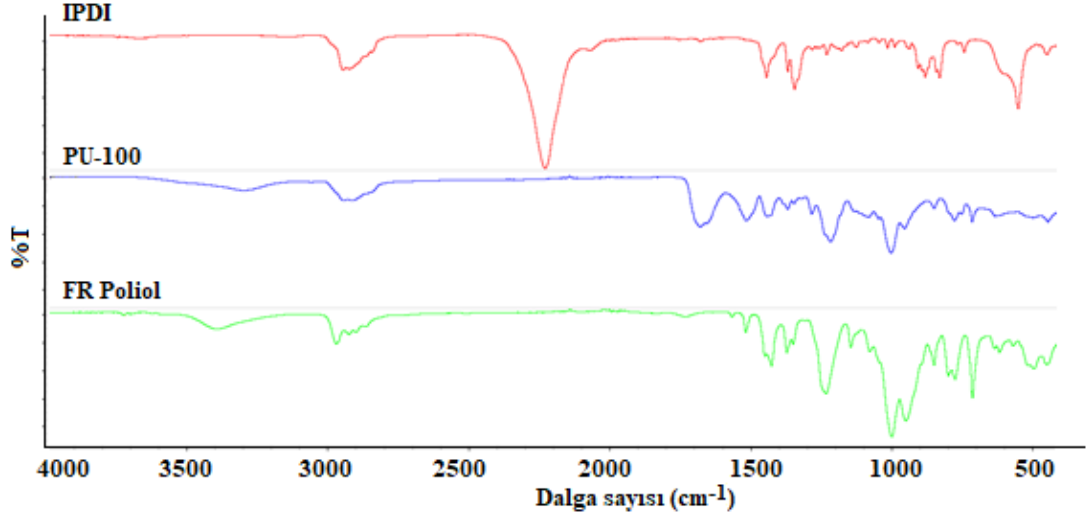
5.1 FT-IR Analiz Sonuçları

Sentezlenen poliüretanların kimyasal yapısı FT-IR analizine göre belirlenmiştir. Şekil 5.1'deki grafikte gösterildiği gibi IPDI'dan gelen 2243 cm^{-1} 'de -N=C=O (izosiyanat) piki PU-0'da kaybolmuştur ve bu da reaksiyonun tamamlandığını göstermektedir. Poliollerde görülen 3515 cm^{-1} 'deki O-H piki, 3378 cm^{-1} 'de N-H bandına dönüşmüştür. 2948 , 2868 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} 'de poliollerden gelen C-H bağlarını, 1731 cm^{-1} 'de -C=O 'de polyester poliollerden gelen ester bağı, 1534 cm^{-1} 'de simetrik -C-N + asimetrik N-H bükülmesinden oluşan pik, 1241 cm^{-1} 'de N-CO-O+C-O-C üretan ve polioller bağı, 1129 cm^{-1} 'de poliollerden gelen asimetrik ve 958 cm^{-1} simetrik C-O-C gerilmesi poliüretan varlığını kanıtlamaktadır.



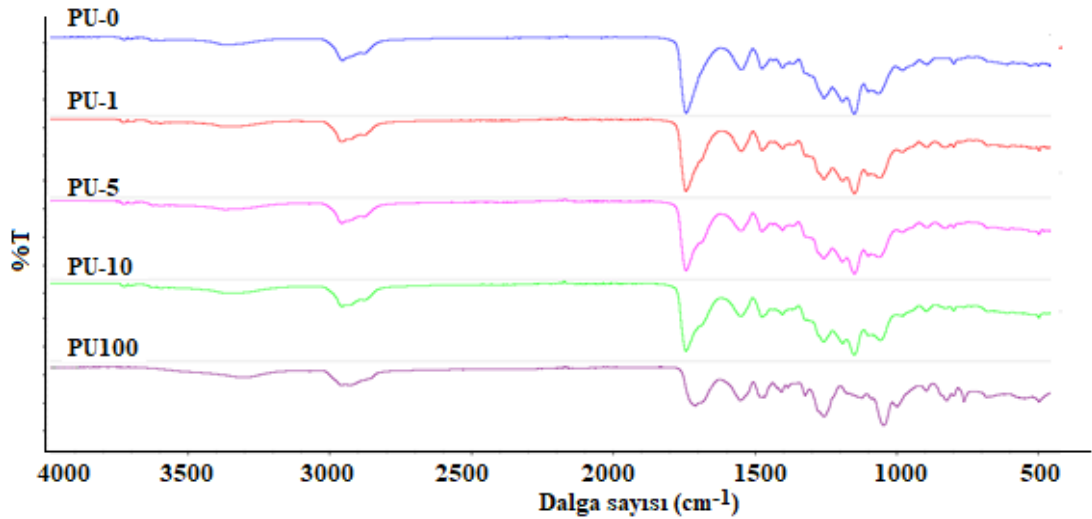
Şekil 5.1: FR katkısız poliüretan ile polyester polioller ve IPDI FT-IR spektrumları

Şekil 5.2’de % 100 FR poliöl katkılı poliüretana bakıldığında poliüretan karakteristik pikleri PU-0’da olduğu gibi görülmektedir. FR poliölde görülen asimetrik 1018 cm^{-1} ve simetrik 975 cm^{-1} C-O-C gerilim piki PU-100’de şiddeti azalarak görülmektedir.



Şekil 5.2: %100 FR katkılı poliüran ile FR poliöl ve IPDI FT-IR spektrumları

Şekil 5.3’de FR katkısız poliüretan, %1, % 5, % 10 ve % 100 FR katkılı poliüretanların karşılaştırmalı FT-IR spektrumları verilmiştir. Karşılaştırmada -C-O-C (eter) gerilim piki şiddeti FR katkı oranı arttıkça arttığı, -C=O (ester) gerilim pik şiddetinin ise azaldığı görülmektedir. FR poliöl eter bazlı, polyester poliöl ester bazlı olduğundan dolayı pik şiddeti farkı görülmektedir. Ayrıca 1240 cm^{-1} civarlarındaki -N-CO-O+ C-O-C asimetrik gerilim ve 1030 cm^{-1} civarlarındaki -N-CO-O+ C-O-C simetrik gerilim pik şiddetinin de FR katkı oranı arttıkça artması bu durumu desteklemektedir.

