



**HAVACILIKTA KULLANILAN TEKSTİL
ESASLI MALZEMELERİN YANMA
DAVRANIŞLARININ VE TERMAL
BOZUNMA KİNETİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Elif KAYNAK URAZ

Eskişehir 2019

**HAVACILIKTA KULLANILAN TEKSTİL ESASLI MALZEMELERİN
YANMA DAVRANIŞLARININ VE TERMAL BOZUNMA KİNETİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Elif KAYNAK URAZ

DOKORA TEZİ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN
İkinci Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Temmuz 2019**

Bu çalışma Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından kabul edilen 1504F172 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif KAYNAK URAZ'ın "Havacılıkta Kullanılan Tekstil Esaslı Malzemelerin Yanma Davranışlarının Ve Termal Bozunma Kinetiklerinin İncelenmesi" başlıklı tezi 30/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN
Üye	Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL
Üye	Prof. Dr. Sermet KABASAKAL
Üye	Prof. Dr. Gülay ÖZCAN
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Göktuğ GÜNKAYA

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

HAVACILIKTA KULLANILAN TEKSTİL ESASLI MALZEMELERİN YANMA DAVRANIŞLARININ VE TERMAL BOZUNMA KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elif KAYNAK URAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz, 2019

Danışman: Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

İkinci Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL

Düşük yanıcılık ve yüksek konfor özellikleri sebebiyle, uçak kabinlerinde yaygın olarak kullanılan yünlü kumaşların yanma davranışları incelenmiştir. Yünlü kumaşlar emdirme ve çektirme yöntemleri kullanılarak güç tutuşur hale getirilmiştir. Güç tutuşuluk uygulamalarında fosfor-kükürt bileşiği ve metal kompleks bileşiği kullanılmıştır. Kumaşların yanıcılıklarının ve yanma sırasında oluşturdukları dumanın belirlenmesi için havacılık standartlarına uygun olarak dikey yakma (12 s), duman yoğunluğu testleri uygulanmıştır. Miligram mertebesinde yapısal ısı salınımı mikro-ölçekli yakma kalorimetresiyle belirlenmiştir. Yangın tehlikesiyle ilgili, ısı salınım ve duman salınım hızı gibi parametreler koni kalorimetresiyle belirlenmiştir. Malzemelerin termal ve termo-oksidatif bozunma davranışının incelenmesinde simültane termal analizler kullanılmıştır. Yün lifleri ve kumaşların termal ve termo-oksidatif bozunma proseslerinin kinetik parametrelerinin incelenmesi için Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose ve Değişmeyen Kinetik Parametreler yöntemleri çalışmaya uyarlanmıştır. Güç tutuşurluk işlemlerinin, belirli uygulama koşulları sağlandığında, malzemelerin yanıcılığını ve ısı salınımını düşürdüğü, bozunma proseslerinin aktivasyon enerjisini arttırdığı, belirli durumlar için baskın reaksiyon mekanizmasını değiştirebildiği belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Güç tutuşur, uçak tekstilleri, yün, termal analiz, ısıl bozunma kinetiği

ABSTRACT

FLAMMABILITY BEHAVIOR AND THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF AIRCRAFT TEXTILES

Elif KAYNAK URAZ

Department of Chemical Engineering

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July, 2019

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

Co-Supervisor: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL

Wool has found widespread use in aircraft cabins as it provides passengers' well-being through seating comfort and more importantly safety, thanks to the relatively low-flammability associated to its structure. The first part of the study focuses on the investigation of the flammability behavior of wool fabrics flame retarded with a phosphorus sulphur based compound and a metal complex compound by conventional padding and exhaustion techniques. The flame spread and optical density of smoke generated during combustion were measured according to the the Vertical Bunsen Burner Test (12 s) and Smoke Density Test procedures applied to aircraft materials. The inherent heat release from the fabrics were measured by the micro-scale combustion calorimeter. Important fire response parameters such as the heat release rate and the smoke release rate were measured by the cone calorimeter. In the second part of the study, the thermal and thermo-oxidative decomposition behavior of the materials were investigated by the simultaneous thermal analysis. Friedman, Kissinger-Akahira Sunose and Invariant Kinetic Parameters methods were adopted to investigate the kinetic parameters of thermal and thermo-oxidative decomposition of both wool fibers and yarns were evaluated by. Providing that the effective treatment conditions are met, the flame retardant treatment could lower the flammability, heat release, increase the activation energy of decomposition processes and lead to a change in the prevailing mechanism.

Keywords: Flame retardant, aircraft textiles, wool, thermal analysis, thermal decomposition kinetics

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım boyunca rehberlikleri ve sağladıkları çalışma olanaklarının yanı sıra, bilimsel ve akademik gelişimim için emek veren, hoşgörülerini esirgemeyen değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN ve Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL'a,

Tez izleme komitesinde bulunan, değerli vakitlerini ayıran ve görüşlerini paylaşan hocalarım, Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL ve Dr. Öğr. Üyesi Göktaş GÜNKAYA'ya,

Çalışmada kullanılan iplikler ve güç tutuşur kimyasalların sağlanmasına yardımcı olan Adem MUTLU, Mahir TORSUN ve Hazım KILIÇ başta olmak üzere KADİFETEKS Mensucat A.Ş. çalışanlarına,

Çalışma boyunca, çözmeden aklımdan çıkmayacak bütün soruları, günün her saatinde, dinleyen ve fikirlerini belirten, MATLAB kodlarının oluşturulması ve geliştirilmesi sırasında yardımları ve gösterdiği anlayış için, değerli eşim Emre URAZ'a,

Karşılaştığım her türlü zorlukta daima yanımda olan annem Filiz DİNLETEN'e,

Eğitim hayatım boyunca sağladıkları motivasyon, isteyip de birlikte olamadığım bütün zamanlarda gösterdikleri anlayış için aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Elif KAYNAK URAZ

Temmuz, 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Elif KAYNAK URAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
2. UÇAK MALZEMELERİ VE YANMAZLIK GEREKSİNİMLERİ	3
2.1. Yanıcı Malzemeler	3
2.2. Uçak Tekstilleri	5
3. TEKSTİL MALZEMELERİ	7
3.1. Yün	8
3.1.1. Yünün kimyasal özellikleri	10
3.1.2. Yünün morfolojik bileşenleri	11
3.2. Poliamid.....	13
3.3. Yün/Poliamid Karışımları.....	14
4. POLİMERLERİN YANMASI VE GÜÇ TUTUŞURLUK	16
4.1. Polimerlerin Yanması ve Isıl Bozunması	16
4.2. Tekstillerin Yanma Davranışı.....	18
4.2.1. Yünün ısıl bozunması.....	18
4.2.2. Poliamid 6.6'nın ısıl bozunması.....	19
4.3. Güç Tutuşurluk	20
4.4. Güç Tutuşur Bitim İşlemleri.....	23
4.4.1. Boratlar.....	24
4.4.2. Amonyum tuzları	24
4.4.3. Fosfor bileşikleri	25
4.4.4. Metal bileşikleri	26
4.4.5. Yüne güç tutuşurluk kazandırılmasıyla ilgili önceki çalışmalar	26

4.4.5.1. Kompleks metal bileşikleri (Zirpro prosesi).....	26
4.4.5.2. Diğer çalışmalar	30
4.5. Standart Testler.....	31
4.5.1. Dikey yakma testi.....	32
4.5.2. NBS duman yoğunluğu testi	33
4.5.3. Konik kalorimetre testi.....	35
5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	39
5.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	41
5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC).....	43
5.2.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)	43
5.2.2. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC).....	43
5.3. Simültane Termal Analiz (STA).....	44
5.4. Oluşan Gaz Analizi (EGA).....	45
5.4.1. STA-FTIR	46
5.5. Mikro-ölçekli Yakma Kalorimetresi (MCC/PCFC).....	47
5.5.1. Mikro-ölçekli yakma kalorimetresiyle elde edilen veriler	50
5.5.2. Mikro-ölçekli yakma kalorimetresi verilerine analiz koşullarının etkisi	50
6. POLİMERLERİN BOZUNMA KİNETİĞİ.....	52
6.1. Kinetik Modeller.....	54
6.2. Kinetik Parametrelerin Hesaplanmasında Kullanılan Yöntemler	55
6.2.1. İzotermal model uydurma yöntemi	55
6.2.2. İzotermal olmayan model uydurma yöntemleri	56
6.2.2.1. Doğrudan diferansiyel yöntemi.....	56
6.2.2.2. Freeman-Caroll yöntemi	56
6.2.2.3. Coats-Redfern yöntemi	56
6.2.2.4. Kissinger yöntemi	57
6.2.3. Modelden bağımsız/eş-dönüşüm yöntemleri	57
6.2.3.1. Standart eş-dönüşüm yöntemi.....	58
6.2.3.2. Friedman yöntemi	58
6.2.3.3. Ozawa, Flynn ve Wall (OWF) yöntemi.....	59
6.2.3.4. Kissinger-Akahira-Sunose yöntemi	59

6.2.3.5. Vyazovkin yöntemleri.....	59
6.2.3.6. Değişmeyen kinetik parametreler (IKP) yöntemi.....	61
6.3. IKP Yönteminin Çalışmaya Uyarlanması	62
7. DENEYSEL YÖNTEM	65
7.1. İplik Karışımlarının Bileşiminin Tayini	65
7.2. Güç Tutuşurluk Bitim İşlemleri.....	66
7.2.1. Liflerin güç tutuşurluk bitim işlemleri	66
7.2.2. Kumaşların güç tutuşurluk bitim işlemleri.....	67
7.2.2.1. Çektirme.....	67
7.2.2.2. Emdirme.....	69
7.3. Dikey Yakma Testleri.....	70
7.4. Duman Yoğunluğu Testleri	71
7.5. Konik Kalorimetre Testleri.....	73
7.6. Mikro-ölçekli Yakma Kalorimetresi Testleri	75
7.7. Eş-anlı (Simültane) Termal Analizler.....	76
7.8. Oluşan Gaz Analizleri	76
8. SONUÇLAR	78
8.1. Dikey Yakma Test Sonuçları.....	78
8.1.1. Çektirme işlemi uygulanan kumaşların dikey yakma test sonuçları.....	79
8.1.2. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların dikey yakma test sonuçları.....	81
8.2. Duman Yoğunluğu Test Sonuçları	82
8.2.1. Çektirme işlemi uygulanan kumaşların duman yoğunluğu test sonuçları	82
8.2.2. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların duman yoğunluğu test sonuçları	84
8.3. Konik Kalorimetre Test Sonuçları.....	84
8.3.1. Çektirme işlemi yapılan kumaşların konik kalorimetre test sonuçları.....	86
8.3.2. Emdirme işlemi yapılan kumaşların konik kalorimetre test sonuçları.....	93
8.4. Mikro-ölçekli Yakma Kalorimetresi Analiz Sonuçları	94
8.5. Eş-anlı (Simültane) Termal Analiz Sonuçları	99
8.5.1. Yünlü kumaşların termal analiz sonuçları.....	99
8.5.1.1. Çektirme işlemi uygulanan yünlü kumaşların termal analiz sonuçları.....	100

8.5.1.2. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların termal analiz sonuçları	106
8.5.2. Yün liflerinin termal analiz sonuçları	108
8.6. Oluşan Gaz Analizleri Sonuçları	111
8.6.1. Yünlü kumaşların ısı bozunması sırasında oluşan gaz ürünler	111
8.6.2. Yün liflerin ısı bozunması sırasında oluşan gaz ürünler	112
8.7. Kinetik Analiz Sonuçları	114
8.7.1. Yün liflerinin termal bozunma kinetiği	115
8.7.2. Güç tutuşur yün liflerinin termal bozunma kinetiği	124
8.7.3. Yün ipliklerin termal bozunma kinetiği	132
8.7.4. Yün-poliamid karışımı ipliklerin termal bozunma kinetiği	137
9. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	142
KAYNAKÇA	145
EK-1: Tekstil Liflerinin Sınıflandırması [10]	154
EK-2: Yünlü Kumaşlar İçin İnorganik Güç Tutuşurlar [11]	155
EK-3: Yünlü Kumaşlar İçin Organik Güç Tutuşurlar [12]	156
EK-4: Dönüşüm Fonksiyonları [13]	157
ÖZGEÇMİŞ	158

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Geniş gövdeli ticari uçaklarda bulunan yanıcı malzemeler	3
Çizelge 3.1. Bazı liflerin özellikleri (4, mükemmel; 3, iyi; 2, orta; 1, zayıf)	8
Çizelge 3.2. Yündeki reaktif gruplar	10
Çizelge 4.1. Bazı önemli liflerin ısı geçişleri	18
Çizelge 5.1. Termal Analiz (TA) teknikleri ve yöntemleri.....	40
Çizelge 7.1. İplik karışımlarının kütlece bileşimleri.....	65
Çizelge 7.2. Kumaş gramajları	66
Çizelge 7.3. Liflerdeki zirkonyum oranı.....	67
Çizelge 7.4. Güç tutuşur bitim işleminin uygulama koşulları	68
Çizelge 7.5. Kumaşların alım oranları (Çektirme)	69
Çizelge 7.6. Kumaşlara alım oranları (Emdirme).....	70
Çizelge 7.7. Yanan uzunluğun belirlenmesi için gerekli ağırlıklar	71
Çizelge 8.1. İşlem uygulanmayan kumaşların dikey yakma test sonuçları	78
Çizelge 8.2. Çektirme işlemi uygulanan kumaşların dikey yakma test sonuçları	79
Çizelge 8.3. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların dikey yakma test sonuçları	81
Çizelge 8.4. Duman yoğunluğu test sonuçları (referans kumaşlar).....	82
Çizelge 8.5. Çektirme işlemiyle güç tutuşur hale getirilen kumaşların duman yoğunluğu test sonuçları	83
Çizelge 8.6. Emdirme işlemi ile güç tutuşur hale getirilen kumaşların duman yoğunluğu test sonuçları	84
Çizelge 8.7. Konik kalorimetre test sonuçları (işlem yapılmayan/referans kumaşlar)...	85
Çizelge 8.8. Konik kalorimetreyle elde edilen duman verileri (işlem yapılmayan/referans kumaşlar)	85
Çizelge 8.9. Çektirme işlemi yapılan kumaşların konik kalorimetre test sonuçları	87
Çizelge 8.10. Emdirme işlemi yapılan kumaşların konik kalorimetre test sonuçları	93
Çizelge 8.11. İşlem uygulanmayan kumaşların mikro-yakma kalorimetresi test sonuçları	95
Çizelge 8.12. Çektirme yöntemiyle güç tutuşur uygulanan kumaşların mikro-yakma kalorimetresi test sonuçları.....	97
Çizelge 8.13. İşlem görmemiş yünlü kumaşların termal analiz verileri	105

Çizelge 8.14. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşların termal analiz verileri	105
Çizelge 8.15. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların termal analiz verileri	105
Çizelge 8.16. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların termal analiz verileri	105
Çizelge 8.17. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların termal analiz verileri	108
Çizelge 8.18. Yün liflerinin termal analiz verileri (süpürücü gaz: hava)	109
Çizelge 8.19. Yün liflerinin termal analiz verileri (süpürücü gaz: azot)	110
Çizelge 8.20. Tekstil esaslı malzemelerin ısıl bozunma kinetiği için önceki çalışmalarda elde edilen bulgular	114
Çizelge 8.21. Tekstil ve polimer esaslı malzemelerin IKP yöntemiyle kinetik analizine ilişkin literatürde yer alan bulgular	115
Çizelge 8.22. Yün lifinin ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri	118
Çizelge 8.23. Yün lifinin ısıl bozunmasının kinetik parametreleri	119
Çizelge 8.24. Yün lifinin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri	121
Çizelge 8.25. Yün lifinin oksidatif ısıl bozunmasının kinetik parametreleri (IKP yöntemi)	123
Çizelge 8.26. Güç tutuşur yün lifinin ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri	126
Çizelge 8.27. Güç tutuşur yün lifinin ısıl bozunmasının kinetik parametreleri (IKP yöntemi)	127
Çizelge 8.28. Güç tutuşur yün lifinin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri	129
Çizelge 8.29. Güç tutuşur yün lifinin oksidatif ısıl bozunmasının kinetik parametreleri (IKP yöntemi)	130
Çizelge 8.30. Yün ipliklerin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri	133
Çizelge 8.31. %100 yün ipliğin oksidatif ısıl bozunmasının kinetik parametreleri (IKP).....	135

Çizelge 8.32. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri	139
Çizelge 8.33. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliğın oksidatif ısıl bozunmasının kinetik parametreleri (IKP)	141



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Uçaklarda yanmazlık gereksinimlerinin kronolojik gelişimi	5
Şekil 3.1. Merinos yün lifinin elektron mikroskobu görüntüsü	9
Şekil 3.2. α -keratin yapısı	10
Şekil 3.3. Merino lifinin yapısı	12
Şekil 3.4. Yün lifinde orto- ve parakortesin dizilimi	13
Şekil 3.5. Polikaprolaktam (PA 6)	13
Şekil 3.6. Polihekzametilen adipamid (PA 6.6)	14
Şekil 3.7. PA 6 ve PA 6.6 yapısı	14
Şekil 4.1. Polimer yanma prosesinin adımları	17
Şekil 4.2. Yanma geri döngü mekanizması	22
Şekil 4.3. Dikey yakma test düzeneği	33
Şekil 4.4. Konik kalorimetre şeması	35
Şekil 4.5. Oksijen tüketim kalorimetresi	36
Şekil 5.1. Termal analiz cihazı ve sonuç eğrisi	40
Şekil 5.2. Örnek konumunun fırına göre değişimi	42
Şekil 5.3. Diferansiyel termal analiz cihazı a) klasik düzenek, b) ısı-akısı düzeneği (S=örnek, R=referans)	43
Şekil 5.4. Diferansiyel tarama kalorimetresi (S=örnek, R=referans)	44
Şekil 5.5. Simültane TGA/DSC analiz cihazı (SDT Q600, TA Instruments)	45
Şekil 5.6. Simültane termal analiz cihazı (STA 6000, Perkin Elmer)	45
Şekil 5.7. STA-FTIR düzeneği	46
Şekil 5.8. Piroliz-yanma akış kalorimetresi için akış diyagramı	48
Şekil 5.9. Mikro-ölçekli yakma kalorimetresi şeması	49
Şekil 6.1. Karakteristik α -t profilleri 1: hızlanan, 2: yavaşlayan, 3: sigmoidal	54
Şekil 6.2. Güven bölgelerinin kesişimi	62
Şekil 6.3. Termal bozunma mekanizmaları	64
Şekil 7.1. Zirkonyum analizi için kalibrasyon eğrisi	67
Şekil 7.2. Laboratuvar tipi fulard	70
Şekil 7.3. Çok amaçlı yanmazlık test kabini	71
Şekil 7.4. NBS Duman yoğunluğu test kabini	72
Şekil 7.5. Radyant ısı kaynağı ve numune tutucu düzeneği	73

Şekil 7.6. Konik kalorimetre.....	74
Şekil 7.7. Konik kalorimetre test numunesi.....	75
Şekil 7.8. Mikro-ölçekli yakma kalorimetresi	75
Şekil 7.9. Yün lifi için DTG ve Gram-Schmidt eğrileri	77
Şekil 8.1. Dikey yakma testleri sonrası işlem uygulanmayan kumaşların fotoğrafları ..	78
Şekil 8.2. Dikey yakma testleri sonrası çektirme işlemi uygulanan kumaşların fotoğrafları	80
Şekil 8.3. Dikey yakma testleri sonrası emdirme işlemi uygulanmış kumaşların fotoğrafları	81
Şekil 8.4. Referans kumaşların HRR eğrileri	85
Şekil 8.5. Referans kumaşların RSR eğrileri	86
Şekil 8.6. Konik kalorimetre testleri sonrası kalıntı fotoğrafları (referans kumaşlar)....	86
Şekil 8.7. 1 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri	88
Şekil 8.8. 2 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri	88
Şekil 8.9. 3 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri	88
Şekil 8.10. 4 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri	89
Şekil 8.11. 5 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri	89
Şekil 8.12. 6 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri	89
Şekil 8.13. 1 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri	90
Şekil 8.14. 2 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri	90
Şekil 8.15. 3 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri	90
Şekil 8.16. 4 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri	91
Şekil 8.17. 5 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri	91
Şekil 8.18. 6 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri	91
Şekil 8.19. Konik kalorimetre testleri sonrası kalıntı fotoğrafları (çektirme işlemi yapılan kumaşlar).....	92
Şekil 8.20. Emdirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri	93
Şekil 8.21. Emdirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri	93
Şekil 8.22. Konik kalorimetre testleri sonrası kalıntı fotoğrafları (emdirme işlemi yapılan kumaşlar).....	94
Şekil 8.23. İşlem yapılmayan kumaşlar için mikro-ölçekli yakma kalorimetresi analiz sonuçları a) %100 yün, b) %88,6 yün-%11,4 poliamid, c) %78,5 yün-%21,5 poliamid.....	95

Şekil 8.24. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşlar için HRR eğrileri	98
Şekil 8.25. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşlar için HRR eğrileri.....	98
Şekil 8.26. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşlar için HRR eğrileri.....	98
Şekil 8.27. Yünlü kumaşları TGA eğrileri.....	101
Şekil 8.28. Yünlü kumaşların DTG eğrileri.....	101
Şekil 8.29. Yünlü kumaşların DSC eğrileri	101
Şekil 8.30. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşların TGA eğrileri	102
Şekil 8.31. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşların DTG eğrileri.....	102
Şekil 8.32. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşların DSC eğrileri	102
Şekil 8.33. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların TGA eğrileri	103
Şekil 8.34. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların DTG eğrileri	103
Şekil 8.35. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların DSC eğrileri	103
Şekil 8.36. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların TGA eğrileri	104
Şekil 8.37. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların DTG eğrileri	104
Şekil 8.38. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların DSC eğrileri	104
Şekil 8.39. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların TGA eğrileri	107
Şekil 8.40. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların DTG eğrileri	107
Şekil 8.41. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların DSC eğrileri.....	107
Şekil 8.42. Yün liflerinin TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava)	109
Şekil 8.43. Yün liflerinin DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava)	109
Şekil 8.44. Yün liflerinin TGA eğrileri (süpürücü gaz: azot).....	110
Şekil 8.45. Yün liflerinin DTG eğrileri (süpürücü gaz: azot).....	110
Şekil 8.46. %100 yün kumaşların ısıl bozunma ürünleri (süpürücü gaz: hava, $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$).....	111

Şekil 8.47. %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların ısıl bozunma ürünleri (süpürücü gaz: hava, $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$).....	112
Şekil 8.48. Yün liflerin ısıl bozunma ürünleri (süpürücü gaz: hava, $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	113
Şekil 8.49. Zirpro yün liflerin ısıl bozunma ürünleri (süpürücü gaz: hava, $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$).....	113
Şekil 8.50. Yün liflerinin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: azot)	117
Şekil 8.51. Yün liflerinin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: azot)	117
Şekil 8.52 Yün lifleri için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: azot)	117
Şekil 8.53. Yün lifinin ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki.....	118
Şekil 8.54. Yün lifleri için, $\alpha=0,1-0,5$ ' da P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v-B_v grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v-B_v grafiği (süpürücü gaz: azot).....	119
Şekil 8.55. Yün liflerinin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava)	120
Şekil 8.56. Yün liflerinin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava)	120
Şekil 8.57. Yün lifleri için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: hava)	120
Şekil 8.58. Yün lifinin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki.....	121
Şekil 8.59. Yün lifleri için, $\alpha=0,05-0,15$ ' te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v-B_v grafiği, bütün modellere göre c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v-B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)	122
Şekil 8.60. Yün lifleri için, $\alpha=0,6-0,8$ ' de F modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v-B_v grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v-B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)	123
Şekil 8.61. Güç tutuşur yün liflerinin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: azot).....	125
Şekil 8.62. Güç tutuşur yün liflerinin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: azot).....	125

Şekil 8.63. Güç tutuşur yün lifleri için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: azot).....	125
Şekil 8.64. Güç tutuşur yün lifinin ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki	126
Şekil 8.65. Güç tutuşur yün lifleri için, $\alpha=0,1-0,5$ 'te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v-B_v grafiği, bütün fmodeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v-B_v grafiği (süpürücü gaz: azot).....	127
Şekil 8.66. Güç tutuşur yün liflerinin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava)	128
Şekil 8.67. Güç tutuşur yün liflerinin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava)	128
Şekil 8.68. Güç tutuşur yün lifleri için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: hava).....	128
Şekil 8.69. Güç tutuşur yün lifinin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki	129
Şekil 8.70. Güç tutuşur yün lifleri için, $\alpha=0,05-0,15$ 'te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v-B_v grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v-B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)	130
Şekil 8.71. Güç tutuşur yün lifleri için, $\alpha=0,55-0,65$ 'te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v-B_v grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v-B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)	131
Şekil 8.72. %100 yün ipliklerin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki	133
Şekil 8.73. Yün ipliklerin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava).....	134
Şekil 8.74. Yün ipliklerin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava).....	134

Şekil 8.75. Yün iplikler için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: hava)	134
Şekil 8.76. %100 yün iplikler için, $\alpha=0,05-0,15$ 'te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) Iv-Bv grafiği, bütün fonksiyonlar için için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) Iv-Bv grafiği (süpürücü gaz: hava).....	135
Şekil 8.77. %100 yün iplikler için, $\alpha=0,6-0,8$ 'de F modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) Iv-Bv grafiği, bütün fonksiyonlar için için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) Iv-Bv grafiği (süpürücü gaz: hava).....	136
Şekil 8.78. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin, farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava)	138
Şekil 8.79. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin, farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava)	138
Şekil 8.80. %78,5 yün-%21,5 poliamid iplikler için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: hava)	138
Şekil 8.81. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki	139
Şekil 8.82. %78,5 yün-%21,5 poliamid iplikler için, $\alpha=0,05-0,15$ 'te D modelere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) Iv-Bv grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) Iv-Bv grafiği (süpürücü gaz: hava).....	140

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Frekans faktörü (pre-eksponansiyel faktör)
ΔX_{O_2}	: Yakma gazı akımında (kuru) oksijen yüzdesinin hacimsel değişimi
\dot{Q}	: Alevli yanma sırasında açığa çıkan ısı'nın salınım hızı
X_{O_2}	: Oksijenin yüzdece derişimi
$Y_{O_2}^e$: Yanma ürünlerindeki kütlece oksijen oranı
ASTM	: Amerikan Test ve Malzemeler Topluluğu (American Society for Testing and Materials)
AV-SEA	: Ortalama özgül söndürme alanı
AV-MLR	: Kütle kaybı hızının ortalama değeri
C	: Orifis plakası katsayısı
CFR	: Federal Düzenlemeler Kanunu (Code of Federal Regulations)
D	: Optik yoğunluk
D_m	: Maksimum optik yoğunluk
D_{mc}	: Düzeltilmiş maksimum optik yoğunluk
D_s	: Spesifik optik yoğunluk
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetresi
DTA	: Diferansiyel termal analiz
E	: Tüketilen oksijenin birim kütlesi başına ısı salınımı
E_a	: Aktivasyon enerjisi
EASA	: Avrupa Havacılık Emniyet Ajansı (European Union Aviation Agency)
EGA	: Oluşan gaz analizi
$F(t)$: MCC tarafından kaydedilen anlık toplam akış hızı
FAA	: Federal Havacılık İdaresi (Federal Aviation Administration)
FAR	: Federal Havacılık Düzenlemeleri (Federal Aviation Regulations)
FRA	: Federal Demiryolu İdaresi (Federal Railroad Administration)
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HRC	: Isı salınım kapasitesi

HRR	: Isı salınım hızı
IKP	: Değişmeyen kinetik parametreler (Invariant kinetic parameters)
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Örgütü (International Organization for Standardization)
L	: Düzeltme faktörü
LOI	: Limit oksijen indisi
m_0	: Prosesin başındaki kütle
m_a	: Yanma bölgesine giren havanın kütlece akış hızı
MARHE	: Maksimum ortalama ısı emisyonu
MCC	: Mikro ölçekli yakma kalorimetresi (Micro-scale combustion calorimeter)
m_e	: Yanma bölgesinden çıkan havanın kütlece akış hızı
m_f	: Prosesin sonundaki kütle
MS	: Kütle spektroskopisi
m_t	: t anındaki kütle
n	: Reaksiyonun mertebesi
NBS	: Ulusal Standartlar Enstitüsü (National Bureau of Standards)
PA	: Poliamid
PCFC	: Piroliz-yakma akış kalorimetresi (Pyrolysis-combustion flow calorimetry)
PET	: Polietilen teraftalat
PHRR	: Maksimum ısı salınım hızı
PRSR	: Maksimum duman salınım hızı
Q	: Yanma ısısalınım hızı
R	: Gaz sabiti
RSR	: Duman salınım hızı
SmkFct	: Duman faktörü
STA	: Simultane termal analiz
T	: Sıcaklık
t	: Zaman

T_c	: Tutuşma ve alevli yanmanın başladığı sıcaklık
t_{Dm}	: Analizin başından maksimum optik yoğunluğun ölçüldüğü zamana kadar geçen süre
T_e	: Orifis plakasındaki sıcaklık
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
THE	: Toplam ısı salınımı
THPC	: Tetrakis (hidroksimetil) fosfonyum klorür
THR	: Toplam salınan ısı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_{maks}	: Maksimum ısı salınım hızının meydana geldiği sıcaklık
T_{max}	: Maksimum kütle kaybı hızının meydana geldiği sıcaklık
T_p	: Piroliz sıcaklığı
T_R	: Referans sıcaklığı
T_S	: Örneğin sıcaklığı
TSR	: Toplam salınan duman
w_{ilk}	: Kumaşın uygulama öncesi ağırlığı
$w_{yaş}$: Kumaşın ektire sonrası yaş ağırlığı
α	: Dönüşüm derecesi
α_{max}	: Maksimum kütle kaybı hızının meydana geldiği dönüşüm derecesi
B	: Isıtma hızı
ΔP	: Orifis plakası boyunca basınç düşüşü
ΔT	: Sıcaklık farkı
Φ	: Oksijen azaltma faktörü

1. GİRİŞ

Yün lifleri, yüksek konfor ve düşük yanıcılık özellikleri sebebiyle uçak kabinlerinde, özellikle koltuk döşemesi ve halı gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [1; 2]. Poliamid lifleri, yüksek aşınma dayanımı, mukavemet, kimyasal dayanım ve düşük ağırlık özelliklerine sahiptir [3]. Daha iyi performans özelliklerine sahip döşemelik kumaşların elde edilmesi için poliamid lifleri sıklıkla yünle karıştırılmaktadır. Yün, yapısındaki yüksek nem tutma özelliğinin yanı sıra, düşük hidrojen, yüksek azot ve kükürt içeriğine bağlı olarak düşük yanıcılık gösterir [4]. Poliamid ise oldukça yanıcıdır [5]. Yün-poliamid karışımı kumaşlarda karışım oranına bağlı olarak, kumaşın yanma davranışının değişeceği açıktır. Çalışma kapsamında yün-poliamid karışımı kumaşların yanma davranışları incelenmiştir, kumaştaki poliamidin yünün yanmayla ilgili özellikleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Yünlü kumaşların, düşük yanıcılık özelliği, havacılık kuruluşlarının, yanmayla ilgili gereksinimlerini karşılamak üzere yetersiz kalmaktadır [6]. Bu nedenle yünlü tekstil malzemelerine güç tutuşur özellik kazandırmak üzere bitim işlemleri uygulanabilir. Yünlü kumaşlara güç tutuşurluk kazandırmak üzere geliştirilmiş ve endüstriyel olarak kullanılan az sayıda uygulama bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı, negatif yüklü metal kompleks bileşiklerin, asidik ortamda, pozitif yüklü yüne çektirilmesi esasına dayanan Zirpro prosesidir [6]. Endüstriyel ölçekte, bitim işleminin etkinliği, çoğunlukla uygulama öncesi ve sonrası işlem basamaklarıyla da ilişkili olduğundan, uygulama koşullarının seçimi önemli hale gelmektedir. Çalışma kapsamında, farklı banyo koşullarının, yün ve yün-poliamid karışımı döşemelik kumaşların yanıcılığı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yanma davranışı, alev yayılımı, ısı salınımı ve duman salınımı parametreleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Metal içeren Zirpro prosesi atık suyunun çevre üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, halojen içermeyen, toksik olmayan güç tutuşur malzemelere yönelik ihtiyaç ve talep bulunmasına rağmen, yünlü kumaşlara güç tutuşurluk kazandırmak üzere mevcut proseslere alternatif olabilecek güç tutuşurlarla ilgili olarak az sayıda çalışma bulunmaktadır [7]. Çalışma kapsamında fosfor-kükürt içeren bir bileşiğin yün ve yün-poliamid karışımı kumaşların yanıcılığı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Termogravimetrik verilerin kinetik analizi, ısıl bozunma mekanizmasının kantitatif olarak belirlenmesini sağlar. Termogravimetrik verilerden kinetik parametrelerin belirlenmesi için Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose ve Değişmeyen Kinetik Parametreler yöntemleri çalışmaya uyarlanmıştır.



2. UÇAK MALZEMELERİ VE YANMAZLIK GEREKSİNİMLERİ

2.1. Yanıcı Malzemeler

Yangın güvenliği kavramı yolcu uçaklarında uçuş sırasında oluşabilecek yangınları önlemek ve çarpma sonrasına oluşan yangınları hafifletmek amacıyla ortaya çıkarılmış ve halen geliştirilmektedir [8]. Uçak kazalarında, can kaybına yol açan kazaların yaklaşık %20'si, uçuş sırasında meydana gelen yangınlardan kaynaklanmaktadır. Uçaklarda, özellikle yolcu oturma alanlarında kullanılan malzemelerin önemli bir kısmı yanıcı ve alev alıcı malzemelerden oluşmaktadır. Ortalama bir yolcu uçağında 3300-8400 kg arasında, güç tutuşur özelliği olmayan yanıcı malzeme bulunmaktadır. Yanıcı malzemenin birim ağırlığı başına (kg) yaklaşık 20 MJ enerji ürettiği hesaba katıldığında, 7600 kg yanıcı malzeme içeren bir uçağın yangın yükü 152000 MJ olmaktadır. Bu değer 1000 galon jet yakıtına (geniş gövdeli bir uçağın tankında bulunan yakıtın %2'si) eşdeğerdir [8]. Uçak kabinlerinde bulunan yanıcı bileşenler Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Çizelge 2.1'de uçaklarda önemli oranda yanıcı tekstil malzemelerinin kullanıldığı görülmektedir.

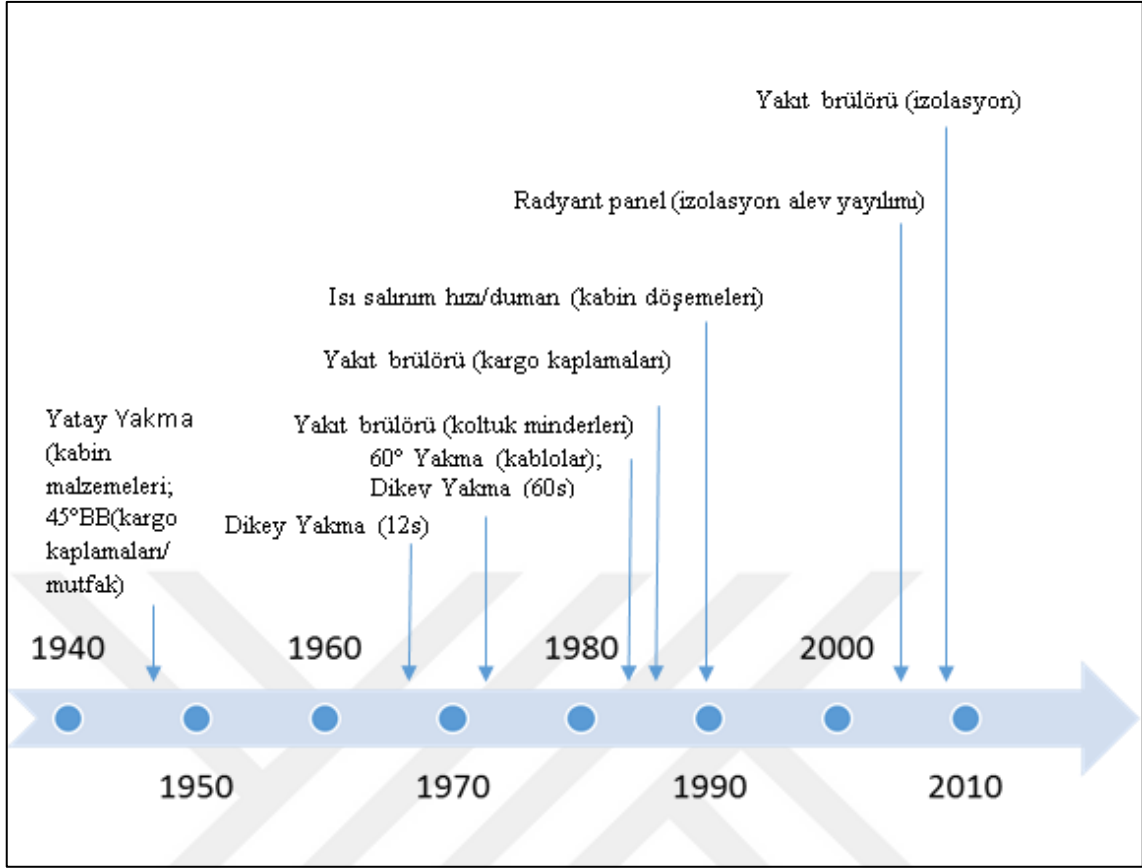
Çizelge 2.1. Geniş gövdeli ticari uçaklarda bulunan yanıcı malzemeler [8]

Bileşen	Ağırlık(kg)	Bileşen	Ağırlık(kg)
Koltuklar	1500	Kaplamalar	500
Akustik izolasyon	400	Elektrik izolasyonu	200
Dekoratif paneller	1600	Pencereler	500
Tekstiller	900	Küçük parçalar ve contalar	500
Havalandırma	500	Güvenlik ekipmanı	1000

Güvenli uçuş koşulları için uçaklarda yangın çıkmasının önlenmesi, yolcular, kabin görevlileri ve malzemelerin korunmasını kolaylaştıran düzenlemelerin yapılması istenmektedir [9]. Bir uçağın, yolcu taşımaya başlamadan önce, üreticisinin, düzenleyici kuruluşların “uçuşa elverişlilik” kriterlerini sağlaması gereklidir. Ülkeler bazında yapılandırılmış olan düzenleyici kuruluşlara ilave olarak Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD), Federal Aviation Administration (Federal Havacılık İdaresi-FAA) ve Avrupa'da,

European Aviation Safety Agency (Avrupa Havacılık Emniyet Ajansı-EASA), uçağın “uçuşa elverişliliğini” belgelendiren, düzenleyici kuruluşlardır. Belge gereksinimlerine ilave olarak, üreticiler ek güvenlik kriterleri de uygulayabilir [8]. Örneğin, duman ve toksisite gereksinimlerini değerlendirmek üzere 1979 yılında Airbus tarafından hazırlanan Airbus Test Şartnamesi (Airbus Test Specification ATS 1000.001) FAA yönetmeliklerinin daha geniş kapsamlı halidir. Airbus gövdesindeki basınçlı alanlarda bulunan bütün metal dışı malzemelerin ATS 1000.001’in gereksinimlerini sağlaması gerekmektedir. 1994 yılında ABD 0031, ATS 1000.001’in yerine geçmiştir. ABD 0031 standardı metal dışı iç mekan malzemeleri için daha katı duman emisyon limitlerini değerlendirmek üzere hazırlanmıştır ve gövdenin basınçlı kısımlarında kullanılan bütün metal dışı malzemelerin ABD 0031 standardını karşılaması gerekmektedir [9].

ABD’de Code of Federal Regulations (Federal Düzenlemeler Kanunu-CFR), 14. Başlık altındaki, 1. Bölümün 1-59 arasındaki kısımları Federal Aviation Regulations (Federal Havacılık Düzenlemeleri-FAR) olarak tanımlanır. Ulaştırma kategorisindeki uçaklar 14 CFR’nin 25. Kısımında konu edilmektedir. Ulaştırma kategorisindeki uçaklarda, malzemelerin yanmazlığı, kabin içleri için 853. Paragrafta, kargo ve bagaj bölümleri için 855. Paragrafta, termal/akustik izolasyon için 856. Paragrafta ve elektrik kabloları için 869. Paragrafta ele alınır. FAR 25.853, 25.855, 25.856 ve 25.869’a uygunlukla ilgili tanımlar, test kriterleri ve kılavuz 14 CFR 25’in Ek F kısmında ve FAA Uçak Malzemeleri Yanma Testeri Kılavuzu’nda verilmektedir. Malzemelerin yanmazlığıyla ilgili FAA tarafından yapılan düzenlemelerin kronolojik gelişimi Şekil 2.1’de sunulmuştur [8].



Şekil 2.1. Uçaklarda yanmazlık gereksinimlerinin kronolojik gelişimi

2.2. Uçak Tekstilleri

Uçaklarda tekstil malzemeleri üç ana başlık altında incelenebilir; döşemelik kumaşlar, lif takviyeli kompozitler ve teknik kumaşlar. Döşemelik kumaşlar, koltuk kılıfları, perdeler, uzun mesafe uçuşlarında kullanılan battaniye ve yastıkları içerir. Lif takviyeli kompozitler, ağırlığı önemli ölçüde düşürmeleri sebebiyle uçaklarda yaygın olarak kullanılır. Emniyet kemerleri, can yelekleri, kaçış kaydırakları, cankurtaran sandalları teknik kumaşların kullanıldığı alanlara örnektir [2].

Uçak koltuklarında, poliüretan sünger üzerine kaplanan kumaşlar teknik açıdan önemli özellikler barındırır. Kumaşlar genellikle dokuma yün veya yün/naylon karışımından yapılır, gramajı 350-450 g/m² arasındadır. Havayolu onayı öncesinde, renk haslığı, kuru temizleme dayanımı, boncuklanma, aşınma dayanımı, dikiş mukavemeti ve boyutsal kararlılık gibi kumaş performans testlerine tabii tutulur. Döşemelik kumaşlar, uluslararası olarak kabul edilen FAR 25.853 (b)'ye göre 12 s dikey yakma testine tabiidir. Ancak, sünger bileşeni de olan koltuklar için, kumaşların dikey yakma testi yeterli değildir. FAR 25.853 (c) test prosedürüne göre, 1038°C'de alev yayan parafin brülörünün

2 dakika boyunca koltuk minderine uygulanması sonrasında kütle kaybı %10'u ve kömür uzunluğu 43 cm'yi geçmemelidir. Poliüretandan yapılan koltuk süngerine alev erişimini engelleyerek, bu test gereksinimini sağlamak üzere, yüzeydeki kumaşın altına, genellikle Panox, aramid (Nomex, Kevlar gibi), Zirpro yün, PBI lifleri veya bu liflerin karışımlarını içeren yangın önleyiciler konulabilmektedir. Uçak yangınlarıyla ilgili olarak yapılan çalışmalar, duman ve toksik gazların salınımının da önemli bir konu olduğunu göstermiştir. Yanma ürünlerinin sebep olduğu bilinç ve yeti kaybı sonucunda uçak tahliye edilememektedir [2]. FAR 25.853d'ye göre tekstil malzemelerinin duman yoğunluğu test edilir. Kumaşlar uçağın, küçük bir yangın başladıktan sonra, 1,5 dakika içinde tahliyesini sağlamak üzere tasarlanan bütün testleri geçmelidir [2].



3. TEKSTİL MALZEMELERİ

Tekstiller, giyim, iç mekân, medikal ve teknik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Tekstiller, mukavemet, esneklik, elastikiyet, yumuşaklık, dayanıklılık, ısı yalıtımı, düşük ağırlık, su emicilik/iticilik, boyanabilirlik ve kimyasal dayanım gibi pek çok ayırt edici özelliğe sahiptir. Tekstiller homojen ve izotropik değildirler ve sıcaklık, nem ve zamana bağlı olarak doğrusal olmayan vizkoelastik davranış gösterirler. Tekstil malzemelerinin davranışları, üretildikleri liflerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile malzeme yapısına bağlıdır. Malzeme yapısı ise hem lif özelliklerine hem de üretim süreçlerine göre belirlenir [10].

Tekstil malzemelerinin üretim süreçleri dörde ayrılır:

- Doğal veya sentetik liflerin üretimi,
- İplik üretimi (pamuk, yün, sentetik lifler ve lif karışımlarının eğirme işlemi farklılıklar gösterir),
- Dokuma, örme ve dokusuz yüzey malzemelerin üretimi,
- Bitim işlemleri (ağartma, boyama, baskı su iticilik, anti-bakteriyellik ve güç tutuşurluk gibi son ürüne ek özellikler kazandırmak üzere yapılan uygulamalar).

Geleneksel olarak, lifler elde edildikleri kaynaklara göre sınıflandırılır. Doğal lifler, bitkisel, hayvansal ve mineral olmak üzere üç gruba ayrılır. Sentetik lifler, doğal ve sentetik polimerlerden veya karbon, seramik metal gibi malzemelerden üretilirler [10]. Tekstil liflerinin genel bir sınıflandırması EK-1'de sunulmuştur.

Farklı cins, bileşim, uzunluk, çap veya renkteki liflerin tek iplik halinde eğrilmesiyle karışımli iplikler elde edilir. Karışımli iplikler tek liften elde edilen ipliklerden farklı özellikler gösterir [11]. Karışım şu amaçlarla yapılır:

- Daha iyi performans özelliklerine sahip liflerin elde edilmesi,
- Eğirme, dokuma, ve bitim işlemlerinde verimliliğin artırılması ve düzgünlüğün sağlanması,
- Daha iyi doku, tuşe veya kumaş görünümünün sağlanması,
- İplik maliyetinin düşürülmesi,
- Melanj gibi renk efektlerinin elde edilmesi.

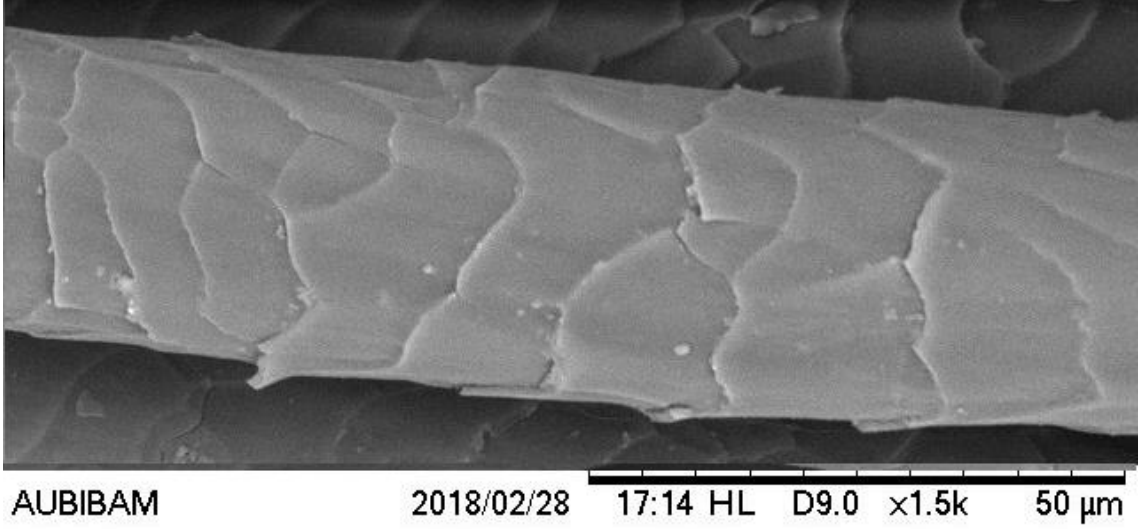
Liflerin karıştırılması, karmaşık ve pahalı bir süreç olmasına rağmen, elde edilen özellikler kalıcıdır. Yaygın olarak kullanılan bazı liflerin bağlı olarak derecelendirilen özellikleri Çizelge 3.1’de sunulmuştur [11].

Çizelge 3.1. Bazı liflerin özellikleri (4, mükemmel; 3, iyi; 2, orta; 1,zayıf) [11]

Özellik	Pamuk	Viskon	Yün	Asetat	Naylon	Polyester	Akrilik	Olefin	Tencel
Hacimlilik	1	1	4		1	1	4		1
Buruşmazlık	1	1	4	3	3	4	3	3	1
Emicilik	4	4	4	2	1	1	1	1	4
Statik dayanım	4	4	3	2	2	1	2	3	4
Boncuklanma dayanımı	4	4	2	4	2			3	2
Mukavemet	3	2	2	2	4	4	2	4	4
Aşınma dayanımı	2	1	3	1	4	4	2	4	1
Kararlılık	3	1	1	4	4	4	4	4	3
Isıl dayanım	4	4	3	2	2	2	3	1	4

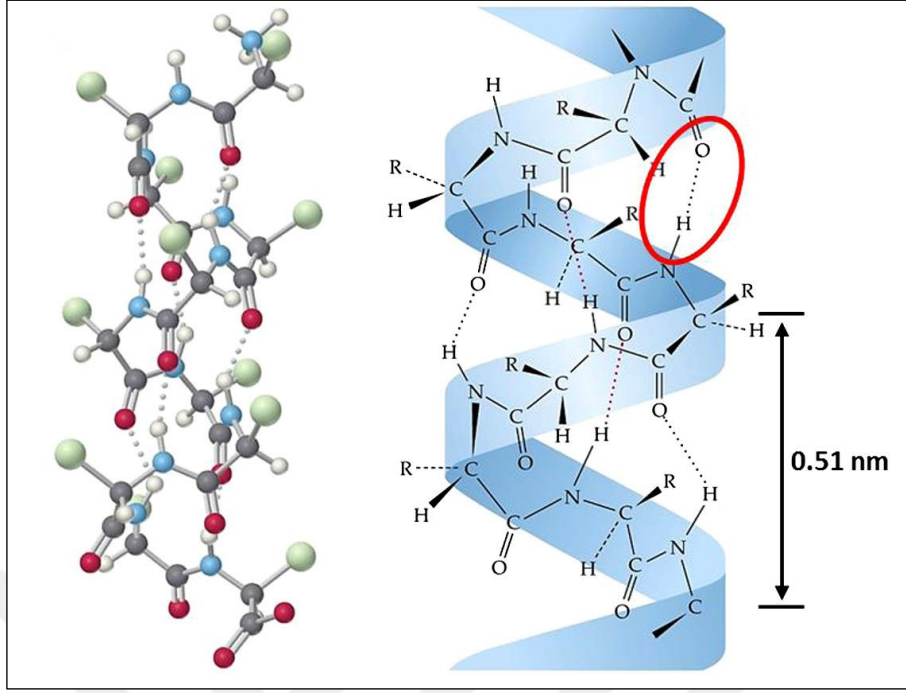
3.1. Yün

Yün, koyun gövdesinden elde edilen doğal protein esaslı kesikli bir lifdir. Yün diğer tekstil liflerine kıyasla oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir [10]. Dış yüzeyi bir koruyucu kılıf gibi davranan, üst üste geçen kütikül hücrelerinden oluşur. Bu yapı aynı zamanda yünün keçeleşmesini sağlar. Temiz bir Merinos yün lifinin elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Merinos yün lifinin elektron mikroskobu görüntüsü

Yün, makromoleküler açıdan fibrillerle desteklenmiş matris malzemedan oluşan kompozit bir yapıdır. Fibriller ve matris fiziksel ve kimyasal olarak bağlanmış polipeptitlerden oluşur. Büyük oranda α -keratin yapısındaki fibriller, düzensiz yapıdaki protein matrisi içine gömülüdür [12]. α -keratin, sistin, lizin, arginin, glutamin gibi aminoasitleri içeren polipeptit zincirleriyle oluşturulan biyolojik bir polimerdir. α -keratin proteinleri çift kıvrımlı şekilde dizilir. α -helis yapısı, helis biçiminde sarılı iki polipeptit zincirinden oluşur. Helis yapısı, helis zincirindeki hidrojen bağları tarafından kararlı hale getirilir, böylelikle zincir döner ve helis yapısı gösterir [13]. Polipeptit zincirinin top çubuk modeli ve hidrojen bağlarının konumunu gösteren α -helis Şekil 3.2’de sunulmuştur. Polipeptit zincirindeki moleküller bir molekülük karboksil (COOH) grubu ile diğer grubun amin grubu (NH₂) arasında oluşan kovalent bağ ile bağlanır, böylelikle peptit bağı adı verilen CONH fonksiyonel grubu oluşur [10].



Şekil 3.2. α-keratin yapısı [13]

3.1.1. Yünün kimyasal özellikleri

Yün, peptit bağlarıyla bağlı aminoasitlerden oluşan bir keratin proteinidir. Disülfür bağlarıyla çapraz bağlı peptit birimlerine amino, hidroksil, sülfhidril, fenolik, karboksil, imizadol ve guanidino gibi reaktif gruplar bağlıdır. Yündeki reaktif gruplar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir [14].

Çizelge 3.2. Yündeki reaktif gruplar

Tür	Konsantrasyon (mol/kg)
Peptit (sekonder amid)	8,8
Alifatik hidroksil	1,47
Yarı-disülfür	0,86
Toplam baz	0,86
Arginin	0,55
Lizin	0,22
Histidin	0,07
Terminal	0,02
Serbest karboksil	0,84
Primer amid	0,76
Fenolik hidroksil	0,29
Triptofan	0,04
Metionin	0,04
Sülfhidril	0,04

Protein lifi olan yün karbon (%50-52), hidrojen (%6,5-7,5), oksijen (%22-25), azot (%16-17) ve kükürt (%3-4) elementlerinden oluşur [15]. Yünün nem içeriği %8-16 arasında olabilmektedir [4]. Yünde bağıl olarak yüksek miktarda bulunan azot, diğer doğal veya kimyasal azot içermeyen liflere kıyasla, doğal güç tutuşurluk özelliğinin sebebi olabilir [15]. Yündeki kükürtün başlıca kaynağı sistin aminoasitidir. Sistin disülfür bağı oluşturan iki kükürt atomundan oluşur ve yündeki en önemli çapraz bağlanma bileşenidir [12]. Yünün yapısında yaklaşık %12 sistin bulunur [16]. Sistin diğer aminoasitlerden daha reaktiftir ve ısıyla yünün bozunması, sistinin bozunması ve hidrojen sülfür oluşumuyla başlar, bu nedenle sistin yünün yanıcılığında önemli rol oynar. Sistin dışında yünün yapısında 20 farklı aminoasit daha bulunur. Bu aminoasitler yan zincirine göre, hidrofilik, hidrofobik, asidik veya bazik olabilirler. Proteinlerin yanı sıra, yün yaklaşık %2 oranında iç ve dış yağları içerir. Dış yağlar genellikle yün gresi olarak bilinir ve yıkama işlemi sırasında tamamıyla ayrılır [12].

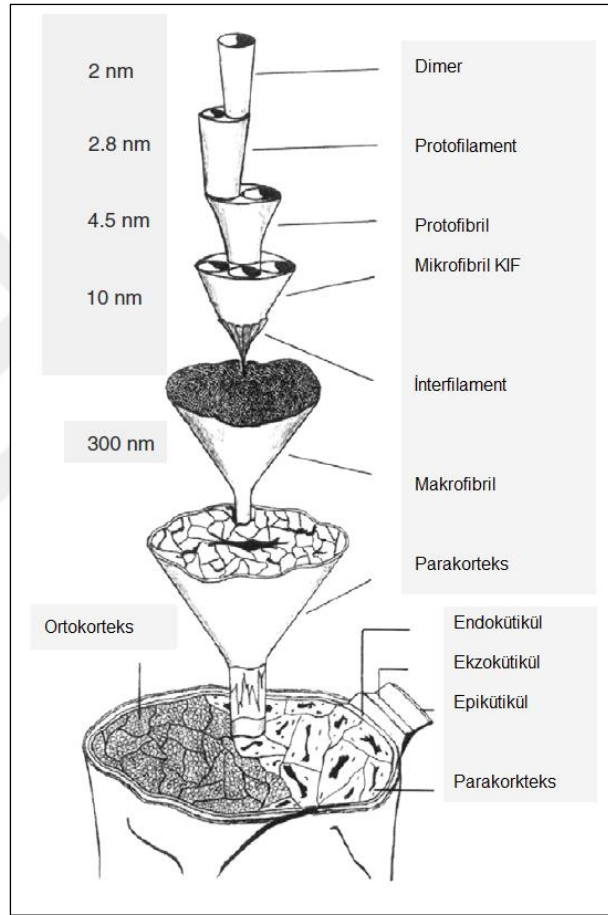
Yündeki bazı fonksiyonel gruplar yanma sırasında serbest radikal zincirinin büyümesini engelleyebilir veya reaktif bileşenlere bağlanabilir. Disülfür bağları, ısı etkisiyle koparak, thiyl radikalleri oluşturabilir. Bu radikaller R-CH₂ ile birleşerek serbest radikal zincir büyümesini sonlandırabilir. Amino grupları yanma sırasında oluşan aldehit, fosgen ve diğer bileşiklerle tepkimeye girerek alevin büyümesini geciktirebilir [14].

Yün proteininde, son gruplara ek olarak, yüksek oranda asidik ve bazik yan zincirler bulunduğu için, amfoterik özelliktedir, hem asit hem de alkalileri absorplar. Asidik koşullar altında, amino gruplarının protonizasyonuna bağlı olarak, yün, pozitif yüklenir. Alkali koşullar altında, karboksil gruplarının ayrışmasına bağlı olarak negatif yüklenir. Amino grupları, nitröz asitle asetilasyon veya deaminasyon reaksiyonlarına girer. Karboksil grupları alkil halojenürler, dimetil sülfat, epiklorhidrin ile esterleştirilirler. Disülfür grubunun performik veya perasetik asitle yükseltgenmesi, sisteik asit oluşturur. Sistinin %60'ının sisteik asite dönüştürülmesi, güç tutuşurluk sağlar ancak çapraz bağların azalmasına bağlı olarak, yaş mukavemet azalır [15].

3.1.2. Yünün morfolojik bileşenleri

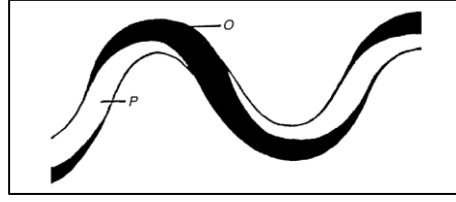
Şekil 3.3'te yünün morfolojisi ve bileşenlerin dizilimi sunulmuştur. Lif tek yönde üst üste binen kütikül hücreleriyle sarılmıştır. Kütikül, 4 tabakadan oluşur bunlar; epikütikül, ekzokütikülün A-tabakası ve B-tabakası ve endokütiküldür. Kütikül, lif eksenine hizalanmış çubuk yapıdaki kabuk hücrelerini sarar. Kütikül ve kabuk hücreler iç yağ ve

lipidleri içeren hücre zarıyla ayrılır. Kortekste farklı türde korteks hücreleri bulunur, bunlar; orto-(%60-90) ve parakorteks(%40-10) hücreleridir. Parakorteks hücreleri daha fazla kükürt içerir, yapısal olarak daha güçlüdür, daha fazla çapraz bağlanmıştır (Şekil 3.4). Merinos yününde farklı korteks hücreleri çift yönlü olarak sıralanır ve orto- ve parakorteks arasındaki sınır hattı lif eksenine boyunca helis şeklinde ilerler. Bu nedenle parakorteks eğrinin her zaman iç kısmında, ortokorteks ise dış kısmında yer alır [12].



Şekil 3.3. Merino lifinin yapısı

Yün lifinin çapı genellikle 20-40µm arasında, lif uzunluğu 5-50cm arasında değişmektedir. Yünün yoğunluğu 1,3 g/cm³'tür. Yünün yapısındaki proteinler -CO.NH- ve diğer su çeken grupları içerir. %65 bağıl nem, 20°C'deki ortamda, yünün nem içeriği %14-18 arasındadır [12].