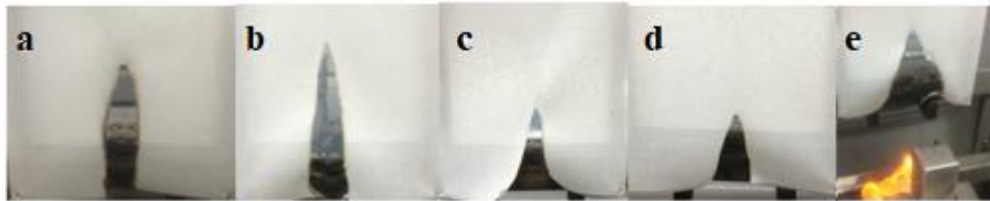


Şekil 5.3: Farklı FR katkılı poliüretanların FT-IR spektrumları

5.2 Kaplamalı Kumaş Güç Tutuşur Test Sonuçları

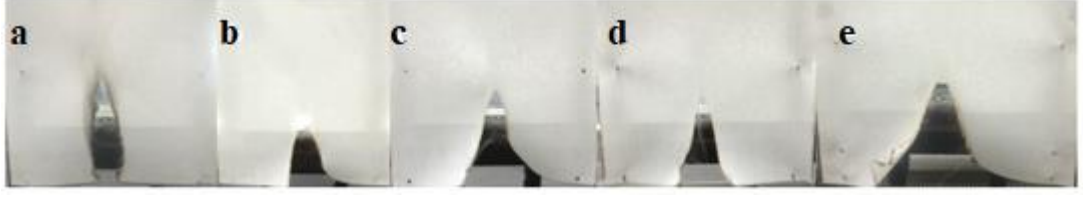
Sentezlenen güç tutuşur su bazlı poliüretan, polyester kumaşa kaplandıktan sonra BS 5867-2 part B, IMO FTP Code Part 7 ve NF P 92 503-504 testlerine tabi tutulmuştur. Bu testlere tabi tutulmasının nedeni ticari olarak son kullanıcıya ürün ulaştıran firmaların bu testleri talep etmesidir.

BS 5867-part 2, IMO test standardına göre geçilebilmesi daha kolay olduğu için numuneler öncelikle BS 5867- part 2 testine tabi tutulmuştur. İngiltere pazarı tarafından BS 5867-2 part 2 güç tutuşurluk standardı yoğun olarak talep edilmektedir. Test sonuçlarına göre FR poliöl içermeyen poliüretan, yanan damlamaların alev kaynağının altındaki filtre kağıdını tutuşturması ile testten kalırken, FR poliöl oranı çok az miktarda olsa bile FR poliöl içeren diğer kaplamaların testten geçtiği görülmektedir. Bu durum da FR poliöl katkısının varlığını ve güç tutuşur performans sağladığını doğrulamaktadır. Şekil 5.4’de kaplanmış kumaşların BS 5867 test sonu görüntüleri verilmiştir. FR poliöl miktarının artması yanma sırasında kumaşa enine açılmayı engellediği görülmüştür.

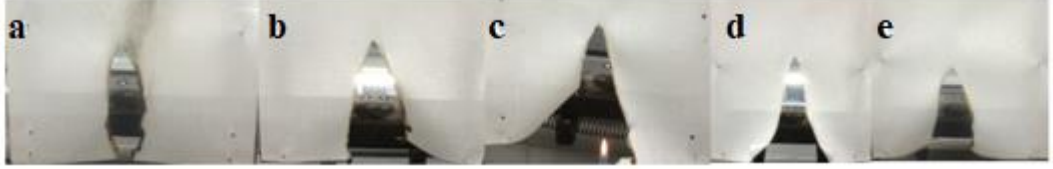


Şekil 5.4: Polyester kumaşa kaplanmış poliüretan BS 5867-part 2 kenar yönü test sonu görüntüleri (a: PU-100, b: PU-10, c: PU-5, d: PU-1, e: PU-0)

IMO test sonuçlarına bakıldığında, kumaşın FR katkısız hali testten kalmaktadır. FR poliöl varlığı ile testten geçilebilmiştir. IMO code part 7 testini geçebilmek için en düşük miktar olarak FR katkı oranı % 1 olarak belirlenmiştir. Şekil 5.5 ve 5.6’ da kaplanmış kumaşların IMO 5 ve 15 sn kenar yönü test sonu görüntüleri verilmiştir. IMO test görüntülerinde FR katkı oranı arttıkça yatay yönde açıklığın azaldığı görülmektedir. Ayrıca 15 sn’de kumaşın aleve maruz kalma süresi artsa da % 100 FR katkılı olan poliüretan kaplanmış kumaşın açıklığı artmamıştır.



Şekil 5.5: Polyester kumaşa kaplanmış poliüretan IMO 5 sn test sonu görüntüleri (a: PU-100, b: PU-10, c: PU-5, d: PU-1, e: PU-0)



Şekil 5.6: Polyester kumaşa kaplanmış poliüretan IMO 15 sn test sonu görüntüleri (a: PU-100, b: PU-10, c: PU-5, d: PU-1, e: PU-0)

504 testinde %100 FR poliol katkılı sentez hariç diğerleri yanan damlamalar ve alevlenme süre koşullarını sağlamadığı için testten kalmıştır. Şekil 5.7’de 504 test sonu görüntüleri belirtilmiştir. Test görüntülerinden FR katkı oranı arttıkça kumaştaki açılmanın azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.7: Polyester kumaşa kaplanmış poliüretan NFP 504 test sonu görüntüleri (A: PU-100, B: PU-10, C: PU-5, D: PU-1, E: PU-0)

Sadece PU-100 504 testinden geçtiği için, bu sentezin kaplamalı hali 503 testine tabi tutulmuştur, ancak yanan damlamalar ve alevlenme gözlemlendiği için testten kalmıştır. Şekil 5.8’ de PU-100 kaplamalı kumaşın 503 test sonu görüntüsü belirtilmiştir. Tablo 5.1’de güç tutuşur test sonuçlarının özet tablosu verilmiştir.



Şekil 5.8: Polyester kumaşa kaplanmış PU-100 NFP 503 testi test sonu görüntüsü

Tablo 5.1: Güç tutuşur test sonuçları.

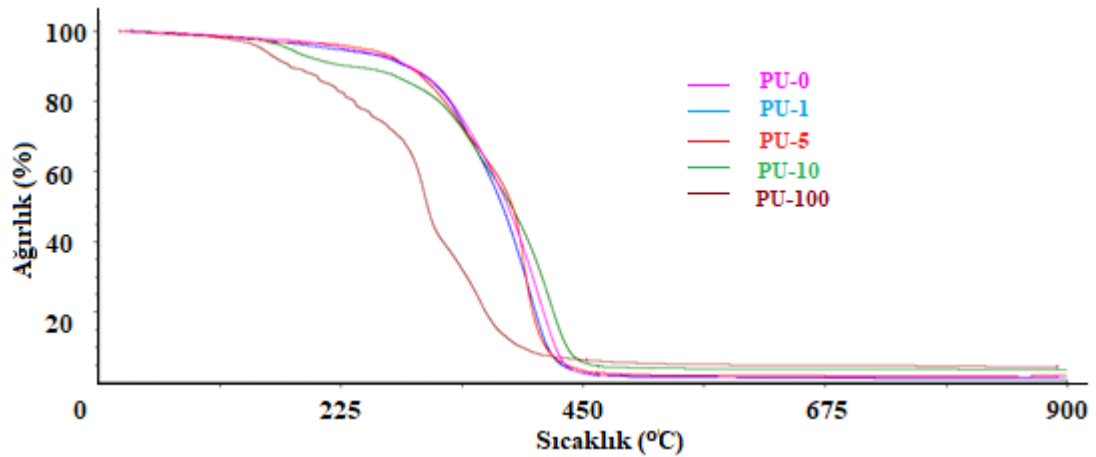
Numune	BS 5867-2 part			503	
	B Test Sonucu	IMO Test Sonucu	504 Test Sonucu	Test Sonucu	M1 Test Sonucu
PU-0	-	-	-	-	-
PU-1	+	+	-	-	-
PU-5	+	+	-	-	-
PU-10	+	+	-	-	-
PU-100	+	+	+	-	-

+ : Testten geçmiştir.

-: Testten kalmıştır.

5.3 Termogravimetrik Analiz Test Sonuçları

Sentezlenen poliüretan filmlerinin TGA termogramları Şekil 5.9’da belirtilmiştir. FR polioli katkı %10’a ulaştığında belirgin bir şekilde bozunma daha düşük derecelerde başlamaktadır, bu durum %100 FR polioli içeren poliüretan için daha da belirgindir. Bu durum FR polioliün termal stabilitesinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu durumda FR polioli hızlıca bozunarak kül tabakası oluşumuna katkı sağlamaktadır. Ayrıca FR polioli inorganik madde içeriğinden dolayı hızlıca bozunup kül tabakası oluşturduğu için kalan madde miktarı FR polioli miktarı arttıkça artmaktadır. Oluşturduğu kül tabakası ile de güç tutuşurluk eldesini mümkün kılmaktadır.

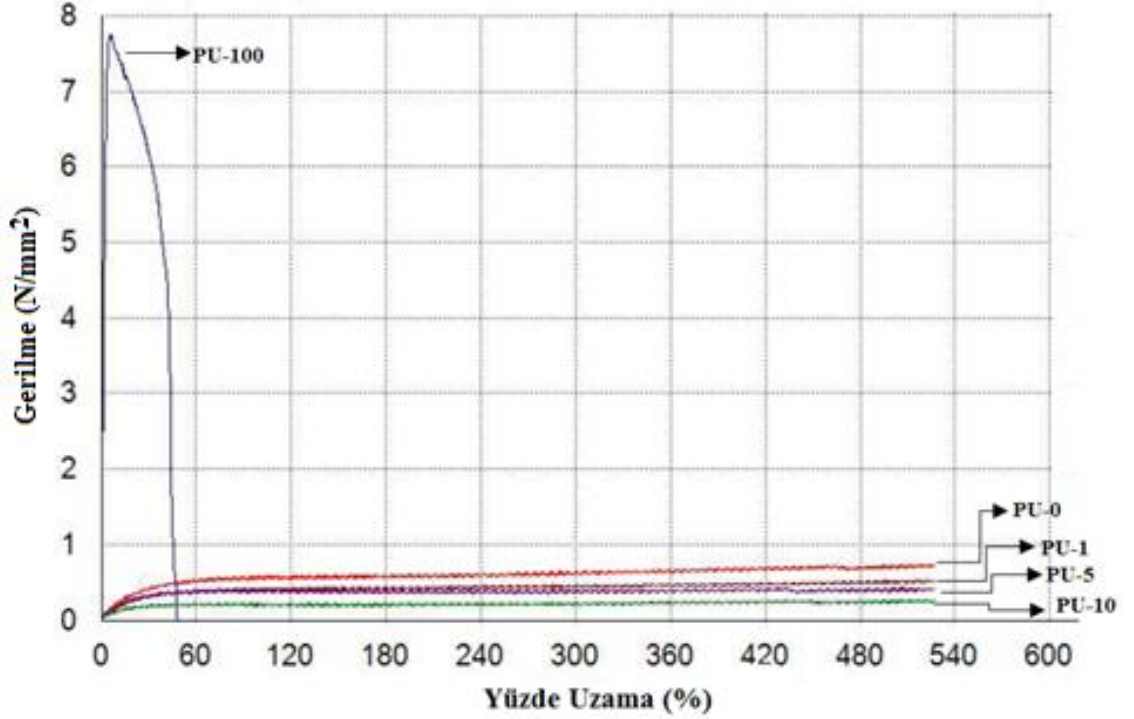


Şekil 5.9: Poliüretan filmlerin TGA termogramları

5.4 Mekanik Test Sonuçları

Sentezlenen poliüretanların film halindeki mekanik özelliklerine bakıldığında Şekil 5.10’ da belirtildiği gibi FR polioli miktarı arttıkça gerilme azalmaktadır, ancak FR polioli içeren sentezlerde uzama benzer özelliktedir. Tablo 5.2’ den anlaşılacağı gibi

%500' e kadar uzamada PU-100 hariç diğer sentezlerde kopma gözlemlenmemiştir. PU-100'de ise % 49,11 uzama değerinde kopma gözlemlenmiştir. Bu durum; polyester poliölün yapıya esneklik kattığını göstermektedir.