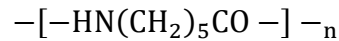


Şekil 3.4. Yün lifinde orto- ve parakortesein dizilimi

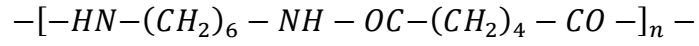
3.2. Poliamid

Poliamidler (PA), sağlam ve dayanıklı polimerler olduğundan, ensütriyel olarak pek çok alanda kullanılmaktadır. Tekstil ve hazır giyimde kullanılan poliamid ürünlere örnek olarak, ince kadın çorapları, outdoor spor ve motorsiklet kıyafetleri, halatlar ve paraşütler verilebilir. Alifatik PA 6 ve PA 6.6 lif ve mühendislik malzemelerinin üretiminde en yaygın kullanılan poliamidlerdir. Poliamid (PA) kelimesinin ardından gelen rakamlar, her bir monomer birimindeki karbon atomu sayısını gösterir. PA 6, 6 karbonlu bir monomer içerir, PA 6.6 her bir monomer biriminde 6 karbonu olan iki monomer içerir [17].

Alifatik poliamidler, yapısal birimleri amid gruplarıyla (-NHCO-) bağlı makromoleküllerdir. Sınıflandırma yapısal birime göre yapılır; yapısal birimleri alifatik monomerler olan alifatik poliamidler naylon sınıfında bulunur, amid bağlarının en az %85'inin aromatik yapılara bitişik olduğu aromatik poliamidlere aramid adı verilir. Tekrarlayan amid grupları, polimer iskeletinin bir parçası olan poliamidler, polimerizasyon prosesinin gerektirdiği temel mekanizmalardan bağımsız olarak kondenzasyon polimerleri olarak sınıflandırılır. Poliamid oluşumuyla ilgili bilinen pek çok tepkime olmasına rağmen, ticari öneme sahip naylonlar iki temel yaklaşıma dayanan proseslerle elde edilir. Bunlardan ilki, amino asitler veya dikarboksilik asit ve diaminlerin stokiometrik çiftlerinin kullanılarak çift fonksiyonlu monomerlerin polikondenzasyonunu gerektirir. Diğeri ise laktamların halka açılması polimerizasyonunu gerektirir. Disit ve diamidlerden oluşan poliamidler AABB biçiminde, aminoasit ve laktamlardan oluşan aminoasitler AB biçiminde olur [18]. AB tipindeki en yaygın poliamid polikaprolaktamdır, buna örnek olarak PA 6 verilebilir (Şekil 3.5). AABB tipindeki en yaygın poliamid polyhexamethylene adipamiddir, buna örnek olarak PA6.6 verilebilir (Şekil 3.6) [17].

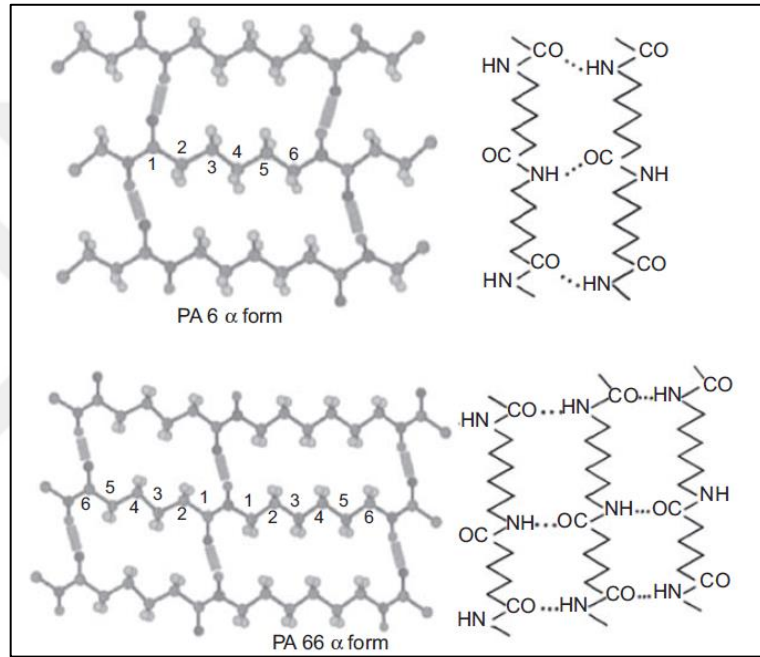


Şekil 3.5. Polikaprolaktam (PA 6)



Şekil 3.6. Polihekzametilen adipamid (PA 6.6)

AABB polimerlerde AB polimerlere göre daha fazla tekrarlayan birim olduğundan daha fazla hidrojen bağı bulunur. Bu nedenle AABB polimerlerin erime noktaları daha yüksektir. α formunda PA 6 'ya kıyasla PA 6.6'da daha fazla hidrojen bağı bulunduğu Şekil 3.7'de görülmektedir [17].



Şekil 3.7. PA 6 ve PA 6.6 yapısı

Poliamid liflerin üretimi, eğirme, çekme ve fiksaj olmak üzere üç adımda gerçekleştirilir. Bu adımlar, uygulamaya özgü özelliklerin, en ekonomik yöntem kullanılarak elde edilmesi için farklı koşullarda gerçekleştirilir. PA liflerin üretimi için eriyikten çekim, kuru çekim, yağ çekim ve jel çekim yöntemleri kullanılabilir. Poliamid liflerin mekanik özellikleri çekim ve fiksaj (tavlama) ile ayarlanabilir [17].

3.3. Yün/Poliamid Karışımları

Yün, fiziksel ve kimyasal yapısı sebebiyle pek çok önemli özellik taşır. Yün, yapısında %30 nem tutabilmesine rağmen, su itici yüzeye sahiptir. Mukavemeti çok fazla olmasa da, esnek ve elastik bir yapıya sahiptir. Yün, kendiliğinden güç tutuşur özelliğe sahiptir, yanma sırasında erimez ve damlamaya sebep olmaz [19].

Yün, farklı özellikler elde edilmesi amacıyla diğer liflerle karıştırılabilir. Bu özellikler, konfor, görüntü, sağlamlık, kolay bakım veya belirli bir amaca yönelik olarak işlevselleştirmeyle ilgili olabilir. Ticari açıdan, karışımlar, mevcut liflerdeki farklı özellikleri kullanarak, üretim maliyetlerini düşürme amaçlı olarak da yapılır [19].

Poliamid (nylon), yüksek mukavemet ve aşınma dayanımı özellikleri sebebiyle yünle karıştırılır [19]. %100 yünden üretilen halılar, %80 yün-%20 naylondan üretilen halılarla karşılaştırıldığında, naylonun düşük maliyeti nedeniyle, nylon karışımlarının maliyetinin daha düşük olduğu, aşınma dayanımının daha yüksek olduğu buna karşın sigara yanığına karşı daha az dayanıklı ve hassas olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber nylonun boyayı, yünden daha hızlı absorpladığı ve doyma noktasının daha düşük olduğu belirlenmiştir [20]. %25 nylon içeren fitilli yünlü kumaşın kopma mukavemeti önemli ölçüde artmıştır. Kumaşın uzaması, sağlamlığı ve hava geçirgenliği yüne göre nispeten daha fazla olmuştur [21]. %100 yün ve %5 ile %20 arasında çeşitli oranlarda nylon içeren yün-nylon karışimli kumaşlardan üretilen erkek çoraplarının dayanımının incelendiği bir çalışmada %20 nylon karışımının kullanım ömrünü 3 kat artırdığı belirlenmiştir [22].

4. POLİMERLERİN YANMASI VE GÜÇ TUTUŞURLUK

Yangın durumunda, bir polimerin performansı tutuşma öncesi ve sonrası proseslere ve bozunma ürünlerinin tutuşma özelliklerine bağlıdır. Meydana gelen bu prosesler ve bu proseslerin polimer yapısı ve özellikleriyle ilişkisi, malzemelere güç tutuşur özellik kazandırılmasıyla ilgili çalışmalarda çok önemli rol oynar [16].

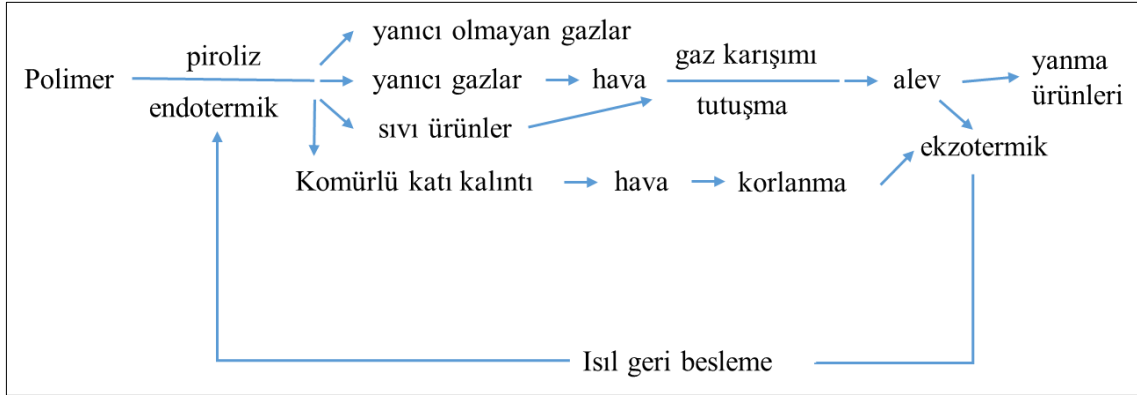
4.1. Polimerlerin Yanması ve Isıl Bozunması

Doğal ve sentetik polimerler, yeterli bir ısı kaynağına maruz bırakıldığında, “ayrışma” veya yanıcı uçucuların oluşumuyla “piroliz” meydana gelir. Yanıcı uçucular, havayla karıştığında, sıcaklık da yeterince yüksek ise, tutuşur. Tutuşma kendiliğinden veya bir kıvılcım ya da alev gibi bir dış kaynağın varlığında meydana gelebilir. Tutuşan alevin ürettiği ısı, polimerin ayrışma hızını, yanıcı uçucuların gerekli derişiminin üzerinde tutmaya yeterli olduğunda, kendi kendine devam eden bir yanma döngüsü meydana gelir [23].

Alev, gaz fazında oluşan bir yanma prosesidir ve iki tipi vardır. “Ön karışimli” alevde, gaz yakıt ve oksijen yanmadan önce karıştırılır. Ön karışimli alevin en iyi örnekleri, Bunsen brülör ve ev tipi ocağın gaz/hava alevleridir. “Difüzyon” alevinde, yanma için gerekli oksijen, etrafındaki atmosferden gaz karışımına difüze olur. Difüzyon alevine en bilinen örnek mum alevidir. Polimerlerin yanması sırasında meydana gelen prosesler mum alevine benzer. Yanma, serbest radikaller ve ısı oluşumuna bağlı katalitik ekzotermik bir tepkimedir. Yanmanın devam edebilmesi için gerekli radikaller, oksijen ve ısı farklı taşınım olaylarıyla taşınır. Kütle transferi, türbülans akış, derişim ve sıcaklık gradyanlarına bağlı olarak gerçekleşir. Enerji transferi, sıcaklık gradyanları ve radyasyona bağlı olarak gerçekleşir [23].

Polimer yanma prosesini oluşturan çeşitli adımlar Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Yanmayı başlatmak üzere en önemli üç adım, ısınma, ısıl ayrışma veya piroliz ve tutuşmadır. Tutuşma genellikle, alev veya kıvılcım gibi bir dış kaynağın varlığında veya sıcaklık yeterince yüksek ise kendiliğinden, meydana gelir. Katı polimerin sıcaklığı, radyasyon veya alev gibi bir dış kaynağın varlığına veya ısıl geri beslemeye bağlı olarak

artar. Tutuşma, mevcut oksijen, sıcaklık, polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi pek çok parametreye bağlıdır. [23].



Şekil 4.1. Polimer yanma prosesinin adımları

Polimer bozunması, polimerlerin daha küçük parçalara ayrılması anlamına gelir. Parçalanma, fiziksel özelliklerin kaybedilmesinden ileri gelir, bu durumda meydana gelen kütle kaybı çok az olabilir. Oksijenin bulunmadığı ortamda “ısıl bozunma” gerçekleşir, hem ısı hem de oksijenin varlığında ise “oksidatif ısıl bozunma” meydana gelir [16]. Polimerlerin ısıl bozunması aşağıdaki proseslerden bir ya da bir kaçının oluşmasıyla gerçekleşir:

- Son-zincir kırılması, monomer birimleri zincirin sonundan ayrılır ve uçucuların oluşumuna sebep olur.
- Rastgele zincir kırılması, polimer zincirinde rastgele yerlerde meydana gelir.
- Zincir soyulması, polimer iskeletindeki atomların veya grupların ayrılmasıyla meydana gelir.
- Çapraz bağlanma, yan yana polimer zincirleri arasında bağların oluşmasıyla meydana gelir, kömürleşmeye sebep olur [5].

Lineer zincir yapısına sahip olan termoplastik malzemeler, ısıya maruz bırakılmanın başlangıcında, yumuşar veya erir ve akmaya başlar. Termoset malzemelerin üç boyutlu çapraz bağlı moleküler yapısı yumuşama ve erimeyi önler. Fazla ısı her iki tip polimerin de pirolizine ve daha küçük uçucu moleküler bileşiklerin oluşmasına sebep olur. Yapılarına bağlı olarak, termoset malzemelerde bu olay, termoplastik malzemelere göre daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir [23].

Oksidatif ortamda, polimer bozunması oksijen ve karbon merkezli radikaller ($RO\cdot$) arasındaki tepkimelere bağlı olarak daha hızlı olarak gerçekleşir. Oksijenle etkileşim polimer alkil radikallerin ($R\cdot$) derişimini artırır, kırılma ve çapraz bağlanma ürünlerini artırır. Oksijen merkezli radikallerin parçalanma reaksiyonları inert ortamda bulunmaya oksidasyon ürünlerinin oluşmasına sebep olur. Bu radikaller, polimerle, ayırma, parçalanma ve birleşme reaksiyonlarına girer [5].

4.2. Tekstillerin Yanma Davranışı

Liflerin yanma davranışı bazı ısı geçiş sıcaklıkları ve termodinamik parametrelere bağlıdır. Bazı önemli liflerin camsı geçiş (T_g) ve erime (T_m) sıcaklıkları, piroliz sıcaklıkları (T_p), tutuşma ve alevli yanmanın başladığı sıcaklıkları (T_c) ve yanma ısıları Çizelge 4.1’te verilmiştir [24]. Yüksek T_g ve T_m polimerlerin ısı kararlılığının ve yanma dayanımının yüksek olmasıyla ilişkilendirilir [16]. Bağlı olarak düşük T_c , alevin daha sıcak olması ve lifin daha yanıcı olması anlamına gelir. Çizelge 4.1’te liflerin yanma ısıları arasında önemli farklar bulunmadığı görülmektedir. Yine de, yanma ısıları düşük olan pamuk gibi bazı liflerin yanıcılığı, yanma ısıları daha yüksek olan aramid gibi liflere göre daha fazladır. Gerçek yangın koşullarında, yanma tehlikesi, ısı salınım hızıyla belirlenir. Alevlerin yayılması ve yanıkların şiddeti, ısının verilme hızıyla ilgilidir [24].

Çizelge 4.1. Bazı önemli liflerin ısı geçişleri

Lif	T_g (°C)	T_m (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (kJ/g)
Yün			245	600	27
Pamuk			350	350	19
Viskon			350	420	19
Naylon 6	50	215	431	450	39
Naylon 6.6	80	265	403	530	32
Polyester	80-90	255	420-447	480	24
Akrilik	100	>220	290	>250	32
Polipropilen	-20	165	470	550	44
Modakrilik	<80	>240	273	690	-
PVC	<80	>180	>180	450	21
Oksitlenmiş akrilik	-	-	>640	-	45
Meta-aramid (Nomex)	275	375	410	>500	30
Para-aramid (Kevlar)	340	560	>590	>550	-

4.2.1. Yünün ısı bozunması

Yünün yapısının yaklaşık %10’unu oluşturan sistin ($R=-CH_2-S-S-CH_2$) yan yana polipeptit zincirleri arasında çapraz bağlanma sağlar. Yünün ısı bozunması sırasında, 200°C’nin altında meydana gelen değişimler, nem ve yapısında bağlı olan suyun uzaklaşması ve bazı aminoasitlerin çapraz bağlanmasıyla sınırlıdır [25; 26]. Güncel bir

çalışmada, 30-150°C arasında yünün yapısındaki suyun uzaklaştığı ve bozunma meydana gelmediği belirtilmiştir [27]. 160°C'de yünün amorf proteinin camsı geçişi ve amid çapraz bağlarının yavaş oluşumu gerçekleşir [25]. Yünün ısı bozunması, $\geq 200^\circ\text{C}$ 'de başlar ve $\geq 230^\circ\text{C}$ 'de disülfür bağlarının kopmasına bağlı olarak H_2S gibi gaz ürünler oluşur [5]. 230-240°C arasında yün proteinin helis yapısı bozulur katı fazdan sıvı faza geçer. 250-295°C'de sistin disülfür bağlarının kopması ve hidrojen sülfür oluşumuna bağlı olarak kükürt bileşiklerinin salınımıyla endotermik tepkimeler meydana gelir. Endotermik adımda protein bileşikleri CO , NH_3 ve H_2S gibi daha uçucu ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklere ayrışır [28]. 250°C'nin üzerinde kömürleşme tepkimeleri ve uçucuların kaybıyla birlikte pirolitik ayrışma meydana gelir [29]. Oksitleyici ortamda, 450-600°C arasında ekzotermik olarak kömürün oksidasyon tepkimeleri meydana gelir [30]. Sistin disülfür bağlarının kopması keratinin bozunması ve yanması açısından önemlidir, sistinin oksidasyonunun yünün yanmasındaki ilk ekzotermik tepkime olabileceği düşünülmektedir [29].

α bileşenlerin çapraz bağlanma ve dehidrasyon eğilimi, yanıcı olmayan uçucuların ve kömürün oluşumuna neden olur. Bütün bunlar yünün tutuşma sıcaklığının yüksek olmasına ($=570-600^\circ\text{C}$) ve alev sıcaklığının düşük olmasına ($=680^\circ\text{C}$) yol açar. Sistin disülfür bağlarının indirgen özelliği piroliz/yanma sırasında oksitlenmeye yol açar [5].

4.2.2. Poliamid 6.6'nın ısı bozunması

Oksijensiz ortamda PA 6.6'nın ısı bozunması 388°C 'de başlar ve tek adımda gerçekleşir [31]. PA 6.6'nın oksidatif ısı bozunması iki adımda meydana gelir. Yaklaşık 380°C 'de başlayan ilk adımda ana zincirin kırılmasıyla su, NH_3 , CO_2 , hidrokarbon parçaları ve CO salınımı meydana gelir. Yaklaşık 450°C 'de başlayan ikinci adımda kalıntının oksidatif ısı bozunması gerçekleşir [32].

Lineer alifatik poliamidlerin ısı bozunması, amid grubunun etrafındaki en zayıf zincirin kuvveti ve $-\text{NH}\cdot\text{CH}_2$ ve $-\text{NH}\cdot\text{CO}-$ kırılmalarını da içeren bağ açılmalarından etkilenir. Rastgele meydana gelen bu kırılmalar, NH_3 , CO_2 , CO , hidrokarbon parçaları ve bunların bozunma ürünleri gibi gaz ürünlerin salınımına sebep olur. Bu gazlar içinde yalnızca CO yanıcı olmasına rağmen, kısa polimer zincir parçalarından elde edilen ürünler önemli yakıt bileşenleridir. Naylon 6.6'da bozunma ürünü olarak oluşan siklopentanon, jel oluşumuna sebep olur [5].

Naylonların alev karşısında erime ve büzüşme özelliği, alev kaynağından uzaklaşmalarına sebep olur ve yanıcılıklarını etkiler. Uçucu gazlarda NH₃, CO₂'nin önemli oranda bulunmasıyla uçucuların yakıt değeri azalır. Naylona güç tutuşurluk kazandırılmasında, uçucu ürünlerde yakıt olmayan ürünlerin azaltılması ve kömür oluşumunu sağlayan jel oluşumunun artırılması dikkate alınmalıdır [5].

4.3. Güç Tutuşurluk

Tekstillerin yanma geri döngü mekanizması Şekil 4.2'de gösterilmiştir, burada mekanizmanın temel bileşenleri, yakıt, ısı ve oksijendir. Mekanizma aşağıda belirtilen yöntemlerin (a)-(e) herhangi biri ve birkaçıyla bozulabilir [24];

- a) Isının çekilmesi; yüksek füzyon ve/veya bozunma ve/veya dehidrasyon ısısı (örn. sırt kaplamalardaki inorganik ve organik-fosfor içeren bileşikler, alüminyum hidroksit veya 'alumina hidrat').
- b) Ayrışma sıcaklığının iyileştirilmesi; güç tutuşur katkılarla sağlanamaz, kendinden güç tutuşur veya ısıya dayanıklı liflerde meydana gelir.
- c) Yanıcı uçucuların oluşumunda azalma, kömürleşmede artış; selüloz ve yünde fosfor ve azot içeren güç tutuşurların pek çoğu, yünde ağır metal kompleksleri.
- d) Oksijene erişimin azalması, alevin seyrelmesi; hidratlı ve su salan kömür oluşturan güç tutuşurlar, halojen içeren hidrojen halojenür salan güç tutuşurlar.
- e) Alev kimyasına müdahale ve/veya yakıt tutuşma sıcaklığında artış; genellikle antimon oksitlerle birlikte halojen içeren güç tutuşurlar.

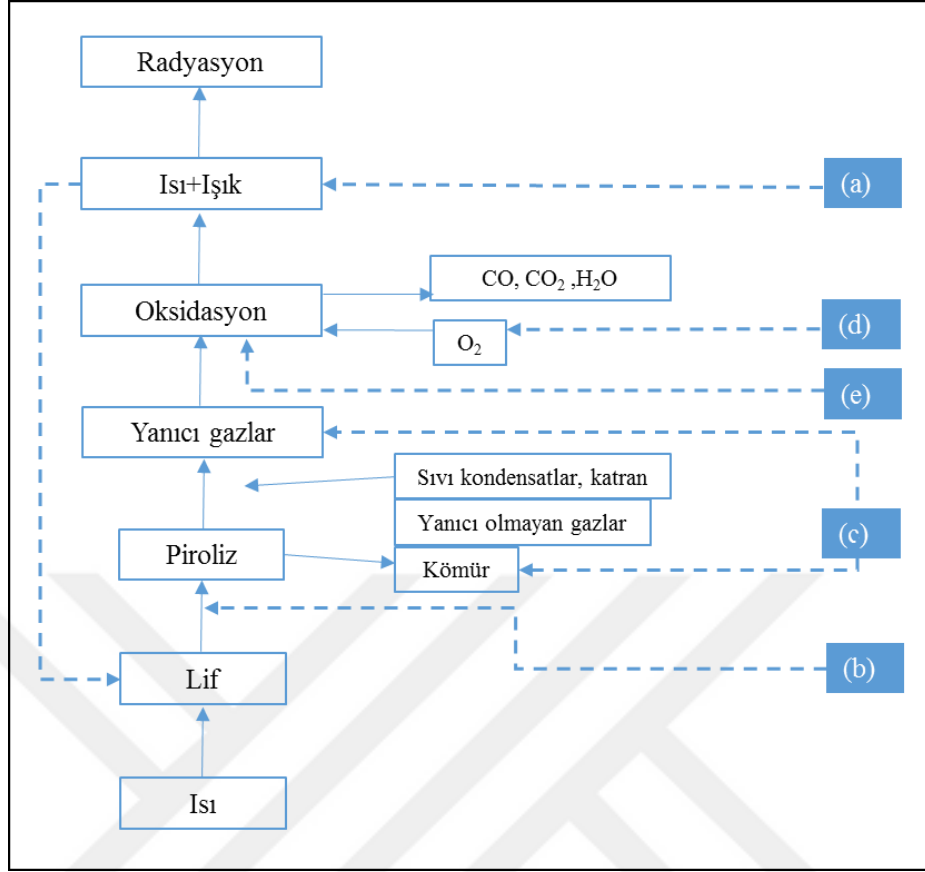
Güç tutuşurlar katı (ısıl bozunma prosesini iyileştirerek veya bariyer oluşturarak) ve gaz fazında (oksidasyonu engelleyerek) etki gösterir. Tekstillerin güç tutuşur hale getirilmesiyle ilgili pek çok teori ortaya konmuş olmakla birlikte en önemlileri aşağıda açıklanmaktadır [15]:

- a) Fiziksel teoriler
 - Camsı kaplama-bariyer-tutulma
 - Yanıcı olmayan gazların oluşumu-seyreltme
 - Isının absorpsiyonu-geciktiricide fiziksel değişim
- b) Kimyasal teoriler
 - Isıl bozunmanın modifikasyonu

- Yanıcı gazların üretiminin azaltılması
- Kömür oluşumunun artırılması

Fiziksel teorilerden ilki, güç tutuşurun, sıcaklıkla bozunarak, her bir lif üzerinde camsı bir kaplama oluşturmasıyla ilgilidir. Oluşan kaplama lif, alev kaynağı ve havadaki oksijen arasında bir bariyer görevi görür. Ayrışma sonucu oluşan yanıcı zift, bu katı köpük tabakası arasında tutulur. Boraks, borik asit ve diamonyum hidrojen fosfat gibi inorganik bileşikler ve bunların karışımları bu yolla etkinlik gösterir. Daha kararlı bir hale geçmek üzere gaz oluşturarak eriyen bileşikler için bu yaklaşım geçerlidir[15].

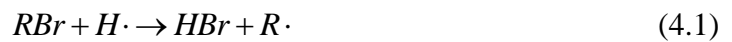
İkinci fiziksel teoriye göre, bazı güç tutuşurlar, yüksek sıcaklıklarda ayrışarak inert veya daha zor oksitlenen gazlar oluşturur. Yanıcılık, yanma sırasında yanıcı gazların seyreltilmesi veya materyalin inert bir atmosferle çevrelenmesiyle sağlanır. Her iki durumda da oksitleyici atmosfer, azaltılır veya yok edilir, böylelikle yakıt-hava oranı değişir ve tutuşma sıcaklığı yükselir. Bu tip güç tutuşurlar inorganik karbonatlar ve halojenürler, amonyum tuzları ve hidratlı tuzlardır [15].



Şekil 4.2. Yanma geri döngü mekanizması

Üçüncü fiziksel teoriye göre, etkin güç tutuşurlar, kumaş sıcaklığını minimum yanma sıcaklığının altında tutabilir. Güç tutuşur, fazla enerjiyi içinde dağıtabilir veya bu enerjiyi alevin sağlandığı hıza eşit veya bu hızdan büyük bir hızda alevin önünden uzaklaştırabilir özellikle olmalıdır [15].

Kimyasal teorilere göre güç tutuşur malzeme substratın bozunmasını katalizler, yanıcı gaz oluşumunu azaltır ve/veya kömür oluşumunu artırır. Yanıcı gaz oluşumunun azaltılması (oksidasyonun engellenmesi), güç tutuşur katkının, oksidasyon sırasında buhar fazında oluşan H, OH, O ve HO₂ radikallerini tutmasıyla ilişkilendirilir. Bromür bileşikleri bu duruma örnektir [15]:



Oluşan R· radikalinin, alevin engellenmesi için alınan H· radikalinden daha az aktif olması gerekir. Güç tutuşurluk açısından, pek çok organik fosfor bileşiğinin etkinlik gösterdiği, uçucu olmayan metallerin fosfor tuzlarının ise etkin olmadığı bilinmektedir. Fosfor bileşikleri daha fazla kömür ve daha az yanıcı uçucu oluşturma eğilimindedir.

Yanma sırasında kütle kaybını düşürür, duman yoğunluğunu ise arttırabilir. Antimonun, azot, arsenik bizmut kompozisyonları, sülfürik asit ve organik sülfatlarla benzer sonuçlar elde edilmiştir. Burada kullanılacak asitin çok uçucu olmaması gereklidir. Fosforik ve sülfürik asitin kaynama noktaları yüksektir bu nedenle güç tutuşur olarak katı ve sıvı fazlarda yeterince uzun süre kalabilirler [15].

Güç tutuşurlar, kondens fazda iki tip kimyasal etki gösterir. Güç tutuşurlar, polimer zincirlerinin kırılmasını hızlandırabilir, böylelikle polimer damlar ve alev bölgesinden uzaklaşır. Alternatif olarak, güç tutuşurlar, bozulan polimer zincirinin kimyasal dönüşümüyle, polimer yüzeyinde karbonlu veya camsı bir tabakanın oluşmasına sebep olabilir [33].

Polimer ve tekstil malzemelerinin yanmazlık davranışı çok sayıda proses ve/veya a-parametreye bağlıdır. Yanmaz hızları (katı bozunma hızı, ısı salınım hızı), alev yayılım hızları (alev, piroliz, için için yanma), tutuşma özellikleri (tutuşmanın gecikmesi, tutuşma sıcaklığı, tutuşma için gerekli ısı akısı), yanma ürünlerinin dağılımı (toksik emisyonlar), bu parametrelerden bazılarıdır. Yanma prosesinin herhangi bir aşamasında, tekstil malzemelerinin yanma dayanımını arttırmak üzere üç yaklaşım bulunur. Bu yaklaşımlar; (i) yüksek performans lifleri gibi kendiliğinden güç tutuşur tekstillerin kullanımı (örn. poliimidler), (ii) varolan tekstil malzemelerinin kimyasal modifikasyonu (örn. PET zincirlerine güç tutuşur monomerin kopolimerizasyonu), (iii) sentetik liflere güç tutuşur eklenmesi ve/veya bitim işlemlerinin uygulanması. Doğal liflere yapılan güç tutuşurluk işlemleri için üçüncü yaklaşım uygundur [34].

4.4. Güç Tutuşur Bitim İşlemleri

Güç tutuşurluk işlemlerinin aşağıdaki özelliklere sahip olmaları beklenmektedir:

- Etkin ve ekonomik kimyasalların kullanımı
- Proseslerde herhangi bir ek gereksinime ihtiyaç olmaksızın, ticari ekipmanla uygulanabilme
- Çeşitli yapılara sahip kumaşlara uygulanabilir olma ve tekrarlanabilir sonuçlar verme
- Boyama ve bitim işlemlerinde kullanılan diğer formülasyon ve proses adımları üzerinde etki göstermeme
- Kullanımda karşılaşılan bütün koşullar altında kalıcı olma

Üretilen kumaşların ise aşağıdaki özelliklere sahip olmaları beklenmektedir:

- Yanmanın devam etmesine katkıda bulunmaması (kendiliğinden sönme)
- Kullanım, yıkama veya kuru temizleme sonrasında, güç tutuşurluk özelliğinde değişim olmaması
- Son kullanım için işlem görmemiş kumaşa göre, görünüm veya performans özellikleri açısından farklılık göstermemesi
- Toksik, alerjik ve tahriş edici etki göstermemesi
- Fiyatının, son kullanım için kabul edilen işlem görmemiş kumaşlardan, makul ölçüde fazla olması

Yünlü kumaşlara uygulanan güç tutuşurluk işlemleri (kronolojik sıraya göre), Friedman ve ark. [35], Benisek [15] ve Horrocks [36] tarafından derlenmiştir. Friedman [14] yünlü kumaşlar için güç tutuşurları organik olarak sınıflandırmıştır, bu sınıflandırmaya göre inorganik ve organik güç tutuşurlar, sırasıyla, EK-2 ve EK-3'te özetlenmiştir. Benisek [15] yünlü kumaşlar için güç tutuşurları, boratlar, amonyum tuzları, fosfor esaslı bileşikler, metal bileşikleri olarak sınıflandırmıştır. Yünün güç tutuşurluğu ile ilgili sonraki çalışmalar dikkate alındığında bu sınıflandırmanın genişletilmesi mümkündür.

4.4.1. Boratlar

Borik asit (erime noktası=171 °C) ve boraksın (erime noktası=75 °C) düşük erime noktalarına bağlı olarak, kumaş yüzeyinde camsı bir film oluşturarak güç tutuşur etki gösterir. Sulu çözeltiden uygulama sonrasında, kumaş üzerinde camsı bir tabaka oluşur, ancak bu camsı tabaka ilk yıkama veya kuru temizleme sonunda kaybedilir. Bu nedenle uygulama, kalıcı güç tutuşurluk etkisi sağlamaz [15].

4.4.2. Amonyum tuzları

Güçlü ve çok uçucu olmayan asitler (fosforik, sülfürik, sülfamik) ve bunların amonyum tuzları güç tutuşur etki gösterir [15]. Amonyum sülfamat (erime noktası=125 °C), amonyum dihidrojen ortofosfat (erime noktası=190 °C), di-amonyum ortofosfat (erime noktası=155 °C) ve amonyum hidrojen sülfat (erime noktası=147 °C), düşük erime noktaları sebebiyle güç tutuşur etki sağlanmasında rol oynar. Sulu çözeltiden uygulandığında, %10-15 alım oranında, sülfamat ve fosfatların daha etkin olduğu görülmüştür [15]. Amonyum fosfat ve türevleri, -OH grupları olan polimerlerde Lewis

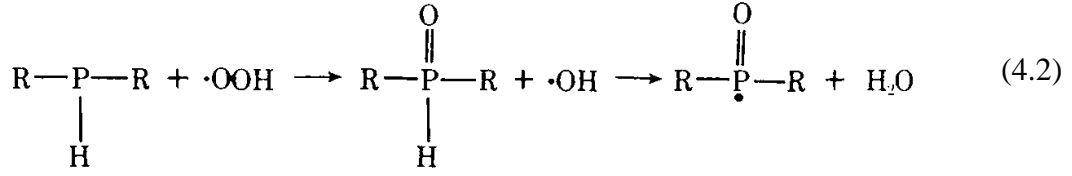
asidi gibi davranır ve kömür oluşumuna katkıda bulunur. Dahası, salınan fosforöz asitler yün proteinlerinin amino gruplarının ayrışmasını sağlar ve kömür oluşumuna katkıda bulunur [24]. Amonyum sülfamat ve fosfat uygulamaları Yeni Zelanda Ulusal Havayolu'nda koltuk kılıflarında kullanılmış ancak daha sonra bu uygulamaların yerini, titanyum ve zirkonyum uygulamaları almıştır [15].

4.4.3. Fosfor bileşikleri

Güç tutuşurların kimyası sekiz elemente odaklanır, bunlar; fosfor, antimon, titanyum, zirkonyum, klor, brom ve azottur. Bu elementlerin arasında fosfor kimyası en karmaşık ve gelişmiş olandır. Fosfor esaslı güç tutuşurlarla birlikte azot ve halojenürlerin bulunması, sinerjik etki sebebiyle, etkinliği artırır, böylelikle gerekli olan fosfor miktarı azalır [15].

Yünü, fosforlama amacıyla, fosforik asit, fosforik asitte çözülmüş fosfor pentoksit, dimetil sülfoksitte çözülmüş fosfor oksiklorür, dimetil formamidde çözülmüş fosforik asit kullanılmış ancak %0,1-0,3 arasında fosfor alımı, yeterli güç tutuşur özelliği sağlayamamıştır. Trialkil fosfatlar, trietilamin veya formik asit gibi çözücülerden uygulandıklarında, yüne güç tutuşurluk kazandırır ancak bu uygulamaların yıkama dayanımı yoktur. Trifenil fosfat gibi esterlerle yapılan uygulamaların ise yıkama dayanımı vardır ancak yeterli düzeyde güç tutuşurluk elde edilemez [15].

Yünlü kumaş uygulamalarında, ticari olarak kullanılan tek organik fosfor, tetrakis(hidroksimetil)fosfonyum klorürdür (THPC). THPC yünlü kumaşlara, ağırlıkça 2:1 oranında THPC-üre kondensatı (Proban 420A) ve melamin reçine (Proban 420B) kullanılarak uygulanır [15]. Yün ve yün-polyester kumaşlara uygulanan THPC-üre sisteminin gaz fazında etki gösterdiği düşünülmektedir. Fosfonyum tuzları ısı bozunma sonucunda fosfin oluşturur, fosfin ise, serbest radikal mekanizmasıyla fosfin oksite yükseltgenir ve radikal tuzağı olarak davranır (Eşitlik (4.2) [37]. Friedman ve ark., THPC-esaslı uygulamaların başlıca dezavantajlarının, kumaşın sertleşmesi, uygulama sırasında/sonrasında formaldehit salınımı ve THPC'nin bakır ve demir gibi geçiş metalleriyle kompleks oluşturması sebebiyle kumaşların renginin bozulması olduğunu bildirmiştir [35].



4.4.4. Metal bileşikleri

Yün, formik asitte veya hidroklorik asitte çözülen antimon oksit ile (%8) güç tutuşur hale getirilebilir ancak bu uygulamanın yıkama dayanımı yoktur. Yıkama sırasında, klorür iyonlarının kaybına bağlı olarak, yanma sırasında buhar fazında radikal tutulmasında görev alan antimon halojenürler oluşmamakta, bu nedenle güç tutuşurluk sağlanamamaktadır. Yıkanan kumaşa, yeniden hidroklorik asit emdirildiğinde, kumaş güç tutuşur hale gelmektedir [15].

Titanyum bileşikleriyle birlikte kullanıldıklarında, antimon bileşikleri, kalıcı güç tutuşurluk sağlamaktadır. Antimon bileşiklerinin yüksek maliyeti ve toksik etkileri bu uygulamanın ticarileşmesini engellemiştir [15].

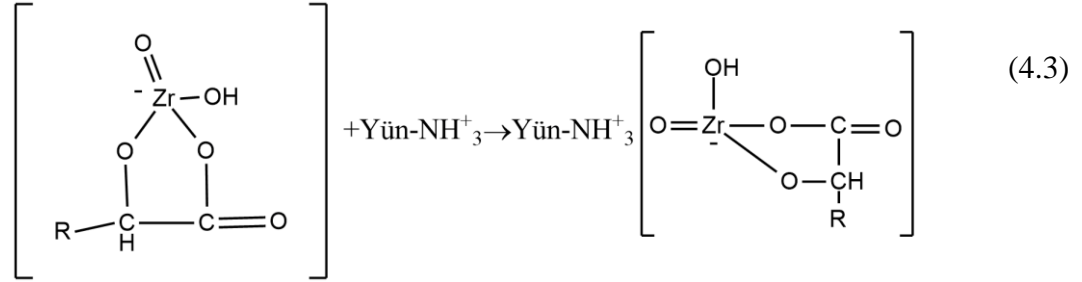
Negatif yüklü zirkonyum ve titanyum bileşiklerinin pozitif yüklü yünlü kumaşlara, asidik koşullar altında, uygulanmasıyla yünlü kumaşlara güç tutuşurluk kazandırılabilir. İlk olarak International Wool Secretariat (Uluslararası Yün Sekreterliği) tarafından geliştirilen bu prosese Zirpro adı verilmiştir. Kalıcı güç tutuşurluk sağlayan bu proses, asit boyama sırasında uygulanabilir ve yünün özelliklerini olumsuz olarak etkilemez [24]. Bu özellikleri sebebiyle yünlü kumaşlarda yaygın olarak kullanılan Zirpro prosesiyle ilgili olarak yapılan çalışmalar, bir sonraki bölümde, detaylı olarak açıklanmaktadır.

4.4.5. Yüne güç tutuşurluk kazandırılmasıyla ilgili önceki çalışmalar

4.4.5.1. Kompleks metal bileşikleri (Zirpro prosesi)

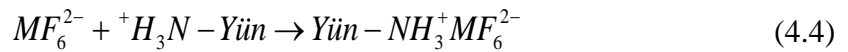
Benisek tarafından sulu çözeltilerde hidrolize olma eğiliminde olan veya redoks tepkimesiyle yünle tepkimeye giren bazı metallerin yünün güç tutuşurluğunu iyileştirdiği belirlenmiştir [38]. Yünlü kumaşlara güç tutuşur özellik kazandırmak üzere eksi yüklü titanyum ve zirkonyum bileşikleri α -hidroksi karboksilik asitler ve florürlerle, asidik koşullar altında artı yüklü yün liflerine çektirilmiştir. Uygulamada etkin olan asitler, α -hidroksi grubu içeren sitrik asit ($\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$), tartarik asit ($\text{CHOH}.\text{COOH})_2$) ve malik asittir ($\text{CH}_2\text{COOH}.\text{CHOH}.\text{COOH}$), α -hidroksi karboksilik asitlerin yokluğunda TiCl_4 çözelti içinde hidrolize olarak TiO_2 oluşturacağından

uygulama başarısız olur. Alfahidroksikarboksilik asitler, zirkonyum ve titanyum atomlarıyla şelat halkaları oluşturur, oluşan eksi yüklü tanecikler asidik koşullar altında yün lifindeki artı yüklü amino gruplarına çektirilir (Eşitlik (4.3)) [38].



Titanyum ve zirkonyum bileşiklerinin etkin karboksilik asitlerle kaynama sıcaklığında kumaşa çektirilebilir, bu sıcaklığın altında çektirme çok az gerçekleşir. Bu işlemde önemli bir diğer faktör pH'tır, pH>3 olduğu durumda metal bileşiklerinin çektirmesi tamamlanamaz. C₆H₈O₇/Ti veya Zr oranı da çektirme işlemine etki eden faktörlerdendir. Bu oran titanyum için 2,5 ve zirkonyum için ise 0,8'den küçük olmamalıdır. TiCl₄ çözeltide çok çabuk hidrolize olduğundan, ZrClO₂.8H₂O'ye göre daha fazla kompleks yapıcı gerektirir. Titanyumun (176x10⁻¹² m), zirkonyuma (206x10⁻¹²m) göre nispeten daha küçük olan atomik yarıçapı bu durumun sebebi olarak gösterilmektedir [38].

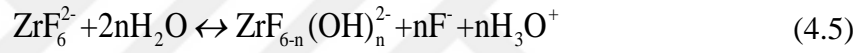
Titanyum ve zirkonyum sitrat bileşikleri etkin olmasına karşın, kaynama sıcaklığında uygulanmaları gerekliliği kumaş yapısı açısından önemli sorunlar oluşturmaktadır. Titanyum ve zirkonyumun florürlü bileşikleri ise en kararlı iki metal florür bileşiği olarak bilinmektedir ve asidik sulu çözeltilerde de yeterince kararlıdır, büyük oranda ayrışmaz. Bu bileşikler, asidik koşullarda, artı yüklü yüne eksi yüklü ZrF₆²⁻ ve TiF₆²⁻ iyonları olarak Eşitlik (4.4)'e göre çektirilir [38].



Lifteki hekzaflorozirkonat veya titanat birkaç yıkama sonunda hidrolize olarak ZrOF₂ ve TiOF₂ oluşturur. Florozirkonatlar ısıtma sırasında florürlerini kaybeder ve 300°C'nin üzerinde zirkonil florür oluşur. Zirkonil florür ve titanil florürün güç tutuşur etkisine sebep oldukları düşünülmektedir. Florür bileşiklerinin F/Ti ve F/Zr oranları en

az 5 tercihen 6 olmalıdır. Uygulama sırasında ve sonrasındaki pH ve asidin çeşidinin güç tutuşurluk ve yıkama dayanımı üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Uygulama sırası ve sonrasında, iyi bir güç tutuşurluk ve yıkama dayanımı için pH 3'ün altında olmalıdır. Sülfatların eklenmesi veya sülfürik asit kullanımı yıkama dayanımını azaltmaktadır. Sülfatlar, hekzaflorozirkonat yerine yündeki uygun kısımlara bağlanır ve hekzaflorinatın çektirilmesini güçleştirir. Bu uygulamalarda yündeki kalıcılığı az olan güçlü asitler olan HCl ve HCOOH gibi güçlü asitler kullanılır [38].

Gordon ve Roberts ise, F/Zr oranının 4 olmasının yeterli olacağını bildirmiştir [39]. Çalışma sonuçlarına göre yün üzerinde tutulan başlıca flor/zirkonyum bileşikleri, ZrF_4 , $ZrOF_4^{2-}$ veya $Zr(OH)_2F_4^{2-}$ 'dir. Önceki çalışmalarda hekzaflorozirkonat iyonunun ZrF_6^{2-} sulu çözeltilerde kararlı olduğu ve ayrışmadığı gösterilmiştir, bu nedenle (4.5) sola kayar ve bir florürün bile hidroksil iyonu ile yer değiştirmesi tamamlanmaz:



Bu çalışmada zirkonyumun yün üzerine negatif ZrF_6^{2-} ve/veya $ZrF_5(OH)^{2-}$ olarak çektirildiği sonucuna varılmıştır. Yün üzerinde iyon hidrolize uğrayarak tetraflor bileşiği oluşturur. Yıkama koşullarına göre, florozirkonatın yıkama sırasında, florür kaybettiği ve hidrolize olarak zirkonyum dioksit'e dönüştüğü ifade edilmiştir [39]. Buna karşın Benisek ise, çözünmez zirkonyum florürlerin oluştuğunu gösterecek yeterli kanıt olmadığını, ölçümde kullanılan analitik tekniğin bu durumu belirlemek için uygun olmadığını bildirmiştir [40].

FAA tarafından yayımlanan dikey yakma standartlarına ek olarak duman salınım standartlarının da karşılanması amacıyla yün ve yün-poliamid liflerin hem yanma dayanımını hem de duman yayım özelliklerini geliştiren bir yöntem önerilmiştir. Düşük F/Zr oranına sahip florozirkonat bileşikleri (4'ten daha düşük) doğal poliamid liflere uygulandıklarında, duman yayımları, daha yüksek F/Zr oranına sahip florozirkonat bileşiklerinden (örn.; 6) daha düşük olmaktadır. Bu uygulamalarda bileşikler pH'ı 0.5-4 arasında olan çözeltiden uygulanır. Bu proste kullanılacak olan zirkonyum bileşikleri; zirkonyum asetat, zirkonyum oksiklorür, zirkonyum sülfat, zirkonyum nitrat ve potasyum zirkonyum florürdür. Uygulama sırasında eksi yüklü florositratözirkonat bileşiğinin oluşmasını sağlayacak kadar sitrik asit kullanılması yeterli olmaktadır. Sitrik asit zirkonyum oranı florür içeren bileşikler için daha düşük, az miktarda florür içeren

veya içermeyen bileşikler için daha yüksek olmakla beraber molar oranı 1:1 ve 1:3 arasında değişmektedir. Çözeltiden uygulama sıcaklığı genellikle 10°C-100°C arasındadır[41].

Tian ve arkadaşları, K_2ZrF_6 ve farklı dikarboksilik asitlerle güç tutuşur hale getirilen yünlü kumaşların ısı bozunma tepkimelerini kinetik olarak incelemiştir. Dikarboksilik asitler; okzalik, malonik, suksinik, glutarik, adipik asitler, 1:1 molar oranında K_2ZrF_6 (%0,06) ile karıştırılmış, uygulama sırasında çözelti pH'ı HCl eklenerek 2,5'ta sabit tutulmuştur [30]. Isıl bozunma sırasında belirli sıcaklıklardaki aktivasyon enerjisi Brodio eşitliği (Eşitlik (4.6)) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte y bozunmamış olan moleküllerin oranı, T_m minimum reaksiyon hızındaki sıcaklık, β ısıtma hızı (K/dk), A frekans faktörü, E_a aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti (8,314 J/mol.K)'dir. Bu eşitliğe göre $\ln\left(\ln\frac{1}{y}\right)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Bu eşitliğin türetilmesinde reaksiyonun birinci mertebeden olduğu varsayımı yapılmıştır [42].

$$\ln\left(\ln\frac{1}{y}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln\left(\frac{RA}{E_a\beta}T_m^2\right) \quad (4.6)$$

Farklı sıcaklıklarda DTA hücresinden alınan numuneler FTIR ile analiz edilmiştir. K_2ZrF_6 uygulanan yünde 200°C'de 585 cm^{-1} 'de TiF_6^{2-} bağı bulunurken bu pik 300°C'de görülmemiştir. Pikin kaybolması $TiOF_2$ oluşumuyla açıklanmıştır[30].

Popescu ve arkadaşları, K_2ZrF_6 ile güç tutuşur hale getirilen yünün iki önemli bozunma basamağının kinetik parametrelerini termogravimetrik analizlerle incelemiştir [43]. Çözeltide %2-12 arasında değişen oranlarda K_2ZrF_6 ve %10 HCl kullanılan çalışma 45 dakika süreyle 60°C'de gerçekleştirilmiştir. Yündeki zirkonyum miktarı atomik absorpsiyon spektroskopisiyle belirlenmiştir. Yünün iki önemli bozunma adımındaki aktivasyon enerjisi Eşitlik (4.7)'ye göre hesaplanmıştır.

$$\ln F(1-\alpha) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A - \ln \beta + L \quad (4.7)$$

Eşitlik (4.7)'deki $F(1-\alpha)$ Eşitlik 4-5'te verilen dönüşüm integralidir, E_a aktivasyon enerjisi, A pre-eksponansiyel faktör, β ısıtma hızı, T sıcaklık, R gaz sabiti ve L düzeltme faktörüdür. Dönüşüm integrali reaksiyon mertebesine göre hesaplanır. Burada n

reaksiyonun mertebesi, ve $\alpha = (m_t - m_0)/(m_f - m_0)$, m_t t anındaki kütle, m_0 prosesin başındaki kütle ve m_f prosesin sonundaki küttedir.

$$F(1-\alpha) = \int_0^\alpha (1-x)^{-n} dx = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad n \neq 1 \quad (4.8)$$

$$F(1-\alpha) = \int_0^\alpha (1-x)^{-n} dx = -\ln(1-\alpha) \quad n = 1 \quad (4.9)$$

$\ln F(1-\alpha)$ 'ya karşı $1/RT$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Bu yöntemle hesaplanan aktivasyon enerjisi, homojen kinetikten anlaşılan gerçek aktivasyon enerjisi olmasa da, proseslerde bulunan enerjileri yansıttığından önemlidir. Her iki proses için hesaplanan E değerlerinin toplamının, zirkonyum tuzuyla işlemin özelliklerini belirlemek üzere kullanılabilir bir indis olduğu belirtilmiştir [43].

4.4.5.2. Diğer çalışmalar

Sülfamik asit ve sülfamatların güç tutuşur etki göstermelerine rağmen, sulu çözeltilerden tekstillere uygulandıklarında, yıkama dayanımı elde edilememektedir. Sülfamik asit ve tuzları (örn.: amonyum sülfamat), sülfasyonu sağlar. Amonyum sülfamat ile sülfasyon verimi düşük olmasına rağmen, azot içeren katkılarla artırılabilir. Bu yaklaşımla, Lewin; yüne sülfamik asit ve üre içeren çözeltiyi %80-100 arasında yaş alım elde edilecek şekilde emdirmiştir. pH azaldıkça, sülfasyon hızı ve oranı artmıştır. pH=0,5 olduğunda, artan üre miktarına bağlı olarak sülfasyon oranı artmıştır. %20 sülfamik asit, %20 üre, %60 su içeren çözeltiyle emdirilen, 120°C'de 3 dakika, kurutulan ve 150°C'de 2 dakika fikse edilen kumaş için LOI değeri %27,4 olarak ölçülmüştür. Uygulama yapılan kumaş 50 alkali yıkama sonunda dahi, dikey yakma testini geçebilmiştir [44].

Hall ve Shah; N-metilol dimetoksi fosfono propionamid bileşimini (Pyrovatex CP) yönlü kumaşlara emdirmiştir. İşlem yapılmış kumaşlarda %0,35 fosfor bulunduğu ve LOI değerinin %29,8'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın işlem yapılan kumaşların tuşesi ve mukavemeti kötüleşmiştir [45].

Horrocks ve Davies; hem Zirpro uygulanan hem de uygulanmayan yün kumaşları, melamin fosfat ve dipentaeritritol (Antiblaze NW), melamin fosfat (Antiblaze NH), dimelamine fosfat (Antiblaze ND) ve melamin pirofosfat (Antiblaze NJ) ile binder reçine kullanarak kaplamış ve kumaşlarda kömür oluşumunu incelemiştir. Tetrakis-

hidroksimetil fosfonyum kondensatları, N-methylol dimethyl fosfonopropionamid türevleri gibi fosforlu bileşiklerde fosforik asit salınımı ve keratin polipeptit zincirlerinin Lewis-asitleriyle katalizlenen dehidrasyonu ile kömür öncü maddelerine dönüşümünün, pirolizin ilk aşamalarında etkin olduğu varsayımı yapılmıştır. Amonyum fosfat ve organofosfor bileşiklerinin kömür oluşumuna katkıda bulunarak güç tutuşurluk sağladığı, zirkonyumun da, Zirpro prosesi uygulanan yünlü kumaşlarda, kömür oluşumunu artırabileceği belirtilmiştir. Zirpronun etki mekanizması çapraz bağlanma ve doymamış merkezlerin oluşumunu içerir. Melamin fosfat-dipentaeritritol esaslı şişen güç tutuşurun eş anlı kömürleşme tepkimelerinin, dehidrasyon, çapraz bağlanma gibi tepkimelerle etkileşime girerek, yüksek sıcaklıklarda (450°C), oksidatif dayanım sağlayan, karmaşık bir kömür oluşumuna yol açtığı belirlenmiştir [29].

Güç tutuşur kimyasıyla ilgili ABD ve AB’de uygulanan bağlayıcı yönergeler sebebiyle, geleneksel güç tutuşurlara alternatif olarak, sağlık ve çevre üzerinde olumsuz etkileri bulunmayan, yeşil güç tutuşur malzemelere yönelik araştırmalar bulunmaktadır. Cheng ve ark. yünlü kumaşlara, çektirme yöntemiyle fitik asit uygulamışlardır. Fitik asit, bitki tohumlarından elde edilen, çevre dostu, toksik olmayan ve %28 fosfor içeren bir malzemedir. Fitik asit uygulaması sonrasında, düşük pH ve yüksek sıcaklığın da etkisiyle kumaşların beyazlığı azalmış, buna karşın mekanik özelliklerinde bozulma meydana gelmemiştir. Fitik asit uygulaması sonrasında, LOI %35,2’ye yükselmiş, 100 dakikalık yıkama sonrasında ise %27’ye düşmüştür [46].

4.5. Standart Testler

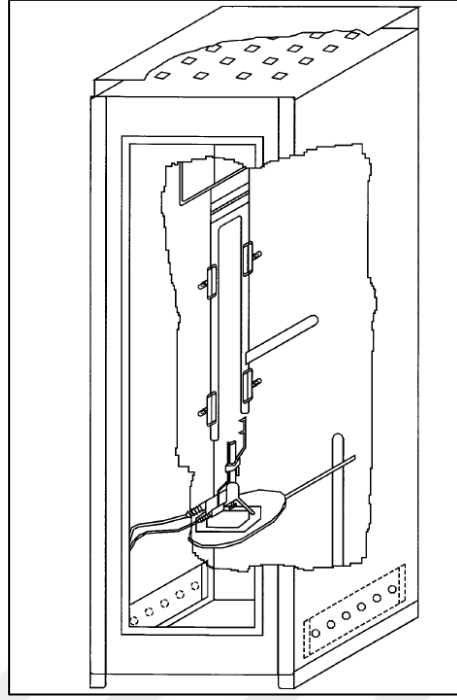
Ev tekstilleri, kamusal alanda kullanılan tekstiller ve ulaşım araçlarında kullanılan tekstil malzemeleri için farklı standartlarda açıklanan yanmazlık testleri mevcuttur. Lif bileşimi veya içeriği, kumaş ağırlığı ve yapısı ve uygulanan bitim işlemleri tekstil ürünlerinin yanıcılığına etki eder. Yanmazlık testlerinin çoğu, tekstil malzemesinin belirli bir şekilde tutulması ve alevin belirli bir süre ve belirli bir şekilde uygulanması esasına dayanır. Yanmazlık performansı, belirli bir yanma derecesinin oluşması için geçen sürenin ve/veya yanma etkilerinin belirlenmesiyle değerlendirilebilir. Genellikle, test sırasında oluşan dumanın ve parlayan kömürün ve/veya diğer yanma ürünlerinin etkisi de değerlendirmeye alınır [34]. Havacılık yangınlarıyla ilgili çalışmalar, kazazedelerin,

doğrudan alevle temas yerine daha çok duman veya toksik gazlardan etkilendiğini ortaya koymaktadır [2].

4.5.1. Dikey yakma testi

Dikey yakma testi, tekstil malzemelerinin dikey alev dayanımını ölçmek üzere kullanılır. Dikey yakma test prosedürü FAA uçak malzemeleri yangın testi el kitabında [47] ve ASTM D6413'te de açıklanmaktadır [48]. Şekil 4.3'te gösterilen dikey yakma test düzeneğinde, örnek (76 mm x 300mm), brülörden 19 mm yukarıya dikey konumda yerleştirilir. Alev yüksekliği 38 mm olacak şekilde ayarlanan brülör ile örneğe 12 saniye boyunca alev uygulanır, daha sonra brülör örnekten uzaklaştırılır. Alev çekildikten sonra, örneğin alevli yanmaya devam ettiği süre ve kor şeklinde yanmaya devam ettiği süre, kaydedilir. Yanma sırasında, damlama gözlenmesi durumunda, bu davranış da kaydedilir. Kumaştaki kömürleşme uzunluğu ölçülür.

FAR 25.853'e göre yer kaplamaları, perdeler ve döşemeler dahil tekstiller, koltuk minderleri, deri, tepsi ve mutfak döşemeleri, elektrik borusu, termal ve akustik izolasyon, izolasyon örtüsü, havalandırma kanalı, bağlantı ve kenar örtüsü, B ve E sınıfı kargo ve bagaj bölümlerinin kaplamaları, B, C, E sınıfı kargo veya bagaj bölümlerinin yer panelleri, izolasyon battaniyeleri, kargo örtüleri, kalıplama veya ısı ile işleme şekillendirilmiş parçalar, hava kanalı bağlantıları, dekor şeritleri 12 saniyelik dikey yakma testine tabiidir. Her bir numune için 3 adet örnek test edilir ve ortalama değerler hesaplanır. Test edilen bütün örnekler için, brülör uzaklaştırıldıktan sonra, alevli yanma süresi, 15 saniyeyi geçmemelidir. Test edilen bütün örnekler için damlaların sönme süresi 5 saniyeyi geçmemelidir. Test edilen bütün örnekler için ortalama yanma uzunluğu, 203 mm'yi geçmemelidir.



Şekil 4.3. Dikey yakma test düzeneği

4.5.2. NBS duman yoğunluğu testi

Bina yangınlarında, yapı malzemelerinden kaynaklanan ve insanların görüşünü engelleyen dumanın, belirli ve standart koşullar altında miktarını ölçme ve optik özelliklerini değerlendirme ihtiyacına yönelik olarak, duman yoğunluğu kabini 1966 yılında NBS (National Bureau of Standards) tarafından sunulmuştur [49]. Daha sonra, ASTM (American Society for Testing Materials) tarafından E662 olarak uyarlanan bu test yöntemi, FRA (Federal Railroad Administration) ve FAA (Federal Aviation Administration) yönetmeliklerinde bulunduğu için, ulaştırma alanında, yoğun olarak kullanılmaktadır [50]. Duman yoğunluğu kabini, yanan örneğin oluşturduğu dumanı ve oluşan dumanın optik yoğunluğunu ölçmek üzere kullanılır. Dumanın ölçümü için test prosedürleri FAA uçak malzemeleri yangın testi el kitabında [47] ve ASTM E662’de [51] açıklanmaktadır. Bu teste göre örnek (76,2 mm x 76,2 mm), belirli bir hacme sahip kapalı bir sistemde, belirli bir radyasyon seviyesindeki ($2,5 \text{ W/cm}^2$) radyant ısı kaynağına maruz bırakılır. Gelen ısı akısının etkisiyle, örnek bozunur. Bozunma ürünlerinin yanması sonucunda kabin, dumanla dolar. Test alevli ve alevsiz koşullarda gerçekleştirilebilir. Kabinde biriken dumana bağlı olarak, duman miktarı, fotometreyle ölçülür. Fotometre kabinin zemininde bulunan ışık kaynağı ve tavanında bulunan foto-dedektörden oluşur. Optik yoğunluk (D), 914,4 mm (3 ft) mesafe boyunca geçen ışık kesrinin (T) ölçümüyle, Eşitlik (4.10)’a göre hesaplanır [52].

$$D = \log \frac{1}{T} \quad (4.10)$$

Sonuçlar spesifik optik yoğunluk olarak ifade edilir ve birim hacimdeki (V) kabinde, yanan malzemenin birim alanından (A) oluşan, birim yol uzunluğunda (L) ölçülen optik yoğunluğu gösterir (Eşitlik (4.11)). Spesifik optik yoğunluk birimsiz bir niceliktir.

$$D_s = D \frac{V}{AL} \quad (4.11)$$

Fotometre, kabinde biriken duman derişimini sürekli (zamana bağı olarak) ölçer. Fotometre ışık demeti, dumanın katmanlaşmasının ölçüm üzerindeki etkisinin en aza indirilmesi amacıyla, dikey olarak yerleştirilir, çünkü özellikle testin ilk birkaç dakikasında, düşük ağırlıklı duman için katmanlaşma önemli olabilmektedir. Kabinin zeminindeki ışık kaynağı, dumanın yoğunlaşmasını önlemek amacıyla ısıtmalı olarak yapılır. Kabin hacmi, test numunesinin tamamen yanması için yeterli hava sağlanacak şekilde seçilmelidir [52] .