Şekil 5.10: Poliüretanların mekanik özellikleri

Tablo 5.2: Poliüretanların % uzama, gerilme ve kopma özellikleri.

% Uzama	Gerilme (N/mm ²)			Kopma uzama%
	100%	300%	500%	
PU-0	0,5690	0,6283	0,6966	-
PU-1	0,4171	0,4571	0,5143	-
PU-5	0,3766	0,3951	0,4248	-
PU-10	0,2124	0,2189	0,2418	-
PU-100	-	-	-	49,11%

5.5 Kaplamalı Kumaş Yüzey ve Kesit Analiz Sonuçları

PU-5 sentezinin kaplanmasının yüzeydeki dağılımını, kaplamadan sonra 5000 devir abrazyon test sonrası kaplama dayanımını ve kaplamalı kumaşın kesit görüntüsünden faydalanarak kaplama kalınlığı SEM cihazı ile analiz edilmiştir.

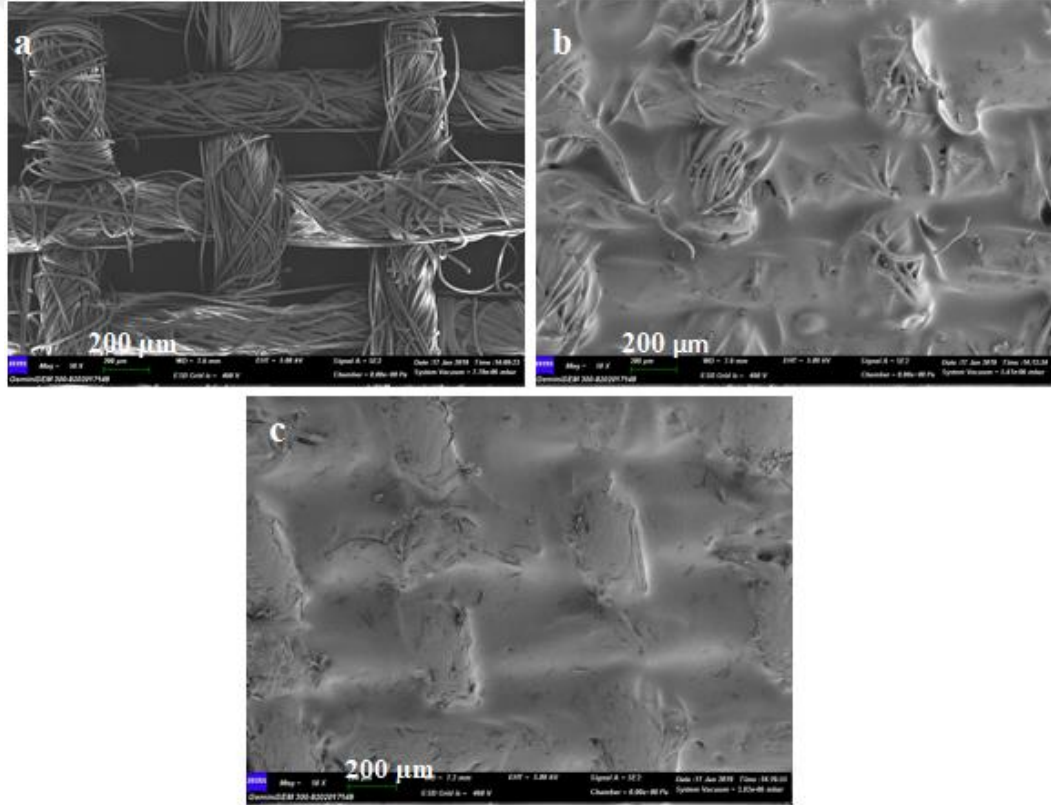
Şekil 5.11 ve 5.12' de SEM cihazından elde edilen 50x ve 100x yüzey görüntüleri verilmiştir. Kaplamasız kumaşın atkı-çözgü arasındaki boşluklarının dolarak kaplandığı görülmektedir. Şekil 5.13' de kesit görüntülerinde de kaplamanın

gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca 5000 devir abrasyon sonrasında kumaşı oluşturan liflerin koptuğu ancak kaplamanın hala zarar görmediği açıktır. Şekil 5.14’de kaplama kalınlığının yaklaşık 70 µm civarında olduğu görülmektedir.

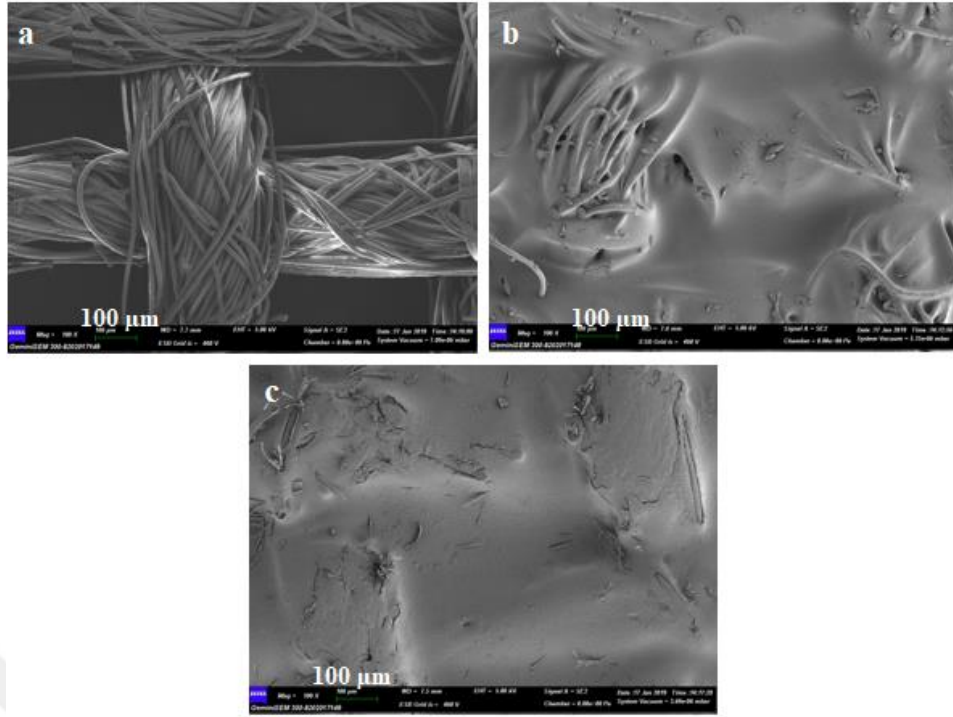
Ayrıca yüzey elementel yapı analizi için EDS kullanılmıştır. EDS sonuçları Tablo 5.3’de gösterilmiştir. Sonuçlar FR poliölün brom ve fosfor tabanlı olduğu hakkında fikir vermektedir.

Tablo 5.3: Kaplamalı ve kaplamasız kumaş EDS analiz sonuçları.

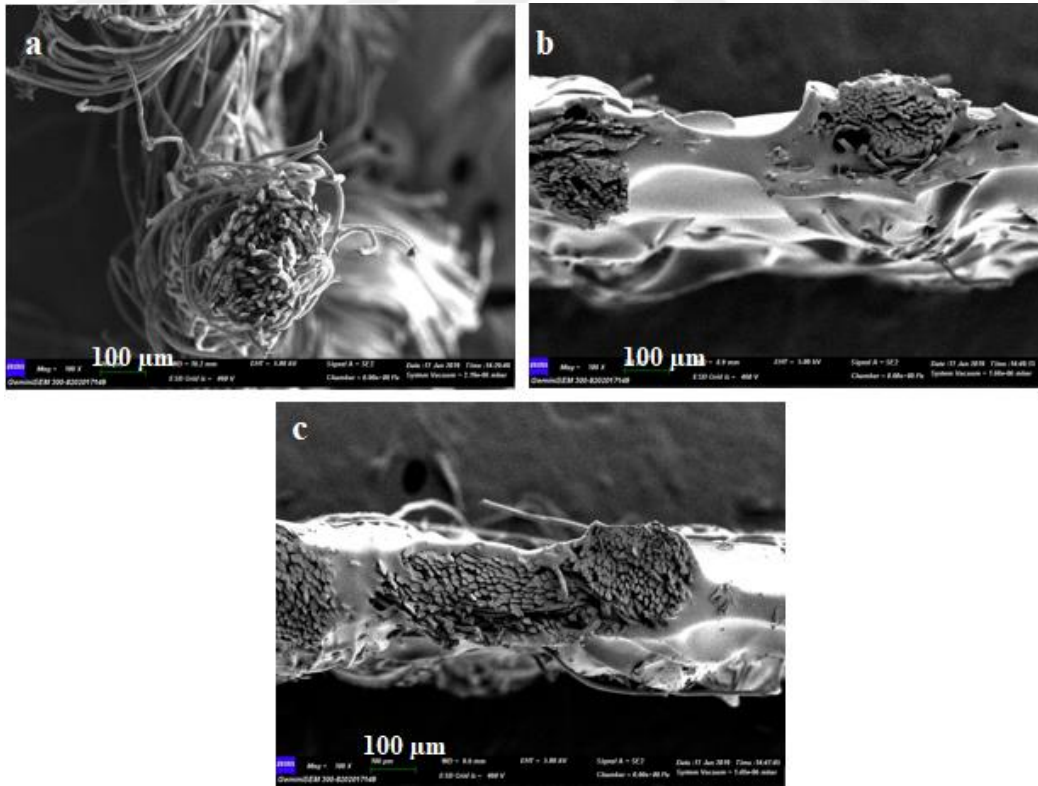
Numune Bilgileri	% C	% N	% O	% P	% Br
Kaplamasız Kumaş	65,28	3,48	31,24	-	-
PU-5 Kaplamalı Kumaş	68,86	6,7	23,17	0,13	1,14



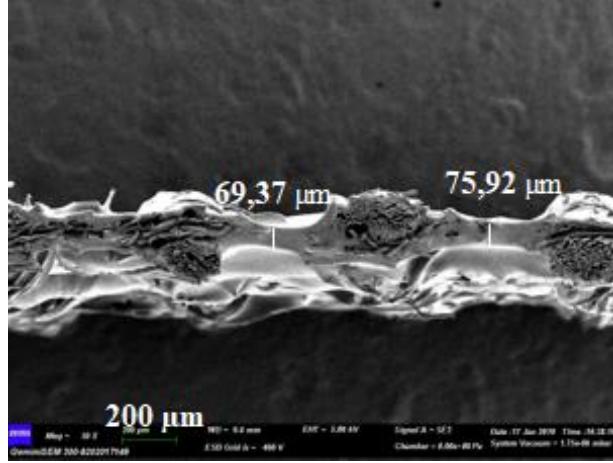
Şekil 5.11: Kaplamalı-kaplamasız kumaş yüzey görüntüleri 50x (a: kaplamasız kumaş b:PU-5 kaplamalı kumaş c: 5000 devir abrasyon sonrası PU-5 kaplamalı kumaş)



Şekil 5.12: Kaplamalı-kaplamasız kumaş yüzey görüntüleri 100x (a: kaplamasız kumaş b:PU-5 kaplamalı kumaş c: 5000 devir abrasiyon sonrası PU-5 kaplamalı kumaş)



Şekil 5.13: Kaplamalı-kaplamasız kumaş kesit görüntüleri 100x (a: kaplamasız kumaş b:PU-5 kaplamalı kumaş c: 5000 devir abrasiyon sonrası PU-5 kaplamalı kumaş)



Şekil 5.14: PU-5 kaplamalı kumaş kesit görüntüsü/kaplama kalınlığı gösterimi 50x

5.6 Kaplamalı Kumaş Gramaj ve Sertlik Test Sonuçları

Sentezlenen su bazlı poliüretanlar polyester kumaşın her iki yüzüne de kaplama yapılmıştır. Tekstil ürünlerinde son kullanıcının ihtiyaçları doğrultusunda müşteri tarafından belirli sertlik değerleri talep edilmektedir. Bu sertlik değerleri kumaş konstrüksiyonu, uygulanan apre/kaplama işleminde kullanılan binder sistemlerine ve kumaş üzerinde kalan kaplama kuru madde miktarına bağlıdır.