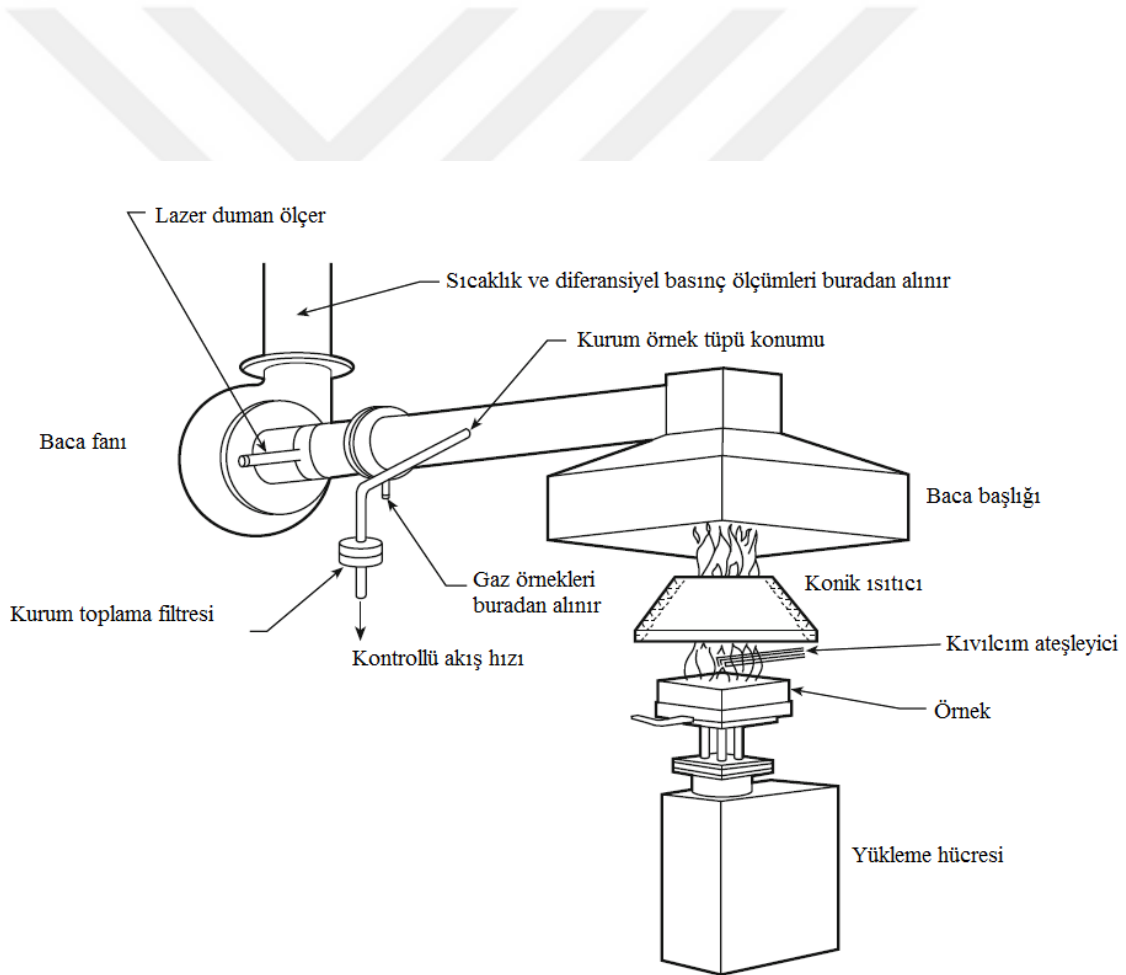
NBS duman kabini yaygın olarak kullanılmasına rağmen bazı dezavantajları bulunur, bunlar:

- Sonuçların tam ölçekli yangınlarla ilişkilendirilememesi
- Örnek ağırlığının ölçülmemesi
- Oksijen seviyesi %14'ün altına düştüğünde yangının kendiliğinden sönmesi
- Kabinin adiabatik olmaması sebebiyle, kabin duvarlarından ısı kaybının meydana gelmesi
- Dumanın ısıtıcı ve alev boyunca devridaimi sebebiyle yeniden yanması
- Duman dağılımının kabin boyunca homojen olmaması, kabinin tavanına yakın yerlerde derişiminin artmasıdır [53].

FAR.25.853'e göre dört dakikalık test süresinde ölçülen ortalama maksimum optik yoğunluk 200'ü geçmemelidir, bu değer test kabini boyunca %3 ışık geçirgenliğine karşılık gelmektedir. Kabin içi tavan ve duvar panelleri (ışıklandırma lensleri ve pencereler hariç), bölmeler (kabin güvenliğini artırmak üzere kullanılan saydam paneller hariç), galey yapısı depolama/dağıtım araçları, geniş kabin ve saklama bölümleri bu teste tabiidir [8].

4.5.3. Konik kalorimetre testi

Yangının büyüklüğünü, nicel olarak belirten, en önemli parametre ısı salınım hızıdır. Isı salınım hızı (HRR), yanma tepkimelerinin ısı oluşturma hızıdır ve yangın risklerine ilişkin en önemli parametre olarak tanımlanır. Laboratuvar ölçeğinde, ısı salınım hızının ölçümünde, 80'li yıllarda NIST'de Babrauskas tarafından geliştirilen konik kalorimetre yaygın olarak kullanılır [54; 55]. Konik kalorimetre test yöntemi ASTM E1354 [56] ve ISO 5660'da [57] tarif edilir. Şekil 4.4'te gösterilen konik kalorimetre, ısı salınım hızının yanı sıra, efektif yanma ısı, kütle kaybı hızı, tutuşabilirlik, duman, kurum ve toksik gazların ölçümünde kullanılır. Konik kalorimetrenin ölçüm esası, oksijen tüketim kalorimetresi prensibine dayanır [58].



Şekil 4.4. Konik kalorimetre şeması

Oksijen tüketim kalorimetresinin esası Thornton kuralına dayanır. Thornton'a göre pek çok organik sıvı ve gaz yandığında, tam yanma için gerekli oksijenin birim kütlesi başına hemen hemen sabit miktarda ısı salınır. Bu nedenle Thornton kuralına göre, bir

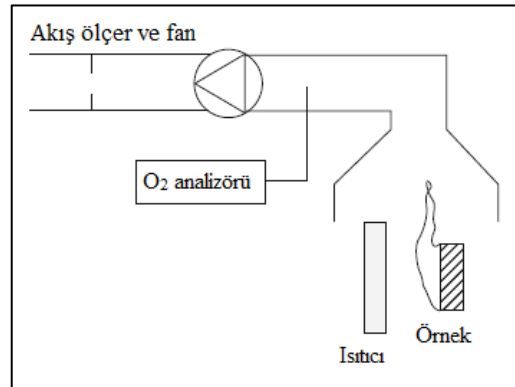
yanma sisteminde, salınan net ısının bulunması için, tüketilen oksijenin ölçümü yeterlidir [55]. Bununla beraber O₂'ye ilave olarak, CO, CO₂ ve H₂O ölçümünün de sisteme dahil edilmesinin sonuçların doğruluğunu arttırdığı ifade edilmiştir [59]. Oksijen tüketim kalorimetresi prensibine ilişkin önemli kabuller aşağıda sunulmuştur:

- Tüketilen birim oksijen kütlesi başına, tam yanma sonucu salınan ısı miktarı sabittir ve E=13,1 MJ/kg O₂'ye eşittir.
- Bütün gazların ideal davrandığı kabul edilir, aynı sıcaklık ve basınçta, herhangi bir gazın bir molü sabit bir hacim kaplar.
- Gelen hava O₂, CO₂, H₂O ve N₂ içerir. Yanma tepkimelerine girmeyen, bütün inert gazlar N₂'ye eklenir.
- O₂, CO₂ ve CO kuru temelde ölçülür, gaz ölçümünden önce su buharı uzaklaştırılır.

Thornton kuralının Şekil 4.5'deki yanma sistemine uygulanmasıyla aşağıdaki Eşitlik (4.12) elde edilir:

$$\dot{Q} = E(\dot{m}_a Y_{O_2}^a - \dot{m}_e Y_{O_2}^e) \quad (4.12)$$

Bu eşitlikte, \dot{Q} , alevli yanma sırasında açığa çıkan ısının salınım hızı (kW), \dot{m}_a, \dot{m}_e sırasıyla, yanma bölgesine giren ve çıkan havanın kütlece akış hızı (g/s); $Y_{O_2}^a, Y_{O_2}^e$ sırasıyla yakıcı havadaki kütlece oksijen oranı (kuru havada 0,232 g/g) ve yanma ürünlerindeki kütlece oksijen oranıdır (g/g) [55].



Şekil 4.5. Oksijen tüketim kalorimetresi

Eşitlik (4.12)'nin uygulamasında üç temel problem bulunur. Bunlardan ilki, oksijen analizörlerinin, gaz numunesindeki oksijen kesrini, kütle yerine mol (hacim) cinsinden

ölçmesidir. Mol oranı , oksijen ve gaz örneğinin molekül ağırlığının oranlarına çarpılarak, kütle oranına çevrilebilir. Gaz örneğinin molekül ağırlığı, havanın molekül ağırlığına (~ 29 g/mol) yakındır. İkinci problem, örnek, paramanyetik analizöre girmeden önce, su buharının uzaklaştırılması ve elde edilen mol oranın kuru temelde olmasıdır. Üçüncü problem ise akış ölçerlerin, kütlece akış hızı yerine, hacimce akış hızı ölçmesinden kaynaklanır. Yanma reaksiyonlarının sebep olduğu genleşme sebebiyle, egzoz borusundaki hacimsel akış hızı, giren havanın akış hızından farklıdır [55]. Kütlece akış hızı, bir orifis plakasındaki basınç düşüşü ve sıcaklığın ölçümüyle belirlenebilir (Eşitlik (4.13)):

$$\dot{m}_e = C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \quad (4.13)$$

Eşitlik (4.13)'te \dot{m}_e . Borudaki kütlece akış hızı (kg/s); C , orifis plakası katsayısı ($\text{kg}^{1/2} \cdot \text{m}^{1/2} \cdot \text{K}^{1/2}$); ΔP , orifis plakası boyunca basınç düşüşü ve T_e , orifis plakasındaki sıcaklıktır. C değeri, gaz brülörü kalibrasyonu ile bulunabilir. 5 kW metan verilen bir kalibrasyonda, metan için $E (\Delta h_c / r_o)$ 'nin gerçek değeri olan 12,54 kJ/g alınır:

$$5 = (12,55 \times 10^3) (1,10) C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \frac{(X_{O_2}^0 - X_{O_2})}{1,105 - 1,5 X_{O_2}} \quad (4.14)$$

Eşitlik (4.14)'te 1,10, oksijenin molekül ağırlığının havanın molekül ağırlığına oranı ve 1,105, hacimsel genleşme katsayısının yaygın olarak kullanılan değeridir. Böylelikle hesaplanan C değeri, test örneğinin ısı salınım hızının hesaplanmasında kullanılır [56]:

$$\dot{Q}(t) = \left(\frac{\Delta h_c}{r_o} \right) (1,10) C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \frac{(X_{O_2}^0 - X_{O_2})}{1,105 - 1,5 X_{O_2}} \quad (4.15)$$

Yalnızca O_2 ölçülen durumda (scrubbed) Eşitlik (4.15) kullanılarak ısı salınım hızı hesaplanır, bu eşitlikte $\Delta h_c / r_o$ değeri, örnek için $13,1 \times 10^3$ kJ/kg alınır.

$$\dot{Q}(t) = \left(\frac{\Delta h_c}{r_o} \right) (1,10) C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} X_{O_2}^a \left[\frac{\varphi - 0,172(1 - \varphi) X_{CO_2} / X_{O_2}}{(1 - \varphi) + 1,105 \varphi} \right] \quad (4.16)$$

O₂'nin yanı sıra CO/CO₂ ölçülen durumda (non-scrubbed) ısı salınımının hesaplanması için Eşitlik (4.16) kullanılır. Oksijen azaltma faktörü, φ , Eşitlik (4.17) göre hesaplanır. Bu eşitlikte "0" üst indisi başlangıçtaki mol kesrini ifade eder.

$$\varphi = \frac{X_{O_2^0}(1 - X_{CO_2} - X_{CO}) - X_{O_2}(1 - X_{CO_2^0})}{X_{O_2^0}(1 - X_{CO_2} - X_{CO} - X_{O_2})} \quad (4.17)$$

Eşitlik (4.16)'deki $X_{O_2^a}$ terimi, Eşitlik (4.18)'e göre bulunur.

$$X_{O_2^a} = (1 - X_{H_2O}^0) X_{O_2^0} \quad (4.18)$$

Birim alan başına ısı salınım hızı, $\dot{Q}''(t)$, Eşitlik (4.19) kullanılarak hesaplanır, bu eşitlikte A_s , ısıya maruz bırakılan örnek alanıdır, çerçeve kullanıldığında 0,0088 mm², kullanılmadığında ise 0,01 m²'ye eşittir.

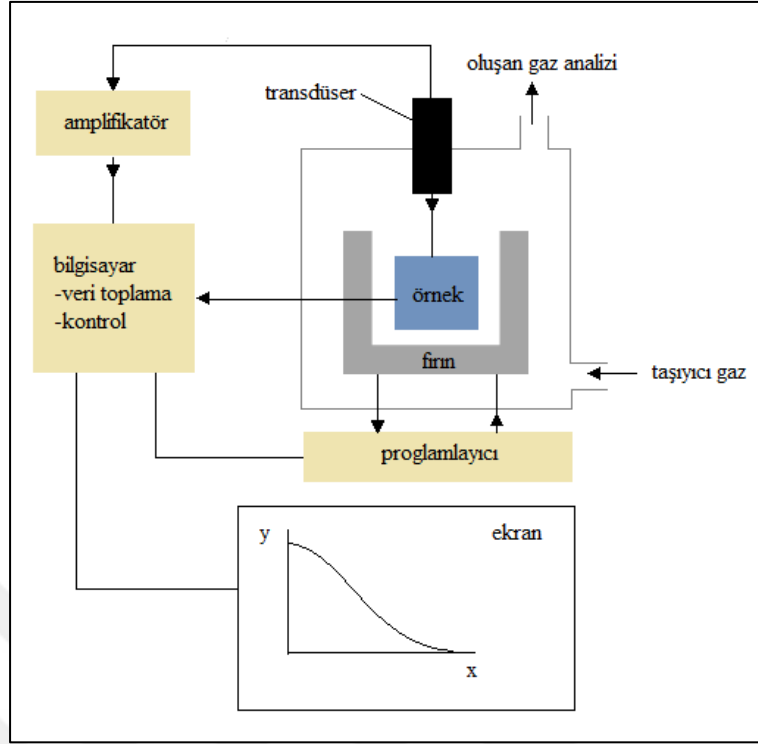
$$\dot{Q}''(t) = \frac{\dot{Q}(t)}{A_s} \quad (4.19)$$

Konik kalorimetreyle elde edilen veriler, malzemelerin kıyaslanmasında, malzemelerin kıyaslanması ve termo-fiziksel sabitlerinin eldesinde, mühendislik hesaplamaları ve yangının tam-ölçekli olarak modellenmesinde, malzemelerin yönetmeliklere uygunluğunun belirlenmesinde kullanılabilir. Kullanım öncesinde konik ısıtıcının sıcaklık kontrolörü ve ısı salınım hızı kalibrasyonu yapılır. Sıcaklık kontrolörü kalibrasyonu için Schmidt –Boelter tipi ısı akı ölçer, numune yerine yerleştirilir. Isı salınım hızı kalibrasyonunda ise, aynı girişe ısı akı ölçer yerleştirilir. Kalibrasyon için, yakıcıya yüksek saflıkta metan beslenir, elde edilen değer saf metanın net yanma ısısıyla (50 MJ/kg) kıyaslanır. Lazer fotometre, cam filtrelerle kalibre edilir. Bu amaçla nötral ve yoğun filtreler, ana ışın detektörünün önünde bulunan girişe yerleştirilir [58].

5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Termal analizler, malzemelerin fiziksel veya mekanik özelliklerindeki değişimin, kontrollü ısıtma sırasında ölçüldüğü teknikleri ifade eder. Polimerlerin işlevsellik ve işlenebilirlikleriyle ilgili bilgi sağlayan termal analizler, kalite kontrol, proses kontrol, malzeme ve proses geliştirme alanlarında kullanılabilir. Camı geçiş sıcaklıkları, genleşme/büzüşme özellikleri, reaksiyon hızı ve kinetiği, bileşenlerin tek başlarına veya bir arada kullanıldıklarında oluşturdukları etkiler, polimerin kararlılığı ve malzeme ömrü termal analizlerle belirlenebilir[60]. Malzemenin yangın sırasındaki davranışının belirlenmesi ve iyileştirilmesi için, bozunma prosesleri hakkında detaylı bilgi gereklidir. Bu prosesler genellikle, ısıtma hızı ve analiz atmosferi gibi koşullara bağlıdır. Dahası bu parametrelerin hassasiyeti, yangın davranışının yorumlanması açısından önemli ipuçları sağlar. Termal analizler, diğer kimyasal analizlere göre, kullanılan aletle ilgili parametrelere daha duyarlıdır. Termal analizlerin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği ile ilgili en önemli parametreler örnek, kroze, ısıtma hızı, atmosfer ve örnek kütesidir. Örneğin kimyasal bileşimi, kaynağı ve ön işlemler, safsızlıklar ve inert malzemelerle seyreltme analiz sonuçlarını etkiler. Krozenin imal edildiği malzeme ve kroze şekli termal analizlerde önemlidir. Derin krozeler, düz ve geniş krozelere göre gaz akışını daha çok engeller. Isıtma hızı analiz sonuçları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, düşük ısıtma hızlarında, tepkimeler dengeye yaklaşır ve cihazda daha az termal gecikme olur, yüksek ısıtma hızlarında ise, deney daha hızlı gerçekleşir fakat termal denge durumundan uzaklaşıldığından, termal gecikme daha fazla olur. Yüksek ısıtma hızları, gerçek yangın durumunu daha iyi temsil eder. Isı transferi, gaz tepkenlerin oluşumu ve giderimi, oluşan veya engellenen tepkimelerin cinsi, analiz atmosferinin kimyasal bileşimi ve akışına bağlıdır. Isı transferi örnek kütesine ve boyutlarına bağlıdır [61].

Termal analiz cihazlarının hemen hepsinde bulunan özellikler Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Örnek, bir numune tutucunun içerisine konularak fırına yerleştirilir ve istenilen sıcaklık programına göre analiz edilir. Bu süreçte, örneğin bir ya da daha fazla özelliği, bu özellikleri elektriksel niceliklere (örn.: voltaj, akım) çeviren uygun transdüserler kullanılarak izlenir [62].



Şekil 5.1. Termal analiz cihazı ve sonuç eğrisi

Genellikle, ısıtma hızı zamana göre doğrusaldır ve ölçümler sürekli olarak alınır. Ölçümler sonucunda elde edilen termal analiz eğrilerinin özellikleri (pikler, eğimdeki değişimler vb.) örnekteki ısı olaylarıyla ilişkilendirilir. Ölçülen temel özellikler ve ilgili teknikler Çizelge 5.1’de gösterilmiştir [62].

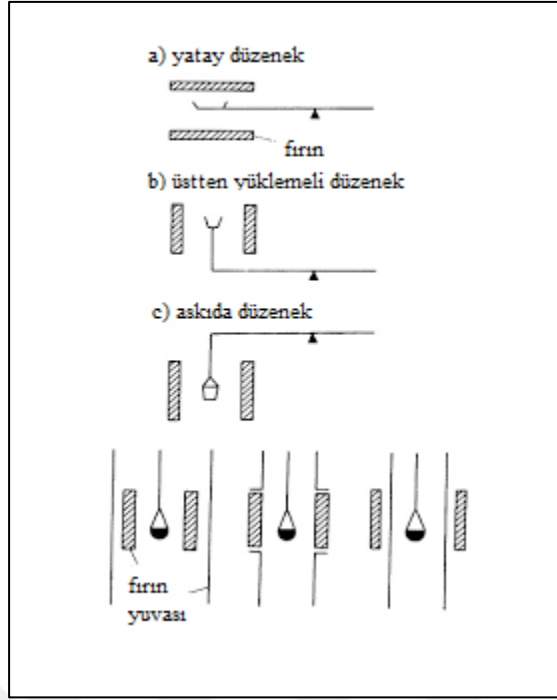
Çizelge 5.1. Termal Analiz (TA) teknikleri ve yöntemleri

Özellik	Teknik	Yöntem	Kısaltma
Sıcaklık	Sıcaklık Ölçümü	Isıtma ve soğutma eğrisi analizi	
Sıcaklık farkı	Diferansiyel Sıcaklık Ölçümü	Diferansiyel Termal Analiz	DT ve DTA
Isı akışı farkı	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri		DSC
Kütle	Termogravimetri	Termogravimetrik Analiz	TG ve TGA
Boyut veya mekanik	Termomekanometri	Termomekanik Analiz	TM ve TMA
Mekanik direnç ve sönüm	Dinamik Termomekanometri	Dinamik Mekanik Analiz	DMA
Optik özellikler	Termoptometri	Termo-optik Analiz	TO ve TOA
Oluşan gaz	Oluşan Gaz Ölçümü	Oluşan Gaz Analizi	EGM ve EGA

5.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri; sıcaklıkla örneğin kütlesindeki değişimlerin, termo-terazi (termogravimetrik analiz cihazı) ile ölçülmesini ifade eder. Termogravimetrik analiz cihazı, uygun bir mikro-terazi ve fırın kombinasyonu, sıcaklık programlayıcı ve kontrol amaçlı bir bilgisayardan oluşur. Örnek, kontrollü olarak ısıtılırken (veya soğutulurken) eş anlı olarak tartılır, böylelikle, kütle, zaman ve sıcaklık verisi alınır. Termogravimetrik analiz cihazında, numune, fırına göre, üç farklı konumda yerleştirilebilir (Şekil 5.2). Örnek teraziden, fırının içine doğru, kontrollü ortamda sarkıtılabilir. Bu sistemde, sıcak gazın, terazi) mekanizmasını etkilemesini önlemek üzere, engeller veya soğutma kullanılmalıdır. Alternatif olarak, örnek, terazi çubuğu üzerindeki, bükülmez dikey destek üzerine yerleştirilebilir. Bu durumda, konveksiyon daha az problem teşkil etse de, destek ağırlığı önemli bir dezavantaj oluşturur. Bir diğer konfigürasyonda, örnek desteği, terazi çubuğunun yatay bir uzantısı olarak bulunur. Bu konfigürasyonda fırın da yatay olarak konumlanır. Destek üzerinde uçucu bileşenlerin yoğunlaşması azalır ancak, çubuğun ısıl genişlemesinin en aza indirilmesi gereklidir [62].

Mikro-teraziler, bazı bozucu etkilere maruz kalırlar. Bu etkilerin en önemlilerinden biri batmama (yukarı yönlü kaldırma) etkisidir. Bu etki, tartım sistemindeki asimetriden ileri gelir, asimetri hacim (V), yer değiştiren gazın kütlesi (ideal gaz varsayımından), cinsinden ölçülebilir, yani, batmama etkisi yalnızca hacme değil, gazın basıncına, sıcaklığına ve cinsine de bağlıdır. Batmama etkisi, gazın yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Gazın sıcaklığı değiştiğinde, batmama etkisi değişir ve TGA sinyalini etkiler, böylelikle görünür kütle artar. Hacmi sıfıra düşürerek bir düzeltme hesaplanabilir veya inert bir örneği (ya da krozeyi), analiz edilecek örnekle aynı koşullarda ısıtarak, empirik bir düzeltme uygulanabilir [62].



Şekil 5.2. Örnek konumunun fırına göre değişimi [62]

Katı örneklerdeki şekil farklılıkları da ısıl davranış üzerinde etkilere sebep olur. Örnek miktarı arttıkça, yavaş ısı aktarımı ve numunede oluşan ısıtma/soğutma reaksiyonlarına bağlı olarak, örnekteki sıcaklık dağılımı düzensizleşir. Çevreleyen ortamla gaz alış verişi azalır. Bu durum sonuçların tekrarlanabilirliğini olumsuz etkiler. Örneklerin, mümkün olduğunca, toz haline getirilmesi ve numune kabına ince ve homojen olarak yayılması gereklidir [62].

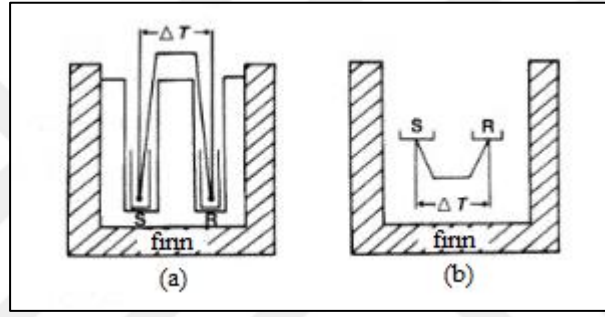
Örneğin sıcaklığının kontrolü termogravimetrideki en kritik ve en zor konudur. Örnekten (veya örneğe) ısı transferi, örneğin gerçek sıcaklığının belirlenmesi, fırın sıcaklığının kontrolü ve geri besleme, değerlendirilmesi gereken önemli unsurlardır. Örneğin sıcaklığının hassas kontrolü, fırın, kontrolör, sensör ve sistem geometrisinin eşleştirilmesi ve optimize edilmesi esasına dayanır. Fırın sıcaklığının kontrolü ve örnek sıcaklığının ölçümü için farklı sensörler kullanılır. Örnek sıcaklığının ölçümü için kullanılan sensör, ağırlık ölçümüne etkisi olmayacak şekilde, örneğe en yakın yere konur [62].

Çakışan prosesleri çözümlmek için, kütle değişim hızını, zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gösteren türev eğrileri (DTG) de kullanılır. DTG eğrileri, DTA, DSC veya EGA gibi diğer türev ölçümleriyle de karşılaştırma imkânı verir [62].

5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

5.2.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)

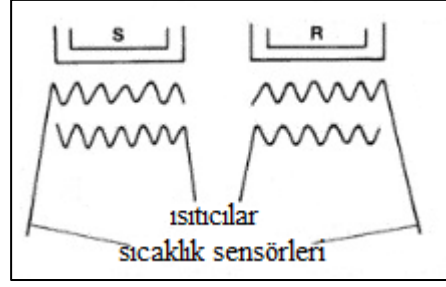
Diferansiyel termal analizlerde, örnek ve referans malzeme, aynı ısıtma programına tabii tutulurken, aralarındaki sıcaklık farkı ΔT kaydedilir. Şekil 5.3 a’da şematik olarak gösterilmiş olan klasik DTA düzeneğinde, örnek ve referans için ayrı deliklere sahip bir blok, fırın içinde ısıtılır. Blok, soğutucu eleman olarak davranır, ısıl bir olayda, uygun bir diferansiyel sıcaklık sinyali sağlamak üzere, blok ve örnek arasında, ısıl iletkenliği düşük bir örnek tutucu bulunur. Endotermik bir ısıl olay meydana geldiğinde (örn. erime), örneğin sıcaklığı (T_S), referansın sıcaklığından (T_R) geride kalır [62].



Şekil 5.3. Diferansiyel termal analiz cihazı a) klasik düzenek, b) ısı-akısı düzeneği (S=örnek, R=referans)

5.2.2. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

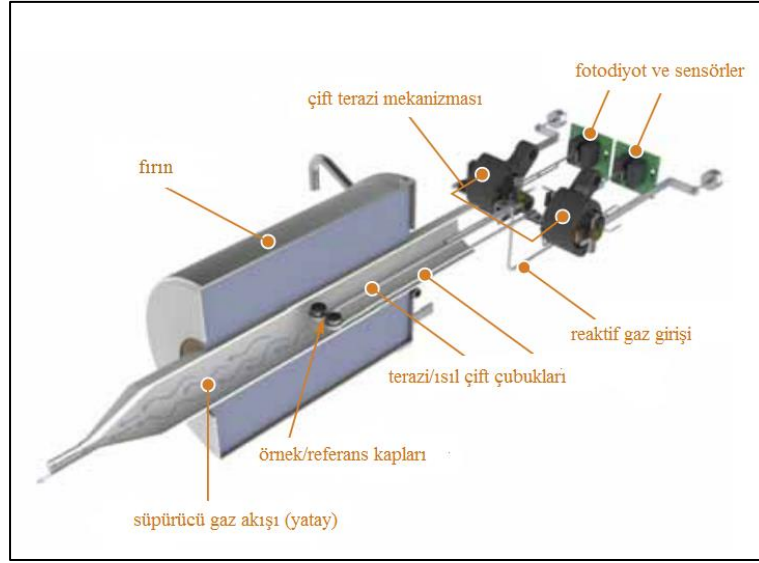
Diferansiyel tarama kalorimetresinde amaç, kontrollü sıcaklık programı boyunca, örnek ve referans malzemeyi aynı sıcaklıkta tutmaktır (Şekil 5.4). Programlanan sıcaklığa göre, örnek ve referansa verilen güç farkı, sıcaklığa bağlı olarak kaydedilir. Örnekte meydana gelen ısıl olaylar, referans malzemeye göre örneğe verilen enerjinin daha az veya çok oluşuna göre, DSC referans çizgisinden sapmalar olarak görünür [62].



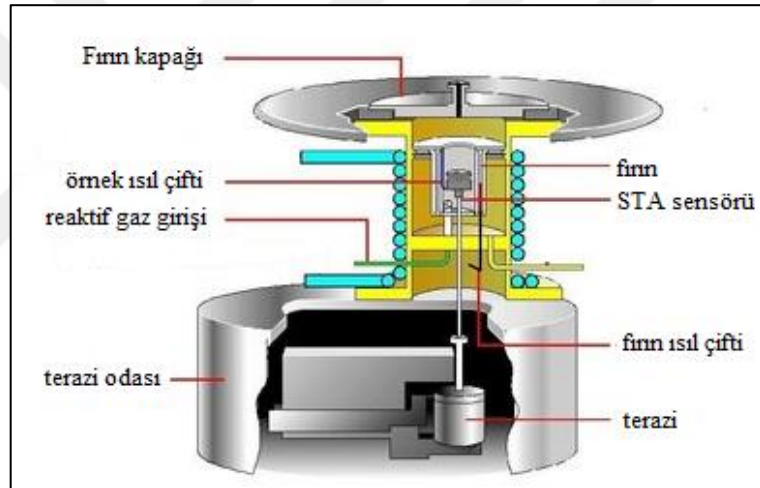
Şekil 5.4. Diferansiyel tarama kalorimetresi (S=örnek, R=referans)

5.3. Simültane Termal Analiz (STA)

Simültane (eş anlı) termal analizler TGA ve DTA/DSC verilerinin tek bir deneyle toplanmasını sağlar [61]. STA, bu yönüyle hem zaman hem de maliyet açısından tasarruf sağlar[63]. Bu tip sistemler, kütle kaybı sırasında meydana gelen olayların enerjisi ile ilgili bilgi sağlamanın yanı sıra, kütle kaybı olmaksızın meydana gelen geçiş tepkimeleri hakkında da bilgi sağlar. STA, örnek, atmosferik koşullar ve sıcaklık gibi diğer değişkenlerden kaynaklı olarak sonuçların yanlış yorumlanmasının önüne geçer [63]. Çalışmalarda kullanılan iki farklı tip STA cihazı, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da şematik olarak sunulmuştur. Şekil 5.5'te gösterilen düzenekte, örnek fırına yatay konumda yerleştirilir, Şekil 5.6'da gösterilen düzenekte ise örnek fırına üstten yüklenmektedir.



Şekil 5.5. Simültane TGA/DSC analiz cihazı (SDT Q600, TA Instruments)



Şekil 5.6. Simültane termal analiz cihazı (STA 6000, Perkin Elmer)

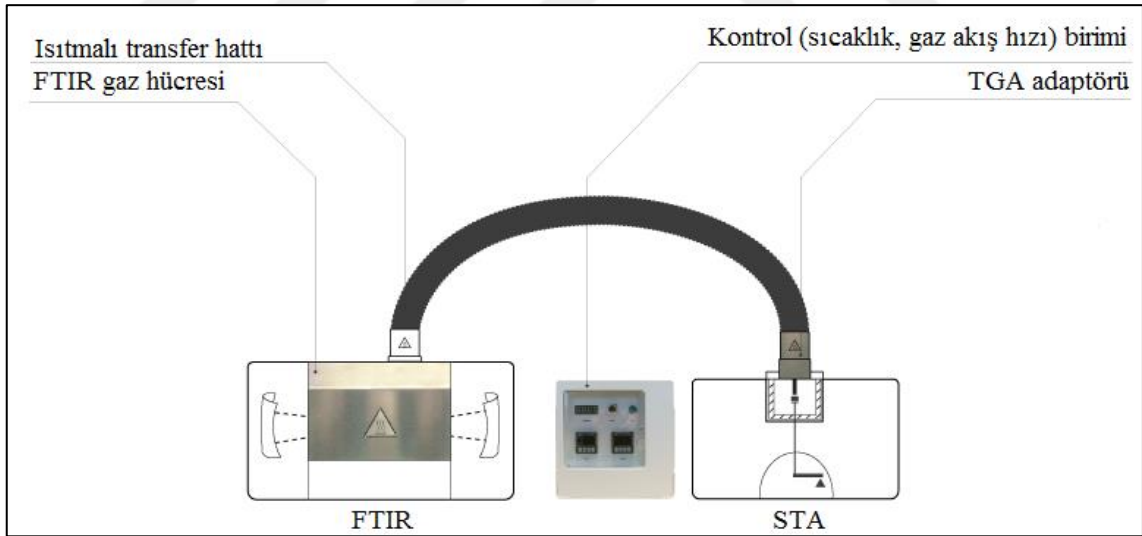
5.4. Oluşan Gaz Analizi (EGA)

Termogravimetrik analizlerle, kütle kaybı nicel olarak belirlenebilir, ancak, kaybedilen kütlenin niteliği belirlenemez, bu nedenle TGA yanma davranışının karmaşıklığını açıklamada yetersiz kalır. Tutuşma, gaz fazına yeterince yakıt salındığında oluşur, ilk belirgin kütle kaybı pikinin olduğu sıcaklık ise, tutuşma için kritik yüzey sıcaklığına karşılık gelir. Güç tutuşur malzemeler eklendiğinde, bu sıcaklık erteleneceğinden, tutuşma da ertelenebilir. Ancak, kütle kaybına bağlı olarak, yanıcı ürünlerin oluşmaması durumunda, tutuşma da oluşmaz. Bu nedenle TGA'da kütle kaybı sırasında salınan ürünlerin kimyasal yapısının bilinmesi önemlidir. Oluşan gaz analizleriyle (EGA); TGA, DSC veya SDT'nin çıkışına bağlanan spektroskopik analiz

cihazıyla, analiz sırasında oluşan gaz ürünlerin (CO₂, CO, hidrokarbonlar) nitel veya nicel olarak belirlenebilir[61; 63]. Gaz analizi için kullanılan teknikler, EGA'ya uygulanabilir. En yaygın olarak kullanılan teknikler kütle spektroskopisi (MS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisidir (FTIR). Kütle spektroskopisi, uçucu ürünleri m/z olarak ifade edilen kütle/yük oranına göre belirleyen hassas bir tekniktir. FTIR tekniği ise, bozunma sırasında oluşan, su, amonyak, karbon, azot ve kükürt oksitleri gibi gazların, karakteristik absorpsiyon frekansları ve bant şekilleri sayesinde ayırt edilebilmesini sağlar [63].

5.4.1. STA-FTIR

STA'da ısıtma sırasında oluşan gazlar, ısıtmalı bir transfer hattıyla FTIR spektrometresine iletilir, böylelikle bileşenleri oluşturan gaz karışımı için spektrumlar elde edilir (Şekil 5.7). STA'da gazların oluşumundan, FTIR'da analiz edilmelerine kadar geçen süre belirlenerek, zamana bağlı olarak elde edilen FTIR verileri, sıcaklık birimine dönüştürülebilir. STA'da gazların oluşumundan, FTIR'da analiz edilmelerine kadar geçen süre FTIR Gram-Schmidt eğrisinin DTG eğrisiyle karşılaştırılmasıyla bulunur.



Şekil 5.7. STA-FTIR düzeneği

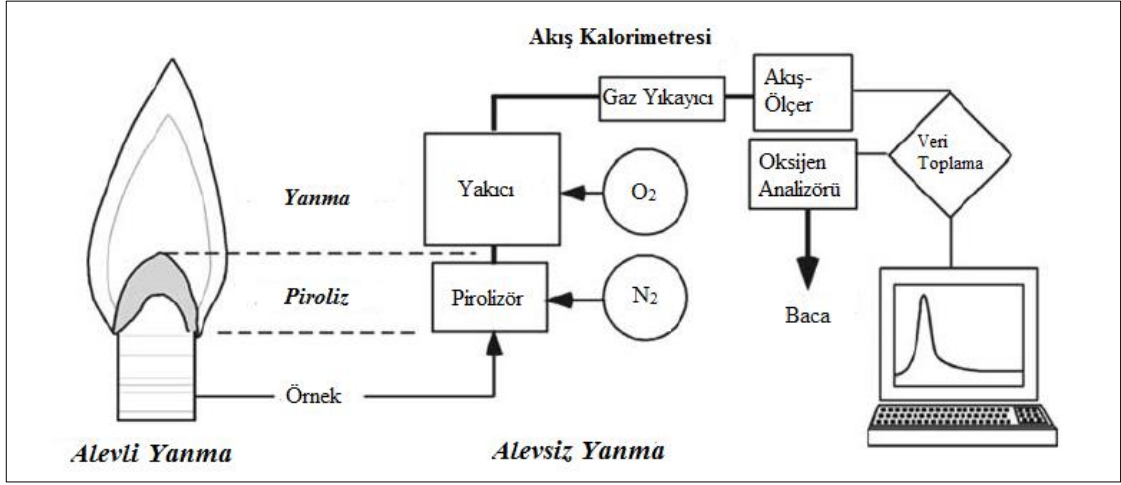
FTIR tekniği, çok kısa bir süre içinde, yüksek çözünürlükte spektrumun elde edilmesine imkan sağlar. Böylelikle, polimer bozunmasıyla ilgili yapılan çalışmalarda, gaz fazındaki ürünlerin spektrumları, zamana bağlı olarak, sürekli şekilde toplanabilir. Gaz fazı spektrumları, kondens faz spektrumlarına göre daha keskindir. Bu nedenle kondens fazda, yalnızca fonksiyonel grupların varlığı belirlenebilirken, gaz fazında

moleküllerin ayrı ayrı belirlenmesi mümkündür. Ancak, çok sayıda benzer molekülün bulunması durumunda, bu moleküllerin kendilerine özgü spektrumları çakışır. Böyle bir durumda her bir bileşenin niceliğini ve niteliğini belirlemek için, bir dönüşüm yazılımı kullanılması gerekebilir. TGA, DSC veya STA ile birlikte FTIR kullanımı, oluşan gazların spektrumlarının eldesiyle, polimer bozunmasıyla ilgili önemli bilgiler verdiğinden, güç tutuşur malzemelerle ilgili çalışmalarda önemlidir, fakat, kalibrasyon verisi bulunmayan bileşiklerin bulunması durumunda, spektrumların dönüşümü yapılamadığından, bu teknik sınırlı olarak kullanılabilir [61]. FTIR spektrometresinde doğruluğu etkileyen faktörler, spektral çözünürlük, tarama süresi ve sinyal/gürültü oranıdır. Çözünürlük ve tarama sayısının artırılması, veri toplama süresinin uzamasına sebep olur. Çözünürlük aralığı küçük olduğunda, çözünürlük artar, ancak gürültü de artabilir. Herhangi bir çözünürlükte, tarama sayısının artırılması, verideki gürültü oranını düşürür ve hassasiyeti artırır, böylelikle küçük pikler gürültüden ayırt edilebilir.

5.5. Mikro-ölçekli Yakma Kalorimetresi (MCC/PCFC)

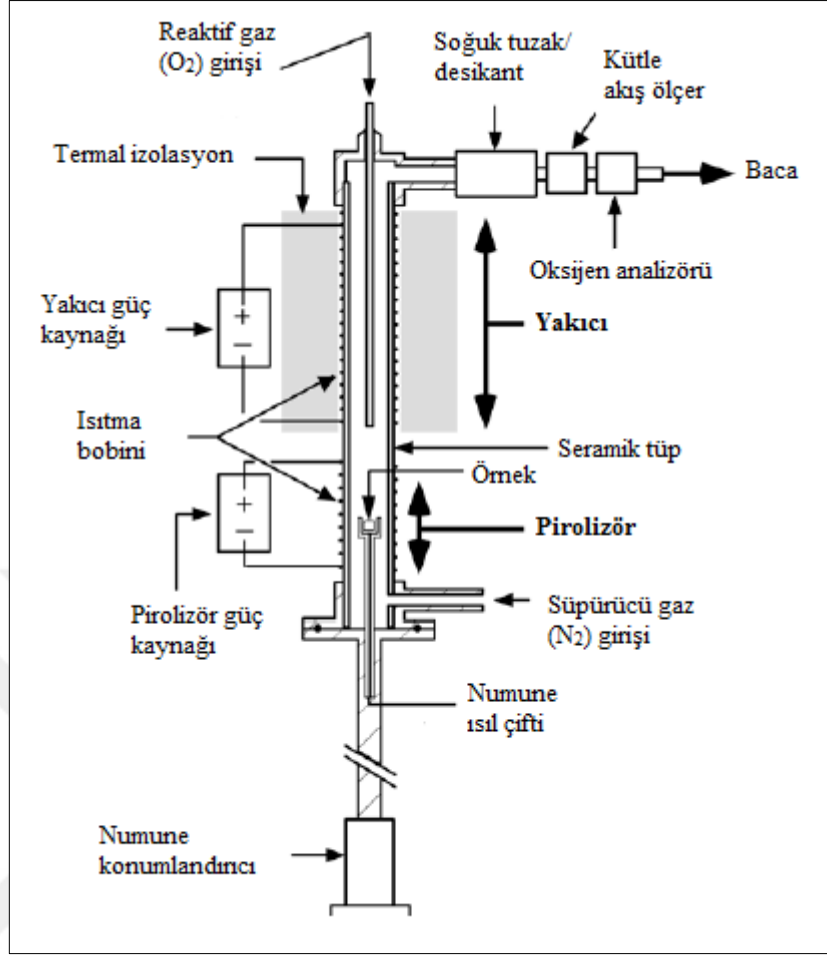
Mikro-ölçekli yakma kalorimetresi, uygun bir laboratuvar test düzeneğindeki alevli yanmayı simüle etmek üzere, analitik piroliz, oksijen tüketimiyle yanma gazı analizi ve akış kalorimetresi (örn.; piroliz-yakma akış kalorimetresi (PCFC)), prensiplerini kullanır.

Kondens fazların (sıvılar ve katılar) alevli yanmasında katı/sıvının pirolizi/buharlaşması ve gaz yakıtın yanması gerçekleşir. Bu iki kimyasal sürecin hızları, ısı ve oksijen difüzyonuyla belirlenir. Bir polimer çubuğun yanma şeması Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Numunenin ucunda, alevin altında yer alan, gri renkle gösterilmiş olan ince tabaka piroliz bölgesidir. Polimerin kimyasal bağlarının kırılması ve bununla beraber yakıt oluşturma sürecinin devamlılığı için düşük molekül ağırlıklı, uçucu maddelerin oluşmasını sağlayacak miktarda ısı, alevden piroliz bölgesine girmelidir. Alev, örneğin üzerindeki havadaki bütün oksijeni tükettiğinden, piroliz prosesi anaerobiktir. Uçucu piroliz ürünleri Şekil 5.8'de gri çizgide kalacak şekilde, katının üzerindeki yakıtça zengin alanın üzerinde ve alev tabakasının içinde gösterilmiştir. Yanma alanı, alevde, yakıt gazlarının havayla yaklaşık olarak stokiyometrik oranda karıştığı ve 2000 K civarındaki sıcaklıklarda yandığı bölümdür. Alevin dış yüzeyindeki ince tabaka olan yanma alanı, Şekil 5.8'de alevin dış çizgisindeki beyaz bölgedir.



Şekil 5.8. Piroliz-yanma akış kalorimetresi için akış diyagramı

Katıların alevli yanmasının aksine, MCC’de katıların alevsiz yanması kontrollü olarak gerçekleşir ve uygun koşullar sağlandığından çok etkindir. MCC’nin birbirinden bağımsız olarak ısıtılan ve kontrol edilen piroliz ve yakma bölümleri, bu bölümlere beslenen süpürücü ve reaktif gaz girişleri ve kurutucu, akış ölçer ve oksijen analizöründen oluşan yakma gazı akışı için akış kalorimetresi bölümü Şekil 5.9’da gösterilmiştir. Bu tasarımda, pirolizör ve yakıcı tek bir seramik tüpün birbirini izleyen bölümleri olduğundan, örneğin ısıtılması sırasında sıcaklık gradyanları çakıştığından, pirolizör ve yakıcı arasındaki kısa bölümün (1 cm) sıcaklığı, pirolizörün (örneğin) sıcaklığından daha yüksek olur, böylelikle, tüpün duvarlarında yüksek molekül ağırlıklı piroliz ürünlerinin kondenzasyonu engellenmiş olur. Örnek gazlarının pirolizör ve yakıcıda tutulma süresi, uçucu yakıtın oluşumu ve yanması için geçen süreden daha küçük olduğundan, piston akım sağlanabilir[64].



Şekil 5.9. Mikro-ölçekli yakma kalorimetresi şeması

Termogravimetrik analizlere benzer şekilde, MCC’de miligram mertebesinde örnek, inert gaz akışında bozundurulur daha sonra ise, aşırı oksijen varlığında yüksek sıcaklıkta oksitlenir. Örneğin ısı salınım hızı, $Q(t)$ (W/g), oksijen tüketim teorisine göre hesaplanır:

$$Q(t) = \frac{\rho CF(t)}{m_0} \Delta X_{O_2}(t) \quad (5.1)$$

Yukarıdaki Eşitlik (5.1)’de, ρ , standart sıcaklık ve basınçta oksijenin yoğunluğudur ve değeri $1,3 \text{ kg/m}^3$ ’e eşittir. Organik yakıtların oksijenle yanma ısısı olan C ’nin değeri, oksijen başına $13,1 \pm 0,6 \text{ MJ/kg}$ ’a eşittir. $F(t)$, test sırasında MCC tarafından kaydedilen cm^3/dk cinsinden anlık toplam akış hızı ve m_0 , mg cinsinden, hassas teraziyile ölçülen numunenin başlangıçtaki ağırlığıdır. ΔX_{O_2} yakma gazı akımında (kuru) oksijenin hacimsel yüzde değişimidir.

Sonuç olarak, $\frac{\rho C}{m_0}$, terimi sabit olduğundan:

$$F(t)\Delta X_{O_2}(t) = F(0)X_{O_2}(0) - F(t)X_{O_2}(t) \quad (5.2)$$

Yukarıdaki Eşitlik (5.2)'de X_{O_2} yüzdece oksijen derişimidir ve oksijen sensörü tarafından ölçülür[65].

5.5.1. Mikro-ölçekli yakma kalorimetresiyle elde edilen veriler

Piroliz kalıntısı (g/g), anaerobik termal bozunma sonrasında kalan örneğin kütlece oranıdır, örneğin analiz öncesi ve sonrasında tartılmasıyla elde edilir. Piroliz kalıntısının denge değerine ulaşmasını sağlamak üzere, maksimum test sıcaklığı, testin sonunda ısı salınım hızının sıfır olduğu sıcaklığın en az 50°C üzerinde olacak şekilde seçilmelidir. Test sırasında ısı salınım hızının maksimum değeri, pik ısı salınım hızıdır, PHRR (W/g) olarak ifade edilebilir. Bu değer ısıtma hızıyla doğru orantılıdır. Toplam salınan ısı, THR (J/g), ısı salınım hızının, testin yapıldığı sıcaklık aralığında, zamana bağlı integralidir. Isı salınım kapasitesi, HRC, (J/gK), piroliz veya yanma sırasında, bir derecelik sıcaklık artışı başına, malzemenin maksimum ısı salınım kapasitesidir. Tek bir ısı salınım pikine sahip bir malzemenin ısı salınım kapasitesi, PHRR değerinin ısıtma hızına, β , bölünmesiyle bulunur. Malzemenin birden çok ısı salınım hızı piki oluşturması durumunda, ısı salınım kapasitesi, her pikin ayrı bir bileşeni temsil ettiği kabul edilerek, bileşenlerin ısı salınım kapasitelerinin, kütle oranlarına göre ortalaması alınarak bulunur.

Yangın modellemesinde öneme sahip olan, kondens fazın ısı bozunma kinetik parametreleri (piroliz için aktivasyon enerjisi, E_a ve frekans faktörü, A) de kinetik parametrelerin elde edilmesinde kullanılabilir [64].

5.5.2. Mikro-ölçekli yakma kalorimetresi verilerine analiz koşullarının etkisi

MCC'de başlangıçtaki yükleme sıcaklığı, analizin başlangıcında piroliz fırınının ulaşabileceği maksimum sıcaklık olup, aynı zamanda, analizin sonunda örneğinin alınacağı sıcaklıktır. Referans çizgisinin oluşması için yeterli zamanın sağlanması ve örnek bozunarak ısı salınımına başlamadan önce ısı salınım hızının programlanan değere ulaşabilmesi için, yükleme sıcaklığı örneğin bozunmaya başladığı sıcaklıktan en az 100°C düşük olmalıdır. Maksimum sıcaklık, analiz sırasında, pirolizörün erişeceği en yüksek

sıcaklıktır. Analiz sonrasında, yeniden referans çizgisinin oluşması ve pirolizin bitmesinin sağlanması için, maksimum sıcaklık, ısıtma programı sırasında ısının salındığı en yüksek sıcaklıktan 100°C yüksek olmalıdır. Süpürme gazı, test sırasında, bozunma ürünlerinin yakıcıya taşınması için, pirolizöre girer. Süpürme gazı inert (azot, soygazlar) veya reaktif (hava, oksijen) bir gaz olabilir. Süpürme gazının akış hızı 50 ve 100 cm³ arasında olmalıdır. Reaktif gaz, pirolizörden gelen yakıt gazlarının oksitlenmesi veya kimyasal olarak değişikliğe uğratılması amacıyla yakıcıya verilir. Yangın koşullarını simüle etmek üzere, bütün anaerobik piroliz ürünlerini, karbondioksit, su ve asit gazlarına oksitleyecek miktarda oksijen kullanılır. Süpürme gazı ve reaktif gazın toplam akış hızı 50-200 cm³ arasında olmalıdır. Yakıcıdaki oksijen derişimi, yakıt gazların termal oksidasyonunu sağlamak üzere hacimce %10'dan büyük olmalıdır. Isıtma hızı, β , 0,2 K/s ve 2 K/s arasında olabilir. Isıtma hızı seçiminde örneğin ısı dengelinin ve yakıt gazlarının kimyasal dengelinin korunmasına dikkat edilmelidir. Genellikle ısı dengesi, $\beta=2,4 \text{ mg}\cdot\text{K/s}/m_0^{2/3}$ olduğunda sağlanır, burada m_0 , örneğin ağırlığıdır[64]. Örnek ağırlığı, test sırasında herhangi bir zamanda gaz akışında bulunan oksijenin yarısından azını tüketeceği şekilde olmalıdır. Örnek ağırlığı 1-10 mg arasında olabilir [66].

Tekstil malzemelerinin MCC analizlerinin tekrarlanabilirliği üzerine yapılan bir çalışmada, numuneyle ilişkili bazı önemli noktalara değinilmiştir [67]. Eşitlik (5.1)'de görüleceği üzere, ısı salınım hızının hesaplanmasında örnek ağırlığı kullanılmaktadır. Bu nedenle tartımın hassasiyeti, ısı salınım hızı ve buna bağlı olarak, PHRR ve HRC değerlerinin doğruluğunu etkilemektedir. Tekstil numunelerindeki nem ihtivası da tekrarlanabilirliği etkileyen diğer bir önemli faktördür. Örnekteki nem, örneğin ısı salınımına etki etmese de, ısı salınım parametrelerinin hesabını etkileyen başlangıç ağırlığına etki eder. Kimyasal bitim işlemi uygulanan tekstil numunelerinde, güç tutuşur katkının homojen olarak dağılmaması, MCC analizlerinde mg mertebesinde örnek kullanıldığından sonuçlarda değişime sebep olabilmektedir. Bu nedenle bütün kumaş numunesi için ortalama değer elde edilebilecek bir örnekleme yönteminin kullanılması, sonuçlardaki değişimi en aza indirmek açısından önemlidir.

6. POLİMERLERİN BOZUNMA KİNETİĞİ

Termal analiz kinetiği, termal analiz yöntemleriyle, sıcaklık ve fiziksel özellikler (örn. zamana bağlı kütle değişimi) arasındaki ilişkileri kantitatif olarak ölçmeyi amaçlar. Termal analiz kinetiğinin gelişimi, kimyasal termodinamik, kimyasal kinetik ve termal analiz tekniklerine dayanır. Termal analiz teknikleriyle elde edilen verilerin analiziyle termal analiz kinetiği, malzemelerin kinetik parametrelerinin, ısıl kararlılıklarının ve kullanım ömürlerinin, polimerler için en iyi işleme koşullarının belirlenmesini, reaksiyon hızı ve mekanizmalarının kantitatif olarak ifade edilmesini sağlar [68].

Polimerlerin pirolizi Eşitlik (6.1) ile ifade edilir [61]:



Polimer bozunmasının kinetik analizinde, bütün ürünlerin uçucu olduğu varsayımı yapıldığından, örnek kütlesi, tepken miktarına karşılık gelir. Hem tepken hem de ürün kütleye etki ettiğinden, tepkime hızı, dönüşüm derecesi cinsinden ifade edilir. Eşitlik (6.2) 'de t zaman, T sıcaklık, $k(T)$ hız sabiti, α dönüşüm derecesi ve $f(\alpha)$ tepkime modelidir [61].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (6.2)$$

Gravimetrik ölçümlerde α , Eşitlik (6.3) ile ifade edilir. Örnek için m_0 başlangıç ağırlığı, m_t t anındaki ağırlık, m_∞ son ağırlıktır. Prosesin başlangıcından sonuna, α , 0'dan 1'e kadar artar. α değeri genellikle tepkimeye girenlerin çıkanlara dönüşümünü toplam olarak yansıtır [69; 70].

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (6.3)$$

Proses hızının dönüşüme bağımlılığı, çeşitli tepkime modelleri $f(\alpha)$ kullanılarak ifade edilir, bu modeller EK-4'te sunulmuştur. Hız sabiti, Arrhenius eşitliğiyle ifade edilir (Eşitlik (6.4)).

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.4)$$

Bu eşitlikte, kinetik parametreler olan A ve E , sırasıyla frekans faktörü ve aktivasyon enerjisidir, R ise evrensel gaz sabitidir. Deneysel olarak belirlenen kinetik parametreler “etkin”, “görünür”, “empirik” veya “global” olarak isimlendirilir, bu isimlendirmeler belirli bir adımın gerçek parametrelerinden sapmalara vurgu yapar [70].

Eşitlik (6.2) ve (6.4)’ten, diferansiyel kinetik yöntemlerin temeli niteliğindeki Eşitlik (6.5) elde edilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6.5)$$

Sıcaklığın zamanla doğrusal olarak değiştiği izotermal olmayan program için ısıtma hızı β Eşitlik (6.6)’ya göre ifade edilir.

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{sabit} \quad (6.6)$$

İzotermal olmayan koşullarda, sabit ısıtma hızı için Eşitlik (6.5) ve (6.6) düzenlenir:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6.7)$$

Eşitlik (6.5)’in integralı alınarak Eşitlik (6.8) elde edilir, $g(\alpha)$ reaksiyon modelinin integral biçimidir.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (6.8)$$

Sabit ısıtma hızı için, zamana bağlı integral genellikle sıcaklığa bağlı integralle değiştirilir.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (6.9)$$

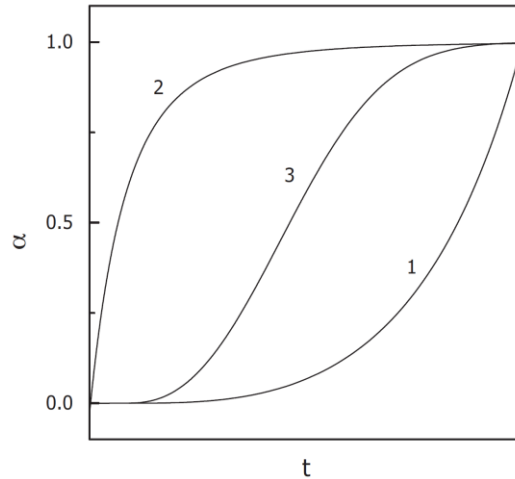
$\exp(-E_a/RT)$ fonksiyonunun 0 ve T_0 arasındaki integrali çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Böylelikle aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (6.10)$$

Eşitlik (6.10)'un analitik çözümü yapılamadığından, çok sayıda integral yöntem yaklaşımı geliştirilmiştir [70].

6.1. Kinetik Modeller

Reaksiyon profilleri veya kinetik eğrilerin şekillerine göre ($\alpha-t$ veya $da/dt-t$) modeller hızlanan, yavaşlayan ve sigmoidal modeller olarak sınıflandırılır (Şekil 6.1). İzotermal veriler için, $k(T)$ sabit olduğundan, bu şekiller kolaylıkla belirlenebilir. İzotermal olmayan koşullarda ise $k(T)$ ve $f(\alpha)$ eş-anlı olarak değiştiğinden, sigmoidal $\alpha-t$ eğrileri oluşur. Hızlanan modeller, dönüşüm derecesine bağlı olarak tepkime hızının arttığı ve prosesin sonunda maksimuma ulaştığı modelleri gösterir. Kuvvet yasası modeli, bu tip modellere örnektir. Yavaşlayan tipte modeller, prosesin başında hızın maksimum olduğu ve dönüşüm derecesi arttıkça azaldığı prosesleri gösterir. En yaygın örneği tepkime mertebesi modelidir. Difüzyon ve büzüşen geometri modelleri de yavaşlayan davranış gösterir. Sigmoidal modeller, başlangıç ve son kısımları, sırasıyla, hızlanan ve yavaşlayan davranış gösteren modellerdir, bu nedenle, proses hızı dönüşüm derecesinin ara değerlerinden maksimuma ulaşır. Sigmoidal modellere örnek Avrami-Erofeev modelleridir [70].



Şekil 6.1. Karakteristik $\alpha-t$ profilleri 1:hızlanan, 2:yavaşlayan, 3: sigmoidal [70]

Mekanistik varsayımlara göre modeller, çekirdeklenme, geometrik büzüşme, difüzyon ve reaksiyon mertebesi modelleri olarak sınıflandırılır [71]. Katı fazda gerçekleşen pek çok tepkime (kristalizasyon, dekompozisyon, adsorpsiyon)

çekirdeklenme modelleri, özellikle Avrami modelleriyle açıklanır. Eşitlik (6.1)'e göre katı fazda "A" ısıl olarak bozunur, katı fazda "B" ve gaz fazında "C" oluşturur. Çekirdeklenme tepken "A"nın kafesindeki reaktif noktalarda (çekirdeklenme alanları), yeni bir ürün fazının "B" oluşmasıdır. Geometrik büzüşme modelleri, çekirdeklenmenin kristalin yüzeyinde çok hızlı bir biçimde olduğu varsayımında bulunur. Bozunma hızı, kristalin merkezine doğru ilerleyen tepkime arayüzü tarafından kontrol edilir. Kristalin şekline bağlı olarak matematiksel modeller geliştirilir. Tepkenlerin farklı kristal kafeslerde bulunması durumunda, tepkimeye giren iki katının tepkime hızlarında, difüzyon rol oynar. Katı fazdaki tepkimeler (bazı tersinir tepkimeler ve yüksek miktarda ısı alan/üreten tepkimeler hariç) kütle transferi tarafından kontrol edilmez. Difüzyon tarafından kontrol edilen tepkimelerde, ürün oluşum hızı, ürün bariyer tabakasının kalınlığıyla azalır. Reaksiyon mertebesi modelleri, homojen kinetikte kullanılan modellere benzer. Bu modellerde tepkime hızı, derişime, kalan tepkenlerin miktarına veya oranına bağlıdır [69]. Polimer bozunmasına ilişkin verilere fiziksel anlam yüklenirken dikkatli olunması önerilir. Modeller, katıları içeren prosesler için geliştirilmiştir. Ancak pek çok polimerin bozunması sıvı fazda gerçekleşir. Bu nedenle katı fazdaki tepkime modelleri, sıvı fazda gerçekleşen polimer bozunmasına uygulandığında, fiziksel olarak anlamlı modellerden çok, interpolasyon fonksiyonu işlevi görür [72].