Genel olarak ticari ürünlerde müşteriler, dokunsal his ile kumaşın tuşesine bakmaktadır. Ancak bu durum kişiye göre değişebilmektedir. Bunun önüne geçmek adına sayısal olarak ifade edilebilen ve standard sonuç veren Handle O Meter sertlik ölçüm cihazı ile sertlik değerlerine atkı ve çözgü yönünde bakılmış ve kaplanan kumaşların kumaş üzerindeki kaplama kuru madde miktarları Tablo 5.4’ de belirtilmiştir.

Kumaş üzerindeki kaplama kuru madde miktarı kumaşın ilk gramajından kaplama yapıldıktan sonraki gramajı arasındaki fark alınarak hesaplanmıştır. Sentezlerde hemen hemen aynı gramajlar elde edilmiştir. Bu da her bir sentezin hassas bıçak ayarı ile eşit koşullarda kaplama yapıldığını doğrulamaktadır. Kaplama uygulandığında kumaşın sertliği arttığı görülmüştür. Ayrıca FR poliöl miktarı arttıkça kaplama sertliğinin arttığı veriler ile doğrulanmıştır. Gramajlar aynı olduğu halde sertlikteki artış FR poliolden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.4: Kaplamalı kumaşların sertlik ve gramaj ölçüm bilgileri.

Numune adı-Fr Poliöl İçeriği	Kaplama Kuru Madde Miktarı (g/m ²)	HOM (Handle O Meter) (g)	
		Atkı	Çözü
Kaplamasız Kumaş	-	5,3	27,9
PU-0	96	21,2	93
PU-1	100	24,7	95
PU-5	100	30,5	95,4
PU-10	100	31,15	96,8
PU-100	112	329,5	361

5.7 Kaplamalı Kumaş Işık Haslığı Test Sonuçları

Işık haslığı perdelik kumaşlar için en az diğer performans testleri kadar önem taşımaktadır. Özellikle sürekli güneşe maruz kalacak bölgeler için ışık haslığı değerlerinin yüksek olması gerekmektedir. Ticari olarak kabul sınırı firmadan firmaya değişmek ile birlikte genel olarak minimum 5'dir. Tablo 5.5' de sentezlenen poliüretanların kumaşa kaplama sonrası ışık haslığı değerleri görölmektedir. Işık haslığı değerleri 125 saate göre ölçölmüştür. Yapılan değerlendirme mavi yün skalaya göre gerçekleştirilmiştir. Işık haslığı sonuçlarına göre FR poliöl oranının %1'den daha fazla olan artışı ışık haslığını 1 puan düşürdüğü görölmüştür ve gerçekleştirilen sentezlerin hepsi ışık haslığından geçer not almıştır.

Tablo 5.5: Kaplamalı kumaşların ışık haslığı sonuçları.

Numune adı-Fr Poliöl İçeriği	Işık Haslığı Sonuçları
PU-0	7
PU-1	7
PU-5	6
PU-10	6
PU-100	6

6. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında su bazlı güç tutuşur poliüretanın prepolimer ve aseton yöntemi ile sentezlenip polyester kumaşa kaplanarak ticari olarak kabul gören güç tutuşur kumaş elde edilmesi hedeflenmiştir. Güç tutuşur özellik elde etmek için FR bazlı polioliol, polyester polioliol ile beraber kullanılmıştır. Performans değerlendirmek için optimum seçilen FR katkısız, % 1 FR polioliol , %5 FR polioliol, %10 FR polioliol ve %100 FR polioliol içeren polimer sentezleri ve kaplamaları üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır.

Sentezlenen poliüretanlar %100 polyester kumaşa havada bıçak yöntemi ile her iki yüzüne de kaplanarak performans testleri değerlendirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Sentezlenen poliüretanların FT-IR analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda izosiyanattan gelen pikin kaybolduğu ve bileşenlerden gelen piklerin bant halini alarak polimerleşmenin gerçekleştiği görülmüştür. Poliüretan karakteristik bantlarının görülmesinin yanında, FR poliolden gelen –C-O-C bandı ve polyester poliolden gelen –C=O bandı gözlemlenmiştir. FR polioliol oranı arttıkça –C-O-C band şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir ve bu sayede FR katkılı ve katkısız su bazlı poliüretan sentezinin başarılı bir şekilde sentezlendiği doğrulanmıştır.

Sentezlenen poliüretanlar, polyester kumaşa yaklaşık 100 g/m² kuru madde miktarı ile aktarılarak güç tutuşur performansları gözlemlenmiştir. Güç tutuşur testleri olarak ticari açıdan sektörde kabul gören İngiliz test standardı BS EN ISO 15025 (BS 5867-2 part B), uluslar arası denizcilik örgütünün güç tutuşur test standardı IMO (FTP code part 7), Fransız test standardı NF P 92 503 ve 504 testleri uygulanmıştır. Yapılan testlerde FR katkısız olarak %100 polyester poliolden sentezlenen poliüretan kaplama tüm güç tutuşur testlerinden kalmıştır. FR polioliol içeren diğer sentezler, PU-1, PU-5, PU-10 ve PU-100, BS 5867-2 part B ve IMO testlerinden geçmiştir. Bu da kullanılan FR polioliolün güç tutuşur özellik sağladığını kanıtlamaktadır. Test kriteri diğer testlere göre daha zor olan NF P 92 504 testinden sadece %100 FR katkılı polioliol içeren sentez geçebilmiştir, ancak bunun yanında NF P 92 503 testinden geçme kriteri

sağlanamamıştır. Yapılan tüm güç tutuşur testlerde FR poliölün alevin kumaşın enine doğru yayılmasını engellediği görölmüştür.

Sentezlenen poliüretanların film halinde TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucunda FR poliöl katkı %10'a ulaştığında bozunma daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır, dolayısı ile aynı durum %100 FR poliöl içeren sentezde de belirgin olarak görölmektedir. Ancak kalan kül tabakası FR poliöl miktarı arttıkça artmaktadır, bu durum da FR poliölün güç tutuşurluk etkisini desteklediğini göstermektedir.

Poliüretanların kumaştan etkilenmemesi için film halinde mukavemet özellikleri incelenmiştir. FR poliöl miktarı arttıkça uzamanın azaldığı görölmüştür, bu da polyester poliölün yapıya esneklik kazandırdığını göstermektedir. % 500 uzama değerine kadar %100 FR katkı poliöl hariç diğer sentezlerde kopma gözlemlenmemiştir, ancak % 49,11 uzama değerinde %100 FR katkı sentezde kopma gözlemlenmiştir.

Poliüretan kaplamanın yüzey ve elementel analizi %5 FR katkı sentezde SEM EDS ile değerlendirilmiştir. SEM analizinde poliüretanın kaplamasız kumaşta atkı ve çözgü arasındaki boşlukları doldurarak yüzeye homojen olarak kaplanıp yaklaşık 70 µm kaplama kalınlığı elde edildiği görölmüştür. 5000 devir abrasyon sonrasında yüzeydeki liflerin koptuğu ancak kaplamanın hala gözlemlendiği görölerek abrasyon sonrasında bile zarar görmediği tespit edilmiştir. EDS ile yapılan yüzey elementel analizde FR poliölün brom ve fosfor tabanlı olduğu bilgisine ulaşılmıştır.

Tekstilde önemli bir kriter olan kaplamalı kumaşın tuşe değeri sayısal olarak atkı ve çözgü yönünde Handle O-meter test cihazı ile ölçölmüştür. Yapılan ölçümlerde kumaşa aktarılan kuru madde miktarı aynı olduğu halde FR poliöl miktarı arttıkça sertlik değerinde artma görölmüştür.

Poliüretan kaplanmış kumaşlar ev tekstilinde en az diğer testler kadar önemli olan ışık haslığı testine tabi tutulmuştur ve değerlendirme mavi yün skalaya göre yapılmıştır. FR katkısız ve %1 FR poliöl katkı olarak sentezlenen poliüretanın ışık haslığı değeri 7 iken, diğer sentezlerde 6'dır. Bu değerler ticari olarak kabul gören ışık haslığı değerleridir ve elde edilen kaplama ürününün son kullanıcıda ışık haslığı ile ilgili sorun yaşanmayacağı öngörüsüne ulaşılmıştır.

Yapılan çalışmada su bazlı güç tutuşur poliüretan sentezi yapılmış ve polyester kumaşa kaplanarak performans özellikleri değerlendirilmiştir. Optimum sentez performans testleri göz önüne alınarak minimum oranda istenilen özellikleri sağladığı için %1 FR poliöl katkı olarak seçilmiştir. Çalışmanın çevreci olmasını su bazlı olmasının

yanında, güç tutuşur özelliğın ana zincire bağlanan poliöl yardımcı ile çok düşük bir oranda sağlanması da desteklemektedir. Ana zincire bağlanmasından dolayı homojen dağılım ile başarılı bir şekilde sentezler gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın diğer çalışmalara göre bir diğer önemi ticari yönden değerlendirilmesidir. Özellikle ticari olarak değerlendirilebilmesi için son kullanıcı firmalarının ışık haslığı, güç tutuşur testleri ve tuşe değerlendirme testleri gibi testlere çalışmada yer verilmiştir.

Çalışmanın devamı olarak kaplanan kumaşın NF P 92 503 testinden geçip güç tutuşur olarak M1 sınıflandırmasını sağlaması adına sinerjik etki gösterebilecek nitelikte FR katkıların eklenebileceği öngörülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] **Yıldız, B.** (2016). *New functional polyols for polyurethanes*. (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] **Lewin, M.; Atlas, S. M.; Pearce, E. M.** (1978). *Flame Retardant Polymeric Materials*; Plenum: New York.
- [3] **Giudice, C. A.; Del, A. B.** (1991). Flame Retardant Paints. *I. European Coatings Journal*, (11), 740-756.
- [4] **Hopkins, N. M.** (1929). *U.S. Patent No. 1,706,733*. Burnot Fireproofing Products, Inc.
- [5] **D. L, Hunter, K. Kitasaki, and G. W, Willcockson.** (1964). *U.S. Patent No. 3,131,071*.
- [6] **Aaronson, A.M. ve Bright, D.A.** (1996). Oligomeric phosphate esters as flame retardants, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*110, 83-86.
- [7] **Woodward, G., Harris, C. ve Manku, J.** (1999). Design of New Organophosphorus Flame Retardants, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 146, 25-28.
- [8] **Moon, S., Ku, B., Emrick, T., Coughlin, E.B. ve Farris, R.J.** (2009). Flame Resistant Electrospun Polymer Nanofibers from Deoxybenzoin, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 301-307.
- [9] **Akovalı, G.,** (2012), *Advances in Polymer Coated Textiles*, Shrewsbury, Shropshire, U.K.
- [10] **Kim, B.K.** (1996). Aqueous Polyurethane Dispersions, *Colloid Polym Sci.*, 274, 599-611.
- [11] **Tsai, Y.M., Yu, T.L. and Tseng, Y.H.** (1998) Physical Properties of Crosslinked Polyurethane, *Polymer International*, 47, 445-450.
- [12] **Kricheldorf, H.R., Nuyken, O. and Swift, G.** (2005) *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker, U.S.A.
- [13] **Rogers, E.M., Long, T.E.** (2003). *Synthetic Methods of Step Growth Polymers*, Chapter 4-Polyurethanes and Polyureas, 210-232, John Wiley&Sons, NJ, USA.
- [14] **Yücedağ, F.** (2006). *Antibakteriyel Poliüretan Film Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15] **Açıklım, E.** (2011). *Preparation of Waterborne Polyurethane-Omt Nanocomposites*. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [16] **Randall, D. & Lee, S.** (2002). *The Polyurethanes Book*. John Wiley & Sons, LTD.
- [17] **Gültekin, G.** (2006). *Yaraörtü Malzemesi Uygulamaları için Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18] **G, Oertel.** (1993). *Polyurethane Handbook*. 2nd Edit, Hanser Press, New York.
- [19] **Ferguson, J. and Petrovic, Z.** (1976). Thermal Stability of Segmented Polyurethanes, *European Polymer Journal*, 12, 177-181.
- [20] **Szycher, M.** (1999). *Szycher's Handbook of Polyurethanes* (2-6). USA: CRC Press.