6.2. Kinetik Parametrelerin Hesaplanmasında Kullanılan Yöntemler

Piroliz tepkimeleri için, kinetik parametrelerin hesaplanması amacıyla pek çok yöntem bulunmaktadır. Kullanılan kinetik yöntemin ve tepkime modelinin doğruluğu mükemmel olmasa da, nümerik piroliz modelini kullanan yangın simülasyonlarında, örneğin tutuşma süresi ve yüzey sıcaklığını belirlemede yeterlidir.

6.2.1. İzotermal model uydurma yöntemi

Gaz veya çözelti fazındaki tepkimelerin kinetiğine benzeyen bu yöntemde $k(T)$, farklı sıcaklıklardaki izotermal bozunma için bulunur.

$$g(\alpha) = k(T)t \quad (6.11)$$

Sıfırıncı, birinci merteye veya EK-4'teki modeller kullanılarak $g(\alpha)$ hesaplanır. Her bir sıcaklık için $g(\alpha)$ 'ya karşı t 'den $k(T)$ bulunur. $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ çizildiğinde, eğim E_a ve kesim noktası A elde edilir [61].

6.2.2. İzotermal olmayan model uydurma yöntemleri

6.2.2.1. Doğrudan diferansiyel yöntemi

Bu yöntemde Eşitlik (6.7)'nin logaritması alınarak aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (6.12)$$

Eşitlik (6.12)'nin sol tarafına karşı $1/T$ çizildiğinde, eğim E_a ve kesim noktası A elde edilir. En iyi doğrusallığı sağlayan model tercih edilir [61].

6.2.2.2. Freeman-Caroll yöntemi

Freeman-Caroll yöntemi $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ tepkime modeline göre geliştirilmiştir. Eşitlik (6.7)'nin logaritması alınarak Eşitlik (6.13) elde edilir. E_a Eşitlik (6.14)'ün eğiminden hesaplanır [61].

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} + \ln f(\alpha) \quad (6.13)$$

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \ln f(\alpha)} = -\frac{E_a}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln f(\alpha)} \quad (6.14)$$

6.2.2.3. Coats-Redfern yöntemi

Coats-Redfern yönteminde, Eşitlik (6.10) kullanılır. Sıcaklık integralinin bulunması için, asimptotik seri açılımı kullanılır, böylelikle Eşitlik (6.15) elde edilir

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \left[1 - \left(\frac{2RT_{exp}}{E} \right) \right] \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (6.15)$$

Eşitlik (6.15)'te T_{exp} ortalama deneysel sıcaklıktır, eşitliğin sol tarafı $1/T$ 'ye karşı çizildiğinde, eğim ve kesim noktası, sırasıyla E_a ve A elde edilir [61].

6.2.2.4. Kissinger yöntemi

Kissinger, tepkime mertebesi modelleri için Eşitlik (6.7)'nin türevinin alınması esasına dayanan bir yöntem önermiştir. Bu yöntemle göre, ikinci türevin sıfır olduğu noktada maksimum reaksiyon hızına ulaşılır, böylelikle Eşitlik (6.16) elde edilir:

$$\frac{\beta E_a}{RT_{\max}^2} = A \left(n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \right) \exp \left(\frac{E_a}{RT_{\max}} \right) \quad (6.16)$$

Eşitlik (6.16)'te T_{\max} ve α_{\max} sırasıyla maksimum hızdaki sıcaklık ve dönüşümdür. Eşitlik (6.16)'in logaritması alınarak, yeniden düzenlenmesiyle Eşitlik (6.17) elde edilir:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \ln \left(\frac{AR \left(n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \right)}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_{\max}} \quad (6.17)$$

Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen analizler için Eşitlik (6.17)'nin sol tarafının $1/T_{\max}$ 'a karşı çizilmesiyle, E_a elde edilir. Eşitlik (6.17) $f(\alpha)$ tepkime modelleri için genelleştirilmiştir. Kissinger yöntemi E_a 'nin hesaplanması için, modelle ilgili herhangi bir varsayım yapmadığından modelden bağımsız bir yöntemdir ancak α 'nın ilerleyen değerlerinde, E_a 'yi hesaplamadığından (E_a sabit kabul edildiğinden) eş dönüşüm yöntemi olarak tanımlanamaz [61].

6.2.3. Modelden bağımsız/eş-dönüşüm yöntemleri

Bütün eş-dönüşüm yöntemlerinin temel prensibi, dönüşüm derecesi sabitken, reaksiyon hızının yalnızca sıcaklığın fonksiyonu olmasıdır [70]. Eş dönüşüm yöntemleri EK-4'te sunulan matematiksel modellerden bağımsızdır, kinetik parametreleri α 'nın ilerleyen değerleri için değerlendirir [61]. Bu yöntemlere göre reaksiyon modelinin belirlenmesine gerek duyulmasa da, hızın dönüşüme bağıllığı herhangi bir $f(\alpha)$ modeline uyar. Bu yöntemlerde, farklı ısıtma hızlarında çok sayıda eğri aynı dönüşüm derecesinde değerlendirilir. Eş-dönüşüm hızının sıcaklıkla ilişkisini elde etmek için farklı sıcaklık programlarında bir seri analiz yapılır. E_a değerlerinin $\alpha=0,05-0,95$ gibi geniş bir aralıkta, $0,05$ 'ten büyük olmayan basamak aralıkları kullanılarak belirlenmesi önerilir. Her dönüşüm noktasında aktivasyon enerjisi bulunur [70]. “Eş-dönüşüm” ve “modelden bağımsız” ifadeleri çoğunlukla birbirinin yerine kullanılır ancak, bütün modelden bağımsız yöntemler, eş-dönüşüm yöntemi değildir. Modelden bağımsız yöntemler, aktivasyon enerjilerini, doğrusal bir eşitliğin eğiminden hesaplar, frekans faktörü ve

model terimleri ise kesim noktasından bulunur ve herhangi bir model varsayımı olmaksızın hesaplanamaz. Eş-dönüşüm yöntemleri hem izotermal hem de izotermal olmayan verilerin analizinde kullanılabilir [61]. Diferansiyel ve integral eş-dönüşüm yöntemleri bulunur [70].

6.2.3.1. Standart eş-dönüşüm yöntemi

Bu yöntemde, izotermal hız yasasının (Eşitlik (6.11)) logaritması alınarak Eşitlik (6.18) elde edilir:

$$\ln g(\alpha) = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \ln t \quad (6.18)$$

Eşitlik (6.18) yeniden düzenlenerek, Eşitlik (6.19) elde edilir. Her bir dönüşüm derecesinde $-\ln t$ 'ye karşı $1/T$ çizildiğinde, eğimden E elde edilir [61].

$$-\ln t = \ln \left(\frac{A}{g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (6.19)$$

6.2.3.2. Friedman yöntemi

Friedman yöntemi, en yaygın kullanıma sahip diferansiyel eş-dönüşüm yöntemlerinden biridir ve aşağıdaki eşitliği temel alır:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha = \ln [f(\alpha) A_\alpha] - \frac{E_a}{RT_\alpha} \quad (6.20)$$

Yukarıdaki eşitlik, Eşitlik (6.5)'e eş-dönüşüm prensibi uygulanarak elde edilebilir ve bu şekilde herhangi bir sıcaklık programına uygulanabilir. Verilen her α değeri için E_a değeri $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ 'ye karşı $1/T_\alpha$ 'nin eğiminden hesaplanır.

Diferansiyel eş-dönüşüm yöntemleri, sıcaklık integralinin çözümü için herhangi bir tahmini kullanmaz bu nedenle integral yöntemlere göre kesinlikleri daha yüksektir [70]. İntegral hesaplarında, yeterli biçimde belirlenemeyen sınır koşulları, diferansiyel hesaplamalarda bulunmaz. İntegral ölçümlerin, diferansiyellerinin nümerik olarak hesaplanması sonrasında, analiz için düzleştirme uygulanması gereklidir [73]. Bunun yanı sıra, yöntemler diferansiyel verilere uygulandığında (DSC veya DTA), referans çizgisi belirlemenin zorluğu sebebiyle, hız değerlerinde önemli belirsizlikler oluşabilir [70].

6.2.3.3. Ozawa, Flynn ve Wall (OWF) yöntemi

Eşitlik (6.10)'un logaritması ve sıcaklık integralinin çözümü için Doyle yaklaşım yöntemi kullanılarak Eşitlik (6.21) elde edilir.

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (6.21)$$

Belirli bir dönüşüm derecesi için, farklı ısıtma hızlarında alınan veriler kullanılarak $\ln \beta$ 'ya karşı $1/T$ çizildiğinde, eğimden E_a elde edilir [61].

6.2.3.4. Kissinger-Akahira-Sunose yöntemi

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi, sıcaklık integrali için daha yüksek doğruluğa sahip bir yaklaşım kullanır, bu nedenle elde edilen E_a değerlerinin doğruluğu daha yüksektir. Eşitlik (6.10)'un logaritması ve Murray-White yaklaşım yöntemi kullanılarak eşitlik (6.22) elde edilir.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{g(\alpha)E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (6.22)$$

Belirli bir dönüşüm derecesi için, farklı ısıtma hızlarında alınan veriler kullanılarak $\ln(\beta/T^2)$ 'ye karşı $1/T$ çizildiğinde, eğimden E_a elde edilir [74].

6.2.3.5. Vyazovkin yöntemleri

Eşitlik (6.10)'da $x = E_a/RT$ yerine konarak, Eşitlik (6.23) elde edilir.

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad (6.23)$$

$p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx$ için Eşitlik (6.23) $g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x)$ olarak yazılabilir. Sıcaklık integrali $p(x)$, E_a ve sıcaklığın fonksiyonudur. Birinci Vyazovkin yöntemi, reaksiyon modelinin ısıtma hızından bağımsız olduğu varsayımına dayanır; $p(x) = I(E_a, T)$.

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta_1 RT} I(E_a, T_1) = \frac{AE_a}{\beta_2 RT} I(E_a, T_2) = \dots = \frac{AE_a}{\beta_n RT} I(E_a, T_n) \quad (6.24)$$

Eşitlik (6.24), aşağıdaki şekilde indirgenebilir:

$$g(\alpha) = \frac{I(E_a, T_1)}{\beta_1} = \frac{I(E_a, T_2)}{\beta_2} = \dots = \frac{I(E_a, T_n)}{\beta_n} = \sigma \quad (6.25)$$

Bu nedenle:

$$\frac{\beta_1 I(E_a, T_1)}{\beta_2 I(E_a, T_2)} = \frac{\sigma}{\sigma} = 1 \quad (6.26)$$

n sayıda ısıtma hızı için, bu eşlerin oranının toplamı aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\left(\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_i I(E_a, T_j)}{\beta_j I(E_a, T_i)} \right) - n(n-1) = 0 \quad (6.27)$$

Deneysel veriler için bu fark sıfır olmayabileceğinden, aşağıdaki eşitliğin minimum değerinin bulunması için, her bir dönüşümderecesinde E_a bulunabilir.

$$\left(\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_i I(E_a, T_j)}{\beta_j I(E_a, T_i)} \right) = \Omega \quad (6.28)$$

İzotermal olmayan hız yasasının eksponansiyel sıcaklık integralinin analitik çözümü yoktur fakat matematiksel tablolarda bunun için bazı yaklaşımlar bulunabilir. Diğer Vyazovkin yönteminde, Eşitlik (6.10)'daki β , zamana bağlı ısıtma fonksiyonunu ifade eder, bu nedenle zamana bağlı integral biçimine dönüşür:

$$g(\alpha) = A \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) dt \quad (6.29)$$

Bu yöntem E_a 'deki küçük değişimlerin hesaba katılması için biraz daha geliştirilmiştir, gelişmiş eş-dönüşüm yönteminde daha küçük aralıklarda integral alınır. Gelişmiş eş-dönüşüm yönteminde Eşitlik (6.29) aşağıdaki şekilde değiştirilmiştir:

$$g(\alpha) = A \int_{t-\Delta\alpha}^t \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) dt \quad (6.30)$$

Eşitlik (6.30)'de $\Delta\alpha = 1/m$ ve m integralin bölündüğü segment sayısıdır. Önceki Vyazovkin yöntemlerinde olduğu gibi her bir α değerinde E_a , Ω 'yı minimum yapan değerdir [61].

6.2.3.6. Değişmeyen kinetik parametreler (IKP) yöntemi

Termogravimetrik verilerden kinetik parametrelerin tahmini için Lesnikovich ve Levchik [75] tarafından önerilen değişmeyen kinetik parametreler (IKP) yöntemi hem aktivasyon enerjisi hem de frekans faktörünün belirli bir dönüşüm fonksiyonundan bağımsız şekilde belirlenmesini sağlar ve modelden bağımsız bir yöntem olarak ifade edilir [76]. IKP yöntemi tek bir ısıtma hızından elde edilen verilere, modele uydurma yöntemi uygulandığında gözlenen “dengeleme etkisi”ni kullanır. Dönüşüm modellerinin (EK-4), hız ifadesine Eşitlik (6.7) konulması ve bunların deneysel verilere uydurulmasıyla, kinetik parametreler elde edilir. Parametreler modele göre değişse de, dengeleme etkisi olarak bilinen bir korelasyon gösterir [70]. Eşitlik (6.31)’de kullanılacak görünür kinetik parametreler doğrusal modele uydurma yöntemleri kullanılarak hesaplanır.

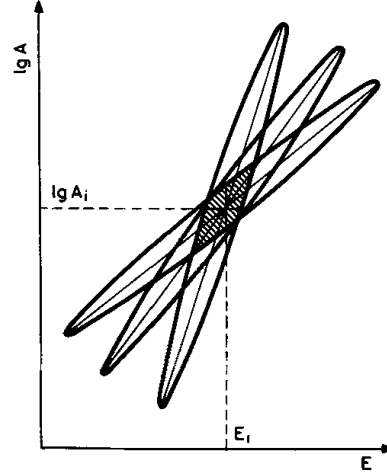
$$\ln A_{jv} = B_v + I_v E_{a,jv} \quad (6.31)$$

B_v ve I_v parametreleri ısıtma hızına bağlıdır. Değişmeyen kinetik parametreler (A_{inv} ve $E_{a,inv}$) Eşitlik (6.32)’den hesaplanır.

$$B_v = \ln A_{inv} - I_v E_{a,inv} \quad (6.32)$$

Kinetik dengeleme etkisi, Arrhenius denklemi için Arrhenius eğrilerinden bir kalem oluşturulması durumu olarak ifade edilir (Şekil 6.2). Deneysel koşulların değişimi, merkezleri tek bir doğru üzerinde bulunan, çok sayıda kalemin (elips) oluşmasına sebep olur. Şekil 6.2’de Eşitlik (6.31)’e uyan üç koşul için güven bölgeleri gösterilmiştir. Değişen deneysel koşullar, lineer olarak bağımlı B_v ve I_v parametrelerini içeren bir dizi eşitlik oluşturur, böylelikle doğrular bir kalem oluşturur, oluşan kalemin merkez koordinatları ise, istenen $\ln A_i$ ve $E_{a,i}$ değerlerini verir. Bu bölgelerin kesişimi ise daha küçük olan güven bölgesini verir, bu bölge Şekil 6.2’de taralı alandır. A ve E_a değerlerinin belirsizliği önemli ölçüde azalmış olur [75].

IKP yöntemi yalnızca E_a , α ’dan bağımsız olduğunda kullanılabilir. IKP yöntemi uygulanmadan önce E_a , ve α arasındaki ilişki eş dönüşüm yöntemlerinden biri kullanılarak belirlenmelidir. E_a ’nın α ’dan bağımsız olması durumunda, eş dönüşüm yöntemiyle belirlenen değer, $E_{a,inv}$ değerine yakın olur [77].



Şekil 6.2. Güven bölgelerinin kesişimi

6.3. IKP Yönteminin Çalışmaya Uyarlanması

Değişmeyen kinetik parametreler (IKP) yöntemini Richard-Campisi ve ark pamuk-modakrilik karışımı kumaşların termal davranışlarının kinetik olarak incelenmesi için kullanmışlardır[78]. Bourbigot ve ark. ise, poli(-fenilenbenzobisoksazol ve poli(p-fenilendiamin teraftalamid) liflerin termal stabilitesini belirlemek üzere çalışmalar yapmış ve liflerin bozunmasının modellenmesi için IKP yöntemini kullanmıştır. [79] Dabrowski ve ark. poliamid 6-kil nanokompozitlerin kinetik modellemesi için IKP yöntemini kullanmıştır [80]. Bu çalışmalarda, her bir ısıtma hızında (β_v), kullanılan her bir dönüşüm fonksiyonu için görünür kinetik parametreler (A_{vj} , $E_{a,vj}$) Coats-Redfern yöntemi kullanılarak Eşitlik (6.33) ve Eşitlik (6.34)'e göre hesaplanmıştır.

$$\ln \left[\frac{g_j(\alpha_{vi})}{T_{vi}^2} \right] = \ln \left(\frac{A_{vj}R}{\beta_v E_{a,vj}} \right) - \frac{E_{a,vj}}{RT_{vi}} \quad (6.33)$$

$$g_j(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f_j\alpha} \quad (6.34)$$

Yukarıdaki eşitliklerde i veri noktası, j dönüşüm fonksiyonu sayısıdır. Analitik biçimde verilen her bir $g(\alpha)$ için $\ln \left[g_j(\alpha_{vi})/T_{vi}^2 \right]$ 'ye karşı $(1/T_{vi}^2)$ çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından, sırasıyla E_{vj} ve A_{vj} bulunmuştur. Eşitlik (6.31) kullanılarak her bir ısıtma hızında, dengeleme parametreleri olan B_v ve I_v hesaplanmıştır. Farklı ısıtma hızlarında $\ln A_v$ 'ye karşı $E_{a,v}$, A ve Ea 'nın gerçek değerlerine

karşılık gelen noktada kesişir, bu parametreler değişmeyen kinetik parametreler olarak adlandırılır (A_{inv} ve E_{inv}). Bu nedenle Eşitlik (6.32)'ye göre B_v 'ye karşı I_v çizildiğinde, elde edilen doğru yardımıyla değişmeyen kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Bu çalışma kapsamında, E_a ve α arasındaki ilişkinin belirlenmesi için Friedman ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemleri kullanılmıştır. Böylelikle E_a 'nın, α 'ya bağlı olarak değişmediği sıcaklık aralıkları bulunmuştur. Sıcaklık integralinin değerlendirilmesi ve görünür kinetik parametrelerin hesaplanması için Orfao [81] tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde Eşitlik (6.10)'da $x = E_a/RT$ yerine konarak Eşitlik (6.35) elde edilmiştir.

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{E_a}{R} \int_u^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{E_a}{R} p(u) \quad (6.35)$$

$p(u)$ integraline aşağıdaki yaklaşım uygulanmıştır:

$$p(u) = \frac{\exp(-u)}{u^2} Q(u) \quad (6.36)$$

$p(u)$ integralinin çözümü için, aşağıdaki $Q(u)$ ifadesi kullanılmıştır:

$$Q(u) = \frac{0,9999936u^4 + 7,5739391u^3 + 12,4648922u^2 + 3,6907232u}{u^4 + 9,573322u^3 + 25,6339561u^2 + 21,0996531u + 3,9584969} \quad (6.37)$$

Eşitlik (6.35) ve Eşitlik (6.36), Eşitlik (6.10)'da yerine koyulduğunda aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir:

$$g(\alpha) = \frac{AR}{\beta E_a} T^2 Q\left(\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.38)$$

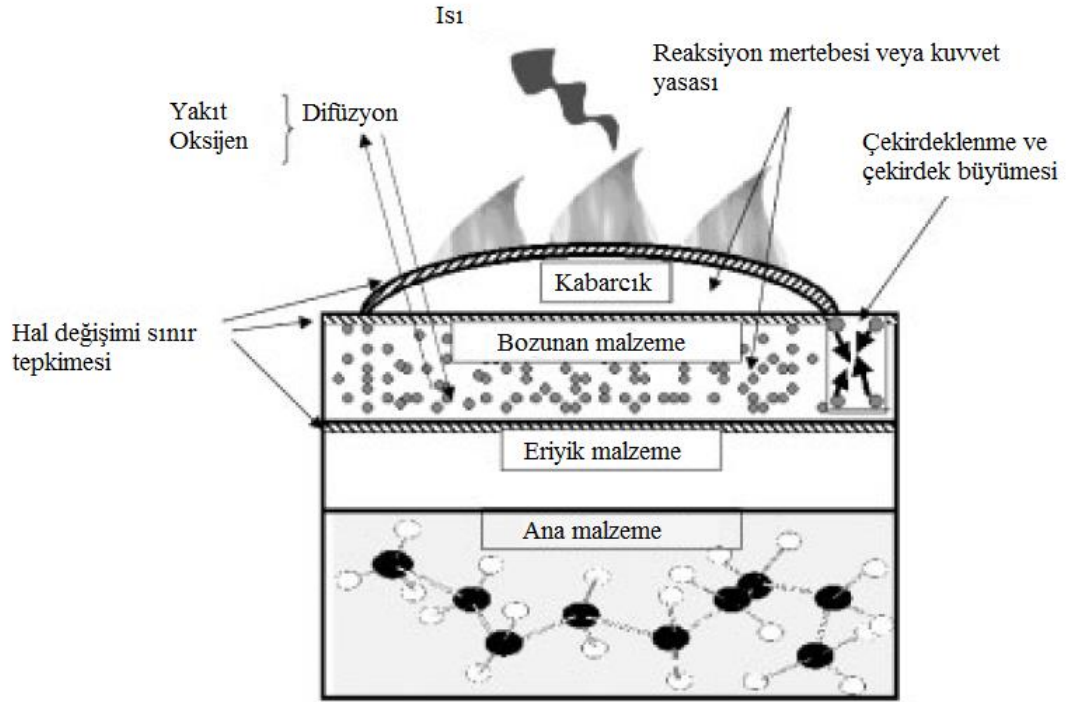
Eşitlik (6.38)'in doğrusal biçimi olan Eşitlik (6.39)'a göre iterasyon yöntemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. İterasyon için, aktivasyon enerjisinin ilk tahmini için başlangıçta $Q(E_a/RT) = 1$ olarak kabul edilmiştir.

$$\ln\left[\frac{g_j(\alpha_{iv})}{T_{iv}^2 Q(E_a/RT)}\right] = \ln\left(\frac{A_{jv} R}{\beta_v E_{a,jv}}\right) - \frac{E_{a,jv}}{RT_{iv}} \quad (6.39)$$

Eşitlik (6.39)'a göre, her bir ısıtma hızında görünür aktivasyon enerjisi ($E_{a,jv}$) ve frekans faktörü (A_{jv}), EK 4'te yer alan 25 dönüşüm fonksiyonu kullanılarak

hesaplanmıştır. EK-4'te dönüşüm fonksiyonları, kimyasal proses veya mekanizma içeren eşitlikler, artan hız eşitlikleri, sigmoidal veya rastgele çekirdeklenme ve büyüme, hal değişim sınır eşitlikleri ve difüzyon mekanizmasına göre eşitlikler olarak gruplandırılmıştır. Farklı mekanizmaların fiziksel olarak anlaşılandırılmasına ilişkin şema Şekil 6.3'te sunulmuştur [82]. Her bir grup için Eşitlik (6.31) kullanılarak E_a ve $\ln A$ arasında lineer bir ilişki olup olmadığı belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünün gerçek değerleri Eşitlik (6.32)'nin eğim ve kesim noktasından hesaplanmıştır.

Mekanizmaların her birinin, IKP yönteminde kullanım için uygunluğunun testinden sonra, varsa sonuç vermeyen mekanizma, hesaplara dahil edilmeksizin, belirli bir dönüşüm aralığında, 25 dönüşüm fonksiyonu kullanılarak hesaplamalar tekrar edilmiştir.



Şekil 6.3. Termal bozunma mekanizmaları

7. DENEYSEL YÖNTEM

7.1. İplik Karışımlarının Bileşiminin Tayini

İplik karışımları (Nm 20/2), kütlece farklı bileşimlerde yün ve poliamid içerecek şekilde Kadifeteks A.Ş., Türkiye tarafından hazırlanmıştır. Bileşimi TS1700/2003, Metot 2'ye göre tayin edilen olan iplik numunelerine, öncelikle yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. Analiz edilecek iplik örneği 1 cm'den kısa olacak şekilde kesilmiştir ve 12 saat süreyle 105°C'deki etüvde bekletilmiştir. 35 g/L aktif klor ve 5 g/L sodyum hidroksit içeren çözültiden 100 mL alınarak, yaklaşık 0,5 g örnek bu çözelti içinde, 20°C ve 140 dev/dk'da, 40 dakika süreyle çalkalanmıştır. Süzme işleminden sonra kalıntı sırasıyla distile su, asetik asit çözeltisi (~0,1 M) ve distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra çözünmeyen bileşen sabit tartıma gelene dek kurutulmuş ve tartılmıştır. Örnekte bulunan yün oranı kuru kütle esasına göre aşağıdaki Eşitlik (7.1)'e göre hesaplanmıştır. Bu eşitlikte, $m_{\text{örnek}}$, örneğin analiz öncesindeki ağırlığı (g), $m_{\text{çözünmeyen bileşen}}$ ise analiz sonundaki kalıntının ağırlığıdır.

$$\% \text{ yün} = \frac{m_{\text{örnek}} - m_{\text{çözünmeyen bileşen}}}{m_{\text{örnek}}} \times 100 \quad (7.1)$$

İpliklerin hazırlanma parametreleri dikkate alınarak firma tarafından bildirilen karışım oranları ve analizler sonucunda bulunan karışım oranları Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. İplik karışımlarının kütlece bileşimleri

%Bildirilen	%Bulunan	Standart Sapma
%100 Yün	%100 Yün	-
%95 Yün-%5 Poliamid	%93,5 Yün-%6,5 Poliamid	0,023
%90 Yün-%10 Poliamid	%88,6 Yün-%11,4 Poliamid	0,004
%85 Yün-%15 Poliamid	%85 Yün-%15 Poliamid	0,742
%80 Yün-%20 Poliamid	%78,5 Yün-%21,5 Poliamid	0,255

İplik karışımlarından, laboratuvar tipi tek yataklı yuvarlak örme makinesinde (İpekçioğlu, Türkiye) kumaş elde edilmiştir. Elde edilen kumaş gramajları Çizelge 7.2’de sunulmuştur.

Çizelge 7.2. Kumaş gramajları

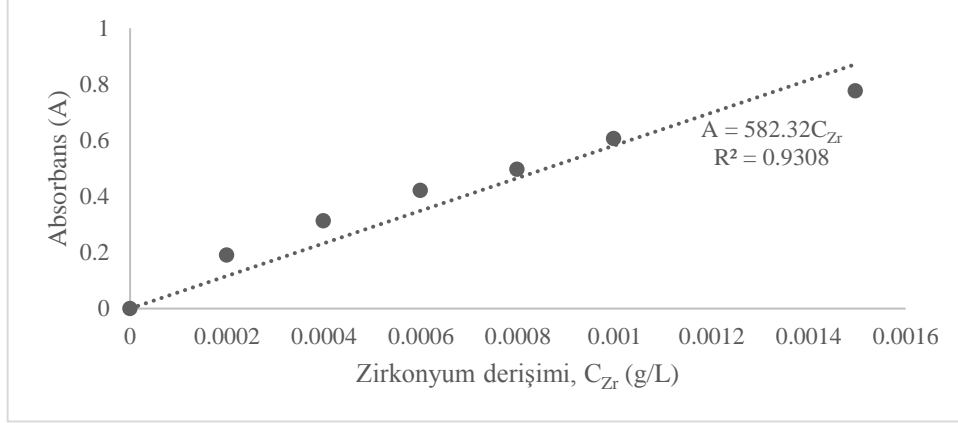
İplik Karışımı	Kumaş gramajı (g/m ²)
% 100 Yün	434,6
%95 Yün-%5 Poliamid	508,0
%90 Yün-%10 Poliamid	440,1
%85 Yün-%15 Poliamid	506,6
%80 Yün-%20 Poliamid	486,1

7.2. Güç Tutuşurluk Bitim İşlemleri

7.2.1. Liflerin güç tutuşurluk bitim işlemleri

Yün lifleri, 2g/L non-iyonik fosfatsız deterjan kullanılarak, banyo oranı 50/1 olacak şekilde, 50°C’de, 20 dakika süreyle yıkanmıştır. Saf suyla durulanan lifler, 105°C’de 4 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Güç tutuşurluk işlemi için farklı oranda banyolar (50/1, 15/1, 10/1), %10 formik asit (Sigma Aldrich) ve %8 potasyum hexaflorozirkonat (Sigma Aldrich) içerecek şekilde hazırlanmıştır. Banyo, ısıtmalı çalkalayıcıda (KS 4000i, IKA, Almanya) 45 dakika sürede 70°C’ye çıkartılmıştır. Daha sonra 45 dakika süreyle 70°C’de 150 dev/dk çalkalama hızında uygulama yapılmıştır. Uygulama sonrasında lifler saf suyla oda sıcaklığında yıkanmıştır, 105°C’de 4 saat süreyle etüvde kurutulmuştur.

Uygulama sonrasında liflerdeki zirkonyumun tayini için spektrofotometrik bir yöntem kullanılmıştır [83]. Yaklaşık 50 mg lif 10 ml 6N HCl (Sigma Aldrich) içinde 100°de 20 saat süreyle hidrolize edilmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığına getirildikten sonra, çözeltilerden 0,5 ml’lik örnekler alınarak 2N HCl ile 10 ml’ye tamamlanmıştır. Daha sonra 0,7 ml %0,1’lik sulu Arsenazo III (Sigma Aldrich) çözeltisi eklenmiştir ve numunelerin optik yoğunlukları UV-Vis Spektrofotometrede (Schimadzu, UV-Vis 1800) 665 nm dalga boyunda, 1 cm’lik hücreler kullanılarak ölçülmüştür. Standart çözeltiler 6N HCl içinde farklı miktarlarda potasyum hekzaflorinat çözülerek hazırlanmıştır ve Şekil 7.1’deki kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.



Şekil 7.1. Zirkonyum analizi için kalibrasyon eğrisi

Analiz çözeltisinin absorbans değerinin, kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle, analiz çözeltisindeki zirkonyum derişimi (C_{Zr}) belirlenmiştir. Belirlenen zirkonyum derişiminin, analiz çözeltisinin hacmiyle çarpımından analiz çözeltisindeki zirkonyum miktarı (mg) elde edilmiştir. Bu değer kullanılarak başlangıçta, kumaştan çözeltiliye çekilen zirkonyum miktarı (m_{Zr} , mg) hesaplanmıştır. Kumaştan çözeltiliye çekilen zirkonyum miktarının, kumaşa çektirilen zirkonyum miktarına eşit olduğu varsayımıyla, m_{Zr} değerinin, kumaş örneğinin ağırlığına bölünmesiyle, kumaştaki zirkonyum oranı (%) hesaplanmıştır. Farklı banyolarda işlem gören liflerdeki zirkonyum oranları Çizelge 7.3'te sunulmuştur. Sonraki analizlerde banyo oranı 50/1 koşulunda işleme tabi tutulan lifler kullanılmıştır.

Çizelge 7.3. Liflerdeki zirkonyum oranı

Banyo oranı	Zirkonyum oranı (%)
10/1	0.446
15/1	0.457
50/1	0.472

7.2.2. Kumaşların güç tutuşurluk bitim işlemleri

7.2.2.1. Çektirme

Kütlece %100 yün, %88,6 yün-%11,4 poliamid ve %78,5 yün-%21,5 poliamid içeren ipliklerden örülen kumaşlara güç tutuşurluk için Zirpro [41] olarak adlandırılan ve negatif yüklü metal kompleks iyonların pozitif yüklü yün yüzeyine tutundurulması esasına dayanan bitim işlemi çektirme yöntemiyle uygulanmıştır. Uygulama banyosu oranı 20/1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Yıkanmış olan kumaş numuneleri, öncelikle asit eklenmiş olan banyoya daldırılmış, daha sonra seyreltilmiş güç tutuşur katkıları, farklı

oranlarda, banyoya eklenmiştir. Güç tutuşur katkı olarak, potasyum hekzaflorozirkonat (Aflammit ZR, Thor) ve Zirkonyum asetat çözeltisi (~22%, Zr(Ac)) (Aflammit ZAL, Thor) kullanılmıştır. Banyo, ısıtmalı çalkalayıcıda (KS 4000i, IKA, Almanya) 45 dakika süreyle 70°C'ye çıkartılmıştır. Daha sonra 45 dakika süreyle 70°C'de 150 dev/dk çalkalama hızında uygulama yapılmıştır. Banyoya eklenen zirkonyum hekzaflorozirkonat miktarı, zirkonyum asetat miktarı ve kullanılan asit tipinin (HCl, HCOOH) kumaşların yanma özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi için, 6 farklı uygulama banyosu hazırlanmıştır. Bu banyoların kumaş gramı başına içerdikleri kimyasal oranları Çizelge 7.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.4. Güç tutuşur bitim işleminin uygulama koşulları

Koşul no.	% K ₂ ZrF ₆	% Zr(Ac)	%Sitrik Asit	%HCOOH	%HCl
1	1	10	8	10	-
2	3	10	8	10	-
3	5	10	8	10	-
4	3	5	8	10	-
5	6	-	-	-	10
6	8	-	-	-	10

Uygulama öncesi ve sonrasında banyoda pH ölçümü yapılmıştır (Çizelge 7.5). Banyo, oda sıcaklığına geldikten sonra, saf suyla çalkalanmış ve kumaş kurutulmuştur. Kurutma sonrası kumaşlar 12 saat süreyle 21°C ve %50 bağıl nemde şartlandırılmıştır (KBF 115, Binder, Almanya). Kumaşlara kuru alım oranı Eşitlik (7.2)'ye göre hesaplanmıştır. Bu eşitlikte w_{ilk} , kumaşın uygulama öncesi ağırlığı (g), $w_{yaş}$ kumaşın çektirme sonrası yaş ağırlığıdır (g).

$$\% \text{ kuru alım} = \frac{w_{son} - w_{ilk}}{w_{ilk}} \times 100 \quad (7.2)$$

Farklı iplik karışımlarından elde edilen kumaşlara Çizelge 7.4'te belirtilen uygulama koşullarında, iki farklı firmanın kimyasalları uygulandıktan sonra kumaşların hesaplanan alım oranları Çizelge 7.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.5. Kumaşların alım oranları (Çektirme)

Güç tutuşur	İplik Karışımı	Koşul	Kod	pH (ilk)	pH (son)	% kuru alım
Aflammit ZR + Aflammit ZAL	% 100 Yün	1	T1	2,45	-	5,0
		2	T2	2,44	-	6,5
		3	T3	2,5	-	7,3
		4	T4	2,53	-	5,3
		5	T5	2	-	2,1
		6	T6	2,01	-	2,1
	% 88,6 Yün-% 11,4 PA	1	TP1	2,44	2,54	4,5
		2	TP2	2,49	2,75	6,6
		3	TP3	2,54	2,83	6,6
		4	TP4	2,47	2,76	4,4
		5	TP5	1,91	1,99	2,0
		6	TP6	1,97	2,09	2,4
	% 78,5 Yün-% 21,5 PA	1	TPP1	2,32	2,49	6,2
		2	TPP2	2,36	2,68	7,4
		3	TPP3	2,44	2,75	7,4
		4	TPP4	2,39	2,71	5,0
		5	TPP5	1,84	1,98	2,2
		6	TPP6	1,84	1,98	2,4

7.2.2.2. Emdirme

Kütlece %100 yün, %93,5 Yün-%6,5 poliamid, %88,6 yün-%11,4 poliamid, %85 Yün-%15 poliamid ve %78,5 yün-%21,5 poliamid içeren ipliklerden (Nm 20/2) örülen kumaşlara güç tutuşurluk için fulardda (Ataç, F-350), 300 g/L fosfor-kükürt bileşiği (Apyrol CCS, CHT) uygulanmıştır (Şekil 7.2). Uygulama banyosuna 0,5 g/L ıslatıcı (Collasol CDA, CHT) ilave edilmiştir. Fulardda, yaş alım yaklaşık %85 olacak şekilde silindir sıkma basıncı 1,9 bar ve dönme hızı 5 dev/dk olarak ayarlanmıştır. Yaş alım Eşitlik (7.3)'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ yaş alım} = \frac{w_{\text{yaş}} - w_{\text{ilk}}}{w_{\text{ilk}}} \times 100 \quad (7.3)$$

Uygulama sonrasında kumaşlar laboratuvar tipi ramözde (Rapid) 110°C'de 4 dakika süreyle kurutulmuştur. Kurutma sonrası kumaşlar 12 saat süreyle 21°C ve %50 bağıl nemde şartlandırılmıştır (KBF 115, Binder, Almanya). Kuru kumaşlara alım oranı Eşitlik (7.2)'ye göre hesaplanmıştır.



Şekil 7.2. Laboratuvar tipi fulard

Elde edilen kumaşlara yağ ve kuru alım oranları Çizelge 7.6’da sunulmuştur.

Çizelge 7.6. Kumaşlara alım oranları (Emdirme)

İplik karışımı	Kod	Yağ alım (%)	Kuru alım (%)
%100 Yün	S	89	8,3
%93,5 Yün-%6,5 PA	SC	87	9,6
%88,6 Yün-%11,4 PA	SP	91	9,4
%85 Yün-%15 PA	SCC	86	9,5
%78,5 Yün-%21,5 PA	SPP	86	10,1

7.3. Dikey Yakma Testleri

Dikey yakma testleri, SGS Govmark, ABD tarafından imal edilmiş olan FAA çok-amaçlı küçük ölçekli test kabininde FAA uçak malzemeleri yangın testi el kitabında [47] açıklan dikey yakma test prosedürüne uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.4’te gösterilen çok amaçlı kabin 610 mm x 800 mm x 333 mm ölçülerindedir ve ön yüzünde analiz sırasında örneğin gözlemlenmesini sağlayan bir pencere bulunur. Alev uygulama ve alevli yanma süresinin kaydedilmesini sağlayan bir kronometre de cihaza takılı bulunmaktadır.

Örneğe 12 saniye alev uygulanması sonrasında, alevli yanma süresi ve yanan uzunluk belirlenmiştir. Yanan uzunluğun ölçümü için kullanılacak ağırlık, kumaş gramajı dikkate alınarak, Çizelge 7.7’ye göre belirlenmiştir.



Şekil 7.3. Çok amaçlı yanmazlık test kabini

Çizelge 7.7. Yanan uzunluğun belirlenmesi için gerekli ağırlıklar

Kaplama veya bitim işlemi öncesinde kumaşın gramajı (g/m^2)	Yanan uzunluğun belirlenmesi için yırtma ağırlığı (kg)
68-203	0,1
203-508	0,2
508-780	0,3
780 üzeri	0,45

7.4. Duman Yoğunluğu Testleri

Duman yoğunluğu testleri, Fire Testing Technologies Ltd., İngiltere tarafından üretilmiş olan NBS duman yoğunluğu kabininde FAA uçak malzemeleri yangın testi el kitabında [47] açıklananlara uygun olarak, alevli koşulda gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.4). Kullanılan hava sızdırmaz özellikteki kabin, 914 mm x 914 mm x 610 mm iç ölçülere sahip olup, ön yüzünde, örneğin analiz sırasında gözlenmesini sağlayan, cam bir pencereye sahiptir.



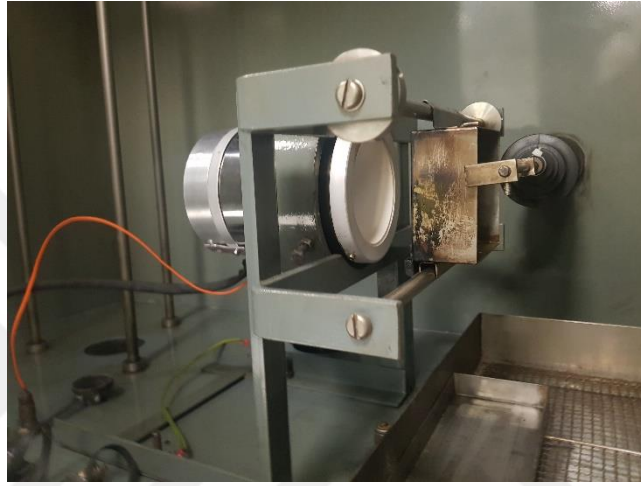
Şekil 7.4. NBS Duman yoğunluğu test kabini

Deneyleerde kullanılan radyant ısı kaynağı (fırın) ve numune tutucu düzeneği Şekil 7.5’te gösterilmiştir. Fotometrik sistem ise, kabinin üzerinde bulunan optik sistem ve foto-çoğaltıcı birimden oluşur. Optik sistem yuvası, üst optik pencerenin üzerinde yer alır. Işık demetini, küçük bir dairesel açıklığa odaklamak üzere bir lens kullanılır. Bu lens, karanlık (sıfır geçirgenlik), açık (tam geçirgenlik), ve filtreli (filtreli geçirgenlik) olmak üzere 3 konuma döndürülebilir özelliğindedir. Foto-çoğaltıcı tüp, optik sistem yuvasının üst kısmında yer alır, foto-çoğaltıcı kontrol birimine, ışık şiddetiyle orantılı olarak sinyal gönderir. Aralık genişletici filtrenin yanı sıra, foto-çoğaltıcı birim, gelen sinyale 0,1, 1, 10 veya 100 aralık ayarı uygulayabilir. Bu da, fotometrik sistemin, büyük optik geçirgenlik değişimleri arasında geçişini kolaylaştırır.

Her çalışma öncesinde, kirliliğin giderilmesi için kabinin içi, yumuşak bir bez ve su kullanılarak temizlenmiştir. Optik pencereler ise, kağıt peçete ve etanol kullanılarak temizlenmiştir. Fırın kalibrasyonu günlük olarak radyometre kullanılarak yapılmıştır (Radyometre kalibrasyonu 6 aylık periyotlarda ASTM E662’de tarif edilen şekilde bakır disk kullanılarak gerçekleştirilmiştir). $2,5 \text{ W/cm}^2$ ısı akısına karşılık gelen, radyometre çıktısını (milivolt) elde edecek şekilde, sıcaklık ayarlanmıştır. Foto-çoğaltıcı birim kalibrasyonu her test öncesinde yapılmıştır. Karoselin “kör akım” konumuna alınmasıyla,

ışık geçişi engellenmiş, böylelikle yüksek duman engelleme sinyali oluşturulmuştur. “Berrak” konumunda ise, foto-çoğaltıcıdan bütün ışığın geçmesi sağlanarak, %100 transmisyon sinyali alınmıştır.

Test edilecek örneğin (75 mm x 75 mm) arka yüzü alüminyum folyo ile kaplanmış, radyant ısı kaynağından 38 ± 1 mm uzağa yerleştirilmiştir. Altı tüplü propan brülörü, örnek yüzeyinden $6,4\pm 1$ mm uzağa yerleştirilmiştir. 4 dakikalık test boyunca dumanın optik yoğunluk ölçümü yapılmıştır.



Şekil 7.5. Radyant ısı kaynağı ve numune tutucu düzeneği

Spesifik optik yoğunluğun hesaplanmasında, FTT tarafından üretilen numune tutucu için, örneğin ısıya maruz kalan yüzey alanı (A) $4,225 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, kabinin iç hacmi (V) $0,5096 \text{ m}^3$ ve ışık yolu 914 mm alınarak, Eşitlik (4.11) aşağıdaki şekilde, yeniden yazılır:

$$D_s = 132D \quad (7.4)$$

Analiz süresince elde edilen en yüksek D_s değeri D_m olarak elde edilir.

7.5. Konik Kalorimetre Testleri

Konik kalorimetre testleri, ISO 5660'a [57] göre Fire Testing Technologies Ltd., İngiltere tarafından üretilmiş olan konik kalorimetre cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 7.6). Cihazın kalibrasyonu için, cihaz üreticisi tarafından sağlanan kullanım prosedürü izlenmiştir. Egzoz borusunda, orifis plakası boyunca, sıcaklık ve basınç diferansiyeli ölçülmüş ve gazların hacimsel akış hızının boru boyunca 24 l/s olması sağlanmıştır. O_2 , CO/CO_2 analizörlerinin kalibrasyonları günlük olarak gerçekleştirilmiştir. Eşitlik (4.14) kullanılarak C sabitinin hesaplanması için, yüksek

safılıkta metan ile günlük olarak kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. Duman ölçümü için de cihaz günlük olarak kalibre edilmiştir. Yüksek duman engelleme düzeyi için “duman sıfırlama tableti” kullanılmıştır, daha sonra “duman sıfırlama tableti” çıkarılarak transmisyon değerinin 100% olması sağlanmıştır.



Şekil 7.6. Konik kalorimetre

Analiz edilecek olan örnek (100 mm x 100 mm), parlak kısmı örneğe bakacak şekilde, alüminyum folyoyle kaplanmıştır. Seramik lifi üzerine yerleştirilen kumaş örneğinin üzerine, çerçeve ve katlanmayı önlemek üzere 20 mm aralıklarla 2 mm çapında çubuklara sahip standart ızgara yerleştirilmiştir (Şekil 7.7). Yükleme hücresi üzerine yerleştirilen örneğin üst yüzeyi ve koninin arasında 25 mm mesafe bulunmasına dikkat edilmiştir. Örnekler 35 kW/m^2 ısı akısı altında, elektrikli kıvılcım ateşleyici kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 7.7. Konik kalorimetre test numunesi

7.6. Mikro-ölçekli Yakma Kalorimetresi Testleri

Mikro-ölçekli yakma kalorimetresi testleri Fire Testing Technologies Ltd., İngiltere tarafından üretilmiş olan MCC cihazıyla ASTM D7309 [66], Metot A'ya göre yapılmıştır (Şekil 7.8). Yaklaşık 5 mg örnek, 1 K/s ısıtma hızıyla 80 cm³/dk azot akımı altında, alümina kap içinde, 150°C'den 750°C'ye ısıtılmıştır. Termal bozunma ürünleri, 900°C sabit sıcaklıktaki yakıcıya girmeden önce 20 cm³/dk azot akımıyla karıştırılmıştır.



Şekil 7.8. Mikro-ölçekli yakma kalorimetresi

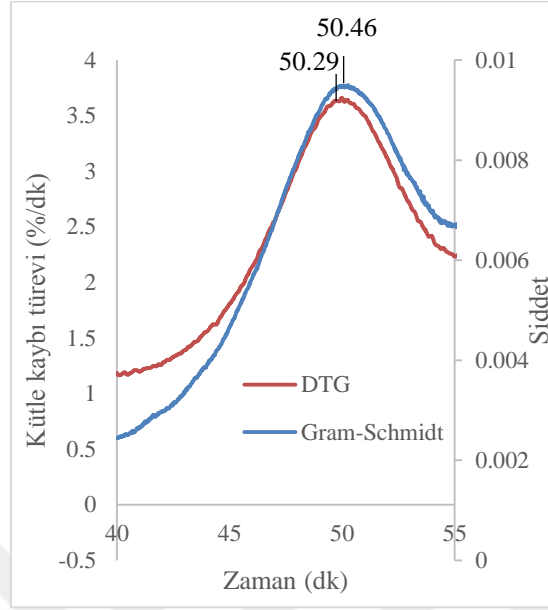
7.7. Eş-anlı (Simültane) Termal Analizler

Simültane termal analizler (STA), TA Instruments, ABD tarafından üretilmiş olan, SDT Q600 model cihaz ve Perkin Elmer, ABD tarafından üretilmiş olan STA6000 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yatay fırına sahip SDT Q600 modeli cihazda, 5-8 mg örnek, 100 ml/dk hava veya azot gazı akışı altında, 10°C/dk ısıtma hızında, 700°C'ye kadar analiz edilmiştir. Dikey konumlandırılmış fırına sahip STA6000 model cihazda, süpürücü gazın kaldırma etkisi önemli hale geldiğinden, cihaz üreticisi tarafından da önerilen akış hızı değeri olan 30 ml/dk hava veya azot gazı akışı altında, 5-8 mg örnek, 10°C/dk ısıtma hızında, 700°C'ye kadar analiz edilmiştir. Lif örneklerinin analizinde, iki farklı süpürücü gaz (azot, hava) kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Kumaşların (ipliklerin) analizinde ise, süpürücü gaz olarak yalnızca hava kullanılmıştır.

Kinetik parameterelerin hesaplanması için yapılan çalışmalarda, diğer bütün analiz koşulları aynı kalmak kaydıyla, analizler farklı ısıtma hızlarında ($\beta = 5; 10; 7,5^\circ\text{C}/\text{dk}$) tekrarlanmıştır. Sıcaklığa bağlı kütle kaybı verilerinden, kinetik parametrelerin, değişmeyen kinetik parametreler yöntemine göre hesaplanması için MATLAB yazılımı kullanılmıştır.

7.8. Oluşan Gaz Analizleri

Örneklerin analizi sırasında, gaz fazında, bozunma ürünlerinin belirlenmesi için STA (SDT Q600, TA Instruments, ABD), FTIR spektrometresi (Cary 660, Agilent, ABD) ile bağlanmıştır. Örneklerin termal analizi sırasında oluşan gazlar, STA'dan FTIR gaz hücresine ısıtmalı transfer hattıyla aktarılmıştır. Oluşan gazların yoğunlaşmasını önlemek amacıyla, FTIR gaz hücresi ve transfer hattının sıcaklığı, bir kontrol birimiyle (Redshift, İtalya) 230°C'ye ayarlanmıştır. Kinetik FTIR spektrumları 4000-400 nm^{-1} dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} optik çözünürlükte toplanmıştır. Analiz edilen her örnek için, STA'dan elde edilen DTG eğrisi ve FTIR'dan elde edilen Gram-Schmidt eğrisi karşılaştırılarak, bu iki eğrinin tepe noktaları arasındaki süreden, STA'da oluşan gazların, FTIR gaz hücresinde analiz edilmesine kadar geçen süre bulunmuştur. Böylelikle zamana bağlı olarak elde edilen spektrumlar, sıcaklıkla ilişkilendirilmiştir. Örnek olarak, hava ortamında analizi yapılan yün lifi için DTG ve Gram-Schmidt eğrilerinin karşılaştırılmasıyla elde edilen bir grafik Şekil 7.9'da sunulmuştur.



Şekil 7.9. Yün lifi için DTG ve Gram-Schmidt eğrileri

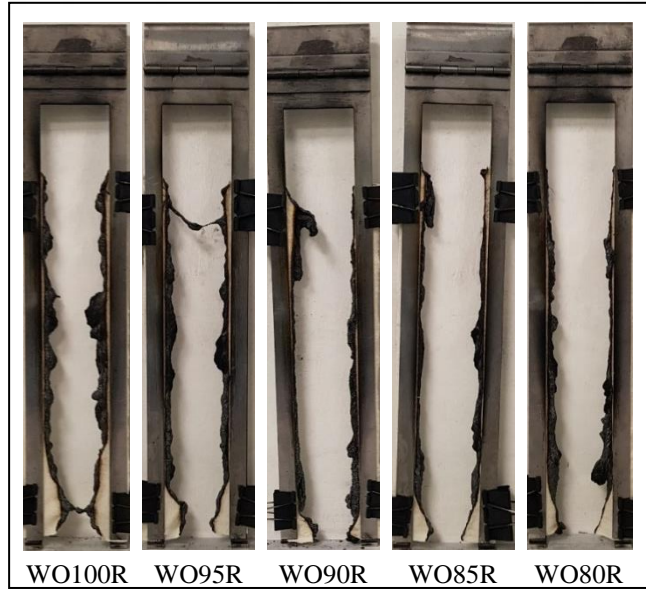
8. SONUÇLAR

8.1. Dikey Yakma Test Sonuçları

Yıkama işlemi sonrasında, kumaşların 12s dikey yakma test sonuçları Çizelge 8.1’de, test sonrasındaki durumunu gösteren fotoğraflar, Şekil 8.1’de sunulmuştur. Kumaşların, poliamid oranından bağımsız olarak, dikey test sonrasında tamamen yandığı ve test koşullarını sağlayamadığı görülmüştür.

Çizelge 8.1. İşlem uygulanmayan kumaşların dikey yakma test sonuçları

Güç tutuşur	İplik Karışımı	Kod	Yanma süresi (s)	Yanan uzunluk (mm)	Damla sayısı	Sonuç (G:Geçti, K:Kaldı)
(Referans)	% 100 Yün	WO100R	39,5	Tamamen	-	K
	%93,5 Yün-%6,5 PA	WO95R	45,4	Tamamen	1	K
	%88,6 Yün-%11,4 PA	WO90R	87	Tamamen	1	K
	%85 Yün-%15 PA	WO85R	64,6	Tamamen	-	K
	%78,5 Yün-%21,5 PA	WO80R	84,2	Tamamen	-	K



Şekil 8.1. Dikey yakma testleri sonrası işlem uygulanmayan kumaşların fotoğrafları

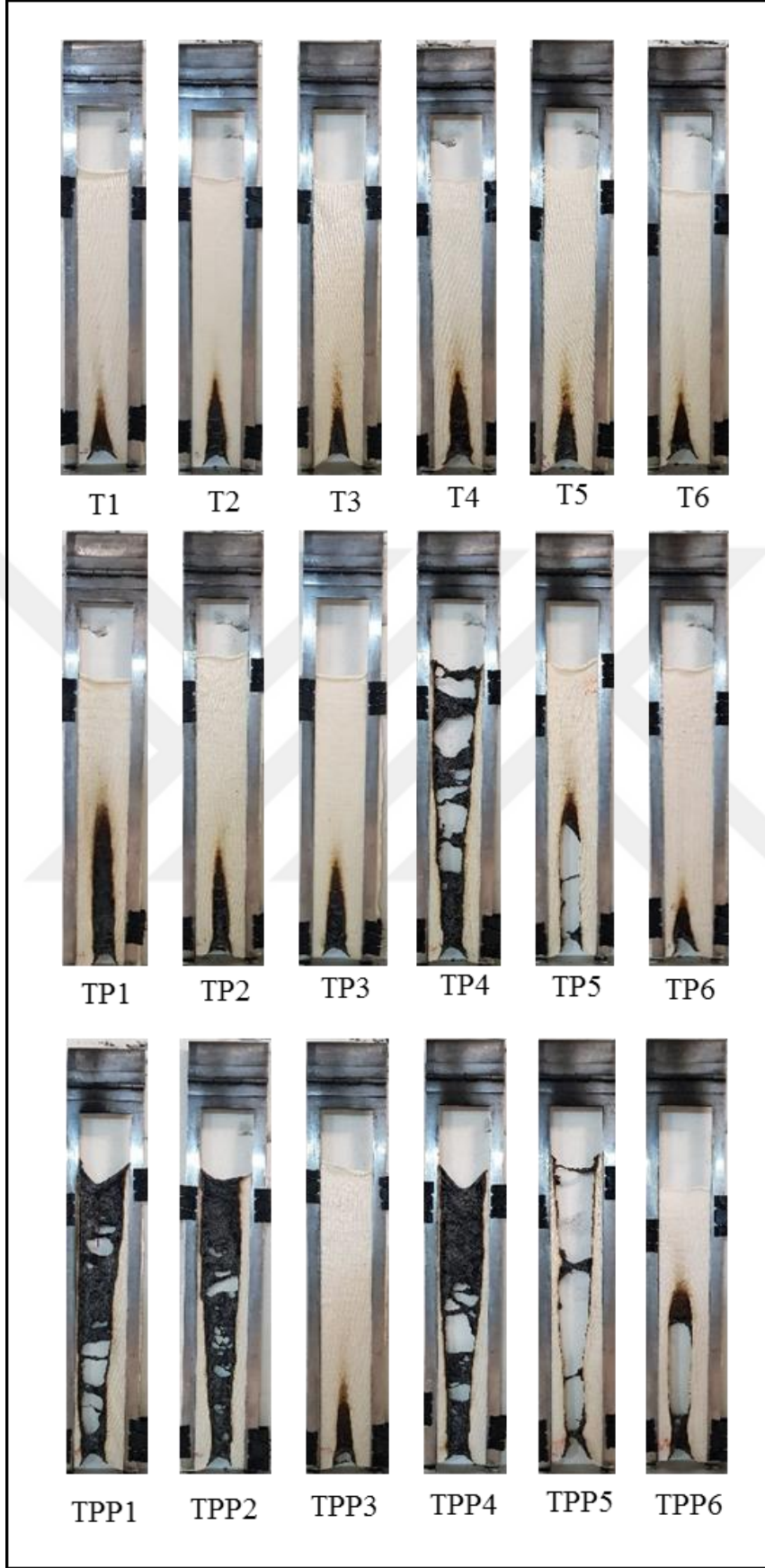
8.1.1. Çektirme işlemi uygulanan kumaşların dikey yakma test sonuçları

Çektirme işlemi uygulanan kumaşların 12s dikey yakma test sonuçları Çizelge 8.2'de, test sonrasındaki durumunu gösteren fotoğraflar, Şekil 8.3'te sunulmuştur.

Çizelge 8.2. Çektirme işlemi uygulanan kumaşların dikey yakma test sonuçları

Kod	Yanma süresi (s)	Yanan Uzunluk (mm)	Damla Sayısı	Sonuç (G:Geçti, K:Kaldı)
T1	7,9	76	-	G
T2	6,9	52	-	G
T3	3,5	51	-	G
T4	7,7	74	-	G
T5	3,4	59	-	G
T6	2,9	59	-	G
TP1	23	164	-	K
TP2	9,2	83	-	K
TP3	8,4	69	-	G
TP4	46,8	-	-	K
TP5	16,9	165	-	K
TP6	12,2	60	-	G
TPP1	52,5	-	-	K
TPP2	50,3	-	-	K
TPP3	10,1	60	-	G
TPP4	49,5	-	-	K
TPP5	48,9	-	-	K
TPP6	28,1	185	-	K

Çektirme işlemi yapılmış olan %100 yünlü kumaşlar (T1-T6) dikey yakma testini geçmiştir. Düşük duman yoğunluklu Zirpro işleminin, çok düşük K_2ZrF_6 derişiminde (%1) dahil, %100 yünlü kumaşlara güç tutuşurluk kazandırılmasında etkin olduğu belirlenmiştir. Kumaşların yanıcılığı, artan poliamid oranına bağlı olarak artmıştır. Bu sonuçlar, daha önceden yayımlanmış çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur [84]. Uygulama banyosunda zirkonyum bileşiklerinin oranı arttırılarak, PA karışumlu kumaşların yanıcılığı düşürülebilir. Örneğin %78,5 Yün / %21,5 PA kumaşlardan yalnızca, %3 K_2ZrF_6 ve 10% Zr(Ac) ile işlem yapılan kumaş (TPP3) dikey yakma testini geçebilmektedir. Çektirme işlemi yapılan kumaşlar, test süresince, kömürleşme göstermiştir ve kumaşlarda damlama davranışı gözlenmemiştir.



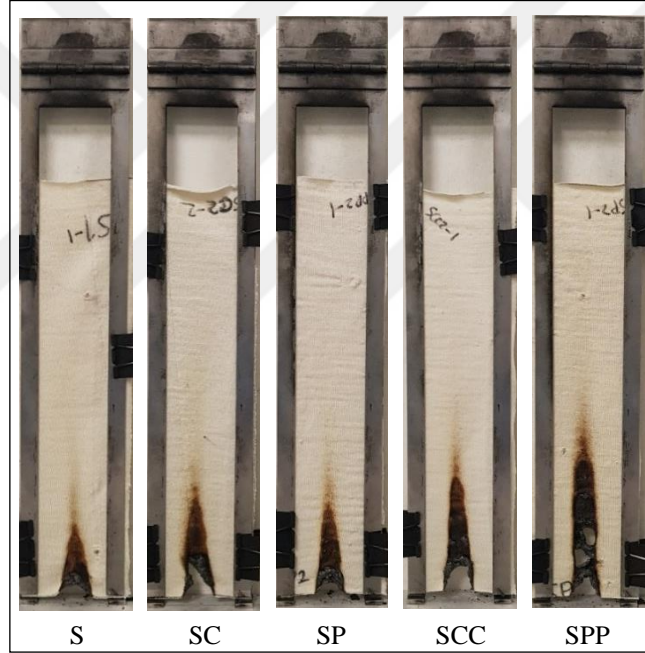
Şekil 8.2. Dikey yakma testleri sonrası çektirme işlemi uygulanan kumaşların fotoğrafları

8.1.2. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların dikey yakma test sonuçları

Emdirme işlemi uygulanan kumaşların 12s dikey yakma test sonuçları Çizelge 8.3'te, test sonrası fotoğrafları Şekil 8.3'te sunulmuştur.