- [21] Troubleshooting Metal Catalyzed Urethane Systems, Erişim: 11 Aralık 2018, <https://www.pcimag.com/articles/84910-troubleshooting-metal-catalyzed-urethane-systems>.
- [22] **Tamer, N.** (2007). *Termoplastik Poliüretan Hazırlanması ve Polimer Harmanlarında Kullanımı*. (Doktora tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [23] **Noble, K-L.** (1997). Waterborne Polyurethanes, *Progress in Organic Coatings*, 32 131 -136.
- [24] **Rahman, M. ve Kim, H-D.** (2006). Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amount of Ionic Groups (I), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, 5684–5691 VVC Wiley Periodicals, Inc.
- [25] **Dieterich, D.** (1981). Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and Properties, *Progress in Organic Coatings*,. 9: p. 281-340.
- [26] **Chattopadhyay, D.K., Webster, D. C.** (2009). Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes”, *Progress in Polymer Science*, 34, 1068-1183.
- [27] **Atay, Y. Hüsnügül.** (2013). *The Fabrication and Technical Applications of Multifunctional Materials*. (Doktora tezi) Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [28] **Quitmann, U., Lecamp, L., El Khatib, W., Youssef, B., Bunel, C.** (2001). Synthesis of Phosphonated Dimethacrylate: Photocuring Kinetics in Homo- and Copolymerization, Determination of Thermal And Flame-Retardant Properties, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 628-635.
- [29] **Espinosa, M.A., Galia M., Cadiz, V.** (2004). Novel Flame-Retardant Thermosets: Phosphine Oxide-Containing Diglycidylether as Curing Agent of Phenolic Novalac Resins, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42, 3516-3526.
- [30] **Faghihi, K.** (2006). A New Flame-Retardant Polyamid Containing Phosphine Oxide and N,N-(4,4-Diphenylether) Moieties in the Main Chain: Synthesis and Characterization, *Türk. J. Chem.*, 30, 643-651.
- [31] **Hilado, C.J.** (1969). *Polyurethane Technology*, P.F. Bruins, Interscience Publishers, New York, NY, USA, P.117.
- [32] **Ping-Lin Kuo, Jo-Ming Chang, Tzong-Liu Wang.** (1998). Flame-Retarding Materials—I. Syntheses and Flame-Retarding Property of Alkylphosphate-Type Polyols and Corresponding Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, 1635–1643.
- [33] **Kunal Wazarkar, Mukesh Kathalewar, Anagha Sabnis.** (2015). Improvement in Flame Retardancy of Polyurethane Dispersions by Newer Reactive Flame Retardant, *Progress in Organic Coatings* 87 75–82.
- [34] **Zhi-Ling Ma, Wen-Ge Zhao, Yan-Fang Liu, Jun-Rui Shi.** (1997). Intumescent Polyurethane Coatings with Reduced Flammability Based on Spirocyclic Phosphate-Containing Polyols, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, 471–475.
- [35] **Limin Gu & Chungpeng Chai & Yunjun Luo.** (2016). Preparation and Performance Evaluation of Phosphorus-Nitrogen Synergism Flame-Retardant Water-Borne Coatings for Cotton and Polyester Fabrics, *J Polym Res* 23: 64.
- [36] **Hongsoo Park, Janghyoun Keun, Kisay Lee.** (1996). Syntheses and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Chlorine-Containing Modified Polyesters, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, Vol. 34, 1455-1464.

[37] **He Chen, Yunjun Luo, Chunpeng Chai, Jiong Wang, Jie Li, Min Xia.** (2008). Synthesis and Characterization of Phosphorus-Containing Waterborne Polyurethanes: Effects of the Organophosphonate Content on the Flame Retardancy, Morphology, and Film Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, 3107–3115.

[38] **Chih-Hao Shao, Jen-Jun Huang, Guan-Nan Chen, Jen-Taut Yeh, Kan-Nan Chen.** (1999). Thermal and Combustion Behaviors of Aqueous-Based Polyurethane System with Phosphorus and Nitrogen Containing Curing Agent, *Polymer Degradation and Stability* 65 359±371.

[39] **Peikun Zhang, Yazhou He, Saiqi Tian, Haojun Fan, Yi Chen, Jun Yan.** (2015). Flame Retardancy, Mechanical, and Thermal Properties of Waterborne Polyurethane Conjugated With a Novel Phosphorous-Nitrogen Intumescent Flame Retardant, *Polymer Composites* DOI 10.1002/pc.

[40] **Yang, J. E., Lee, Y. H., Koo, Y. S., Jung, Y. J., & Kim, H. D.** (2002). Preparation and Properties of Waterborne Poly (Urethane-Urea) Ionomers Effect of the Type of Neutralizing Agent. *Fibers and Polymers*, 3(3), 97-102.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Canan YILMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.06.1991 Aberdeen/ İNGİLTERE
E-posta : cnan.ylmz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Kaplama Laboratuvar Şefi-BERTEKS Tekstil (2014- devam ediyor)