Çizelge 8.3. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların dikey yakma test sonuçları

Kod	Yanma süresi (s)	Yanan uzunluk (mm)	Damla sayısı	Sonuç (G:Geçti, K:Kaldı)
S	2	55	-	G
SC	2,6	58	-	G
SP	2,9	50	-	G
SCC	7	83	-	G
SPP	8,7	106	-	G



Şekil 8.3. Dikey yakma testleri sonrası emdirme işlemi uygulanmış kumaşların fotoğrafları

Emdirme işlemi yapılmış olan kumaşlar, kumaş kompozisyonundan bağımsız olarak, dikey yakma testini geçmiştir. Yanma süresi, kumaştaki artan PA oranına bağlı olarak artmıştır. Benzer şekilde, yanan uzunluk da, kumaştaki artan PA oranına bağlı olarak artmıştır (SP örneği hariç). Emdirme işlemi uygulanan kumaşların yanması süresince, kömür oluşumu ve oluşan kömürün bütünlüğünün korunduğu gözlenmiştir.

8.2. Duman Yoğunluğu Test Sonuçları

İşlem görmemiş olan kumaşlar için, $2,5 \text{ W/cm}^2$ ısı akısı altında, alevli koşullar altında gerçekleştirilen duman yoğunluğu test sonuçları Çizelge 8.4'te sunulmuştur. Çizelge 8.4'te D_m , 240 saniyelik analiz süresi boyunca ölçülen en yüksek D_s değerini; D_{mc} , optik sistemde biriken kurumun çıkarılmasıyla elde edilen düzeltilmiş D_m değerini; t_{Dm} , analizin başından D_m değerinin elde edildiği zamana kadar olan süreyi gösterir. Kumaşlarda PA oranı arttıkça, maksimum spesifik optik yoğunluk değerinin ve kalıntı kütlesinin düştüğü gözlenmiştir.

Çizelge 8.4. Duman yoğunluğu test sonuçları (referans kumaşlar)

İplik Karışımı	Kod	D_m	D_{mc}	t_{Dm}	Kalıntı %
%100 Yün	WO100R	27,8±4,0	27,4±4,1	241	38,2±3,2
%93,5 Yün-%6,5 PA	WO95R	24,5±4,5	24,2±4,4	241	37,6±2,7
%88,6 Yün-%11,4 PA	WO90R	23,2±3,1	22,8±2,9	241	34,2±2,7
%85 Yün-%15 PA	WO85R	21,3±0,6	21,0±0,7	241	31,1±3,9
%78,5 Yün-%21,5 PA	WO80R	18,9±3,2	18,5±3,2	241	28,9±3,6

8.2.1. Çektirme işlemi uygulanan kumaşların duman yoğunluğu test sonuçları

Çektirme işlemi ile güç tutuşur hale getirilen kumaşların, duman yoğunluğu test sonuçları Çizelge 8.5'te sunulmuştur. İşlem yapılan kumaşlardan, T6 örneği haricinde bütün kumaşlar için D_{mc} değerinin 100'ün altında olduğu tespit edilmiştir. Yünden duman salınımı, kumaşın pH'ıyla ilişkilendirilmektedir [6]. Alevli analiz koşullarında, yün için en düşük duman salınım hızının, kumaşta yüksek oranda çapraz bağlanma ve stabilitenin olduğu, pH 4-6 arasında olduğu bildirilmektedir. Bu nedenle, $D_{mc}=135$ olan T6 örneğinin, yıkama banyosunda pH'ının belirtilen değer aralığında olamadığı düşünülmüştür.

Çizelge 8.5. Çektirme işlemiyle güç tutuşur hale getirilen kumaşların duman yoğunluğu test sonuçları

Kod	D_m	D_{mc}	t_{Dm}	Kalıntı %
T1	43,61	43,08	241	53,6
T2	60,63	60,37	241	38,1
T3	55,82	55,47	239	45,9
T4	41,52	41,03	241	44,4
T5	55,47	55,34	241	39
T6	135,44	135,88	241	60,1
TP1	37,01	36,81	241	41,6
TP2	39,42	39,19	241	43,5
TP3	64,31	64	241	21,9
TP4	54,36	54,08	241	37,2
TP5	80,39	80,15	241	39,24
TP6	55,86	55,63	240	44,6
TPP1	36,05	35,83	240	35
TPP2	39,42	39,19	241	43,5
TPP3	47,52	47,31	241	45,7
TPP4	26,62	26,41	241	43
TPP5	43,38	43,2	241	34,4
TPP6	59,12	58,74	241	41,7

8.2.2. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların duman yoğunluğu test sonuçları

Emdirme işlemi ile güç tutuşur hale getirilen kumaşların duman yoğunluğu test sonuçları Çizelge 8.6’da sunulmuştur.

Çizelge 8.6. Emdirme işlemi ile güç tutuşur hale getirilen kumaşların duman yoğunluğu test sonuçları

Kod	D _m	D _{mc}	t _{DM}	Kalıntı %
S	64,23	63,88	241	50,9
SC	45,77	45,54	241	47,6
SP	49,96	49,6	241	45,4
SCC	47,72	47,17	241	41,9
SPP	43,74	43,19	241	41,6

8.3. Konik Kalorimetre Test Sonuçları

Referans kumaşlar için toplam salınan ısı (THE), ısı salınım hızının maksimum değeri (PHRR), maksimum ortalama ısı emisyonu (MARHE), kütle kaybı hızının test süresindeki ortalama değeri (AV-MLR), duman salınım hızının maksimum değeri Çizelge 8.7’de sunulmuştur. Konik kalorimetreden elde edilen duman parametreleri; ortalama özgül söndürme alanı (AV-SEA), maksimum duman salınım hızı (PRSR), toplam salınan duman (TSR) Çizelge 8.8’de sunulmuştur. Gerçek yangın koşullarında malzemenin oluşturduğu dumanın bir göstergesi olarak duman faktörü (SmkFct), PHRR ile TSR’nin çarpımından elde edilmiştir ve Çizelge 8.8’de sunulmuştur. Referans kumaşların ısı salınım hızı (HRR) ve duman salınım hızı (RSR) eğrileri Şekil 8.4 ve Şekil 8.5’te sunulmuştur. Analiz sonrası kalıntıların fotoğrafları Şekil 8.6’da görülmektedir.

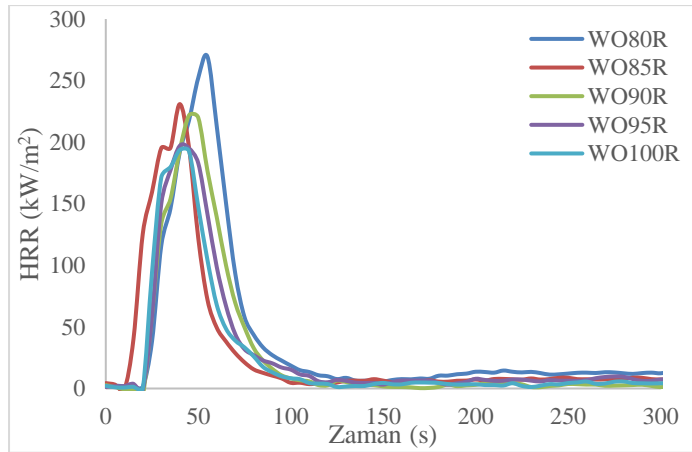
Kumaşlardaki poliamid oranının artmasıyla, THE ve PHRR değerleri yükselmiştir. Bunun yanı sıra duman oluşumuna işaret eden parametrelerde artış görülmüştür. HRR ve RSR eğrileri benzer desenler oluşturmuştur.

Çizelge 8.7. Konik kalorimetre test sonuçları (işlem yapılmayan/referans kumaşlar)

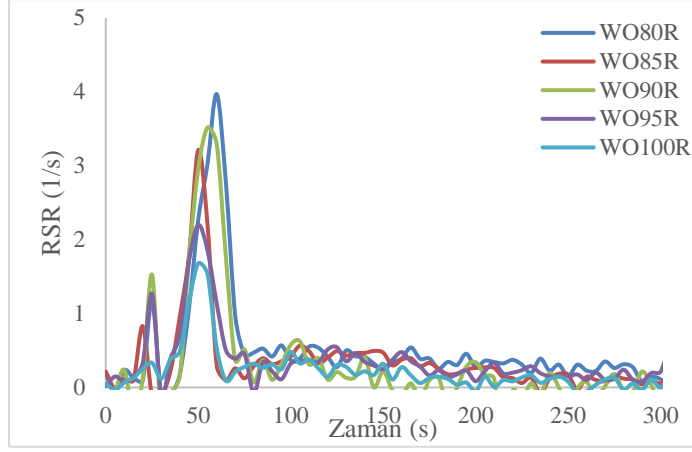
Numune kodu	THE (MJ/m ²)	MARHE (kW/m ²)	PHRR (kW/m ²)	AV-MLR (g/s)
WO100R	7,5	94,1	193,7	0,012
WO95R	8,4	96,7	197,0	0,013
WO90R	8,5	103,9	221,8	0,013
WO85R	8,8	105,4	230,9	0,013
WO80R	11,5	117,9	269,3	0,015

Çizelge 8.8. Konik kalorimetreyle elde edilen duman verileri (işlem yapılmayan/referans kumaşlar)

Numune kodu	AV-SEA (m ² /kg)	PRSR (1/s)	TSR (m ² /m ²)	SmkFct (MW/ m ²)
WO100R	174,8	1,68	68,6	13,3
WO95R	260,7	2,20	104,2	20,5
WO90R	234,6	3,52	105,1	23,3
WO85R	265,9	3,21	105,5	24,4
WO80R	330,9	3,97	152,9	41,2



Şekil 8.4. Referans kumaşların HRR eğrileri



Şekil 8.5. Referans kumaşların RSR eğrileri



Şekil 8.6. Konik kalorimetre testleri sonrası kalıntı fotoğrafları (referans kumaşlar)

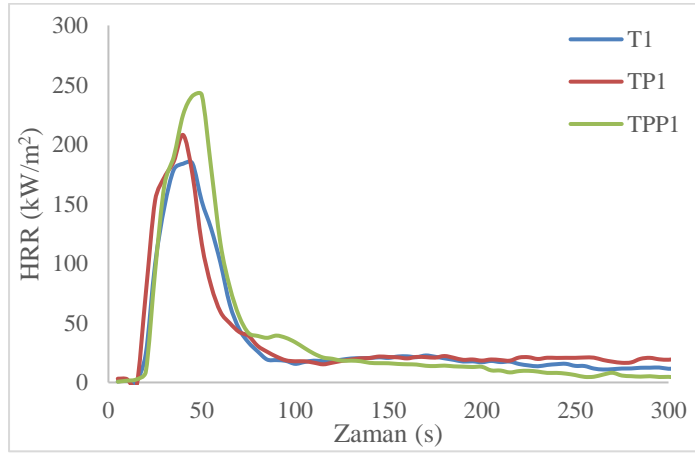
8.3.1. Çektirme işlemi yapılan kumaşların konik kalorimetre test sonuçları

Çizelge 7.4'te verilen koşullara uygun olarak çektirme işlemi yapılan kumaşlar için maksimum ortalama ısı emisyonu (MARHE), ısı salınım hızının maksimum değeri (PHRR), toplam salınan duman (TSR), özgül söndürme alanı (AV-SEA), kütle kaybı hızının test süresindeki ortalama değeri (AV-MLR), maksimum duman salınım hızı (PRSR), duman faktörü (SmkFct) Çizelge 8.9'da sunulmuştur. Çizelge 7.4'te 1'den 6'ya kadar numaralandırılmış olan koşulların her birinde işlem yapılan %100 yün, %88,6 Yün-%11,4 Poliamid, %78,5 Yün-%21,5 Poliamid kumaşlar için ısı salınım hızı (HRR) eğrileri, Şekil 8.7, Şekil 8.8, Şekil 8.9, Şekil 8.10, Şekil 8.11 ve Şekil 8.12'de sunulmuştur. Çizelge 7.4'te 1'den 6'ya kadar numaralandırılmış olan koşulların her birinde işlem yapılan %100 yün, %88,6 Yün-%11,4 Poliamid, %78,5 Yün-%21,5 Poliamid kumaşlar için duman salınım hızı (RSR) eğrileri, Şekil 8.13, Şekil 8.14, Şekil 8.15, Şekil 8.16, Şekil 8.17ve Şekil 8.18'de sunulmuştur. Analiz sonrası kalıntıların fotoğrafları Şekil 8.19'da görülmektedir.

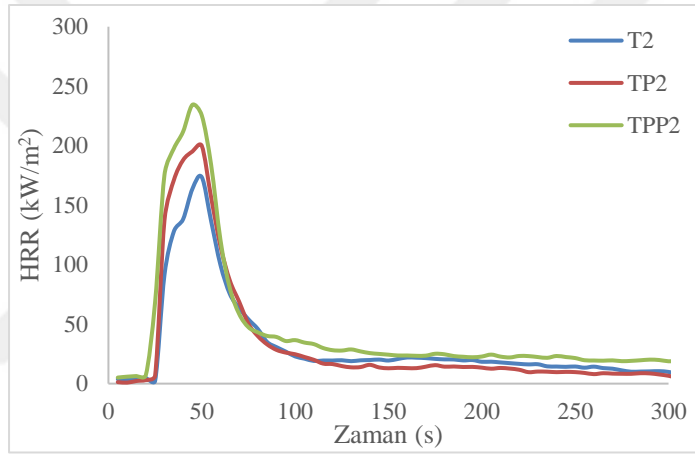
Çizelge 8.9. Çektirme işlemi yapılan kumaşların konik kalorimetre test sonuçları

Kod	MARHE (kW/m ²)	PHRR (kW/m ²)	TSR (m ² /m ²)	AV-SEA (m ² /kg)	PRSR (1/s)	SmkFct (MW/ m ²)
T1	96,1	184,0	153,6	304,5	1,62	28,3
T2	76,1	173,5	183,9	401,8	1,37	31,9
T3	65,6	142,4	164,3	436,5	1,35	23,4
T4	84,6	164,0	126,2	280,4	1,49	20,7
T5	81,1	179,2	168,9	346,3	1,93	30,3
T6	80,4	172,1	175,4	413,2	1,65	30,2
TP1	103,4	207,9	136,7	297,7	1,37	28,4
TP2	93,9	199,9	186,5	387,7	2,82	37,3
TP3	81,6	181,0	198,6	435,0	1,62	35,9
TP4	88,4	184,8	223,7	544,6	2,27	41,3
TP5	108,6	215,2	192,6	438,4	2,38	41,4
TP6	108,1	207,9	269,1	532,5	2,41	55,9
TPP1	117,4	241,6	289,3	618,9	3,47	69,9
TPP2	115,3	234,4	278,5	536,2	3,12	65,3
TPP3	113,3	208,9	221,5	466,0	2,95	46,3
TPP4	124,8	242,2	98,5	78,2	2,43	23,9
TPP5	129,3	251,5	226,1	451,1	2,43	56,9
TPP6	115,5	241,9	271,9	646,9	2,72	65,8

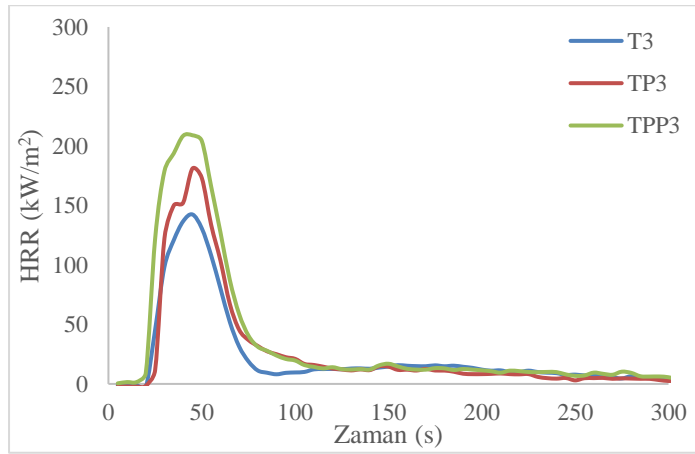
Çektirme yöntemiyle güç tutuşur uygulamasının kumaşların MARHE ve PHRR değerlerini azalttığı görülmüştür. AV-SEA değeri, yangında tüketilen malzemenin birim kütlesi başına toplam opaklık olarak tanımlanır [85]. Poliamid oranından bağımsız olarak güç tutuşur uygulanan kumaşların SEA değerleri, işlem yapılmayan kumaşlara göre daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar, literatürde elde edilmiş olan sonuçlarla uyumludur [84]. SEA değerlerinin örnek kütlesine bağımlılığı ve dumanın üretim hızını hesaba katmaması sebebiyle dumanın değerlerini gerçekçi olarak göstermediği bildirilmiştir [85]. Konik kalorimetrede duman üretim hızı, malzemenin birim alanı başına duman opaklığı (m²/m²) olarak ifade edilebilmektedir. Toplam duman salınımı (TSR) değerleri, işlem yapılmayan kumaşlara kıyasla, çektirme işlemiyle güç tutuşur uygulanan kumaşlar için daha yüksektir.



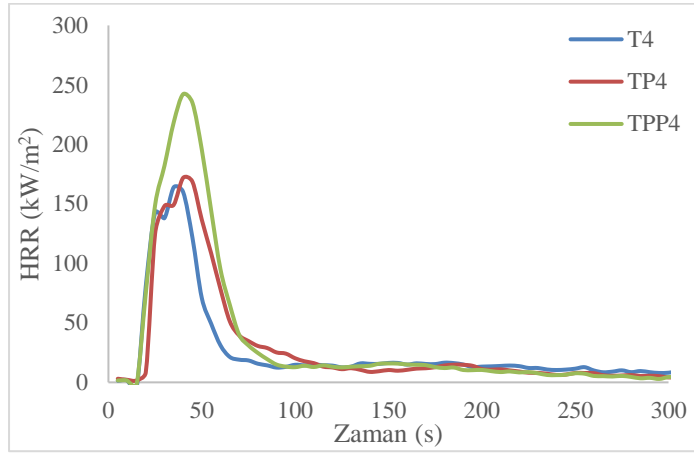
Şekil 8.7. 1 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri



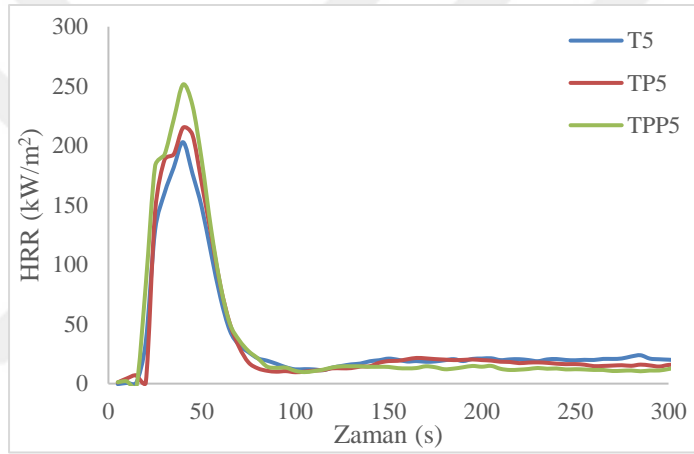
Şekil 8.8. 2 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri



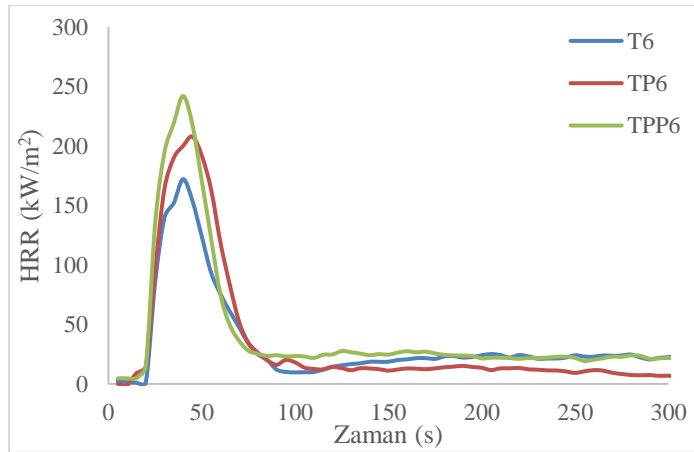
Şekil 8.9. 3 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri



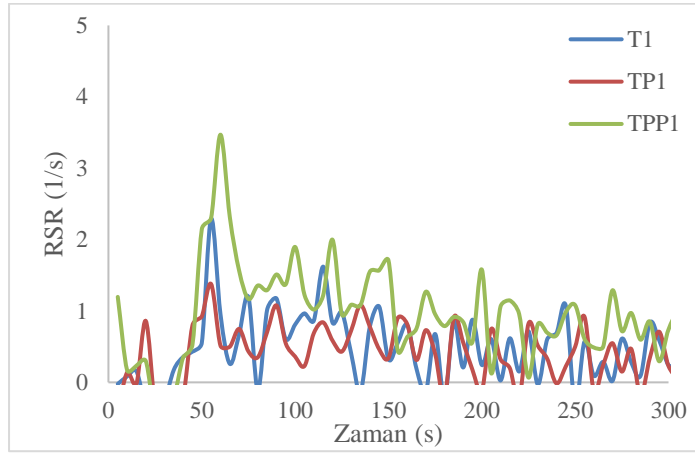
Şekil 8.10. 4 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri



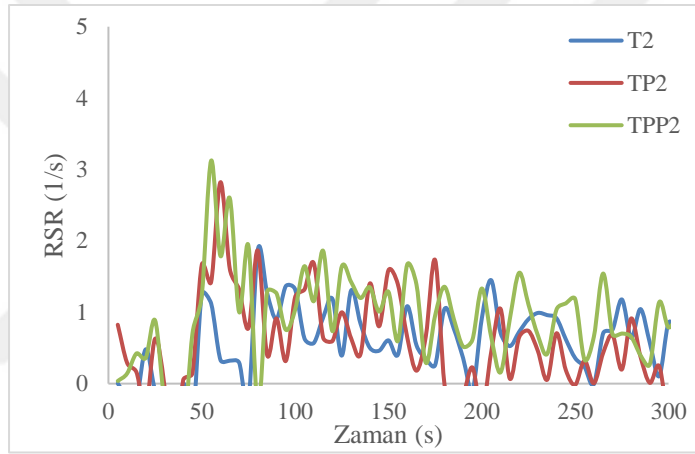
Şekil 8.11. 5 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri



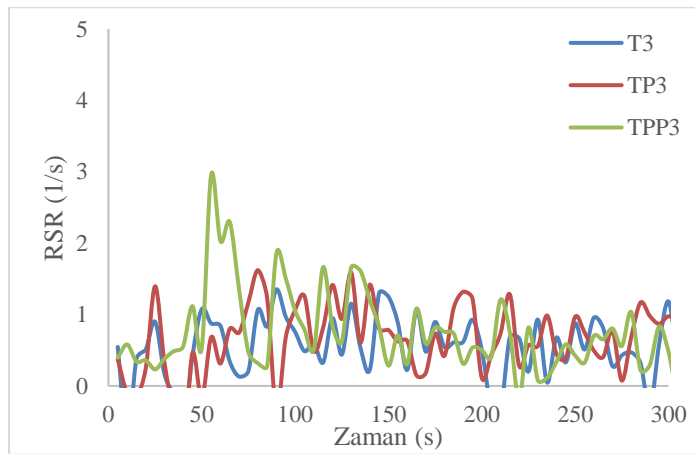
Şekil 8.12. 6 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri



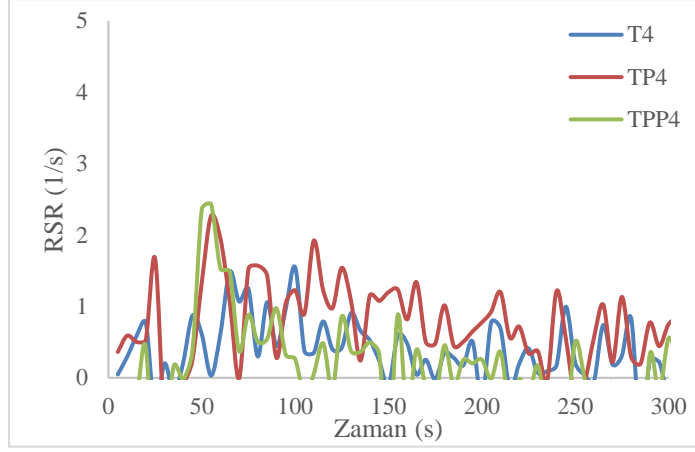
Şekil 8.13. 1 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri



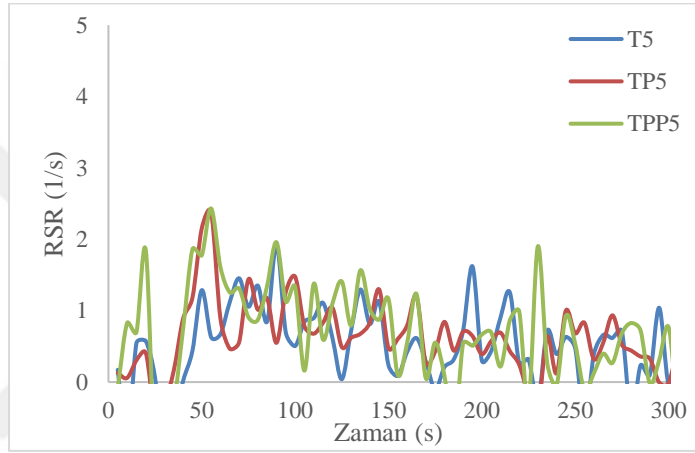
Şekil 8.14. 2 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri



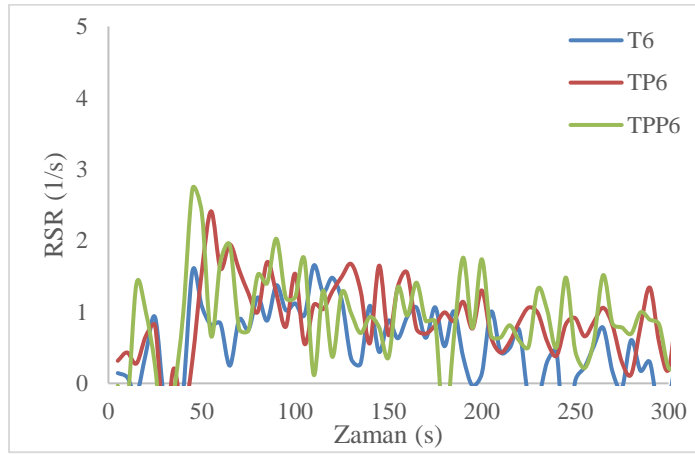
Şekil 8.15. 3 no.lu koşula göre çektirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri



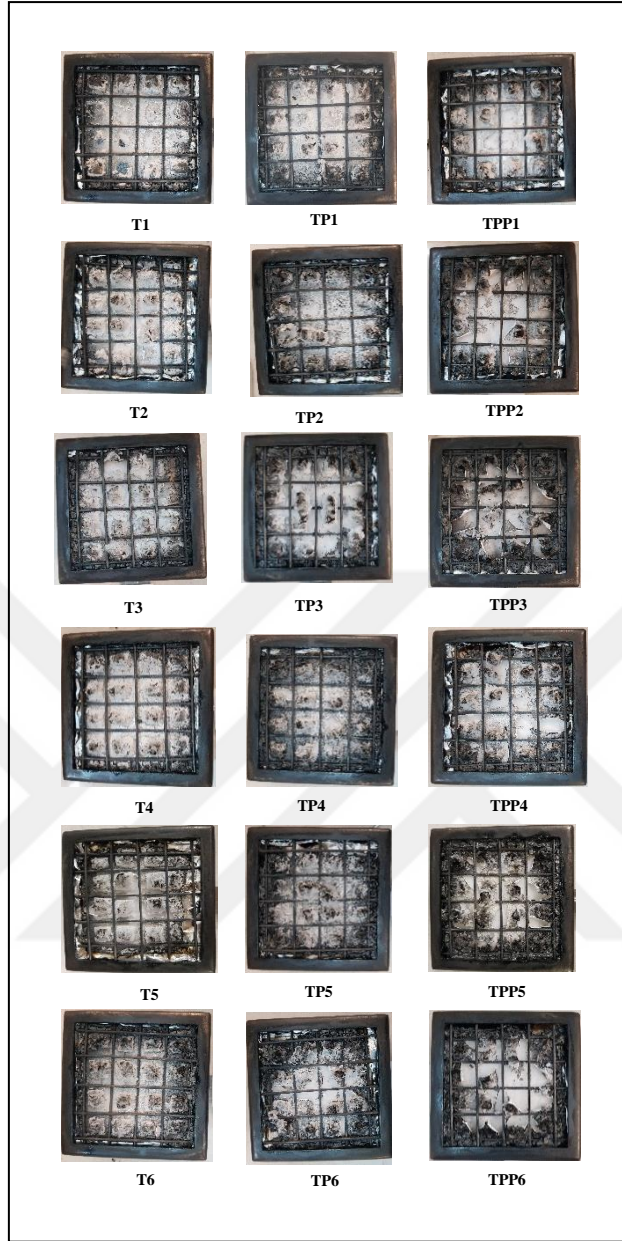
Şekil 8.16. 4 no.lu koşula göre çekirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri



Şekil 8.17. 5 no.lu koşula göre çekirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri



Şekil 8.18. 6 no.lu koşula göre çekirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri



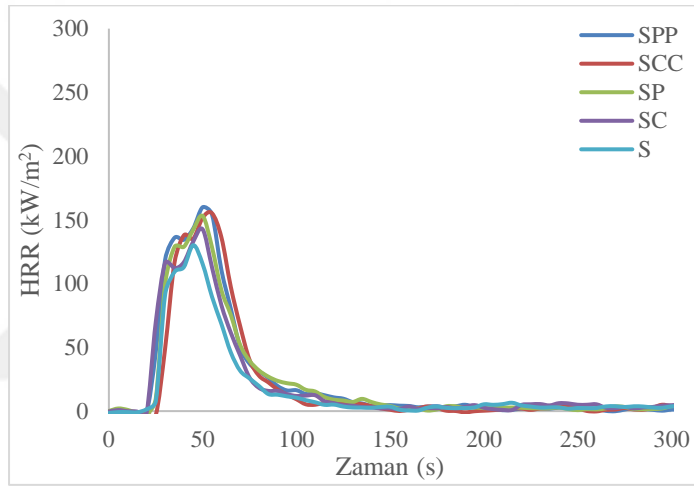
Şekil 8.19. Konik kalorimetre testleri sonrası kalıntı fotoğrafları (çektirme işlemi yapılan kumaşlar)

Duman oluşumundaki artış, güç tutuşur uygulama yapılan kumaşların, alevin sönmelerinden sonra, alevsiz olarak yanmasıyla ilişkilendirilmektedir. RSR eğrilerinde, pik oluşumundan sonra, duman salınımının, referans kumaşlara göre daha yüksek bir hızda devam ettiği görülmektedir.

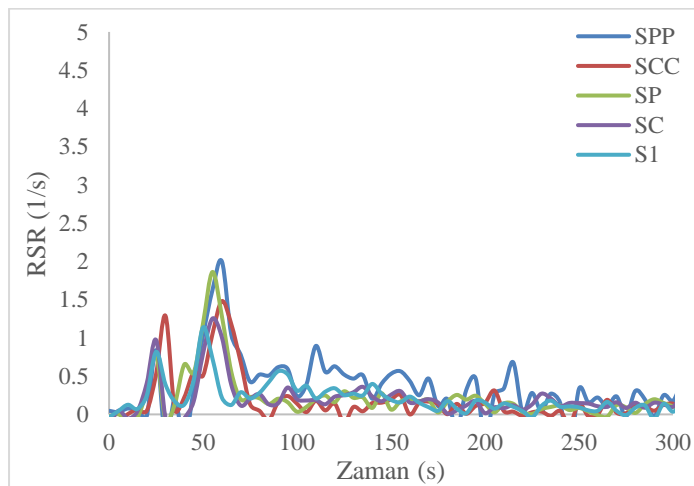
8.3.2. Emdirme işlemi yapılan kumaşların konik kalorimetre test sonuçları

Çizelge 8.10. Emdirme işlemi yapılan kumaşların konik kalorimetre test sonuçları

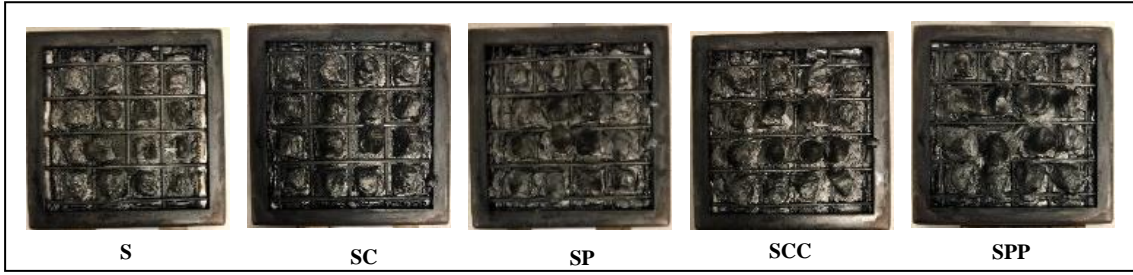
Numune kodu	MARHE (kW/m ²)	PHRR (kW/m ²)	AV-MLR (g/s)	PRSR (1/s)	TSR (m ² /m ²)	SmkFct (MW/ m ²)
S1	57,7	130,1	0,010	1,14	60,6	7,9
S2	70,6	142,6	0,011	1,25	58,5	8,3
S3	71,3	153,1	0,012	1,86	65,0	10,0
S4	72,4	155,2	0,011	1,48	53,0	8,2
S5	80,3	159,9	0,013	2,00	111,1	17,8



Şekil 8.20. Emdirme işlemi yapılan kumaşların HRR eğrileri



Şekil 8.21. Emdirme işlemi yapılan kumaşların RSR eğrileri



Şekil 8.22. Konik kalorimetre testleri sonrası kalıntı fotoğrafları (emdirme işlemi yapılan kumaşlar)

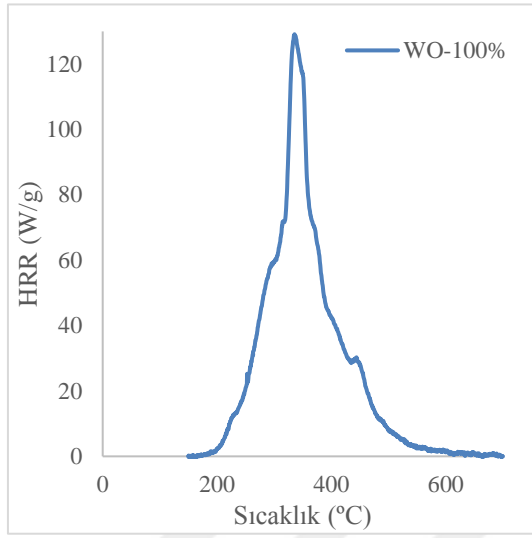
Emdirme işlemi yapılan kumaşlar için maksimum ortalama ısı emisyonu (MARHE), ısı salınım hızının maksimum değeri (PHRR), kütle kaybı hızının test süresindeki ortalama değeri (AV-MLR), maksimum duman salınım hızı (PRSR), toplam salınan duman (TSR) ve duman faktörü (SmkFct) verileri Çizelge 8.10’da sunulmuştur. Referans kumaşların HRR ve RSR eğrileri Şekil 8.20 ve Şekil 8.21’de sunulmuştur. Analiz sonrası kalıntıların fotoğrafları Şekil 8.22’de görülmektedir. İplik bileşiminden bağımsız olarak fosfor-kükürt esaslı apre işlemine tabii tutulan kumaşların THE, PHRR değerleri azalmıştır. Bunun yanı sıra, dumanla ilgili parametrelerde de düşüş meydana gelmiştir. Benzer şekilde, literatürde de daha çok ısı yayan malzemelerin daha fazla duman ve yanma ürünü oluşturduğu bildirilmektedir [86].

8.4. Mikro-ölçekli Yakma Kalorimetresi Analiz Sonuçları

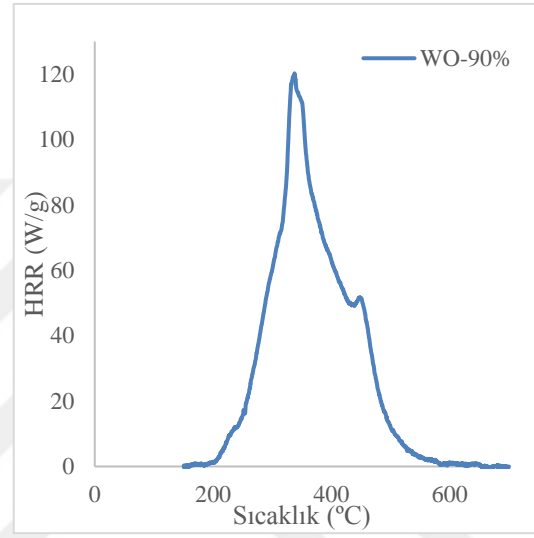
Güç tutuşur bitim işlemi uygulanmayan kumaşların HRC (J/gK), PHRR (W/g), THR (kJ/g) değerlerinin yanı sıra, PHRR değerindeki sıcaklık olan, T_{maks} ve analiz sonrası kalıntının ağırlıkça yüzdesi, kalıntı%, Çizelge 8.11’de gösterilmiştir. Güç tutuşur bitim işlemi uygulanmayan kumaşları mikro-ölçekli yakma kalorimetresi analizleri sonucunda elde edilen sıcaklığa karşı ısı salınım hızı eğrileri Şekil 8.23’te sunulmuştur.

Çizelge 8.11. İşlem uygulanmayan kumaşların mikro-yakma kalorimetresi test sonuçları

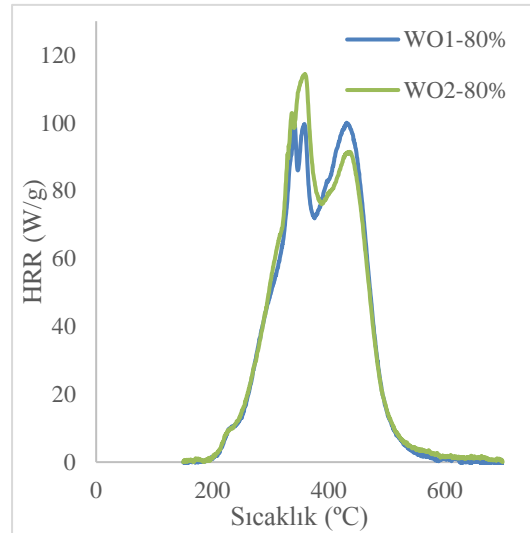
Güç tutuşur	İplik Karışımı	Kod	HRC (J/gK)	PHRR (W/g)	THR (kJ/g)	T _{maks} (°C)	Kalıntı %
- (Referans)	%100 Yün	WO100R	132	129,2	13,7	335,4	20,41
	%88,6 yün- %11,4 poliamid	WO90R	122,00	120,30	15,70	337,80	17,65
	%78,5 yün- %21,5 poliamid	WO80R	110	107,25	17,7	395,55	14,99



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.23. İşlem yapılmayan kumaşlar için mikro-ölçekli yakma kalorimetresi analiz sonuçları a) %100 yün, b) %88,6 yün-%11,4 poliamid, c) %78,5 yün-%21,5 poliamid

%100 Yün kumaşın; 335,4°C’de tek bir HRR piki (129,2 W/g) bulunmaktadır (Şekil 8.23 a). Bu sonuç, yünün MCC analiziyle ilgili olarak literatürde belirtilmiş olan değerlerle uyumludur [46]. HRR değeri yaklaşık 210°C’den itibaren 300°C’ye kadar düşük, daha sonra 335°C’ye kadar daha yüksek hızla artmaktadır. %88,6 yünlü kumaş, 338°C’deki piki (120,30 W/g) takiben, 435°C’den başlayarak bir omuz vermektedir (Şekil 8.23 b). Oluşan ikincil pikin poliamidin bozunmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. %78,5 yünlü kumaşa ise, yaklaşık 360°C’de oluşan birincil piki takiben, 435°C’de ikincil pik görülmektedir (Şekil 8.23 c). Bir örnekte, birincil pikin değeri 99,5 W/g, ikincil pikin değeri ise 100 W/g olarak bulunmuştur. Yani iki PHRR pikinin değeri birbirine çok yakındır. Başka bir örnekte ise, birincil ve ikincil PHRR pikinin değerleri sırasıyla, 114 ve 91 W/g olarak bulunmuştur. İkinci durumda, birincil pikin değeri, ikincil pike göre önemli oranda daha yüksektir, ikincil pikin değeri ise birincil pike göre düşüktür. Bu durumun, temel olarak, kumaş numunesinden alınan örnekteki, iplik kompozisyonundaki küçük farklılıklardan ileri geldiği düşünülmektedir.

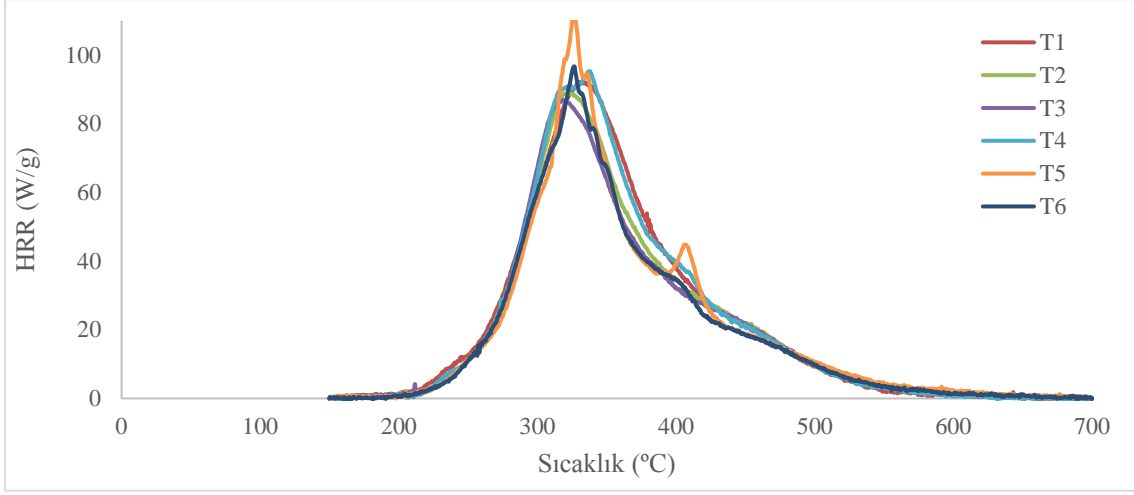
Çizelge 8.11’de bu iki örneğin analiz sonuçlarının ortalama değeri sunulmuştur. Kumaşlardaki artan poliamid oranına bağlı olarak, THR değeri artmakta, HRC ve PHRR değerleri azalmaktadır. %100 yün kumaşın PHRR pikinin değeri daha yüksek olmasına rağmen, yün-poliamid karışımı kumaşlarda, yüksek sıcaklıklarda poliamidin bozunmasıyla, ikincil PHRR pik oluşumuna bağlı olarak THR artmaktadır.

Çektirme yöntemiyle güç tutuşur bitim işlemi uygulanan kumaşların ısı salınım hızı grafikleri Şekil 8.24, Şekil 8.25 ve Şekil 8.26’da gösterilmiştir. Analiz edilen bütün kumaşların HRC (J/gK), PHRR (W/g), THR (kJ/g) değerlerinin yanı sıra, PHRR değerindeki sıcaklık olan, T_{maks} ve analiz sonrası kalıntının ağırlıkça yüzdesi, kalıntı%, Çizelge 8.12’de gösterilmiştir. %100 yün kumaşa, zirkonyum asetat ve potasyum hekzafloro zirkonat kimyasallarını içeren bitim işlemleri uygulandığında (1, 2, 3 ve 4 no.lu uygulamalar), artan potasyum hekzafloro zirkonat miktarına bağlı olarak HRC (J/gK), PHRR (W/g), THR (kJ/g) değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu örnekler için HRC (J/gK), PHRR (W/g), THR (kJ/g) değerleri, $T1>T2>T3$ olarak bulunmuştur. Güç tutuşur katkılar, yanmanın erken bir aşamasında etki gösterdiklerinden, T_{maks} değerleri $T1>T2>T3$ olarak bulunmuştur. Zirkonyum asetat miktarı %10’dan %5’e düşürüldüğünde, azalan zirkonyum asetat ve toplam katkı oranıyla, HRC (J/gK), PHRR (W/g), THR (kJ/g) değerleri artış göstermiştir, $T4>T2$ olarak bulunmuştur. Yalnızca

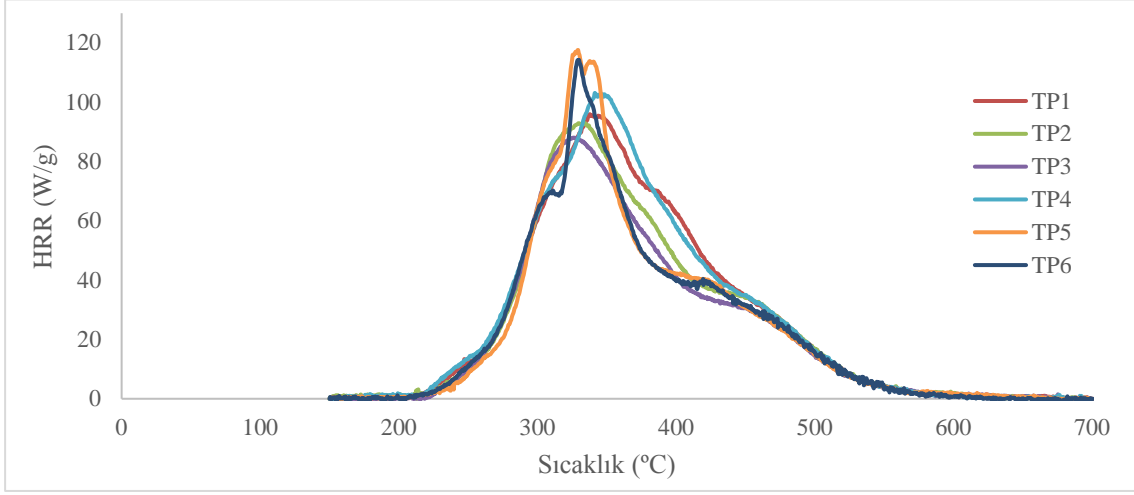
potasyum hekzafloro zirkonat uygulamalarında (5 ve 6 no.lu uygulamalar), birincil piki takiben, yaklaşık 390°C'den sonra, değeri birincil pike kıyasla çok daha düşük olan, ikincil pik oluşumu gözlenmiştir. Artan potasyum hekzafloro zirkonat ve katkı oranına bağlı olarak HRC (J/gK), PHRR (W/g), THR (kJ/g) azalmıştır, T5>T6 olarak bulunmuştur.

Çizelge 8.12. Çektirme yöntemiyle güç tutuşur uygulanan uygulanan kumaşların mikro-yakma kalorimetresi test sonuçları

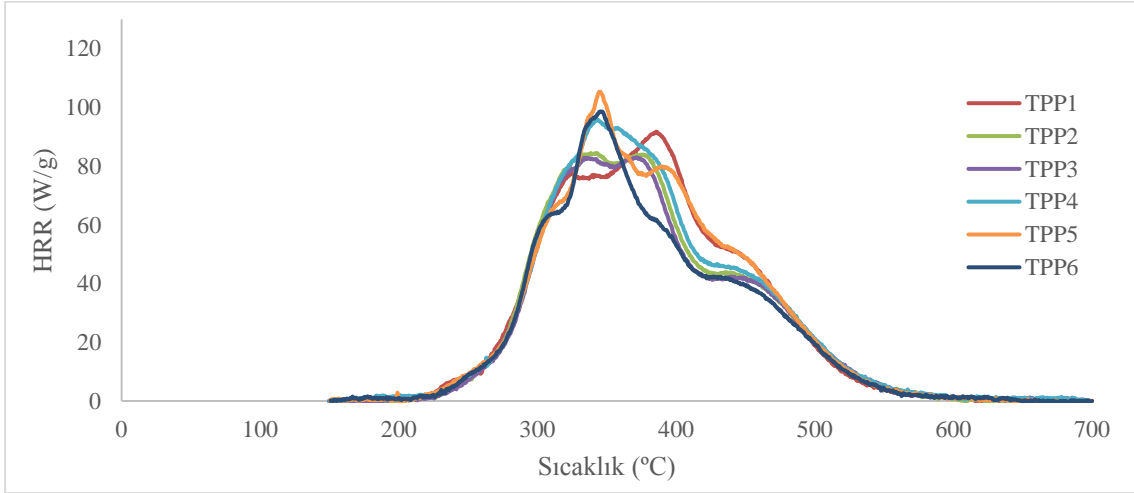
Kod	HRC (J/gK)	PHRR (W/g)	THR (kJ/g)	T_{maks} (°C)	Kalıntı %
T1	94	92,22	11,7	329,5	24,0
T2	91	88,86	11,1	318,8	28,0
T3	89	86,91	10,8	318,8	32,0
T4	97	95,33	11,6	338,0	26,9
T5	115	112,1	11	326,4	24,1
T6	99	96,69	10,4	326,4	28,9
TP1	98	95,97	14,1	337,9	20,0
TP2	95	93	13,2	333,2	24,5
TP3	90	88,6	12,2	325,6	29,2
TP4	107	103,3	14,4	341,3	20,4
TP5	121	117,7	12,9	329,3	25,5
TP6	118	114,3	12,5	329,1	28,6
TPP1	94	91,76	14,8	385,5	18,4
TPP2	87	84,47	13,9	341,9	21,6
TPP3	85	82,89	13,6	333,7	23,5
TPP4	99	95,96	14,9	343,0	20,0
TPP5	113	111,00	14,4	348,2	21,6
TPP6	106	104,70	13,9	337,7	21,6



Şekil 8.24. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşlar için HRR eğrileri



Şekil 8.25. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşlar için HRR eğrileri



Şekil 8.26. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşlar için HRR eğrileri

%88,6 yün - %11,4 poliamid kumaşların, 1,2,3,ve 4 no.lu uygulama koşullarında, tek bir PHRR piki bulunmaktadır. %100 yünlü kumaşlara benzer şekilde, bu örnekler için HRC (J/gK), PHRR (W/g), THR (kJ/g) değerleri, TP1>TP2>TP3; TP4>TP2; ve TP5>TP6 olarak bulunmuştur. Güç tutuşurluk bitim işlemleri %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşın bozunma davranışında önemli değişikliklere sebep olmuştur. 1,2,3,ve 4 no.lu uygulama koşullarına tabii tutulan kumaşlarda, yünün maksimum ısı salınım hızının olduğu sıcaklıktan (335°C) daha yüksek bir sıcaklıkta belirgin bir pik oluşmuştur. En düşük THR değerinin gözlemlendiği TPP3 örneğinde, HRR yaklaşık 220°C'den başlayarak 330°C'ye kadar yüksek hızla artmış, bu sıcaklıktan sonra daha düşük bir hızla 370°C'ye kadar artmıştır (Şekil 8.26). 370,8°C'de maksimum ısı salınım hızı oluşmuş (87,43 W/g), bu sıcaklıktan sonra HRR azalmıştır. Yaklaşık 420°C'den başlayarak HRR piki bir omuz vermiştir, ancak bu sıcaklıktan sonra HRR'nin ulaşabildiği en yüksek değer 48.8 W/g olmuştur. HRC (J/gK), PHRR (W/g), THR (kJ/g) değerleri TPP1>TPP2>TPP3; TPP4>TPP2 olarak bulunmuştur. 5 ve 6 no.lu koşullarda uygulama yapılan kumaşlarda ise ısı salınım hızı, daha düşük bir sıcaklıkta maksimum değerine ulaşmıştır. Toplam salınan ısının en fazla olduğu TPP 5 örneğinin (14,40kJ/g) maksimum ısı salınım hızı, 348,2°C'de gözlenmiştir. HRC (J/gK), PHRR (W/g), THR (kJ/g) değerleri TP5>TP6 olarak bulunmuştur.

8.5. Eş-anlı (Simültane) Termal Analiz Sonuçları

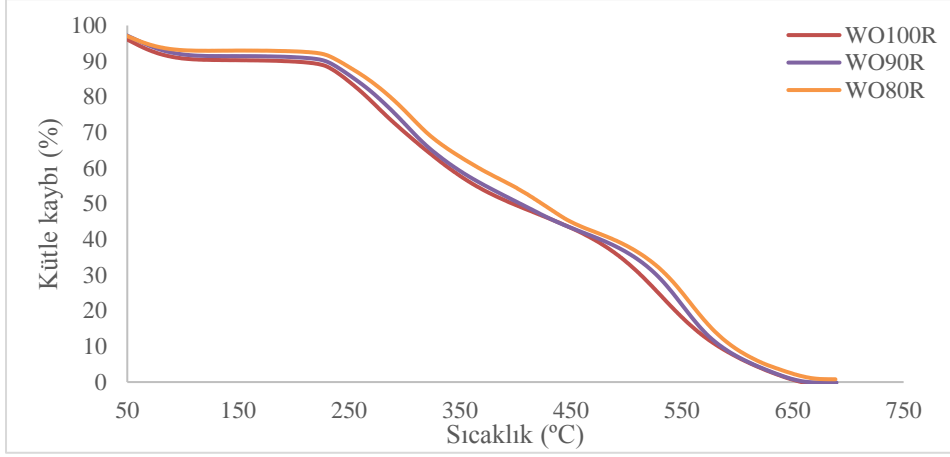
8.5.1. Yünlü kumaşların termal analiz sonuçları

Yün kumaşlarından alınan iplik örneklerinin, hava akışında (30 ml/dk) elde edilen TGA, DTG ve DSC eğrileri sırasıyla, Şekil 8.27, Şekil 8.28 ve Şekil 8.29'da sunulmuştur, termal analizler sonucu elde edilen önemli veriler Çizelge 8.13'te özetlenmiştir. %100 yün kumaşların, oksidatif bozunması temel olarak üç adımda gerçekleşmektedir. Yaklaşık 130°C'de sona eren ilk adım (proses I), absorplanan suyun kaybıyla ilişkilendirilir. Yünün ısı bozunması yaklaşık 200°C'nin üzerinde başlamaktadır. Şekil 8.29'da görüldüğü üzere bu adım endotermiktir (proses II). Şekil 8.28'de görüldüğü üzere, kütle kaybı hızı 284°C'ye kadar artmakta, bu sıcaklıkta DTG eğrisi pik oluşturmaktadır (T₁). Oksidatif bozunma adımı (proses III), yaklaşık 440°C'de başlamakta ve kütle kaybı hızı 534°C'ye kadar artmaktadır, bu sıcaklıkta DTG eğrisi pik oluşturmaktadır (T₂). PA karışımlı yün ipliklerde yaklaşık 390°C'de başlayan başka bir bozunma adımı bulunmaktadır. Bu adım %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerde daha

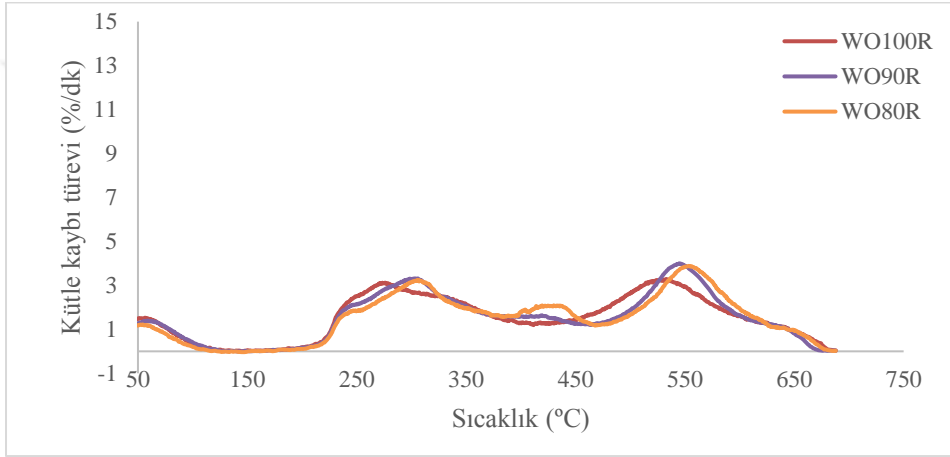
belirgindir, 390-465°C arasında %13 kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu adım poliamidin ısıl bozunmasıyla ilişkilendirilir. PA karışımı ipliklerin, ekzotermik bozunması da %100 yün liflerine göre daha yüksek sıcaklıklarda başlamıştır.

8.5.1.1. Çektirme işlemi uygulanan yünlü kumaşların termal analiz sonuçları

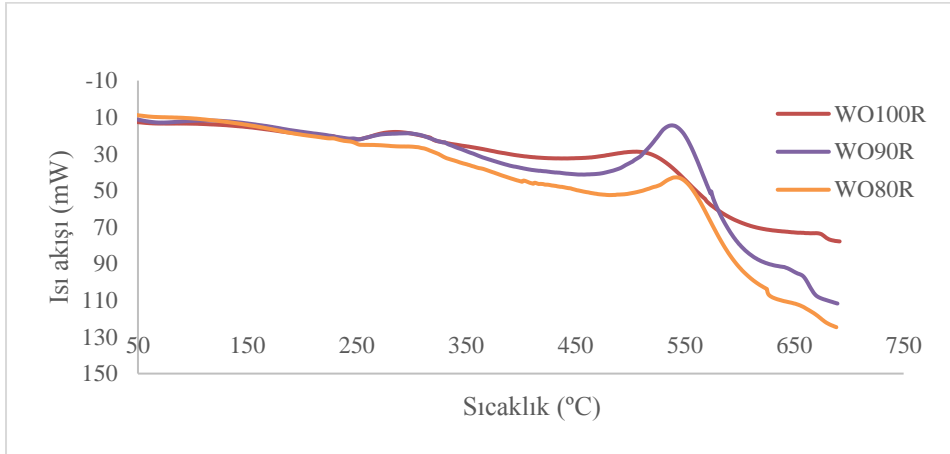
Farklı koşullarda çektirme işlemi yapılmış olan %100 yünlü kumaşlardan alınan iplik örneklerinin hava akışında (30 ml/dk) elde edilen TGA, DTG ve DSC eğrileri sırasıyla Şekil 8.30, Şekil 8.31 ve Şekil 8.32’de sunulmuştur, termal analizler sonucu elde edilen önemli veriler Çizelge 8.14’te özetlenmiştir. Farklı koşullarda çektirme işlemi yapılmış olan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların (ipliklerin), hava akışında (30 ml/dk) elde edilen TGA, DTG ve DSC eğrileri sırasıyla Şekil 8.33, Şekil 8.34 ve Şekil 8.35’te sunulmuştur, termal analizler sonucu elde edilen önemli veriler Çizelge 8.15’te özetlenmiştir. Farklı koşullarda çektirme işlemi yapılmış olan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların (ipliklerin), hava akışında (30 ml/dk) elde edilen TGA, DTG ve DSC eğrileri sırasıyla Şekil 8.36, Şekil 8.37 ve Şekil 8.38’de sunulmuştur. Termal analizler sonucu elde edilen önemli veriler Çizelge 8.16’da özetlenmiştir.



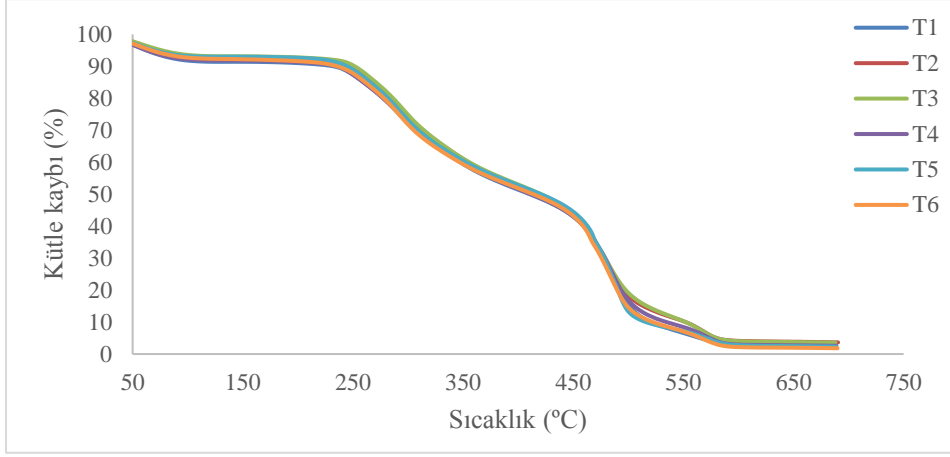
Şekil 8.27. Yünlü kumaşları TGA eğrileri



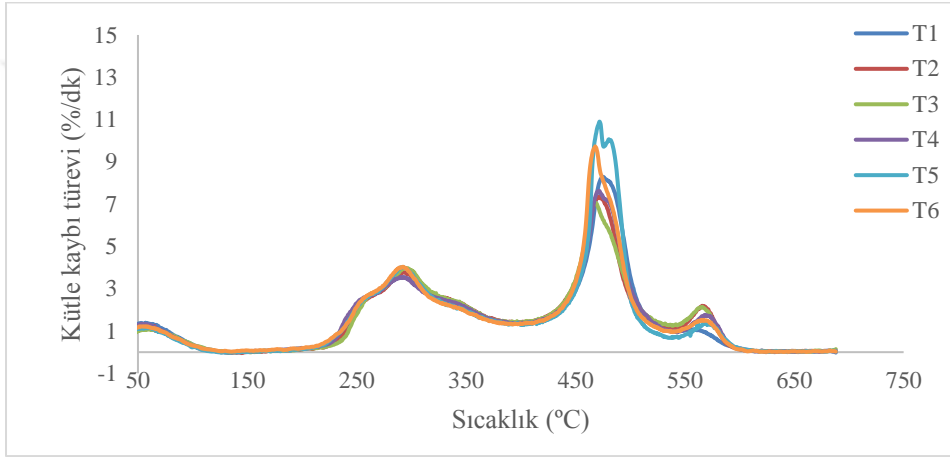
Şekil 8.28. Yünlü kumaşların DTG eğrileri



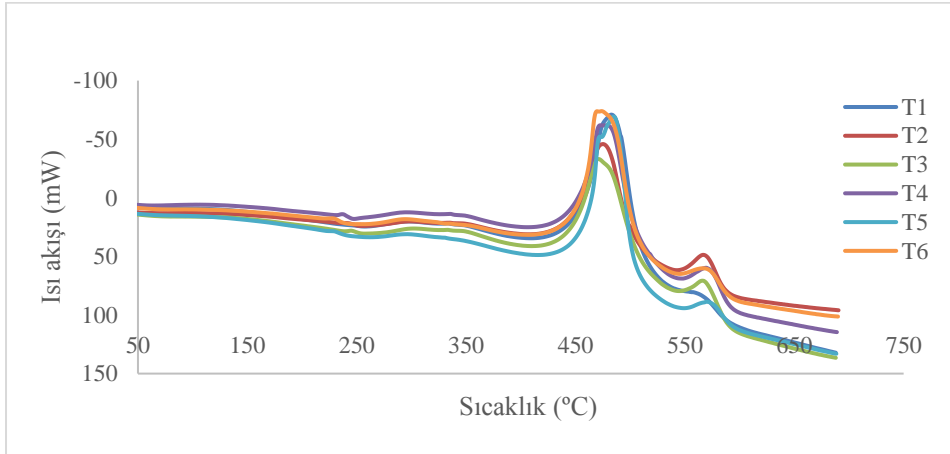
Şekil 8.29. Yünlü kumaşların DSC eğrileri



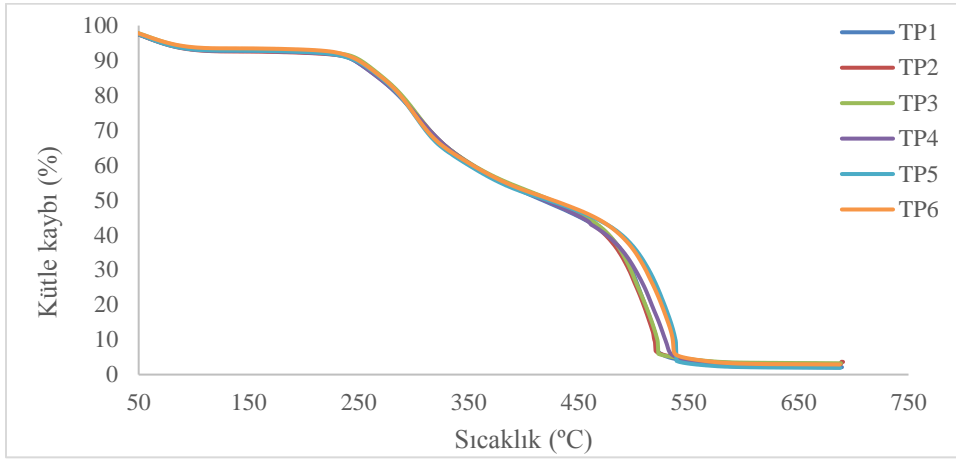
Şekil 8.30. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşların TGA eğrileri



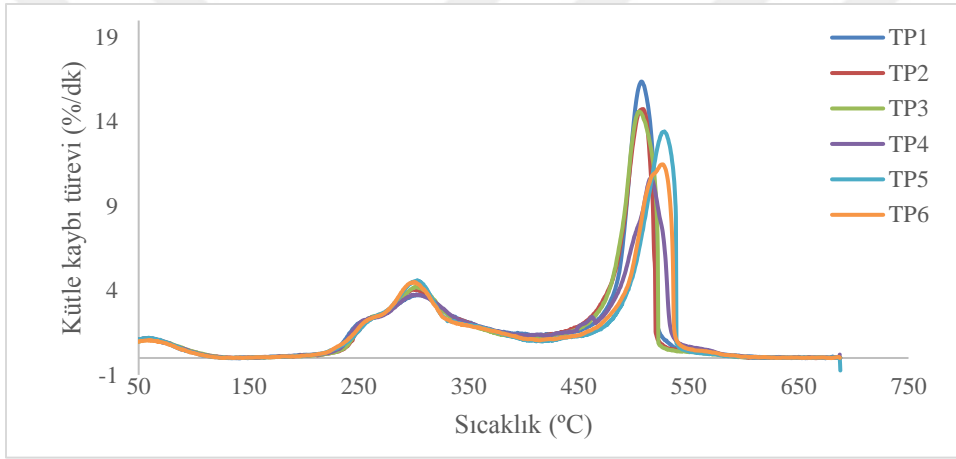
Şekil 8.31. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşların DTG eğrileri



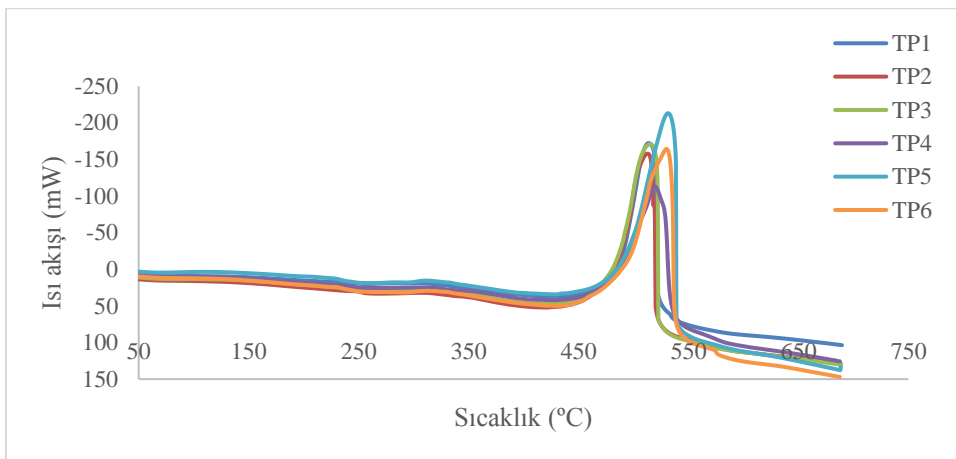
Şekil 8.32. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşların DSC eğrileri



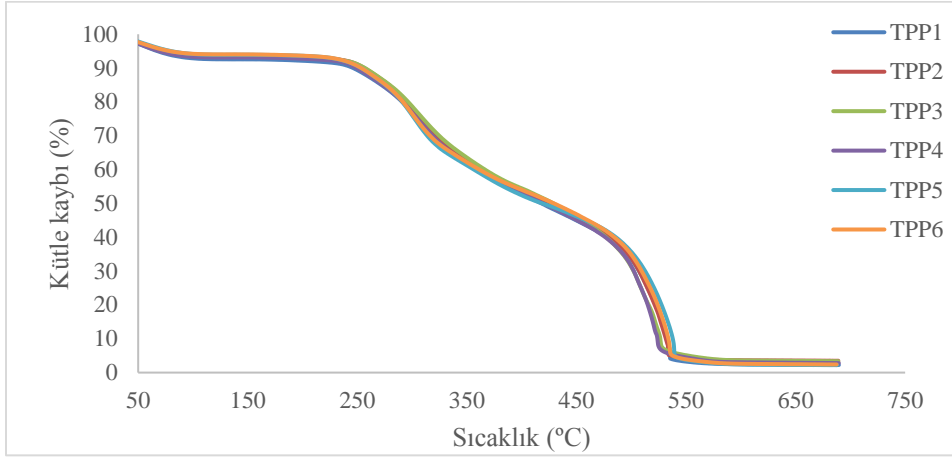
Şekil 8.33. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların TGA eğrileri



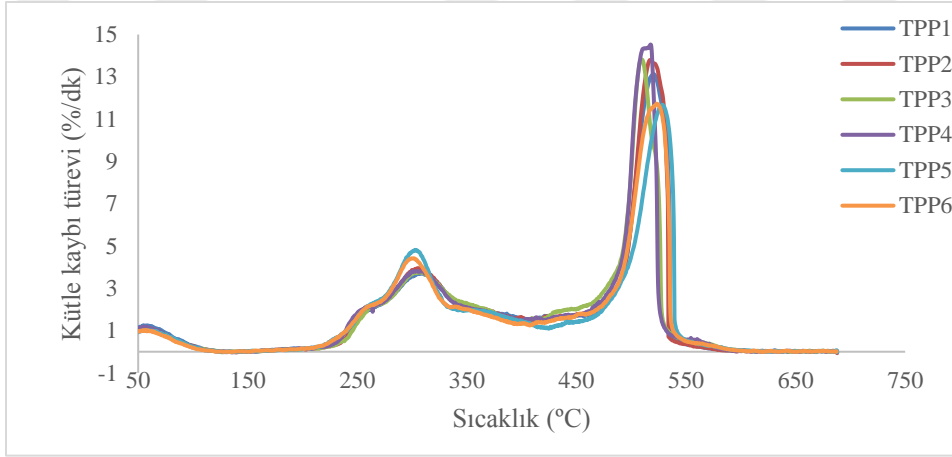
Şekil 8.34. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların DTG eğrileri



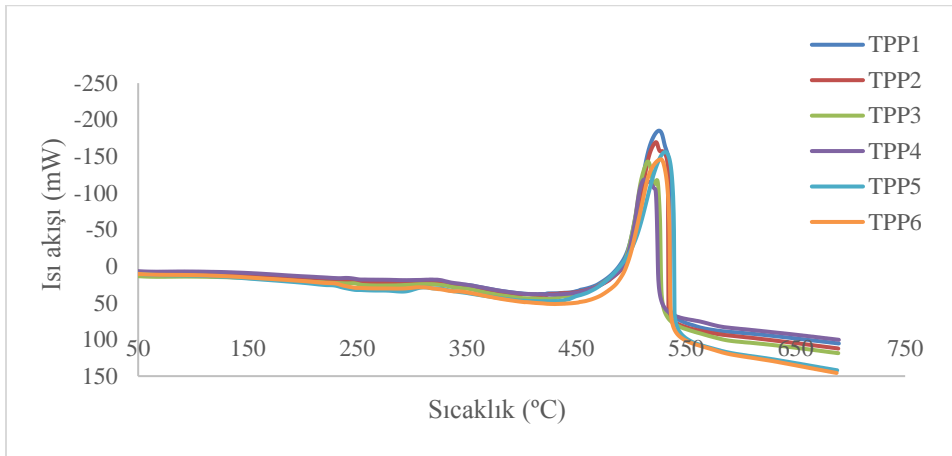
Şekil 8.35. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların DSC eğrileri



Şekil 8.36. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların TGA eğrileri



Şekil 8.37. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların DTG eğrileri



Şekil 8.38. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların DSC eğrileri

Çizelge 8.13. İşlem görmemiş yünlü kumaşların termal analiz verileri

Kod	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _{10%} (°C)
WO100R	284	534	192
WO9OR	299	545	229
WO80R	304	555	241

Çizelge 8.14. Çektirme işlemi uygulanan %100 yün kumaşların termal analiz verileri

Kod	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _{10%} (°C)
T1	289	475	232
T2	292	471	247
T3	293	468	252
T4	291	471	236
T5	292	472	245
T6	293	468	236

Çizelge 8.15. Çektirme işlemi uygulanan %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların termal analiz verileri

Kod	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _{10%} (°C)
TP1	302	507	246
TP2	300	508	241
TP3	302	505	252
TP4	300	516	246
TP5	303	528	247
TP6	300	526	250

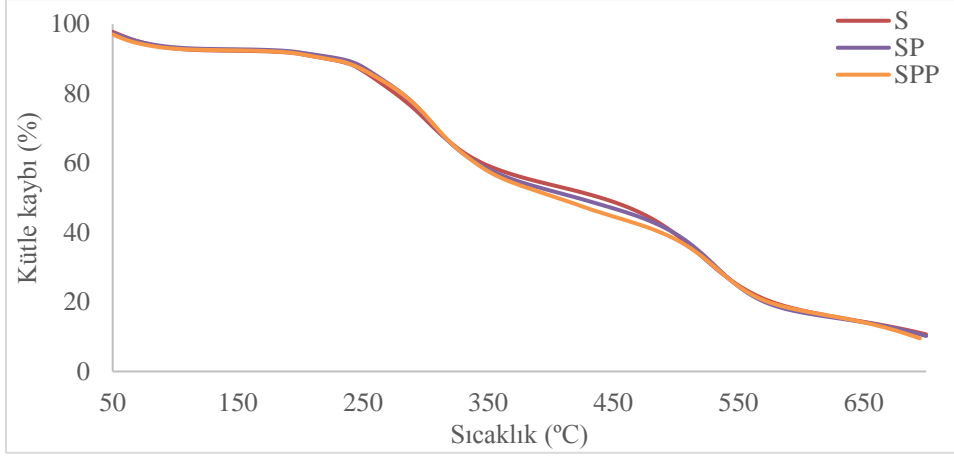
Çizelge 8.16. Çektirme işlemi uygulanan %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların termal analiz verileri

Kod	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _{10%} (°C)
TPP1	309	520	246
TPP2	306	517	257
TPP3	306	510	257
TPP4	301	518	250
TPP5	303	529	254
TPP6	299	524	254

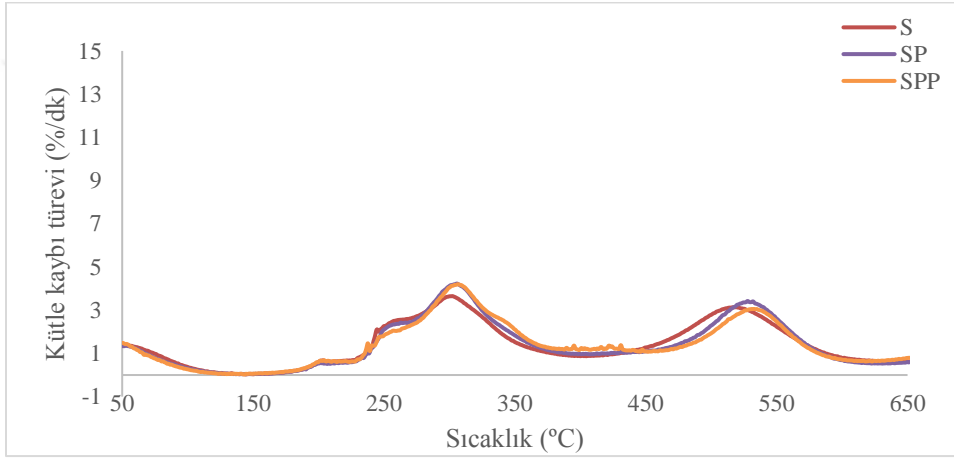
%100 yün kumaşlar için, bütün uygulama koşullarında, yünün endotermik ısı bozunması sırasında, kütle kaybı hızının en yüksek olduğu, T_1 sıcaklığı, artmıştır. Bu artış T3 ve T6 örneklerinde daha belirgindir. %88,6 yün-%11,4 poliamid ve %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşlar için de benzer bir eğilim gözlenmiştir. Ekzotermik bozunma adımı, çektirme işlemi yapılan %100 yün kumaşlar için yaklaşık 440°C'de başlamaktadır. Kütle kaybı hızı ise, çektirme işlemi yapılmayan kumaşlara göre daha düşük bir sıcaklıkta maksimuma ulaşmaktadır. T_2 sıcaklığı, T1 numunesi için 475°C iken, T3 numunesi için 468°C olarak bulunmuştur, uygulama banyosundaki zirkonyum miktarındaki artışa bağlı olarak T_2 sıcaklığı azalmaktadır. İplik karışımındaki poliamid miktarı arttığında, %100 yün iplikere kıyasla, T_2 sıcaklığı daha yüksek bulunmuştur. Bu durum Zirpro uygulamasının yün için daha etkin olmasıyla ilişkilendirilebilir. İşlem yapılmayan kumaşlarla kıyaslandığında, zirpro işlemi yapılan kumaşları için, analiz sonunda elde edilen kalıntı miktarında, önemli bir iyileşme gözlenmemiştir.

8.5.1.2. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların termal analiz sonuçları

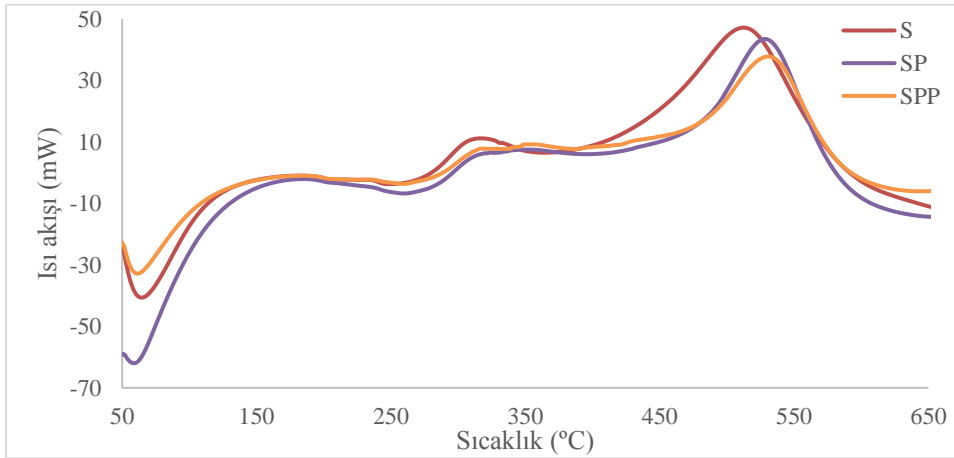
Emdirme işlemi yapılmış olan %100 yünlü kumaşlardan alınan iplik örneklerinin (S), %88,6 yün-%11,4 poliamid kumaşların (ipliklerin) (SP), %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların (ipliklerin), hava akışında (100 ml/dk) elde edilen TGA, DTG ve DSC eğrileri sırasıyla Şekil 8.39, Şekil 8.40 ve Şekil 8.41'de sunulmuştur. Termal analizler sonucu elde edilen önemli veriler Çizelge 8.17'de özetlenmiştir. İplik bileşiminden bağımsız olarak, fosfor-kükürt esaslı güç tutuşurla işlem gören kumaşlar için T_1 sıcaklığı, işlem yapılmayan kumaşlara göre daha yüksektir. Uygulama yapılan kumaşların termal analizlerinde öne çıkan sonuç, yüksek sıcaklıklarda kalan kütle ile ilgilidir. İşlem yapılmayan kumaşların analizinde 650°C'de örneğin tamamı kaybedilirken, emdirme işlemi yapılan kumaşlarda 670°C de %10'un üzerinde kütle kalıntısı gözlenmiştir.



Şekil 8.39. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların TGA eğrileri



Şekil 8.40. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların DTG eğrileri



Şekil 8.41. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların DSC eğrileri

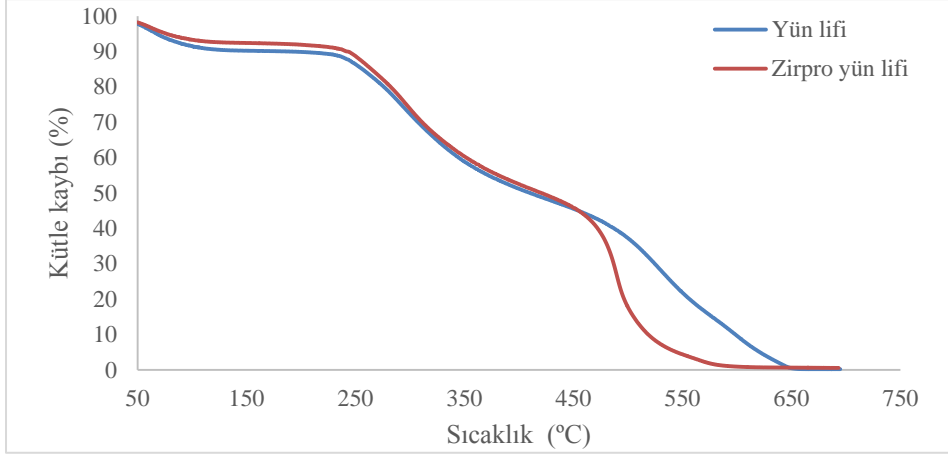
Çizelge 8.17. Emdirme işlemi uygulanan kumaşların termal analiz verileri

Kod	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	670°C'de kalıntı
S	302	519	13.0
SP	306	528	12.9
SPP	307	533	12.4

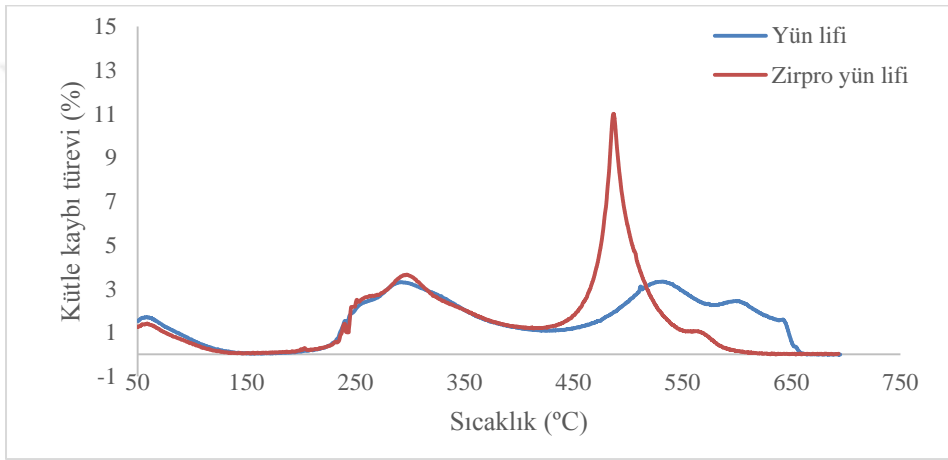
8.5.2. Yün liflerinin termal analiz sonuçları

Yün liflerinin ve Zirpro uygulaması yapılan yün liflerinin, hava akışında (100 ml/dk) elde edilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 8.42 ve Şekil 8.43'de sunulmuştur. Termal analizler sonucu elde edilen önemli veriler Çizelge 8.18'da özetlenmiştir. Süpürücü gaz olarak azot kullanıldığında, yün lifleri ve güç tutuşur işlem yapılan yün liflerinin TGA ve DTG eğrileri, sırasıyla Şekil 8.44 ve Şekil 8.45'te sunulmuştur. Elde edilen önemli veriler Çizelge 8.19'da özetlenmiştir. Hem hava hem de azot akışında, 400°C'nin biraz üzerindeki sıcaklıklara kadar, eğriler benzer eğilimler göstermiştir. Yaklaşık 150°C'de sona eren ilk kütle kaybı, absorplanan suyun uzaklaşmasıyla ilgilidir. Azot akışında, kütle kaybı 210°C'den 290°C'ye kadar düşük hızda, yaklaşık 340°C ye kadar ise yüksek hızda gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı hızı azalmakta ve bozunma 700°C'ye kadar sabit bir hızda devam etmektedir. Bozunma sırasında, kütle kaybı hızının en yüksek olduğu sıcaklık (T₁), Zirpro yün liflerine kıyasla, işlem yapılmayan yün lifleri için daha yüksektir (Çizelge 8.19).

Hava akışında yapılan analizlerde, hem işlem yapılan hem de yapılmayan liflerin kütle kaybı hızı, 440°C'nin üzerinde artmaya başlamıştır. Zirpro lifler için 480°C'de keskin bir DTG piki bulunmuştur. İşlem yapılmayan yün lifleri için ise 440-650°C arasında daha geniş bir DTG piki gözlenmiştir.



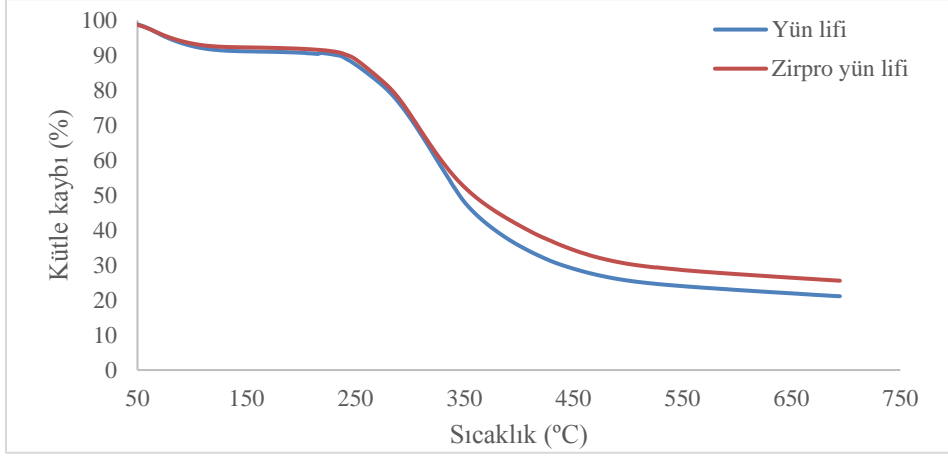
Şekil 8.42. Yün liflerinin TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava)



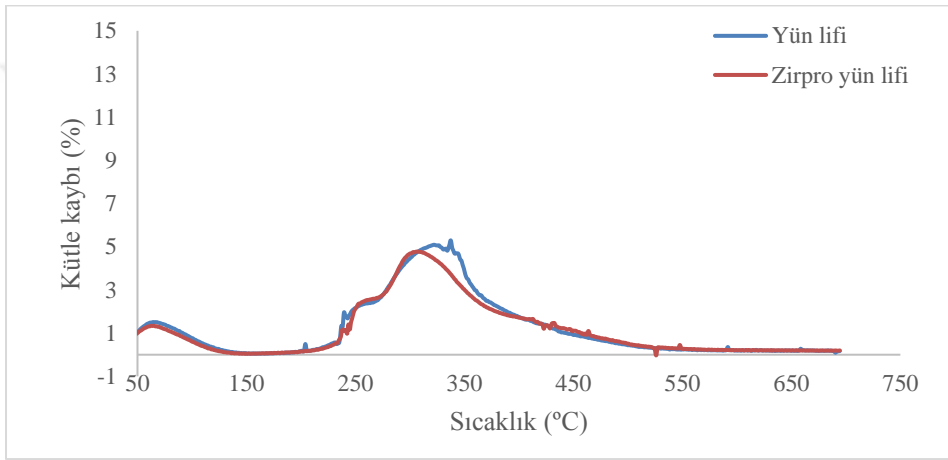
Şekil 8.43. Yün liflerinin DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava)

Çizelge 8.18. Yün liflerinin termal analiz verileri (süpürücü gaz: hava)

Kod	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _{10%} (°C)
Yün lifi	291	533	189
Zirpro yün lifi	295	480	244



Şekil 8.44. Yün liflerinin TGA eğrileri (süpürücü gaz: azot)



Şekil 8.45. Yün liflerinin DTG eğrileri (süpürücü gaz: azot)

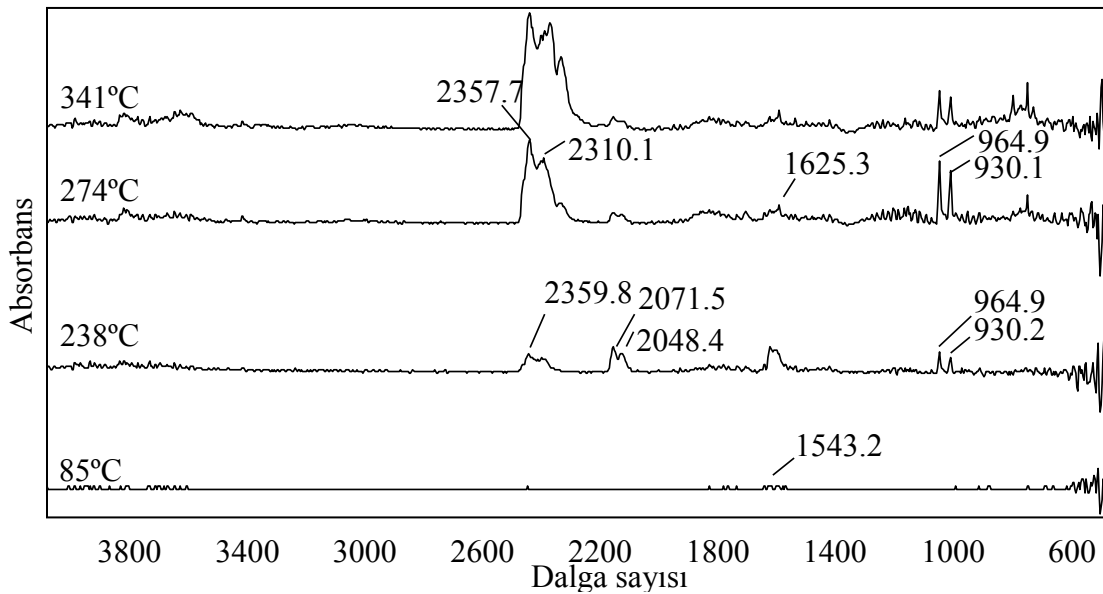
Çizelge 8.19. Yün liflerinin termal analiz verileri (süpürücü gaz: azot)

Kod	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _{10%} (°C)
Yün lifi	337	-	234
Zirpro yün lifi	306	-	243

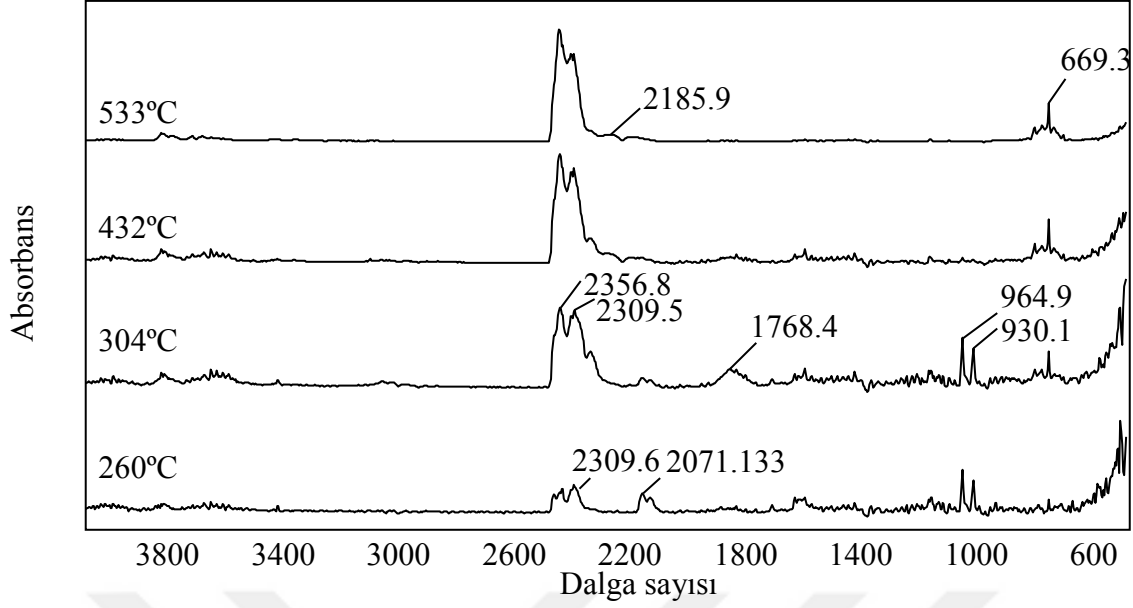
8.6. Oluşan Gaz Analizleri Sonuçları

8.6.1. Yünlü kumaşların ısı bozunması sırasında oluşan gaz ürünler

%100 yün ve %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların, oksidatif ısı bozunması sırasında farklı sıcaklıklardaki FTIR spektrumları Şekil 8.46 ve Şekil 8.47’de sunulmuştur. %100 yün için 130°C’den düşük sıcaklıklarda, FTIR spektrumunda, 1508 cm^{-1} ’deki bantlar yündeki su kaybına işaret etmektedir. %100 yünün ısı bozunmasında 238 °C’de CO_2 (2360/2320 cm^{-1}), COS (2071/2048 cm^{-1}), CS_2 (1541/1523 cm^{-1}) ve NH_3 (965/930 cm^{-1}) oluşumu belirlenmiştir. %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların ısı bozunması sırasında CO_2 oluşumu 260°C’ye kadar gözlenmemiştir. %100 yün ve %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların ısı bozunmasını endotermik sürecinde (proses II), kütle kaybı hızının en yüksek olduğu sıcaklıklar (T_1), sırasıyla, 274°C ve 304°C’dir. 274°C’de, %100 yün kumaşların gaz fazı bozunma ürünleri $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$ (metil izosiyanat) (2256 cm^{-1}), CO_2 (2358/2310 cm^{-1} ve 669 cm^{-1}), COS (2072 cm^{-1} /2045 cm^{-1}), CS_2 (1541 cm^{-1}) ve NH_3 (965/930 cm^{-1}) olarak belirlenmiştir. 1768/1749 cm^{-1} ve 2972/2936 cm^{-1} ’de oluşan bantlar, %100 yün ipliklerin bozunması sırasında α -pirolidon ve %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin bozunması sırasında $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (siklopentanon) oluşumuyla ilişkilendirilebilir. 432°C’de, %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin FTIR spektrumundan tespit edilen önemli ürünler CO_2 (2358/2310 cm^{-1} ve 669 cm^{-1}), $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$ (2252 cm^{-1}) ve CO (2193/2115 cm^{-1})’dir. Bütün örnekler için ekzotermik tepkimelerin gerçekleştiği yüksek sıcaklıklarda, CO ve CO_2 oluşumu baskın gelmektedir.



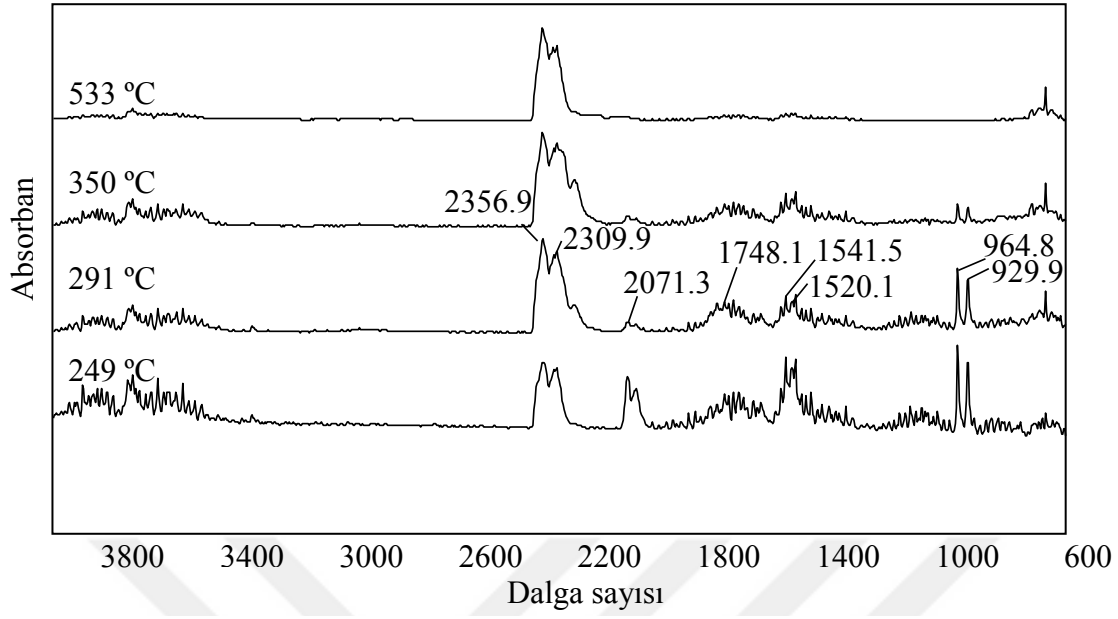
Şekil 8.46. %100 yün kumaşların ısı bozunma ürünleri (süpürücü gaz: hava, $\beta=10^\circ\text{C}/\text{dk}$)



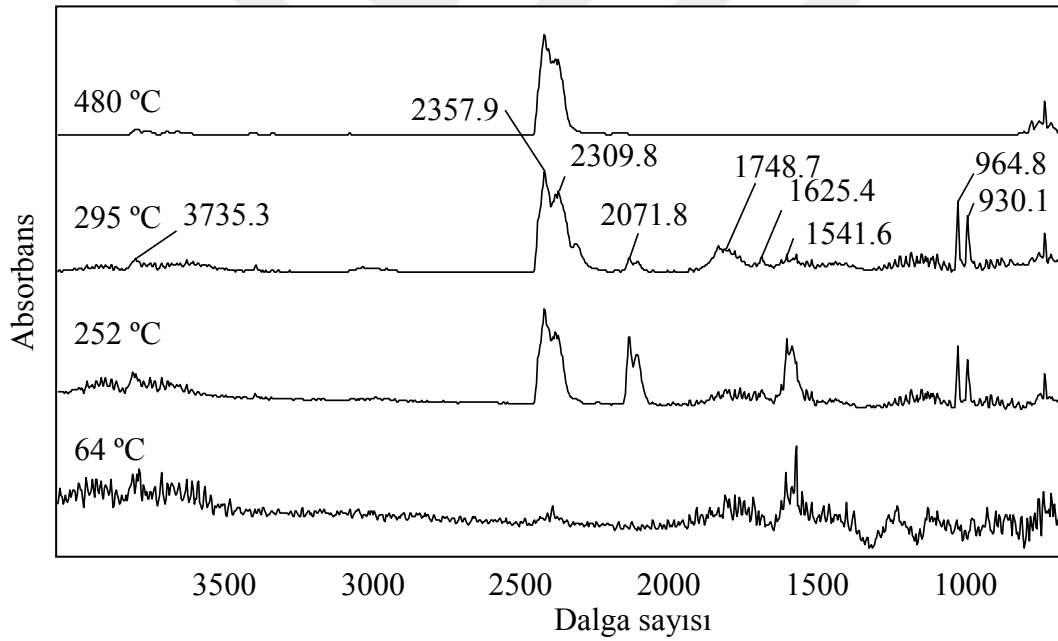
Şekil 8.47. %78,5 yün-%21,5 poliamid kumaşların ısı bozunma ürünleri (süpürücü gaz: hava, $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)

8.6.2. Yün liflerin ısı bozunması sırasında oluşan gaz ürünler

İşlem yapılmayan ve çektirme işlemi uygulanan yün liflerin, oksidatif ısı bozunması sırasında farklı sıcaklıklardaki FTIR spektrumları, sırasıyla, Şekil 8.48 ve Şekil 8.49’da sunulmuştur. İşlem yapılmayan yün liflerinin ısı bozunması sırasında, 249°C ’de CO_2 ($2356/2310\text{cm}^{-1}$), COS ($2071/2048\text{cm}^{-1}$) CS_2 ($1541/1520\text{cm}^{-1}$) ve NH_3 ($965/930\text{cm}^{-1}$) oluşumu tespit edilmiştir. Yün lifinin STA analizi sırasında, kütle kaybı hızının maksimumuna ulaştığı 291°C ’de CO_2 , COS , CS_2 , NH_3 ’ün yanısıra, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$ (metil izosiyanat) (2256cm^{-1}), oluşumu belirgindir. Zirpro yün lifleri için düşük sıcaklıklarda (650°C), 1508cm^{-1} ’deki küçük bantlar, su buharı oluşumuna işaret etmektedir. Güç tutuşur yün liflerinin bozunması sırasında açığa çıkan ürünler, işlem yapılmayan yün liflerinin bozunma ürünlerine benzerdir. Hem işlem yapılmayan hem de çektirme işlemi uygulanan liflerin yüksek sıcaklıklarda en önemli bozunma ürünleri CO_2 ve CO ($2193/2115\text{cm}^{-1}$) olmaktadır.



Şekil 8.48. Yün liflerin ısı bozunma ürünleri (süpürücü gaz: hava, $\beta=10^\circ\text{C}/\text{dk}$)



Şekil 8.49. Zirpro yün liflerin ısı bozunma ürünleri (süpürücü gaz: hava, $\beta=10^\circ\text{C}/\text{dk}$)

8.7. Kinetik Analiz Sonuçları

Tekstil esaslı malzemelerin termal/termo-oksidatif ısıl bozunmasının, kinetik parametrelerinin farklı yöntemlerle hesaplanmasına ilişkin literatürde yer alan bulgular Çizelge 8.20’de sunulmuştur. Polimer esaslı malzemeler için, IKP yöntemi kullanılarak hesaplanan kinetik parametreler ise Çizelge 8.21’de sunulmuştur. Literatür verileri incelendiğinde, hesaplanan kinetik parametrelerin, kullanılan yöntemlere göre önemli ölçüde değişebildiği gözlenmiştir.

Çizelge 8.20. Tekstil esaslı malzemelerin ısıl bozunma kinetiği için önceki çalışmalarda elde edilen bulgular

Malzeme	Analiz ortamı	Sıcaklık Aralığı °C	Ea (kJ/mol)	logA	Yöntem	Kaynak
Yün kumaş	Hava	220-410	66,79	-	Brodio denklemleri	C.M. Tian ve ark. [30]
	Hava	479-628	91,11	-		
Güç tutuşur yün kumaş (%0,06 K ₂ TiF ₆)	Hava	202-395	118,18	-		
	Hava	465-565	158,92	-		
Zirpro yün lif (%8)	Hava	222-391	118	5,3x10 ⁹	Çalışmaya özgü	C. Popescu ve ark. [28]
	Hava	466-595	327	7,1x10 ¹⁸		
Pamuk	Azot	200-600	155,1±3,0	-	Eş-dönüşüm (A. A. Zuru ve Ark. [87])	A.A. Faruq ve ark. [88]
Güç tutuşur pamuk	Azot	200-600	245,6±8,3	-		
Yün lif	Hava	190-394	77,2	5x10 ⁶	İntegral yöntem	C. Popescu ve ark. [43]
	Hava	438-568	118,4	5x10 ⁹		
Zirpro yün lif (%8)	Hava	222-391	180,43	2x10 ¹¹		
	Hava	466-595	182,4	5x10 ¹⁰		

Çizelge 8.21. Tekstil ve polimer esaslı malzemelerin IKP yöntemiyle kinetik analizine ilişkin literatürde yer alan bulgular

Malzeme	Analiz ortamı	Sıcaklık Aralığı °C	$E_{a,inv}$ (kJ/mol)	$\log A_{inv}$	Kaynak
Polipropilen	Hava	~200-400	77±15	4,24±0,14	S.Bourbigot ve ark. [89]
Polipropilen+Pentari tritol-Amonyum	Hava	~200-400	269±36	19,51±0,14	
Pamuk	Hava	~275-375	137	8,8	S.Bourbigot ve ark. [90]
Polyester kumaş	Hava	~325-425	257	16,3	
Pamuk-polyester kumaş	Hava	~275-375	210	15,1	
Poli(p-fenilendiamin-teraftalamid) lif	Azot	400-650	378±20	8,2x10 ¹⁹ (±10 ¹⁹)	S.Bourbigot ve ark. [79]
	Hava	400-650	103±20	3232 (±160)	
Poli(p-fenilenbenzobisoksazol) lif	Azot	500-800	327±15	2,6x10 ¹⁴ (±10 ¹³)	
	Hava	400-900	85±5	1,7 (±0,1)	
Pamuk	Hava	~200-350	137	8,8	L.Richard-Campisi ve ark. [78]
Modakrilik	Hava	~200-275	77	5,2	
Pamuk-modakrilik	Hava	~200-350	56	3,0	
Poliamid 6	Azot	367-492	180±10	10,6	F.Dabrowski ve ark. [80]
	Hava	354-497	250±20	16,3	
Poliamid 6-kil	Azot	362-487	200±10	12,1	
	Hava	342-477	300±20	20,0	

8.7.1. Yün liflerinin termal bozunma kinetiği

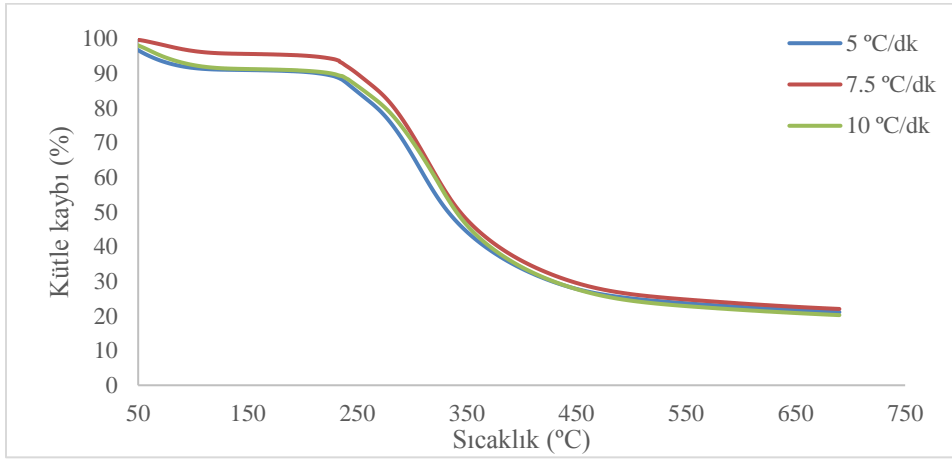
Yün liflerinin azot akışında, farklı ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG eğrileri, Şekil 8.50 ve Şekil 8.51’de sunulmuştur. TGA eğrilerinin, ısıtma hızının artan değerine bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir.

Yünde absorplanan suyun sonuçlar üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, dönüşüm derecesi hesaplanırken Eşitlik (6.3)’te m_0 , 150°C’deki kütle olarak alınmıştır. Sıcaklığa karşı dönüşüm derecesi Şekil 8.52’de gösterilmiştir. Yün liflerinin ısıl bozunması için Friedman (6.20) yöntemi ve KAS (6.22) yöntemine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 8.22’de sunulmuştur. E_a ve α arasındaki ilişki Şekil 8.53’de gösterilmiştir.

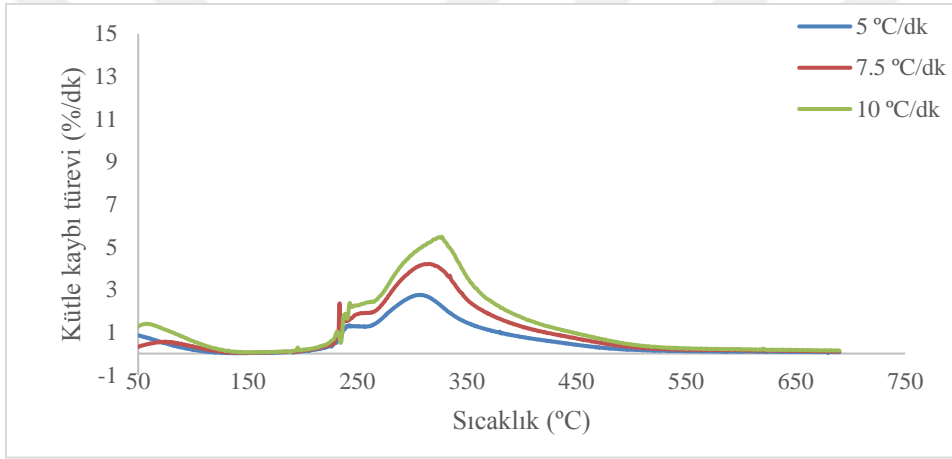
Eşitlik (6.32)'ye göre çizilen I_v-B_v grafikleri göz önünde bulundurulduğunda, 1'e en yakın regresyon katsayısı (R^2) değerini sağlayan model grubu için $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.54 a ve b'de yer almaktadır. Bütün modeller kullanılarak hesaplanan $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.54 c ve d'de yer almaktadır. Her bir model grubu ve tüm modeller kullanılarak Eşitlik (6.31) ve Eşitlik (6.32)'ye göre hesaplanan, $E_{a,inv}$ ve $\ln A_{inv}$ değerleri Çizelge 8.23'te sunulmuştur.

Yün liflerinin, hava akışında, farklı ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG eğrileri, Şekil 8.55 ve Şekil 8.56'da sunulmuştur. Sıcaklığa karşı dönüşüm derecesi Şekil 8.57'de gösterilmiştir. Yün liflerinin ısıl bozunması için Friedman (6.20) yöntemi ve KAS (6.22) yöntemine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 8.24'te sunulmuştur. E_a ve α arasındaki ilişki Şekil 8.58'de gösterilmiştir. Hava akışı altında yün liflerinin endotermik ısıl bozunması adımını (Proses II), oluşan kömürün oksitlenmesi adımı (Proses III) takip etmektedir. Bu iki önemli bozunma adımının kinetik parametrelerinin belirlenmesi için IKP yöntemiyle hesaplamalar, iki farklı dönüşüm derecesi aralığında gerçekleştirilmiştir. Proses II'nin meydana geldiği dönüşüm aralığında, Eşitlik (6.32)'ye göre çizilen I_v-B_v grafikleri göz önünde bulundurulduğunda, 1'e en yakın regresyon katsayısı (R^2) değerini sağlayan model grubu için $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.59 a ve b'de yer almaktadır. Bütün modeller kullanılarak hesaplanan $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.59 c ve d'de yer almaktadır. Proses III'nin meydana geldiği dönüşüm aralığında, Eşitlik (6.32)'ye göre çizilen I_v-B_v grafikleri göz önünde bulundurulduğunda, 1'e en yakın regresyon katsayısı (R^2) değerini sağlayan model grubu için $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.60 a ve b'de yer almaktadır. Bütün modeller kullanılarak hesaplanan $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.60 c ve d'de yer almaktadır. Her bir model grubu ve tüm modeller kullanılarak Eşitlik (6.31) ve Eşitlik (6.32)'ye göre hesaplanan, $E_{a,inv}$ ve $\ln A_{inv}$ değerleri Çizelge 8.25'te sunulmuştur.

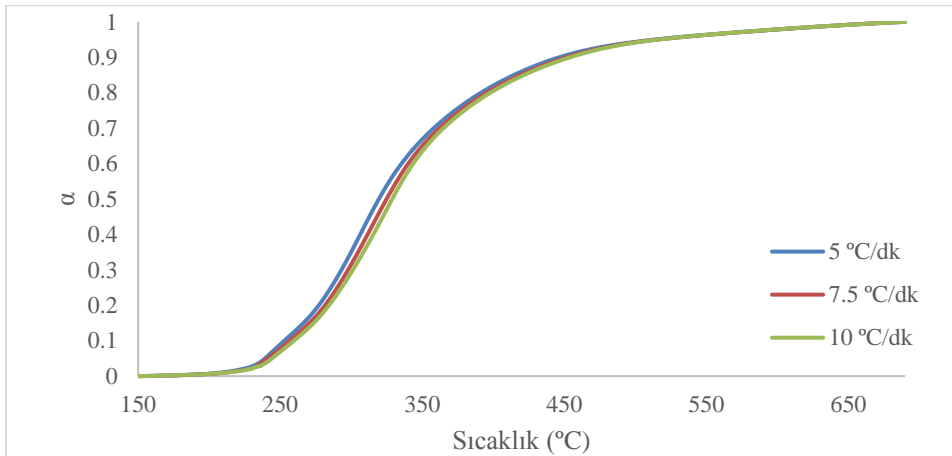
Proses II için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri, oksidatif koşullar altında daha düşüktür. Buradan hareketle oksijenin yün liflerinin ısıl kararlılığı üzerinde önemli bir etkisi olduğu söylenebilir. Literatürde atmosferik kömür oksidasyonu için aktivasyon enerjisinin 105-180 kJ/mol aralığında olduğu bildirilmiştir [91]. Çalışma kapsamında Proses III için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri literatürde bildirilen aralığa uygun düşmektedir.



Şekil 8.50. Yün liflerinin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: azot)



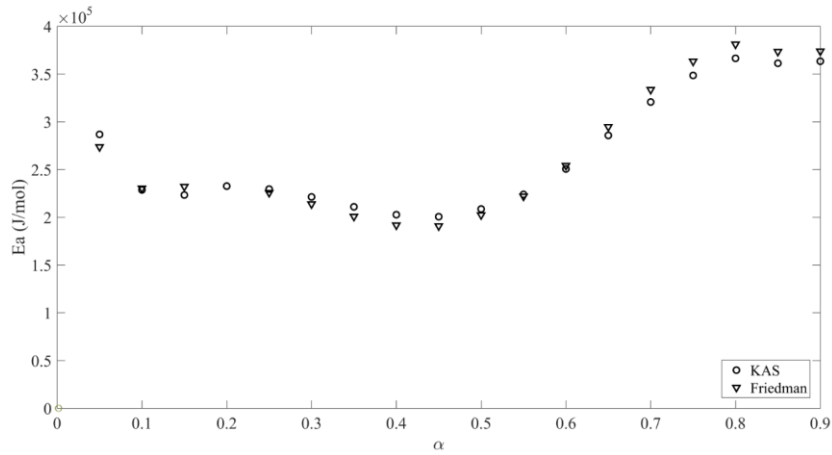
Şekil 8.51. Yün liflerinin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: azot)



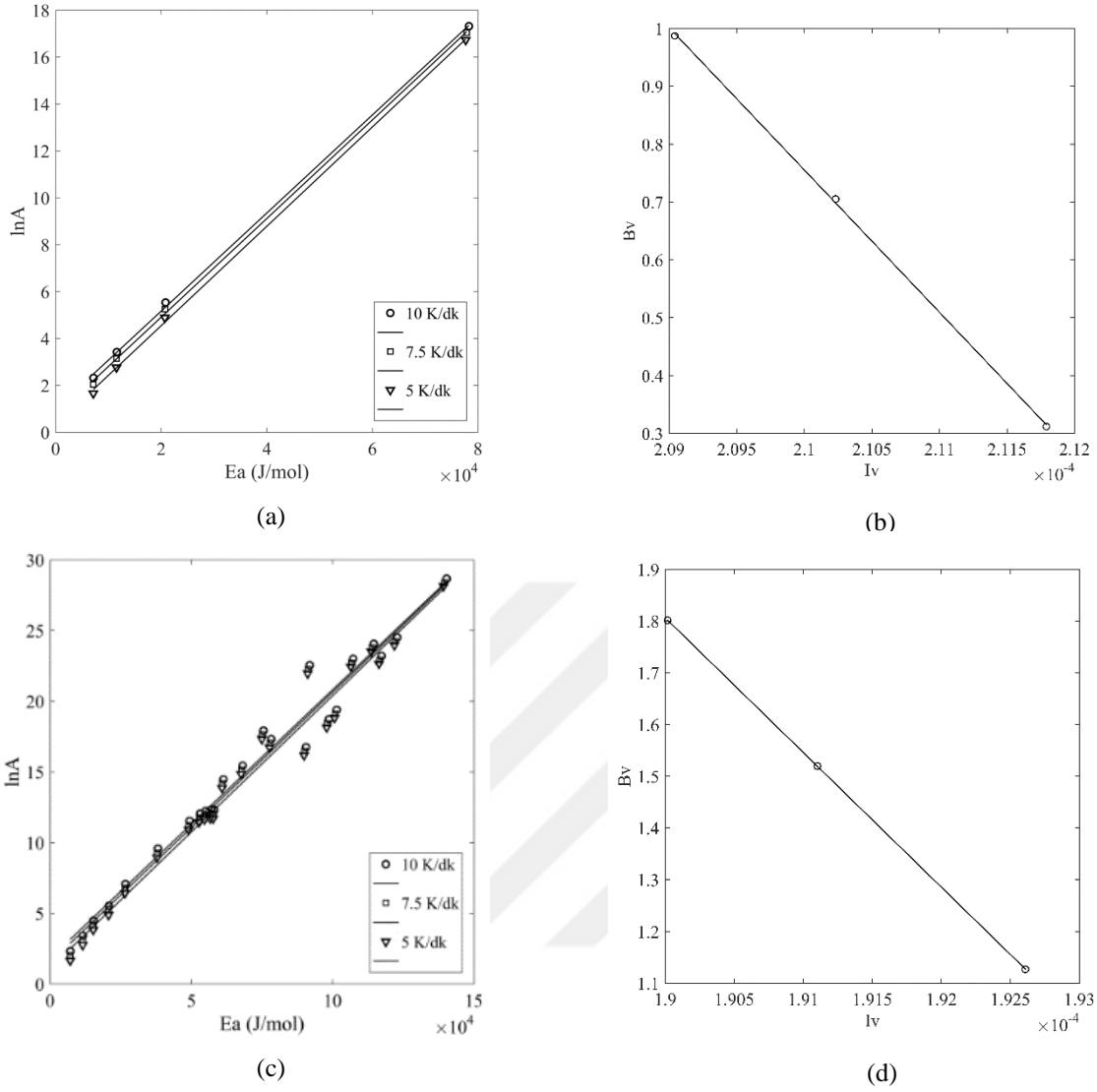
Şekil 8.52 Yün lifleri için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: azot)

Çizelge 8.22. Yün lifinin ısııl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri

Dönüşüm derecesi (α)	KAS yöntemi		Friedman yöntemi	
	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
0,05	287	0,940	274	0,953
0,1	229	0,999	230	0,999
0,15	223	0,999	232	0,999
0,2	233	0,999	-	0,999
0,25	230	0,999	226	0,999
0,3	221	0,999	214	0,999
0,35	211	0,999	201	0,999
0,4	203	0,999	192	0,999
0,45	201	0,999	191	0,999
0,5	209	0,999	202	0,999
0,55	224	0,999	222	0,999
0,6	251	0,999	254	0,999
0,65	286	0,999	295	0,999
0,7	321	0,999	334	0,999
0,75	349	0,999	363	0,999
0,8	367	0,999	381	0,999
0,85	361	0,996	374	0,996
0,9	363	0,995	374	0,994



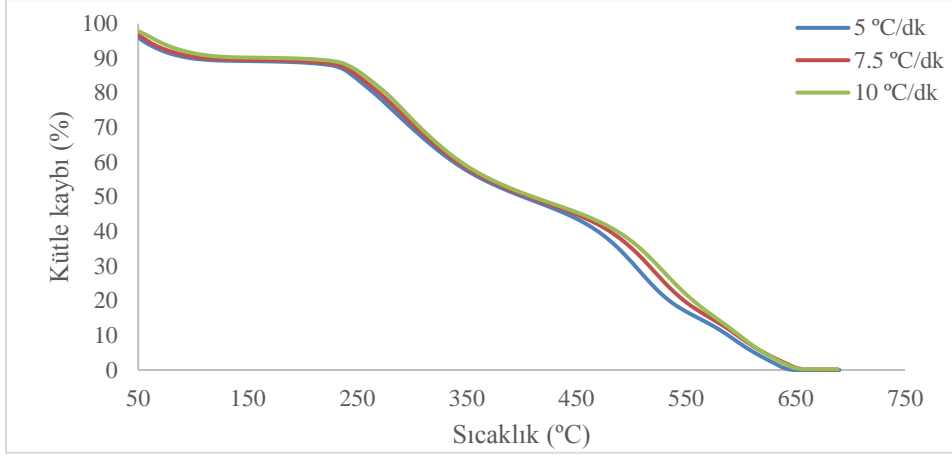
Şekil 8.53. Yün lifinin ısııl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki



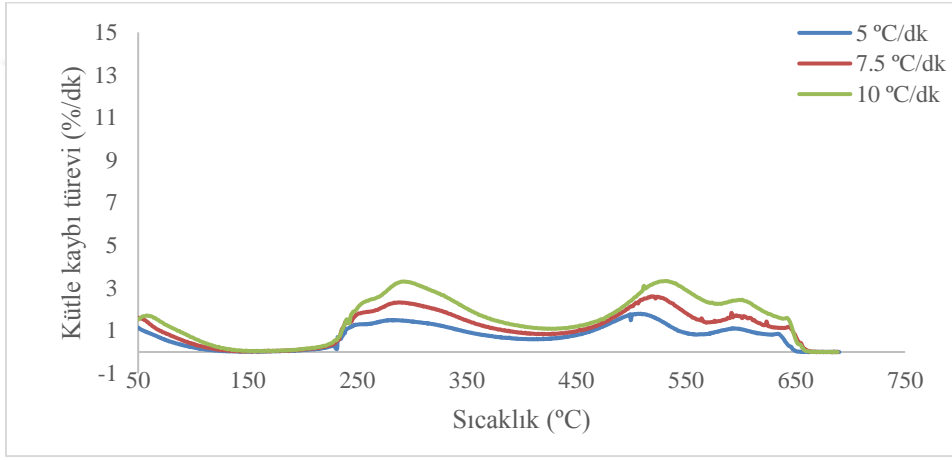
Şekil 8.54. Yün lifleri için, $\alpha=0,1-0,5$ 'da P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v - B_v grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v - B_v grafiği (süpürücü gaz: azot)

Çizelge 8.23. Yün lifinin ısı bozunmasının kinetik parametreleri

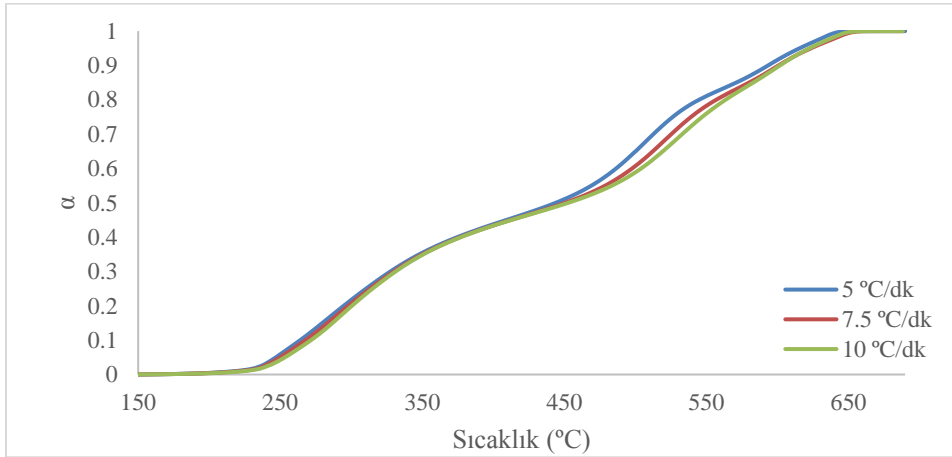
		$\alpha=0,1-0,6$		
Mek.	T(°C)	$E_{a,inv}$ (kJ/mol)	$\ln A_{inv}$	R^2
A	250-345	241	53,4	0,999
D		228	49,8	0,998
R		343	43,5	0,990
F		202	53,6	0,995
P		246	52,4	1,000
Hepsi		260	51,3	1,000



Şekil 8.55. Yün liflerinin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava)



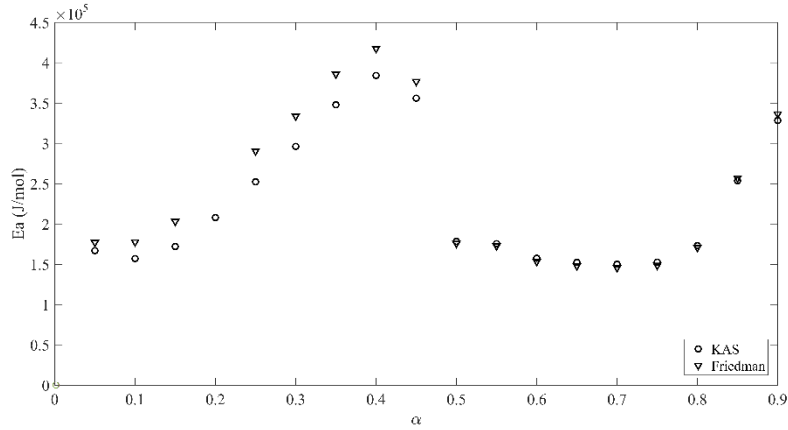
Şekil 8.56. Yün liflerinin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava)



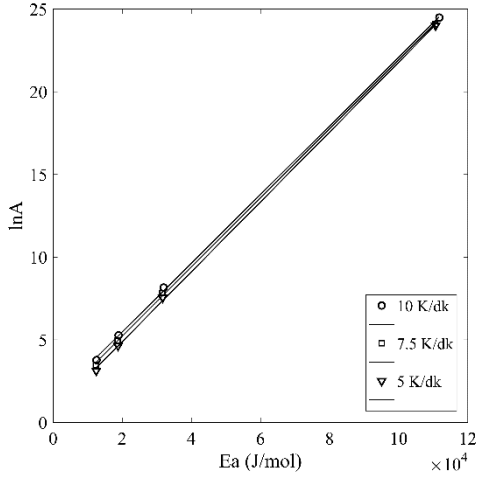
Şekil 8.57. Yün lifleri için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: hava)

Çizelge 8.24. Yün lifinin oksidatif ısı bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan E_a değerleri

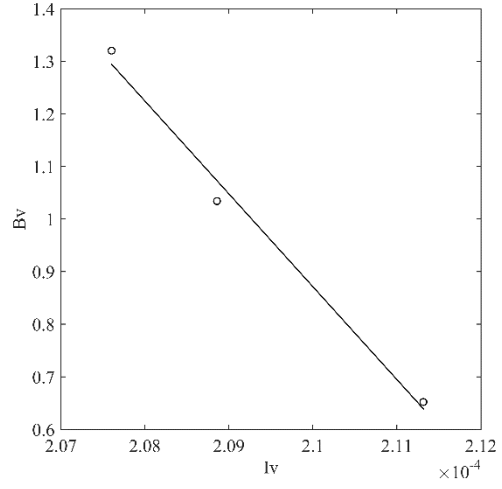
Dönüşüm derecesi (α)	KAS yöntemi		Friedman yöntemi	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,05	167	0,998	177	0,996
0,1	157	0,997	178	0,995
0,15	172	0,994	203	0,989
0,2	208	0,984	-	-
0,25	252	0,970	290	0,966
0,3	296	0,947	334	0,941
0,35	348	0,921	386	0,916
0,4	384	0,885	418	0,880
0,45	356	0,875	377	0,869
0,5	178	0,920	176	0,910
0,55	176	0,976	173	0,974
0,6	158	0,986	153	0,986
0,65	152	0,989	148	0,988
0,7	150	0,991	146	0,991
0,75	153	0,991	149	0,991
0,8	173	0,985	171	0,985
0,85	254	0,947	257	0,945
0,9	328	0,887	337	0,883



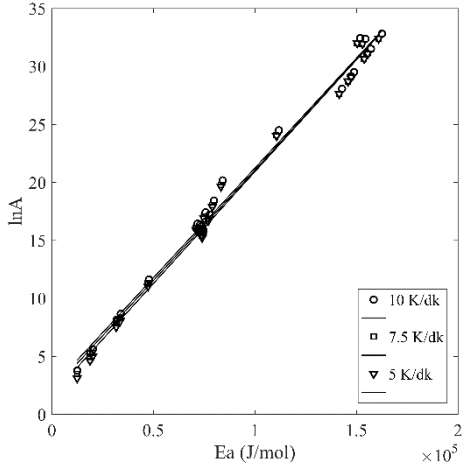
Şekil 8.58. Yün lifinin oksidatif ısı bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki



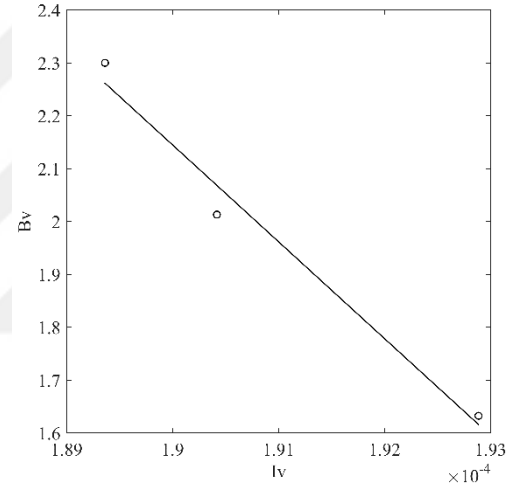
(a)



(b)

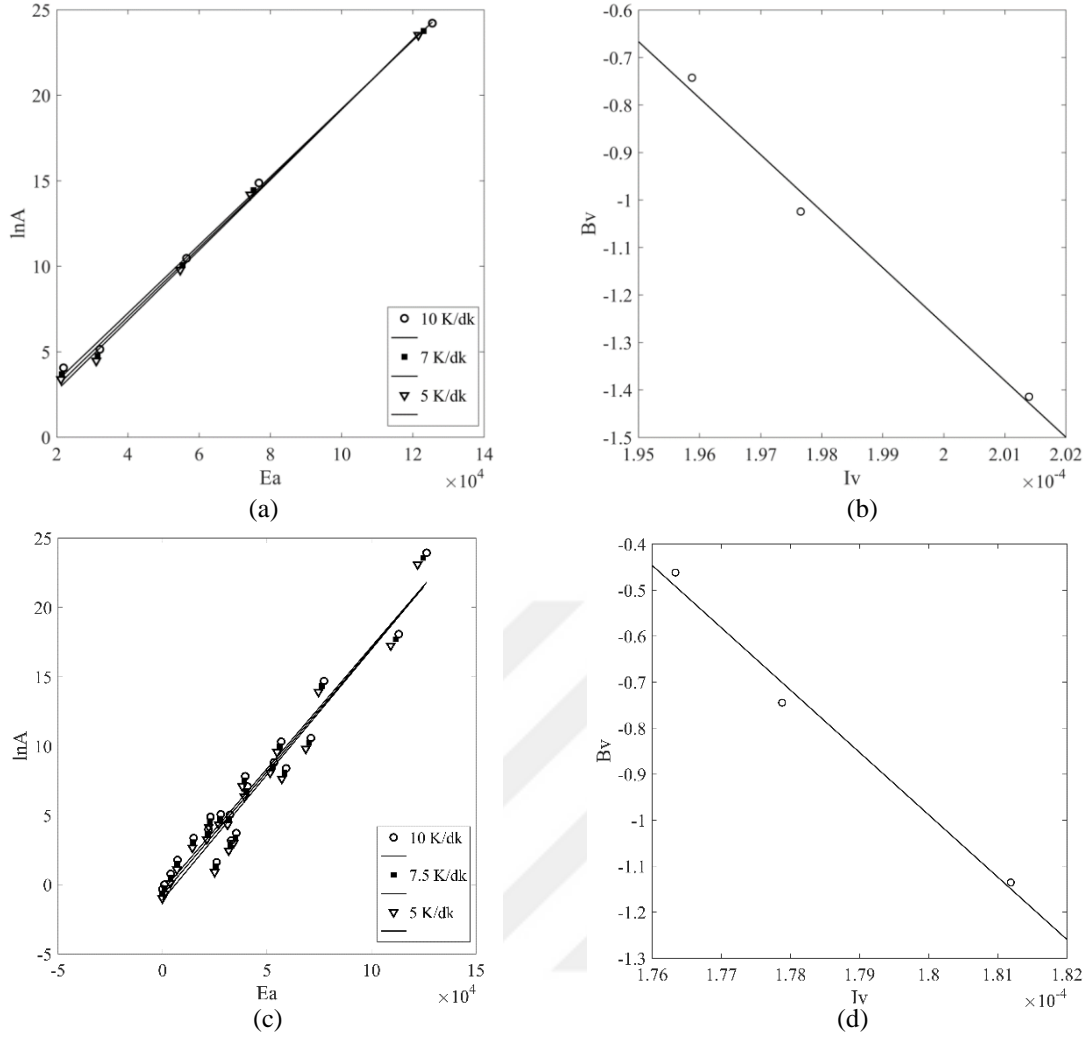


(c)



(d)

Şekil 8.59. Yün lifleri için, $\alpha=0,05-0,15$ 'te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v - B_v grafiği, bütün modellere göre c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v - B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)



Şekil 8.60. Yün lifleri için, $\alpha=0,6-0,8$ 'de F modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v - B_v grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v - B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)

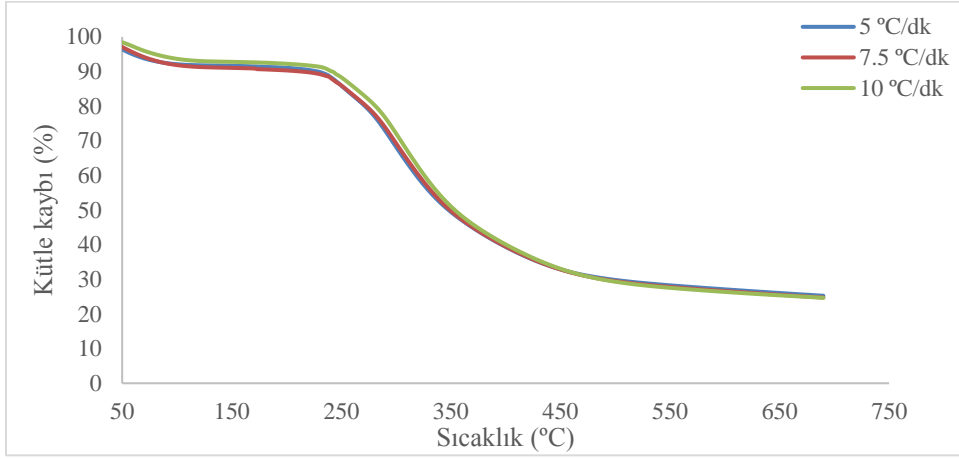
Çizelge 8.25. Yün lifinin oksidatif ısı bozunmasının kinetik parametreleri (IKP yöntemi)

Mek.	T(°C)	$\alpha=0,05-0,15$			$\alpha=0,6-0,8$			
		$E_{a,inv}$ (kJ/mol)	$\ln A_{inv}$	R^2	T(°C)	$E_{a,inv}$ (J/mol)	$\ln A_{inv}$	R^2
A	245-290	175	38,5	0,992	485-570	127	24,0	0,988
D		163	33,3	1,000		130	21,6	0,987
R		7,9	26,0	0,001		199	27,1	0,981
F		120	33,8	0,965		119	22,5	0,988
P		177	38,0	0,990		-	-	-
Hepsi		183	36,9	0,979		136	23,4	0,987

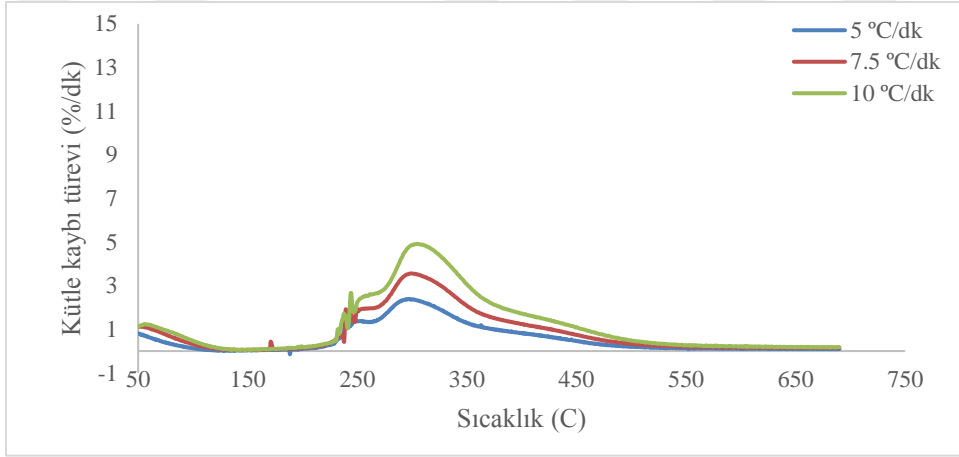
8.7.2. Güç tutuşur yün liflerinin termal bozunma kinetiği

Çektirme işlemi uygulanan yün liflerinin, azot akışında, farklı ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG eğrileri, Şekil 8.61 ve Şekil 8.62’de sunulmuştur. Yünde absorplanan suyun sonuçlar üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, dönüşüm derecesi hesaplanırken Eşitlik (6.3)’te m_0 , 150°C’deki kütle olarak alınmıştır. Sıcaklığa karşı dönüşüm derecesi Şekil 8.63’te gösterilmiştir. Güç tutuşur yün liflerinin ısı bozunması için Friedman (6.20) yöntemi ve KAS (6.22) yöntemine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 8.26’da sunulmuştur. E_a ve α arasındaki ilişki Şekil 8.64’te gösterilmiştir. Eşitlik (6.32)’ye göre çizilen I_v - B_v grafiğinde, 1’e en yakın regresyon katsayısı (R^2) değerini sağlayan fonksiyon grubu için çizilen E - $\ln A$ ve I_v - B_v grafikleri Şekil 8.65 a ve b’de yer almaktadır. Bütün modeller kullanılarak hesaplanan E_a - $\ln A$ ve I_v - B_v grafikleri Şekil 8.65 c ve d’de yer almaktadır. Her bir model grubu ve tüm modeller kullanılarak Eşitlik (6.31) ve Eşitlik (6.32)’ye göre hesaplanan, $E_{a,inv}$ ve $\ln A_{inv}$ değerleri Çizelge 8.27’de sunulmuştur.

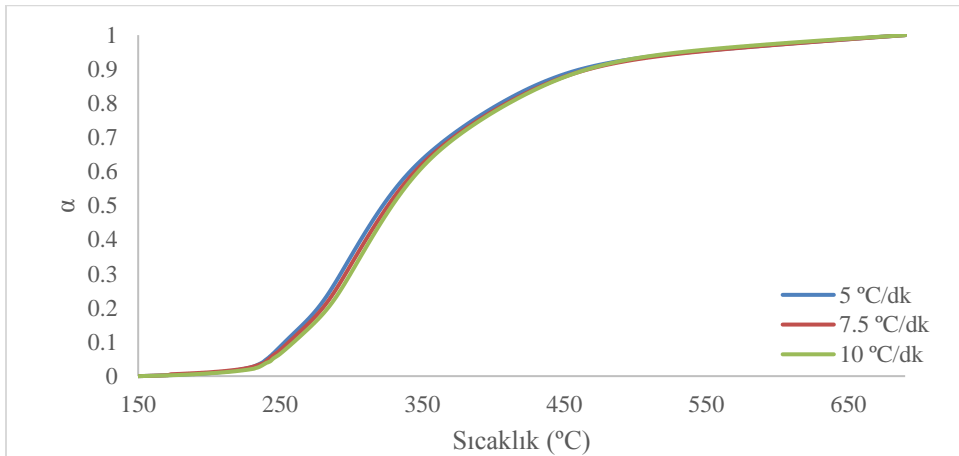
Çektirme işlemi uygulanan yün liflerinin, hava akışında, farklı ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG eğrileri, Şekil 8.66 ve Şekil 8.67’de sunulmuştur. Yünde absorplanan suyun sonuçlar üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, dönüşüm derecesi hesaplanırken Eşitlik (6.3)’te m_0 , 150°C’deki kütle olarak alınmıştır. Sıcaklığa karşı dönüşüm derecesi Şekil 8.68’de gösterilmiştir. Güç tutuşur yün liflerinin oksidatif ısı bozunması için Friedman (6.20) yöntemi ve KAS (6.22) yöntemine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 8.28’de sunulmuştur. E_a ve α arasındaki ilişki Şekil 8.68’de gösterilmiştir. Proses II’nin meydana geldiği dönüşüm aralığında, Eşitlik (6.32)’ye göre çizilen I_v - B_v grafikleri göz önünde bulundurulduğunda, 1’e en yakın regresyon katsayısı (R^2) değerini sağlayan model grubu için E_a - $\ln A$ ve I_v - B_v grafikleri Şekil 8.70 a ve b’de yer almaktadır. Bütün modeller kullanılarak hesaplanan E_a - $\ln A$ ve I_v - B_v grafikleri Şekil 8.70 c ve d’de yer almaktadır. Proses III’nin meydana geldiği dönüşüm aralığında, Eşitlik (6.32)’e göre çizilen I_v - B_v grafikleri göz önünde bulundurulduğunda, 1’e en yakın regresyon katsayısı (R^2) değerini sağlayan model grubu için E_a - $\ln A$ ve I_v - B_v grafikleri Şekil 8.71 a ve b’de yer almaktadır. Bütün modeller kullanılarak hesaplanan E_a - $\ln A$ ve I_v - B_v grafikleri Şekil 8.71 c ve d’de yer almaktadır. Her bir model grubu ve tüm modeller kullanılarak Eşitlik (6.31) ve Eşitlik (6.32)’ye göre hesaplanan, $E_{a,inv}$ ve $\ln A_{inv}$ değerleri Çizelge 8.29’da sunulmuştur.



Şekil 8.61. Güç tutuşur yün liflerinin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: azot)



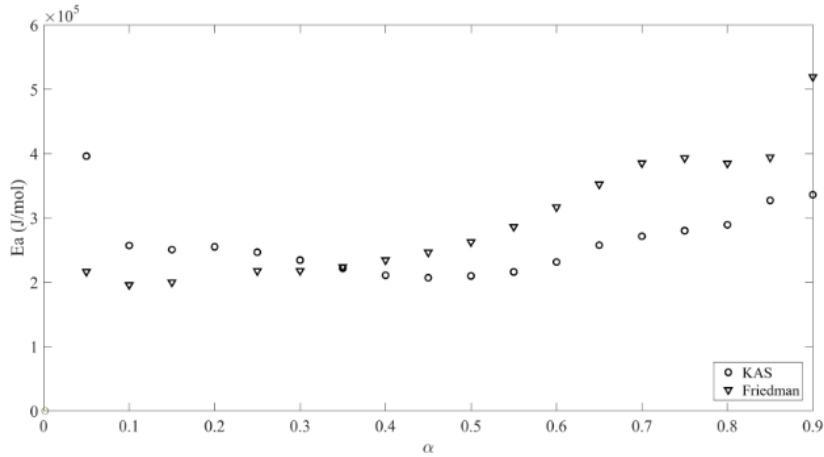
Şekil 8.62. Güç tutuşur yün liflerinin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: azot)



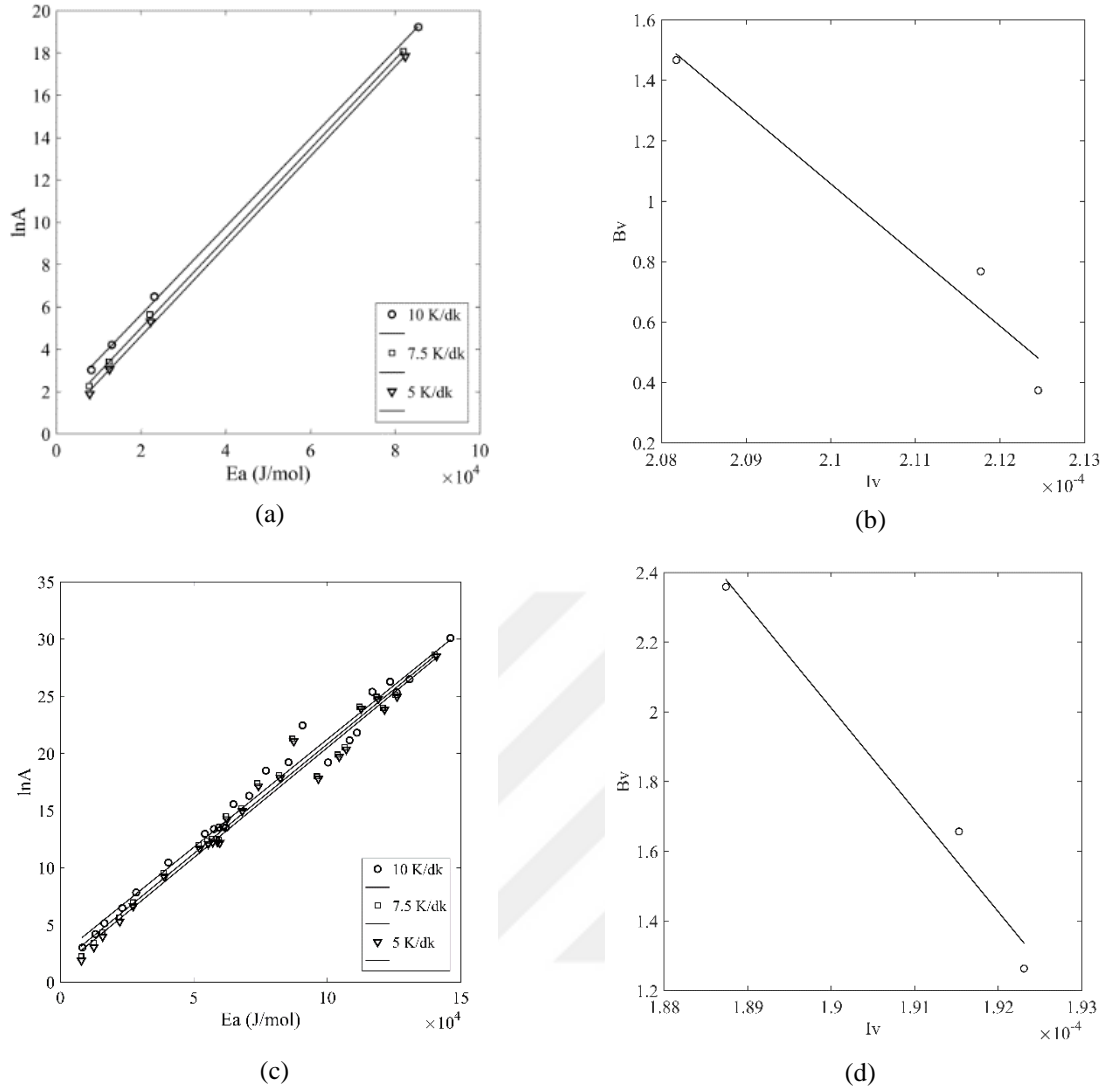
Şekil 8.63. Güç tutuşur yün lifleri için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: azot)

Çizelge 8.26. Güç tutuşur yün lifinin ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri

Dönüşüm derecesi (α)	KAS yöntemi		Friedman yöntemi	
	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
0,05	396	0,996	216	0,872
0,1	257	0,999	196	0,942
0,15	251	0,997	199,926	0,954
0,2	255	0,998	-	-
0,25	247	0,999	218	0,958
0,3	234	0,999	218	0,954
0,35	222	0,999	224	0,957
0,4	211	0,999	235	0,962
0,45	207	0,999	247	0,965
0,5	210	0,999	263	0,968
0,55	216	0,999	286	0,970
0,6	231	0,999	317	0,968
0,65	258	0,998	352	0,972
0,7	272	0,996	385	0,981
0,75	280	0,994	393	0,990
0,8	289	0,994	385	0,990
0,85	327	0,999	394	0,997
0,9	336	0,999	519	0,995



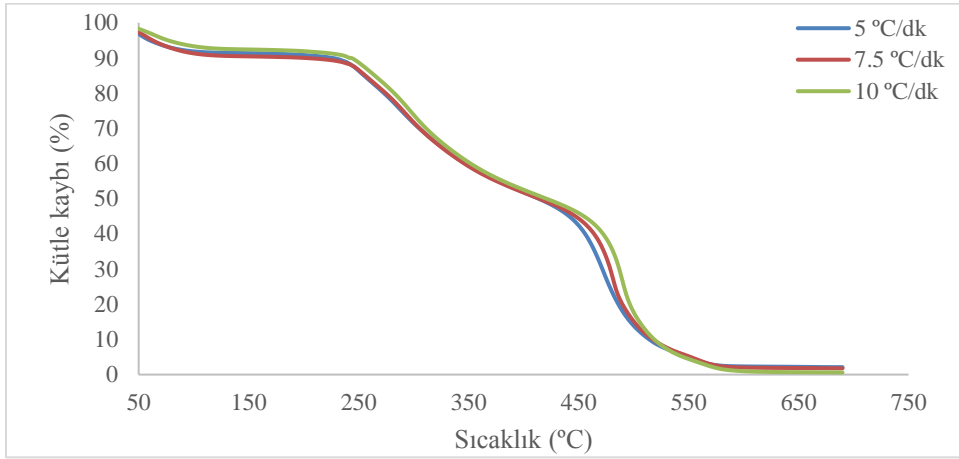
Şekil 8.64. Güç tutuşur yün lifinin ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki



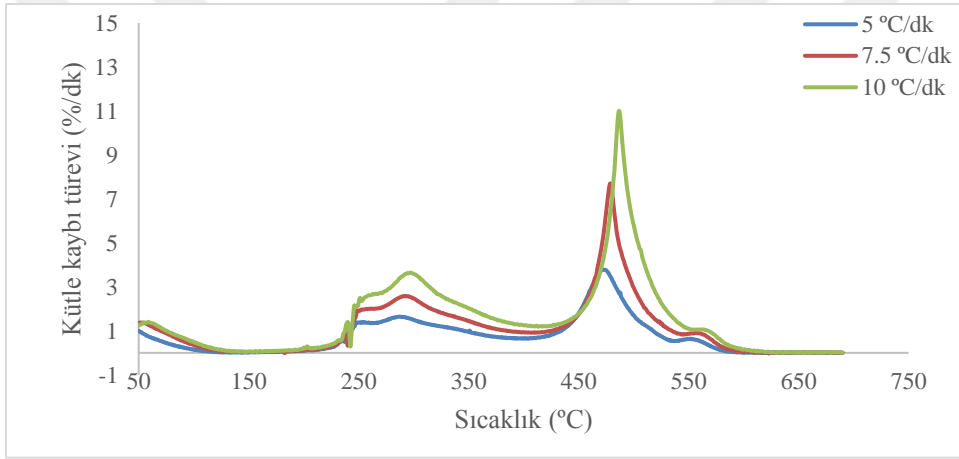
Şekil 8.65. Güç tutuşur yün lifleri için, $\alpha=0,1-0,5$ 'te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v - B_v grafiği, bütün fmodeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v - B_v grafiği (süpürücü gaz: azot)

Çizelge 8.27. Güç tutuşur yün lifinin ısıl bozunmasının kinetik parametreleri (IKP yöntemi)

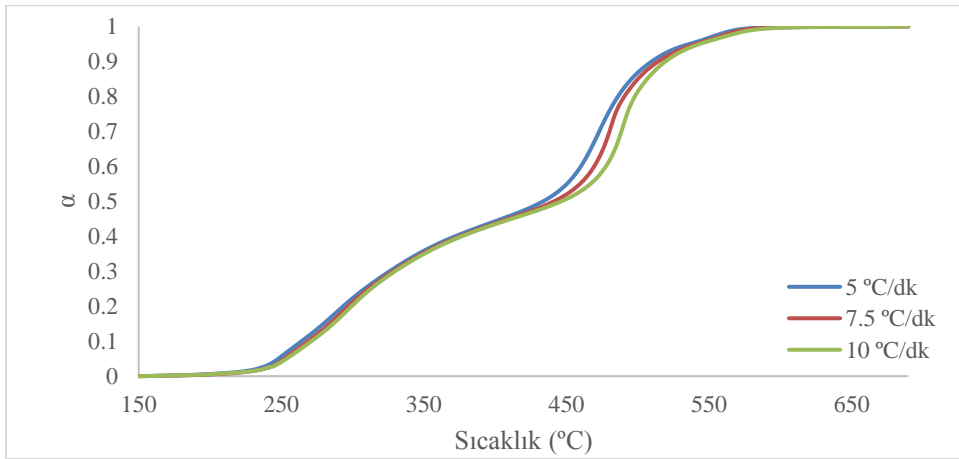
$\alpha=0,1-0,5$				
Mek.	T(°C)	$E_{a,inv}$ (J/mol)	$\ln A_{inv}$	R^2
A	250-325	220	49,0	0,947
D		184	39,4	0,927
R		-	-	-
F		127	32,8	0,888
P		235	50,5	0,954
Hepsi		292	57,5	0,977



Şekil 8.66. Güç tutuşur yün liflerinin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava)



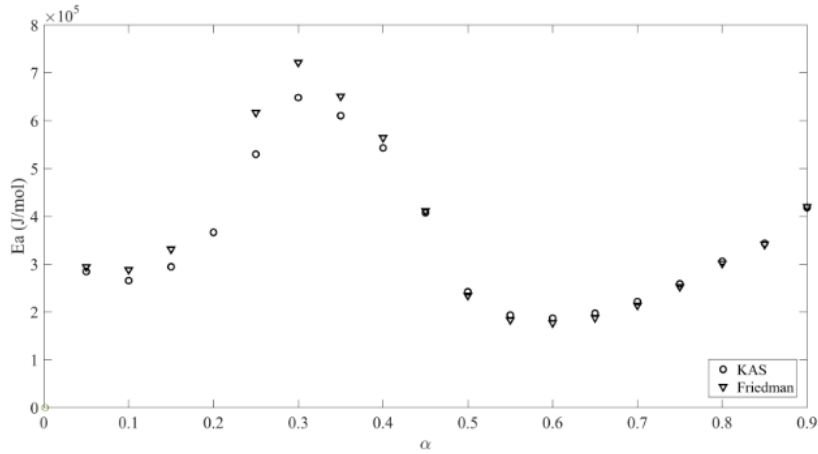
Şekil 8.67. Güç tutuşur yün liflerinin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava)



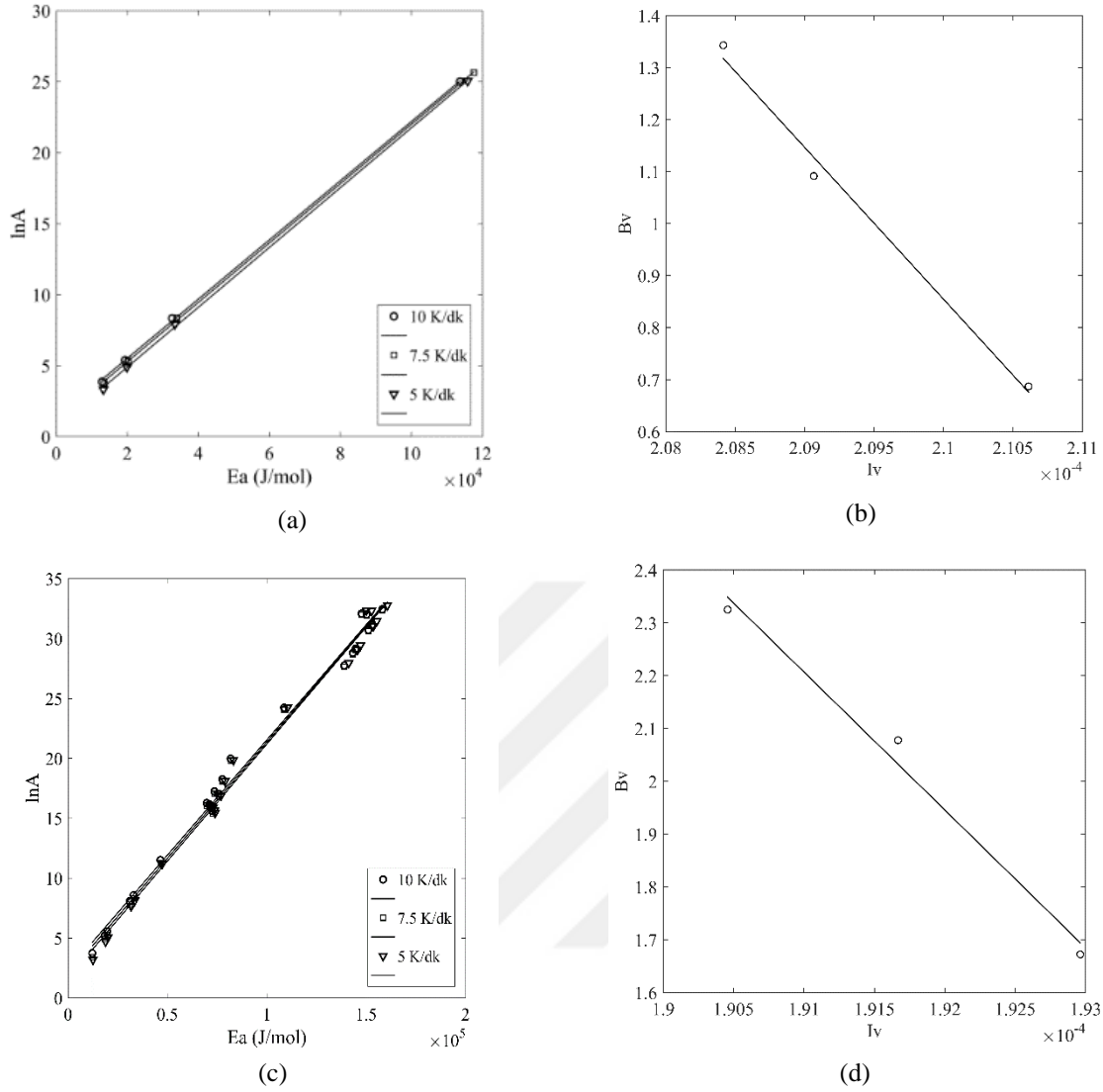
Şekil 8.68. Güç tutuşur yün lifleri için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: hava)

Çizelge 8.28. Güç tutuşur yün lifinin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri

Dönüşüm derecesi (α)	KAS yöntemi		Friedman yöntemi	
	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
0,05	284	0,833	294	0,858
0,1	266	0,923	288	0,939
0,15	295	0,948	331	0,958
0,2	366	0,947	-	-
0,25	530	0,899	617	0,901
0,3	648	0,822	722	0,823
0,35	610	0,820	651	0,819
0,4	543	0,792	564	0,788
0,45	407	0,902	411	0,900
0,5	242	0,988	234	0,989
0,55	193	0,999	183	0,999
0,6	187	0,999	177	0,999
0,65	197	0,999	188	0,998
0,7	222	0,994	214	0,991
0,75	259	0,972	252	0,964
0,8	306	0,970	301	0,963
0,85	343	0,985	341	0,981
0,9	418	0,999	420	0,999



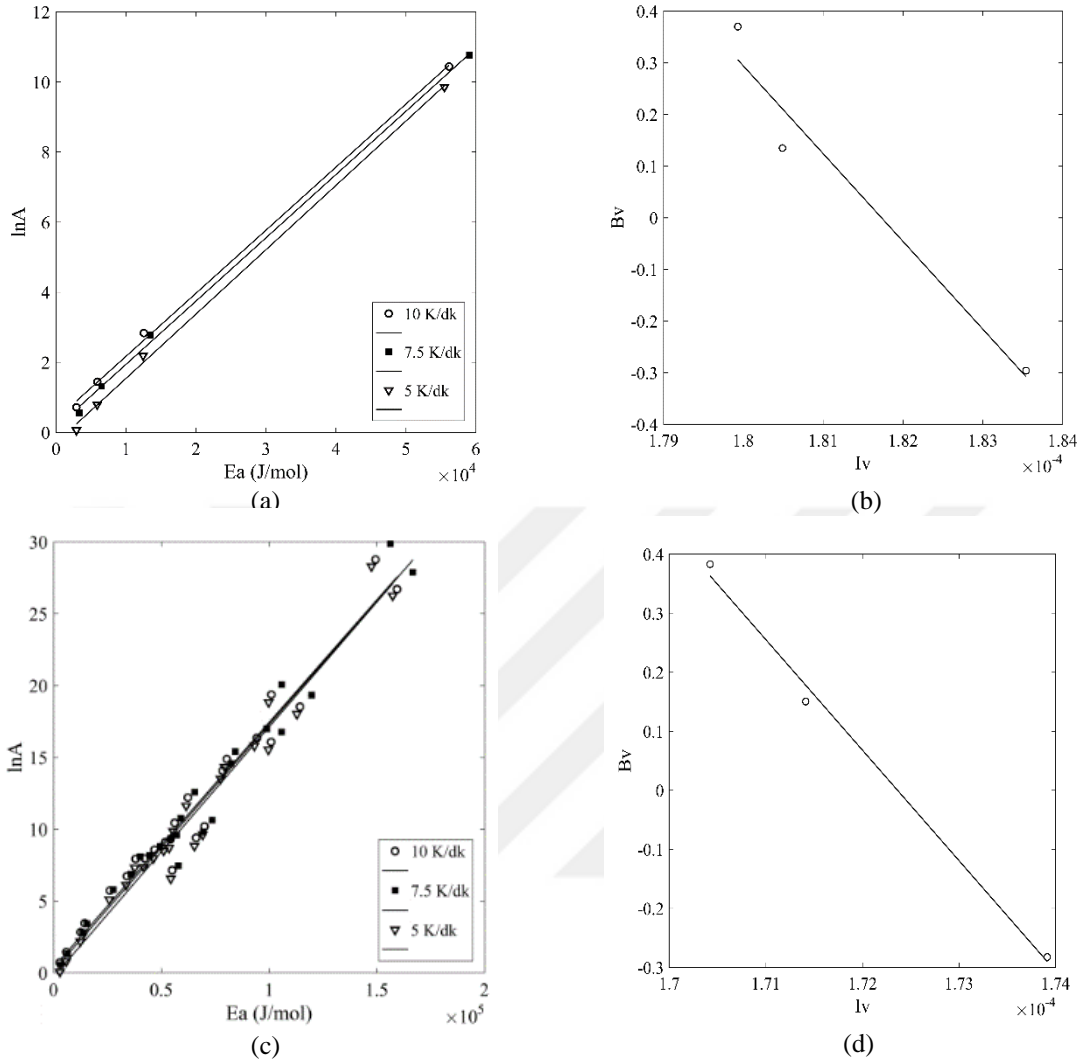
Şekil 8.69. Güç tutuşur yün lifinin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki



Şekil 8.70. Güç tutuşur yün lifleri için, $\alpha=0,05-0,15$ 'te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v - B_v grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v - B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)

Çizelge 8.29. Güç tutuşur yün lifinin oksidatif ısıl bozunmasının kinetik parametreleri (IKP yöntemi)

Mek.	T(°C)	$\alpha=0,05-0,15$			$\alpha=0,55-0,65$			
		$E_{a,inv}$ (J/mol)	$\ln A_{inv}$	R^2	T(°C)	$E_{a,inv}$ (J/mol)	$\ln A_{inv}$	R^2
A	245-290	296	64,3	0,976	450-485	166	31,1	0,946
D		246	53,6	0,631		164	27,3	0,942
R		25	23,9	0,239		180	26,5	0,934
F		neg				135	25,8	0,840
P		292	62,1	0,991		170	30,9	0,956
Hepsi		261	52,1	0,986		187	32,3	0,995



Şekil 8.71. Güç tutuşur yün lifleri için, $\alpha=0,55-0,65$ 'te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v - B_v grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v - B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)

Proses II için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri, oksidatif koşullar altında daha düşüktür. Buradan hareketle oksijenin güç tutuşur yün liflerinin ısı kararlılığı üzerinde önemli bir etkisi olduğu söylenebilir. Proses II'yi temsil eden dönüşüm aralığında (0,05-0,15), hem oksijenin bulunduğu hem de oksijenin bulunmadığı koşullarda, güç tutuşur yün liflerinin aktivasyon enerjisi, işlem yapılmayan liflere göre daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar, güç tutuşurluk işleminin malzemenin ısı kararlılığını artırmasıyla ilişkilendirilmiştir. Yün lifler ve güç tutuşur yün liflerin, endotermik bozunma prosesine ilişkin aktivasyon enerjileri arasında benzer bir ilişki, daha önce Popescu ve ark. tarafından ortaya konmuştur [43]. Literatürde atmosferik kömür oksidasyonu için

aktivasyon enerjisinin 105-180 kJ/mol aralığında olduğu bildirilmiştir [91]. Çalışma kapsamında Proses III için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri literatürde bildirilen aralığa uygun düşmektedir.

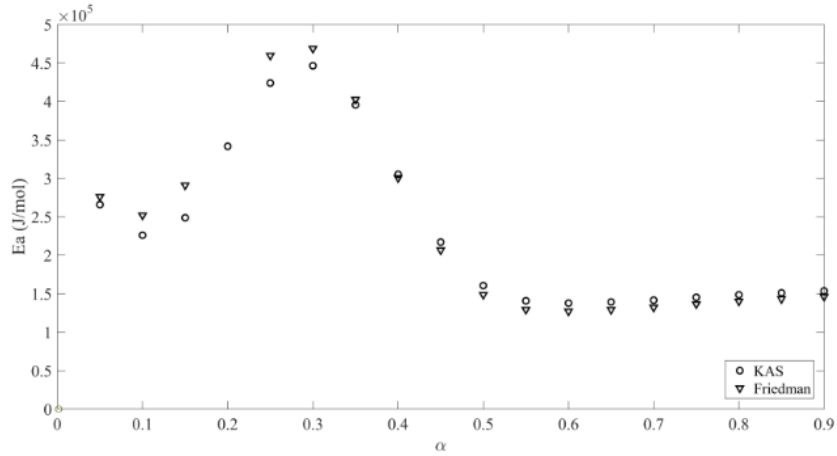
8.7.3. Yün ipliklerin termal bozunma kinetiği

%100 yün ipliklerin, azot akışında, farklı ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG eğrileri, Şekil 8.73 ve Şekil 8.74'te sunulmuştur. Yünde absorplanan suyun sonuçlar üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, dönüşüm derecesi hesaplanırken Eşitlik (6.3)'te m_0 , 150°C'deki kütle olarak alınmıştır. Sıcaklığa karşı dönüşüm derecesi Şekil 8.75'te gösterilmiştir. Güç tutuşur yün liflerinin oksidatif ısıl bozunması için Friedman (6.20) yöntemi ve KAS (6.22) yöntemine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 8.30'da sunulmuştur. E_a ve α arasındaki ilişki Şekil 8.72'de gösterilmiştir. Proses II'nin meydana geldiği dönüşüm aralığında, Eşitlik (6.32)'ye göre çizilen I_v-B_v grafikleri göz önünde bulundurulduğunda, 1'e en yakın regresyon katsayısı (R^2) değerini sağlayan model grubu için $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.76 a ve b'de yer almaktadır. Bütün modeller kullanılarak hesaplanan $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.76 c ve d'de yer almaktadır. Proses III'nin meydana geldiği dönüşüm aralığında, Eşitlik (6.32)'ye göre çizilen I_v-B_v grafikleri göz önünde bulundurulduğunda, 1'e en yakın regresyon katsayısı (R^2) değerini sağlayan model grubu için $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.77 a ve b'de yer almaktadır. Bütün modeller kullanılarak hesaplanan $E_a-\ln A$ ve I_v-B_v grafikleri Şekil 8.77 c ve d'de yer almaktadır. Her bir model grubu ve tüm modeller kullanılarak Eşitlik (6.31) ve Eşitlik (6.32)'ye göre hesaplanan, $E_{a,inv}$ ve $\ln A_{inv}$ değerleri Çizelge 8.31'de sunulmuştur.

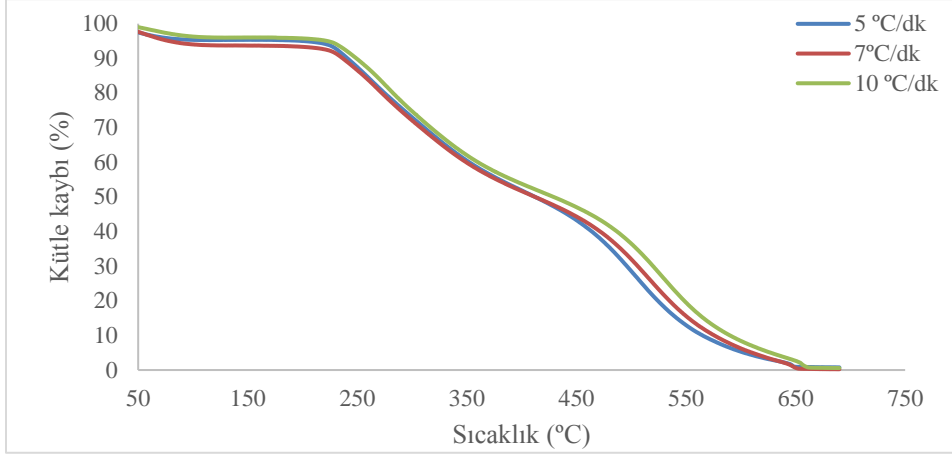
Yün ipliklerin hem endotermik hem de ekzotermik bozunma adımlarında IKP yöntemiyle hesaplanan kinetik parametreleri, yün lifler için hesaplanmış olan kinetik parametrelere yakındır.

Çizelge 8.30. Yün ipliklerin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri

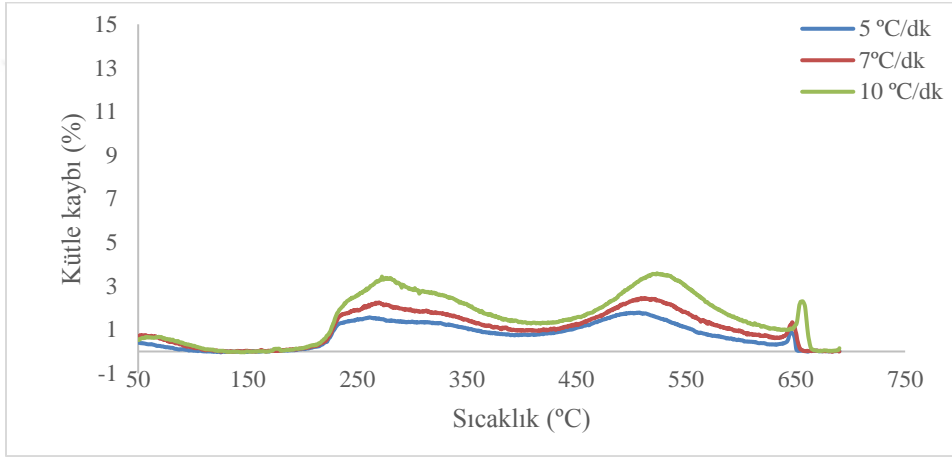
	KAS yöntemi		Friedman yöntemi	
	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
0,05	266	0,973	276	0,977
0,1	226	0,990	252	0,992
0,15	249	0,989	291	0,992
0,2	342	0,988	-	-
0,25	424	0,994	460	0,996
0,3	446	0,999	469	0,999
0,35	396	0,998	40	0,995
0,4	305	0,986	301	0,979
0,45	217	0,992	207	0,987
0,5	161	0,993	149	0,989
0,55	141	0,995	129	0,992
0,6	138	0,996	127	0,994
0,65	139	0,997	129	0,995
0,7	142	0,997	132	0,995
0,75	145	0,997	136	0,995
0,8	149	0,995	140	0,992
0,85	151	0,993	143	0,990
0,9	154	0,990	146	0,988



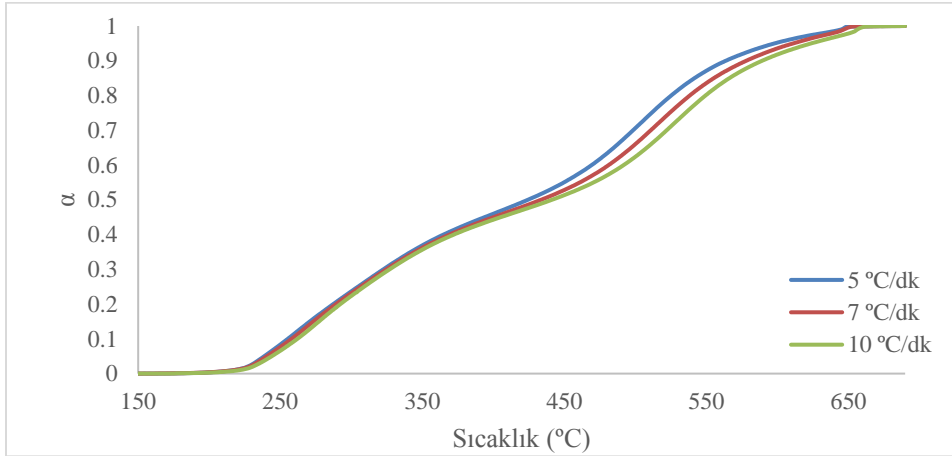
Şekil 8.72. %100 yün ipliklerin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki



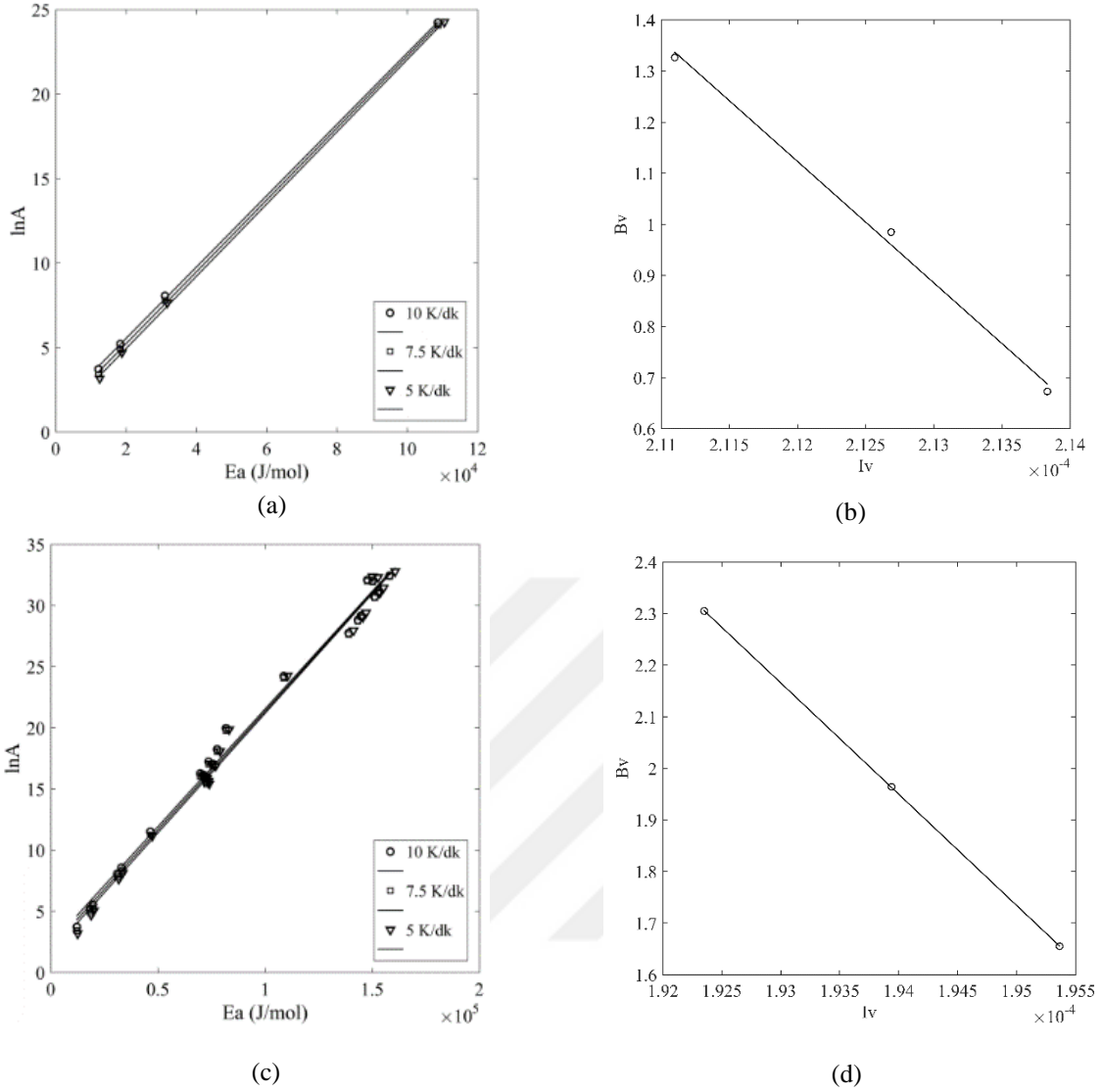
Şekil 8.73. Yün ipliklerin farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava)



Şekil 8.74. Yün ipliklerin farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava)



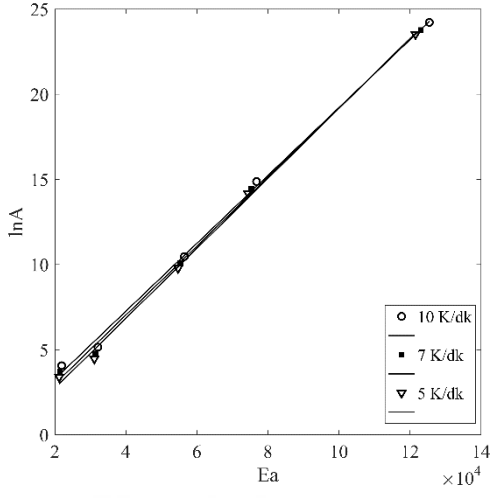
Şekil 8.75. Yün iplikler için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: hava)



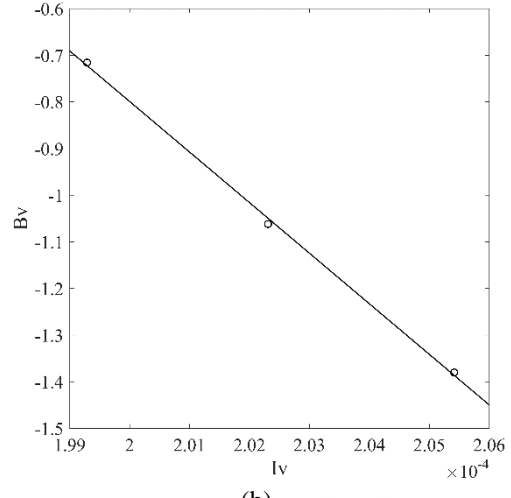
Şekil 8.76. %100 yün iplikler için, $\alpha=0,05-0,15$ 'te P modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v - B_v grafiği, bütün fonksiyonlar için için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v - B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)

Çizelge 8.31. %100 yün ipliğin oksidatif ısıl bozunmasının kinetik parametreleri (IKP)

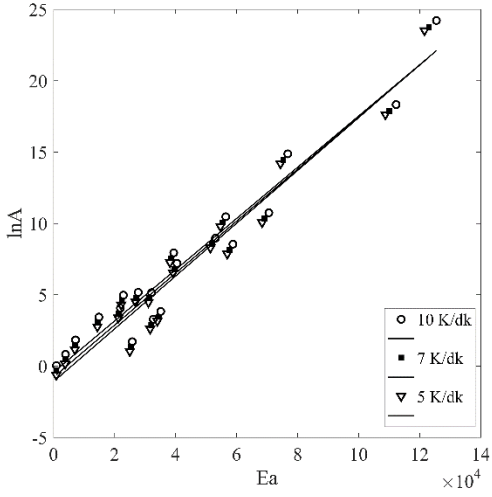
Mek.	$\alpha=0,05-0,15$				$\alpha=0,6-0,8$			
	T(°C)	$E_{a,inv}$ (J/mol)	$\ln A_{inv}$	R^2	T(°C)	$E_{a,inv}$ (J/mol)	$\ln A_{inv}$	R^2
A	240-280	244	54,0	0,993	480-565	115	22,2	0,999
D		290	66,1	0,939		117	19,6	0,998
R		61	17,7	0,849		163	23,0	0,989
F		-	-	-		109	20,9	0,999
P		238	51,5	0,996		-	-	-
Hepsi		216	43,8	1,000		121	21,3	0,998



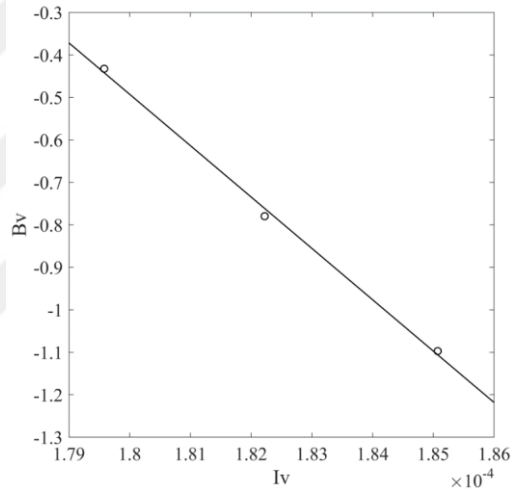
(a)



(b)



(c)



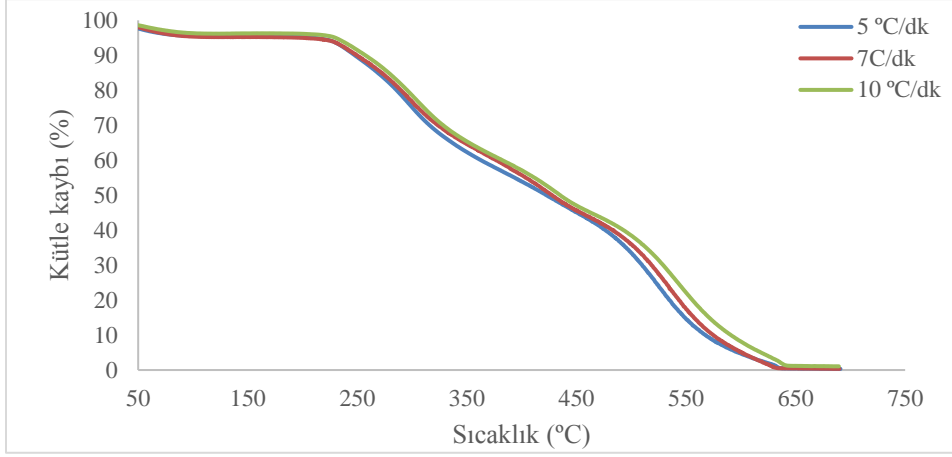
(d)

Şekil 8.77. %100 yün iplikler için, $\alpha=0,6-0,8$ 'de F modellere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) Iv - Bv grafiği, bütün fonksiyonlar için için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) Iv - Bv grafiği (süpürücü gaz: hava)

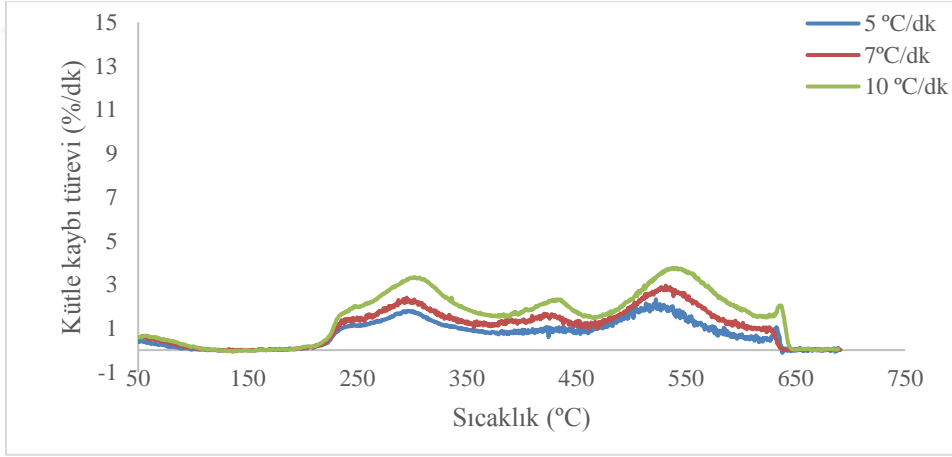
8.7.4. Yün-poliamid karışımı ipliklerin termal bozunma kinetiği

Çektirme işlemi uygulanan yün liflerinin, hava akışında, farklı ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG eğrileri, Şekil 8.78 ve Şekil 8.79'da sunulmuştur. Yünde absorplanan suyun sonuçlar üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, dönüşüm derecesi hesaplanırken Eşitlik (6.3)'te m_0 , 150°C'deki kütle olarak alınmıştır. Sıcaklığa karşı dönüşüm derecesi Şekil 8.68'de gösterilmiştir. Güç tutuşur yün liflerinin oksidatif ısıl bozunması için Friedman (6.20) yöntemi ve KAS (6.22) yöntemine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 8.32'de sunulmuştur. E_a ve α arasındaki ilişki Şekil 8.81'de gösterilmiştir. Proses II'nin meydana geldiği dönüşüm aralığında, Eşitlik (6.32)'ye göre çizilen I_v - B_v grafikleri göz önünde bulundurulduğunda, 1'e en yakın regresyon katsayısı (R^2) değerini sağlayan model grubu için E_a - $\ln A$ ve I_v - B_v grafikleri Şekil 8.82 a ve b'de yer almaktadır. Bütün modeller kullanılarak hesaplanan E_a - $\ln A$ ve I_v - B_v grafikleri Şekil 8.82 c ve d'de yer almaktadır. Her bir model grubu ve tüm modeller kullanılarak Eşitlik (6.31) ve Eşitlik (6.32)'ye göre hesaplanan, $E_{a,inv}$ ve $\ln A_{inv}$ değerleri Çizelge 8.33'de sunulmuştur.

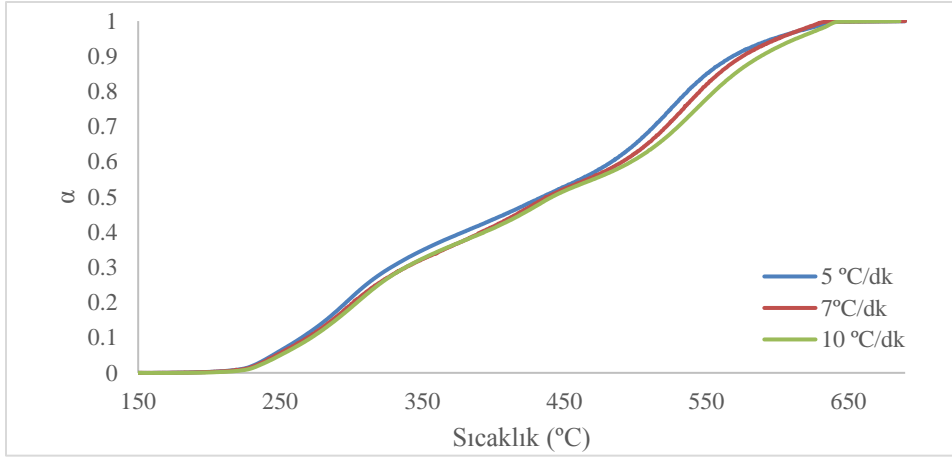
Endotermik bozunma adımının (Proses II) malzemenin yanma davranışıyla ilgili olabileceği literatürde ortaya konmuştur [78]. Yün poliamid iplikler için yalnızca proses II'nin kinetik parametreleri incelenmiştir. %100 yün ipliklerle kıyaslandığında, yün-poliamid karışımı ipliklerin termo-oksidatif bozunması için aktivasyon enerjisi daha düşük bulunmuştur.



Şekil 8.78. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin, farklı ısıtma hızları için TGA eğrileri (süpürücü gaz: hava)



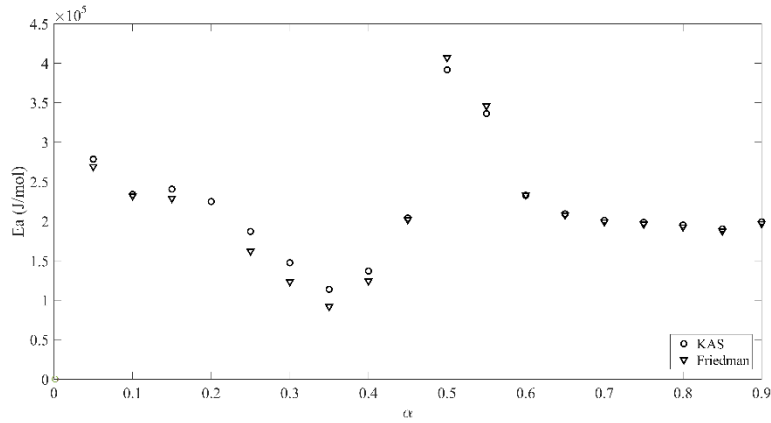
Şekil 8.79. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin, farklı ısıtma hızları için DTG eğrileri (süpürücü gaz: hava)



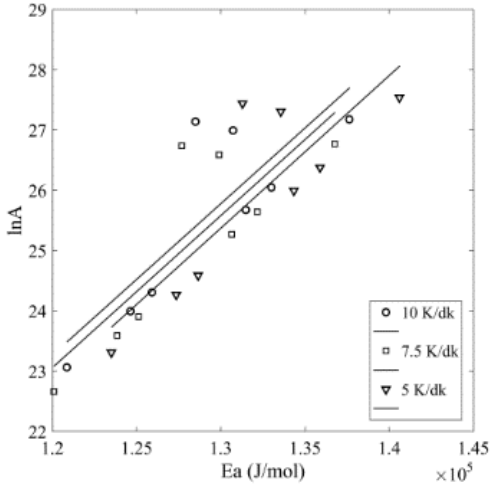
Şekil 8.80. %78,5 yün-%21,5 poliamid iplikler için, farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin sıcaklıkla değişimi (süpürücü gaz: hava)

Çizelge 8.32. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan Ea değerleri

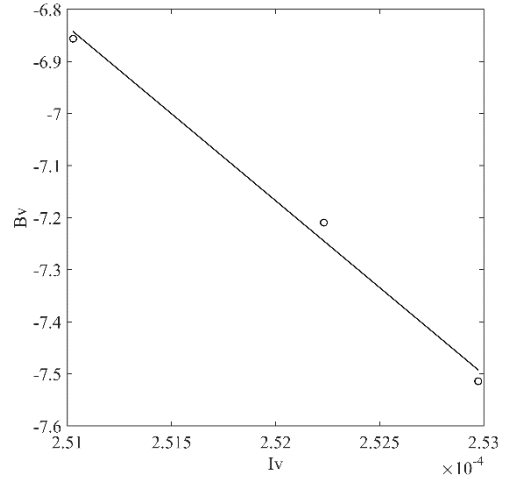
	KAS yöntemi		Friedman yöntemi	
	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
0,05	279	0,995	269	0,991
0,1	234	0,990	232	0,983
0,15	242	0,971	229	0,964
0,2	225	0,966	-	-
0,25	187	0,872	162	0,728
0,3	147	0,742	123	0,571
0,35	114	0,675	92	0,507
0,4	137	0,850	124	0,800
0,45	204	0,927	202	0,921
0,5	392	0,994	407	0,990
0,55	336	0,979	346	0,981
0,6	233	0,995	233	0,997
0,65	209	0,997	208	0,998
0,7	201	0,998	199	0,998
0,75	199	0,999	196	0,999
0,8	195	0,999	193	0,998
0,85	190	0,995	187	0,994
0,9	199	0,971	197	0,963



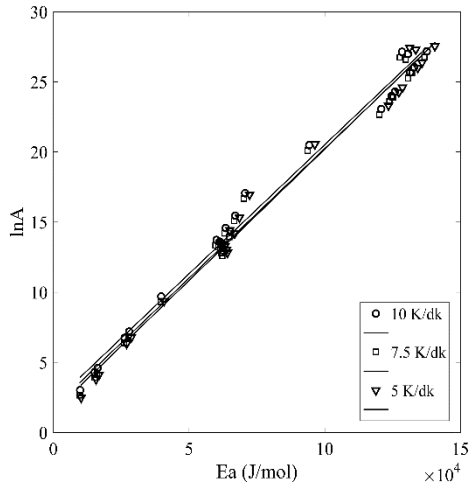
Şekil 8.81. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliklerin oksidatif ısıl bozunması için KAS ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve dönüşüm derecesi arasındaki ilişki



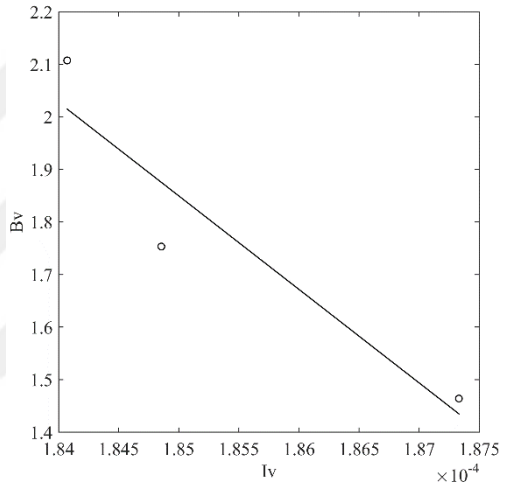
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 8.82. %78,5 yün-%21,5 poliamid iplikler için, $\alpha=0,05-0,15$ 'te D modelere göre a) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki b) I_v - B_v grafiği, bütün modeller için c) görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü arasındaki ilişki d) I_v - B_v grafiği (süpürücü gaz: hava)

Çizelge 8.33. %78,5 yün-%21,5 poliamid ipliğın oksidatif ısıl bozunmasının kinetik parametreleri (IKP)

$\alpha=0,05-0,15$				
Mek.	T(°C)	$E_{a,inv}$ (kJ/mol)	$\ln A_{inv}$	R^2
A	245-290	228	49,2	0,950
D		334	77,0	0,991
R		27	20,7	0,467
F		-	-	-
P		217	45,6	0,937
Hepsi		178	34,8	0,883

9. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yün ve yün-poliamid karışımı kumaşlar fosfor-kükürt esaslı bileşik ve metal kompleks bileşiği kullanılarak güç tutuşur hale getirilmiştir. Kumaşların yanma davranışlarının değerlendirilmesi için farklı yöntemler kullanılmıştır. Malzemelerin yapısal ve kimyasal özelliklerinin, alev yayılımı (12s dikey yakma testi), ısı salınımı (konik kalorimetre testi), yapısal ısı salınımı (mikro-ölçekli yakma kalorimetresi testi), duman yoğunluğu (duman yoğunluğu testi) üzerindeki etkiler belirlenmiştir.

Fosfor-kükürt esaslı bileşik, emdirme işlemiyle uygulandığında (300g/L), %20'ye kadar farklı oranlarda poliamid içeren yünlü kumaşlar FAR 25.853'e göre dikey yakma test gereksinimlerini sağlayabilmektedir. Güç tutuşur uygulanan kumaşların, konik kalorimetrede ölçülen maksimum ısı salınım hızı %60-70 aralığında, maksimum duman salınım hızı %30-50 aralığında azalmıştır. Test sonrasında, kalıntı miktarının önemli ölçüde artması, fosfor-kükürt esaslı bileşiğin kömürleşmeyi arttırarak, güç tutuşurluk sağladığına işaret etmektedir. Bu çıkarım, termogravimetrik analiz sonuçlarıyla da desteklenmiştir. İşlem yapılan kumaşların, NBS duman yoğunluğu kabiniinde ölçülen maksimum spesifik optik yoğunluk değerleri, FAR 25.853'ün gereksinimlerini sağlamaktadır ancak işlem yapılmayan kumaşlara kıyasla, ölçülen değerler daha yüksektir. Konik kalorimetre ve NBS duman yoğunluğu kabiniinde ölçülen, duman parametrelerinin farklı eğilimler göstermesine ilişkin durum, iki test yönteminin farklılığından kaynaklanmaktadır. NBS duman yoğunluğu kabini, kapalı ve statik bir ölçüm sistemidir, buna karşın, konik kalorimetre, açık ve dinamik bir ölçüm sistemidir [92]. Bu sonuçlar malzemelerin yangın tehlikeleri değerlendirilirken farklı test yöntemlerinin kullanımının gerekliliğine vurgu yapmaktadır. Bunun yanı sıra, fosfor-kükürt esaslı bileşiğin, yünlü kumaşlara güç tutuşurluk kazandırılmasında etkin olduğu ve uçak koltuk kumaşlarına güç tutuşurluk kazandırmada yaygın olarak kullanılan metal kompleks bileşiklerine alternatif olarak kullanılabilme potansiyelinin bulunduğu belirlenmiştir.

Literatürde, güç tutuşurluk (zirpro) uygulamasının kumaşların, konik kalorimetre testinde, maksimum ısı salınım hızını ve maksimum duman salınım hızını düşürdüğü gözlenmiştir [93]. Başka bir çalışmada ise yünlü kumaşlara uygulanan Zirpro işleminin, konik kalorimetre testinde, ısı salınım hızını düşürdüğü, AV-SEA olarak sunulan dumanı ise arttırdığı belirlenmiştir [84]. Zirpro işleminin malzemelerin optik duman

yoğunluğunda artışa sebep olduğu da raporlanmıştır [94]. Bu çalışma kapsamında da, işlem yapılmayan yünlü kumaşlara kıyasla, metal kompleks bileşiklerine işlem yapılan kumaşların ısı salınım hızı değerleri daha düşük, spesifik optik duman yoğunluğu değerleri ise daha yüksek bulunmuştur.

Çektirme işlemiyle kompleks metal bileşiklerinin uygulanmasında farklı banyo koşulların, yün ve yün-poliamid karışımı kumaşların yanma davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. %100 yün kumaşlara %1 K_2ZrF_6 ve %10 $Zr(Ac)$ çözeltisi, yüksek sıcaklık ($70^\circ C$) ve düşük pH (~ 2) koşullarında uygulandığında, dikey yakma test gereksinimleri sağlanabilmektedir. Poliamidin yüksek yanıcılığı sebebiyle, kumaşlarda artan poliamid oranına bağlı olarak banyodaki zirkonyum miktarının artırılması gerekliliği ortaya konmuştur.

Çalışmanın ikinci kısmında yün liflerin, yün ve yün-poliamid ipliklerin termal ve termo-oksidatif bozunma davranışı incelenmiştir. Yün, hava akışı altında, yaklaşık $210^\circ C$ 'nin üzerinde endotermik olarak bozunmakta ve kömür oluşturmaktadır, yaklaşık $440^\circ C$ 'nin üzerinde ise oluşan kömürün oksitlenmesi ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Azot akışı altında ise yaklaşık $210^\circ C$ 'de başlayan bir endotermik tepkime bulunmaktadır. Yünün termal ve termo-oksidatif ısıl bozunması için kinetik parametreler, Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose ve değişmeyen kinetik parametreler yöntemleriyle incelenmiştir. Değişmeyen kinetik parametreler yöntemi, belirli bir dönüşüm aralığında, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünün, herhangi bir modelden bağımsız olarak değerlendirilmesine imkan vermektedir. Yün lifler için, oksitleyicinin bulunmadığı analiz koşullarında elde edilen termogravimetrik analiz verilerinden, endotermik bozunma adımı, değişmeyen kinetik parametreler yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi, oksitleyicinin bulunduğu duruma göre (hava) daha yüksektir. Bu sonuç, yünün ısıl kararlılığı üzerine oksijenin önemli bir rolü olduğunu ortaya koymaktadır. Hem endotermik ısıl bozunma hem de ekzotermik kömür oksitlenmesi prosesleri için, zirpro yün için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, işlem yapılmayan yüne kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Benzer bir eğilim, literatürde önceki çalışmalarda da gözlenmiştir [43]. Yün liflerin ve ipliklerin oksidatif ısıl bozunma prosesleri için aktivasyon enerjileri benzerdir.

Çalışma kapsamında geliştirilen algoritma ve MATLAB yazılımında hesaplama için oluşturulan kodun, tekstil ve polimer esaslı malzemelerin bozunma kinetiğiyle ilgili önemli parametrelerin hesaplanması için sonraki çalışmalarda da kullanılabilceği öngörülmektedir. Sıcaklığa karşı kütle kaybı değerlerini içeren termal analiz verileri hazırlanan MATLAB koduna matris oluşturacak şekilde alınabilmektedir. Bu da, aynı kod sayfası kullanılarak, farklı termal analiz verilerinden kinetik parametrelerin hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Farklı polimer ve tekstil malzemelerinin kinetik parametrelerinin hesaplanması için, çalışılacak malzemelerin farklı ısıtma hızlarında elde edilecek termal analiz verilerinin toplanarak, MATLAB yazılımına aktarılması yeterli olacaktır.

MATLAB yazılımında oluşturulan kod sayfasına yapılacak bazı eklemelerle, istatistiksel olarak baskın model fonksiyonunun, veya model fonksiyonlarının olasılık dağılımının da belirlenmesi sağlanabilir. Çalışma kapsamında, bu çalışmaya yer verilmemiştir ancak literatürde böyle bir çalışma için örnek teşkil edebilecek bulgular yer almaktadır [95]. Bu tip bir çalışma, bozunma fonksiyonlarının modellenmesi için önerilir.

KAYNAKÇA

- [1] Benisek, L., Myers, P. C., Palin, M. J., Woollin, R. (1991). Latest Developments in Wool Aircraft Furnishings. *Fire Safety Journal*, **17**, 187-203.
- [2] Fung, W. (2000). Textiles in Transportation. In A. R. Horrocks, S. C. Anand (Eds.), *Handbook of Technical Textiles* (pp. 490-527). Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- [3] Deopura, B. L., Padaki, N. V. (2014). Synthetic Textile Fibres: Polyamide, Polyester and Aramid Fibres. In R. Sinclair (Ed.), *Textiles and Fashion Materials, Design and Technology* (pp. 98-114). UK: Woodhead Publishing.
- [4] Cardamone, J. M. (2013). Flame Resistant Wool and Wool Blends. In F. S. Kilinc (Ed.), *Handbook of Fire Resistant Textiles* (pp. 245-271). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- [5] Horrocks, A. R., Alongi, J. (2013). Fundamental Aspects of Flame Retardancy. In J. Alongi, A. R. Horrocks, F. Carosio, G. Malucelli (Eds.), *Update on Flame Retardant Textiles: State of the Art, Environmental Issues and Innovative Solutions* (pp. 19-52). Shropshire: Smithers Rapra Technology Ltd.
- [6] Benisek, L. (1987). Zirpro Wool Textiles. *Fire and Materials*, **8**(4), 183-195.
- [7] Cheng, X.-W., Guan, J.-P., Kiekens, P., Yang, X.-H., Tang, R.-C. (2019). Preparation and evaluation of an eco-friendly, reactive, and phytic acid-based flame retardant for wool. *Reactive and Functional Polymers*, **134**, 58-66.
- [8] Lyon, R. E. (2008). Materials with reduced flammability in aerospace and aviation. In A. R. Horrocks, D. Price (Eds.), *Advances in Fire Retardant Materials* (pp. 573-597). Cambridge: Woodhead Publishing.
- [9] Uddin, F. (2016). Flame-retardant fibrous materials in an aircraft. *Journal of Industrial Textiles*, **45**(5), 11128-11169.
- [10] Grishanov, S. (2011). Structure and properties of textile materials. In M. Clark (Ed.), *Handbook of textile and industrial dyeing* (Vol. 1, pp. 28-63). Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- [11] Kadolph, S. J. (2007). Yarn Processing *Textiles* (pp. 174-194). New Jersey: Pearson Education Inc.

- [12] Höcker, H. (2002). Fibre Morphology. In W. S. Simpson ,G. H. Crawshaw (Eds.), *Wool: Science and Technology* (pp. 60-79). Cambridge: Woodhead Publishind Ltd.
- [13] Wang, B., Yang, W., McKittrick, J., Meyers, M. A. (2016). Keratin: Structure, mechanical properties occurence in biological organisms, and efforts at bioinspiration. *Progress in Materials Science*, **76**, 229-318.
- [14] Friedman, M. (1978). Flame-Resistant Wool and Wool Blends. In M. Lewin, S. M. Atlas ,E. M. Pearce (Eds.), *Flame Retardant Polymeric Materials* (Vol. 2, pp. 229-284). New York: Plenum Press.
- [15] Benisek, L. (1975). Flame Retardance of Protein Fibers. In M. Lewin, S. M. Atlas ,E. M. Pearce (Eds.), *Flame-Retardant Polymeric Materials* (pp. 137-221). New York: Plenum Press.
- [16] Pearce, E. M., Shalaby, S. W., Barker, R. H. (1975). Retardation of Combustion of Polyamides. In M. Lewin, S. M. Atlas ,E. M. Pearce (Eds.), *Flame-Retardant Polymeric Materials* (pp. 239-290). New York: Plenum Press.
- [17] Militký, J., Venkataraman, M., Mishra, R. (2018). The chemistry, manufacture, and tensile behavior of polyamide fibers. In A. R. Bunsell (Ed.), *Properties of Textile and Technical Fibres* (2 ed., pp. 367-420). Cambridge: Elsevier Ltd.
- [18] Yang, H. H. (2007). Polyamide Fibers. In M. Lewin (Ed.), *Handbook of Fiber Chemistry* (3 ed., pp. 31-138). Boca Raton, FL: CRC Press.
- [19] Miao, M. (2009). High-performance wool blends. In N. A. G. Johnson ,I. M. Russel (Eds.), *Advances in wool technology* (pp. 284-307). Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- [20] Cuthbertson, I. (1994). The Relative Merits of 100% Wool and Wool/Synthetic Blend Carpets. *Tekstil ve Mühendis*, **43-44**, 28-31.
- [21] Dowlen, R. P. (1966). Performance Characteristics of Whipcord of Wools versus Blends of Wools with Viscose Rayon or Naylor. *Textile Research Journal*, **36**(1), 80-88.
- [22] Baird, K., David, H. G. (1971). Wearing and Washing Performance of Wool/Nylin Blend Socks. *Textile Research Journal*, **41**(7), 587-592.
- [23] Price, D., Anthony, G., Carty, P. (2000). Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation. In A. R. Horrocks ,D. Price (Eds.), *Fire Retardant Materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.

- [24] Horrocks, A. R. (2000). Textiles. In A. R. Horrocks ,D. Price (Eds.), *Fire Retardant Materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- [25] Menefee, E., Yee, G. (1965). Thermally-Induced Structural Changes in Wool. *Textile Research Journal*, **35**(9), 801-812.
- [26] Beyler, C. L., Hirschler, M. M. (2002). Thermal Decomposition of Polymers. In P. J. DiNenno (Ed.), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (3 ed., pp. 110-131). Quincy, MA: National Fire Protection Association Inc.
- [27] Xia, Z., Yao, C. e., Zhou, J., Ye, W., Xu, W. (2015). Comparative study of cotton, ramie and wool fiber bundles' thermal and dynamic mechanical thermal properties. *Textile Research Journal*, **86**(8), 856-867.
- [28] Popescu, C., Segal, E., Iditoiu, C. (1995). A kinetic model for the thermal decomposition of wool. *Termochimica Acta*, **256**, 419-427.
- [29] Horrocks, A. R., Davies, P. J. (2000). Char Formation in Flame-Retarded Wool Fibres. Part 1. Effect of Intumescent on Thermogravimetric Behaviour. *Fire and Materials*, **24**, 151-157.
- [30] Tian, C. M., Li, Z., Guo, H. Z., Xu, J. Z. (2002). Study on the Thermal Degradation of Flame Retardant Wools. *Journal of Fire Sciences*, **21**, 155-162.
- [31] Zhan, Z., Xu, M., Li, B. (2015). Synergistic effects of sepiolite on the flame retardant properties and thermal degradation behaviors of polyamide 66/aluminum diethylphosphinate composites. *Polymer Degradation and Stability*, **117**, 66-74.
- [32] Apaydin, K., Laachachi, A., Ball, V., Jimenez, M., Bourbigot, S., Toniazzo, V., Ruch, D. (2014). Intumescent coating of (polyallylamine-polyphosphates) deposited on polyamide fabrics via layer-by-layer technique. *Polymer Degradation and Stability*, **106**, 158-164.
- [33] Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **63**(3), 100-125.
- [34] Bourbigot, S. (2008). Flame retardancy of textiles: new approaches. In A. R. Horrocks ,D. Price (Eds.), *Advances in Fire Retardant Materials* (pp. 9-40): Woodhead Publishing.
- [35] Friedman, M., Whitfield, R. E., Tillin, S. (1973). Enhancement of the Natural Flame Resistance of Wool. *Textile Research Journal*, **43**(4), 212-217.

- [36] Horrocks, A. R. (1986). Flame-Retardant Finishing of Textiles. *Rev. Prog. Coloration*, **16**, 62-101.
- [37] Basch, A., Nachamowitz, B., Hasenfratz, S., Lewin, M. (1979). The Chemistry of THPC-Urea Polymers and Relationship to Flame Retardance on Wool and Wool-Polyester Blends. II. Relative Flame Retardant Efficiency on Wool, Polyester, and Wool Polyester Blends *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **17**(1), 39-47.
- [38] Benisek, L. (1974). Communication: Improvement of the Natural Flame-Resistance of Wool. Part I: Metal-Complex Applications. *The Journal of The Textile Institute*, **65**(2), 102-108.
- [39] Gordon, P. G., Roberts, G. A. (1974). The Reaction of Wool with Potassium Hexafluorozirconate. *Textile Research Journal*, **44**, 414-421.
- [40] Benisek, L. (1975). The Reaction of Wool with Potassium Hexafluorozirconate. *Textile Research Journal*, **45**, 351-353.
- [41] Benisek, L. (1980). U.S. Patent No. US4201805A. U. S. Patent.
- [42] Broido, A. (1969). A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data. *Journal of Polymer Science: Part A-2*, **7**, 1761-1773.
- [43] Popescu, C., Vasile, M., Oprea, C., Segal, E. (1992). A thermogravimetric study of flame-proofed wool. *Thermochimica Acta*, **205**, 205-211.
- [44] Lewin, M. (1997). Flame Retarding of Polymers with Sulfamates. I. Sulfation of Cotton and Wool. *Journal of Fire Sciences*, **15**, 263-276.
- [45] Hall, M. E., Öner, E. (1990). Flame Retardant Fabrics. *Tekstil ve Makine*, **24**, 298-303.
- [46] Cheng, X.-W., Guan, J.-P., Chen, G., Yang, X.-H., Tang, R.-C. (2016). Adsorption and Flame Retardant Properties of Bio-Based Phytic Acid on Wool Fabric. *Polymers*, **8**(4), 122.
- [47] Horner, A. (2000). Aircraft Materials Fire Test Handbook. Springfield, Virginia: Federal Aviation Administration.
- [48] ASTM. (2015). Standard Test Method for Flame Resistance of Textiles (Vertical Test) (Vol. ASTM D6413). West Conshohocken: ASTM International.

- [49] Gross, D., Loftus, J. J., Robertson, A. F. (1967). *Method for Measuring Smoke from Burning Materials*. Paper presented at the Symposium on Fire Test Methods—Restraint & Smoke 1966, Atlantic City, NJ.
- [50] Lawson, J. R. (2009). *A History of Fire Testing* (pp. 41). Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology
- [51] ASTM. (2018). *Standard Test Method for Specific Optical Density of Smoke Generated by Solid Materials* (Vol. ASTM E662 - 18). West Conshohocken, PA.
- [52] Sarkos, C. (1974). *Use of the NBS Smoke Chamber for Rating the Smoke Behavior of Materials and Its Limitations for Predicting the Visibility During a Cabin Fire*. Atlantic City, NJ: Federal Aviation Administration.
- [53] Mouritz, A. P., Gibson, A. G. (2006). *Fire Tests for Composites* *Fire Properties of Composite Materials* (pp. 325-358). AA Dordrecht, The Netherlands.: Springer.
- [54] Babrauskas, V. (2016). *Heat Release Rates*. In M. J. Hurley (Ed.), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (5 ed., pp. 799-904). New York, NY: Springer-Verlag.
- [55] Janssens, M. (2016). *Calorimetry*. In M. J. Hurley (Ed.), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (5 ed., pp. 905-951). New York, NY: Springer-Verlag.
- [56] ASTM. (2017). *Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter* (Vol. ASTM E1354-17). West Conshohocken, PA.
- [57] ISO. (2015). *Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)* (Vol. ISO 5660-1:2015). Geneva: ISO.
- [58] Babrauskas, V. (2016). *The Cone Calorimeter*. In M. J. Hurley (Ed.), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (5 ed., pp. 952-980). New York, NY: Springer-Verlag.
- [59] Janssens, M., Parker, W. J. (2013). *Oxygen Consumption Calorimetry*. In V. Babrauskas, S. J. Grayson (Eds.), *Heat Release in Fires* (pp. 31-60). London: Interscience Communications Ltd.
- [60] Lampman, S. (2003). *Thermal Analysis and Thermal Properties*. In B. Sanders (Ed.), *Characterization and Failure Analysis of Plastics* (pp. 115-145). Materials Park, OH: ASM International.

- [61] Witkowski, A., Stec, A. A., Hull, T. R. (2016). Thermal Decomposition of Polymeric Materials. In M. J. Hurley (Ed.), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (5 ed., pp. 167-254). UK: Springer.
- [62] Brown, M. E. (2001). *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications* (2 ed.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [63] Prime, R. B., Bair, H. E., Sergey Vyazovkin, Gallagher, P. K., Riga, A. (2009). Thermogravimetric Analysis. In J. D. Menczel, R. B. Prime (Eds.), *Thermal Analysis of Polymers* (pp. 241-318). Breinigsville, PA: John Wiley & Sons, Inc.
- [64] Richard E. Lyon, R. N. W., Stanislav I. Stoliarov, and Natallia Safronava. (2013). Principles and Practice of Microscale Combustion Calorimetry. New Jersey, NJ: Federal Aviation Administration William J. Hughes Technical Center.
- [65] Zhuge, J., Chen, X., Ks, A., Manica, D. P. (2016). Microscale combustion calorimeter-application and limitation. *Fire and Materials*, **40**(8), 987-998.
- [66] ASTM. (2013). Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry (Vol. D7309-13, pp. 1-11). West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [67] Yang, C. Q., He, Q. (2012). Textile heat release properties measured by microscale combustion calorimetry: experimental repeatability. *Fire and Materials*, **36**(2), 127-137.
- [68] Han, Y. (2014). *Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics*. (PhD Thesis), University of Kentucky, Lexington, Kentucky.
- [69] Khawam, A., Flanagan, D. R. (2006). Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17315-17328.
- [70] Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, **520**(1-2), 1-19.
- [71] Vlaev, L., Nedelchev, N., Gyurova, K., Zagorcheva, M. (2008). A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **81**(2), 253-262.
- [72] Vyazovkin, S. (2015). *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes* (pp. 236). doi:10.1007/978-3-319-14175-6

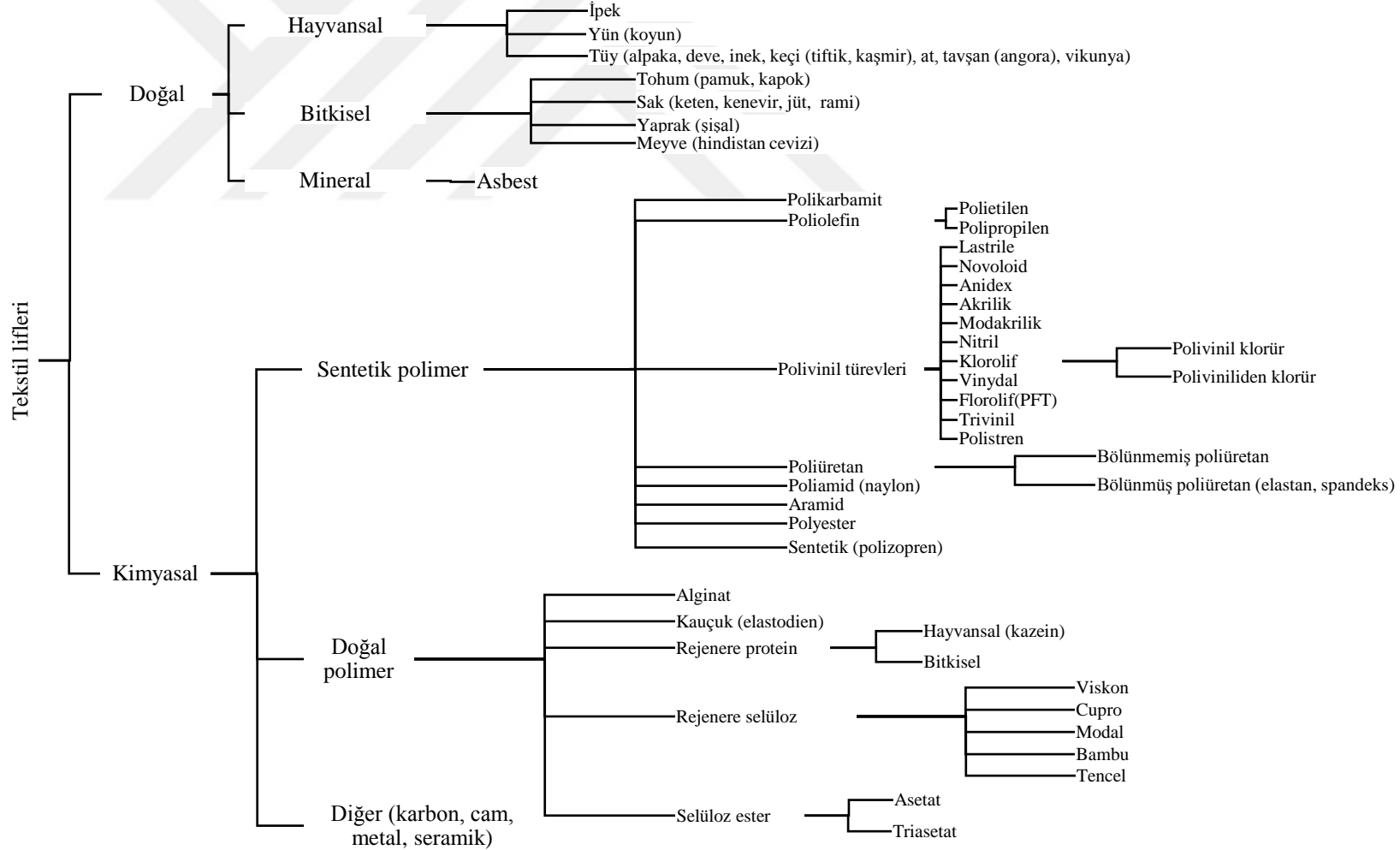
- [73] Galwey, A. K., Brown, M. E. (1998). Kinetic Background to Thermal Analysis and Calorimetry. In M. E. Brown (Ed.), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* (Vol. 1 pp. 147-224). Amsterdam: Elsevier Science B.V.
- [74] Balart, R., Garcia-Sanoguera, D., Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Torres-Giner, S. (2019). Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of Recycled Acrylonitrile-Butadiene-Styrene by non-Isothermal Thermogravimetry. *Polymers*, **11**(2), 281.
- [75] Leskinovich, A. I., Levchik, S. v. (1983). A method of Finding Invariant Values of Kinetic Parameters. *Journal of Thermal Analysis*, **27**, 89-94.
- [76] Philcox, A. (2014). *A New Adaptation of the Method of Invariant Kinetic Parameters and Its Application to a Flame Retardant System*. (PhD Thesis), The University of Adelaide.
- [77] Budrugaec, P. (2001). The evaluation of the non-isothermal kinetic parameters of the thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials: its use and abuse. *Polymer Degradation and Stability*, **71**, 185-187.
- [78] Richard-Campisi, L., Bourbigot, S., Bras, M. L., Delobel, R. (1996). Thermal behaviour of cotton-modacrylic fibre blends: kinetic study using the invariant kinetic parameters method. *Thermochimica Acta*, **275**, 37-49.
- [79] Bourbigot, S., Flambard, X., Duquesne, S. (2001). Thermal degradation of poly(p-phenylenebenzobisoxazole) and poly(p-phenylenediamine terephthalamide) fibres. *Polymer International*, **50**, 157-164.
- [80] Dabrowski, F., Bourbigot, S., Delobel, R., Bras, M. L. (2000). Kinetic modelling of the thermal degradation of polyamide-6 nanocomposite. *European Polymer Journal*, **36**, 273-284.
- [81] Órfão, J. J. M. (2007). Review and evaluation of the approximations to the temperature integral. *AIChE Journal*, **53**(11), 2905-2915.
- [82] Lefebvre, J., Duquesne, S., Mamleev, V., Bras, M. L., Delobel, R. (2003). Study of the kinetics of pyrolysis of a rigid polyurethane foam: use of the invariant kinetics parameters method. *Polymers for Advanced Technologies*, **14**(11-12), 796-801.
- [83] Inglis, A. S., Nicholls, P. W. (1973). The Determination of Small Amounts of Zirconium in Wool. *The Journal of The Textile Institute*, **64**(7), 445-447.
- [84] Üreyen, M. E., Torsun, M., Yilmaz, Ü. Y., Koparal, A. S. (2018). Effect of polyamide ratio on the flammability of wool/PA blended aircraft seat fabrics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **460**, 012033.

- [85] Nazaré, S., Kandola, B. K., Horrocks, A. R. (2008). Smoke, CO, and CO₂ Measurements and Evaluation using Different Fire Testing Techniques for Flame Retardant Unsaturated Polyester Resin Formulations. *Journal of Fire Sciences*, **26**(3), 215-242.
- [86] Hirschler, M. M. (2000). Fire Testing of Electrical Materials. In M. M. Hirschler (Ed.), *Electrical Insulating Materials* (pp. 168-206). USA.
- [87] Zuru, A. A., Whitehead, R., Griffiths, D. L. (1990). A New Technique for Determination of the Possible Reaction Mechanism from Non-Isothermal Thermogravimetric Data. *Thermochimica Acta*, **164**, 285-305.
- [88] Farooq, A. A., Price, D., Milnes, G. J. (1994). Thermogravimetric analysis study of the mechanism of pyrolysis of untreated and flame retardant treated cotton fabrics under a continuous flow of nitrogen. *Polymer Degradation and Stability*, **44**, 323-333.
- [89] Bourbigot, S., Delobel, R., Le Bras, M., Schmidt, Y. (1992). Relation between limiting oxygen index and invariant activation energy. Application to the polypropylene - ammonium polyphosphate - pentaerythritol system. *Journal de Chimie Physique*, **89**, 1835-1852.
- [90] Bourbigot, S., Richard-Campisi, L., Le Bras, M., Delobel, R. (1997). The Thermal Behaviour of a Blend of Cotton and Fire-retardant Polyester Fibres: A Kinetic Study. *Journal of the Textile Institute*, **88**(1), 64-75.
- [91] Hurt, R. R., Calo, J. M. (2001). Semi-Global Intrinsic Kinetics for Char Combustion Modelling. *Combustion and Flame*, **125**.
- [92] Östman, B. A.-L. (2013). Related Quantities, Smoke and Soot. In V. Babruskas, S. J. Grayson (Eds.), *Heat Release in Fires* (pp. 233-250). London: Interscience Communications Ltd.
- [93] Price, D., Liu, Y., Hull, T. R., Milnes, G. J., Kandola, B. K., Horrocks, A. R. (2000). Burning behaviour of fabric/polyurethane foam combinations in the cone calorimeter. *Polymer International*, **49**, 1153-1157.
- [94] Benisek, L., Craven, P. C. (1983). Evaluation of Metal Complexes and Tetrabromophthalic Acid as Flame Retardants for Wool. *Textile Research Journal*, **53**(7), 438-442.

- [95] Lian, D., Ren, J., Han, W., Ge, C., Lu, J. (2019). Kinetics and evolved gas analysis of the thermo-oxidative decomposition for neat PPS fiber and nano Ti-SiO₂ modified PPS fiber. *Journal of Molecular Structure*, **1196**, 734-746.
- [96] Turmanova, S. C., Genieva, S. D., Dimitrova, A. S., Vlaev, L. T. (2008). Non-isothermal degradation kinetics of filled with rise husk ash polypropene composites. *eXPRESS Polymer Letters*, **2**(2), 133-146.



EK-1: Tekstil Liflerinin Sınıflandırması [10]



EK-2:Yünlü Kumaşlar İçin İnorganik Güç Tutuşurlar [14]

Bileşik	Açıklamalar
Amonyum dihidrojen fosfat	Kumaş yüzeyi tozudur, yıkama dayanımı yoktur.
Amonyum sülfamat, sülfamik asit	Kuru temizleme dayanımı vardır, uçak döşeme kumaşlarını güç tutuşur yapmak üzere kullanılır.
Antimon oksit	Yün, seyreltik hidroklorik asite daldırıldığında Sb_2O_3 güç tutuşur etki oluşturur, yıkama dayanımı yoktur.
Boraks-borik asit	Camsı bir katı yüzey oluşturur, dayanımı yoktur.
İnorganik asitler, borik, fosforik, sülfamik, sülfürik	Güçlü asitler için etkinlik sırası: serbest asit, amonyum tuzu, sodyum tuzu (zayıf asitler için sıra tam tersi şeklindedir).
Disiyanamid+ H_3PO_4 ve Üre	Yıkama dayanımı değişkendir, etkinliği amonyak, melamin, üre ile artar, güç tutuşur özelliği iyidir.
Floroborik asit	Sulu floroborik asit çözeltisine $60^\circ C$ 'de 30 dk. süreyle daldırılan iplikler, Japonya Ulaştırma Bakanlığı Yanmazlık Test Standartlarını karşılar.
Tris(1*azirdinil) fosfin oksit	İşlem görmüş yün, $100^\circ C$ 'nin üzerine çıktığında bozunur, BF_3 ile sinerjik etki gösterir
Dimetil sülfoksit içinde fosfor oksiklorür ve fosforik asit	Sınırlı fosforilasyon, yanma dayanımı için yeterlidir.
Potasyum hekzaflorozirkonat	Yünde etkilidir.
Tetrakis (hidroksimetil) fosfonyum klorür	
Titanyum klorür	Sitrik asit ve diğer asitlerle kompleksleştirme etkinliğini artırır
Titanyum klorür+ NH_4F	Sararmaya sebep olur, tuşe sertleşir.
Zirkonyum oksiklorür	Organik asitlerle kompleksleştirme etkinliğini artırır
$SbCl_3$, $BiCl_3$, $ZnCl_2$, $ZnCl_4$	Dimetil formamidde $110^\circ C$ 'de 1 saat süreyle uygulandığında yanma ve güveye karşı dayanımı vardır.
Sodyum tungstat	Alkalın uygulaması ve Hercosett kırışma-dayanımına karşı hekzaflorozirkonatın etkinliğini artırır, yıkama ve yanma dayanımı etkisi vardır.
Vanadatlar, tunstatlar ve molibdatlar	İzopoli tuzlar olarak çektirilebilir, hekzaflorozirkonat ve heksaflorotitanatlarla ilave etki sağlar, rengi soldurur.

EK-3:Yünlü Kumaşlar İçin Organik Güç Tutuşurlar [14]

Bileşik	Açıklamalar
3-amino-2,5-diklorobenzoik asit	Formaldehit ile birlikte uygulandığında etkindir ve 1 adet 15 dakikalık yıkama dayanımı vardır.
Bis(β -kloroetil)vinil fosfonat	İndirgenmiş yüne uygulandığında, yıkama dayanımı vardır.
Bromlu alkol ve fenoller Brom ve klorlu asit anhidrit ve halojenürler Bromlu trietil fosforik triamid Klorlu polimerler	DMF'den uygulandığında dayanımı vardır. Yıkama dayanımı vardır, antimon oksit, sinerjen olarak kullanılır
Dibromosalisilik asit	Fomaldehit varlığında seyreltik HCl'de 70°C'de yapılan uygulama kuru temizleme ve yıkama dayanımına sahiptir.
Dikloropropil fosfat Dimetilaminoetiltetrabromo asit ftalat	Çekmezlik işlemiyle birlikte uygulanabilir.
Difenil eter-4,4'-disülfonil klorür	Güve ve yanma dayanımı sağlar.
Hekzabromodifenil Novolac yün yanmaz fenolik reçine Fosfazen türevleri Fosfonat esterleri	Çekmezlik işlemiyle birlikte uygulanabilir.
Fosfor içeren vinil bileşikleri	Yüne uygulama ısıl bozunma özelliğini değiştirir, gaz oluşum miktar ve hızını azaltır.
Uzun zincirli alifatik diizosiyanat ve Poliamino polifosfonat	Çekmezlik ve güç tutuşurluk kazandırır.
Polietilen glikol fosfonyum klorür	Yün karışımları için etkindir.
Propilen fosfat türevleri Sülfonamidoetilfosfonatlar	Naylon-yün halılar için etkindir.
Tetrabromoftalik asit ve anhidrit	Yün naylon karışımları için etkindir.
Tribromometanilik asit	Formaldehit ve glutaraldehit varlığında seyreltik HCl'de 70°C'de 30 dakika süreyle yapılan uygulama 2 adet 15 dakikalık yıkamaya dayanıklıdır.
Vinil fosfonat oligomer	Yün-pamuk ve yün polyester karışımları için etkindir.

EK-4: Dönüşüm Fonksiyonları [69; 96]

No	Model	Fonksiyonun adı	g(α)	f(α)	Hız belirleyen mekanizma
1. Kimyasal proses veya mekanizma içeren eşitlikler					
1	F _{1/3}	1/3 mertebe	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}$	Kimyasal tepkime
2	F _{3/4}	3/4 mertebe	$1 - (1 - \alpha)^{1/4}$	$4(1 - \alpha)^{3/4}$	Kimyasal tepkime
3	F _{3/2}	3/2 mertebe	$(1 - \alpha)^{-1/2} - 1$	$2(1 - \alpha)^{3/2}$	Kimyasal tepkime
4	F ₂	İkinci mertebe	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	$(1 - \alpha)^2$	Kimyasal tepkime
5	F ₃	Üçüncü mertebe	$(1 - \alpha)^{-2} - 1$	$1/2(1 - \alpha)^3$	Kimyasal tepkime
2. Artan hız eşitlikleri					
6	P _{3/2}	Mampel kuvvet yasası	$\alpha^{3/2}$	$2/3 \alpha^{-1/2}$	Çekirdeklenme
7	P _{1/2}	Mampel kuvvet yasası	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	Çekirdeklenme
8	P _{1/3}	Mampel kuvvet yasası	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$	Çekirdeklenme
9	P _{1/4}	Mampel kuvvet yasası	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$	Çekirdeklenme
10	E ₁	Üs yasası	$\ln \alpha$	α	Çekirdeklenme
3. Sigmoidal hız eşitlikleri veya rastgele çekirdeklenme ve ardından büyüme					
11	A ₁ , F ₁	Avrami-Erofeev D.	$-\ln(1 - \alpha)$	$1 - \alpha$	Rastgele çekirdeklenme ve büyüme n=1
12	A _{3/2}	Avrami-Erofeev D.	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$(3/2)(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	Rastgele çekirdeklenme ve büyüme n=1.5
13	A ₂	Avrami-Erofeev D.	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Rastgele çekirdeklenme ve büyüme n=2
14	A ₃	Avrami-Erofeev D.	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	Rastgele çekirdeklenme ve büyüme n=3
4. Azalan hız eşitlikleri					
4.1 Hal değişimi sınır eşitlikleri					
15	R ₁ , F ₀ , P ₁	Kuvvet yasası	α	$(1 - \alpha)^0$	Büzüşen disk
16	R ₂ , F _{1/2}	Kuvvet yasası	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	Büzüşen silindir(silindirik simetri)
17	R ₃ , F _{2/3}	Kuvvet yasası	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	Büzüşen küre(küresel simetri)
4.2 Difüzyon mekanizmasına göre eşitlikler					
18	D ₁	Parabola yasası	α^2	$1/2\alpha$	Bir boyutlu difüzyon
19	D ₂	Valensi D.	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	İki boyutlu difüzyon
20	D ₃	Jander D.	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	Üç boyutlu difüzyon küresel simetri
21	D ₄	Ginstling-Brounstein D.	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Üç boyutlu difüzyon silindirik simetri
22	D ₅	Zhuravlev, Lesokin, Tempelman D.	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 - \alpha)^{4/3}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Üç boyutlu difüzyon
23	D ₆	Anti-Jander D.	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 + \alpha)^{2/3}[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Üç boyutlu difüzyon
24	D ₇	Anti- Ginstling-Brounstein D.	$1 + 2\alpha/3 - (1 + \alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Üç boyutlu difüzyon
25	D ₈	Anti- Zhuravlev, Lesokin, Tempelman D.	$[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 + \alpha)^{4/3}[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Üç boyutlu difüzyon

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Elif KAYNAK URAZ
Yabancı Dil : İngilizce, İtalyanca
Doğrum Yeri ve Yılı : İzmir, 1987
E-posta : elifkaynak@eskisehir.edu.tr

EĞİTİM:

Yüksek Lisans
2010-2012
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ/İLERİ TEKNOLOJİLER
ANABİLİM DALI (DİSİPLİNLERARASI)
Tez adı: Polipropilen esaslı tekstil malzemelerine kaplama
yöntemiyle uygulanabilen güç tutuşur malzemeler
geliştirilmesi (2012) Tez Danışmanı:(MUSTAFA ERDEM
ÜREYEN,ALİ SAVAŞ KOPARAL)

Lisans
2004-2008
EGE ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ/KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ (İNGİLİZCE)

MESLEKİ DENEYİM:

ARAŞTIRMA
GÖREVLİSİ
2018
ESKİŞEHİR TEKNİK ÜNİVERSİTESİ/MÜHENDİSLİK
FAKÜLTESİ/KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ/KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI)

ARAŞTIRMA
GÖREVLİSİ
2014-2018
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ/MÜHENDİSLİK
FAKÜLTESİ/KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ/KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI)

MAKALELER:

1. ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KAYNAK ELİF (2019). Effect of Zinc Borate on Flammability of PET Woven Fabrics. Advances in Polymer Technology, 2019, 1-13., Doi: 10.1155/2019/7150736 (Yayın No: 5010179)
2. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KOPARAL ALİ SAVAŞ (2017). Thermal characterization and flammability of polypropylene containing sepiolite-APP combinations. E-POLYMERS, 17(4), 341-348., Doi: 10.1515/epoly-2016-0275 (Yayın No: 4015469)
3. MALKOÇ SEMRA,KAYNAK ELİF,GÜVEN KIYMET (2016). Biosorption of zinc II on dead and living biomass of Variovorax paradoxus and Arthrobacter viscosus. Desalination and Water Treatment, 57(33), 15445-15454., Doi: 10.1080/19443994.2015.1073181 (Yayın No: 3275602)
4. BAYRAKCI KAREL FİLİZ,KOPARAL ALİ SAVAŞ,KAYNAK ELİF (2015). Development of Silver Ion Doped Antibacterial Clays and Investigation of Their Antibacterial Activity. Advances in Materials Science and Engineering, 2015, 1-6., Doi: 10.1155/2015/409078 (Yayın No: 2363125)

BİLDİRİLER:

1. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,MUTLU ADEM (2019). Effect of Composition on the Flammability of Zirpro Wool and Wool Rich Fabrics for Aircraft Seats. International Congress on Wool and Luxury Fibres, 2, 192-198. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:5051124)
2. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KOPARAL ALİ SAVAŞ (2019). Halogen free flame retardant finishing of wool and wool rich fabrics for aircraft seats. olan 4th International Conference on Natural Fibers (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:5143815)
3. YILDIRIM FATMA FİLİZ,KAYNAK ELİF,PARIN FATMA NUR,YILDIRIM KENAN (2018). Determination of toxic combustion gases in railway trim materials by a novel method. 7th International Technical Textiles Congress (ITTC) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4408365)
4. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KOPARAL ALİ SAVAŞ (2018). Kinetic modelling of the thermal degradation of flame retardant wool. 18th Autex World Textile Conference, 853-858. (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:4549043)
5. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KOPARAL ALİ SAVAŞ,TORSUN MAHİR (2018). Investigation of Thermal

Degradation of Wool/PA Blends by TGA and MCC. ETT2018-8th International Istanbul Textile Conference, 333-338. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4552693)

6. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,TORSUN MAHİR,KOPARAL ALİ SAVAŞ (2018). Thermal Characterization of Wool-Polyamide Blended Yarns. 3. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu, 38-40. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4552975)
7. ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KARAER FADİME,YILDIZ ÜMİT YILMAZ,KAYNAK ELİF,KOPARAL ALİ SAVAŞ (2017). Evaluation of flame retardant performance of cotton fabrics using LOI, TGA and micro-scale combustion calorimetry. IITAS 2017 - 14. Uluslararası Tekstil ve Hazırgeyim Sempozyumu (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:4026749)
8. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KOPARAL ALİ SAVAŞ (2017). Thermal Characterization of Wool Fiber for Aircraft Seating. 2. Uluslararası Lif ve Polimer Sempozyumu (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4016103)
9. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KOPARAL ALİ SAVAŞ (2017). Thermal Characterization of Wool Fiber for Aircraft Seating. 2. Uluslararası Lif ve Polimer Sempozyumu (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4016103)
10. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KOPARAL ALİ SAVAŞ (2017). Characterization and Kinetics of Thermal Degradation of Wool Fibre. Third European Conference on Fire-safe Textiles and Plastics (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4016599)
11. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KOPARAL ALİ SAVAŞ (2015). Thermal Characterization and Flammability of Polypropylene Fibres Containing Sepiolite APP. Sixth International Technial Textiles Congress (/)(Yayın No:2365228)
12. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM (2015). Effects of Inorganic Additives on Intumescent Flame Retardant Polypropylene. First Asia-Oceania Symposium on Fire Safety Materials Science and Engineering (Özet Bildiri/)(Yayın No:2364765)
13. KAYNAK ELİF,ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,KOPARAL ALİ SAVAŞ,KARAER FADİME (2015). Flame Retardant Action of APP Sepiolite in Polypropylene. Seventh Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers (/)(Yayın No:2364467)

PROJELER:

1. İLERİ YÖNTEMLERLE SU ATIK SU TEMİZLENMESİ NANO BOYUT METAL ATIKLARININ BİTKİSEL ALIMLARI, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü:KOPARAL ALİ SAVAŞ,Araştırmacı:KAYNAK ELİF, 02/06/2014 - 02/06/2015 (ULUSAL)
2. POLİPROPİLEN ESASLI TEKSTİL KUMAŞLARINA KAPLAMA YÖNTEMİ İLE UYGULANABİLEN GÜÇ TUTUŞUR MALZEMELER GELİŞTİRİLMESİ, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı:KAYNAK ELİF, 01/06/2011 - 01/06/2012 (ULUSAL)
3. SEPİYOLİT KATKILI GÜÇ TUTUŞUR SİSTEMİN GELİŞTİRİLMESİ VE POLİPROPİLENİNİN YANMA DAYANIMININ ARTIRILMASINDA KULLANIMI, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı:KAYNAK ELİF, 01/07/2014 - 04/11/2016 (ULUSAL)
4. FOSFOR ESASLI GÜÇ TUTUŞUR KATKILI POLİPROPİLENİN UV DAYANIMI VE YANMA DAVRANIŞINA ENGELLENMİŞ AMİN IŞIK STABİLİZATÖRLERİNİN (HALS) ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI, -Tübitak 1002, Bursiyer:YÜKSEL GAMZE,Bursiyer:KARABULUT DENİZ,Yürütücü:ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,Araştırmacı:KAYNAK ELİF, 01/12/2018 (Devam Ediyor) (ULUSAL)
5. TAŞKINLARIN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE TAŞKIN YÖNETİMİ, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, 16/01/2013 - 16/01/2015 (ULUSAL)
6. NANOBOYUTLU ÇİNKO BORAT VE GÜMÜŞ KATKILI ÇOK FONKSİYONLU TEKSTİL MALZEMELERİ GELİŞTİRİLMESİ, Diğer kamu kuruluşları (Yükseköğretim Kurumları hariç), Araştırmacı:KAYNAK ELİF, 01/04/2010 - 01/04/2012 (ULUSAL)
7. POLİPROPİLEN ESASLI TEKSTİL MALZEMELERİNDE KULLANILABİLİR GÜÇ TUTUŞUR KATKI MALZEMELERİ GELİŞTİRİLMESİ, -Tübitak 1002, Bursiyer:KAYNAK ELİF, 15/06/2011 - 15/06/2012 (ULUSAL)
8. HAVACILIKTA KULLANILAN TEKSTİL ESASLI MALZEMELERİN YANMA DAVRANIŞLARININİNCELENMESİ VE HALOJEN İÇERMEYEN YENİLİKÇİ GÜÇTUTUŞUR MALZEMELER GELİŞTİRİLMESİ, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü:ÜREYEN MUSTAFA ERDEM,Araştırmacı:KAYNAK ELİF, 08/05/2015 (Devam Ediyor) (ULUSAL)

ÖDÜLLER:

1. UTİB 8. ULUSLARARASI AR-GE PROJE PAZARI ETKİNLİĞİ İNOVASYON LİĞİ ÖDÜLÜ, Uludağ Tekstil İhracatçıları Birliği-Bursa Ticaret ve Sanayi Odası, 2016

